

不同产地佛手 GC 指纹图谱及 4 种成分测定

刘 盼¹, 雷素娟², 唐 鹏¹, 田 吉^{1*}

(1. 西南医科大学药学院, 四川 泸州 646000; 2. 西南医科大学附属医院肝胆外科, 四川 泸州 646000)

摘要: 目的 建立不同产地佛手 *Citrus medica L.* var. *sarcodactylis* Swingle 的 GC 指纹图谱, 并测定 4 种成分的含有量。

方法 佛手乙酸乙酯溶液的分析采用 DB-5 毛细管柱 ($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$) ; 进样口温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$; 检测器温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$; 载气氮气体积流量 3 mL/min ; 进样方式分流进样; 分流比 $25:1$; 进样量 $0.5\text{ }\mu\text{L}$; 程序升温条件以 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 为起始温度, 保持 1 min , 后以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 1 min , 再以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 5 min 。理论板数按柠檬烯峰计算不低于 100 000。应用 SPSS 19.0 软件对其进行聚类分析及主成分分析。**结果** 27 批样品指纹图谱中有 11 个共有峰, 相似度均大于 0.9。 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬烯、 γ -松油烯分别在 $0.404\text{--}1.010\text{ }\mu\text{g}$ ($r = 0.9995$)、 $0.278\text{--}0.695\text{ }\mu\text{g}$ ($r = 0.9995$)、 $10.708\text{--}26.770\text{ }\mu\text{g}$ ($r = 0.9996$)、 $2.845\text{--}7.113\text{ }\mu\text{g}$ ($r = 0.9996$) 范围内线性关系良好, 平均加样回收率 (RSD) 分别为 96.12% (1.42%)、98.53% (1.92%)、97.43% (1.21%)、97.24% (1.19%)。主成分分析提取了 2 个主成分, 累计贡献率达 86.769%。**结论** 该方法准确稳定, 重复性好, 可用于佛手的质量控制。

关键词: 佛手; GC 指纹图谱; α -蒎烯; β -蒎烯; 柠檬烯; γ -松油烯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2018)11-2491-06

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2018.11.026

Establishment of GC fingerprints of *Citrus medica* and determination of four constituents

LIU Pan¹, LEI Su-juan², TANG Peng¹, TIAN Ji^{1*}

(1. School of Pharmacy, Southwest Medical University, Luzhou 646000, China; 2. Department of Hepatobiliary Surgery, the First Affiliated Hospital of Southwest Medical University, Luzhou 646000, China)

KEY WORDS: *Citrus medica L.* var. *sarcodactylis* Swingle; GC fingerprints; α -pinene; β -pinene; limonene; γ -terpinene

佛手是芸香科柑橘属植物佛手 *Citrus medica L.* var. *sarcodactylis* Swingle 的干燥成熟果实, 又称佛手柑、五指橘等, 具疏肝理气、和胃止痛、燥湿化痰的功效, 可用于肝胃气滞、胸肋胀痛、胃脘痞满、食少呕吐、咳嗽痰多等症^[1]。佛手在我国已有多年种植历史, 现主要分布在广东、浙江、四川、云南、福建等地, 其中以广佛手、浙佛手和川佛手最为著名^[2]。佛手有着柑橘属一贯的浓郁香气, 其香气主要来源于其中的挥发油成分, 也是近年来研究较多的药效成分之一。对佛手挥发油的质量控制研究具有较强的实用性, 现已发现其具有抑

菌^[3]、抗抑郁^[4]、治疗哮喘^[5]及抑制体内外 B-16 黑色素瘤生长^[6-7]等多重药理作用。

气质联用结果表明, 佛手挥发油中, 柠檬烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯和 γ -松油烯含有量较高^[8-10]。崔红花等^[11]应用 HPLC 指纹图谱结合主成分聚类分析法研究了佛手及属间药用植物的亲缘关系; 吴春蓉等^[12]利用相同技术比较了不同产地佛手的差异, 但对于不同产地佛手挥发油的研究目前还未见报道。本研究首次结合 4 种分析方法对 6 个产地共 27 批次佛手的挥发油进行研究, 采用同一气相色谱方法, 同时测定 4 种挥发性成分含有量和建立指

