

菟丝子及其炮制品中挥发性成分比较及主成分分析

刘天琪*, 江汉美#, 田宇, 刘金敏(湖北中医药大学药学院/湖北省药用植物研发中心, 武汉 430065)

中图分类号 R284.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2022)06-0729-06

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2022.06.14



摘要 目的 比较菟丝子及其炮制品中的挥发性成分,并进行主成分分析。方法 采用顶空固相微萃取-气质联用技术鉴定菟丝子及盐菟丝子、酒菟丝子中的挥发性成分,采用峰面积归一化法计算各成分的相对百分含量,采用SPSS 21.0软件进行主成分分析。结果 菟丝子及盐菟丝子、酒菟丝子中共鉴定出117种成分,其中菟丝子中有68种(相对百分含量为92.41%),包括植酮、2-甲氧基-3-(2-丙烯基)苯酚、正十五烷、 β -石竹烯等;盐菟丝子中有60种(相对百分含量为89.41%),包括麦芽醇、2,3-二氢苯并呋喃、4-乙烯基-2-甲氧基苯酚等;酒菟丝子中有58种(相对百分含量为87.02%),包括苯乙醇、 β -石竹烯、大牻牛儿烯D等。菟丝子与盐菟丝子、酒菟丝子有24种共有成分,相对百分含量分别为38.56%、30.61%、33.07%;炮制后,共有49种新增成分,如糠醛、正己酸、氧化石竹烯等。主成分分析结果显示,前2个主成分的累计方差贡献率为100%;菟丝子挥发性成分的综合得分最高,其次为酒菟丝子,最后为盐菟丝子。结论 菟丝子中挥发性成分质量较好;其炮制品中的挥发性成分较菟丝子有所增加。

关键词 菟丝子;酒菟丝子;盐菟丝子;挥发性成分;主成分分析;顶空固相微萃取-气质联用技术

Comparison of volatile components and principal component analysis of *Cuscuta chinensis* and its processed products

LIU Tianqi, JIANG Hanmei, TIAN Yu, LIU Jinmin (School of Pharmacy, Hubei University of Chinese Medicine/ Research and Development Center of Medicinal Plant in Hubei Province, Wuhan 430065, China)

ABSTRACT **OBJECTIVE** To compare the volatile components of *Cuscuta chinensis* and its processed products, and to conduct principal component analysis (PCA). **METHODS** The volatile components of *C. chinensis*, *C. chinensis* stir-frying with saltwater, *C. chinensis* stir-frying with wine were identified by headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry. The relative percentage of each component was calculated by area normalization method. The PCA was conducted by using SPSS 21.0 software. **RESULTS** A total of 117 compounds were identified from *C. chinensis*, *C. chinensis* stir-frying with saltwater and *C. chinensis* stir-frying with wine, of which 68 compounds were identified from *C. chinensis* (relative percentage of 92.41%), such as phytone, 2-methoxy-3-(2-propenyl) phenol, *n*-pentadecane, β -caryophyllene. Sixty compounds (relative percentage of 89.41%) were identified from *C. chinensis* stir-frying with saltwater, such as maltol, 2, 3-dihydro-benzofuran, 4-vinyl-2-methoxyphenol. Fifty-eight compounds (relative percentage of 87.02%) were identified from *C. chinensis* stir-frying with wine, such as phenylethanol, β -caryophyllene, macrocarehe D. There were 24 common components in the three, and relative percentage of them were 38.56%, 30.61%, 33.07%, respectively. After processing, there were 49 new components, such as furfural, *n*-hexanoic acid, caryophyllene oxide. The results of PCA showed that the cumulative contribution rate of the former two principal components was 100%; comprehensive score of volatile components of *C. chinensis* was the highest, followed by *C. chinensis* stir-frying with wine and *C. chinensis* stir-frying with saltwater. **CONCLUSIONS** The quality of volatile components in *C. chinensis* is good; the volatile components in processed products are more than those in *C. chinensis*.

KEYWORDS *Cuscuta chinensis*; *Cuscuta chinensis* stir-frying with wine; *Cuscuta chinensis* stir-frying with saltwater; volatile components; principal component analysis; headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry

菟丝子为旋花科植物南方菟丝子 *Cuscuta australis* R. Br.或菟丝子 *Cuscuta chinensis* Lam.的干燥成熟种子,味辛、甘,性平,归肝、肾、脾经,具有补益肝肾、固精缩尿、安胎、明目、止泻、消风祛斑之功效,用于临床治疗肝肾不足、腰膝酸软、阳痿遗精、遗尿尿频、肾虚胎漏、脾肾虚泻等^[1]。现代研究表明,菟丝子含有挥发性类、黄酮

类、甾体类和多糖类等成分,在治疗男性不育、糖尿病、卵巢早衰和抑制动脉粥样硬化等方面具有较好效果^[2]。

2020年版《中国药典》(一部)收录的菟丝子炮制品为盐菟丝子^[1],此外其酒制品也较为常用^[3]。菟丝子经炮制后,其有效成分及含量均发生变化,使得菟丝子的性味和疗效也发生改变^[4-5]。由于菟丝子富含油脂,故挥发性成分是菟丝子的主要成分,具有一定的药理作用,如麦芽醇具有补肾固精、补益肝肾的功效,石竹烯可止痛,棕榈酸可抗肿瘤、降血脂^[6]。目前,关于菟丝子的研究主要为黄酮类成分,对其挥发性成分研究不够深入,

