

· 中药工业 ·

GC-IMS 比较米泔水制苍术炮制过程中挥发性有机物的变化

王奕博¹, 张浩², 任培芳², 彭博扬¹, 周旭¹, 杜杰¹, 陈彦琳^{1*}

1. 中国中药有限公司, 北京 102600;

2. 山东海能科学仪器有限公司, 山东 德州 251500

[摘要] 目的: 比较米泔水制苍术过程中挥发性小分子化合物的成分差异。方法: 采用气相色谱-离子迁移谱法对苍术药材、生饮片、水制品、米泔水制品和家种苍术的挥发性有机物进行检测, 采用直观比较及指纹图谱法对其进行比较和定性分析。结果: 通过气味分析可明显区分苍术不同炮制品, 明确性的挥发性有机物有 60 个单体及部分化合物的二聚体、聚合物。壬醛、(E)-2-己烯醛、2-戊烯醛、3-甲基-2-丁烯醛和庚醛是苍术药材的特征性挥发性有机物; 甲酸、乙酸甲酯是苍术饮片的特征性挥发性有机物; β -榄香烯、 β -罗勒烯、柠檬烯、 α -异松油烯和 β -月桂烯是水制苍术的特征性挥发性有机物; 3-甲基丁醛和 2-甲基丁醛是米泔水制苍术的特征性挥发性有机物; 乙偶姻、芳樟醇、异丁酸芳樟酯、 α -松油醇是家种米泔水制苍术的特征性挥发性有机物; 2-糠醛是苍术经热处理后的特征性挥发性有机物。结论: 苍术不同炮制品挥发性有机物确有差异, 米泔水的加入起到了减少萜类成分的作用, 为更好地阐明经典名方中传统炮制方法原理提供参考。

[关键词] 苍术; 米泔水制苍术; 气相色谱-离子迁移谱法; 挥发性有机物; 炮制过程

[中图分类号] R283 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1673-4890(2023)12-2576-07

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.20230216004

Changes in Volatile Organic Components in the Processing of *Atractylodis Rhizoma* with Rice-washed Water Based on GC-IMS

WANG Yi-bo¹, ZHANG Hao², REN Pei-fang², PENG Bo-yang¹, ZHOU Xu¹, DU Jie¹, CHEN Yan-lin^{1*}

1. China National Traditional Chinese Medicine Co., Ltd., Beijing 102600, China;

2. Shandong Haineng Scientific Instrument Co., Ltd., Dezhou 251500, China

[Abstract] **Objective:** To compare the differences in volatile small-molecule compounds in the processing of *Atractylodis Rhizoma* with rice-washed water. **Methods:** Gas chromatography-ion mobility spectroscopy (GC-IMS) was used to detect the volatile organic compounds in medicinal materials, crude slices, water products, and rice-washed water products of *Atractylodis Rhizoma*, as well as cultivated *Atractylodes chinensis*. Visual comparison and fingerprinting analysis were employed for comparative and qualitative analysis. **Results:** Through odor analysis, distinct differences were observed among different processed products of *Atractylodis Rhizoma*. Sixty monomers, as well as dimers and polymers of some compounds, were identified as definitive volatile organic compounds. Nonanal, (E)-2-hexenal, 2-pentenal, 3-methyl-2-butenal, and heptanal were characteristic volatile substances of *Atractylodis Rhizoma* medicinal materials. Formic acid and methyl acetate were characteristic volatile substances of *Atractylodis Rhizoma* slices. The β -elemene, β -ocimene, limonene, α -terpinolene, and β -myrcene were the characteristic volatile substances of water products of *Atractylodis Rhizoma*. The 3-methyl butanal and 2-methyl butanal were the characteristic volatile substances of rice-washed water products of *Atractylodis Rhizoma*. Acetoin, linalool, linalyl isobutyrate, and α -terpineol were the characteristic volatile substances of cultivated *A. chinensis* processed with rice-washed water. The 2-furfural was the characteristic volatile substance of *Atractylodis Rhizoma* after heat treatment. **Conclusion:** Different products of *Atractylodis Rhizoma* indeed have variations in volatile organic compounds. The addition of rice-washed water reduced the terpenoid components,

* [通信作者] 陈彦琳, 研究员, 研究方向: 中药炮制工艺规范化、中药饮片质量控制; E-mail: 154439647@qq.com

providing a reference for elucidating the principles of traditional preparation methods in classic herbal formulas.

