

- [14] Wu C J, Wang L, Li H, *et al.* Combination of solid-phase extraction with microextraction techniques followed by HPLC for simultaneous determination of 2-methylimidazole and 4-methylimidazole in beverages[J]. *Food Chem*, 2020, 305: 1-7.
- [15] Samad S R, Naser D Tahmineh B. Combination of magnetic solid-phase extraction with dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-MS for trace analysis of synthetic cannabinoids in plasma samples[J]. *Micro Nano Lett*, 2020, 15(8): 545-549.
- [16] 李纯,熊颖,顾利红,等. 广陈皮中71种禁限用农药残留测定分析[J]. *药物分析杂志*, 2020, 40(5): 843-853.
- [17] 耿昭,李小红,苟琰,等. QuEChERS法结合气相色谱-串联质谱法测定贝母类中药中53种农药残留[J]. *中草药*, 2020, 51(20): 5337-5347.
- [18] 吴学进,王明月,李春丽,等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法同步测定香蕉中40种农药残留[J]. *农药*, 2020, 59(3): 202-208.
- [19] 张弛,宋莹,潘家荣,等. 气相色谱-质谱大体积进样法测定果汁中90种农药残留[J]. *分析化学*, 2015, 43(8): 1154-1161.
- [20] 金婷,孙欣,李卓瓦,等. QuEChERS-气相色谱-三重四级杆质谱法检测石榴中的19种含磷农药残留[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(3): 275-280.
- [21] 苟琰,高驰,邓晶晶,等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法检测鱼腥草中121种农药残留[J]. *食品科学*, 2020, 41(16): 292-299.
- [22] 崔丽丽,闫梅霞,逢世峰,等. 灵芝中17种农药的QuEChERS-气相色谱-质谱联用快速检测技术[J]. *食品科学*, 2019, 40(12): 326-331.
- [23] 尹怡,赵城,余权,等. 改良QuEChERS法与LC-MS/MS联用测定水产品中13种农药残留[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(11): 255-260.
- [24] 汪春明,张洋,王东斌,等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定大豆油中126种农药残留[J]. *农药学报*, 2021, 23(2): 405-413.
- [25] 陈婷,续艳丽,张文,等. 全自动QuEChERS样品制备系统结合高效液相色谱-串联质谱法检测植物源性食品中34种农药残留[J]. *色谱*, 2019, 37(9): 1019-1025.
- [26] 孟志娟,孙文毅,赵丽敏,等. 气相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查农产品中70种农药残留[J]. *分析化学*, 2019, 47(8): 1227-1243.
- [27] 孟志娟,黄云霞,邸鹏月,等. 快速滤过型净化法结合气相色谱-四极杆-飞行时间质谱同时筛查果蔬中234种农药残留[J]. *食品科学*, 2020, 41(16): 272-285.
- [28] 杨志敏,张文,吴福祥,等. 气相色谱-三重四极杆质谱动态多反应监测模式测定枸杞干果中118种农药残留[J]. *色谱*, 2021, 39(6): 659-669.
- [29] 张爱芝,王全林,曹丽丽,等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中250种农药残留[J]. *色谱*, 2016, 34(2): 158-164.

## 不同姜炙方法对姜栀子挥发性成分的影响

钟瑞, 付小梅, 高莎, 黄潇, 潘玲玲\*, 刘婧\*  
(江西中医药大学药学院, 江西南昌 330004)

**摘要:** 目的 比较不同姜炙方法对姜栀子挥发性成分的影响。方法 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油, GC-MS法鉴定挥发性成分, 归一化法测定其相对含量, 再进行主成分分析、判别分析。结果 从8种姜炙品挥发油中分别鉴定出48、47、44、47、42、48、46、48种成分, 共有成分16种。各姜炙方法可按照姜汁喷洒方式、栀子处理程度进行明显区分。结论 不同姜炙方法可较大幅度地影响姜栀子挥发性成分总量及化学组成, 以姜汁喷洒方式、栀子处理程度更明显。

**关键词:** 姜栀子; 挥发性成分; 姜炙; GC-MS; 主成分分析; 判别分析

中图分类号: R283

文献标志码: B

文章编号: 1001-1528(2022)10-3375-07

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2022.10.059

收稿日期: 2021-06-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(82060710); 全国中药特色技术传承人才项目(T20184828005); 江西省自然科学基金项目(20202BABL206153); 江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ170753, GJJ190678); 江西省卫生计生委项目(2017A323, 2018A311)

作者简介: 钟瑞(1997—), 男, 硕士生, 研究方向为生药学。Tel: 17346712016, E-mail: 277379719@qq.com

\*通信作者: 潘玲玲(1985—), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为中药学。Tel: (0791) 87118826, E-mail: pengling2003001@163.com

刘婧(1986—), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为中药制剂学。Tel: (0791) 87118645, E-mail: liujing860828@163.com

梔子是茜草科植物梔子 *Gardenia jasminoides* Ellis 的干燥成熟果实,性寒,味苦,具有泻火除烦、凉血解毒、清热利湿、消肿止痛的功效,是临床常用中药,姜炙是其主要炮制方法之一,利用姜辛温之性来抑制梔子寒性,同时增强其和胃止呕的作用。

