

杉木叶醇提物中石油醚溶解组分的化学成分分析

高雪芹^{1,2}, 蒋继宏¹, 窦艳^{1,2}, 钱利武¹, 冯友建^{1*}

(1. 徐州师范大学江苏省药用植物生物技术重点实验室, 江苏徐州 221116; 2. 徐州师范大学化学系, 江苏徐州 221116)

摘要: 采用气-质联用法对杉木(*Cunninghamia lanceolata* Hook.) 叶醇提物石油醚溶解组分的化学成分进行了研究, 经毛细管色谱分析分离出 38 个峰, 共确认出其中 36 种成分, 鉴定出的化学成分质量占总量的 98.06% 以上。应用色谱峰面积归一法分析各成分的质量分数, 含量较高的物质有: 十八酸-1,3-甘油二酯(16.929%)、二十七烷(15.178%)、棕榈酸-2-(十八烷氧基)乙酯(11.038%)、油酸(6.531%)、三十七醇(6.877%)等。化合物的类型主要为饱和脂肪酸酯(33.834%)和烃类化合物(22.031%)。

关键词: 杉木叶; 化学成分; 气-质联用

中图分类号: Q946.85

文献标识码: A

文章编号: 1000-470X(2006)01-0090-03

Study on Chemical Components of Petroleum Ether Fraction of Alcohol Extract from the Leaves of *Cunninghamia lanceolata* Hook.

GAO Xue-Qin^{1,2}, JIANG Ji-Hong¹, DOU Yan^{1,2}, QIAN Li-Wu¹, FENG You-Jian^{1*}

(1. Key Laboratory of Biotechnology for Medicinal Plants of Jiangsu Province, Xuzhou Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116, China; 2. Department of Chemistry, Xuzhou Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116, China)

Abstract: The petroleum ether fractions of ethanol extract from the leaves of *Cunninghamia lanceolata* Hook. was analyzed by the capillary GC-MS method. Thirty-eight components were isolated, and thirty-six of them were identified. The identified occupied 98.06% of all. 2-hydroxy-1,3-propanediyl octadecanoic acid ester (16.929%), heptacosane (15.178%), 2-(octadecyloxy) ethyl hexadecanoic acid ester (11.038%), 1-heptatriacotanol (6.877%) and oleic acid (6.531%) accounted for most of them. The main components were saturated fatty acid esters (33.834%) and hydrocarbon (22.031%).

Key words: *Cunninghamia lanceolata* Hook.; Chemical constituent; Gas chromatography-mass spectrometry

杉木(*Cunninghamia lanceolata* Hook.) 系杉科杉属植物。广泛分布于秦淮、长江以南各省区, 为重要的经济树种。杉木叶为其树叶和枝梢, 其药用性能早在《本草纲目》中就有详细的记载^[1]。近年来有关杉木的研究主要涉及杉木生物学、生理学、生态学、土壤、良种选育、造林、营林、病虫害、材性加工利用及化学成分等方面^[2]。Sumimoto 的研究表明, 杉木叶的水蒸气馏出物中含有 α -及 β -蒎烯、 β -水芹烯、柠檬烯等 19 种挥发性成分^[3]; 周雄尊等对杉木绿冠提取物的化学成分进行了研究, 表明绿冠的石油醚提取物中含游离酸(10%)和中性物质(90%), 其中游离酸中高级脂肪酸占 20%, 二萜烯酸占 80%; 中性物质中有萜类、酯类、醛类和甾醇类等^[4]。本文首次报道杉木叶醇提物中石油醚溶解组分的化学成分, 以期杉木

的进一步开发利用提供科学依据。

1 仪器与方法

1.1 样品和仪器

实验样品杉木(*Cunninghamia lanceolata* Hook.) 叶采自安徽九华山(海拔 1000 m), 由江苏省药用植物生物技术重点实验室蒋继宏教授鉴定。RE-52A 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); 6890/5973NGC/MS 联用仪(美国安捷伦公司)。所用试剂均为分析纯。

1.2 样品制备

取杉木叶干燥粉末 2.5 kg, 经乙醇提取 3 d(每天提取 4 次, 每次提取 2.0 h, 提取温度不超过 76℃)。合并提取液, 减压蒸馏至无乙醇味。残留物用 3 倍体积的蒸馏水溶解, 用石油醚在 60~90℃ 下

收稿日期: 2005-05-31, 修回日期: 2005-07-25。

基金项目: 江苏省药用植物生物技术重点实验室开放课题(02AXL12)。

作者简介: 高雪芹(1979-), 女, 江苏徐州人, 硕士研究生, 主要从事天然产物化学研究; 冯友建(1956-), 男, 安徽滁州人, 教授, 主要从事天然产物化学研究。

* 通讯作者(E-mail: yjfeng@xznu.edu.cn)。

萃取至萃取液无色,合并萃取液,减压浓缩,得深绿色溶液,待溶剂挥发后,得到绿色粘稠状物(68 g)。保存于低温冰箱中,供 GC/MS 分析使用。

1.3 气相色谱条件

色谱条件 6890 型气相色谱仪(美国安捷伦公司),HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),载气为高纯氮气,柱流量 60 mL/min,气化室温度为 280℃,毛细管柱程序升温从 70℃ 开始,保持 2 min,以 10℃/min 的速度升到 255℃ 并保持 25 min,再以 10℃/min 的速度升到 270℃ 并保持 5 min。

