·基础研究·

基于 GC-MS 的陈皮不同炮制品挥发性成分定性研究△

潘盼盼[1]，孙戡平[2]，郑艳萍[2]，金俊杰[2]，李淑佩[3*]

1. 南京医科大学附属妇产科医院(南京市妇幼保健院)，江苏　南京　210004；

2. 南京海昌中药集团有限公司，江苏　南京　210061；3. 江苏省中医院，江苏　南京　210029

［摘要］ **目的**：研究陈皮醋制、麸炒、蜜制、土炒 4 种炮制品挥发油成分的种类及其差异。**方法**：利用气相色谱-质谱(GC-MS)法，HP-5MS 色谱柱；载气为高纯度氦气；进样量 1 μL；分流比 300∶1；程序升温，检测陈皮4 种炮制品挥发油成分。**结果**：在陈皮 4 种炮制品中测定到的挥发性成分共 180 种，其中含量最高的均为柑橘柠烯(*D*-limoneoe)，是 1 种单萜类化合物；醋制陈皮和土炒陈皮所含柑橘柠烯质量分数最高，分别为 76.86% 和 72.56%。**结论**：该方法稳定可靠，初步探讨了陈皮 4 种不同炮制品中挥发油种类及含量。

［关键词］ 陈皮；醋制；麸炒；蜜制；土炒；挥发油

［中图分类号］ R284.1　　［文献标识码］ A　　［文章编号］ 1673-4890(2020)09-1463-07

doi：10.13313/j.issn.1673-4890.20190917001

Qualitative Study on Volatile Components of Different Citri Reticulatae Pericarpium Products Based on GC-MS

PAN Pan-pan[1], SUN Kan-ping[2], ZHENG Yan-ping[2], JIN Jun-jie[2], LI Shu-pei[3*]

1. *Nanjing Maternity and Child Health Hospital*, *Nanjing* 210004, *China*;

2. *Nanjing Haichang Chinese Medicine Group Co.*, *Ltd.*, *Nanjing* 210061, *China*;

3. *Jiangsu Provincial Hospital of Traditional Chinese Medicine*, *Nanjing* 210029, *China*

［**Abstract**］ **Objective**: To study the differences of volatile oil components in four processed products of Citri Reticulatae Pericarpium, including vinegar, bran, honey and soil preparation. **Methods**: GC-MS chromatography with HP-5MS chromatography column was applied in the study. The carrier gas was high purity helium, the injection volume was 1 μL, and the ratio of diversion was 300∶1. The volatile oil components of four processed products of Citri Reticulatae Pericarpium were detected under programmed heating conditions. **Results**: A total of 180 volatile components were detected in the above four processed products of Citri Reticulatae Pericarpium, of which *D*-limonene was the highest, which was a monoterpene compound. The citrus limonene content in vinegar-processed Citri Reticulatae Pericarpium and parched Citri Reticulatae Pericarpium was the highest, 76.86% and 72.56%, respectively. **Conclusion**: The method is stable and reliable. The types and contents of volatile oil in four different processed products of Citri Reticulatae Pericarpium were preliminarily discussed.

［**Keywords**］ Citri Reticulatae Pericarpium; processing with vinegar; bran frying; honey preparation; soil preparation; volatile oil

陈皮为芸香科植物橘 *Citrus reticulata* Blanco 及其栽培变种的干燥成熟果皮，有理气健脾、燥湿化痰的功效[1]，临床用于脘腹胀满、食少吐泻、咳嗽痰多的治疗[2]。现代药理学表明，陈皮具有抗炎[3]、抗氧化[4]、抗心血管疾病[5]等作用，其有效成分主要为挥发油及黄酮[6]。研究报道陈皮含挥发油 1.5%(压榨法)至 2%(蒸馏法)，挥发油主要是由 *D*-柠檬烯、β-月桂烯、α-及 β-蒎烯等，另含黄酮类成分橙皮苷、新橙皮苷、柑橘素、二氢川陈皮素等；其中川陈皮含橙皮苷约 8.4%，川陈皮素约 0.15%。挥发油是广陈皮中除黄酮类化合物外另一重要的活性物质，质量分数为 1.9% ~3.5%，陈皮挥发油中主要成分为右旋柠檬烯、柠檬醛，还含有川皮酮、橙皮苷、肌醇、维生素 Bx 等。大量研究表明，陈皮挥发油有抗氧化、抗菌、祛痰、平喘、促进消化液分泌、排除肠内积气、扩张冠状动脉和利胆等功效。

