

## 蝴蝶果茎挥发油的化学成分

苏秀芳<sup>1,2</sup>, 林强<sup>1\*</sup>, 梁振益<sup>1</sup>

(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:** 采用水蒸汽蒸馏法从大戟科蝴蝶果茎中提取挥发油, 用气相色谱—质谱联用技术对挥发油化学成分进行分析。分离出 36 个峰, 鉴定出 35 种化合物, 占总油量的 98.34%, 并应用面积归一化法测定各成分的相对百分含量。其主要成分为十六烷酸乙酯(13.19%)、正十六烷酸(11.11%)、十八碳烯酸乙酯(6.18%)、正十八烷(4.98%)、(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸(4.90%)及十八碳二烯酸乙酯(4.21%)。

**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 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2007)05-0805-03

## Chemical constituents of volatile oil from stems of *Cleidiocarpon cavaleriei*

SU Xiu-Fang<sup>1,2</sup>, LIN Qiang<sup>1\*</sup>, LIANG Zhen-Yi<sup>1</sup>

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

**Abstract:** The volatile oil extracted from the stem of *Cleidiocarpon cavaleriei* were analyzed by GC-MS for the first time. 35 compounds were identified, which accounted for over 98.34% of the volatile oil. The relative contents were determined by area normalization. The major compositions were Hexadecanoic acid ethyl ester(13.19%), n-Hexadecanoic acid(11.11%), Ethyl oleate(6.18%), Octadecane(4.98%), (Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid(4.90%), and Linoleic acid ethyl ester(4.21%).

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

蝴蝶果(*Cleidiocarpon cavaleriei* (Lévl.) Airy Shaw), 属大戟科蝴蝶果属植物, 为常绿乔木, 因子叶形状似蝴蝶而得名。本属有 2 种, 分布于缅甸、泰国、越南和我国(傅立国等, 2001)。我国 1 种, 分布于广西西南、西部及西北部、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(傅立国, 1991)。由于蝴蝶果具有很高的经济价值而被人们过度采集利用, 种群数量急剧下降, 资源近于枯竭, 在分布区有零星生长, 1987 年被国家列为珍稀濒危三类保护植物(周正邦, 2001)。

对珍稀濒危植物进行化学成分研究可促进充分利用这些植物为人类造福。目前珍稀濒危植物利用的研究十分广泛, 各地都在进行, 许多珍稀濒危植物的新用途不断被发现而用于医药、化工原料等(国家环境保护局自然保护区, 1991)。因此, 研究珍稀濒危植物蝴蝶果的化学成分对开发其种质资源具有极其重要的意义。目前人们对蝴蝶果植物的研究, 多为种子的成分研究, 其它部位的化学成分尚未见报道。本文首次采用水蒸气蒸馏法从蝴蝶果茎中提取挥发油, 利用气相色谱—质谱联用技术对其化学成分进行研究, 从中鉴定出 35 个化合物, 并确定了各成分的相对百分含量。

收稿日期: 2006-06-20 修回日期: 2006-12-01

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

\* 通讯作者(Author for correspondence)

## 1 实验

### 1.1 样品、仪器与试剂

蝴蝶果茎样品采自广西龙州县城的南宁师范高等专科学校校园内。仪器:毛细管气相色谱—质谱联用仪(HP5973MSD,美国Hewlett-Packard公司)。试剂:无水乙醚、无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 均为AR。

### 1.2 挥发油的提取

将新鲜的蝴蝶果茎(较嫩部分)切碎,称取100g,加水1500mL,水蒸气蒸馏6h。得馏出液930

mL,用无水乙醚萃取3次,一次50mL,合并萃取液,加入少量无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 干燥12h。过滤,所得滤液减压蒸馏,挥发尽乙醚后,得淡黄色油状物,具有特殊浓郁香味,得油率为0.75%。

