

文章编号:1000-582X(2004)05-0038-03

中药枳实与枳壳挥发油成分对比分析*

廖凤霞^{1,2}, 辛龙涛^{1,2}, 陈华¹, 夏之宁¹

(1. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400030; 2. 太极集团有限公司 重庆 400010)

摘要:采用水蒸气蒸馏法提取枳实与枳壳挥发油,用GC-MS对其成分进行定性、定量对比分析。鉴定出枳实挥发油成分中的15个化合物,占提取所得挥发油总量的93.81%。主要成分为柠檬烯(41.20%)、芳樟醇(26.10%)、异松香烯(7.32%)、1,3,3-三甲基-2-乙烯基-环己烯(5.56%)。鉴定出枳壳挥发油成分中的51个化合物,占提取所得挥发油总量的99.87%,主要成分为柠檬烯(40.90%)、芳樟醇(13.13%)、2-十一烷酮(10.80%)、 γ -松油烯(8.66%)。研究结果表明枳实与枳壳挥发油的化学成分大部分相似,柠檬烯是枳实、枳壳具有理气作用的物质基础。

关键词:枳实;枳壳;挥发油

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

枳实为芸香科乔木酸橙 *Citrus aurantium* L.、枸橘(枳) *Poncirus trifoliata* (L). Raf. 或香橼 *Citrus Wilsonii* Tanaka. 的未成熟果实。枳壳为这些植物接近成熟的果实。主产于四川、福建、江苏、湖南、浙江、江西等地。枳壳与枳实性味、归经、功能、主治相同,其味苦、辛、酸,微寒;归脾、胃、大肠经^[1]。临床中用于破气消积和化痰散痞。中医理论认为枳实性沉而立下,枳壳性浮而立上;枳实主入脾肾,破气作用较强,能消积除痞,导滞通便;而枳壳主入脾肺,以行气宽中除胀为主^[2]。目前文献多将枳实与枳壳的化学成分等同论述^[3],但枳实与枳壳的中药药理有细微差异。笔者认为其药理的异同根源于化学成分的差异。为寻求枳实与枳壳功效异同的物质基础,探讨其药理的同—性与差异性,对枳实、枳壳的临床组方用药进行指导,利用GC-MS对枳实与枳壳的挥发油的化学成分进行了对比分析,并对其成分差异引起的药理异同进行了探讨。

1 实验部分

1.1 枳实与枳壳挥发油的提取

枳实与枳壳购于重庆中药材市场,经太极集团涪陵制药厂质检中心鉴定为芸香科植物枳实与枳壳。均采

用水蒸气蒸馏法提取精油。枳实与枳壳所得提取物均为淡黄色油状液体。枳实中挥发油含量为0.64%(mL/g),枳壳中挥发油含量为1.0%(mL/g)。

1.2 仪器与实验条件

气相色谱-质谱联用仪为GC-17A & GCMS-QP5050A(日本岛津公司)。气相色谱条件:色谱柱为DD-17A50%的苯-聚硅氧烷30 m × 0.5 mm × 0.25 μ m弹性石英毛细管柱,柱温50 $^{\circ}$ C(保持1 min),以5 $^{\circ}$ C/min升温至80 $^{\circ}$ C,再以2 $^{\circ}$ C/min升温至200 $^{\circ}$ C,然后保持至分析完成;汽化室温度250 $^{\circ}$ C;载气为高纯度氦气;柱前压52.43 × 10³ Pa;载气流量1.5 mL/min;进样量1 μ L;分流比1:50。质谱条件:离子源为电喷雾离子源;离子源温度为230 $^{\circ}$ C;电子能量70 eV;质量范围:20~400 m/z。根据谱库检索鉴定各峰对应组分的结构,并对色谱峰用面积归一法进行计算,求取各组分的百分含量。

