

成分分析

白术麸炒过程中辅料蜜麸的挥发性成分动态变化研究^{*}潘欢欢, 刘飞, 陈鸿平^{**}, 陈美君, 张鑫, 范胤哲, 刘友平^{**}(成都中医药大学药学院, 中药材标准化教育部重点实验室,
中药资源系统研究与开发利用省部共建国家重点实验室培育基地, 成都 611137)

摘要 目的: 研究白术麸炒过程中辅料蜜麸挥发性成分的动态变化规律, 揭示辅料蜜麸在白术麸炒过程中发挥的作用。**方法:** 采用静态顶空进样提取蜜麸中挥发性成分, 顶空进样参数: 样品瓶加热温度 120 °C, 样品环温度 140 °C, 传输线温度 160 °C; 以气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 和自动质谱退卷积定性系统 (AMDIS) 结合 Kováts 保留指数 (RI) 对挥发性成分进行分析。**结果:** 在麸炒 4~8 min 时蜜麸中挥发性成分在组成和含量上均发生明显变化, 之后变化不明显, 炒制 20 min 后, 又出现明显变化。此过程中消失的成分有 7 种, 分别为糠醇、苯乙醛、2-乙酰基吡咯、芳樟醇、4-叔丁基苯丙酮、愈创木烯和 *N*-甲基对甲苯磺酰胺; 增加的成分有 14 种, 其中相对含量大于 6.0% 的成分有反式-2, 4-庚二烯醛、壬醛、2-甲基 3, 5-二羟基-5, 6-二氢-4H-吡喃-4-酮、5-羟甲基糠醛、石竹素、桉油烯醇和 6-异丙烯基-4, 8a-二甲基-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-四氢-2-萘酚。**结论:** 不同麸炒时间点蜜麸的挥发性成分在组成和含量上均有显著变化; 蜜麸和白术之间存在相互吸附作用, 实验结果为阐明麸炒白术炮制机理提供科学依据。

关键词: 中药炮制; 蜜麸; 白术; 挥发性成分; 气相色谱-质谱联用; 自动质谱退卷积定性系统 (AMDIS); 保留指数 (RI); 动态变化

中图分类号: R 917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2017)03-0386-07

doi: 10.16155/j.0254-1793.2017.03.03

Study on variability of volatile components from bran in the processing of *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* stir-fried with bran^{*}

PAN Huan-huan, LIU Fei, CHEN Hong-ping^{**}, CHEN Mei-jun,
ZHANG Xin, FAN Yin-zhe, LIU You-ping^{**}

(Pharmacy College, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Breeding Base of State Key Laboratory of Resources System Research and Development Utilization of Chinese Herbal Medicines, co-constructed by Ministry of Science and Technology, Chengdu 611137, China)

Abstract Objective: To study variability of volatile components from bran, and to reveal the role of bran in the processing of *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* stir-fried with bran. **Methods:** Using static headspace to

* 国家自然科学基金青年科学基金项目 (81303226); 四川省中医药管理局中医药科学技术研究专项 (2016C061); 国家基础科学人才培养基金课题 (J1310034-25)

** 通信作者 陈鸿平 Tel: 13982283303; E-mail: chen-hongping@126.com

刘友平 Tel: (028) 61800103; E-mail: liu-youping@163.com

第一作者 Tel: 18280131525; E-mail: 745957352@qq.com

extract volatile compounds, headspace sampling parameters: the sample bottle heating temperature was 120 °C, the sample ring temperature was 140 °C, and the transmission line temperature was 160 °C. GC-MS combined with auto mass spectral deconvolution & identification system (AMDIS) and Kováts retention index (RI) was adopted to detect and analyze the volatile components. **Results:** Significant changes of the composition and contents of the volatile components were observed during 4–8 min of stir-frying process. Then the change was not obvious. After 20 min, the change was obvious again. 7 ingredients including furfural, benzeneacetaldehyde, 1-(1*H*-pyrrole-2-yl)-ethanone, linalool, 1-(4-*tert*-butylphenyl)propan-2-one, β -guaiene and *N*-methyl-*p*-toluenesulfonamide disappeared while being stir-fried. 14 ingredients were newly generated including (2*E*, 4*E*)-hepta-2, 4-dienal, nonana, 2-methyl-3, 5-dihydroxy-5, 6-dihydro-4*H*-pyran-4-one, 5-hydroxymethylfurfural, caryophyllene oxide, spathulenol and 6-isopropenyl-4, 8a-dimethyl-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-2-naphthalenol.

