

不同产地野菊花挥发油化学成分 GC-MS 比较分析

孙曙光,韩永成,刘 伟*,陈 宁,黄丽杰,崔永霞

(河南中医学院,河南 郑州 450046)

摘要: 采用水蒸气蒸馏法提取野菊花挥发油,并通过气相色谱-质谱联用法(GC-MS)分析其化学成分,用色谱峰面积归一化法计算各组分相对含量,研究不同产地野菊花挥发油的化学成分,为野菊花的开发和临床应用提供依据。结果表明:安徽亳州、河南温县、河南南阳、安徽黄山、杭州 1、河南临颖、河南灵宝、杭州 2、广州佛山、江苏无锡 10 个产地野菊花含有已鉴定出的挥发油成分分别为 39 个、20 个、19 个、33 个、22 个、18 个、25 个、29 个、20 个、33 个,均含有 12 种主要相同成分。不同产地野菊花挥发油的主要化学成分相似,但所含种类和含量有明显的差异。

关键词: 野菊花;挥发油;化学成分;气相色谱-质谱

中图分类号: S682.1⁺1 文献标志码: A 文章编号: 1004-3268(2014)07-0116-05

Chemical Components Analysis of Essential Oil of Flos Chrysanthemi Indici from Different Regions by GC-MS

SUN Shu-guang, HAN Yong-cheng, LIU Wei*, CHEN Ning, HUANG Li-jie, CUI Yong-xia

(Henan University of TCM, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: The essential oils of flos chrysanthemi indici from different regions were extracted by steam distillation, the chemical components were analyzed by gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS), and the relative percentage of each component was calculated by normalization method of the chromatographic peak area, so as to provide the experimental evidence for the development and clinical application of flos chrysanthemi indici. The results showed that 39, 20, 19, 33, 22, 18, 25, 29, 20, 33 compounds of essential oils were identified from Bozhou Anhui, Wenxian Henan, Nanyang Henan, Mount Huangshan Anhui, Hangzhou1, Linying Henan, Lingbao Henan, Hangzhou2, Foshan Guangzhou, Wuxi Jiangsu respectively, which contained 12 kinds of the same composition. The main chemical constituents of essential oils of flos chrysanthemi indici from different regions were similar, but there were significant differences in the kinds and contents of essential oils from different regions.

Key words: flos chrysanthemi indici; essential oil; chemical components; GC-MS

野菊花为菊科植物野菊(*Chrysanthemum indicum* L.)的干燥头状花序^[1],其味苦、性微寒,归肝、心经,具有清热解毒、泻火平肝之功效^[2]。现代药理学研究表明,菊花挥发油具有抗菌、抗炎、保肝和抗肿瘤等药理作用^[3-5]。野菊花是临床常用中药之一,主要用于治疗上呼吸道感染、扁桃体炎等,常

因产地不同而影响疗效^[6]。由于气候条件的差异,不同产地野菊花的挥发油化学成分有一定差异。目前,不同产地野菊花挥发油化学成分比较研究已有文献报道^[6-7],但只局限于个别的产地比较。本研究对 10 个产地的野菊花挥发油化学成分进行分析,比较不同产地不同气候条件下挥发油中化学成分的变

收稿日期:2014-03-25

基金项目:河南省教育厅自然科学研究计划项目(2010A360016)

作者简介:孙曙光(1957-),男,河南沁阳人,副教授,本科,主要从事中成药成分与药理作用研究。

* 通讯作者:刘 伟(1955-),男,河南南阳人,教授,本科,主要从事中药质量标准和仪器分析方法的研究。

E-mail: hnliuwei2088@sina.com

化,为判断野菊花的质量差异提供参考。

1 材料和方法

1.1 材料

7000 三重串联四极杆气质联用仪(美国安捷伦公司),RE-52AA 型旋转蒸发器(上海,亚荣生化仪器)。乙醚(烟台市双双化工有限公司)、无水硫酸钠(天津市恒兴化学试剂制造有限公司)均为分析纯,试验用水为 Mili-Q 高纯水(美国,Millipore 公司)。供试药材购自于不同产地(表 1),经河南中医学院药学院董诚明教授鉴定为野菊花(*Chrysanthemum indicum* L.)的干燥头状花序。

