

湖北五峰野菊花挥发性化学成分的 GC-MS 分析

夏新中¹, 肖静², 夏庭君^{3*}

(1. 长江大学医学院, 湖北 荆州 434023; 2. 湖北省孝感市中心医院病理科, 湖北 孝感 432100,
3. 湖北生态工程职业技术学院, 武汉 430065)

[摘要] 目的: 分析湖北五峰产野菊花挥发性化学成分。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取野菊花挥发性成分, 利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析其化学组成, 并通过峰面积归一化法计算各成分的相对质量分数。结果: 湖北五峰产野菊花共分离出 81 种组分, 鉴定 71 种挥发性化学成分, 与其他 4 个地区比较具有 10 种独特主要成分。含量最高的是 *L*-樟脑 5.840%, 其次是氧化石竹烯 5.807%、左旋-乙酸龙脑酯 5.551%、油酸 4.873% 及龙脑 4.668%。结论: 湖北五峰产野菊花与其他地区野菊花挥发性化学成分及含量存在明显差异。

[关键词] 野菊花; 挥发性化学成分; *L*-樟脑; 气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)21-0132-06

[doi] 10.11653/syjf2013210132

Analysis of Volatile Chemical Composition from *Chrysanthemum indicum* in Hubei Wufeng by GC-MS

XIA Xin-zhong¹, XIAO Jing², XIA Ting-jun^{3*}

(1. Yangtze University School of Medicine, Jingzhou 434023, China;

2. Department of Pathology, Xiaogan Central Hospital, Xiaogan 432100, China;

3. Garden Engineering School, Wuhan 430065, China)

[Abstract] **Objective:** Analysis of Hubei Wufeng producing *Chrysanthemum indicum* volatile chemical composition. **Method:** The volatile chemical composition in Hubei Wufeng producing *C. indicum* was extracted by steam distillation, and then the composition was analyzed by GC-MS. Chromatographic peak area normalization method was used to calculate the relative mass fraction of each ingredient. **Result:** The results showed that 81 kinds of ingredients were isolated from *C. indicum*, 71 kinds were identified, and 9 unique kinds were identified in comparison with the other four regions. *L*-camphor was highest content, which was up to 5.840%, followed by caryophyllene oxide 5.807%, (-)-bornyl acetate 5.551%, oleic acid 4.873% and endo-borneol 4.668%. **Conclusion:** There is a significant difference in volatile chemical composition and content between Hubei Wufeng producing *C. indicum* and other regions.

[Key words] *Chrysanthemum indicum*; volatile chemical composition; *L*-camphor; GC-MS

野菊花为菊科植物野菊的干燥头状花序, 味苦

辛, 性微寒, 具有疏风散热、消炎解毒、平肝明目、祛痰止咳、理气止痛、凉血止血、降血压、抗菌、抗病毒的功效, 可治风热感冒、头疼头昏、心胸烦热、偏头痛、冠心病、乳腺炎、扁扁桃体炎、老年慢性支气管炎、无名肿毒、扭伤、外伤出血等疾病^[1]。从野菊花中提取的挥发油具有清热解毒、降压作用^[2]。由于生长环境的差异, 不同产地的野菊花药效差异较大, 挥发油中各组分含量也有较大差异^[3]。关于野菊花

[收稿日期] 20130216(002)

[基金项目] 湖北省自然科学基金项目(2007ABA234)

[第一作者] 夏新中, 教授, 主任药师, 从事天然产物的化学成分及其质量分析, Tel: 13986690826, E-mail: xiaxinzhong@yangtzeu.edu.cn

[通讯作者] * 夏庭君, Tel: 13871174659, E-mail: 414820335@qq.com

挥发油的化学成分已有报道^[3-5],本文研究了湖北五峰产野菊花挥发性化学成分,为野菊花新的临床应用提供物质基础。

1 材料

野菊花购于湖北荆州市农贸批发市场,经鉴定为湖北五峰县产菊科植物野菊 *Chrysanthemum indicum* L. 的干燥头状花序。

6890/5975C 型 GC/MS 联用仪(美国安捷伦公司),挥发油提取器。

2 方法

2.1 提取 将野菊花粉碎成粉末,准确称取 50.0 g,加 500 mL 蒸馏水,浸泡 2 h,按《中国药典》(2010 年版一部)附录 XD 甲法^[6]挥发油测定法提取,所得挥发油为深绿色油状物。

