

3 种绿绒蒿挥发油化学成分的 GC-MS 分析

吴海峰^{1,3}, 潘莉^{1,3}, 邹多生², 杨胜军², 张晓峰^{1*} (1. 中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810007; 2. 四川省公安厅刑侦局, 成都 610041; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:目的 分析全缘叶绿绒蒿、五脉绿绒蒿和多刺绿绒蒿挥发油的化学成分。方法 采用水蒸气蒸馏法获得挥发油, 经 GC-MS 技术结合计算机检索对其化学成分进行分离和鉴定, 用色谱峰面积归一化法计算各组分的相对含量。结果 从全缘叶绿绒蒿、五脉绿绒蒿和多刺绿绒蒿的挥发油中分别鉴定了 25, 42 和 53 个化合物, 占其各自总量的 80.76%, 73.34% 和 76.10%。结论 3 种绿绒蒿挥发油化学成分存在一定程度的差异, 但其主要成分都为酯类物质。

关键词:绿绒蒿; 挥发油; 藏药; 气相色谱-质谱

中图分类号: R284.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-2494(2006)17-1298-03

Analysis on Volatile Oils from Three Species of *Meconopsis* by GC-MS

WU Hai-feng^{1,3}, PAN Li^{1,3}, ZOU Duo-sheng², YANG Sheng-jun², ZHANG Xiao-feng^{1*} (1. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810007, China; 2. Public Security Bureau of Sichuan Province, Chengdu 610041, China; 3. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To analyze the chemical constituents of essential oils from three different varieties of *Meconopsis*: *Meconopsis integrifolia*, *Meconopsis quintuplinervia* R and *Meconopsis horridula* H. **METHODS** The oils were extracted by steam distillation. The chemical compounds were separated and identified by GC-MS. The relative content of each component was determined by area normalization. **RESULTS**

Twenty-five, forty-two and fifty-three compounds from *M. integrifolia* Mch, *M. quintuplinervia* R and *M. horridula* were identified respectively in turn. The ratios of identification of total compounds were 80.76%, 73.34% and 76.10%, respectively. **CONCLUSION** There are some differences among three species of *Meconopsis*, but the main ingredients are esters.

KEY WORDS: *Meconopsis*; volatile oil; Tibetan medicine; GC-MS

绿绒蒿属 (*Meconopsis* Vig) 是罂粟科 (Papaveraceae) 中仅次于罂粟属的第二大属, 共 49 种, 我国有 38 种, 青藏高原是本属分布的中心, 有 32 种, 其中 7 种为特有种^[1]。本实验报道的 3 种绿绒蒿属植物全部为青藏高原特有种。

绿绒蒿为藏医传统用药, 以单味或复方入药。早在公元八世纪的藏医古籍《月王药诊》中, 就记载了“刺儿恩”、“欧贝”等多种绿绒蒿的应用方法。后来的许多藏药典籍如《四部医典》、《晶珠本草》等, 也有详细记载。据《藏药志》^[2]记载: “欧贝”全草入药, 性凉, 味甘、涩; 具清热解毒、利尿、消炎功效; 用于治疗肺炎、肝炎、皮肤病等。“刺儿恩”全草入药, 性微寒、味苦; 功擅接骨、清热、止痛、活血化瘀; 用于治疗头伤、骨折、胸背疼痛等。五脉绿绒蒿 [*Meconopsis quintuplinervia* Regel] 和全缘叶绿绒蒿 [*Meconopsis integrifolia* (Maxim) Franch] 都属于“欧贝”, 前者开蓝

花, 藏医称“欧贝完保”, 有清热、舒肝的作用; 后者开黄花, 藏医称“欧贝赛保”, 有清热解毒之功效。多刺绿绒蒿 (*Meconopsis horridula* Hook. f. et Thoms) 开蓝花, 藏医称“刺儿恩”, 有解热、止痛、接骨的作用。

目前, 从各种绿绒蒿分离得到的化学成分主要有生物碱、黄酮及其苷类等, 但对于挥发油成分的研究还不深入^[3-4]。本实验运用 GC-MS 联用方法首次分析了五脉绿绒蒿和多刺绿绒蒿挥发油中的化学成分, 为合理开发这一藏药资源提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与实验条件

实验仪器: HP - Agilent GC/MS (6890/5973) 联用仪; 分析测试条件: 色谱柱: HP - 5MS 石英毛细管柱 (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm); 进样口温度: 220, 辅助区: 280; 程序升温: 起始温度 60, 保持 3 min, 开始升温 (5 · min⁻¹) 到 240, 然后再升温

基金项目: 863 计划重大专项课题 (2002AA2Z3222)

