

# 白术麸炒过程中白术内酯 I, II, III 含量变化规律

李雪莲, 杨丽, 陈林, 王福, 卢俊宇, 刘友平, 陈鸿平\*

(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白术内酯 I, II, III 含量变化规律, 为白术麸炒炮制原理的阐释和炮制工艺的研究提供科学依据。**方法:**在麸炒白术饮片生产的过程中, 分别于 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18 min 取样, 共炮制 3 批样品, 采用超高效液相色谱法(UPLC)同时测定各样品中白术内酯 I, II, III 的含量。**结果:**白术麸炒过程中, 白术内酯 I 含量随炮制时间延长呈明显下降趋势, 炮制到 18 min 时, 3 批样品平均下降率为 46.73%; 白术内酯 II 随炮制时间延长略为下降, 3 批样品平均下降率为 13.63%; 白术内酯 III 随炮制时间延长呈明显下降趋势, 但第三批样品在 15, 18 min 时较前一时间点含量略有回升。**结论:**白术内酯 I, II, III 的含量在白术麸炒过程中是一个动态变化的过程, 炮制辅料、温度和时间均对其有影响。

**[关键词]** 白术; 麸炒; 白术内酯; 超高效液相色谱

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)07-0035-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.sjfx.2015070035

## Variation of Atractylenolide I, II, III in Atractylodis Macrocephalae Rhizoma During Stir-frying with Bran Process

LI Xue-lian, YANG Li, CHEN Lin, WANG Fu, LU Jun-yu, LIU You-ping, CHEN Hong-ping\*  
(College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Key Laboratory of Ministry of Education of Chinese Medicinal Standardization Lab, State Key Laboratory Breeding Base of Systematic Research, Development and Utilization of Chinese Medicine Resources Co-founded by Sichuan Province and Most, Chengdu 611137, China)

**[Abstract]** **Objective:** To research the variation of atractylenolides I, II, III in Atractylodis Macrocephalae Rhizoma during the stir-frying with bran, and provide the scientific basis for both interpret the mechanization of Atractylodis Macrocephalae Rhizoma stir-frying with bran and the study on pocessing procedure. **Method:** In the process of stir-frying with bran, the samples were taken out at 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18 minute, respectively. There are 3 batches fried with bran. The content of atractylenolides I, II, III in the samples were detected by UPLC. **Result:** The content of atractylenolide I was diminishing incessantly, the average rate of decline is 46.73% at 18 minute, the content of atractylenolide II decreased slightly, the average rate is 13.63%; the content of atractylenolide III decreased significantly, but the content of atractylenolide III in the samples take out at 15, 18 min increased slightly from one batch. **Conclusion:** The contents of atractylenolide I, II, III were changed dynamically in the process of stir-frying with bran, and the contents are affected by processing excipient, temperature and time.

**[Key words]** Atractylodis Macrocephalae Rhizoma; stir-baking with bran; atractylenolide; UPLC

白术首载于《神农本草经》<sup>[1]</sup>, 列为上品, 为“补气健脾第一要药”, 历来备受医药学家的重视, 其生品、炮制品均在临床上应用广泛。传统认为白术生

品燥湿力强, 具有一定的燥性, 所以凡津液亏耗燥渴和阴虚内热者不宜服用, 经炮制后可缓和药性, 还可借助不同辅料炮制扩张功用, 增强疗效, 扩大临床应

**[收稿日期]** 20140901(009)

**[基金项目]** 国家自然科学基金青年科学基金项目(81303226); 成都中医药大学校基金项目(ZRMS201334)

**[第一作者]** 李雪莲, 在读硕士, 从事中药化学成分与质量标准化研究, Tel:15828551955 E-mail:lixuelian\_coc@163.com

**[通讯作者]** \* 陈鸿平, 博士, 高级实验师, 从事中药炮制、中药质量标准化及药效物质基础研究, Tel:13982283303, E-mail:chen\_hongping@126.com

用范围<sup>[2]</sup>。历代记载白术炮制方法达几十种,而被现代人沿用的白术炮制方法主要有土炒、麸炒、炒焦和蜜炙麸炒等,其中以麸炒应用最为广泛<sup>[3]</sup>。现代药理研究表明,白术内酯 I, II, III 是白术发挥功效的主要化学成分<sup>[4]</sup>,目前文献报道主要集中在白术炮制前后化学成分变化比较<sup>[5-6]</sup>,而尚未见炮制过程中白术内酯 I, II, III 含量变化规律的报道。