表 1 野菊花产地来源

编号	产地来源	编号	产地来源
S1	安徽亳州	S6	河南临颖
S2	河南温县	S7	河南灵宝
S3	河南南阳	S8	杭州 2
S4	安徽黄山	S9	广州佛山
S5	杭州 1	S10	江苏无锡

1.2 方法

1.2.1 供试品溶液的制备 取野菊花(过 2 号筛)40 g,置于圆底烧瓶中,加蒸馏水 480 mL,按《中国药典》2010 年版附录 XD 挥发油测定法甲法提取^[1],乙醚萃取,浓缩,加无水硫酸钠脱水,得到淡褐色透明液体。用乙醚定容至 5 mL 作为供试品,冷藏备用。

1.2.2 分析条件 气相色谱条件:HD-MS₅ 弹性石英毛细管柱(325 °C,30 m×0.25 mm,0.25 μm) 色谱柱;柱温:初始温度 50 °C,保持 2 min,以 8 °C/min 升至 130 °C,再以 5 °C/min 升至 250 °C,保持 4 min;载气:高纯氮气(≥99.999%),流量 1.2 mL/min;分流

比 20:1;氢气:30 mL/min,空气:300 mL/min;进样口温度:250 °C;进样量:1 μL。

质谱条件:氦气 2.25 mL/min,氮气 1.5 mL/min;离子源 EI,电子能量 70 eV;扫描范围 45~400 amu,四极杆温度 150 °C,离子源温度 230 °C,溶剂延迟 5.0 min,GC/MS 接口温度 280 °C。

2 结果与分析

按 1.2.1 项下 GC-MS 条件对不同产地野菊花挥发油进行分析,得其总离子流色谱图,并从中筛选出 2 个具有代表性的谱图,见图 1、图 2。对总离子流图中的各峰分析处理后得到质谱图;经过质谱数据库 NIST、NBS 匹配及相关文献[6-10]核对分析,并按各色谱峰的质谱裂片图与有关质谱资料比较分析处理;对基峰、质荷比和相对丰度等进行分析比较,分别对各色谱峰加以确认,从中鉴定出部分色谱图所代表的化合物;以面积归一化法测得不同产地的野菊花挥发油化学成分及相对含量,结果见表 2、表 3(已鉴定出的化合物)。

野菊花所含挥发油成分主要为单萜类、倍半萜类及其含氧衍生物和脂肪族化合物等^[11]。由表 3 可知,10 个产地的野菊花挥发油所含成分总数及种类有差异。安徽亳州、河南温县、河南南阳、安徽黄山、杭州 1、河南临颖、河南灵宝、杭州 2、广州佛山、江苏无锡等 10 个产地野菊花含有已鉴定出的挥发油成分分别为 39 个、20 个、19 个、33 个、22 个、18 个、25 个、29 个、20 个、33 个,均含有 12 种主要相同成分,分别为壬烷、桉油精、(-)- α -崖柏酮、(+)- β -崖柏酮、(1R)-1,7,7-三甲基-双环[2.2.1]-庚-2-酮、龙脑、樟脑、6,6-二甲基-双环[3.1.1]庚-2-烯-2-甲醇、石竹烯、氧化石竹烯、6,10,14-三甲基-2-十五酮、 α -没药醇等,但含量差异较大。

