

蝴蝶果根、果仁挥发油化学成分的研究

苏秀芳^{1,2}, 林强^{1*}, 梁振益¹, 杨先会¹

(1. 海南大学 理工学院, 海口 570228; 2. 南宁师范高等专科学校 化学与生物工程系, 广西 龙州 532400)

摘要: 采用水蒸气蒸馏法从大戟科蝴蝶果的根和果仁中提取挥发油, 用气相色谱—质谱联用技术对挥发油化学成分进行分析, 并应用面积归一化法测定各成分的相对百分含量。从根中鉴定出 23 种化合物, 占总油量的 100%, 其主要成分为十六烷酸(18.74%)、(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸(12.81%)、1,2-苯二羧酸双(2-甲基丙基)酯(10.59%)、二丁基邻苯二甲酸酯(7.42%)及二十四烷(6.72%)。从果仁中鉴定出 17 种化合物, 占总油量的 100%, 主要成分为(E)-9-十八碳烯酸(23.15%)、正十六烷酸(21.20%)、(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸(19.26%)及 3-甲基十七烷(6.80%)。

关键词: 蝴蝶果; 挥发油; 气相色谱—质谱联用技术

中图分类号: Q946.91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2009)02-0281-04

Study on the chemical constituent of essential oil from roots and nutlets of *Cleidiocarpon cavaleriei*

SU Xiu-Fang^{1,2}, LIN Qiang^{1*}, LIANG Zhen-Yi¹, YANG Xian-Hui¹

(1. Hainan University, College of Science and Technology, Haikou 570228, China; 2. Department of Chemistry and Biological Engineering, Nanning Normal High School, Longzhou 532400, China)

Abstract: The essential oil extracted from the roots and nutlets of *Cleidiocarpon cavaleriei* were analyzed by GC-MS for the first time. The relative contents were determined by area normalization. 23 compounds were identified, which accounted for 100% of the essential oil of the roots. The major compositions were n-Hexadecanoic acid(18.74%); (Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid(12.81%), 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester(10.59%), Dibutyl phthalate(7.42%) and Tetracosane(6.72%). 17 compounds were identified, which accounted for 100% of the essential oil of the nutlets. The major compositions were(E)-9-Octadecenoic acid(23.15%), n-Hexadecanoic acid(21.20%), (Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid(19.26%) and 3-Methyl-heptadecane(6.80%).

Key words: *Cleidiocarpon cavaleriei*; essential oil; GC-MS

蝴蝶果(*Cleidiocarpon cavaleriei*), 是大戟科蝴蝶果属植物, 为常绿乔木。本属有 2 种, 分布于缅甸、泰国、越南和中国(傅立国等, 2001)。中国 1 种, 分布于广西西部、贵州南部、云南东南部、生于海拔 150~1 000 m 石灰岩山地常绿林中(傅立国等, 2001)。蝴蝶果为稀有种, 是一种粮油兼用的经济树木, 其果实营养丰富, 种子含油率高, 达 33%~39%, 油中含有较多的不饱和酸, 为优质食用油, 蝴

蝶果已成为油料的补充来源(傅立国, 1991; 张大昕等, 1981)。由于蝴蝶果具有较高的经济价值而被浪们过度砍伐, 导致种群急剧下降, 资源近于枯竭, 因而于 1987 年被国家列为珍稀濒危三类保护植物。

近些年来, 人们对蝴蝶果的栽培进行了有益的研究。结果表明, 蝴蝶果具有生长快、产果量高、适应性广等特点, 无论土山、石灰岩地区都能栽植, 由于其枝叶浓绿, 树形美观, 是城镇绿化的好树种(刘

收稿日期: 2007-07-11 修回日期: 2008-04-10

作者简介: 苏秀芳(1971-), 女, 广西扶绥县人, 硕士, 副教授, 研究方向为天然产物的研究与开发。

* 通讯作者(Author for correspondence)

