

北极蒿挥发油的化学成分研究

窦德强*, 田芳, 康廷国

(辽宁中医药大学药学院, 辽宁 沈阳 110032)

[摘要] 目的: 对北极地区北极蒿挥发油的化学成分进行分析。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油, 利用毛细管气相色谱-质谱联用程序升温法对北极蒿挥发油的化学成分进行分析。结果: 共鉴定了48个成分, 占挥发油总成分的92%以上, 其主要成分为香木兰烷-4-醇(24.73%)。结论: 研究结果为其进一步开发和利用北极蒿奠定基础。

[关键词] 北极蒿; 挥发油; 气相色谱-质谱

北极蒿 *Artemisia borealis* Pallas *borealis*, syn *Artemisia campestris* L. ssp. *borealis* (Pallas) H. M. Hall et Clements 为菊科蒿属多年生草本植物, 主要分布在北纬60°以北北极地区的高寒地带^[1]。Borealis 为拉丁语, 原意为“北方”的意思。当地居民常将北极蒿叶子作为茶来饮用, 具有防治糖尿病和动脉粥样硬化的作用。由于北极地区气候非常寒冷, 冬长夏短, 冬天有极夜现象, 夏天有极昼现象, 自然环境同我国蒿属植物的生长环境差别较大。目前有关北极地区植物的化学研究很少, 本研究首先对采自美国阿拉斯加州的北极蒿的挥发油进行了初步研究, 并探讨其与我国的同属常用中药青蒿、茵陈和艾叶挥发油化学成分之间的差别, 为其进一步开发和利用奠定基础。

1 仪器与材料

1.1 仪器

挥发油提取器(常规玻璃仪器), GC-MS-QP5050A型色谱-质谱联用仪(日本 Shimadzu 公司), 附 Class 5000 质谱数据库。

1.2 材料

北极蒿 2005年8月采自美国阿拉斯加州 Barrow, 由美国阿拉斯加植物资源中心(Alaska Plant Material Center, Butte, Alaska, USA)主管 David Smith 和 Stoney J. Wright 鉴定。无水硫酸钠, 乙醚(禹王实业公司)。

2 方法

2.1 北极蒿挥发油的提取

将采摘的北极蒿叶阴干粉碎, 取40g, 用

1000mL蒸馏水浸泡12h, 用挥发油提取器按常规水蒸气回流法蒸煮6h直至挥发油不再增加, 用乙醚作溶剂, 取出挥发油并用无水硫酸钠干燥, 挥去溶剂得深绿色油状液体, 具特殊浓郁香味, 收油率为0.1%。

2.2 GC-MS 分析

色谱条件: 色谱柱为 DB-5MS 弹性石英毛细管柱(30m × 0.25mm, 0.25μm); 进样口温度 200℃; 柱室初始温度 80℃(保持5min), 以 4℃·min⁻¹升温至 250℃(保持10min); 载气为高纯氦气; 柱前压 56.7kPa, 流速 1mL·min⁻¹; 分流比 10:1; 进样 0.2μL。质谱条件: 接口温度为 230℃; EI 离子源, 电子能量为 70eV; 质量扫描方式: 全部; 扫描范围: 33~500amu。

3 结果与分析

在上述实验条件下, 经 GC-MS 分析, 得到北极蒿叶挥发油的化学组分总离子流色谱图(图1), 经计算机标准质谱库检索, 确定出52个组分, 并将总离子流色谱图中的各峰面积进行归一化, 得到野生北极蒿挥发油中各组分的相对含量, 分析结果见表1。

4 讨论

由表1可知, 北极蒿的挥发油中主要成分为香木兰烷-4-醇(24.73%)、十六酸(5.54%)和异蒿属醇(5.46%)。蒿属植物在全世界均有分布, 各地由于环境不同, 挥发油成分的化学成分及其含量差别较大^[2]。北极蒿挥发油中香木兰烷-4-醇的含量远远高于其他成分, 我国常用中药青蒿、艾叶

[通讯作者] * 窦德强, E-mail: doudeqiang2003@yahoo.com.cn.

