



王义梅,吴素莹,汤菊,等.木蝴蝶果实不同组织挥发性化学成分研究[J].黑龙江农业科学,2021(8):59-64.

木蝴蝶果实不同组织挥发性化学成分研究

王义梅,吴素莹,汤菊,王婷婷,张珑,何思思,孙正海

(西南林业大学 园林园艺学院/云南省面向南亚东南亚经济林全产业链联合研发中心/云南省
高效经济林培育示范型国际科技合作基地,云南 昆明 650224)

摘要:为探究木蝴蝶果实不同组织的挥发性成分,本研究利用气相色谱仪测定了木蝴蝶果实中种子、果皮及翅3种组织中的挥发油成分。结果表明:木蝴蝶种子挥发油中主要成分有7种,包括丁基羟基甲苯、丁基-3-庚烷基-邻苯二甲酸酯、苯乙酮、苯基乙醇、4-甲氧基苯乙酮、4'-羟基苯乙酮和 6-Octadecenoic acid,其中丁基羟基甲苯相对含量最高为 49.77%;木蝴蝶的果皮挥发油中主要成分有3种,即丁基羟基甲苯、丁基-3-庚烷基-邻苯二甲酸酯以及柠檬酸丁酯,其中丁基羟基甲苯相对含量最高,为 57.6%;在木蝴蝶的翅挥发油中主要成分有丁基羟基甲苯和丁基-3-庚烷基-邻苯二甲酸酯,其中丁基羟基甲苯相对含量最高为 65.66%。在木蝴蝶果实各个组织中共测出8种主要的化合物,其中丁基羟基甲苯和丁基-3-庚烷基-邻苯二甲酸酯在种子、果皮及翅中均有发现。

关键词:木蝴蝶;果皮;种子;翅;化学成分

木蝴蝶 [*Oroxylum indicum* (L.) Kurz] 是紫葳科木蝴蝶属木蝴蝶的干燥成熟种子。首次载于《滇南本草》^[1],原名为千张纸,《本草纲目拾遗》^[2]中开始正式命名为木蝴蝶。此外还有兜铃、三百两银药、玉蝴蝶、云故纸、白玉纸、白千层、纸肉、故纸、海船皮、千纸肉等别名。在我国主要分

布于四川、贵州、云南、广西、海南、广东、福建等^[3]海拔 500~900 m 的地区。木蝴蝶性味苦、甘、凉^[4],有利咽^[5]、清肺、止咳、入肺^[6-7]、肝、胃经,舒肝和胃之功效^[8-9],主治肺热咳嗽、喉痹、音哑、肝胃气痛、疮口不敛^[10],用法可煎服、研末服用或外用敷贴^[11]。此外,木蝴蝶观赏价值极高,其花为总状花序顶生,花冠大为紫色,花期长;叶表面呈绿色,冬季变紫红,早春嫩叶淡紫红;蒴果下垂,果长披针形,扁平,木质,形似船也似剑;木蝴蝶种子轻盈,成熟时随风飘散,通过自然繁殖可以逐步改变林相,给人以“步移景异”的感觉^[12]。因此木蝴蝶既是一种常用中药又是理想的观花观果植物。

收稿日期:2021-05-16

基金项目:云南省国际合作专项(2019IB011);云南省重点研发计划(2018BB013);云南省平台建设运行专项(2016YB462);西南林业大学博士科研启动基金项目(111433)。

第一作者:王义梅(1996-),女,在读硕士,从事园林植物资源应用研究。E-mail:1151009639@qq.com。

通信作者:孙正海(1978-),男,博士,副教授,从事经济植物高效培育和种质创新研究。E-mail:sunzhenghai1978@163.com。

Investigation, Protection and Development of Wild Resources of *Distylium chinense* in Apeng River Basin

YANG Su-dan, ZHANG Xiao-dong, LIU Hong-mei, YANG Su-ting

(Chongqing Vocational Institute of Tourism, Chongqing 409000, China)

Abstract: In order to strengthen the protection of *Distylium chinense* wild resources in Apeng River Basin and promote its development and utilization, this paper analyzed the development value and application mode of *Distylium chinense* wild resources by investigating the distribution, morphological characteristics and growth habits of *Distylium chinense* wild resources in Apeng River Basin, and discussed the problems that should be paid attention to in the protection, development and application of the wild resources of *Distylium chinense*, and put forward the corresponding solutions.

