

鸡尾木叶脂溶性挥发物化学成分的 GC/MS 分析

卢昕¹, 刘承伟², 付丽娜³, 肖朝萍³

(1. 广西师范大学 化学化工学院, 广西 桂林 541004; 2. 桂林医学院 基础部, 广西 桂林 541004; 3. 中国科学院 成都有机化学研究所, 四川 成都 610064)

摘要: 采用气相色谱-质谱联用仪对鸡尾木枝叶脂溶性挥发物成分进行分析, 共分离出 51 个组分, 经检索鉴定了其中 31 个, 其含量占挥发物总量的 89%。主要化学成分为香橙烯、维生素 E、亚油酸、 β -岩藻甾醇等, 并首次发现该植物中含有异硫氰酸苜酯。

关键词: 气相色谱-质谱联用仪; 鸡尾木; 挥发物

中图分类号: Q946.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2006)01-0107-03

GC/MS analysis of chemical constituents from volatiles in *Excoecaria venenata*

LU Xin¹, LIU Cheng-wei², FU Li-na³, XIAO Chao-ping³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China; 2. Department of Foundation, Guilin Medical College, Guilin 541004, China; 3. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: The chemical components of volatiles in *Excoecaria venenata* were analyzed by gas chromatography/mass spectrometry. Totally, about 51 components were separated and 31 components of them were identified. The main constituents were identified as aromadendrene, vitamin E, linoleic acid, fucosterol- β . Benthyl isothiocyanate was found for the first time from the plants of *Excoecaria*.

Key words: GC/MS; *Excoecaria venenata*; volatiles

鸡尾木 (*Excoecaria venenata* S. Lee et F. N. Wei) 为大戟科海漆属植物, 别名“东方绿白”, 壮语名“唧奴”, 易与另一同名植物“鸡尾木” (*Euphorbia venenata*) 相混, 1982 年由李树刚、韦发南鉴定为一新种 (李树刚等, 1982)。该植物仅分布于我国广西南南部的石灰岩山区, 生长范围狭窄, 为壮民族特有的天然药用植物。其性辛、寒, 味苦, 入肝经, 有大毒, 用于治疗牛皮癣、慢性湿疹等症。关于鸡尾木的化学成分研究仅见刘绍华等 (1992) 报道从该植物的枝叶粗提取物的正丁醇部分分离鉴定出没食子酸 (gallic acid), 从氯仿部分分离鉴定出 α -香树脂醇 (α -amyrin) 和 β -谷甾醇 (β -sitosterol); 卢昕等 (2003) 报道对其无机元素进行分析, 发现该植

物铜含量极高, 为一般植物中不常见。由于民间多以鲜品入药, 且其鲜叶有浓郁的挥发性气味, 对皮肤和呼吸道有强烈的刺激作用, 极少量吸入即可致鼻、咽部产生灼热感, 故挥发性成分极具研究价值。我们首次对其重要药理活性部分——叶片中脂溶性挥发物采用溶剂萃取-GC/MS 联用仪进行了分析测定。

1 实验部分

1.1 实验仪器及条件

HP5973 GC/MS 联用仪 (惠普公司, 美国), 色谱条件: HP-5 30 m \times 0.25 (id) mm \times 0.2 μ m 弹性

收稿日期: 2004-10-09 修回日期: 2005-05-20

基金项目: 广西师范大学科研基金 [Supported by Scientific Research Foundation of Guangxi Normal University].

作者简介: 卢昕 (1962-), 女, 安徽怀宁人, 副教授, 主要从事分析化学科研与教学工作, E-mail: <luxin-chem@tom.com>.

石英毛细管柱,进样量 1.5 μL ,分流比 10:1,程序升温:140 $^{\circ}\text{C}$ 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 280 $^{\circ}\text{C}$ (恒温 10 min),质谱条件:EI 源,电离电压:70 eV,离子源温度:200 $^{\circ}\text{C}$,扫描质量范围:30~450 m/z。

1.2 试剂

乙醚(分析纯)。

1.3 样品及挥发物提取

鸡尾木采自广西崇左县,由广西植物研究所韦发南教授鉴定。将其鲜叶剪碎,以乙醚浸泡过夜,反复萃取 5 次,合并萃取液,常温挥干部分溶剂,得到若干深绿色有特殊气味的鸡尾木脂溶性挥发物。0.45 μm 滤膜过滤,作为待测样液。

2 结果与讨论

因该药用植物特别强调鲜品入药,常温下气味

浓郁,挥发组分丰富,但若在室温下阴干,气味几乎消失殆尽。据此我们推测低沸点段物质中也极可能存在药理活性成分。挥发物提取常用的水蒸气蒸馏法在此显然不宜使用,而只能采用常温溶剂浸提法。为尽可能全面地确定挥发物中的化学组分,我们尝试多种提取手段,即阴干叶石油醚浸提减压浓缩、鲜叶石油醚浸提减压浓缩、鲜叶石油醚浸提常压部分浓缩。谱图测定结果表明第三种方法对挥发物的化学组分保全最好。