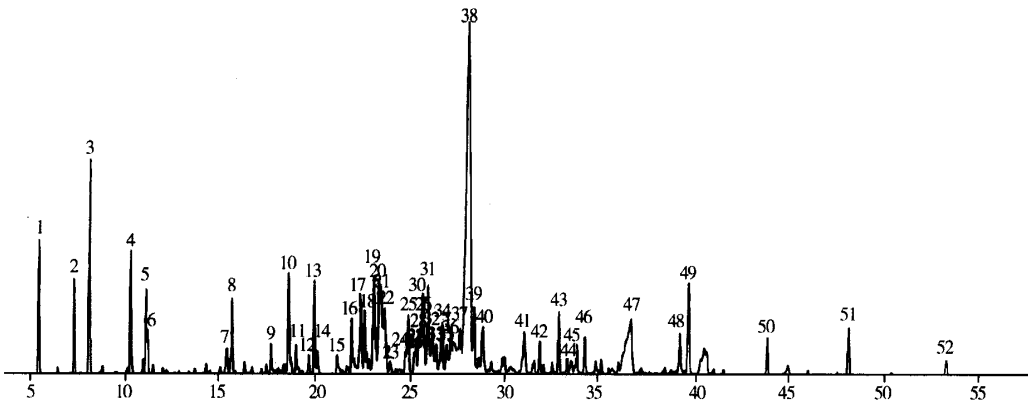


图 1 北极蒿叶挥发油化学成分离子流色谱图

表 1 北极蒿挥发油化学成分分析结果

序号	化合物名称	分子式	相对含量/%
1	2, 6-二甲基-3, 7-辛二烯-2-醇 2, 6-dimethyl-3, 7-octadien-2-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	3. 19
2	异萜属酮 Isoart	C ₁₀ H ₁₆ O	1. 97
3	异萜属醇 3, 3, 6-trimethyl-1, 5-heptadien-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	5. 46
4	樟脑 Camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	2. 93
5	d-马鞭草醇 d-Verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O	1. 94
6	冰片 borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	0. 74
7	乙酸冰片酯 Bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0. 81
8	(-)-乙酸桃金娘烯酯 (-)-Myrtenyl acetate	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	1. 58
9	柏木烯 Cedrene	C ₁₅ H ₂₄	0. 52
10	乙酸异冰片酯 Isobornyl acetate	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	2. 32
11	1-甲基-3-亚甲基-8-(1-甲基)-三环 [4. 4. 0. 02, 7] 癸烷 1-methyl-3-methylene-8-(1-methylethyl) -tricyclo [4. 4. 0. 02, 7] decane	C ₁₅ H ₂₄	0. 52
12	1, 4-二甲基-7-(1-甲基)-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8α-八氢-甘菊环 1, 4-dimethyl-7-(1-methylethenyl) -1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8α-octahydro-azulene	C ₁₅ H ₂₄	0. 41
13	2-丙烯酸冰片酯 Bornyl 2-propenate	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	1. 89
14	3, 7, 11-三甲基-2, 6, 10-十二碳三烯-1-醇 3, 7, 11-tremethyl-2, 6, 10-dodecatrien-1-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 47
15	大根香叶烯 Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	0. 36
16	雪松醇 Cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	1. 00
17	桉树烯氧化物 Aromadendrene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	2. 08
18	2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基-二环 [4. 4. 0] 癸烷-1-烯 2-isopropyl-5-methyl-9-methylene-bicyclo [4. 4. 0] dec-1-ene	C ₁₅ H ₂₄	1. 14
19	丁酸冰片酯 Bornyl butanate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	3. 24
20	异崖柏酮 Isothujol	C ₁₀ H ₁₈ O	2. 50
21	印蒿醚 Davana ether	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	2. 67

续表

序号	化合物名称	分子式	相对含量/%
22	1, 2, 3, 5, 6, 8 α -六氢-4, 7-二甲基-1-(1-甲基)-萘 1, 2, 3, 5, 6, 8 α -hexahydro-4, 7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene	C ₁₅ H ₂₄	2.38
23	异丁酸烯丙酯 Isobutyric acid allyl ester	C ₇ H ₁₂ O ₂	0.35
24	未鉴定		0.42
25	橙花叔醇 Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	1.88
26	未鉴定		0.49
27	未鉴定		0.41
28	3, 7, 11-三甲基-1, 6, 10-十二烷三烯 3, 7, 11-trimethyl-1, 6, 10-dodecatrien	C ₁₅ H ₂₆ O	0.97
29	长叶松烯环氧化物 Longipinen epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	1.12
30	2-(5-乙烯基四氢-5-甲基-2-呋喃基)-6-甲基-5-庚烯-3-酮 2-(5-ethenyltetrahydro-5-methyl-2-furanyl)-6-methyl-5-hepten-3-one	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	2.15
31	2, 2, 4-三甲基-3-羧基异丙基戊酸异丁基酯 2, 2, 4-trimethyl-3-carboxyisopropyl pentanoic acid isobutyl ester	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	2.09
32	α -环氧雪松烯 Diepi- α -cedrene epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	0.74
33	未鉴定		0.48
34	7-(1-羟基-环己烷)-2, 2-二甲基庚烷-5-烯-3-酮 7-(1-hydroxy-cyclohexyl)-2, 2-dimethyl-hept-5-en-3-one	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	1.54
35	α -红没药醇 α -bisabolol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.52
36	异桉树烯环氧化物 Isoaromadendrene epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	0.40
37	兰桉醇 Globulol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.45
38	香木兰烷-4-醇 Aromadendrane-4-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	24.73
39	3-(2, 6, 6-三甲基-1-环己烯)-2-丙烯醛 3-(2, 6, 6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-propenal	C ₁₂ H ₁₈ O	1.26
40	4, 8-二甲基-1, 7-十一烯-4-醇 4, 8-dimethyl-1, 7-nonadien-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	1.63
41	十八烯酸 Oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	1.67
42	1, 3-双环-(2-环丙基-2-甲基环丙基)-丁烷-2-烯-1-酮 1, 3-bis-(2-cyclopropyl, 2-methylcyclopropyl)-but-2-en-1-one	C ₁₈ H ₂₆ O	0.79
43	2, 15-十六烷二酮 2, 15-Hexadecanedione	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	1.53
44	2, 4, 6, 8-四甲基-1-十一碳烯 2, 4, 6, 8-Tetramethyl-1-undecene	C ₁₅ H ₃₀	0.43
45	1-十六碳烯 Cetene	C ₁₆ H ₃₂	0.53
46	十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	0.92
47	十六烷酸 Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	5.54
48	二十一烷 Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	1.17
49	叶绿醇 Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	2.91
50	正二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	0.89
51	正二十五烷 Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	1.42
52	4-甲基-1-十一烯 4-methyl-1-Undecene	C ₁₂ H ₂₄	0.48