质谱条件 5973N 型质谱仪(美国安捷伦公司),EI 离子源(电子轰击源),电离电压为 70 eV,离子源温度为 230℃,相对分子质量扫描范围 30 ~ 550 AMU,进样量 1.0 μL,分流比 50:1,扫描周期 1 s。

2 结果与讨论

2.1 结果

经 GC-MS 对杉木叶醇提取物石油醚溶解组分的化

学成分进行分析,得到其总离子流图(图 1),共检测出 38 个峰,对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到质谱图,经计算机质谱数据库检索按各色谱峰的质谱裂片图并结合有关文献^[5-8],对基峰质荷比和相

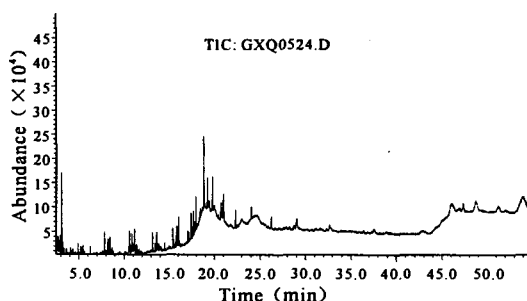


图 1 杉木叶醇提取物石油醚溶解组分总离子流图
Fig. 1 The GC spectrum of petroleum ether fractions of alcohol extract from the leaves of *Cunninghamia lanceolata* Hook.

对丰度等进行直观比较,同时还对一些主要组分采用标准物质对照,分别对各色谱峰加以确认,鉴定了杉木叶醇提取物石油醚溶解组分中的化学成分,按面积归一法确定各组分相对含量,分析结果见表 1。

表 1 杉木叶醇提取物石油醚溶解组分的 GC/MS 分析结果
Table 1 The determination results of petroleum ether fractions of alcohol extract from the leaves of *C. lanceolata* Hook. by GC-MS

峰号 Peak	保留时间 (min) Retention time	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	质量分数 (%) Relative content	峰号 Peak	保留时间 (min) Retention time	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	质量分数 (%) Relative content
1	2.692	2,4-二甲基庚烯 2,4-Dimethyl-1-heptene	C ₉ H ₁₈	1.014	14	11.171	2,6,11,15-四甲基十六烷 2,6,11,15-Tetramethyl-hexadecane	C ₂₀ H ₄₂	3.969
2	2.900	乙苯 Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	0.900	15	11.285	杜松烯 Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	0.554
3	2.965	对二甲苯 p-Xylene	C ₈ H ₁₀	1.042	16	11.777	月桂酸乙酯 Ethyl dodecanoic acid ester	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.234
4	3.060	2,3-二甲基-2-戊烯 2,3-Dimethyl-2-pentene	C ₇ H ₁₄	4.425	17	12.909	苍术醇 Hinesol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.084
5	3.155	1-己炔-3-醇 1-Hexyn-3-ol	C ₆ H ₁₀ O	1.728	18	13.459	1-二十二碳烯 1-Docosene	C ₂₂ H ₄₄	0.821
6	3.232	2,3,3-三甲基-1-己烯 2,3,3-Trimethyl-1-hexene	C ₉ H ₁₈	1.174	19	13.602	2-甲基二十烷 2-Methyleicosane	C ₂₁ H ₄₄	1.391
7	4.898	2,6,10-三甲基十二烷 2,6,10-Trimethyl-dodecane	C ₁₅ H ₃₂	0.863	20	14.000	十四酸乙酯 Ethyl tetradecanoic acid ester	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.629
8	7.851	2,6,11-三甲基十二烷 2,6,11-Trimethyl-dodecane	C ₁₅ H ₃₂	3.509	21	15.380	二十七烷 Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	15.178
9	8.206	2-异丙基-5-甲基-1-庚醇 2-Isopropyl-5-methyl-1-heptanol	C ₁₁ H ₂₄ O	1.101	22	15.469	(Z)-7-十六碳烯醛 (Z)-7-Hexadecenal	C ₁₆ H ₃₀ O	2.325
10	8.319	2-丁基-1-辛醇 2-Butyl-1-octanol	C ₁₂ H ₂₆ O	0.926	23	16.038	棕榈酸乙酯 Ethyl hexadecanoic acid ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	4.587
11	9.868	石竹烯 Cryophellene	C ₁₅ H ₂₄	0.119	24	16.876	1-二十醇 1-Eicosanol	C ₂₀ H ₄₂ O	0.074
12	10.631	十九烷 Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	2.234	25	17.633	亚油酸乙酯 Ethyl linoleic acid ester	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	0.848
13	10.868	2,4-双(1,1-二甲基乙基)苯酚 2,4-Bis(1,1-dimethylethyl)-phenol	C ₁₄ H ₂₂ O	1.495	26	17.699	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八三烯酸 2,3-二羟基丙酯 2,3-Dihydroxypropyl (Z,Z,Z)-9, 12,15-octadecatrienoic acid ester	C ₂₁ H ₃₆ O ₄	2.379

