

冷蒿挥发油化学成分的分离和鉴定

刘小兰^{1,2}, 周剑波^{1,2}, 陶燕铎^{*1}, 邵 贇¹

(1. 中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 采用水蒸气蒸馏法提取了冷蒿挥发油, 气相色谱-质谱联用结合计算机检索对其化学成分进行了分析和鉴定, 共分离出 106 个峰, 确定了 101 种化合物, 它们主要是二甲基-甲撑基环庚(17.67%)、3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯醇-2(16.40%)、3,3,6-三甲基-1,4-庚二烯醇-6(8.55%)、桉树脑(5.57%)、3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇-1(3.85%)、神圣亚麻三烯(3.73%)、1-甲基-3-异丙基苯(3.26%)、桥环[2,2,1]萜烯(2.91%)、樟脑(2.26%)、香叶烯(2.20%), 以上 10 种化合物占挥发油总量的 66.40%。

关键词: 冷蒿; 挥发油; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: O652.6 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2008)03-025-05

冷蒿 (*Artemisia frigida* Willd) 又名小白蒿、寒蒿, 为菊科蒿属植物, 是藏族、蒙古族常用的一种民间药材, 藏名坎巴^[1], 蒙古名为阿给、汗巴、查干-阿给、汗扎^[2]。主要分布于青海、新疆、西藏等我国西北、华北、东北省区, 生于海拔 2000~4200 m 的沙地、荒漠、草原及干旱阳坡^[3], 性苦、寒。据《晶珠本草》记载, 其有止血、祛风、消肿之功效^[1]。民间常用其全草入药治疗各种出血、肾热、月经不调、疮痍等^[1,2,4]。杨利青等曾对内蒙古地区干燥冷蒿提取的挥发油进行过研究, 分离出 74 种组分并鉴定出 37 个成分^[5], 但因植物挥发油所含化学成分复杂, 同一品种植物由于生长环境不同或采集时间的不同, 所含挥发油的成分和含量均有可能有显著差异^[6]。故本实验采用气相色谱-质谱联用技术对青海产冷蒿的挥发油进行了分离和鉴定, 共鉴定出 101 种化合物, 同时用气相色谱面积归一化法测定了各个组分的质量分数, 为冷蒿植物资源的进一步开发利用提供了理论和实践依据。

1 实验部分

1.1 材料

冷蒿于 2005 年 6 月采自青海省海西州大柴旦

地区, 由本实验室高级工程师梅丽娟老师鉴定为冷蒿 (*Artemisia frigida* Willd)。

1.2 挥发油的提取

将冷蒿的嫩枝及鲜叶切段称重, 放在循环玻璃蒸馏器内, 采用水蒸气蒸馏法提取 4 h, 将收集到的蒸馏液冷却后取油层即得到冷蒿挥发油, 颜色为淡黄色透明液体, 有浓郁香味, 产油率 0.7%。

1.3 仪器及工作条件

GC6890N/MSD5973N 气相色谱-质量联用仪, 美国 NIST02.L 谱库; 美国 J&W. HP-5 (30 m × 0.25 mm i. d., 0.25 μm) 弹性石英毛细管色谱柱。气相色谱条件: GC 汽化室温度 250, 柱温以 4/min 的升温速率由 80 程序升温至 290, 保持 30 min, 载气为 99.999% 高纯氮, 载气流量 30 mL/min。质谱条件: EI 源, 离子源温度 230, 电子能量 70 eV。其色谱分离图如图 1。

2 结果与讨论

通过 GC-MS 联用技术分析了冷蒿中挥发油的化学成分, 共分离出 106 种组分, 鉴定出 101 种化合物。分析鉴定结果如表 1。由表 1 可知冷蒿挥发油的化学成分主要是单萜和倍半萜类化合物及它

* 收稿日期: 2006-11-22; 修订日期: 2007-02-01

基金项目: 中国科学院知识创新工程 (CXYL2002-9) 项目资助

作者简介: 刘小兰 (1980-), 女, 硕士研究生; E-mail: xiaolan_80@163.com

们的含氧衍生物, 其中含量较高的是二甲基-甲撑基环庚(17.67%)和 3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯醇-2 (16.40%), 其次为 3,3,6-三甲基-1,4-庚二烯醇-6 (8.55%)、桉树脑(5.57%)、3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇-1(3.85%)、神圣亚麻三烯(3.73%)、1-甲基-3-异丙基苯(3.26%)、桥环[2,2,1]萜烯(2.91%)、樟脑(2.26%)、香叶烯(2.20%)。以上 10 种化合物占挥发油总量的 66.40%。另外其挥发油中质量分数在 1% 以上的化合物共有 20 种, 占挥发油总量的 80.96%。

