

橘白与橘络挥发油成分的比较

陈帅华¹, 李晓如^{2*}, 何昱², 李冰心², 王时荣² (1.江西科技师范学院化学化工学院, 南昌 330013; 2.中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 目的 比较橘白(Album Citri Reticulatae, ACR)与橘络(Cylindricae Citri Reticulatae, CCR)挥发油成分的异同。方法 采用 GC-MS 进行检测, 通过交互移动窗口因子分析法对重叠峰进行解析, 实现 ACR 与 CCR 挥发油成分的定性、定量比较分析。结果 ACR 与 CCR 分别定性出 30 和 32 种化合物, 分别占挥发油总含量的 92.03%和 94.28%。两者有 24 个共有化合物, 分别占到 ACR 与 CCR 挥发油总含量的 89.38%和 92.04%。结论 ACR 与 CCR 挥发油成分在物质种类上差异较小, 但各物质在含量上有明显差异。

关键词: 橘白; 橘络; 交互移动窗口因子分析法; 挥发油; 气相色谱-质谱法

中图分类号: R917.103

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2011)04-0326-05

Comparative Analysis on the Chemical Components of Volatile Oils in Mesocarpium Album Citri Reticulatae and Cylindricae Citri Reticulatae

CHEN Shuaihua¹, LI Xiaoru^{2*}, HE Yu², LI Bingxin², WANG Shirong² (1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University of Science and Technology, Nanchang 330013, China; 2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To investigate the similarities and differences of volatile oil components in Album Citri Reticulatae and Cylindricae Citri Reticulatae. **METHODS** The volatile oil components were detected by GC-MS. The overlapped peak clusters were resolved by alternative moving window factor analysis. The volatile oil components in Album Citri Reticulatae and Cylindricae Citri Reticulatae were analyzed qualitatively and quantitatively. **RESULTS** Thirty and thirty-two compounds were identified in Album Citri Reticulatae and Cylindricae Citri Reticulatae respectively, representing 92.03% and 94.28%. There were 24 common compounds in Album Citri Reticulatae and Cylindricae Citri Reticulatae, accounting for 89.38% and 92.04% respectively. **CONCLUSION** There is little difference in the kinds of chemical components between Album Citri Reticulatae and Cylindricae Citri Reticulatae, but a great difference in contents.

作者简介: 陈帅华, 女, 硕士, 讲师 Tel: (0791)3815321 E-mail: chenshuaihua@yahoo.com.cn *通信作者: 李晓如, 男, 博士, 教授 Tel: (0731)88836376 E-mail: xrli@mail.csu.edu.cn

KEY WORDS: Album Citri Reticulatae; Cylindrica Citri Reticulatae; alternative moving window factor analysis; volatile oil; GC-MS

橘白(Album Citri Reticulatae, ACR)为芸香科植物橘 *Citrus reticulata* Blanco 及其栽培变种的白色内层果皮, 而橘络(Cylindrica Citri Reticulatae, CCR)是果皮和内果皮之间的筋络^[1]。ACR 具有和胃化湿、健脾消食的功效, 而 CCR 则具有宣通经络、顺气化痰、活血止痛之功效^[2]。挥发油是这两种中药的主要活性成分, 但其化学成分未见报道。本试验将 ACR 与 CCR 的挥发油成分进行比较分析, 找出两者共有的和不同的化学成分, 为合理使用这两种中药提供科学依据。

中药挥发油的成分非常复杂且许多物质的性质相近, 用 GC-MS 对挥发油成分进行分析测定, 得到的是包含重叠峰的复杂分析体系。这给挥发油成分的定性、定量分析带来很大困难。本试验采用交互移动窗口因子分析法(alternative moving window factor analysis, AMWFA)^[3-6]对 ACR 与 CCR 挥发油成分的 GC-MS 数据进行解析和比较分析, 得到了满意的结果。

1 材料与方法

1.1 仪器与药材

岛津 GC-2010 型气相色谱仪和 QP-2010 质谱仪。橘子采自湖南长沙, 由湖北咸宁学院药学系胡春弟副教授鉴定为芸香科植物橘 *Citrus reticulata* Blanco 的栽培变种, ACR, CCR 分别为橘子的白色内层果皮、果皮和内果皮之间的筋络。本试验选用的 ACR 与 CCR 为自制鲜品。

1.2 挥发油提取

称取 ACR 和 CCR 各 50 g, 分别按中国药典 2005 版^[7]挥发油提取法提取。ACR 所得挥发油为淡黄色, 收率为 0.1%, CCR 所得挥发油也为淡黄色, 收率为 0.15%。

