

枳壳药材挥发油的GC-MS指纹图谱研究^Δ

刘清茹^{1,2*}, 谭伟民^{1,3}, 文诗泳^{1,4}, 肖幸华², 陈婷¹, 郭英⁵, 曾晓艳¹, 刘塔斯^{1#}(1.湖南中医药大学药学院, 长沙 410208; 2.湘雅常德医院药剂科, 湖南常德 415000; 3.香港那打素中医服务暨香港中文大学中医临床教研中心, 香港 999077; 4.香港卫生署中医药事务部中药事务组, 香港 999077; 5.株洲市中心医院药剂科, 湖南株洲 412000)

中图分类号 R927.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2018)04-0461-05

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2018.04.08

摘要 目的:建立枳壳药材挥发油的气相色谱-质谱(GC-MS)指纹图谱。方法:采用GC-MS法,色谱柱为RTX-5MS毛细管柱,进样口温度为250℃,载气为高纯氦气(≥99.999%),流速为1.0 mL/min,分流比为10:1,进样量为1 μL(程序升温);采用电子轰击离子源,离子源温度为230℃,检测器温度为250℃,溶剂延迟时间为3 min,扫描范围为 m/z 35~550。以月桂烯为参照,测定21批药材挥发油样品的GC-MS图谱,采用《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》(2004 A版)进行相似度评价,确定共有峰,采用LC Solution 2质谱库(NIST05.LIB和NIST05s.LIB)确定共有峰成分,并采用面积归一化法测定共有峰的相对含量。结果:21批药材挥发油样品的GC-MS图谱有20个共有峰,相似度均>0.90;经验证,21批药材挥发油样品GC-MS图谱与对照指纹图谱具有较好的一致性。枳壳药材挥发油主要成分为柠檬烯、萜品烯、月桂烯和D-Cadinene。结论:所建指纹图谱可为枳壳药材挥发油的真伪鉴别和质量评价提供参考。

关键词 枳壳;挥发油;气相色谱-质谱指纹图谱;道地药材

Study on GC-MS Fingerprint of Volatile Oil from *Citrus aurantium*

LIU Qingru^{1,2}, TAN Weimin^{1,3}, WEN Shiyong^{1,4}, XIAO Xinghua², CHEN Ting¹, GUO Ying⁵, ZENG Xiaoyan¹, LIU Tasi¹(1. College of Pharmacy, Hunan University of TCM, Changsha 410208, China; 2. Dept. of Pharmacy, Xiangya Changde Hospital, Hunan Changde 415000, China; 3. TCM Clinical Teaching and Research Center, Nethersole Chinese Medicine Service, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China; 4. TCM Affair Group, TCM Affair Section, Hong Kong Department of Health, Hong Kong 999077, China; 5. Dept. of Pharmacy, Zhuzhou Central Hospital, Hunan Zhuzhou 412000, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish GC-MS fingerprint of volatile oil from *Citrus aurantium*. METHODS: GC-MS method was adopted. The determination was performed on RTX-5MS capillary column with injector temperature of 250℃, high pure helium as carrier gas (≥99.999%), flow rate of 1.0 mL/min, split ratio of 10:1, and sample size of 1 μL (temperature programming). Mass spectrum condition included electron bombardment ion source, ion source temperature of 230℃, detector temperature of 250℃, 3 min solvent delay, scanning range of m/z 35-550. GC-MS chromatograms of 21 batches of volatile oil samples were determined using Laurene as reference. The similarity of them was evaluated by using TCM Chromatographic Fingerprint Similarity Evaluation System (2004 A edition), and common peak was determined. The components of common peak were determined by LC Solution 2 mass database (NIST05.LIB and NIST05s.LIB). Relative content of common peak was determined with area normalization. RESULTS: There were 20 common peaks in GC-MS chromatograms of 21 batches of volatile oil samples, and the similarity was higher than 0.90. After validation, GC-MS chromatograms of 21 batches of volatile oil samples were in good agreement with control fingerprint. The main constituents of the volatile oil of *C. aurantium* were Limonene, Terpinene, Laurene and D-Cadinene. CONCLUSIONS: Established fingerprint can provide reference for identification and quality evaluation of volatile oil of *C. aurantium*.

