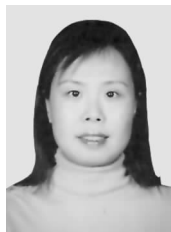


滇产艾纳香叶挥发油化学成分的 GC-MS 分析



DU Ping

杜萍^{1,2}, 张先俊^{1,2*}, 孙晓东^{1,2}

(1. 昆明理工大学分析测试研究中心, 云南 昆明 650093;

2. 云南省分析测试中心, 云南 昆明 650093)

摘 要: 用水蒸气蒸馏法提取滇产艾纳香叶的挥发油成分, 经分离纯化后, 采用 GC-MS 进行化学成分分析, 共鉴定出有效组分 56 个, 经鉴定其中相对含量 0.11%~0.50% 有 44 个, 0.51%~1.00% 有 6 个, 大于 1.01% 有 6 个。其主要成分有樟脑 17.76%、龙脑 52.42%, 其他主要成分为异龙脑、松油醇、石竹烯、丁香酚、愈创木醇、库贝醇等。

关键词: 艾纳香; 挥发油; GC-MS 分析

中图分类号: TQ351.014; R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2009)02-0115-04

Chemical Constituents of Volatile Oil from *Blumea balsamifera* (Linn.) DC. in Yunnan

DU Ping^{1,2}, ZHANG Xian-jun^{1,2}, SUN Xiao-dong^{1,2}

(1. Research Center for Analysis and Measurement, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Analytic and Testing Research Center of Yunnan, Kunming 650093, China)

Abstract: Volatile oil from *Blumea balsamifera* (Linn.) DC. in Yunnan was obtained by steam distillation. Fifty-six compounds were separated and identified by GC-MS. There are 44 compounds with relative content 0.11%–0.50%, 6 compounds with 0.51%–1.00%, 6 compounds with relative content higher than 1.01%. The main compounds are camphor (17.76%) and borneol (52.42%). Others are isborneol, terpineol, carboxaldehyde, caryophyllene, eugenol, guaial, cubenol, mentholet, etc.

Key words: *Blumea balsamifera* (Linn.) DC.; volatile oil; GC-MS analysis

滇产艾纳香 (*Blumea balsamifera* (Linn.) DC.) 为菊科植物艾纳香属, 别名大风叶、冰片叶、冰片草、真金草等, 主要分布于云南省普洱市、西双版纳州、文山州富宁县、广南县等地, 为云南地区民间壮族、哈尼族、傣族、瑶族等少数民族常用草药。艾纳香具有辛、苦、温等特点和清热解表、驱风、开窍、调经活血、散淤消肿、抗菌消炎等作用^[1]。曾有文献报道, 黔、桂产艾纳香叶中挥发油质量分数达到 2%~3%, 其主要成分为 *L*-龙脑^[2-3]。龙脑、异龙脑、樟脑主要用于香料、日用品、医药等行业。用于治疗感冒、风湿疼痛、跌打损伤、产后风痛、痛经、腹痛、腹泻^[4] 及仓疡、湿疹、皮炎等病症; 也用于制作杀菌剂、防腐剂及兴奋剂。由于其疗效确切, 还被许多民族秘方采用。云南具有丰富的艾纳香资源, 在普洱地区有大面积栽种, 作为提取天然冰片的主要资源。作者首次对滇产艾纳香叶中的挥发性成分进行详细分析, 成分分析参照文献^[5], 以期为该药用植物的综合开发和利用提供科学依据和参考。

1 实验部分

1.1 艾纳香叶挥发油的提取

采集云南省普洱市当年产的艾纳香叶, 用水蒸气蒸馏, 蒸出物用乙醚萃取 3 次, 合并萃取液后, 挥干乙醚, 用无水硫酸钠干燥后, 得到浅黄色油状具有浓烈清香味液体, 取上层油作为供试品用。