Conclusion: Significant change of the composition and content of the volatile components in bran could be overserved at different time points during the stir-frying process. *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* and bran absorbed each other's ingredients during the process. The results could provide a scientific basis for illustrating the mechanism of *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* stir-fried with bran.

Keywords: TCM processing; bran; *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma*; volatile components; GC-MS; auto mass spectral deconvolution & identification system (AMDIS); retention index (RI); variability

麦麸为禾本科植物小麦的种皮,性平,味甘、淡,具有和中益脾的功效^[1]。明代陈嘉谟在《本草蒙荃》中提出“麸制抑酷性,勿伤上膈”的理论,《本草通玄》中也有“麦麸资本谷气”的记载,表明麦麸与药物共制能缓和药物的燥性,增强疗效,除去药物不快之气味^[2]。蜜麸为麦麸和蜂蜜共制后的产物,麦麸经蜜制后作为辅料可增强共制药物的色泽和疗效,是中药炮制中常用的固体辅料^[3]。目前对麸炒炮制原理的研究多集中在炮制前后药物本身和辅料麦麸成分的变化^[4-6],而对整个麸炒过程中麦麸的成分变化未见报道。

白术始载于《神农本草经》,具有健脾益气,燥湿利水,止汗,安胎的功效^[7]。目前,白术的炮制方法较多,以麸炒白术应用最广,白术麸炒后挥发油含量降低,但健脾止泻作用增强^[8-10],有人提出麸炒白术“减酮增酯”的炮制原理^[11-12],白术和蜜麸在麸炒过程中相互作用如何,值得深入研究。

本文以白术麸炒过程中不同麸炒时间点蜜麸为研究对象,采用静态顶空进样,GC-MS结合自动质谱退卷积定性系统(AMDIS)和Kováts保留指数(RI)的方法,对不同麸炒时间点蜜麸的挥发性成分动态变化进行分析,为阐释麸炒白术炮制机理提供科学依据。

1 仪器与试剂

Agilent 7890 A GC气相色谱仪,HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane 色谱柱(0.25 μm \times 30 m \times 0.25 mm; 涂层材料:苯基甲基硅氧烷),Agilent 5975C MSD 质谱仪,Agilent 7697 A HS 顶空进样器,色谱数据处理系统(MSD Chemstation Data Analysis Application、AMDIS Chromatogram);NIST 11 质谱数据库。380Lc 型二维红外成像仪(DIAS 公司),CY-900 型炒药机(南京宏钢盛机械设备厂)。

正构烷烃混合对照品 $\text{C}_7\sim\text{C}_{30}$ (Sigma 公司,编号 49451-U)。

白术和辅料蜜麸由四川新荷花饮片公司提供。

2 方法

2.1 不同麸炒时间点蜜麸的制备 不同麸炒时间点蜜麸由四川新荷花饮片公司进行炮制。炮制过程中采用二维红外成像仪检测炒药机的锅中温度,等温度达到 280 °C 后时加入蜜麸,待冒烟时,迅速加入净白术 80 kg,净白术与蜜麸投料比为 10:1,在白术麸炒过程中每几分钟取样 1 次,每次取样(蜜麸和白术)约 1 kg,为研究不同炮制时间点辅料蜜麸挥发性成分的变化,本次炮制炒至 30 min,即麸炒白术已成焦黑状,取样结束,得到不同麸炒时间点蜜麸和白术样品。各取样时间点样品的外观性状、火候程度见表 1。

