

# 巴山冷杉针叶精油化学成分的研究

樊金拴 王性炎

(西北林学院园林系, 陕西杨陵 712100)

**提 要** 应用毛细管气相色谱 标准样品叠加法和 色谱-质谱-计算机联 用技术分析了巴山冷杉 (*Abies fargesii* Franch.) 针叶精油的化学成分。从气相色谱分离出的 225 个色谱峰中, 初步鉴定出 43 个组分, 占精油总量的 94.15%, 主要成分为  $\alpha$ -蒎烯 (13.25%)、柠檬烯 (10.82%)、石竹烯 (10.75%)、苾烯 (10.40%)、乙酸龙脑酯 (6.9%)、 $\gamma$ -杜松烯 (6.28%)、 $\alpha$ -蛇麻烯 (3.97%)、檀烯 (3.52%)、芳萜醇 (3.02%)、 $\alpha$ -依兰油烯 (2.76%)、 $\beta$ -甜没药醇 (2.56%) 及  $\alpha$ -橙花叔醇 (2.54%) 等。

**关键词** 巴山冷杉; 精油;  $\alpha$ -蒎烯; 柠檬烯; 石竹烯; 苾烯; 乙酸龙脑酯

松科冷杉属为常绿乔木, 国内共有 26 种, 主要分布于东北、华北、西北和西南等省区的高海拔地带<sup>[4,12]</sup>。

冷杉为主要的用材树种和水源涵养林树种, 也是我国目前要进行开发利用的主要森林资源。近年来, 国内外学者对冷杉针叶的化学组成及其应用进行了较为广泛的研究。周维纯 (1981)、印万芬 (1982)、阎吉昌 (1988) 等人先后报道, 冷杉叶中含有 18 种人体所必需的氨基酸、17 种黄酮醇糖苷 (黄酮类物质)、十多种微量元素及大量水溶性维生素 (B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、P、C 等)、糖、胡萝卜素、叶绿素、粗蛋白、粗脂肪、粗纤维、植物杀菌素及生物激素等, 是一种无毒、高营养且具有明目、祛风、止痛、强筋、除痹疽等医疗功效的天然保健食品和饲料资源<sup>[1,3,5,9,12]</sup>。李淑秀等 (1982) 报道, 辽东冷杉 (*A. holophylla* Maxim) 针叶精油可用于喷雾香精、香皂、牙膏、制药及食品工业<sup>[2]</sup>。金春花 (1989)、常有明 (1990) 报道, 臭冷杉 (*A. nephrolepis* Maxim) 精油不仅具有明显的镇静、抗惊厥、镇痛、解热、抗炎、祛痰、镇咳及平喘作用, 药用价值很高, 而且是一种很好的天然香料, 可用于制药、食品、饮料及日化产品香精的调配<sup>[6,10,11]</sup>。近一、二十年来, 世界石化燃料日益缺乏, 日本学者谷田贝光克等人 (1983) 研究了冷杉油作为石油代用品的可能性, 认为: 萨哈林冷杉 (*A. sachalinensis* (Schmidt.) Mast) 和富士山冷杉 (*A. veitchii* Lindl) 精油可用作石油的代用品<sup>[13]</sup>。

巴山冷杉 (*A. fargesii* Franch.) 又叫鄂西冷杉、太白冷杉、朴木、川枞。为我国特有树种, 以秦岭、巴山山地为其分布中心, 是这一地区主要的森林树种之一, 拥有较大的蓄积量。其针叶富含精油, 但至今未加以利用, 其化学成分也未见报道。为了使这

一资源得到合理开发利用, 作者对巴山冷杉针叶精油的化学成分进行了研究。

## 材料与方 法

### 1. 巴山冷杉针叶精油的提取

1988年8月上旬自秦岭中部的陕西宁陕县火地塘林区采得巴山冷杉针叶样品。样品阴干、粉碎后, 用水蒸汽蒸馏, 所得精油经无水硫酸钠脱水后, 具有松树气息, 得油率为1.83%。脱水后的精油放入冰箱备用。

### 2. 精油物理常数的测定

用阿贝折光仪(上海光学仪器厂2W型)、WXG-6型旋光仪(上海光学仪器厂)和比重瓶测得巴山冷杉针叶精油的物理常数如下: 折光率( $n_D^{20}$ )为1.4938; 旋光度( $\alpha_D^{20}$ )为-35.94; 比重( $d_4^{20}$ )为0.8861。

### 3. 分析仪器与条件

#### (1) 仪器

Sigma 2000型毛细管气相色谱仪, LCI-100型色谱数据处理器(美国P. E. 公司生产); DNAi 3800型气相色谱仪, VG7070E型质谱计, VG11-250型数据处理系统(英国VG公司生产)。

