

湖北土荆芥挥发油化学成分研究^{*}

熊秀芳

张银华

(武汉市第一轻工业学校 武汉 430051)

(中国科学院水生生物研究所 武汉 430072)

龚复俊 南蓬 袁萍 王国亮

(中国科学院武汉植物研究所 武汉 430074)

提 要 用色谱-质谱联用技术对湖北产土荆芥挥发油的化学成分进行了分析。鉴定了 80 种组分。其中主要组分是: 薄荷醇(31.331%)、 α -松油烯(13.210%)、香芹基烯醇(8.526%)、对伞花烃(8.343%)、1,8-桉叶油素(7.417%)等 5 种化合物。被鉴定的 80 种成分, 共占挥发油总含量的 99.112%。

关键词 成分分析, 土荆芥, 挥发油

土荆芥(*Chenopodium ambrosioides* L.) 为藜科藜属植物, 一年生或多年生草本, 生于村庄附近及路旁, 主要分布于江苏、浙江、江西、福建、台湾、湖北、湖南、广西、广东、四川及贵州等省区, 北方也有栽培。土荆芥全草入药用作驱虫药。其叶中含挥发油 0.8%。日本竹本常松等^[1]报道该挥发油中的主要成分为土荆芥酮, α -蒎烯(约 19.8%~27.9%)和松香芹酮等。岩左准三等^[1]报道其果实中含挥发油可高达 4%。驱虫土荆芥挥发油中的驱虫有效成分为驱蛔脑, 含量约 40%~70%, 此外还含有一些萜类包括 α -松油烯, 柠檬烯, $\Delta^{2,8}$ -对蒎二烯等。Sagredo-Nieves 等^[2]报道土荆芥叶挥发油中含有 49 种挥发性化学成分, 其中含柠檬烯(32.5%)和反式松香芹醇(26.7%)等。

从土荆芥的果实或枝叶提取的挥发油是医药工业和香料工业的重要原料或出口物质。但湖北产的土荆芥至今很少用来提油, 其成分也未见报道, 为了明确湖北产土荆芥的出油率和质量特征, 为扩大生产提供科学依据, 我们对湖北产土荆芥进行了提油试验并对其化学成分进行了研究。通过色谱质谱联用分析技术, 共分离出 130 种成分, 确证了其中 80 种化合物及其含量。

1 材料与方法

材料 湖北土荆芥采自中国科学院武汉植物研究所植物园内。

提取挥发油方法 新采集的湖北土荆芥鲜草 1 kg, 切碎, 常压水蒸汽蒸馏 6 h, 所得油水混合物用 NaCl 饱和, 用正戊烷多次萃取, 萃取液用无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 蒸去溶剂即得浅黄色精油。出油率 0.8%。该精油具有浓烈的风油精气味。物理常数为 d_{40}^{20} 0.6414, n_D^{20} 1.4364。

气相色谱仪分析条件 岛津 GC-9A 色谱仪, 并配有 C-R 3A 数据处理机。DB-5 弹性石英毛细管柱, 柱长 50 m, 内径 0.28 mm, 进样温度 250°C, 检测器 FID, 温度 260°C, 线性程序升温, 50°C (恒温 2 min) $\rightarrow$ 240°C (恒温 10 min), 升温速率 4°C/min, 载气为高纯氮。

收稿日: 1998-11-02, 修回日: 1999-04-02。第一作者: 女, 1965 年 7 月出生, 讲师, 从事精细化工、有机分析等方

^{*} 面的教学与研究工作。

气相色谱/质谱联用仪 美国 HP 5790A 气相色谱仪与英国 VG 7070E-HF 双聚焦磁质谱仪联用。色谱条件: DB-5 弹性石英毛细管柱, 柱长 30 m, 内径 0.25 mm, 进样温度 280℃, GC/MS 接口温度 250℃, 线性程序升温, 50℃(恒温 2 m in)→280℃(恒温 10 m in), 升温速率 6℃/m in, 载气为高纯氦。质谱条件: 电子轰击离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200℃, 质量范围 40~ 800 am u, 扫描时间 1.30 s, 分辨率 1 000, 加速电压 6 kV。北京 KYKY GC/MS/DS2 数据处理系统, 并附有南开大学 N KMA S 质谱数据库(约 50 000 张标准质谱图)供检索使用。