收稿日期: 2008-03-19

作者简介: 杜萍 (1968-), 女, 云南昆明人, 工程师, 从事分析研究工作; E-mail: pingdu@hotmail.com

* 通讯作者: 张先俊, 高级工程师, 从事天然产物分析和分离研究; E-mail: zhxj3971@sina.com。

1.2 仪器与实验条件

美国瓦里安公司 2200GC/MS 型气质联用仪。

气相色谱条件: 色谱柱 VF-5 ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 石英毛细管柱; 载气为高纯氮; 进样方式为分流进样, 分流比 1:100; 汽化室温度 160 °C; 程序升温: 40 °C (6 min) $\xrightarrow{3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 120 °C (2 min) $\xrightarrow{5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200 °C (15 min)。进样量 1 μL。

质谱条件: 电离方式: EI 源 70 eV; 质量范围 40~650 u; 传输线温度 280 °C。

1.3 实验步骤

取艾纳香叶挥发油 1 μL, 经气相色谱-质谱联用仪分析, 通过标准谱库检索, 确认艾纳香叶挥发油各化学成分。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

按上述实验步骤进行实验, 得到总离子流图, 如图 1 所示。所认定的 56 种化学成分列于表 1。

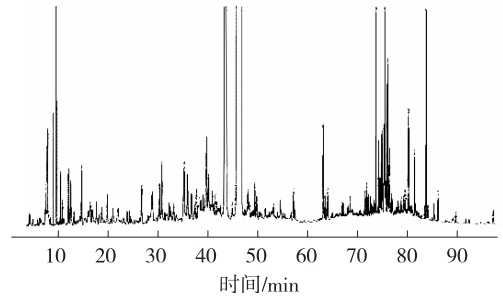


图 1 艾纳香挥发油总离子流图

Fig. 1 TIC of volatile oil from *B. balsamifera*

表 1 滇产艾纳香挥发油的化学成分

Table 1 Chemical constituents of volatile oil from *B. balsamifera* in Yunnan

序号 No.	保留时间/min retention time	化合物 compounds	分子式 molecular formula	M_r	GC 含量/% GC content	匹配度 match
1	3.15	3-羟基丁醛 butanal, 3-hydroxy-	$C_4H_8O_2$	88	0.35	815
2	3.19	二丁醛 butanedial	$C_4H_6O_2$	86	2.10	742
3	3.21	3-甲基-3-丁烯-2-醇 3-methyl-3-buten-2-ol,	$C_5H_{10}O$	86	0.24	751
4	3.33	N,2-二甲基-N-亚硝基-1-丙胺 1-propanamine, N,2-dimethyl-N-nitroso-	$C_5H_{12}N_2O$	116	0.27	747
5	3.36	异丁胺 isobutylamine	$C_4H_{11}N$	73	0.13	769
6	3.71	4-甲基-2-硝基-1,3-戊二醇 4-methyl-2-nitro-1,3-pentanediol,	$C_6H_{13}NO_4$	163	0.13	709
