

滕云, 杨丽. 微波无溶剂萃取法提取野菊花精油工艺及成分分析 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(18): 226–234. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020185

TENG Yun, YANG Li. Extracting Process of Essential Oil from *Chrysanthemum indicum* by Solvent-free Microwave Extraction and Its Components Analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(18): 226–234. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020185

· 工艺技术 ·

微波无溶剂萃取法提取野菊花 精油工艺及成分分析

滕 云, 杨 丽*

(信阳农林学院园艺学院, 河南信阳 464000)

摘要:采用微波无溶剂萃取法 (Solvent-free microwave extraction, SFME) 分别提取野菊花鲜花精油和干花精油, 对提取工艺进行了优化; 并通过气相色谱-质谱联用技术 (chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 分析两种精油化学成分, 用峰面积归一法计算各组分相对含量。结果表明: 野菊花鲜花精油的最佳提取条件为提取时间 50 min, 微波功率 540 W, 精油得率为鲜花重的 0.1129%; 干花精油的最佳提取条件为料液比 1:5 g/mL, 浸泡时间 3 h, 提取时间 60 min, 微波功率 540 W, 精油得率为干花重的 0.1926%; 经 GC-MS 分析, SFME 提取野菊花鲜花精油的主要化学成分是单萜及单萜类含氧化合物, 相对含量较多的化合物是乙酸桧酯 (13.20%)、甲位侧柏酮 (11.10%)、桧醇 (9.70%)、菊醇 (5.06%)、甲位水芹烯 (3.87%)、荜澄茄油烯 (3.78%)、桉叶油素 (3.61%)、崖柏醇 (3.37%)、2-侧柏烯 (3.36%)。干花精油的主要化学成分是单萜含氧化合物及倍半萜, 相对含量较多的化合物是菊醇 (8.59%)、反式石竹烯 (7.63%)、大根香叶烯 (7.06%)、A-合金欢烯 (5.86%)、甲位侧柏酮 (4.85%)、乙酸桧酯 (4.34%)、乙酸菊醇酯 (3.45%)、右旋樟脑 (3.35%)。野菊花鲜花精油的含量比干花更高, 单萜含氧化合物相对含量高于干花精油, 更具有应用价值。

关键词:微波无溶剂萃取法, 野菊花, 精油, 气相色谱-质谱法, 化学成分

中图分类号: TS255.1⁺9 文献标识码: B 文章编号: 1002-0306(2021)18-0226-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020185

本文网刊:



Extracting Process of Essential Oil from *Chrysanthemum indicum* by Solvent-free Microwave Extraction and Its Components Analysis

TENG Yun, YANG Li*

(College of Horticulture, Xinyang Agriculture and Forestry University, Xinyang 464000, China)

Abstract: Solvent-free microwave extraction (SFME) was used to extract essential oil from fresh and dried flowers of *Chrysanthemum indicum*. The extraction process was optimized. The chemical constituents of the two essential oils were analyzed by GC-MS, the relative content of each component was calculated by peak area normalization method. The results showed that the optimum condition of extracting essential oil from fresh flowers was that: extracting time 50 min, microwave power 540 W, and the yield of essential oil was 0.1129% of fresh flowers weight. The optimum condition of extracting essential oil from dried flowers was: material-liquid ratio 1:5 g/mL, soaking time 3 h, extracting time 60 min, the microwave power 540 W, and the yield of essential oil was 0.1926% of dried flowers weight. The main chemical constituents of fresh flower essential oil extracted by SFME were monoterpene and monoterpene oxygenated compounds, and the main compounds with relative content were trans-sabinyl acetate (13.20%), (-)-alpha-thujone (11.10%), cis-sabinol (9.70%), cis-chrysanthenol (5.06%), (+)-alpha-phellandrene (3.87%), cubebene (3.78%), 1, 8-cineole (3.61%), 3-thujol

收稿日期: 2021-02-24

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (32002083); 河南省科技攻关项目 (172102110248)。

作者简介: 滕云 (1974-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向: 植物资源开发与应用, E-mail: tengyun1224@163.com。

* 通信作者: 杨丽 (1981-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向: 观赏植物应用, E-mail: sunnylily000@126.com。

(3.37%), 2-thujene (3.36%). The main chemical constituents of dried flower essential oil were monoterpene oxygenates and sesquiterpenes, and the main compounds with relative content were cis-chrysanthenol(8.59%), trans-caryophyllene (7.63%), germacrened (7.06%), alpha-farnesene(5.86%), (-)-alpha-thujone (4.85%), trans-sabinal acetate (4.34%), (+)-cis-chrysanthenyl acetate (3.45%), (+)-camphor (3.35%). The content of essential oil in fresh flowers of *Chrysanthemum indicum* was higher than that in dried flowers, and the relative content of monoterpeneoids was higher than that in dried flowers. So the essential oil from fresh flowers of *Chrysanthemum indicum* had more application value.

