

佛手柑挥发油成分提取鉴定

黄晓钰 钟秀茵 苏 毅

(华南农业大学食品系, 广州 510642)

摘要 应用“同步蒸馏—萃取法”提取佛手柑外果皮、内果皮及佛手柑干粉中挥发油, 经 GC—MS 鉴定, 鲜佛手柑外果皮油分离得 165 个峰, 鉴定了 46 种成分, φ (萜烯类)=73.44%, 苌烯、萜品油烯、 β -蒎烯和 β -月桂烯的体积分数分别为 5% 以上。肉质内果皮油中分离得到 153 个峰, 鉴定了 49 种组分, φ (烷烃类)=66.92%, 体积分数为 5% 以上的萜烯类有苌烯和 γ -萜品烯。佛手柑干粉提取物分离出 194 个峰, 鉴定出 58 种成分, 仍以萜烯类为主, φ (萜烯类)=71.84%, 其中苌烯、 β -月桂烯、萜品油烯含量丰富。

关键词 佛手柑; 挥发油; 提取; 鉴定

中图分类号 S567.1

佛手柑是芸香科佛手 (*Citrus medica* var *sarcodactylis*) 的果实, 成熟时外果皮鲜黄, 内果皮肉质膨大, 囊瓣退化, 果实既可加工成食品又可入药, 具有理气化痰、舒肝和胃的作用(兰茂, 1982), 《中国药典》报道了佛手柑含有柠檬油素(Limetlim), 香叶木甙和橙皮甙(丁绪亮等, 1982), 何海音等(1985; 1987; 1988) 分离鉴定了佛手柑的甙类、黄酮类和有机酸等 12 种成分, Shiota(1990)用 GC—MS 联机鉴定了日本产佛手柑果皮挥发油的主要成分。鲜佛手柑不耐贮藏, 我国常用切片烘干制成干片后贮藏。中草药中挥发性油大部分具有生理活性, 能防病治病。本研究对中国佛手柑外果皮、内果皮及整果干粉中挥发性油进行分离与鉴定, 以了解其主要疗效物质, 为佛手柑开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 原料及处理

佛手柑鲜果采自广东省德庆县, 采后当天运到华南农业大学, 清洗、沥干水分的外果皮(黄色带油泡部分)和内果皮(白色肉质部分)分离后分别切成 $2\sim 5\text{ mm}^2$ 的鲜片, 包装密封后置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下贮藏。佛手干粉制备步骤为, 整鲜果切成薄片, 在 $(60\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘至含水量 10.5%, 取出冷却用粉碎机粉碎, 包装密封置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。

1.2 试剂及挥发油提取装置

提取剂用乙醚, 市售分析纯经 2 次重蒸后应用。挥发油提取装置(图 1)用自行设计的改良“Lijons Nickerson”同步蒸馏—萃取装置。

1.3 挥发油的提取

称取鲜佛手柑外果皮、内果皮碎片各 500 g, 佛手柑干粉 100 g,

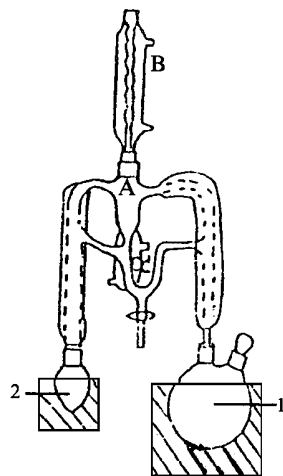


图 1 挥发油提取装置

分别置于蒸馏装置大烧瓶中(图 1—1),加水 800 mL,于梨形瓶(图 1—2)中加入重蒸乙醚 50 mL,安装好装置,同步加热,样品瓶加热至沸,萃取瓶加热至 $(38\pm 1)^{\circ}\text{C}$,循环萃取 120 min,冷凝水入口处水温保持 $(5\pm 1)^{\circ}\text{C}$,萃取结束后萃取液迅速加入无水硫酸钠 5 g,密封置于一 20°C 下放置过夜.每样品作 2 个平衡.

1.4 萃取液浓缩

经脱水的萃取液用 G3 漏斗过滤,用 5°C 重蒸乙醚 30 mL 分 3 次洗涤萃取瓶及漏斗,合并滤液,然后置于冰水浴中采用顶空吹氮法浓缩,气流速度 60 mL/min,萃取液浓缩至 10 mL 左右,两平衡萃取液混合继续浓缩至 0.5 mL,密封,置于一 20°C 保存备用.

