文章编号: 1673-1689(2010)02-0219-11

中药材香圆挥发油成分 GC-MS 分析与比较

杨 辉, 杨培君*, 李会宁
(陕西理工学院 生物科学与工程学院, 陕西 汉中 723001)

摘 要: 为确立陕西地产枳实与枳壳的药用地位, 以陕西汉中地产香圆(*Citrus wilsonii* Tanaka)的枳实、枳壳为材料, 采用水蒸汽蒸馏法提取其中的挥发油, 用 GC-MS 进行定性、定量分析, 并与基原酸橙(*C. aurantium*)枳实与枳壳中的挥发油成分进行比较。结果表明, 香圆枳实中挥发油已知成分计 65 种, 占挥发油总质量的 98.91%, 主要成分有 *D*-柠檬烯、γ-萜品烯、β-荜茄澄烯和 α-蒎烯等; 枳壳中挥发油已知成分计 75 种, 占挥发油总质量的 99.89%, 主要包括 *D*-柠檬烯、γ-萜品烯、β-香叶烯和 α-松油醇等; 两者有相同成分 44 种。与基原酸橙枳实与枳壳挥发油成分相比, 香圆枳实含相同成分 8 种, 差异成分 57 种; 枳壳挥发油中相同成分有 12 种, 差异成分 63 种; 其柠檬烯和萜品烯的含量均高于基原酸橙。因此, 香圆枳实、枳壳挥发油成分与规定基原酸橙等存在明显差异。

关键词: 香圆; 枳实; 枳壳; 挥发油; GC-MS
中图分类号: S 38 文献标识码: A

Comparison of Volatile Oils from both Fructus Aurantii and Fructus Aurantii Immaturus of *Citrus wilsonii* in Shaanxi by GC-MS

YANG Hui, YANG Pei-jun*, LI Hui-ning
(College of Bioscience and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

Abstract: The volatile oils origin from both Fructus Aurantii Immaturus (FAI) and Fructus Aurantii (FA) of Citrus wilsonii Tanaka grown in Hanzhong, Shaanxi Province were extracted by steam distillization, and qualitatively and quantitively analyzed by GC-MS in this study. The differences between *C. wilsonii* and *C. aurantium* on volatile oils were also compared. The FAI of *C. wilsonii* were composed of 65 volatile oils, with the main components of D-limonene, γ-terpene, β-cubebene and α-pinene. FA contained 75, with D-limonene, γ-terpene, β-myrcene and α-terpineol as the main components. A total of 44 common constituents existed in both FAI and FA of *C. wilsonii*. Compared with volatile oils of *C. aurantium*, those in FAI of *C. wilsonii* were 8 similar and 57 different, and those in FA share 12 same substrance. Therefore, volatile oils were very similar in both parts of the same species, however, there are different between *C. wilsonii* and *C. aurantium*.

Key words: *Citrus wilsonii* tanaka, fructus aurantii, fructus aurantii immaturus, volatile oil, GC-MS

收稿日期: 2009-02-15
基金项目: 陕西省重点研究基地项目(XLGJD0803)。
* 通信作者: 杨培君(1960-), 男, 陕西汉中人, 教授, 硕士生导师, 主要从事资源植物方面的研究。E-mail: yang@snut.edu.cn

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

枳实为芸香科植物酸橙(*Citrs aurantium* L.)及其栽培变种包括黄皮酸橙(*C. aurantium* 'Huangpi'),代代花(*C. aurantium* 'Daidai'),朱栾(*C. aurantium* 'Chuluan')、塘橙(*C. aurantium* 'Tangcheng')等或甜橙(*C. sinensis* Osbeck)的干燥幼果。性味苦、辛、酸,温。归脾、胃经。有破气消积、化痰散痞之功效。枳壳属芸香科植物酸橙(*C. aurantium* L.)及其栽培品变种的干燥未成熟果实。性味苦、辛、酸,温。归脾、胃经。具有理气宽中,行滞消胀之功效[1-3]。枳实采集时间为夏至前,拾取地上经风吹落或自行脱落的幼小果实。枳壳一般于7月间果实未成熟时采收,主产江西、四川。不同省区入药的枳实与枳壳存在基原差异,枳(*Poncirus trifoliata* L.)、柚(*C. grandis* L.)或枸橘(*C. medical* L.)等的幼果和未成熟果作为枳实、枳壳入药;陕西主产区汉中本地收购和使用的枳实、枳壳主要为香圆(*C. wilsonii* Tanaka)[4],而非《药典》规定的基原。

枳实、枳壳性状相近,功效相似。但枳实、枳壳的药理作用有差异,中医理论认为枳实性沉而立下,枳壳性浮而立上;此差异为枳实、枳壳中所含有有效成分的不同[5]。挥发油类为枳实、枳壳中主要的活性成分之一。目前,枳实、枳壳挥发油分析与研究已有报道。顿文亮(2005)用气相色谱GC-MS法对江西枳壳挥发油进行化学成分的分析,共鉴定了84个成分,占挥发油总成分质量的80%以上[6]。龚千锋等(2007)采用气相色谱-质谱联用方法对江西、湖南、四川等产地枳壳饮片炮制前后挥发油进行化学成分的定性定量分析,从4个主产地的枳壳生品及炮制品中共鉴定出192个化合物,4个品种枳壳炮制后均有新化合物产生[7]。潘馨等(2004)对绿衣枳实中挥发油成分进行了分析,并绘制了绿衣枳实挥发油GC指纹图谱[8-9]。香圆枳实与枳壳挥发油成分分析尚未见报道,通过对其挥发油成分的分析比较,为确立陕西地产香圆枳实、枳壳的用药地位提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试材料由陕西省汉中市药检所提供,经彭强主任药师鉴定为地产枳实、枳壳,属芸香科芸香属香圆(*C. willsonii* Tanaka)。