[Keywords] Atractylodis Rhizoma; processed Atractylodis Rhizoma with rice-washed water; gas chromatography-ion mobility spectroscopy; volatile organic components; processing process

苍术为菊科植物茅苍术 *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC. 或北苍术 *A. chinensis* (DC.) Koidz. 的干燥根茎, 具有燥湿健脾、祛风散寒、明目的功效, 可用于治疗湿阻中焦、脘腹胀满、风湿痹痛、风寒感冒等^[1]。苍术生品的燥性强, 有研究表明其主要燥性成分是挥发油类物质, 包括 β -桉叶醇与异愈创木醇等^[2-3]。《中华人民共和国药典》(以下简称《中国药典》) 2020年版采用麸炒法减其燥性。古代则常用米泔水炮制苍术, 如陈嘉谟在《本草蒙筌》中提出“米泔制去燥性和中”^[4]; 李时珍^[5]认为“苍术性燥, 故以糯米泔浸, 去其油, 切片焙干用”; 古代经典名方清上蠲痛汤、养胃汤中均使用米泔水制苍术入药。古代米泔水制苍术多以药材为起点, 不经切制直接进行炮制, 然后切片, 再进行其他加工或直接干燥。例如, 《证治准绳》记载: “米泔浸一宿, 洗切, 炒”^[6]; 《本草衍义》记载: “须米泔浸洗, 再换泔浸二日, 去上粗皮”^[7]; 《洗冤集录》记载: “米泔浸两宿, 焙干”^[8]; 《严氏济生方》记载: “削去皮, 米泔浸一宿, 剉, 炒”^[9]; 《儿科醒》记载: “米泔水浸一宿, 去粗皮, 锉片, 炒微黄色”^[10]; 《万氏家传广嗣纪要》记载: “米泔水浸, 用竹刀切, 晒干, 研碎”^[11]。可以发现, 古法米泔水制苍术重点步骤为药材加米泔水浸泡、切片、炒或晒干。目前, 研究者对米泔水漂苍术研究较多, 其炮制方式为生苍术饮片加米泔水浸漂后干燥^[12-13], 不同于古法米泔水制苍术。现代研究对古法米泔水制苍术全过程中挥发性有机物变化分析仍不足, 也没有阐明米泔水制的必要性。本研究通过对古代典籍的系统梳理和前期实验, 确定了古法米泔水制苍术的炮制工艺, 在此基础上使用气相色谱-离子迁移谱法 (GC-IMS), 对苍术药材、苍术生饮片、米泔

水制苍术、水制苍术的挥发性有机物进行检查, 并寻找其中差异, 初步阐释古法炮制机制, 为临床使用的古法米泔水制苍术的炮制方法提供参考。

1 材料

1.1 仪器

Flavour Spec[®]型气相离子迁移谱联用仪 (济南海能仪器股份有限公司); XS205型十万分之一电子分析天平 (美国梅特勒-托利多公司); FW100型粉碎机 (天津市泰斯特仪器有限公司); DYQ-801型多功能参茸切片机 (瑞安市永历制药机械有限公司); BGZ-246型鼓风干燥箱 (上海博迅医疗生物仪器股份有限公司); YHD-50型多功能电热锅 (河北省永清县王釜电热设备厂)。

1.2 试药

内蒙古赤峰产野生苍术、河北承德产家种苍术均由中国中药控股有限公司提供, 经中国中药有限公司陈彦琳研究员鉴定为菊科植物北苍术 *Atractylodes chinensis* (DC.) Koidz. 的干燥根茎。

米泔水: 黑龙江产大米, 粉碎后过80目筛, 加50倍水, 搅拌后立即使用。

5批苍术饮片制备方法见表1。

2 方法

取过三号筛的苍术粉末1g, 置于20mL顶空瓶中, 80℃、500r·min⁻¹下孵育15min; 顶空进样, 进样针温度: 85℃; 进样体积: 200μL。MXT-5色谱柱 (15m×0.53mm, 1.0μm); 柱温: 60℃; 载气: N₂; 漂移气体积流量: 150mL·min⁻¹; 气相载气体积流量: 0~2min, 2mL·min⁻¹; 2~10min, 2~10mL·min⁻¹;

