

北苍术化学成分 GC-MS 分析

李万娟^{1,2}, 郭艳玲², 商春丽², 李云霞^{2*}

(1. 承德医学院, 河北承德 067000; 2. 颈复康药业集团有限公司, 河北承德 067000)

[摘要] **目的:**比较承德产与内蒙古、辽宁、吉林、山西产的北苍术药材在化学成分上的异同。**方法:**利用气相色谱串联四极杆质谱仪联用技术(GC-MS)对不同产地北苍术药材进行分析,对各化学成分进行定性鉴定,并在不同样品之间进行含量对比和聚类分析。**结果:**不同产地北苍术中共检测出 35 个化学成分,其中 33 个被定性鉴别,包括 13 种烯烃类、9 种醇类、6 种酮类、5 种酯和 2 种芳香烃类;聚类分析结果表明,承德产北苍术药材与内蒙古产的聚为一类;辽宁、吉林与山西产的聚为一类。**结论:**5 个产地的北苍术可划分为两类,而承德产与内蒙古产北苍术在化学成分的组成上相似。

[关键词] 北苍术药材; 化学成分; 气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)06-0067-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfx.2016060067

Analysis of Chemical Constituents of *Atractylodes chinensis* Rhizome by GC-MS

LI Wan-juan^{1,2}, GUO Yan-ling², SHANG Chun-li², LI Yun-xia^{2*}

(1. Chengde Medical College, Chengde 067000, China;

2. Jingfukang Pharmaceutical Group Co. Ltd., Chengde 067000, China)

[Abstract] **Objective:** To compare the similarities and differences of *Atractylodes chinensis* rhizome in chemical constituents between different origins; Chengde of Hebei, Inner Mongolia, Liaoning, Jilin and Shanxi. **Method:** Gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometer (GC-MS) was used to analyze the *A. chinensis* from different origins; qualitative identification was done for various chemical constituents, followed by content comparison and cluster analysis between different samples. **Result:** A total of 35 chemical compounds were detected in all of the *A. chinensis* rhizome samples from different origins, and 33 of them were qualitatively identified, including 13 kinds of olefins, 9 kinds of alcohols, 6 kinds of ketones, 5 kinds of esters and 2 kinds of aromatic hydrocarbons. Cluster analysis results showed that *A. chinensis* from Chengde and *A. chinensis* rhizome from Inner Mongolia were classified into one category; *A. chinensis* rhizome from Liaoning, Jilin and Shanxi were classified into the other category. **Conclusion:** *A. chinensis* originated from five different regions above can be divided into two categories; *A. chinensis* rhizome from Chengde is similar with the one from Inner Mongolia in the respect of chemical compositions.

[Key words] *Atractylodes chinensis* rhizome; chemical composition; gas chromatography-mass spectrometry

苍术为菊科植物北苍术或茅苍术的干燥根茎,是我国常用中药材之一,目前收载于 2010 年版《中国药典》一部。苍术具有燥湿健脾、祛风散寒之功

效^[1]。用于湿阻中焦、脘腹胀满、泄泻、水肿、脚气痿蹇、风湿痹痛、风寒感冒、眼目昏涩等证^[2]。

北苍术分布于秦岭以北地区,包括北京、河北、

[收稿日期] 20150610(005)

[基金项目] 工信部项目(工信部消费[2014]369号文件)

[第一作者] 李万娟,在读硕士,从事承德产北苍术药材质量研究,Tel:18232271382,E-mail:liwanjuan2013@163.com

[通讯作者] *李云霞,硕士,正高级工程师,硕士生导师,长期从事中药生产工艺技术及质量管理、中药质量标准研究,Tel:0314-2292066,E-mail:edjfk-lyx@163.com

山西、内蒙古、辽宁、吉林、黑龙江、安徽、河南、山东、陕西、甘肃、宁夏、青海等地^[2]。目前市场供应的北苍术药材资源以野生品种为主,由于需求逐年攀升,各地都竞相争夺承德北苍术野生资源,目前北苍术的野生资源日趋濒危。面对北苍术资源极为短缺的严重现状,北苍术的规模化、规范化种植势在必行,颈复康药业已获得国家工信部批准的《北苍术规模化、规范化生产示范基地建设》2013 年中药材种植扶持项目。