本研究以麸炒白术为研究对象,采用四川新荷花饮片公司稳定的炮制工艺制备白术麸炒样品,炮制过程中分别于不同时间点取样,采用 UPLC 分析各取样点样品白术内酯 I, II, III 含量,探索白术麸炒过程中白术内酯 I, II, III 含量变化规律,为阐释麸炒白术炮制原理,优化白术麸炒炮制工艺、提高饮片质量提供科学依据。

### 1 材料

**1.1 仪器** 1290 Infinity 系列 UPLC (安捷伦科技有限公司),优普 UPT 系列超纯水器(成都超纯科技有限公司),WHY-2 型水浴恒温振荡器(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂),FA2000 型 1/1 万电子天平(上海民侨精密科学仪器有限公司),BP211D 型 1/10 万电子天平(德国 Sartorius 公司),380Lc 型二维红外成像仪(德国 DIAS 公司)。

**1.2 试药** 乙腈(色谱纯,国药集团化学试剂有限公司),其余试剂均为分析纯,水为超纯水;白术内酯 I, II, III (批号分别为 MUST-13012005, MUST-13012006, MUST-13012007,成都曼斯特生物科技有限公司,纯度均为 99.90%)。

### 1.3 药材

**1.3.1 原药材** 白术饮片(四川新荷花饮片公司,产地浙江,批号 1405001),经成都中医药大学标本中心卢先明教授鉴定为菊科植物白术 *Atractylodes macrocephala* 的干燥根茎。

**1.3.2 麸炒炮制样品** 采用四川新荷花饮片公司麸炒白术炮制工艺制备白术炮制样品。先将炒药机空转加热,采用二维红外成像仪监测锅内温度,待锅底温度达 280~330℃时,投入蜜炙麦麸 5 kg,待冒烟时,迅速投入白术片 50 kg,分别于 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18 min 时取样,每次取样约 1 kg,得不同时间点白术麸炒样品。炮制 9~12 min 时,样品表面呈黄棕色,炮制 18 min 时,样品呈焦黄色。共炮制 3 批样品,各样品编号见表 1。

## 2 方法与结果

**2.1 对照品溶液制备** 精密称取白术内酯 I, II, III 对照品适量,加甲醇溶解得质量浓度分别为

表 1 白术饮片及麸炒炮制样品编号

Table 1 Number of decoction pieces of *Atractylodes Macrocephalae* Rhizoma and the samples fried with bran min

编号	炮制时间	编号	炮制时间	编号	炮制时间
F-1	0	S-1	0	T-1	0
F-2	3	S-2	3	T-2	3
F-3	6	S-3	6	T-3	6
F-4	9	S-4	9	T-4	9
F-5	12	S-5	12	T-5	12
F-6	15	S-6	15	T-6	15
F-7	18	S-7	18	T-7	18