Key words: solvent-free microwave extraction (SFME); *Chrysanthemum indicum* L.; essential oil; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); chemical compound

野菊(*Chrysanthemum indicum* Linn.)为菊科菊属多年生草本植物,叶、花及全草入药。广布东北、华北、华中、华南及西南各地^[1]。主要化学成分包括萜类和挥发油、黄酮类化合物、酚酸类化合物等^[2]。野菊花精油是从野菊的头状花序里提取的挥发油成分。研究表明,野菊花精油具有较强的抗炎镇痛效果^[3-4],对金黄色葡萄球菌、表皮葡萄球菌、鲍曼不动杆菌、大肠埃希菌、绿脓假单胞菌、福氏志贺菌及肺炎链球菌、流感杆菌等有抑制作用^[5-6],对油菜菌核病菌、苹果炭疽病菌、烟草赤星病菌、核桃炭疽病菌、小麦纹枯病菌、番茄叶霉病菌、玉米大斑病菌、烟草疫霉等植物病原菌均有抑制作用^[7-9],还具有降血压^[10]、抗肿瘤^[11-13]、抗氧化^[14-15]、防辐射等作用^[16]。野菊花精油可用于卷烟加香^[17],漱口水、防蚊水的制作^[18-19],还可用于牙膏、雪花膏、花露水、洗洁精、沐浴露、洗发精等日用品^[20],也可作为食品添加剂,应用于饮料、糖果、冷饮等行业^[21]。

目前,野菊花精油的提取方法主要有索式提取、水蒸气蒸馏(Hydrodistillation, HD)、溶剂萃取、CO₂超临界萃取、超声辅助萃取及微波辅助蒸馏等(Microwave-assisted hydrodistillation, MAHD)^[22-24],但用微波无溶剂萃取法(Solvent-free microwave extraction, SFME)提取野菊花鲜花精油目前尚未见文献报道。SFME 将微波加热和干馏相结合,利用植物体含有的水分吸收微波并加热提取植物体内挥发性成分,提取鲜花精油不需添加任何溶剂,提取干花精油仅需较少水分^[25]。SFME 提取白千层精油比 MAHD 法能耗低^[26],提取罗勒精油、樟叶精油、柠檬草精油

比 HD 法时间短、收益率高等^[27-29]。此外, SFME 提取精油比溶剂萃取更安全,比 CO₂ 超临界萃取更经济,作为一种绿色提取方法,目前广泛应用于香料、医药等行业和芳香疗法。本文对 SFME 法提取野菊花鲜花精油和干花精油进行了研究,以期为野菊花的开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

野菊花初开花序 2020 年 11 月初采自河南信阳商城县金刚台镇,信阳农林学院植物学教研组鉴定为菊科植物野菊的新鲜头状花序。

Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪 美国安捷伦公司;微波无溶剂精油提取装置 定制(见图 1);RS-FS1612 中药粉碎机 合肥荣事达小家电有限公司;JA5003 电子分析天平 上海圣科仪器设备有限公司;FA2104S 电子分析天平 上海恒平科学仪器有限公司;HH-6 恒温水浴锅 上海力辰仪器科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 SFME 提取野菊花鲜花精油

1.2.1.1 单因素实验 每次称取 300 g 野菊花鲜花(含水率 80.40%),用图 1 的装置,采用 SFME 法提取精油,精密称重,并采用下列公式计算精油得率,后续试验中计算精油得率均采用此公式。

$$\text{精油得率}(\%) = \frac{\text{精油质量(g)}}{\text{野菊花质量(g)}} \times 100$$

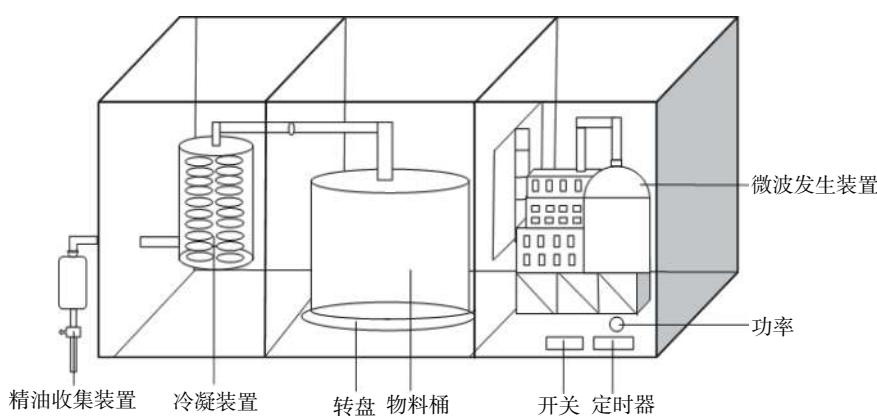


图 1 微波无溶剂萃取装置

Fig.1 Solvent-free microwave extraction device

固定提取时间 60 min, 考察不同微波功率(360、450、540、630、720 W)对鲜花精油得率的影响; 固定微波功率 540 W, 考察不同提取时间(30、40、50、60、70 min)对鲜花精油得率的影响。

1.2.1.2 正交试验 在单因素实验基础上, 进一步进行试验, 考察不同微波功率和提取时间组合对野菊花鲜花精油得率的影响。因素水平设计见表 1。

表 1 鲜花精油提取因素水平设计

Table 1 Factors and levels of essential oil extraction from fresh flowers

水平	因素	
	A提取时间(min)	B微波功率(W)
1	40	450
2	50	540
3	60	630

1.2.2 SFME 提取野菊花干花精油

1.2.2.1 单因素实验 用 1.2.1 项下同批采集的野菊花, 按照当地常用加工方法, 先大火杀青(180~200 °C 铁锅翻炒 6 min), 然后晒干, 密封。置于常温下保存 2 个月用于试验。试验时将干花(含水率 8.94%)粉碎过 40 目筛, 每次称取 100 g 野菊花干花粉末, 蒸馏水浸泡, 1.2.1.1 项同样方法提取收集精油, 称重并计算精油得率。

