

茯苓皮的挥发性成分

张洁¹, 刘建华^{1,2}, 武晨^{3*}, 霍昕², 王巧荣¹, 陆宽², 陈义²

(1. 贵州大学, 贵阳 550025; 2. 贵州省生物技术研究开发基地, 贵阳 550002;
3. 贵州省黔西南州人民医院, 贵州 兴义 562400)

[摘要] 目的: 分析茯苓皮的挥发性成分, 为茯苓皮的开发利用提供实验依据。方法: 利用水蒸气蒸馏法提取茯苓皮挥发性成分, 采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术对挥发性成分进行分析。结果: 共分离出104个化学成分, 鉴别出67个化学成分, 占挥发油总量的79.69%, 其主要成分为*d*-杜松烯(9.360%), α -衣兰油烯(6.780%), α -紫穗槐烯(4.898%), 1-*b*-红没药烯(4.756%), 橙花叔醇(3.479%), 长叶烯(3.243%), α -二去氢菖蒲烯(3.041%)。结论: 本文首次采用气相色谱-质谱联用法对茯苓皮的挥发性成分进行研究, 为茯苓皮的综合利用提供科学依据。

[关键词] 茯苓皮; 水蒸气蒸馏; 气相色谱-质谱联用; 挥发油

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)18-0066-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014180066

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20140722.1451.009.html>

[网络出版时间] 2014-07-22 14:51

Chemical Constituents of Volatile Oil from *Poriae Cutis*

ZHANG Jie¹, LIU Jian-hua^{1,2}, WU Chen^{3*}, HUO Xin², WANG Qiao-rong¹, LU Kuan², CHEN Yi²

(1. Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Institute of Biotechnology Research and Development, Guiyang 550002, China;

3. Qianxinanzhou People Hospital, Xingyi 562400, China)

[Abstract] **Objective:** This study was to provide the experimental foundation for reasonable utilization of *Poriae Cutis* by analyzing the volatile constituents from it. **Method:** The volatile oil was extracted from the rind of *Poriae Cutis* by steam distillation. The chemical constituents were analyzed by GC-MS. **Result:** A total of 104 compounds were separated and 67 of them were identified, which accounted for 79.69% of all the volatile oil. The major components were *d*-cadinene (9.360%), α -muurolene (6.780%), α -amorphene (4.898%), 1-*b*-bisabolene (4.756%), nerolidol (3.479%), *d*-longifolene (3.243%) and α -calacorene (3.041%). **Conclusion:** This paper reported, for the first time, the composition of volatile oils of *Poriae Cutis* by GC-MS.

[Key words] *Poriae Cutis*; steam distillation; GC-MS; volatile oil

茯苓为多孔菌科真菌茯苓的干燥菌核,性平,味甘、淡,归心、肺、脾、肾经,主治水腫尿少、痰饮眩悸、脾虚食少、便溏泄泻、心神不安、惊悸失眠。而茯苓皮为多孔菌科真菌茯苓菌核的干燥外皮,单独收载于2010年版《中国药典》。多于7~9月采挖,加工

“茯苓片”、“茯苓块”时,收集削下的外皮,阴干。与茯苓相比,茯苓皮更擅长利水消腫^[1],为我国常用的利尿中药。茯苓皮中主要化学成分为多糖类、三萜类等^[2-3]。茯苓聚糖及其修饰产物具有增强免疫、延缓衰老、抗肿瘤、抗病毒和降血糖等作用,被广

[收稿日期] 20130910(016)

[基金项目] 贵州省省长专项资金项目[黔省专合字(2006)81号]

[第一作者] 张洁, 硕士, 从事中药药理及制剂学研究, Tel:18786769161, E-mail:240461704@qq.com

[通讯作者] * 武晨, 副主任医师, 从事医药研究, Tel:13885901818, E-mail:qxnxzxfbk@126.com

泛应用与中成药、保健食品、美容药膳等^[4];其所含的大量三萜类物质具有免疫调节、抗肿瘤、抗炎等作用,并对人白血病细胞系 HL-60 有诱导分化作用^[5]。程水明等^[6]利用正交设计法对茯苓皮中多糖浸提工艺进行优化,并利用 HPLC 对茯苓多糖提取液进行结构分析。杨丹等^[7]分离鉴定了茯苓皮中 biemnasterol, octadecanoic acid, triacontanol, octacosyl acid, pentacosanoic acid 等 7 个化合物。张怡莎等用紫外分光光度法测定湖南、贵州、云南省茯苓及茯苓皮中多糖成分,结果表明湖南省茯苓相对于贵州、云南省茯苓多糖含量偏低,贵州、云南省不同县的茯苓多糖含量有一些差异,茯苓皮中的茯苓多糖含量明显比茯苓中的含量低^[8]。目前国内对茯苓的研究较多,而对茯苓皮的研究较少,并且其研究主要集中于茯苓皮化学成分,而挥发性成分研究鲜有报道,本文首次利用水蒸气蒸馏法提取茯苓皮的挥发油,并采 GC-MS 及计算机检索技术,按峰面积归一化法进行计算,对提取的挥发性成分进行定性定量的分析^[8],为深入研究和开发利用茯苓皮提供科学依据。

