

芳香新塔花挥发油化学成分的 GC/MS 分析

张丕鸿,艾力·沙吾尔,计巧灵,贾红丽,王雪华,朱国丽,葛春辉

(新疆大学生命科学与技术学院,新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:运用水蒸气蒸馏法提取挥发油,采用气相色谱-质谱联用技术(GC/MS)对挥发油成分进行分离鉴定,并采用面积归一化法确定各成分的相对百分含量。从 3 个样本中分别鉴定出 10 种、16 种和 19 种挥发油成分,占各自挥发油总量的 99.62%、99.71%和 99.28%。3 个采集地的芳香新塔花的主要成分相同,均为长叶薄荷酮和薄荷酮,两者总量分别达到了 89.02%(乌鲁木齐市雅山样品)、83.51%(乌鲁木齐市南郊样品)和 87.11%(新疆布尔津县禾木乡样品),其他主要成分为异薄荷酮、胡椒烯酮、异长叶薄荷酮、柠檬烯等。

关键词:芳香新塔花;挥发油;气相色谱-质谱

中图分类号:O 657.63 文献标识码:A 文章编号:1004-2997(2008)03-162-05

Analysis on Chemical Constituents of Essential Oil from *Ziziphora clinopodioides* Lam. by GC/MS

ZHANG Pi-hong, AI LI Shawuer, JI Qiao-ling, JIA Hong-li,

WANG Xue-hua, ZHU Guo-li, GE Chun-hui

(College of Life Sciences and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: The essential oil of *Ziziphora clinopodioides* Lam. from three specimens was extracted using steam distillation. The chemical components of the essential oil were analyzed by GC/MS. 10, 16 and 19 components are identified from three specimens, which accounted for 99.63%, 99.70% and 99.28% of volatile fraction, respectively. The major components are pulegone and menthone, which accounted for 89.02% (Yamalike Hill at Urumqi), 83.51% (southern suburbs of Urumqi) and 87.11% (Horm rural Buerjin county of Xinjiang). Others are isomenthone, piperitenone, isopulegone and limonene et al.

Key words: *Ziziphora clinopodioides* Lam.; essential oil; gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS)

芳香新塔花 (*Ziziphora clinopodioides* Lam.) 为唇形科新塔花属植物^[1], 又名新塔花 (*Ziziphora bungeana* Juz.) 或唇香草 (*Ziziphora clinopodioides* Lam.)^[2-5], 多年生半灌木, 喜阳

耐旱,我国仅在新疆有分布^[1],广泛分布于新疆天山、阿尔泰山、准噶尔西部山地、帕米尔高原和昆仑山的山地草原及砾石质坡地。新塔花为极芳香植物,具有薄荷香味,是提炼芳香油很有应用前景的特色植物资源。全株地上部分均可入药,别名小叶薄荷,维名“续则”或“苏则”,具有安神、强壮的功效,主治失眠、心慌、软骨病等症状,对高血压及冠心病也有一定的疗效^[4-6]。目前,对于薰衣草、牛至、百里香等唇形科其他属植物挥发油化学成分的研究报道较多,而对新塔花属的研究,国内仅限于作为传统草药对高血压及心脏疾病的疗效探讨^[7-8],国外近几年报道了新塔花挥发油的主要化学成分^[9-13]。本工作通过对 3 个采集地取得的芳香新塔花的挥发油进行 GC/MS 分析和比较,为更好地利用新塔花这一地方特色植物资源提供理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

GC/MS-QP2010 型气相色谱-质谱联用仪;日本岛津公司产品;挥发油提取器(根据国家药典规定制造);无水硫酸钠(Na_2SO_4)分析纯。

新塔花于 2006 年 7 月 20 日~8 月 10 日分别采自新疆乌鲁木齐市雅玛里克山(海拔 950 m 左右)、乌鲁木齐市南郊(海拔 870 m 左右)和新疆布尔津县禾木乡(海拔 2 000 m 左右),经新疆农业大学林学院周桂玲教授鉴定,均为芳香新塔花(*Ziziphora clinopodioides* Lam.)。

1.2 提取条件

取芳香新塔花植株地上部分,去除泥土、枯枝等,在阴凉处风干。取 20 g 粉碎后的样品于 500 mL 圆底烧瓶中,加入 300 mL 去离子水,参照《中国药典》-附录 XD(挥发油测定法)^[14],用挥发油测定器进行水蒸气蒸馏提取,微沸 6~8 h,收集所得精油,无水 Na_2SO_4 干燥 48 h 后计算得率,备用。