作者简介: 吴海峰, 男, 硕士研究生 * 通讯作者: 张晓峰, 男, 博士生导师, 研究员 E-mail: wwwtony505@yahoo.com.cn

(10 min⁻¹)到 280 ,恒温 10 min;进样量:1.0 μL;分流比为 11 :1;载气(流量):氮气(0.9 mL·min⁻¹);质谱检测器:EI 电离源,70 eV;扫描质量范围:30~500 amu;质谱检索标准库:NIST 库。

1.2 样品来源与提取

全缘叶绿绒蒿 2002 年 7 月采自青海大通,五脉绿绒蒿和多刺绿绒蒿 2002 年 8 月采自青海循化,样品经中科院西北高原生物研究所张晓峰研究员鉴定为 *Meconopsis quintuplinervia* Regel、*Meconopsis integrifolia* (Maxim) Franch 和 *Meconopsis horridula* Hook. f. et Thoms。植物标本保存于本实验室。

3 种植物全草阴干切碎,在室温下分别用体积分数为 95%乙醇提取 3 次,所得乙醇提取物分散于水中,用石油醚萃取后,减压浓缩得石油醚提取物。分别取 3 种植物的石油醚提取物,经水蒸气蒸馏,乙醚萃取,无水硫酸钠干燥后得挥发油,均为淡黄绿色液体,有特殊芳香味,得油量分别为:全缘叶绿绒蒿 1.25 g、五脉绿绒蒿 1.42 g 和多刺绿绒蒿 1.65 g。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

在上述实验条件下对 3 种绿绒蒿挥发油进行分离,获得较好的气相色谱图,分别从多刺绿绒蒿、五脉绿绒蒿和全缘叶绿绒蒿挥发油中分离出 77、69 和 45 个组分,通过质谱分析和进行计算机标准谱库检索,并参考相应化合物在类似色谱分析条件下的保留时间分别鉴定出 53、42 和 25 个化合物,并通过总离子流色谱图的面积归一化法给出各成分的相对含量。结果见表 1。

表 1 3 种绿绒蒿挥发油化学成分

Tab 1 Chemical constituents in essential oil of *M. integrifolia* (Maxim) Franch (1), *M. quintuplinervia* Regel (2) and *M. horridula* Hook. f. et Thoms (3)

No.	Compounds	Relative contents/ %		
		1	2	3
1	Methyl hexanoate	2.01	-	-
2	Isobutyl butyrate	-	1.03	-
3	Methyl octanoate	0.54	0.40	-
4	E-methyl hex-3-enoate	0.27	-	-
5	Verbenene	0.74	-	-
6	Methyl heptanoate	0.19	-	-
7	Methyl nonanoate	0.26	0.92	-
8	4,6,6-Trimethylbicyclo[3,1,1]hept-3-ene-2-ol	1.24	-	-
9	3,7-Dimethylocta-1,6-diene-3-ol	-	0.30	-
10	Decanal	-	-	0.02
11	1,2-Dimethoxybenzene	-	0.33	-
12	3-Phenylbutan-2-one	-	0.37	-
13	4Z,6Z,8Z-azulene	-	0.34	-
14	Camphor	-	-	0.82
15	2-Phenylacetaldehyde	-	0.14	-

