

瑶药少花海桐茎皮挥发油化学成分研究*

Study on the Chemical Constituents of Volatile Oil from Bark of *Pittosporum pauciflorum*

赵惠¹, 柴玲², 卢覃培², 黄云峰^{2**}

ZHAO Hui¹, CHAI Ling², LU Qinpei², HUANG Yunfeng²

(1. 广西中医药大学, 广西南宁 530001; 2. 广西中医药研究院, 广西中药质量标准研究重点实验室, 广西南宁 530022)

(1. Guangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanning, Guangxi, 530001, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Science, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要:【目的】分析鉴定瑶药少花海桐(*Pittosporum pauciflorum*)茎皮中挥发油的主要化学成分,为其质量控制及其挥发油的开发利用提供依据。【方法】采用水蒸气蒸馏法提取少花海桐茎皮中的挥发油,运用GC-MS对其化学成分进行分析鉴定,并用面积归一化法从总离子流图中计算各组分的峰面积相对百分比。【结果】少花海桐茎皮中挥发油含量约为0.09%;从茎皮中共分离并鉴定出29个化合物,主要为月桂醇酯(41.82%)、月桂醛(12.8%)、肉豆蔻醛(14.64%)、豆蔻醇(13.5%)、乙酸十四酯(4.54%)、十一烷(4.21%)等酯类、醛类、醇类、烷烃类及烯烃类化合物;已鉴定成分峰面积达色谱总馏出峰面积的97.5%。【结论】本研究可为瑶药少花海桐药材及制剂的质量控制及其挥发油的综合开发利用提供研究基础与科学依据。

关键词:少花海桐 茎皮 挥发油 化学成分

中图分类号: O657.63, R284 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2017)02-0143-04

Abstract:【Objective】Analyzing and identifying the chemical constituents of the volatile oil from bark of *Pittosporum pauciflorum* to provide basis for its quality control and the development and utilization of volatile oil.【Methods】The volatile oil was extracted by hydrodistillation and the chemical components were analyzed by GC-MS, and the relative percentage of the peak area was calculated from the total ion flow chart by the area normalization method.【Results】The volatile oil content of bark of *Pittosporum pauciflorum* was about 0.09%, and 29 compounds were isolated and identified from the bark, their peak areas accounted for 97.5% of the total. They were mainly esters, aldehydes, alcohols and alkanes, such as lauryl acetate(41.82%), dodecanal(12.8%), tetradecanal(14.64%), 1-tetradecanol(13.5%), tetradecyl acetate(4.54%) and undecane(4.21%).

【Conclusion】The study can provide foundation and scientific basis for the quality control of *Pittosporum pauciflorum* and the development and utilization of volatile oil.

Key words: *Pittosporum pauciflorum*, bark, volatile oil, chemical components

收稿日期: 2017-01-10

作者简介: 赵惠(1994—),女,硕士研究生,主要从事中药资源保护与利用方面的研究。

* 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科能 14123006-37)和广西重点实验室开发基金项目(桂中重系 201204)资助。

** 通信作者: 黄云峰(1980—),男,副研究员,主要从事中药资源保护与利用方面的研究, E-mail: huangyunfeng2000@126.com。

0 引言

【研究意义】少花海桐 (*Pittosporum pauciflorum* Hook. et Arn.) 为海桐花科 (*Pittosporaceae*) 海桐花属 (*Pittosporum* Banks) 植物, 常绿灌木, 生于山地林中, 分布于中国广西、广东、江西以及越南。它以茎皮入药为主, 为经典瑶药“五虎”中的“上山虎”, 瑶族常用其茎皮治疗风湿骨痛、胃脘痛、蛇毒咬伤、跌打损伤等^[1-3]。【前人研究进展】据相关文献报道, 刘元等^[4]建立了少花海桐的薄层色谱鉴别方法, 苏华等^[5]研究发现少花海桐的水煮醇沉提取物对小鼠慢性及急性疼痛具有明显的镇痛作用, 且具有抑制胃肠运动和止泻的功能, 但有关少花海桐的化学成分研究目前未见报道。【本研究切入点】气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 是目前公认为精油复杂成分定性鉴别的最有效手段^[6], 因此本研究运用 GC-MS 对瑶药少花海桐茎皮中挥发油的主要化学成分进行分析。【拟解决的关键问题】通过对少花海桐茎皮挥发油的主要化学成分进行分析鉴定, 为其药材及制剂的质量控制提供参考, 为少花海桐的综合利用及其天然精油的开发提供研究基础与科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

