

三脉紫菀挥发油化学成分的 GC-MS 分析

元文君¹, 任刚^{1*}, 李文艳², 李敏¹, 朱继孝¹

(1. 江西中医药大学 中药资源与民族药研究中心, 南昌 330004;

2. 江西中医药大学 护理学院, 南昌 330004)

[摘要] 目的: 研究三脉紫菀挥发油的化学组成及相对含量。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取三脉紫菀叶中的挥发油, 并通过气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪对其化学成分进行分析和鉴定, 用色谱峰面积归一化法计算各组分相对百分含量。结果: 从三脉紫菀挥发油中共分离出124个组分, 鉴定了其中72个化合物, 占总量的67.52%, 主要成分为石竹烯氧化物(caryophyllene oxide, 18.38%)、环氧化蛇麻烯 II(12-oxabicyclo[9.1.0]dodeca-3,7-diene, 1,5,5,8-tetramethyl-, [1R-(1R,3E,7E,11R)]-, 8.01%)、石竹烯(caryophyllene, 3.57%)、十六烷酸(*n*-hexadecanoic acid, 4.59%)、蛇麻烯(humulene, 3.16%)、植酮(2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl, 2.51%)、柏木脑(cedrol, 2.35%)、 β -榄香烯(1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-, [1S-(1(,2 β ,4 β)]-cyclohexane, 2.28%)、2,5-二甲氧黄樟油精(apiol, 1.85%)、匙叶桉油烯醇[(-)-spathulenol, 1.32%]等。结论: 三脉紫菀挥发油中主要含萜类、酯类、醇类、醛类、烃类等多种化学成分; 分析结果可为三脉紫菀挥发油的质量控制和进一步研究提供科学依据。

[关键词] 三脉紫菀; 挥发油; 水蒸气蒸馏; 气相-质谱联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)21-0047-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015210047

GC-MS Analysis of Chemical Components of Volatile Oil from *Aster ageratoides* YUAN Wen-jun¹, REN Gang^{1*}, LI Wen-yan², LI Min¹, ZHU Ji-xiao¹ (1. Research Center of Natural Resources of Chinese Medicinal Materials and National Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine (TCM), Nanchang, 330004, China; 2. School of Nursing, Jiangxi University of TCM, Nanchang 330004, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the chemical components of the volatile oil from *Aster ageratoides* and determine their contents. **Method:** The volatile oil was extracted from *A. ageratoides* by steam distillation. Its chemical components were analyzed and identified by GC-MS, and the relative percentage content of each component was calculated by area normalization method. **Result:** One hundred and twenty-four compounds were isolated from the volatile oil of *A. ageratoides* and 72 of them were identified, accounting for 67.52% of volatile oil. The major components were caryophyllene oxide (18.38%), 12-oxabicyclo[9.1.0]dodeca-3,7-diene, 1,5,5,8-tetramethyl-, [1R-(1R,3E,7E,11R)]-(8.01%), caryophyllene (3.57%), *n*-hexadecanoic acid (4.59%), humulene (3.16%), 2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl (2.51%), cedrol (2.35%), cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-, [1S-(1(,2 β ,4 β)]-cyclohexane (2.28%), apiol (1.85%), (-)-spathulenol (1.32%). **Conclusion:** The volatile oil from *A. ageratoides* is mainly consisted of terpenoids, esters, alcohols, aldehydes, hydrocarbons and other chemical components. The analytic results can provided scientific basis for quality control and further exploitation of *A. ageratoides*.

[Key words] *Aster ageratoides*; volatile oil; steam distillation; GC-MS

[收稿日期] 20141214(001)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81160509, 81360475); 江西省青年科学家培养计划项目(20142BCB23024); 江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ14614); 江西省卫生厅中医药科研计划项目(2013A029)

[第一作者] 元文君 在读硕士 从事中药化学研究, Tel: 0791-87119062, E-mail: y.w.jun@foxmail.com

[通讯作者] * 任刚 博士 教授 从事中药药效物质基础研究, Tel: 0791-87119065, E-mail: 20091005@jxutcm.edu.cn

三脉紫菀又名三脉叶马兰,产于我国华北、东北、西北、西南等地,日本、朝鲜亦有分布^[1],具清热解毒、祛痰镇咳的功效,在江西民间是治疗咳喘病的有效单方,因此得名换肺草。其化学成分主要包括黄酮类(地上部分)和皂苷类(地下部分),此外还含有三萜、倍半萜、二萜、单萜、甾醇、脂肪酸等成分^[2-6]。本试验旨在鉴定三脉紫菀挥发油的化学成分组成,并分析其主要化学成分的含量,以期为三脉紫菀的进一步研究开发奠定基础。

