

# 不同方法提取的艾叶挥发油指纹图谱分析

曾虹燕

(湘潭大学生物技术研究所, 湖南湘潭 411105)

**摘要:** 采取超临界 CO<sub>2</sub>、微波和水蒸气蒸馏三种方法提取艾叶挥发油, 利用 GC-MS 分析了不同方法提取的艾叶挥发油指纹图谱。超临界 CO<sub>2</sub> 和微波萃取的艾叶挥发油的化学成分相似, 水蒸气蒸馏与前两种方法提取的挥发油的化学成分有些差异。超临界 CO<sub>2</sub> 萃取的艾叶挥发油更具天然性, 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法为提取艾叶挥发油的较理想方法; 微波辅助萃取也不失为一种可行的方法。

**关键词:** 艾; 挥发油; 超临界 CO<sub>2</sub>; 微波; GC-MS

**中图分类号:** Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2005)06-0587-04

## Fingerprint chromatogram of the volatile oils of the leaves from *Artemisia argyi* with different methods

ZENG Hong-yan

(The Biotechnology Research Institute, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** The volatile oils of the leaves from *Artemisia argyi* were obtained with supercritical CO<sub>2</sub>, microwave and stream distillation. Their GC-MS fingerprint chromatogram were analyzed. The compounds from the volatile oils extracted with supercritical CO<sub>2</sub> and microwave are resemble. The oil with stream distillation is different than the two formers. The volatile oil obtained with supercritical CO<sub>2</sub> is natural. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction is ideal for extracting the volatile oils, and microwave extraction is also viable.

**Key words:** *Artemisia argyi*; volatile oil; supercritical CO<sub>2</sub>; microwave; GC-MS

艾叶为菊科植物艾 (*Artemisia argyi* Levl. et Vant.) 的干燥叶。具有重要的药用价值。艾叶挥发油具有平喘、镇咳、祛痰和消炎等作用, 用于治疗支气管炎和空气消毒等 (江苏新医学院, 2002; 姚发业等, 2001; 潘炯光等, 1992)。对艾叶的化学成分虽已有一些研究, 但利用 GC-MS, 对临界 CO<sub>2</sub> 萃取和微波诱导萃取的艾叶挥发油成分的分析研究尚未见报道 (姚发业, 2001; 尹庚明等, 1999; 周峰等, 2000)。本文采用超临界 CO<sub>2</sub>、微波和水蒸气蒸馏的方法对艾叶进行挥发油的提取, 所得挥发油分别进行 GC-

MS 指纹图谱分析, 并对这三种方法提取的挥发油成分进行了对比。

### 1 实验材料与方法

#### 1.1 材料

艾叶干品购自湖南邵东廉桥。用刀切碎, 粉碎成粉末状 (50 目) 样品。CO<sub>2</sub> 为食品级。

#### 1.2 仪器与试剂

江苏南通华安超临界萃取有限公司 HA221-50-

收稿日期: 2004-12-07 修订日期: 2005-04-15

基金项目: 湖南省科技厅重点项目 (02SSY1001-11) [Supported by Department of Science and Technology of Hunan Province (02SSY1001-11)].

作者简介: 曾虹燕 (1963-), 女, 河南洛阳人, 博士, 教授, 主要从事植物资源和植物有效成分的分离提取工作, E-mail: <hyzeng@xtu.edu.cn>.

06 超临界萃取装置;美国 Hewlett-Packard 公司 HP6890/5973 型气-质-计算机联用机;瑞士 BUCH 公司 HD-205 型旋转薄膜蒸发器;所用试剂均为分析纯。

### 1.3 气相色谱条件

10 min;载气:He;柱前压 49 kPa;柱流量:6 石英毛细管柱 HP-5MS, 50 m×0.25 mm×0.25 μm;升温程序:80 °C 保持 5 min,以 4 °C/min 速度升至 260 °C,保持 10 min;进样量:1 μL;进样口温度:280 °C;分流比为 50:1。

