

GC-MS 分析不同干燥程度温莪术根茎挥发油的动态变化

张玉秀¹, 黄娴², 冯剑¹, 卢丽兰¹, 刘培卫^{1*}

(1. 中国医学科学院北京协和医学院 药用植物研究所 海南分所 海南省南药资源保护与开发
重点实验室, 海口 570311; 2. 海南碧凯药物研究所有限公司, 海口 570216)

[摘要] **目的:**比较不同干燥程度温莪术根茎挥发油得率和挥发油类成分在含量和组成上的差异。**方法:**采用水蒸气蒸馏法测定不同阴干程度温莪术根茎的挥发油得率,并利用气相色谱-质谱法(GC-MS)比较分析其挥发油化学成分组成上的异同。**结果:**①温莪术根茎在阴干过程中,挥发油得率呈现倒“V”字型的变化趋势,峰值出现在阴干30 d时为 $6.7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;②温莪术根茎在阴干的前30 d,其挥发油化学成分的组成没有发生明显的变化,此后低沸点的挥发性成分的种类和含量显著下降;③莪术烯、别罗斯烯等化学成分的含量在整个阴干过程中没有发生显著的变化;④ β -榄香烯, γ -榄香烯和新莪术二酮等有效成分含量在阴干过程中呈现上升趋势。**结论:**合理的干燥处理对提高温莪术根茎挥发油得率及其化学成分构成具有重要的影响,在实际生产中,应根据应用目的的不同对温莪术根茎进行适宜的干燥处理。该研究为温莪术采后初加工奠定了一定的理论基础。

[关键词] 温莪术; 挥发油; 气相色谱-质谱法; 干燥程度

[中图分类号] R284; R282.6; R931.6; R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)03-0062-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2018030062

GC-MS Analysis of Essential Oil from Rhizome of *Curcuma wenyujin* Under Different Degrees of Drying

ZHANG Yu-xiu¹, HUANG Xian², FENG Jian¹, LU Li-lan¹, LIU Pei-wei^{1*}

(1. Hainan Provincial Key Laboratory of Resources Conservation and Development of Southern Medicine, Hainan Branch, Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Haikou 570311, China;
2. Hainan Bikai Institute of Medicine Co. Ltd., Haikou 570216, China)

[Abstract] **Objective:** To compare the contents and compositions of volatile oil from rhizome of *Curcuma wenyujin* under different degrees of drying. **Method:** The volatile oil yields were obtained by steam distillation and the compositions of the volatile oil were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Result:** ①The volatile oil yield showed a inverse V tendency under drying in the shade, and the peak value ($6.7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) reached at 30 d of drying in the shade. ②There were no obvious changes in the compositions of the volatile oil in the first 30 d of drying, but after that, the types or contents of low-boiling point volatile components were decreased significantly. ③The contents of some chemical compositions such as curzerene did not change significantly in the process of drying in the shade. ④But some effective chemical compositions such as β -elemene, neocurdione and 1, 2-bis (1-methylethyl) -benzene showed an increasing trend. **Conclusion:** These results showed that drying treatment may have an important effect on the yield and quality of the volatile oil from rhizome of *C. wenyujin*. In the practical production, proper drying shall be carried out according to the application

[收稿日期] 20170628(004)

[基金项目] 海南省重大科技研发专项(ZDKJ2016006)

[第一作者] 张玉秀, 硕士, 助理研究员, 从事药用植物栽培研究, E-mail: 313884523@qq.com

[通信作者] *刘培卫, 博士, 助理研究员, 从事药用植物结构与活性成分研究, E-mail: bruceipw@aliyun.com

purposes. This study has laid a theoretical foundation for the initial processing of *C. wenyujin*.