目前,姜梔子广泛应用于中医临床及中药复方制剂中<sup>[1-3]</sup>,如2020年版《中国药典》记载的导赤丸、黄连上清丸、加味逍遥丸、小儿肝炎颗粒以及常用的清热剂“龙胆泻肝丸”“牛黄解毒丸”和祛痰剂“二母宁嗽丸”等均以姜梔子组方配伍入药。然而,各地炮制规范中的姜梔子姜炙方法均不相同,导致流通于市场中的姜梔子饮片品质有所差异,先前研究大多围绕一些常见成分(如梔子苷、二萜色素类<sup>[4-5]</sup>)进行分析,但忽略了挥发油也是主要药效成分。因此,本实验探讨不同姜炙方法对姜梔子中挥发性成分的影响,以期为其质量评价标准建立提供依据和支撑。

### 1 材料

GCMS-TQ8040 NX型三重四级杆气相色谱-质谱联用仪

(日本岛津公司); YP20002型电子天平(上海光正医疗仪器有限公司)。梔子采自江西新干梔子 GAP 种植基地,生姜购于江西(产地江西),经江西中医药大学药学院范崔生教授鉴定分别为茜草科植物梔子 *Gardenia jasminoides* Ellis 的果实、姜科植物姜 *Zingiber officinale* Roscoe 的新鲜根茎,凭证标本保存于江西中医药大学中药鉴定学科组,梔子按2020年版《中国药典》方法进行干燥,即除去果梗和杂质,蒸至上气或置沸水中略烫,取出,干燥,放入自封袋中保存备用。乙酸乙酯、无水硫酸钠均为分析纯。

### 2 方法与结果

#### 2.1 姜汁制备

2.1.1 生姜榨汁 生姜洗净切片,加其15%用量的水压榨4次,过滤,低温旋转浓缩,定容至1 g/mL,即得。

2.1.2 生姜煮汁 生姜洗净切片,加5倍量水煎煮3次,每次30 min,合并汁液,滤过,浓缩至1 g/mL,即得,供5号样品炮制用。

2.2 姜梔子制备 按照表1中炮制规范中要求进行炮制,得到样品1~8。

表1 各地姜梔子炮制规范

编号	出处	方法	梔子与生姜比例	文献
样品1	《北京市中药炮制规范》	取净梔子碎块,置热锅内,用武火炒至焦褐色,用姜汁喷洒均匀,灭尽火星,取出,晾凉。成品形为破碎的果皮和种子,呈粗末状,焦黄色	100 : 6	[6]
样品2	《河南省中药材炮制规范》	将净梔子碎块与姜汁拌匀,闷润至姜汁尽时,至锅内用文火炒至金黄色为度,取出,放凉。成品形如梔子碎块,金黄色,具姜辣味	100 : 12	[7]
样品3	《贵州省中药饮片炮制规范》	取净梔子碎块加姜汁拌匀,闷润至姜汁被吸尽后,置锅内用文火炒至微干,取出,放凉。成品形如梔子,表面姜黄色,种子棕黄色,具姜辣味	100 : 10	[8]
样品4	《山东省中草药炮制规范》	取净梔子碎块,加姜汁拌匀,炒干。本品炮制结束后形如梔子碎块,表面金黄色,种子黄棕色,略具姜辣味	100 : 10	[9]
样品5	《天津市中药饮片炮制规范》	取鲜姜或干姜片,置锅内加适量清水,熬煮2次至姜味淡,合并两次煮液。另取梔子,置锅内加热,边炒边喷淋姜水,炒至显火色,微干取出待凉。成品形如梔子,表面黄红色或黄褐色显火色	100 : 5	[10]
样品6	《全国中药炮制规范》	取净梔子碎块,加姜汁拌匀。润透,置锅内,用文火加热炒干,取出放凉。成品形如梔子碎块,表面金黄色,具姜辣味	100 : 10	[11]
样品7	《建昌帮中药传统炮制法》	取挑选分档(筛净灰屑,拣去杂质及果梗、萼片,大小分档)后的净梔子碎块,加姜汁一边喷洒,一边拌匀,麻布遮盖闷润至吸尽,置热锅内,用文火不断翻炒至黄褐色时取出,筛去灰屑,摊凉即得。成品形如生山梔,表面金黄,略具姜辣味	100 : 10	[12]
样品8	《常用饮片工艺及标准》	取净梔子碎块,经2~3 h润透,置锅底温度为180℃的锅内,不断翻动,到药物有较激烈的爆炸声,温度回升到130℃,药物干燥时,用时约4 min,取出,放凉。成品形如梔子碎块,颜色似焦梔子(外表面焦黄色,种子焦褐色),具姜辣味	100 : 15	[13]

2.3 挥发油提取 取表1姜梔子各100 g,过40目筛,加6倍量水浸泡过夜,加热并保持微沸状态,采用水蒸气蒸馏法分别提取7 h至挥发油不再增加,收集挥发油,500 μL乙酸乙酯溶解,无水硫酸钠脱水干燥。结果,1~8号样品挥发油含量分别为0.9、1.2、1.4、1.3、1.4、1.2、1.5、1.4 μL/g。

