

· 实验研究 ·

doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2019.02.003

不同方法炮制后白术功效指标含量变化比较

谢丽静,高秋芳,杨昊钰

(江苏省无锡市第三人民医院中药房,江苏 无锡 214000)

摘要:目的 观察白术经不同方法炮制后功效指标含量的变化情况。方法 采用不同炮制方法制备净白术、清炒白术、土炒白术、麸炒白术、焦白术及白术炭,测定并比较不同白术饮片水分、挥发油、内酯类成分及多糖的含量。结果 6种饮片,净白术水分含量最高,与其他炮制品比较,差异均有统计学意义($P < 0.05$);清炒白术挥发油含量最高,净白术中白术内酯Ⅰ、白术内酯Ⅲ和多糖含量最低,与其他炮制品比较,差异均有统计学意义($P < 0.05$)。结论 中药饮片经不同方法炮制后,其水分、挥发油、内酯类成分及多糖含量均不相同,特别是药材本身与其他方法炮制后差异最明显,临床应根据具体情况选择炮制方法,以保证用药的有效性及安全性。

关键词:白术;中药炮制;炮制方法;功效;挥发油;内酯类成分;含量测定

中图分类号:R932;R283.1

文献标识码:A

文章编号:1006-4931(2019)02-0007-04

Comparison of the Contents Changes of Effective Components of *Atractylodes Macrocephala* Processed by Different Methods

XIE Lijing, GAO Qiufang, YANG Haoyu

(Dispensary of Traditional Chinese Medicine, The Third People's Hospital of Wuxi, Wuxi, Jiangsu, China 214000)

Abstract: Objective To observe the contents changes of effective components of *Atractylodes macrocephala* processed by different methods. **Methods** Different processing methods were used to prepare raw bighead atractylodes rhizome, plain-frying bighead *Atractylodes Rhizome*, fried bighead *Atractylodes Rhizome* with earth, stir-frying bighead *Atractylodes Rhizome* with bran, deep-fried bighead *Atractylodes Rhizome*, bighead *Atractylodes Rhizome* charcoal. The moisture content, volatile oil content, lactones content, polysaccharide content of different bighead *Atractylodes Rhizome* pieces were identified and compared. **Results** The moisture content of raw bighead *Atractylodes Rhizome* was the highest among the six bighead *Atractylodes Rhizome* pieces, compared with the other five bighead *Atractylodes Rhizome* pieces, the difference was statistically significant ($P < 0.05$). The volatile oil content of plain-frying bighead *Atractylodes Rhizome* was the highest, the atractylenolide I and atractylenolide III contents and the polysaccharide content in raw bighead *Atractylodes Rhizome* were the lowest, compared with the other five bighead *Atractylodes Rhizome* pieces, the difference was statistically significant ($P < 0.05$). **Conclusion** The moisture content, chemical composition components, lactones components, polysaccharide components of Chinese herbal pieces after different processing methods are different, especially the difference between the Chinese herbal medicine itself and Chinese herbal medicine processed by other methods is the most obvious. Therefore, it is necessary to select suitable processing methods based on patients' specific conditions, so as to ensure the effectiveness and safety of the medication.

Key words: *Atractylodes macrocephala*; processing of traditional Chinese medicine; processing methods; efficacy; volatile oil; lactone components; content determination

中药种类多、成分杂、性质不一,部分中药具有刺激性或有毒,而部分中药则能一药多用,经不同方法炮制后的中药饮片,其药效也不尽相同^[1]。因此,中药需经过特定的炮制手段才可作为临床用药。目前,中药炮制仍停留在经验、传统的基础上,而不同地域对同种中药炮制的规范、药物名称及制作手法均有较大差异,诸多中药材炮制品质量尚缺乏客观、统一的标准^[2-3]。本研究中对白术中药饮片经不同方法炮制后水分、挥发油、内酯类及多糖类成分含量的变化,为将来中药饮片的炮制提供参考。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

