

· 化学与分析 ·

海南产益智仁盐炙前后挥发性成分的 GC-MS 分析

马晓静¹, 许凤清^{2*}, 金传山²

(1. 太和县人民医院, 安徽 太和 236600; 2. 安徽中医药大学药学院, 合肥 230031)

[摘要] 目的:分析海南产益智仁盐炙前后挥发性成分的变化。方法:以水蒸气蒸馏法提取海南产益智仁的挥发油,采用 GC-MS 联用技术对挥发油的化学成分进行分析鉴定,并用峰面积归一化方法计算各组分的相对含量。结果:海南益智仁盐炙前后挥发油含量发生了量的变化(生品 1.36%,盐炙品 1.12%)。从益智仁生品和盐制品的挥发油中分别鉴定出 53,48 种化合物。其中盐制前后共有的有 42 种,盐制后未检出的有 11 种,新检出的有 6 种。结论:GC-MS 分析结果表明,海南产益智仁中所含主要成分为单萜和倍半萜类化合物,经盐炙后其挥发油的组成及相对含量均发生了变化,这些变化将为进一步优化炮制工艺以及阐明益智仁盐炙前后不同炮制作用的科学内涵提供依据。

[关键词] 益智仁;挥发性成分;气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)16-0028-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015160028

GC-MS Analysis of Volatile Components of Alpiniae Oxyphylla Fructus Produced in Hainan Province Before and After Being Processed with Salt MA Xiao-jing¹, XU Feng-qing^{2*}, JIN Chuan-shan² (1. Taihe County People's Hospital, Taihe 236600, China; 2. Department of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230031, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the volatile components of Alpiniae Oxyphylla Fructus produced in Hainan before and after being processed with salt. **Method:** The volatile oil was extracted from Alpiniae Oxyphylla Fructus produced in Hainan by the steam distillation, and analyzed and identified with the GC-MS technology. The relative percentage content of the compounds in the volatile oil was determined by the peak area normalization method. **Result:** The content of volatile oil of Alpiniae Oxyphylla Fructus produced in Hainan decreased from 1.36% to 1.12% after being processed with salt. Respectively 53 components and 48 components were identified in raw Alpiniae Oxyphylla Fructus and processed Alpiniae Oxyphylla Fructus. Specifically, 42 common components were detected in Alpiniae Oxyphylla Fructus before and after being processed with salt. After being processed, six new components were detected, 11 original components were not detected. **Conclusion:** According to the GC-MS analysis, the main contents in Alpiniae Oxyphylla Fructus produced in Hainan are monoterpenes and sesquiterpenes, which showed changes in their volatile oil composition and relevant content after being processed with salt. These changes will provide basis for further optimizing the processing methods and clarify the different effects of Alpiniae Oxyphylla Fructus before and after being processed with salt.

[Key words] Alpiniae Oxyphylla Fructus; volatile oil; GC-MS

益智仁具暖肾固精缩尿,温脾止泻摄涎之功效^[1]。作为“四大南药”品种之一,益智仁主产于我国海南、广西、广东等省。中医临床上就益智仁的使

用形成了“生品入脾,盐炙入肾,生熟有别”的传统用药经验,因此,临床治疗脾寒泄泻、腹中冷痛、口多唾涎等疾病时多用生品,治疗肾虚遗尿、小便频数、

[收稿日期] 20140921(008)

[基金项目] 国家科技部“十五”攻关科技专项(2001BA701A55-2)

[第一作者] 马晓静,主管药师, Tel:0558-8696557, E-mail:1337083489@qq.com

[通讯作者] *许凤清,博士,副教授,从事植物化学成分分离分析, Tel:18949806078, E-mail:qingfx@eyou.com

遗精白浊等疾病时多用盐炙品。本研究组前期^[2-4]对益智不同药用部位间的挥发油含量、浸出物、总黄酮、多糖含量及 IR, HPLC 图谱进行比较研究,初步阐明了益智仁去壳后应用于临床的物质依据。现代药理研究结果表明,益智仁温脾止泻及温肾缩尿作用的有效部位为弱极性部位(挥发油部位或石油醚和三氯甲烷萃取部位)^[5],且其温肾缩尿作用是盐炙品强于生品^[6-7]。本实验通过 GC-MS 联用技术对海南五指山产益智仁盐炙前后挥发性成分进行分析,为进一步探讨益智仁盐炙的机制的理论依据。