1 材料

HP-6890/HP5973 GC-MS 气质联用仪(美国惠普公司)。所用试剂均为国产分析纯试剂。实验用茯苓于 2011 年购于贵州,经贵阳中医学院陈德媛研究员鉴定为多孔菌科真菌茯苓 *Poria cocos* (Schw.) Wolf 菌核的干燥外皮。

2 方法

挥发油的提取:取茯苓皮药材粗粉 100 g,加入 1 500 mL 水,正己烷 2 mL,采用 2010 年版《中国药典》挥发油提取装置,收集上层油状物得 1.8 mL,无

色,用无水硫酸钠干燥,作为供试品。

气相色谱条件:HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane (250 $\mu\text{m} \times 30 \text{ m}$, 0.25 μm)弹性石英毛细管柱,柱温 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,然后以 4 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 20 min,气化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$,载气为高纯度氦气(99.999%),柱前压 103.98 kPa,载气流量 2.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量 1 μL ,分流比 40:1。

质谱条件:离子源 EI 源,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,电子能量 70 eV,发射电流 34.6 μA ,倍增器电压 1 936 V,接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,质量范围 m/z 10 ~ 550。

3 结果

本实验运用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)对茯苓皮挥发性成分进行分析,共分离出 104 个峰,得到的峰用 HPMSD 化学工作站检索 Nist98 标准质谱图库和 WILEY275 质谱图库,同时结合有关质谱图文献解析,以确认茯苓皮挥发性物质的化学成分。鉴别出 67 个峰,占总挥发油总量的 79.69%。总离子流图见图 1,各挥发性化学成分分析鉴别结果见表 1。

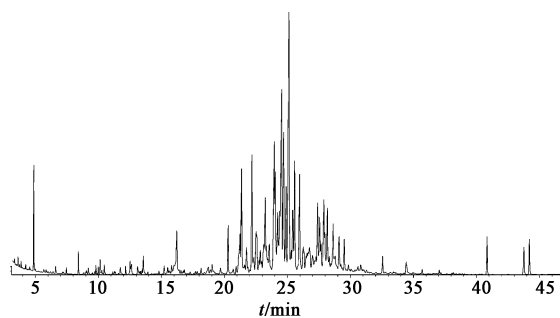


图 1 茯苓皮挥发性成分 GC-MS 总离子流

表 1 茯苓皮挥发性成分及相对百分含量

No.	t_R	化合物	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%
1	4.868	hexanal 己醛	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	100	1.452
2	7.450	heptaldehyde 庚醛	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	114	0.098
3	8.412	α -pinene α -蒎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.317
4	9.071	<i>trans</i> -2-heptenal (E)-2-庚烯醛	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	112	0.077
5	9.203	benzaldehyde 苯甲醛	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	106	0.143
6	9.806	1-octen-3-ol 1-辛烯-3-醇	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	128	0.137
7	9.985	6-methyl-5-hepten-2-one 甲基庚烯酮	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	126	0.108
8	10.136	2-pentylfuran 2-正戊基呋喃	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	138	0.225
9	10.466	octanal 正辛醛	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	128	0.102
10	11.145	<i>p</i> -isopropyltoluene <i>p</i> -伞花烃	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	134	0.048
11	11.277	dipentene 双戊烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.059

