

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

樊丹青,陈鸿平,刘荣,李旻,刘友平*

(成都中医药大学药学院,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:**研究不同产地的花椒和竹叶花椒挥发油组成成分及相对含量。**方法:**采用水蒸气蒸馏法提取挥发油,用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)和自动质谱退卷积定性系统(AMDIS)结合 Kováts 保留指数(Retention index, RI)对其化学成分进行检测分析。**结果:**8 批样品共鉴定出 86 个化合物,其中 2 批四川产花椒含量最高的化合物为芳樟醇,其含量分别为 36.25%,30.91%;2 批陕西产花椒含量最高的化合物为柠檬烯,其含量分别为 15.63%,17.23%;4 批竹叶花椒含量最高的化合物均为芳樟醇,其含量在 71.74%~75.03%。**结论:**花椒挥发油和竹叶花椒挥发油的组成结构之间差异显著;四川产花椒和陕西产花椒可能分属两个不同的化学型。

[关键词] 花椒;竹叶花椒;挥发油;气相色谱-质谱法;自动质谱退卷积定性系统;保留指数

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)08-0063-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014080063

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13422/j.cnki.syfjx.000041.html>

[网络出版时间] 2014-02-07 15:26

[收稿日期] 20130818(005)

[基金项目] 2015 版《中华人民共和国药典》增修订项目

[第一作者] 樊丹青,在读硕士,从事中药化学成分与质量标准化研究,Tel:13540638680,E-mail:fandanqinggod@126.com

[通讯作者] *刘友平,研究员,博士生导师,从事中药质量标准化及药效物质基础研究,Tel:028-61800158,E-mail:lyp@cdutcm.edu.cn

[4] 罗珍,黄萍,郭重仪,等.猴头菇多糖增强免疫功能的实验研究[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(4):182.

[5] 陈燕,李世刚.中药多糖防治类风湿性关节炎的研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(1):202.

[6] 刘小燕.多糖抗感染作用的研究进展[J].热带病与寄生虫学,2006,4(2):117.

[7] 余丹凤,孔繁智,朱婉萍,等.黄芪多糖抗呼吸道绿脓杆菌感染的实验研究[J].中国中西医结合急救杂志,2007,14(2):76.

[8] 刘莉,李泳怡,潘育方,等.荔枝核多糖脱蛋白工艺考察[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(23):52.

[9] 吴梧桐,余品华,夏尔宁,等.银耳孢子多糖 TF-ATF-BTF-C 的分离、纯化及组成单糖的鉴定[J].生物化学与生物物理学报,1984,16(4):393.

[10] 张璐,翁立冬,刘莉,等.苯酚-硫酸法测定乌梅多糖含量[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(6):107.

[11] 郭欣,高向东,杨晓兵.酸性多糖中的葡萄糖醛酸与中性糖的含量测定[J].中国生化药物杂志,2004,25(2):100.

[12] 张惟杰.糖复合物生化研究技术[M].2版.杭州:浙江大学出版社,1999:40.

[13] Li X Z, Livermore D M, Nikaido H. Role of efflux pumps in intrinsic resistance of *Pseudomonas aeruginosa*: resistance to tetracycline, chloramphenicol, and norfloxacin [J]. Antimicrob Agents Chemother, 1994,38:1732.

[14] 徐叔云,卞如濂,陈修.药理实验方法学[M].3版.北京:人民卫生出版社,2000:1664.

[15] 朱明华,胡坪.仪器分析[M].4版.北京:高等教育出版社,2008:53.

[责任编辑 邹晓翠]

Analysis on Essential Oil from *Zanthoxylum bungeanum* and
Z. armatum by GC-MS-AMDIS
Combing with Kováts Retention Index

FAN Dan-qing, CEN Hong-ping, LIU Rong, LI Min, LIU You-ping*

(College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Breeding Base of State Key
Laboratory of Resources System Research and Development Utilization of Chinese Herbal Medicines
Co-constructioned by Ministry of Science and Technology and Sichuan Province, Chengdu 611137, China)

