

西藏大花红景天挥发油成分 GC-MS 分析

袁雷¹, 钟国辉¹, 权红³, 田发益¹, 钟政昌¹, 兰小中^{2*}

(1. 西藏农牧学院 科研处; 2. 西藏农牧学院 食品科学学院;
3. 西藏农牧学院 高原生态研究所, 西藏 林芝 860000)

[摘要] 目的: 分析西藏大花红景天的挥发油成分。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取大花红景天根茎挥发油, 通过气相色谱-质谱联用技术对其成分进行鉴定, 同时采用面积归一法测定各组分含量。结果: 分离出 63 种物质, 鉴定出 45 个化合物, 占总馏出组分的 84.79%, 主要化学成分为香叶醇(58.24%), 4-亚环己烯基-3,3-二甲基-2-戊酮(3.45%), 乙酸香叶酯(3.04%), 1-甲基-4-(2-甲基环氧乙烷基)-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷(2.04%), 鲨烯(1.73%), 8-羟基芳樟醇(1.16%)。结论: 通过对大花红景天挥发油成分的分析鉴定, 为西藏产大花红景天的合理开发利用和品质鉴定提供参考资料。

[关键词] 大花红景天; 挥发油; 气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)23-0067-04

GC-MS Study on Chemical Components of Volatile Oil from Roots of *Rhodiola crenulata* Growing in Tibet

YUAN Lei¹, ZHONG Guo-hui¹, QUAN Hong³, TIAN Fa-yi¹, ZHONG Zheng-chang¹, LAN Xiao-zhong^{2*}

(1. Office of Scientific Research Administration, Tibet Agricultural and Animal Husbandry College;

2. School of Food Science, Tibet Agricultural and Animal Husbandry College;

3. Institute of Plateau Ecology, Tibet Agricultural and Animal Husbandry College, Linzhi 860000, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the chemical components of the volatile oil from the roots of *Rhodiola crenulata*. **Method:** The volatile oil was extracted by steam distillation, the components were identified by GC-MS and their amount were determined by area normalization. **Result:** 72 kinds of substances were isolated and 52 compounds were identified representing 84.79% of the total distillate composition. The major constituents were geraniol (58.24%), 2-pentanone, 4-cyclohexylidene-3, 3-diethyl- (3.45%), geranyl acetate (3.04%), 1-methyl-4-(2-methyloxiranyl)-7-oxabicyclo [4.1.0] heptanes (2.04%), squalene (1.73%), 8-hydroxylinalool (1.16%). **Conclusion:** The determination of chemical constituents of volatile oil from roots of *R. crenulata* will provide important foundation for further exploitation and quality identification of *R. crenulata*.

[Key words] *Rhodiola crenulata*; volatile oil; GC-MS

大花红景天作为传统藏药已有千年历史。《四

部医典》^[1]中记载了红景天具有“性凉、清热、滋补元气”的功效。我国最早的本草经典古籍《神农本草经》^[2]上品中记载:“景天味苦酸、性平、无毒,主大热火疮,身烦热邪恶气,诸虫毒痂疮,寒热风痹,诸不足花,主女人漏下赤白,轻身明目,久服通神不老。”西藏民间更是将大花红景天用于活血、清肺、止咳解热止痛,治疗腊度(即高山反应),恶心,呕吐,嘴唇和手心发紫,全身无力,胸闷,难于透气,身体虚弱等症。迄今关于四川、云南、青海、西藏林芝地区产大花红景天挥发油的研究皆有报道,但各地

[收稿日期] 20120715(001)

[基金项目] 国家科技支撑计划项目(2011BAI13B06);西藏农牧学院青年科研项目

[第一作者] 袁雷, 硕士, 讲师, 从事天然产物化学与生物活性研究, Tel: 13989046823, E-mail: yuanlei202@yahoo.com.cn

