

炮制对生姜及其不同炮制品中挥发性成分的影响

李娟¹, 王智民^{2*}, 高慧敏²

(1. 信阳农业高等专科学校, 河南 信阳 464000; 2. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的: 比较生姜、干姜、炮姜、姜炭的挥发油含量及化学组成, 以明晰炮制对姜挥发性成分的影响。方法: 水蒸气蒸馏法对不同姜样品的挥发性成分进行提取, GC和GC-MS法对挥发油化学组成进行分析, 阐明姜炮制前后的挥发性成分变化。结果: 不同姜样品挥发油含量: 生姜(扣除水分后) > 干姜 > 炮姜 > 姜炭; 不同样品的气相色谱图比较表明, 生姜在炮制过程中挥发油的化学成分没有明显变化, 只是成分比例关系的变化, 其中生姜中低沸点成分较干姜、炮姜、姜炭多; 大量成分蒽烯、 β -水芹烯、 α -姜黄烯、 α -反式- β -香柠檬烯和倍半水芹烯在生姜及其不同炮制品均存在。结论: 与生姜相比, 炮制降低了挥发性成分的含量, 尤其是低沸点成分的含量; 但是, 不同姜炮制品在挥发油成分上具有一致性, 有利于建立统一的质量标准。

[关键词] 姜; 炮制; 挥发油; 气相色谱; 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(2012)19-0077-05

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20120727.1040.010.html>

[网络出版时间] 2012-07-27 10:40

The Effect of the Process on the Volatile Components in the Fresh Ginger and its Processed Products

LI Juan¹, WANG Zhi-min^{2*}, GAO Hui-min²

(1. Xinyang Agricultural College, Xinyang 464000, China;

2. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] **Objective:** To compare the content of volatile oil and its chemical composition in *Zingiberis Rhizoma recens*, *Zingiberis Rhizoma*, *Zingiberis Rhizoma praeparatum* and *Zingiberis Rhizoma carbonisata* and evaluate the effect of the process on the volatile components in the ginger and its processed products. **Method:** The volatile oil was extracted with steam distillation. GC and GC-MS analysis were carried out to compare the chemical composition of the volatile oil in different samples. **Result:** The content of oils in different samples was as follows: *Zingiberis Rhizoma recens* > *Zingiberis Rhizoma* > *Zingiberis Rhizoma praeparatum* > *Zingiberis Rhizoma carbonisata*. The chemical components in four kinds of ginger products were same, and the difference is the ratios of the various components. Especially, the components with low boiling point in the volatile oil of fresh ginger are more than those in other three products. The main components, such as camphene, β -phellandrene, benzene, 1-(1, 5-dimethyl-4-hexenyl)-, α -trans- β -bergamotene and cyclohexene, 3-(1, 5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-, are present in all the samples of ginger products. **Conclusion:** Comparing with fresh ginger, the content of volatile oil was decreased due to the process procedure, especially, the content of the components with the low boiling point, however, the consistency of the chemical components is helpful for the establishment of the uniform quality standards of the different ginger products.

[Key words] ginger; process; volatile oil; GC; GC-MS

[收稿日期] 20120501(004)

[基金项目] 国家“十五”科技攻关计划项目(2001BA701A11-1)