7	3.82	4,5-二甲基-1-己烯 1-hexene, 4,5-dimethyl-	C_8H_{16}	112	0.12	825
8	3.85	3-甲基-1-戊烯-3-醇 3-methyl-1-penten-3-ol	$C_6H_{12}O$	100	0.14	880
9	3.87	2-甲基-1-戊烯-3-醇 2-methyl-1-penten-3-ol	$C_6H_{12}O$	100	0.33	813
10	3.88	1,3-二甲基环戊醇 1,3-dimethylcyclopentanol	$C_7H_{14}O$	114	1.18	717
11	4.02	四氢吡喃-2-甲醇 2H-pyran-2-methanol, tetrahydro-	$C_6H_{12}O_2$	116	1.42	714
12	4.12	1-乙氧基-4-甲基-2-戊烯 1-ethoxy-4-methyl-2-pentene	$C_8H_{16}O$	128	0.19	679
13	4.20	4-甲基-3-己醇 4-methyl-3-hexanol	$C_7H_{16}O$	116	0.12	764
14	4.24	3-甲基-2-庚醇 3-methyl-2-heptanol	$C_8H_{18}O$	130	0.36	723
15	4.65	5-甲基-2-乙基-1,4-二氧六环 1,4-dioxane, 2-ethyl-5-methyl-	$C_7H_{14}O_2$	130	0.15	695
16	4.74	3-甲基-4-庚醇 4-heptanol, 3-methyl-	$C_8H_{18}O$	130	0.12	755
17	5.07	反-1,2-环戊二醇 1,2-cyclopentanediol, trans-	$C_5H_{10}O_2$	102	0.12	731
18	5.50	2,4-二甲基-3-己醇 3-hexanol, 2,4-dimethyl-	$C_8H_{18}O$	130	0.43	709
19	5.64	α-甲基-4-丙基-氧杂环丁烷 oxetane, α-methyl-4-propyl-	$C_7H_{14}O$	114	0.16	753
20	6.07	反-4-环戊烯-1,3-二醇 4-cyclopenten-1,3-diol, trans-	$C_5H_8O_2$	100	0.15	723
21	6.43	十四烷基环氧乙烷 oxirane, tetradecyl-	$C_{16}H_{32}O$	240	0.10	753
22	6.67	3,7-二甲基-3-乙氧基-1,6-辛二烯 1,6-octadiene, 3-ethoxy-3,7-dimethyl	$C_{12}H_{22}O$	182	0.19	682
23	6.82	α-[1-丁烯-3-基]-2-硝基乙酸乙酯 α-[1-buten-3-yl]-2-nitro-ethylester acetic acid	$C_8H_{13}NO_4$	187	0.10	692
24	6.96	o-乙酰丝氨酸 o-acetyl-l-serine	$C_5H_9NO_4$	147	0.12	634
25	8.20	3-氟-5-氨基吡啶 3-fluoro-5-amino-pyridine	$C_5H_5FN_2$	112	0.11	670