《中华人民共和国药典》(以下简称《中国药典》)2015 年版中对陈皮含量检测只规定了黄酮类成

△［基金项目］ 国家中医药管理局公益性行业专项(201507002-2)

*［通信作者］ 李淑佩，主管药师，研究方向：药房配方；E-mail：3595344275@qq.com

分橙皮苷的检测，对其挥发油成分没有监控，查阅文献发现，陈皮挥发油成分研究的相关报道也局限于不同产地[7]、不同提取方法[8-9]等方面，缺乏对陈皮不同炮制方法[10]的比较研究。本实验选取了陈皮醋制、麸炒、蜜制、土炒 4 种炮制品，以水蒸气蒸馏法提取陈皮炮制品中挥发油并通过气相色谱-质谱（GC-MS）分析，初步探讨 4 种陈皮炮制品中挥发性成分的种类。

1　材料

1.1　仪器

SXHW 型电热套（巩义市英峪予华仪器厂）；HP6890N. GC15973N 型气质联用分析仪（安捷伦科技有限公司）；十万分之一精度电子分析天平、万分之一精度天平（Sedoris 公司）；KQ5200DE 型数控超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司）；XL-10B 型 500 g 密封摇摆式粉碎机（广州市旭朗机械设备有限公司）；CKN7630J 30 CM 型炒锅（浙江炊大王炊具有限公司）；YE187AL1168351 型移液器（大龙星创实验仪器有限公司）。

1.2　试药

陈皮药材取于南京海源中药饮片有限公司，批号：181006，产地浙江，按《中国药典》2015 年版一部及四部标准检验，结果符合规定。

纯水为南京海昌中药集团有限公司制剂车间所制备的纯化水；陈醋（总酸质量浓度≥40.0 $g\cdot L^{-1}$，山西水塔醋业股份有限公司）；蜂蜜（产地：山东菏泽，山东省归农养蜂股份有限公司）；麦麸（产地：浙江金华，晨曦饲料二部）；灶心土（产地：河北保定，康德瑞琪旗舰店）；花雕酒（酒精度≥12%，产地：浙江绍兴，浙江古越龙山绍兴股份有限公司）；氦气、氧气纯度≥99.999 9%；其他试剂均为分析纯。

2　方法与结果

2.1　陈皮不同炮制样品制备

2.1.1　醋制陈皮　称取陈皮药材 100 g，加入陈醋 337.5 mL，拌匀，稍闷润 30 min 后转移至炒锅内，用文火（240 ℃）炒制 30 min，取出摊放，并筛去碎屑。

2.1.2　麸炒陈皮　称取陈皮药材 100 g，麦麸 10 g，将锅加热至 70 ℃左右后撒入麦麸，见麦麸冒烟时，迅速将陈皮倾入锅中，后以中火（120～150 ℃）将陈皮和麦麸快速地拌炒均匀，至将陈皮表面炒成棕黄色时即可，取出摊放，筛去麦麸以及碎屑。

2.1.3　蜜制陈皮　1）配制辅料：称取生蜜 40 g，炼蜜 20 g，花雕酒 10 g，水 20 g，生蜜、酒和水混合备用。2）辅料浸润：称取陈皮 100 g 至闷润容器中，加入上述混合辅料拌匀、浸润；闷润至混合辅料被吸收殆尽。3）炙炒：将闷润后的陈皮转移到炒锅内，以文火炒至手按觉硬度为宜，约八分干时，将炼蜜倒至陈皮上进行拌炒，炒至陈皮表面呈蜜样光泽，触之不粘手，以握之成团，撒手即散为度，取出摊放，并筛去碎屑。

2.1.4　土炒陈皮　称取陈皮药材 100 g，灶心土 30 g，在加热至 100 ℃左右的热锅中均匀地撒入灶心土，不断转动炒锅，至其呈流化状态，此时锅温约 220 ℃，将称好的 100 g 陈皮倒入炒锅内，待陈皮表面被炒成焦黄色时，取出药材，放凉，筛去灶心土。

