

青枣核果木枝叶乙酸乙酯段脂溶性成分 GC-MS 分析

孙玉婉,蔡雯雯,应娉婵,何沂飞,刘平怀*

海南大学材料与化工学院,海口 570228

摘要:采用溶剂提取法和硅胶柱层析法分离青枣核果木乙酸乙酯部位,得到脂溶性提取物 I 和 II,并结合气相色谱-质谱联用技术对其化学成分鉴定与分析。从提取物 I 中鉴定出 15 种化学成分,主要为酯类化合物(61.54%);从提取物 II 中鉴定出 32 种成分,成分种类多,以萜类化合物最多(19.72%)。首次对青枣核果木枝叶乙酸乙酯部位脂溶性成分研究,发现其含有重要的化学制品原料:如油酸乙酯与橙花叔醇,并含有丰富的重要活性物质—角鲨烯和信息素杀虫剂。

关键词:青枣核果木;气相色谱-质谱联用;脂溶性成分

中图分类号:R284.2

文献标识码:A

GC-MS study on Ethyl Acetate-Soluble Chemical Constituents of *Drypetes cumingii* Leaves and Stems

SUN Yu-wan, CAI Wen-wen, YING Ping-chan, HE Yi-fei, LIU Ping-huai*

College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China

Abstract: Two liposoluble constituents (extract I and extract II) from leaves and stems of *Drypetes cumingii* were isolated by solvent extraction method and silica column chromatography. The chemical constituents of these two extracts were analyzed using gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS). 15 compounds were identified from the extract I, mainly comprised ester compounds (61.54%). 32 compounds were identified from the extract II, and the major constituents were terpenoids (19.72%). It was the first report to study on lipophilic chemical constituents of *D. cumingii*. The results showed that the ethyl acetate fraction of *D. cumingii* contained ethyl oleate and nerolidol, which were acted as important raw materials in chemical industry. In addition, squalene and disparlure (normally used in pest prevention) with large quantities were also detected the ethyl acetate fraction of *D. cumingii*.

Key words: *Drypetes cumingii*; GC-MS; chemical constituents

核果木属(*Drypetes*)植物约有 200 种,属于大戟科(Euphorbiaceae)叶下珠亚科(Phyllanthoideae Ascherson)核果木族[*Drypeteae* (Pax et Hoffm.) Hurusawa],广泛分布于亚洲、美洲和非洲中西部等热带、亚热带地区。在非洲民间,核果木作为传统药材的来源,主要用于治疗淋病、牙痛、痢疾、肿瘤、黑热病等^[1,2],同时还具有抗氧化、抗衰老、抗炎等功效^[3,4]。

青枣核果木[*Drypetes cumingii* (Baill.) Pax et Hoffm.]主要分布于海南、广东、广西、云南等地。本文以青枣核果木为材料结合硅胶柱层析法对其枝叶的乙酸乙酯部位脂溶性提取物进行成分分离,利用

GC-MS 技术进行分析与鉴定,通过其所得的质谱图解析确定乙酸乙酯段提取物的各个化学成分,为之后的进一步研究与开发利用提供一定的科学根据。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

RE-52AA 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);GC7890A/MSD5975C 毛细管气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent Technologies 公司);BT224S 电子天平(德国 Sartorius 公司);KQ-250DE 型医用数控超声波清洗器(昆山市超声仪器公司);中药粉碎机(上海淀久中药机械制造有限公司);色谱硅胶(均为青岛海洋化工厂产品)。

乙酸乙酯、乙醇、石油醚、正丁醇等(分析纯,广州化学试剂厂)。

收稿日期:2013-09-22 接受日期:2014-02-17

基金项目:国家科技支撑计划项目(2011BAD14B01);海南省中药现代化科技专项(ZY201327)

