

· 中药工业 ·

白蔹生品及其炮炙品挥发性成分对比研究

周意, 卢金清*, 孟佳敏, 肖宇硕

(湖北中医药大学/湖北省药用植物研发中心, 湖北 武汉 430065)

[摘要] 目的: 对白蔹生品、炒黄品中的挥发性成分进行分析和比较。方法: 采用顶空固相微萃取法(HS-SPME)结合气质联用技术(GC-MS)对白蔹生品、炒黄品中的挥发性成分进行分析鉴定, 用面积归一化法计算各成分的相对百分含量。结果: 共检测出 65 种成分, 鉴定出 46 种成分, 从生品中检测出 41 种成分, 鉴定出 26 种成分, 占挥发性成分总量的 60.81%; 从炒黄品中检测出 24 种成分, 鉴定出 20 种成分, 占挥发性成分总量的 89.69%。二者的共有挥发性成分有 4 种, 与生品相比, 炒黄品中新增了 16 种成分, 减少了 22 种成分。结论: 白蔹炮炙前后的挥发性成分组成和含量均发生变化。

[关键词] 白蔹; 炮炙品; 顶空固相微萃取; 气质联用技术; 挥发性成分

Analysis of Similarities and Differences of Volatile Components in Raw and Processed Products of *Ampelopsis japonica*

ZHOU Yi, LU Jin-qing*, MEI Jia-min, XIAO Yu-shuo

(Hubei University of Chinese Medicine/Research and Development Center of Medicinal Plant in Hubei Province, Wuhan 430065, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze and compare the volatile components in raw and fried products of *Ampelopsis japonica*. **Methods:** The volatile components in raw and fried products of *A. japonica* were analyzed and compared by HS-SPME combined with GC-MS. The relative contents in percentage of each component was calculated by area normalization method. **Results:** 65 kinds of components were detected, 46 kinds of components were identified, 41 kinds of components were detected in raw product, 26 kinds of components were identified, accounting for 60.81% of volatile components; 24 kinds of components were detected in fried product, 20 kinds of components were identified, accounting for 89.69% of volatile components. There were four kinds of volatile components in two kinds of processed products, compared with raw product, 16 kinds of new ingredients were produced and 22 kinds of ingredients were disappeared in fried product. **Conclusion:** The composition and content of volatile components in *A. japonica* after processing are changed.

[Keywords] *Ampelopsis japonica*; processed products; HS-SPME; GC-MS; volatile components

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.20170906003

白蔹为葡萄科植物白蔹 *Ampelopsis japonica* (Thunb.) Makino 的干燥块根, 又名白根、山地瓜、野红薯、山葡萄秧、五爪藤等。白蔹入药历史悠久, 始载于《神农本草经》, 归为下品, 具有清热解毒、消痈散结、敛疮生肌等功能; 临床用于痈疽发背、疮、瘰癧、烧烫伤等^[1]。在临床上白蔹多以生品入药, 也有炒黄入药。临床经验表明^[2-3], 白蔹经炒黄后用以治疗手足皲裂及疖肿, 疗效较好, 然而 2015 年版《中华人民共和国药典》并未收载其炒黄品, 因此, 对白蔹炮炙品的物质基础研究十分必要。迄今为止, 国内外文献中并无有关运用顶空固相微

萃取法结合气质联用技术对白蔹挥发性成分进行分析的研究报道, 也无对白蔹生品及其炮炙品进行对比分析的研究报道。故本研究首次采用顶空固相微萃取法结合气质联用技术对白蔹生品及其炮炙品中的挥发性成分进行分析和比较, 探讨白蔹在炮炙前后挥发性成分的变化, 旨在从挥发性成分的角度为临床合理应用白蔹提供参考。

1 仪器和药材

1.1 仪器

手动固相微萃取进样装置(德国 IKA 公司);

* [通信作者] 卢金清, 教授, 研究方向: 中药及天然产物活性成分研究; E-mail: ljqs9169@souhu.com

Agilent6890/5973 型气相-质谱-计算机联用仪(美国 Hewlett-Packard 公司);顶空瓶(15 mL);65 μm 聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯(PDMS/DVB);萃取纤维头(美国 Supelco 公司);ALC-210.2 型电子天平(北京赛多利斯天平有限公司, $d=0.01\text{ g}$)。

1.2 药材

白藜药材购于保定市永康大药店,经湖北中医药大学鉴定教研室鉴定为葡萄科植物白藜 *Ampelopsis japonica* (Thunb.) Makino 的干燥块根。

