

GC-MS 分析比较栀子炒制前后脂溶性成分变化

曹玉娜¹, 宋志前², 曾林燕², 魏征¹, 张琳琳², 刘振丽^{2*}

(1. 天津中医药大学中药学院, 天津 300193;

2. 中国中医科学院中医基础理论研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的: 研究栀子炒黄、炒焦和炒炭后脂溶性成分的变化。方法: 采用气相色谱-质谱联用仪, 分析比较栀子及炒制品的脂溶性成分组成和含量变化。结果: 栀子不同程度炒制后检测到 8 个新产生的成分, 为醇、烯、呋喃及吡喃酮类; 同时有 8 个酸类、酯类成分检测不到或含量降低; 各成分相对百分含量发生不同变化。结论: 栀子炒制后脂溶性成分发生变化。

[关键词] 栀子; 炒制前后; 脂溶性成分; 气相色谱-质谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)09-0126-04

Comparative Analysis of Chemical Constituent of Fructus Gardeniae Before and After Processing by GC-MS

CAO Yu-na¹, SONG Zhi-qian², ZENG Lin-yan², WEI Zheng¹, ZHANG Lin-lin², LIU Zhen-li^{2*}

(1. School of Traditional Chinese Medicine, Tianjin University of Traditional Chinese

Medicine, Tianjin 300193, China; 2. Institute of Basic Theory, China Academy

of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] **Objective:** To study on the constituent change of Fructus Gardeniae before and after processing. **Method:** GC-MS was used to analyze and compare of the liposoluble constituents between Fructus Gardeniae and its processed products. **Result:** The results showed that there were changes sophisticatedly before and after processed. Eight chemical compounds produced after processed were alcohol, alkene, furan and pyrone, and eight acids and esters compounds were not detected or the content was reductive. **Conclusion:** The chemical changes in the processing may be the reason of the difference in the effectiveness between Fructus Gardeniae and its processed products.

[Key words] Fructus Gardeniae; processing; liposoluble constituent; GC-MS

栀子具有泻火除烦、清热利湿、凉血解毒、消肿止痛等功效。栀子的炮制品主要是炒栀子、焦栀子和栀子炭等^[1-2]。栀子炒后可降低其苦寒之性, 减少对肠胃的刺激; 炒栀子和焦栀子均有清热除烦的功用, 但炒栀子比焦栀子苦寒之性略强, 一般较热者

甚用炒栀子, 脾胃较虚弱者可用焦栀子, 栀子炭多用于吐血、咯血、咳血、尿血等^[1-2]。栀子的化学成分主要包括环烯醚萜类、黄酮类、萜类、有机酸类等^[3-4]。栀子在炒制后多糖^[5]、环烯醚萜类成分如栀子苷^[6]、二萜色素类成分如藏红花素^[6]等含量发生变化。本文采用 GC-MS 方法分析鉴定了栀子炒黄、炒焦和炒炭后脂溶性成分组成及其相对百分含量变化, 为阐明栀子与其炒制品在功效上的不同提供依据。

1 材料

栀子来自浙江省金华市磐安县, 经北京中医药大学刘春生教授鉴定为茜草科植物栀子 *Gardenia jasminoides* Ellis. 的干燥成熟果实; 二氯甲烷(批号

[收稿日期] 2012-01-05

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(81073050)

[第一作者] 曹玉娜, 硕士研究生, 从事中药质量标准研究, Tel: 010-64014411-2503, E-mail: caoyunazi@163.com

[通讯作者] * 刘振丽, 研究员, 从事中药质量标准研究, Tel: 010-64014411-2503, E-mail: zhenli_liu@sina.com.cn

20110408),无水硫酸钠(批号 20090514)均为分析纯,购自北京化工厂;C₈-C₂₀烷烃混合标准品(批号 1443129)购自美国 Sigma 公司;氦气购自北京兆格气体科技有限公司。日本岛津 GC/MS-QP2010 型气相-质谱联用仪;格兰仕电磁炉(型号 CH2122K);CX-250 超声波清洗器(北京医疗设备二厂);RE-52A 旋转蒸发仪(上海振捷实验设备有限公司);SHB-III 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司)。

