

HPLC-TOF-MS 分析桃金娘不同部位的化学成分

谷荣辉¹, 黎平¹, 王艺舟¹, 吴世标², Edward J. Kennelly^{1,2}, 龙春林^{1,3*}

1. 中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081

2. 纽约城市大学黎曼学院 生物科学系, 美国 纽约 10468

3. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650201

摘要: 目的 比较分析民族药用植物桃金娘 *Rhodomyrtus tomentosa* 的叶、枝和果实的特征性化学成分, 并对其果实开展化学成分研究。方法 采用高效液相色谱-飞行时间质谱 (HPLC-TOF-MS) 分析, 结合主成分分析 (PCA) 和偏最小方差判别分析 (OPLS-DA) 获得不同部位差异性成分。通过正相硅胶、凝胶 (Sephedex LH-20) 以及循环制备高效液相 (RE-HPLC) 等多种色谱手段对桃金娘果实成分进行分离纯化, 根据波谱数据对化合物结构进行鉴定。结果 PCA 分析显示桃金娘叶中的成分单独成为一支, 枝、果两部分合为一支 (枝、果两部分存在重合), 说明叶的化学成分同枝、果两部分存在较大差异, 而枝和果两部分成分差异不大。利用 OPLS-DA 分析、色谱峰保留时间、精确相对分子质量、元素组成分析检索以及文献比对, 从叶中鉴定出 4 个标识性化合物, 分别为杨梅苷 (1)、杨梅素-3-*O*-*L*-呋喃阿拉伯糖苷 (2)、鸢尾苷 (3) 和 3,3'-二去甲基-9-羧基-松脂醇 (4); 并从桃金娘果实中分离了 5 个化合物, 分别鉴定为 maslinic acid (5)、没食子酸乙酯 (6)、没食子酸 (7)、白藜芦醇 (8) 和白皮杉醇 (9)。结论 为桃金娘不同部位差异性成分的识别提供了新方法, 同时也为研究同种生物不同部位所具有不同药理活性的差异成分提供新的思路。

关键词: 桃金娘; HPLC-TOF-MS; 主成分分析; 标识化合物; 成分研究; 白藜芦醇

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2018)03-0554-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.03.008

Analysis of constituents from different parts of *Rhodomyrtus tomentosa* by HPLC-TOF-MS

GU Rong-hui¹, LI Ping¹, WANG Yi-zhou¹, WU Shi-biao², Edward J. Kennelly^{1,2}, LONG Chun-lin^{1,3}

1. College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing 100081, China

2. Department of Biological Sciences, Lehman College, City University of New York, Bronx, New York 10468, USA

3. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

Abstract: Objective To compare chemical composition in the different parts (leaf, branch, and fruit) of *Rhodomyrtus tomentosa*, and to study the chemical constituents from fruits of *R. tomentosa*. **Methods** High performance liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry (HPLC-TOF-MS) method was executed to analyze the samples. Principle component analysis (PCA) and partial minimum variance discriminant analysis (OPLS-DA) in MassLynx XS software were used to analyze the obtained data. The chemical constituents of fruits were isolated and purified by column chromatography, including silica gel, Sephadex LH-20 and re-HPLC, and the structures were elucidated based on their NMR and MS data. **Results** The PCA results indicated that the constituents existed in leaf were significantly different from those in branch and fruit, while constituents in branch and fruit were similar. Furthermore, based on OPLS-DA, combined with chromatographic retention regulation, accurate molecular mass, isotopic matching and literature searching, four marker compounds from leaves had been found and identified as myricitrin (1), myricitrin-3-*O*-*L*-furanoside (2), iridin (3), and 3,3'-dimethyl-9-oxo-pinoresinol (4). Besides, five compounds were isolated from fruits and identified as maslinic

收稿日期: 2017-07-02

基金项目: 国家外专局、教育部“111工程”项目 (B08044); 国家自然科学基金面上项目 (31070288); 国家自然科学基金国际 (地区) 合作与交流项目 (31761143001); 科技部国家科技基础性工作专项 (2012FY110300)

作者简介: 谷荣辉 (1987—), 男, 博士研究生, 研究方向为民族植物学、植物化学。E-mail: guronghui0812@163.com

***通信作者** 龙春林 (1964—), 男, 教授, 博士, 研究方向为民族植物学、植物种质资源和生物多样性。

E-mail: long@mail.kib.ac.cn; long.chunlin@muc.edu.cn

acid (5), ethyl gallate (6), gallic acid (7), resveratrol (8), and piceatannol (9). **Conclusion** This research provides an effective strategy for analyzing chemical difference from different parts of *R. tomentosa*, which can be applied to study the chemical difference from different parts of other species.

