

顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分析 新鲜山黄皮叶及果皮挥发性成分*

周红¹, 黄克健², 潘智文¹, 林翠梧¹, 黄冠¹, 苏涛¹

(1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004;

2. 广西区公安厅物证鉴定中心, 广西南宁 530012)

摘要: 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分析了新鲜山黄皮叶及果皮挥发性成分。山黄皮果皮挥发性主要成分及其含量为: 肉豆蔻醚(61.02%)、 β -月桂烯(23.46%)、异松油烯(6.29%)、 β -细辛脑(1.49%)、(*E,E*)-3,7,11,15-四甲基-1,3,6,10,14-十六五烯(1.43%)、 β -红没药烯(1.27%)、3-萜烯(0.75%)、顺-桃金娘烷醇(0.59%)。山黄皮叶挥发性主要成分及其含量为: 肉豆蔻醚(47.52%)、异松油烯(23.83%)、3-萜烯(5.95%)、 β -红没药烯(4.74%)、(+)-4-萜烯(3.12%)、 β -月桂烯(2.72%)、对薄荷-8-烯(1.47%)、*D*-柠檬烯(1.45%)、水芹烯(1.22%)和 β -细辛脑(1.04%)。

关键词: 山黄皮; 挥发性成分; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱法

中图分类号: O629; O658 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2008) 03-0071-04

山黄皮俗称鸡皮果, 又名细叶黄皮(*Clausena indica* (Datz.) Oliv.), 为芸香科柑桔亚科黄皮果属多年生常绿小乔木, 是粤桂云黔南、亚热带地区特有的珍稀野生果树, 全球只有我国南部边境地区及少数亚热带地区生产。山黄皮果实气味芬芳, 并具有酸甜、多汁的风味, 富含多种营养成分。山黄皮果皮更是香气四溢, 浓郁怡人, 可加工成果皮干、果皮酱、磨成细粉, 用作肉类烹饪、糕点制作的增香调料。山黄皮果皮及叶均可提取优质香精油, 香味独特, 既无柑桔皮、柚子皮的苦味, 也没有黄皮果皮的浓重辛辣感, 且优于八角油、玉桂油, 经合理调配, 同样可作为多种食品的调配香料。此外, 山黄皮果树全枝均可入药, 能生津止渴、祛痰化气、消积去滞、消腻缝胃, 有很好的保健功效^[1-3]。广西农林部门正在桂西南边境地区对山黄皮果树进行选种育种栽培试验, 以期能对其进行更广泛的推广种植和开发利用^[4]。

本文作者经详查近30余年国内外资料, 未见有文献提及新鲜山黄皮叶及果皮化学成分, 也未见其挥发性香气成分的报道。故尝试采用顶空固相微萃取以及气相色谱-质谱联用分析技术对它们的挥发性成分进行了分离分析, 以期为此珍稀野果的推广及综合开发利用、林业果业的发展提供科学依据。

1 实验

1.1 材料与仪器

山黄皮果及叶: 于7月采自广西西南部中越边境, 经广西师范学院资源环境专业的周兴教授鉴定为山黄皮果及叶正品; 岛津QP2010气相色谱-质谱联用仪。

1.2 SPME 取样

将去核去肉的新鲜山黄皮果皮(或山黄皮叶)0.5 g, 切碎后放入10 mL带塞萃取瓶中, 将活化了的聚甲基硅氧烷涂层SPME插入, 室温下顶空瓶萃取20 min, 于250℃气化室脱附3 min, GC/MS分析。

1.3 GC-MS 分析条件

气相色谱条件: DB-35 ms 弹性石英毛细管柱 30 m×0.25 mm×0.25 μ m, 初始柱温60℃, 在60℃保持1 min, 再以10℃/min升温至250℃, 在250℃保持5 min; 进样口温度250℃, 分流比10/1, 载气为氦气[*w*(He)为99.999%], 流量为1.46 mL/min。

质谱条件: EI离子源, 电子能量70 eV, 离子源温度200℃。质谱库: NIST147和NIST27。

2 结果与讨论

采用计算机检索与人工解析各峰相应的质谱

* 收稿日期: 2007-11-08

基金项目: 广西科技攻关资助项目(桂科攻0480005); 广西大学科研基金资助项目(X071072)

