

DOI:CNKI:11-3495/R. 20110303. 1346. 002

## SPME-GC-MS 分析鱼眼草花、茎叶挥发油成分

陈青<sup>1</sup>, 张前军<sup>1</sup>, 朱少晖<sup>1</sup>, 周拓<sup>1</sup>, 李祝<sup>2</sup>

(1. 贵州大学化学与化工学院化学系, 贵阳 550025;

2. 贵州大学生命科学学院真菌资源研究所, 贵阳 550025)

**[摘要]** 目的:对贵州产鱼眼草植物花、茎叶挥发油成分进行研究。方法:采用固相微萃取技术提取挥发油成分,用气相色谱-质谱联用技术对挥发油进行分析测定。结果:从鱼眼草花挥发油中共鉴定出 34 个化学成分,其中含量较高的组分分别为:大香叶烯-D(35.71%)、 $\beta$ -蒎烯(15.35%)、 $\beta$ -顺式罗勒烯(10.95%)、2,4-二异丙基-1-甲基-乙烯基环己烷(6.64%)、 $\gamma$ -榄香烯(3.90%)等。从鱼眼草茎叶挥发油中共鉴定出 27 个化学成分,其中含量较高的组分分别为邻苯二甲酸二异丁酯(28.25%)、 $\alpha$ -红没药醇(9.18%)、 $\beta$ -蒎烯(8.44%)和邻苯二甲酸正丁异辛酯(6.90%)等。结论: $\beta$ -蒎烯在鱼眼草不同部位挥发油中含量都较高。

**[关键词]** 鱼眼草;挥发油;化学成分;固相微萃取;气-质联用色谱

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)08-0092-04

## Analysis Volatile Components from Flowers, Stem and Leaves of *Dichrocephala integrifolia* by GC-MS with Solid-Phase Microextraction

CHEN Qing<sup>1</sup>, ZHANG Qian-jun<sup>1</sup>, ZHU Shao-hui<sup>1</sup>, ZHOU Tuo<sup>1</sup>, LI Zhu<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering,  
Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Institute of Fungus Resource, Life Science College, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**[Abstract]** **Objective:** The chemical composition of essential oils isolated from the leaves, stem and flowers of *Dichrocephala integrifolia* were investigated. **Method:** The essential oils of *D. integrifolia* were extracted by solid-phase microextraction (SPME), then separated and analysed by gaschromatography-mass-spectrometry (GC-MS). **Result:** Thirty four components were identified in the oils of flowers with germacrene-D (35.71%),  $\beta$ -pinene (15.35%),  $\beta$ -cis-ocimene (10.95%), 2, 4-diisopropenyl-1-methyl-1-vinylcyclohexan (6.64%),  $\gamma$ -elemene (3.90%). Phthalic-acid, diisobutyl ester (28.25%),  $\alpha$ -bisabolol (9.18%),  $\beta$ -pinene (8.44%) and phthalic acid, butyl octyl ester (6.90%) were found to be predominant constituents in the oils of stem and leaves. **Conclusion:**  $\beta$ -Selinene was the major constituent of both the oils studied (15.35% and 8.44%, respectively).

**[Key words]** *Dichrocephala integrifolia*; essential oils; chemical constituents; SPME; GC-MS

菊科(Compositae)鱼眼草 *Dichrocephala* 属植物 草 *D. integrifolia* (L. F.) O. Kuntze、小鱼眼草 *D. benthamii* C. B. Clark 和 菊叶鱼眼草 *D.*

**[收稿日期]** 20101221(005)

**[基金项目]** 贵州大学引进人才科研项目(贵大人基合字(2008)013号);贵州省科学技术基金(黔科合 J[2010]2065)

**[第一作者]** 陈青,博士,副教授,研究方向:天然产物化学,Tel:0851-8292313,E-mail:cchen\_qing@sina.com

**[网络出版时间]** 2011-03-03 13:46

*chrysanthemifolia* DC。贵州有2种:鱼眼草和小鱼眼草<sup>[1]</sup>。鱼眼草全草入药,性味苦寒,具有清热解毒,利湿,祛翳,民间用于治疗疟疾、痢疾、腹泻、肝炎、妇女白带、目翳、口疮和疮疡等疾病<sup>[2]</sup>。有文献报道采用水蒸气蒸馏法提取小鱼眼草挥发油,挥发油主要成分为 $\alpha,\alpha,4$ -三甲基-环己-3-烯-1-甲醇、苯甲醛及 $\alpha$ -杜松醇;小鱼眼草挥发油1:1浓度对大肠杆菌,绿脓杆菌,金黄色葡萄球菌,枯草杆菌的抑菌圈直径分别达30, 30, 29, 33 mm,表现出较强的抑菌作用<sup>[3]</sup>。 $\beta$ -蒎烯和柠檬烯是菊叶鱼眼草挥发油的主要成分<sup>[4]</sup>。有关鱼眼草挥发油成分的研究尚未见报道。