表 1 样品取样信息

Tab. 1 Sample information

取样时间 (sampling time)/min	外观性状 (appearance)	取样时间 (sampling time)/min	外观性状 (appearance)
0	黄白色 (yellow white)	16	黄棕色 (yellow brown)
4	黄白色 (yellow white)	20	深棕色 (dark brown)
8	黄棕色 (yellow brown)	26	棕黑色 (brown black)
12	黄棕色 (yellow brown)	30	焦黑色 (coke black)

2.2 顶空条件 取不同麸炒时间点蜜麸粉末各 0.5 g, 精密称定, 放入容量为 20 mL 的顶空进样瓶中, 密封, 置顶空进样器中进样。顶空进样参数: 样品瓶加热温度 120 °C; 样品环温度 140 °C; 传输线温度 160 °C; 样品瓶加热时间 10 min; 样品环平衡时间 0.5 min; 进样时间 1 min。

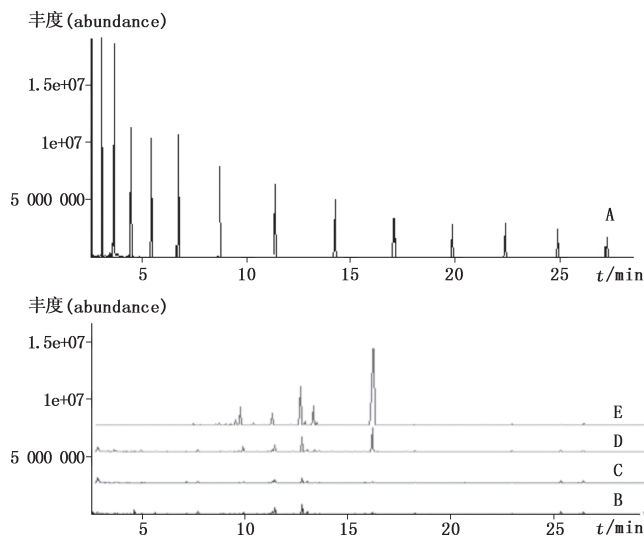
2.3 GC-MS 分析条件 采用 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane (0.25 μm × 30 m × 0.25 mm) 色谱柱, 电离方式 EI, 离子源温度 230 °C, 气化室温度 260 °C, 接口温度 270 °C, 程序升温 (初始温度 60 °C, 以每分钟 20 °C 升温至 140 °C, 保持 5 min, 再以每分钟 4 °C 升温至 240 °C, 最后以每分钟 30 °C 升温至 270 °C), 电子能量 70 eV, 扫描范围 m/z 20~450。

2.4 Kováts 保留指数 RI 的测定 取正构烷烃 C_7 ~ C_{30} 混合对照品, 按照“2.2”和“2.3”项下条件分析。根据 Van Den Dool 与 Kratz 提出的公式^[13]计算各待鉴定化合物的 RI。RI=100(t_x-t_n)/($t_{n+1}-t_n$), 其中, t_x 为被分析组分的保留时间 (min), t_n 、 t_{n+1} 分别为碳原子数为 n 和 $n+1$ 的正构烷烃的保留时间 (min), 且 $t_{n+1} > t_x > t_n$ 。

3 结果

GC-MS 分析挥发油得到的原始 TIC 图谱中存在大量的重叠峰。AMDIS 基于模型峰的算法, 把形状与保留值完全相同的碎片峰重新组合, 去除其他干扰峰, 形成相对“纯净”的质谱图, 从而准确对化合物进行定性^[14-15]。

经 GC-MS 分析得到 C_7 ~ C_{30} 混合对照品、蜜麸和白术挥发性成分的总离子流图, 应用 AMDIS 对色谱峰纯化, 再结合 RI 对化合物定性, 面积归一化法对化合物定量, 结果见图 1, 表 2。



A. C_7 ~ C_{30} 混合对照品 (C_7 ~ C_{30} mixed reference substances) B. 蜜麸 (bran) C. 麸炒 4min 蜜麸 (bran fried for 4 min) D. 麸炒 26 min 蜜麸 (bran fried for 26 min) E. 净白术 (Atractylodis Macrocephalae Rhizoma)

