

中图分类号: R932; R284.1; R286.0
doi:10.3969 / j.issn.1006 - 4931.2024.21.018

文献标志码: A

文章编号: 1006 - 4931(2024)21 - 0075 - 06



QuEChERS / 气相色谱 - 质谱法同时测定砂仁中樟脑、龙脑、乙酸龙脑酯含量*

吴学进¹, 韩双衍¹, 刘春华¹, 王明月¹, 张振山¹, 李 备^{2△}

(1. 中国热带农业科学院分析测试中心·农业农村部亚热带果蔬质量安全控制重点实验室·海南省热带果蔬产品质量安全重点实验室, 海南 海口 571101; 2. 海南省检验检测研究院·国家市场监管重点实验室 < 热带果蔬质量与安全 >, 海南 海口 570311)

摘要:目的 建立同时测定砂仁中樟脑、龙脑、乙酸龙脑酯含量的 QuEChERS / 气相色谱 - 质谱(QuEChERS / GC - MS)法。方法 样品用无水乙醇提取, 经 *N*-丙基乙二胺、十八烷基硅烷键合硅胶、石墨化炭黑和硫酸镁吸附净化处理。色谱柱为 HP - 5 MS 型色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm), 程序升温, 流速为 1.0 mL / min, 分流进样, 分流比为 20:1, 电子轰击离子源, 选择性监测、全扫描模式, 定量特征离子质荷比为 95。比较 QuEChERS / GC - MS 法和气相色谱 - 氢火焰离子化检测器(GC - FID)法含量测定结果的相对相差值, 考察方法的可靠性。结果 樟脑、龙脑、乙酸龙脑酯的质量浓度分别在 50 ~ 2 000 μg / mL、5 ~ 200 μg / mL、100 ~ 5 000 μg / mL 范围内与峰面积线性关系良好($R^2 \geq 0.997$, $n = 6$); 检测限均为 0.005 mg / kg, 定量限均为 0.015 mg / kg; 精密度、稳定性、重复性试验的 RSD 均低于 3.0%; 50%, 100%, 200% 水平的加样回收率为 93.37% ~ 105.37%, RSD 为 1.38% ~ 2.85% ($n = 6$)。QuEChERS / GC - MS 法和 GC - FID 法测定樟脑、龙脑、乙酸龙脑酯含量的相对相差值分别为 4.76%, 4.64%, 3.67%。结论 该方法操作简便、灵敏度高、重复性好、结果准确, 可用于砂仁中樟脑、龙脑、乙酸龙脑酯的含量测定。

关键词: QuEChERS / 气相色谱 - 质谱法; 砂仁; 乙酸龙脑酯; 樟脑; 龙脑; 含量测定

Simultaneous Determination of Camphor, Borneol and Bornyl Acetate in Amomi Fructus by QuEChERS / GC - MS

WU Xuejin¹, HAN Shuangyan¹, LIU Chunhua¹, WANG Mingyue¹, ZHANG Zhenshan¹, LI Bei²

(1. Analysis and Testing Center, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences · Key Laboratory of Quality and Safety Control for Subtropical Fruit and Vegetable, Ministry of Agriculture and Rural Affairs · Hainan Provincial Key Laboratory of Quality and Safety for Tropical Fruit and Vegetable Products, Haikou, Hainan, China 571101; 2. Hainan Inspection and Testing Research Institute · National Key Laboratory of Market Regulation < Quality and Safety of Tropical Fruits and Vegetables >, Haikou, Hainan, China 570311)

