

基于 HS-SPME-GC/MS 的丁香与肉桂复配前后物质变化分析

黄德全^{1,2},张海瑜^{2,3},郑君娜¹,陈建华²,王晋²,李银科¹,张承明²

(1. 云南民族大学 民族医药学院, 云南 昆明 650504; 2. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南 昆明 650231;
3. 云南民族大学 化学与环境学院, 云南 昆明 650504)

摘要:以方剂“丁香散”为依据,探究丁香、肉桂复配前后挥发性物质的变化。研究采用顶空-固相微萃取-气相色谱/质谱联用技术,结合统计学方法对丁香、肉桂及复配物的挥发性物质进行比较分析。从丁香、肉桂及复配物中分别鉴定出 60 种,55 种,61 种挥发性化学成分;共有的挥发性成分有 31 种,分别占其总量的 444.84%、666.63%、505.51%。存在于丁香、肉桂中的 13 种、10 种挥发性成分未在复配物中检出,复配后挥发性物质的种类上没有变化,但复配物的挥发性物质含量占比,相较于复配前的单个原料发生了显著的变化。不同复配比例下“丁香散”的欧式距离相似度存在线性关系 $y = -0.375x + 0.423$, $R^2 = 0.993$,且丁香对复配后挥发性物质的影响占主导地位。

关键词:丁香;肉桂;复配;HS-SPME-GC/MS;挥发性成分

中图分类号:R284.1;R284.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-8513(2024)02-0186-09

丁香 *Eugenia caryophyllata* Thunb. 为桃金娘科蒲桃属植物,其干燥花蕾称丁香或丁子香,属于“药食同源”物品。丁香具有浓郁的香气,除被作为香料和调味品广泛使用外,还是历史悠久的中药材^[1],方剂中常能见到丁香入药,有“温中降逆,补肾助阳”^[2]的功能。肉桂为樟科植物肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl. 的干燥树皮,气香浓烈,味甜、辣,同属于药食两用物品,有“补火助阳,引火归元,散寒止痛,温通经脉”^[2]的功效。传统中医上认为二者均有辛温助阳之功^[3],相伍则温肾助阳效力更强,因而在古代方剂中常见二者搭配使用。丁香和肉桂浓郁的香气和药用价值,主要来源于其挥发油^[4-5],因而挥发性化合物可作为重点关注对象。本研究采用顶空-固相微萃取-气相色谱/质谱联用技术(Headspace-Solid Phase Micro-extraction-Gas Chromatography/Mass Spectrometry, HS-SPME-GC/MS)结合统计学方法,对丁香、肉桂及丁香与肉桂复配物挥发性成分及其含量变化进行对比分析,以期为丁香和肉桂及其复配物的进一步开发利用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

原料由云南中烟有限责任公司技术中心提供。经云南民族大学杨青松教授鉴定,丁香(产地印尼)为植物丁香 *Eugenia caryophyllata* Thunb. 的干燥花蕾,肉桂(产地广西)为樟科植物肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl. 的干燥树皮。正己烷(色谱纯,德国默克公司);饱和正构烷烃(C7-C30,美国色谱科公司)。

1.2 仪器与设备

气相色谱-质谱联用仪(型号 7890B-5977B,美国安捷伦公司);MPS 多功能全自动样品处理平台(德国哲

收稿日期:2022-10-24.

基金项目:云南省科技计划项目(2019HC020);云南中烟科技项目(2022ZK01)。

作者简介:黄德全(1994-),男,硕士研究生。主要从事天然药物化学及烟草化学研究。

通信作者:李银科(1984-),男,博士,教授。主要从事天然药物化学及植物营养品质研究。

张承明(1971-),男,硕士,研究员。主要从事烟草化学研究。

斯泰公司);XP504 电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司);GX-03 多功能粉碎机(浙江高鑫工贸有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 待测样品处理

丁香样品:取样品适量,经粉碎机破碎后过 0.172 mm 不锈钢筛.准确称取 30 mg 粉末置于棕色顶空瓶内,随即旋紧瓶盖以供实验分析.每个试样做 5 次平行。

肉桂样品:处理方法同上。

丁香和肉桂复配物(以下简称“复配物”)按照清代《外科传薪集》所收录方剂“丁桂散”(丁香三钱、肉桂一两共研为细末,烘热后敷患处).参照上述记载以丁香与肉桂 3:10 的比例掺杂,后按以上方法处理待测。

1.3.2 仪器条件参数

HS-SPME 条件:50/30 μm (DVB/CAR/PDMS) 萃取头;平衡温度 40 $^{\circ}\text{C}$,平衡时间 30 min,萃取时间 15 min,解吸附时间 12 min。

GC 条件:DB-5MS 毛细管色谱柱(60 m \times 250 μm \times 0.25 μm),进样口温度 260 $^{\circ}\text{C}$,分流模式进样,分流比 20:1,载气为高纯 He,恒流流速 1.0 mL/min;升温程序:初始值 50 $^{\circ}\text{C}$,以 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 2 min,再以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$ 保持 6 min。

MS 条件:EI 电离源 70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,MSD 传输线温度 270 $^{\circ}\text{C}$,全扫描模式,质量范围 m/z 35 ~ 500,溶剂延迟 1.0 min。

