

GC-MS 法分析沙田柚幼果中挥发油化学成分的研究

林家逊, 许有瑞, 顾生玖, 聂琼嵘, 廖迎 (桂林医学院药学院, 广西桂林 541004)

摘要 [目的] 为开发利用沙田柚植物资源提供依据。[方法] 用水蒸气蒸馏法从沙田柚幼果中提取挥发油, 并用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对挥发油的化学成分进行分离鉴定, 用气相色谱峰面积归一化法确定各组分的相对含量。[结果] 结果表明, 从沙田柚幼果挥发油中鉴定出43种化合物, 占总挥发油量的99.5%, 其中主要成分为柠檬烯(46.83%)、-环氧石竹烯(20.17%)、反式-, 5-三甲基-5-烯基-2-四氢呋喃-1-醇(4.26%)、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇(3.06%)、, 4-三甲基-3-环己烯-1-甲醚(2.99%)、反式-1-甲基-4-异丙烯基-2-环己烯-1-醇(2.60%)、1,5,5,8-四甲基-12-氧杂二环[9.1.0]十二碳-3,7-二烯(2.28%)等。[结论] 沙田柚幼果挥发油将具有很大的药用开发价值。

关键词 沙田柚; 挥发油; GC-MS

中图分类号 S666.3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)24-10527-01

Study on Chemical constituents of volatile oil from Citrus maxima cv. Shatian pomelo with GC-MS

LIN Jia-xun et al (School of pharmacy, Guilin Medical College, Guilin, Guangxi 541004)

Abstract [Objective] The study was to provide basis for developing and using the Shatian pomelo plant resources. [Method] The volatile oil in Citrus maxima cv. Shatian pomelo was extracted by steam distillation. The components of volatile oil were separated and identified with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The relative contents of the components were detected with the peak area normalization method in gas chromatography. [Result] The results showed that 43 compounds were identified, accounting for 99.5% of total volatile oil. The principal constituents of the volatile oil were Limonene (46.83%), -Caryophyllene epoxide (20.17%), 2-Furanmethanol, 5-ethenyltetrahydro-, 5-trimethyl-trans- (4.26%), 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl- (3.06%), 3-Cyclohexene-1-methanol, , 4-trimethyl- (2.99%), 2-Cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-trans- (2.60%), 1,5,5,8-Tetramethyl-12-oxabicyclo[9.1.0]dodeca-3,7-diene (2.28%), etc. [Conclusion] The volatile oil of Shatian pomelo will have the very big medicinal development value.

Key words Citrus maxima cv. Shatian pomelo; Volatile oil; GC-MS

沙田柚(Citrus maxima cv. Shatian Yu)为芸香科柑橘属植物, 主产地为广西容县、桂林、柳州等地, 其不但营养价值高, 而且具有健胃、润肺、补血、清肠和利便等功效。笔者以沙田柚生长期自然疏落的幼果为研究对象, 从中提取挥发油, 并利用气相色谱-质谱联用技术对挥发油的化学成分进行分析, 为开发利用这一资源提供科学依据。

1 材料与方

1.1 材料 沙田柚幼果由漓江制药提取分厂提供, 经鉴定为芸香科柑橘属植物, 无水硫酸钠(西安化学试剂厂)为分析纯。

1.2 仪器 美国Finnigan Trace DSQ型GC-MS仪, 配自动进样器。

1.3 方法 挥发油的提取: 将幼果粉碎, 称取1 000 g, 先用适量蒸馏水浸泡30 min, 按中华人民共和国药典2005版附录XD法提取4 h, 经分液漏斗分离后用无水硫酸钠干燥, 得到特殊气味的黄绿色油状物1.68 g, 得率为0.168%。

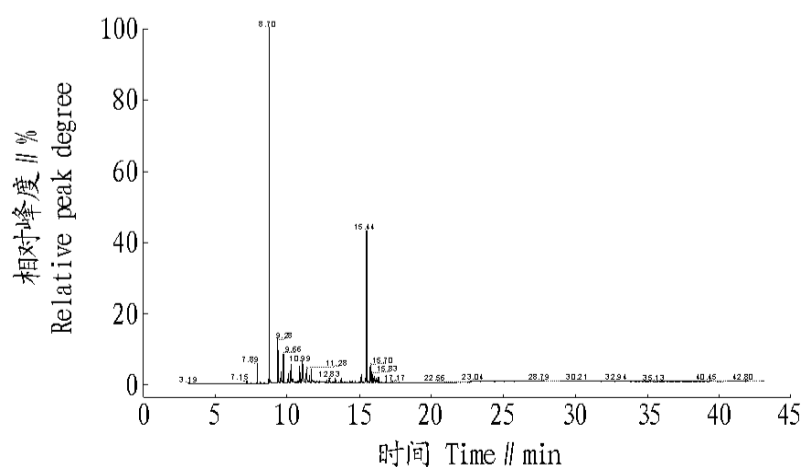


图1 挥发油化学成分GC-MS总离子流图

Fig.1 GC-MS total ion flow of the chemical component in volatile oil

作者简介 林家逊(1964-), 男, 瑶族, 广西全州人, 实验师, 从事提取中药有效成分的研究。

收稿日期 2008-05-04

1.4 气相色谱条件 色谱柱为弹性石英毛细管柱(30.00 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 载气为He气, 升温程序: 起始温度40℃, 保持1 min, 以3℃/min升至220℃, 保持25 min, 再以5℃/min升至250℃, 保持10 min。汽化室温度为250℃, 分流比为50:1, 涩滞界面温度为250℃, 流速1 mL/min。

1.5 质谱条件 离子源为EI源, 倍增器电压为140 eV, 离子源温度为250℃ (图1)。

表1 沙田柚幼果中挥发油的化学成分GC-MS分析结果

Table 1 Chemical components of the volatile oil in Citrus maxima cv. Shatian Yu by GC-MS

编号 No.	保留时间 Retention time / min	化合物名称 Compound name	含量 % Content
1	7.15	- 蒎烯 - Pinene	0.22
2	7.89	- 蒎烯 - Pinene	1.76
3	8.06	顺式橙花叔醇 Cis-Nerolidol	0.21
4	8.61	间伞花烃 P-Cyrene	0.05
5	8.69	柠檬烯 Limonene	46.83
6	9.28	反式-氧化芳樟醇 Trans-Linalol oxide	4.26
7	9.51	顺式-氧化芳樟醇 Cis-Linalol oxide	1.35
8	9.66	- 芳樟醇 - Linalol	3.06
9	10.02	1-甲基-4-异丙烯基-2-环丙烯1 4-Isopropenyl-1-methyl-2-cyclohexen-1-d	1.13
10	10.21	反式-1-甲基-4-异丙烯基-2-环己烯 4-Isopropenyl-1-methyl-2-cyclohexen-1-d	2.6
11	10.30	反式-松香芹醇 Trans-Bornacarveol	0.10
12	10.39	异蒲勒醇乙酸酯 Isopulegol acetate	0.06
13	10.71	龙脑 Borneol	0.08
14	10.80	松油烯-4-醇 L-Terpinen-4-d	1.69
15	10.89	5-异丙烯基-2-亚甲基环乙醇 5-Isopropenyl-2-methylenecyclohexanol	0.18
16	10.99	- 松油醇 - Terpinen	2.99
17	11.29	顺式-香芹醇 Cis-Carvedol	2.01
18	11.46	反式-香芹醇 Trans-Carvedol	0.87

果也很好,均可以在生产中推广使用。

表1 不同药剂对切花月季红蜘蛛的防治效果及统计分析

Table 1 Statistical analysis and the control effects of different medicaments on rose red spider

药剂 Medicament	药前螨数 Red spider number before medicament	药后2 d % 2 d after medicament		药后5 d % 5 d after medicament		药后10 d % 10 d after medicament		药后15 d % 15 d after medicament	
		虫口减退率 Decrease rate of red spider	防治效果 Control effect	虫口减退率 Decrease rate of red spider	防治效果 Control effect	虫口减退率 Decrease rate of red spider	防治效果 Control effect	虫口减退率 Decrease rate of red spider	防治效果 Control effect
A	109	62.88	38.97 DDef	96.07	98.34 Aa	69.43	95.42 Aa	- 21.83	89.50 Aa
B	84	62.37	38.13 DDef	65.59	85.42 Cc	12.37	86.87 Bb	- 342.47	61.87 Cc
C	75	83.22	72.41 BCcd	46.31	77.25 De	- 163.76	60.49 Ff	- 456.38	52.06 Ff
D	213	91.34	92.48 Aa	92.45	96.10 Bb	66.30	77.44 Cc	- 51.93	- 196.55 Kk
E	112	84.08	73.82 BCcd	- 1.49	56.99 Gh	- 459.20	16.23 Jj	- 1153.73	- 8.03 Jj
F	187	92.11	87.03 Aab	64.04	84.76 Cd	- 70.47	74.46 Ee	- 379.83	58.65 Ee
G	143	88.21	80.62 ABbc	- 1.22	57.11 Gh	- 289.84	41.60 Cg	- 549.59	44.03 Hh
H	94	77.90	63.66 Cd	- 47.51	37.49 G	- 308.29	38.84 Hh	- 284.53	66.87 Bb
I	163	59.58	33.54 Ff	- 157.84	- 9.27 Jk	- 420.91	21.97 Ii	- 482.23	49.83 Gg
J	131	67.84	46.53 Dd	- 123.79	5.16 Ij	- 656.80	- 13.37 Kk	- 713.59	29.90 Ii
K	197	- 50.22	- 30.39 Fg	54.48	76.47 Ee	82.74	- 22.36 Ii	- 264.13	- 256.91 Ii
M	302	64.20	41.14 DDef	19.05	65.70 Fg	- 64.37	75.38 Dd	- 365.35	59.90 Dd
CK	216	- 2.20	-	- 135.97	-	- 567.54	-	- 1060.53	-

注:表中同列数字后不同大写字母表示差异在0.01 水平极显著;不同小写字母表示差异在0.05 水平显著。

Nte : Different capital letters and lowercases in a row mean extremely significant differences at 0.01 level and significant differences at 0.05 level , respectively .

(2) 在温室条件下,克螨特、螨危、螨即死等药剂对切花月季红蜘蛛的最佳防治期在5 ~10 d,所以喷药的间隔期应在7 d 左右,才能取得最佳的效果。试验中克螨特1 500 倍稀释液对月季嫩稍极个别地有药害,其他药剂均可安全使用。

在生产中建议克螨特、螨危、螨即死等杀螨剂交替使用,以免红蜘蛛产生抗药性。

参考文献

[1] SAMUEL NYALALA. 防治月季蜘蛛螨的探索[J]. 中国花卉园艺,2006 (2) :35- 36.

(上接第10527 页)

编号 No.	保留时间 min Retention time	化合物名称 Compound name	含量 % Content
19	11.62	香芹酮 Carvone	1.83
20	12.00	顺式- 香芹酮氧化物 Cis- Carvone oxide	0.41
21	12.19	柠檬烯二氧化物 Limonene dioxide	0.11
22	12.27	1,2- 环氧柠檬烯 Limonene-1,2-epoxide	0.03
23	12.67	- 榄香烯 - Elenene	0.19
24	12.83	柠檬烯二醇 Limonene-diol	0.66
25	13.29	- 榄香烯(-) - Elenene	0.37
26	13.69	- 石竹烯 - Caryophyllene	0.36
27	13.78	表蓝桉醇 Epi globulol	0.04
28	14.08	- 石竹烯 - Caryophyllene	0.05
29	14.24	- 桉油烯 - Acrophene	0.21
30	14.44	聚伞花烃香橙烯 Valencene	0.21
31	14.66	- 杜松烯 - Cadrene	0.10
32	15.43	- 环氧石竹烯 - Caryophyllene epoxide	20.17
33	15.54	绿花白千层醇 Viridiflorol	0.18
34	15.70	环氧覆草烯 Humulene epoxide	2.28
35	15.83	斯巴醇(-) Spathulol	1.01
36	15.95	4,4- 二甲基 四环[6.3.2.0(2,5).0(1,8)] 十三烷-9-醇 Tetracyclo[6.3.2.0(2,5).0(1,8)]trideca-9-ol, 4,4-dimethyl	1.01
37	16.11	- 杜松醇 - Girdol	0.65
38	16.38	3- 十二碳烯-2,5- 呋 二酮 3-dodecenyloxy-2,5-furandione	0.05
39	16.47	7R,8R-8-羟基-4-异亚丙基-7- 甲基双环[5.3.1]十一烯 7R,8R-8-Hydroxy-4-isopropylidene-7-methylbicyclo [5.3.1]undec-1-ene	0.06
40	16.77	2,2,6,7- 四甲基-10-氧杂三环 [4.3.1.0(1,6)]癸烷-5-醇 2,2,6,7-Tetramethyl-10-oxatricyclo[4.3.1.0 (1,6)]decan-5-ol	0.12
41	17.69	六氢金合欢基丙酮 Hexahydrofarnesyl acetone	0.05
42	19.95	反式植醇 Trans-phytol	0.01

2 结果与分析

经计算机 NIST 标准谱库数据系统检索确定出42 个成分。由表 1 可知,沙田柚幼果中主要成分为柠檬烯(46.83%), - 环氧石竹烯(20.17%), 反式-, 5- 三甲基-5- 乙炔基-2- 四氢呋 甲酮(4.26%), 3,7- 二甲基-1,6- 辛二烯-3- 醇(3.06%), , , 4- 三甲基-3- 环己烯-1- 甲醇(2.99%), 反式-1- 甲基-4- 异丙基-2- 环己烯-1- 醇(2.60%), 1,5,5,8- 四甲基-12- 氧杂二环[9.1.0] 十二碳-3,7- 二烯(2.28%) 等。

3 结论

该试验沙田柚幼果中柠檬烯的含量将近一半,且其具有利胆溶石、理气开胃、消炎止痛之功效^[1], 还是一种较好的透皮吸收促进剂^[2], 因此,沙田柚幼果挥发油将具有很大的药用开发价值。

参考文献

[1] 徐珍霞,陶玲,钟玲,等. 柠檬烯- 环糊精包合物的研究[J]. 中药材, 2004,27(6) :444 - 445.
[2] 张春风,杨中林,罗佳波.D 柠檬烯和L 柠檬烯对盐酸川芎 透皮吸收的影响[J]. 药学学报,2006,41(8) :772 - 777.