

## 苗药富民枳不同组织挥发性化学成分 GC-MS 分析

黎发宏<sup>1</sup>, 高雪松<sup>2</sup>, 董锦润<sup>1</sup>, 张玉萍<sup>2</sup>, 曾成<sup>2</sup>, 李思琦<sup>3</sup>, 何承忠<sup>3</sup>, 任梅蓉<sup>1\*</sup><sup>1</sup>西南林业大学生命科学学院; <sup>2</sup>昆明市濒危动植物收容拯救中心;<sup>3</sup>西南林业大学云南省高校林木遗传改良与繁育重点实验室, 昆明 650224

**摘要:**为了探讨苗药富民枳根、茎、叶、果皮等组织组织中挥发性化学成分组成, 本研究采用水蒸气蒸馏法提取富民枳不同组织挥发性成分, 通过 GC-MS 分析化学成分和相对含量。研究表明, 从富民枳 4 个组织中共鉴定出 86 种化合物, 不同组织的挥发性成分及其含量差异显著, 根、茎、叶、果皮中分别检测鉴定出 21、36、37、42 种挥发性物质, 其含量分别为各组织总挥发性物质的 61.76%、85.71%、92.50% 和 79.25%。各组织均有其特异和相同挥发性成分, 其中  $\beta$ -石竹烯、芳香-姜黄烯、 $\alpha$ -姜烯、石竹烯氧化物和十六烷酸为各组织共有及主要挥发性成分。本文较全面地分析了富民枳的挥发性成分, 为苗药富民枳保护性开发利用开拓思路并提供科学依据。

**关键词:**富民枳; 不同组织; 挥发性成分; GC-MS

中图分类号: Q946.85

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2021) Suppl-0043-10

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2021.S.006

## The GC-MS analysis of volatile components from various tissues of *Poncirus polyandra*

LI Fa-hong<sup>1</sup>, GAO Xue-song<sup>2</sup>, DONG Jin-run<sup>1</sup>,  
ZHANG Yu-ping<sup>2</sup>, ZENG Cheng<sup>2</sup>, LI Si-qi<sup>3</sup>, HE Cheng-zhong<sup>3</sup>, REN Mei-rong<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>College of Life Science, Southwest Forestry University; <sup>2</sup>Kunming Endangered Wildlife Rescue Center;

<sup>3</sup>Key Laboratory for Forest Genetic and Tree Improvement & Propagation in Universities of Yunnan Province, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China

**Abstract:** To analysis the volatile components in various tissues of *Poncirus polyandra*, SDS and GC-MS were used to extract and to identify the volatile chemical components. Eighty-six compounds in total were identified from the whole plant volatile. The volatile components and their contents were significantly different in different tissues. The results showed that 21, 36, 37 and 42 substances were detected by GC/MS in root, stem, leaf and peel, respectively. The 5 same and main compounds were  $\beta$ -caryophyllend,  $\alpha$ -curcumene,  $\alpha$ -curcumin, caryophyllene oxide and hexadecanoic acid. The study of the volatile compounds of *P. polyandra* will provide scientific basis for the protective exploitation and pharmacological utilization of this plant in the future.

**Key words:** *Poncirus polyandra*; different tissues; volatile compound; GC-MS

富民枳 (*Poncirus polyandra* S Q. Ding) 又名野橘子, 是 Ding 等<sup>[1]</sup> 在云南省富民县发现的, 于 1984 年根据形态特征将富民枳定为枳属的一个新种, 学名为 *Poncirus polyandra* S Q. Ding et al., 并发表在《云南植物研究》上。但由于芸香科植物众多, 丁素琴对富民枳的分类依据被其他分类学家提出异议。植

物种或类群都有区别于其它种(类群)的种质或基因组, 以及由基因控制而构建的化学特征。植物基因特征是物种种质的遗传标志, 具有化学稳定性。因此, 确定植物分类地位对研究植物化合物的组成和生物活性研究开发就显得尤为重要。前期通过对 Wu 等<sup>[2-7]</sup> 发表的文献和数据进行分析, 更倾向于认为富民枳与枳橙亲缘关系最近。枳橙 (*Citrus sinensis* × *Poncirus trifoliata*) 是柑橘属与枳属的属间杂种, 枳橙<sup>[8]</sup> 及其近缘属植物<sup>[9,10]</sup> 都含有丰富的挥发油等多种生物活性成分。挥发油是具有芳香气味,

收稿日期: 2020-12-28 接受日期: 2021-01-27

基金项目: 云南省教育厅自然科学基金项目 (2020Y0409); 中央引导地方科技发展专项 (YDZX201953000002845)

\* 通信作者 Tel: 86-871-63863979; E-mail: xiaohei504@hotmail.com

常温下能挥发的油状液体的总称<sup>[11]</sup>,也称为精油。挥发油是植物和中药材中常见的重要成分,多具有祛痰,止咳,平喘,祛风,健胃抗菌,消炎等作用,对慢性肺病和急性支气管炎有显著疗效。其植物来源非常广泛,已知我国有 56 科 136 属植物都含有挥发油<sup>[12]</sup>。虽然前期文献调研中未见关于富民枳药用功能的报道,但民间对富民枳的药用有着悠久的历史<sup>[13]</sup>。在我们野外调查工作中,据富民枳原产地的苗族村民介绍,他们祖辈用富民枳果皮和叶入药治疗感冒咳嗽,它的根泡酒后治疗风湿和缓解风湿疼痛等,效果较好。鉴于上述,本研究以富民枳的根、茎、叶、果皮为材料,采用水蒸汽蒸馏法提取不同器官中的挥发性成分并进行 GC-MS 检测分析,以期探明其化学成分和相对含量,为富民枳的保护性开发利用提供科学理论依据。

## 1 仪器与材料

美国 Agilent Technologies 公司 HP6890GC/5973MS 气相色谱-质谱联用仪;PL203 电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);XS3DU 电子天平(瑞士 Mettler-Toledo)。无水硫酸钠为分析纯,正己烷为色谱纯,去离子水为实验室自制。

