



滁菊挥发性成分的全二维气相色谱/ 飞行时间质谱研究

韩 婷, 毛 健*, 姬中伟, 黄桂东
(江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 建立滁菊挥发性成分的全二维气相色谱/飞行时间质谱检测方法。通过使用全二维气相色谱/飞行时间质谱, 以非极性柱Rxi-5MS(30m×0.25mm, 0.2μm)作为第一维柱, 中等极性柱Rxi-17(1.75m×0.1mm, 0.1μm)作为第二维柱, 对滁菊的挥发油成分进行定性分析。结合飞行时间质谱谱图库检索与全二维特有的包含结构信息的二维谱图, 鉴定出滁菊的挥发性成分中相似度大于850的156种组分。

关键词: 滁菊; 挥发油; 全二维气相色谱; 飞行时间质谱

Analysis of Volatile Components in *Chrysanthemum morifolium* Flowers by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry

HAN Ting, MAO Jian*, JI Zhong-wei, HUANG Gui-dong
(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: A method was established to determine volatile components in *Chrysanthemum morifolium* flowers using comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC) coupled with time-of-flight mass spectrometry (TOFMS). A non-polar column Rxi-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.2 μm) and a middle-polar column Rxi-17 (1.75 m × 0.1 mm, 0.1 μm) were used as first and second dimensional columns, respectively. By TOFMS spectral library searching and comparison with unique comprehensive two-dimensional profiles with structural information, 156 volatile components with similarity of more than 850 were identified in this study.

Key words: *Chrysanthemum morifolium*; volatile oil; comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC)

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)02-0159-06

目前, 气相色谱法(gas chromatography, GC)和气质联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)已成为分析植物挥发油的主要方法^[1]。但是, 常规的一维GC和GC-MS方法由于其分辨率和灵敏度较低、分离效果不佳等缺点, 已不能对复杂的挥发性成分的组成进行准确的定性分析。而多维色谱在提高系统的分辨率与灵敏度的基础上, 同时与质谱联用可以对复杂组分进行准确的定性分析^[2]。全二维气相色谱(comprehensive two-dimensional gas chromatography, GC×GC)与飞行时间质谱(time-of-flight mass spectrometry, TOFMS)联用, 具有高分辨率、高灵敏度、高峰容量等优点^[3-4], 已被广泛应用于石油、植物精油与烟气成分分析等领域^[5-7]。

滁菊(*Chrysanthemum morifolium* Ramat)主要产于安徽滁州, 是药茶两用佳品。其味甘、性微寒, 气味清香, 既可入药, 又可用于制作清凉饮料, 具有清热解毒、舒

筋活血、护肝明目, 增强人体免疫功能的作用^[8]。研究表明, 滁菊中的挥发油成分和黄酮类物质是滁菊发挥药效的有效成分, 而过去采用GC-MS研究滁菊挥发油, 仅能从187个色谱峰中鉴定出50种化合物^[9]。本实验使用同时蒸馏萃取装置提取滁菊中的挥发油, 应用GC×GC/TOFMS分析其化学成分, 为滁菊的研究开发提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

滁菊 滁州滁菊研究所; 无水硫酸钠(分析纯) 上海润捷化学试剂有限公司; 二氯甲烷(分析纯) 天津市光复精细化工研究所。

1.2 仪器与设备

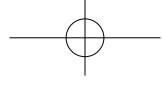
全二维气相色谱/飞行时间质谱系统、7890A气相

收稿日期: 2012-01-07

基金项目: 国家烟草专卖局重点科研招标项目(110200901002)

作者简介: 韩婷(1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品生物技术。E-mail: ht0617aaron@163.com

*通信作者: 毛健(1970—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品生物技术。E-mail: biomao@263.net



色谱 美国安捷伦科技公司; Pegasus 4D飞行时间质谱 美国力可公司; KT-2001型冷喷调制解调器 美国Zoex公司; Rxi-5MS色谱柱和Rxi-17色谱柱 美国瑞斯泰克公司; 同时蒸馏萃取仪; HH-S2数显恒温水浴锅 常州普天仪器制造有限公司; 调温电热器 上海联营通州市申通电热器厂; PL204.IC电子天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; RE2000B旋转蒸发仪 上海亚荣生化仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 样品的制备

