

传统和现代方法相结合评价白术饮片质量

罗琛艳, 金祖翔, 魏思文, 李舰, 窦志英*
(天津中医药大学, 天津 300193)

[摘要] 目的: 通过传统的形态描述和现代的 HPLC 检测方法结合, 研究白术饮片的质量。方法: 对白术饮片的色泽、形状、气味、质地进行描述, 评价优劣; 用 HPLC 方法测定白术饮片中药效成分白术内酯 I, II, III 的含量, 评价其质量。结果: 白术饮片色黄或较黄、有明显黄色或红棕色朱砂点、质地硬有较大裂隙者, 白术内酯类成分含量较高, 白术内酯 I, II, III 含量总和均 $>0.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。结论: 白术饮片的传统评价结果与现代 HPLC 方法测定白术内酯含量评价结果基本一致。

[关键词] 白术; 高效液相; 白术内酯; 质量评价

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)04-0057-05

[doi] 10.11653/syfy2014040057

Study of Evaluating *Atractylodis Macrocephala Rhizoma*' Quality by Combination of Traditional and Modern Methods

LUO Chen-yan, JIN Zu-xiang, WEI Si-wen, LI Jian, DOU Zhi-ying*
(Tianjin University of Traditional Medicine, Tianjin 300193, China)

[Abstract] **Objective:** To establish the standard of evaluating the quality of pieces of *Atractylodes*

[收稿日期] 20130710(017)

[基金项目] 中医药行业科研专项(201007012-2-10)

[第一作者] 罗琛艳, 在读研究生, 从事中药成分研究和质量控制研究, E-mail: luochenyan_com@sina.com

[通讯作者] * 窦志英, 教授, Tel: 022-23052241, E-mail: zhiyingdou@163.com

表面焦橙色, 断面黄棕色, 出锅筛去灰屑, 放凉即得。

与对照图谱相比, 11 批不同产地、相同炮制工艺的栀子饮片指纹图谱的相似度在 0.495 ~ 0.952, 其中以江西、四川、广西及重庆南川地区的栀子饮片相似度稍高, 而浙江、福建和湖南等地相似度较差。说明不同产地相同的炮制方法栀子饮片的内在质量具有较大差异。推测可能是由于其土壤环境、气候特点的不同导致的差异。另外, 樟帮法栀子炮制与常规方法比较其特点以及优越性具体表现在哪些方面还有待进一步深入研究。

[参考文献]

- [1] 张学兰, 程合丽, 李慧芬. 栀子炮制的历史沿革研究[J]. 中成药, 2005, 27(11): 1281.
- [2] 龚千锋. 樟树中药炮制全书[M]. 南昌: 江西科学技术出版社, 1990: 240.
- [3] 罗光明, 陈岩. 不同品种及产地栀子水溶性成分指纹

图谱研究[J]. 中成药, 2008, 30(4): 475.

- [4] 王莎, 周小琴, 司徒少金, 等. 栀子药材环烯醚萜类和西红花酸类成分 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(19): 85.
- [5] 任淑娟, 孙辉, 丁野, 等. 栀子药材的 HPLC 指纹图谱研究[J]. 华西药学杂志, 2012(3): 309.
- [6] 陈阳, 贾琳, 蔡乐, 等. 四川纳溪地区栀子指纹图谱及红花苷和栀子苷含量的研究[J]. 华西药学杂志, 2010(4): 458.
- [7] 孙艳清, 马冯飞. 栀子厚朴汤及相关药对和单味药材的指纹图谱研究及多指标定量分析[J]. 药学进展, 2011, 35(8): 373.
- [8] 王硕华, 周晓东. 脑血宁注射液中栀子药材 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中国中医药信息杂志, 2011, 18(10): 55.
- [9] 王柯, 张彤, 刘云, 等. 茵栀黄注射液指纹图谱的研究[J]. 中国药学杂志, 2009, 44(10): 743.