1.5 挥发油分析

应用气相色谱(GC—17A 型)—质谱(Q9—500 型)—计算机(Compaq486 型)联用技术分离鉴定提取液成分.

1.5.1 气相色谱条件 DB—石英毛细管交换柱,柱长 28 m,内径 0.25 mm,载气 He,流量 10 mL/min,分流比 1:6,汽化温度 250°C ,柱箱程序升温范围 $40\sim 220^{\circ}\text{C}$,升温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

1.5.2 质谱条件 分辨率 500,电离方式 EI 离子化电压 70 eV,离子源温度 200°C ,扫描相对分子质量范围 $20\sim 410$.

挥发油相对含量计算,由计算机以归一化法定量,首先计算各组分峰面积,相加得总峰面积,然后算出各组分峰面积占总峰面积的百分含量.

1.5.3 挥发油成分定性 以样品质谱图与计算机内标准图谱对照定性.

2 结果与分析

2.1 佛手柑果外果皮挥发油成分

从佛手柑外果皮提取液分离出 165 个峰(图 2),可鉴定的 46 个峰表明(表 1、4)含有 7 类物质,其中烯萜类 17 种,在总挥发油中 φ (烯萜类)=73.44%,以苧烯和萜品油烯为主, φ (苧烯)=26.97%、 φ (萜品油烯)=18.15%、 φ (β -蒎烯)=5%以上、 φ (β -月桂烯)=5%以上、 φ (2,5,5-三甲基-1,3,6-庚三烯)=5%以上.其余含量较少.

2.2 佛手柑内果皮挥发油成分

佛手柑内果皮提取液分离出 153 个峰(图 3),可计算的 49 个峰,鉴定出 8 类物质(表 2、4),以烷烃类含量最高, φ (烷烃类)=66.92%,其中 φ (二乙氧基乙烷)=42.23%、 φ (烷萜类)=21.48%,其中 φ (苧烯)=10.2%、 φ (γ -萜品烯)=6.55%.

2.3 佛手柑干粉挥发油成分

佛手柑干粉提取液分离出 194 个峰(图 4),可计算的 58 个峰,鉴定出 8 类物质(表 3、4), φ (烯萜类)=71.84%,其中 φ (苧烯)=35.73%、 φ (萜品油烯)=9.17%、 φ (月桂烯)=7.44%.

表 1 鲜佛手柑外果皮的挥发油主要成分相对含量

扫描号	化合物名称	分子式	$\varphi/\%$
1129	苧烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	26.97
1286	萜品油烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	18.15
915	β -蒎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	7.58
985	β -月桂烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	6.88
758	β -水芹烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	1.99
2209	石竹烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.84
1757	顺式柠檬醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	5.42
1083	邻徽花烃	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	1.37

