

• 药物化学 •

野生及栽培青蒿挥发油成分的气相色谱-质谱分析

张 东, 杨 岚*, 杨立新, 阎 寒, 吉 力
(中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的: 分析野生青蒿及栽培青蒿挥发油的化学成分。方法: 采用水蒸气蒸馏法从青蒿中提取挥发油。用气相色谱-质谱法对化学成分进行分离鉴定。结果: 从野生青蒿挥发油中鉴定了 24 个化合物, 占挥发油总成分的 78.2%; 栽培青蒿挥发油中鉴定了 28 个化合物, 占挥发油总成分的 79.7%。结论: 两者主要成分基本相同, 但相对含量有差异。

[关键词] 青蒿; 水蒸气蒸馏; 气相色谱-质谱; 挥发油

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2009)08-0033-03

Study on Chemical Components of Essential Oil in the wild and cultivated *Artemisia annua* by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

ZHANG Dong, YANG Lan*, YANG Li-xin, YAN Han, JI Li

(Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the chemical constituents of the volatile oil from the wild and cultivated *Artemisia annua*. **Methods:** The essential oil was extracted from the aerial part of *Artemisia annua* by steam distillation. The constituents were separated and identified by GC-MS. **Results:** 24 components were separated and identified which accounted for 78.2% of total volatile oil for the wild species. 28 components were separated and identified which accounted for 79.7% of total volatile oil for the cultured species. **Conclusion:** Both the main components were similar but their relative contents were different.

[Key words] *Artemisia annua* L; steam distillation; GC-MS; essential oil

中药青蒿味苦、辛, 性寒, 有清热解暑, 除虱, 截疟的功效。用于暑邪发热, 阴虚发热, 夜热早凉, 骨蒸劳热, 疟疾寒热, 湿热黄疸^[1]。近年来, 由于全球疟区抗性疟的流行, 对青蒿素类药物需求急剧增长, 而目前获取青蒿素原料的唯一途径是从青蒿中提取, 在我国青蒿主产地青蒿的种植面积在逐年增加。迄今, 有关野生青蒿与栽培青蒿的对比研究仅限于青蒿素的含量方面, 青蒿挥发油具有祛痰、镇咳、平喘等药理作用^[2], 本文用 GC-MS 方法对产于湖南泸

溪的野生和栽培青蒿的挥发油进行了对比研究。

1 仪器与实验材料

美国 Finnigan 公司 TRACE GC-TRACE MS 气相色谱-质谱联用仪。野生青蒿和栽培青蒿于 2005 年 7 月采集自湖南泸溪县, 经中国中医科学院青蒿研究中心屠呦呦研究员鉴定, 均为菊科植物黄花蒿 *Artemisia annua* L.。乙醚、乙酸乙酯、无水硫酸钠均为分析纯。

2 实验部分

2.1 挥发油提取方法 取野生青蒿与栽培青蒿各 250 g, 粉碎, 用挥发油提取器, 采用常规水蒸气蒸馏法提取挥发油, 蒸馏时间为 6 h, 野生青蒿挥发油得油率为 0.38% (V/W), 栽培青蒿挥发油得油率为 0.32% (V/W)。提取的挥发油用适量乙醚溶解, 无

[收稿日期] 2008-12-09

[基金项目] 北京市自然科学基金(707255)

[通讯作者] * 杨 岚, Tel: (010) 6401411-2973; Email: ylan_66@yahoo.com.cn

水硫酸钠干燥, 室温下减压挥干溶剂后, 得黄色油状液体, 密封储存于 -20 °C 冰箱中。挥发油用乙酸乙酯溶解后进行 GC-MS 分析。

2.2 气相色谱-质谱分析 色谱柱为 DB-5 MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 程序升温: 初始温度 80 °C, 保持 5 min 后, 以 4 °C/min 升温至 140 °C, 再以 2 °C/min 升温至 150 °C, 最后以 6 °C/min 升温至 220 °C, 保持 10 min; 进样口温度 240 °C, 进样 0.1 μL, 分流比 20: 1; 电离方式: EI, 离子源温度 200 °C,

