

青海密花香薷挥发性成分分析

包锦渊¹, 李军乔^{1,*}, 肖远灿²

(1.青海民族大学化学与生命科学学院, 青海 西宁 810007; 2.中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810008)

摘要:目的:研究不同生长期、不同部位和不同海拔区密花香薷挥发性成分。方法:采用水蒸气蒸馏法提取密花香薷挥发油,以气相色谱进行分析、归一化法测定其相对含量,并用气相色谱-质谱法对化学成分进行鉴定。结果:密花香薷的花和叶是释放挥发性成分的主要部位,始花期和盛花期是释放挥发性成分的主要时期,其挥发性成分含量随海拔升高有逐渐增大的趋势。盛花期密花香薷全草中主要挥发性成分为:烯类34.57%,醇类17.17%,酚类14.68%,酸类9.91%,烷烃类9.52%,醛、酯、芳烃、醚类5.44%,而不同生长期、不同部位和不同海拔地区各挥发性成分的相对含量不同。结论:本研究为密花香薷的科学采集和有效开发利用及质量标准的制订提供了参考依据。

关键词:密花香薷;挥发性成分;气相色谱-质谱联用法

Analysis of Volatile Components of *Elsholtzia densa* Grown in Qinghai Province

BAO Jin-yuan¹, LI Jun-qiao^{1,*}, XIAO Yuan-can²

(1. College of Chemistry and Life Science, Qinghai University for Nationalities, Xining 810007, China;

2. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: Purpose: To analyze volatile components in various parts of *Elsholtzia densa* at various growth stages and various altitude areas. Methods: The volatile oil of *Elsholtzia densa* was extracted by steam distillation method. The identification was performed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and the quantification was conducted by GC using peak area normalization method. Results: The flowers and leaves of *Elsholtzia densa* were the major parts where volatile components were emitted. The early flowering and full bloom stages were the major periods for the emission of volatile components. In addition, there was an increasing trend of volatile components contents with the increasing altitude where *Elsholtzia densa* was grown. It was found that the major volatile components in *Elsholtzia densa* were identified to be alkenes (34.57%), alcohols (17.17%), phenols (14.68%), acids (9.91%), alkanes (9.52%), aldehydes, esters, aromatic hydrocarbons and ethers (5.44% in combination). Their contents varied with growth phases, parts and altitudes. Conclusion: This study has provided a scientific basis for scientific collection, effective development and use of *Elsholtzia densa* as well as the formulation of quality standards.

Key words: *Elsholtzia densa*; volatile components; gas chromatography-mass spectrometry

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 02-0231-07

doi:10.7506/spkx1002-6630-201402045

密花香薷 (*Elsholtzia densa* Benth.) 为唇形科 (Labiatae) 香薷属 (*Elsholtzia*) 植物, 一年生草本植物, 别称咳嗽草、野紫苏、臭香茹、蟋蟀巴、香艳等, 主要分布在河北、山西、陕西、甘肃、青海、四川、云南、西藏、新疆等地, 生于林缘、高山、草甸、林下、河边及山坡荒地, 海拔2 800~4 100 m的范围内, 生长期为3~10月^[1]。密花香薷在西藏、青海地区作为正品香薷的代用品^[2], 全草入药, 发汗解暑, 和中利湿^[3], 具有治疗夏季感冒、发热无汗、中暑急性胃炎、胸闷、口臭、

肾炎、小便不利之功效^[4-5], 藏医用全草治培根病、胃病、梅毒性鼻炎、喉炎及寄生虫病, 外用治脓疮及皮肤病^[6]。密花香薷具有特殊的芳香气味, 在我国西北还常作为蔬菜、茶叶等, 是一种药食兼用的植物。

密花香薷抗菌、抗病毒等活性的主要成分为挥发油, 但迄今对挥发油化学成分研究甚少, 对其挥发油化学成分在不同生长期、不同部位和不同地区的变化规律研究尚未见报道。对密花香薷的采集、利用等方面还存在很多不科学性, 造成资源严重浪费, 甚至有些地区

收稿日期: 2013-03-03

基金项目: “十五”青海省重点科技攻关课题项目 (2005-N-158)

作者简介: 包锦渊 (1958—), 男, 教授, 学士, 研究方向为植物化学。E-mail: baojinyuand@126.com

*通信作者: 李军乔 (1968—), 女, 教授, 博士, 研究方向为生物资源开发与利用。E-mail: ljqliy2002@sina.com

还将该药材作为农田恶性杂草进行防除^[7], 该植物资源已严重匮乏。为此, 本研究利用气相色谱-质谱联用 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 技术对密花香薷不同生长期、不同部位和不同海拔地区的挥发性成分及其相对含量进行分析, 研究了密花香薷挥发性成分的变化规律, 以期为该药材的开发利用提供一定的参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