2 方法

2.1 炒黄品的制备

参照 2015 版《中华人民共和国药典》四部 0213 炮制通则中的炮制方法:取 100 g 白藜生品,置炒制容器内,用文火加热,并不断翻动,使药物表面呈黄色或颜色加深,取出,放凉。

2.2 GC-MS 色谱与质谱条件

2.2.1 GC 条件 色谱柱:HP-5MS 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm);升温程序:从 50 $^{\circ}\text{C}$ 开始,以 8 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 90 $^{\circ}\text{C}$,再以 1 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 100 $^{\circ}\text{C}$,然后以 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 190 $^{\circ}\text{C}$,最后以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$,保留 3 min;载气:高纯度 He(99.999%);柱流速:0.8 mL $\cdot\text{min}^{-1}$;进样口温度:230 $^{\circ}\text{C}$;

2.2.2 MS 条件 EI 源;离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,电离电压 70 eV;四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$;扫描质量范围 35 ~ 550 m/z。

2.3 顶空固相微萃取条件

综合考察确定顶空固相微萃取的最佳条件:白藜样品 1.5 g,置于 15 mL 顶空瓶中,插入装有 65 μm PDMS/DVB 萃取纤维头的手动进样器,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下平

衡 15 min 后,再压缩手柄伸出萃取头萃取 20 min,取出,立即插入气相色谱仪进样口(温度 230 $^{\circ}\text{C}$)解析 3 min,不分流进样。炒黄品实验条件同上。

3 结果

经化学工作站数据处理及用面积归一化法从各总离子流图中计算各组分相对百分含量,按各峰的质谱图经 NIST 质谱数据库检索,并结合相对保留时间,确定各个组分。从生品中分离出 41 种成分,并鉴定出 26 种成分,占挥发性成分总量的 60.81%。从炒黄品中分离出 24 种成分,并鉴定出 20 种成分,占挥发性成分总量的 89.69%。具体结果见图 1 ~ 2 及表 1。

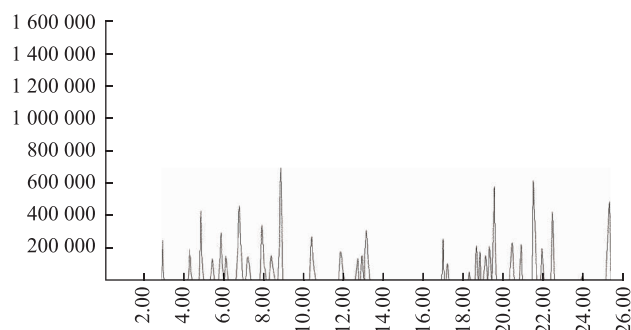


图 1 HS-SPME-GC-MS 联用分析白藜生品挥发性成分总离子流图

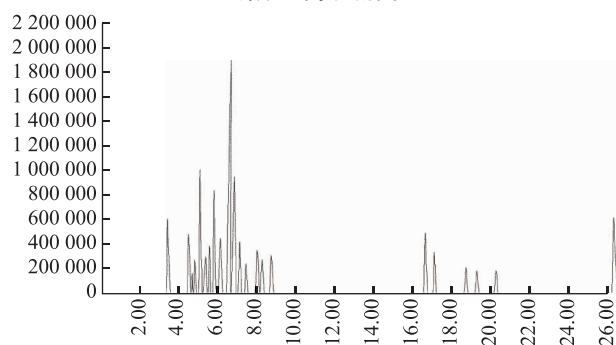


图 2 HS-SPME-GC-MS 联用分析白藜炒黄品挥发性成分总离子流图

表 1 白藜不同炮炙品挥发性成分

峰号	保留时间/ min	化合物名称	分子式	质量分数(%)	
				生品	炒黄品
1	2.98	己醛 Hexanal	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	0.95	—
2	3.44	糠醛 Furfural	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	—	4.93
3	4.34	庚醛 Heptanal	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	1.28	—
4	4.71	2, 3-二甲基-环己-1, 3-二烯 2, 3-Dimethyl-cyclohexa-1, 3-diene	C_8H_{12}	—	0.8
5	4.84	左旋- α -蒎烯 1S-. α -Pinene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	—	1.64
6	4.89	α -蒎烯 . α -Pinene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	2.61	—

表 1(续)

