

米泔水漂白术漂制过程中挥发性成分的动态变化研究[△]

杨丹阳*, 于欢#, 吴晓莹, 朱盈徽, 徐万爱, 吴静雨, 肖小林, 龚千锋(江西中医药大学药学院, 南昌 330004)

中图分类号 R932 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2022)17-2093-05

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2022.17.09



摘要 目的 研究米泔水漂白术漂制过程中挥发性成分的组成及含量变化。方法 制备白术生品及其5个不同漂制阶段漂制品(第1、2阶段漂制品分别为生品用9倍量米泔水各漂12、24 h;第3~5阶段漂制品分别为生品先用9倍量米泔水漂24 h,再用9倍量清水各漂12、24、48 h),漂洗温度均为26 ℃。采用顶空气相色谱-质谱联用法对白术生品及其5个不同漂制阶段漂制品的挥发性成分进行定性分析,并运用峰面积归一化法计算各成分的相对百分含量。结果 从白术生品及其5个不同漂制阶段漂制品中共鉴别出49个挥发性成分,包含萜品油烯、莎草烯、苍术酮等在内的20个共有挥发性成分。其中,从白术生品、第1~5阶段漂制品中分别鉴别出了33、31、28、30、28、29种挥发性成分,其总相对百分含量分别为66.218%、64.711%、79.410%、65.419%、67.101%、66.818%;其中,苍术酮的相对百分含量在第4阶段漂制品中最高(41.206%),第3阶段漂制品中最低(35.926%)。与白术生品比较,漂制过程中新增了pethylbrene、 β -vetivenen等16个挥发性成分,未检测到棕榈酸乙酯、 β -maaliene等8个挥发性成分,而11-rotundene、(-)-valeranone等5个挥发性成分在漂制过程中呈消失-出现和消失-出现-消失的变化趋势。结论 在第3个漂制阶段白术漂制品中各挥发性成分的总相对百分含量和燥性代表性成分苍术酮的相对百分含量均最低,即缓解白术燥性的米泔水漂制工艺为白术生品用9倍量米泔水漂24 h,再用9倍量清水漂12 h。

关键词 白术;米泔水;漂制过程;挥发性成分;含量变化;顶空气相色谱-质谱联用法

Study on dynamic changes of volatile components during the bleaching process of *Atractylodis macrocephala* with the water of washing rice

YANG Danyang, YU Huan, WU Xiaoying, ZHU Yinghui, XU Wan' ai, WU Jingyu, XIAO Xiaolin, GONG Qianfeng(School of Pharmacy, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

ABSTRACT **OBJECTIVE** To study composition and content changes of volatile components during the bleaching process of *Atractylodis macrocephala* with the water of washing rice. **METHODS** The raw products of *A. macrocephala* and bleached products of 5 different bleaching stages were prepared (in the first and second stages, raw products were bleached with 9-fold volume of the water of washing rice for 12 h and 24 h, respectively; in the third, fourth and fifth stages, the raw products were firstly bleached with 9-fold volume of the water of washing rice for 24 h, and then bleached with 9-fold volume of clean water for 12, 24 and 48 h, respectively); the bleaching temperature was set at 26 ℃. The volatile components of raw products of *A. macrocephala* and its bleached products of 5 different bleaching stages were qualitatively analyzed by using headspace gas chromatography-mass spectrometry. The relative percentage of each component was calculated by peak area normalization method. **RESULTS** A total of 49 volatile components were identified from raw products of *A. macrocephala* and its bleached products of 5 different bleaching stages, including 20 common volatile components such as terpinolene, cyperene and atractylon, etc. Among them, 33, 31, 28, 30, 28 and 29 volatile components were identified from the raw products of *A. macrocephala* and the bleached products of the first to fifth stages, the relative percentages of which were 66.218%, 64.711%, 79.410%, 65.419%, 67.101%, 66.818%, respectively; among them, the relative percentage of atractylon in bleached products was the highest in the fourth stage (41.206%), but was the lowest in the third stage (35.926%). Compared with the raw product, 16 volatile components such as pethylbrene and β -vetivenen were added in the bleaching process, while 8 volatile components such as ethyl palmitate and β -maaliene were not detected. However, 5 volatile components including 11-rotundene and (-)-valeranone in the bleaching process showed a trend of disappearance-emergence and disappearance-emergence-disappearance. **CONCLUSIONS** In the third stage, the total relative percentage of each volatile component and the relative percentage of representative dry component as

