

黄芩炒炭前后挥发性成分的 GC-MS 分析

黄琪^{1,2}, 吴德玲¹, 王云², 麻印莲², 于定荣², 张村^{1,2*}

(1. 安徽中医药大学药学院, 合肥 230031;

2. 中国中医科学院中药研究所, 道地药材国家重点实验室培育基地, 北京 100700)

[摘要] 目的:比较黄芩炒炭前后挥发性成分的含量变化,为阐明其炮制机制提供参考。方法:利用水蒸气蒸馏法提取黄芩中挥发油,利用 GC-MS 分析黄芩炮制品中挥发油成分的组成及含量变化, DB-5MS 气相色谱柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm),载气为氦气,电子轰击电离源,离子源温度 280 °C,质谱接口温度 280 °C,电子能量 70 eV。全离子扫描,质量扫描范围 m/z 33 ~ 350,流速 40 mL · min⁻¹,分流比 5:1,采集延时 2 min,图谱采集时间 50.0 min。通过检索比对 NIST-05 标准质谱图谱库,鉴定样品挥发油中化学成分。结果:生黄芩、黄芩炭中挥发油提取量分别为 1.3, 0.8 μL · g⁻¹, GC-MS 共鉴定了 50 种挥发油成分,其中生黄芩 25 种,黄芩炭 31 种。根据峰面积归一化法分析,鉴定的成分分别占生黄芩、黄芩炭饮片挥发油总量的 100.00%, 99.93%。结论:黄芩炒炭后挥发性成分含量有所降低,挥发性成分组成有所改变,但炒炭后挥发性成分尚存,可为阐释黄芩“炒炭存性”的炮制机制提供科学依据。

[关键词] 黄芩; 炒炭; 挥发油; 水蒸气蒸馏法; 苯乙酮; 十五烷酸

[中图分类号] R283.1; R284.1; R284.2; R943.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)24-0009-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2016240009

GC-MS Analysis of Volatile Components in Scutellariae Radix Before and After Being Charred

HUANG Qi^{1,2}, WU De-ling¹, WANG Yun², MA Yin-lian²,
YU Ding-rong², ZHANG Cun^{1,2*}

(1. School of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230031, China;

2. State Key Laboratory Breeding Base of Dao-di Herbs, Institute of Chinese Materia Medica,
China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] **Objective:** To compare the content of volatile ingredients components between Scutellariae Radix and charred Scutellariae Radix. **Method:** Volatile components were extracted by steam distillation. Volatile components in these two products were analyzed by GC-MS and identified by NIST-05 standard mass spectra library. **Result:** The contents of volatile components in Scutellariae Radix and charred Scutellariae Radix were 1.3, 0.8 μL · g⁻¹, respectively. Fifty kinds of volatile components were identified, including 25 kinds in raw products and 31 in processed products. Based on the peak area normalization method, 25 kinds of volatile components consisted in Scutellariae Radix accounting for 100%, 31 kinds of volatile components in charred Scutellariae Radix accounting for 99.93%. **Conclusion:** After being processed into charred Scutellariae Radix, the composition and content of volatile components in Scutellariae Radix change a lot, while there are still some volatile components exist in charred Scutellariae Radix. This research can provide a scientific basis for elucidating the mechanism of Scutellariae Radix nature partly preserves after being charred.

[收稿日期] 20160503(007)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81173553, 81130070);道地药材国家重点实验室培育基地自主选题

[第一作者] 黄琪, 硕士, 讲师, 从事中药化学、中药炮制学研究, Tel: 0551-68129304, E-mail: hq0016@sina.cn

[通讯作者] *张村, 博士, 研究员, 从事中药化学、中药炮制学研究, Tel: 010-84018690, E-mail: zhc95@163.com

[Key words] Scutellariae Radix; charring; volatile oil; steam distillation; acetophenone; pentadecanoic acid

黄芩为常见的清热药之一,具有清热燥湿、泻火解毒、止汗安胎等功效^[1]。黄芩炒炭早在宋代《洪氏经验方》中记载有“煨,存性”^[2],中药炮制学理论认为黄芩炒炭后善于凉血止血,用于治疗血热出血证。现代化学研究表明,黄芩中除了含有黄酮类成分之外,还含有部分挥发性物质^[3-4]。有文献报道了黄芩炒炭前后黄酮类成分的含量变化^[5],前期研究了黄芩炒炭前后炭素和鞣质的变化规律^[6],然而对于黄芩炒炭后挥发性成分的变化则未见报道。本实验采用水蒸气蒸馏法提取生黄芩和黄芩炭样品中的挥发性成分,利用 GC-MS 鉴定并分析黄芩炒炭前后挥发性成分的变化,比较黄芩炮制前后挥发油中化学成分的变化规律,为阐释黄芩“炒炭存性”的科学内涵提供了一定的理论依据。

