

节、不同生长小环境及其长势,有所侧重的综合应用各项措施进行合理的调控。希望通过本文对香荚兰生产和科研工作者有所启发和借鉴。

#### 参考文献

- [1]余叔文,汤章城.植物生理与分子生物学(第二版)[M].北京:科学出版社,1999.
- [2]宋纯鹏.植物衰老生物学[M].北京:北京大学出版社,1998.
- [3]王孝威,曹慧.高等植物衰老的机理研究[J].山西农业大学学报,2001.

第一作者简介:周恒苍(1971-),男,植物学硕士,多年从事香荚兰种植生产和研究工作。

---

## 气相色谱 - 质谱法分析小缬草的芳香性成分

戚欢阳 师彦平

(中国科学院兰州化学物理研究所,甘肃省天然药物重点实验室,兰州 730000)

### Analysis of the essential oil in *Valeriana tangutica* by Gas Chromatography - Mass Spectrometry

**摘要:**采用水蒸气蒸馏法提取裕固族特色民族药小缬草中的挥发油,其气味芳香宜人,我们首次利用气相色谱 - 质谱联用仪分析其芳香性成分,通过 NIST 谱库检索,结合人工谱图解析,鉴定了其中 67 个组分,采用峰面积归一化法确定了各组分的质量分数,占色谱总馏出峰面积的 95.36%。芳香性成分类型主要为单萜及倍半萜类化合物,其中主要芳香性成分广藿香醇占总含量的 33.23%,缬草酮占总含量的 11.53%。本项研究为小缬草挥发油的开发利用奠定了基础。

**关键词:**小缬草,挥发油,气相色谱 - 质谱

**Abstract:** The essential oil in *Valeriana tangutica*, which is the important medicinal plant in Yugu nationality, was obtained by steam distillation. The constituents were separated and identified by gas chromatography - mass selective detector (GC - MSD). Based on the spectra search function of GC - MSD with the aid of gas chromatographic retention rules, 67 constituents were identified successfully. The relative content of the compounds were determined with peak area normalization method. The identified compounds constitute more than 95.36% of the total ion current. Monoterpenoids and sesquiterpenoids are major constituents in the essential oil. The relative contents of patchouli alcohol and valeranone are 33.23% and 11.53%, respectively. The basis for further developing the essential oil of *V. tangutica* had been provided.

**Keywords:** *Valeriana tangutica*, essential oil, GC - MSD

#### 1 引言

裕固族是甘肃省特有的少数民族之一,90%以上聚居在河西走廊的肃南裕固族自治县。裕固族医药同其

民族历史一样源远流长,在对裕固族民族药物进行资源调查的过程中,发现裕固族特色民族药香毛草(裕固族人称其为甩楞歪斯)全草具有持久、清新自然的芳香气味。到目前为止未见有关其挥发油化学成分研究的报道。经鉴定作者香毛草为败酱科(Valerianaceae)缬草属(Valeriana)植物小缬草(Valeriana tangutica)的带根全草。缬草属植物在我国分布较广,《中国植物志》收载有 17 种 2 变种<sup>[1]</sup>。缬草属植物主要含有单萜、倍半萜、生物碱、木脂素、黄酮等类化学成分,具有镇静、解痉、细胞毒性、抗肿瘤活性、抗抑郁活性及心血管等方面的药理活性,而且本属药用植物既可以作为药物应用于临床,同时又可以作为香精香料的添加剂,目前在药物或香精香料方面应用较多的缬草属植物有缬草(*V. officinalis*)、黑水缬草(*V. amurensis*)、蜘蛛香(*V. jatamansi*)、宽叶缬草(*V. officinalis* var. *latifolia*)等<sup>[2]</sup>。本实验首次对小缬草的芳香性成分进行系统分析,为小缬草挥发油的开发利用奠定了基础。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料

小缬草采自甘肃省肃南裕固族自治县,经第一军医大学中医系方药教研室马骥教授鉴定为败酱科缬草属植物小缬草 *Valeriana tangutica* Batal. 的全草。凭证标本存于中科院兰州化物所甘肃省天然药物重点实验室。

### 2.2 仪器与试剂

6890GC 气相色谱/ 5973I MSD 质谱联用仪(美国安捷伦公司)。正己烷(分析纯,天津化学试剂有限公司);高纯氮(纯度 $\geq 99.999\%$ )。

