

不同贮藏年份新会陈皮中挥发性成分含量变化

胡继藤¹, 赵志敏¹, 唐铁鑫¹, 杨宜婷², 罗琥捷², 蒋林^{1*}
(1. 中山大学药学院, 广州 510006; 2. 无限极(中国)有限公司, 广州 510665)

[摘要] 目的:分析不同贮藏年份新会陈皮中挥发性成分的组成和含量,考察贮藏时间对新会陈皮中挥发性成分的影响。方法:采用 GC-MS 法测定了 1983-2012 年 22 批不同贮藏年份的新会陈皮样品,运用函数拟合方法对所得数据与年份的相关性进行了统计分析。结果:除 2-甲氨基-苯甲酸甲酯外,其他主要挥发油成分的含量未随贮藏年份增加而呈现下降趋势。 β -月桂烯与 2-甲氨基-苯甲酸甲酯峰的含量比值与贮藏年份的对数函数相关性达到 0.86 以上。结论:陈皮“陈久者良”的说法难以用其中挥发性成分含量变化来佐证,但是新会陈皮中 β -月桂烯峰与 2-甲氨基-苯甲酸甲酯含量比值对陈皮年份鉴别有参考意义,有助于完善广陈皮的质量控制。

[关键词] 新会陈皮; 气相色谱-质谱联用; 贮藏年份

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2014)09-0062-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014090062

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13422/j.cnki.syfjx.000050.html>

[网络出版时间] 2014-02-25 11:28

Content Variation of Volatile Components in Xinhui Citrus Reticulate
‘Chachi’ of Different Storage Time

HU Ji-teng¹, ZHAO Zhi-min¹, TANG Tie-xin¹, YANG Yi-ting², LUO Hu-jie², JIANG Lin^{1*}
(1. School of Pharmaceutical Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China;
2. Infinitus (China) Company Ltd, Guangzhou 510665, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the composition and content of volatile components of Xinhui Pericarpium Citri Reticulate (PCR) of different storage time. Investigate the influence of storage time on the volatile components. **Method:** Twenty-two samples of different storage time (from 1983 to 2012) were analyzed by GC-MS. The correlation of the data and the storage time was studied through statistical analysis by function fitting method. **Result:** The contents of the major components did not decrease dramatically with the storage time except 2-methylamino-benzoic acid methyl ester. It was found that the content ratio of β -myrcene to 2-methylamino-benzoic acid methyl ester changed logarithmically with the storage time. The correlation could reach more than 0.86. **Conclusion:** It was able to confirm that ‘longer storage time the better’ for the PCR with the change of the contents of volatile components. However the content ratio of β -myrcene to 2-methylamino-benzoic acid methyl ester supply evidence for the identification of storage time of Xinhui PCR, and will improve the quality control of Xinhui PCR.

[Key words] Xinhui Pericarpium Citri Reticulate; GC-MS; storage time

新会陈皮,即广陈皮,为芸香科植物茶枝柑的干燥成熟果皮^[1],是广东省传统著名道地药材,兼具

[收稿日期] 20131127(021)

[基金项目] 国家自然科学基金青年基金项目(81102782);2011 年中国博士后科学基金项目(2011M501368)

[第一作者] 胡继藤,硕士,从事中药质量控制研究,Tel:15920505480,E-mail:HuJT1989@163.com

[通讯作者] * 蒋林,研究员,从事中药资源的研究与开发,Tel:020-39943041,E-mail:lindersonjiang@163.com

“药”、“食”两用特色,味苦、辛,性温,能理气健脾、燥湿化痰^[2],主治脘腹胀满、食少吐泻、咳嗽痰多。广陈皮中主要含有黄酮类、挥发油、生物碱等成分,其中广陈皮的芳香气味异于其他地区产出的陈皮,是其独有品质的重要依据。