少花海桐样品采集于广西省金秀县大瑶山, 由广西中医药研究院中药资源研究所赖茂祥研究员鉴定为海桐花科海桐花属的少花海桐 *Pittosporum pauciflorum* Hook. et Arn.。将新鲜茎皮切碎备用。

1.2 仪器

Agilent 7890B-5977C 气相色谱-质谱联用仪、Agilent 7693A 自动进样器、MassHunter 质谱工作站、NIST 11 版质谱图库。

1.3 方法

1.3.1 挥发油提取

称取预处理的少花海桐茎皮适量, 按《中国药典》^[7]2015年版中挥发油测定项下的规定方法对其

挥发油进行提取, 并计算茎皮中所含挥发油含量。所得挥发油经无水硫酸钠脱水后留用。

1.3.2 GC-MS 分析

色谱条件: 色谱柱 Agilent HP-5Ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 毛细管柱; 初始温度 100℃, 保持 0 min, 以 2℃/min 升温到 220℃; 进样量: 0.2 μL; 分流比: 120 : 1; 流速: 1.0 mL/min; 进样口温度: 250℃; 传输线温度: 280℃; 离子源温度: 230℃; 四级杆温度: 150℃; EI 源; 电子能量: 70 eV; 质量扫描范围: m/z 35~450 amu。

在上述 GC-MS 色谱分析条件下, 对少花海桐茎皮中所提取的挥发油进行分离, 对所测得的总离子流图经标准谱图库 (NIST11) 检索, 同时结合丛浦珠等^[8]的研究确定各组分的化学成分, 并采用面积归一法分别测定计算挥发油中各成分的峰面积百分比。

2 结果与分析

少花海桐茎皮中挥发油含量约为 0.09%。对所提取的挥发油经无水硫酸钠脱水后得淡黄色澄清油状液体, 从中分离出 29 个组分 (图 1), 并确定了 29 个组分的化学成分 (表 1); 已鉴定成分峰面积达色谱总馏出峰面积的 97.5%。少花海桐茎皮挥发油主要含有月桂醇酯 (41.82%)、月桂醛 (12.8%)、肉豆蔻醛 (14.64%)、豆蔻醇 (13.5%)、乙酸十四酯 (4.54%)、十一烷 (4.21%) 等酯类、醛类、醇类、烷烃类化合物。

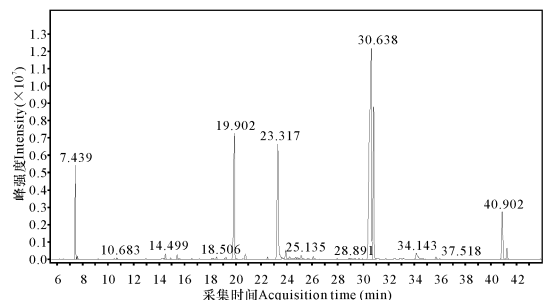


图 1 少花海桐茎皮挥发油总离子流图

Fig. 1 Total ion flow diagram of volatile oil from bark of *Pittosporum pauciflorum*

Table 1 The chemical constituents of volatile oil from bark of *Pittosporum pauciflorum* analyzed by GC-MS

编号 No.	保留时间 Retention time (min)	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	相对百分含量 Relative percentage content (%)
1	7.439	十一烷 Undecane	C ₁₁ H ₂₄	156	4.21
2	7.509	芳樟醇 Linalol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.10

