

稠李果、茎、叶、皮及树干挥发油化学成分的分析

朱俊洁^{1,2} 孟祥颖^{*1} 乌 垠^{*1} 鲍永利¹ 李玉新¹

¹ (东北师范大学遗传与细胞研究所, 长春 130024) ² (吉林大学化学学院, 长春 130025)

摘 要 采用气相色谱-质谱联用技术,对稠李果、茎、叶、皮及树干挥发油进行了成分分析。首次从稠李果、茎、叶、皮及树干分别鉴定出了 29、31、35、29 和 21 种化合物,已鉴定挥发油成分占总挥发油含量分别为 98.14%、96.96%、94.34%、99.16%及 96.73%。5 个部位中挥发油化学组成各有异同,但其主要成分均是苯甲酸和苯甲醛。皮中苯甲酸相对含量高达 64.43%,因苯甲酸具有防腐作用,故认为稠李木材是天然的防腐木材。本研究结果为稠李的综合开发利用提供理论依据。

关键词 稠李,挥发油,气相色谱-质谱

1 引 言

稠李 (*Prunus padus* Linn.) 是蔷薇科李属植物,别名臭李子、臭梨。主要生长在长白山区,是庭院观赏优美树种及蜜源树种。花、果、树皮和叶均可入药,叶可镇咳,果可治腹泻,木材可作细木工用。迄今为止,国内外尚无关于其果、茎、叶、皮及树干化学成分的研究报道。实验采用水蒸汽蒸馏法提取稠李果、茎、叶、皮及树干中的挥发油,采用气相色谱-质谱联用方法分析鉴定了其挥发油化学成分,并用气相色谱面积归一化法测定了各成分的相对含量,为进一步开发利用该植物资源提供依据。

2 实验部分

2.1 实验仪器、材料和试剂

实验材料于 2004 年 7 月采自吉林省临江地区,经鉴定为稠李。自然阴干后剪碎。HP6890 气相色谱-HP5973 质谱联用仪 (美国惠普公司)。所用试剂均为北京化工厂生产的分析纯试剂。

2.2 挥发油的提取

按文献 [1] 的方法,分别称取稠李果、茎、叶、皮及树干 451.3、34.1、51.0、32.9 和 53.5 g,加水 600 mL,沸石数粒,于挥发油提取器中,提取 5 h,分别得油 0.05、0.08、0.03、0.07 和 0.02 mL,用少量乙醚将挥发油反复溶出,并用无水硫酸钠脱水后,经 GC-MS 检测。

2.3 挥发油成分的分离与鉴定

色谱条件: HP-5 色谱柱, 30 m × 0.32 mm i.d. × 0.2 μm (膜厚); 进样口温度 270°C; 柱温: 初始温度 60°C $\xrightarrow{6\text{ min}}$ 180°C $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 220°C $\xrightarrow{8\text{ min}}$ 260°C (40 min)。质谱条件: 载气为 He 气, 流量 1.0 mL/min, 电离方式 EI, 离子源温度 200°C; 接口: 280°C; 质量范围: 33~450 amu; 电子倍增器电压 1700 eV; 柱前压 11.7 kPa; 数据采集全扫描模式。稠李果、茎、叶、皮及树干进样量依次为 4、2、4、2 和 4 μL。按以上条件对稠李果、茎、叶、皮及树干挥发油化学成分进行分析。经美国 NIST98 L 质谱库检索,分析确定各化学组分^[2],按峰面积归一化测得各成分相对质量百分含量。

3 结果与讨论

按上述条件对稠李各部位挥发油进行分析,其中稠李果和茎挥发油的总离子流图见图 1。

从稠李果挥发油中鉴定了 29 个化合物,占总挥发油的 98.14%,其中含有 8 类化合物。醇类 2 个化合物,占总含量的 17.78%;醛类 4 个化合物,占总含量的 5.53%;烯类 (包括烯醇、烯酸) 3 个,占 5.33%;酮类 1 个,占 1.47%;烷类 13 个,占 64.79%;咪唑 1 个,占 1.98%;酯类 2 个,占 1.16%;含量最

2005-05-08 收稿; 2005-09-02 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 30472169)、“863”计划资助项目 (No. 2004AA2Z3782)、国家中医药管理局 (04-058P21)、吉林省中医药管理局 (2004-114) 和吉林省科技厅重大项目 (20020502) 资助课题

