

## 沂蒙山产牡荆叶挥发油化学成分的研究

陈刚<sup>1</sup>, 吴亚<sup>1</sup>, 孟祖超<sup>1</sup>, 刘振稳<sup>2</sup>

(1 西安石油大学化学化工学院, 陕西西安 710065 2 中国科学院昆明植物研究所植物区系地理与民族植物学研究室, 云南昆明 650204)

**摘要** [目的] 分析沂蒙山产牡荆叶的挥发油化学成分, 以期更好地开发利用这一植物资源。[方法] 以产自山东沂蒙山区北部沂源县鲁山林场的牡荆叶为试材, 采用气相色谱-质谱联用仪对牡荆叶的挥发油成分进行分析鉴定。[结果] 从气相色谱-质谱分析图谱共分离出 77 个峰, 鉴定出 59 种成分, 占总含量的 90.31%。其主要成分为 B<sub>2</sub> 石竹烯 (26.29%)、1,8-桉叶油素 (11.85%)、桉烷 (7.81%)、反式 B<sub>2</sub> 金合欢烯 (6.15%)、A<sub>2</sub> 乙酸松油酯 (4.66%)、氧化丁香烯 (3.60%) 和松油烯 24 醇 (3.54%)。与其他产地牡荆挥发油成分对照具有鲜明的地域特征。[结论] 牡荆叶挥发油与已报道的大多数天然清香类精油所不同的是, 它有含量较高的 1,8-桉叶油素, 该成分可能是形成其特殊刺激性辛味的成分, 也可能是人们将其用于驱虫、杀虫的主要作用成分。

**关键词** 牡荆; 挥发油; GCMS**中图分类号** O656 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)23-11006-02Study on the Chemical Composition of Volatile Oil in *Vitex negundo* Linn. var. *cannabifolia* (Sieb. et Zucc.) Leaves from Yimeng Mountain

CHEN Gang et al. (College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065)

**Abstract** [Objective] The purpose was to analyze the chemical composition of the volatile oil of leaves of *Vitex negundo* Linn. var. *cannabifolia* (Sieb. et Zucc.) Hand Mazz. produced in Yimeng Mountain for better development and utilization of this plant resource. [Method] With *cannabifolia* leaves from Lushan Forest Farm, northern Yiyuan County, Yimeng Mountainous area as tested material, the chemical constituents of volatile oil of *cannabifolia* leaves were analyzed and identified by using GCMS. [Result] 77 peaks were separated from analysis of GCMS, and 59 components were identified, which accounted for 90.31% of total content. Its main components were B<sub>2</sub>caryophyllene (26.29%), 1,8-cineole (11.85%), sabinene (7.81%), trans-B<sub>2</sub>farnesene (6.15%), A<sub>2</sub>terpinyl acetate (4.66%), caryophyllene oxide (3.60%) and terpinen-2-ol (3.54%). It had distinct regional features compared with volatile oil composition of the *cannabifolia* from other producing areas. [Conclusion] Difference from the reported most natural essential oil with faint scent was that the volatile oil of *cannabifolia* leaves had high content of 1,8-cineole, which might be to form the special pungent smell, and also was likely to be an effective component that people used for deworming and disinsection.

**Key words** *Vitex negundo* Linn. var. *cannabifolia* (Sieb. et Zucc.) Hand Mazz.; Volatile oil; GCMS

牡荆 [*Vitex negundo* Linn. var. *cannabifolia* (Sieb. et Zucc.) Hand Mazz.] 为马鞭草科牡荆属落叶灌木, 产于我国河南、陕西、山东、山西、甘肃、江苏、浙江、安徽、江西、福建、湖北、四川、湖南、贵州、云南、广东、广西、海南和台湾等省区。该植物在山东沂蒙山区资源十分丰富, 生于山地阳坡上, 形成灌丛<sup>[1-2]</sup>, 开花时为优良的蜜源植物, 枝条为编筐的好材料, 也做观赏植物。牡荆叶和果实可入药, 有止咳、祛痰及缓解支气管痉挛的作用, 主治感冒、咳嗽、哮喘、风痹、疟疾、胃痛、疝气、痔漏。牡荆叶清热解表、利湿解毒, 主治感冒、中暑、吐泻、痢疾、疟疾、黄疸、风湿、跌打肿痛、疮痛疥癣, 并能防止甲醛性关节炎肿胀的发展。体外抗菌实验表明: 叶或根的煎剂对金黄色葡萄球菌、乙型溶血性链球菌及大肠、炭疽、白喉、伤寒、绿脓、痢疾等杆菌有抑制作用<sup>[3]</sup>。牡荆的叶、花、果实在山东沂蒙山区被用来作为土壤杀虫剂长期使用。牡荆叶中含有丰富的挥发油, 牡荆挥发油化学成分的研究曾有过一些报道<sup>[4-7]</sup>。为了更好地开发当地这一植物资源, 笔者对山东沂蒙山区北部鲁山产的牡荆叶的挥发油化学成分进行了分析研究。