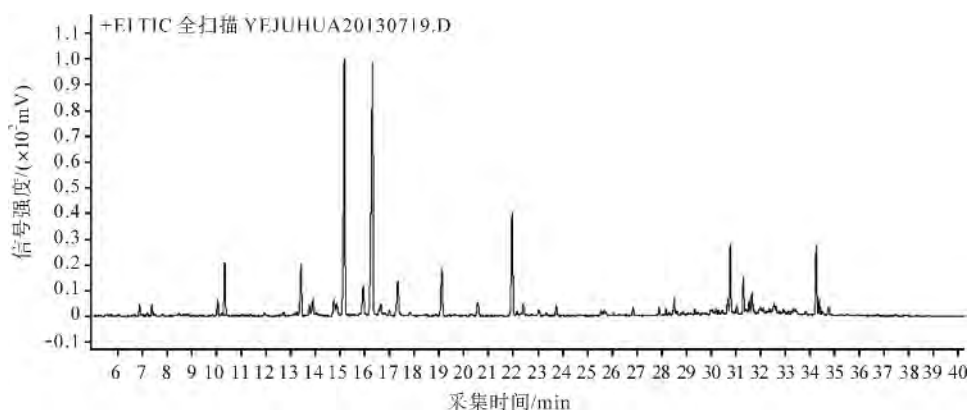


图 1 安徽亳州野菊花总离子流色谱

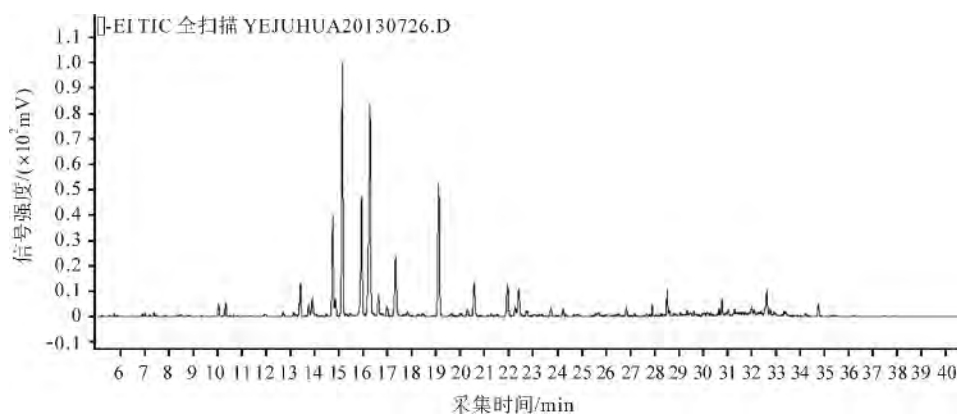


图 2 河南灵宝野菊花总离子流色谱

表 2 野菊花挥发油化学成分

编号	化合物名称	分子量	分子式
1	壬烷	128	C ₉ H ₂₀
2	桉油精	154	C ₁₀ H ₁₈ O
3	(-)- α -崖柏酮	152	C ₁₀ H ₁₆ O
4	(+)- β -崖柏酮	152	C ₁₀ H ₁₆ O
5	[1S-(1,3,5)]-6,6-二甲基-2-亚甲基-双环[3.1.1]庚-3-醇	152	C ₁₀ H ₁₆ O
6	(1R)-1,7,7-三甲基-双环[2.2.1]庚-2-酮	152	C ₁₀ H ₁₆ O
7	反式-罗勒烯	150	C ₁₀ H ₁₄ O
8	龙脑	154	C ₁₀ H ₁₈ O
9	(R)-4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇	154	C ₁₀ H ₁₆ O
10	柠檬烯	138	C ₁₀ H ₁₆
11	樟脑	152	C ₁₀ H ₁₆ O
12	α -Thujenal	150	C ₁₀ H ₁₄ O
13	6,6-二甲基-双环[3.1.1]庚-2-烯-2-甲醇	152	C ₁₀ H ₁₆ O
14	顺式-对-薄荷-2,8-二烯-1-醇	152	C ₁₀ H ₁₆ O
15	4-(1-甲基乙基)-苯甲醛	148	C ₁₀ H ₁₂ O
16	乙酸(1S-桥)-1,7,7-三甲基-双环[2.2.1]庚-2-酯	196	C ₁₂ H ₂₀ O ₂
17	石竹烯	204	C ₁₅ H ₂₄
18	可巴烯	204	C ₁₅ H ₂₄
19	(Z)-7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二三烯	204	C ₁₅ H ₂₄
20	5,5-二甲基-4-(3-甲基-1,3-丁间二烯基)-1-氧螺[2.5]辛烷	204	C ₁₄ H ₂₂ O
21	[3aS-(3a,3b,4,7,7aS*)]-八氢化-7-甲基-3-亚甲基-4-(1-甲基乙基)-1H-环戊[1.3]环丙[1,2]苯	204	C ₁₅ H ₂₄
22	1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基-苯	202	C ₁₅ H ₂₂
23	香橙烯	204	C ₁₅ H ₂₄
24	榄香烯	204	C ₁₅ H ₂₄
25	[S-(R*,S*)]-5-(1,5-二甲基-4-己烯基)-2-甲基-1,3-环己二烯	204	C ₁₅ H ₂₄
26	环(S)-1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯)-己烯	204	C ₁₅ H ₂₄
27	[1S-(1,4a,8a)]-1,2,4a,5,8,8a-六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘	204	C ₁₅ H ₂₄
28	[S-(R*,S*)]-3-(1,5-二甲基-4-己烯基)-6-亚甲基-环己烯	204	C ₁₅ H ₂₄
29	2-甲基-6-对-甲基苯基-2-庚烯	202	C ₁₅ H ₂₂
30	(E,E)-Germacrene-3,7(11)-对-三烯-6-酮	218	C ₁₅ H ₂₂ O
31	2-(4a,8-二甲基-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢化-萘-2-基)-丙-2-烯-1-醇	220	C ₁₅ H ₂₄ O
32	6-(对-甲基苯基)-2-甲基-庚烯醇	218	C ₁₅ H ₂₂ O
33	3,4,4-三甲基-3-(3-氧-丁-1-烯基)-双环[4.1.0]庚-2-酮	220	C ₁₅ H ₂₄ O

