

# 甘草炒制过程中主要成分的含量变化及转化规律分析

鲁亚奇<sup>1,2</sup>, 罗寒燕<sup>2</sup>, 王丽霞<sup>2</sup>, 刘聪<sup>2</sup>, 张晓<sup>1,2</sup>, 于现阔<sup>2</sup>, 唐力英<sup>2\*</sup>, 王祝举<sup>2\*</sup>  
(1. 河南中医药大学药学院, 郑州 450046; 2. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

**【摘要】 目的:** 研究甘草炒制过程中8个主要化学成分的含量变化及转化规律。**方法:** 建立HPLC同时测定甘草中芹糖、甘草苷、甘草苷、芹糖异甘草苷、异甘草苷、甘草素、异甘草素、甘草酸和甘草次酸含量的方法,并比较炒制前后8个成分含量的变化情况。色谱条件为Waters Symmetry® C<sub>18</sub>色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),流动相乙腈(A)-0.05%磷酸水溶液(B)梯度洗脱(0~9 min, 19%~25% A; 9~18 min, 25%~34% A; 18~38 min, 34%~51% A; 38~58 min, 51%~89% A),流速1 mL·min<sup>-1</sup>;检测波长320 nm(0~16 min), 276 nm(16~25 min), 370 nm(25~28 min), 254 nm(28~58 min);进样量10 μL,柱温30℃。**结果:** 甘草炒制后,3个以二氢黄酮为母核的成分含量总体呈下降趋势;3个以查耳酮为母核的成分含量呈上升趋势;三萜类成分甘草酸变化不明显,甘草次酸略呈上升趋势。当单体加热温度达130℃时,二氢黄酮类与查耳酮类成分均可发生互为异构化反应,该反应随温度升高而加剧。当加热温度升高到180℃时,黄酮苷类成分还可发生苷键断裂(芹糖异甘草苷为130℃),逐渐转化为相应的次级苷及苷元;甘草酸苷键同样也可断裂(150℃),生成甘草次酸。**结论:** 甘草炒制过程中化学成分的变化是复杂的,除了所观察到的异构化反应和苷键裂解外,可能还存在着其他复杂反应,各化合物最终含量的高低受炒制时间、炒制温度、化合物自身稳定性等因素影响。

**【关键词】** 甘草;炒制;含量变化;高温;单体成分;黄酮类;三萜类

**【中图分类号】** R22;R943.1;R28;C37;O657.7 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1005-9903(2020)10-0100-07

**【doi】** 10.13422/j.cnki.syfjx.20200448

**【网络出版地址】** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20191105.0919.001.html>

**【网络出版时间】** 2019-11-06 09:54

## Analysis on Content Change and Transformation Rule of Main Characteristic Components in Stir-frying Process of Glycyrrhizae Radix et Rhizoma

LU Ya-qi<sup>1,2</sup>, LUO Han-yan<sup>2</sup>, WANG Li-xia<sup>2</sup>, LIU Cong<sup>2</sup>, ZHANG Xiao<sup>1,2</sup>, YU Xian-kuo<sup>2</sup>,  
TANG Li-ying<sup>2\*</sup>, WANG Zhu-ju<sup>2\*</sup>

(1. College of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China;  
2. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

**【Abstract】 Objective:** To study on the content change and transformation rule of eight main characteristic components in stir-frying process of Glycyrrhizae Radix et Rhizoma. **Method:** The contents of liquiritin apioside, liquiritin, isoliquiritin apioside, isoliquiritin, liquiritigenin, isoliquiritigenin, glycyrrhizic acid and glycyrrhetic acid in Glycyrrhizae Radix et Rhizoma were determined simultaneously by HPLC. The chromatographic conditions were Waters Symmetry® C<sub>18</sub> column (4.6 mm × 250 mm, 5 μm), and the mobile phase of acetonitrile (A) - 0.05% phosphoric acid solution (B) for gradient elution (0-9 min, 19%-25% A; 9-18 min, 25%-34% A; 18-38 min, 34%-51% A; 38-58 min, 51%-89% A), the flow rate of 1 mL·min<sup>-1</sup>, the detection wavelengths at 320 nm (0-16 min), 276 nm (16-25 min), 370 nm (25-28 min), 254 nm (28-58 min), the injection volume of 10 μL and the column temperature at 30℃. **Result:** After stir-frying, the total content of three components with

