

山腊梅中挥发油成分分析

徐年军¹, 白海波², 严小军¹, 徐继林¹

(1. 宁波大学 海洋生物工程重点实验室, 浙江 宁波 315211; 2. 浙江中医学院, 浙江 杭州 310053)

摘要: 采用挥发油萃取器蒸馏法提取山腊梅 (*Chimonanthus nitens*) 叶的挥发油性成分, 经毛细管气相色谱 - 质谱联用仪 (GC - MS) 分析, 鉴定了其中的 72 个挥发性化合物。其挥发性组分主要是烯烃类、醇类物质, 其相对含量分别是 42.43% 和 39.60%。该法获得的相对含量最高的是脱氢香橙烯 (7.97%), 其次是 (-) 匙叶桉油烯醇 (7.25%), α -杜松醇 (7.08%), (+) 匙叶桉油烯醇 (6.19%), 其它含量较高的成分依次是: Δ -杜松烯 (4.80%), E-环氧金合欢烯 (4.36%), 石竹烯 (4.06%), 杉木醇 (3.75%), 十六烷酸 (3.66%), (-) 氧化石竹烯 (3.37%)。

关键词: 山腊梅; 挥发油; GC - MS

中图分类号: O657.63; Q959.747.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2006)01 - 0090 - 04

Analysis of Volatile Components in Essential Oil of *Chimonanthus nitens* by Capillary Gas Chromatography - Mass Spectrometry

XU Nian-jun¹, BAI Hai-bo², YAN Xiao-jun¹, XU Ji-lin¹

(1. Key laboratory of Marine Biotechnology, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Zhejiang College of Traditional Chinese Medicine, Hangzhou 310053, China)

Abstracts: The essential oil of *Chimonanthus nitens* was extracted by the volatile oil extractor, and analyzed by capillary gas chromatograph - mass spectrometry. Seventy two volatile components were identified and their relative contents were determined. It was found that the main volatile components were of alkenes (42.43%) and alcohols (39.60%), in which the predominant compounds were dehydroaromadendrene (7.97%), (-)-Spathulenol (7.25%), α -Cadinol (7.08%), (+)-Spathulenol (6.19%), Δ -Cadinene (4.80%), E-Farnesene epoxide (4.36%), Caryophyllene (4.06%), Tau Muurol (3.75%), n-Hexadecanoic acid (3.66%), and (-)-Caryophyllene oxide (3.37%).

Key words: *Chimonanthus nitens*; Essential oil; GC - MS

山腊梅 (*Chimonanthus nitens* Oliv.) 除了具有较大的观赏价值, 还具有较高的药用价值, 如中国药典记载山腊梅叶可用于防治感冒和流行性感 [1], 中药腊梅解毒汤能治疗单纯疱疹性角膜炎, 目前临床上已开发出了腊梅止咳露、山腊梅滴丸等产品。山腊梅具有浓郁的香味, 据报道山腊梅叶的精油成分不仅具有镇痛、镇咳、祛痰作用 [2], 还能明显减缓小鼠的体重增长、抑制食欲, 具有减肥功效 [3]。以山腊梅制作的黄金茶具有调节人体机能, 增强体质, 提高机体免疫力和延缓衰老的保健功能, 且可以预防感冒, 并对高血压、高血脂有一定疗效 [4]。关于山腊梅叶中挥发性成分目前未见系统报道, 为挖掘民间药物资源, 进一步开发利用山腊梅的药用保健价值, 对山腊梅的挥发性化学成分进行全面的分析十分必要。为此我们对其进行了挥发性组分的分析和抗氧化活性物质的分离, 本文报道前一部分工作。

1 实验部分

1.1 挥发油成分的提取

实验样品于 2003 年 8 月采于江西上饶市玉山县三清山, 经鉴定为腊梅属植物山腊梅 (*Chimonanthus nitens* Oliv.)。该样品色泽金黄, 香气浓郁, 用改进的挥发油萃取器提取山腊梅叶 (18 g) 的挥发性成分, 得到浅黄色油状液体, 香气扑鼻。挥发性组分提取率为 0.89%, 收集油性成分进行分析。

收稿日期: 2004 - 12 - 29; 修回日期: 2005 - 05 - 05

基金项目: 浙江省自然科学基金人才专项基金 (RC02059)