承德与内蒙古、辽宁接壤,自然环境接近,是北苍术的产地之一,承德产北苍术苍术素含量优于内蒙古、辽宁所产^[2]。有学者曾对北苍术、组培茅苍术、对野生和栽培茅苍术挥发油进行 GC-MS 分析^[3-6],承德与其他产地北苍术药材化学成分研究,目前尚未见文献报道,因此,为进一步研究承德与其他产地的北苍术在化学成分上的异同,本实验利用气相色谱串联四极杆质谱仪联用技术(GC-MS)对承德及周边内蒙古、辽宁、吉林、山西等产地的北苍术药材进行分析,结合相关文献^[7-13]对各化学成分进行鉴定,并对不同产地北苍术药材化学成分做了对比分析。

为承德地区产北苍术资源的进一步开发和利用,同时也为承德地区发展北苍术规模化、规范化种植提供参考依据。

1 材料

22 批北苍术样品经颈复康药业集团有限公司中药材、中药饮片高级鉴别师商春丽鉴定为菊科北苍术 *Atractylodes chinensis* 的干燥根茎,见表 1,2。

表 1 不同产地北苍术样品

Table 1 Different regions *Atractylodes chinensis* rhizome sample

No.	产地	来源	No.	产地	来源
C1	河北省(承德)	采挖	S1	山西省	市场采购
C2	河北省(承德)	采挖	J1	吉林省	市场采购
C3	河北省(承德)	市场采购	L1	辽宁省(凤城)	市场采购
N1	内蒙古	市场采购	L2	辽宁省(海城)	市场采购
N2	内蒙古	市场采购	L3	辽宁省(清原)	市场采购

7890B 型气相色谱仪(FID 检测器), 5977 型质谱仪, Mass Hunter 工作系统, NIST11 谱库均由美国 Agilent 公司提供; AL104 型电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多集团), KQ-500B 型数控超声仪(昆山市超声仪器有限公司), 95% 正己烷(Dikma 公司, 批号 4603047)。

2 方法与结果

2.1 GC-MS 条件 色谱条件为 HP-5 石英毛细管

表 2 承德产北苍术不同年份留样样品

Table 2 Different years retention samples of *Atractylodes chinensis* rhizome in Chengde regions

No.	年份(批号)
Y1	2012 年留样(121001)
Y2	2012 年留样(121002)
Y3	2012 年留样(121101)
Y4	2013 年留样(130202)
Y5	2013 年留样(130601)
Y6	2013 年留样(131202)
Y7	2014 年留样(140201)
Y8	2014 年留样(140802)
Y9	2014 年留样(140803)
Y10	2015 年留样(150101)
Y11	2015 年留样(150201)
Y12	2015 年留样(150401)

注:来源均为市场采购。

柱(0.32 mm × 30 m, 0.25 μm), 进样口温度 250 °C, 检测器温度 250 °C, 柱温 130 °C, 载气为高纯氮气, 进样量 2 μL, 分流比 10:1, 升温程序为初始温度 130 °C, 保持 8 min, 以 5 °C · min⁻¹ 的速率升温至 145 °C, 保持 8 min, 以 10 °C · min⁻¹ 的速率升温至 190 °C, 再以 5 °C · min⁻¹ 的速率升温至 230 °C, 保持 18 min。

质谱条件为 EI 离子源, 扫描方式全扫描(质量范围 *m/z* 45 ~ 650), 离子源温度 230 °C, 接口温度 250 °C, 四极杆温度 150 °C, 电子能源 70 eV, 电子倍增电压 1 275 eV, 溶剂延迟 5 min。

2.2 供试品溶液制备 取北苍术药材粉末 0.5 g, 置于棕色量瓶中, 精密加正己烷 15 mL, 密塞, 称定质量, 超声(功率 400 W, 频率 50 kHz) 30 min, 放冷, 再称定质量, 用正己烷补足缺失的质量, 摇匀, 过 0.45 μm 滤膜, 作为供试品溶液。