KEYWORDS *Citrus aurantium*; Volatile oil; GC-MS fingerprint; Genuine regional drug

枳壳为芸香科植物酸橙(*Citrus aurantium* L.)及其

Δ 基金项目:湖南省科技计划滚动项目(No.2015sk1001-1);湖南省高校“2011协同创新中心”项目(No.湘财教指[2015]69号)

* 硕士研究生。研究方向:中药品质评价。E-mail: lqr199106@hotmail.com

通信作者:教授。研究方向:中药资源与品质评价。E-mail: liutasi@126.com

栽培变种的干燥未成熟果实^[1],有理气宽中之功效,多用于食积不化、脘腹胀满等症^[2]。现代药理学研究表明,枳壳具有抗炎、抗菌、抗病毒、抗肿瘤、抗溃疡、减少毛细血管脆性等作用^[3]。

我国枳壳药材3个道地产区为湖南沅江、江西新干和重庆江津,市场多以药材出处加以区分,分别称为湘

枳壳、江枳壳和川枳壳。中药指纹图谱是一种综合的、可量化的鉴定手段,主要用于评价中药材以及中药制剂半成品质量的真实性、优良性和稳定性^[4-5]。现有研究对枳壳药材的气相色谱-质谱(GC-MS)指纹图谱报道较少,本试验收集了全国不同产地的21批枳壳药材,采用GC-MS法建立了其挥发油指纹图谱,旨在为枳壳药材的鉴别和中成药的质量控制提供科学依据。

1 材料

1.1 仪器

QP2010GC型GC-MS仪(日本Shimadzu公司);FW-117型中草药粉碎机(天津泰斯特仪器有限公司);FA-1604型电子分析天平(上海精密科学仪器有限公司)。

1.2 试剂

试验所用试剂均为分析纯,水为蒸馏水。

1.3 药材

枳壳药材购自或采自不同省区(见表1),经湖南中医药大学药学院刘塔斯教授鉴定为真品(表中,“/”为未知)。

表1 枳壳药材来源

Tab 1 Sources of *C. aurantium*

编号	品种	批号	收集地/产地	收集时间
S1	湘枳壳	HKT-160105	湖南产	2016-09
S2	枳壳	HKT-160103	安徽产	2016-09
S3	江枳壳	HKT-160101	江西产	2016-01
S4	枳壳	HKT-160108	海南产	2016-09
S5	湘枳壳	160630-1	湖南沅江市	2016-07
S6	湘枳壳	160630-2	湖南沅江市	2016-07
S7	湘枳壳	160630-3	湖南沅江市	2016-07
S8	湘枳壳	160706-1	湖南安仁县	2016-07
S9	川枳壳	160905	重庆江津贾嗣镇	2016-09
S10	江枳壳	160910	江西新干三湖镇	2016-09
S11	江枳壳	1512218	江西樟树市药材市场	2015-02
S12	湘枳壳	20160301	湖南产	2016-03
S13	江枳壳	16030103	江西产	2016-09
S14	枳壳	161029	陕西咸阳市	/
S15	江枳壳	161009	江西樟树市清江县	/
S16	江枳壳	20160711-1	江西新干县	2016-10
S17	江枳壳	20160711-2	江西新干县	2016-10
S18	江枳壳	20160711-3	江西新干县	2016-10
S19	湘枳壳	160822	湖南沅江龙虎山	2016-08
S20	湘枳壳	160821	湖南益阳益杉乡	2016-07
S21	湘枳壳	161106	湖南长沙市	2016-11

2 方法与结果

2.1 试验条件

2.1.1 GC条件 色谱柱:RTX-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);进样口温度:250 ℃,载气:高纯氮气(≥99.999%);流速:1.0 mL/min,分流比为10:1,进样量:1 μL。程序升温:初始温度60 ℃,以4 ℃/min速度升至80 ℃;以1 ℃/min速度升至81 ℃,保持4 min;以2 ℃/min速度升至86 ℃;以10 ℃/min速度升至140 ℃;以1 ℃/min速度升至144 ℃,保持2 min;以1 ℃/min速度升至154 ℃;以2 ℃/min速度升至166 ℃;以10 ℃/min速度升至245 ℃;以4 ℃/min速度升至263 ℃。

2.1.2 MS条件 离子源:电子轰击离子源;离子源温

度:230 ℃;检测器温度:250 ℃;溶剂延迟时间:3 min;扫描范围: m/z 35~550。

2.2 供试品溶液的制备

取药材样品粉末(过3号筛)50 g,置于圆底烧瓶中,加水550 mL,浸泡30 min,按2015年版《中国药典》(四部)通则“2204挥发油测定法”甲法提取^[6],提取5 h后,停止加热,放冷1 h,将水缓慢放出,至油层上端到达0刻度线以上5 mm处为止。将挥发油以无水硫酸钠脱水,静置过夜,得挥发油粗品,精密量取0.05 mL,加乙酸乙酯定容至5 mL,经0.22 μm微孔滤膜滤过,即得,冷藏,备用。