### 1.3 气相色谱—质谱联用条件

气相色谱条件:石英毛细管柱HP-FFAP(30m×0.25mm,0.25 $\mu\text{m}$ ),程序升温:从50℃开始,以4℃/min升到150℃,再以10℃/min升到250℃,载气为He,柱流量1.0mL/min,进样口温度250℃,分流50:1。质谱条件:EI源;电离电压70eV,离子源温度230℃,扫描范围40~500aum,进样量1.0 $\mu\text{L}$ 。

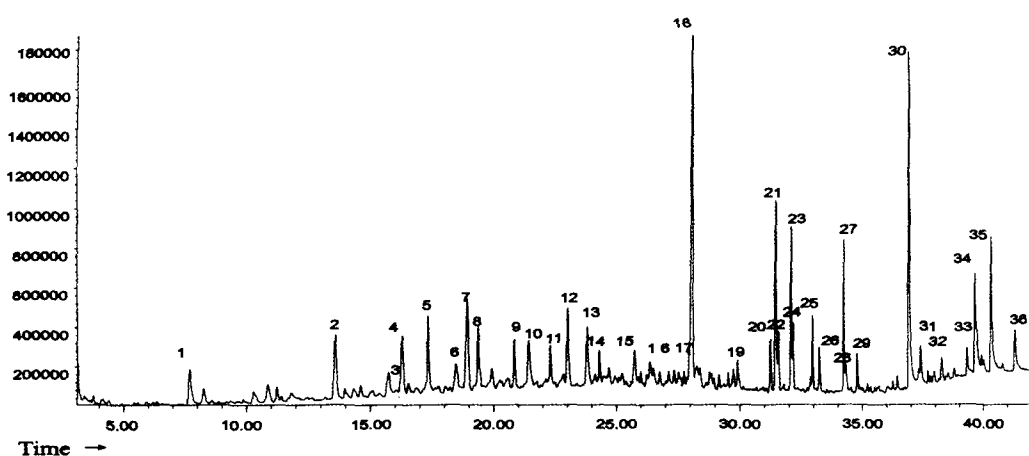


图1 蝴蝶果茎挥发油总离子流图

Fig. 1 The gas chromatogram of volatile oil from stem of *Cleidocarpon cavaleriei*

表1 蝴蝶果茎挥发油成分及相对含量

Table 1 The constituents and relative contents in the volatile oil from the stem of *Cleidocarpon cavaleriei*

峰号 Peak No.	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	分子量 M. W	相对含量 Relative content(%)	保留时间 Retention time(min)
1	壬醛 Nonanal	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	142.14	2.03	7.67
2	十六烷 Hexadecane	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	226.27	3.63	13.58
3	2,6,10,14-四甲基十五烷 2,6,10,14-Tetramethyl-pentadecane	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	268.31	1.46	15.71
4	十七烷 Heptadecane	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	240.28	3.12	16.27
5	邻羟基苯甲酸甲酯 Methyl salicylate	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	152.05	3.33	17.30
6	未鉴定			1.66	18.43
7	正十八烷 Octadecane	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	254.30	4.98	18.91
8	十五烷酸乙酯 Pentadecanoic acid, ethyl ester	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	270.26	2.79	19.34
9	二叔丁基对甲酚 Butylated hydroxytoluene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	220.18	1.75	20.81
10	十九烷 Nonadecane	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	268.31	2.95	21.41
11	(E)-9-二十碳烯 (E)-9-Eicosene,	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}$	280.31	1.26	22.29
12	2-丙烯酸正十五酯 2-Propenoic acid, n-pentadecyl ester	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	282.26	3.45	23.00
13	二十烷 Eicosane	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	282.33	2.83	23.79
14	十五烷酸乙酯 Pentadecanoic acid, ethyl ester	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	270.26	1.00	24.28
15	三十六烷 Hexatriacontane	$\text{C}_{36}\text{H}_{74}$	506.58	1.26	25.84
16	辛酸 Octanoic acid	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	144.12	0.67	26.45
17	己二酸二丁酯 Hexanedioic acid, dibutyl ester	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$	258.18	0.60	28.04
18	十六烷酸乙酯 Hexadecanoic acid, ethyl ester	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	284.27	13.19	28.18

