

基于 HS-SPME-GC-MS 分析阿胶、龟甲胶、鹿角胶 3 种动物胶蛤粉烫炮制前后挥发性成分变化

杜莉杰^{1,2}, 张 帅^{1,2}, 王计童¹, 朱建光^{1,2*}, 张振凌^{1,2,3*}

1. 河南中医药大学, 河南 郑州 450046

2. 河南省中药特色炮制技术工程研究中心, 河南 郑州 450046

3. 呼吸疾病中医药防治省部共建协同创新中心, 河南 郑州 450046

摘要:目的 分析探讨蛤粉烫对阿胶、龟甲胶、鹿角胶 3 种动物胶挥发性成分的影响。方法 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱 (headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 对阿胶、龟甲胶、鹿角胶 3 种动物胶、其炮制品及原料中的挥发性成分进行分析, 并结合相对气味活度值 (relative odor activity value, ROAV) 法分析其中的关键香气成分。结果 驴皮、龟甲、鹿角、阿胶、龟甲胶、鹿角胶、阿胶珠、龟胶珠、鹿胶珠的挥发性成分中分别鉴定出 36、40、54、39、36、34、48、54、38 种化合物。阿胶、阿胶珠中的杂环类、烷烃类、醇类相对含量最高, 龟甲胶、龟胶珠中的酯类相对含量最高, 鹿角胶、鹿胶珠中的醛类相对含量最高, 3 种动物胶经蛤粉烫后, 成分相同变化趋势为烷烃类含量均升高, 醇类、醛类含量均下降, 共有成分 2-戊基呋喃、戊醛、己醛、正辛醛含量均下降, 2,6,10-三甲基十四烷、壬醛含量均升高。ROAV 法确定了 3 种动物胶、胶珠的 5 种有关键香气成分, 分别为戊醛、己醛、庚醛、正辛醛、壬醛。结论 3 种动物胶在蛤粉烫前后, 挥发性成分变化存在一定的共性和个性联系, 该结果可为动物胶的蛤粉烫炮制研究提供参考。

关键词: HS-SPME-GC-MS; 炮制; ROAV 法; 驴皮; 龟甲; 鹿角; 阿胶; 龟甲胶; 鹿角胶; 阿胶珠; 龟胶珠; 鹿胶珠; 2-戊基呋喃; 戊醛; 己醛; 正辛醛; 2,6,10-三甲基十四烷; 壬醛; 庚醛

中图分类号: R283.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)04-1030-12

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.04.009

Changes of volatile components in *Asini Corii Colla*, *Testudinis Carapacis et Plastris Colla* and *Cervi Cornus Colla* before and after clam powder stir-frying by HS-SPME-GC-MS

DU Li-jie^{1,2}, ZHANG Shuai^{1,2}, WANG Ji-tong¹, ZHU Jian-guang^{1,2}, ZHANG Zhen-ling^{1,2,3}

1. Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

2. Henan Research Center for Special Processing Technology of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

3. Co-construction Collaborative Innovation Center for Chinese Medicine and Respiratory Diseases by Henan & Education Ministry, Zhengzhou 450046, China

Abstract: Objective The effects of clam powder stir-frying on volatile components of Ejiao (*Asini Corii Colla*, ACC), Guijiaojiao (*Testudinis Carapacis et Plastris Colla*, TCPC) and Lujiaojiao (*Cervi Cornus Colla*, CCC) were analyzed. **Methods** The volatile components from three kinds of animal glue, processed products by clam powder stir-frying, and their raw products by HS-SPME-GC-MS, combined with relative odor activity value (ROAV) to analyze the volatile flavor compounds of samples. **Results** There were 36, 40, 54, 39, 36, 34, 48, 54 and 38 volatile compounds identified from donkey skin, Gujia (*Testudinis Carapax et Plastrum*, TCP), Lujiao (*Cervi Cornu*, CC), ACC, TCPC, CCC, Ejiaozhu, Guijiaozhu and Lujiaozhu. The relative content of heterocycles, alkanes, alcohols in ACC and Ejiaozhu were the highest, the relative content of ester compounds in TCPC and Guijiaozhu was the highest, the

收稿日期: 2021-09-01

基金项目: 公益性行业专项—中药炮制技术传承基地建设 (00104296)

作者简介: 杜莉杰 (1996—), 女, 硕士研究生, 从事中药饮片质量及炮制作用机制研究。E-mail: 1431148010@qq.com

*通信作者: 朱建光, 博士生导师, 教授, 从事中药饮片质量及炮制作用机制研究。E-mail: 13503859285@139.com

张振凌, 博士生导师, 教授, 从事中药饮片质量及炮制作用机制研究。E-mail: zhangz6758@163.com

relative content of aldehyde compounds in CCC and Lujiaozhu was the highest. After three kinds of animal glue were scalded with clam powder, the content of alkanes was increased, and the content of alcohol and aldehyde components were decreased. The content of common components in these products of 2-pentylfuran, valeraldehyde, hexanal and *n*-octanal were decreased, while the content of 2,6,10-trimethyltetradecane and nonanal were increased. ROAV method was used to determine the five common key aroma components of three kinds of animal glue and Jiaozhu by clam powder stir-frying, which were valeraldehyde, hexanal, heptanal, *n*-octanal and nonanal. **Conclusion** The changes of volatile components of the three kinds of animal glue in the process of clam powder stir-frying had some common and individual relationship, which could provide reference for the study of clam powder stir-frying.

Key words: headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry; processing; relative odor activity value method; donkey skin; *Testudinis Carapax et Plastrum*; *Cervi Cornu*; *Asini Corii Colla*; *Testudinis Carapacis et Platri Colla*; *Cervi Cornus Colla*; Ejiaozhu; Guijiaozhu; Lujiaozhu; 2-pentylfuran; pentanal; hexanal; *n*-octanal; 2,6,10-trimethyltetradecane; nonanal; heptanal

阿胶、龟甲胶、鹿角胶是以动物的皮、甲、角为原料，经水煎煮、浓缩制成的固体胶，是动物药中常用的补益中药；阿胶珠、龟胶珠、鹿胶珠为胶类药物经烘软、切丁、用蛤粉烫至内无溏心后制成的类圆球形饮片，蛤粉烫是胶类药物最常用的炮制方法之一，主要目的是为了降低胶类中药的黏腻之性，矫正其不良气味便于服用，使之质地酥脆，利于粉碎，便于入丸、散剂。动物胶、胶珠及其原料在动物中药中应用较为广泛，现代药理研究表明动物胶具有补血^[1-3]、提高免疫力^[4-5]、抗骨质疏松^[6-8]、抗炎镇痛^[9-11]等作用，近年来对其研究大多围绕其化学成分与药理作用，除了阿胶外对其他动物中药香气的研究却少见^[12-15]。阿胶、龟甲胶、鹿角胶本身带有浓重的动物腥气，经蛤粉烫后腥臭味减少，研究动物胶、胶珠的挥发性物质并对其香气进行追踪和调控，对3种动物胶、胶珠的服用口感、临床应用及其产品开发利用有着重要的指导意义。

采用顶空-固相微萃取法(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)是一种能快速分析化工、食品等中挥发性成分常用的萃取技术，可直接与气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用鉴定样品中各种挥发性风味成分，而挥发性风味成分与其阈值具有紧密联系，相对气味活度值(relative odor activity value, ROAV)为一种通过阈值确定风味贡献程度的新指标。故本实验采用HS-SPME-GC-MS分析3种动物胶蛤粉烫炮制前后及其原料挥发性成分的变化情况，结合ROAV法确定其中各风味物质对各个中药整体风味的贡献大小，旨在为研究蛤粉烫对胶类中药的影响提供参考，也为驴皮、龟甲、鹿角、阿胶、龟甲胶、鹿角胶、阿胶珠、龟胶珠、鹿胶珠的风味数据和评价方法提供支撑。

1 材料与材料

1.1 仪器

1310/8000型气相色谱-质谱联用仪，赛默飞世尔科技(中国)有限公司；57328-U型DVB萃取头，美国色谱科公司；KQ-500DV型超声清洗机，昆山市超声仪器有限公司；BSA224S-CW型万分之一天平，赛多利斯科学仪器(北京)有限公司；BJ-150型高速多功能粉碎机，北京中兴伟业仪器有限公司。

1.2 材料

无水乙酸钠，批号20170602，天津市风船化学试剂科技有限公司；乙二胺四乙酸溶液(批号C11884639)、异硫氰酸苯酯(批号C10116133，质量分数98%)，上海麦克林生化科技有限公司；甘氨酸、丙氨酸、*L*-羟脯氨酸、*L*-脯氨酸对照品，批号分别为PS170627-11、PS170627-12、PS170627-13、PS170627-14，成都普思生物科技股份有限公司；黄酒，批号20170107A，绍兴柯桥第三酒厂；单晶冰糖，批号20190223，武汉财成味美食品有限公司；食用调和油，批号20181223，益海粮油工业有限公司；冰乙酸、乙腈、甲醇为色谱纯；水为超纯水。

