

不同物候期杭白菊与其他菊花及野菊花挥发性成分研究

李福高^{1,2}, 邵青¹, 李凡¹, 蒋惠娣^{1*}

(1. 浙江大学药学院 药物分析与代谢研究室, 浙江 杭州 310058; 2. 杭州保灵养泰禾
生物科技有限公司, 浙江 杭州 310022)

菊花和野菊花分别是菊科菊属植物菊 *Chrysanthemum morifolium* Ramat. 和野菊 *C. indium* L. 的干燥头状花序, 杭白菊、黄菊、金菊、怀菊、贡菊属于前者, 野菊花属于后者。二者亲缘关系较近, 且均含有挥发油^[1]、黄酮^[2]等多种活性物质。据报道, 菊花或野菊花挥发油具有抗微生物^[3]、解热^[4]等作用。关于其挥发性化学成分已有报道^[5,6], 但是由于试验条件等因素的影响, 不同研究者的研究结果有一定的差异。本实验用GC-MS法分析了不同物候期的杭白菊、5种其他主流菊花及野菊花的挥发油成分, 比较了之间的差异, 为药材质量控制以及菊花和野菊花挥发油的合理开发提供数据和参考。

1 仪器及分析条件

1.1 仪器: Agilent 6890N/5973N 型气相色谱质谱联用仪。

1.2 色谱条件: GC 条件: DB-5MS 毛细管色谱柱 (0.25 mm×30 m, 0.25 μm); 进样口温度 260 °C; 载气为高纯氮, 流速为 1.0 mL/min; 恒流, 分流比 25:1, 进样量为 2 μL; 柱温: 80 °C $\xrightarrow{2\text{ °C/min}}$ 100 °C (45 min) $\xrightarrow{0.5\text{ °C/min}}$ 132 °C $\xrightarrow{5\text{ °C/min}}$ 250 °C (10 min)。MS 条件: EI 源 (70 eV), 双灯丝, 离子源温度: 230 °C; 四极杆温度: 150 °C; 质量范围 m/z 50~500 全程扫描; 延时 3 min。

2 样品中挥发油的提取

2.1 实验材料: 杭白菊和黄菊采摘于浙江省桐乡春发杭白菊种植基地, 其他菊花均于采摘当年购于主产地药材公司, 试验样品经本院中药与天然药物研究室徐娟华副教授鉴定, 样品分装密封后 4 °C 贮存、备用。

2.2 挥发油提取: 依照《中国药典》2005 版一部附录 XD 的方法, 称取过 50 目筛的各样品粉末 50.0 g, 装入 1 000 mL 烧瓶中, 加入 500 mL 的蒸馏水后, 连

接挥发油测定器, 检查气密性, 冰水冷凝, 微沸 5 h, 停止加热。待冷却分层后, 加入 1 mL 正己烷, 收集挥发油, 定容至 5 mL 量瓶中。

3 结果与讨论

菊花挥发油经过毛细管气相色谱分析, 共分离出 100 多个色谱峰, 以面积归一化法计算各化学成分在挥发油中的质量分数, 通过 Agilent MSD 化学工作检索 Nist 98 标准质谱图库并结合有关文献人工谱图解析, 共鉴定出 69 个组分, 占挥发油总量 65% 以上。分析结果见表 1。