将滁菊于40℃条件下干燥2h, 粉碎, 粉末备用。

准确量取35g滁菊粉末, 放入同时蒸馏萃取装置一端的1000mL圆底烧瓶中, 加入600mL蒸馏水和少许沸石, 用电热套加热, 装置另一端为盛有50mL CH_2Cl_2 的250mL圆底烧瓶, 在60℃条件下水浴加热, 同时蒸馏萃取2h。收集 CH_2Cl_2 层, 加入适量无水硫酸钠去除水分后, 旋转蒸发浓缩至1mL, 装入色谱瓶, 待进样。

1.3.2 GC×GC操作条件

柱系统由两根色谱柱组成: 柱①: Rxi-5MS(30m×0.25mm, 0.25μm), 柱②: Rxi-17(1.75m×0.1mm, 0.1μm)。两根柱子通过毛细管柱连接器连接。载气为氦气, 流速为1.0mL/min。

操作条件: 柱①: 从50℃(保持0.2s)开始, 以3℃/min的速率升至250℃(保持5min); 柱②: 从60℃(保持0.2s)开始, 以3℃/min的速率升至260℃(保持5min)。进样口采用分流模式, 进样分流比为50:1, 进样量为1.0μL。电子电离离子源(electron ionization, EI); 电子能量70eV; 检测器电压1500V; 离子源温度240℃; 传输线温度250℃; 采集频率100Hz, 质量扫描范围 m/z 35~400。调制周期6s, 溶剂延迟360s。

1.3.3 数据处理

数据处理采用力可公司的Chroma TOF软件(V4.32), 识别信噪比大于100的色谱峰。软件自行完成峰的采集、去卷积以及NIST谱库检索, 所有定性结果自动生成“峰表”。

2 结果与分析

2.1 GC×GC/TOFMS方法的建立

全二维气相色谱系统是通过一个调制解调器把分离机理不同而又相互独立的两根色谱柱以串联的方式连接在一起的二维系统。调制解调器起到捕集再传送的作用, 从第一根色谱柱分离出来的每一个馏分, 均先进入调制器, 再以脉冲方式送到第二根色谱柱作进一步分离^[10-11]。系统中的冷喷调制器由两股冷气和热气的喷口组成, 工作时热气和冷气周期性交替, 喷到毛细柱上, 实现聚焦和脱

吸附再进样作用^[12-14]。

与传统的一维气相色谱技术类似, 影响GC×GC分离的因素主要有操作条件(温度、线速度、进样量等)、色谱柱固定相和柱参数等。由于全二维气相色谱使用两根色谱柱, 色谱柱的选择对实现正交分离有重要影响。色谱柱固定相的匹配是实现正交分离的关键; 柱温是实现正交分离的最容易调节的参数之一^[15]。本实验选择了非极性柱作为第一维柱, 组分按沸点高低进行分离; 以中等极性柱作为第二维柱, 结合程序升温, 实现正交分离。由于滁菊挥发性成分种类较多, 沸程较宽, 实验选取了较低的初始温度(50℃)和较慢的升温速率(3/min)。

2.2 滁菊挥发性成分的鉴定

采用上述GC×GC分离方法, 结合飞行时间质谱的定性方法, 鉴定出滁菊挥发性成分中相似度和反相似度大于700的物质有349种, 占到总峰面积的88.49%; 相似度和反相似度在850以上的物质有156种, 占到总峰面积的51.79%。