2.3 方法学考察

2.3.1 精密度试验 取“2.2”项下供试品溶液(编号:S5)适量,按“2.1”项下试验条件连续进样6次测定,以月桂烯峰的保留时间和峰面积为参照,记录各共有峰相对保留时间和相对峰面积。结果,20个共有峰相对保留时间的RSD<1.0%($n=6$),相对峰面积的RSD<0.5%($n=6$),表明方法精密度良好。

2.3.2 稳定性试验 取“2.2”项下供试品溶液(编号:S5)适量,分别于放置0、2、6、8、12、24 h时进样测定,以月桂烯峰的保留时间和峰面积为参照,记录各共有峰相对保留时间和相对峰面积。结果,20个共有峰相对保留时间的RSD<2.3%($n=6$),相对峰面积的RSD<3.0%($n=6$),表明供试品溶液在24 h内基本稳定。

2.3.3 重复性试验 精密称取同一批药材样品(编号:S5)适量,按“2.2”项下方法制备供试品溶液,共6份,再按“2.1”项下试验条件进样测定,以月桂烯峰的保留时间和峰面积为参照,记录各共有峰相对保留时间和相对峰面积。结果,20个共有峰相对保留时间的RSD<1.9%($n=6$),相对峰面积的RSD<1.6%($n=6$),表明本方法重复性良好。

2.4 GC-MS指纹图谱的生成及相似度、共有峰相关数据分析

2.4.1 GC-MS指纹图谱的生成 取21批药材样品各适量,按“2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下试验条件进样测定,采用《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》(2004 A版)对21批药材挥发油样品的GC-MS图谱进行分析,得GC-MS指纹图谱,详见图1[图中,“R”为对照药材(编号:S5)]、图2。

2.4.2 相似度分析 采用《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》(2004 A版)对21批药材挥发油样品的GC-MS图谱进行比较分析,详见表2。结果显示,21批枳壳药材挥发油样品GC-MS图谱的相似度均较好(相似度>0.90),且与对照药材指纹图谱具有较好的一致性,表明各样品间差异较小,质量稳定性良好。

2.4.3 共有峰相关数据分析 对图2进行分析,结果共确定20个共有峰(保留时间见表3)。其中,4号峰为月桂烯,为所有样品共有。因此,以其为参照峰,计算其他

共有峰相对于4号峰的相对峰面积,详见表4。

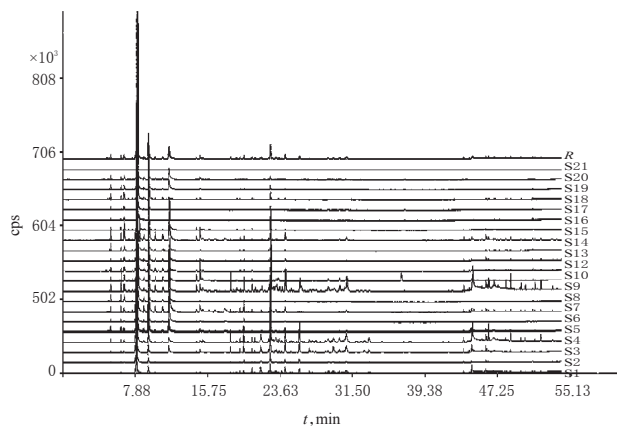


图1 21批药材挥发油样品GC-MS叠加指纹图谱
Fig 1 GC-MS superposed fingerprint chromatograms of volatile oil from 21 batches of medicinal materials

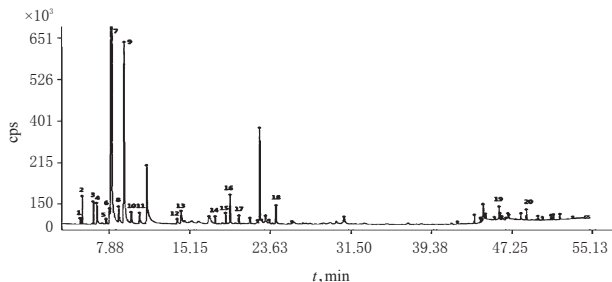


图2 药材挥发油样品GC-MS对照指纹图谱
Fig 2 GC-MS control fingerprint of volatile oil from medicinal materials