作者简介: 徐年军 (1973 -), 男, 湖北赤壁人, 副研究员, 博士, Tel: 0574 - 87600458, E-mail: xunianjun@nbu.edu.cn

1.2 GC - MS分析条件

仪器：QP2010气相色谱 - 质谱分析仪，带 AOC-20 自动进样器 (日本 SHIMADZU 公司)；30 m × 0.25 mm × 0.25 μm SPB 色谱柱 (美国 SUPELCO 公司)。

GC 条件：进样口温度 250 °C，载气为 99.999% 的高纯氮，总流量为 45.1 mL/min，柱流速为 0.85 mL/min，柱前压为 50 kPa，进样量为 1 μL，分流比为 48.3 : 1。程序升温：柱起始温度 80 °C，保持 3.5 min，以 20 °C/min 的速率升至 160 °C，再以 5 °C/min 的速率升至 260 °C，保持 5 min。然后再以 20 °C/min 的速率升至 280 °C，保持 10 min。

MS 条件：用电子轰击 (EI) 源分析，电子能量为 70 eV，离子源温度为 200 °C，接口温度为 280 °C，选取全扫描 (SCAN) 模式时，质量扫描范围为 50~600 u。

1.3 数据处理及质谱检索

样品经 GC - MS 分析，各分离组分采用美国国家标准局 NIST27、NIST147 及 WLEY7 谱库检索定性，采用色谱峰面积归一法进行相对定量。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

用毛细管气相色谱法对山腊梅的挥发油成分进行了分析，共分离出 95 个组分，经 GC - MS 检测，结合查询有关资料，经过质谱解析确定组分的结构，最终鉴定了 72 个组分，占挥发性成分的 81.95%。表 1 列出了鉴定化合物的相关信息，其中用黑体标出的成分与标准品进行了对比确认。

表 1 山腊梅中挥发油成分分析

Table 1 Volatile components in the essential oil of the leaves of *Chimonanthus nitens*

No	t/min	Formula	M _r	Compound	Relative content Match quality	
					/%	/%
1	3.654	C ₈ H ₁₀	106	1,4-Dimethyl benzene (1,4-二甲基苯)	0.84	95
2	4.370	C ₁₀ H ₁₆	136	α-Pinene (α-蒎烯)	0.11	97
3	4.562	C ₁₀ H ₁₆	136	β-Camphene (β-蒎烯)	0.10	96
4	4.926	C ₁₀ H ₁₆	136	2-β-Pinene (2-β-蒎烯)	0.02	91
5	5.030	C ₉ H ₁₆	124	1,2,4,4-Tetramethylcyclopentene (1,2,4,4-四甲基环戊烯)	0.04	84
6	5.467	C ₁₀ H ₁₄	134	1-Methyl-4-(1-methylethyl)-benzene (1-甲基-4-异丙基苯)	0.02	84
7	5.577	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1,8-Cineole (1,8-桉叶素)	0.07	95
8	6.057	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	cis-Linalol oxide (顺式氧化芳樟醇)	0.02	85
9	6.230	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	trans-Linalol oxide (反式氧化芳樟醇)	0.02	89
10	6.357	C ₁₀ H ₁₈ O	154	Linalol (芳樟醇)	0.06	86
11	6.797	C ₁₀ H ₁₆ O	152	(1S)-(-)-Camphor ((1S)-(-)-樟脑)	0.07	97
12	7.327	C ₁₀ H ₁₈ O	154	Terpineol (松油醇)	0.27	98
13	7.437	C ₁₀ H ₁₈ O	154	Isoborneol (异龙脑)	0.01	82
14	7.661	C ₁₀ H ₁₈ O	154	Borneol (龙脑)	0.01	84
15	8.261	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	iso-Bornyl acetate (乙酸异冰片酯)	0.65	97
16	8.879	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	α-Terpinenyl acetate (α-乙酸松油脂)	0.07	94
17	9.063	C ₁₅ H ₂₄	204	α-Cubebene (α-毕澄茄油烯)	0.12	96
18	9.318	C ₁₅ H ₂₄	204	Ylangene (衣兰烯)	0.04	93
19	9.366	C ₁₅ H ₂₄	204	α-Copaene (α-玳玳烯)	0.40	95
20	9.477	C ₁₅ H ₂₄	204	β-Elemene (β-榄香烯)	0.28	96
21	9.718	C ₁₅ H ₂₄	204	α-Bergamotene (α-佛手柑油烯)	0.23	93
22	9.804	C ₁₅ H ₂₄	204	α-Santalene (α-檀香烯)	0.04	96
23	9.849	C ₁₅ H ₂₄	204	Caryophyllene (石竹烯)	4.06	97
24	9.935	C ₁₅ H ₂₄	204	β-Cubebene (β-毕澄茄油烯)	0.10	91
25	10.051	C ₁₅ H ₂₆ O	222	Farnesol (金合欢醇)	0.56	91
26	10.216	C ₁₅ H ₂₄	204	α-Humulene (α-葎草烯)	1.22	97
27	10.298	C ₁₅ H ₂₄	204	α-Aromadendrene (α-香橙烯)	0.13	92
28	10.412	C ₁₅ H ₂₄	204	1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-naphthalene (1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(异丙基)萘)	0.62	94
29	10.503	C ₁₅ H ₂₄	204	D-Gemacrene (大根香叶烯 D)	1.04	90

