

藿香挥发油化学成分的分析及其化学生态型的探讨

王冬梅, 杨得坡*, 王发松, 伍蕙仪, 古淑仪

(中山大学药学院 生药学与天然药物化学实验室, 广东 广州 510080)

藿香是一味常用中药, 为唇形科植物藿香 *Agastache rugosa* (Fisch. et Mey.) O. Kuntze 的地上部分, 广布全国各地。藿香味辛、性微温, 有芳香化湿和中、祛暑解表之功效^[1], 被历代医家视为暑湿时令之要药。藿香植物由于具有怡人的清爽甘甜香气, 作为天然香料植物亦受到国内外香精香料研究工作者的重视。

国外对藿香属植物挥发油成分的研究较多。Charles 等^[2]分析报道了美国农业部 North Central Regional Plant Introduction Station 内栽培种植的 4 种藿香植物, 以及这 4 种藿香作为母本与 *A. foeniculum* 杂交 F1 代植物的挥发油成分组成, 其中胡椒酚甲醚为主成分, 占挥发油总量的 46.7%~93.7%, 柠檬烯和丁香酚甲醚分别为 2.1%~14.4% 和 0%~15.2%。日本产藿香主要有两种类型, 在大阪、兵库县附近生长的藿香 *A. rugosa* var. *hypoleuca* Kudo 的挥发油成分以胡椒酚甲醚为主 (占挥发油总量的 90% 以上), 而在北海道北见市采收的藿香 *A. rugosa* var. *methyleugenolifera* Fujita 则以丁香酚甲醚为主 (83.5%~92.2%), 胡椒酚甲醚仅含有 1.5%~6.3%^[3]。国内关于藿香挥发油成分的研究报道甚少, 杨得坡等^[4,5]研究了河南新乡产藿香挥发油的抗菌活性, 该挥发油以长叶薄荷酮 (pulegone) 和异薄荷酮 (isomenthone) 为主要成分; 岳金龙等^[6]分析了东北藿香挥发油的化学组成, 发现其中含百里香醌量颇高 (>70%); 杨得坡等^[7]又报道了湖北巴东产藿香植物茎、叶、花等不同部位的挥发油成分组成, 虽然藿香不同部位挥发油的量与化学组成有一定差异, 但均以胡椒酚甲醚为其主要成分。

藿香属内植物种间自然杂交普遍, 过渡类型多, 形成了许多不同的化学生态型。因此, 在藿香的开发、利用过程中, 对其化学成分的分析鉴定具有极其重要的意义。本实验采用气相色谱-质谱联用技术分析了 3 种不同产地藿香所含挥发油的化学成分组

成, 探讨了藿香化学生态型的类型, 对藿香野生植物资源的保护与开发, 具有重要的参考价值。

1 材料与方法

1.1 样品来源与挥发油提取: 本研究用植物样品的来源分别为: 湖北巴东县海拔 800 m 的大支坪镇、河南郑州郊区与河南栾川县庙子乡, 样品采于 7 月份, 为花盛期前后样品, 采后阴干。标本经中山大学生命科学学院植物研究室张宏达教授鉴定为唇形科植物藿香 *A. rugosa*。

按照《中国药典》2000 年版一部附录 XD 中规定的挥发油测定法 (水蒸气蒸馏法) 甲法提取挥发油, 计算挥发油得率。所得 3 种挥发油, 分别称为“巴东藿香油”、“郑州藿香油”与“栾川藿香油”。

1.2 气质联用 (GC-MS) 分析条件: 仪器: 美国 Finnigan Voyager GC-MS 仪; 色谱柱: DB-5 (30 m×0.25 mm, 膜厚 0.25 μm); 载气为氮气, 体积流量为 1 mL/min; 分流比 15:1; 柱温: 60 °C (3 min)~10 °C/min→220 °C (8 min); 离子化方式: EI; 电子能量: 70 eV; 离子源温度: 220 °C; 检测器接口温度: 330 °C; 各成分 (色谱峰) 相对量的确定采用峰面积归一化法。

2 结果

2.1 不同产地藿香挥发油的收率比较: 见表 1。不同产地的藿香经水蒸气蒸馏所得挥发油的外观没有明显区别, 但巴东产藿香和郑州产藿香挥发油的收率明显较高 (>0.3%), 而栾川产藿香挥发油的产率只有 0.1%。

表 1 不同产地藿香挥发油的外观形态及收率

Table 1 Physical form and yields of volatile oils in *A. rugosa* from different habitats

挥发油	色泽	状态 (20 °C)	挥发油收率/%
巴东产	黄色透明	液状	0.35
郑州产	黄色透明	液状	0.32
栾川产	黄色透明	液状	0.10

2.2 不同产地藿香挥发油中主要化学成分组成的

收稿日期: 2004-12-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29872060)

