

GC-MS分析白术炮制前后化学成分的变化

石 晓, 黄艳萍

(广东食品药品职业学院, 广东 广州 510520)

摘 要: 目的 研究白术经不同方法炮制后化学成分的变化。方法 应用不同炮制方法对净制后的白术饮片分别进行土炒、麸炒、炒黄和炒焦, 用水蒸气蒸馏法从炒制品中提取挥发油, 测定含量, 并用气相色谱-电子轰击质谱联用仪分析。结果 白术经不同炒制方法炮制后挥发油得率显著变化, 但在各种挥发油中含量均最高。增加6种新成分, 3种成分消失。结论 白术经炮制后可以影响挥发油的含量和种类。

关键词: 白术; 炮制; 挥发油; 气-质联用仪

中图分类号: R282.71

文献标识码: A

文章编号: 1672-979X (2011) 01-0036-03

Analysis on Change of Chemical Compositions before and after *Atractylodes macrocephala* Processing by GC-MS

SHI Xiao, HUANG Yan-ping

(Guangdong Food And Drug Vocational College, Guangzhou 510520, China)

Abstract: **Objective** To analyze the change of chemical compositions in different samples of *Atractylodes macrocephala* processing. **Methods** The cleaned *Atractylodes macrocephala* pieces were fried with soil or bran, respectively, stir-bake to yellow or stir-bake to brown. The volatile oils extracted from the fried products by the steam distillation method were detected and analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). **Results** The yield of volatile oils changed significantly after *Atractylodes macrocephala* processing. Six new compositions appeared and three compositions disappeared after *Atractylodes macrocephala* processing. **Conclusion** The processing methods of *Atractylodes macrocephala* can influence the content and kind of volatile oils.

Key Words: *Atractylodes macrocephala*; processing; volatile oil; GC-MS

白术为菊科植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz 的干燥根茎, 性味甘、苦、温, 具有健脾益气、燥湿利水、止汗、安胎的功效^[1]。挥发油是白术的主要活性成分, 有抑制肿瘤生长的作用^[2], 常用炒制法炮制, 降低挥发油含量, 增强白术的健脾、止泻作用。《中国药典》(2010年版)一部收录了土炒白术、炒白术(蜜制麸皮)2种规格, 华南地区特别是广东则习用清炒白术(炒黄)和焦白术。炮制方法不同白术功效不同^[3], 白术炮制前后挥发油含量不同^[4], 目前尚无白术炒制前后挥发油化学成分异同及变化的系统研究。我们应用水蒸气蒸馏法对同一生白术分别麸炒、土炒、炒焦和清炒, 然后提取不同炮制品的挥发油, 应用GC-MS技术测定其化学成分, 比较白术炮制前后挥发油含量和化学组分的变化, 为白术

炒制后药性改变及不同炮制品的质量标准控制提供科学依据。

1 仪器与试剂

HP6890/5973 GC/MSD (Agilent); 挥发油测定装置。生品白术药材(广州采芝林药材公司, 产地浙江); 乙醚为分析纯。

2 方法与结果

2.1 白术的炮制

麸炒白术、土炒白术依据《中国药典》2010年版一部, 焦白术和清炒白术依照《广东省中药炮制规范》炮制至规定要求, 获得4种炮制品。

2.2 分析条件

气相色谱条件 DB-5MS石英毛细管柱(30 m, 250 μm $\times$ 0.25 μm); 进样量1.0 μL ; 分流进样, 分流

收稿日期: 2010-04-22

作者简介: 石晓(1975-), 女, 讲师, 从事药用基础化学研究 Tel: 020-28854975, E-mail: shix@gdyzy.edu.cn

比5:1; 进样口温度250℃; 载气He; 载气模式: 恒流, 流速: 1 mL/min, 平均线速: 37 cm/s; 升温条件: 初始温度100℃, 以3℃/min升至130℃, 保持10 min, 再以6℃/min升至250℃; 气质接口温度280℃。

