

· 基础研究 ·

HS-SPME-GC-MS 分析荆芥及其炮制品的挥发性成分[△]

龚敏, 卢金清*, 韩怡

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: 对荆芥生品、炒制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-气质联用技术(HS-SPME-GC-MS)对荆芥生品及其炮制品挥发性成分进行提取分析和鉴定。结果: 共检测出 50 个成分, 鉴定出 41 个成分, 主要为酮类、烯类和醇类, 从荆芥生品中检测出 30 个峰, 鉴定出 27 个成分, 占挥发性成分的 96.35%; 从炒荆芥中检测出 32 个峰, 鉴定出 26 个成分, 占挥发性成分的 89.22%。二者的共有挥发性成分有 12 个, 与荆芥生品相比, 炒荆芥中新增了 14 个成分, 减少了 15 个成分。结论: 荆芥炮制后其挥发性成分的组成和含量均发生变化, 这些差异为临床应用的不同提供了物质基础。

[关键词] 荆芥; 炒荆芥; 顶空固相微萃取; 气质联用技术; 挥发性成分

[中图分类号] R282.71; R283 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1673-4890(2019)08-1041-04

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.20181120001

Analysis of Volatile Components of *Schizonepeta tenuifolia* and Its Processed Products by HS-SPME-GC-MS

GONG Min, LU Jin-qing*, HAN Yi

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 of *Schizonepetae* Herba and its fried products. **Methods:** Headspace solid-phase micro-extraction(HS-SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) was used to extract, analyze and compare the volatile components in different processed products of *Schizonepetae* Herba. **Results:** 50 kinds of components were detected, 41 components were identified, mainly ketones, alkenes and alcohols. 30 peaks were detected from the raw products of *Schizonepetae* Herba, 27 components were identified, accounting for 96.35% of volatile components; 32 peaks were detected from the fried products, 26 components were identified, accounting for 89.22% of volatile components. There were 12 common components. Comparing with *Schizonepetae* Herba, 14 kinds of new ingredients were detected and 15 kinds of ingredients disappeared in fried *Schizonepetae* Herba. **Conclusion:** The composition and content of volatile components of prepared *Schizonepetae* Herba changed comparing with those of raw materials. The study provides material basis for the clinical application.

[Keywords] *Schizonepetae* Herba; fried products of *Schizonepetae* Herba; HS-SPME; GC-MS; volatile components

荆芥为全草类中药, 别名香荆芥、假苏等, 且最早以“假苏”载于《神农本草经》^[1], 被列为中品。荆芥性微温, 味辛, 归肺、肝经, 有解表散风、透疹消疮之功效^[2]。临床常用于感冒、头痛、麻疹、风疹、疮疡等。荆芥除药厂用作原料外, 近年来还广泛应用于饲料、香料等加工行业, 荆芥挥发油出口各国的数量逐渐增加, 社会需求量不断增大^[3]。自宋代以来记载荆芥的炮制方法已达十余种, 现代

临床上荆芥多以其生品、炒制品和炭品入药。临床研究表明, 荆芥炒制后具有祛风理血的作用, 可用于妇人产后血晕。然而荆芥炒制品未被 2015 年版《中华人民共和国药典》收载, 因此有必要研究荆芥及其炮制品的物质基础。国内外并无文献报道荆芥及其炮制品炒荆芥的挥发性成分物质基础, 所以本实验首次采用 HS-SPME-GC-MS 对荆芥及其炮制品炒荆芥的挥发性成分进行提取和分析比较, 探寻炒

[△] [基金项目] 湖北省技术创新专项(2016ACA146)

* [通信作者] 卢金清, 教授, 研究方向: 中药及其天然药物活性成分研究; Tel: (027)68890101, E-mail: ljqs91691@sohu.com

制对荆芥挥发性成分的组成和含量的影响,为荆芥的临床应用提供参考。

1 材料

1.1 仪器

手动固相微萃取装置(德国 IKA 公司); 65 μm PDMS/DVB 萃取纤维头(Supelco 公司); 顶空瓶(15 mL); Agilent 6890-5973 型 GC-MS 联用仪(Hewlett-Packard 公司); 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司, JY1002, $d=0.01\text{ g}$)。

