

DOI:CNKI;11-3495/R. 20110407. 1333. 008

重庆产酸橙与甜橙枳实中挥发油成分的对比分析

刘元艳¹, 王淳², 宋志前², 李青², 曹玉娜², 王超², 刘振丽^{2*}

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102;

2. 中国中医科学院中医基础理论研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的:分析品种不同的枳实挥发油中的化学成分是否存在明显差异。方法:从重庆采集酸橙与甜橙枳实各 2 个批次,采用水蒸气蒸馏法提取挥发油,利用 GC-MS 联用技术进行成分分析,所得成分的质谱数据经数据库检索并与有关标准图谱资料核对鉴定,确定挥发油中的化学成分。应用色谱峰峰面积归一化法计算各成分的相对含量。结果:酸橙枳实挥发油鉴定了 29 个化学成分,甜橙枳实挥发油鉴定了 38 个化学成分,2 个品种共有的化学成分 24 个,不同的化学成分 19 个,各成分含量有一定差异。同一品种的 2 个批次挥发油化学成分种类相同。结论:酸橙和甜橙枳实挥发油主要化学成分种类相同,但又存在一定差异。

[关键词] 枳实;品种;挥发油;气相色谱-质谱分析

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)11-0045-03

Contrast Analysis of Chemical Constitutes in Volatile Oil of *Citrus aurantium* and *Citrus sinensis* from Chongqing

LIU Yuan-yan¹, WANG Chun², SONG Zhi-qian², LI Qing², CAO Yu-na², WANG Chao², LIU Zhen-li^{2*}

(1. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China;

2. The Institute of Basic Theory, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] **Objective:** The volatile oils of Fructus Aurantii Immaturus are analyzed to verify whether the chemical constitutes are various in different species. **Method:** The Fructus Aurantii Immaturus samples of *Citrus aurantium* and *Citrus sinensis* are collected from Chongqing, and each species have two batches. The volatile oil which obtained by the method of water steam distillation are analyzed by GC-MS, then the chemical constitutes of volatile oil are identified by Data Base Retrieval and by comparing with the relative standard mass spectrum data, and the relative amount of each constitute is calculated by area normalization method. **Result:** Twenty-nine constitutes are identified in two batches of *C. aurantium*, and account for 97.4% in total oil. Thirty-eight constitutes are identified in two batches of *C. sinensis*, and account for 99.07% in total oil. Among them, twenty-four constitutes are common in the two species, and nineteen constitutes are different. Meanwhile, the content of each constitute exhibit some different between the two species. In the same species of Fructus Aurantii Immaturus, the chemical constitutes are no different in two batches. **Conclusion:** The chemical constitutes are obviously different between *C. aurantium* and *C. sinensis*.

[Key words] Fructus Aurantii Immaturus; species; volatile oil; GC-MS

[收稿日期] 2010-02-13

[基金项目] 国家自然科学基金项目(30772726, 81001623);北京中医药大学自主选题项目(2009JYBZZ-JS037)

[第一作者] 刘元艳, 讲师, 博士, 中药化学专业, Tel: 010-84738658, E-mail: yyliu_1980@hotmail.com

[通讯作者] *刘振丽, 研究员, 博士, 中药质量标准研究, Tel: 010-64014411-2503, E-mail: zhenli_liu@sina.com

[网络出版时间] 2011-04-07 13:33

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20110407.1333.008.html>

枳实为芸香科植物酸橙及其栽培变种或甜橙的干燥幼果。有破气消积,化痰除痞的功效^[1]。挥发油是枳实三大有效成分之一,具有镇静、镇痛、镇咳、祛痰、抗菌及中枢抑制作用^[2]。枳实挥发油化学成分的研究已有报道^[3],但其品种不详。对于不同品种来源枳实挥发油成分是否存在不同未见报道。本文对主产地重庆江津采集的各 2 个批次的酸橙和甜橙枳实中挥发油成分进行了分析比较。

