

中平树根部脂溶性成分的 GC-MS 分析* Analysis of Liposoluble Components from *Macaranga denticulata* (Bl.) Muell.-Arg. by GC-MS

黄建猷¹, 卢文杰^{1,2**}, 谭晓¹, 陆国寿¹, 黄周锋¹

HUANG Jian-you¹, LU Wen-jie^{1,2}, TAN Xiao¹, LU Guo-shou¹, HUANG Zhou-feng¹

(1. 广西中医药研究院, 广西南宁 530022; 2. 广西中药质量标准研究重点实验室, 广西南宁 530022)

(1. Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning, Guangxi, 530022, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要:【目的】研究中平树根部的脂溶性化学成分, 为其药用资源的进一步开发利用提供科学依据。【方法】采用硅胶柱层析法对脂溶性成分进行分离, 甲酯化后再通过气相色谱-质谱-计算机联用技术对其进行分析和鉴定。【结果】分离出 30 个组分, 确认了其中的 21 个成分。【结论】分离得到的脂溶性成分主要为脂肪酸类化合物, 所有成分均为首次在该植物中分离鉴定出。

关键词: 中平树 气相色谱-质谱-计算机联用技术 脂溶性成分

中图分类号: O629.9 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2015)02-0153-03

Abstract:【Objective】The liposoluble components from *Macaranga denticulata* (Bl.) Muell.-Arg. were studied in order to provide the scientific basis for the further development and utilization of this medicinal resource. 【Methods】Liposoluble components from *Macaranga denticulata* (Bl.) Muell.-Arg. were isolated by silica gel column chromatography, and then the isolated liposoluble components were analyzed by GC-MS-DS technique after methyl esterification. 【Results】30 components were separated and 21 of them were identified. 【Conclusion】Fatty acids were major chemical constituents of these liposoluble components. All the compounds were isolated and identified from this plant for the first time.

Key words: *Macaranga denticulata* (Bl.) Muell.-Arg., GC-MS-DS, liposoluble components

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20150401.005

0 引言

【研究意义】中平树 (*Macaranga denticulata* (Bl.) Muell.-Arg.) 为大戟科植物, 又名血桐、糠皮树、赖麻、劳麻, 分布于广东、海南、广西、贵州、云南、西藏等地, 其中, 广西中平树资源丰富, 主要分布于宁明、龙州、邕宁、武鸣、马山、那坡、东兰等地^[1]。中平树味苦, 性凉; 归肝、胃经; 其根具有清热利湿、退黄的功效, 主要用于治疗黄疸型肝炎和胃脘疼痛^[2], 广西民间主要用其根部治疗黄疸型肝炎方面的疾病, 应用前景广阔, 是一种值得深入开发和利用的中药资源。

收稿日期: 2014-09-13

修回日期: 2014-10-15

作者简介: 黄建猷(1981-), 男, 助理研究员, 主要从事天然产物化学成分研究。

* 广西中药质量标准重点实验室系统性研究课题(桂中重系 201307)资助。

** 通讯作者: 卢文杰(1957-), 男, 主任药师, 主要从事天然产物化学成分研究, E-mail: luwenjie0771@163.com。

【前人研究进展】目前,对中平树的研究主要集中在植物种子化学成分^[3]及生药学^[4]方面。【本研究切入点】到目前为止,对中平树根化学成分的研究在国内外尚未见有报道。【拟解决的关键问题】利用气相色谱-质谱-计算机联用技术(GC-MS-DS)对中平树药材根部的脂溶性成分进行分析鉴定。

1 材料与方法

1.1 材料

中平树药材采自广西马山县,由广西中医药研究院何开家主任中药师鉴定为中平树(*Macaranga denticulata* (Bl.) Muell. -Arg.)。仪器为美国 Agilent Technologies 公司 HP6890GC/5973MS 气相色谱-质谱联用仪。石油醚、乙酸乙酯、甲醇等试剂均为国产 AR 级。

1.2 方法

1.2.1 脂溶性成分的提取与分离

将中平树药材置阴凉处风干,粉碎,称取 12 kg,加 95%乙醇加热回流提取,过滤,滤液浓缩,得浸膏 680 g;浸膏分别使用石油醚(60~90℃)及乙酸乙酯提取,分别得石油醚部位 10 g,乙酸乙酯部位 110 g。

取乙酸乙酯部位 102 g,经硅胶层析柱分离,依次用石油醚(60~90℃)-乙酸乙酯(V:V:95:5→90:10→80:20→70:30)梯度洗脱,收集得 265 个流份,每份 500 mL,第 1~24 流份为半固体油状物,备用。

