

基于 HS-GC-MS 技术探讨不同炮制方法 对苍术挥发性成分的影响

徐城, 孟令邦, 卢美琪, 黄心悦, 王鑫, 龚飞鹏, 龚千锋*, 于欢*
(江西中医药大学, 江西 南昌 330004)

[摘要] 苍术的挥发性成分既具有明显的药理作用又被认为是苍术的主要燥性成分,该研究从挥发油变化角度分析苍术不同炮制品的差异,阐述苍术炮制后降燥增效的原因。利用 HS-GC-MS 技术获取生苍术、麸炒苍术、焦苍术与 4 种不同工艺的米泔水制苍术挥发性成分,使用 SIMCA 软件对苍术及其不同炮制品的挥发油成分进行多元统计学分析。在 HS-GC-MS 结果中共鉴定出 87 个挥发性成分。在生品中鉴定出 76 种挥发性成分、麸炒苍术 79 种、樟帮米泔水制苍术 70 种、焦苍术 81 种、湖南米泔水制苍术 78 种、吉林米泔水制苍术 73 种、上海米泔水制苍术 77 种。通过多元统计学分析发现苍术各个炮制品之间具有显著性差异,OPLS-DA 模型显示生品与 6 种炮制品共有 28 个显著差异性成分。炮制后普遍显著性上升的挥发性成分有 11 种,分别是 α -蒎烯、水芹烯、(1S)-(+)-3-萜烯、邻异丙基甲苯、D-柠檬烯、 α -ocimene、 α -异松油烯、silphiperfol-5-ene、silphinene、 γ -烯基、germacrene B,可能与其增效有关;炮制后普遍显著性下降的挥发性成分有 5 种,分别是 β -榄香烯、1-methyl-4-(6-methylhept-5-en-2-yl)cyclohexa-1,3-diene、 β -selinene、 β -倍半水芹烯、苍术酮,可能与其燥性相关。

[关键词] 挥发性成分; 苍术; 多元统计学; HS-GC-MS; 中药炮制

Influence of different processing methods on volatile components of *Atractylodis Rhizoma* based on HS-GC-MS technology

XU Cheng, MENG Ling-bang, LU Mei-qi, HUANG Xin-yue, WANG Xin, GONG Fei-peng, GONG Qian-feng*, YU Huan*
(Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

[Abstract] The volatile components of *Atractylodis Rhizoma* have obvious pharmacological effects and are considered to be the main dry components of *Atractylodis Rhizoma*. The differences of different processed products of *Atractylodis Rhizoma* were analyzed from the perspective of volatile oil changes to explain the reasons for dryness reduction and efficacy increase of *Atractylodis Rhizoma* after processing. HS-GC-MS technology was used to obtain the volatile components of raw *Atractylodis Rhizoma*, bran-fried *Atractylodis Rhizoma*, roasted *Atractylodis Rhizoma*, and rice-water processed *Atractylodis Rhizoma* under four different processes, and then SIMCA software was used to analyze the volatile oil components of *Atractylodis Rhizoma* and its different processed products. A total of 87 volatile components were identified in the HS-GC-MS results. A total of 76 volatile components were identified in raw products; 79 volatile components were identified in bran-fried *Atractylodis Rhizoma*; 70 volatile components were identified in Zhangbang rice-water processed *Atractylodis Rhizoma*; 81 volatile components were identified in roasted *Atractylodis Rhizoma*; 78 volatile components were identified in Hunan rice-water processed *Atractylodis Rhizoma*; 73 volatile components were identified in Jilin rice-water processed *Atractylodis Rhizoma*, and 77 volatile components were identified in Shanghai rice-water processed *Atractylodis Rhizoma*. Through multivariate statistical analysis, it was found that there were significant differences between the processed products of *Atractylodis*

[收稿日期] 2024-03-27

[基金项目] 全国中药特色技术传承人才培养项目(国中医药人教函[2023]96号);江西省中医药中青年骨干人才(第四批)项目(赣中医药科教字[2022]7号)

[通信作者] *龚千锋,教授,博士生导师,主要从事中药炮制传承、饮片质量标准与炮制机制研究,E-mail:gongqf2006@163.com;*于欢,教授,硕士生导师,主要从事中药饮片标准化与中药炮制机制研究,E-mail:416931863@qq.com

[作者简介] 徐城,硕士研究生,E-mail:192967801@qq.com

Rhizoma. Then, a total of 28 significant differential components between the symbiotic products and the six processed products were established by the OPLS-DA model. Among them, 11 volatile components that generally increased significantly after processing were α -pinene, phellandrene, (1S)-(+)-3-carene, *o*-isopropyltoluene, D-limonene, α -ocimene, α -isoterpinene, silphiperfol-5-ene, silphinene, γ -alkenyl, and germacrene B, which may be related to their synergistic effect. Five volatile components that generally decreased significantly after processing were β -elemene, 1-methyl-4-(6-methylhept-5-en-2-yl) cyclohexa-1, 3-diene, β -selinene, β -sesquiphellandrene, and atractylon, which may be related to their dryness.

[Key words] volatile components; *Atractylodes Rhizoma*; multivariate statistics; HS-GC-MS; Chinese medicine processing.

DOI:10.19540/j.cnki.cjcm.20240418.301

苍术为菊科植物茅苍术 *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC. 或北苍术 *A. chinensis* (DC.) Koiciz 的干燥根茎,功能主治为燥湿健脾,祛风散寒,明目。用于湿阻中焦,脘腹胀满,泄泻,水肿,脚气痿痹,风湿痹痛,风寒感冒,夜盲,眼目昏涩^[1]。但是生苍术具有一定“燥性”,大剂量时会抑制中枢神经,因此临床上使用苍术时常常会通过炮制降低其燥性,苍术挥发油被认为是苍术的主要燥性成分^[2]。

《中国药典》记载了生苍术、麸炒苍术 2 个品种,此外焦苍术与米泔水制苍术在各省份的炮制规范中也常常出现^[3-9]。苍术麸炒后不仅能降低燥性,并且可以提升苍术调理脾胃、增进消化吸收药效;焦炒后的苍术相较于生品,其药性趋于平和,更适用于脾胃虚弱,腹泻等症状^[10]。米泔水制苍术的炮制方法主要分为两大类。一类是将苍术进行短时间的漂制后进行加热炮制,例如吉林、湖南、上海炮制规范中记载米泔水制苍术;另一类则在建昌帮与樟帮有记载:单纯将苍术进行长时间的漂制,利用米泔水中混悬的淀粉颗粒吸附性吸收苍术大部分的挥发性油以此来降低其燥性^[11]。

