

## 江枳壳炮制品挥发油的 GC-MS 分析

于欢<sup>1,2</sup>, 宁希鲜<sup>2</sup>, 陈泣<sup>2</sup>, 熊丝丝<sup>2</sup>, 龚千锋<sup>2\*</sup>

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102; 2. 江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330004)

**摘要:** 目的 采用气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用技术对江西产枳壳生品、清炒品、麸炒品、蜜麸炒品、蜜糠炒品挥发油成分进行定性定量分析。方法 采用水蒸气蒸馏法从枳壳中提取挥发油建立 GC-MS 分析方法, 鉴定不同炮制品挥发油成分, 并用峰面积归一化法测定相对百分含量。结果 从江枳壳炮制品中共鉴定出 181 个化合物。与生品相比, 麸炒枳壳产生新化合物 38 种、蜜糠枳壳有 48 种、蜜麸炒枳壳有 77 种。结论 炮制辅料对枳壳部分挥发油成分产生了不同程度的升高和降低, 还产生了新的化合物。

**关键词:** 江枳壳; 炮制品; 挥发油; GC-MS

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-4528(2015)03-0592-07

doi: 10.3969/j.issn.1001-4528.2015.03.029

## Analysis of volatile oil in processed *Aurantii Fructus* from Jiangxi Province by GC-MS

YU Huan<sup>1,2</sup>, NING Xi-xian<sup>2</sup>, CHEN Qi<sup>2</sup>, XIONG Si-si<sup>2</sup>, GONG Qian-feng<sup>2\*</sup>

(1. Beijing University of TCM, Beijing 100102, China; 2. Jiangxi University of TCM, Nanchang 330004, China)

**ABSTRACT:** **AIM** To analyze the chemical components of the volatile oil in raw Jiangxi *Aurantii Fructus* and processed with stir-frying with bran, stir-frying with bran-and-honey pieces and stir-frying with chaff-and-honey pieces by GC-MS. **METHODS** The volatile oil were obtained from PPFA by steam distillation. The amounts of the components from the volatile oil were determined by area normalization method. The separated components were identified by GC-MS. **RESULTS** One hundred and eighty-one components were separated and identified from the processed Jiangxi *Aurantii Fructus*. Compared with raw product, new components produced in the processing, thirty-eight for stir-frying with bran, forty-eight for stir-frying with chaff-and-honey, and seventy-seven for stir-frying with bran-and-honey. **CONCLUSION** All of the used processed adjuvant materials make some contents of *Aurantii Fructus* increase or decrease, and produce new chemical constituents.

**KEY WORDS:** Jiangxi *Aurantii Fructus*; processed; volatile oil; GC-MS

枳壳来源于芸香科植物酸橙 *Citrus aurantium* L. 及其栽培变种的干燥未成熟果实。枳壳味苦、辛、酸, 性微寒, 具有理气宽中、行滞消胀的作用<sup>[1]</sup>, 生品偏于行气除胀, 麸炒后作用较为缓和, 偏于理气健脾<sup>[2]</sup>, 故临床常用其炮制品。枳壳来源广泛, 江西产枳壳是市场上四大主流商品之一<sup>[3]</sup>。江西樟帮炮制法和建昌帮炮制法是我国重要的两大传统炮制帮派, 其分别有用麦麸、蜜糠作为辅料来炮制饮片<sup>[4,6]</sup>。现有很多枳壳麸炒和蜜麸

炒的相关研究<sup>[7-9]</sup>, 但枳壳蜜糠炒的相关研究较少, 更没有将枳壳麸炒、蜜麸炒、蜜糠炒和生枳壳进行同时比较研究的报道, 而这对于解释枳壳炮制机理和质量标准研究具有积极指导意义。本实验针对江西产枳壳不同炮制方法挥发油类成分应用气相色谱-质谱联用分析技术, 拟为枳壳炮制机理和质量标准研究提供科学依据。

### 1 仪器与药材

1.1 仪器 TN408LC 型红外测温枪 (上海仪迷杰

收稿日期: 2014-04-17

基金项目: 国家中医药行业专项“中药饮片调剂规范化研究”(201007011)

作者简介: 于欢 (1986—), 女, 博士生。E-mail: yuhuanhebei@163.com

\* 通信作者: 龚千锋 (1952—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事中药炮制研究。E-mail: gongqf2002@163.com

光电技术有限公司), 双档调温炒锅(广东省湛江市家用电器工业公司), 智能恒温电热套(巩义市予华仪器责任有限公司), Agilent7890A GC-5975C MS 气相色谱-质谱联用仪, 19091J-433 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱。

