

3 种炮制方法对湖北茅苍术挥发油的化学成分的影响

张虎, 夏新中*, 向丽娟, 毛坤
(湖北长江大学 医学院, 湖北 荆州 434023)

[摘要] 目的:分析比较湖北茅苍术麸炒、米泔水制、清炒 3 种不同炮制品中挥发油的化学成分。方法:采用水蒸气蒸馏法提取 3 种不同的湖北茅苍术炮制品挥发油成分,通过气相色谱-质谱法(GC-MS)进行化学成分分析及鉴定,并采用峰面积归一化法计算各成分的相对质量分数。结果:从 3 种挥发油中共分离 88 种组分,鉴定出 87 种挥发性化学成分,其共有成分 51 种,鉴定出的各样本化学成分平均占其总挥发油的 94.61%。结论:3 种不同湖北茅苍术炮制品中挥发性化学成分及含量存在一定差异。

[关键词] 茅苍术; 挥发性化学成分; 麸炒; 米泔水制; 清炒

[中图分类号] R284.1; R283.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2015)05-0083-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015050083

Chemical Constituents of Volatile Oil from Hubei *Lancea* by Three Processing Methods ZHANG Hu, XIA Xin-zhong*, XIANG Li-juan, MAO Kun (Hubei Yangtze University School of Medicine, Jingzhou 434023, China)

[Abstract] Objective: Analysis and comparison of Hubei Mao herb fried gluten, rice water broiled, fried and other three kinds of different processing methods in the chemical composition of volatile oil. Method: Application of steam distillation to extract three different processing methods of Hubei lancea volatile constituents by GC-MS analysis and identification of the chemical composition, and the use of peak area normalization method to calculate the relative quality of each component scores. Result: From three kinds of 88 kinds of volatile oil components were separated and identified 87 kinds of volatile chemical composition, their common ingredient 51 kinds, identified the chemical composition of each sample on average accounted for 94.61% of total volatile oil. Conclusion: There are some differences between three kinds of Hubei lancea volatile chemical composition and content of the different processing methods.

[Key words] rhizome of *Atractylodes lancea*; volatile chemical composition; bran frying; frying with rice water; frying

苍术具有抗炎、抗肿瘤、抗菌、抗病毒、抗溃疡、调节胃肠活动、抗心律失常、保肝、降血糖、利尿、抗缺氧及对神经系统的镇静等作用^[1-4],其主要药理活性为挥发油成分中的倍半萜类和聚乙烯炔类^[4]。本实验通过对苍术 3 种不同炮制品挥发油的化学成分分析及鉴定,为苍术更好的利用奠定基础。

1 材料

1.1 药材 苍术购于湖北荆州市中药材公司,经荆州市食品药品监督管理局副主任药师李万江鉴定为湖北产菊科植物茅苍术 *Atractylodes lancea* 的干燥根茎。

1.2 仪器 HP6890/5975C 型 GC-MS 联用仪(美国

安捷伦公司)。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取 将药材分别进行以下处理:麸炒,米泔水制,清炒。麸炒法:先将锅烧热,放入麦麸炒,待冒烟时投入苍术片(麸-苍术为 10~15 kg:100 kg),不断翻动至深黄色时取出,筛去麦麸,放凉。米泔水制法:取苍术饮片,用适量米泔水喷匀,稍润,文火炒至微黄色,取出,晾凉。清炒法:取苍术饮片,置锅中,文火炒至表面微黄色,取出,放凉。依据《中国药典》(2010 年版一部)附录 XD 中甲法^[5],将

[收稿日期] 20140801(013)

[基金项目] 湖北省自然科学基金项目(2007ABA234);长江大学大学生创新实验项目(2012512)

[第一作者] 张虎,在读本科,从事临床医学研究, Tel:15507161095, E-mail:309190336@qq.com

[通讯作者] * 夏新中,教授,主任药师,硕士生导师,从事天然药物化学成分和药理活性研究, Tel:13986690826, E-mail:xiaxinzhong@yangtzeu.edu.cn