驴皮、龟甲、鹿角均购自龟鹿药业集团有限公司，由河南中医药大学炮制学科张振凌教授鉴定，分别为马科马属动物驴*Equus asinus* L.的干燥皮或鲜皮，龟科乌龟属动物乌龟*Chinemys reevesii* (Gray)的背甲及腹甲，鹿科鹿属动物梅花鹿*Cervus nippon* Temminck已骨化的角或锯茸后翌年春季脱落的角基。考虑原料及其胶、胶珠需要保持紧密联系性，除原料外，样品进行实验室自制所得，以致动物胶、胶珠及其原料在同一水平，以便其所含成分的追踪。

2 方法与结果

2.1 样品制备

2.1.1 驴皮 取驴皮100g，粉碎过二号筛，备用。

2.1.2 阿胶^[16] 取驴皮,将驴皮浸泡去毛,切块洗净,加入3倍量水,分次水煎4h,煎煮3次,滤过,合并滤液,浓缩(可分别加入适量的黄酒、冰糖及豆油)至稠膏状,冷凝,切块,晾干,粉碎,过二号筛,备用。

2.1.3 阿胶珠^[16] 取阿胶,烘软,切成1cm左右的丁,用蛤粉烫至成珠,内无溏心时,取出,筛去蛤粉,放凉,粉碎,过二号筛,备用。

2.1.4 龟甲 取龟甲100g,粉碎过二号筛,备用。

2.1.5 龟甲胶^[16] 将龟甲漂泡洗净,加入3倍量水,分次水煎4h,煎煮3次,滤过,合并滤液(或加入白矾少许),静置,滤取胶液,浓缩(可加适量的黄酒、冰糖及豆油)至稠膏状,冷凝,切块,晾干,粉碎,过二号筛,备用。

2.1.6 龟胶珠^[17] 将龟甲胶砸碎如黄豆大小,再取适量蛤粉,置锅内,用文火加热,炒至滑利状态时,加入龟甲胶碎块,迅速拌炒至胶粒鼓起圆球(珠)形,内无溏心时,迅速出锅,筛去蛤粉,放凉,粉碎,过二号筛,备用。

2.1.7 鹿角 取鹿角100g,粉碎过二号筛,备用。

2.1.8 鹿角胶^[16] 将鹿角锯段,漂泡洗净,加入9倍量水,分次水煎4h,煎煮3次,滤过,合并滤液(或加入白矾细粉少量),静置,滤取胶液,浓缩(可加适量黄酒、冰糖和豆油)至稠膏状,冷凝,切块,晾干,粉碎,过二号筛,备用。

2.1.9 鹿胶珠^[18] 将蛤粉置锅内,文火加热至翻动显灵活状态后,投入净鹿角胶方块,翻动至鼓起圆球形,内无溏心(无胶茬)时,取出,筛去蛤粉,放凉,粉碎,过二号筛,备用。

制得的阿胶、龟甲胶、鹿角胶按照《中国药典》2020年版4种氨基酸含量测定,结果符合标准。

2.2 HS-SPME-GC-MS 检测

2.2.1 HS-SPME法 参照张鹏云等^[12]的方法,略作修改。分别精密称取2.0g驴皮、阿胶、阿胶珠、龟甲、龟甲胶、龟胶珠、鹿角、鹿角胶、鹿胶珠、蛤粉粉末,置于10mL的顶空瓶中,旋紧瓶盖密封,水浴温度70℃,将经过老化处理的固相微萃取头插入到顶空瓶中,推出萃取头,使萃取头处于样品上方2cm,顶空萃取50min,将固相微萃取装置迅速插入GC-MS仪进样口,于250℃下解析5min,进行分析。萃取样品前,萃取纤维头均应在250℃下老化15min。

2.2.2 GC-MS 分析条件

(1) 色谱条件:采用DB-WAX石英弹性毛细管柱(30m×0.32mm,0.25μm);以氦气(99.99%)为载气;程序升温(初始温度40℃,保持2min,然后以5℃/min的速率升温至180℃,保持2min,再以15℃/min速率升温至250℃,保持3min);体积流量1.2mL/min;进样口温度250℃;分流比10:1。

(2) 质谱条件:电子轰击离子源(EI);离子源温度280℃;电子能量70eV;采集范围为全扫描;质量扫描范围m/z 35~450,溶剂延迟3min。

2.2.3 定性与定量分析 定性方法:未知化合物的质谱通过与NIST Version 1.7图谱库进行比对。定量方法:通过Agilent自带的化学工作站数据处理系统,并用气相色谱峰面积归一化定量计算每种成分的相对质量分数。

2.2.4 关键风味化合物的确定 利用ROAV法鉴定各样品关键风味化合物,其大小可以反映各物质对样品风味的贡献。ROAV≥1的挥发性化合物是关键气味化合物,0.1≤ROAV<1的化合物对各样品气味具有修饰作用。定义ROAV=100为对样品贡献程度最大的挥发性风味物质,按公式计算ROAV。

$$ROAV \approx 100 \times C_i T_{\max} / C_{\max} T_i$$

C_{\max} 是最大成分的相对含量,对总体的风味的贡献最大; T_{\max} 是相应的气味阈值(μg/kg); C_i 为待测成分相对含量; T_i 为待测成分气味阈值(μg/kg)

2.3 样品测定

通过化学工作站进行数据处理并利用峰面积归一化法计算驴皮、阿胶、阿胶珠、龟甲、龟甲胶、龟胶珠、鹿角、鹿角胶及鹿胶珠的总离子流图中各组分的相对质量分数,使用质谱数据库对各峰的质谱图进行检索,确定各组分。

2.3.1 3种动物胶、炮制品胶珠及其原料同一水平的挥发性成分分析 根据优化的条件和程序,测定驴皮、阿胶、阿胶珠、龟甲、龟甲胶、龟胶珠、鹿角、鹿角胶、鹿胶珠、辅料蛤粉中的挥发性成分,得到各样品的总离子流色谱(total ion chromatogram, TIC)图,见图1~3。从图中可清晰看出,动物胶、胶珠、原料及辅料蛤粉挥发性香气成分差异明显。

结果从驴皮、阿胶和阿胶珠分别鉴定出了36、39、48种成分,3者共有成分8种,包括杂环类1种(2-戊基咪喃)、烷烃类1种(正十四烷)、酯类1种(水杨酸甲酯)、醛类5种(戊醛、己醛、庚醛、正辛醛、壬醛),见表1。从龟甲、龟甲胶和龟胶珠

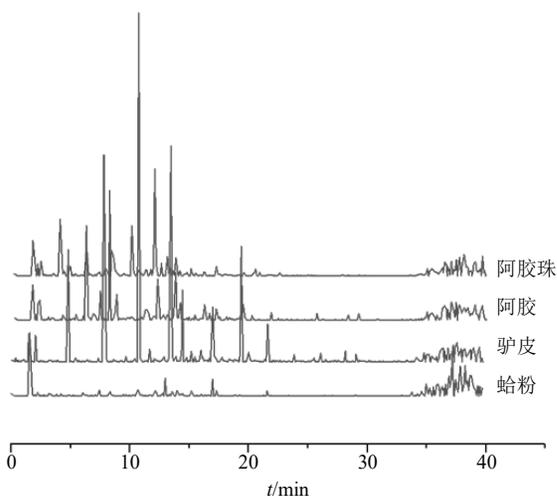


图1 驴皮、阿胶、阿胶珠、蛤粉挥发性成分的TIC图
Fig. 1 TIC of volatile components extracted from donkey skin, ACC, Ejiao, clam powder

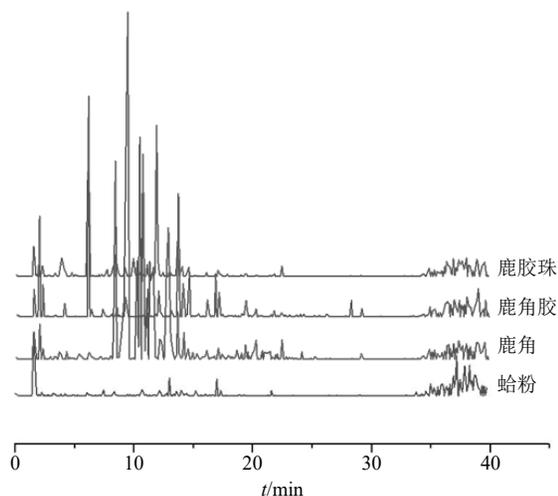


图3 鹿角、鹿角胶、鹿胶珠、蛤粉挥发性成分的TIC图
Fig. 3 TIC of the volatile components extracted from CC, Lujiao, Lujiaozhu and clam powder