[Key words] *Curcuma wenyujin*; essential oil; GC-MS; dry degree

温莪术为姜科姜黄属植物^[1],是提取莪术油的正品植物资源^[2]。莪术油不仅是活血化瘀传统中药,在抗肿瘤,抗菌,抗病毒,增强免疫力等方面效果也十分显著^[3-4]。中药材产地干燥是中药材初加工过程中不可缺少的环节,也是影响中药材质量和经济价值的重要环节。据笔者调查发现,在实际生产中一般将温莪术新鲜根茎切片、烘半干后提取莪术油。研究发现烘干温度对温莪术挥发油得率影响最大^[5-6]。研究发现经暴晒处理的温莪术根茎,较室温晒干或室温阴干的挥发油得率显著降低,油中莪术醇含量也明显降低;但室温晒干和室温阴干的提油率和莪术醇含量差异不大^[7]。这些研究报道主要集中在温莪术完全干燥后挥发油的变化情况,其新鲜根茎在干燥的过程中挥发油含量和成分发生了哪些变化未见有研究报道。研究发现丹参、黄芩等宿根类药材的有效成分含量在采后的干燥早期会大大的升高^[8-9],温莪术根茎挥发油含量在采后的干燥早期是否存在类似现象有待进一步研究。

本研究参照 2015 年版《中国药典》附录 XD 法测定不同阴干程度温郁金根茎的挥发油得率,然后采用气相-质谱法(GC-MS)对挥发油化学成分进行鉴别,着重分析其成分在阴干过程中的变化规律,以期为提高莪术油产量和质量、规范温莪术的采后初加工提供一定的理论依据。

1 材料

浙江产温莪术 2015 年购于浙江瑞安陶山镇,引种栽培于药用植物研究所海南分所苗圃。选取种植两代的大头作为实验材料。样品经中国医学科学院药用植物研究所郑希龙副研究员鉴定为姜科植物温郁金 *Curcuma wenyujin* 的干燥根茎。

2 方法

2.1 干燥 选取健康温莪术老头,切成 0.5 cm 厚的薄片室温阴干,每天称定质量,备用。

2.2 莪术油测定 取不同阴干程度温莪术根茎,粉碎至 40 目,精密称取 100 g,置 2 000 mL 烧瓶中,加 8 倍量水,参照 2015 年版《中国药典》挥发油测定甲法进行总挥发油提取和测定。

2.3 GC-MS 分析 DB-5MS 色谱柱(0.25 mm × 30 m,0.25 μm),载气为氦气,电离方式 EI,离子源温度 200 ℃,电子能量 70 eV,接口温度 250 ℃,发射电流 150 μA,质量范围 m/z 35 ~ 455,扫描周期

0.4 s。数据处理系统 Xcalibur 1.2,图谱库 NISTersion 1.7。程序升温(起始温度 60 ℃,保持 1 min,然后以速率 4 ℃·min⁻¹升温至 100 ℃,再以 2 ℃·min⁻¹升温至 120 ℃后,以速率 1 ℃·min⁻¹升温至 180 ℃,最后以 23 ℃·min⁻¹升温至 230 ℃,保持 10 min)。柱压 53 kPa,流量 1.04 L·min⁻¹,进样量 0.2 μL,分流比 20:1。

精密量取莪术油 20 μL 置 2 mL 棕色气相瓶,加入正己烷 1 000 μL,然后旋涡仪震荡 1 min,再过滤。进行气相色谱-质谱分析,得各挥发油的总离子流,经过计算机检索和人工解析,查阅文献鉴定化合物,并以峰面积归一法计算各色谱峰的相对百分含量。

3 结果

3.1 温莪术根茎阴干过程中质量及挥发油得率的变化 温莪术样品在阴干过程中的质量的变化见表 1。样品在前期失重迅速,在第 9 天质量就下降到了原来的二分之一;其后失重速率逐渐减慢,从失重 50% 至 70% 用了 12 d,从 70% 至 80% 用了 9 d;30 d 后质量基本恒定(约失重 80%);至 60 d 时质量为原来鲜重的 18%。温莪术阴干效果在整体上呈现出先快后慢的趋势,第 30 天后趋于稳定。

表 1 不同阴干程度温莪术挥发油得率

Table 1 Yield of volatile oil from *Curcuma Rhizoma* under different degrees of drying

