

GC-MS-AMDIS 结合保留指数分析比较花椒与 青椒挥发油的组成

刘飞, 梅国荣, 卢俊宇, 潘欢欢, 陈林, 刘友平*, 陈鸿平*
(成都中医药大学药学院, 中药材标准化教育部重点实验室, 中药资源系统研究与
开发利用省部共建国家重点实验室培育基地, 成都 611137)

[摘要] **目的:**研究花椒与青椒挥发油组成成分,评价不同产地、不同基源花椒药材的内在质量差异,以期为花椒药材的质量标准和品质评价等提供科学依据。**方法:**采用水蒸气蒸馏法提取挥发油,以气相色谱-质谱联用法(GC-MS)和自动质谱退卷定性系统(AMDIS)结合 Kováts 保留指数(RI)定性两者的挥发油组成成分,并对数据进行分析。**结果:**GC-MS分析4批次花椒共定性62种化合物,含量由高到低的前5个依次为芳樟醇,乙酸芳樟酯, α -松油醇,(-)-4-萜品醇,柠檬烯。4批次青椒共定性32种化合物,含量由高到底的前5个分别为爱草脑,大根香叶烯D,柠檬烯,芳樟醇、石竹烯。**结论:**不同基源和不同产地的花椒药材挥发油组分均存在一定的差异,而不同基源之间的差异尤为明显。

[关键词] 花椒; 青椒; 挥发油组分分析; 结合保留指数; 气相色谱-质谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)05-0084-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017050084

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20160928.1612.006.html>

[网络出版时间] 2016-09-28 16:12

Analysis on Essential Oil from *Zanthoxylum bungeanum* and *Zanthoxylum schinifolium* by GC-MS-AMDIS Combined with Kováts Retention Index

LIU Fei, MEI Guo-rong, LU Jun-yu, PAN Huan-huan, CHEN Lin, LIU You-ping*, CHEN Hong-ping*
(Pharmacy College, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Breeding Base of State
Key Laboratory of Resources System Research and Development Utilization of Chinese Herbal
Medicines Co-constucted by Ministry of Science and Technology and
Sichuan Province, Chengdu 611137, China)

[Abstract] **Objective:** To study the components of essential oil from *Zanthoxylum bungeanum* and *Z. schinifolium*, evaluate the internal quality differences of the samples from different regions and sources, as well as provide scientific basis for the quality standard research and quality assessment. **Method:** Essential oil was extracted by steam-stilling. The chemical components of volatile oil were detected by gas chromatography-mass spectrometry-automated mass spectral deconvolution & identification system (GC-MS-AMDIS) combined with Kováts retention index (RI). **Result:** A total of 62 components in the essential oils of 4 batches of *Z. bungeanum* were analyzed by GC-MS, and the top five components with high contents from high to low were linalool, linalyl acetate, α -terpineol, (-)-terpineol and limonene. A total of 32 components in the essential oils of the 4 batches

[收稿日期] 20160311(001)

[基金项目] 《全国中药饮片炮制规范》研究项目(2015-YP-23)

[第一作者] 刘飞,在读硕士,从事中药化学成分与质量标准化研究,Tel:15828444564,E-mail:364667810@qq.com

[通讯作者] *刘友平,研究员,博士生导师,从事中药标准化及药效物质基础研究,Tel:028-61800103,E-mail:liuyouping@yeah.net;

*陈鸿平,博士,高级实验师,从事中药炮制、中药质量标准化及药效物质基础研究,Tel:13982283303,E-mail:chen_hongping@126.com

of *Z. schinifolium* were identified, and the top five components with high contents from high to low were estragole, germacrene D, limonene, linalool, and caryophyllene. **Conclusion:** There were certain differences in volatile oil components from different regions and sources of pepper medicinal herbs, and particularly evident between different sources.

