

美容杜鹃花挥发油化学成分GC-MS分析*

田萍¹ 付先龙² 庄平³ 白洁^{1**} 陈放¹

(¹四川大学生命科学院, 生物资源与生态环境教育部重点实验室 成都 610064)

(²连云港市云台山风景名胜区管理委员会 连云港 222006)

(³中国科学院植物研究所华西亚高山植物园 成都 611830)

摘要 采用气相色谱-质谱联用技术结合计算机标准谱库检索对由水蒸气蒸馏法获得的美容杜鹃 (*Rhododendron calophytum* Franch.) 花挥发油化学成分进行鉴定, 并通过总离子流色谱图的面积归化法计算各成分的相对含量. 从美容杜鹃花挥发油中共鉴定出54种化合物, 其含量占挥发油总量的69.07%. 所鉴定的组分与文献报道的杜鹃属其它种类挥发油成分及含量有明显不同, 首次从杜鹃属植物中分离得到芳樟醇. 除芳樟醇 (Linalool, 8.06%) 外, 其它一些主要成分有N-苯基-1-萘胺 (1-naphthalenamine, n-phenyl) 11.41%、亚麻酸甲酯 (Linolenic acid, methyl ester) 6.00%、棕榈酸 (Palmitic acid Linalool) 8.06%、5.68%、1-辛烯-3-醇 (1-octen-3-ol) 5.49%、邻苯二甲酸二丁酯 (Dibutyl phthalate) 4.87%、正二十一烷 (Heneicosane) 2.75%、1-壬烯-3-醇 (1-nonen-3-ol) 2.71%、 α -松油醇 (α -Terpineol) 1.54%. 表1 参20

关键词 美容杜鹃; 挥发油; 气相色谱-质谱联用; 芳樟醇

CLC Q949.772.306

Analysis on Volatile Oil from *Rhododendron calophytum* Franch by GC-MS*

TIAN Ping¹, FU Xianlong², ZHUANG Ping³, BAI Jie^{1**} & CHEN Fang¹

(¹Key Laboratory of Bio-resources and Eco-Environment, Ministry of Education, Colleg of Life Sciences, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(²Yuntaishan Scenic and Historic Interest Area Administration Committee, Lianyungang 222006 Jiangsu, China)

(³Western China Subalpine Botanical Garden, Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 611830, China)

Abstract Essential oil was extracted from the flower of *Rhododendron calophytum* Franch by steam distillation, and the its components were separated and structurally identified by capillary GC-MS method. The relative content of each component was calculated by area normalization. Sixty seven compounds were identified from the leaves of *R. calophytum*. The ratios of identification of total compounds was 69.07%. Linalool (8.06%) was isolated from this species for the first time. Other main components were 1-naphthalenamine, n-phenyl (11.41%), linolenic acid, methyl ester (6.00%), palmitic acid (5.68%), 1-octen-3-ol (5.49%), dibutyl phthalate (4.87%), heneicosane (2.75%), 1-nonen-3-ol (2.71%), and α -Terpineol (1.54%). The results from this study provide a scientific method and theoretical foundation for the reasonable exploitation and utilization of the plant *R. calophytum*. Tab 1, Ref 20

Keywords *Rhododendron calophytum* Franch; volatile oil; GC/MS; linalool

CLC Q949.772.306

美容杜鹃 (*Rhododendron calophytum* Franch.) 为杜鹃花科杜鹃属植物, 为中国特有种; 常绿灌木或小乔木, 高5~12 m, 叶厚革质, 大型; 生于海拔2 400~2 500 m的林内成灌丛中^[1], 主要分布于陕西 (大巴山) 和四川^[2]. 人们已对满山红^[3]、紫丁杜鹃、草原杜鹃、雪层杜鹃、毛蕊杜鹃^[4-5]、烈香杜鹃^[6]、淡黄杜鹃^[7]、凉山杜鹃^[8]、兴安杜鹃^[9]、青海杜鹃^[10]、黄花杜鹃^[11]、头花杜鹃^[12]、腋花杜鹃^[13]等杜鹃属植物叶或嫩枝中^[14]的挥发油化学成分作了研究. 除付先龙曾对美容杜鹃花叶片中的挥发油进行过研究^[15], 其它有关美容杜鹃挥发油的研究还尚未见报道.

