

Volatile Oil Chemical Constituents Analysis of the *Kunlun chrysanthemum* in Xinjiang

Xiaofeng Gu¹, Yinping Li^{1*}, Zhenzhen Meng¹, Shuai Huang¹, Yonggui Qiang¹,
Qing He², Zhufeng Geng³

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumchi Xinjiang

²School of Chemical Engineering and Eechnology, Tianjin University, Tianjin

³Analytic and Testing Center, College of Chemistry Beijing Normal University, Beijing

Email: *xinjiang20041021@163.com

Received: Jul. 2nd, 2019; accepted: Jul. 16th, 2019; published: Jul. 23th, 2019

Abstract

Volatile oils of *Kunlun chrysanthemum* from Xinjiang were extracted by steam distillation. Using GC-MS, chemical constituents were separated and determined and their relative quantities were calculated with chromatographic peak area normalization method. The chromatographic separation of 64 components identified 51 components, accounting for 92.83% of the total content, with the highest content of ocimene, at 53.09%.

Keywords

Kunlun chrysanthemum, Essential Oil, Chemical Composition, GC-MS

新疆昆仑雪菊挥发油中的化学成分分析

谷晓凤¹, 李茵萍^{1*}, 孟真真¹, 黄 帅¹, 强永贵¹, 何 清², 耿珠峰³

¹新疆师范大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐

²天津大学化工技术学院, 天津

³北京师范大学分析测试中心, 北京

Email: *xinjiang20041021@163.com

收稿日期: 2019年7月2日; 录用日期: 2019年7月16日; 发布日期: 2019年7月23日

*通讯作者。

文章引用: 谷晓凤, 李茵萍, 孟真真, 黄帅, 强永贵, 何清, 耿珠峰. 新疆昆仑雪菊挥发油中的化学成分分析[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(4): 317-323. DOI: 10.12677/hjct.2019.94045

摘要

利用水蒸气蒸馏法从新疆昆仑雪菊中提取挥发油，运用气相色谱-质谱技术，对其化学成分进行分离和鉴定，用色谱峰面积归一化法计算各组分的相对含量。色谱分离了64个组分，鉴定了其中51个组分，占总含量的92.83%，其中含量最高的罗勒烯，为53.09%。

关键词

雪菊，挥发油，化学成分，气相色谱-质谱法

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

昆仑雪菊，又名血菊、高山寒菊、金鸡菊，为菊科金鸡菊属一年生草本植物两色金鸡菊 *Coreopsis tinctoria Nutt* 的干燥花蕾[1] [2] [3]。Gaspar Luis 报道雪菊中的脂肪酸和萜类化合物具有抗菌和抗氧化作用[4]，HyunYoung K 研究了雪菊花中乙醇提取物具有抗氧化活性[5] [6]，Dias T 等研究了雪菊花中黄酮类化合物具有抗高血糖症[7]、改善胰腺功能的作用[8]、扩张血管的功效[9]。

经前人研究发现，昆仑雪菊抗氧化活性显著[10]，对昆仑雪菊的化学成分研究相对有限。植物挥发油中含有广泛生物活性的一类重要成分，多具有祛痰、止咳、抗菌消炎、抗肿瘤等作用[11] [12]。本研究利用挥发油提取工艺结合气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术[13]对昆仑雪菊中挥发油的组分进行了较为全面的定性定量分析，在前人研究的基础上进一步确定其化学成分[14]，为其生物活性及其综合开发利用提供科学依据。

2. 材料与方法

2.1. 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪(Thermoquest 公司，Trace 2000GC/2000MS)；质谱检索 NIST 谱库，雪菊于 2012 年 10 月购自新疆达坂城雪菊生产基地。正己烷、无水硫酸钠等均为分析纯。

2.2. 挥发油的提取

雪菊的干花 200 g 粉碎后，用挥发油提取器进行提取，提取时间 8 h，油水经正己烷萃取，无水硫酸钠干燥，挥干正己烷后得到浅黄色挥发油 1.5 g，得油率为 0.75%。