3.1 不同物候期的杭白菊挥发油成分分析: 杭白菊产于浙江桐乡, 习惯上杭白菊在管状花 70% 开放时采摘。笔者所指的花蕾是指管状花开放程度小于 10% 的菊花, 中花是开放程度小于 50% 的菊花, 大花是指开放程度大于 70% 的菊花, 曾经测得杭白菊花蕾、中花、大花的总挥发油质量分数分别为: 0.383%、0.337%、0.295%。本研究在三者中鉴定的化合物均超过 50 种, 占挥发油总量 74% 以上。对于不同物候期的杭白菊, 其主成分基本一致。其中, β -榄香烯、diepicedrene-1-oxide、长蒾烯环氧化物、异香橙烯环氧化物、匙叶桉油烯醇、7,7-二甲基-8-(3-甲基-1,3-丁二烯)-1-氧螺[2.5]辛烷、 α -没药醇、喇叭烯氧化物、反式-长松香芹醇、1,4-二甲基-7-异丙基-萹-2-醇的质量分数按花蕾>中花>大花的顺序减少; α -佛手柑油烯、 β -倍半萜香萜、二十三烷的质量分数按花蕾<中花<大花的顺序增加; α -衣兰油烯、薄荷二烯醇、姜黄烯、3,3-二甲基丙烯酰氯、蛔蒿酮、雪松醇、杜鹃酮、4-异丙烯基-5-甲基-2-(1-甲基亚乙基)-5-乙烯基环己酮、蓝桉醇、香橙烯氧化物的质量分数在中花中最高; 二十七烷、二十八烷的质量分数在中花中最低; 5,8,11,14-二十碳四炔酸在大花中质量分数明显高于中花和花蕾。

3.2 挥发性主成分在主流菊花及野菊花中的分布:

收稿日期: 2007-04-14

基金项目: 浙江省科技厅重大项目 (G20020578)