No.	阴干时间 /d	阴干后质量 /g	失重程度 /%	得油率 /g·g ⁻¹
1	0	1 000	-	3.1
2	4	700	30	3.8
3	9	500	50	3.5
4	21	300	70	4.1
5	30	200	80	6.7
6	60	180	82	4.6

注:阴干前鲜品重 1 000 g,得油率按照鲜品计算。

温莪术阴干过程中的挥发油得率的变化见表 1。从鲜重的 3.1 μg·g⁻¹,至第 30 天时上升至 6.7 μg·g⁻¹,阴干 60 d 时下降为 4.6 μg·g⁻¹。结果表明,在阴干过程中温莪术挥发油得率呈现出倒“V”字型的变化趋势,见图 1。在采收后初干燥过程中,挥发油得率会存在一个明显的上升的过程,在阴干 30 d 时挥发油得率最高;60 d 时有所下降,但仍比新鲜样品高。

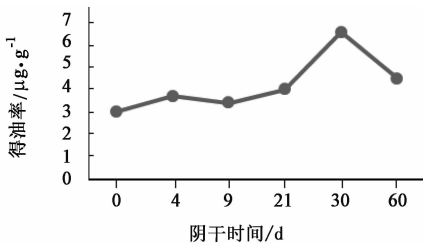


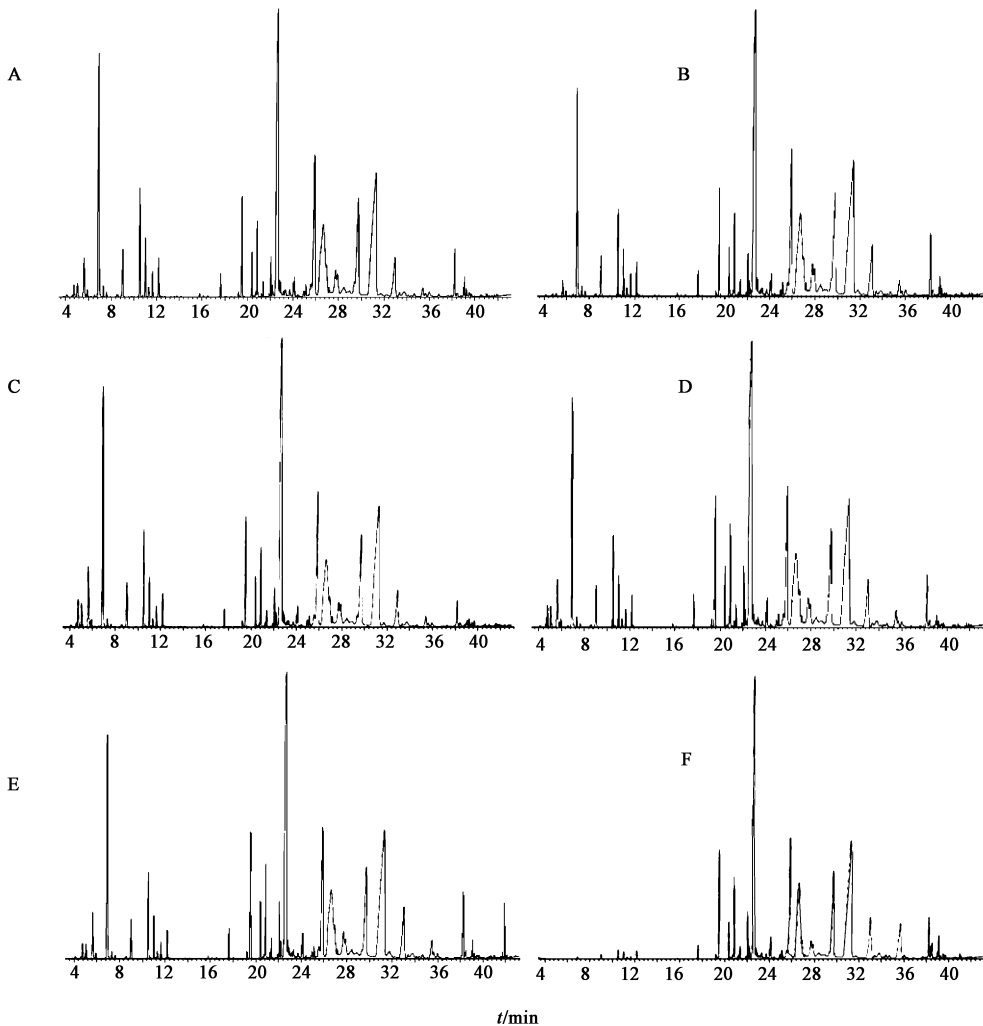
图 1 温莪术不同阴干时间挥发油得率
Fig.1 Dynamic changes of volatile oil levels in Curcumae Rhizoma under different days of drying

