

GC-MS法分析康定鼠尾草花挥发油中的化学成分

毕 森^{1,2}, 皮 立¹, 胡凤祖^{*1}, 董 琦¹

(1. 中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 用水蒸气蒸馏法从康定鼠尾草花中提取挥发油, 并用气相色谱 / 质谱联用技术 (GC-MS) 对挥发油的化学成分进行分离鉴定, 用气相色谱峰面积归一化法确定各组分的相对含量, 结果从康定鼠尾草花挥发油中鉴定出 89 种化合物, 占总挥发油量的 95% 以上, 其中主要成分是二苯胺 (21.528%)、芳樟醇 (9.873%)、2-丙酮基-3-萜烯 (7.533%)、1,3,3-三甲基-2-丁酮-环己二烯 (5.088%)。本文通过对康定鼠尾草花挥发油化学成分的研究, 为鼠尾草资源的进一步开发利用提供实验依据。

关键词: 康定鼠尾草; 气相 质谱; 花挥发油

康定鼠尾草 (*Salvia prattii* Hemsl) 属唇形科 (Labiatae) 鼠尾草属 (*Salvia* Linn) 植物。鼠尾草属植物是中药界熟知的药用植物, 其挥发油成分多具有抗菌、抗病毒、抗氧化的作用。该属植物全世界约 1 000 余种, 我国有 100 余种, 分布于全国各地^[1]。康定鼠尾草为其中一种, 分布于青海玉树、称多、久治等地, 生于山坡草地、岩石缝等, 海拔 3550 ~ 5000 米^[2]。《本草纲目》、《唐新修本草》等书中记载, 鼠尾草: 苦、微寒、无毒, 主治鼠痿寒热, 下痢脓血不止。有鼠尾草化学成分的报道不多^[3-4], 其康定鼠尾草花挥发油化学成分还未见报道。在此笔者采用水蒸气蒸馏法提取出花挥发油, 并对其化学成分进行 GC-MS 联用分析, 为康定鼠尾草进一步开发利用提供依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料及试剂 样品为康定鼠尾草花, 2009 年 7 月下旬采集于青海玉树地区, 经我所陈世龙研究员鉴定为康定鼠尾草花。乙醚 (天津百世化工有限公司)、无水硫酸钠 (天津百世化工有限公司) 均为分析纯。

1.1.2 实验仪器 Agilent 7890A / 5975 MS 型气相色谱 质谱联用仪 (GC-MS) (美国安捷伦公司); 色谱柱为 DB-5 石英毛细管柱 (0.25 mm × 30 m,

0.25 μm)。

1.2 方法

1.2.1 挥发油的提取 称取康定鼠尾草花 100.0 g, 置入 1 000 mL 烧瓶中, 加水浸泡过夜, 水蒸气蒸馏 4 h, 蒸出液按 1:1 体积比用乙醚萃取 3 次, 合并萃取液, 用无水硫酸钠干燥后过滤, 蒸馏回收乙醚, 得有芳香气味的淡黄色油状液体 0.42 g, 密封待用, 精油得率为 0.42%。

1.2.2 仪器分析条件 气相色谱: 载气为氦气 (99.999%), 恒流模式流量 1.0 mL/min。气化室温度 250, 程序升温, 柱起始温度 50 (保持 3 min), 以 6 /min 的速率程序升温至 280 (保持 50 min), 分流比 20:1, 溶剂为乙醚, 进样量为 1.0 μL, 进样温度 250。

质谱: E 离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230.0, 四级杆温度 150, 接口温度 280。质量扫描范围 30 ~ 550 amu, 全扫描方式, NIST05 质谱库。

2 结果与分析

按照上述色谱 质谱条件对提取的挥发油进行分析, 各组分得到较理想的分离, 共分离出 92 个峰, 其总离子流图见图 1。各色谱峰相应的质谱图经 NIST05 谱库检索及人工解析, 并查对文献^[5], 确定了其中的 89 种化合物, 用峰面积归一化法计