## 1 材料与方

1.1 实验材料 牡荆叶于 5 月采集于山东省沂蒙山区北部沂源县鲁山林场, 经中科院昆明植物所标本馆鉴定为牡荆。

1.2 仪器条件 仪器: HP5890/HP5973GC/MS 联用仪 (美

国惠普公司), 气相色谱条件: 色谱柱 HP2MS, 3% Phenyl Methyl Siloxane, 30 m @ 25 mm @ 25 μm 弹性石英毛细管柱; 柱温: 60 (1 min) ~ 100 e (10 min), 100 ~ 180 e、6 e/min 恒温 10 min; 气化室: 250 e; 载气: 高纯度 He (99.999%); 柱压: 77 kPa; 载气流量: 110 ml/min; 进样量: 0.12 L; 分流比: 40:1。质谱条件: EI 离子源; 离子源温度: 230 e; 四极杆温度: 150 e; 电子能量: 70 eV; 发射电流: 3.416 LA; 倍增器电压: 1388 V; 接口温度: 280 e; 溶剂延迟: 5 min; 质量范围: 10~550 amu。

1.3 挥发油提取 采集的叶片阴干剪碎称重, 置于圆底蒸馏瓶中, 加适量水后按《中国药典》挥发油测定法甲法, 采用挥发油提取器提取, 到不再有油滴出现为止<sup>[8]</sup>。静置后分出油层, 用乙醚萃取水相 3 次并入油层, 用无水硫酸钠干燥, 然后蒸去溶剂, 得淡黄色挥发油, 叶中挥发油含量为 0.5%, 比重: 0.89(20 e), 折光率: 1.48(20 e), 气味浓郁。

## 2 结果与分析

2.1 气相色谱鉴定结果 用毛细管 GC 法对牡荆叶中挥发油成分进行分析, 共分离出 50 个组分, 用气相色谱面积归一化法测定各组分的百分含量。采用 GCMS 联用技术获得挥发油 GCMS 总离子流图, 经计算机谱库检索, 按各峰的质谱裂片图与文献资料核对, 确定了牡荆叶挥发油的绝大部分化学成分。

2.2 分析鉴定结果 牡荆挥发油组分分析结果见表 1。从 GCMS 分析图谱共分离出 77 个峰, 鉴定出 59 种成分, 占总含量的 90.31%。其主要成分为 B<sub>2</sub> 石竹烯 (26.29%)、1,8-桉叶油素 (11.85%)、桉烷 (7.81%)、反式 B<sub>2</sub> 金合欢烯

基金项目 陕西省自然科学基金研究计划项目 (SJ08B20); 陕西省教育厅专项研究计划项目 (08JK413)。

作者简介 陈刚 (1977-), 男, 山东沂源人, 讲师, 从事有机合成及天然资源开发工作。

收稿日期 2009204220

(6115%)、A<sub>2</sub>乙酸松油酯(4.66%)、氧化丁香烯(31.60%)和松油烯<sub>24</sub>醇(3.54%)。牡荆叶挥发油与已报道的大多数天然清香类精油所不同的是,它有较高含量的

1,8桉叶油素,该成分可能是形成其特殊刺激性辛味的成分,这可能是该植物采集地人们将其用于驱虫、杀虫的主要作用成分。

表 1 牡荆叶挥发油化学成分分析结果

Table 1 The chemical component analytical results of essential oil from *Vitex negundo* Linn. var. *cannabifolia* (Sieb. et Zucc.) Hand. Mazz.