续表1

序号 No.	保留时间/min retention time	化合物 compounds	分子式 molecular formula	M_r	GC含量/% GC content	匹配度 match
26	9.38	2,2,3,4-四甲基-己-5-烯-3-醇 2,2,3,4-tetramethyl-hex-5-en-3-ol	$C_{10}H_{20}O$	156	1.16	765
27	9.70	反-2-十一烯酸 <i>trans</i> -2-undecenoic acid	$C_{11}H_{20}O_2$	184	0.29	749
28	10.00	1-癸胺 1-decanamine	$C_{10}H_{23}ON$	157	0.20	667
29	10.90	2,3-二甲基-丁二醇 2,3-dimethyl-butanediol	$C_6H_{14}O_2$	118	0.32	882
30	10.93	6-硝基己-2-醇 6-nitrohexan-2-ol	$C_6H_{13}NO_3$	147	0.33	735
31	11.87	3-甲氧基-4-硝基- α -丁烯酸 α -butenoic acid,3-methoxy-4-nitro-	$C_5H_7NO_5$	161	0.16	657
32	13.21	1,5,5-三甲基-6-[2-丁烯基]-环己烯 cyclohexene,6-[2-butenyl]-1,5,5-triethyl-	$C_{13}H_{22}$	178	0.22	800
33	13.95	2,6-二甲基-7-辛烯-2-醇 2,6-dimethyl- 7-octen-2-ol	$C_{10}H_{20}O$	156	0.24	752
34	17.53	2,3-二甲基-2-丁醇 2,3-dimethyl- butanol	$C_6H_{14}O$	102	0.84	727
35	22.53	反-9-十四烯-1-醇乙酸酯 9-tetradecen-1-ol, acetate, (<i>E</i>)-	$C_{16}H_{30}O_2$	254	0.43	782
36	26.66	2-乙基-2-己烯-1-醇 2-hexen-1-ol,2-ethyl-	$C_8H_{16}O$	128	0.41	837
37	26.62	反-2-壬烯-1-醇 2-nonen-1-ol, (<i>E</i>)-	$C_9H_{18}O$	142	0.14	790
38	29.95	2-丙烯酸-1-甲基十一烷基酯 2-propenoic acid,1-methylundecylester	$C_{15}H_{28}O_2$	240	0.19	814
39	31.32	2,3-二甲基-2,3-二氢-4,5-二乙基-呋喃 furan,4,5-diethyl-2,3-dihydro-2,3-dimethyl-	$C_{10}H_{18}O$	154	0.64	741
40	39.77	顺- β -松油醇 terpineol <i>cis</i> - β -	$C_{10}H_{18}O$	154	0.70	849
41	43.48	龙脑酯 bornyl ester	$C_{10}H_{16}O$	152	0.17	849
42	43.49	樟脑 camphor	$C_{10}H_{16}O$	152	17.76	826
43	44.92	异龙脑 isoborneol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.11	854
44	46.25	龙脑 borneol	$C_{10}H_{18}O$	154	52.42	800
45	46.28	内型-(1 <i>S</i>)-1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚-2-醇 bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol,1,7,7-trimethyl-, (1 <i>S</i> -endo)-	$C_{10}H_{18}O$	154	0.11	809
46	48.06	α -松油醇 <i>p</i> -menth-1-en-8-ol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.11	824
47	49.52	1,3,4-三甲基-3-环己烯-甲醛 3-cyclohexene-carboxaldehyde,1,3,4-trimethyl-	$C_{10}H_{16}O$	152	0.13	808
48	51.61	4-异丙基苯甲醛 benzaldehyde, 4-(1-methylethyl)-	$C_{10}H_{12}O$	148	0.15	813
49	54.04	8-十二烯-1-醇乙酸酯 8-dodecen-1-ol, acetate	$C_{14}H_{26}O_2$	226	0.16	770
50	54.64	4-(1-甲基己烯基)-1-环己烯-1-甲醛 1-cyclohexene-1-carboxaldehyde, 4-[1-methylethenyl]	$C_{10}H_{14}O$	150	0.25	818
51	63.32	丁香酚 eugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164	0.20	910
52	67.18	石竹烯 caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	0.72	869
53	70.85	4-甲氧基-3-(1.1-二甲基乙基)苯酚 4-methoxy-3-[1.1-dimethylethyl]phenol	$C_{11}H_{16}O_2$	180	0.27	816
54	73.94	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	$C_{15}H_{24}O$	220	0.70	898
55	74.49	库贝醇 cubenol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.73	877
56	74.44	愈创木醇 guaial	$C_{15}H_{26}O$	222	0.18	876

2.2 讨论

2.2.1 艾纳香化学成分 艾纳香化学成分类型主要有生物碱、炔烃类、挥发油^[6]等。不同部位对有效成分提取率有较大影响,其中小枝和叶的提取率最高,根部提取率较低^[7-8]。挥发油成分主要存在于叶部分,一般得率在2.50%~3.00%之间^[2]。采集的艾纳香叶为当年秋季产出,挥发油含量达到3.15%,其中主要成分龙脑、异龙脑、樟脑含量较高,占挥发油70%以上,较其它季节所采样品含量高^[9]。艾纳香可作为天然冰片生产主要原料。

2.2.2 色谱分析条件 通过采用优化色谱分析条件,得到的分析结果具有分离度高、灵敏度高、重复性好、组分数量丰富的特点。选用合适的柱温和载气流速,可获得较好的分离效果,经优化后本实验选用条件基本满足分离好、灵敏度高、分离时间较短的要求。