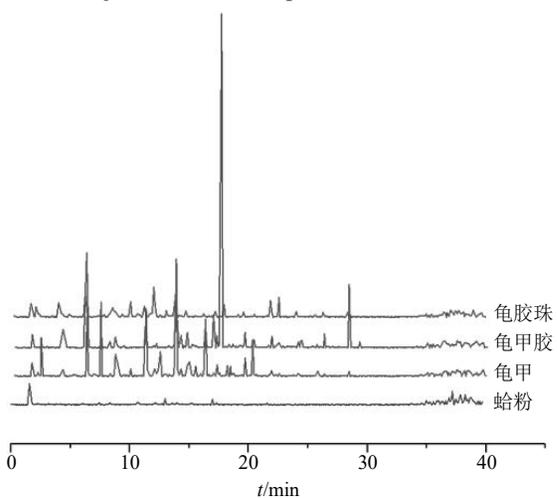


图2 龟甲、龟甲胶、龟胶珠、蛤粉挥发性成分的TIC图
Fig. 2 TIC of volatile components extracted from TCP, TCPC, Guijiao, clam powder

分别鉴定出了40、36、54种成分，3者共有成分12种，包括酮类1种（2-庚酮）、杂环类1种（2-戊基咪喃）、烷烃类1种（正十四烷）、酯类1种（丙位己内酯）、醛类8种[戊醛、己醛、庚醛、正辛醛、2-庚烯醛、壬醛、反-2-辛烯醛，(Z)-癸-2-烯醛]，见表2。从鹿角、鹿角胶和鹿胶珠分别鉴定出了54、34、38种，3者共有成分8种，包括杂环类1种（2-戊基咪喃）、烷烃类2种（正十四烷、2,6,10-三甲基十四烷）、酯类1种（水杨酸甲酯）、醛类3种（己醛、庚醛、壬醛）、含氮类1种（三乙胺），见表3。从表中发现，各类胶、胶珠及其原料3者中挥发性成分的相对质量分数具有明显差异，驴皮中相对质量分数最多的化合物是醛类（92.19%），其次是酮类（2.52%）、酯类（2.18%）、烷烃等；阿胶中相对质量

分数最多的化合物是醛类（30.35%），其次是杂环类（26.65%）、醇类（12.31%）、酮类（10.90%）等；阿胶珠中相对质量分数最多的化合物是杂环类（32.14%），其次是烷烃（27.50%）、醛类（20.25%）、酮类（6.57%）等。龟甲中相对质量分数最多的化合物是醛类（64.79%），其次是醇类（22.94%）、酮类（4.77%）、烷烃（2.54%）等；龟甲胶中相对质量分数最多的化合物是醛类（52.34%），其次是酸类（31.40%）、酯类（4.84%）、醇类（4.09%）、酮类（3.47%）；龟胶珠中相对质量分数最多的化合物是醛类（35.15%），其次是杂环类（23.40%）、酯类（11.81%）、烷烃（10.75%）、酮类（10.38%）。鹿角中相对质量分数最多的化合物是芳香烃（84.64%），其次是酮类（4.96%）、醛类（4.48%）、烷烃（2.55%）等；鹿角胶中相对质量分数最多的化合物是醛类（70.75%），其次是杂环类（12.54%）、酮类（6.36%）、醇类（4.76%）等；鹿胶珠中相对质量分数最多的化合物是醛类（39.72%），其次是含氮类（37.65%）、烷烃类（10.23%）、杂环类（6.51%）等。

2.3.2 3种动物胶和3种胶珠挥发性成分的差异性分析 与其他成分相比，阿胶、龟甲胶、鹿角胶中醛类成分相对质量分数最高，从中分别鉴定出醛类成分7、13、13种，其中鹿角胶醛类物质相对质量分数最高（70.75%），酸酐为鹿角胶的独有成分，如正己酸酐；3种动物胶酯类成分分别包括2、7、2种，龟甲胶中酯类成分相对质量分数最高（4.84%）；酸类成分为龟甲胶的独有成分（31.40%），包括正己酸、7-羰基辛酸、卡黎酸、4-胍基丁酸、17-十八

表1 驴皮、阿胶和阿胶珠挥发性成分分析

Table 1 Analysis of volatile components of donkey skin, ACC and Ejiao Zhu

编号	类型	化学成分	分子式	相对质量分数/%			编号	类型	化学成分	分子式	相对质量分数/%		
				驴皮	阿胶	阿胶珠					驴皮	阿胶	阿胶珠
1	酮类	2-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	0.27	4.14	0.00	40	烷烃类	(1R)-(+)-反式-癸烷	C ₁₀ H ₁₈	0.35	0.00	0.00
2		6-甲基-2-庚酮	C ₈ H ₁₆ O	0.39	0.00	0.00	41		正辛烷	C ₈ H ₁₈	0.00	3.24	0.00
3		仲辛酮	C ₈ H ₁₆ O	0.27	1.68	0.00	42		2,6,10-三甲基十四烷	C ₁₇ H ₃₆	0.00	0.54	1.15
4		2,3-辛二酮	C ₈ H ₁₄ O ₂	0.14	0.00	0.00	43		3-亚甲基十三烷	C ₁₄ H ₂₈	0.00	0.00	0.69
5		2-壬酮	C ₉ H ₁₈ O	0.43	0.44	0.00	44		3-甲基十三烷	C ₁₄ H ₃₀	0.00	0.00	0.58
6		甲基辛基甲酮	C ₁₀ H ₂₀ O	0.29	0.00	0.00	45		2,2,4,6,6-五甲基庚烷	C ₁₂ H ₂₆	0.00	0.00	14.13
7		3,5-辛二烯-2-酮	C ₈ H ₁₂ O	0.73	0.00	0.00	46		2,5,6-三甲基癸烷	C ₁₃ H ₂₈	0.00	0.00	1.07
8		2-甲基-3-(1-甲基乙基)环戊酮	C ₉ H ₁₆ O	0.00	0.72	0.00	47		2,2,4,4-四甲基辛烷	C ₁₂ H ₂₆	0.00	0.00	2.43
9		3-壬烯-2-酮	C ₉ H ₁₆ O	0.00	1.07	0.00	48		2,5,6-三甲基癸烷	C ₁₃ H ₂₈	0.00	0.00	0.50
10		樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	0.00	1.83	2.32	49		3-甲基十一烷	C ₁₂ H ₂₆	0.00	0.00	1.85
11		1-(3-丁基-2-环氧乙烷基)乙酮	C ₈ H ₁₄ O ₂	0.00	0.90	0.00	50		正十二烷	C ₁₂ H ₂₆	0.00	0.00	4.47
12		香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	0.00	0.12	0.00	51	酯类	2-乙基己酸乙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.27	0.00	0.00
13		乙酰氧基丙酮	C ₅ H ₈ O ₃	0.00	0.00	1.32	52		水杨酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₃	0.47	2.46	0.66
14		4-氯苯丁酮	C ₁₀ H ₁₁ ClO	0.00	0.00	0.45	53		丙位庚内酯	C ₇ H ₁₂ O ₂	0.54	0.00	0.00
15		2(5H)-呋喃酮	C ₄ H ₄ O ₂	0.00	0.00	0.83	54		乙酸十一烯基酯	C ₁₃ H ₂₄ O ₂	0.27	0.00	0.00
16		1-[1(4H)-吡啶基]乙酮	C ₇ H ₉ NO	0.00	0.00	1.64	55		丙位辛内酯	C ₈ H ₁₄ O ₂	0.63	0.00	0.00
17		1,1'-(3,7-二乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷-1,5-二基)二(3-氯-1-丙酮)	C ₁₄ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ O ₄	0.00	0.00	0.00	56		2-乙基丁酸烯丙酯	C ₉ H ₁₆ O ₂	0.00	0.27	0.00
18	杂环类	2-戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	0.26	21.25	0.65	57		丙酮酸甲酯	C ₄ H ₆ O ₃	0.00	0.00	2.03
19		2-正丁基呋喃	C ₈ H ₁₂ O	0.00	0.71	0.00	58	醇类	11-十六炔-1-醇	C ₁₆ H ₃₀ O	0.31	0.00	0.00
20		2,6-二甲基吡嗪	C ₆ H ₈ N ₂	0.00	0.54	0.00	59		13-十七炔-1-醇	C ₁₇ H ₃₂ O	0.13	0.00	0.00
21		2-乙基-6-甲基吡嗪	C ₇ H ₁₀ N ₂	0.00	0.66	1.66	60		1-戊烯-3-醇	C ₅ H ₁₀ O	0.00	0.90	0.00
22		3,5-二甲基-2-(3-甲基基)吡嗪	C ₁₁ H ₁₈ N ₂	0.00	0.55	0.00	61		1-戊醇	C ₅ H ₁₂ O	0.00	4.73	0.00
23		2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	0.00	0.86	0.00	62		1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	0.00	6.68	0.00
24		2-(6-溴己氧基)四氢吡喃	C ₁₁ H ₂₁ BrO ₂	0.00	1.25	0.00	63		乙醇	C ₂ H ₆ O	0.00	0.00	3.63
25		2-(12-十五碳炔基氧基)四氢-2H-吡喃	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	0.00	0.82	0.00	64		糠醇	C ₅ H ₆ O ₂	0.00	0.00	1.77
26		嘧啶	C ₄ H ₄ N ₂	0.00	0.00	0.43	65		2-十五碳炔-1-醇	C ₁₅ H ₂₈ O	0.00	0.00	0.95
27		2-甲基吡嗪	C ₅ H ₆ N ₂	0.00	0.00	6.36	66	酚类	丹皮酚	C ₉ H ₁₀ O ₃	0.55	1.06	0.00
28		2,5-二甲基吡嗪	C ₆ H ₈ N ₂	0.00	0.00	12.51	67		3-甲氧基-2,4,6-三甲基苯酚	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0.00	0.00	0.19
29		2,3-二甲基吡嗪	C ₆ H ₈ N ₂	0.00	0.00	1.38	68	醛类	戊醛	C ₅ H ₁₀ O	1.96	0.79	0.56
30		吡咯	C ₄ H ₅ N	0.00	0.00	1.43	69		己醛	C ₆ H ₁₂ O	8.29	15.52	5.96
31		3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	0.00	0.00	4.77	70		庚醛	C ₇ H ₁₄ O	15.34	1.29	1.47
32		2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	0.00	0.00	1.27	71		2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	0.16	0.00	0.00
33		3,5-二乙基-2-甲基-吡嗪	C ₉ H ₁₄ N ₂	0.00	0.00	0.37	72		正辛醛	C ₈ H ₁₆ O	25.85	1.68	1.52
34		1-甲基-3,4-二氢吡咯并[1,2-A]吡嗪	C ₈ H ₁₀ N ₂	0.00	0.00	0.26	73		2-庚烯醛	C ₇ H ₁₂ O	0.92	0.00	0.00
35		1-(2-呋喃基甲基)-1H-吡咯	C ₉ H ₉ NO	0.00	0.00	0.84	74		壬醛	C ₉ H ₁₈ O	15.98	7.83	4.52
36		N-甲基吡啶	C ₆ H ₁₃ N	0.00	0.00	0.20	75		苯甲醛	C ₇ H ₆ O	0.66	0.00	0.48
37	烷烃类	2,6,8-三甲基癸烷	C ₁₃ H ₂₈	0.21	0.00	0.00	76		反式-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	5.33	0.00	0.90
38		正十四烷	C ₁₄ H ₃₀	0.36	1.02	0.62	77		癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	0.84	2.51	0.00
39		正十六烷	C ₁₆ H ₃₄	0.76	0.00	0.00	78		反式-2-壬醛	C ₉ H ₁₆ O	4.02	0.00	0.00
							79		(Z)-癸-2-烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	8.57	0.00	0.00