收稿日期: 2018-04-22

基金项目: 四川省泸州市科技局重点项目 [2011-S-31 (3/3)]

作者简介: 刘 盼 (1993—), 女, 硕士生, 研究方向为中药制备工艺与质量控制。E-mail: 603945172@qq.com

* 通信作者: 田 吉, 女, 硕士, 研究员, 研究方向为中药制备工艺与质量控制。Tel: (0830) 3161702, E-mail: tianji2006@126.com

纹图谱，并结合SPSS 19.0软件对其进行聚类分析及主成分分析。对佛手产地进行初步的优劣判别，对其质量进一步管控提供依据。

1 仪器与材料

Agilent7890 AGC(美国Agilent公司)；XR 205SM-DR电子天平(十万分之一，瑞士Precisa公司)。

对照品 α -蒎烯(批号00016834-DJV)、 γ -松油烯(批号00020101-203)由美国ChromaDex. Inc提供； β -蒎烯(批号131559)由德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司提供，以上对照品经GC峰面积归一化法鉴定含有量>98%；柠檬烯(批号100470-201302，含有量96%)由中国食品药品检定研究院提供；乙酸乙酯为分析纯。各药材来源见表1，所有药材经西南医科大学学生药学教研室庄元春副教授鉴定均为正品。

表1 样品信息

Tab. 1 Information of samples

批号	产地
S1~S4	广东高要
S5~S14	四川合江
S15~S18	四川沐川
S19~S21	四川石棉
S22~S24	云南玉溪
S25~S27	浙江金华

2 方法与结果

2.1 色谱条件 DB-5毛细管柱(30 m×0.32 mm, 0.25 μm)；检测器FID；进样口温度250 $^{\circ}\text{C}$ ；检测器温度280 $^{\circ}\text{C}$ ；载气氮气体积流量3 mL/min；进样方式分流进样；分流比25:1；进样量0.5 μL ；程序升温条件以50 $^{\circ}\text{C}$ 为起始温度，保持1 min，后以2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至100 $^{\circ}\text{C}$ ，保持1 min，再以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至250 $^{\circ}\text{C}$ 并保持5 min。理论板数按柠檬烯峰计算不低于100 000。色谱图见图1。

2.2 对照品溶液制备 精密称取各对照品适量于10 mL量瓶中，加乙酸乙酯至刻度，摇匀即制成对照品贮备液(柠檬烯20.281 mg/mL、 γ -松油烯5.928 mg/mL、 α -蒎烯10.104 mg/mL、 β -蒎烯8.697 mg/mL)。分别精密量取适量贮备液，加乙酸乙酯制成含柠檬烯13.385 46 mg/mL、 γ -松油烯3.556 8 mg/mL、 α -蒎烯0.505 2 mg/mL、 β -蒎烯0.347 88 mg/mL的混合对照品溶液。

2.3 供试品溶液制备

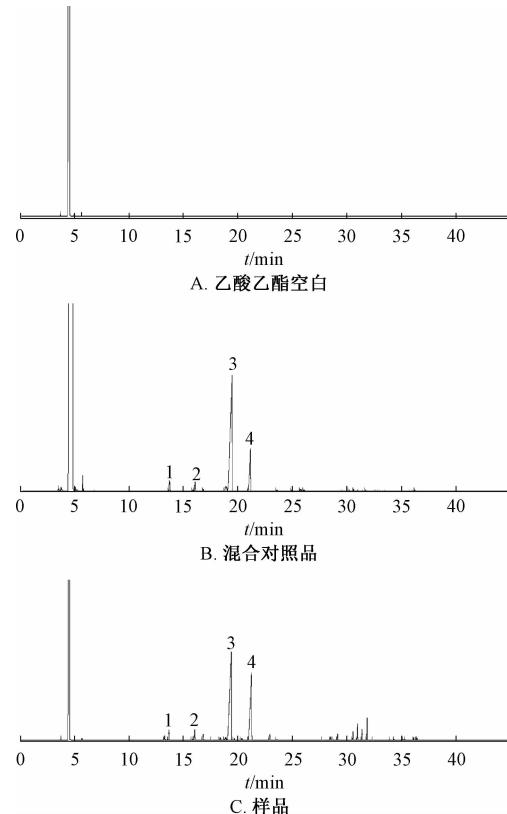
2.3.1 挥发油提取 取药材约500 g于挥发油提取器中，照2015版《中国药典》(四部)通则2204挥发油测定法甲法^[13]，蒸馏提取各样品中的