Keywords: *Distylium chinense*; wild resources; protection and development

近年来,对木蝴蝶的研究主要在其药用价值上,茅一民^[11]研究发现木蝴蝶中总黄酮具有抗肿瘤的药理作用。Buranrat 等^[13]研究发现木蝴蝶叶片和果实的提取物能降低乳腺癌细胞的生长活力和迁移速度。何小群等^[14]研究发现对患高血压的 SHR 大鼠通过长期持续给药,木蝴蝶提取液高剂量组($2\text{ mL}\cdot\text{d}^{-1}$)大鼠血清中 SOD 含量显著提高,其对血管微环境具有一定的改善作用,这说明木蝴蝶对 SHR 具有较好的降血压效果。张博威^[15]研究发现木蝴蝶黄酮可改善糖尿病大鼠的高血糖症、胰岛素抵抗和脂代谢异常。赵献敏等^[16]研究发现木蝴蝶对患阿尔兹海默病的小鼠空间学习记忆能力有一定的改善作用。此外,木蝴蝶种子中的提取物还可运用在烟草中,可有效降低烟气对喉部的强烈刺激性,以及对人体的毒性。

据文献报道,木蝴蝶种子、幼果和花提取物能促进体外 DPPH 清除作用和对临床分离的细菌包括中间链球菌、猪链球菌、绿脓杆菌、 β -溶血性大肠杆菌及金黄色葡萄球菌的抗菌活性^[17];木蝴蝶的叶子和果实提取物可降低乳腺癌细胞生长、细胞活力和细胞迁移^[13];木蝴蝶的新鲜豆荚提取物显示出体外抗氧化活性,并抑制 RAW264.7 巨噬细胞中 LPS 和 IFN- γ 激活的活性氧生成^[18];木蝴蝶树皮的己烷提取物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有抑制作用^[19]。由此看见,木蝴蝶的叶、花、

果实、种子、皮等部分皆有研究,且在研究中发现木蝴蝶各部分的提取物在日常生活和药用价值中都起着较大的作用,但至今鲜有发现对木蝴蝶果实各组织成分的研究。木蝴蝶果实在幼嫩时期,果肉和果皮难以剥离,待果实成熟时才能将果肉和果皮进行剥离,在西双版纳等地区木蝴蝶幼嫩果实可作为蔬菜食用,具有清热解毒功效。本试验采用水蒸气蒸馏萃取法分别提取木蝴蝶种子、果皮及翅三部分的挥发油,并利用气相色谱仪对木蝴蝶果实各组织挥发油成分进行分析鉴定,了解木蝴蝶果实各组织化学成分的种类及含量,以为木蝴蝶果实各组织的开发和利用提供一定的参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器与装置 Clarus 500 气相色谱仪(Perkin Elmer);TurboMatrix ATD 自动热脱附仪(Perkin Elmer);RE52CS 旋转蒸发器(上海荣亚生化仪器厂);DHG-9053A 理化干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司);SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司);FW80 FW100 万能粉碎机(北京市永光明医疗仪器厂)。

1.1.2 材料 本试验于 2020 年 4—5 月在西南林业大学园林园艺学院实验室进行。木蝴蝶采自于云南省文山州广南县,取种子、果皮、翅 3 个部分(图 1)。



a.无翅种子; b.果皮; c.带翅种子。

图 1 木蝴蝶果实图片

1.2 方法

1.2.1 挥发油的提取 首先将采回来的木蝴蝶自然阴干,将其按种子、果皮、翅分成 3 个样品并对应编号,用万能粉碎机将 3 个样品分别粉碎后装袋备用。

参照赵丽娟等^[21]的方法提取木蝴蝶果实的挥发油。具体操作如下:称取木蝴蝶果实样品粉末 30 g,快速用滤纸包好,置于 1 000 mL 三角烧瓶中,加入去离子水 400 mL,浸泡 24 h。接于电炉上进行回流,持续回流 5 h。将回流的混合液

