香椿叶与臭椿叶挥发性成分分析

姬晓悦[1],严 珺[2],王 静[2] (1.南京林业大学,江苏南京 210037;2.江苏第二师范学院,江苏南京 210013)

摘要 [目的]分析并比较香椿(*Toona sinensis*)叶和臭椿(*Ailanthus altissima*)叶的挥发性成分。[方法]利用顶空固相微萃取(HS-SPME)和气相色谱/质谱联用(GC/MS)技术探讨样品的差异。[结果]从同一地区采集的香椿叶和臭椿叶的挥发性成分存在明显的不同。在臭椿叶挥发性成分中共鉴别出19种化合物,其中主要成分为乙酸叶醇酯(88.77%)和叶醇(9.03%);在香椿叶挥发性成分中共鉴定出32种化合物,其主要成分为乙酸叶醇酯(34.29%)、叶醇(33.50%)、石竹烯(6.33%)和3-己烯基丁酯(4.61%)。[结论]该研究为鉴别和利用香椿叶和臭椿叶这2种食用和药用资源提供理论依据。

关键词 香椿叶;臭椿叶;挥发性成分;鉴别;固相微萃取
中图分类号 R 284 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)16-0179-03

Identification and Comparison of Volatile Components from *Toona sinensis* and *Ailanthus altissima* Leaves

JI Xiao-yue[1],YAN Jun[2],WANG Jing[2] (1. Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu 210037; 2. Jiangsu Second Normal University, Nanjing, Jiangsu 210013)

Abstract [Objective] The research aimed to identify and compare the volatile compositions of the *Toona sinensis* and *Ailanthus altissima* leaves. [Method] The differences between samples were investigated by headspace solid phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography / mass spectrometry (GC/MS). [Result] Volatile components emitted from *Toona sinensis* and *Ailanthus altissima* leaves collected from the same region had the obvious difference. Nineteen compounds from *Ailanthus altissima* leaves were identified by GC/MS technique where (4E)-4-Hexenyl acetate(88.77%), (Z)-Hex-3-en-1-ol(9.03%) etc. were the major constituents. By contrast, thirty-two compounds from *Toona sinensis* leaves were identified by GC/MS technique where (3E)-3-Hexenyl acetate(34.29%), (Z)-Hex-3-en-1-ol(33.50%), Caryophyllene (6.33%), (Z)-Butanoic acid-3-hexenyl ester(4.61%) etc. were the major constituents. [Conclusion] The study provides a scientific basis for the better use of these two traditional Chinese herbal medicine plants (*Toona sinensis* and *Ailanthus altissima*).

Key words *Toona sinensis* leaves; *Ailanthus altissima* leaves; Volatile components; Identification; HS-SPME-GC-MS

香椿(*Toona sinensis*)和臭椿(*Ailanthus altissima*)均为落叶乔木,主要分布在东北南部、华北、西北至长江流域[1-2]。由于二者树叶形状相似,人们常常混淆这2种树叶。但实际上,它们属于不同的科属,香椿为楝科,而臭椿为苦木科。在食用和药用方面,香椿叶含有丰富的V_C、胡萝卜素等,是带有淡淡香气的时令名品,营养价值非常高,具有增进食欲、健脾、保肝、利肺等疗效,多食可以增强人体免疫力,使皮肤光滑细腻[3-4]。臭椿的树皮是传统的中草药,具有抗炎、止血等功效[5]。但是,根据传统的中药理论,"臭椿有小毒",臭椿叶不可食用。因此,有必要发展新的简便方法加以区分这2类不同科属的树叶。

固相微萃取技术(SPME)是一种新颖的萃取技术,与传统的萃取方法相比,具有萃取时间短、无需溶剂、能耗低等特点。这种技术与GC或GC/MS联用被广泛地用于分离分析挥发性和半挥发性样品。笔者将具有广泛应用前景的固相微萃取技术与GC/MS联合,分离分析香椿叶与臭椿叶的挥发性有机物,提供了一个新颖简单的方法科学鉴别这2种中草药成分,为利用这2种食用和药用资源提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料 试验所用香椿叶与臭椿叶均采自南京林业大学校园。取样时,选择较嫩无病虫害的干净叶片。