[责任编辑 邹晓翠]

macrocephala through the combination of traditional morphological descriptions and content of some active components by HPLC. **Method:** The pieces of *A. macrocephala* were classified based on their color, shape, smell and texture and the content of atractylenolide I, II and III by HPLC. **Result:** The content of atractylenolide was higher in those *Atractylodes* pieces that were yellow or more yellow, had clear yellow or reddish brown spots of oil cavity and that were scleroid with big cracks. The content of total atractylenolide I, II and III is nearly to $0.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. **Conclusion:** The results of traditional evaluation of pieces of *A. macrocephala* and the content of atractylenolide I, II and III are basically the same.

[**Key words**] *Atractylodes macrocephala*; HPLC; lactone; quality evaluation

白术为菊科植物白术的干燥根茎,始载于《神农本草经》,在我国有着悠久的历史,其味苦、甘,性温,归脾、胃经,具有健脾益气、燥湿利水、止汗、安胎的功能,用于脾虚食少、腹胀泄泻、痰饮眩悸、水肿、自汗、胎动不安^[1]。

传统中药质量优劣评价多以形态特征为依据,如古代有“丹参要红”、“紫草要紫”的说法,也就是谢宗万等所说的“辨状论质”^[2-3]判断中药质量的观点。白术饮片传统质量评价方法包括色泽、形状、气味、质地等,以色黄、有黄色放射性纹理、香气浓者为佳^[4]。但随着现代科技手段的不断更新和发展,中药质量评价标准多采用了化学成分进行评价,由于中药具有多成分、多靶点、非线性的特点^[5-6],因此需要建立多指标评价中药质量优劣的标准。近年来的研究表明,白术内酯类成分具有明显的生理活性,其中白术内酯I、白术内酯II和白术内酯III均为白术的有效成分或特征性成分,可作为评价白术饮片质量的标准^[7]。2010年版《中国药典》也未收录白术药材和饮片内酯类成分的含量测定项,因此控制白术质量的量化指标尚需进一步完善。

本研究将白术饮片传统质量评价方法和现代评价方法相结合,探讨白术饮片传统质量评价标准与现代评价标准的相关性,为建立更为科学实用的白术饮片质量评价方法和标准奠定基础。

1 材料

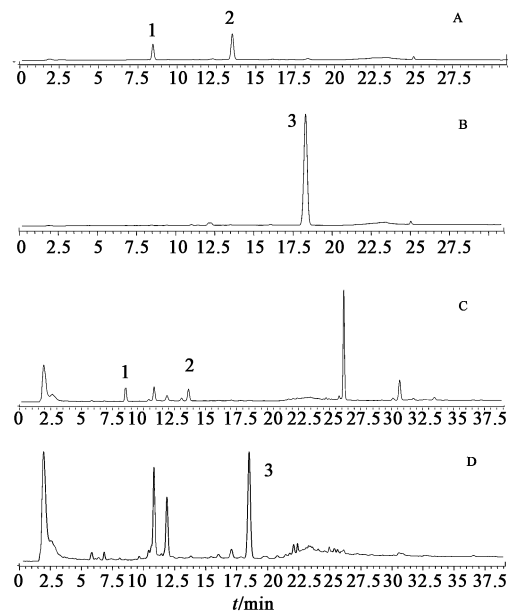
1.1 仪器 LC-2010A HT 型高效液相色谱仪及工作站(岛津公司),FA210 型电子分析天平(上海舜宇恒科学仪器有限公司),BX7200LHP 型超声波清洗器(上海新苗医疗器械制造有限公司),FW100 型高速万能粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司)。

1.2 试剂 甲醇(色谱纯)(天津市康科德科技有限公司),乙腈(色谱纯)(天津市协和昊鹏有限公司)、纯净水(杭州娃哈哈集团有限公司),白术内酯I,II,III对照品均购自天津中新药业研究中心(纯度均 $\geq 98.5\%$)。白术药材样品采集或采购于浙江、安徽和