[Abstract] **Objective:** Study on volatile oil composition and relative content of *Zanthoxylum bungeanum* and *Z. armatum* from different origin. **Method:** The volatile oil was extracted by steam-stilling. The chemical constituents of the volatile oil were detected and analyzed by GC-MS-AMDIS combining with Kováts retention index. **Result:** A total of 86 compounds in the essential oils of eight batches were identified. The highest level compound of two batches of *Z. bungeanum* from Sichuan is linalool, which represented 36.25% and 30.91%, respectively. The highest level compound of two batches of *Z. bungeanum* from Shaanxi is limonene, which represented 15.63% and 17.23%, respectively. The highest level compound of *Z. armatum* is linalool, accounting for 71.74%-75.03%. **Conclusion:** The volatile oil of *Z. bungeanum* and *Z. armatum* is significantly different; *Z. bungeanum*, which come from Sichuan and Shaanxi may belong to two different chemical types.

[Key words] *Zanthoxylum bungeanum*; *Z. armatum*; volatile oil; GC-MS; AMDIS; retention index

花椒系芸香科植物花椒或竹叶花椒的干燥成熟果皮,具温中止痛、杀虫止痒的功效^[1],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]。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^[4-10]。

由于许多萜烯类化合物有着基本相同的质谱,因此,在对中药挥发油成分的定性过程中,仅仅依靠MS对化合物定性是不够的。Kováts保留指数在中药挥发油成分定性中发挥着重要作用^[11-13]。为了解不同产地花椒和竹叶花椒挥发油的组成结构,本文选用了具有代表性的不同产地的4批花椒和4个竹叶花椒,采用水蒸气蒸馏法提取挥发油,用气相色谱-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(Retention index, RI)对其化学成分进行检测分析,并确定各化学成分的相对含量。以期为花椒资源的进一步研究和开发提供参考。

1 材料

4批花椒和4个竹叶花椒在2012年10月至2013年3月分别于其产地购买。药材经成都中医药大学药学院严铸云教授鉴定,4批花椒均为芸香

科植物花椒 *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. 的干燥成熟果皮,4个竹叶花椒均为竹叶花椒 *Z. armatum* DC 的干燥成熟果皮。

2 方法

2.1 挥发油的提取 4批花椒和4批竹叶花椒粉末(过2号筛)各约20g,分别置于500mL圆底烧瓶中,各加蒸馏水200mL,浸泡2h,照《中国药典》2010年版一部(附录XD)挥发油测定甲法蒸馏得到挥发油,收集并低温保存备用。

2.2 测定条件 Agilent 7890A GC型气相色谱仪, Agilent 5975 MSD型质谱仪。色谱柱 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane (0.25 μm × 30 m × 0.25 mm)。程序升温 50℃,以 2℃·min⁻¹的速率升至 120℃,再以 5℃·min⁻¹的速率升至 240℃,保持 6min。载气 He,流速 1.0 mL·min⁻¹,分流比 30:1,气化温度 180℃,溶剂延迟 4.00 min。电离方式 EI 源,电子能量 70 eV,离子源温度 270℃,质量范围 m/z 50~600,扫描速度 0.5 s·dec⁻¹。

2.3 数据处理 数据分析在 ACPI Uniprocessor PC 计算机[AMD Sempron(tm) 145 Processor 处理器]上进行,所分辨的质谱在 NIST08 标准谱库中检索。结果见表1。C₈~C₂₀混合对照总离子流程图见图1,花椒、竹叶花椒挥发油总离子流程图见图2,3。