### 1.4 质谱条件

离子源为 EI;电离电压:70 eV;离子源温度:270

°C;质谱范围:50-500 amu;质量范围:30-400 amu;扫描周期:1 s。

### 1.5 实验方法

1.5.1 水蒸气蒸馏法 将艾叶 170 g 装入挥发油提取器中,加水蒸馏 6 h,收集挥发油,称重,萃取率为 1.87%。

1.5.2 微波萃取法 将艾叶样品准确称量 40 g,装入烧瓶中,加入 100 mL 石油醚,在辐射时间 200 s,微波功率 720 w,溶剂用量 400 mL 的条件下进行微波萃取。用 40 mL 石油醚洗涤烧瓶的残渣,将滤液集中于锥形瓶中。经减压蒸馏回收石油醚,用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥样品,24 h 后称重,萃取率为 4.85%。

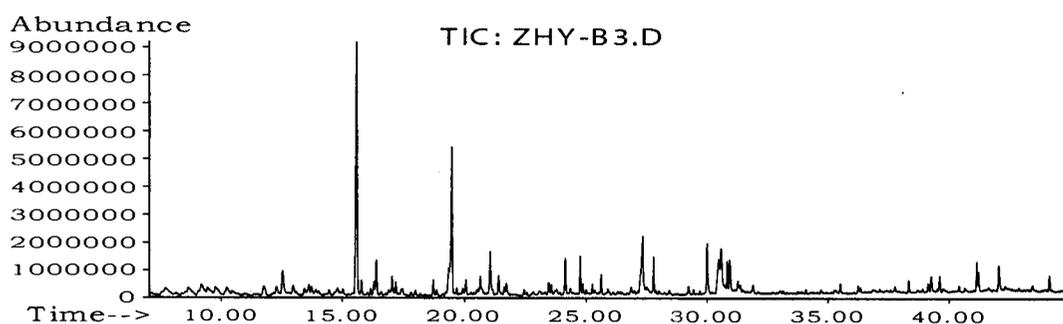


图 1 艾叶挥发油指纹图谱(微波)

Fig.1 The GC fingerprint chromatogram of the volatile oil of the leaves from *Artemisia argyi* (Microwave)

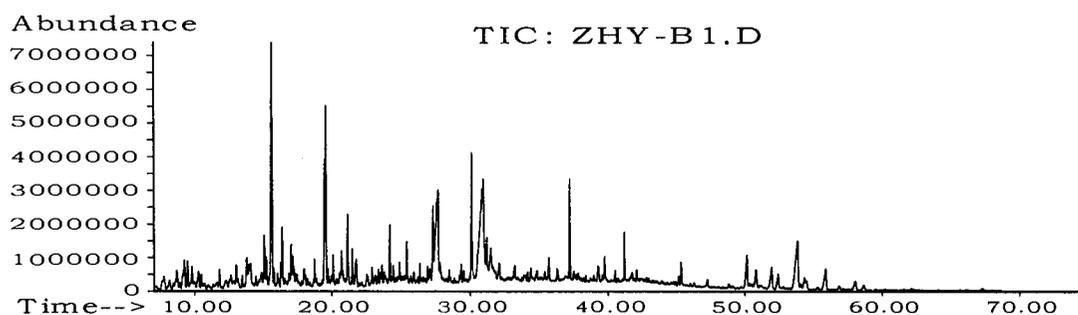


图 2 艾叶挥发油指纹图谱(超临界 CO<sub>2</sub>)

Fig.2 The GC fingerprint chromatogram of the volatile oil of the leaves from *Artemisia argyi* (SFE-CO<sub>2</sub>)

1.2.3 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法 准确称取艾叶 170 g,装入 1 L 的萃取罐内,超临界 CO<sub>2</sub> 萃取。萃取压力 16 MPa,萃取温度 31 °C,流量 20 kg/h;解析釜 I 压力 7~8 MPa,温度 60 °C;解析釜 II 压力 4~6 MPa,35 °C,萃取时间为 80 min,每 20 min 收集提取物称量,萃取率为 3.75%,储存于冰箱用 GC-MS 分析。

### 1.6 艾叶挥发油的测定

将三种方法所得的艾叶挥发油用乙酸乙酯溶解后分别进行 GC-MS 分析鉴定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结果