1.2 药材 枳壳药材购于江西樟树天齐堂饮片公司, 产地为江西, 批号 1307021。生枳壳饮片、麸枳壳、蜜麸枳壳、蜜糠枳壳饮片为本实验室自制。

## 2 实验方法与条件

### 2.1 各种枳壳饮片的制备

2.1.1 生品 将购买的枳壳药材进行去瓢、润软、切片、干燥得生枳壳饮片<sup>[9]</sup>。

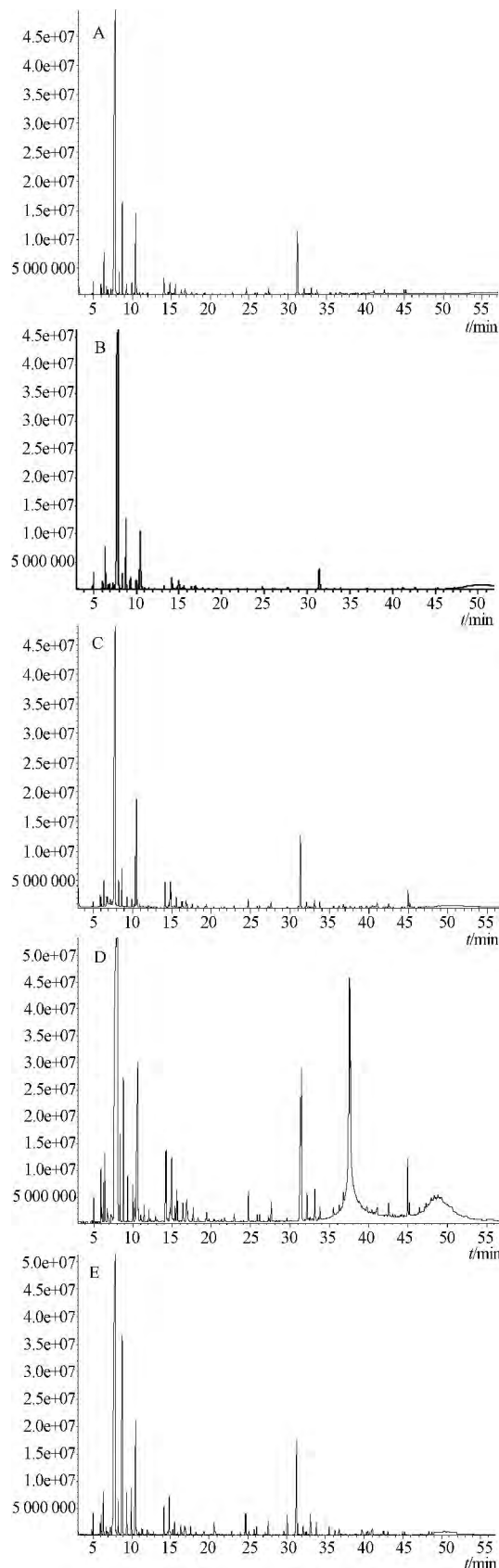
2.1.2 清炒品<sup>[10]</sup> 取净生枳壳饮片, 用中火控制炒锅温度在 240 °C 左右, 随即投入适量生枳壳, 迅速翻动, 炒至表面偶有焦斑, 取出, 放凉, 备用。

2.1.3 炮制品 取净生枳壳饮片, 照《中国药典》2010 年版一部麸炒法炒至色变深, 具体操作是: 先将炒锅加热, 再投入相应的辅料到锅中至烟起, 随即加入适量生枳壳, 迅速翻动, 炒至表面呈亮黄色时, 取出, 筛去辅料, 即分别得麸枳壳、蜜麸枳壳和蜜糠枳壳饮片。

2.2 挥发油的提取 将枳壳饮片粉碎, 用挥发油提取器按《中国药典》2010 年版一部附录 X D, 用水蒸气蒸馏提取挥发油, 用无水硫酸钠干燥后备用。生品和清炒品所得挥发油为淡黄色透明油, 麸炒、蜜麸炒、蜜糠炒枳壳饮片为深黄色透明油, 具有特殊浓郁香气。

2.3 气相色谱分析条件 进样口温度 260 °C, 传输线温度 250 °C, 载气为氦气, 柱体积流量为 1.0 mL/min, 分流比 30 : 1; 进样量 2 μL; 升温程序为柱温 70 °C, 以 2 °C/min 升至 150 °C, 再 6 °C/min 升至 186 °C, 再以 60 °C/min 升至 280 °C, 保持 1 min。

2.4 质谱条件 电离方式为 EI, 电子轰击能量是 70 eV, 离子源温度是 230 °C, 加速电压为 34.6 V, 分辨率是 2 500, 倍增器电压是 1 388 V, 四极杆温度为 150 °C, 扫描范围是 40 ~ 350 amu, 扫描次数为 4.45 次/s。所得质谱图经计算机数据处理及 NST-41L 和 WILEY-275 标准质谱图库检索鉴定各种化学成分, 并用峰面积归一化法测定样品中各组分的相对含有量。记录总离子流图, 江枳壳生品、清炒品、麸炒品、蜜麸品、蜜糠品挥发油总离子流图分别见图 1。