1.2 药材

荆芥药材购于湖北强康中药饮片有限公司(批号: 170801), 经湖北中医药大学药教研室杨红兵教授鉴定为唇形科植物荆芥 *Schizonepeta tenuifolia* Briq. 的干燥地上部分。

2 方法

2.1 炒荆芥的制备

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: 取荆芥生品适量, 置炒制容器内, 用文火加热, 并不断翻动, 使药物表面呈微黄色或颜色加深, 取出, 放凉, 阴干打粉, 即得。

2.2 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为: 荆芥打粗粉, 取 0.6 g, 置顶空瓶中, 插入萃取纤维头(65 μm PDMS/DVB), 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下平衡 10 min 后, 再压缩手柄伸出萃取头萃取 15 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。炒荆芥的制备见 2.1。

2.3 气相色谱-质谱条件

色谱柱: HP-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm); 载气: 高纯度 He; 流速: 0.8 mL $\cdot$ min $^{-1}$; 进样口温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 程序升温: 50 $^{\circ}\text{C}$ 以 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 100 $^{\circ}\text{C}$, 再以 8 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 210 $^{\circ}\text{C}$ 。

质谱条件: 离子源 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 m/z 35 ~ 550。

3 结果

通过气质联用仪分析, 数据库检索确定各个组

分。从荆芥生品中分离出 30 种成分, 并鉴定出 27 种成分, 占挥发性成分总量的 96.35%; 从炒荆芥中分离出 32 种成分, 并鉴定出 26 种成分, 占挥发性成分总量的 89.22%。具体结果见图 1 ~ 2 及表 1。

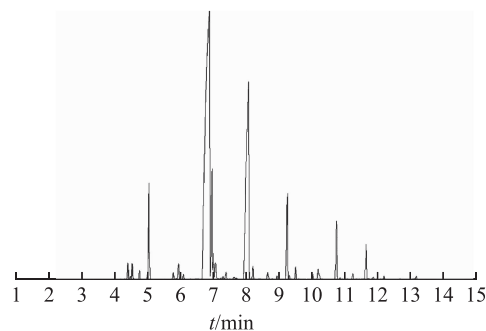


图1 HS-SPME-GC-MS 分析荆芥生品挥发性成分总离子流图

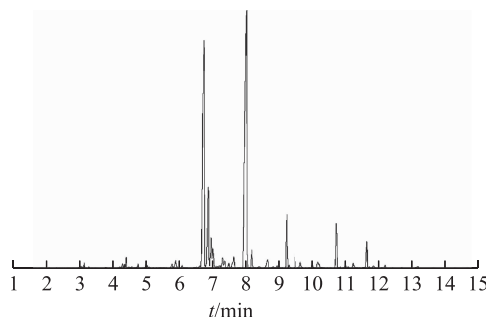


图2 HS-SPME-GC-MS 分析炒荆芥挥发性成分总离子流图

4 讨论

荆芥炒制后, 结果表明, 其挥发性成分的组成、含量较生品均发生了改变。荆芥生品中挥发性成分含量最高的为薄荷酮, 占挥发性成分的 48.57%, 其次为呋喃(5.46%)、柠檬烯(4.16%)、大根香叶烯(1.69%)等。炒荆芥中挥发性成分含量最高的为胡薄荷酮, 占挥发性成分的 36.24%, 其次主要为异薄荷酮(26.57%)、呋喃(6.92%)、薄荷醇(4.28%)、大根香叶烯(2.33%)等。与荆芥生品相比, 炒荆芥中新增了 14 种成分, 醇酯类成分组成个数增多, 减少了 15 种成分, 烯酮类成分组成个数减少。荆芥炮制前后的共有挥发性成分有 12 种, 主要表现为酯类含量明显减少, 醇类含量基本不变, 烯类含量保持不变或明显增多。