[△] 基金项目 国家自然科学基金资助项目(No.82104392, No.82160749);江西省科技计划项目(No.20212BAB216011);国家中医药管理局2022年全国名老中医药专家(龚千锋)传承工作室建设项目(No.国中医药人教函[2022]75号);江西省中医药管理局第二届国医名师(龚千锋)传承工作室建设项目(No.赣中医药综合字[2021]12号)

* 第一作者 硕士研究生。研究方向:中药炮制。E-mail: 2842955183@qq.com

通信作者 副教授,博士。研究方向:中药饮片标准化与中药炮制机制。E-mail: 416931863@qq.com

atractylone are the lowest in bleached products of *A. macrocephala*, i.e. the bleaching technology of relieving the dry property of *A. macrocephala* with the water of washing rice is bleaching with 9-fold volume of the water of washing rice for 24 h, and then bleaching with 9-fold volume of clean water for 12 h.

KEYWORDS *Atractylodis macrocephala*; the water of washing rice; bleaching process; volatile components; content change; headspace gas chromatography-mass spectrometry

白术为菊科植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz.的干燥根茎,味苦、甘,归脾、胃经,具有健脾益气、燥湿利水、止汗、安胎之功效,临床上常用于脾虚食少、腹胀泄泻、痰饮眩悸、水肿、自汗、胎动不安等症的治疗^[1]。传统理论认为,白术生品富含挥发油,辛燥性太强,而通过炮制后,可以减其油,缓和其辛燥之偏性。现代研究发现,挥发油是白术发挥药效的关键物质基础之一,同时也是白术燥性的来源,在炮制过程中其组成和含量的变化与白术不同饮片的功效变化及其药性改变密切相关^[2]。

目前,临床上常见的白术炮制品有清炒白术、麸炒白术、土炒白术、米泔水漂白术等^[3]。其中,米泔水漂白术是江西特色炮制技术流派樟帮的特色炮制品种,白术经米泔水漂制后,其燥性减弱,健脾之力提高^[4-5]。查阅相关文献发现,目前学者们主要集中研究了白术生品和清炒白术、麸炒白术、土炒白术这几种炮制品,且炮制机制多与挥发性成分有关^[2,6-8];而对米泔水漂白术的挥发性成分研究较少,尤其是米泔水漂白术炮制过程中挥发性成分动态变化更是未见报道。中药炮制过程中化学成分所发生的变化及规律是科学阐明中药炮制机制的关键。因此,本研究采用顶空气相色谱-质谱联用法对江西樟帮米泔水漂白术炮制过程中挥发性成分的变化进行研究,为米泔水漂白术炮制工艺的确定及炮制机制的阐释提供参考。

1 材料

1.1 主要仪器

本研究所用的主要仪器有7890A型气相色谱-5975C型质谱联用仪(美国Agilent公司,配备MassHunter质谱工作站和NIST17.L标准谱图库)、YF-1118型高速中药粉碎机(瑞安市永历制药机械有限公司)、GZX-9076MBE型鼓风干燥箱(上海博讯实业有限公司医疗设备厂)、TY2001型电子天平(上海衡平仪器仪表有限公司)。

1.2 主要药品与糯米

白术药材采自浙江省天台县石梁镇(批号20211214),经江西中医药大学药学院龚千锋教授鉴定为菊科植物白术 *A. macrocephala* Koidz.的干燥根茎;长糯米购自湖北省孝感市云梦县,质量等级为一级。

2 方法

2.1 米泔水的制备

取长糯米适量,粉碎,过五号筛,每2 kg糯米粉兑清水100 kg,搅拌均匀,制成米泔水混悬液^[9]。

2.2 江西樟帮米泔水漂白术的制备

取白术药材,除去杂质,洗净,浸泡2~4 h,捞起置于筐内,上盖湿麻布袋,经常淋水,润透,纵切厚片;切片先用米泔水漂24 h,再用清水漂48 h,捞起,烘干^[4]。其中,米泔水和清水的用量均为白术药材的9倍(g/mL)。

2.3 不同漂制阶段白术漂制品的制备

除生品外,本研究制备了米泔水漂白术5个不同漂制阶段的白术漂制品:第1阶段漂制品为生品用9倍量米泔水漂12 h(漂洗温度为26 ℃,下同),捞起,烘干;第2阶段漂制品是在第1阶段的基础上,用米泔水再漂12 h,捞起,烘干;第3阶段漂制品是在第2阶段的基础上,用清水再漂12 h,捞起,烘干;第4阶段漂制品是在第3阶段的基础上,用清水再漂12 h,捞起,烘干;第5阶段漂制品是在第4阶段的基础上,用清水再漂24 h,捞起,烘干。将白术生品及其5个不同漂制阶段的漂制品烘干后,粉碎,过三号筛,备用。