质谱条件 离子源温度230℃; 四级杆温度150℃; 电离电压1 906 V; 电离能量70 eV; 质量扫描范围30~450 amu; NIST05、WILEY275数据库。

2.3 溶液制备^[5]

分别取生白术及其不同炮制品粗粉50 g, 称定重量, 置入500 mL圆底烧瓶中, 加沸石少许, 加水250 mL搅拌, 浸泡30 min, 用挥发油提取器提取4 h至测定器中油量不再增加, 停止加热, 放冷, 收集油水混合物置分液漏斗中, 加乙醚10 mL萃取挥发油, 反复3次至乙醚层无色, 合并乙醚液至已称定的烧瓶中, 35℃水浴旋转挥干溶剂, 置干燥器中干燥24 h, 精密称定重量, 计算得率。见表1。用乙醚溶解残渣并定容置入50 mL容量瓶中, 得供试品溶液。

表1 白术饮片不同炮制挥发油得率

饮片名称	药材重量/g	挥发油成分重量/g	挥发油得率/%	色泽
生白术	50.000 1	0.662 5	1.325 0	黄色
麸炒白术	50.000 8	0.480 7	0.961 4	淡黄色
土炒白术	50.000 3	0.431 0	0.862 0	淡黄色
焦白术	50.001 2	0.391 9	0.783 8	淡黄色
清炒白术	50.000 9	0.559 3	1.118 6	淡黄色

2.4 样品测定

精确吸取供试品溶液1 μL, 注入气相色谱仪, 测定不同炮制饮片挥发油成分含量, 供试品溶液用GC-MS分析鉴定, 在确定各组分质谱数据和扫描峰号后, 用NIST谱库检索, 核对标准质谱图及有关资料。生白术、麸炒白术、土炒白术、焦白术、清炒白术中分离鉴定出45种化合物, 用面积归一法计算含量, 结果见表2。

表2 不同炒制品白术挥发油化学成分分析结果

NO.	t_R /min	化合物名称	分子式	M_r	相对含量/%				
					白术	麸炒	土炒	炒焦	清炒
1	10.66	1, Z-5, E-7-Dodecatriene	$C_{12}H_{20}$	164	0.20	0.28	0.20	0.22	0.11
2	11.08	α -Guaiene α -愈创木烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	0.15	0.15	0.18
3	12.35	6S-2, 3, 8, 8-Tetramethyltricyclo[5.2.2.0(1, 6)]undec-2-ene 6S-2, 3, 8, 8-四甲基三环[5.2.2.0(1, 6)]十一-2-烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.26	0.24	0.38	0.42	0.44
4	12.60	Berkheyaradulen	$C_{15}H_{24}$	204	0.42	0.38	0.58	0.66	0.64
5	13.28	γ -Caryophyllene γ -丁香烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.59	0.61	0.78	0.88	0.71
6	13.69	α -Selinene α -桉叶烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	0.37	0.37	0.36
7	13.96	β -caryophyllene β -丁香烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.86	1.94	1.26	1.21	1.33
8	14.36	γ -Elemene γ -橐吾烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.92	5.66	3.51	4.75	2.47
9	15.80	α -Humulene α -蛇麻烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.67	0.53	0.86	0.90	0.94
10	17.37	α -Curcumene α -姜黄烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.59	0.49	0.66	0.47	-
11	17.92	β -Selinene β -桉叶烯	$C_{15}H_{24}$	204	3.85	4.35	5.08	4.53	4.05
12	18.22	α -Cedrene α -雪松烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	0.38	-	-
13	19.58	Bicyclogermacrene 牛儿烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	0.20	-	-
14	18.32	β -Patchoulene β -绿叶烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	-	-	0.47
15	19.98	-Guaiene β -愈创木烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.47	-	0.52	0.55	0.50
16	20.44	β -Sesquiphellandrene β -倍半水芹烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	0.26	0.32	0.37
17	20.92	α -gurjunene α -古芸烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.63	0.54	0.67	0.57	0.73
18	21.17	δ -Cedrene δ -雪松烯	$C_{15}H_{24}$	204	12.99	13.39	13.97	13.78	14.31
19	21.51	Selina-3, 7(11)-diene	$C_{15}H_{24}$	204	3.17	3.67	2.66	1.98	3.27
20	21.69	Germacrene B 大根香叶烯B	$C_{15}H_{24}$	204	1.50	1.31	1.73	1.82	1.90
21	21.90	4, 5- Dehydro-isolongifolene 4, 5-脱氢异长叶烯	$C_{14}H_{18}O$	202	2.48	2.00	2.48	2.71	3.17
22	22.42	(+)-Ledene (+)-喇叭烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.89	-	2.14	1.72	2.28
23	22.89	β -Vatirenene β -朱桉	$C_{15}H_{22}$	202	0.88	3.27	2.86	2.83	2.57
24	25.52	4-(2, 4, 4-Trimethyl-7-oxa-bicyclo[4.1.0]hept-2-en-3-yl)-pent-3-en-2-one	$C_{14}H_{20}O_2$	220	0.17	0.47	0.45	0.71	0.46
25	26.26	1-methyldiamantane	$C_{15}H_{22}$	202	1.03	0.82	0.83	1.25	0.67
26	26.63	Atractylone 苍术酮	$C_{15}H_{20}O$	216	38.95	29.04	32.84	21.78	35.61
27	26.89	α -Eudesmol α -桉叶醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.66	0.82	0.72	0.75	0.72