* 硕士研究生。研究方向:中药及天然药物活性成分。E-mail: 894315380@qq.com

通信作者:教授,硕士生导师。研究方向:中药及天然药物活性成分。E-mail: 13807186811@qq.com

如裴学军等^[6]从5个不同产地15批菟丝子中共鉴定出52种挥发性成分,但分析不够全面。本研究通过使用食盐和黄酒两种常用辅料,分析炮制方法对菟丝子挥发性成分的影响。

固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)技术作为一种新颖的样品前处理与富集技术,因操作简单、费用低廉,成为最常用的样品前处理方法之一^[7]。顶空固相微萃取-气质联用(headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)技术已被广泛用于医药行业的质量分析领域,常应用于不同药用部位、不同基原、不同产地中药材的质量分析和不同混伪品挥发性成分的差异分析,其提取效果、所得色谱及成分信息、精密度等方面均优于高效液相色谱、气相色谱等其他方法^[8]。主成分分析(principal component analysis, PCA)可以通过对数据进行降维、变量提取与压缩处理并确定中药资源的分类,从而获得可用于中药分析鉴别的有效信息^[9]。基于此,本研究拟采用HS-SPME-GC-MS技术鉴别菟丝子及其炮制品(盐菟丝子、酒菟丝子)中的挥发性成分,同时进行PCA,以分析炮制方法对菟丝子挥发性成分的影响,旨在从挥发性成分的角度为其临床合理应用提供科学依据。

1 材料

1.1 主要仪器

本研究所用主要仪器有C-MAG HS-4型手动SPME进样装置(德国IKA公司),6890/5973型气相色谱-质谱联用仪(美国Agilent公司),顶空瓶(规格15 mL)、65 μm聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯(polydimethylsiloxane/divinylbenzene, PDMS/DVB)萃取纤维头(美国Supelco公司),ALC-210.2型电子天平(北京赛多利斯天平有限公司)等。

1.2 主要药品与试剂

菟丝子药材(批号20200913)于2020年11月购自国药控股湖北有限公司,经湖北中医药大学药学教研室杨红兵教授鉴定为旋花科植物菟丝子*C. chinensis* Lam.的干燥成熟种子;食盐(批号C20190807L7乙C)购自湖北盐业集团有限公司;黄酒(批号20200311,酒精度11度)购自十堰天香黄酒有限公司;水为超纯水。

2 方法与结果

2.1 菟丝子炮制品的制备

取菟丝子药材,除去杂质,洗净,干燥,得净菟丝子。取净菟丝子,加入药材量2%的食盐,参照2020年版《中国药典》(四部)通则“0213盐炙法”炒至微鼓起,即得盐菟丝子^[10]。取净菟丝子,加入药材量30%的黄酒,闷润9 h,再于100℃下烘制60 min,即得酒菟丝子^[11]。取净菟丝子适量,粉碎,过40目筛,备用。

2.2 萃取条件考察

2.2.1 取样量 分别精密称取净菟丝子粉末0.40、0.60、0.80、1.00、1.20 g,置于顶空瓶中,插入装有PDMS/DVB萃取纤维头的手动进样装置,于60℃下加热平衡10 min,再压缩手柄伸出PDMS/DVB萃取纤维头萃取20 min,取出后立即插至气相色谱-质谱联用仪进样口中解吸3 min,按“2.3”项下色谱与质谱条件进样测定,记录峰面积。以色谱峰的总峰面积为指标,考察不同取样量对菟丝子挥发性成分萃取效果的影响(图1A)。结果显示,当取样量为0.60 g时,色谱峰的总峰面积最大,故选择取样量为0.60 g。

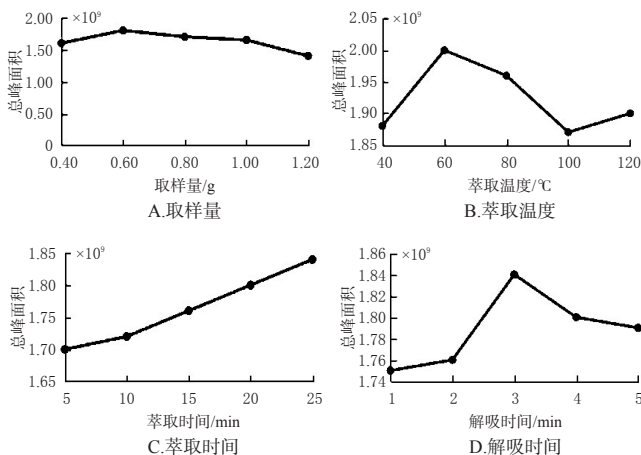


图1 各因素对菟丝子挥发性成分萃取效果的影响

2.2.2 萃取温度 精密称取净菟丝子粉末0.60 g,置于顶空瓶中,插入装有PDMS/DVB萃取纤维头的手动进样装置,分别于40、60、80、100、120℃下加热平衡10 min,再压缩手柄伸出PDMS/DVB萃取纤维头萃取20 min,取出后立即插至气相色谱-质谱联用仪进样口中解吸3 min,按“2.3”项下色谱与质谱条件进样测定,记录峰面积。以色谱峰的总峰面积为指标,考察不同萃取温度对菟丝子挥发性成分萃取效果的影响(图1B)。结果显示,当萃取温度为60℃时,色谱峰的总峰面积最大,故选择萃取温度为60℃。