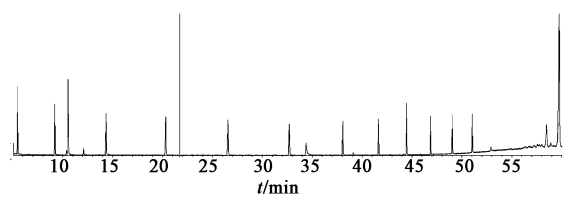


图1 C₈ ~ C₂₀混合对照品

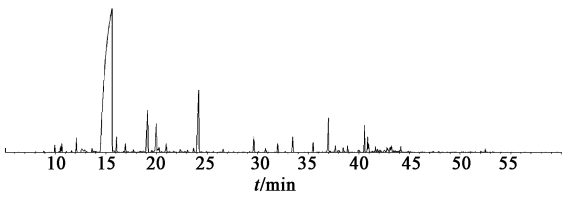


图3 竹叶花椒挥发油总离子流

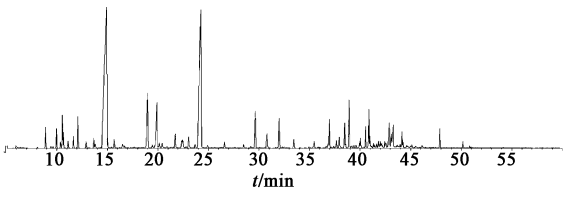


图2 花椒挥发油总离子流

3 结果

解析后的所有色谱峰采用总体积积分和归一化法得到各组分的定性、定量结果见表1,4批次的花椒样品和4批次 的竹叶花椒样品共定性、定量 86 个化合物。

表 1 花椒、竹叶花椒挥发油化学成分及相对含量

%

No.	<i>R_t</i>	中文名	英文名	分子式	花椒				竹叶花椒			
					四川会理	四川汉源	韩城王峰	韩城芝阳	四川米易	四川汉源	四川金阳	重庆江津
1	6.376	侧柏烯	3-thujene	C ₁₀ H ₁₆	—	—	0.25	0.21	0.12	—	0.04	—
2	6.589	α-蒎烯	α-pinene	C ₁₀ H ₁₆	—	—	1.83	1.48	0.19	—	—	—
3	8.091	β-水芹烯	β-phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	—	—	3.27	3.46	4.61	—	0.24	0.20
4	8.172	β-蒎烯	β-pinene	C ₁₀ H ₁₆	—	—	0.23	0.29	0.26	—	—	—
5	8.898	β-月桂烯	beta. -myrcene	C ₁₀ H ₁₆	0.77	0.92	6.50	5.80	1.31	0.06	0.32	0.16
6	9.415	α-水芹烯	α-phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	—	—	1.05	0.90	—	—	—	—
7	9.624	α-环氧蒎烷	α-pinene oxide	C ₁₀ H ₁₆ O	—	—	—	—	—	—	0.05	—
8	9.984	2-蒎烯	2-carene	C ₁₀ H ₁₆	0.49	0.85	3.82	3.37	0.66	0.29	0.92	0.50
9	10.389	间伞花烃	<i>m</i> -cymene	C ₁₀ H ₁₄	0.09	0.32	0.63	—	0.07	—	0.09	—
10	10.605	柠檬烯	limonene	C ₁₀ H ₁₆	1.33	1.46	15.63	17.23	6.95	0.24	0.97	0.75
11	10.690	桉树醇	eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O	1.00	0.65	2.73	4.02	0.16	0.35	0.67	0.35
12	11.125	顺式罗勒烯	trans-ocimene	C ₁₀ H ₁₆	0.32	0.31	3.43	3.21	0.07	—	0.10	—
13	11.638	罗勒烯	ocimene	C ₁₀ H ₁₆	0.56	0.54	1.52	1.34	0.20	0.07	0.17	—
14	12.138	γ-松油烯	γ-terpinene	C ₁₀ H ₁₆	0.84	1.46	5.96	5.38	1.15	0.62	1.32	0.82
15	12.614	二环[3.1.0]-2-甲基-5-异丙基-2-羟基己烷	5-isopropyl-2-methylbicyclo[3.1.0]hexan-2-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	0.39	0.45	0.15	0.46	0.44	—
16	12.904	(<i>S</i>)-氧化芳樟醇	linaloloxide	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.26	0.38	0.20	0.24	0.66	0.25	0.32	0.22
17	13.667	异松油烯	terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	0.35	0.48	1.75	1.53	0.86	0.15	0.31	0.19
18	13.798	顺-氧化芳樟醇	<i>cis</i> -linaloloxide	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.24	0.33	—	—	—	—	—	—
19	14.194	顺-β-松油醇	<i>cis</i> -β-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	0.31	0.30	—	—	—	—
20	14.899	芳樟醇	linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	37.10	30.91	5.60	4.26	71.74	72.86	72.39	75.03
21	15.152	脱氢芳樟醇	hotrienol	C ₁₀ H ₁₆ O	—	0.32	0.15	0.18	—	—	—	—
22	15.523	侧柏酮	thujone	C ₁₀ H ₁₆ O	—	—	—	—	0.46	—	0.17	0.29
23	15.790	反-1-甲基-4-异丙基-2-环己烯-1-醇	2-cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, <i>trans</i> -	C ₁₀ H ₁₈ O	0.24	0.44	0.95	0.73	0.20	0.60	0.32	0.18
24	16.775	顺-1-甲基-4-异丙基-2-环己烯-1-醇	2-cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, <i>cis</i> -	C ₁₀ H ₁₈ O	0.11	—	0.63	0.42	0.15	0.39	0.14	0.10

