

枳壳不同炮制方法对其挥发油的影响

★ 湛瑞林 何行真 龚千峰 (江西中医学院 南昌 330006)

摘要:测定了江西樟帮、建昌帮与中国药典方法炮制的枳壳不同炮制品挥发油含量及其组分,单因素方差分析 q 检验法进行多重比较的结果表明,江西的两种炮制方法与药典法的饮片的挥发油含量无显著差异。

关键词:枳壳;樟帮;建昌帮;挥发油

中图分类号:R 283.3 **文献标识码:**A

枳壳为芸香科植物酸橙 *Citrus aurantium* L. 及其栽培变种的干燥未成熟果实^[1],具有宽胸理气、行气消胀的功效,为江西的道地药材,称为“江枳壳”。本文就枳壳的江西建昌帮、樟帮的两种炮制方法与药典记载的炮制方法挥发油含量及其组分进行了比较,为江西的枳壳炮制方法工艺的规范化、质量标准的制定提供参考。

1 实验材料和仪器

1.1 药材 枳壳采自于樟树当年产药材,经鉴定为芸香科植物酸橙 *Citrus aurantium* L. 及其栽培变种的干燥未成熟果实。麦麸购买于江西省樟树市药材大市场。蜂蜜为枣花蜜炼制而成。

1.2 仪器 英国质谱公司 TRIO-2000Q 气质联用仪,挥发油测定器,水分测定器,Mettler AE240 十万分之一天平。

2 实验方法与结果

2.1 枳壳不同炮制品样品的制备 按照文献^[2,3]记载的方法分别炮制建昌帮生枳壳与建昌帮蜜麸炒枳壳、樟帮生枳壳与樟帮麸炒枳壳、药典生枳壳与药典麸炒枳壳等样品,并将果瓢收集备用。

2.2 枳壳不同炮制品的挥发油含量及其组分分析

2.2.1 枳壳不同炮制品挥发油含量的测定 取饮片样品粗粉 100 g,按照中国药典方法提取挥发油,并测定其物理常数。结果见表 1。

挥发油含量由大到小的顺序为:

原药材>建昌帮蜜麸炒枳壳>药典法生枳壳>

樟帮麸炒枳壳>樟帮生枳壳>建昌帮生枳壳>药典法麸炒枳壳>果瓢。且江西法麸炒枳壳>江西法生枳壳、药典法生枳壳>药典法麸炒枳壳,果瓢挥发油含量约为原药材的 6.85%。

表 1 枳壳不同炮制品的挥发油含量、物理性质对照 ($n=3$)

样品名称	含量 /ml·(100 g) ⁻¹	色泽	折光率	比重
建昌帮生枳壳	0.641±0.028	淡黄色	1.447 1	0.798
建昌帮蜜麸炒枳壳	0.768±0.035	黄色	1.466 3	0.801
樟帮生枳壳	0.652±0.071	淡黄色	1.436 7	0.789
樟帮麸炒枳壳	0.728±0.071	黄色	1.458 1	0.831
药典法生枳壳	0.748±0.015	淡黄色	1.443 5	0.790
药典法麸炒枳壳	0.636±0.064	黄色	1.463 8	0.826
原药材	0.891±0.025	淡黄色	1.427 2	0.792
果瓢	0.061±0.000	红棕色	1.987 6	0.904

2.2.2 枳壳不同炮制品的挥发油组分 GC-MS 分析 将上述提取的挥发油用无水硫酸钠脱水后,进行 GC-MS 分析。分析条件为:

毛细管柱:BP×530 m×0.25 mm。

程序升温:2 分钟内升到 60℃后以 5℃/min 升至 150℃,维持 1 分钟,再以 10℃/min 速度升至 280℃。

进样口温度:250℃,离子源温度:200℃,流速(He)30:1,毛细柱前压:split。

电离方式:EI;EM:650 V;发射电流:0.25 mA;电子能量:70 eV;进样量:2 μL。

成分鉴定以标准质谱记录资料为依据,各组分含量按照归一化法计算,结果见表 2。

作者简介:湛瑞林,硕士,副主任医师。主要从事中药炮制研究。

表2 枳壳不同炮制品挥发油组分 GC/MS 分析

序号	化合物名称		分子式	分子量	相对含量(%)							
					建生	建炒	樟生	樟炒	药生	药炒	药材	果瓢
1	α -thujene	α -侧柏烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.162	0.185	0.234	0.219	0.022	0.218	0.264	
2	α -pinene	α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	1.388	1.297	1.576	1.317	1.546	1.353	1.954	0.174
3	camphene	莜烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.312	0.068	0.070	0.144	0.051	0.075		
4	linalool, acetate	乙酸芳樟酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196		0.279	0.329	0.440	0.373	0.339		0.118
5	β -myrcene	月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	136	2.993	2.811	2.815	2.939	0.290	2.611	3.785	0.175
6	3-tetradecyne	3-十四烯	C ₁₄ H ₂₆	194								0.320
7	3-octadecyne	3-十八烯	C ₁₈ H ₃₄	250								0.384
8	limonene	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136	53.311	55.867	56.489	57.617	58.649	59.322	60.386	7.604
9	3-cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, acetate	醋酸 4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-醇酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	7.653	8.590	9.352	8.909	10.650	9.680	10.301	0.904
10	linalool oxide, cis	顺-氧化芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	2.388	2.008	2.739	1.844	3.604	2.469	3.108	3.115
11	1, 3-cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	1-甲基-4-异丙基-1, 3-环己二烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.507	0.573	0.686	0.565	0.725	0.583	0.801	
12	β -pinene	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136								1.150
13	linalool oxide, trans	反-氧化芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	1.277	1.013	1.474	0.928	1.955	1.311	1.610	1.347
14	2-carene	2-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	136								0.235
15	γ -terpinene	γ -松油烯	C ₁₀ H ₁₂	132	0.111	0.073	0.140	0.062	0.094	0.120	0.111	0.870
16	linalool	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	8.831	8.712	8.804	7.150	6.186	6.909	3.563	4.995
17	nonanal	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142	0.365	0.506	0.308					
18	p-cymene	对-聚伞花素	C ₁₀ H ₁₄	134	0.096	0.131			0.549	0.092	0.086	
19	borneol	龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154						0.029		
20	norone	橙花酮	C ₁₃ H ₂₂ O	194	0.081	0.156	0.095	0.151	0.137	0.086		
21	1, 4-cyclohexadiene, 3-ethenyl-1, 2-dimethyl-	3-乙基-1, 2-二甲基-1, 4-环己二烯	C ₁₀ H ₁₄	134	0.045				0.048	0.039		
22	terpinyl acetate	乙酸松油酯	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194					0.149			
23	citronellal	香茅醛	C ₁₀ H ₁₈ O	154		0.117			0.130			
24	5-caranol, trans, trans-(+)-		C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.052	0.054				0.039	0.081	
25	cis-beta-terpineol	顺- β -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.271				0.130		0.125	
26	menthone	薄荷酮	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.649	2.479	2.267	2.008	2.349	2.060	2.575	0.536
