

肉豆蔻挥发油化学成份的GC/MS分析

王正益 张振玲 吴建刚

(河南省中医学院)

刘运爱 周秋菊 贾新平

(河南省化学研究所)

〔摘要〕 本文报导用GC/MS技术研究肉豆蔻挥发油的化学成份, 鉴定出19种化合物: 1. α -蒎烯、2. α -侧柏烯、3. β -侧柏烯、4. β -蒎烯、5. 香叶烯、6. α -菲兰烯、7. β -松油烯、8. 异松油烯、9. 丁基苯、10. 萜烯、11. γ -松油烯、12. α -松油烯、13. β -松油醇、14. 松油醇-4、15. α -松油醇、16. 黄樟醚、17. 丁子香油酚甲醚、18. 肉豆蔻醚、19. 肉豆蔻醚, 并对三个含氧化合物—黄樟醚、丁子香油酚甲醚及肉豆蔻醚的质谱断裂机理进行了探讨。

肉豆蔻为肉豆蔻科植物肉豆蔻的种仁, 其学名为*Myristica fragrans* Floatt。在我国四川、广东、广西和台湾等省有少量分布。肉豆蔻含挥发油约3—9%, 脂肪油约30~40%, 还含有淀粉、色素等化学成分。

肉豆蔻除作为香料外, 在我国主要作为收敛性的固肠药, 治疗虚泻、冷痢。在日本作为芳香健胃药。肉豆蔻挥发油的化学成分未见系统的报导。

为系统研究肉豆蔻挥发油的化学成分, 本文采用GC-5A毛细管气相色谱, 用本所涂渍的SE-30玻璃毛细管柱(23M $\times$ 0.4mm), 对肉豆蔻挥发油进行了分离, 根据出峰面积得出了各组分的相对含量。并用毛细管柱气相色谱—质谱对肉豆蔻挥发油的化学成分进行了鉴定, 参考有关文献并结合裂解规律, 鉴定出19种化合物^[1,2,3], 详见附表, 占挥发油总含量的96.63%, 其中含量最高的为肉豆蔻醚(18.13%); 其次侧柏烯(13.62%) β -蒎烯(13.09%), 松油醇-4(11.18%), 黄樟醚和丁子香油酚甲醚分别为3.73%和0.76%。

本文对三个含氧化合物肉豆蔻醚、黄樟醚和丁子香油酚甲醚的质谱断裂规律进行了研究。

一、样品:

将未经炮制的肉豆蔻果实的干燥种仁经水蒸汽馏而得到挥发油。

二、实验部分:

用JMS-D100质谱仪及联用的JGC-20KTP气相色谱, 选用SF-96不锈钢毛细管柱(45米 $\times$ 0.25毫米), 柱温: 90 $^{\circ}$ C(恒温2分钟), 然后程序升温10 $^{\circ}$ C/分至185 $^{\circ}$ C; 汽化室温度为230 $^{\circ}$ C, 柱前压0.3kg/cm²(氮), 进样量为0.4微升, 分流比为100:1;

1983年12月22日收

质谱条件: 分辨率2000, 电离电压75伏, 电离电流300微安, 离子室及界面温度为200°C。

三、实验结果及讨论:

1. 选用 SF-96 色谱柱各组分得到理想的分离, 总离子流色谱图如图 1 所示。与图 1 中的 16、17、19 号峰相对应的质谱图为图 2、3 和 4。

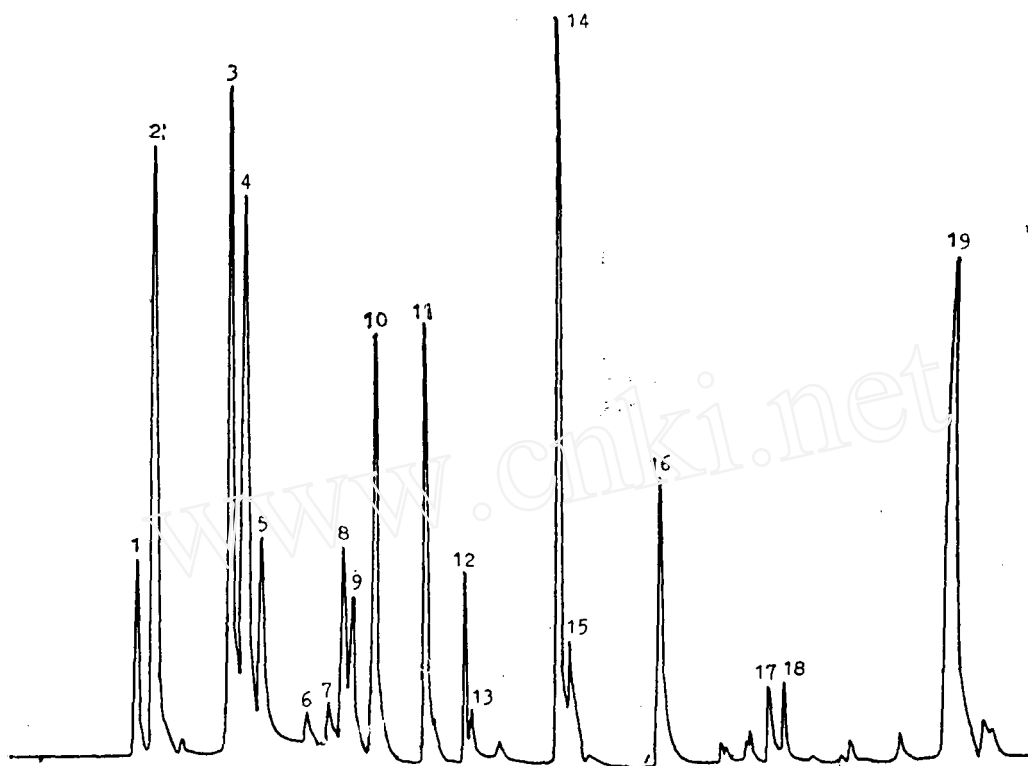


图 1. 色谱图

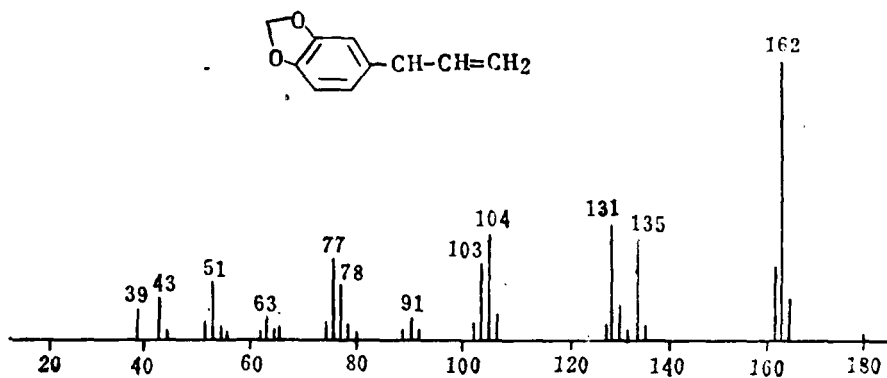
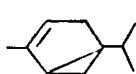
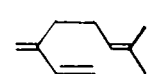
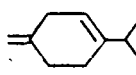
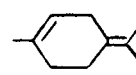
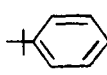
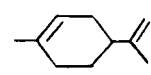
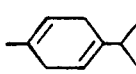
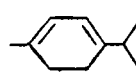
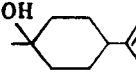
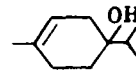
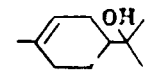
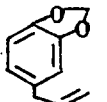
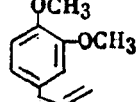
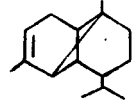
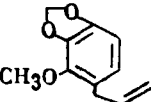