艾叶挥发油的含量及性状见表 1,成分分析结果见表 2;挥发油指纹图谱见图 1、2、3。

由表 1 知:超临界 CO<sub>2</sub> 萃取和水蒸气蒸馏提取艾叶挥发油在外观性状上优于微波萃取的,但微波萃取收率高,时间短,可能含有杂质。超临界萃取

CO<sub>2</sub> 收率较之传统水蒸气蒸馏萃取方法已经有很大的提高,品质也较好,适合萃取品质要求高的挥发油。同时不存在有机溶剂残留所带来的一系列问题。

2.2 讨论

(1)通过 GC-MS 分析,水蒸气蒸馏所得的艾叶挥发油共分离出 56 个峰,所得组分质谱图经计算机

检索并参照标准谱图和质谱的裂解规律,鉴定出 30 种成分,占其挥发油总相对含量的 78.79%(以峰面积计,下同);超临界萃取所得的艾叶挥发油共分离出 53 个峰,鉴定出 39 种成分,占其挥发油总相对含量的 78.91%;微波萃取所得的艾叶挥发油共分离出 48 个峰,鉴定出 30 种成分,占其挥发油总相对含

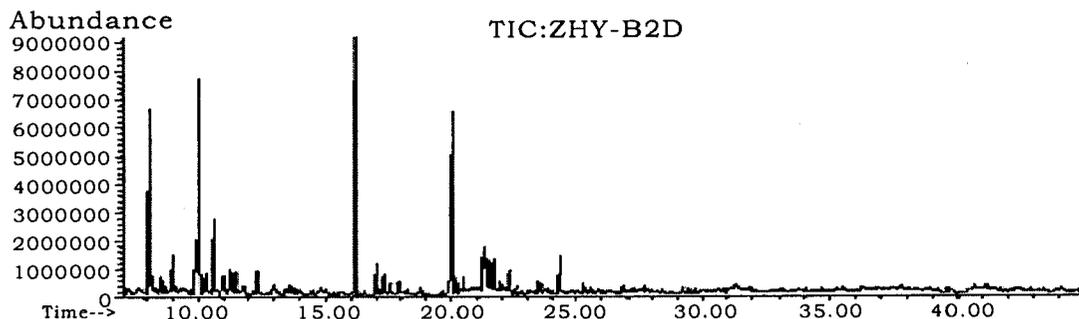


图 3 艾叶挥发油指纹图谱(水蒸气蒸馏)

Fig. 3 The GC fingerprint chromatogram of the volatile oil of the leaves from *Artemisia argyi* (steam distillation)

表 1 不同方法提取的艾叶挥发油理化性质及提取率

Table 1 Physics and chemistry and rate of extraction of the volatile oils in different methods

实验方法 Methods of experiment	挥发油外观性状 Appearance of volatile oil	时间 Time	萃取率(%) Rate of extraction
超临界 CO <sub>2</sub> Supercritical CO <sub>2</sub>	黄色 Yellow	80 min	3.75
微波 Microwave	黄褐色 Snuff color	200 s	4.85
水蒸气蒸馏 Steam distillation	淡蓝色 Thin blue	6 h	1.87

