

基于便携 GC-MS 和 HS/SPME-GC×GC-TOF MS 分析化州橘红与广西橘红成分差异

李凯旋¹, 黄罗旭¹, 吴曼曼², 徐经纬³, 谭国斌⁴, 罗思凡³, 周 振¹

(1. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广东省大气污染在线源解析系统工程技术研究中心, 广东 广州 510632;

2. 华南理工大学环境与能源学院, 发光材料与器件国家重点实验室, 广东省大气环境与污染控制重点实验室, 广东 广州

510006; 3. 广东省麦思科学仪器创新研究院, 广东 广州 510530; 4. 广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州 510530)

摘要: 为探究不同产地橘红挥发性成分之间的差异, 本研究采用便携气相色谱-质谱(GC-MS)和顶空固相微萃取结合全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOF MS)技术分析化州橘红和广西橘红的挥发性成分。结果表明, 便携 GC-MS 只能初步区分化州橘红和广西橘红, 不能确定化州橘红的特征标志物; 利用主成分分析法(PCA)和正交偏最小二乘法(OPLS-DA)对 GC×GC-TOF MS 实验数据进行处理, 根据 $|p(\text{corr})|>9$ 和 $|p|>0.06$ 结合 $VIP>1.1$, 共筛选出 10 种化州橘红标志物。该研究为化州橘红药材的质量评价与鉴定提供了依据, 也为其他中药质量评价提供了方法参考。

关键词: 橘红; 便携气相色谱-质谱; 全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOF MS); 顶空固相微萃取(HS/SPME); 化学计量学分析

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)05-0631-09

doi: 10.7538/zpxb.2024.1007

Analysis of Composition Differences between Huazhou Citri Grandis Exocarpium and Guangxi Citri Grandis Exocarpium Based on Portable GC-MS and HS/SPME-GC×GC-TOF MS

LI Kai-xuan¹, HUANG Luo-xu¹, WU Man-man², XU Jing-wei³, TAN Guo-bin⁴, LUO Si-fan³, ZHOU Zhen¹

(1. Guangdong Provincial Engineering Research Center for On-line Source Apportionment System of Air Pollution, Institute of Mass Spectrometry and Atmospheric Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Atmospheric Environment and Pollution Control, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. Guangdong MS Institute of Scientific Instrument Innovation, Guangzhou 510530,

China; 4. Guangzhou Hexin Analytical Instrument Company Limited, Guangzhou 510530, China)

Abstract: The volatile components of Citri Grandis Exocarpium from Huazhou (CGEH) and Guangxi (CGEG) were analyzed by portable gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOF MS) combined with headspace solid-phase microextraction (HS/SPME). Due to its limited

separation ability, the portable GC-MS can identify only 8 chemicals in CGEH and 4 chemicals in CGEG and is not able to determine any marker compounds which can distinguish CGEH over CGEG. While the merit of GC×GC-TOF MS is strong separation ability, allowing the identification of 304 chemicals in CGEH and CGEG, of which 261 chemicals are reported for the first time. Among them are 52 compounds only detected in CGEH, 81 ones unique in CGEG, and 171 detected in both CGEH and CGEG. The volatile components in CGEH and CGEG are classified into 17 and 19 types, respectively. The contents of alkene aromatics, hydrocarbons and alcohols in both CGEH and CGEG are relatively high. The principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares (OPLS-DA) were further performed on the MS data obtained by GC×GC-TOF MS. The results indicated that there is basically no difference from different batches of fruits in the same region, while have obvious differences between CGEH and CGEG. Among these different components, 10 compounds including 3,4-diethyl-1,1'-biphenyl, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-1,2-cyclohexanediol, 1-dodecanol, α -ethylidene-benzeneacetaldehyde, 3,8-dimethyl-undecane, tetradecanal, 2-methyl-tridecane, 5-methyl-2(5H)-furanone, tetraethylene glycol, sabinol in CGEH are screened out with the values of Pearson correlation coefficient $|p(\text{corr})|>0.9$, $|p|>0.06$ and variable influence on projection (VIP) value >1.1 . On the other hand, several marker compounds, such as cedrane, hibaene, 1,3,5-tris(methylene)-cycloheptane, (E)-longipinane, 1,1,6,6-tetramethylspiro[4.4]nonane, 2-(4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,8a-hexahydro-2-naphthalenyl)-2-propanol, γ -gurjunene, [1S-(1 α ,4 α ,7 α)]-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4,9,9-tetramethyl-4,7-methanoazulene, (2R,5S)-2-methyl-5-(prop-1-en-2-yl)-2-vinyltetrahydrofuran, copaene, spathulenol, β -elemene, sativene, N-[4-bromo-n-butyl]-2-piperidinone, eremophilene, 10 α -eremophilane, oleyl alcohol, trifluoroacetate, and selinane are picked up in CGEG. These results proved that GC×GC-TOF MS can identify markers of Citri Grandis Exocarpium, while portable GC-MS can not. These markers can help to distinguish CGEH from others and provide references to quality evaluation of Citri Grandis Exocarpium.