1 材料

300/320 型气相色谱-质谱(GC-MS/MS)联用仪(美国 Bruker 公司,含 CTC 自动进样器,MS Workstation 色谱工作站,NIST-05 标准质谱图库)。黄芩及其炮制品的制备由安徽沪谯中药科技有限公司中试生产车间制备,产地河北,由中国中医科学院中药研究所张村研究员鉴定为唇形科植物黄芩 *Scutellaria baicalensis* 的干燥根;甲醇为色谱纯,其他试剂均为分析纯。

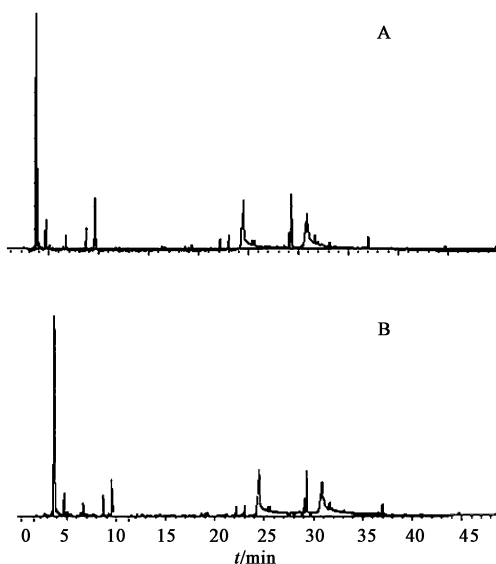
2 方法与结果

2.1 黄芩饮片的制备 取各黄芩药材抢水洗约 30 s,置于蒸气锅中蒸制 13 min,取出,摊开,放凉,置于切药机上切薄片(刀口厚度 3 mm),干燥,筛去碎屑,得生黄芩。取生黄芩,置已加热的炒药机中炒制 10~15 min,有大量浓烟冒出,加适量水熄灭火星,至药材表面呈焦黑色,出锅,放凉,过筛,得黄芩炭,计算平均得率 68.7%。

2.2 挥发油的提取^[7] 取黄芩样品各 400 g,加 10 倍量水提取 12 h 至挥发油量不再增加为止,收集各样品的挥发油,加乙醚溶解,用无水硫酸钠脱水干燥后备用。生黄芩、黄芩炭挥发油提取量分别为 1.3, 0.8 $\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.3 GC-MS 检测 DB-5MS 气相色谱柱(0.25 mm \times 30 m,0.25 μm),载气为氦气,电子轰击电离源,离子源温度 280 $^{\circ}\text{C}$,质谱接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,电子能量 70 eV。全离子扫描,质量扫描范围 m/z 33~350。进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,程序升温起始温度 100

$^{\circ}\text{C}$,以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min;以 2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 240 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min。流速 40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,分流比 5:1,采集延时 2 min,图谱采集时间 50.0 min。按上述 GC-MS 色谱条件对黄芩各炮制品挥发油中化学成分进行分析,得总离子流图,见图 1。结果显示生黄芩与黄芩炭的总离子流图相似,但后者各离子峰的强度和峰面积有所降低。对各色谱峰进行扫描后,通过检索比对 NIST-05 标准质谱图库,采用峰面积归一化法求得各化学成分的相对质量分数,见表 1。



A. 生黄芩; B. 黄芩炭

图 1 黄芩炒炭前后的总离子流

Fig.1 Total ion current chromatograms of *Scutellariae Radix* and charred *Scutellariae Radix*

由表 1 可知,2 个样品共检测到化学成分 50 个,其中生黄芩检测到 25 个成分,黄芩炭 31 个。生黄芩与黄芩炭共有成分 6 个。生黄芩中主要成分有苯乙酮,十五烷酸,(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸,正三十二烷,油酸等。黄芩炭中主要成分有苯乙酮,十五烷酸,正二十一烷,肉桂酸甲酯,(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸等。

与生黄芩相比,黄芩炒炭后新检测到 2-甲氧基苯酚,壬酸,荆芥醇,氯代十八烷,反式-苯亚甲基丙酮,(Z)-3-苯基-2-丙烯酸甲酯,肉桂酸甲酯,2'-羟基-6'-甲氧基苯乙酮,苯甲基油酸酯,二十二烷,2,6-二叔丁基苯酚,5,8,11,14-二十四碳四烯酸苯基甲酯, α -柏木醇,2,6,10,14-四甲基十六烷,三十四烷,

表 1 黄芩炒炭前后挥发性成分的鉴别和相对质量分数

Table 1 Identification and content of volatile components in *Scutellariae Radix* and charred *Scutellariae Radix*