富民枳根、茎、叶和果实分别于 2019 年 6 月和 11 月采自富民县富民枳种质资源收集地。样品采集后置于冰盒中带回实验室处理。

## 2 方法

### 2.1 挥发性物质提取

富民枳不同组织挥发性物质提取采用水蒸

气蒸馏法。样品采回后茎、根分段,根、茎和叶擦去表面灰尘和杂质,用去离子水清洗,沥干水分。果实先用去离子水洗净后去果肉留果皮,果皮切成 0.5 cm × 0.5 cm 的小块。将所有材料放入烘箱,30 °C 干燥 48 h。烘干后,所有样品粉碎过筛。取样品粉末 50 g 放入 2 000 mL 圆底烧瓶,加入 800 mL 去离子水,保持液体微沸状态,加热回流提取 48 h,冷却至室温后用棕色瓶收集挥发油层。用色谱纯正己烷润洗挥发油提取器 3 次,合并正己烷溶液,进行同步萃取,用适量的无水硫酸钠干燥处理,用 N<sub>2</sub> 吹扫法对萃取液进行浓缩。

### 2.2 GC-MS 测试分析条件

GC 条件:色谱柱:HP-5MS 石英毛细管柱(30 mm × 0.25 mm, 0.25 μm);柱温:起始温度 40 °C,程序升温 3 °C/min 至 80 °C,再 5 °C/min 升温至 280 °C,保持 10 min;柱流量为 1.0 mL/min;进样口温度 250 °C;柱前压 100 kPa;进样量 2.0 μL;分流比 2:1;载气为高纯氦气。

MS 条件:电离方式 EI;电子能量 70;传输线温度 250 °C;离子源温度 230 °C;四极杆温度 150 °C;质量范围 35 ~ 500。

挥发性成分通过采用 Wiley7n.1 和 NIST98 标准谱库计算机检索定性

## 3 结果与分析

### 3.1 富民枳不同组织挥发性成分

富民枳中共鉴定出 86 种挥发性成分。根中检测出 34 个色谱峰(图 1、表 1 所示),鉴定了 21 种成

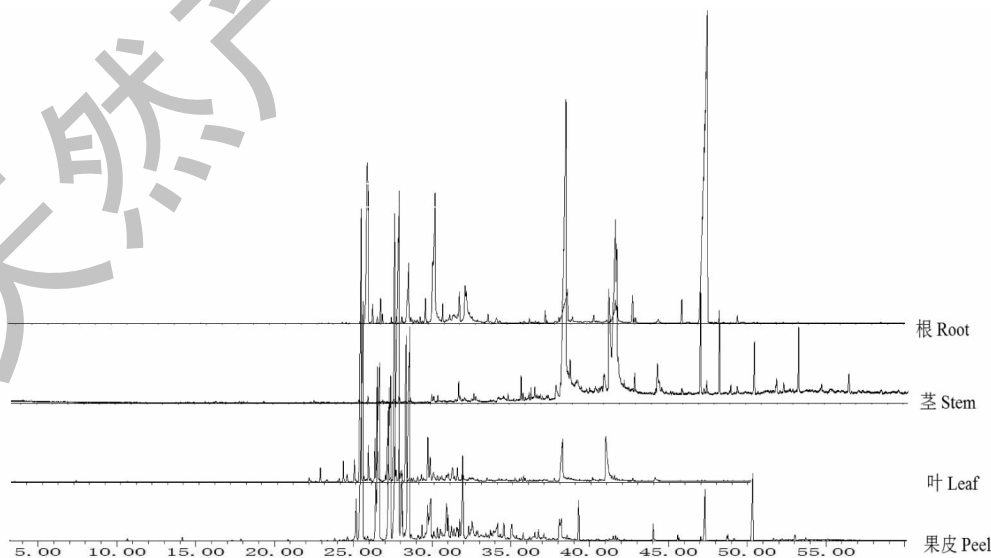


图 1 富民枳不同组织挥发性成分总离子流色谱图

Fig. 1 Total ions chromatograms of the volatile components from root, stem, leaf and peel of *P. polyandra*