2.2 GC-MS 条件 色谱条件:ZB-5MSI 5% Phenyl-95% DiMethyl-polysiloxane 色谱柱(0.25 μm \times 0.25 mm \times 30 m)弹性石英毛细管柱,汽化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$,载气为高纯 He(99.999%),柱前压 7.62 psi,载气流量 1.0 mL \cdot min⁻¹,分流比 40:1,溶剂延迟时间 3.0 min。升温程序柱温 50 $^{\circ}\text{C}$,保留 1 min,以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot$ min⁻¹升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min。质谱条件:离子源为 EI 源,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,电

子能量 70 eV,发射电流 34.6 μA ,倍增器电压 1 125 V,接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,质量范围 m/z 20~450。

3 结果与分析

3.1 出油率 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油,提取时间为 5 h,所得挥发油具有特殊气味深绿色油状物,出油率 0.2%。

3.2 挥发油化学成分分析 按上述 GC-MS 条件对挥发油进行分析,并采用峰面积归一化法计算各化学成分的相对质量分数,总离子流图见图 1,各组分见表 1。

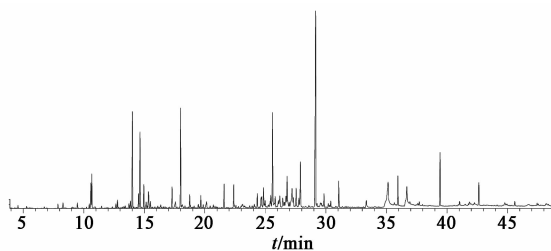


图 1 湖北五峰野菊花挥发性成分的总离子流

从五峰产野菊花挥发油总离子流图中共分析出 81 个成分,经质谱扫描后得到各组分的质谱图,通过质谱计算机数据系统检索及对照 NIST2005 和 WILEY275 标准质谱图,并采用峰面积归一化法计算各化学成分的相对质量分数。结果见表 1。

表 1 湖北五峰产野菊花挥发性化学成分

No.	t_{R} /min	化合物	分子式	相对 分子质量	相对质量 含量/%
1	4.56	己醛 hexanal	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	100	0.126
2	5.27	糠醛 furfural	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	96	0.086
3	5.31	3,4-二甲苯酚 3,4-xyleneol	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	122	0.045
4	6.74	(Z)-4-庚烯醛 (Z)-4-heptenal	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	112	0.089
5	7.87	α -蒎烯 α -pinene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.210
6	8.28	莰烯 camphene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.286
7	8.45	马鞭草烯 verbenene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.067
8	8.58	苯甲醛 benzaldehyde	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	106	0.025
9	8.98	香桉烯 sabinene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.050
10	9.08	β -蒎烯 β -pinene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.095
11	9.20	己酸 hexanoic acid	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	116	0.051
12	9.33	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	126	0.031
13	9.47	1-苯乙醇 1-phenylethanol	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	122	0.355
14	10.23	己酸乙酯 ethyl caproate	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	144	0.070
15	10.45	对-伞花烃 p-cymene	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	134	0.252
16	10.59	柠檬烯 limonene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	1.397
17	10.66	1,8-桉叶醇 1,8-cineole	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	1.867
18	10.93	2-甲基-己酸 2-methyl-hexanoic acid	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	130	0.185

