

# 山石榴果实挥发油的化学成分分析

杨克迪<sup>1</sup>, 葛利<sup>1</sup>, 曾东强<sup>2</sup>, 周永红<sup>1</sup>

(1. 广西大学 化学化工学院, 南宁 530004; 2. 广西大学 农学院, 南宁 530005)

**摘要:** 采用超临界 CO<sub>2</sub> 提取山石榴果实挥发油, 并利用 GC-MS 联用技术分析挥发油的化学组成。从山石榴果实挥发油中分离、鉴定出 33 个化合物, 占挥发油总量的 89.43%。挥发油主要由各种酯、脂肪酸成分组成, 含量较高的成分是 11,14-二十碳二烯酸甲酯(11,14-eicosadienoic acid, methyl ester, 42.49%), 棕榈酸(palmitic acid, 15.34%), 硬脂酸(stearic acid, 10.54%), 肉豆蔻酸(myristic acid, 6.26%), 十六酸乙酯(hexadecanoic acid, ethyl ester, 5.84%)。

**关键词:** 山石榴; 挥发油; 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取; GC-MS 分析

**中图分类号:** Q946.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2009)03-0424-03

## Chemical constituents of volatile oils from *Catunaregam spinosa* fruits

YANG Ke-Di<sup>1</sup>, GE Li<sup>1</sup>, ZENG Dong-Qiang<sup>2</sup>, ZHOU Yong-Hong<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. College of Agriculture, Guangxi University, Nanning 530005, China)

**Abstract:** The volatile oils were extracted from the fruits of *Catunaregam spinosa* by supercritical CO<sub>2</sub>, analyzed by capillary GC-MS techniques, and the relative content of each component was determined by area normalization method. 33 components were isolated and identified from the volatile oils which account for 89.43% of total oil and were dominated by ester and carboxylic acid fractions. The main constituents were 11,14-eicosadienoic acid, methyl ester (42.49%), palmitic acid (15.34%), stearic acid (10.54%), myristic acid (6.26%), hexadecanoic acid, ethyl ester (5.84%) respectively.

**Key words:** *Catunaregam spinosa*; volatile oils; supercritical CO<sub>2</sub> extraction; GC-MS

山石榴 (*Catunaregam spinosa*), 又名猪肚筋、牛头筋、刺榴、山蒲桃等, 系茜草科 (Rubiaceae) 山石榴属植物, 主要分布于我国西南、华南地区。山石榴以根、叶、果入药, 具有消炎、杀菌, 利尿、祛风湿, 治疗跌打损伤等多种药理、药效作用 (吴德邻, 2005; 中国科学院中国植物志编辑委员会, 1999; Hamerski 等, 2003; Sotheeswaran 等, 1989; Murty 等, 1988)。此外, 山石榴果实、叶的提取物也具有较强的杀虫作用及毒鱼活性 (Kulakkattolickal, 1989a, b), 其果实的甲醇提取物对小菜蛾、菜粉蝶幼虫具有较好的拒食活性和毒杀活性 (曾东强等, 2005), 在农业病虫害

防治方面具有潜在的应用开发价值。目前, 有关山石榴化学成分的研究报道很少, 仅 Hamerski 等 (2003) 报道从山石榴的茎部分离得到鸡屎藤苷甲酯, 京尼平甙, 梔子甙等多个环烯醚萜类化合物。

广西十万大山地区拥有丰富的山石榴植物资源, 当地民间有使用山石榴果实作为土农药防治农业害虫的经验。本文以山石榴果实为研究对象, 采用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取方法从中提取挥发油, 并利用 GC-MS 联用技术分析了挥发油的化学成分, 为进一步探讨山石榴果实挥发油的生物活性奠定基础。

收稿日期: 2007-12-15 修回日期: 2008-10-26

基金项目: 广西自然科学基金 (桂科基 0342002-1) [Supported by Natural Science Foundation of Guangxi (0342002-1)]

