

台琼海桐蒴果皮油及籽油的主要挥发性化学成分

陈炳超^{1,3}, 刘红星^{2*}, 崔亚飞², 钟 晓²

(1. 广西师范学院 资源与环境学院, 南宁 530001; 2. 广西师范学院 化学与生命科学学院, 南宁 530001; 3. 南宁市绿洲景观园林建设工程有限公司, 南宁 530001)

摘要: 采用 GC-MS 技术, 对台琼海桐蒴果皮的水蒸气蒸馏油样, 以及蒴果籽的索氏提取油样的甲酯化样品进行分析。样品中各化学成分的相对含量用面积归一化法确定。在实验条件下, 果皮油样共分离出 24 个峰, 鉴定了 17 个, 占总峰面积的 94.70%。其主要成分为柠檬烯(24.27%)、 γ -榄香烯(8.30%)、 β -榄香烯(17.13%)、 α -榄香烯(16.02%)、长叶龙脑(15.52%)和 α -松油醇(2.17%), α -石竹烯(1.88%)。果籽油的甲酯化样品共分离出 16 个峰, 鉴定了 12 个, 占总峰面积的 96.69%, 其主要成分为棕榈油酸(34.83%)、反油酸(26.63%)、14-甲基-十五烷酸(17.08%), 十八烷酸(1.88%), 十四烷酸(1.61%)。分析结果说明台琼海桐蒴果皮富含挥发性芳香油, 而蒴果籽油含有多种脂肪酸。

关键词: 台琼海桐; 蒴果皮油及籽油; 化学成分; GC-MS 分析

中图分类号: O629.6, Q946.8 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2012)03-0419-05

Main chemical compositions with volatility in peel essential oil and seed oil of *Pittosporum pentandrum* var. *formosanum* capsule

CHEN Bing-Chao^{1,3}, LIU Hong-Xing^{2*}, CUI Ya-Fei², ZHONG Xiao²

(1. College of Resources and Environmental Science, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China;
2. College of Chemistry and Life Sciences, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China;
3. Nanning Oasis Landscape Architecture Construction Engineering Co., Ltd, Nanning 530001, China)

Abstract: The oil of capsule peel was obtained by steam distillation, and oil of capsule seeds by Soxhlet extraction from *Pittosporum pentandrum* var. *formosanum*. At first, the main chemical compositions and their relative contents were identified and determined in peel oil and methyl-esterificated seed oil sample by using GC-MS and area normalization technology. 24 isolate peaks appeared in GC-MS spectrogram of the capsule peel oil sample. 17 peaks, 94.70% in total peak area, had been identified. There were limonene(24.27%); γ -elemene(8.30%); β -elemene(17.13%); α -elemene(16.02%); Longiborneol(15.52%); α -terpinol(2.17%) and α -caryophyllene(1.88%) mainly. 16 isolate peaks appeared in GC-MS spectrogram of the methyl-esterificated seed oil sample. 12 peaks, 96.69% in total peak area, had been identified. There were palmitoleic acid(34.83%); elaidic acid(26.63%); 14-methyl-pentadecanoic acid(17.08%); octadeca alkyl acid(1.88%) and tetradecanoic acid(1.61%) mainly. These results showed that capsule peels contained largely volatile essential oil and capsule seeds oil contained various fatty-acid.

Key words: *Pittosporum pentandrum* var. *formosanum*; capsule peel; seed oil; main chemical compositions; GC-MS analysis

* 收稿日期: 2011-11-23 修回日期: 2012-04-10

基金项目: 广西教育厅科研项目(桂教科研[2011]22号); 2011年度广西社科规划课题(11BJY011)[Supported by Education Department of Guangxi (2011-22); Social Sciences Planning Item of Guangxi in 2011(11BJY011)]