河北等地,经天津中医药大学马琳教授鉴定为菊科植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz. 的根茎。白术样品来源见表 1。

2 方法和结果

2.1 色谱条件 Kromasil C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 250 mm),流动相以乙腈为流动相 A,水为流动相 B,梯度洗脱(0 ~ 9 min, 60% ~ 70% A; 9 ~ 16 min, 70% A; 16 ~ 18 min, 70% ~ 100% A; 18 ~ 22 min, 100% A)。柱温 25 °C,流速 1.0 mL · min⁻¹,白术内酯I,III检测波长 220 nm,白术内酯II检测波长 276 nm,进样量 10 μL,色谱图见图 1。



A. 对照品(220 nm); B. 对照品(276 nm); C. 白术样品(220 nm); D. 白术样品 276 nm; 1. 白术内酯III; 2. 白术内酯I; 3. 白术内酯II

图 1 白术药材 HPLC

2.2 对照品溶液的制备 精密称取白术内酯I,II,III对照品 2.50, 2.37, 2.65 mg, 分别置于 10 mL 量瓶中,用甲醇溶解定容至刻度,制成含有白术内酯I,II,III分别为 0.250, 0.237, 0.265 g · L⁻¹ 的对照品储备液,备用。

表1 白术饮片信息

No.	产地	等级	饮片加工企业	采收(购)时间	批号
1	浙江新昌寒风岭	未分	浙江中医药大学	2011-11	自采药材,由浙江中医药大学加工为饮片
2	浙江新昌上宅村	未分	浙江中医药大学	2011-11	自采药材,由浙江中医药大学加工为饮片
3	浙江天台石梁镇	未分	浙江中医药大学	2011-11	自采药材,由浙江中医药大学加工为饮片
4	浙江天台集云村	未分	浙江中医药大学	2011-11	自采药材,由浙江中医药大学加工为饮片
5	浙江磐安	未分	浙江中医药大学	2011-11	自采药材,由浙江中医药大学加工为饮片
6	浙江磐安	未分	浙江中医药大学	2011-11	自采药材,由浙江中医药大学加工为饮片
7	浙江磐安	未分	浙江中医药大学	2011-11	自采药材,由浙江中医药大学加工为饮片
8	浙江	未分	天津中药饮片厂	2012-10	自采药材,由天津中药饮片厂加工为饮片
9	浙江	一等	安徽沪漕饮片厂	2011-11	20111022
10	浙江	二等	安徽沪漕饮片厂	2011-11	20110924
11	安徽	未分	天津中药饮片厂	2012-10	自采药材,由天津中药饮片厂加工为饮片
12	安徽	未分	天津中药饮片厂	2012-10	自采药材,由天津中药饮片厂加工为饮片
13	安徽	精制	上海康桥中药饮片厂	2012-01	20111104
14	安徽	统货	上海康桥中药饮片厂	2012-01	20100901
15	安徽	未分	武汉刘天宝药业	2011-11	购自武汉刘天宝药业
16	安徽	未分	武汉中医院	2011-11	购自武汉中医院
17	河北	未分	由安国饮片企业切制	2011-12	自采药材,由安国饮片企业加工为饮片
18	河北	未分	天津中药饮片厂切制	2011-12	自采药材,由天津中药饮片厂加工为饮片
19	河北	未分	天津中药饮片厂切制	2011-12	自采药材,由天津中药饮片厂加工为饮片
20	湖北随州	未分	武汉中医院提供	2011-12	由武汉中医院提供

2.3 供试品溶液的制备 精称白术药材粉末(过4号筛)约2g,平行3份,置于100mL具塞锥形瓶中,加入甲醇50mL,称重,超声提取45min,补足失重,取上清液过0.45μm微孔滤膜,续滤液即为供试品溶液。

