

炮制后安徽枳壳挥发性成分的 GC-MS 分析

彭金年¹,程庚金生¹,张付远²,李丹丹² (1. 赣南医学院药学院,江西赣州 341000;2. 江西环境工程职业学院,江西赣州 341000)

摘要 [目的]建立气相色谱-质谱联用法(GC-MS)分析炮制后安徽枳壳中挥发性成分的方法。[方法]采用顶空进样对样品中挥发性成分进行提取,运用气相色谱-质谱联用法对挥发性成分进行分离鉴定,以峰面积归一化法计算各挥发性组分的相对百分含量。[结果]从炮制后安徽枳壳中分离出 26 种挥发性成分,鉴定出 25 个化学成分,其中主要成分是柠檬烯,占总挥发性成分的 86.50%。[结论]GC-MS 适用于枳壳中挥发性成分的分析,可作为枳壳饮片质量评价的方法和依据。

关键词 GC-MS;安徽枳壳;挥发性成分;定性分析
中图分类号 S567 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)34-12071-02

Analysis of Volatile Components in Anhui *Fructus Aurantii* after Processing by GC-MS
PENG Jin-nian¹, CHENG Geng-jin-sheng¹, ZHANG Fu-yuan² et al (1. College of Pharmacy, Gannan Medical University, Ganzhou, Jiangxi 341000;2. Jiangxi Environmental Engineering Vocational College, Ganzhou, Jiangxi 341000)
Abstract [Objective] The research aimed to establish a GC-MS method of analyzing volatile components in Anhui *Fructus aurantii* after processing. [Method]The volatile components in *Fructus aurantii* obtained by headspace sampling were isolated and identified by GC-MS. The relative percentage of each volatile component was determined by area normalization method. [Result]26 compounds were isolated and 25 compounds were identified in Anhui *Fructus aurantii* and one of the main components was limonene, which was 86.50 percent of the total volatile components. [Conclusion]GC-MS was suitable for analysis of volatile components from Chinese medicine and this research provides certain scientific basis for the quality evaluation of *Fructus aurantii* pieces.
Key words GC-MS; *Fructus aurantii*; Volatile components;Qualitative analysis

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的果实,具有理气宽中、行滞消胀功效^[1]。临床上常用于胸胁气滞、胀满疼痛、食积不化、痰饮内停、胃下垂、脱肛、子宫脱垂等症^[2]。枳壳的有效成分主要有生物碱类、黄酮类和挥发油类三大类^[3]。挥发油成分是枳壳理气、行滞、镇咳、祛痰、抑菌等作用的物质基础,主要为α-柠檬烯,但因其有“燥性”,中医传统入药需先炮制^[4-8]。

目前全国市场商品药材主流品种有江枳壳、湘枳壳和川枳壳,部分地区还应用香圆枳壳、红河枳壳和建枳壳(绿衣枳壳)等。来源不同、炮制方法不同,枳壳挥发性成分必有差异。枳壳所含挥发油成分较复杂,虽然目前有部分关于枳壳挥发油类成分的文献报道,但对于不同产地及炮制前后挥发性成分的异同及变化的系统研究报道较少,且报道的文献大部分采用水蒸气蒸馏法提取挥发油。笔者以炮制后安徽枳壳为分析材料,采用顶空进样技术萃取,GC-MS 分析其中的挥发性成分,为枳壳炮制品的质量控制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料 枳壳购于江西樟树中药材市场,原产地为安徽,经赣南医学院中药学教研室教师鉴定为正品。