作者简介: 陈炳超(1966-), 男, 广西玉林人, 副教授, 从事植物及资源环境研究, (E-mail)454371369@qq.com。

* 通讯作者: 刘红星, 女, 教授, 从事天然产物和分析测试研究, (E-mail)Liuhx1150@yahoo.com.cn。

台琼海桐(*Pittosporum pentandrum* var. *hainanense*), 又称台湾海桐, 属海桐花科, 海桐花属, 常绿灌木或小乔木, 高达 12 m, 国内主要分布于台湾、海南(中国科学院植物志编辑委员会, 1979), 国外主要分布于菲律宾及苏拉威西的北部, 越南也产。台琼海桐喜高温多湿环境, 不耐寒, 喜光照, 也耐半阴, 可适应我国南方热带各地生长。台琼海桐叶革质, 长圆, 状倒卵形, 长 4~10 cm, 宽 3~5 cm, 圆锥花序顶生, 总梗密被锈褐色柔毛, 叶色浓绿而有光泽, 经冬不凋; 初夏花朵清丽芳香, 花期 5~10 月, 果期 11 月至翌年 2 月, 籽 10~16 粒, 长约 3 mm, 着生于果瓣内壁中部以下。成熟的蒴果三瓣裂, 露出鲜红色的籽。结出蒴果挂满枝头, 且数量颇多, 香气浓郁。其蒴果呈扁球形, 有棱角, 蒴果皮薄, 籽, 也颇美观。通常可作为园林孤植、丛植、列植于庭院或花坛、花境、林缘等处, 效果也十分好, 并具有抗污染, 吸收有害气体的作用, 是南方城市及庭园习见之绿化观赏树种。随着城市绿化的发展, 近年来我区各城市在园林绿化上多有种植。

由于海桐(*P. tobira*)的根、茎、皮、叶、果均可入药, 且在民间应用较多。根能祛风活络、散瘀止痛; 茎、皮、叶能镇痛、解毒、止血, 具有消炎消肿、祛痰平喘, 治疗慢性气管炎和睾丸炎等抗结核、抗炎以及细胞毒性作用(吴毓东等, 2007; Chou 等, 2008; 杨华中等, 1996); 籽能清热、涩肠、固精; 有文献记载, 海桐花属植物果、籽, 能治肾炎、黄疸、并有消食止吐、清热收敛、补虚弱、止咳喘的功效(郑万钧, 1997); 李玲玲等(2007)还发现海桐果皮及籽的提取物中均含有抑菌成分。而对于台琼海桐植物, Lin 等(1987)从采集于台湾的台琼海桐叶中分得 8 个类黄酮等; Consolacion 等(1997)从采集于菲律宾的台琼海桐叶中首次分离并鉴定了 2 个倍半萜烯苷类化合物, 另外还分离出一个已知的桉木醇, 但该植物蒴果的主要成分研究还鲜见报道。

为了探讨蒴果的化学组成, 本实验首次以台琼海桐植物的蒴果为研究对象, 对蒴果皮和蒴果籽分别采用水蒸气蒸馏和索氏提取方法提取挥发油和油脂部分, 因蒴果籽富含脂肪酸, 索氏提取后还须进行甲酯化处理, 本实验采用氢氧化钾-甲醇碱溶液催化法甲酯化, 该衍生化方法简便, 反应条件温和, 避免了低分子量脂肪酸的挥发和多不饱和脂肪酸的氧化或异构化。然后再利用 GC-MS 技术对蒴果皮、籽主要成分进行分析测定, 旨在于为台琼海桐植物

的进一步开发利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

台琼海桐蒴果于 2010 年 9~10 月采集于广西师范学院明秀校区, 其中蒴果大部分已接近成熟。台琼海桐植物由广西大学林学院从事植物分类研究的黄志辉实验师鉴定, 标本保存在广西师范学院化学与生命科学学院。

1.1.1 台琼海桐蒴果皮油提取 将采集的台琼海桐蒴果破皮弃籽, 蒴果皮用剪刀剪碎称得 81.60 g, 用水蒸气蒸馏法蒸馏 5 次, 每次 0.5 h, 制取的馏分用石油醚萃取 3 次, 无水硫酸钠除水, 减压蒸馏回收溶剂, 得到 0.99 g 的浅黄色油状液体, 具有特殊香气, 计算提取率, 果皮油提取率为 1.21%, 并进行 GC-MS 分析。

蒴果皮(籽)油提取率(%) = 油的质量/蒴果皮(籽)的质量

1.1.2 台琼海桐蒴果籽油提取 将去除果皮的台琼海桐蒴果籽(红色)洗净, 晾干, 用食品粉碎机粉碎得到 19.80 g 的粉末, 在 80 °C 水浴中以石油醚为溶剂, 采用索氏提取, 经过 20 h 提取, 减压蒸馏回收溶剂, 得到 1.74 g 深黄色液体, 具有特殊气味, 蒴果籽脂肪油提取率为 8.79%。用移液管移取脂肪油 0.50 mL, 置于 50.00 mL 比色管中, 再用移液管移取乙醚-正己烷(2:1)溶液 2.50 mL, 甲醇 2.50 mL, 0.80 mol/L KOH 的 MeOH 溶液 2.50 mL 摇匀, 静置 5 min, 加蒸馏水至刻度。吸取上层清液, 加少量无水硫酸钠干燥 1 h 后作为供试样品, 进行 GC-MS 分析。

