

云南省建水县麻疯树不同部位挥发性化学成分

马惠芬^{1,2}, 郎南军^{1,2}, 和丽萍^{1,2}, 余 珍³, 郑 科¹,
彭明俊¹, 向振勇¹, 孔继君¹, 袁瑞玲¹

(1. 云南省林业科学院, 云南 昆明 650204; 2. 国家林业局 云南珍稀濒危森林植物保护和繁育重点实验室, 云南省森林植物培育与开发利用重点实验室, 云南 昆明 650204; 3. 中国科学院 昆明植物研究所 植物化学开放研究实验室, 云南 昆明 650204)

摘要: 采用乙醇加热回流法提取了云南建水县麻疯树 *Jatropha curcas* 不同部位(叶、树皮及种子)中的挥发性成分, 利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对其提取物化学成分进行了解析, 分离鉴定了各组成及相对含量。从麻疯树叶、树皮、种子挥发性物质中分别分离出 45, 58, 35 个色谱峰, 并分别鉴定出 32, 33, 23 种化合物, 各占挥发性成分的 84.26%, 81.14%, 68.61%。化合物类型包括醛、酮、酯、萜类化合物、甾醇类、脂肪酸、烷烃、烯烃、芳香族化合物等。麻疯树叶、树皮及种子的化合物组成和相对含量差异较大。在麻疯树叶、树皮及种子的提取物中发现了多种具有开发价值的三萜类、植物甾醇类物质及一种用途广泛的平台化合物 5-羟甲基糠醛。图 1 表 1 参 16

关键词: 植物学; 麻疯树; 树叶; 树皮; 种子; 挥发性物质; 气相色谱-质谱

中图分类号: S718.43; Q946.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2011)04-0674-06

Volatile components from plant parts of *Jatropha curcas* in Jianshui, Yunnan Province

MA Hui-fen^{1,2}, LANG Nan-jun^{1,2}, HE Li-ping^{1,2}, YU Zhen³, ZHENG Ke¹,
PENG Ming-jun¹, XIANG Zhen-yong¹, KONG Ji-jun¹, YUAN Rui-ling¹

(1. Yunnan Academy of Forestry, Yunnan 650204, Kunming, China; 2. Key Laboratory of Forest Plant Cultivation and Utilization of Yunnan Province, Yunnan Laboratory for Conservation of Rare, Endangered & Endemic Forest Plants, Kunming 650204, Yunnan, China; 3. Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, Yunnan, China)

Abstract: To study the volatile components of *Jatropha curcas* in development and use value, we extracted the volatile components of leaves, bark, and seeds of *Jatropha curcas* from Jianshui, Yunnan Province with anhydrous ethanol using continuous thermal reflux, and then analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Results of the GC-MS analysis showed 32 compounds for leaves consisting of 84.26% of the total peak area, 33 peaks for bark comprising 81.14%, and 23 peaks for seeds making up 68.61% were identified. Volatiles consisted of compounds including ketones, aldehydes, esters, terpenoids, sterols, fatty acids, alkanes, alkenes, and aromatics. Differences in reflux extracts of chemical composition and relative content of different parts of *J. curcas* were noted with leaves and bark rich in phytosterols and triterpenes. In addition, all leaves, bark, and seeds were rich in a new type of green platform chemical 2-Furancarboxaldehyde,

收稿日期: 2010-09-21; 修回日期: 2011-02-12

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2007BAD32B02); 国家林业局引进国际先进农业科学技术计划(“948”计划)项目(2008-04-04); “十一五”云南省科技厅院所专项项目(2006KFZX-17); 云南省应用基础研究面上项目(2007C239M)

作者简介: 马惠芬, 助理研究员, 从事植物开发利用等研究。E-mail: mahf_2004@126.com。通信作者: 郎南军, 研究员, 博士生导师, 从事森林生态及植物资源研究。E-mail: nanjunlang@126.com

5-(hydroxymethyl). Analytical results of the *J. curcas* compounds could provide a theoretical basis for development and use with the new chemical also being of great value in utilization. [Ch, 1 fig. 1 tab. 16 ref.]