[通讯作者] * 兰小中, 在读博士, 副教授, 从事药用植物生理生化、藏药材人工栽培研究, Tel: 0894-5826471, E-mail: lanxiaozhong@163.com

大花红景天挥发油的化学成分和含量相差较大,本文选用西藏当雄县雪古拉山产大花红景天为实验材料,通过水蒸气蒸馏法和 GC-MS 联用技术提取和分析其挥发油化学成分。

1 材料

水蒸气蒸馏装置;Shimadzu QP2010plus GC-MS 联用仪。大花红景天采自西藏自治区当雄县雪古拉山(N:29°54',E:90°08',H:5355m),经西藏农牧学院兰小中副教授鉴定为大花红景天 *Rhodiola crenulate*。

2 方法

2.1 大花红景天挥发油的提取 按《中国药典》方法^[3]提取大花红景天挥发油,乙醚萃取,无水硫酸钠脱水干燥,低温挥去乙醚,得具愉悦香气的淡黄色挥发油成分,用 1 mL 二氯甲烷溶解备用。

2.2 气相色谱-质谱条件 色谱柱为 RTX-5MS (0.25 mm×30 m,0.25 μm)弹性石英毛细管柱;载气为高纯氦气(99.999%),载气流量 1.0 mL·min⁻¹,分流进样,分流比为 20:1;初始柱温为 40℃,保持 6 min,以 6℃·min⁻¹的速度升到 80℃,保持 4 min,然后以 4℃·min⁻¹的速度升到 150℃,保持 4 min,最后以 5℃·min⁻¹的速度升到 280℃,保持

20 min;进样口温度 250℃;进样量 1.0 μL,溶剂延迟 5 min。EI 离子源,电子能量 70 eV,离子源温度 250℃,质量范围 *m/z* 40~550。

3 结果

应用水蒸气蒸馏法提取大花红景天根茎挥发油,用二氯甲烷溶解淡黄色固体油样品,取 1.0 μL 进样分析,得总离子流程图(图 1),大花红景天成分复杂,从挥发油中分离出 63 个峰,将总离子流程色谱图中的各峰经质谱扫描后得质谱图,通过 NIST05 和 NIST05s 质谱数据库检索,部分化合物质谱图通过人工谱图解析并核对质谱标准图^[4],最终鉴定出 45 个化合物,占色谱峰总面积的 84.79%,各成分的相对百分含量按峰面积归一法计算得到,结果见表 1。