2.4.4 共有峰成分的鉴定 由图2、表3、表4可得20个共有峰相关数据,通过检索LC Solution 2工作站标准质谱图库(NIST05.LIB和NIST05s.LIB)对比相关图谱,及对比相关文献资料^[7-9],鉴定出月桂烯、柠檬烯、蒎品烯等20个共有峰成分,详见表5。

表2 21批药材挥发油样品GC-MS图谱相似度评价结果

Tab 2 Results of similarity evaluation of volatile oil from 21 batches of medicinal materials

编号	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21	R
S1	1.000	0.965	0.977	0.954	0.956	0.945	0.927	0.944	0.955	0.948	0.946	0.947	0.944	0.929	0.942	0.937	0.942	0.946	0.944	0.943	0.940	0.959
S2	0.965	1.000	0.982	0.964	0.990	0.985	0.952	0.989	0.973	0.991	0.992	0.992	0.991	0.955	0.977	0.992	0.993	0.989	0.992	0.992	0.991	0.993
S3	0.977	0.982	1.000	0.988	0.970	0.958	0.938	0.957	0.988	0.963	0.960	0.960	0.958	0.934	0.950	0.956	0.959	0.957	0.958	0.957	0.955	0.973
S4	0.954	0.964	0.988	1.000	0.958	0.943	0.931	0.941	0.988	0.944	0.942	0.941	0.941	0.922	0.934	0.935	0.939	0.942	0.940	0.938	0.934	0.958
S5	0.956	0.990	0.970	0.958	1.000	0.997	0.979	0.997	0.967	0.992	0.996	0.996	0.996	0.984	0.995	0.985	0.991	0.997	0.995	0.994	0.990	0.999
S6	0.945	0.985	0.958	0.943	0.997	1.000	0.987	0.996	0.957	0.991	0.995	0.996	0.994	0.988	0.997	0.983	0.989	0.993	0.994	0.994	0.988	0.997
S7	0.927	0.952	0.938	0.931	0.979	0.987	1.000	0.972	0.944	0.963	0.968	0.969	0.964	0.994	0.987	0.943	0.953	0.965	0.965	0.964	0.952	0.978
S8	0.944	0.989	0.957	0.941	0.997	0.996	0.972	1.000	0.953	0.994	0.999	0.999	0.999	0.980	0.995	0.992	0.996	0.999	0.999	0.998	0.996	0.997
S9	0.955	0.973	0.988	0.988	0.967	0.957	0.944	0.953	1.000	0.960	0.955	0.955	0.952	0.938	0.949	0.950	0.952	0.951	0.953	0.952	0.948	0.969
S10	0.948	0.991	0.963	0.944	0.992	0.991	0.963	0.994	0.960	1.000	0.997	0.997	0.995	0.972	0.989	0.994	0.995	0.993	0.996	0.997	0.996	0.996
S11	0.946	0.992	0.960	0.942	0.996	0.995	0.968	0.999	0.955	0.997	1.000	1.000	0.999	0.975	0.992	0.995	0.998	0.998	1.000	1.000	0.998	0.997
S12	0.947	0.992	0.960	0.941	0.996	0.996	0.969	0.999	0.955	0.997	1.000	1.000	0.999	0.976	0.993	0.995	0.998	0.998	1.000	1.000	0.997	0.998
S13	0.944	0.991	0.958	0.941	0.996	0.994	0.964	0.999	0.952	0.995	0.999	0.999	1.000	0.973	0.991	0.995	0.998	0.999	1.000	0.999	0.998	0.996
S14	0.929	0.955	0.934	0.922	0.984	0.988	0.994	0.980	0.938	0.972	0.975	0.976	0.973	1.000	0.995	0.951	0.961	0.976	0.972	0.972	0.963	0.982
S15	0.942	0.977	0.950	0.954	0.995	0.997	0.987	0.995	0.949	0.989	0.992	0.993	0.991	0.995	1.000	0.977	0.984	0.992	0.991	0.990	0.985	0.995
S16	0.937	0.992	0.956	0.935	0.985	0.983	0.943	0.992	0.950	0.994	0.995	0.995	0.995	0.951	0.977	1.000	0.999	0.991	0.996	0.997	0.998	0.989
S17	0.941	0.993	0.959	0.939	0.991	0.989	0.953	0.996	0.952	0.995	0.998	0.998	0.998	0.961	0.984	0.999	1.000	0.996	0.999	0.999	0.999	0.993
S18	0.946	0.989	0.957	0.942	0.997	0.993	0.965	0.999	0.951	0.993	0.998	0.998	0.999	0.976	0.992	0.991	0.996	1.000	0.998	0.997	0.996	0.996
S19	0.944	0.992	0.958	0.940	0.995	0.994	0.965	0.999	0.953	0.996	1.000	1.000	1.000	0.972	0.991	0.996	0.999	0.998	1.000	1.000	0.998	0.997
S20	0.943	0.992	0.957	0.938	0.994	0.994	0.964	0.998	0.952	0.997	1.000	1.000	0.999	0.972	0.990	0.997	0.999	0.997	1.000	1.000	0.998	0.996
S21	0.940	0.991	0.955	0.934	0.990	0.988	0.952	0.996	0.948	0.996	0.998	0.997	0.998	0.963	0.985	0.998	0.999	0.996	0.998	0.998	1.000	0.993
R	0.959	0.993	0.973	0.958	0.999	0.997	0.978	0.997	0.969	0.996	0.997	0.998	0.996	0.982	0.995	0.989	0.993	0.996	0.997	0.996	0.993	1.000

