

doi: 10.3969/j.issn.1007-855x.2010.01.018

2 种香薷属植物挥发油成分分析

付立卓, 李海舟, 李蓉涛

(昆明理工大学 生命科学学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 采用气质联用方法, 结合 NIST5.0 标准谱库, 对水蒸气蒸馏法和 CO₂ 超临界萃取法得到的 2 种香薷属植物 (东紫苏、野拔子) 挥发油成分进行分析。通过面积归一化法, 确定挥发油成分的百分含量。2 个种的挥发油成分及含量差异较大, 在东紫苏挥发油中主要成分为桉素油、氧化石竹烯等, 而野拔子中则是 spathulenol, 且东紫苏挥发油的成分种类较野拔子的丰富。

关键词: 香薷属; 东紫苏; 野拔子; 挥发油; 水蒸汽蒸馏

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2010)01-0088-05

Constituent Analysis of Two *Elsholtzia* Volatile Oils

FU Lizhuo, LI Haizhou, LI Rong-tao

(Faculty of Life Science and Biotechnology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: Volatile oils from *Elsholtzia rugulosa* Hemsl and *Elsholtzia bodinieri* Vaniot are analyzed qualitatively and quantitatively by means of GC-MS. The content of each constituent is determined by the area normalization method. The constituents and contents of two species are obviously different, and the constituents of *E. bodinieri* Vaniot are more than those of *E. rugulosa* Hemsl.

Key words: *Elsholtzia*; *E. bodinieri* Vaniot; *E. rugulosa* Hemsl; volatile oil; steam distillation

0 引言

唇形科 (Lamiaceae) 香薷属 (*Elsholtzia*) 植物, 约 40 种, 主产亚洲东部, 仅 1 种延伸至欧洲及北美, 3 种产于非洲的埃塞俄比亚。我国有 33 种, 15 变种及 5 变形^[1]。该属许多植物均有药用价值, 《新华本草纲要》中就收录了 16 种^[3]。香薷是一味临床常用中药, 始载《名医别录》, 为《本草纲目》记载, 主要用于暑湿感冒、发热无汗、头痛、腹痛、吐泻、水肿等症^[2]。除药用外, 它还有食用价值, 2002 年卫生部公布了既是食品又是药品的物品名单中就有香薷。挥发油和黄酮类成分是香薷属植物药理作用的物质基础, 近年来对其挥发油药理作用的研究表明具有抑制中枢神经系统、抗炎、抗菌抗病毒及杀虫等作用, 除此之外还可用于天然空气清新剂和食品保鲜得添加剂等方面, 具有广阔的市场应用前景^[4-6]。我国香薷属植物资源丰富, 分布广泛, 但目前其化学成分研究主要限于香薷 (*E. splendens*) 等药用植物。东紫苏 (*Elsholtzia bodinieri* Vaniot) 又称小山茶, 是云南滇中地区广泛使用的代茶用植物, 野拔子 (*Elsholtzia rugulosa* Hemsl) 又称苦里芭茶, 是大理鸡足山的特产, 现已开发为袋泡茶等产品。两种植物均为传统的野生代茶植物, 在云南地区具有较大影响, 但其化学基础研究尚未系统化, 本文对其挥发油成分进行分析, 为开发利用代茶植物资源提供基础。

1 材料与方方法

- 1) 材料. 东紫苏; 野拔子. 均于 2009 年 5 月购于云南省茶叶市场。
- 2) 仪器设备. GC: Agilent 6890N; MSD: Agilent 5973N; 毛细管柱: HP-5MS 5% Phenylmethyl Siloxane

收稿日期: 2009-08-24. 基金项目: 昆明理工大学校基金 (项目编号: KKZ3200926012).

