

江苏产菊花挥发油成分的 GC-MS 分析

孙玲*

(盐城卫生职业技术学院, 江苏 盐城 224005)

[摘要] 目的:分析江苏地产 2 种杭菊花栽培类型(红心大白菊、黄菊)挥发油的化学成分,为其质量评价提供科学依据。**方法:**采用水蒸气蒸馏法提取红心大白菊和黄菊挥发油,用 GC 毛细管色谱柱进行分析,归一化法测定其相对含量,GC-MS 法鉴定化学成分并进行比较。**结果:**从红心大白菊、黄菊挥发油中分别检出 217,167 个色谱峰,分别鉴定出 73,64 个化合物,分别占挥发油总量的 67.36%,62.75%。2 种杭菊花栽培类型挥发油中共有成分为 2-萜烯、顺式罗勒烯、松油烯、樟脑、冰片、反式石竹烯、姜烯、金合欢烯、石竹烯氧化物和桉脑;其中桉脑含量最高,分别占挥发油总量的 12.64%,10.87%,为 2 种栽培类型杭菊花挥发油中最具特征的成分;其次是反式石竹烯,分别占挥发油总量的 6.45%,4.38%。**结论:**杭菊花栽培类型不同,挥发油中化学成分在数量上和种类上都有明显区别,结果为江苏地产杭菊花栽培类型的确立提供了化学方面的佐证,亦为其质量评价提供了物质基础。

[关键词] 江苏地产菊花;栽培类型;挥发油;气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)19-0082-04

[doi] 10.11653/syfyj2013190082

Characterization of Chemical Components of Essential Oil from *Chrysanthemum morifolium* Cultivated in Jangsu Province

SUN Ling*

(Yancheng Health Vocational and Technical College, Yancheng 224005, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the chemical components of the essential oil extracted from two cultivars of *Chrysanthemum morifolium* (*C. morifolium* Ramat "Hongxinju" cv. nov. and *C. morifolium* Ramat "Huangju" cv nov.) cultivated in Jangsu province and provide scientific basis for their quality control. **Method:** The essential oil of the two cultivars of *C. morifolium* were extracted by water steam distillation and separated by GC capillary column chromatography. The components were quantitatively determined with normalization method, and identified by GC-MS. **Result:** From the *C. morifolium* Ramat "Hongxinju" cv. nov. and *C. morifolium* Ramat "Huangju" cv nov., 217 and 167 chromatographic peaks were detected, among them 73 and 64 components were identified, which were composed of 67.36% and 62.75% of the total essential oil, respectively. **Conclusion:** 2-carene, cis-ocimene, gamma. -terpinene, camphor, borneoll, trans (. beta.) -caryophyllene, zingiberene, farnesene, caryophyllene oxide and juniper camphor were identified in the essential oil of the two cultivars *C. morifolium* Ramat "Hongxinju" cv. nov. and *C. morifolium* Ramat "Huangju" cv nov.. Among them, the amounts of juniper camphor were the most which were composed of 12.64% and 10.87% of the total essential oil, respectively. Trans(. beta.) -caryophyllene is the second, which were composed of 6.45% and 4.38% of the total essential oil, respectively. There are marked differences in the compounds between the two samples. The results provide scientific basis for quality control of *Chrysanthemum morifolium* which are cultivated in Jangsu province.

[Key words] *Chrysanthemum morifolium* cultivated in Jangsu; cultivar; essential oil; GC-MS

[收稿日期] 20120315(017)

[基金项目] 国家科技支撑计划项目(20114105)

[通讯作者] * 孙玲, 讲师, 从事中药鉴定、中药分析的科研和教学研究, Tel:15961932682, E-mail:vivianlovesun@163.com