2.4 分析条件 DB-5MS色谱柱(0.25 mm×30 m, 0.25 μm);程序升温(初始温度60℃,保持3 min,5℃/min升至250℃,保持5 min);载气高纯氮气;体积流量1.4 mL/min;进样量1 μL;气化温度250℃;分流进样,分流

比10 : 1。EI离子源70 eV;离子源温度200℃;全扫描采集模式,质量范围m/z 50~500。

2.5 GC-MS分析 采用NIST Version 1.7图谱库检索,结合保留时间确认化学成分,按峰面积归一法进行计算,见图1、表2。

#### 2.6 数据分析

2.6.1 主成分分析 以共有峰峰面积为变量,采用SPSS 19.0软件进行主成分分析,结果见表3,可知前2种主成分累积贡献率达98.803%,即能反映挥发油98.803%的信息,其中第一主成分特征值为6.923,贡献率为86.538%;

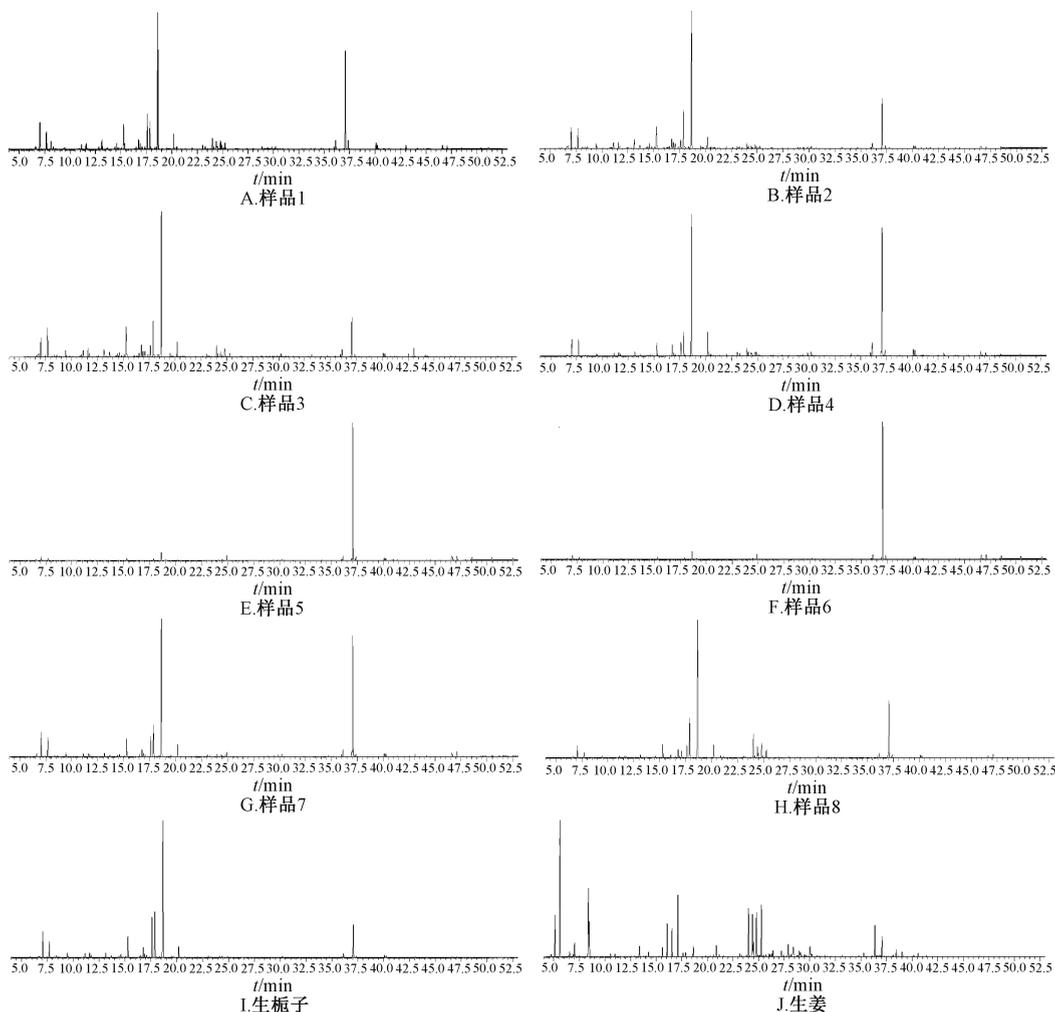


图1 挥发油 GC-MS 色谱图

表2 挥发油 GC-MS 分析结果

编号	$t_R$ /min	成分	含量/%									
			生姜	生栀子	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6	样品7	样品8
1	4.082	庚醛	—	—	—	—	—	—	0.22	—	—	—
2	4.737	三环萜	0.31	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	5.110	2-蒎烯	4.62	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	5.605	蒎烯	15.62	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	5.852	(E)-2-庚烯醛	—	0.26	—	—	—	—	—	—	0.23	—
6	6.541	左旋-β-蒎烯	0.54	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	6.621	亚硝酸异戊酯	—	—	—	—	—	—	—	0.42	—	—
8	6.753	己酸	—	—	—	1.28	—	—	0.67	—	1.10	0.34
9	6.898	甲基庚烯酮	0.27	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	7.028	月桂烯	1.55	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	7.031	2-正戊基呋喃	—	5.38	4.74	4.50	3.37	3.02	1.82	4.42	4.70	2.48
12	7.120	4-萜烯	—	—	0.21	—	—	—	—	—	—	—
13	7.673	2,2,5,5-四甲基-3-环戊烯-1-酮	—	3.38	3.08	4.18	5.32	3.09	1.03	4.47	3.76	1.30
14	8.118	4-乙基甲苯	—	—	1.43	—	—	—	—	—	—	—
15	8.130	3-乙基甲苯	—	0.23	—	0.33	—	—	—	0.23	—	—
16	8.344	右旋萜二烯	—	0.47	0.45	0.31	0.44	0.22	—	0.32	0.38	0.21
17	8.380	1-亚甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己烷	8.48	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	8.456	桉叶油醇	3.80	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	8.577	2,2,6-三甲基环己酮	—	0.30	0.28	0.41	0.45	0.25	—	0.39	0.31	—