续表 1

峰号 Peak No.	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	分子量 M. W	相对含量 Relative content(%)	保留时间 Retention time(min)
19	环十四烷 Cyclotetradecane	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	196.22	1.04	29.97
20	十八烷酸乙酯 Octadecanoic acid, ethyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312.30	1.59	31.30
21	十八碳烯酸乙酯 Ethyl oleate	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310.29	6.18	31.51
22	(E)-9-十八碳烯酸乙酯 (E)- Ethyl- 9-octadecenoate,	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310.29	1.59	31.62
23	十八碳二烯酸乙酯 Linoleic acid ethyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308.27	4.21	32.14
24	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278.15	1.48	32.21
25	(Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯酸甲酯(Z,Z,Z)- 9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292.24	1.71	33.01
26	叶绿醇 Phytol	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	296.31	1.14	33.28
27	1,2-苯二羧酸二(2-甲基丙基)酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278.15	3.03	34.28
28	十四烷酸 Tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228.21	0.97	34.34
29	菲 Phenanthrene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.08	0.85	34.82
30	正十六烷酸 n-Hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256.24	11.11	36.92
31	3-乙基十氢-3,4a,7,7,10a-五乙基-1H-萘[2,1-b]吡喃-8(4aH)-酮 3-Ethenyldecahydro-3,4a,7,7,10a-pentamethyl-1H-naphtho[2,1-b]pyran-8(4aH)-one	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	304.24	1.16	37.42
32	2,5-二甲基菲 2,5-Dimethyl- phenanthrene	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	206.11	0.86	38.29
33	十八烷酸 Octadecanoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284.27	0.61	39.32
34	(E)-9-十八碳烯酸 (E)- 9-Octadecenoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282.26	3.94	39.65
35	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸 (Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280.24	4.90	40.30
36	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯-1-醇(Z,Z,Z)- 9,12,15-Octadecatrien-1-ol	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	264.25	1.69	41.28

## 2 结果与讨论

按以上条件对蝴蝶果茎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(Hellor, 1988; 丛浦珠, 1987; Hellor 等, 1980; Masada, 1976; 中国质谱学会有机专业委员会, 1992)对照,从中鉴定出多种挥发性成分,用面积归一化法测得各组分相对质量百分含量。其挥发性成分总离子流图见图 1,成分及相对含量见表 1。

从蝴蝶果茎挥发油中鉴定了 35 种成分,占总挥发油的 98.34%,其中包括 9 类化合物。醛类 1 个化合物,占总含量的 2.03%;烷类 8 个化合物,占总含量的 21.27%;烯炔类 1 个,占总含量的 1.26%;酸类 6 个,占总含量的 22.2%;醇(酚)类 3 个,占总含量的 4.58%;菲类 2 个,占总含量的 1.71%;萘并吡喃类 1 个,占总含量的 1.69%;酯类 13 个,占总含量的 44.15%。其主要成分为十六烷酸乙酯(13.19%)、正十六烷酸(11.11%)、十八碳烯酸乙酯(6.18%)、正十八烷(4.98%)、(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸(4.90%)、十八碳二烯酸乙酯(4.21%)。