注: F-1~F-7 为批次 14050601, S-1~S-7 为批次 14050602, T-1~T-7 为批次 14050603。

1.008, 1.134, 1.426 g·L<sup>-1</sup> 的混合对照品储备液,冷藏备用。

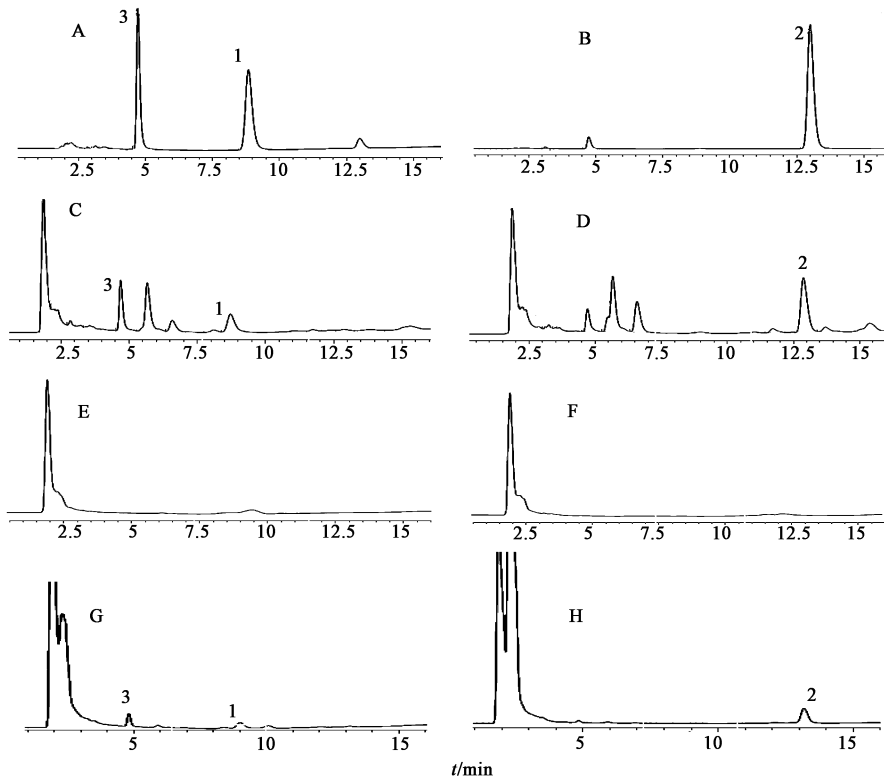
**2.2 供试品溶液制备** 取样品粉末(过三号筛)约 1.0 g,精密称定,置 100 mL 量瓶中,准确加入甲醇 25 mL,称重,于 40℃振荡提取 30 min(180 r·min<sup>-1</sup>),放冷,补足失重,过 0.22 μm 滤膜,即得。

**2.3 色谱条件** Agilent ZORBAX Eclipse Plus C<sub>18</sub> 色谱柱(3.0 mm×100 mm, 1.8 μm),流动相水(A)-乙腈(B)梯度洗脱(0~5 min, 70%~60% B; 5~7 min, 60% B; 7~10 min, 60%~70% B; 10~14 min, 70%~75% B; 14~16 min, 75%~100% B),柱温 25℃,流速 0.2 mL·min<sup>-1</sup>,进样量 1 μL,白术内酯 I, III 检测波长 220 nm,白术内酯 II 检测波长 276 nm。见图 1。

**2.4 线性关系** 取白术内酯 I, II, III 对照品储备液适量,稀释成质量浓度分别为 20.16, 22.68, 28.52 mg·L<sup>-1</sup> 的混合对照品,依次进样 0.1, 0.6, 1.0, 1.2, 2.0, 2.5 μL,以峰面积为纵坐标(Y),质量为横坐标(X)绘制标准曲线。结果表明,白术内酯 I, II, III 分别在 2.016×10<sup>-3</sup>~5.04×10<sup>-2</sup>, 2.268×10<sup>-3</sup>~5.67×10<sup>-2</sup>, 2.852×10<sup>-3</sup>~7.13×10<sup>-2</sup> μg 线性关系良好,线性方程分别为 Y=1×10<sup>5</sup>X-121.36(r=0.9998), Y=1.7×10<sup>5</sup>X-96.81(r=1.0000), Y=67416X-96.958,(r=0.9998)。

**2.5 精密度试验** 精密吸取混合对照品溶液,连续进样 6 次,分别测定白术内酯 I, II, III 峰面积, RSD 分别为 0.1%, 0.1%, 0.2%。

**2.6 重复性试验** 取白术粉末(过三号筛)6 份,各约 1.0 g,精密称定按照 2.2 项下方法制备供试品溶液,按 2.3 项下色谱条件测定,结果白术内酯 I, II,



A, B. 对照品; C, D. 白术; E, F. 麦麸; G, H. 炮制 3 min 麦麸; 1. 白术内酯 I; 2. 白术内酯 II; 3. 白术内酯 III