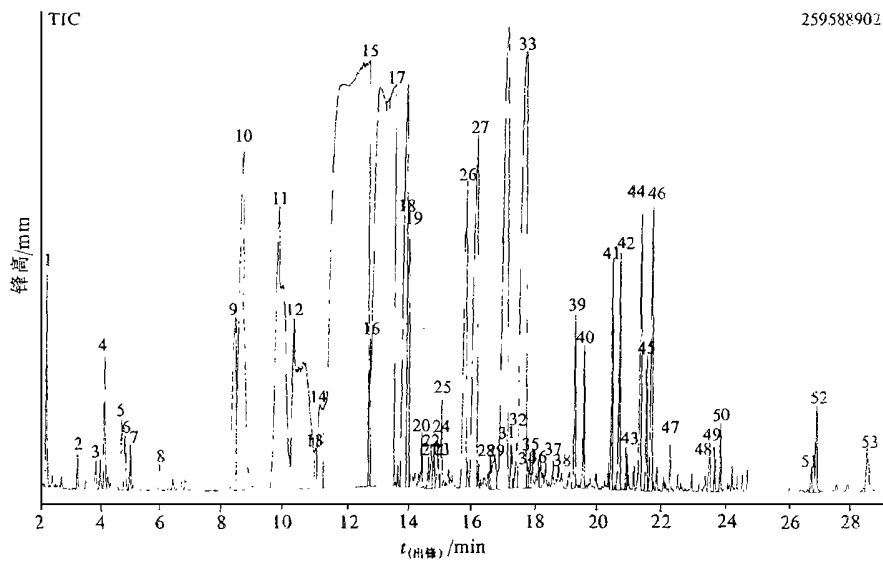


图 2 佛手柑外果皮挥发油 TIC 图

表 2 鲜佛手柑内果皮挥发油主要成分			
扫描号	化合物名称	分子式	φ/ %
1118	苾烯	C ₁₀ H ₁₆	10. 28
1230	γ- 蒎品烯	C ₁₀ H ₁₆	6. 55
1764	顺式牻牛儿醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1. 27
1031	4-5-二甲基-1-己烯	C ₈ H ₁₆	0. 70
768	β- 罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	0. 61
913	β- 蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0. 59
979	β- 月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	0. 52
746	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	0. 51
1337	蒎品油烯	C ₁₀ H ₁₆	0. 40
184	二乙氧乙烷	C ₆ H ₁₄ O ₂	42. 23
54	月桂酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	5. 98

表 3 佛手柑干粉挥发油主要成分			
扫描号	化合物名称	分子式	φ/ %
1132	苾烯	C ₁₀ H ₁₆	35. 73
1493	蒎品油烯	C ₁₀ H ₁₆	9. 17
983	β- 月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	7. 44
769	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	6. 72
1083	顺式牻牛儿醇	C ₁₀ H ₁₈ O	5. 51
2153	石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	2. 80
914	β- 蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	2. 54
2580	β- 红没药醇	C ₁₅ H ₂₆ O	1. 02
747	β- 水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	0. 65
2112	香茅醛	C ₁₀ H ₁₈ O	0. 28
2063	月桂酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1. 32
1083	邻徽花烃	C ₁₀ H ₁₄ O	4. 77

表 4 佛手柑挥发油成分分类

部 位	总量		蒎烯类		醇类		烷烃类		醛类		烷酸类		酯类		酮类		杂类	
	化 合 物	φ/ %	化 合 物	φ/ %	化 合 物	φ/ %	化 合 物	φ/ %	化 合 物	φ/ %	化 合 物	φ/ %	化 合 物	φ/ %	化 合 物	φ/ %	化 合 物	φ/ %
	/个	%	/个	%	/个	%	/个	%	/个	%	/个	%	/个	%	/个	%	/个	%
鲜佛手柑外果皮	46	100	17	73	10	63	5	1. 7	3	6. 7	3	1. 3	0	0	2	0. 3	4	2. 2
鲜佛手柑内果皮	49	100	12	21	10	4. 5	13	66	2	1. 2	2	3	4	7	3	0. 7	3	3
佛手柑干粉	58	100	17	71	12	8. 6	5	1. 3	5	2. 3	4	4. 8	3	3. 2	5	1	5	6. 6