本实验运用GC-MS联用方法首次分析了美容杜鹃花挥发油中的化学成分, 并用总离子流色谱图的面积归化法计算各成分的相对含量, 为合理开发这一植物资源提供技术数据和技术支持.

收稿日期: 2009-11-30 接受日期: 2010-01-22

*国家自然科学基金项目 (No. 30770221) Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 30770221)

**通讯作者 Corresponding author (E-mail: baijie1997@hotmail.com)

1 仪器及材料

挥发油提取器, LABOROTA 4000标准型旋转蒸发仪, DWK型加热器, ZK-82A型真空干燥箱 (上海市实验仪器总厂), QP2010型气相色谱-质谱-计算机联用仪 (日本岛津公司). 美容杜鹃采自中国科学院植物研究所华西亚高山植物园, 经四川大学生命科学院白洁副教授鉴定.

石油醚 (30~60 °C)、乙酸乙酯、无水硫酸钠均为分析纯.

2 方法

2.1 材料处理

将美容杜鹃花瓣放在阴凉通风处, 自然阴干, 用粉碎机粉碎, 过40目筛.

2.2 挥发油提取

取粉碎后的美容杜鹃花瓣50 g, 放在挥发油提取器中, 采用水蒸气蒸馏法蒸馏6~8 h, 至挥发油的体积不再增加. 倒出上层液体, 用石油醚 (30~60 °C) 萃取4~5次, 合并萃取液. 加入活化过的无水硫酸钠1 g, 放置冰箱 (4 °C) 过夜. 过滤除

表1 美容杜鹃花挥发油的化学成分分析结果
Table 1 Analysis of chemical constituents of the essential oil extracted from *R. calophytum* flowers