表 2 艾叶挥发油的化学成分

Table 2 The compounds of the volatile oils of the leaves from *Artemisia argyi*

序号 No.	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular mass	相对含量(%) Relative content		
				SFE	Micro	SD
1	2-甲基,1-戊烯-1-酮(1-Penten-1-one,2-methyl-)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	98	1.165	0.559	—
2	4-甲基苯酚(Phenol,4-methyl-)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108	—	1.018	—
3	1,2,3-三甲基苯(Benzene,1,2,3-trimethyl-)	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	2.894	0.446	—
4	3,5-二甲基,2-环己烯-1-酮(2-Cyclohexen-1-one,3,5-dimethyl)	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	124	0.663	1.082	1.537
5	7-甲基,3,4-辛二烯(3,4-Octadiene,7-methyl-)	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	124	0.811	0.760	0.146
6	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)苯(Benzene,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132	0.575	0.607	0.417
7	金刚烷(Adamantane)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	2.030	1.848	—
8	顺罗勒烯(cis-Ocimene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	—	—	1.196
9	莜烯(Camphene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.753	—	0.887
10	γ-松油烯(gamma-Terpinene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	—	—	1.961
11	十氢萘(Naphthalene,decahydro-)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138	1.140	1.113	—
12	1-甲亚环丙基-环戊醇(1-(Methylenecyclopropyl)-cyclopentanol)	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	—	—	1.035
13	4,6,6-三甲基,双环[3.1.1]庚-3-烯-2-酮 (Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one,4,6,6-trimethyl)	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.941	—	2.659
14	2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-酮 (2-Cyclohexen-1-one,2-methyl-5-(1-methylthenyl))	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	—	—	1.850
15	2-甲基-5-(1-甲基)苯酚(Phenol,2-methyl-5-(1-methylethyl)	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	—	3.652	0.829
16	樟脑(Camphor)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	1.377	1.975	1.472
17	1,3,4-三甲基-1-甲醛基-3-环己烯 (3-Cyclohexene-1-carboxaldehyde,1,3,4-trimethyl)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.730	—	—
18	顺香芹醇(trans-Carveol)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	—	—	2.538
19	内冰片(endo-Borneol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1.745	1.478	—

(续表 2)

序号 No.	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular mass	相对含量(%) Relative content		
				SFE	Micro	SD
20	1,8 桉树脑(1,8-Cineole)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	18.676	9.016	13.241
21	1- $\alpha$ -松油醇(1- $\alpha$ -Terpineol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1.132	—	4.655
22	水合冬青油烯(cis-Sabinene hydrate)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	—	—	0.612
23	橙花醇(Nerol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	—	—	1.055
24	2-甲氧基-4-(2-丙烯基)酚(Phenol,2-methoxy-4-(2-propenyl)-)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	164	0.852	—	1.598
25	顺菊烯醇(cis-Chrysanthenol)	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	166	1.566	—	—
26	1,2-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯(Benzene,1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)-)	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	178	1.466	—	—
27	双环己基,甲酮(Methanone,dicyclohexyl-)	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	194	0.843	—	—
28	6,10-二甲基-2-十一烷酮(2-Undecanone,6,10-dimethyl-)	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	198	0.909	1.123	—
29	顺石竹烯(cis-Caryophyllene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.071	0.868	—
30	反石竹烯(trans-Caryophyllene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	9.530	19.079	14.834
31	$\beta$ 萜澄茄烯(beta.-Cubebene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.307	1.284	2.307
32	$\alpha$ 葎草烯(alpha.-Humulene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.897	2.318	—
33	$\beta$ -芹子烯(beta.-Selinene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.051	0.692	8.217
34	(+)-香树烯((+)-Aromadendrene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	2.461	1.475	0.928
35	$\beta$ -法呢烯(beta.-Farnesene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.440	0.714	—
36	$\gamma$ -杜松烯(gamma.-Cadinene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	—	2.152	—
37	石竹烯醇-II(Caryophyllenol-II)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	1.000	10.528	8.944
38	艾蒿素(Vulgarolb)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	1.208	2.092	1.333
39	9-异丙烯基-7,7,8-三甲基-4-杂氧三环辛烷 (9-Isopropenyl-7,7,8-trimethyl-4-oxatricyclooctane)	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	220	1.860	—	—
40	橙花叔醇(Nerolidol)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	—	—	0.342
41	蓝桉醇(Globulol)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.509	3.519	3.408
42	十四酸(Tetradecanoic acid)	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	0.593	—	—
44	2-十二烷基乙醇(Ethanol,2-(dodecyloxy))	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	230	0.762	—	—
45	(E)-5-十八烯(5-Octadecene,(E)-)	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	252	0.658	—	0.172
46	十六酸(Hexadecanoic acid)	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	6.572	6.169	0.427
47	(Z)-9,17-十八二烯醛(9,17-Octadecadienal,(Z)-)	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	264	8.211	2.247	—
48	6,10,14-三甲基,2-十五烷酮(2-Pentadecanone,6,10,14-trimethyl)	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268	—	—	0.187
49	双(2-甲基丙基),1,2-苯二甲酸 (1,2-Benzenedicarboxylic acid,bis(2-methylpropyl))	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	1.774	—	—
50	二丁基-1,2-苯二甲酸(1,2-Benzenedicarboxylic acid,dibutyl)	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	2.066	—	—
51	新植二烯(Neophytadiene)	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	278	—	3.360	—
52	(Z,Z)-9,12-十八二烯酸(9,12-Octadecadienoic acid)	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	—	0.375	—
53	硬脂酸(Octadecanoic acid)	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	1.731	—	—
54	十六酸乙酯(Hexadecanoic acid,ethyl ester)	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	—	1.716	—
55	乙基亚油酸(Ethyl linoleate)	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308	—	1.640	—
56	10-脱甲基角鲨烯(10-Demethylsqualene)	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub>	396	1.076	—	—
已鉴定物占总挥发油的百分含量(%) Percentage of the identified compounds in total volatile oil				78.91	84.91	78.79

