

烈香杜鹃挥发性成分的分析研究

张 继¹, 马君义¹, 杨永利¹, 姚 健¹, 黄爱仑¹, 高黎明², 赵文杰^{1* * *}

(1. 西北师范大学 生命科学学院, 甘肃 兰州 730070 2. 西北师范大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730070)

烈香杜鹃 *Rhododendron anthopogonoides* Maxim., 别称黄花杜鹃、香林、小枇杷、小叶枇杷、大勒(藏名), 是杜鹃花科杜鹃花属植物, 主要分布于甘肃、陕西、青海、山西、四川等地, 且资源丰富。其枝叶、花含芳香油, 可作高级香料或日用化妆品等, 并具有清热解毒、止咳平喘、健胃消肿、强身抗老等功能, 常用于治疗气管炎; 藏医广泛用于治疗肺病、喉炎、水土不服所致气喘、尿道炎、消化不良、胃下垂、胃扩张、胃癌、肝癌、肝脾肿大、水肿等^[1, 2]。药理实验证实杜鹃浸膏_{ig}有止咳祛痰作用; 杜鹃浸膏_{ip}有缓解支气管痉挛的作用^[3]; 烈香杜鹃精油能使动物提高对急性减压缺氧的忍耐力, 在医药上有广泛的应用前景^[4, 5]。有关烈香杜鹃挥发性化学成分尚未见研究报道。本实验采用水蒸气蒸馏法提取, 同时采用毛细管气相色谱-质谱联用法分离并鉴定其挥发性化学成分, 并用气相色谱面积归一化法测定了各组分的相对百分含量, 为进一步研究和开发奠定了基础。

1 材料与方法

1.1 实验仪器及条件: 玻璃精油提取器; 气相色谱-质谱-计算机联用 (HP6890/5973型, 美国 Hewlett-Packard公司)。气相色谱条件: 石英毛细管柱 HP-5MS, 30 m× 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm。升温程序: 从 60℃开始, 以 2.5℃/min 升到 210℃, 再以 10℃/min 升到 280℃, 载气为 He, 柱流量 1.2 mL/min, 进样口温度: 280℃。质谱条件: EI源; 电离电压: 70 eV; 离子源温度: 230℃, 扫描范围: 33-550 aum, 进样量: 0.4 μL, 分流比: 20:1。

1.2 材料及挥发油提取: 烈香杜鹃 *R. anthopogonoides* Maxim. 2000年 8月采自甘肃天祝县, 经西北师范大学生命科学学院植物所鉴定。分别取烈香杜鹃鲜叶、嫩枝和老枝放在玻璃蒸馏容器中, 采用水蒸气蒸馏法在循环蒸馏器中进行蒸馏, 溶剂选用乙醚, 每 2 h 取一次精油, 挥去溶剂后称重, 记录并计算得率共进行 3组实验, 统计比较。

1.3 实验方法: 水蒸气蒸馏法; GC-MS联用测定。

2 结果与讨论

2.1 烈香杜鹃不同部位中精油含量比较: 见表 1

表 1 烈香杜鹃不同部位中精油的含量比较

Table 1 Comparison of essential oil in different part of *R. anthopogonoides*

部 位	样重 /g	出油量 /g	含油率 %	颜 色
叶 片	50	0.925	1.85	淡绿色
嫩 枝	50	0.502	1.04	淡绿色
老 枝	50	0.022	0.04	

由上表可知, 烈香杜鹃的不同部位中, 精油的含量不同, 精油集中在叶片和嫩枝, 所以提取精油应选择叶片和嫩枝。

2.2 烈香杜鹃蒸馏时间与出油率的关系: 从蒸馏时间与出油率的曲线可知, 出油 0~8 h 可达 95% 以上, 所以一般提取精油蒸馏时间选择 8 h 为宜。

2.3 烈香杜鹃挥发性成分的分析: 用毛细管气相色谱法对烈香杜鹃挥发油化学成分进行了分析, 共分离出 94个组份, 经气相色谱处理机用面积归一化法测定了各组份的百分含量, 并用气相色谱-质谱联用技术做挥发油的 GC-MS总离子流色谱检测, 所得质谱图经计算机质谱数据库检索, 并按各峰的质谱裂片图与文献资料^[6-12]核对, 确定了烈香杜鹃挥发油部分化学成分。分析鉴定结果见表 2。