峰号 Peak No.	化合物名称 Chemical constituents	分子式 Formula	保留时间(t/h) Retention time	相对含量(w%) Relative content
5	丙基苯 Propylbenzene	C ₉ H ₁₂	5.383	0.09
6	苯-间-乙基甲苯 <i>m</i> -ethyltoluene	C ₉ H ₁₂	5.575	0.87
9	1-壬烯-3-醇 1-nonen-3-ol	C ₉ H ₁₈ O	6.183	2.71
10	1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	6.300	5.49
13	异丙基二硫 Isopropyl disulfide	C ₆ H ₁₄ S ₂	7.292	0.11
14	1,3,5-三甲苯 Mesitylene	C ₉ H ₁₂	7.383	0.45
16	草酸辛基丙酯 Oxalic acid,octyl propyl ester	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	7.817	0.34
17	反式-2-八烯醇 Trans-2-octenol	C ₈ H ₁₆ O	9.117	0.29
18	1-辛醇 1-octanol	C ₈ H ₁₈ O	9.242	0.55
19	八氢-4,7-亚甲基-1H-茚 Octahydro-4,7-methano indene	C ₁₀ H ₁₆	10.108	0.28
20	芳樟醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	10.358	8.06
21	苯乙醇 Phenethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	10.925	2.90
22	α -松油醇 α -terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	14.325	1.54
23	丁香醇 Syringic alcohol	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	14.917	0.58
24	α ,1,4-二甲基-3-环己烯-1-乙醛 Alpha,4-dimethyl-3-cyclohexene-1-acetaldehyde	C ₁₀ H ₁₆ O	15.258	0.82
25	香茅醇 Cephrol	C ₁₀ H ₂₀ O	15.650	1.20
26	牻牛儿醇 Lemonol	C ₁₀ H ₁₈ O	16.683	0.53
27	2,6-二甲氧基甲苯 2,6-dimethoxytoluene	C ₉ H ₁₂ O ₂	17.342	0.78
28	丁子香酚 Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	21.167	1.06
29	正十四烷 Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	23.258	0.12
30	2,6,11-三甲基-十二烷 2,6,11-trimethyldodecane	C ₁₅ H ₃₂	26.950	0.19
31	α -法尼烯 α -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	27.667	0.13
32	杜松二烯 Cadina-1(10),4-diene	C ₁₅ H ₂₄	28.242	0.34
33	橙花叔醇 Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	30.033	0.35
34	角鲨烯 Spinacene	C ₃₀ H ₅₀	30.508	0.09
35	正十九烷 Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	31.650	0.15
36	柏木-9-烯 Cedr-9-ene	C ₁₅ H ₂₄	32.700	0.19
37	胡萝卜次醇 Carotol	C ₁₅ H ₂₆ O	33.275	0.08
38	正二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	35.442	0.11
39	正十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	35.567	0.15
40	棕榈醛 Hexadecanal	C ₁₆ H ₃₂ O	36.100	0.52
41	正二十四烷 Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	37.108	0.08
42	异长叶烯 (2S)-1,3,4,5,6,7-Hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-2H-2,4a-methanonaphthalene-	C ₁₅ H ₂₄	37.225	0.10
44	邻苯二甲酸二异丁酯 Phthalic acid,diisobutyl ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	41.300	1.41
45	棕榈醇 1-hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	42.208	0.28
48	2,6,11,15-四甲基十六烷 Crocetane	C ₂₀ H ₄₂	43.083	0.19
49	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	44.650	4.87
50	乙酸法呢酯 trans,trans-farnesyl acetate	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	44.858	0.31
51	棕榈酸 Palmitic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	45.458	5.68
52	正二十二烷 Docosane	C ₂₂ H ₄₆	46.267	0.22
53	(6E,10E)-3,7,11,15-四甲基-1,6,10,14-十六碳-四烯-3-醇 1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol,3,7,11,15-tetramethyl-,(6E,10E)	C ₂₀ H ₃₄ O	46.950	0.87
54	顺-9-十六烯醛 (Z)-9-Hexadecenal	C ₁₆ H ₃₀ O	49.150	0.12
56	植醇 Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	49.783	0.17
57	N-苯基-1-萘胺 1-naphthalenamine, <i>n</i> -phenyl	C ₁₆ H ₁₃ N	50.917	11.41
58	亚麻酸甲酯 Linolenic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	51.142	6.00
59	(4Z,15Z)-4,15-十八碳二烯-乙酸 (4Z,15Z)-4,15-octadecadienyl- acetate	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	51.283	0.55
60	二高 γ -亚油酸 dihomogamma-linolenic acid	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	51.492	0.33
61	硬脂酸 Octadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	51.733	0.25
62	正二十九烷 Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	52.633	0.86
63	硬脂乙酸 Octadecyl acetate	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	52.850	0.33
64	N-苯基-2-萘胺 2-naphthalenamine, <i>n</i> -phenyl	C ₁₆ H ₁₃ N	53.708	0.27
65	顺-9-二十三烯 Muscalure	C ₂₃ H ₄₆	54.983	0.32
66	1-十九烯 1-nonadecene	C ₁₉ H ₃₈	55.308	0.63
67	正二十一烷 Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	55.633	2.75

去无水硫酸钠,用旋转蒸发仪浓缩,最后经真空干燥得到挥发油.得到淡黄色挥发油,得油率为0.1%,挥发油为比水轻的油状液体,具有浓郁的特殊臭味.将样品溶于乙酸乙酯中,置于棕色磨口玻璃瓶中,存放于4℃冰箱中备用.

2.3 实验条件

气相色谱条件:OV-1弹性石英毛细管色谱柱(0.25 mm×30 m×0.25 μm);柱温:程序升温起始温度为70℃,以3℃/min升温至230℃,保持2 min.进样口温度为250℃,进样量0.4 μL,载气为高纯度氮气(99.999%),柱内载气流量为0.9 mL/min.

质谱检测条件:EI电离源,电子能量70 eV,离子源温度200℃;扫描质量范围:30~500 amu;倍增器电压2 kV;质谱检索标准库:NIST05s.LIB和NIST05.LIB库.

3 结果与分析

通过GC-MS法对美容杜鹃挥发性化学成分进行分析,共分离出67个组分通过质谱分析和进行计算机标准谱库检索,并参考相应化合物在类似色谱分析条件下的保留时间^[6]鉴定出54个化合物,已鉴定的成分含量占挥发油总量的69.07%,并通过总离子流色谱图的面积归一化法给出各成分的相对含量(美容杜鹃花挥发油的化学成分分析结果见表1).