2.2.3 萃取时间 精密称取净菟丝子粉末0.60 g,置于顶空瓶中,插入装有PDMS/DVB萃取纤维头的手动进样装置,于60℃下加热平衡10 min,再压缩手柄伸出PDMS/DVB萃取纤维头分别萃取5、10、15、20、25 min,取出后立即插至气相色谱-质谱联用仪进样口中解吸3 min,按“2.3”项下色谱与质谱条件进样测定,记录峰面积。以色谱峰的总峰面积为指标,考察不同萃取时间对菟丝子挥发性成分萃取效果的影响(图1C)。结果显示,当萃取时间为25 min时,色谱峰的总峰面积最大,故选择萃取时间为25 min。

2.2.4 解吸时间 精密称取净菟丝子粉末0.60 g,置于顶空瓶中,插入装有PDMS/DVB萃取纤维头的手动进样装置,于60℃下加热平衡10 min,再压缩手柄伸出

PDMS/DVB 萃取纤维头萃取 25 min,取出后立即插至气相色谱-质谱联用仪进样口中分别解吸 1、2、3、4、5 min,按“2.3”项下色谱与质谱条件进样测定,记录峰面积。以色谱峰的总峰面积为指标,考察不同解吸时间对菟丝子挥发性成分萃取效果的影响(图 1D)。结果显示,当解吸时间为 3 min 时,色谱峰的总峰面积最大,故选择解吸时间为 3 min。

2.2.5 萃取条件的确定 综合上述结果,本研究确定最终的萃取条件为:取净菟丝子粉末 0.60 g,置于顶空瓶中,插入装有 PDMS/DVB 萃取纤维头的手动进样装置,于 60 °C 下加热平衡 10 min,再压缩手柄伸出 PDMS/DVB 萃取纤维头萃取 25 min,取出后立即插至气相色谱-质谱联用仪进样口中解吸 3 min。

2.3 色谱与质谱条件

2.3.1 色谱条件 色谱柱为 HP-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);升温程序为初始温度 50 °C,以 5 °C/min 升至 100 °C,再以 15 °C/min 升至 180 °C,最后以 180 °C 保持 3 min;载气为高纯度氦气(99.999%);流速为 0.8 mL/min;进样口温度为 230 °C;进样方式为不分流进样;进样量为 0.60 g。

2.3.2 质谱条件 离子源为电子轰击离子源;离子源温度为 230 °C;电子能量为 70 eV;四极杆温度为 150 °C;扫描范围为 m/z 35~550。

2.4 菟丝子及其炮制品的挥发性成分分析

取净菟丝子及其炮制品,按“2.2.5”项下方法萃取,再按“2.3”项下色谱与质谱条件进样,得菟丝子及其炮制品挥发性成分的总离子流图(图 2),采用峰面积归一化法计算各成分的相对百分含量,并与 NIST08 质谱数据库(相似度为 80% 以上)进行对比、鉴定,结果见表 1。由表 1 可知,菟丝子中共鉴定出 68 种成分,总相对百分含量为 92.41%,含量最高的为植酮(10.25%),其次为 2-甲氧基-3-(2-丙烯基)苯酚(8.49%)、正十五烷(5.59%)、 β -石竹烯(4.55%)等;盐菟丝子中共鉴定出 60 种成分,总相对百分含量为 89.41%,含量最高的为麦芽醇(13.44%),其次为 2,3-二氢苯并呋喃(4.72%)、4-乙烯基-2-甲氧基苯酚(4.32%)等;酒菟丝子中共鉴定出 58 种成分,总相对百分含量为 87.02%,含量最高的为苯乙醇(13.22%),其次为 β -石竹烯(4.96%)、大牻牛儿烯 D(4.23%)、4-乙烯基-2-甲氧基苯酚(3.63%)等;49 种成分为炮制后新增成分,如糠醛、正己酸、氧化石竹烯等。

2.5 菟丝子及其炮制品中挥发性成分种类和相对百分含量分析

根据表 1 所得成分信息,将菟丝子及其炮制品中挥发性成分分为 9 类,包括醛类、烯类、烷类等(表 2)。其中,菟丝子中相对百分含量最高的是烯类成分,为 20.98%。经炮制后,盐菟丝子和酒菟丝子中的烯类成分相对百分含量均有所下降,分别为 8.97%、18.75%;醛类

