

## 不同产地杜仲叶挥发油成分的 GC-MS 分析

贾智若<sup>1,2</sup>, 朱小勇<sup>1</sup>, 李兵<sup>1</sup>, 卢澄生<sup>1</sup>, 甄汉深<sup>1,2\*</sup>

(1. 广西中医药大学, 南宁 530001; 2. 成都中医药大学, 成都 611137)

**[摘要]** **目的:**分析比较贵州遵义、四川绵阳、河南信阳 3 个产地杜仲叶挥发油的化学成分。**方法:**采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取法提取杜仲叶的挥发油,运用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对其化学成分进行定性、定量分析。**结果:**贵州遵义产杜仲叶挥发油共鉴定出 38 种成分,占挥发油总量的 80.62%;四川绵阳产杜仲叶挥发油共鉴定出 59 种成分,占挥发油总量的 83.77%;河南信阳产杜仲叶挥发油共鉴定出 30 种成分,占挥发油总量的 72.76%。**结论:**不同产地杜仲叶挥发油成分在组成和含量上存在一定的差异。

**[关键词]** 杜仲叶; 不同产地; 挥发油; 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取; 气相色谱-质谱

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)19-0118-05

**[doi]** 10.11653/syfy2013190118

## Chemical Components of Volatile Oil in *Eucommia ulmoides* Leaf from Different Habitats by GC-MS

JIA Zhi-ruo<sup>1,2</sup>, ZHU Xiao-yong<sup>1</sup>, LI Bing<sup>1</sup>, LU Cheng-sheng<sup>1</sup>, ZHEN Han-shen<sup>1,2\*</sup>

(1. Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China;

2. Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China)

**[Abstract]** **Objective:** To analyze and compare the chemical components of volatile oil in *Eucommia ulmoides* leaf from Guizhou Zunyi, Sichuan Mianyang and Henan Xinyang. **Method:** The volatile oil was extracted from *E. ulmoides* leaf by supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction. The components of volatile oil were separated and analyzed by GC-MS. **Result:** Thirty eight components in the volatile oil of *E. ulmoides* leaf were identified and accounted for 80.62% of the total components in Guizhou Zunyi; 59 components in the volatile oil of *E. ulmoides* leaf were identified and accounted for 83.77% of the total components in Sichuan Mianyang; 30 components in the volatile oil of *E. ulmoides* leaf were identified and accounted for 82.57% of the total components in Henan Xinyang. **Conclusion:** There are some differences in the component and content in volatile oil of *E. ulmoides* leaf from different habitats.

**[Key words]** *Eucommia ulmoides* Oliv. leaf; different habitats; volatile oil; supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction; GC-MS

杜仲是我国特有树种,始载于《神农本草经》,列为上品,为历版药典所收载,主要分布于秦岭以南山地,四川、贵州、云南、河南等省份均有种植。传统以皮入药,具有补中益气、调节血压、降血糖、抗衰老、抗氧化等功效<sup>[1]</sup>。现代科学研究证实杜仲叶和皮的化学成分基本一致,有些成分质量指数还高于皮,与皮具有同等功效,可以以叶代皮入药<sup>[2-3]</sup>。相对杜仲皮而言,杜仲叶可再生,价廉易得,其巨大的资源优势和药用价值越来越受到人们的关注,因此近年来国内外

**[收稿日期]** 20130223(006)

**[基金项目]** 广西卫生厅项目(Z2013203)

**[第一作者]** 贾智若,在读博士,讲师,从事中药药效物质基础与质量标准化研究, Tel: 0771-2279425, E-mail: jzr7929@163.com

**[通讯作者]** \*甄汉深,博士生导师,教授,从事中药药效物质基础与质量标准化研究, Tel: 0771-2219877, E-mail: 8zhen@163.com

学者对杜仲叶的研究工作不断深入<sup>[4-7]</sup>,但对杜仲叶挥发油成分的研究较少,且提取方法均采用传统的水蒸气蒸馏法,提取率低<sup>[8-9]</sup>。本研究首次采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取法从杜仲叶中提取挥发油,并运用 GC-MS 联用技术对其成分进行分析;为考察不同产地杜仲叶挥发油的成分组成和含量情况,对贵州遵义、四川绵阳、河南信阳 3 个产地的杜仲叶挥发油成分进行了研究和分析,以期对杜仲叶药材的质量鉴别及其在药用、保健等产品的开发应用方面提供科学依据。