**【收稿日期】** 20190929(010)

**【基金项目】** 国家重点研发计划项目(2018YFC1707106)

**【第一作者】** 鲁亚奇,在读硕士,从事中药活性成分研究,Tel:010-64087609,E-mail:luyaqi412@163.com

**【通信作者】** \*唐力英,副研究员,从事饮片化学成分及炮制原理研究,Tel:010-64087609,E-mail:bjtangliying@163.com;

\*王祝举,研究员,从事饮片化学成分及炮制原理研究,Tel:010-64087609,E-mail:wangzhuju@sina.com

dihydroflavone as mother nucleus was decreased, while the total content of three components with chalcone as mother nucleus showed an upward trend, the content change of glycyrrhizic acid was not obvious, but glycyrrhetic acid content showed a slight upward trend. When the monomer heating temperature reached 130 °C, dihydroflavones and chalcones could be isomerized with each other, and with the increase of temperature, the isomerization became more obvious. When the heating temperature rose to 180 °C (isoliquiritin apioside was 130 °C), in addition to the isomerization, the glucosidic bond of flavonoid glycosides began to break and gradually transformed into the corresponding secondary glycosides or aglycones. Glucosidic bond of glycyrrhizic acid could also be broken to form glycyrrhetic acid, which was detected at 150 °C. **Conclusion:** The change of chemical composition is complex during stir-frying process of *Glycyrrhizae Radix et Rhizoma*, in addition to the isomerization and glucosidic bonds breaking observed in this experiment, there may be other complex reactions. The content of one compound in the herb is affected by many factors during its processing, such as the time and temperature of frying, the stability of the compound itself and so on.

[**Key words**] *Glycyrrhizae Radix et Rhizoma*; stir-frying; content changes; high temperature; monomer component; flavonoids; triterpenes

甘草始载于《神农本草经》<sup>[1]</sup>,列为上品,具有清热解毒、补脾益气、润肺祛痰、缓急止痛、调和诸药的功效,在我国具有悠久的药用历史,是临床处方中出现频率最高的药味之一,素有“十方九草”的美誉。历史上甘草的炮制方法较多,有不加辅料的炙、炒、炮、煨,又有加辅料的酒制、醋制、盐制、油制、蜜制、水制、姜汁制、胆汁制等<sup>[2]</sup>;目前主要炮制方法有蜜炙法(收载于 2015 年版《中国药典》)与清炒法(收载于 2008 年版《上海市中药饮片炮制规范》,2008 年版《江西省中药饮片炮制规范》和 2005 年版《河南省中药饮片炮制规范》)。

本课题组在研究炒甘草的炮制工艺时发现,炒制后甘草中的黄酮类成分具有较大变化,但皂苷类成分变化较小,这两类成分均为甘草中的主要活性成分<sup>[3-10]</sup>。为了探索其规律性,本研究同时对甘草中黄酮类和皂苷类在内的 8 个主要特征成分蔗糖甘草苷、甘草苷、蔗糖异甘草苷、异甘草苷、甘草素、异甘草素、甘草酸和甘草次酸含量进行了定量分析,并对各成分间的转化过程进行了定性考察,以探讨炒甘草炮制过程中的化学变化,阐释甘草中主要特征成分在炒制过程中的变化规律,为炒制甘草的炮制原理研究提供参考依据。

## 1 材料

U-3000 型高效液相色谱仪(美国 Dionex 公司),DFT-50A 型手提式高速万能粉碎机(温岭市林大机械有限公司),DFD-700 型烘箱(四川德阳东方电工控制设备有限公司),CPA225D 型 1/10 万电子分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司),BSA124S-CW 型 1/1 万电子分析天平(赛多利斯科学仪器有