1.2 方法

1.2.1 挥发油的提取 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油。取枳实、枳壳各100 g,浸泡时间2 h,100 ℃水蒸气蒸馏提取8 h,收集合并蒸馏液,加NaCl搅拌至饱和,200 mL无水乙醚萃取3次,合并萃取液,加无水Na_2SO_4过夜脱水后将萃取液水浴回收乙醚[10-12],即得枳实、枳壳挥发油,两种均为淡黄色油状液体,枳实较枳壳色深。

1.2.2 仪器与实验条件 分析仪器:GC6890N/MSD5973N联用仪:美国安捷伦公司产品。实验所用试剂均为分析纯。

测试条件:GC汽化室温度250 ℃,美国J&W.HP-5(30m×0.25mm×0.25μm)弹性石英毛细管柱,以4 ℃/min的升温速率由80 ℃程序升温至290 ℃,恒温30 min,载气为99.999%高纯氦。MSD离子源为EI源,离子源温度230 ℃,电子能量70 eV;使用美国NIST02谱库。通过计算机质谱库检索并与标准图谱对照鉴定各种化学成份,同时用峰面积归一法确定样品中各组分的质量(ω,下同)。

2 结果与分析

用水蒸汽蒸馏法从枳实、枳壳中提得挥发油相对质量分数分别为0.71%和0.33%。经质谱分析,鉴定出提取的香圆枳壳挥发油中75种已知成分,占挥发油总质量的99.89%;鉴定出香圆枳实挥发油中65种已知成分,占挥发油总质量的98.91%。

枳壳中主要成分有D-柠檬烯(65.32%)、γ-萜品烯(17.36%)、1-甲基-5-甲撑基-8-异丙基-环辛二烯(1.80%)、月桂烯(1.44%)、α-松油醇(1.43%)等;枳实中主要成分有D-柠檬烯(58.09%)、γ-萜品烯(23.76%)、α-蒎烯(2.00%)、β-蒎烯(1.87%)、月桂烯(1.87%)、3,7-二甲基-(1,3,7)-辛三烯(1.75%)等。香圆枳实、枳壳挥发油成分与酸橙研究资料[6,13]比较差异见表1;香圆挥发油总离子流色谱图见图1、图2。

2.1 枳实挥发油比较

通过对陕西香圆枳实挥发油与江西酸橙枳实挥发油[13]GC-MS结果分析并比较发现,两者所含主要成分均为D-柠檬烯,分别占各自挥发油总质量的58.09%和41.20%;两者有相同成分8种,分别占总质量的65.17%和48.70%;不同成分香圆有58种,占其总质量的33.74%,而酸橙有7种,占其总质量的44.11%。成分组成及含量差别均较大。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　香圆枳壳与枳实挥发油化学成分及其与酸橙的比较

Tab. 1　Comparison of volatile oil constituents in fructus aurantii and fructus aurantii immaturus both of *C willsonii* tanaka and *C aurantium* L

分子式	化合物名称	枳壳			枳实		
		香圆(质量分数%)	酸橙(质量分数%)	差量	香圆(质量分数%)	酸橙(质量分数%)	差量
$C_{10}H_{16}$	香桧烯 Sabinene	0.28	–	0.28	0.75	1.07	0.32
$C_{10}H_{16}$	1R-α-蒎烯 1R-alpha-Pinene	0.96	0.76	0.20	2.00	1.52	0.38
$C_{10}H_{16}$	莰烯 Camphene	–	–	–	0.02	–	0.02
$C_{10}H_{16}$	绵杉菊-三烯(薰衣草棉-三烯) Santolina triene	0.01	–	0.01	–	–	–
$C_6H_6O_2$	5-甲基-2-呋喃甲醛 2-Furancarboxaldehyde 5-Methylfurfural	0.02	–	0.02	–	–	–
$C_{10}H_{16}$	β-非兰烯(水芹烯) .beta.-Phellandrene	–	0.77	0.77	1.00	–	1.00
$C_{10}H_{16}$	桥环萜烯 Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-	0.04	–	0.04	–	–	–
$C_{10}H_{16}$	β-蒎烯 β- Pinene	0.87	3.23	2.63	1.87	1.10	0.77
$C_{10}H_{16}$	β-香叶烯(月桂烯) β- Myrcene	1.44	–	1.44	1.87	2.67	0.80
$C_8H_{16}O$	辛醛 Octanal	0.04	0.91	0.87	–	–	–
$C_{10}H_{16}$	α-非兰烯(水芹烯) α-Phellandrene	0.07	0.04	0.03	0.09	0.35	0.26
$C_{10}H_{16}$	4-蒈烯 (+)-4-Carene	0.20	1.18	0.98	0.42	–	0.42
$C_{10}H_{16}O$	对异丙基苯甲醇 Benzenzemethanol4-(1-methylethyl)-	–	0.46	0.46	–	–	–
$C_{10}H_{14}$	邻异丙基-甲苯 Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	0.28	–	0.28	0.54	–	0.54
$C_{10}H_{16}$	D-苧烯 D-Limonene	65.32	55.6	9.72	58.09	41.20	16.89
$C_{10}H_{16}$	3-蒈烯 3-Carene	0.20	1.26	1.06	–	–	–
$C_{10}H_{16}$	罗勒烯 Ocinene	0.75	0.70	0.05	0.11	0.47	0.36
$C_9H_{18}O_2$	蚁酸辛酯 octl formate	–	0.06	0.06	0.06	–	–
$C_{10}H_{16}$	3,7-二甲基-辛三烯(1,3,7) Synthesis of 3,7-dimethyl-1,3,7-octatriell	–	–	–	1.75	–	1.75
$C_{10}H_{16}$	γ-萜品烯 γ-Terpene	17.36	–	17.36	23.76	–	23.76
$C_{10}H_{16}$	α-萜品烯 α-Terpene	–	–	–	–	0.68	0.68
$C_{10}H_{18}O_2$	5-甲基-5-乙烯基-2-异丙醇基-四氢呋喃 2-Furanmethanol, 5-ethenyltetrahydro-.alpha	0.44	–	0.44	–	–	–