1 材料

益智仁购自安徽沪谯中药饮片厂,经安徽中医药大学药学院周建理教授鉴定为姜科植物益智 *Alpinia oxyphylla* 的干燥成熟果实。

6890-5973 型 GC-MS 联用分析仪, G1701BAB. 01.00 ChemStation 软件(安捷伦科技有限公司), G1033A, D. 01.00 NIST98 标准质谱检索。乙醚, 无水硫酸钠均为分析纯。

2 方法和结果

2.1 样品制备 取益智仁适量, 拣去杂质。称取 500 g, 投入预热锅中, 中火加热, 锅温 240 ~ 280 °C, 药材表面温度 160 ~ 170 °C, 炒制 7 ~ 8 min, 取出, 放凉, 砸碎后, 筛去外壳, 即得益智仁生品。取益智仁

生品 250 g 置于 1 L 烧杯中, 加 8% 的食盐水 62.5 mL, 润 20 min, 以 80 °C 炒制 6 min, 即得盐益智仁。

2.2 益智仁挥发油的提取 取益智仁粗粉 50 g, 精密称定, 参照《中国药典》2010 年版 I 部附录 XD 挥发油测定法甲法^[1]项下规定操作。加水 300 mL, 提取 5 h, 静置 1 h, 油水分离, 收集挥发油, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 获得具有特殊气味的黄色油状物, 计算得率。生品(1.36 mL/100 g), 盐制品(1.12 mL/100 g)。

2.3 GC-MS 分析条件

2.3.1 气相条件 HP-1 毛细管色谱柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm), 分流进样, 分流比 40:1, 进样口温度 250 °C, 压力 13.5 psi, 载气高纯 He 99.999%, 流量 1.0 mL·min⁻¹, 进样量 1.0 μL; 程序升温(初使温度 60 °C, 保持 2 min, 然后以 4 °C·min⁻¹程序升温至 160 °C, 再以 20 °C·min⁻¹升温至 250 °C)。

2.3.2 质谱条件 EI 源, 电子轰击能量 70 eV, 倍增器电压 1 340 V, 四极杆温度 150 °C, 溶剂延迟时间 3 min, 扫描范围 *m/z* 55 ~ 550。

2.4 GC-MS 检测 按上述 GC-MS 分析条件, 对益智仁生品及盐制品的挥发油成分进行分析, 采用面积归一化法测得挥发油各组分相对质量分数, 经过 HPMSD 化学工作站数据处理系统, NIST 98 标准质谱检索库检索, 并结合文献资料鉴定化学成分, 结果见表 1。

表 1 海南益智仁挥发油盐炙前后的化学成分分析

Table 1 Result of analysis on the chemical constituents in volatile oil of pre-and past-salt processed *Alpiniae Oxyphylla Fructus* in Hainan province

峰号	化学成分	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%	
				生品	盐制品
1	α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.747	0.568
2	蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.122	0.095
3	6,6-二甲基-2-亚甲基-双环[3,1,1]-庚烷	C ₁₀ H ₁₆	136	1.404	0.998
4	β-月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.287	0.194
5	α-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.840	0.581
6	1-甲基-3-(1-甲基)-苯	C ₁₀ H ₁₄	134	3.609	-
7	1-甲基-4-(1-甲基)-苯	C ₁₀ H ₁₄	134	-	2.591
8	桉树脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154	7.078	5.844
9	γ-蒎品烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.192	0.123
10	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136	-	0.079
11	(+)-4-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.099	-
12	3,7-二甲基-1,6 辛二烯-3-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.087	0.094
13	4,6,6-三甲基-双环[3,1,1]-3-甲烯基-庚-2-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.080	0.074
14	1,7,7-三甲基-双环[2,2,1]-庚-2-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.177	0.201
15	(-)-4-蒎品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.295	0.269