2.3 数据分析^[3-5,8] 采用 SPSS 19.0 软件, 运用 Ward 聚类分析方法, 以 Euclidean 距离为测度, 峰面积为基准, 共有成分为变量, 对 5 个不同产地和 4 组承德产不同年份留样的北苍术药材进行聚类分析。见图 1, 表 3。

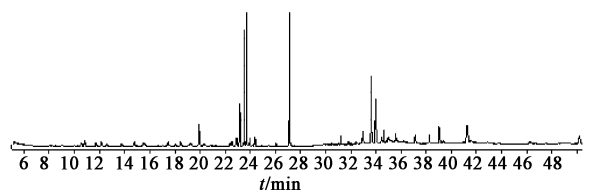


图 1 北苍术药材总离子流

Fig. 1 Total ion chromatogram from *Atractylodes chinensis* rhizome

表3 北苍术成分分析

Table 3 Analysis result of components from *Atractylodes chinensis* rhizome

No.	名称	保留时间 /min	分子式
1	6S-2,3,8,8-四甲基三环[5.2.2.0(1,6)]十一碳-2-烯 undec-2-ene	10.519	C ₁₅ H ₂₄
2	berkheyaradulen	10.795	C ₁₅ H ₂₄
3	螺[5.5]十一碳-2-烯,3,7,7-三甲基-11-亚甲基,(-)-spiro[5.5]undec-2-ene,3,7,7-trimethyl-11-methylene-,(-)-	11.703	C ₁₅ H ₂₄
4	β-石竹烯 β-caryophyllene	12.119	C ₁₅ H ₂₄
5	环己烷,1-乙烯基-1-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-(1-甲基亚乙基)-cyclohexane,1-ethenyl-1-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-(1-methylethylidene)-	12.532	C ₁₅ H ₂₄
6	Z,Z,-1,5,9,9-四甲基-1,4,7,-环十一碳三烯 Z,Z,-1,5,9,9-tetramethyl-1,4,7,-ring undecatriene	13.716	C ₁₅ H ₂₄
7	α-菖蒲醇 α-acorenol	14.732	C ₁₅ H ₂₄
8	1,4-二甲基-7-(1-甲基-1-乙基)-1,2,3,3α,4,5,6,7-八氢甘菊环 1,4-dimethyl-7-(1-methyl-1-ethenyl)-1,2,3,3α,4,5,6,7-octahydro azulene	15.456	C ₁₅ H ₂₄
9	石竹烯 caryophyllene	17.412	C ₁₅ H ₂₆ O
10	未鉴定	18.431	C ₁₅ H ₂₄
11	愈创木醇 guaiol	19.224	C ₁₅ H ₂₆ O
12	γ-榄香烯 γ-elemene	19.902	C ₁₅ H ₂₄
13	γ-桉叶油醇 γ-eudesmol	22.877	C ₁₅ H ₂₆ O
14	沉香螺醇 agarospirol	23.121	C ₁₅ H ₂₆ O
15	β-桉叶醇 β-eudesmol	23.465	C ₁₅ H ₂₆ O
16	苍术酮 atractylon	23.666	C ₁₅ H ₂₀ O
17	榄香醇 elemol	23.906	C ₁₅ H ₂₆ O
18	α-红药没醇 α-bisabolol	24.337	C ₁₅ H ₂₆ O
19	苍术素 atractylodin	27.078	C ₁₃ H ₁₀ O
20	11-异丙基乙叉三环[4.3.1.1(2,5)]十一碳-3-烯-10-酮 11-isopropylidetricyclo[4.3.1.1(2,5)]undec-3-en-10-one	30.943	C ₁₄ H ₁₈ O
21	4,4-二甲基-3-(3-甲基丁-3-烯亚基)-2-亚甲基双环[4.1.0]庚烷 4,4-dimethyl-3-(3-methylbut-3-enylidene)-2-methylenebicyclo[4.1.0]heptanes	31.172	C ₁₅ H ₂₂
22	8-异丙烯基-1,3,3,7-四甲基-双环[5.1.0]辛-5-烯-2-酮 8-isopropenyl-1,3,3,7-tetramethyl-bicyclo[5.1.0]oct-5-en-2-one	32.934	C ₁₅ H ₂₂ O
23	1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-9,10-二甲基蒽 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-9,10-dimethyl anthracene	33.569	C ₁₆ H ₂₂
24	5-苯并呋喃乙酸,6-乙烯基-4,5,6,7-四氢-3,6-二甲基-α-亚甲基,甲酯 5-benzofuranacetic acid,6-ethenyl-4,5,6,7-tetrahydro-3,6-dimethyl-α-methylene-,methyl ester	33.957	C ₁₆ H ₂₀ O ₃
25	γ-雪松烯 γ-himachalene	34.028	C ₁₅ H ₂₄
26	1-(2-丙烯基)-萘 1-(2-propenyl)-naphthalene	34.430	C ₁₃ H ₁₂
27	4-(3-环己酮)丁酸,甲酯 4-(3-cyclohexanone)butanoic acid,methyl ester	34.570	C ₁₁ H ₁₈ O
28	3,4,5-三甲氧基-苯甲醇 3,4,5-trimethoxy-benzenemethanol.	34.951	C ₁₀ H ₁₄ O ₄
29	异炔诺酮 norethnodrel	35.568	C ₁₇ H ₂₆ O ₂
30	2-[5-(2-呋喃基)吡唑基]-5-甲基-苯酚 2-[5-(2-furanyl)pyrazolyl]-5-methyl-phenol	38.216	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂
31	2-叔丁基-5-[羟基-(3-甲氧基苯基)-甲基]-6-甲基-[1,3]二恶烷-4-酮 2-tert-butyl-5-[hydroxy-(3-methoxyphenyl)-methyl]-6-methyl-[1,3]dioxan-4-one	39.002	C ₁₇ H ₂₄ O ₅
32	β-香树脂醇 β-amyrin	41.226	C ₃₀ H ₅₀ O
33	环巴比妥 cyclobarbital	43.738	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₃
34	未鉴定	45.977	C ₂₂ H ₂₈ O ₅
35	2,5-双(1-甲基-1-硅环丁基)-对-二甲苯 2,5-bis(1-methyl-1-silacyclobutyl)-p-xylene	46.131	C ₁₆ H ₂₆ Si ₂