表 1 富民枳根、茎、叶、果皮挥发性成分

Table 1 The volatile components of root, stem, leaf and peel of *P. polyandra*

| 化合物<br>Compound   | 分子式<br>Molecular<br>formula                    | 分子量<br>Molecular<br>weight | 相对含量<br>Relative content( % ) |           |           |            | 功效及应用<br>Efficacy and<br>application                                |
|---|--|----------------------------|-------------------------------|-----------|-----------|------------|---|
|   |  |                            | 根<br>Root                     | 茎<br>Stem | 叶<br>Leaf | 果皮<br>Peel |   |
| 葎草烯环氧化物 Humulene epoxide  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 220.35                     | 0.59                          | ND        | ND        | ND         | 酒花香味来源 <sup>[14]</sup>  |
| 石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 220.35                     | 8.87                          | 0.20      | 1.53      | 1.52       | 香料、局麻、抗炎、驱蚊虫、<br>抗焦虑、镇咳祛痰 <sup>[15]</sup> 、祛<br>风除湿 <sup>[16]</sup> |
| α-松油醇 α-Terpineol   | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154.25                     | ND                            | ND        | ND        | 0.05       | 抗炎 <sup>[16]</sup> 、空气消毒杀菌、<br>强平喘作用 <sup>[18]</sup>                |
| 芳樟醇 Linalool  | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154.25                     | ND                            | ND        | ND        | 0.09       | 抗炎 <sup>[17]</sup> 、抗菌、抗病毒、镇<br>静 <sup>[18]</sup>                   |
| Tau-木罗醇 Tau-muurolol  | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222.20                     | ND                            | 0.10      | 1.30      | 0.34       | NR  |
| Tau-杜松醇 Tau-cadinol   | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222.30                     | ND                            | ND        | ND        | 0.47       | 抑菌 <sup>[19]</sup> 、抗炎 <sup>[20]</sup>                              |
| β-桉叶油醇 β-Eucalyptol   | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222.37                     | ND                            | ND        | 0.35      | 0.35       | 镇静 <sup>[18]</sup>  |
| 绿花白千层醇 Viridiflorol   | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222.37                     | ND                            | ND        | 1.05      | ND         | 抑菌抗炎 <sup>[19]</sup>  |
| 橙花叔醇 Nerolidol  | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222.37                     | 2.66                          | ND        | 0.40      | 0.36       | 抗菌、抗肿瘤、抗氧化 <sup>[22]</sup>  |
| β-红没药醇 β-Erythro-palcohol   | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222.37                     | ND                            | 0.28      | 1.22      | 2.34       | 止痛、活血、消炎、抗菌、抗<br>肿瘤 <sup>[23]</sup>                                 |
| 姜烯醇 Shogaol   | C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> | 276.37                     | ND                            | ND        | 0.38      | ND         | 抗生育酚 <sup>[24]</sup>  |
| 香叶基芳樟醇 Geranylinalool   | C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O              | 290.48                     | ND                            | ND        | ND        | 0.90       | 抑菌(金黄色葡萄球菌、大肠<br>杆菌、表皮葡萄球菌) <sup>[25]</sup>                         |
| 石竹4(12),8(13)-二烯-5-β-醇<br>Caryophyllene-4(12),8(13)-<br>dien-5-β-olide                            | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O              | 218.15                     | 0.60                          | ND        | ND        | ND         | -   |
| 1,2,3,4,6,8a-六氢-1-异丙基-4,7-二甲基萘<br>1,2,3,4,6,8a-Hexahydro-1-isopropyl-4,7-<br>dimethyl-naphthalene | C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> O              | 203.15                     | ND                            | ND        | 0.22      | ND         | -   |
| 2-甲氧基-4-乙基苯酚 2-Methoxy-4-vinyl-phe-<br>nol  | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 150.18                     | ND                            | ND        | 0.33      | ND         | -   |
| 5-(1,5-二甲基-4-环己烯基)-2-甲基苯酚<br>5-(1,5-Dimethyl-4-cyclohexene)-2-methylphe-<br>nol                   | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 220.15                     | ND                            | ND        | ND        | 0.23       | -   |
| 十五烷醛 Hexadecane aldehyde  | C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O              | 226.40                     | ND                            | ND        | ND        | 0.22       | -   |
| α-白菖考烯 α-Calacorene   | C <sub>15</sub> H <sub>20</sub>                | 200.00                     | ND                            | ND        | 0.20      | ND         | NR  |
| 反-倍半水合桉烯 trans-Sesquisabinene hy-<br>drate  | C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O              | 222.37                     | ND                            | ND        | 0.31      | ND         | NR  |
| β-姜黄烯 β-Curcumene   | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>                | 202.34                     | ND                            | ND        | 0.44      | 0.40       | 抗生育 <sup>[26]</sup>   |
| 芳香-姜黄烯 Ar-curcumene   | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>                | 202.34                     | 0.14                          | 0.10      | 3.59      | 4.34       | 抗金黄色葡萄球菌、抗肿瘤  |
| δ-榄香烯 δ-Elemene   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204.35                     | ND                            | ND        | 0.63      | ND         | 抗肿瘤 <sup>[18]</sup>   |
| α-杜松烯 α-Cadinene  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204.19                     | ND                            | ND        | 0.1       | ND         | 镇痛抗炎 <sup>[27]</sup>  |
| γ-木罗烯 γ-Muurolol  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204.19                     | ND                            | ND        | 0.32      | ND         | NR  |

续表 1 (Continued Tab. 1)