续表 1

No.	Compounds	Relative contents/ %		
		1	2	3
16	Methyl 2-phenylacetate	4.56	-	0.76
17	Ethyl 2-phenylacetate	-	-	1.40
18	6,6-Dimethyl-2-methylenebicyclo[3,1,1]heptan-3-yl acetate	-	-	0.68
19	2,3-Dihydro-1,1,5,6-tetramethyl-1H-indene	-	-	0.44
20	3,5,8-Megastigmatrien-7-one	-	-	0.55
21	2,6,6-Trimethylcyclohexa-1,3-dienecarbaldehyde	0.62	0.16	0.53
22	4,6,6-Trimethylbicyclohept-3-ene-2-one	0.01	-	-
23	Methyl nonanoate	0.26	-	-
24	Methyl dodecanoate	1.76	1.66	-
25	Dodecan-1-ol	-	0.24	-
26	Benzodithiazole	0.03	-	-
27	Dihydroactinidiolide	0.05	0.26	-
28	borne	-	0.93	-
29	1,2,3,4-Tetrahydro-1,1,6-trimethylnaphthalene	0.07	-	-
30	Linalool	0.05	-	-
31	Methyl decanoate	0.95	-	-
32	Dihydro-5-propyl-2(3H)-furanone	0.04	-	-
33	Methyl 4-oxononanoate	0.08	-	-
34	Z-4-methyl-2-phenylpent-2-enal	0.10	-	-
35	Decanoic acid	0.88	-	-
36	Methyl undecanoate	0.07	-	-
37	Methyl 8-fomyl octanoate	0.08	-	-
38	Dimethyl nonanedioate	0.48	0.53	-
39	E-6,10-dimethylundecan-5,9-dien-2-one	0.03	-	-
40	Cyclodecane	0.11	-	-
41	3-E-4-(2,6,6-trimethylcyclohexa-1,3-dienyl)but-3-ene-2-one	0.27	-	-
42	(3E)-4-(2,6,6-trimethylcyclohexa-1-enyl)but-3-ene-2-one	0.32	-	-
43	(E)-5-methyl-2-phenylhex-2-enal	0.04	-	-
44	(3E,6E)-3,7,11-trimethyl dodeca-1,3,6,10-tetraene	0.23	-	-
45	Dodecanoic acid	0.08	-	-
46	5,6-Cycloxy-6-methyl-3-caryophyllene	0.07	0.76	-
47	cedrol	-	0.37	-
48	Methyl tridecanoate	-	0.13	-
49	E-tetradecan-1,9-diene	-	0.17	-
50	Methyl tetradecanoate	0.01	0.29	-
51	E-methyl tetradec-11-enoate	-	0.09	-
52	Methyl 9-methyltetradecanoate	-	0.60	-
53	Methyl 12-methyltetradecanoate	-	1.49	-
54	Methyl pentadecanoate	-	0.77	-
55	E-methyl hexadec-9-enoate	-	0.43	-
56	Ethyl dodecanoate	0.05	-	1.21
57	10Z,12Z-hexadecan-10,12-dienal	-	0.36	-
58	Hexadecane	0.45	-	-
59	Z-cyclodecene	0.44	-	-
60	Cyclotetradecane	0.07	-	-
61	Ethyl pentadecanoate	-	-	0.44
62	Octacosane	0.32	0.53	1.71
63	Tetradecanoic acid	0.08	-	-
64	Methyl tetradecanoate	-	-	0.72
65	Ethyl tetradecanoate	-	-	0.23
66	Palmitic acid	0.03	-	3.00
67	2,6,6-Trimethylbicyclo[3,1,1]heptane	0.30	-	-
68	6,10,14-Trimethylpentadecan-2-one	0.29	1.43	0.42
69	Methyl palmitate	0.07	22.75	0.38
70	E-methyl hexadec-9-enoate	1.47	0.43	-
71	9E,12E-ethyl octadecan-9,12-dienate	-	-	15.54
72	Ethyl palmitate	1.47	-	29.13
73	Methyl heptadecanoate	0.32	0.63	-
74	16-kaurene	-	0.01	-

续表 1

No.	Compounds	Relative contents/ %		
		1	2	3
75	9 E, 12 E-ethyl octadeca-9, 12-dienoate	24.21	26.61	-
76	(E)-3, 7, 11, 15-tetramethylhexadec-2-en-1-ol	-	3.96	0.76
77	E-ethylhexadec-11-enoate	-	-	1.52
78	10 E, 13 E-methyl octadeca-10, 13-dienoate	-	-	3.53
79	Methyl stearate	-	2.50	0.70
80	Stearic acid	-	0.27	-
81	Tert-butyl palmitate	-	0.27	-
82	16-Kauranol	-	0.30	-
83	Tricosane	-	0.24	-
84	Methyl icosanoate	-	0.24	-
85	12-Methyltetradec-7-yn-1-ol	-	0.14	-
86	9 E, 12 E, 15 E-ethyl octadeca-9, 12, 15-trienoate	-	0.14	15.34
87	9 E, 12 E, 15 E-methyl octadeca-9, 12, 15-trienoate	27.94	-	-
88	E-3, 7, 11, 15-tetramethylhexadec-2-en-1-ol	0.84	-	-
89	Palmitamide	0.08	-	-
90	Methyl icosanoate	0.12	-	-
91	Oleamide	1.24	0.21	0.57
92	Methyl docosanoate	-	0.06	-
93	Stearamide	0.07	-	-

2.2 讨论

结果表明, 3种绿绒蒿挥发油成分有不同程度的差别, 但其主要成分都为酯类物质。其中, 全缘叶绿绒蒿挥发油中含量最高的为: 软脂酸乙酯 (ethyl palmitate) (29.13%)、亚油酸乙酯 [(9E, 12E)-ethyl octadeca-9, 12-dienoate] (15.54%)、亚麻酸乙酯 [(9E, 12E, 15E)-ethyl octadeca-9, 12, 15-trienoate] (15.34%) ; 五脉绿绒蒿为: 亚油酸甲酯 [(9E, 12E)-ethyl octadeca-9, 12-dienoate] (26.61%)、软脂酸甲酯 (methyl palmitate) (22.75%) ; 多刺绿绒蒿为: 亚麻酸甲酯 [(9E, 12E, 15E)-methyl octadeca-9, 12, 15-trienoate] (27.94%)、亚油酸甲酯 (24.21%)、苯乙酸甲酯 (methyl 2-phenylacetate) (4.56%)。3种植物中都含有酰胺成分, 9-十八碳烯酰胺 (oleamide) 在3种