注: SFE:超临界 CO<sub>2</sub>; Micro:微波; SD:水蒸气蒸馏。 Note: SFE:supercritical CO<sub>2</sub>; Micr:microwave; SD:Steam distillation.

量的 84.91%。从表 2 可知,三种方法提取的挥发油中有 13 种相同成分,三种方法提取的挥发油共被鉴定出 56 种成分。

(2)艾叶挥发油的化学成分较复杂,不同提取方法所提取的挥发油化学成分也有差异。微波萃取与超临界萃取所得挥发油的化学成分有较大相似性,但其成分的相对含量差异较大,超临界萃取挥发油的主要化学成分为 1,8 桉树脑、反石竹烯、十六酸和 9,17-十八二烯醛,其中 1,8 桉树脑的相对含量大大高于后二者;微波萃取的为反石竹烯、1,8 桉树脑、石竹烯醇、十六酸和 9,12-十八二烯酸;水蒸气蒸馏

所得挥发油的化学成分与前两者有较大的差异,其主要化学成分为反石竹烯、1,8 桉树脑、石竹烯醇和  $\beta$ -芹子烯。艾叶的主要挥发性成分 1,8 桉树脑、樟脑在三种方法提取的挥发油中均有检出,但冰片在水蒸气蒸馏所得挥发油中未检出。

(3)由表 2 可知,有多种组分如:桉树脑、樟脑、石竹烯、冰片、 $\gamma$ -松油烯、 $\beta$ 萜澄茄烯、 $\alpha$ 葎草烯、蒎烯、棕榈酸、 $\beta$ -芹子烯、 $\beta$ 萜澄茄烯等十多种化合物与文献所报道的相同。在检出上述化合物的同时,本文还鉴定出如:艾蒿素、金刚烷、顺罗勒烯、顺香芹(下转第 606 页 Continue on page 606)

罗汉果植株由营养生长进入生殖生长,8月罗汉果开始进入旺盛挂果期,至9月达到生长量和挂果量最高点。

(2)罗汉果叶片中氮、磷、钾的含量均随着生长发育的进程而变化。至7月份,氮、磷、钾的含量达到最高后,开始缓慢下降,叶片中的氮含量在11月达到最低点,而叶片中磷和钾的含量在10月达到最低点后,复又升高。

(3)罗汉果植株的月生长总量及各级侧蔓的月生长量与叶片中的氮、磷、钾的含量成负相关。也就是说,植株的生长量愈大,叶片中的氮、磷、钾的含量愈低。

(4)根据罗汉果的生长发育规律和养分的需求规律,在罗汉果的施肥管理上,施肥的重点应放在5~9月植株生长最旺盛的时期。5月份以前以缓效性有机肥为主,配施以适量速效性氮素化肥,6~9月则根据植株的生长发育状况和其叶片的N、P、K养分浓度变化,施以适量的N、P、K肥料,以促进花芽的分化和果实的膨大,10月份以后,根据植株的长势和叶片的N、P、K养分浓度变化,适当补充N、P、K养分,防止早衰。

