

· 研究简报 ·

柑桔属果皮精油的GC-MS分析

II. 甜橙油的分析

杨舜娟 李考铨
(化学系)

摘 要 广州郊区罗岗的甜橙表皮精油,经柱色谱粗分离后,再进行GC-MS分析,各组分的质谱图经计算机对谱库检索,鉴定出苧烯、月桂烯、长叶烯、龙脑烯醛、圆柚酮等27个组分。

关键词 甜橙,精油,色谱-质谱联用

柑桔属果皮精油统称橙油,其成分随品种、产地而异。Wilgon等^[1~3]对美国商品橙油的成分已有系统的报道,但国内对橙油成分的研究很少,甜橙油的成分未见报道。柑桔属水果中产量最多的为甜橙。本研究取产自广州罗岗的甜橙,表皮切碎,经水蒸气蒸馏得到精油。然后以硅胶柱色谱对精油组分进行粗分离,各组洗脱物分别作GC-MS分析,鉴定出苧烯、蛇麻烯、月桂烯、长叶烯、龙脑烯醛、牻牛儿醛、圆柚酮等27种成分。

1 实验部分

1.1 精油的提取 取罗岗甜橙洗净,剥出果皮,表皮切碎破坏油胞后,进行水蒸气蒸馏,馏出液用食盐饱和,静置,分出油层并以无水硫酸钠干燥。

1.2 柱色谱分离 取干燥过的橙油5g,用 ϕ 3cm、长45cm的色谱柱(以湿法装填30cm高的硅胶)层离,先用b.p.60~90℃的石油醚1500ml洗脱,然后用2500ml乙酸乙酯洗脱,两部分洗脱液蒸去溶剂后,分别作GC-MS分析。

1.3 GC-MS分析 仪器:HP 5840A气相色谱仪/VG ZAB-HS质谱仪;色谱柱:5%苯基甲基硅酮毛细管柱, ϕ 0.2mm,柱长25m;载气:He,流速20ml/min;进样口温度270℃;升温程序:50℃保留3min,然后以5℃/min升至220℃;离子源:EI源,电子能量70eV,灯丝电流4mA。

2 实验结果

由柱色谱分离到的二部分精油,经GC-MS分析,得到的总离子流色谱图见图1、2。

本文1990年10月22日收到

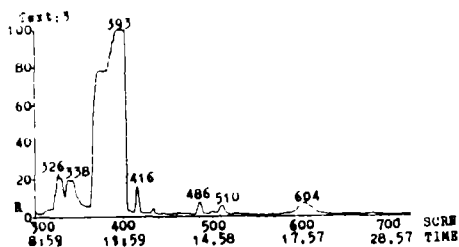


图1 石油醚洗脱部分的RIC图

Fig.1 RIC chromatogram of the components eluted by petroleum ether

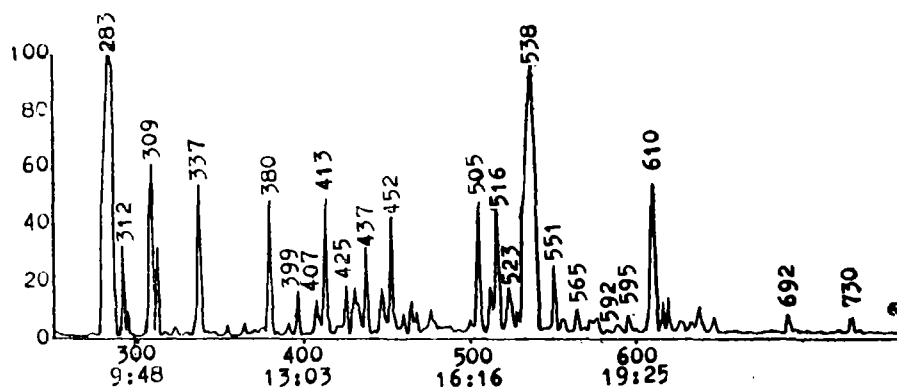


图2 乙酸乙酯洗脱部分的RIC图

Fig.2 RIC chromatogram of the components eluted by ethyl acetate

各色谱峰对应的质谱图, 经用计算机对ASTM谱库检索, 并与EPA/NIH质谱图集对照, 个别检索不到的谱图用质谱裂解规律解释, 并参考各组分的沸点等物理性质, 确定了苧烯等27个组分, 见表1、2。

表1 石油醚洗脱部分的分析结果

Tab.1 Analytical results of the components eluted by petroleum ether

扫描号	分子量	分子式	化 学 名	俗 名
326	138	C ₁₀ H ₁₈	1-methyl-4-(1-methylethenyl)-cyclohexane	对-苧烯-8
338	136	C ₁₀ H ₁₆	6,6-dimethyl-2-methylene-bicyclo[3,1,1]-heptane	β-蒎烯
393	136	C ₁₀ H ₁₆	1-methyl-4-(methylethenyl)-cyclohexene	苧烯
416	136	C ₁₀ H ₁₆	1-methyl-4-(methylethyl)-1,3-cyclohexadiene	对-苧二烯-1,3
433	150	C ₁₀ H ₁₄ O	3-(4-methyl-3-pentenyl)-furan	4-甲基-Δ ³ 戊烯基呋喃
486	162	C ₁₂ H ₁₈	(1,1-dimethyl)butylbenzene	(1,1-二甲基)丁苯
510	162	C ₁₂ H ₁₈	(1,3-dimethyl)-butylbenzene	(1,3-二甲基)丁苯

