

文章编号:1001-6880(2007)05-0819-03

古墓中胡杨心材的挥发性化学成分

罗建蓉^{1,2},蒋洪恩³,赵友兴^{1*},刘玉清¹,钱金粦²¹中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室,昆明 650204;²云南大理学院药学院,大理 671000; ³中国科学院植物研究所,北京 100093

摘要:利用 GC-MS 联用技术分析了古墓中 2000 多年前胡杨(*Populus euphratica*)心材的挥发性化学成分,并应用色谱峰面积归一化法计算了各成分的相对含量。共分析确认了 31 种挥发性成分,主要为倍半萜类化合物和酯类化合物。

关键词:胡杨;挥发性化学成分;气相色谱-质谱联用

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

Volatiles from the Heartwood of *Populus euphratica* in Ancient Tomb

LUO Jian-rong^{1,2}, JIANG Hong-en³, ZHAO You-xing^{1*}, LIU Yu-qing¹, QIAN Jin-fu²

¹State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; ²Department of Pharmacology, Dali University, Dali 671000, China; ³Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100093, China

Abstract: The volatiles from over 2000 year-preserved heartwood of *Populus euphratica* in ancient tomb were analyzed by GC-MS, and the relative content of each component was determined by area normalization. Forty-eight peaks were separated and thirty-one compounds were identified. The major constituents of the volatiles were sesquiterpenoids and esters.

Key words: *Populus euphratica*; volatiles; GC-MS

杨柳科杨属植物胡杨(*Populus euphratica*)是一种能在贫瘠的盐碱地上生长的树种,在我国主要分布于西北的沙漠地区^[1]。国外研究者曾报道过从杨属植物中分离得到腺苷、黄酮类、糖苷类等化学成分^[2-4]。目前,在国内外尚未见有关胡杨挥发性化学成分的研究报道。植物体及其化学成分在埋藏沉积期间可能会经历各种物理的、生物的和化学(如氧化、还原和异构化)的变化^[5-7],部分成分仍保留一定的稳定性,研究者曾报道过上新世、中新世和始新世植物中保留的萜类、黄酮类、甾体化合物和其它化学成分^[7-12]。我们对从新疆沙漠古墓中发现的形态保存完好的 2000 多年前的胡杨木材进行化学研究,探讨其有机化学成分组成和结构的稳定性,为化合物的可能变化途径及古代胡杨的鉴定提供重要的化学信息和佐证。本文报道了利用气相色谱-质谱联用技术分析古墓中胡杨心材的挥发性化学成分。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

胡杨古木材于 2004 年 9 月采自中国新疆吐鲁番洋海墓地,标本保存在中国科学院植物研究所古植物室(编号:M8-3),由蒋洪恩博士鉴定为杨柳科杨属植物胡杨;分析仪器为美国 Agilent Technologies 公司 HP6890GC/5973MS 气相色谱-质谱联用仪。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

胡杨古木材 37 g 经粉碎后采用甲醇热回流三次,合并后减压浓缩至小体积,采用正己烷萃取,将正己烷部分在室温下浓缩干,得到正己烷提取物 0.08 g,备做 GC-MS 分析。

1.2.2 气相色谱-质谱联用仪分析条件

气相色谱条件:HP-5MS 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);柱温 150 °C,停留 3 min,程序升温 3 °C/min,至 240 °C;进样口温度 250 °C;柱前压 100 kPa;进样量 0.10 μL;分流比 15:1;载气为高纯氮气。

质谱条件:电离方式 EI,电子能量 70 eV,传输线温

收稿日期:2006-03-24 接受日期:2006-04-30

基金项目:国家自然科学基金项目(40403014);中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-SW-118)

* 通讯作者 Tel:86-871-5223264;E-mail:yxzhao@mail.kib.ac.cn

度240 °C, 离子源温度240 °C, 质量范围35 ~ 450。采用wileyin. L数据库进行检索, 同时通过面积归一法从总离子流图中计算各成分的相对百分含量。

2 结果与讨论

按上述实验条件进样, 得到胡杨心材中挥发性成分的总离子流图, 共分离出48个峰。对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到质谱图, 经计算机检索wileyin. L数据库并结合文献调研, 共鉴定出31个成分。用峰面积归一化法计算出各成分在挥发性

