

超临界 CO₂ 提取天茄子挥发油化学成分的分析

朱小勇¹, 赵红艳², 黄贵庆¹, 卢汝梅^{1*}

(1. 广西中医学院, 南宁 530001; 2. 济南禾宝中药材有限公司, 济南 250402)

[摘要] 目的: 研究天茄子挥发油的化学成分。方法: 采用超临界 CO₂ 萃取法提取挥发油, 用气相色谱-质谱联用法分析其化学成分, 用面积归一化法确定各成分的相对含量。结果: 从超临界 CO₂ 萃取法挥发油中分离鉴定 46 个化合物, 占挥发油总量的 92.80%, 其中主要成分是亚油酸、棕榈酸、硬脂酸、早熟素 II。结论: 天茄子挥发油化学成分以脂肪酸类为主, 占 72.32%。

[关键词] 天茄子; 挥发油; 超临界 CO₂ 萃取; 气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)07-0139-03

[DOI] CNKI:11-3495/R.20120215.1251.006 **[网络出版时间]** 2012-02-15 12:51

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20120215.1251.006.html>

Analysis of Chemical Constituents of Essential Oils from *Calonyction muricatum* by SFE-CO₂

ZHU Xiao-yong¹, ZHAO Hong-yan², HUANG Gui-qing¹, LU Ru-mei^{1*}

(1. Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning 530001, China;

2. Jinan Hebao Prepared Slices of Chinese Crude Drugs, Ji'nan 250402, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of the essential oils from *Calonyction muricatum*. **Method:** The essential oils were extracted by supercritical carbon dioxide extraction, and then the constituents were separated and identified by gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS), and then their relative content was determined by the area normalization. **Result:** Forty-six compounds were isolated and identified that composed about 92.80% of the total essential oils. The principal constituents are linoleic, palmitic acid, stearic acid, precocene II. **Conclusion:** Fatty acid is the main constituent of the essential oil, accounting for 72.32% of the total.

[Key words] *Calonyction muricatum*; essential oils; supercritical carbon dioxide extraction; gas chromatography-mass spectrometer

天茄子是旋花科植物丁香茄的种子, 始载于《救荒本草》, 味苦, 性寒, 具有泻下、解毒之功效^[1]。在广西分布于恭城、柳城、忻城、环江、都安、邕宁、贵

港、桂平等地^[2], 忻城称之为跌打豆, 用于治疗跌打损伤、小儿疳积、小儿肺炎, 疗效很好。Gevara B Q 等^[3]的研究结果表明, 丁香茄种子具有明显的抗真菌、抗细菌、镇痛和镇静活性。王英明等^[4]从其中分离得到白牵牛碱、华佗豆丙碱、华佗豆丁碱、isoipomine 和 ipomine 等生物碱, 但天茄子挥发性成分的研究未见报道, 本文用超临界流体 CO₂ 萃取法提取其挥发油, 并用气相色谱-质谱联用技术对其化学成分进行了分离鉴定, 用面积归一化法确定各成分的相对含量, 以便弄清天茄子的挥发性成分, 为其开发利用提供科学依据。

[收稿日期] 20111101(005)

[基金项目] 广西自然科学基金创新研究团队项目 (2011GXNSFF018006)

[第一作者] 朱小勇, 工程师, 从事中药提取及制剂工艺研究, Tel: 13978849718, E-mail: zhxy69@163.com

[通讯作者] * 卢汝梅, 博士, 教授, 从事中药化学成分和质量标准研究, Tel: 13507714262, E-mail: lrm1969@163.com

1 材料

华黎 HL-(5 + 1)L/50 MPa-II AQ 型超临界流体 (CO₂) 萃取装置, 美国 Agilent5973N 型气相色谱-质谱联用仪, 天茄子采自广西南宁市郊, 经广西中医药大学韦松基教授鉴定为旋花科植物丁香茄 *Calonyction muricatum* (Linn) G. Don. 的种子。无水乙醚、无水硫酸钠(分析纯)。

