

荔枝核与荔枝膜挥发油的 GC/MS 分析^{*}

陈 玲, 刘志鹏, 施文兵, 刘 岚, 邓芹英

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 利用水蒸气蒸馏, 乙醚萃取法提取新鲜荔枝核、荔枝膜中的挥发油, 并用 GC/MS/计算机联用技术分别鉴定了其中 43 种和 52 种化学成分, 结果表明荔枝核与荔枝膜挥发油成分主要为醇、醛、醚、脂肪酸、脂肪酸酯及含氧萜类化合物。

关键词: 荔枝核; 荔枝膜; 挥发油; 气相色谱—质谱; 成分分析

中图分类号: O624.421 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 02-0053-04

荔枝 *Litchi chinensis* Sonn 是无患子科植物, 在南、北回归线附近的国家和地区均有栽培, 我国的荔枝栽培面积和产量约占全世界的 80% 以上, 主要分布于广东、广西、福建等省。荔枝的种子称为荔枝核, 荔枝膜则为荔枝壳的内膜。荔枝核性味甘、微苦, 温, 归肝、肾经, 具有行气散结、理气、祛寒、止痛之功效, 用于治疗寒疝腹痛、睾丸肿痛、胃脘痛、疝气痛、妇女气滞血瘀刺痛等症^[1]。目前荔枝核的药理作用研究主要集中在降血糖、调血脂、抗氧化、抗肝损伤和抑制乙肝病毒等方面。潘竞锵等以肾上腺素 (Adr)、葡萄糖 (Glu) 和四氧嘧啶 (ALX) 致高血糖、糖尿病 (DM)、正常和高脂动物模型, 探讨荔枝核的水和醇两种提取物的降血糖、调血脂和抗氧化作用, 并初步阐明了作用机制, 他们的研究表明荔枝核具有类似双胍类降糖药的降糖作用, 并能调节内、外源性血脂代谢紊乱, 还具有抗氧化作用^[2]。Liu^[3]以 ALX 糖尿病模型小鼠为实验对象, 发现齐墩果酸、荔枝核和苦瓜皂苷的混合物 (100 mg/kg) 可使其血糖下降 30%, 还增强了胰岛素与大鼠脂肪细胞上胰岛素受体的结合。目前对荔枝核化学成分分析的研究已有报道。屠鹏飞等^[4]采用 $\varphi=70\%$ 乙醇提取荔枝核, 经不同极性的溶剂萃取后, 再用硅胶柱色谱进行分离纯化, 采用 GC/MS 分析油脂类成分, 结果分离鉴定了 13 种化合物, 主要为甾类和糖苷类化合物。荔枝膜目前未见有研究报道。本研究以采自广州从化的槐枝为研究对象, 用水蒸气蒸馏—液液萃取法提取了冷藏的新鲜荔枝核、荔枝膜的挥发油, 测得出油率。并通过 GC/MS/计算机连用技术分别鉴定

了荔枝核中 43 种和荔枝膜中 52 种化学成分, 得到其主要成分为单萜、倍半萜、烯、醇、酮、醛、酯等类型化合物。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP6890GC/5937MSD 气相色谱—质谱连用仪; 精密电子天平; 水蒸气蒸馏装置; 荔枝核和荔枝膜 (广州从化槐枝); 乙醚 (广州试剂厂, 重蒸)。

1.2 挥发油的提取

称取新鲜荔枝核 105 g, 粉碎后水蒸气蒸馏 4 h, 馏出液每次用 10 mL 乙醚萃取 3 次, 合并萃取液, 蒸去乙醚, 得浅黄色透明荔枝核挥发油 2.60 g, 出油率 2.4%, 密封待测。

称取新鲜荔枝膜 50 g, 水蒸气蒸馏 4 h, 馏出液每次用 10 mL 乙醚萃取 3 次, 合并萃取液, 蒸去乙醚, 得浅红色透明荔枝膜挥发油 1.06 g, 出油率 2.1%, 密封待测。

1.3 挥发油成分的鉴定

得到的挥发油直接用气相色谱—质谱—计算机联用仪进行分析。

GC 条件: 色谱柱为 DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m) 石英毛细管柱; 柱温 30 $^{\circ}$ C, 程序升温 10 $^{\circ}$ C/min 至 200 $^{\circ}$ C; 并保持 10 min; 进样口温度 180 $^{\circ}$ C; 载气 He, 柱前压 60 kPa; 均为不分流进样, 进样量为 0.1 μ L。

