

## 日本花柏鲜叶挥发油的化学成分

张姗姗, 吴建勋, 李鹏, 叶红翠, 孙若琼, 张小平<sup>①</sup>

(安徽师范大学 安徽省重要生物资源保护与利用研究重点实验室)

生物环境与生态安全安徽省高校重点实验室, 安徽 芜湖 241000)

**Chemical components in essential oil from fresh leaf of *Chamaecyparis pisifera*** ZHANG Shan-shan, WU Jian-xun, LI Peng, YE Hong-cui, SUN Ruo-qiong, ZHANG Xiao-ping<sup>①</sup> (The Key Laboratory of Conservation and Employment of Biological Resources of Anhui Province, The Key Laboratory of Biotic Environment and Ecological Safety of College in Anhui Province, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2009, 18(1): 94–96

**Abstract:** The essential oil was extracted from fresh leaf of *Chamaecyparis pisifera* (Sieb. et Zucc.) Endl. using steam distillation. Chemical components in the essential oil were identified by GC-MS and their relative contents were determined by peak area normalization. The results show that the extraction rate of the essential oil is 0.23%, and fifty-four compounds in the essential oil are identified. The main chemical components are cedrol, 3,5-dimethyl-4-benzyl-isoxazole, ( $5\alpha$ )-*D*-homoandrostan-17a-one, etc., and their relative contents are 32.32%, 11.31% and 5.64%, respectively.

**关键词:** 日本花柏; 挥发油; 气相色谱-质谱联用; 化学成分; 鉴定; 相对含量

**Key words:** *Chamaecyparis pisifera* (Sieb. et Zucc.) Endl.; essential oil; GC-MS; chemical component; identification; relative content

中图分类号: R284.1; Q946.85 文献标志码: A 文章编号: 1004-0978(2009)01-0094-03

日本花柏[*Chamaecyparis pisifera* (Sieb. et Zucc.) Endl.]是柏科(Cupressaceae)扁柏属(*Chamaecyparis* Spach)常绿乔木, 树高可达50 m, 胸径达100 cm, 原产于日本<sup>[1]</sup>。日本花柏木材坚韧耐用、耐朽性强、纹理美观, 是用于器具制造、建筑、桥梁、造船、车辆、枕木及家具等的理想用材; 此外, 日本花柏的木材富含纤维素, 是造纸的优良原料。1935年, 日本花柏作为庭院绿化树种被引入中国, 并广泛种植于淮河以南及长江流域中下游地区。日本花柏对土壤和气候的要求并不十分严格, 不论是在丘陵还是在中高山地均能生长, 是海拔400~1 500 m 地域造林的优良速生树种<sup>[2]</sup>。

作者采用水蒸气蒸馏法提取了日本花柏鲜叶的挥发油, 并利用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS), 结合峰面积归一化法对日本花柏鲜叶挥发油的化学成分及相对含量进行分析, 以期为日本花柏的进一步开发利用提供研究依据。

### 1 材料和方法

#### 1.1 材料

供试的日本花柏[*Chamaecyparis pisifera* (Sieb. et Zucc.) Endl.]鲜叶于2007年3月下旬采自安徽师范大学校园内, 由安徽师范大学张小平教授鉴定。

#### 1.2 方法

1.2.1 挥发油的提取 称取100 g 日本花柏鲜叶, 切碎后置于1 000 mL 烧瓶中, 采用水蒸气蒸馏法蒸馏5 h; 蒸出液按体积比1:1 用乙醚萃取3次; 合并萃取液, 用无水硫酸钠干燥后过滤; 将滤液用旋转蒸发仪蒸发并回收乙醚, 得到具有特殊气味的淡黄色油状物, 质量为0.23 g。

1.2.2 GC-MS 分析 用Agilent 6890N GC/Agilent 5975B MS联用仪(美国安捷伦公司)进行GC-MS分析。

色谱条件: 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<sup>-1</sup>; 进样口温度230 °C, 程序升温, 起始温度60 °C, 保持1 min后, 以5 °C·min<sup>-1</sup>的升温速率升至200 °C, 保持6 min。

质谱条件: EI离子源, 离子源温度230 °C, 四极杆温度150 °C, 辅助通道温度280 °C, 质量扫描范围30~550 amu, 扫描周期1 s。

#### 1.3 数据处理

经过质谱数据系统检索后, 将各色谱峰的质谱裂片图与参考文献[3]进行核对, 从而确定日本花柏叶挥发油中的化学成分; 按照峰面积归一化法计算挥发油中各化学成分的相对含量。

