

粤东产重瓣臭茉莉叶挥发油 化学成分的 GC-MS 分析

杨永利, 郭守军*, 郭劲刚

(韩山师范学院生物系, 广东 潮州 521041)

摘要:采用水蒸气蒸馏法对粤东产重瓣臭茉莉(*Clerodendrum chinense* (Lour.) Merr.)挥发油进行提取, 并运用 GC-MS 对其成分进行分析和鉴定。结果分离出 31 个峰, 确定了 31 种化合物, 按峰面积归一化法计算各组成化合物的相对百分含量。所鉴定化合物的含量占全油的 100%, 其主要成份 1-辛烯-3-醇(蘑菇醇) (49.50%)、(E)-3-己烯-1-醇(青叶醇) (13.39%)、芳樟醇(9.41%)、环己醇(3.37%)、3-辛醇(1.69%)、*n*-正戊酸-(Z)-3-己烯酯(1.42%)、1-己醇(1.38%)、糠醛(1.37%)和 α -萜品烯醇(1.17%)等 9 种化合物占全油的 81.53%。

关键词: 重瓣臭茉莉; 粤东; 挥发油; 化学成分; GC-MS

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2009)04-0409-04

The Volatile Oil Constituents from Leaves of *Clerodendrum chinense* in East Guangdong

YANG Yong-li, GUO Shou-jun*, GUO Jin-gang

(Department of Biology, Hnshan Normal University, Chaozhou 521041, China)

Abstract: The volatile oils were extracted from the leaves of *Clerodendrum chinense* (Lour.) Merr. collected in eastern Guangdong by method of steam-distillation, and their compositions were analyzed by GC-MS. Thirty-one compounds were identified, accounting for 100% of the total volatile oils. The five main compounds, such as 1-octen-3-ol (49.50%), (E)-3-hexen-1-ol (13.39%), linalool (9.41%), cyclohexanol (3.37%), 3-octanol (1.69%), *n*-valeric acid-*cis*-3-hexenyl ester (1.42%), 1-hexanol (1.38%), furfural (1.37%) and α -terpineol (1.17%), accounting for 81.53% of the total volatile oils.

Key words: *Clerodendrum chinense*; East Guangdong; Volatile oil; Chemical components; GC-MS

重瓣臭茉莉 (*Clerodendrum chinense* (Lour.) Merr.), 又称臭茉莉、臭朱桐, 是马鞭草科赧桐属灌木, 高 2 m; 小枝近于圆形, 有棱槽, 被短柔毛。叶卵形或长圆形, 长 6~11 cm, 宽 2.5~5 cm, 顶端渐尖或尾状渐尖, 基部圆形或宽楔形, 或近于截形, 边缘有不规则的锯齿或微呈波状, 有时近于全缘, 两面除沿脉有微柔毛外其余无毛; 叶柄长 0.8~4 cm。主要分布于广东、广西、云南、贵州、福建、台湾等地, 生长在溪旁或林下, 也有栽培作观赏。以根、叶

入药, 性味平, 苦, 有祛风利湿, 化痰止咳, 活血消肿等功效。根可用于医治风湿性关节炎, 脚气水肿, 白带, 支气管炎。叶外用可治湿疹, 皮肤搔痒^[1]。粤东地区重瓣臭茉莉资源丰富, 但尚未被开发利用。

本实验采用水蒸气蒸馏法对粤东产重瓣臭茉莉叶的挥发油进行提取, 同时采用毛细管气相色谱质谱联用法结合计算机检索对其挥发性化学成分进行分析和鉴定^[2], 并用气相色谱面积归一化法测定了各组分的相对百分含量, 为其进一步开发利用

收稿日期: 2008-10-28 接受日期: 2009-02-19

基金项目: 广东省农业科技攻关项目(2007B080701046)资助

* 通讯作者 Corresponding author

提供参考。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

重瓣臭茉莉 (*Clerodendrum chinense* (Lour.) Merr.) 叶于 2007 年 12 月采自潮州市红山, 植物标本由韩山师范学院生物系陈蔚辉教授鉴定。乙醚和石油醚等试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器及条件

玻璃挥发油提取装置(5 L, 上海何田工贸有限公司)、分析天平(AUW120, Shimadzu Corporation

Japan), 气相色谱质谱计算机联用仪(HP 6890/5973 型, 美国 Hewlett Packard 公司)。

气相色谱条件: 石英毛细管柱 HP-5MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm。升温程序: 从 60℃ 开始, 保持 1 min, 以 2.5 °C min⁻¹ 升到 210℃, 保持 5 min, 再以 10 °C min⁻¹ 升到 280℃, 保持 10 min; 进样量: 0.4 μL 分流比 1: 60; 载气为 He, 柱流量 1.2 mL min⁻¹, 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 AMU。质谱图数据库 NBSLI-BRARY。

表 1 重瓣臭茉莉叶的挥发油成分

Table 1 The volatile oil compounds from the leaves of *Clerodendrum chinense*

峰号 Peak No.	化合物 Compounds	保留时间 Retention time (min)	分子式 Molecular formular	分子量 Molecular weight	相对含量 Relative content (%)
1	2-乙基-4-甲基-正戊醇 2-ethyl-4-methyl-n-Pentanol	3.561	C ₈ H ₁₈ O	130	0.45
2	1-(1,3-二氧合-2-基)丙酮 1-(1,3-Dioxolan-2-yl)acetone	3.610	C ₆ H ₁₀ O ₃	130	0.68
3	糠醛 Furfural	4.032	C ₅ H ₄ O ₂	96	1.37
4	(Z)-3-己烯-1-醇 (Z)-3-Hexen-1-ol	4.235	C ₆ H ₁₂ O	100	0.73
5	(E)-3-己烯-1-醇 (E)-3-Hexen-1-ol	4.298	C ₆ H ₁₂ O	100	13.39
6	1-己醇 1-Hexanol	4.484	C ₆ H ₁₄ O	102	1.38
7	环己醇 Cyclohexanol	4.805	C ₆ H ₁₂ O	100	3.37
8	1-辛烯-3-醇 1-Octene-3-hydroxy	6.208	C ₈ H ₁₆ O	128	49.50
9	正-辛酮-3 n-Octanone-3	6.300	C ₈ H ₁₆ O	128	0.74
10	3-辛醇 3-Octanol	6.482	C ₈ H ₁₈ O	130	1.69
11	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	7.316	C ₈ H ₈ O	120	1.14
12	芳樟醇 Linalol	8.136	C ₁₀ H ₁₈ O	154	9.41
13	天竺葵醛 Nonanal	8.217	C ₉ H ₁₈ O	142	0.62
14	丁酸-(Z)-3-己烯酯 Butanoic acid-(Z)-3-hexenyl ester	9.432	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	1.11
15	α-蒎烯醇 α-Terpineol	9.678	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.17
16	(4Z)-1,4-十一烷二烯 (4Z)-1,4-Undecadiene	10.057	C ₁₁ H ₂₀	152	0.64
17	n-正戊酸-(Z)-3-己烯酯 n-Valeric acid-cis-3-hexenyl ester	10.110	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184	1.42
18	乌洛托品 Methenamine	10.333	C ₆ H ₁₂ N ₄	140	0.44
19	3,7-二甲基-(2E,6E)-2,6-辛二烯-1-醇 3,7-dimethyl-(2E,6E)-2,6-Octadien-1-ol	10.417	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.00
20	(Z)-己酸-3-己烯酯 (Z)-Hexanoic acid-3-hexenyl ester	12.217	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198	0.43
21	(E)1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-2-丁烯-1-酮 (E)1-(2,6,6-Trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-2-buten-1-one	12.294	C ₁₃ H ₁₈ O	190	0.61
22	邻苯二甲酸二甲酯 Dimethyl phthalate	13.191	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	0.89
23	2,6,11-三甲基-十二烷 2,6,11-Trimethyl-dodecane	13.783	C ₁₅ H ₃₂	212	0.72
24	(1S-顺)-1,2,3,4-四氢萘-1,6-二甲基-4-(1-异丙基)-萘 (1S-cis)-1,2,3,4-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene	14.185	C ₁₅ H ₂₂	202	0.45
25	邻苯二甲酸二乙酯 Diethyl phthalate	14.901	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222	0.54
27	1-[4-(1,1-二甲基乙基)-2,6-二甲苯基]-1-丁酮 1-[4-(1,1-Dimethylethyl)-2,6-dimethylphenyl]-1-butanone	16.641	C ₁₆ H ₂₄ O	232	0.45
31	植醇 Phytol	20.387	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	296	0.86

1.3 挥发油提取

取鲜重瓣臭茉莉叶 500 g 置于玻璃蒸馏器中进行水蒸汽蒸馏,蒸馏时间 6 h,蒸馏液用乙醚提取,提取液用无水硫酸钠干燥后用氮气吹去乙醚,得到挥发油样品,称重。

1.4 挥发油化学成分分析

将挥发油用乙醚稀释成一定浓度,用 GC-MS 联用仪测定。通过质谱数据库 NBSLI-BRARY 检索匹配度最高的化合物谱图,并与文献资料对照^[3-7],以及同属近缘植物叶挥发油的化学成分^[8]进行比较,确定化合物的种类。挥发油组分含量用面积归一化法计算。

2 结果和分析

通过毛细管气相色谱法对粤东产重瓣臭茉莉叶挥发油化学成分进行了分析,共分离出 31 个峰,用面积归一化法计算各组分的百分含量,所得质谱经质谱数据库检索,并与文献资料核对^[3-7],确定了 31 种化合物(表 1)。

3 讨论

鲜重瓣臭茉莉叶经水蒸汽蒸馏 6 h,得油率为 0.061%。经 GC-MS 分离出 31 个峰(表 1),经 NBSLI-BRARY 标准质谱谱库检索鉴定了 31 个成分,占挥发油总量的 100%,主要为脂肪族化合物和萜烯及其含氧衍生物及少量的芳香族化合物。其中脂肪族化合物占总挥发油的 82.32%,萜类化合物占 12.44%,其中包括 3 个单萜、1 个倍半萜和 1 个二萜。挥发油中相对含量较高的为 1-辛烯-3-醇(49.50%)、(Z)-3-己烯-1-醇(青叶醇, 13.39%)、芳樟醇(9.41%)和环己醇(3.37%)。

而近缘种臭茉莉(*C. philippinum*)鲜叶的挥发油的包括 1 个单萜、13 个倍半萜和 3 个二萜,相对含量较高的成分有 1-辛烯-3-醇(30.94%)、植醇(19.50%)、顺-3-己烯-1-醇(16.55%)和芳樟醇(8.13%)^[8]。两种植物虽为近缘种,但鲜叶的挥发油所含化合物的种类和含量有差异,重瓣臭茉莉叶的挥发油中萜类化合物只有 5 个(12.44%),而臭茉莉叶的有 17 个(33.56%);两种挥发油中除了植醇(分别为 0.86% 和 19.50%)和环己醇(分别为 3.37% 和 0%)含量不同外,其余成分相同且含量较高。这表明重瓣臭茉莉与其近缘的臭茉莉的挥发油在化学成分上具有相似性,其化学成分的差异除了植物

种不同外,主要可能是由于其分布的地域差异所致。

重瓣臭茉莉叶挥发油为黄色透明油状液体,有特殊香气,无异味,其中含量最高的是 1-辛烯-3-醇(mashroom alcohol),存在于蘑菇(*Agarica campestris*)、番茄(*Lycopersicon esculentum*)、葡萄(*Vitis vinifera*)、草莓(*Fragaria ananassa*)、荔枝(*Litchi chinensis*)等的香成分中,具有强烈的甜的壤香,近似于发酵样的气息,带有浓重的药草香韵,近似熏衣草(*Lavandula pedunculata*),玫瑰(*Rosa rugosa*)和干草的香气,用于日化和食用香精,亦可用于配制人造精油、重组精油或制成酯类香料。(Z)-3-己烯-1-醇(青叶醇)含量也较高,具有清新浓烈的青香和草香,可用于激活花香、果香和薄荷香日化和食用香精中的头香;顺-3-己烯醇具有类似异戊醇的香味,可用于制作高级香料;反式 3-己烯醇在非常稀的状态下有浓草香味,可用于特种香料的生产^[9];芳樟醇为醇类合成香料,广泛用于香水等化妆品,用于调合百合(*Lilium brownii* var. *viridulum*)、丁香(*Eugenia caryophyllata*)、香豌豆(*Lathyrus odoratus*)、橙(*Citrus sinensis*)等花精油,用作琥珀型香、东方型香、醛型香等的调合香料,也可用作香皂的赋香剂,还可用作乙酸芳樟酯、维生素 E 构成成分异植醇的合成原料,芳樟醇具有抗细菌、抗真菌、抗病毒和镇静作用^[8-9];香叶醇(3,7-二甲基-(2E,6E)-2,6-辛二烯-1-醇)为玫瑰系香精的主剂,又是各种花香香精中不可缺少的调香原料,也可作增甜剂,还可用于配制食品和香皂、日用化妆品香精^[9]。因此,重瓣臭茉莉茎叶挥发油可以作为精油应用于日用香料工业。

致谢 挥发油的 GC-MS 由中国科学院广州化学研究所的刘倩老师测定,谨致谢忱!

参考文献

- [1] Wu X R(吴修仁). A Concise Edition of Medicinal Plants in Guangdong [M]. Guangzhou: Guangdong Higher Education Publishing House, 1993: 1-397.(in Chinese)
- [2] Zhang G S(李桂生). *Ligusticum chuanxiong* [J]. Lishizhen Med Mat Med Res(李时珍国家医国药), 2005, 16(7): 664-666.(in Chinese)
- [3] Cong P Z(丛浦珠), Su K M(苏克曼). Handbook of Analytical Chemistry — Mass Spectrum Analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 845-850.(in Chinese)
- [4] Cong P Z(丛浦珠). The Application of Mass Spectrum in Natural Organic Chemistry [M]. Beijing: Science Press, 1987: 813-1157.(in

- Chinese)
- [5] Zhou R H(周荣汉), Duan J A(段金焱). Plant Chemtaxology [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2005: 1-969.(in Chinese)
- [6] The Information Center of Chinese Traditional and Herbal Drugs National Medical Bureau(国家医药管理局中草药情报中心站). The Handbook of Effective Components from Plant [M]. Beijing: People Health Press, 1986: 498-1023.(in Chinese)
- [7] Jiangsu New Medical College(江苏新医学院). Traditional and Herbal Drugs? [M] Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1977: 1-1890.(in Chinese)
- [8] Na Z(纳智). Study on the chemical constituents of the essential oil from leaves of *Clerodendrum philippinum* var. *simplex* [J]. Chin Wild Plant Resour(中国野生植物资源), 2006, 25(5): 59-60.(in Chinese)
- [9] Wu S J(吴寿金), Zhao T(赵泰), Qin Y Q(秦永琪). Mordern Chemistry of Traditional and Herbal Drugs [M]. Beijing: Chinese Medicine Science and Technology Press, 2001: 1-662.(in Chinese)