

青海产唐古特青兰鲜花和新鲜枝叶的精油成分分析

肖远灿¹, 谢顺燕², 董琦¹, 胡风祖^{1,①}

(1. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810008; 2. 青海师范大学化学系, 青海 西宁 810001)

Analysis on constituents in essential oil from fresh flower, fresh branch and leaf of *Dracocephalum tanguticum* collected from Qinghai XIAO Yuancan¹, XIE Shunyan², DONG Qi¹, HU Fengzu^{1,①} (1. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 2. Department of Chemistry, Qinghai Normal University, Xining 810001, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2015, 24(3): 112-114

Abstract: The essential oils from fresh flower and fresh branch and leaf of *Dracocephalum tanguticum* Maxim. from Qinghai were extracted by steam distillation method. And their chemical components and relative contents were identified and analyzed by GC-MS. The results show that the yield of essential oils from fresh flower and fresh branch and leaf is 0.51% and 0.33%, respectively; and there are some differences in their composition and relative content. 59 and 44 constituents are identified in essential oils from fresh flower and fresh branch and leaf with accounting for 94.00% and 92.40% of total relative content, respectively. In which, relative content of linalyl acetate is the highest from fresh flower and fresh branch and leaf, with relative content of 31.67% and 36.16%, respectively. In addition, constituents with relative content over 1% are linalool, α -terpineol, eucalyptol, germacrene D, geranyl acetate and neryl acetate, etc.

关键词: 唐古特青兰; 鲜花; 新鲜枝叶; 精油; 成分

Key words: *Dracocephalum tanguticum* Maxim.; fresh flower; fresh branch and leaf; essential oil; constituent

中图分类号: Q946.8; S573⁺.9 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2015)03-0112-03

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2015.03.16

唐古特青兰 (*Dracocephalum tanguticum* Maxim.) 又名甘青青兰, 为唇形科 (Lamiaceae) 青兰属 (*Dracocephalum* Linn.) 多年生草本植物, 主产于中国西藏东南部、青海东部、四川西部和甘肃南部。唐古特青兰是常用藏药之一, 其地上部分 (包括花和枝叶) 均具有特殊香味, 香气宜人且久远不散, 具有开发成香精的潜在价值^[1]。

目前, 对产自甘肃、青海和四川等地的唐古特青兰地上部分的挥发油成分已有较多的研究报道^[2-10], 但作为一种具有潜在香精开发价值的资源植物, 其鲜花和新鲜枝叶的精油成分研究尚未受到研究者的广泛关注。为进一步了解青海产唐古特青兰精油的香味成分, 比较植株不同器官精油成分的不同, 作者采用水蒸气蒸馏法分别提取其鲜花和新鲜枝叶的精油, 并采用 GC-MS 法鉴定精油的组成成分, 以期对唐古特青兰地上部分精油的进一步研究和利用提供基础实验数据。

1 材料和方法

1.1 材料和试剂

1.1.1 材料 供试唐古特青兰于 2013 年 8 月中旬采自青海省湟中县上新庄乡, 海拔 3 460 m; 原植物经中国科学院西北高

原生物研究所卢学峰副研究员鉴定为唇形科植物唐古特青兰。采取混合随机采样的方法在唐古特青兰的集中分布点采集盛花期植株地上部分约 2 kg, 保存于装有冰袋的保鲜盒内, 并于采样后 8 h 内用于精油提取。

1.1.2 仪器与试剂 Agilent 7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent 公司), 配备 7683B 自动进样器和 NIST 05 标准质谱库等; PL203 电子分析天平 [梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司]; RV10 数显型旋转蒸发仪 (德国 IKA 公司)。主要试剂有正己烷和无水硫酸钠 (分析纯, 天津市百世化工有限公司)、高纯氦气 (北京氦普北分气体工业有限公司) 和超纯水 (自制)。

1.2 方法

1.2.1 精油提取 分别取唐古特青兰的鲜花和新鲜枝叶, 切碎; 分别称取花 60 g 和枝叶 100 g, 各加入 500 mL 蒸馏水, 蒸馏 3.5 h; 所得油水混合物 (约 12 mL) 用正己烷萃取 3 次 (每次 5 mL), 合并正己烷层并用无水硫酸钠脱水, 于 30 °C 下减压蒸馏得到浅黄色油状液体并称取质量, 计算得率。

1.2.2 GC-MS 分析 色谱条件: Agilent HP-5MS 色谱柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μ m); 载气为高纯氦气, 流速 1.0 mL·min⁻¹, 汽化室温度 240 °C, 分流比 20:1, 进样量 1 μ L。升

收稿日期: 2015-01-05

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KSCX2-EW-J-26)

作者简介: 肖远灿 (1980—), 男, 四川盐源人, 硕士, 工程师, 主要从事药品和食品分析方面的研究。

①通信作者 E-mail: hufz@nwipb.cas.cn

温程序为:起始温度 40 °C,保持 5 min;以 15 °C · min⁻¹ 速率升温至 130 °C,保持 1 min;以 5 °C · min⁻¹ 速率升温至 200 °C,保持 1 min;以 4 °C · min⁻¹ 速率升温至 280 °C,保持 10 min。