2 方法与结果

2.1 栀子及各炮制品制备 生栀子:取原药材,除净杂质,碾碎后备用。炒栀子:取栀子碎块适量,置 130 °C 左右热锅内翻炒约 2 min,至表面深黄色,取出晾凉。

焦栀子:取栀子碎块适量,置 130 °C 左右热锅内翻炒约 6 min,至表面焦黄色,内部黄色,取出晾凉。栀子炭:取栀子碎块适量,置 180 °C 左右热锅内翻炒约 15 min,至表面黑褐色,喷淋少许清水熄灭火星,取出晾干。

2.2 供试品溶液制备 取栀子和不同炒制品粉末(过四号筛)各 0.5 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密加入二氯甲烷 10 mL,称定质量,超声处理 30 min,放冷,再称定质量,用二氯甲烷补足减失的质量,摇匀,滤过,滤液通过无水 Na₂SO₄ 小柱(2 g,柱内径 1.2 cm),回收至干,残渣用二氯甲烷溶解,定容于 2 mL 量瓶中,摇匀,用 0.22 μm 微孔滤膜滤过,即得。

2.3 GC-MS 分析 气相色谱条件:Restek Rxi-5ms 石英毛细管柱(0.25 mm × 30 m,0.25 μm),进样口温度 250 °C,程序升温(起始温度 35 °C,以 5 °C · min⁻¹速率升至 195 °C,保持 2 min,再以 2 °C · min⁻¹速率升至 220 °C,保持 4 min,最后以 5 °C · min⁻¹速率升温至 300 °C),进样量 5 μL,载气 He,流量为 1.77 mL · min⁻¹,分流比为 30:1。

质谱条件:电离方式为 EI,离子源温度为 200 °C,接口温度为 250 °C,电子能量为 70 eV,电离电压为 1 760 V,质量扫描范围 *m/z* 45 ~ 450。

3 结果

对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到各组分的质谱图,经过质谱计算机数据系统检索(质谱数据库 NIST05. LIB, NIST05S. LIB, NIST08. LIB, NIST08S. LIB 及 Wiley9. LIB),同时参考 C₈-C₂₀烷烃混合标准品在此实验条件下的 RI 值及相关文献^[5,7-8],并采用面积归一化法计算各化学成分的相

对含量。见表 1。

由于实验中样品取样量、稀释倍数和进样体积一致,所以参考文献方法^[9]采用峰面积代表各成分含量。二氯甲烷提取物中相对百分含量 > 10% 的成分峰面积变化见图 1。

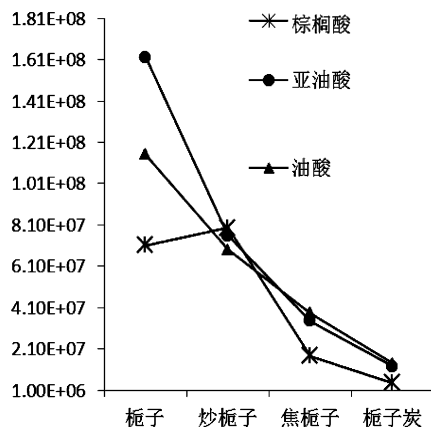


图 1 栀子及炮制品中相对百分含量大于 10% 的化合物峰面积变化

4 讨论

栀子各炮制品的炒制方法经参考文献^[2,10-11]并比较了 130, 180, 200 °C 下炒制不同时间的栀子,以达到外观上与市售饮片相似,即炒栀子为深黄色,焦栀子焦黄色,栀子炭黑褐色。