(续表 1)

No	t/min	Formula	M _r	Compound	Relative content Match quality	
					/%	/%
30	10.580	C ₁₅ H ₂₄	204	(+) β-Selinene((+) β 芹子烯)	0.40	91
31	10.686	C ₁₅ H ₂₄	204	1,2,4a,5,6,8a-Hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene(1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(异丙基)萘)	1.62	92
32	10.862	C ₁₅ H ₂₄	204	γ-Muurolene(γ-衣兰油烯)	1.15	95
33	10.950	C ₁₅ H ₂₄	204	δ-Cadinene(δ杜松烯)	4.80	95
34	11.081	C ₁₅ H ₂₄	204	1,2,3,4,4a,7-Hexahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene(1,2,3,4,4a,7-六氢-1,6-二甲基-4-(异丙基)萘)	0.29	87
35	11.146	C ₁₅ H ₂₂	202	8-Isopropyl-2,5-dimethyl-1,2,8,8a-tetrahydronaphthalene(8-异丙基-2,5-二甲基-1,2,8,8a-四氢萘)	1.53	83
36	11.215	C ₁₅ H ₂₆ O	222	Elemol(橄榄醇)	0.71	96
37	11.264	C ₁₅ H ₂₄ O	220	iso-Aromadendrene oxide(异氧化香橙烯)	0.52	84
38	11.337	C ₁₅ H ₂₆ O	222	(+/-)-trans-Neolidol((+/-)-trans-橙花叔醇)	1.28	93
39	11.642	C ₁₅ H ₂₄ O	220	Isospathulenol(异匙叶桉油烯醇)	1.89	93
40	11.724	C ₁₅ H ₂₄ O	220	(-)-Caryophyllene oxide((-)氧化石竹烯)	3.37	97
41	11.838	C ₁₅ H ₂₄	204	(E)-Farnesene((E)金合欢烯)	0.45	82
42	11.894	C ₁₅ H ₂₄	204	β-Bisabolene(β甜没药烯)	0.52	83
43	11.966	C ₁₅ H ₂₄ O	220	β-Oplonenone(β腊梅酮)	0.83	81
44	12.045	C ₁₅ H ₂₄ O	220	1,5,5,8-Tetramethyl-12-oxabicyclo[9,1,0]dodeca-3,7-diene(1,5,5,8-四甲基-12-氧二环[9,1,0]十二-3,7-二烯)	1.59	91
45	12.102	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228	3,8-Dimethyl-5-(1-methylethyl)-1,2-naphthalenedione(3,8-二甲基-5-(1-甲基乙基)-1,2-萘二酮)	0.25	83
46	12.241	C ₁₅ H ₂₄ O	220	6-Isopropenyl-4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalen-2-ol(6-异丙烯基-4,8a-二甲基-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢萘-2-醇)	0.68	79
47	12.307	C ₁₅ H ₂₄	204	α-Cedrene(α雪松烯)	0.72	81
48	12.366	C ₁₅ H ₂₄	204	β-Guaiene(β愈创烯)	1.28	83
49	12.460	C ₁₅ H ₂₆ O	222	Tau Muurolol(杉木醇)	3.75	93
50	12.633	C ₁₅ H ₂₆ O	222	α-Cadinol(α杜松醇)	7.08	91
51	12.855	C ₁₅ H ₁₈	198	1,6-Dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene(1,6-二甲基-4-(异丙基)萘)	2.47	87
52	13.136	C ₁₅ H ₂₂	202	8,9-Dehydro-cycloisolongifolene(8,9-脱氢环异长叶烯)	2.38	82
53	13.381	C ₁₅ H ₂₂	220	β-Ibnol(β紫罗兰醇)	2.20	79
54	13.688	C ₁₁ H ₂₀ O	168	α-2,6,6-Tetramethyl-1-cyclohexene-1-methanol(α-2,6,6-四甲基-1-环己烯-1-甲醇)	1.86	80
55	13.944	C ₁₅ H ₂₄	204	α-Humulene(α葎草烯)	0.77	82
56	14.136	C ₁₅ H ₂₂	202	9,10-Dehydroisolongifolene(9,10-脱氢环异长叶烯)	1.73	83
57	14.396	C ₁₅ H ₂₄	204	1,2,3,3a,4,5,6,7-Octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-azulene(1,2,3,3a,4,5,6,7-八氢-1,4-二甲基-7-(异丙烯基)天蓝烃)	0.99	87
58	14.565	C ₁₅ H ₂₄ O	220	E-Farnesene epoxide(E-环氧金合欢烯)	4.36	82
59	14.772	C ₁₅ H ₂₂	202	Dehydroaromadendrene(脱氢香橙烯)	7.97	80
60	14.884	C ₁₅ H ₂₆ O	222	cis-Neolidol(顺式橙花叔醇)	1.70	80
61	14.978	C ₁₅ H ₂₄	204	1,5,9,9-Tetramethyl-1,4,7-cycloundecatriene(1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯)	1.69	80
62	15.033	C ₁₅ H ₂₄ O	220	(-)-β-Caryophyllene epoxide((-)β环氧化石竹烯)	0.29	87
63	15.151	C ₁₅ H ₂₄ O	220	Santalol(檀香醇)	2.33	81
64	15.410	C ₁₅ H ₂₄ O	220	(+)-Ledene oxide-(I)((+)喇叭烯过氧化物)	1.06	79
65	15.468	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	Isobutyl phthalate(邻苯二甲酸异丁酯)	0.59	93
66	15.499	C ₁₈ H ₃₆ O	268	6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone(6,10,14-四甲基-2-十五烷酮)	0.82	86
67	16.583	C ₁₅ H ₂₄ O	220	(-)-Spa thulenol((-)匙叶桉油烯醇)	7.25	81
68	16.755	C ₁₅ H ₂₄ O	220	(+)-Spa thulenol((+)匙叶桉油烯醇)	6.19	80
69	16.966	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	Butyl phthalate(邻苯二甲酸丁酯)	1.34	85
70	17.425	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	n-Hexadecanoic acid(十六烷酸)	3.66	94
71	20.292	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278	Linolenic acid(亚麻酸)	2.43	92
72	21.012	C ₂₀ H ₄₀ O	296	Phytol(植醇)	1.37	96