密花香薷全草采自青海省门源县某野生区, 采样时间分别为2012年6月15日 (营养生长后期)、7月5日 (始花期)、7月15日 (盛花期)、8月25日 (败花期)、9月25日 (果期); 分别采集该野生区盛花期 (7月15日) 的密花香薷花、叶、茎3个部位样品, 其中, 茎指靠近地面且无叶片着生的茎秆部分, 叶指叶片及着生叶片的茎部, 花指花穗部分; 在盛花期内 (7月15~20日) 分别采集青海互助县某野生区 (海拔2 300 m)、青海门源县某野生区 (海拔2 800 m)、青海泽库县某野生区 (海拔3 400 m)、青海班玛县某野生区 (海拔3 900 m) 样品全草。实验样品均经青海大学韦梅琴教授鉴定为唇形科香薷属密花香薷植物。同种环境条件下每种样品选取5株, 每株重复采样3次, 采后真空包装, 4 h内进行挥发性油的提取和测定。

正己烷 (色谱纯) 美国Fisher公司。

1.2 仪器与设备

玻璃挥发油提取器 北京玻璃仪器公司; 7890A/5975C气相色谱-质谱联用仪 (配有HP-5MS石英毛细管柱、7083B型自动进样器) 美国Agilent公司。

1.3 方法

1.3.1 密花香薷挥发油的提取

将去根后的密花香薷全草或茎、叶、花切碎, 各称取200 g置于1 000 mL的圆底烧瓶中, 接至挥发油提取器, 按水蒸气蒸馏法, 正己烷萃取2 h, 并用无水硫酸钠干燥, 浓缩滤液后得浅黄色、具有清香味的精油。密封, 4℃保存备用。

1.3.2 色谱条件

色谱柱: HP-5MS石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 载气为氦气; 进样量1 μL; 分流比20:1; 流速1.2 mL/min; 进样口温度250℃; 升温程序: 起始柱温80℃, 保持2 min, 以5℃/min升到120℃, 再以3℃/min升到210℃, 最后再以10℃/min升到280℃, 保持15 min。

1.3.3 质谱条件

电子电离离子源; 离子源温度230℃; 电离能量70 eV; 四极杆温度150℃; 接口温度280℃; 质量扫描范围50~800 u。

1.3.4 挥发性成分定性和定量分析

定性分析: 将气相色谱-质谱联用仪分析得到的总离子色谱图, 用计算机检索, 与Willey、Mainli等谱库匹配, 确定密花香薷挥发油的化学成分。

定量分析: 依据峰面积归一化法计算各组分在密花香薷挥发油成分中的相对含量。

1.3.5 数据统计、检验方法

对不同部位、不同生长期和不同海拔区密花香薷样品中主要挥发性成分的测定均重复5次, 使用SPSS 17.0统计软件对测定结果进行方差分析, “不同部位”因素分花、叶、茎3水平, “不同生长期”因素分营养生长后期、始花期、盛花期、败花期、果期5水平, “不同海拔区”因素分青海互助县某野生区 (海拔2 300 m)、青海门源县某野生区 (海拔2 800 m)、青海泽库县某野生区 (海拔3 400 m)、青海班玛县某野生区 (海拔3 900 m) 4水平, 用F检验判断各因素影响的显著性程度。

2 结果与分析

2.1 密花香薷不同部位的挥发性成分比较

本研究比较密花香薷盛花期的茎、叶、花3部位。密花香薷茎、叶、花挥发油得率分别为0.15%、0.33%、0.35%, 即密花香薷挥发油主要富集于花中, 叶次之, 茎最少。密花香薷不同部位的主要挥发性成分及其相对含量见表1。

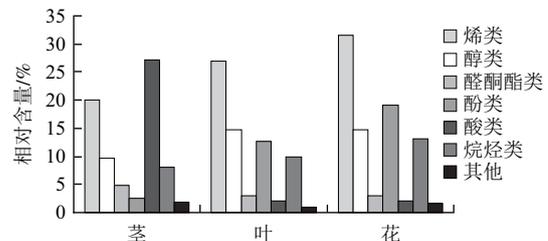


图1 密花香薷不同部位的主要挥发性成分分类

Fig.1 Classification of major volatile components in various parts of *Elsholtzia densa*

由表1可知, 盛花期密花香薷中主要挥发性成分中, 花有34种、叶有30种、茎有20种。花和叶中相对含量较高的是2,3,5,6-四甲基苯酚、6-亚甲基二环[3.1.0]己烷、(-)-斯巴醇、(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯、[S-(E,E)]-1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙基)-1,6-环癸二烯和2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-二环[3.1.1]庚-2-烯等, 这几种化合物相对含量之和占花中挥发性成分总含量的55.60%, 占叶中挥发性成分总含量的47.30%; 茎中含量最高的是棕榈酸, 其次为(-)-斯巴醇、[S-(E,E)]-1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙基)-1,6-环癸二烯、6-亚甲基二环[3.1.0]己烷, 分别占茎挥发性成分总

