

香叶蒿挥发油化学成分研究

于瑞涛^{1,2}, 赵晓辉^{1,2}, 陶燕铎^{1*}, 邵 赞¹, 梅丽娟¹¹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:为了分析香叶蒿挥发油的化学成分和进一步开发利用香叶蒿提供科学依据, 本文采用水蒸气蒸馏法提取, 运用气相色谱-质谱联用法对香叶蒿挥发油化学成分进行了分析, 用气相色谱面积归一化法测定了各成分的相对百分含量。经毛细管色谱分离出 56 个峰, 并鉴定出各峰所对应的化合物。其主要化学成分为桉树醇 (Eucalyptol), 樟脑 (Camphor), 薄荷醇-4 (Menthen-4-ol), 异丁酮-2-基-苯 (2-Butanone, 3-phenyl), 对异丁基苯酚 (Phenol, 4-(2-methylpropyl)) 等。香叶蒿挥发油中化合物含量丰富, 且药用、及香料工业用的化合物含量较高, 因此香叶蒿有很好的开发利用价值。

关键词:香叶蒿; 挥发油; 气质联用

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

Chemical Constituents of the Essential Oil of *Artemisia ru tifolia*YU Rui-tao^{1,2}, ZHAO Xiao-hui^{1,2}, TAO Yan-duo^{1*}, SHAO Yun¹, MEILi-juan¹¹Northwest Plateau of Biology Institute, CAS., Xining 810008, China;²Graduate University of CAS., Beijing 100039, China

Abstract: To analyse the chemical constituents of *Artemisia ru tifolia* and provide the scientific proof for further exploitation of *Artemisia ru tifolia*, the essential oil from *Artemisia ru tifolia* was extracted by steam distillation and the chemical constituents were analyzed by capillary GC-MS method. The relative content of each component was calculated by area normalization. Fifty-six peaks were separated and identified. The major components were eucalyptol, camphor, menthen-4-ol, and phenol, 4-(2-methylpropyl). The chemical constituents of the essential oil from *Artemisia ru tifolia* are prolific, and some of them are used for medicine and spice. Therefore, *Artemisia ru tifolia* has exploitation potential.

Key words: *Artemisia ru tifolia*; essential oil; gas chromatography-mass spectrometry

香叶蒿 (*Artemisia ru tifolia*) 为菊科蒿属半灌木状草本植物, 高约 40 cm, 生于山间盆地 (荒漠)、阶地冲沟, 海拔 3200 ~ 3800 m。分布于青海、新疆、西藏; 中亚地区及伊朗、阿富汗巴基斯坦、俄罗斯也有^[1]。Shavarda AL 曾于 1977 年做过香叶蒿挥发油成分的研究^[2], 主要化学成分为 1, 8-cineole (35%), -thujone 和 -thujone (11%), (+)-camphor (18%), (-)-terpineol (5%), 和 (-)-terpinen-4-ol (7%), pinene, pinene, camphene, limonene, phellandrene, 和 p-cymene, 有关香叶蒿的研究国内尚未见报道。A. L. Shavarda 虽于 1977 年做过香叶蒿挥发油方面的报道, 但是同一物种在不同产地, 不同季节, 不同海拔高度所含挥发油成分及含量均有差异。而且香叶蒿资

源丰富, 在青海省的格尔木, 大柴旦等地均有很广泛的分布。所以本实验室对青海地区的香叶蒿挥发油化学成分所做的研究具有很重要的意义。本实验室对香叶蒿挥发油采用 GC-MS 对其化学成分进行了研究, 检测出 56 种化合物, 其中的桉树醇含量高达 17.703%, 樟脑含量可达到 17.017%。实验结果表明, 本实验提取方法简单易行, 且 GC-MS 法的精密度、稳定性、重复性良好, 为香叶蒿的进一步开发和利用提供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器及分析条件

挥发油提取器; 分析仪器: GC6890N/MSD5973N 联用仪。测试条件: GC 汽化室温度 250, 美国 J&W. HP-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱, 以 4 /min 的升温速率由 80 程序升温至 290, 恒温 30 min, 载气为 99.999% 高纯氦。

收稿日期: 2006-10-11 接受日期: 2006-11-15

基金项目: 中国科学院知识创新领域前沿项目 (CXLY-2002-9)