MS 条件: EI 离子源, 电子能量 1.2 eV; 扫描范围 30 ~ 450 u; 离子源温度 200 $^{\circ}$ C; 倍增器电压 310 V;

* 收稿日期: 2004-07-01

基金项目: 国家教育部博士点专项基金资助项目 (2002558026)

作者简介: 陈玲 (1978 年生), 女, 博士研究生; 通讯联系人: 邓芹英; E-mail: ceslek@zsu.edu.cn

GC MS 接口温度 230 ℃；吹扫时间 30 min。

2 结果与讨论

按上述实验条件，对荔枝核与荔枝膜挥发油进行了 GC MS 分析，得到荔枝核总离子流色谱图（图 1，a）与荔枝膜总离子流色谱图（图 1，b），

根据 NIST 标准谱库检索和质谱裂解规律^[9] 核对，分别鉴定了荔枝核挥发油中 43 种化学成分（表 1），占挥发油总量的 73.7%，荔枝膜挥发油中 52 种化学成分（表 2），占挥发油总量的 93.72%，并利用峰面积归一化法计算了各化合物的相对含量。

表 1 荔枝核挥发油主要化学成分

Tab 1 Identified chemical components of the essential oil from the seed of *Litchi chinensis*

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%
1	2. 212	2-甲基丁胺	C ₅ H ₁₁ NH ₂	0. 387
2	2. 265	3-甲基-2-戊醇	C ₆ H ₁₃ O	0. 671
3	2. 357	2, 3-丁二醇二乙酸酯	C ₈ H ₁₈ O ₄	2. 592
4	2. 392	1, 3-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	2. 761
5	2. 402	2, 3-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	5. 119
6	2. 561	1, 1-二乙氧基乙烷	C ₆ H ₁₄ O ₂	5. 870
7	2. 565	异恶唑胺	C ₃ H ₇ ON	1. 356
8	2. 708	3-羟基-2-丁酮	C ₄ H ₈ O ₂	0. 649
9	2. 790	4-甲基-4-羟基-2-戊酮	C ₆ H ₁₂ O ₂	1. 303
10	3. 165	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	0. 553
11	3. 408	2, 4, 5-三甲基-2-甲氧基甲基-1, 3-二氧戊环	C ₇ H ₁₄ O ₂	0. 450
12	3. 455	1-乙氧基-1-己氧基-乙烷	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	1. 303
13	4. 045	苯甲醇	C ₇ H ₈ O	0. 777
14	5. 501	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	2. 687
15	6. 003	1, 1-二丁氧基乙烷	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	1. 282
16	5. 501	<i>o</i> -羟基苯甲醛	C ₇ H ₆ O ₂	2. 687
17	9. 865	<i>trans</i> -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 131
18	10. 356	1, 1, 4, 8-四甲基-4, 7, 10-环十一碳三烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 378
19	10. 599	姜黄烯	C ₁₅ H ₂₂	0. 492
20	11. 007	2, 4-二叔丁基苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O	0. 382
21	11. 110	δ-杜松烯	C ₁₄ H ₂₂	1. 367
22	11. 873	β-绿叶烯	β-C ₁₅ H ₂₄	19. 167
23	12. 082	绿花白千层醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 641
24	12. 024	(-)-环氧石竹烯	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 828
25	12. 194	β-蛇床烯	C ₁₄ H ₂₄	0. 554
26	12. 320	1-亚乙基八氢-7α-甲基-1 <i>H</i> -茛	C ₁₁ H ₂₀	1. 710
27	12. 413	α-雪松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 480
28	12. 622	异斯巴醇	C ₁₅ H ₂₄ O	2. 193
29	12. 738	T Muurolol	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 687
30	12. 919	2-苯基杂氮环丙烷	C ₈ H ₉ N	1. 687
31	12. 962	(±)-5- <i>epi</i> -Paradiolol		4. 249
32	13. 121	喇叭烯	C ₁₅ H ₂₄	1. 005
33	13. 502	α-雪松烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 554
34	13. 598	1, 2, 3, 4-四氢化-2-甲基喹啉	C ₁₀ H ₁₃ N	1. 410
35	13. 738	金刚烷	C ₁₀ H ₁₆	2. 193
36	13. 878	1, 2, 3, 4-四氢-1-甲异喹啉	C ₁₀ H ₁₃ N	0. 742
37	13. 914	纵冰片醇	C ₁₄ H ₂₆ O	0. 929
38	15. 986	邻二苯甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0. 485
39	16. 018	邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	2. 389
40	16. 106	十六烷酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0. 495
41	16. 351	正十九烷	C ₁₉ H ₄₀	1. 038
42	17. 356	正二十烷	C ₂₀ H ₄₂	0. 661
43	21. 033	胆甾-5-烯-3-醇	C ₂₇ H ₄₆ O	0. 658