[第一作者] 李娟, 助教, 硕士, 从事中药炮制的教学与研究, E-mail: jinpinglei-2004@163.com

[通讯作者] * 王智民, 研究员, 从事中药化学与中药质量控制研究, E-mail: zhmw123@263.net

姜 *Zingiber officinale* Rosc. 为姜科姜属植物,其新鲜根茎、干燥根茎及其炮制加工品分别作为生姜、干姜、炮姜和姜炭入药,收载于 2010 年版《中国药典》一部^[1]。生姜解表散寒、温中止呕、化痰止咳,主治风寒感冒、胃寒呕吐、寒痰咳嗽;干姜温中散寒、回阳通脉、燥湿消痰,主治脘腹冷痛、呕吐泄泻、肢冷脉微、痰饮喘咳;炮姜温中散寒、温经止血,主治脾胃虚寒、腹痛吐泻、吐衄崩漏,阳虚失血;姜炭温经弱于炮姜,固涩止血强于炮姜,用于各种虚寒性出血,且出血较急,出血量较多者。来源于同一植物的不同炮制品,临床作用迥异,其内在的物质基础必然不同。前人研究炮制对姜挥发性成分的影响多集中在某一产地某一炮制品的分析或是两种炮制品的比较^[2-6],鲜有四种炮制品的系统比较。本课题在对姜饮片炮制原理研究的过程中,对生姜及其 3 种炮制品进行了系统的挥发性和非挥发性成分比较分析,以全面了解炮制过程对生姜及其炮制品中化学组成的影响。前期报道了采用 HPLC 特征指纹图谱法对其中的非挥发性成分研究结果^[7],本文采用挥发油总量,结合 GC 和 GC-MS 法对姜不同炮制品中挥发性成分进行分析,以明确炮制对生姜及其饮片中挥发性成分的影响。

1 仪器与试药

生姜购买于四川、河南、北京等地农贸市场,干姜、炮姜、姜炭等样品购买于各地药店,见表 1,2。自制烘干姜采用四川生姜切 0.5 cm 厚片 60 ℃ 烘干,自制晒干姜用同批次生姜晾晒至干,自制炮姜和姜炭用同批次自制烘干姜根据 2005 年版《中国药典》一部附录药材炮制通则项下砂烫及炒炭法制得^[8]。

美国 Finnigan 公司 TRACE GC 色谱仪,美国 Finnigan 公司 TRACE 气相色谱-质谱联用仪,挥发油提取器(轻油),乙醚、氯仿等试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 挥发油总量 生姜切成碎末,干姜、炮姜、姜炭粉碎过 20 目筛,分别精密称取适量,置圆底烧瓶中,按 2005 年版《中国药典》一部附录挥发油测定法甲法制取挥发油,乙醚萃取,无水 Na₂SO₄ 干燥,不同产地生姜、干姜、炮姜和姜炭样品(1~17 号)挥发油得率见表 1,采用同一产地生姜样品自制的干姜、炮姜和姜炭样品挥发油得率见表 2。

2.2 不同来源生姜、干姜、炮姜和姜炭样品的 GC 分析

2.2.1 色谱条件 SE-54 石英毛细管色谱柱(0.32

mm × 30 m),程序升温(起始温度 70 ℃,保持 1 min,以 4 ℃ · min⁻¹ 升至 150 ℃,保持 3.5 min,以 6 ℃ · min⁻¹ 升至 156 ℃,保持 1 min,以 3 ℃ · min⁻¹ 升至 180 ℃,再以 5 ℃ · min⁻¹ 升至 240 ℃,保持 10 min),进样口温度 250 ℃,检测器 FID,检测器温度 260 ℃,进样量 0.1 μL,分流比 30:1,载气 N₂,流量 0.8 mL · min⁻¹。

表 1 不同产地、不同炮制品的样品信息及挥发油含量

No.	类别	购买地/产地	挥发油含量 /%
1	生姜	四川成都(市售)/四川成都	0.50
2	生姜	河南信阳(市售)/河南信阳	0.91
3	生姜	北京(市售)/山东	0.23
4	生姜	河南郑州(市售)/安徽	0.20
5	生姜	北京(市售)/北京	0.17
6	干姜	北京卫仁饮片厂(市售)	1.75
7	干姜	四川成都(市售)	0.64
8	干姜	安徽合肥(市售)	1.17
9	晒干姜	四川生姜晾晒至干(自制)	1.78
10	烘干姜	四川生姜 60 ℃ 烘干(自制)	1.83
11	炮姜	广西南宁(市售)	1.41
12	炮姜	河南郑州(市售)	0.76
13	炮姜	四川成都(市售)	0.85
14	炮姜	卫仁干姜(自制)	1.33
15	炮姜	四川烘干姜(自制)	1.75
16	姜炭	广西南宁(市售)	0.96
17	姜炭	北京卫仁饮片厂(市售)	0.35