限公司),RAYST20XBAP 型红外线测温仪(上海世碌仪器有限公司)。

蔗糖甘草苷(批号 AF8041722),蔗糖异甘草苷(批号 AF8041705),异甘草苷(批号 AF8091301),甘草素(批号 AF8052202),异甘草素(批号 AF7070801)对照品均购自成都埃法生物科技有限公司,纯度依次为 98%,96%,98%,98%,98%;甘草苷(中国食品药品检定研究院,批号 111610-201607,纯度 93.1%),甘草酸和甘草次酸对照品(成都克洛玛生物科技有限公司,批号分别为 CHB170607,CHB180607,纯度均为 98%),水为娃哈哈纯净水,乙腈、甲醇为色谱纯,其余试剂均为分析纯。甘草药材采收于内蒙古鄂尔多斯市杭锦旗呼和木独镇,经中国中医科学院中药研究所王祝举研究员鉴定为豆科植物甘草 *Glycyrrhiza uralensis* 的干燥根和根茎。

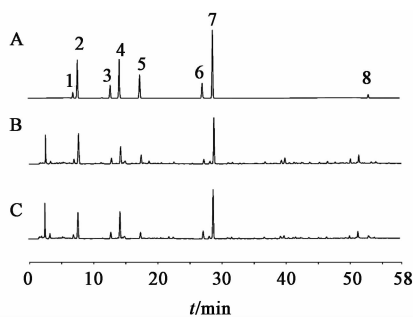
炒甘草饮片由本实验室自行制备,炮制方法参考 2015 年版《浙江省中药炮制规范》,即取甘草片,照清炒法炒至表面深黄色,微具焦斑时,取出,摊凉。操作过程为取同一批次的甘草片 15 份,每份 100 g,红外测温仪检测入锅前锅底温约 180 °C,出锅时饮片温度约 130 °C,炒制时间分别为 4,6,8,10,12 min(分别记为 CGC-4 min,CGC-6 min,CGC-8 min,CGC-10 min,CGC-12 min,其中甘草片记为 SGC),不同炒制时间各平行 3 份。

## 2 方法与结果

### 2.1 炒制过程中甘草的 8 个特征成分含量测定

**2.1.1 色谱条件** Waters Symmetry® C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),流动相乙腈(A)-0.05% 磷酸水溶液(B)梯度洗脱(0~9 min,19%~25% A;

9 ~ 18 min, 25% ~ 34% A; 18 ~ 38 min, 34% ~ 51% A; 38 ~ 58 min, 51% ~ 89% A), 流速 1 mL·min<sup>-1</sup>; 检测波长 320 nm(0 ~ 16 min), 276 nm(16 ~ 25 min), 370 nm(25 ~ 28 min), 254 nm(28 ~ 58 min); 进样量 10 μL, 柱温 30 °C。对照品及部分样品色谱图见图 1。



A. 混合对照品; B. 生品; C. CGC-12 min; 1. 芹糖甘草苷; 2. 甘草苷; 3. 芹糖异甘草苷; 4. 异甘草苷; 5. 甘草素; 6. 异甘草素; 7. 甘草酸; 8. 甘草次酸

图 1 甘草不同样品的 HPLC

Fig. 1 HPLC chromatograms of different samples of Glycyrrhizae Radix et Rhizoma

**2.1.2 对照品溶液的制备** 分别精密称取芹糖甘草苷、甘草苷、芹糖异甘草苷、异甘草苷、甘草素、甘草酸对照品 7.88, 33.20, 5.24, 8.88, 4.33, 54.78 mg, 置于 10 mL 量瓶中; 分别精密称取异甘草素、甘草次酸 12.39, 13.60 mg, 置于 100 mL 量瓶中; 分别加甲醇溶解并定容至刻度, 摇匀, 作为对照品储备液。依次精密量取上述 8 个对照品储备液各 1 mL 至同一 10 mL 量瓶中, 加甲醇稀释至刻度, 制成芹糖甘草苷、甘草苷、芹糖异甘草苷、异甘草苷、甘草素、异甘草素、甘草酸、甘草次酸质量浓度依次为 77.224, 309.092, 50.304, 87.024, 42.434, 12.142, 536.844, 13.328 mg·L<sup>-1</sup> 的混合对照品溶液, 备用。

**2.1.3 供试品溶液的制备** 取不同甘草样品粉末(过 3 号筛)约 0.2 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入 70% 乙醇 25 mL, 密塞, 称定质量, 超声处理(功率 250 W, 频率 40 kHz)30 min, 放冷, 再称定质量, 用 70% 乙醇补足损失的质量, 摇匀后用 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 取续滤液, 即得。