固定浸泡时间 2 h、微波功率 540 W、提取时间 60 min, 考察不同的料液比(g/mL)(1:3、1:4、1:5、1:6、1:7 g/mL)对干花精油得率的影响; 固定料液比 1:5 g/mL、微波功率 540 W、提取时间 60 min, 考察不同的浸泡时间(0.5、1、2、3、4、5、6 h)对干花精油得率的影响; 固定料液比 1:5 g/mL、浸泡时间 2 h、提取时间 60 min, 考察不同的微波功率(360、450、540、630、720 W)对干花精油得率的影响; 固定料液比 1:5 g/mL、浸泡时间 2 h、微波功率 540 W, 考察不同的提取时间(30、40、50、60、70 min)对干花精油得率的影响。

1.2.2.2 正交试验 在单因素实验基础上, 采用 $L_9(3^4)$ 正交表考察各因素对野菊花干花精油得率的影响。因素水平见表 2。

表 2 干花精油提取正交试验因素水平设计

Table 2 Factors and levels of orthogonal test for extraction of essential oil from dried flowers

水平	因素			
	A料液比(g/mL)	B浸泡时间(h)	C提取时间(min)	D微波功率(W)
1	1:4	2	40	450
2	1:5	3	50	540
3	1:6	4	60	630

1.2.3 野菊花精油的 GC-MS 分析

1.2.3.1 GC 条件 色谱柱: HP-5MS(60 m×250 μm ×0.25 μm); 程序升温条件: 初始 50 °C, 保持 0 min; 以

5 °C/min 升温到 100 °C 保持 5 min; 以 4 °C/min 升温到 140 °C 保持 10 min; 以 4 °C/min 升温到 180 °C 保持 10 min; 5 °C/min 升温到 250 °C 保持 5 min; 5 °C/min 升温到 300 °C 保持 20 min; 进样口温度 250 °C; 气质接口温度 250 °C; 载气为 99.999% 的高纯氮气, 流速 1.5 mL/min; 进样量 0.5 μL ; 分流比 50:1。

1.2.3.2 MS 条件 质谱条件: 电子轰击离子源; 电子能量 70 eV; 离子源温度 230 °C, 四级杆温度 150 °C, 扫描方式为全扫描, 扫描范围 35~550 amu。

1.3 数据处理与分析

采用 Excel 2019 计算标准差并作图, SPSS 18.0 软件对试验结果进行显著性差异分析。

采用 NIST17 标准谱图库和自建谱库, 结合保留指数, 并参考相关文献, 确定精油化学成分。用峰面积归一法确定各化学成分相对含量。

2 结果与分析

2.1 野菊花鲜花精油提取条件的优化

2.1.1 提取时间对野菊花鲜花精油得率的影响 由图 2 可以看出, 在提取时间 30~50 min 之间, 野菊花鲜花精油得率随提取时间的延长而增加; 提取时间在 50 min 时, 精油得率最高, 说明 540 W 条件下提取 50 min, 鲜花中的精油随着水分蒸发已经基本提取完全; 继续延长提取时间, 不能提高精油得率; 当提取时间 70 min 时, 物料糊化, 精油中出现少量黑褐色焦油, 精油质量降低。从精油得率和质量两方面考虑, 选取提取时间 40、50、60 min 进一步试验。

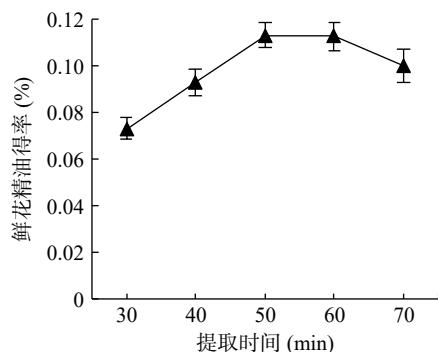


图 2 提取时间对鲜花精油得率的影响

Fig.2 Effect of extraction time on the yield of essential oil from fresh flowers

2.1.2 微波功率对野菊花鲜花精油得率的影响 由图 3 可以看出, 在微波功率 360~540 W 之间, 野菊花鲜花的精油得率随着微波功率的增加而增加; 微波功率 540 W 时, 精油得率最高; 微波功率 630 W 时, 物料有轻微糊味, 精油得率降低; 微波功率 720 W 时, 物料糊化严重, 精油中出现黑褐色黏稠的焦油, 精油颜色浑浊, 味道变差。根据试验结果选取微波功率 450、540、630 W 进一步试验。

2.1.3 正交试验 在单因素实验基础上进一步试验,

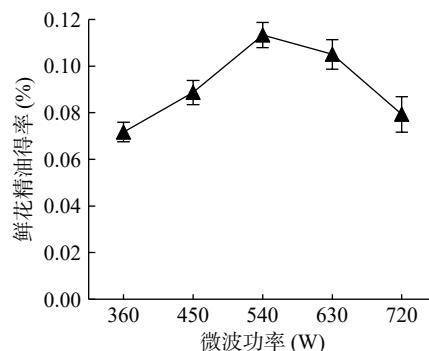


图 3 微波功率对鲜花精油得率的影响

Fig.3 Effect of microwave power on yield of essential oil from fresh flowers

每组试验重复 3 次, 得率取平均值, 结果见表 3, 方差分析见表 4。

表 3 鲜花精油提取试验结果
Table 3 Test results of essential oil extraction from fresh flowers

试验号	因素		精油得率(%)
	A	B	
1	1(40)	1(450)	0.0723
2	1(40)	2(540)	0.0926
3	1(40)	3(630)	0.0951
4	2(50)	1(450)	0.0819
5	2(50)	2(540)	0.1129
6	2(50)	3(630)	0.1125
7	3(60)	1(450)	0.0889
8	3(60)	2(540)	0.1126
9	3(60)	3(630)	0.1049
k_1	0.0867	0.0810	
k_2	0.1024	0.1060	
k_3	0.1021	0.1042	
R	0.0157	0.0250	

