

DOI:10.11937/bfyy.201505040

海南大戟乳汁脂溶性成分 GC-MS 分析

田新民, 李洪立, 何云, 洪青梅, 胡文斌

(中国热带农业科学院 热带作物品种资源研究所, 海南 儋州 571737)

摘 要:以海南大戟乳汁为试材,采用冷浸法提取海南大戟乳汁脂溶性成分,利用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术检测其化学成分,分离共得到 24 个化合物,鉴定了其中的 19 个化合物,5 个化合物未定。结果表明:海南大戟乳汁主要脂溶性成分为环阿屯醇、24-亚甲基环木菠萝烷醇、紫薇乙缩醛以及未定化合物 1 和未定化合物 2。

关键词:海南大戟;脂溶性成分;GC-MS 分析

中图分类号:R 284.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2015)05-0138-03

大戟属(*Euphorbia*)许多物种是重要的药用植物,如飞扬草、小飞扬、甘遂、泽漆等,其用药经验在世界各地均有报道,常常用作通便、利尿药物,可用于治疗水肿、结核、牛皮癣、疥疮、无名肿毒等疾患^[1]。近年来研究表明,该属植物还具有抗肿瘤、抗病毒、皮肤刺激等活性,尤其在抗肿瘤方面,体现出了巨大的优势^[2-3]。该属植物所具有的多种活性与其化学成分密切相关,大戟属植物化学成分十分复杂,主要含有二萜酯类、三萜类、甾醇类、黄酮类和酚性成分。

第一作者简介:田新民(1983-),男,博士,助理研究员,研究方向为种质资源。E-mail:tianxm06@lzu.edu.cn.

基金项目:海南省自然科学基金资助项目(312023);农业部品种资源保护资助项目(0313034)。

收稿日期:2014-11-19

海南大戟(*E. hainanensis*)隶属大戟科大戟属,是我国海南岛特有木本植物物种,仅分布在昌江县俄贤岭保护区的石灰岩山顶上,海拔高度 960~1 100 m,分布极为狭窄,种群小,是极为珍稀的资源植物^[4-6]。由于采样困难等原因,目前对其相关研究尚鲜见报道,化学有效成分的研究更是一片空白,海南大戟的主要成分及主要功效都有待解决。化学成分的提取是研究和利用海南大戟这一物种资源的前提和前期基础。现拟通过冷浸法进行脂溶性成分的提取,然后通过气相色谱质谱联用仪(GC-MS)进行分离和鉴定,系统研究其主要化学成分,以期作为资源的创新利用和新药物的研发提供基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试海南大戟(*E. hainanensis*)乳汁采自海南省昌

Study on the Antioxidant Activity of Polysaccharides and Flavonoids in Different Strains of *Polygonatum odoratum*

LI Min¹, XI Guang-sheng¹, LUO Yi-yuan², ZOU Li-li¹

(1. College of Traditional Chinese Medicine, Jilin Agricultural Science and Technology University, Jilin, Jilin 132101; 2. College of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing, Jiangsu 210023)

Abstract: With different strain and different age of *Polygonatum ocloratum* as test materials, *in vitro* antioxidant activities of polysaccharides and flavones from different strains of *Polygonatum odoratum* were investigated by employing both DPPH scavenging assay recovery ability with vitamin C as control. Using IC₅₀ as a comprehensive index to compare of polysaccharides and flavonoids antioxidant capacity *in vitro* for different strains of *Polygonatum odoratum*. The results showed that IC₅₀ value of biennia *Polygonatum odoratum* polysaccharide from different strains was 0.07 mg/mL (vitamin C was 0.05 mg/mL), IC₅₀ value of flavonoids was 0.048 mg/mL (rutin was 0.0062 mg/mL) and the maximum reduction capacity was 1.698, and biennial *Polygonatum odoratum* had the minimum difference compared with control materials. The antioxidant activities of biennial *Polygonatum odoratum* was the best.

Keywords: *Polygonatum odoratum*; polysaccharide; flavonoids; antioxidant activities; different strains

江县俄贤岭自然保护区,地处北纬 $19^{\circ}00.779'$,东经 $109^{\circ}06.836'$,海拔 935 m。无水乙醇保存备用,活体材料保存于中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所南药种质资源圃,由王清隆鉴定。

试剂:无水乙醇、甲醇、乙酸乙酯、石油醚。

仪器:旋转蒸发仪,HP6890/HP5975C GC-MS 联用仪(美国惠普公司)。色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)弹性石英毛细管柱,柱温 50°C (保留 1 min),以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 280°C ,保持 2 min;气化室温度为 250°C ;载气为高纯 He (99.999%);柱前压 7.62 psi,载气流量 1.0 mL/min;进样量 1 μ L;分流比 40:1。离子源为 EI 源;离子源温度为 230°C ;四级杆温度 150°C ;电子能量 70 eV;发射电流 34.6 μ A;倍增器电压 1 871 V;接口温度 280°C ;质量范围 30~550 amu。