Key words: batany; *Jatropha curcas*; leaves; bark; seeds; volatile components; Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

麻疯树 *Jatropha curcas* 为大戟科 Euphorbiaceae 落叶灌木和小乔木，主要分布于热带和亚热带地区，绝大多数生长在美洲和亚洲热带地区^[1-2]。在中国麻疯树资源主要栽培或半野生状态分布在广东、广西、云南、贵州、四川、台湾、福建、海南等省(区)的热带及干热河谷地区。其中云南主要栽培在滇西、滇西南、滇中以及红河、金沙江、澜沧江、小绿汁江流域^[3-4]。麻疯树是干热河谷地区荒山造林的优良树种，具有广泛的开发利用前景^[5-6]。麻疯树种子可入药，有清热解毒、消肿散瘀等作用，近年来发现其种子还具有显著的抗癌活性，且在工业用油、生物病虫害防治、新药开发等方面也有着潜在的应用价值。麻疯树的有效成分存在于种子、树皮、叶、根和乳汁中，从该树木中分离得到的物质主要有萜类、黄酮类、香豆素类、脂肪类、甾醇类和生物碱类等，并且从麻疯树种子中得到一种具有抗癌活性的毒蛋白^[7]。麻疯树的萜类及一些衍生物均具有明显的抗癌、抗病毒、抗菌活性，它有着较强的市场开发潜力^[8]。作为热点能源树种，近年来对麻疯树的研究很多，但对于麻疯树的挥发性化学成分的研究和利用较少^[9-12]。从这些研究结果可知麻疯树的挥发性物质中含有很多用途广泛的萜醇、脂肪酸等化合物，同时发现，不同的地域、生境、提取方法得到的研究结果也都有很大差异。本研究采用乙醇加热回流法提取麻疯树叶、皮及种子的挥发性物质，气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)法分析挥发性物质的组成和含量，为综合利用麻疯树资源提供理论基础。

1 实验材料与方法

1.1 主要仪器、材料和试剂

此次分析测定化学成分的麻疯树样本采自云南省建水县；溶剂为分析纯无水乙醇；挥发性化学成分的分析仪器为 HP6890GC/5973MS 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent Technologies 公司)。

1.2 挥发性化学成分的提取

将麻疯树叶、树皮及种子烘干粉碎成直径小于 0.46 mm 的粉末，称取 20 g 样品用滤纸包好，放入回流装置，加 500 mL 重蒸的无水乙醇，水浴加热恒温 75 ℃，加热回流提取 4 h，提取液浓缩至 20 mL，冷却，滤纸过滤，得淡黄色或淡绿色透明溶液，放入试剂瓶供分析用。

1.3 气相色谱-质谱测定条件

GC 条件：HP-5MS 石英毛细管柱(30 mm × 0.25 mm × 0.25 μm)；柱温为 120 ~ 260 ℃，程序升温 5 ℃·min⁻¹，溶剂切割时间为 5 min (总离子流图中横轴时间设置从 5 min 开始)；柱流量为 1.0 mL·min⁻¹；进样口温度为 250 ℃；柱前压为 100 kPa，进样量 0.3 μL；分流比为 10:1；载气为高纯氦气。

MS 条件：电离方式为 EI，电子能量为 70 eV，传输线温度为 250 ℃，离子源温度为 230 ℃，四极杆温度为 150 ℃，原子质量范围为 35 ~ 500；采用 wiley7n.1 标准谱库检索定性。

2 结果与分析

建水县采集麻疯树样品，经乙醇加热回流提取得到的挥发性物质，采用 GC-MS 进行分析，得到总离子流图(图1)，各峰经质谱扫描后得到质谱图，用质谱数据库(Wiley7n.1 标准谱库)检索，并结合谱图人工解析，查对有关质谱资料，对挥发性成分进行定性，面积归一化法计算各组分的相对百分含量，结果详见表 1。从麻疯树叶挥发物质中分离得到 45 个色谱峰，鉴定出其中 32 个化合物，占挥发成分组分总量的 84.26 %；从麻疯树树皮挥发物质中分离得到 58 个色谱峰，鉴定出其中 33 个化合物，占挥发成分组分总量的 81.11 %；从麻疯树种子挥发物质中分离得到 35 个色谱峰，鉴定出其中的 23 个化合物，占挥发成分组分总量的 68.61 %。

由结果可看出：建水县采集的麻疯树叶、树皮及种子的挥发性物质的组成及相对百分含量有明显的差异。树叶、树皮及种子的挥发性物质主要由醛、酮、酯、萜类化合物、甾醇类、脂肪酸、烷烃、烯