2.4 仪器分析条件

2.4.1 顶空进样条件 精密称取白术生品及其5个不同漂制阶段漂制品的样品粉末各3 g,置于20 mL顶空瓶中,密封后依次置于样品盘上,根据以下条件顶空进样:样品瓶加热温度为120 ℃,定量环温度为140 ℃,传输线温度为160 ℃,样品瓶平衡时间为15 min。

2.4.2 气相色谱分析条件 色谱柱为DB-1701毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm),采用程序升温(起始柱温为60 ℃,以20 ℃/min升温至140 ℃,维持5 min;再以4 ℃/min升温至240 ℃),进样口温度为280 ℃,流速为1 mL/min,分流比为10:1,进样量为1 μL,载气为高纯氮气(99.99%),溶剂延迟时间为3 min。

2.4.3 质谱检测器分析条件 离子源为电子轰击离子源,电子碰撞能量为70 eV,接口温度为280 ℃,离子源温度为230 ℃,采集方式为全扫描模式,扫描范围为质荷比(m/z)29~650。

2.5 白术生品及其5个不同漂制阶段漂制品中挥发性成分分析

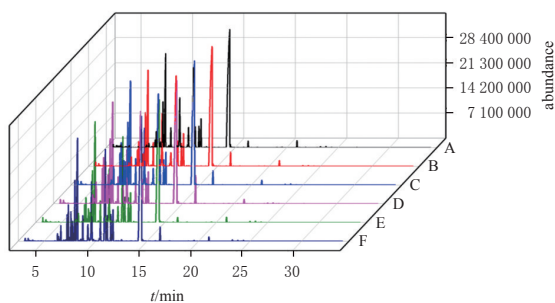
取白术生品及其5个不同漂制阶段漂制品的样品粉末,按“2.4”项下条件进样分析。将检测所得数据导入DataAnalysis 2013软件中,使用质谱工作站积分器进行积分,与美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)17.L标准谱图库进行比对,筛选出匹配度≥90%的化合物。结合相关文献^[6-8,10-12]及物质的CAS号对挥发性成分进行定性分析,并利用峰面积归一化法计算各挥发性成分的相对百分含量。

3 结果

3.1 白术生品及其漂制品中挥发性成分的基本情况

按“2.4”项下条件分析后所得的总离子流叠加图见图1。从图1可知,在所建立的条件下,各色谱峰的分度良好。从白术生品及其5个不同漂制阶段的漂制品中共定性鉴别出49个挥发性成分,其中分别从白术生品、第1~5阶段漂制品中鉴别出了33、31、28、30、28、29种成分,其总相对百分含量分别为66.218%、64.711%、79.410%、65.419%、67.101%、66.818%,这些成分主要为倍半萜类、单萜类、酚类、醛类、酮类、酯类、醇类、烷烃

类、芳烃类化合物。白术生品及其5个不同漂制阶段漂制品的挥发性成分及相对百分含量见表1。



A: 白术生品; B: 白术第1阶段漂制品; C: 白术第2阶段漂制品; D: 白术第3阶段漂制品; E: 白术第4阶段漂制品; F: 白术第5阶段漂制品

图1 白术生品及其5个不同漂制阶段漂制品挥发性成分的总离子流叠加图

3.2 白术生品及其漂制品中共有挥发性成分的变化趋势分析

由表1可知,在白术生品及其5个不同漂制阶段漂制品中有20个共有挥发性成分(化合物1~20),其在白术生品及其5个不同漂制阶段漂制品中的总相对百分含量依次为65.619%、62.605%、62.901%、61.715%、64.967%、64.239%。在炮制过程中各成分的相对百分含量均发生了不同变化。其中,大根香叶烯B的相对百分含量随着炮制时间的延长基本呈上升趋势;萜品油烯和 β -蒎烯这2个成分的相对百分含量随着炮制时间的延长呈先下降后上升的趋势;随着炮制时间的延长,(4*S*,7*S*,9*R*)-silphiperfol-5-ene、(-)-silphinene、modhephene和 β -石竹烯这4个挥发性成分相对百分含量的变化趋势都是先上升后下降再上升,且含量都是生品中最低(分别为0.114%、0.272%、0.558%、3.859%),第3阶段漂制品中最高(分别为0.449%、1.110%、2.015%、4.735%);1,3-cyclohexadiene,1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-和B-倍半水芹烯这2个挥发性成分的相对百分含量都是生品中最高(分别为1.736%、2.118%),第1阶段漂制品中最低(分别为1.056%、1.329%);而作为白术的主要燥性成分——苍术酮,其相对百分含量在整个炮制过程呈先下降后上升再下降的动态变化,并且在第4阶段漂制品中最高(41.206%),在第3阶段漂制品中最低(35.926%)。