3 结果与分析

3.1 北苍术化学成分鉴定结果比较分析 采用 GC-MS 联用,对北苍术药材成分进行分析,所得化学成分总离子流见图 1,所得数据与 NIST11 谱库匹配,并参考相关文献佐证结果见表 3。北苍术药材共检测出 35 个化学成分,现已鉴定出 33 个,2 个未鉴定出,其中含烯烴类 13 个、醇类 9 个、酮类 6 个、酯类 5 个和芳香烴类 2 个。

对不同产地北苍术药材化学成分数做了对比,烯烴类(9~13 个)和醇类(3~9 个)成分数波动较大;其中,北苍术化学成分总数最多的是承德(32~35 个),其余依次是内蒙古(33~34 个),辽宁(L2:32 个),山西(S1:29 个),吉林(J1:28 个),辽宁(L1:24 个),见表 4。对比了承德地区北苍术药材化学成分数,结果显示,醇类成分数有小的波动(6~9 个),但整体上承德产北苍术化学成分总数无显著差异(32~35 个),见表 5。

表 4 不同产地北苍术药材化学成分数
Table 4 Number of chemical constituents from *Atractylodes chinensis* rhizome in various habitats

No.	烯烴类	醇类	酮类	合计
C1	13	8	6	34
C2	13	9	6	35
C3	13	8	6	34
N1	12	9	6	34
N2	11	9	6	33
S1	9	7	6	29
J1	12	5	4	28
L1	10	4	3	24
L2	13	7	5	32
L3	10	3	3	23