续表1

峰号	化学成分	分子式	相对 分子质量	相对质量分数/%	
				生品	盐制品
16	(+)- α -蒎品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.458	0.475
17	桃金娘烯醛	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.107	0.109
18	α -水芹烯单环氧化物	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.130	0.108
19	2-亚甲基-5-异丙基-环己酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	0.042
20	2-甲基-3-苯基丙-1-醇	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.182	0.127
21	乙酸龙脑酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.174	0.141
22	异百里香酚	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.534	0.362
23	α -葎澄茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.091	0.145
24	3-苯丙基异丁酸酯	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206	0.248	0.256
25	古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.962	1.034
26	1-苯基-2-丁烯	C ₁₀ H ₁₂	132	1.094	0.842
27	8,9-去氢-环异长叶烯(38,)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.261	0.334
28	石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.270	0.296
29	(1S-顺)-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基)-萜	C ₁₅ H ₂₄	204	0.221	0.318
30	(+)-香橙烯	C ₁₅ H ₂₄	204	2.360	1.772
31	α -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.042	-
32	长叶烯	C ₁₅ H ₂₄	204	-	1.160
33	六氢-1,1,7,7a-四甲基-1H-环丙[a]萜	C ₁₅ H ₂₄	204	0.935	1.101
34	去氢香橙烯	C ₁₅ H ₂₂	202	-	1.268
35	十氢-4a-甲基-1-亚甲基-7-(1-甲乙亚基)-萜	C ₁₅ H ₂₄	204	3.430	4.074
36	八氢-1,8a-二甲基-7-(1-甲乙基)-萜	C ₁₅ H ₂₄	204	8.274	10.139
37	八氢-7-甲基-3-亚甲基-4-异丙基-1H-环戊二烯并[1,3]环丙烷[1,2]-苯	C ₁₅ H ₂₄	204	2.484	3.533
38	(-)- α -panasinsen	C ₁₅ H ₂₄	204	2.738	3.487
39	(1S-顺)-六氢-4,7-二甲基-1-(甲乙基)-萜	C ₁₅ H ₂₄	204	0.385	0.503
40	异香橙烯环氧化物	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.746	-
41	喇叭烯氧化物	C ₁₅ H ₂₄ O	220	1.022	0.932
42	2,6-二叔丁基-4,4-二甲基-2,5-环己二烯酮	C ₁₆ H ₂₆ O	234	4.621	1.128
43	葎草烯	C ₁₅ H ₂₄ O	220	3.585	3.592
44	长叶醛	C ₁₅ H ₂₄ O	220	3.255	-
45	新异长叶烯	C ₁₅ H ₂₄	204	6.898	-
46	6-异丙烯基-4,8a-二甲基-八氢-萜-2-醇	C ₁₅ H ₂₄ O	220	3.891	-
47	7-异丙烯基-4,8a-二甲基-八氢-萜	C ₁₅ H ₂₄ O	204	2.160	-
48	9,10-去氢-异长叶烯	C ₁₅ H ₂₂	202	4.831	4.061
49	α -古芸烯	C ₁₅ H ₂₄ O	220	3.297	7.420
50	六氢-4,8a-二甲基-6-异丙烯基-2(1H)-萜-酮	C ₁₅ H ₂₂ O	218	2.081	1.964
51	异香橙烯环氧化物	C ₁₅ H ₂₄ O	220	1.683	0.746
52	八氢-1,1,7,7a-四甲基-2H-环丙[a]萜-2-酮	C ₁₅ H ₂₂ O	218	2.083	1.919
53	4-亚甲基-1-甲基-2-(2-甲基-1-丙烯基)-1-乙炔基-环庚烷	C ₁₅ H ₂₄	204	0.613	-
54	7-异丙烯基-1,4a-二甲基-六氢-3H-萜-2-酮	C ₁₅ H ₂₂ O	218	1.755	1.650
55	六氢-4,4a-二甲基-6-异丙烯基-2(3H)-萜-酮	C ₁₅ H ₂₂ O	218	8.602	7.045
56	六氢-1,1,5,5-四甲基-7H-2,4a-亚甲基萜-7(7H)-酮	C ₁₅ H ₂₂ O	218	0.840	-
57	六氢-1,1,5,5-四甲基-7H-2,4a-亚甲基萜-8(5H)-酮	C ₁₅ H ₂₂ O	218	-	0.832
58	长叶醛	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.255	0.151
59	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	284	0.189	-

