

# GC-MS 法分析橘红蜜炙前后挥发性成分的变化<sup>\*</sup>

隋利强<sup>1\*\*</sup> 王建<sup>2</sup> 徐惠龙<sup>1\*\*\*</sup>

(1. 福建中医药大学, 福建 福州 350122; 2. 济宁市食品药品检验检测研究院, 山东 济宁 272071)

**摘要:**目的 以 GC-MS 法分析橘红蜜炙前后挥发性成分的变化。方法 水蒸气蒸馏法提取橘红、蜜橘红挥发油, 用 GC-MS 分析其化学成分组成及相对百分含量, 并进行比较。结果 橘红、蜜橘红中共检测到挥发性成分 53 种, 其中, 橘红蜜炙后新增成分 12 种, 27 种成分相对含量升高, 5 种成分相对含量降低。橘红蜜炙后  $\alpha$ -蒎烯、 $\alpha$ -石竹烯等药效成分含量升高, 该变化与橘红蜜炙增强止咳、化痰作用有关。结论 橘红蜜炙后, 挥发性成分变化明显, 该结果可为橘红炮制原理研究提供参考。

**关键词:**橘红; 蜜炙; 水蒸气蒸馏; GC-MS; 挥发性成分

**中图分类号:**R284.2 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-1340(2022)03-0051-04

**DOI:**10.13424/j.cnki.jstcm.2022.03.013

橘红为芸香科植物橘(*Citrus reticulata* Blanco)的外层干燥果皮, 是临床常用中药, 味辛, 性温, 具有理气宽中, 燥湿化痰, 散寒的功能, 临床常用于慢性支气管炎, 百日咳, 非酒精性脂肪肝等<sup>[1-4]</sup>。橘红常用生橘红, 《中华人民共和国药典》(2015)版收载橘红<sup>[5]</sup>, 《福建省中药饮片炮制规范》中收载橘红外还收载蜜橘红饮片, 该饮片为地方特色饮片, 橘红蜜炙后可加强润肺止咳的功效<sup>[6]</sup>。

橘红主要含有挥发油和黄酮类成分, 黄酮类成分主要以橙皮苷为代表<sup>[7]</sup>, 挥发油类成分对胃肠道有温和刺激作用, 可促进消化液的分泌, 排除肠管内积气, 增加食欲<sup>[8]</sup>。橘红蜜炙过程由于受热, 温度较高, 会影响挥发油成分的含量和组成, 预实验结果显示, 橘红蜜炙前后挥发油含量和颜色都有明显变化。目前橘红的研究文献较少, 未见蜜橘红相关文献报道。故通过水蒸气蒸馏法提取橘红和蜜橘红挥发油, 结合 GC-MS 分析, 探讨橘红蜜炙过程挥发性成分的变化, 为蜜橘红的炮制原理研究提供参考。

## 1 仪器与试药

**1.1 仪器** GC×GC HRT plus 全二维气相色谱-高分辨飞行时间质谱联用仪(美国 LECO 公司)。

**1.2 试药** 橘红饮片(161104881, 康美药业股份有限公司); 蜂蜜(2016111901, 福建省神蜂科技开发有限公司)。

## 2 方法

**2.1 炮制饮片** 生橘红饮片中加入适量稀释过的炼蜜中, 拌匀, 闷透, 放于炒药锅中, 用文火炒至不黏手, 颜色加深, 取出, 放凉。

**2.2 挥发性成分提取** 精密称取橘红和蜜橘红粗粉各 100 g, 用挥发油提取器以水蒸气蒸馏法提取后挥发油后加无水硫酸钠脱水, 密闭保存。

**2.3 GC-MS 分析** GC-MS 条件<sup>[9-16]</sup>: DB-5MS 石英弹性毛细管柱, 30 m×0.25 mm×0.25  $\mu$ m; 载气为 He; 进样口温度 250  $^{\circ}$ C; 不采用分流进样, 程序升温: 40  $^{\circ}$ C 的温度保持 3 min, 再以 4.0  $^{\circ}$ C·min<sup>-1</sup> 的速度升温至 250  $^{\circ}$ C, 保持 5 min; 柱流量 1 mL·min<sup>-1</sup>, 解析 4 min。电离方式 EI; 电子能量 70 eV; 离子源 230  $^{\circ}$ C; 接口 230  $^{\circ}$ C; 溶剂延迟时间为 3.0 min; 质量扫描范围 m/z 45~550。