| 化合物<br>Compound   | 分子式<br>Molecular<br>formula       | 分子量<br>Molecular<br>weight | 相对含量<br>Relative content( % ) |           |           |            | 功效及应用<br>Efficacy and<br>application                        |
|---|-----------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------|-----------|------------|---|
|   |                                   |                            | 根<br>Root                     | 茎<br>Stem | 叶<br>Leaf | 果皮<br>Peel |   |
| $\alpha$ -胡椒烯 $\alpha$ -Copaene                         | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | ND                            | ND        | 0.2       | ND         | NR  |
| $\beta$ -古芸烯 $\beta$ -Gurjunene                         | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | ND                            | ND        | 0.36      | ND         | 抗肿瘤 <sup>[15]</sup>   |
| $\beta$ -红没药烯 $\beta$ -Bisabolene                       | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | 0.20                          | ND        | 1.63      | 1.87       | 食用香精, 抗菌(大肠杆菌、金黄葡萄球菌)、抗氧化 <sup>[18]</sup>                   |
| 芳萜烯 Aromadendrene                                       | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | ND                            | ND        | 1.70      | ND         | NR  |
| 反- $\alpha$ -香柠檬烯 <i>trans</i> - $\alpha$ -Bergamotene  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | 0.61                          | ND        | ND        | 0.13       | 呼吸系统疾病治疗 <sup>[28]</sup>                                    |
| 顺- $\alpha$ -香柠檬烯 <i>cis</i> - $\alpha$ -Bergamotene    | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | ND                            | ND        | ND        | 1.09       | 呼吸系统疾病治疗 <sup>[28]</sup>                                    |
| 反- $\beta$ -檀香烯 <i>trans</i> - $\beta$ -Santalene       | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | 0.78                          | ND        | ND        | ND         | 抗菌、抗氧化、抗肿瘤 <sup>[29]</sup>                                  |
| $\alpha$ -澄椒烯 $\alpha$ -Cubebene                        | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | ND                            | ND        | 0.20      | ND         | NR  |
| $\beta$ -榄香烯 $\beta$ -Elemene                           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | ND                            | ND        | 0.48      | 0.13       | 榄香烯注射液对恶性胸腔、腹腔积液、脑瘤、呼吸道和消化道瘤用于一线治疗 <sup>[30]</sup>          |
| $\gamma$ -杜松烯 $\gamma$ -Cadinene                        | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | ND                            | ND        | 0.54      | ND         | NR  |
| $\alpha$ -木罗烯 $\alpha$ -Muurolol                        | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | ND                            | ND        | 0.64      | ND         | NR  |
| 表- $\beta$ -檀香烯 <i>epi</i> - $\beta$ -santalene         | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | 0.27                          | ND        | ND        | ND         | NR  |
| $\alpha$ -檀香烯 $\alpha$ -Santalene                       | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | 3.07                          | ND        | ND        | ND         | 抗菌、抗炎 <sup>[31-32]</sup> 、镇静安神 <sup>[33]</sup> , 治疗支气管炎、皮肤病 |
| $\beta$ -波旁烯 $\beta$ -Bourbonene                        | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | ND                            | ND        | 1.05      | ND         | 抗肿瘤 <sup>[34]</sup>   |
| $\alpha$ -石竹烯 $\alpha$ -Caryophyllene                   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | 0.75                          | ND        | 1.99      | 1.47       | 止咳、平喘 <sup>[18]</sup>                                       |
| $\alpha$ -姜烯 $\alpha$ -Zingiberene                      | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | 0.23                          | 0.20      | 18.30     | 26.88      | 抗病毒, 抗溃疡, 抗生育酚 <sup>[35]</sup>                              |
| $\beta$ -石竹烯 $\beta$ -Caryophyllene                     | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.36                     | 10.56                         | 0.23      | 21.4      | 12.86      | 抑菌 <sup>[25]</sup> 、止咳、平喘 <sup>[18]</sup>                   |
| 大香叶烯 D Germacrane D                                     | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.4                      | ND                            | ND        | ND        | 5.37       | 抗菌(大肠杆菌和枯草芽孢杆菌) <sup>[36]</sup>                             |
| 反- $\beta$ -金合欢烯 <i>trans</i> - $\beta$ -Farnesene      | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | ND                            | ND        | 6.77      | 9.41       | 抗虫 <sup>[37]</sup>  |
| 匙叶桉油烯醇 Spathulenol                                      | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O | 220.35                     | ND                            | 0.28      | 2.48      | ND         | 抗炎 <sup>[17]</sup>  |
| $\beta$ -倍半水芹烯 $\beta$ -Sesquiphellandrene              | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 204.35                     | ND                            | 0.10      | 9.53      | 10.76      | 抗生育酚 <sup>[24]</sup>  |
| $\beta$ -水芹烯 $\beta$ -Phellandrene                      | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | 136.13                     | ND                            | ND        | ND        | 0.05       | 祛痰剂、杀虫剂、驱白蚁剂 <sup>[18]</sup>                                |
| 植醇 Phytol   | C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O | 296.53                     | ND                            | 8.45      | 6.02      | ND         | -   |
| 2-十七烷酮 2-Heptadecanone                                  | C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O | 254.45                     | ND                            | 0.90      | ND        | 0.23       | -   |
| 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮<br>6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O | 268.48                     | ND                            | 0.24      | 0.20      | ND         | -   |

续表 1 (Continued Tab. 1)

| 化合物<br>Compound   | 分子式<br>Molecular<br>formula                    | 分子量<br>Molecular<br>weight | 相对含量<br>Relative content(%) |           |           |            | 功效及应用<br>Efficacy and<br>application |
|---|--|----------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|------------|--------------------------------------|
|   |  |                            | 根<br>Root                   | 茎<br>Stem | 叶<br>Leaf | 果皮<br>Peel |                                      |
| 4-(1,5-二甲基-4-己烯基)-2-环己烯酮<br>4-(1,5-Dimethyl-4-hexylen)-2-cyclo-hexaned-<br>ione                   | C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O              | 182.12                     | ND                          | ND        | ND        | 0.46       | -                                    |
| 十五烷 Pentadecane   | C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>                | 212.4                      | ND                          | 0.20      | ND        | ND         | -                                    |
| 十六烷 Hexadecane  | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>                | 226.4                      | ND                          | 0.24      | ND        | ND         | -                                    |
| 十七烷 Heptadecanes  | C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>                | 240.47                     | ND                          | 0.30      | ND        | ND         | -                                    |
| 十八烷 Octadecanes   | C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>                | 254.49                     | ND                          | 0.20      | ND        | ND         | -                                    |
| 二十三烷 Tricosane  | C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>                | 324.63                     | ND                          | ND        | ND        | 0.35       | -                                    |
| 二十四烷 Tetracosane  | C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>                | 338.65                     | ND                          | 0.25      | ND        | 0.05       | -                                    |
| 二十五烷 Pentacosane  | C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>                | 352.68                     | ND                          | 0.36      | ND        | 1.28       | -                                    |
| 二十六烷 Hexadecane   | C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>                | 366.71                     | ND                          | 0.28      | ND        | 0.10       | -                                    |
| 二十七烷 Heptacosane  | C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>                | 380.73                     | ND                          | 1.74      | ND        | 2.06       | -                                    |
| 二十八烷 Octacosane   | C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>                | 394.76                     | ND                          | 0.76      | ND        | 0.17       | -                                    |
| 二十九烷 Nonacosane   | C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>                | 408.79                     | ND                          | 2.11      | ND        | ND         | -                                    |
| 三十烷 Triacontane   | C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>                | 422.82                     | ND                          | 0.63      | ND        | ND         | -                                    |
| 三十一烷 Hentriacontane   | C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>                | 436.84                     | ND                          | 0.93      | ND        | ND         | -                                    |
| 新植二烯 Neophytadiene  | C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>                | 278.52                     | ND                          | 0.76      | 0.10      | ND         | -                                    |
| 二十一碳烯 Heneicosene   | C <sub>21</sub> H <sub>42</sub>                | 294.56                     | ND                          | 1.33      | ND        | ND         | -                                    |
| 二十四碳烯 Tetracosene   | C <sub>24</sub> H <sub>48</sub>                | 336.64                     | ND                          | ND        | ND        | 0.10       | -                                    |
| 二十六碳烯 Hexacosene  | C <sub>26</sub> H <sub>52</sub>                | 364.69                     | ND                          | ND        | ND        | 0.09       | -                                    |
| 3,7,11,15-四甲基-1,3,6,10,14-十六碳五<br>烯 3,7,11,15-Tetramethyl-1,3,6,10,14-<br>hexadecane              | C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>                | 272.2                      | ND                          | ND        | ND        | 0.50       | -                                    |
| 4,8,12-三甲基-1,3,7,11-十三碳四烯<br>4,8,12-Trimethyl-1,3,7,11-tridecatetraene                            | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>                | 218.16                     | ND                          | ND        | ND        | 1.17       | -                                    |
| 7,11,15-三甲基-3-亚甲基-1,6,10,14-十六<br>碳四烯 7,11,15-Trimethyl-3-methylene-1,6,<br>10,14-hexadecetracene | C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>                | 272.2                      | 0.39                        | ND        | ND        | ND         | -                                    |
| 十二烷酸 Dodecanoic acid  | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | 200.32                     | ND                          | ND        | ND        | 0.57       | -                                    |
| 十四烷酸 Tetradecanoic acid   | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> | 228.37                     | 0.30                        | ND        | 0.40      | 0.96       | -                                    |
| 十七烷酸 Heptadecanoic acid   | C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 270.45                     | ND                          | 0.48      | ND        | ND         | -                                    |
| 十六烷酸 Hexadecanoic acid  | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> | 256.42                     | 4.91                        | 32.56     | 5.10      | 0.82       | -                                    |

