

沙菊花瓣和枝叶中挥发油化学成分的比较研究

王璐, 赵修华, 祖元刚*, 邓怡平

东北林业大学 森林植物生态学教育部重点实验室, 哈尔滨 150040

摘要: 本文采用水蒸气蒸馏法提取沙菊花瓣和枝叶中的挥发油化学成分, 用气相色谱-质谱联用技术对其中的挥发油化学成分进行分离和鉴定, 并用归一化法测定其相对含量。鉴定出沙菊花瓣中的主要挥发成分 38 种, 占总化合物的 76.192%; 鉴定出沙菊枝叶挥发成分 32 种, 占总化合物的 87.520%。沙菊花瓣和枝叶中的挥发油化学成分主要为单萜烯类、倍半萜烯类及其含氧衍生物, 但二者成分及含量差别较大。通过与其他相关文献的数据对比, 阿拉善盟沙菊挥发油成分及相对含量与安徽、四川、福建的野菊花挥发油相比有较大差异。

关键词: 沙菊花瓣; 沙菊枝叶; 水蒸气蒸馏法; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: R917

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2016.S.012

A Comparative Study on the Chemical Constituents of Essential Oil from Petals and Branches with Leaves of Sandy Chrysanthemum

WANG Lu, ZHAO Xiu-hua, ZU Yuan-gang*, DENG Yi-ping

Key Laboratory of Forest Plant Ecology, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

Abstract: In this article, the sandy Chrysanthemum was grown in the desert of Alashan Inner Mongolia and the chemical constituents of essential oil from petals and branches with leaves of them was extracted by steam distillation. The chemical constituents of essential oil were separated and identified by GC-MS, and the relative contents of them were detected by norm alization method. Thirty eight compounds in the essential oil from the petals of sandy Chrysanthemum and thirty two compounds from its branches and leaves were identified. They amounted to 76.192% and 87.520% of their total compounds, respectively. The mainly chemical constituents of essential oil of sandy Chrysanthemum petals and branches with leaves are monoterpene hydrocarbons, sesquiterpene hydrocarbons and their oxo derivatives, but the compositions and contents of the two have obvious difference. By comparing with the data of other related literatures, the chemical constituents and relative content of Chrysanthemum indicum from Anhui, Fujian, Sichuan Province and Alashan are very different.

Key words: petals of sandy Chrysanthemum; branches and leaves of sandy Chrysanthemum; the method of steam distillation; GC-MS

野菊花是菊科植物野菊 *Chrysanthemum indium* L. 的干燥头状花序, 味苦, 性微寒 归肝、心经, 具有清热解毒、泻火平肝之功效^[1], 其化学成分主要为黄酮类、挥发油类以及其他成分如绿原酸、氨基酸等^[2]。其中的挥发油对肺炎、双球菌、流感杆菌、金黄色葡萄球菌等均有较强的抑制作用^[3~4]。野菊花资源丰富, 在我国大部分地区均有分布。

本文所采用的沙菊即生长在内蒙古阿拉善盟沙漠地区的野菊, 该地区位于内蒙古自治区的最西端 (东经 97°10' ~ 106°52', 北纬 37°21' ~ 42°47'), 地

域辽阔, 常年干旱少雨, 昼夜温差大, 年日照时间较长, 具有典型的大陆性气候。该地区植物资源较为丰富, 但由于特殊的地理及生态环境, 使得该地区生长的药用植物在成分及相对含量组成上与生长于其他地区的同种类植物具有很大差别, 而国内对于该地区的药用植物成分及其相对含量的研究相对较少。

中国药典中记载野菊花有清热解毒、平肝明目、降低血压等功效, 野菊花中的挥发性成分及含量已在很多文献中有所报道^[5-7], 不同产地的野菊花挥发油成分及含量均有较大差异^[8]。沙菊枝叶为菊科植物野菊的茎和叶片部分, 对其挥发油成分的研究还没有相关报道。为了进一步研究内蒙古阿拉

