

# 基于HS-GC-MS考察樟帮特色米泔水漂法对白术与麸炒白术挥发性成分的影响

吴晓莹, 张安然, 杨丹阳, 朱盈徽, 肖小林, 龚千锋\*, 于欢\*  
(江西中医药大学, 南昌 330004)

**[摘要]** 目的:通过比较白术与漂白术、麸炒白术与麸炒漂白术挥发性成分组成和含量差异,考察樟帮特色米泔水漂法对白术及其麸炒品挥发性成分的影响。方法:采用顶空气相色谱-质谱法(HS-GC-MS)检测白术生品、麸炒品及二者米泔水制品的挥发性成分,GC条件为程序升温(起始柱温50℃,以10℃·min<sup>-1</sup>升至140℃,维持5min;以4℃·min<sup>-1</sup>升至210℃),分流比10:1,载气为高纯氦气,溶剂延迟时间3min;MS条件为电子轰击离子源(EI),电子碰撞能量70eV,离子源温度230℃,扫描范围 $m/z$  20~650。采用峰面积归一化法测定各成分的相对质量分数,运用SIMCA 14.1软件对所得样品数据进行主成分分析(PCA)及正交偏最小二乘法-判别分析(OPLS-DA),根据变量重要性投影(VIP)值>1和 $P<0.05$ 筛选得到白术与漂白术、麸炒白术与麸炒漂白术的差异性成分。结果:共鉴定出71种挥发性成分,其中白术53种、漂白术50种、麸炒白术51种、麸炒漂白术44种。OPLS-DA结果表明白术与漂白术、麸炒白术与麸炒漂白术之间存在明显差异,但不同产地间白术样品的差异不明显。白术与漂白术、麸炒白术与麸炒漂白术比较,化合物组成变化较小,但单萜类及倍半萜成分的含量变化较大。结论:白术与漂白术、麸炒白术与麸炒漂白术挥发性成分含量发生了显著变化,其中1,2-dimethyl-4-methylidenecyclopentene、 $\gamma$ -榄香烯、姜烯、9,10-dehydro-isolongifolene、苍术酮、silphinene、modhephene和(1S,4S,4aS)-1-isopropyl-4,7-dimethyl-1,2,3,4,4a,5-hexahydronaphthalene等成分可作为白术米泔水漂制前后挥发性成分候选差异性标志物。

**[关键词]** 白术;米泔水漂法;中药炮制;挥发性成分;麸炒品;顶空气相色谱-质谱法(HS-GC-MS);萜类

**[中图分类号]** R22;R28;R943.1;O657.7 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2023)09-0210-08

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.20220847 **[增强出版附件]** 内容详见<http://www.syfjxzz.com>或<http://cnki.net>

**[网络出版地址]** <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.r.20220819.1424.004.html>

**[网络出版日期]** 2022-08-19 16:06:39

## Analysis of Effect of Characteristic Processing with Rice-washed Water on Volatile Components in Raw and Bran-fried Products of *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* by HS-GC-MS

WU Xiaoying, ZHANG Anran, YANG Danyang, ZHU Yinghui, XIAO Xiaolin,  
GONG Qianfeng\*, YU Huan\*

(Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

**[Abstract]** **Objective:** By comparing the differences in composition and content of volatile components between *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* (AMR) and bleaching AMR, bran-fried AMR and bran-fried bleaching AMR, the effect of processing with rice-washed water on the volatile components in AMR and bran-fried AMR were investigated. **Method:** Headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS) was used to determine the volatile components in raw products, bran-fried products and their processed products with

**[收稿日期]** 2022-05-08

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(82104392,82160749);江西省自然科学基金项目(20212BAB216011);国家重点研发计划项目(2018YFC1707206)