续表 1 (Continued Tab. 1)

| 化合物<br>Compound   | 分子式<br>Molecular<br>formula                      | 分子量<br>Molecular<br>weight | 相对含量<br>Relative content( % ) |           |           |            | 功效及应用<br>Efficacy and<br>application |
|---|--|----------------------------|-------------------------------|-----------|-----------|------------|--------------------------------------|
|   |  |                            | 根<br>Root                     | 茎<br>Stem | 叶<br>Leaf | 果皮<br>Peel |                                      |
| 十八碳三烯酸 Octadecatrienoic acid  | C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>   | 278.43                     | 1.17                          | 6.53      | ND        | ND         | -                                    |
| 十八碳二烯酸 Linoleic acid  | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>   | 280.45                     | 1.74                          | 16.47     | ND        | ND         | -                                    |
| 乙酸橙花酯 Neryl acetate   | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>   | 196.29                     | ND                            | ND        | ND        | 0.08       | -                                    |
| 十六烷酸乙酯 Ethyl palmitate  | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>   | 284.48                     | 0.10                          | ND        | ND        | 0.08       | -                                    |
| 十八碳三烯酸乙酯 Octadecanoic acid ethyl ester  | C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>   | 306.5                      | ND                            | 0.63      | ND        | ND         | -                                    |
| 十八碳二烯酸乙酯 Ethyl octadecatrienoate  | C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>   | 308.5                      | ND                            | 1.46      | ND        | 0.08       | -                                    |
| 乙酸植醇酯 Phytol acetate  | C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>   | 338.57                     | ND                            | 0.65      | ND        | ND         | -                                    |
| 十二烷酸三甲基硅烷酯 Trimethylsilane dodecanoate  | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> SiO <sub>3</sub> | 302.24                     | ND                            | 0.67      | ND        | ND         | -                                    |
| 3,7,11,15-四甲基-2,6,10,14-十六碳四烯酸乙酯 3,7,11,15-Tetramethyl-2,6,10,14-sixteen carbon tetraenoate ethyl ester | C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>   | 332.52                     | ND                            | 0.30      | ND        | ND         | -                                    |
| 3-(4-甲氧基苯基)-2-丙烯酸-2-乙基己酯 3-(4-Methoxyphenyl)-2-ethylhexyl-2-acrylate                                    | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>   | 290.18                     | ND                            | 0.40      | ND        | ND         | -                                    |
| 邪蒿素 Seselin 8,8-Dimethyl pyrido oxazine-2-one   | C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>   | 228.24                     | 0.26                          | ND        | ND        | ND         | -                                    |
| 7-甲氧基-6-(3-甲基-2-丁烯基)香豆素 7-Methoxy-6-(3-methyl-2-butenyl)-coumarin                                       | C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>   | 244.15                     | 0.10                          | ND        | ND        | ND         | -                                    |

注:ND:未检测到;功效及应用:萜烯类物质和部分醇类为挥发油主要活性成分来源,故仅提供萜烯及萜烯衍生物和部分醇类物质的数据;NR:未查到文献依据;“-”:非萜烯类化合物,未进行文献追踪。

Note:ND:Not detected;Efficacy and application: data of terpenes and some alcohols that were the main active components were only provided here;NR:No reports;“-”:Non-terpenes terpenes and some alcohols, no literature review.