1.2 试验仪器和试剂 GC-MS QP2010 plus 气相色谱质谱仪(日本岛津公司),DK8001A 自动顶空进样器,SGK-21LB 低噪音空气泵。

1.3 试验方法 枳壳去除杂质,适当粉碎,装入 20 ml 顶空进样瓶中,用密封钳封口,设置顶空仪器及 GC-MS 仪器参数,启动仪器,分析样品,解析质谱图。

1.4 试验条件

1.4.1 顶空条件。顶空温度 80℃,平衡时间 20 min,进样间

隔 20 min,接口温度 150℃。
1.4.2 气相色谱条件。色谱柱为 Rtx-5MS,柱长 30 m;液膜厚度 0.25 μm;内径 0.25 mm;进样口温度 250℃;载气为高纯氦气(99.999%),柱流量 1.0 ml/min;分流比为 10:1,进样量 1 μl;程序升温是柱温 60℃,保持 3 min,以 2℃/min 升至 80℃,再以 5℃/min 升至 120℃,再以 2℃/min 升至 160℃,最后以 15℃/min 升至 250℃。
1.4.3 质谱条件。电离方式 EI;电子能量 70 eV,离子源温度 200℃;溶剂切除时间 1.6 min;质谱检测时间 48.5 min;全扫描采集模式;扫描范围 45~800 m/z。

2 结果与分析

在上述试验条件下,对炮制后安徽枳壳进行 GC-MS 分离分析,检出 26 个峰(图 1),并以峰面积归一化法计算出各

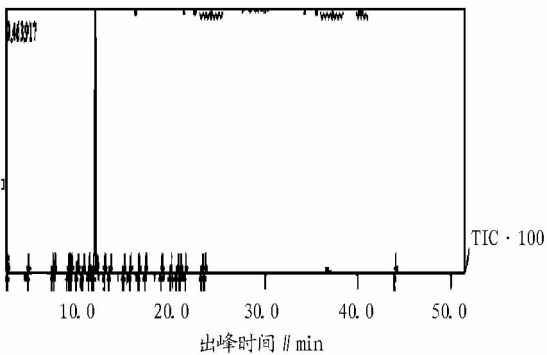


图1 炮制后安徽枳壳 GC-MS 总离子流图

挥发性组分的相对百分含量(表 1)。经过质谱标准图谱库(FNNSC1.2 挥发油标准质谱库、NIST05 化合物标准图谱库)检索,共鉴定了其中 25 个化学成分(表 1)。由表 1 可知,炮制后安徽枳壳中含有多种挥发性成分,其中相对百分含量最高的是柠檬烯,高达 86.50%;其他相对百分含量较高的成分

是桉烯(3.02%)、月桂烯(2.21%)、 α -蒎烯(1.69%)、1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯(1.08%)等。

该试验检出炮制后安徽枳壳中柠檬烯含量明显高于顿文亮等研究的江西枳壳中柠檬烯含量(50%以上)^[5-6],而该

试验检出炮制后安徽枳壳中 β -蒎烯仅占 0.37%,比顿文亮检出的 3.23% 大大降低了^[5],另外还检出了顿文亮^[5]没检出的桉烯、月桂烯,表明枳壳中挥发性成分的种类和含量随产地、炮制方法、提取方法及气相分离方法的不同而有所不同。