20	9.420	(E)-2-辛烯醛	—	1.04	0.32	0.91	1.27	0.34	—	0.87	0.83	0.43

续表2

编号	$t_R/\text{min}$	成分	含量/%									
			生姜	生栀子样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6	样品7	样品8	
21	10.548	3-甲基-6-(1-甲基乙亚基)环己烯	0.37	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	10.958	芳樟醇	0.41	0.22	—	—	0.45	—	—	—	—	—
23	11.116	壬醛	—	0.92	0.87	1.19	1.16	0.58	—	0.89	0.66	0.50
24	11.576	$\alpha$ -环柠檬醛	—	1.04	1.05	1.46	1.64	0.72	—	1.41	0.75	0.41
25	11.720	异佛尔酮	—	0.78	0.37	0.56	0.84	0.35	0.48	0.62	0.66	0.65
26	12.821	1,2,3,4-四甲基苯	—	—	0.41	—	—	—	—	—	—	—
27	13.048	十甲基环五硅氧烷	—	—	—	—	—	—	0.32	—	—	—
28	13.126	(E)-2-壬烯醛	—	1.08	1.59	1.76	1.28	0.85	—	1.37	0.78	0.62
29	13.377	2-茨醇	1.34	—	—	—	—	—	—	—	—	0.20
30	13.673	2,4-二甲基苯甲醛	—	0.66	0.27	0.62	0.88	0.22	—	0.53	0.25	—
31	14.274	$\alpha$ -松油醇	0.58	—	—	—	—	—	—	—	—	0.23
32	14.413	茴香醚	—	—	—	0.58	—	0.22	—	0.26	0.29	—
33	14.416	(Z)-(3,3-二甲环己亚基)-乙醛	—	0.49	—	—	0.71	—	—	—	—	0.24
34	14.594	藏红花醛	—	0.92	1.17	1.22	0.80	—	—	1.14	0.37	0.33
35	14.788	癸醛	—	0.21	0.25	0.28	—	0.24	—	0.21	—	—
36	14.865	3-氯-3-甲基丁醇	—	—	—	—	—	—	0.26	—	—	—
37	15.074	(E,E)-2,4-壬二烯醛	—	0.34	—	0.28	0.32	—	—	0.25	0.19	0.19
38	15.131	2,5-二甲基苯甲醛	—	—	—	—	—	—	0.22	—	—	—
39	15.262	4-亚甲基异佛尔酮	—	4.60	4.50	4.76	5.59	2.62	1.54	4.78	3.96	3.16
40	15.342	2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-羧醛	—	0.27	1.04	0.56	0.41	—	—	0.53	—	—
41	15.611	香茅醇	1.11	—	—	—	—	—	—	—	—	—
42	16.061	顺式-柠檬醛	3.73	—	—	—	0.29	—	—	—	—	0.62
43	16.302	2-甲基-3-(1-甲基乙烯基)环己醇	—	—	—	—	0.46	—	—	—	—	—
44	16.392	5-undecene, 7-ethenyl-(7-ethenyl-5-undecene)	—	0.26	—	—	—	—	—	0.30	—	—
45	16.509	(Z)-9-十六碳烯醛	—	—	—	0.41	0.80	—	—	—	—	—
46	16.514	2-甲基-3-(1-甲基乙烯基)环己醇乙酸酯	—	—	—	—	—	—	—	0.38	—	—
47	16.518	4-甲氧基苯甲醛	—	0.60	—	—	—	—	—	—	—	—