续表1

No.	t_R	化合物	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%
12	11.352	3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene 3-乙基二甲基-1,3-己二烯	C_9H_{16}	124	0.058
13	11.738	phenylacetaldehyde 苯乙醛	C_8H_8O	120	0.190
14	12.153	2-octenal 2-辛烯醛	$C_8H_{14}O$	126	0.160
15	12.634	cis-linalool oxide 顺式-氧化芳樟醇	$C_{10}H_{18}O_2$	170	0.301
16	13.114	5-ethenyltetrahydro-.alpha.,.alpha.-5-trimethyl-,cis-2-furanmethanol 顺- α,α -5-三甲基-5-乙烯基四氢呋喃-2-甲醇	$C_{10}H_{18}O_2$	170	0.243
17	13.472	linalool 芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	154	0.090
18	13.567	1-nonanal 壬醛	$C_9H_{18}O$	142	0.436
19	14.811	camphor 樟脑	$C_{10}H_{16}O$	152	0.078
20	15.216	trans-2-nonenal 反式-2-壬烯醛	$C_9H_{16}O$	140	0.183
21	15.489	L(-)-borneol 2-莜醇	$C_{10}H_{18}O$	154	0.169
22	15.810	terpinen-4-ol 4-萜烯醇	$C_{10}H_{18}O$	154	0.227
23	16.224	α -terpineol α -松油醇	$C_{10}H_{18}O$	154	1.879
24	16.818	2,4-nonadienal 2,4-壬二烯	$C_9H_{14}O$	138	0.147
25	17.704	1-carvone 左旋香芹酮	$C_{10}H_{14}$	150	0.081
26	18.156	trans-2-decenal 反式-2-癸烯醛	$C_{10}H_{18}O$	154	0.187
27	18.731	nonanoic acid 壬酸	$C_9H_{18}O_2$	158	0.377
28	19.033	2-undecanone 2-十一酮	$C_{11}H_{22}O$	170	0.298
29	19.693	2,4-decadienal 2,4-癸二烯醛	$C_{10}H_{16}O$	152	0.203
30	20.305	4-ethenyl-4-methyl-1-(propan-2-yl)-3-(prop-1-en-2-yl)cyclohexene 4-甲基-1-异丙基-4-乙烯基-3-(1-甲基乙烯基)环己烯	$C_{15}H_{24}$	204	1.259
31	20.701	(+)- α -longipinene (+)- α -长叶蒎烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.232
32	21.134	(+)-cyclosativene (+)-环苜蓿烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.725
33	21.238	ylangene 衣兰烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.915
34	21.370	α -copaene α -古巴烯	$C_{15}H_{24}$	204	2.987
35	21.757	β -elemene β -榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.791
36	22.190	d-longifolene 长叶烯	$C_{15}H_{24}$	204	3.243
37	22.350	α -cedrene α -柏木烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.556
38	22.746	germacrene D 大根香叶烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.409
39	22.859	α -bergamotene α -香柑油烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.730
40	22.953	α -guaiene α -愈创木烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.323
41	23.246	(+)-aromadendrene (+)-香橙烯	$C_{15}H_{24}$	204	2.298
42	23.566	alloaromadendrene 香树烯	$C_{15}H_{24}$	204	1.031
43	23.952	α -amorphene α -紫穗槐烯	$C_{15}H_{24}$	204	4.898
44	24.047	α -muurolene α -依油兰烯	$C_{15}H_{24}$	204	2.570
45	24.235	β -selinene β -芹子烯	$C_{15}H_{24}$	204	2.348
46	24.395	β -guaiene β -愈创木烯	$C_{15}H_{24}$	204	1.634
47	24.556	α -muurolene α -衣兰油烯	$C_{15}H_{24}$	204	6.780
48	24.706	1-b-bisabolene 1-b-红没药烯	$C_{15}H_{24}$	204	4.756
49	24.904	naphthalene 萘	$C_{15}H_{24}$	204	2.625
50	25.130	d-cadinene d-杜松烯	$C_{15}H_{24}$	204	9.360
51	25.423	valencene 朱栾倍半萜	$C_{15}H_{24}$	204	2.148
52	25.573	α -calacorene α -二去氢菖蒲烯	$C_{15}H_{20}$	200	3.041
53	25.969	nerolidol 橙花叔醇	$C_{10}H_{26}O$	222	3.479
54	26.996	(+)-aromadendrene (+)-香橙烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.983
55	27.901	T-muurolol T-萘醇	$C_{15}H_{26}O$	222	2.445
56	27.967	torreyol 榧烯醇	$C_{15}H_{26}O$	222	1.097

续表 1

No.	t_R	化合物	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%
57	28.184	α -cadinol α -杜松醇	$C_{15}H_{26}O$	222	2.171
58	28.325	ar-turmerone 芳姜黄酮	$C_{15}H_{20}O$	216	0.575
59	28.627	1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene,1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)萘	$C_{15}H_{18}$	198	1.803
60	29.108	α -lindane α -六氯环己烷	$C_6H_6Cl_6$	288	1.346
61	29.522	farnesol 合金欢醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.982
62	32.557	diisobutyl phthalate 邻苯二甲酸二异丁酯	$C_{16}H_{22}O_4$	278	0.468
63	34.423	butyl isobutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁异丁基	$C_{16}H_{22}O_4$	278	0.239
64	34.479	palmitic acid 棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	256	0.197
65	37.052	2-nonadecanone 2-十九烷酮	$C_{19}H_{38}O$	282	0.099
66	38.070	ethyl palmitate 棕榈酸乙酯	$C_{20}H_{36}O_2$	308	0.031
67	38.202	ethyl linolenate 亚麻酸乙酯	$C_{20}H_{34}O_2$	306	0.041