**[第一作者]** 吴晓莹,在读硕士,从事中药饮片标准化与中药炮制机制研究,E-mail:2914952591@qq.com

**[通信作者]** \*龚千峰,教授,博士生导师,从事中药饮片标准化与中药炮制机制研究,E-mail:gongqf2002@163.com;

\*于欢,副教授,硕士生导师,从事中药饮片标准化与炮制机制研究,E-mail:416931863@qq.com

rice-washed water. GC conditions were programmed temperature (starting temperature of 50 °C, rising to 140 °C at 10 °C·min<sup>-1</sup>, maintained for 5 min, then rising to 210 °C at 4 °C·min<sup>-1</sup>), splitting ratio of 10:1, high purity helium as the carrier gas and a solvent delay time of 3 min. MS conditions were an electron bombardment ion source (EI) with an electron collision energy of 70 eV, ion source temperature of 230 °C, and the detection range of *m/z* 20-650. The relative contents of the components were determined by the peak area normalization method, the obtained sample data were subjected to principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) by SIMCA 14.1 software, and the differential components of AMR and bleaching AMR, and bran-fried AMR and bran-fried bleaching AMR were screened according to variable importance in the projection (VIP) value >1 and *P* < 0.05. **Result:** A total of 71 volatile components were identified, including 53 in AMR, 50 in bleaching AMR, 51 in bran-fried AMR, and 44 in bran-fried bleaching AMR. OPLS-DA results showed that there were significant differences between AMR and bleaching AMR, bran-fried AMR and bran-fried bleaching AMR, but not between AMR samples from different origins. The compound composition of AMR and bleaching AMR, bran-fried AMR and bran-fried bleaching AMR did not change, but the contents of monoterpenes and sesquiterpenes changed significantly. **Conclusion:** Significant changes in the contents of volatile components were observed in AMR and bleaching AMR, bran-fried AMR and bran-fried bleaching AMR, among them, 1, 2-dimethyl-4-methylidenecyclopentene, 9, 10-dehydro-isolongifolene,  $\gamma$ -elemene, zingiberene, atractylone, silphinene, modhephene and (1*S*, 4*S*, 4*aS*)-1-isopropyl-4, 7-dimethyl-1, 2, 3, 4, 4*a*, 5-hexahydronaphthalene can be used as candidate differential markers of volatile components of AMR before and after processing with rice-washed water.

**[Keywords]** *Atractylodes Macrocephalae* Rhizoma; processing with rice-washed water; processing of traditional Chinese medicine; volatile components; bran-fried products; headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS); terpenoids

白术为菊科植物白术的干燥根茎,其性温,味苦、甘,归脾、胃经,具有补气健脾、燥湿利水、止汗安胎等功效<sup>[1]</sup>,临床常用于治疗气虚自汗、脾虚胎动不安、腹胀泄泻、痰饮眩悸等疾病<sup>[2-4]</sup>。樟帮是我国传统四大炮制流派之一,已传承发展近2 000年,其炮制饮片的特色在于独具匠心的工艺和复杂的炮制程序<sup>[5-6]</sup>。米泔水漂白术作为江西樟帮特色炮制方法沿用至今;不同于2020年版《中华人民共和国药典》中的麸炒法,樟帮特色炮制白术是米泔水漂制后蜜麸炒制,米泔水漂制可除去燥性,漂后麸炒可增强温中和胃作用。

现代学者多围绕白术饮片的炮制工艺与生品成分进行探究,如李然等<sup>[7-8]</sup>建立了白术挥发油的气相色谱-质谱法(GC-MS)指纹图谱,标定出17个共有指纹峰,再结合多元统计分析方法鉴别出不同产地白术,尚无樟帮特色漂制对白术挥发性成分影响的相关报道。因此,在前期研究基础上,本实验参考黄小方等<sup>[9]</sup>的樟帮米泔水漂白术炮制方法,利用顶空气相色谱-质谱法(HS-GC-MS)探究白术与漂白术、麸炒白术与麸炒漂白术中挥发性成分的差异,并通过主成分分析(PCA)与正交偏最小二乘法-

判别分析(OPLS-DA)比较二者米泔水漂制前后挥发性成分组成和含量的变化,为阐明樟帮特色白术饮片的炮制机制提供实验依据。

## 1 材料

YF-1118型高速中药粉碎机(瑞安市永历制药机械有限公司),7890A型气相色谱-5975C型质谱联用仪(美国Agilent公司,配备MassHunter工作站),TY2001型电子天平(上海衡平仪器仪表厂),GZX-9076MBE型鼓风干燥箱(上海博讯实业有限公司医疗设备厂)。白术饮片购自江西江中中药饮片有限公司,经江西中医药大学张寿文教授鉴定菊科植物白术 *Atractylodes macrocephala* 的干燥根茎,样品信息见表1,各产地白术饮片形态见图1;糯米(批号220301)购自湖北省孝感市云梦县,蜂蜜(上海冠生园蜂制品有限公司,批号200819),麸皮(江西江中中药饮片有限公司,批号201218),水为屈臣氏蒸馏水,甲醇为色谱纯,其他试剂均为分析纯。

