

# 小黄皮叶挥发油的化学成分

纳 智

(中国科学院西双版纳热带植物园, 云南 勐腊 666303)

**摘 要:** 利用水蒸气蒸馏法提取小黄皮叶挥发油, 运用毛细管气相色谱—质谱联用法对挥发油进行了分析, 分离出 40 个峰, 鉴定了其中的 37 种成分, 所鉴定成分占挥发油总量的 99.87%, 其主要化学成分为单萜及倍半萜类化合物。

**关键词:** 小黄皮; 挥发油; 化学成分; 气相色谱—质谱联用

**中图分类号:** Q946.85 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2007)05-0803-02

## Chemical constituents of volatile oil from leaves of *Clausena emarginata*

NA Zhi

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

**Abstract:** The volatile oil from the leaves of *Clausena emarginata* was obtained by steam distillation and the chemical constituents of the oil were separated and identified by means of capillary gas chromatography-mass spectrometry. 40 peaks were separated, of which 37 compounds were identified, accounting for 99.87% of the total oil. Monoterpenoids and sesquiterpenoids are the major chemical components in the volatile oil.

**Key words:** *Clausena emarginata*; volatile oil; chemical constituents; GC-MS

小黄皮(*Clausena emarginata*)是芸香科黄皮属小乔木,又名十里香、白花千里眼等,产云南西南、东南部海拔 300~800 m 的石灰岩灌丛中,广西也有分布(中国科学院昆明植物研究所,1995)。其根、叶入药,性苦、辛,微温。宣肺止咳,行气止痛,通经活络。主治感冒头痛、风寒咳嗽、胃痛、风湿性关节炎等(《全国中草药汇编》编写组,1988)。黄皮属植物富含香豆素和呋唑生物碱(Sunthitikawinsakul 等,2003;Lakshmi 等,1984),小黄皮的叶和果实富含挥发油,有关其叶挥发性成分尚未见报道。本研究采用水蒸气蒸馏法提取出云南西双版纳产小黄皮叶的挥发油,通过气相色谱—质谱联用仪对其化学组成进行了定性定量研究,以期小黄皮的进一步研究和开发提供科学依据。

### 1 仪器与样品

气相色谱—质谱联用仪: Finnigan Trace DSQ 气相色谱—质谱联用仪(美国 Thermo Electron 公司)。样品: 小黄皮叶于 2005 年 3 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。

### 2 挥发油的提取

采小黄皮鲜叶 210 g 切碎,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,挥干乙醚后得到黄色有

收稿日期: 2005-11-11 修回日期: 2006-08-12

基金项目: 中国科学院西双版纳热带植物园资源植物开发项目[Supported by the Resource Plant Development Program of Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, CAS]

作者简介: 纳智(1973-),男(回族),云南昆明市人,副研究员,博士,主要从事天然产物化学研究工作,(E-mail)nazhi@xtbg.org.cn。

特殊气味的小黄皮叶挥发油,得油率为 0.84%(W/W)。

### 3 挥发油的气相色谱—质谱分析

气相色谱条件:色谱柱为 DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。柱温采用程序升温,在 40 °C 开始,以 4 °C/min 升至 180 °C,然后以 8 °C/min 升至 270 °C,保持 8 min。汽化室温度 230 °C,载气为高纯氦气,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。

质谱条件:离子源为 EI 源,电离能量 70 eV,离

子源温度 200 °C,接口温度 250 °C,电子倍增管电压 1 259 V,发射电流 100 μA,质量扫描范围 35~500 amu,溶剂延迟 2.50 min。

### 4 结果

按上述条件对小黄皮叶挥发油进行 GC-MS 分析,分离出 40 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(丛浦珠,1987; Masada,1976),确认了其中的 37 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 小黄皮叶挥发油的化学成分

Table 1 Chemical constituents of volatile oil from leaves of *Clausena emarginata*