算出各成分的相对百分含量,所鉴定成分占挥发油总量的 95 %以上,结果见表 1。

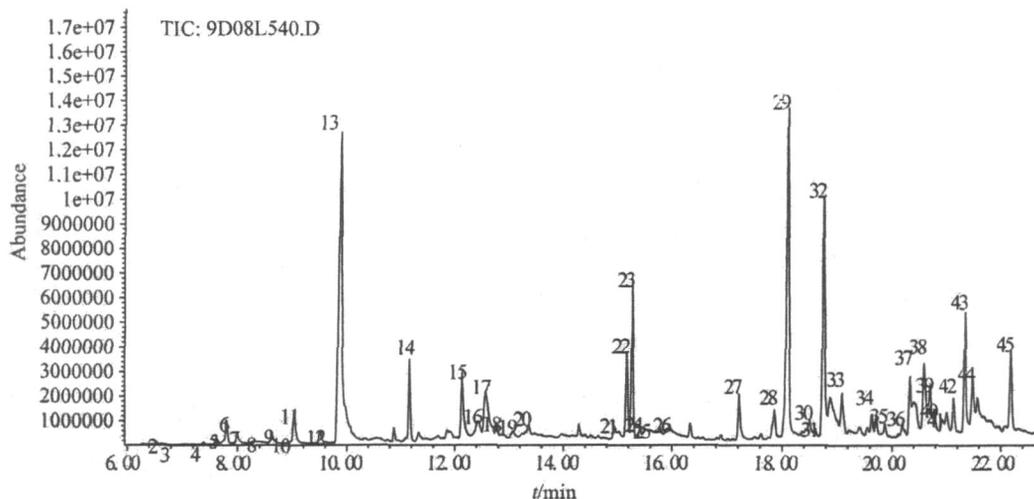


图 1 康定鼠尾草花挥发油成分 GC-MS总离子流图

表 1 康定鼠尾草花挥发油的化学成分 GC-MS分析结果

峰号	分子式	分子量	化合物名称	R. T. (min)	含量 w / %
1	C ₆ H ₁₀ O	98	Cyclohexanone 环己酮	4.032	0.062
2	C ₈ H ₁₄ O	126	5-Hepten-2-one, 6-methyl- 6-甲基庚烯(5)-2酮	6.532	0.044
3	C ₁₀ H ₁₈	138	Myrcene 香叶烯	6.636	0.022
4	C ₁₀ H ₁₆	136	Carene 薷烯	7.194	0.014
5	C ₁₀ H ₁₄	134	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)- 1-甲基-4-异丙基苯	7.625	0.146
6	C ₁₀ H ₁₈ O	154	Eucalyptol 桉树脑	7.799	0.431
7	C ₁₀ H ₁₆	136	Ocimene 罗勒烯	7.994	0.250
8	C ₈ H ₈ O	120	Benzeneacetaldehyde 苯乙醛	8.308	0.075
9	C ₁₀ H ₁₆	136	-Terpene 萜品烯	8.628	0.237
10	C ₁₀ H ₁₈ O	154	cis- -Terpineol 顺式-松油醇	8.955	0.037
11	C ₁₀ H ₁₆ O	152	Trans-Linalool 反式-芳樟醇	9.032	0.726
12	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	Cis-Linalool oxide 顺式-氧化芳樟醇	9.498	0.272
13	C ₁₀ H ₁₈ O	154	Linalool 芳樟醇	9.895	9.873
14	C ₁₀ H ₁₆ O	152	Camphor 樟脑	11.163	1.445
15	C ₁₀ H ₁₈ O	154	Menthenol 孟烯醇	12.138	1.473
16	C ₁₀ H ₁₄ O	150	De-tetrahydro-terpinol 脱四氢-松油醇	12.43	0.496
17	C ₁₀ H ₁₈ O	154	-Terpineol 松油醇	12.569	1.536