收稿日期: 2008-06-05

基金项目: 安徽省自然科学基金资助项目(050430501); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20060370001); 安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2007A092)

作者简介: 张姗姗(1985—), 女, 安徽六安人, 硕士研究生, 主要从事植物资源利用与保护方面的研究工作。

<sup>①</sup>通讯作者 E-mail: pinghengxu@sina.com.cn

## 2 结果和讨论

利用水蒸气蒸馏法从日本花柏鲜叶中得到具有特殊气味的淡黄色挥发油, 挥发油的提取率为 0.23%。从该挥发油中共鉴定出 54 种化合物, 占挥发油总相对含量的 78.39%, 各成分的相对含量见表 1。由表 1 可见, 日本花柏叶挥发油的化学成分以烯类、烷类和醇类为主, 其中烯类化合物占 34.55%、烷类化合物占 18.18%、醇类化合物占 14.55%。该挥发油中含量最高的成分为柏木醇(cedrol), 相对含量达 32.32%; 3,5-二甲基-4-苄基异噁唑(3,5-dimethyl-4-benzyl-isoxazole)、(5 $\alpha$ )-D-高雄(甾)烷-17a-酮[(5 $\alpha$ )-D-homoandrostan-17a-one]、二-表- $\alpha$ -雪松烯(di- $\alpha$ -cedrene)、(Z)-9-二十三碳烯[(Z)-9-tricosene]和绿叶烯

(patchoulene) 的含量也较高, 相对含量分别为 11.31%、5.64%、4.08%、2.51% 和 2.37%。

在日本花柏鲜叶的挥发油中, 有许多成分具有重要的应用价值。其中的主要成分柏木醇是一种倍半萜醇类化合物, 既能够广泛用于木香、辛香和东方型香精的制造, 也可进一步合成乙酸柏木酯(cedryl acetate)<sup>[4-6]</sup>、甲基柏木醚(cedrol methyl ether)<sup>[7]</sup>和乙基柏木醚(cedryl ethyl ether)<sup>[8]</sup>等香料, 还具有一定的镇静和抗肺癌细胞的作用<sup>[9-10]</sup>。日本花柏叶挥发油中柏木醇的相对含量最高, 具有潜在的开发利用前景。目前, 对日本花柏挥发油中相对含量较高的 3,5-二甲基-4-苄基异噁唑及(5 $\alpha$ )-D-高雄(甾)烷-17a-酮等主要成分的生物活性尚不清楚, 因而, 有关日本花柏叶挥发油的生物活性还有待进一步的实验研究。

表 1 日本花柏鲜叶挥发油的化学成分及相对含量

Table 1 Chemical components and their relative contents in essential oil from fresh leaf of *Chamaecyparis pisifera* (Sieb. et Zucc.) Endl.

编号 No.	保留时间/min Retention time	成分 Component	相对含量/% Relative content
1	3.894	ethylbenzene	0.15
2	4.018	p-xylene	0.14
3	5.190	1R- $\alpha$ -pinene	0.11
4	6.864	3-carene	0.06
5	7.206	1-methyl-4-(1-methylethyl)-benzene	0.04
6	7.311	limonene	0.12
7	8.322	1-nonal	0.09
8	10.908	2,3,3-trimethyl-1,4-pentadiene	0.16
9	11.206	4-methyl-1-(1-methylethyl)-3-cyclohexene-1-ol	0.65
10	11.559	$\alpha,\alpha,4$ -trimethyl-3-cyclohexene-1-methanol	1.25
11	11.739	1-iodo-2-methylundecane	0.15
12	12.217	2,3-dihydro-benzofuran	0.17
13	12.458	benzothiazole	0.37
14	13.227	3,5-dimethyl-1,6-heptadiene	0.02
15	14.108	(1S-endo)-1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol	0.51
16	14.406	3-methyl-5-propyl-nonane	0.12
17	14.462	1,1,7-trimethyl-3a,7-methano-[3aS-(3a $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,9a $\beta$ )]-decahydro-3aH-cyclopentacyclooctene	0.02
18	14.734	3-methoxy-2-thiophenecarboxaldehyde	0.05
19	15.497	1,7,7-trimethyl-tricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane	0.32
20	15.745	1-methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexene	1.24
21	16.874	5-methyl-2-(1-methylethenyl)-[1R-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\alpha$ )]-cyclohexanol	0.09
22	16.979	tetradecane	0.14
23	17.252	pentafluoropropionic acid hexadecyl ester	0.02
24	17.420	(R)-3,5,5,9-tetramethyl-2,4a,5,6,7,8-hexahydro-1H-benzocycloheptene	0.02
25	17.581	caryophyllene	0.80
26	17.872	thujopsene	0.95
27	17.996	17-pentatriacontene	0.06
28	18.431	$\alpha$ -caryophyllene	0.72
29	18.623	N-(4-bromo-n-butyl)-2-piperidinone	0.01
30	19.088	4-methyl-1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-benzene	0.26
31	19.640	allyl tetradecyl oxalic ester	0.02
32	19.814	butylated hydroxytoluene	0.06
33	20.186	nonahexacontanoic acid	0.02

