

文章编号: 1000-5692(2006)05-0538-04

GC-MS 法测定六月霜的挥发油成分

曹华茹^{1,2}, 毛燕¹, 王学利¹

(1. 浙江林学院 理学院, 浙江 临安 311300; 2. 苏州大学 化学化工学院, 江苏 苏州 215006)

摘要: 采用水蒸气蒸馏和 GC-MS 联用技术, 对六月霜 *Artemisia anomala* 挥发油进行提取、分离和鉴定, 共获得 115 个色谱峰, 鉴定了其中 46 种成分, 占挥发油总质量的 62.60%, 含量最高的为龙脑, 占总质量的 7.44%, 其次为石竹烯氧化物, 占 7.15%, 樟脑 7.01%, 在 46 种成分中单萜占总质量的 28.57%, 倍半萜占 17.40%。图 1 表 1 参 11

关键词: 植物学; 六月霜; 挥发油; 单萜; 倍半萜

中图分类号: Q946 **文献标识码:** A

六月霜 *Artemisia anomala* 又叫奇蒿, 商品名“南刘寄奴”^[1-3], 野生于旷野、山坡和路旁杂草丛中, 分布于江苏、安徽、浙江、江西、福建、湖北、湖南、广东、广西、贵州、四川和云南等省(自治区)^[4], 味苦性温, 具有清热利湿和活血化瘀的作用, 用于治疗伤损瘀痛、血痢、血淋及产生的停瘀腹痛等^[5], 提取物有降酶保肝, 抑制血小板聚集, 抗缺氧等作用。清代《本草纲目拾遗》就有六月霜的记载。六月霜也是我国江浙一带常饮的代用茶。在浙江省农村, 盛夏时节, 每每采收六月霜(奇蒿)地上部分, 以开水浸泡代茶, 时时饮之, 谓能解暑利湿, 消食除胀, 健脾醒胃。至目前, 对六月霜化学成分的研究, 报道虽多, 但多数是对其总黄酮的研究, 对其挥发油的研究报道尚少。为合理开发六月霜资源, 作者采用水蒸气蒸馏和 GC-MS 联用法提取、分离和鉴定了六月霜挥发油成分, 并用气相色谱面积归一化法测定了各组分的相对百分含量, 以期为该资源的开发利用提供科学依据。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

六月霜购自浙江省临安市, 由浙江林学院植物学科鉴定; 其余试剂均为市售分析纯。仪器为 HP6890/5973 GC-MS 联用仪(美国惠普公司)。

1.2 样品制备

用直接法水蒸气蒸馏提取干燥的六月霜粉末, 收集馏出液。馏出液用氯化钠饱和后, 用乙醚萃取。萃取液用无水硫酸钠干燥后过滤, 用旋转蒸发器回收乙醚, 得淡黄色挥发油。该挥发油具有特殊香味。

1.3 分析条件

气相色谱条件: HP-5 弹性毛细管柱 (30 mm×0.25 mm×0.25 μm), 载气为高纯氮气, 汽化室温度为 240 °C, 程序升温 60 °C $\xrightarrow{5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 240 °C。质谱: 电离源为 EI, 电子能量 70 eV, 倍增器电压 1 200

