

苍南四季柚果皮挥发油成分的气相色谱-质谱联用分析

王贤亲, 林滨, 林丹*, 孙哲, 张振南, 叶瑶珍

(温州医学院分析测试中心, 温州 325035)

摘要 目的: 分析苍南四季柚果皮挥发油成分。方法: 利用水蒸气蒸馏法提取四季柚果皮挥发油, 用气质联用 (GC-MS) 法对挥发油成分进行分析, 色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 结合计算机检索技术对分离的化合物进行鉴定, 应用色谱峰面积归一化法计算各成分的相对百分含量。结果: 共分离出 58 个组分, 经 NIST 谱库检索, 鉴定了其中 52 个化合物。分离出四季柚果皮挥发油主要成分有: *D*-柠檬烯 47.51%、β-月桂烯 (18.63%), 努特卡酮 (14.66%), 喇叭茶萜醇 (2.09%)、β-蒎烯 (2.03%)。结论: 对四季柚果皮挥发性成分的研究, 为进一步开发利用提供了依据。

关键词: 四季柚; 水蒸气蒸馏法; 挥发油; 化学成分; 气质联用

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2009)12-2044-03

GC-MS analysis of chemical constituents of volatile oil from peels of Cangnan Sijiyou

WANG Xian-qin, LIN Bin, LIN Dan*, SUN Zhe, ZHANG Zhen-nan, YE Yao-zhen

(Analytical and Testing Center Wenzhou Medical College Wenzhou 325035 China)

Abstract Objective To analyze the chemical constituents of volatile oil from peels of Cangnan Sijiyou. **Method** The chemical compositions of the volatile oil obtained by steam distillation were analyzed by GC-MS equipped with an HP-5MS capillary column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm). The constituents were identified by their mass spectra. Their relative percentages were calculated with peak area normalization method. **Results** Fifty-eight chemical constituents in peels of Sijiyou were separated, of which fifty-two compounds of the oil were characterized by MS with NIST. The major chemical constituents are *D*-limonene (47.51%), β-myrcene (18.63%), nootkatone (14.66%), ledol (2.09%), β-pinene (2.03%). **Conclusion** The determination of chemical constituents of volatile oil from peels of Sijiyou will provide important foundation for further exploitation of Cangnan Sijiyou.

Key words Sijiyou; steam distillation; volatile oil; chemical constituents; GC-MS

四季柚 (*Citrus grandis* Osbeck · Sijiyou), 为芸香科植物常绿果树柚树的成熟果实, 因一年四季均能开花结果而得名^[1]。据《本草纲目》记载: 四季柚具有滋阴养血、清热降火、开胃理气、消食解酒、祛风降压、清肺止渴等功能。温州苍南马站四季柚栽培历史悠久, 品种优良, 有“仙家名果”之美誉。柚子的果皮具有化痰、治咳、消炎、下气、消食等功用^[2]。

柚皮挥发油是具有芳香气味的混合物, 其主要成分为柠檬烯、月桂烯。具有一定的健胃、驱风下气、祛痰等作用, 还有一定的抗氧化活性, 对自由基也有一定的清除作用^[3]。由于柚皮挥发油具有独特的芳香, 已被广泛用于食品、饮料及化妆品工业

中。目前未见有关苍南四季柚果皮挥发油化学成分的研究报道。本研究采用 GC-MS 联用技术对苍南四季柚果皮挥发油成分进行分析, 为开发利用苍南四季柚药用资源提供了依据。

1 材料与方法

1.1 仪器 气质联用仪 (美国安捷伦 6890N-5975B GC/MSD), 标准谱库为 NIST 库; 挥发油提取仪。

1.2 试剂与材料 乙醚、无水硫酸钠均为国产分析纯。四季柚均采自浙江温州市苍南县马站镇, 经温州医学院分析测试中心鉴定。

1.3 样品的提取 水蒸气蒸馏法提取。剥取果皮,

* 通讯作者 Tel: (0577) 86699156 E-mail: lk@wzmc.net

洗净, 切碎, 于 1000 mL 烧瓶中, 加 6 倍量的水, 用挥发油提取器水蒸气回流 5 h 提取挥发油, 馏出液乙醚萃取, 经无水硫酸钠干燥得挥发油, 得率 0.2% (v/w)。

1.4 GC-MS 条件 色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 载气为高纯 H₂, 载气流速为 1.0 mL · min⁻¹, 进样口温度为 250 °C, 进样方式为分流进样, 进样量 1 μL, 分流比 50:1。升温程序: 起始温度 50 °C, 以 2 °C · min⁻¹ 升温到 250 °C, 保持 10 min。质谱接口温度 250 °C, 离子源 EI 温度为 230 °C; 电子轰击能量 70 eV, 四极杆温度为 150 °C, 扫描范围 40~550 amu, 全离子扫描; 溶剂延迟为 5.0 min。