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

续表1

分子式	化合物名称	枳壳		差量	枳实		差量
		香圆(质量分数%)	酸橙(质量分数%)		香圆(质量分数%)	酸橙(质量分数%)	
$C_{10}H_{20}O_2$	葵烯(4)酸甲酯 4-Decenoic acid, methyl ester	–	1.01	1.01	–	–	–
$C_{10}H_{18}O_2$	反式-氧化芳樟醇 Linalool oxide trans	–	–	–	0.25	–	0.25
$C_{10}H_{18}O$	3,7-二甲基-1.6-辛二烯-3醇(芳樟醇) Linalool	0.50	12.1	11.6	–	26.10	26.1
$C_{10}H_{18}O$	3,7-二甲基-1,5,7辛三烯-3醇 Synthesis of 3,7-dimethyl-1,5,7-octatriell-3-ol	–	0.20	0.20	–	–	–
$C_{10}H_{16}$	孟二烯 Menthdiene	1.06	–	1.06	1.24	–	1.24
$C_{10}H_{14}$	1,3,8-p-孟三烯 1,3,8-p-Menthatriene	–	0.15	0.15	0.29	—	0.29
$C_9H_{18}O$	壬醛 Nonanal	0.06	–	0.06	–	–	–
$C_{10}H_{16}O$	反式-氧化-柠檬烯 Limonene oxide, trans	–	–	–	0.01	–	0.01
$C_{10}H_{18}O$	孟三烯 Meuthtriene	0.04	–	0.04	–	–	–
$C_{10}H_{16}O$	葛缕醇-3 3-Carvenol	0.09	–	0.09	–	–	–
$C_{10}H_{16}O$	顺-对-孟二烯(2,8)-醇 Menthdiene Cis-p-Mentha-2,8-dien-1-ol	–	0.03	0.03	0.01	–	0.01
$C_{10}H_{16}O$	反-对-孟二烯(2,8)-醇 Menthdiene	–	0.06	0.06	–	–	–
$C_{10}H_{16}O$	桃金娘醇 Myrtenol	–	–	–	0.02	–	0.02
$C_{10}H_{16}O$	葛缕醇-7 7-Carvenol	0.05	–	0.05	–	–	–
$C_{10}H_{18}O$	二氢-葛缕醇-7 7-Carvenol-dihydro-	0.07	–	0.07	–	–	–
$C_{10}H_{18}O_2$	二氢-葛缕醇-2 2-Carvenol-dihydro-	0.02	–	0.02	–	–	–
$C_{10}H_{18}O_2$	孟烯醇 Menthenol	–	–	–	0.35	–	0.35
$C_{10}H_{18}O_2$	二氢-葛缕醇-4 4-Carvenol-dihydro-	0.73	–	0.73	–	–	–
$C_{10}H_{14}$	1-甲基-3-异丙基-苯 1-methyl-3-isopropy-phene	–	0.02	0.02	–	0.94	0.94
$C_{10}H_{16}O2$	3,7-二甲基-2,-6-辛二烯醛 3,7-dimethyl-2,6-octadiene aldehyde	–	0.18	0.18	–	–	–
$C_8H_{16}O_2$	辛酸 octanoic acid	–	0.09	0.09	–	–	–
$C_{10}H_{20}O_2$	反-1-甲基-4-异丙基-2-环己烯-1-醇 1-methyl-4-isopropyl-2-cyclohexene-1-ol	–	0.08	0.08	–	–	–
$C_{10}H_{20}O_2$	顺-1-甲基-4-异丙基-2-环己烯-1-醇 1-methyl-4-isopropyl-2-cyclohexene-1-ol	–	0.07	0.07	–	–	–
$C_{10}H_{14}O$	4-甲基-苯异丙醇 4-methyl-benzene isopropanol	–	3.72	3.72	0.03	–	0.03