烃、芳香族化合物等组成;比较而言,种子和树皮的挥发性成分里脂肪酸类的物质要比树叶的多,而树叶的挥发性成分里三萜、甾醇和烯炔类物质要明显多于种子和树皮。5-羟甲基糠醛、蒽、棕榈酸、棕榈酸乙酯、亚油酸、亚油酸乙酯、角鲨烯和 β -豆甾醇等 8 种化合物为麻疯树叶、树皮及种子共有的挥发性成分,其中 β -豆甾醇的相对含量很稳定,在叶、树皮、种子中都是相对含量最大的化合物,相对含量分别为 19.45%、18.80%和 13.36%。

3 结论与讨论

实验结果与本课题曾报道的采自云南省石屏县的麻疯树叶、树皮及种子的超临界二氧化碳萃取物的挥发性物质^[12]比较,组成和相对百分含量都有显著差异。超临界二氧化碳萃取的麻疯树叶、树皮及种子的共有挥发性物质为肉豆蔻酸、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、棕榈酸、亚油酸、油酸、硬脂酸,其中棕榈酸、亚油酸含量最大。这和提取方法不同有关系,因为超临界二氧化碳萃取得选择性更高,得到的组分也相对少一些。同样对比何崑等人^[10]用水蒸气蒸馏提取的麻疯树叶、种子的 GC-MS 分析的结果,本实验用的乙醇萃取法得到三萜、植物甾醇类和维生素类物质更全一些,尤其对于组成成分较多的树叶更加明显。但麻疯树叶、树皮及种子得挥发性化学物质是否存在地域性的差异,还有待进一步研究。

叶和树皮中有大量角鲨烯、 β -香树素等三萜类物质和菜油甾醇、 β -豆甾醇、5, 22-豆甾二烯-3-醇等植物甾醇以及天然维生素 E(维生 E 和 β -生育酚)。三萜类化合物是近年来中药化学研究的热点,具有抗肿瘤^[13]、抗人类免疫缺陷病毒(HIV)^[14]等功效。植物甾醇具有营养价值高、生理活性强等特点,广泛应用在食品、医药、化妆品、动物生长剂及纸张加工、印刷、纺织等领域。天然维生素 E 则在医药、保健和化妆品行业中都有广泛应用。麻疯树叶、皮及种子中都有 5-羟甲基糠醛,5-羟甲基糠醛,它的分子中含有一个醛基和一个羟甲基,可以通过加氢、氧化脱氢、酯化、卤化、聚合树脂类塑料、柴油燃料添加物等。随着人们对可再生生物质资源利用的日益重视,从生物质中提取羟甲基糠醛极具前景。

近年来,由于国际油价的持续走高以及石油资源的日渐匮乏,发展生物柴油逐渐受到重视。麻疯树作为一种新型能源植物,既可以发挥植物保持水土、抑螺防病等生态功能,又可为生物柴油生产提供原料,对于缓解益严峻的能源危机有着不可估量的重要作用^[15]。中国云南、四川等省在大力发展麻疯树,有关部门计划至 2010 年发展到 70 万 hm^2 ^[16],生物柴油产业已经逐步形成。但麻疯树产业仅仅靠生产柴油发展,目前看难度还很大,加强综合开发研究,提高资源利用率,使大规模栽植有更高的效益产生,是