Raystzoxbap 型非接触测温仪(北京雷泰光点技术

有限公司);烘烤箱可调温式电炉(重庆家旺家用电器厂);LCZOA 型高效液相色谱仪(包括紫外检测器,日本岛津仪器公司);Sartorius BP211D 型电子分析天平(德国赛多利斯公司);BUG25-12 型超声波清洗机(上海必能信超声波有限公司);UV-100 型紫外-可见分光光度计(上海天美科技有限公司)。

1.2 试剂

甲醇、乙腈为色谱纯,水为蒸馏水,其他试剂均为分析纯;纯度 $\geq 98\%$ 的白术内酯Ⅰ(批号为10172-201708)、白术内酯Ⅱ(批号为10172-201707)、白术内酯Ⅲ(批号为10172-201708)、葡萄糖对照品(批号为10172-201709),纯度 $\geq 98\%$,均购自南昌贝塔生物科技有限公司;白术药材产地为浙江磐安,购自浙江磐安

县宣和药材有限公司,经我院主管中药师尤英芬鉴定为菊科植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz. 的干燥根,药材质量经检验均符合药典规定;饮片炮制中所用灶心土由我院中药房指定中药师购得,并经专业技术人员进行粉碎。

2 方法与结果

2.1 样品炮制

炮制时,对白术饮片质量有影响的因素包括预热温度、电炉火力、炒制时间等。为确保样品具有代表性及试验结果的可靠性,将清炒白术与土炒白术分别制备至少10批样品。饮片炮制方法均参照药典白术项下炮制方法,并与老药师的经验相结合,固定各工艺参数。

净白术:取白术药材,切片,洗净,筛除泥沙。

清炒白术:将电炉功率调至1200 W,锅中心温度预热至350℃后,加入切片、洗净的白术药材,翻炒6 min即可。共制备10批。

土炒白术:将电炉功率调至1200 W,锅中心温度预热至210℃后,放入灶心土翻炒4 min(此时锅中心温度应为350℃),加入切片、洗净的白术药材,缓慢翻炒6 min,筛除锅中余土。每100 g药材需用灶心土25 g,且不重复使用。共制备10批。

麸炒白术:将电炉功率调至1200 W,待铁锅温度烧至中热,放入适量麦麸,翻炒加热至冒出白色烟雾,投入切片、洗净的白术药材,不断翻炒至颜色变为黄褐色,取出,筛除麦麸,并不断翻滚至饮片凉透。

焦白术:铁锅中放入切片、洗净的白术药材,将电炉功率调至1200 W,炒至白术表面呈焦褐色,并将内部呈黄色部分取出,放凉即可。

白术炭:铁锅中放入切片、洗净的白术药材,将电炉功率调至1200 W,翻炒至白术表面呈焦黑色、内部可见焦褐色时,取出,放凉即可。

2.2 水分检测

取2.1项下白术炮制品各3 g,精密称定,置恒定质量且干燥的扁形称量瓶内,将瓶盖打开并置烘烤箱内(100~105℃)干燥5 h,盖好瓶盖,移至干燥器内,冷却30 min,精密称定,再在上述温度干燥60 min,冷却,称定质量,连续干燥2次,称定质量差异不超过5 mg时停止干燥。根据减失的质量计算含水量。

2.3 挥发油含量测定

取2.1项下各白术样品100 g,精密称定质量,按照2010年版《中国药典(一部)》附录XD挥发油测定法甲法测定,计算挥发油含量。

2.4 内酯类成分含量测定

2.4.1 色谱条件

色谱柱:Kromasil C₁₈ 柱(250 mm×4.6 mm,5 μm);