陈皮自古有“陈久者良”一说。由于贮藏年份越高的陈皮价格越高,导致了一些以低年份陈皮冒充高年份陈皮出售的现象出现。不同贮藏年份新会陈皮黄酮类成分含量有随贮藏年份增加而增加的趋势^[3-6],而挥发油总量随贮藏时间增加而降低^[7-9]。由于芳香的挥发性成分是广陈皮具有独特品质的重要成分,具有抗癌、抗菌等显著活性^[10-11],故本研究用 GC-MS 法对不同贮藏年份新会陈皮中挥发性成分进行测定,为完善广陈皮质量控制标准提供参考。

1 材料

22 批不同贮藏年份新会陈皮(2012, 2010, 2008, 2005, 2003, 2000, 1998, 1995, 1993, 1988, 1983 年 11 个贮藏年份,每个年份各 2 批样品)均于 2013 年购自新会市新宝堂公司,以上样品均经中山大学药学院生药及天然药物化学实验室蒋林研究员鉴定为茶枝柑 *Citrus reticulata* ‘Chachi’ 的干燥成熟果皮;Thermo TRACE DSQ 气质联用仪, DB5-MS 色谱柱(0.25 $\mu\text{m} \times 0.32 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$);挥发油提取器,电子调温电热套, Mettler Toledo AG285 型电子分析天平。萘对照品购自阿拉丁公司,其余试剂均为分析纯。

2 方法

2.1 供试品溶液制备 参照《中国药典》挥发油提取甲法提取得到不同年份新会陈皮挥发油,所得挥发油提取液经无水硫酸钠脱水后分别装入 10 mL 量瓶中,准确量取 1 mL 内标溶液(准确称取萘对照品 125 mg 用乙酸乙酯溶解定容于 25 mL 量瓶中,配制成为 5 g·L⁻¹溶液)分别加入各量瓶中,并用乙酸乙酯定容至 10 mL。

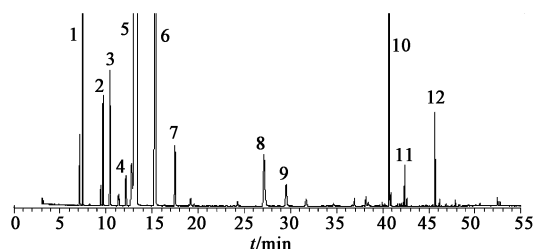
2.2 气相色谱-质谱联用仪分析条件 气相色谱: DB-5MS 石英毛细管柱(0.25 $\mu\text{m} \times 0.32 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$),载气为高纯氦气,进样量 1 μL ,分流比为 100:1,程序升温(柱温 60 $^{\circ}\text{C}$,停留 3 min,以 1 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 80 $^{\circ}\text{C}$,维持 10 min,再以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$)。

质谱条件:电离方式 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 280 $^{\circ}\text{C}$,接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,质量范围 m/z 30 ~ 550。仪器工作站为 Xcalibur 软件,质谱检索标准库为 NIST 库。

3 结果与讨论

3.1 不同年份新会陈皮表观性状观察 随贮藏年份增加,新会陈皮外表面颜色由青色和橘红色混杂逐渐加深变为深棕色,果皮内侧颜色也由白色逐渐加深变褐色。内侧碳水化合物明显减少、脱落,但各年份新会陈皮仍然芳香。

3.2 不同年份新会陈皮挥发性成分 GC-MS 定性与定量分析 图 1 为不同贮藏年份新会陈皮挥发油成分的总离子流色谱图,大部分色谱峰得以基线分离,通过在 NIST 库检索并与标准质谱图比较,推测鉴定出 12 个各批次共有的主要成分。



1. α -蒎烯; 2. β -蒎烯; 3. β -月桂烯; 4. 4-间-散花烯; 5. D-柠檬烯; 6. γ -松油烯; 7. 异松油烯; 8. 萘; 9. 松油醇; 10. 2-甲氨基-苯甲酸甲酯; 11. α -合欢烯; 12. 甜橙醛