Key words: Citri Grandis Exocarpium; portable gas chromatography-mass spectrometry; comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOF MS); headspace solid-phase microextraction (HS/SPME); chemometric analysis

化橘红, 又称化州柚, 是茂名化州市的道地中药材, 广东省“十大珍稀中药材”品种之一, 已有1500多年的种植历史, 因化痰奇效而得到国内外医学家的认可, 有“南方人参”和“一片值一金”的美誉, 且在化州的产量和功效远高于其他地区^[1]。与取材于橘的橘红不同, 化橘红取材于芸香科植物化州柚(*Citrus grandis* ‘Tomentosa’)或柚(*Citrus grandis* (L.) Osbeck)^[2]未成熟或近成熟的干燥外层果皮, 人们习惯将“化橘红”中药材及其原料植物统称为化橘红。目前, 药材市场上的化橘红种类繁多, 不同产地间的组分差异较大, 因此, 开展化橘红产地鉴别并找出特征标志物具有重要意义。

橘红中主要的有效成分为挥发油、黄酮、香豆素类化合物和多糖^[3], 各产地的成分含量不

同。芦海生等^[4]采用DNA条码技术和超高效液相色谱(UPLC)对2个不同产地的橘红进行区分; 高泽林等^[5]采用高效液相色谱(HPLC)测定不同基原、不同规格化橘红中柚皮苷、野漆树苷的含量, 得出了不同化橘红之间的差异。为了比较广西引种栽培与道地产区广东化州化橘红的成分差异, 王晓峰等^[6]采用水蒸气蒸馏法和液相色谱-质谱(LC-MS)法分别测定广西陆川县、百色市、南宁市、广东化州市种植的橘红中挥发油成分, 分析得出道地产地化州与陆川、南宁的共有成分差异较小, 而与百色相差较大; 周伟明等^[7]采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术检测和区分毛橘红和光橘红的挥发性物质, 还采用近红外光谱技术对不经任何化学处理的原始样品(毛橘红、光橘红、伪品)进行直接检测, 通过聚

类分析法和主成分分析法对样品进行定性分析, 实现了化橘红的快速无损鉴别^[8]。

目前常用的中药鉴别方法中, UPLC 和 DNA 条码技术通常需要复杂的前处理过程, 耗时较长; 近红外光谱技术的测试灵敏度较低, 相对误差较大; GC-MS 在分析复杂体系样品时存在基质干扰大及共流出严重等问题。

全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOF MS)具有峰容量大、分离能力强、灵敏度高、定性准确等优点^[9]; 便携 GC-MS 具有检测速度快的优点。鉴于此, 本研究拟采用便携 GC-MS 和 GC×GC-TOF MS 分析化州橘红和广西橘红, 找出两者之间的差异物质, 以实现有效鉴别。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

便携式 GC-MS2000 搭配便携式顶空进样装置(HSP1000)、GGT0620 全二维气相色谱-质谱联用仪: 广州禾信仪器股份有限公司产品; CTC RTC1200 全自动多功能在线前处理进样器: 瑞士 CTC 公司产品; Arrow 1.10 mm DVB/Carbon WR/PDMS 固相微萃取头(膜厚 120 μm): 广州智达实验室科技有限公司产品; 高速粉碎机: 浙江屹立工贸有限公司产品。

1.2 主要材料与试剂

橘红样品: 由国药集团冯了性(佛山)药业有限公司提供, 分别来自广东省茂名市化州市(CGEH)和广西省(CGEG), 每种样品 6 个批次, 共 12 个。将 0.5 g 经粉碎机粉碎的橘红药材放入 20 mL 顶空瓶中, 密封保存。

1.3 实验条件

1.3.1 便携 GC-MS 色谱条件: DB-5 色谱柱(6 m×0.1 mm×0.4 μm); 进样口温度 250 ℃, 解吸温度 250 ℃; 分流比 50 : 1; 载气(氦气)流速 0.2 mL/min; 程序升温: 初始温度 50 ℃, 保持 1 min, 以 35 ℃/min 升至 120 ℃, 再以 120 ℃/min 升至 260 ℃, 保持 2.5 min; 顶空进样方式, 采样 1 min, 预解吸 0.5 min, 解吸进样 0.5 min, 热吹扫 2 min, 分离 4.17 min。

质谱条件: 电子轰击(EI)源, 离子源温度 200 ℃, 接口温度 250 ℃, 检测器电压-1 250 V, 采集范围 m/z 40~400。

1.3.2 GC×GC-TOF MS 气相色谱条件: 进样温度 240 ℃; 分流比 30 : 1; DB-WAX 一维色谱

柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm), DB-17MS 二维色谱柱(2.3 m×0.18 mm×0.18 μm); 载气为氦气; 柱流量 1 mL/min; 程序升温: 起始温度 40 ℃, 保持 1 min, 以 3 ℃/min 升温至 241 ℃, 保持 10 min。