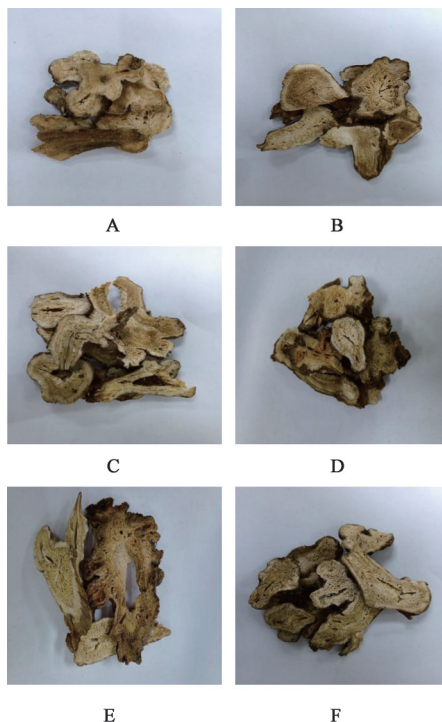
## 2 方法和结果

**2.1 米泔水的制备<sup>[9]</sup>** 取适量糯米,粉碎过64目筛,米粉与水的用量比2:100,搅拌均匀,制成米泔水混悬液。每2 kg糯米粉用水100 kg。

表1 白术样品来源信息

Table 1 Sample source information of *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma*

No.	批号	产地
1	20220101	安徽观堂镇
2	20220101	安徽魏岗镇
3	20220110	安徽颜集镇
4	20220110	浙江嵊州
5	20220112	浙江天台
6	20220112	浙江磐安



注:A.安徽观堂镇;B.安徽魏岗镇;C.安徽颜集镇;D.浙江嵊州;  
E.浙江天台;F.浙江磐安

图1 白术样品的形态和颜色

Fig. 1 Shape and color of *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma*

**2.2 蜜麸的制备** 取麸皮 100 g,加蜂蜜 30 g 和清水 50 g,于 90 °C 炒制 90 s<sup>[10]</sup>。

**2.3 漂白术的制备** 称取白术饮片 100 g,加米泔水 900 mL,置 26 °C 恒温水浴锅中漂洗。每 8 h 更换 1 次米泔水,漂 55 h,取出白术饮片,用大量清水清洗白术表面米粉后,置 26 °C 恒温水浴锅中加清水 900 mL 再漂洗 4 h,捞出,放入烘箱 50 °C 烘至恒定质量,即得<sup>[11]</sup>。

**2.4 麸炒白术的制备** 锅预热至 280 °C 时,将蜜麸 10 g 撒入锅内,待冒烟时加入白术饮片 100 g,炒 12 min 至黄棕色、逸出焦香气,取出,筛去蜜麸,即得<sup>[12]</sup>。

**2.5 麸炒漂白术的制备** 锅用武火加热后撒入蜜麸 20 g,等青烟起时加入漂白术饮片 100 g,不断翻动,炒至颜色转黄,取出,筛去蜜麸,即得<sup>[13]</sup>。

## 2.6 HS-GC-MS 测定

**2.6.1 样品前处理** 精密称取白术、麸炒白术、漂白术与麸炒漂白术饮片粉末(过三号筛)各 3.0 g,置于 20 mL 顶空瓶中,平行 6 份,密封后依次置于样品盘上。根据顶空进样条件(样品瓶加热温度 120 °C,定量环温度 140 °C,传输线温度 160 °C,样品瓶平衡时间 15 min)进行分析。

**2.6.2 GC-MS 条件** 色谱条件为 DB-1701 毛细管柱(0.25 mm×30 m,0.25 μm),进样口温度 280 °C,流速 1 mL·min<sup>-1</sup>,程序升温(起始柱温 50 °C,以 10 °C·min<sup>-1</sup> 升至 140 °C,维持 5 min;以 4 °C·min<sup>-1</sup> 升至 210 °C),载气为高纯氦气(99.99%),溶剂延迟时间 3 min,分流比 10:1,进样量 1 μL;质谱条件为电子轰击离子源(EI),电子碰撞能量 70 eV,接口温度 280 °C,离子源温度 230 °C,采集方式为全扫描模式(full scan),扫描范围 *m/z* 20~650。HS-GC-MS 总离子流图见增强出版附加材料。

**2.7 白术挥发性成分分析** 将各样品图谱导入 DataAnalysis 2013 中,使用化学工作站积分器进行积分,与美国国家标准与技术研究院(NIST)17.L 标准谱图库比对,导出鉴定结果,筛选出匹配度≥90% 的化合物。根据文献[14-17]中分子式及美国化学文摘社登记号(CAS 号)进行化合物鉴定,最终共鉴定 71 种化合物,其中生品 53 种、漂白术 50 种、麸炒白术 51 种、麸炒漂白术 44 种,四者共有成分 33 种。采用峰面积归一化法计算各成分在白术及其炮制品中的相对质量分数,见表 2。将化合物相对质量分数>1% 列为主要成分,结果筛选出四者主要共有成分为 berkheyaradulene、莎草烯、γ-榄香烯、苍术酮、大根香叶烯 B、1,4,7,-cycloundecatriene、1,5,9,9-tetramethyl-, Z, Z, Z-, β-瑟林烯、9,10-dehydroisolongifolene、石竹烯、(1S,4S,4aS)-1-isopropyl-4,7-dimethyl-1,2,3,4,4a,5-hexahydronaphthalene 和 modhephene。