图 2. TIM16号峰: 黄樟醚的质谱图

峰号	分子量	分子式	英文名称	中文名称
1	136	C ₁₀ H ₁₆	α -pinene	α -蒎烯或 α -松油二环烯
2	136	C ₁₀ H ₁₆	α -thujene	α -萜烯或 α -侧柏烯
3	136	C ₁₀ H ₁₆	β -thujene	β -萜烯或 β -侧柏烯
4	136	C ₁₀ H ₁₆	β -pinene	β -蒎烯或 β -松油二环烯
5	136	C ₁₀ H ₁₆	myrcene	香叶烯或桂叶烯
6	136	C ₁₀ H ₁₆	α -phellandrene	α -菲兰烯
7	136	C ₁₀ H ₁₆	β -terpinene	β -松油烯或 β -蒎品烯
8	136	C ₁₀ H ₁₆	terpinolene	异松油烯
9	134	C ₁₀ H ₁₄	tert-butylbenzene	特丁基苯
10	136	C ₁₀ H ₁₆	limonene	苧烯
11	136	C ₁₀ H ₁₆	γ -terpinene	γ -松油烯或 γ -蒎品烯
12	136	C ₁₀ H ₁₆	α -terpinene	α -松油烯或 α -蒎品烯
13	154	C ₁₀ H ₁₈ O	β -terpineol	β -松油醇或 β -蒎品醇
14	154	C ₁₀ H ₁₈ O	4-terpineol	4-松油醇或4-蒎品醇
15	154	C ₁₀ H ₁₈ O	α -terpineol	α -松油醇或 α -蒎品醇
16	162	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	safrole	黄樟脑或黄樟醚(素)
17	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	methyleugenol	丁子香油酚甲醚
18	204	C ₁₅ H ₂₄	α -copaene	α -玷珙烯
19	192	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	myristicine	肉豆蔻醚

表1中各峰号对应的结构式见表2。

表2

峰 号 与 结 构 式									
1		2		3		4		5	
6		7		8		9		10	
11		12		13		14		15	
16		17		18		19			

