

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3142.2014.05.022

刘恩乾,张枝润,邓媛元,等. 雪菊挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 广西植物,2014,34(5):706-709

Liu EQ,Zhang ZR,Deng YY,et al. Chemical constituents of essential oil from *Dendranthema lijiangensis* by GC-MS[J]. *Guihaia*,2014,34(5):706-709

雪菊挥发性成分的 GC-MS 分析

刘恩乾¹, 张枝润¹, 邓媛元¹, 周琳¹, 和爱军², 李忠荣¹, 张骏¹, 邱明华^{1*}

(1. 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650201; 2. 丽江市三真生态产业发展有限公司, 云南 丽江 674100)

摘要: 采用微波提取及气相色谱-质谱(GC-MS)与计算机检索联用技术,对雪菊挥发油的化学组分进行分析和鉴定。从该挥发油中检测出 54 个峰,确定了其中的 43 个化合物,其含量占全油的 88.28%,主要成分为(1R)-右旋樟脑(3.68%)、大根香叶烯(4.63%)、二十烷(5.20%)、2-乙基-4-甲基咪唑(8.32%)、(2R-*cis*)-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢- $\alpha,\alpha,4,8$ -四甲基-2-萘甲醇(18.30%)、等。采用微波提取方法具有时间短、提取率高等优点;首次系统分析了雪菊中挥发油的组成和相对含量,为其质量评价和进一步开发利用提供理论依据。

关键词: 雪菊; 挥发油; 化学成分; 气相色谱-质谱(GC-MS)**中图分类号:** Q946.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2014)05-0706-04

Chemical constituents of essential oil from *Dendranthema lijiangensis* by GC-MS

LIU En-Qian¹, ZHANG Zhi-Run¹, DENG Yuan-Yuan¹, ZHOU Lin¹, HE Ai-Jun², LI Zhong-Rong¹, QIU Ming-Hua^{1*}(1. *State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, the Chinese Academy of Science, Kunming 650201, China*; 2. *Three Real Ecological Industry Development Co., Ltd., Lijiang 674100, China*)

Abstract: The chemical composition of essential oil from the flowers *Dendranthema lijiangensis* collected in Lijiang, which was obtained by microwave extraction and furtherly analyzed by GC-MS and database retrieval to determined its compositions. Totally 54 peaks were detected in GC and 43 compounds were identified, 88.28% of the total peak areas were identified. The main constituents of the essential oil were hydrocarbon and oxygen compounds; D-Camphor (3.86%), D-Germacrene (4.63%), Eicosane (5.20%), 2-ethyl-4-methyl-1H-Imidazole (8.32%), (2R-*cis*)-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro- $\alpha,\alpha,4a,8$ -tetramethyl-2-Naphthalenemethanol (18.30%). Compared to traditional extraction methods such as steam distillation and ultrasonic extraction, microwave extraction applied in our possesses many virtues, such as short periods, generates higher extraction rate and so on. Furthermore, systematic analysis was firstly conducted on the compositions and their relative contents of essential oils in *Dendranthema lijiangensis*, which would build foundation for further utilization of this species.

Key words: *Dendranthema lijiangensis*; essential oil; chemical constituents; GC-MS

菊科(Compositae)植物作为双子叶植物的一个大类,是进化较完全的种子植物之一,主产于温

带,在我国各地广泛分布(富象乾,1992)。该科植物约含 1 000 属,其中约 120 属有药用价值,已在民间

收稿日期: 2013-11-20 修回日期: 2013-12-21

基金项目: 中国科学院院地合作项目(XBXJ2011-012); 红云红河烟草合作项目(Y1235211Q1)。

作者简介: 刘恩乾(1986-),男,贵州织金县人,助理工程师,从事植物资源开发研究,(E-mail)441597882@qq.com。

*通讯作者: 邱明华,博士,研究员,博士生导师,从事天然有机化学和植物资源开发研究,(E-mail)mhchui@mail.kib.ac.cn。

广泛应用(殷彩霞等,1999)。菊属(*Dendranthema*)植物具有祛痰镇咳、清热解毒、镇静中枢神经、疏肝明目、平肝凉血等作用,多以代泡饮品的形式进行开发利用。该属植物的化学成分复杂多样,活性物质包含挥发油、胆碱、水苏碱、菊苷、维生素等(王炳章,1998)。挥发油是药理活性物质之一,包括芳香类、醇类、酚类、萜类、酮类、烯类和烷烃化合物。此外,因其气味特殊广泛用于香料、食品与化妆品等添加剂(田旭平等,2009)。