调制器条件: 采用固态热调制器, 选择 HV 调制柱(1.3 m×0.25 μm), 调制周期 6 s。

飞行时间质谱条件: EI 源, 电离能量 70 eV, 灯丝发射电流 200 μA, 离子源温度 230 ℃, 接口温度 250 ℃, 倍增器电压-1 850 V, 采集范围 m/z 50~500, 采集速率 100 谱/s。

1.4 数据处理

便携 GC-MS 数据: 采用 GC-MS 处理软件(广州禾信, V1.0)通过对每个化合物的质谱图进行 NIST17 谱库比对检索以实现定性鉴定; GC×GC-TOF MS 数据: 采用全二维数据处理工作站软件 Canvas(雪景科技, V2.5.0)对信噪比大于 20 的峰自动识别, 通过对每个化合物的质谱图进行 NIST17 谱库比对检索以实现定性鉴定, 其中选择正、反匹配度均大于 800 的化合物; 采用 C7~C30 正构烷烃标准溶液(1 mg/L)进行保留指数(retention index, RI)测定。

2 结果与讨论

2.1 保留指数结果

为获得 RI 并表征仪器系统的状况, 采用液体进样方式将 1 μL C7~C30 正构烷烃标准溶液注入进样口中, 按照 1.3.2 节条件操作, 结果示于图 1 和表 1。

2.2 便携 GC-MS 分析结果

本实验采用便携 GC-MS 对 2 个产地的橘红样品进行检测, 发现谱图基本一致, 示于图 2。从谱图可见, 化州橘红中检出的化合物较多, 且 2 种橘红的最高峰均在 3.1 min 左右, 为柠檬烯, 但在化州橘红中的响应强度明显高于广西橘红, 推断化州橘红的柠檬烯含量较高; 4 min 后, 在化州橘红中还检出檀香醇, 而广西橘红中无物质检出。通过对数据进行定性分析, 罗勒烯、3-萜烯、β-蒎烯、2,5-十八碳二炔酸甲酯、檀香醇这 5 种物质只在化州橘红中检出, 可作为区分化州橘红与广西橘红的差异化合物, 列于表 2。

2.3 GC×GC-TOF MS 分析结果

本实验采用 GC×GC-TOF MS 检测到化州

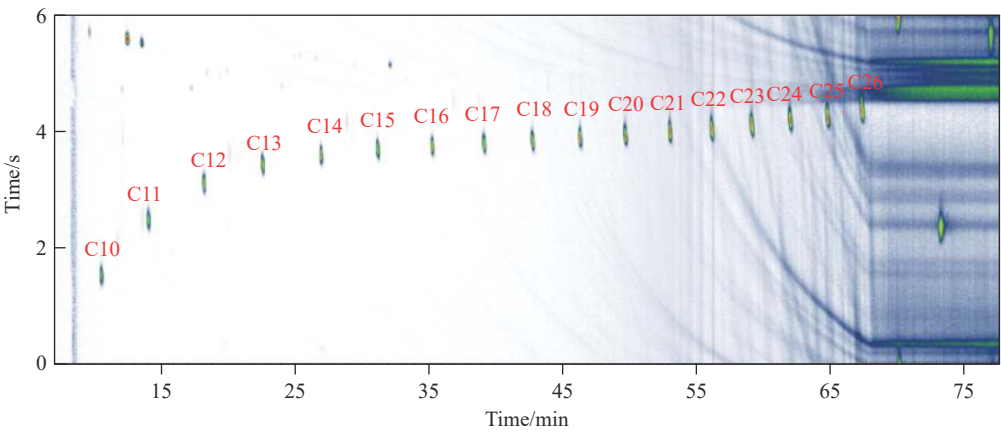


图1 C7~C30 正构烷烃色谱图
Fig. 1 Chromatogram of C7-C30 *n*-alkanes

表1 保留指数表
Table 1 List of retention index

序号 No.	名称 Name	化学式 Chemical formula	CAS号 CAS number	一维保留时间 1D retention time/min	二维保留时间 2D retention time/s	保留指数 Retention index	
						测定值 Actual value	文献值 ^[10] Document value
1	癸烷	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	10.61	1.49	1000	1000
2	十一烷	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4	14.11	2.47	1100	1100
3	十二烷	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	18.31	3.05	1200	1200
4	十三烷	C ₁₃ H ₂₈	629-50-5	22.71	3.36	1300	1300
5	十四烷	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	27.01	3.56	1400	1400
6	十五烷	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	31.21	3.67	1500	1500
7	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	15716-08-2	35.31	3.72	1600	1600
8	十七烷	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	39.21	3.74	1700	1700
9	十八烷	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3	42.91	3.78	1800	1800
10	十九烷	C ₁₉ H ₄₀	629-92-5	46.41	3.85	1900	1900
11	二十烷	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8	49.81	3.89	2000	2000
12	二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	629-94-7	53.01	3.97	2100	2100
13	二十二烷	C ₂₂ H ₄₆	629-97-0	56.11	4.02	2200	2200
14	二十三烷	C ₂₃ H ₄₈	638-67-5	59.11	4.10	2300	2300
15	二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	646-31-1	62.01	4.16	2400	2400
16	二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	629-99-2	64.81	4.02	2500	2500
17	二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	630-01-3	67.41	4.34	2600	2600