表1中列出了相似度和反相似度在850以上的各化合物名称、分子式、一维和二维保留时间、相似度、反相似度、CAS号和相对含量。从表1可知, 滁菊挥发性成分中烃类55种、醛类22种、酮类13种、醇类21种、酸类18种、酯类11种、杂环类8种、酚类5种和其他类3种。其中烃类和醇类的相对含量较高, 分别是27.95%和9.01%; 其次为酮类(4.89%)、酸类(4.69%)和醛类(2.81%)。相对含量较高(>1.0%)的成分有: 9,12,15-十八碳三烯醛(7.05%)、二十八烷(6.28%)、 α -布黎烯(4.48%)、龙脑(3.47%)、(1S)-(-)-樟脑(3.46%)、(1S,4S,4aR,8aS)-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-1,2,3,4,4a,7,8,8a-八氢萘-1-醇(2.25%)、二十四烷(1.92%)、(-)- α -桉叶烯(1.84%)、棕榈酸(1.60%)、3,7,7-三甲基-1,3,5-环庚三烯(1.25%)、苯乙醛(1.04%)和双环乙基-丙二腈(1.04%)。滁菊挥发性成分中的 α -蒎烯、蒎烯、桉叶油醇、罗勒烯、樟脑、龙脑、桃金娘烯醇、乙酸冰片酯、 β -金合欢烯、姜烯和桉叶醇等在杭白菊^[16]、黄山野菊花^[17]和贡菊^[18]的挥发油中也有检出。另外, 通过GC×GC/TOFMS方法还鉴定出糠醛、甲基庚烯酮、2-乙基呋喃、苯乙醛、苯乙醇和苯甲酸苄酯等成分。这些成分在其他菊花中未检测到, 其原因可能是其研究所用的GC-MS方法灵敏度较低, 分辨率较差。

滁菊具有菊花独特的清香, 这与其中的挥发性成分有很大关系。如龙脑、樟脑、 β -桉叶醇、桉叶油醇、乙酸冰片酯、甲酸异龙脑酯和蒎烯等具有樟脑样香气的化合物, 赋予了滁菊清凉的草药香味。其他一些相对含量较高(>0.1%)、且具有特殊气味的物质对滁菊的香气也有贡献。如 α -蒎烯(0.42%)和 α -松油醇(0.45%)具有有松木的气息; (-)-柠檬烯(0.10%)有类似柠檬的香味; β -金合

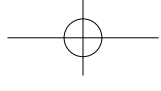
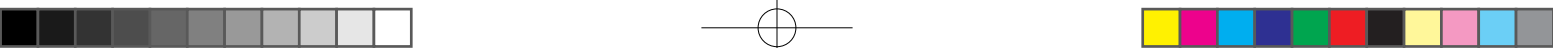


表1 滁菊挥发性成分GC×GC/TOFMS的鉴定结果

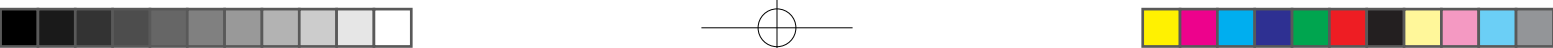
Table 1 Identification of volatile constituents in *Chrysanthemum* by GC×GC-TOFMS

