

黄山贡菊的挥发油成分

秦民坚¹, 龚建国², 顾瑶华¹, 梁之桃¹

(1. 中国药科大学中药学院, 江苏 南京 210038; 2. 安徽省滁洲滁菊研究所, 安徽 滁洲 239000)

Volatile constituents in flowers of *Dendranthema morifolium* cv. Gongju QIN Min-jian¹, GONG Jian-guo², GU Yao-hua¹, LIANG Zhi-tao¹ (1. College of Traditional Chinese Medicine, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China; 2. Chuzhou Institute of Chrysanthemum, Chuzhou 239000, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2003, 12(4): 54-56

Abstract: The volatile oil in flowers of *Dendranthema morifolium* (Ramat) Tzvel. cv. Gongju was extracted with steam distillation, the constituents and contents of volatile oil were analyzed by means of GC-MS-DS techniques. The result shows that the principle constituents of the volatile oil are bicyclo[3.1.1]hept-2-en-4-ol, 2,6,6-trimethyl-, acetate (39.64%); benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-, 2-heptene (5.24%); n-hexadecanoic acid (4.77%); cis-lanceol (4.73%); acetic acid, 1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl-ester (3.95%); (-) spathulenol (3.38%); 2,4,6-trimethyl-3-cyclohexene-1-carboxaldehyde (3.22%); caryophyllene oxide (2.88%); 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, azulene (2.80%); 3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene, cyclohexaene (2.50%); decahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylidene)-, 1-naphthalenol (2.39%); 1,1,2-trimethyl-3,5-bis(1-methylethenyl)-, cyclohexane (2.23%), etc.

关键词: 贡菊; 挥发油成分

Key words: *Dendranthema morifolium* (Ramat) Tzvel. cv. Gongju; volatile constituents

中图分类号: Q946.85 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0978(2003)04-0054-03

贡菊 [*Dendranthema morifolium* (Ramat) Tzvel. cv. Gongju] 为安徽黄山所产地道药材之一, 有悠久的药用历史。其味甘、苦, 性微寒, 具有清热解毒、平肝明目和舒筋活血的功效^[1]。贡菊中含有挥发油, 为对其质量进行评价, 作者对黄山贡菊进行了挥发油成分分析。

1 材料和方法

1.1 样品处理

贡菊 [*Dendranthema morifolium* (Ramat) Tzvel. cv. Gongju] 头状花序采自安徽黄山歙县, 按《中华人民共和国药典》2000年版附录中挥发油测定法得到黄褐色挥发油^[2], 得率为 0.0035 mL/g。

1.2 仪器

美国 Finnigan Voyager 气相-质谱联用仪。

1.3 检测条件

色谱柱为 HP-5 石英毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm), 载气为氮气, 柱温 60℃ ~ 250℃, 程序升温速度 5℃/min, 进样量 0.5 μL。EI 电离源, 电离电压 70 eV, 离子源温度 200℃。NIST 质谱标准库。经色谱峰面积归一化法计算, 得出各组分的百分含量。

2 实验结果

经气相-质谱-计算机联用, 从黄山贡菊挥发油中鉴定出 56 个化合物 (见表 1)。

3 讨论

贡菊的挥发油成分主要为萜类和倍半萜的含氧衍生物及烷烃类, 其中以 2,6,6-三甲基-双环(3.1.1)-庚-2-烯-4-醇-乙酯 (39.64%)、1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基-2-庚烯-苯 (5.24%)、正十六烷酸 (4.77%)、顺式-澳白檀醇 (4.73%)、1,7,7-三甲基-双环(2.2.1)-庚烷-2-乙酸酯 (3.95%)、(-) 斯巴醇 (3.38%)、2,4,6-三甲基-1-乙酰基-3-环己烷 (3.22%)、氧化石竹烯 (2.88%)、1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,4-二甲基-7-(1-甲乙烯基)-奥 (2.80%)、3-(1,5-二甲基-4-己烯基)-6-亚甲基-环己烯 (2.50%)、十氢-1,4a-二甲基-7-(1-甲乙烯基)-1-萘酚 (2.39%)、1,1,2-三甲基-3,5-二(1-甲乙烯基)环己烷 (2.23%) 等成分为主。

曾有报道菊花的挥发性成分为菊油环酮 (chrysanthenone)、单龙脑酞酸酯 (monobornyl phthalate)、菊醇 (chrysanthenol)、龙脑 (borneol) 和乙酰龙脑酯 (borneyl acetate) 等^[3], 和本文分析的贡菊挥发油主成分不同。由于长期的栽培, 药用菊花已形成了不同的栽培变种, 如杭白菊、杭黄菊、毫菊、滁菊、怀菊、祁菊、济菊、贡菊等, 除形态发生变异之外, 它们的挥发油主成分和含量也可能有所不同, 这需要进一步深入研究。