续表 1						%						
No.	R_i	中文名	英文名	分子式	花椒				竹叶花椒			
					四川 会理	四川 汉源	韩城 王峰	韩城 芝阳	四川 米易	四川 汉源	四川 金阳	重庆 江津
25	17. 741	(+)-香茅醛	(<i>R</i>)-(+)-citronellal	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	0. 32	0. 66	—	0. 12	0. 23	—
26	19. 121	(-)-4-萜品醇	<i>L</i> -terpinen-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	2. 69	4. 43	14. 45	13. 40	3. 07	3. 61	3. 72	2. 67
27	19. 455	隐品酮	cryptone	C ₉ H ₁₄ O	0. 07	0. 14	0. 95	0. 28	—	0. 10	—	—
28	19. 975	α -松油醇	α -terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	3. 90	3. 96	3. 89	6. 05	1. 24	2. 00	2. 18	1. 26
29	20. 083	桃金娘烯醛	myrtenal	C ₁₀ H ₁₄ O	—	—	—	—	0. 28	0. 13	0. 24	0. 24
30	20. 131	顺-3-甲基-6-异丙基-2-环己烯-1-醇	2-cyclohexen-1-ol, 3-methyl-6-(1-methylethyl)-, cis-	C ₁₀ H ₁₈ O	0. 10	—	0. 36	0. 21	—	0. 16	—	—
31	20. 233	桃金娘烯醇	myrtenol	C ₁₀ H ₁₆ O	—	—	—	—	—	0. 25	0. 25	0. 15
32	20. 927	反-3-甲基-6-异丙基-2-环己烯-1-醇	2-cyclohexen-1-ol, 3-methyl-6-(1-methylethyl)-, trans-	C ₁₀ H ₁₈ O	0. 08	—	0. 47	0. 48	—	0. 52	0. 13	—
33	21. 457	乙酸辛酯	octyl acetate	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	—	—	0. 19	0. 61	—	—	—	—
34	21. 730	顺-香芹醇	<i>cis</i> -carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	0. 27	1. 00	0. 28	0. 13	—	—	—	—
35	22. 389	橙花醇	nerol	C ₁₀ H ₁₈ O	0. 62	0. 56	0. 27	0. 22	0. 15	0. 07	0. 09	—
36	22. 507	反-香芹醇	<i>trans</i> -carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	0. 15	0. 47	0. 11	0. 17	—	—	—	—
37	22. 868	2-甲基-3-苯基-丙醛	propanal, 2-methyl-3-phenyl-	C ₁₀ H ₁₂ O	—	—	0. 30	0. 13	—	—	—	—
38	23. 104	右旋香芹酮	(<i>S</i>)-(+)-carvone	C ₁₀ H ₁₄ O	0. 31	0. 80	0. 28	0. 10	0. 08	0. 11	0. 10	—
39	23. 695	胡椒酮	piperitone	C ₁₀ H ₁₆ O	0. 31	0. 29	1. 66	1. 28	—	0. 25	0. 18	—
40	23. 989	2-乙酸苯乙酯	phenethyl acetate	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	—	—	0. 33	0. 43	0. 31	—	—	—
41	24. 313	乙酸芳樟酯	linalyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	19. 06	22. 09	0. 66	0. 54	0. 84	6. 01	5. 03	2. 19