注:酯类成分均为 5,芳香烴类成分数均为 2。

3.2 北苍术化学成分相对含量对比分析 不同产地的北苍术样品相对含量对比显示,第 15,19,24 号成分相对含量较高,第 16,32,35 号成分相对含量次之;其中相对含量差异性最大的是第 11,14,15,17 号成分,以峰面积表示,其含量差异范围第 11(0~138.002,C1 样品最高),14(0~218.420,C1 样品最高),15(15.379~520.534,S1 样品最高),17 号(0~34.707,L2 样品最高);但整体上,不同产地北苍术药材成分相对含量存在显著差异,结果见图 2。

承德地区不同年份留样的北苍术样品相对含量比较显示,第 15,16,19,24 号所对应成分相对含量

表 5 承德产不同年份北苍术药材化学成分数
Table 5 Number of chemical constituents of different years from *Atractylodes chinensis* rhizome in Chengde habitats

No.	烯烴类	醇类	酯类	合计
Y1	12	8	5	33
Y2	13	6	5	32
Y3	13	6	5	32
Y4	12	9	5	34
Y5	13	8	5	34
Y6	13	9	5	35
Y7	13	9	5	35
Y8	13	8	5	34
Y9	13	9	4	34
Y10	13	7	5	33
Y11	13	8	5	34
Y12	13	8	5	34

注:酮类成分数均为 6,芳香烴类成分数均为 2。

最高,第 5,12,23,32,35 号所对应成分相对含量次之。其中相对含量存在波动性相对较大的是第 2,9,14,15,16,19,24 号成分,第 5,12,32,35 成分次之。因北苍术所含成分多为挥发性成分,引起成分波动性的原因,可能由于存放期间,其成分发生转化或挥发引起,具体原因需进一步对其研究;但整体上,12 批不同年份承德地区的北苍术药材化学成分相对含量没有显著差异,结果见图 3。

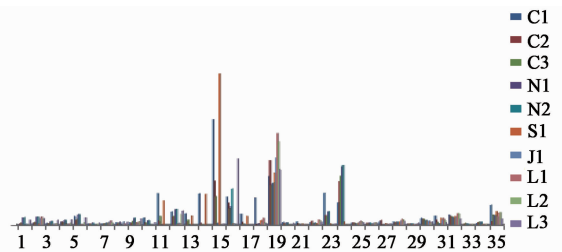


图 2 不同产地北苍术药材相对含量

Fig. 2 Relative content of *Atractylodes chinensis* rhizome in various habitats

3.3 北苍术成分聚类分析 采用 SPSS 19.0 软件,运用 Ward 聚类分析方法,以 Euclidean 距离为测度,峰面积为基准,共有成分为变量,对 5 个不同产地和 4 组承德产不同年份留样的北苍术进行聚类分析。不同产地的北苍术聚为 2 大类,承德(C1~C3)与内蒙(N1~N2)的聚为一类,辽宁(L1~L3),吉林(J1)和山西(S1)聚为另一类,聚类结果表明共有成分含量与产地有一定的联系。承德产不同年份留样的北苍术聚为 2 大类,2012,2013 年的 Y1~Y6,2014 年

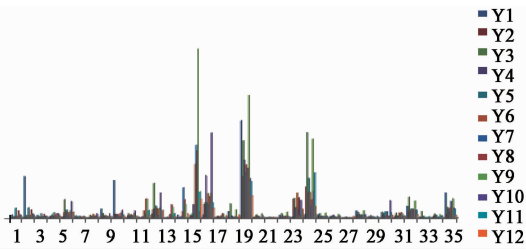


图 3 承德产不同年份北苍术药材相对含量
Fig. 3 Relative content of different years from *Atractylodes chinensis* rhizome in Chengde habitats

的 Y7, Y8, 2015 年的 Y10 ~ Y12 聚为一类, 2014 年的 Y9 单独聚为一类, 聚类分析结果表明承德产北苍术共有成分与留样年份无关, 见图 4, 5。