栀子、炒栀子、焦栀子和栀子炭的总离子流图分别给出了 33, 58, 36, 35 个峰,分别鉴定了其中的 22, 28, 26, 26 个化合物,这些化合物总相对百分含量分别占到了 99.71%, 98.72%, 99.07%, 97.87%,为酸、酯、萜、醛、酮、醇、杂环、烯炔和烷烃类化合物。生品与各炒制品中相对百分含量 > 10% 的化合物均为棕榈酸、亚油酸和油酸,但各成分所占比例在生品与各种炮制品中不同,由图 1 可见 3 种成分的峰面积基本呈降低趋势。

炒制后增加了 2,4-二甲基-1-庚烯、糠醇等 8 种主要为醇、烯、吡喃及吡喃酮。其中 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4 氢-吡喃-4-酮相对含量在炒栀子和焦栀子中呈增加趋势,在焦栀子中达到最大,而在栀子炭中未检测到,有文献认为它是美拉德反应进行的依据^[14-15]。

随炒制时间延长和温度升高,生品中有些酸类和酯类成分检测不到或含量逐渐降低。炒黄后,十七烷酸和亚油酸乙酯检测不到;炒焦后,十二烷酸、(7*E*,10*E*)-7,10-十六碳二烯酸甲酯、顺-9-十六碳烯酸、棕榈酸乙酯检测不到;炒炭后肉豆蔻酸和油酸乙酯消失。