图 1 C_7 ~ C_{30} 混合对照品、蜜麸、白术挥发油 GC-MS 总离子流图
Fig. 1 GC-MS total ion current (TIC) profiles of the volatile oil from C_7 ~ C_{30} mixed reference substances, bran and Atractylodis Macrocephalae Rhizoma

3.1 不同麸炒时间点蜜麸挥发性成分组成动态变化分析 8 个不同麸炒时间点蜜麸样品中共鉴定出 49 个化合物, 分别占各自挥发油总量的 96.41%、96.27%、98.01%、98.55%、97.95%、98.23%、98.27%、98.13%。蜜麸在麸炒过程中消失的成分有 7 种, 分别为糠醇、苯乙醛、2-乙酰基吡咯、芳樟醇、4-叔丁基苯丙酮、愈创木烯和 *N*-甲基对甲苯磺酰胺; 在麸炒过程中产生的新成分有 14 种, 其中相对含量大于 6.0% 的成分有反式-2, 4-庚二烯醛、壬醛、2-甲基 3, 5-二羟基-5, 6-二氢-4H-吡喃-4-酮、5-羟甲基糠醛、石竹素、桉油烯醇和 6-异丙基-4, 8a-二甲基-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-四氢-2-萘酚。

表 2 蜜麸在麸炒过程中挥发性成分分析结果

Tab. 2 Analysis of volatile components from bran in the processing of *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* stir-fried with bran