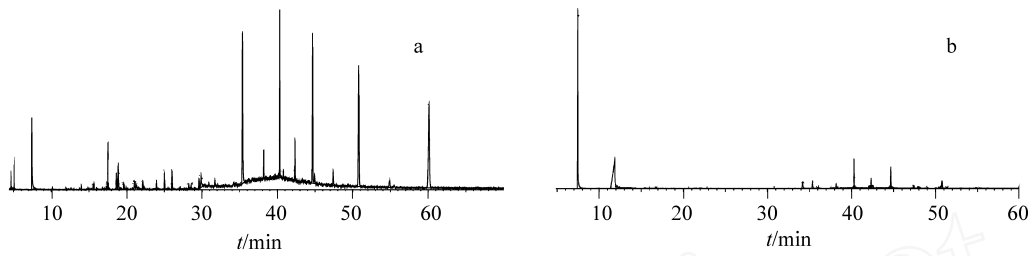


图 1 稠李果 (a)和稠李茎 (b)挥发油的总离子流图

Fig 1 The gas chromatogram of essential oil of the fruits (a) stems (b) of *Prunus padus* Linn

高的是植醇,占 16.99%;其次是二十二烷,占 16.83%;居第 3 位的是二十七烷,占 15.16%。在稠李果中还鉴定出含有苯甲醛,含量为 4.17% (见表 1)。

表 1 稠李果中的挥发油成分及相对含量

Table 1 The constituents and relative contents in the essential oil of the fruits of *Prunus padus* Linn

峰号 Peak No	保留值 Retention time (min)	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对含量 Relative contents (%)	符合度 Quality (%)
1	4.65	乙酸乙酯 Ethyl Acetate	C ₄ H ₈ O ₂	0.68	91
2	5.06	1-甲氧基-丁烷 Butane, 1-methoxy	C ₅ H ₁₂ O	1.04	40
3	7.42	苯甲醛 Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	4.71	97
4	5.55	十四 癸醛 Tetradecanal	C ₁₄ H ₂₈ O	0.24	90
5	5.68	十四癸烷 Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	0.20	98
6	17.43	十三 癸醛 Tridecanal	C ₁₃ H ₂₆ O	0.23	91
7	17.53	十五烷 Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	2.36	97
8	18.64	[S-(Z)]-3, 7, 11-三甲基-, [S-(Z)]-1, 6, 10-十二碳三烯 3-醇 1, 6, 10-Dodecatrien-3-ol, 3, 7, 11-trimethyl-	C ₁₅ H ₂₆ O	1.20	52
9	18.82	苯甲酸环己酯 Benzoic acid, cyclohexyl ester	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	0.48	59
10	18.88	1-三苯基咪唑核糖基 2-氟基咪唑 In idazole, 2-fluoro-1-tribenzoylribofuranosyl-	C ₂₉ H ₂₃ FN ₂ O ₇	1.98	50
11	19.59	十六碳醛 Hexadecanal	C ₁₆ H ₃₂ O	0.35	95
12	19.67	十六烷 Hexadecane	C ₁₆ H ₃₂	0.28	98
13	22.15	十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₄	0.73	94
14	23.95	1-十五烯 1-Pentadecene	C ₁₅ H ₃₀	0.71	98
15	25.03	1-十四碳烯 1-Tetradecene	C ₁₄ H ₃₀	1.20	92
16	26.01	6, 10, 14-三甲基 2-十五烷酮 2-Pentadecan-one, 6, 10, 14-trimethyl-	C ₁₈ H ₃₆ O	1.47	96
17	28.23	十九烷 Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	0.43	98
18	29.60	异植醇 Isophytol	C ₂₀ H ₄₀ O	0.79	91
19	29.88	n-十六碳烯酸 n-Hexadecanoic acid	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	1.61	99
20	35.37	植醇 Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	16.99	97
21	54.88	二十 烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	1.96	96
22	60.11	二十二烷 Docosane	C ₂₂ H ₄₆	16.83	97
23	40.29	二十三烷 Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	9.54	99
24	40.80	1-二十烯 1-Eicosene	C ₂₀ H ₄₀	0.61	90
25	42.32	二十四烷 Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	2.72	99
26	44.66	二十五烷 Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	12.16	94
27	47.40	二十六烷 Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	1.38	99
28	50.78	二十七烷 Hep tacosane	C ₂₅ H ₅₂	15.16	99

从稠李茎挥发油中鉴定了 31 个化合物,占挥发油总量的 96.96%以上,其中含 6 类化合物。醛类 1 个,占 38.95%;酸类 1 个,占 31.52%;酯类 1 个,占 0.48%;醇类 3 个,占 2.46%;烯类 (包括烯醇、烯醛) 9 个,占 6.18%;烷类 9 个,占 16.24%。含量最高的是苯甲醛,占 38.95%;其次是苯甲酸,占 31.52%;居第三位的是十九烷,占 5.32% (见网址: <http://www.analchem.cn/table/05101.pdf>)。