2.4 线性关系考察 分别精密量取白术内酯I, II, III对照品储备液适量,置10mL量瓶中,加甲醇稀释得到一系列浓度对照品溶液,白术内酯I对照品为0.25,1.25,2.50,5.00,12.50,25.00 mg·L⁻¹,白术内酯II对照品为0.237,1.185,2.37,4.75,11.85,18.96 mg·L⁻¹,白术内酯III对照品为0.53,2.65,5.30,10.60,26.50,42.40,53.00 mg·L⁻¹。吸取10μL注入高效液相色谱仪,测定峰面积。以峰面积(Y)为纵坐标,质量浓度(X)为横坐标,绘制标准曲线,得白术内酯I回归方程 $Y = 4.7 \times 10^7 X + 8555.5$ ($r = 0.9991$),线性范围为0.0025~0.25μg,白术内酯II回归方程 $Y = 4.9 \times 10^7 X + 17458$ ($r = 0.9990$),线性范围0.00237~0.1896μg,白术内酯III回归方程 $Y = 2.4 \times 10^7 X + 9263.4$ ($r = 0.9995$),线性范围0.0053~0.53μg。

2.5 精密度试验 精密量取样品供试品溶液10μL,在2.1色谱条件下,连续重复进样6次,记录

色谱峰面积,计算RSD,结果白术内酯I, II, III的RSD 0.68%,1.24%,2.10%,表明精密度良好。

2.6 重复性试验 精密称取样品粉末6份各约2g,按2.3项下操作,按2.1色谱条件测定各样品的峰面积,计算各样品的质量分数,计算RSD,结果白术内酯I, II, III的RSD 2.60%,2.81%,2.85%,表明其重复性良好。

2.7 稳定性试验 精密量取供试品溶液,按2.1色谱条件下于0,2,4,8,16,32,48h分别进样,记录白术内酯I, II, III的峰面积,分别计算RSD,结果白术内酯I, II, III RSD分别为2.11%,2.52%,2.96%,表明其稳定性良好。

2.8 加样回收率试验 精密称定已知含量的样品粉末约1g,按表2加入白术内酯I, II, III混标溶液(相当于生药药材中白术内酯I, II, III的80%,100%,120%的含量),按2.3项下操作制备供试品溶液,在上述色谱条件下分析,计算回收率。

2.9 样品测定 精称每个白术饮片的药粉(过40目筛)2g,平行3份,按2.3项下操作制备供试品溶液,按2.1色谱条件下进样,记录峰面积,计算白术内酯I, II, III的含量。

表 2 白术中白术内酯 I, II, III 加样回收率试验

成分	质量分数	样品中含量/mg	加入对照品量/mg	测得量/mg	回收率/%	平均值/%	RSD/%
白术内酯 I	80%	0.668 1	0.534 5	1.216 0	102.50	101.58	0.91
		0.668 1	0.534 5	1.206 2	100.66		
		0.668 1	0.534 5	1.211 0	101.57		
	100%	0.668 1	0.668 1	1.358 9	103.39	101.07	2.31
		0.668 1	0.668 1	1.343 6	101.11		
		0.668 1	0.668 1	1.327 7	98.73		
	120%	0.668 1	0.801 7	1.477 3	100.93	102.75	1.56
		0.668 1	0.801 7	1.496 6	103.34		
		0.668 1	0.801 7	1.501 6	103.97		
白术内酯 II	80%	0.661 5	0.545 6	1.219 9	102.34	102.73	0.57
		0.661 5	0.545 6	1.225 7	103.41		
		0.661 5	0.545 6	1.220 5	102.45		
	100%	0.661 5	0.682 0	1.356 2	101.86	101.74	0.50
		0.661 5	0.682 0	1.351 6	101.19		
		0.661 5	0.682 0	1.358 4	102.18		
	120%	0.661 5	0.818 4	1.463 6	98.00	99.10	2.33
		0.661 5	0.818 4	1.494 2	101.75		
		0.661 5	0.818 4	1.459 9	97.55		
白术内酯 III	80%	0.714 7	0.571 8	1.293 6	101.25	98.85	2.16
		0.714 7	0.571 8	1.269 6	97.05		
		0.714 7	0.571 8	1.276 5	98.27		
	100%	0.714 7	0.714 7	1.424 5	99.31	99.21	2.08
		0.714 7	0.714 7	1.408 6	97.08		
		0.714 7	0.714 7	1.438 3	101.25		
	120%	0.714 7	0.857 7	1.604 5	103.75	103.28	0.50
		0.714 7	0.857 7	1.596 0	102.76		
		0.714 7	0.857 7	1.600 9	103.33		