27	nerol oxide	橙花醚	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.216	0.340	0.261	0.308	0.287	0.226		
28	α -terpineol	α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	3.467	3.073	4.194	2.592	3.808	3.375	3.108	3.760
29	fenchy alcohol	小茴香醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.438	0.253	0.416	0.170	0.254	0.293	0.160	0.707
30	l-citronelol	L-香茅醇	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.651		0.595	0.643	0.718	0.556		
31	cyclohexanone, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, trans	顺式, 2-甲基-5-异丙基-环己酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152							0.076	0.104
32	2-cyclohexen-1-ol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-, trans	顺式, 2-甲基-5-异丙基-环己-2-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.695	0.691	0.845	0.622	0.692	0.611	0.746	0.090
33	2-cyclohexen-1-ol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-, cis	顺式, 2-甲基-5-异丙基-环己-2-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.188	0.166	0.191	0.180	0.217	0.185	0.101	
34	carveol	香芹醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.227	0.379	0.285	0.377		0.217		
35	isopiperitone	异胡椒酮	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.317	0.384	0.382	0.317	0.387	0.330	0.215	0.168
36	citral	柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.132	0.151	0.172	0.123	0.114	0.135	0.074	0.690
37	perillaldehyde	紫苏醛	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.260	0.316	0.300	0.273	0.247	0.293	0.144	0.171
38	thymol	百里香酚	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.242	0.290	0.280	0.223	0.214	0.210	0.139	0.141
39	carvacrol	香荆芥酚	C ₁₀ H ₁₄ O	150					0.101			
40	carvone	香芹酮	C ₁₀ H ₁₄ O	150							0.085	
41	p-tolyl acetate	乙酸对苯甲酯	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	0.146	0.152			0.105		0.108	
42	γ -elemene	γ -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204								0.208
43	citronelol acetate	酯酸香茅醇	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198					0.037			
44	geranyl acetate, (E)	(E)酯酸香叶酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.450	0.519	0.491	0.122	0.400	0.471	0.417	0.533
45	α -copaene	α -王古王巴烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.052	0.043	0.098	0.023	0.060	0.097	0.046	1.425
46	β -elemene	β -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204								1.451
47	elemene	榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204								0.309
48	geranyl acetate, (Z)	(Z)酯酸香叶酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.092	0.103	0.084	0.470	0.135	0.097	0.075	
49	γ -cadinene	γ -毕澄茄烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.138	0.073	0.179	0.104	0.096	0.371	0.063	5.668
50	β -farnesene	β -金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	204						0.069		1.181
51	α -farnesene	α -金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.247	0.199	0.614	0.308	0.286	0.476	0.275	0.186
52	naphthalene, 1, 2, 4a, 5, 8, 8a-hexahydro-4, 7-dimethyl-1-(1-methylethenyl)-	1, 2, 4a, 5, 8, 8a-六氢-4, 7-二甲基-1-异丙基-萘	C ₁₅ H ₂₄	204	0.021	0.025		0.095	0.111	0.059	0.110	0.217