[**Key words**] *Zanthoxylum bungeanum*; *Zanthoxylum schinifolium*; volatile oil components; Retention Index; GC-MS

花椒为临床常用中药材,2015 年版《中国药典》收载花椒来源为芸香科植物青椒或花椒的干燥成熟果皮,具有温中止痛、杀虫止痒的功效^[1]。其主要化学成分有挥发油类、酰胺类、生物碱类、香豆素类、木脂素、黄酮类等,此外还包括萜类、氨基酸、不饱和脂肪酸、矿物质等成分^[2-3],经现代药理研究表明,花椒具有镇痛、抗肿瘤、抗炎、抗微生物、降血脂等生物活性^[4-11]。挥发油作为其活性成分之一,其含量测定方法更是被历版《中国药典》收载作为花椒的质控指标。由于挥发油类的许多成分具有相近的质谱,因此运用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)分析得到的总离子流图中存在大量的重叠峰与内嵌峰^[12]。在对挥发油成分的定性过程中,由于某些极性、结构类似的成分出现重叠峰,仅以 MS 对化合物不能准确定性。而 NIST 08 气相色谱-质谱化学工作站匹配的自动质谱退卷积定性系统(AMDIS)可以提高对重叠峰的解析能力,AMDIS 可将重叠峰进行拆分提取,将退卷积结果通过质谱库匹配,并结合程序升温保留指数更加准确地定性挥发油的化学成分^[13-15]。本实验选取不同产地的花椒和青椒,通过水蒸气蒸馏法提取挥发油,以 GC-MS 和 AMDIS 结合 Kováts 保留指数对花椒与青椒挥发油进行检测分析,从而确定各化学成分的相对含量。通过评价不同产地、不同基源花椒药材的内在质量差异,以期作为花椒药材的质量标准和品质评价等提供科学依据。

1 材料

7890A GC 型气相色谱仪,5975 MSD 型质谱仪,匹配 MSD Chem Station E 02.01.1177 化学工作站,质谱检索数据库 NIST 08,HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane 气相色谱柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm,美国安捷伦公司)。BP211D 型 1/10 万电子天平,BP121S9 型 1/1 万电子天平(德国 Sartorius 股份有限公司);DFY-400 型摇摆式高速中药粉碎机(温岭市林机械有限公司),C₈~C₂₀系列正构烷烃对照溶液(mixture no. 04070)购于 Fluka Chemika,正己烷(色谱纯,美国 Fisher 公司),水为超纯水。

花椒和青椒分别于 2013 年 3 月至 12 月购买,经成都中医药大学严铸云教授鉴定为芸香科植物青椒 *Zanthoxylum schinifolium*,花椒 *Z. bungeanum* 的干燥成熟果皮,样品信息见表 1。所有样品均符合《中国药典》2015 年版花椒项下规定。

表 1 花椒、青椒样品信息

Table 1 Information of *Zanthoxylum bungeanum* and *Z. schinifolium*

No.	样品鉴定	购买地	收集时间
花 1	花椒 <i>Zanthoxylum bungeanum</i>	甘肃武都	2013-03
花 2	花椒 <i>Z. bungeanum</i>	四川茂县	2013-01
花 3	花椒 <i>Z. bungeanum</i>	陕西韩城	2013-04
花 4	花椒 <i>Z. bungeanum</i>	四川汉源	2013-04
青 1	青椒 <i>Z. schinifolium</i>	湖北武汉	2013-09
青 2	青椒 <i>Z. schinifolium</i>	同仁堂(北京)	2013-11
青 3	青椒 <i>Z. schinifolium</i>	北京白塔寺药店	2013-11
青 4	青椒 <i>Z. schinifolium</i>	云南昆明	2013-12