* 通讯作者 Tel:86-898-66281892;E-mail:twlph@163.com

1.2 原材料

2012年4月,采自于海南省霸王岭国家级自然保护区,经中国医学科学院北京协和医学院药用植物研究所海南分所冯锦东研究员鉴定,并将其制成标本为青枣核果木枝叶,存放于海南优势资源化工材料应用技术教育部重点实验,采后自然晒干,贮存备用。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

将青枣核果木枝叶自然风干,粉碎后称量 19 kg,用 95% 乙醇在室温下浸泡提取 3 次,合并提取液后减压浓缩得到无醇味浸膏 1248 g。将其分散于水中制成悬浊液,依次经石油醚、乙酸乙酯、水饱和正丁醇依次萃取后减压浓缩得到石油醚墨绿色油状萃取物 130.9 g,乙酸乙酯萃取物 177.0 g,正丁醇萃取物 327.53 g。取乙酸乙酯萃取物进行硅胶柱层析,干法上样,氯仿-氯仿-甲醇梯度洗脱,TLC 检测合并浓缩相同流份,得到的成分中有两个脂溶性成分为脂溶性提取物 **1** 和脂溶性提取物 **2**。

1.3.2 GC-MS 分析条件

气相色谱条件:石英毛细管柱 HP-FFAP(30 mm × 0.25 mm,0.2 μm),程序升温:从 80 °C 开始,持续 3 min 后,以 6 °C/min 升温到 150 °C,再以 80 °C/min 升温到 250 °C,保持 5min,载气为 He,柱流量 1.0 mL/min,进样口温度 250 °C,分流比为 80:1。质谱条件:EI 源,电离电压:70 eV,离子源温度 230 °C,扫描范围 10 ~ 550 aum,进样量 1.0 μL。

2 结果与讨论

利用 GC-MS 分析技术在上述实验条件下进行操作,得到提取物 I 与 II 的 GC-MS 总离子流图,再对总离子流图中的各峰通过质谱扫描后得质谱图,经计算机用 NIST98 标准图库检索,人工谱图解析,并查对有关质谱资料^[5,6],从图谱的基峰、质荷比和相对丰度等方面进行直观比较、分析和鉴定,确定了脂溶性提取物 **1** 中 15 种化学成分和提取物 **2** 中的 32 种化学成分,并利用面积归一法确定各个成分的相对含量,其结果见下表 1 和表 2。

表 1 青枣核果木枝叶乙酸乙酯提取物 I 成分分析

Table 1 Chemical constituents of ethyl acetate extract I of *D. cumingii* leaves and stems

峰号 No.	保留时间(min) Retention time	化合物名称 Compound name	分子量 Molecular weight	分子式 Formula	相对质量分数 Relative content (%)
1	16.67	Hexadecanoic acid, methyl ester 棕榈酸甲酯	270.45	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	2.49
2	17.19	Hexadecanoic acid, ethyl ester 棕榈酸乙酯	284.48	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	16.27
3	18.50	Heptadecanoic acid, ethyl ester 十七烷酸, 乙基酯	298.51	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	1.10
4	19.26	Octadecanoic acid, methyl ester 硬脂酸, 甲基酯	298.51	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0.66
5	19.43	8-Octadecenoic acid, methyl ester 8-十八烯酸甲酯	296.49	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	1.21
6	19.90	Ethyl Oleate 油酸乙酯	310.51	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	16.58
7	20.42	9,12-Octadecadienoic acid, ethyl ester 9,12-十八碳二烯酸乙酯	308.50	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	16.08
8	20.68	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester 9,12,15-十八碳三烯酸甲酯	292.46	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	0.96
9	21.17	9,12,15-Octadecatrienoic acid, ethyl ester 9,12,15-十八碳三烯酸乙酯	306.48	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	5.48
10	22.42	Octadecanoic acid, ethyl ester 硬脂酸, 乙基酯	312.54	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.71
11	24.77	Octadecanoic acid 十八酸	284.48	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1.40
12	25.75	Nonacosane 二十九烷	408.79	C ₂₉ H ₆₀	1.58
13	25.84	n-Hexadecanoic acid 正十六酸	256.40	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.94
14	26.84	Squalene 角鲨烯	410.391	C ₃₀ H ₅₀	30.34
15	27.78	Docosane 二十二烷	310.60	C ₂₂ H ₄₆	3.15