蝴蝶果茎含有非常丰富的挥发油,挥发油中脂

肪酸酯含量较高,达 44.15%,因此可以开发为香精香料,在食品、化妆品等领域中作为添加剂使用。挥发油中还含有较高的十六烷酸及其酯,十六烷酸为有效的灭蚊剂(Rahuman 等, 2000)。(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸俗称亚油酸,为必需脂肪酸,其在蝴蝶果茎挥发油中含量较高。亚油酸在体内可代谢生成其它的必需脂肪酸,途径为:亚油酸(由 $\Delta^6$ 脱氢酶催化) $\rightarrow$  $\gamma$ -亚麻酸 $\rightarrow$ 双同型 $\gamma$ -亚麻酸 $\rightarrow$ 花生四烯酸 $\rightarrow$ 二十二碳四烯酸(张庭延等, 1998)。亚油酸的摄入,可以促进大脑发育,抑制血栓形成、降低血脂和胆固醇,增强免疫力,抑制人体肝癌细胞的生长(陈永等, 1999; 谢丽涛等, 1998)。

通过对稀有植物蝴蝶果茎挥发油成分的研究,为开发利用蝴蝶果资源提供了科学依据。

### 参考文献:

- 中国质谱学会有机专业委员会. 1992. 香料质谱图集[M]. 北京:科学出版社:17  
 丛浦珠. 1987. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京:科学出版社:53  
 国家环境保护局自然保护区. 1991. 珍稀濒危植物保护与研究[M]. 中国环境科学出版社:126  
 傅立国,陈潭青,郎楷永,等. 2001. 中国高等植物(第八册)[M]. 青岛:青岛出版社:87-88

(下转第 774 页 Continue on page 774)

- Hong Q(洪全), Wang Y(王榆), Wang LJ(王力军), *et al.* 2004. The methods of research free radical in the domai of biochemistry, pharmacy and dynamic(自由基研究在生物、药学及动力学中的应用)[J]. *J Chongqing Univ* (重庆大学学报), **27**(2):73-78
- Jiang MY(蒋明义). 1996. Oxidative stress and antioxidation induced by water deficiency in plant(水分亏缺诱导的氧化胁迫和植物的氧化作用)[J]. *Plant Physiol Commun*(植物生理学通讯), **32**(2):144-150
- Jiang MY(蒋明义), Yang WY(杨文英), Xu J(徐江), *et al.* 1994. Active oxygen damage effect of chlorophyll degradation in rice seedlings under osmotic stress(渗透胁迫下水稻幼苗中叶绿素降解的活性氧损伤作用)[J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), **36**(4):289-295
- Li BY(李保印), Zhou XM(周秀梅), Qi AG(齐安国), *et al.* 2004. Effects of EDTA-Fe on the performance of *Festuca arundinacea*(EDTA-Fe对高羊茅草坪的效果)[J]. *Grassland and Turf* (草原与草坪), **104**(1):56-57
- Lin ZF(林植芳), Li SS(李双顺), Zhang DL(张东林), *et al.* 1988. The changes of pigments, phenolics contents and activities of polyphenol oxidase and phenylalanine ammonia-lyase in pericarp of postharvest litchi fruit(采后荔枝果皮色素、总酚及有关酶活性的变化)[J]. *Acta Bot Sin*(植物学报), **30**(1):40-45
- Ma ZQ(马志卿), Feng JT(冯俊涛), Jiang ZL(江志利), *et al.* 2004. The effect of terpinen-4-ol on endogenous enzymes of protective system in housefly(*Musca domestica* L.)(松油烯-4-醇对家蝇超氧化物歧化酶、过氧化氢酶及过氧化物酶的影响)[J]. *Chin J Pesticide Sci*(农药学报), **6**(2):53-56
- McRea D G. 1983. Thompson J E, Planta[J]. **158**:185-193
- Morel I, Lescoat G M, Cogrel P, *et al.* 1993. Antioxidant and ironchelating activities of the flavonoids catechin, quercetin and diosmetin on iron-loaded rat hepatocyte cultures[J]. *Biochem Pharmacol*, **45**:13-19
- Noctor G. 1998. Ascorbate and glutathione, keeping active oxygen under control. *Ann. Rev. Plant Physiol*[J]. *Plant ol Biol*, **49**:249-279
- Sun SC(孙赛初), Wang HX(王焕校), Li QR(李启任). 1985. Preliminary studies on physiological changes and injury mechanism aquatic vascular plants treated with Cadmium(水生维管束植物受镉污染后的生理变化及受害机制初探)[J]. *Acta Phytophysiol Sin*(植物生理学报), **11**(2):113-121
- Tian DY(田迪英), Yang RH(杨荣华). 2004. Studies on the relation of total phenols content to the antioxidant activity of fruits and vegetables(果蔬抗氧化活性与总酚含量相关性研究)[J]. *Chemical World*(化学世界), (2):70-75
- Torel J, Cillard J, Cillard P. 1986. Antioxidant activity of flavonoids and reactivity with peroxy radical[J]. *Phytochemistry*, **25**:383-38
- Tusda T, Shiga K, Ohshima K, *et al.* 1996. Inhibition of lipid peroxidation and the active oxygen radical scavenging effect of anthocyanin pigments isolated from *Phaseolus vulgaris* L[J]. *Bioche Pharmacol*, **52**:1 033-1 039
- Vaughn K C, Lax A R, Duke S O, *et al.* 1988. Polyphenol oxidase, the chloroplast oxidase with no established function[J]. *Physiol Plant*, **72**:659
- Yang SS(杨淑慎), Gao JF(高俊凤). 2001. Influence of active oxygen and free radicals on plant senescence(活性氧、自由基与植物的衰老)[J]. *Acta Bot Boreal-Occident Sin*(西北植物学报), **21**(2):215-220
- Yang SY(杨世勇), Wang F(王方), Xie JC(谢建春). 2004. Plant toxicity of heavy metals and the tolerant mechanism of plants(重金属对植物的毒害及植物的耐性机制)[J]. *J Anhui Normal Univ(Nat Sci)*(安徽师范大学学报(自然科学版)), **27**(1):71-90
- Zhou QX(周启星), Gao ZM(高拯民). 1995. Combined pollution and its indexes of Cd and Zn in soil-rice systems(土壤-水稻系统Cd-Zn的复合污染及其衡量指标的研究)[J]. *Acta Pedol Sin*(土壤学报), **32**(4):430-436