3.3 漂制过程中新增挥发性成分的变化趋势分析

由表1可知,与白术生品比较,米泔水漂制过程中新增了16个挥发性成分(化合物21~36)。其中,第1~5阶段漂制品中分别新增了6、4、9、5、7个挥发性成分,新增挥发性成分的总相对百分含量分别为1.890%、16.335%、3.674%、2.049%、2.470%。且有些新增的挥发性成分只在特定的漂制时间点才能检测到,如 γ -elemene只在第2阶段漂制品中能检测到,而pethylbrene、

anthracene,1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-9-methyl-、桉油烯醇和3,5,11-eudesmatriene这4个挥发性成分只在第3阶段漂制品中才能检测到。

3.4 漂制过程中消失不见及消失后又出现挥发性成分的变化趋势分析

由表1可知,与生品比较,米泔水漂制过程中有8个挥发性成分(化合物37~44)消失不见,其在生品中的总相对百分含量为0.382%。其中,除了化合物41在经历至第3漂制阶段后才消失外,其他几个成分都是漂制后就消失了。此外,在米泔水漂白术漂制过程中有5个挥发性成分(化合物45~49)呈现出消失-出现或者消失-出现-消失的动态变化,其在生品中的总相对百分含量为0.217%。

4 讨论

江西樟帮作为我国著名的四大传统炮制技术流派之一,其中药炮制自成体系,炮制风格独特。米泔水漂白术是江西樟帮独具特色的传统炮制品种,在江西地区的药用历史也较为悠久。在漂制米泔水漂白术时,都是取原药材,去除杂质,按大小分档后再进行漂制,以使药材在浸润过程中的浸润程度保持一致。由于江西樟帮米泔水漂白术漂制方法中米泔水和清水的用量一般仅凭经验,无相关标准,故本研究在文献[13]的基础上,将米泔水和清水的用量都设为白术原药材的9倍。

本研究发现,在米泔水漂制过程中既有新的挥发性成分产生,也存在已有挥发性成分消失,同时各挥发性成分的相对百分含量也发生了变化。在白术生品及其5个不同漂制阶段漂制品中挥发性成分的总相对百分含量分别为66.218%、64.711%、79.410%、65.419%、67.101%、66.818%,可见第1、3阶段漂制品中挥发性成分的总相对百分含量较白术生品有所降低,其燥性减弱。此外,苍术酮作为白术的主要燥性成分和质量标志物,其含量变化对米泔水漂白术饮片的质量控制有着重要的参考价值^[14]。现代研究发现,苍术酮除了具有抗肿瘤、降血压、抗炎、镇痛、抗氧化、保肝、抗流感病毒等广泛的药理作用外,还会与水发生氧化反应,生成白术内酯I~III、表白术内酯I、双白术内酯5种成分。其中,白术内酯I具有健脾作用^[15-16],白术内酯I、III具有抗炎、抗肿瘤、调节胃肠功能作用^[16],白术内酯II、III具有抗血小板作用^[17-18],双白术内酯具有提高记忆力、改善老年痴呆等作用^[19-20]。本研究发现,苍术酮的相对百分含量在整个炮制过程中呈先下降后上升再下降的动态变化,且在第4阶段漂制品中最高(41.206%),在第3阶段漂制品中最低(35.926%)。

综上所述,本研究通过采用顶空气相色谱-质谱联用技术分析后发现,在第3漂制阶段漂制品中挥发性成

表1 白术生品及其5个不同漂制阶段漂制品的挥发性成分及相对百分含量(%)