表 2 枳壳不同炮制品挥发油组分 GC/MS 分析(续)

序号	化合物名称	分子式	分子量	相对含量(%)								
				建生	建炒	樟生	樟炒	药生	药炒	药材	果瓢	
53	isocadinene	异毕澄苣烯	C ₁₅ H ₂₄	204						0.047		
54	δ-cadinene	δ-毕澄茄烯	C ₁₅ H ₂₄	204							0.026	
55	β-bisabolene	β-甜没药烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.036		0.090	0.035		0.085		
56	naphthalene, 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8α-octahydro-7-methyl-4-methylene	1,2,3,4,4α,5,6,8α-八氢-7-甲基-4-亚甲基-萘	C ₁₅ H ₂₄	204	0.175	0.111	0.283			0.393		0.457
57	benzene, tris (1-methylethyl)-	三异丙基-苯	C ₁₅ H ₂₄	204					0.062			
58	eudesmol	桉叶醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.080	0.090	0.064	0.071	0.069	0.085	0.063	0.460
59	benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-(2-propenyl)-	1,2,3-三甲氧基-5-(2-丙基)-苯	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208							0.027	
60	(-)-spathulenol	匙叶桉叶醇	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.071	0.116	0.074	0.084	0.095	0.086	0.060	0.167
61	elemol	槐香醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.060	0.076	0.091	0.048	0.085	0.121	0.069	1.619
62	nerolidol	橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.120	0.163	0.206	0.075	0.114	0.061	0.107	1.754
63	β-caryophllene	β-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204						0.043		
64	cis-β-bergamotene	顺-β-香柠檬烯	C ₁₅ H ₂₄	204								1.518
65	humulene	蛇麻烯	C ₁₅ H ₂₄	204								0.600
66	γ-caryophllene	γ-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204						0.068		1.049
67	trans-α-bergamotene	反-α-香柠檬烯	C ₁₅ H ₂₄	204								0.948
68	bisabolene	红没药醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222						0.291		
69	benzoic acid, 2-hydroxy-, 2-methylpropylester 1H-3a,	安息香酸-2-羟基-2-苯甲酯	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194							0.032	
70	7-methanoazulene, octahydro-1,4,9,9-tetramethyl-	8H-1,4,9,9-四甲基-1H-3a,7-亚甲基甘菊环	C ₁₅ H ₂₆	206							0.079	
71	α-cubiene	α-库比烯	C ₁₅ H ₂₄	204								0.295
72	β-cubiene	β-库比烯	C ₁₅ H ₂₄	204								0.149
73	α-guaiene	愈创木烯	C ₁₅ H ₂₄	204								0.424
74	octanal, 2-(phenylmethylene)-	2-苯甲基-辛醛	C ₁₅ H ₂₀ O	216					0.128			
75	γ-murolene	γ-衣兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	204						0.032		
76	pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	14-甲基-十五烷酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270					0.849	0.029		0.342
77	benzoic acid, 2-hydroxy-, phenylmethyl ester	安息香酸-2-羟基-苯甲酯	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	228						0.167		
78	1,2-benzenedicarboxylic acid, butyl-2-methylpropyl ester	1,2-苯二羧酸-丁基-2-甲基丙酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278					0.902			
79	tetradecanoic acid	十四酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	5.854	5.430	2.248	5.993	1.338	2.096	0.095	1.010
80	7-acetyl-6-ethyl-1, 1, 4, 4-tetramethyltetralin		C ₁₈ H ₂₆ O	258							0.049	
81	octadecanoic acid	十八酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284							2.875	22.083
82	hinesol	苍术醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222								0.732
83	isolongifolene	异长叶烯	C ₁₅ H ₂₄	204								0.668
84	cedrol	柏木醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222								3.227
85	9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-	9,12-十八碳二烯酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280		1.938		2.453	0.454		1.820	
86	9,17-octadecadienal, (Z)-	9,17-十八烯醛(Z)	C ₁₈ H ₃₂ O	264	2.780							12.402
87	phytol	植醇	C ₂₀ H ₄₀	280			0.179			0.258		1.473
88	heptacosane	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	380	0.193					0.497		2.388
89	hexatricontane	三十六烷	C ₃₆ H ₇₄	506	0.158					0.236		1.125
90	2-pentadecanone, 6, 10, 14-, trimethyl-	6,10,14-三甲基-2-十五酮	C ₁₈ H ₃₆ O	268								0.570
91	10,13-octadecadienoic acid, methyl ester	10,13-十八碳二烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294								0.553
合 计					100	100	100	100	100	100	100	95
组 分 合 计 数 量					46	42	39	38	46	52	43	56

分析结果表明,不同炮制品挥发油的组分有一定的差异,鉴定组分数量的多少顺序为:果瓢>药典

法麸炒枳壳>建昌帮、药典法生枳壳>原药材>建昌帮蜜麸炒枳壳>樟帮生枳壳>樟帮麸炒枳壳。

其主要成分柠檬烯含量由大到小的顺序为:原药材>药典法麸炒枳壳>药典法生枳壳>樟帮麸炒枳壳>樟帮生枳壳>建昌帮蜜麸炒枳壳>建昌帮生枳壳>果瓢,且果瓢所含的柠檬烯约为原药材的12.59%,其组分主要分布在分子量较大的区域。有部分属于萜类、倍半萜类化学成分。

3 讨论与小结

(1)果瓢的挥发油含量仅为原药材6.85%,而挥发油中主要成分柠檬烯的相对含量仅为原药材的12.60%,绝对含量相当于原药材的0.86%。果瓢挥发油鉴定了56个组分,其中31个组分的分子量在200以上,且有部分属于萜类、倍半萜类化学物质。去除果瓢不仅可以去除非药用部位,相对提高饮片有效化学成分的含量,提高临床疗效,而且可以消除副作用。这从侧面进一步验证了挥发油主要存在于果皮中^[4~6]。