分,未知成分为 13 种,相对含量分别占总量的 61.76% 和 38.24%。主要挥发性成分有  $\beta$ -石竹烯 (10.56%)、石竹烯氧化物 (8.87%)、十六烷酸 (4.91%)、 $\alpha$ -檀香烯 (3.07%)、橙花叔醇 (2.66%) 等。

茎中鉴定出 42 种挥发性成分 (如图 1、表 1 所示),36 种为已知成分,占总量的 85.71%,6 种为未知成分,占总量的 14.29%。主要挥发性成分有十六烷酸、十八碳二烯酸、植醇、十八碳三烯酸和二十九烷等,其相对含量分别为总挥发物的 32.56%、16.47%、8.45%、6.53% 和 2.11%。

叶中鉴定出 40 种挥发性成分 (如图 1、表 1 所示),鉴定了 37 种成分,占总量的 92.50%;未知化合物 3 种,其相对含量占总挥发性物质的 7.50%。主要挥发性成分有  $\beta$ -石竹烯 (21.40%)、 $\alpha$ -姜烯 (18.30%)、匙叶桉油烯醇 (2.48%)、 $\beta$ -倍半水芹烯

(9.53%)、反- $\beta$ -金合欢烯 (6.77%)、植醇 (6.02%)、芳香姜黄烯 (3.59%)、十六烷酸 (5.10%)。

果皮中检测出 53 个色谱峰 (如图 1、表 1 所示),鉴定了 42 种成分,占总量的 79.25%,主要挥发性成分有  $\alpha$ -姜烯 (26.88%)、 $\beta$ -石竹烯 (12.86%)、 $\beta$ -倍半水芹烯 (10.76%)、反- $\beta$ -金合欢烯 (9.41%)、大香叶烯 D (5.37%)、芳香姜黄烯 (4.34%)、 $\beta$ -红没药醇 (2.34%)、二十七烷 (2.06%)、 $\beta$ -红没药烯 (1.87%)。

### 3.2 富民枳不同组织挥发性成分种类差异分析

从富民枳不同组织中分离出来的挥发性成分大致分为 11 个类型 (如表 2 所示),包括 29 种萜烯类成分、12 种醇类成分、7 种烯炔类成分、3 种酮类成分、13 种烷烃类成分、6 种脂肪酸类成分、9 种酯类成分、2 种萜烯衍生物、2 种酚类成分、1 种醛类成分

和 2 种其它成分。富民枳不同组织挥发性成分的差异主要体现在以下几个方面:根、茎、叶、果皮中萜烯类化合物的含量分别为 16.61%、0.63%、70.05%、70.42%;醇类化合物的含量分别为 3.26%、9.11%、13.42%、5.13%;脂肪酸类化合物的含量分别为 8.12%、56.04%、5.5%、2.35%。各组织含量较多的化合物为萜烯类、脂肪酸、醇类化合物,而酮、

烷烃、酯、醛、萜烯氧化物和芳香族类等化合物含量相对较少。萜类化合物是天然产物中活性最为丰富的种类,很多萜类化合物都有抗菌、抗肿瘤、免疫和昆虫拒食剂等活性。富民枳叶和果皮中含有萜烯类化合物种类及含量均为最多,表明以叶和果皮作为药物材料开发具有潜力。

表 2 富民枳根、茎、叶、果皮挥发性化合物数量和相对含量

Table 2 The amount and relative content of volatile components in root, stem, leaf and peel of *P. polyandra*

| 化合物种类<br>Compound    | 根 Root       |                                 | 茎 Stem       |                                 | 叶 Leaf       |                                 | 果皮 Peel      |                                 |
|----------------------|--------------|---------------------------------|--------------|---------------------------------|--------------|---------------------------------|--------------|---------------------------------|
|                      | 数量<br>Number | 相对含量<br>Relative<br>content (%) | 数量<br>Number | 相对含量<br>Relative<br>content (%) | 数量<br>Number | 相对含量<br>Relative<br>content (%) | 数量<br>Number | 相对含量<br>Relative<br>content (%) |
| 醇 Alcohol            | 2            | 3.26                            | 3            | 9.11                            | 9            | 13.42                           | 9            | 5.13                            |
| 酚 Phenol             | 0            | 0                               | 0            | 0                               | 1            | 0.33                            | 1            | 0.23                            |
| 烯炔 Alkene            | 1            | 0.39                            | 2            | 2.09                            | 1            | 5.40                            | 4            | 0.69                            |
| 萜烯 Terpene           | 9            | 16.61                           | 5            | 0.63                            | 22           | 70.05                           | 12           | 70.42                           |
| 萜烯氧化物 Terpene oxides | 2            | 9.46                            | 1            | 0.2                             | 1            | 1.53                            | 1            | 1.52                            |
| 酮 Ketone             | 0            | 0                               | 2            | 1.14                            | 1            | 0.2                             | 2            | 0.69                            |
| 烷烃 Alkane            | 0            | 0                               | 8            | 4.11                            | 0            | 0                               | 6            | 4.01                            |
| 脂肪酸 Aliphatic acid   | 4            | 8.12                            | 4            | 56.04                           | 2            | 5.5                             | 3            | 2.35                            |
| 酯 Ester              | 2            | 0.36                            | 6            | 9.01                            | 0            | 0                               | 3            | 0.24                            |
| 醛 Aldehyde           | 0            | 0                               | 0            | 0                               | 0            | 0                               | 1            | 0.22                            |
| 其它 Others            | 1            | 0.1                             | 0            | 0                               | 1            | 0.22                            | 0            | 0                               |

富民枳不同组织有 5 种挥发性成分为共有成分(如图 2、表 3 所示)。这 5 种挥发性成分中 4 种为萜烯类、1 种为脂肪酸类,它们分别为  $\beta$ -石竹烯(萜烯类)、芳香-姜黄烯(萜烯类)、 $\alpha$ -姜烯(萜烯类)、石竹烯氧化物(萜烯氧化物类)、十六烷酸(脂肪酸类)。共有成分的含量存在一定差距,如茎中十六

烷酸的相对含量为 32.56%,根、叶和果皮中却只含有 4.91%、5.10% 和 0.82%。富民枳果皮和叶中  $\alpha$ -姜烯相对含量高达 26.88% 和 18.30%,而根、茎中仅占 0.23% 和 0.20%。数据说明虽然富民枳不同组织存在共有成分,但共有成分的含量存在一定差异。