### 1 材料

美国 HP6890/5973N 型气相-质谱联用仪(美国 Agilent 公司),HP-5MS 弹性毛细管柱(0.5 μm × 250 μm × 30.0 m),HL-(5+1)/50 MPa-II AQ 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取装置(杭州黎泵业有限公司),LG16-W 型高速微量离心机(北京医用离心机厂)。

试验用样品于 2010 年 10 月采自贵州、四川、河南 3 个杜仲主要产区,自然阴干,经广西中医药大学药用植物教研室梁子宁副教授鉴定为杜仲科植物杜仲 *Eucommia ulmoides* Oliv. 的干燥叶。其他试剂均为分析纯。

### 2 方法与结果

**2.1 挥发油的提取** 称取贵州遵义、四川绵阳、河南信阳产干燥杜仲叶各 100 g 粉碎,过筛,分别置于超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取池中。萃取釜压力 20 MPa,温度 50 °C,分离釜 I 压力 5.5 MPa,温度 40 °C,分离釜 II 压力 6 MPa,温度 35 °C,萃取时间 1 h,CO<sub>2</sub> 流量 10 kg·h<sup>-1</sup>,分别得到有特殊香味的棕黄色油状物,得率分别为 2.71%,3.83%,2.15%。

#### 2.2 GC-MS 分析

**2.2.1 色谱条件** HP-5MS 毛细管柱(0.5 μm × 250 μm × 30.0 m),程序升温 70 ~ 250 °C,初始温度 70 °C,保持 1 min,以 10 °C·min<sup>-1</sup> 升至 140 °C,保持 2 min,以 6 °C·min<sup>-1</sup> 升至 190 °C,保持 2 min,再以 7 °C·min<sup>-1</sup> 升至终止温度 250 °C,保持 3 min,进样口温度 250 °C,载气为高纯 He,载气流量 1.0 mL·

min<sup>-1</sup>,进样量 1 μL,分流比 10:1。

**2.2.2 质谱条件** 质谱接口温度 280 °C,电离方式 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,倍增电压 1 247 V,扫描范围 *m/z* 45 ~ 550,扫描间歇 2.94 次/s,溶剂延时 3 min。

**2.3 化学成分分析** 不同产地杜仲叶挥发油的 GC-MS 分析结果见图 1 ~ 3。所得色谱和质谱信息经计算机数据处理系统进行自动检索,通过与标准质谱图库(NIST02.L,Wiley275)对照和解析,对杜仲叶挥发油成分进行确认,并用峰面积归一化法计算各组分的相对百分含量。从贵州遵义、四川绵阳、河南信阳产杜仲叶挥发油中各自鉴定出 38,59,30 种成分,分别占挥发油总峰面积的 80.62%,82.57%,72.76%,详见表 1。

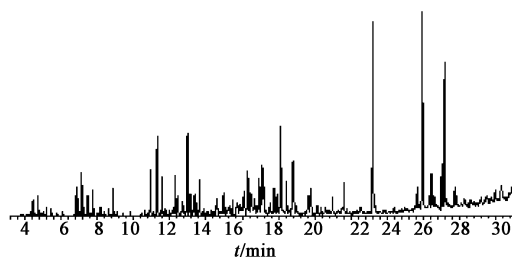


图 1 贵州遵义产杜仲叶挥发油总离子流

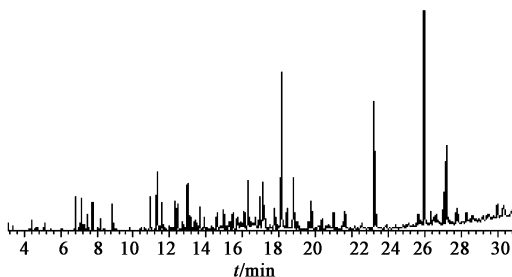


图 2 四川绵阳产杜仲叶挥发油总离子流

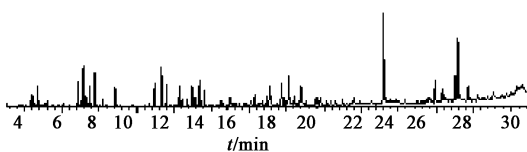


图 3 河南信阳产杜仲叶挥发油总离子流

表 1 不同产地杜仲叶中挥发油的化学成分

No.	化合物名称	分子式	相对含量/%		
			贵州遵义	四川绵阳	河南信阳
1	1,2-二甲苯 1,2-dimethyl-benzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0.394	0.217	0.837
2	1,3-二甲苯 1,3-dimethyl-benzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	-	0.169	-
3	乙酸苯酯 phenyl ester acetic acid	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0.498	0.356	1.071
4	桉叶油醇 cineole	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	-	0.249	-

