

大果大戟挥发油化学成分

徐文晖, 梁倩*, 刘江华

(西南林业大学 西南山地森林资源保育与利用省部共建教育部重点实验室, 昆明 650224)

[摘要] 目的:研究大果大戟 *Euphorbia wallichii* 地上部分挥发油的化学成分。方法:采用水蒸气蒸馏法,得到大果大戟挥发油,利用气相色谱-质谱联用技术进行化学成分分析。结果:共分离出 25 个峰,用面积归一化法测定其相对质量分数,并鉴定出大果大戟地上部分挥发油中 20 种主要化学成分,已鉴定出的组分占挥发油总量的 94.28%。结论:大果大戟地上部分挥发油化学成分包含有机酸、烷烃、萜类及其衍生物,萜类主要为倍半萜,其衍生物则主要为酮类,主要化学成分是十六烷酸(60.36%),其次是降姥鲛-2-酮(7.674%)和十四烷酸(5.433%)。

[关键词] 大果大戟;挥发油;气质联用;面积归一化法;化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)09-0149-03

Chemical Constituents of Volatile Oil from *Euphorbia wallichii*

XU Wen-hui, LIANG Qian*, LIU Jiang-hua

(Key Laboratory for Forest Resources Conservation and Utilization in Southwest Mountains of China, Ministry of Education, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of the volatile oil from the aerial parts of *Euphorbia wallichii*. **Method:** The volatile oil was extracted by steam distillation and was identified by GC-MS. The relative amount of each constituent was calculated by peak area normalization method. **Result:** Twenty-five components were isolated, 20 compounds were identified from the aerial parts of *E. wallichii* and their amount accounted 94.28% of total volatile oil. **Conclusion:** Chemical constituents of the volatile oils from the aerial parts of *E. wallichii* include organic acids, alkane, terpenoids and its derivatives. The main constituents were hexadecanoic acid (60.36%), nor-prist-2-one (7.674%) and tetradecanoic acid (5.433%).

[Key words] *Euphorbia wallichii*; volatile oil; GC-MS; area normalization method; chemical constituents

大果大戟系大戟科大戟属植物,属多年生草本植物,主要分布在喜马拉雅山脉附近,包括中国的青藏高原地区及印度,尼泊尔和克什米尔,国内主要分布于四川、云南、西藏等西南省区^[1]。大果大戟全草入药,具有泻水、消肿、散结、杀虫之效,还有退热、祛寒、破瘀、利胆、催吐等作用^[2-3]。国内外的研究表明大果大戟中含有种类丰富的二萜成分,包括

续随子烷型、对映-阿替生烷型、对映-贝壳杉烷型和 对映-松香烷型二萜^[2-9]。本研究采用气相色谱-质谱联用技术对大果大戟挥发油的化学成分进行研究,报道了大果大戟挥发油化学成分,为大果大戟进一步高效合理使用提供科学依据。

1 材料

HP6890GC/5973MS 气相色谱-质谱联用系统(美国安捷伦公司),NIST2002 数据系统。大果大戟地上部分采自云南文山老君山自然保护区,样品经西南林业大学植物教研室杜凡教授鉴定为 *Euphorbia wallichii*,所用试剂均为分析纯。

2 方法

2.1 气相色谱-质谱条件 载气为 99.999% 高纯氦,美国 J&W. HP-5 (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱,汽化室温度 250 °C,以 4 °C · min⁻¹

[收稿日期] 20111218(008)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(31160075)

[第一作者] 徐文晖,博士,从事抗真菌天然产物研究, E-mail: wenhui001@hotmail.com

[通讯作者] * 梁倩,博士,从事药用植物化学及质量控制研究, Tel: 0871-3863213, E-mail: liangqian533@163.com

的升温速率由 80 ℃ 程序升温至 290 ℃, 恒温 30 min。气体流量 1.0 mL·min⁻¹, 进样量 10 μL, 进样方式为分流进样, 分流比 10:1。电子轰击(EI)离子源, 电子能量 70 eV, 接口温度 250 ℃, 离子源温度 230 ℃; 扫描质量范围 *m/z* 10 ~ 400。NIST2002 标准谱库自动检索, 参考有关文献资料, 按面积归一化法计算各组分的相对含量。