分别取石油醚部位及乙酸乙酯部位的半固体油状物各 500 mg,合并,混匀,称取 127 mg 进行甲基

化^[5,6]:将样品置于 100 mL 具塞烧瓶中,加石油醚(60~90℃)-苯(V:V:1:1)20 mL 使其溶解,并加入 0.4 mol/L KOH-MeOH 溶液 10 mL,摇匀,于 50℃恒温水浴 30 min,停止加热,加入纯净水 20 mL,振摇,静置分层,取上清液,上清液加入无水硫酸钠脱水后过滤,滤液作为 GC-MS 分析试样。

1.2.2 GC-MS 条件

GC 条件:HP-5MS 石英毛细管柱(30 mm×0.25 mm×0.25 μm);柱温:起始温度 150℃,程序升温 3℃/min 至 260℃,保持 40 min;柱流量为 1.0 mL/min;进样口温度 250℃;柱前压 100 kPa;进样量 1.0 μL;分流比 10:1;载气为高纯氦气。

MS 条件:电离方式 EI;电子能量 70 eV;传输线温度 250℃;离子源温度 230℃;溶剂延迟 5 min;四极杆温度 150℃;质量范围 35~500 amu;色谱峰面积归一化法计算各主要成分的相对含量。采用 wiley7n.l 标准谱库计算机检索定性。

2 结果与分析

通过对样品的总离子流(TIC)图(图 1)进行分析,经质谱数据库的检索和比对,并按面积归一化法测得各组分的相对百分含量,结果如表 1 所示,脂溶性成分的主要化学成分为不饱和脂肪酸类和甾醇类化合物,含量较高的成分为 γ-谷甾醇(17.40%),其次为棕榈酸(13.35%)、十八碳烯酸(13.32%)、十八碳烯二酸(10.87%)。

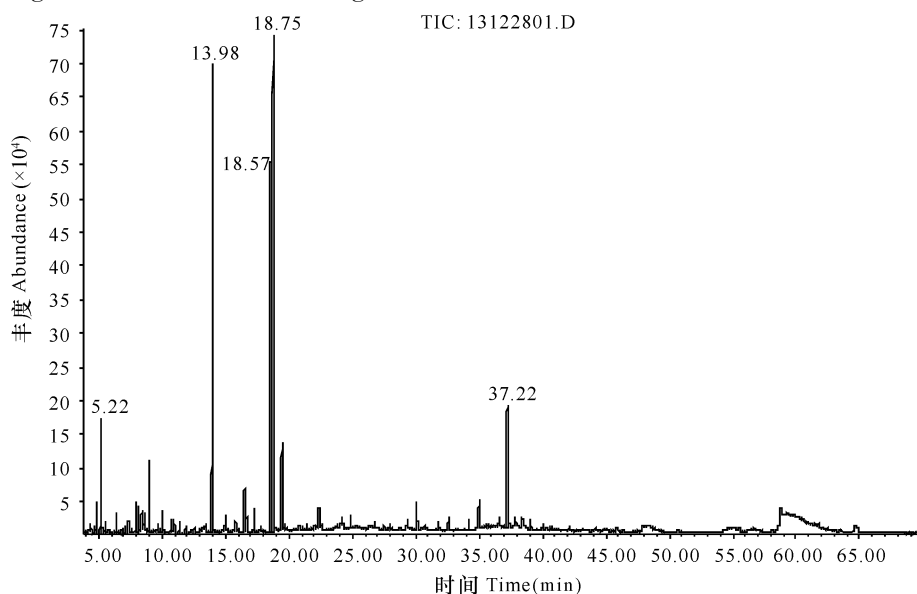


图 1 样品的总离子流(TIC)

Fig. 1 TIC of sample

表 1 中平树脂溶性成分的 GC-MS-DS 分析结果

Table 1 Liposoluble constituents of *Macaranga denticulata* (Bl.) Muell. -Arg. analyzed by GC-MS-DS