峰号 Peak No	化合物名称 Name of compounds	保留时间Mmin Retention time	相对含量M% Relative content	峰号 Peak No	化合物名称 Name of compounds	保留时间Mmin Retention time	相对含量M% Relative content
1	正己烷	4.132	0.050	31	松油烯 <sub>24</sub> 醇	14.586	3.542
2	呋喃甲醛	4.856	0.024	32	A <sub>2</sub> 松油醇	14.991	1.490
3	反式 <sub>22</sub> 己烯醛	5.274	0.140	33	乙酸龙脑酯	17.687	0.165
4	反式 <sub>23</sub> 己烯 <sub>21</sub> 醇	5.379	0.036	34	百里酚	17.982	0.994
5	正己醇	5.686	0.031	35	香芹酚	18.246	0.722
6	A <sub>2</sub> 侧柏烯	7.166	0.295	36	二环榄香烯	19.002	0.222
7	A <sub>2</sub> 蒎烯	7.350	1.259	37	A <sub>2</sub> 乙酸松油酯	19.321	4.660
8	2,4-二侧柏二烯	7.663	0.023	38	B <sub>2</sub> 大马酮	20.261	0.117
9	莜烯	7.768	0.036	39	B <sub>2</sub> 波旁烯	20.304	0.242
10	桉烷	8.493	7.811	40	B <sub>2</sub> 榄香烯	20.476	0.389
11	B <sub>2</sub> 蒎烯	8.579	0.847	41	B <sub>2</sub> 石竹烯	21.268	26.299
12	1-辛烯 <sub>23</sub> 醇	8.708	0.299	42	反式 <sub>2B</sub> 盆合欢烯	22.061	6.153
13	3-辛酮	8.855	0.059	43	香木兰烯	22.263	0.394
14	月桂烯	8.990	0.409	44	大根香叶烯 D	22.773	1.393
15	3-辛醇	9.168	0.060	45	双环吉玛烯	23.154	1.867
16	1,2-水芹烯	9.383	0.029	46	(2) <sub>28</sub> Ep <sub>21</sub> 12nord <sub>12</sub> mar <sub>29</sub> on <sub>e</sub>	24.597	0.700
17	A <sub>2</sub> 蒎品烯	9.752	0.651	47	斯巴醇	25.156	1.211
18	对伞花烃	10.004	0.354	48	氧化丁香烯	25.273	3.608
19	Camphene	10.126	0.451	49	喇叭醇	25.746	0.277
20	1,8-桉叶油素	10.188	11.853	50	马兜铃烯	26.440	0.657
21	顺式罗勒烯	10.685	0.046	51	石竹 <sub>24</sub> , <sub>82</sub> 二烯酮 <sub>252</sub> B <sub>2</sub> 醇	26.520	1.306
22	C <sub>2</sub> 松油烯	11.011	1.216	52	苍术醇	26.557	0.820
23	顺式水合桉烯	11.312	0.045	53	B <sub>2</sub> 桉叶醇	26.839	0.775
24	A <sub>2</sub> 异松油烯	11.889	0.327	54	B <sub>2</sub> 石竹烯醇	27.306	0.363
25	芳樟醇	12.282	0.467	55	Vulgarol B	28.891	0.264
26	壬醛	12.344	0.109	56	棕榈酸甲酯	32.447	0.756
27	2-孟烯 <sub>21</sub> 醇	12.927	0.169	57	脱氢松香烷	35.137	0.428
28	松油烯 <sub>21</sub> 醇	13.462	0.154	58	亚油酸甲酯	35.684	1.125
29	樟脑	13.572	0.156	59	亚麻酸甲酯	35.801	0.744
30	龙脑	14.272	1.225				

3 讨论

对不同产地药用植物的成分对照分析有助于对其合理利用,也是中药现代化的重要内容。研究者已经对国内多个产地的牡荆挥发油化学成分进行了研究<sup>[4-7]</sup>,其主要成分各不相同,以北京房山、河南嵩山、江西德兴、广西南宁为例与该品对照,其主要成分见表 2。B<sub>2</sub>石竹烯在除广西南宁外样

品中均为含量最高者,并且含量差别不大。对照各个产地的经纬度,可以发现 B<sub>2</sub>石竹烯含量大体随纬度增高而增大,但是该品中 B<sub>2</sub>石竹烯与基本处于同纬度的河南嵩山样品相比含量较低,而与江西德兴样品含量接近,这可能还与当地海拔和气候有关系。而其他 3 个组分在不同产地样品中含量差别很大,亦无规律性。

表 2 不同产地牡荆挥发油主要成分对照

Table 2 The comparison of main components of the essential oil in *V. negundo* from different producing areas