3 种茅苍术炮制品饮片粉碎为粗粉,称取 100 g,加 600 mL 蒸馏水混合于1 000 mL 蒸馏瓶中,浸泡 2 h,挥发油测定法提取 3 h,所得麸炒组挥发油为棕红色,米泔水制组为棕红色,清炒组为棕褐色。平均出油率为 6.2% (mL·g⁻¹)。

2.2 GC-MS 测试条件 ZB-5MSI 5% Phenyl-95% DiMethylpolysiloxane 弹性石英毛细管柱(0.25 mm×30 m, 0.25μm),柱温 45℃(保留 2 min),以 4℃·min⁻¹升温至 300℃,保持 2 min;气化室温度 250℃,载气为高纯 He(99.999%),柱前压 7.62 psi,载气流量 1.0 mL·min⁻¹,分流比 40:1,溶剂延迟时间 3.0 min,离子源为 EI 源,离子源温度 230℃,四极杆温度 150℃,电子能量 70 eV,发射电流 34.6 μA,倍增器电压 1 462 V,接口温度 280℃;质量范围 *m/z* 20~450。

2.3 3 组挥发油化学成分分析 依据上述分析条件对 3 组化学成分进行分析,并通过峰面积归一化法计算其化学成分的相对质量分数,总离子流图见图 1~3。

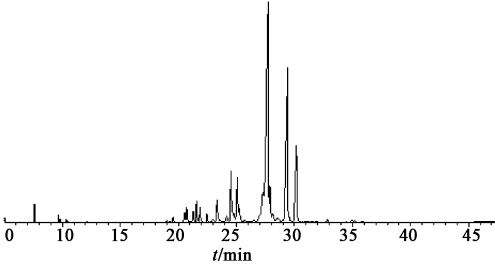


图 1 麸炒苍术挥发性成分的总离子流
Fig.1 Bran fried herb total ion current volatile components

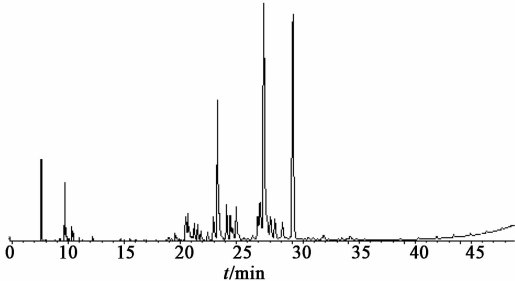


图 2 米泔水制苍术挥发性成分的总离子流
Fig.2 Rice water broiled herb total ion current volatile components

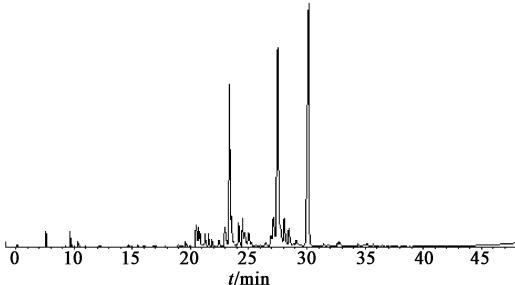


图 3 清炒苍术挥发性成分的总离子流
Fig.3 Fried herb total ion current volatile components

以上 3 种湖北茅苍术炮制品挥发油总离子流图经质谱扫描后得到 3 种质谱图,通过与质谱计算机数据系统检索及核对 Nist2005 和 Wiley275 标准质谱图,确定了 89 种挥发性化学成分,按峰面积归一化法计算各化学成分的相对质量分数,见表 1。

结果显示从 3 种湖北京山茅苍术炮制品挥发油中确定了 87 种挥发性化学成分,主要组成为单萜、

表 1 3 种不同炮制方法的湖北茅苍术挥发性化学成分

Table 1 Hubei lancea volatile chemical composition of three different processing methods