表 2 同一产地生姜(四川)及其自制炮制品的挥发油含量 %

No.	类别	油含量	水分	实际油含量
18	生姜	0.22	89.99	2.19
19	烘干姜	1.82	8.00	1.98
20	晒干姜	1.84	8.00	1.99
21	炮姜	1.89	1.00	1.91
22	姜炭	1.92	2.00	1.96

2.2.2 供试品溶液制备 吸取 2.1 项下的各挥发油样品 0.5 μL,加适量氯仿溶解,即得。

2.2.3 不同产地生姜及其炮制品 GC 分析 吸取不同产地(样品 1~17)各挥发油供试品溶液 0.1 μL,按 2.2.1 项下色谱条件进样分析,各样品色谱图中共有色谱峰的峰面积相对百分比见表 3。

表3 不同产地生姜、干姜、炮姜和姜炭样品气相色谱图中共有色谱峰的峰面积相对百分比

峰号	保留时间	生姜					干姜					炮姜					姜炭	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	8.50	0.64	0.46	0.14	0.25	0.37												
2	9.78	4.84	12.65	0.50	3.38	2.68												
3	11.69	1.68	1.40	0.45	0.68	0.58	0.53	0.47	0.60	0.45	0.25	0.48	0.51	0.54	0.40	0.15	0.59	0.31
4	13.92	2.11	1.65	1.55	1.86	1.69	0.90	0.74	1.29	0.94	0.45	0.93	1.35	1.20	1.05	0.43	1.40	0.98
5	14.65	1.27	0.81	1.11	0.85	0.92	0.49	0.40	0.58	0.36	0.29	0.46	0.69	0.56	0.50	0.27	0.68	0.34
6	15.68	1.77	0.81	0.67	0.69	1.05	0.28	0.72	0.36	0.82	0.24	0.27	0.43	0.46	0.39	0.23	0.41	0.34
7	16.18	6.26	0.54	1.98	4.50	2.06	0.97	0.24	0.53	0.92	0.29	0.55	0.53	-	0.60	0.15	0.42	0.34
8	16.53	1.51	-	0.62	0.71	0.58	0.42	0.62	0.56	0.46	0.16	0.32	0.53	0.83	0.28	0.07	0.63	0.29
9	17.09	9.87	0.83	3.00	7.40	3.05	1.56	0.30	0.85	1.32	0.44	0.92	0.89	-	0.94	0.21	0.68	0.52
10	17.77	0.61	1.06	0.43	0.33	0.24	0.40	0.38	0.29	0.40	0.22	0.44	0.36	0.16	0.61	0.29	0.38	0.57
11	20.56	0.82	0.67	0.41	0.67	0.59	1.20	0.86	1.00	0.47	0.64	1.06	0.70	0.57	1.61	1.22	0.94	1.30
12	21.02	0.98	0.99	1.11	1.14	1.28	0.48	1.02	0.25	0.61	0.88	0.83	0.61	0.57	1.31	1.05	0.91	1.05
13	21.36	0.19	0.20	0.28	0.25	0.29	0.24	0.24	0.17	0.13	0.28	0.24	0.20	0.25	0.45	0.40	0.34	0.38
14	22.37	0.30	0.33	0.41	0.35	0.41	0.34	0.46	0.27	0.23	0.34	0.53	0.37	0.76	1.33	1.10	0.81	1.19
15	23.03	0.29	0.36	0.53	0.43	0.53	0.62	0.53	0.42	0.13	0.29	0.63	0.66	0.33	0.67	0.48	0.41	0.37
16	23.48	0.24	0.33	0.35	0.30	0.23	0.34	0.46	0.35	0.11	0.44	0.34	0.36	0.40	0.50	0.42	0.45	0.28
17	24.00	0.47	0.54	0.54	0.58	0.48	1.03	0.63	1.13	0.51	0.79	1.19	0.97	1.11	1.11	1.08	1.43	1.58