2.3. GC-MS 分析条件

气相色谱条件：DB-5MS 玻璃毛细管柱($0.25\text{ mm} \times 30\text{ m}$)。载气为高纯氮气，流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，汽化室温度 250°C 。程序升温起始温度为 50°C ，保持 3 min，以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率升至 290°C ，保持 15 min。进样量 $10\text{ }\mu\text{L}$ 。质谱条件：电离方式 EI，电子能量 70 ev，离子源温度 200°C ， $33\sim682\text{ m/z}$ 。

3. 结果与分析

通过 GC-MS 联用技术按上述条件对雪菊挥发油化学成分进行分析，气相色谱结果见图 1，所得 MS 图经计算机质谱数据库检索，共分离鉴定出 51 个化合物，结果见表 1，采用峰面积归一化法，求得各化学成分在挥发油中的相对百分含量。按 2.3 节气 - 质条件进行检测，得到雪菊挥发油化学成分的总离子流图(图 1)。经过系统图库检索、人工谱图解析，从基峰、相对丰度等方面进行了比较，鉴定出 51 个化合物，用面积归一法测得各组分含量(表 1)。从雪菊花挥发油中共鉴定出 51 个组分，占总含量的 92.83%，其中含量最多的是罗勒烯(53.09%)，其次是柠檬烯(6.31%)、反式长松香芹醇(4.31%)、4-(1-甲乙基)-1-环己烯基醛(3.89%)、1,2,3,3a,4,5,6,7-八氢-1,4-二甲基-7-(1-甲乙基)薁(2.96%)、2-甲基-5-(1-甲基乙基)-2-环己烯-2-醇(2.66%)、1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)苯(2.22%)、2,3,5,9-四甲基-环戊[6.3.0.0(1,5)]2-十一碳烯-4-酮(1.28%)。雪菊挥发油成分比较复杂，与张彦丽[14]的报道相比，主要成分相同，其他成分有差异。