**2.1.4 线性关系考察** 用甲醇分别将上述混合对照品溶液稀释 2, 5, 10, 25, 50 倍, 按 2.1.1 项下色谱条件测定, 以峰面积为纵坐标, 进样量(μg)为横坐标, 绘制标准曲线, 计算回归方程, 结果见表 1。

表 1 甘草中 8 个成分的标准曲线、相关系数和线性范围

Table 1 Regression equations, correlation coefficients and linear ranges of eight compounds in Glycyrrhizae Radix et Rhizoma

成分	回归方程	r	线性范围/μg
芹糖甘草苷	$Y = 4.4296X + 0.0504$	0.9992	0.0154 ~ 0.7722
甘草苷	$Y = 7.0819X + 0.0947$	0.9997	0.0618 ~ 3.0909
芹糖异甘草苷	$Y = 16.9370X + 0.0261$	0.9997	0.0101 ~ 0.5030
异甘草苷	$Y = 28.2170X + 0.1377$	0.9997	0.0174 ~ 0.8702
甘草素	$Y = 36.3240X + 0.0786$	0.9997	0.0085 ~ 0.4243
异甘草素	$Y = 85.0640X + 0.0262$	0.9998	0.0024 ~ 0.1214
甘草酸	$Y = 7.3597X - 0.5753$	0.9998	0.1074 ~ 5.3684
甘草次酸	$Y = 16.9670X - 0.0184$	0.9999	0.0027 ~ 0.1333

**2.1.5 精密度考察** 取甘草片粉末适量, 按 2.1.3 项下方法制备供试品溶液, 按 2.1.1 项下色谱条件连续进样 6 次, 计算芹糖甘草苷、甘草苷、芹糖异甘草苷、异甘草苷、甘草素、异甘草素、甘草酸、甘草次酸峰面积的 RSD 分别为 1.1%, 0.6%, 0.9%, 0.8%, 1.2%, 1.8%, 0.3%, 1.7%, 表明仪器精密度良好。

**2.1.6 重复性考察** 取甘草片粉末 6 份, 按 2.1.3 项下方法制备供试品溶液, 按 2.1.1 项下色谱条件测定, 计算芹糖甘草苷、甘草苷、芹糖异甘草苷、异甘草苷、甘草素、异甘草素、甘草酸、甘草次酸的平均质量分数分别为 0.468%, 2.204%, 1.171%, 0.266%, 0.106%, 0.023%, 3.239%, 0.047%; RSD 分别为 1.1%, 0.7%, 0.8%, 0.9%, 1.1%, 1.7%, 0.5%, 1.9%。

**2.1.7 稳定性考察** 取甘草片粉末, 按 2.1.3 项下方法制备供试品溶液, 分别于制备后 0, 2, 4, 8, 16, 24 h 按 2.1.1 项下色谱条件测定, 计算芹糖甘草苷、甘草苷、芹糖异甘草苷、异甘草苷、甘草素、异甘草素、甘草酸、甘草次酸峰面积的 RSD 分别为 0.8%, 1.8%, 1.7%, 1.9%, 1.1%, 1.6%, 2.0%, 1.8%, 表明供试品溶液在 24 h 内的稳定性良好。

**2.1.8 加样回收试验** 称取已知各指标成分含量的甘草片粉末约 0.1 g, 精密称定, 共 6 份, 分别精密加入混合对照品溶液 25 mL(芹糖甘草苷、甘草苷、芹糖异甘草苷、异甘草苷、甘草素、异甘草素、甘草酸、甘草次酸质量浓度分别为 19.30, 77.27, 5.03, 8.70, 4.24, 1.21, 134.21, 1.33 mg·L<sup>-1</sup>), 按 2.1.3 项下方法制备供试品溶液, 按 2.1.1 项下色谱条件测定, 计算平均加样回收率和 RSD。结果显示 8 个成分的平均加样回收率处于 97.4% ~ 99.2%, RSD 均 < 1.5%, 见表 2。