1.2 试验方法

1.2.1 脂溶性成分提取 首先从野外收集海南大戟乳汁 5 mL,为防止发生氧化和成分降解,将乳汁放入无水乙醇中保存。将获得的材料在无水乙醇中浸泡 2 d,然后进行旋转蒸馏,蒸馏温度 38°C ,压力 1.5 mbar,转数 360 r/min,待样品蒸干后,加无水乙醇溶解;继续浸泡 1 d 后进行 2 次蒸馏,蒸馏温度 36°C ,压力 2 mbar,转速 380 r/min,待样品蒸干后,加无水乙醇溶解,浸泡 1 d;进行第 3 次蒸馏,蒸馏温度 40°C ,压力 3 mbar,转速 390 r/min,待样品蒸干后得到浸膏。用水或含一定浓度离子的水溶液沉淀得上清液。回收静置过滤后的上清液减压回收乙醇至无醇味。有机溶剂萃取,萃取所用有机溶剂为乙酸乙酯和石油醚。将萃取液蒸干,加甲醇溶解,从蒸馏瓶中洗脱下,密封保存,备用。

1.2.2 GC-MS 分析 用 HP6890/HP5975C GC-MS 联用仪进行分析,获得海南大戟脂溶性成分的总离子流图,结合 NIST05 质谱图库和 WILEY 质谱图库,同时结合相关文献进行图谱分析,定性鉴定各个化学成分;依据总离子流色谱峰的峰面积进行定量分析,求出各化学成分的相对百分含量。

2 结果与分析

通过 GC-MS 分离,共分离得到 24 种脂溶性化合物,其中,乙酸乙酯萃取物中分离得到 16 个,石油醚萃取物中分离得到 15 个,有 7 个化合物为共有成分,5 个化合物尚未鉴定出来。

2.1 乙酸乙酯萃取物 GC-MS 分析

由图 1、表 1 可知,海南大戟乳汁的乙酸乙酯萃取物,共分离得到 16 个化合物,鉴定 14 个,占色谱总馏分出峰面积的 71.145%。海南大戟乳汁中脂溶性成分($>5\%$)以环阿屯醇(Cycloartenol)、24-亚甲基环木菠萝烷醇(24-methylene cycloartanol)、未定 1 和未定 2 为主,其中,

环阿屯醇的含量为 39.933%,24-亚甲基环木菠萝烷醇的含量为 21.532%。未定 1 的含量为 15.113%,未定 2 的含量为 13.742%。

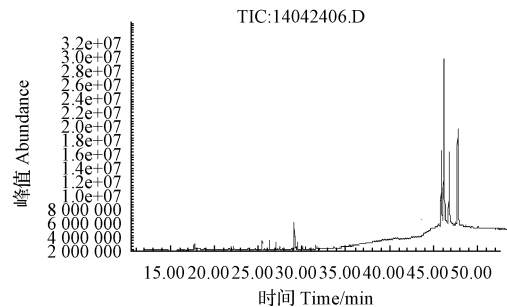


图 1 海南大戟乳汁乙酸乙酯萃取物脂溶性成分总离子流

Fig. 1 Total ion chromatography of *Euphorbia hainanensis* latex ethyl acetate extraction

表 1 海南大戟乳汁乙酸乙酯萃取物中的脂溶性成分

Table 1 Liposoluble constituents of ethyl acetate extraction of *Euphorbia hainanensis* latex

峰号	保留时间/min	化合物	分子式	相对分子量	含量/%
1	17.74	酞酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	0.764
2	18.89	2,4-二叔丁基苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O	206	0.234
3	21.92	β -姜黄酮	C ₁₅ H ₂₂ O	218	0.231
4	25.48	异丁基邻苯二甲酸酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.931
5	26.34	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.850
6	27.08	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.968
7	27.42	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.344
8	29.13	油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	2.494
9	29.22	甲基-11-十八碳烯酸(油酸)	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	0.301
10	29.52	硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	0.682
11	30.06	亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	0.112
12	30.13	油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310	0.262
13	45.17	未定 1			15.113
14	45.51	环阿屯醇	C ₃₀ H ₅₀ O	426	39.933
15	45.98	未定 2			13.742
16	46.97	24-亚甲基环木菠萝烷醇	C ₃₁ H ₅₂ O	440	21.532

2.2 石油醚萃取物 GC-MS 分析

由图 2、表 2 可知,海南大戟乳汁的石油醚萃取物共分离得到 15 个化合物,鉴定 10 个,占色谱总馏分出峰面

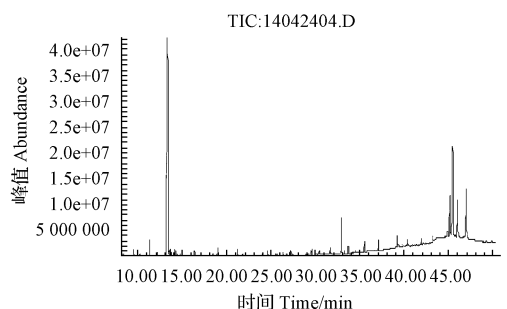


图 2 海南大戟乳汁石油醚萃取物脂溶性成分总离子流

Fig. 2 Total ion chromatography of *Euphorbia hainanensis* latex petroleum ether extraction