表1 5批苍术样品制备方法

编号	样品名称	制备方法
CZ-01	野生水制苍术	野生苍术药材加4倍量清水浸泡4h, 切厚片, 80℃干燥12h, 200℃炒制5min
CZ-02	野生苍术药材	野生苍术药材净选后即得
CZ-03	野生米泔水制苍术	野生苍术药材加4倍量米泔水浸泡4h, 切厚片, 80℃干燥12h, 200℃炒制5min; 米泔水制法: 纯净水加入2%米粉, 搅匀
CZ-04	野生苍术饮片	野生苍术药材加4倍量清水浸泡1h, 润4h后切厚片, 80℃干燥12h
CZ-05	家种米泔水制苍术	家种苍术药材加4倍量米泔水浸泡4h, 切厚片, 80℃干燥12h, 200℃炒制5min; 米泔水制法: 纯净水加入2%米粉, 搅匀

10~20 min, 10~100 mL·min⁻¹; 20~30 min, 100~150 mL·min⁻¹; 30~59 min, 150 mL·min⁻¹。IMS 探测器温度: 45 °C。

使用仪器配套的分析软件 VOCal、Reporter、Gallery Plot 和 Dynamic 主成分分析 (PCA) 插件进行谱图差异比较、指纹图谱对比及 PCA。

3 结果

3.1 不同苍术挥发性有机物差异直接比较

5种苍术饮片挥发性有机物直观三维分析结果见图1。

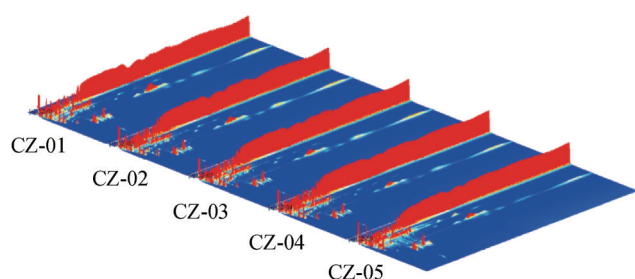
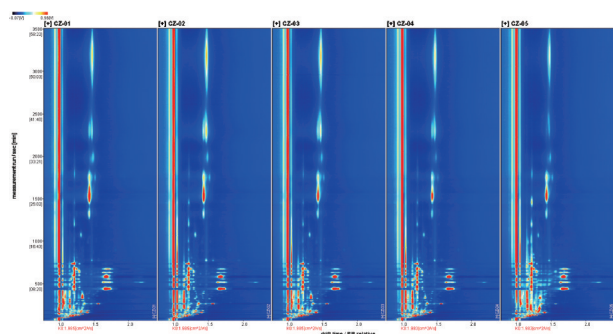


图1 不同苍术中挥发性有机物的GC-IMS三维谱图

由图1可知,家种苍术和其他4种野生苍术样品在三维图中有明显差异。4种野生苍术出峰时间、位置差异较小,故取俯视图进行详细比较,结果见图2。



注:横坐标1.0处红色竖线为反应离子峰(RIP,归一化处理);纵坐标代表气相色谱的保留时间(s);横坐标代表离子迁移时间(归一化处理);RIP峰两侧的每一个点代表1种挥发性有机物,颜色代表物质的浓度,白色表示浓度较低,红色表示浓度较高,颜色越深表示浓度越大。