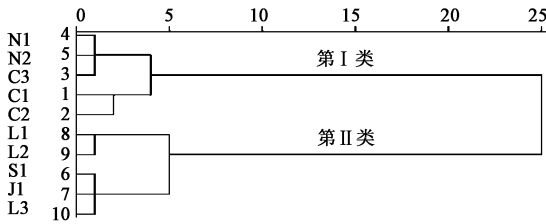


图 4 不同产地北苍术药材聚类分析
Fig. 4 Results of cluster analysis from *Atractylodes chinensis* rhizome in various habitats

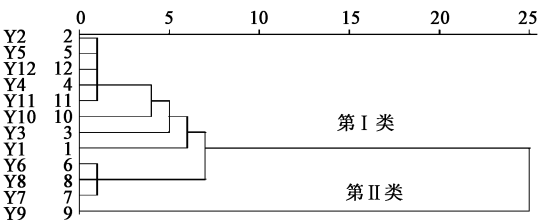


图 5 承德产北苍术药材聚类分析
Fig. 5 Results of cluster analysis from *Atractylodes chinensis* rhizome in Chengde habitats

4 讨论

本实验选用质谱全扫描对北苍术未知成分进行鉴定。样品制备采用正己烷超声提取挥发油, 而未采用水蒸气蒸馏法提挥发油, 减少了药材的用量和提油过程的繁琐, 且方法简单省时, 经验证采用正己烷超声提取检测出的成分相对较多。

为了真实反映承德地区北苍术成分, 在对承德地区北苍术样品取样时, 采取了对不同留样年份 (2012—2015 年) 北苍术药材随机抽取 (3 批)

法, 承德北苍术药材共有成分聚为两大类, 其中 Y9 单独聚为一类, 推测该批样品供应商产地标注可能有误。

不同产地的北苍术药材聚为两大类, 但从地理位置上分析, 山西位于河北西边和内蒙古南边, 其产北苍术与吉林、辽宁同属一类存在疑问, 还需进一步研究。另外, 本实验收集的山西、辽宁、吉林、内蒙古产地的北苍术批次有限, 还有待采集更多批次的样品考证。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010.
- [2] 李云霞, 李沈明, 商春丽. 承德发展苍术种植的可行性分析[J]. 中草药, 2013, 44(9): 1215-1218.
- [3] 姚发业, 刘文英, 邱琴. 北苍术挥发油的 GC-MS 分析[J]. 中药材, 2001, 24(9): 641-645.
- [4] 吉力, 敖平, 潘炯光, 等. 苍术挥发油的气相色谱-质谱联用分析[J]. 中国中药杂志, 2001, 26(3): 182-185.
- [5] 陶燕, 巢建国, 刘海萍, 等. 组培茅苍术挥发油的气相色谱质谱联用分析[J]. 云南中医中药杂志, 2007, 28(2): 39-40.
- [6] 黄驰, 徐友贵, 王旭敏, 等. 气相色谱-质谱联用法比较野生及栽培茅苍术挥发油成分[J]. 中国药科大学学报, 1987, 20(5): 289-290.
- [7] 肖增丽, 梁慧, 康晖, 等. 五类新药苍术总萜醇的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(13): 100-102.
- [8] 潘雪英. 野生茅苍术挥发油成分分析[J]. 中国药房, 2008, 19(30): 2380-2381.
- [9] 曾志, 叶雪宁, 庞世敏, 等. 北苍术和茅苍术挥发油成分的比较[J]. 应用化学, 2012, 29(4): 470-476.
- [10] 贾春晓, 毛多斌, 张文叶, 等. 大别山野生苍术挥发油化学成分的研究[J]. 中药材, 2004, 27(8): 571-574.
- [11] 许腊英, 田连起, 李凯, 等. GC-MS 分析南北苍术炮制前后 SFE-CO₂ 萃取物[J]. 中药材, 2007, 30(1): 16-20.
- [12] 陈炎明, 陈静, 俞桂新. 苍术化学成分和药理活性研究进展[J]. 上海中医药大学学报, 2006, 20(4): 95-98.
- [13] 朱晓琴, 贺善安. 不同产地苍术药材化学成分的比较[J]. 植物资源与环境, 1994, 3(4): 18-22.

[责任编辑 顾雪竹]