2.10 结果 根据白术饮片的性状和白术内酯的含量将白术饮片划分为白术优级饮片和白术统货饮片,量化要求优级饮片白术内酯 I, II, III 含量总和不得低于 0.06%,统货饮片白术内酯 I, II, III 含量总和不低于 0.02%,具体结果见表 3,4。

3 讨论

白术内酯类成分含量高低与白术饮片性状有一定相关性,与产地相关性不甚明显。白术饮片色黄或较黄、有明显黄色或红棕色朱砂点、质地硬有较大裂隙者,白术内酯类成分含量较高,白术内酯 I, II, III 含量总和在 0.6 ~ 1.40 mg·g⁻¹。而白术饮片色黄

白或白色、质地角质样略有裂隙或无裂隙者,其白术内酯类成分含量较低,因此,建议以白术饮片色泽、朱砂点、质地为主要性状鉴别特征,白术饮片以色较深,黄色至淡棕色,有较明显的黄棕色油室,质地较坚硬有明显裂隙,切面略角质样,符合上述要求者为白术优级饮片,并要求其白术内酯 I, II, III 含量总和不得低于 0.06%。而白术饮片色泽黄白色或白色,黄棕色油室不明显或量少,质地较坚硬,切面角质样,略有裂隙或无裂隙,其白术内酯 I, II, III 含量总和不低于 0.02%,符合上述要求者为白术统货饮片。

表3 白术优级饮片性状和白术内酯含量测定($\bar{x} \pm s$)mg·g⁻¹

No.	产地	性状	白术内酯I	白术内酯II	白术内酯III	总和
1	浙江新昌寒风岭	色较黄,有黄色朱砂点,质硬有裂隙	0.188 0 ± 0.042 6	0.192 8 ± 0.033 0	0.334 1 ± 0.013 1	0.714 9
2	浙江新昌上宅村	色黄,有黄色朱砂点,质硬有裂隙	0.258 3 ± 0.036 3	0.210 7 ± 0.036 2	0.569 0 ± 0.083 7	1.037 9
3	浙江天台石梁镇	色黄,有明显黄色朱砂点,质硬有裂隙	0.357 2 ± 0.058 1	0.205 0 ± 0.006 8	0.631 7 ± 0.014 6	1.193 9
4	浙江天台集云村	色黄,有明显黄色朱砂点,质硬有裂隙	0.303 1 ± 0.019 5	0.166 1 ± 0.015 7	0.615 8 ± 0.045 8	1.085 0
5	浙江磐安	色较黄,有黄色朱砂点,质硬有裂隙	0.166 6 ± 0.024 4	0.219 5 ± 0.034 7	0.438 8 ± 0.072 6	0.824 9
8	浙江	色黄,有明显黄色朱砂点,质硬有裂隙	0.652 8 ± 0.007 2	0.634 5 ± 0.007 9	0.477 4 ± 0.004 7	1.764 7
9	浙江	色黄,有黄色朱砂点,质硬有裂隙	0.166 9 ± 0.007 7	0.224 2 ± 0.016 8	0.247 0 ± 0.021 4	0.638 1
10	浙江	色黄,有明显黄色朱砂点,质硬有裂隙	0.387 1 ± 0.019 6	0.341 2 ± 0.017 9	0.585 6 ± 0.010 2	1.312 9
11	安徽	色黄,有黄色朱砂点,质硬有裂隙	0.367 6 ± 0.010 2	0.666 3 ± 0.009 5	0.361 9 ± 0.003 0	1.395 8
12	安徽	色黄,有黄色朱砂点,质硬有裂隙	0.287 8 ± 0.003 0	0.347 7 ± 0.001 6	0.525 8 ± 0.001 9	1.161 3
13	安徽	色黄,有明显黄色朱砂点,质硬裂隙明显	0.527 1 ± 0.010 0	0.372 5 ± 0.053 5	0.482 7 ± 0.031 7	1.382 4
14	安徽	色黄,有黄色朱砂点,质硬有裂隙	0.239 0 ± 0.008 2	0.346 5 ± 0.004 2	0.226 5 ± 0.025 5	0.812 0
15	安徽	色黄,有黄色朱砂点,质硬有裂隙	0.276 1 ± 0.021 4	0.236 7 ± 0.019 5	0.383 2 ± 0.035 5	0.896 0
16	安徽	色黄,有黄色朱砂点,质硬有裂隙	0.188 32 ± 0.005 1	0.272 7 ± 0.003 3	0.237 0 ± 0.008 8	0.698 0
18	河北	色略显黄白,有黄色朱砂点,质硬致密	0.137 35 ± 0.014 3	0.140 87 ± 0.017 5	0.353 0 ± 0.032 9	0.631 2
19	河北	色黄略偏白,有黄色朱砂点,质硬致密	0.222 4 ± 0.007 4	0.177 5 ± 0.004 2	0.242 8 ± 0.010 8	0.642 7