接口温度 240 °C, 电子能量 70 eV, 发射电流 150 μA, 扫描质量范围 35-455 AMU, 扫描周期 0.4 s。

按照上述实验条件进样 1.5 μL, 得到野生和栽培青蒿挥发油的总离子流图。对总离子流图中各峰经质谱扫描后得到质谱图, 通过 Xcalibur 1.2 数据处理系统和 NIST Version 1.7 Xcalibur 图谱库进行检索, 确认各化合物, 按峰面积归一化法计算各化合物在挥发油中的相对含量, 结果见表 1。

表 1 野生、栽培青蒿挥发油的化学成分

| 序号 | 保留时间 (min) | 化合物 | 相对含量(%) | |
|----|---------------|---|---------|-------|
| | | | 栽培 | 野生 |
| 1 | 4.19 | bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl-, (±) | 0.28 | — |
| 2 | 4.38 | 1R-α-pinene | 0.9 | 0.38 |
| 3 | 4.79 | Camphene | 4.59 | 1.76 |
| 4 | 5.34 | 1-Octen-3-ol | 1.08 | 0.59 |
| 5 | 5.48 | Bicyclo[3.1.1]hexane, 6,6-dimethyl-2-methylene- (1S) | 0.75 | 0.64 |
| 6 | 6.54 | Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)- | 0.2 | — |
| 7 | 6.77 | Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)- | 3.41 | 1.12 |
| 8 | 7.04 | Eucalyptol | 4.69 | 2.45 |
| 9 | 7.83 | 1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)- | 0.11 | 0.42 |
| 10 | 10.2 | 3-Cyclopenten-1-acetaldehyde, 2,2,3-trimethyl- | 0.12 | — |
| 11 | 10.54 | 1,3,3-Trimethylcyclohex-1-en-4-carboxaldehyde, (+, -)- | 0.23 | 0.2 |
| 12 | 11.01 | Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,7,7-trimethyl-, (±)- | 21.59 | 29.38 |
| 13 | 11.88 | Borneol | 14.58 | 8.59 |
| 14 | 12.14 | 3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, (R)- | 1.28 | 1.24 |
| 15 | 13.85 | Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-trimethyl-, formate, endo- | 0.25 | — |
| 16 | 14.36 | 2-Cyclohexen-1-one, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)- | 0.2 | — |
| 17 | 15.78 | Bornyl acetate | 0.13 | 0.32 |
| 18 | 18.91 | Copaene | 1.41 | 0.67 |
| 19 | 19.36 | Cyclohexane, 1-ethenyl-2,4-bis(1-methylethenyl)- | 0.46 | 0.62 |
| 20 | 20.36 | Caryophyllene | 9.89 | 9.82 |
| 21 | 21.45 | 1,6,10-Dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-methylene-, (E)- | 0.77 | 7.24 |
| 22 | 21.58 | α-Caryophyllene | 0.61 | 0.55 |
| 23 | 22.47 | Germacrene D | 3.2 | 4.54 |
| 24 | 22.75 | Eudesman-4(14),11-diene | 3.23 | 0.98 |
| 25 | 22.98 | β-Elemene | 1.08 | 1.12 |
| 26 | 25.98 | (-)-Spathulenol | 1.8 | 1.32 |
| 27 | 26.16 | Caryophyllene oxide | 2.42 | 2.27 |
| 28 | 29.26 | α-bisabolol | — | 0.92 |
| 29 | 29.47 | Dodecyl acrylate | 0.45 | 1.1 |

3 结果与讨论

野生青蒿挥发油中鉴定了 24 个化合物, 占挥发油成分的 78.2%; 栽培青蒿挥发油中鉴定了 28 个化合物, 占挥发油成分的 79.7%。其中野生与栽培青蒿挥发油共有成分 23 个。

野生青蒿挥发油的主成分为: Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1, 7, 7-trimethyl, (±) (28.39%), 石竹烯(9.82%), 龙脑(8.59%), 1, 6, 10-Dodecatriene, 7, 11-dimethyl-3-methylene-, (E) (7.24%); 栽培青蒿挥发油的主成分为: Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1, 7, 7-trimethyl (±) (21.59%), 龙脑(14.58%), 石竹烯

(8.98%)。可见, 栽培青蒿与野生青蒿挥发油的主成分基本相同, 但相对百分含量有一定差异。

野生和栽培青蒿中挥发油所含化学成分的差异及其与药效的相关性值得进一步研究。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 一部, 北京: 化学工业出版社, 2005: 137.
- [2] 屠呦呦. 青蒿及青蒿素类药物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 85.