Abstract: Objective To establish a QuEChERS / gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS) method for simultaneous determination of camphor, borneol and bornyl acetate in Amomi Fructus. **Methods** The sample was extracted with anhydrous ethanol and purified by a mixed sorbent of primary secondary amine (PSA), octadecylsilane bonded silica gel (C18), graphitized carbon black (GCB) and magnesium sulfate (MgSO₄). The chromatographic column was HP - 5 MS type chromatographic column (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm) with programmed heating, the flow rate was 1.0 mL / min, the split injection was adopted with the split ratio of 20 : 1, electron impact ion source was adopted with selected ion monitoring, full scan mode, and the quantitative characteristic ion mass to charge ratio was 95. The relative difference of the content determined by the QuEChERS / GC - MS method and the gas chromatography hydrogen flame ionization detector (GC - FID) method was compared, and the reliability of the methods was evaluated. **Results** The linear ranges of camphor, borneol and bornyl acetate were 50 - 2 000 μg / mL, 5 - 200 μg / mL, and 100 - 5 000 μg / mL ($R^2 \geq 0.997$, $n = 6$), respectively. The limit of detection (LOD) was 0.005 mg / kg and the limit of quantification (LOQ) was 0.015 mg / kg. The RSDs of precision, stability, and repeatability tests were all lower than 3.0%. The recoveries of samples with 50%, 100%, and 200% levels were in the range of 93.37% - 105.37% with RSD of 1.38% - 2.85% ($n = 6$). The relative differences in the content of camphor, borneol, and bornyl acetate determined by the QuEChERS / GC - MS method and the GC - FID method were 4.76%, 4.64%, and 3.67%, respectively. **Conclusion** The method is simple and rapid, with good sensitivity, accuracy, and precision, which can be used for the content determination of camphor, borneol, and bornyl acetate in Amomi Fructus.

Key words: QuEChERS / GC - MS; Amomi Fructus; bornyl acetate; camphor; borneol; content determination

* 基金项目: 国家市场监管重点实验室(热带果蔬质量与安全)课题[ZX - 2023002]; 海南省重点研发计划项目[ZDYF2021XD-NY304]; 海南省热带果蔬产品质量安全重点实验室开放课题[KFKT2021002]。

第一作者: 吴学进, 男, 硕士, 助理研究员, 研究方向为食品、药品检验, (电子信箱)274269878@qq.com。

△通信作者: 李备, 男, 博士, 主任药师, 研究方向为食品、药品安全与人类健康, (电子信箱)626938628@qq.com。

砂仁属姜科植物,具有良好的抗溃疡、抗腹泻和促进胃肠运动功效^[1-4]。2020 年版《中国药典(一部)》中采用传统的性状和显微鉴别法确定砂仁真伪,并以气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)法测定砂仁中主要药效成分乙酸龙脑酯的含量,以控制砂仁的质量。但砂仁的挥发性成分除乙酸龙脑酯外,还有樟脑、龙脑、柠檬烯、月桂烯、 β -蒎烯等^[5-7]。砂仁中挥发性成分含量排前3位的为乙酸龙脑酯、樟脑、龙脑^[8],其中乙酸龙脑酯有镇痛抗炎作用,龙脑有促进药物吸收作用,樟脑有镇痛杀菌作用。对砂仁中乙酸龙脑酯、樟脑和龙脑等主要药效成分进行多组分测定,对砂仁中药材的鉴定和质量控制具有重要意义。有研究建立了同时测定砂仁中樟脑、龙脑、乙酸龙脑酯等成分含量的顶空气相色谱-FID(HS-GC-FID)法^[9]、GC-FID结合一测多评法^[10]、GC-FID结合傅里叶变换近红外光谱法^[11]、GC-FID结合傅里叶变换红外光谱和差示扫描量热法^[12],但操作过程烦琐、耗时。气相-质谱(GC-MS)法具有全扫描模式和选择性扫描模式,已被广泛用于复杂组分的分离与鉴定,其具有GC法的高分辨率和MS法的高灵敏度,是生物样品中药物与代谢物定性定量的有效工具,也用于中药成分分析。QuEChERS样品前处理方法是一种快速、便捷的样品处理方法,最初用于蔬菜、水果基质中多种农药残留检测的前处理,目前已广泛用于食品污染物和环境污染物的提取净化的前处理,但用于中草药有效成分检测前处理的相关研究极少。故本研究中建立了同时测定砂仁中樟脑、龙脑、乙酸龙脑酯含量的QuEChERS/GC-MS法。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