表4 白术统货饮片性状和白术内酯含量测定($\bar{x} \pm s$)mg·g⁻¹

No.	产地	性状	白术内酯I	白术内酯II	白术内酯III	总和
6	浙江磐安	黄白色,黄色朱砂点不明显,质硬较致密	0.099 8 ± 0.029 2	0.141 8 ± 0.035 9	0.180 4 ± 0.046 9	0.422 0
7	浙江磐安	黄白色,黄色朱砂点不明显,质硬致密有裂隙	0.076 9 ± 0.003 4	0.105 7 ± 0.041 3	0.120 8 ± 0.009 3	0.303 4
17	河北	黄白色,略有朱砂点,质硬致密	0.049 5 ± 0.011 6	0.089 0 ± 0.006 2	0.057 7 ± 0.003 7	0.196 2
20	湖北随州	黄白色,有黄色朱砂点,质硬较致密	0.133 45 ± 0.000 7	0.150 1 ± 0.003 3	0.261 9 ± 0.001 4	0.545 4

[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,2010:95.
- [2] 谢宗万. 中药品种传统经验鉴别“辨状论质”论[J]. 时珍国药研究,1994,5(3):19.
- [3] 秦雪梅,孔增科,张丽增,等. 中药材“辨状论质”解读及商品规格标准研究思路[J]. 中草药,2012,43(11):2093.
- [4] 康延国. 中药鉴定学[M]. 北京:中国中医药出版社,2002.
- [5] 国家天然药物工程技术研究中心. 从中药多靶点作用谈地奥心血康胶囊的作用机制[J]. 中国社区医师,

2012,28(48):12.

- [6] 吴磊宏,高秀梅,王林丽,等. 附子多成分作用靶点预测及网络药理学研究[J]. 中国中药杂志,2011,36(21):2907.
- [7] 叶文文. 浙江道地药材白术的质量评价和指纹图谱研究[D]. 杭州:林业与生物技术学院,2009.
- [8] 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.
- [9] 田颖,刘志刚,孟庆莉. 不同产地白术药材中白术内酯II和III的含量测定[J]. 海峡药学,2012,24(8):65.
- [10] 周红梅. 浙江不同产地白术生药中白术内酯II和III含量比较[J]. 海峡药学,2010,22(12):91.

[责任编辑 顾雪竹]