No.	保留时间 /min	化合物	分子式	相对质量分数/%		
				麸炒	米泔水制	清炒
1	5.14	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	0.007	0.02	0.112
2	7.09	2-乙酰呋喃	C ₆ H ₆ O ₂	—	—	0.012
3	7.40	α-侧柏烯	C ₁₀ H ₁₆	0.005	0.019	—
4	7.60	α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.644	2.337	0.508
5	7.96	α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.008	0.018	0.006
6	8.02	茨烯	C ₁₀ H ₁₆	0.007	0.025	0.011
7	8.57	5-甲基-2-糠醛	C ₆ H ₆ O ₂	—	—	0.019
8	8.83	β-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.012	0.026	0.007
9	9.16	6-甲基-5-庚烯-2-酮	C ₈ H ₁₄ O	—	—	0.005
10	9.26	β-月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	0.025	0.077	0.026
11	9.68	α-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	0.317	1.869	0.599

续表 1

No.	保留时间 /min	化合物	分子式	相对质量分数/%		
				麸炒	米泔水制	清炒
12	9. 82	3-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0. 163	0. 548	0. 145
13	10. 03	α-松油烯	C ₁₀ H ₁₆	0. 025	0. 073	0. 043
14	10. 31	对-伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	0. 124	0. 485	0. 244
15	10. 42	β-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	0. 158	0. 491	0. 174
16	10. 66	(Z)-罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	0. 014	0. 013	0. 014
17	10. 98	(E)-β-罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	0. 049	0. 130	0. 052
18	11. 31	γ-松油烯	C ₁₀ H ₁₆	0. 011	0. 037	0. 012
19	12. 18	α-异松油烯	C ₁₀ H ₁₆	0. 067	0. 185	0. 062
20	12. 32	对-伞花基	C ₁₀ H ₁₂	0. 013	0. 043	0. 053
21	12. 37	2,4,6-trimethy-1,3,6-Heptatriene	C ₁₀ H ₁₆	0. 007	—	—
22	12. 69	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	0. 025
23	13. 92	松油烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0. 006	—	—
24	15. 01	松油烯-4-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0. 037	0. 068	0. 066
25	15. 43	对伞花-8-醇	C ₁₀ H ₁₄ O	0. 008	—	—
26	15. 48	α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0. 054	0. 219	0. 204
27	16. 00	α-水芹烯环氧化物	C ₁₀ H ₁₆ O	0. 032	0. 165	0. 203
28	16. 50	香芹酚甲醚	C ₁₁ H ₁₆ O	0. 018	0. 026	0. 021
29	16. 77	麝香草酚甲醚	C ₁₁ H ₁₆ O	0. 030	0. 051	0. 048
30	16. 93	(+)-香芹薄荷酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0. 023	0. 077	0. 153
31	17. 86	α-乙酸松油酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0. 032	0. 067	0. 047
32	18. 82	麝香草酚	C ₁₀ H ₁₄ O	0. 007	0. 139	0. 027
33	18. 95	香芹酚	C ₁₀ H ₁₄ O	0. 039	0. 117	0. 073
34	18. 99	4′-(diethylboryl) oxy-acetophenone	C ₁₅ H ₂₄	0. 130	0. 246	0. 168
35	19. 19	马兜铃烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 031	—	0. 059
36	19. 21	β-绿叶烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 113	0. 234	0. 106
37	19. 54	β-马榄烯	C ₁₅ H ₂₄	—	0. 312	0. 266
38	19. 65	醋酸香茅酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	0. 122	0. 280	0. 252
39	19. 94	橙花醇乙酸酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0. 019	0. 086	0. 071
40	20. 38	卡藜二烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 050	—	0. 049
41	20. 46	乙酸香叶酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0. 154	0. 595	0. 775
42	20. 51	(E)-4-(2′,4′,4′--三甲基二环[4. 1. 0]庚-2′-烯-3′-基) 3-丁烯-2-酮	C ₁₄ H ₂₀ O	0. 726	0. 87	0. 883
43	20. 70	berkheyaradulen	C ₁₅ H ₂₄	0. 950	1. 249	1. 150
44	20. 80	β-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 188	0. 750	0. 962
45	21. 02	香附烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 024	—	0. 155
46	21. 26	(+)-苜蓿烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 767	0. 907	0. 802
47	21. 55	β-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	1. 413	0. 779	0. 721
48	21. 84	γ-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 981	0. 474	0. 423
49	22. 36	(E)-β-金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	—	0. 049	0. 045
50	22. 44	α-蛇麻烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 624	0. 568	0. 422