42	25. 089	水芹醛	phellandral	C ₁₀ H ₁₆ O	0. 07	0. 15	0. 20	0. 16	—	—	—	—
43	25. 920	乙酸冰片酯	bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	—	—	0. 17	0. 14	—	—	—	—
44	26. 294	4-异丙基苯甲醇	cumin alcohol	C ₁₀ H ₁₄ O	—	—	0. 16	0. 06	—	—	—	—
45	26. 587	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-乙酸酯	3-cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0. 20	0. 37	0. 20	0. 16	—	0. 18	0. 10	—
46	29. 197	exo-2-羧基桉树脑乙酸酯	exo-2-hydroxycineole acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	0. 15	0. 23	0. 24	1. 06	—	—	—	—
47	29. 683	乙酸松油酯	terpinyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	3. 30	2. 38	4. 55	7. 16	0. 07	0. 86	0. 93	0. 27
48	30. 058	乙酸香茅酯	citronellyl acetate	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	—	—	0. 81	1. 01	—	—	—	—
49	30. 797	乙酸橙花酯	neryl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0. 93	0. 95	0. 19	0. 26	0. 08	0. 23	0. 27	—
50	32. 025	乙酸香叶酯	geranyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1. 92	1. 91	0. 66	0. 65	0. 15	0. 48	0. 53	—
51	32. 165	β -榄香烯	β -elemene	C ₁₅ H ₂₄	—	—	0. 63	0. 49	—	—	—	0. 29
52	33. 460	石竹烯	caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0. 88	0. 57	1. 24	1. 36	0. 90	0. 91	0. 72	0. 91
53	35. 468	α -石竹烯	alpha. -caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0. 73	0. 48	0. 33	0. 30	0. 38	0. 55	0. 42	0. 59
54	35. 829	香橙烯	aromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	—	—	0. 08	0. 08	—	—	—	—
55	36. 825	(1 α ,4 $\alpha\beta$,8 $\alpha\alpha$)1,2,3,4,4 α ,5,6,8 α -八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-异丙基-萜	naphthalene, 1,2,3,4,4 α ,5,6,8 α -octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1. alpha. , 4 α . alpha. , 8 α . alpha.)-	C ₁₅ H ₂₄	—	0. 19	0. 07	0. 10	—	—	—	—
56	36. 950	大根香叶烯 <i>D</i>	germacrene <i>D</i>	C ₁₅ H ₂₄	2. 70	1. 54	1. 17	0. 90	1. 38	1. 92	1. 14	1. 55
57	37. 136	β -芹子烯	β -selinene	C ₁₅ H ₂₄	—	—	—	—	—	—	—	0. 22

