

艾叶挥发油的化学成分

姚发业¹, 邱 琴², 刘廷礼², 苗 欣²

(1. 山东省教育学院 化学系, 山东 济南 250013; 2. 山东大学 实验中心, 山东 济南 250100)

摘 要: 采用水蒸气蒸馏法从艾叶中提取挥发油。试用不同类型的毛细管柱进行分析, 找出最佳分析条件, 共分离出 59 个峰。用归一化法测定其相对含量, 并用气相色谱-质谱法对化学成分进行鉴定, 共鉴定了 51 个成分, 占挥发油总成分的 86% 以上。

关键词: 艾叶; 挥发油; 气相色谱-质谱; 毛细管气相色谱

中图分类号: R284.1; Q949.783.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2001)03-0042-04

艾叶 (Folium Artemisiae Argyi) 为菊科植物艾 *Artemisia argyi* Levl. et Vant. 的干燥叶。主产于山东、安徽、湖北、河北等省。艾叶具有散寒止痛, 温经止血之功效。用于治疗小腹冷痛, 经寒不调, 宫冷不孕, 吐血, 衄血, 崩漏经多, 妊娠下血; 外治皮肤瘙痒。有关艾叶的挥发性成分虽已有文献报道^[1], 但艾叶挥发油的化学成分较复杂, 且由于环境和气候条件的差别, 不同产地的艾叶成分也有着明显的差异^[2, 3]。本文采用山东济南所产艾叶, 以水蒸气蒸馏法提取挥发油 (收油率为 0.65%), 经无水硫酸钠干燥后, 进行毛细管气相色谱分析, 共分离出 59 个峰, 以归一化法计算了各个峰的相对含量, 用气相色谱-质谱法从中共鉴定了 51 个成分, 占挥发油总组分的 86% 以上。

1 实验部分

1.1 艾叶挥发油的提取

将艾叶 (采于山东济南, 经山东大学生命科学院郑亦津教授鉴定) 粉碎后, 用挥发油提取器按常规水蒸气蒸馏法提取, 经无水硫酸钠干燥后得挥发油。收油率为 0.65%, 挥发油为蓝色油状物, 具有特殊浓郁香味。

1.2 气相色谱分析条件

日本岛津公司所产 GC-9A 型气相色谱仪; 色谱柱: SE-54 (25 m × 0.25 mm, 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱; 色谱柱程序升温条件: 初始温度 80 °C, 保持 5 min 后, 以 4 °C/min 的速率升温至 260 °C 并保持 10 min; 载气 N₂, 柱前压为 49 kPa; 分流比为 1:50; 气化室及检测器温度均为 270 °C。

1.3 气相色谱-质谱分析条件

美国惠普公司产 HP-GC-5890-5970 BMSD 型色谱-质谱联用仪; 色谱柱及其色谱柱程序升温条件同 1.2。载气 He, 柱前压为 49 kPa, 分流比为 1:50; 进样口温度 260 °C, 离子源温度 270 °C; 电离电压 70 V; 质量扫描范围: 30~400 u。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱及色谱条件的确定

在上述实验条件下, 分别采用 SE-54、OV-17、DB-1 柱对艾叶挥发油进行了分离条件的选择。经对照发现 SE-54 柱分离效率较高。在此基础上, 又对色谱条件进行了进一步研究, 从而确定了上述分析条件。