挥发油。收得的佛手挥发油为无色至淡黄色透明液体，有浓郁的佛手香气。挥发油收率浙佛手较高，为0.8%~1.05%，其余各批佛手的挥发油收率为0.03%~0.54%。

2.3.2 供试品溶液制备 精密量取“2.3.1”项下挥发油0.2 mL于2 mL量瓶中，加乙酸乙酯至刻度，摇匀即得。

2.4 方法学考察

2.4.1 线性关系考察 取“2.2”项下混合对照品溶液，依次进样0.8、1、1.5、1.8、2 μL ，以进样量为横坐标(X)，峰面积为纵坐标(Y)进行线性回归，得回归方程，见表2。表明各成分在各自范围内线性关系良好。



1. α -蒎烯 2. β -蒎烯 3. 柠檬烯 4. γ -松油烯
1. α -pinene 2. β -pinene 3. limonene 4. γ -terpinene

图1 各成分色谱图

Fig. 1 Chromatograms of various constituents

表2 各成分线性关系

Tab. 2 Linear relationships of various constituents

成分	回归方程	r	线性范围/ μL
α -蒎烯	$Y = 542.26X + 31.99$	0.9995	0.404 16~1.010 4
β -蒎烯	$Y = 614.69X + 26.308$	0.9995	0.278 304~0.695 76
柠檬烯	$Y = 595.95X + 1482.1$	0.9996	10.708 368~26.770 92
γ -松油烯	$Y = 565.7X + 264.8$	0.9996	2.845 44~7.113 6

2.4.2 精密度试验 取“2.2”项下混合对照品

溶液连续进样6次，测得各峰面积RSD均小于2%，表明仪器精密度良好。

2.4.3 重复性试验 取同一样品(S10)，制成6份供试品溶液，依次进样，测得各成分含有量并计算得RSD均小于3%，表明该方法重复性良好。

2.4.4 稳定性试验 取同一样品(S10)供试品溶液，在室温下放置0、1、2、4、8、12、24 h后依次进样，测得各峰面积RSD均小于3%，表明该供试品溶液在24 h内稳定性良好。

2.4.5 加样回收率试验 取已知含有量的佛手(S13)挥发油9份，每份0.1 mL，分为高、中、低3组，再分别按1:0.8、1:1、1:1.2的比例加入对应量的各对照品贮备液，依法制成供试品溶液后进样，测定各成分含有量，计算加样回收率。结果见表3。

表3 各成分加样回收率试验结果(n=9)

Tab.3 Results of recovery tests for various constituents (n=9)

成分	平均回收率/%	RSD/%
α-蒎烯	96.12	1.42
β-蒎烯	98.53	1.92
柠檬烯	97.43	1.21
γ-松油烯	97.24	1.19

2.4.6 样品含有量测定 取混合对照品溶液及各供试品溶液，依次进样测定峰面积并进行含有量计算，结果见表4。

2.5 GC指纹图谱建立

2.5.1 精密度试验 取同一样品(S10)制成供试品溶液，在“2.1”项条件下连续进样6次，测得各共有峰的相对保留时间及相对峰面积的RSD均小于3%，表明仪器精密度良好。

2.5.2 重复性试验 取同一样品(S10)制成供试品溶液6份，在“2.1”项条件下依次进样，测得各共有峰的相对保留时间及相对峰面积的RSD均小于3%，表明该方法重复性良好。

2.5.3 稳定性试验 取同一样品(S10)制成供试品溶液，在室温下放置0、1、2、4、8、12、24 h，在“2.1”项条件下依次进样，测得各共有峰的相对保留时间及相对峰面积的RSD均小于3%，表明供试品溶液在24 h内稳定性良好。

2.5.4 GC图谱 取同一样品(S10)供试品溶液，在“2.1”项条件下进样，并保持至2 h，结果40 min后无色谱峰，表明佛手挥发油成分在测定条件下40 min内可全部出峰。

2.5.5 GC指纹图谱建立 将不同产地的佛手样品

表4 各成分含有量测定结果(mg/mL, n=3)