1.2 仪器及试剂

Agilent GC6890N/MS5973N 气相-质谱仪(美国 Agilent 公司); 赛多利斯 BS200S 电子天平(德国赛多利斯公司); SHB-III 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司); IKA-RV10basic 旋转蒸发器(德国 IKA 公司); 电热恒温水浴锅(上海医疗器械五厂); DRT-SX 型数显恒温电热套(郑州杜甫仪器厂); 富华 85-1 型磁力搅拌器(金坛市富华仪器有限公司); 双层铁皮电炉(上海达富有限公司)以及一些常规的玻璃仪器。

石油醚(分析纯, 沸点: 60~90 °C, 天津大茂化学试剂厂); 乙醚(分析纯, 四川西陇化工有限公司); 正己烷(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 甲醇

(分析纯, 广东光华化学厂有限公司); 氢氧化钾(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 娃哈哈纯净水(娃哈哈集团桂林有限公司)。

1.3 GC-MS 测定条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱: HP-5MS, 5% 苯甲基聚硅石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.125 μm) 色谱柱, 载气为 99.999% 高纯氦气, 流速 1 mL/min, 不分流。进样口温度 230 °C; 溶剂延迟 3.5 min; 程序升温: 初始温度 60 °C, 以 20 °C/min 升至 250 °C, 保留 3 min, 柱后 280 °C 保留 3 min。各组分的相对含量采用峰面积归一化法进行定量。

1.3.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源; 电子能量 70 eV; 接口温度: 280 °C, 离子源温度 250 °C, 四极

杆温度 150 °C, 调谐方式: 标准调谐, 质量扫描范围: 30~550 u, 电子倍增器电压: 1 247 V。获得的质谱数据通过 NIST 05 质谱图库进行检索。

2 结果与分析

2.1 GC-MS 分析

台琼海桐蒴果皮油与籽油的总离子流量色谱图分别见图 1 和图 2。通过 NIST 05 标准图库对两组成分的气相色谱-质谱数据进行检索, 并结合文献(丛浦珠等, 2003)从基峰、相对丰度等方面进行鉴定; 各组分相对含量采用峰面积归一化进行定量, 结果列于表 1 和表 2。

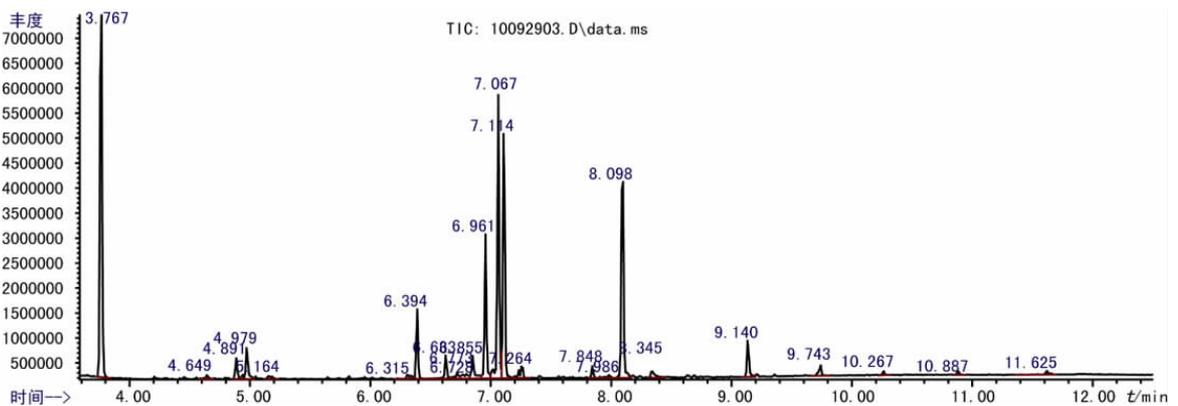


图 1 台琼海桐蒴果皮油总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of essential oils from the capsule bark of *Pittosporum pentandrum* var. *hainanense*