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

续表 1

分子式	化合物名称	枳壳		差量	枳实		差量
		香圆(质量分数%)	酸橙(质量分数%)		香圆(质量分数%)	酸橙(质量分数%)	
$C_{11}H_{10}O$	橙花醚 nerol oxide	–	0.08	0.08	–	–	–
$C_{10}H_{18}O_2$	3,7-二甲基-6-辛烯醛 3,7-dimethyl-6-octene aldehyde	–	0.06	0.06	–	–	–
$C_{10}H_{18}O_2$	2-亚甲基-5-异丙烯基-环己醇 2-methyl-5-iso propenyl-cyclohexanol	–	0.22	0.22	–	–	–
$C_{10}H_{18}O_2$	β-萜品醇(松油醇) β-Terpene	–	0.13	0.13	—	–	–
$C_{10}H_{18}O_2$	3-甲基-6-异丙烯基-2-环己烯-1-醇 3-methyl-6-isopropenyl base-2-cyclohexene-1-ol	–	0.06	0.06	–	–	–
$C_{10}H_{18}O_2$	a,4-二甲基-3-环己烯-1-乙醛 a,4-dimethyl-3-cyclohexene-1- Acetaldehyde	–	0.10	0.10	–	–	–
$C_{10}H_{22}$	葵醛 Decanal	–	0.62	0.62	–	–	–
$C_{10}H_{16}O$	4-异丙基-1 环己烯-1-甲醛 4-isopropyl-1Cyclohexene-1- formaldehyde	–	0.34	0.34	–	–	–
$C_{10}H_{16}O$	对-孟二烯-9-醇 p-menthadiene-ol	–	0.13	0.13	–	–	–
$C_{11}H_{20}O_2$	(z)-醋酸基-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-4-醇 (z)-acetoxy-3,7-dimethyl-octadiene-4-ol	–	0.51	0.51	–	–	–
$C_{16}H_{32}O_3$	二醋酸基-1,1-十二烷双醇 dyad-acetoxy-1,1- dodecanol	–	0.05	0.05	–	–	–
$C_{10}H_{14}O$	2-亚乙基-6-甲基-3,5-庚二烯醛 2-ethidene-6-methyl-3,5- Heptadienal	–	0.04	0.04	–	–	–
$C_{10}H_{14}O$	对甲基-苯异丙醇 2-(4-Methylphenyl) propan-2-ol	0.16	–	0.16	–	–	–
$C_{15}H_{24}O$	石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide	–	0.18	0.18	–	–	–
$C_{10}H_{18}O_2$	α-松油醇 α-Terpineol	1.43	2.75	1.32	0.39	0.32	0.07
$C_{10}H_{18}O_2$	γ-松油醇 γ-Terpineol	–	–	–	–	3.95	3.95
$C_{10}H_{20}O_22$	1-甲基-4-异乙烯基环己烯 Cyclohexene,1-methyl-4-[1-methylethylidene]	–	–	–	–	7.32	7.32
$C_{10}H_{16}$	萜烯醇 terpenol	–	–	–	–	0.56	0.56
$C_{17}H_{25}$	133-三甲基-2-苯乙烯环己烯 Cyclohexene,2-etheny-1,3,3-trimethyl	–	–	–	–	5.56	5.56
$C_{15}H_{24}$	大根香叶烯 germacrene	–	0.81	0.81	–	–	–
$C_{10}H_{16}O$	柠檬烯醇 Limonenol	0.12	–	0.12	—	—	–
$C_{15}H_{26}O$	法呢烯醇 Farnesenol	0.23	–	0.23	—	—	–
$C_{10}H_{14}O$	葛缕酮 Carvone	0.06	–	0.06	0.02	–	0.02
$C_{10}H_{14}O$	柠檬烯醛 Limonenal	–	–	–	0.02	–	0.02

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

续表1

分子式	化合物名称	枳壳		差量	枳实		差量
		香圆(质量分数%)	酸橙(质量分数%)		香圆(质量分数%)	酸橙(质量分数%)	
$C_{10}H_{14}O$	葛缕醛 Carvenal	0.09	–	0.09	—	—	–
$C_{10}H_{18}O_2$	3,7-二甲基-6-辛二烯-1-醇(芳樟醇) Linalool	–	0.18	0.18	–	–	–
$C_{10}H_{16}O$	反-2-甲基-5-异丙烯基-2-环己烯-1-醇 2-Methy-isopropenyl-2-cyclohexene-1-ol	–	0.37	0.37	–	–	–
$C_{10}H_{16}O$	顺-2-甲基-5-异丙烯基-2-环己烯-1-醇 2-Methy-isopropenyl-2-cyclohexene-1-ol	–	0.15	0.15	–	–	–
$C_{10}H_{14}O$	2-甲基-5-异丙烯基-2-环己烯-1-酮 2-Methy-isopropenyl-2-cyclohexene-1-ketone	–	0.18	0.18	–	–	–
$C_{10}H_{14}O$	香芹酚 Carvacrol	0.04	–	0.04	0.02	–	0.02
$C_{10}H_{14}O$	百里香酚 Thymol	0.05	–	0.05	0.01	–	0.01
$C_{15}H_{24}$	榄香烯 Elemene	0.04	–	0.04	0.05	–	0.05
$H_{10}H_{18}O$	橙花醇 Nerol	–	0.95	0.95	–	–	–
$C_{12}H_{20}O_2$	乙酸-3,7-二甲基-辛二烯(2,6)酯 2,6-Octadien-1-ol,3,7-dimethyl-,acetate,(Z)-	0.28	–	0.28	0.06	–	0.06
$C_9H_{10}O_2$	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚 2-methoxy-4-vinyl phenol	–	0.28	0.28	–	–	–
$C_{15}H_{24}$	α-荜茄澄烯 α-Cubebene	0.07	–	0.07	0.01	–	0.01
$C_{15}H_{24}$	旁波烯 Bourbonene	0.03	–	0.03	0.01	–	0.01
$C_{15}H_{24}$	异-榄香烯 iso-Elemene	0.26	–	0.26	0.12	–	0.12
$C_{15}H_{24}$	王古 王巴 烯 Copaene	–	–	–	0.05	–	0.05
$C_{15}H_{26}$	1,2,3,5,6,8a-六氢化-4-7-二甲基-1-异丙基-萘 Hydrogenation of 1,2,3,5,6,8a-6-4-7-dimethyl-1-Isopropyl-naphthylamine	–	0.18	0.18	–	–	–
$C_{15}H_{24}$	八氢化-7-甲基-4-亚甲基-1-异丙基-萘 Hydride eight-7-methyl-4-methyl-1-isopropyl-Cai	–	0.19	0.19	–	–	–
$C_{15}H_{24}$	1,2,4a,5,6,8a-六氢化-1-7-二甲基-1-异丙基-萘 1,2,4a,5,6,8a-six-hydride-1-7-dimethyl-1-isopropyl-naphthylamine	–	0.17	0.17	–	–	–
$C_{15}H_{26}$	1,2,4a,5,6,8a-六氢化-1-7-二甲基-1-异丙基-萘 1,2,4a,5,6,8a-six-hydride-1-7-dimethyl-1-Isopropyl-naphthylamine	–	0.03	0.03	–	–	–
$C_{15}H_{28}$	1a,2,3,5,6,7,7a,7b-八氧-1,1,4,7-四甲基-1H-环丙基[e]-萘 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-eight oxygen-1,1,4,7-tetramethyl-1H-cyclopropyl-[e]-dimethyl	–	0.13	0.13	–	–	–
$C_{15}H_{24}$	红没药烯 Bisabolene	–	–	–	0.01	–	0.01
$C_{15}H_{24}$	β-石竹烯 β-Caryophyllene	0.83	0.13	0.70	0.66	–	0.66
$C_{15}H_{24}$	Epi-两环倍半非兰烯 (+)-Epi-bicyclosesquiphellandrene	–	–	–	0.02	–	0.02