图2 不同苍术中挥发性有机物的GC-IMS谱图

为了更好地比较炮制过程对苍术挥发性有机物的影响,以苍术药材为参比,其他样品的谱图扣减参比进行差异分析,结果见图3。如果两者挥发性

有机物一致,则扣减后的背景为白色,而红色代表该物质的浓度高于参比,蓝色代表该物质的浓度低于参比。

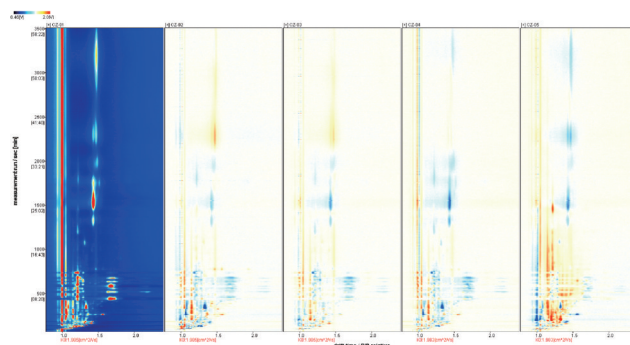


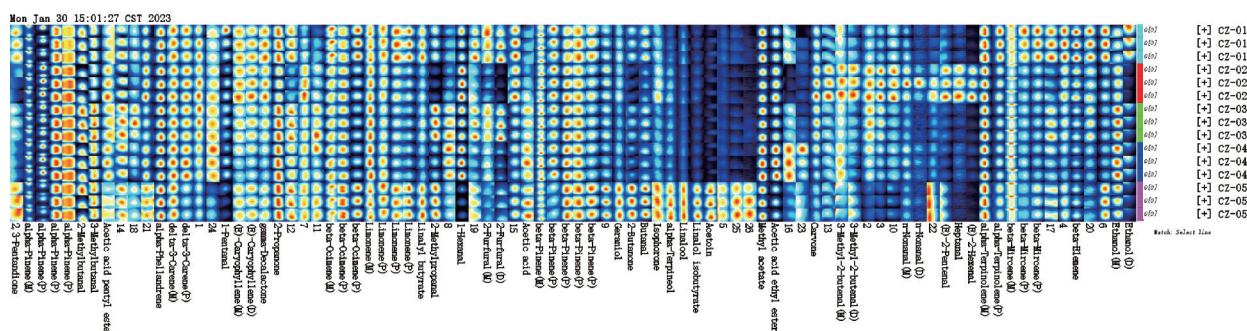
图3 以苍术药材(CZ-02)为参比的不同苍术中挥发性有机物的GC-IMS图

由图3可知,不同炮制方法苍术挥发性有机物差异较大,其中野生苍术药材和生饮片的谱图差异最小。

3.2 不同苍术中的挥发性有机物指纹图谱对比

为了有针对性地找出差异化合物,使用Gallery Plot插件,选取5组样品,每个实验重复3次,所得GC-IMS二维图谱中所有的待分析峰自动生成指纹图谱,结果见图4。

由图4可知,所有被检测物质分布在不同区域,通过初步对比可知,不同苍术样品挥发性物质有各自的特征峰区域,同时也有共同的区域。乙醇、 β -榄香烯、 β -月桂烯和萜品油烯等在水制品中的含量最高,在米泔水制品中含量也较高,均高于药材及生饮片。说明炒制后可增加部分挥发性有机物的含量,其中米泔水的加入可能会拮抗这一作用。反-2-己烯醛、庚醛、反-2-戊烯醛、壬醛、3-甲基-2-丁烯醛和香芹酮等在药材中的含量最高,说明这些成分可能会在药材加工的浸泡、干燥过程中损失。乙酸乙酯和乙酸甲酯等在生饮片中的含量最高,在药材中含量最少,炮制品含量介于两者之间,说明此成分可能由干燥过程转化而来,会随着炒制而降低。乙偶姻、异丁酸芳樟酯、芳樟醇、 α -松油醇、异佛尔酮、丁醛、2-丁酮和香叶醇在家种米泔水制苍术中的含量最高,3-萜烯含量最低,说明野生品和家种品挥发性有机物存在一定差异。和炒制品相比,药材及生饮片中2-糠醛、2-异丁醛、丁酸芳醛酯较少,正己醛较多,以上成分可能为米泔水制苍



注：其中每一行代表1个苍术样品中选取的全部信号峰；每一列代表同一挥发性有机物在不同苍术样品中的信号峰；M. 单体；D. 二聚体；T. 三聚体；P. 多聚体；阿拉伯数字代表该有机物尚未鉴定。

图4 不同苍术中挥发性有机物的指纹图谱

术的特征物质。2-糠醛为单糖加热后的转变产物，可在一定程度上反映炒制程度^[14]。

3.3 苍术不同炮制方式挥发性有机物的辨识及比较
为了更好地比较苍术炮制过程中的挥发性物质的变化、阐明米泔水制苍术的炮制原理，使用美国国家标准与技术研究院（NIST）保留指数与离子迁

移谱漂移时间对挥发性有机物进行二维定性，匹配NIST数据库（<https://webbook.nist.gov/chemistry/>）进行物质鉴定，共鉴别出60个挥发性有机物，结果见表2（因离子迁移谱的特点，对萜烯类物质的检测由于迁移时间不一，出现单体、二聚体及多聚体现象，因此表中多次出现同一化合物）。

表2 苍术样品挥发性有机物辨识及平均峰面积 (n=3)