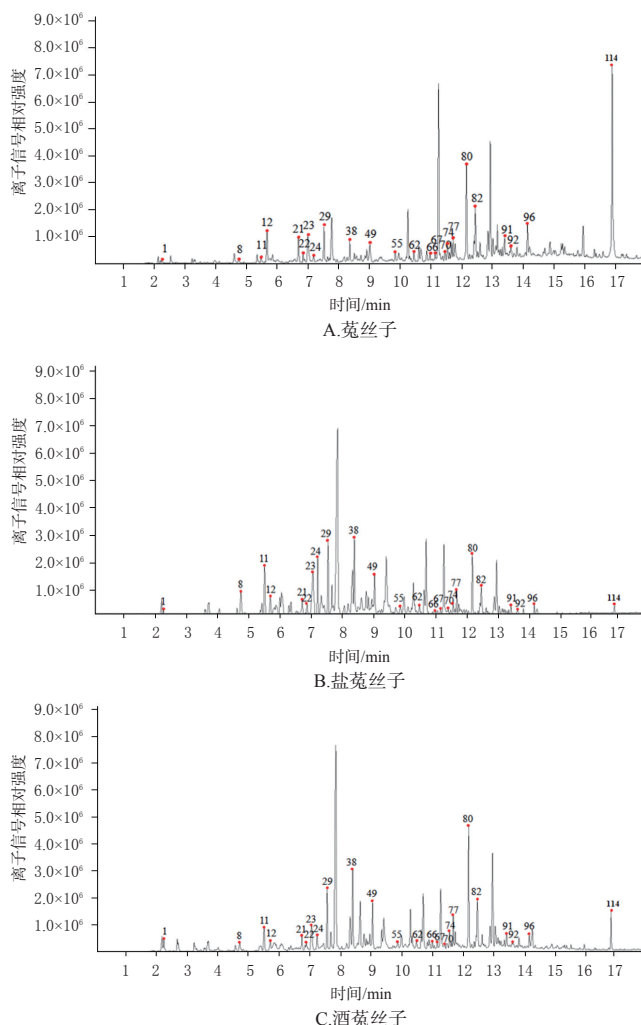


图 2 菟丝子及其炮制品挥发性成分的总离子流图

表 1 菟丝子及其炮制品的挥发性成分鉴定结果

峰号	保留时间/min	化合物	分子式	相对百分含量/%		
				菟丝子	盐菟丝子	酒菟丝子
1	2.25	2-甲基丁醛	C ₅ H ₁₀ O	0.30	0.32	0.56
2	2.69	甲酸异戊酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	/	/	0.81
3	3.24	乙氧基三乙基硅烷	C ₈ H ₂₀ OSi	0.17	/	/
4	3.32	正己醛	C ₆ H ₁₂ O	0.27	0.33	/
5	3.61	2-甲基吡嗪	C ₅ H ₈ N ₂	/	0.55	0.26
6	3.72	糠醛	C ₅ H ₆ O ₂	/	1.01	0.77
7	4.05	糠醇	C ₅ H ₈ O ₂	/	0.62	0.41
8	4.75	2,5-二甲基吡嗪	C ₆ H ₈ N ₂	0.23	1.52	0.50
9	5.35	2-庚烯醛	C ₇ H ₁₂ O	0.49	/	/
10	5.41	1-环戊烯羧酸	C ₆ H ₈ O ₂	/	/	0.59
11	5.51	5-甲基呋喃醛	C ₆ H ₈ O ₂	0.32	2.20	1.26
12	5.69	1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	1.53	1.02	0.67
13	5.77	甲基庚烯酮	C ₈ H ₁₄ O	0.40	/	/
14	5.82	正己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	/	0.84	1.46
15	5.85	2-戊基呋喃	C ₈ H ₁₄ O	0.70	/	/
16	5.88	2-环庚烯-1-酮	C ₇ H ₁₀ O	/	1.02	/
17	6.08	2-乙基-5-甲基吡嗪	C ₇ H ₁₀ N ₂	/	2.74	1.21
18	6.32	2-吡咯甲醛	C ₅ H ₅ NO	/	0.49	0.20
19	6.52	甲基环戊烯醇酮	C ₆ H ₈ O ₂	/	0.45	/
20	6.58	苯甲醇	C ₇ H ₈ O	0.42	/	/
21	6.71	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	1.24	1.25	0.81