### 2.3 香毛草挥发油的提取

称取 5 克干燥的小缬草全草,加 100ml 蒸馏水于挥发油提取器中,常压蒸馏至油层不再增加。正己烷反复萃取,加无水硫酸钠脱水后,得到一种具有清爽自然,香气持久的淡黄色透明的挥发油。将所得挥发油置 4℃ 冰箱中,备用。

### 1.4 分析条件

色谱条件:SE-54, 50m $\times$ 250 $\mu$ m $\times$ 0.50 $\mu$ m 毛细管柱(中科院兰州化物所色谱研究中心),气化室温度 260℃,柱前压 17.8Kpa,分流比 30:1,采用恒流模式载气 He 流量 1.2ml/min,进样量 1 $\mu$ l,程序升温:起始温度 60℃,以 20℃/min 升至 250℃保持 7 min。质谱条件:采用电子轰击源(EI),电子能量 70ev;离子源温度 230℃;四极杆温度 150℃;传输杆温度 280℃;溶剂延迟 5min;扫描范围 14~400amu。按上述实验条件对小缬草挥发油化学成分进行分析。经 NistD.04.00 标准谱库检索,分析确定各化学成分,按峰面积归一化测得各成分质量分数。

## 3 结果与讨论

小缬草芳香性成分分析的总离子流图见图 1,自小缬草挥发油中共分离得到 95 种成分,经分析确定的 67 个化合物及其质量分数,见表 1。已鉴定的 67 个组分,占色谱总馏出峰面积的 95.36%,质量分数在 1% 以上的有 14 种,占总化合物的 82.28%。芳香性成分类型主要为单萜及倍半萜类化合物,其中 3 个主要成分占总质量分数的 56.16%,类化合物占总质量分数的 26.93%。小缬草挥发油中的主要芳香性成分为广藿香醇(Patchouli alcoho),占总质量分数的 33.23%,广藿香醇具有止吐,杀虫活性,作为添加剂已应用于化妆品及洗发剂中。另一个主要芳香性成分为缬草酮(Valeranone),占总挥发油质量分数的 11.53%,缬草酮具有中枢镇静作用,迄今为止已从与小缬草近缘的缬草属植物缬草(*Valeriana officinalis*)及甘松属植物甘松(*Nardostachys chinensis*)和宽叶甘松(*N. jatamansi*)的根中分离得到了缬草酮,这可能是败酱科缬草属以及甘松属药用植物具有抗抑郁的活性成分之一,此外缬草酮还具有抗心律失常、降压及抗溃疡等作用。由表 1 可以看出,小缬草中的类化合物均为其氢化衍生物,占挥发性成分总含量的 26.93%,这一类型的化合物虽然多具有抑菌、抗肿瘤、杀虫等生物活性,但类化合物的氢化衍生物多数失去芳香性<sup>[6]</sup>,因此它们对小缬草的芳香性没有贡献。小缬草的芳香性成分中还包括<sup>[3,4]</sup>: $\alpha$ -蒎烯( $\alpha$ -pinene, 0.19%)具镇咳祛痰、抗菌作用,常用于驱虫剂及作为樟脑、香料及松节油的合成原料,可配制香辛料、肉豆蔻代用品和柑桔等香精;D-柠檬烯(D-Limonene, 0.17%)具镇咳祛痰、抗菌作用;桉油精(Eucalyptol, 0.11%)有类似樟脑的气味,具解热镇痛、抗炎抑菌、平喘镇痛作用,用于止咳

糖和人造薄荷中;芳樟醇(linalool,0.05%)可以抑制黄曲霉生长,同时抑制黄曲霉毒素的产生,已用于配制菠萝、桃、巧克力等香精<sup>[5]</sup>;香芹酮(Carvone,0.20%)具平喘镇咳、抗菌作用,临床用作驱风剂;桂皮醛(Cinnamaldehyde,0.08%)强烈肉桂气味,具镇痛、抗真菌及抗肿瘤作用;胡椒烯(Copaene,0.07%)具抑菌活性;石竹烯( $\alpha$ -caryophyllene,1.63%)具防癌作用。可见,小缬草挥发油中的不同配比的芳香性成分共同实现了其总体上特异的香型,不仅如此,这些成分因同时具有生物活性,从而发挥了小缬草药物疗效,因此通过对小缬草芳香性成分的研究,为小缬草挥发油的开发利用提供了化学证据,小缬草挥发油的出油率较高,结合上述的成分分析,认为小缬草具有一定的开发应用价值。