表 4 方差分析表
Table 4 Variance analysis table

方差来源	III型平方和	df	均方	F	P值
校正模型	0.002	4	0.000413	22.341	0.005
截距	0.085	1	0.085	4589.381	0.000
A	0.000488	2	0.000244	31.482	0.017*
B	0.001164	2	0.000582	13.200	0.004**
误差	0.000074	4	0.000018		
总计	0.087	9			
校正的总计	0.002	8			

注: ** $P<0.01$, 表示差异极显著; * $P<0.05$, 表示差异显著。表 6 同。

从表 3、表 4 的 F 值可知, B>A, 即微波功率对鲜花精油得率的影响大于提取时间。根据结果分析, 野菊花鲜花精油的最佳提取工艺为 A₂B₂, 即提取时间 50 min, 微波功率 540 W。在此条件下进行 3 次验证试验, 精油得率为鲜重的 0.1129%±0.0045%。

2.2 野菊花干花精油提取条件的优化

2.2.1 料液比对野菊花干花精油得率的影响 从图 4 可以看出, 在料液比 1:3~1:5 g/mL, 精油随浸泡水

的增加而增加; 料液比 1:5 g/mL 时, 精油得率最高; 当继续增加料液比, 由于过多的水分导致物料不能被完全蒸发提取^[25], 精油得率反而下降。根据结果选取 1:4、1:5、1:6 g/mL 进行正交试验。

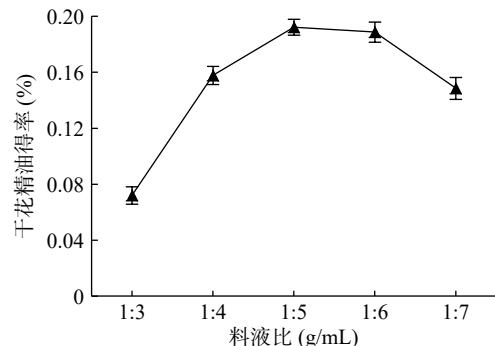


图 4 料液比对干花精油得率的影响

Fig.4 Effect of material-liquid ratio on yield of essential oil from dried flowers

2.2.2 浸泡时间对野菊花干花精油得率的影响 由图 5 可以看出, 在浸泡时间 0~2 h 之间, 精油得率随浸泡时间延长而增加; 浸泡时间 2~4 h, 精油得率较高; 浸泡时间超过 4 h, 精油得率缓慢下降。这是因为野菊花粉末经过浸泡后, 细胞组织间隙变大, 内外液流动加速, 有利于精油的提取^[30], 得率提高, 当浸泡时间达 2 h 以上, 流动交换趋于稳定, 得率不再提高。而浸泡时间过长, 可能导致部分精油成分挥发, 得率反而下降。根据结果选取 2、3、4 h 进行正交试验。

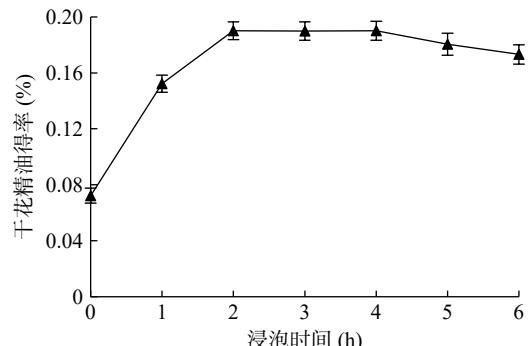


图 5 浸泡时间对干花精油得率的影响

Fig.5 Effect of soaking time on yield of essential oil from dried flowers

2.2.3 提取时间对野菊花干花精油得率的影响 由图 6 可以看出, 在提取时间 30~50 min, 精油得率随提取时间的延长而增加; 当提取 50~60 min, 精油得率较高; 提取时间 70 min 时, 物料轻微糊化, 精油得率略下降, 精油质量降低。从精油得率和质量两方面考虑, 选取提取时间 40、50、60 min 进一步试验。

2.2.4 微波功率对野菊花干花精油得率的影响 由图 7 可以看出, 在微波功率 360~540 W, 精油得率随微波功率的增加而增加; 超过 540 W 后, 精油得率没有明显增加; 当达到 720 W, 物料糊化, 精油味道变

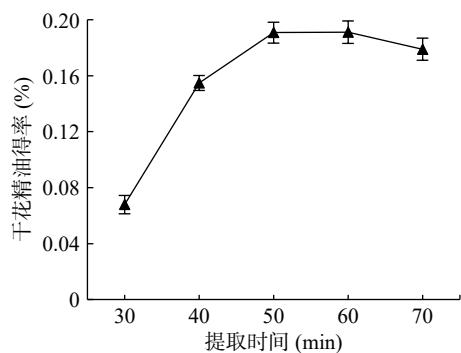


图 6 提取时间对干花精油得率的影响

Fig.6 Effect of extraction time on yield of essential oil from dried flowers

差。根据结果,选取 450、540、630 W 进行正交试验。

2.2.5 正交试验结果 在单因素实验的基础上,对无溶剂微波提取法提取野菊花干花精油的进行正交试验,每组试验重复 3 次。试验结果与分析见表 5。

由表 5 可知,在 4 个因素中, $C > A > D > B$, 即提取时间影响最大,其次是料液比和微波功率,浸泡时间影响最小。根据结果, SFME 提取野菊花干花精油的最佳工艺条件是 $A_2B_2C_3D_2$, 即料液比 1:5 g/mL, 浸泡时间 3 h, 提取时间 60 min, 微波功率 540 W。采用此条件进行验证试验,重复 3 次,精油得率为干重