表1 密花香薷不同部位的主要挥发性成分及其相对含量
Table 1 Major volatile components and their contents in various parts of *Elsholtzia densa*

序号	保留时间/min	化合物	相对含量/%		
			茎	叶	花
1	6.983	4-甲基-1-(1-甲基乙基)二环[3.1.0]己烷	—	—	0.31
2	7.176	α -蒎烯 alpha-pinene	—	0.12	—
3	8.635	1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	—	—	0.75
4	9.812	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,3-环己二烯	—	0.18	—
5	9.843	异松油烯 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexene	0.11	0.13	0.55
6	10.120	1-甲基-2-(1-甲基乙基)苯	—	0.20	0.59
7	10.254	柠檬烯 D-limonene	—	—	2.64
8	11.001	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	2.04	2.50	6.52
9	11.336	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯	1.13	1.42	4.72
10	12.765	2,3,5,6-四甲基苯酚	—	10.38	16.26
11	12.813	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇(芳樟醇)	0.51	0.63	0.63
12	14.3610	6-亚甲基二环[3.1.0]己烷	8.03	10.01	12.77
13	15.103	冰片(龙脑) borneol	—	—	0.12
14	15.549	(-)-斯巴醇(-)-spathulenol	8.87	11.08	12.04
15	16.306	4-(1-甲基乙基)苯甲醛	—	0.12	0.21
16	16.854	2-甲基-5-异丙基苯酚	2.58	2.14	2.85
17	18.27	1-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯	1.26	—	—
18	18.819	4-(1-甲基乙基)-1-环己烯-1-甲醛(L-紫苏醛)	—	—	0.29
19	19.440	麝香草酚 thymol	—	0.25	—
20	22.174	可巴烯 copaene	0.11	0.20	0.25
21	22.703	1-乙基-1-甲基-2,4-二(1-甲基乙基)环己烷	—	0.31	0.18
22	22.913	(Z)-3-甲基-2-(2-戊烯基)-2-环戊烯-1-酮	3.14	1.06	0.15
23	23.559	石竹烯 caryophyllene	—	1.19	1.24
24	23.906	(+)-表-二环倍半萜香烯(+)-epi-bicyclosesquiphellandrene	—	—	0.25
25	24.624	(Z,Z,Z)-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯	1.64	1.71	1.96
26	24.684	α -石竹烯 α -caryophellene	—	2.99	1.73
27	25.513	[S-(E,E)]-1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙基)-1,6-环癸二烯	8.79	10.06	5.03
28	25.907	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-二环[3.1.1]庚-2-烯	—	3.27	2.98
29	25.916	(3Z,6E)-3,7,11-三甲基-1,3,6,10-十二碳四烯(α -法尼烯)	2.05	2.77	3.52
30	25.941	大根香叶烯B germacrene B	4.12	—	—
31	26.201	β -榄香烯 [1S-(1alpha,2beta,4beta)]-1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-cyclohexane	—	—	0.10
32	26.746	(1S-cis)-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8a-六氢萘	0.62	0.75	0.93
33	27.192	(3S,6E)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇	—	0.93	—
34	28.265	1-羟基-1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-环癸二烯	0.23	1.06	0.57
35	30.504	α -葑烯醇 alpha-cadinol	—	0.98	0.43
36	31.10	棕榈酸 n-hexadecanoic acid	19.42	0.24	—
37	35.20	亚油酸 9,12-octadecadienoic acid, (Z,Z)-	3.25	0.45	0.85
38	35.75	亚麻酸 9,12,15-octadecatrienoic acid, (Z,Z,Z)-	4.44	1.35	1.28
39	36.514	邻苯二甲酸异十八烷基酯	1.65	1.75	2.11
40	38.824	2-辛基-环丙基辛醛	—	—	0.14
41	41.888	叶绿醇 phytol	—	—	0.13

注:表中仅列出相对含量在0.1%以上的数据;—,未鉴定出。下同。

含量的19.42%、8.87%、8.79%、8.03%。在茎、叶、花的挥发油中共含有17种相同成分,其中11种的相对含量随茎、叶、花依次升高,如6-亚甲基二环[3.1.0]己烷在茎、叶、花中相对含量分别为8.03%、11.01%和12.77%。叶、花2部分中挥发油的主体成分构成和相对含量比较相似,其中含有25种相同成分,说明花和叶是释放密花香薷挥发性成分的主要部位。

如图1所示,密花香薷地上部分的挥发性成分可划分为7类化合物,即烯类、醇类、醛酮酯类、酚类、酸类、烷烃类和其他化合物(主要包括甲醚、芳烃类化合物),其中烯类相对含量最高,其次为醇类、酚类、酸类、烷烃类,而醛、酮、酯类含量较低。花穗中相对含量最高的是烯类,占花穗中挥发性成分总量的31.65%,其次为酚类(19.11%)、醇类(14.67%)、烷烃类