2.2 艾叶挥发油的成分分析

用毛细管气相色谱法从艾叶挥发油中共分离出 59 个峰, 采用气相色谱数据处理系统, 以面积归一化法测得挥发油各组分相对含量。

按上述 GC-MS 条件对艾叶挥发油进行分析, 得其总离子流图如图 1 所示。

收稿日期: 2000-10-17; 修回日期: 2001-03-26

作者简介: 姚发业 (1950-), 男, 山东济南人, 副教授。

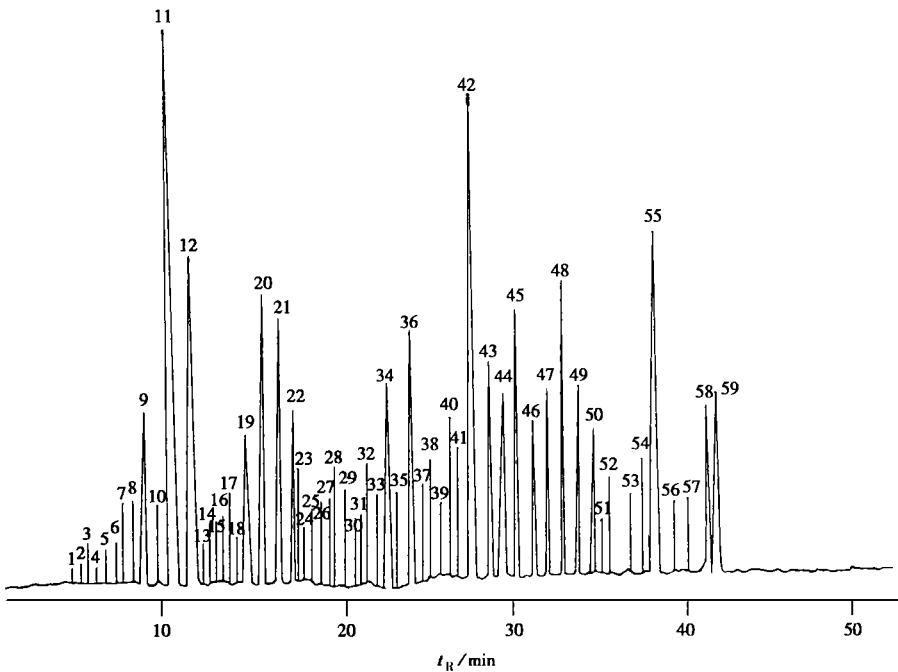


图 1 艾叶挥发油的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of the essential oil from Folium Artemisiae Argy

对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到质谱图, 经过质谱计算机数据系统检索(质谱数据库: NIST, NBS), 人工谱图解析, 按各色谱峰的质谱裂片图与文献核对, 查对有关质谱资料^[4-7], 对基峰、质荷比和相对丰度等方面进行直观比较, 分别对各色谱峰加以确认。综合各项分析鉴定, 确定出艾叶挥发油中的化学成分, 结果列于表 1。

表 1 艾叶挥发油化学成分分析结果

Table 1 Analytical results of chemical constituents of the essential oil from Folium Artemisiae Argy

No	Compound	Molecular formula	Similarity %	Relative content %
1	<i>trans</i> -Ocimene(反-罗勒烯)	C ₁₀ H ₁₆	87	0.02
2	2-Methyl-5-(1-methylethyl)-bicyclo[3.1.0]hex-2-ene (2-甲基-5-(1-甲基)-二环[3.1.0]己-2-烯)	C ₁₀ H ₁₆	89	0.04
3	α -Pinene(α -蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆	99	0.14
4	Camphene(莰烯)	C ₁₀ H ₁₆	98	0.02
5	4-Methylene-1-(1-methylethyl)-bicyclo[3.1.0]hexane (4-亚甲基-1-(1-甲基)-二环[3.1.0]己烷)	C ₁₀ H ₁₆	93	0.10
6	β -Pinene(β -蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆	99	0.22
7	Unidentified(未知)			0.73
8	α -Phellandrene(α -水芹烯)	C ₁₀ H ₁₆	86	0.73
9	1-Methyl-4-(1-methylethyl)-1,3-cyclohexadiene (1-甲基-4-(1-甲基)-1,3-环己二烯)	C ₁₀ H ₁₆	95	1.56
10	1-Methyl-3-(1-methylethyl)-benzene(1-甲基-3-(1-甲基)-苯)	C ₁₀ H ₁₄	88	0.50
11	Eucalyptole(桉树脑)	C ₁₀ H ₁₈ O	99	19.77
12	3-Carene(3-萜烯)	C ₁₀ H ₁₆	93	3.33
13	1-Methyl-4-(1-methylethyl)-cyclohexene(1-甲基-4-(1-甲基)-环己烯)	C ₁₀ H ₁₇	95	0.20
14	4-Methyl-1-(1-methylethyl)-bicyclo[3.1.0]hex-3-one (4-甲基-1-(1-甲基)-二环[3.1.0]己-3-酮)	C ₁₀ H ₁₆ O	93	0.43
15	1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol(1,3,3-三甲基-二环[2.2.1]庚-2-醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	96	0.44
16	<i>trans</i> -Pinenehydrate(反-水合蒎烯)	C ₁₀ H ₁₈ O	86	0.45