A. 生品 B. 清炒品 C. 麸炒品 D. 蜜麸品 E. 蜜糠品

图 1 枳壳挥发油 GC-MS 总离子色谱图

Fig. 1 GC-MS total ion chromatograms of *Citrus aurantium* L. volatile oil

### 3 结果与讨论

3.1 由于麸、蜜糠、蜜麸的用量较小，无法单独提取挥发油成分进行比较，因此本研究以清炒品为参照，对不同炮制方法、不同炮制辅料对枳壳的挥发油成分影响进行了综合比较。根据表1 枳壳挥发油测定结果，分析不同炮制辅料对枳壳化学成分的影响，可发现：与枳壳生品相比，除部分挥发油成分产生了不同程度的升高、降低，还产生了新的化合物，如麸炒枳壳产生新化合物38种、蜜糠枳壳产生新化合物48种、蜜麸炒枳壳

产生新化合物77种。变化较大的成分包括枳壳主要挥发油成分柠檬烯、 $\gamma$ -蒎品烯、 $\beta$ -月桂烯、 $\alpha$ -松油醇、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇、(-)-斯巴醇等。这些化合物将作为重要结果，帮助我们进一步讨论炮制对枳壳质量乃至药理作用的影响，对指导临床应用具有深远影响。引入参照品的对比发现，炮制辅料带来的转化，不只是单纯的引入辅料成分，更可能与加热作用一起导致原药材部分成分的分解和转化。需要我们进行更有针对性的进一步具体研究确认。

表1 枳壳饮片挥发油成分及质量分数

Tab.1 *Citrus aurantium* L. volatile oil composition and quality score

编号	出峰时间	化合物英文名称	化合物中文名称	质量分数				
				生枳壳	参照品	麸枳壳	蜜麸枳壳	蜜糠枳壳
1	4.125	Styrene	苯乙烯					0.01
2	4.805	3-Thujene	3-侧柏烯		0.1			0.27
3	4.809	4-methyl-1-isopropyl-Bicyclo [3.1.0] hex-2-ene	4-甲基-1-异丙基-二环[3.1.0]己-2-烯	0.46		0.88	0.04	0.32
4	4.983	$\alpha$ -Pinene	$\alpha$ -蒎烯	0.49				0.1
5	5.016	2,6,6-Trimethylbicyclo [3.1.1] heptane-2-ene	2,6,6-三甲基二环[3.3.1]庚-2-烯		0.84	0.22	0.4	
6	5.962	$\beta$ -Phellandrene	$\beta$ -水芹烯					0.82
7	6.39	$\beta$ -Myrcene	$\beta$ -月桂烯	2.05	2.8	1.34	1.33	1.45
8	6.706	$\beta$ -Pinene	$\beta$ -蒎烯		0.42	0.16		0.57
9	6.849	$\alpha$ -Phellandrene	$\alpha$ -水芹烯	0.31				
10	7.233	3-methyl-6-isopropyl-Cyclohexene	3-甲基-6-异丙基-环己烯			0.43		
11	7.233	3,7,7-trimethyl-Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene	3,7,7-三甲基-二环[4.1.0]庚-2-烯	0.43				
12	7.248	2-Carene	2-萜烯	0.43	1.51			0.63
13	7.255	1-methyl-4-isopropyl-1,3-Cyclodecadiene	1-甲基-4-异丙基-1,3-环己二烯			0.23	0.19	0.06
14	7.928	Camphene	莜烯			0.11	0.05	0.15
15	7.935	Limonene	柠檬烯	61.09	71.2	49.47	27.68	43.63
16	8.427	$\beta$ -Ocimene	$\beta$ -罗勒烯	1.02	0.97	1.16	0.93	0.89
17	8.759	$\gamma$ -Terpinene	$\gamma$ -蒎品烯	4.95	4.79	1.92	2.11	11.4
18	9.971	(+)-4-Carene	(+)-4-萜烯	0.8		0.58	0.71	1.65
19	10.729	Z-1-Methoxy-2-hexene	Z-1-甲氧基-2-己烯					0.14
20	10.932	3-Ethenyl-1,2-dimethyl-1,4-cyclohexadiene	3-乙烯基-1,2-二甲基-1,4-环己二烯	0.15				
21	11.02	1,3,8-p-Menthatriene	1,3,8-对-孟-三烯		0.64			0.1
22	11.157	3,7,11-Trimethyl-2,4,6,10-dodecatetraene	3,7,11-三甲基十二烷-2,4,6,10-四烯					0.04
23	11.335	Limonene oxide	(R)-氧化柠檬烯	0.16				
24	12.58	Acetaldehyde-Longifolene	乙醛长叶烯			0.02		
25	15.182	1,5,9,13-tetradecatetraene	1,5,9,13-十四烷四烯					0.08
26	22.957	4-ethenyl-4-methyl-Cyclohexene	4-甲基-4-乙烯基-环己烯					0.17
27	23.06	4-vinyl-4-methyl-3-isopropenyl-1-isopropyl-cyclohexene	4-乙烯基-4-甲基-3-异丙烯基-1-异丙基-环己烯	0.2	0.07	0.21		
28	24.028	2,6-dimethyl-2,6-Octadiene	2,6-二甲基-2,6-辛二烯					0.05
29	25.14	$\alpha$ -Copaene	$\alpha$ -古巴烯					0.03
30	25.14	$\beta$ -Copaene	$\beta$ -胡椒烯					0.04
31	25.662	2,6-dimethyl-1,3,5,7-Octatetraene	2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯					0.02
32	26.127	$\beta$ -Elemene	$\beta$ -榄香烯			0.23		
33	27.639	1-Caryophyllene	1-石竹烯	0.42	0.19	0.65	0.08	0.71
34	29.604	tran- $\alpha$ -Bisabolene	反- $\alpha$ -甜没药烯	0.07				
35	30.07	$\beta$ -Farnesene	$\beta$ -法尼烯	0.06				1.16
36	30.894	(+)-Aromandendrene	(+)-香橙烯					0.09
								0.05