名称	分子式	一维和二维保留时间/s	相似度	反相似度	CAS号	相对含量/%
庚烷	C ₇ H ₁₆	76, 0.710	943	943	142-82-5	0.0039
1-甲基-1,4-环己二烯	C ₇ H ₁₀	100, 1.000	881	893	4313-57-9	0.23
甲苯	C ₇ H ₈	100, 1.090	954	954	108-88-3	0.29
1-辛烯	C ₈ H ₁₆	108, 0.870	889	889	111-66-0	0.0013
辛烷	C ₈ H ₁₈	116, 0.850	941	941	111-65-9	0.0011
2-甲基-2-庚烯	C ₈ H ₁₆	116, 0.910	912	912	627-97-4	0.017
1,3-辛二烯	C ₈ H ₁₄	132, 1.020	894	894	1002-33-1	0.013
对二甲苯	C ₈ H ₁₀	172, 1.410	961	961	106-42-3	0.077
壬烷	C ₉ H ₂₀	196, 1.010	872	872	111-84-2	0.0016
1,7,7,-三甲基-三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷	C ₁₀ H ₁₆	220, 1.260	938	938	508-32-7	0.11
α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	236, 1.310	955	955	2437-95-8	0.42
4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)双环[3.1.0]2-己烯	C ₁₀ H ₁₄	244, 1.480	890	894	36262-09-6	0.023
蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	252, 1.450	961	961	79-92-5	0.56
(1S)-(-)- β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	284, 1.540	914	914	18172-67-3	0.085
1,2,3-三甲基苯	C ₉ H ₁₂	308, 1.920	864	864	526-73-8	0.0057
癸烷	C ₁₀ H ₂₂	316, 1.190	921	921	124-18-5	0.027
间异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	348, 1.930	968	968	535-77-3	0.38
(S)-(-)-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	356, 1.680	943	943	5989-54-8	0.10
(1S)-(-)- α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	372, 1.700	862	862	7785-26-4	0.0039
罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	388, 1.710	874	874	13877-91-3	0.0042
异松油烯	C ₁₀ H ₁₆	444, 1.930	879	883	586-62-9	0.049
4-异丙烯基甲苯	C ₁₀ H ₁₂	444, 2.280	966	966	1195-32-0	0.084
1-甲基-4-(1-甲基丙基)苯	C ₁₁ H ₁₆	476, 2.050	878	878	1595-16-0	0.052
(3E,5E)-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	C ₁₀ H ₁₄	508, 2.030	939	943	460-01-5	0.0046
2-甲基十二烷	C ₁₃ H ₂₈	572, 1.370	875	879	1560-97-0	0.0083
甘菊蓝	C ₁₀ H ₈	588, 3.290	956	956	275-51-4	0.062
1,2-二氢-3-甲基萘	C ₁₁ H ₁₂	700, 2.750	856	856	2717-44-4	0.027
1-亚乙基-1H-茛	C ₁₁ H ₁₀	764, 3.200	909	928	2471-83-2	0.02
2,3-二氢-1,1,5,6-四甲基-1H-茛	C ₁₃ H ₁₈	812, 2.310	868	868	942-43-8	0.022
1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘	C ₁₃ H ₁₆	852, 2.760	911	922	30364-38-6	0.11
(-)- α -蒎烯	C ₁₅ H ₂₄	892, 1.930	905	905	3856-25-5	0.095
联苯	C ₁₂ H ₁₀	892, 3.440	878	887	92-52-4	0.0049
1,2-二氢-1,5,8-三甲基萘	C ₁₃ H ₁₆	916, 2.840	873	873	4506-36-9	0.014
(+)- α -柏木萜烯	C ₁₅ H ₂₄	924, 2.090	881	881	50894-66-1	0.015
2,6-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂	924, 3.140	895	914	581-42-0	0.018
十五烷	C ₁₅ H ₃₂	932, 1.440	942	942	629-62-9	0.16
姜烯	C ₁₅ H ₂₄	940, 1.860	893	896	495-60-3	0.028
(-)- α -桉叶烯	C ₁₅ H ₂₄	972, 2.180	871	870	473-13-2	1.84
1,2,4a,5,6,8a-六氢化-1-异丙基-4,7-二甲基萘	C ₁₅ H ₂₄	1004, 2.240	856	864	483-75-0	0.072
(E)- β -金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	1012, 1.990	947	951	18794-84-8	0.81
α -布黎烯	C ₁₅ H ₂₄	1060, 2.360	808	813	3691-11-0	4.48
1-甲基-4-(1-亚甲基-5-甲基-4-己烯基)环己烯	C ₁₅ H ₂₄	1084, 2.080	892	894	495-61-4	0.13
δ -杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	1108, 2.350	877	882	483-76-1	0.075
去氢白菖烯	C ₁₅ H ₂₂	1108, 2.570	904	904	483-77-2	0.18
十六烷	C ₁₆ H ₃₄	1164, 1.460	900	900	544-76-3	0.022
蒎	C ₁₃ H ₁₀	1180, 3.810	905	905	86-73-7	0.023
3,7,7-三甲基-1,3,5-环庚三烯	C ₁₀ H ₁₄	1188, 2.750	828	840	3479-89-8	1.25
9-甲基-9H-蒎	C ₁₄ H ₁₂	1348, 3.570	858	881	2523-37-7	0.0019
1,4-二甲基-7-乙基萘	C ₁₄ H ₁₆	1388, 3.090	898	905	529-05-5	0.10316
2-甲基-十七烷	C ₁₈ H ₃₈	1548, 1.210	924	939	1560-89-0	0.067
二十烷	C ₂₀ H ₄₂	1620, 1.190	934	934	112-95-8	0.31
9,12,15-十八碳三烯醛	C ₁₈ H ₃₀ O	1716, 1.720	922	935	26537-71-3	7.05
二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	1796, 1.220	955	955	646-31-1	1.92
正二十八烷	C ₂₈ H ₅₈	1892, 1.300	952	952	630-02-4	6.38
三十二烷	C ₃₂ H ₆₆	2124, 3.780	911	911	544-85-4	0.11