*通讯作者 Tel: 86-971-6117264; E-mail: tyd@mwph.ac.cn

MSD 离子源为 E 源,离子源温度 230 ,电子能量 70 eV;使用美国 NIST02L 谱库。

1.2 材料及挥发油提取

香叶蒿于 2006 年 8 月采自青海省海西蒙古族藏族自治州大柴旦镇海拔 3520 米处,经中国科学院西北高原生物研究所梅丽娟副教授鉴定(标本号:99515,贮藏于中国科学院西北高原生物研究所标本馆)。取香叶蒿的新鲜果实和叶 3 kg 放在挥发油提取器中,采用水蒸气蒸馏法进行蒸馏,得到具有特殊浓郁香味的淡黄色油状液体,得油率为 0.25%。

2 结果与讨论

2.1 结果

本实验通过 GC/MS 法对香叶蒿挥发性化学成分进行了分析,共分离出 56 个组分,经气相色谱处理,用面积归一化法测定了各组分的百分含量,并用气相色谱-质谱联用技术做挥发性成分的 GC/MS 总离子流色谱检测,所得质谱图经计算机质谱数据库检索,并按各峰的质谱裂片图与文献资料核对^[3-5],确定了香叶蒿的挥发性成分。分析和鉴定结果见图 1 和表 1。

2.2 讨论

分析结果表明,香叶蒿的主要化学成分为桉树醇(Eucalyptol)(17.703%),樟脑(Camphor)(17.017%),薄荷醇-4(Menthen-4-ol)(10.296%),

异丁酮-2-基苯(2-Butanone, 3-phenyl)(7.335%),对异丁基苯酚(Phenol, 4-(2-methylpropyl))(4.762%)等。通过表 1 可知香叶蒿挥发油的主要化学成分是单萜,倍半萜及其一些含氧衍生物。

据文献资料报道,桉树醇(又称桉树脑)广泛用于医药(主要用于祛痰剂^[2]),也用于配制牙膏香精等(化学词典,化学工业出版社,2004,4),樟脑广泛用于医药卫生工业,是感冒康喷雾剂,舒腹贴膏,牙痛水,青银注射液的主要有效成分之一^[6-9],樟脑也是中国市场上的常用防蛀剂^[10]。香叶蒿的重要成分香叶烯具有祛痰,镇咳的作用^[11],蒎烯具有广谱抗菌作用^[12]。由于香叶蒿中以上几种成分含量都很高,因此香叶蒿挥发油成分可能具有药用开发价值。

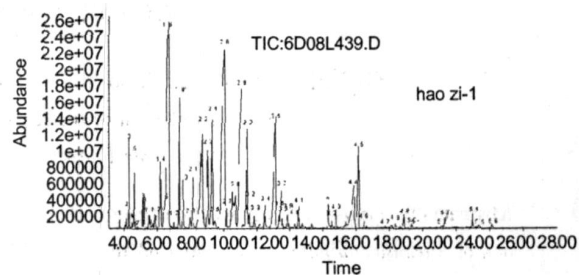


图 1 香叶蒿挥发油的总离子色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile oil in *Artemisia nutifolia*

表 1 香叶蒿挥发性成分鉴定表

Table 1 Components of essential oil from *Artemisia nutifolia*

峰号 Peak No.	分子式 Molecular formula	分子量 M	化合物名称 Compound	保留时间 t_r (min)	含量 Content (%)
1	C ₁₀ H ₁₆	136	Santolina triene 2-甲基-4-异丙烯基-己二烯-2,5	3.726	0.118
2	C ₁₀ H ₁₆	136	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ane, 2-methyl-5-(1-methylethyl) 桥环萜烯	4.130	0.234
3	C ₁₀ H ₁₆	136	1S- α -Pinene 1S-蒎烯	4.290	1.632
4	C ₁₀ H ₁₄	134	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ane, 4-methyl-1-(1-methylethyl) 桥环萜二烯	4.489	0.090
5	C ₁₀ H ₁₆	136	Camphene 茨烯	4.604	1.414
6	C ₁₀ H ₁₆ O	152	1S- α -Pinenol 蒎烯醇	4.700	0.025
7	C ₇ H ₆ O	106	Benzaldehyde 苯甲醛	4.822	0.031
8	C ₁₀ H ₁₆	136	-Phellandrene 非兰烯	5.123	0.595
9	C ₁₀ H ₁₆	136	α -Pinene 蒎烯	5.206	0.491
10	C ₁₀ H ₁₆	136	Limonene 苧烯	5.379	0.025
11	C ₁₀ H ₁₆	136	Myrcene 香叶烯	5.508	0.386
12	C ₁₀ H ₁₈ O	154	3,3,6-Trimethyl-1,4-heptadien-6-ol 3,3,6-三甲基-庚二烯-1,4-醇-6	5.732	0.164
13	C ₁₀ H ₁₆	136	-Phellandrene 非兰烯	5.873	0.526
14	C ₁₀ H ₁₆	136	3-Carene 薷烯-3	6.181	3.038
15	C ₁₀ H ₁₄	134	Benzene, 1-methyl-2-isopropyl- 邻-异丙基-甲苯	6.463	1.137

