

文章编号: 0529-6579 (1999) 04-0048-04

# 荔枝果皮提取物化学成分的 GC-MS 分析<sup>\*</sup>

宋光泉<sup>1</sup>, 卜宪章<sup>2</sup>, 古练权<sup>2</sup>, 陈睿<sup>1</sup>

(1. 仲恺农业技术学院基础部, 广州 510225

2. 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

**摘 要:** 用 GC-MS 分析了荔枝果皮提取物的化学组成, 各组分的质谱图经计算机图谱库检索, 并与标准谱图集对照, 鉴定出包括酯、饱和脂肪酸、桥环、环醚、环烯等 22 种化合物, 其中石竹烯的相对含量最高. 在所检化合物中大多化合物具有较高化学活性, 与荔枝果皮褐变的化学反应有关.

**关键词:** 荔枝果皮; 色-质联用; 化学成分; 结构

**中图分类号:** O 621. 2; O 656. 22      **文献标识码:** A

荔枝 (*Litchi chinensis* Sonn.) 属无患子科, 在南、北回归线附近的国家和地区均有栽培. 全世界有 20 多个国家和地区栽培荔枝, 我国的荔枝栽培面积和产量约占全世界的 80% 以上. 荔枝是我国的优势水果之一, 由于其色艳味美, 在国际市场上极具竞争力. 多年来, 荔枝的化学成分研究受到研究者的普遍重视. 研究发现: 从荔枝果皮中分别提取多酚氧化酶及其天然底物(酚类化合物), 两相作用形成褐色物质<sup>[1]</sup>; 荔枝果皮红色色素主要由花色素苷组成<sup>[2, 3]</sup>; 荔枝叶提取物有抗炎作用<sup>[3]</sup>; 果肉提取物在抗诱变<sup>[3]</sup>方面有较好的效果; 而果仁则可用于治疗糖尿病<sup>[9]</sup>; 荔枝果肉中挥发油成分研究<sup>[7, 8]</sup>为食用香精的开发提供了依据. 但是, 关于荔枝果皮化学成分的研究迄今还未见详细报道. 本文应用 GC-MS 技术分析了荔枝果皮提取物的化学组成, 并根据化合物的结构特征, 首次探讨了这些物质的性质与荔枝褐变关系, 为荔枝的保鲜研究提供理论依据.

## 1 实验部分

### 1.1 供试品种与试剂

供试荔枝品种为槐枝, 采自广州市从化市郊. 各种试剂、溶剂均为分析纯产品.

### 1.2 样品制备

选取成熟度一致, 无病虫害的新鲜荔枝果皮 2 kg, 用滤纸吸干水分后放入陶瓷缸中, 加入液氮进行细胞破碎处理, 在 4~5 °C 下用甲醇抽提. 抽提液加水配成  $V(\text{水}):V(\text{甲})$

<sup>\*</sup> 基金项目: 广东省“九五”农业重点科技计划(9622042)资助项目

收稿日期: 1999-04-15      作者简介: 宋光泉, 男, 1954 年生, 副教授.

醇) = 1:1 的水/甲醇溶液, 再用乙酸乙酯萃取, 在低温下 ( $4 \sim 5^{\circ}\text{C}$ ) 减压浓缩萃取液, 作为 GC-MS 分析用。

### 1.3 色谱分析条件

仪器为 Voyager GC/MS 色质联用仪。色谱柱为 SE54 毛细管柱, 内径 0.25 mm, 柱长 30 m; 载气为氦气, 流速 1 mL/min; 柱温为  $60 \sim 250^{\circ}\text{C}$ , 升温程序为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; 离子源为 EI 源; 分辨率为 1 000; 电子能量 70 eV, 灯丝电流 4 mA。