续表1 Table 1 (Continued)

编号 No.	保留时间/min Retention time	成分 Component	相对含量/% Relative content
34	20.700	1,4-ethenyl- $\alpha$ , $\alpha$ ,4-trimethyl-3-(1-methylethyl)-[1R-(1 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\beta$ )]-cyclohexanemethanol	2.03
35	20.930	dodecanoic acid	0.56
36	21.314	methyl-bis(1-methylpropyl)-butanedioic acid ester	0.29
37	21.463	1,5-dimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane	0.02
38	21.538	caryophyllene oxide	0.70
39	21.780	hexadecane	0.10
40	21.997	cedrol	32.32
41	22.152	spiro[4,5]decane	0.58
42	22.598	di- <i>epi</i> - $\alpha$ -cedrene	4.08
43	22.679	3,6,8,8-tetramethyl-[3R-(3 $\alpha$ ,3 $\alpha$ $\beta$ ,7 $\beta$ ,8 $\alpha$ $\alpha$ )]-2,3,4,7,8,8a-hexahydro-1H-3a,7-methanoazulene	1.86
44	23.045	$\alpha$ , $\alpha$ ,4a-trimethyl-8-methylene-[2R-(2 $\alpha$ ,4a $\alpha$ ,8 $\alpha$ $\beta$ )]-decahydro-2-naphthalenemethanol	1.33
45	23.113	patchoulene	2.37
46	23.423	2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene	0.55
47	23.696	bis-(2-methylpropyl)-hexanedioic acid ester	1.04
48	24.856	oxalic acid cyclobutyl hexadecyl ester	0.59
49	25.302	2-hexyl-1-decanol	0.71
50	25.513	seychellene	0.72
51	25.916	1-docosene	0.17
52	29.122	3,5-dimethyl-4-benzyl-isoxazole	11.31
53	29.426	(Z)-9-tricosene	2.51
54	34.766	(5 $\alpha$ )- <i>D</i> -homoandrostan-17a-one	5.64

## 参考文献:

- [1] 安徽植物志协作组. 安徽植物志(第一卷)[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1986; 246.
- [2] 杜有新. 优良速生用材树种日本花柏的研究[J]. 江西林业科技, 1999(3): 9-10.
- [3] 周家驹, 谢桂荣, 严建新. 中药原植物化学成分手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [4] 张正香, 宋红, 张敬铭, 等. 用柏木脑合成乙酸柏木酯的研究[J]. 四川化工与腐蚀控制, 1998, 1(6): 3-4.
- [5] 张绍纯. 用柏木醇合成乙酸柏木酯的工艺研究[J]. 林产化工通讯, 1994(3): 20-22.
- [6] 童娟, 唐健. 乙酸柏木酯的合成研究[J]. 化工技术与开发, 2002, 31(3): 5-7.
- [7] 唐健. 甲基柏木醚的合成与应用研究[J]. 河北化工, 2008, 31(6): 9-10.
- [8] 刘名治, 邹建国, 万邵琥, 等. 用氨基钠还原剂合成香料乙基柏木醚[J]. 精细化工, 1997, 14(3): 10-12.
- [9] Kagawa D, Jokura H, Ochiai R, 等. 用行为药理学方法评价吸入雪松醇的镇静作用及机理[J]. 徐硕, 潘家祜, 译. 国外医药: 植物药分册, 2004, 19(6): 256.
- [10] 蒋继宏, 李晓储, 高雪芹, 等. 侧柏挥发油成分及抗肿瘤活性的研究[J]. 林业科学, 2006, 19(3): 311-315.