续表1

	名称	分子式	一维和二维保留时间/s	相似度	反相似度	CAS号	相对含量/%
醛类	丙酮醛	C ₃ H ₄ O ₂	68 , 0.960	891	947	78-98-8	0.052
	戊醛	C ₅ H ₁₀ O	76 , 0.900	972	972	110-62-3	0.048
	三聚甲醛	C ₃ H ₆ O ₃	76 , 1.010	965	965	110-88-3	0.33
	反式-2-甲基-2-丁烯醛	C ₅ H ₈ O	92 , 1.080	902	908	497-03-0	0.012
	异戊烯醛	C ₅ H ₈ O	108 , 1.360	931	931	107-86-8	0.073
	3-糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	124 , 1.720	945	950	498-60-2	0.22
	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	140 , 2.140	862	862	98-01-1	0.55
	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	268 , 2.590	923	923	100-52-7	0.042
	5-甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₂	276 , 2.630	959	959	620-02-0	0.19
	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	380 , 3.100	969	969	122-78-1	1.04
	反-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	404 , 2.060	899	899	2548-87-0	0.0063
	龙脑烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	500 , 2.350	888	894	4501-58-0	0.13
	反,顺-2,6-壬二烯醛	C ₉ H ₁₄ O	548 , 2.370	880	893	557-48-2	0.0095
	反式-2-壬烯醛	C ₉ H ₁₆ O	564 , 2.140	865	865	18829-56-6	0.0099
	2,5-二甲基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	580 , 2.950	871	893	5779-94-2	0.0056
	桃金娘烯醛	C ₁₀ H ₁₄ O	612 , 2.890	901	901	18486-69-6	0.028
	反,反-2,4-壬二烯醛	C ₉ H ₁₄ O	644 , 2.410	867	867	5910-87-2	0.0063
	2-(4-甲基-3-环己烯基)丙醛	C ₁₀ H ₁₆ O	644 , 2.600	896	896	29548-14-9	0.032
	对异丙基苯甲醛	C ₁₀ H ₁₂ O	684 , 2.900	909	919	122-03-2	0.0077
	大茴香醛	C ₈ H ₆ O ₂	708 , 3.800	949	953	123-11-5	0.0031
	反,反-2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	804 , 2.390	926	926	25152-84-5	0.011
	棕榈醛	C ₁₆ H ₃₂ O	1228 , 2.040	921	925	629-80-1	0.0034
酮类	4-甲基-2-戊酮	C ₆ H ₁₂ O	92 , 0.970	850	864	108-10-1	0.0035
	2-甲基四氢呋喃-3-酮	C ₅ H ₈ O ₂	124 , 1.590	950	950	3188-00-9	0.0038
	2-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	188 , 1.530	899	899	110-43-0	0.0051
	甲基庚烯酮	C ₈ H ₁₄ O	300 , 2.000	921	921	110-93-0	0.56
	3-甲基-3-环己烯-1-酮	C ₇ H ₁₀ O	300 , 2.450	872	872	31883-98-4	0.027
	甲基环己烯酮	C ₇ H ₁₀ O	396 , 3.110	969	973	1193-18-6	0.33