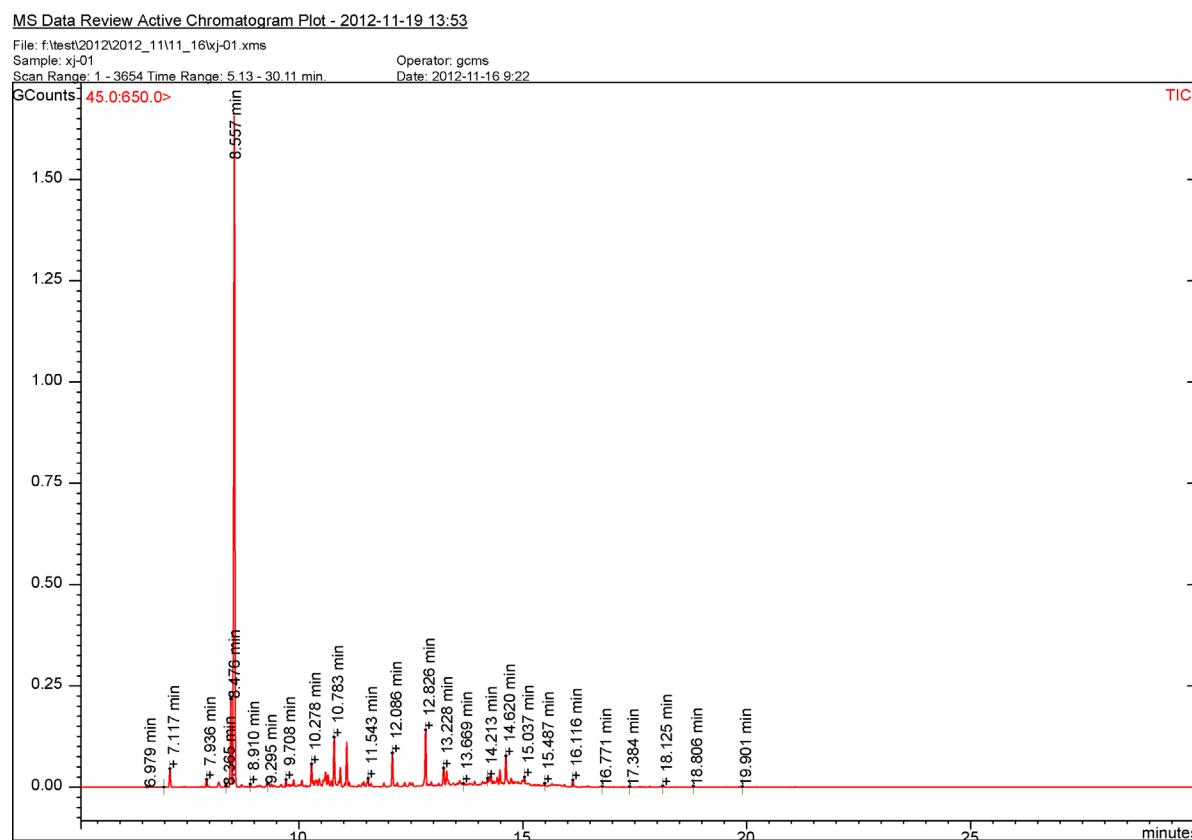


Figure 1. Total ion current chromatogram of chemical composition of volatile oil from *Coreopsis tinctoria* Nutt
图 1. 雪菊挥发油化学成分的总离子流图

Table 1. Analytical results of chemical composition of volatile oil from *Coreopsis tinctoria* Nutt
表 1. 雪菊挥发性油主要化学成分分析结果

序号	保留时间/min	化合物	分子式	相对含量%
1	7.117	1R- α -蒎烯(1R- α -Pinene)	C ₁₀ H ₁₆	1.32
2	7.937	1S-6,6-二甲基-2-亚甲基二环[3.1.1]庚烷 ((1S)-6,6-dimethyl-2-methylene-Bicyclo[3.1.1]heptanes)	C ₁₀ H ₁₆	0.62
3	8.207	(3E,5E)-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯 (3E,5E)-2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene)	C ₁₀ H ₁₄	0.51