产地 Producing areas	经度Mb Longitude	纬度Mb Latitude	B <sub>2</sub> 石竹烯M% B <sub>2</sub> caryophyllene	1,8桉叶油素M% 1,8cineole	桉烷M% Sabinene	松油烯 <sub>24</sub> 醇M% Terpinen-4-ol
北京房山	115.5	40.1	44.200	1.410	0.100	0.190
山东鲁山	117.9	36.4	26.299	11.853	7.811	3.542
河南嵩山	112.9	34.5	48.700	-	0.470	1.390
江西德兴	117.4	28.6	39.550	23.950	12.580	-
广西南宁	108.2	22.5	2.640	-	-	-

参考文献

[1] 中国科学院西北植物研究所. 秦岭植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1983: 200-201.  
 [2] 5山东经济植物6编写组. 山东经济植物 [M]. 济南: 山东人民出版社, 1978: 370-373.  
 [3] 陕西省森工局. 秦巴山区经济动植物 [M]. 西安: 陕西师范大学出版社, 1990: 163-164.

(下转第 11016 页)

的增长逐渐增大。从表 2 中可以看出, 1~4 岁的公母牦牛的含绒率差异不显著, 5~7 岁时差异极显著 ( $P < 0.01$ )。

表 1 天祝白牦牛的毛绒产量

年龄 M岁	毛绒产量 Hair and vilus yield	
	公牦牛 Male yak	母牦牛 Female yak
1	1 88? 0 08 <sup>DF</sup>	1 42? 0 38 <sup>DF</sup>
2	2 36? 0 36 <sup>CD, F</sup>	1 72? 0 31 <sup>BCD, F</sup>
3	2 53? 0 13 <sup>BC, ad*</sup>	1 77? 0 29 <sup>CD, F*</sup>
4	2 79? 0 14 <sup>BC, ad**</sup>	1 85? 0 35 <sup>BCD, F*</sup>
5	2 90? 0 58 <sup>Bb</sup>	2 61? 1 04 <sup>Ba</sup>
6	4 46? 0 48 <sup>A, F*</sup>	2 84? 0 59 <sup>F, F*</sup>
7	2 85? 0 22 <sup>BC, b*</sup>	2 43? 0 30 <sup>BC, F</sup>

注: 同一列数据肩注不同大写字母者差异极显著 ( $P < 0.01$ ), 不同小写字母者差异显著 ( $P < 0.05$ ), 相同小写字母者差异不显著, 同一行数据肩注\* 表示差异显著 ( $P < 0.05$ ), \*\* 表示差异极显著 ( $P < 0.01$ )。下同。

Note Different capital letters in the same column mean extremely significant difference ( $P < 0.01$ ); different small letters mean significant difference ( $P < 0.05$ ); the data in the same column with \* mean significant difference ( $P < 0.05$ ); the data in the same column with \*\* mean extremely significant difference ( $P < 0.01$ ). The same as below.

表 2 天祝白牦牛的被毛含绒率

年龄 M岁	含绒率 Vilus rate	
	公牦牛 Male yak	母牦牛 Female yak
1	66.49? 16.08 <sup>Aa</sup>	66.57? 9.71 <sup>Aa</sup>
2	52.19? 12.53 <sup>Bb</sup>	58.84? 10.07 <sup>A, B, b</sup>
3	39.11? 4.59 <sup>C, d</sup>	40.95? 14.51 <sup>C, c</sup>
4	35.60? 10.32 <sup>C, cd</sup>	41.13? 9.18 <sup>C, c</sup>
5	42.82? 2.52 <sup>BC, c*</sup>	50.90? 6.55 <sup>BC, b*, F</sup>
6	30.93? 11.82 <sup>C, d*</sup>	46.28? 10.57 <sup>BC, c*, F</sup>
7	12.98? 3.06 <sup>D, e*</sup>	23.42? 17.18 <sup>D, d*</sup>

2.3 天祝白牦牛的产绒量 表 3 为根据毛绒产量和含绒率推算出的天祝白牦牛产绒量。由表 3 可以看出, 各年龄段产绒量没有明显的规律性, 1, 2 岁牦牛的产绒量较高, 与 5, 6 岁差异不显著, 7 岁时产绒量明显降低, 与其他年龄段的产绒量差异极显著 ( $P < 0.01$ )。不同性别的白牦牛的产绒量在不同年龄阶段的差异程度不同。其中, 1 岁公母白牦牛间的产绒量差异显著 ( $P < 0.05$ ), 2, 5, 6 岁公母白牦牛间差异不显著, 3, 4, 7 岁时差异极显著 ( $P < 0.01$ )。