作者简介: 李福高, 硕士研究生。

* 通讯作者 蒋惠娣 Tel: (0571)88208408 E-mail: hdjiang@zju.edu.cn

表1 菊花及野菊花挥发油成分分析结果

Table 1 Constituents of volatile oil in *C. moritolum* and *C. indicum*

峰号	保留时间 /min	化合物	质量分数/%								
			不同物候期杭白菊			黄菊	川菊	金菊	怀菊	贡菊	野菊花
			花蕾	中花	大花						
1	8.21	菊油环酮	0.06	0.07	0.12	0.30		0.05	0.29	0.41	0.03
2	8.79	马鞭草烯醇		0.01				0.03		1.95	0.02
3	9.53	2,2,4-三甲基-3-环己烯-1-甲醛	0.08	0.18	0.25	0.13		0.09	0.08	0.36	0.01
4	10.03	樟脑	0.33	0.42	0.55	0.15	7.09	16.1	11.3	1.13	12.1
5	11.07	龙脑	0.10	0.12	0.16	0.17	1.53	0.49	0.36	0.65	0.36
6	14.25	2,6,6-三甲基-双环(3.1.1)-庚-2-烯-4-醇-乙酯				0.18		0.06	0.10	28.8	0.05
7	18.26	乙酸龙脑酯	0.12	0.21	0.16		2.80	0.67	0.60	2.21	0.63
8	30.85	β -榄香烯	3.27	2.98	1.60		0.06	0.02	0.02	0.22	0.02
9	35.34	石竹烯	0.34	0.42	0.50	0.18	3.80	0.86	0.92	1.19	0.90
10	45.40	α -金合欢烯					15.1				
11	46.25	α -衣兰油烯	1.19	1.55	1.18		0.04				
12	47.38	薄荷二烯醇	3.23	3.87	3.20	2.48	3.95	0.34	0.35		0.35
13	51.21	α -芹子烯				3.65	17.9			8.47	
14	51.41	姜黄烯	3.05	4.14	3.32			1.38	1.54		1.54
15	53.10	雅儒兰树油烯	0.56	0.66	0.53		1.30			0.05	
16	54.76	金合欢烯环氧化物	0.27	0.32	0.27	0.21					
17	56.23	α -佛手柑油烯	2.52	2.81	3.11						
18	59.69	β -没药烯	0.42	0.52	0.45	0.55	0.11	0.57	0.69	0.57	0.65
19	64.03	β -倍半水茴香萜	0.44	0.45	1.44	0.62		0.68	1.01	4.41	0.76
20	66.09	3,3-二甲基丙烯酰氯	1.29	1.60	1.34	1.10		0.04	0.04		
21	67.40	γ -榄香烯	0.19	0.24	0.28	0.36					
22	73.85	diepicedrene-1-oxide	1.00	0.86	0.77						
23	75.63	白莛烯环氧化物		0.79	0.65					0.35	
24	76.42	石竹烯氧化物	0.47	0.61	0.41	0.29	0.19	3.43	3.48	1.28	3.60
25	80.57	烟蒿酮	2.14	2.48	2.16	0.29		0.09	0.09		0.09
26	81.24	8,14-cedranoxide		0.74	0.54		2.12	0.35	0.36	0.22	0.36
27	81.83	反-板香芹醇	0.34	0.43	0.37	0.42					
28	82.58	雪松醇	1.06	1.26	1.17	0.51	0.10	0.11	0.22	0.22	0.22
29	86.76	2,2,6-三甲基-1-(3-甲基-1,3-丁二烯)-7-氧杂双环[4.1.0]戊基-3-醇	1.27	1.30	1.20	1.69	0.86			0.10	
30	88.13	长蒾烯环氧化物	2.84	2.82	2.28		0.92				
31	89.08	香橙烯	0.36	0.41	0.27	0.20		0.65	0.66	1.01	0.67
32	90.00	库贝醇	0.60	0.57	0.45	0.85	1.16	0.77	0.75		0.76
33	93.27	杜松酮	5.65	5.70	4.77		0.61				0.74
34	94.44	4-异丙烯基-5-甲基-2-(1-甲基亚乙基)-5-乙基环己酮	1.41	1.48	1.06		0.45				
35	94.79	六甲基苯				29.8		1.02	1.02	0.09	1.04
36	96.22	异香橙烯环氧化物	6.88	6.36	5.21			0.02		0.09	
37	97.39	蓝桉醇	5.09	5.95	5.43	2.49	0.46	4.67	5.18	1.96	5.03
38	98.55	香橙烯氧化物	2.97	2.99	2.43	0.12					7.57
39	100.9	匙叶桉油烯醇	1.73	1.66	1.34	0.94	0.74	1.14	1.13	0.29	1.14
40	102.5	7,7-二甲基-8-(3-甲基-1,3-丁二烯)-1-氧螺[2.5]辛烷	1.49	1.44	1.28	0.25	4.57	0.02	0.02	0.34	0.02
41	103.2	檀香醇	0.50	0.53	0.54	0.30		0.73	0.76	0.12	0.76
42	106.4	α -没药醇	1.40	1.27	1.10	0.62	0.11	0.44	0.48	0.24	0.49
43	107.6	顺式-Z- α -没药烯环氧化物	0.74	0.72	0.72	0.83	0.06				
44	108.9	bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)		0.50	0.52			0.38		0.08	
45	109.6	喇叭烯氧化物	2.15	2.04	1.81	0.21	0.36	0.24	0.25	0.17	0.24
46	110.7	顺式-淡白檀醇	0.76	0.36	0.36	0.20	0.13	0.19	0.20		0.18
47	112.6	反式-长松香芹醇	4.50	3.29	3.09		0.32	0.12	0.12	0.23	0.12
48	115.2	1,1,4,8-四甲基-1,2,3,5,6,7-六氢-5-苯并二茚		0.30	0.36	0.43		1.24	1.22		1.27
49	118.8	2,2-二甲基-3-乙基-二环[2.2.1]庚烷		0.70	0.59	0.18				0.05	
50	119.2	没药醇氧化物A		0.07	0.06			28.6	29.8		30.8
51	121.4	2-甲基-5-(1,2,2-三甲基环戊基)苯酚	0.54	0.48	0.61	0.40	0.11	0.11	0.12	0.40	0.11
52	128.1	4-(4-羟基环辛基)环辛烷-1-醇	0.45	0.29	0.36	0.41		0.18	0.19		0.21
53	128.8	hexahydrofarnesyl acetone	0.19	0.15	0.24	0.32	0.39	0.47	0.44	0.68	0.44
54	129.8	三环[6.6.0.0(3,6)]十四-1(8), 4,11-三烯	0.10					0.05		0.09	3.58
55	132.0	十六烷酸甲酯	0.06	0.04	0.13	0.14	0.17	0.07	0.09	0.12	0.08
56	132.1	1,4-二甲基-7-异丙基-萘-2-醇	4.16	3.43	3.16	3.33		0.21	0.21	0.08	0.25
57	133.0	n-十六酸	0.17	0.10	0.31	0.95	1.36	0.37	0.49	5.06	0.45
58	133.9	十六烷酸乙酯	0.04	0.01	0.10	0.13	0.07	0.10	0.17	0.16	0.09
59	134.5	5,8,11,14-二碳四炔酸	1.45	1.03	5.01	0.29	0.03	0.04	0.04	0.07	0.02