敏学等,2006),目前有些城镇已衙于街道绿画。有关蝴蝶果根、果仁的化学成分研究尚未见有报导,蝴蝶果茎、叶、花中含有丰富的挥发性成分(苏秀芳等,2007,2008),为了开发稀有植物蝴蝶果的资源,促进其在工业等领域的充分利用。作者采用水蒸气蒸馏法从蝴蝶果根、果仁中提取挥发油,利用气相色谱—质谱联用技术对其化学成分进行研究,并确定了各成分的相对百分含量。

1 实验

1.1 样品、仪器与试剂

样品:蝴蝶果根、果仁的样品采自广西龙州县城

的南宁师范高等专科学校校园内,经该校黄秋娟副教授鉴定为 *Cleidiocarpum cavaleriei* (Lévl.) Airy Shaw; 仪器:毛细管气相色谱—质谱联用仪(HP5973MSD,美国 Hewlett-Packard 公司);无水乙醚、无水 Na_2SO_4 均为分析纯。

1.2 挥发油的提取

参考卢艳花(2005)。称取新鲜的蝴蝶果根 125 g,阴干的蝴蝶果仁 50 g,水蒸气蒸馏近 6 h,当馏出液由浑浊变为澄清时,说明挥发油已基本提取完全,得馏出液 1 000 mL 左右,用 25 mL 无水乙醚萃取 3 次,合并萃取液,加入少量无水 Na_2SO_4 干燥 12 h。过滤,所得滤液减压蒸馏,得淡黄色油状物,具有特殊香味,称量分别得 0.0996 g 和 0.0691 g,得油率

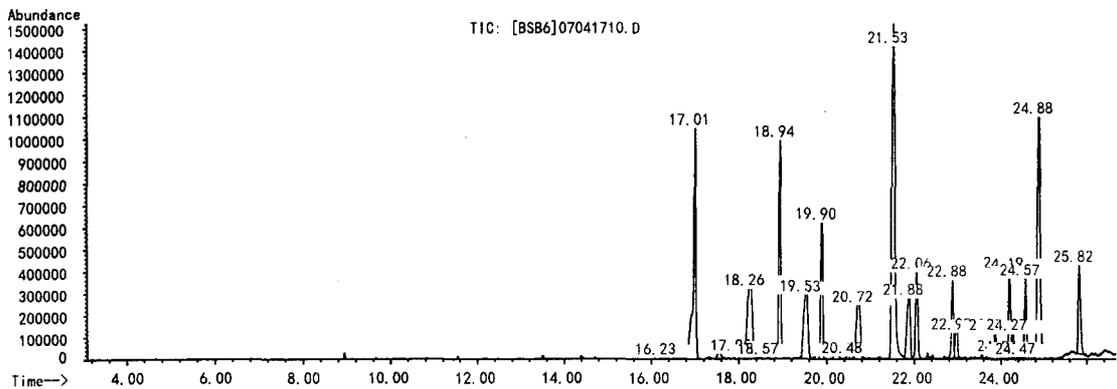


图 1 蝴蝶果根挥发油总离子流图

Fig. 1 The gas chromatogram of essential oil from roots of *Cleidiocarpum cavaleriei*

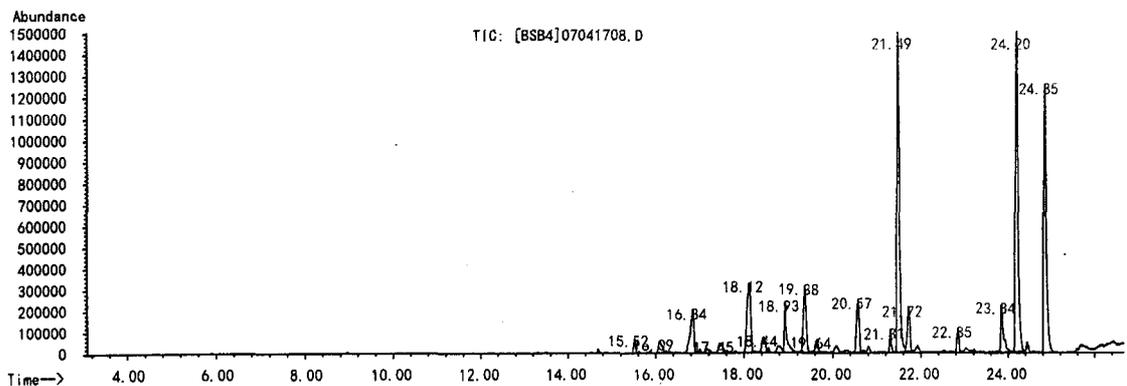


图 2 蝴蝶果果仁挥发油总离子流图

Fig. 2 The gas chromatogram of essential oil from nutlets of *Cleidiocarpum cavaleriei*