质谱条件:EI 电离源,温度 230 °C,电离电压 70 eV,四级杆温度 150 °C,质量扫描范围 50 ~ 800 amu,溶剂延迟时间 4 min。

1.3 数据处理

GC-MS 分析所得的精油总离子流色谱图经 NIST 05 标准质谱库检索并参考相关文献^[2-10],对相应峰的化学结构进行

鉴定;并采用峰面积归一化法计算精油中各成分的相对含量。

2 结果和分析

分析结果显示:唐古特青兰鲜花和新鲜枝叶的精油得率分别为 0.51% 和 0.33%。从鲜花精油中共鉴定出 59 种成分,总相对含量为 94.00%;从新鲜枝叶精油中共鉴定出 44 种成分,总相对含量为 92.40%。唐古特青兰鲜花和新鲜枝叶精油中各成分的相对含量见表 1。

表 1 青海产唐古特青兰鲜花和新鲜枝叶精油的化学成分及其相对含量¹⁾

Table 1 Chemical constituents and their relative contents in essential oils from fresh flower and fresh branch and leaf of *Dracocephalum tanguticum* Maxim. collected from Qinghai¹⁾

| 峰号 No. of peak | 保留时间/min Retention time | 化合物名称 Compound name | 相对含量/% Relative content | |
|----------------------|----------------------------|--|-------------------------|-------------------------------|
| | | | 鲜花 Fresh flower | 新鲜枝叶 Fresh branch and leaf |
| 1 | 5.121 | 1-butanol, 2-methyl-, acetate | 0.15 | - |
| 2 | 6.503 | α -pinene | 0.25 | - |
| 3 | 7.439 | β -pinene | 1.65 | 0.10 |
| 4 | 7.836 | β -myrcene | 1.76 | 0.29 |
| 5 | 8.137 | 3-hexen-1-ol, acetate, (Z)- | 0.11 | - |
| 6 | 8.487 | eucalyptol | 5.72 | 1.15 |
| 7 | 8.625 | (E)- β -ocimene | 0.68 | 0.16 |
| 8 | 8.699 | phenylacetaldehyde | 0.11 | - |
| 9 | 8.790 | (Z)- β -ocimene | 1.61 | 0.52 |
| 10 | 8.912 | γ -terpinene | 0.21 | - |
| 11 | 9.135 | α -methyl- α -[4-methyl-3-pentenyl]oxiranemethanol | 0.16 | - |
| 12 | 9.335 | terpinolene | 0.55 | 0.19 |
| 13 | 9.652 | linalool | 10.19 | 7.94 |
| 14 | 10.071 | 2-methyl-3,4-divinyl-1-cyclohexene | 2.03 | 2.68 |
| 15 | 10.231 | nerolin | 0.14 | 0.12 |
| 16 | 10.306 | pinocamphone | 0.13 | - |
| 17 | 10.479 | bicyclo[3.1.1]heptan-3-one, 2,6,6-trimethyl-, (1R,2R,5S)-rel- | 1.02 | 0.42 |
| 18 | 10.527 | terpinen-4-ol | 0.12 | - |
| 19 | 10.776 | α -terpineol | 6.62 | 6.88 |
| 20 | 11.045 | 2-ethyl-1,4-dimethyl-benzene | 0.15 | 0.11 |
| 21 | 11.127 | n-valeric acid, cis-3-hexen-1-yl ester | 0.12 | - |
| 22 | 11.259 | nerol | 1.20 | 1.43 |
| 23 | 11.598 | linalyl acetate | 31.67 | 36.16 |
| 24 | 12.049 | n-butylbenzene | 1.21 | 0.64 |
| 25 | 12.724 | fenchene | 0.39 | 0.47 |
| 26 | 12.933 | neryl acetate | 1.96 | 2.58 |
| 27 | 13.163 | (-)- α -cubebene | 0.17 | - |
| 28 | 13.255 | geranyl acetate | 3.93 | 5.14 |
| 29 | 13.321 | β -bourbonene | 0.64 | - |
| 30 | 13.415 | β -elemene | 0.43 | 0.37 |
| 31 | 13.535 | cis-jasmone | 0.13 | 0.12 |
| 32 | 13.712 | (-)- α -gurjunene | 0.15 | 0.24 |
| 33 | 13.893 | β -caryophyllene | 0.76 | 0.88 |
| 34 | 14.044 | β -cubebene | 0.11 | - |
| 35 | 14.084 | γ -elemene | 0.18 | 0.26 |
| 36 | 14.460 | α -caryophyllene | 0.44 | 0.42 |