/: 未检出

续表 1

峰号	保留时间/min	化合物	分子式	相对百分含量/%		
				菟丝子	盐菟丝子	酒菟丝子
22	6.87	反式-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₆ O	0.56	1.02	0.82
23	7.05	2-乙酰基吡咯	C ₆ H ₈ NO	2.05	3.63	1.83
24	7.21	2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	0.43	2.16	0.99
25	7.33	2,3-二甲基-5-乙基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	/	1.71	/
26	7.40	2,3,4-三甲基环戊-2-烯酮	C ₈ H ₁₂ O	0.58	/	/
27	7.41	2,3,4-三甲基环戊-2-烯-1-酮	C ₈ H ₁₂ O	/	0.78	/
28	7.44	愈创木酚	C ₈ H ₁₀ O	/	/	1.07
29	7.54	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	1.59	2.49	2.39
30	7.64	(-)- α -侧柏酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.25	/	/
31	7.66	侧柏酮	C ₁₀ H ₁₆ O	/	1.92	/
32	7.68	(-)-宁酮	C ₉ H ₁₆ O ₂	/	/	1.09
33	7.77	麦芽醇	C ₈ H ₁₆ O ₃	3.10	13.44	/
34	7.85	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	/	/	13.22
35	8.06	N-甲基-2-吡咯甲醛	C ₆ H ₈ NO	/	0.90	/
36	8.18	2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮	C ₈ H ₁₂ O ₂	0.55	/	/
37	8.32	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	C ₈ H ₁₀ O ₄	/	2.70	1.95
38	8.39	反式-2-壬醛	C ₉ H ₁₈ O	1.00	3.20	3.36
39	8.51	辛基环丙烷	C ₁₁ H ₂₂	0.58	/	/
40	8.56	正癸烯	C ₁₀ H ₂₀	/	/	0.68
41	8.61	(\pm)-异龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	0.44	1.62	/
42	8.65	丁二酸二乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₄	/	/	2.75
43	8.72	4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.42	/	/
44	8.76	1-(2-吡喃基甲基)-1H-吡咯	C ₈ H ₁₀ NO	/	1.57	/
45	8.77	(-)-4-萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	/	/	1.10
46	8.84	二乙二醇醚	C ₈ H ₁₆ O ₃	/	0.87	0.61
47	8.95	3-甲氧基-2-甲基-4H-吡喃-4-酮	C ₈ H ₁₀ O ₃	1.05	1.19	/
48	8.96	α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	/	/	0.85
49	9.03	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	1.20	2.10	2.18
50	9.19	反,反-2,4-壬二烯醛	C ₉ H ₁₆ O	/	0.60	/
51	9.39	2-甲基苯甲醛	C ₈ H ₈ O	0.96	/	/
52	9.42	2,3-二氢苯并呋喃	C ₈ H ₈ O	/	4.72	3.07
53	9.51	5-羟甲基糠醛	C ₆ H ₈ O ₃	/	0.94	/
54	9.71	2-甲基-6-(3-甲基-丁基)-吡嗪	C ₁₀ H ₁₆ N ₂	/	0.80	/
55	9.86	对甲氧基苯甲醛	C ₈ H ₈ O ₂	0.49	0.61	0.72
56	9.95	环癸烷	C ₁₀ H ₂₀	0.68	/	/
57	9.98	2-异丙烯基苯胺	C ₈ H ₁₀ N	/	1.26	/
58	9.99	壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	/	/	1.13
59	10.26	左旋乙酸冰片酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	2.97	/	2.16
60	10.28	丁位辛内酯	C ₈ H ₁₄ O ₂	/	2.72	/
61	10.34	黄樟素	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	/	/	0.80
62	10.47	2-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	0.43	0.79	0.77
63	10.61	十二甲基环六硅氧烷	C ₁₂ H ₂₈ O ₆ Si ₆	0.62	/	/
64	10.67	2-甲氧基-4-乙基苯酚	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.87	/	/
65	10.69	4-乙基-2-甲氧基苯酚	C ₈ H ₁₀ O ₂	/	4.32	3.63
66	10.99	(\pm)- δ -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.37	0.23	0.43
67	11.15	(-)- α -萜荜茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	0.42	0.34	0.46
68	11.25	2-甲氧基-3-(2-丙基基)苯酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	8.49	/	3.12
69	11.26	丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	/	3.32	/
70	11.39	2-丁基-2-辛烯醛	C ₁₂ H ₂₂ O	0.29	0.30	0.39
71	11.46	丁酸辛酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.44	/	/
72	11.47	橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	/	/	0.48
73	11.47	2,3,5-三甲基己烷	C ₈ H ₂₀	/	0.32	/
74	11.55	(-)- α -蒎烯	C ₁₅ H ₂₄	0.85	0.58	0.98
75	11.60	癸酸乙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.35	/	/
76	11.68	正十四烷	C ₁₄ H ₃₀	/	1.09	1.59
77	11.73	β -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	1.78	0.45	1.81
78	11.79	甲基丁香酚	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	1.34	0.54	/
79	11.90	5-甲基水杨酸	C ₈ H ₁₀ O ₃	/	0.35	/

