

石香薷挥发油成分分析

毛燕¹, 李祖光², 曹江林¹

(1. 浙江林学院理学院, 浙江 临安 311300; 2. 浙江工业大学 化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用水蒸气蒸馏和 GC-MS 联用技术, 对石香薷 *Mosla chinensis* 挥发性成分进行提取、分离和鉴定, 鉴定了 34 种成分, 含量最高的为百里香酚, 占 83.32%, 其次为 1-甲基-4-异丙烯苯, 占 6.14%, 乙酸百里酯占 2.32%。在 34 种成分中, 酚类占总量的 85%, 苯类占 7.32%, 烯类占 3.80%。图 1 表 1 参 12

关键词: 植物学; 石香薷; 挥发油; 提取; 气相色谱-质谱法

中图分类号: Q946; S753 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5692(2008)02-0262-04

Analysis of volatile oil composition of *Mosla chinensis*

MAO Yan¹, LI Zu-guang², CAO jiang-lin¹

(1. School of Sciences, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: With hydrodistillation and GC-MS, the volatile oil extracted from *Mosla chinensis* was separated and studied. Of 34 identified components, the most abundant component was thymol, accounting for 83.32%; p-cymene and acetylthymol accounted for 6.14% and 2.32% respectively. Of the 34 components, phenol compound accounted for 85% and benzene accounted for 7.32% and alkene accounted for 3.80%. [Ch, 1 fig, 1 tab, 12 ref.]

Key words: botany; *Mosla chinensis*; volatile oil; extract; GC-MS

香薷 *Mosla chinensis*, 别名细叶香薷、小香薷、野香薷、细叶七星剑、香芥、野荆芥、土香草、青香薷(石香薷的野生品种)、江香薷(石香薷的栽培品种)等, 是我国药典收载的正品香薷之一, 系唇形科 Labiatae 石芥宁属 *Mosla* 1 年生草本植物。主产于广西桂林和全县、广东、湖南长沙和湘潭、湖北孝感和黄冈等地。在我国长江以南地区广泛分布, 为重要的药用植物。石香薷具有解表、和中化湿、行水消肿的功能, 常用于治疗暑湿感冒、恶寒发热无汗、腹痛、吐泻和风湿关节痛等疾病。不仅如此, 石香薷还在轻化产品、畜禽饲料等方面具有良好的应用前景。目前, 一些学者已对其挥发油成分进行了研究报道^[1-5]。本文采用水蒸气蒸馏法提取石香薷挥发性成分, 并用气相色谱-质谱联用技术分析, 共检测出 34 种化合物, 为全面了解石香薷挥发性成分提供了一定的科学依据

1 实验部分

1.1 材料与仪器

石香薷购于浙江省江山市, 由浙江林学院植物学科鉴定; 其余试剂均为市售分析纯。仪器为 GC3800/MS Saturn 2000 气相色谱-质谱联用仪, 配有液体化学源(色谱级乙腈为化学源反应试剂), 美国 Varian 公司制造。

1.2 挥发油提取^[6]

将样品粉碎后, 置于圆底烧瓶中, 用直接法水蒸气蒸馏, 收集馏出液, 馏出液用氯化钠饱和后, 用乙醚萃取。萃取液用无水硫酸钠干燥后过滤, 用旋转蒸发器回收乙醚, 得淡黄色挥发油。该挥发油

收稿日期: 2007-04-09; 修回日期: 2007-11-22

作者简介: 毛燕, 副教授, 从事天然有机化合物的提取、分离和鉴定研究。E-mail: Maoyan@zjfc.edu.cn

具有特殊的香味。

1.3 GC-MS 分析

色谱条件: 色谱柱为 WCOT FUSED SILICA 30 m × 0.25 mm ID COATING CP-SIL 8 CB-LOW BLEED/MS DF = 0.25 μm, 载气为高纯氮气(99.999%), 氮气流速为 0.8 mL · min⁻¹, 1079 进样口温度为 250 °C, 起始柱温为 40 °C, 保持 5 min, 再以 3 °C · min⁻¹ 升温至 250 °C, 保持 5 min。

质谱条件: 电离源为 EI 或 CI (液体乙腈为化学源反应试剂), 离子源温度为 150 °C, 歧管温度为 40 °C, GC-MS 传输线温度为 250 °C, 质量扫描范围为 40 ~ 450 u, EI 电离能量为 70 eV。

1.4 定性和定量分析

首先以 EI 为电离源, 进行色谱-质谱联用分析, 采集所得到的质谱图利用 NIST 及 WILEY 等 2 个谱库串联检索; 然后用液体乙腈为化学源反应试剂进行色谱/质谱联用分析, 根据产生的准分子离子峰(m+1)进一步确定待测化合物的分子量。同时本文采用保留指数定性的方法来辅助质谱检索定性。保留指数定性是一种很有效的定性方法, 在使用保留指数定性分析时, 实验计算值和文献报道值会存在差异, 一般以 1% 作为检索的尺度。质谱检索与保留指数相结合的二维定性方法是一种可信度较高的定性方法。本文用于测量保留指数的正构烷烃系列标准样品有 C6-C18。