28	26.98	1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 7-octahydro-2-Naphthalenemethanol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.34	0.41	0.26	0.30	-
29	27.21	8-Heptadecene 8-十七碳烯	C ₁₇ H ₃₄	238	0.30	-	-	-	-
30	27.74	Juniper camphor 杜松脑	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.98	0.82	0.86	1.02	1.17
31	28.26	Isospathulenol 异匙叶桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.35	0.27	0.59	0.55	0.41
32	28.76	6, 7-Dihydro xanthotoxin 6, 7-二氢甲氧呋豆素	C ₁₂ H ₁₀ O ₄	218	2.17	5.96	3.81	6.57	3.90
33	29.42	9-methylene-7-Pentadecyne	C ₁₆ H ₂₈	220	0.44	0.44	0.35	0.59	0.30
34	29.62	1-(o-甲基)-3, 4-二氢异喹啉	C ₁₇ H ₁₇ N	235	0.23	-	0.29	0.25	0.15
35	29.74	2, 6-di-tert-Butylquinone	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220	0.60	0.45	0.52	0.60	0.47
36	31.76	2-Methoxymethyl-4, 4-dimethyl-5-phenyldihydropyran	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	232	2.55	2.61	1.80	2.90	1.30
37	32.83	1, 5, 9-trimethyl-2-oxatricyclo[7.3.0.0(3, 8)]dodec-3(8), 4, 6-triene	C ₁₄ H ₁₈ O	202	6.02	4.48	4.00	6.29	6.39
38	34.08	Hexadecanoic acid 十六酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	1.53	-	-	-	-
39	34.23	2-(4-Methoxyphenyl)-N, N, 2-trimethyl-1-pyrrolamine	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O	230	0.53	1.63	1.25	0.90	-
40	34.69	2, 3-dihydro-2, 2, 3-trimethyl-4H-Furo[2, 3-b][1]benzopyran-4-one	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	230	2.37	4.60	2.47	5.20	3.25
41	35.02	2-Ethyl-6-(4'-methoxyphenyl)-3-oxo-1-cyclohexenecarboxylic Acid	C ₁₆ H ₁₈ O ₄	274	-	-	-	-	0.46
42	35.39	2, 7-Dimethoxy-5-methyl-1, 4-naphthaquinone	C ₁₃ H ₁₂ O ₄	232	0.72	0.77	0.69	0.69	0.37
43	35.56	Isolantolactonoid butenolide A	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	232	1.99	2.08	1.68	2.00	0.95
44	36.98	Oleic acid 油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	6.83	5.59	4.89	6.20	2.40
45	37.24	Stearic Acid 十八酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	1.00	-	-	-	-