2.4.5 不同产地药材挥发油样品GC-MS图谱共有峰成分相对含量比较 取不同产地药材挥发油样品各适量,按“2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下试验条件进样测定,得GC-MS图谱,采用峰面积归一化法对其进行积分,得各共有峰成分相对含量,详见表6。

3 讨论

本试验对21批枳壳药材挥发油样品进行了GC-MS分析,通过指纹图谱相似度评价系统,发现21批样品的相似度均较好,但仍可以看出湘枳壳与江枳壳药材挥发油样品相似度更高,说明地缘关系比较近,枳壳药材挥发油样品相对比较稳定,变异较小。

通过对湘枳壳药材(沅江市S5、安仁县S8、盒杉乡S20)挥发油样品共有峰成分相对含量比较,发现沅江市产枳壳药材的挥发油样品中间异丙基甲苯、罗勒烯、蒎品烯、萜烯、4-萜烯醇、 α -松油醇、 α -蒎品烯、二十五烷、1-石竹烯、D-Cadinene、亚油酸甲酯、(-)- β -Elemene相对含量较高;安仁县产枳壳药材挥发油样品中月桂烯、 β -蒎烯、 α -蒎烯相对含量较高;盒杉乡产枳壳药材挥发油样品中柠檬烯相对含量最高,但其他成分相对含量较沅江市和安仁县低。结果表明,沅江市产区是湘枳壳药材道地产区,有400多年栽培历史,挥发油种类较多且含量相对较高,药材较大,气味醇浓。

表3 21批药材挥发油样品GC-MS图谱共有峰的保留时间

Table 3 Retention time of common peaks in GC-MS chromatograms of volatile oil from 21 batches of medicinal materials