表2 密花香薷地上部分在不同生长期的主要挥发性成分及其相对含量
Table 2 Major volatile components and their contents in *Elisholtzia densa* at various growth stages

序号	保留时间/min	化合物	相对含量/%				
			营养生长后期	始花期	盛花期	败花期	果期
1	7.125	α -蒎烯 alpha-pinene	—	0.14	0.16	0.17	—
2	8.445	β -月桂烯 beta-myrcene	0.11	0.15	0.19	0.16	0.20
3	8.552	β -蒎烯 beta-pinene	—	—	0.58	—	—
4	8.740	1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	—	0.37	0.77	0.29	—
5	9.857	异松油烯 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexene	0.11	0.53	0.55	0.48	0.21
6	10.198	1-甲基-2-(1-甲基乙基)苯 1-methyl-2-(1-methylethyl)-benzene	—	0.50	0.59	0.49	0.16
7	10.302	柠檬烯 D-limonene	—	0.58	0.62	0.51	—
8	10.631	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯 (Z)-3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene	—	4.98	5.32	3.01	2.07
9	11.328	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯 1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene	—	3.69	3.78	3.31	2.56
10	11.548	苯乙酮 acetophenone	—	0.20	0.24	0.11	—
11	12.702	4-异丙基苯甲醇 4-(1-methylethyl)-benzenemethanol	1.05	2.21	3.86	2.28	2.01
12	12.759	2,3,5,6-四甲基苯酚 2,3,5,6-tetramethyl-phenol	8.06	8.21	8.81	8.68	7.67
13	12.808	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇(芳樟醇) 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol	0.25	0.62	0.68	0.47	—
14	14.327	6-亚甲基二环[3.1.0]己烷 6-methylene-bicyclo[3.1.0]hexane	4.01	6.28	7.52	6.03	1.09
15	15.009	冰片(龙脑) borneol	—	—	0.12	—	—
16	15.634	(-)-斯巴赫醇 (-)-spathulenol	2.35	5.85	7.42	6.64	2.81
17	16.172	(Z)-3-甲基丁酸-3-己烯酯 butanoic acid, 3-hexenyl ester, (Z)-	0.24	0.75	0.63	0.60	0.41
18	16.854	2-甲基-5-异丙基苯酚(香荆芥酚) 2-methyl-5-(1-methylethyl)-phenol	40.12	14.31	5.87	15.76	35.54
19	17.213	三环萜烯 tricyclazole	—	—	—	0.11	0.10
20	18.301	1-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯 1-methoxy-4-(1-propenyl)-benzene	—	1.12	0.35	1.31	1.02
21	19.426	植醇 phytol	—	0.97	1.13	0.11	0.10
22	22.954	(Z)-3-甲基-2-(2-戊烯基)-2-环戊烯-1-酮 3-methyl-2-(2-pentenyl)-2-cyclopenten-1-one, (Z)-	—	0.95	1.20	—	—
23	23.627	石竹烯 caryophyllene	1.08	2.54	2.22	2.31	—
24	24.619	(Z,Z,Z)-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯 (Z,Z,Z)-1,5,9,9-tetramethyl-1,4,7-cycloundecatriene	—	2.25	2.17	2.02	—
25	24.688	α -石竹烯 α -caryophellene	1.84	2.86	2.02	2.57	2.01
26	25.532	[S-(E,E)]-1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙基)-1,6-环癸二烯 [S-(E,E)]-1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-1,6-cyclodecadiene	2.13	8.9	9.45	8.68	3.02
27	25.916	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-二环[3.1.1]庚-2-烯 bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-	—	1.20	2.19	2.98	1.67
28	25.938	大根香叶烯B germacrene B	12.56	4.67	3.25	0.18	—
29	25.947	(3Z,6E)-3,7,11-三甲基-1,3,6,10-十二碳-四烯(α -法尼烯) 3,7,11-trimethyl-1,3,6,10-dodecatetraene, (3E,6E)-	—	2.01	1.07	1.87	1.35
30	26.751	(1S-cis)-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8a-六氢萘 4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-1,2,3,5,6,8a-hexa	—	—	0.95	—	—
31	27.201	(3S,6E)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇 (3S,6E)-3,7,11-trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol	—	1.01	1.13	—	—
32	28.256	1-羟基-1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-环癸二烯 1-hydroxy-1,7-dimethyl-4-isopropyl-2,7-cyclodecadiene	—	—	1.12	—	—
33	30.484	α -萜荳蔻醇 α -cadinol	—	—	0.94	—	—
34	31.237	棕榈酸 n-hexadecanoic acid	0.78	3.28	6.06	5.24	5.08
35	35.215	亚油酸 9,12-octadecadienoic acid, (Z,Z)-	1.35	1.28	1.34	1.13	1.01
36	35.765	亚麻酸 9,12,15-octadecatrienoic acid, (Z,Z,Z)-	0.12	1.52	1.51	1.28	0.97
37	36.558	邻苯二甲酸异十八烷基酯 phthalic acid, isobutyl octadecyl ester	0.10	1.67	1.84	1.15	0.92
38	37.353	邻苯二甲酸丁基辛酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester	—	0.98	1.18	1.13	—