续表1

峰号	保留时间 /min	化合物	质量分数/%								
			不同物候期杭白菊			黄菊	川菊	金菊	怀菊	贡菊	野菊花
			花蕾	中花	大花						
60	134.8	樟叶芹醇	0.08	0.05	0.13	0.10	0.06	0.04	0.04	0.12	0.03
61	136.5	二十一烷	0.20	0.33	1.02	2.35	0.05	0.06	0.07	0.15	0.06
62	137.0	9,12-十八碳二烯酸	0.17	0.04	0.54	2.32	0.33	0.06	0.08	0.61	0.06
63	137.2	9,12,15-十八碳三烯酸	0.22	0.08		0.43	0.69	0.05	0.11	1.03	0.05
64	138.6	二十二烷	0.04	0.04	0.20	0.30	0.04	0.02	0.03	0.08	0.02
65	140.5	二十三烷	1.10	1.36	3.51	7.91	0.54	0.42	0.52	0.52	0.45
66	141.8	2,6,10-三甲基十四烷	0.03	0.23	0.19		0.16	0.12		0.35	0.04
67	142.2	二十五烷	0.13	0.16	0.23	0.40	0.26	0.09	0.08	0.40	0.07
68	144.0	二十七烷	2.25	1.69	2.42	5.86	3.69	0.93	1.66	4.16	1.05
69	148.7	二十八烷	0.80	0.38	0.90	1.71	1.24	0.47	0.69	4.28	0.56

杭白菊、黄菊产于浙江桐乡,金菊、怀菊产于河南,川菊、贡菊、野菊分别产于四川、安徽、河南的主产地,在它们中分别鉴定出62、49、52、47、43、48、51种化合物,分别占其挥发油总量的78.5%、78.0%、76.0%、69.4%、68.0%、75.6%、80.1%。蛔蒿酮(2.16%)、长派烯环氧化物(2.28%)、杜鹃酮(4.77%)、异香橙烯环氧化物(5.21%)、喇叭烯氧化物(1.81%)、反式-长松香芹醇(3.09%)等成分是杭白菊特有成分,在其他样品中量甚微。马鞭草烯醇(1.95%)、2,6,6-三甲基-双环(3.1.1)-庚-2-烯-4-醇-乙酯(28.8%)是贡菊特有成分;樟脑在川菊(7.09%)、金菊(16.1%)、怀菊(11.3%)、野菊花(12.1%)中量丰富;乙酸龙脑酯在川菊(2.80%)、贡菊(2.21%)中量丰富;石竹烯在川菊(3.80%)中量较丰富; α -金合欢烯在川菊(15.1%)中量丰富;薄荷二烯醇在杭白菊(3.20%)、黄菊(2.48%)、川菊(3.95%)中量丰富; α -芹子烯在黄菊(3.65%)、川菊(17.9%)、贡菊(8.47%)中量丰富。姜黄烯在杭白菊(3.32%)、金菊(1.38%)、怀菊(1.54%)、野菊花(1.54%)中量较丰富。3,3-二甲基丙烯酰氯和1,4-二甲基-7-异丙基-萘-2-醇、二十一烷、二十三烷在杭白菊中量较丰富,分别为1.34%、3.16%、1.02%、3.51%,此4种主成分在黄菊中量也较高,分别为1.10%、3.33%、2.35%、7.91%;8,14-cedranoxide在川菊(2.12%)中量较高,而蓝桉醇在川菊中量甚微,其在杭白菊(5.43%)、黄菊(2.49%)、金菊(4.67%)、怀菊(5.18%)、贡菊(1.96%)、野菊花(5.03%)中量丰富;六甲基苯在黄菊中(29.8%)量相当丰富。没药醇氧化物A在金菊(28.6%)、怀菊(29.8%)、野菊花(30.8%)中量相当丰富。香橙烯氧化物(7.57%)在野菊花中量较丰富;二十七烷在杭白菊(2.42%)、黄菊(5.86%)、川菊(3.69%)、贡菊(4.16%)中量较高。