善盟沙漠地区野菊花花瓣及枝叶中挥发油成分的药用价值,本文采用水蒸气蒸馏法分别从沙漠地区野菊花花瓣及枝叶中提取挥发性成分,并采用气相色谱-质谱分析技术结合 Nist 谱图库与面积归一化法对其挥发性成分分别进行定性和定量分析,并将分析结果与文献中其他地区野菊花挥发油成分进行了对比。

1 材料与方法

1.1 实验材料、试剂与仪器

内蒙古阿拉善盟产沙漠野菊花样品:采摘于内蒙古阿拉善盟当地的新鲜野菊花植株,经东北林业大学祖元刚教授鉴定为菊科多年生草本植物野菊花 (*Chrysanthemum indium* L)。乙醚为色谱纯,无水硫酸钠为分析纯。挥发油提取器, Agilent 7890A-5975C 气相色谱质谱联用仪。

1.2 试验方法

1.2.1 挥发油的提取

将新鲜沙菊植株的花瓣和枝叶分离,分别粉碎后过 2-3 号筛,精密称取沙菊植株的花瓣和枝叶各 100 g 于 2000 mL 圆底烧瓶中,各加入 1000 mL 蒸馏水,并连接挥发油提取器和球形冷凝管,从冷凝管上端加适量蒸馏水,使之充满挥发油提取器溢入圆底烧瓶为止,再从冷凝管上端各加 3 mL 乙醚,浮于上层,然后使用加热装置使体系保持沸腾,蒸馏 8 h,停止加热,待冷却后,从冷凝管上端各加入少量乙醚冲洗冷凝管,放置至完全分层后,打开挥发油提取器下端活塞,收集乙醚部分于小称量瓶中,经无水硫酸钠干燥后回收乙醚,即得到新鲜沙菊植株的花瓣和枝叶中的挥发油成分,称量所得挥发油的质量。

1.2.2 成分的分离与鉴定

气相色谱条件: Agilent DB-WAX 毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm ID, 膜厚 0.25 μm, Agilent Technologies, Inc., America); 程序升温: 50 °C 开始 (保持 5 min), 以 2 °C/min 升温到 250 °C (保持 5 min); 进样

口温度 250 °C; 载气: 氦气 (1 mL/min)。

质谱条件: 离子源, EI 源; 电离电压: 70 eV; 离子源温度: 250 °C; 传输线温度: 250 °C; 扫描范围: 50 ~ 500 amu; 质谱库: Nist 库。

2 结果与讨论

2.1 化学成分的种类与定量分析

取两种挥发油各 500 μL 于 3 mL 乙醚中溶解, 以此溶液进样, 经气相色谱-质谱联用仪检测, 得到两种挥发油的总离子流图, 图 1 和 2 分别为新鲜沙菊植株花瓣和枝叶中的挥发油成分的 GC-MS 总离子流图。结合 NIST 谱图库检索结果和有关文献^[5,6]对照分析, 确认了新鲜沙菊植株花瓣和枝叶中的挥发油成分, 并利用面积归一化法得到两种挥发油中各物质的相对含量, 结果见表 1。

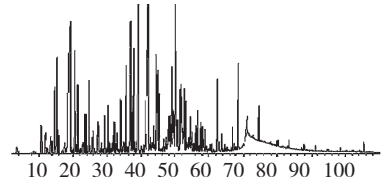


图 1 内蒙古阿拉善盟产新鲜沙漠野菊花花瓣挥发油总离子流图

Fig. 1 The total ion chromatogram of chemical constituents in essential oil from petals of fresh sandy *Chrysanthemum*

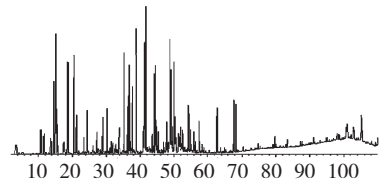


图 2 内蒙古阿拉善盟产新鲜沙漠野菊花枝叶挥发油总离子流图

Fig. 2 The total ion chromatogram of chemical constituents in essential oil from branches and leaves of fresh sandy *Chrysanthemum*