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

续表 1

分子式	化合物名称	枳壳		差量	枳实		差量
		香圆(质量分数%)	酸橙(质量分数%)		香圆(质量分数%)	酸橙(质量分数%)	
$C_{15}H_{24}$	β-荜茄澄烯 β- Cubebene	0.03	–	0.03	2.83	–	2.83
$C_{15}H_{24}$	斯巴烯 Spathulene	—	–	–	0.01	–	0.01
$C_{15}H_{24}$	法呢烯(α-金合欢烯) Farnesene	0.60	–	0.60	0.71	–	0.71
$C_{15}H_{24}$	异-β-石竹烯 iso-Caryophyllene	—	–	–	0.01	–	0.01
$C_{15}H_{26}O$	喇叭茶醇 ledol	–	0.08	0.08	–	–	–
$C_{15}H_{24}$	香树烯 Aromadendrene	0.03	–	0.03	–	–	–
$C_{15}H_{28}O$	[1R(1a, 2b, 4ab, 8aa)]-十氢化-4a-甲基-8-亚甲基-2-异丙基-1-萘酚[1R (1a, 2b, 4ab, 8aa)] - 10-4a-methyl hydride-8-methyl-2- isopropyl-1- naphthol	–	0.10	0.10	–	–	–
$C_{15}H_{24}$	杜松二烯 Cadindiene	0.54	–	0.54	0.34	–	0.34
$C_{15}H_{24}$	1-甲基-5-甲撑基-8-异丙基-环辛二烯(1, 6) 1, 6-Cyclodecadiene, 1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)	1.80	–	1.80	–	–	–
$C_{15}H_{24}$	β-荜茄澄烯 β- Cubebene	–	–	–	2.83	–	2.83
$C_{15}H_{24}$	双环大根香叶二烯 Bicyclogermacrene	—	–	–	0.21	–	0.21
$C_{15}H_{24}$	γ-榄香烯 γ-Elemene	0.20	–	0.20	0.01	–	0.01
$C_{15}H_{24}$	α-依兰油烯 . alpha.-muurolene	–	–	–	0.04	–	0.04
$C_{15}H_{24}$	桉叶油二烯 Eudesmadiene	–	0.04	0.04	–	–	–
$C_{12}H_{26}$	十二烷 dodecane	—	0.17	0.17	–	–	–
$C_{15}H_{24}$	α-法呢烯(α-金合欢烯) . alpha.-Farnesene	–	–	–	0.06	–	0.06
$C_{12}H_{24}O_2$	十二烷酸 Dodecanoic acid	–	0.10	0.10	—	–	–
$C_{15}H_{26}O$	3, 7, 11-三甲基-1, 6, 10-十二烷三烯-3-醇 3, 7, 11-Trimethyl-1, 6, 10-dodecane triene-3-ol	–	0.13	0.13	–	–	–
$C_{15}H_{24}$	依兰烯 Ylangene	0.06	–	0.06	0.01	–	0.01
$C_{15}H_{24}$	雪松烯(柏木烯, 番松烯) Cedrene	0.01	–	0.01	–	–	–
$C_{15}H_{26}O$	橙花叔醇 Nerolidol	0.03	–	0.03	0.02	–	0.02
$C_{15}H_{24}O$	斯巴醇 Spathulenol	0.32	0.11	0.21	0.18	–	0.18
$C_{15}H_{24}$	罗汉柏烯 (Z)-Thujopsene	–	0.06	0.06	–	–	–
$C_{15}H_{24}O$	氧化-石竹烯 Caryophyllene oxide	–	–	–	0.07	–	0.07
$C_{15}H_{24}O$	氧化β-石竹烯 β- Caryophyllene oxide	0.21	–	0.21	–	–	–
$C_{15}H_{30}O$	2-羟基-环十五烷 cyclopentadecane	–	0.07	0.07	–	–	–
$C_{15}H_{26}O$	喇叭醇 Ledol	0.05	–	0.05	–	–	–