1.2 HS-SPME萃取过程 取4 g样品剪碎,放入200 mL的样品瓶中,用封口膜封口后,向瓶中插入萃取头(新萃取头在使用前需根据使用说明在GC进样口进行老化),顶空吸附40 min后拔出,随即插入进样口温度为250 ℃的GC/MS仪,热脱附3 min,进行GC/MS分析。

1.3 GC/MS分析条件 仪器型号:TRACE ISQ(美国Thermo Fisher Scientific公司);DB-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);SPME手动进样器、65 μm PDMS/DVB萃取头(美国Supelco公司);载气为高纯氦气(99.999%),采用恒流模式,流速为1 mL/min。升温程序:起始温度40 ℃,保持3 min,然后以5 ℃/min升至150 ℃,再以15 ℃/min升至250 ℃,保留3 min。进样模式:采用不分流进样。电离方式:电子电离源(electron ionization, EI),离子传输线温度为250 ℃,离子源温度250 ℃,电子能量70 eV,全扫描模式,扫描质量范围为45~450 amu,溶剂延迟时间为1 min。操作系统为Xcalibur软件。

1.4 定性定量方法

1.4.1 定性方法。以美国国家标准技术研究所(National Institute of Standards and Technology, NIST)谱库检索为主,同时结合人工解析质谱图。

1.4.2 定量方法。采用面积归一化法,求得各个不同挥发性化学组分的相对含量。

2 结果与分析

采用HS-SPME技术萃取香椿叶和臭椿叶样品中的挥发性有机化合物,并应用GC/MS对其进行分离分析,两者的总离子流图如图1所示。

采用HS-SPME-GC/MS萃取、分离、分析香椿叶和臭椿叶样品中的挥发性有机化合物,其分析结果如表1所示。HS-SPME-GC/MS检测到香椿叶含有32种挥发性成分,包括8

基金项目 南京林业大学现代分析测试中心创新基金项目(2016-020)。
作者简介 姬晓悦(1990—),男,江苏徐州人,实验师,硕士,从事中药有效成分研究与开发工作。
收稿日期 2018-03-08

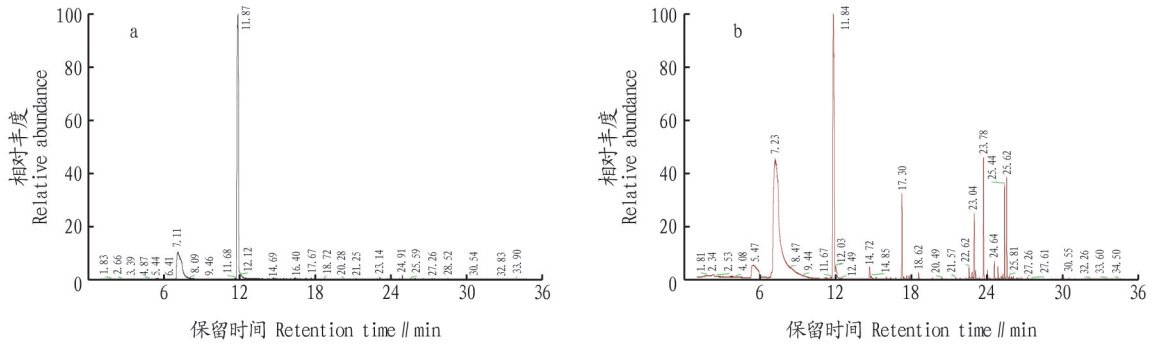

图 1 香椿叶(b)与臭椿叶(a)挥发性成分的总离子流图

Fig.1 TIC of headspace volatile compounds of *Toona sinensis* (b) and *Ailanthus altissima* (a) leaves

表 1 香椿和臭椿叶挥发性成分鉴定结果及各化合物的质量分数

Table 1 The identification of *Toona sinensis* and *Ailanthus altissima* leaves volatiles and the mass fractions of the compounds