Tab.4 Results of content determination of various constituents (mg/mL, n=3)

批号	α-蒎烯	β-蒎烯	柠檬烯	γ-松油烯
S1	18.786 8	18.610 7	377.107 6	238.969 8
S2	19.270 7	18.695 1	371.213 3	229.141 5
S3	17.240 7	17.819 5	372.188 3	239.805 3
S4	16.983 1	17.549 7	379.012 0	133.459 1
S5	15.097 0	15.255 6	314.533 4	239.798 2
S6	17.141 4	17.211 9	308.501 0	256.866 7
S7	18.164 2	17.064 6	369.027 8	250.882 2
S8	15.937 4	16.059 7	331.589 4	252.568 2
S9	16.566 5	17.198 5	366.221 0	267.049 0
S10	17.159 1	16.673 3	353.029 2	252.799 5
S11	16.627 6	16.222 7	322.104 1	240.506 5
S12	15.977 3	15.803 4	325.704 8	241.542 3
S13	7.573 2	8.475 8	230.771 1	39.785 9
S14	14.945 2	15.186 7	315.643 4	241.040 0
S15	17.897 5	18.691 1	424.235 7	245.060 6
S16	18.805 8	19.726 4	428.046 0	242.481 3
S17	18.201 0	19.076 3	488.675 0	108.525 5
S18	16.751 5	17.646 4	452.603 7	102.054 2
S19	17.432 4	18.541 1	405.864 6	217.940 4
S20	12.512 8	15.357 1	401.107 9	241.378 0
S21	18.820 0	20.436 0	415.929 6	218.229 7
S22	4.935 4	6.854 8	365.039 0	67.451 2
S23	4.230 4	5.800 0	225.523 0	73.022 9
S24	3.721 1	4.826 0	222.625 1	68.557 1
S25	20.062 1	17.927 6	464.962 9	240.097 1
S26	18.263 0	18.524 4	452.973 1	259.448 7
S27	20.943 1	19.878 7	429.978 6	236.890 3

制成供试品溶液，依次进样测得各色谱图，见图2~3。再以AIA格式依次导入中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012.130723版)。以S1为参照，设定时间窗宽度为0.5，中位数法生成对照指纹图谱。以对照指纹图谱为参照，各批次佛手的相似度见表5。