化合物名称	分子式	相对分子质量	保留指数	相对迁移时间	峰面积				
					CZ-01	CZ-02	CZ-03	CZ-04	CZ-05
(E)-石竹烯 (M)	C ₁₅ H ₂₄	204.4	1 431.6	1.439 30	3 687.3	3 811.9	3 309.7	2 908.7	3 600.5
(E)-石竹烯 (D)	C ₁₅ H ₂₄	204.4	1 433.5	1.521 74	1 662.8	1 731.7	1 593.3	1 386.7	1 664.1
β-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204.4	1 378.1	1.431 96	37 482.8	30 371.8	25 269.3	21 502.9	24 077.5
壬醛 (M)	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1 107.5	1.472 45	794.7	1 230.5	691.6	923.5	606.1
壬醛 (D)	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1 105.9	1.951 45	58.5	119.6	60.6	72.7	54.7
β-罗勒烯 (M)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 060.4	1.216 79	5 129.0	4 555.1	4 520.0	4 697.7	4 852.6
β-罗勒烯 (P)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 060.6	1.249 22	1 971.2	1 765.9	1 793.0	1 844.4	2 194.4
β-罗勒烯 (P)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 060.1	1.698 20	5 134.3	3 152.9	2 854.0	2 891.2	4 879.9
柠檬烯 (M)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 039.4	1.226 86	3 439.3	3 306.7	3 391.5	3 432.1	3 031.7
柠檬烯 (P)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 040.5	1.288 37	1 245.3	1 095.0	953.2	1 110.3	1 128.7
柠檬烯 (P)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 039.8	1.651 45	1 551.4	1 124.3	995.9	950.3	1 299.7
柠檬烯 (P)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 040.0	1.720 20	2 431.3	1 562.3	1 423.3	1 391.3	2 557.1
α-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 011.3	1.680 96	15 854.5	15 281.8	15 415.7	14 664.5	16 528.7
β-蒎烯 (M)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	976.2	1.216 65	6 192.9	6 040.8	6 193.4	6 438.8	5 056.9
β-蒎烯 (P)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	977.5	1.292 23	864.4	835.7	772.5	798.4	440.3
β-蒎烯 (P)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	975.3	1.642 09	3 413.1	3 327.1	3 389.6	3 353.6	3 578.1
β-蒎烯 (P)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	976.7	1.729 55	2 179.8	1 976.7	2 046.2	2 028.7	2 126.3
β-蒎烯 (P)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	975.9	2.192 28	981.8	774.5	739.7	671.8	1 057.0
α-蒎烯 (M)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	935.0	1.213 80	7 511.8	7 184.2	7 454.6	7 788.3	6 801.9
α-蒎烯 (P)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	936.8	1.300 36	952.1	1 425.9	1 173.4	1 314.4	786.7
α-蒎烯 (P)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	935.4	1.677 97	10 829.2	10 677.1	10 816.0	10 877.4	10 799.6
α-蒎烯 (P)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	936.8	1.730 66	1 782.4	2 094.1	1 967.5	2 041.5	1 950.6
2-糠醛 (M)	C ₅ H ₄ O ₂	96.1	866.8	1.086 27	2 373.5	1 144.7	1 963.3	1 534.6	925.6
2-糠醛 (D)	C ₅ H ₄ O ₂	96.1	866.4	1.336 79	6 371.6	944.0	6 096.0	2 193.3	3 783.9