2.2 讨 论

(1) 本研究中山腊梅挥发性组分主要是烯烃类和醇类物质，其中烯烃类最多，有 33 种，占 42.43%；其次是醇类物质，18 种，相对含量为 39.60%。其它物质中酮类占 1.89%，酯类占 2.65%，有机酸占 3.80%。相对含量最高的是脱氢香橙烯 (7.97%)，其次是 (-) 匙叶桉油烯醇 (7.25%)，α 杜松醇 (7.08%)，(+) 匙叶桉油烯醇 (6.19%)，其它含量较高的成分依次是：△杜松烯 (4.80%)，E-环氧金合欢烯 (4.36%)，石竹烯 (4.06%)，杉木醇 (3.75%)，十六烷酸 (3.66%)，(-) 氧化石竹

烯 (3.37%)。

(2) 挥发性成分的完全提取是对样品进行准确检测的关键, 本研究比较了改进的挥发油萃取器和常规水蒸气蒸馏法, 结果发现用改进的挥发油萃取器提取法不但比常规水蒸气蒸馏法的得率高, 前者对挥发性较低的组分提取效果更好。如在相同条件下, 使用常规水蒸气蒸馏法得到的山腊梅的主要成分依次为: α -杜松醇 (7.11%)、脱氢香橙烯 (5.87%)、 Δ -杜松烯 (4.33%)、E-环氧金合欢烯 (4.32%)、(-)-匙叶桉油烯醇 (3.97%)、杉木醇 (3.68%)、(+)-匙叶桉油烯醇 (3.64%)、(-)-氧化石竹烯 (3.57%)、石竹烯 (3.34%)。而十六烷酸含量仅占 1.05%, 未检测到亚麻酸和植醇。可见改进的挥发油萃取法对挥发性较低的组分具有很好的提取效果。