在已鉴定的青海冷蒿挥发油成分中与文献^[5]所报道的内蒙古冷蒿挥发油成分相同的有: 桉树

脑、樟脑、苯甲醛、7-甲基-3-甲撑基-6-辛烯醇-1、3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇-1、百里香酚、古巴烯、单环倍半萜烯、石竹烯、氧化石竹烯、异辛烯基-甲苯、-松油醇 12 种化合物, 且主要成分相同的仅有桉树脑和樟脑, 内蒙古冷蒿中含量最高的 (+/-)-1,7,7,-三甲基二环[2,2,1]庚-2-酮在青海冷蒿中未检测到, 这可能与冷蒿生长环境、采集时间及所用材料部位的不同有关。另外二甲基-甲撑基环庚、3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯醇-2、神圣亚麻三烯、香叶烯、杜松二烯、孟烯醇等多种化合物属首次在该植物中发现。

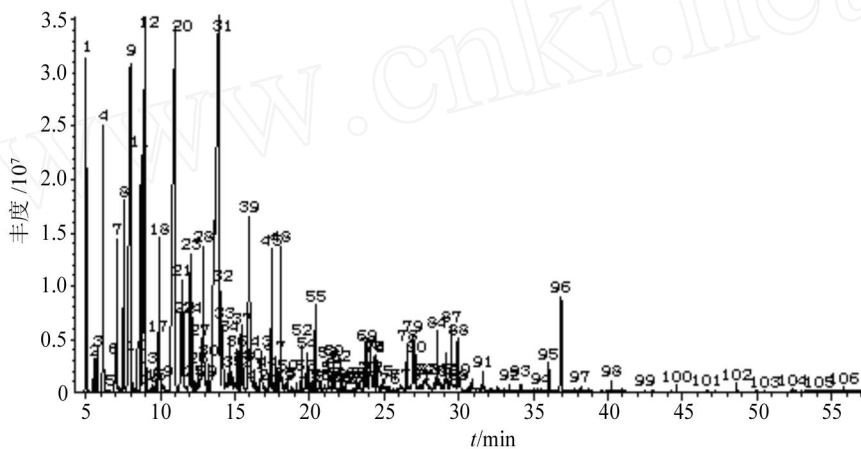


图 1 冷蒿挥发油的总离子流图

Fig. 1 The ion chromatogram of volatile oil from *Artemisia frigida* Wild

表 1 冷蒿挥发油化学成分的气-质联用分析结果

Tab. 1 Results of volatile oil in *Artemisia frigida* wild analyzed by GC-MS

峰号	保留时间 t/min	化合物名称	分子式	匹配率/ %	质量分数/ %
1	5.04	神圣亚麻三烯	C ₁₀ H ₁₆	96	3.73
2	5.56	2,5,5-三甲基-庚三烯-1,3,6	C ₁₀ H ₁₆	94	0.40
3	5.77	1S- 蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	96	0.35
4	6.19	桥环[2,2,1]萜烯	C ₁₀ H ₁₆	98	2.91
5	6.58	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	90	0.02
6	6.98	-非兰烯	C ₁₀ H ₁₆	91	0.38
7	7.09	-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	91	1.46
8	7.58	香叶烯	C ₁₀ H ₁₆	91	2.20
9	7.99	3,3,6-三甲基-1,4-庚二烯醇-6	C ₁₀ H ₁₈ O	90	8.55
10	8.40	萹烯-4	C ₁₀ H ₁₆	96	0.42
11	8.72	1-甲基-3-异丙基苯	C ₁₀ H ₁₄	94	3.26
12	8.96	桉树脑	C ₁₀ H ₁₈ O	98	5.57
13	9.09	反 2,7-二甲基-4,6-辛二烯醇-2	C ₁₀ H ₁₈ O	83	0.29

