

不同产地斜叶檀挥发油成分的比较分析研究

鲁轮¹, 赵维波², 于兵兵², 林如意², 班梦梦², 李世晋³, 张丹雁^{2*} (1.安徽省质量和标准化研究院, 合肥 230051; 2.广州中医药大学, 广州 510006; 3.中国科学院华南植物园, 广州 510650)

摘要: 目的 对不同产地斜叶檀挥发油成分进行比较分析, 为不同产地斜叶檀的鉴定提供依据。方法 采用水蒸气蒸馏法提取斜叶檀挥发油; 采用 GC-MS 对不同产地斜叶檀挥发油成分进行分析; 利用 SIMCA-P 软件进行主成分分析和正交偏最小二乘法判别分析。结果 海南组挥发油提取率在 0.29%~2.63%, 云南组为 0.50%~3.09%, 老挝组为 0.40%~7.38%, 缅甸组为 0.40%~4.16%; 经 GC-MS 分析得出斜叶檀挥发油主要组分 54 个。通过 SIMCA-P 软件分析, 得出海南、云南、缅甸及老挝斜叶檀挥发油共有成分 11 个, 海南特有成分 3 个, 缅甸特有成分 3 个, 老挝特有成分 4 个, 其他差异成分 17 个。结论 不同产地斜叶檀挥发油成分存在差异, 可利用此差异结合 GC-MS 对斜叶檀的产地进行鉴定。

关键词: 斜叶檀; 挥发油; 气相色谱-质谱联用技术; 成分分析

中图分类号: R284.1 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2021)03-0299-06

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2021.03.008

引用本文: 鲁轮, 赵维波, 于兵兵, 等. 不同产地斜叶檀挥发油成分的比较分析研究[J]. 中国现代应用药学, 2021, 38(3): 299-304.

Comparative Study on Volatile Oil Components in *Dalbergia Pinnata* (Lour.) Prain From Different Producing Areas

LU Lun¹, ZHAO Weibo², YU Bingbing², LIN Ruyi², BAN Mengmeng², LI Shijin³, ZHANG Danyan^{2*} (1. Anhui Institute of Quality and Standardization, Hefei 230051, China; 2. Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China; 3. South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To provide basis for identification of *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain, comparing difference of volatile oil composition of *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain in different producing areas. **METHODS** The volatile oil of *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain was extracted by steam distillation, the chemical constituents were analyzed by GC-MS. Principal component analysis and orthogonal partial least square discriminant analysis were performed by SIMCA-P software. **RESULTS** The extraction rate of volatile oil was 0.29%–2.63% in Hainan group, 0.50%–3.09% in Yunnan group, 0.40%–7.38% in Laos group and 0.40%–4.16% in Myanmar group. According to the analysis of GC-MS, 54 main components of volatile oil of *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain were obtained. Through the analysis by SIMCA-P, it was concluded that there were 11 common components in the volatile oil of Hainan, Yunnan, Myanmar and Laos, 3 unique components in Hainan, 3 unique components in Myanmar, 4 unique components in Laos, and 17 other differential components. **CONCLUSION** There are differences in the volatile oil components of *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain in different producing areas. This difference can be used to identify the producing areas of *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain.

KEYWORDS: *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain; volatile oil; GC-MS; component analysis

斜叶檀是豆科黄檀属植物斜叶黄檀 *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain 含树脂木质藤茎, 在海南黎族、苗族民间又被称为“藤总管”“鸡骨香”, 常被用于治疗毒虫叮咬、烧伤、烫伤、跌打损伤等疾病。斜叶檀原植物主要分布于海南、云南、广西、广东、西藏以及缅甸等东南亚地区。《云南药用植物名录》(1975 版)^[1]最早收录, 记载其根可消炎解毒, 截疟, 治疟疾。《广东药用植物简编》(1985 版)^[2]记载其全株具有消肿止痛的功效, 用于治疗

风湿、跌打、扭挫伤、沙虫脚等。《中华本草》(1999 版)^[3]首次以中药名“斜叶檀”将其收载, 记载其具有祛风止痛、活血、敛疮的功效, 主治风湿痹痛、跌打损伤、月经不调、下肢溃疡等。斜叶檀含有丰富的树脂, 课题组前期研究了海南产斜叶檀的挥发油成分, 发现其具有抗氧化活性^[4], 廖良坤等^[5]采用超临界萃取法提取斜叶檀精油, 证明其还能抑制革兰氏阳性菌、真菌以及抑制酪氨酸酶的活性。由此可见, 挥发油是斜叶檀的活性成分

