

代代叶、花与果挥发油中化学成分的 GC-MS 分析

陈丹,刘永静,曾绍炼,黄剑钧,包国荣 (福建中医学院药理学系,福州 350003)

摘要:目的 通过对闽产代代叶、花、果挥发油中主要化学成分的研究,分析比较其中化学成分组成及其含量的差别。方法 采用水蒸气蒸馏法分别从闽产代代的新鲜叶、花及果中提取挥发油,运用气相色谱-质谱联用法,分析比较其中化学成分的组成差别,并用归一法测定各组分的相对含量。结果 代代叶油中分离出 41 个组分,代代花油中分离出 41 个组分,而代代果皮挥发油中分离出 43 个组分。结论 闽产代代叶、花、果挥发油中主要化学成分的组成及其含量显示出差异,化学成分的研究为充分利用和综合开发其药用价值提供了实验依据。

关键词:代代;挥发油;化学成分;气相色谱-质谱联用法

中图分类号:R931.6;R917.101;R917.103 文献标识码:A 文章编号:1007-7693(2008)02-0117-03

Studied on Chemical Constituents of the Essential Oil from the Leaves, Flower, and Peels of *Citrus aurantium* L. var *daidai* Tanaka in Fujian Province by GC-MS

CHEN Dan, LIU Yong-jing, ZENG Shao-lian, HUANG Jian-jun, BAO Guo-rong (Department of Pharmacy, Fujian University of TCM, Fuzhou Fujian 350003, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To study the main chemical constituents of the essential oils from the leaves, flowers and peels of *Citrus aurantium* L. var *daidai* Tanaka, which are grown in Fujian province. **METHODS** The method of steam distillation was applied to extract the essential oils from the fresh leaves, flowers and peels of *Citrus aurantium* L. var *daidai* Tanaka in Fujian province. The main chemical constituents of the essential oils were analyzed and determined by GC-MS. **RESULTS** The analytical method of GC-MS had been established on the main chemical constituents of the essential oils from the leaves, flowers and peels of *Citrus aurantium* L. var *daidai* Tanaka. It had been analyzed, and the contents and composition differences in *Daidai*'s different parts were compared. There were 41, 41 and 43 kinds of the chemical constituents, which had been separated from the essential oils of the leaves, flowers and peels in *Citrus aurantium* L. var *daidai* Tanaka. **CONCLUSION** There were difference in chemical compositions and contents in *Daidai*'s leaves, flowers and peels oil which are grown in Fujian province. The results offer scientific experimental basis for the development in quality control standard and for the utilized and explored progresses in the medicine worth on *Citrus aurantium* L. var *daidai* in Fujian.

KEY WORDS: *Citrus aurantium* L. var *daidai* Tanaka; essential oil; chemical constituents; GC-MS

代代 (*Citrus aurantium* L. var *daidai* Tanaka)是芸香科柑桔亚属植物,在我国福建、四川、浙江等地都有栽培。其成熟果呈橙红色,留于树上至次年夏变为污绿色,状如回生,故其果又名回青橙、回春橙。“代代”即谓其可回生续代。药用植物代代性微寒,味苦、酸,具有行气宽中、消食、化痰的功能,具有疏肝和胃、理气止痛的功效。其枝叶、花、果皮都含有挥

发油,挥发油类成分含量均高于其他同属植物,为酸橙中较好的一种^[1-4]。代代除有文献报道对其干花的挥发油进行过研究外^[5],有关新鲜的代代各部位挥发油中化学成分的比较研究尚未见报道。本研究运用气相色谱-质谱联用,对福建闽北地区栽培的新鲜药用植物代代花、叶和果,分别以水蒸气蒸馏法提取挥发油后,进行其中化学成分的比较分析,并

以归一法计算各组分的相对百分含量。

• mL^{-1} ;进样量 0.25 μL ;分流比 20:1;载气 N_2 速度 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;EI源;电子能量 70 eV;质量扫描范围 m/z 30 ~ 400.

1 仪器与试药

1.1 仪器

The mo Finnigan TRACEGC-POLARISQ气相色谱-质谱联用仪, AUTOSAMPLER AS3000自动进样器, Finnigan xcalibur气相色谱-质谱工作站(美国菲力根); Nist 2002版谱图库; BS-210S型电子分析天平(北京赛特勒斯分析天平仪器有限公司)。

1.2 试药

闽产代代叶、花果(福建恒馨天然香料有限公司提供,由福建中医学院中药鉴定教研室范世明高级实验师鉴定);其余试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 挥发油 GC-MS色谱分析条件

色谱柱 ZB-5(30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$)毛细管柱;气化温度 260 $^{\circ}\text{C}$;色谱柱温度 60 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$;初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$,程序升温 5 $^{\circ}\text{C}$

表 1 代代叶花果挥发油 GC-MS分析比较结果

Table 1 The analytical results of GC-MS of the essential oils from *Citrus aurantium* L. var *daidai* Tanaka in Fujian province by GC-MS