3.2 温莪术阴干过程中挥发油化学成分分析 采用 GC-MS 技术对阴干过程中温莪术挥发油的化学成分进行分析,获得的总离子流,见图 2。比较 GC-MS 图谱可见,前 30 d 温莪术挥发油的化学成分没有发生明显的变化,但是在 60 d 时,低沸点的挥发性成分显著下降。为了更深入地分析温莪术在阴干过程中的变化规律,本研究通过检索 NIST 11. L 图

谱库,并结合有关文献的谱图,对检出的成分逐个鉴定,并以峰面积归一法测得每个成分的相对百分含量。在新鲜,阴干 4,9,21,30,60 d 的样品中分别检出了 48,49,49,54,52,36 种成分。

本文主要对相对百分含量 1% 以上的挥发性成分在阴干过程中的变化情况进行了分析,见表 2。新鲜样品中含在 1% 以上的挥发油成分有 16 种,占总面积的 78.67%;阴干 4 d 时,1% 以上的挥发油成分增加到 18 种,占总峰面积 78.59%;阴干 9 d 时,1% 以上的挥发油成分略有下降(15 种),但总含量略有上升至 81.95%;阴干 30 d 时,1% 以上的挥发油成分有 17 种,占总面积 81.36%;阴干 60 d 时,1% 以上的挥发油成分下降至 13 种,但占总面积高达 92.31%。

通过表 2 可以看出温莪术在阴干过程中其挥发油成分主要有以下 3 个特点:①桉叶油醇、芳樟醇、



A ~ F. 0, 4, 9, 21, 30, 60 d 样品

图 2 不同阴干时间温莪术挥发性成分总离子流

Fig.2 Total ionic chromatogram of volatile oil in Curcumae Rhizoma under different days of drying

表 2 温莪术阴干过程中挥发性成分

Table 2 Main chemical composition of volatile oil in *Curcuma* *Rhizoma* under different days of drying

No.	t_R /min	化合物名称	相对质量分数/%					
			0 d	4 d	9 d	21d	30 d	60 d
1	5.6	β -蒎烯 β -pinene	1.26	2.03	0.40	1.40	1.54	-
2	6.9	桉叶油醇 1,8-cineole	9.28	9.13	6.00	7.58	7.18	-
3	9.1	芳樟醇 linalool	1.45	1.40	1.10	1.14	1.11	-
4	10.5	樟脑 (+)-2-bornanone	2.65	2.32	1.85	1.92	1.90	-
5	11.0	异龙脑 isoborneol	1.45	1.02	0.95	0.90	0.86	0.20
6	19.5	β -榄香烯 β -elemene	2.48	2.53	2.57	3.45	3.96	3.90
7	20.4	<i>l</i> -石竹烯 <i>l</i> -caryophyllene	0.91	1.05	0.92	1.16	1.17	1.01
8	20.9	γ -榄香烯 γ -elemene	1.83	1.99	1.51	2.08	1.85	2.88
9	22.1	(-) 吉玛烯 D germacrene-D	0.70	0.30	0.32	1.00	1.01	1.14
10	22.7	莪术烯 curzerene	20.21	19.83	20.09	20.58	20.49	22.85
11	25.9	β -榄烯酮 β -elemenone	7.94	7.29	7.98	7.18	6.58	8.24
12	26.7	别罗斯烯 ocimene	10.72	10.24	11.60	9.96	9.98	11.46
13	26.9	α -布黎烯 α -bulnesene	1.15	1.27	1.32	1.42	1.24	0.91
14	27.7	β -桉叶醇 β -eudesmol	1.50	1.73	1.71	1.51	1.55	1.32
15	27.9	(+) β -芹子烯 β -selinene	0.97	1.46	1.48	0.91	0.75	0.78
16	29.8	吉马酮 neocardione	6.53	5.95	7.14	6.47	6.12	7.86
17	31.4	莪术二酮 curdione	16.98	16.81	19.51	17.66	17.72	21.92
18	32.9	新莪术二酮 neocardione	2.61	2.42	3.39	2.98	3.50	4.14
19	35.5	1,2-二异丙苯 1,2-bis(1-methylethyl)-benzene	0.38	0.47	0.77	0.87	1.03	4.17
20	38.2	(+) β -长松针烯 (+)-2-carene	1.17	0.68	1.70	1.32	2.15	1.42