Continued

4	8.365	1-甲基-2-(1-甲基乙基)-苯(1-Methyl-2-(1-methylethyl)-benzene)	C ₁₀ H ₁₄	0.10
5	8.477	柠檬烯(D-LimoneneD)	C ₁₀ H ₁₆	6.31
6	8.554	罗勒烯(3,7-dimethyl-1,3,6-Octatriene)	C ₁₀ H ₁₆	53.09
7	8.719	1-甲基-4-(1-异亚丙基)-1,4 环己二烯 (1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-Cyclohexadiene)	C ₁₀ H ₁₆	0.11
8	8.911	4-甲基-3-戊烯基-3-呋喃(3-(4-Methyl-3-pentenyl)furan)	C ₁₀ H ₁₄ O	0.22
9	9.297	反式 2,8-薄荷醇(trans-p-Mentha-2,8-dienol)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.13
10	9.324	4-异丙烯基-1-甲基-2-环己烯-1-醇 (4-Isopropenyl-1-methyl-2-cyclohexen-1-ol)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.22
11	9.388	2-(4-甲基-2,4-环己二烯基)-2-异丙醇 (2-(4-Methyl-2,4-cyclohexadien-1-yl)-2-propanol)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.15
12	9.601	3-乙酸基-4-(1-羟基-1-甲基乙基)-1-甲基-环己烯 (3-acetoxy-4-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1-methyl-Cyclohexene)	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	0.18
13	9.709	3-异丙基-6-甲基-2-环己烯-1-酮(3-Isopropyl-6-methyl-2-cyclohexen-1-one)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.51
14	9.778	柠檬醛(2,6-Octadienal,3,7-dimethyl)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.12
15	9.879	(R)4-甲基-1-(1-甲基乙基)环己烯-1-醇 ((R)-4-methyl-1-(1-methylethyl)-Cyclohexen-1-ol)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.42
16	10.063	二亚甲基-5-(1-甲基乙基)环己醇 (2-methylene-5-(1-methylethyl)-Cyclohexanol)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.37
17	10.279	2-甲基-5-(1-甲基乙基)-2-环己烯-2-醇 (2-methyl-5-(1-methylethyl)-2-Cyclohexen-1-ol)	C ₁₀ H ₁₆ O	2.66
18	10.317	4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-乙酸乙酯-双环[3.1.0]己-3-醇 (4-methylene-1-(1-methylethyl)-acetate-Bicyclo[3.1.0]hexan-3-ol)	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	0.15
19	10.365	5-异丙烯基-2-甲基-环戊-1-甲醛 (5-Isopropenyl-2-methylcyclopent-1-enecarboxaldehyde)	C ₁₀ H ₁₄ O	0.24
20	10.394	顺式-2-甲基-5-(1-异丙烯基)-2-环己烯-1-醇 (cis-2-methyl-5-(1-methylethyl)-2-Cyclohexen-1-ol)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.32
21	10.453	1,3,3-三甲基-2-乙烯基环己烯(2-ethenyl-1,3,3-trimethyl-Cyclohexene)	C ₁₁ H ₁₈	0.57
22	10.545	反式-2-甲基-5-(1-甲乙基基)-2-环己烯-1-醇 (trans-2-methyl-5-(1-methylethyl)-2-Cyclohexen-1-ol)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.44
23	10.592	1 α ,3 α ,5 α -4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]己烯-3-醇 ((1.alpha.,3.alpha.,5.alpha.)-4-methylene-1-(1-methylethyl)-Bicyclo[3.1.0]hexan-3-ol)	C ₁₀ H ₁₆ O	1.18
24	10.647	2-甲基-5-(1-甲乙基基)-2-环己烯酮 (2-methyl-5-(1-methylethyl)-2-Cyclohexen-1-one)	C ₁₀ H ₁₄ O	0.82
25	10.719	(S)-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-2-环己烯酮 ((S)-2-methyl-5-(1-methylethyl)-2-Cyclohexen-1-one)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.34
26	10.785	4-(1-甲乙基基)-1-环己烯基醛 (4-(1-methylethyl)-1-carboxaldehyde-1-Cyclohexene)	C ₁₀ H ₁₄ O	3.89
27	10.885	1,2,4a,5,6,7,8,8a 八氢-4a-甲基萘胺 (1,2,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-4a-methyl-2-Naphthalenamine)	C ₁₁ H ₁₉ N	0.25
28	10.923	2-甲基-5-(1-甲基乙基)苯酚(2-methyl-5-(1-methylethyl)-Phenol)	C ₁₀ H ₁₄ O	1.26
29	11.022	(S)-(-)-4-异丙烯基-1-环己烯基甲醇 ((S)-(-)-(4-Isopropenyl-1-cyclohexenyl)methanol)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.18