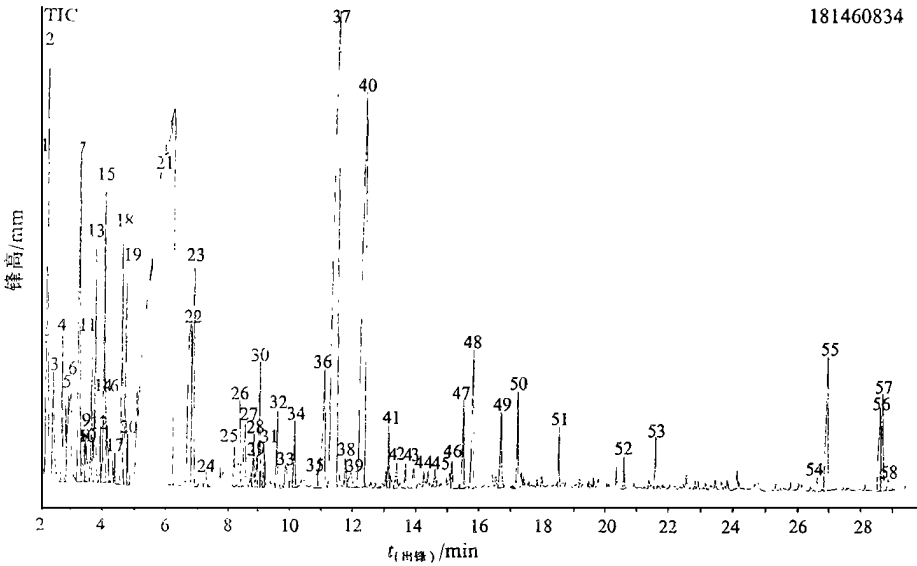


图 3 佛手柑内果皮挥发油 TIC 图

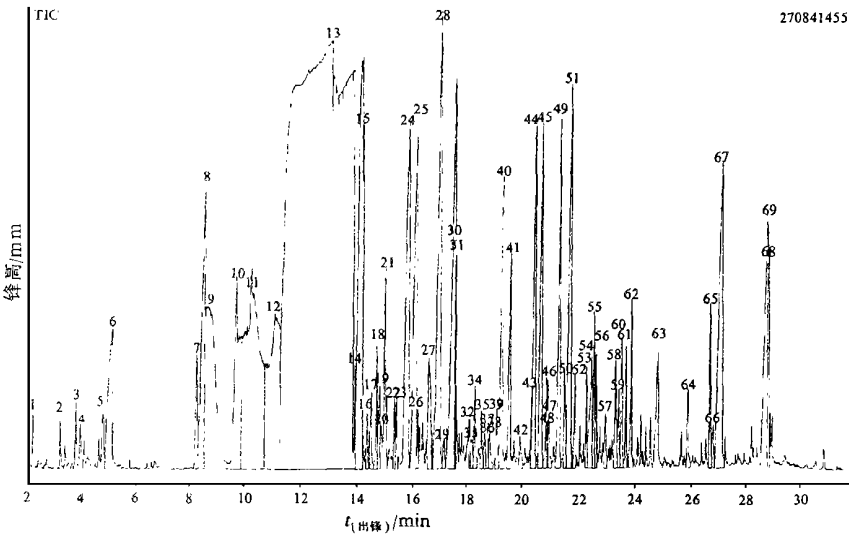


图 4 佛手柑整果干粉挥发油 TIC 图

分析结果表明, 佛手柑内外果皮挥发油成分种类基本相同, 但各类含量比例不同, 外果皮以萜烯类为主, 其次为醇、醛类, 而肉质内果皮以烷烃类含量最高, 其次为萜烯类, $\varphi(\text{酯类物质})=6.77\%$, 外果皮未能鉴定出酯类成分. 结果还表明, 虽然内、外果皮挥发油类型相同, 但每类中各组分是有差异的. 从佛手柑整果干粉中鉴定出的成分与鲜果内外果皮所含成分相一致. 其中, 其药用价值较高的萜烯类 $\varphi(\text{萜烯类})=71.84\%$, 所以佛手柑在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干, 挥发油中主要成分仍可保存.

3 讨论

挥发油同步蒸馏——溶剂萃取装置工作原理及特点:挥发油常规提取法是先用水蒸馏,然后以有机溶剂萃取两步法完成的。同步蒸馏——萃取法是据两步法结合成同步进行。该法最早由 Likens—Nickerson(Likens et al, 1966)提出。本研究所用挥发油提取装置(图1),在“Likens—Nickerson”装置基础上经改造设计而成,其工作原理是样品与萃取剂按设定的温度同时加热,当达到沸点时,含有挥发油的水蒸汽及萃取剂分别从烧瓶中蒸发出来,并在交换点(图1—A)接触混合,开始气相萃取,混合气体进入上部冷凝管(图1—B)。冷凝成液体开始液相萃取,液体进入下部冷凝管(图1—C),继续进行液相萃取,挥发油进入乙醚中,在冷凝过程两相分层,上部为乙醚层,下部为水层,当两相达到一定高度,分别回流至原来烧瓶内,经反复萃取,挥发油富集于梨形瓶中。此法提取完全,并可把样品中10~12浓度级的挥发物质提取浓缩数千倍(Schalch et al, 1977)。本装置应用双口烧瓶,可装上温度计,通过调节加热器功率达到调节烧瓶内温度,可分别蒸馏及萃取样品中不同沸程物质的各个组分。本装置操作简便、提取率高,并节省萃取剂。

本研究对广东德庆县产佛手柑外果皮、内果皮及整果干粉挥发油成分分析鉴定结果表明外果皮挥发油以萜烯类为主,而成分组成与 Shiota(1990)对日本佛手柑果皮挥发油分析鉴定结果相似,但主要组分含量比例差异较大,前者 φ (α -蒎烯)=26.97%, φ (α -蒎品油烯)=18.15%, φ (β -蒎烯)=7.58%, φ (β -月桂烯)=6.88%,而日本的分别为47.8%,1.4%,2.9%,1.7%。除了 α -蒎烯日本佛手显著高于德庆佛手,其余都是德庆佛手柑含量高。这可能与品种、栽培环境条件、采摘时成熟度有关。