	苯乙酮	C ₈ H ₈ O	412 , 3.080	899	899	98-86-2	0.0044
	(1S)-(-)-樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	532 , 2.800	893	893	464-48-2	3.46
	3-甲基苯乙酮	C ₉ H ₁₀ O	596 , 3.170	933	933	585-74-0	0.10
	4-羟基-3-甲基苯乙酮	C ₉ H ₁₀ O ₂	740 , 3.210	850	856	876-02-8	0.0047
	9-蒎酮	C ₁₃ H ₈ O	1388 , 3.880	907	912	486-25-9	0.012
	六氢假紫罗酮	C ₁₃ H ₂₆ O	1508 , 1.480	854	854	1604-34-8	0.38
	(Z)-氧代环十七碳-8-烯-2-酮	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	1716 , 1.950	878	878	123-69-3	0.0069
醇类	异戊烯醇	C ₅ H ₁₀ O	108 , 1.160	877	877	556-82-1	0.063
	糠醇	C ₅ H ₆ O ₂	156 , 1.900	942	942	98-00-0	0.31
	正己醇	C ₆ H ₁₄ O	172 , 1.370	878	878	111-27-3	0.0040
	1,1-二烯丙基乙醇	C ₈ H ₁₄ O	268 , 2.000	885	902	25201-40-5	0.0068
	1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	292 , 1.660	934	934	3391-86-4	0.061
	桉叶油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	364 , 1.860	936	936	470-82-6	0.53
	反式-2-辛烯醇	C ₈ H ₁₆ O	420 , 1.960	888	896	18409-17-1	0.027
	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	468 , 1.930	890	890	78-70-6	0.066
	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	484 , 3.170	967	967	60-12-8	0.016
	(-)-龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	564 , 2.600	882	882	464-45-9	3.47
	松油烯-4-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	588 , 2.270	911	911	562-74-3	0.18
	α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	604 , 2.400	894	894	98-55-5	0.45
	桃金娘烯醇	C ₁₀ H ₁₆ O	612 , 2.540	922	922	19894-97-4	0.18
	橙花醇	C ₁₀ H ₁₈ O	708 , 2.330	882	888	106-25-2	0.024
	4-异丙烯基-1-环己烯-1-甲醇	C ₁₀ H ₁₆ O	772 , 2.760	862	862	536-59-4	0.018
	橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	1164 , 2.230	944	946	7212-44-4	0.078
	β-桉叶醇	C ₁₅ H ₂₆ O	1276 , 2.990	854	854	473-15-4	0.64
	(1S,4S,4aR,8aS)-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-1,2,3,4,4a,7,8,8a-八氢萘-1-醇	C ₁₅ H ₂₆ O	1236 , 2.770	877	873	19912-62-0	2.25
	红没药醇	C ₁₅ H ₂₆ O	1332 , 2.450	872	880	515-69-5	0.16
	异植物醇	C ₂₀ H ₄₀ O	1588 , 1.340	938	946	505-32-8	0.072
	植物醇	C ₂₀ H ₄₀ O	1692 , 1.430	901	901	150-86-7	0.35