采用气相色谱/质谱联用对鸡尾木叶脂溶性挥发物化学成分进行了分析,共分离出 51 个组分,用面积归一化法测得各组分的相对百分含量。经 HP MSD 化学工作站 Nist98 标准质谱图库检索,并辅以相关文献人工检索,确定了其中 31 个组分,占所提取挥发物总量的 89%,结果见表 1。

表 1 鸡尾木脂溶性挥发物中的化学成分

Table 1 Chemical constituents of volatiles in *Excoecaria venenata*

峰号 Peak No.	保留时间 Retention time (min)	化合物名称 Compound	分子量 Molecular weight	相对含量 Relative content (%)
1	2.93	异硫氰酸苄酯 (benthyl isothiocyanate)	149	0.25
2	3.10	α -古巴烯 (alpha.-copaene)	204	0.50
3	3.47	β -石竹烯 (beta.-caryophyllene)	204	0.16
4	4.03	吉马烯 D (germacrene D)	204	0.05
5	8.89	脱氢香橙烯 (dehydroaromadendrene)	202	2.94
6	9.04	α -蛇床烯 (alpha.-selinene)	204	1.31
7	9.11	蒎烷 (trans pinane)	138	1.50
8	9.29	香橙烯 (aromadendrene)	204	19.38
9	9.48	乙酸薰衣草醇酯 (lavandulyl acetate)	196	0.38
10	9.78	新植二烯 (neophytadiene)	278	0.27
11	10.15	白菖油萜 (calarene)	204	0.79
12	11.11	棕榈酸 (palmitic acid)	256	1.92
13	11.24	7,11,15-三甲基,3-甲基基-十六烷四烯-1,6,10,14((E,E)-7,11,15-trimethyl-3-methylene-hexadeca-1,6,10,14-tetraene)	272	8.89
14	13.53	叶绿醇 (phytol)	278	1.76
15	13.97	亚油酸 (linoleic acid)	280	9.63
16	20.30	N-正丁基-9-十八烯酰胺 (N-butyl-9-Octadecenamide)	337	0.98
17	20.42	N,N-二乙基-9-十八烯酰胺(n,n,-diethyl-9-Octadecenamide)	337	8.07
18	23.37	山萘酸 (docosanoic acid)	340	6.30
19	24.00	10-甲基角鲨烯 (10-methylsqualene)	424	0.43
20	26.51	β -生育酚(维 E)(beta.-tocopherol)	416	0.44
21	26.68	γ -生育酚(维 E)(gamma.-tocopherol)	416	0.53
22	27.68	α -生育酚(维 E)(alpha.-tocopherol)	430	5.91
23	27.80	二十八烷 (octacosane)	394	2.87
24	28.71	麦角甾醇 (ergost-5-en-3-ol,(3. beta.)-(CAS))	400	0.43
25	29.08	二十九烷 (nonacosane)	408	2.72
26	30.04	β -岩藻甾醇 (beta.-fucosterol)	414	7.21
27	30.26	马兜铃烷 (aristolone)	206	0.26
28	30.62	三十烷 (triacontane)	422	3.45
29	30.91	β -香树醇 (beta.-amyrenol)	426	0.48
30	31.02	环桉烯醇 (cycloeucaleenol)	426	1.74
31	32.21	羊齿烯醇 (fern-7-en-3-beta-ol)	426	0.16

结果表明: 鸡尾木脂溶性挥发物中主要化学成分为香橙烯(19.38%)、亚油酸(9.63%)、 β -岩藻甾醇(7.21%)、维生素 E(6.88%)等, 并发现含有异硫氰酸苜酯(0.25%)。据报道, 异硫氰酸苜酯仅存在于十字花科植物挥发油中, 在大戟科植物中为首次发现。该物质具毒性, 对呼吸道有强烈的刺激作用, 同时又具有广谱抗菌的药理活性, 它可能是鸡尾木叶片强烈刺激鼻咽部的原因。 β -岩藻甾醇和亚油酸具有一定的抗菌杀毒作用。香橙烯广泛存在于天然药用植物挥发油中, 气味浓郁。维生素 E 则是对人体具有多种功效的保健和治疗药物, 具有增强免疫功能, 改善免疫应答反应、防癌、抗癌、减少肿瘤扩散和转移等作用。另外, 维生素 E 对多种皮肤病有辅助治疗作用, 如过敏性皮炎、红斑狼疮、湿疹、慢性荨麻疹、日光性皮炎等。这与民间用药经验基本相符。

鉴于设备条件的限制, 本课题无法采用超临界

流体萃取法进行挥发物的提取, 否则相信能获得更全面的分析结果。

鸡尾木其他化学成分的研究以及与药效关系方面的工作正在继续进行。

参考文献:

- Li SG(李树刚), Wei FN(韦发南). 1982. New plants on limestone hills from Guangxi(广西石灰岩石山新植物)[J]. *Guihaia*(广西植物), 2(3): 129-133.
- Liu SH(刘绍华), Xie YC(谢运昌), Cheng JY(程菊英). 1992. Studied on the chemical constituents from *Excoecaria venenata*(鸡尾木化学成分的研究)[J]. *Guihaia*(广西植物), 12(2): 133-135.
- Lu X(卢 昕), Zhang XS(张新申), Liu CW(刘承伟). 2003. Determination of inorganic elements in *Excoecaria venenata* by flame atomic absorption spectrophotometry(火焰原子吸收法测定鸡尾木中无机元素的含量)[J]. *Chem Res Appl*(化学研究与应用), 15(5): 676-677.
- Britton NL, Rose JN. 1930. *Caesalpiniaceae*(conclusio)[M]. *Fl North Am*, 23: 301-342.
- Burkart A. 1936. Las species Argentinas yuruguayas del genero *Caesalpinia*[J]. *Rev Argent Agron*, 3: 67-112(abstract).
- Candolle A P de. 1825. *Prodromus Systematis Naturalis*[M]. 2, Paris: Treuttel & Würtz, 480-485.
- Desfontaines R. 1818. Description de quatre nouveaux genres de plantes[J]. *Mém Mus Hist Nat Paris*, 4: 245-248.
- Dickson WC. 1981. The evolutionary relationships of the Leguminosae[A]. In: R. M. Polhill and P. H. Raven(eds). *Advances in Legume Systematics*[M]. Part 1, Kew: Royal Botanic Gardens, 35-54.
- Gillis WT. 1974. Proctor G R. *Caesalpinia* subg. *Guilandina* in the Bahamas[J]. *J Arn Arb*, 55: 452-430.
- Graham A, Barker G. Cytology and the phylogeny of the Leguminosae[A]. In: Polhill RM, Raven H(eds). 1981. *Advances in Legume Systematics*, Part 2[M]. Kew: Royal Botanic Gardens, 801-834.
- Handel-Mazzetti H. 1933. *Symbolae Sinicae*[M]. 7: 542.
- Hattink TA. 1974. A revision of Malesian *Caesalpinia*, including *Mezoneuron*(Leguminosae; Caesalpiniaceae)[J]. *Reinwardtia*, 9(1): 1-69.
- He SZ(何顺志), Chen LZ(陈龙珠), Hu JB(胡剑波), et al. 1998. The character of fruits and seeds of *Caesalpinia* from China and their signification to the classification(中国云实属果实与种子形态特征及其分类鉴定学意义)[J]. *China J Chin Mat Med*(中国中药杂志), 12(11): 646-650.
- Herendeen P S, Dilcher D L. 1991. *Caesalpinia* subgenus *Mezoneuron*(Leguminosae, Caesalpinoideae) from the Tertiary of North America[J]. *Am J Bot*, 78: 1-12.
- Herendeen P S, Zarucchi J L. 1990. Validation of *Caesalpinia* subgenus *Mezoneuron*(Desf.) Vidal and new combinations in *Caesalpinia* for two species of *Mezoneuron* from Africa[J]. *Ann Miss Bot Gard*, 77: 854-855.
- Isely D. 1975. Leguminosae of the United States; II subfamily Caesalpinoideae[J]. *Mem N Y Bot Gard*, 25(2): 1-51.
- Kuntze O. 1891. *Rev. Gen. Pl.* [M]. 1: 164.
- León, Alain. 1951. *Fl Cuba*[M]. 2. (secondhand reference).
- Lewis G P. 1994. Systematic studies in neotropical *Caesalpinia* L. (Leguminosae; Caesalpinoideae) [M]. PhD. thesis. Scotland: University of St. Andrews, 1-28.
- Lewis GP. 1998. *Caesalpinia*, a revision of the *Poincianella-Erythrostemon* group[M]. Kew: Royal Botanic Gardens, 1-28.
- Li SJ(李世晋), Zhang DX(张奠湘), Huang XX(黄向旭), et al. 2004. Leaf venation of *Caesalpinia* from China(中国云实属植物叶脉形态学)[J]. *J Trop Subtrop Bot*(热带亚热带植物学报), 12(2): 133-141.
- Polhill RM, Vidal JE. 1981. Tribe 1. Caesalpinieae. In: Polhill RM, Raven PH(eds). *Advances in Legume Systematics* [M]. Part 1, Kew: Royal Botanic Gardens, 81-95.
- Robertson KR, Lee YT. 1976. The genera of Caesalpinoideae (Leguminosae) in the southeastern United States[J]. *J Arn Arb*, 57(1): 1-53.
- Sargent CS. 1916. *Plantae Wilsonianae*[M]. Cambridge: Cambridge University Press.
- Schlechtendal DFL von. 1830. *Flora Insulae Sti. Thomae*. *Linnaea*[M]. 5: 192-193.

(上接第 12 页 Continue from page 12)