图 1 麸炒白术 UPLC 色谱

Fig. 1 UPLC chromatograms of atractylenolide I, II, III

III 含量的 RSD 分别为 2.5%、0.9%、2.2%。

**2.7 稳定性试验** 取白术供试溶液, 分别于 0, 2, 4, 8, 10, 12, 14, 16, 20, 24 h 按照 2.3 项下色谱条件测定, 计算白术内酯 I, II, III 含量, RSD 分别为 1.7%、0.9%、2.3%, 表明供试液在 24 h 内稳定。

**2.8 加样回收试验** 取白术粉末(过三号筛)6 份, 每份 0.5 g, 精密称定, 分别加入 0.226 g·L<sup>-1</sup> 白术内酯 I, 0.231 g·L<sup>-1</sup> 白术内酯 II, 0.453 g·L<sup>-1</sup> 白术内酯 III 各 0.5 mL, 按照 2.2 项下方法制备供试品溶液, 计算回收率, 结果见表 2。

**2.9 样品含量测定** 取各白术样品粉末(过三号筛)约 1.0 g, 精密称定, 按照 2.2 项制备供试品, 并按上述色谱条件进行分析, 以干燥品计算含量, 结果见表 3。

白术麸炒过程中, 白术内酯 I 含量随炮制时间延长呈明显下降趋势, 炮制至 18 min 时, 3 批样品平均下降率为 46.73%; 白术内酯 II 随炮制时间延长略为下降, 3 批样品平均下降率为 13.63%; 白术内酯 III 随炮制时间延长呈明显下降趋势, 但第三批样品在 15, 18 min 时较前一时间点含量略有回升。白术麸炒过程中, 辅料麦麸对白术成分具有吸附作用。

表 2 白术中白术内酯 I, II, III 加样回收率

Table 2 Recoveries of atractylenolide I, II, III in decoction pieces of Atractylodis Macrocephalae Rhizoma

成分	称样量 /g	样品中量 /mg	加入量 /mg	测得量 /mg	回收率 /%	平均值 /%	RSD /%
白术	0.507 4	0.111 6	0.113	0.218 5	94.60	97.99	2.9
内酯 I	0.501 3	0.110 3	0.113	0.223 1	99.82		
	0.508 3	0.111 8	0.113	0.219 9	95.67		
	0.520 0	0.114 4	0.113	0.230 2	102.48		
	0.511 1	0.112 4	0.113	0.222 4	97.34		
	0.507 7	0.111 7	0.113	0.222 5	98.05		
白术	0.507 4	0.116 8	0.115 5	0.232 4	100.09	101.61	1.9
内酯 II	0.501 3	0.115 4	0.115 5	0.235 8	104.24		
	0.508 3	0.117 1	0.115 5	0.233 9	101.12		
	0.520 0	0.119 8	0.115 5	0.238 9	103.12		
	0.511 1	0.117 7	0.115 5	0.232 2	99.13		
	0.507 7	0.116 9	0.115 5	0.234 7	101.99		
白术	0.507 4	0.220 5	0.226 5	0.448 8	100.79	98.56	2.3
内酯 III	0.501 3	0.217 8	0.226 5	0.439 8	98.01		
	0.508 3	0.220 8	0.226 5	0.441 0	97.21		
	0.520 0	0.225 9	0.226 5	0.456 2	101.68		
	0.511 1	0.222 1	0.226 5	0.438 8	95.67		
	0.507 7	0.220 6	0.226 5	0.442 6	98.01		

表 3 白术及麸炒白术中白术内酯 I, II, III 含量测定 (n=3)