## 2.8 多元统计学分析

**2.8.1 PCA** 将样品所得数据导入 SIMCA 14.1 软件,对多元数据进行无监督的 PCA,结果 *R*<sup>2</sup>*X*(模型对分类变量 *X* 的可解释性)和 *Q*<sup>2</sup>(模型的可预测性参数)分别为 0.716、0.485,表明不同白术样品在无监督模式的 PCA 处理下,大致被分为两类,白术与麸炒白术聚集为一类,漂白术与麸炒漂白术聚集为

表2 白术及其炮制品中化学成分的组成和含量( $\bar{x}\pm s, n=6$ )

Table 2 Compositions and relative contents of chemical components in *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* and its processed products ( $\bar{x}\pm s, n=6$ )

No.	$t_R$ /min	化合物	分子式	CAS号	相对质量分数/%			
					白术	麸炒白术	漂白术	麸炒漂白术
1	3.47	a	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	83615-96-7	0.07±0.06	0.20±0.30	1.14±0.53	1.33±0.67
2	4.19	蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	7785-70-8	0.08±0.03	0.05±0.04	0.02±0.00	0.02±0.00
3	4.40	蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	79-92-5	0.03±0.01	-	-	-
4	4.44	反-2-庚烯醛	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	18829-55-5	-	-	0.02±0.01	0.03±0.01
5	4.54	苯甲醛	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	100-52-7	0.04±0.01	0.04±0.01	0.03±0.01	0.04±0.01
6	4.71	桉烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	3387-41-5	0.05±0.01	-	-	-
7	4.77	β-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	127-91-3	0.05±0.01	0.03±0.01	0.01±0.00	0.02±0.02
8	4.85	甲基庚烯酮	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	110-93-0	0.02±0.00	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.01
9	4.91	月桂烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	123-35-3	0.12±0.03	-	-	-
10	5.01	正癸烷	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	124-18-5	-	0.05±0.02	0.01±0.00	0.02±0.01
11	5.13	水芹烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	99-83-2	0.05±0.01	-	0.01±0.00	-
12	5.22	3-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	13466-78-9	0.02±0.01	-	-	-
13	5.41	邻伞花烃	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	527-84-4	0.23±0.08	0.11±0.08	0.16±0.08	0.16±0.07
14	5.47	(R)-(+)-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	5989-27-5	1.98±0.66	0.70±0.58	0.85±0.25	0.77±0.17
15	5.69	苯乙醛	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	122-78-1	-	0.08±0.03	0.07±0.04	0.07±0.03
16	5.71	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	3338-55-4	0.09±0.02	-	-	-
17	5.90	γ-蒎品烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	99-85-4	0.36±0.19	0.16±0.14	0.10±0.05	0.08±0.03
18	6.33	蒎品油烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	586-62-9	0.08±0.04	0.08±0.07	0.15±0.06	0.19±0.09
19	6.46	芳樟醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	78-70-6	0.37±0.15	0.04±0.03	-	-
20	6.52	正壬醛	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	124-19-6	-	0.02±0.01	0.01±0.00	-
21	6.89	别罗勒烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	7216-56-0	0.01±0.01	-	0.01±0.00	-
22	7.16	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	28564-83-2	0.16±0.14	0.18±0.05	-	-
23	7.64	4-蒎烯醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	562-74-3	0.03±0.01	0.02±0.00	-	-
24	7.87	十二烷	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	112-40-3	-	0.02±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00
25	8.03	乙酸辛酯	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	112-14-1	-	0.34±0.62	0.01±0.01	0.01±0.00
26	8.87	3,5-二甲氧基甲苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	4179-19-5	0.01±0.00	-	-	-
27	9.21	黄樟素	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	94-59-7	0.01±0.00	-	-	-
28	9.97	δ-elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	20307-84-0	0.17±0.02	0.24±0.08	0.16±0.04	-
29	10.16	silphinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	74284-57-4	0.81±0.23	0.73±0.36	1.23±0.97	2.14±1.37
30	10.46	b	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	50430-14-3	0.06±0.02	0.07±0.02	0.06±0.02	0.05±0.03
31	10.61	α-ylangene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	14912-44-8	0.01±0.00	-	-	-
32	10.83	modhephene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	68269-87-4	1.41±0.37	1.31±0.61	1.93±1.38	2.87±2.01
33	10.88	β-波旁烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	5208-59-3	-	0.13±0.10	-	-
34	10.97	berkheyaradulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	65372-78-3	2.39±0.47	2.32±0.71	2.93±1.40	3.82±1.93
35	11.24	莎草烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	2387-78-2	1.63±0.84	1.02±0.86	2.06±0.76	1.48±1.02
36	11.48	(-)-isolekene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	95910-36-4	0.12±0.06	0.11±0.07	0.12±0.04	1.67±2.47
37	11.66	石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	87-44-5	4.56±0.21	3.98±0.68	4.36±0.30	4.44±0.72
38	11.69	γ-elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	3242-08-8	-	0.38±0.25	-	-