7890B-5977A型单四极杆气相色谱质谱联用仪(美国Agilent公司);ME 204TE型电子分析天平(瑞士Mettler Toledo公司,精度为0.000 1 g);MS 3basic型圆周振荡器(德国IKA公司);Eppendorf 5415R型小型冷冻离心机(艾本德中国有限公司);LXJ-II型离心机(海安亭科学仪器厂);TXW-80A型微型涡旋混合仪(上海沪西分析仪器厂有限公司);SCQ-1000B型超声清洗机(上海声彦超声波仪器有限公司,功率为1 000 W,频率为80 kHz)。

1.2 试剂

龙脑对照品(批号为110881-201709),樟脑对照品(批号为110747-202011),均购自中国食品药品检定研究院;乙酸龙脑酯(坛墨质检标准中心,批号为724596);乙醇(色谱纯,美国Fisher公司);N-丙基乙二胺(PSA),石墨化炭黑(GCB),十八烷基硅烷键合硅胶(C18,40~60 μ m),均购自美国Agilent公司;硫酸镁(MgSO₄,分析纯,广州化学试剂有限公司);12批砂仁样

品(编号为S1-S12)购自广东、广西和云南的中药材市场,经中国热带农业科学院分析测试中心冯信平研究员鉴定为正品。

2 方法与结果

2.1 试验条件

2.1.1 GC 条件

色谱柱:HP-5 MS柱(30 m $\times$ 0.25 mm,0.25 μ m);程序升温:初始柱温60 $^{\circ}$ C,保持1.0 min,以5.0 $^{\circ}$ C/min的速率升至150 $^{\circ}$ C,保持1.0 min,再以30 $^{\circ}$ C/min的速率升至280 $^{\circ}$ C,保持2.0 min;总运行时间:26.33 min;载气:氦气(纯度 $\geq$ 99.999%);流速:1.0 mL/min;进样量:1.0 μ L;进样方式:分流进样,分流比为20:1。

2.1.2 MS 条件

离子源:电子轰击(EI)离子源;离子化能量:70 eV;离子源温度:250 $^{\circ}$ C;传输线温度:280 $^{\circ}$ C;四极杆温度:150 $^{\circ}$ C;溶剂延迟:4.0 min;选择性监测、全扫描模式:第一段扫描时间为4.0~9.5 min,第二段扫描时间为9.5~12.0 min,第三段扫描时间为12.0~16.0 min。砂仁中樟脑、龙脑和乙酸龙脑酯的保留时间、特征离子参数见表1。

表1 3种化合物的保留时间与特征离子参数

Tab.1 Retention time and characteristic ion parameters for three components

化合物	保留时间 (min)	定量特征离子		定性特征离子	
		质荷比(m/z)	含量(%)	质荷比(m/z)	含量(%)
樟脑	9.29	95	100	81/108/152	74/35/20
龙脑	9.85	95	100	67/110/139	8/20/10
乙酸龙脑酯	13.04	95	100	108/121/136	18/38/27

2.2 溶液制备

分别取乙酸龙脑酯、龙脑和樟脑对照品50,20,2 mg,精密称定,置10 mL容量瓶中,用乙醇定容,制成质量浓度分别为5 000,2 000,200 μ g/mL的混合对照品溶液;取混合对照品溶液适量,用乙醇逐级稀释为樟脑的质量浓度分别为50,100,200,500,1 000,2 000 μ g/mL,龙脑的质量浓度分别为5,10,20,50,100,200 μ g/mL,乙酸龙脑酯的质量浓度分别为100,200,500,1 000,2 000,5 000 μ g/mL的系列混合对照品溶液,置-18 $^{\circ}$ C冰箱中避光密封储存,备用(有效期为30 d)。