2 实验结果

枳实挥发油经质谱分析,共鉴定出15个化合物,占挥发油总量的93.81%;枳壳挥发油共鉴定出51个化合物,占挥发油总量的99.87%。两种提取物的主要成分

* 收稿日期:2003-12-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20175038);教育部“高校青年教师奖”(教人司[2002]123)资助研究;重庆大学研究生创新实践基地基金资助项目

作者简介:廖凤霞(1974-),女,重庆人,重庆大学硕士研究生,执业药师,主要从事中药化学研究。

对比,见图 1、图 2,各峰对应化合物名称见表 1。

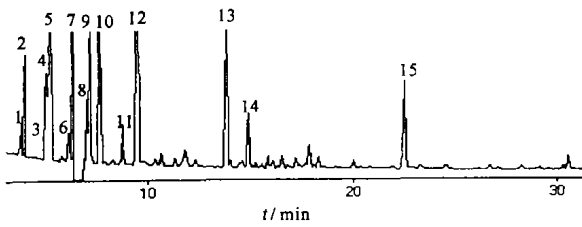


图 1 枳实挥发油的 GC-MS 总离子流色谱图

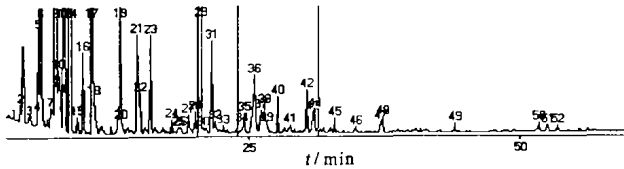


图 2 枳壳挥发油的 GC-MS 总离子流色谱图

表 1 枳实与枳壳挥发油成分与含量

化合物	枳 实		枳 壳	
	峰号	含量/ %	峰号	含量/ %
4 - thujanol	—	—	1	0.12
α - phellandrene	1	0.35	—	—
α - pinene	2	1.52	2	0.70
sabinen	3	1.07	3	0.12
β - pinene	4	1.10	4	0.93
β - myrcene	5	2.67	5	3.63
α - terpinene	6	0.68	—	—
3 - cyclohexen - 1 - ol, 4 - methyl - 1 - [1 - methylethyl] - , acetate	—	—	6	0.28
limonene	7	41.20	7	40.90
octanal	—	—	8	0.29
β - phellandrene	—	—	9	0.43
1, 3, 6 - octatriene, 3, 7 - dimethyl -	8	0.47	10	0.27
1, 3, 7 - octatriene, 3, 7 - dimethyl -	—	—	11	0.88
benzene, 1 - methyl - 3 - [1 - methylethyl] -	9	0.94	12	2.87
γ - terpinene	10	3.95	13	8.66
1 - octanol	—	—	14	0.15
cyclohexene, 1 - methyl - 4 - [1 - methylethylidene] -	11	7.32	15	0.70
linalool	12	26.10	16	13.13
3 - cyclohexen - 1 - ol, 4 - methyl - 1 - [1 - methylethyl] -	13	0.56	—	—
α - terpineol	14	0.32	—	—
cyclohexene, 2 - ethenyl - 1, 3, 3 - trimethyl -	15	5.56	—	—
nonanol	—	—	17	0.35
1 - nonanol	—	—	18	1.31
isothujol	—	—	19	0.17
3 - cyclohexen - 1 - ol, 4 - methyl - 1 - [1 - methylethyl] -	—	—	20	1.19
decanal	—	—	21	0.47
α - terpineol	—	—	22	1.31
nerol	—	—	23	0.24
1 - decanol	—	—	24	0.12
2 - cyclohexen - 1 - ol, 2 - methyl - 5 - [1 - methylethenyl] - , trans	—	—	25	0.16