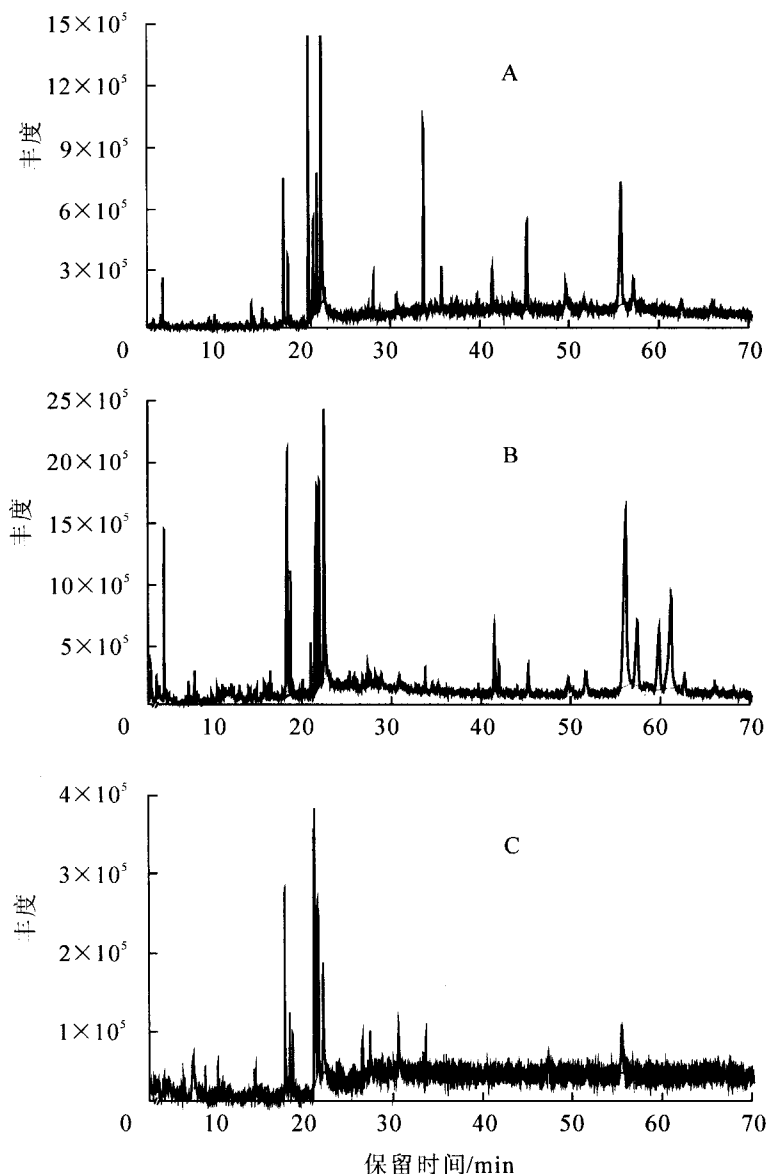


图 1 麻疯树叶(A)、树皮(B)和种子(C)乙醇加热回流提取物 GC-MS 总离子流图

Figure 1 GC-MS chromatogram of reflux extraction of leaves(A), bark (B), and seeds (C) from *Jatropha curcas*

表 1 麻疯树叶、树皮及种子提取物的化学成分及相对百分含量

Table 1 Chemical components and their comparative content from *Jatropha curcas*

序号	化合物	相对含量/%		
		叶	皮	种子
1	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	0.26	0.20	
2	丁二酸 butanedioic acid		0.49	
3	2, 3-二氢-3, 5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮 4H-pyran-4-one, 2, 3-dihydro-3, 5-dihydroxy-6-methyl		0.49	
4	5-羟甲基康醛 2-furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)	0.87	0.40	4.43
5	黑麦草内酯(-)-[olivilide]	0.59		
6	5, 6, 7, 7A-四氢-4, 4, 7A-三甲基-2(4H)-苯并呋喃酮 (2(4H)-benzofuranone, 5, 6, 7, 7a-tetrahydro-4, 4, 7a-trimethyl)	0.15		
7	十四碳烯 1-tetradecene			2.05
8	十四烷 tetradecane			1.36
9	2, 6-二叔丁基苯酚 phenol, 2, 6-bis(1,1-demethylethyl)			0.76
10	鲸蜡烯 1-cetene			1.27
11	十六烷 hexadecane			0.65
12	十八碳烯 1-octadecene	0.10		1.64
13	蒽 anthracene	0.10	0.39	0.48
14	新植二烯 neophytadiene	0.40		
15	6, 10, 14-三甲-2-十五烷酮 2-pentadecanone, 6, 10, 14-trimethyl	0.53		
16	金合欢基丙酮 farnesyl acetone	0.10		
17	异植醇 isophytol	0.05		
18	β -波旁烯 beta-bourbonene		0.10	
19	香草醇 vanillin		0.15	
20	3-苯基-2-丙烯酸 2-propenoic acid, 3-phenyl-, (E)		0.05	
21	5-氧代-2-吡咯烷羧酸乙酯 2-pyrrolidinecarboxylic acid-5-oxo-, ethyl ester		9.14	
22	十四烷酸 tetradecanoic acid		2.96	
23	十五烷酸 pentadecanoic acid		0.30	
24	9-十六碳烯酸 9-hexadecenoic acid	0.10	0.34	
25	棕榈酸 palmitic acid	1.10	10.01	1.09
26	棕榈酸乙酯 palmitic acid ethyl ester	0.12	1.98	3.57
27	3-羟基-4-甲氧基苯甲酸 3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid		0.10	
28	十七烷酸 heptadecanoic acid		0.20	
29	植醇 phytol	13.44	1.49	
30	亚油酸 linoleic acid	0.62	6.88	5.43
31	反油酸 trans-oleic acid			4.61
32	9, 12, 15-十八碳三烯-1-醇 9, 12, 15-octadecatrien-1-ol, (Z,Z,Z)	2.40	2.99	
33	亚油酸乙酯 linoleic acid ethyl ester	0.34	4.09	1.48
34	油酸乙酯 ethyl oleate			0.68
35	硬脂酸 octadecanoic acid	0.20		