作者简介: 周红(1964年生), 女, 副教授; 通讯联系人: 林翠梧; E-mail: ahouhong_gxdx@sina.com

图, 参考标准谱图, 同时查阅资料, 并与春天所采新鲜山黄皮叶挥发性成分 HS-SPME-GC-MS 法分析结果对照, 及与水蒸气蒸馏法提取所得的山黄皮果皮挥发油 GC-MS 分析结果对照, 鉴定样品中挥发性成分, 并用峰面积归一法定量分析各成分含量(图 1, 2)^[5]。从山黄皮果皮挥发性成分中共分离出 30 个峰, 鉴定出 28 种成分, 已鉴定的化合物约占挥发性成分总质量的 99.78% (见表 1)。从表 1 中可知, 新鲜山黄皮果皮挥发性成分主要由醚(63.02%)、烯烃(34.79%)、醇(1.10%)等组成, 其中醚含量最多。新鲜山黄皮果皮挥发性主要成分及其含量为: 肉豆蔻醚(61.02%)、 β -月桂烯(23.46%)、异松油烯(6.29%)、 β -细辛脑(1.49%)、(*E,E,E*)-3,7,11,15-四甲基-1,3,6,10,14-十六五烯(1.43%)、 β -红没药烯(1.27%)、3-萜烯(0.75%)、(-)-顺-桃金娘烷醇(0.59%)、丁子香酚甲基醚(0.47%)、柠檬烯(0.40%)。从山黄皮叶挥发性成分共分离出 42 个峰, 鉴定出 39 种化

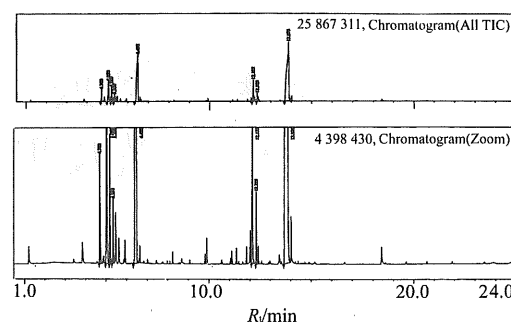


图 1 山黄皮叶固相微萃取气相色谱图

Fig. 1 The chromatograms of volatile compounds from leaves of *Clausena indica*(Datz.) Oliv. with HS-SPME

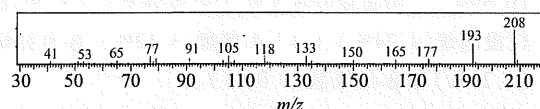


图 2 山黄皮叶固相微萃取质谱图

Fig. 2 Mass spectrometry of volatile compounds from leaves of *Clausena indica*(Datz.) Oliv. with HS-SPME

表 1 山黄皮果皮挥发性成分

Tab. 1 Volatile components from the fruit peel of *Clausena indica*(Datz.) Oliv.

编号	R_t	化合物名称	分子式	M_r	峰面积/%	Qual
1	3.842	3-萜烯(崖柏烯)	$C_{10}H_{16}$	136	0.07	85
2	4.708	β -月桂烯	$C_{10}H_{16}$	136	23.46	96
3	5.033	3-萜烯	$3C_{10}H_{16}$	136	0.75	95
4	5.175	(+)-4-萜烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.39	95
5	5.333	柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.40	95
6	5.458	β -水芹烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.27	94
7		罗勒烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.10	87
8	5.908	γ -松油烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.06	82
9	6.400	异-松油烯	$C_{10}H_{16}$	136	6.29	94
10	6.633	β -芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	154	0.24	94
11	6.908	2-甲基-6-亚甲基-3,7-辛二烯-2-醇	$C_{10}H_{16}O$	152	0.12	86
12	7.833	<i>E</i> -柠檬醛	$C_{10}H_{16}O$	152	0.07	77
13	8.100	(-)-顺-桃金娘烷醇	$C_{10}H_{18}O$	154	0.59	90
14	9.750	薄荷酮	$C_{10}H_{16}O$	152	0.16	91
15	11.108	石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.18	91
16	11.333	β -金合欢烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.06	87
17	12.008	丁子香酚甲基醚	$C_{11}H_{14}O_2$	178	0.47	92
18	12.108	β -红没药烯	$C_{15}H_{24}$	204	1.27	96
19	12.250	2,6,11-三甲基十二烷	$C_{15}H_{32}$	212	0.06	89
20	12.308	γ -榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.16	86
21	12.408	β -倍半水芹烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.09	87
22	12.750	3,7-二甲基-2,6-庚二烯醇丁酸酯	$C_{14}H_{24}O_2$	224	0.08	80
23	12.983	橙花叔醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.05	80
24	13.408	甲氧基丁子香酚	$C_{11}H_{14}O_3$	194	0.10	82
25	13.783	肉豆蔻醚	$C_{11}H_{12}O_3$	192	61.02	93
26	14.017	β -细辛脑	$C_{12}H_{16}O_3$	208	1.49	87
27	14.883	未知	未知		0.12	
28	15.175	异榄香素	$C_{12}H_{16}O_3$	208	0.35	86
29	16.475	未知			0.10	
30	17.083	(<i>E,E,E</i>)-3,7,11,15-四甲基-1,3,6,10,14-十六五烯	$C_{20}H_{32}$	272	1.43	85