2 方法

2.1 挥发油的提取 天茄子粗粉 100 g, 用 CO₂ 超临界萃取装置提取, 提取条件: 萃取釜 22 MPa, 49 °C, 分离釜 I 5 MPa, 45 °C, 分离釜 II 5.5 MPa, 34 °C, CO₂ 流量 11.4 kg·h⁻¹, 萃取 1.0 h, 得浓郁豆腥气淡棕色液体, 收率为 2.70%。

2.2 气相色谱-质谱条件

2.2.1 气相色谱条件 HP-5MS 毛细管柱 (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm), 程序升温: 初温 70 °C 保持 3 min, 以 5 °C·min⁻¹ 进行升温, 升至 110 °C, 保持 3 min; 再升至 160 °C, 保持 3 min; 再升至 210 °C, 保

持 2 min; 然后升至 250 °C, 保持 2 min, 最后升至 270 °C, 保持 5 min。载气 He, 进样量 8 μL, 不分流, 进样温度 250 °C。

2.2.2 质谱条件 离子源温度 230 °C; 电离方式 EI, 电子能量 70 eV; 扫描质量范围 *m/z* 40 ~ 550。

2.3 化学成分分析 挥发油样品用重蒸乙醚稀释后进样, 按上述条件进行 GC-MS 分析鉴定, 所得色谱和质谱信息经计算机数据处理系统进行自动检索和谱库 (Nist02.1, Wiley275.L) 对照, 结合有关文献进行人工检索与解析, 鉴定其中化学成分, 用面积归一化法确定了各成分的质量分数。

3 结果

天茄子挥发油 GC-MS 分析结果见表 1, 鉴定其中 46 个化合物, 占挥发油总量的 92.80%。挥发油中化学成分以脂肪族化合物为主, 已鉴定脂肪族化合物 13 个, 占总量的 74.36%, 萜烯及其含氧衍生物 26 个, 占总量的 15.09%; 芳香族化合物 7 个, 占 3.35%。主要成分是亚油酸、棕榈酸、硬脂酸、早熟素 II。

表 1 天茄子挥发油化学成分分析

No.	<i>t_R</i> /min	化合物	分子式	相对含量/%
1	4.54	β-香叶烯 beta-myrcene	C ₁₀ H ₁₆	0.13
2	5.17	桉油精 eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.20
3	6.78	反邻羟基桂皮酸 trans- <i>O</i> -coumaric acid	C ₉ H ₈ O ₃	0.07
4	6.95	左旋莰醇(-)-borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.22
5	7.07	4-松油醇 4-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.08
6	7.23	松油醇 terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.13
7	7.86	β-柠檬醛 β-citral	C ₁₀ H ₁₆ O	0.27
8	8.03	香叶醇 lemonol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.19
9	8.27	α-柠檬醛 α-citral	C ₁₀ H ₁₆ O	0.28
10	8.50	茴香脑 anethol	C ₁₀ H ₁₂ O	0.35
11	8.71	间百里酚 m-thymol	C ₁₀ H ₁₄ O	0.05
12	8.88	(<i>E,E</i>)-2,4-壬二烯醛 (<i>E,E</i>)-2,4-decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O	0.09
13	9.54	1,2,4-三甲氧基苯 1,2,4-trimethoxybenzene	C ₉ H ₁₂ O ₃	0.10
14	9.66	α-葑烯 alpha-cubebene	C ₁₅ H ₂₄	0.05
15	9.76	二氢异香豆素 1H-2-benzopyran-1-one, 3,4-dihydro-	C ₉ H ₈ O ₂	0.13
16	10.03	异石竹烯 isocaryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.44
17	10.18	石竹烯 caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.97
18	10.29	(<i>Z,E</i>)-α-金合欢烯 (<i>Z,E</i>)-α-farnesene	C ₁₅ H ₂₄	0.08
19	10.38	香豆素 coumarin	C ₉ H ₆ O ₂	2.12
20	10.47	(<i>Z</i>)-β-金合欢烯 (<i>Z</i>)-β-farnesene	C ₁₅ H ₂₄	0.15
21	10.59	早熟素 I precocene I	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	1.13
22	10.74	α-愈创木烯 α-guaiene	C ₁₅ H ₂₄	0.06