续表 1

Continue table 1

编号 No.	保留时间 Retention time (min)	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	相对百分含量 Relative percentage content (%)
3	7.590	壬醛 Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142	0.18
4	10.683	水杨酸甲酯 Methyl salicylate	C ₈ H ₈ O ₃	152	0.13
5	14.499	十三烷 Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	184	0.41
6	14.891	十一醛 Undecanal	C ₁₁ H ₂₂ O	170	0.14
7	15.413	反式-2,4-癸二烯醛 (E,E)-2,4-decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.37
8	18.155	甲酸十一烷基酯 Formic acid,undecyl ester	C ₁₂ H ₂₆ O	186	0.18
9	18.506	α-古巴烯 α-Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.18
10	19.240	(-)-β-榄香烯 (-)-β-Elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.23
11	19.902	月桂醛 Dodecanal	C ₁₂ H ₂₄ O	184	12.8
12	20.766	β-石竹烯 β-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.45
13	22.494	葎草烯 Humulene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.18
14	23.317	豆蔻醇 1-Tetradecanol	C ₁₂ H ₂₃ O	214	13.5
15	23.920	吉马烯 D Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	204	0.97
16	24.231	(+)-β-芹子烯 (+)-β-Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.32
17	24.703	γ-榄香烯 γ-Elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.3
18	24.864	α-依兰油烯 α-Murolene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.17
19	25.135	十三醛 Tridecanal	C ₁₃ H ₂₆ O	198	0.51
20	25.647	(-)-γ-杜松烯 (-)-γ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.13
21	26.079	δ-杜松烯 δ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.32
22	28.891	1-十五醇 1-Tetradecanol	C ₁₅ H ₃₂ O	228	0.13
23	29.664	(-)-榄香醇 (-)-Elemol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.12
24	30.638	月桂醇酯 Lauryl acetate	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	41.82
25	30.819	肉豆蔻醛 Tetradecanal	C ₁₄ H ₂₈ O	212	14.64
26	34.143	(E)-2-十四烯 (E)-2-tetradecene	C ₁₄ H ₃₀ O	214	1.28
27	35.690	乙酸十一酯 1-Undecyl acetate	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214	0.21
28	40.902	乙酸十四酯 1-Tetradecyl acetate	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	4.54
29	41.254	棕榈醛 Hexadecanal	C ₁₆ H ₃₂ O	240	1.01

3 结论

瑶药少花海桐茎皮中挥发油含量约为 0.09%，从中分离出了 29 个组分并全部鉴定，已鉴定成分峰面积达色谱总馏出峰面积的 97.5%。挥发油主要成分为月桂醇酯(41.82%)、月桂醛(12.8%)、肉豆蔻醛(14.64%)、豆蔻醇(13.5%)、乙酸十四酯(4.54%)、十一烷(4.21%)等酯类、醛类、醇类、烷烃类以及烯烃类化合物。其中，月桂醇酯含量最高，为 41.82%；月桂醛、肉豆蔻醛、豆蔻醇含量次之，所占百分比皆在 10% 以上；上述 4 种成分占总挥发油 82.76%，故可确定瑶药少花海桐中挥发油的主要成分为以上 4 种。

少花海桐茎皮中的挥发油与已报道的同属植物海桐 *Pittosporum tobira* (Thunb.) Ait., 海金子 *Pittosporum illicioides* Makinou, 狭叶海桐 *Pittosporum glabratum* Lindl. var. *neriifolium* Rehd. et Wils., 秀丽海桐 *Pittosporum pulchrum* Gag-

nep. 的挥发油^[9-12] 相比, 皆有 2~3 种化学成分相同, 且都以酯类、醛类、醇类成分含量高。月桂醛、月桂醇酯、肉豆蔻醛、肉豆蔻醇等成分具有良好的生物活性, 已作为多种大分子有机物的主要合成原料在生物医学材料中被广泛应用。因其具有特殊的香味, 也常被用作食品、化妆品的香精或添加剂。而少花海桐茎皮挥发油中该类成分含量较高, 可将其作为天然挥发油进行开发利用, 具有很好的发展前景。

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[M]. 北京: 科学出版社, 1979.
Editorial Committee of Chinese Flora of the Chinese Academy Sciences. Flora of China[M]. Beijing: Science Press, 1979.
- [2] 戴斌. 中国现代瑶药[M]. 南宁: 广西科学技术出版社, 2009: 6-10.
DAI B. China modern Yao medicine[M]. Nanning: Guangxi Science and Technology Publishing House, 2009: 6-10.
- [3] 方鼎, 张超良, 陆小鸿. 广西中药资源名录[M]. 南宁:

- 广西民族出版社,1993:176.
- FANG D, ZHANG C L, LU X H. List of traditional Chinese medicine resources in Guangxi[M]. Nanning: Guangxi National Publishing House,1993:176.
- [4] 刘元,韦韡,宋志钊. 少花海桐药材薄层色谱检测方法研究[J]. 中国民族民间医药杂志,2012,21(4):51.
- LIU Y, WEI W, SONG Z Z. Study on detection method of *Pittosporum* TLC[J]. Chinese Journal of Ethnomedicine and Ethnopharmacy,2012,21(4):51.
- [5] 苏华,何飞,韦韡,等. 少花海桐提取物镇痛作用及对胃肠功能影响的研究[J]. 中国热带医学,2015,15(2):137-140.
- SU H, HE F, WEI W, et al. Analgesic effects of water extraction and alcohol precipitation of *Pittosporum pauciflorum* on gastrointestinal functions [J]. China Tropical Medicine,2015,15(2):137-140.
- [6] 刘布鸣,柴玲. 色谱指纹图谱在精油质量分析中的应用研究进展[J]. 广西科学,2015,22(2):135-142.
- LIU B M, CHAI L. Research progress of chromatographic fingerprint and its application in quality control of essential oil[J]. Guangxi Sciences,2015,22(2):135-142.
- [7] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:2015版 四部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2015:203.
- State Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China:2015 edition, Volume 4 [S]. Beijing:Chinese Medical Science Press,2015:203.
- [8] 丛浦珠,李笋玉. 天然有机质谱学[M]. 北京:中国医药科技出版社,2003.
- CONG P Z, LI S Y. Natural organic mass spectrometry [M]. Beijing:Chinese Medical Science and Technology Publishing House,2003.
- [9] 江汉美,李婷,郭彧,等. 海桐挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 中国医药导报,2011,8(7):29-31.
- JIANG H M, LI T, GUO Y, et al. Analysis of the chemical constituents of essential oil from *Pittosporum tobira* Ait. by GC-MS[J]. China Medical Herald,2011,8(7):29-31.
- [10] 李娜. 海金子叶指纹图谱研究及其挥发油的 GC-MS 分析[D]. 长沙:湖南中医药大学,2013.
- LI N. Study on fingerprint analysed by HPLC and chemical constituents of volatile oil from leaves of *Pittosporum illicioides* by GC-MS [D]. Changsha: Hunan University Chinese Medicine,2013.
- [11] 穆淑珍,汪冶,罗波,等. 狭叶海桐挥发油的化学成分分析[J]. 中草药,2004,35(9):980-981.
- MU S Z, WANG Y, LUO B, et al. Analysis of the chemical constituents of the volatile oil from *Pittosporum glabratum* [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs,2004,35(9):980-981.
- [12] 黄云峰,李振麟,赖茂祥,等. GC-MS 分析秀丽海桐叶挥发油成分[J]. 广西科学,2011,18(1):59-60,63.
- HUANG Y F, LI Z L, LAI M X, et al. Analysis of the chemical constituent of volatile oil from leaves of *Pittosporum pulchrum* (Pittosporaceae) by GC-MS [J]. Guangxi Sciences,2011,18(1):59-60,63.

(责任编辑:米慧芝)

(上接第 142 页 Continue from page 142)

- [3] 方鼎. 广西中药资源名录[M]. 南宁:广西民族出版社,1993:176.
- FANG D. Guangxi traditional Chinese medicine resources[M]. Nanning:Guangxi Minorities Press,1993:176.
- [4] 孙素珍,袁旭江,李坤平,等. 两种鹅掌柴属植物挥发油的气相色谱-质谱联用鉴别研究[J]. 时珍国医国药,2007,18(11):2694-2695.
- SUN S Z, YUAN X J, LI K P, et al. Study on the differentiation of the essential oil from two *Schefflera* plants by GC/MS[J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica Research,2007,18(11):2694-2695.
- [5] 徐位良,李坤平,袁旭江. 广西鹅掌柴挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 中药材,2005,28(6):471.
- XU W L, LI K P, YUAN X J. Chemical constituents analysis of volatile oil from Guangxi *Schefflera* by GC-MS[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials,2005,28(6):471.
- [6] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:2015年版 四部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:203.
- State Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China:2015 edition, Volume 4 [M]. Beijing:China Medical Science Press,2015:203.
- [7] 丛浦珠,李笋玉. 天然有机质谱学[M]. 北京:中国医药科技出版社,2003.
- CONG P Z, LI S Y. Natural organic mass spectrometry [M]. Beijing:China Medical Science Press,2003.
- [8] 魏长宾,马蔚红,武红霞,等. 芒果品种挥发性成分的 GC/MS 分析[J]. 食品研究与开发,2009,30(10):110-113.
- WEI C B, MA W H, WU H X, et al. GC-MS analysis of aroma compounds of three Mango cultivars [J]. Food Research and Development,2009,30(10):110-113.
- [9] 黎钢. 精细化工常用中间体手册[M]. 北京:化学工业出版社,2009:559.
- LI G. Fine chemical intermediates manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2009:559.
- [10] 季宇彬. 天然药物有效成分药理与应用[M]. 北京:科学出版社,2007:393.
- JI Y B. Pharmacology and application of active ingredients of natural drugs [M]. Beijing: Science Press,2007:393.

(责任编辑:米慧芝)