续表 1

峰号	分子式	分子量	化合物名称	R. T. (min)	含量 w / %
18	C ₁₀ H ₁₄ O	150	Safranal 藏红花醛	12.771	0.182
19	C ₁₀ H ₁₆ O	152	2,6-dimethyl-3,5,7-octatriene-2-ol 2,6-二甲基-3,5,7-辛三烯-2-醇	13.064	0.216
20	C ₁₀ H ₁₆ O	152	Dihydro-Safranal 二氢藏红花醛	13.363	0.258
21	C ₁₀ H ₁₆ O	152	1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 4-(1-methylethyl)- 4-异丙基-1-甲酰基环己烯	14.944	0.305
22	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	Bomyl acetate 乙酸龙脑酯	15.174	1.531
23	C ₁₃ H ₂₂ O	194	1,3,7,7-tetramethyl-hexahydro-benzopyran 1,3,7,7-四甲基六氢化苯并吡喃	15.278	2.813
24	C ₁₃ H ₂₂ O	194	2,5,8,8-tetramethyl-hexahydro-benzopyran 2,5,8,8-四甲基六氢化苯并吡喃	15.411	0.199
25	C ₁₁ H ₁₀	142	1-methyl-Naphthalene 甲基萘	15.55	0.491
26	C ₁₁ H ₁₀	142	2-methyl-Naphthalene 甲基萘	15.926	0.428
27	C ₁₀ H ₁₈ O	154	6,8-Nonadien-2-one, 6-methyl-5-(1-methylethylidene) 薰衣草棉三烯-2-酮	17.221	0.913
28	C ₁₅ H ₂₄	204	Bourbonene 旁波烯	17.862	0.779
29	C ₁₃ H ₂₀ O	192	2-acetylmethyl-3-Carene 2-丙酮基-3-薹烯	18.119	7.533
30	C ₁₅ H ₂₄	204	Ledene 喇叭烯	18.502	0.347
31	C ₁₃ H ₂₀ O	192	Damascone 大马酮	18.6	0.270
32	C ₁₃ H ₂₀ O	192	1,3,3-trimethyl-2-butanone-cyclohexadiene 1,3,3-三甲基-2-丁酮环己二烯	18.76	5.088
33	C ₁₅ H ₂₄	204	1-Elmene 橄香烯	19.094	1.196
34	C ₁₅ H ₂₄	204	1-Caryophyllene 石竹烯	19.63	0.529
35	C ₁₅ H ₂₄	204	Isolledene 异喇叭烯	19.874	0.329
36	C ₁₅ H ₂₄	204	Cadindiene 杜松二烯	20.195	0.395
37	C ₁₅ H ₂₄	204	1,6-cyclodecadiene, 2-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl) 1-甲基-5-甲撑-8-异丙基环癸二烯	20.334	1.298
38	C ₁₅ H ₂₄	204	Bergamotene 香柠檬烯	20.591	1.906
39	C ₁₅ H ₂₄	204	1,5-cyclodecadiene, 1,5-dimethyl-8-(1-methylethylidene)- 1-甲基-5-甲撑-8-异丙基环癸二烯	20.703	1.118
40	C ₁₅ H ₂₄	204	Cadindiene 杜松二烯	20.779	0.535
41	C ₁₅ H ₂₄	204	1-Farnesene 法呢烯	20.926	0.516
42	C ₁₅ H ₂₄	204	Cadindiene 杜松二烯	21.135	0.761
43	C ₁₅ H ₂₄	204	Cadindiene 杜松二烯	21.344	2.380
44			Unkonwn 未知物	21.483	1.094
45	C ₁₅ H ₂₄	204	iso-Elmene 异橄香烯	22.186	1.568

续表 1

峰号	分子式	分子量	化合物名称	R. T. (min)	含量 w / %
46	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1-hydroxy-1, 7-dimethyl-4-isopropyl-2, 7-cyclodecadiene 西柏二烯醇	22. 708	0. 410
47	C ₁₅ H ₂₄ O	220	Spathulenol 斯巴醇	22. 813	2. 044
48	C ₁₅ H ₂₂ O	218	3, 7-cyclodecadiene-1-one, 3, 7-dimethyl-10-(1-methylethylidene) 西柏三烯酮	23. 293	0. 455
49	C ₁₂ H ₁₁ N	169	Diphenylamine 二苯胺	23. 802	21. 528
50	C ₁₅ H ₂₆ O	222	α-Cadinol 杜松醇	24. 575	2. 118
51	C ₁₅ H ₂₂ O	218	3, 7-cyclodecadiene-1-one, 3, 7-dimethyl-10-(1-methylethylidene) 西柏三烯酮	24. 777	0. 956
52	C ₁₅ H ₂₆ O	222	Bicyclosesquiterpanone 二环倍半萜酮	24. 909	0. 503
53	C ₁₅ H ₂₂ O	218	3, 7-cyclodecadiene-1-one, 3, 7-dimethyl-10-(1-methylethylidene) 西柏三烯酮	25. 396	1. 436
54	C ₁₅ H ₂₂	202	Tetrahydro-Cadalene 四氢呋啉烯	27. 639	1. 865
55	C ₁₆ H ₂₄ O ₂	248	p-Toluylic acid, 2-ethylhexyl ester 4-甲基苯甲酸异辛酯	28. 23	0. 668
56	C ₁₈ H ₃₆ O	268	Nor-Pristan-2-one 降姥蛟-2酮	28. 419	1. 027
57			Unknown 未知物	28. 565	1. 618
58	C ₁₉ H ₄₀	268	Nonadecane 正十九烷	29. 498	0. 311
59	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	n-Hexadecanoic acid 棕榈酸	30. 932	1. 363
60	C ₂₀ H ₄₂	282	Eicosane 正二十烷	31. 448	0. 293
61	C ₂₀ H ₃₀	270	Abietin 松香亭	32. 701	0. 252
62	C ₂₁ H ₄₄	296	Heneicosane 正二十一烷	33. 314	0. 167
63	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	9, 12-Octadecadienoic acid 亚油酸	34. 073	0. 244
64	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278	9, 12, 15-Octadecatrienoic acid 亚麻酸	34. 198	0. 455
65	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	222	Globulol 蓝桉醇	34. 435	1. 228
66	C ₂₂ H ₄₆	310	Docosane 正二十二烷	35. 111	0. 154
67	C ₂₃ H ₄₈	324	iso-Tricosane 异二十三烷	36. 19	0. 392
68	C ₂₃ H ₄₈	324	Tricosane 正二十三烷	36. 824	0. 338
69	C ₂₄ H ₅₀	338	Iso-Tetracosane 异二十四烷	38. 035	0. 571
70	C ₂₄ H ₅₀	338	Tetracosane 正二十四烷	38. 481	0. 302
71	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370	Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester 己二酸二异辛酯	38. 502	0. 777
72			Unknown 未知物	39. 142	2. 037
73	C ₂₅ H ₅₂	352	iso-Pentacosane 异二十五烷	39. 484	0. 550
74	C ₂₅ H ₅₂	352	Pentacosane 正二十五烷	40. 069	0. 629
75	C ₂₆ H ₅₄	366	iso-Hexacosane 异二十六烷	41. 19	0. 550
76	C ₂₆ H ₅₄	366	Hexacosane 正二十六烷	41. 601	0. 135
77	C ₂₇ H ₅₆	380	iso-Heptacosane 异二十七烷	42. 527	0. 212