峰号	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21
1	5.05	5.05	5.04	5.05	5.05	5.05	5.05	5.06	5.05	5.05	5.06	5.06	5.06	5.05	5.06	5.05	5.05	5.06	5.06	5.05	5.04
2	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.23	5.24	5.24	5.24	5.24	5.24	5.24	5.24	5.24	5.23	5.23	5.23	5.24	5.23	5.24
3	6.32	6.32	6.31	6.32	6.32	6.32	6.33	6.34	6.35	6.34	6.34	6.34	6.34	6.34	6.34	6.33	6.33	6.33	6.33	6.33	6.34
4	6.65	6.65	6.65	6.65	6.66	6.66	6.66	6.67	6.68	6.67	6.67	6.67	6.67	6.68	6.67	6.67	6.67	6.67	6.67	6.66	6.66
5	7.55	7.57	7.55	7.59	7.56	7.56	7.57	7.59	7.59	7.58	7.58	7.58	7.58	7.59	7.59	7.59	7.57	7.58	7.58	7.57	7.58
6	7.87	7.88	7.89	7.89	7.90	7.89	7.90	7.93	7.94	7.93	7.92	7.92	7.93	7.93	7.89	7.89	7.91	7.92	7.93	7.92	7.92
7	8.05	8.04	8.10	8.06	8.12	8.08	8.10	8.18	8.19	8.17	8.14	8.13	8.15	8.19	8.19	8.09	8.09	8.16	8.16	8.14	8.15
8	8.82	8.82	8.80	8.79	8.80	8.79	8.80	8.83	8.82	8.83	8.82	8.82	8.82	8.82	8.83	8.82	8.81	8.82	8.82	8.81	8.82
9	9.29	9.29	9.30	9.30	9.32	9.31	9.32	9.35	9.35	9.34	9.34	9.34	9.34	9.36	9.34	9.31	9.32	9.34	9.34	9.33	9.35
10	10.02	10.02	10.02	10.06	10.03	10.03	10.03	10.06	10.06	10.06	10.05	10.05	10.05	10.05	10.05	10.06	10.04	10.04	10.04	10.04	10.06
11	10.88	10.88	10.88	10.88	10.86	10.88	10.86	10.88	10.89	10.88	10.88	10.88	10.88	10.88	10.88	10.88	10.88	10.86	10.88	10.88	10.88
12	14.50	14.51	14.50	14.51	14.51	14.51	14.51	14.52	14.52	14.52	14.52	14.52	14.53	14.52	14.52	14.51	14.52	14.52	14.52	14.51	14.51
13	14.89	14.89	14.89	14.89	14.89	14.90	14.90	14.91	14.90	14.90	14.91	14.91	14.90	14.90	14.90	14.90	14.89	14.90	14.90	14.90	14.90
14	18.23	18.23	18.23	18.24	18.24	18.24	18.24	18.25	18.26	18.26	18.26	18.26	18.26	18.25	18.25	18.26	18.26	18.24	18.25	18.24	18.24
15	19.26	19.26	19.26	19.26	19.26	19.26	19.27	19.28	19.29	19.29	19.28	19.28	19.28	19.28	19.29	19.26	19.27	19.28	19.28	19.27	19.26
16	19.68	19.68	19.68	19.68	19.69	19.69	19.69	19.70	19.71	19.71	19.71	19.70	19.70	19.70	19.70	19.70	19.70	19.70	19.70	19.69	19.70
17	20.55	20.54	20.55	20.55	20.55	20.55	20.56	20.58	20.58	20.58	20.58	20.57	20.57	20.57	20.57	20.58	20.57	20.57	20.56	20.56	20.58
18	24.15	24.16	24.15	24.16	24.16	24.15	24.16	24.19	24.21	24.19	24.19	24.19	24.18	24.18	24.18	24.19	24.17	24.18	24.17	24.16	24.17
19	45.98	45.98	45.99	46.00	45.99	45.99	45.99	46.00	46.00	46.00	46.00	46.00	45.99	46.00	46.00	45.99	46.00	46.00	46.00	46.00	46.00
20	48.65	48.65	48.66	48.66	48.66	48.66	48.66	48.68	48.69	48.68	48.68	48.68	48.67	48.67	48.66	48.67	48.69	48.67	48.66	48.66	48.66

表4 21批药材挥发油样品GC-MS图谱共有峰的相对峰面积

Table 4 Relative peak area of common peaks in GC-MS chromatograms of volatile oil from 21 batches of medicinal materials