雪菊(*Dendranthema lijiangensis*)为菊科菊属植物,具有养生保健、平肝明目、清热解毒、增加钙质、调节生肌、降低胆固醇、补维生素的功效,用于抗病原体、抗辐射、抗衰老、降血压、减肥(茹克娅·胡加阿不都拉等,2011)。入药或茶饮,饮用方便,已在丽江地区广泛应用。但目前尚未有该种化学成分的相关报道,从食用的安全性、可靠性方面考虑,对雪菊的成分进行研究十分必要,因此,我们采用 GC-MS 技术对其挥发性成分进行研究,为今后的安全食用和开发利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器

雪菊于 2011 年采自云南丽江(由丽江三真生态产业发展有限公司提供),并由和爱军博士进行鉴定(图 1)。无水硫酸钠(AR),正己烷(AR),XH-300A 祥鹤电脑微波超声波组合合成/萃取仪,Presia 800M 分析天平,Heidoph 2 旋转蒸发仪,Agilent 5973N 气相色谱/四极杆质谱联用仪。

1.2 方法

1.2.1 挥发性成分的提取 称取干燥雪菊的头状花序 50 g,粉碎,过 2 号筛,精密称取 10 g 粉末于 250 mL 的三角瓶中,加入 100 mL 的正己烷,静置 20 min,用微波提取 10 min,提取条件(温度 40 °C、功率 600 W、时间 10 min、溶剂极性弱、溶剂量 ≥ 100)。过滤,减压回收正己烷至无液体滴下,干燥,称重。

1.2.2 挥发性成分分析的条件 色谱条件:Agilent 5973N 气相色谱/四极杆质谱联用仪。色谱柱为 HP-5MS 毛细石英柱(30 m \times 0.25 mm,0.25 μ m);载气为氦气,载气压力(恒压)53 kPa;恒定柱流量为 1 mL/min;分流比为 20:1;进样口温度 260 °C,接口温度 270 °C。升温程序:初始温度 50 °C,保持



图 1 雪菊样品

Fig. 1 Flower samples of *Dendranthema lijiangensis*

1 min,以 5 °C/min 的速率升至 200 °C,保留 5 min,再以 8 °C/min 的速率升至 270 °C,保持 5 min。

质谱条件:离子源为 EI;电离能 70 eV;离子源温度为 230 °C;四极杆温度为 150 °C;质量扫描范围为 35~550 amu;溶剂延迟时间为 2.5 min。通过 xcalibur 工作站的 NIST 98 图谱库进行检索,确认各化合物,按峰面积归一化法计算各成分的含量。

2 结果与分析

从雪菊中提取所得的黄绿色浸膏,具有特殊香气,提取率 7.907%。按上述 GC-MS 条件进行分析,得到该挥发油的总离子流图(图 2),经 NIST 98 数据库检索进行定性分析,并通过峰面积归一化法计算出其相对含量。

由总离子流图和表 1 可知,该挥发油中共检测出 54 个峰,确定了其中的 43 个化合物,其含量占全油的 88.28%。主要成分为(2*R*-*cis*)-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢- $\alpha,\alpha,4,8$ -四甲基-2-萘甲醇(18.30%)、2-乙基-4-甲基咪唑(8.32%)、二十烷(5.20%)、大根香叶烯(4.63%)、(1*R*)-右旋樟脑(3.68%)、2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-甲醛(2.54%)、2,7,7-三甲基-双环[3,1,1]庚-2-烯-6-酮(2.34%)、 β -松油醇(1.67%)、(E)-金合欢烯(1.48%)乙酸龙脑酯(1.35%)、石竹烯(1.26%)、龙脑(1.15%)等,其余的组分相对含量都较少。