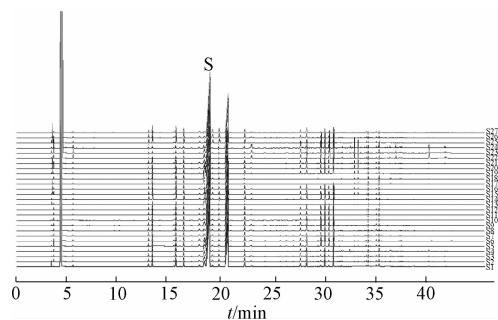


图2 27批样品GC指纹图谱

Fig.2 GC fingerprints of twenty-seven batches of samples

2.5.6 共有峰的标定 采用相对保留时间标定各共有峰，27批佛手共得到11个共有峰。以柠檬烯峰(峰6)为参照峰S，保留时间为1，各共有峰

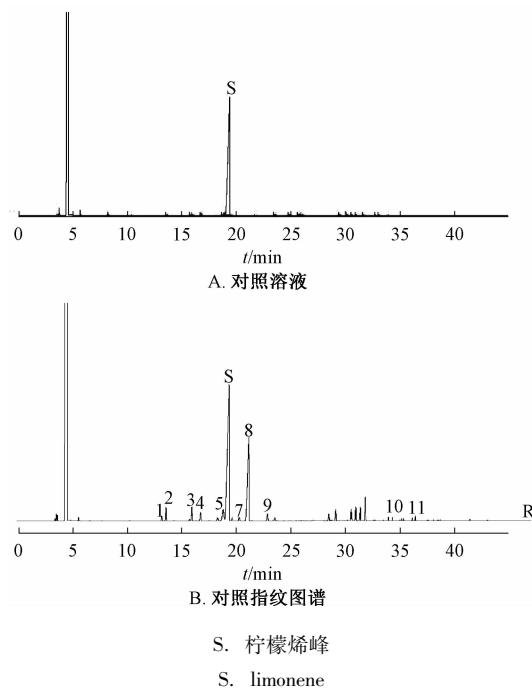


图3 各样品GC色谱图

Fig. 3 GC chromatograms of various samples

的相对保留时间见表6。

表5 27批样品相似度

Tab. 5 Similarities of twenty-seven batches of samples

批号	相似度	批号	相似度	批号	相似度	批号	相似度
S1	0.997	S2	0.998	S3	0.996	S4	0.977
S5	0.987	S6	0.979	S7	0.994	S8	0.987
S9	0.991	S10	0.992	S11	0.989	S12	0.990
S13	0.923	S14	0.987	S15	0.998	S16	0.998
S17	0.944	S18	0.946	S19	0.999	S20	0.998
S21	0.999	S22	0.947	S23	0.947	S24	0.933
S25	0.997	S26	0.997	S27	0.997		

2.5.7 共有峰相对峰面积 据《中药注射剂指纹图谱研究的技术要求》规定, 指纹峰单峰面积占总峰面积小于10%, 峰面积比值不作要求, 仅需标定相对保留时间。在27批佛手的11个共有峰中, 仅S峰与峰8的峰面积大于总峰面积的10%, 其余共有峰仅标定相对保留时间。S峰峰面积看作1, 各批号佛手油8号峰的相对峰面积依次为0.58、0.56、0.59、0.32、0.69、0.76、0.62、0.69、0.66、0.65、0.68、0.67、0.16、0.69、0.52、0.51、0.20、0.20、0.49、0.55、0.48、0.20、0.20、0.28、0.47、0.52、0.50。

2.6 聚类分析与主成分分析

2.6.1 聚类分析 将27批佛手指纹图谱的11个共有峰峰面积数据导入SPSS 19.0软件, 将其标准化后进行聚类分析。采用组间联接法, 以欧式距离

平方为区间进行聚类, 见图4。

表6 27批样品共有峰相对保留时间

Tab. 6 Relative retention time of common peaks of twenty-seven batches of samples

批号	峰1	峰2	峰3	峰4	峰5	峰6	峰7	峰8	峰9	峰10	峰11
S1	0.68	0.70	0.83	0.87	0.97	1.00	1.05	1.09	1.18	1.82	1.88
S2	0.68	0.70	0.83	0.87	0.97	1.00	1.05	1.09	1.18	1.82	1.88
S3	0.68	0.70	0.82	0.87	0.97	1.00	1.05	1.09	1.18	1.82	1.88
S4	0.68	0.70	0.82	0.87	0.98	1.00	1.05	1.09	1.18	1.82	1.88
S5	0.68	0.70	0.83	0.87	0.97	1.00	1.05	1.10	1.18	1.83	1.88
S6	0.68	0.70	0.83	0.87	0.97	1.00	1.05	1.10	1.18	1.83	1.88
S7	0.68	0.70	0.83	0.87	0.97	1.00	1.05	1.10	1.18	1.82	1.88
S8	0.68	0.70	0.83	0.87	0.97	1.00	1.05	1.10	1.18	1.83	1.88
S9	0.68	0.70	0.83	0.87	0.97	1.00	1.05	1.10	1.18	1.82	1.88
S10	0.68	0.70	0.83	0.87	0.97	1.00	1.05	1.10	1.18	1.82	1.88
S11	0.68	0.70	0.83	0.87	0.97	1.00	1.05	1.10	1.18	1.83	1.88
S12	0.68	0.70	0.83	0.87	0.97	1.00	1.05	1.10	1.18	1.83	1.88
S13	0.69	0.71	0.83	0.87	0.98	1.00	1.05	1.09	1.18	1.83	1.88
S14	0.68	0.70	0.83	0.87	0.97	1.00	1.05	1.10	1.18	1.82	1.88
S15	0.68	0.70	0.82	0.86	0.97	1.00	1.05	1.09	1.18	1.82	1.88
S16	0.68	0.70	0.82	0.86	0.97	1.00	1.05	1.09	1.18	1.82	1.88
S17	0.68	0.70	0.82	0.86	0.97	1.00	1.04	1.09	1.18	1.82	1.87
S18	0.68	0.70	0.82	0.86	0.97	1.00	1.05	1.09	1.18	1.82	1.87
S19	0.68	0.70	0.82	0.86	0.97	1.00	1.05	1.09	1.18	1.82	1.88
S20	0.68	0.70	0.82	0.87	0.97	1.00	1.05	1.09	1.18	1.82	1.88
S21	0.68	0.70	0.82	0.86	0.97	1.00	1.05	1.09	1.18	1.82	1.88
S22	0.68	0.70	0.83	0.87	0.97	1.00	1.05	1.09	1.18	1.83	1.88
S23	0.68	0.70	0.83	0.87	0.97	1.00	1.05	1.09	1.18	1.82	1.88
S24	0.69	0.71	0.83	0.87	0.97	1.00	1.05	1.09	1.19	1.83	1.89
S25	0.68	0.70	0.82	0.86	0.97	1.00	1.05	1.09	1.18	1.82	1.87
S26	0.68	0.70	0.82	0.86	0.97	1.00	1.05	1.09	1.18	1.82	1.88
S27	0.68	0.70	0.82	0.87	0.97	1.00	1.05	1.09	1.18	1.82	1.88
均值	0.68	0.70	0.83	0.87	0.97	1.00	1.05	1.09	1.18	1.82	1.88
RSD	0.18	0.20	0.16	0.16	0.18	0.00	0.15	0.28	0.18	0.19	0.19
%											