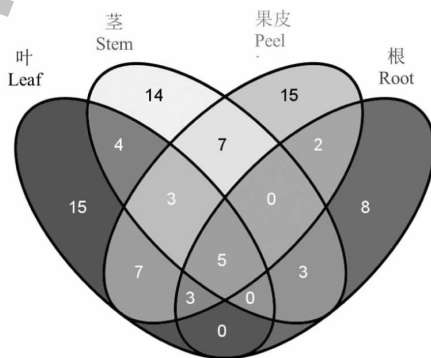


图 2 富民枳根、茎、叶、果皮挥发性成分类型差异对比图

Fig. 2 Venn diagram of volatile components comparison in root, stem, leaf and peel of *P. polyandra*

表3 富民枳根、茎、叶、果皮共有挥发性成分分析

Table 3 Analysis of common components of volatile components in root, stem, leaf and peel of *P. polyandra*

| 化合物<br>Compound                     | 相对含量 Relative content(%) |        |        |         |
|-------------------------------------|--------------------------|--------|--------|---------|
|                                     | 根 Root                   | 茎 Stem | 叶 Leaf | 果皮 Peel |
| $\beta$ -石竹烯 $\beta$ -Caryophyllene | 10.56                    | 0.23   | 21.4   | 12.86   |
| 芳香-姜黄烯 Ar-curcumene                 | 0.14                     | 0.10   | 3.59   | 4.34    |
| $\alpha$ -姜烯 $\alpha$ -Zingiberene  | 0.23                     | 0.20   | 18.30  | 26.88   |
| 石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide          | 8.87                     | 0.20   | 1.53   | 1.52    |
| 十六烷酸 Hexadecanoic acid              | 4.91                     | 32.56  | 5.10   | 0.82    |

### 3.3 富民枳中的祛痰镇咳活性成分

植物挥发性成分是几种主要和多种少量及微量成分组成的复杂混合物,不同组织中含有的组分、配比和浓度不同,使植物具有不同的药物活性。通过检索《植物药有效成份手册》及其它参考文献,发现富民枳中许多化合物对呼吸道疾病有一定疗效,如镇咳、平喘、祛痰等(如表1所示)。例如, $\beta$ -石竹烯大量存在于富民枳中,以叶中含量最高,果皮中次之,茎中最少,具有明显镇咳祛痰作用,并能抗真菌; $\alpha$ -姜烯在果皮中含量高达26.88%,叶中含量次之,Denyer<sup>[38]</sup>报道 $\alpha$ -姜烯能抑制引起普通伤风感冒鼻病毒(rhinovirus); $\beta$ -水芹烯对支气管有温和刺激作用,制成吸入剂可祛痰; $\alpha$ -石竹烯有一定平喘作用,为阿及艾叶挥发油治疗老年慢性支气管炎的有效成分;石竹烯氧化物能抗焦虑、镇咳祛痰、祛风除湿,在根中含量最高;芳樟醇对金黄色葡萄球菌、表皮葡萄球菌和大肠杆菌生物合成有明显抑制作用,从而起到杀菌作用。除此之外,富民枳中还含有抗菌、抗病毒、抗炎等成分,如石竹烯氧化物、 $\alpha$ -松油醇、 $\beta$ -红没药醇、反- $\alpha$ -香柠檬烯、顺- $\alpha$ -香柠檬烯、 $\alpha$ -檀香烯、匙叶桉油烯醇,也在一定程度上有利于咳嗽平喘的治疗。富民枳各部分存在的成分差异是导致其使用价值差异的原因之一,使得各组织具有应用特殊性和不可替代性。

## 4 结果

前期通过文献调研发现,濒危苗药富民枳的研究仅限于资源上的调查,从化学成分、药理作用、生物活性等方面均未有相关报道。本实验采用GC-MS技术对富民枳不同组织挥发性成分进行检测,共鉴定出86种物质,对照分析结果表明,萜烯和醇类化合物为富民枳不同组织挥发油中的主要化合物种类。其中 $\beta$ -石竹烯、芳香-姜黄烯、 $\alpha$ -姜烯、石竹烯氧

化物和十六烷酸为富民枳不同组织共有的挥发性成分。叶和果皮中 $\beta$ -石竹烯和 $\alpha$ -姜烯相对含量均高于70%,远高于其它挥发性物质,为云南富民地区苗族将富民枳叶和果皮入药的提供了理论依据。同时本文为富民枳保护性开发性利用提供实验数据和参考。

### 参考文献

- Ding SQ, Zhang XN, Bao ZR, et al. A new species of *Poncirus* from China[J]. Acta Bot Yunnan(云南植物研究), 1984, 84:59-60.
- Wu XE, Fang MT, Gao J, et al. Studies on the RAPD analysis and taxonomic relationship of Trifoliolate orange, Fuming Trifoliolate orange and Citrange[J]. J Yunnan Agr Uni(云南农业大学学报), 2003, 18:277-280.
- Guo TC, Chen QY, Ye MM. The germplasm of *Poncirus trifoliata*(L.) Raf[J]. J South China Fruit(中国南方果树), 1996, 25(3):8-10.
- He TF. Citrology(柑橘学)[M]. Beijing, China Agricultural Publishing House, 1999.
- Fang MT, Fang DQ, Zang WC, et al. Isozymes and classification of *Citrus* species in China[J]. Acta Bot Sin(植物学报), 1994, 26(suppl):124-138.
- Fang DQ, Zang WC, Xiao YS. Studies on taxonomy and evolution of citrus and its related genera by isozyme analysis[J]. J Syst Evol(植物分类学报), 1993, 31:329-352.
- Gong GZ, Hong QB, Pen ZC, et al. Genetic diversity of *Poncirus* and its phylogenetic relationships with relatives as revealed by nuclear and chloroplast SSR[J]. Acta Hort Sin(园艺学报), 2008, 35:1742-1750.
- Hu JH, Wang XL, Zhang YH, et al. Behavioral response of *Neoseiulus barkeri* to carrizo citrange leaves damaged by *Pantonychus citri* and sucking insects[J]. Chin J Appl Entomol(应用昆虫学报), 2016, 53(1):30-39.
- Xie J, Deng LL, Ming J, et al. Analysis of volatile components