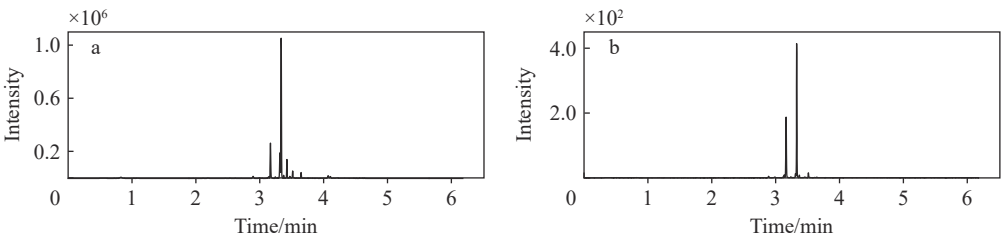
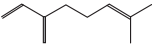
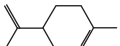
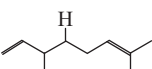
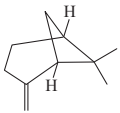
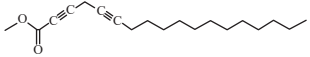
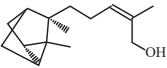
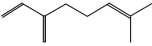
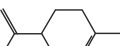


图2 化州橘红(a)和广西橘红(b)的便携 GC-MS 色谱图
Fig. 2 Chromatograms of CGEH (a) and CGEG (b) by portable GC-MS

表 2 2 种橘红的挥发成分
Table 2 Volatile components of two kinds of Citri Grandis Exocarpium

类别 Category	化合物 Compound	结构式 Chemical structure	CAS号 CAS number	保留时间 Retention time/min	峰面积 Peak area	匹配度 Matching degree
化州橘红	月桂烯		123-35-3	3.163	134523	773
	丙基苯		527-84-4	3.311	13813	806
	柠檬烯		138-86-3	3.328	493213	821
	罗勒烯		13877-91-3	3.368	10057	768
	3-蒎烯		13466-78-9	3.420	56508	848
	β-蒎烯		18172-67-3	3.466	10796	748
	2,5-十八碳二炔酸甲酯		57156-91-9	3.509	27755	633
广西橘红	檀香醇		115-71-9	4.098	12801	683
	月桂烯		123-35-3	3.159	5703	747
	丙基苯		527-84-4	3.305	5912	784
	柠檬烯		138-86-3	3.324	180133	810
	丙烯基甲苯		7399-49-7	3.507	7247	799

橘红中 223 种挥发性物质, 其中烯烃类含量最高, 占比为 25.56%~47.55%(6 批次样品的平均含量为 43.09%), 醇类占比为 16.05%~27.96%(平均含量为 19.04%), 芳烃类占比为 15.44%~19.27%(平均含量为 18.19%); 在广西橘红中检测出 252 种物质, 烯烃类含量最高, 占比为 43.07%~45.62%(平均含量为 44.4%), 芳烃类占比为 21.44%~22.49%(平均含量为 22.1%), 醇类占比为 11.65%~12.68%(平均含量为 12.25%)。

化州橘红和广西橘红的 GC×GC-TOF MS 色谱图示于图 3。可见, 2 种橘红中的化合物种类差异较小, 主要成分均为烯烃类物质, 这与便携 GC-MS 的分析结果一致。另外发现, 广西橘红同样含有罗勒烯、3-蒎烯、β-蒎烯、2,5-十八碳二炔酸甲酯、檀香醇这 5 种物质, 但响应强度低于化州橘红, 这与便携 GC-MS 结果不一致, 表明便携 GC-MS 只能实现对 2 个产地橘红的初步鉴别。

进一步对 GC×GC-TOF MS 结果进行分析, 化州橘红和广西橘红中的物质种类差别较小, 但化州橘红的部分成分含量较广西橘红高, 如柠檬烯、α-蒎烯、石竹烯; 2 种橘红中柠檬烯、β-蒎烯、石竹烯、γ-松油烯、γ-杜松烯的含量均较高。其中, 化州橘红和广西橘红中柠檬烯的平均含量分别为 8.58%、5.64%, 柠檬烯具有平喘、镇咳、抗变性炎症和化痰之功效^[11], 临床上用于治疗胆囊炎^[12], 由此可以推测, 化州橘红的止咳化痰效果好于广西橘红的可能原因是柠檬烯含量不同。γ-杜松烯具有抗菌、杀菌、祛痰的作用^[13], 是橘红止咳化痰的功效成分, 2 种橘红中的 γ-杜松烯含量均为 3.3%左右; α-蒎烯也具有明显的镇咳和祛痰作用^[11]; 石竹烯有活泼猛烈的丁香气味, 具有消炎^[14]、止痛、麻痹、暖身、缓解胃炎等作用, 对橘红止咳化痰功效起到了一定的作用, 另外, 还具有对皮肤和组织的抚慰功效^[15]。广西橘