1.4 定性定量分析

定性分析:采用美国国家标准与技术研究院(NIST17)质谱数据库进行检索比对,保留匹配度 ≥ 80 的组分,并按以下公式计算保留指数用以辅助定性。

$$RI_x = 100n + 100 \times \frac{t_{R_x} - t_{R_n}}{t_{R_{(n+1)}} - t_{R_n}}$$

式中: RI_x 表示所测组分的保留指数; n 为待分析组分前一正构烷烃碳原子数; t_{R_x} 为待分析组分的保留时间; t_{R_n} 为待分析组分前一正构烷烃的保留时间; $t_{R_{(n+1)}}$ 为待分析组分后一正构烷烃的保留时间。

定量分析:按归一化法进行计算。

1.5 数据处理

使用 Office 2010 对所测数据汇总整理;Origin 2021 软件作图,同时运用 SPSS 24.0 软件对试样所得结果进行组分间的单因素方差分析以作显著性差异评价(当 $P < 0.05$ 时,有统计学意义)。总离子流图和欧式距离相似度由 Chempattern 2017 pro 软件绘制。

2 结果与分析

2.1 复配前后的挥发性物质检测结果

使用 HS-SPME-GC/MS 联用仪对丁香、肉桂及复配物挥发性物质进行检测,得到各样品挥发性成分的总离子流图(total ion chromatograms, TIC),如图 1 所示。

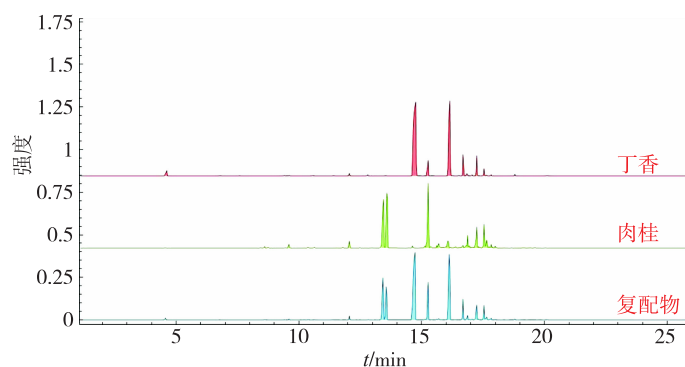


图 1 复配前后挥发性成分 TIC 叠放图

表1 丁香、肉桂及复配物挥发性成分的检测结果

类别	序号	化合物名称	CaS 号	RI 计算值	RI 参考值	相对质量分数/%			复配理论 计算值
						丁香	肉桂	复配物	
醇类 (11种)	C5	2-庚醇	543-49-7	899.61	900	0.30 ± 0.03 ^a	-	0.11 ± 0.01 ^b	0.07
	C16	桉叶油醇	470-82-6	1046.60	1032	1.29 ± 0.11 ^b	6.54 ± 1.72 ^a	1.73 ± 0.18 ^b	5.33
	C17	α-苯乙醇	98-85-1	1068.00	1106	0.20 ± 0.01 ^a	-	-	0.05
	C21	芳樟醇	78-70-6	1102.43	1099	0.54 ± 0.04 ^c	3.13 ± 0.21 ^a	1.16 ± 0.05 ^b	2.53
	C29	2-茨醇	507-70-0	1193.50	1167	-	1.72 ± 0.05 ^a	0.54 ± 0.02 ^b	1.32
	C30	(-)-4-萜品醇	20126-76-5	1197.62	1182	-	0.92 ± 0.03 ^a	0.39 ± 0.04 ^b	0.71
	C76	(5S,6R,7S,10R)- 7-异丙基-2,10- 二甲基螺[4.5] 癸-1-烯-6-醇	72203-99-7	1609.41	1586	0.14 ± 0.01 ^c	0.56 ± 0.05 ^a	0.23 ± 0.03 ^b	0.46
	C79	4,10(14)-衣兰油 二烯-1-β-醇	257293-90-6	1650.73	1635	-	0.29 ± 0.02 ^a	0.09 ± 0.01 ^b	0.22
	C80	1,3,4,5,6,8a-六 氢-4,7-二甲基- 1-(1-甲基乙基)- (1S,4S,4aS,8aR) -4a(2H)-萘醇	73365-77-2	1654.89	1614	0.25 ± 0.03 ^c	0.97 ± 0.09 ^a	0.44 ± 0.04 ^b	0.80
	C81	刺柏烯醇	472-07-1	1659.43	1617	-	0.13 ± 0.02 ^a	-	0.10
	C82	τ-衣兰油醇	19912-62-0	1669.13	1642	0.46 ± 0.04 ^c	1.24 ± 0.16 ^a	0.74 ± 0.05 ^b	1.06
烯类 (38种)	C7	α-蒎烯	80-56-8	947.10	937	0.10 ± 0.01 ^a	-	-	0.02
	C12	α-水芹烯	99-83-2	1018.00	1005	0.08 ± 0.01 ^a	-	-	0.02