峰号 (peak No.)	t_R /min	化合物名称 (compound name)	RI	RI*	相对百分含量 (relative percentage content) /%										
					白术 (<i>Atractylodis</i> <i>Macrocephalae</i> <i>Rhizoma</i>)				蜜麸 (bran)						
					0min	4min	0min	4min	8min	12min	16min	20min	26min	30min	
1	2.805	糠醛 (furfural)	846	831	-	-	7.06	27.62	10.38	10.49	9.00	7.16	9.80	24.00	
2	3.060	糠醇 (2-furanmethanol)	893	885	-	-	1.48	-	-	-	1.03	0.70	0.86	-	
3	3.280	2-乙酰基呋喃 (1-(2-furanyl)-ethanone)	925	879	-	-	1.77	2.07	0.97	0.93	1.02	0.78	1.00	1.17	
4	3.438	γ -丁内酯 (γ -butyrolactone)	947	870	-	-	-	-	0.21	0.18	0.24	0.15	0.21	0.22	
5	3.633	5-甲基呋喃醛 (5-methyl furfural)	974	926	-	-	1.25	2.88	2.20	2.24	2.17	1.49	2.43	4.28	
6	3.767	反式-2,4-庚二烯醛 ((2E,4E)-hepta-2,4-dienal)	993	966	-	-	-	-	0.83	0.54	0.66	-	0.29	-	
7	4.082	柠檬烯 (limonene)	1 037	1 020	-	-	1.16	-	2.78	1.74	2.09	0.31	0.38	0.36	
8	4.204	苯乙醛 (benzeneacetaldehyde)	1 054	1 048	-	0.07	0.88	0.69	0.77	0.60	0.82	0.32	-	-	
9	4.350	2-乙酰基吡咯 (1-(1H-pyrrole-2-yl)-ethanone)	1 075	1 035	-	0.05	0.86	0.77	-	-	-	-	-	-	
10	4.459	1-烯丙基-3,5-二甲基吡唑 (1-allyl-3,5-dimethylpyrazole)	1 089	1 083	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.11	
11	4.595	芳樟醇 (linalool)	1 091	1 082	-	-	4.45	-	2.11	1.44	1.32	-	-	-	
12	4.619	壬醛 (nonanal)	1 109	1 104	-	-	-	-	-	-	-	-	0.64	1.12	
13	5.080	2-甲基-3,5-二羟基-5,6-二氢-4H-吡喃-4-酮 (2-methyl-3,5-dihydroxy-5,6-dihydro-4H-pyran-4-one)	1 158	1 119	-	-	0.89	-	-	-	-	-	-	0.51	
14	5.617	茴香脑 (anethole)	1 210	1 190	-	-	1.98	-	1.16	0.87	1.24	-	0.26	0.34	
15	5.945	5-羟甲基糠醛 (5-hydroxymethylfurfural)	1 235	1 208	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.62	
16	6.202	乙酸芳樟 (linalyl acetate)	1 255	1 237	-	-	0.34	-	0.18	0.31	0.31	-	0.23	1.31	
17	7.687	8a-甲基-3,4,4a,5,8,8a-六氢-1(2H)-萘酮 (8a-methyl-3,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1(2H)-naphthalenone)	1 345	1 328	0.40	1.72	4.20	2.87	2.25	2.10	2.44	1.87	2.06	0.92	
18	7.978	马兜铃烯 (aristolene)	1 360	1 403	0.14	0.11	0.38	-	-	-	-	-	-	0.12	
19	8.758	β -马榄烯 (β -maaliene)	1 400	1 413	0.35	0.31	0.88	-	0.41	0.38	0.43	0.39	0.40	0.36	
20	8.916	八氢四甲基环戊并戊搭烯 (berkhey-aradulene)	1 406	1 416	0.72	0.61	1.48	0.54	0.72	0.68	0.77	0.71	0.71	0.70	
21	9.245	莎草烯 (cyperene)	1 419	1 432	0.40	0.48	0.82	-	0.62	0.59	0.67	0.61	0.59	0.52	
22	9.464	(+)-香橙烯 (aromadendrene)	1 427	1 439	0.31	0.26	0.61	-	0.38	0.36	0.40	0.39	0.39	0.35	
23	9.707	反式石竹烯 (caryophyllene)	1 435	1 424	1.51	0.74	1.05	0.63	1.09	1.16	1.15	1.21	1.08	1.05	
24	9.939	γ -榄香烯 (γ -elemene)	1 444	1 432	4.84	2.78	3.15	2.96	5.13	5.80	4.93	5.80	5.56	6.22	
25	10.572	蛇麻烯 (Humulene)	1 468	1 456	0.61	0.38	0.63	-	0.67	0.70	0.69	0.78	0.66	0.65	
26	11.083	香树烯 (alloaromadendrene)	1 486	1 490	0.18	0.15	-	-	-	0.26	-	0.27	0.25	0.27	
27	11.168	α -姜黄烯 (α -curcumene)	1 490	1 472	0.12	0.31	1.16	0.74	0.58	0.63	0.94	0.66	0.66	0.60	
28	11.461	β -桉叶烯 (β -selinene)	1 500	1 500	3.63	6.07	14.57	12.97	9.06	9.22	9.67	9.35	8.27	6.46	

表 2(续)