| No | t <sub>R</sub><br>(min) | 化合物名称<br>Compound                                       | 相对含量<br>Relative<br>content (%) | No | t <sub>R</sub><br>(min) | 化合物名称<br>Compound          | 相对含量<br>Relative<br>content (%) |
|----|-------------------------|---|---------------------------------|----|-------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 1  | 7.34                    | α-Thujene α-蒎烯  | 3.10                            | 20 | 19.65                   | Bornyl acetate 乙酸冰片酯       | 0.32                            |
| 2  | 7.60                    | α-Pinene α-蒎烯   | 6.77                            | 21 | 20.19                   | Carveol 香芹醇                | 0.06                            |
| 3  | 8.06                    | Camphene 蒎烯   | 0.09                            | 22 | 21.23                   | Elixene                    | 0.25                            |
| 4  | 8.84                    | β-Phellandrene β-水芹烯                                    | 1.56                            | 23 | 22.82                   | Geraniol acetate 乙酸香叶醇酯    | 0.10                            |
| 5  | 9.02                    | β-Pinene β-蒎烯   | 6.40                            | 24 | 23.11                   | β-Elemene β-榄香烯            | 0.21                            |
| 6  | 9.43                    | β-Myrcene β-月桂烯   | 3.87                            | 25 | 24.10                   | Caryophyllene 石竹烯          | 4.17                            |
| 7  | 9.94                    | α-Phellandrene α-水芹烯                                    | 0.57                            | 26 | 25.24                   | α-Caryophyllene α-石竹烯      | 4.78                            |
| 8  | 10.32                   | α-Terpinene α-松油烯                                       | 2.90                            | 27 | 25.33                   | Aromadendrene 香橙烯          | 0.25                            |
| 9  | 10.62                   | o-Cymene 邻-伞花烃  | 1.56                            | 28 | 26.30                   | (+)-Ledene (+)-喇叭烯         | 0.07                            |
| 10 | 10.85                   | Limonene 柠檬烯  | 10.08                           | 29 | 26.47                   | τ-Elemene τ-榄香烯            | 4.20                            |
| 11 | 11.07                   | β-trans-Ocimene β-反-罗勒烯                                 | 10.42                           | 30 | 26.75                   | α-Farnesene α-金合欢烯         | 1.24                            |
| 12 | 11.53                   | β-cis-Ocimene β-顺-罗勒烯                                   | 6.40                            | 31 | 27.11                   | Cadinene 杜松烯               | 0.31                            |
| 13 | 12.20                   | τ-Terpinene τ-松油烯                                       | 21.12                           | 32 | 28.83                   | Spathulenol 匙叶桉油烯醇         | 0.11                            |
| 14 | 12.84                   | Terpinolene 异松油烯  | 6.76                            | 33 | 28.98                   | Caryophyllene oxide 石竹烯氧化物 | 0.01                            |
| 15 | 13.28                   | Linalool 芳樟醇  | 0.04                            | 34 | 29.09                   | Globulol 蓝桉醇               | 0.27                            |
| 16 | 13.72                   | p-Mentha-1,3,8-triene 对薄荷烷-1,3,8-三烯                     | 0.05                            | 35 | 29.34                   | Ledol 喇叭茶醇                 | 0.09                            |
| 17 | 14.26                   | E,Z-2,6-Dimethyl-2,4,6-octatriene 反,顺-2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯 | 0.63                            | 36 | 30.72                   | tau-Cadinol tau-杜松醇        | 0.18                            |
| 18 | 16.10                   | (-)-4-Terpineol(-)-松油烯-4-醇                              | 0.67                            | 37 | 31.10                   | α-Cadinol α-杜松醇            | 0.19                            |
| 19 | 16.63                   | α-Terpineol α-松油醇                                       | 0.10                            |    |                         |                            |                                 |

### 5 讨论

从表 1 可见,小黄皮叶挥发油中已鉴定出的 37 种化合物占挥发油总量的 99.87%,主要为单萜烯、倍半萜烯及其含氧衍生物,特别是单萜类化合物,相对含量达到挥发油总量的 81.59%,而且结构类型丰富。挥发油中相对含量较高的成分依次为 τ-松油烯(21.12%)、β-反-罗勒烯(10.42%)、柠檬烯(10.08%)、α-蒎烯(6.77%)、异松油烯(6.76%)和 β-蒎烯(6.40%)等。

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,如在小黄皮叶挥发油中的乙酸冰片酯(0.32%)具有祛痰作用;石竹烯(4.17%)具有一定平喘作用;α-蒎烯(6.77%)有明显的镇咳和祛痰作用,并有抗真菌作用;β-蒎烯(6.40%)具有抗炎作用;柠檬烯(10.08%)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(江纪武等,1986),小黄皮叶能治感冒头痛、风寒咳嗽等可能与含有这些有效成分有关。通过对小黄皮叶挥发油化学成分的分析及其相对含(下转第 791 页 Continue on page 791)

层,但在部分位置偶尔有两层分布,大小并不固定;内皮层切向壁、径向壁均加厚。树脂道 3 个,在叶尖或叶基部位有部分 2 个,是因为分化滞后所致,而背面的 2 个能够发育形成中生类型,这是由于松茎树脂道的分生源于基本分生组织细胞,并同时伴有上皮细胞的分裂(吴鸿等,1996),而叶树脂道的分化,是由靠表皮的一些具有潜在分生能力的细胞分化而成,由于生长条件等因素响应,这些细胞在紧靠表皮的位置继续分裂就可能形成中生类型,但比例较少。

### 3.4 华南五针松适于旱生生活结构的发育特征

松叶表皮细胞、叶肉细胞的发育与针叶外观变化是一致的:当“针叶内缩,形成外观笔头状,具鳞叶包被”时,幼叶的表皮加厚不明显,叶肉细胞为圆形或多边形薄壁细胞,细胞壁仅有波纹状壁;而“针叶外展或直出”时,叶的角质层厚、叶表面细胞看不清楚,蜡质多,具蜡质钉,叶肉细胞壁形成强烈皱缩。这些保水结构的逐渐形成,与植物绿色结构的形成,蒸腾作用的增加一致,从另一角度说明其适于在干旱或悬崖上生活。但这是否是影响其幼苗生长,导致物种衰退的一个因素有待进一步研究。

### 参考文献:

- 中国科学院华南植物研究所. 2000. 广东植物志(第 4 卷)[M]. 广州:广东科技出版社:15—16  
林金星,胡玉熹. 2000. 裸子植物结构图集[M]. 北京:科学出版社:3—50  
傅立国,陈潭清,郎楷永,等. 2000. 中国高等植物志(第三卷)[M]. 青岛:青岛出版社:51—67  
戚康标,常弘,缪汝槐. 2001. 中国珍稀濒危动植物辞典[M]. 广州:广东人民出版社:596  
Dilcher D L. 1974. Approaches to the identification of angiosperm leaf remains[J]. *Bot Rev*, **40**:1—157

.....

(上接第 804 页 Continue from page 804)

量的测定,为开发和综合利用小黄皮植物资源提供了科学依据。

中国科学院西双版纳热带植物园动植物关系组提供 GC-MS 测试,特此致谢。

### 参考文献:

- 中国科学院昆明植物研究所. 19995. 云南植物志[M]. 北京:科学出版社,6:763—764  
《全国中草药汇编》编写组. 1976. 全国中草药汇编(下册)[M]. 北京:人民卫生出版社:790  
丛浦珠. 1987. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京:科

- Gui YL(桂耀林),Lee CL(李正理). 1963. Anatomical studies of the leaf structure of Chinese *Pinus*(中国松属针叶的比较解剖观察)[J]. *Acta Bot Sin*(植物学报),**11**(1):44—58  
Hu YX(胡玉熹). 1986. SEM observation of the inner surface of needle cuticles in *Pinus*(松属针叶角质层内表皮结构的扫描电镜观察)[J]. *Acta Phytotax Sin*(植物分类学报),**24**(6):464—468  
Laubenfels D J. 1953. The external morphology of conifer leaves [J]. *Phytomorphology*,**3**:1—20  
Miao SY(缪绅裕),Wang WT(王伟彤),Zeng YJ(曾阳金),et al. 2004. Basic characteristics of *Pinus kwangtungensis* community in Shimentai Nature Reserve,Guangdong(广东石门台自然保护区广东松群落的基本特征)[J]. *Guihaia*(广西植物),**24**(5):390—395  
Shao LX(邵邻相),Zhang FJ(张凤娟). 2005. SEM observation on leaf epidermis of 6 species in Pinaceae(6 种松科植物叶表皮的扫描电镜观察)[J]. *Bull Bot Res*(植物研究),**25**(3):281—285  
Su YJ(苏应娟). 1997. Comparative observation of leaf structure of Taxaceae,Cephalotaxaceae and Podocarpaceae(红豆杉科、三尖杉科和罗汉松科植物叶片结构的比较观察)[J]. *J Wuhan Bot Res*(武汉植物学研究),**15**(4):307—316  
Sung SW,Kyungsik K,Robert SH. 2004. Cuticle micromorphology of leaves of *Pinus*(Pinaceae)from North America[J]. *Bot J Linn Soc*,**144**:303—320  
Wu H(吴鸿),He YL(贺游利),Hu ZH(胡正海). 1996. The development of the cortical resin ducts in the stem of *Sciadopitys verticillata*(日本金松皮层树脂道发育的研究)[J]. *J Northwest Univ*(西北大学学报自然科学版),**26**(6):529—532  
Wu H(吴翰). 1984. A scanning electron microscopic observation of the leaves in some conifers(几种松柏植物叶片的扫描电镜观察)[J]. *Acta Bot Sin*(植物学报),**26**(4):376—380  
Wu XQ(吴小琴),Zhu JM(朱锦懋),Huang RZ(黄儒珠),et al. 2004. Evidence of casparian strip in the foliar endodermis of *Pinus bungeana*(白皮松针叶内皮层中凯氏带的证据)[J]. *Acta Bot Sin*(植物学报),**43**(10):1 081—1 084  
Yao BJ(姚璧君),Hu YX(胡玉熹). 1982. Comparative anatomy of conifer leaves(松柏类植物叶子的比较解剖观察)[J]. *Acta Phytotax Sin*(植物分类学报),**20**(3):275—294

学出版社

- 江纪武,肖庆祥. 1986. 植物药有效成分手册[M]. 北京:人民卫生出版社:136,182,668,832,833  
Lakshmi V,Prakash D,Raj K,et al. 1984. Monoterpenoid furanocoumarin lactones from *Clausena anisata* [J]. *Phytochemistry*,**23**(11):2 629—2 631  
Masada Y. 1976. Analysis of Essential Oil by Gas Chromatography and Mass Spectrometry [M]. New York:John Wiley and Sons Inc  
Sunthitikawinsakul A,Kongkathip N,Kongkathip B,et al. 2003. Coumarins and carbazoles from *Clausena excavata* exhibited antimicrobial and antifungal activities[J]. *Planta Medica*,**69**,155—157