表 1 内蒙古阿拉善盟产新鲜沙漠野菊花花瓣及枝叶挥发油化学成分及相对含量

Table 1 The relative amount and chemical constituents of essential oil from petals and branches with leaves of fresh sandy *Chrysanthemum*

保留时间 Retention time (min)	中文名 Chinese name	分子式 Formula	分子质量 Molecular weight	符合度 Similarity	相对含量 Relative content	
					花瓣 Petal	茎叶 Branches and leaves
10.663	β-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	93.1	1.458 %	2.012 %

11. 705	β -月桂烯	$C_{10}H_{16}$	136	91.5	1.026 %	1.438 %
14. 605	trans- β -罗勒烯	$C_{10}H_{16}$	136	97.0	2.613 %	4.140 %
15. 223	β -罗勒烯	$C_{10}H_{16}$	136	96.3	-	6.192 %
15. 313	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	$C_{10}H_{16}$	136	96.2	3.445 %	-
15. 722	γ -松油烯	$C_{10}H_{16}$	136	95.8	0.637 %	1.355 %
17. 527	环己烯	$C_{10}H_{16}$	136	95.0	-	0.667 %
19. 238	芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	154	96.9	9.959 %	4.052 %
20. 608	别罗勒烯	$C_{10}H_{16}$	136	94.1	2.526 %	-
21. 483	3-壬烯-2-酮	$C_9H_{16}O$	140	88.4	2.369 %	1.400 %
23. 416	松油烯-4-醇	$C_{10}H_{18}O$	154	87.8	-	0.663 %
23. 559	(-)-4-萜品醇	$C_{10}H_{18}O$	154	91.8	0.861 %	-
24. 703	α -松油醇	$C_{10}H_{18}O$	154	94.3	2.371 %	1.469 %
29. 299	香叶醇	$C_{10}H_{18}O$	154	95.1	0.452 %	1.229 %
30. 365	甲酸香草酯	$C_{11}H_{20}O_2$	184	92.3	0.979 %	1.285 %
32. 060	甲酸香叶酯	$C_{11}H_{18}O_2$	182	89.5	0.619 %	-
35. 572	乙酸香草酯	$C_{12}H_{22}O_2$	198	96.9	2.311 %	3.229 %
36. 394	β -马榄烯	$C_{15}H_{24}$	204	86	1.960 %	-
36. 733	乙酸香叶酯	$C_{12}H_{20}O_2$	196	94.5	-	2.693 %
36. 922	Berkheyaradulene	$C_{15}H_{24}$	204	85.3	3.343 %	1.523 %
37. 822	β -石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	95.7	1.972 %	-
38. 009	α -愈创烯	$C_{15}H_{24}$	204	87.6	2.436 %	1.915 %
38. 844	10-十一炔-1-醇	$C_{11}H_{20}O$	168	86.8	-	4.297 %
39. 110	石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	93.6	5.252 %	-
40. 949	α -石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	93.3	1.077 %	-
41. 679	(E)- β -法尼烯	$C_{15}H_{24}$	204	90	3.450 %	-
42. 021	(E)- β -金合欢烯	$C_{15}H_{24}$	204	90.2	6.235 %	6.209 %
44. 23	榄香素	$C_{12}H_{16}O_3$	208	95	-	2.835 %
44. 799	喇叭烯氧化物-(I)	$C_{15}H_{24}O$	220	81.7	1.523 %	-
45. 403	(-)- β -杜松萜烯	$C_{15}H_{24}$	204	89.7	1.088 %	-
47. 695	E,Z-5,7-Dodecadien-1-ol acetate	$C_{14}H_{24}O_2$	224	81.6	-	1.174 %
48. 801	氧化石竹烯	$C_{15}H_{24}O$	220	84.4	-	4.480 %
48. 968	1,3-环十二二烯	$C_{12}H_{20}$	204	82.6	2.632 %	-
50. 238	1-氧化双环外雪松烯	$C_{15}H_{24}O$	220	81	4.179 %	-
51. 476	喇叭茶醇	$C_{15}H_{24}O$	220	78	1.697 %	-
52. 111	δ -蛇床烯	$C_{15}H_{24}$	204	85.6	1.578 %	-
52. 911	α -毕橙茄醇	$C_{15}H_{26}O$	222	89.4	1.856 %	-
54. 398	(2Z,6E)-金合欢醛	$C_{15}H_{24}O$	220	89	-	1.576 %
54. 507	α -红没药醇	$C_{15}H_{26}O$	222	93.6	0.740 %	3.272 %
56. 692	反式-金合欢醇	$C_{15}H_{26}O$	222	93.7	0.975 %	-
57. 52	(2E,6E)-金合欢醛	$C_{15}H_{24}O$	220	93.3	-	0.960 %
58. 949	金合欢醇	$C_{17}H_{28}O_2$	264	85.7	0.582 %	1.538 %
67. 688	Cycloisolonyfolene	$C_{16}H_{22}O_4$	230	84.3	-	2.106 %