表 1 梔子及炒制品中主要化合物和相对含量

| No. | RI | 分子量 | 化合物名称 | | 相对含量/% | | | |
|-----|-------|-----|---|--|--------|-------|-------|-------|
| | | | | | 梔子 | 炒梔子 | 焦梔子 | 梔子炭 |
| 1 | 835 | 100 | <i>n</i> -caproaldehyde | 己醛 | 0.03 | 0.1 | 0.05 | 0.26 |
| 2 | 844 | 142 | 3,4,5-trimethylheptane | 3,4,5-三甲基庚烷 | - | 0.02 | 0.05 | - |
| 3 | 850 | 128 | 4-methyloctane | 4-甲基辛烷 | - | 0.12 | 0.29 | 0.9 |
| 4 | 865 | 126 | 2,4-dimethyl-1-heptene | 2,4-二甲基-1-庚烯 | - | - | 0.04 | 0.09 |
| 5 | 877 | 98 | 2-furanmethanol | 糠醇 | - | - | 0.08 | 0.24 |
| 6 | 888 | 106 | 1,3-dimethyl-benzene | 1,3-二甲苯 | - | - | - | 0.09 |
| 7 | 947 | 136 | alpha.-thujene | α-侧柏烯 | - | - | 0.02 | 0.08 |
| 8 | 992 | 116 | <i>n</i> -hexanoic acid | 己酸 | 0.08 | 0.17 | 0.08 | 0.24 |
| 9 | 997 | 94 | 2-vinylfuran | 2-乙烯基呋喃 | - | - | - | 0.1 |
| 10 | 1 011 | 144 | <i>n</i> -butyl butyrate | 丁酸丁酯 | - | 0.01 | - | 0.1 |
| 11 | 1 042 | 136 | limonene | 柠檬烯 | - | 0.03 | 0.06 | 0.27 |
| 12 | 1 072 | 170 | 3,7-dimethyldecane | 3,7-二甲基癸烷 | - | - | 0.1 | 0.38 |
| 13 | 1 085 | 130 | <i>n</i> -octanol | 辛醇 | - | 0.02 | 0.04 | 0.12 |
| 14 | 1 119 | 140 | 2,6-dimethyl-5-heptenal | 2,6-二甲基-5-庚烯 | - | - | - | 0.03 |
| 15 | 1 134 | 138 | isophorone | 异佛尔酮 | - | 0.03 | 0.05 | 0.06 |
| 16 | 1 154 | 144 | 3,5-dihydroxy-6-methyl-2,3-dihydro-4H-pyran-4-one | 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4-氢-吡喃-4-酮 | - | 0.02 | 0.06 | - |
| 17 | 1 225 | 172 | <i>n</i> -octyl acetate | 乙酸辛酯 | 0.18 | 0.48 | 0.64 | 1.77 |
| 18 | 1 232 | 150 | 2,6,6-trimethyl-2,4-cycloheptadien-1-one | 2,6,6-三甲基-2,4-环庚烯-1-酮 | 0.04 | 0.11 | 0.45 | 0.62 |
| 19 | 1 306 | 150 | safranal | 藏红花醛 | - | 0.1 | 0.17 | 0.22 |
| 20 | 1 364 | 154 | 3,4-dimethoxyphenol | 3,4-二甲氧基苯酚 | - | - | - | 0.18 |
| 21 | 1 512 | 212 | <i>n</i> -pentadecane | 十五烷 | 0.01 | - | - | - |
| 22 | 1 573 | 200 | <i>n</i> -dodecanoic acid | 十二烷酸 | 0.02 | 0.16 | - | - |
| 23 | 1 716 | 240 | <i>n</i> -heptadecane | 十七烷 | - | 0.07 | 0.04 | - |
| 24 | 1 749 | 226 | <i>Z</i> -11-pentadecenol | <i>Z</i> -11-十五烷烯醇 | - | 0.2 | - | - |
| 25 | 1 770 | 228 | myristic acid | 肉豆蔻酸 | 0.26 | 1.07 | 0.14 | - |
| 26 | 1 933 | 270 | <i>n</i> -hexadecanoic acid methyl ester | 棕榈酸甲酯 | 0.04 | 0.18 | 0.07 | 0.45 |
| 27 | 1 939 | 266 | methyl (7 <i>E</i> ,10 <i>E</i>)-7,10-hexadecadienoate | (7 <i>E</i> ,10 <i>E</i>)-7,10-十六碳二烯酸甲酯 | 0.23 | 0.52 | - | - |
| 28 | 1 945 | 254 | <i>cis</i> -9-hexadecenoic acid | 顺-9-十六碳烯酸 | 0.26 | 0.64 | - | - |
| 29 | 1 972 | 256 | <i>n</i> -hexadecanoic acid | 棕榈酸 | 19.42 | 32.6 | 17.37 | 11.59 |
| 30 | 2 002 | 284 | ethyl palmitate | 棕榈酸乙酯 | 0.02 | 0.07 | - | - |
| 31 | 2 075 | 270 | margaric acid | 十七烷酸 | 0.06 | - | - | - |
| 32 | 2 115 | 294 | linoleic acid methyl ester | 亚油酸甲酯 | 0.24 | 0.49 | 0.37 | 1.47 |
| 33 | 2 121 | 296 | oleic acid methyl ester | 油酸甲酯 | 0.14 | 0.33 | 0.24 | 1.02 |
| 34 | 2 169 | 280 | <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-Octadecadienoic acid | 亚油酸 | 44.26 | 31.07 | 33.99 | 31.81 |
| 35 | 2 175 | 282 | 9-octadecenoic acid | 油酸 | 31.4 | 28.33 | 37.82 | 35.39 |
| 36 | 2 195 | 284 | <i>n</i> -octadecanoic acid | 硬脂酸 | 1.11 | 0.62 | 0.88 | 0.59 |
| 37 | 2 204 | 310 | (<i>Z</i>)-9-octadecenoic acid ethyl ester | 油酸乙酯 | 0.08 | 0.08 | 0.03 | - |
| 38 | 2 923 | 308 | 9,12-octadecadienoic acid (<i>Z</i> , <i>Z</i>)-ethyl ester | 亚油酸乙酯 | 0.04 | - | - | - |
| 39 | 2 986 | 410 | all-trans-squalene | 角鲨烯 | 1.68 | 1.08 | 5.94 | 9.8 |
| 40 | 3 158 | 436 | <i>n</i> -hentriacontane | 三十一烷 | 0.11 | - | - | - |

研究结果显示,梔子在炒黄、炒焦和炒炭后原有的酸和酯类等成分消失或含量降低,同时有新化合

物生成,提示化学成分的组成、比例和含量发生了改变,研究这些变化对阐明梔子及其不同炒制品的功

西北地区商品甘草 HPLC 指纹图谱

李成义, 马艳茹, 李越峰, 王明伟*
(甘肃中医学院, 兰州 730000)