1.3 GC/MS 分析条件

1.3.1 色谱条件

$\text{R}_{\text{tx}}-5\text{MS}$ 色谱柱(30m × 0.32 mm × 0.25 μm);升温程序:50 °C 保持 5 min,以 1 °C · min⁻¹ 升至 90 °C,再以 5 °C · min⁻¹ 升至 210 °C,保持 5 min;汽化室温度 300 °C,氢焰离子化(FID)检测器;载气(He)流速 1~2 mL · min⁻¹;进样量 0.2 μL;分流比 20:1。

1.3.2 质谱条件 接口温度 250 °C;电离方式 EI;电子能量 70 eV;离子源温度 200 °C;质量扫描范围 m/z 30~500。

2 结果与讨论

对 3 个产地的芳香新塔花精油分别进行提取和检测,得到的总离子流图示于图 1。采用面积归一化法计算出各峰物质的相对百分含量,质谱数据经 Wiley/Nist 质谱数据库检索,并与有关文献资料^[9-13, 15-22] 比对,确定其化学组成,结果列于表 1。

乌鲁木齐市雅玛里克山样品(简为 YX)出油率为 0.46%,分离鉴定出 10 种成分,占挥发油总量的 99.62%。含量较高的有长叶薄荷酮(80.71%),薄荷酮(8.31%),胡椒烯酮(4.91%),异薄荷酮(2.56%),异长叶薄荷酮(1.14%),香茅酸(0.88%)及柠檬烯(0.47%)等。

乌鲁木齐市南郊样品(简为 NX)出油率为 0.38%,分离鉴定出 16 种成分,占挥发油总量的 99.71%。含量较高的有长叶薄荷酮(53.82%),薄荷酮(29.69%),香茅酸(5.07%),异薄荷酮(3.55%),薄荷醇(3.31%),胡椒烯酮(2.73%)及柠檬烯(0.32%)等。

新疆布尔津县禾木乡样品(简为 AX)出油率为 0.74%,分离鉴定出 19 种成分,占挥发油总量的 99.28%。含量较高的有长叶薄荷酮(78.19%),薄荷酮(8.92%),新异薄荷醇(3.22%),胡椒烯酮(1.69%),柠檬烯(1.38%),异薄荷酮(1.11%),异长叶薄荷酮(0.93%)及 1,8-桉树脑(0.59%)等。