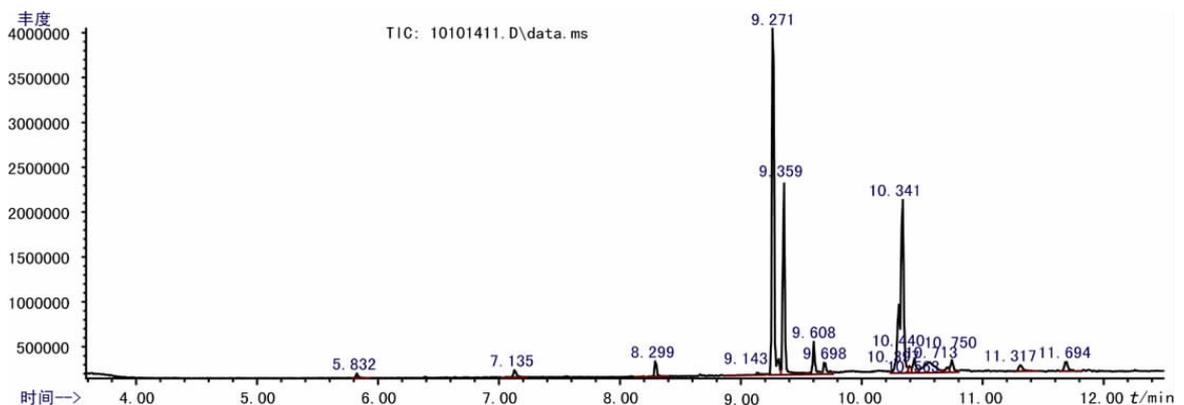


图 2 台琼海桐蒴果籽油总离子流色谱图

Fig. 2 Total ion current chromatogram of seed oil from the capsule of *Pittosporum pentandrum* var. *hainanense*

由表 1、表 2 实验结果得知, 按峰面积归一化法计算, 从台琼海桐蒴果皮油中共分离得到 24 个峰, 鉴定了 17 个, 占总峰面积的 94.70%; 其主要成分为柠檬烯(24.27%)、 γ -榄香烯(7.99%)、 β -榄香烯

(16.49%)、 α -榄香烯(15.45%)、长叶龙脑(14.93%)、 β -蛇床烯(3.77%)、 α -松油醇(2.46%)、 α -石竹烯(1.88%)等, 其中相对含量在 1.0% 以上的成分共占总相对含量的 91.47%。从台琼海桐蒴

表 1 台琼海桐蒴果皮油成分

Table 1 The constituents of essential oils from the capsule bark of *Pittosporum pentandrum* var. *hainanense*

序号 Serial number	保留时间 Retention time (min)	化合物 Compound	分子质量 Molecular weight	分子式 Molecular formula	相对含量 Relative content (%)
1	3.77	Limonene 柠檬烯	136	C ₁₀ H ₁₆	24.27
2	4.65	Verbenol 马鞭草烯醇	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.38
3	4.89	L-4-terpineneol L-4-松油醇	154	C ₁₀ H ₁₈ O	1.28
4	4.98	α -Terpineol α -松油醇	154	C ₁₀ H ₁₈ O	2.46
5	5.16	未鉴定	—	—	0.42
6	6.32	Teradecane 十四烷	198	C ₁₄ H ₃₀	0.35
7	6.39	β -Elemene β -蛇床烯	204	C ₁₅ H ₂₄	3.77
8	6.64	β -Caryophyllene β -石竹烯	204	C ₁₅ H ₂₄	1.58
9	6.73	未鉴定	—	—	0.61
10	6.78	Eremophilene 旱麦草烯	204	C ₁₅ H ₂₄	0.76
11	6.85	α -Caryophyllene α -石竹烯	204	C ₁₅ H ₂₄	1.88
12	6.96	γ -Selinene γ -榄香烯	204	C ₁₅ H ₂₄	7.99
13	7.06	β -Selinene β -榄香烯	204	C ₁₅ H ₂₄	16.49
14	7.12	α -Selinene α -榄香烯	204	C ₁₅ H ₂₄	15.45
15	7.27	Alpha-panasinsene 荜澄茄油烯	204	C ₁₅ H ₂₄	1.37
16	7.85	β -Maaliene β -马榄烯	204	C ₁₅ H ₂₄	0.65
17	7.98	未鉴定	—	—	0.42
18	8.10	Longiborneol 长叶龙脑	222	C ₁₅ H ₂₆ O	14.93
19	8.34	Farnesol 金合欢醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0.88
20	9.14	未鉴定	—	—	2.35
21	9.74	未鉴定	—	—	0.86
22	10.26	Eicosane 正二十烷	284	C ₂₀ H ₄₂	0.23
23	10.88	未鉴定	—	—	0.27
24	11.62	未鉴定	—	—	0.37