[摘要] 目的:研究西北地区商品甘草的高效液相指纹图谱,为建立商品甘草的行业质量标准提供依据。方法:采用高效液相色谱法,选用 ZORBAX Edipse XDB-C₁₈ 柱(4.60 mm × 250 mm, 5 μm),柱温 25℃,以乙腈-0.05% 磷酸溶液为流动相,检测波长 237 nm,进行梯度洗脱,生成图谱。使用“中药色谱指纹图谱相似度评价系统 2004A”和 SPSS 软件建立 HPLC 对照指纹图谱并进行聚类分析。结果:建立了西北地区商品甘草的高效液相指纹图谱,方法学验证符合要求。16 批商品甘草药材的指纹图谱有 10 个特征共有峰,与生成对照图谱比较相似度均 >0.904,通过聚类分析将 16 批药材聚为 4 类。结论:该方法稳定、可靠,本研究首次采用 HPLC 指纹图谱比较西北地区不同等级的商品甘草,为西北地区商品甘草的质量考察、等级划分提供有益参考。

[关键词] 商品甘草;高效液相色谱;指纹图谱;聚类分析;西北地区

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)09-0129-04

HPLC Fingerprint for Commercial Glycyrrhizae Radix from North-west China

LI Cheng-yi, MA Yan-ru, LI Yue-feng, WANG Ming-wei*
(Gansu College of Traditional Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China)

[Abstract] **Objective:** Research the HPLC fingerprint of the pieces of commercial Glycyrrhizae Radix

[收稿日期] 20111112(002)

[基金项目] 甘肃省自然科学基金项目(1010RJZA214);甘肃省中药材产业科技攻关项目(GYC09-13)

[第一作者] 李成义,教授,硕士生导师,从事中药品种与质量研究,Tel:0931-8765385, E-mail: gslichengyi@163.com

[通讯作者] *王明伟,讲师,硕士,从事中药品种与质量研究,Tel:13389330718, E-mail: wmw2009@126.com

效改变和质量标准制订具有实际应用价值。

[参考文献]

[1] 中国药典.一部[S].2010:231.
[2] 龚千锋.中药炮制学[M].北京:中国中医药出版社,2006:111.
[3] 谢学建,张俊慧,马爱华.中药栀子研究进展[J].时珍国医国药,2000,11(10):943.
[4] 于洋,高昊,戴毅,等.栀子属植物化学成分的研究进展[J].中草药,2010,41(1):148.
[5] 盛萍,王新铃,王青,等.栀子炒炭前后多糖含量分析[J].时珍国医国药,2006,17(3):392.
[6] 陈红,肖永庆,张村,等.栀子炒制过程中栀子苷和藏红花素的含量变化[J].中国中药杂志,2007,32(10):990.
[7] 李小兵,张丽玲.栀子超临界 CO₂ 萃取物的 GC-MS 分析[J].中药材,2003,26(11):794.

[8] 刘海萍.栀子的化学成分及其质量研究[D].北京:首都师范大学,2007.
[9] An Adams, Kourosch Abbaspour Tehrani, Milda Keršienė, et al. Characterization of model melanoidins by the thermal degradation profile [J]. J Agri Food Chem, 2003, 51:4338.
[10] 张彤,马玮芸,陶建生,等.多指标综合评分法优选栀子炭炮制工艺[J].中国药师,2007,10(4):322.
[11] 黄继全.栀子的炮制工艺探讨[J].江西中医药,2007,38(5):63.
[12] Tawara J N, Johnston J J, Goodall M J. Degradation of 3-chloro-p-toluidine hydrochloride in watermelon Bait. Identification and chemical characterization of novel N-glucoside and oxopropanimine [J]. J Agri Food Chem, 1996, 44: 3983.
[13] 张敦铁. Maillard 反应中间体的研究 [D]. 武汉:华中科技大学,2006.

[责任编辑 蔡仲德]