这些化合物大多为不饱和环酮、醇类物质,相对分子质量在 136~256 之间。

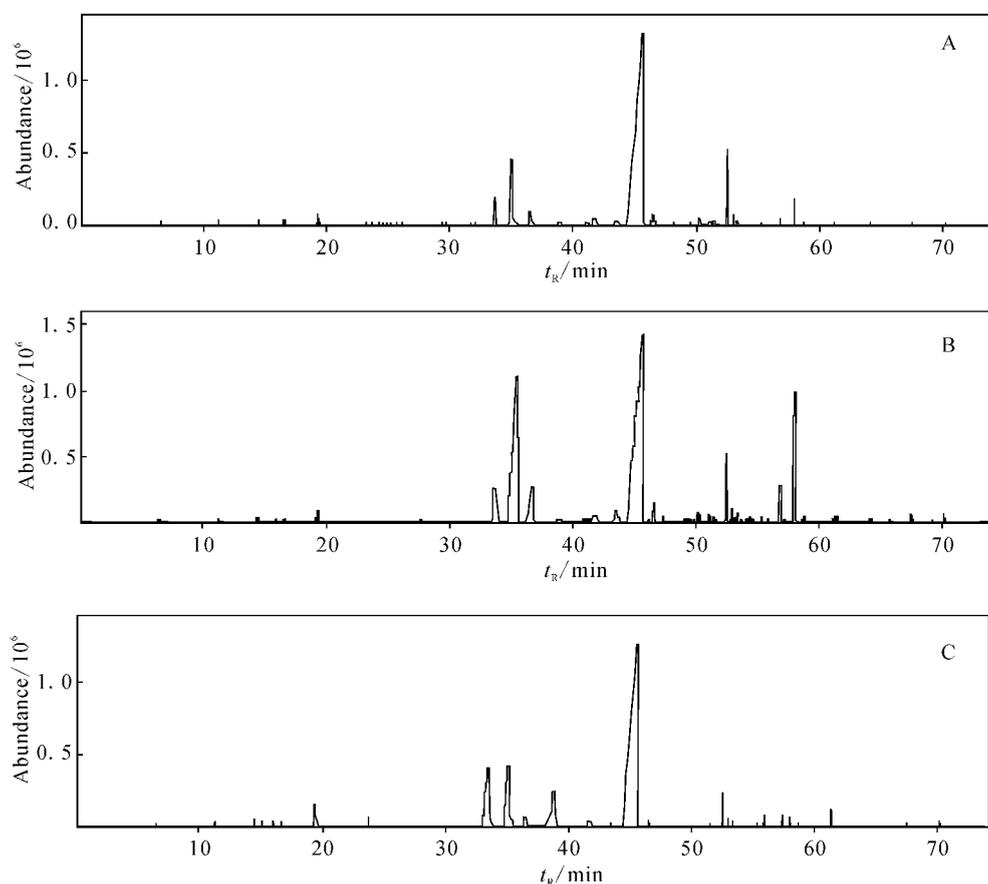


图 1 芳香新塔花挥发油总离子流图

A. 乌鲁木齐市雅山样品; B. 乌鲁木齐市南郊样品; C. 新疆布尔津县禾木乡样品

Fig. 1 Total ion current chromatogram of volatile oil from *Ziziphora clinopodioides* Lam.

A. YX; B. NX; C. AX

表 1 3 个采集地芳香新塔花挥发油化学成分的分析结果

Table 1 Analysis results of main components of volatile oils of *Ziziphora clinopodioides* Lam. from three places

编号	保留时间 /min	化合物	分子式	相对分子 质量	相对含量/%			相似度/%
					YX	NX	AX	
1	11.27	(-)- α -蒎烯 (-)- α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	—	—	0.23	95
2	14.45	β -蒎烯 β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	—	—	0.28	94
3	15.98	β -月桂烯 β -Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136	—	—	0.09	90
4	19.30	柠檬烯 Limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.47	0.32	1.38	95
5	19.51	1,8-桉树脑 1,8-Cineole	C ₁₀ H ₁₈ O	154	—	—	0.59	96
6	23.76	对-莨-3,8-二烯 <i>p</i> -Mentha-3,8-diene	C ₁₀ H ₁₆	136	—	—	0.53	95
7	33.67	(+)-异薄荷酮 (+)-Isomenthone	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.56	3.55	1.11	96
8	35.21	D3-薄荷酮 D3-Menthone	C ₁₀ H ₁₈ O	154	8.31	29.69	8.92	97
9	36.47	反-异长叶薄荷酮 <i>trans</i> -Isopulegone	C ₁₀ H ₁₆ O	152	1.14	—	0.93	94
10	36.69	薄荷醇 Menthol	C ₁₀ H ₂₀ O	156	—	3.31	—	92
11	38.84	新异薄荷醇 Neoisomenthol	C ₁₀ H ₂₀ O	156	—	—	3.22	97
12	45.62	(+)-(R)-长叶薄荷酮 (+)-(R)-Pulegone	C ₁₀ H ₁₆ O	152	80.71	53.82	78.19	97

续表

编号	保留时间 /min	化合物	分子式	相对分子 质量	相对含量/%			相似度/%
					YX	NX	AX	
13	51.10	4-乙烯基-2-甲氧苯酚 4-Ethenyl-2-methoxy-phenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	0.16	0.18	—	92
14	51.50	1,6,6-三甲基-8-氧-二环[3.2.1]辛-2-酮 1,6,6-Trimethyl-8-oxa-bicyclo[3.2.1]octan-2-one	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	0.15	0.15	—	81
15	52.53	胡椒烯酮 Piperitenone	C ₁₀ H ₁₄ O	150	4.91	2.73	1.69	95
16	52.96	3,4-环氧-对-孟-2-酮 3,4-Epoxy- <i>p</i> -menthan-2-one	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	0.33	0.31	0.25	82
17	54.41	β -波旁老鹳草烯 β -Bourbonene	C ₁₅ H ₂₄	204	—	0.07	—	96
18	55.86	反-石竹烯 <i>trans</i> -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	—	—	0.37	96
19	57.33	β -金合欢烯 β -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	—	—	0.33	93
20	58.02	香茅酸 Citronellic acid	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.88	5.07	0.31	79
21	61.20	匙叶桉油烯醇 Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	—	0.06	—	88
22	61.37	(-)-石竹烯氧化物(-)-Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	—	0.10	0.63	94
23	65.68	正十四烷酸(肉豆蔻酸) <i>n</i> -Tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	—	0.04	—	89
24	67.56	六氢法尼基丙酮 6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone	C ₁₈ H ₃₆ O	268	—	0.12	0.07	93
25	70.12	正十六烷酸(软脂酸) <i>n</i> -Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	—	0.19	0.16	94
总量					99.62	99.71	99.28	