Key words: *Rhodomyrtus tomentosa* (Ait.) Hassk; HPLC-TOF-MS; PCA; marker compounds; constituent research; resveratrol

桃金娘 *Rhodomyrtus tomentosa* (Ait.) Hassk, 亦称山稔、岗稔、稔子等, 是桃金娘科 (Myrtaceae) 桃金娘属 *Rhodomyrtus* (DC.) Reich. 的一种常绿灌木, 产自我国广东、广西、云南、福建等南方各省, 分布于南亚、东南亚及日本等地^[1-2]。桃金娘是一种重要的传统中药, 有着悠久的历史, 其叶、果实和根均可入药^[3], 且药用功效存在差异。桃金娘亦是一种民族药, 据《中国民族药志要》记载, 在壮药《桂药编》中, 桃金娘称为“麻黏”, 其根、果可治疗黄疸型肝炎、慢性肝炎、痢疾、腹泻、贫血; 在瑶药中被称为“黏子”, 功用同壮族《桂药编》中的记录; 在《畲医药》中, 桃金娘以“党莲”为名, 根、叶、果可治疗疝气、寒喘、风湿关节炎、胃痛和糖尿病^[4]。桃金娘具有重要的药用和食用价值, 其化学成分和药理活性是近年来的研究热点之一。研究已表明桃金娘的主要化学成分包括水解鞣质类、间苯三酚类、黄酮类、三萜类等, 具有良好的抗氧化、抗菌、抗炎、抗肿瘤等生物活性^[5-11]。

桃金娘不同部位均可入药, 且功效不完全相同, 可能与各部位的差异成分有关联。然而, 国内外有关桃金娘不同部位成分差异的研究鲜有报道, 这可能会导致各部位不能精准地对症下药。液质联用技术 (LC-MS) 由于其分离能力强、分析速度快、精确性高等优点, 特别是与飞行时间质谱 (TOF-MS) 联用, 能够对复杂成分进行高分辨、高灵敏度地检测, 使得该技术广泛用于天然产物的分析研究。本研究运用 HPLC-TOF-MS 技术分析桃金娘不同部位的成分差异, 结合主成分分析 (PCA) 和偏最小方差判别分析 (OPLS-DA) 进行模式识别, 寻找区分各部位成分差异的标识化合物, 为各部位进一步合理利用及活性成分研究提供参考。此外, 鉴于桃金娘果实是非常重要的药食同源资源, 化学成分研究相对较少, 本实验对其果实化学成分开展了初步研究, 以期丰富桃金娘的化学成分研究, 促进果实的开发利用。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

Waters LCT Premier XE TOF 飞行时间质谱仪、

Waters 2695 型高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); 色谱柱 Synergi C₁₈ (100 mm×2.0 mm, 2.5 μm, 美国 Phenomenex 公司); AVANCE DRX 600 M 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); LC-9110 NEXT 循环制备液相色谱仪 (日本 JAI 公司); BUCHI R-210 旋转蒸发仪 (瑞士 BUCHI 公司); AL204 型电子天平 (瑞士 Mettler 公司); SephadexLH-20 (美国 Amersham Pharmacia 公司); 薄层色谱硅胶、柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂公司); 质谱纯乙腈、甲醇、水和甲酸 (美国 J. T. Baker 公司), 其他分离所用试剂均为国产分析纯 (北京化工厂)。

桃金娘样品于2013年7月采自广西壮族自治区上思县 (GX) 和海南省乐东县 (HN), 这2个产地均分别采集了桃金娘的叶 (编号 GXL 和 HNL)、枝 (编号 GXB 和 HNB) 和果实 (编号 GXF 和 HNF), 并经中央民族大学龙春林教授鉴定为桃金娘科桃金娘属植物桃金娘 *Rhodomyrtus tomentosa* (Ait.) Hassk. 凭证标本 (GX20130876 和 HN20130742) 保存于中央民族大学民族植物学实验室。

1.2 方法

1.2.1 液相色谱条件 Synergi C₁₈ 柱 (100 mm×2.0 mm, 2.5 μm); 流动相由 0.1% 甲酸水溶液 (A) 和乙腈 (B) 组成, 梯度洗脱程序: 0~5 min, 0~5% B; 5~25 min, 5%~25% B; 25~45 min, 25%~45% B; 45~50 min, 45%~95% B; 50~60 min, 95% B; 60~65 min, 95%~0 B; 体积流量 0.2 mL/min; 进样体积 10 μL; 检测波长 210~550 nm; 柱温 25 °C。