续表1 Table 1 (Continued)

| 峰号 No. of peak | 保留时间/min Retention time | 化合物名称 Compound name | 相对含量/% Relative content | |
|----------------------|----------------------------|--|-------------------------|-------------------------------|
| | | | 鲜花 Fresh flower | 新鲜枝叶 Fresh branch and leaf |
| 37 | 14.996 | germacrene D | 4.76 | 4.61 |
| 38 | 15.226 | bicyclogermacrene | 0.28 | 0.76 |
| 39 | 15.374 | α -farnesene | 0.47 | 0.35 |
| 40 | 15.536 | naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)- | 0.11 | 0.23 |
| 41 | 15.697 | δ -cadinene | 0.30 | 0.84 |
| 42 | 16.214 | elemol | 0.26 | 0.68 |
| 43 | 16.353 | cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-(1-methylethylidene)- | 0.23 | 0.27 |
| 44 | 16.452 | (<i>E</i>)-nerolidol | 0.35 | 1.33 |
| 45 | 16.741 | (1 α ,4 $\alpha\alpha$,8 $\alpha\alpha$)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-1-naphthalene | 1.13 | 2.69 |
| 46 | 16.873 | caryophyllene oxide | 0.15 | 0.10 |
| 47 | 17.264 | β -elemenone | 0.12 | 0.21 |
| 48 | 18.030 | <i>T</i> -muurolol | 0.26 | 1.27 |
| 49 | 18.293 | α -cadinol | 0.49 | 1.91 |
| 50 | 19.093 | germacrone | 0.73 | 1.15 |
| 51 | 22.060 | phytone | 0.28 | - |
| 52 | 23.149 | <i>n</i> -hexadecane | 0.17 | - |
| 53 | 26.502 | linoleic acid | 0.18 | 0.16 |
| 54 | 34.912 | 8-hexadecyne | 1.81 | 1.80 |
| 55 | 34.995 | 2-methyl- <i>Z</i> , <i>Z</i> -3,13-octadecadienol | 2.36 | 2.28 |
| 56 | 35.461 | <i>n</i> -octadecane | 0.38 | - |
| 57 | 39.299 | <i>n</i> -eicosane | 0.24 | 0.15 |
| 58 | 42.897 | <i>n</i> -heneicosane | 0.19 | 0.26 |
| 59 | 53.940 | 8,11-eicosadienoic acid methyl ester | 1.90 | 2.08 |

¹⁾ -: 未检出 Undetected.

由表1可见:与新鲜枝叶精油相比,鲜花精油的组成成分更多,除含有新鲜枝叶精油的44种成分外,鲜花精油中还含有其他15种成分。在鲜花和新鲜枝叶的精油化学成分中,乙酸芳樟酯含量最高,相对含量分别为31.67%和36.16%;此外,在鲜花和新鲜枝叶的精油中,桉油精、芳樟醇、2-甲基-3,4-二乙基-1-环己烯、 α -萜品醇、橙花醇、乙酸橙花酯、乙酸香叶酯、大根香叶烯、(1 α ,4 $\alpha\alpha$,8 $\alpha\alpha$)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-1-萜、8-十六炔、*Z*,*Z*-2-甲基-3,13-十八烷二烯醇和8,11-二十二碳二烯酸甲酯等12种成分的相对含量也较高,均超过1%。

与相关文献^[2-4,6]报道的分析结果相比,本研究得到的唐古特青兰鲜花和新鲜枝叶的精油成分更多,主要成分的相对含量也有较大差异,这与供试样品的性质有关。以往的研究者多采用作为藏药材的唐古特青兰干燥植株为实验材料,而很多精油成分具有挥发性,在干燥过程中已经全部或部分散失,导致精油成分改变。另外,供试样品的产地不同也是导致精油成分和含量差异的原因之一。

参考文献:

[1] 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,1991:183.

- [2] 黄小平,陈仕江,张毅,等. 甘青青兰挥发油化学成分研究[J]. 成都中医药大学学报,2007,30(2):60-61.
- [3] 徐中海,格桑索朗,吴瑛,等. 气相色谱-质谱法研究藏药甘青青兰挥发油成分[J]. 分析实验室,2008,27(6):42-46.
- [4] 王钢力,张海鸣,曹杰,等. 甘青青兰挥发油成分的分析[J]. 西北药学杂志,2010,25(4):263-264.
- [5] 徐中海,刘克清,曾栋,等. 甘青青兰挥发油成分超临界二氧化碳萃取与气相色谱-质谱分析[J]. 中医药导报,2008,14(8):12-15.
- [6] 利毛才让,热增才旦,李文渊,等. 甘青青兰挥发性成分GC/MS分析[J]. 青海师范大学学报:自然科学版,2008(2):54-56.
- [7] 张晓峰,胡伯林,王生新. 唐古特青兰的化学成分[J]. 植物学报,1994,36(8):645-648.
- [8] 李霁昕,贾忠建. 甘青青兰化学成分的研究[J]. 西北植物学报,2006,26(1):188-192.
- [9] 郑洪婷,张国刚,郑亚夫,等. 藏药甘青青兰脂溶性化学成分的研究(I)[J]. 中国药物化学杂志,2007,17(5):314-315,320.
- [10] 刘建英,刘玉梅. 青兰属植物的化学成分及药理作用研究进展[J]. 食品科学,2012,33(13):314-319.

(责任编辑:郭严冬,张明霞)