18	24.14	12.43	7.03	14.45	12.86	13.41	5.23	14.36	18.09	12.55	14.95	6.23	8.87	20.18	28.35	19.91	14.12	21.62
19	24.65	11.39	26.05	23.79	23.52	22.73	38.13	24.87	23.43	15.76	24.79	39.38	35.52	21.23	2.99	18.63	26.43	13.27
20	24.93	2.62	2.19	2.29	1.89	2.21	2.93	3.58	3.38	1.95	3.31	3.16	3.28	2.84	4.60	3.64	3.59	4.33
21	25.05	3.91	5.60	3.74	3.90	3.09	6.81	6.17	2.47	3.67	7.43	6.92	7.81	3.00	1.94	5.64	3.86	3.96
22	25.17	5.21	5.18	7.63	6.25	7.33	6.37	8.00	8.42	6.21	8.18	7.14	7.36	8.83	12.13	9.18	8.20	10.82
23	25.44	0.26	0.31	0.38	0.34	0.34	0.32	0.66	0.29	0.30	0.57	0.29	0.41	0.34	0.49	0.51	0.38	0.53
24	25.76	8.82	10.00	13.37	11.65	13.47	13.34	13.93	16.63	12.95	15.26	14.29	15.62	15.23	16.33	16.49	14.80	15.75
25	26.08	0.24	0.33	0.36	0.34	0.36	0.63	0.38	0.82	0.70	0.37	0.62	0.75	0.33	0.03	0.33	0.38	0.35
26	26.81	1.63	1.41	1.14	1.02	1.33	-	1.20	0.16	1.51	0.89	0.55	0.41	1.44	1.21	0.92	0.83	1.29
27	27.26	1.43	1.21	1.17	1.11	1.31	0.80	1.37	1.01	1.99	1.05	0.71	1.10	1.11	0.82	0.80	0.92	0.84
28	29.34	1.43	1.12	1.56	1.11	1.59	0.23	1.30	0.20	3.18	0.86	0.18	0.30	1.12	0.43	0.78	0.54	0.45
29	30.90	0.62	0.47	0.46	0.45	0.57	0.33	0.55	0.72	1.38	0.74	0.47	0.51	0.74	0.55	0.58	0.67	0.55
30	31.52	0.38	0.38	0.38	0.43	0.39	0.34	0.38	0.56	0.58	0.41	0.33	0.45	0.56	0.33	0.48	0.39	0.39
31	32.50	1.07	0.73	1.10	0.80	1.09	0.44	1.47	3.76	2.29	1.67	0.68	0.88	2.23	1.89	1.90	1.85	2.07
32	36.42	1.79	0.29	0.58	0.49	1.09	0.17	1.65	-	0.58	0.83	0.34	0.32	0.47	2.00	0.98	0.36	1.64
33	38.23	0.89	0.19	0.35	0.27	0.55	0.11	0.83	-	0.59	0.46	0.23	0.18	0.31	1.27	0.78	0.25	0.96
34	40.55	0.20	0.27	0.32	-	0.22	0.31	0.59	0.71	1.01	0.30	0.44	0.46	1.25	0.53	0.40	0.67	0.65
35	47.58	0.30	0.28	0.37	0.30	-	0.20	0.26	0.28	0.35	0.15	0.19	0.12	0.17	-	0.12	-	-
合计1		82.97	73.57	86.90	87.49	85.08	86.49	89.61	89.58	75.39	88.24	91.36	93.49	89.11	87.64	89.59	88.70	89.31
合计2		25.08	7.10	9.81	17.02	10.17	5.54	3.88	5.06	5.68	2.34	4.38	5.28	3.73	4.78	1.80	5.18	3.69