Table 3 Contents of atractylenolide I, II, III (n=3) mg·g<sup>-1</sup>

编号	白术内酯 I	白术内酯 II	白术内酯 III
F-1	0.434 9	0.290 4	0.764 9
F-2	0.304 9	0.288 9	0.543 6
F-3	0.332 6	0.290 7	0.479 1
F-4	0.263 4	0.268 9	0.352 5
F-5	0.246 4	0.247 8	0.343 9
F-6	0.243 8	0.248 6	0.332 5
F-7	0.235 3	0.254 3	0.332 8
S-1	0.434 9	0.290 4	0.764 9
S-2	0.261 5	0.281 5	0.450 4
S-3	0.226 2	0.265 4	0.365 0
S-4	0.205 6	0.246 9	0.300 9
S-5	0.219 5	0.264 5	0.295 0
S-6	0.200 7	0.250 5	0.294 3
S-7	0.198 1	0.246 1	0.280 3
T-1	0.434 9	0.290 4	0.764 9
T-2	0.439 5	0.295 9	0.750 8
T-3	0.312 0	0.273 4	0.489 6
T-4	0.299 8	0.263 3	0.456 9
T-5	0.265 4	0.289 5	0.411 7
T-6	0.267 6	0.261 0	0.487 7
T-7	0.261 2	0.251 4	0.470 7

### 3 讨论

本论文建立了 UPLC 同时测定白术内酯 I, II, III 含量的方法,该方法 13 min 内即可完成 3 种物质含量测定,与 HPLC 方法相比,可明显缩短检测时间,节约分析成本。采用该方法分析白术麸炒过程中白术内酯含量动态变化规律,可为白术药材及其炮制品质量标准的完善提供方法参考,为白术麸炒炮制原理的阐释和炮制工艺的研究提供科学依据。

实验结果表明,白术在麸炒过程中,除第三批样品出现白术内酯 III 含量先降低,15,18 min 时较前一时间点略有回升外,其他样品白术内酯 I, II, III 含量总体呈下降趋势。其原因可能是炮制过程中,苍术酮不稳定受热氧化成白术内酯 I 和双白术内酯,进一步氧化形成白术内酯 III<sup>[7]</sup>,使白术内酯 I, III 含量增加,但另一方面辅料麦麸对白术成分具有吸

附作用(图 1),当苍术酮转化为白术内酯 I, III 的量小于麦麸的吸附作用时,二者含量在炮制过程中表现出下降趋势;当苍术酮氧化生成白术内酯 III 的含量增加,此时麦麸吸附能力已达到平衡,故在炮制后期出现白术内酯 III 含量略有回升的现象。而苍术酮在炮制过程中转化为倍半萜类成分的变化规律、影响因素及三者间转化量关系有待继续探索。

据文献报道,白术麸炒后白术内酯 I, III 含量增加,与本研究结果不一致。通过分析实验条件发现,文献报道的样品多为实验室炮制而成,投料样量少,炮制温度低 (<200 ℃),炮制时间短(2 min 左右),受热不均等<sup>[8]</sup>。本研究使用样品均来自规范化生产车间炮制完成,生产工艺技术稳定,样品质量均一。投料时锅内温度达 280 ℃ 以上,炮制时间较文献长。因此,本研究结果与文献报道结果不一致的原因可能是由于炮制温度和炮制时间差异引起。当炮制温度过高时,苍术酮会挥发损失,使苍术酮转化为白术内酯 I, III 的量较少。炮制过程中,温度与时间对白术内酯 I, II, III 的含量影响程度如何有待进一步系统研究。

### [参考文献]

[1] 杨洁,方成武. 中药白术的质量研究现状与展望[J]. 专家论坛,2010,17(1):5-6.  
 [2] 宋丽艳,李永吉. 浅谈白术古今炮制原理[J]. 黑龙江医药科学,2007,30(5):50-51.  
 [3] 于永明,贾天柱,梁武学,等. 白术炮制的历史沿革[J]. 辽宁中医学院学报,2005,7(6):635-636.  
 [4] 李雯,尹华. 白术化学成分的药理作用研究进展[J]. 海峡药学,2012,24(3):9-11.  
 [5] 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):1001-1003.  
 [6] 段启,许冬谨,谢晨. HPLC 法测定白术不同炮制品中白术内酯 I、II、III [J]. 中草药, 2008, 39 (9): 1343-1345.  
 [7] 李伟,文红梅,崔小兵,等. 白术炮制机理及其倍半萜成分转化的研究[J]. 中国中药杂志,2006, 31(19): 1600-1603.  
 [8] 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):3493-3496.

[责任编辑 顾雪竹]