序号 No.	保留时间 Retention time∥min	化合物 Components	CAS 号 CAS No.	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	相对含量 Relative content∥% 香椿叶 *Toona sinensis* leaves	相对含量 Relative content∥% 臭椿叶 *Ailanthus altissima* leaves
		酯类化合物				40.97	88.97
1	11.84	乙酸叶醇酯	3681-71-8	$C_8H_{14}O_2$	142	34.29	88.77
2	12.03	乙酸己酯	142-92-7	$C_8H_{16}O_2$	144	0.63	—
3	12.14	乙酸-4-己烯-1-醇酯	72237-36-6	$C_8H_{14}O_2$	142	—	0.15
4	14.72	(Z)-丙酸-3-己烯酯	33467-74-2	$C_9H_{16}O_2$	156	0.99	—
5	16.05	3-己烯基丁酯	53398-84-8	$C_{10}H_{18}O_2$	170	4.61	—
6	17.46	丁酸己酯	2639-63-6	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0.35	0.05
7	18.62	顺式-3-己烯醇-2-甲基丁酸酯	53398-85-9	$C_{11}H_{20}O_2$	184	0.05	—
8	18.73	Z-3-甲基丁酸-3-己烯酯	35154-45-1	$C_{11}H_{20}O_2$	184	0.05	—
9	20.08	正戊酸-(Z)-3-己烯酯	35852-46-1	$C_{11}H_{20}O_2$	184	0.03	—
		醛类化合物				3.04	0.40
10	5.39	2-甲基-4-戊醛	5187-71-3	$C_6H_{10}O$	98	2.50	0.30
11	6.92	2-己烯醛	6728-26-3	$C_6H_{10}O$	98	0.12	—
12	14.85	壬醛	124-19-6	$C_9H_{18}O$	142	0.20	0.05
13	17.86	癸醛	112-31-2	$C_{10}H_{20}O$	156	0.22	0.05
		醇类化合物				33.53	9.03
14	3.06	反式-2-甲基环戊醇	25144-04-1	$C_6H_{12}O$	100	0.02	—
15	6.74	2-环己烯醇	822-67-3	$C_6H_{12}O$	98	0.01	—
16	7.22	叶醇	928-96-1	$C_6H_{12}O$	100	33.50	9.03
		脂肪烃类化合物				0.73	0.83
17	13.78	3-甲基癸烷	13151-34-3	$C_{11}H_{24}$	156	—	0.07
18	14.69	十一烷	1120-21-4	$C_{11}H_{24}$	156	—	0.25
19	15.23	(E)-4,8-二甲基壬-1,3,7-三烯	19945-61-0	$C_{11}H_{18}$	150	0.14	—
20	16.63	2-甲基十一烷	7045-71-8	$C_{12}H_{26}$	170	0.04	—
21	17.68	十二烷	112-40-3	$C_{12}H_{26}$	170	0.17	0.14
22	18.09	2,6-二甲基十一烷	17301-23-4	$C_{13}H_{28}$	184	—	0.02
23	22.53	2,6,10-三甲基十二烷	3891-98-3	$C_{15}H_{32}$	212	—	0.04
24	23.14	十四烷	629-59-4	$C_{14}H_{30}$	198	0.37	0.26
25	2.34	3-氨基丁酸	2835-82-7	$C_4H_9NO_2$	103	0.18	—
		酮类化合物				0.75	0.67
26	11.20	6-甲基-5-庚烯-2-酮	110-93-0	$C_8H_{14}O$	126	0.10	0.04
27	16.04	(+)-2-樟脑	464-49-3	$C_{10}H_{16}O$	152	—	0.08
28	17.15	1,4-二甲基-4-乙酰基-1-环己烷	43219-68-7	$C_{10}H_{16}O$	152	—	0.02
29	24.91	2,6-二叔丁基苯醌	719-22-2	$C_{14}H_{20}O_2$	220	0.60	0.47
30	30.54	7,9-二叔丁基-1-氧杂螺环(4,5)十-6,9-二烯-2,8-二酮	82304-66-3	$C_{17}H_{24}O_3$	276	0.05	0.04
		萜类化合物				20.80	0.10
31	22.62	α-蒎烯	3856-25-5	$C_{15}H_{24}$	204	0.68	—
32	22.86	波旁烯	5208-59-3	$C_{15}H_{24}$	204	0.42	—
33	23.04	β-榄香烯	515-13-9	$C_{15}H_{24}$	204	3.27	—
34	23.78	石竹烯	87-44-5	$C_{15}H_{24}$	204	6.33	0.10
35	24.64	律草烯	6753-98-6	$C_{15}H_{24}$	204	1.02	—
36	25.31	大根香叶烯	23986-74-5	$C_{15}H_{24}$	204	0.18	—
37	25.44	β-瑟林烯	17066-67-0	$C_{15}H_{24}$	204	4.34	—
38	25.62	α-瑟林烯	473-13-2	$C_{15}H_{24}$	204	4.38	—
39	25.81	α-法呢烯	502-61-4	$C_{15}H_{24}$	204	0.18	—
化合物数量 Compound quantity						32	19