化合物名称	分子量	分子式	百分含量 /%		
			叶	花	果
5,5-Dimethyl-1,3-diox-2-one 5,5-二甲基-1,3-二氧基-2-酮	130	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$	1.18	1.46	0.29
α -Pinene α -蒎烯	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.22	0.52	0.68
2,5-Dimethyl-3-vinyl-1,4-hexadiene 2,5-二甲基-3-乙烯基-1,4-己二烯	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.02	0.04	--
α -Thujene α -侧柏烯	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.79	0.74	0.14
β -terpinene β -松油烯	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	1.98	5.14	0.47
β -Pinene β -蒎烯	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	4.51	1.93	2.55
α -Limonene α -柠檬烯	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	5.79	9.23	19.40
trans-Ocimene 反式罗勒烯	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.72	9.23	19.29
Germacrene 杜松酮	218	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$	--	--	38.58
cis-Ocimene 顺式罗勒烯	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	2.96	4.47	0.59
γ -terpinene γ -松油烯	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.04	0.09	0.08
Methyl 6-nonynoate ⁽¹⁾ (初定)	168	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	0.24	0.26	0.76
Terpinolene 异松香烯	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.44	0.53	0.53
Geraniol butyrate 香叶醇丁酸	224	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$	22.45	42.22	--
Linalyl phenylacetate 苯乙酸芳樟酯	272	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$	41.69	5.29	6.38
α -Cyanotoluene ⁽¹⁾ (初定)	117	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	0.03	0.16	--
α -Campholenal ⁽¹⁾ (初定)	152	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	0.06	0.14	--
Isogeraniol 异香叶醇	154	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	0.18	--	--
4-Terpineol 4-松油醇	154	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	0.15	0.35	0.39
Terpinyl acetate 乙酸松油酯	196	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	6.07	7.97	2.94
1-Dodecylene 十二炔	166	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}$	--	--	0.19
Nerol 橙花醇	154	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	1.06	1.46	0.30
3-Carene 3-萜烯	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	1.04	--	2.54
cis-Citral 顺式柠檬醛	152	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	--	--	0.22
(-)-cis-Myrtanol 桃金娘醇	154	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	--	2.84	--
Phenethyl acetate 乙酸苯乙酯	164	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	--	0.18	--
Isopulegol 异胡薄荷醇	154	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	--	--	0.51
trans-Citral 反式柠檬醛	152	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	0.10	0.18	0.70
Bomyl acetate 乙酸龙脑酯	196	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	--	0.02	--
2-Methoxy-4-vinylphenol 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	150	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	0.16	--	--
Indole 吲哚	117	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	--	0.39	--
p-Mentha-1,8-dien-7-ol 1,8-对孟二烯-7醇	152	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	--	--	0.06
7-Propylidene-bicyclo[4.1.0]heptane 7-丙炔基-二环[4.1.0]庚烷	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	--	--	0.04
(4,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-yl) acetaldehyde 4,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚-3烯-2基-乙醛	178	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$	--	--	0.06
(+)-2-Carene 2-萜烯	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.18	0.19	0.04
cis-Verbenol 顺式马鞭烯醇	152	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	--	--	0.03
(+)-Camphene 茨烯	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	2.17	2.12	0.22
5,5-Dimethyl-6-methylenebicyclo[2.2.1]heptan-2-ol	152	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	--	--	0.03

化合物名称	分子量	分子式	百分含量 /%		
			叶	花	果
5,5-二甲基-6-甲炔基-二环[2.2.1]庚-2-醇					
α -Fenchene α -蒎烯	136	C ₁₀ H ₁₆	3.75	3.92	0.68
2,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-Methano-1H-indene	134	C ₁₀ H ₁₄	--	--	0.06
2,4,5,6,7,7a-6H-4,7-甲撑-1H-蒎					
Caryophyllene 石竹烯	204	C ₁₅ H ₂₄	1.93	0.61	0.11
(4-Isopropenyl-1-cyclohexen-1-yl) methyl acetate 二戊烯基甲酸酯	194	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	--	--	0.21
(5E)-6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-one (Trans-Ge ranylace tone)	194	C ₁₃ H ₂₂ O	--	0.02	--
(5E)-6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮 ¹⁾ (初定)					
β -Cubebene β -荜澄茄烯	204	C ₁₅ H ₂₄	0.49	0.11	0.004
α -Guaiene α -愈创木烯	204	C ₁₅ H ₂₄	0.20	0.06	--
Valencene 瓦伦烯	204	C ₁₅ H ₂₄	0.02	0.29	--
γ -Gurjunene γ -古芸烯	204	C ₁₅ H ₂₄	0.83	--	0.05
Famesene 金合欢烯	204	C ₁₅ H ₂₄	0.11	0.02	0.07
Cadinene 毕澄茄烯	204	C ₁₅ H ₂₄	0.13	0.05	0.01
γ -Elemene γ -榄香烯	204	C ₁₅ H ₂₄	0.17	1.53	0.05
Caryophyllene oxide 石竹烯氧化物	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.09	0.07	0.01
(-)-Spathulenol 匙叶桉油醇	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.17	0.05	--
2-(7-Heptadecyloxy) tetrahydro-2H-pyran ¹⁾ (初定)	336	C ₂₂ H ₄₀ O ₂	0.02	0.03	--
Methyl 2,5-octadecadiynoate ¹⁾ (初定)	290	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	0.12	--	--
γ -Muurolene γ -木罗烯	204	C ₁₅ H ₂₄	0.06	--	--
tau.-Cadinol τ -杜松醇	204	C ₁₅ H ₂₄	0.05	--	--
Patchoulene 广藿香烯	204	C ₁₅ H ₂₄	--	0.04	--
α -Famesol α -金合欢醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	--	1.26	--
Phytol 植物醇	296	C ₂₀ H ₄₀ O	0.57	--	0.16
(-)-Alloaromadendrene 别香橙烯	204	C ₁₅ H ₂₄	--	0.02	--
n-Hexadecanoic acid 十六酸	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	--	--	0.06
Sclareol 香紫苏醇	308	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	--	--	0.04
Thunbergol 黑松醇	244	C ₁₅ H ₁₆ O	--	--	0.02
Osthol 喔斯脑	244	C ₁₅ H ₁₆ O	--	--	0.11