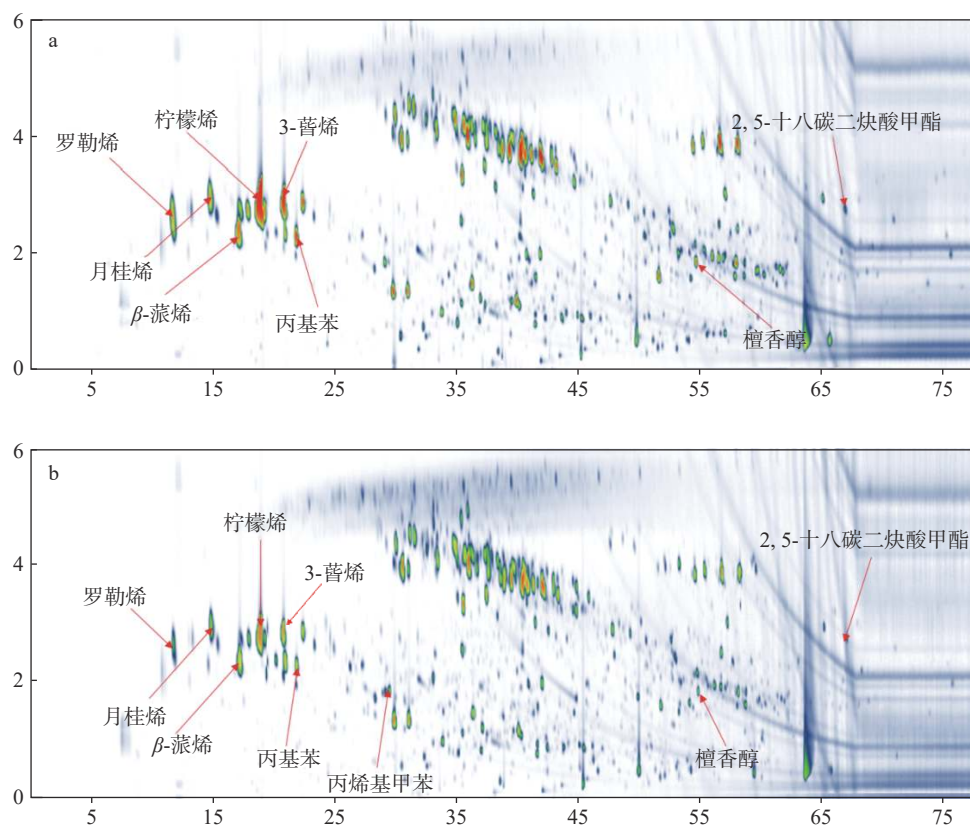


图3 化州橘红(a)和广西橘红(b)的 GC×GC-TOF MS 色谱图
Fig. 3 Chromatograms of CGEH (a) and CGEG (b) by GC×GC-TOF MS

红中含有 2,3,5-三甲基吡嗪,其是一种高档香料,具有浓郁的烤花生或马铃薯香气,常用作结核、抗惊厥药物和抗菌剂^[16],对止咳化痰作用较小。

2.4 化学计量学分析

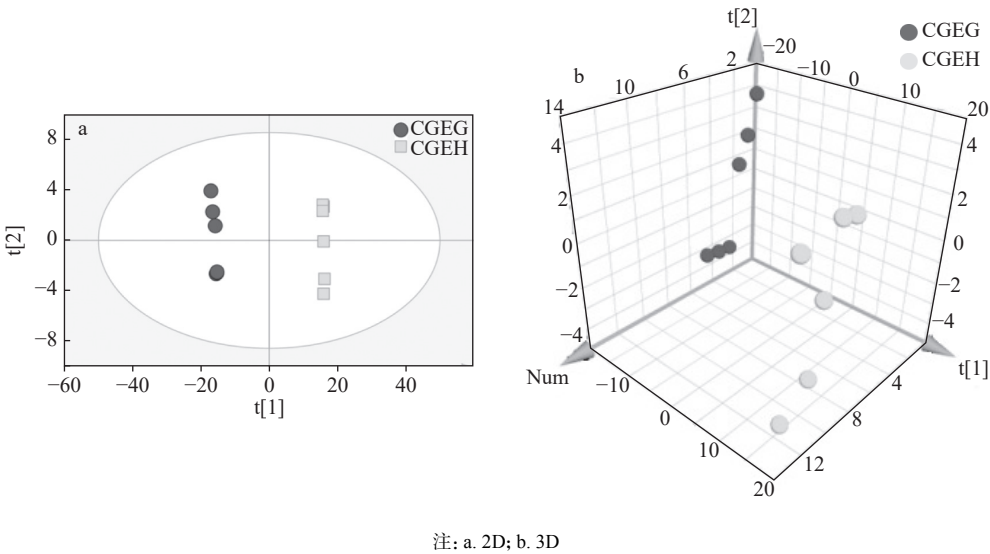
化学计量学用于优化化学测量过程,并最大限度地从化学测量数据中提取有用信息^[17-18]。主成分分析(PCA)是一种无监督的多元统计方法,可以在最大程度保留数据原始信息的基础上区分样本^[19],是一种常用且有效的信息压缩方法,可将大量信息(变量)压缩为几个新的虚拟变量以简化问题。正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)是一种有监督的多元统计方法,可提取有利于样本分类的变量信息,减少系统噪声干扰,提高分类效率^[20]。