1 结果与讨论

(1) 结果: 湖北土荆芥挥发油中各组分的定量是从总离子流图中用峰面积归一化方法计算而得。其化学成分分离分析结果见表 1。从总离子流图中得知, 此挥发油约有 130 种组分, 其中含量最高的是: 薄荷醇(31.331%)、 α -松油烯(13.210%)、香芹盖烯醇(8.526%)、对伞花烃(8.343%)、1,8-桉叶油素(7.417%)等 5 种化合物。一共鉴定了 80 种成分, 共占挥发油总含量的 99.112%。

表 1 土荆芥油的 GC/MS 分析结果
Table 1 The results of volatile oil from *Chenopodium am brosioides* L.
grow n in Hubei Province by GC/MS

扫描号 Scan No.	化 合 物 Compounds	分子量 M. W.	分子式 Fom ula	面积(%) A rea	鉴定方法 [*] M ethod
80	Benzene	78	C ₆ H ₆	0.073	1
155	Methyl benzene	92	C ₇ H ₈	0.012	1
195	2-Methyl-2-cyclopenten-1-one	96	C ₆ H ₈ O	0.038	1
229	Ethyl 2-methylbutyrate	130	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.010	1
248	Ethyl benzene	106	C ₈ H ₁₀	0.041	1
271	m-Dimethyl benzene	106	C ₈ H ₁₀	0.021	1
281	2,5,5-Trimethyl-1,3,6-heptatriene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.460	1
293	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione	108	C ₆ H ₄ O ₂	0.081	1
299	2-Bornene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.042	1
302	α -Thujene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.062	1, 2, 3
304	β -Thujene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.034	1, 2, 3
309	α -Pinene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.679	1, 2, 3
323	Camphene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.807	1, 2, 3
345	Sabinene	136	C ₁₀ H ₁₆	1.472	1, 2, 3
349	β -Pinene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.523	1, 2, 3
357	β -Myrcene	136	C ₁₀ H ₁₆	1.727	1, 2, 3
360	2,3-dehydro-1,8-cineole	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.025	1
371	2-Carene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.011	1, 2, 3
376	β -Phellandrene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.030	1, 2, 3
384	α -Terpinene	136	C ₁₀ H ₁₆	13.210	1, 2, 3
388	p-Cymene	134	C ₁₀ H ₁₆	8.343	1, 3
393	Limonene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.440	1, 2, 3
397	1,8-Cineole	154	C ₁₀ H ₁₈ O	7.417	1
417	Artemone	154	C ₁₀ H ₁₈ O	3.114	1
426	3-Pentenylpentyl ether	156	C ₁₀ H ₂₀ O	0.100	1
431	p-Cresol	108	C ₇ H ₈ O	0.010	1, 2, 3
434	Verbanol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0.206	1
442	3,5-Dimethylstyrene	132	C ₁₀ H ₁₂	0.605	1
460	1,3,8-p-Menthatriene	134	C ₁₀ H ₁₄	0.096	1
467	1-(1,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-ethanone	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.121	1
477	2,2-Dimethyl-3-decene	168	C ₁₂ H ₂₄	1.881	1
480	Butyl benzene	134	C ₁₀ H ₁₄	0.105	1
491	Camphor	152	C ₁₀ H ₁₆ O	2.409	1, 2, 3
500	Pinocampheol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0.191	1
504	Myrcen-2-ol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0.074	1
507	1-(1,3-Dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-ethanone	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.268	1
512	Terpinen-4-ol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0.225	1