表 2 甘草中 8 个成分含量测定的加样回收试验

Table 2 Recovery test of determination of eight components in Glycyrrhizae Radix et 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/%
芹糖甘草苷	0.100 2	0.468 8	0.482 7	0.946 1	98.9	97.8	1.3
	0.100 5	0.470 2	0.482 7	0.935 9	96.5		
	0.099 8	0.466 9	0.482 7	0.940 4	98.1		
	0.099 9	0.467 4	0.482 7	0.931 2	96.1		
	0.100 1	0.468 3	0.482 7	0.939 4	97.6		
	0.099 7	0.466 4	0.482 7	0.945 7	99.3		
甘草苷	0.100 2	2.208 8	1.931 8	4.132 9	99.6	99.0	0.7
	0.100 5	2.215 5	1.931 8	4.129 9	99.1		
	0.099 8	2.200 0	1.931 8	4.089 4	97.8		
	0.099 9	2.202 2	1.931 8	4.107 0	98.6		
	0.100 1	2.206 6	1.931 8	4.117 2	98.9		
	0.099 7	2.197 8	1.931 8	4.125 8	99.8		
芹糖异甘草苷	0.100 2	0.171 0	0.103 9	0.273 1	98.3	98.1	1.0
	0.100 5	0.171 5	0.103 9	0.271 9	96.6		
	0.099 8	0.170 3	0.103 9	0.272 0	97.9		
	0.099 9	0.170 5	0.103 9	0.272 4	98.1		
	0.100 1	0.170 8	0.103 9	0.274 2	99.5		
	0.099 7	0.170 1	0.103 9	0.272 4	98.4		
异甘草苷	0.100 2	0.266 4	0.217 6	0.482 2	99.2	98.4	1.1
	0.100 5	0.267 2	0.217 6	0.482 4	98.9		
	0.099 8	0.265 3	0.217 6	0.480 1	98.7		
	0.099 9	0.265 6	0.217 6	0.474 9	96.2		
	0.100 1	0.266 1	0.217 6	0.480 6	98.6		
	0.099 7	0.265 1	0.217 6	0.479 4	98.5		
甘草素	0.100 2	0.106 5	0.106 1	0.213 8	101.2	99.2	1.1
	0.100 5	0.106 8	0.106 1	0.211 6	98.8		
	0.099 8	0.106 0	0.106 1	0.211 3	99.2		
	0.099 9	0.106 2	0.106 1	0.210 2	98.1		
	0.100 1	0.106 4	0.106 1	0.211 7	99.3		
	0.099 7	0.105 9	0.106 1	0.210 3	98.4		
异甘草素	0.100 2	0.022 8	0.030 4	0.052 7	98.6	97.8	1.0
	0.100 5	0.022 9	0.030 4	0.052 6	97.9		
	0.099 8	0.022 7	0.030 4	0.052 6	98.6		
	0.099 9	0.022 7	0.030 4	0.052 0	96.3		
	0.100 1	0.022 8	0.030 4	0.052 7	98.7		
	0.099 7	0.022 7	0.030 4	0.052 1	96.9		
甘草酸	0.100 2	3.245 4	3.355 3	6.526 9	97.8	98.8	1.2
	0.100 5	3.255 1	3.355 3	6.573 5	98.9		
	0.099 8	3.232 4	3.355 3	6.507 2	97.6		
	0.099 9	3.235 7	3.355 3	6.560 8	99.1		
	0.100 1	3.242 2	3.355 3	6.624 3	100.8		
	0.099 7	3.229 2	3.355 3	6.537 5	98.6		
甘草次酸	0.100 2	0.047 4	0.033 3	0.080 4	99.2	97.4	1.1
	0.100 5	0.047 5	0.033 3	0.079 8	96.9		
	0.099 8	0.047 2	0.033 3	0.079 9	98.1		
	0.099 9	0.047 2	0.033 3	0.079 7	97.5		
	0.100 1	0.047 3	0.033 3	0.079 3	96.1		
	0.099 7	0.047 1	0.033 3	0.079 3	96.7		