苍术作为临床上常见的中药材,现代学者对苍术在炮制方面的研究主要在对各地传统工艺优化、质量评价选择、化学成分新技术分析以及苍术不同炮制品的药效作用差异方面。苍术如今仍在被广泛沿用的炮制方法非常多,米泔水制苍术在各地炮制规范中更是不同,但对不同炮制品之间挥发油成分的差异整体性研究比较匮乏。顶空气相色谱质谱联用(HS-GC-MS)是一种无需使用有机溶剂即可直接提取样品中挥发性成分的技术,具有高效、环保和高灵敏度的特点,广泛应用于食品、环境、医药等领域^[12]。本研究利用 HS-GC-MS 技术对生苍术、麸炒苍术、焦苍术,以及各地的米泔水制苍术的挥发性成分进行分析,得到苍术生品与苍术不同炮制品的差异性成分,以期对苍术不同炮制品炮制“降燥增效”

机制进行一定解释,为苍术不同炮制品的物质基础研究及苍术的临床上开发利用提供参考。

1 材料

1.1 仪器 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 药材与试剂 苍术(江西江中中药饮片有限公司,批号 200319),经江西中医药大学药学院龚千锋教授鉴定为菊科植物北苍术 *A. chinensis* 的干燥根茎,储存于江西中医药大学药学院;长糯米执行标准 GB/T 1354(孝感原丰粮油农民专业合作社)。

2 方法

2.1 苍术各炮制品制备 选择苍术及其 6 种不同炮制品进行研究,炮制方法来自各地的炮制规范以及相关文献优化后的工艺。麸炒苍术、焦苍术,以及各地的米泔水制苍术炮制品的制作方法、来源见表 1。

2.2 样品的处理与 HS-GC-MS 条件 苍术生品、麸炒苍术、米泔水制苍术、焦苍术过 3 号筛,精密称取各粉末 1 g,置于 20 mL 顶空瓶中,每个炮制品制备 3 个平行样。样品检测采用顶空进样,样品瓶加热温度 120 ℃,定量环温度 140 ℃,传输线温度 160 ℃,样品瓶平衡时间 15 min。

2.3 气相色谱与质谱检测器分析条件 DB-1701 毛细管柱(0.25 μm ×250 μm ×30 m),采用程序升温(起始柱温为 50 ℃,保持时间 2 min,后运行温度 70 ℃;以 10 ℃·min⁻¹升温至 120 ℃;再以 2.5 ℃·min⁻¹升温至 170 ℃;最后以 10 ℃·min⁻¹升温至 240 ℃,保持时间 3 min),进样口温度 260 ℃,分流流量 8 min·mL⁻¹,分流比 10:1,进样量 0.2 μL ,

表 1 苍术不同炮制品的炮制方法

Table 1 Different processing methods of Atractylodis Rhizoma

No.	炮制品种	炮制方法	文献
1	麸炒苍术	取苍术饮片 30 g,加热至 150~180 ℃投入 3 g 麦麸,等待锅中冒青烟后将处理好的苍术生品饮片投入锅中翻炒,炒至生苍术饮片表面呈深黄色时从锅中取出放冷,筛去麦麸即得	[3]
2	焦苍术	取苍术饮片 30 g,将锅加热至温度 220~230 ℃时投药,大火翻炒制 6 min,每分钟翻炒 50 次	[4]
3	樟帮米泔水制苍术	取苍术饮片 30 g,加 10 倍量清水浸漂 24 h(需不时搅拌,隔天需换 1 次清水),捞出,加 10 倍量米泔水(米泔水中米水比 1:50)漂制 48 h(每隔一段时间搅拌 1 次),取出,用大量清水清洗饮片表面,加 10 倍量清水漂 12 h,捞出。将饮片置于烘箱中,于 40 ℃条件下烘干即得	[5]
4	湖南米泔水制苍术	取苍术饮片 30 g,先用适量米泔水(米泔水中米水比 1:50)浸泡 30 min,洗净 40 ℃干燥后,加入 3 g 麦麸炒至表面深黄色	[6]
5	吉林米泔水制苍术	每 100 g 苍术米泔水(米泔水中米水比 1:60)用量 25 mL,取苍术饮片 30 g,按比例加米泔水闷 2 h。再以温度 160 ℃左右,炒 30 min	[7-8]
6	上海米泔水制苍术	取生苍术用米泔水(米泔水中米水比 1:50)浸 30 min,洗净,40 ℃干燥,取苍术饮片 30 g,用蜜炙麸皮 3 g 拌炒至棕黄色,筛去麸皮(蜜麸皮制法:将蜂蜜加热至沸使其去除水分杂质,反复加热至颜色变深,即得炼蜜。将炼蜜放至锅中加热,加入 1/4 的水,再加入麸皮,用文火炒至松散不黏手即可)	[9]

载气为高纯氦气,溶剂延迟时间 3 min。

离子源为电子轰击离子源,电子碰撞能量 70 eV,接口温度 280 ℃,离子源温度 230 ℃,采集方式为全扫描模式,扫描范围 m/z 20~450,阈值 100^[13]。

2.4 数据分析 将 HS-GC-MS 检测所得数据导入 Data Analysis 软件中,使用化学工作站积分器进行积分,利用 NIST 17. L 标准谱库比对,导出谱库检索报告,筛选出匹配度 $\geq 90\%$ 的化合物。将导出的结果在 PubChem 数据库中(<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>)查找分子式规范其 CAS 号。利用 SIMICA 14.1 软件对苍术及其不同炮制品进行主成分分析(PCA),以及生苍术与麸炒苍术、焦苍术、米泔水制苍术的挥发性进行正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)。