2 方法与结果

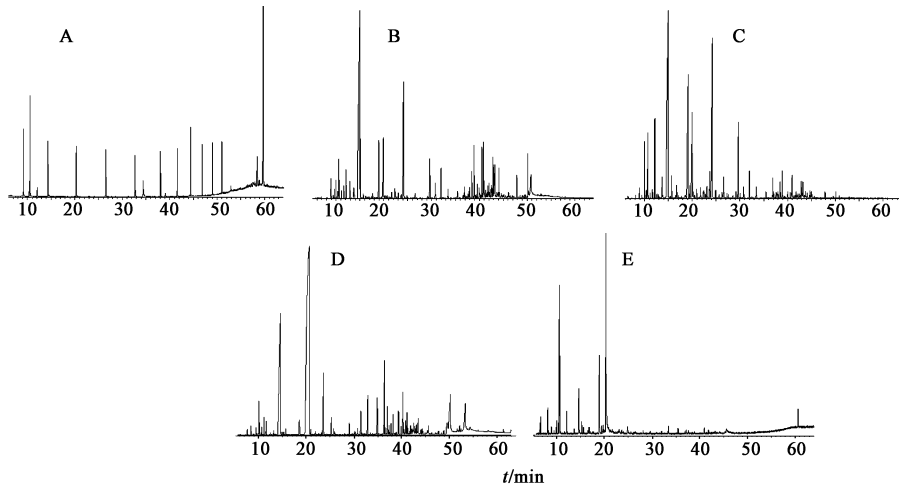
2.1 挥发油的提取及样品制备 取花椒药材粉碎(2 号筛),各约 20 g,称定,分别置于 500 mL 圆底烧瓶中,加蒸馏水 200 mL,浸泡 2 h,按《中国药典》2015 年版一部(附录 XD)挥发油测定甲法蒸馏得到挥发油,收集并低温保存。精密量取挥发油 0.5 mL,至 10 mL 量瓶加入正己烷定容,混匀,0.22 μm 微孔滤膜滤过,即得。

2.2 测定条件 升温程序(初始温度 50 °C,以 2 °C·min⁻¹的速率升至 120 °C,再以 5 °C·min⁻¹的速率升至 240 °C,保持 5 min);气化温度 180 °C,连接管温度 260 °C,四极杆温度 150 °C,分流进样,分流比 30:1,载气氮气,流速 1.0 mL·min⁻¹,进样量 1 μL,溶剂延迟 5.00 min。电离方式 EI 源,电子能量 70 eV,质谱检测器离子源温度 230 °C,质量范围 *m/z* 50~600,扫描速度 0.5 s·dec⁻¹。

2.3 保留指数(RI)测定与结构鉴定 取 C₈~C₂₀混合对照品溶液按照上述实验条件分析,记录每个正构烷烃出峰的保留时间,采用保留指数的线性

升温公式: $RI = 100n + 100(T_x - T_n / T_{n+1} - T_n)$, 式中 T 代表保留温度, 每个正烷烃对应时间点的保留指数为 $100n$, n 和 $n + 1$ 分别表示正构烷烃的碳原子数, T_x, T_n, T_{n+1} (其中 $T_n \leq T_x \leq T_{n+1}$) 分别为被分析组分和碳原子处于 n 和 $n + 1$ 之间的正构烷烃混标对照品的保留时间 (min), 从而计算待鉴定化合物的保留指数^[16-18], 即 $RI_{\text{计算值}}$ 。结果分析在 ACPI Uniprocessor PC 计算机 [AMD Sempron (tm)

145 Processor 处理器] 上进行, 采用 AMDIS 进行自动质谱退卷积处理样品总离子流图, 通过 NIST08 质谱库检索出的 $RI_{\text{参考值}}$ 与 $RI_{\text{计算值}}$ 比较, 以质谱相似度和保留指数 RI 接近度最高的化学结构为最佳结果, 从而对化合物进行准确定性。总离子流见图 1。解析后的所有色谱峰采用总体积分和归一化法得到花椒、青椒挥发油各组分的定性、定量结果, 见表 2。



A. $C_8 \sim C_{20}$ 混合对照品; B. 花 1; C. 花 3; D. 青 1; E. 青 2

图 1 花椒、青椒挥发油总离子流

Fig. 1 Total ion of volatile oil *Zanthoxylum schinifolium* and *Z. bungeanum*

表 2 花椒、青椒挥发油成分分析

Table 2 Analysis of volatile oils of *Zanthoxylum bungeanum* and *Z. schinifolium*