1.2.2 质谱条件 高分辨质谱系统由 ESI 离子源、Lock Spray 和 LCT premier XE 飞行时间质谱仪组成, MassLynx V4.1 软件控制。正、负态质量扫描范围 m/z 100~1 000, 毛细管电压 3 000 V (正态模式) 和 2 700 V (负态模式), 锥孔电压 20 V。作为脱溶剂气体和锥孔气体的氮气体积流量分别为 600 和 20 L/h, 脱溶剂气体温度 400 °C, 离子源温度 120 °C。

1.2.3 分析用供试品的制备 分别称取广西、海南采集的桃金娘茎、叶和果的 40 目粉末各 0.2 g, 置

于 20 mL 体积分数 80% 的甲醇中超声提取 2 次, 每次 20 min, 合并提取液静置 30 min, 0.45 μm 滤膜滤过, 获得甲醇提取物, 待用; 改用 80% 乙醇重复以上提取步骤, 获得乙醇提取物, 待用。

1.2.4 数据分析 HPLC-TOF-MS 所得数据采用 Waters 公司的 MarkerLynx 软件进行数据优化、峰提取、峰对齐等处理, 并且利用该软件的扩展统计 Extend Statistics (XS) 功能对数据进行无监督的主成分分析 (PCA) 和有监督的偏最小方差判别分析 (OPLS-DA)。

1.2.5 提取分离 海南采集的桃金娘果实自然晾干。80% 乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 滤过, 合并提取液, 减压浓缩、干燥, 获得总浸膏 (30 g)。该浸膏依次用等体积的石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇进行萃取, 对所得到的醋酸乙酯层萃取物 (5 g) 进一步分离纯化。通过反复硅胶、凝胶以及循环制备高效液相色谱的分离纯化后, 得到化合物 **5** (3.1 mg)、**6** (6.6 mg)、**7** (6.2 mg)、**8** (15 mg)、**9** (3.5 mg)。

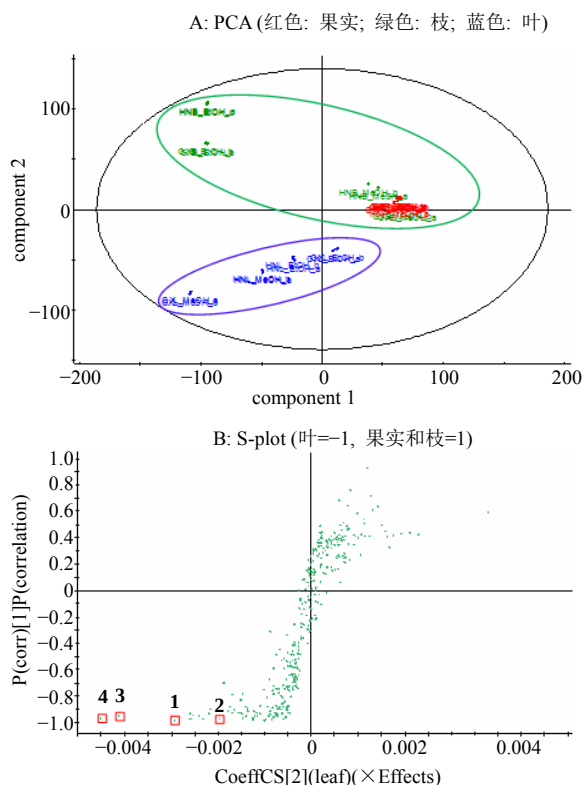
2 结果与分析

2.1 桃金娘不同部位的化学成分 PCA

本研究利用 PCA 方法对 HPLC-TOF-MS 获得的总离子流图 (TIC) 进行分析, 以便快速区分桃金娘不同部位化学成分的差异, 发现不同部位的标识化合物。通过 MarkerLynx XS 软件处理 HPLC-TOF-MS 数据 (正态模式), 获得了不同部位成分的 PCA 得分图 (图 1-A)。从实验样本的空间投影距离以及重叠程度可以看出, 这些样本明显分为两个大簇, 枝和果实相距的空间距离极短, 而且存在大部分的重叠, 构成一簇, 表明枝和果的成分相近; 而叶的成分距其他部位成分较远, 单独构成另一簇, 表明其与枝、果实的成分存在较为显著的差异。

2.2 OPLS-DA 分析标识化合物

为了进一步找到叶中区别于枝和果实的标识性化合物, 采用 OPLS-DA 寻找并鉴定叶中的特征化合物。无监督的 PCA 模式分析后, 将叶分为一组, 枝和果作为另一组, 生成 OPLS-DA 分析模式, 基于 OPLS-DA 模式的数据, 获得了散点得分图 (S-plot, 图 1-B)。该图中的每一个点代表一个“保留时间_精确质量 (RTEM)”对; X 轴表示差异贡献度, 即原点越远的点表示对该样本的差异性贡献越大; Y 轴表示在同一个样本组中样本的相关性, 距原点越远, 表示其相关性越高。因此, 位于 S 型曲线末端的点对该组的差异性贡献最大, 可信度最