	C14	伞花烃	99-87-6	1035.19	1025	-	0.44 ± 0.17 ^a	-	0.34
	C15	D-柠檬烯	5989-27-5	1040.11	ND	0.69 ± 0.06 ^b	1.02 ± 0.45 ^a	0.26 ± 0.04 ^c	0.94
	C20	萜品油烯	586-62-9	1097.38	1088	0.15 ± 0.01 ^a	-	-	0.03
	C23	(3E)-4,8-二甲基 壬-1,3,7-三烯	19945-61-0	1114.46	1116	1.48 ± 0.14 ^a	-	0.58 ± 0.05 ^b	0.34
	C24	4-乙酰基-1- 甲基-环己烯	6090-09-1	1141.98	1137	-	0.18 ± 0.01 ^a	-	0.14
	C36	茴香烯	4180-23-8	1263.99	1286	-	0.57 ± 0.02 ^a	0.17 ± 0.01 ^b	0.44
	C41	衣兰烯	14912-44-8	1394.01	1372	0.69 ± 0.03 ^c	4.87 ± 0.16 ^a	1.46 ± 0.02 ^b	3.91
	C42	古巴烯	3856-25-5	1400.98	1376	35.32 ± 1.47 ^c	236.53 ± 7.36 ^a	85.04 ± 1.70 ^b	190.10
	C43	β-榄香烯	515-13-9	1408.94	1391	0.45 ± 0.04 ^c	4.75 ± 0.07 ^a	1.29 ± 0.02 ^b	3.76
	C44	(+)-苜蓿烯	3650-28-0	1427.41	1396	-	16.81 ± 0.33 ^a	3.93 ± 0.08 ^b	12.93
	C45	反式-α-香柠檬烯	13474-59-4	1430.92	1435	0.19 ± 0.01 ^b	-	0.70 ± 0.02 ^a	0.04
	C46	(-)-α-古芸烯	489-40-7	1435.06	1409	0.18 ± 0.01 ^c	0.54 ± 0.02 ^a	0.20 ± 0.01 ^b	0.46
	C47	檀香烯	512-61-8	1439.52	1420	-	1.56 ± 0.02 ^a	0.29 ± 0.01 ^b	1.20
	C48	异洒别烯	24959-83-9	1444.61	1429	-	6.08 ± 0.11 ^a	1.09 ± 0.03 ^b	4.68
	C49	β-石竹烯	87-44-5	1453.53	ND	302.85 ± 9.43 ^a	23.80 ± 0.32 ^c	228.61 ± 4.48 ^b	88.20
	C50	香树烯	25246-27-9	1457.35	1461	0.94 ± 0.05 ^b	2.16 ± 0.04 ^a	0.77 ± 0.02 ^c	1.88
	C54	律草烯	6753-98-6	1486.04	1454	48.00 ± 0.77 ^a	7.35 ± 0.08 ^c	34.35 ± 0.29 ^b	16.73
	C55	巴伦西亚橘烯	4630-7-3	1490.79	1492	1.00 ± 0.01 ^b	1.68 ± 0.04 ^a	0.88 ± 0.01 ^c	1.52
	C56	α-姜黄烯	644-30-4	1494.32	1483	-	5.32 ± 0.24 ^a	-	4.09
	C57	γ-衣兰油烯	30021-74-0	1496.84	1477	6.41 ± 0.20 ^c	25.79 ± 0.75 ^a	10.61 ± 0.05 ^b	21.32
	C59	α-法呢烯	502-61-4	1507.67	1508	2.53 ± 0.12 ^a	1.18 ± 0.06 ^c	2.27 ± 0.06 ^b	1.49
C62	紫穗槐烯	483-75-0	1515.65	1485	0.52 ± 0.02 ^a	-	-	0.12	
C64	α-衣兰油烯	10208-80-7	1519.16	1499	-	66.07 ± 1.58 ^a	-	50.82	
C65	α-芹子烯	473-13-2	1524.23	1494	1.04 ± 0.02 ^b	2.97 ± 0.23 ^a	1.17 ± 0.01 ^b	2.52	