图 1 新会陈皮挥发性成分 GC-MS 总离子流

为了能够准确反映不同年份新会陈皮中挥发油类各成分的含量变化,将陈皮挥发油中所不含有的成分萘作为内标物质加入到了所提取的挥发油中进行 GC-MS 分析,用于校正各次测定的化合物峰面积,各批次新会陈皮主要成分经内标校正后含量指数见表 1。从表中可以看出不同批次样品之间主要成分含量差异较大,可能与样品本身采收加工贮藏条件各不相同有关。在所有批次不同贮藏年份新会陈皮挥发油中,除内标物质萘外,含量最高的成分均为柠檬烯,其次为 γ -松油烯,其他含量较高的物质还有甜橙醛以及广陈皮所特有的成分 2-甲氨基-苯甲酸甲酯。

3.3 不同年份新会陈皮主要挥发性成分的变化规律 通过对不同贮藏年份新会陈皮挥发油中各主要成分的含量变化研究发现,有的成分如柠檬烯、 β -月桂烯等含量变化较为稳定,总体含量在波动中呈现略微增加趋势,还有的成分如 2-甲氨基-苯甲酸甲酯开始含量较高,之后随贮藏年份增加含量逐渐下降,经历一段波动后含量总体呈现下降趋势。见图 2。

从图中可以看出挥发油中各主要成分的含量随年份增长呈现波动变化,没有明显规律。对各主要成分含量指数与年份之间相关性进行比较后,通过

表 1 各贮藏年份各批次新会陈皮 GC-MS 分析各主要成分校正后峰面积

贮藏时间 /年	批次	α-蒎烯	β-蒎烯	β-月桂烯	4-间-散花烯	D-柠檬烯	γ-松油烯	异松油烯	萜	松油醇	2-甲基-苯甲酸甲酯	α-合欢烯	甜橙醛
1	1	0.11	0.09	0.12	0.45	5.63	1.33	0.08	1.00	0.03	0.80	0.06	0.31
	2	0.12	0.09	0.12	0.43	5.73	1.35	0.09	1.00	0.03	0.77	0.06	0.27
3	1	0.09	0.07	0.10	0.57	5.58	1.34	0.09	1.00	0.04	0.96	0.12	0.34
	2	0.08	0.06	0.10	0.50	5.31	1.31	0.09	1.00	0.05	0.97	0.12	0.34
5	1	0.06	0.05	0.08	0.47	4.36	1.02	0.07	1.00	0.03	0.69	0.07	0.24
	2	0.07	0.05	0.08	0.44	4.44	1.07	0.07	1.00	0.03	0.71	0.08	0.24
8	1	0.07	0.06	0.08	0.50	4.59	1.04	0.07	1.00	0.03	0.43	0.03	0.05
	2	0.06	0.06	0.08	0.53	4.49	1.02	0.07	1.00	0.03	0.40	0.03	0.05
10	1	0.08	0.06	0.10	0.47	4.78	1.08	0.08	1.00	0.03	0.35	0.02	0.04
	2	0.08	0.05	0.09	0.52	4.69	1.04	0.08	1.00	0.03	0.33	0.02	0.03
13	1	0.15	0.10	0.17	0.42	7.25	1.70	0.12	1.00	0.03	0.50	0.03	0.09
	2	0.15	0.11	0.17	0.37	7.13	1.71	0.12	1.00	0.03	0.49	0.03	0.08
15	1	0.11	0.08	0.13	0.53	6.38	1.42	0.10	1.00	0.03	0.72	0.07	0.19
	2	0.11	0.08	0.14	0.41	6.22	1.46	0.10	1.00	0.03	0.73	0.07	0.19
18	1	0.12	0.08	0.14	0.57	6.45	1.34	0.10	1.00	0.03	0.26	0.03	0.04
	2	0.12	0.08	0.15	0.50	6.46	1.38	0.10	1.00	0.03	0.24	0.03	0.04
20	1	0.30	0.19	0.34	0.08	14.26	3.07	0.23	1.00	0.03	0.42	0.10	0.16
	2	0.30	0.20	0.35	0.17	10.21	3.22	0.22	1.00	0.03	0.39	0.09	0.16
25	1	0.31	0.20	0.32	0.04	10.56	2.86	0.19	1.00	0.02	0.41	0.06	0.10
	2	0.31	0.21	0.33	0.15	11.48	2.98	0.19	1.00	0.02	0.39	0.06	0.09
30	1	0.12	0.06	0.10	0.77	5.27	0.80	0.07	1.00	0.02	0.21	0.03	0.09
	2	0.17	0.07	0.13	1.20	7.19	0.99	0.07	1.00	0.01	0.16	0.02	0.06