1.3 挥发油的测定条件

色谱柱: DB-1(30 m×0.25 mm)。程序升温: 起始温度 60 °C, 维持 3 min, 以 4 °C·min⁻¹ 升至 160 °C, 再以 10 °C·min⁻¹ 升至 280 °C, 维持 5 min。载气: He, 流速 1.0 mL·min⁻¹。分流比 10:1; 进口温度 270 °C, 界面温度 250 °C。质谱条件: EI 源电子能量 70 eV, 离子源温度: 200 °C。倍增电压: 1.28 kV, 扫描范围为 35~500 原子质量单位; 扫描速率: 0.2 次·s⁻¹, 溶剂延迟 2.5 min。

1.4 数据分析

数据分析在计算机上进行, 程序用 Matlab 6.1 编写, 所分辨的质谱在 NIST107 标准质谱库中检索。

2 结果与讨论

2.1 AMWFA 对 ACR 与 CCR 挥发油共有组分的比较分析

解析重叠色谱峰的化学计量学方法, 如渐进因子分析法, 直观推导式演进特征投影法, 子窗口因子分析法等, 均存在组分色谱选择性信息不够的问题。AMWFA 是一种可对两个复杂体系之间进行快速比较的分析方法, 是多组分光谱相关色谱法(MSCC)和子窗口因子分析法的结合和延伸, 可以克服选择性信息不够的问题。该方法通过挖掘两个体系中的选择性信息, 不仅可以获得不同样本间的共有组分数, 还能同时得到各物质对应的光谱或质谱信息, 是一种复杂体系解析和快速比较分析的强有力工具。

图 1A、图 1B 分别是 ACR 和 CCR 挥发油成分 GC-MS 总离子流图(TIC), 其中存在许多重叠色谱峰, 选取 ACR TIC 中保留时间为 9.20~9.55 min 的 X 峰簇和 CCR TIC 中 9.25~9.50 min 的 Y 峰簇为列进行解析, 见图 2。

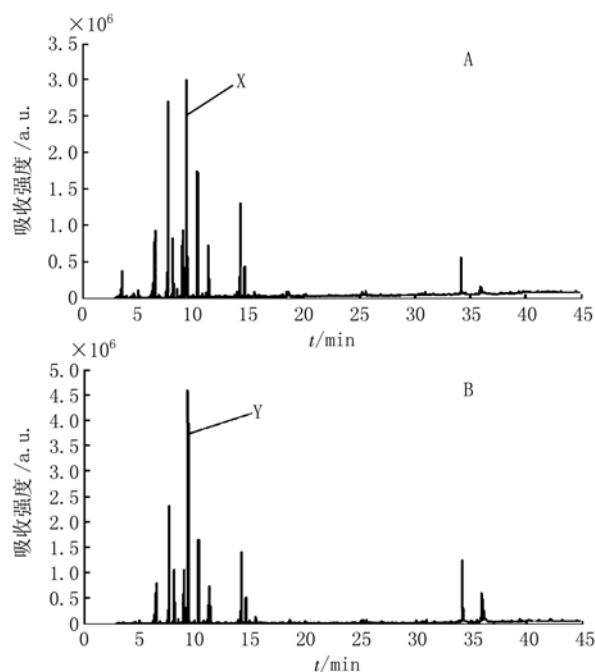


图 1 ACR(A), CCR(B)挥发油化学成分 GC-MS 总离子流图
Fig 1 TIC curve of volatile oil of ACR(A) and CCR(B)

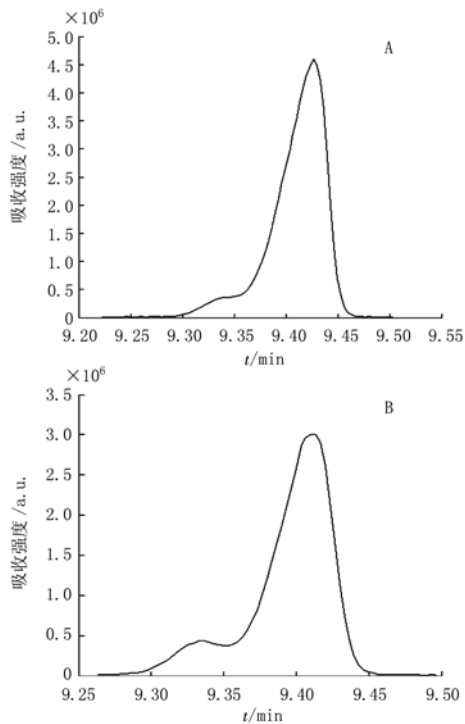


图2 峰簇 X(A)和峰簇 Y(B)的总离子流曲线
Fig 2 TIC curve for X peak cluster(A) and Y peak cluster(B)

图3是采用MSCC和IP-MSCC(反投影多组分光谱相关色谱)所得分析结果,说明X和Y峰簇几乎完全互相包含于对方当中。为进一步确定两个体系中的共有组分数,采用AMWFA进行共有秩分析。图4为共有秩分析的结果。

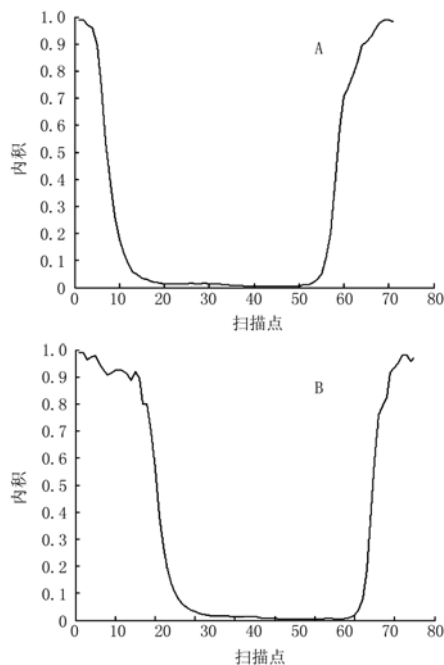


图3 ACR, CCR 的多组分光谱相关色谱图(A)与反投影多组分光谱相关色谱图(B)

Fig 3 The results obtained by MSCC (A) and IP-MSCC (B) analysis

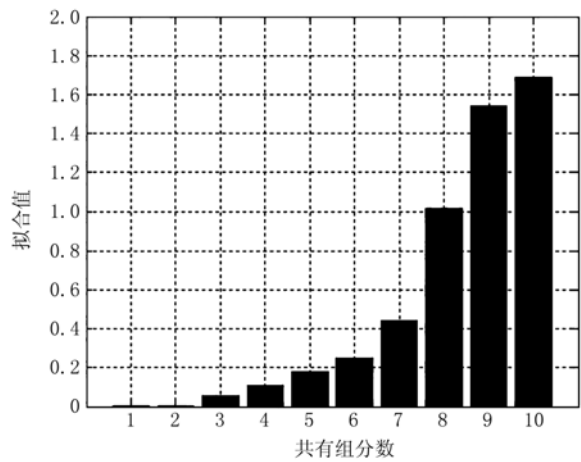


图4 共有秩分析结果
Fig 4 Result of common rank analysis

获得了两个体系中的共有组分数后,接着解析物质的纯质谱。按照AMWFA,在共有组分数为1的区域,可以从其特征向量中获取对应的纯质谱。直接以X为基矩阵,用移动窗口技术对整个Y矩阵中进行扫描(移动窗口数为3),得到保留时间与共有组分数关系的共有组秩图,见图5A。在移动窗口扫描过程中,通过计算,得到各个时间点的质谱和相邻两点质谱的相似度。以相似度和保留时间作图,得到质谱自相关曲线,见图5B。在共有组秩图中,可以获得2个共有组分数为1的区域(18~32, 50~72)。其对应的质谱自相关曲线也出现了2个平台,且相似度几乎为1。可从这2个平台中的任意一点分别提取共有组分的纯质谱,将解析出的质谱与NIST107标准库进行匹配,可得组分1和2分别为 β -水芹烯($C_{10}H_{16}$)和D-柠檬烯($C_{10}H_{16}$),其相似度分别为98.947%和98.047%,相应质谱图见图6,7。通过解析,表明X和Y均为一个二组分重叠形成的峰簇。

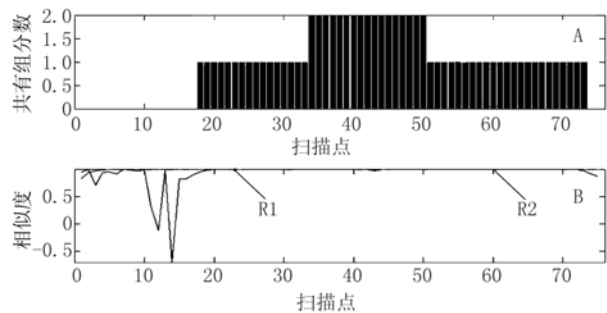


图5 共有组分解析结果
 A-共有秩图; B-质谱自相关曲线

Fig 5 Resolution results of common components
 A-common rank map; B-spectral auto-correlative curves