续表1

	名称	分子式	一维和二维保留时间/s	相似度	反相似度	CAS号	相对含量/%
酸类	异戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	148, 1.490	947	947	503-74-2	0.51
	2-甲基丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	156, 1.540	907	907	116-53-0	0.17
	戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	188, 1.460	904	904	109-52-4	0.025
	反式-2,3-二甲基丙烯酸	C ₅ H ₈ O ₂	196, 1.800	967	967	80-59-1	0.41
	2-甲基戊酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	260, 1.640	942	942	97-61-0	0.052
	3-甲基戊酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	260, 1.690	879	879	105-43-1	0.062
	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	300, 1.820	892	892	142-62-1	0.098
	庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	444, 1.830	904	904	111-14-8	0.010
	7-辛烯酸	C ₈ H ₁₄ O ₂	580, 2.200	860	865	18719-24-9	0.020
	辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	588, 1.960	884	891	124-07-2	0.010
	壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	740, 2.030	923	923	112-05-0	0.040
	癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	884, 2.050	872	872	334-48-5	0.31
	月桂酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	1172, 2.050	875	875	143-07-7	0.24
	正十四酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	1428, 1.790	876	876	544-63-8	0.066
	正十五酸	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	1524, 1.560	904	904	1002-84-2	0.057
	油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	1588, 1.580	921	923	112-80-1	0.022
	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1604, 1.640	904	904	57-10-3	1.6
	亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	1708, 1.700	903	903	60-33-3	0.99
	4-甲基-5-己烯-4-内酯	C ₇ H ₁₀ O ₂	380, 3.210	917	923	1073-11-6	0.038
	甲酸异龙脑酯	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	660, 2.420	887	890	1200-67-5	0.040
酯类	乙酸冰片酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	756, 2.400	916	916	76-49-3	0.49
	5-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-己烯-1-醇乙酸酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	764, 2.150	874	874	25905-14-0	0.014
	丙酸异龙脑酯	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	892, 2.350	864	869	2756-56-1	0.023
	邻苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	1012, 4.160	876	883	131-11-3	0.0020
	二氢猕猴桃内酯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	1116, 3.950	866	906	15356-74-8	0.021
	苯甲酸苄酯	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	1428, 3.190	920	920	120-51-4	0.049
	15-甲基十六烷酸甲酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1572, 1.440	904	904	6929-04-0	0.082
	苯二甲酸丁基酯2-乙基己基酯	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	1596, 2.220	885	890	85-69-8	0.039
	亚麻酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	1684, 1.630	906	910	301-00-8	0.0035
	2-乙基呋喃	C ₆ H ₈ O	76, 0.850	904	904	3208-16-0	0.040
杂环类	吡咯	C ₄ H ₅ N	92, 1.300	880	925	109-97-7	0.018
	2-乙酰基呋喃	C ₆ H ₆ O ₂	212, 2.290	938	938	1192-62-7	0.12
	2-正戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	308, 1.690	931	931	3777-69-3	0.22
	2-乙酰基吡咯	C ₆ H ₇ NO	412, 3.210	893	893	1072-83-9	0.010
	喹啉	C ₉ H ₇ N	676, 3.890	928	928	91-22-5	0.011
	二苯并吡喃	C ₁₂ H ₈ O	1084, 3.730	922	922	132-64-9	0.035
	苯并[B]萘并[2,3-D]呋喃	C ₁₆ H ₁₀ O	1700, 2.750	889	894	243-42-5	0.0015
	苯酚	C ₆ H ₆ O	300, 2.350	951	951	108-95-2	0.023
酚类	2-甲酚	C ₇ H ₈ O	404, 2.580	962	962	95-48-7	0.0094
	4-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	428, 2.650	950	950	106-44-5	0.043
	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	796, 3.310	912	912	7786-61-0	0.0090
	2-甲氧基-3-(2-丙烯基)苯酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	868, 3.120	919	919	1941-12-4	0.022
	甲基丁腈	C ₅ H ₉ N	84, 1.080	914	914	18936-17-9	0.035
其他类	双环己基-丙二腈	C ₁₅ H ₂₂ N ₂	1412, 2.960	856	898	74764-28-6	1.04
	油酰胺	C ₁₈ H ₃₅ NO	2052, 3.260	919	919	301-02-0	0.041

欢烯(0.81%)有花香、青香和香脂香气;糠醛(0.55%)有似焦糖、谷物烘烤气息,果香和面包香;2-乙酰基呋喃(0.12%)有香脂、甜香、烤马铃薯香味和面包香味;苯乙醛(1.04%)有强烈的风信子香气和绿叶似的青香香气;甲基庚烯酮(0.56%)有强烈的油脂气息,持有新鲜的青香,伴有柑橘香韵等^[19]。

此外,有些挥发性成分还具有一定的生理活性,如桉叶油醇、龙脑、樟脑具有抗菌消炎的功效,金合欢烯具有消炎、止咳、平喘、祛痰的功效,柠檬烯具有良好的镇咳、祛痰、抑菌作用等^[20],这些具有生理功能的成分被认为是滁菊清热解毒、增强人体免疫功能的基础之一。