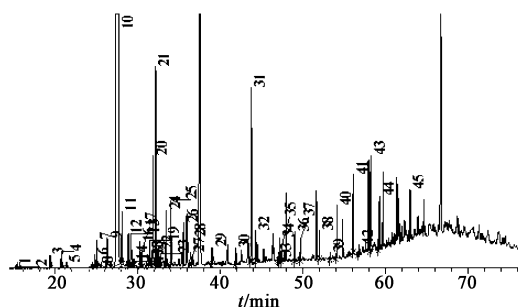


图 1 大花红景天的挥发油 GC-MS 总离子流

表 1 大花红景天挥发油化学成分分析

| No. | <i>t_R</i> /min | 化合物 | 分子式 | 相对含量/% |
|------------------|---------------------------|--|--|--------|
| 1 | 15.216 | 2-甲基-2-庚烯-6-酮 2-methylhept-2-en-6-one | C ₈ H ₁₄ O | 0.07 |
| 2 ¹⁾ | 15.446 | 香叶烯 myrcene | C ₁₀ H ₁₆ | 0.04 |
| 3 | 19.326 | 正辛醇 <i>n</i> -octanol | C ₈ H ₁₈ O | 0.21 |
| 4 | 20.689 | 芳樟醇 linalool | C ₁₀ H ₁₈ O | 0.28 |
| 5 | 21.257 | 2-苯基乙醇 phenethyl alcohol | C ₈ H ₁₀ O | 0.12 |
| 6 | 24.738 | α-松油醇 terpineol | C ₁₀ H ₁₈ O | 0.23 |
| 7 | 24.998 | 桃金娘烯醇 myrtenol | C ₁₀ H ₁₆ O | 0.57 |
| 8 ¹⁾ | 25.259 | 龙脑 borneol | C ₁₀ H ₁₈ O | 0.15 |
| 9 | 26.269 | 香茅醇 citronellol | C ₁₀ H ₂₀ O | 0.83 |
| 10 | 26.774 | 柠檬醛 citral | C ₁₀ H ₁₆ O | 0.09 |
| 11 | 27.654 | 香叶醇 geraniol | C ₁₀ H ₁₈ O | 58.24 |
| 12 | 28.049 | 1-癸醇 1-decanol | C ₁₀ H ₂₂ O | 0.99 |
| 13 ¹⁾ | 28.814 | 枯醇 cumic alcohol | C ₁₀ H ₁₄ O | 0.57 |
| 14 ¹⁾ | 29.173 | 香叶乙烯基醚 geranyl vinyl ether | C ₁₂ H ₂₀ O | 0.81 |
| 15 | 29.369 | 金合欢醇 dodecatrienol | C ₁₅ H ₂₆ O | 0.09 |
| 16 ¹⁾ | 29.505 | 香茅酸 lemongrass acid | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 0.05 |
| 17 ¹⁾ | 30.229 | 对孟-1,4-二烯-7-醇 <i>p</i> -mentha-1,4-dien-7-ol | C ₁₀ H ₁₆ O | 0.42 |

续表

| No. | t_R/min | 化合物 | 分子式 | 相对含量/% |
|------------------|------------------|--|--|--------|
| 18 ¹⁾ | 30.425 | 3-甲基-3-(4-甲基-3-戊烯)-2-环氧乙基-甲醇 oxiranemethanol, 3-methyl-3-(4-methyl-3-pentenyl)- | $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ | 0.24 |
| 19 ¹⁾ | 31.208 | 橙花酸 nerolic acid | $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ | 0.43 |
| 20 ¹⁾ | 31.416 | 2-羟基-1,1,10-三甲基-6,9-环二氧-十萜氢 2-hydroxy-1,1,10-trimethyl-6,9-epidioxydecalin | $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ | 0.41 |
| 21 ¹⁾ | 31.833 | 1-甲基-4-(2-甲基环氧乙烷基)-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷 1-methyl-4-(2-methyloxiranyl)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane | $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ | 2.04 |
| 22 ¹⁾ | 32.151 | 乙酸香叶酯 geranyl acetate | $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ | 3.04 |
| 23 ¹⁾ | 32.419 | 2-异丙烯基-5-甲基-4-乙烯 2-isopropenyl-5-methylhex-4-enal | $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ | 0.33 |
| 24 ¹⁾ | 32.702 | 3,7-二甲基癸烷 3,7-dimethyldecane | $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ | 0.20 |
| 25 ¹⁾ | 33.395 | 法呢醛 farnesal | $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ | 0.97 |