续表 1

峰号 Peak	保留 时间 (min) Retention time	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	质量分 数(%) Relative content	峰号 Peak	保留 时间 (min) Retention time	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	质量分 数(%) Relative content
27	18.179	油酸 Oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	6.531	33	20.918	棕榈酸 2-(十八烷氧基)乙酯 2-(Octadecyloxy)ethyl hexadecanoic acid ester	C ₃₆ H ₇₂ O ₃	11.038
28	18.435	(3 β ,22E)-麦角甾-5,22-二烯-3-醇 乙酸酯 (3 β ,22E)-Ergosta-5,22-dien-3-ol acetic ester	C ₃₀ H ₄₈ O ₂	1.695	34	21.732	芥酸 Erucic acid	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	0.932
29	18.807	十八酸 2-羟基-1,3-丙二酯 2-Hydroxy-1,3-propanediyl octadecanoic acid ester	C ₃₉ H ₇₆ O ₅	16.929	35	24.054	棕榈酸 1-羟甲基-1,2-二醇二酯 1-(Hydroxymethyl)-1,2-ethanediyl hexadecanoic acid ester	C ₃₅ H ₆₈ O ₅	2.417
30	19.204	1-三十七醇 1-Heptatriacontanol	C ₃₇ H ₇₆ O	6.877	36	37.584	未检出	C ₂₇ H ₄₀ O ₄	0.243
31	20.704	(顺)-9-十八烯酸(2-苯基-1,3-二 氧戊烷-4-基)甲酯 (2-Phenyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl cis-9-octadecenoic acid, ester	C ₂₈ H ₄₄ O ₄	2.385	37	38.883	维生素 E Vitamin E	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	0.555
32	20.818	未检出	C ₂₆ H ₄₄ O ₃	2.542	38	45.950	(3 β ,5 α ,14 β ,20 β ,22 β ,25R)-3-羟 基-螺甾-8-烯-11-酮 (3 β ,5 α ,14 β ,20 β ,22 β ,25R)-3- hydroxy-spirost-8-en-11-one	C ₂₇ H ₄₀ O ₄	0.098

2.2 讨论

由表 1 可知,已鉴定的化合物占醇提物石油醚溶解总组分的 98.06%,已鉴定的成分占总峰面积的 98.645%。其化学成分较复杂,主要成分为:十八酸-1,3-甘油二酯(16.929%)、二十七烷(15.178%)、棕榈酸-2-(十八烷氧基)乙酯(11.038%)、三十七醇(6.877%)、油酸(6.531%)等。从已鉴定的成分来看,饱和脂肪酸酯占 33.834%、烃类化合物占 22.031%、不饱和脂肪酸酯占 3.233%、不饱和脂肪酸占 7.463%、醇和烯醇占 7.035%、芳香族化合物占 3.437%、醛、酮及其衍生物占 2.423%、甾族化合物占 1.793%、萜类占 0.757%等。其中脂肪族酯类化合物最多,占总组分的 67.5%。部分饱和酸乙酯的出现不排除在乙醇提取过程中由饱和脂肪酸与乙醇发生酯化所致可能。

杉木在我国南方分布非常广泛,资源量丰富,传统上对杉木的利用主要是木材,其叶通常作为废弃物。为阐明杉木中的活性物质,我们通过对杉木叶进行提取、分离发现,叶中含抑菌等多种生物活性物质,具体结果我们将另文报道。杉木叶醇提物石油醚溶解组化成分的系统研究,为建立杉木化合

物库、拓宽杉木的利用途径积累了资料,同时对于提升杉木的利用价值也具有重要的现实意义。

参考文献:

- [1] 中华医学名著宝库编辑委员会编.本草纲目[M].北京:九州图书出版社,1999.1 048-1 049.
- [2] 俞新妥.中国杉木 90 年代的研究进展 1.杉木研究的特点及有关基础研究的综述[J].福建林学院学报,2000,20(1):86-95.
- [3] Sumimoto M, Shieh J. Identification of the volatile components in the leaves and wood of *Cunninghamia lanceolata*[J]. *J Fac Agric Kyushu Univ*,1992,36(3-4):301-310.
- [4] 周雄尊,程从球.杉木绿冠提取物化学组成的研究[J].林产化学与工业,1997,17(4):55-59.
- [5] 林中文.两种木香型天然香料的化学成分[J].云南植物研究,1999,21(1):96.
- [6] 孙凌峰.杉木根精油化学成分研究[J].香料香精化妆品,2000(1):1-5.
- [7] Huang L H, Qin T F, Ohira T. Studies on preparations and analysis of essential oil from Chinese fir[J]. *J Fores Research*, 2004, 15(1): 80-82.
- [8] 陆熙炯,周勤,程政红.杉木阴沉木精油化学组成的研究[J].林产化学与工业,1999,19(2):67-72.