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

续表 1

分子式	化合物名称	枳壳		差量	枳实		差量
		香圆(质量分数%)	酸橙(质量分数%)		香圆(质量分数%)	酸橙(质量分数%)	
$C_{15}H_{24}O$	氧化α-石竹烯α- Caryophyllene oxide	0.02	–	0.02	–	–	–
$C_{15}H_{26}O$	桉油(烯)醇 Eudesmenol	0.08	–	0.08	–	–	–
$C_{15}H_{24}O$	库贝醇 Cubenol	0.05	–	0.05	–	–	–
$C_{15}H_{26}O$	Tau-摩勒醇(依兰油醇) Tau.-Muurolol	0.15	–	0.15	0.07	–	0.07
$C_{15}H_{26}O$	α-杜松醇 .alpha.-Cadinol	0.31	0.19	0.12	0.10	–	0.10
$C_{15}H_{30}O_2$	十五烷酸 Pentadecanoicacid	–	0.09	0.09	–	–	–
$C_{15}H_{24}O$	香树醇 Aromadrenol	0.02	–	0.02	–	–	–
$C_{16}H_{34}$	正十六烷 Hexadecane	0.05	–	0.05	0.02	–	0.02
$C_{16}H_{32}O_2$	正十六烷酸(棕榈酸) Hexadecanoic acid	–	3.73	3.73	–	–	–
$C_{17}H_{36}$	正十七烷 Heptadecane	0.10	–	0.10	0.04	–	0.04
$C_{17}H_{34}O_2$	十六烷酸甲酯 Methylpalmitate	–	0.08	0.08	–	–	–
$C_{19}H_{40}$	姥鲛烷 Pristane	0.03	–	0.03	–	–	–
$C_{18}H_{38}$	正十八烷 Octadecane	0.09	–	0.09	0.02	–	0.02
$C_{20}H_{42}$	植烷 Phytane	0.03	–	0.03	–	–	–
$C_{17}H_{28}O_2$	乙酸法泥烯酯 2, 6, 10-Dodecatrien-1-ol, 3, 7, 11-trimethyl-, acetate	0.04	–	0.04	–	–	–
$C_{18}H_{36}O$	降姥鲛-2-酮 nor-Pr-2-one	0.03	–	0.03	–	–	–
$C_{19}H_{40}$	正十九烷 Nonadecane	0.10	–	0.10	0.03	–	0.03
$C_{17}H_{34}O_2$	正十六烷酸[棕榈酸(软脂酸)](甲酯) Hexadecanoic acid, methyl ester	0.03	–	0.03	0.02	–	0.02
$C_{16}H_{32}O_2$	十六烷酸(棕榈酸) Hexadecanoic acid	0.08	—	0.08	0.01	–	0.01
$C_{18}H_{36}O_2$	十六烷酸[棕榈酸(软脂酸)](乙酯) Hexadecanoic acid, ethyl ester	0.01	–	0.01	0.01	–	0.01
$C_{20}H_{42}$	正二十烷 Eicosane	0.07	–	0.07	0.02	–	0.02
$C_{19}H_{34}O_2$	亚油酸(甲酯) linoleic acid9, 12-Octadeca-dienoic acid(Z,Z)-, methyl ester	0.02	–	0.02	0.01	–	0.01
$C_{21}H_{44}$	正二十一烷 Heneicosane	0.08	–	0.08	0.04	–	0.04
$C_{22}H_{46}$	正二十二烷 Docosane	0.05	–	0.05	0.01	–	0.01
$C_{23}H_{48}$	正二十三烷 Tricosane	0.04	–	0.04	0.01	–	0.01
$C_{24}H_{50}$	正二十四烷 Tetracosane	0.03	–	0.03	0.02	–	0.02
$C_{25}H_{52}$	正二十五烷 Pentacosane	0.03	–	0.03	0.02	–	0.02
合计	99.89	96.65		92.81	98.91		

注:“ —” 表示不含此类化合物。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

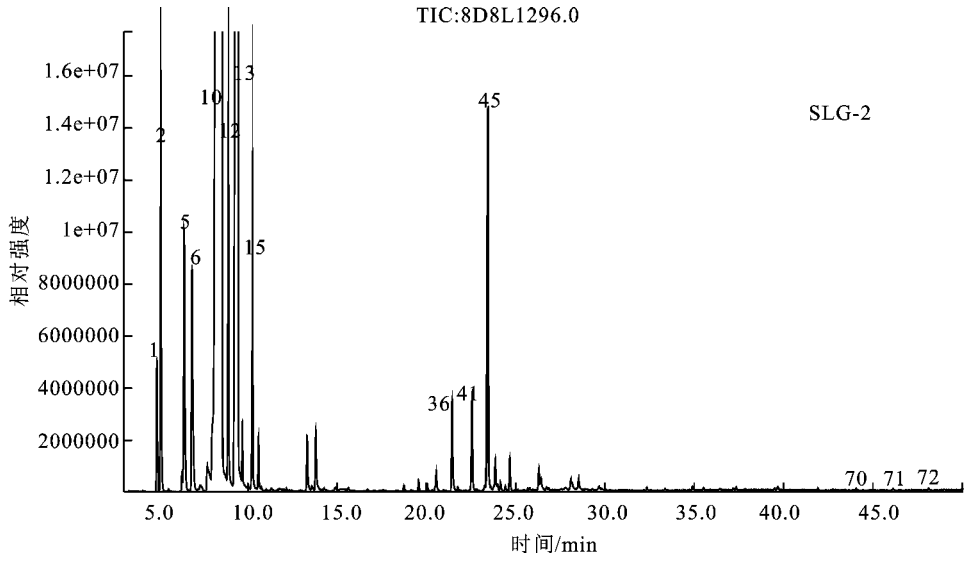


图 1　香圆枳实挥发油 GC-MS 总离子流色谱图

Fig. 1　TIC chromatogram of Fructus Aurantii volatile oil from *C. willsonii* Tanaka