在 PCA 得分图中, 两次进样的重复性非常好, 因此出现重影情况
Two samplings duplicated completely and markers were overlapped
in PCA score plot

图 1 桃金娘不同部位的 PCA 得分图 (A) 和 OPLS-DA 模型中的载荷图 (B)

Fig. 1 PCA score plot (A) and S-plot in OPLS-DA model (B) in different parts of *R. tomentosa*

高。S-plot 图中左下部分 (即叶) 中标记的 4 个 RTEM 对通过色谱峰保留时间、精确相对分子质量、元素组成分析检索以及文献对比, 分别被鉴定为杨梅苷 (1)、杨梅素-3-*O*-*L*-呋喃阿拉伯糖苷 (2)、鸢尾苷 (3)、3,3'-二去甲基-9-羧基-松脂醇 (4), 具体的数据见表 1, 化合物结构见图 2。

通过进一步对比分析叶中这 4 个标识化合物的含量发现, 不同提取溶剂类型以及不同生长地域对这 4 个化合物含量的影响均不明显 (图 3)。对比图 3-A 中 HNL_EtOH_b 和 HNL_MeOH_b、图 3-B 中 HNL_MeOH_a 和 HNL_EtOH_a、图 3-C 中 GXL_EtOH_b 和 GXL_MeOH_b、图 3-D 中 GXL_MeOH_a 和 GXL_EtOH_a, 发现图 3-A、B、C 和 D 中相同样品不同溶剂提取的提取物中, 其标识化合物含量无明显差异, 体现了提取溶剂基本不影响其提取效率。另外, 对比图 3-A 中 HNL_MeOH_b 和

表1 桃金娘叶中标识化合物的鉴定

Table 1 Marker compounds identified from *R. tomentosa* leaves

化合物	t_R/min	准分子离子峰 (m/z)	分子式	偏差/ ($\times 10^{-6}$)	碎片离子 (m/z)	标识化合物	参考文献
1	26.37	463.086 8 $[M-H]^-$	$C_{21}H_{19}O_{12}$	-1.9	487.081 8 $[M+Na]^+$	杨梅苷	7
2	26.53	449.070 0 $[M-H]^-$	$C_{20}H_{17}O_{12}$	-4.5	473.067 0 $[M+Na]^+$, 319.043 5 $[M+H-Arab]^+$	杨梅素-3- <i>O</i> - <i>L</i> -呋喃阿拉伯糖苷	3
3	39.64	521.126 2 $[M-H]^-$, 523.143 9 $[M+H]^+$	$C_{24}H_{25}O_{13}$, $C_{24}H_{27}O_{13}$	-6.3, -2.5	545.123 8 $[M+Na]^+$, 361.089 0 $[M+H_2O-Glu]^+$	鸢尾苷	12
4	50.23	359.073 3 $[M-H]^-$, 361.092 5 $[M+H]^+$	$C_{18}H_{15}O_8$, $C_{18}H_{27}O_8$	-9.0, -0.6		3,3'-二去甲基-9-羧基-松脂醇	13