樟脑和异龙脑等低沸点成分的相对含量在阴干过程中呈现下降的趋势。比如异龙脑的在新鲜样品中占 1.45%，此后逐渐下降，至 60 d 时已降为 0.2%；芳樟醇和樟脑在前 30 d 下降的不是很明显，但至 60 d 时几乎检测不到。②一些化学成分在整个阴干过程中没有发生显著的变化，例如莪术油的含量前 30 d 基本保持在 20% 左右，第 60 d 时略有上升为 22.85%；别罗斯烯基本保持在 10% 左右。③某些化学成分的相对含量在阴干过程中呈现出上升的趋势，例如 β -榄香烯， γ -榄香烯和新莪术二酮等。具体来看，新莪术二酮的相对质量分数从 2.61%，逐步上升至 4.14%，而 β -榄香烯的相对质量分数增长 1.5 倍多，1,2-二异丙苯的相对质量分数增长了近 10 倍。

4 讨论

中药材质量除与产地、采收时间等有关外，干燥也是一个重要因素^[10]。干燥处理可有效防止中药材的霉变，保证中药品质的稳定^[10]。目前大部分研究认为中药材在干燥过程中不可避免的造成有效成

分的损失^[7,10-11]，但也有观点认为在干燥的初级阶段，药材的活性成分会有所提高^[9]。

本研究结果表明，在温莪术采收后的初干燥过程中，挥发油得率会存在一个明显的上升过程，在阴干 30 d 时挥发油得率最高，60 d 时有所下降，但仍比新鲜样品高。挥发油是植物中重要次生代谢产物，有研究报道，逆境胁迫可促进挥发油的产生积累^[12-13]。中药材的采后初加工对于药用植物来说可能就是一个逆境胁迫的过程^[10]，因此，在采收的早期，植物可能会启动抵抗胁迫的机制，从而提高挥发油的含量。另外，温莪术属于根茎类药材，根茎中存储着大量的初生代谢产物如淀粉粒，多糖等^[14]，采收初期这些初生代谢产物仍然可以向次生代谢产物转变。上面所述的逆境胁迫和后熟作用可能是导致温莪术挥发油含量上升的主要原因。当然挥发油含量提高有一个时间期限，就本研究结果来看这个时间期限在 30~60 d。超过这个时间期限，温莪术体内存储的营养物质如淀粉类消耗，加上挥发油低沸点成分的损失，造成温莪术挥发油得率下降。

大部分研究将莪术二酮、莪术醇、吉马酮、榄香烯等多种成分作为莪术油质量控制的指标^[15-16]。本研究中莪术二酮、吉马酮和榄香烯等的相对含量与文献中报道的有一定的差异^[17-18],但是差异不大。在本研究中没有检测到莪术醇,但是却检测到了大量莪术烯,而且它基本在20%以上;据报道温莪术挥发油中的莪术醇在8%左右^[7,17],莪术烯在15%左右^[17],因此笔者怀疑莪术醇可能在GC-MS高温下转变为莪术烯,而研究发现GC-MS过程中的高温能改变某些小分子的结构也间接支持这一假设^[19]。本研究发现随着阴干时间的延长,莪术油中桉油精、樟脑、异龙脑、龙脑等低沸点成分逐渐损失掉,而榄香烯和新莪术二酮等高沸点的成分呈现出上升的趋势。这说明应根据应用目的不同对温莪术进行合理初加工。例如榄香烯是一种良好的抗肿瘤药物,已经作为国家二类新药在临床上使用^[7],因此提取后的莪术油如用来治疗肿瘤,那么应延长阴干时间,以提高主要活性成分 β -榄香烯的含量。若想保留莪术油中低沸点成分,则应尽量缩短干燥时间或使用新鲜样品。