续表 1

No.	t_R /min	化合物	分子式	相对 分子质量	相对质量 含量/%
19	11.47	γ -松油烯 γ -terpinene	$C_{10}H_{16}$	136	0.154
20	12.36	对-伞花烯炔 p -cymene	$C_{10}H_{12}$	132	0.106
21	12.65	L -芳樟醇 L linalool	$C_{10}H_{18}O$	154	0.254
22	12.78	filifolone	$C_{10}H_{14}O$	150	0.509
23	12.86	α -催柏酮 α -thujone	$C_{10}H_{16}O$	152	0.056
24	13.18	β -催柏酮 β -thujone	$C_{10}H_{16}O$	152	0.083
25	13.32	对-薄荷-2-烯-1-醇 p -menth-2-en-1-ol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.058
26	13.42	菊油环酮 chrysanthenone	$C_{10}H_{14}O$	150	0.125
27	13.85	(E)-马鞭草烯醇(E)-verbenol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.447
28	14.02	L -樟脑 L -camphor	$C_{10}H_{16}O$	152	5.840
29	14.52	香芹萜酮 pinocarvone	$C_{10}H_{14}O$	150	0.834
30	14.65	龙脑 endo-borneol	$C_{10}H_{18}O$	154	4.668
31	14.96	松油烯-4-醇 terpinene-4-ol	$C_{10}H_{18}O$	154	1.364
32	15.15	对伞花炔-8-醇 p -cymen-8-ol	$C_{10}H_{14}O$	150	0.447
33	15.23	(E)-对-薄荷-1,8-二-烯-2-醇 (E)- p -mentha-1,8-dien-2-ol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.177
34	15.33	α -松油醇 α -terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.754
35	15.37	(E)-对-薄荷-2-烯-1,8-二醇 (E)- p -mentha-2-en-1,8-diol	$C_{10}H_{18}O_2$	170	0.717
36	15.50	桃金娘烯醇 myrtenol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.388
37	16.11	(E)-香芹醇(E)-carveol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.121
38	16.71	枯茗醛 cuminal	$C_{10}H_{12}O$	148	0.106
39	17.29	(E)-乙酸菊花烯酯(E)-chrysanthenyl acetate	$C_{12}H_{18}O_2$	194	1.210
40	17.58	壬酸 nonoic acid	$C_9H_{18}O_2$	158	0.688
41	18.00	左旋-乙酸龙脑酯(-)-bornyl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	196	5.551
42	18.75	(E,E)-2,4-癸二烯醛 (E,E)-2,4-decadienal	$C_{10}H_{16}O$	152	0.807
43	19.66	乙酸萜品酯(-terpinenyl acetate)	$C_{12}H_{20}O_2$	196	0.687
44	19.86	异丁香酚 isoeugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164	0.201
45	20.14	癸酸 capric acid	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0.652
46	20.44	α -古巴烯(-copaene)	$C_{15}H_{24}$	204	0.172
47	20.95	(Z)-茉莉酮(Z)-jasnone	$C_{11}H_{16}O$	164	0.102
48	21.59	β -石竹烯 β -caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	1.398
49	22.38	(E)- β -金合欢烯(E)- β -farnesene	$C_{15}H_{24}$	204	1.311
50	23.06	芳-姜黄烯 Ar-curcumene	$C_{15}H_{22}$	202	0.176
51	23.12	大根香叶烯 D germacrene D	$C_{15}H_{24}$	204	0.301
52	23.70	β -甜没药烯 β -bisabolene	$C_{15}H_{24}$	204	0.160
53	24.08	δ -杜松烯 δ -cadinene	$C_{15}H_{24}$	204	0.257
54	25.44	匙叶桉油烯醇 spathulenol	$C_{15}H_{24}O$	220	0.739
55	25.59	氧化石竹烯 caryophyllene oxide	$C_{15}H_{24}O$	220	5.807
56	25.80	丹参-4-烯-1-酮 salvial-4-en-1-one	$C_{15}H_{24}O$	220	0.764
57	26.57	1,4-杜松二烯 cadina-1,4-diene	$C_{15}H_{24}$	204	0.301
58	26.70	10-表- γ -桉叶醇 10-epi- γ -eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	222	1.135

续表 1

No.	t_R /min	化合物	分子式	相对 分子质量	相对质量 含量/%
59	26.79	石竹烷-4,8-二烯-5 β -醇 caryophylla-4,8-dien-5 β -ol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.849
60	27.20	刺柏脑 juniper camphor	C ₁₅ H ₂₆ O	222	2.325
61	27.31	兰桉醇 globulol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.533
62	27.76	没药醇 levomenol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.566
63	27.89	未定			3.416
64	29.15	未定			17.680
65	29.84	未定			0.948
66	31.06	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	C ₁₈ H ₃₆ O	268	1.541
67	33.33	棕榈酸 palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.788
68	34.96	亚油酸 linoleic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	1.036
69	35.13	油酸 oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	4.873
70	35.94	二十一烷 heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	296	1.698
71	36.68	(Z)-9,17-十八二烯醛 (Z)-9,17-octadecadienal	C ₁₈ H ₃₂ O	264	2.696
72	39.43	二十三烷 tricosane	C ₂₃ H ₄₈	324	3.241
73	42.63	二十五烷 pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	352	1.524
74	45.60	二十七烷 heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	380	0.299