2 结果与分析

按上述实验条件对石香薷挥发油进行测定, 其总离子流色谱图如图 1 所示。

采用质谱检索与保留指数相结合的二维定性方法, 并结合本实验室建立的保留指数数据库和人工解析各峰相应的质谱图, 共鉴定出 34 种化合物, 定性结果及其峰面积相对含量见表 1。

由表 1 可知, 石香薷挥发油的成分主要为(相对含量): 百里香酚(83.32%) 1-甲基-4-异丙烯苯(6.14%), 乙酸百里酯(2.32%), α-愈创木烯(1.88%), 1-甲基-2-异丙烯苯(1.18%)。其中百里香酚、香荆芥酚等天然

活性成分, 具有较强的广谱抑菌作用, 对金黄色葡萄球菌、脑脂类双球菌和伤寒杆菌等有较强的抑制作用^[3]; 同时, 可以用作糕点、饮料和果冻等食品防腐剂, 也可作为空气清洁剂和消毒剂^[7]。另外, 金合欢烯、芳樟醇等挥发性成分, 也是一种良好的食品添加剂, 可作为罐头、饮料和奶制品等的添香剂, 还可作为畜禽饲料添加剂。同时也可以作为化妆品和洗涤香精的添加剂, 在医药、食品、香料工业、洗涤行业和畜禽饲料行业具有很大的开发利用价值^[8]。许多挥发油可直接供药用, 在临床上具有抗菌、消炎、止咳、平喘、祛痰、发汗、解表、镇痛、祛风、杀虫和消毒等功效。如桉叶油有抗菌消炎作用, 薄荷油用于祛风健胃, 许多挥发油具有宜人的香气, 可直接用于香料工业和化妆品工业^[9]。浙江临安市盛产竹子, 许多竹子中都含有挥发性成分, 如毛竹 *Phyllostachys pubescens* 是我国分布最广泛的竹种之一, 其叶挥发性物质的主要成分为醇、醛、酸和烯等化合物, 可直接作为食品添加剂的成分占挥发性物质总量的 54.33%^[10], 又如苦竹 *Pleiblastus amarus* 叶挥发性物质的主要成分为醇、酸、醛和酮类等化合物, 可直接作为香精的成分占挥发性物质总量的 65.67%^[6], 开发前景十分广阔。

石香薷挥发油分析结果与郑尚珍等^[11]和曾虹燕等^[5]报道的有差异。主要表现为: 一是检出的成分不同, 前者检出 58 余种成分, 后者检出 50 种成分。二是相同化合物的相对含量不相同, 前者百里香酚相对含量为 58.69%, 后者用 3 种不同方法提取的相对含量分别为 32.91%, 38.46%, 32.52%。而张良温等^[12]报道其相对含量最高的为香荆芥酚为 71.64%。