续表 1

编号	类型	化学成分	分子式	相对质量分数/%			编号	类型	化学成分	分子式	相对质量分数/%		
				驴皮	阿胶	阿胶珠					驴皮	阿胶	阿胶珠
80	醛类	2-丁基-2-辛烯醛	C ₁₂ H ₂₂ O	0.68	0.73	0.00	88	含氮类	三乙胺	C ₆ H ₁₅ N	0.00	2.74	2.94
81		2-十一烯醛	C ₁₁ H ₂₀ O	2.80	0.00	0.00	89		己酰胺	C ₆ H ₁₃ NO	0.00	0.40	0.00
82		椰子醛	C ₉ H ₁₆ O ₂	0.80	0.00	0.00	90		蕈烷胺	C ₁₀ H ₁₉ N	0.00	0.00	0.67
83		糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	0.00	0.00	3.10	91		巴龙霉素	C ₂₃ H ₄₅ N ₅ O ₁₄	0.00	0.00	0.40
84		5-甲基呋喃醛	C ₆ H ₆ O ₂	0.00	0.00	0.94	92	烯炔类	5-十一碳烯	C ₁₁ H ₂₂	0.00	1.08	0.00
85		2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	0.00	0.00	0.80	93		顺式-3-十二碳烯	C ₁₂ H ₂₄	0.00	0.00	0.31
86	含氮类	乙酰胺	C ₂ H ₆ N ₂ O	0.00	5.70	0.00	94	酸类	3-羟基月桂酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	0.19	0.00	0.00
87		O-异丁基羟胺	C ₄ H ₁₁ NO	0.00	0.98	0.00	95	芳香烃类	1-(苄氧基)-2,4-二氟苯	C ₁₃ H ₁₀ F ₂ O	0.00	0.32	0.00

表 2 龟甲、龟甲胶和龟胶珠挥发性成分分析

Table 2 Analysis of volatile components of TCP, TCPC and Guijiaozhu

编号	类型	化学成分	分子式	相对质量分数/%			编号	类型	化学成分	分子式	相对质量分数/%		
				龟甲	龟甲胶	龟胶珠					龟甲	龟甲胶	龟胶珠
1	酮类	2-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	2.05	0.61	1.54	30	烷烃类	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	C ₁₂ H ₂₆	0.00	0.00	4.73
2		仲辛酮	C ₈ H ₁₆ O	0.90	0.00	0.37	31		癸烷	C ₁₀ H ₂₂	0.00	0.00	0.76
3		2-壬酮	C ₉ H ₁₈ O	0.92	0.00	0.68	32		2,6,10,14-四甲基十七烷	C ₂₁ H ₄₄	0.00	0.00	0.72
4		二正戊基酮	C ₁₁ H ₂₂ O	0.51	0.00	0.00	33		3-甲基十三烷	C ₁₄ H ₃₀	0.00	0.00	0.26
5		2-十一酮	C ₁₁ H ₂₂ O	0.40	0.00	0.00	34	酯类	2-乙基丁酸烯丙酯	C ₉ H ₁₆ O ₂	0.16	0.00	0.00
6		2-甲基-3-辛酮	C ₉ H ₁₈ O	0.00	1.22	0.00	35		水杨酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₃	0.37	0.00	0.59
7		3-辛烯-2-酮	C ₈ H ₁₄ O	0.00	1.64	0.00	36		丙位己内酯	C ₆ H ₁₀ O ₂	0.47	2.04	5.41
8		乙酰氧基丙酮	C ₅ H ₈ O ₃	0.00	0.00	0.60	37		丙位辛内酯	C ₈ H ₁₄ O ₂	0.33	0.00	1.46
9		甲基辛基甲酮	C ₁₀ H ₂₀ O	0.00	0.00	0.45	38		2-丙烯酸十三烷酯	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0.00	0.12	0.00
10		樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	0.00	0.00	1.93	39		D-(-)-泛酰内酯	C ₆ H ₁₀ O ₃	0.00	2.01	0.00
11		苯乙酮	C ₈ H ₈ O	0.00	0.00	4.05	40		2-己基-1,1-二环丙烷-2-辛酸甲酯	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	0.00	0.22	0.00
12		1-[1(4H)-吡啶基]乙酮	C ₇ H ₉ NO	0.00	0.00	0.76	41		2-乙基丁酸烯丙酯	C ₉ H ₁₆ O ₂	0.00	0.46	0.00
13	杂环类	2-戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	0.35	1.02	0.69	42		5-乙酰戊酸甲酯	C ₈ H ₁₄ O ₃	0.00	0.00	0.36
14		2-(12-十五碳炔基氧基)四氢-2H-吡喃	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	0.70	0.00	0.00	43		丁二酸二乙酯	C ₈ H ₁₄ O ₄	0.00	0.00	0.75
15		2-甲基-3-(2-甲基丙基)吡嗪	C ₉ H ₁₄ N ₂	0.00	0.10	0.00	44		丙位庚内酯	C ₇ H ₁₂ O ₂	0.00	0.00	1.78
16		5-甲基-2-苯基咪唑	C ₁₅ H ₁₃ N	0.00	0.00	0.14	45		丙位十二内酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	0.00	0.00	1.46
17		2-甲基吡嗪	C ₅ H ₆ N ₂	0.00	0.00	1.44	46	醇类	乙醇	C ₂ H ₆ O	5.82	2.70	0.00
18		2,5-二甲基吡嗪	C ₆ H ₈ N ₂	0.00	0.00	5.03	47		正戊醇	C ₅ H ₁₂ O	11.21	0.96	0.00
19		2,3-二甲基吡嗪	C ₆ H ₈ N ₂	0.00	0.00	0.98	48		2-亚甲基环己烷-1-醇	C ₇ H ₁₂ O	0.17	0.00	0.00
20		2-乙基-6-甲基吡嗪	C ₇ H ₁₀ N ₂	0.00	0.00	2.21	49		正己醇	C ₆ H ₁₄ O	1.09	0.00	0.00
21		2,3,5-三甲基吡嗪	C ₇ H ₁₀ N ₂	0.00	0.00	9.89	50		1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	1.02	0.00	0.00
22		2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	0.00	0.00	0.49	51		正庚醇	C ₇ H ₁₆ O	3.63	0.00	0.00
23		2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	0.00	0.00	2.52	52		2-十六醇	C ₁₆ H ₃₄ O	0.00	0.42	0.00
24	烷烃类	正十二烷	C ₁₂ H ₂₆	0.18	0.00	3.05	53		2-胂基乙醇	C ₂ H ₈ N ₂ O	0.00	0.00	0.87
25		正十四烷	C ₁₄ H ₃₀	0.23	0.70	0.41	54		2-十二烷醇	C ₁₂ H ₂₆ O	0.00	0.00	0.89
26		戊基环丙烷	C ₈ H ₁₆	2.12	0.00	0.00	55		1-十六烷醇	C ₁₆ H ₃₄ O	0.00	0.00	0.17
27		螺二環己烷	C ₁₁ H ₂₀	0.00	0.00	0.00	56		11-十六炔-1-醇	C ₁₆ H ₃₀ O	0.00	0.00	0.25
28		1-甲氧基十二烷	C ₁₃ H ₂₈ O	0.00	0.07	0.00	57	酚类	丹皮酚	C ₉ H ₁₀ O ₃	0.00	0.79	0.00
29		2,6,10-三甲基十四烷	C ₁₇ H ₃₆	0.00	0.23	0.83	58	醛类	戊醛	C ₅ H ₁₀ O	0.93	2.42	1.03