Continued

30	11.066	1R,4R,7R,11R-1,3,4,-四甲基三环[6.2.1.01.6]十一-2-烯 (1R,4R,7R,11R-1,3,4,7-Tetramethyltricyclo[5.3.1.0(4,11)]undec-2-ene)	C ₁₅ H ₂₄	2.96
31	11.12	1,2,3,3a,4,5,6,7-八氢-1,4-二甲基-7-(1-甲乙烯基)薁 ([1R-lpha.,3a.beta.,4.alpha.,7.beta.]-1,2,3,3a,4,5,6,7-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-Azulene)	C ₁₅ H ₂₄	0.23
32	11.41	脱氢香橙烯(dehydro-Aromadendrene)	C ₁₅ H ₂₂	0.16
33	11.445	(1. <i>α</i> ,4 <i>α</i> ,8 <i>α</i> ,8 <i>α</i> .) <i>1,2,3,4,4a,5,6,8a</i> -八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-萘 (1.alpha.,4a.alpha.,8a.alpha.)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-Naphthalene)	C ₁₅ H ₂₄	0.34
34	11.543	白菖烯 ([1aR-(1a.alpha.,3a.alpha.,7b.alpha.)]-7-tetramethyl-1a,2,3,3a,4,5,6,7b-octahydro-1H-Cyclopropa[a]naphthalene)	C ₁₅ H ₂₄	0.87
35	11.609	2,3,4,5-四甲基-三环[3.2.1.02,7]-3-辛烯 (2,3,4,5-tetramethyl-ricyclo[3.2.1.02,7]oct-3-ene)	C ₁₂ H ₁₈	0.19
36	11.896	2,6-二甲基-6(4-甲基-3-戊烯基)-双环[3.1.1]-2-庚烯 (2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene)	C ₁₅ H ₂₄	0.22
37	12.087	1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)苯(1,2-dimethoxy-4-(1-propenyl)-Benzene)	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	2.22
38	12.196	1-(1,5-二甲基-4-己烯)-4-甲基苯 (1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-Benzene)	C ₁₅ H ₂₂	0.21
39	12.357	(E)-7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳-3-烯 (E)-7,11-dimethyl-3-methylene-1,6,10-Dodecatriene)	C ₁₅ H ₂₄	0.26
40	12.474	3aS-a. <i>α</i> ,3b. <i>β</i> ,4 <i>β</i> .,7 <i>a</i> .a <i>S</i> * <i>a</i> ,7 <i>a</i> <i>S</i> *八氢-7-甲基-3-亚甲基-4-(1-甲基乙基)-1-氢-环戊醇[1,3]环丙基[1,2]苯([3aS-a.alpha.,3b.beta.,4.beta.,7.alpha.,7aS*)] octahydro-7-methyl-3-methylene-4-(1-methylethyl)-1H-Cyclopenta[1,3]cyclopropa[1,2]benzene)	C ₁₅ H ₂₄	0.29
41	12.535	1S-(1. <i>α</i> ,4 <i>α</i> , <i>β</i> ,8 <i>α</i> ,8 <i>α</i> .)-六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)萘 (1S-(1.alpha.,4a.beta.,8a.alpha.)-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-Naphthalene)	C ₁₅ H ₂₄	0.31
42	12.827	反式长松香芹醇(trans-Longipinocarveol)	C ₁₅ H ₂₄ O	4.31
43	12.877	氧化石竹烯(Caryophyllene oxide)	C ₁₅ H ₂₄ O	0.06
44	12.916	葑(Asarone)	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	0.04
45	12.955	(E)-1,5,5-三甲基-6-2-丁烯基环己烯 (1,5,5-trimethyl-6-(2-butenyl)-Cyclohexene)	C ₁₃ H ₂₂	0.24
46	13.118	(II) 氧喇叭烯(Ledene oxide-(II))	C ₁₅ H ₂₄ O	0.11
47	13.229	2,3,5,9-四甲基-环戊[6.3.0.0(1,5)]2-十一碳烯-4-酮 (2,3,5,9-tetramethyl-Tricyclo[6.3.0.0(1,5)]undec-2-en-4-one)	C ₁₅ H ₂₂ O	1.28
48	13.297	芴(Fluorene)	C ₁₃ H ₁₀	1.26
49	13.326	香橙烯氧化物(Aromadendrene oxide-(2))	C ₁₅ H ₂₄ O	0.05
50	13.587	7R,8R-8-羟基-4-亚异丙基-7-甲基二环[5.3.1]十一烷 (7R,8R-8-Hydroxy-4-isopropylidene-7-methylbicyclo[5.3.1]undec-1-ene)	C ₁₅ H ₂₄ O	0.31
51	13.921	2-甲丙基-1,2-苯二甲酸二酯(bis(2-methylpropyl)-1,2-Benzenedicarboxylic acid ester)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.26

4. 结论

用 GC-MS 联用技术对昆仑雪菊挥发油的化学成分进行分析，共分离到 64 个组分，用面积归一法测得各组分的相对含量，并与标准图谱核对，从而鉴定了昆仑雪菊挥发油中的 51 个组分。实验结果表明昆仑雪菊挥发油成分主要有：萜类、芳香类、醇类、酚类、酮类、烯类和烷烃化合物。其中罗勒烯是一种无环单萜类物质，有草香、花香并伴有橙花油的芳香，沈维治等研究发现雪菊中总黄酮含量显著高于市售菊花，且酚类化合物单体组成更加丰富，含量亦相对较高，是一种药用价值更高的菊花品种[15]。罗勒烯在雪菊中含量高也可以开发用于烟草工业的添加剂和增味剂，具有较好的应用前景[16]。