收稿日期: 2005-12-27; 修回日期: 2006-04-03

作者简介: 曹华茹, 副教授, 从事天然有机化合物提取、分离和鉴定研究。E-mail: caohuaru@sohu.com

V. 分流进样: 分流比 100:1, 进样量 0.2 μ L。GC-MS 图谱见图 1。

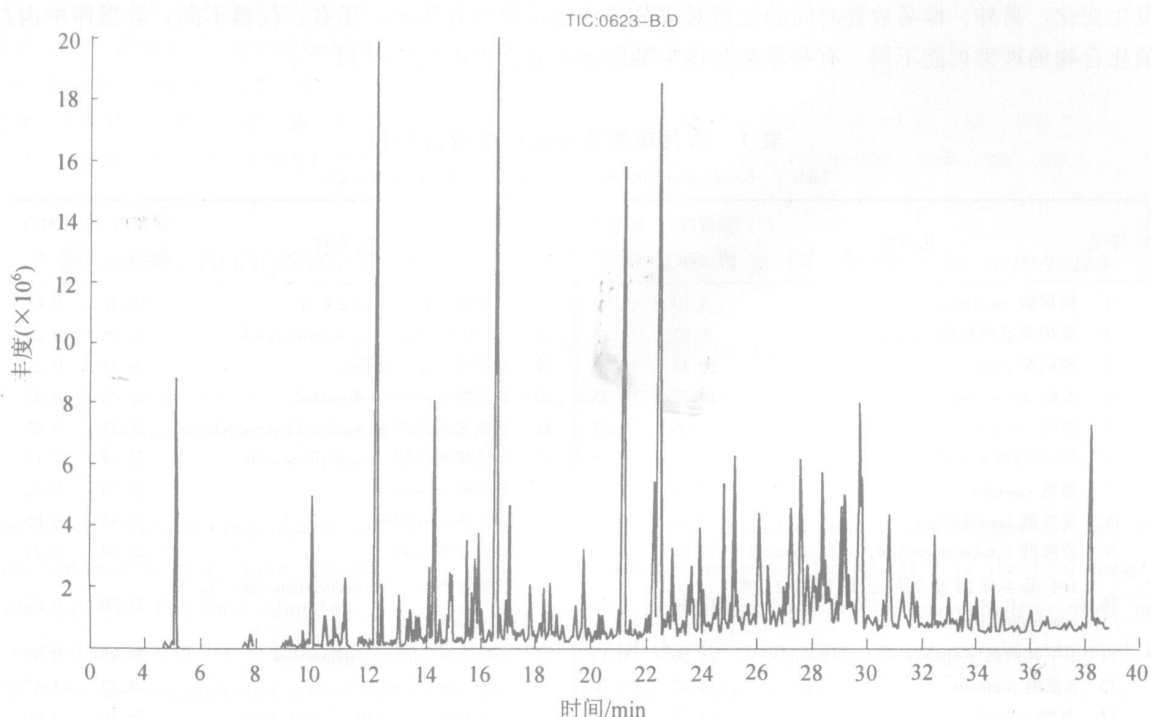


图 1 六月霜挥发性成分 GC-MS 图谱的总离子流图(TIC)

Figure 1 GC-MS spectrum of volatile composition of *Artemisia anomala*

2 结果与分析

按上述实验条件,对六月霜挥发油进行了分析,共分离出 115 个组分,化合物的定量按峰面积归一化法计算,成分分析根据 GC-MS 联用所得质谱信息数据库检索与标准谱图对照、分析并查阅相关文献,初步确认了其中的部分化学成分。结果见表 1。

由表 1 可知,已鉴定的成分占色谱总馏出峰面积的 62.60%, 相对含量最高的是龙脑(7.44%)第二为石竹烯氧化物(7.15%), 第三为樟脑(7.01%)。

综上所述,主要是萜类化合物赋予六月霜独特的香味。其中,单萜类化合物龙脑和樟脑具有活血化瘀作用^[7]。樟脑在临床上除用于局部擦擦增加微血管循环外,还有强心作用,可用于急救。两者在六月霜挥发油中相对含量较高。从表 1 可知,单萜及衍生物占总质量的 28.57%,龙脑、樟脑及异龙脑占 15.39%,为检出单萜及衍生物的 53.87%。倍半萜占总质量的 17.40%。相对含量最高的是石竹烯氧化物。石竹烯是一种广泛存在的二环倍半萜,具有一个九元环,由于中型环的柔顺性和反式双键的高度活泼性,能产生许多跨环环化反应^[8]。倍半萜类化合物的生物活性较为广泛,是医药、食品和化妆品工业的重要原料^[9]。在具有抗肿瘤活性的天然萜类化合物中,以倍半萜的数量最多,其中,多为倍半萜内酯,如堆心菊内酯和泽兰内酯等。许多挥发油可直接供药用,在临床上具有抗菌、消炎、止咳、平喘、祛痰、发汗、解表、镇痛、祛风、杀虫和消毒等功效,如桉叶油有抗菌消炎作用,薄荷油用于祛风健胃。许多挥发油具有宜人的香气,可直接用于香料和化妆品工业。浙江省临安市盛产竹子,许多竹子中都含有挥发性成分,如苦竹 *Pleioblastus amarus* 叶挥发性物质的主要成分为醇、酸、醛、酚和酮等化合物,可直接作为香精的成分占挥发性物质总质量的 65.67%^[10],开发前景广阔。