2.2 挥发油提取 将阴干的大果大戟地上部分粉碎, 取 90 g 样品置圆底烧瓶, 加入 1 200 mL 蒸馏水, 水蒸气蒸馏提取 6 h, 对馏出液用乙醚萃取, 将萃取液封口置冰箱冷冻, 使水与含有挥发油的乙醚样品分离(水结冰), 接着将样品转入干净的样品瓶, 低温挥发乙醚, 作为供试样品。

3 结果与讨论

按上述的 GC-MS 条件对大果大戟挥发油进行分析, 得总离子流图, 见图 1。利用峰面积归一化法确定各组分在挥发油中的质量分数。结果见表 1。

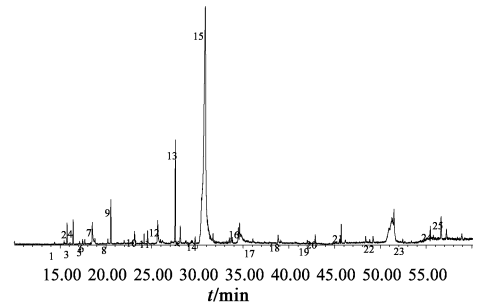


图 1 大果大戟挥发油总离子流

表 1 大果大戟挥发油化学成分

No.	<i>t_R</i> /min	化合物	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%
1	14.401	1,4-杜松二烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.233
2	15.756	3,9-杜松二烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.362
3	16.065	Di-epi-α-柏木烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.209
4	16.413	cis-α-红没药烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.555
5	17.459	柏木烯-V6	C ₁₅ H ₂₄	204	0.432
6	17.699	法呢四烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.427
7	18.505	甲基-二特丁基-苯酚	C ₁₅ H ₂₄ O	220	2.022
8	20.208	十二烷酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	1.805
9	20.534	氧化-β-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄ O	220	3.370
10	23.134	1,7-二甲基-4-异丙基-螺旋[4,5]癸-6-烯-8-酮	C ₁₅ H ₂₄ O	220	1.901
11	25.661	十四烷酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	5.433
12	27.587	降姥鲛-2-酮	C ₁₈ H ₃₆ O	268	7.674
13	30.867	十六烷酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	60.360
14	36.057	萜烯	C ₁₈ H ₁₈	234	0.373
15	42.012	正二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	352	0.477
16	45.721	正二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	380	1.422
17	49.196	正二十九烷	C ₂₉ H ₆₀	408	0.961
18	52.425	正三十一烷	C ₃₁ H ₆₄	436	0.620
19	55.454	D-无羈-14-烯-3-酮	C ₃₀ H ₅₈ O	424	1.182
20	56.643	羽扇-20(29)烯-3-酮	C ₃₀ H ₅₈ O	424	2.464

从大果大戟挥发油样品中共分离出 25 个峰, 鉴定出其中 20 个化合物, 已鉴定出的组分占挥发油总量的 94.28%。大果大戟挥发油化学成分包含有机酸、烷烃、萜类及其衍生物, 萜类主要为倍半萜, 其衍生物则主要为酮类。含量最高的是十六烷酸(60.36%), 其次是降姥鲛-2-酮(7.67%)和十四烷

酸(5.43%)。

[参考文献]

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志. 第 44 卷. 第 3 分册 [M]. 北京: 中国科学出版社, 1997: 88.
- [2] 李玉林, 索有瑞. 藏药大果大戟中的巨大戟烷型二萜

不同产地单芽狗脊蕨 HPLC 指纹图谱

马秉智¹, 朱立平¹, 鞠海¹, 高增平^{2*}

(1. 中日友好医院药学部, 北京 100029; 2. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102)