续表 1

序号	化合物	相对含量/%		
		叶	皮	种子
36	硬脂酸乙酯 octadecanoic acid ethyl ester		0.56	
37	邻苯二甲酸二辛酯 1, 2-benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	0.35		
38	二十烷酸 eicosanoic acid		0.30	
39	2-棕榈酸单甘酯 palmitin, 2-mono		0.97	
40	亚油酸甘油酯 linolein, 1-mono-		2.99	
41	二十三烷 tricosane			1.44
42	1-二十三碳烯 1-tricosene			0.49
43	二十四烷 tetracosane			1.01
44	二十五烷 pentacosane (CAS)			1.13
45	1-棕榈酸单甘酯 palmitin, 1-mono			3.08
46	十八醛 octadecanal			0.36
47	油酸单甘酯 propyleneglycol monooleate			15.54
48	环二十四烷 cyclotetracosane	1.93		
49	角鲨烯 squalene	6.30	0.21	2.7
50	1-二十六碳烯 1-hexacosene	9.76		
51	17-三十五碳烯 17-pentatriacontene	0.96		
52	β -生育酚 beta-tocopherol	2.27	2.29	
53	9-二十六碳烯 9-hexacosene	4.33		
54	维生素 E vitamine	4.49	0.48	
55	菜油甾醇 campesterol	1.07	1.72	
56	5, 22-豆甾二烯-3-醇 stigmasta-5, 22-dien-3-ol	2.42	2.14	
57	β -豆甾醇 β -stigmasterol	19.45	18.80	13.36
58	β -香树素 beta-amyrin	3.39	3.30	
59	豆甾烯-3, 5-二烯-7-酮 stigmasta-3, 5-dien-7-one	3.66	0.74	
60	羽扇醇 lupenol		3.86	
61	24-亚甲基-9, 19-环羊毛甾烷-3-醇 24-methylenecycloartanol	2.41		

亟待解决的问题,也是值得深入研究的领域。本研究采用乙醇加热回流法提取、GC-MS定性,对云南建水县产的麻疯树叶、皮及种子的挥发性物质进行研究,为综合开发利用麻疯树资源提供了基础数据和理论基础。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大词典: 下册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002.
- [2] 沈俊岭, 倪慧群, 陈晓阳, 等. 麻疯树遗传多样性的相关序列扩增多态性 SRAP 分析[J]. 浙江林学院学报, 2010, 27 (3): 347 - 353.
SHEN Junling, NI Huiqun, CHEN Xiaoyang, et al. Genetic diversity of *Jatropha curcas* with SRAP molecular markers [J]. *J Zhejiang For Coll*, 2010, 27 (3): 347 - 353.
- [3] 袁理春, 赵琪, 康平德, 等. 云南麻疯树 *Jatropha curcas* 资源生态地理分布及评价[J]. 西南农业学报, 2007, 20 (6): 1283 - 1286.