为找出化州橘红与广西橘红的特征成分,对从 12 个橘红样品中检测到的成分进行 PCA,结果示于图 4。可以看出,相同产地、不同批次橘红的成分基本无差异,但成分含量存在些许波动。从图 4a 可以看出,化州橘红和广西橘红所含的挥发性成分存在明显差异。

进一步利用 OPLS-DA 提取模型的变量投影重要度值(VIP),找出 $|p(\text{corr})| > 0.9$ 和 $|p| > 0.06$ 结合 $VIP > 1.1$ 的化合物,共发现了化州橘红中 10 种特有的挥发性物质,结果列于表 3。同时,模型参数 R^2 的模拟值均大于 Q^2 的模拟值,且 Q^2 回归线的截距为 -0.45 ,小于 0.718 ,示于图 5,表明模型不存在过拟合现象,证明了数据统计分析的有效性。

3 结论

本研究利用便携 GC-MS 和顶空固相微萃取与全二维气相色谱-飞行时间质谱相结合分析化州橘红和广西橘红的挥发性成分,发现便携 GC-MS 只能对 2 种橘红进行初步鉴别,不能找出差异化合物。对全二维气相色谱-飞行时间质谱的检测数据进行 PCA 和 OPLS-DA;基于 $|p(\text{corr})|$ 、 p -value 与 VIP 值筛选出化州橘红中含有的 10 种特征性成分,分别是 3,4-二乙基苯、1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己烷-1,2-二醇、十二醇、 α -亚乙基-苯乙醛、3,8-二甲基-十一烷、十四醛三聚



注：a. 2D；b. 3D

图 4 橘红的 PCA 得分图

Fig. 4 PCA score plots of Citri Grandis Exocarpium

表 3 化州橘红和广西橘红中的特有化合物

Table 3 Specific compounds in CGEH and CGEG

类别 Category	序号 No.	化合物 Compound	CAS号 CAS number	VIP值 VIP value
化州橘红	1	3,4-二乙基联苯 3,4-Diethyl-1,1'-biphenyl	61141-66-0	1.56
	2	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己烷-1,2-二醇 1-Methyl-4-(1-methylethenyl)-1,2-cyclohexanediol	1946-00-5	1.50
	3	十二醇 1-Dodecanol	112-53-8	1.42
	4	α -亚乙基-苯乙醛 α -Ethylidene-benzeneacetaldehyde	4411-89-6	1.37
	5	3,8-二甲基-十一烷 3,8-Dimethyl-undecane	17301-30-3	1.33
	6	十四醛三聚物 Tetradecanal	124-25-4	1.27
	7	2-甲基十三烷 2-Methyl-tridecane	1560-96-9	1.26
	8	5-甲基-2(5H)-呋喃酮 5-Methyl-2(5H)-furanone	591-11-7	1.22
	9	三缩四乙二醇 Tetraethylene glycol	112-60-7	1.22
	10	桉醇 Sabinol	3310-02-9	1.10
广西橘红	1	雪松烷 Cedrane	13567-54-9	1.73
	2	亥巴烯 Hibaene	2359-73-1	1.67
	3	1,3,5-三(亚甲基)环庚烷 1,3,5-tris(Methylene)-cycloheptane	68284-24-2	1.64
	4	长叶蒎烷 (E)-Longipinane	—	1.61
	5	四甲基螺[4.4]壬烷 1,1,6,6-Tetramethylspiro[4.4]nonane	74054-92-5	1.60
	6	六氢-四甲基-萘甲醇 2-(4a,8-Dimethyl-1,2,3,4,4a,8a-hexahydro-2-naphthalenyl)-2-propanol	29484-47-7	1.59
	7	愈创木二烯 γ -Gurjunene	22567-17-5	1.57