3 结果

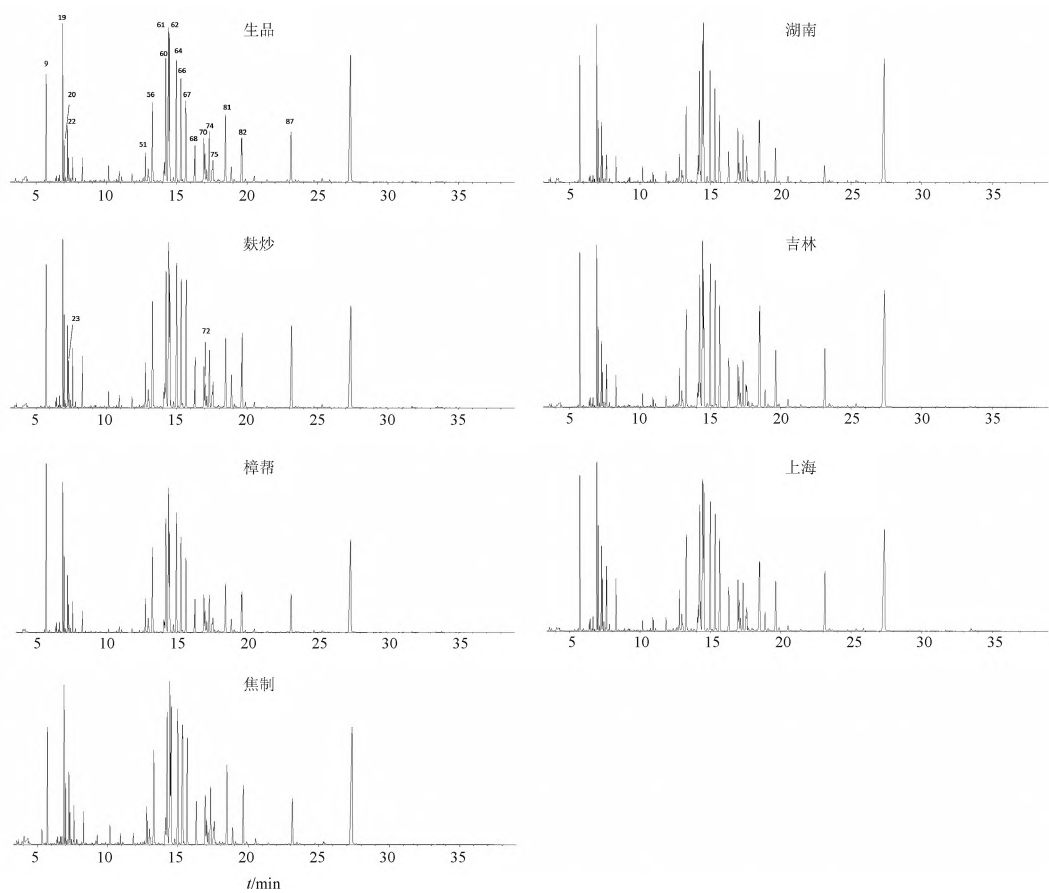
3.1 苍术不同炮制品挥发性成分分析 通过比对 NIST 17. L 谱库,对匹配度 $\geq 90\%$ 的化学成分分析鉴定并利用数据库筛选后共得到 87 个挥发性成分:分别在生品中鉴定出 76 种挥发性成分、麸炒苍术 79 种、樟帮米泔水制苍术 70 种、焦苍术 81 种、湖南米泔水制苍术 78 种、吉林米泔水制苍术 73 种、上海米泔水制苍术 77 种,其中主要成分分别有 20、22、19、20、20、19、23(相对质量分数 $\geq 1\%$,视为主要成分)。苍术及其炮制品的总离子流图见图 1。 α -蒎烯、水芹烯、silphinen、modephene、berkheyaradulene、长叶烯-(V4)、 β -榄香烯、石竹烯、 γ -烯基、苍术酮等成分

在苍术挥发油中占比最大。苍术及其炮制品挥发性成分组成和含量见表 2。

3.2 PCA HS-GC-MS 检测数据使用 SIMCA 14.1 软件处理得到 PCA 散点图,见图 2。苍术生品、麸炒苍术、焦苍术,及 4 种米泔水制苍术被分成 7 个明显区域,说明苍术进行炮制后挥发性成分发生了明显的变化。利用 SIMCA 中 PCA 聚类分析,见图 2,在聚类分析结果中可以看出中各组样品也被分为 7 类,如将其分为 3 类,樟帮米泔水制苍术为一类、上海米泔水制苍术与麸炒苍术为一类,其余各炮制品与生品为一类。

3.3 OPLS-DA 通过 OPLS-DA 可以快速得到生苍术与其炮制品的差异。通过置换检验也可以验证 OPLS-DA 模型是否过拟合,将生苍术与苍术不同炮制品两两进行 OPLS-DA,结果见图 3,结果再次验证苍术在各种经过炮制后发生了显著性变化。

在化学数据分析中,VIP 用于评估在建模过程中每个变量对响应变量的贡献程度。VIP>1 通常表示该变量对模型的贡献较大,具有较高的重要性。在 OPLS-DA 的基础上利用 SIMICA 将 VIP>1 且 $P<0.05$ 的值筛选。所有炮制品与生品进行比较共得到 28 个差异化合物,见表 3。将与生品对比有 3 种及以上同时出现百分比含量上升或下降的挥发性成分记为显著性上升或显著性下降,其中显著性上升的挥发性成分有 11 种:蒎烯、水芹烯、(1S)-(+)-3-



在第 1、2 张总离子流图上标记成分百分比>1%。生品. 苍术生品;麸炒. 麸炒苍术;樟帮. 樟帮米泔水制苍术;焦制. 焦苍术;湖南. 湖南米泔水制苍术;吉林. 吉林米泔水制苍术;上海. 上海米泔水制苍术(表 2、3、图 2 同)。

图 1 苍术及其炮制品的总离子流图

Fig. 1 Total ion flow diagram of Atractylodis Rhizoma and its processed products

表 2 苍术及其炮制品挥发性成分组成和含量

Table 2 Composition and content of volatile components of Atractylodis Rhizoma and its processed products

No.	t/min	化学名	分子式	理论相对分子质量	CAS 号	相对质量分数/%							类别
						生品	麸炒	樟帮	焦制	湖南	吉林	上海	
1	3.465	2,3-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	90.121	513-85-9	0.085 9	0.150 3	—	0.107 0	0.119 0	0.086 9	0.111 0	醇
2	3.56	正己醛	C ₆ H ₁₂ O	100.159	66-25-1	0.191 1	0.117 1	0.434 2	—	0.122 2	0.082 7	—	醛
3	3.923	2-甲基吡嗪	C ₆ H ₇ N	93.126	109-08-0	—	0.037 5	—	0.217 4	0.040 7	—	0.036 4	吡嗪
4	4.067	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	96.084	98-01-1	0.189 7	0.140 9	0.244 0	0.511 5	0.293 0	0.133 2	0.214 7	醛
5	4.296	异戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.132	503-74-2	0.363 8	0.282 6	—	0.695 4	—	0.230 7	0.065 1	酸
6	4.395	2-烯丙基呋喃	C ₇ H ₈ O	108.138	75135-41-0	—	—	0.062 2	—	0.056 8	—	—	呋喃
7	5.455	1,4-丁内酯	C ₄ H ₆ O ₂	86.089	96-48-0	—	—	—	0.068 0	—	—	—	酯
8	5.599	α-侧柏烯	C ₁₀ H ₁₆	136.234	2867-05-2	0.073 4	0.071 4	0.124 1	0.072 0	0.095 1	0.102 9	0.133 0	烯烃
9	5.719	α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136.234	80-56-8	3.696 9	4.413 5	7.257 9	3.978 6	5.402 5	4.723 3	5.605 3	烯烃
10	5.968	蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136.234	79-92-5	0.061 6	0.097 5	0.162 8	0.077 4	0.100 0	0.094 6	0.120 6	烯烃
11	6.072	1-异丙基-4-亚甲基双环[3.1.0]己-2-烯	C ₁₀ H ₁₄	134.218	36262-09-6	0.042 0	0.026 1	0.034 6	0.046 3	0.032 5	0.024 6	0.023 4	其他