基金项目: 广州中医药大学“高水平大学建设”项目(A1-AFD018161Z1521)

作者简介: 鲁轮, 男, 硕士, 主管中药师 Tel: 13635606612 E-mail: 1152799934@qq.com *通信作者: 张丹雁, 女, 硕士, 教授 Tel: 13503004638 E-mail: danyan64@gzucm.edu.cn

中国现代应用药学 2021 年 2 月第 38 卷第 3 期

Chin J Mod Appl Pharm, 2021 February, Vol.38 No.3

· 299 ·

之一。鉴于斜叶檀产地较多,而产地是影响中药成分和质量的因素之一,本研究对不同产地斜叶檀挥发油的成分进行对比分析研究,找出不同产地斜叶檀挥发油的特征性成分以及产地之间的差异成分,为不同产地斜叶檀的鉴别及其质量标准的初步制定提供参考依据。

1 材料

1.1 药材

来自海南、云南、缅甸及老挝 4 个产地的斜叶檀样品共 101 份,分别为海南 29 批(编号 2-1~2-29)、云南 7 批(编号 6-1~6-7)、缅甸 45 批(编号 3-1~3-45)及老挝 20 批(编号 5-1~5-20),经广州中医药大学张丹雁教授鉴定均为斜叶檀正品。

1.2 仪器及试剂

FA-1004N 分析天平(上海菁海仪器有限公司);Agilent7693 自动进样器、Agilent7890B 气相色谱仪、Agilent5977 质谱仪均来自美国安捷伦公司;挥发油提取器(北京玻璃仪器厂);TC-15 型电加热套(海宁市华星仪器厂);0.22 μm 微孔滤膜(天津市科亿隆实验设备有限公司);石油醚(色谱纯,天津市科密欧化学试剂厂,批号:20180602)。

2 方法

2.1 斜叶檀挥发油的提取

取不同产地斜叶檀样品各 50 g,粉碎后参照中国药典 2015 年版四部“通则 2204”挥发油测定法甲法^[6],进行斜叶檀挥发油的提取。提取结束后测算各样品挥发油含量,4 $^{\circ}\text{C}$ 密闭保存,备用。

2.2 挥发油的化学成分分析与鉴定

2.2.1 气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析条件 色谱条件:HP-5ms UI 型毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;程序升温:初始温度 100 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,然后以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 145 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min,再以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$ 。载气:高纯度氦气;流速:1 mL $\cdot\text{min}^{-1}$;分流比 30:1;进样量:1 μL 。质谱条件:离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;扫描范围(m/z):50~550;溶剂延迟 3 min。

2.2.2 供试品溶液的制备 精密吸取“2.1”项下所提斜叶檀挥发油 20 μL ,加入石油醚定容至 2 mL,混匀,用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,即得供试品溶液。

2.2.3 样品测定及数据处理方法 取“2.2.2”项下制备的供试品溶液,按“2.2.1”项中的 GC-MS 分析条件,进样分析。通过计算机自动检索,文献比对,以及与 NIST14 质谱数据库进行对照,确

定斜叶檀挥发油的化学组分,采用色谱峰面积归一化法对斜叶檀挥发油中各成分的相对百分含量进行计算。参考文献方法^[7],将数据导入 SIMCA-P 软件(version 14.1, Umetrics, Umea, Sweden)进行主成分(principal component analysis, PCA)分析,然后采用正交偏最小二乘法判别分析(orthogonal partial least square discriminant analysis, OPLS-DA)进行二次分析,并利用 VIP 值, t 检验等对变量进行精细筛选,再结合原始数据筛选出不同产地的明显差异成分和标示物。

3 结果

3.1 不同产地斜叶檀挥发油提取率

海南产斜叶檀挥发油含量在 0.29%~2.63%,平均为 0.78%;云南产斜叶檀挥发油含量在 0.50%~3.09%,平均为 1.31%;缅甸产斜叶檀挥发油含量在 0.40%~4.16%,平均为 1.58%;老挝产斜叶檀挥发油含量在 0.40%~7.38%,平均为 2.16%。斜叶檀挥发油含量国产明显低于进口。