注:“—”表示未检测到

Note: "-" means not detected

种酯类物质(40.97%)、3 种醇类物质(33.53%)、9 种萜类物质(20.80%)、4 种醛类物质(3.04%)、4 种脂肪烃类物质(0.73%)、3 种酮类物质(0.75%)、1 种羧酸(0.18%),其中,乙酸叶醇酯(34.29%)、叶醇(33.50%)、石竹烯(6.33%)、3-己烯基丁酯(4.61%)为其主要成分。而通过 HS-SPME-GC/MS 只检测到臭椿叶的 19 种挥发性成分,其中包含 3 种酯类物质(88.97%)、1 种醇类物质(9.03%)、1 种萜类物质(0.10%)、6 种脂肪烃类物质(0.83%)、5 种酮类物质(0.67%)、3 种醛类物质(0.40%),其中,乙酸叶醇酯(88.77%)、叶醇(9.03%)是其主要成分。

3　结论与讨论

试验结果可知,香椿叶与臭椿叶的挥发性成分明显不同。对比数量可知,香椿叶中的挥发性有机物成分(32 种)多于臭椿叶中的挥发性有机物成分(19 种)。对比香椿叶和臭椿叶的主要挥发性成分可知,二者都含有叶醇和乙酸叶醇酯,但其他的挥发性成分有很大不同。例如,在香椿叶中 3-己烯基丁酯(4.61%)、β-榄香烯(3.27%)、β-瑟林烯(4.34%)、α-瑟林烯(4.38%)为主要成分,而在臭椿叶中却未检测到。此外,与臭椿叶相比,2-甲基-4-戊醛、叶醇、壬醛、癸醛、石竹烯等在香椿叶中的相对含量更高。香椿叶和臭椿叶的挥发性成分的不同为鉴别香椿叶和臭椿叶提供了理论依据。

对于香椿叶化学成分已有很多研究[6],而关于其挥发性成分的报道却很少。该研究利用 HS-SPME 技术研究了香椿叶的挥发性有机物成分。在香椿叶中含有大量的醛、酮和酯类化合物,通常这类化合物具有独特的气味。例如,2-已烯醛具有清新的青草气味,也可用于食品添加剂;乙酸己酯具有浓郁果香气味,主要用于配制苹果、梨等水果型香精;丁酸己酯具有强烈的混合水果香气和菠萝香气,主要用于配制菠萝、苹果、柑橘、草莓等香精。此外,石竹烯是一种双环倍半萜类化合物,具有淡的丁香似香味,在香椿叶的挥发性成分中也被检测到,该物质可作为食用香料,主要用于配制精油仿制品和定香剂,也可用于合成其他更有价值的香料,如乙酰基石竹烯等[7]。β-榄香烯具有辛辣的茴香气味,试验药理学研究证实,β-榄香烯对体内外多种肿瘤细胞具有较强的抑制和杀伤效应[8-10],疗效确切,毒副作用轻微,能明显提高肿瘤患者生存质量等突出优点。

与香椿相比,有关臭椿叶的化学组成研究的报道则很少[11-12]。该研究将 HS-SPME-GC/MS 首次用于臭椿叶挥发性有机物成分的分离分析。在臭椿叶的挥发性成分中,主要成分为叶醇和乙酸叶醇酯。在其他低含量成分中,也有一些成分具有独特的气味和药用价值。例如,壬醛具有玫瑰、柑橘等香气,广泛用于香精配方,在玫瑰油、柑橘油、白柠檬油和香紫苏油等精油中大量存在。6-甲基-5-庚烯-2-酮具有类似水果的清新香气,广泛用于食用香料,主要用以配制香蕉、梨、柑橘和浆果类香精,这种物质还具有很强的化学反应能力,可衍生出多种产品,是医药、香精和香料合成的重要中间体[13]。

参考文献

[1] HSU C Y,HUANG P L,CHEN C M,et al.Tangy scent in *Toona sinensis* (meliaceae) leaflets:Isolation, functional characterization, and regulation of TsTPS1 and TsTPS2, two key terpene synthase genes in the biosynthesis of the scent compound[J].Current pharmaceutical biotechnology,2012,13(15):2721-2732.