和茵陈中目前还未发现如此高含量的成分。另外北极蒿挥发油中的4、6、8、10、15、20、41、49号化合物可在国产艾蒿挥发油中检出^[3,4]；北极蒿中的2、4、7、47、49号化合物可在国产青蒿挥发油中检出^[2]。有关北极蒿的其他化学成分研究目前正在进行。**TCM**

致谢：GC-MS分析是由沈阳药科大学宋亚利工程师协助测定。

参考文献

[1] Wang Ying, Toyota Masao, Krause Felicitas, et al. Poly-

acetylenes from *Artemisia borealis* and their biological activities[J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(20): 3101-3105.

[2] 魏兴国,董岩,崔庆新,等. 德州野生青蒿挥发油化学成分的GC/MS分析[J]. *山东中医药大学学报*, 2004, 28(2): 140-142.

[3] 姚发业,邱琴,刘廷礼,等. 艾叶挥发油的化学成分[J]. *分析测试学报*, 2001, 20(3): 42-45.

[4] 董岩,王新芳,魏兴国. 山东艾蒿挥发油化学成分的GC-MS研究[J]. *中成药*, 2005, 27(3): 326-328.

(收稿日期 2006-06-23)

Study on Chemical Constituents of Volatile Oil from Leaves of *A. Borealis* by GC-MS

Dou Deqiang, Tian Fang, Kang Tingguo

(*Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Shenyang Liaoning 110032, China*)

[**Abstract**] **Objective**: To analyse chemical components of volatile oil from leaves of *Artemisia Borealis*. **Methods**: The volatile oil was extracted from *A. Borealis* by steam distillation and analysed by GC-MS. **Results**: 52 peaks were separated from the essential oil of *A. Borealis*, 48 of them were identified by GC-MS analysis, indicating aromadendrane-4-ol is the highest component in the essential oil, accounting for 24.73%. **Conclusion**: The result provided solid and scientific proof for the further exploitation and utilization of *A. Borealis*.

[**Key words**] *Artemisia Borealis*; Volatile oil; GC-MS

(上接第12页) 癌细胞对抗癌药物敏感性的实验研究[J]. *四川肿瘤防治*, 2000, 13(3): 145-147.

[8] 李军,原荣,刘锦程,等. MTT比色分析法实验条件

的选择及在肿瘤药物敏感性预测中的应用[J]. *陕西肿瘤医学*, 1999, 7(3): 134-137.

(收稿日期 2006-08-08)

Studies on Anti-tumor Activity of Extracts of *Vernonia anthelmintica* willd.

Sun li¹, Shang Jing², Li Hongjian³, Wu Lijun¹

(1. *School of Traditional Chinese Madica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang Liaoning 110016, China*;

2. *China Pharmaceutical University, Nanjing Jiangsu 210009, China*;

3. *The People's Hospital of the Xinjiang Uygur Autonomous Regin, Urumqi Xinjiang 830001, China*)

[**Abstract**] **Objective**: To study the method of seperation of parts with anti-tumor activities of *Vernonia anthelmintica* willd. **Methods**: By bioactive screened method, the extracts of chloroform, acetone, ethanol and water of *Vernonia anthelmintica* willd. were screened *in vitro* with human stomach tumor cells BGC-823, hepatoma cells HepG-2, B16 murine melanoma cell and human malignant melanoma cell A375 according to their anti-tumor activity. And extracts were analysed by HPLC. **Results**: The extracts of chloroform, acetone and ethanol show different degrees of activities against a variety of tumor cell strains. Active parts were separated by high speed counter-current chromatography and Sephadex LH-20, one constituent was obtained, named butein. **Conclusion**: It may be a new way for researching active parts and oactive constituents of plants.

[**Key words**] *Vernonia anthelmintica* willd.; Separation; Antitumor activity; *in Vitro*