## 2 结果与讨论

### 2.1 荔枝果皮提取物的化学成分

荔枝果皮提取物的 GC-MS 总离子流强度图谱如图 1 所示。

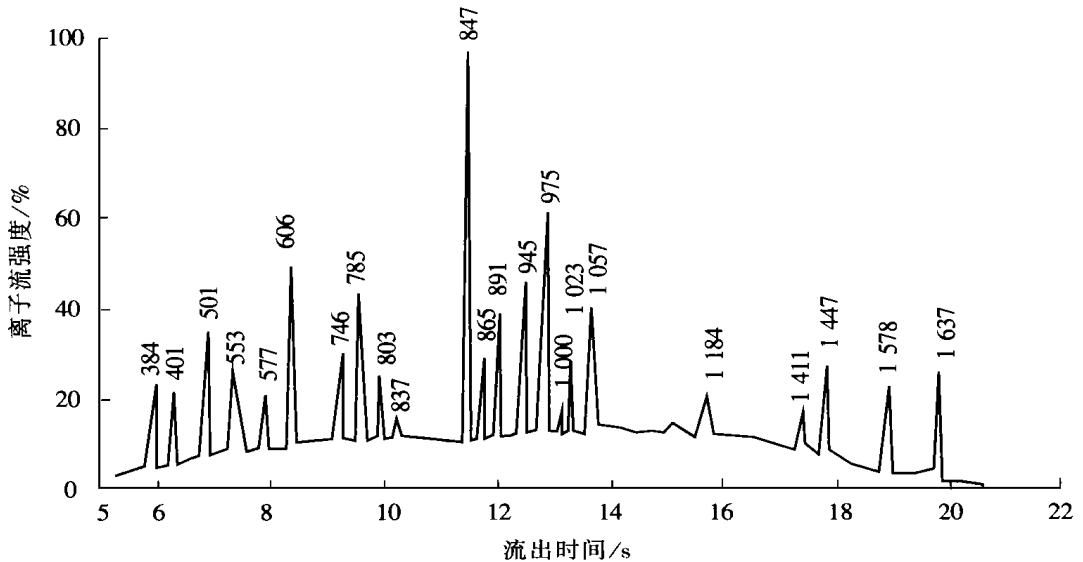


图 1 荔枝果皮提取物的 GC/MS 总离子流量图

Fig 1 The gram of total ion-flows

由图可见, 离子流强度大于 50% 的有 1, 4a-二甲基-7-异丙烯基-十氢萘酚-1、 $\alpha$ -荜澄茄油烯、石竹烯、杜松二烯等, 其中石竹烯的离子流强度高达 96%, 说明果皮中石竹烯的相对含量高。石竹烯具有一定的平喘作用, 可治疗老年慢性支气管炎等<sup>[9]</sup>。

离子流强度小于 20% 的有 *n*-十六酸甲酯、1, 4a-二甲基-7-异丙基奥烯、亚油酸甲酯、14-甲基-十五酸甲酯等。

各组分的质谱图经计算机图谱库检索, 并与标准谱图集对照, 鉴定出 22 种化合物 (表 1)。在所分离鉴定的化合物中, 相对分子质量在 136~294 之间。

所检测化合物可大致分为:

(1) 酯类化合物: 4-异丙基-1-乙烯基-*o*-8-薄荷烯-3-醇乙酸酯、*n*-十六酸甲酯、(*E*, *E*)-十八碳-9, 11-二烯酸甲酯、亚麻酸甲酯、14-甲基-十五酸甲酯、亚油酸甲酯。

(2) 脂肪酸类化合物: *n*-十八酸、*n*-十六酸。

(3) 桥环类化合物: 2, 4a, 5, 6, 7, 8-六氢-3, 5, 5, 9-四甲基-1H-苯并环庚烯、石竹烯、1H-7-甲基-3-甲烯基-4-异丙基-2, 3, 3a, 3b, 4, 5, 6, 7-八氢环戊二烯并 [1,

3] 环丙烷并 [ 1, 2] 苯、3, 6, 6-三甲基-2-降蒎烯、1, 1, 7-三甲基-4-甲烯基-1H-环氧丙烯基-十氢奥烯、1, 4-二甲基-7-异丙基奥烯、1, 4a-二甲基-7-异丙烯基-十氢萘酚-1、 $\alpha$ -萜澄茄油烯、可巴烯、杜松二烯等。