表 2 台琼海桐蒴果籽油成分

Table 2 The constituents of seed oil from the capsule of *Pittosporum pentandrum* var. *hainanense*

序号 Serial number	保留时间 Retention time (min)	化合物 Compound	分子质量 Molecular weight	分子式 Molecular formula	相对含量 Relative content (%)
1	5.84	1,1'-Bicyclohexyl 联二环己烷	166	C ₁₂ H ₂₂	0.48
2	7.14	10-methyl-Undecanoic acid,10-甲基十一烷酸	200	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	1.02
3	8.30	Tetradecanoic acid,十四烷酸(肉豆蔻酸)	228	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	1.61
4	9.14	未鉴定	—	—	0.64
5	9.27	(Z)-9-Hexadecenoic acid,(Z)-9-十六烯酸(棕榈油酸)	254	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	34.83
6	9.36	14-methyl-Pentadecanoic acid,14-甲基十五烷酸	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	17.08
7	9.60	(E)-9-hexadecenoic acid,(E)-9-十六烯酸(棕榈油酸)	254	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	3.29
8	9.70	Hexadecanoic acid,十六烷酸(棕榈酸)	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1.80
9	10.34	(E)-9-Octadecenoic acid,(E)-9-十八烯酸反油酸	283	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	26.63
10	10.39	未鉴定	—	—	0.73
11	10.44	Octadecanoic acid,十八烷酸(硬脂酸)	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1.88
12	10.56	n-Tricosane 正二十三烷	325	C ₂₃ H ₄₈	4.96
13	10.71	未鉴定	—	—	0.80
14	10.74	(E)-9-Octadecenoic acid(E)-9-十八烯酸(油酸)	286	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	1.59
15	11.32	未鉴定	—	—	1.14
16	11.69	11-Eicosenoic acid 11-二十碳烯酸	311	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	1.53

果籽油中共分离得到 16 个峰,鉴定了 12 个,占总峰面积的 96.69%;其主要成分为顺式棕榈油酸(34.83%)、反油酸(26.63%)、14-甲基十五烷酸(17.08%)、正二十三烷(4.96%),反式棕榈油酸(3.29%),十八烷酸(1.88%),十四烷酸(1.61%)

等,其中相对含量在 1.0% 以上的成分共占总相对含量的 96.22%。

由于台琼海桐蒴果具有挥发性成分,因此,蒴果采集后应及时进行处理,若不及时处理放置 1 d 后果皮开始变黑、开裂;同时成熟的蒴果未采集留在树

上也会很快开裂,香气流失。在处理样品时,蒴果皮及籽的破碎时间不易过长,时间长有可能会使挥发性成分损失。

3 结论与讨论

台琼海桐蒴果具有浓郁的特殊香气。其果皮富含挥发性芳香油,主要成分为柠檬烯(24.27%)、 γ -榄香烯(7.99%)、 β -榄香烯(16.49%)、 α -榄香烯(15.45%)、长叶龙脑(14.93%)、 α -松油醇(2.46%)、 α -石竹烯(1.88%);而蒴果籽则含有多种脂肪酸,主要为棕榈油酸(34.83%)、反油酸(26.63%)、14-甲基十五烷酸(17.08%),反式棕榈油酸(3.29%),十八烷酸(1.88%)等,由此可见台琼海桐蒴果皮油和籽油中化学组成的比例及含量都有明显差异,同时与翁德宝等(2000)对皱叶海桐(*P. crispatum*)籽的测定结果也有一定差别,这可能是与植物的化学成分受产地、品种、生成环境等因素的影响有关,诸多 GC-MS 分析结果也说明这一点(李娟等,2011)。

在蒴果皮油所鉴定的化合物中,柠檬烯具有很好的生物学作用。柠檬烯具有很好的抗肿瘤活性,可以用来预防、治疗自发性和化学诱导性肿瘤;另外它还具有抑菌等生理活性;同时,在食品、香精香料工业中柠檬烯作为香精香料及添加剂也被广泛使用(王伟江,2005)。榄香烯也是重要的抗肿瘤新药,研究结果充分表明该药对多种肿瘤细胞具有显著的抑杀作用,能够诱导肿瘤细胞凋亡和分化,逆转肿瘤细胞多药耐药和抗肿瘤转移,与放化疗联合具有增敏减毒、提高机体免疫力以及毒副作用轻微等显著特点(汤秀红等,2010)。