续表 1

No.	t_R /min	化合物	分子式	相对含量/%
23	10.87	十五烷 [entadecane]	C ₁₅ H ₃₂	0.23
24	11.03	β -甜没药烯 β -bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	0.34
25	11.18	β -柏木烯 β -cedrene	C ₁₅ H ₂₄	0.64
26	11.78	(-)-匙叶桉油烯醇 (-)-spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	0.05
27	11.85	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	0.19
28	12.11	α -细辛醚 asarone	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	0.12
29	12.61	早熟素 II precocene II	C ₁₃ H ₁₆ O ₃	4.96
30	12.99	十四烷 tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	0.17
31	13.36	细辛醛 asaraldehyde	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	0.15
32	13.89	对甲氧基桂皮酸乙酯 2-propenoic acid, 3-(4-methoxyphenyl)-, ethyl ester	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	0.53
33	14.37	十八烷 octadecane	C ₁₈ H ₃₈	0.06
34	14.90	新植二烯 neophytadiene	C ₂₀ H ₃₈	0.06
35	14.98	6,10,14-三甲基-2-十五碳酮 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	C ₁₈ H ₃₆ O	0.07
36	15.63	十九烷 nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	0.09
37	15.96	棕榈酸甲酯 hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.07
38	16.62	棕榈酸 <i>n</i> -hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	20.04
39	17.90	亚油酸甲酯 linoleic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	0.18
40	18.15	叶绿醇 phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	1.18
41	18.79	亚油酸 linoleic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	45.53
42	19.02	硬脂酸 octadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	6.75
43	25.81	二十烷 eicosane	C ₂₀ H ₄₂	0.21
44	26.52	2-甲基丙酸香叶酯 geranyl isobutyrate	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	0.33
45	27.73	角鲨烯 spinacene	C ₃₀ H ₅₀	2.93
46	28.95	二十九烷 nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	0.63

4 讨论

由以上分析结果可知,天茄子中含油率较高,其中以脂肪酸类成分如亚油酸、棕榈酸、硬脂酸为主,还含有多种单萜和倍半萜类成分。亚油酸是人体必需脂肪酸,具有降低血脂、软化血管、降低血压、促进微循环的作用,有“血管清道夫”的美誉,特别是对高血压、高血脂、心绞痛、冠心病、动脉粥样硬化、老年性肥胖症等的防治极为有利。天茄子挥发油中亚油酸含量高达 45.53%,可与核桃油、向日葵种子油、芝麻油相媲美,丁香茄易于栽培,天茄子药材产量高,又是良好的亚油酸来源,具有较好的开发利用价值,因此应对天茄子挥发油和脂溶性成分的药理作用进行深入研究,为其开发利用提供充分的科学依据。

[参考文献]

- [1] 国家中医药管理局. 中华本草[M]. 第6册. 上海:上海科学技术出版社,1999:495.
- [2] 广西中医药研究所. 广西药用植物名录[M]. 桂林:广西人民出版社,1986:459.
- [3] Guevara B Q, Rosalinda C, Solevilla Y B, et al. Preliminary phytochemical microbiological and pharmacological studies of *Calonyction muricatum* Linn [J]. Acta Manilana Ser A Nat Appl Sci, 1978, 17:20.
- [4] 王英明,李小娟,王英武,等. 天茄子生物碱的研究[J]. 中草药,2002,33(2):111.

[责任编辑 邹晓翠]