从稠李叶挥发油中鉴定了 35 种化合物,占挥发油总量的 94.34%以上,其中含 8 类化合物。酸类 1 个,占 36.55%;醇类 3 个,占 26.10%;酯类 7 个,占 5.02%;酮类 3 个,占 2.27%;酚类 2 个,占

8.50%;烯类(包括烯醇、烯酚、烯酮、烯醛)9个,占8.38%;烷类7个,占6.6%;呋喃类1个,占0.21%。含量最高的苯甲酸,占36.55%;其次是植醇,占25.62%;居第5位的是水杨酸甲酯,占2.81%(见网址: <http://www.analchem.cn/table/05101.pdf>)。

从稠李皮挥发油中鉴定了29个化合物,占挥发油总量的99.16%以上,其中含7类化合物。醛类1个,占29.16%;酸类5个,占66.37%;酯类2个,占0.18%;醇类4个,占0.61%;烷类10个,占1.5%;腈类2个,占1.45%。含量最高的是苯甲酸,占64.43%;其次是苯甲醛,占29.16%;居第3位的是 α -羟基苯乙腈,占1.22%(见网址: <http://www.analchem.cn/table/05101.pdf>)。

从稠李树干挥发油中鉴定了21种化合物,占挥发油总量的96.73%以上,其中含7类化合物。酸类5个,占76.25%;醇类2个,占8.38%;醛类3个,占10.00%;酯类1个,占0.1%;烯类2个,占0.5%;烷类3个,占1.06%;吡啶类1个,占0.17%。含量最高的是9,12-十八二酸(Z,Z),占46.18%;其次是n-十六酸,占24.79%,居第三位的是苯甲酸,占9.45%(见表2)。

表 2 稠李树干心中的挥发油成分及相对含量

Table 2 The constituents and relative contents in the essential oil of trunk cores of <i>Prunus padus</i> Linn					
峰号 Peak No	保留值 Retention time (min)	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对含量 Relative contents (%)	符合度 Quality (%)
1	4.91	己醛 Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	0.32	59
2	7.43	苯甲醛 Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	9.45	97
3	10.14	壬醛 Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	0.23	83
4	16.26	6,10-二甲基,5,9-十一碳二烯-2-酮 5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-	C ₁₃ H ₂₂ O	0.29	97
5	20.82	α -红没药醇 α -Bisabolol	C ₁₅ H ₂₆ O	3.23	90
7	25.38	十九烷 Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	0.26	80
9	26.13	1,2,3,4,5,6,7,8-八氢化吡啶 Acridine, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-	C ₁₃ H ₁₇ N	0.17	83
10	26.36	n-十六酸 n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	24.79	99
11	26.86	十八酸 Octadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2.1	90
12	27.01	十四酸 Tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	2.07	81
13	27.11	二十三酸 Tridecanoic acid	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	1.38	72
14	28.20	Z-11(13,14-环氧)十四碳烯-1-醇乙酸酯 Z-11(13,14-Epoxy)tetradecen-1-ol acetate	C ₁₆ H ₂₈ O ₃	0.1	90
15	28.38	1-二十烯 1-Eicosene	C ₂₀ H ₄₀	0.22	53
16	29.06	9,12-十八碳二酸 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-(Z,Z)-	C ₁₈ H ₃₆ O ₄	46.18	99
17	29.78	3,7,11-三甲基(Z,E)-2,6,10-十二碳二烯-1-醇 2,6,10-Dodecatrien-1-ol, 3,7,11-trimethyl-, (Z,E)	C ₁₅ H ₂₆ O	5.15	86
18	31.66	1-二十烯 1-Eicosene	C ₂₀ H ₄₀	0.28	66
19	35.54	二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	0.35	49
21	41.30	二十七烷 Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	0.45	90

5部位挥发油中化合物的分析,除果以外,其余各部位中酸类含量均很高,尤以芳香族羧酸(苯甲酸)和含10个碳以上的一元羧酸为主(见表3)。苯甲酸俗称安息香酸,苯甲酸及其钠盐是食品的重要防腐剂。因皮中苯甲酸含量高达64.43%,故认为稠李木材是天然的防腐木材。