另外, 作为质量评价指标除挥发油之外, 菊花尚含有丰

收稿日期: 2003-08-04

作者简介: 秦民坚 (1962-), 男, 江苏无锡人, 博士, 副教授, 主要从事中药资源学研究。

表1 黄山贡菊挥发油成分

Table 1 Volatile constituents in dried flowers of *Dendranthema morifolium* (Ramat) Tzvel. cv. Gongju

峰号 Peak no.	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	含量 Content (%)	峰号 Peak no.	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	含量 Content (%)
1	α -pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.18	27	3-methyl-but-2-enoic acid, 1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl ester	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	0.73
2	camphene	C ₁₀ H ₁₆	0.06	28	(-)-spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	3.38
3	1-octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	0.13	29	caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	2.88
4	m-cymene	C ₁₀ H ₁₄	0.35	30	3-buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexene-1-yl)-	C ₁₃ H ₂₀ O	0.80
5	eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.63	31	azulene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-	C ₁₅ H ₂₄	2.80
6	octen-1-ol, acetate	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.56	32	bicyclo[5.2.0]nonane, 2-methylene-4,8,8-trimethyl-4-vinyl-	C ₁₅ H ₂₄	1.29
7	2,4,6-trimethyl-3-cyclohexene-1-carboxaldehyde	C ₁₀ H ₁₆ O	3.22	33	1-naphthalenol, decahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylidene)-	C ₁₅ H ₂₆ O	2.39
8	1,3,3-trimethylcyclohex-1-ene-4-carboxaldehyde	C ₁₀ H ₁₆ O	0.62	34	trans-longipinocarveol	C ₁₅ H ₂₄ O	0.50
9	camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	1.62	35	α -bisabolol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.34
10	borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	1.07	36	cyclohexane, 1,1,2-trimethyl-3,5-bis(1-methylethenyl)-	C ₁₅ H ₂₆	2.23
11	3-cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₈ O	0.64	37	α -cedren-9- α -1-ol	C ₁₅ H ₂₄ O	0.95
12	3-cyclohexene-1-methanol, α , α , 4-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₈ O	0.21	38	cis-lanceol	C ₁₅ H ₂₄ O	4.73
13	bicyclo[3.1.1]hept-2-en-4-ol, 2,6,6-trimethyl-, acetate	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	39.64	39	cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-	C ₁₅ H ₂₄	1.16
14	1-butyn-3-one, 1-(6,6-dimethyl-1,2-epoxycyclohexyl)-	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	0.17	40	phenol, 2-methyl-5-(1,2,2-trimethylcyclopentyl)-	C ₁₅ H ₂₂ O	0.47
15	acetic acid, 1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl-ester	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	3.95	41	2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-hexahydrofarnesyl acetone	C ₁₈ H ₃₆ O	0.62
16	ethanone, 1-(1,3a,4,5,6,7-hexahydro-4-hydroxy-3,8-dimethyl-5-azulenyl)-	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	0.31	42	1,4-naphalenedione, 2-hydroxy-3-(1-propenyl)-	C ₁₃ H ₁₀ O ₃	0.10
17	1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-cyclohexene	C ₁₅ H ₂₄	0.15	43	pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.33
18	4-(2,6,6-trimethylcyclohexa-1,3-dienyl)-butan-2-one	C ₁₃ H ₂₀ O	0.30	44	geranyl phenylacetate,	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	0.19
19	bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 11,11-trimethyl-8-methylene-	C ₁₅ H ₂₄	0.61	45	n-hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	4.77
20	(Z)- α -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	1.07	46	palmitic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.23
21	benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-, 2-heptene	C ₁₅ H ₂₂	5.24	47	9,12-octadecadienoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	0.15
22	(E)- α -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	0.85	48	(Z,Z,Z)-linolenic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	0.17
23	naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethenyl)-1-,	C ₁₅ H ₂₄	0.25	49	cis-9,12-octadecadienoic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0.42
24	cyclohexenyl, 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-	C ₁₅ H ₂₄	0.68	50	8,11,14-eicosatrienoic acid	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	0.26
25	cyclohexene, 3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-	C ₁₅ H ₂₄	2.50	51	n-tricosane	C ₂₃ H ₄₈	0.08
26	2-(4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-naphthalen-2-yl)-prop-2-one	C ₁₅ H ₂₄ O	0.18	52	n-tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	0.04
				53	n-pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	1.06
				54	n-hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	0.30
				55	n-heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	1.30
				56	n-octacosane	C ₂₈ H ₅₈	0.09