峰号 (peak No.)	<i>t_R</i> /min	化合物名称 (compound name)	RI	RI*	相对百分含量 (relative percentage content) /%											
					白术 (<i>Atractylodis Macrocephalae Rhizoma</i>)				蜜麸 (bran)							
					0min	4min	0min	4min	8min	12min	16min	20min	26min	30min		
29	11.668	佛术烯 (eremophilene)	1 507	1 486	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.29
30	11.986	4-叔丁基苯丙酮 (1-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)propan-2-one)	1 519	1 455	-	-	0.52	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	12.302	β-倍半水芹烯 (β-sesquiphellandrene)	1 530	1 516	-	-	-	-	0.45	0.47	0.46	0.53	0.52	0.48	-	-
32	12.337	瓦伦亚烯 (valencene)	1 532	1 515	0.40	0.23	-	-	0.50	0.51	0.57	0.57	0.49	0.43	-	-
33	12.363	愈创木烯 (β-guaiene)	1 533	1 523	-	-	1.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34	12.837	α-杜松醇 (epizonarene)	1 548	1 526	13.39	11.52	17.21	12.08	17.26	17.47	18.30	20.36	16.76	15.57	-	-
35	12.971	3,7(11)-芹子二烯 (selina-3,7(11)-diene)	1 554	1 535	0.23	-	1.36	1.29	1.21	1.18	1.32	1.32	1.21	1.09	-	-
36	13.044	7-乙炔基-1,4a-二甲基-4a,5,6,7,8,8a-六氢-2(1H)-萘酮 (7-ethynyl-1,4a-dimethyl-4a,5,6,7,8,8a-hexahydro-2(1H)-naphthalenone)	1 556	1 548	1.19	2.53	6.01	4.39	3.24	3.00	3.58	3.24	2.85	1.95	-	-
37	13.409	大根香叶烯 B (germacrene B)	1 569	1 554	6.46	2.24	1.34	1.20	2.52	2.60	2.41	2.99	2.43	2.02	-	-
38	14.080	N-甲基对甲苯磺酰胺 (N-methyl-p-toluenesulfonamide)	1 593	1 612	-	-	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-
39	14.164	石竹素 (caryophyllene oxide)	1 596	1 576	0.07	0.34	-	-	0.49	0.46	0.48	0.65	0.47	0.30	-	-
40	14.273	桉油烯醇 (spathulenol)	1 599	1 569	0.06	0.50	-	-	-	0.55	0.50	0.74	0.50	0.39	-	-
41	14.894	(Z)-4-十六烯-6-炔 ((Z)-4-hexadecen-6-yne)	1 621	1 637	0.03	0.17	-	-	-	0.23	0.40	0.25	0.23	0.15	-	-
42	15.345	喇叭烯氧化物-(II) (Ledene oxide-(II))	1 637	1 646	0.09	0.39	0.86	0.91	0.99	0.82	1.09	0.78	0.66	0.35	-	-
43	15.832	6-(1,1-二甲基乙基)-3,4-二氢-1(2H)-萘酮 (6-(1,1-dimethylethyl)-3,4-dihydro-1(2H)-naphthalenone)	1 654	1 665	-	0.12	0.97	1.01	0.62	0.49	0.65	0.56	0.48	0.25	-	-
44	16.356	苍术酮 (atractylone)	1 671	1 673	58.37	52.02	3.02	2.92	18.10	21.85	16.44	25.78	27.26	19.20	-	-
45	17.817	6-异丙烯基-4,8a-二甲基-1,2,3,5,6,7,8,8a-四氢-2-萘酚 (6-isopropenyl-4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-2-naphthalenol)	1 725	1 714	0.09	0.32	-	-	0.71	0.58	0.67	0.57	0.58	0.30	-	-
46	18.279	马兜铃酮 (aristolone)	1 742	1 746	0.27	1.02	1.88	1.70	1.48	1.35	1.59	1.44	1.44	0.81	-	-
47	22.992	(2Z,9E)-2,9-十七烷-4,6-二烯-8-醇 ((2Z,9E)-2,9-heptadecadiene-4,6-diyne-8-ol)	1 923	1 924	0.40	1.29	1.25	1.23	1.26	1.06	1.28	1.14	1.15	0.53	-	-
48	25.366	1-(4-甲氧基苯基)-4,6-二甲基-2(1H)-嘧啶酮 (1-(4-methoxyphenyl)-4,6-dimethyl-2(1H)-pyrimidinone)	2 021	1 984	0.17	1.02	5.63	6.74	3.29	2.43	3.38	2.44	2.51	0.97	-	-
49	26.474	脱氧娟内酯 (deoxysericealactone)	2 067	2 025	0.56	1.58	4.97	7.17	3.39	2.28	2.84	1.92	2.00	0.79	-	-

注 (note): RI 为测定值; RI* 为 NIST11 检索值;“-”表示未检出或低于检测限 (RI for the determination of value; RI* for retrieving the value from NIST11;“-” Indicates not detected or below detection limit)