流动相:乙腈-水,梯度洗脱;流速:1 mL/min;检测波长:242 nm;柱温:25℃;进样量:10 μL。

2.4.2 溶液制备

称取2.1项下白术样品粉末(过40目筛)各2 g,精密称定,置具塞锥形瓶内,精密加入甲醇40 mL,密塞后精密称定,超声提取(250 W,20 kHz)45 min,取出放冷至室温,称定质量,用甲醇补足减失的质量,取上清液,经0.45 μm微孔滤膜滤过,取续滤液,即得供试品溶液。称取白术内酯Ⅰ2.58 mg、白术内酯Ⅱ2.46 mg、白术内酯Ⅲ3.67 mg,精密称定,用甲醇溶解后配制成质量浓度为0.103 2,0.146 8,0.098 4 g/L的溶液,经微孔滤膜滤过,取续滤液,即得对照品溶液。

2.4.3 方法学考察

专属性试验结果显示,在拟订色谱条件下,甲醇对测定无干扰。线性关系考察及回收率试验结果见表1。精密度、稳定性、重复性试验结果的RSD均小于3%,表明测定方法可行。

表1 内酯类成分含量测定线性关系考察及回收率试验结果

成分	线性回归方程	r	进样量线性范围(μg)	平均回收率(%)	RSD(%)
白术内酯Ⅰ	$Y = 4 \times 10^6 X + 228\ 014$	0.999 8	0.106~2.110	97.55	0.81
白术内酯Ⅱ	$Y = 5 \times 10^6 X - 118\ 920$	0.999 7	0.035~0.691	103.32	1.03
白术内酯Ⅲ	$Y = 3 \times 10^6 X + 27\ 901$	0.999 8	0.176~2.451	98.43	1.22

2.5 多糖类成分含量测定

2.5.1 显色条件考察

显色温度及波长:分别考察对照品溶液及供试品溶液在不同温度下的最大吸光度及最大吸收波长,结果显示,在沸水中,溶液均在490 nm波长处有最大吸收。故选用沸水显色,测定波长为490 nm。

显色时间:吸取供试品溶液2 mL,共4份,置试管内;取2 mL蒸馏水,作为空白溶液;取葡萄糖对照品溶液1 mL,加蒸馏水稀释至2 mL。分别加入显色剂5 mL,摇匀后静置10 min,分别在沸水中显色10,20,30,40 min,取出并静置20 min,于490 nm波长处检测吸光度。结果沸水中显色30 min吸光度最高,故将30 min作为显色时间。

显色剂用量:吸取供试品溶液2 mL,共5份,置试管内,取2 mL蒸馏水,作为空白溶液。分别加入显色剂5 mL,摇匀后静置10 min,分别在沸水中显色30 min,取出并静置15 min,于490 nm波长处检测吸光度。结果显色剂用量5 mL时吸光度最高,故将5 mL作为显色剂用量。

2.5.2 溶液制备

取葡萄糖对照品,加入蒸馏水溶解,稀释成质量浓度为1 g/mL的溶液,吸取5 mL,置50 mL容量瓶内,用

蒸馏水稀释至 50 mL, 摇匀, 即得对照品溶液。取白术药材粗粉 2 g, 置 250 mL 锥形瓶中, 加入 80% 乙醇 100 mL, 冷浸 30 min, 回流提取 1.5 h, 滤过, 再次加入 80% 乙醇 100 mL, 回流提取 1 h, 滤过; 用 80% 热乙醇洗涤药渣并挥干乙醇, 加入蒸馏水 100 mL, 回流提取 1 h, 滤过; 合并 2 次滤液, 冷却后加入蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 吸取 2 mL 置容量瓶, 加入蒸馏水稀释至 100 mL, 摇匀, 即得供试品溶液。

2.5.3 方法学考察

线性关系考察结果显示, 线性回归方程为 $A = 28.350C + 0.0847$, $r = 0.9996$ ($n = 7$), 葡萄糖质量浓度线性范围为 0.006 2 ~ 0.050 0 g/L。精密度的试验结果的 RSD 为 1.24% ($n = 6$), 稳定性试验结果的 RSD 为 1.23% ($n = 5$), 重复性试验结果的 $RSD < 3\%$ ($n = 6$), 加样回收试验结果见表 2。可见, 多糖含量测定方法可行。