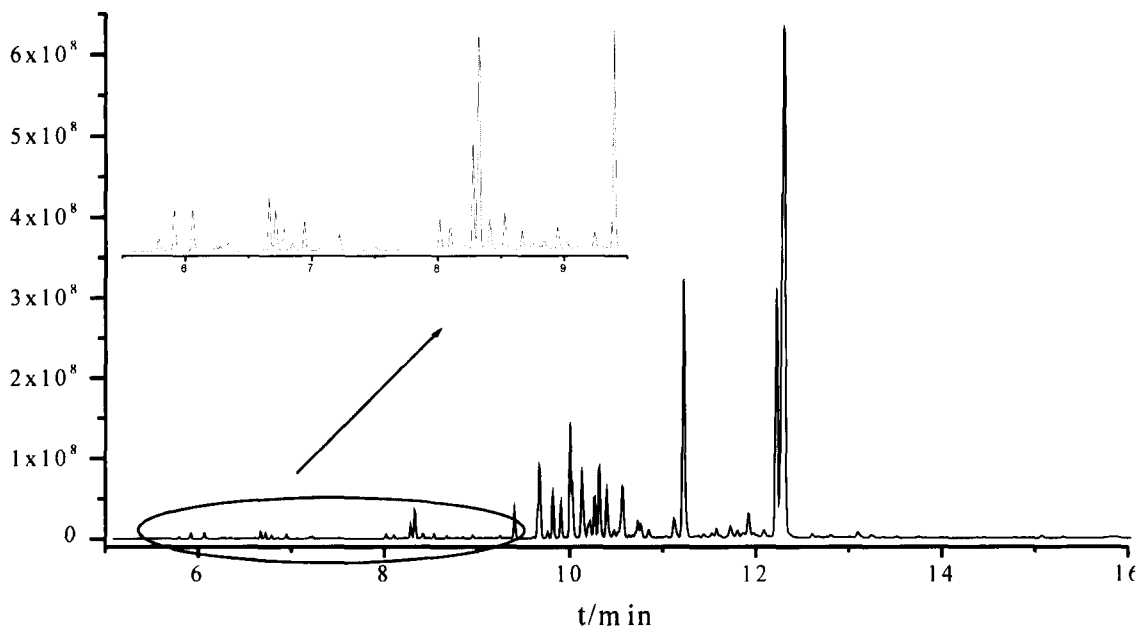


图 1 小缬草挥发油的总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatogram of essential oil in Valeriana tangutica

表 1 小缬草挥发油化学成分分析结果

Table1 Analytical results of essential oil from Valeriana tangutica

序号 No.	保留值 Retention time (min)	化合物名称 Compounds	分子量 MW	相对含量(%) Relative content	符合度 Quality(%)
1	5.79	$\alpha$ -侧柏烯 $\alpha$ -thujene	136	0.06	97
2	5.92	$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -pinene	136	0.19	97
3	6.06	7,7-二甲基-2-亚甲基-双环[2.2.1]庚烷 7,7-dimethyl-2-methylene-bicyclo[2.2.1]heptane	136	0.21	97
4	6.24	桉烯 4-亚甲基-1-[1-亚乙基]-双环[3.1.0]己烷 4-methylene-1-[1-methylethyl]-bicyclo[3.1.0]hexane	136	0.04	95

5	6.28	2-戊基-呋喃 2-pentyl-furan	138	0.02	91
6	6.34	6,6-二甲基-2-亚甲基-双环[3.1.1]庚烷 6,6-dimethyl-2-methylene-bicyclo[3.1.1]heptane	136	0.05	96
7	6.47	[E,E]-2,4-庚二烯醛 [E,E]-2,4-Heptadienal	110	0.02	87
8	6.60	1-甲基-4-[1-异丙基]-1,3-环己二烯 1-methyl-4-[1-methylethyl]-1,3-cyclohexadiene	136	0.02	96
9	6.67	1-甲基-2-[1-异丙基]-苯 1-methyl-2-[1-methylethyl]-benzene	134	0.23	97
10	6.72	D-柠檬烯 D-Limonene	136	0.17	91
11	6.79	桉油精 Eucalyptol	154	0.11	99
12	6.85	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	120	0.05	90
13	6.94	1-甲基-4-[1-异丙基]-1,4-环己二烯 1-methyl-4-[1-methylethyl]-1,4-cyclohexadiene	136	0.14	97
14	7.06	$\alpha$ -松油醇 $\alpha$ -Terpineol	154	0.01	95
15	7.20	芳樟醇 linalool	154	0.05	94
16	7.22	1-甲基-4-[1-甲基亚乙基]-环己烯 1-methyl-4-[1-methylethylidene]-cyclohexene	136	0.08	97
17	7.34	m-薄荷-4,8-二烯 m-Mentha-4,8-diene	136	0.01	86
18	7.51	反式-p-2,8-薄荷二烯-1-醇 trans-p-2,8-menthadien-1-ol	152	0.02	86
19	7.63	顺式-p-薄荷-2,8-二烯-1-醇 cis-p-Mentha-2,8-dien-1-ol	152	0.01	87
20	8.02	$\alpha, \alpha$ -4-三甲基-苯甲醇 $\alpha, \alpha$ -4-trimethyl-benzenemethanol	150	0.16	93