3 结 论

目前国外报道的新塔花属植物的主要成分为长叶薄荷酮(31.86%~81.86%)、薄荷酮(6.73%~17.10%)、异薄荷酮(0.38%~11.90%)、胡椒烯酮(2.30%~17.40%)、柠檬烯(3.08%~10.48%)、薄荷醇(8.90%~9.13%)及1,8-桉树脑(0.21%~12.21%)等^[9-13],与本实验的结果基本一致。3个采集地的芳香新塔花具有相同的主要成分,其中以长叶薄荷酮和薄荷酮为主,两者总量分别达到了89.02%(YX)、83.51%(NX)和87.11%(AX),但具体到一种成分上,含量却有较大的差别。如(+)-*R*-长叶薄荷酮,即胡薄荷酮,在3种芳香新塔花中的含量分别达到80.71%(YX)、53.82%(NX)和78.19%(AX);而薄荷酮分别为8.31%(YX)、29.69%(NX)和8.92%(AX)。NX样品的长叶薄荷酮含量比其他两种样品低,而薄荷酮含量则明显高于其他两种样品,二者总含量比较接近。YX样品中未检出薄荷醇,而AX样品中检出的是薄荷醇的异构体——新异薄荷醇,3种样品中仅在AX样品中检出少量的1,8-桉树脑,与国外文献报道存在一定差异。另外,在YX和AX样品中检出少量的异长叶薄荷酮(1.14%、0.93%);在3种样品中都检出一定量(质量百分

含量分别为0.88%、5.07%、0.31%)的相对分子质量为170,分子式为C₁₀H₁₈O₂的物质,经Wiley/Nist质谱数据库检索,并对质谱碎片离子峰进行分析初步认定为香茅酸,此两种物质在相关文献中尚未见报道。雅山样品(YX)分离得到的化合物种类明显少于其他两地的样品,前者仅为10种,后两者分别为16种和19种。考虑到其主要成分的相似性,可能是植物受到不同生境影响的表现。雅山有用于绿化灌溉的管线,水分供给相对充足,所受干旱胁迫压力较小,因而样品产生挥发性物质的种类较少,但昼夜温差较大,有利于次生代谢物的积累,因此其主要成分含量较高。布尔津县禾木乡样品(AX)的化合物种类最为丰富,除前述主要成分外,还含有 α -蒎烯、 β -蒎烯、 β -月桂烯、1,8-桉树脑、石竹烯、 β -金合欢烯等物质,约占挥发性成分总量的3%,这可能与当地高山林地的特殊气候有关。

据报道^[23],薄荷醇、薄荷酮类等物质具有一定的杀菌、防腐作用,医药上用于皮肤瘙痒、神经痛、昆虫刺伤等,内服作为驱风药等,也可用于牙膏、糖果、饮料、香料等的添加剂。长叶薄荷酮可作为合成薄荷脑的原料及肥皂香料,有很强的抗炎作用^[24],另有报道以天然(+)-长叶薄荷酮为原料,通过分子内手性诱导,立体选择性地合成

了具有抗艾滋病病毒活性的化合物 Didemnaketal A 的 C1-C7 片段, (3R,4S,6R)-3,4-二(叔丁基二甲基硅氧基)-7-羟基-6-甲基-2-庚酮^[25]。由此可见, 芳香新塔花的挥发性成分具有重要的应用前景, 本研究的结果将对我国新塔花资源的开发利用提供科学依据。