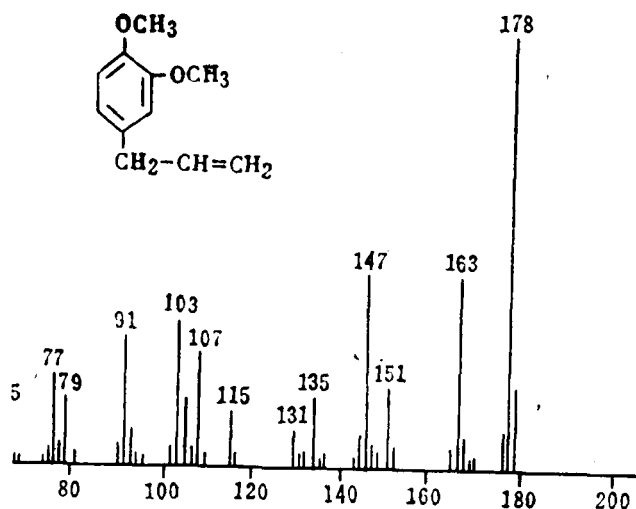


图3. TIM17号峰: 丁子香油酚甲醚的质谱

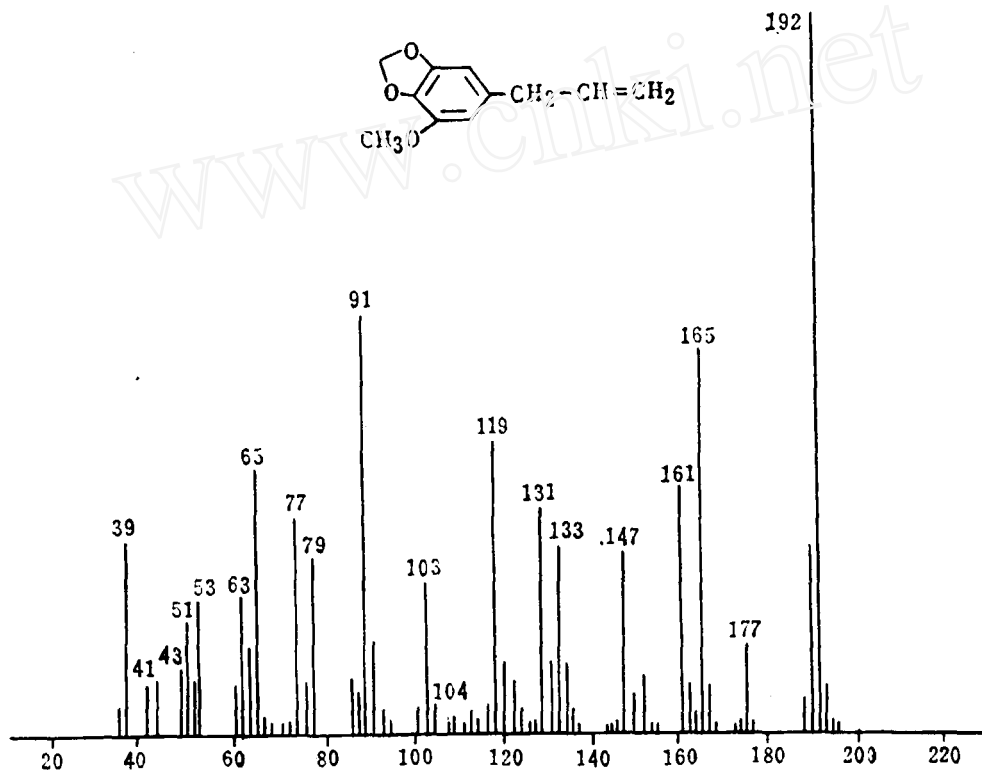
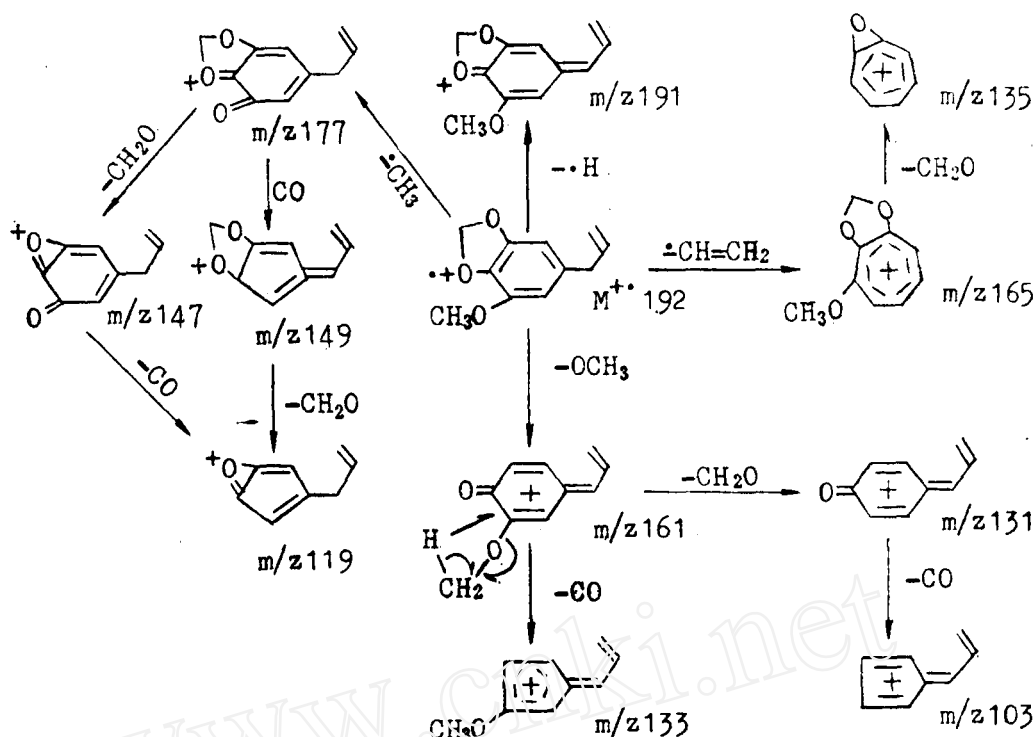


图4. TIM19号峰: 肉豆蔻醚的质谱图

2. 肉豆蔻醚的质谱断裂规律:

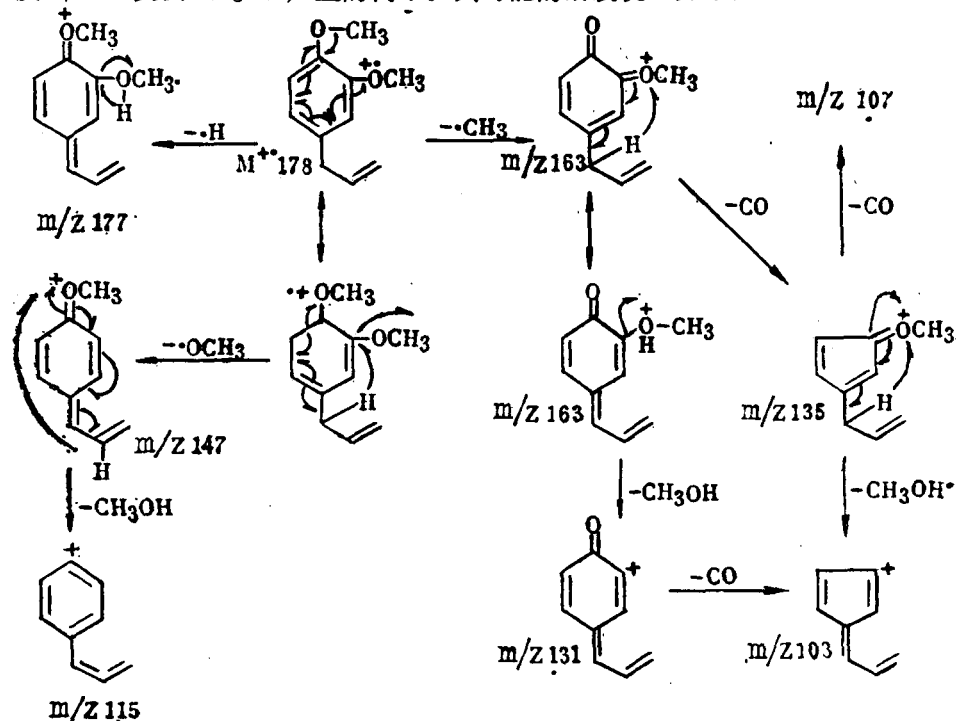
在肉豆蔻醚中, 苜基上的氢同时又是烯丙基 β 键上的氢, 所以是活泼氢, 容易发生断裂和重排, 又因苯环上的氧原子的孤对电子能参与对生成离子的稳定作用, 生成共振稳定的离子, 成为质谱的较强峰, 如 m/z 161, m/z 191, m/z 131等, m/z 79可能为 $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}_2^+$ 离子。该结构可能的断裂机理为 (未经亚稳证明),



黄樟醚与肉豆蔻醚的质谱断裂规律完全一样。

4. 丁子香油酚甲醚的质谱:

丁子香油酚甲醚的质谱断裂规律与肉豆蔻醚和黄樟醚不完全相同, 丁子香油酚甲醚是失去中性分子 CH_3OH 而不是 CH_2O , 如质谱图中的 m/z 103、 m/z 115及131可能分别是由 m/z 135、 m/z 147及 m/z 163失去 CH_3OH 产生的离子。其可能的断裂机理如下:



5. 色谱图中的9^{*}和13^{*}峰因信号小, 有本底干扰。

参 考 文 献

- (1) E. Stenhagen Registry of Mass Spectral Data, Vol. 1—2, 1974
- (2) 洪山海《光谱解析法在有机化学中的应用》, 科学出版社 286 1980
- (3) 林启寿《中草药成分化学》, 科学出版社, 471, 1972

Analysis of Chemical Constituents of the Essential Oil of *Myristica Fragrans* Floated by GC/MS

Wang Zhengyi, Zhang Zhenling, Wu Jiangang

(College of Traditional Chinese Medicine, Henan Province)

Liu Yunxi, Zhou Quiju, Jia Xinpeng

(Henan Institute of Chemistry)

Received 22, Dec., 1983

Abstract

The chemical constituents of the essential oil of *Myristica Fragrans* Floated were analysed by GC/MS. 19 compounds have been identified, i. e. α -pinene, α -thujene, β -thujene, β -pinene, myrcene, α -phellandrene, β -terpinene, terpinolene, butylbenzene, limonene, γ -terpinene, α -terpinene, β -terpineol, terpineol-4, α -terpineol, farnesol, methyleugenol, α -copaene and myristicine. The cleavage mechanism of three oxy-compounds: farnesol, methyleugenol and myristicine have also been discussed.