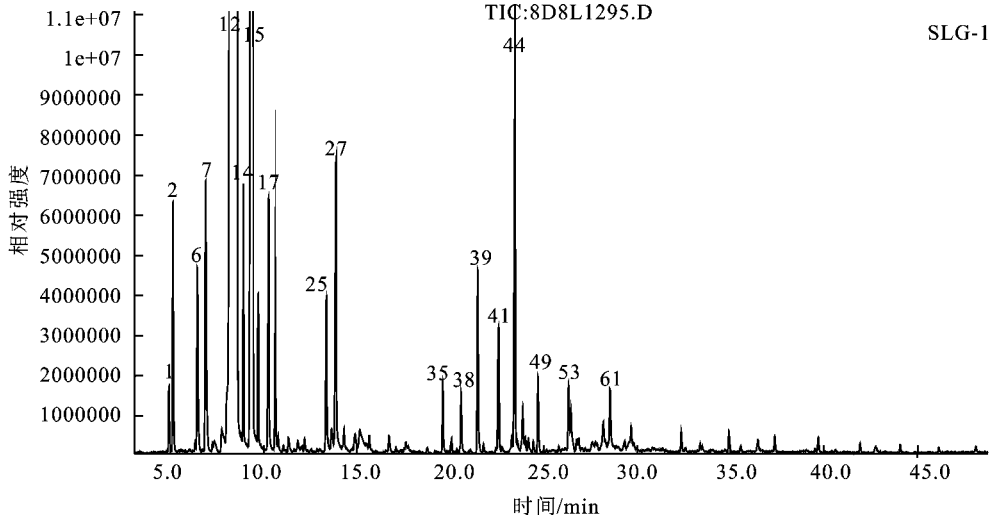


图 2　香圆枳壳挥发油 GC-MS 总离子流色谱图

Fig. 2　TIC chromatogram of Fructus Aurantii volatile oil from *C. willsonii* Tanaka

2.2　枳壳挥发油比较

陕西香圆枳壳挥发油与江西酸橙[6]挥发油所含主要成分也为 D-柠檬烯, 分别占香圆枳壳挥发油和酸橙枳壳挥发油总质量的 65.32% 和 55.60%。两者有相同成分 12 种, 分别占各自挥发油总质量的 71.80% 和 78.96%。但所含其他成分种类及含量差异较大, 陕西香圆枳壳有差异成分 63 种, 江西酸橙枳壳有差异成分 51 种, 分别占总质量的 28.09% 和 17.69%。因此, 不同基原的枳壳所含挥发油成分有较大差别。

2.3　枳实、枳壳挥发油比较

香圆枳实中挥发油检出已知成分 65 种, 枳壳中检出挥发油已知成分 75 种, 两者有相同成分 44 种, 占提取物总质量的 94.70% 和 96.64%。主要成分均为 D-柠檬烯, 分别占枳实、枳壳挥发油质量分数的 58.09% 和 65.32%; 此外, 香圆中 γ-萜品烯含量也较高, 分别占枳实、枳壳挥发油的质量分数 23.76% 和 17.36%。

酸橙枳实和枳壳挥发油中相同成分有 8 种, 分别占总质量的 72.00% 和 75.47%。酸橙枳实有差异成分 7 种, 占总质量的 20.81%; 酸橙枳壳有差异成分 55 种, 占总质量的 21.18%。分析结果表明, 同一基原的枳壳、枳实挥发油成分和含量基本一致。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 结 语

由于枳实、枳壳基原包括数种植物及其栽培品种和地方代用习用品种,开展活性成分研究,确立药材质量标准和用药安全是中药现代化的任务之一。

通过实验结果比较分析表明,枳实、枳壳中挥发油的主要组成成分的种类相近,但其组成成分和含量仍然存在一定的差异。D-柠檬烯是枳实与枳壳理气作用的物质基础[14],其对离体大肠、子宫、末梢血管有收缩作用;同时具有镇咳、祛痰、抗菌和溶解胆结石等生理活性。据文献报道,D-柠檬烯具有预防自发性和化学诱导性啮齿类动物肿瘤的作用,在肿瘤的始发阶段和促癌阶段均有效。它对由化学致癌物诱发的啮齿动物乳腺癌、肺癌、胃癌、肝癌、皮肤癌等有明显的化学预防与治疗作用,一般认为其抗癌的主要机理在于抗氧化、解毒和促进癌细胞凋亡等方面。此外,对很多细菌、真菌有较强的抗菌活性等作用[15-17]。通过比较发现,香圆枳壳和枳实的挥发油中柠檬烯的含量均高于酸橙。

酸橙枳壳、枳实中含量较高的另一成分为芳樟醇,分别占到质量分数12.1%和26.1%[6, 13],而这一成分在香圆枳壳、枳实中含量却较少。与药材绿衣枳实的挥发油[9]比较发现,主要成分D-柠檬烯含量相近;但月桂烯的含量存在一定的差异,香圆枳实、枳壳中含量较低,而绿衣枳实中月桂烯质量分数可达21.96%。此外,香圆枳壳、枳实中γ-萜品烯含量则明显高于酸橙和绿衣枳实,分别高达质量分数17.36%和23.76%。有关γ-萜品烯生理活性方面的研究未见报道。

香圆枳实、枳壳的挥发油成分与《药典》规定的基原酸橙和甜橙等挥发油组分存在一定的差异,其作为枳实与枳壳入药的安全性和药理作用等方面还有待进一步研究。

致谢:本文GC-MS分析实验在中国科学院兰州分院分析测试中心地球化学测试部完成,谨此表示感谢!

参考文献(References):

[1] 中华人民共和国卫生部药典委员会.中华人民共和国药典(一部)[S].北京:人民卫生出版社、化学工业出版社,2005:171-172.

[2] 中国科学院西北植物研究所.秦岭植物志(第一卷,第三册)[M].北京:科学出版社,1981:144-149.

[3] 江苏新医学院.中药大辞典(下册)[M].上海:上海科学技术出版社,1998:3139-3143.