烈香杜鹃挥发油主要化学成分为 3,7环萜烷-1酮, 3-苯基-2-丁酮, 1-(1,3-二甲基丙氧基)苯, *O*-(*O*-甲氧基苯氧基)苯酚, 4-甲基十氢萜, β-辛烯, α-子丁香烯, 1-乙基-1-甲基-环己烷, β-榄香酮, 甘萜烯等, 鉴定率占全油的 97.02%, 化合物类型以萜、酮、醇、芳香和芳香杂环化合物为主。其中: 子丁香烯具有一定的平喘作用, 为治疗老年慢性支气管炎的有效成分之一^[13]; 榄香烯对 ECA, ARS二种腹水型移植性动物肿瘤具有明显的抗肿瘤作用, 对 TAS和 S₁₈₀亦有疗效^[13]; 甘萜烯对胃溃疡和十二指肠溃疡有一定的治疗作用^[13], 这为开发利用提供了依据。

* 收稿日期: 2002-07-15

基金项目: 2000年国家科技部公关项目资助 (96-901-06-72)

作者简介: 张 继 (1963-), 女 (汉族), 硕士生导师, 副研究员, 主要研究方向为资源植物化学。

* 西北师范大学生命科学学院 2001级硕士研究生 * * 西北师范大学生命科学学院进修教师

表 2 烈香杜鹃挥发性化学成分气-质联用分析结果

Table 2 Result of volatile constituents from *R. anthopogonoides* analyzed by GC-MS

峰号	化合物名称	相对含量 %	峰号	化合物名称	相对含量 %	峰号	化合物名称	相对含量 %
1	β-月桂烯	0.08	33	1,6-二甲基六氢萘	0.16	65	2,4-二甲基-6-氨基-5-甲氧奎	0.33
2	D-萜二烯	0.05	34	1-(1,3-二甲氧丙氧基)苯	10.80	66	2,2-二甲基环丙胺	0.10
3	3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	0.05	35	α-金合欢烯	2.05	67	三氟乙酰基熏衣草醇	0.05
4	樟脑	0.05	36	待定	0.52	68	2,6,7-三甲基-4-(3H)-螺酮	0.04
5	3-甲基-环戊烯	0.04	37	待定	0.29	69	2-苯氧基苯胺	0.03
6	3-苯基-2-丁酮	13.11	38	1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢萘	0.56	70	1,1-二甲氧基-9-十八烯	0.15
7	乙酸-2-苯乙基酯	0.15	39	1,2,3,5,6,8a-六氢萘	1.42	71	子丁香烯氧化物	0.07
8	α-甲基苯丙醇	0.25	40	β-辛烯	4.31	72	7-(1,1-二甲基)-1-(2H)奈酮	0.04
9	醋酸十二烷基酯	0.10	41	4α-甲基十氢萘	5.94	73	2-十三酮	0.28
10	1,1-二甲基环己烷	0.09	42	1-乙烯基-1-甲基-环己烷	3.51	74	1,3,5-三甲基-2-环己基苯	0.07
11	环丙基苯基甲酮	0.04	43	1H-环丙奈	0.31	75	待定	0.23
12	1-壬烯	0.04	44	6-乙基-4,5,6,7-四氢苯并呋喃	0.95	76	1-乙酰基-2,6-萘二醇	0.19
13	α-萜澄茄烯	0.03	45	1,6,10-十二碳三烯-3-醇	0.46	77	大根香叶烯-B	0.08
14	衣兰烯	0.09	46	2,3-二甲基-环己-1,3-二烯	1.10	78	乙酸-2,3,15-十八碳二烯-1-酯	0.03
15	α-古巴烯	0.16	47	3-环戊烯-1-乙醛	0.47	79	2-十六酮	0.06
16	3,3,5-三甲基-1-己烯	0.05	48	β-榄香酮	1.32	80	1,1-二甲氧基-9-十八烯	0.08
17	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇	0.12	49	3-环戊烯-1-脱氢缩醛	0.60	81	2-十二酮	0.04
18	2-甲基-2-丙基苯	2.29	50	1,2-双[4-吡啶盐-N-氧化物]乙烷	0.48	82	丙基安替比林	0.04
19	1-环己基-2-丙酮	0.10	51	待定	0.46	83	4-溴代-2-金刚醇	0.03
20	2,6-二甲基-二环[3.1.1]庚-2-烯	0.02	52	三环[3,3,0,0(2,8)]辛-3-酮	0.65	84	十九烷	0.04
21	子丁香烯	0.86	53	4,5,6,7-四氢苯并呋喃	0.65	85	2-十五酮	0.08
22	待定	0.15	54	1,2-二乙基-4,5-二甲基-苯	1.84	86	二十一烷	0.26
23	γ-榄香烯	0.66	55	3-辛基-苯酚	3.31	87	2-甲基-二十三烷	0.10
24	1H-环丙基甘葱烯,十氢	0.39	56	O-(O-甲氧基苯氧基)苯酚	6.65	88	二十四烷	0.04
25	马兜铃烯	0.03	57	1,4-二甲基-1-环戊烯	0.94	89	二十五烷	0.08
26	α-子丁香烯	4.05	58	1,4-亚甲基-1H-萘	3.44	90	二十六烷	0.03
27	异喇叭烯	0.08	59	3,7-环葵烷-1-酮	15.53	91	二十七烷	0.05
28	3-苯基-乙基-2-丙烯酸	0.14	60	1H-环丙基奈烯	1.73	92	11-葵基-二十一烷	0.04
29	α-甲基苯丙醇	0.06	61	1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢甘葱烯	0.07	93	二十九烷	0.12
30	1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢萘	1.35	62	7,7-二甲基-二环[2.2.1]庚烷	0.09	94	三十烷	0.04
31	1,2,4a,5,6,8a-六氢萘	0.14	63	Z-α-反式-香柠檬醇	0.11			
32	待定	1.45	64	2-辛炔	0.16			