68.647	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	95.8	2.707 %	1.629 %
74.636	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	94.2	0.379 %	-
74.935	亚麻酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	87.4	0.487 %	-
79.711	十六烷基乙酸酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	92.3		0.436 %
83.424	正二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	296	93.8	0.159 %	-
91.28	正二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	352	90.9	0.143 %	-
98.578	二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	366	93.9	0.080 %	-
102.939	all-transRetinoicAcidMethylEster 3-oxatricyclo[20.8.0.0(7,16)]	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	596	73.2	-	1.081 %
105.179	triaconta-1(22),7(16), 9,13,23,29-hexaene	C ₂₉ H ₄₂ O	406	73.7	-	1.621 %
105.423	二十八烷	C ₂₈ H ₅₈	394	93.7	0.251 %	-

2.2 讨论

从图1图2和表1可确认出新鲜沙漠野菊花花瓣及枝叶挥发油化学成分主要为单萜烯类及其含氧衍生物、倍半萜烯类及其含氧衍生物和少量脂肪族化合物。

沙漠野菊花花瓣挥发油颜色为深绿色,提取率为0.186%。从该提取物中共鉴定出38种化合物,占挥发油总量的76.435%,相对含量在1%以上的有24种,占总化合物含量的90.39%。其中单萜烯类6种,单萜烯类氧化物4种,分别占化合物总量的15.313%和17.849%,倍半萜烯类9种,倍半萜烯类含氧衍生物6种,分别占化合物总量的34.564%和14.352%。按氧化物的官能团分类,则含醇类化合物9种、酮类化合物1种、酯类化合物6种,分别占化合物总量的25.503%、3.099%、9.789%。含量最大的5种成分分别为:芳樟醇9.959%、(E)-β-金合欢烯6.235%、石竹烯5.252%、1-氧化双环外雪松烯4.179%、(E)-β-法尼烯3.450%。

沙漠野菊花枝叶挥发油颜色为淡黄色,提取率为0.159%。从该提取物中共鉴定出31种化合物,占挥发油总量的70.448%,相对含量在1%以上的有27种,占总化合物含量的96.130%,其中单萜烯类6种,单萜烯类氧化物4种,分别占化合物总量的22.434%和10.523%,倍半萜烯类4种,倍半萜烯类含氧衍生物4种,分别占化合物总量的16.493%和14.519%。按氧化物的官能团分类,则含醇类化合物7种、酮类化合物1种、酯类化合物6种,分别占化合物总量的23.450%、1.987%、14.696%。含量最大的5种成分分别为:(E)-β-金合欢烯6.209%、β-罗勒烯6.192%、氧化石竹烯、4.480%、10-十一炔-1-醇4.297%、反式-β-罗勒烯14.561%。

