

# 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取藿香蓍精油的化学成分研究

郭占京<sup>1,2</sup>, 黄宏妙<sup>2\*</sup>, 刘雄民<sup>1</sup>, 朱小勇<sup>2</sup>, 黎泽英<sup>2</sup>

(1. 广西大学化学化工学院, 南宁 530004; 2. 广西中医学院药学院, 南宁 530001)

**[摘要]** 目的: 研究超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法(SFE)提取藿香蓍精油的化学成分及含量。方法: 采用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法(SFE)提取藿香蓍精油, 用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分析其成分, 并用峰面积归一法计算各组分相对百分含量。结果: 鉴定了 60 个成分, 占总组分的 95.96%, 主要成分有对甲氧基肉桂酸乙酯(12.78%)、桉叶油素(11.59%)、 $\alpha$ -蒎烯(8.52%)、樟脑(5.03%)、3-(1-甲醛基-3,4-亚甲二氧基)苯甲酸甲酯(4.24%), 马鞭烯酮(3.52%),  $\beta$ -石竹烯(3.33%), 龙脑(3.14%)等, 与水蒸气蒸馏法(SD)提取的挥发油成分有非常明显的差别。结论: 该研究可为藿香蓍的综合开发利用提供科学依据。

**[关键词]** 藿香蓍; 精油; 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取; 气相色谱-质谱

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)12-0120-04

## Chemical Constituents of Essential Oil from *Ageratum conyzoides* by Supercritical CO<sub>2</sub> Fluid Extraction

GUO Zhan-jing<sup>1,2</sup>, HUANG Hong-miao<sup>2\*</sup>, LIU Xiong-min<sup>1</sup>, ZHU Xiao-yong<sup>2</sup>, LI Ze-ying<sup>2</sup>

(1. Chemistry and Chemical Engineering College of Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Pharmacy College of Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning 530001, China)

**[Abstract]** **Objective:** To analyze the main chemical components of essential oil from *Ageratum conyzoides* by supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction (SFE). **Method:** The essential Oil from *A. conyzoides* was extracted by SFE, and the chemical components was analyzed by gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS), then the relative content of each component was determined by area normalization. **Result:** Sixty components, 95.96% of the total oils had been identified, and the main components were 3-(4-methoxyphenyl)-2-propenoic acid ethyl ester (12.78%), eucalyptol (11.59%), 1R- $\alpha$ -pinene (8.52%), (+)-2-bornanone (5.03%), 3-(1-formyl-3,4-methylenedioxy)methyl benzoate (4.24%), *L*-verbenone (3.52%), caryophyllene (3.33%), *L*-borneol (3.14%). The main components were extremely different from the essential oil extracted by team distillation (SD). **Conclusion:** The present experiments provided a scientific basis for the integrated utilization of *A. conyzoides*.

**[Key words]** *Ageratum conyzoides*; essential oil; supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction; GC-MS

藿香蓍(*Ageratum conyzoides* L.), 别名胜红蓍, 菊科藿香蓍属一年生草本植物。原产中南美洲, 人工引种至我国, 现广泛分布于长江以南各省区<sup>[1]</sup>。

藿香蓍具有抗炎杀菌、清热解毒、止血、镇痛的功效, 为世界各国传统民间药用植物<sup>[2-3]</sup>, 在我国南方民间用其治疗感冒发烧、咽喉肿痛、痈疽疮疖、外伤出血等症<sup>[4]</sup>。现代药理学研究表明, 藿香蓍挥发油在抗炎、抑菌、解热、止痛等方面具有很高的生物活性<sup>[5-6]</sup>, 但是其药效活性成分尚不明确。为揭示其药效成分, 应对其挥发油化学成分进行分析。目前已有文献对水蒸气蒸馏法(SD法)提取的藿香蓍挥发油化学成分进行了报道<sup>[7-8]</sup>, 但是对于用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取法(SFE法)提取藿香蓍挥发油未见报