表 2 多糖加样回收试验结果 ($n = 6$)

取样量 (g)	样品含量 (mg)	加入量 (mg)	测得量 (mg)	回收率 (%)	$\bar{X}$ (%)	RSD (%)
0.500 1	0.235 7	0.25	0.482 1	98.56	99.92	1.82
0.501 2	0.236 1	0.25	0.485 4	99.72		
0.499 9	0.235 9	0.25	0.492 6	102.68		
0.499 5	0.235 4	0.25	0.481 9	98.60		
0.499 1	0.235 1	0.25	0.489 1	101.60		
0.498 9	0.235 0	0.25	0.480 9	98.36		

2.6 样品中各指标含量测定结果

结果见表 3。可见, 净白术水分含量最高, 其次为清炒白术, 土炒白术与麸炒白术相当 ($t = 1.715$, $P = 0.104$) 且均高于焦白术与白术炭 ($P < 0.05$), 焦白术高于白术炭 ($t = 80.322$, $P = 0.05$); 清炒白术挥发油含量最高, 其次为净白术, 土炒白术、麸炒白术、焦白术与白术炭相当 ($F = 1.247$, $P = 0.182$); 白术内酯 I、白术内酯 III 含量净白术均低于其他炮制白术 (两两之间则

无差异), 白术内酯 II 含量则均无明显差异 ($F = 1.421$, $P = 0.144$); 净白术多糖含量低于后 5 种炮制品 ($P < 0.05$); 但后 5 种炮制品多糖含量相当, 差异无统计学意义 ($F = 1.547$, $P = 0.131$)。

3 讨论

炮制中药饮片是我国中医药传统制药的特色, 中药经过炮制加工后, 在功效、性味、归经、作用趋向、毒副作用等诸多方面均会发生明显变化, 从而保证中药最大限度地发挥其功效^[4]。辅料的性能及作用不同, 在药材炮制期间所起到的作用也不尽相同, 从而炮制的中药饮片用途也不相同。如本研究中所选白术, 经麸炒后能缓和燥性, 促进药物健脾之效增强, 多用于运化失常、健脾不和导致的食少胀满、表虚自汗、倦怠乏力之证; 而经土炒后得到的白术则主要用于脾虚泄泻之证, 有极佳的止泻健脾之效^[5], 反映了中医药在临床用药方面的灵活性, 提示了炮制工艺与药性之间存在的密切联系。因此, 正确认识炮制工艺对炮制品功效及毒副作用起到的实质作用, 是研究中药炮制原理的关键。

近年来, 多数研究均集中于对辅料炮制中药饮片后有效成分的测定及毒副作用的变化等方面, 化学研究方法是其主要思路, 对生药材与炮制药材所含成分进行对比分析, 观察炮制前后药材中的成分变化是质变还是量变, 以及是否产生新的成分, 再进一步对不同成分或单体进行提取分析, 后与药理试验结果相结合以解释中药饮片炮制原理^[6-7]。这类研究思路在很大程度上可以解释中药饮片炮制原理, 但忽略了药材在炮制期间除辅料外, 炒、蒸、炙、煮等其他因素对药材功效的影响; 而现有研究则无法解释中药饮片在炮制前后药材所含成分的改变及功效毒理等变化是因加热引起还是因辅料引起, 或者是辅料与加热共同作用的结果^[8]。另一方面, 目前的研究均注重炮制方法导致药材本身成分发生变化, 而忽视了药材在体内的化学改变, 而这些改变均与药材的功效及毒副作用关系密切^[9]。特别是经辅料炮

表 3 不同方法炮制白术饮片各指标测定结果比较 ($\bar{X} \pm s$, $n = 10$)