1 材料

日本岛津 GC/MS-QP2010 型气相-质谱联用仪, Rxi-5ms 石英毛细管柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)。98-1-B 型电子调温电热套(天津市泰斯特仪器有限公司)。实验用枳实药材酸橙 1 和酸橙 2 为 2008 年 6 月 3 日采集自重庆市白沙镇,甜橙 1 和甜橙 2 枳实为 2008 年 6 月 4 日采集自重庆市江津市李市镇牌坊村和重庆市区,由成都中医药大学药理学教研室严铸云老师鉴定为酸橙 *Citrus aurantium* L. 和甜橙 *Citrus sinensis* Osbeck。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取 称取枳实药材 100 g,加 6 倍量水,浸泡 2 h,用水蒸气蒸馏法提取挥发油 8 h,经无水硫酸钠干燥后备用。所得挥发油为淡黄色透明油状物,具有特殊浓郁香味。酸橙 1 和酸橙 2 的出油率分别为 0.5% 和 0.6%;甜橙 1 和甜橙 2 出油率均为 0.5%。

2.2 气相色谱条件 Restek Rxi-5 ms 石英毛细管柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm),进样口温度 250 °C,程序升温:起始温度 50 °C,保持 1 min,以 5

°C · min⁻¹程序升温至 140 °C,保持 1 min,再以 10 °C · min⁻¹升温至 200 °C,保持 3 min。进样量 1 μL,分流比 1:60,载气氦气。

2.3 质谱分析条件 电离方式为 EI,离子源温度 200 °C,接口温度为 250 °C,电子能量 70 eV,电离电压 1 760 V,质量扫描范围 45 ~ 450 amu。

2.4 挥发油的总离子流图 按上述 GC-MS 条件对挥发油进行分析,得其总离子流图,见图 1。

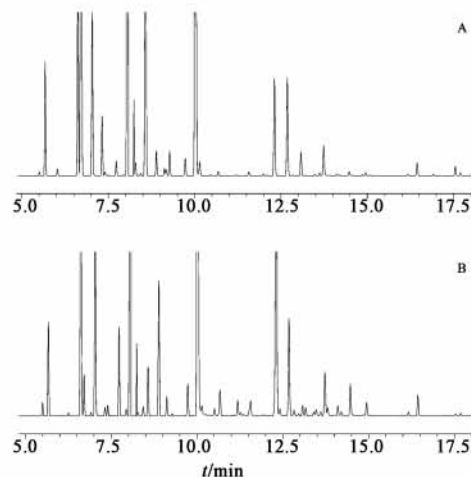


图 1 重庆酸橙枳实与甜橙枳实挥发油的总离子流
A. 甜橙; B. 酸橙

2.5 不同产地枳实挥发油化学成分分析 对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到各组分的质谱图,经过质谱计算机数据系统检索(质谱数据库 NIST05. LIB)和人工谱图解析,从而确定出各产地枳实挥发油中的化学成分,并采用面积归一化法计算各化学成分的相对含量。结果见表 1。

表 1 酸橙和甜橙枳实挥发油化学成分分析

No.	t _R /min	化合物	酸橙 1	酸橙 2	甜橙 1	甜橙 2
1	5.49	3-侧柏烯(3-thujene)	0.05	0.04	0.12	0.10
2	5.67	α-蒎烯(α-pinene)	1.44	1.11	0.92	1.15
3	6.03	樟脑萜(camphene)	0.10	0.06	-	-
4	6.61	(+)-香桉烯(sabinene)	2.80	2.08	5.47	6.73
5	6.70	β-蒎烯(β-pinene)	17.01	12.99	0.42	0.52
6	6.91	6-甲基-5-庚烯-2-酮(6-methyl-5-hepten-2-one)	-	-	0.03	0.02
7	7.03	β-香叶烯(β-myrcene)	2.72	1.77	2.86	3.53
8	7.31	辛醛(octanal)	0.87	0.63	0.09	0.11
9	7.39	α-水芹烯(α-phellandrene)	0.07	0.04	0.11	0.12
10	7.72	4-萜烯(4-Carene)	0.26	0.15	0.97	0.87