致谢: 本实验得到新疆农业大学周桂玲教授、新疆大学化学化工学院李燕萍副教授、新疆大学理化测试中心谢成喜教授和符继红老师的大力协助, 特此表示感谢。

参考文献:

- [1] 新疆植物志编辑委员会. 新疆植物志: 第四卷 [M]. 乌鲁木齐: 新疆科学技术出版社, 2004: 326-329.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志: 第六十六卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1977: 207-211.
- [3] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴: 第三册 [M]. 北京: 科学出版社, 1974: 676.
- [4] 刘勇民. 维吾尔药志: 上册 [M]. 修订版. 乌鲁木齐: 新疆科技卫生出版社, 1999: 446-451.
- [5] 中国药品生物制品检定所, 云南省药品检定所. 中国民族药志: 第二卷 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1990: 534-538.
- [6] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编: 下册 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1978: 842.
- [7] 邹阳春, 洪秀芳. 新疆新塔花对高血压病人脂质过氧化反应及血压水平的干预研究 [J]. 新疆医学院学报, 1994, 17(2): 97-100.
- [8] 洪秀芳, 邹阳春, 温志高, 等. 新塔花片治疗高血压病 76 例 [J]. 新疆中医药, 1995, 1: 13-15.
- [9] ALI S, HOSSEIN M M, JAVAD H, et al. Antibacterial activity and composition of the essential oil of *Ziziphora clinopodioides* subsp. *bugeana* (Juz.) Rech. f. from Iran [J]. Z Naturforsch C, 2006, 61(9/10): 677-680.
- [10] PEYMAN S, ALI S, FERESHTEH E, et al. Essential oil composition, antibacterial and antioxidant activity of the oil and various extracts of *Ziziphora clinopodioides* subsp. *rigida* (Boiss.) Rech. f. from Iran [J]. Biol Pharm Bull, 2005, 28(10): 1 892-1 896.
- [11] OZTURK S, ERCISLI S. Antibacterial activity and chemical constitutions of *Ziziphora clinopodioides* [J]. Food Control, 2007, 18 (5): 535-540.
- [12] OZTURK S, ERCISLI S. The chemical composition of essential oil and in vitro antibacterial activities of essential oil and methanol extract of *Ziziphora persica* Bunge [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2006, 106: 372-376.
- [13] MERAL G E, KONYALIOGLU S, OZTURK B. Essential oil composition and antioxidant activity of endemic *Ziziphora taurica* subsp. *cleonioides* [J]. Fitoterapia, 2002, 73: 716-718.
- [14] 国家药典委员会. 中国药典: 一部 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 附页 64.
- [15] 赵 欧, 梁逸曾. 辛夷挥发油不同提取方法的研究 [J]. 质谱学报, 2007, 28(2): 106-113.
- [16] 解成喜, 王 强, 崔晓明. 薰衣草挥发油化学成分的 GC/MS 分析 [J]. 新疆大学学报, 2002, 19(3): 294-296.
- [17] 颜世利, 巴 杭, 阿吉艾克拜尔. 新疆牛至挥发油化学成分的分析 [J]. 光谱实验室, 2004, 2(15): 842-845.
- [18] 薛敦渊, 陈 宁, 潘鑫复, 等. 硬尖神香草挥发油化学成分研究 [J]. 高等学校化学学报, 1990, 11 (1): 90-92.
- [19] 王新玲, 热娜·卡斯木, 早然木·尼亚孜, 等. 新疆鼠尾草花化学成分的研究 [J]. 新疆医科大学学报, 2003, 26(6): 583-585.
- [20] 张知侠. 百里香芳香油化学成分的研究 [J]. 西北农业学报, 2004, 13(3): 151-153.
- [21] 梁呈元, 李维林, 张涵友, 等. 薄荷化学成分及其药理作用研究进展 [J]. 中国野生植物资源, 2003, 22(3): 9-12.
- [22] 吴立军. 天然药物化学 [M]. 4 版. 北京: 人民卫生出版社, 2003: 258-270.
- [23] 北京大学化学系有机化学教研室编. 有机化学词典 [M]. 北京: 科学出版社, 1987: 399.
- [24] 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: 713-714, 872.
- [25] 李学强, 王 洪, 涂永强, 等. 抗 HIV 活性海洋天然产物 Didemnaketal 的合成研究——C1-C7 片段的合成 [J]. 化学学报, 2004, 62(8): 839-841.