[4] 蔡逸平,曹岚,范崔生.枳壳、枳实类药材的品种考证和资源应用的调查研究[J].江西中医学院学报,1998,10(4):184-186.
CAI Yi-ping, CAO Lan, FAN Cui-sheng. Investigation and study on breed textual criticism and applying of natural resources of the medicinal materials of the kind of Fructus Aurantii Immaturus and Fructus Aurantii[J]. **Journal of Jangxi College of Traditional Chinese Medicine,** 1998,10(4):184-186. (in Chinese)

[5] 朱玲,杨峰,唐德才.枳实药理研究进展[J].中医药学报,2004,32(2):64-66.
ZHU Ling, YANG Feng, TANG De-cai. Advancement of pharmacological researches in Fructus Aurantii Immaturus[J]. **Chinese Archies of Traditional Chinese Medicine,** 2004,32(2):64-66. (in Chinese)

[6] 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,2005,16(10):988-989.
DUN Wen-liang. Study on chemical constituents of the volatile oil from Fructus Auranrii by GC-MS[J]. **Lishizhen Medicine and Materia Medicaresearch,** 2005,16(10):988-989. (in Chinese)

[7] 龚千锋,钟凌云,曹君,等.不同产地枳壳饮片炮制前后挥发油GC-MS分析[J].中成药,2007,29(11):1639-1644.
GONG Qian-Feng, ZHONG Ling-Yun, CAO Jun, et al. Analysis of olatile constituents in Fructus Auranrii from various habitats[J]. **Chinese Traditional Patent Medicine,** 2007,29(11):1639-1644. (in Chinese)

[8] 潘馨,梁鸣.绿衣枳实挥发油的GC-MS分析[J].中药新药与临床药理,2004,15(6):415-416.
PAN Xin, LIANG Ming. Analysis of essential oil from Fructus ponciri trifoliatae Immaturi by GC-MS[J]. **Chinese Medicine and Clinical Pharmacology of New Drugs,** 2004,15(6):415-416. (in Chinese)

[9] 潘馨.绿衣枳实指纹图谱的研究[J].海峡药学,2004,16(2):54-55.
PAN Xin. Studies on the fingerprint of Fructus ponciri trifoliatae immaturi[J]. **Strait Pharmaceutical Journal,** 2004,16(2):54-55. (in Chinese)

[10] 宫海明,赵桦.不同产地吴茱萸果实挥发油成分的GC-MS分析及与小花吴茱萸的比较[J].西北植物学报,2008,28(3):595-605.
GONG Hai-ming, ZHAO Hua. Analysis of olatile constituents in Evodia rutaecarpa Benth. from Various Habitats and

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Evodia lenticellata Huang by GC-MS[J]. **Acta Bot Boreal-Occident Sin,** 2008, 28(3): 595-605. (in Chinese)

[11] 龙正海, 杨再昌, 杨雄志. 油茶树嫩枝挥发油 GC-MS 分析及其体内外抗菌作用[J]. 食品与生物技术学报, 2008, 27(2): 47-51.
LONG Zheng-hai, YANG Zai-chang, YANG Xiong-zhi. Analysis of the volatile oil of tender branchers from camellia oleiferaby GC-MS and study on anti-microbial activities[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology,** 2008, 27(2): 47-51. (in Chinese)

[12] 李晓瑞, 李奉勤, 薛彦朝, 等. 中药挥发油提取工艺研究状况[J]. 中医药管理杂志, 2006, 14(8): 66-67.
LI Xiao-rui, LI Feng-qin, XUE Yan-chao, et al. Study on technology of extracting volatile oil from chinese medicine[J]. **Chinese Journal of Management in Chinese madicine,** 2006, 14(8): 66-67. (in Chinese)

[13] 姚凤云, 段富津, 肖洪彬等. 正交试验法优选陈皮挥发油提取工艺[J]. 药品评价, 2006, 3(3): 189-190.
YAO Feng-yun, DU AN Fu-jin, XIAO Hong-bin, et al. Optimization of extraction process of pericarium citri reticulatae bolatile oil by lrthogonal design[J]. **Drug evaluation,** 2006, 3(3): 189-190. (in Chinese)

[14] 廖凤霞, 辛龙涛, 陈华, 等. 中药枳实与枳壳挥发油成分对比分析[J]. 重庆大学学报, 2004, 27(5): 38-40.
LIAO Feng-xia, XIN Long-tao, CHEN Hua, et al. Analysis of the constituents of volatile oil from fructus aurantii immaturus and fructus aurantii as traditional chinese medicine[J]. **Journal of Chongqing University,** 2004, 27(5): 38-40. (in Chinese)

[15] 薛庆海, 薛庆山. 枳壳与枳实的鉴别与临床运用[J]. 中国中医基础医学杂志, 2007, 13(7): 560-561.
XUE Qing-hai, XUE Qing-shan. Identification and clinical use of fructus aurantii immaturus and fructus aurantii[J]. **Chinese Journal of Basic Medicine in Traditional Chinese Medicine,** 2007, 13(7): 560-561. (in Chinese)

[16] 陈静静, 孙志高. 柠檬烯的研究进展[J]. 湖南农业大学学报, 2007, 33(12): 114-118.
CHEN Jing-jing, SUN Zhi-gao. Recent advances on limonene[J]. **Journal of Hunan Agricultural University,** 2007, 33(12): 114-118.

[17] 高达, 肖镇, 吕爱娥. D-柠檬烯对 K562 细胞增殖及凋亡的影响[J]. 中国实验血液学杂志, 2006, 14(6): 1120-1122.
GAO Da, XIAO Zhen, LV Ai-e. D-limonene on the K562 cell proliferation and apoptosis[J]. **Journal of Experimental Hematology,** 2006, 14(6): 1120-1122. (in Chinese)

[18] 陈娇娇, 刘冰弥, 徐莉英, 等. 柠檬烯类似物合成及其体外抗癌活性[J]. 中国药物化学杂志, 2006, 16(6): 356-361.
CHEN Jiao-jiao, LIU Bing-mi, XU Li-ying, et al. Limonene synthetic analogues and their in vitro anticancer activity[J]. **Journal of Chinese Medicinal Chemistry,** 2006, 16(6): 356-361. (in Chinese)

(责任编辑: 杨萌)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net