续表1

编号	出峰 时间	化合物英文名称	化合物中文名称	质量分数				
				生枳壳	参照品	麸枳壳	蜜麸枳壳	蜜糠枳壳
37	31.408	1-methyl-5-methylene-8-isopropyl-1,6-cyclodecadiene	1-甲基-5-亚甲基-8-异丙基-1,6-环癸二烯	6.38	2.57	7.31	5.87	6.65
38	32.136	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	1,5,5-三甲基-6-亚甲基环己烯			0.68	0.6	0.57
39	32.287	Bicyclgermacrene	牛儿烯		0.18			
40	32.416	Longifolene	长叶烯	0.1		0.06	0.03	
41	32.417	$\alpha$ -Muuroleone	$\delta$ -杜松萜烯			0.08		
42	32.446	$\alpha$ -Muuroleone	$\alpha$ -衣兰油烯			0.15	0.07	0.11
43	33.041	$\alpha$ -Farnesene	$\alpha$ -法尼烯	0.84	0.1	0.66	0.03	0.16
44	33.089	1,6-dimethyl-Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene	2,6-二甲基-二环[3.1.1]庚-2-烯				0.05	
45	33.089	(Z)-3,7-dimethyl-1,3,6-Octatriene	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯				0.68	
46	33.592	1,5-dimethyl-1,5-Cyclodecadiene	1,5-二甲基-1,5-环癸二烯				0.06	
47	35.509	$\alpha$ -Guaiene	$\alpha$ -愈创木烯	0.22				
48	35.517	$\gamma$ -Elemene	$\gamma$ -榄香烯	0.52		0.68	0.57	0.48
49	36.208	Guaia-1,11-diene	愈创木酚磺酸钾-1,11-二烯	0.19				
50	37.568	allo-Aromadendrene	别香橙烯			0.22		
51	37.586	$\beta$ -Guaiene	$\beta$ -愈创木烯	0.15				
52	39.752	2,2,6,6-Trimethyl-1-(2-methyl-cyclohexyl)-cyclohexene	2,2,6,6-三甲基-1-(2-甲基-环己基)-环己烯			0.1	0.53	
53	40.661	$\gamma$ -Muuroleone	$\gamma$ -衣兰油烯			0.14	0.02	0.27
54	42.438	6,10,11,11-tetramethyl-Tetracyclo[6.2.1.0(3.8)0(3.9)]undec-7-ene	6,10,11,11-四甲基-四环[6.2.1.0(3.8)0(3.9)]十一烷-7-烯					0.33
55	43.089	Guaia-9,11-diene	愈创木酚磺酸钾-9,11-二烯	0.17			0.1	0.09
56	45.202	8-Heptadecene	8-十七烷烯				0.3	0.14
57	46.507	2,6,10,14-tetramethyl-Exadecane	2,6,10,14-四甲基-十六烷				0.36	
58	46.691	4-(4-ethylcyclohexyl)-Cyclohexene	4-(4-乙基环己基)-环己烯				2.98	
59	46.817	(E,Z)-N-2,7-dimethyl-2,7-Octadiene	(E,Z)-N-2,7-二甲基-2,7-辛二烯				5.56	