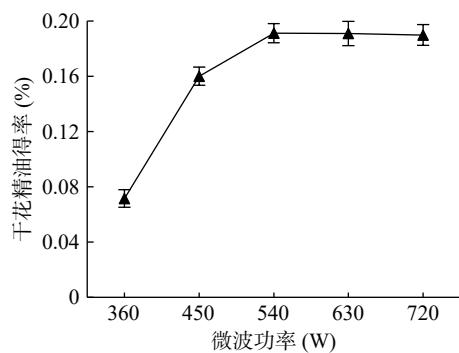


图 7 微波功率对干花精油得率的影响

Fig.7 Effect of microwave power on the yield of essential oil from dried flowers

的 $0.1926\% \pm 0.0063\%$, 高于正交表中各组试验结果。

因浸泡时间对野菊花干花精油得率影响最小,将 B 浸泡时间作为误差项^[28], 对其他 3 个因素进行显著性分析,结果见表 6。

由表 6 可知,提取时间、料液比和微波功率对精油得率的影响具有显著性($P < 0.05$)。

对比 SFME 法提取野菊花鲜花和干花精油:鲜花含水率 80.4%,精油平均得率为鲜花重的 0.1129%,相当于野菊花干物质的 0.5760%,干花含水率 8.94%,精油平均得率为干花重的 0.1926%,相当于野菊花干

表 5 干花精油正交试验结果
Table 5 Results of orthogonal test for essential oil of dried flower

试验号	因素				精油得率(%)
	A	B	C	D	
1	1(1:4)	1(2)	1(40)	1(450)	0.0751
2	1(1:4)	2(3)	2(50)	2(540)	0.1543
3	1(1:4)	3(4)	3(60)	3(630)	0.1509
4	2(1:5)	1(2)	2(50)	3(630)	0.1913
5	2(1:5)	2(3)	3(60)	1(450)	0.1678
6	2(1:5)	3(4)	1(40)	2(540)	0.1499
7	3(1:6)	1(2)	3(60)	2(540)	0.1910
8	3(1:6)	2(3)	1(40)	3(630)	0.1493
9	3(1:6)	3(4)	2(50)	1(450)	0.1600
k_1	0.1268	0.1525	0.1248	0.1343	
k_2	0.1697	0.1571	0.1685	0.1651	
k_3	0.1668	0.1536	0.1699	0.1638	
R	0.0429	0.0046	0.0451	0.0308	

表 6 方差分析结果
Table 6 Variance analysis table

方差来源	III型平方和	df	均方	F	P值
校正模型	0.009 ^a	6	0.002	86.492	0.011
截距	0.215	1	0.215	12071.69	0.000083
A	0.003	2	0.002	97.022	0.010*
C	0.004	2	0.002	111.245	0.009**
D	0.002	2	0.001	51.209	0.019*
误差	0.000036	2	0.000018		
总计	0.224	9			
校正的总计	0.009	8			

物质的 0.2115%。说明野菊花鲜花精油的得率远高于干花。

对比相关研究, 胡小莉^[31]采用水蒸气蒸馏法提取河南信阳市郊低温干燥的野菊花精油, 得率为 0.1863%~0.2051%, 本试验野菊花鲜花精油的得率(0.5760%)远高于上述得率, 干花精油得率(0.2115%)略高, 且提取时间大大缩短, 说明采用 SFME 法提取野菊花精油是一种相对高效、节能的提取方法。

2.3 野菊花精油的成分分析

用最佳提取条件提取的野菊花鲜花和干花精油采用 GC-MS 分析成分。野菊花精油各分离组分通过 NIST17 标准谱库和自建数据库联合自动检索, 结合保留指数, 确定各化合物名称。分析结果显示, SFME 法提取野菊花精油的化学成分较为复杂, 鲜花精油中共鉴定出 126 种化学成分, 干花精油中共鉴定出 137 种化学成分, 这些成分大多含量较少。含

量较高的化学成分与已有的文献中野菊花精油成分及含量也有所不同, 这种差异性与材料的不同产地, 不同采摘时间有关, 也与精油提取方法不同有关^[22,24,31~33]。

两种精油中主要化合物成分(相对百分含量在 0.5% 以上), 见表 7。

由表 7 可知, SFME 萃取的野菊花鲜花和干花精油相对含量在 0.5% 以上的化合物共 52 种, 其中共有成分 31 种, 但含量各不相同。鲜花精油的主要化学成分是单萜和单萜类含氧化合物, 干花精油的主要化学成分是单萜类含氧化合物和倍半萜。鲜花精油中相对含量较多的化合物是乙酸桧酯(13.20%)、甲位侧柏酮(11.10%)、桧醇(9.70%)、菊醇(5.06%), 其次为甲位水芹烯(3.87%)、荜澄茄油烯(3.78%)、桉叶油素(3.61%)、崖柏醇(3.37%)、2-侧柏烯(3.36%)。干花精油中相对含量较多的化合物是菊醇、反式石竹烯、大根香叶烯、A-合金欢烯、甲位侧

表 7 野菊花精油的主要化学组分

Table 7 The main chemical constituents of essential oil from *chrysanthemum indicum*