续表 2

编号	类型	化学成分	分子式	相对质量分数/%			编号	类型	化学成分	分子式	相对质量分数/%		
				龟甲	龟甲胶	龟胶珠					龟甲	龟甲胶	龟胶珠
59	醛类	己醛	C ₆ H ₁₂ O	8.91	15.69	6.91	76	醛类	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	0.00	0.00	1.39
60		庚醛	C ₇ H ₁₄ O	3.29	2.64	1.98	77		5-甲基呋喃醛	C ₆ H ₆ O ₂	0.00	0.00	0.37
61		正辛醛	C ₈ H ₁₆ O	10.19	4.80	3.60	78		反式,反式-2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	0.00	0.00	6.41
62		2-庚烯醛	C ₇ H ₁₂ O	0.33	0.75	3.84	79	含氮类	三乙胺	C ₆ H ₁₅ N	0.56	0.00	3.35
63		壬醛	C ₉ H ₁₈ O	17.67	8.88	5.16	80		己酰胺	C ₆ H ₁₃ NO	0.00	0.96	0.63
64		反式-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	1.70	3.58	2.33	81		1-甲基肌苷	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₅	0.00	0.00	0.21
65		2-丙基-2-庚烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	0.42	0.00	0.00	82		毒芹分碱	C ₈ H ₁₁ N	0.00	0.00	1.07
66		癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	8.52	1.88	0.00	83		巴龙霉素	C ₂₃ H ₄₅ N ₅ O ₁₄	0.00	0.00	0.25
67		反式-2-壬醛	C ₉ H ₁₆ O	1.66	1.78	0.00	84	烯烃类	5-十一碳烯	C ₁₁ H ₂₂	0.29	0.00	0.00
68		2-丁基-2-辛烯醛	C ₁₂ H ₂₂ O	1.59	0.00	0.00	85		1-十二烯	C ₁₂ H ₂₄	1.50	0.00	0.00
69		十一醛	C ₁₁ H ₂₂ O	0.33	0.00	0.00	86	含硫类	2-(乙硫基)-3-甲基-1,4-萘醌	C ₇ H ₁₂ O ₂	0.23	0.00	0.00
70		(Z)-癸-2-烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	2.67	3.47	1.63	87	酸类	7-羧基辛酸	C ₈ H ₁₄ O ₃	0.00	0.24	0.00
71		2-丁基-2-辛烯醛	C ₁₂ H ₂₂ O	5.45	0.00	0.00	88		卡黎酸	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	0.00	0.10	0.00
72		2-十一烯醛	C ₁₁ H ₂₀ O	0.79	1.49	0.00	89		正己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.00	30.13	0.00
73		桃醛	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	0.34	3.46	0.00	90		4-胍基丁酸	C ₅ H ₁₁ N ₃ O ₂	0.00	0.43	0.59
74		2,4-壬二烯醛	C ₉ H ₁₄ O	0.00	1.48	0.00	91		17-十八炔酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0.00	0.51	0.00
75		糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	0.00	0.00	0.51	92		次大分子油酸	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	0.00	0.00	0.21

表 3 鹿角、鹿角胶和鹿胶珠挥发性成分分析

Table 3 Analysis of volatile components of CC, CCC and Lujiaozhu

编号	类型	化学成分	分子式	相对质量分数/%			编号	类型	化学成分	分子式	相对质量分数/%		
				鹿角	鹿角胶	鹿胶珠					鹿角	鹿角胶	鹿胶珠
1	酮类	2-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	0.08	0.73	0.00	21	杂环类	2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	0.00	0.00	0.64
2		2-壬酮	C ₉ H ₁₈ O	0.29	0.00	0.00	22		2-(3-丁炔氧基)四氢吡喃	C ₉ H ₁₄ O ₂	0.00	0.00	0.19
3		甲基辛基甲酮	C ₁₀ H ₂₀ O	0.21	0.00	0.00	23	烷烃类	2,5,6-三甲基癸烷	C ₁₃ H ₂₈	0.01	0.00	0.00
4		邻甲基苯乙酮	C ₉ H ₁₀ O	0.79	0.00	0.00	24		2,6,7-三甲基癸烷	C ₁₃ H ₂₈	0.23	0.00	0.00
5		樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	0.50	0.00	1.20	25		癸烷	C ₁₀ H ₂₂	0.34	0.00	0.00
6		间甲基苯乙酮	C ₉ H ₁₀ O	0.86	0.00	0.00	26		十一烷	C ₁₁ H ₂₄	0.29	0.00	0.00
7		(-)-马鞭草烯酮	C ₁₀ H ₁₄ O	0.31	0.00	0.00	27		正十四烷	C ₁₄ H ₃₀	0.96	0.59	1.03
8		对甲基苯丙酮	C ₁₀ H ₁₂ O	0.20	0.00	0.00	28		2,6,10-三甲基十四烷	C ₁₇ H ₃₆	0.56	0.17	1.18
9		3,4-二甲基苯乙酮	C ₁₀ H ₁₂ O	0.23	0.00	0.00	29		3-甲基十五烷	C ₁₆ H ₃₄	0.16	0.00	0.00
10		2',3'-二甲基苯乙酮	C ₁₀ H ₁₂ O	1.51	0.00	0.00	30		3-甲基十三烷	C ₁₄ H ₃₀	0.00	0.00	0.63
11		2,3-辛二酮	C ₈ H ₁₄ O ₂	0.00	1.27	0.82	31		2,2,7,7-四甲基辛烷	C ₁₂ H ₂₆	0.00	0.00	4.14
12		3-辛烯-2-酮	C ₈ H ₁₄ O	0.00	4.36	0.00	32		正十二烷	C ₁₂ H ₂₆	0.00	0.00	3.24
13		4-氯苯丁酮	C ₁₀ H ₁₁ ClO	0.00	0.00	0.48	33	酯类	10,13-十八碳二炔酸甲酯	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	0.10	0.00	0.00
14		1-[1(4H)-吡啶基]乙酮	C ₇ H ₉ NO	0.00	0.00	0.14	34		杀那脱	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂ S	0.09	0.00	0.00
15	杂环类	2-戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	0.08	2.13	0.64	35		水杨酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₃	0.65	1.46	0.44
16		2-甲基-3-(2-甲基丙基)吡嗪	C ₉ H ₁₄ N ₂	0.04	0.10	0.00	36		丙酮香叶酯	C ₁₃ H ₂₂ O	0.07	0.37	0.00
17		2-(12-十五碳炔基氧基)四氢-2H-吡喃	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	0.00	0.49	0.00	37		丁二酸二乙酯	C ₈ H ₁₄ O ₄	0.00	0.51	0.27
18		2-丁基四氢呋喃	C ₈ H ₁₆ O	0.00	9.83	0.00	38		2-乙基丁酸烯丙酯	C ₉ H ₁₆ O ₂	0.00	0.57	0.00
19		4-甲基嘧啶	C ₅ H ₆ N ₂	0.00	0.00	1.87	39	醇类	乙醇	C ₂ H ₆ O	0.00	2.97	0.00
20		2,5-二甲基吡嗪	C ₆ H ₈ N ₂	0.00	0.00	3.17	40		正戊醇	C ₅ H ₁₂ O	0.00	0.79	0.00