(13.13%)；叶中烯类相对含量亦最高，占叶挥发性成分总量的26.85%，其次为醇类(14.68%)、酚类(12.56%)、烷烃类(10.01%)；茎中酸类相对含量最高，占茎挥发性成分总量的27.11%，其次为烯类(19.99%)、醇类(9.61%)、烷烃类(8.03%)，其余成分含量较低。

2.2 不同生长期的密花香薷挥发性成分比较

密花香薷地上部分在不同生长期挥发油得率分别

为：营养生长后期0.11%、始花期0.30%、盛花期0.32%、败花期0.24%、果期0.12%，即密花香薷挥发油含量在始花期和盛花期最高，败花期次之，果期和营养生长后期最低。密花香薷不同生长期的主要挥发性成分及其相对含量见表2。

由表2可知，密花香薷地上部分在营养生长后期的主要挥发性成分为17种、始花期32种、盛花期

表3 不同海拔地区的密花香薷主要挥发性成分及其相对含量
Table 3 Volatile components and their relative contents in *Elsholtzia densa* from various altitude areas

序号	保留时间/min	化合物	相对含量/%			
			2300m	2800m	3400m	3900m
1	7.132	α -蒎烯 alpha-pinene	—	0.10	0.13	—
2	8.453	β -月桂烯 beta-myrcene	0.20	0.21	0.18	0.23
3	8.549	β -蒎烯 beta-pinene	0.43	0.55	0.60	0.61
4	8.735	1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	0.78	0.71	—	0.87
5	9.172	3-辛醇 3-octanol	0.50	—	—	—
6	9.843	异松油烯 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexene	—	0.57	0.67	0.72
7	10.185	1-甲基-2-(1-甲基乙基)苯 1-methyl-2-(1-methylethyl)-benzene	0.82	0.58	0.38	0.63
8	10.254	柠檬烯 D-limonene	0.58	0.65	0.71	0.72
9	10.615	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯 (Z)-3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene	4.33	5.22	5.05	5.30
10	11.336	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯 1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene	2.28	3.81	4.01	4.10
11	11.571	苯乙酮 acetophenone	—	0.34	—	0.22
12	12.695	4-异丙基苯甲醇 4-(1-methylethyl)-benzenemethanol	3.62	3.81	6.07	6.31
13	12.762	2,3,5,6-四甲基苯酚 2,3,5,6-tetramethyl-phenol	10.45	10.72	12.42	11.65
14	12.813	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇(芳樟醇) 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol	—	0.62	0.52	0.67
15	14.356	6-亚甲基二环[3.1.0]己烷 6-methylene-bicyclo[3.1.0]hexane	8.73	8.49	9.00	9.29
16	15.110	冰片(龙脑) borneol	0.35	1.15	0.15	1.23
17	15.554	(-)-斯巴醇(-)-spathulenol	7.78	7.32	7.52	8.45
18	16.193	(Z)-3-甲基丁酸-3-己烯酯 butanoic acid, 3-hexenyl ester, (Z)-	0.31	0.65	0.49	0.58
19	16.277	2-(2-甲基-2-丙烯基)苯酚 2-(2-methyl-2-propenyl)-phenol	0.16	—	—	0.31
20	16.306	4-(1-甲基乙基)苯甲醛 4-(1-methylethyl)-benzaldehyde	0.19	—	0.24	—
21	16.854	2-甲基-5-异丙基苯酚(香荆芥酚) (2-methyl-5-(1-methylethyl)-phenol)	4.26	5.84	4.91	5.14
22	18.270	1-甲氧基-4-(1-丙基)苯 1-methoxy-4-(1-propenyl)-benzene	0.94	0.92	1.02	1.78
23	19.430	植醇 phytol	1.08	2.11	1.52	1.79
24	20.551	桉叶烷-4(14),11-二烯 eudesma-4(14),11-diene	—	—	0.28	0.31
25	22.954	(Z)-3-甲基-2-(2-戊烯基)-2-环戊烯-1-酮 3-methyl-2-(2-pentenyl)-2-cyclopenten-1-one, (Z)-	—	1.00	1.11	1.28
26	23.559	石竹烯 caryophyllene	2.37	2.27	2.53	2.54
27	23.906	(+)-表-二环倍半水茴香烯(+)-epi-bicyclosesquiphellandrene	—	—	0.57	—
28	24.619	(Z,Z,Z)-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯 (Z,Z,Z)-1,5,9,9-tetramethyl-1,4,7-cycloundecatriene	2.23	2.21	2.27	—
29	24.684	α -石竹烯 α -caryophellene	2.01	2.11	2.28	2.30
30	25.520	[S-(E,E)]-1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙基)-1,6-环癸二烯 [S-(E,E)]-1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-1,6-cyclodecadiene	9.18	9.50	6.77	9.30
31	25.917	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-双环[3.1.1]庚-2-烯 bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-	2.20	2.14	—	1.25
32	25.938	大根香叶烯B germacrene B	3.08	3.31	3.38	3.41
33	25.941	(3Z,6E)-3,7,11-三甲基-1,3,6,10-十二碳四烯(α -法尼烯) 3,7,11-trimethyl-1,3,6,10-dodecatetraene, (3E,6E)-	2.58	1.33	2.34	3.10
34	25.952	α -杜松醇 alpha-cadinol	—	—	0.28	0.34
35	26.780	(1S-cis)-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8 α -六氢萘 4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-1,2,3,5,6,8 α -hexa	0.85	0.91	0.97	0.81
36	27.198	(3S,6E)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇(3S,6E)-3,7,11-trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol	2.14	1.96	1.97	2.31
37	28.262	1-羟基-1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-环癸二烯 1-hydroxy-1,7-dimethyl-4-isopropyl-2,7-cyclodecadiene	2.14	1.19	1.20	1.21
38	30.496	α -萜荜澄茄醇 alpha-cadinol	1.25	1.90	1.94	2.31
39	31.221	棕榈酸 n-hexadecanoic acid	2.38	3.11	—	0.83
40	35.201	亚油酸 9,12-octadecadienoic acid, (Z,Z)-	1.30	1.35	1.00	1.03
41	35.521	6,10,14-三甲基-十五碳-2-酮 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	—	—	—	0.57
42	35.757	亚麻酸 9,12,15-octadecatrienoic acid, (Z,Z,Z)-	1.50	1.54	0.68	0.57
43	36.561	邻苯二甲酸异十八烷基酯 phthalic acid, isobutyl octadecyl ester	1.21	0.31	1.01	1.95
44	37.334	邻苯二甲酸丁基辛酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester	1.93	0.21	1.57	—
45	38.824	2-辛基-环丙基辛醛 2-octyl-cyclopropaneoctanal	—	—	0.48	0.56
46	49.924	二十五烷 pentaacosane	—	—	0.31	1.22