60	47.046	1-Nonadecene	1-十九碳烯				0.27	
61	49.98	2,6,10,14,18-Pentamethyl-2,6,10-eicosatriene	2,6,10,14,18-五甲基-2,6,10-二十烷三烯			0.33		
62	53.624	humulene	蛇麻烯				0.01	0.18
63	3.767	p-Xylene	对-二甲苯				0.01	
64	5.991	4-methylene-1-isopropyl-Bicyclo[3.1.0]hexane	4-亚甲基-1-异丙基-三环[3.1.0]环己烷		0.45		0.36	
65	6.08	6,6-dimethyl-2-methylene-Bicyclo[3.1.1]heptane	6,6-二甲基-2-亚甲基二环[3.1.1]庚烷	0.29			0.23	
66	6.446	1,3-dimethyl-2-isopropyl-Cyclohexane	1,3-二甲基-2-异丙基环己烷	0.14				
67	10.618	1,2-Epoxy dodecane	1,2-环氧十二烷					0.32
68	16.512	1-ethyl-3,5-dimethyl-Benzene	1-乙基-3,5-二甲基苯					0.08
69	20.329	7-Octylidenebicyclo[4.1.0]heptane	7-氧杂二环[4.1.0]庚烷			0.08	0.1	
70	23.969	1-ethenyl-1-isopropyl-Cyclohexane	1-亚乙基-1-异丙基-环己烷				0.17	0.51
71	26.127	1-ethenyl-1-methyl-3-isopropenyl-4-isopropyl-Cyclohexane	1-亚乙基-1-甲基-3-异丙基-4-异丙基-环己烷	0.18				0.09
72	39.733	1,7,7-Trimethyl-2-vinylbicyclo[2.2.0]nonane	1,7,7-三甲基-2-乙烯基双环[2.2.0]壬烷					0.52
73	42.604	9-Isopropyl-1-methyl-2-methylene-5-oxatricyclo[5.4.0.0]undecane	1-甲基-2-亚甲基-9-异丙基-5-氧杂三环[5.4.0.0]十一烷		0.29			
74	46.817	1-methyl-Bicyclo[3.1.1]Octane	1-甲基-二环[3.2.1]辛烷				0.17	
75	48.129	(13 $\alpha$ )-D-Homo-5 $\alpha$ -androstane	雄甾烷				0.55	
76	48.776	Amyl-vinyl-cyclohexane	新戊基乙烯基环己烷			0.18		
77	52.367	2,6,10,14-tetramethyl-Octadecane	2,6,10,14-四甲基-十八烷				0.47	
78	6.257	Hexadeca-2,6,10,14-tetraen-1-ol	2,6,10,14-十六烷四烯-1-醇				0.01	
79	10.662	3,7-dimethyl-1,6-Octadien-3-ol	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	6.3	5.15	10.25	6.26	7.14
80	10.706	3,7-dimethyl-1,5,7-Octatrien-3-ol	3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇		0.21	0.64		
81	11.409	trans-p-Mentha-2,8-dienol	反-对-孟-2,8-二烯-1-醇	0.24		0.21	0.31	0.41