六月霜挥发油分析结果与唐琛霞等^[7]和洪永福等^[9]报道的有出入。主要表现在:一是检出的成分不同,前者检出 80 种成分,鉴定了 47 种成分;后者检出 60 余种成分,鉴定了其中的 31 种成分。二是相对含量最高的化合物不相同,前者是环氧丁香烯,相对含量为 19.53%,后者是樟脑,相对含量

为26.41%。三是采摘地点不同。究其原因其可能是不同地点,不同时间采摘的六月霜挥发性成分会发生变化。另外,样品放置时间的长短对成分的变化可能也有影响。还有,仪器不同,数据库中内存的化合物的种类可能不同,有些单萜和倍半萜图谱在数据库中检索不到^[11]。

表1 六月霜挥发油的化学成分分析

Table 1 Chemical constituents of volatile oil of *Artemisia anomala*

序号	化合物	保留时 间/min	相对含 量/%	序号	化合物	保留时 间/min	相对含 量/%
1	桉树脑 eucalyptol	5.10	2.14	27	柠檬烯-6-醇 limonene-6-ol	19.48	0.45
2	崖柏酮或侧柏酮 thujone	9.97	1.27	28	2-羟基桉树脑 <i>trans</i> -2-hydroxycineole	19.95	0.20
3	侧柏酮 thujone	10.43	0.31	29	苯甲醇 benzyl alcohol	20.33	0.21
4	乙酸 acetic acid	10.77	0.25	30	苯乙醇 phenyl ethyl alcohol	21.04	0.32
5	糠醛 furfural	11.06	0.17	31	丁基化羟基甲苯 butylated hydroxytoluene	21.21	5.05
6	顺-里哪醇氧化物 <i>cis</i> -linaloloxide	11.14	0.58	32	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	22.48	7.15
7	樟脑 camphor	12.24	7.01	33	薄荷醇 menthol	22.79	0.32
8	苯甲醛 benzaldehyde	12.44	0.49	34	紫苏醇 perillalol	22.94	0.85
9	芳樟醇 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl	13.04	0.47	35	喇叭茶醇 ledol	23.34	0.24
10	1-甲基-4-异丙基-2-环己烯醇 P-2,8-menthadien-1-ol	13.34	0.23	36	苦橙油醇 1,6,10-dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl	23.70	0.31
11	2-甲基丙酸 propanoic acid, 2-methyl	13.56	0.13	37	γ -松油烯-7-醇 γ -terpinen-7-ol	23.93	0.92
12	β -蒎酮 β -pinone	13.67	0.26	38	枯醇 cumic alcohol	24.82	1.47
13	龙脑 borneol	13.77	0.26	39	左旋匙叶桉油烯醇(-) spathulenol	25.20	2.06
14	石竹烯 caryophyllene	14.11	0.79	40	长叶醛 longifoleraldehyde	25.59	0.34
15	柠檬烯-4-醇 limonene-4-ol	14.29	2.02	41	藜叶酚 chavibetol	26.06	2.42
16	3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇 1,5,7-octatrien-3-ol, 3,7-dimethyl	14.52	0.22	42	衣兰油醇 muurolol	26.39	0.95
17	冬青油烯氧化物 sabinene oxide	14.92	0.56	43	3-异丙基苯酚 phenol, 3-(1-methylethyl)	27.06	0.48
18	松樟醇 pinocampol	15.48	0.91	44	蒎烯类 azulene	27.20	1.73
19	α -呋喃甲醇 2-furanmethanol	15.67	0.41	45	二环[2.2.1]庚烷-2-甲酸 bicyclo[2.2.1]heptane-2-carboxylic	28.45	0.89
20	异龙脑 isoborneol	15.78	0.94	46	别香橙烯氧化物 alloaromadendren oxide- (1)	29.72	2.43
21	龙脑 borneol	16.56	7.18	47	十五碳烷 pentadecane	31.81	0.30
22	β -蒎烯 β -selinene	16.93	0.41	48	二十一烷 heneicosane	33.42	0.19
23	β -蒎烯 β -selinene	17.04	1.27	49	3-甲基噻喹啉 3-methylthio-quinidine	34.61	0.55
24	γ -杜松烯 γ -cadinene	17.81	0.69	50	二十一烷 heneicosane	34.97	0.29
25	β -蒎烯 β -pinene	18.55	0.62	51	二十一烷 heneicosane	36.47	0.17
26	β -蒎烯 β -pinene	18.77	0.38	51	长叶醛 longifoleraldehyde	36.59	0.22
				52	十六烷酸 n-hexadecanoic acid	38.11	2.12