表2 乙酸乙酯洗脱部分的分析结果
Tab.2 Analytical results of the components eluted by ethyl acetate

扫描号	分子量	分子式	化学名	
283	136	C ₁₀ H ₁₆	2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene	月桂烯
291	136	C ₁₀ H ₁₆	6,6-dimethyl-3-methylene-bicyclo[3,1,1] heptane	6,6-二甲基-3-亚甲基降蒎烷
309	136	C ₁₀ H ₁₆	2-methylene-7,7-dimethyl-bicyclo[3,1,1] heptane	β-蒎烯
312	136	C ₁₀ H ₁₆	7-methyl-3-methylene-1,6-octadiene	香叶烯
337	136	C ₁₀ H ₁₆	1-methyl-4-(methylethenyl)-cyclohexene	苧烯
380	154	C ₁₀ H ₁₈ O	1-methyl-4-(methylethenyl)-cyclohexanol	β-松油醇
396	152	C ₁₀ H ₁₆ O	1-acetaldehyde-2,2,3-trimethyl-3-cyclopentene	龙脑烯醛
407	152	C ₁₀ H ₁₆ O	6,6-dimethyl-2-methylene-bicyclo[3,1,1] heptan-3-ol	蒎萜醇-3
413	152	C ₁₀ H ₁₆ O	3,7-dimethyl-2,6-octadienal	牻牛儿醛
425	154	C ₁₀ H ₁₆ O	1-(methylethyl)-4-methyl-3-cyclohexen-1-ol	对-蒎烯醇-4
430	150	C ₁₀ H ₁₄ O	4-(methylethyl)-benzyl-alcohol	桔萜醇
446	152	C ₁₀ H ₁₆ O	2-methyl-5-(methylethenyl)-2-cyclohexen-1-ol	香芹醇
452	150	C ₁₀ H ₁₄ O	2-methyl-5-(methylethenyl)-2-cyclohexen-1-one	藏茴香酮
505	204	C ₁₅ H ₂₄	2,6,6,9-tetramethyl-tricyclo[5,4,0,0 ²⁸] undec-9-ene	长叶蒎烯
512	204	C ₁₅ H ₂₄	1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-naphthalene	α-木罗烯
516	204	C ₁₅ H ₂₄	1,5,5,8a-tetramethyl-1,2,4-metheno-decahydro-azulene	四甲基甲烯桥十氢化萸
523	204	C ₁₅ H ₂₄	1-(methylethy)-4-methyl-8-methylene-octahydro-indene	萨剔烯
538	204	C ₁₅ H ₂₄	4,8,8-trimethyl-9-methylene-1,4-methano-decahydroazulene	长叶烯
551	204	C ₁₅ H ₂₄	2,6,6,9-tetramethyl-1,4,8-cycloundetriene	α-蛇麻烯
565	204	C ₁₅ H ₂₄	1-methylene-7-(methylethenyl)-4a-methyl-decahydronaphthalene	杜松烯
692	218	C ₁₅ H ₂₂ O	4,4a-dimethyl-6-(methylethenyl)-4,4a,5,6,7,8-hexahydro-2-naphthalenone	园柚酮
730	278	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	1,2-benzenedicarboxylic acid, bisbutyl ester	邻苯二甲酸二丁酯

3 讨论

(1) 鉴定了的罗岗甜橙油的27种组分中, 烃类占16种, 含氧化合物占11种。与国外橙油的分析结果^[3]比较, 罗岗甜橙油的特点是烃多醛少。这是由于样品制备方法不同所引起的。国外分析的为冷榨橙油, 因而含醛量较高, 具有辛辣的刺激性气味; 本文的橙油为水蒸气蒸馏所得, 醛类水溶性较好, 故含量很低的醛留在水层中, 含量高的才析出, 结果只鉴定出2种醛。但本文所得的精油无刺激性气味, 且苧烯、月桂烯、长叶

烯含量很高,故香型很好,具有较高的开发价值。

(2)本文鉴定的龙脑烯醛,国外对甜橙油的分析、国内对桔子皮油^[4]的分析中都未见报导,但本文作者在容县沙田柚精油中也发现此化合物^[5],这可能是产地不同所引起的。

(3)扫描号437、610及619的3个组分为含氧倍半萜,在色谱上分离良好,但由于谱库检索不到,单凭质谱规律难以确定结构,有待进一步研究。

参 考 文 献

- 1 Ikeda P M, Stanley W L, Roile L A et al. J Food Sci, 1962; 27: 693
- 2 Philip E S, Richard L C. J Agr Food Chem, 1974; 22: 785
- 3 Philip E Shaw. J Agr Food chem, 1979; 27: 246
- 4 吴筑平,刘密新,华玉新.色谱,1987,5(5):326
- 5 李考铮,杨舜娟,何雪芳等.中山大学学报(自然科学)论丛,1990,9(3):104

GC-MS Study on the Essential Oil of Citrus Peel

I. The Analysis on the Sweet Orange Oil

Yang Shunjuan* Li Kaozheng*

Abstract The essential oil of sweet orange produced from Luogang, Guangzhou was analyzed by GC-MS and 27 components were identified including limonene, α -pinene, myrcene, longipinene, bulgarene, sativene, longifolene, α -humulene, cadinene, β -terpineol, campholenal, 3-pinocarveol, neral, cuminal, carreol, carveone, nootkatone, etc.

Keywords sweet orange, essential oil, GC-MS

*Department of Chemistry, Zhongshan University