表 2 荔枝膜挥发油主要化学成分

Tab 2 Identified chemical components of the essential oil from the membrane of *Litchi chinesis*

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%
1	4. 15	2-乙氧基丙烷	C ₅ H ₁₂ O	6. 82
2	6. 36	3-乙基-4, 4-二甲基-2-戊烷	C ₉ H ₂₀	2. 89
3	7. 52	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	0. 30
4	7. 60	糠醇	C ₅ H ₆ O ₂	0. 41
5	7. 88	反-氧化芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0. 32
6	9. 00	4-甲基-6-(四氢吡喃-2-氧杂)-4-己烯醛	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	0. 2
7	9. 09	正十二烷	C ₁₂ H ₂₆	0. 39
8	11. 52	2-甲基-2-丙烯酸十二酯	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0. 91
9	11. 67	石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	5. 92
10	11. 78	外-二环倍半水芹烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 65
11	12. 13	α-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	1. 98
12	12. 38	1-(1, 5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基苯	C ₁₅ H ₂₂	16. 23
13	12. 64	1, 2, 4a, 5, 6, 8a-六氢化-4, 7-二甲基-1-异丙基萘	C ₁₅ H ₂₄	2. 10
14	12. 71	4-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)环己烯	C ₁₅ H ₂₄	4. 73
15	12. 95	β-倍半水芹烯	C ₁₅ H ₂₄	1. 02
16	13. 59	1(10), 6, 8-杜松三烯	C ₁₅ H ₂₂	0. 86
17	13. 81	斯巴醇	C ₁₅ H ₂₄ O	3. 57
18	13. 84	6, 10-二甲基-2-十一酮	C ₁₃ H ₂₆ O	3. 19
19	13. 90	氧化石竹烯	C ₁₅ H ₂₄ O	0. 86
20	14. 07	喇叭茶醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 46
21	14. 22	5, 5-二甲基-6-(3-甲基-1, 3-丁二烯基)-1, 6-氧杂-1-甲醇	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	0. 42
22	14. 33	异雪松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	3. 12
23	14. 51	萆澄茄醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 86
24	14. 60	1, 6-二烯-3-酮-草醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 61
25	14. 75	α-杜松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 21
26	14. 97	α-没药醇	C ₁₅ H ₂₆ O	3. 1
27	15. 74	法呢醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 35
28	15. 80	α-雪松烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 91
29	16. 26	2, 5, 5-三甲基-1, 2, 10-桥乙基-1, 3, 4, 5, 6, 7-六氢化萘	C ₁₅ H ₂₄	0. 78
30	16. 77	2, 4, 5, 6, 7, 8-六氢-1, 4, 9, 9-四甲基-3H-3a, 7-亚甲基甘菊蓝	C ₁₃ H ₂₄	0. 58
31	16. 86	1-(2-噻吩基)-1-壬酮	C ₁₃ H ₂₀ OS	0. 41
32	17. 62	1, 1-二甲基-4-乙基-6-叔丁基茛	C ₁₇ H ₂₆	2. 04
33	17. 96	邻-苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0. 58
34	18. 41	维尔惕僧醇	C ₂₀ H ₃₄ O	0. 28
35	18. 54	正十九烷	C ₁₉ H ₄₀	0. 40
36	18. 61	9-十六碳烯酸甲酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0. 14
37	18. 93	十六烷酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1. 38
38	19. 45	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1. 05
39	19. 69	正十六烷酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	6. 3
40	19. 99	十六烷酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0. 54
41	20. 09	正二十烷	C ₂₀ H ₄₂	0. 54
42	20. 64	1, 4-二甲基-8-异亚丙基三环[5. 3. 0. 0 ^{4, 10}]癸烷	C ₁₅ H ₂₄	1. 95
43	21. 50	9, 12-十八碳二烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	4. 73
44	21. 60	三油酸甘油酯	C ₅₈ H ₁₀₆ O ₆	1. 58
45	21. 72	硬尾醇	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	0. 35
46	22. 21	9, 12-十八碳二烯酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	1. 15
47	22. 49	9, 12-十八碳二烯酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	2. 43
48	22. 59	油酸乙酯	C ₂₈ H ₅₈ O ₂	0. 78
49	22. 87	十六烷酸丁酯	C ₂₈ H ₄₀ O ₂	1. 03
50	23. 06	二十二烷	C ₂₂ H ₄₆	0. 21
51	25. 32	油酸丁酯	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	0. 87
52	26. 74	正二十九烷	C ₂₉ H ₆₀	3. 24