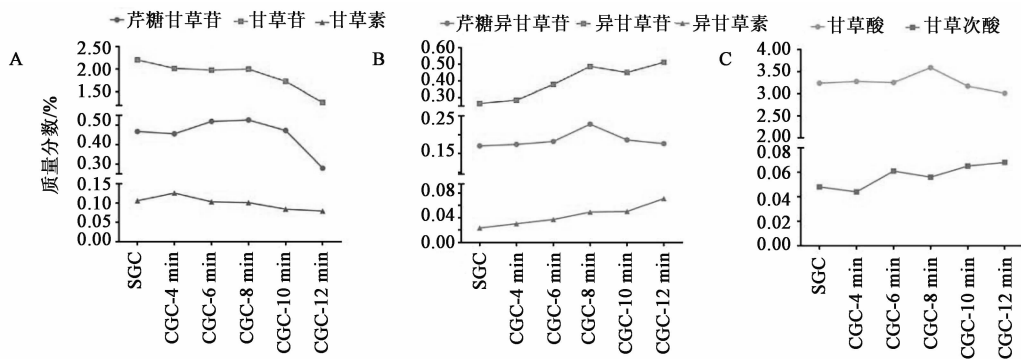
**2.2 样品测定** 分别取甘草片和不同炒制时间的炮制品粉末各 3 份, 每份约 0.2 g, 精密称定, 按 2.1.3 项下方法制备供试品溶液, 按 2.1.1 项下色谱条件测定, 计算各成分的含量, 见表 3 和图 2。结果提示甘草中主要特征成分变化规律性不明显, 二

氢黄酮类和查耳酮类成分表现出了不同的含量变化特点。

为进一步探讨这一问题, 采用单体成分模拟甘草炒制过程, 经过加热处理后再进行检测, 以探讨甘草炒制过程中的化学变化。

表 3 不同甘草样品中 8 个成分的含量测定 (n = 3)

样品	蔗糖甘草苷	甘草苷	蔗糖异甘草苷	异甘草苷	甘草素	异甘草素	甘草酸	甘草次酸
SGC	0.467	2.204	0.170	0.266	0.106	0.023	3.239	0.048
CGC-4 min	0.455	2.015	0.174	0.286	0.126	0.030	3.278	0.044
CGC-6 min	0.519	1.980	0.182	0.378	0.103	0.037	3.253	0.061
CGC-8 min	0.526	1.999	0.228	0.487	0.101	0.049	3.593	0.056
CGC-10 min	0.472	1.726	0.186	0.450	0.084	0.050	3.174	0.065
CGC-12 min	0.280	1.265	0.176	0.512	0.079	0.071	3.010	0.068



A. 二氢黄酮类; B. 查耳酮类; C. 三萜类

图 2 甘草炒制过程中各类成分的含量变化趋势

Fig. 2 Content change trend of various components in stir-frying process of Glycyrrhizae Radix et Rhizoma

**2.3 甘草炒制过程中主要成分的变化规律考察**

分别称取蔗糖甘草苷、甘草苷、蔗糖异甘草苷、异甘草苷、甘草素、异甘草素、甘草酸、甘草次酸 8 个单体化合物适量, 分别置 50 mL 锥形瓶中 (用锡箔纸盖住瓶口), 分别在 100, 130, 150, 180 °C 烘箱中恒温 30 min, 取出, 放凉。用甲醇 2 mL 使溶解, 经孔径为 0.45 μm 的微孔滤膜滤过, 取续滤液, 按 2.1.1 项下色谱条件测定, 见图 3。

由图 3 可知, 在 100 °C 条件下, 8 个单体成分均未明显发生化学变化, 说明在此温度下各成分均较为稳定。当温度上升至 130 °C 时, 二氢黄酮类与查耳酮类可发生互为异构化反应, 蔗糖甘草苷与蔗糖异甘草苷、甘草苷与异甘草苷、甘草素与异甘草素均相互转化。随着温度的升高, 异构化反应越明显。当温度升高到 180 °C 时 (蔗糖异甘草苷为 130 °C), 除了互为异构化反应外, 还可以看到

黄酮苷类成分苷键开始断裂, 逐渐转化为相应的次级苷及苷元, 如蔗糖甘草苷转化为甘草苷和甘草素, 异甘草苷转化为异甘草素; 甘草酸的苷键也同样也可发生断裂, 生成甘草次酸, 但在 150 °C 即可检测到, 见图 4。

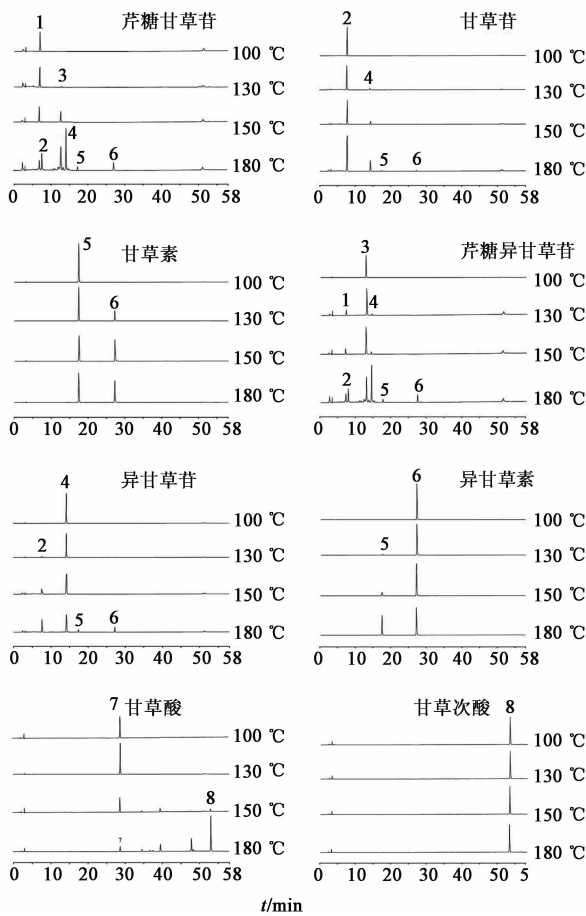
**3 小结与讨论**

**3.1 不同炒制时间对甘草中 8 个成分含量的影响**

甘草炒制后 3 个以二氢黄酮为母核的成分蔗糖甘草苷、甘草素、甘草苷含量总体呈下降趋势; 3 个以查耳酮为母核的成分蔗糖异甘草苷、异甘草苷、异甘草素含量总体呈上升趋势; 三萜类成分甘草酸含量变化不明显, 甘草次酸略有上升, 但含量依然较低。

**3.2 不同温度对甘草中 8 个单体成分的影响**

当加热温度为 100 °C 时, 黄酮类及三萜类成分均不发生苷键断裂和异构化反应。130 ~ 150 °C 时, 二氢黄酮类与查耳酮类成分之间的异构化反应开始, 并且

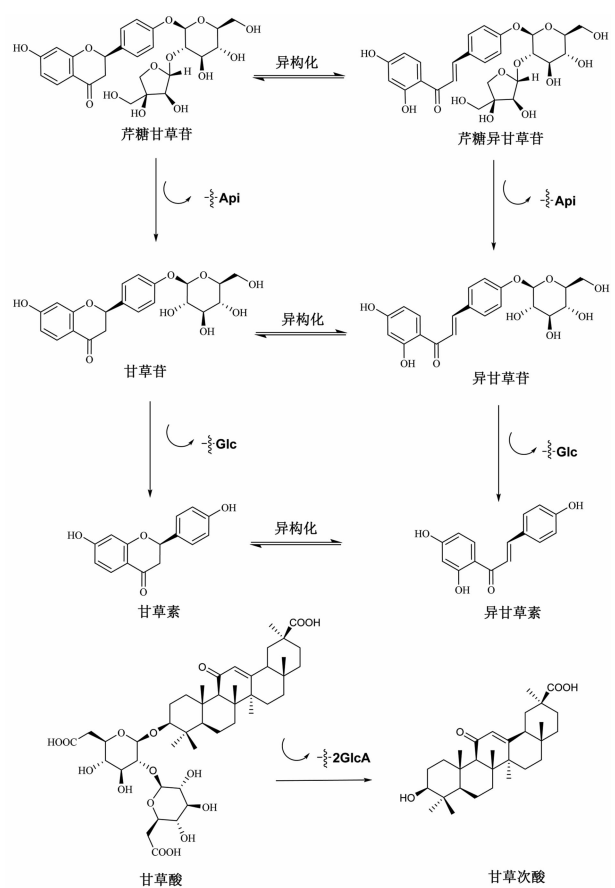


1. 芹糖甘草苷; 2. 甘草苷; 3. 芹糖异甘草苷; 4. 异甘草苷; 5. 甘草素; 6. 异甘草素; 7. 甘草酸; 8. 甘草次酸

图 3 甘草中 8 个单体化合物不同温度烘制后的 HPLC  
Fig. 3 HPLC chromatograms of eight monomer compounds in Glycyrrhizae Radix et Rhizoma baked at different temperatures