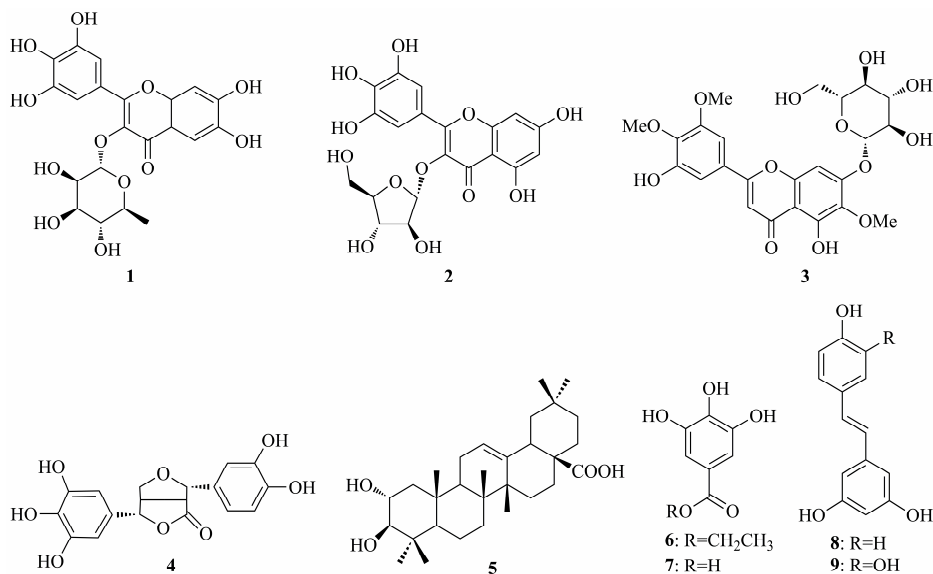


图2 化合物1~9的结构

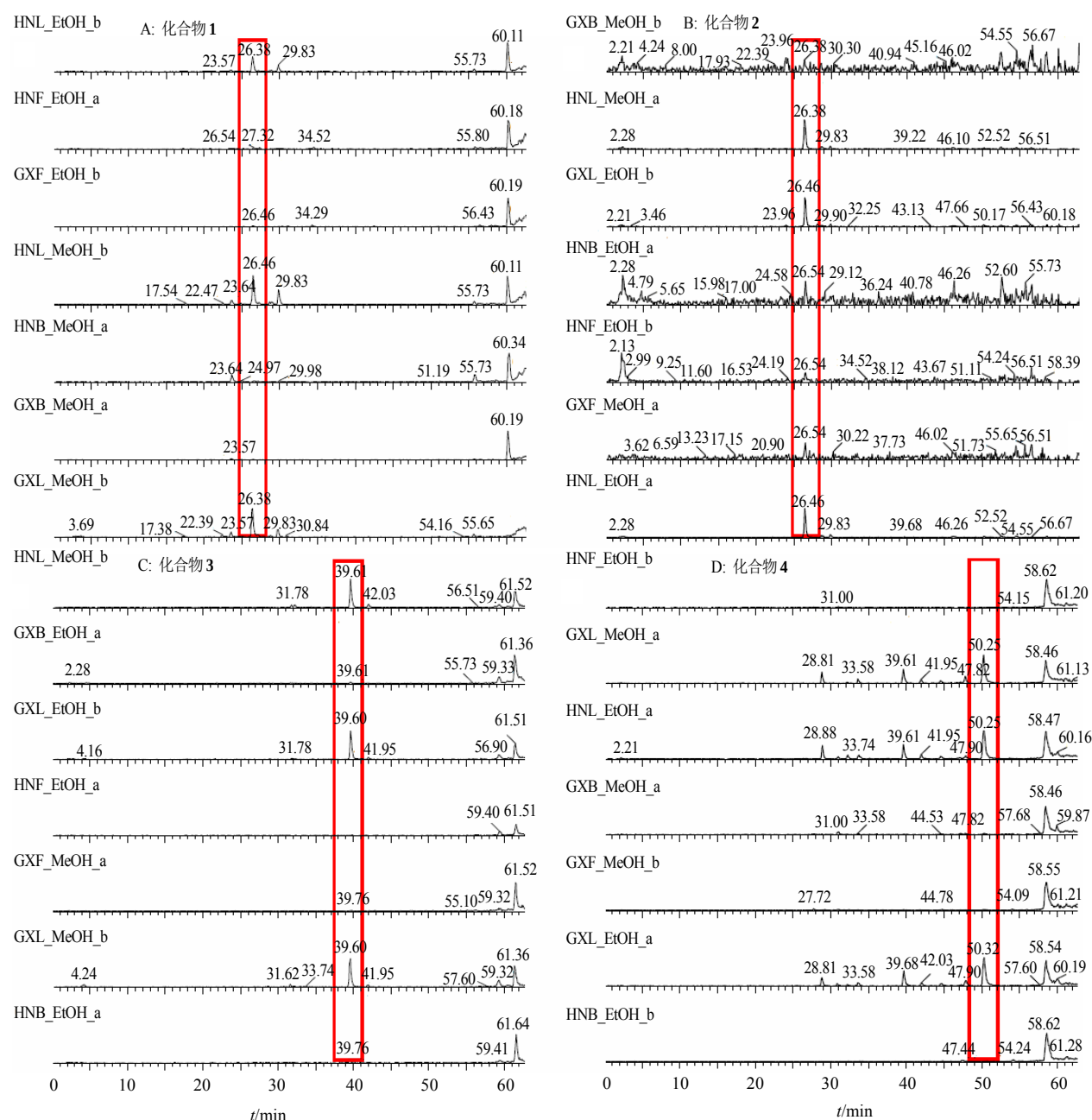
Fig. 2 Chemical structures of compounds 1—9

GXL_MeOH_b、图 3-B 中 HNL_EtOH_a 和 GXL_EtOH_b、图 3-C 中 HNL_MeOH_b 和 GXL_MeOH_b、图 3-D 中 HNL_EtOH_a 和 GXL_EtOH_a，发现相同溶剂提取的不同样品提取物中，这 4 个化合物在海南叶和广西叶中含量差异不明显，表明其不存在明显的地域差异。此外，图 3 也再次验证了这 4 个标识化合物仅存在叶中，可以用于区分桃金娘叶和枝、果。