作者简介: 杨克迪 (1966-), 男, 广西兴安人, 博士, 副教授, 主要从事天然药物化学研究工作。

## 1 仪器、试剂与材料

超临界 CO<sub>2</sub> 萃取装置(杭州华黎公司); QP5050A 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津)。CO<sub>2</sub> 气体,纯度 99.99%(广西柳州气体厂);正己烷,色谱纯(Fisher Scientific);山石榴果实于 2006 年 10 月采自广西十万大山,并经广西林业勘探设计院钟业聪高级工程师鉴定。新鲜的材料于室温下阴干,然后在干燥箱 50 °C 烘干 24 h,粉碎,低温贮存备用。

## 2 实验方法

### 2.1 山石榴果实挥发油的提取

称取粉碎后的山石榴果实 100 g,置于萃取釜中萃取 2 h。萃取条件:CO<sub>2</sub> 流速 12 g·min<sup>-1</sup>,萃取压力 120 bar,温度 50 °C,分离温度-10 °C。萃取结束后从分离釜收集萃取物,得具有浓郁香味的金黄色挥发油。取 1 mL 山石榴果实挥发油,用 1 mL 正己烷溶解,溶液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤作为样品供试液。

### 2.2 挥发油的 GC-MS 分析

色谱和质谱条件为:DB-1 石英毛细管色谱柱(0.25 mm×30 m,0.25 μm),柱前压为 47 KPa;进样口温度 270 °C;程序升温:柱起始温度 70 °C,保持 1 min,以 3 °C·min<sup>-1</sup> 升至 80 °C,然后以 5 °C·

min<sup>-1</sup> 升至 270 °C,保持 10 min;载气为高纯氮气,流量为 1.0 mL·min<sup>-1</sup>;进样量 0.5 μL,分流比为 1:40。EI 离子源 70 eV,接口温度 250 °C;倍增电压 1.2 KV;质荷比(m/z)扫描范围 33~700 amu。

样品定性、定量分析方法:对得到的总离子流图中各峰进行质谱扫描,得到相应各峰质谱图,与 Nist 147 数据库标准物质质谱图进行对比分析,并参考相关文献,确认山石榴果实挥发油中各组分化学结构。采用 G1701BA 化学工作站数据处理系统,用峰面积归一化法计算出各组分在挥发油中的相对百分含量。

## 3 结果与讨论

(1)经 GC-MS 分析,从山石榴果实挥发油中共分离出 45 个化合物,鉴定了其中 33 个,占山石榴果实挥发油总量的 89.43%(表 1)。鉴定出的挥发油成分中,酯类化合物 13 个,占挥发油总量的 62.53%,是山石榴果实挥发油浓郁香味的主要组成部分;脂肪酸类化合物 8 个,占挥发油总量的 34.12%。挥发油中含量较高的组分主要是 11,14-二十碳二烯酸甲酯(11,14-eicosadienoic acid, methyl ester, 42.49%),棕榈酸(palmitic acid, 15.34%),硬脂酸(Stearic acid, 10.54%),肉豆蔻酸(myristic acid, 6.26%),十六酸乙酯(hexadecanoic acid, ethyl ester, 5.84%)。

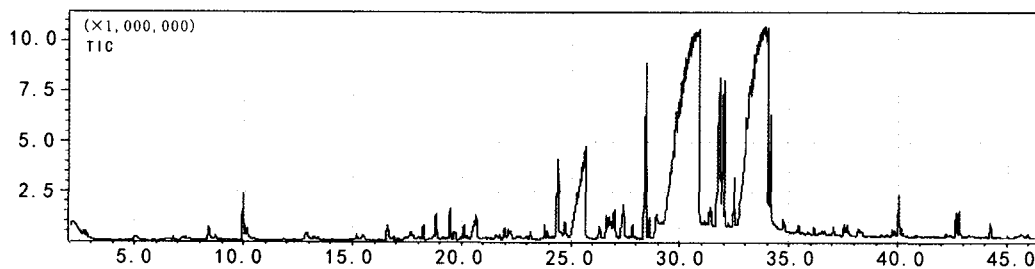


图 1 山石榴果实挥发油的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile oils from *Catunaregam spinosa* fruits