续表 1

峰号	分子式	分子量	化合物名称	R. T. (min)	含量 w / %
78	C ₂₇ H ₅₆	380	Hep taco sane 正二十七烷	43. 077	0. 567
79	C ₂₈ H ₅₈	394	iso- Octaco sane 异二十八烷	44. 128	0. 188
80	C ₂₈ H ₅₈	394	Octaco sane 正二十八烷	44. 497	0. 106
81	C ₃₀ H ₅₀	410	Squalene 鲛鲨烯	44. 929	0. 160
82	C ₂₉ H ₆₀	408	iso- Nonaco sane 异二十九烷	45. 375	0. 101
83	C ₂₉ H ₆₀	408	Nonaco sane 正二十九烷	45. 876	0. 321
84	C ₃₀ H ₆₂	422	iso- Triacontane 异三十烷	46. 858	0. 066
85	C ₃₀ H ₆₂	422	Triacontane 正三十烷	47. 213	0. 148
86	C ₃₁ H ₆₄	436	iso-Hentriacontane 异三十一烷	48. 028	0. 072
87	C ₂₈ H ₅₈	436	Hentriacontane 正三十一烷	48. 529	0. 177
88	C ₃₀ H ₅₂	412	Hopane 藿烷 (五环三萜烷)	49. 316	0. 036
89	C ₃₂ H ₆₆	450	Dotriacontane 正三十二烷	49. 999	0. 102
90	C ₃₃ H ₆₈	464	Tritriacontane 正三十三烷	51. 746	0. 110
91	C ₃₄ H ₇₀	478	Tetra triacontane 正三十四烷	53. 801	0. 066
92	C ₃₅ H ₇₂	492	Penta triacontane 正三十五烷	56. 28	0. 073

3 讨论

(1)由表 1 可见,康定鼠尾草挥发油的主要成分是二苯胺 (21. 528%)、芳樟醇 (9. 873%)、2-丙酮基-3-萜烯 (7. 533%)、1, 3, 3-三甲基-2-丁酮-环己二烯 (5. 088%), 它们占挥发油总量的 20% 以上。挥发油中的一些成分如二苯胺 (具有抗氧化性, 用其处理果蔬对其长期冷藏有一定作用^[6])、芳樟醇 (有抗抑郁、镇静、止痛、抗菌、消炎、解毒、灭菌、防腐、杀病毒、除臭、清洁、产生欣快感、松弛肌肉等功效^[7]) 等, 有较高的药用价值和经济价值, 目前已广泛用于食品、医药、化妆品工业^[8-9]。

(2) 本实验用水蒸气蒸馏法从康定鼠尾草花中提取挥发油, 并用气相色谱 / 质谱联用技术 (GC-MS) 对挥发油的化学成分进行分离鉴定, 对鉴定出的 89 种成分进行分析, 为其化学成分的深入研究和资源的合理利用提供了可靠的依据。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志. 北京: 科学出版社, 1988, 66-70
- [2] 中国科学与西部高原生物研究所. 青海植物志. 西宁: 青海人民出版社, 1996, 3-153
- [3] 赵文军, 吴雪萍, 高林等. 中草药, 2007, 38(1): 28
- [4] 蔡亚玲, 阮金兰. 中国医院药学杂志, 2006, 26(10): 1319
- [5] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1987
- [6] 宋丽芝, 吕志辉, 艾抚宾. 辽宁化工, 2002, 31(10): 439
- [7] 周本杰, 谭永恒, 李锐等. 中药药理与临床, 1998, 14(3): 40
- [8] Opinion of the Scientific Committee on Food on Thujone, European Commission, SCF/CS/FLAV/FLAVOUR/23 ADD2 Final 2003
- [9] S Lahu, A Fernandes Figueiredo, et al Cardiovascular effects of 1, 8-cineole, a terpenoid oxide present in many plant essential oils in normotensive rats. Can J Physiol Pharmacol, 2002, 80 (12): 1125