植物中的含量分别为: 全缘叶绿绒蒿 0.57%, 五脉绿绒蒿 0.21%, 多刺绿绒蒿 1.24%。另外, 多刺绿绒蒿还含有十六碳酰胺 (palmitamide) (0.08%) 和十八碳酰胺 (stearamide) (0.07%), 这类成分在绿绒蒿属植物挥发油中为首次报道。五脉绿绒蒿中和多刺绿绒蒿还含有少量萜类成分, 如五脉绿绒蒿含有奥 [(4Z, 6Z, 8Z)-azulene] (0.34%)、-紫香酮 (-ionone) (0.93%)、二氢刺苞菊醛 (dihydroactinidiolide) (0.26%)、-雪松醇 (-cedrol) (0.37%)、16-贝壳杉烯 (16-kaurane) (0.01%)、16-贝壳杉醇 (16-kauranol) (0.30%)、5, 6-环氧-6-甲基-3-石竹烯 (5, 6-cycloxy-6-methyl-3-caryophyllene) (0.76%) 等; 多刺绿绒蒿含有马鞭烯 (verbenene) (0.74%)、芳樟醇 (linalool) (0.05%)、5, 6-环氧-6-甲基-3-石竹烯 (0.07%)、二氢刺苞菊醛 (0.05%)。

本实验内容为系统研究藏药绿绒蒿化学成分的一部分, 所鉴定的全缘叶绿绒蒿挥发油成分与陈行烈等^[3]报道的成分差异较大, 这可能和植物的采集时间、地点及挥发油提取方法不同有关。

3种绿绒蒿挥发油的化学成分与红花绿绒蒿^[4]中的比较接近, 均以酯类成分为多。

REFERENCES

- [1] LUO D S, SUN A L, XIA G C. Investigation on Tibetan medicines *Meconopsis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1984, 15 (8): 23-24.
- [2] YANG Y C. *Tibetan Medicines* (藏药志) [M]. Xining: Qinghai People's Publishing House, 1991: 465-468.
- [3] CHENG X L, ZHANG H D. Study of the chemical ingredients of essential oil of *Meconopsis integrifolia* (Maxim) Franch [J]. *J Xinjiang Univ* (新疆大学学报), 1989, 6(4): 75-77.
- [4] PAN X. Oily constituents of *Meconopsis punicea* [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 1998, 33(4): 208-210.

(收稿日期: 2005-08-24)

《中国中药杂志》2007年征订启事 《中国中药杂志》系中国科协主管, 中国药学会主办, 中国中医科学院中药研究所承办的综合性中药学术期刊。为中国创刊最早、发行量最大的中药学术刊物, 全面反映我国中医药科研最高学术水平。主要报道该领域新成果、新技术、新方法与新思路, 内容包括栽培、资源与鉴定、炮制、药剂、化学、药理、不良反应以及中医药理论与临床等。设有专论、综述、研究论文、研究报告、临床、学术探讨、经验交流、信息等栏目。适于从事中医药科研、管理、生产、教学及医院药房等专业人员订阅。本刊为半月刊, 大16开, 80页, 每期定价12元(全年288元)。国内邮发代号2-45, 国外邮发代号SM399。欢迎广大读者通过当地邮局或直接向本刊编辑部订阅。编辑部地址: 北京市东直门内南小街16号, 邮政编码100700。电话/传真: (010) 64045830; (010) 84038684; E-mail: zzzs1391@sohu.com。 [本刊讯]

欢迎订阅 2007年《中国海洋药物》杂志 《中国海洋药物》杂志是由中国科协主管、中国药学会主办、国内外公开发行的全国性科技核心期刊。该刊设有研究报告、研究简报、综述、海药临床、海药鉴定、资源开发、海药养殖、水产品综合利用、海洋功能食品、新技术介绍、海药人物、科技园地等栏目。可为从事医药卫生、海洋、水产、营养、化学等方面的专业人员提供帮助和参考。该刊为双月刊, 56页, 每期定价7.50元, 全年45.00元, 国内邮发代号24-57。国外发行: 中国国际图书贸易总公司(北京399信箱, 100044), 欢迎广大作者、读者到当地邮局订阅。编辑部地址: 青岛市莱芜二路2号甲, 邮编: 266003; 电话: (0532) 88083130; 传真: (0532) 88083130; E-mail: qdhaiyao@public.qd.sd.cn。 [本刊讯]