

千里香杜鹃挥发性成分的分析研究

张 继 马君义 黄爱仑 姚 健 杨永利

(西北师范大学生命科学学院, 兰州 730070)

摘 要: 采用水蒸汽蒸馏法和毛细管气相色谱—质谱联用法对野生杜鹃挥发性化学成分进行了分析, 分离出 83 个峰, 确认了其中的 77 种化合物, 其含量共占全油的 98.63 %, 其主要化学成分为 5-羟基-2-甲基苯甲醛; 2-氟苯基异氰酸盐; 5-乙基-5-甲基-环己酮; 1-乙基-1-甲基-环己烷; 4-甲基-十氢萘; -榄香酮; 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8-八氢萘等。

关键词: 杜鹃; 挥发性成分; 气相色谱-质谱联用法

中图分类号: S 685 **文献标识码:** A **文章编号:** 0513-353X (2002) 04-0386-03

1 目的、材料与方法

千里香杜鹃 (*Rhododendron thymifolium* Maxim.) 是极具观赏价值的野生花卉和药用植物, 其嫩枝、叶具有浓郁的香气, 可提取芳香油^[1], 在医药、日化、食品、香料工业有广泛的开发前景^[1,2]。作者提取、分离、鉴定了其挥发性化学成分, 并测定了各成分的相对百分含量, 以期为进一步研究和开发奠定基础。2000 年 8 月由甘肃天祝县采摘千里香杜鹃鲜叶、嫩枝和老枝放在玻璃精油提取器中, 采取水蒸气蒸馏法在循环蒸馏器中蒸馏。溶剂选用乙醚, 每 2 h 取 1 次精油, 挥发去溶剂后称质量并计算得率。试验进行 3 次, 取平均值。用美国 HP6890/5973 型气相色谱—质谱—计算机联用仪 (HEWLETT-PACKARD 公司) 进行分析。气相色谱条件: 石英毛细管柱 HP-5MS, 30 m \times 0.25 mm, 膜厚 0.25 μ m。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 μ L, 分流比 20:1。

2 结果与分析

2.1 千里香杜鹃精油的提取部位及蒸馏时间

由表 1 可知, 千里香杜鹃的精油集中在叶片和嫩枝, 提取精油应选取叶片和嫩枝。蒸馏 6 h 出油总量可达 90 % 以上, 从经济角度考虑, 蒸馏时间选择 6 h 为宜 (图 1)。

表 1 千里香杜鹃不同部位精油的含量比较

Table 1 The content comparison of the essential oil between different parts of *Rhododendron thymifolium* Maxim.

| 部位 | 鲜样质量 | 出油量 | 含油率 |
|--------------------|------------|---------------|---------------|
| Parts | Fresh mass | Essential oil | Essential oil |
| | (g) | content (g) | rate (%) |
| 叶片 Leaves | 50 | 1.091 | 2.182 |
| 嫩枝 Tender branches | 50 | 0.582 | 1.163 |
| 老枝 Old branches | 50 | 0.035 | 0.070 |

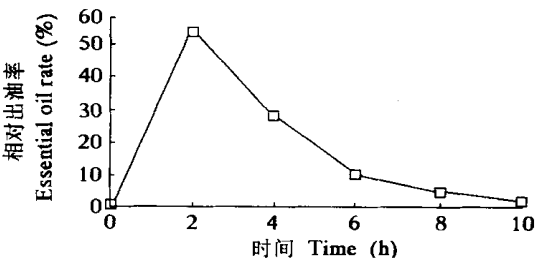


图 1 千里香杜鹃蒸馏时间与出油率的关系

Fig. 1 The relation between the steam-stilling time and the essential oil rate

收稿日期: 2002-02-01; 修回日期: 2002-06-05

基金项目: 国家科技部新药博士基金项目资助 (96-901-06-7); 西北师范大学创新工程项目资助 (NWN: 02)

表 2 千里香杜鹃挥发性化学成分气-质联用分析结果

Table 2 The result of the essential chemical constituent from *Rhododendron thymifolium* Maxim. analyzed by GC-MS