续表 1

峰号	保留时间/min	化合物	分子式	相对百分含量/%		
				菟丝子	盐菟丝子	酒菟丝子
80	12.17	β -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	4.55	2.35	4.96
81	12.36	环十四烷	C ₁₄ H ₂₈	/	/	0.41
82	12.46	(E)- β -金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	3.34	2.04	2.96
83	12.52	(Z)- α -红没药烯	C ₁₅ H ₂₄	0.48	/	/
84	12.60	α -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	1.30	/	/
85	12.86	十四甲基环七硅氧烷	C ₁₄ H ₂₈ O ₇ Si ₇	1.97	/	/
86	12.94	正十五烷	C ₁₅ H ₃₂	5.59	/	/
87	12.95	大犍牛儿烯D	C ₁₅ H ₂₄	/	2.19	4.23
88	13.13	2,4-二叔丁基苯酚	C ₁₈ H ₂₂ O	/	/	1.08
89	13.16	(S)-1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)环己烯	C ₁₈ H ₃₄	3.55	/	/
90	13.32	1,2,4a,5,6,8a-六氢-1-异丙基-4,7-二甲基萘	C ₁₅ H ₂₄	0.63	/	/
91	13.40	δ -杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	2.03	0.47	1.02
92	13.62	二氢猕猴桃内酯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	1.47	0.38	0.79
93	13.71	1-十六烯	C ₁₆ H ₃₂	0.63	/	/
94	13.81	3-甲基十五烷	C ₁₆ H ₃₄	/	0.26	1.05
95	14.08	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.67	/	/
96	14.15	正十六烷	C ₁₆ H ₃₄	1.84	0.32	0.68
97	14.24	氧化石竹烯	C ₁₅ H ₂₆ O	/	0.32	1.22
98	14.71	5-丙基十三烷	C ₁₆ H ₃₄	1.45	/	/
99	14.72	三十一烷	C ₁₅ H ₃₄	/	/	0.34
100	14.87	2,5-二(三甲基硅氧基)-三甲基硅苯甲酸酯	C ₁₆ H ₃₀ O ₂ Si ₃	1.60	/	/
101	15.04	(7E)-7-十七碳烯	C ₁₇ H ₃₄	0.79	/	/
102	15.05	2-己基-1-癸醇	C ₁₆ H ₃₄ O	/	0.20	/
103	15.28	十七烷	C ₁₇ H ₃₆	2.16	/	/
104	15.35	2,6,10,14-四甲基十五烷	C ₁₆ H ₃₄	1.20	/	/
105	15.36	姥鲛烷	C ₁₆ H ₃₄	/	/	0.19
106	15.50	硬脂烷醛	C ₁₈ H ₃₆ O	/	/	0.15
107	15.78	1-十六烯	C ₁₆ H ₃₂	0.89	/	/
108	15.95	3-羟亚甲基吡啶-2-酮	C ₈ H ₁₀ NO ₂	1.92	/	/
109	15.96	2-烯丙基-4-甲基苯酚	C ₁₀ H ₁₂ O	/	/	0.27
110	16.32	十四酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.84	/	/
111	16.48	植烷	C ₂₀ H ₄₂	0.39	/	/
112	16.6	1,2-二苯氧基乙烷	C ₁₄ H ₁₆ O ₂	0.70	/	/
113	16.82	植物醇	C ₂₀ H ₄₀ O	/	0.10	/
114	16.90	植酮	C ₁₈ H ₃₆ O	10.25	0.84	1.73
115	17.25	环十四烷	C ₁₄ H ₂₈	0.48	/	/
116	17.36	十五酸乙酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.31	/	/
117	17.69	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.16	/	/

表 2 菟丝子及其炮制品中挥发性成分种类及相对百分含量分析

成分种类	菟丝子		盐菟丝子		酒菟丝子	
	数量/个	相对百分含量/%	数量/个	相对百分含量/%	数量/个	相对百分含量/%
醛类	12	8.71	15	17.76	12	13.61
烯类	13	20.98	9	8.97	10	18.75
烷类	13	17.83	4	1.99	6	4.26
酮类	7	15.00	7	8.90	3	4.77
醇类	4	5.47	5	15.38	6	16.73
酯类	9	8.81	2	3.10	4	6.51
酚类	3	10.70	3	8.18	5	9.17
吡嗪	2	0.66	6	9.48	4	2.96
其他	5	4.25	9	15.65	8	10.26
合计	68	92.41	60	89.41	58	87.02

和醇类成分的相对百分含量均有所增加,分别升高到17.76%、15.38%(盐菟丝子)和13.61%、16.73%(酒菟丝子)。这可能与烯烃在高温下经氧化反应生成醛和醇有关^[12],表明菟丝子及其炮制品的主要挥发性成分种类和含量存在一定差异。

2.6 菟丝子及其炮制品中共有挥发性成分分析

菟丝子与其炮制品有24个共有成分,这些共有成分在菟丝子、盐菟丝子、酒菟丝子中的相对百分含量分别为38.56%、30.61%、33.07%。各共有成分含量存在一定差异,如植酮在菟丝子中的相对百分含量为10.25%,在盐菟丝子中为0.84%,在酒菟丝子中为1.73%; β -石竹烯在菟丝子中的相对百分含量为4.55%,在盐菟丝子中为2.35%,在酒菟丝子中为4.96%。

2.7 菟丝子及其炮制品挥发性成分的PCA

由表1可见,菟丝子及其炮制品中挥发性成分鉴定结果数据呈离散状态。采用SPSS 21.0软件对菟丝子及其炮制品中9类挥发性成分的相对百分含量进行PCA,得主成分的特征值及其方差贡献率(表3)和各类成分的主成分特征向量及载荷矩阵(表4)。由表3、表4可知,第1主成分的方差贡献率为86.031%,主要反映烯类、酯类、吡嗪类成分的变异信息,且与烯类和酯类成分呈正相关,与吡嗪类成分呈负相关;第2主成分的方差贡献率为13.969%,主要反映醇类和酮类成分的变异信息,且与酮类成分呈正相关,与醇类成分呈负相关;2个主成分的累计方差贡献率为100%,表明前2个主成分能反映样品的整体信息。