注:合计1为各样品色谱图中3~35号共有峰峰面积百分比之和;合计2为各样品色谱图中20 min前之前共有峰(3~10号)峰面积百分比之和。

2.2.4 同一产地生姜及其自制炮制品 GC 分析 吸取同一产地生姜及其自制炮制品(样品18~22)挥发

油供试品溶液0.1 μL进样,按2.2.1项下色谱条件进样分析,各样品挥发油的气相指纹图谱见图1。

表 4 生姜挥发油的化学组成

No.	t_R	化合物	分子式	相对分子质量	相对含量/%
1	2.95	2,3-butanediol(2,3-丁二醇)	C ₄ H ₁₀ O ₂	90	0.12
2	4.34	2-heptanone(2-庚酮)	C ₇ H ₁₄ O	114	0.07
3	4.52	2-heptanol,(s)-(2-庚醇)	C ₇ H ₁₆ O	116	0.11
4	5.09	tricyclo[2.2.1.0.(2,6)]heptane,1,7,7-tri	C ₁₀ H ₁₆	136	0.09
5	5.28	α -thujene(α -侧柏烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	1.58
6	5.67	camphene(莰烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	5.10
7	7.41	benzene,1-methyl-2-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄	134	0.24
8	7.55	limonene(柠檬烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	
9	7.64	β -phellandrene(β -水芹烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	12.28
10	7.67	eucalyptol(桉叶油素)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	
11	9.1	cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethylidene)	C ₁₀ H ₁₆	136	0.59
12	10.01	bicyclo[2.2.1]heptane,2-methoxy-1,7,7-trimethyl-	C ₁₁ H ₂₀ O	168	0.05
13	11.85	bomeol(龙脑)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.33
14	12.29	2-cyclohexen-1-one,4-(1-methylethyl)-	C ₉ H ₁₄ O	138	0.44
15	12.55	<i>p</i> -menth-1-en-8-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.08
16	13.96	2-cyclohexen-1-ol,3-methyl-6-(1-methylethyl)-,trans-	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.03
17	14.82	2,6-octadienal,3,7-dimethyl-,(E)-	C ₁₀ H ₁₆ O	152	1.75
18	15.41	bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol,1,7,7-	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.18
19	15.63	2-undecanone(2-十一酮)	C ₁₁ H ₂₂ O	170	1.00
20	20.72	1,6,10-dimethyl--methylene-,(E)-	C ₁₅ H ₂₄	204	0.60
21	21.71	benzene,1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-(α -姜黄烯)	C ₁₅ H ₂₂	202	8.98
22	22.2	α -trans- β -bergamotene(α -反式- β -香柠檬烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	8.32
23	23.27	cyclohexene,3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-(倍半水芹烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	7.26
24	28.56	2-naphthalenemethanol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.13
合计					53.33

2.3 GC-MS 分析挥发油的化学组成

2.3.1 色谱和质谱条件 DB-5 MS 色谱柱(0.25 mm × 30 m),GC 色谱条件同上;电离方式 EI,离子源温度 200 °C,接口温度 240 °C,电子能量 70 eV,发射电流 150 μ A,质量范围 m/z 35 ~ 455,扫描周期 0.4 s,He₂ 流量 0.8 mL · min⁻¹,数据处理系统 Xcalibur 1.2,图谱库 NIST Version 1.7。

2.3.2 GC-MS 分析 取四川产的生姜挥发油供试品溶液 0.1 μ L,按 2.3.1 项下条件进样分析,样品的总离子流图见图 2。在总离子流图中共检出 162 个色谱峰,经计算机检索及核对文献中标准谱图信息,鉴定了其中 24 个主要色谱峰,面积归一化法计算各峰的相对含量,已鉴定的化学成分占挥发油总成分的 53.33%,其中主要以 β -水芹烯(12.28%)、 α -姜黄烯(8.98%)、 α -反式- β -香柠檬烯(8.32%)和倍半水芹烯(7.26%)为主。