| 峰号 | 化合物名称 | 保留时间 | 相对含量 | 峰号 | 化合物名称 | 保留时间 | 相对含量 |
|-----|---|-------------------|----------------------|--------|---|-------------------|----------------------|
| No. | Component name | Retain time (min) | Relative content (%) | No. | Component name | Retain time (min) | Relative content (%) |
| 1 | - 蒎烯 - Pinene | 4.30 | 0.29 | 37 | 4 - 甲基 - 十氢萘 | 22.27 | 3.36 |
| 2 | - 蒎烯 - Pinene | 5.21 | 0.29 | | Naphthalene, decahydro-4 -methyl- | | |
| 3 | - 月桂烯 - Myrcene | 5.50 | 0.27 | 38 | 9,10 - 二羟基异长叶烯 | 22.38 | 0.21 |
| 4 | 蒈二烯 Limonene | 6.47 | 0.03 | | Isolongifolene, 9,10-dehydro- | | |
| 5 | 4 - 萜烯 4-Carene | 6.69 | 0.09 | 39 | 1 - 乙基 - 1 - 甲基 - 环己烷 | 22.73 | 4.76 |
| 6 | 3,7 - 二甲基 - 1,3,6 - 辛三烯 | 6.98 | 0.06 | | Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl- | | |
| | 1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl- | | | 40 | 4,4,7,8 - 四甲基 - 3,4 - 二氢香豆素 | 22.83 | 0.22 |
| 7 | 3,7 - 二甲基 - 1,6 - 辛二烯 - 3 - 醇 | 8.45 | 0.03 | | 3,4-Dihydrocoumarin, 4,4,7,8-tetramethyl- | | |
| | 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl- | | | 41 | 二环 [7.2.0] 十一碳 - 4 - 烯 | 23.37 | 0.78 |
| 8 | 壬醛 Nonanal | 8.57 | 0.08 | | Bicyclo [7.2.0] undec-4-ene | | |
| 9 | 樟脑 Camphor | 9.76 | 0.48 | 42 | - 二甲基亚甲基十二碳三烯 | 23.51 | 0.90 |
| 10 | 待定 Undetermination | 13.34 | 0.09 | | - Farnesene | | |
| 11 | 衣兰烯 Ylangene | 17.03 | 0.04 | 43 | 1,6,10 - 十二碳三烯 - 3 - 醇 | 23.69 | 0.13 |
| 12 | - 草澄茄烯 - Cubebene | 17.17 | 0.07 | | 1,6,10-Dodecatrien-3-ol | | |
| 13 | 环丁基 [1,2,3,4] 二环戊烯 | 17.45 | 0.15 | 44 | 3,7 - 二甲基 - 3,7 - 环癸二烯 - 1 - 酮 | 23.87 | 0.78 |
| | Cyclobutyl [1,2,3,4] dicyclopentene | | | | 3,7-Cyclodecadien-1-one, 3,7-dimethyl- | | |
| 14 | 桉叶烷基 - 4(14),11 - 二烯 | 17.70 | 0.16 | 45 | - 榄香酮 - Elemone | 24.05 | 2.78 |
| | Eudesma-4(14),11-diene | | | 46 | O - 薄荷 - 8 - 烯 O-Menth-8-ene | 24.15 | 2.78 |
| 15 | 2,6 - 二甲基 - 二环 [3.1.1] 庚 - 2 - 烯 | 18.40 | 0.15 | 47 | 子丁香烯 Caryophyllene (II) | 24.35 | 0.35 |
| | Bicyclo [3.1.1] hept-2-ene, 2,6-dimethyl- | | | 48 | 4 - (羟甲基) - 2 - 环戊烯 | 24.55 | 0.24 |
| 16 | 三环 [2.2.1.0(2,6)] 庚烷 | 18.55 | 0.74 | | 2-Cyclopentene, 4-(hydroxymethyl)- | | |
| | Tricyclo [2.2.1.0(2,6)] heptane | | | 49 | 反丙烯除虫菊 Bioallethrin | 24.75 | 1.01 |
| 17 | 大根香叶烯 D Germacrene D | 18.82 | 0.05 | 50 | - 绿草烯 - Humulene | 24.92 | 0.26 |
| 18 | 1 - 乙基 - 1 - 甲基 - 环己烷 | 18.96 | 0.74 | 51 | 2,5,6 - 三甲基 - 1,3,6 - 庚三烯 | 25.16 | 1.18 |
| | Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl- | | | | 1,3,6-Heptatriene, 2,5,6-trimethyl- | | |
| 19 | 5 - (1,5 - 二甲基) - 1,3 - 环己二烯 | 19.03 | 0.20 | 52(53) | 1H - 环丙基 (e) 天蓝烃 | 25.27(25.43) | 0.97(0.58) |
