

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,经广西中医学院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 ℃,分离釜 I 5 MPa,45 ℃,分离釜Ⅱ 5.5 MPa, 34 ℃,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 ℃保持 3 min,以 5 ℃·min⁻¹进行升温,升至 110 ℃,保持 3 min;再升至 160 ℃,保持 3 min;再升至 210 ℃,保

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

2.2.2 质谱条件 离子源温度 230 ℃;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-葑澄茄油烯 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.	<i>t_R</i> /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	<i>β</i> -甜没药烯 <i>β</i> -bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	0. 34
25	11. 18	<i>β</i> -柏木烯 <i>β</i> -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]