

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3142.2013.04.026

程忠泉, 义祥辉, 谭东明, 等. 小叶石楠果实中低极性化学成分 GC-MS 分析[J]. 广西植物, 2013, 33(4): 568-570

Cheng ZQ, Yi XH, Tan DM, et al. GC-MS analysis of the low-and-middle polarity components from the fruit of *Photinia parvifolia* [J]. *Guihaia*, 2013, 33(4): 568-570

小叶石楠果实中低极性化学成分 GC-MS 分析

程忠泉¹, 义祥辉¹, 谭东明², 罗星晔³, 杨丹^{1*}

(1. 桂林师范高等专科学校 化学与工程技术系, 广西 桂林 541001; 2. 桂林市产品质量监督检验所, 广西 桂林 541005; 3. 桂林市环境监测中心站, 广西 桂林 541002)

摘要: 采用溶剂提取法从小叶石楠果实中提取低极性化学成分, 并利用气相色谱-质谱仪对果实中的低极性化学成分进行分离和鉴定, 同时用面积归一法测定各成分的相对百分含量。结果表明: 已确认了 25 种成分, 占果实中低极性化学成分的 96.04%, 其主要成分为亚麻酸甲酯(13.11%)、邻苯二甲酸二辛醇酯(10.13%)、角鲨烯(9.19%)、维生素 E(8.67%)、十九烷(8.03%)。所鉴定的化合物多为该种植物中首次发现, 为小叶石楠的进一步开发利用提供了科学依据。

关键词: 小叶石楠果实; 低极性成分; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: Q946.8 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2013)04-0568-03

GC-MS analysis of the low-and-middle polarity components from the fruit of *Photinia parvifolia*

CHENG Zhong-Quan¹, YI Xiang-Hui¹, TAN Dong-Ming²,
LOU Xing-Ye³, YANG Dan^{1*}

(1. Department of Chemistry and Engineering, Guilin Normal College, Guilin 541001, China;
2. Guilin Institute of Supervision and Testing on Product Quality, Guilin 541005, China;
3. Guilin Environmental Monitoring Centre, Guilin 541002, China)

Abstract: The low-and-middle polarity chemical constituents were extracted from the fruit of *Photinia parvifolia* by solvent extract and were isolated and identified by GC-MS method. The relative contents of the chemical constituents were determined by area normalization method. 25 compounds were detected and identified which accounted for 96.04% of total low-polarity chemical constituents. And the main low-polarity chemical constituents were (Z,Z,Z)-9,12,15-Octadecatrienoic acid methyl ester(13.11%), Di-n-octyl phthalate(10.13%), All-trans-Squalene(9.19%), Vitamin E(8.67%) and Nonadecane(8.03%). Most compounds were found for the first time in this plant. It would provide scientific support for exploitation and utilization of *P. parvifolia*.

Key words: fruit of *Photinia parvifolia*; low-and-middle polarity chemical constituents; GC-MS

小叶石楠(*Photinia parvifolia*) 又名牛筋木、牛李子、山红子、棒头果、棒梨子等, 系蔷薇科(Rosaceae) 石楠属植物。我国境内共有石楠属植物 40 余种, 《中国中药资源志要》中记载了 10 种石楠属药用植物, 文

献报道多为该属植物的苗木繁殖与园林绿化(陈金法 2012; 王慧 2012), 少数文献报道该属植物成分包括黄酮、三萜、甾体、酚类等化合物(陈谦海 2000; 李媛 2006; 周玉等 2011; 张东明等 2004)。据《中国植

收稿日期: 2012-10-17 修回日期: 2013-01-23

基金项目: 广西高校优秀人才资助计划项目(20111102); 广西教育厅科研发项项目(201106LX694)

作者简介: 程忠泉(1976-) 男, 山东惠民人, 博士, 副教授, 主要从事天然产物化学成分及活性研究 (E-mail) czq-0201@163.com。

* 通讯作者: 杨丹, 博士, 从事药物化学及天然活性成分研究 (E-mail) yangdan8412@163.com。

物志》记载,小叶石楠主要分布于我国西南、华南地区,广西主要分布于全州、资源、三江、钟山,生于海拔 1 000 m 以下低山丘陵灌丛中,其根、枝、叶供药用,有行血止血、止痛功效(李媛等 2004)。另据《广西植物资源名录》记载,其根可用于黄疸、牙痛等。所采样品小叶石楠果实为绿色,成熟为红色至紫色,微甜稍涩,直径 6~8 mm。

目前尚无小叶石楠果实化学成分的研究报道。为寻找该植物中的活性成分,开发利用民族药用资源,本文以广西桂林产小叶石楠果实为研究对象,采用溶剂提取法从中提取低极性部分,并利用 GC-MS 联用技术分析其中的化学成分,为进一步探讨小叶石楠植物化学成分及活性研究提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