续表 2 野菊花挥发油化学成分

编号	化合物名称	分子量	分子式
34	顺式-Z- α -红没药烯环氧化物	220	C ₁₅ H ₂₄ O
35	(-)-斯巴醇	220	C ₁₅ H ₂₄ O
36	[2R-(2,4a α ,8a α)]-1,2,3,4,4a,8a-六氢化- α , α ,4a,8-四甲基-2-萘甲醇	220	C ₁₅ H ₂₄ O
37	α , α ,6,8-四甲基-三环[4.4.0.0(2,7)] 癸-8-烯-3-甲醇	220	C ₁₅ H ₂₄ O
38	(2)-香橙烯氧化物	220	C ₁₅ H ₂₄ O
39	氧化石竹烯	220	C ₁₅ H ₂₄ O
40	Z- α -反式薄荷醇	220	C ₁₅ H ₂₄ O
41	[2R-(2,4a α ,8a α)]-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢化- α , α ,4a,8-四甲基-2-萘甲醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O
42	异香橙烯环氧化物	220	C ₁₅ H ₂₄ O
43	2,2-二甲基-3-(2-甲基丙基)-环丙烷基-甲醇	238	C ₁₅ H ₂₆ O ₂
44	乙酸 2-氢化-1,7,7-三甲基-5-氧环[2.2.1] 己烯酯	210	C ₁₂ H ₁₈ O ₃
45	6,10,14-三甲基-2-十五酮	268	C ₁₈ H ₃₆ O
46	2-(2,4-亚己二炔基)-1,6-二氧杂螺[4.4]壬-3-烯	200	C ₁₃ H ₁₂ O ₂
47	α -没药醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O
48	二十二烷	296	C ₂₂ H ₄₆
49	二十四烷	338	C ₂₄ H ₅₀

表 3 不同产地野菊花挥发油化学成分相对含量

%

编号	产地编号									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	0.66	6.26	3.62	0.42	1.47	3.18	2.10	0.31	1.86	0.98
2	0.68	2.78	1.91	1.16	1.38	1.47	1.20	0.35	2.21	1.15
3	1.08	2.92	2.13	2.49	3.46	2.25	3.29	1.41	2.19	3.09
4	3.41	17.29	18.54	0.97	8.37	20.06	4.82	1.60	9.56	2.26
5	—	0.31	0.35	—	—	—	—	—	—	—
6	4.02	24.71	27.33	5.25	9.24	15.51	5.01	2.50	12.80	3.47
7	0.77	—	—	—	1.63	0.40	—	1.01	—	—
8	1.18	6.35	3.78	2.82	1.96	6.10	1.55	1.66	2.93	3.81
9	1.44	—	0.35	—	—	—	—	7.62	—	4.27
10	1.12	—	—	—	1.14	—	1.12	—	—	—
11	19.71	22.18	22.49	17.94	27.64	32.31	14.18	15.42	31.21	16.69
12	2.43	—	—	4.84	14.67	—	22.22	9.62	1.55	11.53
13	24.04	4.26	4.15	25.27	8.92	4.93	7.10	17.42	8.31	13.73
14	—	0.92	0.79	0.87	1.60	—	0.45	1.18	2.14	1.26
15	—	—	—	0.80	—	0.78	—	—	—	0.81
16	0.66	—	—	0.44	—	—	—	1.11	—	0.81
17	3.47	0.34	3.38	1.20	2.69	4.34	2.14	5.09	4.55	0.79
18	—	—	—	0.29	—	—	—	—	—	0.65
19	3.71	—	—	0.43	—	—	1.33	9.89	—	—
20	—	—	—	0.51	—	—	—	—	—	0.80
21	—	—	—	—	0.89	—	—	1.06	—	—
22	1.24	—	—	0.86	0.89	—	4.32	2.53	—	1.46
23	8.37	—	—	2.85	1.21	—	1.42	3.39	—	0.85
24	0.30	0.32	—	—	2.54	—	—	—	—	1.65
25	0.94	—	—	6.02	—	—	5.81	2.18	2.25	0.66
26	—	—	0.44	—	—	—	—	0.54	0.53	—
27	0.57	—	—	—	—	0.65	—	—	0.43	—