## 3 结果

按上述方法分析收集的 5 种蜜炙中药挥发性成分, 总离子流图见图 1。

\* 基金项目: 福建省科技厅引导性项目(2019Y0036)

\*\* 作者简介: 隋利强, 副教授, 研究方向: 中药炮制工艺与炮制原理研究。E-mail: 2007025@fjtc.edu.cn

\*\*\* 通讯作者: 徐惠龙, 高级实验师。E-mail: hlongxu@163.com

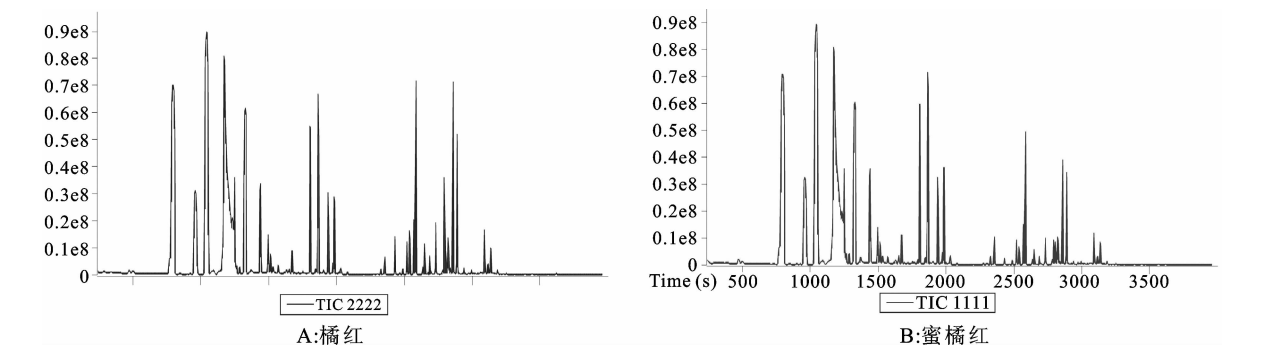


图 1 橘红和蜜橘红挥发性成分总离子流图

通过 GC-MS 分析,并根据 NIST11 质谱数据库 法计算其相对百分含量,结果见表 1。  
对比,确定了其化合物的组成,并用峰面积的归一

表 1 蜂蜜炼制前后主要挥发性成分测定结果

序号	出峰时间 (S)	中文名	英文名	分子式	相对百分含(%)	
					橘红	蜜橘红
1	469	呋喃-3-羧醛	Furan-3-carboxaldehyde	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1.116	—
2	470	3-糠醛	3-Furaldehyde	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	—	1.116 *
3	791	己二酸	Hexadec-8-ynoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0.855	22.705 ↑
4	1248	柠檬烯	Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.778	1.168 ↑
5	1256	2-乙基-5-甲基呋喃	2-Ethyl-5-methylfuran	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	—	0.059 *
6	1264	苯乙醛	Benzeneacetaldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	0.616	0.646 ↑
7	1383	正辛醇	Octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	0.049	—
8	1438	异松油烯	Terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	4.334	6.012 ↑
9	1496	芳樟醇	Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.913	1.541 ↑
10	1515	壬醛	Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	0.459	0.634 ↑
11	1652	2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0.285	0.284 ↓
12	1672	β-松油醇	β-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.501	0.062 ↓
13	1719	香茅醛	Citronellal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.109	—
14	1744	2-壬烯醛	2-Nonenal	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	0.037	0.043 ↑
15	1754	乙酸冰片酯	Bornyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.135	0.180 ↑
16	1791	左薄荷脑	Levomenthol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	0.101	—
17	1806	4-松油醇	4-terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	5.872	7.689 ↑
18	1834	对甲基苯乙酮	4'-Methylacetophenone	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	—	0.025 *
19	1867	α-松油醇	α-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	8.620	11.455 ↑
20	1939	癸醛	Decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	1.460	1.998 ↑
21	1985	香芹醇	Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	2.215	2.662 ↑
22	2036	3,7-二甲基-7-辛烯醇	3,7-Dimethyl-7-Octen-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	—	0.156 *
23	2080	左旋香芹酮	(-)-Carvone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	—	0.208 *
24	2141	橙花醇	Neryl alcohol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	—	0.033 *
25	2202	紫苏醛	Perillyl aldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	0.025	0.037 ↑
26	2277	香芹酚	Carvacrol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	0.208	0.601 ↑
27	2297	百里酚	Thymol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	0.456	—