由表 1 可以看得出:提取物 **1** 中分离鉴定所得的 15 种化学成分占总峰面积的 98.95%,其中主要成分有角鲨烯(30.34%)、油酸乙酯(16.58%)、棕

榈酸乙酯(16.27%)、9,12-十八碳二烯酸乙酯(16.08%)。

提取物 **1** 中所鉴定成分多数为酯类化合物,占

总峰面积 61.54% ;少数为脂肪烃类化合物 2 种,占 种萜类化合物—角鲨烯,占 30.34% 。

4.73%、酸类化合物 2 种,占 2.34%、以及仅有的一

表 2 青枣核果木枝叶乙酸乙酯提取物 II 成分分析

Table 2 Chemical constituents of ethyl acetate extract II of *D. cumingii* leaves and stems

峰号 No.	保留时间 Retention time (min)	化合物名称 Compound name	分子量 Molecular weight	分子式 Formula	相对质量分数 Relative content (%)
1	3.13	5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl-, (E)-香叶基丙酮	194.17	C ₁₃ H ₂₂ O	1.13
2	7.41	2-Pentadecanone,6,10,14-trimethyl-植酮 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	268.28	C ₁₈ H ₃₆ O	2.05
3	7.86	1,2-Benzenedicarboxylic acid,bis(2-methylpropyl) ester 邻苯二甲酸二异丁酯	278.15	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1.70
4	8.95	Isophytol 异植醇	296.31	C ₂₀ H ₃₈ O	2.52
5	9.30	Dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯	278.15	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	2.26
6	12.90	Octadecane 十八烷	254.30	C ₁₈ H ₃₈	1.47
7	13.26	Phytol 植物醇	296.31	C ₂₀ H ₄₀ O	1.27
8	13.60	Sclareoloxide 氧化香紫苏醇	262.23	C ₁₈ H ₃₀ O	1.33
9	13.84	Geranylgeraniol 香叶醇	290.26	C ₂₀ H ₃₄ O	1.78
10	14.28	1,3-Di(cyclohexyl)but-1-eneI,3-二环己基-1-丁烯	220.22	C ₁₆ H ₂₈	2.52
11	14.72	n-Nonenylsuccinic anhydride 壬基琥珀酸酐	224.14	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	1.91
12	14.78	1,2-DihexylcyclopropeneI -(2-己基-1-环丙烯基)己烷	208.22	C ₁₅ H ₂₈	1.03
13	14.89	Bicyclo[4.1.0]heptane,3-methyl-二环[4.1.0]庚烷-7-甲酰胺,3-甲基-(9CI)	110.11	C ₉ H ₁₅ NO	1.59
14	14.97	1-HexadecyneI-十六炔	222.24	C ₁₆ H ₃₀	1.84
15	15.24	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol(叶绿醇) 3,7,11,15-四甲基-2-十六碳烯-1-醇	296.31	C ₂₀ H ₄₀ O	1.15
16	15.29	Bicyclo[3.1.1]heptane,2,6,6-trimethyl-2,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚烷	138.14	C ₁₀ H ₁₆	1.37
17	15.46	4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-olide4,8,12,16-四甲基十五碳-4-内酯	324.30	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	4.12
18	15.60	9-Octadecenamide, (Z)-油酰胺;9-十八烯酰胺	281.27	C ₁₈ H ₃₅ NO	1.45
19	15.91	Farnesol, acetate3,7,11-三甲基-2,6,10-十二烷三烯-1-醇乙酸酯	222.19	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	2.63
20	15.99	Oxirane,2-decyl-3-(5-methylhexyl)-,cis-顺式-7,8-环氧-2-甲基十八烷	282.29	C ₁₉ H ₃₈ O	1.04
21	16.06	Heneicosane 正二十一烷	296.34	C ₂₁ H ₄₄	2.08
22	16.24	cis-10-Nonadecenoic acid 顺-10-十九碳酸	296.27	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	2.23
23	16.29	Cyclopentadecanone,2-hydroxy-2-羟基环十五烷酮	240.21	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	1.81
24	16.41	1-OctacosanolI-二十八烷醇	410.45	C ₂₈ H ₅₈ O	2.01
25	16.63	Oxirane,2-decyl-3-(5-methylhexyl)-,cis-(+/-)-雌舞毒蛾引诱剂	282.29	C ₁₉ H ₃₈ O	3.71
26	18.47	1,2-Benzenedicarboxylic acid,mono(2-ethylhexyl) esterI,2-苯二羧酸-2-基己基酯	278.15	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	5.87
27	25.01	4,7-Dimethyl-5-decyne-4,7-diol4,7-二甲基-5-癸炔-4,7-二醇	198.16	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	2.46
28	27.69	2,6,10-Dodecatrien-1-ol,3,7,11-trimethyl-3,7,11-三甲基-2,6,10-十二烷三烯-1-醇	222.20	C ₁₅ H ₂₆ O	2.93
29	30.36	Squalene 角鲨烯	410.39	C ₃₀ H ₅₀	5.77
30	30.80	1,5-Heptadiene,3,4-dimethyl-1,5-庚二烯,3,4-二甲基-	124.12	C ₉ H ₁₆	3.87
31	31.13	1,6,10-Dodecatrien-3-ol,3,7,11-trimethyl- 3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇(橙花叔醇)	222.20	C ₁₅ H ₂₆ O	6.06
32	31.89	.beta.-Tocopherol β-生育酚	416.37	C ₂₈ H ₄₈ O ₂	1.26