- YUAN Lichun,, ZHAO Qi, KANG Pingde, *et al.* Investigation of geographical distribution and evaluation of *Jatropha curcas* in Yunnan Province [J]. *Southwest China J Agric Sci*, 2007, **20** (6):1283 – 1286.
- [4] 陈友根, 李昆, 孙永玉, 等. 渗透胁迫对麻疯树幼苗生理生化特性的影响[J]. 浙江林学院学报, 2010, **27** (5): 677 – 683.
- CHEN Yougen, LI Kun, SUN Yongyu, *et al.* Physiological and biochemical characteristics of *Jatropha curcas* seedlings under osmotic stress [J]. *J Zhejiang For Coll*, 2010, **27** (5): 677 – 683.
- [5] 陈冀胜, 郑硕. 中国有毒植物[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 258.
- [6] 丘华兴, 黄淑美, 张永田. 中国植物志: 第 44 卷第 2 分册[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 148.
- [7] 廖金旭. 攀西地区麻疯树 *Jatropha Curcas* Linn. 生物学特点和活性成分的研究[D]. 成都: 四川大学, 2003.
- LIAO Jinxu. *The Study on the Biological Character & Bioactive Components of Jatropha curcas Linn. in the Area of Panzhihua*[D]. Chengdu: Sichuan University, 2003.
- [8] 范菊娣, 杨松, 宋宝安, 等. 麻疯树农药和医药生物活性研究进展[J]. 农药, 2006, **45** (5): 299 – 301
- FAN Judi, YANG Song, SONG Baoan, *et al.* Research advances in pesticidal and medicinal activity of *Jatropha curcas* [J]. *Agrochemicals*, 2006, **45** (5): 299 – 301.
- [9] 廖金旭, 颜钊, 徐莺, 等. 麻疯树叶二氧化碳超临界萃取物的化学成分分析[J]. 化学研究与应用, 2003, **15** (3): 704 – 705.
- LIAO Jinxu, YAN Fang, XU Ying, *et al.* Study on the compenents of *Jatropha curcas* Linn. by the supercritical fluid carbon dioxide extraction technique [J]. *Chem Res Appl*, 2003, **15** (3): 704 – 705.
- [10] 何嵘, 董宝生, 张伏全, 等. 膏桐种子和叶中挥发油化学成分的研究[J]. 云南化工, 2007, **34** (5): 38 – 40.
- HE Mei, DONG Baosheng, ZHANG Fuquan, *et al.* Volatile compounds from *Jatropha curcas* Linn. [J]. *Yunnan Chem Technol*, 2007, **34** (5): 38 – 40.
- [11] 和丽萍, 郎南军, 马惠芬, 等. 云南省红河州部分地区麻疯树种子的化学成分分析[J]. 西部林业科学, 2007, **36** (4):69 – 74.
- HE Liping, LANG Nanjun, MA Huifen, *et al.* Analysis on chemical components in seeds of *Jatropha curcas* in 10 sites of Honghe Prefecture[J]. *J West China For Sci*, 2006, **45** (5): 299 – 301.
- [12] 和丽萍, 郎南军, 冯武, 等. 超临界 CO₂ 萃取麻疯树不同部位挥发性化学成分的研究[J]. 安徽农业科学, 2010, **38** (17): 9124 – 9167.
- HE Liping, LANG Nanjun, FENG Wu, *et al.* Study on chemical composition of essential oil from different parts of *Jatropha curcas* Linn. by supercritical fluid carbon dioxide extraction technique [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2010, **38** (17): 9124 – 9167.
- [13] 卢丹, 刘金平, 李平亚. 三萜类化合物抗癌活性研究进展[J]. 特产研究, 2010 (1): 65 – 69.
- LU Dan, LIU Jinping, LI Pingya. Research advances in triterpenes antitumor activities[J]. *Spec Wild Econ Plant Res*, 2010 (1): 65 – 69.
- [14] 彭珍华, 韩本勇, 赵升兰, 等. 三萜类化合物抗 HIV 研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, **21** (5): 258 – 262.
- PENG Zhenhua, HAN Benyong, ZHAO Shenglan, *et al.* Research anti-HIV triterpenoid components [J]. *Nat Prod Res Devel*, 2009, **21** (5): 258 – 262.
- [15] 王秀娟, 熊智, 朱晓琴. 麻疯树应用研究进展[J]. 西南林学院学报, 2008, **28** (2): 49 – 52.
- WANG Xiujuan, XIONG Zhi, ZHU Xiaoqin. Review of researches on *Jatropha curcas* tree species application [J]. *J Southwest For Coll*, 2008, **28** (2): 49 – 52.
- [16] 刘杰, 李黔柱, 尹航, 等. 麻疯树植物资源的研究与开发利用进展[J]. 贵州大学学报: 自然科学版, 2006, **23** (2): 105 – 109.
- LIU Jie, LI Qianzhu, YIN Hang, *et al.* Advance in the studies and developments on the resources of *Jatropha curca* [J]. *J Guizhou Univ Nat Sci*, 2006, **23** (2):105 – 109.