合物,已鉴定的化合物约占挥发性成分总质量的99.84%(见表2)。从表2可知,新鲜山黄皮叶挥发性成分主要由醚(49.21%)、烯烃(47.76%)、醇(1.72%)、酯(0.48%)等组成,其中醚及烯的含量最多。山黄皮叶挥发性主要成分为:肉豆蔻醚、异松油烯、3-萜烯、 β -红没药烯、(+)-4-萜烯、 β -月桂烯、对薄荷-8-烯、*D*-柠檬烯、水芹烯、 β -细辛脑,其质量分数分别为:47.52%、23.83%、5.95%、4.74%、3.12%、2.72%、1.47%、1.45%、1.22%、1.04%。

山黄皮果皮及叶在常温下香气四溢,与其含有 β -月桂烯、异松油烯、萜烯、柠檬烯等丰富的较低沸点易挥发成分有关;而其在长时间的炖煮烹饪过程中能一直增香,与其含有高含量的肉豆蔻醚、 β -细辛脑等较高沸点香料成分不无关系,这正是山黄皮叶及其果皮的挥发性成分与其它黄皮的最大差别所在^[5-8]。山黄皮叶及果皮挥发性成分的SPME-GC-MS分析结果,为其林果业发展及综合开发应用提供了实验依据。

表2 山黄皮叶挥发性成分

Tab. 2 Volatile components from the leaves of *Clausena indica* (Datz.) Oliv.

编号	R_t	化合物名称	分子式	M_r	峰面积/%	Qual
1	3.425	3-己烯-1-醇	$C_6H_{12}O$	100	0.13	95
2	3.850	α -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.67	97
3	4.558	β -蒎烯(崖柏烯)	$C_{10}H_{16}$	136	0.05	89
4	4.708	β -月桂烯	$C_{10}H_{16}$	136	2.72	96
5	4.892	(+)-2-萜烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.18	95
6	5.050	3-萜烯	$C_{10}H_{16}$	136	5.95	96
7	5.200	(+)-4-萜烯	$C_{10}H_{16}$	136	3.12	96
8	5.350	<i>D</i> -柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	136	1.45	95
9	5.475	水芹烯	$C_{10}H_{16}$	136	1.22	96
10	5.633	罗勒烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.63	94
11	5.875	2-甲基-5-异丙基双环[3.1.0]-2-己烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.06	92
12	5.925	γ -松油烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.48	96
13	6.492	异松油烯	$C_{10}H_{16}$	136	23.83	96
14	6.642	β -芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	154	0.36	95
15	7.017	(<i>E</i>)-3-萜烯-2-醇	$C_{10}H_{16}O$	152	0.08	85
16	7.450	1,3,5-三甲甲基环庚烷	$C_{10}H_{14}$	134	0.06	84
17	7.983	顺-3-己烯醇丁酸酯	$C_{10}H_{18}O_2$	170	0.06	94
18	8.108	4-甲基-1-异丙基-3-己烯-1-醇	$C_{10}H_{18}O$	154	0.06	90
19	8.250	2-异丙烯基-5-甲基-4-己烯醛	$C_{10}H_{16}O$	152	0.25	87
20	8.692	未知	未知		0.19	
21	9.067	反菊烯醇乙酸酯	$C_{12}H_{18}O_2$	194	0.09	82
22	9.817	4-异亚丙基-1-乙烯基邻薄荷-8-烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.22	94
23	10.633	顺-3-己烯醇己酸酯	$C_{12}H_{22}O_2$	198	0.10	95
24	11.050	α -香柠檬烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.12	94
25	11.117	石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.26	96
26	11.342	β -金合欢烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.31	95
27	11.450	β -倍半水芹烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.06	90
28	12.025	丁子香酚甲基醚	$C_{11}H_{14}O_2$	178	0.65	93
29	12.133	β -红没药烯	$C_{15}H_{24}$	204	4.74	96
30	12.325	对薄荷-8-烯	$C_{15}H_{24}$	204	1.47	93
31	12.417	[<i>S</i> -(<i>R,S</i>)]3-(1,5-二甲基-4-己烯基)-6-亚甲基环己烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.35	93
32	12.583	δ -杜松烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.09	88
33	12.992	(+/-)-反橙花叔醇	$C_{15}H_{22}O$	222	0.10	91
34	13.458	1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-环壬二烯-1-醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.32	82
35	13.875	肉豆蔻醚	$C_{11}H_{12}O_3$	192	47.52	96
36	13.900	顺-3-己烯醇苯甲酸酯	$C_{13}H_{16}O_2$	204	0.23	95
37	14.033	β -细辛脑	$C_{12}H_{16}O_3$	208	1.04	88
38	14.375	ζ -杜松醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.07	86
39	14.700	咕吧醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.05	79
40	14.900	未知	未知		0.05	
41	15.175	未知	未知		0.06	
42	18.417	植醇	$C_{20}H_{40}O$	296	0.55	91