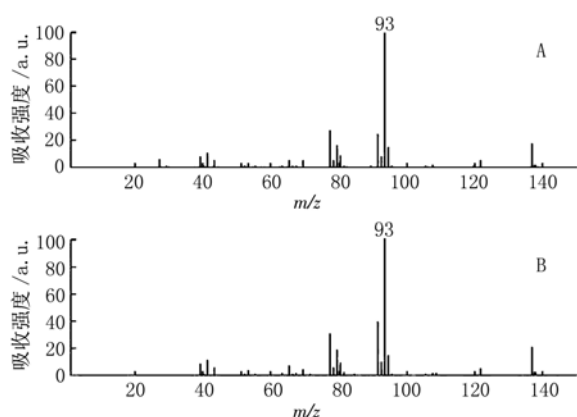


图6 β -水芹烯($C_{10}H_{16}$)标准质谱图(A)和解析质谱图(B)
Fig 6 Standard mass spectra (A) and resolved mass spectra (B) of β -phellandrene

2.2 挥发油组分的定量分析

对解析后的所有色谱采用总体积分法积分, 可得到各个组分的定量分析结果。ACR, CCR

表1 ACR, CCR 挥发油的主要化学成分

Tab 1 Main chemical components of volatile oils from ACR and CCR

序号	化合物	ACR(rt/rc)	CCR(rt/rc)
1	糠醛/ $C_5H_4O_2$	3.54/1.89	3.557/0.16
2	对二甲苯/ C_8H_{10}	4.643/0.41	-
3	苯并环丁烯/ C_8H_8	5.033/0.56	-
4	5-(1-甲基)-2-甲基-双环[3.1.0]-十六-2-烯/ $C_{10}H_{16}$	6.343/1.1	6.347/0.77
5	5-甲基糠醛/ $C_6H_6O_2$	6.46/0.56	-
6	α -蒎烯/ $C_{10}H_{16}$	6.54/4.82	6.543/3.63
7	(1S)-6,6-二甲基-2-甲烯-双环-[3.1.1]-庚烷/ $C_{10}H_{16}$	7.723/17.42	7.723/11.99
8	β -月桂烯/ $C_{10}H_{16}$	8.167/4.91	8.173/5.22
9	α -水芹烯/ $C_{10}H_{16}$	8.563/0.76	8.57/0.51
10	(+)-4-萸烯/ $C_{10}H_{16}$	8.983/4.38	8.983/2.78
11	2-(1-甲基)-1-甲基-苯/ $C_{10}H_{14}$	9.073/5.56	9.077/5.56
12	β -水芹烯/ $C_{10}H_{16}$	9.333/0.61	9.334/0.72
13	D-柠檬烯/ $C_{10}H_{16}$	9.41/18.31	9.427/28.92
14	4-(1-甲基)-1-甲基-1,4-环己二烯/ $C_{10}H_{16}$	10.367/11.48	10.37/8.91
15	1-甲基乙烯基-甲基-苯/ $C_{10}H_{12}$	11.163/0.54	11.17/0.41
16	1-(1-甲基)-4-甲基-3-环己烯-1-醇/ $C_{10}H_{18}O$	14.247/9.62	14.25/8.21
17	α , α -4-三甲基-3-环己烯-1-醇/ $C_{10}H_{18}O$	14.62/2.95	14.627/2.95
18	反式-3(10)-卡伦-2-醇/ $C_{10}H_{16}O$	15.537/0.4	-
19	反式-2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇/ $C_{10}H_{16}O$	-	15.54/0.82
20	2-甲氧基-4-乙烯苯酚/ $C_9H_{10}O_2$	18.453/0.48	-
21	花生酸/ $C_{20}H_{40}O_2$	34.167/2.76	34.197/7.46
22	亚油酸/ $C_{19}H_{32}O_2$	35.953/0.42	35.967/1.22
23	反油酸/ $C_{18}H_{34}O$	36.03/0.14	36.043/0.78

注: rt-保留时间(min); rc-相对含量(%); “-”-未检出

Note: rt-retention time(min); rc-relative content(%); “-”-not found

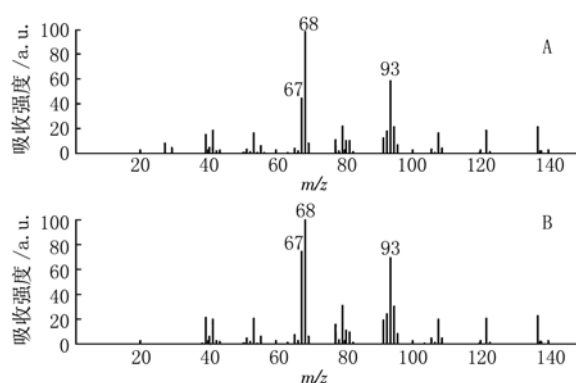


图7 D-柠檬烯标准质谱图(A)和解析质谱图(B)
Fig 7 Standard mass spectra (A) and resolved mass spectra (B) of D-limonene