#### (2) 条件

毛细管气相色谱色谱柱: 50m×0.25mm 键合甲基硅氧烷弹性石英毛细管柱; 载气: 高纯氮气(99.998%); 载气流速: 18厘米/秒; 分流比: 80:1; 进样量: 0.2微升; 汽化室温度: 250℃; FID温度: 250℃; 柱前压: 140 KPa; 柱温: 70—230℃。

色谱-质谱-计算机联用 色谱柱: 50m×0.25mm 键合甲基硅氧烷弹性石英毛细管柱; 载气: 氮气; 汽化室温度: 250℃; 接口温度: 230℃; 离子源温度: 200℃; 电子能量: 70 eV; 加速电压: 6000V; 扫描周期: 1秒; 柱温: 70—220℃; 升温速度: 3℃/分。

## 结 果 与 讨 论

1. 巴山冷杉针叶精油的气相色谱见图1, 分析鉴定结果见表1。从气相色谱分离出的225个色谱峰中, 已初步鉴定出43个组分, 占针叶精油总量的94.15%, 主要为 $\alpha$ -蒎烯(13.25%)、柠檬烯(10.82%)、石竹烯(10.75%)、蒎烯(10.40%)、乙酸龙脑酯(6.9%)、 $\gamma$ -杜松烯(6.28%)、 $\alpha$ -蛇麻烯(3.97%)、檀烯(3.52%)、芳萜醇(3.02%)、 $\alpha$ -依兰油烯(2.76%)、 $\beta$ -甜没药醇(2.56%)、 $\alpha$ -橙花叔醇(2.54%)、 $\beta$ -甜没药烯(1.8%)、 $\gamma$ -依兰油烯(1.76%)、三环萜烯(1.47%)、桉烯(1.42%)、 $\beta$ -波旁烯(1.33%)、 $\beta$ -蒎烯(1.21%)及龙脑(1.09%)等。其它没有被鉴定的组分有待今后进一步研究。

2. 从已鉴定的化合物来看, 巴山冷杉针叶精油为香成分组成, 其主要成分中以 $\alpha$ -蒎烯、柠檬烯、石竹烯、蒎烯、乙酸龙脑酯、 $\gamma$ -杜松烯为主, 约占60%。是有价值的天然香料。已有资料表明,  $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、蒎烯、月桂烯、柠檬烯、 $\beta$ -水芹烯、石竹

表 1 巴山冷杉针叶精油分析鉴定结果  
Table 1 Analytical results of the essential oil of *Abies fargesii* Franch. leaves

| 峰号       | 保留时间<br>(分)          | 化合物名称                                | 分子式                                            | 分子量              | 相对含量<br>(%)          | 鉴定方法                  |
|----------|----------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------|------------------|----------------------|-----------------------|
| Peak No. | Retention time(min.) | Compounds                            | Molecular formula                              | Molecular weight | Relative content (%) | Identification method |
| 1        | 8.213                | 檀烯 santene                           | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>                 | 122              | 3.52                 | GC-MS, SM             |
| 2        | 9.365                | 三环萜烯 tricyclene                      | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136              | 1.47                 | GC-MS, SM             |
| 3        | 9.728                | $\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -pinene        | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136              | 13.25                | GC, GC-MS, SM         |
| 4        | 10.156               | 茨烯 camphene                          | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136              | 10.40                | GC, GC-MS, SM         |
| 5        | 10.949               | 桉烯 sabinene                          | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136              | 1.42                 | GC, GC-MS             |
| 6        | 11.197               | $\beta$ -蒎烯 $\beta$ -pinene          | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136              | 1.21                 | GC, GC-MS             |
| 7        | 11.758               | $\Delta^3$ -蒎烯 $\Delta^3$ -carene    | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136              | 0.16                 | GC, GC-MS             |
| 8        | 12.277               | $\alpha$ -萜品烯 $\alpha$ -terpinene    | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136              | 0.12                 | GC, GC-MS             |
| 9        | 12.697               | 柠檬烯 limonene                         | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136              | 10.82                | GC, GC-MS, SM         |
| 10       | 14.677               | $\alpha$ -萜品油烯 $\alpha$ -terpinolene | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136              | 0.39                 | GC, GC-MS             |
| 11       | 16.348               | 檀脑 camphor                           | C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O              | 152              | 0.57                 | GC, GC-MS             |
| 12       | 17.386               | 龙脑 borneol                           | C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O              | 154              | 1.09                 | GC, GC-MS             |
| 13       | 18.165               | 萜品醇-4 terpineol-4                    | C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O              | 154              | 0.04                 | GC, GC-MS             |
| 14       | 18.194               | $\alpha$ -萜品醇 $\alpha$ -terpineol    | C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O              | 154              | 0.08                 | GC, GC-MS             |
| 15       | 19.073               | 橙花醇 neral                            | C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O              | 153              | 0.05                 | GC, GC-MS             |
| 16       | 19.486               | 橙花醛 neral                            | C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O              | 152              | 0.05                 | GC, GC-MS             |
| 17       | 21.844               | 乙酸龙脑酯 bornyl acetate                 | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> | 196              | 6.90                 | GC, GC-MS, SM         |
| 18       | 23.948               | 乙酸橙花酯 neryl acetate                  | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> | 196              | 0.40                 | GC, GC-MS             |
| 19       | 24.549               | 乙酸香叶酯 geranyl acetate                | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 196              | 0.31                 | GC, GC-MS             |
| 20       | 25.053               | 乙酸萜品酯 terpinyl acetate               | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 196              | 0.03                 | GC, GC-MS             |
| 21       | 25.384               | 甲酸香叶酯 geranyl formate                | C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 182              | 0.10                 | GC, GC-MS             |