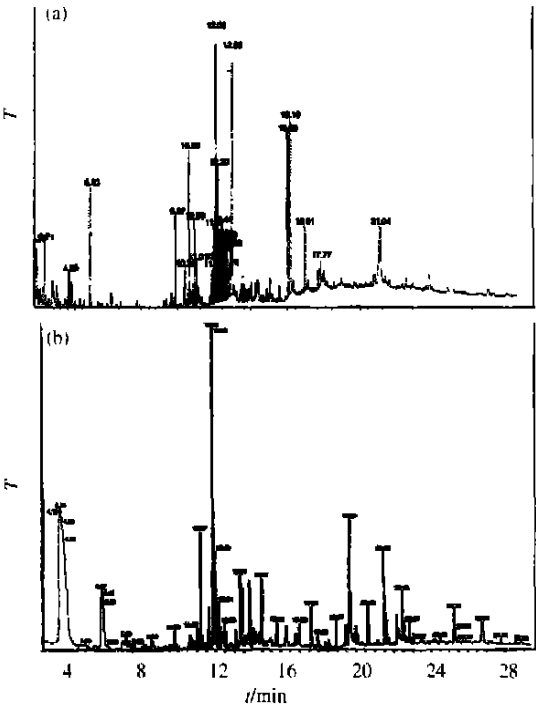


图 1 荔枝核 (a) 和荔枝膜 (b) 挥发油的总离子流色谱图

Fig 1 TIC of the essential oil from the seed (a) and the membrane of *Litchi chinensis* (b)

表 1, 2 中所鉴定化合物的质谱图与 NIST 标准谱的相似度均在 80% 以上。分析结果表明: 荔枝核与荔枝膜挥发油的主要成分为萜类、醇、醛、酮、脂肪酸及其酯; 荔枝核挥发油中含量较大的有

1, 3-丁二醇、2, 3-丁二醇、邻羟基苯甲醛、 δ -杜松烯、绿花白千层醇、 β -绿叶烯、环氧石竹烯、 β -蛇床烯、异斯巴醇、喇叭烯、纵冰片醇、金刚烷、邻苯二甲酸二异丁酯等化合物; 荔枝膜挥发油中含 量较大的有石竹烯、 α -石竹烯、 β -倍半水芹烯、氧化石竹烯、 α -没药醇、斯巴醇、异雪松醇、9, 12-十六碳二烯酸及其酯、十八碳二烯酸及其酯等。这些物质中不少成分有芬芳的气味, 对人体器官具有刺激或镇静作用, 而且有些具有特殊的药效, 如姜黄素具有利胆抗菌作用; 雪松醇十二指肠内给药时, 对麻醉猫具有明显的解痉作用; 石竹烯具有一定的平喘作用; 没药醇具有一定的抗炎、抗消化、抗菌作用^[6]。这将为开发荔枝核、荔枝膜新的药理作用提供理论根据。

参考文献:

[1] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典(I 部)[M]. 广州: 广东科技出版社, 1995: 216.
[2] 潘竞锦, 刘惠纯, 刘广南, 等. 荔枝核降血糖、调血脂和抗氧化的实验研究[J]. 广东药学, 1999, 9(1): 47— 50.
[3] LIU Y G. Pharmaceutical composition containing a safe extracts of fruits and vegetables for the treating and preventing of diabetes[P]. United States Patent, 4985248, 19910115.
[4] 屠鹏飞, 罗青, 郑俊华. 荔枝核的化学成分研究[J]. 中草药, 2002, 33(4): 300— 303.
[5] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
[6] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物有效成分手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1987.

GC/MS Identification of Essential Oils from the Seed and the Membrane of *Litchi chinensis* Sonn

CHEN Ling, LIU Zhi peng, SHI Wen bing, LIU Lan, DENG Qin ying

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The essential oils in the seed and the membrane of *Litchi chinensis* Sonn were distilled with water vapor and then extracted with ether. The chemical constituents in the essential oils were analyzed by GC/MS. Forty three and fifty-two compounds in the essentials oils from the seed and the membrane respectively were identified. The main components are alcohols, aldehydes, ketons, fatty acids, aliphatic esters and terpenes.

Key words: *Litchi chinensis* Sonn; essential oils; GC/MS; component analysis