| | 1,3-Cyclohexadiene, 5-(1,5-dimethyl-) | | | | 1H-Cycloprop (e) azulene | | |
| 20 | - 子丁香烯 - Caryophyllene | 19.58 | 1.26 | 54 | 5 - 乙基 - 5 - 甲基 - 环己酮 | 25.82 | 9.54 |
| 21 | 7,11 - 二甲基 - 1,6,10 - 十二碳三烯 | 19.69 | 0.39 | | Cyclohexanone, 5-ethenyl-5-methyl- | | |
| | 1,6,10-Dodecatriene, 7,11-Dimethyl- | | | 55 | - 榄香烯 - Elemene | 26.21 | 1.62 |
| 22 | 1H - 苯并环庚烯 | 19.77 | 0.04 | 56 | 5 - 羟基 - 2 - 甲基苯甲醛 | 26.94 | 33.36 |
| | 1H-Benzocycloheptene | | | | 5-Hydroxy-2-methylbenzaldehyde | | |
| 23 | 马兜铃烯 Aristolene | 20.04 | 0.04 | 57 | 1 - 萘醇 1-Naphthalenol | 27.14 | 0.42 |
| 24 | 待定 Undetermination | 20.27 | 0.94 | 58 | 1,2,3,3,4,5,6,7 - 八氢天蓝烃 | 27.28 | 0.28 |
| 25 | 三环 [5.4.0.02,8] 十一碳 - 9 - 烯 | 20.38 | 0.20 | | Azulene, 1,2,3,3,4,5,6,7-octahydro- | | |
| | Tricyclo [5.4.0.02,8] undec-9-ene | | | 59 | 1H - 环丙基 [] 萘 | 27.35 | 0.54 |
| 26 | 桉叶烷基 - 4(14),11 - 二烯 | 20.57 | 1.44 | | 1H-Cyclopropa [] naphthalene | | |
| | Eudesma-4(14),11-diene | | | 60 | 2,2,8,8 - 四甲基 - 3,6 - 壬二烯 - 5 - 酮 | 27.60 | 0.51 |
| 27 | - 蛇床烯 - Selinene | 20.72 | 0.12 | | 3,6-Nonadien-2,2,8,8-tetramethyl- | | |
| 28 | 1,2,3,4,4',5,6,8 - 八氢萘 | 20.85 | 1.81 | 61 | 1,3,5 - 三甲基 - 1H - 吡唑 | 27.76 | 1.97 |
| | Naphthalene, 1,2,3,4,4',5,6,8-octahydro- | | | | 1H-Pyrazole, 1,3,5-trimethyl-1- | | |
| 29 | 1,2,4,5,6,8 - 六氢萘 | 20.98 | 0.10 | 62 | 2 - 氟苯基异氰酸盐 | 28.16 | 14.36 |
| | Naphthalene, 1,2,4,5,6,8-hexahydro- | | | | 2-Fluorophenyl isocyanate | | |
| 30 | 1 - 甲基 - 4 - (5 - 甲基) - 环己烯 | 21.26 | 0.43 | 63 | 4,4' - 二甲基二环己基 - 3,3' - 二烯 | 28.33 | 0.10 |
| | Cyclohexene, 1-methyl-4-(5-methyl-) | | | | 4,4'-Dimethylbicyclohexyl-3,3'-diene | | |
| 31 | 待定 Undetermination | 21.39 | 0.18 | 64 | 3,4 - 二甲基 - 2 - 环戊亚乙基胺 - 1 - 酮 | 28.50 | 0.20 |
| 32 | 大根香叶烯 B Germacrene B | 21.51 | 0.16 | | 2-Cyclopentene-1-one, 3,4-dimethyl- | | |
| 33 | 1,2,3,4,5,6,7,8 - 八氢天蓝烃 | 21.57 | 0.46 | 65 | 5 - 甲基 - 3 - 辛炔 | 28.82 | 0.10 |
| | Azulene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro- | | | | 3-Octyne, 5-methyl- | | |
| 34 | - 倍半水茴香烯 | 21.72 | 1.27 | 66 | n - 丁基 - 月桂酸酯 n-Butyl laurate | 28.96 | 0.16 |
| | - Sesquiphellandrene | | | 67 | 待定 Undetermination | 29.18 | 0.07 |
| 35 | 1,2,3,5,6,7,8,8 - 八氢萘 | 22.05 | 2.73 | 68 | 待定 Undetermination | 29.40 | 0.05 |
| | Naphthalene, 1,2,3,5,6,7,8,8-octahydro- | | | 69 | 喇叭烯氧化物 () Ledene oxide (II) | 29.78 | 0.06 |
| 36 | 1,2,4,5,8,8 - 六氢萘 | 22.14 | 0.64 | 70 | 3 - 甲基 - 1,5 - 环辛二烯 | 30.29 | 0.12 |
| | Naphthalene, 1,2,4,5,8,8-hexahydro- | | | | 1,5-Cyclooctadiene, 3-methyl- | | |