续表 2

No.	$t_R$ /min	化合物	分子式	CAS号	相对质量分数/%			
					白术	麸炒白术	漂白术	麸炒漂白术
39	11.98	$\gamma$ -榄香烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	29873-99-2	13.44±0.59	13.43±1.44	10.29±2.55	9.65±2.93
40	12.21	$\alpha$ -amorphene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	483-75-0	-	0.02±0.01	-	-
41	12.34	金合欢烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	18794-84-8	0.12±0.04	0.09±0.03	0.10±0.03	0.07±0.03
42	12.48	1,4,7,-cycloundecatriene, 1,5,9,9-tetramethyl-,Z,Z,Z-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1000062-61-9	1.85±0.08	1.51±0.33	1.89±0.07	1.83±0.18
43	12.62	11-rotundene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	65128-08-7	0.04±0.02	0.04±0.02	0.05±0.02	0.04±0.02
44	12.84	aromadendrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	72747-25-2	0.02±0.00	-	-	-
45	12.98	$\alpha$ -selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	473-13-2	-	0.46±0.17	0.44±0.12	0.32±0.19
46	13.05	c	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	451-55-8	0.79±0.34	0.50±0.28	0.32±0.19	0.23±0.16
47	13.14	$\alpha$ -姜黄烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	644-30-4	0.29±0.15	0.22±0.10	-	-
48	13.19	(-)-germacrene-D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	317819-80-0	0.29±0.14	-	-	-
49	13.40	$\beta$ -瑟林烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	17066-67-0	5.70±0.32	5.48±0.60	8.16±0.41	7.55±1.42
50	13.49	姜烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	495-60-3	0.79±0.34	0.49±0.29	0.20±0.04	0.26±0.13
51	13.60	胍烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	88-84-6	0.16±0.02	0.17±0.03	0.22±0.02	0.18±0.03
52	13.77	$\alpha$ -布藜烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	3691-11-0	-	0.06±0.02	0.06±0.07	0.04±0.02
53	13.86	$\alpha$ -guaiene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	3691-12-1	-	-	0.07±0.04	-
54	13.91	$\alpha$ -elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	5951-67-7	0.08±0.02	-	-	-
55	13.98	(+)-芳烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	489-39-4	-	-	0.10±0.01	-
56	14.17	(R)- $\gamma$ -cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	39029-41-9	0.02±0.01	0.03±0.01	0.03±0.00	0.02±0.01
57	14.39	巴伦西亚橘烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	4630-07-3	-	-	0.84±0.08	0.78±0.22
58	14.45	$\beta$ -倍半水芹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	20307-83-9	1.16±0.46	-	-	-
59	14.97	d	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	267665-20-3	12.20±2.03	11.82±2.49	13.26±2.08	14.63±4.20
60	15.09	selina-3,7(11)-diene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	6813-21-4	0.35±0.03	0.34±0.03	0.39±0.04	0.36±0.05
61	15.41	$\beta$ -vetivenen	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	27840-40-0	0.03±0.01	0.04±0.01	0.04±0.01	0.04±0.02
62	15.58	大根香叶烯B	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	15423-57-1	1.74±0.16	1.66±0.29	0.97±0.27	1.11±0.43
63	15.83	9,10-dehydro-isolongifolene	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	26839-55-4	2.62±0.25	2.45±0.44	1.96±0.55	1.68±0.59
64	16.37	(-)-氧化石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	1139-30-6	-	0.15±0.02	-	0.32±0.18
65	16.41	e	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	62338-27-6	0.09±0.02	-	0.27±0.12	-
66	18.02	f	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	19431-80-2	-	0.06±0.02	0.07±0.02	0.10±0.04
67	18.92	苍术酮	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O	6989-21-5	35.62±2.40	36.47±3.14	28.12±4.74	24.06±6.21
68	19.17	valeranone	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	1803-39-0	0.03±0.01	0.05±0.03	0.07±0.01	0.07±0.01
69	19.82	juniper camphor	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	473-04-1	0.03±0.00	0.05±0.02	0.04±0.01	0.07±0.02
70	21.68	(+)- $\gamma$ -costol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	65018-14-6	-	0.02±0.00	-	-
71	22.79	2-epi-trans- $\beta$ -caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	68832-35-9	-	-	0.02±0.01	0.03±0.01