说明:表中列出46种化学成分,其中因保留时间不同,同一成分有重复。

3 结论

采用毛细管GC-MS法分离和鉴定了六月霜挥发油的化学成分,共分离出115个峰,确认了其中46种成分,并测定了这46种物质的相对百分含量,为合理开发利用六月霜资源提供了科学依据。

参考文献:

- [1] 吴巧凤, 张光霁. 南刘寄奴中总黄酮的提取工艺优选[J]. 中国医药学报, 2000, 15(5): 63-65.
- [2] 张光霁. 六月霜的茶用颗粒剂的开发研究[J]. 中国医药学报, 2002, 17(12): 756-758.
- [3] 潘颖宜, 孙文忠, 郭忻, 等. 南刘寄奴和北刘寄奴抗血小板聚集及抗血栓形成药理作用的比较研究[J]. 中成药, 1998(11): 45-47.
- [4] 张光霁. 六月霜(奇蒿)的研究进展[J]. 浙江中医学院学报, 2003, 27(2): 83-86.
- [5] 赵学敏. 本草纲目拾遗[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1983: 100-101.

- [6] 洪永福, 李医明, 许怀勇, 等. 南刘寄奴挥发油成分研究[J]. 第二军医大学学报, 1997, 18(4): 399.
- [7] 唐琛霞, 阮金兰. 2种刘寄奴的挥发油成分比较[J]. 医药导报, 2004, 23(9): 674-675.
- [8] 李湘, 汪秋安. 天然产物化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 86-88.
- [9] 陈业高. 植物化学分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 155-156.
- [10] 王学利, 吕健全, 章一德. 苦竹叶挥发油成分的分析[J]. 浙江林学院学报, 2002, 19(4): 387-390.
- [11] 汪茂田, 谢培山. 天然有机化合物提取分离与结构鉴定[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 208-209.

GC-MS analysis of volatile oil components of *Artemisia anomala*

CAO Hua-ru^{1,2}, MAO Yan¹, WANG Xue-li¹

(1. School of Sciences, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006, Jiangsu, China)

Abstract: With hydrodistillation and GC-MS, the volatile oil was extracted from *Artemisia anomala* and 115 chromatographic peaks were separated. 46 identified components accounted for 62.60% of the total mass of volatile oil. The most abundant component was borneol, accounting for 7.44%; camphor accounted for 7.15% and 7.01% respectively. Of the 46 components, monoterpenoid accounted for 28.57% and sesquiterpenoid accounted for 17.40%. [Ch, 1 fig, 1 tab, 11 ref.]

Key words: botany; *Artemisia anomala*; volatile oil; monoterpenoid; sesquiterpenoid

《安徽农学通报》地址变更启事

《安徽农学通报》是由安徽省农学会主办, 安徽省作物学会协办的综合性农业科技期刊, 是中国期刊网、中国学术期刊(光盘版)、中文科技期刊数据库、中国核心期刊(遴选)数据库全文收录期刊, 以文字版和电子版2种形式向国内外公开发行人。ISSN 1007-7731 CN 34-1148/S。刊物融学术性、指导性和实用性于一体, 既刊登作物栽培与育种、植物保护、土壤肥料、园艺、蚕桑、茶园、畜牧、水产及其他农业科学的研究报告、综述、研究简报和实用技术, 也发表农业经济、农业科技管理、农业发展战略、农产品加工及农业产业化等方面研究论文、调查报告和对策性文章, 是农业推广领域唯一的科技期刊。编辑部不再办理征订工作, 改由邮局代理。欢迎赐稿, 信封及插页欢迎刊登广告。

编辑部地址已发生变更。投稿地址: 230001 合肥市美菱大道 421 号安徽省农委安徽农学通报编辑部。联系电话: 0551-2675980; 传真: 0551-2632455。投稿电子邮箱: nxb-z@yahoo.com.cn, ahnxb-z@163.com, ahnxb2006@126.com。网址: <http://ahn.chinajournal.net.cn>