小叶石楠于 2011 年 10 月采自广西桂林市九屋乡,经广西师范大学唐绍清教授鉴定为蔷薇科(Rosaceae)石楠属植物小叶石楠(*Photinia parvifolia*)。凭证样本存放于桂林师范高等专科学校化学与工程技术系博士研究室。其果实成熟为红色至紫色,微甜稍涩,直径 6~8 mm,于室温下阴干备用。

1.2 提取

称取小叶石楠干燥果实 20 g,置于 250 mL 单口瓶中,丙酮超声回流提取 3 次,每次 30 min,合并提取液,浓缩回收溶剂,浸膏悬浮于水,乙醚萃取 2 次,每次 30 mL,乙醚层用无水碳酸钠干燥,浓缩得浸膏 0.5 g,取 1 mL 小叶石楠果实挥发油,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。

1.3 仪器及条件

气相色谱-质谱-计算机联用仪(岛津 QP2010,日本岛津公司)。气相色谱条件:石英毛细管柱 Rtx-1 MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm。升温程序:从 40 °C 开始,保持 1 min,以 10 °C/min 升到 250 °C,保持 35 min。进样量 1 μL,分流比为 1:40,载气为 He,柱流量为 1.0 mL/min,进样口温度为 250 °C。质谱条件为 EI 源,电离电压为 70 eV,离子源温度为 200 °C,扫描范围为 20~500 amu,质谱库为 NIST27 和 NIST147。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 27、

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,确认小叶石楠果实挥发油中各组分化学结构,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。

2 结果与分析

经 GC-MS 分析,首次从小叶石楠果实低极性部分中共分离出 40 个化合物,鉴定了其中 25 个,占峰面积的 96.04% (表 1)。已鉴定的成分中,脂肪烃及酯共 18 个,占挥发油总量的 62.32%,是小叶石楠果实低极性化合物主要成分;芳香类化合物 6 个,占挥发油总量的 13.67%,另外还含有较大量的角鲨烯和维生素 E。含量较高的成分是邻苯二甲酸二辛醇酯(Di-n-octyl phthalate, 10.13%),角鲨烯(All-trans-Squalene, 9.19%),维生素 E (Vitamin E, 8.67%),十九烷(Nonadecane, 8.03%),亚麻酸甲酯(Z,Z,Z-9,12,15-Octadecatrienoic acid methyl ester 13.11%)。

3 结论

文献记载小叶石楠根、枝、叶供药用,有行血、止血、止痛功效,用于黄疸、乳痛、牙痛等,植物成分包括黄酮、三萜、酚类等化合物(李媛, 2006),而对小叶石楠果实尚未进行过化学成分的研究,本文首次分析报道了小叶石楠果实的挥发油化学组成。结果表明,小叶石楠果实挥发油中富含脂肪烃及酯、角鲨烯、维生素 E 等成分,所鉴定的化合物多为该种植物中首次发现,可为小叶石楠资源的开发利用、化学成分和活性研究提供科学依据。

参考文献:

- 广西中药资源普查办公室. 1993. 广西中药资源名录[M]. 南宁:广西民族出版社
- 中国药材公司. 1994. 中国中药资源志要[M]. 北京:科学出版社
- 中国科学院中国植物志编辑委员会. 1974. 中国植物志(第 36 卷)[M]. 北京:科学出版社
- 李媛. 2006. 紫荆和小叶石楠的化学成分及生物活性研究[D]. 北京:中国协和医科大学
- Chen JF(陈金法). 2012. Nursery stock breeding and landscaping of *Photinia serrulata*(石楠的苗木繁殖与园林绿化)[J]. *Kexue Zhongyang*(科学种养) 3: 20-21

表 1 小叶石楠果实低极性化学成分

Table 1 Low-and-middle polarity components from the fruit of *Photinia parvifolia*