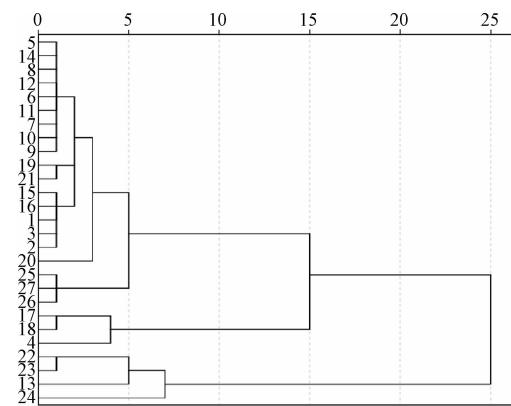


图4 27批样品聚类树状图

Fig. 4 Dendrogram of twenty-seven batches of samples

2.6.2 主成分分析 以27批佛手的11个共有峰为变量导入SPSS 19.0进行主成分分析。结果见表7~9。据特征值与累计贡献率提取了2个主成分A1、A2, 累积贡献率达86.769%, 可代表11个共

有峰中的大部分信息。

表7 共有峰特征值

Tab. 7 Characteristic values of common peaks			
共有峰号	特征值	方差贡献率/%	方差累积贡献率/%
1	7.237	65.791	65.791
2	2.308	20.978	86.769
3	0.742	6.742	93.511
4	0.392	3.563	97.073
5	0.200	1.817	98.890
6	0.076	0.692	99.582
7	0.034	0.311	99.892
8	0.008	0.073	99.966
9	0.002	0.019	99.985
10	0.001	0.010	99.995
11	0.001	0.005	100.000

用各自主成分的载荷向量除以各自主成分特征值平方根可得出各自主成分系数，则可相继得出各成分得分(F_1 、 F_2)。其线性模型为 $F_1 = 0.14X_1 + 0.12X_2 + 0.12X_3 + 0.13X_4 - 0.06X_5 + 0.07X_6 +$

表8 主成分载荷矩阵

Tab. 8 Component loading matrix

共有峰号	A1	A2
1	0.980	-0.067
2	0.885	0.405
3	0.851	0.454
4	0.929	0.343
5	-0.407	0.786
6	0.530	0.760
7	0.705	0.213
8	0.947	-0.222
9	0.891	-0.347
10	-0.823	0.408
11	-0.772	0.488

$0.10X_7 + 0.13X_8 + 0.12X_9 - 0.11X_{10} - 0.11X_{11}$ ； $F_2 = 0.20X_1 + 0.22X_2 + 0.16X_3 - 0.25X_4 + 0.13X_5 + 0.19X_6 + 0.27X_7 + 0.20X_8 + 0.27X_9 + 0.24X_{10} + 0.16X_{11}$ 。最后以各自主成分的贡献率为权数对各主成分得分进行加权平均得出综合得分，结果见表9。