峰号	保留时间/ min	化合物名称	分子式	质量分数(%)	
				生品	炒黄品
7	5.1	莰烯 Camphene	C ₁₀ H ₁₆	—	6.7
8	5.44	5-甲基呋喃醛 5-Methyl furfural	C ₆ H ₆ O ₂	—	1.77
9	5.48	苯甲醛 Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	1.46	—
10	5.52	4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-二环 [3.1.0] 己烷 4-methylene-1-(1-methylethyl)-Bicyclo [3.1.0] hexane	C ₁₀ H ₁₆	—	3.63
11	5.82	β-蒎烯 . beta. -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	—	6.08
12	5.9	2-戊基呋喃 2-pentyl-Furan	C ₉ H ₁₄ O	1.81	—
13	6.14	正辛醛 Octanal	C ₈ H ₁₆ O	1.1	—
14	6.15	α-水芹烯 . alpha. -Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	—	5.34
15	6.72	伪柠檬烯 Pseudolimonene	C ₁₀ H ₁₆	—	19.36
16	6.86	3-萜烯 3-Carene	C ₁₀ H ₁₆	—	7.63
17	7.14	罗勒烯 Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	—	4.12
18	7.24	(Z)-3, 7-二甲基-1, 3, 6-十八烷三烯(Z)-3, 7-dimethyl-1, 3, 6-Octatriene	C ₁₀ H ₁₆	1.75	—
19	7.46	萜品烯 g-Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	—	2.05
20	7.95	2, 6-二甲基-7-辛烯-2-醇 2, 6-dimethyl-7-Octen-2-ol	C ₁₀ H ₂₀ O	3.02	—
21	8.03	3-乙基-2, 5-二甲基-吡嗪 3-ethyl-2, 5-dimethyl-Pyrazine	C ₈ H ₁₂ N ₂	—	4.42
22	8.41	α-甲基-α- [4-甲基-3-戊烯基] 环氧乙烷 . alpha. -Methyl-. alpha. - [4-methyl-3-pentenyl] oxiranemethanol	—	1.1	—
23	8.76	壬醛 Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	7.75	3.38
24	10.43	樟脑(+)-camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	2.53	—
25	11.88	薄荷醇 Menthol	C ₁₀ H ₂₀ O	2.48	—
26	12.78	松油醇(-)-alpha-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	1.52	—
27	12.96	草蒿脑 Estragole	C ₁₀ H ₁₂ O	1.43	—
28	13.17	癸醛 Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	3.56	—
29	16.66	乙酸-1, 7, 7-三甲基-双环 [2.2.1] 庚-2-基酯 Acetic acid, 1, 7, 7-trimethyl-bicyclo [2.2.1] hept-2-yl ester	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	—	4.38
30	17.02	茴香脑 cis-Anethol	C ₁₀ H ₁₂ O	2.48	—
31	17.13	正十三烷 Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	1.03	2.5
32	18.33	4-乙烯基-4-甲基-1-(丙-2-基)-3-(丙-1-烯-2-基) 环己烯 4-ethenyl-4-methyl-1-(propan-2-yl)-3-(prop-1-en-2-yl) cyclohexene	C ₁₅ H ₂₄	0.63	—
33	18.69	丁香酚 Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1.78	—
34	18.75	ALPHA-蒎烯 Copaene	C ₁₅ H ₂₄	1.5	1.51
35	19.18	正十四烷 Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	1.31	—
36	19.3	1-石竹烯 1-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	5.94	0.99
37	20.29	芳姜黄烯 Curcumene	C ₁₅ H ₂₂	—	0.66
38	20.5	正十五烷 Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	2.19	—
39	20.87	杜松烯 d-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	2.07	—
40	22.53	3-甲基-十四烷 3-methyl-Tetradecane	C ₁₅ H ₃₂	3.41	—
41	23.97	1-(5-三氟甲基-2-吡啶基)-4-(1H-吡咯-1-基)-哌啶 1-(5-trifluoromethyl-2-pyridyl)-4-(1H-pyrrol-1-yl)-Piperidine	—	4.12	—
42	26.33	邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯 1, 2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	—	7.8