2.3 化合物结构鉴定

因桃金娘果实是重要的药食两用资源，对其化学成分的研究十分重要。本研究通过多种色谱分离方法，结合高分辨质谱和核磁共振技术，从采自海南的桃金娘果实中分离鉴定了 5 个化合物，分别为 maslinic acid(5)、没食子酸乙酯(6)、没食子酸(7)、白藜芦醇(8)和 piceatannol(9)，结构见图 2。

化合物 5：白色粉末，HPLC-TOF-MS 显示 m/z : 471.348 4 $[M-H]^-$, 517.360 0 $[M-H+HCOOH]^-$ ，推测分子式为 $C_{30}H_{48}O_4$ ； 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 5.49 (1H, t, $J = 3.3$ Hz, H-12), 4.11 (1H, td, $J = 11.1, 4.3$ Hz, H-2), 3.41 (1H, dd, $J = 9.3, 3.9$ Hz, H-3), 3.32 (1H, dd, $J = 13.7, 3.9$ Hz, H-18), 2.27 (1H, dd, $J = 12.4, 4.5$ Hz, H-1a), 2.15 (2H, m, H-22), 2.05 (2H, m, H-11), 2.02 (2H, m, H-16), 1.84 (1H, m, H-19b), 1.79 (1H, m, H-9), 1.59 (1H, dd, $J = 15.2, 5.4$ Hz, H-6b), 1.53 (1H, m, H-7b), 1.44 (1H, dd, $J = 7.1, 3.8$ Hz, H-21b), 1.40 (1H, m, H-6a), 1.36 (1H, s, H-7a), 1.34 (1H, m, H-19a), 1.31 (1H, s, H-1b), 1.29 (3H, s, H-23), 1.28 (3H, s, H-27), 1.23 (2H, s, H-15), 1.21 (1H, m, H-21a), 1.10 (3H, s, H-24), 1.07 (1H, s, H-5), 1.04 (3H, s, H-26), 1.02 (3H, s, H-30), 1.01 (3H,



HN-海南 GX-广西 L-叶 B-枝 F-果 a和b表示两次重复进样
 HN-Hainan GX-Guangxi L-leaf B-branch F-fruit a and b means replicated injection

图3 HPLC-TOF-MS分析桃金娘不同部位4个标识化合物的含量差异(正态模式, EIC图)

Fig. 3 Comparative content difference of four marker compounds in different parts of *R. tomentosa* obtained from HPLC-TOF-MS analysis (positive mode, EIC)

s, H-25), 0.96 (3H, s, H-29); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 180.5 (C-28), 145.2 (C-13), 122.8 (C-12), 84.2 (C-3), 69.0 (C-2), 56.3 (C-5), 48.5 (C-9), 48.1 (C-1), 47.0 (C-17), 46.8 (C-19), 42.6 (C-14), 42.4 (C-18), 40.2 (C-8), 40.2 (C-4), 38.9 (C-10), 34.6 (C-21), 33.6 (C-29), 33.6 (C-22), 33.6 (C-7), 31.3

(C-20), 29.7 (C-23), 28.6 (C-15), 26.5 (C-27), 24.3 (C-16), 24.1 (C-30), 24.1 (C-11), 19.2 (C-6), 18.0 (C-24), 17.8 (C-26), 17.2 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 5 为 maslinic acid。

化合物 6: 无色针晶(甲醇), 根据 HPLC-TOF-MS m/z : 199.057 1 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 197.046 6

$[M-H]^-$, 243.049 6 $[M-H+HCOOH]^-$, 确定分子式为 $C_9H_{10}O_5$; 1H -NMR (600 MHz, MeOD) δ : 7.05 (2H, s, H-2, 6), 4.28 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, $-OCH_2-$), 1.35 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, $-CH_3$); ^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD) δ : 168.7 (C-7), 146.6 (C-3, 5), 139.9 (C-4), 122.0 (C-1), 110.1 (C-2, 6), 61.8 (OCH_2), 14.8 (CH_3)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **6** 为没食子酸乙酯。

化合物 **7**: 无色针晶 (甲醇), 由 HPLC-TOF-MS m/z : 171.025 5 $[M+H]^+$, 169.014 3 $[M-H]^-$, 215.022 6 $[M-H+HCOOH]^-$ 可知该化合物的分子式为 $C_7H_6O_5$; 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 8.10 (2H, s, H-2, 6); ^{13}C -NMR (151 MHz, C_5D_5N) δ : 170.0 (C-7), 148.0 (C-3, 5), 140.9 (C-4), 123.3 (C-1), 110.9 (C-2, 6)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **7** 为没食子酸。