表9 27批样品得分

Tab. 9 Scores of twenty-seven batches of samples

编号	F1	F2	综合得分	排名	编号	F1	F2	综合得分	排名
S1	1.22	0.46	1.03	9	S15	1.53	0.44	1.27	5
S2	1.39	0.23	1.11	8	S16	1.79	0.58	1.50	4
S3	1.02	0.10	0.80	11	S17	-2.10	4.62	-0.47	21
S4	-1.57	1.87	-0.74	22	S18	-2.45	3.82	-0.94	23
S5	0.83	-1.50	0.27	18	S19	0.94	0.13	0.75	13
S6	1.19	-1.38	0.57	15	S20	-0.03	-0.58	-0.16	20
S7	1.70	-0.67	1.13	7	S21	0.92	0.34	0.78	12
S8	1.23	-1.21	0.64	14	S22	-5.44	-1.33	-4.44	26
S9	1.68	-0.46	1.16	6	S23	-5.29	-0.96	-4.24	25
S10	1.51	-0.91	0.93	10	S24	-6.74	-0.92	-5.33	27
S11	1.01	-1.29	0.45	17	S25	2.66	0.99	2.26	3
S12	1.01	-1.29	0.46	16	S26	3.02	0.62	2.44	1
S13	-4.70	-1.06	-3.82	24	S27	2.82	0.84	2.34	2
S14	0.82	-1.48	0.26	19					

3 讨论

现有的文献报道对佛手挥发油的成分分析研究以GC-MS联用技术为主^[8-10,14-15]。但质谱设备普及度不够，用于中药材的质量控制相对受限。中药指纹图谱因其信息量大、特征性强、整体性和模糊性等特点，近年来被较多地应用于中药的质量控制研究中，与各项色谱技术结合，能较好地反映中药质量的均一性与稳定性^[16-17]。本实验采用同一色谱条件，一步完成含有量测定与指纹图谱相关研究，不仅节约了试剂耗材，还大大缩短了检测时间，具有较好的实用价值。此外，还结合近年应用较多的聚类分析(CA)与主成分分析法(PCA)^[18-19]，

能更加全面地对不同产地佛手挥发油进行客观评价。

3.1 色谱柱选择 选用HP-1、HP-5、DB-5等不同色谱柱进行实验，单看分离效果，HP-5与DB-5都优于HP-1，但在主峰柠檬烯峰前紧挨着的一小峰，在HP-5上很难达到基线分离，DB-5则可达到，故最终选择DB-5石英毛细管柱。实验还对进样量、分流比、检测温度及不同的程序升温方法进行选择，优选出文中色谱条件，得到的色谱峰数目多，峰形好，且均达到了基线分离。

3.2 溶剂选择 实验选用了乙酸乙酯、乙醚2种有机溶剂，二者均能完全溶解佛手挥发油，且在检

测条件下，均对样品无干扰。但乙醚的挥发性更强，即使供试品短期存放冰箱也会有所损失，进而影响测定结果，故最终选择乙酸乙酯。

3.3 结果分析

3.3.1 含有量测定 4种成分中以柠檬烯的含有量最高，在挥发油中所占比例最高达60.76%。综合来看，浙佛手中各成分含有量相对较高，川佛手和广佛手的各成分含有量居中，无明显差异，云南佛手各成分含有量相对偏低。相似度结果表明，云南佛手与对照指纹图谱相似度较低。石棉佛手和浙江佛手与对照图谱的相似度均达0.997以上，与含有量测定的结果基本一致。10批合江佛手中，9批相似度均在0.979以上，仅S13相似度只有0.923，且与其余9批相比含有量明显偏低，表明该批饮片质量相对较差。

3.3.2 聚类分析 S13、S22、S23、S24为一类，是测定结果中含有量最低的，除S13为合江佛手外，其余均为云南佛手；S4（广佛手）S17、S18（均为沐川佛手）为一类，属于含有量较低的一类；而大部分的川产佛手与广佛手聚在一类，在测定中含有量居中；含有量较高的浙佛手（S25、S26、S27）单独为一类。表明广佛手和川佛手在挥发油成分上差异不大，与含有量测定结果几乎一致。