续表1

类别	序号	化合物名称	CaS号	RI 计算值	RI 参考值	相对质量分数/%			复配理论 计算值
						丁香	肉桂	复配物	
烃类 (38种)	C66	δ -杜松烯	483-76-1	1536.97	1524	12.33 ± 0.36 ^c	61.55 ± 1.29 ^a	22.97 ± 0.31 ^b	50.19
	C67	(E)- γ -没药烯	53585-13-0	1541.18	1533	-	5.45 ± 0.41 ^a	-	4.19
	C68	反式-菖蒲烯	73209-42-4	1543.02	1529	2.23 ± 0.07 ^c	22.85 ± 0.75 ^a	8.82 ± 0.18 ^b	18.09
	C69	β -没药烯	25532-79-0	1549.71	1512	-	2.23 ± 0.06 ^a	0.56 ± 0.01 ^b	1.72
	C70	萜澄茄油烯	29837-12-5	1553.85	1532	2.72 ± 0.11 ^c	8.28 ± 0.26 ^a	3.85 ± 0.09 ^b	7.00
	C71	α -杜松烯	24406-05-1	1557.35	1538	0.17 ± 0.01 ^c	2.16 ± 0.07 ^a	0.64 ± 0.01 ^b	1.70
	C72	α -白菖考烯	21391-99-1	1564.04	1542	0.19 ± 0.01 ^c	4.51 ± 0.15 ^a	1.17 ± 0.04 ^b	3.51
	C73	3,7(11)-蛇床二烯	6813-21-4	1569.16	1542	-	0.19 ± 0.01 ^a	-	0.15
	C74	β -白菖考烯	50277-34-4	1584.45	1563	-	0.15 ± 0.01 ^a	-	0.12
	C75	(1S,3aR,4R,8R,8aS)-1-异丙基-3a-甲基-7-亚甲基十氢-4,8-环氧紫丁烯	88395-47-5	1600.75	1573	-	0.16 ± 0.00 ^a	-	0.12
C77	氧化石竹烯	1139-30-6	1616.35	1581	2.94 ± 0.28 ^a	-	1.87 ± 0.12 ^b	0.68	
C78	α -考绕咖烯	20129-39-9	1638.57	1623	0.09 ± 0.00 ^c	0.48 ± 0.03 ^a	0.16 ± 0.01 ^b	0.39	
醛类 (5种)	C2	糠醛	1998-01-1	834.52	849	1.11 ± 0.08 ^a	-	0.19 ± 0.01 ^b	0.26
	C8	苯甲醛	100-52-7	974.34	962	0.20 ± 0.03 ^c	3.66 ± 0.19 ^a	1.39 ± 0.04 ^b	2.86
	C26	苯丙醛	104-53-0	1174.26	1162	-	0.59 ± 0.01 ^a	0.34 ± 0.01 ^b	0.45
	C37	茴香醛	123-11-5	1271.46	1251	-	0.38 ± 0.04 ^a	0.23 ± 0.01 ^b	0.29
	C38	肉桂醛	14371-10-9	1293.57	1270	-	205.84 ± 11.39 ^a	130.54 ± 2.53 ^b	158.34
酮类 (5种)	C4	2-庚酮	110-43-0	888.83	891	0.42 ± 0.04 ^a	-	0.11 ± 0.01 ^b	0.10
	C9	6-甲基-5-庚烯-2-酮	110-93-0	984.23	986	0.26 ± 0.02 ^b	0.99 ± 0.08 ^a	0.33 ± 0.01 ^b	0.82
	C18	苯乙酮	98-86-2	1077.89	1065	0.11 ± 0.01 ^b	0.18 ± 0.01 ^a	0.11 ± 0.01 ^b	0.16
	C19	2-壬酮	821-55-6	1090.87	1092	0.74 ± 0.06 ^a	-	0.47 ± 0.02 ^b	0.17
	C84	3',4',5'-三甲氧基苯乙酮	1136-86-3	1702.42	1687	2.25 ± 0.40 ^a	0.22 ± 0.05 ^c	1.24 ± 0.07 ^b	0.69
酯类 (12种)	C3	乙酸-3-甲基-3-丁烯-1-醇酯	5205-07-2	879.81	881	0.21 ± 0.03 ^a	-	-	0.05
	C6	γ -丁内酯	96-48-0	914.68	915	0.19 ± 0.01 ^a	-	-	0.04
	C10	乙酸糠酯	623-17-6	989.79	995	0.16 ± 0.02 ^a	-	-	0.04
	C11	己酸乙酯	123-66-0	994.93	1000	0.19 ± 0.02 ^a	-	-	0.04
	C13	1-甲基乙酸己酯	5921-82-4	1032.86	1045	1.25 ± 0.11 ^a	-	0.68 ± 0.06 ^b	0.29
	C22	苯甲酸甲酯	93-58-3	1105.87	1094	0.36 ± 0.02 ^a	-	0.20 ± 0.01 ^b	0.08
	C25	乙酸苯甲酯	140-11-4	1167.73	1164	1.75 ± 0.08 ^a	-	0.85 ± 0.02 ^b	0.40
	C27	苯甲酸乙酯	93-89-0	1180.10	1171	0.49 ± 0.02 ^a	-	0.34 ± 0.02 ^b	0.11
	C28	乙酸苏合香酯	93-92-5	1193.18	1194	0.10 ± 0.01	-	-	0.02
	C33	柳酸甲酯	119-36-8	1209.47	1192	4.45 ± 0.20	-	-	1.03
C34	乙酸2-壬酯	14936-66-4	1227.30	1237	0.16 ± 0.01 ^a	-	0.13 ± 0.01 ^b	0.04	
C63	乙酸丁香酚酯	93-28-7	1518.82	1524	35.29 ± 3.18 ^a	-	35.27 ± 1.16 ^a	8.14	
酚类 (4种)	C31	4-甲基愈创木酚	93-51-6	1199.02	1193	0.09 ± 0.01 ^a	-	-	0.02
	C35	胡椒酚	501-92-8	1255.87	1255	3.23 ± 0.23 ^a	-	1.03 ± 0.06 ^b	0.75
	C40	丁香酚	97-53-0	1369.96	1357	497.97 ± 9.18 ^a	-	306.79 ± 4.66 ^b	114.92
	C51	反式-异丁香酚	5932-68-3	1460.54	1454	0.92 ± 0.10 ^a	-	0.19 ± 0.02 ^b	0.21

续表 1

类别	序号	化合物名称	CaS 号	RI 计算值	RI 参考值	相对质量分数/%			复配理论 计算值
						丁香	肉桂	复配物	
萘类 (5 种)	C53	(1S,4S,4aS)-1-异丙基-4,7-二甲基-1,2,3,4,4a,5-六氢萘	267665-20-3	1 476.49	1 458	1.09 ± 0.00 ^a	0.94 ± 0.03 ^c	1.04 ± 0.02 ^b	0.97
	C58	(1R,4aS,8aR)-1-异丙基-4,7-二甲基-1,2,4a,5,6,8a-六氢萘	20085-19-2	1 501.30	1 482	0.41 ± 0.00 ^c	4.76 ± 0.06 ^a	1.34 ± 0.02 ^b	3.76
	C60	2,3,4,4a,5,6-六氢-1,4a-二甲基-7-(1-甲基乙基)-萘	473-14-3	1 509.93	ND	-	1.97 ± 0.29 ^a	-	1.52
	C61	1,2,3,4,4a,7-六氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘	16728-99-7	1 511.82	1 533	0.13 ± 0.01 ^a	-	-	0.03
	C83	1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘	483-78-3	1 698.30	1 674	-	0.28 ± 0.03 ^a	0.11 ± 0.00 ^b	0.22
酸类 (1 种)	C1	乙酸	64-19-7	607.76	610	18.91 ± 1.01 ^a	1.29 ± 0.04 ^c	4.90 ± 0.17 ^b	5.36
其他 (3 种)	C32	对烯丙基苯甲醚 (草蒿脑)	140-67-0	1 209.45	1 196	-	14.74 ± 1.09 ^a	6.36 ± 0.16 ^b	11.34
	C39	茴香脑	104-46-1	1 301.29	1 286	1.10 ± 0.08 ^c	229.68 ± 5.63 ^a	86.34 ± 1.94 ^b	176.93
	C52	香豆素	91-64-5	1 465.63	1 441	-	1.28 ± 0.13 ^a	0.36 ± 0.02 ^b	0.98