3 结 论

天然植物挥发油组成十分复杂,传统的一维色谱的分辨率和灵敏度较低,分离效果不理想,鉴定出的成分较少。全二维气相色谱/飞行时间质谱技术具有高分辨率和高灵敏度的特点,使得定性结果的可靠性大大加强,并可鉴定出更多的挥发性成分。通过GC×GC/TOFMS的方法,鉴定出滁菊挥发性成分中156种相似度和反相似度大于850的物质,包括烃类55种、醛类22种、酮类13种、醇类21种、酸类18种、酯类11种、杂环类8种、酚类5种和其他类3种,其中烃类(27.95%)和醇类(9.01%)的相对含量较高。由于其中的多种挥发性成分具有独特的香气特征和一定的生理活性,滁菊挥发油既可作为天然香料,也可用于新型保健食品的开发,具有潜在的发展空间。

参考文献:

- [1] 张莉,方洪钜. 药用挥发油的气相色谱分析[J]. 药物分析杂志, 1994, 14(3): 52-60.
- [2] 武建芳,路鑫,唐婉,等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于连翘挥发油的研究[J]. 中国天然药物, 2003(3): 150-154.
- [3] BLOMBERG J, SCHOENMAKERS P J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography(GC×GC) and its application to the characterization of complex (petrochemical) mixture[J]. J High Resolut Chromatogr, 1997, 20(10): 539-544.
- [4] PHILLIPS J B, BEENS J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a hyphenated method with strong coupling between the two dimensions[J]. J Chromatogr A, 1999, 856(1/2): 331-347.
- [5] DEURSEN M, BEENS J, REIJENGA J, et al. Group-type identification of oil samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to a time of flight mass spectrometer[J]. J High Resol Chromatogr, 2000, 23(7/8): 507-510.
- [6] DALLÜGE J, van RIJN M, BEENS J, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time of flight mass spectrometric detection applied to the determination of pesticides in food extracts[J]. J Chromatogr A, 2002, 965(1/2): 207-217.
- [7] LU Xin, CAI Junlan, KONG Hongwei, et al. Analysis of cigarette smoke condensates by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry (GC×GC/TOFMS) [J]. Anal Chem, 2003, 75(17): 4441-4451.
- [8] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2005: 479.
- [9] 张菲菲,马永建,孙桂菊. 菊花挥发油研究进展[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(3): 162-165.
- [10] 许国旺,叶芬,孔宏伟,等. 全二维气相色谱技术及其进展[J]. 色谱, 2001, 19(2): 132-136.
- [11] 阮春海,叶芬,孔宏伟,等. 石油样品全二维气相色谱分析的分离特性[J]. 分析化学, 2002, 30(5): 548-551.
- [12] RUAN Chunhai, XU Guowang, LU Xin, et al. Volatile oil analysis and quality control of Chinese traditional medicines[J]. Chromatographia, 2003, 57(1): 265-271.
- [13] DALLÜGE J, STEE L L P, XU X, et al. Unravelling the composition of very complex samples by comprehensive gas chromatography coupled of time-of-flight mass spectrometry cigarette smoke[J]. J Chromatogr A, 2002, 974(1/2): 169-184.
- [14] 鹿洪亮,赵明月,刘惠民,等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱法测定烟草中的中性化学成分[J]. 色谱, 2007, 25(1): 30-34.
- [15] 郑晓云,熊晓敏,万敏,等. 薄荷卷烟中香味成分的全二维气相色谱/飞行时间质谱分析[J]. 化学研究, 2010, 21(5): 76-82.
- [16] 杨秀伟,韩美华,陶海燕,等. 微波加工和蒸制杭白菊挥发油成分的GC-MS分析[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(2): 227-231.
- [17] 回瑞华,侯冬岩,李铁纯,等. 黄山野菊花挥发性化学成分的提取及分析[J]. 食品科学, 2004, 25(6): 162-166.
- [18] 周海梅,谢培山,王万慧,等. 固相微萃取-气相色谱-质谱技术应用与菊花的挥发性成分分析[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(13): 986-989.
- [19] 刘树文. 合成香料技术手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 5-647.
- [20] 闰克玉,于静,王冰. 杭白菊挥发油的提取及在卷烟中的应用[J]. 烟草科技, 2008(1): 34-42.