编号	化合物	t_r /min	白术生品	第1阶段漂制品	第2阶段漂制品	第3阶段漂制品	第4阶段漂制品	第5阶段漂制品
1	D-柠檬烯	3.453	0.116	0.125	0.138	0.129	0.131	0.102
2	苯乙醛	3.564	0.117	0.056	0.050	0.040	0.050	0.034
3	蒎品油烯	3.885	0.114	0.038	0.032	0.025	0.030	0.037
4	(4S,7S,9R)-silphiperfol-5-ene	6.290	0.114	0.219	0.371	0.449	0.211	0.322
5	(-)-silphinene	6.622	0.272	0.529	0.944	1.110	0.604	0.778
6	cypera-2,4-diene	6.885	0.056	0.041	0.049	0.033	0.025	0.059
7	modhephene	7.224	0.558	1.042	1.902	2.015	1.171	1.552
8	莎草烯	7.602	1.664	1.158	1.416	1.108	0.886	1.768
9	β -石竹烯	7.988	3.859	4.276	4.658	4.735	4.194	4.491
10	金合欢烯	8.550	0.174	0.106	0.115	0.139	0.122	0.139
11	Z,Z,Z-1,5,9,9-四甲基-1,4,7,7-环十一碳三烯	8.755	1.606	1.766	1.868	1.858	1.720	1.865
12	1,3-cyclohexadiene,1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-	9.253	1.736	1.056	1.189	1.349	1.136	1.405
13	α -姜黄烯	9.326	0.212	0.136	0.147	0.149	0.180	0.236
14	β -瑟林烯	9.617	6.717	6.044	5.972	5.893	6.358	6.671
15	valerena-4,7(11)-diene	10.019	0.121	0.095	0.093	0.105	0.104	0.105
16	B-倍半水芹烯	10.468	2.118	1.329	1.423	1.714	1.554	1.706
17	3,7(11)-桉叶二烯	11.058	0.313	0.332	0.318	0.303	0.321	0.338
18	大根香叶烯B	11.484	1.885	1.832	1.906	1.936	2.140	2.192
19	9,10-脱氢异长叶烯	11.689	2.897	3.041	2.791	2.699	2.824	2.807
20	苍术酮	14.468	40.970	39.384	37.519	35.926	41.206	37.632
21	α -水芹烯	3.283	—	0.012	—	0.011	—	0.011
22	γ -松油烯	3.660	—	0.018	0.020	0.016	0.015	0.015
23	间甲酚	3.733	—	0.024	0.019	—	—	—
24	3-甲基十一烷	4.442	—	0.030	—	0.015	0.020	—
25	十二烷	4.689	—	—	—	0.030	0.036	0.009
26	萘	4.714	—	—	—	—	—	0.008
27	pethylbrene	7.171	—	—	—	0.086	—	—
28	isocomene	7.347	—	1.773	2.750	2.991	1.944	2.376
29	γ -elemene	8.252	—	—	13.546	—	—	—
30	α -guaiene	8.323	—	—	—	—	—	0.016
31	anthracene,1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-9-methyl-	9.790	—	—	—	0.177	—	—
32	香树烯	13.373	—	0.033	—	—	—	—
33	β -vetivenen	15.278	—	—	—	—	0.034	—
34	桉油烯醇	15.844	—	—	—	0.022	—	—
35	2H-1-benzopyran-6-ol,3,4-dihydro-2,2-dimethyl-4-(1-methylethyl)-	17.199	—	—	—	—	—	0.035
36	3,5,11-eudesmatriene	21.013	—	—	—	0.326	—	—
37	苯甲醇	3.509	0.035	—	—	—	—	—
38	对甲酚	3.727	0.092	—	—	—	—	—
39	2,4-二甲基苯酚	4.287	0.031	—	—	—	—	—
40	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	4.344	0.043	—	—	—	—	—
41	4-甲基愈创木酚	4.709	0.107	0.044	0.038	—	—	—
42	β -maaliene	15.278	0.032	—	—	—	—	—
43	棕榈酸乙酯	22.963	0.022	—	—	—	—	—
44	亚油酸乙酯	26.831	0.020	—	—	—	—	—
45	4-乙基愈创木酚	5.589	0.045	0.018	0.016	—	0.011	—
46	乙酸香叶酯	6.980	0.060	0.074	0.085	—	—	0.066
47	(+)- α -长叶蒎烯	7.084	0.031	0.048	—	—	0.047	—
48	11-rotundene	8.900	0.042	0.032	0.035	0.030	—	0.043
49	(-)-valeranone	14.710	0.039	—	—	—	0.027	—
合计			66.218	64.711	79.410	65.419	67.101	66.818

—:未检出或匹配度<90%

分的总相对百分含量和主要代表性燥性成分苍术酮的相对百分含量均最低,因此可得到缓解白术燥性的米泔水漂制工艺为白术生品用9倍量米泔水漂24 h,再用9倍量清水漂12 h。考虑到不同产地、不同批次白术之间的化学成分存在一定差异^[10],为减少因药材个体差异而可能引起的分析误差,本研究仅采用了一个产地、一个

批次的白术药材,存在药材批次单一的问题,后期应增加样品批次进行进一步验证。

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,2020:107.

(下转第2101页)