续表2

No.	t/min	化学名	分子式	理论相对 分子质量	CAS 号	相对质量分数/%							类别
						生品	麸炒	樟帮	焦制	湖南	吉林	上海	
12	6.177	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	106.122	100-52-7	0.040 6	0.021 6	0.016 2	0.031 3	0.021 5	0.025 0	0.018 0	醛
13	6.226	5-甲基呋喃醛	C ₆ H ₆ O ₂	110.111	620-02-0	—	0.008 9	—	0.049 8	0.012 9	—	0.015 2	醛
14	6.390	桉烯	C ₁₀ H ₁₆	136.234	3387-41-5	0.121 5	0.168 6	0.194 1	0.148 5	0.200 6	0.171 0	0.233 7	烯烃
15	6.455	左旋-β-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136.234	18172-67-3	0.221 1	0.288 4	0.322 8	0.256 2	0.267 9	0.260 6	0.342 9	烯烃
16	6.594	6-甲基-5-庚烯-2-酮	C ₈ H ₁₄ O	126.196	110-93-0	0.105 1	0.068 3	0.091 9	0.083 5	0.079 0	0.079 7	0.063 9	烯酮
17	6.664	月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	136.234	123-35-3	0.233 6	0.274 0	0.324 8	0.220 6	0.266 3	0.247 3	0.365 6	烯烃
18	6.798	2-乙基-6-甲基吡嗪	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.168	13925-03-6	—	—	—	0.028 0	—	—	—	吡嗪
19	6.908	水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	136.234	99-83-2	4.548 9	4.892 2	5.357 1	4.766 5	5.294 8	4.372 6	5.557 4	烯烃
20	7.007	(1S)-(+)-3-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	136.234	498-15-7	1.114 6	1.862 8	2.166 0	1.476 0	1.938 0	1.700 7	2.372 5	烯烃
21	7.112	松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136.234	99-86-5	0.167 7	0.108 2	0.111 3	0.124 5	0.287 0	0.176 3	0.195 3	烯烃
22	7.246	邻异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134.218	527-84-4	1.462 1	1.755 3	1.674 4	1.696 9	1.271 1	1.438 8	1.952 4	芳香族 化合物
23	7.316	D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136.234	5989-27-5	0.823 3	1.117 9	0.964 5	0.938 2	1.056 8	0.930 0	1.386 9	烯烃
24	7.435	反式-β-奥西梅	C ₁₀ H ₁₆	136.234	3779-61-1	0.095 0	0.151 1	0.119 2	0.116 1	0.118 6	0.122 1	0.185 5	萜
25	7.565	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	120.149	122-78-1	0.100 9	0.065 4	0.019 7	0.093 5	0.089 8	0.079 6	0.067 2	芳香族 化合物
26	7.609	α-ocimene	C ₁₀ H ₁₆	136.234	502-99-8	0.586 6	1.023 6	0.765 4	0.797 2	0.796 2	0.852 3	1.278 6	萜
27	7.714	2-甲酚	C ₇ H ₈ O	108.138	95-48-7	0.016 2	0.011 0	—	0.014 4	0.012 9	0.012 8	0.010 0	酚
28	7.808	γ-萜品烯	C ₁₀ H ₁₆	136.234	99-85-4	0.102 6	0.118 9	0.116 1	0.113 7	0.114 8	0.105 2	0.145 3	烯烃
29	7.848	2-乙酰基吡咯	C ₆ H ₇ NO	109.126	1072-83-9	0.018 1	0.018 3	—	0.034 0	0.019 4	0.016 4	0.018 0	吡咯
30	7.953	水合桉烯	C ₁₀ H ₁₈ O	154.249	546-79-2	0.024 4	0.024 6	—	0.029 2	0.021 9	0.024 4	0.019 9	烯烃
31	8.256	3-methyl-6-(1-methyl- thylethylidene)-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	136.234	586-63-0	0.032 2	0.011 5	0.027 9	0.072 1	0.043 5	0.037 5	—	烯烃
32	8.291	α-异松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136.234	586-62-9	0.591 3	0.959 8	0.589 2	0.794 7	0.793 4	0.664 6	1.089 6	烯烃
33	8.510	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142.239	124-19-6	—	—	0.043 9	0.035 5	0.029 7	—	0.024 8	醛
34	8.669	1,3,8-p-mentha- triene	C ₁₀ H ₁₄	134.218	18368-95-1	0.028 4	0.012 0	0.009 9	0.038 2	0.016 5	0.037 4	0.015 9	烯烃
35	8.823	(1R,4R)-rel-2-cyclohexen-1-ol,1-methyl-4-(1-methyl- ethyl)	C ₁₀ H ₁₈ O	154.249	29803-82-5	0.064 8	0.040 1	0.016 9	0.053 1	0.046 4	0.045 8	0.037 0	醇
36	8.903	别罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	136.234	7216-56-0	—	0.056 3	—	0.041 5	—	—	0.067 6	烯烃
37	9.157	2,3-二氢-3,5-二 羟基-6-甲基-4H-吡 喃-4-酮	C ₆ H ₈ O ₄	144.125	28564-83-2	—	—	—	0.126 9	0.092 6	—	0.067 1	酮
38	9.555	龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154.249	507-70-0	0.054 9	0.039 7	0.031 0	0.046 3	—	—	—	醇
39	9.739	4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.249	562-74-3	0.052 6	0.037 2	0.013 7	0.045 4	0.035 2	0.039 9	0.034 3	醇
40	9.853	2-(4-甲基苯基) 丙-2-醇	C ₁₀ H ₁₄ O	150.218	1197-01-9	0.095 9	0.069 2	—	—	0.075 4	0.063 9	0.053 8	醇
41	10.042	十二烷	C ₁₂ H ₂₆	170.335	112-40-3	0.051 7	0.039 9	0.021 8	0.040 2	0.041 6	0.034 4	0.033 5	烷烃
42	10.535	1-甲氧基-3,7-二 甲基-2,6-辛二烯	C ₁₁ H ₂₀ O	168.276	2565-82-4	0.048 7	0.063 2	0.013 3	0.062 9	0.047 7	0.035 6	0.051	烯烃
43	10.634	香芹酚甲醚	C ₁₁ H ₁₆ O	164.244	6379-73-3	0.350 0	0.306 6	0.218 5	0.322 4	0.324 5	0.287 9	0.350 9	醚

