

网络出版时间:2012-08-15 10:09

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20120815.1009.002.html>

河南禹州产迷迭香精油成分的 GC-MS 分析

李利红¹, 李先芳¹, 解克伟²

(1 郑州牧业工程高等专科学校 药物工程系, 河南 郑州 450011; 2 禹州森源本草天然产物有限公司, 河南 禹州 461683)

【摘 要】 【目的】对禹州引种的迷迭香精油成分进行分析, 并与国内其他产区的迷迭香进行比较, 为国内迷迭香精油的生产和加工提供依据。【方法】用 GC-MS 技术和峰面积归一化法, 参照 NIST08 质谱库, 对禹州产迷迭香的精油成分进行定性和定量分析。【结果】从禹州产迷迭香精油中检测到 40 种物质, 并鉴定了 25 种; 含量较高的物质依次为: α -蒎烯 (37.150%)、莰烯 (18.053%)、桉树脑 (12.284%)、樟脑 (7.295%)、 α -水芹烯 (3.820%)、4-萜烯 (3.548%)、 β -月桂烯 (2.720%)、龙脑 (2.273%)、乙酸龙脑酯 (1.632%)、 α -松油醇 (1.343%) 和 β -蒎烯 (1.760%) 等; 其中, 莰烯、 α -水芹烯和 β -月桂烯的含量高于国内其他产区, α -蒎烯和樟脑含量居国内前列。【结论】与国内其他产区相似, 禹州产迷迭香也属于西班牙型; 从中提取的精油符合行业规定标准。

【关键词】 迷迭香; 精油; 化学成分; GC-MS

【中图分类号】 O657.63; TQ654+.2

【文献标识码】 A

【文章编号】 1671-9387(2012)09-0227-04

Analysis of the chemical compositions of the volatile oil from *Rosmarinus officinalis* L. planted in Yuzhou, Henan by GC-MS

LI Li-hong¹, LI Xian-fang¹, XIE Ke-wei²

(1 Department of Pharmaceutical Engineering, Zhengzhou College of Animal Husbandry, Zhengzhou, He'nan 450011, China;

2 Yuzhou City Senyuan Bencao Natural Products Co., Ltd, Yuzhou, He'nan 461683, China)

Abstract: 【Objective】The chemical compositions in the volatile oil of *Rosmarinus officinalis* L. planted in Yuzhou were compared with those in the other regions in China, to provide a scientific proof for integrative development and utilization of rosemary in our country. 【Method】The volatile oil was extracted by distillation and analyzed by GC-MS. The relative content of each component was calculated by peak area normalization method. 【Result】There were 40 peaks separated and 25 of them were identified from the oil of Yuzhou rosemary. The major constituents of the volatiles were α -pinene (37.150%), camphene (18.053%), eucalyptol (12.284%), camphor (7.295%), α -phellandrene (3.820%), 4-carene (3.548%), β -myrcene (2.720%), borneol (2.273%), bornyl acetate (1.632%), α -rerpineo (1.343%) and β -pinene (1.760%), etc. The contents of camphene and β -myrcene were higer than those of other regions; the contents of α -pinene and camphor ranked in the front in China. 【Conclusion】The main compositions of the volatile oil from rosemary in Yuzhou are similar to these of other regions in China, which belong to the type of Spanish type.

Key words: *Rosmarinus officinalis* L.; volatile oil; chemical compositions; GC-MS

迷迭香 (*Rosmarinus officinalis* L.) 为唇形花 科迷迭香属的常绿灌木树种, 主产西班牙、摩洛哥、

〔收稿日期〕 2012-03-01

〔基金项目〕 郑州牧业工程高等专科学校博士启动项目(201203)

