

下田菊挥发油化学成分的研究

杨永利, 郭守军*, 马瑞君, 王醉璆

(韩山师范学院生物系, 广东潮州 521041)

摘要: 利用水蒸汽蒸馏法、两相溶剂萃取法提取下田菊 (*Adenostemma lavenia* (L.) O. Ktze.) 地上部分的挥发油, 提取 10 h 的挥发油得率为 0.990%。采用毛细管气相色谱 - 质谱联用 (GC-MS) 技术结合计算机检索对该挥发油的化学成分进行了分析和鉴定, 采用色谱峰面积归一化法计算了各成分的相对含量。从挥发油中共分离出 36 个峰, 鉴定了其中的 35 种成分, 占总量的 99.56%, 其中 α - 萜荜油烯 (32.62%)、石竹烯 (24.97%) 和 γ - 榄香烯 (5.53%) 为主要成分, 此外 α - 石竹烯 (3.97%)、 α - 恰米烯 (3.57%)、双环 [4,3,0]-7- 亚甲基 -2,4,4- 三甲基 -2- 乙烯基 - 壬烷 (3.41%)、 γ - 蒎烯 (3.07%)、*d*- 柠檬烯 (2.57%)、 α - 蒎烯 (2.49%) 及 2- 萜烯 (2.28%) 的含量也较高。

关键词: 下田菊; 挥发油; 化学成分; 色谱 - 质谱联用

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2007)04-0355-04

Chemical Composition of the Volatile Oil in *Adenostemma lavenia* (L.) O. Ktze.

YANG Yong-li, GUO Shou-jun*, MA Rui-jun, WANG Zui-luan

(Department of Biology, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China)

Abstract: The volatile oil was obtained by steam distillation, followed by solvent extraction from the aerial parts of *Adenostemma lavenia* (L.) O. Ktze.. The yield of the volatile oil reached 0.990% after steam distillation for 10 hours. The constituents of the obtained volatile oil were analyzed by GC-MS, and their relative contents were determined by peak area normalization. Thirty-six peaks were detected from the volatile oil, of which 35 chemical compounds were identified, accounting for 99.56% of the volatile oil. The main components were α -cubebene (32.62%), caryophyllene (24.97%) and γ -elemen (5.53%). Some other monoterpenes and sesquiterpenes, such as α -caryophyllene (3.97%), α -chamigrene (3.57%), bicyclo [4,3,0]-7-methylene-2,4,4-trimethyl-2-vinyl nonane (3.41%), γ -terpinen (3.07%), *d*-limonene (2.57%), α -pinene (2.49%) and 2-carene (2.28%) were also identified.

Key words: *Adenostemma lavenia*; Volatile oil; Chemical composition; GC-MS

下田菊 (*Adenostemma lavenia* (L.) O. Ktze.) 隶属菊科 (Compositae) 下田菊属, 为一年生草本, 别名白龙须 (云南思茅)、水胡椒、风气草、汗苏麻等, 主要产于长江流域以南以及沿海和西南各地, 生于林下及潮湿处。全草入药, 具清热利湿, 解毒消肿之功效, 可用于感冒高热、支气管炎、咽喉炎、扁桃体

炎、黄疸型肝炎的治疗, 外治痈疮疮疡、蛇咬伤等^[1]。下田菊资源丰富, 且植株具特殊的气味, 但对其化学成分至今未见研究报道。本实验采用水蒸汽蒸馏法、两相溶剂萃取法提取下田菊地上部分的挥发油, 采用 GC-MS 法分离并鉴定其挥发油的化学成分, 为开发利用其丰富的资源提供科学依据。

收稿日期: 2006-10-25 接受日期: 2007-01-19

基金项目: 国家星火计划项目 (2006EA780088) 资助

* 通讯作者 Corresponding author

1 材料和方法

气相色谱 - 质谱 - 计算机联用仪: 岛津 QP2010 (日本岛津公司)。气相色谱条件: 石英毛细管柱 DB-5MS, 30 m×0.25 mm, 膜厚 0.25 μm。升温程序: 从 60℃ 开始, 保持 1 min, 以 10 °C min⁻¹ 升到 260℃, 保持 30 min; 进样量 0.1 μL, 分流比 1:40; 载气为 He, 柱流量 1.0 ml min⁻¹, 进样口温度 250℃; 质谱条件: EI 源; 电离电压 70 eV; 离子源温度 200℃; 扫描范围 20–500 AMU。