表3 主成分的特征值及其方差贡献率

主成分	特征值	方差贡献率/%	累计方差贡献率/%
1	7.743	86.031	86.031
2	1.257	13.969	100

表4 主成分的特征向量及载荷矩阵

成分种类	第1主成分		第2主成分	
	特征向量	特征载荷	特征向量	特征载荷
烯类(X_1)	0.355	0.988	0.137	0.153
醇类(X_2)	-0.151	-0.422	-0.809	-0.907
酮类(X_3)	0.047	0.132	0.884	0.991
酚类(X_4)	0.291	0.811	0.522	0.585
醛类(X_5)	-0.306	-0.853	-0.466	-0.523
酯类(X_6)	0.332	0.925	0.339	0.380
吡嗪类(X_7)	-0.350	-0.973	-0.206	-0.230
烷类(X_8)	0.225	0.627	0.695	0.779
其他(X_9)	-0.309	-0.861	-0.453	-0.509

以这2个主成分代替9类成分所表达的信息进行综合评价,得到各主成分得分:主成分1得分(F_1)= $0.355X_1-0.151X_2+0.047X_3+0.291X_4-0.306X_5+0.332X_6-0.350X_7+0.225X_8-0.309X_9$,主成分2得分(F_2)= $0.137X_1-0.809X_2+0.884X_3+0.522X_4-0.466X_5+0.339X_6-0.206X_7-0.695X_8-0.453X_9$,综合得分= F_1+F_2 (综合得分越高,表示菟丝子挥发性成分的质量越好^[6]),综合得分及排序见

表5。结果显示,第1主成分得分最高的是酒菟丝子,第2主成分得分最高的是菟丝子;综合得分最高的是菟丝子,其次是酒菟丝子,最后是盐菟丝子。

表5 主成分综合得分及排序

样品	F_1	F_2	综合得分	排序
菟丝子	3.779	5.160	8.939	1
盐菟丝子	-3.515	-1.370	-4.885	3
酒菟丝子	4.758	-6.874	-2.116	2

3 讨论

本研究结果显示,菟丝子及盐菟丝子、酒菟丝子中共有挥发性成分117种,其中共有成分24种,其相对百分含量分别占菟丝子、酒菟丝子和盐菟丝子挥发性成分总量的38.56%、30.61%、33.07%。在炮制过程中,菟丝子在高温和辅料(食盐、黄酒)的作用下,既可以产生新的挥发性成分,也可以发生降解,使其挥发性成分减少^[13],因此菟丝子及其炮制品中挥发性成分的种类和含量存在一定差异。

在两种炮制品中,有11种共有成分的相对百分含量增加,分别为2-甲基丁醛、2,5-二甲基吡嗪、5-甲基呋喃醛、反式-2-辛烯醛、2-乙基-3,6-二甲基吡嗪、壬醛、反式-2-壬醛、癸醛、对甲氧基苯甲醛、2-甲基萘、2-丁基-2-辛烯醛;6种共有成分的相对百分含量降低,分别为1-辛烯-3-醇、(E)- β -金合欢烯、 δ -杜松烯、二氢猕猴桃内酯、正十六烷、植酮;另有5种共有成分[(\pm)- δ -榄香烯、(-)- α -萜澄茄油烯、(-)- α -蒎烯、 β -榄香烯、 β -石竹烯]在盐菟丝子中的相对百分含量降低,但在酒菟丝子中的相对百分含量增加;2种共有成分(苯乙醛、2-乙酰基吡咯)在盐菟丝子中的相对百分含量增加,但在酒菟丝子中的相对百分含量降低。研究表明,癸醛、对甲氧基苯甲醛等成分具有抗菌作用^[14-15], β -石竹烯、植酮具有抗氧化作用^[16-17], β -榄香烯具有抗氧化、抗凝血和抗血栓等作用^[18],提示经炮制后,菟丝子的抗菌作用可能加强,但抗氧化作用可能不如菟丝子。有49种成分为炮制后新增成分,如糠醛、正己酸、氧化石竹烯等。氧化石竹烯具有抗炎、抗肿瘤、平喘和镇咳作用^[19],提示经炮制后,新增的挥发性成分可能会改变菟丝子的药性和药理作用。PCA结果显示,菟丝子挥发性成分的综合得分最高,其次为酒菟丝子,最后为盐菟丝子,表明菟丝子中挥发性成分质量优于两种炮制品。

综上所述,菟丝子中挥发性成分质量较好,其炮制品中的挥发性成分较菟丝子有所增加。

(感谢江汉美导师对本文的指导)

参考文献

- [1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S]. 2020年版.北京:中国医药科技出版社,2020:322.
- [2] 张新轩.菟丝子的药学研究进展[J].海峡药学,2021,33(3):56-59.
- [3] 徐丽媛,吕永磊,王丹,等.南方菟丝子不同炮制品多糖含