菊花系菊科植物菊的头状花序^[1],在我国药用的栽培历史悠久,为常用中药,具有散风清热、平肝明目等功效,用于风热感冒,头痛眩晕,目赤肿痛,眼目昏花^[2]。江苏省射阳县洋马菊花生产种植基地药用菊花杭菊历史久,种植面积大,在长期的栽培过程中,人工选择并保存了药用菊花的种质资源。按郭巧生教授鉴定和命名江苏药用菊花,根据花序大小,舌状花长短和颜色、管状花颜色,可分为红心菊(*C. morifolium* Ramat “Hongxinju” cv. nov.)、小白菊(*C. morifolium* Ramat “Xiaobaiju” cv. nov.)、大白菊(*C. morifolium* Ramat “Dabaiju” cv. nov.)、长瓣菊(*C. morifolium* Ramat “Changbanju” cv. nov.)^[3]。根据实地考察的结果,在长期的栽培应用过程中,红心菊的产量和分布最为广泛。另外,当地还有一种杭黄菊的栽培类型黄菊^[4]产量较大。已有文献对杭菊花挥发油成分分析有过一些报道,但江苏地产红心大白菊、黄菊挥发油成分分析比较未见报道。本实验报道红心大白菊、黄菊这2种杭菊花栽培类型的挥发油成分,为其质量全面评价提供科学依据。

1 材料

美国 Finnigan 公司 TRACE MS 气相色谱-质谱联用仪, DB-1MS 石英毛细管色谱柱(0.2 mm × 30 m, 0.25 μm)。

2种杭菊花栽培变种红心大白菊(1)、黄菊(2)样品于2011年11月购自江苏省射阳县洋马菊花生产种植基地,鲜花经工厂化杀青和热风气流脱水烘干,样品经盐城卫生学院宋建平教授鉴定为 *Chrysanthemum morifolium* Ramat.。

2 方法

2.1 挥发油的制备 分别称取样品1和样品2各250 g,加水3 500 L,按2010年版《中国药典》一部附录XD挥发油测定法提取挥发油, -18℃冷冻,备用。样品1挥发油常温下为淡黄色油状物,样品2挥发油常温下为淡黄绿色油状物。

2.2 挥发油的 GC-MS 联用分析

2.2.1 GC-MS 条件 DB-1MS 石英毛细管色谱柱(0.2 mm × 30 m, 0.25 μm),进样口温度280℃(3 min),程序升温(初始温度为60℃,以5℃·min⁻¹升温速率升至120℃,再以2℃·min⁻¹升温速率升至160℃,维持2 min,然后以2℃·min⁻¹升温速率升至240℃,保持10 min),载气为高纯氮气,流量0.8 mL·min⁻¹,进样量0.6 μL,分流比70:1。EI电离源70 eV,离子源温度200℃,加速电压200 eV,扫描范围 *m/z* 30~445。

2.2.2 挥发油化学成分分析 对总离子流图中各峰经质谱扫描后得到质谱图,通过 Xcalibur 工作站数据处理系统,按峰面积归一化法计算各化合物在挥发油中的百分含量。

3 结果和讨论

3.1 结果 应用 GC-MS 联用方法分析了样品1和2的挥发油化学物质组成,检出色谱峰数、鉴定化合物数及其占总色谱峰数的百分率、主要类型化学物质(单萜和倍半萜)组成等见表1。在鉴定的化合物中,相对含量在0.5%以上的化合物(只要1种栽培类型杭菊花挥发油中某化合物含量在0.5%以上,则两种杭菊花栽培变种挥发油中该化合物的相对含量皆给出)见表2,其他挥发性化学成分参见文献[5-9]。

表1 江苏产菊花2种栽培类型挥发油的化学物质组成

No.	检出色谱峰数	鉴定化合物数	鉴定化合物百分率/%	单萜类/%	倍半萜类/%	单萜 + 倍半萜/%	其他/%
1	217	73	67.36	13.67	51.61	65.28	2.08
2	167	64	62.75	15.72	42.34	58.06	4.69

表2 江苏产菊花挥发油中相对含量 >0.5% 的化合物

No.	化合物名称	样品相对含量/%	
		1	2
1	桉烯二环[3.1.0]己烷 sabinene bicyclo[3.1.0]hexane	0.67	-
2	桉烯 sabinene	-	0.86
3	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	0.93	-
4	6-庚烯-3-酮 6-hepten-3-one	-	1.02
5	1,6-辛二烯 1,6-octadiene	-	0.57