**[收稿日期]** 20120210(014)

**[基金项目]** 广西研究生教育创新计划项目(105931001020)

**[第一作者]** 郭占京, 讲师, 博士, 从事天然药物化学成分与活性研究, E-mail: youjihuahewu@126.com

**[通讯作者]** \* 黄宏妙, 讲师, 从事中草药有效成分分析及活性改造研究, E-mail: hhmgoodluck@163.com

道。本研究采用临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取法(SFE 法)提取藿香蓍挥发油并对其化学成分进行分析,并将其与水蒸气蒸馏法提取的藿香蓍挥发油化学成分进行比较。

## 1 材料

Agilent6890/5973N 型气相质谱联用仪(美国安捷伦公司),HL-(5+1)/50Mpa-II AQ 型超临界流体(CO<sub>2</sub>)萃取装置(杭州华黎泵业有限公司),LG16-W 型高速微量离心机(北京医用离心机厂),FW177 型中草药粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司),BS224S 型电子分析天平(北京赛多利斯)。

藿香蓍采自广西南宁乡村大世界,经广西医学院梁子宁副教授鉴定为菊科藿香蓍属藿香蓍 *Ageratum conyzoides* L.,阴干后粉碎备用。无水乙醚、无水硫酸钠(均为分析纯)。

## 2 方法

### 2.1 样品制备

**2.1.1 藿香蓍挥发油的提取** 采用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取藿香蓍挥发油。每次取过 10 目标准筛粗粉 100 g 装入萃取釜,调节萃取釜温度达 50 °C,分离釜 I 和 II 的温度分别为 43 °C 和 36 °C;接着加压至萃取压力为 25 MPa,萃取时间 3 h,减压去除 CO<sub>2</sub> 后收集萃取物,得淡黄色精油,精油经无水乙醚溶解稀释后供 GC-MS 分析用。

### 2.2 分析条件

**2.2.1 气相色谱条件** 色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(30 m × 250 μm, 0.25 μm),载气为高纯氦气,流速 0.8 mL·min<sup>-1</sup>,进样量 0.2 μL,分流比 50:1,程序升温 [70 °C (3 min)  $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$  120 °C (5 min)  $\xrightarrow{2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$  160 °C (2 min)  $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$  210 °C (2 min)]。

**2.2.2 质谱条件** 离子源 EI 源,离子源温度 230 °C,电子能量 70 eV,倍增器电压 1 294 V,接口温度 280 °C;质量扫描范围 50 ~ 550 amu;扫描间歇 2.94 次/s。

## 3 结果

样品按上述测定条件进行 GC-MS 分析鉴定,所得色谱和质谱信息经计算机数据处理系统对 NIST98/NIST02/WILEY275 标准谱图库进行检索和人工检索、对照和解析,确认各化合物,并用峰面积归一化法确定各成分的质量分数。SFE 法提取藿香蓍挥发油总离子流图见图 1,化学成分鉴定结果见表 1。

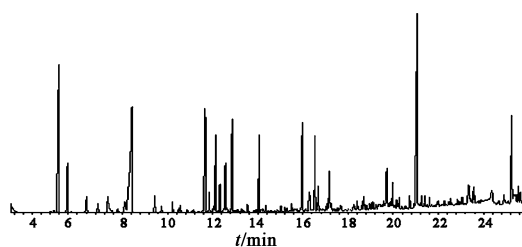


图 1 SFE 法提取藿香蓍挥发油总离子图

表 1 SFE 法提取藿香蓍挥发油组分表

No.	t /min	中文名称	英文名称	分子式	相对分子质量	相对含量 /%
1	5.180	α-蒎烯	1R-α-pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	8.52
2	5.568	莰烯	camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	2.40
3	6.414	β-蒎烯	β-pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.91
4	6.918	β-月桂烯	β-myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.44
5	7.356	α-水芹烯	α-phellandrene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.55
6	8.111	邻伞花烃	o-cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	0.93
7	8.423	桉叶油素	eucalyptol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	11.59
8	9.432	γ-松油烯	γ-terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.73
9	9.728	β-松油烯	β-terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.25
10	10.224	异松油烯	p-mentha-1,4(8)-diene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.25
11	10.504	反-1-甲基-4-异丙基-2-环己烯-1-醇	trans-1-methyl-4-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.19
12	10.570	沉香醇	β-linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.25
13	11.667	樟脑	(+)-2-bornanone	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	5.04