续表2

化合物名称	分子式	相对分子质量	保留指数	相对迁移时间	峰面积				
					CZ-01	CZ-02	CZ-03	CZ-04	CZ-05
(E)-2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	98.1	857.4	1.518 42	54.4	358.8	63.4	78.7	47.7
正己醛	C ₆ H ₁₂ O	100.2	801.3	1.567 41	2 684.4	3 672.5	2 763.0	3 286.3	776.0
2-戊烯醛	C ₅ H ₈ O	84.1	761.2	1.362 07	172.6	356.2	134.9	118.4	255.6
乙偶姻	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	732.1	1.335 79	856.3	797.4	757.9	606.0	4 962.8
正戊醛	C ₅ H ₁₀ O	86.1	704.3	1.422 42	1 072.9	634.1	767.8	655.6	323.3
2-甲基丁醛	C ₅ H ₁₀ O	86.1	677.7	1.402 95	3 510.4	2 381.4	4 085.7	3 112.0	3 256.1
3-甲基丁醛	C ₅ H ₁₀ O	86.1	662.4	1.420 48	2 257.0	1 948.8	3 168.8	2 727.8	2 953.0
乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	626.8	1.336 83	2 382.6	2 952.4	2 369.2	3 710.2	1 830.2
2-丁酮	C ₄ H ₈ O	72.1	614.1	1.247 61	928.3	476.5	914.4	687.0	1 623.2
异丁醛	C ₄ H ₈ O	72.1	587.9	1.282 27	1 564.7	390.7	2 367.8	1 055.8	2 279.2
乙酸甲酯	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	564.8	1.194 53	4 819.4	4 083.3	4 350.0	5 595.3	4 502.6
丙酮	C ₃ H ₆ O	58.1	548.8	1.119 32	4 781.2	3 279.2	4 704.8	4 622.0	4 933.4
乙醇 (M)	C ₂ H ₆ O	46.1	530.1	1.051 48	819.0	793.7	1 022.3	1 045.0	847.9
乙醇 (D)	C ₂ H ₆ O	46.1	529.6	1.132 59	689.1	125.5	298.2	342.4	200.9
甲酸	C ₂ H ₄ O ₂	60.1	603.5	1.158 40	352.2	346.4	432.4	488.6	546.1
2,3-戊二酮	C ₅ H ₈ O ₂	100.1	700.4	1.217 95	219.9	92.1	179.5	139.1	239.0
乙酸戊酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	917.8	1.316 81	213.2	199.8	230.0	178.6	109.2
芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 106.1	1.221 85	842.0	728.5	711.0	775.2	2 197.7
δ-3-萜烯 (M)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 021.6	1.224 65	5 497.0	5 023.8	5 157.5	5 424.5	5 459.0
δ-3-萜烯 (P)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 020.5	1.294 68	720.0	701.0	681.1	742.1	513.0
3-甲基-2-丁烯醛 (M)	C ₅ H ₈ O	84.1	791.9	1.095 65	123.0	141.4	114.0	141.6	69.5
3-甲基-2-丁烯醛 (D)	C ₅ H ₈ O	84.1	791.0	1.359 89	217.9	451.2	241.2	227.9	285.5
γ-萹内酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170.3	1 485.9	1.490 17	3 784.4	3 328.4	3 065.6	2 527.4	3 132.9
丁酸芳樟酯	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	224.3	1 441.7	1.221 26	3 120.3	2 296.9	2 543.0	2 098.8	3 301.2
异丁酸芳樟酯	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	224.3	1 362.8	1.224 71	1 464.4	1 744.7	1 309.5	1 430.1	4 707.4
香叶醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 283.4	1.216 09	1 739.2	1 728.8	1 279.0	1 386.4	2 428.8
香芹酮	C ₁₀ H ₁₄ O	150.2	1 238.4	1.316 50	1 739.6	2 081.9	1 873.1	1 569.6	1 432.4
α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 217.6	1.216 09	1 100.4	1 574.1	1 327.4	1 288.1	2 878.6
异佛尔酮	C ₉ H ₁₄ O	138.2	1 124.6	1.250 38	191.7	227.6	151.1	171.3	275.1
α-异松油烯 (M)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 087.4	1.222 32	4 824.1	4 097.8	4 002.7	3 899.3	4 809.9
α-异松油烯 (P)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 087.6	1.297 65	718.4	453.1	426.2	424.9	439.2
β-月桂烯 (M)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	994.0	1.224 94	1 977.3	1 776.9	1 907.6	1 959.4	1 788.9
β-月桂烯 (P)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	995.4	1.285 39	685.6	464.2	441.3	443.3	255.1
β-月桂烯 (P)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	994.7	1.716 69	1 617.1	1 096.9	961.4	920.1	1 212.6
庚醛	C ₇ H ₁₄ O	114.2	903.6	1.696 73	25.6	79.2	20.3	26.4	16.7
丁醛	C ₄ H ₈ O	72.1	620.8	1.291 50	489.5	272.5	425.0	342.7	557.9

注: M.单体; D.二聚体; P.多聚体; 表3同。

为更好地研究不同炮制方法中挥发性有机物的改变情况,将3种野生苍术炮制品各化合物峰面积与药材峰面积做比值,选择比值<0.7或>1.3的有机物进行详细分析,结果见表3。

由表3可知,切制、水制、米泔水制过程中可导致醛类成分,如壬醛、(E)-2-己烯醛、2-戊烯醛、3-甲基-2-丁烯醛和庚醛含量明显降低。炮制过程中

2-糖醛、正戊醛、甲基丁醛、2-丁酮、异丁醛、乙醇、2,3-戊二酮、丁醛等成分明显增加,其中苍术饮片增加的独有成分为甲酸、乙酸甲酯。水制和米泔水制苍术炮制工艺的区别仅为浸泡过程中是否加入米泔水,对两者挥发性成分的比较可部分阐释米泔水制苍术的炮制原理。米泔水制对比水制,明显降低的化合物为β-榄香烯、β-罗勒烯(P)、柠檬烯