由气相色谱-质谱联用技术分析结果可以看出,美容杜鹃花挥发油中的化学成分复杂多样,涵盖了烷、烯、芳香环、酚、醇、醛和酯类,主要是单萜、倍半萜以及它们的含氧衍生物.其中以醇、酯、酸类含量较多.其中醇类成分有15种之多,相对含量达到了25.55%;醛类成分3种,相对含量为1.46%;酯类成分5种,相对含量为12.93%;烯炔类成分8种,相对含量为1.8%;烷烃类成分10种,相对含量为4.82%;酸类成分5种,相对含量为7.14%;酚类成分1种,为丁子香酚,相对含量为1.06%;含氧化合物30种,占48.97%.含量在2%以上的有芳樟醇(8.06%)、亚麻酸甲酯(6.00%)、棕榈酸(5.68%)、1-辛烯-3-醇(5.49%)、邻苯二甲酸二丁酯(4.87%)、苯乙醇(2.90%)、1-壬烯-3-醇(2.71%).

4 讨论

本实验所鉴定的组分与文献报道的杜鹃属的其他种类挥发油化学成分及其含量有明显的不同,同属不同种的植物其化学成分、含量存在较大的差异,表明生长环境、提取方法、提取部位、取材时间的不同均可能会造成其化学成分的种类、含量及药效发生变化.

在美容杜鹃花挥发油已鉴定的物质中,植醇(3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol)^[8,14]、 α -松油醇(α -terpineol)、杜松二烯(Cadina-1(10),4-diene)、丁子香酚(Eugenol)在其他杜鹃花中亦有发现.而角鲨烯(Spinacene)、丁香醇(Syringic Alcohol)、芳樟醇(Linalool)、橙花叔醇(Nerolidol)等均为杜鹃属植物中首次发现,另一方面,石竹烯(β -caryophyllene)等其他杜鹃花常见成分却并未检出.

美容杜鹃花挥发油成分中的芳樟醇是首次从杜鹃属植

物中分离得到,且在美容杜鹃中有较大含量,属于美容杜鹃的特征挥发油成分,可能对美容杜鹃的化学分类鉴定具有一定的价值.芳樟醇植醇又名叶绿醇,是重要的中间合成体,是一种链状的二萜化合物,也是合成维生素E、K₁的原料^[7],在药用方面,民间自古以来就有将含有芳樟醇的挥发油或植物作为催眠和镇静剂加以使用的报导.在香料工业中,芳樟醇主要用于各种香精的调配,特别是花香型、青草型香精的重要成份,芳樟醇具有较大的经济和社会效益^[18].其它一些挥发性醇类一般也都具有令人兴奋的调和性气味且具有抗腐败、抗滤过性病毒等特性;角鲨烯是一种脂质不皂化物,最初是从鲨鱼的肝油中发现的,具有提高体内超氧化物歧化酶(SOD)活性、增强机体免疫能力、抗衰老、抗肿瘤等多种生理功能;邻苯二甲酸二丁酯则有驱虫避蚊及抗氧化、抗癌、抑菌活性^[19];另外橙花叔醇也可以作为配制持久性良好的香水原料.虽然实验中得到的多数挥发油成分含量都较低,但是这些低含量的成分都具有很广泛的功能和较高的活性^[20],而且美容杜鹃花中挥发油组分的复杂多样也预示着该挥发油会有其独特的药理活性.美容杜鹃的叶和花的挥发油成分都具有巨大的潜在经济价值,而目前开发上却仍然仅限于作为园林观赏植物,因此,有必要采用更科学的、合理的实验手段和技术进一步分析研究,尽可能地充分开发利用美容杜鹃的药用价值和经济价值.

