

# 高山杜鹃植物挥发油的化学成分\*

蒲自连 赵 蕙 梁 健

(中国科学院成都生物研究所, 成都, 610041)

**提 要** 用毛细管气相色谱保留指数定性、标准样品叠加和色谱-质谱-计算机联用技术, 对紫丁杜鹃、毛蕊杜鹃、草原杜鹃和雪层杜鹃挥发油的化学成分进行了分离和鉴定, 共定出单萜烃 18 个, 倍半萜烃 31 个, 并测得了各化合物的相对含量。它们的主要成分基本相似, 即: 檀香醇、醋酸冰片酯、 $\beta$ -石竹烯、 $\beta$ -蒎烯、 $\alpha$ -蒎烯、莰烯和异醋酸冰片酯等。

**关键词** 杜鹃属 植物挥发油 化学成分 色谱-质谱联用

杜鹃是人们熟知的高山花卉植物。杜鹃属 *Rhododendron* 分为 5 个亚属, 850 余种。我国有 470 多种, 其中约 400 种分布在西南地区。滇西北、川西南及藏东南是杜鹃种类发生和种群分化的关键地区, 集中了杜鹃属最为丰富的高山种类<sup>[1]</sup>。现所列的四种高山杜鹃(紫丁杜鹃 *Rh. violaceum*、毛蕊杜鹃 *Rh. websterianum*、草原杜鹃 *Rh. telmateium* 和雪层杜鹃 *Rh. nivale* subsp. *nivale*) 均采自四川甘孜藏族自治州海拔 3800—4200 米的高山上。四种高山杜鹃的挥发油化学成分有基本的相似性, 亦未见前人的研究报道。挥发油用水蒸汽蒸馏提取, 总挥发油经脱水后用毛细管气相色谱分离, 经 OV-101 和 OV-17 两类弹性石英柱测定保留指数, 利用标准样品叠加试验和色谱-质谱-计算机联用技术对四种高山杜鹃挥发油化学成分进行逐个鉴定。它们的定性是依据色谱标准品叠加试验和质谱图的计算机检索结果结合文献资料<sup>[2-9]</sup>对照确定的, 定量是由 LCI-100 型色谱数据处理仪按面积归一化法而获得。

## 一、实 验

### (一) 毛细管气相色谱分析

仪器有: Sigma 2000 型毛细管气相色谱仪, FID 检测器, LCI-100 型色谱数据处理仪, 50 米 $\times$ 0.25 毫米键合甲基硅酮弹性石英柱(用 OV-101 和 OV-17 两类, 美国 PERKIN ELMER 公司产品)。柱温 70—230 $^{\circ}\text{C}$ , 升温速率 4 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ , 高纯氮气(99.998%), 载气流速 20 厘米/秒, 分流比 80:1, 进样量 0.2 微升, 挥发油标准样品若干(日本化成公司产品), 色谱纯试剂, 正构烷烃  $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_9$ — $\text{C}_{17}$ (上海试剂一厂产品)。

### (二) 色谱-质谱分析

仪器: HP 5970B 色谱-质谱联用仪, HP 59970C 质谱化学工作站, 25 米 $\times$ 0.25 毫米键合 SE-54 弹性石英柱。柱温 70—230 $^{\circ}\text{C}$ , 升温速率 3 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ , 载气为氮气, 电离方式 EI, 电离电压 70 电子伏特, 发射电流 0.22 毫安, 离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$ , 接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$ , 倍增器电压 2 千伏。

