

三种黄皮属植物叶挥发油化学成分的研究

纳 智

(中国科学院西双版纳热带植物园, 云南 勐腊 666303)

摘 要: 利用水蒸气蒸馏法分别提取了 3 种黄皮属植物齿叶黄皮、黄皮和光滑黄皮叶的挥发油, 经毛细管气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 分析, 分别分离出 38、81 和 28 个峰, 鉴定了其中的 34、62 和 19 种成分, 所鉴定成分占挥发油总量的 99.64%、92.85% 和 94.40%。挥发油的主要成分是单萜、倍半萜、酚类衍生物和脂肪族类化合物。

关键词: 黄皮属; 挥发油; 化学成分; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: TQ351.014 Q949.752.6

文献标识码: A

文章编号: 1673-5854(2006)02-0019-04

Chemical Constituents of Essential Oil from Leaves of Three Species of *Clausena*

NA Zhi

(Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, the Chinese Academy of Sciences, Mengla 666303, China)

Abstract Essential oils from the leaves of three species of *Clausena* plants, namely *Clausena dunniana* Levl., *Clausena lansium* (Lour.) Skeels and *Clausena lenis* Drake were obtained by steam distillation. The chemical constituents of the oils were separated and identified by means of capillary gas chromatography-mass spectrometry. 38, 81 and 28 peaks were separated, respectively, of which 34, 62 and 19 compounds were identified, representing 99.64%, 92.85% and 94.40% of the total oil amount, respectively. The main components of the three essential oils are monoterpenoids, sesquiterpenoids, derivatives of phenol and aliphatics.

Key words *Clausena*; essential oil; chemical constituents; GC-MS

黄皮属 (*Clausena* Burm. f.) 植物是芸香科灌木或小乔木, 我国约有 12 种, 我国主要分布在西南及华南各省区^[1]。本属多种植物可入药, 齿叶黄皮 (*Clausena dunniana* Levl.) 的根和叶有疏风散寒、行气止痛、除湿消肿的功能, 用于感冒发热、胃痛、风湿性关节炎等; 黄皮 [*Clausena lansium* (Lour.) Skeels] 和光滑黄皮 (*Clausena lenis* Drake) 的叶都有解表散热、顺气化痰的功能, 用于感冒、流感、疟疾、支气管炎等^[2]。研究表明, 齿叶黄皮、黄皮和光滑黄皮的主要化学成分是香豆素、呋喃生物碱、黄酮等^[3~5]。目前广东产齿叶黄皮和黄皮叶挥发油的化学成分已经有报道^[6~7], 但从中鉴定的化学成分很少, 只有 16 和 24 种, 光滑黄皮叶的挥发油化学成分尚未有报道。考虑到不同产地的植物往往挥发油组分及含量有明显差异, 同时云南产这 3 种黄皮属植物叶挥发油化学成分目前尚未见报道, 本

研究采用水蒸气蒸馏法提取出云南西双版纳产这 3 种黄皮叶的挥发油, 通过毛细管气相色谱-质谱联用系统对其化学组成进行了定性定量分析, 以期 为黄皮属植物的进一步研究和开发奠定基础。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

美国 Thermo Electron 公司的 Finnigan Trace DSQ 气相色谱-质谱联用仪。齿叶黄皮、黄皮和光滑黄皮叶于 2005 年 6 月采自中国科学院西双版纳热带植物园内, 经本园标本馆王洪高级实验师鉴定。

1.2 实验方法

1.2.1 挥发油提取 鲜采齿叶黄皮叶 140 g 黄皮叶 135 g 和光滑黄皮叶 125 g 切碎, 分别进行水蒸气蒸馏。所得油层及水层用重蒸过的乙醚萃取

3次,合并乙醚萃取液,无水硫酸钠干燥,挥干乙醚后得到有特殊气味的黄色油状物,得油率分别为 0.84%、0.36% 和 0.28%。

1.2.2 气相色谱条件 DB-5MS 5% 苯基甲基聚硅氧烷毛细管柱 (30m × 0.25 mm × 0.25 μm)。柱温采用程序升温,在 40℃ 开始,以 4℃ /min 升至 180℃,然后以 8℃ /min 升至 270℃,保持 8 min。汽化室温度 230℃,载气为高纯氮气,载气流速 1.0 mL/min,进样量 0.4 μL (挥发油乙醚稀释液),分流比 30:1。

1.2.3 质谱条件 离子源为 EI 源,电离能量

70 eV,离子源温度 200℃,接口温度 250℃,电子倍增管电压 1259V,发射电流 100 μA,扫描范围 35~ 500 u,溶剂延迟 2.50 min。