续表 1

No	Compound	Molecular formula	Similarity	Relative content
			%	%
17	Camphor(2-莰酮)	C ₁₀ H ₁₆ O	89	0.76
18	1,7,7-Trimethyl-(1S-endo)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol (1,7,7-三甲基-(1S-内)-二环[2.2.1]庚-2-醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	89	0.19
19	Borneol(2-茨醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	94	1.26
20	4-Methyl-1-(1-methylethyl)-3-cyclohexen-1-ol (4-甲基-1-(1-甲基)-3-环己烯-1-醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	98	3.10
21	α , α , 4-Trimethyl-3-cyclohexen-1-ol(α , α , 4-三甲基-3-环己烯-1-醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	97	3.06
22	Piperitol(薄荷醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	96	2.09
23	trans-2-Methyl-5-(1-methylethenyl)-2-cyclohexen-1-ol (反-2-甲基-5-(1-甲乙烯基)-2-环己烯-1-醇)	C ₁₀ H ₁₆ O	89	0.56
24	1-(2,5-Dimethylphenyl)-ethanone(1-(2,5-二甲苯基)-桥亚乙基酮)	C ₁₀ H ₁₂ O	91	0.16
25	(R)-2-Methyl-5-(1-methylethenyl)-2-cyclohexen-1-one ((R)-2-甲基-5-(1-甲乙烯基)-2-环己烯-1-酮)	C ₁₀ H ₁₄ O	94	0.34
26	2-Methyl-6-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-one (2-甲基-6-(1-甲基)-2-环己烯-1-酮)	C ₁₀ H ₁₆ O	86	0.39
27	Unidentified(未知)			0.33
28	1-Methyl-5-(1-methylethyl)-phenol(1-甲基-5-(1-甲基)-酚)	C ₁₀ H ₁₄ O	89	0.48
29	5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol(5-甲基-2-(1-甲基)-酚)	C ₁₀ H ₁₄ O	91	0.35
30	2-Methoxy-4-(2-propenyl)-acetate phenol(2-甲氧基-4-(2-丙烯基)-乙酸酚)	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	86	0.27
31	Copaene(桉烯)	C ₁₅ H ₂₄	89	0.32
32	[1S-(1 α , 3 α , 3 β , 6 α , 6 β)]-Decahydro-3a-methyl-6-methylene-1-(1-methylethyl)-cyclobutyl-1,2,3,4]-dicyclopentene([1S-(1 α , 3 α , 3 β , 6 α , 6 β)]-十氢-3a-甲基-6-亚甲基-1-(1-甲基)-环丁[1.2.3.4]二环戊烯)	C ₁₅ H ₂₄	86	0.49
33	Unidentified(未知)			0.39
34	Caryophyllene(石竹烯)	C ₁₅ H ₂₄	98	2.63
35	[3aS-(3 α , 3 β , 4 β , 7 α , 7 α S)]-Octahydro-7-methyl-3-methylene-4-(1-methylethyl)-1H-cyclopenta[1,3]-cyclopropyl[1,2]-benzene([3aS-(3 α , 3 β , 4 β , 7 α , 7 α S)]-八氢-7-甲基-3-亚甲基-4-(1-甲基)-1H-环戊[1.3]环丙基[1.2]苯)	C ₁₅ H ₂₄	93	0.32
36	(E)-7,11-Dimethyl-3-methylene-1,6,10-dodecatriene ((E)-7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯)	C ₁₅ H ₂₄	96	3.01
37	(4aR)-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethyl)-naphthalene ((4aR-反)-十氢-4a-甲基-1-亚甲基-7-(1-甲基)-萘)	C ₁₅ H ₂₄	97	0.76
38	Decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethyl)-naphthalene (十氢-4a-甲基-1-亚甲基-7-(1-甲基)-萘)	C ₁₅ H ₂₄	89	0.89
39	(1S-cis)-1,2,3,5,6,8a-Hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene ((1S-顺)-1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基)-萘)	C ₁₅ H ₂₄	93	0.27
40	3-iso-Thujopsanone(3-异-罗汉柏酮)	C ₁₅ H ₂₄ O		0.92
41	(S-2)-3,7,11-Trimethyl-1,6,10-dodecatriene-3-ol ((S-2)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇)	C ₁₅ H ₂₆ O	95	0.61
42	Spathulenol(斯巴醇)	C ₁₅ H ₂₄ O		13.57
43	cis-Limoneneoxide(顺-柠檬烯氧化物)	C ₁₀ H ₁₆ O		2.80
44	Beyerene(贝叶烯)	C ₂₀ H ₃₂ O		2.36
45	α -Bisabolol(α -红没药醇)	C ₁₅ H ₂₆ O		3.25
46	Unidentified(未知)			2.04
47	α -Bergamotene(α -香柠檬烯)	C ₁₅ H ₂₄	93	2.55
48	7-Ethyl-1,4-dimethyl-azulene(7-乙基-1,4-二甲基-甘菊环)	C ₁₄ H ₁₆	99	4.34
49	Unidentified(未知)			1.87
50	Unidentified(未知)			1.35
51	Aromadendrene(香橙烯)	C ₁₅ H ₂₄		0.17
52	6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone(6,10,14-三甲基-2-十五烷酮)	C ₁₈ H ₃₆ O	95	0.67
53	(E,E)-6,10,14-Trimethyl-5,9,13-pentadecatriene-2-one ((E,E)-6,10,14-三甲基-5,9,13-十五三烯-2-酮)	C ₁₈ H ₃₀ O	97	0.38
54	α -Longipinene(α -长叶松烯)	C ₁₅ H ₂₄	89	1.36
55	Hexadecanoic acid(十六酸)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	99	5.59
56	Unidentified(未知)			0.31
57	Unidentified(未知)			0.40
58	Phytol(叶绿醇)	C ₂₀ H ₄₀ O	93	2.15
59	(Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid((Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	98	2.21