3.2 斜叶檀挥发油组分分析

采用 GC-MS 采集 101 份斜叶檀挥发油样品的组分信息,挥发油总离子流图见图 1(因样品过多,仅以样品 5-3 的挥发油总离子流图为例)。结果显示,斜叶檀挥发油中含多种含氧衍生物类、萜类等化合物,其中以榄香素和甲基丁香酚为主,其相对百分含量分别为 43%~98%、0.16%~32%,此外,尚含有威士忌内酯、异榄香脂素、草蒿脑、桂皮醛等多种微量成分。在上述成分中,榄香素、甲基丁香酚、威士忌内酯、草蒿脑等为各产地共有成分,除此之外,不同产地尚具有特异成分,如海南部分样品中见橙花叔醇,缅甸样品中常见沉香螺萜醇,老挝样品中多含红没药醇及马兜铃烯等。综合各样品 GC-MS 结果,总结出斜叶檀挥发油的主要组分,见表 1。

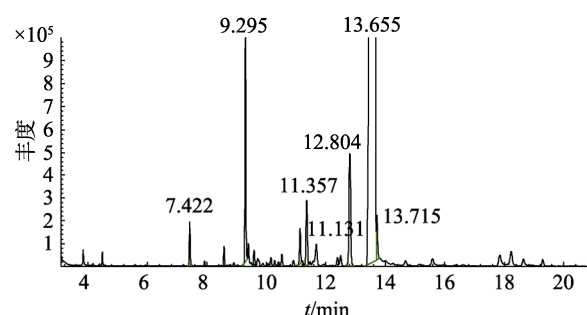


图 1 斜叶檀挥发油总离子流图

Fig. 1 Total ion flow diagram of *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain volatile oil

表 1 斜叶檀挥发油主要组分

Tab. 1 Main components of *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain volatile oil

编号	英文名	中文名	分子式	分子量	编号	英文名	中文名	分子式	分子量
1	camphor	左旋樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	152.23	28	β-Bisabolene	β-红没药烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35
2	isoelemene	异橐香酯素	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208.25	29	β-bisabolol	β-红没药醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37
3	methyl isoeugenol	异丁香酚甲醚	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178.23	30	β-Acorenol	β-菖蒲醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37
4	Guaicwood acetate	乙酸愈创木酯	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	264.40	31	β-cobalene	β-可巴烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35
5	Fenchol	小茴香醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	32	α-Murolene	α-衣兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35
6	whiskey lactone	威士忌内酯	C ₉ H ₁₆ O ₂	156.22	33	α-Bisabolol	α-红没药醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37
7	cis-α-Bergamotene	顺式-α-香柠檬烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	34	α-Cedrene	α-柏木烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35
8	cis-methyl isoeugenol	顺式-甲基异丁香油酚	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178.23	35	(-)-α-Terpineol	α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25
9	D-viridiflorol	绿花白千层醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	36	Terpinen-4-ol	4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25
10	elemicin	橐香素	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208.25	37	1-Penten-3-ol,3-ethyl-2-methyl-	3-乙基-2-甲基-1-戊烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	128.21
11	N-Heptyl methylphosphonofluoridate	甲基膦氟酸正庚酯	C ₈ H ₁₈ O ₂ FP	196.20	38	2-hydroxybenzaldehyde	2-羟基苯甲醛	C ₇ H ₆ O ₂	122.12
12	Methyleugenol	甲基丁香酚	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178.23	39	1-carnation	1-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35
13	Linalool	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	40	1,2-dimethoxy-4-propylbenzene	1,2-二甲氧基-4-丙基苯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180.24
14	(E)-Cinnamaldehyde	反式-肉桂醛	C ₉ H ₈ O	132.16	41	1,2-Dimethoxy-4-(2-methoxyethenyl)benzene	1,2-二甲氧基-4-(2-甲氧基乙烯基)苯	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194.23
15	(E)-2,6-Dimethoxy-4-(prop-1-en-1-yl)phenol	反-4-丙烯基二甲氧基苯酚	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194.23	42	(1S,5S)-4-Methylene-1-[(R)-6-methylhept-5-en-2-yl]bicyclo[3.1.0]hexane	1-(1,5-二甲基-六-4-苯基)-4-亚甲基双环[3.1.0]己烷	C ₁₅ H ₂₄	204.35
16	Dihydroeugenol	二氢丁香酚	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166.22	43	(+)-γ-Curjunene	(+)-γ-古芸烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35
17	nerolidol	橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	44	6,9-Guaiadiene	6,9-愈创木二烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35
18	Agarospinol	沉香螺萜醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	45	(+)-Aromandendrene	(+)-香橙烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35
19	acoradiene	菖蒲二烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	46	(+)-dicyclic geranine	(+)-双环大根香叶烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35
20	Estragole	草蒿脑	C ₁₀ H ₁₂ O	148.20	47	(+)-Longicyclene	(+)-环长叶烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35
21	endo-Borneol	冰片	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	48	(+)-β-selinene	(+)-β-蛇床烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35
22	Cubenene	萆澄茄油宁烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	49	(+)-α-longleaf pinene	(+)-α-长叶蒎烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35
23	Calamene	白菖烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	50	(-)-Aristolene	(-)-马兜铃烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35
24	valencene	巴伦西亚橘烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	51	(-)-β-kaempferene	(-)-β-萆澄茄烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35
25	δ-elemene	δ-橐香烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	52	(-)-α-Cubebene	(-)-α-萆澄茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35
26	γ-Murolene	γ-衣兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	53	(-)-4-terpene alcohol	(-)-4-萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25
27	γ-eucalyptol	γ-桉叶油醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	54	(-)-β-curcumene	(-)-β-姜黄烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35