续表

No.	<i>t</i> /min	中文名称	英文名称	分子式	相对分子 质量	相对含量 /%
14	11. 846	薄荷酮	p-menthone	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0. 63
15	12. 050	L-薄荷酮	(1R)-trans-p-menthan-3-one	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0. 18
16	12. 138	龙脑	l-borneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	3. 14
17	12. 313	(-) 萜品烯-4-醇	(-)-terpinen-4-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0. 75
18	12. 563	α-松油醇	p-menth-1-en-8-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1. 61
19	12. 863	马鞭烯酮	L-verbenone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	3. 52
20	13. 539	5-甲基-2-异丙基-3-环己烯-1-酮	2-isopropyl-5-methyl-3-Cyclohexen-1-one	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0. 25
21	14. 051	乙酸异龙脑酯	bornyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	2. 18
22	14. 356	2,3,4,6-四甲基苯酚	2,3,4,6-tetramethyl-phenol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	2. 18
23	15. 027	丁香酚	eugenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	164	2. 18
24	15. 198	1,2,4-三甲氧基苯	1,2,4-trimethoxybenzene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	168	2. 18
25	15. 273	胡椒烯〔古巴烯〕	copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	2. 18
26	15. 498	(-)-β-榄香烯	(-)-β-Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0. 29
27	15. 965	β-石竹烯	caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	3. 33
28	16. 294	香豆素	coumarin	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	146	1. 13
29	16. 532	α-石竹烯	α-caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	2. 88
30	16. 678	肉桂酸乙酯	ethyl cinnamate	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	176	1. 10
31	17. 028	β-橄榄烯	β-maaliene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0. 22
32	17. 091	4(14),11-桉叶二烯	eudesma-4(14),11-diene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0. 28
33	17. 174	十五烷	pentadecane	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212	1. 63
34	17. 236	α-芹子烯	α-selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0. 40
35	17. 674	(+) -δ-葑澄茄烯	(+) -δ-cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0. 39
36	18. 262	苦橙油醇	nerolidol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0. 22
37	18. 596	(-) -匙叶桉油烯醇	(-) -spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0. 18
38	18. 687	(+) -喇叭烯	(+) -ledene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0. 62
39	18. 737	十六烷	hexadecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	0. 19
40	18. 825	(+) -喇叭茶醇	(+) -ledol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0. 21
41	19. 071	女贞醛	2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyde	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	0. 27
42	19. 133	顺-β-细辛脑	cis-β-asarone	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	208	0. 21
43	19. 575	4-(3-羟基-2-甲氧苯基) 丁基-2-酮	4-(3-hydroxy-2-methoxyphenyl)-butan-2-one	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	196	0. 25
44	19. 709	早熟素 II	precocene II	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	220	1. 77
45	19. 971	反式-α-细辛脑	trans-α-asarone	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	208	1. 10
46	20. 146	十七烷	heptadecane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240	0. 33
47	20. 263	杜娟酮	germacron	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	0. 42
48	21. 068	对甲氧基肉桂酸乙酯	3-(4-methoxyphenyl)-2-propenoic acid ethyl ester	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	206	12. 78
49	21. 401	十八烷	octadecane	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	0. 33
50	21. 952	十二烯基丁二酸酐	2-dodecen-1-yl(-) succinic anhydride	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	266	0. 22
51	23. 348	正十六烷酸	n-hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	1. 76