化合物 **8**: 淡棕色粉末, 由 HPLC-TOF-MS m/z : 229.086 8 $[M+H]^+$, 227.071 7 $[M-H]^-$, 273.077 6 $[M-H+HCOOH]^-$, 确定分子式为 $C_{14}H_{12}O_3$; 氢谱中 7.39 (1H, d, $J = 16.3$ Hz) 和 7.29 (1H, d, $J = 16.3$ Hz) 提示存在一个反式烯键, 结合碳谱数据可推测该化合物具有反式乙烯类结构。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 7.57 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.39 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H- β), 7.29 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H- α), 7.20 (1H, s, H-3'), 7.18 (3H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2, 6, 5'), 6.99 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-4); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 160.9 (C-3, 5), 159.3 (C-4'), 141.2 (C-1), 129.6 (C-1'), 129.3 (C- α), 129.0 (C-2', 6'), 127.3 (C- β), 117.0 (C-3', 5'), 106.2 (C-2, 6), 103.7 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为白藜芦醇。

化合物 **9**: 浅棕黄色片晶 (甲醇), HPLC-TOF-MS 提示 m/z 243.066 1 $[M-H]^-$, 289.070 1 $[M-H+HCOOH]^-$, 推断分子式为 $C_{14}H_{12}O_4$; 与化合物 **8** 相比, 该化合物仅在 3'位发生羟基取代。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 7.61 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 7.40 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H- β), 7.27 (2H, dd, $J = 17.3, 12.2$ Hz, H-6', α), 7.16 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-5'), 7.15 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 6), 6.97 (1H, t, $J = 1.9$ Hz, H-4); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 160.9 (C-3, 5), 148.0 (C-4'), 147.9 (C-3'), 141.3 (C-1), 130.5 (C-1'), 129.9 (C- α), 127.2 (C- β), 119.9 (C-6'), 117.1 (C-5'), 115.0 (C-2'), 106.2 (C-2, 6), 103.7 (C-4)。以上数据与文献

报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为白皮杉醇。

3 讨论

本研究通过比较分析不同的流动相溶剂体系、体积流量、柱温等因素, 确定了实验中对 80%甲醇和 80%乙醇提取的桃金娘样品具有较好分离效果的高效液相色谱方法。另外通过对 Mass Tune 中主要质谱参数的优化, 确定最终的毛细管和锥孔电压、气体流量的参数, 利用 PCA 和 OPLS-DA 对桃金娘不同部位的成分差异进行分析和鉴定。

通过研究发现了叶中的 4 个特征性成分, 对桃金娘不同部位的应用具有指导意义, 比如用于治疗以杨梅苷、杨梅素-3-*O*-*L*-呋喃阿拉伯糖苷、鸢尾苷、和 3,3'-二去甲基-9-羰基-松脂醇等发挥药效的病症, 可以着重选择桃金娘叶而不是枝条或果实, 此外, 这 4 个成分对桃金娘不同部位的鉴别和质量控制也有一定意义。我国南方多地有直接食用桃金娘果实或用果实泡酒饮、炖肉食的长期实践, 使得果实已然成为名副其实的药食同源资源, 也让越来越多的科研人员研究其果实的营养成分、加工工艺、存贮方法等^[19]。本研究从桃金娘果实中分离到的没食子酸类 (**6**、**7**)、白藜芦醇 (**8**) 和白皮杉醇 (**9**) 等成分是公认的抗氧化、抗衰老活性成分^[20-21], 研究表明白藜芦醇还具有抗癌^[22-23]、抗炎^[24]、神经保护^[25]、心血管以及治疗代谢类疾病等重要功能^[26], 这也在一定程度上验证了该果实食用的科学性, 丰富了其食用的物质基础。

本实验利用 HPLC-MS 技术结合多元变量统计分析开展了桃金娘不同部位差异成分识别的研究, 该分析方法快速、灵敏, 能够同时处理海量数据, 提高分析效率。同时本研究也提供了一种研究同种不同部位所具有不同药理活性差异成分的新思路。

参考文献

- [1] Chen J, Craven L A. *Flora of China* [M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [2] Liu G L, Guo H H, Sun Y M. Optimization of the extraction of anthocyanins from the fruit skin of *Rhodomyrtus tomentosa* (Ait.) Hassk and identification of anthocyanins in the extract using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry (HPLC-ESI-MS) [J]. *Int J Mol Sci*, 2012, 13(5): 6292-6302.
- [3] 侯爱君, 吴养洁, 刘延泽. 桃金娘中的黄酮苷和一种逆没食子单宁 [J]. *中草药*, 1999, 30(9): 645-648.
- [4] 贾敏如, 李星炜. 中国民族药志要 [M]. 北京: 中国医