续表2

No.	t/min	化学名	分子式	理论相对 分子质量	CAS 号	相对质量分数/%							类别
						生品	麸炒	樟帮	焦制	湖南	吉林	上海	
44	10.639	麝香草酚甲醚	C ₁₁ H ₁₆ O	164.244	1076-56-8	0.102 0	0.078 2	0.055 9	0.069 6	0.086 5	0.064 1	0.080 2	醚
45	11.042	carvotanacetone	C ₁₀ H ₁₆ O	152.233	499-71-8	—	0.010 9	—	0.023 7	0.010 7	—	0.007 2	酮
46	11.087	香叶醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.249	106-24-1	0.186 8	0.076 2	0.105 8	0.082 9	0.139 2	0.109 2	0.104 3	醇
47	11.828	乙酸龙脑酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196.286	76-49-3	0.285 8	0.296 0	0.171 0	0.363 0	0.408 7	0.328 7	0.397 3	酯
48	11.878	香芹酚	C ₁₀ H ₁₄ O	150.218	499-75-2	0.122 8	0.050 9	—	0.074 7	0.084 6	0.055 2	0.056 8	酚
49	12.023	十三烷	C ₁₃ H ₂₈	184.361	629-50-5	0.021 0	—	0.012 7	—	—	—	—	烷烃
50	12.619	香叶酸甲酯	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	182.259	1189-09-9	0.145 3	0.101 0	0.074 2	0.118 9	0.156 7	0.107 0	0.116 5	酯
51	12.779	silphiperfol-5-ene	C ₁₅ H ₂₄	204.351	138752-24-6	1.100 5	1.322 2	1.408 6	1.207 0	1.140 3	1.281 3	1.273 6	烯烃
52	12.958	β-maaliene	C ₁₅ H ₂₄	204.351	489-29-2	0.518 7	0.771 6	0.982 8	0.561 1	0.559 3	0.777 5	0.709 5	烯烃
53	12.958	β-杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	204.351	523-47-7	0.553 3	0.233 9	0.637 6	—	—	—	—	烯烃
54	13.013	(+)-γ-maaliene	C ₁₅ H ₂₄	204.351	20071-49-2	0.317 9	0.053 9	—	0.351 9	0.052 8	0.342 7	0.355 2	烯烃
55	13.013	巴伦西亚橘烯	C ₁₅ H ₂₄	204.351	4630-07-3	0.425 5	1.369 9	0.058 0	0.664 6	0.372 0	—	0.899 4	烯烃
56	13.276	silphinene	C ₁₅ H ₂₄	204.351	74284-57-4	3.840 7	4.253 0	4.663 6	4.026 9	3.890 4	4.165 4	4.027 7	烯烃
57	13.620	橙花醇乙酸酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196.286	141-12-8	—	0.075 1	—	0.097 3	0.681 9	0.102 3	0.720 3	酯
58	13.858	石竹烯-(11)	C ₁₅ H ₂₄	204.351		0.051 6	—	0.077 3	0.084 8	0.053 9	0.069 1	—	烯烃
59	14.127	橙花醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.249	106-25-2	0.798 0	0.771 5	0.441 9	0.942 4	—	0.807 4	0.855 4	醇
60	14.226	modephene	C ₁₅ H ₂₄	204.351	68269-87-4	6.132 4	6.083 4	6.647 9	5.942 7	5.711 8	6.088 0	5.768 9	烯烃
61	14.416	berkheyaradulene	C ₁₅ H ₂₄	204.351	65372-78-3	7.691 1	7.708 4	8.821 9	7.506 7	7.023 6	8.059 0	7.239 9	烯烃
62	14.495	β-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204.351	515-13-9	6.974 5	4.989 3	4.855 3	5.532 4	7.719 7	5.296 2	6.327 2	烯烃
63	14.754	莎草烯	C ₁₅ H ₂₄	204.351	2387-78-2	0.282 0	0.293 3	0.431 1	0.276 6	0.353 1	0.216 4	0.173 0	烯烃
64	14.973	长叶烯-(V4)	C ₁₅ H ₂₄	204.351		5.967 5	6.109 1	6.784 7	5.891 5	5.495 7	6.406 3	5.725 7	烯烃
65	15.097	反式-α-佛手柑	C ₁₅ H ₂₄	204.351	13474-59-4	0.092 2	0.093 7	0.098 6	0.111 4	0.111 5	0.110 4	0.087 4	烯烃
66	15.306	石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204.351	87-44-5	4.990 0	5.339 4	5.166 3	5.177 6	4.528 7	5.556 3	5.096 7	烯烃
67	15.401	γ-烯基	C ₁₅ H ₂₄	204.351	29873-99-2	4.032 7	5.683 0	4.024 6	4.583 6	2.257 9	4.330 7	4.009 3	烯烃
68	16.286	α-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204.351	6753-98-6	1.792 0	1.953 5	1.780 1	1.818 7	1.568 2	2.092 1	1.830 2	烯烃
69	16.754	(4S,4aR,6R)- 4,4a-dimethyl-6- (prop-1-en-2-yl)- 1,2,3,4,4a,5,6, 7-octahydronaphtha- lene	C ₁₅ H ₂₄	204.351	54868-40-5	0.038 1	0.045 3	0.032 4	0.036 4	0.051 1	0.038 6	0.042 2	其他
70	17.018	1-methyl-4-(6-me- thylhept-5-en-2-yl) cyclohexa-1,3-diene	C ₁₅ H ₂₄	204.351	451-55-8	1.372 5	0.950 1	1.095 0	1.007 7	0.965 4	1.202 5	1.245 9	烯烃
71	17.117	α-姜黄烯	C ₁₅ H ₂₂	202.335	644-30-4	0.624 0	0.459 4	0.587 2	0.523 8	0.597 1	0.577 9	0.540 5	烯烃
72	17.306	β-selinene	C ₁₅ H ₂₄	204.351	17066-67-0	2.714 6	2.522 2	2.060 2	2.679 4	2.584 5	2.087 8	2.140 1	烯烃
73	17.515	5-(1,5-二甲基- 4-己烯基)-2-甲基- 1,3-环己二烯	C ₁₅ H ₂₄	204.351	495-60-3	0.643 6	0.597 1	0.519 0	0.727 1	0.586 6	1.002 4	0.649 8	烯烃
74	17.575	2-isopropenyl-4a, 8-dimethyl-1,2,3, 4,4a,5,6,7-octa- hydronaphthalene	C ₁₅ H ₂₄	204.351	103827-22-1	2.630 6	1.737 0	2.409 1	2.516 3	2.765 7	1.764 2	2.520 3	烯烃
75	17.575	α-selinene	C ₁₅ H ₂₄	204.351	473-13-2	1.186 3	1.088 2	0.859 4	1.083 6	1.499 2	0.904 3	1.015 6	萜