注: - 未检出或匹配度<90%; a. 1,2-dimethyl-4-methylidenecyclopentene; b. (3aS,4R,7R)-1,4,9,9-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-4H-3a,7-methanoazulene; c. 1-methyl-4-(6-methylhept-5-en-2-yl)cyclohexa-1,3-diene; d. (1S,4S,4aS)-1-isopropyl-4,7-dimethyl-1,2,3,4,4a,5-hexahydronaphthalene; e. (E,E)-12-methyl-1,5,9,11-tridecatetraene; f. 1R,5R,9S-11,11-dimethyl-4,8-bismethylenebicyclo<7.2.0>undecan-5-ol (表5同)

一类,提示白术经过炒制后挥发性成分具有相似性,生品与漂制品可以明显区分,PCA散点图见增强出版附加材料。

### 2.8.2 OPLS-DA 对白术与漂白术、麸炒白术与麸

炒漂白术分别进行 OPLS-DA 分析,结果发现二者均可显著区分。其中白术与漂白术组的  $R^2X=0.894$ ,  $R^2Y=0.998$ ,  $Q^2=0.985>0.5$ ,分析图见增强出版附加材料;漂白术与麸炒漂白术组的  $R^2X=0.707$ ,  $R^2Y=$

0.994,  $Q^2=0.970>0.5$ , 分析图见增强出版附加材料, 说明建立的模型稳定可靠。进一步获得白术与漂

白术、麸炒白术与麸炒漂白术的差异性成分[变量重要性投影(VIP)值>1且 $P<0.05$ ], 见表3。

表3 白术及其炮制品之间的差异性成分

Table 3 Differential components between *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* and its processed products

No.	类别	白术-漂白术		麸炒白术-麸炒漂白术		No.	类别	白术-漂白术		麸炒白术-麸炒漂白术	
		VIP值	趋势	VIP值	趋势			VIP值	趋势	VIP值	趋势
2	单萜	2.01	↓	1.09	↓	49	倍半萜	1.49	↑	-	-
7		1.94	↓	-	-	50		1.96	↓	1.39	↓
11		1.99	↓	-	-	51		1.04	↑	-	-
14		1.88	↓	-	-	59		1.58	↑	1.90	↑
17		2.07	↓	-	-	60		1.37	↑	-	-
18		-	-	1.65	↑	62		1.71	↓	-	-
21		1.31	↓	-	-	64		-	-	1.73	↑
28	倍半萜	1.27	↓	-	-	67		2.75	↓	2.23	↓
29		1.30	↑	1.28	↑	42		1.56	↑	-	-
32		1.42	↑	1.10	↑	5	醛类	1.35	↓	-	-
34		1.46	↑	-	-	1	烯烃	1.47	↑	2.32	↑
35		1.28	↑	-	-	13		1.54	↓	1.06	↑
36		1.03	↑	-	-	61		-	-	1.35	↑
37		1.55	↓	-	-	63		1.82	↓	1.23	↓
39		2.89	↓	2.44	↓	66		-	-	1.73	↑
41		1.32	↓	-	-	10	烷烃	-	-	1.07	↓
45		-	-	1.10	↓	24		-	-	1.12	↓
46		1.87	↓	-	-	25	酯类	-	-	2.11	↓

注:化合物序号同表2; ↑.相对质量分数增加; ↓.相对质量分数减少; -.两组对比无VIP值或相对质量分数波动大

由表3可知,白术与漂白术比较,有28个差异性成分;麸炒白术与麸炒漂白术比较,有18个差异性成分;差异性成分多为单萜类和倍半萜类化合物,还有少量醛类、烯烃、烷烃、酯类化合物。由表4和表5可知,白术与漂白术、麸炒白术与麸炒漂白术有10种共有差异性化合物,提取原则为特征值>1,因此选取前3个主成分(PC1、PC2和PC3),累计贡献率85.013%,表明这3个主成分的信息量大,基本能客观反映全部差异性成分的总体信息,特征值在某种程度上可被看成是表示主成分影响力大小的指标。PC1特征值4.543,方差贡献率45.434%,在PC1有较高载荷的是 $\gamma$ -榄香烯、姜烯、1,2-dimethyl-4-methylidenecyclopentene、苍术酮和9,10-dehydroisolongifolene; PC2特征值2.495,方差贡献率24.952%,在PC2有较高载荷的是 silphinene、modhephene 和 (1S, 4S, 4aS) -1-isopropyl-4, 7-dimethyl-1, 2, 3, 4, 4a, 5-hexahydronaphthalene; PC3特征值1.463,方差贡献率14.627%,在PC3有较高