注：“-”表示该物质含量低于检出限，未检出；“ND”表示未找到该物质的保留指数参考值；同一行小写字母不同，表示该成分含量组间差异显著($P < 0.05$)。

2.2 复配前后的挥发性成分检测结果分析

由表 1 可知,丁香、肉桂及复配物共鉴定出 84 个挥发性化合物. 结合图 2 可以看出,丁香独有的挥发性成分 13 个,肉桂独有的挥发性成分 10 个,复配物没有检出独有的挥发性成分. 丁香、肉桂、复配物 3 组样品的共有挥发性成分有 31 种,分别占三组样品总量的 444.84%、666.63%、505.51%,其中复配物的共有成分理论计算值为 $444.84\%/13 \times 3 + 666.63\%/10 \times 10 = 615.48\%$,表明复配物的挥发性成分含量与丁香、肉桂原料的含量加合存在一定的差异.

在挥发性组分类别中,醇、醛、萜、其他四类的含量占比均表现为肉桂 > 复配物 > 丁香,且组间相对含量均存在显著差异;烃类的含量表现为肉桂 > 丁香 > 复配物,且肉桂与丁香及复配物相对含量间均存在显著差异($P < 0.05$),而丁香与复配物组间的含量差异不显著;酮、酯、酚、酸四类含量均表现为丁香 > 复配物 > 肉桂,且组间相对含量均存在显著差异($P < 0.05$).

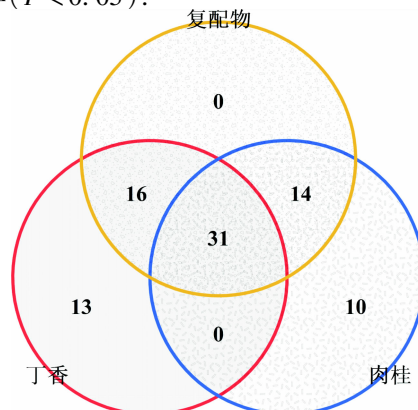


图 2 复配前后检出的挥发性成分数量交互图

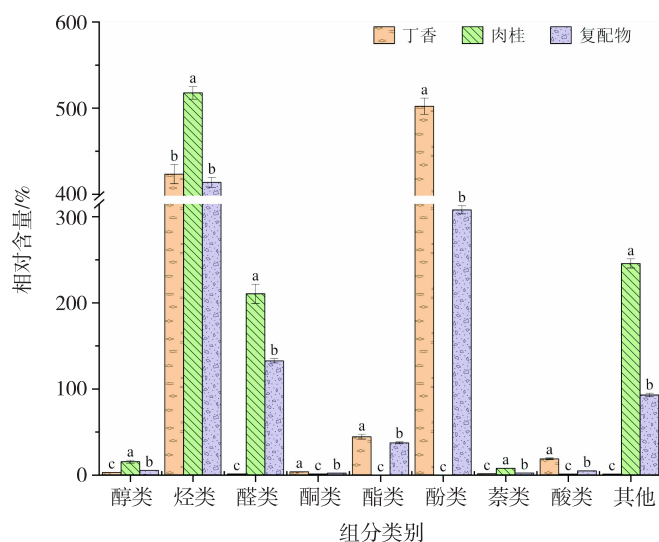


图3 复配前后挥发性物质组分含量变化

丁香鉴定出挥发性化合物 60 个,其中相对含量超过 10.00% 的化合物有 7 个,分别为丁香酚 (497.97%)、 β -石竹烯 (302.85%)、律草烯 (48.00%)、古巴烯 (35.32%)、乙酸丁香酚酯 (35.29%)、乙酸 (18.91%)、 δ -杜松烯 (12.33%),占挥发性物质相对含量的 950.67%。由分析结果可知,丁香的挥发性成分主要为丁香酚、 β -石竹烯、律草烯,这与文献报道的一致^[6]。现代研究发现,因丁香含丁香酚等天然活性物质,故在抑菌防腐^[7,8]、镇痛麻醉、抗氧化等方面效果显著^[9]。

肉桂鉴定出挥发性化合物 55 个,其中相对含量超过 10.00% 的化合物有 10 个,分别为古巴烯 (236.53%)、茴香脑 (229.68%)、肉桂醛 (205.84%)、 α -衣兰油烯 (66.07%)、 δ -杜松烯 (61.55%)、 γ -衣兰油烯 (25.79%)、 β -石竹烯 (23.80%)、反式-菖蒲烯 (22.85%)、(+)-苜蓿烯 (16.81%)、草蒿脑 (14.74%),占挥发性物质相对含量的 903.66%。由分析结果可知,肉桂的挥发性成分主要为古巴烯、茴香脑、肉桂醛、 α -衣兰油烯、 δ -杜松烯,这与文献报道的基本一致^[10]。研究发现,肉桂含有的肉桂醛等天然活性物质,在食品的抑菌保鲜^[11-12]、降糖^[13]降脂、抗炎抗氧化等^[5]方面表现良好。