续表 2

| 峰号 No. | 化合物名称 Component name | 保留时间 Retain time (min) | 相对含量 Relative content (%) | 峰号 No. | 化合物名称 Component name | 保留时间 Retain time (min) | 相对含量 Relative content (%) |
|-----------|---|------------------------------|------------------------------|-----------|-------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 71 | 4-乙基-酚 Phenol, 4-ethyl- | 30.57 | 0.06 | 77 | 大根香叶烯 B Germacrene B | 32.69 | 0.04 |
| 72 | 2-羟基-苯甲基-苯甲酸 Benzoic acid 2-hydroxy-phenylmethyl- | 30.98 | 0.27 | 78 | 二十四烷 Tetracosane | 42.96 | 0.04 |
| 73 | 5-甲氧基-2,3-二甲基吲哚 5-Methoxy-2,3-dimethylindole | 31.74 | 0.09 | 79 | 二十五烷 Pentacosane | 44.93 | 0.06 |
| 74 | 2-十七酮 2-Heptadecanone | 31.87 | 0.03 | 80 | 二十六烷 Hexacosane | 46.83 | 0.06 |
| 75 | 待定 Undetermination | 32.16 | 0.04 | 81 | 二十七烷 Heptacosane | 48.67 | 0.07 |
| 76 | 3,3,4,5,7-五甲基-1-茛满酮 1-Indanone, 3,3,4,5,7-pentamethyl- | 32.38 | 0.05 | 82 | 二十八烷 Octacosane | 50.45 | 0.06 |
| | | | | 83 | 二十九烷 Nonacosane | 52.48 | 0.06 |

2.2 千里香杜鹃挥发性成分的分析

用毛细管气相色谱法对千里香杜鹃挥发油化学成分进行了分析, GC 共分离出 83 个组分, 经气相色谱数据处理机用面积归一化法测得各组分的相对百分含量, 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核对^[3~8], 从而确定了千里香杜鹃挥发油中部分化学成分, 分析鉴定结果见表 2。

分析鉴定结果表明: 千里香杜鹃挥发油主要化学成分为 5-羟基-2-甲基苯甲醛; 2-氟苯基异氰酸盐; 5-乙基-5-甲基-环己酮; 1-乙基-1-甲基-环己烷; 4-甲基-十氢萘; -榄香酮; 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8-八氢萘等, 鉴定率占全油的 98.63%, 化合物类型以醛、酮、烷、烯、酯、芳香和芳香杂环化合物为主, 为进一步开发利用提供了科学依据。

参考文献:

- 1 张少贞, 姚健, 杨永莉, 等. 甘肃天然香料植物资源. 甘肃科学学报, 1993, 19 (4): 10~15
- 2 余树勋. 杜鹃花. 北京: 金盾出版社, 1992. 11
- 3 蒲自连. 高山杜鹃植物挥发油的化学成分. 山地研究, 1993, 11 (4): 267~270
- 4 青海生物所资源室. 百里香杜鹃挥发油化学成分的研究. 植物学报, 1978, 20 (2): 135~139
- 5 丛浦珠, 苏克曼主编. 分析化学手册. 第九分册. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2000. 1091 页
- 6 Masada Y. Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry. New York: John Wiley and Sons Inc., 1976. 41~287
- 7 Jennings W, Shibamoto T. Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance by Glass Volatiles Capillary GC. New York: Academic press, 1980. 1~113
- 8 Adams R P. Identification of essential oils by ion trap mass spectrometry. New York: Academic press, 1989. 165~307

Studies on the Essential Constituent of *Rhododendron thymifolium* Maxim.

Zhang Ji, Ma Junyi, Huang Ailun, Yao Jian, and Yang Yongli

(College of Life Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The essential oil from *Rhododendron thymifolium* Maxim. was abstracted by steam stilling and analyzed by capillary GC-MS method. By capillary chromatography, more than 83 peaks were isolated, and 77 compounds of them were identified, the identification rate was 98.63%. The relative percentages of the constituents were determined by GC method, and the main chemical component parts of the oil were 5-Hydroxy-2-methyl benzaldehyde; 2-Fluorophenyl isocyanate; Cyclohexanone, 5-ethenyl-5-methyl-; Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-; Naphthalene, decahydro-4-methyl-; -Elemenone; Naphthalene, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8-octahydro- and etc. The study provided solid and scientific proof for the further development of *Rhododendron thymifolium* Maxim.

Key words: *Rhododendron thymifolium* Maxim.; Essential oil; GC-MS