进行真空抽滤,得滤液 300~350 mL。将滤液倒入分液漏斗中用乙醚连续萃取 3 次(每次加入乙醚 100 mL),得乙醚混合液 300 mL。将乙醚混合液用无水硫酸钠 20 g,静置 12 h,之后置于旋转蒸发上旋蒸(水温 36~42 ℃,转速 60 r·min⁻¹,真空泵压力实时调节),直至乙醚全部挥发为止,得到附着于烧瓶内壁上的油状液体即为挥发油。并用正己烷将挥发油洗出装瓶备用。

1.2.2 色谱及质谱条件 色谱条件:色谱柱为 HP-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm);程序升温起始温度为 60 ℃,然后以 5 ℃·min⁻¹升至 210 ℃,保持 10 min;载气为高纯 He;载气流速 1 mL·min⁻¹;进样口温度 200 ℃;进样量 1 μL;溶剂延迟 3 min。

质谱条件:EI 源电子能量 70 eV;离子源温度:230 ℃;质量扫描范围:40~800 amu。

1.2.3 成分分析 定性分析:生成的质谱图主要用计算机标准质谱图库(NIST2002)进行检索,同

时结合文献人工解析,鉴定化学成分。
定量分析:通过计算机标准质谱图库(NIST 2002),运用气相色谱面积归一化法进行定量分析,得出各化学成分在挥发油中的相对百分含量。

2 结果与分析

2.1 种子挥发油成分分析

用气相色谱—质谱联用分析木蝴蝶种子挥发油得到的总离子流图如图 2 所示,将图经过质谱扫描后通过计算机普库结合人工解图谱,并结合相关文献资料确定其化学成分。在木蝴蝶的种子挥发油中初步鉴定出 7 种主要的化合物。挥发油成分中化合物名称、保留时间、出峰时间及相对含量详见表 1。由表 1 可知,木蝴蝶种子挥发油中主要成分有丁基羟基甲苯、丁基-3-庚烷基-邻苯二甲酸酯、苯乙酮、苯基乙醇、4-甲氧基苯乙酮、4'-羟基苯乙酮和 6-Octadecenoic acid,其中丁基羟基甲苯相对含量最高为 49.77%。