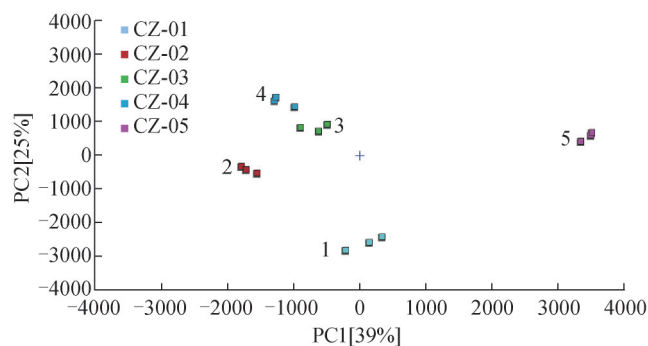
表3 苍术炮制品中差异较大挥发性有机物

化合物名称	峰面积比值		
	水制品/药材	米泔水制品/药材	饮片/药材
壬醛 (M)	0.646	0.562	0.750
壬醛 (D)	0.489	0.506	0.608
2-糖醛 (M)	2.074	1.715	1.341
2-糖醛 (D)	6.749	6.457	2.323
(E)-2-己烯醛	0.152	0.177	0.219
2-戊烯醛	0.485	0.379	0.332
正戊醛	1.692	1.211	1.034
2-甲基丁醛	1.474	1.716	1.307
3-甲基丁醛	1.158	1.626	1.400
2-丁酮	1.948	1.919	1.442
异丁醛	4.005	6.061	2.703
乙酸甲酯	1.180	1.065	1.370
丙酮	1.458	1.435	1.410
乙醇 (D)	5.489	2.375	2.727
甲酸	1.017	1.248	1.411
2,3-戊二酮	2.388	1.949	1.511
3-甲基-2-丁烯醛 (D)	0.483	0.535	0.505
异佛尔酮	0.842	0.664	0.753
α -异松油烯 (P)	1.586	0.941	0.938
β -月桂烯 (P)	1.477	0.951	0.955
β -月桂烯 (P)	1.474	0.876	0.839
庚醛	0.323	0.256	0.333
丁醛	1.796	1.560	1.258

(P)、乙醇 (D)、 α -异松油烯 (P) 和 β -月桂烯 (P)，其含量比值分别为 0.674、0.556、0.642、0.433、0.593、0.595，上述成分绝大部分为萜类化合物，充分说明米泔水可以起到减油、减燥的功效；米泔水制对比水制，明显增加的化合物包括 3-甲基丁醛和 2-甲基丁醛，其含量比值分别为 1.404、1.513。有研究表明 3-甲基丁醛是中药麸炒过程中的美拉德反应产物，由米泔代入的淀粉可能是米泔水制苍术中 3-甲基丁醛含量增加的原因^[15]。野生苍术和家种苍术的米泔制品挥发性有机物差异主要包括 2-糖醛、正己醛、正戊醛、乙醇 (D) 和 3-甲基-2-丁烯醛的增加，2-戊烯醛、乙偶姻、2-丁酮、芳樟醇、异丁酸芳樟酯、香叶醇、 α -松油醇、异佛尔酮和丁醛的减少，其中正己醛、正戊醛增加的最多，乙偶姻、芳樟醇、异丁酸芳樟酯、 α -松油醇减少的最多。

3.4 不同苍术 PCA

选取所有峰进行 PCA，结果见图 5、图 6。



注：1. 野生水制苍术；2. 野生苍术药材；3. 野生米泔水制苍术；4. 野生苍术饮片；5. 家种米泔水制苍术。

图5 不同苍术的PCA二维图

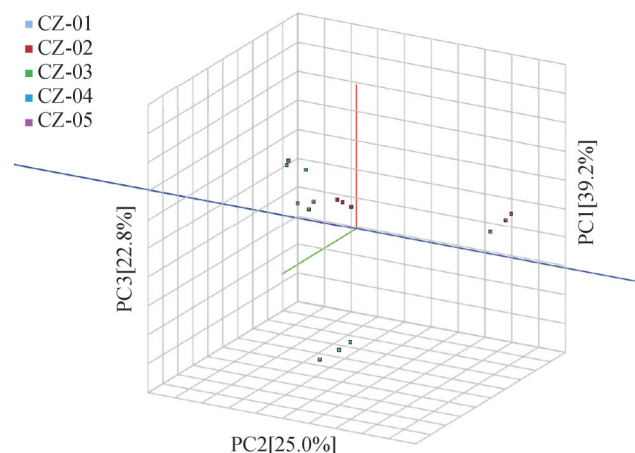


图6 不同苍术的PCA三维图

由图 6 可知，5 种不同方式炮制的苍术中的挥发性有机物存在差异，且野生水制苍术、家种米泔水制苍术和其他样品的差异更大，而野生苍术药材、野生米泔水制苍术和野生苍术饮片的差异较小。