\* 北京中关村地区联合分析测试中心基金资助项目(项目号: 91K48G-732)。

本文收稿日期: 1993-06-11。

附表 四种高山杜鹃挥发油的分析结果

Table The analytical results of the essential oils from *Rhododendron*

峰号	已鉴定出的化学成分		峰 面 积 (%)				鉴定方法
			1)	2)	3)	4)	
1	$\alpha$ -守烯	$\alpha$ -thujene	0.2580	0.1652	0.2245	0.1618	GC, MS, RI
2	$\alpha$ -蒎烯	$\alpha$ -pinene	6.5613	5.8870	6.1603	3.2934	GC, MS, RI
3	莰烯	camphene	3.1330	1.3539	2.8373	2.4860	GC, MS, RI
4	桉烯	sabinene	0.0974	0.1423	0.05	0.05	GC, MS, RI
5	$\beta$ -蒎烯	$\beta$ -pinene	10.0627	10.1320	8.5055	5.7838	GC, MS, RI
6	香叶烯	myrcene	0.9596	1.7545	1.8792	1.0607	MS, RI
7	对伞花烃	p-cymene	4.5402	0.8879	0.5746	2.0584	GC, MS, RI
8	柠檬烯	limonene	0.9267	1.6691	0.4277	2.1307	GC, MS, RI
9	$\gamma$ -松油烯	$\gamma$ -terpinene	0.1569	1.0739	0.05	0.1573	GC, MS
10	芳樟醇	linalool	0.2303	0.1761	0.2812	0.3129	GC, MS
11	香茅醇	citronellol	0.1198	0.0677	0.05	0.0520	MS, RI
12	松香芹醇	pinocarvicol	0.2611	0.1935	0.5802	0.3273	MS, RI
13	冰片	borneol	0.1873	0.2504	0.5133	0.7874	GC, MS, RI
14	松油醇-4	terpineol-4	0.1942	0.2138	0.5570	0.2884	MS, RI
15	$\alpha$ -松油醇	$\alpha$ -terpineol	0.2995	—	0.6885	0.3641	GC, MS, RI
16	月桂醇	myrtenol	0.1844	—	0.2774	0.2370	GC, MS, RI
17	乙酸芳樟酯	linalyl acetate	0.1345	0.0543	0.1249	0.1132	GC, MS, RI
18	醋酸冰片酯	bornyl acetate	15.0606	4.7148	16.9201	12.7082	GC, MS, RI
19	$\alpha$ -古巴烯	$\alpha$ -copaene	0.1213	0.0765	0.0577	0.2225	MS, RI
20	$\alpha$ -草澄茄烯	$\alpha$ -cubebene	0.3257	0.2238	0.0580	0.2760	MS, RI
21	$\beta$ -香柠檬烯	$\beta$ -bergamotene	0.7680	0.1448	0.0538	0.2439	MS, RI
22	$\beta$ -石竹烯	$\beta$ -caryophyllene	10.2013	22.3830	14.4253	8.4270	GC, MS, RI
23	$\alpha$ -古芸烯	$\alpha$ -gurjunene	0.1031	0.1442	0.05	0.1080	GC, MS, RI
24	$\alpha$ -香柠檬烯	$\alpha$ -bergamotene	0.1603	0.1133	0.05	0.05	MS, RI
25	$\alpha$ -檀香烯	$\alpha$ -santalene	0.9539	0.3838	0.8562	0.3772	MS
26	律草烯	humulene	0.8279	1.6195	1.9419	0.7323	GC, MS, RI
27	$\beta$ -古芸烯	$\beta$ -gurjunene	0.2436	0.2406	0.1198	0.2536	MS, RI
28	K-芹子烯	K-selinene	0.1569	—	0.4258	0.05	MS, RI
29	菖蒲二烯	acoradiene	0.3230	0.8579	0.1734	0.6273	MS, RI
30	香木兰烯	aromadendrene	0.3468	1.8536	0.9767	1.4537	MS, RI
31	愈创木醇	guaiol	0.6764	2.1973	0.8441	1.4002	MS
32	$\alpha$ -毛罗烯	$\alpha$ -muurolene	0.3147	0.5579	0.1244	0.4009	MS, RI
33	$\beta$ -红没药烯	$\beta$ -bisabolene	0.05	1.4043	—	0.05	GC, MS, RI
34	$\gamma$ -杜松烯	$\gamma$ -cadinene	1.4986	—	0.2811	1.2293	GC, MS, RI
35	$\delta$ -杜松烯	$\delta$ -cadinene	1.6781	2.6022	0.8483	2.0520	MS, RI
36	反式- $\beta$ -法尼烯	trans- $\beta$ -farnesene	0.6401	0.5625	0.7685	0.7846	MS, RI
37	檀香醇	santalol	12.4811	9.8930	15.5816	16.0333	MS, RI
38	律草醇-I	humulenol-I	1.0823	0.6014	1.5607	1.3469	GC, MS, RI
39	1(2H)萘酮	1(2H)naphthalenone	0.2787	1.1706	1.3266	—	MS
40	$\alpha$ -柏木烯	$\alpha$ -cedrene	0.8879	0.5657	1.7197	0.8205	MS, RI
41	2(1H)萘酮	2(1H)naphthalenone	0.8951	0.9645	1.0673	1.4527	MS
42	异醋酸冰片酯	isobornyl acetate	2.7920	1.7381	1.2636	2.0315	GC, MS, RI
43	$\gamma$ -芹子烯	$\gamma$ -selinene	0.1475	1.4386	0.1261	0.6920	GC, MS, RI
44	$\beta$ -桉叶油醇	$\beta$ -eudesmol	0.7423	3.6830	0.5867	0.5773	MS, RI
45	$\alpha$ -杜松烯	$\alpha$ -cadinene	1.8001	2.5372	0.5757	4.4509	GC, MS, RI
46	I-香树烯	I-aromadendrene	1.4807	1.9260	0.9786	1.8230	MS
47	$\delta$ -斯潘连醇	$\delta$ -spathulenol	0.2702	0.1347	0.0715	0.2057	MS
48	异菖蒲二醇	isocalamendiol	0.2604	0.4264	0.5225	0.2369	MS
49	桉脑	juniper camphor	0.4340	—	0.0514	0.5128	MS