续表 1												%
No.	R_i	中文名	英文名	分子式	花椒				竹叶花椒			
					四川 会理	四川 汉源	韩城 王峰	韩城 芝阳	四川 米易	四川 汉源	四川 金阳	重庆 江津
58	37.565	α -芹子烯	α -selinene	$C_{15}H_{24}$	-	-	-	0.05	-	-	-	0.31
59	37.662	甘香烯	elixene	$C_{15}H_{24}$	0.71	0.45	0.32	0.24	0.27	0.37	0.15	0.28
60	37.932	α -衣兰油烯	α -muurolene	$C_{15}H_{24}$	0.41	0.64	0.31	0.26	-	0.06	0.05	-
61	38.015	雅榄蓝烯	eremophilene	$C_{15}H_{24}$	0.10	-	0.72	0.58	-	0.10	0.09	0.25
62	38.458	γ -杜松烯	γ -cadinene	$C_{15}H_{24}$	0.91	1.24	0.61	0.49	-	0.15	0.15	0.22
63	38.901	δ -杜松烯	δ -cadinene	$C_{15}H_{24}$	1.61	2.33	1.39	1.07	0.07	0.29	0.19	0.24
64	39.583	α -去氢菖蒲烯	alpha.-calacorene	$C_{15}H_{20}$	-	0.13	-	-	-	-	-	-
65	39.933	榄香醇	elemol	$C_{15}H_{26}O$	0.17	0.25	0.07	0.05	-	0.06	0.06	0.18
66	40.031	大根香叶烯 B	germacrene B	$C_{15}H_{24}$	0.53	0.53	0.27	0.32	-	0.04	-	-
67	40.531	反-橙花叔醇	trans-nerolidol	$C_{15}H_{26}O$	5.25	0.87	0.05	0.12	-	1.05	0.63	5.59
68	40.759	大根香叶烯 D -4-醇	germacrene D -4-ol	$C_{15}H_{26}O$	0.09	-	0.35	0.23	-	-	-	-
69	40.835	斯巴醇	spathulenol	$C_{15}H_{24}O$	0.46	1.78	-	-	0.11	0.57	0.49	0.39
70	40.946	环氧石竹烯	caryophyllene oxide	$C_{15}H_{24}O$	0.26	0.52	0.37	0.25	0.16	0.29	0.18	0.19
71	41.621	十六烷	hexadecane	$C_{16}H_{34}$	0.07	0.17	0.05	-	0.10	0.20	0.13	0.17
72	41.820	环氧化蛇麻烯 II	1, 5, 5, 8-tetramethyl-12-oxabicyclo[9. 1. 0] dodeca-3, 7-diene	$C_{15}H_{24}O$	0.12	0.32	0.08	0.04	-	0.12	0.09	0.09
73	41.911	(-)-斯巴醇	(-)-spathulenol	$C_{15}H_{24}O$	0.09	0.29	-	-	-	0.09	0.06	0.11
74	42.461	库贝醇	cubenol	$C_{15}H_{26}O$	0.12	0.35	0.06	0.05	-	-	-	-
75	42.579	g -桉叶油醇	g -eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	0.09	0.20	-	-	-	0.07	0.05	-
76	42.856	τ -杜松醇	tau.-cadinol	$C_{15}H_{26}O$	0.74	1.58	-	-	-	0.19	0.08	0.55
77	42.902	τ -衣兰油醇	tau.-muurolol	$C_{15}H_{26}O$	-	-	0.48	0.45	-	-	-	-
78	43.030	(-)- α -杜松醇	(-)- π -cadinol	$C_{15}H_{26}O$	-	-	0.08	0.08	-	-	-	-
79	43.083	β -桉叶油醇	β -eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	0.34	0.86	-	-	-	0.23	0.27	0.29
80	43.183	α -桉叶油醇	α -eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	-	-	-	-	-	0.44	0.46	0.49
81	43.254	α -杜松醇	α -cadinol	$C_{15}H_{26}O$	0.72	1.54	0.63	0.60	-	-	-	-
82	44.217	4, 8a-二甲基-6-异丙烯基-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢萘-2-醇	6-isopropenyl-4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-naphthalen-2-ol	$C_{15}H_{24}O$	0.13	0.64	-	-	-	0.18	0.09	0.31
83	45.128	金合欢醇	farnesol	$C_{15}H_{26}O$	0.08	0.13	0.05	0.06	-	-	-	0.11
84	47.886	金合欢醇乙酸酯	farnesol, acetate	$C_{17}H_{28}O_2$	0.12	0.63	0.10	0.13	-	-	-	-
85	50.178	西柏烯	cembrene	$C_{20}H_{32}$	0.18	0.22	0.07	0.09	-	-	-	-
86	51.266	9-十六碳烯酸乙酯	ethyl 9-hexadecenoate	$C_{18}H_{34}O_2$	-	-	-	-	-	-	-	0.12