续表 1

No.	保留时间 /min	化合物	分子式	相对质量分数/%		
				麸炒	米泔水制	清炒
51	22. 94	γ -芹子烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 143	0. 921	1. 103
52	22. 99	α -长叶蒎烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 209	0. 767	0. 857
53	23. 08	芳姜黄烯	C ₁₅ H ₂₂	—	0. 369	0. 367
54	23. 32	β -瑟林烯	C ₁₅ H ₂₄	1. 992	8. 899	11. 695
55	23. 51	α -愈创木烯	C ₁₅ H ₂₄	—	1. 63	2. 128
56	23. 71	喇叭烯	C ₁₅ H ₂₄	—	—	0. 24
57	23. 99	白菖烯	C ₁₅ H ₂₄	—	—	0. 138
58	24. 14	α -倍半水芹烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 689	2. 048	1. 817
59	24. 47	朱栾倍半萜	C ₁₅ H ₂₄	3. 957	1. 581	2. 065
60	24. 64	γ -芹子烯	C ₁₅ H ₂₄	—	1. 088	1. 546
61	25. 03	大根香叶烯 B	C ₁₅ H ₂₄	3. 789	2. 62	1. 322
62	25. 21	1(10),4-香木兰二烯	C ₁₅ H ₂₂	1. 26	0. 341	0. 367
63	25. 68	石竹烯氧化物	C ₁₅ H ₂₄ O	0. 224	0. 34	0. 241
64	26. 52	1,4-杜松二烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 259	—	0. 375
65	26. 91	(-)-10-表- γ -桉叶油醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 681	1. 722	0. 996
66	27. 15	茅术醇	C ₁₅ H ₂₆ O	4. 659	4. 106	—
67	27. 31	愈创木萜醇	C ₁₅ H ₂₆ O	—	—	3. 598
68	27. 50	呋喃二烯	C ₁₅ H ₂₀ O	37. 491	23. 604	22. 678
69	27. 72	β -桉油醇	C ₁₅ H ₂₆ O	—	2. 214	1. 783
70	28. 03	左旋环烯庚烯醇	C ₁₅ H ₂₆ O	—	—	1. 167
71	28. 06	α -红没药醇	C ₁₅ H ₂₆ O	3. 087	2. 594	1. 993
72	29. 00	isospathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	0. 167	—	—
73	29. 13	未定		19. 616	1. 327	0. 774
74	29. 47	α -香附酮	C ₁₅ H ₂₂ O	—	—	0. 135
75	30. 08	对苯基苯甲醛	C ₁₃ H ₁₀ O	8. 477	22. 134	25. 553
76	30. 80	9,10-二羟基异长叶烯	C ₁₅ H ₂₂	—	—	0. 083
77	31. 85	zizanyl acetate	C ₁₇ H ₂₆ O ₂	0. 113	0. 192	0. 189
78	32. 82	4,4-二甲基-3-甲烯基二环[3. 2. 1]癸-6-烯-2-螺环--1'-环戊烷	C ₁₅ H ₂₂	0. 332	—	0. 55
79	34. 12	十六酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	—	—	0. 045
80	35. 88	2,7-二甲氧基-5 甲基-1,4-萘醌	C ₁₃ H ₁₂ O ₄	0. 124	—	—
81	37. 26	亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	—	—	0. 092
82	39. 63	二十三烷	C ₂₃ H ₄₈	—	0. 087	—
83	41. 30	二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	—	0. 122	—
84	42. 90	二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	—	0. 158	—
85	44. 43	二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	—	0. 177	—
86	45. 92	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	—	0. 155	—
87	47. 36	二十八烷	C ₂₈ H ₅₈	—	0. 112	—
88	48. 75	二十九烷	C ₂₉ H ₆₀	—	0. 124	—