峰号	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21
1	0.06	0.02	0.02	0.10	0.12	0.11	0.12	0.14	0.03	0.02	0.02	0.06	0.17	0.09	0.06	0.06	0.06	0.06	0.12	0.06	0.06
2	0.46	0.11	0.28	0.49	0.60	0.60	0.60	0.67	0.28	0.28	0.28	0.46	0.79	0.68	0.40	0.49	0.49	0.49	0.60	0.46	0.36
3	0.39	0.12	0.23	0.46	0.58	0.56	0.58	0.79	0.95	0.23	0.22	0.39	0.65	0.55	0.21	0.21	0.21	0.21	0.58	0.39	0.26
4	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
5	0.15	0.23	0.33	0.10	0.17	0.17	0.17	0.18	0.22	0.33	0.33	0.15	0.17	0.24	0.12	0.16	0.15	0.14	0.17	0.15	0.12
6	0.34	2.23	0.49	1.56	0.72	0.72	0.72	0.26	0.30	0.50	0.49	0.34	0.37	0.20	0.02	0.03	0.03	0.03	0.72	0.34	0.30
7	65.39	54.51	69.33	86.79	70.59	68.49	66.49	80.25	72.12	69.98	70.33	65.39	82.51	56.19	82.94	89.24	92.94	90.80	66.49	82.39	62.39
8	0.52	0.42	0.77	0.60	1.09	0.92	0.92	0.78	0.28	0.77	0.77	0.52	0.83	0.87	0.14	0.24	0.24	0.24	0.92	0.52	0.52
9	6.86	1.10	4.24	5.28	10.81	9.99	9.81	8.35	4.23	4.75	4.24	6.86	8.19	10.67	1.03	1.13	1.13	1.13	9.81	6.86	5.86
10	0.26	0.09	0.85	0.06	0.51	0.51	0.51	0.26	0.49	0.80	0.85	0.26	0.31	1.23	0.03	0.05	0.04	0.05	0.51	0.26	0.26
11	0.44	0.05	0.87	0.56	0.73	0.77	0.73	0.47	0.34	0.89	0.87	0.44	0.49	1.29	0.11	0.10	0.10	0.10	0.73	0.44	0.32
12	0.15	0.21	1.05	0.04	0.23	0.26	0.23	0.11	0.63	1.15	1.05	0.15	0.08	0.78	0.14	0.16	0.13	0.15	0.23	0.15	0.09
13	0.49	0.33	3.47	0.70	0.70	0.71	0.70	0.22	0.91	3.57	3.47	0.49	0.58	2.62	0.06	0.08	0.10	0.09	0.70	0.49	0.44
14	0.03	0.76	0.15	1.46	0.18	0.20	0.18	0.06	1.31	0.15	0.15	0.03	0.04	0.09	0.03	0.02	0.01	0.02	0.18	0.03	0.03
15	0.10	1.12	0.07	0.39	0.33	0.34	0.33	0.10	0.28	0.07	0.07	0.10	0.11	0.31	0.04	0.06	0.05	0.08	0.33	0.10	0.09
16	0.15	1.99	0.16	1.33	0.97	0.95	0.97	0.17	1.31	0.16	0.16	0.15	0.14	0.37	0.01	0.02	0.02	0.02	0.97	0.15	0.12
17	0.04	1.77	0.34	0.69	0.28	0.30	0.28	0.06	0.65	0.34	0.34	0.04	0.04	0.32	0.06	0.06	0.08	0.06	0.28	0.04	0.04
18	0.18	6.69	1.17	2.37	1.07	1.07	1.07	0.21	3.37	1.16	1.17	0.18	0.20	1.31	0.05	0.05	0.04	0.05	1.07	0.18	0.11
19	0.03	1.65	0.05	0.30	0.28	0.28	0.28	0.04	0.34	0.05	0.05	0.03	0.02	0.27	0.04	0.04	0.03	0.04	0.28	0.03	0.03
20	0.02	0.90	0.07	0.90	0.27	0.26	0.27	0.02	0.56	0.07	0.07	0.02	0.07	0.14	0.03	0.04	0.04	0.06	0.27	0.02	0.02

通过对不同产地枳壳药材(安徽S2、海南S4、湖南S5、重庆S9、陕西S14、江西S16)挥发油样品共有峰成分相对含量比较,发现湘枳壳、江枳壳药材挥发油样品中月桂烯、柠檬烯相对含量较高;川枳壳药材挥发油样品中 β -蒎烯相对含量较高;而安徽产枳壳药材挥发油样品中间异丙基甲苯、*D*-Cadinene、(-)- β -Elemene、1-石竹烯、亚油酸甲酯相对含量较高;海南产枳壳药材挥发油

样品中 α -蒎烯相对含量较高;陕西产枳壳药材挥发油样品中蒎烯、反- α 、 α -5-三甲基-5-乙炔基四氢化-2-呋喃甲醇、萜烯、 α -松油醇相对含量较高。

通过对饮片(S2)、药材(S5)与炮制药材(S13)共有峰成分含量比较,发现枳壳饮片挥发油样品中间异丙基甲苯、*D*-Cadinene、(-)- β -Elemene、1-石竹烯、亚油酸甲酯相对含量较枳壳药材和炮制药材挥发油样品高;分析

表5 药材挥发油样品GC-MS图谱共有峰成分鉴定结果

Tab 5 Identification of common peak in GC-MS chromatograms of volatile oil from medicinal materials

峰号	保留时间,min	化合物名称	化学式	分子量	峰号	保留时间,min	化合物名称	化学式	分子量
1	5.052	α -水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	136	11	10.868	萹烯	C ₁₀ H ₁₆	136
2	5.229	α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	12	14.516	4-萹烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154
3	6.327	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	13	14.899	α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154
4	6.661	月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	136	14	18.244	α -萹品烯	C ₁₀ H ₁₆	136
5	7.566	松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	15	19.269	α -Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	204
6	7.909	间异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134	16	19.691	(-)- β -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	204
7	8.123	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136	17	20.559	1-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204
8	8.801	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	136	18	24.164	D-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204
9	9.326	萹品烯	C ₁₀ H ₁₆	136	19	45.994	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294
10	10.036	反- α , α -5-三甲基-5-乙烯基四氢化-2-咪喃甲醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	20	48.667	二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	352