2 结果与讨论

取苍南四季柚果皮水蒸气蒸馏提取物适量, 用

乙醚溶解, 即得样品溶液, 进样 GC-MS 分析, 总离子流图见图 1。经气相色谱-质谱联用仪计算机的 NIST 05 谱图库自动检索, 并查阅相关文献与标准图谱对照分析, 确认各化合物, 并采用面积归一化法确定了各组分的相对百分含量, 结果见表 1。

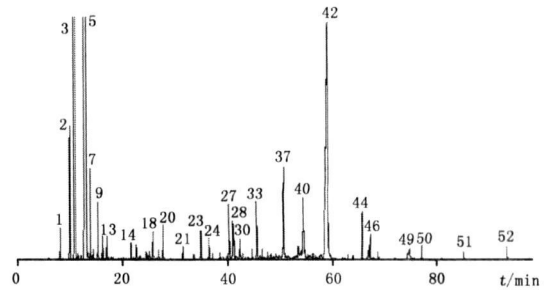


图 1 四季柚果皮挥发油的气相色谱总离子流图 (峰号同表 1)

Fig 1 Total ion chromatogram of volatile oil from peels of Sijiyou (peak No same as Tab 1)

表 1 四季柚果皮挥发油鉴定的成分及其相对含量

Tab 1 Chemical compound identified and relative contents of volatile oil from peels of Sijiyou

峰号 (peak No.)	t _R /min	分子式 (formula)	相对分子质量 (M _r)	化合物 (compound)	相对含量 (relative content) %
1	7.98	C ₁₀ H ₁₆	136	α-蒎烯 (α-pinene)	0.27
2	9.87	C ₁₀ H ₁₆	136	β-蒎烯 (β-pinene)	2.03
3	10.94	C ₁₀ H ₁₆	136	β-月桂烯 (β-myrcene)	18.63
4	11.30	C ₁₀ H ₁₆	136	α-水芹烯 (α-phellandrene)	0.05
5	13.07	C ₁₀ H ₁₆	136	D-柠檬烯 (D-limonene)	47.51
6	13.25	C ₁₀ H ₁₆	136	反式-β-罗勒烯 (trans-β-ocimene)	0.06
7	13.78	C ₁₀ H ₁₆	136	顺式-β-罗勒烯 (cis-β-ocimene)	0.83
8	14.24	C ₁₀ H ₁₆	136	3-萜烯 (3-carene)	0.09
9	15.18	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	顺式-环氧芳樟醇 (cis-linalool oxide)	0.67
10	15.89	C ₁₀ H ₁₆	136	萜品油烯 (terpinolene)	0.05
11	16.08	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	环氧芳樟醇 (epoxy linalool)	0.29
12	16.76	C ₁₀ H ₁₄ O	150	紫苏烯 (perillene)	0.12
13	16.89	C ₁₀ H ₁₈ O	154	β-芳樟醇 (β-linalool)	0.26
14	21.52	C ₁₀ H ₁₈ O	154	4-萜品醇 (4-terpineol)	0.23
15	22.53	C ₁₀ H ₁₈ O	154	α-萜品醇 (α-terpineol)	0.27
16	24.45	C ₁₀ H ₁₆ O	152	顺式-香茅醇 (cis-carveol)	0.11
17	25.03	C ₁₀ H ₁₈ O	154	顺式-香叶醇 (cis-geraniol)	0.13
18	25.74	C ₁₀ H ₁₆ O	152	顺式-柠檬醛 (cis-citral)	0.43
19	26.80	C ₁₀ H ₁₈ O	154	反式-香叶醇 (trans-geraniol)	0.16
20	27.70	C ₁₀ H ₁₆ O	152	反式-柠檬醛 (trans-citral)	0.50
21	31.50	C ₁₅ H ₂₄	204	δ-榄烯 (δ-elemene)	0.21
22	33.55	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	香叶醇乙酸酯 (geranyl acetate)	0.06
23	34.91	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	己酸己酯 (hexanoic acid hexyl ester)	0.50
24	36.44	C ₁₅ H ₂₄	204	石竹烯 (caryophyllene)	0.28
25	37.05	C ₁₅ H ₂₄	204	β-荜澄茄素 (β-cubebene)	0.07
26	38.51	C ₁₅ H ₂₄	204	α-石竹烯 (α-caryophyllene)	0.09
27	40.26	C ₁₅ H ₂₄	204	吉玛烯 D (gemacrene D)	1.04