16	C ₁₀ H ₁₈ O	154	Eucalyptol 桉树醇	6 719	17. 703
17	C ₁₀ H ₁₆	136	1, 3, 6-Octatriene, 3, 7-dimethyl-, (Z)-3, 7-二甲基 辛三烯 -1, 3, 6	6 994	0 100
18	C ₁₀ H ₁₆	136	1, 4-Cyclohexadiene, 1 methyl-4-(1 methylethyl) 水芹烯	7 353	3 863
19	C ₁₀ H ₁₈ O	154	Terpineol, cis-, beta 顺式-萜品醇	7 546	1 305
20	C ₁₀ H ₁₈ O	154	3, 3, 6-Trimethyl-1, 5-heptadien-4-ol 3, 3, 6-三甲基 庚二烯 -15 醇 -4	7 988	0 353
21	C ₁₀ H ₁₆	136	Cyclohexene, 1 methyl-4-(1 methylethylidene) - 孟二烯	8 142	1 079
22	C ₁₀ H ₁₆ O	152	Thujone 守酮	8 725	4 007
23	C ₁₀ H ₁₆ O	152	Thujone 守酮	9 039	2 729
24	C ₁₀ H ₁₄ O	150	Phenol, 4-(2-methylpropyl) -对异丁基苯酚	9 327	4 762
25	C ₉ H ₁₄ O	138	4-Acetyl-1-methylcyclohexene 对乙酰基 甲基环己烯	9 468	0 257
26	C ₁₀ H ₁₆ O	152	Camphor 樟脑	10 058	17 017
27	C ₁₀ H ₁₆ O	152	2H-Pyran, 3, 6-dihydro-4-methyl-2-(2-methyl-1-propenyl) -4-甲基 -2-异丙烯基 -二氢吡喃	10 167	0 421
28	C ₁₀ H ₁₈ O	154	4-Hexen-1-ol, methyl-2-(1-methylethenyl) -, (R)-5-甲基 -2-异丙烯基 -己烯 -4 醇	10 692	1 024
29	C ₁₀ H ₁₈ O	154	Menthen-4-ol 孟烯醇 -4	11 070	10 296
30	C ₁₀ H ₁₈ O	154	Menthen-8-ol 孟烯醇 -8	11 426	4 477
31	C ₁₀ H ₁₈ O	154	Menthen-3-ol 孟烯醇 -3	11 506	0 212
32	C ₁₀ H ₁₂ O	148	Anisole, p-allyl- 大茴香脑	11 564	0 244
33	C ₁₀ H ₁₄ O	150	-Pinenone 蒎烯酮	11 840	0 285
34	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2, 6-Octadien-1-ol, 2, 7-dimethyl- 2, 7-二甲基 辛二烯 -2, 6 醇 -1	12 500	0 821
35	C ₁₀ H ₁₂ O	148	2-Butanone, 3-phenyl 异丁酮 -2 基 苯	13 128	7 335
36	C ₁₀ H ₁₈ O	154	Limonenol 柠檬醇	13 346	0 352
37	C ₁₀ H ₁₄ O	150	4-Phenyl-2-butanol 丁醇 -2 基 苯	13 467	1 003
38	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194	Bicyclo[3. 1. 1]hept-2-en-4-ol, 2, 6, 6-trimethyl-, acetate 乙酸 - 蒎烯酯	13 538	0 181
39	C ₁₀ H ₁₆ O	152	Limonenone 柠檬酮	13 865	0 300
40	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208	Acetic acid, 1, 7, 7-trimethyl-bicyclo[2. 2. 1]hept-2-yl ester 乙酸桥环蒎酯	14 294	0 132
41	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	2, 6-Octadien-1-ol, 3, 7-dimethyl-, acetate (E) - 乙酸柠檬酯	14 525	0 415
42	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	Eugenol 丁香醇	16 544	0 197
43	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	2, 6-Octadien-1-ol, 3, 7-dimethyl-, acetate (E) - 乙酸柠檬酯	16 781	0 461
44	C ₁₀ H ₁₄ O	150	3, 5-Hepadienal, 2-ethylidene-6-methyl-6-甲基 -2-乙炔基 庚二烯醛	17 851	3 543
45	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178	Anisyl-p-allyl-methoxy 间 甲氧基 大茴香脑	18 146	3 145
46	C ₁₀ H ₁₄ O	150	-Pinenone 蒎烯酮	18 492	0 173
47	C ₁₅ H ₂₄	204	1H-Cycloprop[e] azulene, decahydro-1, 1, 7-trimethyl-4-methylene-, 1, 1, 7-三甲基 -4-甲撑基十氢 环丙奥	19 742	0 072
48	C ₁₅ H ₂₄	204	1, 6-Cyclodecadiene, 1 methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl) 十碳环倍半萜烯	20 357	0 127
49	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178	2-Butanone, 4-(4-methoxyphenyl) -对 -丁酮基 茴香醚	20 870	0 403
50	C ₁₅ H ₂₄	204	Cadindiene 杜松二烯	21 838	0 097
51	C ₁₅ H ₂₄	204	Cadindiene 杜松二烯	21 626	0 024
52	C ₁₅ H ₂₄ O	220	Spathulenol 斯巴醇	23 177	0 072
53	C ₁₅ H ₂₄ O	220	Caryophyllene oxide 氧化石竹烯	23 331	0 289
54	C ₁₅ H ₂₄	204	Cadindiene 杜松二烯	24 984	0 456
55	C ₁₅ H ₂₆ O	222	-Cadinol 杜松烯醇	25 362	0 073
56	C ₁₅ H ₂₆ O	222	alpha-Bisabolol 比撒宝醇 (音译)	26 157	0 109