续表

No.	<i>t</i> /min	中文名称	英文名称	分子式	相对分子 质量	相对含量 /%
52	23.557	十六酸乙酯	ethyl palmitate	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	0.58
53	23.598	二十烷	eicosane	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282	0.32
54	24.349	二十五烷	pentacosane	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	352	0.80
55	24.382	脱氢松香烷	dehydroabietane	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub>	270	0.51
56	24.911	叶绿醇	phytol	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	296	0.69
57	25.253	3-(1-甲醛基-3,4-亚甲二氧基)苯甲酸甲酯	3-(1-formyl-3,4-methylenedioxy) methyl benzoate	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	284	4.24
58	25.345	(R)-(-)-14-甲基-8-十六碳炔-1-醇	(R)-(-)-14-methyl-8-hexadecyn-1-ol	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O	252	0.77
59	25.416	2-羟基环十五酮	2-hydroxy-cyclopentadecanone	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	240	0.55
60	25.541	(Z,Z)-9,12-十八烷二烯酸乙酯	linoleic acid ethyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308	0.77

#### 4 讨论

从图1和表1可见,从SFE法提取的藿香蓍挥发油中共分离出78个离子峰,鉴定了其中60个化合物,已鉴定化合物占总组分的95.96%。含量较高的组分有对甲氧基肉桂酸乙酯(12.78%)、桉叶油素(11.59%)、 $\alpha$ -蒎烯(8.52%)、樟脑(5.03%)、3-(1-甲醛基-3,4-亚甲二氧基)苯甲酸甲酯(4.24%),马鞭烯酮(3.52%), $\beta$ -石竹烯(3.33%),龙脑(3.14%)等。

结果分析表明,藿香蓍的化学成分以萜烯及其含氧衍生物为主,萜类化合物具有止血、抗炎、止痛、消肿、健胃、清热解毒等多种功效,其中的桉叶油素,蒎烯、樟脑、龙脑等的药理作用早已得到证实<sup>[9]</sup>,这些功效与藿香蓍的民间传统药用疗效一致,可为寻找藿香蓍药效活性成分提供一定的科学依据。

与水蒸气蒸馏法(SD)提取的藿香蓍挥发油化学成分比较<sup>[7]</sup>可知,SEF法得到的化学成分比SD法得到的多出了38个成分,而且主要成分及含量均存在非常明显的差异(SD法提取的挥发油中含量较高的有:早熟素II(40.30%)、石竹烯(22.80%)、 $\alpha$ -毕澄茄油(9.48%)、倍半水芹烯(7.75%)、早熟素I(7.23%)、金合欢烯(2.40%)等。原因是SD法经过长时间的高温回流会使挥发油中热敏性物质分解,使得挥发油化学成分减少;而SEF法提取温度低、时间短、选择性强,不破坏有效成分的活性,并能将一些高沸点、脂溶性成分一并提取出来,从而使其

提取率大大提高,特别适合挥发油等热敏性物质的提取。

#### [参考文献]

- [1] 郝建华,强胜.外来入侵性杂草——胜红蓍[J].杂草科学,2005,4:54.
- [2] Adewole L, Okunade. *Ageratum conyzoides* L. (Asteraceae)[J]. Fitoterapia, 2002, 73(1):1.
- [3] K F Chah, C A Eze, C E Emuelosi, et al. Antibacterial and wound healing properties of methanolic extracts of some Nigerian medicinal plants [J]. J Ethnopharmac, 2006,104:164.
- [4] 国家中医药管理局《中华本草》编委会.中华本草[M].上海:上海科学技术出版社,1999:6678.
- [5] Abena A A, Ouamba J M, Keita A. Analgesic effects of a raw extract of *Ageratum conyzoides* in the rat [J]. Encephale, 1993, 19(4):329.
- [6] Rao J T, Riechst, Aromen. Biological activities of the ethanol extract of *Ageratum conyzoides* [J]. Koerperpflegung, 1976(26):50.
- [7] 郭占京,黄宏妙,卢汝梅,等.桂产藿香蓍的挥发油化学成分分析[J].广西中医药,2009,32(3):55.
- [8] 朱慧,吴双桃.华南地区入侵杂草藿香蓍叶挥发油的成分鉴定[J].西北林学院学报,2011,26(6):100.
- [9] 吴立军.天然药物化学[M].北京:人民卫生出版社,2007:226,447.

[责任编辑 顾雪竹]