贵州省鱼眼草植物资源丰富,是各地区民间广泛应用的药用植物。但该植物的应用主要作为民间验方,缺乏现代药理学研究基础。在前期工作中发现,鱼眼草花和茎叶化学预实验有较大差异,为阐明该植物药的有效成分及相关药理活性,本文采用固相微萃取技术分别提取这2种不同部位挥发油,并运用GC-MS联用技术对挥发油化学成分进行分析测定。固相微萃取(SPME)技术是一种新型的无溶剂样品预处理技术,该技术集采样、萃取、浓缩于一体,大大提高了对挥发性化学成分的检测能力<sup>[5-6]</sup>,鉴于此,本文采用该技术提取挥发油,并将检测结果与文献进行了对比,为进一步开发和综合利用鱼眼草植物资源奠定理论基础。

## 1 仪器与材料

岛津GCMS-QP2010气相色谱质谱联用仪(日本岛津公司)。手动固相微萃取(SPME)装置(美国Supelco公司),萃取纤维头为65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB。

新鲜鱼眼草2007年5月采自贵州省贵阳市,经贵阳中医学院陈德媛教授鉴定为鱼眼草属鱼眼草*D. integrifolia* (L. F.) O. Kuntze的全草,标本存于贵州大学化学化工学院化学系。

## 2 样品制备

先将固相微萃取头在气相色谱的进样口于250  $^{\circ}\text{C}$ ,老化30 min,分别取适量新鲜的鱼眼草花和茎叶,剪碎后置于15 mL样品瓶中,加盖封口,插入装有65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB纤维头的手动进样器,磁力搅拌速度1 100  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,60  $^{\circ}\text{C}$ 下顶空萃取保持30 min,然后将萃取头抽出插入气质联用仪,于250  $^{\circ}\text{C}$ 解吸1.5 min,进行GC-MS测定。

## 3 GC-MS分析条件

气相色谱条件:OV-1701 (0.25  $\mu\text{m}$   $\times$

0.33 mm  $\times$  30 m)弹性石英毛细管柱;进样口温度260  $^{\circ}\text{C}$ ;柱流量0.5  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;载气:高纯氮气;进样方式不分流;柱温初温50,恒温1 min,以10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至260  $^{\circ}\text{C}$ ,保持20 min。

质谱条件:EI源;电离电压70 eV;离子源温度200  $^{\circ}\text{C}$ ;界面温度280  $^{\circ}\text{C}$ ;扫描范围 $m/z$  10~450。谱图检索:采用NIST147和NIST27标准质谱图谱库进行检索。

## 4 分析结果

按上述试验条件,分别对植物样本进行GC-MS分析。通过检索NIST147和NIST27标准质谱图,鉴定化学成分结构。从鱼眼草花挥发油中共鉴定出34个化合物,从鱼眼草茎叶挥发油中共鉴定出27个化合物,其峰面积相对质量分数占挥发油总量的89.07%,86.69%。通过峰面积归一化法确定各成分的相对百分含量,结果见表1,2。

## 5 结论

从鱼眼草花挥发油中共鉴定出34个化学成分,其中含量较高的组分分别为大香叶烯-D(35.71%)、 $\beta$ -蒎烯(15.35%)、 $\beta$ -顺式罗勒烯(10.95%)、2,4-二异丙基-1-甲基-乙烯基环己烷(6.64%)、 $\gamma$ -榄香烯(3.90%)等。从鱼眼草茎叶挥发油中共鉴定出27个化学成分,其中含量较高的组分分别为二甲酸二异丁酯(28.25%)、 $\alpha$ -红没药醇(9.18%)、 $\beta$ -蒎烯(8.44%)和邻苯二甲酸正丁酯(6.90%)等。2种挥发油化学成分的主要类型为萜类(单萜及倍半萜)、醛酮类、酯类、脂肪类、醇类等。 $\beta$ -蒎烯在两种部位挥发油中含量都较高,此外,2种部位挥发油中都含有 $\alpha$ -蒎烯, $\beta$ -顺式罗勒烯,香橙烯,大香叶烯乙, $\alpha$ -瑟林,叶绿醇成分,但含量各异,所以鱼眼草花和茎叶的化学成分有相似之处,也有一定差异。