3 讨论

用水蒸气蒸馏法、乙醚索氏提取法和乙醚超声法对白术炒制后所得挥发油进行GC-MS分析, 结果表明: 水蒸气蒸馏法所得挥发油的含量及化学成分的种类和数量较多, 因此采用水蒸气蒸馏法提取挥发油。

白术经过炒制后挥发油得率与生品比较均显著下降。中医认为, 白术性“燥”与挥发油有关, 须炮制抑其燥之偏性。挥发油的含量: 生白术>清炒白术>麸炒白术>土炒白术>焦白术。

各炒制品挥发油用GC-MS分离检测, 用面积归一法计算百分含量。白术经炒制后挥发油中各化合物的含量均发生了变化, 但各炒制品挥发油均以苍术酮含量最高。麸炒白术挥发油中苍术酮含量降低约25%, δ-雪松烯增加了约3%; 焦白术挥发油中苍术酮含量降低约44%。中医认为, 白术麸炒、炒焦除可缓和其辛燥之性外, 还有健脾燥湿、止泻的功效, 白术的燥性成分苍术酮含量降低与白术内酯类成分增加有关。

白术麸炒后, β-丁香烯、γ-榄香烯、β-Vatirenene、β-朱栾、6, 7-二氢甲氧呋豆素显著增加, (+)-喇叭烯和2-Ethyl-6-(4'-methoxyphenyl)-3-oxo-1-cyclohexenecarboxylic Acid消失。土炒后γ-丁香烯、γ-榄香烯、(+)-喇叭烯、β-朱栾显著增加, 产生了α-愈创木烯、α-雪松烯、α-桉叶烯、牛儿烯、β-倍半水芹

烯、8-十七碳烯和2-Ethyl-6-(4'-methoxyphenyl)-3-oxo-1-cyclohexenecarboxylic Acid消失; 炒焦后产生了α-愈创木烯、β-倍半水芹烯, 6S-2, 3, 8, 8-四甲基三环[5.2.2.0(1, 6)]十一-2-烯、γ-榄香烯、β-朱栾、6, 7-二氢甲氧呋豆素、2, 3-dihydro-2, 2, 3-trimethyl-4H-Furo[2, 3-b][1]benzopyran-4-one显著增加, 8-十七碳烯和2-Ethyl-6-(4'-methoxyphenyl)-3-oxo-1-cyclohexenecarboxylic Acid消失。清炒后产生α-桉叶烯、α-愈创木烯、β-绿叶烯、β-倍半水芹烯, 2-Ethyl-6-(4'-methoxyphenyl)-3-oxo-1-cyclohexenecarboxylic Acid, γ-榄香烯、β-朱栾显著增加, α-姜黄烯、α-雪松烯、牛儿烯、8-十七碳烯和1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 7-octahydro-2-Naphthalenemethanol消失。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 白术[S]. 中国药典2010年版一部. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 95.
- [2] 王翥, 刘玉瑛, 史天量, 等. 白术挥发油抗实体瘤的作用研究[J]. 中国药物与临床, 2002, 2(4): 239-240.
- [3] 张印, 窦永超. 白术不同炮制品对小鼠小肠运动的影响[J]. 国医论坛, 2005, 20(5): 13-14.
- [4] 贾天柱, 王延年, 许明. 白术炮制前后挥发油的薄层及气-质联用对比[J]. 辽宁中医杂志, 1998, 25(9): 431-432.
- [5] 崔庆新, 董岩, 王怀生. 白术挥发油化学成分的GC/MS分析[J]. 药物分析杂志, 2006, 26(1): 124-126.