续表 2

No.	化合物名称	样品相对含量/%	
		1	2
6	1,6-二甲基-1,3,5-三烯 1,6-dimethylhepta-1,3,5-triene	1.02	-
7	1,3,5-三甲基苯 benzene, 1,3,5-trimethyl	0.56	-
8	2-萜烯 (+)-2-carene	4.12	1.23
9	1-甲基-2-枯烯 1-methyl-2-isopropylbenzene	-	0.58
10	1,8-桉叶素 1,8-cineole	-	0.87
11	顺式罗勒烯 cis-ocimene	0.97	0.89
12	3,5,5-三甲基-3-环己烯基-1-酮 3-cyclohexen-1-one,3,5,5-trimethyl	0.78	-
13	苯乙醛 benzene acetaldehyde	-	0.57
14	m-薄荷-1(7)烯 m-menth-1(7)-ene	0.53	-
15	松油烯 gamma.-terpinene	2.57	1.98
16	反烯烯水合物 trans sabinene hydrate	-	0.43
17	顺里哪醇 linalool oxide cis	-	0.26
18	α-异松油烯 alpha.-terpinolene	0.54	-
19	沉香醇 linalool	-	5.43
20	3,5,5-三甲基-2-环己-1-酮 2-cyclohexen-1-one, 3,5,5-trimethyl	0.68	-
21	菊油环酮 chrysanthenone	1.68	-
22	柠檬醛 isocyclo citral	1.49	-
23	反式松香芹醇 trans-pinocarveol	-	1.73
24	樟脑 camphor	0.12	0.89
25	桉酮 sabinaketone	-	1.62
26	2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-甲醛 1,3-cyclohexadiene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl	0.63	-
27	马鞭草烯醇 verbenol	0.58	-
28	松油酮 pinocarvone	-	0.81
29	(内向)龙脑 endo-borneol	1.72	-
30	冰片 borneoll	2.67	2.12
31	1-(1,2,3-三甲基-盐酸环戊醇乙酸酯-2-环戊醇)-乙酮 1-(1,2,3-trimethyl-cyclopent-2-enyl)-ethanone	-	0.62
32	3-环己烷-1-醇 3-cyclohexen-1-ol,	1.26	-
33	3-环氨基己糖苷酶-1-醇 3-cyclohexen-1-ol	-	0.89
34	烯化粘素 myrtenal	-	0.51
35	3-环己烯-1-甲醇 3-cyclohexene-1-methanol	0.63	-
36	1-异丙烯基-2-甲基苯 1-isopropenyl-2-methoxybenzene	0.77	-
37	菊油乙酸 chrysanthenyl acetate	-	2.96
38	枯醛 cuminic aldehyde	-	0.87
39	α-葑基乙酸 alpha.-fenchyl acetate	-	0.76
40	1,2-二氢-1,1,6-三甲基萘 naphthalene, 1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl	0.71	-
41	β-榄香烯 beta.-elemene	-	0.56
42	4-甲基-5-异丙基-8-氧化物 4-methyl-5-isopropyliden-8-oxo-no	0.69	-
43	反式石竹烯 trans(.beta.)-caryophyllene	6.45	4.38
44	a-佛手柑油烯 alpha.-bergamotene	-	1.53

续表 2

No.	化合物名称		样品相对含量/%	
			1	2
45	3,3-环氧亚甲基-6-甲基-6-(5'-甲基-2'-呋喃基)-2-庚酮 furyl)-2-heptanone	3,3-epoxymethano-6-methyl-6-(5'-methyl-2'-	-	0.88
46	反式金合欢烯 trans-. beta. -farnesene		2.37	-
47	十七烷 heptadecane		-	0.62
48	反式丁香烯 trans-caryophyllene		0.73	-
49	β -倍半水芹烯 beta. -sesquiphellandrene		-	5.04
50	α -佛手柑油烯 alpha. -bergamotene		-	1.65
51	姜烯 zingiberene		1.16	1.08
52	金合欢烯 farnesene		1.74	1.07
53	β -雪松烯 beta. -cedrene		1.82	-
54	β -倍半水芹烯 beta. -sesquiphellandrene		3.64	1.09
55	α -胡椒烯醇 alpha. -copaene-11-ol		1.68	-
56	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide		1.47	0.72
57	桉脑 junipercamphor		12.64	10.87
58	2-十五烷酮 2-pentadecanone		-	0.92
59	双环乙醚 dicyclo ether		-	0.61