积的 86.49%,有 7 个化合物在乙酸乙酯萃取物中被检测到。海南大戟乳汁石油醚萃取物主要脂溶性成分(>5%)为紫薇乙缩醛、环阿屯醇、24-亚甲基环木菠萝烷醇、未定 1 和未定 2,其中,紫薇乙缩醛含量为 57.216%,环阿屯醇含量为 15.304%;24-亚甲基环木菠萝烷醇的含量为 6.803,未定 1 的含量为 6.143%,未定 2 的含量为 5.084%。

表 2 海南大戟乳汁石油醚萃取物中的脂溶性成分

Table 2 Liposoluble constituents of petroleum ether extraction of *Euphorbia hainanensis* latex

峰号	保留时间/min	化合物	分子式	相对分子量	含量/%
1	9.52	1,1-二氧基乙烷	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	174	0.459
2	11.31	未定 3			1.102
3	13.27	紫薇乙缩醛	C ₁₂ H ₂₆ O ₂	202	57.216
4	19.02	未定 4			0.528
5	21.19	未定 5			0.653
6	26.34	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.243
7	27.08	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.250
8	29.52	硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	0.227
9	30.40	棕榈酸丁酯	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	0.217
10	32.91	油酸丁酯	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338	2.543
11	33.24	硬脂酸丁酯	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340	0.169
12	45.17	未定 1			6.143
13	45.51	环阿屯醇	C ₃₀ H ₅₀ O	426	15.304
14	45.98	未定 2			5.084
15	46.97	24-亚甲基环木菠萝烷醇	C ₃₁ H ₅₂ O	440	6.803

3 讨论

通过 GC-MS 检测,海南大戟乳汁脂溶性成分共分离到 24 种化合物,其中 19 种化合物已被鉴定,5 种化合物未定。未定化合物 1 和未定化合物 2 在乙酸乙酯和石油醚萃取物中分别被检测到,保留时间都为 45.17 h

和 45.98 h,因此其是完全相同的 2 种化合物。海南大戟乳汁脂溶性成分含量较大的为紫薇乙缩醛、环阿屯醇、24-亚甲基环木菠萝烷醇、未定 1 和未定 2。环阿屯醇是甾醇类化合物的前体物质,而甾醇是植物体内构成细胞膜的成分之一,也是多种激素、维生素 D 及甾族化合物合成的前体,可以推测海南大戟含有大量的甾醇类化合物;24-亚甲基环木菠萝烷醇最早由 Williams 从葡萄柚的果皮中分离得到,国内已经从金毛狗脊和油桐叶中分离到该物质^[7-8],化学活性研究结果表明,该物质具有很好的抗氧化活性^[9];未定成分 1 和未定成分 2 的含量都比较高,但其化学结构还不确定,很有必要对其进行进一步的分离和鉴定,彻底研究其化学结构和生物活性。

参考文献

- [1] 南京中医药大学. 中华本草[M]. 上海:上海科技出版社,2006.
- [2] 张蓓蓓,戴源,廖志新. 大戟属植物的化学成分及药理活性研究进展[J]. 东南大学学报,2010,29(1):99-106.
- [3] 史海明,闵知大,屠鹏飞,等. 中国大戟属植物中二萜成分的化学及生物活性[J]. 化学进展,2008(20):375-385.
- [4] 李秉滔,邱华兴,马金双,等. 中国植物志大戟科[M]. 北京:科学出版社,1994:67-68.
- [5] 邢福武,吴德邻,李泽贤,等. 海南岛特有植物的研究[J]. 热带亚热带植物学报,1995,3(1):1-12.
- [6] 张荣京,秦新生,陈红锋,等. 海南俄贤岭石灰岩山地海南大戟灌丛群落研究[J]. 广西植物,2007,27(5):725-729.
- [7] 吴琦,杨秀伟,杨世海,等. 金毛狗脊的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发,2007(19):240-243,302.
- [8] 王兆玉,陈飞龙,梁文丰,等. 小油桐叶石油醚萃取物的 GC-MS 分析[J]. 中药材,2009,32(7):1077-1079.
- [9] 曾佑玲,吉庆发,易琼,等. 向日葵叶抗氧化成分 24-亚甲基环木菠萝烷醇的分离提取[J]. 中兽医医药杂志,2010(2):40-41.

The GC-MS Analysis of Fat-soluble Components for *Euphorbia hainanensis* Latex

TIAN Xin-min, LI Hong-li, HE Yun, HONG Qing-mei, HU Wen-bin

(Tropical Crops Genetic Resources Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Danzhou, Hainan 571737)

Abstract: The liposoluble constituents were extracted by cold-soak extraction, and GC-MS was used to analyze their chemical composition. The analysis results showed that 24 compounds were extracted from the latex of *Euphorbia hainanensis* and 19 compounds were identified. Of these compounds, Lageracetal, Cycloartenol, 24-methylene cycloartenol, unidentified 1 and unidentified 2 were the main components which accounted for more than 5% of the total constituents.

Keywords: *Euphorbia hainanensis*; liposoluble constituents; GC-MS analysis