续表 1

扫描号 Scan No.	化合物 Compounds	分子量 M. W.	分子式 Formula	面积(%) Area	鉴定方法* Method
517	4-(1-M ethylethyl) benzene methanol	150	C ₁₀ H ₁₄ O	0.122	1
522	α-Terpineol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0.425	1
525	Methyl salicylate	152	C ₈ H ₈ O ₃	0.010	1
527	3-Decan-2-one	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0.247	1
543	Bicyclopentyl-1-ol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0.052	1
547	Ascaridole	168	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	0.445	1
562	Carvomenthenol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	8.526	1
565	2, 5-Dimethyl-2-isopropylcyclohexanone	168	C ₁₁ H ₂₀ O	0.365	1
572	2-Decen-3-one	168	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	4.440	1
575	1-Methyl-2, 4-bis(1-methylethenyl)cyclohexane	178	C ₁₃ H ₂₂	0.025	1
578	Diosphenol	168	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	0.022	1
581	1, 2-Diethyl-3-methylcyclohexane	154	C ₁₁ H ₂₂	0.139	1
595	Thymol	150	C ₁₀ H ₁₄ O	2.877	1, 2, 3
604	Carvacrol	150	C ₁₀ H ₁₄ O	2.800	1, 2, 3
607	Menthol	156	C ₁₀ H ₂₀ O	31.331	1, 2, 3
617	2-Hydroxymenthone	170	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.141	1
619	2, 6, 6-Trimethyl-1, 3-cyclohexadiene-1-carboxaldehyde	150	C ₁₀ H ₁₄ O	0.039	1
655	Phenylethyl 3-methylbutyrate	192	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	0.100	1
663	Eugenolmethyl ether	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	0.236	1, 2, 3
686	Caryophyllene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.341	1
691	Methyl vanillate	182	C ₉ H ₁₀ O ₄	0.028	1, 2, 3
695	β-Farnesene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.138	1
707	α-Humulene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.059	1
710	Methyl isovanillate	182	C ₉ H ₁₀ O ₄	0.066	1, 2, 3
713	Veratraldehyde	166	C ₉ H ₁₀ O ₃	0.023	1
720	β-Ionone	192	C ₁₃ H ₂₀ O	0.058	1
723	β-Cubebene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.106	1
727	Caryophyllene oxide	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.245	1
744	α-Cadinene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.016	1
776	Hexadecane	226	C ₁₆ H ₃₄	0.025	1, 3
794	4-Ethyl-2, 6-(1-methylethyl)-phenol	234	C ₁₆ H ₂₆ O	0.020	1
819	Geranyl propionate	210	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.078	1
827	Neryl propionate	210	C ₁₇ H ₂₂ O ₂	0.203	1
831	Heptadecane	240	C ₁₇ H ₃₆	0.051	1, 3
835	Pristane	268	C ₁₉ H ₄₀	0.041	1, 3
884	Octadecane	254	C ₁₈ H ₃₈	0.022	1, 3
890	Phytane	282	C ₂₀ H ₄₂	0.058	1, 3
934	Nonadecane	268	C ₁₉ H ₄₀	0.023	1, 3
973	Isobutyl butyl phthalate	278	C ₁₆ H ₂₄ O ₄	0.158	1, 3
982	Eicosane	282	C ₂₀ H ₄₂	0.021	1, 3
1 028	Heneicosane	296	C ₂₁ H ₄₄	0.037	1, 3
1 072	Docosane	310	C ₂₂ H ₄₆	0.035	1, 3

* 鉴定方法(Identification method): 1 GC/MS; 2 Boiling point; 3 Retention index.

(2) 利用沸点数据和保留指数进行辅助定性: 在挥发油的 GC/MS 定性分析过程中, 虽然有很多质谱手册和标准质谱库可供我们使用, 但往往有许多同分异构体的质谱图非常相似, 计算机检索得到多个结果, 给我们的定性工作带来了一定的麻烦。我们利用在非极性或弱极性柱的气相色谱中同系物及其同分异构体的保留指数与沸点成线性相关的原理^[3, 4], 依靠这些同分异构体的沸点数据和保留指数来对计算机的检索结果进行取舍, 可以得出正确的定性结果。例如本文中定性了 13 个分子量为 136 的单萜烯类化合物, 计算机在进行检索时, 有时给出的结果多达 10 个, 难以作出取舍。我们选择这些单萜烯类化合物的分子离子峰, 重建 m/z 136 质量色谱图(如图 1), 从图 1 可以看出, 这 13 种单萜烯类化合物被完全分离开, 可以利用保留指数和沸点数据进行辅助定性(表 2)。在这 13 个单萜烯类化合物中, 它们的色