48	16.529	香叶醇	3.22	—	—	—	—	—	—	—	—	0.33
49	16.744	(E)-2-癸烯醛	—	2.17	1.67	1.98	2.25	2.15	0.27	1.83	1.42	1.86
50	16.894	octahydronaphthalen-4a-ol	—	0.88	1.09	1.36	1.10	—	—	1.00	0.80	0.48
51	16.909	3-(2-oxocyclohexyl)propionaldehyde	—	—	—	—	—	0.65	—	—	—	—
52	17.030	壬酸	—	—	—	—	—	—	—	—	0.31	—
53	17.087	1-(三甲基硅基)丙炔	—	0.82	—	—	—	—	—	—	—	—
54	17.123	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	7.53	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	17.370	3,4,4a,5,6,7-六氢-1,1,4a-三甲基-2(1H)-萘酮	—	0.22	0.35	0.42	0.47	0.25	—	0.28	—	—
56	17.596	茴香脑	—	8.38	5.92	1.73	2.02	2.46	0.25	4.10	3.92	2.87
57	17.630	bornyl acetate	0.49	—	—	—	—	—	—	—	—	—
58	17.857	(E,Z)-2,4-癸二烯醛	—	10.62	5.28	8.60	6.80	4.66	0.85	7.58	6.38	8.91
59	17.873	甲基壬基甲酮	0.48	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	18.025	(E)-5-二十碳烯	—	0.26	—	—	—	—	—	—	—	—
61	18.352	薄荷内酯	—	0.29	0.26	0.37	0.51	—	—	0.20	0.22	0.17
62	18.493	反式菊酸	—	—	—	—	—	—	—	—	0.30	—
63	18.525	1,3,3-trimethylcyclohex-1-ene-4-carboxylic acid	—	—	—	0.38	—	—	—	0.21	—	—
64	18.622	(E,E)-2,4-癸二烯醛	1.14	36.64	24.48	34.25	32.44	26.78	3.72	34.10	27.36	31.79
65	19.057	十二甲基环六硅氧烷	—	—	—	—	—	—	0.57	—	—	—
66	19.529	4,4,6-trimethyl-cyclohex-2-en-1-ol	—	0.37	—	0.51	0.69	—	—	0.22	0.36	—
67	19.66	5-甲基-2-糠醛	—	—	—	—	—	—	—	—	0.19	—
68	20.185	2-十一烯醛	—	2.32	2.49	—	2.66	4.42	0.47	2.42	2.26	2.77
69	20.192	(E)-2-十二烯醛	—	—	—	2.39	—	—	—	—	—	—
70	20.442	6-十二烷酮	—	—	0.32	—	—	0.23	—	—	—	—
71	20.526	2-丁基-2-辛烯醛	—	—	0.33	0.30	—	0.30	—	—	—	—
72	20.633	(-)- $\alpha$ -蒎烯	0.23	—	—	—	—	—	—	—	—	—
73	20.752	3-isopropyl-6,8a-dimethyl-1,2,4,5,8,8a-hexahydroazulene	—	0.31	—	—	—	0.23	—	—	—	—
74	20.872	3,7-二甲基-2,6-辛二烯乙酸酯	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.43