4 讨论

在茯苓皮的挥发性成分研究中,共分离出 104 个化学成分,鉴别出 67 个化学成分,占挥发油总量的 79.69%。其中相对质量分数 > 3% 的分别为 d -杜松烯 (9.360%), α -衣兰油烯 (6.780%), α -紫穗槐烯 (4.898%), 1- b -红没药烯 (4.756%), 橙花叔醇 (3.479%), 长叶烯 (3.243%), α -二去氢菖蒲烯 (3.041%)。其中, d -杜松烯存在于多种植物挥发油中。 α -衣兰油烯有愉快甜香气味,用于配置高级香精,也用作花香型香精的变调剂。陈新等^[9]采用滤纸片琼脂扩散法测定 α -紫穗槐烯对金黄色葡萄球菌有显著抑制作用。1- b -红没药烯具有温暖的木香、柑橘香、花香、果香、青香和甜润的香脂香气,是优良的抗氧化剂,用于日用化妆品调配,芳香且有抗痒消炎功效。其药理作用表明,1- b -红没药烯具有抗菌抑癌作用^[10]。橙花叔醇有玫瑰和苹果香气,不只作为化妆品,食品的香料,还可作为重要的医药中间体合成异植物醇,比如橙花叔醇的异构化是松节油转化合成金合欢醇化学反应的重要步骤之一^[11],而且橙花叔醇还是降香挥发油的主要成分,可提高血小板 cAMP 含量,具有抑制血栓形成的作用^[12]。

廖川等^[13]在茯苓挥发性成分的 GS-MS 分析中,其挥发油主要成分为 α -柏木醇、壬醛、2,3-二甲基萘烷、金合欢醇、樟脑、反橙花叔醇。与茯苓皮挥发性成分比较分析,其主要挥发性成分为不同的萜类化合物。茯苓与茯苓皮的主治功能不同是否与其挥发性成分的不同相关还需要作进一步研究。通过对茯苓皮挥发性成分的分析鉴定及相对含量测定,为综合利用茯苓植物资源等提供科学依据。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北

京:中国医药科技出版社, 2010:224.

- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 上册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:554.
- [3] 仲兆金,刘浚. 茯苓有效成分三萜的研究进展[J]. 中成药,2001,23(1):581.
- [4] 周燕霞,唐明林,殷辉安,等. 茯苓多糖的提取及含量测定[J]. 天然产物研究与开发, 2003,15(4):330.
- [5] 张先淑,胡先明. 茯苓三萜化合物的药理作用及临床应用研究进展[J]. 重庆工贸职业技术学院学报, 2011(4):46.
- [6] 程水明,程建华,周国钰. 茯苓皮中茯苓多糖的提取工艺和结构分析[J]. 湖北农业科学, 2009, 48(10):2536.
- [7] 杨丹,程忠泉,刘玉清,等. 茯苓皮的化学成分研究[J]. 安徽农学通报,2010,16(9):45.
- [8] 张怡莎,陈华国,周欣,等. 不同产地茯苓及茯苓皮中多糖成分的研究[J]. 贵州师范大学学报:自然科学版,2010,28(3):101.
- [9] 陈新,刘晓静,吴娇,等. 益智果实挥发油化学成分及抑菌活性研究[J]. 中国农学通报, 2010, 26(22):366.
- [10] 李美,邵邻相,徐玲玲,等. 野胡萝卜花挥发油成分分析及生物活性研究[J]. 中国粮油学报,2012, 27(9):112.
- [11] 陈风雨,王忠,毕良武,等. 金合欢醇合成方法研究进展[J]. 林产业化工通讯,2005,39(5):34.
- [12] 朱亮,冷红文,谭力伟,等. 降香挥发油对血栓形成、血小板 cAMP 和血浆纤溶酶活性的影响[J]. 中成药,1992,14(4):30.
- [13] 廖川,杨迺嘉,霍昕,等. 茯苓普通粉挥发性成分研究[J]. 生物技术,2008,18(4):54.

[责任编辑 邹晓翠]