续表 1

No.	化合物名称	分子式	相对含量/%		
			贵州遵义	四川绵阳	河南信阳
5	<i>D</i> -樟脑 (1 <i>R</i> )-1,7,7-trimethyl-bicyclo [2.2.1] heptan-2-one	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.805	0.996	1.626
6	异龙脑 isoborneo	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	-	0.114	-
7	右旋龙脑 <i>D</i> -borneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1.297	1.040	2.862
8	4-萜烯醇 4-terpene alcohol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	-	0.286	0.733
9	α-松油醇 alpha-terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.540	0.599	1.565
10	桃金娘烯醇 6,6-dimethyl-bicyclo [3.1.1] hept-2-ene-2-methanol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	-	0.113	-
11	马茅烯酮 4,6,6-trimethyl bicycle [3.1.1] hept-3-en-2-one	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	0.713	0.831	2.276
12	2-甲氧基-4-甲基-1-(1-甲基乙基)-1-(1-甲乙基)-benzene	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O	-	0.101	-
13	苯乙酸乙酯 benzeneacetic acid ethyl ester	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	-	0.435	0.503
14	左旋乙酸冰片酯 <i>L</i> -bornyl acetate	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.742	0.826	1.348
15	萜品油烯 terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	0.153	-
16	α-葎澄茄油烯 α-cubebene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	0.176	-
17	榄香烯 elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.953	1.570	2.568
18	异丁子香烯 isocaryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	4.006	2.979	4.699
19	檀香烯 santalene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	0.234	-
20	β-石竹烯 β-caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.636	1.330	2.103
21	α-律草烯 α-caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.769	0.794	1.978
22	肉桂酸乙酯 ethyl cinnamate	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1.174	1.395	0.878
23	正十五烷 pentadecane	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	3.436	2.181	2.120
24	蛇床烯 α-selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.459	1.101	1.429
25	没药烯 β-bisabolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	0.182	-
26	2,4-二叔丁基-4-甲基苯酚 2,4-butylated hydroxytoluene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0.858	0.517	3.230
27	γ-葎澄茄烯 γ-cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.546	0.369	-
28	δ-杜松烯 δ-cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.847	1.265	1.667
29	二氢猕猴桃内酯 dihydroactinidiolide	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	-	0.569	-
30	α-紫罗酮 α-ionone	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	-	0.212	-
31	石竹素 caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0.876	1.032	0.832
32	鲸蜡烷 <i>n</i> -hexadecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0.922	0.677	0.621
33	β-二氢大马酮 β-damascone	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	-	0.879	-
34	(6 <i>R</i> ,7 <i>E</i> ,9 <i>R</i> )-9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮 (6 <i>R</i> ,7 <i>E</i> ,9 <i>R</i> )-9-hydroxy-4,7-megastigadien-3-one	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	1.791	1.439	-
35	卡达烯 cadalene	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub>	0.546	0.725	-
36	正十七烷 heptadecane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	1.400	1.512	0.981
37	牻牛儿酮 germacrone	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O	2.045	2.534	2.229
38	对甲氧基肉桂酸乙酯 <i>p</i> -methoxy ethyl cinnamate	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	4.610	7.825	4.259
39	正十八烷 octadecane	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	4.137	-	-
40	植烷 2,6,10,14-tetramethyl hexadecane	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	-	0.427	-
41	3-甲基-1-十二炔-3-醇 3-methyl-1-dodecyn-3-ol	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O	1.051	0.610	1.116
42	6,10-二甲基-十一烷-2-酮 6,10-di-methylundecan-2-one	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	1.689	1.924	-