(3) 刘力等^[5]利用气相色谱法分析了腊梅属 (*Chimonanthus* Lindl.) 和夏腊梅属 (*Calycanthus* Linn.) 的 7 种腊梅科树种的叶子中精油成分, 结果从山腊梅 (*C. nitens*) 中检测到 7 种成分: α -蒎烯、 β -蒎烯、蒎烯、1,8-桉叶素、樟脑、龙脑、异龙脑, 其相对百分含量依次是 6.51%, 6.94%, 7.93%, 26.20%, 13.25%, 0.89%, 9.83%。本研究检测到了这 7 个化合物, 但含量均比较低, 其可能原因是本研究使用的挥发油萃取器的提取效率较高, 提取充分, 因而这些化合物的相对含量较低。

(4) 中药大词典记载了腊梅 [*C. praecox* (L.) Link.] 的花香中挥发油主要含 1,8-桉叶素、龙脑、芳樟醇、金合欢醇、松油醇、桉叶素、苯甲醇、乙酸苄酯等^[6]。本研究结果显示山腊梅的叶中含有其前 5 种成分, 未检测到的后 3 种成分可能是腊梅花特有的香气成分, 也可能是不同物种所造成的。

(5) 本研究中山腊梅的主要成分是烯烃类, 其中以萜类居多, 萜类化合物通常具有提神、抗菌消炎和镇痛等作用。如石竹烯、香橙烯等对皮肤炎症及消化系统溃疡有较好的疗效, 石竹烯、大根香叶烯等都广泛用于香料、食品工业、药物合成中间体, 香橙烯、杜松烯等不仅是常用的香料源, 还具有杀菌作用。挥发性醇类化合物一般具有令人兴奋的、调和性的气味, 而且具有抗腐败、抗滤过性病毒等特性, 如芳樟醇、香叶醇和橙花叔醇都具有玫瑰花香, 雪松醇具有柏木香气。它们都属高级烯醇类成分, 具有愉快持久的香气。杜松醇在促进人体荷尔蒙分泌、提高甲状腺的渗透等方面起着重要作用。而山腊梅叶中含有的大量桉叶油成分, 如 1,8-桉叶素、异匙叶桉油烯醇、(-)-匙叶桉油烯醇、(+)-匙叶桉油烯醇等, 不仅是重要的香料物质、食品添加剂, 还具有杀菌、祛痰、治疗哮喘等作用, 与黄金茶的功效吻合。

参考文献:

- [1] Pharmacopoeia Commission of the Ministry of Health of the People's Republic of China. Chinese Pharmacopoeia, Part I [M]. Beijing: People's Medical Publishing House (卫生部药典委员会. 中国药典, 一部 [M]. 北京: 人民卫生出版社), 1977, 50, suppl 16.
- [2] LI Xiaoyu, HE Ming, LI Ping, et al. [J]. Chinese Journal of Traditional Medical Science and Technology (李晓宇, 何明, 李萍, 等. [J]. 中国中医药科技), 1997, 4(6): 366.
- [3] CHEN Luying, LU Xijun. [J]. Haixia Medicine (陈鹭颖, 刘锡钧. [J]. 海峡药学), 2002, 14(5): 30 - 33.
- [4] LI Ping, HE Ming, TU Changqing, et al. [J]. Chinese Journal of Traditional Medical Science and Technology (李萍, 何明, 涂长青, 等. [J]. 中国中医药科技), 1996, 3(1): 19 - 20.
- [5] LU Li, ZHANG Ruohui, LU Hong'e, et al. [J]. Acta Phytotaxonomica Sinica (刘力, 张若蕙, 刘洪谔, 等. [J]. 植物分类学报), 1995, 33(2): 171 - 174.
- [6] Jiangsu New Medical College. A Dictionary of Chinese Traditional Medicines, 3rd volume [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishing House (江苏新医学院. 中药大词典, 下册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社), 1977. 2552.