37种、败花期31种、果期22种。挥发性成分中2-甲基-5-异丙基苯酚、2,3,5,6-四甲基苯酚、[S-(E,E)]-1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙基)-1,6-环癸二烯、

(-)-斯巴醇、6-亚甲基二环[3.1.0]己烷、棕榈酸、大根香叶烯B等7种化合物的相对含量高于其他成分。主要挥发成分中有5种化合物仅存在于

盛花期。挥发油中相对含量在0.10%以上的挥发性成分占营养生长后期总含量的76.28%、始花期的86.58%、盛花期的88.83%、败花期的81.06%、果期的71.97%，显然，挥发油总含量呈现先升高再降低的趋势。在始花期和盛花期挥发油中共含有32种相同成分。以上说明始花期和盛花期是密花香薷挥发性成分释放的主要时期。

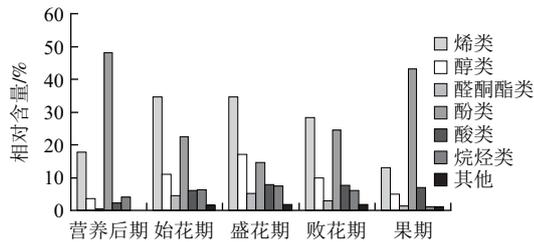


图2 密花香薷不同生长期的主要挥发性成分分类

Fig.2 Classification of major volatile components at various growth stages of *Elsholtzia densa*

由图2可知，7类化合物中相对含量较高的是烯类、醇类和酚类，其次为酸类、烷烃类和醛酮酯类；烯类在营养生长后期、始花期、盛花期、败花期和果期分别占总挥发性成分的17.83%、34.50%、34.57%、28.36%和13.12%，醇类分别占3.65%、11.03%、17.17%、9.79%和4.98%，酚类分别占48.18%、22.52%、14.68%、24.44%和43.21%。烯类、醇类相对含量总体呈先升高再降低的趋势，而酚类相对含量总体呈先降低再升高的趋势。

2.3 不同海拔地区的密花香薷挥发性成分比较

盛花期密花香薷地上部分在不同海拔地区挥发油得率分别为：2 300 m处0.32%、2 800 m处0.32%、3 400 m处0.34%、3 900 m处0.38%，即密花香薷挥发油的含量随海拔升高而逐渐增大。不同海拔区的主要挥发性成分及其相对含量见表3。