台琼海桐蒴果籽油富含脂肪酸,其主要成分棕榈油酸,保留时间在 9.27 的组分为顺式棕榈油酸,保留时间在 9.60 的组分为反式棕榈油酸,棕榈油酸可配合保护肌肤,修复肌肤细胞,抵抗紫外线和环境的破坏之用。据悉,美国哈佛大学公共卫生学院(HSPH)的科学家和来自其他机构的合作者研究发现反式棕榈油酸可能会大大降低糖尿病的风险(Dariush 等,2010)。而且植物脂肪酸的多双键不饱和性,能在降血脂、稳定细胞膜功能、维持细胞因子和脂蛋白平衡、抗心血管病等方面起到多种作用(贝盖临等,2011)。因此本实验开展对台琼海桐蒴果的研究,为其具有药用和绿化观赏价值的台琼海

桐植物的开发利用提供了一定的科学依据。

参考文献:

- 中国科学院植物志编辑委员会. 1979. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社,35(2):35-36
- 丛浦珠,李笋玉. 2003. 天然有机质谱学[M]. 北京:中国医药科技出版社:898-1 000
- 郑万钧. 1997. 中国树木志[M]. 北京:中国林业出版社,3(3): 2 665-2 680
- Bei ZL(贝盖临),Zhang X(张欣),CaoJM(曹君迈),et al. 2011. Analysis on fatty acids composition of Maowusu Desert *Cynanchum komarovii* AL. by GC-MS(毛乌素沙地牛心朴子种子中脂肪酸成分的 GC-MS 分析)[J]. *Seed(种子)*,30(6):24-26
- Chou TH,Chen IS,Hwang TL,et al. 2008. Phthalides from *Pittosporum illieoides* var. *illieoides* with inhibitory activity on superoxide generation and elastase release by neutrophils[J]. *J Nat Prod*,71(10):1 692-1 695
- Consolacion YR,John AR,Diana ST,et al. 1997. Sesquiterpene glycosides from *Pittosporum pentandrum*[J]. *Phytochemistry*,45(3):545-547
- Dariush M,Haiming C,Irena BK,et al. 2010. Trans-palmitoleic acid,metabolic risk factors and new-onset diabetes in U. S. adults;a cohort study[J]. *Ann Intern Med*,153:790-799
- Li LL(李玲玲),Zhou WM(周文明),Hong DF(洪东风),et al. 2007. Preliminary study on antimicrobial activity of the seeds and pericarp of *Pittosporum tobira*(海桐种子及果皮抑菌活性初步研究)[J]. *Acta Agric Bor-Occid Sin(西北农业学报)*,16(3):274-276
- Lin YL,Wong KJ. 1987. Studies on the constituents of *Pittosporum pentandrum*[J]. *Tairxan Yao Hsueh Tsa Chih*,39(1):33-41
- Li J(李娟),Jiang XH(蒋小华),Xie YC(谢运昌),et al. 2011. Chemical constituents of the essential oil from roots(鸭儿芹根、茎、叶挥发油的化学成分)[J]. *Guihaia(广西植物)*,31(6):853-856
- Tang XH(汤秀红),Qin SK(秦叔逵),Xie T(谢恬). 2010. Status and progress of basic researches of elemene injection for anti-tumor(榄香烯注射液抗肿瘤作用基础研究的现状和进展)[J]. *Chin Clin Oncol(肿瘤学杂志)*,15(3):266-273
- Weng DB(翁德宝),Wang HF(汪海峰),Huang XF(黄雪芳). 2000. Analysis and evaluation of fatty acids in the seed oils of two species of *Pittosporum* Banks ex *Soiand apud* Gaertn.(两种海桐属植物种子油脂脂肪酸组成的分析评价)[J]. *Amin Acids Bio-Res(氨基酸和生物资源)*,22(3):6-8
- Wang WJ(王伟江). 2005. Recent advances on limonene,a natural and active monoterpene(天然活性单萜—柠檬烯的研究进展)[J]. *Chin Food Add(中国食品添加剂)*,1:33-37
- Wu GD(吴毓东),Qian ZQ(钱中清),Dai J(戴军),et al. 2007. Experimental study on antituberculous activities of *Pittosporum brevicalyx*(短萼海桐抗结核实验研究)[J]. *Chin J Ant(中国防痨杂志)*,29(1):41-43
- Yang HZ(杨华中),Zhou YY(周玉英),Xiao YX(肖永新),et al. 1996. Study on analgesic effect of stem and leaf of *Pittosporum glabratum*(光叶海桐茎叶镇痛作用实验研究)[J]. *Chin J Mod Med(中国现代医学杂志)*,6(3):14-15