序号 No.	时间 Time(min)	化合物 Compounds	分子式 Formular	相似度 Similarity(%)	百分含量 Relative content(%)
1	5.22	月桂酸 Dodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	97	2.68
2	8.13	对甲氧基肉桂酸 p-Methoxycinnamic acid	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	98	0.86
3	8.97	肉豆蔻酸 Tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	98	1.65
4	11.35	十五烷酸 Pentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	98	0.40
5	13.40	9-十六碳烯酸 9-Hexadecenoic acid	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	93	0.20
6	13.98	棕榈酸 Palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	99	13.35
7	16.67	十七烷酸 Heptadecanoic acid	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	94	0.45
8	18.57	十八碳烯二酸 Linoleic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	99	10.87
9	18.75	十八碳烯酸 Oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	99	13.32
10	19.45	十八烷酸 Stearic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	99	2.46
11	24.88	二十烷酸 Arachidic acid	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	98	0.84
12	30.10	二十二烷酸 n-Docosanoic acid	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	99	1.24
13	32.59	二十三烷酸 Tricosanoic acid	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	96	0.57
14	34.99	二十四烷酸 Tetracosanoic acid	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	99	1.30
15	37.22	角鲨烯 Squalene	C ₃₀ H ₄₈	95	4.29
16	37.34	二十五烷酸 Pentacosanoic acid	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	94	0.78
17	40.02	二十六烷酸 Eicosanoid	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	94	0.55
18	48.20	维生素 E Vitamin E	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	95	2.95
19	54.93	菜油甾醇 Campesterol	C ₂₈ H ₄₈ O	95	2.32
20	58.83	γ-谷甾醇 γ-Sitosterol	C ₂₉ H ₅₀ O	99	17.40
21	64.77	豆甾-4-烯-3-酮 Stigmast-4-en-3-one	C ₂₉ H ₄₈ O	93	0.90

3 结论

通过气相色谱-质谱-计算机联用技术分析鉴定, 从中平树根部乙醇提物的石油醚部位和乙酸乙酯部位的脂溶性成分中检出 30 个组分, 鉴定并确认了其中的 21 个成分, 从分析结果可知, 分离得到的脂溶性成分主要为脂肪酸类化合物, 且为首次从该植物中分离鉴定。其中, 十八碳烯二酸(10.87%) 俗称亚油酸, 具有抑制癌症和肿瘤的形成、改善免疫功能、降低胆固醇等作用, 是治疗动脉粥样硬化药物的原料, 可用于治疗与预防动脉粥样硬化症^[7], 也可作为降血脂药。而维生素 E(2.95%) 具有抗氧化活性, 作为营养补充剂及抗氧化剂应用于医药、食品、饲料及化妆品领域; 同时维生素 E 也称为生育酚, 作为性激素使用^[8]。可见中平树药材中的脂溶性成分具有一定的开发利用价值, 本研究为中平树药用资源的进一步开发和利用提供了科学依据。

参考文献:

[1] 广西壮族自治区中医药研究所编. 广西药用植物名录 [M]. 南宁: 广西人民出版社, 1986: 194.
Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences. List of Medicinal Plants in Guangxi [M]. Nanning: Guangxi People's Publishing House, 1986: 194.

[2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草(第四册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 826-827.
State Administration of Traditional Chinese Medicine of China. The Chinese Materia Medica (Fourth) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press,

1999: 826-827.

[3] 喻学俭, 王惠英, 张继跃, 等. 五种大戟科植物种子的脂肪酸的结构鉴定 [J]. 植物学报(英文版), 1991, 33(3): 199-205.
Yu X J, Wang H Y, Zhang J Y, et al. Structural determination of fatty acid components in the seed oils of five species of euphorbiaceae [J]. Acta Botanica Sinica, 1991, 33(3): 199-205.

[4] 韦松基. 广西产四种中药的根生药学鉴定 [J]. 广西中医药, 1992, 15(1): 36-39.
Wei S J. The pharmacognostic identification for the roots of four traditional Chinese medicine productions in Guangxi [J]. Guangxi Journal of Traditional Chinese Medicine, 1992, 15(1): 36-39.

[5] 陈家源, 谭晓, 卢文杰, 等. 田皂角中的脂溶性成分分析 [J]. 广西科学, 2011, 18(3): 226-227, 232.
Chen J Y, Tan X, Lu W J, et al. Liposoluble components from *Aeschynomene indica* L. [J]. Guangxi Sciences, 2011, 18(3): 226-227, 232.

[6] 陆国寿, 谭晓, 陈家源, 等. 小槐花中的脂溶性成分分析 [J]. 广西科学, 2012, 19(4): 355-357.
Lu G S, Tan X, Chen J Y, et al. Liposoluble components from *Desmodium caudatum* (Thunb.) DC [J]. Guangxi Sciences, 2012, 19(4): 355-357.

[7] 邵群, 张慧, 边际. 功能性油脂——共轭亚油酸研究进展 [J]. 食品科学, 2002, 23(2): 164-165.
Shao Q, Zhang H, Bian J. Functional oil—The research progress of conjugated linoleic acid [J]. Food Science, 2002, 23(2): 164-165.

[8] 尤新. 天然维生素 E 的功能和开发前景 [J]. 食品工业科技, 2000, 21(4): 5-6.
You X. The function and development prospects of the natural vitamin E [J]. Science and Technology of Food Industry, 2000, 21(4): 5-6.

(责任编辑: 陆 雁)