作者简介: 王冬梅 (1968—), 女, 副教授, 日本留学博士, 从事天然药物化学与中药质量控制技术研究。

Tel: (020) 87333159 Fax: (020) 84038390 E-mail: lsswdm@zsu.edu.cn

* 通讯作者 杨得坡

分析比较:见表2。3个藿香挥发油的化学组成差异较大。从巴东藿香油中分离鉴定出15个成分,占总挥发油的90.02%,其中胡椒酚甲醚为主要成分,占挥发油总量的74.84%,其他各成分均低于5%,柠檬烯和丁香酚甲醚分别为0.91%和0.48%。从郑州产藿香油中分离鉴定出9个成分,占总挥发油的97.59%,其中胡椒酚甲醚占64.06%,柠檬烯占29.61%,未检出有丁香酚甲醚。从栾川藿香油中分离鉴定了13个组分,占总挥发油的89.50%,其中丁香酚甲醚为优势成分,占49.89%,而胡椒酚甲醚以19.45%居于第二位,未检出柠檬烯。另外,在巴东、郑州藿香油中未检出或量极微的异薄荷酮和长叶薄荷酮,在栾川挥发油中亦有较明显的量(2.17%和2.56%)。

表2 不同产地藿香挥发油的化学成分组成比较

Table 2 Comparison of components of volatile oils in *A. rugosa* from different habitats

序号	化 合 物	巴东产 藿香/%	郑州产 藿香/%	栾川产 藿香/%
1	7-辛烯-4-醇	—	0.30	—
2	2,2-二甲基己醛	—	0.90	—
3	柠檬烯	0.91	29.61	—
4	1-辛烯醇乙酸酯	—	0.43	—
5	异薄荷酮	—	—	2.17
6	胡椒酚甲醚	74.84	64.06	19.45
7	长叶薄荷酮	—	0.09	2.56
8	丁香酚甲醚	0.48	—	49.89
9	β -丁香烯	4.16	1.99	8.60
10	α -丁香烯	0.38	0.06	—
11	正十五烷	0.95	—	—
12	大根香叶烯B	1.22	0.15	—
13	大根香叶烯D	—	—	3.22
14	反式- α -没药烯	—	—	0.72
15	3,9-杜松烯	0.61	—	—
16	斯巴醇	0.44	—	0.84
17	氧化丁香烯	—	—	0.99
18	α -杜松醇	—	—	0.26
19	金合欢烷	1.75	—	—
20	表水菖蒲醇乙酯	0.43	—	—
21	正十七烷	1.51	—	0.39
22	棕榈酸	1.64	—	4.31
23	正二十一烷	0.33	—	—
24	植醇	0.37	—	0.41
合计		90.02	97.59	89.50

3 讨论

关于藿香挥发油的化学成分组成,国内很多资料^[1,8,9]中均是参考对国外藿香的研究文献,报道藿香挥发油的化学成分以胡椒酚甲醚为主。但由于藿香属内植物自然杂交普遍,过渡类型多,形成了一些不同的化学生态型。本研究中分析的3个不同产地

的国产藿香,从其挥发油化学成分组成来看,巴东藿香和郑州藿香均为胡椒酚甲醚为主成分的化学生态型,为常见藿香类型;而栾川藿香以丁香酚甲醚为主要成分,该植物与日本北海道北见市产藿香 *A. rugosa* var. *methyleugenolifera* Fujita^[3]较为接近,可能为国产藿香的另一个化学生态型。Fujita等^[3]根据这一挥发油成分的组成特征,从种的进化的角度解释了藿香的这两个化学生态型之间的关系,以丁香酚甲醚为主成分的化学生态型是从以胡椒酚甲醚为主成分的常见藿香的化学生态型进化而来。由此可见,胡椒酚甲醚和丁香酚甲醚的有无或量的高低,是区分藿香植物两个化学生态型之间明显的标志性成分。

植物化学生态型的出现为中药质量标准的制订提出了一个新问题,即植物分类学性状完全一致,但其主要化学成分不同,药理活性也相应有所差异。因此,中药的鉴定除强调植物种名的统一外,对一些特殊的类群(如药材藿香),要注意化学生态型的出现所造成的原药材性味、归经与功效的不同。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Charles D J, Simon J E, Widrechner M P. Characteration of essential oil of *Agastache* species [J]. *J Agric Food Chem*, 1991, 39(1): 1946-1949.
- [3] Fujita S H, Fujita Y. Miscellaneous contributions to the essential oil of the plants from various territories XXXII: Essential oil of *Agastache rugosa* O. Kuntze [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1973, 93(12): 1679-1681.
- [4] Yang D P, Chaumont J P, Millet J. Antifungal activity of the essential oils from *Agastache rugosa* and *Pogostemon cablin* against dermatophytes and opportunistic fungi [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2000, 35(1): 9-11.
- [5] Yang D P, Chaumont J P, Millet J. Antibacterial activity on skin and chemical composition of the volatile oils from *Agastache rugosa* and *Pogostemon cablin* [J]. *J Microbiol* (微生物学杂志), 1998, 18(4): 1-4.
- [6] Yue J L, Pan X F, Wang J C. Chemical constituents of essential oil of *Agastache rugosa* of Northeast China [J]. *J Northeast Forestry Univ* (东北林业大学学报), 1998, 26(1): 72-74.
- [7] Yang D P, Wang F S, Su J Y, et al. Chemical composition of essential oil in stem, leaves, and flowers of *Agastache rugosa* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2000, 23(3): 149-151.
- [8] Zheng H Z, Dong Z H, Yu J. *Modern Research and Application of Chinese Materia Medica* (中药现代研究与应用) [M]. Vol V. Beijing: Xueyuan Press, 1997.
- [9] Feng X Z, Xu S X, Song S J. Chemical and pharmacological development of *Agastache* [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 1998, 15(2): 144-148.