2.2　色谱条件

HP-5MS 色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）；载气为高纯氦气；进样量 1 μL；分流比 300∶1；程序升温条件：柱温 60 ℃，停留 3 min，以 1 $℃\cdot min^{-1}$ 升温至 80 ℃，维持 3 min，再以 5 $℃\cdot min^{-1}$ 升温至 125 ℃。

电离方式为电子轰击离子源（EI），电子能量 70 eV，离子源温度为 230 ℃，四级杆温度 150 ℃，扫描质量范围 m/z：30～550。

2.3　GC-MS 检测

2.3.1　提取方法　称取各陈皮炮制样品粉末 150 g，置 2000 mL 圆底烧瓶中，加入 1350 mL 纯化水，按水蒸气蒸馏法（《中国药典》2015 年版一部附录 XD 方法）提取陈皮中所含挥发油，经 3～4 h 加热回流直至挥发油不再增加，再将所得挥发油用无水 Na_2SO_4 干燥即得。

2.3.2　测定方法　将脱水后的挥发油加甲醇稀释 4 倍，进样量 1 μL，按照 **2.2** 色谱条件检测，得到陈皮炮制品 GC-MS 图，见图 1，直接用设备的数据系统进行检索（美国 NIST 2.0 谱库），并用标准图谱结合相关文献比较，确定其成分，具体成分见表 1。

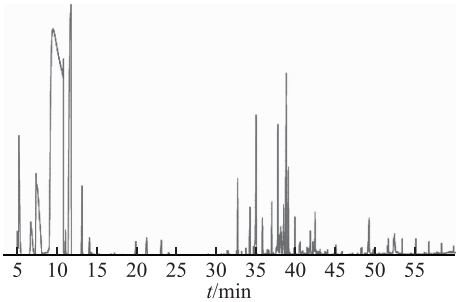

图 1　陈皮样品 GC-MS 图

表 1　陈皮不同炮制品挥发油含量测定结果

成分	t_R/min	醋制	麸炒	蜜制	土炒
4-methyl-1-(1-methylethyl)-bicyclo［3.1.0］hex-2-ene	4.945	+	+	+	+
2-methyl-5-(1-methylethyl)-bicyclo［3.1.0］hex-2-ene	5.145	+	+	−	−
(1*R*)-2, 6, 6-trimethylbicyclo［3.1.1］hept-2-ene	6.636	+	+	+	+
(1*S*)-2, 6, 6-trimethylbicyclo［3.1.1］hept-2-ene	7.327	+	+	−	−
β-pinene	7.878	+	+	+	+
β-myrcene	8.505	+	+	−	+
β-phellandrene	9.407	+	+	+	−
2-propyl-pyridine	10.363	+	+	−	−
α-phellandrene	10.974	+	+	−	+
(+)-4-carene	12.702	+	+	−	−
1-methyl-4-(1-methylethyl)-1, 3-cyclohexadiene	13.734	+	+	+	+
(+)-2-carene	16.981	+	−	−	−
D-limonene	19.676	+	+	+	+
β-ocimene	21.022	+	+	+	−
(*Z*)-3, 7-dimethyl-1, 3, 6-octatriene	22.896	+	−	−	−
3, 7-dimethyl-1, 3, 7-octatriene	31.399	+	+	−	−
γ-terpinene	32.560	+	+	+	+
1-methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexene	33.630	+	+	+	+
3, 7-dimethyl-1, 6-octadien-3-ol	34.078	+	+	+	+
1-methyl-4-(1-methylethenyl)-cyclohexanol	34.575	+	−	+	−
(*R*)-4-methyl-1-(1-methylethyl)-3-cyclohexen-1-ol	34.845	+	+	+	+
terpinen-4-ol	35.693	+	+	−	−
α-terpineol	36.865	+	+	+	+
L-*α*-terpineol	37.633	+	−	−	−
decanal	37.773	+	+	+	+
undecanal	37.908	+	−	+	−
1, 1-dodecanediol diacetate	38.146	+	−	−	−
4-ethenyl-4-methyl-3-(1-methylethenyl)-1-(1-methylethyl)-cyclohexene	38.243	+	−	+	+
2, 6-dimethyl-2, 6-octadiene	38.486	+	−	−	+
3, 7-dimethyl-6-octen-1-ol	38.767	+	−	+	−
3, 7-dimethy-6-octen-1-ol	39.091	+	−	−	−
(*Z*)-acetate, 2, 6-octadien-1-ol, 3, 7-dimethyl	39.810	+	−	−	−
(*Z*)-propanoate, 2, 6-octadien-1-ol, 3, 7-dimethyl	39.928	+	−	−	−
1-ethenyl-1-methyl-2, 4-bis(1-methylethenyl)-［1*S*-(1*α*, 2*β*, 4*β*)］-cyclohexane	40.512	+	−	+	+
1-ethenyl-1-methyl-2, 4-bis(1-methylethenyl)-(1*α*, 2*β*, 4*β*)-cyclohexane	40.668	+	−	−	+
cyclohexane 1-ethenyl-1-methyl-2, 4-bis(1-methylethenyl)	40.922	+	−	−	+
caryophyllene	41.436	+	+	+	+
［1*R*-(1*R**, 4*Z*, 9*S**)］-bicyclo［7.2.0］undec-4-ene, 4, 11, 11-trimethyl-8-methylene	41.571	+	+	−	−
caryophyllene	41.852	+	−	−	−
Z, *Z*, *Z*-1, 4, 7-cycloundecatriene-1, 5, 9, 9-tetramethyl	42.170	+	−	−	−
humulene	42.278	+	+	+	+