21	8.10	$\alpha, \alpha, -4$ -三甲基-3-环己烯-1-甲醇 $\alpha, \alpha, -4$ - trimethyl-3-cyclohexene-1-methanol	154	0.12	96
22	8.22	甘菊环烃 Azulene	128	0.05	94
23	8.28	1-甲氧基-4-甲基-2-[1-异丙基]- -苯 1-methoxy-4-methyl-2-[1-methylethyl]-benzene	164	0.41	90
24	8.33	2-甲氧基-4-甲基-1-[1-异丙基]- -苯 2-methoxy-4-methyl-1-[1-methylethyl]-benzene	164	0.95	94
25	8.53	香芹酮 Carvone	150	0.20	96
26	8.67	3-甲基-4-异丙基苯酚 3-methyl-4-isopropylphenol	150	0.09	90
27	8.71	2-十一烷酮 2-undecanone	170	0.05	89
28	8.76	桂皮醛 Cinnamaldehyde	132	0.08	96
29	8.84	4-[1-异丙基]-苯甲醇 4-[1-methylethyl]-benzenemethanol	150	0.08	81
30	8.95	[E,E]-2,4-癸二烯醛 [E,E]-2,4-decadienal	152	0.13	93
31	9.02	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚 2-methoxy-4-vinylphenol	150	0.05	93
32	9.10	2,6-二甲基-2,6-辛二烯 2,6-dimethyl-2,6-octadiene	138	0.02	91
33	9.24	4-萜烯 4-carene	136	0.14	94
34	9.40	1,4-二甲氧基-2,3,5,6-四甲基-苯 1,4-dimethoxy-2,3,5,6-tetramethyl-benzene	194	0.93	90
35	9.60	胡椒烯 Copaene	204	0.07	97

36	9.67	2-[1,1-二甲基乙基]-1,4-二甲氧基 - 苯 2-[1,1-dimethylethyl]-1,4-dimethoxy-benzene	194	3.43	90
37	9.75	1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,4,9,9-四甲基-4,7-亚甲基甘菊环烃 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4,9,9-tetramethyl-4,7-methanoazulene	204	0.24	99
38	9.81	苯甲酸,4-亚硝基-乙酯 Benzoic acid, 4-nitroso-ethyl ester	179	1.61	93
39	9.90	1a,2,3,4,4a,5,6,7b-八氢-1,1,4,7-四甲基-1H-环丙烷甘菊环烃 1a,2,3,4,4a,5,6,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-1H-cyclopropazulene * *	204	1.34	99
40	10.02	1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,4-二甲基-7-[1-异丙烯基]-甘菊环烃 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4-dimethyl-7-[1-methylethenyl]-azulene * *	204	5.46	99
41	10.12	1a,2,3,5,6,7,7a,7b-八氢-1,1,7,7a-四甲基-1H-环丙基萘 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,7,7a-tetramethyl-1H-cycloproprnaphthalene	204	2.92	93
42	10.21	3-[1,1-二甲基乙基]-4-甲氧基-苯酚 3-[1,1-dimethylethyl]-4-methoxy-phenol	180	1.00	87
43	10.26	$\alpha$ -石竹烯 $\alpha$ -caryophyllene	204	1.63	97
44	10.31	3,3,7,11-四甲基-三环[6.3.0.0(2.4)]十一碳烯 3,3,7,11-tetramethyl-tricyclo[6.3.0.0(2.4)]undec-8-ene * *	204	2.92	78
45	10.39	2,3,6,7,8,8a-六氢-1,4,9,9-四甲基-1H-3a,7-亚甲基甘菊环烃 2,3,6,7,8,8a-hexahydro-1,4,9,9-tetramethyl-1H-3a,7-methanoazulene * *	204	2.05	94
46	10.47	广藿香烯 Patchoulene * *	204	0.38	99