与前人研究的小鱼眼草挥发油相对照,二者所含的主要成分各不相同。小鱼眼草挥发油的主要成分 $\alpha,\alpha,4$ -三甲基-环己-3-烯-1-甲醇、苯甲醛、杜松醇、苯乙烯醇等在鱼眼草样品中均未检出;菊叶鱼眼草及鱼眼草挥发油中 $\beta$ -蒎烯含量都较高,含量有所差别;菊叶鱼眼草挥发油中另一主要成分柠檬烯在鱼眼草样品中未发现。不同品种的鱼眼草属植物由于产地、前处理过程以及仪器设备检测的灵敏度差异等因素的影响,挥发油中化学成分和含量不同,其药理作用及药效也可能有所不同。

表 1 鱼眼草花挥发油的化学成分

No.	$t_{R, \text{min}}$	名称	分子式	相对分子质量	百分比
1	6.19	7-甲基-1-辛烯	$C_9H_{18}$	126	0.27
2	7.20	1-壬烯	$C_9H_{18}$	126	0.24
3	8.29	$\alpha$ -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	136	1.03
4	8.67	蒎烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.46
5	9.39	$\beta$ -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	136	15.35
6	10.67	( <i>R</i> )-1-甲基-5-(1-甲基乙烯基)环己烯	$C_{10}H_{16}$	136	1.53
7	10.90	6,6-二甲基-2-亚甲基-二环[3.1.1]庚烷	$C_{10}H_{16}$	136	1.55
8	11.13	$\beta$ -顺式罗勒烯	$C_{10}H_{16}$	136	10.95
9	15.87	乙酸龙脑酯	$C_{12}H_{20}O_2$	196	1.03
10	16.13	6,6-二甲基-2-亚甲基-二环[3.1.1]庚-3-醇乙酸酯	$C_{12}H_{18}O_2$	194	0.1
11	16.58	1,3,4,5,6,7-六氢-2,5,5-三甲基-2H-2,4 $\alpha$ 桥亚乙基萘	$C_{15}H_{24}$	204	0.4
12	16.78	3-丙烯-1-异丙基-4-甲基-4-乙烯基-1-环己烯	$C_{15}H_{24}$	204	2.79
13	16.91	1,1,4a-三甲基-5,6-二亚甲基十氢萘	$C_{15}H_{24}$	204	0.48
14	17.17	1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)环己烷-1-醇	$C_{10}H_{18}O$	154	0.46
15	17.33	$\beta$ -丁香三环烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.23
16	17.46	衣兰烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.22
17	17.54	6,6-二甲基-2-亚甲基-二环[3.1.1]庚基乙酸甲酯	$C_{12}H_{20}O_2$	196	0.20
18	17.61	$\beta$ -榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.40
19	17.73	1-甲基-1-乙烯基-2,4-二丙烯-环己烷	$C_{15}H_{24}$	204	6.64
20	18.41	大香叶烯乙	$C_{15}H_{24}$	204	0.74
21	18.72	$\beta$ -法尼烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.96
22	18.79	$\alpha$ -石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	3.13
23	19.23	大香叶烯 D	$C_{15}H_{24}$	204	35.71
24	19.43	(+)-香橙烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.93
25	19.54	$\alpha$ -法尼烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.12
26	19.62	$\alpha$ -瑟林	$C_{15}H_{24}$	204	1.34
27	19.81	$\alpha$ -人参烯	$C_{15}H_{24}$	204	2.26
28	20.42	$\gamma$ -榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	3.90
29	20.74	大香叶烯 D-4-醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.38
30	20.91	十七烷	$C_{17}H_{36}$	240	0.27
31	22.72	5-异亚丙基-6-甲基癸-3,6,9-三烯-2-酮	$C_{16}H_{34}$	226	0.15
32	23.15	叶绿醇	$C_{20}H_{40}O$	296	0.59
33	25.89	二十二酰胺	$C_{22}H_{45}NO$	339	2.88
34	26.36	兰桉醇	$C_{19}H_{41}N$	283	0.30

鱼眼草挥发油中的主要成分  $\beta$ -蒎烯是一种天然精油,具有抗炎作用<sup>[7]</sup>,是合成樟脑、合成香料、合成树脂、医药中间体和其他有机合成工业的重要原