- 量的比较研究[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(7):119-122.
- [4] 肖岚,杨梓懿,陈曦.不同炮制方法对菟丝子中多糖含量的影响[J].湖南中医药大学学报,2011,31(5):44-45,72.
- [5] 杨颂,蒯丹平,李莎莎,等.菟丝子生品及3种炮制品中总黄酮含量的比较研究[J].世界科学技术:中医药现代化,2015,17(1):178-181.
- [6] 裴学军,卢金清,黎强,等. HS-SPME-GC-MS法分析不同产地菟丝子中的挥发性成分[J].中国药房,2016,27(21):3006-3009.
- [7] 黄晶玲,江汉美,肖宇硕,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析不同品牌艾柱及艾条挥发性成分[J].国际药学研究杂志,2018,45(4):308-313.
- [8] 荆文光,程显隆,郭晓晗,等.中药及天然药物质量分析样品前处理技术研究进展[J].药物分析杂志,2021,41(9):1487-1504.
- [9] 黄晶玲,江汉美,邸江雪,等. HS-SPME-GC-MS和主成分分析比较枇杷叶、花、茎的挥发性成分[J].现代食品科技,2019,35(6):295-300.
- [10] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[S]. 2020年版.北京:中国医药科技出版社,2020:31.
- [11] 李春雨,李彦明,王树,等.均匀设计和回归分析优选菟丝子酒炙工艺[J].中成药,2010,32(7):1162-1165.
- [12] 李凯利,高景鹏,曹洁,等. 3种植物浸液对白纹伊蚊产卵的影响研究[J].中国媒介生物学及控制杂志,2017,28(1):4-8.
- [13] 张希,廖宇娇,陈志敏,等.五子衍宗丸中各药物的炮制方法及研究现状[J].亚太传统医药,2019,15(9):195-198.
- [14] 吴惠贞.罗伊氏乳杆菌发酵制备抑菌物质及其特性研究[D].广州:华南理工大学,2020.
- [15] 贺慧,张彤,李婷婷.“平战”结合的社区可食景观营造:基于传染性疾病预防的思考[J].中国园林,2021,37(5):56-61.
- [16] 姚诚,钟芙蓉,廖海浪,等.沉香挥发油化学成分及药理活性研究进展[J].天然产物研究与开发,2020,32(11):1943-1953.
- [17] 李树炎,徐晓燕,王林,等.茶树鲜叶和鲜花精油成分及清除DPPH自由基能力的比较[J].江苏农业科学,2020,48(6):184-188.
- [18] 李涛,冯雪,冯雪,等.液液微萃取GC-MS分析香茅草提取物给予大鼠后血浆中 β -榄香烯及药代动力学特征[J].药学学报,2021,56(7):1820-1825.
- [19] 刘梦菲,江汉美,卢金清,等.基于GC-MS分析蜜炙对前胡中挥发性成分的影响[J].中国医院药学杂志,2019,39(18):1851-1856.

(收稿日期:2021-09-25 修回日期:2022-01-24)

(编辑:陈 宏)

(上接第728页)

- [12] 申辉,范学辉,张清安,等.苦杏仁皮水不溶性膳食纤维提取工艺优化及其特性分析[J].食品科学,2014,35(20):6-10.
- [13] ARRÁEZ-ROMÁN D, FU S P, SAWALHA S M S, et al. HPLC/CE-ESI-TOF-MS methods for the characterization of polyphenols in almond-skin extracts[J]. Electrophoresis, 2010,31(13):2289-2296.
- [14] TEETS A S, MINARDI C S, SUNDARARAMAN M, et al. Extraction, identification, and quantification of flavonoids and phenolic acids in electron beam-irradiated almond skin powder[J]. J Food Sci, 2009, 74(3):C298-C305.
- [15] 宁建红,张杰,李霞.膳食纤维的生理功能、制备方法和改性技术的研究进展[J].中国食物与营养,2019,25(1):43-45.
- [16] 李成忠.响应面优化乳酸菌发酵法提取柑橘皮渣膳食纤维工艺[J].食品工业,2017,38(7):38-40.
- [17] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[S]. 2020年版.北京:中国医药科技出版社,2020:13.
- [18] 龙旭,唐于平,史亚军,等.竹叶黄酮提取工艺及体外抗氧化性研究综合实验[J].化学教育(中英文),2019,40(18):65-69.
- [19] 孙美玲,邱学志,周婧,等.水晶冰菜总黄酮提取工艺优化、结构表征及组成成分分析[J/OL].食品工业科技,2022,43(4):196-204[2022-02-08]. <http://www.spgykj.com/article/doi/10.13386/j.issn1002-0306.2021060123>.
- [20] 袁敏.正交试验设计优选利湿通淋颗粒的醇提工艺研究[J].中南药学,2021,19(7):1330-1333.
- [21] 魏玉梅,哈斯其美格,刘华.响应面优化双酶法提取马铃薯渣膳食纤维工艺[J].食品与发酵科技,2020,56(2):33-39.
- [22] 李平,刘志红.膳食营养与慢性肾脏病[J].肾脏病与透析肾移植杂志,2020,29(1):66-70.
- [23] PASQUALONE A, LADDOMADA B, BOUKID F, et al. Use of almond skins to improve nutritional and functional properties of biscuits: an example of upcycling[J]. Foods, 2020,9(11):1705.
- [24] SADALAGE P S, NIMBALKAR M S, SHARMA K K K, et al. Sustainable approach to almond skin mediated synthesis of tunable selenium microstructures for coating cotton fabric to impart specific antibacterial activity[J]. J Colloid Interface Sci, 2020,569:346-357.
- [25] 李梦洋,常远,冯国军,等. α -淀粉酶抑制剂构效关系及应用研究进展[J/OL].食品工业科技:1-17(2021-10-20)[2022-02-15]. <http://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021080293>.

(收稿日期:2021-11-02 修回日期:2022-02-18)

(编辑:陈 宏)