3 讨论

海南五指山产益智仁盐炙前后挥发性成分的研究结果表明,益智仁经盐炙后其挥发性成分含量呈下降趋势,其含量由1.36%下降到1.12%。这可能与盐炙过程中的加热过程有关,因此在盐炙的工艺中,盐炙温度和炒制时间是非常重要的因素。

GC-MS分析结果表明,海南产益智仁中所含主要成分为单萜和倍半萜类化合物。益智仁挥发油中共鉴定出53种,盐益智仁挥发油共鉴定出48种,分别占总挥发油含量的93.80%和74.78%。盐炙前后共有的成分有42种,含量较高的有桉树脑,(+)-香橙烯,十氢-4a-甲基-1-亚甲基-7-(1-甲乙亚基)-萘,八氢-1,8a-二甲基-7-(1-甲乙基)-萘,八氢-7-甲基-3-亚甲基-4-异丙基-1H-环戊二烯并[1,3]环丙烷[1,2]-苯,($-$)- α -panasinsen,2,6-二叔丁基-4,4-二甲基-2,5-环己二烯酮,葎草烯,9,10-去氢-异长叶烯, α -古芸烯,六氢-4,8a-二甲基-6-异丙烯基-2(1H)-萘酮,八氢-1,1,7,7a-四甲基-2H-环丙[a]萘-2-酮,7-异丙烯-1,4a-二甲基-六氢-3H萘-2酮,六氢-4,4a-二甲基-6-异丙烯基-2(3H)-萘酮等13种成分。盐炙后未检出的有11种,新检出的有6种。化合物成分含量下降10%的有18种,含量升高10%的有11种。以上结果表明,益智仁盐炙前后挥发性成分在质和量发生了变化。黄勤勉等^[8]研究广西产益智仁盐炙前后其挥发油成分的组成和相对含量均发生了较大的变化。李文兵等^[9]采用HPLC-UV研究

亦表明益智仁盐炙前后化学成分既有量的变化,又有质的变化。这些变化将对益智仁炮制工艺的优化提供依据,探讨了益智仁盐炙的炮制机制。

[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,2010:273,附录63.
- [2] 吴德玲,金传山,寇婉青,等. 益智不同药用部位成分的比较研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2007,13(4):1-3.
- [3] 吴德玲,金传山,马凯,等. 益智仁中多糖的含量测定[J]. 安徽医药,2007,11(3):218-219.
- [4] 吴德玲,金传山,刘金旗,等. 益智仁中总黄酮含量测定[J]. 安徽中医学报,2005,24(6):38-40.
- [5] 李兴华. 益智仁温脾止泻作用及盐炙对其影响的研究[D]. 成都:成都中医药大学,2009.
- [6] 李文兵,胡昌江,吴珊珊,等. 益智仁盐炙前后对肾虚多尿大鼠肾脏改善作用研究[J]. 中成药,2012,34(9):1767-1769.
- [7] 帅小翠,胡昌江,王虎,等. 益智仁盐炙前后对缩泉丸缩尿作用的影响[J]. 成都中医药大学学报,2011,34(3):69-71.
- [8] 黄勤勉,胡昌江,李兴迎,等. 益智仁盐炙前后挥发油成分对比研究[J]. 中国药业,2008,17(5):3-4.
- [9] 李文兵,胡昌江,李兴华,等. 益智仁盐炙前后指纹图谱对比研究[J]. 时珍国医国药,2010,21(2):305-306.

[责任编辑 顾雪竹]