3 讨论

生姜、干姜、炮姜和姜炭为来源不同的不同中药,在临床应用上各有侧重,推测其相应的物质基础有所不同。生姜及其炮制品中化学成分主要为挥发油和姜辣素类成分,在生姜炮制成干姜、炮姜、姜炭的过程中,受热使其化学组成(成分类别及其比例

关系)发生变化。前人研究姜炮制对挥发性成分的影响多集中在某一产地某一炮制品的分析或是 2 种炮制品的比较^[2-6],鲜有 4 种炮制品的系统比较。本实验采用挥发油总量,结合气相色谱和气质分析,对不同产地的生姜、干姜、炮姜和姜炭样品以及由同一产地生姜自制的炮制品进行比较分析,以探讨炮制对姜中挥发性成分的影响。

水蒸气蒸馏法对来源于不同产地的生姜、干姜、炮姜和姜炭共 17 个样品和由同一产地生姜自制的 5 个样品的挥发油提取率表明,未扣除水分情况下,不同产地生姜、干姜、炮姜和姜炭挥发油含量依次为 0.17% ~ 0.91%,0.64% ~ 1.83%,0.76% ~ 1.85% 和 0.35% ~ 0.96%;由同一产地生姜自制的不同样品中含油量扣除水分后以生姜中最高,干姜、炮姜和姜炭的挥发油含量没有明显差异。上述信息提示,炮制过程中姜的挥发油含量总体呈减少趋势,但市售不同样品挥发油含量的差异即可能是炮制过程导致,亦可能是产地不同的原因;而同一产地自制的不同样品分析排除了产地差异的因素,完全体现了炮制过程对其中挥发油含量的影响,但毕竟是实验室炮制工艺,干姜、炮姜和姜炭挥发油总量差异不大(1.91% ~ 1.99%),与市售收集的三者含量存在相