1 仪器与试剂

7890A/5975C 型气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司),MP31001 型电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)。试剂均为分析纯。

三脉紫菀于 2010 年采于江西省吉安市永新县郊外,经江西中医药大学刘荣华教授鉴定为菊科植物三脉紫菀 *Aster ageratoides* 的全草。

2 方法与结果

2.1 三脉紫菀挥发油提取 取三脉紫菀 200 g,剪碎,加水 1.2 L,经水蒸气蒸馏 12 h 得到具有芳香气味的透明油状液体 0.2 mL。提取的挥发油用适量丙酮溶解,经无水硫酸钠干燥,密封保存,待分析。

2.2 气相色谱-质谱分析条件

2.2.1 气相色谱条件 DB-5 石英毛细管柱(250 μm × 30 m, φ. 25 μm)。程序升温,起始温度 50 °C,以 2 °C · min⁻¹ 升至 138 °C,进样温度 250 °C,载气 He(1.0 mL · min⁻¹),分流比 20:1,进样量 1.0 μL。

2.2.2 质谱条件 电离方式 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 230 °C,加速电压 1 612 eV,质谱接口温

度 280 °C,质量扫描范围 m/z 40 ~ 350。

2.3 检测方法 取所得挥发油(丙酮溶液)进行 GC-MS 检测,得到样品的总离子流图,见图 1。鉴定各种成分,并用峰面积归一化法计算各成分在挥发油的相对含量。

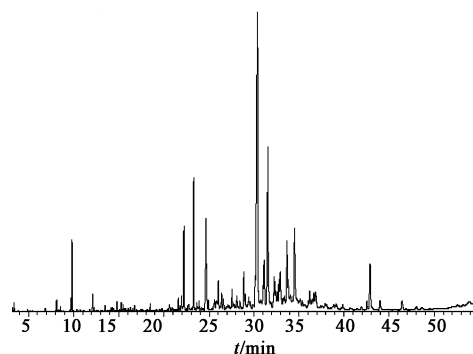


图 1 三脉紫菀挥发油成分总离子流

Fig. 1 Total ion chromatographic of *A. ageratoides* volatile oil

2.4 检测结果 对总离子流图中各峰经质谱扫描,本次试验共分离出 124 个峰,得到的成分质谱经化学工作站 NIST11 标准谱图库检索,人工谱图解析和查对相关资料,鉴定出 72 种成分,占其挥发油总相对含量的 67.52%。结果见表 1。

3 讨论

本文对三脉紫菀挥发油化学成分进行研究,共分离出 124 个峰,通过 GC-MS 解析,鉴定出 72 种化合物。其主要成分为石竹烯氧化物(18.38%),环氧化蛇麻烯 II(8.01%),石竹烯(3.57%),十六烷酸(4.59%),蛇麻烯(3.16%),植酮(2.51%),柏木脑(2.35%),β-榄香烯(2.28%),2,5-二甲氧黄樟油精(1.85%),匙叶桉油烯醇(1.32%)等。

表 1 三脉紫菀挥发油化学成分分析

Table 1 Component analysis of *Aster ageratoides* volatile oil

No.	t_R /min	化合物名称	分子式	相对 分子质量	相对质量 分数/%
1	3.416	toluene 甲苯	C ₇ H ₉	92.14	0.10
2	4.887	2-hexenal, (E)-(E)-2-己烯醛/青叶醛	C ₆ H ₁₀ O	98.15	0.01
3	6.871	α-pinene α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136.24	0.05
4	8.113	β-pinene β-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136.24	0.21
5	8.404	5-hepten-2-one, 6-methyl-甲基庚烯酮	C ₈ H ₁₄ O	126.20	0.03
6	8.538	furan, 2-pentyl-2-正戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	138.21	0.09
7	9.59	benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-1-甲基-3-异丙基苯	C ₁₀ H ₁₄	134.24	0.03
8	9.731	D-limonene 柑橘柠檬烯/1-甲基-4-异丙基-1-环己烯	C ₁₀ H ₁₆	136.23	0.23
9	9.820	eucalyptol 桉叶油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	1.19
10	10.359	β-ocimene β-罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	136.23	0.03
11	10.718	γ-terpinene γ-松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136.23	0.05
12	11.764	benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-1-甲基-4-异丙基苯	C ₁₀ H ₁₄	134.24	0.06
13	12.115	1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇/芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	0.37