第一作者简介: 付立卓 (1985-), 女, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 天然药物化学. E-mail: 2003315018@163.com

通讯作者简介: 李蓉涛 (1971-), 女, 教授, 主要研究方向: 天然药物化学. E-mail: rongtaoli99@yahoo.com.cn

(30 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m); HL - L - 50 - A 型超临界萃取仪。

3) 精油的制备. 采用水蒸气蒸馏 (SD) 及超临界萃取 (SFE - CO₂) 2 种方法收集精油, 然后用正己烷等体积萃取 3 次, 回收正己烷后用无水硫酸钠干燥. 得浅黄色油状液体, 气味芳香. 超临界萃取条件: 在压力为 30 兆帕, 45 $^{\circ}$ C 下动态萃取 2 h

4) 色谱条件. 东紫苏挥发油成分分析条件, GC 条件: 进样量 1 μ L, 分流比 10 : 1, 进样口温度 200 $^{\circ}$ C. 初始温度 35 $^{\circ}$ C, 保持 3 min, 以 3 $^{\circ}$ C/min 升温至 80 $^{\circ}$ C, 保持 10 min, 再以 3 $^{\circ}$ C/min 升温至 110 $^{\circ}$ C, 保持 3 min, 最后以 1.5 $^{\circ}$ C/min 升温至 160 $^{\circ}$ C 保持 3 min. MSD 条件: EI 电离源, 电离电能 70 eV, 扫描范围 50 ~ 500 amu. 野拔子挥发油成分分析条件, GC 条件: 进样量 1 μ L, 分流比 15 : 1, 进样口温度 200 $^{\circ}$ C. 初始温度 35 $^{\circ}$ C, 保持 3 min, 以 3 $^{\circ}$ C/min 升温至 80 $^{\circ}$ C, 保持 10 min, 再以 3 $^{\circ}$ C/min 升温至 160 $^{\circ}$ C, 保持 3 min. MSD 条件: EI 电离源, 电离电能 70 eV, 扫描范围 50 ~ 500 amu.

5) 数据处理. 样品经 GC - MS 分析, 所得各组峰峰的质谱数据运用计算机谱库 (NIST5.0) 进行检索, 并核对标准图谱, 最后对色谱峰用面积归一化法进行计算, 得出各组峰峰的百分含量.

2 结果与讨论

2.1 结果

按上述测试条件进行了 GC - MS 分析, 对每个色谱峰的化合物给出特定的 MS 峰, 经计算机贮存信号的检索及质谱图进行解析确定化合物, 并用峰面积归一法测定各成分相对百分含量, 东紫苏挥发油成分鉴定结果见表 1, 野拔子挥发油成分鉴定结果见表 2.

表 1 SD 与 SFE - CO₂ 萃取法提取东紫苏挥发油成分的结果

Tab 1 Analytical results of chemical constituents of volatile oil in *E. bodinieri* Vaniot by SD and SFE - CO₂

保留时间 /min	化合物名称 compounds	相对含量 /%	
		SD	SFE - CO ₂
9.574	- 蒎烯	0.468	
10.612	蒎烯	0.17	
11.13	3 - 侧柏烯 - 2 - 醇	0.232	
12.263	- 蒎烯	1.721	
14.408	1 - 辛烯 - 3 - 醇	0.9	
15.531	松油烯	0.628	
16.462	邻 - 异丙基苯	2.676	
16.955	桉素油	25.003	2.244
18.332	- 松油烯	0.833	
20.042	异松油烯	0.304	
20.943	1,3,4 - 三甲基 - 2 - 甲氧基苯	1.204	
21.329	(1,2,5) - 2 - 甲基 - 5 - (1 - 甲基乙基) 双环 [3.1.0] - 庚 - 2 - 醇		0.411
22.425	1,3,3 - 三甲基双环 [2.2.1] - 庚 - 2 - 醇	0.211	
22.812	龙脑烯醛	0.205	
23.887	(+) - Norinone	1.504	0.915
24.104	侧柏烯 - 4(10) - 烯 - 3 醇		2.991
24.39	反式 - 松香芹醇	4.449	
24.909	松香芹酮		0.719
25.751	桉酮	2.287	1.307
26.72	2 - 蒎醇	0.743	0.6
27.048	- 松油醇		1.221
27.615	(-) - 松油烯 - 4 - 醇	1.634	1.166
28.028	4 - 甲基 - 1 - (1 - 甲基乙基) - 3 - 环己烯 - 1 - 醇	3.393	
29.426	桃金娘烯醛	2.045	0.591