下田菊 (*Adenostemma lavenia*) 于 2006 年 3 月采自广东潮州市红山路旁, 植物标本由韩山师范学院生物系陈蔚辉教授鉴定。

称取新鲜下田菊地上部分 1 kg, 置于自制的挥发油提取器中, 采用水蒸汽蒸馏 - 乙醚萃取法每 2 h 回收精油 1 次, 总蒸馏时间为 10 h, 用液氮气吹去

溶剂, 得淡黄色油状液体, 称重, 计算得率。将挥发油用乙醚溶解成一定浓度, 用 GC-MS 联用仪进行分析鉴定。

样品经气相色谱 - 质谱分析, 各分离组分采用美国国家标准局 NBSLI-BRARY 谱库检索, 并参考文献加以确认, 含量采用色谱峰面积归一化法计算。

2 结果和分析

2.1 蒸馏时间对出油率的影响

从表 1 可看出, 在对下田菊进行 10 h 的水蒸汽连续蒸馏中, 前 4 h 的出油量最高, 占出油量的 57.37%, 随后每 2 h 的出油量逐渐减少, 蒸馏 10 h 的挥发油总得率为 0.990%。连续蒸馏 8 h 的累积出油量占总出油量的 90% 以上, 从经济角度考虑, 蒸馏时间以 8 h 为宜。

表 1 蒸馏时间对出油率的影响

Table 1 The effect of distillation time on the yield of volatile oil in *Adenostemma lavenia*

蒸馏时间 Distillation time (h)	出油量 Amount of volatile oil (g)	挥发油得率 Yield of volatile oil (%)	累积挥发油得率 Cumulative yield of volatile oil (%)	累积出油率 Cumulative rate of volatile oil (%)
2	0.2953	0.0295	0.0295	29.80
4	0.2726	0.0273	0.0568	57.37
6	0.1994	0.0199	0.0767	77.47
8	0.1461	0.0146	0.0913	93.94
10	0.0766	0.0077	0.0990	100

2.2 挥发油化学成分分析

总离子流图上可明显分离出约 36 个峰, 鉴定出 35 个组分, 占总量的 99.56%, 用面积归一化法计算出各组分的相对含量, 质谱图经计算机检索并与文献资料^[2-5]核对, 确定了下田菊挥发油的成分及相对含量, 其中包含大量的萜烯及萜醇类化合物以及少量的长链脂肪族和芳香族化合物。主要成分为 α- 萜澄茄油烯 (32.62%)、石竹烯 (24.97%) 和 γ- 榄香烯 (5.53%)、α- 石竹烯 (3.97%)、α- 恰米烯 (3.57%)、双环[4,3,0]-7- 亚甲基 -2,4,4- 三甲基 -2- 乙炔基 - 壬烷 (3.41%)、γ- 萜品烯 (3.07%)、d- 柠檬烯 (2.57%)、α- 蒎烯 (2.49%) 及 2- 萜烯 (2.28%)。分析鉴定结果见表 2。

3 讨论

下田菊地上部分挥发油为黄色透明油状液体, 蒸馏 4 h 内为最佳出油时间, 蒸馏时间以 8 h 为宜; 蒸馏 10 h 的挥发油总得率为 0.990%。所鉴定的 35 种化合物中主要是烯、酯、苯、萘、烷、醇类化合物^[2], 分别占总油量的 91.64%、4.36%、0.17%、1.60%、0.43% 和 1.93%, 含量最高的是 α- 萜澄茄油烯 (32.62%), 其次为石竹烯 (24.97%) 和 γ- 榄香烯 (5.53%)。此外 α- 石竹烯 (3.97%)、α- 恰米烯 (3.57%)、双环[4,3,0]-7- 亚甲基 -2,4,4- 三甲基 -2- 乙炔基 - 壬烷 (3.41%)、γ- 萜品烯 (3.07%)、d- 柠檬烯 (2.57%)、α- 蒎烯 (2.49%) 及 2- 萜烯 (2.28%) 的含