表 1 结果显示,从湖北五峰产野菊花挥发油中确定了 71 个挥发性化学成分,主要由单萜、倍半萜及其含氧衍生物和脂肪族化合物组成,油酸、(Z)-9,17-十八二烯醛、刺柏脑等 10 种成分是其特有主要成分。

从组成成分的含量上看,主要成分是 L-樟脑 (5.840%),氧化石竹烯 (5.807%),左旋-乙酸龙脑

酯 (5.551%),油酸 (4.873%),龙脑 (4.668%) 二十三烷 (3.241%), (Z)-9,17-十八二烯醛 (2.696%), 刺柏脑 (2.325%) 等。主要成分和含量与文献 [3-5] 报道的重庆、广西、广东、湖北随州等地产野菊花挥发油的主要成分 (均采用水蒸气蒸馏法提取挥发油) 比较,结果见表 2。

表 2 五地区野菊花挥发油主要成分及其含量比较

组分	相对含量/%				
	湖北五峰	重庆	广西	广东	湖北随州
蒎烯	0.305	2.22	-	-	-
柠檬烯	1.397				
1,8-桉叶醇	1.867	2.66	1.97	0.84	4.12
侧柏酮	0.139	2.83	5.67	4.29	3.7
L-樟脑	5.840	8.39	32.16	38.23	31.38
龙脑	4.668			41.21	6.63
松油烯-4-醇	1.364	0.36	1.07	2.25	3.53
(E)-乙酸菊花烯酯	1.210				
左旋-乙酸龙脑酯	5.551	1.00	2.49	2.87	0.36
β -石竹烯	1.398	0.26	0.34	0.22	0.47
(E)- β -金合欢烯	1.311	2.47	0.71	0.36	
氧化石竹烯	5.807		1.19	1.48	1.74
10-表- γ -桉叶醇	1.135				

续表 2

组分	相对含量/%				
	湖北五峰	重庆	广西	广东	湖北随州
刺柏脑	2.325				
6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	1.541				
亚油酸	1.036				
油酸	4.873				
二十一烷	1.698	0.18			
(Z)-9,17-十八二烯醛	2.696				
二十三烷	3.241				
二十五烷	1.524				
filifolone	0.509				2.85
3-甲基环己烯					12.93
反式-罗勒烯				3.24	
橙花醛					18.42
2,5-二甲基-1,5-己二烯					1.09
醋酸异龙脑酯			46.00		
α -松油醇	0.754		0.82		1.84
桃金娘烯醇	0.388	2.64	0.82	0.63	3.16
马鞭草烷酮					1.74
(E)-马鞭草烯醇	0.447	3.13			
L-芳樟醇	0.254	2.46			
乙酸香芹酯		13.78			
异侧柏醇		3.99			
异龙脑		13.91			
(-)-蒎烯		1.53			
(-)-姜烯 1.52					
α -香柠檬烯	1.69				
β -倍半水芹烯		2.06	0.21		
侧柏烯		1.30			
α -香附酮		1.16			
异蒿酮		1.49			
正二十四烷		1.33			
β -红没药烯	0.160	0.42			1.48
2,5-甲基-3-亚甲基-1,5-己二烯				0.71	1.19
对-伞花烃	0.252				1.96
4-(1-甲基乙基)苯甲醛 methyl cantharate				1.12	1.13

4 讨论

不同产地的野菊花挥发油大都含有 1,8-桉叶醇、侧柏酮、樟脑、乙酸龙脑酯、 β -石竹烯、4-松油醇、桃金娘烯醇、龙脑、(E)- β -金合欢烯、石竹烯氧化物等 10 种主要成分(表 2),其中 1,8-桉叶醇可减轻慢性气道炎症、降低气道上皮损伤,且对急性肺部炎症有很好的疗效^[7-8];侧柏酮具有平喘止咳作用,它们是野菊花治疗肺炎、呼吸道炎症的药效成分;而樟脑、龙脑和石竹烯氧化物都具有促透皮、杀虫止痒的作用,石竹烯氧化物还具有杀细菌、抗真菌作用,4-松油醇也具有杀虫抑菌的作用,它们都是野菊花治