表1未列出相似度的除未知组分外,均为从香料质谱图集^[6]所查得的组分。

由表1可知,已鉴定的化合物占总馏出组分的86%以上,占色谱总馏出峰面积的93%以上。在已鉴定的组分中,有多种组分如:桉树脑(19.77%)、2_茨醇(1.26%)、4_甲基_1_(1_甲基)_3_环己烯_1_醇(3.10%)、石竹烯(2.63%)、2_茨酮(0.76%)、 α _水芹烯(0.73%)等8种化合物与文献所报道的相同。在检出上述化合物的同时,本文还鉴定出如:斯巴醇(13.57%)、 α _红没药醇(3.25%)、7_乙基_1,4_二甲基_甘菊环(4.34%)、 α , α , 4_三甲基_3_环己烯_1_醇(3.06%)、 α _香柠檬烯(2.55%)、薄荷醇(2.09%)等40多种文献中未曾报道过的成分,而在文献报道中含量较高的异萜属(甲)酮、 α _萜澄脑油烯则未检出,这些差异可能与艾叶的产地、气候、生长环境以及提取条件等有着密切的关系。

此外,在艾叶挥发油中还含有少量的醛、酮、酚、烷烃及苯系物类化合物。

参考文献

- [1] 尹庚明,孙宁,朱锦瞻,等.艾叶挥发性成分的提取及其化学成分的气相色谱/质谱分析[J].分析化学,1999,27(1):55-58.
- [2] 洪宗国,余学龙,陈艺球.蕲艾、北艾、川艾挥发油化学成分比较研究[J].中草药,1996,27(3):138-140.
- [3] 林启寿.中草药成分化学[M].北京:科学出版社,1977.573-575.
- [4] 丛浦珠.质谱学在天然有机化学中的应用[M].北京:科学出版社,1987.329-638.
- [5] MASADA Y. Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry[M]. New York: John Wiley and sons Inc, 1976.31-223.
- [6] 中国质谱学会有机专业委员会.香料质谱图集[M].北京:中国质谱学会有机专业委员会,1992.34-206.
- [7] HELLER S R, MILNE G W A. EPA/NIH mass spectral data base[M]. Washington: US Government Printing Office, 1978.42-198.

Chemical Components of Essential Oils from Folium Artemisiae Argyi

YAO Fa_{ye}¹, QIOU Qin², LIU Ting_{li}², MIAO Xin²

(1. Department of Chemistry, Shandong Education Institute, Jinan 250013, China;

2. Experimental Center, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract An essential oil was extracted from Folium Artemisiae Argyi by using steam distillation, and separated with different GC capillary columns. The separated and analytical conditions were optimized. 59 compounds were separated, and 51 of them were identified from the essential oil by GC-MS, the identification ratio was account for more than 86%. The components were quantitatively determined by normalization method.

Key words: Folium Artemisiae Argyi; Essential oil; GC-MS; Capillary GC

本刊加入“万方数据——数字化期刊群”的声明

为了实现科技期刊编辑、出版发行工作的电子化,推进科技信息交流的网络化进程,我刊现已入网“万方数据——数字化期刊群”,所以,向本刊投稿并录用的稿件文章,将一律由编辑部统一纳入“万方数据——数字化期刊群”,进入因特网提供信息服务。凡有不同意见者,请另投它刊。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬,不再另付。

“万方数据——数字化期刊群”是国家“九五”重点科技攻关项目。本刊全文内容按照统一格式制作,读者可上网查询浏览本刊内容,并征订本刊。

《分析测试学报》编辑部

2001年4月