续表 1

No.	t_R /min	化合物名	酸橙 1	酸橙 2	甜橙 1	甜橙 2
11	7.93	1,3,8- <i>p</i> -薄荷三烯(1,3,8- <i>p</i> -mintriene)	-	-	0.07	0.05
12	8.05	柠檬烯(limonene)	28.89	47.18	52.15	53.20
13	8.24	4-环戊烯-1,3-二醇(4-cyclopentene 1,3-diol)	0.26	0.37	0.36	0.32
14	8.27	β -反式罗勒烯(<i>trans</i> - β -ocimene)	0.23	0.13	0.03	0.03
15	8.42	α -邻甲苯甲醛(<i>o</i> -ethylbenzaldehyde)	0.03	0.02	0.10	0.06
16	8.56	β -顺式罗勒烯(<i>cis</i> - β -ocimene)	9.99	6.14	0.54	0.62
17	8.88	γ -松油二醇(γ -menthenediol)	0.41	0.26	1.52	1.35
18	9.10	5-异丙基-2-甲基二环[3.1.0]己烷-2-醇(5-isopropyl-2-methyl-bicyclo [3,1,0] hexane-2-ol)	0.09	0.07	0.21	0.12
19	9.16	正辛醇(octanol)	0.08	0.07	-	-
20	9.26	α -甲基- α -[4-甲基-3-戊烯基]环氧乙烷甲醇 (α -methyl- α -[4-methyl-3-pentenyl] methanol, ethylene oxide)	0.64	0.27	-	-
21	9.73	异松油烯(terpinolene)	-	-	0.46	0.31
22	10.01	β -芳樟醇(β -linalool)	25.25	21.23	20.08	19.68
23	10.14	壬醛(nonanal)	0.27	0.16	0.13	0.08
24	10.68	4-异丙基-1-甲基-2-环己烯醇(反式)(4-isopropyl-1-methyl-2-cyclohexen-1-ol)	0.08	0.04	0.34	0.26
25	10.72	α -松油醇(α -terpineol)	0.46	0.20	-	-
26	10.93	反式薄荷烯醇(<i>trans</i> -mint enol)	-	-	0.08	0.06
27	11.01	柠檬烯氧化物(limonene oxide)	-	-	0.09	0.06
28	11.18	4-异丙基-1-甲基-2-环己烯醇(顺式)(4-isopropyl-1-methyl-2-cyclohexen-1-ol)	-	-	0.19	0.13
29	11.32	β -香茅醇(β -citronellol)	-	-	0.62	0.65
30	11.54	香茅醛(citronellal)	0.07	0.04	0.23	0.19
31	12.29	4-松油醇(4-terpineol)	1.90	1.15	8.43	6.75
32	12.51	3,7-二甲基-2,6-辛二烯腈(3,7-dimethyl-2,6-octadiene nitrile)	-	-	0.07	0.05
33	12.67	(-)- α -松油醇(-)- α -terpineol)	1.93	1.19	1.27	0.91
34	12.95	三环[3.2.2.0]壬烷-2-羧酸-4-硝基苯酯(tricyclic[3.2.2.0] nonane-2-acid-4-nitrophenyl ester)	-	-	0.03	0.05
35	13.06	正癸醛(<i>n</i> -decanal)	0.52	0.29	0.13	0.14
36	13.15	顺式薄荷烯醇(<i>cis</i> -mint enol)	-	-	0.10	0.07
37	13.40	<i>p</i> -薄荷-1-烯-9-醛(<i>p</i> -mint-1-en-9-aldehyde)	-	-	0.05	0.03
38	13.72	顺式香叶醇(<i>cis</i> -geraniol)	0.62	0.38	-	-
39	14.11	β -柠檬醛(β -citral)	0.05	0.02	0.12	0.17
40	14.20	(-)-香芹酮((-)-carvone)	-	-	0.05	0.04
41	14.46	反式香叶醇(<i>trans</i> -geraniol)	0.11	0.04	0.39	0.27
42	14.93	α -柠檬醛(α -citral)	-	-	0.17	0.21
43	16.15	4-羟基-2-甲基苯乙酮(4-hydroxy-2-acetophenone)	-	-	0.04	0.09

3 讨论

研究结果显示(表 1),同一品种的 2 个批次枳实无论酸橙还是甜橙,挥发油中化学成分种类相同,各成分含量差异均在 2 倍以内。2 个批次酸橙枳实中共鉴定了 29 种化学成分,占提取挥发油总量的均值为 97.74%;2 个批次甜橙枳实挥发油中共鉴定了

38 个化学成分,占提取挥发油总量的均值为 99.07%。

不同品种枳实样品中挥发油的种类及相对含量均存在一定差异。2 个品种枳实挥发油中鉴定的共有成分是 24 个,其含量均占总量的 95% 以上。且主要成分均为柠檬烯和 β -芳樟醇,二者的总含量均高