续表1

编号	出峰时间	化合物英文名称	化合物中文名称	质量分数				
				生枳壳	参照品	麸枳壳	蜜麸枳壳	蜜糠枳壳
82	11.464	1-methyl-4-(1-methylethenyl)-2-Cyclohex-en-1-ol	1-甲基-4-异丙烯基-2-环己烯-1-醇		0.14			0.28
83	12.059	cis-p-Mentha-2,8-dien-1-ol	顺-对-孟-2,8-二烯-1-醇	0.11	0.1	0.9	0.19	
84	13.109	Isopulegol	异蒲勒醇				0.04	
85	13.234	3-methyl-2-Butanol	3-甲基-2-丁醇		0.04			
86	14.099	(-)-Terpineol	(-)-4-萜品醇	1.28	1.24	2.09		1.37
87	14.202	4-methyl-1-isopropyl-3-Cyclohexen-1-ol	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-醇				1.55	
88	14.553	cyclohexyl-(2,3-dimethylphenyl)-Methanol	环己基-(2,3-二甲苯基)-甲醇					0.05
89	14.712	trans-p-Mentha-1(7)-8-dien-2-ol	反-对-孟-1(7)-8-二烯-2-醇		0.25		0.38	0.13
90	14.805	$\alpha$ -Terpineol	$\alpha$ -萜品醇	1.02	0.89	2.29	1.41	1.95
91	15.026	2-methyl-5-isopropyl-Cyclohexanol	2-甲基-5-异丙基-环己醇			0.33	0.11	0.09
92	16.305	2-methyl-5-(1-methylethenyl)-2-Cyclohex-en-1-ol	2-甲基-5-异丙烯基-2-环己烯-1-醇	0.48	0.41	0.77	0.85	0.6
93	16.933	3,7-dimethyl-6-Octen-1-ol	3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇	0.19				
94	16.97	3,7-dimethyl-2,6-Octadien-1-ol	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇	1.25	0.48	1.63	0.88	1.73
95	17.121	Carveol	香萐醇		0.16			
96	18.467	Geraniol	香叶醇		0.13	0.27	0.13	
97	18.677	3,7,11-Trimethyl-dodeca-2,4,6,10	3,7,11-三甲基-2,6,10-十二烷三烯-1-醇				0.02	0.02
98	20.828	4-isopropyl-1-Cyclohexene-1-methanol	4-异丙基-1-环己烯-1-甲醇				0.05	
99	21.264	11,13-Dimethyl-12-tetradecen-1-ol	11,13-二甲基-12-十四碳烯-1-醇			0.07		
100	27.232	Cyclododecanol	环十二醇			0.15		
101	27.236	trans-2-Dodecen-1-ol	反-2-十二烯-1-醇					0.09
102	30.081	1,6,10,14-Hexadecatetraen-3-ol	香叶基芳樟醇				0.04	
103	36.237	3,7,11-trimethyl-1,6,10-Dodecatrien-3-ol	S-(Z)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇	0.15		0.27	0.98	0.31
104	37.002	(-)-Spathulenol	(-)-斯巴醇		0.15	0.73	1.74	0.46
105	38.954	trans-2-Carene-4-ol	反-2-萸-4-醇			0.26		
106	40.417	$\tau$ -Muurolool	$\tau$ -依兰油醇			0.39		0.3
107	40.757	Ledol	喇叭茶萜醇	0.2				
108	41.056	$\alpha$ -Cadinol	$\alpha$ -杜松醇	0.54	0.26	0.9	0.4	0.75
109	42.176	Humulane-1,6-dien-3-ol	草烷-1,6-二烯-3-醇			0.11		0.13
110	42.453	4,6,6-Trimethyl-2-isopentyl-dodecane-1-ol	4,6,6-三甲基-2-异戊基-十二烷-1-醇	0.61		0.62		
111	43.318	5-(6-bromodecahydro-2-hydroxy-2,5,8a-tetramethyl-1-naphthalenyl)-3-methylene-1,2-Pentanediol	5-(6-溴十氢-2-羟基-2,5,8a-四甲基-1-萘烯)-3-亚甲基-1,2-戊二醇				0.05	
112	44.245	3,7,11,15-tetramethyl-2,6,10,14-Hexadecatetraen-1-ol	3,7,11,15-四甲基-十六烷-2,4,6,10-四烯-1-醇				0.02	
113	45.188	Z,Z-8,10-Hexadecadien-1-ol	Z,Z-8,10-十六双烯-1-醇			0.38		
114	45.779	6-Isopropenyl-4,8a-dimethyl-4a,5-cyclohex-enediol	4,8a-二甲基-6-异丙烯基-4a,5-环己二醇	0.1			0.08	0.1
115	46.026	4-Methyl-2-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-3-cyclohexen-1-ol	4-甲基-2-(1,5-二甲基-4-己烯基)-3-环己烯-1-醇				0.03	
116	6.422	3,6-Dimethyl-2,3,3a,4,5,7a-hexahydroxy-naphthalene	3,6-二甲基-2,3,3a,4,5,7a-六羟基-萘			0.06		
117	12.211	Alloaromadendrene oxide-(1)	香橙烯环氧化物			0.07		0.11
118	21.268	1a,2,3,4,4a,5,6,7b,8,8a-decahydro-1,1,4,7-tetramethyl-1H-Cycloprop[e]-4-ol	1a,2,3,4,4a,5,6,7b,8,8a-十氢-1,1,4,7-四甲基-1H-环丙基-[e]-甾-4-醇	0.06				
119	22.821	1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-isopropyl-Naphthalene	1,2,4a,5,6,8a-六氢化-4,7-二甲基-1-异丙基-萘	0.36			0.03	
120	26.009	(1a,4a,8aA)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-isopropyl-Naphthalene	(1a,4a,8aA)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢化-7-甲基-4-亚甲基-1-异丙基-萘				0.02	