续表 1

成分	t_R/min	醋制	麸炒	蜜制	土炒
2-isopropenyl-4a, 8-dimethyl-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 7-octahydronaphthalene	42.343	+	−	−	−
(4a*R*-*trans*)-naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethylidene)	42.457	+	−	+	+
cycloisolongifolene	49.052	+	−	−	−
[*S*-(*E*, *E*)]-1, 6-cyclodecadiene, 1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)	52.196	+	−	+	+
[3a*S*-(3aα, 3bβ, 4β, 7α, 7a*S**)]-octahydro-7-methyl-3-methylene-4-(1-methylethyl)-1*H*-cyclopenta [1, 3] cyclopropa [1, 2] benzene	52.299	+	+	+	+
1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-octahydro-4a, 8-dimethyl-2-(1-methylethenyl)-[2*R*-(2α, 4aα, 8aβ)]-naphthalene	4.945	+	+	−	+
[4a*R*-(4aα, 7α, 8aβ)]-decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethenyl)-naphthalene	5.150	+	+	+	+
1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-1, 8a-dimethyl-7-[1*S*-(1α, 7α, 8aα)]-(1-methylethenyl)-naphthalene	6.636	+	+	+	−
1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-1, 8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-[1*R*-(1α, 7β, 8aα)]-naphthalene	7.333	+	+	+	+
β-neoclovene	7.878	+	−	−	−
β-panasinsene	8.499	+	−	−	+
gamma-elemene	9.364	+	+	+	+
bicyclogermacrene	9.402	+	−	−	−
1, 5, 5-trimethyl-6-methylene-cyclohexene	9.450	+	−	−	−
α-farnesene	9.477	+	+	+	+
trans-β-ocimene	10.369	+	+	−	−
1, 2, 3, 5, 6, 8a-hexahydro-4, 7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-(1*S*-*cis*)-naphthalene	10.979	+	+	+	+
4-ethenyl-α, α, 4-trimethyl-3-(1-methylethenyl)-[1*R*-(1α, 3α, 4β)]-cyclohexanemethanol	12.708	+	−	+	+
α, α, 4, 8-tetramethyl-[*S*-(*Z*, *Z*)]-3, 7-cyclodecadiene-1-methanol	13.729	+	−	−	−
[1a*R*-(1aα, 4aα, 7β, 7aβ, 7bα)]-decahydro-1, 1, 7-trimethyl-4-methylene-1*H*-cycloprop [e] azulen-7-ol	19.671	+	−	−	−
(−)-spathulenol	21.010	+	−	−	−
(−)-globulol	22.890	+	−	−	−
ledol	32.560	+	−	+	−
2-isopropyl-5-methyl-9-methylene-bicyclo [4.4.0] dec-1-ene	34.116	+	+	+	−
γ-muurolene	34.845	+	−	−	−
1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-(1α, 4aβ, 8aα)-naphthalene	35.698	+	−	−	−
guaia-3, 9-diene	36.865	+	−	−	−
γ-himachalenei	37.773	+	−	−	−
[1*S*-(1α, 7α, 8aβ)]-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-1, 4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-azulene	37.908	+	−	−	−
selina-6-en-4-ol	38.146	+	+	−	−
1a, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 7b-octahydro-1, 1, 4, 7-tetramethyl-[1a*R*-(1aα, 4α, 4aβ, 7bα)]-1*H*-cycloprop [e] azulene	38.194	+	−	+	+
(−)-spathulenol	38.767	+	−	−	−
1, 7, 7-trimethyl-2-vinylbicyclo [2.2.1] hept-2-ene	39.085	+	−	+	+
di-*epi*-α-cedrene	39.928	+	−	−	−
copaene	42.456	+	−	−	+
α-copaene	4.956	+	−	+	−