3.3 色谱柱的选择:本研究筛选了DB-5、DB-624、

DB-17 3根不同极性的色谱柱,并优化色谱条件,但是只有DB-5能在150 min内使菊花挥发性成分得到较好分离。

3.4 药理活性:菊花中除了丰富的烷烃及其衍生物外,还含有显著生理活性的萜类化合物。如樟脑具有局部刺激作用和强心作用,用作局部抗感染剂、局部止痒剂和危重病人的急救剂;龙脑有止痛消肿作用,治疗口腔溃疡及小儿鹅口疮;乙酸龙脑酯具有祛痰的作用;石竹烯具有一定的平喘作用; α -金合欢烯有消炎、止咳作用; α -芹子烯对人脑中枢神经有安定和抗痉挛作用;杜鹃酮具有镇咳、平喘作用; β -榄香烯具有广谱抗癌活性^[7];姜黄烯具有抗生育活性^[8];雪松醇、蓝桉醇具有抗真菌作用^[9];匙叶桉油烯醇具有较强的抗微生物生长活性^[10]。由于不同菊花主成分及其量不同,故其药效存在一定差异,临床应用时需要适当考虑。

参考文献:

- [1] 李福高, 蒋惠娣, 王向军, 等. 杭白菊挥发油中 β -榄香烯、樟脑及龙脑含量的测定[J]. 中国药学杂志, 2005, 40(3): 228-230.
- [2] 刘金旗, 吴德林. 菊花中黄酮苷的含量分析[J]. 中草药, 2001, 32(4): 308-310.
- [3] Zhu S Y, Yang Y, Yu H D, et al. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of *Chrysanthemum indicum* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2005, 96(1-2): 151-158.
- [4] 戴敏, 刘青云, 李道中, 等. 菊花解热、降压作用的物质基础研究[J]. 中药材, 2001, 24(7): 40-41.
- [5] 周欣, 莫彬彬. 野菊花二氧化碳超临界萃取物的化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2002, 37(3): 170-172.
- [6] 鲍忠定, 秦志荣, 许荣年, 等. 杭白菊挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用技术分析[J]. 食品科学, 2003, 24(6): 120-121.
- [7] 蒋惠娣, 李福高, 曾苏. 毛细管气相色谱法测定菊花中樟脑、龙脑及 β -榄香烯的含量[J]. 药物分析杂志, 2005, 25(5): 508-511.
- [8] 张兴建, 吴达俊, 沈永嘉. 2-甲基-6-对甲基苯基-1,6-庚二烯的合成[J]. 有机化学, 1995, 15(3): 323-325.
- [9] Aleu J, Hanson J R, Hernández G R, et al. Biotransformation of the fungistatic sesquiterpenoids patchoulol, ginsenosol, cedrol and globulol by *Botrytis cinerea* [J]. *J Mol Catal B: Enzymatic*, 2001, 11(4-6): 329-334.
- [10] Cobos M I, Rodríguez J L, Oliva M L, et al. Composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Baccharis notosergila* [J]. *Planta Med*, 2001, 67(1): 84-86.