2.2.3 色谱柱的选择 为获得较好的分离效果,选用 HP-1、VF-5、HP-WAX 等 3 种不同极性石英毛细管柱,在相同的色谱条件下,主要考察异龙脑、龙脑、左旋龙脑酯等几个组分分离效果。HP-1 柱对上述组分分离稍差,对其它组分分离较好,共分离出 127 个组分;VF-5 柱对上述组分分离较好,共分离出 138 个组分;HP-WAX 柱对上述组分分离最好,共分离出 109 个组分。经综合考虑选用 VF-5 柱进行色谱-质谱分析。

3 结论

首次对滇产艾纳香叶中的挥发性成分进行详细分析,其中经水蒸气蒸馏分离出 138 个组分,鉴定出 56 种成分,占总组分的 63.04%。经鉴定其中 GC 含量在 0.10%~0.50% 有 44 个,0.50%~1.00% 有 6 个,大于 1.01% 有 6 个,主要组分樟脑为 17.76%,龙脑为 52.42%。其他主要成分为异龙脑、松油醇、石竹烯、丁子香酚、愈创木醇、库贝醇等。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海:上海科学技术出版社,2001:804-805.
- [2] 周欣,杨小生,赵超. 艾纳香挥发油化学成分的气相色谱-质谱分析[J]. 分析测试学报,2001,20(5):76-78.
- [3] 王治平,孟祥平,樊化,等. 滇桂艾纳香挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 中草药,2005,36(8):22-23.
- [4] 江苏省植物研究所,中国医学科学院药物研究所,中国科学院植物研究所. 新华本草纲要:第3册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1990:95.
- [5] 赵树年,陈于谢,谢金伦,等. 萜类化合物大全:上卷[M]. 昆明:云南科技出版社,1993.
- [6] 曹家庆,党权,付红伟,等. 滇桂艾纳香化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报,2007,24(10):615-618.
- [7] 劳深,甄汉深. 滇桂艾纳香研究进展[J]. 中华中医药学刊,2007,25(15):1047-1048.
- [8] 黄忠儒. 滇桂艾纳香不同部位对有效成分提取率的影响[J]. 中国药业,2000,10(9):54.
- [9] 郝小燕,余珍,丁智慧. 黔产艾纳香挥发油化学成分研究[J]. 贵阳医学院学报,2000,25(2):121-122.

下期要目

千层塔中石杉碱甲提取分离工艺研究

微晶纤维素丙烯酸酯复合微球的制备、性能研究与运用

微生物柴油酯交换条件对其不饱和度的影响

改性松香-缩合单宁酯的制备及性质(英文)

聚氨酯-丙烯酸酯-环氧大豆油复合乳液的合成与性能

红景天多糖铁的合成及抗缺铁性贫血作用的研究

二聚酸基高抗冻性油墨用醇溶聚酰胺树脂的性能研究

落叶松树皮原花青素的匀浆提取及响应面法优化

决明子中蒽醌类化学成分的研究

碱性环境下苯酚-尿素-甲醛共缩聚树脂结构形成研究

超声波强化溶剂提取姜味草中熊果酸和齐墩果酸

微乳凝胶固定化单宁酶催化没食子酸酯的合成

相反转乳法制备萜烯酯型环氧树脂乳液的研究

差分脉冲伏安法测定蒲桃叶中芦丁的含量

响应面法优化超声波法提取补骨脂中活性成分的工艺研究

低游离甲醛羟甲基化木质素磺酸盐-酚醛复合胶黏剂研究

碱木质素接枝丙烯酸钠共聚物的分离研究

希腊引种阿斯油橄榄叶中橄榄苦苷提取分离及结构鉴定

栀子环烯醚萜苷合成调控研究

超声提取刺五加主要酚苷及苷元的工艺优化

纤维素酶及其基因结构特征与功能的关系(综述)

α -萜烯合成 2-羟基-3-萜酮的研究

缅甸卡西亚松脂的化学组成

黄花蒿中青蒿素的柱前衍生 HPLC-UV 分析

胆木叶提取物的抗氧化活性研究