分别为 0.0797% 和 0.1384%。

1.3 气相色谱—质谱联用条件

色谱条件:HP-FFAP 30 m × 0.25 mm i. d × 0.25 μm 弹性毛细管柱;柱温采用程序升温,即 80 °C 10 °C/min 150 °C 6 °C/min 250 °C (3 min);气

室温度 250 °C;柱前压为 63 kPa;载气为高纯氮气 (99.999%),流量为 1.0 mL/min;进样量为 0.4 μL;分流比为 80 : 1。质谱条件:离子源为电子轰击源(EI);离子源温度 230 °C;四极杆温度 150 °C;电子能量 70 eV;电子倍增器电压 1 460V;接口温度

表 1 蝴蝶果根挥发油成分及相对含量

Table 1 The constituents and relative contents in the essential oil of the roots of *Cleidiocarpon cavaleriei*

峰号 Peak No.	化合物名称 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 M. W	相对含量 Relative content(%)	保留时间 Retention time(min)	匹配度 Matching degree(%)
1	4-Methyl-1,2-dinitro- benzene 4-甲基-1,2-二硝基苯	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄	182.03	0.47	16.23	84
2	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl)ester 1,2-苯二羧酸双(2-甲基丙基)酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.15	10.59	17.01	98
3	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dihexyl ester 1,2-苯二羧酸己基酯	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.21	0.48	17.96	83
4	Tetracosane 二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	338.39	6.72	18.26	98
5	Docosane 二十二烷	C ₂₂ H ₄₆	310.36	0.84	18.57	87
6	Dibutyl phthalate 二丁基邻苯二甲酸酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.15	7.42	18.94	98
7	3-Methyl-hexadecane 3-甲基十六烷	C ₁₇ H ₃₆	240.28	5.22	19.53	96
8	Ethyl-cyclooctane 乙基环辛烷	C ₁₀ H ₂₀	140.16	5.51	19.90	96
9	Piroctone	C ₁₄ H ₂₃ NO ₂	237.17	0.40	20.48	81
10	Octacosane 二十八烷	C ₂₈ H ₅₈	394.45	4.37	20.72	95
11	n-Hexadecanoic acid 正十六烷酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.24	18.74	21.53	98
12	9-Octyl- heptadecane 9-辛基十七烷	C ₂₅ H ₅₂	352.41	4.06	21.88	95
13	6-Pentylidene-4,5-secoandrostane-4,17. beta. -diol 6-亚戊基-4,5 断雄甾烷-4,17β-二醇	C ₂₄ H ₄₂ O ₂	362.32	3.85	22.06	94
14	2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-cyanomethylenecyclohexa- 2,5-diene-1-one	C ₁₆ H ₂₁ NO	243.16	2.96	22.88	92
15	Nonacosane hydrazide 二十九烷	C ₂₉ H ₆₀	408.47	1.46	22.98	90
16	Octadecanoic acid 十八烷酸	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	284.27	1.37	23.86	90
17	Tetratriacontane 三十四烷	C ₃₄ H ₇₀	478.55	0.44	24.04	82
18	Oxacyclotridecan-2-one 环氧十三烷-2-酮	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198.16	3.43	24.19	94
19	13-Methyl-oxacyclotetradecan-2-one 13-甲基环氧十四烷-2-酮	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	226.19	1.12	24.27	90
20	Bis(2-ethylhexyl)phthalate 双(2-乙基)邻苯二甲酸酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.28	0.45	24.47	81
21	13. Beta. -methyl-13-vinyl- podocarp-7-en-3. beta. -ol	C ₂₀ H ₃₂ O	288.25	3.29	24.57	94
22	(Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.24	12.81	24.88	98
23	2-Methylenebicyclo[2,2,1]heptane 2-亚甲基环[2,2,1]庚烷	C ₈ H ₁₂	108.09	4.00	25.82	96