由表 2 可以看出:提取物 2 经分离、鉴定得到了其中的 32 个化学成分,占色谱总峰面积的 76.22%,其主要成分有橙花叔醇(6.06%)、1,2-苯

二羧酸-2-基己基酯(5.87%)、角鲨烯(5.77%)、4,8,12,16-四甲基十五碳-4-内酯(4.12%)、1,5-庚二烯,3,4-二甲基-(3.87%)、雌舞毒蛾引诱剂

(3.71%)。

提取物 2 的鉴定成分中含有萜类化合物 6 种, 占总峰面积 19.72%; 酯类化合物 5 种, 占 16.58%; 脂肪烃与芳香烃类化合物 7 种, 占 14.18%; 醇类化合物酸类物质 7 种, 占峰面积的 10.74%; 其余少数成分分别是酚类、酮类、酸类与酰胺类化合物。

3 结论

提取物 1 与 2 中共同含有成分较多的角鲨烯物质是种开链三萜类化合物, 具有提高体内超氧化物歧化酶(SOD)活性, 从而起到抗疲劳作用, 同时还具有渗透、扩散、杀菌的能力, 另外它还可以增强机体免疫能力、抗肿瘤、抗癌等多种生理功能^[7,8], 是一种重要的生物活性物质。

其中提取物 1 中主要成分是酯类物质, 含量最高的油酸乙酯, 可用于表面活性剂和其他有机化学品的制备, 也可用作香料。提取物 2 中成分种类多, 其中萜类化合物含量最大, 以橙花叔醇比重最多, 其可作为配制玫瑰型、紫丁香型等香精的成分^[9], 为化妆品和食品工业不可缺少的原料, 因此对其研究具有重要意义。除此之外提取物 2 中还含有一种生物信息素—雌舞毒蛾引诱剂, 用于预测预报及捕杀成虫^[10]。