〔作者简介〕 李利红(1972—), 女, 河南焦作人, 副教授, 博士, 主要从事药用植物的开发和利用研究。E-mail: zzmzllh@163.com

前南斯拉夫、保加利亚和突尼斯^[1]，自然分布带狭窄，是典型的地中海型代表种。迷迭香中富含抗氧化物质，被公认为第 3 代食品抗氧化剂^[2-7]。迷迭香精油有很好的抑菌稳定性，且抑菌敏感性高于其水提物^[8]；能有效缓解由消化不良引起的胃满、气胀等症状，可促进肠道蠕动，增强食欲，缓解小肠和胆道痉挛，增强肌肉收缩，促进胆汁分泌^[9-10]。我国自 20 世纪 80 年代引种成功后，现在国内多省均有栽培，已见海南、贵州、云南、广西、湖南等地的 10 多家公司关于迷迭香精油生产的报道。

河南省禹州市位于北纬 33°59′~34°24′，东经 113°03′~113°39′，坐落于伏牛山余脉与豫东平原的过渡地带，西部、北部、西南部三面环山，颍河自西向东贯穿全境。山地最高峰海拔 1 150 m，平原最低海拔约 100 m。年降雨量 400~800 mm，年平均气温 16~19℃，≥10℃年积温 5 000~6 000℃，最冷月平均气温 10℃左右，无霜日 270 d 以上。热量充足，冻害少，昼夜温差大，光照充足，能满足香料植物生长发育对气候的要求。禹州市于 2002 年自广西引种迷迭香(原产西班牙)，至今已有 1 000 hm² 的标准化 GAP 迷迭香种植基地和 3.33 hm² 的迷迭香育苗基地。禹州迷迭香为多年生直立型常绿小灌木，叶线形，长 2.5~4.5 cm，宽 2.5~5.0 mm，叶表面光滑，稍有光泽，叶背面密被白色绒毛，主脉明显；花冠白色，略透粉紫。迷迭香的变异品种较多，品种的变异和种植地环境的差异，会导致其体内的各种组分发生变化，从而使迷迭香原料的可加工及宜加工性发生较大变化。为了逐步建立禹州迷迭香的质量标准，本试验以禹州迷迭香为材料，分析其精油成分及含量，并与国内其他产区进行比较，以期为国内迷迭香的进一步开发利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材 料

迷迭香叶于 2011-07-25—26 采自禹州森源本草天然产物有限公司的迷迭香种植基地。按照种植方位和地势将基地分为 6 个区，每区随机采集 20 kg。

1.2 方 法

1.2.1 迷迭香精油的提取 用水蒸气蒸馏法^[9]提取精油，20℃以下待测。相对密度用韦氏比重瓶测定，折光率用阿贝折射仪(上海宇隆 2W)测定。

1.2.2 迷迭香精油成分的 GC-MS 分析 所用仪器为安捷伦 6890GC/5975 MS 气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪。色谱柱为 DB-5MS(30 m×0.25 mm，0.10 μm)石英弹性毛细管柱。载气为高纯氮气，分流比 1:40。升温方式为：初温 80℃，保持 1 min；然后以 3℃/min 升温至 200℃，保持 10 min。进样口温度 270℃，接口温度 280℃。进样量 1 μL/min。MS 条件为：EI 离子源温度 230℃，电子轰击能量 70 eV，电子倍增器 1.741 kV；扫描范围 40~400 amu，全扫描。经 GC-MS 分析后，将精油各组分质谱数据于 NIST08 库中检索定性，用峰面积归一化法对各成分的含量进行测定。