已鉴定的 86 个化合物中,有 23 个化合物为花椒含有而竹叶花椒不含有,有 7 个化合物是竹叶花椒含有而花椒不含有。4 批花椒中,2 批四川产花椒含量最高的化合物为芳樟醇,其含量分别为 37.10% ,30.91% ;2 批陕西产花椒含量最高的化合物为柠檬烯,其含量分别为 15.63% ,17.23% 。4 批

竹叶花椒含量最高的化合物均为芳樟醇,其含量在 71.74% ~75.03% 。8 批挥发油样品中分别含有的烯类、醇类、酯类、酮类和醛类这 5 类化合物的相对含量见图 4。

4 讨论

花椒挥发油和竹叶花椒挥发油差异明显,4 批

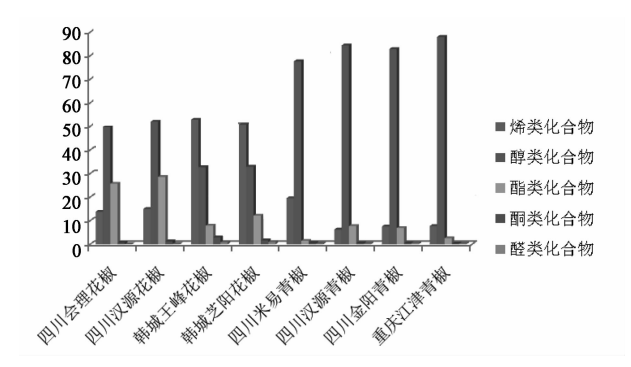


图 4 花椒、竹叶花椒挥发油中成分比较

花椒挥发油共含有 79 个化合物,而 4 批竹叶花椒挥发油共含有 63 个化合物,花椒挥发油所含成分相对复杂。其中,2 批四川产花椒挥发油含量最高的是醇类化合物,含量第 2 高的为酯类化合物,其次为烯类化合物;2 批陕西韩城市产花椒挥发油含量最高的是烯类化合物,含量第 2 高的为醇类化合物,其次为酯类化合物;4 批竹叶花椒挥发油含量最高的是醇类化合物,其含量在 77.63% ~ 87.98%。可见,花椒挥发油和竹叶花椒挥发油的组成结构之间差异显著。2 批四川产花椒挥发油的组成结构非常相似,2 批陕西韩城市产花椒挥发油的组成结构也非常相似,但是 2 批四川产花椒挥发油和 2 批陕西韩城市产花椒挥发油的组成结构之间差异明显。此结果提示,四川产花椒和陕西产花椒可能分属两个不同的化学型。这也和《本草纲目》^[14]将花椒分别记载为秦椒和蜀椒相符合,秦椒和蜀椒皆为今之芸香科植物花椒 *Z. bungeanum* Maxim.^[2]。基于此,在下一步研究中将加大样本量,对全国多个产地的花椒挥发油组成成分进行对比研究,同时对不同产地花椒的酰胺类、生物碱类等其他次生代谢产物的含量进行对比研究,最终确定不同产地花椒分属何种化学型,为完善花椒药材的质量标准并进一步开发利用花椒资源提供参考。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:148.

[2] 宋丽. 两基源中药花椒的质量等同性研究[D]. 成都:成都中医药大学,2011.

[3] 袁娟丽,王四旺. 花椒的化学成分及其药效学研究[J]. 现代生物医学进展,2010,10(3):552.

[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.

[5] Hu J, Shi X, Mao X, et al. Antinociceptive activity of Rhoifoline A from the ethanol extract of *Zanthoxylumnitidum* in mice [J]. Ethnopharmacolo,2013.

[6] 袁太宁,王艳琳,汪鋆植. 花椒挥发油抗宫颈癌 Hela 细胞作用研究[J]. 湖北民族学院学报:医学版,2008,25(3):26.

[7] Chen J J, Wang T Y, Hwang T L. Neolignans, a coumarinolignan, lignanderivatives, and a chromene: anti-inflammatory constituents from *Zanthoxylumavicennae* [J]. J Nat Products, 2008, 71 (2):212.

[8] Prakash B, Singh P, Mishra P K, et al. Safety assessment of *Zanthoxylumalatum* Roxb. essential oil, its antifungal, antiaflatoxin, antioxidant activity and efficacy as antimicrobial in preservation of *Piper nigrum* L. fruits [J]. Inter J of Food Microbiol, 2012, 153 (1/2):183.

[9] 马建旸,方定志. 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.

[10] 刘永英,王多宁,刘渊声,等. 花椒籽仁油对实验性高脂血症大鼠的防治作用[J]. 第四军医大学学报, 2007,28(5):411.

[11] 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.

[12] 杨帅,杨文文,胡金芳,等. 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.

[13] 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):66.

[14] 李时珍. 本草纲目. 下册[M]. 编校. 北京:华夏出版社,1999:1240.

[责任编辑 顾雪竹]