1) 此栏皆属紫丁杜鹃的; 2) 此栏皆属毛蕊杜鹃的; 3) 此栏皆属草原杜鹃的; 4) 此栏皆属雪层杜鹃的。

GC 为标准样品叠加定性; MS 为质谱定性; RI 为保留指数定性。

扫描范围40—400原子质量单位,扫描速度1.19次/秒。

## 二、实验结果及讨论

1. 四种高山杜鹃植物挥发油的化学成分见附表。在鉴定的49个成分中,单萜烃占18个,倍半萜烃占31个。它们的主要成分为:檀香醇、醋酸冰片酯、 $\beta$ -石竹烯、 $\beta$ -蒎烯、 $\alpha$ -蒎烯和苈烯等。在OV-101柱上测得的保留指数值与文献值(附表中未予列出)非常接近,一般只差1—2个单位,很少差5—6个单位。鉴定方法不少是采用三种,结果比较可靠;少数只用一种,仅供参考。

2. 四种高山杜鹃挥发油的色谱分离图略。由于杜鹃挥发油化学成分十分复杂,许多微量成分还无法定性,实验中含量的成分 $<0.05\%$ 的成分的色谱峰未予打出,故四种高山杜鹃挥发油已鉴定出的成分分别占全部成分的86.21, 89.18, 88.09和81.16(%),未鉴定出的成分及含量 $<0.05\%$ 的成分有待进一步研究。

3. 高山杜鹃植物挥发油中,多种单萜及倍半萜成分都有较强的生理活性。对慢性支气管炎、哮喘等疾病有显著的治疗效果,并有一批成药上市。由于高山杜鹃种类繁多,尚未研究的领域广泛,从中筛选和发现新的药理活性物质,一直受到植物化学家和药物学家的重视。从而使本研究不仅在学术上,而且在开发应用上均显示出较好的前景。

## 参 考 文 献

- [1] 闵天禄等,1979,杜鹃属的地理分布及其起源问题的探讨,云南植物研究,1,第17—28页。
- [2] 马延萍等,1983,满山红精油的气相色谱质谱分析,植物学报,25(5),第563—567页。
- [3] 吕义长等,1982,头花杜鹃挥发油化学成分的研究,化学学报,40,第531—538页。
- [4] 蒲自连等,1984,中国莢属植物挥发油化学成分的研究(1),化学学报,42,第1103—1105页。
- [5] Heller, S. R., Milne, G. W. A., 1978, 1980, EPA/NIH mass spectral data base. U. S. Government Printing Office, Washington, 1—2 and 1,1—5270.
- [6] Jennings, W., Shibamoto, T., 1980, Quantitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography. Academic Press, New York, 1—113.
- [7] Stenhagen, E. et al., 1974, Registry of mass spectral data. 1—2, Wiley and Sons, New York, 1—890.
- [8] Masada, Y., 1976, Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry. John Wiley and Sons Inc., New York, 1—265.
- [9] Japan Perfumery and Flavouring Association, 1973, Spectral atlas of terpinene and related compounds. Hirokawa Publishing Company, Tokyo, 1—180.

## CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE ESSENTIAL OILS FROM RHODODENDRON

Pu Zilian Zhao Hui Liang Jian

(Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, 610041)

### Abstract

In the world there are about 850 species in 5 subgenera of *Rhododendron* and in China 470 species, of which about 400 ones occur in the mountainous region of Southwest China. The Hengduan Mountainous Region including Northwest Yunnan, Southwest Sichuan and Southeast Xizang is the most important place for the speciation and differentiation of *Rhododendron* and especially, rich in alpine species. The four alpine species listed here (*Rhododendron violaceum*, *Rh. websterianum*, *Rh. tomentosum* and *Rh. nivale* subsp. *nivale*) were collected in the areas between 3800—4200m above sea level in Ganzi Zangzu Autonomous Prefecture in Sichuan. The chemical constituents of the essential oils obtained from the four species were basically similar and not reported before. The essential oils were extracted by steam distillation. After dehydration, the total essential oils were isolated by capillary gas chromatography and determined by two kinds of fused silica capillary columns of bonded OV-101 and OV-17. The chemical constituents of the essential oils were identified by means of the retention index of capillary gas chromatography, authentic sample addition process and the GC-MS-DS. The quantity was fixed by the data processor of chromatograph LCI-100 with area normalization method. 18 monoterpene and 31 sesquiterpene constituents were identified and their relative contents were determined. The main constituents were; santalol, bornyl acetate,  $\beta$ -caryophyllene,  $\beta$ -pinene,  $\alpha$ -pinene, camphene and isobornol acetate.

**Key words** *Rhododendron*, essential oil, chemical constituent, GC-MS-DS