

GC-MS 法分析鸡皮果叶挥发油的化学成分

苏秀芳 (南宁师范高等专科学校化学与生物工程系, 广西龙州 532400)

摘要 [目的] 为了分析鸡皮果叶 *Clausena anisum-alens* (Blanco.) Merr 挥发油的化学成分。[方法] 用水蒸汽蒸馏法提取鸡皮果叶挥发油, 用毛细管气相色谱-质谱 (GC-MS) 获得其总离子流图, 对各个色谱峰进行了定性, 并用面积归一化法获得各化合物的相对质量分数。[结果] 共鉴定了 20 个化合物, 占总挥发油质量的 99.12%。主要成分为: 4-甲氧基-6-(2-丙烯基)-1,3-苯并二恶唑 (28.97%), (+)-4-萜烯 (24.84%), 大根香叶烯 B (11.41%), 十六烷酸 (4.82%), 1,2,3-三甲氧基-5-(2-丙烯基)-苯 (3.84%), 斯巴醇 (3.19%), 1-二十二碳烯 (2.82%), 石竹烯 (2.79%), 1-甲基咪唑-5-甲醛 (2.75%)。[结论] 揭示了鸡皮果叶的药理作用, 为综合开发利用鸡皮果植物提供了科学依据。

关键词 鸡皮果; 挥发油; 气相-质谱联用技术

中图分类号 TQ420.7 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)25-10956-02

Analysis on Chemical Components of the Essential Oil from the Leaves of *Clausena anisum-alens* (Blanco.) Merr by GC-MS

SU Xiu-fang (Department of Chemistry and Biological Engineering, Nanning Teachers College, Longzhou, Guangxi 532400)

Abstract [Objective] The research aimed to analyze the chemical components of volatile oils from the leaves of *Clausena anisum-alens* (Blanco.) Merr. [Method] The essential oil was extracted from the leaves by steam distillation and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The relative contents were determined by area normalization. [Result] Twenty compounds were identified which added up to 99.11% in the volatile oils. The major compositions were 4-Methoxy-6-(2-propenyl)-1,3-benzodioxole (28.97%), (+)-4-Terene (24.84%), Germacrene B (11.41%), n-Hexadecanoic acid (4.82%), 1,2,3-Tri methoxy-5-(2-propenyl)-benzene (3.84%), Spathulenol (3.19%), 1-Docosene (2.82%), Caryophyllene (2.79%) and 1-Methylimidazole-5-carboxaldehyde (2.75%). [Conclusion] The study revealed the pharmacological action of *Clausena anisum-alens* (Blanco.) Merr, and provided the basis for comprehensive development and utilization.

Key words *Clausena anisum-alens* (Blanco.) Merr; Essential oil; GC-MS

鸡皮果学名 *Clausena anisum-alens* (Blanco.) Merr, 又名山黄皮, 为芸香科柑桔亚科黄皮属多年生常绿大灌木或小乔木, 主要分布于北回归线以南的南亚热带地区, 主产于我国广西西南部、云南南部、广东新会及越南北部和菲律宾^[1]。鸡皮果为民间药用植物, 果实富含糖类、蛋白质、维生素 C、微量元素等营养成分, 可助食消暑、消积去滞、祛痰化气、疏通肠胃。广西西南部群众常将其作调配香料, 加工成果皮干、果酱, 用于肉类、糕点制作的增香调料。枝叶可入药, 有引气、健胃、止痛、跌打刀伤、消风肿、去疳积等功能^[2]。鸡皮果叶子有保健作用, 民间用干树叶制作枕心, 有催眠的作用; 煎水洗澡, 可治疗风湿。广西有丰富的鸡皮果资源, 主要分布在龙州、大新、宁明、扶绥等县。2006 年, 仅龙州县开发种植的鸡皮果就达 800 hm²^[3]。但目前人们仅重视果实的加工利用, 而有关综合开发利用方面的研究较少, 有关鸡皮果叶挥发油化学成分的研究未见报道。为此, 笔者采用水蒸气蒸馏法提取鸡皮果叶的挥发油, 并应用面积归一化法测定各成分的相对百分含量, 旨在揭示鸡皮果叶的药理作用, 为综合开发利用鸡皮果植物提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 材料 鸡皮果叶, 采集于南宁师范高等专科学校校园内, 由该校化学与生物工程系黄秋婵副教授鉴定为鸡皮果。无水硫酸钠及乙醚均为分析纯。HP6890/HP5973MS 联用仪 (美国安捷伦公司生产)。