3.3 产区多元统计性分析

3.3.1 斜叶檀挥发油组分整体分析 将斜叶檀挥发油所有组分整合后导入 SIMCA-P 14.1 软件进行 PCA 分析, 结果表明除部分海南(2-6, 2-10)及老挝(5-1, 5-3, 5-6, 5-12)样品偏离总体群外, 其余样品均聚为一大类, 说明组间差异不显著。整体样品 OPLA-DA(4 个主成分)分析发现, 4 组聚类为三大群体, 其中云南组与缅甸组聚为一类。其中 R²(X)为 0.29, R²(Y)为 0.589, Q² 为 0.335, 说明 29%的变量可以解释 58.9%的差异, 且该模型平均预测能力为 33.5%。结果见图 2~3。

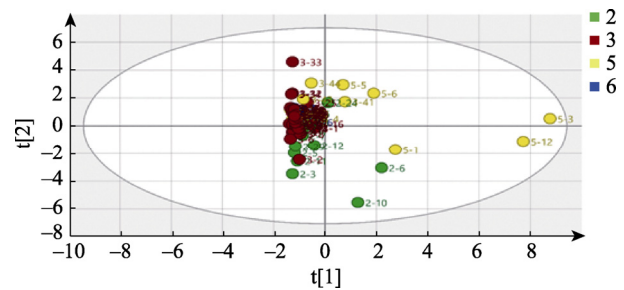


图 2 斜叶檀样品 PCA 图

2-海南组; 3-缅甸组; 5-老挝组; 6-云南组。

Fig. 2 PCA diagram of *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain samples

2-Hainan group; 3-Myanmar group; 5-Laos group; 6-Yunnan group.

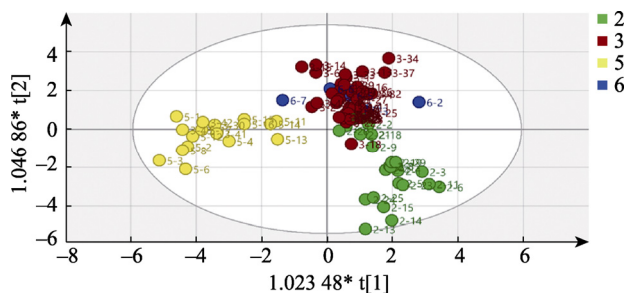


图3 斜叶檀样品 OPLS-DA 图

2-海南组; 3-缅甸组; 5-老挝组; 6-云南组。

Fig. 3 OPLS-DA diagram of *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain samples

2-Hainan group; 3-Myanmar group; 5-Laos group; 6-Yunnan group.