表 2 蝴蝶果果仁挥发油成分及相对含量

Table 2 The constituents and relative contents in the essential oil of the
nutlet of *Cleidiocarpon cavaleriei* (Lévl.) Airy Shaw

峰号 Peak No.	化合物名称 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 E. W	相对含量 Relative content(%)	保留时间 Retention time(min)	匹配度 Matbging degree(%)
1	Pentadecane 十五烷	C ₁₅ H ₃₂	212.25	0.71	15.52	82
2	n-Heptadecyclohexane	C ₂₃ H ₄₆	322.36	1.11	16.09	86
3	Hexdecane 十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226.27	4.08	6.84	92
4	3-(Dodecylamino)-propanenitrile 3-(十二烷基氨基)丙腈	C ₁₅ H ₃₀ N ₂	238.24	1.09	17.45	85
5	3-Methyl-heptadecane 3-甲基十七烷	C ₁₈ H ₃₈	254.30	6.80	18.12	94
6	Tetracosane 二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	338.39	1.30	18.43	88
7	1,2Benzenedicarboxylic acid, butyl 2. ethylhexyl ester 1,2 苯二羧酸丁基 2-乙基己基酯	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.21	3.02	18.93	90
8	HepRadecane 十烷	C ₁₇ H ₃₆	240.28	5.07	19.37	95
9	7-Propyl-tridecane 7-丙基十三烷	C ₁₆ H ₃₄	226.27	0.85	19.64	84
10	Octacosane 二十八烷	C ₂₈ H ₅₈	394.45	3.66	20.57	93
11	6-Heptyltetrahydro-2H-pyran-2-one	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198.16	0.97	21.31	85
12	n-Hexadecanoic acid 正十六烷酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.24	21.20	21.48	98
13	6-Propyl-tridecane 6-丙基十三烷	C ₁₈ H ₃₄	226.27	3.01	21.72	90
14	Hexatriacontane 三十六烷	C ₃₆ H ₇₄	506.58	1.30	22.85	87
15	Tetradecanoic acid 十四烷酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.21	3.44	23.85	91
16	(E)-9-Octadecenoic acid (E)-9-十八碳烯酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.2	23.15	24.20	98
17	(Z,Z)9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.24	19.26	24.85	98

270 °C;溶剂延迟时间 3 min;扫描范围 40~550 u。

2 结果与讨论

按以上条件对蝴蝶果根、果仁挥发油化学成分进行 GC-MS 分析。经计算机检索 KIST 98 和 WILEY 275 图谱库,并且与标准图谱对照,从中鉴定出多种挥发性成分,用面积归一化测得各组分相对质量百分含量。蝴蝶果根、果仁挥发性成分总离子流图分别见图 1、2,成分及相对含量分别见表 1、2。

蝴蝶果根、果仁挥发油含量较丰富,从根中鉴定出 23 种化合物,占总油量的 100%,其主要成分为十六烷酸(18.74%)、(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸(12.81%)、1,2-苯二羧酸双(2-甲基丙基)酯(10.59%)、二丁基邻苯二甲酸酯(7.42%)及二十四烷(6.72%)。从果仁中鉴定出 17 种化合物,占总油量的 100%,主要成分为(E)-9-十八碳烯酸(23.15%)、十六烷酸(21.20%)、(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸(19.26%)及 3-甲基十七烷(6.80%)。

邻苯二甲酸酯类是常用的增塑剂,(E)-9-十八碳烯酸、(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸为不饱和脂肪酸,是人体不可缺少的物质。十六烷酸具有抗肿瘤活性,在高浓度时能将小鼠乳腺癌 tsFT210 细胞的细胞周期抑制在 G2/M 期并诱发 tsFT210 细胞发生凋亡(刘睿等,2005)。这些物质在蝴蝶果根、果仁挥发油中含量较丰富,表明蝴蝶果根、果仁挥发油中含有丰富的工业原料和活性成分。