取砂仁样品粉末1 g(过3号筛),精密称定,置50 mL具塞离心管中,精密加入无水乙醇25.0 mL(精确至0.1 mL),密塞,称定质量,涡旋1 min,超声处理(功率为350 W,频率为53 kHz)20 min,放冷,用无水乙醇补足减失的质量,摇匀,离心(转速为5 000 r/min)10 min,吸取上清液,即得供试品溶液母液。精密吸取母液1.5 mL,置QuEChERS分散净化剂管(含吸附净化材料50 mg PSA,50 mg C18,7.5 mg GCB,150 mg MgSO₄),涡旋1 min,

离心(转速为10 000 r/min)5.0 min,用一次性注射器吸取上清液,0.22 μm有机滤膜滤过,即得供试品溶液。

2.3 方法学考察

线性关系考察:取2.2项下系列混合对照品溶液各适量,按2.1项下试验条件进样测定,以待测化合物定量离子的质量浓度($X, \mu\text{g/mL}$)为横坐标、峰面积(Y)为纵坐标进行线性回归。结果见表2,表明樟脑、龙脑、乙酸龙脑酯的质量浓度分别在50~2 000 μg/mL、5~200 μg/mL、100~5 000 μg/mL范围内与峰面积线性关系良好($R^2 \geq 0.997, n = 6$)。

检测限与定量限确定:在无水乙醇中添加2.2项下混合对照品溶液,逐级稀释,按2.1项下试验条件进样测定,以3倍信噪比(S/N)的响应值为检测限,以10倍 S/N 的响应值为定量限。结果见表2。

表2 线性关系考察与检测限和定量限确定结果

Tab. 2 Results of the liner relation test, LOD and LOQ

化合物	回归方程	R^2	线性范围 (μg/mL)	检测限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)
樟脑	$Y = 5.05 \times 10^3 X + 6.98 \times 10^4$	0.998	50~2 000	0.005	0.015
龙脑	$Y = 1.24 \times 10^3 X - 9.66 \times 10^2$	0.999	5~200	0.005	0.015
乙酸龙脑酯	$Y = 4.93 \times 10^3 X + 1.096 \times 10^5$	0.997	100~5 000	0.005	0.015

精密度试验:取2.2项下混合对照品溶液(质量浓度为10.0 μg/mL)适量,按2.1项下试验条件进样测定6次,记录峰面积。结果峰面积的 RSD 为2.34%($n = 6$),表明仪器精密度良好。

稳定性试验:取样品适量,按2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1项下试验条件分别于制备后0,1,2,4,8,16,24 h时进样测定,记录峰面积。结果峰面积的 RSD 为2.62%($n = 7$),表明供试品溶液室温放置24 h内稳定性良好。

重复性试验:取样品适量,按2.2项下方法制备供试品溶液,平行6份,按2.1项下试验条件进样,记录峰面积,并计算含量。结果样品中樟脑、龙脑、乙酸龙脑酯的含量分别为0.373, 5.22, 11.1 mg/g, RSD 分别为1.31%, 1.46%, 2.30%($n = 6$),表示方法重复性良好。

加样回收试验:取样品1 g(精确至0.01 g),分别按50%, 100%, 200%的比例添加龙脑、樟脑、乙酸龙脑酯对照品,各6份,按2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1项下试验条件进样测定,记录峰面积,并计算回收率。结果樟脑、龙脑、乙酸龙脑酯平均加样回收率分别为100.16%, 99.02%, 101.16%, RSD 分别为1.58%, 2.44%, 2.33%($n = 6$),表明方法准确度良好。

2.4 样品含量测定

取10批砂仁样品(编号为S1-S10),按2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1项下试验条件进样测定,按

外标法计算含量。结果样品中乙酸龙脑酯含量最高,樟脑次之;不同批次样品中乙酸龙脑酯、樟脑、龙脑的含量存在差异性,可能与产地的生长环境(如土壤、气候、温度)、采收时间、贮藏条件和时间等相关。详见表3。