No.	t_R /min	化合物	保留指数		分子式	质量分数/%							
			$RI_{\text{计算值}}$	$RI_{\text{参考值}}$		花 1	花 2	花 3	花 4	青 1	青 2	青 3	青 4
1	6.376	侧柏烯	920	928	$C_{10}H_{16}$	0.15	0.03	0.05	-	-	-	-	-
2	6.589	α -蒎烯	925	926	$C_{10}H_{16}$	0.06	-	0.04	-	0.16	0.09	0.28	0.08
3	8.091	β -水芹烯	959	964	$C_{10}H_{16}$	1.24	0.06	0.08	0.05	0.27	-	0.26	0.18
4	8.172	β -蒎烯	961	962	$C_{10}H_{16}$	0.08	-	-	-	0.21	-	0.30	-
5	8.898	β -月桂烯	977	958	$C_{10}H_{16}$	2.39	0.63	0.33	1.11	-	0.13	-	0.11
6	9.415	α -水芹烯	989	997	$C_{10}H_{16}$	0.08	0.05	0.11	0.06	-	-	0.09	-
7	9.984	2-萜烯	1 002	998	$C_{10}H_{16}$	2.00	1.49	1.77	1.54	-	0.27	0.37	-
8	10.389	间伞花烃	1 011	1 011	$C_{10}H_{14}$	0.27	0.15	0.28	0.22	0.13	-	0.12	0.08
9	10.605	柠檬烯	1 015	1 018	$C_{10}H_{16}$	9.69	0.71	0.98	1.67	2.78	0.41	3.27	1.54
10	10.690	桉树醇	1 017	1 023	$C_{10}H_{18}O$	2.22	0.67	2.08	0.81	0.26	0.28	0.39	0.09
11	11.125	顺式罗勒烯	1 027	1 034	$C_{10}H_{16}$	0.93	0.27	0.18	0.39	-	0.10	-	0.09
12	11.638	罗勒烯	1 039	1 041	$C_{10}H_{16}$	1.22	0.51	0.31	0.70	0.37	0.20	0.12	0.26
13	12.138	γ -松油烯	1 050	1 047	$C_{10}H_{16}$	3.37	2.54	2.94	2.57	0.11	0.43	0.38	0.05
14	12.164	二环[3.1.0]-2-甲基-5-异丙基-2-羟基己烷	1 060	1 126	$C_{10}H_{18}O$	0.44	0.22	0.20	0.09	-	-	-	-
15	12.904	(S)-氧化芳樟醇	1 067	1 090	$C_{10}H_{18}O_2$	0.08	0.41	0.16	0.36	-	-	-	-
16	13.667	异松油烯	1 085	1 080	$C_{10}H_{16}$	1.16	0.72	0.75	0.74	-	-	0.12	-
17	13.798	顺-氧化芳樟醇	1 088	1 090	$C_{10}H_{18}O_2$	-	0.33	0.16	0.31	-	-	-	-