1.2 挥发油的提取 称取新鲜鸡皮果叶 100 g, 加入 1 500 ml 水, 用常规方法水蒸气蒸馏 6 h。馏出液加入 50 ml 乙醚萃取 3 次, 合并萃取液。加入无水 Na₂SO₄, 静置 8 h。回收溶剂, 得黄色油状物, 具有特殊香味, 收油率为 0.225 3%。

作者简介 苏秀芳 (1971-), 女, 壮族, 广西扶绥人, 硕士, 副教授, 从事天然产物的研究与开发工作。

收稿日期 2008-06-10

1.3 气相色谱-质谱联用条件 色谱条件: HP-FFAP 30 m × 0.25 mm i.d × 0.25 μm 弹性毛细管柱; 柱温采用程序升温, 即 50 (保持 3 min) 150 250 ; 气化室温度 250 ; 柱前压为 63 kPa; 载气为高纯氦气 (99.999%), 流量为 1.0 ml/min; 进样量为 0.4 μl; 分流比为 80:1。质谱条件: 离子源为电子轰击源 (EI); 离子源温度 230 ; 四极杆温度 150 ; 电子能量 70 eV; 电子倍增器电压 1 259 V; 接口温度 270 ; 溶剂延迟时间 3 min; 扫描范围 40~550 amu。

2 结果与分析

按色谱条件和质谱条件对鸡皮果叶挥发油进行 GC-MS 分析, 分离出 21 个峰, 总离子流图见图 1。各色谱峰经 HPMSD 化学工作站检索 NIST98 标准质谱图库, 共确认了 20 个成分, 用峰面积归一化法计算出各成分的相对质量分数, 结果见表 1。

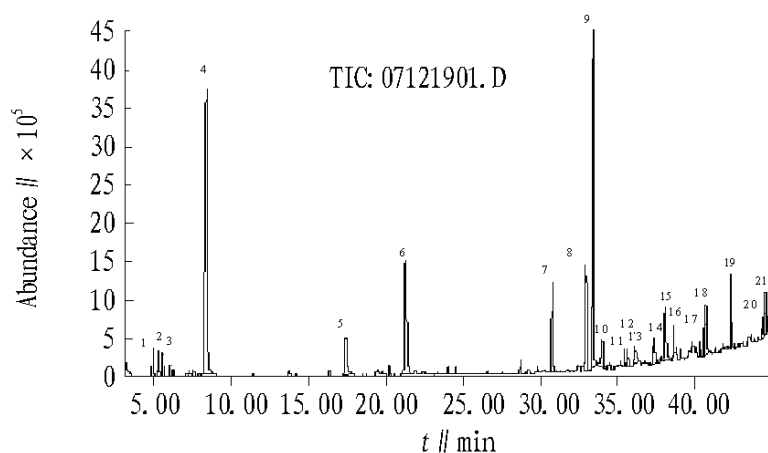


图 1 鸡皮果叶挥发油总离子流图

Fig. 1 The total ion current of the volatile oil from the leaves of *Clausena anisum-alens*

从表 1 可以看出, 鸡皮果叶挥发油成分较复杂, 已鉴定出的 20 种化合物占挥发油总质量的 99.12%。化合物的主要类型为烯类、酸类及醇类, 其中烯类占挥发油总质量的 80.79%。主要化学成分为 4-甲氧基-6-(2-丙烯基)-1,3-苯并二恶唑 (28.97%), (+)-4-萜烯 (24.84%), 大根香叶烯 B

(11.41%), 十六烷酸(4.82%), 1,2,3-三甲氧基-5-(2-丙烯基)-苯(3.84%), 斯巴醇(3.19%), 1-二十二碳烯(2.82%), 石

表1 鸡皮果叶挥发油化学成分

Table 1 Chemical constituents of the volatile oil from the leaves of *Clausena anisumalens*