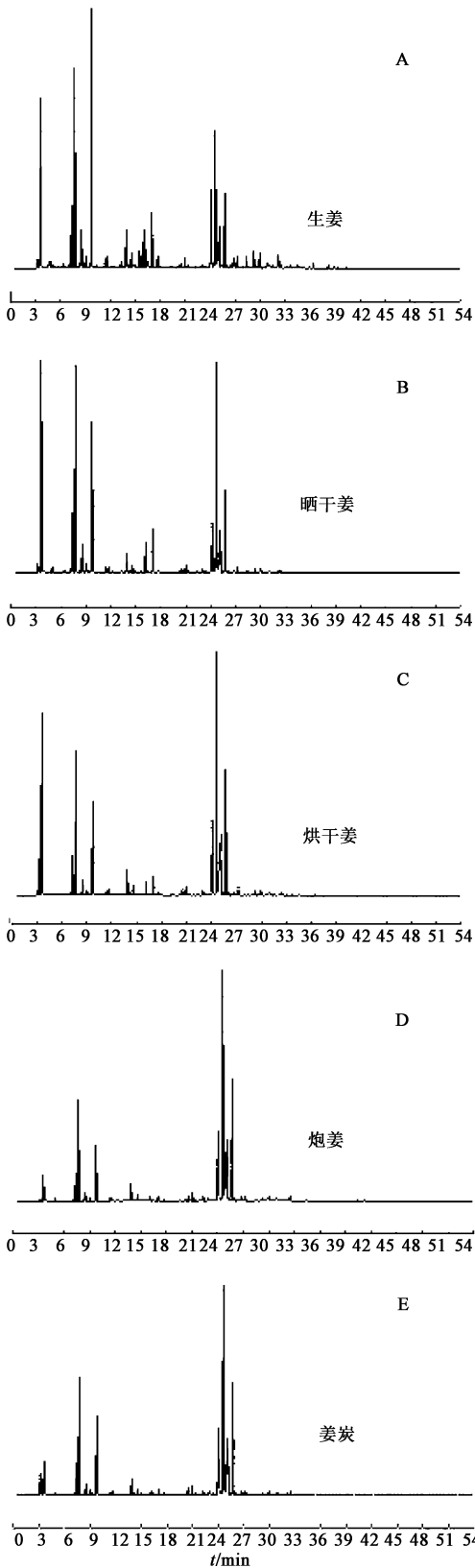


图1 同一产地生姜及其自制炮制品气相色谱

当大的差异(0.35% ~ 1.85%)。

不同样品 GC 和 GC-MS 分析结果表明,不同样品的气相色谱图中,32 个共有色谱峰的峰面积之和

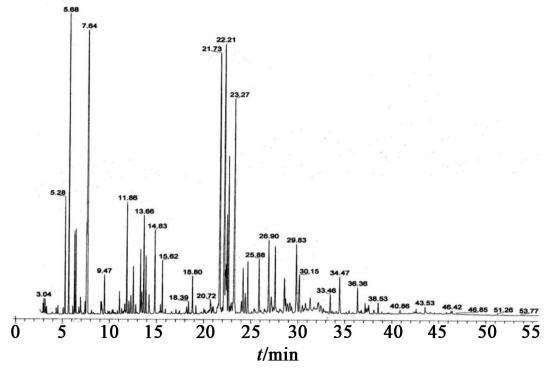


图2 生姜(四川)挥发油样品总离子流

(面积归一化法) 占总峰面积的百分比分别为生姜 73.57% ~ 87.49%, 干姜 75.39% ~ 89.61%, 炮姜 87.64% ~ 93.49% 和姜炭 88.70% ~ 89.31%, 提示 4 种炮制品的挥发油主要化学成分相差不大; 进一步对 32 个共有峰中 20 min 之前的色谱峰进行分析, 生姜、干姜、炮姜和姜炭的色谱图中 20 min 之前的色谱峰面积之和分别为 7.10% ~ 25.08%, 2.34% ~ 5.67%, 1.79% ~ 5.28%, 3.69% ~ 5.18%。这就提示, 生姜在炮制过程中挥发油的化学成分没有明显变化, 只是成分比例关系的变化, 其中生姜中低沸点成分(20 min 以前)较干姜、炮姜、姜炭多, 但是不同产地生姜也有较大差异; 干姜、炮姜、姜炭的挥发性成分没有明显差别, 大量成分茨烯、 β -水芹烯、 α -姜黄烯、 α -反式- β -香柠檬烯和倍半水芹烯在生姜及其不同炮制品均存在。

[参考文献]

- [1] 中国药典.一部[S]. 2010;13, 93.
- [2] 古原实. 气质联用法分析生姜和干姜的挥发油成分和辛辣成分[J]. 国外医学·中医中药分册, 1984, 6(5): 44.
- [3] 李计萍,王跃生,马华,等. 干姜与生姜主要化学成分的比较研究[J]. 中国中药杂志, 2001, 26(11): 748.
- [4] 汪晓辉,卫莹芳,李隆云,等. 榱为生姜与干姜挥发油成分的比较研究[J]. 成都中医药大学学报, 2006, 29(3): 54.
- [5] 徐妮,丁静,赵义,等. 不同干燥条件下生姜挥发油成分的 GC-MS 分析[J]. 中成药, 2008, 30(3): 399.
- [6] 谭建宁. 不同产地生姜挥发油化学成分的 GC-MS 研究[J]. 亚太传统医药, 2011, (4): 23.
- [7] 王维皓,李娟,高慧敏,等. 从 HPLC 特征图谱分析姜在炮制过程中的化学成分变化[J]. 药物分析杂志, 2009, 29(8): 1248.
- [8] 中国药典.一部[S]. 2005.

[责任编辑 顾雪竹]