续表1

No.	t_R /min	化合物名称	分子式	相对 分子质量	相对质量 分数/%
14	14.165	2-nonenal, (E)-反-2-壬烯醛	C ₉ H ₁₆ O	140.22	0.08
15	14.302	pinocarvone 松香芹酮	C ₁₀ H ₁₄ O	150.22	0.08
16	14.808	3-cyclohexene-1-ol 4-methyl-1-(1-methylethyl)-(R)-4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	0.22
17	15.274	L-α-terpineol α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	0.21
18	15.573	1,3-cyclohexadiene-1-carboxaldehyde 2,6,6-trimethyl-1,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛/藏花醛	C ₁₀ H ₁₄ O	150.22	0.06
19	15.736	decanal 癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	156.26	0.05
20	16.043	tetrahydrocarvone 2-甲基-5-(1-甲基乙基)环己酮	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	0.07
21	16.564	2-carene 2-萜烯	C ₁₆ H ₁₆	136.23	0.08
22	16.745	benzene 2-methoxy-4-methyl-1-(1-methylethyl)-4-甲基-2-甲氧基-1-异丙基苯	C ₁₁ H ₁₆ O	164.27	0.13
23	16.963	benzaldehyde, 4-(1-methylethyl)-4-异丙基苯甲醛	C ₁₀ H ₁₂ O	148.20	0.03
24	17.539	1-cyclohexene-1-acetaldehyde 2,6,6-trimethyl-2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙醛	C ₁₁ H ₁₈ O	166.26	0.03
25	18.145	1-cyclohexene-1-carboxaldehyde 4-(1-methylethyl)-水茴香醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152.27	0.04
26	18.489	bornyl acetate 乙酸冰片	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196.29	0.14
27	19.793	benzene, 1,2,4-tripropyl-	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.06
28	20.429	(-)-tricyclo[6.2.1.0(4,11)]undec-5-ene, 1,5,9,9-tetramethyl-(isocaryophyllene-II)	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.05
29	20.606	α-cubebene α-萜澄茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.18
30	20.743	naphthalene, 1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl-1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘	C ₁₃ H ₁₆	172.27	0.08
31	20.943	eugenol 丁香油酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.20	0.08
32	21.586	copaene 可巴烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.31
33	21.759	6S-2,3,8,8-tetramethyltricyclo[5.2.2.0(1,6)]undec-2-ene 6S-2,3,8,8-四甲基三环[5.2.2.0(1,6)]十一-2-烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.13
34	22.206	cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-, [1S-(1α,2β,4β)]-β-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	2.28
35	22.506	1-(3,6,6-trimethyl-1,6,7,7a-tetrahydrocyclopenta[c]pyran-1-yl) ethanone	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206.28	0.06
36	22.776	γ-neoclovene γ-新丁香萜烯	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	0.16
37	23.297	caryophyllene 石竹烯/双环倍半萜类化合物	C ₁₅ H ₂₄	204.35	3.57
38	23.648	(+)-epi-bicyclosesquiphellandrene 表双环倍半水芹烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.23
39	23.880	trans-α-bergamotene 反式-α-香柠檬醇	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.27
40	24.187	cyclohexene 3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-, [S-(R*,S*)]-	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.13
41	24.656	humulene 蛇麻烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	3.16
42	24.723	(E)-β-famesene (E)-β-金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.83
43	25.595	γ-murolene γ-衣兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.75
44	25.795	1,6-cyclodecadiene, 1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-, [S-(E,E)]-[a-(E,E)]-1-甲基-5-亚甲基-8-异丙基-6-环癸二烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.34
45	26.382	naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethenyl)-, [2R-(2α,4α,8αβ)]-	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.97
46	26.596	α-murolene α-衣兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.42
47	26.826	cycloheptane 4-methylene-1-methyl-2-(2-methyl-1-propen-1-yl)-1-vinyl-	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.10
48	26.988	1H-cycloprop[e]azulene, 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1α,7α,7αβ,7bα)]-	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.22
49	27.210	cyclohexene 6-ethenyl-6-methyl-1-(1-methylethyl)-3-(1-methylethylidene)- (S)-	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.26
50	27.354	bicyclo[4.4.0]dec-1-ene 2-isopropyl-5-methyl-9-methylene-	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.14
51	27.602	naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8a-六氢-(1S-顺式)-萘	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.80