No.	t_R /min	化合物	分子式	相对质量分数/%	
				生黄芩	黄芩炭
1	2.036	四氢吡喃-4-醇 tetrahydro-4H-pyran-4-ol	$C_5H_{10}O_2$	0.33	
2	2.217	2'-甲氧基鸟苷 2'- <i>O</i> -methylguanosine	$C_{11}H_{15}N_5O_5$	0.44	
3	2.633	苯乙酮 acetophenone	C_8H_8O	28.90	14.78
4	3.968	2-甲氧基苯酚 phenol,2-methoxy-	$C_7H_7O_2$		0.31
5	4.124	壬酸 nonanoic acid	$C_9H_{18}O_2$		0.13
6	4.689	荆芥醇(-)-nepetalactol	$C_{10}H_{16}O_2$		2.97
7	4.846	1,2,3,4,5-五甲基-1,3-环戊二烯 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene	$C_{10}H_{16}$	1.17	
8	6.390	4-羟基金刚烷酮 2-adamantanone,4-hydroxy-	$C_{10}H_{14}O_2$	0.63	0.11
9	6.657	氯代十八烷 octadecane,1-chloro-	$C_{18}H_{37}Cl$		0.75
10	8.700	反式-苯亚甲基丙酮 <i>trans</i> -benzalacetone	$C_{10}H_{100}$		5.36
11	8.980	苯甲酰丙酮 benzoylacetone	$C_{10}H_{10}O_2$	0.29	
12	9.192	(<i>Z</i>)-3-苯基-2-丙烯酸甲酯 (<i>Z</i>)-3-phenyl-2-propenoic acid, methylester	$C_{10}H_{10}O_2$		0.19
13	9.581	肉桂酸甲酯 cinnamic acid methyl ester	$C_{10}H_{10}O_2$		13.19
14	9.613	1-氯-癸烷 tetradecane,1-chloro-	$C_{14}H_{29}Cl$	1.07	
15	9.694	2'-羟基-6'-甲氧基苯乙酮 acetophenone,2'-hydroxy-6'-methoxy-	$C_9H_{10}O_3$		2.30
16	9.775	苯甲基油酸酯 benzyl oleate	$C_{25}H_{40}O_2$		0.32
17	11.172	氯代十四烷 tetradecane,1-chloro-	$C_{14}H_{29}Cl$	0.52	
18	11.701	二十二烷 docosane	$C_{22}H_{46}$		0.49
19	12.079	2,6-二叔丁基苯酚 phenol,2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	$C_{14}H_{22}O$		0.67
20	12.605	5,8,11,14-二十四碳四烯酸苯基甲酯 5,8,11,14-eicosatetraenoic acid, phenylmethyl ester	$C_{27}H_{39}O_2$		0.33
21	14.449	α -柏木醇 α -cedrol	$C_{15}H_{26}O$		0.21
22	15.181	2,6,10-三甲基正十四烷 tetradecane,2,6,10-trimethyl-	$C_{17}H_{36}$	0.29	
23	15.182	2,6,10,14-四甲基十六烷 hexadecane,2,6,10,14-tetramethyl-	$C_{20}H_{42}$		0.27
24	16.336	2-丁基正辛醇 1-octanol,2-butyl-	$C_{12}H_{26}O$	0.15	
25	16.336	三十四烷 tetratriacontane	$C_{34}H_{70}$		0.61
26	16.485	2,6,10,14-四甲基十五烷 pentadecane,2,6,10,14-tetramethyl	$C_{19}H_{40}$		0.53
27	16.618	二十烷 eicosane	$C_{20}H_{42}$		0.26
28	16.954	异胆酸乙酯 ethyl iso-allocholate	$C_{26}H_{44}NO_5$		0.20
29	18.636	蒽 anthracene	$C_{14}H_{10}$		0.84
30	19.277	3-乙基-5-(2-乙基丁基)-十八烷 octadecane,3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	$C_{26}H_{54}$	0.17	
31	21.198	邻苯二甲酸二异丁基酯 phthalic acid, diisobutyl ester	$C_{16}H_{22}O_4$	0.17	
32	22.990	十六烷酸甲酯 hexadecanoic acid, methyl ester	$C_{17}H_{34}O_2$	2.01	
33	23.002	14-甲基十五酸甲酯 pentadecanoic acid,14-methyl-, methyl ester	$C_{17}H_{34}O_2$		3.64
34	23.982	油酸 oleic acid	$C_{18}H_{34}O_2$	9.56	0.76
35	24.324	<i>Z</i> -11-十六烷酸 hexadecanoic acid, <i>Z</i> -11-	$C_{16}H_{32}O_2$	0.27	
36	24.505	十五烷酸 pentadecanoic acid	$C_{15}H_{30}O_2$	23.16	14.45
37	25.391	十六烷酸乙酯 hexadecanoic acid, ethyl ester	$C_{18}H_{36}O_2$		1.18
38	25.577	十八烷酸 octadecanoic acid	$C_{18}H_{36}O_2$		1.31