[2] DING J Q,WU Y,ZHENG H,et al.Assessing potential biological control of the invasive plant, tree-of-heaven, *Ailanthus altissima*[J].Biocontrol science & yechnology,2006,16(5/6):547-566.

[3] MENG Q Q,PENG X R,LU S Y,et al.Lactam triterpenoids from the bark of *Toona sinensis*[J].Natural products & bioprospecting,2016,6(5):239-245.

[4] TANG J,XU J,ZHANG J,et al.Novel tirucallane triterpenoids from the stem bark of *Toona sinensis*[J].Fitoterapia,2016,112:97-103.

[5] 江苏新医学院.中药大辞典[M].上海:上海科学技术出版社,1985:2587-2588.

[6] WANG P H,TSAI M J,HSU C Y,et al.*Toona sinensis* roem (meliaceae) leaf extract alleviates hyperglycemia *via* altering adipose glucose transporter 4[J].Food & chemical toxicology,2008,46(7):2554-2560.

[7] ZHANG Q,TANG H Y,CHEN M,et al.Natural product driven diversity via skeletal remodeling of caryophyllene β-lactam[J].Organic & biomolecular chemistry, 2017,15(20):4456-4463.

[8] 傅乃武,全兰萍,郭永泅,等.β-榄香烯的抗肿瘤作用和药理学研究[J].中药通报,1984,9(2):35-39.

[9] YAO Y Q,DING X,JIA Y C,et al.Anti-tumor effect of beta-elemene in glioblastoma cells depends on p38 MAPK activation[J].Cancer letters,2008,264(1):127-134.

[10] LI L J,ZHONG L F,JIANG L P,et al.β-elemene radiosensitizes lung cancer A549 cells by enhancing DNA damage and inhibiting DNA repair [J].Phytotherapy research, 2011, 25(7):1095-1097.

[11] HUO Q,QUAN Q,TAO F,et al.Controlling the red spider mite, tetranychus urticae koch with *Ailanthus altissima* leaf extract[J].Egyptian journal of pest control,2016,26(4):671-674.

[12] HUO Q,SHAO J,LIN Q.Study on the antibacterial and bactericidal effects of ailanthus altissima leaves extract[J].Asian journal of chemistry, 2012,24(8):3545-3547.

[13] 马紫峰,李丹,蒋淇忠,等.甲基庚烯酮的合成技术及应用进展[J].化工进展,2001,20(2):31-33.

(上接第 175 页)

[17] MARTINI D,BRUSAMOLINO A,DEL BO C,et al.Effect of fiber and protein-enriched pasta formulations on satiety-related sensations and afternoon snacking in Italian healthy female subjects[J].Physiology & behavior,2018,185:61-69.

[18] 刘芳,蒋一倩,马志红,等.混合谷物粉代餐对肥胖患者血脂变化的影响[J].海南医学,2015(4):501-504.

[19] 蒋勇,邹勇,周露,等.豆渣微粉的性能及其复配代餐粉对小鼠肠道微生物影响的体外评价[J].食品科学,2015,36(15): 199-205.

[20] 王兴纯,黄玥晔,曹涵,等.代餐膳食对单纯性肥胖患者体质量及体脂分布的影响[J].第二军医大学学报,2015,36(4):450-454.

[21] 翟俊娜.营养代餐对轻体力劳动女性减肥过程中体质的研究[D].西安:西安体育学院,2011.

[22] ASHLEY J M,HERZOG H,CLODFELTER S,et al.Nutrient adequacy during weight loss interventions:A randomized study in women comparing the dietary intake in a meal replacement group with a traditional food group[J].Nutrition journal,2007,6(1):1-9.

[23] TRUBY H,HISCUTT R,HERRIOT A M,et al.Commercial weight loss diets meet nutrient requirements in free living adults over 8 weeks:A randomised controlled weight loss trial[J].Nutrition journal,2008,7(1):1-13.

[24] EFSA Panel on Dietetic Products,Nutrition and Allergies (NDA).Guidance on the scientific requirements for health claims related to appetite ratings,weight management,and blood glucose concentrations[J].EFSA Journal,2012,10(3):1-11.