表 1 荆芥及其炮制品挥发性成分

峰号	t_R/min	化学名称	分子式	相对质量分数/%	
				生品	炒制品
1	3.04	糠醛 Furfural	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	—	0.58
2	3.28	糠醇 Furfuryl alcohol	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	—	0.11
3	4.29	苯甲醛 Benzaldehyde	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	—	0.65
4	4.39	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	0.78	0.84
5	4.47	3-辛酮 3-Octanone	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	0.13	—
6	4.53	月桂烯 Myrcene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.64	—
7	4.75	1, 5, 8-对苯三烯 1, 5, 8-p-Menthatriene	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	0.60	1.01
8	5.04	柠檬烯 Limonene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	4.16	—
9	5.77	2, 4-二甲基苯乙烯 2, 4-Dimethyl styrene	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	0.35	0.45
10	5.88	壬醛 1-Nonanal	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	—	0.88
11	5.93	1-辛烯-3-醇乙酸酯 1-Octen-3-yl acetate	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	0.88	—
12	6.54	薄荷-2, 8-二烯-1-醇 <i>p</i> -Mentha-2, 8-dien-1-ol	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	0.15	—
13	6.73	异薄荷酮 (<i>Z</i>)- <i>p</i> -menthan-3-on	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	—	26.57
14	6.86	哒嗪 <i>p</i> -Menthan-3-one	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	5.46	6.92
15	6.87	薄荷酮 Menthone	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	48.57	—
16	6.95	薄荷醇 Menthol	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	—	4.28
17	7.05	1-(1, 4-二甲基-3-环己烯-1-基)乙酮 1-(1, 4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-Ethanone	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	1.08	—
18	7.20	甘菊蓝 Azulene	C_{10}H_8	—	0.33
19	7.29	水杨酸甲酯 Methyl salicylate	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	0.31	—
20	7.30	癸醛 Decanal	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	—	1.04
21	7.36	2, 3-二氢-5-甲基呋喃 Furan, 2, 3-dihydro-5-methyl-	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	0.50	0.68
22	7.63	2, 2, 4-三甲基-3-己烯 2, 2, 4-Trimethyl-3-hexene	C_9H_{18}	0.25	—
23	7.63	1-乙基-3-异丙苯 1-Ethyl-3-isopropylbenzene	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$	—	1.47
24	7.69	顺式薄荷-1, 8-二苯基-6-醇 <i>cis</i> -Mentha-1, 8-dien-6-ol	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	0.11	—
25	8.01	胡薄荷酮 Pulegone	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	—	36.24
26	8.06	5-甲基-2-(1-甲基亚乙基)环己酮 5-methyl-2-(1-methylethylidene)-Cyclohexanone	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	23.44	—
27	8.64	[4.2.1] 诺纳-2, 4-二烯-8-酮 7-Oxabicyclo [4.2.1] nona-2, 4-dien-8-one	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	0.49	—
28	8.64	3-羟基-2-氨基苯甲酸 2-amino-3-hydroxy-Benzoic acid	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$	—	1.18
29	8.79	(-)-乙酸卡维酯 (-)-Carvyl acetate	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$	0.09	—
30	8.93	5-乙基-3, 5-二甲基苯 5-ethyl-3, 5-dimethyl-Benzene	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	0.19	0.22
31	9.30	顺-2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇乙酸酯 <i>cis</i> -2-methyl-5-(1-methylvinyl) cyclohex-2-en-1-yl	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$	4.29	0.32
32	9.50	薄荷烯酮 piperitenone	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	0.50	—

续表 1

峰号	t_R/min	化学名称	分子式	相对质量分数/%	
				生品	炒制品
33	9.66	5-丁香酚 5-Allylguaiacol	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	—	0.63
34	10.03	α -蒎烯 (-)- α -Copaene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.25	0.37
35	10.19	1-石竹烯 1-Caryophyllene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.78	1.02
36	11.02	丙酮香叶酯 Nerylacetone	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$	—	0.22
37	11.65	大根香叶烯 Germacrene D	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	1.69	2.33
38	11.86	牛儿烯 Bicyclogermacrene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.20	0.34
39	12.20	杜松烯 d-Cadinene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.16	0.23
40	13.18	氧化石竹烯 Caryophyllene oxide	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	0.30	0.31