3.3.3 主成分分析 共有峰1、2（ α -蒎烯）、3（ β -蒎烯）、4、8（ γ -蒎烯）、9、10在主成分A1上载荷较大，相关度较高；共有峰5、6（柠檬烯）在主成分A2上载荷较大，相关度较高。本实验所测4种成分均含在主成分中，且相关度较高。PCA得分可代表质量的优劣，分值越高质量越好。综合得分前三的均为浙江佛手，与含有量测定结果吻合，而排名最末的是含有量最低的云南佛手。PCA排名情况与CA聚类结果基本一致，仅从挥发性成分考虑可大致认为，浙佛手质量最好，而云南佛手较次。从饮片来看，浙佛手跟其余产地相比香气明显较浓郁，也从侧面印证了这一点。

通过对不同产地佛手挥发油的研究，可进一步加强对佛手挥发油的质量管控，以期为佛手的栽培、种植及生产提供一定的理论依据。但不足之处在于有些产地取样量较少，有待进一步研究补充说明。

参考文献：

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：2015年版一部 [S]. 北京：中国医药科技出版社，2015：178-179.
- [2] 张桂芳，徐鸿华. 佛手种质资源研究概况[J]. 广州中医药大学学报，2007，24(1)：69-72.
- [3] 郭卫东，郑建树，邓刚，等. 佛手挥发油抑菌活性的研究[J]. 中国粮油学报，2009，24(8)：103-107.
- [4] 高洪元，田青. 佛手挥发油的抗抑郁作用机制探讨[J]. 中国实验方剂学杂志，2012，18(7)：231-234.
- [5] 施长春，王建英，朱婉萍，等. 佛手挥发油对支气管哮喘小鼠外周血、肺泡灌洗液及肺组织中嗜酸性粒细胞的影响[J]. 中草药，2009，40(1)：99-101.
- [6] 邵邻相，高海涛，成文召，等. 佛手挥发油对小鼠体内B16黑色素瘤生长的影响[J]. 浙江师范大学学报（自然科学版），2012，35(2)：184-188.
- [7] 吕学维，邵邻相，张均平，等. 佛手挥发油对B16黑色素瘤细胞体外增殖的抑制作用[J]. 中国粮油学报，2011，26(8)：50-54.
- [8] 罗朵生，李勇，周修腾，等. 生佛手与制佛手挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用技术分析比较[J]. 中华中医药杂志，2014，29(3)：916-918.
- [9] 丘振文，何建雄，唐洪梅，等. 佛手挥发油特征化学成分群GC-MS研究[J]. 现代生物医学进展，2010，10(22)：4363-4365.
- [10] 金宏，公衍玲，赵文英. 佛手挥发油GC-MS指纹图谱研究[J]. 化学与生物工程，2009，26(4)：76-78.
- [11] 崔红花，郭娇，高幼衡，等. 佛手和属间药用植物的主要成分聚类分析及HPLC指纹图谱研究[J]. 中草药，2010，41(6)：978-984.
- [12] 吴春蓉，黎珊珊，肖雪，等. 不同产地佛手指纹图谱及模式识别研究[J]. 世界科学技术-中医药现代化，2017，19(5)：820-824.
- [13] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：2015年版四部 [S]. 北京：中国医药科技出版社，2015：203-204.
- [14] 黄海波，贺红，潘超美，等. 三种不同产地佛手挥发油含量测定和GC-MS分析[J]. 医药世界，2002(7)：57-59.
- [15] 王建英，施长春，朱婉萍. 金佛手挥发油化学成分的GC-MS研究[J]. 中国现代应用药学，2006，23(1)：32-34.
- [16] 李强，杜思邈，张忠亮，等. 中药指纹图谱技术进展及未来发展方向展望[J]. 中草药，2013，44(22)：3095-3104.
- [17] 马丽娜，张岩，陶遵威. 色谱分析技术在中药指纹图谱研究中的应用[J]. 药物评价研究，2012，35(1)：58-62.
- [18] 黄兰平，靳丽萍，谢佳妮，等. 佛手的~1H-NMR指纹图谱研究[J]. 食品工业科技，2017，38(11)：291-294.
- [19] 胥敏，杨诗龙，李欣逸，等. 基于性状客观化的五种芸香科中药鉴别研究[J]. 中药与临床，2015，6(6)：1-4, 7.