表 3 稠李果、叶、茎、皮及树干中主要成分及含量

Table 3 The constituents and relative contents in the fruits stems leaves barks and trunk cores of <i>Prunus padus</i> Linn					
化合物 Compound	果 Fruits (%)	叶 Leaves (%)	茎 Stems (%)	皮 Barks (%)	树干 Trunk (%)
酸类 Acid	1.16	36.55	31.52	66.37	76.25
苯甲酸 Benzoic acid		36.55	31.52	64.43	
苯甲醛 Benzaldehyde	4.71		38.95	29.16	9.45
植醇 Phytol	16.99	25.62	1.82		
α -红没药醇 α -Bisabolol		0.25	0.11		3.23

除叶以外,在稠李果、茎、皮及树干中均含有苯甲醛,且含量较高,已有文献报道稠李鲜花的挥发油

中苯甲醛的相对含量为 88.4%^[3]。天然苯甲醛是食用香精的主要原料之一,在工业上也是制造染料和香料的原料。目前所使用的苯甲醛通常是以含苦杏仁苷的果仁或天然肉桂油等为原料,经过一定的化学反应人工合成的。而合成产品中常常产生一些有害的副产物^[4],因此在自然界寻找天然苯甲醛是一个理想的获得资源的途径。

同时,在稠李的果和叶中发现了含量很高的植醇。植醇又称叶绿醇或黄烯醇,是一种不饱和的高碳醇,它是合成维生素 E 和维生素 K₁ 的原料。被人体吸收的植醇不易堆积体内,易代谢,对于人体健康不会有不良影响。由于植醇具有能降低胆固醇的作用,能够阻碍动物性胆固醇被人体吸收,所以近年来被称作血管清道夫。另外,在稠李叶、茎及树干中均含有天然强驱虫成分 α -红没药醇,其中以树干中含量最高。本研究也为稠李果、叶的进一步开发和综合利用提供了新的依据。图 2 是植醇的 MS 图谱,其分子量为 296。

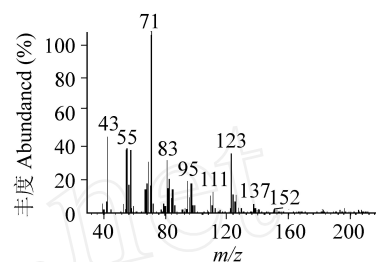


图 2 植醇 MS 谱图

Fig 2 Mass spectra of Phytol

References

- 1 Li Hongjun (李洪军), Meng Xiangying (孟祥颖), Wu Yin (乌 垠). *Chemical Research in Chinese Universities* (高等学校化学研究), 2004, 20 (3): 311~313
- 2 Yu Shilin (于世林), Li Yinwei (李寅蔚). *Analysis Means of Spectrum* (波谱分析方法). Chongqing (重庆): Chongqing University Press (重庆大学出版社), 2000: 196~201
- 3 Zhao Qiuyan (赵秋雁). *Bulletin of Botanical Research* (植物研究), 2003, 23 (1): 91~93
- 4 Yi Fengping (易封萍), Li Weiguang (李伟光), Liu Xiongmin (刘雄民). *Fine Chemicals* (精细化工), 1996, 6 (13): 32~34
- 5 Meng Xiangying (孟祥颖), Guo Liang (郭 良), Yang Ming (杨 明), Li Yuxin (李玉新). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 2003, 31 (6): 689~693

Analysis of the Essential Oils from Fruits, Stems, Leaves, Barks and Trunk Cores of *Prunus padus* Linn.

Zhu Junjie^{1,2}, Meng Xiangying^{*1}, Wu Yin^{*1}, Bao Yongli¹, Li Yuxin¹

¹ (Institute of Genetics and Cytology, Northeast Normal University, Changchun 130024)

² (College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130025)

Abstract The constituents of essential oils from the fruits, stems, leaves, barks and trunk cores of *Prunus padus* Linn. were analyzed by techniques of GC-MS-Computer. For the first time 29, 31, 35, 29 and 21 compounds were identified, respectively from the above five organs, and the identified relative contents of essential oils were 98.14%, 6.96%, 94.34%, 99.16% and 96.73%, respectively. There were differences among some chemical constituents of essential oils from the five positions, but their main constituents were Benzoic Acid and Benzaldehyde. Because the relative content of Benzoic Acid is up to 64.43% in barks, the wood of *Prunus padus* Linn. is natural antiseptic timber. This study provides theoretic basis for the multiple utilization and developments of *Prunus padus* Linn.

Keywords *Prunus padus* Linn., essential oil, gas chromatography-mass spectrometry

(Received 8 May 2005; accepted 2 September 2005)