3.2 不同麸炒时间点蜜麸挥发性成分相对含量动态变化分析 蜜麸生品中挥发性成分相对含量较高的化合物有糠醛(7.06%)、芳樟醇(4.45%)、8a-甲基-3,4,4a,5,8,8a-六氢-1(2H)-萘酮(4.20%)、 γ -榄香烯(3.15%)、 β -桉叶烯(14.57%)、 α -杜松(17.21%)、7-乙炔基-1,4a-二甲基-4a,5,6,7,8,8a-六氢-2(1H)-萘酮(6.01%)、苍术酮(3.02%)等。在麸炒4~8 min时,这些成分的相对含量发生明显变化,之后变化较小,随麸炒时间延长至26~30 min,相对含量又发生明显变化。

4 结论与讨论

4.1 白术与蜜麸的相互吸附作用 通过与白术麸炒过程中挥发性成分变化的比较发现,蜜麸在麸炒过程产生的新成分中,香树烯、(+)-瓦伦亚希、石竹素、桉油烯醇、(Z)-4-十六烯-6-炔和6-异丙烯基-4,8a-二甲基-1,2,3,5,6,7,8,8a-四氢-2-萘酚均来自白术中的挥发性成分;而白术在麸炒过程产生的新成分中,苯乙醛、2-乙酰基吡咯和6-(1,1-二甲基乙基)-3,4-二氢-1(2H)-萘酮均来自蜜麸中的挥发性成分,说明白术和蜜麸在麸炒过程中存在着相互吸附作用。

苍术酮具有燥性,为白术挥发油的主要成分,在麸炒过程中蜜麸大量吸附了白术中的苍术酮成分,这也许就是麸炒白术降低燥性,增强健脾止泻作用的主要原因,也符合麸炒白术“减酮增酯”的炮制原理。

分析发现,在麸炒4~8 min时蜜麸中挥发性成分在组成和含量上均发生明显变化,之后变化不明显,炒制20 min后,又出现明显变化,这可能是由于白术和蜜麸在开始炮制时立即发生相互吸附作用,导致成分在组成和含量上均发生明显变化,随麸炒时间延长,相互吸附作用逐渐达到饱和,而在炒制20 min以后,一些挥发性成分出现裂解或重组,导致成分再次发生明显变化,具体过程仍需进一步研究。白术和蜜麸在麸炒过程中挥发性成分的组成及其含量变化与白术不同饮片的功效变化及其药性改变密切相关,深入的研究尚需结合药效学以阐明麸炒白术的炮制机制。

4.2 AMDIS和RI的辅助定性 保留时间为8.916 min的色谱峰,RI计算值为1406,而NIST质谱库检索出最佳化合物的RI*为1231,匹配度高达87%,而匹配度为70%的的化合物八氢四甲基环戊并戊搭烯的RI*为1416,显然八氢四甲基环戊并戊搭烯为该

色谱峰对应的化合物。保留时间为25.366min的色谱峰,经AMDIS提纯后对应的最佳匹配物是1-(4-甲氧基苯基)-4,6-二甲基-2(1H)-嘧啶酮,匹配率为73%,该点原始谱图对应的最佳匹配物还是1-(4-甲氧基苯基)-4,6-二甲基-2(1H)-嘧啶酮,但匹配率只有25%。可见,AMDIS和RI的应用可大大提高GC-MS定性的准确性。