续表 1

化合物	枳 实		枳 壳	
	峰号	含量/ %	峰号	含量/ %
2 - undecanol	—	—	26	0.41
1, 6 - octadien - 3 - ol, 3, 7 - dimethyl -	—	—	27	0.40
2 - undecanone	—	—	28	10.80
acetic acid, decyl ester	—	—	29	0.11
bornyl, acetate	—	—	30	1.35
2 - cyclohexen - 1 - one, 2 - methyl - 5 - [1 - methylethenyl] - , [R] -	—	—	31	0.18
copaene	—	—	32	0.13
cyclohexaen, 1 - ethenyl - 1 - methyl - 2, 4 - bis[1 - methylethenyl]	—	—	33	0.13
phenol, 2 - methyl - 5 - [1 - methylethyl] -	—	—	34	0.46
n - decanoic acid	—	—	35	2.48
2 - dodecanone	—	—	36	0.32
β - caryophyllene	—	—	37	0.53
dodecanal	—	—	38	0.16
2, 6 - octadien - 1 - ol, 3, 7 - dimethyl - , acetate, [E] -	—	—	39	0.43
cedrene	—	—	40	0.13
germacrene	—	—	41	0.58
spino[5,5]undec - 2 - ene, 3, 7, 7 - trimethyl - 11 - methylene	—	—	42	0.37
2 - tridecanone	—	—	43	0.27
δ - cadinene	—	—	44	0.21
1, 6, 10 - dodecatrien - 3 - ol, 3, 7, 11 - trimethyl - , [s - (2)] -	—	—	45	0.12
1H - cycloprop[e]azulen - 7 - ol, decahydro - 1, 1 - trimethyl - 4 - methylene -	—	—	46	0.14
caryophyllene oxide	—	—	47	0.27
2 - pentadecanone, 6, 10, 14 - trimethyl -	—	—	48	0.11
n - capric acid n - heptyl ester	—	—	49	0.16
dodecanal	—	—	50	0.27
phytol	—	—	51	0.14

说明:一为枳实与枳壳中不含该化合物

3 讨论

枳实、枳壳属于理气药,具有化痰作用。中医认为气是肺腑组织生理功能的体现,理气药具有调节胃肠运动、松弛支气管平滑肌、利胆等作用^[4]。柠檬烯(limonene)对离体的大肠、子宫、末梢血管有收缩作用^[3];同时具有镇咳、祛痰、抗菌和溶胆结石等生理活性^[5-6]。通过其药理分析,笔者认为柠檬烯是枳实、枳壳具有理气作用的物质基础。据中药药理作用与归经关系的统计分析,止咳、化痰、平喘药入肺经,该类药物的有效成分对机体的作用部位、作用范围在肺部^[7],则枳实、枳壳具有化痰作用的有效成分作用部位与作用范围在肺部。这说明柠檬烯在肺部能产生药效作用。枳实、枳壳挥发油主要含极性小、脂溶性大,并具有挥发性的小分子药物。从药物代谢动力学的角度分析,肾主要排泄极性高、水溶性大的物质,脂溶性大的药物在肾小管内易被再吸收;而肺部是气体或某些挥

发性药物的主要排泄器官^[8]。因此枳实、枳壳挥发油可从肺部排泄,柠檬烯是挥发油的主要成分,可能易在肺部排泄。枳壳中挥发油的含量是枳实的 1.56 倍,柠檬烯的含量是枳实的 1.55 倍,其含量枳壳均高于枳实。柠檬烯易在肺部分布和排泄的推断与枳壳性浮而立上,主入脾肺相一致。枳实性沉而立下,主入脾肾,这可能是枳实中极性强的有效成分含量高于枳壳。

枳壳与其他疏肝利胆、清利湿热的中药组方后,用于治疗胆石症的使用频率较高^[9]。有文献报道柠檬烯有溶胆结石的作用^[6]。枳实虽然也含有柠檬烯,但一般没有用于治疗胆石症。据本研究,枳壳中柠檬烯含量高于枳实,由此可知治疗胆石症时采用枳壳的疗效好于枳实,为临床中仅使用枳壳治疗胆石症提供了依据。芳樟醇(linalool)是枳实与枳壳挥发油的重要成分之一,分别为 26.10% 和 13.13%。由此可知,芳樟醇在枳实生长成为枳壳的过程中含量变化较大。芳樟醇为链状单萜,具有防腐抗菌、抗病毒、镇静的作用^[5]。枳实挥发油能显著减少醋酸引起的小鼠扭体反应次数及小鼠自发活动次数,表现了一定程度的镇痛作用和中枢抑制作用^[10],此作用可能与芳樟醇相关。而枳壳挥发油可能也有相似作用,但芳樟醇含量降低,其作用程度会有所降低。芳樟醇也是枳实与枳壳药理相似的物质基础。2-十一烷酮(2-undecanone)(10.80%)为枳壳挥发油中新增的化学成分,是天然杀虫剂,其是否是引起枳实、枳壳挥发油药理差异性的因素,有待进一步研究。