续表 1

No.	t_R /min	化合物名称	分子式	相对 分子质量	相对质量 分数 /%
52	28.481	alloaromadendrene 香树烯	C ₁₅ H ₂₀	202.33	0.44
53	29.065	α -calacorene α -二氢菖蒲烯	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.66
54	29.483	1,6,10-dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-, [S-(Z)]-[S-(Z)]-3,7,11-三甲基-4,6,10-十二三烯-3-醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	0.81
55	29.616	4aH-cycloprop[e]azulen-4a-ol, decahydro-1,1,4,7-tetramethyl-[1aR-(1 α A β A α β , 7 α ,7 α β ,7b α)]-	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	0.48
56	30.185	(-)-spathulenol 匙叶桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	1.32
57	30.432	caryophyllene oxide 石竹烯氧化物	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	18.38
58	31.171	cedrol 柏木脑	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	2.35
59	31.578	12-oxabicyclo[9.1.0]dodeca-3,7-diene, 1,5,5,8-tetramethyl-, [1R-(1R*,3E,7E,11R*)]-环氧化蛇麻烯 II	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	8.01
60	31.910	alloaromadendrene 香树烯	C ₁₅ H ₂₆ O	222.35	0.50
61	32.298	apiol 2,5-二甲氧黄樟油精	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.24	1.85
62	33.832	naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethenyl)-, [2R-(2 α ,4 α ,8 α)]-	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1.70
63	35.402	isoaromadendrene epoxide 异香树烯环氧化	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	0.57
64	36.056	4,6,6-trimethyl-2-(3-methylbuta-1,3-dienyl)-3-oxatricyclo[5.1.0.0(2,4)]octane	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.50
65	36.847	6-isopropenyl-4,8-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-naphthalen-2-ol	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	1.51
66	39.153	phenanthrene 菲	C ₁₄ H ₁₀	178.23	0.47
67	39.877	1H-1-silaindene, 2,3-dihydro-1,1-dipropyl-	C ₁₄ H ₂₂ Si	218.41	0.30
68	42.896	2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-6,10,14-三甲基-2-十五烷酮/植酮	C ₁₈ H ₃₆ O	268.48	2.51
69	43.994	1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester 邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.35	0.55
70	46.429	5,9,13-pentadecatrien-2-one, 6,10,14-trimethyl-, (E,E)-法尼基丙酮	C ₁₈ H ₃₀ O	262.43	0.54
71	48.609	dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.40	0.23
72	65.438	n-hexadecanoic acid 十六烷酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.40	4.59

三脉紫菀为菊科紫菀属植物^[7],目前该属已进行过挥发油成分分析的种有红冠紫菀^[8]与灰枝紫菀^[9]。通过对比文献可见 3 种紫菀属植物的挥发油中均含有匙叶桉油烯醇,该成分可作为紫菀属植物的标志性成分。另外,石竹烯氧化物为三脉紫菀挥发油中的主要成分。文献报道,石竹烯氧化物具有镇痛、抗炎和抗真菌作用^[10]。这提示该化合物可能是三脉紫菀抗菌消炎的药效物质之一。这需要进一步的药效试验提供确切的证据。

[参考文献]

[1] 郑朝宗. 浙江植物志. 第 6 卷 [M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 1993: 238.
[2] 周志望, 黄慧莲, 邵峰, 等. 三脉紫菀总黄酮的提取纯化工艺优选 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(18): 7-10.
[3] Yan F L, Yao S M, Zhou Y. Two new tetracyclic triterpenoids and other constituents from *Aster ageratoides* var. *oophyllus* [J]. J Chin Chem Soci, 2007,

54(5): 1321-1324.
[4] Yan F L, Wang A X, Jia Z J. Pentacyclic triterpenoids from *Aster ageratoides* var. *pilosus* [J]. Phamazie, 2004, 59(11): 882-884.
[5] 程东亮, 曹小平, 韦汉勋. 三褶脉紫菀中的新二萜苷 [J]. 植物学报, 1994, 36(6): 483.
[6] 席荣英, 白素平, 孙祥德, 等. 卵叶三脉紫菀化学成分的研究 [J]. 中草药, 2003, 34(9): 785-786.
[7] 江苏新医学院. 中药大词典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977: 177.
[8] 涂永勤, 寿清耀, 杨荣平, 等. 红冠紫菀挥发油化学成分研究 [J]. 成都中医药大学学报, 2006, 29(1): 59-61.
[9] 涂永勤, 宗晓萍, 董小萍. GC-MS 分析灰枝紫菀中挥发油的化学成分 [J]. 华西药学杂志, 2006, 21(5): 445-447.
[10] 王勇, 廖园园, 张俊清, 等. 气相色谱法测定海南产黄皮叶挥发油中 β -石竹烯的含量 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(4): 121-123.

[责任编辑 顾雪竹]