在本项目研究中得到黄翠珍同志的大力支持和

帮助,在此表示感谢。

#### 参考文献:

- 中国土壤学会农业化学专业委员会. 1984. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京:科学出版社.
- 全新华. 2003. 5亿元大市场:为何不种罗汉果? [N]. 桂林日报,9月10日,第7版.
- 华孟,段孟联,陆景陵. 1987. 土壤肥科学[M]. 北京:中国广播电视出版社.
- 李合生,孟庆伟,夏凯,等. 2002. 现代植物生理学[M]. 北京:高等教育出版社.
- 林泉,王秀琴,王润珍. 1981. 罗汉果叶组织培养的研究. 广西植物,1(1):18-24.
- 钟仕强,李海泉,揭振环. 1998. 罗汉果丰产栽培技术研究初报. 广西农业科学,12:28.
- 胡秉明,张全德. 1985. 农业试验统计分析方法[M]. 杭州:浙江科学技术出版社.
- 黄启禄,莫振如,陆善旦. 1994. 罗汉果栽培入门. 南宁:广西科学技术出版社.
- QI XX(漆小雪), Li F(李锋), Li GZ(李光照), et al. 2004. Study on the nutrition situation of soil and the output and quality of *Siraitia grosvenorii* (Swingle) C. Jeffrey fruits in the main productive areas(罗汉果产区土壤肥力状况与罗汉果产量和品质的关系). 广西科学,11(3):273-377.
- 彭克明,裴保义. 1980. 农业化学(总论)[M]. 北京:农业出版社.

(上接第590页 Continue from page 590)

醇、水合冬青油烯、香树烯、法呢烯、石竹烯醇、十氢萘、蓝桉醇、10-脱甲基角鲨烯等20多种文献中未曾报道过的成分。而在文献报道中含量较高的蒿酮、芳樟醇、水芹烯和侧柏醇则未检出。这些差异与艾叶的产地、气候、生长环境以及提取条件等有关(江苏新医学院,2002;姚发业等,2001;潘炯光等,1992;尹庚明等,1999)。此外,在艾叶挥发油中还含有少量的醛、酮、酚、烷烃及苯系物类化合物。

(4)首次利用超临界CO<sub>2</sub>萃取和微波辅助萃取艾叶挥发油,和水蒸气蒸馏提取艾叶挥发油在外观性状上优于微波萃取的;微波萃取的收率最高,超临界CO<sub>2</sub>萃取的次之,水蒸气蒸馏的最低(其三种方法提取的挥发油工艺的研究另发表)。

综上所述,超临界CO<sub>2</sub>萃取挥发油的品质较优越,超临界CO<sub>2</sub>萃取法为提取艾叶挥发油的理想方法,微波辅助萃取也不失为一种可行的方法。

#### 参考文献:

- 江苏新医学院. 2002. 中药大辞典(上册)[M]. 上海:上海科学技术出版社,559-562.
- Pan JG(潘炯光), Xu ZL(徐植灵), Ji L(吉力). 1992. Chemical constituents of volatile oils from *Artemisiae argyi* (艾叶挥发油的化学研究)[J]. *China J Chinese Materia Medica*(中国中药杂志),17(12):741-744.
- Yao FY(姚发业), Qiu Q(邱琴), Liu TL(刘延礼), et al. 2001. Chemical components of essential oils from folium *Artemisiae argyi* (艾叶挥发油的化学成分)[J]. *J Instrumental Analysis*(分析测试学报),20(3):42-45.
- Yin GM(尹庚明), Sun N(孙宁), Zhu JH(朱锦瞻), et al. 1999. Extraction of volatile components of *Artemisiae argri* and analysis by Gas Chromatography/Mass Spectrometry(艾叶挥发性成分的提取及其化学成分的气相色谱/质谱分析)[J]. *Chin J Anal Chem*(分析化学),27(1):55-58.
- Zhou F(周峰), Qin LP(秦路平), Liang JF(连佳芳). 2000. Constituents, bio-activity and plant resource from *Artemisia argri*(艾叶的化学成分、生物活性和植物资源)[J]. *J Pharm Practice*(药学实践杂志),18(2):96-98.