

# 香果挥发油化学成分 GC-MS 分析

张先俊, 杜 萍

(昆明理工大学分析测试研究中心, 云南省分析测试中心, 云南 昆明 650093)

**摘 要:** GC-MS 分析香果挥发油中的化学成分。通过水蒸气蒸馏法提取挥发油, 出油率为 0.55%。挥发油通过 GC-MS 技术, 共分离出 29 种成分, 并确定 24 种化合物的名称, 确定组分含量占总组分含量的 98.89%。这些化合物多为倍半萜烯类或者含氧化合物, 其中的优势成分为 1,7,7-三甲基-[2.2.1]-二环烷-2-醋酸甲酯。其中保留时间为 45.16min 时, 两种化合物(乙酸视黄醛、氧化喇叭烯)在挥发油中均有可能存在。

**关键词:** 香果; 挥发油; 气质联用(GC-MS)

## GC-MS Analysis of Chemical Constituents of Volatile Oil from *Lingdera thomsonii* Allen Fruits

ZHANG Xian-jun, DU Ping

(Research Center for Analysis and Measurement, Kunming University of Science and Technology,  
Analytic and Testing Research Center of Yunnan, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The chemical constituents of volatile oil from *Lingdera thomsonii* Allen was analyzed by GC-MS. The volatile oil was extracted by steam distillation with a yield of 0.55%. A total of 29 constituents were isolated and among them 24 compounds were identified, content of which accounted for 98.89% of total constituents. Most of these constituents were sesquiterpenes or oxygenated compounds, such as 1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]-hept-2-ylester. The peaks appearing at retention time of 45.16 min correspond to acetate retinal and oxidation ledene, suggesting they may exist in the volatile oil.

**Key words:** *Lingdera thomsonii* Allen; volatile oil; GC-MS

中图分类号: TQ351.014; R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)16-0247-04

香果学名三股筋香(*Lingdera thomsonii* Allen), 是樟科山胡椒属的一个中国半特有种, 主要分布在云南西部至东南部, 生于海拔 1100~2500 米的山地疏林中。广西、贵州西部、印度、缅甸、越南北部有分布。在云南香果分布比较广泛, 资源丰富<sup>[1]</sup>。据《云南植物志》上描述, 香果的种子富含脂肪, 枝、叶及果皮可提芳香油<sup>[2]</sup>。但是到目前为止, 该植物的果实挥发油和脂肪酸的化学成分的研究尚未见到有关报道。与该植物同科同属的香叶树, 杨德坡等<sup>[3-4]</sup>研究表明, 其所含的挥发油对人体常见的病原真菌、污染霉菌或细菌具有很好的抑制作用。本实验首次进行香果果实挥发油的化学成分研究, 以期为其在医药或香料工业的应用提供一定的参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

香果, 采自云南省腾冲, 阴干后密封放置于干燥器中保存。

乙醚、无水硫酸钠(均为分析纯) 广州化学试剂二厂。

TRACE 气相色谱仪和 POLARIS Q 气质联用仪 美国 Thermo Finnigan 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 香果果实挥发油的提取

将干燥的香果果实粉碎, 用水蒸气蒸馏法提取挥发油, 提取时间为 10h。将馏出液用乙醚萃取, 合并乙醚液, 用无水硫酸钠脱水, 蒸馏回收乙醚, 得到香果果实的挥发油。油显黄绿色、透明、有特殊的香味、香气浓郁。

#### 1.2.2 气相色谱及质谱条件

色谱柱为 VF-5ms (30m × 0.25mm, 0.25 μm) 石英毛细管柱; 载气为高纯氮, 流速: 8.0ml/min; 进样方式为分流进样, 分流比 1:100; 汽化室温度为 160℃; 柱温: 程序升温: 初始温度 40℃保持 6min, 以每分钟 3℃升温速率升至 120℃保持 2min, 再以每分钟 5℃升温速率升至 200℃, 保持 20min; 进样量 1.0 μl。

收稿日期: 2009-06-03

作者简介: 张先俊(1949—), 男, 高级工程师, 本科, 主要从事天然产物分析和分离研究。E-mail: zhxj3971@sina.com

电离方式为EI源, 电离能70eV; 质量范围为 $m/z$  50~600; 传输线温度为280℃; 标准谱库为美国NIST谱库, 组分含量的确定采用面积归一化法。