表6 不同产地药材挥发油样品GC-MS图谱共有峰成分相对含量比较(%)

Tab 6 Relative content of common peak components in GC-MS chromatograms volatile oil samples from different habitats(%)

峰号	S2	S4	S5	S8	S9	S10	S13	S14	S16	S20
1	0.02	0.05	0.12	0.14	0.03	0.02	0.17	0.09	0.06	0.06
2	0.11	0.29	0.60	0.67	0.28	0.28	0.79	0.68	0.49	0.46
3	0.12	0.28	0.58	0.79	0.95	0.23	0.65	0.55	0.21	0.39
4	0.04	0.51	1.02	1.30	0.63	1.14	1.36	1.39	1.43	1.10
5	0.03	0.05	0.17	0.18	0.11	0.33	0.17	0.24	0.14	0.15
6	2.23	0.79	0.72	0.26	0.30	0.49	0.37	0.20	0.03	0.34
7	23.51	43.39	66.49	80.25	52.12	69.33	82.51	56.19	92.94	82.39
8	0.02	0.30	0.92	0.78	0.14	0.77	0.83	0.87	0.24	0.52
9	1.10	5.28	9.81	8.35	2.23	4.24	8.19	10.67	1.13	6.86
10	0.09	0.03	0.51	0.26	0.49	0.85	0.31	1.23	0.05	0.26
11	0.05	0.28	0.73	0.47	0.34	0.87	0.49	1.29	0.10	0.44
12	0.21	0.02	0.23	0.11	0.65	1.05	0.08	0.78	0.16	0.15
13	0.33	0.35	0.70	0.22	0.91	3.47	0.58	2.62	0.08	0.49
14	0.76	1.46	0.18	0.06	1.31	0.15	0.04	0.09	0.02	0.03
15	1.12	0.39	0.33	0.10	0.28	0.07	0.11	0.31	0.06	0.10
16	1.99	1.33	0.97	0.17	1.31	0.16	0.14	0.37	0.02	0.15
17	1.77	0.69	0.28	0.06	0.65	0.34	0.04	0.32	0.06	0.04
18	6.69	2.37	1.07	0.21	3.37	1.17	0.20	1.31	0.05	0.18
19	1.65	0.15	0.28	0.04	0.34	0.05	0.02	0.27	0.04	0.03
20	0.90	0.45	0.27	0.02	0.56	0.07	0.07	0.14	0.06	0.02

原因可能是饮片经过切片干燥后,主要成分柠檬烯挥发丢失,使得其他成分的相对含量增加;炮制品比未炮制药材挥发油样品中 β -蒎烯、 α -蒎烯、 α -水芹烯、柠檬烯相对含量高,分析原因可能是药材经炮制后烯类成分增加。

枳壳药材挥发油主要成分为柠檬烯、萹品烯、月桂烯和D-Cadinene。湘枳壳、江枳壳品质较佳,主要原因为其主要活性成分柠檬烯较其他产地含量高。

综上所述,所建指纹图谱可为枳壳药材的真伪鉴别和质量评价提供参考。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 2015年版. 北京:中国医药科技出版社,2015:246.
- [2] 孙衍循,孙冯翼. 神农本草经:排印本[M]. 北京:商务印书馆,1984:80.
- [3] 章斌,金剑,金芝贵,等. 枳壳的药理作用与临床应用进

展[J]. 医药导报,2013,32(11):1462-1464.

- [4] 李强,杜思逸,张忠亮,等. 中药指纹图谱技术进展及未来发展方向展望[J]. 中草药,2013,44(22):3095-3104.
- [5] 宋剑锋,冯敬骞,胡卫南,等. 枳壳终端市场的质量现状调查[J]. 中国药房,2015,26(16):2276-2278.
- [6] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:四部[S]. 2015年版. 北京:中国医药科技出版社,2015:203.
- [7] 郑莹,王帅,孟宪生,等. 中药枳壳挥发油成分气相色谱-质谱联用分析和促进胃肠动力药效研究[J]. 时珍国医国药,2015,26(3):516-518.
- [8] 于欢,宁希鲜,陈泣,等. 江枳壳炮制品挥发油的GC-MS分析[J]. 中成药,2015,37(3):592-598.
- [9] 邢娜,舒尊鹏,徐炳清,等. 不同产地枳壳挥发油成分的气相色谱-质谱分析及抗肿瘤活性研究[J]. 中医药信息,2015,32(5):1-6.

(收稿日期:2017-04-28 修回日期:2017-07-01)

(编辑:张静)