炮制方法	水分含量 (%)	挥发油含量 (%)	内酯类成分含量 (mg/g)			多糖含量 (%)
			白术内酯 I	白术内酯 II	白术内酯 III	
净白术	11.01 ± 0.12	0.77 ± 0.02	0.44 ± 0.02	0.29 ± 0.01	0.41 ± 0.02	31.01 ± 1.57
清炒白术	9.02 ± 0.12 ^a	1.31 ± 0.06 ^a	0.52 ± 0.03 ^a	0.29 ± 0.02	0.74 ± 0.04 ^a	46.41 ± 2.02 ^a
土炒白术	6.17 ± 0.06 ^{ab}	0.61 ± 0.03 ^{ab}	0.53 ± 0.02 ^a	0.30 ± 0.02	0.76 ± 0.03 ^a	47.01 ± 1.98 ^a
麸炒白术	6.12 ± 0.07 ^{ab}	0.59 ± 0.02 ^{ab}	0.54 ± 0.03 ^a	0.31 ± 0.03	0.77 ± 0.03 ^a	46.57 ± 2.14 ^a
焦白术	4.01 ± 0.03 ^{abcd}	0.58 ± 0.03 ^{ab}	0.54 ± 0.02 ^a	0.29 ± 0.03	0.75 ± 0.04 ^a	45.71 ± 1.57 ^a
白术炭	2.74 ± 0.04 ^{abcde}	0.56 ± 0.02 ^{ab}	0.53 ± 0.03 ^a	0.31 ± 0.04	0.76 ± 0.04 ^a	45.84 ± 1.62 ^a
F 值	126.579	1.857				1.671
P 值	0.000	0.067				0.097

注: 与净白术比较, ^a $P < 0.05$; 与清炒白术比较, ^b $P < 0.05$; 与土炒白术比较, ^c $P < 0.05$; 与麸炒白术比较, ^d $P < 0.05$; 与焦白术比较, ^e $P < 0.05$ 。

制,在炮制期间辅料可能在药物表面附着,并随着饮片一起进入机体内,辅料一方面本身可能有功效,而另一方面可能会对药物在体内的吸收及代谢产生影响,从而达到减毒增效目的^[10]。因此,建立与辅料炮制特点相符的研究思路与方法极为关键。

本研究中将白术经6道不同炮制工艺分别制备成净白术、清炒白术、土炒白术、麸炒白术、焦白术及白术炭。净白术是白术的原药材,在去除杂质后晒干即可,其功效偏于利水消肿、健脾燥湿,对四肢浮肿、脾胃亏虚有理想疗效,同时对腹痛、便秘、腹胀、呕吐改善作用极佳,临床多与陈皮、党参、茯苓配伍治疗风湿关节痛。清炒白术健脾功效极佳,多用于安胎、和胃、止泻、健脾。土炒白术功效主要偏于燥湿、补脾、止泻,如参苓白术散中所用的土炒白术可治疗脾胃气虚之证,症见形体虚弱、或吐或泻、饮食不消、四肢无力等,效果显著。麸炒白术有理想的健脾益气之效,《脾胃论》中提到,麸炒白术用于补中益气汤,对脱肛、中气下陷、脏器下垂等作用极佳,且治愈后复发率低。焦白术又称焦术,有增强醒脾、收敛止泻、温化寒湿之效,具有涩肠止泻、补气健脾之效,常用于寒性、慢性腹泻,且焦白术收涩温中之效较干炒白术更佳。白术炭收敛止血之效较其他方法炮制的白术饮片更理想,常用于慢性、寒性腹泻长久所致出血症的治疗^[11-12]。