续表 2

No.	t_R /min	化合物	保留指数		分子式	质量分数/%							
			RI _{计算值}	RI _{参考值}		花 1	花 2	花 3	花 4	青 1	青 2	青 3	青 4
18	14.889	芳樟醇	1 110	1 082	C ₁₀ H ₁₈ O	24.28	29.39	28.53	32.92	0.96	8.99	11.03	0.81
19	15.152	脱氢芳樟醇	1 118	1 049	C ₁₀ H ₁₆ O	0.03	0.07	-	0.14	-	-	-	-
20	15.523	侧柏酮	1 122	1 138	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.06	0.08	-	-	-	-	-
21	15.790	反-1-甲基-4-异丙基-2-环己烯-1-醇	1 126	1 139	C ₁₀ H ₁₈ O	0.41	0.52	0.81	0.50	-	-	-	-
22	16.775	顺-1-甲基-4-异丙基-2-环己烯-1-醇	1 136	1 143	C ₁₀ H ₁₈ O	0.25	0.27	0.57	0.23	-	-	-	-
23	19.121	(-)-4-萜品醇	1 180	1 175	C ₁₀ H ₁₈ O	9.06	7.52	11.41	6.60	-	0.39	1.13	0.06
24	19.455	隐品酮	1 186	1 156	C ₉ H ₁₄ O	-	0.21	0.51	0.19	-	-	-	-
25	19.975	α -松油醇	1 194	1 172	C ₁₀ H ₁₈ O	6.77	3.99	7.14	4.44	-	0.18	0.40	-
26	20.012	爱草脑	1 197	1 177	C ₁₀ H ₁₂ O	-	-	-	-	90.42	78.25	72.57	91.43
27	20.131	顺-3-甲基-6-异丙基-2-环己烯-1-醇	1 215	1 196	C ₁₀ H ₁₈ O	0.11	0.20	0.37	0.25	-	-	-	-
28	20.927	反-3-甲基-6-异丙基-2-环己烯-1-醇	1 209	1 189	C ₁₀ H ₁₈ O	0.12	0.19	0.42	0.16	-	-	-	-
29	21.730	顺-香芹醇	1 223	1 207	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.34	0.49	0.50	-	-	-	-
30	22.389	橙花醇	1 233	1 228	C ₁₀ H ₁₈ O	1.09	0.58	0.33	0.59	-	-	-	-
31	22.507	反-香芹醇	1 235	1 206	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.20	0.33	0.25	-	-	-	-
32	23.104	右旋香芹酮	1 244	1 229	C ₁₀ H ₁₄ O	-	0.40	0.61	0.55	-	-	-	-
33	23.695	胡椒酮	1 254	1 251	C ₁₀ H ₁₆ O	0.08	0.21	1.45	0.25	-	-	-	-
34	24.313	乙酸芳樟酯	1 263	1 232	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	21.46	32.06	15.71	25.89	-	1.03	0.66	-
35	25.920	乙酸冰片酯	1 285	1 285	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	-	0.07	0.21	-	-	-	-	-
36	26.294	4-异丙基苯甲醇	1 295	1 271	C ₁₀ H ₁₄ O	-	0.08	0.29	-	-	-	-	-
37	26.587	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-乙酸酯	1 301	1 327	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.58	0.51	0.93	0.41	-	-	-	-
38	29.197	exo-2-羟氧基桉树脑乙酸酯	1 343	1 386	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	0.10	0.11	0.41	0.10	-	-	-	-
39	29.683	乙酸松油酯	1 351	1 333	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	2.43	2.48	4.14	2.21	-	0.30	0.29	-
40	30.797	乙酸橙花酯	1 369	1 352	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1.65	1.04	0.42	1.04	-	-	-	-
41	31.978	β -波旁烯	1 387	1 435	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	-	0.20	0.06	0.13	-
42	32.025	乙酸香叶酯	1 389	1 360	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	2.86	1.80	1.26	1.88	-	-	-	-
43	32.165	β -榄香烯	1 391	1 381	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	-	0.17	0.44	0.37	0.15
44	33.460	石竹烯	1 414	1 424	C ₁₅ H ₂₄	0.21	0.36	0.56	0.34	0.45	1.13	1.10	0.64
45	35.468	α -石竹烯	1 452	1 456	C ₁₅ H ₂₄	0.23	0.36	0.33	0.31	0.38	0.99	0.95	0.46
46	36.950	大根香叶烯 D	1 479	1 381	C ₁₅ H ₂₄	0.28	0.62	0.78	0.65	1.07	1.71	1.97	1.12
47	37.662	甘香烯	1 493	1 484	C ₁₅ H ₂₄	0.07	-	0.23	0.21	0.30	0.47	0.47	0.32
48	37.932	α -衣兰油烯	1 493	1 486	C ₁₅ H ₂₄	0.11	0.24	0.23	0.27	-	-	-	-
49	38.458	γ -杜松烯	1 511	1 505	C ₁₅ H ₂₄	0.24	0.47	0.58	0.52	-	0.15	0.14	0.09
50	38.901	δ -杜松烯	1 523	1 508	C ₁₅ H ₂₄	0.39	0.84	0.93	1.09	-	0.25	0.25	-
51	39.933	榄香醇	1 552	1 528	C ₁₅ H ₂₆ O	0.09	0.15	0.10	0.12	-	-	-	-
52	40.031	大根香叶烯 B	1 555	1 554	C ₁₅ H ₂₄	0.34	0.52	0.26	0.40	0.20	0.25	0.28	0.16
53	40.531	反-橙花叔醇	1 569	1 564	C ₁₅ H ₂₆ O	0.05	0.32	0.19	0.33	-	-	-	-
54	40.835	斯巴醇	1 578	1 569	C ₁₅ H ₂₄ O	0.06	0.27	0.63	0.71	0.11	0.87	0.63	0.28
55	40.946	环氧石竹烯	1 581	1 576	C ₁₅ H ₂₄ O	-	0.28	0.79	0.27	-	0.69	0.34	0.23
56	41.621	十六烷	1 600	1 594	C ₁₆ H ₃₄	-	0.04	0.12	-	-	-	-	-
57	41.820	环氧化蛇麻烯 II	1 606	1 601	C ₁₅ H ₂₄ O	-	0.18	0.25	-	-	0.59	0.30	0.20
58	42.461	库贝醇	1 629	1 631	C ₁₅ H ₂₆ O	-	-	0.16	0.21	-	-	-	-
59	42.579	<i>g</i> -桉叶油醇	1 633	1 626	C ₁₅ H ₂₆ O	-	-	0.07	0.12	-	-	-	-
60	42.856	τ -杜松醇	1 645	1 641	C ₁₅ H ₂₆ O	0.13	0.44	0.80	0.81	-	-	-	-
61	43.083	β -桉叶油醇	1 651	1 598	C ₁₅ H ₂₆ O	0.07	0.22	0.28	0.42	-	-	-	-
62	43.254	α -杜松醇	1 652	1 644	C ₁₅ H ₂₆ O	0.09	0.45	0.64	0.75	-	-	-	-
63	43.498	α -甜没药醇	1 670	1 694	C ₁₅ H ₂₆ O	0.18	1.08	-	0.59	-	-	-	-
64	45.128	金合欢醇	1 728	1 710	C ₁₅ H ₂₆ O	-	0.17	0.12	0.17	-	-	-	-
65	47.886	金合欢醇乙酸酯	1 847	1 834	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	-	0.19	0.17	0.19	-	-	-	-