富的黄酮类化合物。有泽宗久从日本产菊花中分离鉴定了木犀草素-7-葡萄糖甙(luteolin-7-glucoside)和大波斯菊甙(cosmosiin)^[4],菊花中还含有刺槐素-7-鼠李糖葡萄糖甙二水合物(acacetin-7-rhamnoglucoside dihydrate)^[3]。菊花中含有儿茶酚衍生物如:3,4-二羟基苯乙酮(3,4-dihydroxyacetophenone)和3,4-二羟基苯丙酮(3,4-dihydroxyphenylacetone)等^[5]。因此对菊花的质量评价,应包括对这些非挥发性成分的分析,才比较全面。汪民海对安徽产滁菊、贡菊、亳菊3种菊花总黄

酮含量进行了比色测定^[6],结果表明总黄酮的含量从高至低依次为:贡菊、滁菊和亳菊;谷彦杰对我国8种主流菊花商品药材中木犀草素含量进行了测定^[7];刘金旗等对菊花中黄酮苷含量的分析结果表明^[8],亳菊、滁菊中金合欢素-7-O- β -D-葡萄糖苷的含量明显高于芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖苷,而杭菊和贡菊则相反,这可能和菊花的产地有关。这些研究连同本文所做的黄山贡菊的挥发性成分分析为全面评价药用菊花的质量提供了依据。

参考文献:

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草(第7册第21卷)[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1999. 805-810.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典2000年版(一部)[M]. 北京:化学工业出版社, 2000.
- [3] 吴征镒. 新华本草纲要(第三册)[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1990. 412-413.
- [4] Arisawa M, Ishiwari Y, Nakaoki T, et al. Studies on unutilized resources III. Components of *Junus* Genus plants (Juncaceae), the leaves of *Asculus turbinata* Blume (Hippocastanaceae) and the petals of *Chrysanthemum morifolium* Ramatuelle (Compositae) [J]. *Syoyakugaku Zasshi*, 1969, 23(2): 49-52.
- [5] Chang C F, Yuji K, Hironichi N. Occurrence of two catechol derivatives in *Chrysanthemum morifolium* [J]. *Agric Bio Chem*, 1975, 39(2): 573-574.
- [6] 汪民海. 安徽产三种菊花总黄酮量的比色测定[J]. 基层中药杂志, 1997, 11(2): 37-38.
- [7] 谷彦杰. 我国八种主流菊花商品药材中木犀草素含量测定[J]. 山东中医药大学学报, 2000, 24(1): 65-66.
- [8] 刘金旗, 吴德林, 王 兰, 等. 菊花中黄酮苷的含量分析[J]. 中草药, 2001, 32(4): 308-310.

2004年《中文科技资料目录·中草药》征订启事

《中文科技资料目录·中草药》为国家科技信息检索体系的刊物,以全面、系统、准确、迅速报道中草药文献题录,为读者提供准确、便捷的检索途径为办刊宗旨,是目前报道中草药文献最全的印刷本检索工具。由中国药学会和天津药物研究院主办,天津中新药业集团股份有限公司合办。

本刊2004年计划报道国内1100种医药学、化学、生物学、农林科学、综合自然科学的期刊,以及各种资料汇编、会议论文集。每期报道中草药文献题录2400条,全年共报道12000条,是从事中草药科研、生产、检验、教学、市场营销、信息服务等部门必备的检索工具。

本刊为双月刊,每期定价30元,全年订价180元。国内

统一刊号:CN12-1107/R。编辑部自办发行,欢迎订阅,银行信汇、邮局汇款均可。

编辑部地址:天津市南开区鞍山西道308号

邮政编码:300193

联系电话:(022)23006822

传真:(022)27381328

E-mail: lygi200188@hotmail.com; zhongmu@tjipr.com

开户银行:天津市工商银行南门外分理处

银行帐号:70109009716502

银行户名:天津药物研究院

《林业调查规划》2004年征订启事

《林业调查规划》是云南省林业调查规划和云南省森林经理学会共同主办的国内外公开发行的林业科技刊物,为《中国林业文摘》核心期刊,已被中国核心期刊(遴选)数据库收录,荣获首届《CAJ-CD规范》执行优秀期刊奖。本刊立足西部,面向全国,主要刊登林业调查、规划设计、森林资源管理与监测、生态建设、生物多样性保护等方面的调查报告、科技成果、学术论文。以技术性、实用性、创新性为原则,具有较强的指导性、知识性和可读性,是广大从事林业生产、科研、教学工作者不可或缺的参考资料。

本刊为季刊,每季末出刊,国际刊号ISSN 1671-3168,

国内刊号CN53-1172/S,每期定价5.00元,全年20.00元。由编辑部自办发行,订阅单位和个人可通过邮局或银行汇款。欢迎广大读者、作者踊跃投稿,欢迎社会各界刊登广告、展示形象。

地址:云南省昆明市人民东路289号 云南省林业调查规划院《林业调查规划》编辑部;开户银行:昆明市农行双龙支行;帐号:029101040002050;电话:(0871)3318347, 3332538;电子信箱:ynfipd@public.km.yn.cn;传真:(0871)3393104;邮编:650051;联系人:许春霞