编号(No.)	保留指数(RI)	化合物名称(compound name)	化学式	相对含量(relative content)(%)	
				鲜花	干花
I					
1	932	单萜			
2	945	3-桧烯	$C_{10}H_{16}$	1.18	↓
3	950	α -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	2.77	1.49
4	953	4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)双环[3.1.0]2-己烯	$C_{10}H_{14}$	0.70	↓
5	969	莰烯	$C_{10}H_{16}$	0.95	1.06
6	985	2-侧柏烯	$C_{10}H_{16}$	3.36	—
7	998	乙位蒎烯	$C_{10}H_{16}$	1.60	0.86
8	1008	月桂烯	$C_{10}H_{16}$	0.87	—
9	1027	甲位水芹烯	$C_{10}H_{16}$	3.87	0.55
10	1031	乙位水芹烯	$C_{10}H_{16}$	—	0.74
11	1038	对伞花烃	$C_{10}H_{14}$	2.27	1.25
12	1060	柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	0.75	↓
		γ -松油烯	$C_{10}H_{16}$	0.83	0.62
II					
单萜含氧化合物					
13	1048	桉叶油素	$C_{10}H_{18}O$	3.61	1.24
14	1104	Filifolone	$C_{10}H_{14}O$	—	0.63
15	1108	(9ci)-2,6,6-三甲基-1,4-环己二烯-1-羧醛	$C_{10}H_{14}O$	0.51	—
16	1110	甲位侧柏酮	$C_{10}H_{16}O$	11.10	4.85
17	1115	乙位侧柏酮	$C_{10}H_{16}O$	2.09	0.99
18	1124	蒎烯酮	$C_{10}H_{14}O$	1.95	2.02
19	1131	桧醇	$C_{10}H_{16}O$	9.70	—
21	1133	反式-1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己-2-烯-1-醇	$C_{10}H_{16}O$	0.93	—
20	1139	3-Thujanol	$C_{10}H_{18}O$	—	0.52
22	1148	右旋樟脑	$C_{10}H_{16}O$	0.81	3.35
23	1155	冰片	$C_{10}H_{18}O$	0.78	1.49
24	1165	菊醇	$C_{10}H_{18}O$	5.06	8.60
25	1158	崖柏醇	$C_{10}H_{18}O$	3.37	—
26	1170	龙脑	$C_{10}H_{18}O$	—	2.72
27	1180	4-松油烯醇	$C_{10}H_{18}O$	1.05	0.60
28	1191	甲位松油醇	$C_{10}H_{18}O$	0.60	0.67
29	1220	香芹醇	$C_{10}H_{16}O$	—	1.70
30	1326	桃金娘烯醇	$C_{10}H_{16}O$	↓	0.51
III					
		倍半萜			

续表 7

编号(No.)	保留指数(RI)	化合物名称(compound name)	化学式	相对含量(relative content)(%)	
				鲜花	干花
31	1380	alpha-copaene	C ₁₅ H ₂₄	↓	0.63
32	1395	B-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	2.11	2.83
33	1397	荜澄茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	3.78	—
34	1430	反式石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	2.17	7.63
35	1438	(E)- β -金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	0.72	2.45
36	1440	香柑油烯	C ₁₅ H ₂₄	1.13	0.67
37	1450	α -律草烯	C ₁₅ H ₂₄	↓	0.51
38	1493	大根香叶烯	C ₁₅ H ₂₄	—	7.06
39	1501	(+)-bicyclogermacrene	C ₁₅ H ₂₄	↓	0.80
40	1509	α -金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	↓	6.39
41	1524	B-倍半水芹烯	C ₁₅ H ₂₄	—	0.71
IV		倍半萜含氧化合物			
42	1526	桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	—	0.56
43	1575	(+)-maaliol	C ₁₅ H ₂₆ O	—	0.84
44	1580	氧化石竹烯	C ₁₅ H ₂₄ O	↓	3.52
45	1646	T-杜松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	↓	0.64
46	1670	(1S,8a α)-十氢-1,4a β -二甲基-7 β -异丙烯基-1-萘酚	C ₁₅ H ₂₆ O	↓	1.79
47	1779	(-)-a-Costol	C ₁₅ H ₂₄ O	↓	0.72
V		酯类			
48	1240	乙酸菊醇酯	C ₁₀ H ₁₆ O.C ₂ H ₄ O ₂	1.46	3.45
49	1249	乙酸芳樟酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.67	—
50	1280	L-乙酸冰片酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	↓	2.08
51	1302	乙酸桧酯	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	13.20	4.34
VI		其他			
52		正二十三烷	C ₂₃ H ₄₈	↓	0.64
		小计			
		单萜含量		19.15	6.57
		单萜含氧化合物含量		41.56	29.89
		倍半萜含量		9.91	29.68
		倍半萜含氧化合物含量		0	8.07
		酯类含量		15.33	9.87
		其他含量		0	0.64
		合计		85.95	84.72

注:—表示不含该化合物,↓表示含该化合物,但相对含量低于0.5%。

柏酮、乙酸桧酯、乙酸菊醇酯、右旋樟脑。

野菊花鲜花精油中的单萜类化合物高于干花精油,而倍半萜类化合物低于干花精油,这主要是因为随着分子量和双键的增加,挥发性降低,在加工和贮藏过程中,单萜类比倍半萜类更易挥发。鲜花精油的含氧化合物含量高于干花精油,而含氧化合物多是生物活性较强或具有芳香气味的主要组成成分,因此在医药卫生、香精香料、日用化学品、食品等领域更具有应用价值。

3 结论

本试验利用定制的精油提取装置提取野菊花精油,鲜花精油的颜色为澄清的蓝绿色油状液体,干花精油为澄清的淡蓝色油状液体,均具有有强烈的野菊花香味。鲜花的最佳提取条件是微波功率540 W,提取时间50 min,300 g野菊花鲜花在该条件下提取的精油气味纯正,精油得率为鲜重的0.1129%±0.0045%。干花的最佳提取条件是料液比1:5 g/mL,