2 结果与讨论

按上述条件对 3 种黄皮叶挥发油进行 GC-MS 分析,分别分离出 38、81 和 28 个峰。经计算机检索 NIST 02 标准质谱图库,人工解析及查对有关资料^[8~9],分别确认了其中的 34、62 和 19 个成分。并且用峰面积归一化法计算出各成分在挥发油中的相对含量,结果见表 1。

表 1 3 种黄皮属植物叶挥发油的化学成分和相对百分含量
Table 1 The chemical constituents of the essential oil from the leaves of three species of *Clausena*

编号 No	保留时间 (min) retention time	化合物 compounds	分子式 molecular formula	相对含量 relative content(%)		
				齿叶黄皮 <i>C. dunniana</i>	黄皮 <i>C. lansium</i>	光滑黄皮 <i>C. lenis</i>
1	5.18	反-2-己醛 <i>E</i> -2-hexenal	C ₆ H ₁₀ O		0.10	
2	5.23	顺-3-己烯-1-醇 <i>Z</i> -3-hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	0.17	0.70	
3	5.31	乙苯 ethylbenzene	C ₈ H ₁₀		0.21	
4	5.55	反-2-己烯-1-醇 <i>E</i> -2-hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O		0.05	
5	7.14	α-侧柏烯 α-thujene	C ₁₀ H ₁₆	0.06		
6	7.33	α-蒎烯 α-pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.18	0.04	
7	8.62	β-水芹烯 β-phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	0.06		
8	8.76	β-蒎烯 β-pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.31		
9	9.17	β-月桂烯 β-myrcene	C ₁₀ H ₁₆	0.34	0.05	
10	9.71	α-水芹烯 α-phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	0.04	0.15	
11	10.10	α-松油烯 α-terpinene	C ₁₀ H ₁₆	0.29		
12	10.38	邻-伞花烃 <i>o</i> -cymene	C ₁₀ H ₁₄	0.38		
13	10.53	柠檬烯 limonene	C ₁₀ H ₁₆	1.76		
14	10.56	β-松油烯 β-terpinene	C ₁₀ H ₁₆		1.96	
15	10.78	β-反-罗勒烯 β- <i>trans</i> -ocimene	C ₁₀ H ₁₆	1.10	0.02	
16	11.13	β-顺-罗勒烯 β- <i>cis</i> -ocimene	C ₁₀ H ₁₆	1.32	0.08	
17	11.52	γ-松油烯 γ-terpinene	C ₁₀ H ₁₆	16.01	0.02	
18	12.50	异松油烯 terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	1.46		
19	13.05	芳樟醇 linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	0.35	0.13	
20	14.04	反,顺-2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯 <i>E, Z</i> -2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene	C ₁₀ H ₁₆	0.05		
21	15.88	(-)-松油烯-4-醇 (-)-4-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.20	0.02	
22	16.43	α-松油醇 α-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O		0.04	
23	16.51	大茴香脑 anethole	C ₁₀ H ₁₂ O	10.08	0.06	
24	19.43	乙酸冰片酯 bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂		0.02	
25	19.56	异大茴香脑 isoeuthole	C ₁₀ H ₁₂ O	57.39	3.06	
26	20.98	甘香烯 eukene	C ₁₅ H ₂₄		0.05	0.53
27	21.47	α-萜澄茄油烯 α-cubebene	C ₁₅ H ₂₄		0.05	
28	22.54	胡椒烯 copaene	C ₁₅ H ₂₄	0.03		
29	22.84	α-雪松烯 α-cedrene	C ₁₅ H ₂₄		0.51	
30	22.98	β-榄香烯 β-elemene	C ₁₅ H ₂₄	0.14		0.54
31	23.36	雪松烯 cedrene	C ₁₅ H ₂₄	0.21		
32	23.41	丁香酚甲醚 methyl eugenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	0.09		
33	23.94	石竹烯 caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	4.67	16.17	18.43
34	24.25	α-香柠檬烯 α-bergamotene	C ₁₅ H ₂₄		0.24	