为检测模型中数据是否过度拟合以及其重现性是否良好,以偏最小二乘法判别分析(partial least squares discrimination analysis, PLS-DA)模型置换交叉 800 次检验(cross validation, CV), CV 以 R^2 和 Q^2 回归线与 Y 轴截距值衡量拟合程度,当 Q^2 为负值时表示模型有效。对斜叶檀挥发油样品进行 PLS-DA 交叉置换检验显示, $Q^2 = -0.174$ (< 0),表明模型未出现过度拟合现象,该 OPLS-DA 模型具显著统计学意义,见图 4。

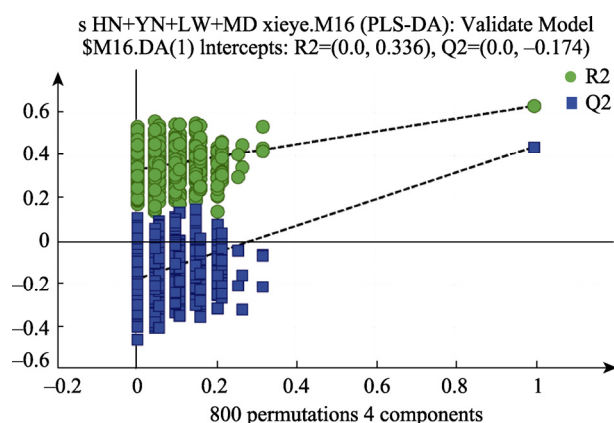


图4 海南、云南、老挝、缅甸斜叶檀样品 PLS-DA 置换验证结果

Fig. 4 PLS-DA replacement verification results of *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain samples from Hainan, Yunnan, Laos and Myanmar

3.3.2 海南、缅甸、老挝组的 OPLS-DA 分析 鉴于云南组样本量小且不易与缅甸组分离,首先对海南、缅甸、老挝组样品进行 OPLS-DA 分析。由图可知,3 组样品可完全分离,其中 $R^2(X)$ 为 0.386, $R^2(Y)$ 为 0.925,说明 38.6% 的变量可以解释海南、缅甸、老挝 3 组间 92.5% 的差异; Q^2 为 0.564 (> 0.5),预测能力 $> 50\%$, $R^2(Y)$ 与 Q^2 间差值为 0.361 (略 > 0.3),表明其预测能力一般。经与 OPLS-DA 模型相同主成分的 PLS-DA 交叉检验(800 次)显示,

$Q^2 = -0.154$ (< 0),表明模型有效,该 OPLS-DA 模型具统计学意义,利用该模型可对海南、缅甸及老挝斜叶檀挥发油组分进行区分。结果见图 5~6。

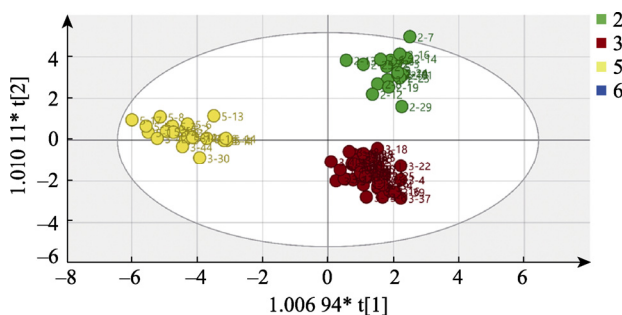


图5 斜叶檀样品 OPLS-DA 图

2-海南组; 3-缅甸组; 5-老挝组; 6-云南组。

Fig. 5 OPLS-DA diagram of *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain samples

2-Hainan group; 3-Myanmar group; 5-Laos group; 6-Yunnan group.

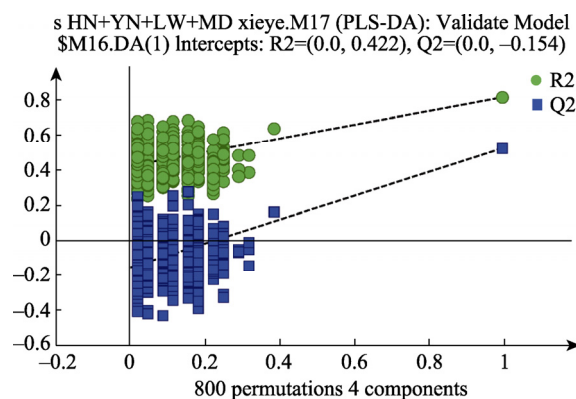


图6 海南、缅甸、老挝斜叶檀样品 PLS-DA 置换验证结果

Fig. 6 PLS-DA replacement verification results of *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain samples from Hainan, Myanmar and Laos