复配物鉴定出挥发性化合物 61 个,其中相对含量超过 10.00% 的化合物有 9 个,分别为丁香酚 (306.79%)、 β -石竹烯 (228.61%)、肉桂醛 (130.54%)、茴香脑 (86.34%)、古巴烯 (85.04%)、乙酸丁香酚酯 (35.27%)、律草烯 (34.35%)、 δ -杜松烯 (22.97%)、 γ -衣兰油烯 (10.61%),占挥发性物质相对含量的 940.52%。在复配物的挥发性物质中,上述 9 个相对含量超过 10.00% 的化合物,均来自丁香料和肉桂料挥发性物质中相对含量超过 10.00% 的化合物,这与丁香料和肉桂料的加合有一定的相关性。

丁香与复配物两组样品的共有挥发性化合物有 16 个,分别占 2 组样品挥发性物质含量的 548.60% 和 349.51%。丁香酚、乙酸丁香酚酯、胡椒酚、氧化石竹烯、乙酸苯甲酯、(3E)-4,8-二甲基壬-1,3,7-三烯、1-甲基乙酸己酯、糠醛、反式-异丁香酚、2-壬酮、苯甲酸乙酯、2-庚酮、苯酸甲酯、2-庚醇、反式- α -香柠檬烯、乙酸 2-壬酯,这 15 个挥发性化合物,在复配物中的含量均比在丁香料中低,且除了乙酸丁香酚酯外的 14 个化合物,含量差异均达到显著水平 ($P < 0.05$),这与加入肉桂料有相关性;但是,反式- α -香柠檬烯在复配物中的含量 (0.70%) 要比丁香料中的含量 (0.19%) 显著升高 ($P < 0.05$),这表明复配不是单个原料中成分含量的简单数值相加。

肉桂与复配物两组样品的共有挥发性化合物有 14 个,分别占 2 组样品挥发性成分的 253.29% 和 145.00%。肉桂醛、(+)-苜蓿烯、草蒿脑、异洒别烯、 β -没药烯、2-茨醇、檀香烯、香豆素、(-)-4-萜品醇、苯丙醛、茴香烯、茴香醛、4,10(14)-衣兰油二烯-1- β -醇、1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萜,这 14 个挥发性化合物,在复配物中的含量均比在肉桂料中低,且组间含量差异均达到显著水平 ($P < 0.05$),这与加入丁香料有相关性;同样表明复配不是单个原料中成分含量的简单数值相加。

此外,存在于丁香挥发性成分中的 13 个化合物未在复配物挥发性成分中检出,分别为 α -苯乙醇、 α -蒎烯、 α -水芹烯、萜品油烯、紫穗槐烯、乙酸-3-甲基-3-丁烯-1-醇酯、 γ -丁内酯、乙酸糠酯、己酸乙

酯、乙酸苏合香酯、柳酸甲酯、4-甲基愈创木酚、1,2,3,4,4a,7-六氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘,占丁香挥发性物质的6.57%;而存在于肉桂挥发性成分中的10个化合物未在复配物挥发性成分中检出,分别为刺柏烯醇、伞花烃、4-乙酰基-1-甲基-环己烯、 α -姜黄烯、 α -衣兰油烯、(E)- γ -没药烯、3,7(11)-蛇床二烯、 β -白菖考烯、(1*S*,3*aR*,4*R*,8*R*,8*aS*)-1-异丙基-3*a*-甲基-7-亚甲基十氢-4,8-环氧紫丁烯、2,3,4,4*a*,5,6-六氢-1,4*a*-二甲基-7-(1-甲基乙基)-萘,占肉桂挥发性物质的80.06%;在复配物中没有检测到新的物质增加,这与其复配后外敷的用法有关,人的体温波动值在37℃左右^[14],外敷用药温度较为温和,与高温熬煮后的汤剂不同,所以只在物质含量上有变化。

通过比较表1复配后的理论计算值与实际检出值发现,存在于丁香和肉桂中的31种共有化合物,有5种的含量在复配物中呈现协同增强作用(即实际检出值大于理论计算值),其他26种呈现拮抗减弱作用(即实际检出值小于理论计算值);而存在于丁香和复配物中的16种共有化合物,有14种的含量在复配物中呈现协同增强作用,其他2种呈现拮抗减弱作用;另有存在于肉桂和复配物中的14种共有化合物,均呈现拮抗减弱作用。值得注意的是,拮抗减弱作用也是有益的、必要的^[15]。复配前某一单个原料中的一些有毒(超过安全剂量)或致敏成分可在复配后,被另一原料的某些成分所缓解弱化,使得整体成分更加协调,如肉桂醛含量过高时可能导致人的皮肤过敏,但可通过搭配D-柠檬烯或丁香酚来改善^[16]。存在于单个原料中的挥发性化合物,未在复配物中检出,其原因一方面是因为这些成分本身含量占比较低,另一方面可能是因加入另一原料后呈现出了某种掩蔽作用^[17](即理论计算值>实际检出值=0)。

综上,丁香和肉桂复配后挥发性成分种类上呈现简单的叠加;但在挥发性组分的含量上却呈现出了协同增强作用、拮抗减弱作用,甚至掩蔽作用。所以有关于复配后的成分相互之间的具体作用机制,还有待探索研究。

2.3 “丁桂散”不同复配比例的挥发性物质变化

为探究不同复配比例下“丁桂散”的挥发性物质变化,分别以丁香(DX):肉桂(RG)7个比例梯度(5:0,5:1,5:3,5:5,3:5,3:10,1:5)和肉桂(RG):丁香(DX)7个比例梯度(5:0,5:1,10:3,5:3,5:5,3:5,1:5)进行HS-SPME-GC/MS检测。将所得数据量化后,分别以丁香(5:0)和肉桂(5:0)为验证母本,进行欧式距离相似度分析,结果如图4所示。不同复配比例下的“丁桂散”,其欧式距离不同,且随着另一物质比例的增加,欧式距离变得愈远,相似度逐渐变低。