注：“-”表示该物质未被检出或该物质检出为痕量。

花 1 共检测出 64 种化合物, 鉴定 47 种, 已鉴定化合物占总峰面积的 99.20%, 萜烯类、醇类、酯类分别为 21 种 (24.51%), 18 种 (45.09%), 6 种 (29.08%), 芳樟醇 (24.28%) 和乙酸芳樟酯 (21.46%) 为其主要化合物。花 2 共检测出 108 种化合物, 鉴定 57 种, 已鉴定化合物占总峰面积的 98.08%, 萜烯类、醇类、酯类分别为 20 种 (11.03%), 24 种 (48.26%), 8 种 (38.26%), 芳樟醇 (29.39%) 和乙酸芳樟酯 (32.06%) 为其主要化合物。花 3 共检测出 95 种化合物, 鉴定 59 种化合物, 已鉴定化合物占总峰面积的 95.06%, 萜烯类、醇类、酯类分别为 22 种 (12.76%), 24 种 (56.69%), 8 种 (23.25%), 芳樟醇 (28.53%) 和乙酸芳樟酯 (15.71%) 为其主要化合物。花 4 共检测出 79 种化合物, 鉴定 54 种, 已鉴定化合物占总峰面积的 98.20%, 萜烯类、醇类、酯类分别为 19 种 (13.11%), 25 种 (52.84%), 7 种 (31.72%), 芳樟醇 (32.92%) 和乙酸芳樟酯 (25.89%) 为其主要化合物。

青 1 共检测出 67 种成分, 鉴定 18 种, 已鉴定化合物占总峰面积的 98.65%, 萜烯类、醇类分别为 15 种 (97.22%), 3 种 (1.33%), 爱草脑 (90.42%) 为其主要化学成分。青 2 共检测出 42 种成分, 鉴定 26 种, 已鉴定化合物占总峰面积的 98.83%, 萜烯类、醇类、酯类分别为 19 种 (86.52%), 5 种 (10.70%), 2 种 (1.33%), 爱草脑 (78.25%) 为其主要化学成分。青 3 共检测出 38 种成分, 鉴定 29 种, 已鉴定化合物占总峰面积的 98.43%, 萜烯类、醇类、酯类分别为 22 种 (84.18%), 5 种 (13.58%), 2 种 (0.95%), 爱草脑 (72.57%) 为其主要化学成分。青 4 共检测出 29 种成分, 鉴定 22 种, 已鉴定化合物占总峰面积的 98.35%, 萜烯类、醇类分别为 18 种 (97.19%), 4 种 (1.24%), 爱草脑 (91.43%) 为其主要化合物。