浸泡时间3 h,微波功率540 W,萃取时间60 min,100 g干花在该条件下提取的精油得率为干重的0.1926%±0.0063%。前期预试验表明,试验材料量的多少及含水率对提取条件的优化有一定的影响,提示SFME法提取野菊花精油应用于实际规模化生产,当物料量较大或含水率不同时,最佳工艺条件可能会有一定的变化。

野菊花鲜花的精油的含量比干花更高,且主要成分中单萜含氧化合物相对含量远高于干花精油,更具有应用价值,但新鲜材料不易贮藏,因此在野菊花鲜花在加工干制及贮藏过程中,如何尽量保留原有的精油成分,还需进一步研究。

参考文献

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会.中国植物志[M].北京:科学出版社,1983: 32-33. [Flora of China Editorial Board, Chinese Academy of Sciences. Flora of China[M]. Beijing: Science Press, 1983: 32-33.]

[2] 韩正洲. 野菊资源研究与野菊花药材品质评价 [D]. 广州: 广州中医药大学, 2017. [Han Z Z. Study on wild chrysanthemum resources and quality evaluation of wild chrysanthemum herbs[D]. Guangzhou: Guangzhou University of Chinese Medicine, 2017.]

[3] 蒋征奎, 李晓, 罗彬. 野菊花挥发油抗炎镇痛作用 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(16): 124–127. [Jiang Z K, Li X, Luo B. Anti-inflammatory and analgesic effects of essential oil from *Chrysanthemi indici* Flos[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2015, 21(16): 124–127.]

[4] Luyen B T T, Tai B H, Thao N P, et al. Anti-inflammatory components of *Chrysanthemum indicum* flowers[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2015, 25(2): 266–269.

[5] 喻明洁, 冯伟, 熊丽蓉, 等. 西南地区野菊花挥发油主要成分和抗菌活性研究 [J]. 中南药学, 2019, 17(11): 1819–1824. [Yu M J, Feng W, Xiong L R, et al. Chemical components and antibacterial activity of essential oil from fols *Chrysanthemi indici* in southwest China[J]. Central South Pharmacy, 2019, 17(11): 1819–1824.]

[6] 钟灵允, 曾佳恒, 刘巧, 等. 野菊花挥发油组成分析及其抗菌活性研究 [J]. 成都大学学报: 自然科学版, 2018, 37(4): 373–376. [Zhong L Y, Zeng J H, Liu Q, et al. On composition analysis of volatile oil from buds of *Chrysanthemum indicum* and its antimicrobial activities[J]. Journal of Chengdu University(Natural Science Edition), 2018, 37(4): 373–376.]

[7] 刘晓丹, 刘存芳, 赖普辉, 等. 野菊花茎叶挥发油的化学成分及其对植物病原真菌抑制作用 [J]. 食品工业科技, 2013, 34(24): 98–100. [Liu X D, Liu C F, Lai P H, et al. Chemical components of the volatile oil of the stem and leaf from *Chrysanthemum indicum* and its resistant to plant pathogenic fungi[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(24): 98–100.]

[8] Xiao-Bin Han, Jian Zhao, Jian-Min Cao, et al. Essential oil of *Chrysanthemum indicum* L. : Potential biocontrol agent against plant pathogen *Phytophthora nicotianae*[J]. Springer Berlin Heidelberg, 2019, 26(7): 7013–7023.

[9] 张知侠, 高奕红. 野菊花精油化学成分分析及其抑菌活性 [J]. 化工科技, 2020, 28(5): 14–18. [Zhang Z X, Gao Y H. Chemical constituents and antibacterial activity of essential oil from *Chrysanthemum indicum*[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2020, 28(5): 14–18.]

[10] Da-Som Kim, Young-Min Goo, Jinju Cho, et al. Effect of volatile organic chemicals in *Chrysanthemum indicum* Linné on blood pressure and electroencephalogram[J]. Food Science Biotechnology, 2018, 23(8): 2063–2076.

[11] Li. Distinct effect of *Chrysanthemum indicum* Linné extracts on isoproterenol-induced growth of human hepatocellular carcinoma cells[J]. Oncology Reports, 2009, 22(6): 1357–1363.

[12] Wang Z D, Huang C, Li Z F, et al. *Chrysanthemum indicum* ethanolic extract inhibits invasion of hepatocellular carcinoma via regulation of MMP/TIMP balance as therapeutic target[J]. Oncology Reports, 2010, 23(2): 413–421.

[13] Yang H M, Sun C Y, Liang J L, et al. Supercritical-carbon dioxide fluid extract from *Chrysanthemum indicum* enhances anti-tumor effect and reduces toxicity of bleomycin in tumor-bearing mice[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2017, 18(3): 465–479.

[14] 赵秀玲, 文飞龙, 李长龙. 黄山野菊花挥发油体外抗氧化活性 [J]. 河北科技师范学院学报, 2015, 29(1): 57–60. [Zhao X L, Wen F L, Li C L. In vitro antioxidant activity of volatile oil from *Chrysanthemum indicum* L. of Huangshan[J]. Journal of Hebei Normal University of Science & Technology, 2015, 29(1): 57–60.]

[15] Lee B H, Nam T G, Park W J, et al. Antioxidative and neuroprotective effects of volatile components in essential oils from *Chrysanthemum indicum* Linn flowers[J]. Food Science and Biotechnology, 2015, 24(2): 717–723.