注：“—”表示成分不存在。

4 讨论

本研究结果表明,白芷生品经炮炙后其挥发性成分组成和含量均发生了一定程度的变化。白芷生品中鉴定出26种成分,占挥发性成分总量的60.81%;炒黄品中鉴定出20种成分,占挥发性成分总量的89.69%。生品中挥发性成分含量最高的为壬醛,占挥发性成分的7.75%,其次主要为1-石竹烯(5.94%)、1-(5-三氟甲基-2-吡啶基)-4-(1H-吡咯-1-基)-哌啶(4.12%)、癸醛(3.56%)、3-甲基-十四烷(3.41%)、2,6-二甲基-7-辛烯-2-醇(3.02%)、 α -蒎烯(2.61%)、樟脑(2.53%)、薄荷醇(2.48%)、茴香脑(2.48%)。炒黄品中挥发性成分含量最高的为伪柠檬烯,占挥发性成分的19.36%,其次主要为邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯(7.8%)、3-萜烯(7.63%)、蒎烯(6.7%)、 β -蒎烯(6.08%)、 α -水芹烯(5.34%)、糠醛(4.93%)、3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪(4.42%)、乙酸-1,7,7-三甲基-双环[2.2.1]庚-2-基酯(4.38%)、罗勒烯(4.12%)。白芷炮炙前后的共有挥发性成分有4种,分别为壬醛、正十三烷、 α -蒎烯、1-石竹烯,其中,白芷经炒黄后壬醛和1-石竹烯的含量明显减少,正十三烷的含量明显增多,而 α -蒎烯的含量基本不变。与白芷生品相比,炒黄品中新增了16种成分,减少了23种成分,在炒黄品中未检测到醇类成分,且醛类成分的含量也相对减少,而烯类成分的含量明显增多,这可能是由于醛醇类成分加热分解转变成烯类成分。

白芷生品中的特有成分薄荷醇、樟脑、茴香脑、丁香酚、松油醇和草蒿脑是中草药植物中的重要活性物质。薄荷醇是一种饱和环萜醇。研究表明,薄荷醇具有广泛的药理活性,如抗炎止痛、清凉止痒、抗真菌、胃肠道保护、抗肿瘤等^[4];樟脑具有兴奋、强心、消炎、镇痛、抗炎、止咳、促渗等药理作用^[5];茴香脑(Anethole,简称AN)又名茴香醚,在肿瘤、皮肤损伤、肝损伤等方面均有抗炎作用,对

缺血性脑卒中具有神经保护和血脑屏障保护作用^[6];丁香酚为一种有机酚,主要存在于丁香油、樟脑油、肉桂叶油、肉豆蔻油中,研究表明,丁香酚具有镇痛、麻醉、抗氧化、抗菌、抗癌、抗虫活性^[7];松油醇又名梧桐油、松节油萜醇,天然存在于松树油、杂熏衣草油、伽罗木油、橙叶油、橙花油等精油中,研究表明,松油醇对大肠杆菌有明显的抑制作用^[8];草蒿脑是一种重要的香料,研究表明,草蒿脑具有较强的抗抑郁、杀菌、退热等多种药理活性^[9]。然而,炒黄品中并未检测到这些活性成分,故从挥发性成分的角度考虑,白芷生品“清热解毒”作用优于其炒黄品,故临床上多以生品入药,炒白芷降低药性,药效缓和。通过对白芷生品及其炮炙品中的挥发性成分进行对比分析,可为临床合理应用白芷提供参考。

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
- [2] 刘泽涛,于向红,侯爱玲. 手足皸裂的中药外治法[J]. 中国民间疗法,2009,17(3):20.
- [3] 宋春丽. 外用白芷、赤小豆粉治疗疔肿[J]. 中国民间疗法,2008(8):62.
- [4] 陈晨,刘兆国,汪思亮,等. 薄荷醇及其受体TRPM8与肿瘤关系研究进展[J]. 中国药理学通报,2015,31(3):312-314.
- [5] 熊颖,吴雪茹,涂兴明,等. 樟脑的药学研究进展[J]. 检验医学与临床,2009,6(12):999-1001.
- [6] 王文慧. 茴香脑对局灶性脑梗死小鼠神经功能及血脑屏障保护作用的机制研究[D]. 石家庄:河北医科大学,2016.
- [7] 孔晓军,刘希望,李剑勇,等. 丁香酚的药理学作用研究进展[J]. 湖北农业科学,2013,52(3):508-511.
- [8] 石超峰,殷中琼,魏琴,等. α -松油醇对大肠杆菌的抑菌作用及其机理研究[J]. 畜牧兽医学报,2013,44(5):796-801.
- [9] 谭冬明,罗星晔,陈全斌. 八角叶和八角果实中挥发油成分气质联用分析[J]. 中国调味品,2016,41(5):134-137.

(收稿日期 2017-09-06)