中鉴定的化合物数目分别为 30 和 32 个, 定性组分含量分别占 ACR 与 CCR 挥发油总含量的 92.03%和 94.28%。两者挥发油的主要化学成分见表 1。

2.3 ACR 与 CCR 挥发油组分的比较

由表 1 可见, ACR 挥发油主要组分为 *D*-柠檬烯(18.31%)、6, 6-二甲基-2-亚甲基-(1*S*)-双环[3, 1, 1]庚烷(17.42%)、1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1, 4-环己二烯(11.48%)、4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇(9.62%)、1-甲基-2-(1-甲基乙基)-苯(5.56%)、 β -月桂烯(4.91%)、 α -蒎烯(4.82%)、右旋-4-萜烯(4.38%)等; CCR 挥发油主要组分为 *D*-柠檬烯(28.92%)、6, 6-二甲基-2-亚甲基-(1*S*)-双环[3, 1, 1]庚烷(11.99%)、1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1, 4-环己二烯(8.91%)、4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇(8.21%)、花生酸(7.46%)、1-甲基-2-(1-甲基乙基)-苯(5.56%)、 β -月桂烯(5.22%)、 α -蒎烯(3.63%)等。

D-柠檬烯为 ACR 与 CCR 中含量最高的化合物, 与其他橘类中药挥发油的文献^[8-9]报道一致。从物质的种类上来看, 两者有 24 个共有化合物, 分别占 ACR 与 CCR 挥发油总含量的 89.38%和 92.04%, 说明它们具有相同的物质基础。从各物质的含量来看, 每一种物质的含量都不尽相同, 有的差异小, 有的差异大。挥发油中主要化学成分的含量差异在一定程度上影响 ACR 与 CCR 的药理作用, 特别是主要的活性物质如 *D*-柠檬烯、 α -蒎烯等。综上所述, ACR 与 CCR 在物质的种类上差异较小, 其含量有一定程度的差异。因此, ACR 与 CCR 作为来自橘类植物不同部位的药材, 应该区别对待, 正确入药。

REFERENCES

- [1] LEI Z Q. Science of Traditional Chinese Drugs(中药学) [M]. Shanghai: Shanghai Press of Science and Technology, 2002: 159.
- [2] TIAN D H. Practical Dictionary of Traditional Chinese Drugs (实用中药辞典) [M]. Beijing: Publishing House of People's Health, 2000: 800.
- [3] ZENG Z D, LIANG Y Z, WANG Y L, et al. Alternative moving window factor analysis for comparison analysis between complex chromatographic data [J]. J Chromatogr A, 2006, 1107(2): 273-285.
- [4] YI L Z, LIANG Y Z, ZENG Z D, et al. AMWFA method applied to comparative analysis of two-dimensional data with overlapped peaks [J]. Chem J Chin Univ(高等学校化学学报), 2006, 27(11): 2052-2055.
- [5] YI L Z, LIANG Y Z, ZENG Z D, et al. GC-MS and AMWFA method applied to comparative analysis of volatile constituents from three Pericarpium Citri Reticulatae [J]. Chem J Chin Univ(高等学校化学学报), 2006, 27(9): 1626-1630.
- [6] LI X R, ZHOU T, LIANG Y Z, et al. Common volatile constituent analysis between herbal pair Chuanxiong Rhizome-Notoperygium Root and its single herbs [J]. Acta Pharm Sin(药学报), 2007, 42(10): 1082-1086.
- [7] Ch.P(2005) Vol I (中国药典 2005 年版. 一部) [S]. 2005: Appendix 57-58.
- [8] WANG Y M, YI L Z, LIANG Y Z, et al. Comparative analysis of volatile constituents between Pericarpium Citri Reticulatae and Pericarpium Citri Reticulatae Viride [J]. Lishizhen Med Mater Med Res(时珍国医国药), 2008, 19(6): 1293-1295.
- [9] ZHANG L J, CAI C, WANG X J. Analysis of volatile constituents from Exocarpium Citri Grandis [J]. J Instrum Anal(分析测试学报), 2005, 24(1): 103-104.

收稿日期: 2010-05-19