3.2 讨论 由表 1 结果可知,红心菊和黄菊中检出的主要化学成分均为单萜和倍半萜类化合物,按两者之和计算,红心菊的含量(65.28%)略高于黄菊(58.06%);按两者含量倍数比较,红心菊和黄菊中倍半萜类化合物分别是单萜类化合物的 3.78 和 2.69 倍,均以倍半萜类化合物为主。从检出色谱峰数上来说,红心菊(217 个)也要高于黄菊(167 个),挥发性成分更为复杂。

红心菊和黄菊挥发油中共有成分为 2-萜烯、顺式罗勒烯、松油烯、樟脑、冰片、反式石竹烯、姜烯、金合欢烯、石竹烯氧化物和桉脑。相对含量最高的是桉脑,在红心菊和黄菊中的含量分别是 12.64%, 10.87%;其次是反式石竹烯,分别占挥发油总量的 6.45%, 4.38%。

桉脑具有祛痰作用^[10],现已能够进行人工合成^[11];反式石竹烯有较强的平喘活性,对豚鼠气管平滑肌有显著和松弛作用^[12];冰片具有抑制破骨细胞再吸收的作用^[10]。红心菊和黄菊的临床作用可能与这些化学成分有直接的关系。

挥发油中化学成分复杂,含量相对较少,红心菊和黄菊挥发油中皆以桉脑相对含量为最高,但其他成分有交叉也有区别,即使是同种成分,含量差别也较大(表 1,2)。栽培类型不同,化学成分是有差别的。本研究结果为杭菊栽培类型的确立提供了化学方面的佐证,为其质量全面评价提供科学依据。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北

京:中国医药科技出版社,2010:292.

- [2] 邵青松,郭巧生,李育川,等. 药用菊花种质资源形态变异的数量分析[J]. 中国中药杂志,2011,36(10):1261.
- [3] 何先元,郭巧生,徐文斌,等. 不同药用白菊花栽培品种头状花序性状分析[J]. 江苏农业科学,2007(3):173.
- [4] 何先元,郭巧生,徐文斌,等. 道地药材菊花形成的原因[J]. 中国中医药信息杂志,2005,12(10):54.
- [5] 顾瑶华,秦民坚. 我国药用菊花的化学及药理学研究新进展[J]. 中国野生植物资源,2004,23(6):7.
- [6] 杨秀伟,王莹,刘玉峰,等. 红心大白菊挥发油成分的 GC-MS 分析[J]. 中国中药杂志,2006,31(6):456.
- [7] 袁焱,陈超,鞠海,等. 不同产地野菊花挥发油化学成分比较研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2009,15(11):31.
- [8] 迈小敏,王宏洁,司南,等. 川芎、杭黄菊药材单提与合提挥发油成分的比较[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(5):92.
- [9] 田辉,张志,梁志艳,等. GC-MS 分析不同产地六棱菊挥发油的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(13):85.
- [10] 郭巧生,王亚君,杨秀伟,等. 杭菊花挥发性成分的特征分析[J]. 中国中药杂志,2008,33(6):624.
- [11] Chetty G L, Zalkow V B, Zalow Leon H. The synthesis and absolute configuration of juniper camphor and selin-11-en-4 α -ol[J]. Tetrahedron Lett,1968,9(28):3223.
- [12] 陈旭冰,全诚,陈光勇,等. B-石竹烯的研究进展[J]. 山东化工,2011,40(7):34.

[责任编辑 邹晓翠]