续表 1

No.	化合物名称	分子式	相对含量/%		
			贵州遵义	四川绵阳	河南信阳
43	邻苯二甲酸二异丁酯 1,2-benzenedicarboxylic acid bis (2-methylpropyl) ester	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	-	0.635	-
44	顺-3-己烯基肉桂酸 cis-3-hexen-1-yl ester cinnamic acid	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	-	0.274	-
45	十九烷 nonadecane	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	-	0.799	-
46	法尼基丙酮 farnesyl acetone	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O	-	0.505	-
47	棕榈酸甲酯 hexadecanoic acid ethyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1.280	0.965	0.863
48	丁基邻苯二甲酰羧乙酸丁酯 butyl phthalyl butyl glycolate	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	-	0.634	-
49	棕榈酸乙酯 hexadecanoic acid ethyl ester	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	9.986	6.915	10.854
50	金合欢醇乙酸酯 farnesyl acetate	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0.769	0.996	-
51	二十一烷 heneicosane	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0.530	0.712	-
52	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八三烯-1-醇 (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrien-1-ol	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	-	0.776	-
53	叶绿醇 phytol	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	10.768	13.833	3.217
54	棕榈酸 palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	-	0.954	-
55	亚油酸乙酯 linoleic acid ethyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	2.181	1.865	3.260
56	亚麻酸乙酯 (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoic acid,ethyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	-	5.496	-
57	亚麻醇 (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrien-1-ol	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	8.612	-	9.140
58	硬脂酸乙酯 octadecanoic acid ethyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	1.162	1.113	1.899
59	二十五烷 n-pentacosane	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	0.658	1.285	-
60	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 bis(2-ethylhexyl) phthalate	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	0.667	2.120	-
61	二十七烷 n-heptacosane	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	1.271	1.748	-

### 3 讨论

研究表明,该法提取杜仲叶挥发油,耗时短、萃取温度低、提取率高。提取得到的挥发油成分组成丰富,主要由萜烯类及有机酸酯类化合物组成,与文献报道的杜仲叶挥发油相比,成分差别较大。这可能是由于提取方法不同所致,不同提取方法对杜仲叶挥发油成分的影响尚有待进一步研究探讨。

不同产地杜仲叶挥发油在成分组成和含量上均存在差异,以四川绵阳产杜仲叶组分最为丰富,其含有的桉叶油醇、桃金娘烯醇、萜品油烯、 $\alpha$ -萜澄茄油烯、檀香烯、没药烯、二氢猕猴桃内酯、棕榈酸以及亚麻酸乙酯等成分在另两个产地中均未检出。河南信阳产杜仲叶挥发油组分相对较少,其中在另外两个产地中都存在的(6R,7E,9R)-9-羟基-4,7-巨豆二烯-3-酮和卡达烯、 $\gamma$ -萜澄茄烯、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯等成分,在该产地杜仲叶中未检出。这些差异表明植物挥发油含量高低及成分差异不仅与植物种类有关,还与植物的自然生长环境密切相关。

3个产地杜仲叶挥发油同时含有27种相同成分,包括叶绿醇、右旋龙脑、榄香烯、异丁子香烯、石

竹烯、蛇床烯、杜松烯、牻牛儿酮、肉桂酸乙酯、对甲氧基肉桂酸乙酯、亚油酸乙酯、棕榈酸乙酯、硬脂酸乙酯等,这些稳定的化合物可能是杜仲叶挥发油的特征性成分。它们当中多数具有较强的香气和药理活性,如右旋龙脑,又名天然冰片,具有开窍醒神、清热止痛之功效,石竹烯具有局麻、抗炎、祛除蚊虫、抗焦虑、镇咳等作用,杜松烯具有很强的杀菌消炎、镇痛、解热、祛痰、止咳等功效,对甲氧基肉桂酸乙酯具有较强的广谱抑菌性能等<sup>[10-13]</sup>。这些特征性的药效成分预示着杜仲叶挥发油具有其独特的药理活性,具备潜在的经济价值,值得进一步研究和开发。

### [参考文献]

- [1] 艾伦强,李婷婷,何银生,等. 杜仲的应用研究进展[J]. 亚太传统医药,2010,6(10):163.
- [2] 陈望爱,张泰铭,梁逸曾,等. 利用 GC-MS 和 HPLC-DAD 技术分析比较杜仲和杜仲叶的化学成分[J]. 中国药学杂志,2008,43(11):816.
- [3] 贾智若,马雯芳,甄汉深,等. 杜仲皮和叶中儿茶素含量差异的研究[J]. 安徽农业科学,2012,40(19):10063.