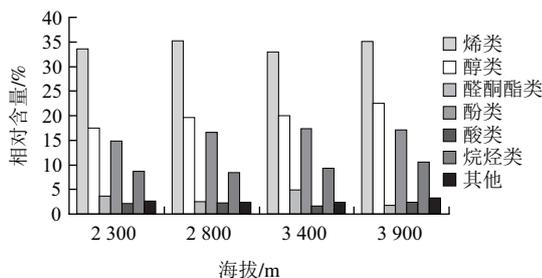


图3 密花香薷不同海拔区的主要挥发性成分分类

Fig.3 Classification of major volatile components of *Elsholtzia densa* from areas with various altitudes

实验表明，密花香薷地上部分在2 300 m海拔处的主要挥发性成分（相对含量在0.1%以上部分）有35种、2 800 m处有37种、3 400 m处有39种、3 900 m处有40种。挥发性成分中2-甲基-5-异丙基苯酚、2,3,5,6-四甲

基苯酚、4-异丙基苯甲醇、(-)-斯巴醇、棕榈酸、6-亚甲基二环[3.1.0]己烷、[S-(E,E)]-1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙基)-1,6-环癸二烯、(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯、1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯、大根香叶烯B、 α -法尼烯等化合物的相对含量高于其他成分，相对含量在0.10%以上的挥发性成分在2 300、2 800、3 400 m和3 900 m处分别为83.14%、86.93%、88.53%、92.63%，即随海拔升高而增大。

由图3可知，不同海拔地区中挥发油相对含量较高的是烯类、醇类和酚类，其次为烷烃类、醛酮酯类及酸类。烯类含量分别占2 300、2 800、3 400 m和3 900 m地区各总挥发性成分的33.61%、35.17%、32.97%和35.10%，醇类分别占17.50%、19.58%、19.97%和22.49%，酚类分别占14.87%、16.56%、17.33%和17.10%，即三者相对含量基本随海拔升高而有所增大。此外，经F检验，不同部位、不同生长期和不同海拔区各因素对其主要挥发性成分含量的影响均达极显著 ($P < 0.01$)。

3 讨论

不同生长期的密花香薷其挥发油得率不同，即盛花期（7月）> 始花期（7月初）> 败花期（8月）> 果期（9月）> 营养生长后期（6月上旬），这与密花香薷的生长发育特性有关。密花香薷的营养生长期为4~6月，花期为7~8月，果期为9~10月。6月上旬为营养生长后期，植物经过前期的生长、积累，挥发油逐渐增加；7月初植物继续生长，花朵始开，挥发油含量增多；到了8月中旬，植物生长最旺盛，花已盛开，挥发性成分积累最多，挥发油含量最高；8月下旬至9月底，植物相继进入败花期、果期，挥发油含量逐渐减少^[8]。

实验结果中盛花期的密花香薷叶与花是释放挥发油的主要部位，这可能与密花香薷在盛花期时叶蜜腺发达、营养生长过剩、对环境适应作用显著^[9-10]或物种成分的组成特点等因素有关。密花香薷挥发性成分含量随生长区海拔的升高有增加的趋势，但两者没有明显相关性，这是由于生态环境条件对植物化学成分的含量有很大的影响^[11]，不同海拔地区的地形地貌、气候、土壤等生态条件均不相同，所以，如何在影响植物生长的复杂生态因素体系中寻找出密花香薷挥发性成分种类及含量随海拔变化的规律，有待今后研究。

青海密花香薷植物由于受独特的高原自然条件影响，使其具备有效成分多、生物活性强、低毒、无污染等特点，兼备了很多药用植物的药理功效，尤其本实验分析确定的密花香薷挥发性成分大多具有特殊的生理药理活性。由于醇类、烯类、酯类和烷烃类等挥发性成分的存在，使密花香薷带上了浓烈的芳香气味^[12-17]，这些都

为密花香薷在药用、食用和保健品等方面的进一步开发利用提供了可能性。如香荆芥酚是抑制细菌流感病毒的主要成分,具有广谱抗菌作用^[18],亚油酸具有降低血浆中胆固醇的作用和辅助防癌抗癌作用, α -石竹烯具有止咳、平喘、抗肿瘤作用,柠檬烯具有镇咳、祛痰、抗菌作用,蒎烯具有明显的镇咳、祛痰和抗真菌作用^[4],芳樟醇除具有抗细菌、真菌和病毒作用外,还因具有新鲜的铃兰香味而用于调配香精和合成香料,大根香叶烯是广泛用于香料、食品工业和药物合成的重要中间体,还具有平喘作用^[19-20],斯巴醇具有很强的抗炎、抗肿瘤活性,榄香烯是一种广谱、高效、副作用少的抗肿瘤药物,并且具有增强免疫、抗耐药、放、化疗协同等特点^[21-25]。