(上接第 807 页 Continue from page 807)

- 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
- Chen Y(陈永), Han YX(韩艳霞), Cao HX(曹红霞). 1999. The efficiency and exploitation of human essential fatty acid(人体必需脂肪酸的功效及开发利用)[J]. *J Kai feng Univ*(开封大学学报), **13**(2):28-30
- Hellor S R. 1988. EPA/NIH Mass Spectral Data Base [M]. Washington:Government Printing Office
- Hellor S R, Mioline G W. 1980. AEP/NIH Mass Spectral Database Supplement[M]. Washington:Government Printing Office
- Masada Y. 1976. Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry [M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 36
- Rahuman AA, Gopalakrishnan G, Ghouse B S, *et al.* 2000. Effect of *Feronia limonia* on mosquito larvae[J] *v Fitoterapia*, **71**:553-555
- Xie LT(谢丽涛), Chen JK(陈家堃). 1998. The inhibitive effect of essential fatty acids on AFP Secretion and cell growth on BEL-7402 human hepatocellular carcinoma cell line(必需脂肪酸对BEL-7402人肝癌细胞生长和甲酯蛋白分泌抑制的研究)[J]. *Chin J Cancer Biother*(中国肿瘤生物治疗杂志), **5**(4):274-27
- Zhang TY(张庭延), Gao LY(高留英). 1998. The sense of physiology and pathology of essential fatty acid(必需脂肪酸的生理病理意义)[J]. *Foreign Medical Sciences Section of Pathophysiology and Clinical Medical*(国外医学.生理、病理科学与临床分册), **18**(2):148-151
- Zhou ZB(周正邦). 2001. Discuss on the characteristic and planting on *Cleidocarpon cavaleriei* (Lévl.) Airy Shaw(蝴蝶果的特性及栽培利用探讨)[J]. *Seed*(种子), (1):36