| 26 ¹⁾ | 33.985 | 8-羟基芳樟醇 8-hydroxylinalool | $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ | 1.16 |
| 27 ¹⁾ | 35.511 | 2,4-二叔丁基-1,3-戊二烯 1,3-pentadiene, 2,4-di-t-butyl- | $\text{C}_{13}\text{H}_{24}$ | 0.87 |
| 28 ¹⁾ | 36.352 | 5-异丙基-6,6-二甲基-3-庚烯-2,5-二醇 5-isopropyl-6,6-dimethyl-hept-3-ene-2,5-diol | $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ | 0.34 |
| 29 ¹⁾ | 36.543 | 2,2-二甲基-4-辛烯-3-醇 4-octen-3-ol, 2,2-dimethyl- | $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ | 0.09 |
| 30 | 38.967 | 氧化芳樟醇 linalool oxide | $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ | 0.39 |
| 31 ¹⁾ | 41.878 | 2-氧代-棕榈酸甲酯 hexadecanoic acid, 2-oxo-, methyl ester | $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_3$ | 0.34 |
| 32 ¹⁾ | 43.747 | 4-亚环己烯基-3,3-二甲基-2-戊酮 2-pentanone,4-cyclohexylidene-3,3-diethyl- | $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ | 3.45 |
| 33 | 44.262 | 正十六烷 n-cetane | $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ | 0.45 |
| 34 ¹⁾ | 46.960 | 十六碳烯 cetene | $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ | 0.04 |
| 35 ¹⁾ | 47.148 | 2,6,10,15-四甲基-十七烷 heptadecane,2,6,10,15-tetramethyl- | $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$ | 0.33 |
| 36 | 47.413 | 植烷 phytane | $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ | 0.30 |
| 37 | 48.998 | 邻苯二甲酸二异丁酯 diisobutyl phthalate | $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ | 0.44 |
| 38 | 49.689 | 正二十二烷 n-docosane | $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ | 0.28 |
| 39 | 51.988 | 正二十三烷 n-nonacosane | $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ | 0.38 |
| 40 ¹⁾ | 53.312 | 6,11-二甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇 6,11-dimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol | $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$ | 0.12 |
| 41 | 54.105 | 正二十四烷 n-tetracosane | $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ | 0.73 |
| 42 ¹⁾ | 56.815 | 植醇 phytol | $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$ | 0.26 |
| 43 | 58.211 | 鲨烯 squalene | $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$ | 1.73 |
| 44 ¹⁾ | 59.280 | 3,7,11,15-四甲基-6,10,14-十六碳三烯-1-醇 6,10,14-hexadecatrien-1-ol, 3,7,11,15-tetramethyl- | $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}$ | 0.97 |
| 45 ¹⁾ | 63.006 | 正三十四烷 n-tetratriacontane | $\text{C}_{34}\text{H}_{70}$ | 0.70 |