表 1 炮制后安徽枳壳 GC-MS 分离鉴定的挥发性成分

峰组	保留时间//min	峰面积比	化学成分	分子量	化学式	相似度//%
1	2.125	0.06	基丁醛	86	C ₅ H ₁₀ O	96
2	4.317	0.26	糠醛	96	C ₅ H ₄ O ₂	98
3	6.949	0.32	侧柏烯	136	C ₁₀ H ₁₆	96
4	7.218	1.69	α -蒎烯	136	C ₁₀ H ₁₆	97
5	8.583	0.07	5 - 甲基糠醛	110	C ₆ H ₆ O ₂	91
6	8.839	3.02	桉烯	136	C ₁₀ H ₁₆	97
7	8.983	0.37	β -蒎烯	136	C ₁₀ H ₁₆	96
8	9.619	2.21	月桂烯	136	C ₁₀ H ₁₆	97
9	10.277	0.20	3-乙烯基-2,2 -二甲基-1,4-环己二烯	134	C ₁₀ H ₁₄	89
10	10.870	0.38	α -蒎品烯	136	C ₁₀ H ₁₆	96
11	11.290	0.82	甲基异丙基苯	134	C ₁₀ H ₁₄	91
12	11.593	86.50	柠檬烯	136	C ₁₀ H ₁₆	95
13	12.582	0.09	罗勒烯	136	C ₁₀ H ₁₄	92
14	13.151	1.08	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯	136	C ₁₀ H ₁₆	96
15	14.701	0.14	蒎品油烯	136	C ₁₀ H ₁₆	92
16	15.332	0.30	芳樟醇	154	C ₁₀ H ₁₈ O	89
17	16.324	0.10	4-顺式-对-薄荷-2,8-二烯-1-醇	152	C ₁₀ H ₁₆ O	84
18	17.003	0.09	顺式 - 对 - 薄荷-2,8-二烯-1-醇	152	C ₁₀ H ₁₆ O	85
19	18.743	0.64	3-环己烯-1-醇	154	C ₁₀ H ₁₈ O	91
20	19.700	0.11	2-环己烯-1-醇	194	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	80
21	20.389	0.48	反式环己烯-1-醇	152	C ₁₀ H ₁₆ O	91
22	20.823	0.11	香芹醇	152	C ₁₀ H ₁₆ O	90
23	21.323	0.24	香芹酮	150	C ₁₀ H ₁₄ O	95
24	23.102	0.55	香芹酚	150	C ₁₀ H ₁₄ O	95
25	44.033	0.17	苯磺酰丁醇	213	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S	91

3 结论与讨论

试验以炮制后的安徽枳壳为分析样品,采用顶空进样技术,通过 GC-MS 分离分析其中的挥发性成分,试验过程中,通过优化顶空条件和 GC 程序升温条件,最终检出 26 个峰,并鉴定出 25 个化学成分,其中相对百分含量最高的是柠檬烯,高达 86.50%,其他相对百分含量较高的成分是桉烯(3.02%)、月桂烯(2.21%)、 α -蒎烯(1.69%)、1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯(1.08%)等。

该试验测得的枳壳挥发性成分的种类和含量与顿文亮等的研究结果^[5-6]存在较大差异,主要是因为药材产地、炮制方法、提取条件及 GC 升温程序不一样所导致的。顿文亮等主要以江西枳壳为研究对象,有炮制的,也有未炮制的,对挥发性成分的提取采用的是传统的水蒸气蒸馏法,水蒸气蒸馏法温度较高,容易使沸点较低的成分挥发损失,含氧极性化合物溶解于水中^[5-6];而该试验以炮制后安徽枳壳为对象,运用顶空进样技术对挥发性成分进行提取,对样品的破

坏较少,得到的大部分均是样品的本身组分,且不受水基体对色谱的干扰,故测定的柠檬烯含量更高(86.50%)、 β -蒎烯含量更低(0.37%),还检出了其他成分。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(2010 版一部)[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:229-230.

[2] 刘冈,王欢. 枳壳研究现状[J]. 九江学院学报,2010(3):93-97.

[3] 舒尊鹏,胡书法,翟亚东,等. 中药枳壳化学成分及药理作用研究[J]. 科技创新与应用,2012(7):8-9.

[4] 张尚英. 枳实、枳壳类药材质量分析的新进展[J]. 海峡药学,2004,16(5):13-14.

[5] 顿文亮. 江西枳壳挥发油成分的气相色谱-质谱法分析[J]. 时珍国医国药,2006,16(10):988-989.

[6] 龚千峰,钟凌云,易炳学,等. 不同产地枳壳饮片炮制前后挥发油的 GC-MS 分析[J]. 中成药,2007,29(11):1639-1644.

[7] 湛瑞林,何行真,龚千峰. 枳壳不同炮制方法对其挥发油的影响[J]. 江西中医学院学报,2004,16(1):44-47.

[8] 孙冬梅. 中药枳壳的炮制方法研究概况[J]. 中国医学创新,2010,7(12):171-172.