续表2

No.	t/min	化学名	分子式	理论相对分子质量	CAS 号	相对质量分数/%							类别
						生品	麸炒	樟帮	焦制	湖南	吉林	上海	
76	17.839	佛术烯	C ₁₅ H ₂₄	204.351	10219-75-7	0.043 9	0.042 3	0.419 6	0.032 0	0.042 3	0.049 0	0.899 8	烯烃
77	17.943	β -红没药烯	C ₁₅ H ₂₄	204.351	495-61-4	0.151 0	0.138 2	0.132 7	0.155 6	0.158 1	0.201 0	0.171 1	烯烃
78	18.048	(-)- β -姜黄烯	C ₁₅ H ₂₄	204.351	28976-67-2	0.119 1	0.094 8	0.097 2	0.091 5	0.090 0	0.125 1	0.114 2	烯烃
79	18.152	(+)- γ -cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204.351	39029-41-9	0.034 0	0.057 5	0.032 6	0.134 8	0.038 1	0.071 0	0.038 2	烯烃
80	18.296	selina-3, 7 (11)-diene	C ₁₅ H ₂₄	204.351	6813-21-4	0.222 1	0.205 8	0.209 7	0.202 8	0.159 8	0.231 4	0.209 8	烯烃
81	18.470	β -倍半水芹烯	C ₁₅ H ₂₄	204.351	20307-83-9	3.701 6	3.241 6	2.939 3	3.782 8	3.471 8	5.051 1	3.408 9	烯烃
82	19.620	germacrene B	C ₁₅ H ₂₄	204.351	15423-57-1	2.525 7	3.423 2	2.619 4	2.851 6	2.023 5	2.723 8	2.416 7	烯烃
83	19.874	9,10-脱氢异长叶烯	C ₁₅ H ₂₂	202.335	67530-11-4	0.178 2	0.241 8	0.082 1	0.188 5	0.097 7	0.112 9	0.226 0	烯烃
84	21.411	葎草烯环氧化物 II	C ₁₅ H ₂₄ O	220.350	19888-34-7	-	0.129 1	-	0.160 0	0.190 1	0.183 0	0.145 7	萜
85	22.466	hinesol	C ₁₅ H ₂₆ O	222.366	23811-08-7	0.048 4	-	0.018 9	-	-	-	-	醇
86	22.859	β -桉叶醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.366	473-15-4	0.179 5	0.054 8	0.118 1	0.086 5	0.052 1	0.066 4	0.049 4	醇
87	23.107	苍术酮	C ₁₅ H ₂₀ O	216.319	6989-21-5	3.186 9	4.578 6	2.636 7	2.493 2	1.233 5	3.142 0	3.336 3	酮

注:-, 未检出或匹配度<90%。

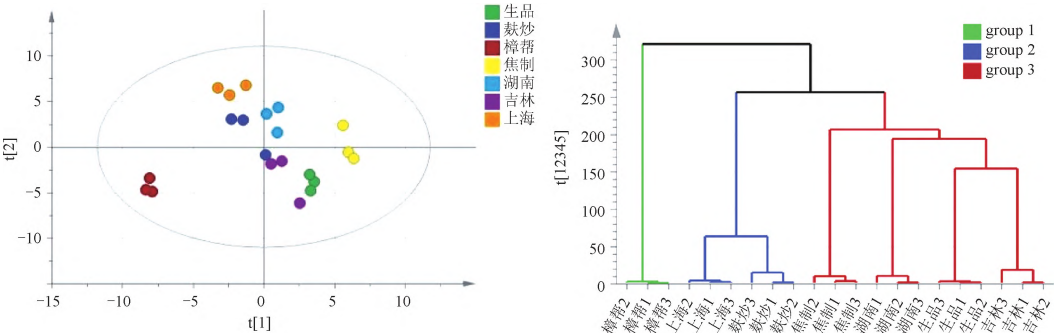


图2 苍术及其炮制品的 PCA
Fig. 2 PCA of Atractylodis Rhizoma and its processed products

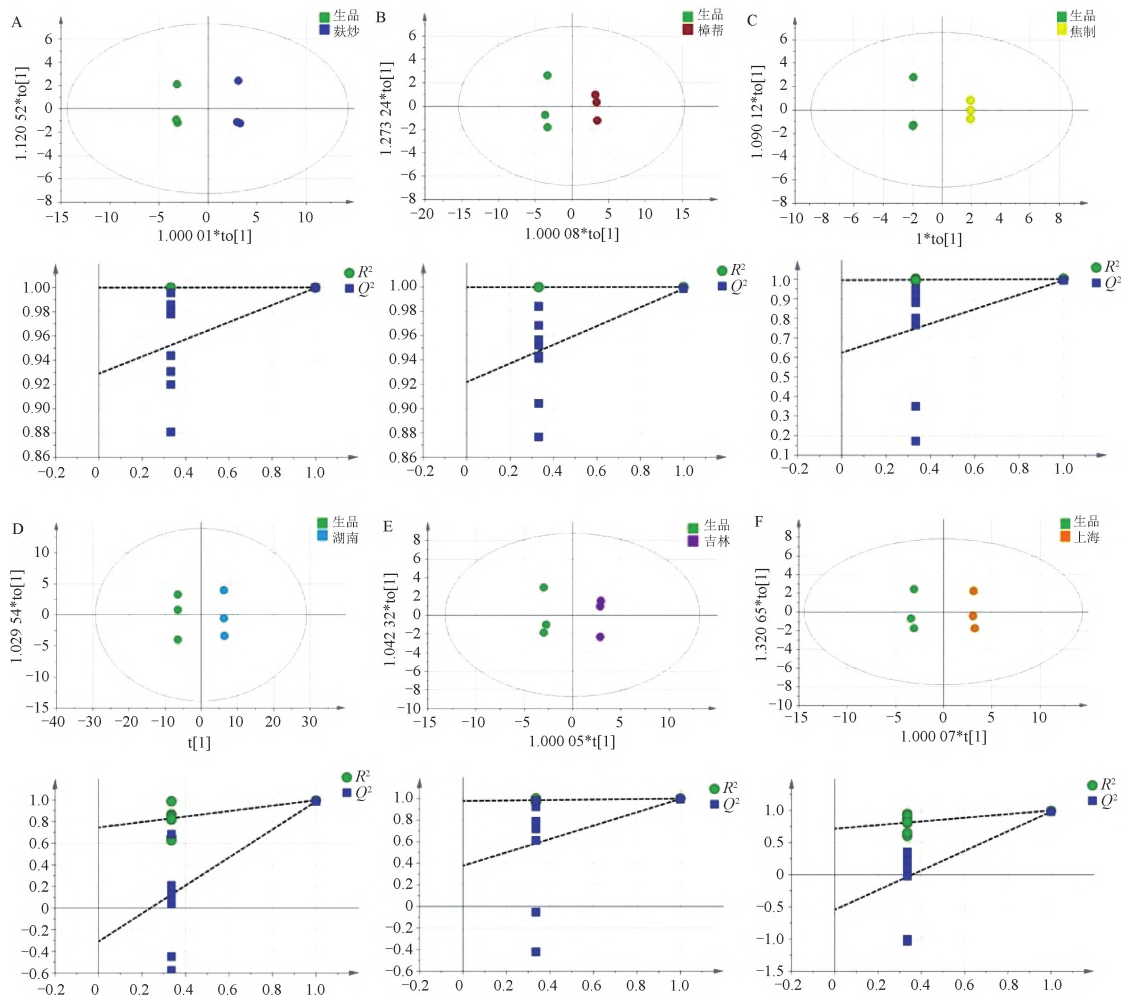
萆烯、邻异丙基甲苯、D-柠檬烯、 α -ocimene、 α -异松油烯、silphiperfol-5-ene、silphinene、 γ -烯基、germacrene B;其中显著性下降的挥发性成分有 5 种: β -榄香烯、1-methyl-4-(6-methylhept-5-en-2-yl)cyclohexa-1,3-diene、 β -selinene、 β -倍半水芹烯、苍术酮。这些显著性上升或下降的成分可能与苍术炮制后“降燥增效”的机制有关。