[摘要] 目的: 建立不同产地单芽狗脊蕨 HPLC 指纹图谱测定方法。方法: 采用 HPLC 测定了 9 个不同产地单芽狗脊蕨样品。色谱条件为 Diamonsil™ C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm × 200 mm, 5 μm); 流动相 A 相为乙腈, B 相为水 (梯度洗脱 0 ~ 60 min 22% A → 100% A); 检测波长 265 nm; 流速 1.0 mL · min⁻¹; 柱温 25 °C。结果: 建立了不同产地单芽狗脊蕨的 HPLC 指纹图谱, 并进行了相似度比较, 进一步对其中的山柰素-3-O-α-L-鼠李糖基-7-O-α-L-鼠李糖苷、山柰素-3-O-α-L-(4-O-乙酰基)鼠李糖基-7-O-α-L-鼠李糖苷进行了归属。结论: 该法操作简便、重复性好, 可用于单芽狗脊蕨质量控制。

[关键词] 单芽狗脊蕨; 高效液相色谱法; 指纹图谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)09-0151-03

Study on Fingerprints of *Woodwardia unigemmata* from Different Habitats by HPLC

MA Bing-zhi¹, ZHU Li-ping¹, JU Hai¹, GAO Zeng-ping^{2*}

(1. China-Japan Friendship Hospital, Beijing 100029, China; 2. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China)

[Abstract] **Objective:** To establish the fingerprints of *Woodwardia unigemmata* from different habitats by HPLC. **Method:** HPLC was applied to detect *W. unigemmata* samples from 9 different habitats with a Diamonsil™ C₁₈ column by acetonitrile A-water B as mobile phase (gradient elute: 0-60 min, 22% -100% A). The flow rate was 1.0 mL · min⁻¹. The column temperature was at 25 °C and the UV detection wavelength was set at 265 nm. **Result:** The HPLC fingerprints of *W. unigemmata* from different habitats were established and the correlation coefficients of them were calculated. Furthermore, two peaks in HPLC chromatogram were identified as kaempferol-3-O-α-L-rhamnopyranoside-7-O-α-L-rhamnopyranoside, kaempferol-3-O-α-L-(4-O-acetyl)-rhamnopyranoside-7-O-α-L-rhamnopyranoside respectively. **Conclusion:** The method is simple, reproducible and

[收稿日期] 20111115(006)

[第一作者] 马秉智, 硕士, 主管药师, 从事医院中药制剂研究与开发, Tel: 010-84205688, E-mail: mbz20052002@yahoo.com.cn

[通讯作者] * 高增平, 博士, 教授, 从事中药新药研究与开发, Tel: 13661035777, E-mail: gaozengping2008@yahoo.com.cn

酯类成分[J]. 中草药, 2005, 36(12): 1763.

[3] Pan L, Zhou P, Zhang X, et al. Skeleton-rearranged pentacyclic diterpenoids possessing a cyclobutane ring from *Euphorbia wallichii* [J]. Org Lett, 2006, 8(13): 2775.

[4] Shi Q W, Su X H, Kiyota H. Chemical and pharmacological research of the plants in genus *Euphorbia* [J]. Chem Rev, 2008, 108(10), 4295.

[5] 王环, 张晓峰, 潘莉, 等. 大果大戟的化学成分[J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(6): 483.

[6] 王环, 张晓峰, 马云保, 等. 大果大戟的二萜成分

[J]. 中草药, 2004, 35(6): 611.

[7] 王环, 张晓峰, 罗晓东. 大果大戟中的一个对映-贝壳杉烷型二萜[J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(1): 53.

[8] Wang H, Zhang X F, Cai X H, et al. Three new diterpenoids from *Euphorbia wallichii* [J]. Chin J Chem, 2004, 22(2): 199.

[9] Zhang X F, Wang H, Sheng J W, et al. A new guaiane diterpenoid from *Euphorbia wallichii* [J]. Nat Prod Res, 2004, 20(1): 89.

[责任编辑 邹晓翠]