续表 1

| 峰号<br>Peak No. | 保留时间<br>(分)<br>Retention time (min.) | 化合物名称<br>Compounds           | 分子式<br>Molecular formula                       | 分子量<br>Molecular weight | 相对含量<br>(%)<br>Relative content (%) | 鉴定方法<br>Identification method |
|----------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| 22             | 25.550                               | β-榄香烯 β-elemene              | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                     | 0.54                                | GC-MS                         |
| 23             | 25.872                               | β-波旁烯 β-bourbonene           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                     | 1.33                                | GC, GC-MS                     |
| 24             | 25.906                               | α-玷把烯 α-copaene              | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                     | 0.12                                | GC, GC-MS                     |
| 25             | 27.162                               | 石竹烯 caryophyllene            | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                     | 10.75                               | GC, GC-MS, SM                 |
| 26             | 27.341                               | β-毕澄茄烯 β-cubebene            | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>                | 206                     | 0.31                                | GC-MS                         |
| 27             | 28.212                               | α-蛇麻烯 α-humulene             | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                     | 3.97                                | GC-MS, SM                     |
| 28             | 28.800                               | γ-依兰油烯 γ-murolene            | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                     | 1.76                                | GC-MS, SM                     |
| 29             | 29.038                               | 辛酸乙酯 Ethyl caprylate         | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 172                     | 0.53                                | GC-MS                         |
| 30             | 29.533                               | β-甜没药烯 β-bisabolene          | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                     | 1.80                                | GC, GC-MS, SM                 |
| 31             | 30.078                               | α-依兰油烯 α-murolene            | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                     | 2.76                                | GC, GC-MS, SM                 |
| 32             | 30.309                               | γ-杜松烯 γ-cadinene             | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                     | 6.28                                | GC, GC-MS, SM                 |
| 33             | 30.463                               | δ-杜松烯 δ-cadinene             | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                     | 0.72                                | GC, GC-MS                     |
| 34             | 31.174                               | 顺式-乙醛香芹酯 cis-carveyl acetate | C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 194                     | 0.46                                | GC, GC-MS                     |
| 35             | 33.114                               | β-金合欢烯 β-farnesene           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                     | 0.39                                | GC, GC-MS                     |
| 36             | 33.338                               | α-雪松醇 α-cedrol               | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222                     | 0.23                                | GC, GC-MS                     |
| 37             | 33.485                               | β-橙花叔醇 β-nerolidol           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222                     | 0.38                                | GC-MS, SM                     |
| 38             | 33.821                               | α-橙花叔醇 α-nerolidol           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222                     | 2.54                                | GC-MS, SM                     |
| 39             | 33.914                               | 去氢白蒿烯 calamenene             | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>                | 202                     | 0.38                                | GC, GC-MS                     |
| 40             | 34.234                               | 芳烯醇 ledol                    | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222                     | 3.02                                | GC, GC-MS, SM                 |
| 41             | 34.462                               | β-甜没药醇 β-bisabolol           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222                     | 2.56                                | GC, GC-MS, SM                 |
| 42             | 35.088                               | β-桉叶油醇 β-eudesmol            | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222                     | 0.29                                | GC, GC-MS                     |
| 43             | 39.142                               | α-甜没药醇 α-bisabolol           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 222                     | 0.65                                | GC, GC-MS                     |