表3 砂仁样品中3种化合物含量测定结果(mg/g)

Tab. 3 Results of the content determination of three components in Amomi Fructus (mg/g)

编号	龙脑	樟脑	乙酸龙脑酯	编号	龙脑	樟脑	乙酸龙脑酯
S1	0.375	5.22	11.10	S6	0.216	4.89	9.06
S2	0.339	4.34	10.50	S7	0.297	4.12	5.27
S3	0.233	5.21	7.10	S8	0.272	3.78	5.64
S4	0.276	5.96	7.70	S9	0.283	3.52	6.45
S5	0.328	4.68	8.98	S10	0.240	3.24	3.21

2.5 方法可靠性考察

为考察 QuEChERS/GC-MS 法的可靠性,参照2020年版《中国药典(四部)》通则0521,采用GC-FID法进行测定,并比较2种方法测定值的相对相差值。GC-FID色谱条件:采用HP-5型色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);FID检测器;载气为氮气(99.999%);氮气、空气、氢气的流速分别为60, 400, 40 mL/min;程序升温,初始柱温60℃,保持1.0 min,以5.0℃/min的速率升至150℃,保持1.0 min,以30℃/min的速率升至280℃,保持2.0 min;总运行时间为26.33 min。2种方法的GC-MS图见图1和图2,含量测定结果见表4。2种方法测定样品中樟脑、龙脑、乙酸龙脑酯含量的相对相差值均小于5.0%(分别为4.76%, 4.64%, 3.67%),表明 QuEChERS/GC-MS 法含量测定结果准确、可靠。

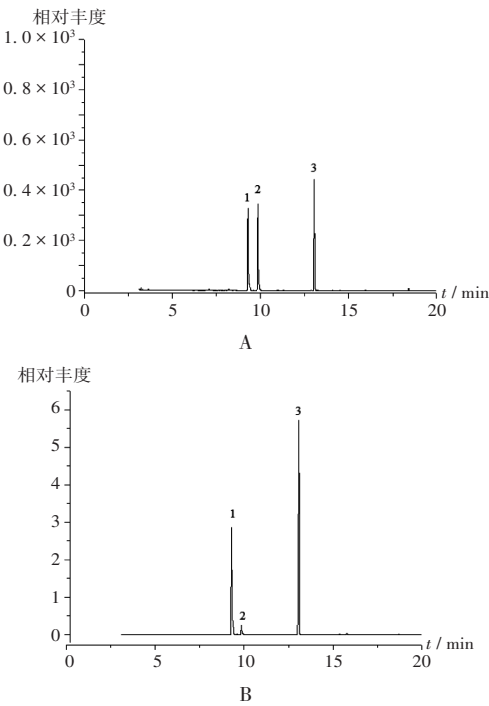
3 讨论

3.1 MS 条件优化

GC-MS 参数优化的重点是确定目标化合物的特征定性和定量离子。配制质量浓度为10.0 μg/mL的樟脑、龙脑、乙酸龙脑酯混合对照品溶液,在质荷比(m/z)40~500范围内进行全扫描模式扫描。通过美国国家标准与技术研究院(NIST)质谱数据库检索确定龙脑、樟脑、乙酸龙脑酯的保留时间,再根据化合物全扫描模式质谱图选取相对强度高、丰度值大的离子作为特征离子,并将其中丰度值大、响应值高的离子作为定量离子。由于樟脑、龙脑和乙酸龙脑酯具有相同的特征离子95,且该特征离子相对其他离子的丰度值大、响应值高,故选择特征离子95作为定量离子。同时,为减少其他离子碎片的影响,采用时间分段扫描模式,在规定时间内对特定质量数的离子进行选择性的扫描采集。