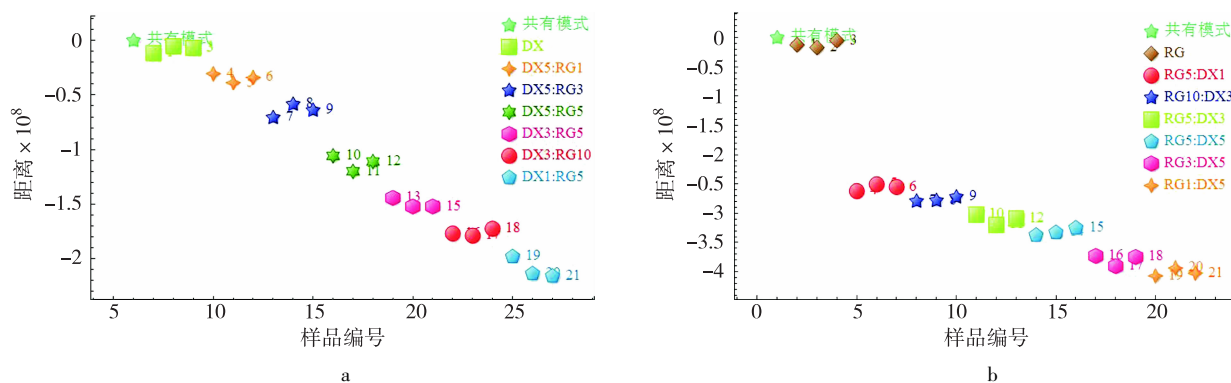


图4 不同复配比例下“丁桂散”挥发性物质的欧式距离

对掺杂比例-欧式距离数据进行线性拟合,结果如图5所示。其中,图5a以丁香(5:0)为验证母本,得到复配比例与欧式距离相似度的线性方程 $y = -0.375x + 0.423$, $R^2 = 0.993$;表明丁香:肉桂的复配比例与其欧式距离相似度存在良好的线性相关,通过函数方程可以计算其复配物的相对比例。图5b以肉桂(5:0)为验证母本,得到复配比例与其欧式距离相似度的线性方程 $y = -0.541x - 0.643$, $R^2 = 0.756$;表明肉桂:丁香复配比例与其欧式距离相似度存在一定的线性关系,但线性关系没有以丁香为母本的规律性好。结合图4及图5可以看出,不论丁香与肉桂以何种比例复配,丁香对复配后挥发性物质的影响都占主导地位。

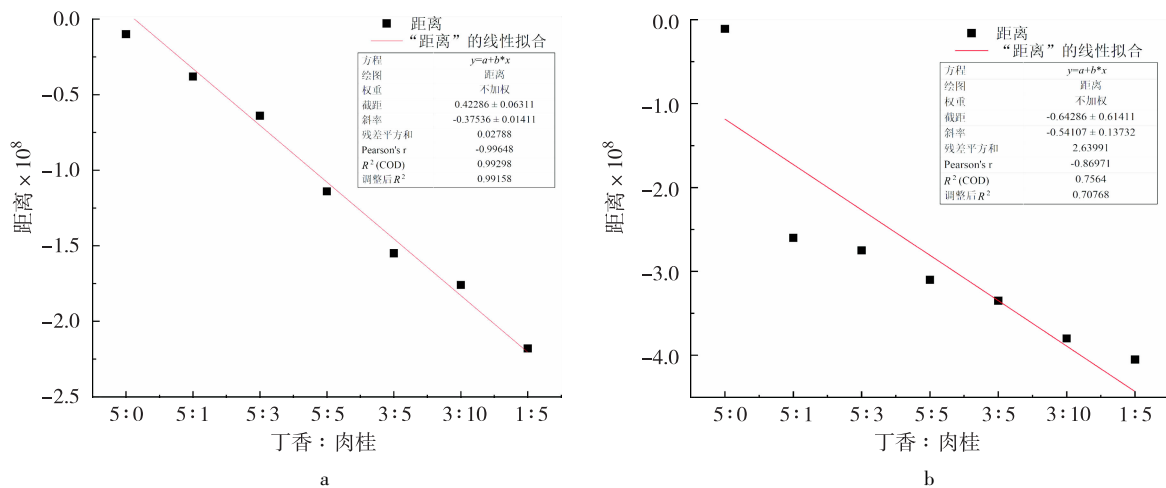


图5 不同复配比例下“丁桂散”挥发性物质欧式距离的拟合曲线

3 结语

近年来,人们愈加重视传统中医药资源的发掘,尤其是关于药膳、食疗、香薰等方面的复配方剂^[18].本研究由清代《外科传薪集》所收录“丁桂散”为依据,以药食同源材料丁香和肉桂为对象,采用顶空-固相微萃取-气相色谱/质谱联用技术,结合单因素方差分析对丁香、肉桂及丁香与肉桂复配物挥发性物质及其含量变化进行对比分析,结果表明丁香/肉桂复配物挥发性物质的种类上没有变化,是丁香和肉桂挥发性化合物种类的叠加;但复配物的挥发性物质含量占比,相较于复配前的单个原料发生了显著的变化,这可能是由复配物成分之间的相互作用所致,有待进一步的研究.此外,探究发现不同复配比例下“丁桂散”的整体挥发性物质变化存在线性关系;且不论丁香与肉桂以何种比例复配,丁香对复配后挥发性物质的影响都占主导地位.本研究为丁香和肉桂及复配物的进一步开发利用提供参考依据的同时,也为药食同源材料在现代的应用提供了新的思路.