注：—代表不出现该成分。

荆芥中所含的挥发性成分较为丰富,其中部分特有成分具有广泛的药理活性。如薄荷酮有抗病毒、抗炎、抑菌、利胆、促渗作用^[4-6],还有局部麻醉作用和止痛作用^[7];柠檬烯具有抑菌、抑制兴奋、抗肿瘤、祛痰、止咳、平喘和溶解胆结石等功效^[8-9];月桂烯具有抗肿瘤、抗氧化、镇痛和祛痰止咳作用^[10-13];薄荷酮具有麻醉、抗炎和镇痛作用^[14];水杨酸甲酯具有驱虫作用^[15],且可促进局部的血液循环,起消肿、消炎、止痒和镇痛作用^[16]。然而炒荆芥中并未检测到这些活性成分。故从挥发性成分的角度考虑,荆芥生品优于炒荆芥,这也符合荆芥在临床上多以生品入药的用药习惯。活性物质的改变必然引起临床疗效和应用的变化,荆芥生品重在解表散风,炒制品重在祛风理血。本研究对荆芥生品及其炒制品的挥发性成分进行分析比较,为临床合理用药提供了一定参考。

参考文献

- [1] 袁久荣,丁作超,袁浩,等.荆芥的本草考证[J].中药材,1996,19(5):258.
- [2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[M].北京:中国医药科技出版社,2015:232-233.
- [3] 尹平孙,樟树:荆芥货少价升 桔梗走畅价坚[J].中国现代中药,2008,10(2):63-64.
- [4] 冯青,高群英,张汝民,等.3种百合科植物挥发物成分分析[J].浙江农林大学学报,2011,28(3):513-518.
- [5] 王凤,温桃群,徐锋,等.薄荷酮对内毒素致炎症模型小鼠的保护作用研究[J].中国药理学通报,2017,33(2):227-234.
- [6] 温桃群,桑文涛,徐锋,等.荆芥挥发油对内毒素中毒模型小鼠的保护作用[J].中国中药杂志,2016,41(24):4642-4647.
- [7] 张媛.广痛消泡沫气雾剂治疗肛门水肿模型的实验研究及炎性痔的临床观察[D].北京:北京中医药大学,2014.
- [8] 王伟江.天然活性单萜—柠檬烯的研究进展[J].中国食品添加剂,2005(1):33-37.
- [9] 贺兵,郝玉庆.天然活性单萜—柠檬烯的抑菌作用研究进展[J].中国微生物学杂志,2009,21(3):288-289.
- [10] 冯春来,袁颖,张海生,等.夏枯草抗肿瘤分子协同作用网络分析[J].中成药,2016,38(9):2003-2012.
- [11] 董晓敏,刘布鸣,林霄,等.广西产香茅草挥发油的化学成分分析[J].广西科学,2009,16(3):302-304.
- [12] 何锦凤,张琨,陈天鹏.汉麻籽的营养成分和功能[J].食品科技,2007(6):257-260.
- [13] 郑青荷,姜萍,周晓兰.香叶天竺葵鲜叶挥发油的镇咳活性成分分析[J].生物质化学工程,2011,45(1):37-40.
- [14] 李惠成,田王宣.秦岭德昌香蒿不同提取方法挥发油成分分析[J].光谱实验室,2006,23(5):906-910.
- [15] 张晓芬,陈晓慧,陈斌,等.野生辣椒重组自交系群体主茎和叶片表面茸毛密度的遗传分析[J].农业生物技术学报,2013,21(4):407-412.
- [16] 许丽丽,任乃林,林泽玲.大黄素键合硅胶高效液相色谱柱的制备和应用[J].色谱,2014,32(8):798-803.

(收稿日期:2018-11-20 编辑:王笑辉)