4 讨论

苍术在临床上应用广泛,其富含丰富的挥发油成分,苍术挥发油也为苍术的主要药用成分。在中医药领域有着广泛的运用,越来越多的研究表明苍术挥发油具有多种药理作用,包括抗肿瘤、抗氧化、抗炎抑菌、保肝、降糖等;但有学者认为苍术的部分挥发油同时也是其燥性成分^[14]。药材的燥性不仅

影响对于药效的吸收,而且会对人体产生不良反应,所以在临床应用中常常将苍术进行加工炮制之后才可以使用。

α -蒎烯是一种天然存在的单萜烯化合物,通常从植物精油中提取。已有研究表明, α -蒎烯具有多种生物活性,包括抗肿瘤、抗炎和抗氧化等作用。关于其抗肝癌活性的研究显示, α -蒎烯可能通过调节细胞增殖,凋亡和转移等生物过程,发挥对肝癌细胞的抑制作用^[15];而在抗炎和抗氧化方面, α -蒎烯可能通过调节炎症因子的释放和氧化应激的过程,起到减轻炎症反应和氧化损伤的作用^[16-17]。结果中显示,对比生品其余所有各炮制品 α -蒎烯含量均有上升,并且 α -蒎烯占比在各种炮制品中为 3%~7%,是其主要成分,樟帮米泔水制苍术在炮制后 α -蒎烯



A. 麸炒苍术;B. 樟帮米泔水制苍术;C. 焦苍术;D. 湖南米泔水制苍术;E. 吉林米泔水制苍术;F. 上海米泔水制苍术。

图 3 苍术及其炮制品 OPLS-DA 得分图与置换检验

Fig. 3 OPLS-DA score plot and permutation test of Atractylodes Rhizoma and its processed products

表 3 苍术与其他炮制品的差异性成分

Table 3 Differential components of Atractylodes Rhizoma and its processed products

No.	化学名	麸炒		樟帮		焦制		湖南		吉林		上海	
		VIP	趋势	VIP	趋势	VIP	趋势	VIP	趋势	VIP	趋势	VIP	趋势
2	正己醛	-	-	1.01	↑	1.35	↓	-	-	-	-	1.08	↓
3	2-甲基吡嗪	-	-	-	-	1.44	↑	-	-	-	-	-	-
4	糠醛	-	-	-	-	1.75	↑	-	-	-	-	-	-
5	异戊酸	-	-	1.24	↓	1.77	↑	1.44	↓	-	-	1.39	↑
9	α-蒎烯	1.66	↑	3.87	↑	-	-	3.04	↑	-	-	3.40	↑
19	水芹烯	-	-	1.80	↑	-	-	1.99	↑	1.50	↓	2.45	↑
20	(1S)-(+)-3-蒎烯	1.96	↑	2.10	↑	1.56	↑	2.13	↑	1.17	↑	2.77	↑
22	邻异丙基甲苯	1.16	↑	-	-	1.28	↑	-	-	-	-	1.72	↑
23	D-柠檬烯	1.19	↑	-	-	-	-	1.09	↑	-	-	1.85	↑
26	α-ocimene	1.49	↑	-	-	1.32	↑	1.02	↑	-	-	2.05	↑
32	α-异松油烯	1.37	↑	-	-	1.34	↑	1.04	↑	-	-	1.74	↑

续表3

No.	化学名	麸炒		樟帮		焦制		湖南		吉林		上海	
		VIP	趋势	VIP	趋势	VIP	趋势	VIP	趋势	VIP	趋势	VIP	趋势
37	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	-	-	-	-	1.07	↑	-	-	-	-	-	-
51	silphiperfol-5-ene	1.09	↑	1.14	↑	-	-	-	-	-	-	1.00	↑
56	silphinene	1.49	↑	1.87	↑	1.18	↑	-	-	1.35	↑	-	-
60	modephene	-	-	1.46	↑	-	-	1.50	↓	-	-	1.42	↓
61	berkheyaradulene	-	-	2.17	↑	-	-	1.91	↓	1.69	↑	1.57	↓
62	β -榄香烯	3.28	↓	2.99	↓	3.69	↓	1.88	↑	3.20	↓	1.98	↓
66	石竹烯	1.36	↑	-	-	-	-	1.61	↓	2.05	↑	-	-
67	γ -烯基	3.00	↑	-	-	2.18	↑	2.50	↓	1.55	↑	-	-
68	α -石竹烯	-	-	-	-	-	-	1.13	↓	1.45	↑	-	-
70	1-methyl-4-(6-methylhept-5-en-2-yl)cyclohexa-1,3-diene	1.52	↓	1.08	↓	1.86	↓	1.53	↓	1.06	↓	-	-
72	β -selinene	-	-	1.65	↓	-	-	-	-	2.06	↓	1.88	↓
73	5-(1,5-二甲基-4-己烯基)-2-甲基-1,3-环己二烯	-	-	-	-	-	-	-	-	1.58	↑	-	-
79	(+)- γ -cadinene	-	-	-	-	1.08	↓	-	-	-	-	-	-
81	β -倍半水芹烯	1.56	↓	1.80	↓	-	-	1.10	↓	3.17	↑	1.31	↓
82	germacrene B	2.21	↑	-	-	1.59	↑	1.67	↓	1.27	↑	-	-
84	葎草烯环氧化物 II	-	-	-	-	-	-	1.04	↑	1.14	↑	-	-
87	苍术酮	2.75	↑	1.52	↓	2.53	↓	3.33	↓	-	-	-	-

注: - .VIP<1 或 P>0.05; ↑ .上升; ↓ .下降。

相对百分比含量将近为生苍术的 2 倍。D-柠檬烯具有抗氧化应激、抗细胞凋亡和改善炎症作用,可以治疗急性肾损伤、结肠炎、肠道损伤等疾病^[18-21]。水芹烯治疗出血性膀胱炎,并且可以显著降低 TNF- α 含量表现出抗炎活性^[22]。从挥发油角度来看苍术炮制后增效的机制可能与 α -蒎烯、D-柠檬烯、水芹烯含量上升有关。

在一些研究中苍术酮被认为是苍术与白术的燥性成分并且苍术酮本身也具有抗炎、抗氧化应激、减少肠道损伤等药理作用^[23],苍术酮不稳定在一定条件下可以转化为白术内酯类不易挥发的化合物^[24]。白术内酯类同样是苍术的主要有效成分包括白术内酯 I、II、III 等,这些成分在苍术中起着重要作用,如抗炎、抗肿瘤、调节胃肠运动等^[25],下一步研究将对这些非挥发性成分在炮制前后的变化进行定量分析,进一步证实这个观点。结果中苍术酮在生品对比樟帮米泔水制苍术、焦苍术与湖南米泔水制苍术中显著下降,在麸炒后显著上升。苍术酮既可能作为一个“燥性成分”又具有