续表

类别 Category	序号 No.	化合物 Compound	CAS号 CAS number	VIP值 VIP value
	8	广藿香烯 [1S-(1 α ,4 α ,7 α)]-1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-1,4,9,9-tetramethyl-4,7-methanoazulene	514-51-2	1.56
	9	2-甲基-5-丙-烯-基-2-乙烯基四氢呋喃 (2R,5S)-2-Methyl-5-(prop-1-en-2-yl)-2-vinyltetrahydrofuran	54750-69-5	1.56
	10	古巴烯 Copaene	18252-44-3	1.56
	11	桉油烯醇 Spathulenol	6750-60-3	1.56
	12	榄香烯 β -Elemene	515-13-9	1.55
	13	苜蓿烯 Sativene	3650-28-0	1.55
	14	N-[4-溴正丁基]-2-哌啶酮 N-[4-Bromo- <i>n</i> -butyl]-2-piperidinone	195194-80-0	1.54
	15	佛术烯 Eremophilene	10219-75-7	1.53
	16	艾里莫芬烷 10 α -Eremophilane	3242-05-5	1.52
	17	乙酸-唑基醇-三氟酯 Oleyl alcohol-trifluoroacetate	—	1.52
	18	塞利南 Selinane	30824-81-8	1.51

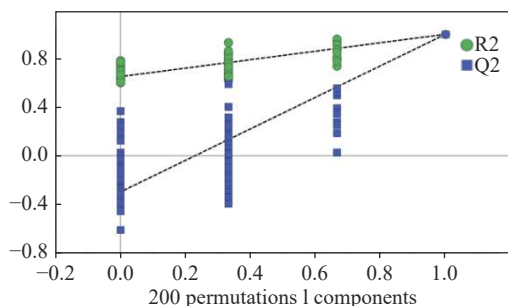


图5 统计分析的模型交互验证图

Fig. 5 Model interaction verification diagram of statistical analysis

物、2-甲基十三烷、5-甲基-2(5H)-呋喃酮、三缩四乙二醇、沙比诺。本研究可为化州橘红的快速鉴别提供依据,为橘红中有效成分及其香气成分的进一步研究提供基础,同时也为其他中药材的鉴别提供思路。

参考文献:

- [1] 杨建宇,李杨彦知,范竹雯,郑绍明,柳越冬,祝庆明,严雪梅,陆锦锐,张朝杰,张德鸿,魏素丽,祝之友. 道地药材化橘红的研究近况[J]. 光明中医, 2020, 35(4): 626-628. YANG Jianyu, LI Yangyanzhi, FAN Zhuwen, ZHENG Shaoming, LIU Yuedong, ZHU Qingming, YAN Xue-mei, LU Jinrui, ZHANG Chaojie, ZHANG Dehong, WEI Suli, ZHU Zhiyou. Recent research situation of genuine regional drug tangerine[J]. Guangming Journal of Chinese Medicine, 2020, 35(4): 626-628(in Chinese).
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[M]. 2020年版. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
- [3] 莫小路, 蔡岳文, 曾庆钱. 中药化橘红的研究进展[J]. 食品与药品, 2007, 9(6): 39-41. MO Xiaolu, CAI Yuewen, ZENG Qingqian. Research advance on Citrus Grandis 'tomentosa'[J]. Food and Drug, 2007, 9(6): 39-41(in Chinese).
- [4] 芦海生, 李婷, 姜丹, 孙宇峰, 常晓茜, 胡小松, 刘春生. 基于DNA条形码、UPLC及色度学方法鉴定与评价化橘红[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(20): 4 419-4 425. LU Haisheng, LI Ting, JIANG Dan, SUN Yufeng, CHANG Xiaoxi, HU Xiaosong, LIU Chunsheng. Identification and evaluation of Citrus grandis based on DNA barcode, UPLC and chromaticity method[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2019, 44(20): 4 419-4 425(in Chinese).
- [5] 高泽林, 张晓营, 麦宝愉, 林霞婷, 方家祺, 钟嘉锐, 詹若挺, 肖凤霞. 不同基原和规格化橘红的质量差异分析[J]. 中国药房, 2022, 33(7): 825-829. GAO Zelin, ZHANG Xiaoying, MAI Baoyu, LIN Xiaoting, FANG Jiaqi, ZHONG Jiarui, ZHAN Ruoting, XIAO Fengxia. Analysis of quality difference of different specifications and different origins of Citri grandis exocarpium[J]. China Pharmacy, 2022, 33(7): 825-829(in Chinese).