(2)单因素方差分析 q 检验法进行多重比较的结果表明,江西的两种炮制方法与药典法饮片的挥发油含量无显著差异。结果见表3。

(3)枳壳经过麸炒后,果皮组织变得疏松、油室破裂,增加了挥发油、黄酮的溶出率^[7],提高了有效成分的溶出率,可增强枳壳行气消胀的作用。这不仅与“欲制其燥性,助其消导,可炒置用之”,“炒后利气较速”的论述一致,而且与现代药理实验研究的“含挥发油的炮制品明显比不含挥发油的炮制品对兔肠平滑肌收缩幅度有更明显影响,含挥发油抑制作用增强”^[8]结论相吻合。

(4)不同炮制品的有效成分各组间的比例发生了变化,如柠檬烯/芳樟醇以枳壳原药材为最低或次低,生枳壳的柠檬烯/香叶醇比值均比麸炒枳壳低。由于有效成分间量的比较发生变化,导致了临床疗效的变化。

表3 枳壳不同炮制品挥发油多重比较

序号	比较组(A与B)	P值
1	建昌帮生枳壳与建昌帮蜜麸炒枳壳	≤ 0.05
2	建昌帮生枳壳与樟帮生枳壳	> 0.05
3	建昌帮生枳壳与樟帮麸炒枳壳	> 0.05
4	建昌帮生枳壳与药典法生枳壳	> 0.05
5	建昌帮生枳壳与药典法麸炒枳壳	> 0.05
6	建昌帮生枳壳与原药材	≤ 0.01
7	建昌帮蜜麸炒枳壳与樟帮生枳壳	> 0.05
8	建昌帮蜜麸炒枳壳与樟帮麸炒枳壳	> 0.05
9	建昌帮蜜麸炒枳壳与药典法生枳壳	> 0.05
10	建昌帮蜜麸炒枳壳与药典法麸炒枳壳	> 0.05
11	建昌帮蜜麸炒枳壳与原药材	> 0.05
12	樟帮生枳壳与樟帮麸炒枳壳	> 0.05
13	樟帮生枳壳与药典法生枳壳	> 0.05
14	樟帮生枳壳与药典法麸炒枳壳	> 0.05
15	樟帮生枳壳与原药材	≤ 0.01
16	樟帮麸炒枳壳与药典法生枳壳	> 0.05
17	樟帮麸炒枳壳与药典法麸炒枳壳	> 0.05
18	樟帮麸炒枳壳与原药材	≤ 0.05
19	药典法生枳壳与药典法麸炒枳壳	> 0.05
20	药典法生枳壳与原药材	≤ 0.05
21	药典法麸炒枳壳与原药材	≤ 0.01

注: $P>0.05$ 差别无显著意义, $P\leq 0.05$ 差别有显著意义, $P\leq 0.01$ 差别有极显著意义。

参考文献

- [1]江苏新医学院编. 中药大辞典[M]. 上海:上海科学技术出版社,1986.1 507
- [2]龚千锋主编. 樟树中药炮制全书[M]. 南昌:江西科学技术出版社,1990.238
- [3]国家药典委员会. 中国药典(一部)[M]. 北京:化学工业出版社,2000.200
- [4]殷玉生. 枳壳挥发油的测定[J]. 中药通报,1982(1):39
- [5]杨书斌,王琦. 从化学成分看枳壳去瓢的意义[J]. 中成药,1989,11(10):20
- [6]龚千锋. 枳实不同炮制品对其挥发油的影响[J]. 江西中医药,1988(4):42
- [7]朱正义. 枳壳麸炒前后黄酮苷的分析比较[J]. 中药材,1994,17(6):30
- [8]马亚兵. 枳壳的胃肠作用及炮制前后的变化[J]. 中药药理与临床,1996,12(6):28

(收稿日期:2003-10-15)

Influence on Volatile Oil of Preparing Fructus Aurantii Immaturus

CHEN Rui-lin ,HE Xing-zhen,GONG Qian-feng

(Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine,Nanchang 330006)

Absrtact: The article reports the studies by contrast on the preparing methods between Zhang faction ,Jianchang faction and which is collected in the Chinese Pharmacopeia. The experiments determined the content of volatile oil. Comparing the different slices in many sides, it has shown that there is no remarkable difference between the preparing methods by single factor deviration square ananlysis -q test method.

Key Words: Fructus Aurantii Immaturus, preparing , Zhang faction , Jianchang faction , content of volatile oil