参考文献

- 1 Northwest Plateau of Biology Institute, the Chinese Academy of Science Flora Qinghaiica (青海植物志), Vol 3 Xining: Qinghai People's Publishing House, 1996, 12: 382
- 2 Shavarda AL. Essential oils of Mongolian plants *Chan Nat Compounds*, 1977, 1 (2): 42-45.
- 3 Cong PZ (丛浦珠). The Application of Mass Spectra in Natural Organic Chemistry. Beijing: Science Press, 1987. 329.
- 4 Masada Y. Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. New York: John Wiley and Sons Inc,

- 1976: 31.
- 5 Adams RZP. Identification of Essential Oils by Ion Trap Mass Spectroscopy. San Diego: Academic Press, 1989: 1.
- 6 Su JJ (苏健俊), Ding Y (丁野). Determination of eucalyptol, camphor, menthol and borneol in Ganmaokang Spray by GC. *Chin Tradit Pat Med (中成药)*, 2006, 28: 31.
- 7 Wang QH (王全华), Zhang XZ (张新枝). Determination of camphor in plaster of making abdomen comfortable. *Chin Tradit Pat Med (中成药)*, 2004, 26: 1074.
- 8 Xu BM (徐本明). Determination of camphor and eugenol contained in compound liquid preparation by gas chromatography. *Chin J Chromatography*, 1990, 8: 339.
- 9 Qiu HR (邱华荣), Tian J (田吉), Feng WY (冯文宇), et al. Determination of chlorogenic acid and camphor in Qingyin injection. *Chin Tradit Pat Med (中成药)*, 2004, 26: 621.
- 10 Sun JF (孙金芳), Qiu XX (邱潇潇), Kang XJ (康学军), et al. Capillary-column gas chromatographic determination of naphthalene and benzoles in mothball. *Chin J Prev Med (中华预防医学杂志)*, 2006, 40 (2): 119.
- 11 Jiang JW (江纪武). Manual of Effective Components of Botanic Medicine. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986: 806.
- 12 Li KQ (李开泉), Tang T (唐陶). Study of antifungal of effective components of litsea cubeba oil. *Chin J Hospital Pharmacy*, 1986, 6 (11): 3-4.