References

- Hu LZ (胡琳贞). Rhododendron from Emei Mountain. Chengdu, China: Sichuan University Press (成都: 四川大学出版社), 1986. 9
- Northwest Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences (中国科学院西北植物研究所). Flora Tsinlingensis. Beijing, China: Science Press (北京: 科学出版社), 1983
- Wang XQ (王兴全), Jiao SQ (焦淑清). Conditions for supercritical CO₂ extraction of volatile oil from Folium *Rhododendri daurici*: An experimental study. *Heilongjiang Med & Pharm* (黑龙江医药科学), 2007, **30** (5): 7~8
- Pu ZL (蒲自连), Liang J (梁健), Zhao H (赵蕙). 高山杜鹃植物挥发油的化学成分. *J Mount Sci* (山地学报), 1993, **11** (4): 267~270
- Li ZL (李兆琳), Shi ZX (师治贤), Xue DY (薛敦渊), Chen YZ (陈耀祖), Zhang JX (张金霞). 毛蕊杜鹃挥发油化学成分研究. *Chem J Chin Univ Chin* (高等学校化学学报), 1990, **11** (10): 1150~1152
- Dong YM (董钰明), Tang XW (唐兴文), Zhang SJ (张树江), Ding SL (丁生龙), Qiu W (丘雯), Liu SX (刘生香). Study on the chemical compounds in the volatile oils from leaves of *Rhododendron anthopogonodies* Maxim by GC/MS. *J Lanzhou Med Coll* (兰州医学院学报), 2003, **29** (3): 15~16, 32
- Pu ZL (蒲自连), Liang J (梁健). 淡黄杜鹃植物挥发油化学成分的研究. *Chin J Appl Environ Biol* (应用与环境生物学报), 1999, **5** (4): 371~373
- Li HX (李红霞), Dong XN (董晓楠), Ding MY (丁明玉). Simultaneous distillation and solvent extraction and GC/MS analysis of volatile oils of *Rhododendron* L. cultivated in Sichuan Liangshan District. *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 2000, **20** (2): 78~81

- 9 Pan X (潘馨), Liang M (梁鸣). Study of the essential oil from *Folium Rhododendri daurici* by GC-MS. *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 2003, **23** (1): 73~76
- 10 Lü YC (吕义长), Xing JP (邢建萍). 青海杜鹃挥发油化学成分的研究. *Acta Chim Sin* (化学学报), 1980, **38** (3): 5~8
- 11 Lü YC (吕义长), Wang YL (王玉兰), Bai YF (白云芳). 黄花杜鹃挥发油化学成分的研究. *Acta Chim Sin* (化学学报), 1980, **38** (2): 141
- 12 Lü YC (吕义长), Xing JP (邢建萍). 头花杜鹃挥发油化学成分的研究. *Acta Chim Sin* (化学学报), 1982, **40** (6): 531
- 13 Fang HJ (方洪钜), Chen LS (陈鹭声), Zhou TH (周同惠). 挥发油成分的研究——Ⅲ. 腋花杜鹃挥发油的化学成分研究和牡荊、荆条挥发油成分的比较. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1980, **5** (5): 4~6
- 14 Zhao CX (赵晨曦), liang YZ (梁逸曾), li XN (李晓宁), Fang HZ (方洪壮). Chemical components in essential oils from tender branches and leaves of *Rhododendron*. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2005, **40** (9): 854~860
- 15 Fu XL (付先龙), Lin Y (林颖), Zhuang P (庄平), Bai J (白洁), Chen F (陈放). Analysis on the volatile oils from *Rhododendron calophytum* Franch by GC-MS. *Lishizhen Med & Mat Med Res* (时珍国医国药), 2008, **4** (4): 931~933
- 16 Cong PZ (丛浦珠), Su KM (苏克曼). Analytical Chemistry Handbook. 2nd ed. Beijing, China: Chemical Industry Press (北京: 化学工业出版社), 2000. 1091
- 17 Tian GH (田光辉), Liu CF (刘存芳), Wang X (王晓). Study of volatile components of the essential oil from the flower of *Rhododendron Sutchuenense*. *J Shaanxi Inst Technol Nat Sci Ed* (陕西理工学院学报), 2007, **23** (2): 49~52
- 18 Lin XY (林翔云). Natural linalool and synthetic linalool. *Chem Engin & Equipment* (化学工程与装备), 2008, **7** (7): 21~27
- 19 Cimanga K, Kambu K, Tona L, Apers S, Bruyne De T, Hermans N, Totté T, Pieters L, Vlietinck JK. Correlation between chemical composition and antibacterial activity of essential oils of some aromatic medicinal plants growing in the in the Democratic Republic of Congo. *Ethnopharmacol*, 2002, **79**: 213~220
- 20 Iatropoulos MJ, Jeffrey AM, Enzmann HG, Keutz von E, Schlueter G, Williams GM. Assessment of chronic toxicity and carcinogenicity in an accelerated cancer bioassay in rats of moxifloxacin, a quinolone antibiotic, aquinolone antibiotic. *Exp Toxicol*, 2001, **53** (5): 345~357