注: ¹⁾表中 6 个初定的化学成分结构还有待于进一步确证

Note: ¹⁾ The preliminary chemical structures should be confirmed further

3 讨论

本研究利用所建立的 GC-MS 分析方法,在相同条件下对福建省闽北地区栽培的新鲜的代代叶、花及果,在保留头香组分的状态下,分别通过水蒸气蒸馏法所提取出的挥发油进行对比分析。实验结果显示,代代不同部位总挥发油成分含量不同;代代叶、花和果各挥发油中主要化学成分组成及其相对含量高低亦有所不同。

代代叶油中分离出苯乙酸芳樟酯、香叶醇丁酸、乙酸松油酯、 α -柠檬烯(含量 5.79%)等 41 个化学组分,其中苯乙酸芳樟酯(含量 41.69%)、香叶醇丁酸(含量 22.45%)的相对含量较高;代代花油中分离出香叶醇丁酸、 α -柠檬烯、罗勒烯、乙酸松油酯、苯乙酸芳樟酯、 β -松油烯等 41 个组分,其中香叶醇丁酸(含量 42.22%)、 α -柠檬烯(含量 9.22%)、罗勒烯(含量 9.22%)的相对含量较高;代代果皮油中分离出杜鹃酮、 α -柠檬烯、罗勒烯、苯乙酸芳樟酯等 43 个组分,其中杜鹃酮(38.58%)、 α -柠檬烯(含量 19.40%)、罗勒烯(含量 19.29%)的相对含量较高。苯乙酸芳樟酯、 α -柠檬烯是代代叶油、花油、果油中共有的相对含量超过 6% 的成分,杜鹃酮则是代代果皮油中特有的成分。

分别取代代叶、花、果挥发油供试品溶液,置阿贝折射仪分别测定其折光率。结果代代叶油折光率为 1.458 5,代代花油折光率为 1.465 5,代代果油折光率为 1.470 5。其折光率表现出的差异,也提示其质量及药用价值的不同。

药理研究表明,代代挥发油表现出一定的镇痛作用和中

枢抑制作用,已知其中主要活性成分 α -柠檬烯等具有镇静、镇痛、利胆溶石、抑制中枢、促进胆汁分泌、促进在体肠道运动、降低肝血清胆固醇量等作用。实验结果表明,代代果皮挥发油中 α -柠檬烯的相对含量明显高于叶油和花油。因此,深入研究并充分利用和开发代代果等的药用价值,具有良好的应用前景。

REFERENCES

- [1] RAN X D. Traditional Medicine of China(中华药海)[M]. Harbin: Harbin Press, 1993: 964.
- [2] XIAO P G. Newly Organize the Traditional Chinese Medicine Will (新编中药志)[M]. Vol 2. Chemical Industry Press, 2002: 443.
- [3] XU G J, XU L S. Systematic and Quality Analysis of Chinese Medicinal Materials in Common Use (常用中药材品种整理和质量研究)[M]. Vol 4. Fuzhou: Fujian Science and Technology Press, 2001: 502.
- [4] SUN W J, SHENG J F. Concise Handbook of Natural Active Components (天然活性成分简明手册)[M]. Beijing: China Medical & Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 1998.
- [5] LIU T L, QIU Q, ZHAO Y. A Study on Chemical Constituents of the Essential Oil From Citrus Aurantium 'Daidai' by GC-MS [J]. Chin J Med Chem (中国药物化学杂志), 2000, 10(4): 270-272.

收稿日期: 2006-12-22