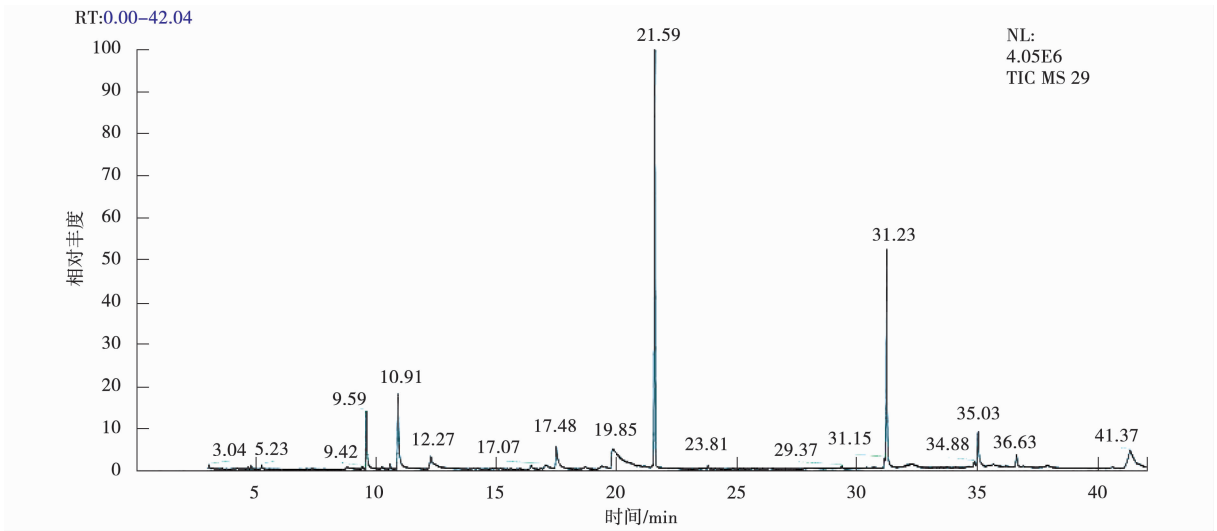


图 2 木蝴蝶种子挥发油的总离子流图

表 1 木蝴蝶种子挥发油成分和相对含量

编号	化合物名称	保留时间/min	面积/mAU·min	相对含量/%	峰高/mAU	分子式	相对分子质量
1	丁基羟基甲苯	21.59	10809688.000	49.77	3998962.000	C ₁₅ H ₂₄ O	220
2	丁基-3-庚烷基-邻苯二甲酸酯	31.23	5228796.262	24.07	2038765.000	C ₁₉ H ₂₈ O ₄	320
3	苯乙酮	9.59	1411868.820	6.50	530494.325	C ₈ H ₈ O	120
4	苯基乙醇	10.91	1865972.847	8.59	680129.146	C ₈ H ₁₀ O	122
5		17.48	435488.656	2.01	179197.337	C ₉ H ₁₀ O ₂	150
6		19.85	989501.260	4.56	138105.870	C ₈ H ₈ O ₂	136
7	6-Octadecenoic acid	35.03	978578.294	4.51	293163.469	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282

2.2 果皮挥发油成分分析

用气相色谱—质谱联用分析木蝴蝶果实挥发油得到的总离子流图如图 3 所示。将分析确认木蝴蝶果实挥发油中的化学成分及在挥发油中的相对百分量列入表 2。在木蝴蝶的果皮挥发油中初

步鉴定出 3 种主要的化合物。由表 2 可知,木蝴蝶果皮挥发油分别为丁基羟基甲苯、丁基-3-庚烷基-邻苯二甲酸酯以及柠檬酸丁酯三种化学成分,其中丁基羟基甲苯相对含量最高为 57.6%。

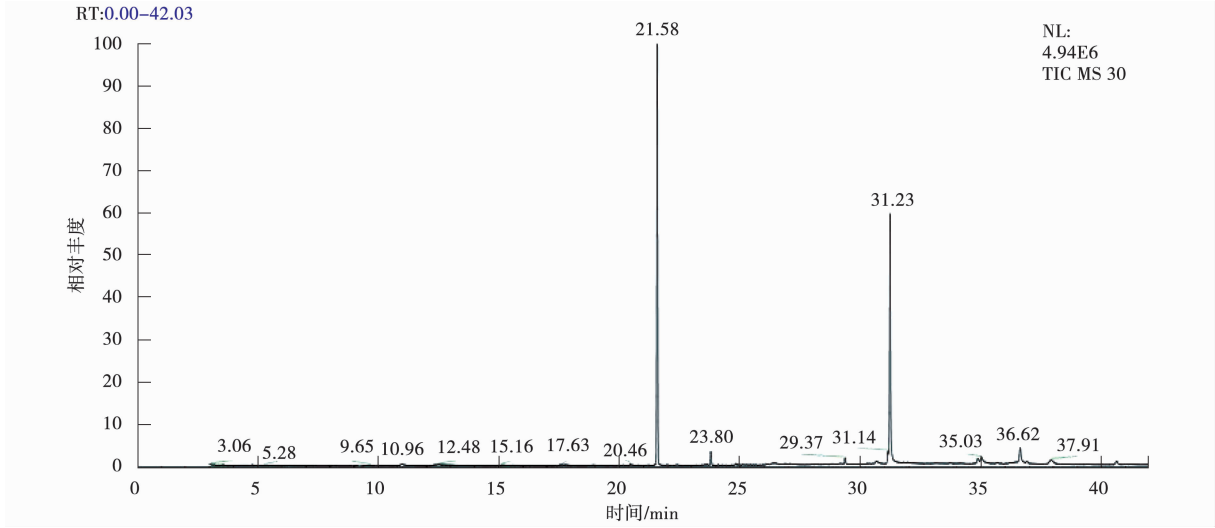


图 3 木蝴蝶果皮挥发油的总离子流图

表 2 木蝴蝶果皮挥发油成分和相对含量

编号	化合物名称	保留时间/min	面积/mAU·min	相对含量/%	峰高/mAU	分子式	相对分子质量
1	丁基羟基甲苯	21.58	11930558.300	57.60	4909693.636	C ₁₅ H ₂₄ O	220
2	丁基-3-庚烷基-邻苯二甲酸酯	31.23	8244462.250	39.81	2888670.723	C ₁₉ H ₂₈ O ₄	320
3	柠檬酸丁酯	36.62	536836.072	2.59	150810.603	C ₁₈ H ₃₂ O ₇	360