续表 1

成分	t_R/min	醋制	麸炒	蜜制	土炒
γ-muurolene	5.172	+	−	−	−
decahydro-α, 4a-trimethyl-8-methylene-［(1*Z*, 3aα, 7aβ)-2*R*-(2α, 4aα, 8aβ)］-2-naphthalenemethanol	5.626	+	−	+	+
1-ethylideneoctahydro-7a-methyl-1*H*-indene	6.544	+	−	−	−
1, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7-octahydro-1, 4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-［1*R*-(1α, 3aβ, 4α, 7β)］-azulene	6.647	+	−	+	−
1, 2, 4, 8-tetramethylbicyclo［6.3.0］undeca-2, 4-diene	7.344	+	−	−	−
n-hexadecanoic acid	8.478	+	−	+	+
(*Z*, *Z*)-9, 12-octadecadienoic acid	9.402	+	−	+	+
(*Z*)-9, 17-octadecadienal	9.467	+	−	−	−
(1*S*)-6, 6-dimethyl-2-methylene-bicyclo［3.1.1］heptane	31.571	−	+	−	−
(*S*)-1-methyl-4-(1-methylethenyl)-cyclohexene	32.495	−	+	−	−
limonene	33.651	−	+	−	−
(*Z*)-3, 7-dimethyl-1, 3, 6-octatriene	34.602	−	+	−	+
L-α-terpineol	34.780	−	+	−	−
α-cubebene	34.948	−	+	+	+
alloaromadendrene	35.094	−	+	+	−
guaia-9, 11-diene	36.493	−	+	−	−
2-isopropenyl-4a, 8-dimethyl-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-octahydronaphthalene	37.141	−	+	−	−
(*E*, *E*, *E*)-2, 6, 9, 11-dodecatetraenal, 2, 6, 10-trimethyl	37.665	−	+	+	−
α-cadinol	37.951	−	+	−	−
camphene	13.097	−	−	+	−
α-pinene	14.265	−	−	+	−
nonanal	17.165	−	−	+	−
1, 3, 8-*p*-menthatriene	19.562	−	−	+	−
2-methyl-*cis*-3a, 4, 7, 7a-tetrahydroindan	19.625	−	−	+	−
citronellal	20.265	−	−	+	−
bicyclo［3.3.1］non-6-ene-3, 9-dione	20.284	−	−	+	−
2-methyl-5-(1-methylethenyl)-*cis*-2-cyclohexen-1-ol	21.032	−	−	+	−
carveol	21.283	−	−	+	−
3, 7-dimethyl-2-octen-1-ol	22.396	−	−	+	−
4-(1-methylethenyl)-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde	22.531	−	−	+	−
thymol	22.965	−	−	+	−
2-methyl-5-(1-methylethyl)-phenol	23.276	−	−	+	+
2-methoxy-4-vinylphenol	24.356	−	−	+	+
(*Z*)-3-tetradecene	25.247	−	−	+	−
acetic acid, decyl ester	34.260	−	−	+	+
(1*S*-endo)-bicyclo［2.2.1］heptane, 2-methyl-3-methylene-2-(4-methyl-3-pentenyl)	34.523	−	−	+	−
β-copaene	34.962	−	−	+	−
α-guaiene	35.261	−	−	+	+
aromandendrene	36.020	−	−	+	+
(*E*)-6, 10-dimethyl-5, 9-undecadien-2-one	36.267	−	−	+	−
(*E*)-β-famesene	37.951	−	−	+	−
α-muurolene	37.966	−	−	+	−
1, 2, 3, 4, 4a, 7-hexahydro-1, 6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene	38.123	−	−	+	+