料,具有较大开发利用价值。另一主要成分大根香叶烯-D 具有抗菌活性,是广泛用于香料、食品工业和药物合成的重要中间体<sup>[8-9]</sup>。

表2 鱼眼草茎叶挥发油的化学成分

No.	$t_{R}/\text{min}$	名称	分子式	相对分子质量	百分比
1	8.31	$\alpha$ -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.43
2	9.40	$\beta$ -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	136	8.44
3	10.68	5-异丙烯基-1,3,3-二甲基-1-环戊烯	$C_{10}H_{16}$	136	1.09
4	10.91	1,7,7-三甲基-6-乙炔基-2,3-二氮杂二环[2.2.1]七-2-烯	$C_{10}H_{16}N_2$	164	0.35
5	11.13	2,6-二甲基-1,5,7-辛三烯	$C_{10}H_{16}$	136	1.84
6	12.35	正壬醛	$C_9H_{18}O$	142	0.46
7	14.37	正癸醛	$C_{10}H_{20}O$	156	0.64
8	16.77	异松油烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.25
9	17.73	1-甲基-1-乙炔基-2,4-二丙烯-环己烷	$C_{15}H_{24}$	204	0.80
10	18.22	香橙烯	$C_{15}H_{24}$	204	5.18
11	18.67	反式香叶基丙酮	$C_{15}H_{22}O$	194	1.10
12	18.78	异侧柏醇	$C_{15}H_{24}$	204	0.89
13	19.22	大香叶烯 D	$C_{15}H_{24}$	204	3.95
14	20.41	$\alpha$ -胆甾-2-酮甾	$C_{10}H_{18}O$	154	0.83
15	20.88	2,6,10-三甲基十五烷	$C_{18}H_{38}$	254	0.26
16	20.93	邻苯二甲酸二乙酯	$C_{12}H_{14}O_4$	222	0.58
17	21.18	雪松醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.51
18	22.27	$\alpha$ -红没药醇	$C_{15}H_{26}O$	222	9.18
19	23.68	二十烷	$C_{20}H_{42}$	282	1.02
20	23.81	2-己基-1-辛醇	$C_{15}H_{24}$	204	0.80
21	23.95	9,10-二溴十五烷	$C_{25}H_{50}Br_2$	508	1.59
22	24.27	[2-甲基-1,2-(4-甲基-3-戊烯基)环丙基]甲醇	$C_{11}H_{20}O$	168	2.72
23	24.69	邻苯二甲酸正丁异辛酯	$C_{20}H_{30}O_4$	334	6.90
24	24.83	14Z-13-甲基-14-二十九碳烯	$C_{30}H_{60}$	420	1.25
25	25.88	邻苯二甲酸二异丁酯	$C_{16}H_{22}O_4$	278	28.25
26	27.69	$\alpha$ -悉林	$C_{15}H_{24}$	204	5.07
27	29.82	2-甲基-3Z,13Z-十八碳二烯醇	$C_{19}H_{36}O$	280	2.21

## [参考文献]

- [1] 《贵州植物志》编辑委员会. 贵州植物志. 第9卷[M]. 重庆: 四川民族出版社, 1989:36.
- [2] 贵州省中医研究所. 贵州中草药名录[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1988:602.
- [3] 何筹, 国兴明, 伍祥龙. 小鱼眼草挥发油化学成分及抑菌活性研究[J]. 贵州大学学报: 自然科学版, 2007, 25(5): 547.
- [4] 吴润凤, 尹复元, 蔡峰. 菊叶鱼眼草的挥发油成份研究[J]. 云南中医学院学报, 1993, 16(1): 27.
- [5] 戚军超, 周海梅. 固相微萃取-气质联用技术在天然产物挥发性成分分析中的应用[J]. 信阳师范学院学

报: 自然科学版, 2005, 18(4): 471.

- [6] 赵钰玲, 戚欢阳, 李菊白, 等. 固相微萃取法结合 GC-MS 分析八角茴香中挥发性化合物 [J]. 分析测试技术与仪器, 2006, 12(1): 21.
- [7] 纳智. 小叶臭黄皮叶挥发油化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 2006, 26(1): 193.
- [8] 黄甫, 宋文东, 贾振宇. 红树植物秋茄树叶挥发油化学组成特点的气相色谱/质谱分析 [J]. 热带海洋学报, 2005, 24(4): 81.
- [9] 张劲松, 李博, 陈永宽, 等. 加拿大一枝黄花挥发油成分及其抗菌活性 [J]. 复旦学报: 自然科学版, 2006, 45(3): 412.

[责任编辑 邹晓翠]