2.3 翅挥发油成分分析

用气相色谱—质谱联用分析木蝴蝶翅挥发油得到的总离子流图如图 4 所示。将分析确认木蝴蝶翅挥发油中的化学成分及在挥发油中的相对百

分含量列入表 3。在木蝴蝶的翅挥发油中初步鉴定出 2 种主要的化合物分别为丁基羟基甲苯和丁基-3-庚烷基-邻苯二甲酸酯,丁基羟基甲苯相对含量最高为 65.66%。

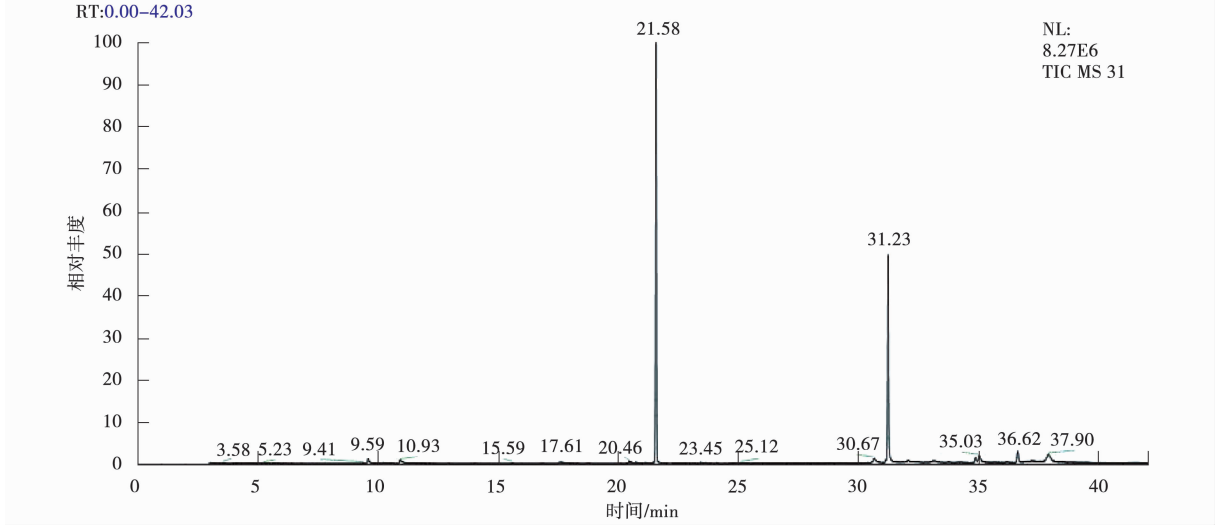


图 4 木蝴蝶翅挥发油的总离子流图

表 3 木蝴蝶翅挥发油成分和相对含量

编号	化合物名称	保留时间/min	面积/mAU·min	相对含量/%	峰高/mAU	分子式	相对分子质量
1	丁基羟基甲苯	21.58	20685445.010	65.66	8215519.052	C ₁₅ H ₂₄ O	220
2	丁基-3-庚烷基-邻苯二甲酸酯	31.23	10818132.847	34.34	4016313.640	C ₁₉ H ₂₈ O ₄	320

3 讨论与结论

本次试验在木蝴蝶果实中总共检测出 8 种主要化合物,其中在种子果皮和翅的挥发油中分别检测出 7,3 和 2 种主要化合物。在种子、果实和翅中均检测出丁基羟基甲苯和丁基-3-庚烷基-邻苯二甲酸酯这两种化合物,可见在木蝴蝶果实各组织挥发油成分中既有相同的挥发油成分,也有不同的挥发油成分。本次试验结果与赵丽娟等^[20]存在差异,原因可能是赵丽娟等是对木蝴蝶果实总挥发油进行测定分析,而本试验是将木蝴蝶果实的种子、果皮、翅分开来测其挥发油成分,有些含量较低化合物在测出来后进行分析时因含量较低,导致在分析时没有详细将其成分分析出来,所以试验结果存在差异,但具体原因还需要进一步研究。