4 结 论

枳实与枳壳挥发油的化学成分大体相似,相同的

化合物共有 10 种,占枳实挥发油总量的 86.66%,枳壳挥发油总量的 71.91%。其中 9 种是分子式为 $C_{10}H_{16}$ 的单萜化合物,另一种为单萜的含氧衍生物芳樟醇。枳壳挥发油中萜烃的含氧衍生物的数量与含量均高于枳实挥发油。柠檬烯是枳实与枳壳挥发油中含量最高的成分,分别为 41.20% 和 40.90%。柠檬烯是枳实、枳壳具有理气作用的物质基础。它在枳壳、枳实中的含量高低,可能是其归经分别属于脾肺与脾肾这细微差异的根本原因。

参考文献:

- [1] 方文贤,宋崇顺,周立孝. 医用中药药理学 [M]. 北京:人民卫生出版社,1998.
- [2] 苗明三,王智民. 对药的化学药理与临床 [M]. 北京:军事医学科学出版社,2002.
- [3] 郑虎占. 中药现代研究与应用(第 4 卷) [M]. 北京:学苑出版社,1998.
- [4] 陈奇. 中药药理研究方法学 [M]. 北京:人民卫生出版社,1993.
- [5] 孙文基,绳金房. 天然活性成分简明手册 [M]. 北京:中国医药科技出版社,1998.
- [6] 宿树兰. 枳壳的研究进展 [J]. 中药材,2001,24(3): 222-224.
- [7] 郭立玮. 中药药物动力学方法与应用 [M]. 北京:人民卫生出版社,2002.
- [8] 钱之玉. 药理学 [M]. 北京:中国医药科技出版社,2000.
- [9] 周祯祥,伍晓萍. 胆石症的临床用药分析 [J]. 湖北中医杂志,1997,19(4): 25.
- [10] 胡盛珊,王大元,邱萍,等. 枳实有效成分的药理活性比较 [J]. 中草药,1994,26(8): 419-421.

Analysis of the Constituents of Volatile Oil From Fructus Aurantii Immaturus and Fructus Aurantii as Traditional Chinese Medicine

LIAO Feng-xia^{1,2}, XIN Long-tao^{1,2}, CHEN Hua¹, XIA Zhi-ning¹

(1. Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. Taiji Group Limited Company, Chongqing 400010, China)

Abstract: The volatile oil extracts with water vapor distillation from Fructus Aurantii Immaturus and Fructus Aurantii, which has been identified by GC-MS. Fifteen compounds in the volatile oil from Fructus Aurantii Immaturus are identified, which accounted for 93.81% of whole volatile oil. The several majority of compounds are limonene (41.20%), linalool (26.10%), terpineol (7.32%) and cyclohexene, 2-ethenyl-1,3,3-trimethyl (5.56%). Fifty-one compounds in the volatile oil from Fructus Aurantii are identified, which accounted for 99.87% of whole volatile oil. The several majority of compounds are limonene (40.90%), linalool (13.13%), 2-undecanol (10.80%) and γ -terpinen (8.66%). The volatile oil from Fructus Aurantii Immaturus and Fructus Aurantii are similar. Limonene is the foundation to explain the function of relieving qi in Fructus Aurantii Immaturus and Fructus Aurantii.

Key words: Fructus Aurantii Immaturus; Fructus Aurantii; volatile oil

(编辑 张 苹)