续表 1

保留时间 /min	化合物名称 compounds	相对含量 /%	
		SD	SFE - CO ₂
29.955	- 松油醇	2.109	
30.247	, , 4 - 三甲基苯甲醇	0.87	2.465
30.776	6,6 - 二甲基双环 [3.3.1] - 庚 - 2 - 烯 - 2 - 甲醇	3.087	3.08
31.576	(1S) - 4,6,6 - 三甲基双环 [3.1.1] - 庚 - 3 - 烯 - 2 -	0.964	1.205
33.318	顺 - 2 - 甲基 - 5 - (1 - 甲基乙基) - 2 环己烯 - 1 - 醇	1.207	1.427
33.44	1,3,3 - 三甲基 - 2 - 氧杂双环 [2.2.2] - 辛 - 6 - 醇		0.922
34.186	4 - (1 - 甲基乙基) - 苯甲醛	1.028	
34.668	(S) - 2 - 甲基 - 5 - (1 - 甲基乙基) - 2 - 环己烯 - 1 - 酮	1.088	0.631
35.15	(+) - 香芹酮		1.073
36.04	3 - 异丙基苯酚		1.164
36.781	紫苏醛	0.297	
37.22	1 - 环己烯 - 丁酮		1.019
37.406	L - (-) - 乙酸龙脑酯	0.764	
37.517	2 - 萹烯	0.402	
39.3	4 - (1 - 甲基乙基) - 苯甲醇	2.175	5.57
40.387	3,7 - 二甲基 - 2,6 - 辛二烯酸甲酯	0.879	
40.816	3 - 甲基 - 4 - 异丙基苯酚		2.303
41.547	4 - (1 - 甲基乙基) - 1,4 - 环己烯 - 1 - 甲醇	1.533	2.74
41.986	1 - 甲基 - 4 - (1 - 甲基乙基) - 1,3 - 环己烯	2.86	1.363
43.183	1 - 甲基 - 4 - (1 - 甲基乙基) - 1,2 - 环己醇		1.694
46.312	石竹烯	1.316	1.337
48.912	- 石竹烯	0.576	
49.373	(+) - 香橙烯	0.367	
51.052	[s - (E, E)] - 1 - 甲基 - 5 - 甲烯基 - 8 - (1 - 甲基乙基) - 1,6 - 环癸二烯	0.545	0.701
52.074	1,2,4 - 三乙酰丁三醇	1.446	1.602
52.238	- 榄香烯	0.534	1.26
52.746	- 依兰油烯	0.298	
53.699	(1,4a,8a) - 1,2,3,4,4a,5,6,8a - 八氢 - 7 - 甲基 - 4 - 亚甲基 - 1 - (1 - 甲基乙基) - 萘	0.29	
54.531	(1S - cis) - 1,2,3,5,6,8a - 六氢 - 4,7 - 二甲基 - 1 - (1 - 甲基乙基) - 萘	1.355	
56.183	(Z) - 香芹醇		1.519
58.894	氧化石竹烯	2.386	6.832
59.148	Spathulenol	1.98	3.357
59.429	蓝桉醇	0.996	1.821
59.959	veridiflorol	0.781	0.927
60.726	喇叭茶醇	3.48	5.762
60.906	3,4 - 二甲基 - 3 - 环己烯 - 1 - 甲醛,	0.668	0.985
63.3	10,10 - 二甲基 - 2,6 - 二甲基乙基双环 [7.2.0] 癸烷 - 5 - 醇	0.335	0.676
63.824	- 依兰醇	0.656	
64.211	1,2,3,4,4a,7,8,8a - 八氢 - 1,6 - 二甲基 - 4 - (1 - 甲基乙基) - 萘	0.344	1.18
65.005	(+) 氧化异香橙烯	0.679	2.072
66.12	6,10 - 二甲基 - 3 - (1 - 甲基乙基) - 1 - 环癸烷	0.382	0.945
66.493	2 - 甲基 - 1H - 咪唑 - 4 - 乙胺		2.33
66.636	(R) - 4 - (2,6,6 - 三甲基 - 2 - 环己烯) - 2 - 丁酮		1.604
67.16	1 - 羟基 - 1,7 - 二甲基 - 4 - 异丙基 - 2,7 - 环癸二烯		4.38
68.51	1 - 甲基 - 4 - (2 - 甲基过氧基) - 7 - 氧杂二环 [4.1.0] 庚烷		1.12