续表 3

编号	类型	化学成分	分子式	相对质量分数/%			编号	类型	化学成分	分子式	相对质量分数/%		
				鹿角	鹿角胶	鹿胶珠					鹿角	鹿角胶	鹿胶珠
41	醇类	2,3-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	0.00	0.71	0.00	70	含氮类	N,N-二甲基甲酰胺	C ₃ H ₇ NO	0.00	0.00	30.14
42		1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	0.00	0.29	0.00	71		巴龙霉素	C ₂₃ H ₄₅ N ₅ O ₁₄	0.00	0.00	0.57
43		2-十五碳炔-1-醇	C ₁₅ H ₂₈ O	0.00	0.00	0.18	72		乙腈	C ₂ H ₃ N	0	0.17	0
44	酚类	丹皮酚	C ₉ H ₁₀ O ₃	0.25	0.72	0.00	73	烯炔类	2,5-二甲基八氢并环戊二烯	C ₁₀ H ₁₈	0	0	0.15
45	醛类	己醛	C ₆ H ₁₂ O	0.23	26.51	18.71	74	芳香烃类	正丙基苯	C ₉ H ₁₂	0.14	0	0
46		庚醛	C ₇ H ₁₄ O	0.09	1.50	2.45	75		1-乙基-3-甲基苯	C ₉ H ₁₂	1.22	0	0
47		壬醛	C ₉ H ₁₈ O	2.15	15.31	5.72	76		1-甲基-4-丙基苯	C ₁₀ H ₁₄	1.17	0	0
48		苯甲醛二甲缩醛	C ₉ H ₁₂ O ₂	0.30	0.00	0.00	77		2-乙基甲苯	C ₉ H ₁₂	2.62	0	0
49		十二醛	C ₁₂ H ₂₄ O	0.40	0.00	0.00	78		3-丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	7.23	0	0
50		2,5-二甲基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	0.92	0.00	0.00	79		4-丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	0.57	0	0
51		2-丁基-2-辛烯醛	C ₁₂ H ₂₂ O	0.40	0.00	0.00	80		5-乙基间二甲苯	C ₁₀ H ₁₄	10.04	0	0
52		戊醛	C ₅ H ₁₀ O	0.00	1.87	1.54	81		偏三甲苯(1,2,4-三甲苯)	C ₉ H ₁₂	33.9	0	0
53		正辛醛	C ₈ H ₁₆ O	0.00	3.80	2.34	82		1,4-二乙基苯	C ₁₀ H ₁₄	0.38	0	0
54		2-庚烯醛	C ₇ H ₁₂ O	0.00	1.67	3.04	83		4-乙基邻二甲苯(1,2-二甲苯-4-乙基苯)	C ₁₀ H ₁₄	7.72	0	0
55		反式-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	0.00	7.75	1.61	84		邻-异丙基苯(邻位伞花烃)	C ₁₀ H ₁₄	0.92	0	0
56		癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	0.00	3.01	0.00	85		3,5-二乙基甲苯(1,3-二乙基-5-甲基苯)	C ₁₁ H ₁₆	0.78	0	0
57		反式-2-壬醛	C ₉ H ₁₆ O	0.00	4.14	0.00	86		2-乙基对二甲苯	C ₁₀ H ₁₄	1.41	0	0
58		反式-2-癸烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	0.00	2.10	0.51	87		5-乙基间二甲苯	C ₁₀ H ₁₄	8.34	0	0
59		反式,反式-2,4-壬二烯醛	C ₉ H ₁₄ O	0.00	1.33	0.00	88		1,2,4,5-四甲苯	C ₁₀ H ₁₄	7.15	0	0
60		2-十一烯醛	C ₁₁ H ₂₀ O	0.00	1.42	0.00	89		1-甲基-4-(1-甲基丙基)苯	C ₁₁ H ₁₆	0.25	0	0
61		反式,反式-2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	0.00	0.34	1.66	90		叔戊基苯	C ₁₁ H ₁₆	0.17	0	0
62		(Z)-7-十六碳烯醛	C ₁₆ H ₃₀ O	0.00	0.00	0.54	91		4-乙基-1,2-二甲苯-苯	C ₁₀ H ₁₂	0.18	0	0
63		糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	0.00	0.00	0.84	92		1-亚甲基-1H-茚	C ₁₀ H ₈	0.29	0	0
64		1-甲基-1H-吡啶-4-甲醛	C ₅ H ₆ N ₂ O	0.00	0.00	0.28	93		1-茚酮-7-羧酸	C ₁₀ H ₁₀ O	0.05	0	0
65		2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	0.00	0.00	0.48	94		1-茚酮	C ₉ H ₈ O	0.11	0	0
66	含氮类	三乙胺	C ₆ H ₁₅ N	1.59	0.48	3.81	95		1-(苄氧基)-2,4-二氟苯	C ₁₃ H ₁₀ F ₂ O	0	0	0.5
67		乙酰胺	C ₂ H ₅ N ₂ O	0.49	0.00	0.00	96	酸酐类	正己酸酐	C ₁₂ H ₂₂ O ₃	0	0.56	0
68		乳酸氨	C ₃ H ₇ NO ₂	0.00	0.00	2.14	97	酸类	乳酸	C ₃ H ₆ O ₃	0	0	1.74
69		O-癸基羟胺	C ₁₀ H ₂₃ NO	0.00	0.00	0.98							

炔酸 5 种成分；3 者中酮类成分分别鉴定出 9、3、3 种，阿胶酮类物质相对质量分数最高（10.90%），除此之外，3 者杂环类、烷烃、醇类、酚类、含氮类成分中，阿胶各成分相对质量分数均最高，结果见表 4。3 种珠类醛类成分分别鉴定出醛类成分 10、12、13 种，其中鹿胶珠醛类物质相对质量分数最高（39.72%），同时，鹿胶珠含氮类、酸类成分相对质量分数也最高，芳香烃成分为其独有成分；龟胶珠在 3 者中酮类、酯类成分相对质量分数最高，酯类成分显著较高；3 者杂环类成分分别包括 13、9、5 种，阿胶珠的相对质量分数最高，此外，烷烃、醇

类、酚类、烯炔成分中，阿胶珠各成分相对质量分数均最高，见表 5。使用 SPSS 20.0 软件，以 12 种共有成分相对含量标准化后的结果为纵坐标，阿胶、龟甲胶、鹿角胶为横坐标进行热图分析，结果见图 4；3 种胶类共有成分有 12 种，其相对含量差异显著，3 种胶品相比，阿胶中己醛、正辛醛相对含量最高，龟甲胶中 2-庚酮、2-戊基呋喃、庚醛相对含量最高，鹿角胶中正十四烷、2,6,10-三甲基十四烷、2-乙基丁酸烯丙酯、丹皮酚、戊醛、壬醛、癸醛相对含量最高。同时 3 种胶品相比，阿胶独有成分 14 种，龟甲胶独有成分 11 种，鹿角胶独有成分 6 种。

表4 阿胶、龟甲胶、鹿角胶中各类成分的种类及相对质量分数

Table 4 Composition types and relative mass fractions of ACC, TCPC and CCC

化学成分	阿胶		龟甲胶		鹿角胶	
	种类	相对质量分数/%	种类	相对质量分数/%	种类	相对质量分数/%
酮类	9	10.90	3	3.47	3	6.36
杂环类	8	26.65	2	1.12	4	12.54
烷烃类	3	4.79	3	1.00	2	0.76
酯类	2	2.72	5	4.84	4	2.91
醇类	3	12.31	3	4.09	4	4.76
酚类	1	1.06	1	0.79	1	0.72
醛类	7	30.35	13	52.34	13	70.75
含氮类	4	9.82	1	0.96	2	0.65
烯烃类	1	1.08	0	0.00	0	0.00
酸类	0	0.00	6	31.40	0	0.00
芳香烃类	1	0.32	0	0.00	0	0.00
酸酐类	0	0.00	0	0.00	1	0.56

表5 阿胶珠、龟胶珠、鹿胶珠中各类成分的种类及相对质量分数

Table 5 Composition types and relative mass fractions of Ejiaozhu, Guijiaozhu and Lujiaozhu

化学成分	阿胶珠		龟胶珠		鹿胶珠	
	种类	相对质量分数/%	种类	相对质量分数/%	种类	相对质量分数/%
酮类	5	6.75	8	10.38	4	2.64
杂环类	13	32.14	9	23.40	5	6.51
烷烃类	10	27.50	7	10.75	5	10.23
酯类	2	2.68	7	11.81	2	0.70
醇类	3	6.35	4	2.19	1	0.18
醛类	10	20.25	12	35.15	13	39.72
含氮类	4	4.01	6	5.51	5	37.65
烯烃类	1	0.31	0	0.00	1	0.15
酸类	0	0.00	3	0.80	1	1.74
芳香烃类	0	0.00	0	0.00	1	0.50

以 17 种共有成分相对含量标准化后的结果为纵坐标，阿胶珠、龟胶珠、鹿胶珠为横坐标进行热图分析，结果见图 5。3 种胶珠共有成分有 17 种，3 种胶珠相比，阿胶珠中的 1-[1(4H)-吡啶基]乙酮、2-甲基吡嗪、正十二烷、糠醛、三乙胺相对含量最高，龟胶珠中樟脑、2-戊基咪喃、正十四烷、2,6,10-三甲基十四烷、水杨酸甲酯相对含量最高，鹿胶珠