2 结果与分析

2.1 迷迭香精油的提取率

迷迭香叶经蒸馏、脱水后得到无色透明液体，提取率为 1.5%(平均每 100 g 原料得到 1.5 mL 精油)，相对密度为 0.869，折光率为 1.466。

2.2 迷迭香精油成分的 GC-MS 分析

迷迭香精油的 GC-MS 色谱图见图 1。

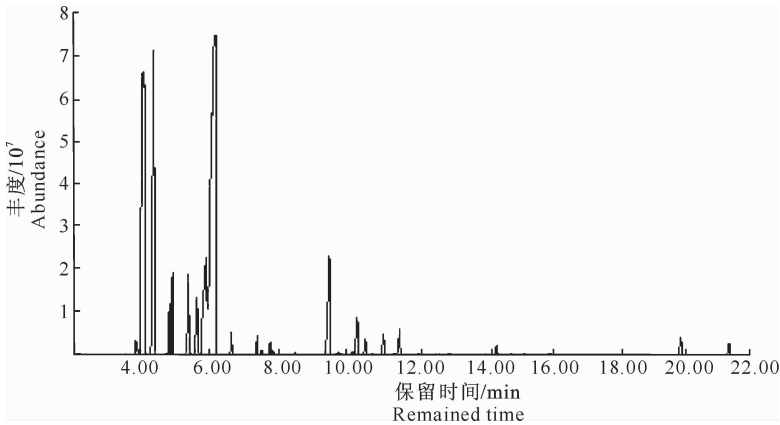


图 1 河南禹州产迷迭香精油化学成分的 GC-MS 分析

Fig. 1 Chromatogram of essential oil of *R. officinalis* L. planted in Yuzhou, Henan by GC-MS

分析图 1 结果可知,从禹州产迷迭香精油中共分离出 40 种化学物质,经与 NIST08 质谱库对比,共鉴定出 25 种化学物质。采用峰面积归一化法,得到各主要成分的含量(表 1)。由表 1 可以看出,已鉴定物质的含量占提取物总量的 97.636%。其中,含量较高的为 α -蒎烯(37.150%)、 α -松油醇(1.343%)、

桉树脑(12.284%)、樟脑(7.295%)、 α -水芹烯(3.820%)、4-萜烯(3.548%)、 β -月桂烯(2.720%)、龙脑(2.273%)、 β -蒎烯(1.760%)、乙酸龙脑酯(1.632%)和 α -松油醇(1.343%) , 相 对 含 量 高 于 2% 的 物 质 占 87.143%。

表 1 河南禹州产迷迭香精油的化学成分

Table 1 Chemical composition of volatile oil from <i>R. officinalis</i> L. planted in Yuzhou, Henan			
保留时间/min Remained time	化合物名称 Compound name	分子式 Molecular formula	相对含量/% Relative content
4.118	α -蒎烯 α -pinene	C ₁₀ H ₁₆	37.150
4.410	莰烯 Camphene	C ₁₀ H ₁₆	18.053
4.889	β -蒎烯 β -pinene	C ₁₀ H ₁₆	1.760
4.971	β -月桂烯 β -myrcene	C ₁₀ H ₁₆	2.720
5.434	α -水芹烯 α -phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	3.820
5.685	4-萜烯 4-carene	C ₁₀ H ₁₆	3.548
6.676	1,4-环己二烯 1,4-cyclohexadiene	C ₆ H ₈	0.869
3.906	三环[2,2,1,0(2,6)]庚烷 Tricyclo[2,2,1,0(2,6)]heptane	C ₁₀ H ₁₆	0.782
12.720	罗勒烯 Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	0.051
21.152	蛇麻烯(α -石竹烯) α -caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.800
10.324	龙脑 Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	2.273
19.746	丁香油烯(β -石竹烯) β -caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	1.096
6.140	桉树脑 Eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O	12.284
7.805	1,6-辛二烯-3-醇 1,6-octadione-3-ol	C ₈ H ₁₄ O	0.586
8.545	小茴香醇 Fenchyl alcohol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.166
9.804	环己醇 Cyclohexanol	C ₆ H ₁₂ O	0.077
10.584	3-环己烯-1-醇 3-cyclohexene-1-ol	C ₆ H ₈ O	0.807
14.393	乙酸龙脑酯 Bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1.632
7.578	1-甲基-4-(1-甲基-乙烯基)-苯 1-methyl-4-(1-methyl-ethenyl)-benzone	C ₉ H ₁₂	0.101
11.095	α -松油醇 α -terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	1.343
12.135	芳樟醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	0.115
13.045	2,6-辛二烯-1-醇 2,6-octadiene-1-ol	C ₈ H ₁₄ O	0.053
9.495	樟脑 Camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	7.295
12.622	薄荷酮 Cyclohexanone	C ₁₀ H ₂₀ O	0.066
7.887	双环(2,2,2)辛-5-烯-2-酮 Bicycle[2,2,2]oct-5-en-2-one	C ₈ H ₁₀ O	0.189