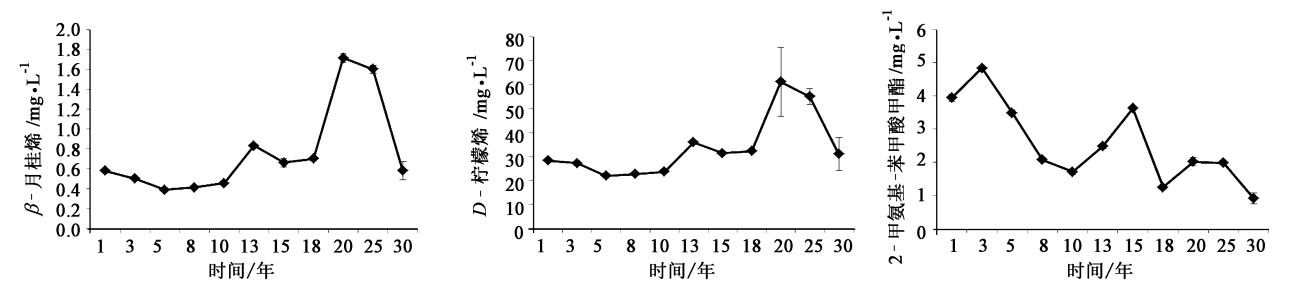


图 2 3 个新会陈皮挥发油中主要成分含量随贮藏时间的变化

各主要成分不同的组合,发现两种成分的含量比值变化随年份增长呈现较好的相关性,即β-月桂烯与2-甲基-苯甲酸甲酯(表 2)。

以含量比值作为横坐标,贮藏年数作为纵坐标,将各批次比值数据进行曲线函数拟合,得到 2 批样品拟合方程分别为 $Y = 10.738\ln(X) + 27.064 (R^2 = 0.7436)$; $Y = 10.118\ln(X) + 25.479 (R^2 = 0.8215)$ 。对数函数相关性(R)分别达到了 0.86,

0.91,如图 3。

除 2-甲基-苯甲酸甲酯外,新会陈皮主要挥发性成分的含量在长期贮藏过程中没有明显变化趋势。可能药材采收并炮制后,挥发性成分含量已经下降到稳定水平,在果皮浅表的挥发性成分损失后,包埋于干燥组织结构内部的挥发性成分在随后长时间贮藏中较难损失。通过新会陈皮挥发性成分含量变化难以对陈皮“陈久者良”理论加以佐证,但挥发

表 2 不同年份新会陈皮 GC-MS 分析结果中 β -月桂烯与 2-甲氨基-苯甲酸甲酯含量比值

贮藏时间 /年	第 1 批	第 2 批	贮藏时间 /年	第 1 批	第 2 批
1	0.14	0.15	15	0.18	0.19
3	0.11	0.10	18	0.54	0.59
5	0.11	0.11	20	0.80	0.91
8	0.20	0.20	25	0.78	0.84
10	0.26	0.27	30	0.50	0.81
13	0.33	0.34			