谱流出顺序是依据沸点从低到高的顺序先后流出。如果被鉴定出来的化合物的沸点数据与这种顺序不相适应, 就应该去掉, 直到找出适合这种顺序的化合物为止。

表 2 单萜烃类化合物的气相色谱保留指数与沸点及其线性关系

Table 2 The GC retention index and boiling point and their liner relation of the monoterpene					
化合物 Compounds	沸点 B. P.	保留指数 R. I.	化合物 Compounds	沸点 B. P.	保留指数 R. I.
2-Bornene	146	-	β P inene	164	-
α -Thujene	151~ 153	944	β M yrcene	167	989
β -Thujene	-	956	2-Carene	168	-
α -Pinene	155	985	β Phellandrene	171~ 172	-
Camphene	158	-	α -Terp inene	173~ 175	1012
Sabinene	163~ 165	-	Limonene	177	1027

从表 2 得出气相色谱保留指数与沸点的线性回归方程为:

$$R. I = - 122.62 + 2.5446 \times B. P. (K),$$
$$Y = 0.9234.$$

(3) 香兰酸甲酯和异香兰酸甲酯的定性: 香兰酸甲酯和异香兰酸甲酯是一对同分异构体, 它们的质谱图完全一样。从文献上只能查到香兰酸甲酯的 b. p. 285~ 287℃, 没有异香兰酸甲酯的沸点数据, 但可以查到香兰酸 b. p. 213~ 215℃ < 异香兰酸 b. p. 255~ 257℃。根据沸点的估算法可以估算出香兰酸甲酯沸点 < 异香兰酸甲酯沸点。从而将先流出的峰定为香兰酸甲酯, 后流出的峰定为异香兰酸甲酯。

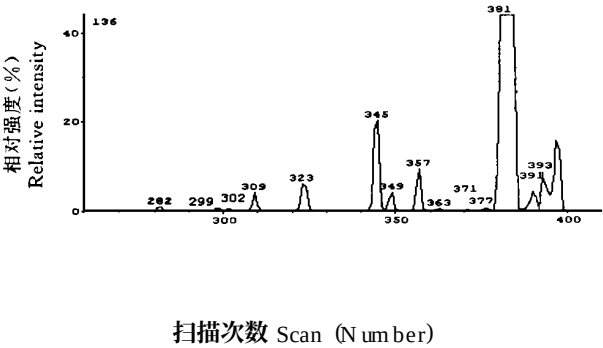


图 1 土荆芥挥发油中单萜化合物的m/z 136 的质量色谱图
Fig 1 The m/z 136 mass chromatogram of volatile oil from *Chenopodium ambrosioides* L. Grown in Hubei Province

参 考 文 献

1 林启寿. 中草药成分化学. 北京: 科学出版社, 1977. 578
2 Sagrero-Nieves Lorenzo, Bartley John P. Volatile constituents from the leaves of *Chenopodium ambrosioides* J. *Essent Oil Res*, 1995, 7(2), 221~ 223
3 Boneva S. Gas chromatographic retention indices for C₆ alcohols on OV-101 and Carbowax 20M capillary columns *Chromatographia*, 1987, 23(1): 50~ 52
4 Bemejo J, Blanco C G, Diez M A *et al* The chromatographic behavior of cycloolefins on stationary phases of different polarity, Prediction of their retention indices and boiling points *Chromatographia*, 1987, 23(1): 33~ 37

STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE VOLATILE OIL FROM *CHENOPODIUM* *AMBROSIODES* L. GROWN IN HUBEI

Xiong Xiufang¹ Zhang Yinhua²

Gong Fujun³ Nan Peng³ Yuan Ping³ Wang Guoliang³

(1 Wuhan No. 1 Light Industry School Wuhan 430051)

(2 Institute of Hydrobiology, The Chinese Academy of Sciences Wuhan 430072)

(3 Wuhan Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences Wuhan 430074)

Abstract The chemical composition of the volatile oil from *Chenopodium ambrosioides* L. grown in Hubei was analysed by GC/MS/DS technique. Eighty components have been identified. The major components were menthol (31.33%), α -terpinene (13.21%), carvomenthenol (8.53%), p-cymene (8.34%), and 1,8-cineole (7.42%) etc. The total content of the 80 components is 99.112% of the volatile oil.

Key words Component analysis, *Chenopodium ambrosioides* L., Volatile oil