3.2 样品净化试验

砂仁是姜科植物果实,除富含乙酰龙脑酯、樟脑等挥发性成分外,还含有色素、脂肪酸、多糖、鞣质等成



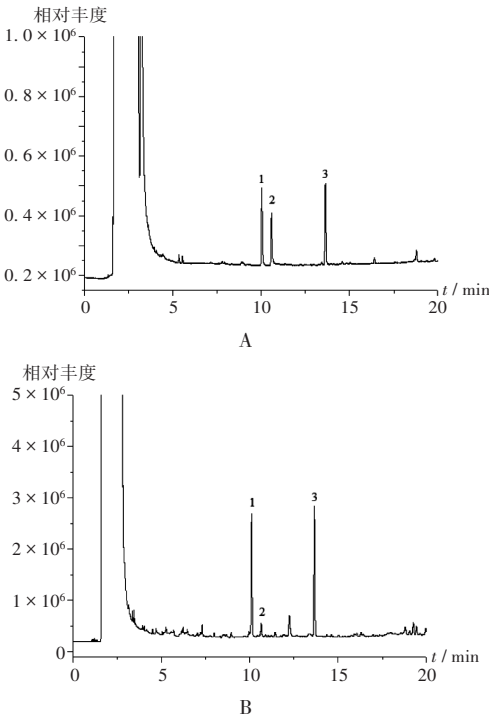
1. 樟脑 2. 龙脑 3. 乙酸龙脑酯
A. 混合对照品溶液(10 µg / mL) B. 供试品溶液

图1 选择离子监测气相色谱-质谱图

1. Camphor 2. Borneol 3. Bornyl acetate

A. Mixed reference solution (10 µg / mL) B. Test solution

Fig.1 GC - MS spectrograms of the selected ion monitoring



1. 樟脑 2. 龙脑 3. 乙酸龙脑酯
A. 混合对照品溶液(10 µg / mL) B. 供试品溶液

图2 气相色谱-氢火焰离子化检测器图

1. Camphor 2. Borneol 3. Bornyl acetate

A. Mixed reference solution (10 µg / mL) B. Test solution

Fig.2 GC - FID spectrograms

表4 GC - MS法与 GC - FID法对3种化合物含量的测定结果
(mg / g)

Tab.4 Comparison of content of three components determined
by the GC - MS and GC - FID methods (mg / g)

序号	龙脑		樟脑		乙酸龙脑酯	
	GC - MS法	GC - FID法	GC - MS法	GC - FID法	GC - MS法	GC - FID法
1	0.375	0.396	5.18	4.98	11.4	10.6
2	0.380	0.381	5.29	5.12	11.1	10.8
3	0.368	0.397	5.16	4.96	11.0	10.9
4	0.372	0.395	5.24	5.01	11.2	10.9
5	0.368	0.391	5.11	4.92	10.8	10.6
6	0.377	0.387	5.09	4.91	10.7	10.4
$\bar{X}$	0.375	0.391	5.22	4.98	11.1	10.7

分,这些成分易在进样口、衬管等进样系统的前端部位富集,从而降低检测灵敏度,增加仪器维护的频率和成本,且影响目标化合物检测的准确度,故砂仁提取液在进样检测前需净化处理。本研究中考察了4种净化方案:50 mg PSA + 150 mg MgSO₄; 50 mg PSA + 50 mg C18 + 150 mg MgSO₄; 50 mg PSA + 50 mg C18 + 7.5 mg GCB + 150 mg MgSO₄; 50 mg PSA + 50 mg C18 + 50 mg GCB + 150 mg MgSO₄。吸取质量浓度为10.0 µg / mL的樟脑、龙脑、乙酸龙脑酯混合对照品溶液1.5 mL,加入上述4种净化材料体系中,净化处理后检测,每种优化方案平行6个样品,通过平均回收率考察净化效果。结果回收率为94.4%~98.7%,即PSA,C18,GCB对上述3种化合物均无明显吸附作用;但在样品实际处理过程中,前2种方案的颜色呈茶黄色,随着GCB的加入,黄色变浅,颜色澄清透明,表明GCB对样品中的色素有吸附作用,净化效果更佳。进一步考察2种方案后发现,GCB含量由7.5 mg增至50 mg,但样品溶液的色泽和回收率均无显著差异,综合考虑,净化方案最终选择50 mg PSA + 50 mg C18 + 7.5 mg GCB + 150 mg MgSO₄。

3.3 QuEChERS / GC - MS 法与常规方法的比较

目前,多采用GC - FID法检测砂仁及含砂仁中药配方制品中主要成分乙酸龙脑酯^[13-16]。GC - FID根据待测物与已知对照品化合物的保留时间进行定性识别,根据待测物与已知对照品化合物色谱峰的响应值比值进行定量确定。为准确定性和定量,待测物的色谱峰应有良好的分离度和基线分辨率。但砂仁中所含挥发性成分较多,无法全部使用对照品进行定性、定量;FID对在色谱上保留时间相同的多种化合物共流物均有响应值,无法准确定性、定量。由图2可知,供试品溶液的GC - FID图中可观察到与混合对照品溶液色谱图中樟脑、龙脑、乙酸龙脑酯对应的色谱峰,其他成分由于含量非常低,其响应值在GC - FID图上接近于基线背景噪音,许多低含量成分浓缩后由于峰容量不够,峰

重叠严重,分离不完全,辨识度不够,同时在浓缩过程中也会有损失,无法准确定量。

GC-MS法可实现混合化合物的分离、定性和定量分析^[17]。采用GC-MS法分析砂仁的多成分组成有如下优势:1)GC-MS法定性更可靠。GC-MS法的定性参数增加,能提供保留时间、质谱图、分子离子峰的准确质量、碎片离子峰强度比、同位素离子峰、选择离子的质谱图等信息,故GC-MS法定性比GC-FID法可靠。2)GC-MS法灵敏度更高。许多经GC-FID法无法检测出的化合物,可用GC-MS法检测出^[18-19]。砂仁的成分较复杂,挥发性组分较多,难以全部使用对照品定性、定量,但GC-MS法可通过全扫描模式采集总离子色谱图后,依靠NIST质谱数据库和相关文献辅助定性,并通过面积归一化法确定各组分的相对含量,采用统计学软件对相对含量大于1%的挥发性成分进行主成分分析及汇总,进而比较不同产地砂仁的成分差异^[20-23]。3)GC-MS法的抗干扰能力更强。对于复杂基质,相同保留时间的色谱峰共流物是气相体系干扰因素之一,全二维气相系统(GC×GC)有利于解决一维气相色谱峰共流物的干扰问题^[24-25]。此外,采用GC-MS法的选择性扫描模式也可解决色谱峰共流出的干扰问题。选择性扫描模式采集的MS色谱峰是单一定量特征离子的面积,与全扫描模式下采集到的总离子色谱图的峰面积相比,来自共生峰的干扰更小。因此,只要确定一个不存在于共混峰中的定量特征离子,使这些峰得到色谱解析,就能准确定量。由图1可知,尽管龙脑、樟脑和乙酸龙脑酯的定量特征离子都是95,但由于它们其他特征离子的质量数和在色谱柱相应保留时间不同,采用分段式选择性扫描采集模式,在特定时间内采集相应目标化合物的特征离子,抗干扰性更强,定量更准确。但GC-MS法存在以下不足:1)GC-MS法分析的目标化合物仅限于300℃及以下可气化且能离子化的化合物,在加热过程中易分解、极性太强的化合物(如有机酸类等)则需先进行酯化衍生处理,否则需采取液相色谱法分离或其他方法分析^[26-27];2)GC-MS法无法识别异构体化合物。故本研究中采用GC-MS法仅分析砂仁中樟脑、龙脑和乙酸龙脑酯这3种主要药效成分且含量较高的挥发性成分。

3.3 方法评价

本研究中建立的样品前处理方法操作简便,可提高检测灵敏度,含量测定方法重复性好,结果准确,可用于砂仁及砂仁中药制品中樟脑、龙脑和乙酸龙脑酯成分的检测与分析,加强砂仁的质量控制。

参考文献

[1] SUO SZ, LAI YF, LI M, et al. Phytochemicals, pharmacology,

clinical application, patents, and products of Amomi fructus[J]. Food and Chemical Toxicology, 2018, 119(9): 31-36.

- [2] 李丽丽,田文仓,刘茵,等. 中药砂仁的化学成分和药理活性研究进展[J]. 现代生物医学进展, 2018, 18(22): 4390-4396.
- [3] 姜春兰,蔡锦源,梁莹,等. 砂仁的有效成分及其药理作用的研究进展[J]. 轻工业科技, 2020, 36(7): 43-45.
- [4] 屈慧娟,欧虹雅,林开文,等. 海南砂仁化学成分和药理作用研究进展[J]. 海南医学院学报, 2023, 29(1): 72-75.
- [5] 陈璐,敖慧,叶强,等. 阳春砂不同部位挥发油成分的GC-MS分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(14): 42-46.
- [6] 黄绿,付兴情,肖佳,等. 阳春砂不同部位挥发性成分的GC-MS分析研究[J]. 成都中医药大学学报, 2022, 43(2): 42-46.
- [7] 陈树东,邓婕,陈智安,等. 气相色谱-质谱联用法比较分析不同产地砂仁挥发油成分[J]. 上海中医药杂志, 2022, 56(8): 96-101.
- [8] 付琛,周日水,周光雄,等. 不同产地品种阳春砂仁挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用分析[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(10): 2534-2536.
- [9] 张小溪,郭星,吴雪缘,等. 顶空气相色谱法测定砂仁中樟脑、龙脑、乙酸龙脑酯的含量[J]. 中药材, 2009, 32(6): 904-906.
- [10] 鲁艺,申丽,王洋,等. 砂仁挥发油中7种活性成分的含量测定研究[J]. 药物分析杂志, 2016, 36(9): 1536-1543.
- [11] HUAN JG, WEN FW, HONG NZ, et al. Application of Fourier transform near-infrared spectroscopy combined with GC in rapid and simultaneous determination of essential components in *Amomum villosum* [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 251(11): 119426.
- [12] ZHANG F, LI X, LAN LL, et al. Simultaneous determination of eight components in *Amomum villosum* and its overall quality consistency evaluation by four-dimensional fingerprints assisted with antioxidant activity[J]. Journal of Chromatography A, 2022, 1674(10): 463135.
- [13] 芦黎黎,黄艳梅,王德胜. 气相色谱法测定砂仁中乙酸龙脑酯的不确定度评估[J]. 化工管理, 2018(28): 70-72.
- [14] 程雅婷,王晓云,王学涛,等. GC测定香砂养胃丸中乙酸龙脑酯、龙脑及樟脑的含量[J]. 中国现代中药, 2019, 12(8): 1114-1117.
- [15] 王秋实,马冬云. GC测定香砂养胃丸中乙酸龙脑酯、龙脑及樟脑的含量[J]. 西北药学杂志, 2019, 34(6): 755-758.
- [16] 刘中和,姚卫波. 气相色谱法测定香砂养胃丸中乙酸龙脑酯、龙脑及樟脑的含量[J]. 质量安全与检验检测, 2020, 30(5): 54-55.
- [17] 钱敏,刘坚真,白卫东,等. 气质联用仪在食品工业中的应用[J]. 中国调味品, 2009, 34(9): 101-104.
- [18] 宋居易,陈啸天,刘舒芹,等. 基于全二维气相色谱-四极杆飞行时间质谱法比较顶空-固相微萃取法和同时蒸馏法对砂仁中挥发性成分的提取效果[J]. 理化检验:化学分册, 2022, 58(2): 181-192.
- [19] 黄绿,付兴情,肖佳,等. 阳春砂仁不同部位挥发性成分的GC-MS分析研究[J]. 成都中医药大学学报, 2020, 43(2): 42-46.