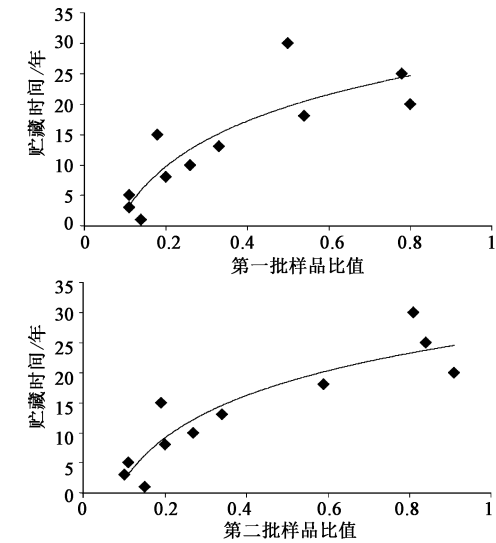


图 3 两批样品比值数据拟合函数

性成分随贮藏时间增加损失不显著,也说明陈久的陈皮中仍然保留了挥发性药效物质。

新会陈皮挥发油中 β -月桂烯与 2-甲氨基-苯甲酸甲酯的含量比值随贮藏时间增长逐渐升高,该比

值与贮藏年份的对数函数相关性良好,可为新会陈皮年份鉴别提供一定依据。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 一部. 北京:中国医药科技出版社,2010:132.

[2] 薛芳,许占明. 中国药物大全. 中药卷[M]. 北京:人民卫生出版社,2005.

[3] 周欣,孙素琴,黄庆华. FT-IR 对陈皮储存年限的鉴别研究[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(1):66.

[4] 郑国栋,蒋林,杨雪,等. 不同贮藏年限广陈皮黄酮类成分的变化规律研究[J]. 中成药,2010,32(6):90.

[5] 易伦朝,谢培山,梁逸曾,等. GC-MS 和 HPLC 对陈皮“陈久者良”的验证[J]. 中国药学杂志,2005,40(21):1610.

[6] 林林,林子夏,莫云燕,等. 不同年份新会陈皮总黄酮及橙皮苷含量动态分析[J]. 时珍国医国药,2008,19(6):1432.

[7] 周欣,黄庆华,莫云燕,等. GC/MS 对不同年份新会陈皮挥发油的分析[J]. 中药材,2009,32(1):31.

[8] 严寒静. 不同贮存时间广陈皮挥发油的成分分析[J]. 时珍国医国药,2005,16(3):218.

[9] 王坚,韦正,陈鸿平,等. 源于同一植株陈皮挥发油成分动态变化规律研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(3):73.

[10] Cosentino S, Tuberoso CIG, Pisano B, et al. *In-vitro* antimicrobial activity and chemical composition of Sardinian Thymus essential oils [J]. Lett Appl Microbiol, 1999, 29(2):130.

[11] Barel S, Segal R, Yashphe J. The antimicrobial activity of the essential oil from Achillea fragrantissima[J]. J Ethnopharmacol, 1991, 33(1/2):187.

[责任编辑 邹晓翠]

欢迎订阅 2014 年《中国中医药信息杂志》

《中国中医药信息杂志》是由国家中医药管理局主管、中国中医科学院中医药信息研究所主办的中医药学术期刊。1994 年创刊,2002 年,被中国科学技术信息研究所的“中国科技论文统计源期刊”收录,成为中国科技核心期刊。随着期刊影响力的不断提升,已相继被《中国科学引文数据库》、波兰《哥白尼索引》、美国《化学文摘》、美国《乌利希期刊指南》、《世界卫生组织西太平洋地区医学索引》及英国《农业与生物科学研究中心文摘》、英国《全球健康》等知名检索系统收录。

本刊是中医药行业一本独具特色的学术期刊,其内容较全面地反映了我国中医药发展水平。主要栏目有:中医动态、专题论坛、改革与管理、中医药信息学、流行病学调查、临床论著、实验研究、中药研究与开发、临床报道、专家经验、临证心得、思路与方法、中医教育、医院药学、综述等。

本刊为月刊,大 16 开国际开本,136 页,国内外公开发行,每册定价 10 元,全年 120 元。国内邮发代号:82-670;国外代号:M4564。也可直接汇款至本刊编辑部订阅。地址:北京市东直门内南小街 16 号《中国中医药信息杂志》编辑部,邮编:100700,电话:010-64014411-3278, E-mail:Lxx@mail.cintcm.ac.cn。