显著的药理作用。关注其含量成分变化或可成为对不同患者选用不同炮制方法的依据。此外一些学者对中药燥性的研究中通过将不同的中药炮制品进行动物实验通过饮水量、尿量、粪便含水量等指标判断实验动物是否出现口干、便秘等情况;验证了中药炮制后确有降低药材燥性的作用,同时也为研究中药炮制降燥提供了新思路^[26-27]。其余在大多数炮制品中显著下降的成分 β -榄香烯、1-methyl-4-(6-methylhept-5-en-2-yl)cyclohexa-1,3-diene、 β -selinene、 β -倍半水芹烯目前未有文献直接证明其具有毒性,是否是苍术的燥性成分还有待进一步实验论证。

苍术在经过炒焦、麸炒、米泔水制后燥性降低,一方面是苍术炮制后中总挥发油含量降低^[28],另一方面则是炮制后苍术挥发油成分的组成发生了变化。通过对苍术与其不同炮制品的挥发性成分的研究,期望为临床实践选择合适的炮制品种提供科学依据,从而更好地满足人们对中药的需求,提高苍术临床的疗效和安全性。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 168.
- [2] 龚千锋. 中药炮制学[M]. 北京: 中国中医药出版社, 2016: 144.
- [3] 凌嘉阳, 柏阳, 曲扬, 等. 基于药效学和代谢组学考察北苍术不同炮制品对脾虚大鼠的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2024, 30(7): 179.
- [4] 孙雄杰. 苍术炒焦工艺及炒焦前后药效学与化学成分对比研究[D]. 武汉: 湖北中医药大学, 2016.
- [5] 赵玉霞. 樟帮特色米泔漂苍术工艺及药效学研究[D]. 南昌: 江西中医药大学, 2019.
- [6] 汪文涛, 李文莉. 湖南省中药饮片炮制规范[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2010: 15.
- [7] 吉林省卫生厅. 吉林省中药炮制标准[M]. 长春: 吉林省科学技术出版社, 1987: 23.
- [8] 杨雪晴, 徐伟, 肖春萍, 等. 米泔水制北苍术炮制工艺及其抗腹泻药效作用研究[J]. 中草药, 2022, 53(1): 78.
- [9] 上海市药品监督管理局. 上海市中药饮片炮制规范[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2019: 89.
- [10] 于欢, 刘德文, 龚鹏飞, 等. 苍术炮制方法及其饮片的质量控制、药效评价研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(23): 194.
- [11] 王蝉, 赵文燕, 向茜, 等. 苍术炮制的现代研究进展[J]. 中华中医药学刊, 2022, 40(8): 84.
- [12] 王倩倩, 郭蕊, 张丹, 等. 基于 UPLC 和 HS-GC-MS 的不同道地产区艾叶药材化学成分比较分析[J]. 中国中药杂志, 2023, 48(20): 5509.
- [13] 王奕博, 张浩, 任培芳, 等. GC-IMS 比较米泔水制苍术炮制过程中挥发性有机物的变化[J]. 中国现代中药, 2023, 25(12): 2576.
- [14] 秦聪聪, 杜沁圆, 张义敏, 等. 苍术挥发油化学成分及药理作用研究进展[J]. 中成药, 2023, 45(6): 1944.
- [15] YE L, ZHANG X, XU Q, et al. Anti-tumor activities and mechanism study of α -pinene derivative *in vivo* and *in vitro*[J]. Cancer Chemother Pharmacol, 2020, 85(2): 367.
- [16] SANTOS E S, DE SOUSA MACHADO S T, RODRIGUES F B, et al. Potential anti-inflammatory, hypoglycemic, and hypolipidemic activities of alpha-pinene in diabetic rats[J]. Process Biochem, 2023, 126: 80.
- [17] SALEHI B, UPADHYAY S, ERDOGAN O I, et al. Therapeutic potential of alpha- and beta-pinene: a miracle gift of nature[J]. Biomolecules, 2019, 9(11): 738.
- [18] D'ALESSIO P A, OSTAN R, BISSON J, et al. Oral administration of D-limonene controls inflammation in rat colitis and displays anti-inflammatory properties as diet supplementation in humans[J]. Life Sci, 2013, 92(24): 1151.
- [19] RAZAZI A, KAKANEZHADI A, RAISI A, et al. D-limonene inhibits peritoneal adhesion formation in rats via anti-inflammatory, anti-angiogenic, and antioxidative effects[J]. Inflammopharmacology, 2024, 32(2): 1077.
- [20] ZHAO C, ZHANG Z, NIE D, et al. Protective effect of lemon essential oil and its major active component, D-limonene, on intestinal injury and inflammation of *E. coli*-challenged mice[J]. Front Nutr, 2022, 9: 843096.
- [21] BABAEENEZHAD E, HADIPOUR MORADI F, RAHIMI MONFARED S, et al. D-limonene alleviates acute kidney injury following gentamicin administration in rats: role of NF- κ B pathway, mitochondrial apoptosis, oxidative stress, and PCNA[J]. Oxid Med Cell Longev, 2021, 2021: 6670007.
- [22] LI L, HE Y, WANG N, et al. Atractylone in the atractylodes macrocephala rhizoma essential oil and its anti-inflammatory activity[J]. Molecules, 2023, 28(21): 7340.
- [23] GONÇALVES R L G, CUNHA F V M, SOUSA-NETO B P S, et al. α -Phellandrene attenuates tissular damage, oxidative stress, and TNF- α levels on acute model ifosfamide-induced hemorrhagic cystitis in mice[J]. Naunyn Schmiedeberg's Arch Pharmacol, 2020, 393(10): 1835.
- [24] 陈天阳, 张萍, 成扬. 苍术酮含量测定方法、燥性及药理作用的研究进展[J]. 中成药, 2022, 44(6): 1902.
- [25] XIE Z, LIN M, HE X, et al. Chemical constitution, pharmacological effects and the underlying mechanism of atractylenolides: a review[J]. Molecules (Basel, Switzerland), 2023, 28(10): 3987.
- [26] 詹鑫, 刘春莲, 王燕, 等. 基于能量代谢与燥性相关性考察茅苍术、北苍术药性差异[J]. 中国实验方剂学杂志, 2022, 28(19): 139.
- [27] 黄莹莹, 杨婷, 王琪琪, 等. 基于粪便代谢组学与燥性相关性探究岭南特色饮片制枳壳的炮制缓燥作用[J]. 中国中药杂志, 2023, 48(1): 82.
- [28] 孟祥龙, 郭晓慧, 章茜茜, 等. 苍术炮制前后挥发油成分的分析 and 比较[J]. 世界科学技术(中医药现代化), 2014, 16(8): 1760.

[责任编辑 孔晶晶]