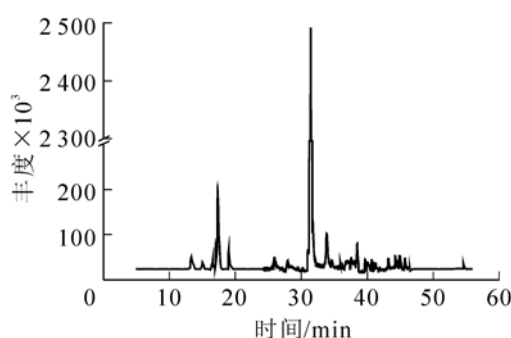


图 1 石香薷挥发性成分 GC-MS 的总离子流色谱图

Figure 1 GC-MS spectrum of volatile composition of *Mosla chinensis*

表1 石香薷挥发油成分

Table 1 Chemical constituents of volatile oil of *Mosla chinensis*

峰号	保留时间/min	化学成分	分子式	分子量	相对含量/%
1	13.38	苯甲醛 benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	106	0.76
2	15.07	冬青油烯 sabinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.26
3	16.63	月桂烯 myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.36
4	17.09	1-甲基-2-异丙烯苯 o-cymene	C ₁₀ H ₁₄	134	1.18
5	17.39	1-甲基-4-异丙烯苯 p-cymene	C ₁₀ H ₁₄	134	6.14
6	19.06	反式罗勒烯 trans-ocimene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.98
7	25.80	L-4-松油醇 L-4-terpinenol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.23
8	25.95	4-松油醇 4-terpinenol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.87
9	28.00	枯茗醛 cuminic aldehyde	C ₁₀ H ₁₂ O	148	0.23
10	31.47	百里香酚 thymol	C ₁₀ H ₁₄ O	150	83.32
11	31.86	香荆芥酚 isothymol	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.72
12	33.87	乙酸百里酯 acetylthymol	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	192	2.32
13	34.12	丁香香酚 eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	痕量
14	34.73	乙酸香荆酯 carvasryl acetate	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	192	痕量
15	36.79	α-古芹烯 α-gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	204	痕量
16	37.03	β-波旁烯 β-bourbonene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.23
17	37.63	β-芹子烯 β-selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.24
18	38.30	香叶醇乙酸酯 geranyl acetone	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194	痕量
19	38.54	α-愈创木烯 α-guaiene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.88
20	39.75	β-愈创木烯 β-guaiene	C ₁₅ H ₂₄	204	痕量
21	40.07	大香叶烯 D germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	204	痕量
22	40.23	α-姜烯 α-zingiberene	C ₁₅ H ₂₄	204	痕量
23	40.75	α-芹子烯 α-selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.11
24	40.93	反式, 反式-α-金合欢烯 trans, trans-α-farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	痕量
25	41.12	双环大香叶烯 bicyclgermacrene	C ₁₅ H ₂₄	204	痕量
26	41.39	α-木罗烯 α-murolene	C ₁₅ H ₂₄	204	痕量
27	43.64	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	痕量
28	44.29	α-绿叶烯 α-patchoulene	C ₁₅ H ₂₄	204	痕量
29	44.49	十七烷烃 n-heptadecane *	C ₁₇ H ₃₆	240	痕量
30	44.72	雪松醇 cedrenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.17
31	44.95	红没药醇 levomenol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	痕量
32	45.11	喇叭烯 (+)-ledene	C ₁₅ H ₂₄	204	痕量
33	45.97	τ-杜松醇 τ-cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	痕量
34	54.66	5, 9, 9-三甲基-螺 [3.5] 壬-5-烯-1-酮 5, 9, 9-trimethyl-spiro [3.5] non-5-en-1-one	C ₁₂ H ₁₈ O	178	痕量

说明: * 生物标记(biomarker); 痕量表示相对含量 < 0.01%。

三是采摘地点不同,其原因可能是不同地点、不同的时间采摘石香薷挥发性成分会有所不同。另外,样品放置时间的长短对成分的变化可能也会有影响。此外,其中所含有的少量十七烷烃是活体植物的标记化合物。

3 结论

作者采用水蒸气蒸馏技术提取石香薷挥发性成分,并用气相色谱-质谱联用技术分析,共检测出 34 种化合物,主要成分为百里香酚(83.32%),1-甲基-4-异丙烯苯(6.14%),乙酸百里酯(2.32%), α -愈创木烯(1.88%),1-甲基-2-异丙烯苯(1.18%)。该研究为全面了解石香薷挥发性成分,更好地开发石香薷资源提供了一定的科学依据。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中医大辞典: 下册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977: 609-610.
- [2] 郑虎占, 董泽宏, 余靖. 中药现代研究与应用: 第 4 卷[M]. 北京: 学苑出版社, 1998: 3 354-3 360.
- [3] 葛冰, 卢向阳, 易克, 等. 石香薷的研究概况[J]. 中药材, 2004, 27(4): 302-305.
- [4] 吴怡谷, 宋立人. 中华本草精华本: 下册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1998: 1 620-1 625.
- [5] 曾虹燕, 周朴华, 唐艳林. 石香薷挥发油提取的比较研究[J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(2): 135-137.
- [6] 王学利, 吕健全, 章一德. 苦竹叶挥发油成分的分析[J]. 浙江林学院学报, 2002, 19(4): 387-390.
- [7] 邵梦阳, 郭秀梅, 岳秋, 等. 中药空气消毒的实验的研究[J]. 中医研究, 1990, 3(3): 28-29.
- [8] 林文群, 刘小芬. 药用香料植物——石香薷[J]. 植物杂志, 2002(2): 26.
- [9] 曹华茹, 毛燕, 王学利. GC-MS 法测定六月霜的挥发油成分[J]. 浙江林学院学报, 2006, 23(5): 538-541.
- [10] 毛燕, 刘志坤. 毛竹叶挥发性成分的提取与 GC-MS 分析[J]. 福建林学院学报, 2001, 21(3): 265-267.
- [11] 郑尚珍, 郑敏燕, 戴荣, 等. 超临界流体 CO₂ 萃取法研究石香薷精油化学成分[J]. 西北师范大学学报, 2001, 37(2): 49-52.
- [12] 张良温, 石岳嵩, 张扬声, 等. 华茅苳(细叶香薷)挥发油主要成分的研究[J]. 中草药, 1990, 21(3): 42-43.