[16] Sun S, Jiang P, Su W, et al. Wild chrysanthemum extract prevents UVB radiation-induced acute cell death and photoaging[J]. Cytotechnology, 2016, 68(2): 229–240.

[17] 许春平, 赵珊珊, 俞金伟, 等. 野菊花精油微胶囊的制备及在卷烟加香中的应用 [J]. 香料香精化妆品, 2016, 155(2): 31–35. [Xu C P, Zhao S S, Yu J W, et al. Preparation of chrysanthemum oil microcapsule and its application in tobacco flavoring[J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2016, 155(2): 31–35.]

[18] 周芳竹, 李宇航, 宣岩, 等. 对脑卒中患者所用口腔护理产品的研究 [J]. 当代医药论丛, 2019, 17(3): 232–235. [Zhou F Z, Li Y H, Xuan Y, et al. Study on oral care products for stroke patients[J]. Contemporary Medicine Forum, 2019, 17(3): 232–235.]

[19] 李易非, 郝保华, 梁晋如, 等. 青草淡香型中药精油驱蚊新剂型的研究 [J]. 西北药学杂志, 2009, 24(6): 471–472. [Li Y F, Hao B H, Liang J R, et al. Study on a new dosage form of driving mosquito reagent made by traditional Chinese medicine essential oil[J]. Northwest Pharmaceutical Journal, 2009, 24(6): 471–472.]

[20] 杨志芬, 陈莉华, 廖美林, 等. 野菊花精油的提取及其在功能性日用品中的应用 [J]. 吉首大学学报(自然科学版), 2011, 32(6): 89–92. [Yang Z F, Chen L H, Liao M L, et al. Extraction of essential oil from *Chrysanthemum indicum* L. and its application to functional commodity[J]. Journal of Jishou University(Natural Science Edition), 2011, 32(6): 89–92.]

[21] 张慧娟. 天然野菊花香料的制备工艺研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2013. [Zhang H J. Studies on the preparation technology of natural wild chrysanthemum perfume[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2013.]

[22] 宋丽. 长白山野菊花油提取工艺研究及成分分析 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2016. [Song L. Analysis and extraction of the components of oil from Changbai Mountain *Chrysanthemum indicum*[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2016.]

[23] 夏朝辉, 余科义. 超声辅助蒸馏法提取野菊花挥发油的工艺研究 [J]. 生物化工, 2020, 6(5): 53–55. [Xia C H, Yu K Y. Study on the extraction process of volatile oil from wild chrysanthemum by ultrasonic assisted distillation[J]. Biological Chemical Engineering, 2020, 6(5): 53–55.]

[24] 宋丽, 郑明珠, 王立江. 响应面法优化长白山野菊花挥发油的提取工艺及成分分析 [J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(7): 181–187. [Song L, Zheng M Z, Wang L J. Analysis of optimum extraction process of volatile oil from Changbai Mountain

Chrysanthemum indicum by response surface methodology[J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(7): 181–187.]

[25] 代亚贤, 邹伟, 徐芳, 等. 微波无溶剂法提取东紫苏精油的工艺研究及成分分析[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(4): 130–135. [Dai Y X, Zou W, Xu F, et al. Study on the extracting process of essential oil from *Elsholtiza bodinieri* vaniot by solvent-free microwave extraction and the analysis for the composition of the essential oil[J]. Food Research and Development, 2020, 41(4): 130–135.]

[26] Kusuma H, Putri D, Dewi I, et al. Solvent-free microwave extraction as the useful tool for extraction of edible essential oils[J]. Chemistry & Chemical Technology, 2016, 10(2): 213–218.

[27] 李嘉欣, 朱凯. 微波无溶剂法提取樟叶精油[J]. 中南林业科技大学学报, 2019, 39(7): 136–142. [Li J X, Zhu K. Microwave solvent-free extraction of *Cinnamomum camphora* leaves essential oil[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2019, 39(7): 136–142.]

[28] Boukhatem M N, Ferhat M A, Rajabi M, et al. Solvent-free microwave extraction: An eco-friendly and rapid process for green isolation of essential oil from lemongrass[J]. Natural Product Research, 2020(2): 1–4.

[29] Kusuma H S, Putri D K Y, Dewi I E P, et al. Solvent-free microwave extraction of essential oil from dried basil(*Ocimum basilicum* L.) leaves[J]. Chemistry & Chemical Technology, 2018, 12(4): 543–548.

[30] 孟雨东, 董颖, 陈鑫沛, 等. 怀菊花精油提取工艺优化[J]. 食品工业科技, 2020, 41(24): 165–169, 175. [Meng Y D, Dong Y, Chen X P, et al. Optimization of extraction conditions of essential oil from Huai chrysanthemum[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(24): 165–169, 175.]

[31] 胡小莉. 河南野菊花质量分析研究[D]. 郑州: 河南中医药大学, 2016. [Hu X L. The quality analysis of Chrysanthemum in Henan province[D]. Zhengzhou: Henan University of Chinese Medicine, 2016.]

[32] Choi H S, Kim G H. Volatile flavor composition of gamguk(*Chrysanthemum indicum*) flower essential oils[J]. Food Science and Biotechnology, 2011, 20(2): 319–325.

[33] 孙曙光, 韩永成, 刘伟, 等. 不同产地野菊花挥发油化学成分 GC-MS 比较分析[J]. 河南农业科学, 2014, 43(7): 116–120. [Sun S G, Han Y C, Liu W, et al. Chemical components analysis essential oil of *Flos Chrysanthemi indici* from different regions by GC-MS[J]. Journal of Henan Agricultural Science, 2014, 43(7): 116–120.]