续表 1

编号 No	保留时间 (m in) retention time	化合物 com pounds	分子式 m olecular formula	相对含量 relative content(%)		
				齿叶黄皮 <i>C. dunniana</i>	黄皮 <i>C. lansium</i>	光滑黄皮 <i>C. lenis</i>
35	24. 39	别香橙烯 alloaromadendrene	C ₁₅ H ₂₄		0. 08	
36	24. 52	β-倍半水芹烯 β-sesquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄		1. 53	
37	24. 89	α-古芸烯 α-gurjunene	C ₁₅ H ₂₄			2. 57
38	24. 96	α-石竹烯 α-caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0. 71	3. 59	17. 49
39	25. 07	β-檀香烯 β-santalene	C ₁₅ H ₂₄		0. 12	
40	25. 10	(+)-香橙烯 (+)-aromadendrene	C ₁₅ H ₂₄			0. 26
41	25. 27	菖蒲二烯 acoradiene	C ₁₅ H ₂₄		0. 26	
42	25. 68	β-雪松烯 β-himachalene	C ₁₅ H ₂₄		2. 76	
43	26. 08	乙酸 α-紫罗烷醇酯 α-ionyl acetate	C ₁₅ H ₂₄ O ₂		0. 31	
44	26. 18	π-榄香烯 π-elenene	C ₁₅ H ₂₄	0. 24	1. 18	
45	26. 21	绿叶烯 patchoulene	C ₁₅ H ₂₄			6. 78
46	26. 31	异丁香酚甲醚 methyl isoeugenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	0. 55		
47	26. 38	顺-α-红没药烯 cis-α-bisabolene	C ₁₅ H ₂₄		0. 05	
48	26. 43	脱氢香橙烯 dehydroaromadendrene	C ₁₅ H ₂₂			0. 80
49	26. 54	α-金合欢烯 α-farnesene	C ₁₅ H ₂₄	0. 20	0. 33	
50	26. 61	α-愈创烯 α-guaiene	C ₁₅ H ₂₄			0. 28
51	26. 69	α-雪松烯 α-himachalene	C ₁₅ H ₂₄		6. 06	
52	26. 88	杜松烯 cadinene	C ₁₅ H ₂₄	0. 03	0. 19	0. 47
53	27. 16	α-绿叶烯 α-patchoulene	C ₁₅ H ₂₄		1. 65	
54	27. 55	β-红没药烯 β-bisabolene	C ₁₅ H ₂₄		0. 06	
55	27. 71	表蓝桉醇 epiglobol	C ₁₅ H ₂₄ O		2. 68	
56	28. 00	喇叭茶醇 ledol	C ₁₅ H ₂₄ O		0. 26	
57	28. 26	橙花叔醇 nerolidol	C ₁₅ H ₂₄ O	0. 96	3. 84	10. 51
58	28. 67	匙叶桉油烯醇 spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	0. 05	1. 22	5. 69
59	28. 81	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	0. 07	7. 56	1. 97
60	28. 86	(-)-匙叶桉油烯醇 (-)-spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O			2. 13
61	29. 43	喇叭烯醇 ledene alcohol	C ₁₅ H ₂₄ O			0. 71
62	29. 51	Z- α-反式-香柠檬醇 Z-α-trans-bergamotol	C ₁₅ H ₂₄ O		0. 22	
63	29. 95	雪松醇 cedrol	C ₁₅ H ₂₄ O		0. 16	
64	30. 23	库贝醇 cubenol	C ₁₅ H ₂₄ O		0. 48	
65	30. 31	马兜铃烯环氧化物 aristolene epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O			1. 88
66	30. 39	β-雪松烯-9-α-醇 β-cedren-9-α-ol	C ₁₅ H ₂₄ O			1. 38
67	30. 50	π-杜松醇 π-cadinol	C ₁₅ H ₂₄ O	0. 03	0. 03	
68	30. 62	π-桉叶油醇 π-eudesmol	C ₁₅ H ₂₄ O		0. 17	
69	30. 90	桉叶烷-7(11)-烯-4-醇 eudesm-7(11)-en-4-ol	C ₁₅ H ₂₄ O	0. 04	0. 24	
70	31. 46	β-红没药醇 β-bisabol	C ₁₅ H ₂₄ O		5. 05	
71	31. 60	顺-α-檀香醇 cis-α-santalol	C ₁₅ H ₂₄ O	7. 96		
72	31. 84	α-红没药醇 α-bisabol	C ₁₅ H ₂₄ O		2. 56	
73	32. 07	α-檀香醇 α-santalol	C ₁₅ H ₂₄ O		1. 82	
74	32. 40	顺-澳白檀醇 cis-lanceol	C ₁₅ H ₂₄ O		0. 22	
75	32. 64	反-β-檀香醇 trans-β-santalol	C ₁₅ H ₂₄ O	0. 30		
76	33. 72	α-甜橙醛 α-sinensal	C ₁₅ H ₂₂ O		0. 90	
77	35. 02	乙酸金合欢醇酯 farnesyl acetate	C ₁₇ H ₂₈ O ₂		0. 10	
78	37. 15	檀香醇 santalol	C ₁₅ H ₂₄ O		12. 73	
79	37. 46	β-檀香醇 β-santalol	C ₁₅ H ₂₄ O		0. 99	
80	40. 48	植醇 phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	0. 27	1. 15	
81	42. 42	亚麻酸 Linolenic acid	C ₁₈ H ₃₀ O ₂			11. 59
82	42. 51	亚油酸 Linoleic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂			10. 39
83	42. 86	二十三烷 tricosane	C ₂₃ H ₄₈		0. 02	
84	43. 98	二十四烷 tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	0. 04		
85	45. 03	二十五烷 pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	0. 05		