3.3.3 不同产地斜叶檀挥发油组间差异分析 将海南和云南、海南和缅甸、海南和老挝、缅甸和老挝的斜叶檀挥发油分别进行 OPLS-DA 分析,由表 2 数据可知,各组的模型均有效,且 OPLS-DA 模型具有统计学意义。为找到各组之间的差异成分,对 OPLS-DA 模型进行 S-plot 荷载分析,从而得到相关性高、协方差高的差异变量。通过 VIP 预测分析,选取 $VIP > 1$,且 t 检验有统计学意义的组分,结合原始数据中成分的有无和含量的高低进行分析,找出两者的特征性差异成分。经 S-plot 荷载分析,得海南与云南差异成分 31 个,其中 $VIP > 1$, t 检验有统计学意义者 11 个,主要为威士忌内酯、甲基丁香酚、2-羟基苯甲醛、3-乙基-2-甲基-1-戊烯-3-醇、2,4,6-三甲氧基苯乙烯、6,9-愈创木二烯等。结合原始数据分析发现 2-羟基苯甲醛可作为海南和云南产区的特征性差异成分。

表2 多元统计分析数据置换表
Tab. 2 Multivariate statistical analysis data replacement table

模型	参数	海南：云南：缅甸：老挝	海南：缅甸：老挝	海南：云南	海南：缅甸	海南：老挝	缅甸：老挝
OPLS-DA 模型	R2(X)	0.290	0.386	0.583	0.186	0.311	0.435
	R2(Y)	0.589	0.925	0.987	0.940	0.927	0.969
	Q2	0.335	0.564	0.892	0.615	0.724	0.705
	R2(Y)-Q2	0.254	0.361	0.095	0.325	0.203	0.264
PLS-DA 置换验证	Q2	-0.174	-0.154	-0.370	-0.819	-0.125	-0.594

同样方法得海南与缅甸差异成分 60 个，其中 VIP>1，*t* 检验有统计学意义者 18 个，主要为芳樟醇、反式肉桂醛、1,2-二甲氧基-4-丙基苯、2-羟基苯甲醛、顺式-甲基异丁香油酚、*cis*-muurola-4(14)，5-diene 等。结合原始数据分析发现芳樟醇、反式肉桂醛、1,2-二甲氧基-4-丙基苯、2-羟基苯甲醛、顺式-甲基异丁香油酚可作为海南和缅甸产区的特征性差异成分；海南与老挝差异成分 84 个，其中 VIP>1，*t* 检验有统计学意义者 29 个，主要为 (+)-7-*epi*-sesquithujene、 β -红没药醇、顺式- α -香柠檬烯、反-4-丙烯基二甲氧基苯酚、(-)- β -姜黄烯、 α -红没药醇等。结合原始数据分析发现上述几种成分均可作为海南和老挝产区的特征性差异成分；缅甸与老挝差异成分 88 个，其中 VIP>1，*t* 检验有统计学意义者 38 个，主要为 6,9-愈创木二烯、(+)-7-*epi*-sesquithujene、 β -红没药醇、(-)- β -姜黄烯、顺式- α -香柠檬烯、甲基膦氟酸正庚酯、 α -红没药醇、(-)-马兜铃烯、小茴香醇等。结合原始数据分析发现(+)-7-*epi*-sesquithujene、 β -红没药醇、(-)- β -姜黄烯、顺式- α -香柠檬烯、 α -红没药醇、(-)-马兜

铃烯可作为缅甸和老挝产区的特征性差异成分。

3.3.4 不同产地斜叶檀挥发油特征成分分析 将 4 个产地中 VIP 值>1 的组分汇总，计算其平均值，分析其组间差异，筛选共有成分、特有成分、国产者特有成分、进口者特有成分以及含量差异成分，对不同产地斜叶檀挥发油组分进行对比分析，结果见表 3。

4 讨论

作为经典的多元分析技术，主成分分析技术通过对数据的降维处理，对变量进行提取和压缩，然后确定中药的分类及聚类，最终获得对中药质量评价和鉴定有用的信息^[8]，因此主成分分析在中药材质量评价和鉴定方面有重要的意义^[9]。