可见雪菊挥发油的成分复杂多样,且相对含量差距很大(表 1)。

表 1 雪菊挥发油的主要化学成分

Table 1 Compositions of essential oils purified from *Dendranthema lijiangensis*

序号 No.	化合物 Compound	保留时间 Retention time (min)	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	相对含量 Relative content (%)	匹配度 Match degree
1	1,1,2,2-四氯乙烷 1,1,2,2-tetrachloro-Ethane	5.944	C ₂ H ₂ Cl ₄	168	0.40	97
2	α-蒎烯 1R-α-Pinene	6.475	C ₁₀ H ₁₆	136	0.50	94
3	β-松油醇 cis-β-Terpeneol	10.04	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.67	74
4	1S,3R,5S,6R-(-)-5-萜醇 (1S,3R,5S,6R)-(-)-5-Caranol	10.92	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.36	64
5	5-乙氧基-2-甲基吡啶 5-Ethoxy-2-methyl-pyridine	11.09	C ₈ H ₁₁ NO	137	0.62	46
6	2,4,6-三甲基-3-环己烯-1-甲醛 2,4,6-trimethyl-3-Cyclohexene-1-carboxaldehyde	11.43	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	304	0.31	93
7	2,7,7-三甲基-双环[3,1,1]庚-2-烯-6-酮 2,7,7-trimethyl-Bicyclo[3.1.1]hept-2-en-6-one	11.70	C ₁₀ H ₁₄ O	150	2.34	91
8	反-松香芹醇 trans-Pinocarveol	12.08	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.39	74
9	(1R)-右旋樟脑 D-Camphor	12.25	C ₁₀ H ₁₆ O	152	3.68	98
10	龙脑 Borneol	12.85	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.15	72
11	异龙脑 Isoborneol	13.88	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.34	64
12	(E)-2,3-环氧萜烷 (E)-2,3-Epoxy-carane	14.79	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.54	58
13	2-乙基-1,4-二甲基苯 2-ethyl-1,4-dimethyl-Benzene	15.51	C ₁₀ H ₁₄	134	0.56	50
14	乙酸龙脑酯 Bornyl acetate	16.19	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	1.35	98
15	2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-甲醛 2,6,6-trimethyl-1,3-Cyclohexadiene-1-carboxaldehyde	19.02	C ₁₀ H ₁₄ O	150	2.54	78
16	石竹烯 Caryophyllene	19.73	C ₁₅ H ₂₄	204	1.26	99
17	(E)-金合欢烯 (E)-Farnesene	20.59	C ₁₅ H ₂₄	204	1.48	72
18	大根香叶烯 D-Germacrene	21.27	C ₁₅ H ₂₄	204	4.63	98
19	反-β-罗勒烯 trans-Ocimene	21.52	C ₁₀ H ₁₆	136	0.88	64
20	1-甲基-1-乙烯基-2-(1-甲基乙烯基)-4-(1-甲基三乙烯基)-环己烷 1-methyl-1-ethenyl-2-(1-methylethenyl)-4-(1-methylethylidene)-Cyclohexane	21.65	C ₁₅ H ₂₄	204	0.31	72
21	β-倍半水芹烯 B-Sesquiphellandrene	22.26	C ₁₅ H ₂₄	204	1.84	97