在本试验测定出木蝴蝶各组织的化学成分中发现在各组织中都含有具有开发价值的化合物,木蝴蝶果实各组织中测的化合物不仅在临床、药理中有着重要的作用,还在生活和工业上也有着广泛用途,可为今后的研究提供一定的基础和方向,可见对于木蝴蝶果实各组织的成分进行研究是具有理论和实践意义的。在种子挥发油里测出的苯乙酮可作为制造药物、树脂、调味剂、和催泪瓦斯的中间体,还可广泛用于皂用香精和烟草香精中^[21-22];丁基羟基甲苯可作为抗氧化剂,能延缓或按捺塑料或橡胶的氧化降解而耽误使用寿命,能避免润滑油、燃料油的酸值或粘度的上升,还能作为食品添加剂延缓食品的酸败^[22];4-甲氧基苯乙酮可用于制作香料。在果皮挥发油里测出的柠檬酸三丁酯适用于聚氯乙烯、氯化烯共聚物、纤维素树脂的增塑剂其相容性好,增塑效率高;也可用作食品包装和医疗卫生制品、儿童玩具的塑料增塑剂^[23]。在翅挥发油里测出的邻苯二甲酸酯多

应用于聚氯乙烯材料,令聚氯乙烯由硬塑胶变为有弹性的塑胶,起到增塑剂的作用,它还被普遍应用于玩具、食品包装材料、医用血袋和胶管、清洁剂、润滑油、个人护理用品等数百种产品中^[24]。

木蝴蝶作为传统中药,在古代就有被使用的历史,其树皮、树叶、果实均可入药,木蝴蝶具有的经济价值和药用价值,相信在未来会被人们广泛使用于生产和生活中。本试验对木蝴蝶果实各组织挥发油成分进行测定,希望能为木蝴蝶资源进一步开发利用提供依据。

参考文献:

[1] 兰茂. 滇南本草·3卷[M]. 昆明:云南人民出版社,1978.

[2] 赵学敏. 本草纲目拾遗[M]. 2 版. 北京:人民卫生出版社,1983.

[3] 魏晓楠,林彬彬,谢国勇,等. 木蝴蝶种子化学成分研究[J]. 中国药志,2013,38(2):204-207.

[4] 国家药典委员会. 中国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2005.

[5] NAKAHARA K, MAYUMI O K, ONO O, et al. Anti-mutagenic activity against Trp-P-1 of the edible Thai plant, *Oroxylum indicum* Vent. [J]. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2001(10):2358.

[6] 岳军,朱建思. 白杨素及其衍生物的抗肿瘤作用[J]. 医学理论与实践,2006(10):1155-1157.

[7] Kumar R M, Nakahara K, THALANG V N, et al. Baicalein, a flavonoid extracted from a methanolic extract of *Oroxylum indicum* inhibits proliferation of a cancer cell line *in vitro* via induction of apoptosis[J]. Die Pharmazie, 2007, 62(2):149-53.

[8] 管清香,孙士淋,张广远,等. 表面活性剂协同提取木蝴蝶中总黄酮的研究[J]. 特产研究,2016,38(2):20-22,48.

[9] 王锐,王磊,张泽俊. 木蝴蝶提取物对 α-葡萄糖苷酶的抑制作用[J]. 中药,2017,39(8):1720-1722.

[10] 宋敏洁,王妍婷,刘美玲. 木蝴蝶总黄酮对急性肺损伤小鼠炎症因子的影响[J]. 中国保健营养,2017,4(下):44-45.

[11] 茅一民. 中医学活性成分木蝴蝶苷 A 抑制肺腺癌细胞增殖的机制研究[D]. 杭州:浙江大学,2016.