续表2

编号	$t_R$ /min	成分	含量/%									
			生姜	生栀子样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6	样品7	样品8	
75	20.873	乙酸香叶酯	1.21	—	—	—	—	—	—	—	—	
76	21.159	cyclohexane, $\beta$ -榄香烯	0.22	—	—	—	—	—	—	—	0.19	
77	21.344	十四烷	—	—	—	—	—	0.39	—	—	—	
78	22.008	2,4-十二碳二烯醛	—	0.26	—	—	0.49	—	—	—	—	
79	23.053	( <i>E</i> )-6,10-二甲基-5,9-十一烷二烯-2-酮	—	0.43	0.63	0.48	0.52	0.75	—	0.46	0.40	0.42
80	23.192	(1 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-4-methylene-1-[( <i>R</i> )-6-methylhept-5-en-2-yl]bicyclo[3.1.0]hexane	0.36	—	—	—	—	—	—	—	—	
81	23.298	苯己酮	—	—	0.46	0.31	0.28	0.58	—	0.22	0.30	—
82	23.307	辛基苯基酮	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
83	23.995	$\alpha$ -姜黄烯	5.81	—	1.89	0.98	2.12	1.40	—	0.64	0.52	5.25
84	24.138	(+)- $\beta$ -瑟林烯	—	0.36	0.33	0.52	0.77	0.87	0.35	0.46	0.20	0.56
85	24.382	2-十三烷酮	—	0.23	—	—	—	0.84	—	—	0.33	—
86	24.383	1,3-cyclohexadiene, 5-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-2-methyl-, [S-( <i>R</i> <sup>*</sup> , <i>S</i> <sup>*</sup> )]-	5.31	—	1.58	—	—	—	—	0.82	—	2.85
87	24.385	1 <i>H</i> -benzocyclohepten-9-ol, 2,4a-, $\beta$ ,5,6,7,8,9,9a-, $\beta$ -octahydro-3,5,5,9-, $\beta$ -tetramethyl-	—	—	—	0.52	1.09	—	—	—	—	—
88	24.46	2,6,10-三甲基十二烷	—	—	—	—	—	—	0.53	—	—	—
89	24.488	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,6 <i>S</i> ,7 <i>S</i> ,8 <i>S</i> )-8-isopropyl-1-methyl-3-methylenetricyclo[4.4.0.0 <i>2</i> ,7]decane-rel-	—	—	—	—	0.37	—	—	—	—	—
90	24.495	naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ , $\beta$ ,8 $\alpha$ . $\alpha$ .)	1.63	—	0.57	—	—	—	—	—	—	1.13
91	24.510	十四甲基环七硅氧烷	—	—	—	—	0.49	0.56	—	—	—	—
92	24.785	1-甲基-4-(1-亚甲基-5-甲基-4-己烯基)环己烯	6.88	—	1.83	0.88	1.72	0.73	—	0.71	0.44	3.88
93	24.910	2,4-二叔丁基酚	—	0.27	0.67	0.37	0.26	0.77	2.25	0.54	0.89	0.50
94	25.104	3-壬烯-2-酮	—	—	0.28	—	—	0.34	—	—	—	—
95	25.127	(2 <i>S</i> ,4 <i>aR</i> ,8 <i>aR</i> )-4a,8-dimethyl-2-(prop-1-en-2-yl)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydronaphthalene	0.17	—	—	—	—	—	—	—	—	—
96	25.254	$\beta$ -倍半水芹烯	5.93	—	1.30	0.36	0.85	—	—	0.44	—	1.85
97	25.375	3,4,8,8-tetramethyl-4,5,6,7,8,8a-hexahydro-1 <i>H</i> -3a,7-methanoazulen-4-ol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.19
98	25.518	( <i>E</i> )-1-methyl-4-(6-methylhept-5-en-2-ylidene)cyclohex-1-ene	0.18	—	—	—	—	—	—	—	—	—
99	25.724	$\beta$ -oploponone	0.23	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	26.041	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> ,4 <i>R</i> )-(-)- $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基-1-乙炔基邻薄荷-8-烯-4-甲醇	0.31	—	—	—	—	—	—	—	—	—
101	26.153	<i>trans</i> -sesquisabinene hydrate	0.65	—	—	—	—	—	—	—	—	—
102	26.301	(1 <i>E</i> ,5 <i>E</i> )-1,5-二甲基-8-(丙-2-亚基)环癸-1,5-二烯	0.37	—	—	—	—	—	—	—	—	—
103	26.421	反式-橙花叔醇	0.68	—	—	—	—	—	—	—	—	—
104	26.558	( <i>Z</i> )-9-二十三烯	—	—	—	—	—	0.23	—	—	—	—
105	27.421	己酰氯	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.21
106	27.908	(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-1-methyl-4-(6-methylhept-5-en-2-yl)cyclohex-2-enol	1.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
107	28.142	2-[(2 <i>R</i> ,4 <i>aR</i> )-4a,8-二甲基-2,3,4,5,6,7-六氢-1 <i>H</i> -萘-2-基]丙-2-醇	0.28	—	—	—	—	—	—	—	—	—
108	28.280	(3 <i>S</i> )-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢化-3,8-四甲基-5-奥甲醇乙酸酯	0.23	—	—	—	—	—	—	—	—	—
109	28.891	2 <i>H</i> -3,9a-methano-1-benzoxepin, octahydro-2,2,5a,9-tetramethyl-, [3 <i>R</i> -(3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ . $\alpha$ .,9 $\alpha$ .,9 $\alpha$ . $\alpha$ .)]-	—	—	0.49	—	—	—	—	0.20	—	—
110	28.992	$\beta$ -桉叶醇	0.49	—	—	—	—	—	—	—	—	—
111	29.425	十六甲基环八硅氧烷	—	—	—	—	—	—	0.25	—	—	—
112	29.849	2,2,6,7-tetramethyl-10-oxatricyclo[4.3.0.1(1,7)]decan-5-one	—	—	0.39	0.32	—	0.64	0.34	—	0.35	0.26
113	30.219	2-十五烷酮	—	0.36	0.50	0.4	0.56	0.82	0.59	0.39	0.52	0.37
114	31.887	肉豆蔻酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
115	33.144	9-甲基二十一烷	—	—	—	—	—	—	0.29	—	—	—
116	34.082	植酮	—	—	—	—	—	0.42	0.48	—	—	—
117	34.698	linoleyl methyl ketone	—	—	—	—	—	0.31	0.31	—	0.28	—
118	35.518	十七烷酮	—	—	—	—	—	—	0.26	—	—	—
119	35.958	法尼基丙酮	—	0.28	0.38	—	0.44	0.64	0.46	0.33	0.51	0.37
120	36.035	7,9-二叔丁基-1-氧杂螺[4.5]癸-6,9-二烯-2,8-二酮	—	—	—	—	—	—	0.41	—	—	—
121	36.108	棕榈酸甲酯	—	1.04	1.69	1.17	1.43	2.66	2.07	1.32	1.70	1.18