续表1

编号	出峰时间	化合物英文名称	化合物中文名称	质量分数				
				生枳壳	参照品	麸枳壳	蜜麸枳壳	蜜糠枳壳
121	31.888	1,2,4,4a,5,6,8-octahydro-4,7-dimethyl-7-isopropyl-Naphthalene	1,2,4,4a,5,6,8-八氢化-4,7-二甲基-1-异丙基-萘				0.15	
122	33.787	1,2,3,5,6,8-hexahydro-4,7-dimethyl-1-isopropyl-Naphthalene	1,2,3,5,6,8-六氢化-4,7-二甲基-1-异丙基-萘	0.44	0.2	0.76	0.31	0.83
123	36.781	1a,2,3,4,4a,5,6,7b-octahydro-1,1a,7-tetramethyl-1H-Cycloprop[e]azulen-7-ol	1a,2,3,4,4a,5,6,7b-八氢-1,1a,7-四甲基-1H-环丙基-[e]-萹-7-醇	0.58				
124	37.106	1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-dimethyl-7-isopropenyl-Azulen	1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢化-1,4-二甲基-7-异丙烯基-萹			0.13		
125	37.472	3,5,6,7,8,8a-hexahydro-4a-methyl-2-isopropyl-Naphthalenone	3,5,6,7,8,8a-六氢化-4a-甲基-8-亚甲基-2-异丙基-1-萘酮				5.45	
126	37.572	1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-isopropenyl-Naphthalene	1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢化-1,8a-二甲基-7-异丙烯基-萘			0.22	0.37	0.35
127	40.676	1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1a,7-tetramethyl-1H-Cycloprop[e]azulen	1a,2,3,5,6,7,7a,7b-八氢-1,1a,7-四甲基-1H-环丙基-[e]-萹			0.22		0.13
128	45.269	Caryophyllene oxide	石竹烯氧化物		0.14			0.16
129	15.318	[1,1'-Bicyclopentyl]-2-one	1,1'-二环戊基-2-酮			0.28		
130	15.333	7,7-dimethyl-Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	7,7-二甲基-双环[2.2.1]庚烷-2-酮					0.28
131	17.464	(-)-Carvone	左旋香芹酮	0.23		0.33		0.44
132	17.706	(+)-Carvone	右旋-香芹酮		0.2		0.28	0.43
133	20.3	2-(2-butynyl)-Cyclohexanone	2-(2-丁炔)-环己酮					0.11
134	42.168	2-methyl-2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione	2-甲基-2,5-环己二烯-1,4-二酮					0.09
135	42.453	Isoshyobunone	异水菖蒲酮	0.54				
136	45.67	1,7-dimethyl-Spiro[4.5]dec-6-en-8-one	1,7-二甲基-螺[4.5]十二烷-6-烯-8-酮					0.04
137	46.278	4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9,10-decahydro-7-(1-hydroxy-1-methyl-2-propyn-1-yl)-3(4H)-Phenanthrenone	4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9,10-十氢化-7-(1-羟基-1-甲基-2-丙炔基)-3(4H)-菲酮					0.13
138	47.235	6,10,14-trimethyl-2-Pentadecanone	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮			0.1		0.06
139	47.277	octahydro-4-methyl-2(1H)-Naphthalenone	八氢-4-甲基-2(1H)-萘酮				0.39	
140	47.892	1,1-dimethyl-2,4-Cyclohexane diketone	1,1-二甲基-2,4-环己烷二酮				1.09	
141	3.738	Octanal	辛醛	0.41	0.32	0.6	0.37	0.26
142	8.319	Benzeneacetaldehyde	苯乙醛				0.04	
143	12.484	Longifolenaldehyde	长叶醛				0.03	0.04
144	12.891	Citronellal	香茅醛				0.12	0.09
145	15.473	3-methyl-2-Butenal	3-甲基-2-丁烯醛		0.14			
146	15.629	Decanal	癸醛	0.74	0.33	0.84	0.56	0.57
147	16.083	a,4-dimethyl-3-Cyclohexene-1-acetaldehyde	a,4-二甲基-3-环己烯-1-乙醛			0.04		
148	17.558	3,7-dimethyl-2,6-Octadienal	3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛			0.08	0.07	0.12
149	19.288	Citral	柠檬醛				0.07	
150	19.361	1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde	1-环己烯-1-甲醛				0.23	
151	19.468	4-isopropyl-1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde	4-异丙烯基-1-环己烯-1-甲醛	0.21	0.18	0.34		0.22
152	20.643	(1S,4R)-p-Mentha-2,8-diene,1-hyde	(1S,4R)-对-孟-2,8-二烯-1-醛				0.02	
153	21.29	Undecanal	十一醛				0.08	
154	27.228	Tetradecanal	十四醛	0.14			0.1	
155	34.844	amber ketal	琥珀缩醛				0.1	
156	44.981	(2E,6E,9E)-2,6,10-trimethyl-2,6,9,11-Dodecatetraenal	(2E,6E,9E)-2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二碳四烯醛	0.39		1.57	1.14	0.21
157	46.939	Tridecanedial	十三烷二醛				0.15	
158	3.135	3-Isopropylthiophenol	3-异丙基苯硫酚	0.09		1.64		
159	9.354	2-ethyl-5-methyl-5-vinyl-tetrahydrofuran	2-乙基-5-甲基-5-乙烯基-四氢呋喃	0.6	0.86	0.54	0.58	1.38
160	10.215	Benzoic acid, methyl ester	苯甲酸甲酯	0.16	0.34		0.4	
161	10.588	Tetrahydrofurfuryl bromide	2-溴甲基四氢呋喃	0.45				
162	11.087	4-isopropyl-Phenol	4-异丙基苯酚				0.03	
163	14.409	1-(2-furanylmethyl)-1H-Pyrrole	1-(2-甲基呋喃基)-1H-吡咯				0.11	
164	14.565	2-ethyl-4,5-dimethyl-Phenol	2-乙基-4,5-二甲基-苯酚					0.03