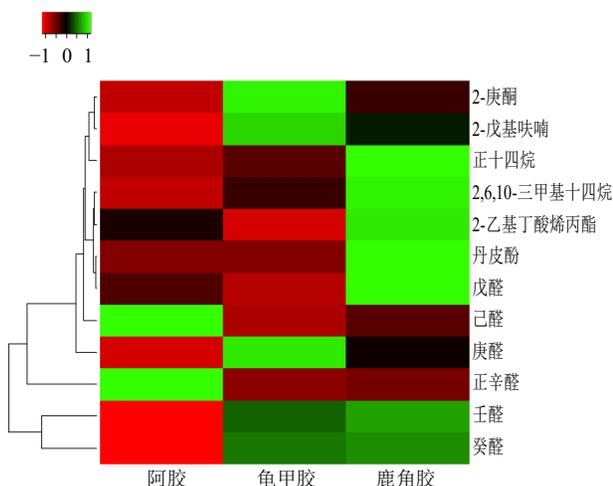


图4 阿胶、龟甲胶、鹿角胶 12 种共有成分热图

Fig. 4 Heat map of 12 common ingredients of ACC, TCPC and CCC

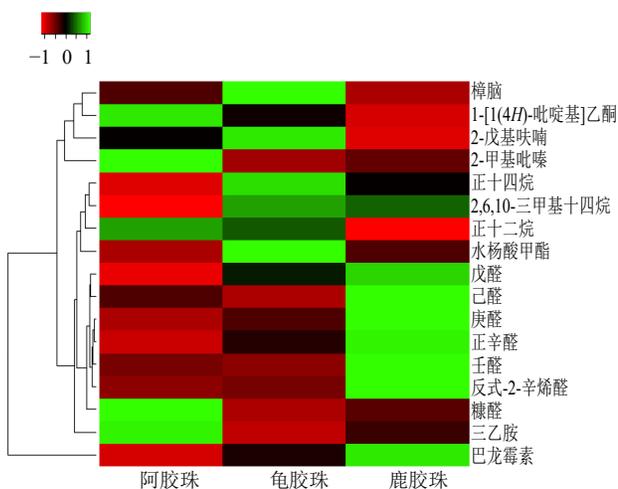


图5 阿胶珠、龟胶珠、鹿胶珠 17 种共有成分热图

Fig. 5 Heat map of 17 common ingredients of Ejiaozhu, Guijiaozhu and Lujiaozhu

中戊醛、己醛、庚醛、正辛醛、壬醛、反式-2-辛烯醛、巴龙霉素相对含量最高，其中戊醛、壬醛的相对含量趋势与鹿角胶相同。同时 3 种胶珠相比，阿胶珠独有成分 18 种，龟胶珠独有成分 13 种，鹿胶珠独有成分 10 种。

3 种动物胶的原料来源区别较大，分别为驴皮、龟甲、鹿角，即原料提取的胶汁熬制成胶品及胶品经蛤粉烫后的胶珠这 2 者的香气变化将具有很大不同，阿胶经炮制后，醇类成分升高，其他 2 种胶珠含量降低；烷烃类升高显著，而含氮类成分降低，其他 2 种胶炮制后含量升高。龟甲胶经炮制后，酮类、酯类成分升高，其他 2 种胶珠含量降低；酸类成分降低，其他 2 种胶炮制后含量升高或者有新成分生成。鹿角胶经蛤粉炒后，杂化类降低，含氮类

升高,其他2种胶炮制前后含量变化趋势与之相反。3种胶类炮制前后变化相同之处为炮制后烷烃类含量均升高,醇类、醛类成分含量均下降,除此之外,共有成分2-戊基呋喃、戊醛、己醛、正辛醛含量均下降,2,6,10-三甲基十四烷、壬醛含量均升高。

2.3.3 关键香气成分确定 对3种胶、胶珠及其原

表6 驴皮、阿胶、阿胶珠、龟甲、龟甲胶、龟胶珠、鹿角、鹿角胶、鹿胶珠关键香气成分

Table 6 Key aroma components of donkey skin, ACC, Ejiao zhu, TCP, TCPC, Guijiao zhu, CC, CCC and Lujiao zhu

类型	化学成分	感觉阈值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	气味描述	ROAV								
				驴皮	阿胶	阿胶珠	龟甲	龟甲胶	龟胶珠	鹿角	鹿角胶	鹿胶珠
酮类	2-庚酮	140	皂香	0.10	0.86	-	0.74	0.12	0.72	1.05	0.09	-
	樟脑	1150	清香	-	0.05	0.15	-	-	0.11	0.83	-	0.03
	2,3-辛二酮	2.52	奶油香	2.91	-	-	-	-	-	-	8.54	7.86
杂环类	2-戊基呋喃	5.8	清香	2.39	106.25	8.48	3.01	5.05	7.76	26.60	6.23	2.65
	2,5-二甲基吡嗪	1750	炒花生、巧克力、奶油	-	-	0.54	-	-	0.19	-	-	0.04
	2-乙基-6-甲基吡嗪	40	焙烤、甜香	-	0.62	-	-	-	3.60	-	-	0.39
烷烃类	正十二烷	2040	-	-	-	0.17	0.00	-	0.10	-	-	0.04
醇类	正己醇	250	果香	-	-	-	0.22	-	-	-	-	-
	1-辛烯-3-醇	1.5	蘑菇味	-	129.07	-	34.36	-	-	-	-	3.23
	1-戊醇	4000	果香	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-
	2,3-丁二醇	4500	清新	-	-	-	-	-	-	-	0.00	-
醛类	戊醛	12	木香、果香	8.88	1.91	3.54	3.93	5.79	5.59	-	2.65	3.08
	己醛	4.5	清新、青草香、果香、脂肪	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	庚醛	2.8	水果味、干鱼味	297.57	13.36	39.58	59.31	26.99	46.02	61.50	9.08	21.01
	正辛醛	6.9	柑橘味	203.41	7.05	16.68	74.58	19.97	33.98	-	9.35	8.14
	壬醛	1	玫瑰香味	867.83	227.12	340.81	892.18	254.66	336.18	411.09	259.90	137.46
	反式-2-辛烯醛	3	油脂、坚果味	96.39	-	22.54	28.61	34.26	50.55	-	43.88	12.87
	癸醛	1	油脂味	45.74	72.79	-	430.16	53.83	-	-	51.02	-
	苯甲醛	350	苦杏仁味	0.10	-	0.10	-	-	0.26	-	-	-
	反式,反式-2,4-癸二烯醛	0.77	鱼油味	-	-	-	-	-	542.53	-	7.54	51.87
	酸类	正己酸	3000	腐烂味、酸味	-	-	-	-	0.29	-	-	-

主要以醛类成分为主,包括酮类1种(2,3-辛二酮),杂环化合物1种(2-戊基呋喃),醛类7种(戊醛、己醛、庚醛、正辛醛、壬醛、反式-2-辛烯醛、癸醛)。在这些成分中,壬醛、庚醛、正辛醛的ROAV值最大(>100),说明这3种化合物对驴皮的气味贡献最大。在阿胶挥发性物质成分中共有8种关键风味化合物,分别为壬醛、1-辛烯-3-醇、2-戊基呋喃、己醛、癸醛、庚醛、正辛醛、戊醛,这些物质为阿胶的整体风味起到了重要的贡献作用。除此之外,2-庚酮和2-乙基-6-甲基吡嗪对阿胶的整体风味起到修饰作用。阿胶珠中得到7种关键风味成分以醛类、

料中检测出的挥发性物质成分进行分析,结果见表6。ROAV越大的组分对样品总体风味的贡献也就越大,ROAV不小于1的组分为所分析样品的关键风味化合物,0.1≤ROAV<1的组分对样品的总体风味具有重要的修饰作用。

驴皮中有9种化合物的ROAV值大于等于1,

杂环化合物为主,ROAV值由高到低依次为壬醛、己醛、庚醛、反式-2-辛烯醛、正辛醛、2-戊基呋喃、戊醛,对阿胶珠风味有修饰作用的成分是2,5-二甲基吡嗪、正十二烷、樟脑、苯甲醛。

龟甲中有9种化合物的ROAV值大于等于1,包括杂环化合物1种(2-戊基呋喃),醇类1种(1-辛烯-3-醇),醛类7种(戊醛、己醛、庚醛、正辛醛、壬醛、反式-2-辛烯醛、癸醛),其中壬醛、癸醛的ROAV值最大(>100)。2-庚酮和正己醇对龟甲总体风味起辅助作用。在龟甲胶挥发性物质成分中共有8种关键风味化合物,分别为壬醛、己醛、癸