随着温度的升高, 逐渐增强, 发生苷键断裂的只有芹糖异甘草苷和甘草酸。180 °C 时既可发生二氢黄酮类和查耳酮类成分相互转化的异构化反应, 所有的苷类成分也均可发生糖苷键断裂反应, 而甘草次酸在此温度下仍然稳定。

**3.3 甘草炒制过程中主要特征成分变化规律** 在甘草炒制过程中, 黄酮类成分主要发生了异构化和苷键断裂反应, 三萜类成分甘草酸主要发生了苷键断裂反应; 二氢黄酮类与查耳酮类成分发生较明显的异构化反应的温度接近 130 °C, 黄酮苷类发生较明显的苷键断裂反应的温度接近 180 °C (芹糖异甘草苷为接近 130 °C)。而甘草中以甘草酸为代表的三萜类成分发生苷键断裂, 不断生成次级苷及苷元, 其苷键断裂发生的最低温度接近 150 °C。甘草次酸含量不断升高是因为甘草酸可以失去 2 个葡萄糖醛酸产生新的甘草次酸, 并且产物自身在炒制过程温度范围内十分稳定, 不易分解。



Glc. 葡萄糖; Api. 芹菜糖; GlcA. 葡萄糖醛酸

图 4 甘草中 8 个成分之间的化学反应示意

Fig. 4 Schematic diagrams of chemical reactions between eight components in Glycyrrhizae Radix et Rhizoma

甘草炒制过程中化学成分的变化是复杂的, 除了本文中所观察到的苷键裂解和异构化反应外, 可能还存在其他复杂反应。各化合物最终含量的高低受许多因素影响, 包括炒制时间、炒制温度, 化合物自身的稳定性等<sup>[11-12]</sup>。

[参考文献]

[1] 佚名. 神农本草经[M]. 南宁: 广西科学技术出版社, 2016: 30.  
[2] 吴世强, 种月荣, 石勇强. 甘草的多法炮制及历史考证[J]. 时珍国医国药, 2005, 16(1): 36.  
[3] ZHANG Q, YE M. Chemical analysis of the Chinese herbal medicine Gan-Cao (licorice) [J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(11): 1954-1969.  
[4] 李薇, 宋新波, 张丽娟, 等. 甘草中化学成分研究进展[J]. 辽宁中医药大学学报, 2012, 14(7): 40-44.  
[5] 高雪岩, 王全文, 魏胜利, 等. 甘草及其活性成分的药理活性研究进展[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(21): 2695-2700.

- [ 6 ] 张耀峰. 甘草及其活性成分的药理活性研究进展 [J]. 中医临床研究, 2019, 11(9):141-142.
- [ 7 ] WANG R, ZHANG C Y, BAI L P, et al. Flavonoids derived from licorice suppress murine macrophage activation by up-regulating heme oxygenase-1 independent of Nrf2 activation [ J ]. Int Immunopharmacol, 2015, 28(2):917-924.
- [ 8 ] GAUR R, YADAV K S, VERMA R K, et al. *In vivo* anti-diabetic activity of derivatives of isoliquiritigenin and liquiritigenin [ J ]. Phytomedicine, 2014, 21 ( 4 ): 415-422.
- [ 9 ] PARK S M, LEE J R, KU S K, et al. Isoliquiritigenin in licorice functions as a hepatic protectant by induction of antioxidant genes through extracellular signal-regulated kinase-mediated NF-E2-related factor-2 signaling pathway [J]. Eur J Nutr, 2016, 55(8):2431-2444.
- [ 10 ] 黄雨婷, 迟宗良, 王姝梅, 等. 甘草中的黄酮类成分及其抗肿瘤活性研究进展 [J]. 中国新药杂志, 2017, 26(13):1532-1537.
- [ 11 ] 罗寒燕, 于现阔, 张晓, 等. HPLC 测定葶苈子炮制前后 5 个成分的含量变化 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2019, 25(10):115-120.
- [ 12 ] 于文娜, 张振凌, 张颖, 等. 地黄炮制过程中异毛蕊花糖苷含量的动态变化 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(18):22-26.

[责任编辑 刘德文]