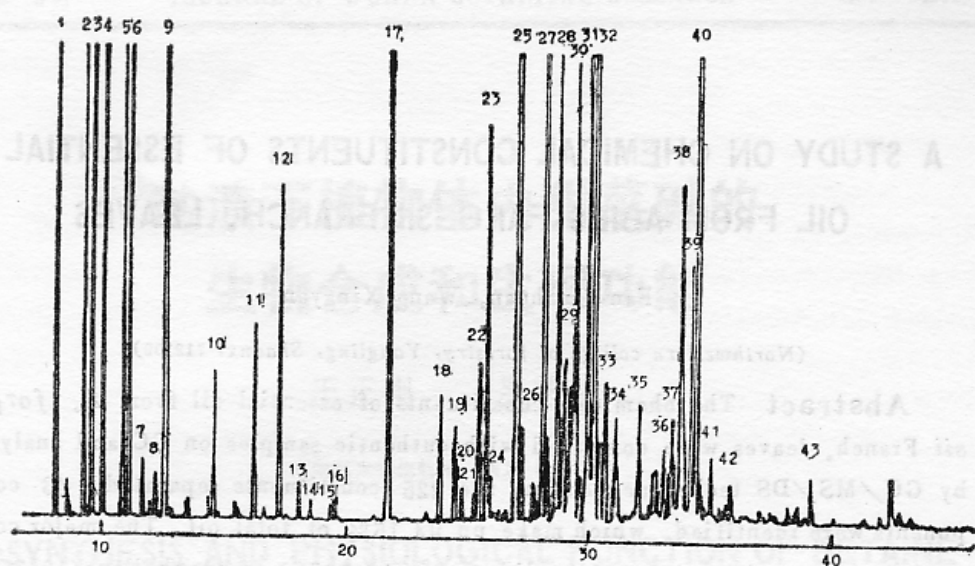


图1 巴山冷杉针叶精油的气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of the essential oil of *Abies fargesii* Franch. leaves

烯、甜没药烯等香成分在食品、饮料、糖果、调味品、化妆品及化学制品方面已被广泛用作芳香添加剂<sup>[8]</sup>, 故应当重视冷杉精油在香料、食品等工业领域中的开发利用。

3. 据有关文献报道<sup>[7]</sup>,  $\alpha$ -蒎烯、柠檬烯、石竹烯、蒎烯、乙酸龙脑酯、龙脑、 $\beta$ -蒎烯均具有一定的医疗功效, 可用于治疗呼吸道疾病等。这些物质是巴山冷杉精油的主要成分, 因此, 进行药用开发研究很有必要。

4. 巴山冷杉针叶资源量大, 且易于获取, 适量采摘又不影响树木生长, 尤其是每年抚育间伐的枝叶量相当可观, 故开发利用这一资源潜力很大, 前景广阔。

致谢: 中国科学院成都生物研究所协助完成部分测试工作, 特表谢意。

## 参 考 文 献

- 1 印万芬等. 林产化学与工业, 1982; 2(2): 42-44
- 2 李淑秀等. 林产化学与工业, 1982; 2(4): 36-41
- 3 严仲恺等. 中草药, 1988; 19(2): 5-7
- 4 郑万钧主编. 中国树木志, 第1卷, 北京: 中国林业出版社, 1983: 176-196
- 5 周维纯等. 林产化学与工业, 1981; 1(4): 31-39
- 6 金春花等. 中草药, 1989; 20(6): 25-27, 6
- 7 国家医药管理局中草药情报中心站编. 植物药有效成分手册, 北京: 人民卫生出版社, 1986: 97-1135
- 8 济南市轻工业研究所编译. 合成食用香料手册, 北京: 轻工业出版社, 1985: 1-105, 408-409
- 9 阎吉昌等. 吉林林业科技, 1988(4): 34-38
- 10 姜子涛等. 林产化学与工业, 1988; 8(4): 53-56
- 11 常有明, 姜玉贵. 中国野生植物, 1990(1): 26-28
- 12 樊金拴. 西北林学院学报, 1991; 6(4): 65-72
- 13 谷田贝光克, 高乔利夫. 木材学会志(日), 1983; 29(3): 274-279

## A STUDY ON CHEMICAL CONSTITUENTS OF ESSENTIAL OIL FROM *ABIES FARGESII* FRANCH. LEAVES

Fan Jinshuan, Wang Xingyan

(Northwestern college of forestry, Yangling, Shaanxi 712100)

**Abstract** The chemical constituents of essential oil from *A. fargesii* Franch. leaves were compared with authentic samples on GC and analyzed by GC/MS/DS technique. Among the 225 constituents separated, 43 components were identified, which make up 94.15% of total oil. The major components are  $\alpha$ -pinene (13.25%), limonene (10.82%), caryophyllene (10.75%), camphene (10.40%), bornyl acetate (6.9%),  $\gamma$ -cadinene (6.28%),  $\alpha$ -humulene (3.97%), santene (3.52%), ledol (3.02%),  $\alpha$ -muurolene (2.76%),  $\beta$ -bisabolol (2.56%) and  $\alpha$ -nerolidol (2.54%), etc.

**Key words** *Abies fargesii* Franch. (Farges Fir); Essential oil;  $\alpha$ -Pinene; Limonene; Caryophyllene; Camphene; Bornyl acetate