不同物候期杭白菊与其他菊花及野菊花挥发性成分研究

作者：[李福高](#)，[邵青](#)，[李凡](#)，[蒋惠娣](#)
作者单位：[李福高\(浙江大学药学院, 药物分析与代谢研究室, 浙江, 杭州, 310058;杭州保灵养泰禾生物科技有限公司, 浙江, 杭州, 310022\)](#)，[邵青, 李凡, 蒋惠娣\(浙江大学药学院, 药物分析与代谢研究室, 浙江, 杭州, 310058\)](#)
刊名：[中草药](#) **ISTIC** **PKU**
英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年，卷(期)：2008, 39(6)
被引用次数：1次

参考文献(10条)

1. [李福高, 蒋惠娣, 王向军](#) [杭白菊挥发油中β-榄香烯、樟脑及龙脑含量的测定](#) [期刊论文]-[中国药学杂志](#) 2005(03)
2. [刘金旗, 吴德林](#) [菊花中黄酮苷的含量分析](#) [期刊论文]-[中草药](#) 2001(04)
3. [Zhu S Y, Yang Y, Yu H D](#) [Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of Chrysanthemum indicum](#) [外文期刊] 2005(1-2)
4. [戴敏, 刘青云, 李道中](#) [菊花解热、降压作用的物质基础研究](#) [期刊论文]-[中药材](#) 2001(07)
5. [周欣, 莫彬彬](#) [野菊花二氧化碳超临界萃取物的化学成分研究](#) [期刊论文]-[中国药学杂志](#) 2002(03)
6. [鲍忠定, 秦志荣, 许荣年](#) [杭白菊挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用技术分析](#) [期刊论文]-[食品科学](#) 2003(06)
7. [蒋惠娣, 李福高, 曾苏](#) [毛细管气相色谱法测定菊花中樟脑、龙脑及β-榄香烯的含量](#) [期刊论文]-[药物分析杂志](#) 2005(05)
8. [张建兴, 吴达俊, 沈永嘉](#) [2-甲基-6-对甲苯基-1,6-庚二烯的合成](#) 1995(03)
9. [Aleu J, Hanson J R, Hernandez G R](#) [Biotransformation of the fungistatic sesquiterpenoids patchoulol, ginsenosol, cedrol and globulol by Botrytis cinerea](#) 2001(4-6)
10. [Cohos M I, Rodriguez J L, Oliva M L](#) [Composition and antimicrobial activity of the essential oil of Baccharis notoserigila](#) [外文期刊] 2001(01)

本文读者也读过(10条)

1. [谭才洪](#) [杭白菊新品种对比试验初报](#) [期刊论文]-[上海农业科技](#) 2009(3)
2. [吴江, 缪文建, 陈俊伟, 柴荣耀, 程建徽](#) [幼龄梨园套种杭白菊栽培技术](#) [期刊论文]-[现代中药研究与实践](#) 2004, 18(1)
3. [顾菊根, 周建中, 周彩华](#) [杭白菊种植技术初析](#) [期刊论文]-[上海农业科技](#) 2004(1)
4. [丁安伟, 单鸣秋, 张丽](#) [中药炭药的研究](#) [会议论文]-2007
5. [胡建斌](#) [河南山药品种退化原因及防治措施](#) [期刊论文]-[长江蔬菜](#) 2007(9)
6. [张慧](#) [论焦作“怀庆药都”的开发](#) [期刊论文]-[市场论坛](#) 2009(6)
7. [杨义钧, YANG Yi-Jun](#) [3种菊花茶中6种微量元素的初级形态及溶出特性研究](#) [期刊论文]-[光谱实验室](#) 2009, 26(4)
8. [符德学, FU Dexue](#) [论怀药文化的继承与发展](#) [期刊论文]-[焦作大学学报](#) 2007, 21(1)
9. [叶金华, 王友成](#) [丘陵地区杭白菊高产栽培技术](#) [期刊论文]-[农业装备技术](#) 2008, 34(6)
10. [张玮, 厉峰, 叶治国, 王会平, 夏强](#) [杭白菊乙酸乙酯提取物对离体大鼠心室易损性的影响](#) [期刊论文]-[心电学杂志](#) 2009, 28(5)

引证文献(1条)

1. [黄莹, 王康才, 张媛, 陈韵](#) [药用菊花种间杂交及F1代鉴定研究](#) [期刊论文]-[中草药](#) 2011(4)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200806011.aspx