参考文献

- [1] 贾天柱. 中药炮制学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2008: 127
JIA TZ. The Processing of Chinese Materia Medica[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 2008: 127
- [2] 孟莉, 陈缤, 贾天柱. 中药麸炒古今研究概述[J]. 中成药, 2006, 28(9): 1311
MENG L, CHEN B, JIA TZ. An overview of the study of ancient and modern Chinese medicine fried with bran[J]. Chin Tradit Pat Med, 2006, 28(9): 1311
- [3] 吴慧, 单国顺, 赵文龙, 等. 不同麦麸对白术炮制品质量的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(6): 55
WU H, SHAN GS, ZHAO WL, et al. Effect of bran on the quality of processed products of Rhizoma Atractylodis Macrocephalae[J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2014, 20(6): 55
- [4] 刘艳菊, 曾敏, 陈雯雯, 等. 气-质联用法分析苍术、麸炒苍术及其辅料麦麸的挥发性成分[J]. 中国医院药学杂志, 2012, 32(11): 847
LIU YJ, ZENG M, CHEN WW, et al. Analysis of volatile constituent of Rhizoma Atractylodis and processing product and auxiliary material by GC-MS[J]. Chin J Hosp Pharm, 2012, 32(11): 847
- [5] 顾雪竹, 毛淑杰, 程立平, 等. 辅料麦麸炮制对枳壳成分的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2008, 14(10): 26
GU XZ, MAO SJ, CHENG LP, et al. Effect of processing on the constituents of Fructus Aurantii bran accessories[J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2008, 14(10): 26
- [6] 陈鸿平, 刘友平, 刘承萍, 等. 不同土炒白术中白术内酯Ⅲ和白术多糖的含量比较[J]. 中国药房, 2010, 21(39): 3680
CHEN HP, LIU YP, LIU CP, et al. Content comparison of atractylenolide III and soluble polysaccharide of *Atractylodes macrocephala* processed with different kinds of soils[J]. China Pharm, 2010, 21(39): 3680
- [7] 中国药典 2015年版. 一部[S]. 2015: 103
ChP 2015. Vol I [S]. 2015: 103
- [8] 石晓, 黄艳萍. GC-MS分析白术炮制前后化学成分的变化[J]. 食品与药品, 2011, 13(1): 36
SHI X, HUANG YP. Analysis on the change of chemical compositions before and after *Atractylodes macrocephala* processing by GC-MS[J]. Food Drug, 2011, 13(1): 36
- [9] 周爱珍, 程斌, 王和平. 炮制对白术的化学成分及药理作用的影响[J]. 中医药导报, 2010, 16(2): 79

- ZHOU AZ, CHENG B, WANG HP. Effect of processing on the chemical composition and pharmacological effects of *Atractylodes* [J]. *Guid J Tradit Chin Med Pharm*, 2010, 16(2): 79
- [10] 容穗华, 林海, 高妮. 白术炮制工艺及炮制原理的研究[J]. *中国中药杂志*, 2011, 36(8): 1001
- RONG SH, LIN H, GAO N. Study on processing technology and processing principles of *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* [J]. *China J Chin Mater Med*, 2011, 36(8): 1001
- [11] 郝延军. 白术的炮制原理研究[D]. 沈阳: 辽宁中医药大学, 2006
- HAO YJ. Study on the Processing Principle of *Atractylodes macrocephala* [D]. Shenyang: Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, 2006
- [12] 赵文龙, 吴慧, 单国顺, 等. 麸炒白术“减酮减燥, 增酯增效”炮制理论的再印证[J]. *中国中药杂志*, 2013, 38(20): 3493
- ZHAO WL, WU H, SHAN GS, *et al.* Bran fried *Atractylodes* "reducing ketone ester dry, increase efficiency" verification of processing theory [J] *China J Chin Mater Med*, 2013, 38(20): 3493
- [13] DOOL HVD, KRATZ PD. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 1963, 11: 463
- [14] 王坚, 陈鸿平, 刘友平, 等. 应用自动质谱退卷积定性系统拆分中药挥发油总离子流谱图中的重叠峰——以青皮为例[J]. *中国中药杂志*, 2013, 38(10): 1564
- WANG J, CHEN HP, LIU YP, *et al.* The application of automatic mass deconvolution qualitative system of volatile oil flow separation of the total ion spectrum of overlapping peaks in the green map as an example [J] *China J Chin Mater Med*, 2013, 38(10): 1564
- [15] 陈鸿平, 潘欢欢, 张鑫, 等. GC-MS 结合 AMDIS 和保留指数研究不同炮制火候麸炒白术挥发性成分动态变化规律[J]. *中国中药杂志*, 2016, 41(14): 2646
- CHEN HP, PAN HH, ZHANG X, *et al.* GC-MS combined with AMDIS and Kofits retention index to investigate dynamic change rules of volatile components from *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* with different stir-baking degrees [J]. *China J Chin Mater Med*, 2016, 41(14): 2646

(本文于 2016 年 4 月 16 日收到)