疗痈疮疖肿的药效成分,表明各地野菊花均含有相似的活性挥发油成分,皆可入药。但这些成分在不同产地的野菊花挥发油中的含量组成差异大,说明产地不同的野菊花质量差异很大。这不但影响着野菊花的药效,也影响着野菊花及其挥发油的香味,故野菊花用作药品、食品的原材料时,应对产地进行区分。

湖北五峰产野菊花的挥发油中,氧化石竹烯、左旋-乙酸龙脑酯、 β -石竹烯等活性成分的含量较高,并且含有刺柏脑、(Z)-9,17-十八二烯醛、油酸、柠檬烯等 10 种特有主要成分,是与其他地区药材在药效

基于色谱指纹图谱的五倍子定量测定方法

郭小瑞¹, 孙哲², 王添敏¹, 杨开宇³, 李里^{4*}, 郭乃菲¹, 徐美玲¹, 马福敏¹

- (1. 辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600;
2. 北京中医药大学, 北京 100029; 3. 大连市第四人民医院, 辽宁 大连 116031;
4. 沈阳军区总医院口腔科, 沈阳 110016)

[摘要] 目的:建立以五倍子的高效液相色谱指纹图谱指纹峰为基准峰计算多指标成分的定量方法。方法:建立五倍子的指纹图谱,达到基线分离的峰确定为指纹峰,以没食子酸峰为基准峰,计算基准峰中没食子酸的含量,其他指纹峰以没食子酸为参照,计算每个指纹峰以没食子酸计的的含量。结果:确定了五倍子指纹图谱中 14 个指纹峰,计算出指纹峰以没食子酸计的的含量。结论:建立了五倍子多指标成分的定量方法,方法具有可操作性,使指纹图谱在药品质量控制中更具有意义。

[关键词] 五倍子; 指纹图谱; 定量方法

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)21-0137-04

[doi] 10.11653/syjf2013210137

Multicomponent Quantitative Method of *Galla Chinensis* Based on Fingerprint

GUO Xiao-rui¹, SUN Zhe², WANG Tian-min¹, YANG Kai-yu³, LI Li^{4*},
GUO Nai-fei¹, XU Mei-ling¹, MA Fu-min¹

- (1. Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China;
2. Beijing University of Traditional Chinese Medicine, Beijing 100029, China;

[收稿日期] 20130504(016)

[基金项目] 辽宁省科技厅博士启动基金项目(20111130)

[第一作者] 郭小瑞,博士,讲师,从事中药及食品现代化研究,Tel:0411-87586495,E-mail:guoxiaoruiqq@163.com

[通讯作者] *李里,硕士,主治医师,从事口腔医学及中药现代化应用研究,Tel:024-28851333,E-mail:redwhwt@163.com

和挥发油的香味不同的主要原因之一。柠檬烯具有镇咳、祛痰、抗菌等作用^[9]和精油的主要成分^[10]。本项研究为了解该药材的化学成分、质量控制和进一步开发利用,提供了有用的资料。

[参考文献]

- [1] 马成亮.野菊花的价值与加工[J].特种经济动植物,2002(9):25.
[2] 江苏新医学院.中药大辞典.下册[M].上海:上海科技出版社,1997:4402.
[3] 文加旭,陈建宁,吴丽婷,等.重庆缙云山野菊花挥发油化学成分研究[J].中药材,2012,35(1):70.
[4] 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.
[5] 胡浩斌,郑旭东.子午岭野菊花挥发油的化学成分及

- 抑菌活性[J].新疆大学学报,2005,22(3):295.
[6] 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:附录 63.
[7] Juergens U R, Dethlefsen U, Steinkamp G, et al. Anti-inflammatory activity of 1,8-cineol (eucalyptol) in bronchialasthma: a double-blind placebo-controlled trial [J]. Respir Med,2003,97(3):250.
[8] Santos F A, Silva R M, Campos A R, et al. 1,8-Cineole (eucalyptol), a monoterpene oxide attenuates the colonic damage in rats on acute TNBS-colitis [J]. Food Chem Toxicol,2004,42(4):579.
[9] 国家医药管理局中草药情报中心站.植物药有效成分手册[M].北京:人民卫生出版社,1986:668.
[10] 余珍,丁靖垠.几种芸香科柑桔类精油的化学成分与香气的研究[J].云南植物研究,1996,18(4):465.

[责任编辑 邹晓翠]