# 望江南子挥发性成分的 GC-MS 分析

黎明<sup>1</sup>, 王巧荣<sup>2</sup>, 刘建华<sup>3</sup>, 黄顺菊<sup>1</sup>, 霍昕<sup>3\*</sup>

(1. 贵州省科晖制药厂, 贵州 清镇 551400; 2. 贵州大学, 贵阳 550025;  
3. 贵州省生物技术研究开发基地, 贵阳 550002)

**[摘要]** 目的: 分析望江南子 *Cassia occidentalis* L. 的挥发性成分, 为药用植物望江南的开发利用提供实验依据。方法: 利用水蒸气蒸馏法提取望江南子挥发油, 采用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术对挥发油进行分析。结果: 共分离出 101 个化学成分, 鉴别出 86 个化学成分, 占挥发油总量的 90.07%, 其主要成分为香叶基丙酮 (16.84%);  $\beta$ -紫罗兰酮 (11.68%); 6-甲基-5-庚烯-2-酮 (5.37%); 叶绿醇 (3.70%); 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 (3.67%); 法尼基丙酮 (3.36%); 正己醛 (3.12%);  $\alpha$ -紫罗酮 (3.12%)。结论: 采用气相色谱-质谱联用法对望江南子的挥发性成分进行研究, 分离效果较好。

**[关键词]** 望江南; 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(2013)19-0122-05

**[doi]** 10.11653/syjf2013190122

## GC-MS Analysis of Volatile Constituents of *Cassia occidentalis*

LI Ming<sup>1</sup>, WANG Qiao-rong<sup>2</sup>, LIU Jian-hua<sup>3</sup>, HUANG Shun-ju<sup>1</sup>, HUO Xin<sup>3\*</sup>

(1. Kehui Pharmaceutical Factory in Guizhou Province, Qingzhen 551400, China;

2. Guizhou University, Guiyang 550025, China;

3. Guizhou Institute of Biotechnology Research and Development, Guiyang 550002, China)

**[Abstract]** **Objective:** To provide the foundation for reasonable utilization by analyzing the volatile constituents of *Cassia occidentalis*. **Method:** The volatile oil was extracted from *C. occidentalis* by team

**[收稿日期]** 20130109(012)

**[基金项目]** 贵州专项资金项目[黔科合院所创能(2009)4010]

**[第一作者]** 黎明, 药师, 从事药品质量控制与检测研究, Tel:0851-2531244, E-mail:2465144966@qq.com

**[通讯作者]** \* 霍昕, 副主任药师, 从事药品研发与质量控制研究, Tel:0851-5713626, E-mail:hxss2000@yahoo.com.cn

- [4] Yang J, Kato K, Noguchi K, et al. Tochu (*Eucommia ulmoides*) leaf extract prevents ammonia and vitamin C deficiency induced gastric mucosal injury[J]. Life Sci, 2003, 73(7):3245.
- [5] 赖娟华, 徐丽瑛, 饶华, 等. 杜仲叶化学成分和药理作用研究概况[J]. 实用中西医结合临床, 2004, 4(2):67.
- [6] 徐艳明, 张宁, 井丽巍, 等. 杜仲对紫外线致 ESF-1 细胞光老化保护作用的研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(7):120.
- [7] 田吉, 岳永花, 秦大莲. 杜仲叶降血糖作用的实验研究[J]. 现代医药卫生, 2011, 27(7):961.
- [8] 巩江, 倪士峰, 路峰, 等. 杜仲叶挥发物质气相色谱-质谱研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(17):8998.
- [9] 黄相中, 张润芝, 关小丽, 等. 云南楚雄杜仲叶挥发油的化学成分分析[J]. 云南民族大学学报:自然科学版, 2011, 20(5):356.
- [10] 张伟, 丘泰球. 超声强化水蒸气蒸馏法提取天然右旋龙脑[J]. 现代食品科技, 2010, 26(8):834.
- [11] 韩红梅, 南艳平, 赵志敏, 等. 对甲氧基肉桂酸乙酯的制备及其抑菌活性测定[J]. 日用化学工艺, 2011, 41(4):272.
- [12] 张韵慧, 冯靖, 晋兴华, 等. 枫香叶挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(22):81.

[责任编辑 顾雪竹]