表2 下田菊挥发油化学成分

Table 2 The contents of volatile oil in *Adenostemma lawenia*

峰号 Peak no.	化合物名称 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	保留时间 Retention time (min)	相对含量 Relative content (%)
1	2-甲基-5-1-甲基乙基-双环[3,1,0]-己-2-烯 2-Methyl-5-(1-methylethyl)-bicyclo [3,1,0]-hex-2-ene	C ₁₀ H ₁₆	136	5.558	0.18
2	α -蒎烯 α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	5.708	2.49
3	茨烯 Camphene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.005	0.30
4	桉烯 Sabinene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.363	0.22
5	β -蒎烯 β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.476	0.16
6	β -月桂烯 β -Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.586	1.60
7	α -水芹烯 α -Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.933	0.20
8	α -萜品烯 α -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	7.111	0.32
9	1-甲基-2-(1-甲基乙基)-苯 1-Methyl-2-(1-methylethyl)-benzene	C ₁₀ H ₁₆	134	7.241	0.17
10	<i>d</i> -柠檬烯 <i>d</i> -Limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	7.326	2.57
11	3,7-二甲基-(E,Z,E)-1,3,6-辛三烯 3,7-Dimethyl-(E,Z,E)-1,3,6-octatriene	C ₁₀ H ₁₆	136	7.558	1.50
12	γ -萜品烯 γ -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	7.809	3.07
13	2-萜烯 2-Carene	C ₁₀ H ₁₆	136	8.278	2.28
14	冰片乙酸酯 Bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	11.493	0.67
15	α -恰米烯 α -Chamigrene	C ₁₅ H ₂₄	204	12.269	3.57
16	咕巴烯 Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204	12.907	0.21
17	双环[4,3,0]-7-亚甲基-2,4,4-三甲基-2-乙烯基-壬烷 Bicyclo [4,3,0]-7-methylene-2,4,4-trimethyl-2-vinyl nonane	C ₁₅ H ₂₄	204	13.062	3.41
18	待定 Undetermination	C ₁₅ H ₂₄	204	13.291	0.43
19	石竹烯 Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	13.601	24.97
20	双环[3,1,1]-2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-庚-2-烯 Bicyclo [3,1,1]-2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-hept-2-ene	C ₁₅ H ₂₄	204	13.658	0.36
21	(+)-表-双环倍半水芹烯 (+)- <i>epi</i> -Bicyclosquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄	204	13.701	0.43
22	7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6(E),10(E)-十二碳三烯 7,11-Dimethyl-3-methylene-1,6(E),10(E)-dodecatriene	C ₁₅ H ₂₄	204	13.850	0.31
23	大根香叶烯D Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	204	13.905	0.27
24	α -石竹烯 α -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	14.083	3.97
25	十氢化-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1H-环丙并萸 Decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-1H-cyclopro(e)azulene	C ₁₅ H ₂₄	204	14.150	0.50
26	γ -衣兰油烯 γ -Muurolen	C ₁₅ H ₂₄	204	14.307	2.91
27	β -草澄茄油烯 β -Cubeben	C ₁₅ H ₂₄	204	14.447	32.62
28	γ -榄香烯 γ -Elemen	C ₁₅ H ₂₄	204	14.635	5.53
29	4,7-二甲基-1 β -(1-甲基乙基)-1 α ,2,4 $\alpha\beta$,5,6,8 α α -六氢萘 4,7-Dimethyl-1 β -(1-methylethyl)-1 α ,2,4 $\alpha\beta$,5,6,8 α α -hexahydro-naphthalene	C ₁₅ H ₂₄	204	14.846	1.48
30	大根香叶烯B Germacrene B	C ₁₅ H ₂₄	204	15.483	0.45
31	大根香叶烯D-4-醇 Germacrene D-4-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	15.677	0.34
32	石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₆ O	220	15.797	0.32
33	表蓝桉醇 Epiglobulol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	15.950	0.13
34	杜松醇 τ -Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	16.474	1.30
35	α -杜松醇 α -Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	16.648	0.84
36	异薄荷醇 Isomenthol	C ₁₅ H ₂₆ O	156	21.471	0.119