续表 1

成分	t_R/min	醋制	麸炒	蜜制	土炒
(1α, 4aβ, 8aα)-1, 2, 4a, 5, 8, 8a-hexahydro-4, 7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene	38.429	−	−	+	−
1-ethenyl-1-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-(1-methylethylidene)-cyclohexane	39.268	−	−	+	−
[1a*R*-(1aα, 3aα, 7bα)]-1a, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7b-octahydro-1, 1, 3a, 7-tetramethyl-1*H*-cyclopropa[a]naphthalene	39.369	−	−	+	−
β-humulene	40.009	−	−	+	−
dodecanoic acid	40.394	−	−	+	+
[3*S*-(3α, 3aβ, 5α)]-1, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7-octahydro-α, α, 3, 8-tetramethyl-5-azulenemethanol	42.196	−	−	+	−
β-guaiene	42.673	−	−	+	−
muurolol	43.095	−	−	+	+
2-methylene-5-(1-methylvinyl)-8-methyl-(1α, 3aα, 7α, 8aβ)-2, 3, 6, 7, 8, 8a-hexahydro-1, 4, 9, 9-tetramethyl-1*H*-3a, 7-methanoazulene	43.681	−	−	+	−
bicyclo[5.3.0]decane	44.298	−	−	+	−
2, 7-dimethyl-5-(1-methylethenyl)-1, 8-nonadiene	44.628	−	−	+	−
4-allyloxyimino-2-carene	46.238	−	−	+	−
cis-8-tert-butyl-bicyclo[4.3.0]non-3, 7-diene	46.394	−	−	+	−
trans-calamenene	47.093	−	−	+	−
heptadecane	48.391	−	−	+	−
6-isopropenyl-4, 8a-dimethyl-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-naphthalen-2-ol	50.239	−	−	+	−
ethyl 2-benzylacetoacetate	51.032	−	−	+	−
tetradecanoic acid	51.057	−	−	+	−
1, 4-dimethyl-7-(1-methyle)-azulene	50.391	−	−	+	−
octadecane	50.692	−	−	+	−
nootkatone	51.293	−	−	+	−
9, 10-dehydro-isolongifolene	51.329	−	−	+	−
1-(1-formylethyl)-4-(1-buten-3-yl)-benzene	51.627	−	−	+	−
pentadecanoic acid	52.735	−	−	+	−
phthalic acid, decyl isobutyl este	52.795	−	−	+	−
nonadecane	53.066	−	−	+	+
56, 10, 14-trimethyl-9, 13-pentadecatrien-2-one	53.394	−	−	+	−
hexadecanoic acid, methyl ester	53.755	−	−	+	+
palmitoleic acid	54.285	−	−	+	−
[*R*-(*R**, *R**)]-α, 4-dimethyl-α-(4-methyl-3-pentenyl)-3-cyclohexene-1-methanol	54.621	−	−	+	−
chlorpyrifos	55.239	−	−	+	−
octadecanoic acid	55.455	−	−	+	−
eicosane	56.374	−	−	+	−
(*Z*, *Z*)-9, 12-octadecadienoic acid, methyl ester	56.645	−	−	+	−
heneicosane	57.241	−	−	+	−
trans-13-octadecenoic acid, methylester	57.596	−	−	+	−
10, 13-octadecadienoic acid, methylester	58.130	−	−	+	+
(*Z*, *Z*)-ethanol-2-(9, 12-octadecadienyloxy)	58.361	−	−	+	−
hexadecane	58.762	−	−	+	−
1-chloro-nonadecane	58.949	−	−	+	−
1, 54-dibromo-tetrapentacontane	58.967	−	−	+	−
2-cyclohexyl-undecane	58.969	−	−	+	−