- of citrus oil causing oleocellosis in citrus fruits [J]. Trans Chin Soc Agr Eng(农业工程学报), 2019, 53(1): 310-316.
- 10 Wang S, Li ZQ, Zhang HY. Behavioral responses of *Dialeurodes citri* to leaves and their volatiles of citrus cultivars [J]. Acta Phytophyl Sin(植物保护学报), 2010, 37: 522-528.
  - 11 Li O, Jin Y, Cai XY, et al. Research of extractive technique of volatile oil from traditional Chinese medicine [J]. J Tradit Chin Vet Med(中兽医医药杂志), 2017, 36(2): 30-32.
  - 12 Wu ZF, Wang SJ, Yang M, et al. Research status and problem analysis of extraction process of volatile oil from traditional Chinese medicine [J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志), 2014, 20(14): 224-228.
  - 13 Gao XS, Zhang YP, Tang JW, et al. The present situation and protection development of Fumin Fructus Aurantii [J]. Prot Forest Sci Technol(防护林科技), 2017(12): 83-85.
  - 14 Dvorakova M, Hulin P, Karabin M, et al. Determination of polyphenols in beer by an effective method based on solid-phase extraction and high performance liquid chromatography with Diode-Array detection [J]. Czech J Food Sci, 2007, 25(4): 182-188.
  - 15 Liu XY, Chen XB, Chen GY. Research progress in bioactivity and synthesis of  $\beta$ -caryophyllene and its derivatives [J]. Chem Ind Forest Prod(林场化学与工业), 2012, 32(1): 104-110.
  - 16 Ma HF, Sima YK, Hao JB, et al. A comparative study on the chemical components of the volatile oils from three *Michelia* species [J]. J West China Forest Sci(西部林业科学), 2012, 41(2): 77-81.
  - 17 Li MS, Zeng BY, Ye Q, et al. Correlation analysis between GC-MS fingerprint of essential oil of Amomi Fructus and anti-inflammatory activity [J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志), 2015, 21(9): 133-136.
  - 18 Jiang JW, Xiao QX. Manual on active ingredients for plant medicines(植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Health Publishing House, 1986.
  - 19 Zhang WZ, Han S, Wang J, et al. Chemical constituents in *Pinus sylvestris* needles [J]. Guihaia(广西植物), 2019, 39: 1496-1504.
  - 20 Karone M, Mari H, Nieminen R, et al. Phenolic extractives from the bark of *Pinus sylvestris* L. and their effects on inflammatory mediators nitric oxide and prostaglandin E2 [J]. J Agr Food Chem, 2004, 52: 7532-7540.
  - 21 Liu SS, Xue NN, Duan YX, et al. Analysis the leaf oil of *Melaleuca viridiflora* by GC-MS and study on its antibacterial and anti-inflammatory activity [J]. Chin Pharm J(中国药学杂志), 2019, 54: 1292-1298.
  - 22 Zhang LL, Ma XL, Wang D, et al. Construction of cell factors for high production of nerolidol in *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Chin J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2017, 15: 2962-2968.
  - 23 Zhang QS, Wang XP, Wu LL, et al. Protective effect of bisabolol on APAP-induced acute liver injury [J]. J Hubei Minzu Univ; Med(湖北民族学院学报: 医学版), 2018, 35(1): 5-7, 10.
  - 24 Ni MH, Chen ZY, Yan BC. Synthesis of optical active sesquiterpenes and the exploration of their antifertility effect [J]. J East Chin Inst Chem Technol(华东化工学院学报), 1988, 1: 675-679.
  - 25 Zhang ZH, Tong YQ, Qian YY, et al. Research progress of chemical components and pharmacological activities of *Cinnamomum camphora* L. Presl [J]. Sci Technol Food Ind(食品工业科技), 2019, 40(10): 320-333.
  - 26 Zhao YK, Chen ZY, Yan BC. The synthesis of curcumene sesquiterpenes and the exploration of their antifertility effect [J]. J East China Inst Chem Technol(华东化工学院学报), 1986, 12: 422-426.
  - 27 Hu G, Yao ZJ. Analysis of pharmacological action of ginger [J]. Health M(健康必读杂志), 2011, 3(3): 332.
  - 28 Liu W, Zhao W, Meng F, et al. Research progress oil chemical components and biological activity of *Rhodomyrtus tomentosa* [J]. Chin Anim Husb Vet Med(中国畜牧兽医), 2014, 41: 241-244.
  - 29 Wang YC, Wen ML, Han XL. Progress in biosynthesis of santalene and santalol [J]. Chin J Biotech(生物工程学报), 2018, 34: 862-875.
  - 30 Wang XS, Yang W. Antitumor effects of  $\delta$ -elemene *in vivo* and *in vitro* [J]. J Chin Pharm(中国药房), 2009, 20: 650-653.
  - 31 Jirovetz L, Buchbauer G, Denkova Z, et al. Comparative study on the antimicrobial activities of different sandalwood essential oils of various origin [J]. Flavour Fragr J, 2006, 21: 465-468.
  - 32 Paulpandi M, Kannan S, Thangam R, et al. *In vitro* anti-viral effect of  $\beta$ -santalol against influenza viral replication [J]. Phytomedicine, 2012, 19(3-4): 231-235.
  - 33 Okugawa H, Ueda R, Matsumoto K, et al. Effect of  $\alpha$ -santalol and  $\beta$ -santalol from sandalwood on the central nervous system in mice [J]. Phytomedicine, 1995, 2: 119-126.
  - 34 Li DS, Lian XH, Dou YQ, et al. Study on the inhibitory tumor effect of the extract of the secondary ingredients of *Citronella* [C]. Proceedings of the Third Annual Meeting of Chinese Medicine Oncology(全国中医肿瘤学术年会), 2001: 230-231.