- 药科技出版社, 2005.
- [5] 肖 婷, 崔炯漠, 郭正红, 等. 不同产地桃金娘果中 5 种酚类成分的测定及其抗氧化作用研究 [J]. 中草药, 2014, 45(18): 2703-2706.
- [6] Hiranrat A, Mahabusarakam W. New acylphloroglucinols from the leaves of *Rhodomyrtus tomentosa* [J]. *Tetrahedron*, 2008, 64(49): 11193-11197.
- [7] Tung N H, Ding Y, Choi E M, *et al.* New anthracene glycosides from *Rhodomyrtus tomentosa* stimulate osteoblastic differentiation of MC3T3-E1 cells [J]. *Arch Pharma Res*, 2009, 32(4): 515-520.
- [8] 朱春福, 刘洪新, 贺 峦, 等. 桃金娘叶的化学成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2015, 23(1): 103-108.
- [9] 周学明, 刘洪新, 陈 寿, 等. 桃金娘叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(15): 2614-2620.
- [10] Jeong D, Yang W S, Yang Y Y, *et al.* *In vitro* and *in vivo* anti-inflammatory effect of *Rhodomyrtus tomentosa* methanol extract [J]. *J Ethnopharmacol*, 2013, 146(1): 205-213.
- [11] Wu P P, Ma G Z, Li N H, *et al.* Investigation of *in vitro* and *in vivo* antioxidant activities of flavonoids rich extract from the berries of *Rhodomyrtus tomentosa* (Ait.) Hassk [J]. *Food Chem*, 2015, 173: 194-202.
- [12] Li J, Li W Z M, Huang W, *et al.* Quality evaluation of *Rhizoma Belamcandae* (*Belamcanda chinensis* (L.) DC.) by using high-performance liquid chromatography coupled with diode array detector and mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(11): 2071-2078.
- [13] Mir Q Y, Ali M, Alam P. Lignan derivatives from the stem bark of *Syzygium cumini* (L.) Skeels [J]. *Nat Prod Res*, 2009, 23(5): 422-430.
- [14] Huang Y, Aisa H A, Isaev M I. Isoprenoids of *Euphorbia sororia*. I. Triterpenoids [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(6): 921-924.
- [15] 罗晓东, 吴少华, 马云保, 等. 椿叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2001, 32(5): 390-391.
- [16] Du Z Z, He H P, Wu B, *et al.* Chemical constituents from the pericarp of *Trewia nudiflora* [J]. *Helv Chim Acta*, 2004, 87(3): 758-763.
- [17] 张红生, 康利平, 邹 鹏, 等. 小果菝葜化学成分的研 究 [J]. 中草药, 2009, 40(1): 11-14.
- [18] 吕泰省, 易杨华, 袁红英, 等. 铁刀木中一个新的色酮 苷 [J]. 药学报, 2003, 38(2): 113-115.
- [19] 王文林, 覃杰凤, 韦持章, 等. 野生桃金娘果实营养成分分析与评价 [J]. 中国南方果树, 2011, 40(2): 48-49.
- [20] Csiszar A. Anti-inflammatory effects of resveratrol: possible role in prevention of age-related cardiovascular disease [J]. *Ann NY Acad Sci*, 2011, 1215(1): 117-122.
- [21] Baxter R A. Anti-aging properties of resveratrol: review and report of a potent new antioxidant skin care formulation [J]. *J Cosmet Dermatol*, 2008, 7(1): 2-7.
- [22] Aziz M H, Kumar R A J, Ahmad N. Cancer chemoprevention by resveratrol: *In vitro* and *in vivo* studies and the underlying mechanisms (Review) [J]. *Int J Oncol*, 2003, 23(1): 17-28.
- [23] Athar M, Back J H, Tang X, *et al.* Resveratrol: A review of preclinical studies for human cancer prevention [J]. *Toxicol Appl Pharm*, 2007, 224(3): 274-283.
- [24] Smoliga J M, Baur J A, Hausenblas H A. Resveratrol and health-a comprehensive review of human clinical trials [J]. *Mol Nutr Food Res*, 2011, 55(8): 1129-1141.
- [25] Richard T, Pawlus A D, Iglesias M L, *et al.* Neuroprotective properties of resveratrol and derivatives [J]. *Ann NY Acad Sci*, 2011, 1215(1): 103-108.
- [26] Cottart C H, Nivet-Antoine V, Beaudeux J L. Review of recent data on the metabolism, biological effects, and toxicity of resveratrol in humans [J]. *Mol Nutr Food Res*, 2014, 58(1): 7-21.