14	9.34	苯乙醛	C_8H_8O	95	0.05
15	9.48	3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	$C_{10}H_{18}O$	94	0.07
16	9.67	环氧化神圣亚麻	$C_{10}H_{16}O$	90	0.11
17	9.85	-水芹烯	$C_{10}H_{16}$	94	0.54
18	9.97	3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯酮-4	$C_{10}H_{16}O$	98	1.62
19	10.11	顺式-萜品醇	$C_{10}H_{18}O$	90	0.15
20	11.04	3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯醇-2	$C_{10}H_{18}O$	97	16.40
21	11.44	里那醇	$C_{10}H_{18}O$	95	1.36
22	11.54	桥环萜烯酮	$C_{10}H_{16}O$	96	0.92
23	12.02	桥环萜酮	$C_{10}H_{16}O$	73	1.92
24	12.14	孟烯醇	$C_{10}H_{16}O$	91	0.51
25	12.34	2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯	$C_{10}H_{16}$	97	0.09
26	12.55	3,5-二甲基-1-乙基苯	$C_{10}H_{14}$	69	0.22
27	12.78	顺式-萜品醇	$C_{10}H_{18}O$	83	0.45
28	12.91	樟脑	$C_{10}H_{16}O$	95	2.26
29	13.11	3-甲基-4-乙基-2,5-呋喃二酮	$C_8H_{10}O_3$	64	0.11
30	13.26	甲基-异丁烯基二氢吡喃	$C_{10}H_{16}O$	97	0.25
31	13.92	二甲基-甲撑基环庚醇	$C_{10}H_{18}O$	68	17.67
32	14.03	5-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-己醇-1	$C_{10}H_{18}O$	66	1.41
33	14.21	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯醇-1	$C_{10}H_{18}O$	96	1.10
34	14.64	-松油醇	$C_{10}H_{18}O$	91	0.46
35	14.77	异大茴香醚	$C_{10}H_{12}O$	97	0.15
36	15.18	孟烯醇	$C_{10}H_{18}O$	80	0.34
37	15.44	1-甲基-2-甲基乙烯基环丁烷基乙醇	$C_{10}H_{18}O$	87	0.80
38	15.56	7-甲基-3-甲撑基-6-辛烯醇-1	$C_{10}H_{18}O$	87	0.21
39	16.01	3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇-1	$C_{10}H_{18}O$	72	3.85
40	16.08	3,7-二甲基-3,6-辛二烯醇-1	$C_{10}H_{18}O$	94	0.15
41	16.30	3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	$C_{10}H_{16}O$	90	0.17
42	16.39	孟烯醛	$C_{10}H_{16}O$	96	0.06
43	16.75	3-苯基丁酮-2	$C_{10}H_{12}O$	93	0.38
44	17.30	3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	$C_{10}H_{16}O$	94	0.19
45	17.48	1-乙基-3,5-二甲基苯	$C_{10}H_{14}$	63	1.71
46	17.79	2-甲基-1-乙烯基-3-甲撑基环戊烷	$C_{10}H_{16}$	91	0.29
47	17.96	3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇-1	$C_{10}H_{18}O$	72	0.15
48	18.10	百里香酚	$C_{10}H_{14}O$	94	1.66
49	18.37	香芹酚	$C_{10}H_{14}O$	94	0.05
50	18.50	十一醛	$C_{11}H_{22}O$	93	0.10
51	19.14	异-榄香烯	$C_{15}H_{24}$	83	0.09
52	19.47	-榄香烯	$C_{15}H_{24}$	63	0.39
53	19.72	2-甲氧基-4-乙酰基茴香醚	$C_{10}H_{12}O_3$	64	0.18
54	20.15	丁香酚 (Eugenol)	$C_{10}H_{12}O_2$	98	0.10
55	20.40	乙酸 3,7-二甲基-辛二烯醇(2,6)酯	$C_{12}H_{20}O_2$	91	1.02
56	20.37	古巴烯	$C_{15}H_{24}$	98	0.08