之前对青枣核果木枝叶石油醚部位脂溶性成分的分析也显示含有大量的角鲨烯, 并且同课题组已研究过海南核果木具有较强的抗氧化活性^[4]。因此初步表明青枣核果木枝叶乙酸乙酯部位提取物中富含多种重要功能性物质, 对其在医药、食品、化妆品等领域上具有一定的研究价值。

参考文献

- Dalziel MJ. The Useful Plants of West Tropical Africa. London: The Crown Agents for the Colonies, 1937. 140-141.
- Irvine FR. Woody Plants of Ghana. London: Oxford University Press, 1961. 223-226.
- Walker AR, Sillans R, Trochain JL. Les Plantes utiles du Gabon Ed. Paris: Paul Lechevalier 12-Rue de Tounron, 1961. 165-166.
- Chen DL(陈德力), Xiao M(肖曼), Liu PH(刘平怀). Antioxidant activity of extracts from *Drypetes Hainanensis* Merr. *Fine Chem*(精细化工), 2011, 28: 1103-1106.
- Han ZH(韩志慧), Cao WH(曹文豪), Li XB(李新宝). Analysis of chemical composition of essential oil in *Cornus officinalis* sieb. et Zucc by GC-MS. *Fine Chem*(精细化工), 2006, 2: 130-132.
- Zhou B(周波), Zhou J(周静). GC-MS Study on volatile oil composition of *Glycosmis citrifolia* (Willd) Lindl. *J Chin Med Mater*(中药材), 2004, 27: 640-645.
- Guan B(官波), Zheng WC(郑文诚). The extraction, purification and application of squalene. *Cereals & Oils*(粮食与油脂), 2010, 2: 44-46.
- Dai YH(戴宇航). Research on technology of separation and purification of squalene from *Olive Oil*. Tianjin: Tianjin university(天津大学), 2009. 1.
- Guo T(郭腾), Wu ZW(吴震伟), Shen XT(沈晓婷). Analysis of the constituents of the volatile oil from the Leaf of *Lindera Glauca*(Sieb · et Zucc ·)BL · from Zhejiang. *Strait Pharmaceutical J*(海峡药学), 2011, 6: 46-48.
- Hu CX(胡春祥). Research progress of the biological control for *Lymantria dispar*. L. *J Northeast Forestry Univ*(东北林业大学学报), 2002, 4: 40-43.
- study for refining of geniposide. *Anhui Med Pharm J*(安徽医药), 2005, 9: 647-648.
- Wang ZG(王争刚), Lu XW(路绪旺), Cui P(崔鹏). Adsorption and purification of toosendanin by *Macroporus* Rein. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2008, 6: 1080-1083.
- Liao FS(廖夫生), Fu HL(付红蕾), Le CG(乐长高), Wei P(韦鹏). Extraction and isolation of geniposide from gardenia fruit. *LiShiZhen Medicine and Materia Medica Research*(时珍国医国药), 2005, 16: 89-91.
- Yan SH(阎少辉), Zhang DQ(张德权). The research progress and development of pigments from *Gardenia jasminoides*. *Food Res Dev*(食品研究与开发), 2000, 21: 28-31.

(上接第 1867 页)

- Xie XJ(谢学建), Zhang JH(张俊慧), Ma AH(马爱华). Evolved investigation of Chinese traditional medicine-gardenoside. *LiShiZhen Medicine and Materia Medica Research*(时珍国医国药), 2000, 11: 94-95.
- Zheng LS(郑礼胜), Liu XQ(刘向前). Advances in the research of iridoids. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2009, 11: 702-711.
- Fu HL(付红蕾), Liang HZ(梁华正), Liao FS(廖夫生). Present condition and perspective of utilization of the geniposide in *Gardenia jasminoides*. *LiShiZhen Medicine and Materia Medica Research*(时珍国医国药), 2005, 16: 54-56.
- Li WQ(李文琪), Zhao XM(赵新民). The technology