47	10.56	1,2,3,5,6,7,8,8a - 八氢 - 1,4 - 二甲基 - 7 - [1 - 异丙烯基] - 甘菊环烃 1,2,3,5,6,7,8,8a - octahydro - 1,4 - dimethyl - 7 - [1 - methylethenyl] - azulene * *	204	3.00	98
48	10.63	1,2,3,5,6,8a - 六氢 - 4,7 - 二甲基 - 1 - [1 - 异丙烯基] - 萘 1,2,3,5,6,8a - hexahydro - 4,7 - dimethyl - 1 - [1 - methylethenyl] - naphthalene	204	0.13	98
49	10.73	1 - [2,5 - 二甲氧基苯] - 乙酮 1 - [2,5 - dimethoxyphenyl] - ethanone	180	0.89	87
50	10.76	$\alpha$ - 人参烯 $\alpha$ - parasinsen	204	0.54	93
51	10.84	8,9 - 二氢 - 环异长叶烯 8,9 - dehydro - cycloisolongifolene	202	0.55	90
52	11.22	1,2,3,3a,4,5,6,7 - 八氢 - 1,4 - 二甲基 - 7 - [1 - 异丙烯基] - 甘菊环烃 1,2,3,3a,4,5,6,7 - octahydro - 1,4 - dimethyl - 7 - [1 - methylethenyl] - azulene * / * *	204	11.40	90
53	11.43	喇叭茶萜醇 Ledol	222	0.32	95
54	11.52	2 - 亚甲基 - 5 - [1 - 异丙烯基] - 8 - 甲基 - 二环[5.3.0]癸烷 2 - methylene - 5 - [1 - methylvinyl] - 8 - methyl - bicyclo[5.3.0]decane * *	204	0.31	94
55	11.57	3,4 - 二甲基 - 3 - 环己烯 - 1 - 甲醛 3,4 - dimethyl - 3 - cyclohexo - 1 - carboxaldehyde	138	0.62	91
56	11.72	表圆线藻烯 Epizonarene	204	0.81	90
57	11.80	$\dot{3}$ - 乙基 - 1,2,4,5 - 四甲基 - 苯 3 - ethyl - 1,2,4,5 - tetramethyl - benzene	162	0.44	86
58	11.86	塞瑟尔烯 Seychellene	204	0.31	87

59	11.92	1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-1,8a-二甲基-7-[1-异丙烯基]-萘 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-[1-methylethenyl]-naphthalene	204	1.39	90
60	11.97	4[14],11 桉叶二烯 Eudesma-4[14],11-diene	204	0.42	95
61	12.08	1a,2,3,3a,4,5,6,7b-八氢-1,1,3a,7-四甲基-1H-环丙基萘 1a,2,3,3a,4,5,6,7b-octahydro-1,1,3a,7-tetramethyl-1H-cyclopropanaphthalene	204	0.65	91
62	12.22	缬草酮 Valeranone *	222	11.53	99
63	12.30	广藿香醇 Patchouli alcohol *	222	33.23	98
64	12.80	9-甲基-9H-芴 9-methyl-9H-fluorene	180	0.34	86
65	13.24	1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢-2,5,5,8a-四甲基-1-萘甲醇 1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-1-naphthalene methanol	222	0.32	99
66	13.36	3,5,6,7,8,8a-六氢-4,8a-二甲基-6-[1-异丙烯基]-2[1H]萘 3,5,6,7,8,8a-hexahydro-4,8a-dimethyl-6-[1-methylethenyl]-2[1H]naphthalenone	218	0.12	93
67	14.44	1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,4-二甲基-7-[甲基亚乙基]-甘菊环烃 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4-dimethyl-7-[1-methylethylidene]-azulene * *	204	0.07	90

注: \* :3种主要的挥发性成分(占总面积的56.16%); \* \* :(甘菊环烃)类化合物(占总面积的26.93%)

### 参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会编.中国植物志.北京:科学出版社.1986,73(1):27-44
- [2] 郗建坤,屈会化,栾新慧.缬草属植物化学成分及药理研究概况.中国药学杂志.2002,37(10)729-733
- [3] 朱亮峰,碧瑶,李敬,贾良智.芳香植物及其化学成分.海南人民出版社.1988,99-101
- [4] 国家医药管理局中草药情报中心站.植物药有效成分手册.1986.
- [5] 倪士峰,傅承新,吴平,潘远江,陈玉成.点腺过路黄挥发油气相色谱-质谱研究.分析化学.2004,32(1):123-123
- [6] 姚新生.天然药物化学.北京:人民卫生出版社.2001,226-226

第一作者简介:戚欢阳,女,中国科学院兰州化学物理研究所,甘肃省天然药物重点实验室,副研究员。