量也较高。以上 10 种化合物占挥发油总量的 84.48%。

芳香植物中的挥发油主要以单萜和倍半萜类化合物为主,且化合物结构多样,多具有止咳、平喘、消炎、驱风、解热、镇痛、抗菌或抗肿瘤等活性,特别是倍半萜类化合物^[6]。下田菊地上部分挥发油中含有 22 种倍半萜类化合物,其生理活性可能是多方面的。主要成分 α -萜烯油烯的生物活性目前尚未见报道;石竹烯具有一定的平喘作用,可治疗老年慢性支气管炎^[7]; γ -榄香烯能干扰癌细胞的生长代谢,抑制癌细胞增殖,最终杀死癌细胞,是抗癌的有效活性物质^[6],它不但具有直接抗肿瘤作用,而且还有免疫保护作用,与放化疗协同作用,能缓解癌性疼痛、升高白细胞和抑制血小板聚集等^[8]; α -蒎烯有明显镇咳和祛痰功能,并有抗真菌(如白念珠菌)作用^[9-11],此外还有驱虫、杀虫、除螨的作用^[12]; *d*-柠檬烯可镇咳、祛痰、抗菌,对肺炎双球菌、甲型链球菌、卡他双球菌、金黄色葡萄球菌有很强的抑制作用^[13]。所以下田菊挥发油可以作为调配镇咳、祛痰、平喘和抑菌药剂的药源,加之资源丰富,有较高的开发价值。

致谢 挥发油的 GC-MS 由中国科学院广州化学研究所的王庆荣老师测定,中国科学院华南植物园的魏孝义研究员也给予了很多的帮助,谨致谢忱!

参考文献

- [1] Wu X R(吴修仁). A Concise Edition of Medicinal Plants in Guangdong [M]. Guangzhou: Guangdong Higher Education Publishing House, 1993:479.(in Chinese)
- [2] Zhou R H(周荣汉), Duan J A(段金厥). Plant Chemotaxology [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2005:969.(in Chinese)
- [3] Cong P Z(丛浦珠), Su K M(苏克曼). Handbook of Analytical Chemistry -- Mass Spectrum Analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000:845-850.(in Chinese)
- [4] Cong P Z(丛浦珠). The Application of Mass Spectrum in Natural Organic Chemistry [M]. Beijing: Science Press, 1987:783-921. (in Chinese)
- [5] Chinese Society for Mass Spectrometry of Organic Speciality Committee(中国有机质谱专业委员会). The Atlas for Mass Spectrometry of Spicery [M]. Beijing: Chinese Society for Mass Spectrometry of Organic Speciality Committee, 1992.(in Chinese)
- [6] Tan R X(谭仁祥). Phytochemical Analysis [M]. Beijing: Science Press, 2002:386-413.(in Chinese)
- [7] The Information Center of Chinese Traditional and Herbal Drugs National Medical Bureau(国家医药管理局中草药情报中心站). The Handbook of Effective Components from Plant [M]. Beijing: People Health Press, 1986:181-182.(in Chinese)
- [8] Zhou H Y(周洪语). Research advances in anti-cancer effects mechanisms of elemens [J]. Chin J Clin Oncol(中国肿瘤临床), 2000, 27(5):392-394.(in Chinese)
- [9] Martin S, Padilla E, Ocete M A. Anti-inflammatory activity of the essential oil of *Bupleurm frutescens* [J]. Planta Med, 1993, 59(6): 533-536.
- [10] Lorente I, Ocete M A, Zarzuelo A. Bioactivity of the essential oil of *Bupleurm frutescens* [J]. J Nat Prod, 1989, 52(2):267-272.
- [11] Xia Z D(夏忠弟), Mao X Z(毛学政), Luo Y H(罗映辉). Study on antifungal mechanism of α -pinene [J]. Bull Hunan Med Univ(湖南医科大学学报), 1999, 24(6):507-509.(in Chinese)
- [12] Hu J(胡觉), Zhang W D(张无敌). Toxicological research of *Eupatorium adenophorum* Spreng [J]. Agri Techn(农业与技术), 2006, 26(13):48-51.(in Chinese)
- [13] Sun Q X(孙启祥), Peng Z H(彭镇华), Zhang Q S(张齐生). Volatiles of wood of Chinese fir in nature and its effect on human health [J]. J Anhui Agri Univ(安徽农业大学学报), 2004, 31(2): 158-163.(in Chinese)