本研究对不同产地斜叶檀挥发油成分的 GC-MS 检测结果表明，斜叶檀挥发油主要含有榄香素和甲基丁香酚。相关研究表明，榄香素具有舒张血管^[10]、抗真菌^[11]、抗细菌^[12]、治疗肺炎^[13]的作用。而甲基丁香酚则能镇痛、抗氧化、抗病原微生物^[14]、还能通过抑制氧化损伤和炎症来减轻脑缺血损伤^[15]。斜叶檀的传统功效和应用可能与上述成分有关。

表3 不同产地斜叶檀挥发油特征成分分析

Tab. 3 Analysis of characteristic components of *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain volatile oil from different producing areas

产地	共有成分	特有成分	两者共有成分	其他差异成分
海南	榄香素 ³⁾ 、甲基丁香酚 ¹⁾ 、异榄香酯 ¹⁾ 、异丁香酚甲醚 ¹⁾ 、威土忌内酯 ¹⁾ 、甲基	二氢丁香酚、1,2-二甲氧基-4-丙基苯、(Z)-3-Phenylacrylaldehyde	—	顺式-甲基异丁香油酚、反式-肉桂醛、2-羟基苯甲醛
云南	膦氟酸正庚酯 ⁴⁾ 、3-乙基-2-甲基-1-戊烯-3-醇 ²⁾ 、1,2-二甲氧基-4-(2-甲氧基乙	—	—	—
缅甸	烯基)苯 ²⁾ 、(+)- γ -古芸烯 ⁴⁾ 、(1R,4S,5S)-1,8-Dimethyl-4-(prop-1-en-2-yl)spiro [4.5] dec-7-ene ⁴⁾ 、(2S,4aR,8aR)-4a,8-	乙酸愈创木酯、 γ -桉叶油醇、沉香螺萜醇	小茴香醇 ⁴⁾ 、顺式- α -香柠檬烯 ⁴⁾ 、菖蒲二烯 ⁴⁾ 、冰片 ⁴⁾ 、 γ -衣兰油烯 ⁴⁾ 、 β -菖蒲醇 ⁴⁾ 、 α -红没药醇 ⁴⁾ 、4-萜烯醇 ⁴⁾ 、2-(4a,8-Dimethyl-2,3,4,5,6,8a-hexahydro-1H-naphthalen-2-yl) propan-2-ol ⁴⁾ 、Guaia-1 (10), 11-diene ³⁾	反-4-丙烯基二甲氧基苯酚、巴伦西亚橘烯、 β -红没药醇、(+)- β -蛇床烯
老挝	Dimethyl-2-(prop-1-en-2-yl)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydronaphthalene ¹⁴⁾	左旋樟脑、 δ -榄香烯、1-(1,5-二甲基-六-4-苯基)-4-亚甲基双环[3.1.0]己烷、(-)-马兜铃烯		绿花白千层醇、姜黄烯、草蒿脑、葶澄茄油宁烯、白菖烯、 α -柏木烯、L- α -松油醇、6,9-愈创木二烯、(-)- β -姜黄烯、(+)-7- <i>epi</i> -sesquithujene

注：¹⁾含量最高者为海南组；²⁾含量最高者为云南组；³⁾含量最高者为缅甸组；⁴⁾含量最高者为老挝组。

Note: ¹⁾the highest content is Hainan group; ²⁾the highest content is Yunnan group; ³⁾the highest content is Myanmar group; ⁴⁾the highest content is Laos group.

根据 GC-MS 检测结果, 通过 SIMCA-P 多元统计分析软件对不同产地斜叶檀挥发油进行 PCA 和 OPLS-DA, 结合原始数据可找出不同产地斜叶檀挥发油成分之间的差异。数据分析结果显示, 不同产地的斜叶檀挥发油除存在共有成分外, 尚含有各自的特征性成分, 如海南产挥发油特有成分为二氢丁香酚、1,2-二甲氧基-4-丙基苯等; 缅甸产挥发油特有成分为乙酸愈创木酯、 γ -桉叶油醇和沉香螺萜醇等。此外, 对不同产地挥发油对比分析发现, 2-羟基苯甲醛可作为海南和云南产区的特征性差异成分; 芳樟醇、反式肉桂醛、1,2-二甲氧基-4-丙基苯、2-羟基苯甲醛、顺式-甲基异丁香油酚可作为海南和缅甸产区的特征性差异成分; (+)-7-epi-sesquithujene、 β -红没药醇、顺式- α -香柠檬烯、反-4-丙基二甲氧基苯酚、(-)- β -姜黄烯、 α -红没药醇可作为海南和老挝产区的特征性差异成分; (+)-7-epi-sesquithujene、 β -红没药醇、(-)- β -姜黄烯、顺式- α -香柠檬烯、 α -红没药醇、(-)-马兜铃烯可作为缅甸和老挝产区的特征性差异成分。由此可见, 根据斜叶檀挥发油的特有成分和特征性差异成分可对斜叶檀产地进行较好的区分。