峰号 Serial number	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	保留时间 Retention time (min)	相对含量 Relative content (%)
1	4-hydroxy-4-methyl-2-Pentanone 4-羟基-4-甲基-2-戊酮	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	3.611	2.78
2	propyl-Benzene 丙苯	C ₉ H ₁₂	120	5.583	0.66
3	1-ethyl-2-methyl-1-Benzene 乙基-2-甲基苯	C ₉ H ₁₂	120	5.730	3.79
4	1,2,3-trimethyl-Benzene 连三甲苯	C ₉ H ₁₂	120	6.273	1.02
5	Indane 二氢茛茝	C ₉ H ₁₀	118	6.907	1.85
6	Naphthalene 萘	C ₁₀ H ₈	128	9.239	1.73
7	Hexadecane 十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226	12.785	0.50
8	Heptadecane 十七烷	C ₁₇ H ₃₆	240	17.765	0.91
9	Octadecane 十八烷	C ₁₈ H ₃₈	254	19.183	2.80
10	2,6,10,14-tetramethyl-Hexadecane 四甲基十六烷	C ₂₀ H ₄₂	282	19.337	1.76
11	Nonadecane 十九烷	C ₁₉ H ₄₀	268	20.440	8.03
12	Hexadecanoic acid methyl ester 棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	20.564	5.49
13	(Z,Z,Z)-9,12,15-Octadecatrienoic acid methyl ester 亚麻酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	22.372	13.11
14	Phytol 叶绿醇	C ₂₀ H ₄₀ O	296	22.614	4.62
15	Octadecanoic acid methyl ester 硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	22.720	4.90
16	Heneicosane 二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	296	24.477	0.55
17	Palmitic acid beta.-monoglycerid 棕榈酸单甘油酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₄	330	25.982	0.70
18	Di-n-octyl phthalate 邻苯二甲酸二辛醇酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	26.323	10.13
19	1-Nonadecene 1-十九烷烯	C ₁₉ H ₃₈	266	26.916	0.71
20	All-trans-Squalene 角鲨烯	C ₃₀ H ₅₀	410	28.673	9.19
21	Nonacosane 二十九烷	C ₂₉ H ₆₀	408	29.399	4.27
22	1-bromo-Tetracosane 1-溴-二十四烷	C ₂₄ H ₄₉ Br	416	30.663	2.98
23	10-Nonadecanol 10-十九烷醇	C ₁₉ H ₄₀ O	284	31.563	2.63
24	Vitamin E 维生素 E	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430	31.753	8.67
25	1,2-dibromo-Decane 1,2-二溴癸烷	C ₁₀ H ₂₀ Br ₂	298	31.850	2.26

Chen QH(陈谦海). 2000. Supplemental description of three species of *Photinia* Lindl. from Guizhou(贵州石楠属三个种的补记 [J]. *Guihaia*(广西植物) **20**(4):319-322

Feng YF(冯毅凡),Guo XL(郭晓玲),Han L(韩亮). 2006. Study on chemical constituents of volatile oil from *Photinia pyunifolia* Lindl. (瑶药石斑树根挥发性成分 GC-MS 分析) [J]. *J Med & Pharm Chin Minorit*(中国民族医药杂志) **3**:50-51

Li Y(李媛),Zhang DM(张东明),Geng SS(庚石山). 2004. Study on chemical constituents from stem of *Photinia parvifolia* (小叶石楠的化学成分研究) [J]. *Chin Trad Herb Drugs*(中草药) **35**(3):241-242

Shen WX(申万祥),Yao M(姚默),Zhao B(赵兵) et al. 2011. Overview of pharmaceutical research on *Photinia* Lindl(石楠属

药学研究概况 [J]. *Anim Husb Feed Sci*(畜牧与饲料科学), **11**:58-60

Wang H(王慧). 2012. Cultivation technology and management guidelines on *Photinia serrulata*(红叶石楠栽培技术及管理要点) [J]. *Xiandai Horti*(现代园艺) **3**:38-39

Zhang DM(张东明),Li Y(李媛),Geng SS(庚石山). 2004. Glycosides from the stems of *Photinia parvifolia*(小叶石楠中萜类化学成分的研究) [J]. *Nat Prod Res & Dev*(天然产物研究与开发) **16**(6):496-500

Zhou Y(周玉),Ren XM(任孝敏),Wu YZ(吴雨真) et al. 2011. Chemical compositions of the volatile oil extracted from *Photinia serrulata* Lindl by CO₂(超临界 CO₂ 流体萃取石楠叶挥发油化学成分的研究) [J]. *Super Fluid Extr*(农产品加工) **6**:71-73

(上接第 574 页 Continue from page 574)

Manual. [M]. 3rd ed. New York: Cold Spring Harbor Laboratory Press

Tan RX,Zou WX. 2001. Endophytes: a rich source of functional metabolites [J]. *Nat Prod Rep* **18**:448-459

Taniguchi M,Satomura Y. 1970. Isolation of viridicatin from *Penicillium crustosum* and physiological activity of viridicatin and its 3-carboxymethylene derivative on microorganisms and plants [J]. *Agric Biol Chem* **34**(4):506-510

Yang TQ,Di YT,He HP et al. 2011. Further alkaloids from the fruits of *Daphniphyllum longracemosum* [J]. *Helv Chim Acta*, **94**:397-403

Yu K, Ren B, Wei JL, et al. 2010. Verrucosidinol and verrucosidinol acetate, two pyrone-type polyketides isolated from a marine derived fungus *Penicillium aurantiogriseum* [J]. *Mar Drugs* **8**:2744-2754