序号 Serial number	保留时间 Retention time min	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对分子质量 Relative mole- cular weight	相对质量分数 Relative mass fraction %	匹配度 Matching degree %
1	4.91	3-蒎烯 3-Carene	C ₁₀ H ₁₆	136.13	1.37	92
2	5.31	4-甲基-1-(1-次甲基)-双环[3.1.0]己烷 4-Methylene-1-(1-methylethyl)-bicyclo[3.1.0]hexane	C ₁₀ H ₁₆	136.13	1.07	93
3	5.59	3,7,7-三甲基-双环[4.1.0]庚-2-烯 3,7,7-Tri methyl-bicyclo[4.1.0]hept-2-ene	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.89	92
4	8.39	(+)-4-蒎烯 (+)-4-Carene	C ₁₀ H ₁₆	136.13	24.84	99
5	17.41	石竹烯 Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204.19	2.79	94
6	21.25	大根香叶烯 B Germacrene B	C ₁₅ H ₂₄	204.19	11.41	99
7	30.76	斯巴醇 Spathulene	C ₁₅ H ₂₄ O	220.18	3.19	96
8	32.92	1,2,3-三甲氧基-5-(2-丙烯基)-苯 1,2,3-Tri methoxy-5-(2-propenyl)-benzene	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208.11	3.84	97
9	33.44	4-甲氧基-6-(2-丙烯基)-1,3-苯并二恶唑 4-Methoxy-6-(2-propenyl)-1,3-benzodioxole	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	192.08	28.97	99
10	33.96	1-甲基咪唑-5-甲醛 1-Methylimidazole-5-carboxaldehyde	C ₅ H ₆ N ₂ O	110.05	2.75	95
11	35.43	2,5-二甲氧基-4-乙基苯甲醛 2,5-Dimethoxy-4-ethylbenzaldehyde	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194.09	0.39	92
12	35.69	1,2,3-三甲氧基-5-(2-丙烯基)-苯 1,2,3-Tri methoxy-5-(2-propenyl)-benzene	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208.11	0.52	93
13	36.15	(Z)-2-(2-丁烯)-3-甲基-2-环戊烯-1-酮 (Z)-2-(2-Butenyl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	C ₁₀ H ₁₄ O	150.10	1.36	94
14	37.37	5-异丙烯基-2-甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷-2-醇 5-Isopropenyl-2-methyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-ol	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168.12	1.98	96
15	38.06	十六烷酸 n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.24	4.82	98
16	38.65	叶绿醇 Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	296.31	0.49	92
17	40.58	十五烷酸 Pentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242.22	1.18	94
18	40.69	1-二十二碳烯 1-Docosene	C ₂₂ H ₄₄	308.34	2.82	96
19	42.28	十三烷酸 Tridecanoic acid	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214.19	2.61	96
20	44.52	2-十五烷醇 2-Pentadecanol	C ₁₅ H ₃₂ O	228.25	1.83	95

竹烯(2.79%)。

3 结论与讨论

鸡皮果是广西西南地区的特有植物,该植物作为香料和药物在当地具有悠久的历史。从当前研究看,果实的开发利用较多,其他部分尚无开发。研究表明,叶挥发油化合物的主要类型为烯类,含油量较丰富,可考虑开发为香精香料。

对鸡皮果叶挥发油化学成分的分析,将为创制中成药新

品种,开发天然香料和综合利用等方面提供科学依据。

参考文献

(上接第10951页)

- [7] YIN HQ, QI XL, HUA HM, et al. The chemical constituents from *Saussurea lappa* C. B. Clarke [J]. *Chin J Med Chem*, 2005, 15(4): 217-220.
- [8] QIU Q, CUI ZJ, ZHANG GY, et al. A study on chemical constituents for the essential oil of *Aristolochia debilis* Sieb. et Zucc. by supercritical fluid extraction and steam distillation [J]. *J Shanxi Univ*, 2005, 40(1): 103-108.

- [1] 黄峰,何锐扬,雷艳梅. 极具发展前景的山黄皮果 [J]. *中国热带农业*, 2005(4): 30-31.
- [2] 谭江文,黄永平. 山黄皮是石山贫困地区农民增收致富的门路——关于龙州、崇左、扶绥等县发展山黄皮的调查 [J]. *广西林业*, 2004(4): 22-23.
- [3] 梁华松. 龙州山黄皮产量预计超5 000 吨 [J]. *世界热带农业信息*, 2006(8): 13.
- [9] CHENG WI, LI J P, WANG Z M, et al. The variation of gene expression profile in radio sensitivity to kidney cancer cells induced by γ -d-glucuronolactone [J]. *Chin J Uro*, 2007, 2: 17-20.
- [10] WANG Z R, NI NZ. Determination of dehydrosantalone in Dahuduo pill by TLC scanning [J]. *Tad Chin Drug Res & Clin Pharm*, 2006, 17(4): 284-285.