1.2.3 分析测定

取香果果实挥发油1.0 μl, 面积归一化法定量。经气相色谱-质谱联用仪分析, 通过标准谱库检索, 确认香果果实挥发油各化学成分。

2 结果与分析

2.1 香果果实挥发油的化学成分的测定

实验得到总离子流图, 如图1所示。通过标准谱

库检索香果果实挥发油中的24种化学成分列于表1。

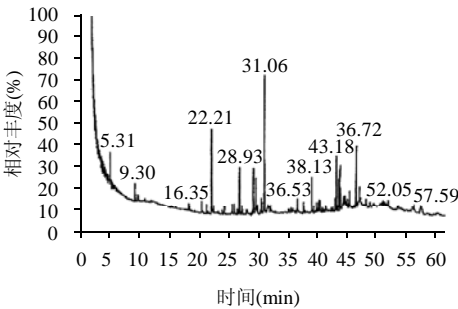
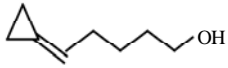
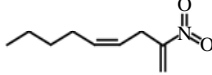
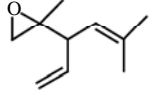
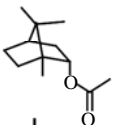
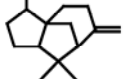
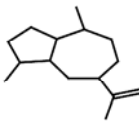
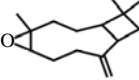
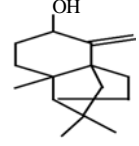
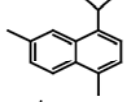
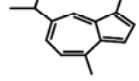
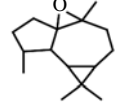
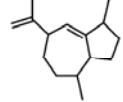


图1 香果果实挥发油总离子流图  
Fig.1 TIC of volatile oil from *Lingdera thomsonii*

表1 香果果实挥发油的化学成分  
Table 1 Chemical constituents of volatile oil from *Lingdera thomsonii* Allen

| 序号 | 保留时间(min) | 化合物                                 | 分子式   | 匹配度(%) | 相对含量(%) | 结构式 |
|----|-----------|-------------------------------------|---|--------|---------|-----|
| 1  | 5.31      | 3-苄基-2-氟-4-甲氧基苯甲醛                   | C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> FO <sub>3</sub> | 95     | 3.57    |     |
| 2  | 9.30      | 乙苯                                  | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>                  | 96     | 3.25    |     |
| 3  | 9.77      | 苯甲胺                                 | C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO                | 96     | 3.89    |     |
| 4  | 18.35     | 桉叶油素                                | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O               | 92     | 2.11    |     |
| 5  | 20.53     | 壬炔酸甲酯                               | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>  | 96     | 4.26    |     |
| 6  | 22.21     | 檀香三烯                                | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                 | 99     | 8.11    |     |
| 7  | 22.65     | 亚甲基酰胺环丙烷                            | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>   | 90     | 1.25    |     |
| 8  | 25.75     | 2,5-二甲-1,3-己二烯                      | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>                  | 89     | 0.57    |     |
| 9  | 26.13     | 4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯醇              | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O               | 89     | 0.98    |     |
| 10 | 26.63     | α,α,4-三甲基-苯甲醇                       | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O               | 93     | 1.08    |     |
| 11 | 26.95     | 1-羟基-α,α,4-三甲基-3-环己烯                | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O               | 98     | 4.88    |     |
| 12 | 27.38     | 3-en-2-羧基,4,6,6-三甲基,(1s)-[3,1,1]二环烷 | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O               | 89     | 0.84    |     |