从表 1 可见, 3 种黄皮叶挥发油成分复杂, 已鉴定出的物质的含量分别占挥发油总量的 99.64%、92.85% 和 94.40%。挥发油的主要成分为单萜、倍半萜烯及其含氧衍生物、酚类衍生物以及脂肪族类化合物, 3 者相同的物质共有 6 种。齿叶黄皮叶挥发油主要含有酚类衍生物和萜类化合物, 分别占挥发油总量的 68.11% 和 30.98%, 其中含量最高的异大茴香脑就占了 57.39%, 其次是 γ -松油烯 (16.01%)。与广东产齿叶黄皮叶挥发油相比, 两者相同的物质仅有 9 种。黄皮叶挥发油中萜类化合物占挥发油总量的 88.13%, 其余是少量的脂肪族化合物, 其中含量最高的是石竹烯 (16.17%), 其次是檀香醇 (12.73%)。与广东产黄皮叶挥发油相比, 两者相同的物质仅有 8 种。光滑黄皮叶挥发油主要含 71.42% 的倍半萜和 22.98% 的脂肪酸, 其中含量最高的是石竹烯 (18.43%), 其次是 α -石竹烯 (17.49%)。云南和广东两地所产齿叶黄皮和黄皮叶挥发油成分差异较大, 主要是由于两地的生态环境不同而造成的。

萜类化合物是存在于自然界的具有多种生物活性的一类化合物, 如石竹烯具有一定平喘作用, 为治疗老年慢性支气管炎药物的有效成分之一; α -蒎烯有明显的镇咳和祛痰作用, 并有抗真菌作用; β -蒎烯具有抗炎作用; 柠檬烯具镇咳、祛痰及抗菌作用, 对肺炎双球菌、甲型链球菌、金黄色葡萄球菌等有很强的抑制作用^[10]。异大茴香脑和大茴香脑具有一定的杀虫作用^[11]。

3 结 论

齿叶黄皮叶挥发油的主要化学成分是异大茴香脑 (57.39%) 和 γ -松油烯 (16.01%), 黄皮叶挥发油的主要化学成分是石竹烯 (16.17%) 和檀香醇 (12.73%), 光滑黄皮叶挥发油的主要化学成分

是石竹烯 (18.43%) 和 α -石竹烯 (17.49%)。异大茴香脑具有杀虫作用, 石竹烯具有平喘作用, 檀香醇可用于香料、肥皂和洗涤剂中。上述结果表明, 黄皮叶挥发油的用途较为广泛。通过对 3 种黄皮叶挥发油化学成分的分析及其相对含量的测定, 为开发和综合利用黄皮植物资源提供了科学依据。

致谢: 中国科学院西双版纳热带植物园动植物关系研究组提供 GC-MS 测试, 特此致谢。

参考文献:

- [1] 中国科学院昆明植物研究所. 云南植物志 (第 6 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1995
- [2] 吴征镒, 周太炎, 肖培根. 新华本草纲要 (第 2 册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988
- [3] HE H P, SHEN Y M, HONG X, *et al*. Two new ring A-rearranged clerodane diterpenes dunniana acids A and B from *Clausena dunniana* [J]. JN at Prod 2002, 65 (3): 392-394
- [4] MILLER PH, COATES N J, GLPN M L, *et al*. SB-204900, a novel oxirane carboxanide from *Clausena lansium*. [J]. JN at Prod 1996, 59 (4): 400-402
- [5] HE H P, CHEN S T, SHEN Y M, *et al*. A novel dimeric coumarin from *Clausena knis* [J]. Chin Chem Lett 2003, 14 (11): 1150-1153
- [6] 朱亮锋, 曾幻添, 李敏敬, 等. 异大茴香脑新资源——齿叶黄皮的研究 [J]. 植物学报, 1987, 29 (4): 416-421
- [7] 罗辉, 蔡春, 张建和, 等. 黄皮叶挥发油化学成分研究 [J]. 中药材, 1998, 21 (8): 405-406
- [8] MASADA Y. Analysis of essential oil by gas chromatography and mass spectrometry [M]. New York: John Wiley and Sons Inc 1976
- [9] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [10] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986
- [11] 徐汉虹, 赵善欢, 朱亮锋, 等. 齿叶黄皮精油的杀虫作用与有效成分研究 [J]. 华南农业大学学报, 1994, 15 (2): 56-60.