续表1

编号	出峰时间	化合物英文名称	化合物中文名称	质量分数				
				生枳壳	参照品	麸枳壳	蜜麸枳壳	蜜糠枳壳
165	15.392	3-butyl Acetylenic acid	3-丁炔酸					0.31
166	15.917	Acetic acid, octyl ester	醋酸辛酯					0.03 0.06
167	19.664	4-ethyl-2-methoxy-Phenol	4-乙氧基-2-甲氧基苯酚		0.21	0.18	0.27	
168	20.3	Thymol	百里香酚					1.27
169	25.82	Geranyl acetate	乙酸香叶酯		0.38	0.15		0.27
170	27.406	Acetic acid, decyl ester	乙酸癸酯					0.06 0.09
171	37.594	Dihydrocapsaicin	二氢辣椒素					12.59
172	38.95	Dimethyl sulfide arsine	二甲基甲硫化砷	0.16				
173	45.498	Methyl Camphorsulfonates	樟脑磺酸甲酯					0.15
174	48.003	5-(5-methyldecahydronaphthalene)-2-Pentenoic acid	5-(5-甲基-十氢萘)-2-戊烯酸					0.5
175	48.317	cis-9-Hexadecenoic acid	顺-9-十六烷酸		0.05			
176	48.347	Hexadecanoic acid, methyl ester	棕榈酸甲酯				0.07	0.13
177	48.694	Oleic Acid	十八烷酸		0.06			
178	48.724	N-2-trifluoromethyl-Pyridine-3-carboxamide-oxime	N-2-三氟甲基-3-吡啶基脒脎					0.11
179	49.847	Sesquirosefuran	倍半玫瑰呋喃	0.11			0.06	0.52
180	50.331	2-Dodecen-1-yl(-) succinic anhydride	十二烯基丁二酸酐					0.4
181	50.812	n-Hexadecanoic acid	棕榈酸					0.11

3.2 樟帮炮制法和建昌帮炮制法作为我国两大重要的传统炮制帮派，他们不仅在炮制方法上各具特色，炮制辅料也各有特点，其中麦麸、谷糠就分别是樟帮、建昌帮炮制法常用固体辅料中的一种。麦麸为禾本科植物小麦麦粒结构中的外种皮和糊粉层，谷糠为稻谷的外壳，有研究表明这两者本身含少量挥发油成分，且可以吸油，即在与药物共同加热下可以带走中药中含有的一些油性成分<sup>[11]</sup>。蜂蜜是中药炮制中常用的液体辅料，李成斌等<sup>[12]</sup>对8种不同蜂蜜挥发性成分进行了比较研究，发现蜂蜜中含有较多的挥发性成分，且不同种类蜂蜜中成分含量相差较大。蜜麸、蜜糠是麦麸或谷糠与一定量蜂蜜和水拌匀之后于炒锅中用文火炒干而得，因此用麦麸、蜜麸、蜜糠作为辅料来炮制枳壳对其挥发性成分变化产生了一定的影响。

3.3 通过对江西产枳壳不同炮制方法挥发油类成分的分析，可以为枳壳饮片的质量标准研究提供依据，再结合指纹图谱研究和相关药效学研究，为阐明枳壳饮片的炮制机理提供更科学合理的理论依据，同时对各炮制品之间的比较可以为临床应用枳壳饮片提供参考。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2010年版一部

[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 229-230

[2] 龚千锋. 中药炮制学[M]. 北京: 中国中医药出版社, 2012: 162.

[3] 罗小泉, 杨武亮, 周至明, 等. 中药枳壳药材的研究概况[J]. 江西中医学院学报, 2004, 18(2): 45-47.

[4] 龚千锋. 樟树中药炮制全书[M]. 南昌: 江西科学技术出版社, 1990: 238.

[5] 胡志方. 盱眙江医学纵横[M]. 江西: 人民卫生出版社, 2012: 160.

[6] 江西省食品药品监督管理局. 江西省中药饮片炮制规范[M]. 2008年版. 上海: 上海科学技术出版社, 2009: 575.

[7] 曹君, 龚千锋, 王少军, 等. 多指标正交优选枳壳麸炒工艺[J]. 中成药, 2005, 27(3): 294-296.

[8] 张金莲, 何敏, 谢一辉, 等. 正交法优选蜜麸炒枳壳炮制工艺[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(10): 8-10.

[9] 龚千锋, 钟凌云, 曹君, 等. 不同产地枳壳饮片炮制前后挥发油 GC-MS 分析[J]. 中成药, 2007, 29(11): 1639-1644

[10] 盛菲亚, 卢君蓉, 彭伟, 等. 香附炮制前后挥发油的 GC-MS 指纹图谱对比研究[J]. 中草药, 2013, 44(23): 3321-3327

[11] 刘艳菊, 曾敏, 陈雯雯, 等. 气-质联用法分析苍术、麸炒苍术及其辅料麦麸的挥发性成分[J]. 中国医院药学杂志, 2012, 32(11): 847-449.

[12] 李成斌, 林瑜, 邓国宾, 等. 八种蜂蜜挥发性成分分析[J]. 精细化工, 2006, 23(11): 1082-1088.