续表 3 不同产地野菊花挥发油化学成分相对含量

%

序号	产地编号									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
28	0.25	0.49	—	—	—	—	—	—	—	—
29	0.75	5.18	2.51	—	—	3.81	—	0.86	2.42	—
30	—	0.62	—	—	—	—	—	0.94	—	—
31	—	—	—	0.55	—	0.64	—	—	0.35	—
32	0.44	0.28	0.34	0.50	—	—	0.32	1.28	—	1.45
33	0.40	—	—	—	—	—	—	0.11	—	—
34	0.31	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	0.79	—	—	3.75	0.51	—	0.98	1.43	2.21	2.16
36	0.39	—	—	0.17	—	—	—	—	—	1.18
37	0.26	—	—	2.00	—	—	—	—	—	1.12
38	0.83	—	—	1.74	—	—	—	—	—	—
39	3.83	0.56	0.28	0.41	2.27	0.39	7.52	1.76	3.81	6.78
40	0.47	—	—	0.48	—	—	—	—	—	—
41	2.23	—	—	1.61	—	—	—	—	—	1.80
42	0.60	—	—	—	—	—	—	—	—	0.68
43	1.21	—	—	—	—	—	0.72	—	—	0.37
44	—	—	—	3.11	—	—	1.21	—	—	2.82
45	0.25	0.58	0.76	6.40	2.47	0.32	4.35	3.01	4.85	3.69
46	0.24	—	—	2.23	—	—	2.81	—	—	—
47	4.84	2.52	4.51	0.20	3.71	2.42	1.55	2.23	3.75	1.56
48	0.94	—	—	—	—	—	—	—	—	2.85
49	0.61	1.14	2.25	1.08	1.35	0.45	2.49	2.13	—	2.83

3 结论与讨论

本试验结果表明,河南产地的野菊花挥发油成分相对较少,12个共有成分的含量占总含量的90.0%以上;而安徽及江苏无锡产地野菊花挥发油成分较多,12个共有成分的含量占总含量的70.0%左右。本试验的研究结果初步阐明了不同产地野菊花在挥发油化学成分方面有明显不同,验证了文献[6-7]的结论,这些差异可能与野菊花的产地、日照时间、降雨量、生长环境、采集时间、炮制方法及存储条件有密切的关系,有待于进一步研究验证。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:63,295.
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:801-806.
- [3] 李英霞,王小梅,彭广芳. 不同产地菊花挥发油的抑菌作用[J]. 陕西中医学院学报,1997,20(3):44.
- [4] 金沈锐,祝彼得,秦旭华. 野菊花注射液对人肿瘤细胞SMMC7721、PC3、HL60增殖的影响[J]. 中药药理与临床,2005,21(3):39-40.
- [5] 张晓媛,段立华,赵丁. 菊花化学成分及药理作用的研究[J]. 时珍国医国药,2008,19(7):1702-1704.
- [6] 袁焱,陈超,鞠海,等. 不同产地野菊花挥发油化学成分比较研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2009,15(11):31-33.
- [7] 张永明,黄亚非,陶玲,等. 不同产地野菊花挥发油化学成分比较研究[J]. 中国中药杂志,2002,27(4):265-267.
- [8] 李晓波. 四川野菊花挥发油化学成分 GC-MS 联用分析[J]. 海峡药学,2010,22(8):50-53.
- [9] 张永明,黄亚非. 广西野菊花挥发油成分研究[J]. 中草药,2002,33(8):687-688.
- [10] 陈晓辉,谭晓杰. 野菊花挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用分析[J]. 色谱,2005,23(2):213.
- [11] 周欣,莫彬彬. 野菊花挥发油化学成分质谱分析[J]. 华西药学杂志,2001,16(5):330-333.