倍半萜及其含氧衍生物和脂肪族化合物,3 者共有成分 51 种,分别占总挥发油的 89.831%,83.434%,81.295%,3 者含量存在一定差异可能与其不同炮制方式有关。从组成成分的含量上看,主要成分(质量分数 >2%)是呋喃二烯,对苯基苯甲醛, β -蒎烯,茅术醇,朱桉倍半萜,大根香叶烯 B,愈创木萜醇, α -红没药醇, α -蒎烯, β -桉油醇, α -愈创木烯, α -倍半水芹烯及某未定名成分等。

将湖北京山茅苍术与文献^[6-8]报道的大别山、河北易县、山东蒙山等地产茅苍术的挥发油主要成分及含量比较,共同成分有 γ -桉油醇, α -蒎烯, α -水芹烯,3-蒎烯等,而本实验样本鉴定出的对苯基苯甲醛,呋喃二烯, β -蒎烯, α -愈创木烯, α -倍半水芹烯,朱桉倍半萜及某未定名成分等 7 种主要成分未在文献^[6-8]中报道,而榄香醇、苍术素等未检出,可能与产地气候、采收季节、干燥条件、成分提取和后处理方法不同等有关。

湖北京山茅苍术中 对苯基苯甲醛、呋喃二烯、 β -蒎烯、某未定成分等特有成分含量高,可能与其燥湿功能有关。

3 讨论

由以上图表可知,3 种不同湖北茅苍术炮制品挥发油成分存在一定的差异,但主体成分较为相似。本实验采用水蒸气蒸馏法提取 3 种不同湖北茅苍术炮制品挥发性成分,利用 GC-MS 分析其化学组成,并通过峰面积归一化法计算各成分的相对质量分

数。在此基础上,横向比较 3 种不同炮制品及其他文献报道的大别山、河北易县、山东蒙山等地产茅苍术的挥发油成分,分析其相互之间的异同及比例关系。为未来全面有效的利用湖北茅苍术挥发油奠定了基础。

[参考文献]

[1] 欧阳臻,江涛涛,缪亚东,等. 苍术的化学成分、道地性和药理活性研究进展[J]. 时珍国医国药,2006,17(10):1936-1938.

[2] 赵春颖,毛晓霞. 北苍术化学成分与药理作用研究进展[J]. 承德医学院学报,2010,27(3):309-311.

[3] 陈文铭,葛文俊,余蓉卿. 广陈皮[J]. 中国中药杂志,1958,4(12):418-419.

[4] 赵爱梅. 苍术的药理作用研究[J]. 光明中医,2009,24(1):181-182

[5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:150.

[6] 贾春晓,毛多斌,张文叶,等. 大别山野生苍术挥发油化学成分研究[J]. 中药材,2004,27(8):571-574.

[7] 王锡宁,郭明才. 茅苍术挥发油化学成分的分析研究[J]. 中国卫生检验杂志,2003,13(3):295-297.

[8] 邱琴,刘廷礼,董岩. 茅苍术挥发油化学成分的 GC/MS 分析[J]. 现代仪器,2001(3):35-37.

[9] 陈畅,吴宏伟,唐仕欢,等. 基于组效关系的中药质量评价策略[J]. 中国中医药信息杂志,2009,16(10):4-5.

[责任编辑 顾雪竹]