醛、反式-2-辛烯醛、庚醛、正辛醛、戊醛、2-戊基呋喃。除此之外，正己酸和2-庚酮对龟甲胶风味也具有重要的贡献作用。龟胶珠中得到9种关键风味成分以醛类、杂环化合物为主，ROAV值由高到低依次为反式、反式-2,4-癸二烯醛、壬醛、己醛、反式-2-辛烯醛、庚醛、正辛醛、2-戊基呋喃、戊醛、2-乙基-6-甲基吡嗪，对龟胶珠风味有辅助作用的成分是2-庚酮、苯甲醛、樟脑、正十二烷。

鹿角中有5种关键挥发性物质，包括醛类3种（壬醛、己醛、庚醛），杂环化合物1种（2-戊基呋喃），酮类1种（2-庚酮），其中壬醛的ROAV值最大（4 111.09），故其对鹿角风味具有重要影响。在鹿角胶挥发性物质成分中共有11种关键风味化合物，以醛类、酮类、杂环类、醇类化合物为主，分别为壬醛、己醛、癸醛、反式-2-辛烯醛、正辛醛、庚醛、2,3-辛二酮、反式、反式-2,4-癸二烯醛、2-戊基呋喃、1-辛烯-3-醇、戊醛。鹿胶珠中得到9种关键风味成分，ROAV值由高到低依次为壬醛、己醛、反式、反式-2,4-癸二烯醛、庚醛、反式-2-辛烯醛、正辛醛、2,3-辛二酮、戊醛、2-戊基呋喃，这些物质为鹿胶珠的整体风味起到了重要的贡献作用。对鹿胶珠风味有修饰作用的成分是2,5-二甲基吡嗪、正十二烷、樟脑。

3 讨论

《中国药典》2020年版中对阿胶、阿胶珠、鹿角、鹿角胶的气味描述均为“气微”，龟甲、龟甲胶的气味描述均为“气微腥”，在各地标准中驴皮的气味描述为“具特殊腥臭味”，龟胶珠和鹿胶珠的气味描述均为“气微”。以上而言，驴皮、龟甲、龟甲胶气味偏腥味，其他6者的气味描述均为“气微”，可见3种动物胶、胶珠及其原料之间所含的挥发性物质具有一定差别，其中原料的挥发性不良成分的含量均最高。原因可能为阿胶、龟甲胶、鹿角胶的制法过程中加入了辅料黄酒、冰糖、豆油，有文献表示，阿胶中添加辅料是对保持成品胶的外观色泽及矫味具有一定的作用^[19]，同理，龟甲胶、鹿角胶较原料腥味等不良气味也较减弱。HS-SPME-GC-MS确定了阿胶、龟甲胶、鹿角胶中的不良气味主要为醛类和芳香烃类，经过炮制后，两类成分的含量均下降，不良气味有所改善，符合胶类药物经蛤粉炒制的优点：降低滋腻之性，矫正不良气味。

3种动物胶经蛤粉烫后成分变化的相同之处为烷烃类含量均升高，醇类、醛类成分含量均下降，

共有成分2-戊基呋喃、戊醛、己醛、正辛醛含量均下降，2,6,10-三甲基十四烷、壬醛含量均升高，成分的变化可能为胶类中药多由胶原蛋白、多肽类物质、多糖类物质及其他小分子物质组成，经蛤粉炒制后出现了不饱和脂肪酸的氧化裂解、氨基酸反应、糖类降解、脂肪的氧化、美拉德反应及氨基酸的热解等现象。可见胶类中药的物质基础复杂，而相关成分的转化或新生成的具体原因还需进行更深入的研究。对于关键香气成分，阿胶、龟甲胶、鹿角胶中关键风味化合物分别有8、8、11种，主要以醛类、酮类、杂环类、醇类化合物为主，醛类成分相对质量分数最高，对3者的气味贡献最大，即为胶、胶珠的主要腥臭味，也对其香气风味有较大影响，如戊醛、己醛、庚醛、正辛醛、壬醛、癸醛等，其阈值较低，相对含量高，具有脂肪类香气、青清香、果香草香、花香等香味特征^[13]，对动物胶、胶珠的清香味具有重要贡献。除关键香味特征外，3种动物胶蛤粉烫前后醛类成分均最多，其共有成分中醛类成分数量增加为7种，可能是胶类药物经蛤粉烫后，温度较高，水分大大降低，肽键易断裂，并使氨基酸含量提高，有文献表明^[15]氨基酸直接经Strecker降解可以产生挥发性醛类。对于原料驴皮、龟甲、鹿角来说，分别鉴定出了36、40、54种成分，其区别点在于醛类是驴皮和龟甲中占比最高的成分，芳香烃类、酮类、醛类是鹿角中最主要的挥发性成分。香气特征的不同之处为壬醛、庚醛、正辛醛的对驴皮的气味贡献最大；壬醛、癸醛对龟甲的气味贡献最大，2-庚酮和正己醇对龟甲总体风味起辅助作用；鹿角中壬醛的ROAV值最大（4 111.09），具有玫瑰香味，对鹿角风味具有重要影响。

采用HS-SPME-GC-MS法对3种动物胶、其炮制品胶珠及其原料中的挥发性成分进行了比较分析，可为动物胶的蛤粉烫炮制研究提供参考。但本研究并未解决蛤粉烫炮制前后成分变化的具体原因，后期可结合LC-MS等分析手段进一步探讨动物胶蛤粉烫炮制过程中的挥发性成分的变化规律。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 应军, 肖百全, 杨威, 等. 鸡血藤与阿胶升白细胞作用的比较研究 [J]. 中药新药与临床药理, 2011, 22(2): 175-177.
- [2] Wu H, Ren C, Yang F, *et al.* Extraction and identification of collagen-derived peptides with hematopoietic activity

- from *Colla Corii Asini* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2016, 182: 129-136.
- [3] 李晶, 李娜, 律广富, 等. 鹿角胶对环磷酰胺所致血虚模型小鼠的影响 [J]. 吉林中医药, 2014, 34(10): 973-975.
- [4] 刘元涛, 张惠惠, 王升光, 等. 阿胶仿生酶解前后提高免疫力作用对比研究 [J]. 时珍国医国药, 2016, 27(9): 2158-2160.
- [5] 安梦培, 张守元, 张淹, 等. 阿胶对免疫低下模型小鼠免疫功能的影响 [J]. 药物评价研究, 2018, 41(4): 567-571.
- [6] 蒙海燕, 曲晓波, 李娜, 等. 鹿茸及鹿角胶对去卵巢大鼠骨质疏松症的影响 [J]. 中药材, 2009, 32(2): 179-182.
- [7] 黄胜杰, 李媚, 王和鸣. 温阳补肾药对骨髓间充质干细胞促增殖的实验研究 [J]. 中国中医骨伤科杂志, 2012, 20(10): 1-4,8.
- [8] 陈炳艺, 陈泽华, 林嘉辉, 等. 龟甲胶、鹿角胶调控MKK基因表达促进豚鼠OA软骨细胞增殖的研究 [J]. 中国骨质疏松杂志, 2016, 22(7): 805-808.
- [9] 张喆, 马云, 胡晶红, 等. 阿胶对气道炎症小鼠Th17/Treg亚群失衡的逆转作用 [J]. 山东医药, 2018, 58(6): 11-14.
- [10] 张喆, 李娜, 刘谦, 等. 阿胶对COPD模型小鼠的保护作用以及对MMP-2、MMP-9、TGF- β 1水平的影响 [J]. 基因组学与应用生物学, 2018, 37(4): 1813-1819.
- [11] 张婧卓, 林喆, 律广富, 等. 鹿角胶的抗炎镇痛作用研究 [J]. 吉林中医药, 2014, 34(10): 975-977.
- [12] 张鹏云, 李蓉, 龙春霞, 等. HS-SPME-GC-MS结合自动解卷积技术分析阿胶中的挥发性成分 [J]. 食品与机械, 2019, 35(3): 52-57.
- [13] 随新平, 朱庆珍, 张宁, 等. 阿胶的香气活性物质分析 [J]. 食品科学技术学报, 2021, 39(3): 89-100.
- [14] 隋利强, 吴追乐, 陈玉鹏. 基于SPME-GC-MS分析探讨炮制对6种动物药挥发性成分的影响 [J]. 中药材, 2019, 42(5): 1030-1037.
- [15] 王进, 朱建才. 应用GC-MS/GC-O法鉴定阿胶关键香气化合物 [J]. 食品工业, 2016, 37(7): 265-269.
- [16] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 188, 197-198, 335.
- [17] 甘肃省食品药品监督管理局. 甘肃省中药炮制规范 [M]. 兰州: 甘肃文化出版社, 2009: 339.
- [18] 山东省食品药品监督管理局. 山东省中药饮片炮制规范(上册 2012年版) [M]. 济南: 山东科学技术出版社, 2013: 627.
- [19] 于大猛. 阿胶添加辅料刍议 [J]. 中药材, 2019, 42(12): 2974-2977.

[责任编辑 郑礼胜]