- [12] 何旭,王毅,陈艳彬. 木蝴蝶生物学特性及发展前景[J]. 四川林业科技,2019,40(4):123-125.
- [13] BURANRAT B,NOIWETCH S,SUKSAR T,et al. Inhibition of cell proliferation and migration by *Oroxylum indicum* extracts on breast cancer cells *via* Rac1 modulation[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis,2020,10(2):187-193.
- [14] 何小群,潘勇,李天资,等. 木蝴蝶对 SHR 大鼠的降血压作用研究[J]. 中国当代医药,2019,26(9):34-37.
- [15] 张博崴. 木蝴蝶黄酮改善糖尿病鼠糖代谢的肠道机制研究[D]. 大连:大连理工大学,2018.
- [16] 赵献敏,李南,杜彩霞,等. 木蝴蝶总黄酮纯化工艺及对阿尔兹海默病小鼠认知能力干预作用的研究[J]. 中华中医药杂志,2017,32(7):3246-3250.
- [17] PATCHIMA S,PIYANUCH R,PONGTIP S. Flavone-rich fractions and extracts from *Oroxylum indicum* and their antibacterial activities against clinically isolated zoonotic bacteria and free radical scavenging effects[J]. Molecules,2021,26(6):1773-1773.
- [18] DUNKHUNTHOD B,TALABNIN C,MURPHY M,et al. Intracellular ROS scavenging and anti-inflammatory activities of *Oroxylum indicum* Kurz(L.) extract in LPS plus IFN- γ -activated RAW264. 7 macrophages[J]. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine,2020:7436920.
- [19] RAI B,BHUTIA S,PAL P,et al. Phytochemical analysis and antibacterial evaluation against selected gram strains by *Oroxylum indicum* (L.) Kurz stem bark extract,a folklore medicine of Sikkim Himalaya[J]. Journal Pharmacogn Phytochem,2020,9:11-16.
- [20] 赵丽娟,张捷莉,李学成. 木蝴蝶挥发性化学成分的气相色谱-质谱分析[J]. 食品科技,2006(8):252-254.
- [21] 宋小平,韩长日. 香料与食品添加剂制造技术[M]. 北京:科学技术,2000.
- [22] 徐克勋,韩行伍,宋凤举,等. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [23] 黄致喜,王惠辰. 帖类香料化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999.
- [24] 何坚,孙宝国. 香料化学与工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,1999.

Volatile Chemical Constituents in Different Tissues of Fruits of *Oroxylum indicum* (L.) Kurz

WANG Yi-mei, WU Su-ying, TANG Ju, WANG Ting-ting, ZHANG Long, HE Si-si, SUN Zheng-hai

(School of Landscape and Horticulture, Southwest Forestry University/South Asia and Southeast Asia for the Whole Industrial Chain of Economic Forest Joint Research and Development Center/Yunnan Province High-efficiency Economic Forest Cultivation Demonstration International Science and Technology Cooperation Base, Kunming 650224, China)

Abstract: In order to explore the volatile components in different tissues of the *Oroxylum indicum* (L.) Kurz fruit, this study determined volatile oil components in seeds, pericarp and wing of the fruit by gas chromatograph. The results showed that, there were seven main compounds in the volatile oil of *Oroxylum indicum* (L.) Kurz seeds, such as butyl hydroxy toluene, phthalate butyl hept-3-yl, acetophenone, phenyl ethanol, 4-methoxyacetophenone, 4-hydroxy-acetophenone 6-octadecenoic acid among which the relative content of butyl hydroxy-toluene was the highest, 49.77%. There were three main compounds in the volatile oil of *Oroxylum indicum* (L.) Kurz pericarp, including butyl hydroxy toluene, phthalate butyl hept-3-yl and butyl citrate, the highest content of butyl hydroxy toluene was 57.6%; In the volatile oil of the wings of *Oroxylum indicum* (L.) Kurz, the main components were butyl hydroxy toluene and phthalate, butyl hept-3-yl, among which the relative content of butyl hydroxy toluene was the highest of 65.66%; A total of 8 major compounds were detected in various tissues of the fruit, including butyl hydroxy toluene and phthalate, butyl-hept-3-yl were found in seeds, pericarp and wings.

Keywords: *Oroxylum indicum* (L.) Kurz; pericarp; seed; wing; chemical composition