续表 1

No.	t_R /min	化合物	分子式	相对质量分数/%	
				生黄芩	黄芩炭
39	25.854	<i>d</i> -橙花叔醇 <i>d</i> -nerolidol	$C_{15}H_{26}O$		2.29
40	28.612	二十二醇 behenyl alcohol	$C_{22}H_{46}O$	0.29	
41	29.052	8,11-十八碳二烯酸甲酯 8,11-octadecadienoic acid, methyl ester	$C_{19}H_{34}O_2$	1.92	4.40
42	29.285	正二十一烷 <i>n</i> -heneicosane	$C_{21}H_{44}$		12.83
43	30.305	10-甲基十七酸甲酯 heptadecanoic acid, 10-methyl-, methyl ester	$C_{19}H_{38}O_2$	0.24	
44	30.772	(<i>Z,Z</i>)-9,12-十八碳二烯酸 9,12-octadecadienoic acid(<i>Z,Z</i>)	$C_{18}H_{32}O_2$	10.90	9.75
45	35.744	7-十六碳烯 7-hexadecenal	$C_{16}H_{32}$		4.50
46	36.980	正三十二烷 dotriacontane	$C_{32}H_{66}$	10.62	
47	40.405	15-十八烷醛 15-octadecenal	$C_{18}H_{34}O$	5.02	
48	40.873	三硬脂酸甘油酯 tristearin	$C_{57}H_{110}O_6$	0.14	
49	44.383	1,3-二环己烯-5,5-二甲基庚烷 heptan, 3-dicyclohexyl-5,5-dimethyl-	$C_{21}H_{40}$	0.72	
50	46.134	氟氯氢菊酯 desisopropylatrazine	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$	1.02	

2,6,10,14-四甲基十五烷,二十烷,异胆酸乙酯,葱,14-甲基十五酸甲酯,十六烷酸乙酯,十八烷酸,*d*-橙花叔醇,正二十一烷,7-十六碳烯等。然而四氢吡喃-4-醇,2'-甲氧基鸟苷,1,2,3,4,5-五甲基-1,3-环戊二烯,苯甲酰丙酮,1-氯-癸烷,氯代十四烷,2,6,10-三甲基正十四烷,2-丁基正辛醇,3-乙基-5-(2-乙基丁基)-十八烷,邻苯二甲酸二异丁基酯,*Z*-11-十六烷酸,二十二醇,正三十二烷,10-甲基十七酸甲酯,15-十八烷醛,三硬脂酸甘油酯,1,3-二环己烯-5,5-二甲基庚烷,氟氯氢菊酯等成分消失。生黄芩与黄芩炭的共有成分苯乙酮,4-羟基金刚烷酮,油酸,十五烷酸,(*Z,Z*)-9,12-十八碳二烯酸等成分含量降低,8,11-十八碳二烯酸甲酯含量升高。

3 讨论

本文采用 GC-MS 鉴定并比较了黄芩炒炭前后挥发性成分含量的变化,结果表明黄芩炒炭后,主要色谱峰的强度减弱,这可能与高温对挥发性成分的破坏有关。然而苯乙酮、十五烷酸、正二十一烷、肉桂酸甲酯和(*Z,Z*)-9,12-十八碳二烯酸等成分约占黄芩炭总挥发性成分的 65%,留有的挥发性成分可能为黄芩炭焦香气的特征成分。

中药炮制学传统理论认为药材“炒炭存性”,即不失药材之真性。本实验研究结果发现黄芩炒炭后挥发性成分并未完全消失,这可能是黄芩炭发挥其

原有清热解毒功效的物质基础,为黄芩区别于其他药材的固有特性。本文可从一定程度上揭示黄芩“炒炭存性”的炮制科学内涵。后续研究尚需结合药效学试验以阐明黄芩饮片的炮制机制,进一步阐明黄芩炒炭性味与功效之间的关系。

[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,2015:301.
- [2] 洪遵. 洪氏集验方[M]. 上海:上海科学技术出版社,2003:21.
- [3] 王丹,蒋亚杰,梁艳. 黄芩不同规格与化学成分内在质量相关性的研究[J]. 中国中药杂志,2012,37(4):426-433.
- [4] 张箭,王红燕,董淑华,等. 黄芩 CO₂ 超临界萃取物的化学成分研究[J]. 中国药学杂志,2003,38(6):471.
- [5] 陈沛东,徐丹样,李芳,等. UPLC-MS 法分析黄芩炮制前后化学成分的变化[J]. 中成药,2013,35(4):784-788.
- [6] 黄琪,孟江,吴德玲,等. 黄芩炒炭前后鞣质含量及炭素吸附力的比较研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(22):90-93.
- [7] 元文君,任刚,李文艳,等. 三脉紫菀挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2015,21(21):47-50.

[责任编辑 刘德文]