4 讨论

本研究采用 GC-IMS 测定野生苍术药材及饮片、米泔水制品、水制品和家种米泔水制苍术样品的挥发性小分子有机物，结果表明苍术炮制过程中挥发性小分子有机物改变较大。药材到饮片的过程中，2-糖醛、甲基丁醛、2-丁酮、异丁醛、乙酸甲酯、丙酮、乙醇、甲酸和 2,3-戊二酮含量明显增加，壬醛、(E)-2-己烯醛、2-戊烯醛、3-甲基-2-丁烯醛和庚醛等成分含量明显降低，其中特有成分为甲酸、乙酸甲酯，也符合药材切制烘干后饮片变芳香的情况。药材经米泔水制后，明显增加的挥发性小分子成分包括 2-糖醛、甲基丁醛、2-丁酮、异丁醛、丙酮、乙醇、2,3-戊二酮和丁醛，减少成分除异佛尔酮外与

苍术饮片基本一致,说明苍术药材在干燥或炒制等加热过程中,长链醛类成分可能会分解,烯醛类成分双键会断裂,可生成2-糖醛、2-甲基丁醛等美拉德产物。对比药材水制和米泔水制样品中挥发性成分可更好地阐释炮制原理。米泔水的加入可明显降低炮制过程中萜类化合物含量,如 β -榄香烯、 β -罗勒烯(P)、柠檬烯(P)、 α -异松油烯(P)和 β -月桂烯(P)等,增加的化合物为3-甲基丁醛和2-甲基丁醛,其可能与淀粉的加入促进美拉德反应有关。野生米泔水制苍术和家种品相比,醛类成分含量较多,而烯萜醇类成分,如芳樟醇、 α -松油醇含量较少,这可能是不同栽培品苍术主要的差异物质。

本研究基于传统炮制方法挖掘,对野生苍术经切制、水制、米泔水制后挥发性有机物进行检测,并比较不同栽培品的异同,建立不同炮制方法苍术挥发性物质的指纹信息模型库,结合峰面积比较,初步确定了苍术经不同方法炮制后差异性有机物,为进一步研究经典名方传统炮制方法和作用机制提供参考。

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,2020:168.
- [2] 瞿领航,曹国胜,涂济源,等. 基于灰色关联度与正交偏最小二乘法分析的苍术挥发油燥性谱效关系研究[J]. 中草药,2019,50(1):150-156.
- [3] 瞿领航,刘艳菊,涂济源,等. 苍术燥性探讨及研究展望[J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(20):217-222.
- [4] 陈嘉谟. 本草蒙筌[M]. 北京:中国医药科技出版社,2021:8.
- [5] 李时珍. 本草纲目[M]. 太原:山西科学技术出版社,2014:336.
- [6] 王肯堂. 证治准绳[M]. 北京:人民卫生出版社,1991:934.
- [7] 寇宗奭. 本草衍义[M]. 北京:中国医药科技出版社,2018:55.
- [8] 宋慈. 洗冤集录[M]. 韩健平,校注. 长沙:湖南科学技术出版社,2019:168.
- [9] 严用和. 严氏济生方[M]. 刘阳,校注. 北京:中国医药科技出版社,2012:9.
- [10] 芝屿樵客. 儿科醒[M]. 上海:上海科学技术出版社,1986:10.
- [11] 万全. 万氏家传广嗣纪要[M]. 武汉:湖北科学技术出版社,1986:24.
- [12] 王蝉,向茜,赵文燕,等. 米泔水漂苍术炮制前后化学成分的上PLC-Q-TOF-MS分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2022,28(23):164-173.
- [13] 龚鹏飞,于欢,龚千锋,等. 效应面法优选建昌帮米泔水漂苍术炮制工艺[J]. 江西中医药大学学报,2018,30(3):56-59.
- [14] 石典花,戴衍朋,卢琪,等. 基于GC-IMS气味检测辨识侧柏叶炒炭程度研究[J]. 中草药,2021,52(21):6510-6517.
- [15] 王咏,于广华,李芳,等. 中药麸炒中梅拉德反应产物的分析研究[J]. 海峡药学,2016,28(6):35-36.

(收稿日期:2023-02-16 编辑:王笑辉)