续表2

编号	$t_R/\text{min}$	成分	含量/%										
			生姜	生栀子	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6	样品7	样品8	
122	36.346	( <i>E,E,E</i> )-3,7,11,15-tetramethylhexadeca-1,3,6,10,14-pentaene	3.60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.20
123	36.972	<i>n</i> -棕榈酸	—	0.46	—	—	—	0.92	0.90	0.38	1.14	—	1.24
124	37.054	邻苯二甲酸二丁酯	2.29	7.28	17.59	11.03	7.72	25.40	60.49	13.94	24.33	—	12.97
125	37.061	1,2-苯二羧酸-1-丁基-2-(8-甲基壬基)酯	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
126	37.348	bicyclo[9.3.1]pentadeca-3,7-dien-12-ol, 4,8,12,15,15-pentamethyl-, [1 <i>R</i> -(1 <i>R</i> *,3 <i>E</i> ,7 <i>E</i> ,11 <i>R</i> *,12 <i>R</i> *)]	—	0.34	1.60	0.71	0.44	1.12	1.97	0.78	0.59	—	0.76
127	37.474	十八甲基环九硅氧烷	—	—	—	—	—	—	0.28	—	—	—	—
128	38.449	香叶基芳樟醇	0.80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
129	40.093	亚油酸甲酯	—	0.57	1.06	0.60	0.71	1.22	1.21	0.69	0.66	—	0.66
130	40.229	( <i>E</i> )油酸甲酯	—	0.42	0.66	0.48	0.53	0.92	0.98	0.47	0.51	—	0.43
131	41.346	(1 <i>R</i> ,2 <i>E</i> ,4 <i>S</i> ,7 <i>E</i> ,11 <i>E</i> )-4-异丙基-1,7,11-三甲基-2,7,11-环十四烷并三烯-1-醇	—	—	—	—	—	—	0.24	—	—	—	—
132	42.393	正二十烷	—	—	—	—	—	—	0.35	—	—	—	—
133	46.616	己二酸双二(2-乙基)酯	—	0.26	0.46	0.64	—	0.96	3.30	0.39	0.83	—	0.37
134	47.081	2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	—	0.21	0.57	—	—	0.50	2.13	—	1.07	—	0.82
135	48.538	正三十二烷	—	—	—	0.35	—	—	1.27	—	—	—	—
136	48.541	正五十四烷	—	—	—	—	—	—	1.53	—	—	—	—

注:—表示未检测出。

第二主成分特征值为0.981, 贡献率为12.265%。再经方差最大正交旋转后的因子载荷矩阵分析, 筛选出有实际意义的鉴别因子, 结果见表4, 可知第一主成分与样品1~4、6~8呈高度正相关, 可聚为一类; 第二主成分与样品5呈高度正相关, 单独聚为一类。

表3 共有峰特征值

主成分	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%
1	6.923	86.538	86.538
2	0.981	12.265	98.803
3	0.040	0.499	99.302
4	0.026	0.327	99.630
5	0.016	0.197	99.827
6	0.008	0.098	99.925
7	0.004	0.052	99.977
8	0.002	0.023	100.000

2.6.2 判别分析 以8个样品所有色谱峰为因变量, 采用

表5 判别函数分类结果

编号	实际组别	预测组别	$P(D>d   G=g)$		$P(G=g   D=d)$	函数
			$P$	df		
样品1	组别1	组别1	0.855	1	1.000	-0.768
样品2	组别1	组别1	0.864	1	1.000	-0.415
样品3	组别1	组别1	0.570	1	1.000	-1.153
样品4	组别1	组别1	0.038	1	0.781	1.485
样品5	组别2	组别2	1.000	1	1.000	4.098
样品6	组别1	组别1	0.855	1	1.000	-0.768
样品7	组别1	组别1	0.855	1	1.000	-0.768
样品8	组别1	组别1	0.261	1	1.000	-1.709

### 3 讨论与结论

本实验按照8种姜炙方法对栀子进行炮制, 并通过GC-MS法对其挥发性成分进行分析, 从中分别检出48、47、44、47、42、48、46、48种成分, 其中共有成分16种, 分别为2-正戊基呋喃、2, 2, 5, 5-四甲基-3-环戊烯-1-酮、异

表4 旋转变化后的因子矩阵

编号	主成分	
	1	2
样品1	0.869	0.474
样品2	0.974	0.194
样品3	0.989	0.119
样品4	0.788	0.608
样品5	0.144	0.988
样品6	0.960	0.272
样品7	0.816	0.573
样品8	0.949	0.262

SPSS 19.0软件进行判别分析, 将样品1~4、6~8作为组别1, 样品5作为组别2, 判别函数的相关性为0.873, 结果见表5。由此可知, 各样品能按照预设的组别进行正确判别, 样品1~4、6~8可聚为一类, 样品5单独聚为一类, 表明不同姜炙方法存在一定差异性, 能区分为2类。

佛尔酮、4-亚甲基异佛尔酮、(*E*)-2-癸烯醛、茴香脑、(*E, Z*)-2, 4-癸二烯醛、(*E, E*)-2, 4-癸二烯醛、(+)- $\beta$ -蒎烯、2, 4-二叔丁基酚、2-十五烷酮、棕榈酸甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、bicyclo[9.3.1]pentadeca-3, 7-dien-12-ol, 4, 8, 12, 15, 15-pentamethyl-, [1*R*-(1*R*\*, 3*E*,