中草药中挥发性油是一类具有生理活性的物质。在临床上具有多方面的医疗作用, α -蒎烯对肝炎双球菌、金黄色葡萄球菌有抑制作用(何铭清, 1980)。 α -蒎品油烯、 β -月桂烯、蒎烯、邻-伞花烃、水芹等萜烯类成分有显著的抗炎、祛痰、镇咳作用,并已在临床上证实(吕义长等, 1981; 李龙云等, 1982; 张树臣等, 1979),抗牛儿醇临床上应用于治疗慢性气管炎,并能提高身体的免疫功能(钱伯初等, 1980)。本研究鉴定结果,佛手柑挥发油中含有以上成分,这与《中国药典》记载佛手能理气化痰,具有治肝炎、胃痛、呕吐等疾病(丁绪亮, 1982)是相应的。德庆县产鲜佛手不耐贮藏,通常保存方法是整果切片晒干贮藏,并以整片入药。本试验分析鉴定了佛手干片(含内、外果皮)中挥发油成分,其中具有生理活性的药效成分 α -蒎烯、 α -蒎品油烯、 β -月桂烯、顺式- α -牻牛儿醇、 β -蒎烯、邻-散花烃体积分数均在5%以上, φ (α -蒎烯)=35.73%。所以鲜佛手柑切片后,在60℃下烘干,其药用价值不会下降,干片可直接贮藏,也可粉碎成干粉,再用酶水解法水解成佛手柑浆,脱苦可制作成佛手糖浆应用。同时因佛手柑内外果皮挥发油成分含量种类及比例不同,可以把鲜果的内、外果皮分离后分别烘干处理,分别提取有效成分,以供应用。

参 考 文 献

丁绪亮, 刘天培. 1982. 中医大辞典, 中药分册. 北京: 人民卫生出版社, 182

兰 茂. 1982. 滇南本草: 第1卷. 昆明: 云南人民出版社, 280~282

何海音, 凌罗庆. 1987. 从中药广佛手柑中分离鉴定两个柠檬油等二聚体. 有机化学, (3): 193~196

- 何海音, 凌罗庆. 1988. 中药广佛手柑的化学成分研究. 中药学报, 13(6): 352~354
- 何海音, 凌罗庆. 1985. 佛手柑化学成分的研究. 药学学报, 20(6): 433~435
- 吕义长, 邢建萍, 魏瑞兰. 1981. 头花杜鹃化学成分的研究. 药学通报, 16(1): 54
- 李龙云, 叶金梅. 1982. 黄柏果挥发油及其有效单体理化化痰作用的研究. 药学通报, 17(5): 304~305
- 张树臣, 叶金梅. 1979. 对一伞花烃祛痰作用的研究. 药学通报, 14(4): 152~154
- 柯铭清. 1980. 中草药有效成分理化与药下特性. 上海: 上海科技出版社, 55
- 钱伯初, 王会仁. 1980. 香时醇胶丸治疗慢性气管炎的临床研究. 中成药研究, (1): 16~17
- 谢 观. 1982. 中国医学大辞典(第2册). 台湾: 台湾商务印书馆, 1 179
- Linkens S T, Nikerson G B. 1966. Gas Chromatographic evidence for the occurrence of the hop oil components in beer. Chromatog, 21: 1~5
- Schalgt T H, Flathmon T Q. 1977. Isolation of volatile components from a model system. J Agric Food Chem, 25: 446~449
- Shiota. 1990. Volatile components in the peel oil from Fingered Citrin. Flav Fragr J, 5(1): 30~38

EXTRACTION AND IDENTIFICATION OF VOLATILE OIL IN FINGERED CITRON

Huang Xiaoyu Zhong Xiuyin Su Yi

(Dept. of Food Science, South China Agric. Univ., Guangzhou, 510642)

Abstract

Volatile oil of fingered citron (*Citrus medica* var. *sarcodactylis*) fruits was extracted by distillation-extraction method, constituents of oil was separated and distinguished by GC-MS, 165 kinds of constituents were separated from extracted oil of exocarp of fresh fruits, 46 constituents were identified. Terpenoids are the essential composition, their contents up to 73.44%, and the contents of the limonene, terpinolene, β -pinene and γ -myrcene were over 5%. 153 constituents were separated from the volatile oil of endocarpium of fresh fruits, 49 kinds component were identified, the essential constituents were alkane-hydroxy which contained 66.92%. The terpinoid over 5% were limonene and β -terpinene. 194 constituents were separated from extracted oil of dry powder, 58 kinds of composition were identified, contents of terpinolene were 71.84%, limonene, β -myrcene and terpinolene were rich.

Key words fingered citron fruits; volatile oil; extraction; identification

【责任编辑 李 玲】