57	21.02	波旁烯	$C_{15}H_{24}$	62	0.09
58	21.27	异-榄香烯	$C_{15}H_{24}$	91	0.29
59	21.49	3-甲基-2-(戊烯基)-环戊烯酮-1	$C_{11}H_{16}O$	99	0.13
60	21.61	6-甲基-5-异丙烯基-壬二烯(6,8)酮-2	$C_{12}H_{20}O$	57	0.28
61	21.68	2-二甲氧基-异-茴香脑	$C_{11}H_{14}O_2$	97	0.17
62	22.12	-石竹烯	$C_{15}H_{24}$	98	0.29
63	22.24	丁酸-3,7-二甲基-辛二烯(2,6)醇酯	$C_{14}H_{24}O_2$	58	0.07
64	22.43	杜松二烯	$C_{15}H_{24}$	93	0.08
65	22.90	杜松二烯	$C_{15}H_{24}$	89	0.03
66	23.19	-石竹烯	$C_{15}H_{24}$	96	0.08
67	23.28	法呢烯	$C_{15}H_{24}$	57	0.03
68	23.41	三甲基-甲撑基-十氢环丙奥	$C_{15}H_{24}$	99	0.09
69	23.80	金刚烷	$C_{11}H_{18}$	72	0.49
70	23.87	桉叶油二烯	$C_{15}H_{24}$	93	0.11
71	24.07	1-甲基-5-甲撑基-8-异丙基-十环二烯(1,6)	$C_{15}H_{24}$	97	0.70
72	24.22	桉叶油二烯	$C_{15}H_{24}$	99	0.09
73	24.34	2-十五烯-1	$C_{15}H_{30}$	98	0.36
74	24.49	单环倍半萜烯	$C_{15}H_{24}$	80	0.49
75	24.90	单环倍半萜烯	$C_{15}H_{24}$	80	0.15
76	25.33	杜松二烯	$C_{15}H_{24}$	97	0.05
77	26.09	榄香烯醇	$C_{15}H_{26}O$	78	0.09
78	26.53	法呢烯醇	$C_{15}H_{26}O$	93	0.45
79	26.97	斯巴醇	$C_{15}H_{24}O$	83	0.66
80	27.11	氧化石竹烯	$C_{15}H_{24}O$	74	0.46
81	27.69	喇叭醇	$C_{15}H_{26}O$	61	0.08
82	27.76	喇叭醇	$C_{15}H_{26}O$	78	0.13
83	27.90	十四烯(2)醇-1	$C_{14}H_{28}O$	93	0.12
84	28.56	杜松烯醇	$C_{15}H_{26}O$	62	0.62
85	28.65	古巴烯醇	$C_{15}H_{24}O$	62	0.16
86	29.24	亚油酸	$C_{18}H_{32}O_2$	72	0.15
87	29.52	乙酸-十六烯(11)醇-1 酯	$C_{18}H_{34}O_2$	95	0.64
88	29.93	檀香脑	$C_{15}H_{24}O$	95	0.50
89	30.03	桉叶油醇	$C_{15}H_{24}O$	85	0.04
90	30.13	桥环萜烷	$C_{15}H_{26}$	89	0.09
91	31.62	2,2,6-三甲基-3-羟基-6-甲基环己烯基-四氢吡喃	$C_{15}H_{26}O_2$	95	0.21
92	33.41	十六醛	$C_{16}H_{32}O$	94	0.08
93	34.16	庚酸-3-硝基苯酚酯	$C_{13}H_{17}O_4N$	82	0.11
94	35.52	十九烷	$C_{19}H_{40}$	97	0.04
95	36.05	甘桔环烯醇	$C_{15}H_{18}O$	89	0.31
96	36.88	2-羟基-3-丁烯基-1,4-萘二酮	$C_{13}H_{10}O_3$	85	1.29
97	38.21	异辛烯基-甲苯	$C_{15}H_{22}$	73	0.05
98	40.25	二十一烷	$C_{21}H_{44}$	99	0.10
99	42.47	二十二烷	$C_{22}H_{46}$	94	0.02

100	44.60	二十三烷	C ₂₃ H ₄₈	98	0.06
101	46.68	二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	95	0.02
102	48.62	二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	98	0.08
103	50.52	二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	99	0.03
104	52.35	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	94	0.04
105	54.11	二十八烷	C ₂₈ H ₅₈	96	0.01
106	55.82	二十九烷	C ₂₉ H ₆₀	98	0.04

参考文献

- [1] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志. 西宁: 青海人民出版社, 1991. 33
- [2] 马毓泉. 内蒙古植物志(第四卷). 呼和浩特: 内蒙古人民出版社, 1992. 604
- [3] 中国科学院西北高原生物研究所. 青海植物志(第三卷). 西宁: 青海人民出版社, 1996. 383
- [4] 中国科学院西北高原生物研究所. 青海经济植物志. 西宁: 青海人民出版社, 1987. 581
- [5] 杨利青, 李增春, 肖德华等. 内蒙古民族大学学报(自然科学版), 2006, 21(3): 276
- [6] 姚新生, 吴立军, 吴继洲等. 天然药物化学. 北京: 人民卫生出版社, 2004. 258

Analysis of chemical composition of volatile oil in *Artemisia frigida* willd

LIU Xiaolan^{1,2}, ZHOU Jianbo^{1,2}, TAO Yan- duo^{*1} and SHAO Yun¹ (1. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049), Fenxi Shiyanshi, 2008, 27(3): 25~29

Abstract: The volatile oil in *Artemisia frigida* willd was extracted by steam distillation and analyzed by GC-MS, 106 peaks were isolated, and 101 of them were identified. Main compounds were cycloheptanol, 1-methyl-2-methylene (17.674%), 3,3,6-Tremethyl-1,5-heptadien-4-ol (16.402%), 3,3,6-Tremethyl-1,4-heptadien-6-ol (8.552%), Eucalyptol (5.565%), 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl (3.852%), Santolons triene (3.726%), Benzene, 1-methyl-3-(1-Methylethyl)- (3.261%), Bicyclo [2.2.1] heptane, 7,7-dimehtyl-2-methylene (2.908%), Camphor (2.261%) and Myrcene (2.201%), the ten compounds amount to 66.40%.

Key words: *Artemisia frigida* willd; Volatile oil; GC-MS