以上结果说明,沙漠野菊花花瓣及枝叶中的挥发油成分及含量与其他地区的野菊花相比存在较大差异。沙漠野菊花花瓣挥发油中倍半萜烯类含量较高(34.564%),明显高于枝叶挥发油中同类物质的相对含量。花瓣中挥发油中的醇类化合物、酯类化合物总量也略高于枝叶中同类物质的相对含量,其中芳樟醇在二者中的相对含量都很高,分别为9.959%和4.052%。需要注意的是,从结果来看,沙漠野菊花花瓣挥发油的提取率和枝叶挥发油的大致相等,但提取后的体积则相差很大,提取出的野菊花花瓣的提取物在常温状态下较粘稠,在收集过程中容易附着在容器壁上,而野菊花枝叶的提取物则呈现透明油状,易于收集。综上所述,沙漠野菊花花瓣和枝叶挥发油在化学成分及其相对含量上有较大差异,在常温时的状态也明显不同,以上结果为它们的提取和入药提供了参考依据。

野菊花在我国分布广泛,其中安徽、四川、福建野菊花挥发油的化学成分都主要为单萜烯类、倍半萜烯类及其含氧衍生物等,其中安徽野菊花挥发油中含量较多的化合物有石竹烯氧化物(5.48%)、匙叶桉油烯醇(7.97%)、6-异丙烯基-4,8a-二甲基-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢萘-2-醇(12.5%)等^[9];四川为樟脑(7.55%)、龙脑(7.00%)、反式-马鞭草烯醇(4.59%)等^[10];福建野菊花挥发油中含量较多的化合物为金合欢基丙酮(13.40%)、龙脑(13.80%)、7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯(18.80%)^[11]。四川与福建的野菊花挥发油成分中都含有龙脑和樟脑,且含量较多,而安徽和阿拉善盟的野菊花挥发油成分中则不含这两种成分。在阿拉善盟的沙菊花瓣挥发油成分中较多的石竹烯、芳樟醇、金合欢烯在福建野菊花挥发油中的含量相对不

高。芳樟醇在四川野菊花挥发油中则没有被检测到,石竹烯、金合欢烯能够检测到,但含量不高。在安徽野菊花挥发油中则没有检测到这三种成分。综上所述,本实验所检测的内蒙阿拉善盟沙菊挥发油成分及含量与这三种产地的野菊花挥发油相比有较大差异。

参考文献

- 1 Yu HY(于红艳), Han YC(韩永成), Liu W(刘伟). Simultaneous determination of four organic acids and buddleoside in Flos Chrysanthemi Indici from different areas by UHPLC. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2014, 26: 890-894.
- 2 Cai HF(蔡华芳). The research progression of Chrysanthemi Indici on chemical constituent and medical application. *Nat Med Fron China* (中国医疗前沿), 2007, 18: 118-120.
- 3 Xie C(谢超). Study on the antioxidant activity and application of *Dendratherm indicum* Aromaticum. Wuhan: Hubei University of Chinese Medical(湖北中医药大学), PhD. 2012.
- 4 Zhu QS(朱庆书), Zhao WY(赵文英). Study on the extraction process of total flavonoids in *Chrysanthemum idicum* L. by ultrasonic treatment and its antibiotic activity. *Chem Biol* (化学与生物工程), 2008, 25(12): 72-74.
- 5 Zhang YM(张永明), Huang YF(黄亚非), Tao L(陶玲), et al. Chemical components of essential oils from Flos Chry-

santhemi Indici in different areas. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2002, 4: 28-30.