续表 1

| 序号 | 保留时间(min) | 化合物  | 分子式  | 匹配度(%) | 相对含量(%) | 结构式   |
|----|-----------|--|--|--------|---------|---|
| 13 | 29.25     | 亚环丙基-1-戊醇  | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O               | 95     | 0.70    |    |
| 14 | 29.60     | 2-硝基,(z)-1,4-壬二烯醛  | C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> | 96     | 3.21    |    |
| 15 | 30.58     | 环氧檀香烯  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 95     | 3.54    |    |
| 16 | 31.04     | 1,7,7-三甲基-[2.2.1]-二环烷-2-醋酸甲酯                                 | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 99     | 22.40   |    |
| 17 | 36.58     | 雪松烯  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 98     | 2.91    |    |
| 18 | 39.13     | 1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙基)-甘菊环烯                   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 93     | 1.20    |    |
| 19 | 43.36     | 氧化石竹烯  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 98     | 6.99    |   |
| 20 | 43.98     | 6,8,8-三甲基-2-甲氧基-三环[5.2.2.0(1,6)]桃醛-3-醇                       | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 99     | 6.89    |  |
| 21 | 44.61     | 1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘   | C <sub>15</sub> H <sub>18</sub>                | 90     | 0.77    |  |
| 22 | 44.83     | 1,4-二甲基-7-(1-甲基乙基)-柑橘环烯                                      | C <sub>15</sub> H <sub>18</sub>                | 94     | 1.04    |  |
| 23 | 45.16     | 氧化喇叭烯  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 91     | 1.89    |  |
| 24 | 46.72     | 1,2,3,3α,4,5,6,7八氢-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙基)-[1R-1α,3αβ,4α,7β]-甘菊环烯 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 99     | 12.56   |  |

滇产香果果实精油主要成分 1,7,7-三甲基-[2.2.1]-二环烷-2-醋酸甲酯, 而与该植物同科同属的香叶树叶挥发油主要成分为(-)-斯巴醇<sup>[3]</sup>, 香叶树果实挥发油主要成分为双(2-羟乙基)月桂酰胺<sup>[4]</sup>, 山胡椒果挥发油主要成分为正癸酸<sup>[5]</sup>。因此, 不同的种, 或同种不同部位的精油优势成分都不同, 从而其生理活性也有差异。这些化合物多为倍半萜烯类或者含氧化合物, 是挥发油中生物活性较强或具芳香气味的主要组分。

## 2.2 色谱柱的选择

为获得较好的分离效果, 先后选用 HP-1、VF-5、

HP-WAX 等不同极性石英毛细管柱, 在相同色谱条件下, 峰分离度、分析时间基本相似, HP-1 柱分离时间为 55min, VF-5 柱分离时间为 63min, HP-WAX 柱分离时间为 60min。但 VF-5 柱所获得的色谱峰数量较多, 主要是微量成分出峰数量多, 其中小于 0.6% 有 5 种, 虽然其分离时间稍长, 但综合考虑后决定选用 VF-5 柱。

## 2.3 色谱分离条件

由于该挥发油中组分结构差异大, 含量不均匀, 在分析过程中曾对不同载气流速、不同汽化温度、程

序升温条件、以及不同进样量、不同分流比等条件进行选择,以期获得分离较好的效果。通过采用优化色谱分析条件,获得的分析结果具有分离度高、灵敏度高、重复性好、组分数量丰富的特点。

### 3 结 论

本实验首次对滇产香果果实的挥发性成分进行详细分析,经 GC-MS 技术分析,共分离出 29 种成分,并确定了其中 24 种化合物的名称<sup>[6]</sup>,确认组分占总组分的 98.89%。其中的优势成分为 1,1,7-三甲基-[2.2.1]-二环烷-2-醋酸甲酯 22.40%、甘菊环烯 12.56%、檀香三烯 8.11%、氧化石竹烯 6.99%。

### 参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志: 31 卷[M]. 北京: 科学出版社, 408-409; 430-431.
- [2] 中国科学院昆明植物研究所. 云南植物志: 3 卷[M]. 北京: 科学出版社, 65-68; 71-73.
- [3] 杨德坡, 王法松, 任三香, 等. 香叶树叶精油的 GC-MS 分析与抗菌活性[J]. 中药材, 1999, 22(3): 128-131.
- [4] 杨德坡, 王法松, 任三香, 等. 香叶树果挥发油的化学成分与抗菌活性研究[J]. 天然产物的研究与开发, 1999, 11(6): 1-5.
- [5] 杨德坡, 王法松, 任三香, 等. 山胡椒果挥发油的化学成分与抗真菌活性[J]. 中药材, 1999, 22(6): 295-298.
- [6] 赵树年, 陈于谢, 谢金伦, 等. 萜类化合物大全: 上卷[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1993.