载荷的是蒾烯和邻伞花烃。取前3个特征值并计算特征矢量,得3个主成分得分模型  $PC1=-0.350ZX_1+0.269ZX_2+0.172ZX_3-0.219ZX_4-0.010ZX_5+0.441ZX_6+0.361ZX_7+0.167ZX_8+0.418ZX_9+0.436ZX_{10}$ ;  $PC2=0.36ZX_1+0.080ZX_2+0.330ZX_3+0.498ZX_4+0.544ZX_5+0.056ZX_6+0.132ZX_7+0.458ZX_8+0.092ZX_9+0.016ZX_{10}$ ;  $PC3=0.042ZX_1+0.589ZX_2+0.587ZX_3-0.058ZX_4-0.095ZX_5-0.220ZX_6+0.164ZX_7-0.335ZX_8-0.314ZX_9-0.095ZX_{10}$ 。数据模型中  $ZX_1, ZX_2, ZX_3, \dots, ZX_{10}$  是原始变量经过标准化处理的值,在实际应用中,存在指标的量纲不同,计算前应消除量纲的影响,原始数据用 SPSS Statistics 21.0 进行标准化处理,数据标准化为 Z 标准化。

### 3 讨论

米泔水漂制是江西樟帮特色炮制方法之一,其始见于《雷公炮炙论》<sup>[18]</sup>。宋代《圣济总录》<sup>[19]</sup>记载的泔制白术具体操作方法为河水浸泡1d后去皮,再用陈粟米泔水浸泡7d后控出切片,暴干;明代《本草纲目》<sup>[20]</sup>指出米泔甘,凉,无毒,亦称米泔水;

表4 白术及其炮制品之间差异性成分的特征值和方差贡献率

Table 4 Eigenvalues and variance contributions of differential components between *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* and its processed products

PC	初始特征峰			被提取的载荷平方和		
	合计	方差贡献率	累计方差贡献率	合计	方差贡献率	累计方差贡献率
1	4.543	45.434	45.434	4.543	45.434	45.434
2	2.495	24.952	70.386	2.495	24.952	70.386
3	1.463	14.627	85.013	1.463	14.627	85.013
4	0.536	5.362	90.375			
5	0.388	3.880	94.255			
6	0.213	2.128	96.382			
7	0.189	1.890	98.272			
8	0.108	1.082	99.354			
9	0.041	0.409	99.763			
10	0.024	0.237	100.000			

表5 白术及其炮制品之间差异性成分的因子载荷矩阵

Table 5 Factor loading matrix of differential components between *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* and its processed products

成分	成分		
	PC1	PC2	PC3
a	-0.746	0.499	0.051
蒎烯	0.574	0.127	0.712
邻伞花烃	0.366	0.522	0.710
silphinene	-0.466	0.787	-0.070
modhephene	-0.208	0.860	-0.115
γ-榄香烯	0.941	0.088	-0.266
姜烯	0.770	0.208	0.198
d	0.356	0.724	-0.405
9,10-dehydro-isolongifolene	0.890	0.145	-0.380
苍术酮	0.930	0.025	-0.115

《樟树药帮中药传统炮制法经验集成及饮片图鉴》<sup>[13]</sup>认为米泔水漂制过程中可吸附药材中油份进而降低药物燥性,并记载了更为详细的炮制方法:“除去杂质,洗净。浸泡2~4小时,捞起置于筐内,上盖湿麻布袋,经常淋水,润透,纵切厚片;切片用米泔水漂1日,再用清水漂1~2日,捞起,晒干”。本文在上述考证内容基础上,制备了樟帮漂白术、樟帮麸炒漂白术等饮片,对米泔水漂制原理进行科学探究<sup>[21]</sup>。

化学成分变化可从一定层面反映出药物的药性和药效变化,传统认为白术生品燥性较强,苍术

酮等挥发油可能是其燥性成分,因此白术炮制往往围绕“减酮减燥”探讨其炮制机制<sup>[22-24]</sup>。郝延军等<sup>[25]</sup>、李伟等<sup>[26]</sup>研究也表明白术健脾降燥原理可能与苍术酮含量转化为白术内酯类成分有关。前期研究表明,米泔水混悬液中存在大量淀粉,其表面原子化合价具有吸附力,可吸附苍术酮等挥发性成分<sup>[21]</sup>。本研究在此基础上进一步探讨白术经米泔水漂制前后的挥发性成分变化,从白术、漂白术、麸炒白术、麸炒漂白术中分别鉴定出53、50、51、44种化合物,进一步分析发现白术漂制后化学组成变化较小,但倍半萜类化合物等的含量下降较为明显。OPLS-DA分析表明,差异性成分主要为单萜类、倍半萜类化合物,其中白术与漂白术、麸炒白术与麸炒漂白术的主要差异性成分均为苍术酮、γ-榄香烯,二者可能是米泔水中淀粉粒吸附的主要化合物种类。此外,因子载荷矩阵显示,PC1有较高载荷的是1,2-dimethyl-4-methylidenecyclopentene、γ-榄香烯、姜烯、9,10-dehydro-isolongifolene和苍术酮,PC2有较高载荷的是(1*S*, 4*S*, 4*aS*)-1-isopropyl-4,7-dimethyl-1,2,3,4,4*a*,5-hexahydronaphthalene、silphinene和modhephene,这8种成分是白术及其炮制品的共有差异性成分,且炮制后含量发生明显变化,可作为白术炮制前后挥发性成分候选差异性标志物。