表 3 天祝白牦牛的产绒量

Table 3 Vilus yield of Tianzhu white yak kg

年龄 M岁	产绒量 Vilus yield	
	公牦牛 Male yak	母牦牛 Female yak
1	1 24? 0 06 <sup>A, B, F</sup>	0 95? 0 25 <sup>BC, c*</sup>
2	1 23? 0 19 <sup>A, B, a</sup>	1 01? 0 18 <sup>A, B, b</sup>
3	0 99? 0 05 <sup>B, F*</sup>	0 72? 0 12 <sup>CD, c*, F</sup>
4	0 99? 0 05 <sup>B, F*</sup>	0 76? 0 14 <sup>BCD, cd*, F</sup>
5	1 24? 0 25 <sup>A, a</sup>	1 32? 0 53 <sup>A, a</sup>
6	1 38? 0 15 <sup>A, a</sup>	1 31? 0 27 <sup>A, a</sup>
7	0 37? 0 03 <sup>C, e*</sup>	0 57? 0 07 <sup>D, F*</sup>

3 讨论与结论

天祝白牦牛个体毛绒总产量 1.42~4.46 kg 其单产水平高于蒙古牦牛 (1.25~1.50 kg)、尼泊尔牦牛 (1.00~2.00 kg)、九龙牦牛 (0.65 kg)、麦洼牦牛 (0.55~1.00 kg)<sup>[3]</sup>、帕里牦牛 (0.15~1.00 kg)<sup>[4]</sup> 以及林芝牦牛 (0.40~0.80 kg)<sup>[5]</sup> 等。因此, 天祝白牦牛具有良好的毛绒生产性能, 且其被毛颜色纯白, 纺织性能也较好。

1~2 岁的天祝白牦牛处在幼年阶段, 体格小, 毛绒总产量低, 但是, 被毛含绒率很高, 最高达到了 85.47%, 个体产绒量也较高。此外, 笔者在采样的过程中还发现, 1~2 岁的天祝白牦牛全身被毛基本为平顶型毛丛, 有较好的弯曲, 被毛细度小, 毛丛长而均匀。因此, 1~2 岁天祝白牦牛绒用性能最好。3~6 岁的天祝白牦牛个体较大, 毛绒产量、含绒率、个体产绒量均较高, 是生产毛绒的主要阶段。但是, 值得注意的是 3~4 岁是白牦牛由幼年迈向成年的发育阶段, 身体各项性能均处在过渡期和适应期, 对毛绒生产产生了一定的影响, 毛绒产量有所降低。因此, 在这个时期, 应加强天祝白牦牛的饲养管理和营养供给, 以保证其身体的健康发育和生产性能的稳步提高。7 岁以后, 天祝白牦牛的毛绒总产量、被毛含绒率及产绒量均明显减小, 毛、绒用性能降低。因此, 7 岁后的天祝白牦牛不适用于毛绒生产。

参考文献

[1] 牛春娥. 天祝白牦牛被毛特性及超微结构的研究 [D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2007: 3  
 [2] 梁育林. 论天祝白牦牛资源的保护与开发利用 [J]. 中国牛业科学, 2008, 34(2): 66  
 [3] 龙兴发. 中国牦牛业发展现状与前景分析 [J]. 中国牛业科学, 2006 (7): 42  
 [4] 吴克选. 家牦牛半血野牦牛产毛量测定 [J]. 甘肃畜牧兽医, 1995(3): 20  
 [5] 陈国宏, 吴信生, 丁键, 等. 林芝牦牛毛纤维物理特性及其超微结构研究 [J]. 江苏农业研究, 2001 22(3): 40

(上接第 11007 页)

[4] 谢建春, 孙宝国, 郑福平, 等. 荆条叶、枝超临界萃取物挥发性化学成分分析 [J]. 食品科学, 2005 26(8): 281-284  
 [5] 王发松, 任三香, 杨得坡, 等. 荆条叶挥发油的气相色谱-质谱分析 [J]. 质谱学报, 2004 25(1): 61-64

[6] 孙玲峰. 德兴牡荆挥发油化学成分的研究 [J]. 林产化学与工业, 1989, 9 (1): 42-47  
 [7] 黄琼, 陈丽芬, 李鑫宇, 等. 超声波提取牡荆挥发油化学成分的气相色谱-质谱分析 [J]. 广西工学院学报, 2007 18(4): 50-53  
 [8] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005