(2)山石榴果实挥发油的化学组成中,相当部分化合物在其它植物挥发油中也存在,并且具有不同程度的杀虫、杀菌等生物活性。挥发油中的肉豆蔻酸、棕榈酸等脂肪酸及其酯类对棉铃虫幼虫、玉米螟等具有抑制产卵作用(Bulent Köse 等,2007;Xu 等,2006;Li 等,2004),对鳞翅目类、半翅目类、直翅目类等昆虫的具有杀虫活性(Thompson,1973);苯甲酸苄酯具有杀螨活性,可用于防治仓储害螨(*Ty-*

*rophagus putrescentiae*) 的成虫(Kim 等,2004); $\alpha$ -松油醇(Kordali 等,2007;Carson 等,1995)对马铃薯甲虫(*Leptinotarsa decemlineata* Say)的幼虫具有一定的毒杀活性,同时也对大肠杆菌等具有抑制作用,等等。虽然这些化合物具有一定的生物活性,但是在山石榴果实挥发油的杀虫、抑菌活性,仍需要通过进一步的生物测定和研究才能判断。

(3)超临界 CO<sub>2</sub> 萃取是一种温和的分离技术,

表1 山石榴果实挥发油化学成分

Table 1 Chemical constituents of volatile oils from *Catunaregam spinosa* fruits

No.	保留时间 Ret. time (min)	化合物 Compound	相对含量 Content (%)
1	8.393	(3E)-3-Nonen-2-one(3E)-3-壬烯-2 酮	0.19
2	9.988	$\alpha$ -Terpineol $\alpha$ -松油醇	0.66
3	15.200	$\beta$ -Damascenone $\beta$ -达玛酮	0.08
4	16.613	Isoamyl benzoate 苯甲酸异戊酯	0.29
5	18.254	$\alpha$ -Selinene $\alpha$ -芹子烯	0.16
6	18.832	2,4-Di-tert-butyl phenol 2,4-二叔丁基苯酚	0.36
7	19.483	Seychellene 西车烯	0.38
8	19.703	Eudesma-4(14),11-diene 4(14),11-桉叶二烯	0.18
9	20.118	Nerolidol 橙花叔醇	0.16
10	23.163	Juniper camphor 杜松脑	0.10
11	23.942	Myristic acid, methyl ester 肉豆蔻酸甲酯	0.07
12	24.399	Benzyl Benzoate 苯甲酸苄酯	1.29
13	24.725	$\alpha$ -Methyl benzyl ether $\alpha$ -苯甲醚	0.22
14	25.652	Myristic acid 肉豆蔻酸	6.26
15	26.323	3,7,11-Trimethyl-dodeca-2,6,10-trienoic acid 3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三羧酸	0.13
16	26.655	Hexahydrofarnesyl acetone 六氢法尼基丙酮	0.30
17	26.735	Salicylic acid, benzyl ester 水杨酸苄酯	0.34
18	26.867	Z-11-Tetradecenoic acid Z-11-十四烯酸	0.31
19	27.007	Z-10-Pentadecenol Z-10-十五烷醇	0.58
20	27.421	Pentadecanoic acid 十五烷酸	0.75
21	28.440	Hexadecanoic acid, methyl ester 十六酸甲酯	3.18
22	28.598	Dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯	0.20
23	28.931	Z-11-Hexadecenoic acid Z-11-十六烯酸	0.35
24	29.775	Hexadecanoic acid, ethyl ester 十六酸乙酯	5.84
25	30.258	Palmitic acid 棕榈酸	15.34
26	30.838	Stearic acid 硬脂酸	10.54
27	31.404	(9E)-9-Hexadecenoic acid (9E)-9-十六烯酸	0.44
28	31.829	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester 9,12-十八碳二烯酸甲酯	4.61
29	32.017	10-Octadecenoic acid, methyl ester 10-十八烯酸甲酯	2.71
30	32.489	Octadecanoic acid, methyl ester 十八酸甲酯	0.69
31	33.882	11,14-Eicosadienoic acid, methyl ester 11,14-二十碳二烯酸甲酯	42.49
32	37.550	Z, Z-6, 13-Octadecadien-1-ol acetate Z, Z-6, 13-十八碳二烯-1-醇乙酯	0.47
33	42.808	Benzyl (9Z)-9-hexadecenoate 苯甲基-(9Z)-9-十六烯酸酯	0.35