续表 1

成分	t_R/min	醋制	麸炒	蜜制	土炒
tetracosane	58.993	−	−	+	−
tricosane	59.073	−	−	+	−
cyclotetracosane	59.132	−	−	+	−
2-cyclohexyl-undecane	59.209	−	−	+	−
1-bromo-11-iodoundecane	59.359	−	−	+	−
octacosyl heptafluorobutyrate	59.478	−	−	+	−
1-hexacosene	59.529	−	−	+	−
1-tricosene	59.602	−	−	+	−
1-heptacosanol	59.745	−	−	+	−
2-bromo dodecane	59.764	−	−	+	−
3-methyl-4-isopropylphenol	41.760	−	−	−	+
epizonarene	42.694	−	−	−	+
dispiro［2.0.2.1］heptane-1-carboxylic acid，1-methyl-，methyl ester	48.334	−	−	−	+
2-hydroxy-3-allyl-5-*t*-butylbipheny	49.052	−	−	−	+
(*E*，*E*)-6，10，14-trimethyl-5，9，13-pentadecatrien-2-one	51.607	−	−	−	+
11-octadecenoic acid，methyl ester	52.212	−	−	−	+
9-methyl-nonadecane	52.310	−	−	−	+

注：+表示检测到；−表示未检测到。

3　分析与讨论

将 4 种陈皮的炮制品相应 GC-MS 谱图与 NIST 2.0 谱库进行数据检索、比对，进行数据整理分析后发现，在这 4 种炮制陈皮中测定到的挥发性成分共有 180 种，其中含量最高的挥发性成分均为柑橘柠烯(*D*-limoneoe)，柑橘柠烯是 1 种单萜类化合物，能够通过抑制肿瘤微血管形成、诱导胃癌细胞凋亡来抑制体内胃癌的生长和转移[11]；醋制陈皮和土炒陈皮柑橘柠烯含量最高，分别为 76.86% 和 72.56%。其他含量较高的挥发性成分有萜品烯(土炒 9.88%)、松油醇(蜜制 12.05%)、(4*R*)-1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-环己烯(麸炒 38.61%)等[11]；另外，通过不同辅料炮制后共有的化合物有 18 种，新出现的化合物有 94 种，如麸炒陈皮中的 guaia-9，11-diene，土炒陈皮中的 9-methyl-nonadecane 等，说明陈皮的炮制对其挥发性成分影响较为显著，其含量和组分都发生了变化，这可能是影响不同陈皮炮制品药效作用的物质基础。

参考文献

［1］　张志海，王彩云，杨天鸣，等. 陈皮的化学成分及药理作用研究进展［J］. 西北药学杂志，2005，20(1)：47-48.

［2］　都盼盼，白宗利，乐智勇，等. 陈皮药材和饮片黄酮类成分特征图谱研究［J］. 亚太传统医药，2019，15(2)：31-33.

［3］　贺燕林，杨中林. 陈皮不同提取物及橙皮苷部位的抗炎活性比较研究［J］. 亚太传统医药，2014，10(13)：23-25.

［4］　崔佳韵，梁建芬. 不同年份新会陈皮挥发油的抗氧化活性评价［J］. 食品科技，2019，44(1)：98-102.

［5］　俞静静，苏洁，吕圭源. 陈皮抗心脑血管疾病相关药理研究进展［J］. 中草药，2016，47(17)：3127-3132.

［6］　闫文莉. 陈皮中黄酮类有效成分的提取方法分析［J］. 河南医学研究，2018，27(12)：2188-2190.

［7］　陈彤，曹庸，刘飞，等. GC-MS 指纹图谱结合主成分分析法评价不同产地陈皮挥发油的质量［J］. 现代食品科技，2017，33(2)：217-222.

［8］　周国海，苗建银，刘飞，等. 陈皮挥发油的低温连续相变萃取及特性分析［J］. 现代食品科技，2013，29(12)：2931-2936.

［9］　黄景晟，张帅，刘飞，等. 超临界 CO_2 萃取陈皮挥发油及其化学成分分析［J］. 现代食品科技，2013，29(8)：1962-1966.

［10］　张依欣，谭玲龙，于欢，等. 陈皮的炮制研究进展［J］. 江西中医药，2018，49(7)：66-69.

［11］　龚范，梁逸曾，宋又群，等. 陈皮挥发油的气相色谱/质谱分析［J］. 分析化学，2000，28(7)：860-864.

（收稿日期：2019-09-17　编辑：田苗）