结果分析表明, 云南和缅甸产斜叶檀差距较小, 可聚为一类, 原因可能与云南地处边陲与缅甸接壤, 两地气候、土壤、海拔等生境接近相关, 使得两地斜叶檀挥发油成分相似。

本研究表明不同产地斜叶檀挥发油成分存在差异, 即不同地区斜叶檀挥发油含有地区性特有成分, 不同产地挥发油成分相互之间存在标志性差异, 依此可鉴别不同产地来源的斜叶檀。例如海南和老挝所产斜叶檀在形状、颜色、质地、显微等方面相似, 难以区分, 但两地所产斜叶檀挥发油成分存在明显差异, 故在性状鉴别难以区分的情况下, 可结合软件通过挥发油成分分析进行产地鉴别。本研究为进一步制定斜叶檀中药质量标准提供产地鉴别依据和质控方法。

REFERENCES

- [1] 云南省药物研究所. 云南药用植物名录[M]. 昆明: 云南省药物研究所, 1975: 160.
- [2] 吴修仁. 广东药用植物简编[M]. 广州: 广东高等教育出版社, 1985: 189.
- [3] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草第4卷[M]. 上海科学技术出版社, 1999: 3107.
- [4] ZHAO W B, ZHANG D Y, XU Z C, et al. Study on composition and antioxidant activity of volatile oil from *Dalbergia pinnata*[J]. Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol(中药新药与临床药理), 2017, 28(5): 659-662.
- [5] LIAO L K, ZHANG S H, ZHOU W, et al. Functional activity of essential oil from *Dalbergia pinnata* (Lour.) Prain[J]. Sci Technol Food Ind(食品工业科技), 2018, 39(19): 45-51.
- [6] 中国药典. 四部[S]. 2015: 202-204.
- [7] 李远彬. 基于色谱联用技术的沉香标志性差异成分分析研究[D]. 广州: 广州中医药大学, 2017.
- [8] SHI Y, WEI F, MA S C. Discussion on application of principal component analysis in analysis of traditional Chinese medicines and natural drugs[J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2018, 43(14): 3031-3035.
- [9] KONG H, GUO Q M, WANG H H, et al. Principal components analysis in traditional Chinese medicine quality evaluation[J]. Liaoning J Tradit Chin Med(辽宁中医杂志), 2014, 41(5): 890-892.
- [10] GRICE I D, ROGERS K L, GRIFFITHS L R. Isolation of bioactive compounds that relate to the anti-platelet activity of *Cymbopogon ambiguus*[J]. Evid-Based Complementary Altern Med, 2011, 2011: 467134. Doi: 10.1093/ecam/nep213.
- [11] JAYASINGHE L, KUMARIHAMY B M M, JAYARATHNA K H R N, et al. Antifungal constituents of the stem bark of *Bridelia retusa*[J]. Phytochemistry, 2003, 62(4): 637-641.
- [12] ROSSI P G, BAO L, LUCIANI A, et al. (E)-methyleugenol and elemicin: antibacterial components of *Daucus carota* L. essential oil against *Campylobacter jejuni*[J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(18): 7332-7336.
- [13] LIM H J, WOO K W, LEE K R, et al. Inhibition of proinflammatory cytokine generation in lung inflammation by the leaves of *Perilla frutescens* and its constituents[J]. Biomol Ther, 2014, 22(1): 62-67.
- [14] LI Y C, XIE X Q, WANG M Z, et al. Research progress in pharmacological effect and toxicology of methyleugenol[J]. Central South Pharm(中南药学), 2018, 16(9): 1249-1253.
- [15] CHOI Y K, CHO G S, HWANG S, et al. Methyleugenol reduces cerebral ischemic injury by suppression of oxidative injury and inflammation[J]. Free Radic Res, 2010, 44(8): 925-935.

收稿日期: 2020-02-18

(本文责编: 沈倩)