- 6 Xia XZ(夏新中), Xiao J(肖静), Xia TJ(夏庭君). Analysis of volatile chemical composition from *Chrysanthemum indicum* in Hubei Wufeng by GC-MS. *Chin J Exp Tradit Med Form*(中国实验方剂学杂志), 2013, 21: 132-137.
- 7 Zhou X(周欣), Mo BB(莫彬彬). Study on chemical components of volatile oil from *Chrysanthemum Indicum* L. growing in Guizhou and Guangdong Provinces. *West China J Pharm Sci* (华西药学杂志), 2001, 5: 330-333.
- 8 Sun SG(孙曙光), Han YC(韩永成), Liu W(刘伟), et al. Chemical components analysis of essential oil of Flos Chrysanthemi Indici from different regions by GC-MS. *J Henan Agric Sci*(河南农业科学), 2014, 7: 116-120.
- 9 He XZ(何小珍), Jiang JH(蒋军辉), Zhao L(赵雷), et al. Chemical components analysis of volatile oil in Flos Chrysanthemi Indici from Anhui. *App Chem Indu*(应用化工), 2014, 8: 1536-1539.
- 10 Li XB(李晓波). Chemical components analysis of essential oil of Flos Chrysanthemi Indici from Sichuan Province Regions by GC-MS. *Strait Pharm J* (海峡药学), 2010, 08: 50-52.
- 11 Lin K(林凯). Analysis of essential oil from flowers of *Chrysanthemum indicum*. *Acta Agric Jiangxi* (江西农业学报), 2009, 4: 87-89.

(上接第 38 页)

- 10 Yang DL, Mei WL, Zeng YB, et al. 2-(2-phenylethyl) chromone derivatives in Chinese agarwood "Qi-Nan" from *Aquilaria sinensis*. *Planta Med*, 2013, 79: 1329-1334.
- 11 Yang DL, Wang H, Guo ZK, et al. A new 2-(2-phenylethyl) chromone derivative in Chinese agarwood 'QiNan' from *Aquilaria sinensis*. *J Asian Nat Prod Res*, 2014, 16: 770-776.
- 12 Yang DL, Wang H, Guo ZK, et al. Fragrant agarofuran and eremophilane sesquiterpenes in agarwood 'Qi-Nan' from *Aquilaria sinensis*. *Phyto Lett*, 2014, 8: 121-125.
- 13 Ishihara M, Tsuneya T, Uneyama K. Components of the volatile concentrate of agarwood. *J Essential Oil Res*, 1993, 5: 283-289.
- 14 Mei WL(梅文莉), Yang DL(杨德兰), Zuo WJ(左文健), et al. GC-MS analysis and identification of 2-(2-phenylethyl) chromone derivatives of agarwood 'Qi-Nan'. *Chin J Trop Crops*(热带作物学报), 2013, 34: 1819-1824.
- 15 Gu T(谷田), Peng HG(彭海刚). Study on the chemical constituents of volatile oil from tagara agarwood. *Guangdong Chem* (广东化工), 2012, 39: 257-258.
- 16 Yang JL(杨锦玲), Mei WL(梅文莉), Dong WH(董文

化), et al. GC-MS analysis of three kinds of agarwood from Vietnam. *Chin J Trop Crops*(热带作物学报), 2015, 36: 1498-1504.

- 17 Yang JL(杨锦玲), Dong WH(董文化), Mei WL(梅文莉), et al. Study on the volatile constituents of bark-agarwood in Hainan Province. *J Trop Bio* (热带生物学报), Accepted.
- 18 Lin F(林峰), Dai HF(戴好富), Wang H(王昊), et al. Analysis the volatile constituents of two kinds of agarwood from bacterium by GC-MS. *Lishizhen Med Mat Med Res* (时珍国医国药), 2010, 21: 1901-1902.
- 19 Guo XL(郭晓玲), Tian JJ(田佳佳), Gao XX(高晓霞), et al. The volatile constituents of agarwood from different areas by GC-MS analysis. *J Chin Med Mat* (中药材), 2009, 32: 1354-1358.
- 20 Chen XY(陈晓颖), Gao Y(高英), Li WM(李卫民). Study on the correlation between the volatile constituents of *Aquilaria sinensis* and the inducing methods. *Chin Pharm* (中国药房), 2012, 23: 1017-1020.
- 21 Yang JL(杨锦玲), Dong WH(董文化), Mei WL(梅文莉), et al. GC-MS fingerprint analysis of natural agarwood of *Aquilaria sinensis*. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2016, 38: 1767-1772.