致 谢

感谢北京师范大学测试中心的刘媛老师。

基金项目

本项目得到以下基金项目的支持：新疆师范大学博士科研启动基金(No.XJNUBS1901)；国家重点研究与发展项目(No.2016YFC0500805)；新疆师范大学“十三五”校级重点学科化学招标课题资助(No.17SDKD0806)。

参考文献

- [1] 新疆植物志编辑委员会. 新疆植物志[M]. 第 5 卷. 乌鲁木齐: 新疆科技卫生出版社, 1999: 93.
- [2] 李冬明. 昆仑雪菊的药学研究进展[J]. 浙江中医杂志, 2012, 47(10): 776-777.
- [3] 木合布力·阿布力孜, 张燕, 景兆均, 等. 新疆昆仑雪菊化学成分的初步定性研究[J]. 新疆医科大学学报, 2010, 33(6): 628-630.
- [4] Gaspar, L., Oliveira, A.P., Silva, L.R., et al. (2012) Metabolic and Biological Prospecting of *Coreopsis Tinctoria*. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, **22**, 350-358. <https://doi.org/10.1590/S0102-695X2011005000224>
- [5] Kim, H.Y., KeumIl, J. and Jeong, H.S. (2010) Biological Activities of *Coreopsis Tinctoria* Nutt. Flower Extracts. *Korean Journal of Horticultural Science & Technology*, **28**, 857-863.
- [6] Jeong, H.S., Chang, Y.D., et al. (2010) Antioxidant Activities of Fractions Obtained from Flowers of *Coreopsis tinctoria* Nutt. *Korean Journal of Horticultural Science & Technology*, **28**, 115-119.
- [7] Dias, T., Bronze, M.R., Houghton, P.J., Mota-Filipe, H. and Paulo, A. (2010) The Flavonoid-Rich Fraction of *Coreopsis tinctoria* Promotes Glucose Tolerance Regain through Pancreatic Function Recovery in Streptozotocin-Induced Glucose-Intolerant Rats. *Journal of Ethnopharmacology*, **132**, 483-490. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2010.08.048>
- [8] 张彦丽, 茹鲜古丽·哈斯木, 丁海燕, 等. 超声一微波协同萃取法提取昆仑雪菊中总黄酮的研究[J]. 广州化工, 2011, 39(21): 57-59.
- [9] Sun, Y.H., Zhao, J., Jin, H.T., et al. (2013) Vasorelaxant Effects of the Extracts and Some Flavonoids from the Buds of *Coreopsis tinctoria*. *Pharmaceutical Biology*, **51**, 1158-1164.
- [10] Jing, S., Zhang, X. and Yan, L. (2015) Antioxidant Activity, Antitumor Effect, and Antiaging Property of Proanthocyanidins Extracted from *Kunlun Chrysanthemum* Flowers. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, **2015**, Article ID: 983484. <https://doi.org/10.1155/2015/983484>
- [11] 易德玮, 方俊, 蒋红梅, 等. 植物挥发油及其主要化学成分抗菌作用研究综述[J]. 现代农业科技, 2008(23): 357-358.
- [12] 潘英, 李宁, 倪慧, 等. 金鸡菊属植物化学成分和药理活性研究进展[J]. 现代药物与临床, 2012, (27)5: 512-518.
- [13] 乔海军, 杨继涛, 杨晰, 赵连彪, 李铁汉. 沙枣花挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 食品科学, 2011, 32(16): 233-235.
- [14] 张彦丽, 韩艳春, 阿依吐伦·斯马义. GC-MS 对昆仑雪菊挥发油成分的研究[J]. 新疆医科大学学报, 2010, 33(11): 1299-1300.
- [15] 沈维治, 邹宇晓, 刘凡, 施英, 廖森泰. 雪菊与市售菊花活性成分的比较研究[J]. 热带作物学报, 2012, 33(12):

2284-2287.

- [16] 姬小明, 李冰洁, 刘国顺, 于建军, 赵铭钦. 金莲花挥发油成分分析及其在卷烟加香中的应用[J]. 精细化工, 2011, 28(10): 982-986.



知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询;
或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjct@hanspub.org