References

[1] Northwest Plateau Institute of Biology, CAS. *Economic Flora Qinghaiica* (青海经济植物志) [M]. 1st ed. Xining: Qinghai People's Publishing House, 1987.

[2] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiae Sinicae Edits. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 57(1). Beijing: Science Press, 1994.

[3] Editorial Office of National Chinese Herbal Medicine Collection. *Collection of National Chinese Herbal Medicine* (全国中草药汇编) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1975.

[4] Li H X, Ding M Y, Zhang H, et al. Studies on the active constituents of Sichuan Liangshan *Rhododendron* L. I. Determination of two flavonoids in leaves, extracts and Jinjuan Liquors [J]. *Chin J Chromatogr* (色谱), 2000, 18(2): 167-169.

[5] Shi Z X, Zhang J X. *Analytical Chemistry of Qingzang Plateau Biological Resource* (青藏高原生物资源分析化学) [M]. Beijing: Science Press, 1996.

[6] Pu Z L, Zhao H, Liang J. Chemical constituents of the essential oils from *Rhododendron* [J]. *Mountain Research* (山地研究), 1993, 11(4): 267-270.

[7] Fang H J, Chen L S, Zhou T H. Studies on the components of essential oils III. Studies of chemical constituents of the

essential oil from *Rhododendron racemosum* Franch. (I) Comparison of the constituents of *Vitex negundo* L. var. *cannabifolia* (Sieh. et Zucc.) Hand. -Mazz. (II) and *V. negundo* L. var. *heterophylla* (Franch.) Rehd. (III) [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1980, 15(5): 284-287.

[8] Laboratory of Resources, Qinghai Institute of Biology and Laboratory of Phytochemistry, Institute of Botany, CAS. The chemical constituents of the essential oil of *Rhododendron thymifolium* Maxim [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1978, 20(2): 135-139.

[9] Cong P Z, Su K M. *Analytical Chemistry Handbook* (分析化学手册) [M]. 2nd ed. (9th fascicule). Beijing: Chemical Industry Press, 2000.

[10] Masada Y. *Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry* [M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1976.

[11] Jennings W, Shibamoto T. *Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance by Volatiles Glass Capillary GC* [M]. New York: Academic Press, 1980.

[12] Adams R P. *Identification of Essential Oils by Ion Trap Mass Spectroscopy* [M]. New York: Academic Press, 1989.

[13] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active Constituents in Phytomedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.