续表 1

保留时间 /min	化合物名称 compounds	相对含量 /%	
		SD	SFE - CO ₂
69.506	(E, E) - 6, 10, 14 - 甲基 - 5, 9, 13 - 十五碳三烯		1.556
70.867	7 - 乙酰基 - 2 - 羟基 - 2 - 甲基 - 5 - 异丙基双环 [4.3.0] 壬烷		4.771
71.492	氧化香树烯		1.185
73.838	(-) 氧化异香树烯		0.895
75.691	柏木烯醇		2.389
76.178	(-) - Spathulenol		1.296
77.481	植酮		1.394
总量		89.278	92.717

表 2 SD 与 SFE - CO₂ 萃取法提取野拔子挥发油成分的结果Tab 2 Analytical results of chemical constituents of volatile oil in *E. rugulosa* Hemsl by SD and SFE - CO₂

保留时间 /min	化合物名称 compounds	相对含量 /%	
		SD	SFE - CO ₂
10.32	异戊酸		0.51
14.599	双环戊基	1.542	
15.028	- 水芹烯	1.668	
15.372	(Z) - 2, 6 - 二甲基 - 1, 6 庚二烯	1.008	
15.637	松油烯	0.636	
16.193	对伞花烃	3.248	
16.288	- 水芹烯	3.482	
17.802	苯甲醇		0.521
18.84	(Z) - 氧化芳樟醇	2.652	2.438
19.746	(E) - 氧化芳樟醇	1.956	2.466
20.848	芳樟醇	8.557	3.478
21.313	去氢芳樟醇	8.788	1.031
22.129	(E) - 水合桉烯	2.504	1.357
23.559	- 松油烯	1.972	1.418
24.469	橙花醚	0.426	
26.344	环氧芳樟醇	0.481	2.108
26.589	4 - 松油醇	0.319	
27.112	(E) - 环氧芳樟醇	0.774	2.025
28.488	- 松油醇	2.482	0.416
29.394	香薷酮	1.919	0.896
30.172	薄荷醇	1.619	3.835
32.518	2 - 甲基 - 3 - 苯基 - 丙醛	0.394	
33.8	5 - 甲基 - 2 - 异丙基 - 3 - 环己烯 - 1 - 醇	5.562	4.042
34.975	水芹醛	1.788	0.594
36.818	2, 6 - 二甲基 - 1, 7 - 辛二烯 - 3, 6 - 二醇		4.118
37.289	去氢香薷酮	2.066	1.023
38.555	香芹酚	0.562	
39.333	(+) - 10 - (甲基乙基) - 3 - 萜烯	0.321	1.097
42.929	石竹烯	1.087	1.077
48.023	菖蒲烯	2.537	3.336