参考文献:

- [1] 常晖,马存德,王二欢,等.经典名方中丁香药材的考证[J].华西药学杂志,2021,36(3):341-350.
- [2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典[S].一部.北京:中国医药科技出版社,2020:4.
- [3] 张丽,李凌军,王玉真,等.基于网络药理学的温阳中药治疗脑部相关疾病研究进展[J].时珍国医国药,2020,31(9):2218-2220.
- [4] 美丽,朱懿敏,罗晶,等.丁香化学成分、药效及临床应用研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2019,25(15):222-227.
- [5] 高铭哲,李婷,田晨琪,等.肉桂化学成分与药理作用研究进展[J].亚太传统医药,2021,17(11):201-205.
- [6] 蔡君龙,卢金清,黎强,等.不同产地丁香挥发性成分分析[J].植物科学学报,2015,33(2):251-258.
- [7] 孙长花,于智勇,丁娟芳,等.丁香提取物抑菌作用及稳定性研究[J].生物学杂志,2021,38(1):61-65.
- [8] MARCHESE A, BARBIERI R, COPPO E, et al. Antimicrobial activity of eugenol and essential oils containing eugenol: a mechanistic viewpoint[J]. Critical reviews in microbiology, 2017, 43(1/6):668-689.
- [9] 汤逸飞,张婷,陈诚,等.丁香挥发化学成分与药理活性研究进展[J].亚太传统医药,2021,17(7):200-204.
- [10] 韦露玲,谢凤凤,黄飘玲,等. HS-SPME-GC-MS 分析比较肉桂挥发性成分[J].湖北农业科学,2021,60(21):97-102.
- [11] ZHANG J J, ZHANG J N, HUANG X W, et al. Study on cinnamon essential oil release performance based on pH-triggered dynamic mechanism of active packaging for meat preservation[J]. Food Chemistry, 2023, 400:134030.
- [12] 付振喜.丁香等天然物质的抑菌成分在果蔬保鲜中的应用研究[D].天津:天津科技大学,2010.
- [13] LI Y W, XU R, XIU H N, et al. Effect of cinnamon on starch hydrolysis of rice pudding: comparing static and dynamic in vitro digestion models[J]. Food Research International, 2022, 161:111813.
- [14] 刘梅.围术期低体温的预防与护理[J].中国临床医生,2012,40(1):43-45.
- [15] PASCAL JD, KAREEN S, BENOIT G, et al. Antimicrobial activity of individual and mixed fractions of dill, cilantro, coriander and eucalyptus essential oils[J]. International Journal of Food Microbiology, 2002, 74(1):101-109.

- [16] ANNE M A, MATTHIAS V. Implementation of the dermal sensitization quantitative risk assessment (QRA) for fragrance ingredients[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2008, 52(1): 53–61.
- [17] AGNIESZKAS, PIOTR S, JANH. Body odor based personality judgments; the effect of fragranced cosmetics[J]. *Frontiers in Psychology*, 2016, 7: 152169.
- [18] 邱锦申, 刘志勇, 陈丽, 等. 浅析食疗药膳的应用原则与制作方法[J]. *江西中医药*, 2022, 53(7): 19–22.

Analysis of substance changes of clove and cinnamon before and after blending based on HS – SPME – GC/MS

HUANG De-quan^{1,2}, ZHANG Hai-yu^{2,3}, ZHENG Jun-na¹, CHEN Jian-hua²,
WANG Jin², Li Yin-ke¹, ZHANG Cheng-ming²

(1. College of Ethnic Medicine, Yunnan Minzu University, Kunming 650504, China;

2. Technology Center, China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China;

3. College of Chemical and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650504, China)

Abstract: Based on the prescription “Dingguisan”, the changes of volatile components before and after the blending of cloves and cinnamon were studied. Headspace – Solid Phase Micro – Extraction – Gas Chromatography/Mass Spectrometry (HS – SPME – GC/MS) combined with statistical methods were used to compare and analyze the volatile substances of clove, cinnamon and their blends. 60 kinds, 55 kinds and 61 kinds of volatile components were identified from clove, cinnamon and their blends, respectively. Among the three groups of samples, clove, cinnamon and blend have 31 kinds of volatile components in common, accounting for 44.84%, 66.63% and 50.51% of their total content respectively. 13 kinds and 10 kinds of volatile components in clove and cinnamon were not detected in the blend. The results showed that there was no change in the types of volatile substances after blending. However, the proportion of volatile substances content in the blend has changed significantly compared with the single raw material before blending. There was a linear relationship between the similarity of Euclidean distance of “Dingguisan” with different blending ratios, $y = -0.375x + 0.423$, $R^2 = 0.993$, and clove had a dominant effect on the volatile substances after blending.

Key words: clove; cinnamon; blend; HS – SPME – GC/MS; volatile components

(责任编辑 王琳)

版权声明

本刊已加入清华光盘版(中国知网)、超星期刊出版平台、万方数据——数字化期刊群、重庆维普中文科技期刊数据库、华艺线上图书馆、中国科技论文在线等多家权威数据库,凡在本刊发表文章的同时会被以上网站转载,作者向本刊所投稿件,均视为愿意进入上述各期刊数据库,作者著作权使用费已含在本刊所付的稿酬中,凡有异议者,请另投他刊或特别声明。

本刊编辑部