综上所述,白术漂制后燥性降低而健脾功效增强,可能与其漂制前后单萜及倍半萜类成分的含量变化存在一定联系。同时,樟帮特色米泔水漂白术的炮制方法具有一定的科学性,漂制使苍术酮等成分含量降低可能是该方法发挥降燥作用的作用机制,但仍需经药效学实验验证。

[利益冲突] 本文不存在任何利益冲突。

[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,2020:107.
- [2] 闫丽丽. 白术炮制工艺及其对有效成分的影响[J]. 农业科技与装备,2020(4):39-40.
- [3] 赵文龙,杨彦华,贾天柱. 白术生、制品对脾虚大鼠血清SS、GAS、CHE的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(14):212-215.
- [4] 翁萍,王文凯,张晓婷. 白术不同炮制品对脾虚小鼠胃肠功能的影响[J]. 江西中医药,2015,46(5):30-32.
- [5] 钟凌云,于欢,祝婧,等. 炮制技术流派——樟树帮药文化探究[J]. 中国实验方剂学杂志,2017,23(2):1-6.

- [6] 颜冬梅,李娜,张金莲,等. 江西传统炮制技术的研究进展[J]. 中药材,2016,39(2):447-450.
- [7] 李然,李静,徐长琼,等. 基于GC-MS指纹图谱技术结合多元统计分析鉴别不同产地白术的研究[J]. 广东药科大学学报,2021,37(2):30-39.
- [8] 李然,李静,童巧珍,等. 道地药材平江白术挥发油的GC-MS指纹图谱研究[J]. 广东药科大学学报,2019,35(5):624-628.
- [9] 黄小方,鄢庆祥,龚鹏飞,等. 星点设计-效应面法优选米泔水漂白术炮制工艺[J]. 中草药,2017,48(1):109-113.
- [10] 王文凯,张正,翁萍,等. 樟帮炮制辅料蜜麸的制备工艺研究[J]. 时珍国医国药,2015,26(5):1136-1138.
- [11] 黄小方,鄢庆祥,龚鹏飞,等. 星点设计-效应面法优选米泔水漂白术炮制工艺[J]. 中草药,2017,48(1):109-113.
- [12] 梁乙川,郭换,刘素娟,等. 基于颜色变化的麸炒白术最佳炮制火候的客观量化判别[J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(6):12-15.
- [13] 范崔生全国名老中医药专家传承工作室. 樟树药帮中药传统炮制法经验集成及饮片图鉴[M]. 上海:上海科学技术出版社,2016.
- [14] 王蝉,赵文燕,向茜,等. 基于HS-GC-MS考察苍术米泔水漂制前后挥发性成分的变化[J]. 中国实验方剂学杂志,2022,28(18):127-134.
- [15] 逢健,姜宇珺,马善鹏,等. 基于GC-MS法分析比较四种苍术和白术挥发油成分的同异[J]. 亚太传统医药,2020,16(10):60-66.
- [16] 董雪瑞,王宇翔,张浩杰,等. 安徽白术超声萃取液的GC/MS分析[J]. 安徽化工,2022,48(1):130-134.
- [17] 潘欢欢,陈美君,刘友平,等. GC-MS结合保留指数分析不同方法提取的白术挥发性成分[J]. 中药与临床,2017,8(4):21-29.
- [18] 雷敦. 雷公炮制论[M]. 王兴法,辑校. 上海:上海中医出版社,1986.
- [19] 赵佶. 圣济总录[M]. 北京:人民卫生出版社,2013.
- [20] 李时珍. 本草纲目[M]. 太原:山西科学技术出版社,2014.
- [21] 徐忠,缪铭. 淀粉基吸附剂的制备及应用研究进展[J]. 化学与黏合,2006,28(6):435-439.
- [22] 郝延军. 白术的炮制原理研究[D]. 大连:辽宁中医药大学,2006.
- [23] 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.
- [24] 朱雄华,蔡忠新,李夏亭. 孟河四家医集[M]. 南京:东南大学出版社,2006.
- [25] 郝延军,桑育黎,李宝林,等. 苍术酮的常温稳定性研究[J]. 中成药,2007,29(6):895-896.
- [26] 李伟,文红梅,崔小兵,等. 白术的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.

[责任编辑 刘德文]