成分中的相对含量, 结果见表1。

从表1可见, 胡杨心材中的挥发性成分类型主要有倍半萜, 脂肪酸及酯, 邻苯二甲酸酯, 菲, 长链烷烃及烷酮。已鉴定出的31种化合物的含量占化合物检出总量的64.58%, 其中倍半萜类化合物占29.03%。蒈烯可作为埋藏高等植物的分子标志^[13], 其形成有可能基于松香烷型二萜的芳构化、脱烷基作用及异构化产生^[14,15]。本文报道的胡杨挥发性成分对古墓中植物挥发性成分保存的理解提供了化学基础。

表1 古墓中2000多年前胡杨心材的挥发性化学成分

Table 1 Volatiles from over 2000 year-preserved heartwood of *Populus euphratica*

序号 No.	保留时间 <i>t_R</i> (min)	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对含量 Relative content (%)
1	1.85	2-十一烷酮 2-Undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	0.45
2	2.27	α-胡椒烯 α-Copaene	C ₁₅ H ₂₄	1.22
3	2.60	β-石竹烯 β-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	1.97
4	2.86	α-石竹烯 α-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.76
5	3.00	2-十三烷酮 2-Tridecanone	C ₁₃ H ₂₆ O	2.86
6	3.20	α-紫穗槐烯 α-Murolene	C ₁₅ H ₂₄	3.98
7	3.41	δ-杜松烯 δ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	6.96
8	3.54	荜澄茄油烯 Cubenene	C ₁₅ H ₂₄	0.73
9	3.74	花椒叔醇 Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.34
10	4.72	(+)荜澄茄油烯 (+) Cubenene	C ₁₅ H ₂₄	0.75
11	4.92	α-杜松醇 α-Cadinol	C ₁₅ H ₂₄	0.97
12	8.92	邻苯二甲酸二异丁酯 Isobutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.64
13	10.18	十六烷酸甲酯 Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.20
14	11.17	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	7.47
15	11.54	十六烷酸 Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.46
16	14.93	(S)-2,3,4,4a,9,10-六氢-1,4a-二甲基-7-异丙基菲 (S)-2,3,4,4a,9,10-hexahydro-1,4a-dimethyl-7-isopropylphenanthrene	C ₁₉ H ₂₆	0.32
17	15.61	十六烷酸乙酯 Hexadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2.62
18	15.76	正二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	3.83
19	16.42	4b,5,6,7,8,8a,9,10-八氢-4b,8-二甲基-2-异丙基菲 4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydro-4b,8-dimethyl-2-isopropylphenanthrene	C ₁₉ H ₂₈	1.48
20	17.11	双异丙基联二苯 Bis(1-methylethyl)-1,1'-biphenyl	C ₁₈ H ₂₂	0.22
21	17.61	9-十八碳烯酸甲酯 9-octadecenoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0.80
22	19.89	(E)-9-十八碳烯酸 (E)-9-octadecenoic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.24
23	20.15	十八碳酸 Octadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.21
24	20.87	蒈烯 Retene	C ₁₈ H ₁₈	0.93
25	21.85	正二十三碳烷 Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	0.39
26	22.55	2-(4-氯苯基)-2,4-二氢-5-甲基-4-(1-甲基乙叉基)-3H-吡唑-3-酮 2-(4-Chlorophenyl)-2,4-dihydro-5-methyl-4-(1-methylethylidene)-3H-pyrazol-3-one	C ₁₃ H ₁₃ OCl	0.25
27	23.46	脱氢松香酸 Dehydroabietic acid	C ₂₀ H ₂₈ O ₂	0.20
28	25.17	二十四碳烷 Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	0.47
29	27.08	二十五碳烷 Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	1.31
30	29.62	二十二烷酸甲酯 Docosanoic acid, methyl ester	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	0.82
31	32.06	邻苯二甲酸二异辛酯 Isooctyl phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	2.78