22	3-氨基吡啶 3-Aminopyrazole	22.52	C ₃ H ₅ N ₃	83	1.09	53
23	反式-橙花叔醇 trans-Nerolidol	23.17	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.19	91
24	1-亚甲基-3-[1-甲基乙烯基]-环己烷 1-methylene-3-(1-methylethenyl)-Cyclohexane	23.72	C ₁₀ H ₁₆	136	0.38	42
25	(2R-cis)-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢-α,α,4a,8-四甲基-2-萘甲醇 (2R-cis)-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-,α,α,4a,8-tetramethyl-2-Naphthalenemethanol	24.81	C ₁₅ H ₂₆ O	222	18.30	99
26	长叶烯 Longifolene	25.44	C ₁₅ H ₂₄	204	1.40	89
27	顺-α-甜没药烯 cis-α-Bisabolene	25.62	C ₁₅ H ₂₄	204	0.45	47
28	1,2-环辛二烯 1,2-Cyclooctadiene	27.46	C ₈ H ₁₂	108	0.68	38
29	2-氨基-6-(3-氟苯基)-嘧啶-4(3H)-酮 2-amino-6-(3-fluorophenyl)-Pyrimidin-4(3H)-one	28.34	C ₁₀ H ₈ FN ₂ O	205	1.89	38
30	除虫菊醇 Pyrethrolone	29.40	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	162	3.70	32
31	2,3-去氢-1,8-桉叶素 2,3-Dehydro-1,8-cineole	29.84	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.92	43
32	反式-长叶松香芹醇 trans-Longipinocarveol	30.20	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.38	42
33	2,3-二甲基-1,2,3,4-四氢喹啉 1,2,3,4-Tetrahydro-2,3-dimethylquinoxaline	30.34	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	162	0.67	70
34	2-乙基-4-甲基咪唑 2-ethyl-4-methyl-1H-Imidazole	30.86	C ₆ H ₁₀ N ₂	110	8.32	46
35	6-(1-甲基乙基)-4,8a-二甲基-3,5,6,7,8,8a-六羟基-2(1H)萘酮 6-(1-methylethenyl)-4,8a-dimethyl-3,5,6,7,8,8a-hexahydro-2(1H)Naphthalenone	31.00	C ₁₅ H ₂₂ O	218	1.36	87
36	棕榈酸 Hexadecanoic acid	31.54	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.69	93
37	双[(2R,3S,4R,7S)-八氢-7,8,8-三甲基-4,7-亚甲基苯并呋喃-2-基]醚 4,7-Methanobenzofuran, 2,2'-oxybis[octahydro-7,8,8-trimethyl-, [2R[2α.(2R*,3aS*,4R*,7R*,7aS*),3a.α,4.α,7.α,7a.α.]]-	31.68	C ₂₄ H ₃₈ O ₃	374	1.39	43
38	5,5,8a-三甲基萘烷-1-酮 5,5,8a-Trimethyldecalin-1-one	32.47	C ₁₃ H ₂₂ O	194	4.79	40
39	环己基三氯硅烷 Trichlorocyclohexyl-Silane	33.29	C ₆ H ₁₁ Cl ₃ Si	218	0.41	38
40	十九烷 Nonadecane	43.10	C ₁₉ H ₄₀	269	3.65	94
41	二十烷 Eicosane	45.46	C ₂₀ H ₄₂	282	5.20	98
42	(Z)-13-二十二烯酰胺 (Z)-13-Docosenamamide	46.47	C ₂₂ H ₄₂ NO	338	0.33	78
43	十七烷 Heptadecane	48.27	C ₁₇ H ₃₆	240	3.94	97