蝴蝶果为稀有植物,其物种资源量较少,但具有生长快、产果量高、适应性广等特点,具有应用开发的潜力,应重视对该植物其它成分进行深入研究,以发挥稀有植物对人类的贡献。

参考文献:

- 卢艳花. 2005. 中药有效成分提取分离技术[M]. 北京:化学工业出版社,8
- 傅立国. 1991. 中国植物红皮书—稀有濒危植物(第1册)[M]. 北京:科学出版社,288
- 傅立国,陈潭青,郎楷永,等. 2001. 中国高等植物(第8册)[M]. 青岛:青岛出版社,87-88
- Liu MX(刘敏学),Zhang HL(张海林),Zhang X(张祥). 2006. Technology Of fertility on planting *Cleidiocarpum cavaleriei* (蝴蝶果栽培丰产技术)[J]. *Forest By-Product and Speciality in China*(中国林副特产),(4):70
- Liu R(刘睿),Gu QQ(顾谦群),Cui CB(崔承彬). 2005. Chemical constituents of *Schefflera venulosa* and their antitumor activities(密脉鹅掌柴的化学成分及其抗肿瘤活性)[J]. *Chin Trad Herb Drugs*(中草药),36(3):328-332
- Su XF(苏秀芳),Lin Q(林强),Liang ZY(梁振益). 2007. Chemical constituents of essential oil from stems of *Cleidiocarpum cavaleriei* (蝴蝶果茎挥发油的化学成分)[J]. *Guihai*(广西植物),27(5):805-807
- Su XF(苏秀芳),Lin Q(林强),Liang ZY(梁振益). 2008. Chemical constituents of essential oil from flowers and leaves of *Cleidiocarpum cavaleriei* (蝴蝶果花、叶挥发油的化学成分)[J]. *Guihai*(广西植物),28(3):424-426
- Zhang DX(张大昕),Jin GZ(金桂贞),Wang CR(王春荣). 1981. Study of wild plant oils-fatty acids compositions and acute toxicity trial(野生油料植物的调查和油的脂肪酸组成及其急性毒性实验)[J]. *Acta Nut Sin*(营养学报),3(4):233-238

(上接第 235 页 Continue from page 235)

人工管理、人工补种、仿野生栽培等方式开展野生抚育技术研究,建立能维持两面针种群繁殖、更新、药材采收等为一体的野生抚育基地,可以促进两面针可持续利用目标的实现。

3.3 开展人工栽培,建立规范化种植基地

人工栽培是保护药用植物种质资源的最根本的措施。野生的药用植物资源不可能长期满足市场日益扩大的需求。提供源源不断药材的最好方式是种植。加强对两面针种苗繁育、人工栽培及良种选育等研究,建立原料药生产基地,避免或减少过度采挖野生资源的现象。

3.4 应用生物工程技术,保护野生种质资源

野生种质资源是开展中药材种植及开发的基础。现代生物技术不但在药用植物品种改良及其快速繁殖与推广方面提供新的有效手段,也为药用植物种质

保存开辟了新的途径。采用植物组织培养法(韦大器等,2006)、低温及超低温保存法等现代生物技术对两面针种质资源进行保存,可以使两面针的种质资源免于毁灭性的破坏或造成基因流失。

致谢 本文在完成过程中得到了原广西壮族自治区药材公司经理张超良副主任中药师的大力支持与帮助,在此表示感谢!

参考文献:

- 国家药典委员会. 2005. 中华人民共和国药典:2005年版一部[M]. 北京:化学工业出版社,116-117
- Yuan DS(袁东升),Huang GW(黄光伟),He YG(何永刚). 2003. Studies on pharmacology and application of *Zanthoxylum nitidum*(两面针的药理及其应用)[J]. *Guangxi Light Ind*(广西轻工业),(3):31-33
- 广西卫生厅. 1996. 广西中药材标准:第2册[M]. 南宁:内部印刷
- 中国科学院中国植物志编辑委员会. 1997. 中国植物志:43卷第2册[M]. 北京:科学出版社,13-16