28	2342	十一醛	Undecanal	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	0.031	0.048 ↑
29	2362	乙酸壬酯	Nonyl Acetate	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0.005	—
30	2430	δ-榄香烯	δ-Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.156	1.437 ↓
31	2466	α-蒎烯茄烯	α-Cubebene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	—	0.052 *
32	2488	乙酸香茅酯	Citronellyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0.122	0.186 ↑
33	2520	乙酸橙花酯	Neryl Acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.414	0.808 ↑

续表 1 蜂蜜炼制前后主要挥发性成分测定结果

序号	出峰时间 (S)	中文名	英文名	分子式	相对百分含(%)	
					橘红	蜜橘红
34	2538	$\alpha$ -蒎烯	$\alpha$ -Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	1.185 *
35	2572	乙酸香叶酯	Geranyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	-	1.760 *
36	2585	$\beta$ -榄香烯	$\beta$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.912	5.207 ↑
37	2633	十二醛	Dodecanal	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	0.035	0.065 ↑
38	2640	乙酸癸酯	Decanyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	-	0.045 *
39	2650	香橙烯	Aromandendrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.214	0.639 ↑
40	2688	$\gamma$ -榄香烯	$\gamma$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.091	0.315 ↑
41	2731	$\alpha$ -石竹烯	$\alpha$ -Humulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.687	2.067 ↑
42	2737	香叶基丙酮	Geranylacetone	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	0.189	-
43	2795	$\beta$ -萜澄茄烯	$\beta$ -Cubebene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.354	0.058 ↓
44	2806	$\alpha$ -瑟林烯	$\alpha$ -Selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.512	0.401 ↓
45	2826	丁香三环烯	Clovene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.286	-
46	2859	$\alpha$ -法尼烯	$\alpha$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.705	6.595 ↑
47	2888	$\delta$ -萜澄茄烯	$\delta$ -Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.347	3.460 ↑
48	2973	十二酸	Dodecanoic acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	0.069	0.094 ↑
49	3072	$\alpha$ -古芸烯	$\alpha$ -Gurjunene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.019	-
50	3137	香树烯	Alloaromadendrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	0.469 *
51	3186	2,5-十八酸甲酯	2,5-Octadecadiynoic acid, methyl ester	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	-	0.103 *
52	3448	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	6,10,14-trimethyl-2-Pentadecanone	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	0.015	0.023 ↑
53	3619	十六酸	Hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.018	0.060 ↑

注:↑表示蜜炙后该成分含量增加,↓表示蜜炙后该成分含量减少,\*表示蜜炙后检测到的新成分,-表示未检测到该成分

GC-MS 结果显示,橘红挥发性成分主要为烷类、酯类、醛类、酮类、烯类等。其中烯类成分占较大比例,如香橙烯、 $\gamma$ -榄香烯、 $\alpha$ -石竹烯、 $\beta$ -萜澄茄烯、 $\alpha$ -瑟林烯等。橘红、蜜橘红中共检测到挥发性 53 种,橘红独有成分 9 种,蜜橘红独有成分 12 种,两者共有成分 32 种,共有成分中 27 种成分炮制后相对含量升高,5 种成分炮制后相对含量降低。GC-MS 结果用直方图表示如下:

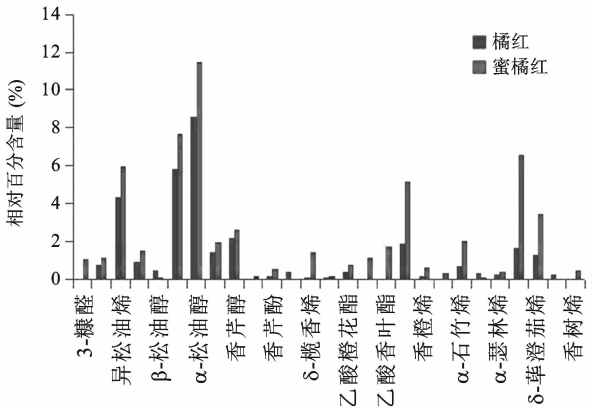


图 2 橘红、蜜橘红主要挥发性成分分析直方图

4 讨论

本文通过水蒸气蒸馏法提取橘红和蜜橘红的挥发油,结合 GC-MS 对挥发油进行分析。实验过程中观察到,橘红蜜炙前后挥发油含量有明显变化,生橘红挥发油含量为 1.2%,蜜炙橘红挥发油含量为 1%,该结果可能与蜜炙过程挥发性成分散失有关,此外,橘红蜜炙后挥发油的颜色较橘红明显加深。除了挥发油的含量和颜色变化外,橘红在蜜炙过程中,挥发性成分的种类和相对百分含量也发生了明显变化,蜜炙过程,部分挥发性成分含量降低,部分挥发性成分含量升高,同时出现部分新增化合物,推测该现象与橘红蜜炙过程的辅料蜂蜜和加热炮制有关,蜜炙橘红挥发油中含有少量蜂蜜中的挥发性成分,同时,橘红蜜炙过程,挥发性成分在加热时中出现挥发散失和分解。此外,橘红蜜炙前后挥发油的气味也有明显差异,该差异可能与挥发油中的芳香类物质变化有关。

橘红蜜炙后,挥发油中出现新增成分 12 种,如  $\alpha$ -蒎烯、香树烯、乙酸香叶酯、左旋香芹酮等。另

有28种成分相对含量明显增加,如芳樟醇、 $\alpha$ -石竹烯、 $\alpha$ -松油醇、香芹酚、 $\beta$ -榄香烯、 $\delta$ -蒾澄茄烯等。其中, $\alpha$ -蒾烯有明显的镇咳和祛痰作用,并有抗真菌作用,且对白色念珠菌的生物合成有明显的抑制作用,从而起到杀菌作用, $\alpha$ -石竹烯具有一定平喘作用,为艾叶挥发油治疗老年慢性支气管炎的有效成分之一<sup>[17]</sup>,橘红蜜炙后 $\alpha$ -石竹烯相对含量由0.687%增加到2.067%。此外, $\beta$ -榄香烯对多种癌细胞具有抑制活性<sup>[18-19]</sup>,芳樟醇是香水、护理产品中使用频率最高的香料,具有镇痛、抗焦虑、镇催眠、抗炎、抗肿瘤、抗菌等药理活性<sup>[20]</sup>。推测橘红蜜炙增强止咳、化痰作用与上述药效成分含量增加有关。

本文中GC-MS分析结果中所显示的橘红蜜炙过程产生的新增成分,有两种可能,一种为橘红蜜炙过程挥发性成分在加热过程中发生分解和转化或者与辅料蜂蜜加热有关,另一种可能为生橘红中也存在该类成分,但是含量过低,无法检测到,蜜炙后该成分含量升高,可以被检测到。无论哪一种情况,都说明橘红蜜炙过程中,会产生该成分。所以将该类成分归为橘红蜜炙过程新增成分。