综上所述,温莪术采收后合理的干燥处理不仅对提高挥发油的得率非常重要,还应该根据应用目的不同对温莪术进行干燥处理,以提高目标有效成分的含量。下一步将对挥发油得率上升及其化学成分变化的机制进行深入研究。

[参考文献]

[1] 中科院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社,1981:60.
[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,2015:412.
[3] 杨长福,黄春芳,孙晓芳,等. 莪术油对人肺腺癌A549细胞中组织蛋白酶D,K表达的影响[J]. 中国中药杂志,2012,37(6):842-846.
[4] ZHU J, Lower-Nedza A D, HONG M, et al. Chemical composition and antimicrobial activity of three essential oils from *Curcuma wenyujin* [J]. Nat Prod Commun, 2013, 8(4): 523-526.
[5] 方丽红. 不同干燥方法对温莪术挥发油提取率及吉马酮含量的影响[J]. 海峡药学,2009,21(12):38-40.

[6] 宋坤,徐杰,陈建伟,等. GC-MS 优选温莪术传统加工方式的替代方法[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(21):54-60.
[7] 姚崇舜. 天然药物温莪术[M]. 北京:人民卫生出版社,2008.
[8] 周铜水. 丹参的主要活性成分丹酚酸B是采后干燥胁迫诱导的产物[J]. 中国现代中药,2013,15(3):211-218.
[9] 张榕,李焱,周铜水. 晒干过程中黄芩药材黄酮类成分的动态变化[J]. 复旦学报:自然科学版,2010,49(5):575-581.
[10] 徐晚秀,李静,宋飞虎,等. 中草药干燥现状[J]. 中药与临床,2015,6(2):114-118.
[11] 任迪峰. 中药材干燥过程中质量退化及优化干燥工艺的研究[D]. 北京:中国农业大学,2002.
[12] 顾永华,冯煦,夏冰. 水分胁迫对茅苍术根茎生长及挥发油含量的影响[J]. 植物资源与环境学报,2008,17(3):23-27.
[13] 覃柳燕,蒋妮,缪剑华,等. 水分胁迫对广西莪术产量及牻牛儿酮含量的影响[J]. 中国热带农业,2012(3):71-74.
[14] 肖小河,舒光明,李隆云,等. 国产姜黄属药用植物根茎的组织形态学观察[J]. 中国中药杂志,2004,29(5):15-19.
[15] 李想,孙艳涛,张振秋,等. 毛细管气相色谱法测定莪术油中 β -榄香烯、莪术醇、吉马酮和莪术二酮的含量[J]. 药物分析杂志,2009,29(11):1832-1836.
[16] 许金国,陆兔林,毛春芹,等. HPLC 法测定不同主产地莪术饮片中莪术二酮、莪术醇、吉马酮和 β -榄香烯[J]. 南京中医药大学学报,2012,28(2):173-174.
[17] 张清哲,杨芳,朱晶晶,等. GC-MS 比较温郁金、温莪术、片姜黄中挥发油的化学组成[J]. 中国中药杂志,2010,35(19):2590-2593.
[18] 杨先国,彭学著,钟湘云. 湖南引种温莪术挥发油的GC-MS 分析[J]. 中南药学,2014,12(11):1139-1141.
[19] FANG M, Ivaniservic J, Benton H P, et al. Thermal degradation of small molecules: a global metabolomic investigation [J]. Anal Chem, 2015, 87(21): 10935-10941.

[责任编辑 顾雪竹]