(4) 环醚类化合物:  $\alpha$ -D-3, 6-脱水半乳糖吡喃甲苷。

(5) 环烯类化合物: 吉马烯-B、1, 1, 4, 8-四甲基-*cis*, *cis*, *cis*-4, 7, 10-环十一碳三烯。

(6) 环己烷类化合物: 4-异亚丙基-1-乙烯基-*o*-薄荷烯-8。

表 1 荔枝果皮提取物的化学组成  
Tab 1 Components of the extracts of litchi Pericarp

| 扫描号 | $M_r$ | 化学式               | 化合物名称                                                                 | 扫描号   | $M_r$ | 化学式               | 化合物名称                                                                 |
|-----|-------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 384 | 204   | $C_{15}H_{24}$    | 2, 4a, 5, 6, 7, 8-六氢-3, 5, 5, 9-四甲基-1H-苯并环庚烯                          | 865   | 204   | $C_{15}H_{24}$    | 吉马烯-B                                                                 |
| 401 | 136   | $C_{10}H_{16}$    | 3, 6, 6-三甲基-2-降蒎烯                                                     | 891   | 204   | $C_{15}H_{24}$    | 1, 1, 4, 8-四甲基- <i>cis</i> , <i>cis</i> , <i>cis</i> -4, 7, 10-环十一碳三烯 |
| 501 | 264   | $C_{17}H_{28}O_2$ | 4-异丙基-1-乙烯基- <i>o</i> -8-薄荷烯-3-醇乙酸酯                                   | 945   | 204   | $C_{15}H_{24}$    | 4-异亚丙基-1-乙烯基- <i>o</i> -薄荷烯-8                                         |
| 553 | 204   | $C_{15}H_{24}$    | 1, 1, 7-三甲基-4-甲烯基-1H-环氧丙烯基-十氢奥烯                                       | 975   | 204   | $C_{15}H_{24}$    | 杜松二烯                                                                  |
| 577 | 198   | $C_{15}H_{18}$    | 1, 4-二甲基-7-异丙基奥烯                                                      | 1 000 | 176   | $C_7H_{12}O_5$    | $\alpha$ -D-3, 6-脱水半乳糖吡喃甲苷                                            |
| 606 | 222   | $C_{15}H_{26}O$   | 1, 4a-二甲基-7-异丙烯基-十氢萘酚-1                                               | 1 057 | 294   | $C_{19}H_{34}O_2$ | ( <i>E</i> , <i>E</i> )十八碳-9, 11-二烯酸甲酯                                |
| 746 | 204   | $C_{15}H_{24}$    | $\alpha$ -萜澄茄油烯                                                       | 1 184 | 292   | $C_{19}H_{32}O_2$ | 亚麻酸甲酯                                                                 |
| 785 | 204   | $C_{15}H_{24}$    | 可巴烯                                                                   | 1 411 | 270   | $C_{17}H_{34}O_2$ | 14-甲基-十五酸甲酯                                                           |
| 803 | 204   | $C_{15}H_{24}$    | 1H-7-甲基-3-甲烯基-4-异丙基-2, 3, 3a, 3b, 4, 5, 6, 7-八氢环戊二烯并[1, 3]环丙烷并[1, 2]苯 | 1 447 | 256   | $C_{16}H_{32}O_2$ | <i>n</i> -十六酸                                                         |
| 837 | 270   | $C_{17}H_{34}O_2$ | <i>n</i> -十六酸甲酯                                                       | 1 578 | 294   | $C_{19}H_{34}O_2$ | 亚油酸甲酯                                                                 |
| 847 | 204   | $C_{15}H_{24}$    | 石竹烯                                                                   | 1 637 | 284   | $C_{18}H_{36}O_2$ | <i>n</i> -十八酸                                                         |

2.2 荔枝果皮提取物的分子结构和化学性质对果皮褐变的影响

在所检测的 22 种化合物中，未发现荔枝果皮中的重要成分花色素苷等，原因是花色素苷等的汽化温度较高，在本色谱条件下难以检测出来。

从结构上看，大多提取物分子中含有活性官能团，如  $\alpha$ -萜澄茄油烯、石竹烯、 $\alpha$ -D-3, 6-脱水半乳糖吡喃甲苷、吉马烯-B 和不饱和脂肪酸酯等。它们在光、热、氧及微生物（酶）作用下，容易发生一系列的化学变化，引起荔枝果皮褐变。

荔枝果皮的组成是复杂的，其中一些大分子化合物（包括多糖、酶以及花色素苷等）的组成和结构以及可能的化学变化等尚需进一步探明。荔枝果皮的褐变是内外因素诸如温度、氧、酶、水、微生物、光照等共同作用的结果。但是荔枝果皮提取物分子的结构与性

质对褐变的影响是肯定的.

### 参考文献:

- [ 1 ] 谭兴杰, 周永成. 荔枝果皮多酚氧化酶酶促褐变的研究 [ J ] . 植物生理学报, 1987, 13 (2): 197 ~ 203.
- [ 2 ] PRASSD V S, JBA O P. Changes in pigmentation patterns during litchi ripening. Flavonoid production [ J ] . Plant Biochem J, 1978 5: 44 ~ 49.
- [ 3 ] LEE H S WINKER L. Anthocyanin pigments in the skin of lychee fruit [ J ] . J Food Science, 1991, 56 (2): 466 ~ 468.
- [ 4 ] BESRA S E. Antiinflammatory effect of petroleum ether extract of leaves of *Litchi chinensis* Gaertn [ J ] . J Ethnopharmacol, 1996 54 (1): 1 ~ 6.
- [ 5 ] MINAKATA H. Antimitagenic unusual amino acids from plants [ J ] . Experientia, 1985, 41 (12): 1622 ~ 1623.
- [ 6 ] ZHANG H. Effect of li ren (semen litchi) anti-diabetes pills in 45 cases of diabetes mellitus [ J ] . J Tradit Chin Med, 1986 6 (4): 277 ~ 278.
- [ 7 ] 邢其毅, 金声, 林祖铭, 等. 荔枝香气化学成分的研究 [ J ] . 北京大学学报 (自然科学版), 1995, 31 (2): 159 ~ 164.
- [ 8 ] JOHNSTON J C WELCH R C HUNTER G L K. Volatile constituents of litchi [ J ] . J Agric Foodchem, 1980, 28: 859 ~ 861.
- [ 9 ] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册 [ M ] . 北京: 人民卫生出版社, 1986. 182.

## GC-MS Analysis of Components in Litchi Pericarp

\*  
SONG Guang-quan , BU Xian-zhang, GU Lian-quan, CHEN Rui

**Abstract:** The chemical components in litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) pericarp were analyzed by GC-MS. The structures of 22 compounds were determined, including esters, fat acids, bridged ring, cyclic ether and cyclic olefine. The relationship of structure of components and denaturation of Litchi pericarps was discussed.

**Keywords:** litchi pericarp; GC-MS; chemical components; structure

\* Zhongkai Agrotechnical College, Guangzhou 510225, China