参考文献:

- [1] 广西中医药研究所. 广西药用植物名录[M]. 南宁: 广西人民出版社, 1986: 308.
- [2] 黄峰, 何铨扬, 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.
HUANG Feng, HE Xianyang, LEI Yanmei. Immense developing prosperity of *Clausena indica* (Datz.) Oliv [J]. China Tropical Agriculture, 2005(4): 30-31.
- [3] 罗盛碧. 山黄皮栽培与加工[J]. 中国林业, 2003(5B): 36-36.
LUO Shengbi. The cultivation and processing of *Clausena indica* (Datz.) Oliv [J]. Forestry of China, 2003(5B): 36-36.
- [4] 黄峰, 何铨扬, 莫典义. 山黄皮优良品种 - 桂研 6 号的选育[J]. 果树学报, 2005, 22(5): 595-596.
HUANG Feng, HE Xianyang, MO Dianyi. Guiyan 6, a promising cultivar of *Clunsena lanisum* [J]. Journal of Fruit Science, 2005, 22(5): 595-596.
- [5] 贺近恪, 李启基. 林产化学工业全书[M]. 北京: 中国林业出版社, 2001: 1923-2130.
- [6] 李瑞珍, 廖华卫, 陈飞苑. 广州黄皮果挥发油成分研究[J]. 广东药学院学报, 2007, 23(2): 141-143.
LI Ruizhen, LIAO Huawei, CHEN Feiyuan. Analysis of chemical constituents of the essential oil from the fruits of *Clausena lansium* (Lour.) Skeels [J]. J Guangdong College of Pharmacy, 2007, 23(2): 141-143.
- [7] 纳智. 三种黄皮属植物叶挥发油化学成分的研究[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(2): 19-22.
NA Zhi. Chemical constituents of essential oil from leaves of three species of *clausena* [J]. Biomass Chemical Engineering, 2006, 40(2): 19-22.
- [8] 黄亚非, 张永明, 黄际薇, 等. 黄皮果挥发油化学成分及微量元素的研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 1(11): 898-900.
HUANG A F, ZHANG Y M, HUANG Z W, et al. Bioactive isomalabaricane triterpenes isolated from marine sponge *Rhabdastrella* aff. *Distincta* [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 1(11): 898-900.

Headspace Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Analysis of Volatile Components from the Fresh Leaves and the Fresh Fruit Peel of *Clausena indica* (Datz.) Oliv.

ZHOU Hong¹, HUANG Ke-jian², PAN Zhi-wen¹, LIN Cui-wu¹, HUANG Guan¹, SU Tao¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 53004, China;

2. Institut of Forensic Science Bureau of Public Security of Gxuangxi, Nanning 500012, China)

Abstract: Volatile components from the fresh leaves and the fruit peel of *Clausena indica* (Datz.) Oliv. were analyzed by the headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. The major compounds (including their mass fractions) of the volatile matter from the fruit peel were myristicin (61.02%), β -myrcene (23.46%), terpinolene (6.29%), β -asarone (1.49%), (*E, E, E*)-3, 7, 11, 15-tetramethylhexadeca-1, 3, 6, 10, 14-pentaene (1.43%), β -bisabolene (1.27%), 3-carene (0.75%), (-)-*cis*-myrtanol (0.59%). The major compounds (including their mass fractions) of the volatile components from the leaves were myristicin (47.52%), terpinolene (23.83%), 3-carene (5.95%), β -bisabolene (4.74%), (+)-4-carene (3.12%), β -myrcene (2.72%), *o*-menth-8-ene (1.47%), *D*-limonene (1.45%), phellandrene (1.22%), β -asarone (1.04%).

Key words: *Clausena indica* (Datz.) Oliv.; volatile components; headspace solid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry