

## 沙田柚果皮中水溶性香气成分的 GC - MS 分析

邓芹英 杨舜娟 陈筱雅 谢惜媚

(中山大学化学系, 广州 510275)

**摘 要** 市售沙田柚果皮, 其水蒸气馏出液分出精油后, 依次以正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯萃取水层, 再蒸去溶剂, 然后进行 GC - MS 分析, 各组分的质谱图经计算机对谱库检索并与标准谱图集对照, 鉴定出柠檬烯、萜烯、芳樟醇、松油醇、奴卡酮等 41 种组分。

**关键词** 沙田柚, 香气成分, 色谱-质谱联用

**分类号** O656.4

沙田柚的果肉可供新鲜食用或榨取果汁, 果皮含丰富的果胶和精油, 是重要的天然食品添加剂和食用香料, 沙田柚香气成分的研究和果皮的综合利用具有重要的意义。

沙田柚果皮含精油约 0.3%~0.8%, 其成分主要是柠檬烯和其他单萜、倍半萜类化合物, 国内对精油成分的分析已陆续有报导<sup>[1,2]</sup>, 但水蒸气馏出液分出精油后, 残留的水层仍有浓馥的香味, 这些水溶性香气成分目前尚未见报导。

本文依次以正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯萃取沙田柚皮水蒸气馏出液的水层, 分别蒸去溶剂后得样品 I, II, III, 由于薄层色谱的结果显示 II 和 III 的组分大体相同, 故选择样品 I 和 II 作 GC - MS 分析, 经计算机对数据库检索及与标准谱图集<sup>[3~5]</sup>对照, 鉴定出柠檬烯、萜烯、芳樟醇、松油醇、奴卡酮等 41 种组分。

### 1 实验部分

1.1 样品的制备 取预先洗净晾干的柚子表皮 1600~1800g, 切碎并用搅碎机打成浆状, 然后进行水蒸气蒸馏, 馏出液分层后, 得精油 9~10g, 水层 1800~1900ml。

水层先用正己烷萃取(3×30ml), 合并萃取液, 以新制无水硫酸钠干燥后, 蒸馏浓缩得样品 I; 然后依次用二氯甲烷、乙酸乙酯萃取, 重复上述操作, 得样品 II 和 III。

1.2 薄层色谱 取自制硅胶薄层板, 在起始线上分别点上精油、样品 I, II 和 III, 配备不同极性的混合溶剂作展开剂, 实验结果表明: 以石油醚-乙酸乙酯-苯(60:20:20)为展开剂时, 分离效果最佳。以硫酸-香兰素对薄层板显色, 表明样品 I 和 II 差异较大, 有 6 个斑点不同, 而样品 II 和 III 有 10 个颜色和比移值均相同的斑点(见图 1), 故舍去样品 III, 取样品 I 和 II 直接作 GC - MS 分析。

1.3 GC - MS 分析 实验所用仪器为 HP - 5840A 气相色谱仪 - VGZAB - HS 质谱仪;

收稿日期: 1993-09-06

色谱柱为 5% 苯基甲基硅酮毛细管柱, 内径 0.2mm, 柱长 25m; 载气为氮气, 流速 30ml/min; 进样口温度为 270℃; 升温程序为 50℃ 保留 3min, 然后以 5℃/min 升至 250℃; 离子源为 EI 源, 电子能量 70eV, 灯丝电流 4mA.

### 2 实验结果

样品 I, II, III 在硅胶薄层板上以上石油醚-乙酸乙酯-苯(60:20:20)展开, 以硫酸-香兰素喷雾显色, 所得薄层色谱如图 1 所示. 样品 I 和 II 在上述 GC-MS 条件下分析, 其总离子流色谱图见图 2.

各色谱峰对应的质谱图, 经用计算机对 ASTM 谱库检索, 并与其他标准质谱图集<sup>[3~5]</sup>对照, 鉴定出 41 种组分, 各组分相应的化合物见表 1, 2.

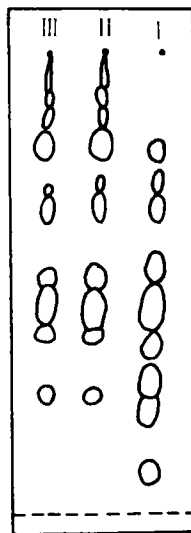


图 1 样品的薄层色谱  
Fig. 1 TLC of samples

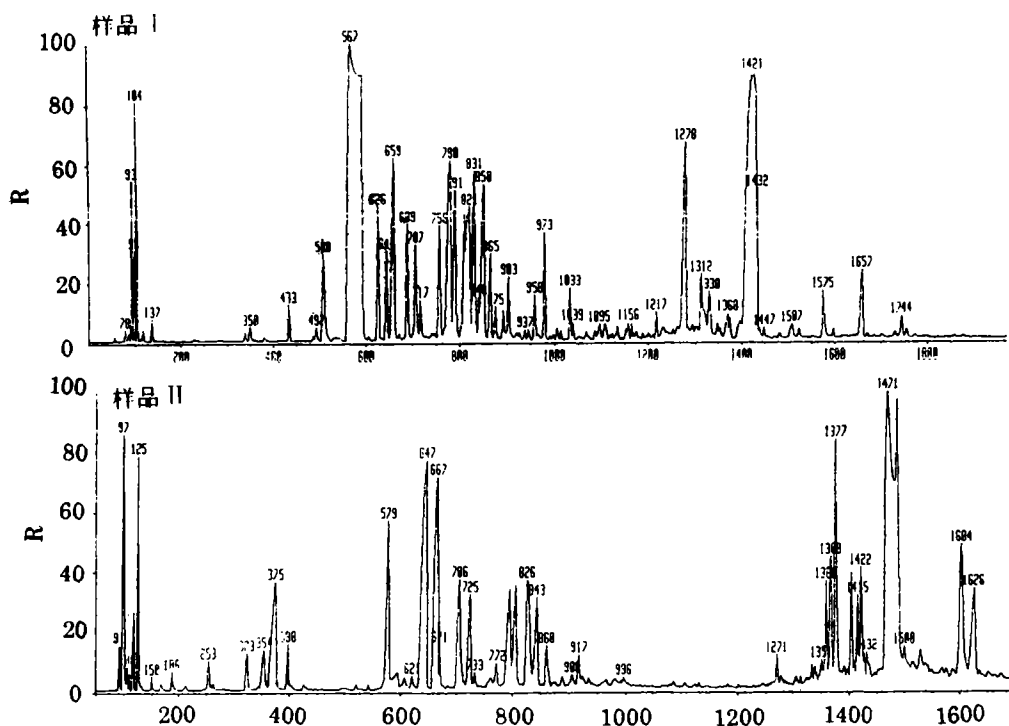


图 2 样品 I 和 II 的总离子流色谱图  
Fig. 2 The total ion-current chromatograms of samples I and II

表 1 样品 I 的分析结果

Tab. 1 Analytical results of sample I

扫描号	分子量	分子式	化合物名称	扫描号	分子量	分子式	化合物名称
339	106	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	乙苯	810	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	异胡薄荷酮
433	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	$\alpha$ -蒎烯	821	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	橙花醇
492	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	$\beta$ -蒎烯	831	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	香芹醇
508	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	间-薄荷二烯 1,5(8)	850	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	牻牛儿醇
567	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	柠檬烯	865	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	香叶醛
594	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	萜烯-3	875	150	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	藏茴香酮
626	170	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	反式芳樟醇氧化物	903	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	紫苏醇
644	170	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	顺式芳樟醇氧化物	979	196	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	乙酸橙花酯
659	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	芳樟醇	1033	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	$\beta$ -石竹烯
689	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	顺-2-甲基基-3-异丙 烯基环己醇	1095	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	$\gamma$ -杜松烯
707	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	4,7-亚甲基八氢茛醇	1156	208	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	榄香素
717	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	$\beta$ -松油醇	1278	222	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	莎草萜醇
758	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	$\gamma$ -松油醇	1330	220	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	4,8-二甲基-7-异丙 基六氢萘酮
780	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	$\alpha$ -松油醇	1421	218	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	奴卡酮
791	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	3,3,6-三甲基庚二烯 -1,5-酮-4	1507	278	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	邻苯二甲酸二异丁酯
				1657	244	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	麝香脑
				1744	260	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	异吉节素

表 2 样品 II 的分析结果

Tab. 2 Analytical results of sample I

扫描号	分子量	分子式	化合物名称	扫描号	分子量	分子式	化合物名称
106	86	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	戊烯-3-醇-2	725	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	4(7)-亚甲基八氢茛 醇
111	86	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2-甲基丁醛	772	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	$\gamma$ -松油醇
117	86	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	二甲基丙醛	795	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	$\alpha$ -松油醇
253	86	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	3-甲基丁烯-2-醇	806	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	3,3,6-三甲基庚二烯 -1,5-酮-4
323	96	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2-呋喃甲醛	843	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	香芹醇
375	102	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	4-甲基戊醇	860	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	牻牛儿醇
579	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	柠檬烯	917	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	紫苏醇
607	122	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	2-甲基苯甲醇	1360	218	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	奴卡酮
647	170	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	反式芳樟醇氧化物	1422	278	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	邻苯二甲酸二丁酯
667	170	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	顺式芳樟醇氧化物	1626	260	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	异吉节素
706	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	2-甲基基-3-异丙 基环己醇				

### 3 讨论

(1)样品 I 的主要成分是柠檬烯和奴卡酮,为了提高微量组分的检出率,作者曾把样品 I 通过一根硅胶色谱柱,先用石油醚洗脱以除去萜烯,后用乙酸乙酯洗脱得 I-B, I-B

中次要组分的相对含量得到不同程度的提高,但定性结果除多检出己醇和檀香醇外,其余组分均与样品 I 相同。

(2)与精油<sup>[1]</sup>比较,水层中的香气成分主要为含氧化合物,因为含氧化合物在水中溶解度较大,而萜烯则由于水溶性小而留在油层中。本文鉴定的含氧化合物为 33 种,而烃类仅 8 种。

### 参 考 文 献

- 1 李考铮,杨舜娟等. 柑桔属果皮精油的 GC-MS 分析. 中山大学学报(自然科学)论丛,1990,22: 104
- 2 林正奎,华映芳. 中国特有沙田柚果皮精油化学成分研究. 植物学报,1989,31(1):73~76
- 3 Heller S R et al. EPA/NIH Mass Spectral Data Base, U S Government Printing Office, Washington, 1978
- 4 Einer Stenhagen, Fred W Mclafferty. Sixten Abrahamsson. Registry of Mass Spectral Data. John Wiley & Sons Inc, 1974
- 5 Eight Peak Index of Mass Spectral. Mass Spectral Data Center. AWRE, Aldermaston, Reading, RG74PR, UK, 1974.

## The GC-MS Analysis of Water-soluble Aromatic Components in Shaddock Peel

*Deng Qinying\* Yang Shunjuan Chen Xiaoya Xie Ximei*

**Abstract** The water-soluble aromatic components in shaddock peel were analyzed by GC-MS and 41 compounds were identified including limonene, 3-carene, linalool, terpineol, nootkatone etc.

**Keywords** shaddock, aromatic components, GC-MS

---

\* Chemistry Department, Zhongshan University, Guangzhou 510275