2.4 青椒与花椒挥发油分析 采用 GC-MS-AMDIS 结合 Kováts 保留指数对花椒与青椒挥发油进行检测分析, 定性化合物种类均多于以往文献^[16-21], 在已鉴定的化合物中, 花椒挥发油主要由萜烯类、醇类、酯类构成, 其中以醇类居多, 而青椒则主要由萜烯类与醇类组成, 以萜烯类居多, 酯类则几乎没有。这很好的解释了花椒的香气不及青椒, 但更具油性这一现象。而从单一成分看, 4 批次花椒质量分数高的为芳樟醇 (24.28% ~ 32.92%), 乙酸芳樟酯 (15.71% ~ 32.06%), 青椒质量分数高的为爱草脑

(72.57% ~ 91.43%), 青椒中亦存在芳樟醇, 但含量较低。二者挥发油主要组成及相对含量最高的化合物均存在差异。

2.5 不同产地的花椒、青椒挥发油成分差异分析 花椒挥发油中相对含量由高到低的前 5 依次为芳樟醇, 乙酸芳樟酯, α -松油醇, (-)-4-萜品醇, 柠檬烯。花 1 ~ 花 4 芳樟醇的质量分数依次为 24.28%, 29.39%, 28.53%, 32.92%, 乙酸芳樟酯的质量分数依次为 21.46%, 32.06%, 15.71%, 25.89%, α -松油醇的质量分数依次为 6.77%, 3.99%, 7.14%, 4.44%。4 批次花椒中产自甘肃武都、陕西韩城、四川汉源的花椒相对含量最高的均为芳樟醇, 产自四川茂县的花椒相对含量最高的为乙酸芳樟酯, 可见花椒挥发油受产地因素影响很大, 同基源不同产地, 其最高相对含量的化合物可能不一致, 从而造成不同产地之间气味差异。

青椒挥发油中含量由高到低的前五分别为爱草脑, 柠檬烯, 大根香叶烯 D, 芳樟醇, 石竹烯。青 1 ~ 青 4 爱草脑的质量分数依次为 90.42%, 78.25%, 72.57%, 91.43%, 柠檬烯的质量分数依次为 2.78%, 0.41%, 3.27%, 1.54%, 大根香叶烯 D 的质量分数依次为 1.07%, 1.71%, 1.97%, 1.12%。4 批次青椒中相对含量最高的化合物均为爱草脑, 不同产地之间相对含量差异明显, 同花椒挥发油一致, 受产地影响因素很大。

3 结论与讨论

本实验采用气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 和 AMDIS 结合 Kováts 保留指数对 8 批不同产地的花椒药材挥发油成分进行检测分析, 结果显示花椒、青椒挥发油组分存在较大差异, 花椒挥发油主要成分为芳樟醇和乙酸芳樟酯, 与以往文献[22]相似; 青椒挥发油主要成分为爱草脑, 与以往文献[23-25]不符, 同时亦有文献报道青椒与同属植物竹叶花椒 (*Z. armatum*) 存在同名异物现象^[26], 说明花椒药材还存在多品种混用问题。分析结果显示不同基源和不同产地的花椒药材挥发油组分均存在一定的差异, 而不同基源之间的差异尤为明显。挥发油主要组成不同, 可能导致二者药理活性的不同, 只控制挥发油而评价花椒药材的质量优劣存在一定的局限性。目前国内外研究多集中在花椒果皮挥发油与酰胺类成分的研究, 由于花椒酰胺类成分不稳定, 而花椒的其他类成分诸如生物碱类、香豆素类等具有生物活性的成分研究甚少, 因此开发一种能够准确稳定定量其他类成分的检测方法, 对于花椒的质量

控制具有很好的前景和意义。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:159-160.
- [2] 梁辉,赵镭,杨静,等. 花椒化学成分及药理作用的研究进展[J]. 华西药理学杂志,2014,29(1):91-94.
- [3] 赵秀玲. 花椒的化学成分、药理作用及其资源开发的研究进展[J]. 中国调味品,2012,37(3):1-5.
- [4] 宋丽,刘友平. 花椒与青椒的镇痛效应和药动学比较研究[J]. 中药药理与临床,2009,25(6):64-66.
- [5] 袁太宁,王艳林,汪黎植. 花椒体内外抗肿瘤作用及其机制的初步研究[J]. 时珍国医国药,2008,19(12):2915-2916.
- [6] HU J, SHI X, MAO X, et al. Antinociceptive activity of rhoifoline A from the ethanol extract of *Zanthoxylum nitidum* in mice[J]. J Ethnopharmacol, 2013,150(3):828-834.
- [7] 刘永英,王多宁,刘渊声,等. 花椒籽仁油对实验性高血脂血症大鼠的防治作用[J]. 第四军医大学学报,2007,28(5):411-413.
- [8] CHEN J J, WANG T Y, HUANG T L. Neolignans, a coumarinolignan, lignan derivatives, and a chromene: anti-inflammatory constituents from *Zanthoxylum avicennae* [J]. J Nat Prod,2008,71(2):212-217.
- [9] Prakash B, Singh P, Mishra P K, et al. Safety assessment of *Zanthoxylum alatum* Roxb. essential oil its antifungal antiaflatoxin antioxidant activity and efficacy as antimicrobial in preservation of *Piper nigrum* L. fruits [J]. Int J Food Microbiol,2012,153(1/2):183-191.
- [10] 马建晔,石应康,方立志. 花椒挥发油对实验性动脉粥样硬化的影响[J]. 四川大学学报:医学版,2005,36(5):696-699.
- [11] 黄海潮,王如意,周伟民. 花椒挥发油对嗜铬细胞瘤细胞的杀伤作用[J]. 黑龙江医药,2010,23(4):514-515.
- [12] WANG J, LIU Y P, CHEN H P, et al. Chemical changeability of essential oils in Chenpi and Qingpi from the same origin by gas chromatograph-mass spectrometry compiled with automated mass spectral deconvolution and identification system [J]. Asian J Chem,2013,25(11):6434-6442.
- [13] 王坚,陈鸿平,刘友平,等. Kováts 保留指数在中药挥发油成分定性中的作用—青皮[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(14):92-96.
- [14] 杨帅,杨文文. GC-MS 结合保留指数分析白花蛇舌草挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(9):93-95.
- [15] 刘朋,徐琳琳,吕青涛,等. 顶空进样 GC-MS 结合保留指数分析补骨脂挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(10):74-76.
- [16] Van D D H, Kratz P D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography [J]. J Chromatogr A,1963,11(C):463-467.
- [17] Koo I, Shi X, Kim S, et al. iMatch2: compound identification using retention index for analysis of gas chromatography-mass spectrometry data [J]. J Chromatogr A,2014,1337(7):201-210.
- [18] 樊丹青,陈鸿平,刘友平,等. GC-MS-AMDIS 结合保留指数分析花椒、竹叶花椒挥发油的组成成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2014,20(8):63-68.
- [19] 李惠勇,刘友平,张玲,等. 花椒和青椒挥发油化学成分的气相色谱-质谱分析[J]. 现代中药研究与实践,2009,23(5):62-64.
- [20] 胡怀生. 花椒挥发油化学成分的 GC/MS 分析[J]. 广东化工,2013,40(22):126-127,104.
- [21] 崔炳权,郭晓玲,林元藻. 陕西凤县大红袍花椒挥发油化学成分的 GC/MS 分析[J]. 中国医药导报,2006,3(36):21-22,152.
- [22] 樊丹青. 花椒药材质量标准研究[D]. 成都:成都中医药大学,2014.
- [23] 石雪萍,张卫明. 红花椒和青花椒的挥发性化学成分比较研究[J]. 中国调味品,2010,35(2):102-105.
- [24] 贾利蓉,赵志峰,雷绍荣,等. 汉源青花椒挥发油的成分分析[J]. 食品与机械,2008,24(3):105-108.
- [25] 余德顺,秦军,吕晴,等. 超临界 CO₂ 萃取花椒挥发油及化学组分研究[J]. 贵州师范大学学报:自然科学版,2003,21(1):1-3.
- [26] 张华,叶萌. 青花椒的分类地位及成分研究现状[J]. 北方园艺,2010(14):199-203.

[责任编辑 顾雪竹]