续表

峰号 (peak No.)	t_R /min	分子式 (formula)	相对分子质量 (M_r)	化合物 (compound)	相对含量 (relative content) %
28	40.98	C ₁₅ H ₂₄	204	别香橙烯 (albram adendrene)	1.17
29	42.13	C ₁₅ H ₂₄	204	α -金合欢烯 (α -farnesene)	0.13
30	42.33	C ₁₅ H ₂₄	204	(-)- α -帕纳烯 [(α -panasinsen)]	0.29
31	42.81	C ₁₅ H ₂₄	204	δ -杜松烯 (δ -cadinene)	0.08
32	44.57	C ₁₅ H ₂₄	204	γ -榄烯 (γ -elemene)	0.15
33	45.52	C ₁₅ H ₂₆ O	222	橙花叔醇 (nerolidol)	0.88
34	46.49	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	辛酸己酯 (octanoic acid, hexyl ester)	0.14
35	47.54	C ₁₅ H ₂₄ O	220	<i>E</i> -金合欢烯环氧化物 (<i>E</i> -farnesene epoxide)	0.14
36	49.07	C ₁₅ H ₂₄ O	220	匙叶桉油烯醇 (spathulenol)	0.09
37	50.61	C ₁₅ H ₂₆ O	222	喇叭茶萜醇 (ledol)	2.09
38	53.33	C ₁₅ H ₂₄	204	蛇麻烯-(v1) [humulen-(v1)]	0.20
39	54.06	C ₁₅ H ₂₄ O	220	香橙烯氧化物-(1) [albram adendrene oxide-(1)]	0.06
40	54.34	C ₁₅ H ₂₆ O	222	反式-法呢醇 (<i>trans</i> -farnesol)	1.25
41	56.16	C ₁₅ H ₂₂ O	218	长叶松香芹酮 (longipino carvone)	0.09
42	58.98	C ₁₅ H ₂₂ O	218	努特卡酮 (nootkatone)	14.66
43	59.18	C ₁₅ H ₂₂ O	218	土青木香酮 (aristolone)	0.63
44	65.53	C ₁₅ H ₂₆ O	222	反式-金合欢醇 (<i>trans</i> -farnesol)	0.72
45	66.86	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	<i>n</i> -十六酸 (<i>n</i> -hexadecanoic acid)	0.36
46	67.11	C ₂₀ H ₃₂	272	瑟模环烯 (cembrene)	0.36
47	68.60	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	264	醋酸金合欢醇酯 (farnesyl acetate)	0.09
48	74.48	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	亚麻仁油酸 (linolic acid)	0.20
49	74.79	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278	亚麻酸 (linolenic acid)	0.40
50	77.12	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	264	醋酸橙花叔醇酯 (nerolidyl acetate)	0.19
51	85.10	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278	丙酸橙花叔醇酯 (nerolidyl propionate)	0.09
52	93.45	C ₁₉ H ₂₂ O ₃	298	葡萄内脂 (aurapten)	0.46

从表 1 中可以看出, 从苍南四季柚果皮水蒸气蒸馏提取物中挥发性组分鉴定出 52 种化合物, 所鉴定成分占提取物总流出峰面积的 89.66%。在鉴定组分中相对含量在 1% 以上的有 8 种, 含量占总化合物的 88.38%, 含量由高到低的化合物依次为 *D*-柠檬烯 (47.51%)、 β -月桂烯 (18.63%)、努特卡酮 (14.66%)、喇叭茶萜醇 (2.09%)、 β -蒎烯 (2.03%)、反式-法呢醇 (1.25%)、别香橙烯 (1.17%)、吉玛烯 D (1.04%), 为开发和利用四季柚药用植物资源提供了依据。

参考文献

- 1 CHEN Wei(陈巍). Studies on the bionomics of Sijiyou(四季柚生物学特性的研究). *South Chin Fruits*(中国南方果树), 1994 23(4): 15
- 2 WANG Zhen(王桢). Food Therapy Restorative(食物疗法精萃). Taiyuan(太原): Shanxi Education and Science Publishers(山西教育出版社), 1974. 381
- 3 TANG Ke-wen(唐课文), ZHU Zheng-bin(朱政斌), YAN Jian-hui(阎建辉). Analysis of volatile oil from shaddock exocarp by GC/MS(柚皮蒸馏产物的 GC/MS 分析). *Chin J Anal Lab*(分析实验室), 2004 23(9): 22

(本文于 2008 年 5 月 5 日收到)