本实验关于密花香薷挥发性成分及其相对含量随不同生长期、不同生长部位和不同海拔地区的变化规律的研究结果,一方面为进一步开发利用密花香薷资源及质量标准的制订提供了科学依据,另一方面也为科学采集密花香薷材料提供了有效依据,即在密花香薷资源开发中,根据对挥发性成分的不同要求,可有针对性地采集不同时期、不同部位以及不同地区的密花香薷材料,既提高资源利用率,又保护了生态物种。

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: 第66卷[M]. 北京: 科学出版社, 1977: 304-333.
- [2] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志[M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991: 227-229.
- [3] 石晋丽, 朱甘培. 中国香薷属植物的药用及开发前景[J]. 中药材, 1994, 17(12): 10-13.
- [4] 张继, 王振恒, 姚健, 等. 密花香薷挥发油成分的分析研究[J]. 草业学报, 2005, 14(1): 112-115.
- [5] 江苏植物研究所. 新华本草纲要[M]. 上海: 上海科学出版社, 1988: 432-436.
- [6] 青海省藏医药研究所, 青海省药品检验所. 中国藏药[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1996: 331-335.
- [7] 索有泰, 刘成选, 杨海, 等. 青稞田密花香薷防除研究[J]. 青海农技推广, 1999(增刊1): 21-39.
- [8] 李杰, 朱碧岩, 张铭光. 植物发育过程中的细胞程序性死亡[J]. 植物学通报, 2005, 22(增刊1): 22-28.
- [9] 宁熙平, 吴鸿. 荔枝花蜜腺的结构发育特点及其生物学意义[J]. 植物分类学报, 2006, 44(5): 533-535.
- [10] 滕红梅, 胡正海. 虎刺花外蜜腺的发育解剖学研究[J]. 西北植物学报, 2002, 22(4): 814-815.
- [11] 田方, 陈学林, 廉永善. 药用植物地理成分及海拔与中药性味的相关性研究[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(2): 327-328.
- [12] SHANG Chunqing, HU Yaoming, DENG Chunhui, et al. Rapid determination of volatile constituents of *Michelia alba* flowers by gas chromatography-mass spectrometry with solid-phase micro-extraction[J]. Journal of Chromatography, 2002, 942(1): 283-288.
- [13] GUTERMAN I, SHALIT M, MENDA N, et al. Rose scent: genomics approach to discovering novel floral fragrance-related genes[J]. Plant Cell, 2002, 14(10): 2325-2338.
- [14] GUTH H, GROSCH W. Identification of potent odourants in static headspace samples of green and black tea powders on the basis of aroma extract dilution analysis[J]. Flavor and Fragrance Journal, 1993, 8(4): 173-178.
- [15] BARKMAN T J, BEAMAN J H, GAGE D A. Floral fragrance variation in *Cypripedium*: implications for evolutionary and ecological studies[J]. Phytochemistry, 1997, 44(5): 875-882.
- [16] 王力, 林智, 吕海鹏, 等. 茶叶香气影响因子的研究进展[J]. 食品科学, 2010, 31(15): 293-298.
- [17] 谭谊谈, 薛山, 唐会周. 不同花期栀子花的香气成分分析[J]. 食品科学, 2012, 33(12): 223-227.
- [18] ZHOU Feng, Ji Baoping, ZHANG Hong, et al. The antibacterial effect of cinnamaldehyde, thymol, carvacrol and their combinations against the foodborne pathogen *Salmonella typhimurium*[J]. Journal of Food Safety, 2007, 27(2): 124-133.
- [19] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 135-182.
- [20] TAKAI S, JIN D, KIRIMURA K, et al. Effects of a lipoxygenase inhibitor, panaxynol, on vascular contraction induced by angiotensin [J]. Japanese Journal of Pharmacology, 1999, 80(1): 89-92.
- [21] FUJIMOTO Y, SAKUMA S, KOMATSU S, et al. Inhibition of 15-hydroxyprostaglandin dehydrogenase activity in rabbit gastric antral mucosa by panaxynol isolated from oriental medicines[J]. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 1998, 50(9): 1075-1078.
- [22] 刘艺, 斯建勇, 曹丽, 等. 密花香薷挥发油化学成分及其抗菌、抗病毒活性的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(8): 1070-1074.
- [23] 刘克海, 陈秋林, 谢晶, 等. 分子蒸馏法富集甜橙油特征香气成分[J]. 食品科学, 2012, 33(10): 200-203.
- [24] 郭金鹏, 王萍, 孙如宝, 等. 苍术挥发油化学成分及其抗菌活性的研究[J]. 时珍国医国药, 2011, 22(3): 566-568.
- [25] 丁雄, 苏健裕, 石磊, 等. 龙脑樟鲜叶挥发油成分及其抗菌活性的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(18): 167-170.