本文通过GC-MS分析了橘红蜜炙前后挥发性成分的变化,结果显示橘红蜜炙过程多个止咳、化痰药效相关成分含量增加,该结果可为橘红蜜炙增效原理研究提供参考。蜜炙橘红为福建地区特色饮片,通过橘红蜜炙过程挥发性成分变化,可为蜜炙橘红炮制原理研究奠定基础。今后可结合橘红中其他药效成分如橙皮苷等,对橘红蜜炙过程药效成分变化进行深入分析,并结合药效学研究,进一步探讨橘红蜜炙增效的炮制原理。

#### 参考文献

- [1] 屈杰,王宝家,孔文霞,等. 橘红及化橘红的本草考证[J]. 中华中医药杂志,2016,31(11):4434-4436.
- [2] 王瑜真,陈立文,张丽娟. 橘皮、橘红及化橘红演变的古籍考证[J]. 实用医药杂志,2014,31(9):823-824.
- [3] 林勋勇,黄治煊,尹宏奎,等. 橘红产区生产条件及其发展对策分析[J]. 南方农业,2020,14(18):148-149.
- [4] 武鑫,王光恩. 橘红与化橘红的性状鉴别与临床合理应用[J]. 内蒙古中医药,2017,36(19):109-110.
- [5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 一部. 北

京:中国医药科技出版社,2015:191,378-379.

- [6] 王岳宝. 福建省中药炮制规范[M]. 福州:福建科学技术出版社,1988.
- [7] 丁琛,郑艳萍,陈丽. 4种炮制方法对陈皮中橙皮苷和芸香柚皮苷含量的影响[J]. 中国药业,2020,29(21):9-11.
- [8] 张海鸣,范斌,费超,等. 橘红挥发油的提取及包合工艺研究[J]. 中华中医药杂志,2018,33(9):4155-4157.
- [9] 何小稳,马寅正,陈锦萍,等. HS-SPME-GC-MS法分析海南产黄皮不同部位的挥发性成分[J]. 中草药,2018,49(18):4241-4249.
- [10] 王维思. 青海杜鹃花和叶中挥发性成分的GC-MS分析[J]. 中成药,2018,40(1):147-151.
- [11] 马瑞婷,吴悠,曹庸,等. 气相色谱-质谱/嗅觉检测联用分析九制陈皮腌制存放过程中香气成分的变化[J]. 现代食品科技,2020,36(11):244-254.
- [12] 刘丽娜,傅曼琴,徐玉娟,等. 基于GC-MS技术分析不同贮藏年份陈皮挥发性成分差异[J]. 广东农业科学,2020,47(9):114-120.
- [13] 何静,陈谷,何倩娟,等. 广陈皮精油的特异性分析[J]. 现代食品科技,2020,36(2):224-231.
- [14] 伍锦鸣,许春平,王华,等. 吹扫捕集-气相色谱/质谱/嗅觉法分析陈皮特征头香香气成分[J]. 分析仪器,2019,50(6):75-78.
- [15] 隋利强,李莺,高琳,等. SPME-GC-MS法分析淡豆豉发酵过程中挥发性成分转化[J]. 中成药,2019,41(11):2800-2806.
- [16] 熊颖,李纯,任晋,等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定陈皮31种禁用农药残留[J]. 中药新药与临床药理,2020,31(5):590-595.
- [17] 郑青荷,姜萍,周晓兰. 香叶天竺葵鲜叶挥发油的镇咳活性成分分析[J]. 生物质化学工程,2011,45(1):37-40.
- [18] 郭建忠. 榄香烯抗肿瘤作用基础研究进展[J]. 中国肿瘤临床,2003,30(10):752-754.
- [19] Alizada M, Li J, Aslami H, et al. B-Element inhibits the proliferation and migration of human glioblastoma cell lines via suppressing ring finger protein 135[J]. Balkan Journal of Medical Genetics, 2020, 23(1):43-49.
- [20] 姜冬梅,朱源,余江南,等. 芳樟醇药理作用及制剂研究进展[J]. 中国中药杂志,2015,40(18):3530-3533.

(修回日期:2020-10-21 编辑:崔春利)