萃取温度低,化学环境惰性。与水蒸汽蒸馏法相比,能最大程度地避免植物挥发油提取过程中化学成分的破坏,反映出植物挥发油的实际组成。

## 4 结论

本文首次分析报道了山石榴果实的挥发油化学组成,结果表明,山石榴果实挥发油中富含酯、脂肪酸等组分。研究工作可为山石榴资源的开发利用、化学成分和活性研究提供借鉴。

## 参考文献:

- 中国科学院中国植物志编辑委员会. 1999. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社,71(1):338-340
- 吴德邻. 2005. 广东植物志[M]. 广州:广东科技出版社:177
- Bülent Köse Y, Iscan G, Demirci B, et al. 2007. Antimicrobial activity of the essential oil of *Centaurea aladagensis*[J]. *Fitoterapia*, **78**(3):253-254
- Carson CF, Riley TV. 1995. Antimicrobial activity of the major components of the essential oil of *Melaleuca alternifolia*[J]. *J Appl Bacteriol*, **78**(3):264-269
- Hamerski L, Furlan M, Silva DHS, et al. 2003. Iridoid glucosides from *Randia spinosa* (Rubiaceae)[J]. *Phytochemistry*, **63**:397-400
- Kulakkattolickal AT. 1989a. Piscicidal plants of Nepal; Toxicity to air-breathing predatory a fish(*Ophiocephalus punctatus*, *Clarias batrachus* and *Heteropneustes fossilis*) and the duration of risk to cultivated fish[J]. *Aquaculture*, **78**:285-292
- Kulakkattolickal AT. 1989b. Piscicidal plants of Nepal; Ripe fruit of *Catunaregam Spinosa* (Thunb.) (Rubiaceae) and leaves of *Polygonum hydropiper* (Polygonaceae) as fish poisons[J]. *Aquaculture*, **78**:293-301
- Kim H, Kim J, Ahn Y. 2004. Acaricidal activity of cinnamaldehyde and its congeners against *Tyrophagus putrescentiae* (Acari: Acaridae)[J]. *J Stored Prod Res*, **40** (1): 55-63
- Kordali S, Kesdek M, Cakir A. 2007. Toxicity of monoterpenes against larvae and adults of Colorado potato beetle, *Leptinotarsa decemlineata* Say (Coleoptera: Chrysomelidae) [J]. *Ind Crop Prod*, **3**(9):1-20
- Li G, Ishikawa Y. 2004. Oviposition deterrents in larval frass of four *Ostrinia* species fed on an artificial diet[J]. *J Chem Ecol*, **30**(7):1445-1456
- Murty YLN, Jairaj MA, Sree A. 1988. Triterpenoids from *Randia Dumetorum*[J]. *Phytochemistry*, **28**(1):276-277
- Sotheeswaran S, Bokel M, Kraus W. 1989. A hemolytic saponin, randianin, from *Randia dumetorum*[J]. *Phytochemistry*, **28**(5):1544-1546
- Thompson SN. 1973. A review and comparative characterization of the fatty acid compositions of seven insect orders[J]. *Comp Biochem Physiol PT B*, **45**:467-482
- Xu H, Li G, Liu M, et al. 2006. Oviposition deterrents in larval frass of the cotton boll worm, *Helicoverpa armigera* (Lepidoptera: Noctuidae); Chemical identification and electroantennography analysis[J]. *J Insect Physiol*, **52**(3):320-326
- Zeng DQ(曾东强), Chen LL(陈丽丽), Xu HH(徐汉虹), et al. 2005. Antifeedant activity of *Catunaregam spinosa* fruit extracts against *Plutella xylostella* (山石榴果实提取物对小菜蛾的拒食作用)[J]. *J South Chin Agric Univ* (华南农业大学学报), **26**(4):34-36