续表 2

保留时间 /min	化合物名称 compounds	相对含量 /%	
		SD	SFE - CO ₂
49.288	2,5,8 - 三甲基 - 1,2,3,4 - 四氢萘	1.693	2.632
50.782	Spathulenol	18.081	31.565
51.375	氧化石竹烯	0.355	
51.74	氧化律草烯	2.118	2.978
52.024	- 绿叶烯	1.256	2.278
52.84	10,10 - 二甲基 - 2,6 - 二甲烯基双环 [7.2.0] - 5 - 醇	1.314	1.656
53.053	10,10 - 二甲基 - 2,6 - 二甲烯基双环 [7.2.0] - 5 - 醇	2.649	5.343
53.9	氧化异香橙烯	2.301	4.285
54.419	卡达烯	2.352	0.727
54.642	氧化香橙烯		4.395
总量		90.168	89.360

2.2 讨论

1) 对东紫苏挥发油成分分析表明,SD法和 SFE - CO₂法 2种方法共鉴定了 77个组分,分别占全油含量的 89.278%和 92.717%,且 SD法得到的组分多于 SFE - CO₂法. SD法所得挥发油主要含有桉素油(25%);而 SFE - CO₂法所得精油各成分比较分散,主要成分为桉素油(2.244%)、氧化石竹烯(6.832%)、4 - (1 - 甲基乙基) - 苯甲醇(5.57%)等.

2) 对野拔子挥发油成分分析表明,SD法和 SFE - CO₂法 2种方法共鉴定了 41个组分,分别占全油含量的 90.168%和 89.360%,且 SD法得到的组分多于 SFE - CO₂法. 2种方法得到的挥发油主要成分均为 Spathulenol,分别占 18.081%和 31.565%.

3) 结果表明,2种植物挥发油成分主要为单萜和倍半萜,单萜集中在低沸点组分,主要的结构类型为薄荷醇型;倍半萜集中在高沸点组分,主要结构类型为萹烷型.

4) 2个种的挥发油成分及含量差异较大,这可能与其形态学特征有关,因为香薷属下又分穗花组、连苞组和香薷组 3个组,东紫苏属于连苞组,而野拔子属于穗花组. 除此之外,挥发油成分与采集地点、采集时间和提取方法等都有关系.

5) SD法和 SFE - CO₂法 2种方法对比,SD法所得组分均多于 SFE - CO₂法,且 SFE - CO₂法组分多集中于难挥发性成分,可能与 SFE - CO₂法在高压的条件下进行提取,对压力敏感的化合物发生了转化有关.

6) 野拔子中的主成分 spathulenol,对平喘、祛痰有较好的作用^[7],这与野拔子的疗效吻合,可能为其药理作用的主要物质基础.

每个民族具有不同历史文化、风俗习惯,长期以来各民族从周围环境中选择了其他的一些野生植物用作茶叶的代用品,东紫苏和野拔子就是传统的代用茶. 本实验通过气质联用技术,对 2种香薷属植物挥发油成分进行定性、定量分析,对香薷属植物深加工产业的研究开发奠定了基础,对充分利用这一宝贵药食两用资源具有重要意义.

致谢:感谢云南省玉溪市维和制药有限公司提供仪器设备,帮助相关数据的测定.

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志(66) [M]. 北京: 科学出版社, 1977: 336 - 339.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典(下册) [M]. 上海: 上海科技出版社, 1985: 2329 - 2330.
- [3] 江苏省植物研究所. 新华本草纲要 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988: 432 - 436.
- [4] 吴廷楷, 周永录. 四种香薷挥发油药理作用比较研究 [J]. 中药材, 1992, 15(8): 36 - 38.
- [5] 王文魁, 沈映君. 香薷散的药效学研究(): 对胃肠道的作用 [J]. 中兽医医药杂志, 1994, 19(4): 3 - 5.
- [6] 张忠华, 殷建忠. 唇形科香薷属植物化学成分药理作用及开发应用研究进展 [J]. 云南中医中药, 2008, 29(8): 48 - 50.
- [7] 顾佩兰. 牛尾蒿中有效成分 D - spathulenol 的提取和鉴定 [J]. 中草药, 1994(12): 633 - 644.