2.3 禹州与国内其他产区迷迭香精油成分的比较

的化学成分进行比较,结果见表 2。

将禹州迷迭香与国内其他产区迷迭香^[11-15]精油

表 2 不同产区迷迭香精油主要成分相对含量的比较

Table 2 Comparision of chemical composition of volatile oil among the <i>R. officinalis</i> L. in different regions %					
化学成分 Composition	禹州 Yuzhou	广西 Guangxi	贵州 Guizhou	云南 Yunnan	上海 Shanghai
α -蒎烯 α -pinene	37.150	28.780	25.440	40.331	27.26
莰烯 Camphene	18.053	5.670	7.097	9.511	3.26
β -蒎烯 β -pinene	1.760	2.550	1.910	0.691	1.88
β -月桂烯 β -myrcene	2.720	1.550	1.775	0.993	1.63
桉树脑 Eucalyptol	12.284	30.67	20.269	26.733	20.92
α -松油醇 α -terpineol	1.343	3.760	2.145	0.779	2.60
樟脑 Camphor	7.295	5.760	7.670	4.365	3.10
乙酸龙脑酯 Bornyl acetate	1.632	2.770	2.308	—	—
龙脑 Borneol	2.273	2.620	3.303	—	5.07
α -水芹烯 α -phellandrene	3.820	—	3.181	0.580	0.25
丁香油烯(β -石竹烯) β -caryophyllene	1.096	0.800	3.232	—	—
蛇麻烯(α -石竹烯) α -caryophyllene	0.800	0.820	2.855	—	—

从表 2 可以看出,禹州、广西、贵州、云南、上海产区的迷迭香中均有 α -蒎烯、蒎烯、 β -蒎烯、 β -月桂烯、桉树脑、 α -松油醇和樟脑等物质。其中,禹州产迷迭香精油中的蒎烯、 β -月桂烯和 α -水芹烯的含量均高于其他 4 个产区, α -蒎烯和樟脑的相对含量位居前列;云南产迷迭香精油中的 α -蒎烯相对含量最高,广西产迷迭香精油中 β -蒎烯、桉树脑、 α -松油醇和乙酸龙脑酯的相对含量最高,贵州产迷迭香精油中的樟脑、丁香油烯和蛇麻烯相对含量最高,上海产迷迭香精油中的龙脑相对含量最高。

3 结 论

根据迷迭香精油成分的不同,可将其分为“低 1.8-桉叶素/蒎烯与高樟脑”型(亦称突尼斯/摩洛哥型)和“高 1.8-桉叶素/蒎烯与低樟脑”型(亦称西班牙型)2 大类^[16]。本研究结果表明,禹州产迷迭香精油与国内其他产地迷迭香精油的成分相似,同属于西班牙型。参照 QB/T 1684—2006,经检验,禹州产迷迭香精油符合行业规定标准。

迷迭香在食品香料、精油及抗氧化剂的开发和利用方面前景广阔,国内许多中药和植物提取厂家都具备加工生产迷迭香的能力,但由于没有建立原料生产基地,有时不得不高价从国外购买原料,这就使原料品质 and 产品质量难以保证。10 余年的栽培经验表明,禹州产迷迭香的抗性强、适应性广、生长快、产量高、抗氧化剂含量高、精油组分比例适宜。因此,在禹州发展迷迭香种植及加工业,对于促进我国迷迭香栽培品种、结构的进一步优化及提升中国香料产品的国际地位具有重要意义。

[参考文献]