本研究结果显示,与净白术相比,清炒白术、土炒白术、麸炒白术、焦白术、白术炭中多糖含量更高,而白术中多糖是止泻健脾的中药物质基础,相较于其他白术饮片,净白术止泻之效较弱。通过挥发油含量分析可知,白术土炒后挥发油含量明显降低,且主要成分含量有较大变化,但清炒白术的挥发油含量则有明显升高。出现该结果的原因可能与炮制辅料吸附挥发油有关,而在清炒过程中挥发油挥发后多被饮片表面所吸附,因此清炒白术出油快且含量高。因苍术酮是挥发油中主要燥性成分,土炒后挥发油含量降低,则苍术酮含量降低,提示土炒白术药性缓和,刺激性较小,这与中医药炮制传统理论相符^[13]。多糖与内酯类成分含量测定结果显示,土炒、麸炒等辅料炮制后白术中的内酯类成分与多糖含量增加,与净白术及清炒白术相比发现,加热是导致白术化学成分发生改变的主要原因,而受到辅料炮制的影响并不明显,提示在后续中药饮片炮制工艺中需注意炮制火力及火候控制,应关注药材在炒制期间成分变化的动态规律,为未来中药饮片的炮制工艺提供合理、科学的参考依据^[14-15]。

综上所述,经不同方法炮制的中药饮片的水分、挥发油、内酯类成分及多糖含量均不相同,特别是药材本身与其他方法炮制后比较差异最明显,临床应根据具体情况选择炮制方法,以保证用药的有效性及安全性。

参考文献:

- [1] 原文鹏,王洁,马双成,等. 构建医院内中药饮片质量控制体系的必要性与探索研究[J]. 中草药,2017,48(20):4361-4366.
- [2] 张修才. 浅谈中药汤剂的制备[J]. 贵州医药,2013,37(2):180-181.
- [3] 夏委. 我国中药饮片质量现状与改善策略[J]. 中国药业,2011,20(18):2-4.
- [4] LI Y, WANG Y, TAI W, et al. Challenges and solutions of pharmacokinetics for efficacy and safety of traditional chinese medicine[J]. Current Drug Metabolism, 2015, 16(9):756-776.
- [5] ZHAO WL, WU H, SHAN GS, et al. Verification of processing theory of "reducing ketone and dryness, and increasing ester and effect" for bran-fried atractylodes[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2013, 38(20):3493-3497.
- [6] 张伟,左亚锋,金传山,等. 不同加工方法对亳菊中2种苯丙素类和6种黄酮类成分的影响[J]. 中国医院药学杂志, 2017, 37(2):103-107.
- [7] 王雅丽,吴德玲,张伟,等. 不同提取方法的桃红四物汤特征图谱研究[J]. 云南中医学院学报,2017,40(3):73-77.
- [8] 申玮红,王凤兰. 从鹿茸的炮制方法探讨地域性文化对中药传统炮制的影响[J]. 国际中医中药杂志,2015,37(9):772-775.
- [9] CHEN B, JIA TZ. Contention on the theory of processing techniques of Chinese materia medica in the Ming-Qing period[J]. Zhonghua Yi Shi Za Zhi, 2015, 45(2):79-82.
- [10] TURSUN D, SHI YZ, YANG QL, et al. Influence on strychni semen's analgesic effect and toxicity of milk-impregnated-processing-technology of traditional uighur medicine[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2015, 38(2):267-270.
- [11] CHEN L, XIA X, HE BS, et al. Analysis of projects funded by NSFC in field of processing Chinese materia medica in recent five years[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2015, 40(9):1639-1643.
- [12] YAN Y, JIA TZ, CAI Q, et al. Comparison of anti-inflammatory activity between crude *Atractylodes lancea* and their processed products by stir-baking with bran in rat models of gastric ulcer[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2016, 41(4):705-710.
- [13] 容穗华,林海,高妮,等. 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.
- [14] ZHANG J, CAO G, XIA YH, et al. Fast analysis of principal volatile compounds in crude and processed *Atractylodes macrocephala* by an automated static headspace gas chromatography-mass spectrometry[J]. Pharmacognosy Magazine, 2014, 10(39):249-253.
- [15] SHAN GS, ZHANG LX, ZHAO QM, et al. Metabolomic study of raw and processed *Atractylodes macrocephala* Koidz by LC-MS[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2014, 98(10):74-84.

(收稿日期:2018-04-27;修回日期:2018-08-10)