

# 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荆、 荆条挥发油成分的比较\*

方洪钜 陈鹭声 周同惠

(中国医学科学院药物研究所, 北京)

**提要** 用GC和GC-MS研究了腋花杜鹃叶中挥发油的化学成分, 鉴定了 $\alpha$ -蒎烯,  $\beta$ -蒎烯, 对-缙花烃, 1,8-桉叶素, 醋酸冰片酯, 反-丁香烯及环氧丁香烯等几种主要成分, 并测定了其含量。

比较了腋花杜鹃和牡荆、荆条挥发油的组成, 结果表明成分大致相似, 唯一明显差别为前者含有大量的醋酸冰片酯和反式丁香烯而不是 $\beta$ -丁香烯, 同时后者含有香桉烯而不含 $\beta$ -蒎烯。

腋花杜鹃和牡荆、荆条虽为不同科属植物, 但具有同样治疗气管炎之效用, 究其原因, 就在于它们有类似的化学成分。

腋花杜鹃 (*Rhododendron racemosum* Franch.) 为杜鹃花科植物, 广泛分布于云南西部和四川西南部。我国资源丰富。

四川一些临床单位与药厂曾以腋花杜鹃先后制成糖浆、针剂、水浸膏片和水醇片, 临床验证近千例气管炎病人, 证明祛痰、止咳效果较好<sup>(1)</sup>。又用挥发油做成散剂, 亦有相同疗效<sup>(2)</sup>。

腋花杜鹃挥发油的化学成分尚未见报道。为发掘祖国中草药宝库, 我们对腋花杜鹃挥发油进行了GC和GC-MS研究, 确证了几种主要成分, 并分析了其含量, 为有关使用单位和生产部门利用这种野生植物资源提供进一步的参考资料。同时, 我们又将腋花杜鹃与已报道<sup>(3,4)</sup>的另两种治疗慢性气管炎药物但不属于同科的植物——马鞭草科植物牡荆 *Vitex negundo* L. var. *cannabifolia* (Sieb. et Zucc.) Hand.-Mazz. 和荆条 *V. negundo* L. var. *heterophylla* (Franch.) Rehd. 挥发油的成分作了比较。

## 实 验 部 分

### (一) 实验材料

1. 腋花杜鹃 (I. 产地四川金阳县, II. 产地四川布拖县)。

(1) 挥发油 I 是在实验室中水蒸汽蒸馏所得,  $n_D^{25}$  1.4180,  $d_4^{25}$  0.9600,  $[\alpha]_D^{16}$  -18.21° (纯样)。

(2) 挥发油 II 是制备水浸膏同时, 在密封提取罐上安装冷凝器收集的。 $n_D^{25}$  1.4189,  $d_4^{25}$  0.9155,  $[\alpha]_D^{16}$  -22.62° (纯样)。

2. 牡荆挥发油系中医研究院中药研究所提供,  $n_D^{25}$  1.4905,  $d_4^{25}$  0.9198,  $[\alpha]_D^{16}$  -15.79

本文于1979年5月3日收到。

\* 本文曾在1979年3月中国科学院第三次色谱学术报告会生化医药分组会上报告

(纯样)。

3. 荆条挥发油系北京市中药四厂供给,  $n_D^{25}$  1.4902,  $d_4^{25}$  0.9250,  $[\alpha]_D^{25}$  -24.82 (纯样)。

## (二) 腋花杜鹃和牡荆、荆条挥发油的分析条件

### 1. 气相色谱定性分离

仪器 柳本 GGG-3 DH 氢火焰电离检测器, SWK-4 型数字温度程序控制仪 (辽宁海城无线电厂)。

色谱柱 A. 1.4 m × 4 mm (内径), 不锈钢柱 5.6%

OV-17 80-100 目 Gelite 545 AW-DMGS

B. 2 m × 5 mm (内径), 不锈钢柱 4.8%

Apiezon L 80-100 目 Gelite 545 AW-DMGS

C. 2 m × 5 mm (内径), 不锈钢柱 3%

SE-30 60-80 目 Chromosorb W AW-DMGS

D. 2 m × 5 mm (内径), 不锈钢柱 6.4%

HI-EFF-8 B 80-100 目 GAS CHROM Z

温度 气化室 230°, 柱温 90°, 保持 5 分钟, 再程序升温每分钟 5°, 到 220° (A、C 柱), 保持 9 分钟, 190° (D 柱) 保持 2 分钟, 以及 120° 程序升温每分钟 5°~190° (B 柱), 保持 10 分钟。

流量 氮气 44 ml/min (A, C, D 柱), 42 ml/min (B 柱), 氢气 70 ml/min, 空气 800 ml/min。

### 2. 气相色谱——质谱鉴定

仪器 LKB 2091 1.5 m × 2 mm (内径) 玻璃柱 2.4% OV-17 80-100 目 Chromosorb G AW-DMGS 气化温度 230°C, 柱温 90°, 程序升温每分钟 7°~230°, 保持 5 分钟。氮气 29 ml/min; 分离器和离子源温度均为 250°, 电离电压 70 eV, 电离电流 50 μA, 加速电压 3.5 kV。

### 3. 气相色谱定量分析

仪器 岛津 GC-5 A 氢火焰电离检测器, ITG-4 AX 数字积分器, 2 m × 3 mm (内径) 不锈钢柱, 1.5% OV-17 80-100 目 Shimalite 气化室 230°, 检测器 230°, 柱温 90° 程序升温每分钟 5°~220°, 保持 2 分钟, 氮气和氢气均为 45 ml/min, 空气 1000 ml/min。

在用 A 柱条件下, 腋花杜鹃和牡荆、荆条挥发油的气相色谱图如图 1 所示。几个已确定的主要成分的保留值和用积分器归一法测得的含量列于表 1。

表 1 腋花杜鹃、牡荆和荆条挥发油的保留值及含量

峰号	成分名称	沸点 (°C)	鉴定方法	保留值 (min)	含量 (%)			
					腋杜 I	腋杜 II	牡荆	荆条
1	α-蒎烯	156~157	GC, GC-MS	3.1	4.72	30.24	2.87	5.45
2	β-蒎烯	163~164	GC	3.6	1.99	9.78		
3	香桉烯	163~165	GC-MS	4.2			4.12	26.51
7	对-缬花烃	176	GC	6.0	0.80	2.64	0.98	2.71
8	1,8-桉叶素	176	GC	6.6	2.97	5.90	9.11	12.82
16	醋酸冰片酯	225~226	GC-MS	17.0	13.62	20.36	0.40	0.07
18	丁香烯	258~259	GC-MS	20.0	28.09	8.11	44.01	8.76
24	环氧丁香烯		GC-MS	26.0	6.00	5.76	7.87	22.15

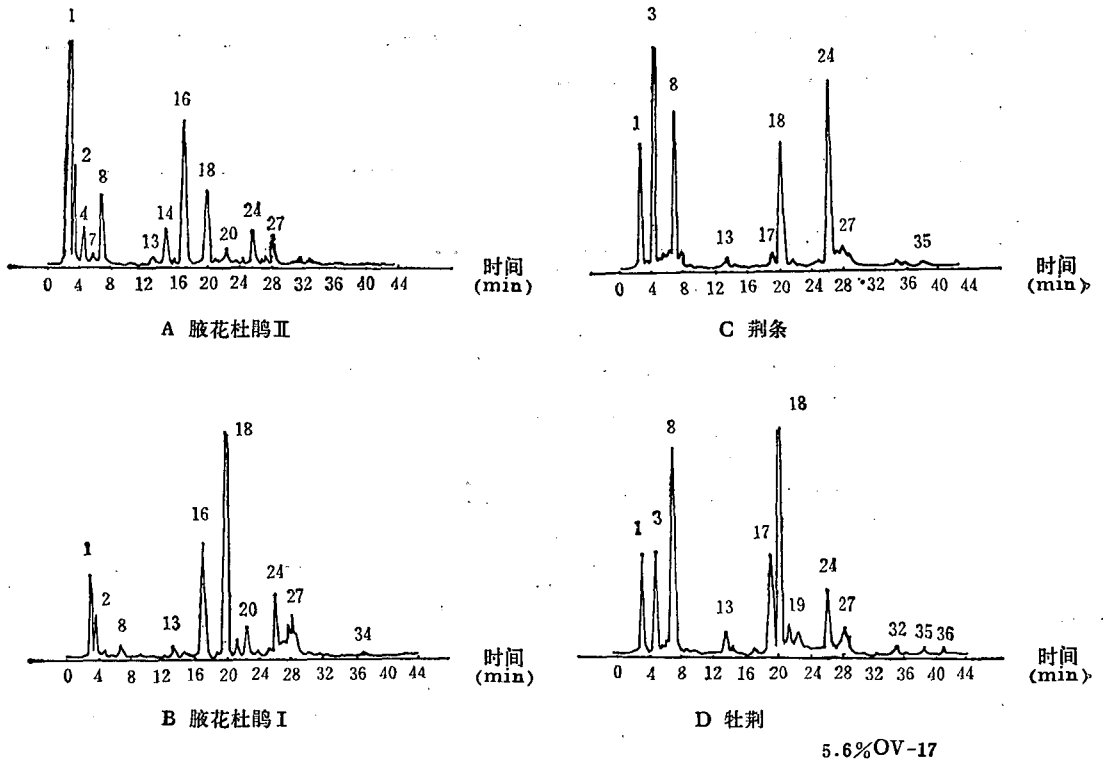


图 1 桉花杜鹃、牡荆和荆条挥发油的气相色谱图

### 结果与讨论

挥发油成分比较复杂，必须使用多种固定相进行分离比较，才能找出对各种成分分离均较合适的色谱柱。为此，我们在不同极性的 SE-30, Apiezon L, OV-17 和 HI-EFF-8 B 四种固定液相上，用程序升温进行气相色谱的分离研究，结果表明，HI-EFF-8 B 分离最差，分离峰数较少，尤其对丁香烯的分离很不好。而另三种固定相对三种不同挥发油都能分离出近 30 个峰。但 Apiezon L 分析时间较长，需 50 分钟以上。

经标准品对比气相色谱保留值和气相色谱——质谱联用仪鉴定结果，显示两个产地的桉花杜鹃油成分基本一致，均含有  $\alpha$ -蒎烯， $\beta$ -蒎烯，对-缙花烃，1,8-桉叶素，醋酸冰片酯 [质荷比(相对丰度%)，196( $M^+$ , 3)，43(100)，95(95)，93(43)，136(33)，121(31)，55(21)，69(20)，80(17)]，反-丁香烯 [质荷比(相对丰度%)，204( $M^+$ ，18)，93(100)，69(92)，41(86)，133(73)，79(57)，91(53)，105(43)，107(40)]和环氧丁香烯等七种主要成分，但桉花杜鹃油 I 以反-丁香烯和醋酸冰片酯为最多，而桉花杜鹃油 II 则以  $\alpha$ -蒎烯和醋酸冰片酯含量最高。这是由于两种桉花杜鹃油的产地不同，另外也可能由于叶的干燥方法有差别，因此导致在成分的含量上有较明显的差别。

对于牡荆和荆条挥发油的气相色谱分离，我们所用条件较文献<sup>(3,4)</sup>报道有所改进，不但峰数多，而且只要一种色谱柱一次即可得到满意的色谱图，油中的主要成分与已报道资料记载的  $\alpha$ -蒎烯，香桉烯，对-缙花烃，1,8-桉叶素， $\beta$ -丁香烯和环氧丁香烯大致相似，但两者均无  $\beta$ -蒎烯而有微量的醋酸冰片酯。

从牡荆和荆条挥发油中所含主成分来看，两者虽为近缘植物，但主要成分的含量也有明

显差别, 牡荆油以含  $\beta$ -丁香烯为主(44.01%), 而荆条油则以香桉烯(26.51%)和环氧丁香烯(22.15%)为主, 这种差别可归因于牡荆与荆条虽为同科植物, 但系属不同种所致。

从本文结果来看, 令人感兴趣的事实是腋花杜鹃和牡荆、荆条系属于完全不同的两个科属植物, 但从色谱图可看到它们的挥发油中绝大多数成分相类似, 只是成分的含量不同而已。所以虽然植物科属不同, 但也有其相同治疗慢性气管炎的疗效, 其原因盖在于此。因此, 今后在寻找中草药有效成分时, 不一定局限于同科植物中探索, 而可考虑扩大到更多的其它科属中去。

### 参 考 文 献

1. 凉山州卫生局防治气管炎协作组: 凉山杜鹃和腋花杜鹃研究资料, 1978
2. 四川省凉山彝族自治州科委等: 杜鹃制剂防治慢性气管炎资料汇编, 124, 1977
3. 中医研究院中药研究所等: 牡荆治疗慢性气管炎, 114 页, 1975
4. 中医研究院中药研究所: 荆条叶挥发油的化学研究。中药研究资料 53, 1976

## 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* (SIEB. ET ZUCC.)

#### HAND-MAZZ. (II) AND *V. NEGUNDO* L. VAR. *HETEROPHYLLA*

#### (FRANCH.) REHD. (III)

Fang Hongju, Chen Lusheng and Zhou Tonghui (Ghow Tung-whei)

(Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing)

#### ABSTRACT

The chemical constituents of the essential oil obtained from the leaves of (I) were studied by GC and GC-MS.  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, p-cymene, 1,8-cineole, bornyl acetate, trans-caryophyllene and caryophyllene oxide were identified as the main components, the contents of these were determined with an electronic integrator.

The constituents of the essential oil from (I) were compared with those from (II) and (III). It was found that the components were very similar, the main difference was that the former contained trans-caryophyllene rather than the  $\beta$ -isomer and had a higher content of bornyl acetate, while the later two contained sabinene and none of them contained  $\beta$ -pinene.

(I) and (II), (III) are of different families, but they possess similar therapeutic action on bronchitis, probably due to the similarity of their chemical constituents.