- [1] Marburg M W. Herbal drugs and phytopharmaceuticals [M]. Stuttgart: Medpharm Scientific Publishers, 1994.
- [2] Campo J D, Amiot M J, Nguyenthe C. Anti-microbial effect of rosemary extracts [J]. Journal of Food Protection, 2000, 63 (10): 1359-1368.
- [3] 姚 雷, 张少艾, 王霞平. 三种芳香植物的抗氧化性研究 [J]. 香料香精化妆品, 2002(4): 4-8.
Yao L, Zhang S A, Wang X P. Research on the antioxidation of three aroma herbs [J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2002(4): 4-8. (in Chinese)
- [4] 张 婧, 熊正英. 天然抗氧化剂迷迭香的研究进展及其应用前景 [J]. 现代食品科技, 2004, 21(1): 135-137.
Zhang J, Xiong Z Y. The Research and development of the natural antioxidant rosemary [J]. Modern Food Science and Technology, 2004, 21(1): 135-137. (in Chinese)

- [5] Jenane D, Sanchez E A, Beltran J A, et al. Ability of tocopherol, taurine and rosemary, in combination with vitamin C, to increase the oxidative stability of beef steaks packaged in modified atmosphere [J]. Food Chemistry, 2002, 76(4): 407-415.
- [6] 李 博, 高 鑫, 张颖颖, 等. 3 种复合型防腐剂对台湾香肠抑菌作用的影响 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2008, 36(1): 208-211.
Li B, Gao X, Zhang Y Y, et al. Effect of three compound preservatives on inhibitory action to Taiwan sausages [J]. Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition, 2008, 36(1): 208-211. (in Chinese)
- [7] 肖露平, 陈季武, 孔静思, 等. 迷迭香叶非精油组分的清除自由基和抗氧化作用 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2010, 38(1): 53-59.
Xiao L P, Chen J W, Kong J S, et al. Study on scavenging free radical and antioxidant effects of nonessential oil in *Rosmarinus officinalis* L. leaves [J]. Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition, 2010, 38(1): 53-59. (in Chinese)
- [8] 孔静思, 陈季武, 王帮正, 等. 三种芳香植物抑菌比较及 GC-MS 分析 [J]. 食品工业科技, 2011, 32(11): 152-156.
Kong J S, Chen J W, Wang B Z, et al. Antibacterial comparison and GC-MS analysis of three aromatic plants [J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(11): 152-156. (in Chinese)
- [9] 陈振峰, 杨建莉, 王春德, 等. 国产迷迭香挥发油化学成分分析及含量测定 [J]. 中草药, 2001, 32(12): 1085-1086.
Chen Z F, Yang J L, Wang C D, et al. An analysis of the chemical constituents in the essential oil from *Rosmarinus officinalis* L. in China [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2001, 32(12): 1085-1086. (in Chinese)
- [10] 郭伊娜, 韦藤幼, 韦世元, 等. 迷迭香叶油与花油成分的分析与比较 [J]. 生物质化学工程, 2007, 41(3): 34-36.
Guo Y N, Wei T Y, Wei S Y, et al. Analysis and comparison on composition of essential oils from rosemary leaf and flower [J]. Biomass Chemical Engineering, 2007, 41(3): 34-36. (in Chinese)
- [11] 刘兴宽, 郁建平, 连 宾, 等. 贵州引种的迷迭香 (*Rosmarinus officinalis* L.) 中挥发油化学成分分析 [J]. 贵州大学学报: 农业与生物科学版, 2002, 21(3): 186-190.
Liu X K, Yu J P, Lian B, et al. Analysis of chemical constituents of the volatile oil from the *Rosmarinus officinalis* L. in Guizhou province of China [J]. Journal of Guizhou University: Agricultural and Biological Science, 2002, 21(3): 186-190. (in Chinese)
- [12] 古 昆, 程伟贤, 李云川, 等. 云南玉溪产迷迭香挥发油成分分析 [J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2003, 25(3): 258-260.
Gu K, Cheng W X, Li Y C, et al. Analysis of volatile components from the stems and leaves of *Rosmarinus officinalis* L. in Yuxi, Yunnan [J]. Journal of Yunnan University: Natural Science Edition, 2003, 25(3): 258-260. (in Chinese)