致谢:中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室仪器分析组提供GC-MS 测试。

参考文献

- 1 Yu CJ, Wang YQ, Shen X. Construction of cDNA library from *Populus euphratica*. *Forestry Studies in China*, 2003, 5: 7-9.
- 2 Strnad M, Hanuš J, Vaněk T, et al. Meta-topolin, a highly active aromatic cytokinin from Poplar leaves (*Populus canadensis* Moench. , CV. Robusta). *Phytochemistry*, 1997, 45: 213-218.
- 3 Erickson RL, Pearl IA, Darling SF. Populoside and grandidentoside from the bark of *Populus grandidentata*. *Phytochemistry*, 1970, 9: 857-863.
- 4 Pearl IA, Darling SF. Phenolic extractives of the leaves of *Populus balsamifera* and of *P. trichocarpa*. *Phytochemistry*, 1971, 10: 2844-2847.
- 5 Kok MD, Rijpstra WIC, Robertson L, et al. Early steroid sulfoxidation in surface sediments of a permanently stratified lake (Ace Lake, Antarctica). *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 1425-1436.
- 6 Rushdi AI, Ritter G, Grimalt JO, et al. Hydrous pyrolysis of cholesterol under various conditions. *Org Geochem*, 2003, 34: 799-812.
- 7 Zhao YX, Li CS, Luo XD, et al. A new tricyclic 6-7-5-ring diterpene from pliocene fossil *Tsuga dumosa*. *Heterocycles*, 2004, 63: 861-864.
- 8 Otto A, White JD, Simoneit BRT. Natural product terpenoid in Eocene and Miocene conifer fossils. *Science*, 2002, 297: 1543-1545.
- 9 Niklas KJ, Giannasi DE. Angiosperm paleobiochemistry of the Succor Greek Flora (Miocene) Oregon. *Amer J Bot*, 1978, 65: 943-952.
- 10 Niklas KJ, Giannasi DE. Geochemistry and thermolysis of flavonoids. *Science*, 1977, 196: 877-878.
- 11 Zhao YX(赵友兴), Li CS(李承森), Luo XD(罗晓东), et al. Steroids from pliocene-fossil *Pinus armandii*. *Chin J Org Chem*(有机化学), 2005, 25: 1100-1102.
- 12 Zhao YX, Li CS, Luo XD, et al. Three new urea derivatives from pliocene-fossil *Pinus armandii*. *Helvetica Chimica Acta*, 2005, 88: 325-329.
- 13 Wakeham SG, Schaffner C, Gifer W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments. II. Compounds derived from biogenetic precursors during early diagenesis. *Geochim Cosmochim Acta*, 1980, 44: 415-419.
- 14 Bastow TP, Singh RK, Vanaarssen BGK, et al. 2-Methylretene in sedimentary material: a new higher plant biomarker. *Org Geochem*, 2001, 32: 1211-1217.
- 15 Heppenheimer H, Steffens K, Püttmann W, et al. Comparison of resinite-rearated aromatic biomarker distributions in Cretaceous-Tertiary coals from Canada and Germany. *Org Geochem*, 1992, 18: 273-287.

(上接第 803 页)

- 4 Zhang YM(张玉梅), Tan NH(谭宁华), Huang HQ(黄火强), et al. 墨西哥落羽杉中三个活性双黄酮研究. *Acta Botanica Yunnanica*(云南植物研究), 2005, 27: 107-110.
- 5 Pan XL, Tan NH, Zeng GZ, et al. Amentoflavone and its derivatives as novel natural inhibitors of human Cathepsin B. *Bioorg Med Chem*, 2005, 13: 5819-5825.
- 6 Barbera O, Sanz JF, Parareda JS, et al. Further flavonol glycosides from *Anthonallis onobrychiodae*. *Phytochemistry*, 1986, 25: 2361-2365.
- 7 Yu DQ(于德泉), Yang JS(杨峻山). *Handbook of Analytical Chemistry*, 7 Fascicule. Beijing: Chemistry Industry Press, 1999. 902.
- 8 Pistelli L, Cammilli A, Manunta A, et al. Triterpenoid saponins and flavonoid glycosides from *Bupleurum falcatum* subsp. *ceratum*. *Phytochemistry*, 1993, 33: 1537-1539.
- 9 Matsuda N, Sato H, Yaoita Y, et al. Isolation and absolute structures of the neolignan glycosides with the enantiometric aglycones from the leaves of *Viburnum awabuki* K. Koch. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44: 1122-1123.
- 10 Matsuda N, Kikuchi M. Studies on the constituents of *Loniceria* species. X. Neolignan glycosides from the leaves of *Loniceria gracilipes* var. *glandulosa* Maxim. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44: 1676-1679.
- 11 Bi YF(毕跃峰), Zheng XK(郑晓珂), Liu HM(刘宏民), et al. 马尾松松针化学成分的研究. *Acta Pharm Sin*(药学学报), 2001, 36: 832-835.