7E, 11R\*, 12R\*)]、亚油酸甲酯、(E)油酸甲酯,占挥发油总量的69.80%~81.81%。

与生品挥发性成分进行比较,发现姜炙品中共有成分种类不变,但含量变化明显,如2-正戊基呋喃、(E)-2-癸烯醛、茴香脑、(E, Z)-2, 4-癸二烯醛、(E, E)-2, 4-癸二烯醛等均呈现降低趋势,占挥发油总量的6.91%~52.03%; 2, 4-二叔丁基酚、2-十五烷酮、棕榈酸甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、bicyclo [9.3.1] pentadeca-3, 7-dien-12-ol、亚油酸甲酯、4, 8, 12, 15, 15-pentamethyl-, [1R-(1R\*, 3E, 7E, 11R\*, 12R\*)]、(E)油酸甲酯等呈升高趋势,占挥发油总量的11.65%~69.56%。另外, 8种姜炙品中来源于生品的成分数量分别为34、34、35、34、21、38、36、32种;与生姜比较,姜炙品中大多数挥发性成分不再出现,并且种类较少,仅分别为7、5、7、4、2、6、4、13种,同时含量呈降低趋势;与生品、生姜比较,8种姜炙品中新增成分数量分别为9、10、5、11、21、6、8、5种,消失成分数量分别为48、50、48、51、66、45、49、44种,可能是栀子姜炙后苦寒药性缓和、温中止呕作用增强的主要原因之一,表明不同姜炙方法对姜栀子挥发性成分含量、化学成分组成仍存在较大影响<sup>[14-16]</sup>。

为了进一步研究不同姜炙方法之间的区别,本实验采用主成分分析、判别分析对姜栀子挥发性成分进行研究,发现第1~4、6~8种样品姜炙方法为一类,第5种样品单独为1类,区别在于姜汁喷洒的方法,其中第2~4、6~8种样品均为“闷润炒制”,第5种样品为“喷汁炒制”,表明姜炙喷洒方式对其挥发性成分含量及化学成分组成产生较大影响。另外,在第1种姜炙方法中虽然姜汁喷洒方法也采用了“喷汁”,但由于采用了较强的炮制火力,基本等同于炒炭的温度,而且其间还需要灭火星,故栀子的细胞、组织结构更疏松,更易于与姜汁进行结合反应,能达到“闷润”效果,故栀子炒制的程度在一定程度上也会影响姜栀子挥发性成分种类和含量。

综上所述,不同姜炙方法对姜栀子挥发性成分总量及化学组成存在一定影响。今后,将结合姜栀子温中止呕药理作用来确定其主要药效活性成分,从而为规范相关炮制

工艺及质量标准提供理论依据。

#### 参考文献:

- [1] 李雨田. 姜栀子配伍炮制的物质基础内涵研究[D]. 北京: 中国中医科学院, 2012.
- [2] 何堂清. 基于数据挖掘的黄疸病医案“证-治-效”规律研究[D]. 武汉: 湖北中医药大学, 2017.
- [3] 徐波. 基于中医临床科研信息共享系统挖掘王平教授从神论治失眠经验[D]. 武汉: 湖北中医药大学, 2016.
- [4] 李丽, 肖永庆, 栾兰, 等. 不同炮制方法对栀子姜炙前后二萜色素类成分的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(4): 39-41.
- [5] 曹虹虹, 严维花, 郭爽, 等. 栀子姜炙工艺及姜炙前后化学成分变化研究[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(24): 5413-5420.
- [6] 北京市药品监督管理局. 北京市中药炮制规范(1986年版)[S]. 北京: 北京卫生局, 1986: 255.
- [7] 河南省卫生厅. 河南省中药材炮制规范[S]. 郑州: 河南人民出版社, 1974: 258.
- [8] 贵州省卫生厅. 贵州省中药饮片炮制规范(1986年版)[S]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1988.
- [9] 山东省革命委员会卫生局. 山东省中草药炮制规范[S]. 济南: 山东人民出版社出版, 1975: 165.
- [10] 天津市食品药品监督管理局. 天津市中药饮片炮制规范[S]. 天津: 天津市食品药品监督管理局, 2012: 136.
- [11] 中华人民共和国卫生部药政管理局. 全国中药炮制规范[S]. 北京: 人民卫生出版社, 1988: 180.
- [12] 梅开丰, 张祯祥. 建昌帮中药传统炮制法[M]. 抚州: 江西省南城县整理建昌帮中药传统小组, 1986: 295.
- [13] 毛维伦, 余南才, 徐腊英. 常用饮片工艺及标准[M]. 武汉: 湖北人民出版社, 2006: 79.
- [14] 刘婧, 黄潇, 付小梅, 等. 栀子炮制过程中颜色及5种成分的动态变化[J]. 中成药, 2017, 39(11): 2350-2355.
- [15] 黄雪松, 陈雅雪. GC-MS法比较鲜姜与干姜的风味物质[J]. 中国食品学报, 2007, 7(5): 133-138.
- [16] 何平平, 钟凌云. 干姜、生姜及其炮制辅料姜汁的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(6): 219-223.