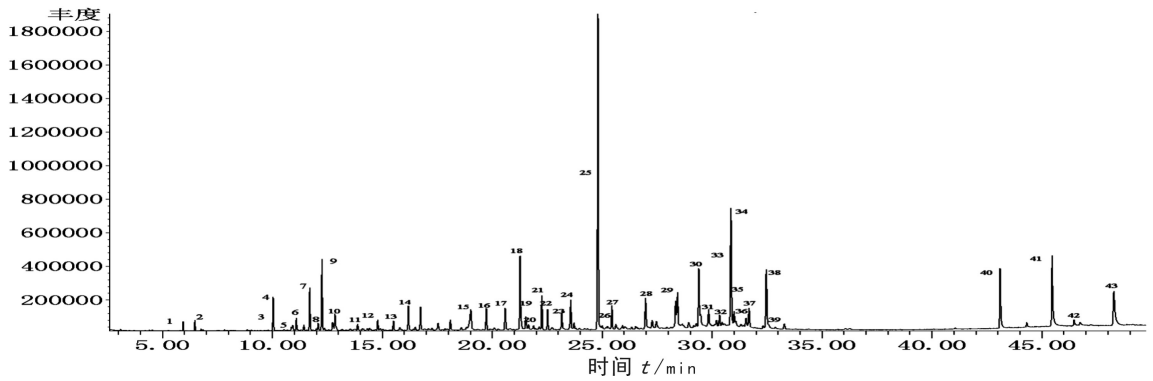


图 2 雪菊挥发油总离子色谱图

Fig. 2 GC-MS of *Dendranthema lijiangensis* essential oil

3 讨论

目前我国供药用的菊花根据产地分为杭菊、怀菊、亳菊、贡菊、济菊、祁菊、滁菊、川菊八大类,都各具特征,区别明显,主要为栽培品种。它们的挥发油成分主要是单萜、倍半萜、含氧衍生物和一些芳香类化合物(鲍忠定等,2003;周海梅等,2005;王莹等,2006;杨秀伟等,2007)。从表 1 看出,该雪菊中挥发油为多种类型化合物的混合物,其中以萜类化合物及其衍生物为主,占挥发油总量的 29.90%,这与其他药用菊花的化学成份基本相似,但其含量存在差异。该类活性化合物具有多种生物活性且相对含量均超过 1%,如龙脑(1.15%)具有开窍醒神,清热散毒,明目退翳的功效;(1R)-右旋樟脑(3.68%)有抗菌作用;石竹烯(1.26%)有平喘功效对老年慢性气管炎疗效显著,还可能与雪菊的平肝明目、清热解毒功效有关(万晓霞,1997);乙酸龙脑酯(1.35%)具有显著的抑制番泻叶所致小鼠腹泻、冰醋酸所致小鼠疼痛以及抑制离体家兔小肠平滑肌运动的作用(李晓光等,2001),可能与雪菊中调节生肌有关等。这说明丽江雪菊与其他菊花具有相近功效。

此外,该挥发油中含有脂肪族和芳香族化合物,其中含醇类化合物 7 种,占挥发油总量的 23.23%,而 (2R-cis)-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢-a,a,4,8-四甲基-2-萘甲酚含量最高,达 18.30%,是该挥发油中的主要成分,该成分在菊属相关文献报道中未见报道,可作为该种的特征性成分,用于植物的化学分类鉴定;酮类化合物 6 种,占挥发油总量的 17.76%;烷烃类化合物 8 种,占挥发油总量的 14.83%;烯类化合

物 9 种,占挥发油总量的 13.58%,还有 6 种含氮化合物,占挥发油总量的 12.92%。

4 结论

(1)本实验使用微波提取,与传统的水蒸气蒸馏和超声波提取相比,该法具有提取时间短、效率高及提取温度低等优点。

(2)本研究测定了雪菊的挥发油成分,为雪菊的进一步开发利用提供了基础的理论依据,相关挥发油的功能和药效作用有待深入研究。

参考文献:

- Bao ZD(鲍忠定),Qin ZR(秦志荣),Xu RN(许荣年),*et al.* 2003. Analysis on the chemical constituents of essential oil from *Chrysanthemum morifolium* by GC-MS(杭白菊挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用技术分析)[J]. *Food Sci*(食品科学),**24**(6):120-121
- Fu XQ(富象乾). 1992. *Plant Taxonomy*(植物分类学)[M]. Beijing(北京):China Agriculture Press(农业出版社):175-193
- HJABDL·Ru ky(茹克娅·胡加阿不都拉),HME·bSiytnsh(斯提提尼沙汗·吾满尔). 2011. Studies on medicinal function and clinical application of *Dendranthema*(雪菊花药用功能及临床应用体会)[J]. *Chin J Ethnomed Ethnophar*(中国民族民间医药),**19**:2
- Li XG(李晓光),Ye FQ(叶福强),Xu HH(徐鸿华),*et al.* 2001. Studies on pharmacological effects of Bornyl Acetate(乙酸龙脑酯药理作用的实验研究)[J]. *J Zhejiang Coll Trad Chin Med*(浙江中医学院学报),**25**(3):49-50
- Tian XP(田旭平),Gao L(高莉),Chang J(常洁). 2009. Gas chromatography mass spectral analysis of of pertroleum ether oil abstracted from *Juniperus Sabina*. L.(新疆圆柏石油醚提取物的 GC/MS 分析)[J]. *J Med & Pharm Chin Minor*(中国民族医药杂志),**3**(3):67-69
- Wang BZ(王炳章). 1998. Ornamental characteristics and health (下转第 607 页 Continue on page 607)