注: ¹⁾ 为首次从大花红景天挥发油中鉴定。

4 讨论

由结果可知,西藏雪古拉山产大花红景天挥发油主要成分为香叶醇(58.24%),4-亚环己烯基-3,3-二甲基-2-戊酮(3.45%),乙酸香叶酯(3.04%),1-甲基-4-(2-甲基环氧乙烷基)-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷(2.04%),鲨烯(1.73%),8-羟基芳樟醇

(1.16%)等。

迄今为止,已有采自西藏林芝、青海、四川汶川、云南香格里拉大花红景天挥发油的研究报道。韩泳平等^[5]从西藏林芝地区产大花红景天中鉴定了45个组分,主要成分为正辛醇(20.31%)、香叶醇(12.86%)、2-甲基-3-丁烯-2-醇(12.07%)、3-甲基-

2-丁烯醇(6.69%)、十六酸(6.43%)、亚油酸(5.73%)、环癸烷(4.05%)。常相娜^[6]从青海产大花红景天中鉴定了 40 个成分,主要为甲酸辛酯(10.93%)、1-环癸烯(12.69%)、二十四酸(9.94%)、二十一烷(5.84%)、棕榈酸乙酯(2.77%)及十九烷(2.16%)等;李涛等^[7]从四川省汶川县卧龙巴朗山垭口产大花红景天中鉴定了 57 个化合物,含量较高的有香叶醇(27.77%)、2-甲基-3-丁烯基-2-醇(9.70%)、正辛醇(8.50%)。吴少雄^[8]从云南香格里拉产大花红景天中鉴定了 54 个化合物,主要成分为 2-甲基-2-丁烯醇(7.70%),芳樟醇(2.36%),4-甲基苯酚(2.01%),2,6-二甲氧基苯酚(1.43%),二丁基邻苯二甲酸盐(1.33%),2,6,10,14-四甲基-十六烷(1.03%)。Yidong Lei^[9]从西藏林芝米拉山口东侧产的大花红景天中鉴定出 42 个化合物,其中主要的成分为香叶醇(53.3%),正辛醇(13.4%),2-甲基-3-丁烯基-2-醇(10.8%),香茅醇(5.3%),3-甲基-2-丁烯基-1-醇(4.0%),桃金娘醇(3.0%)和芳樟醇(2.4%)。本研究表明,西藏当雄雪古拉山产大花红景天挥发油与其他 4 个产地 5 种大花红景天挥发油的成分相比,化学组成和主要成分有一定的差异性,其中,青海和云南两地产大花红景天挥发油在化学组分和主要化学成分上差异较大,且均不存在香叶醇。西藏林芝、四川汶川产大花红景天挥发油中香叶醇含量均较多,以西藏林芝米拉山口东侧产大花红景天香叶醇含量最高,占挥发油总量的 53.3%,与本研究香叶醇含量相近,这可能与两地大花红景天生境有关。米拉山口东侧,海拔高度 5 000 m 左右,与本文所用实验材料均具有低氧、低温、干燥、辐射强、昼夜温差大等相似的生境,预示着大花红景天挥发油这一重要的次生代谢产物可能与其生长的恶劣而多变的自然环境有关,有待进一步深入研究。

香叶醇(Geraniol),又称牻牛儿醇是一种非环单萜醇类化合物,具有典雅的玫瑰花气息,味有苦感,广泛应用于药物、烟草、食品配料等领域。药理研究表明,香叶醇具有抗肿瘤^[10]、平喘^[11]、抗菌^[12]、抗氧化^[13]之功效。本研究的结果显示,香叶醇占大花红景天挥发油成分的 58.24%,该结果为

大花红景天挥发油的开发利用提供重要的理论依据,同时,大花红景天挥发油中香叶醇含量也可作为一项重要的指标用于大花红景天品质鉴定。

[参考文献]

- [1] 宇妥·元丹贡布. 四部医典[M]. 上海:上海科学技术出版社,1987:36.
- [2] 顾观光. 神农本草经[M]. 兰州大学出版社,2009:45.
- [3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2000:附录 64.
- [4] 丛浦珠,李笋玉. 天然有机质谱学[M]. 北京:中国医药科技出版社,2003.
- [5] 韩泳平,陈胡兰,宋学伟,等. 藏药大花红景天挥发油化学成分的气相色谱-质谱分析[J]. 华西药学期刊,2005,20(2):104.
- [6] 常相娜,黄荣清,肖炳坤,等. 青海大花红景天挥发油成分研究[J]. 中草药,2005,36(1):31.
- [7] 李涛,张浩. GC-MS 分析两种提取方法对川产大花红景天挥发油的影响[J]. 华西药学期刊,2010,25(4):389.
- [8] 吴少雄,王保兴,郭祀远,等. 大花红景天挥发油化学成分的研究[J]. 食品科学,2005,26(8):321.
- [9] Lei Yidong, Nan Peng, Tsering Tashi, et al. Chemical composition of the essential oils of two *Rhodiola* species from Tibet[J]. Z Naturforsch C, 2003,(58C):161.
- [10] Carnesecchi S, Bras-Gonçalves R, Bradaia A, et al. Geraniol, a component of plant essential oils, modulates DNA synthesis and potentiates 5-fluorouracil efficacy on human colon tumor xenografts[J]. Cancer Lett, 2004, 215(1):53.
- [11] 陈珏,张吟秋,钱伯初,等. 香叶醇的药理研究[J]. 中成药,1980,2(1):27.
- [12] Lorenzi V, Muselli A, Bernardini F A, et al. Geraniol restores antibiotic activities against multidrug-resistant isolates from gram-negative species [J]. Antimicrob Agents Chemother, 2009, 53(5):2209.
- [13] 李运,郭泉生,段博文,等. 甘肃产百里香挥发油成分的 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(11):83.

[责任编辑 顾雪竹]