- Chinese).
- [6] 王晓峰, 陈德斌, 刘美, 覃睿, 江泽权, 黄小琼, 甘凤琼, 李良波, 黄荣韶. 利用 GC-MS 法测定不同产地化橘红的挥发油成分[J]. 大众科技, 2019, 21(10): 32-34, 76.
WANG Xiaofeng, CHEN Debin, LIU Mei, QIN Rui, JIANG Zequan, HUANG Xiaoqiong, GAN Fengqiong, LI Liangbo, HUANG Rongshao. Using GC-MS method to determine the volatile oil composition of *Citrus Grandis tomentosa* in different origin[J]. Popular Science & Technology, 2019, 21(10): 32-34, 76(in Chinese).
- [7] 周伟明, 刘浩, 郑海. 基于 HS-SPME-GC-MS 快速分析毛橘红和光橘红挥发性成分[J]. 黑龙江医药, 2022, 35(4): 745-747.
ZHOU Weiming, LIU Hao, ZHENG Hai. Rapid analysis of volatile substances in *Citrus Grandis* 'tomentosa' and *Citrus grandis* (L.) osbeck based on HS-SPME-GC-MS[J]. Heilongjiang Medicine Journal, 2022, 35(4): 745-747 (in Chinese).
- [8] 周伟明, 刘浩, 王玲, 梁颖, 郑海. 基于近红外与主成分分析化橘红的快速无损鉴别[J]. 海峡药学, 2020, 32(11): 55-58.
ZHOU Weiming, LIU Hao, WANG Ling, LIANG Ying, ZHENG Hai. Rapid and non-destructive identify *Citrus grandis* exocarpium by NIRs and PCA[J]. Strait Pharmaceutical Journal, 2020, 32(11): 55-58(in Chinese).
- [9] 李沃颖, 卢思捷. 使用全二维气相色谱-飞行时间质谱仪分析茶叶挥发性香味成份探究[J]. 广东化工, 2022, 49(23): 223-226.
LI Woying, LU Sijie. Analysis of volatile aroma components of tea by full two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometer[J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(23): 223-226(in Chinese).
- [10] LU X, ZHU X, GAO R, TANG H, PEI C, WANG H, XIAO J. Chemometrics-assisted analysis of chemical impurity profiles of tabun nerve agent using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2022, 1685: 463-463.
- [11] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物有效成分手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 668-669.
- [12] VIEIRA A J, BESERRA F P, SOUZA M C, TOTTI B M, ROZZA A L. Limonene: aroma of innovation in health and disease[J]. Chemico-Biological Interactions, 2018, 283: 97-106.
- [13] 樊钰虎, 周刚, 张璐, 陈小燕, 李翠萍. 连钱草挥发油化
- 学成分的气相色谱-质谱分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(13): 41-44.
- FAN Yuhu, ZHOU Gang, ZHANG Lu, CHEN Xiaoyan, LI Cuiping. Analysis on chemical components of volatile oils from *glechoma longituba* by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2010, 16(13): 41-44(in Chinese).
- [14] 唐小江, 黄华容, 方铁铮, 杨翠平, 张援, 吴邦华, 许实波. 毛大丁草根止咳化痰活性成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2003, 28(5): 426-429.
TANG Xiaojia, HUANG Huarong, FANG Tiezheng, YANG Cuiping, ZHANG Yuan, WU Banghua, XU Shibo. The antitussive and de-sputum essential substance from the root of *Gerbera piloselloides* and its analytical compositions[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2003, 28(5): 426-429(in Chinese).
- [15] TANG Q, XU F, WEI X, GU J, QIAO P, ZHU X, YIN S, OUYANG D, DONG J, YAO J, WANG Y, CHEN J. Investigation of β -caryophyllene as terpene penetration enhancer: role of stratum corneum retention[J]. Eur J Pharm Sci, 2023, 183: 106-106.
- [16] 卫洁, 孙斌, 王立志, 张广军, 李新, 郭鸽, 陈祥, 卢鹏, 张凯. 2,3,5-三甲基吡嗪的合成研究进展[J]. 山东化工, 2014, 43(9): 32-34.
WEI Jie, SUN Bin, WANG Lizhi, ZHANG Guangjun, LI Xin, GUO Ge, CHEN Xiang, LU Peng, ZHANG Kai. Progress in synthesis of 2,3,5-trimethylpyrazine[J]. Shandong Chemical Industry, 2014, 43(9): 32-34(in Chinese).
- [17] JALALVAND A R. Chemometrics in investigation of small molecule-biomacromolecule interactions: a review [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 181: 478-493.
- [18] HUANG Y, WU Z, SU R, RUAN G, DU F, LI G. Current application of chemometrics in traditional Chinese herbal medicine research[J]. Journal of Chromatography B, 2016, 1026: 27-35.
- [19] COZZOLINO D, POWER A, CHAPMAN J. Interpreting and reporting principal component analysis in food science analysis and beyond[J]. Food Analytical Methods, 2019, 12(11): 2469-2473.
- [20] MEHMOOD T, AHMED B. The diversity in the applications of partial least squares: an overview[J]. Journal of Chemometrics, 2016, 30(1): 4-17.

(收稿日期: 2024-01-12; 修回日期: 2024-03-29)