

缬草挥发油成分分析及其含量影响因素探讨

薛存宽, 蒋 鹏, 沈 凯, 李 颖, 曾 玲*

(华中科技大学同济医学院老年医学研究所, 湖北 武汉 430077)

摘要: 目的 研究缬草挥发油的成分、有效组份及油含量的影响因素。方法 采集川、陕、鄂、湘各地不同海拔、土质、生长期, 野生与栽培、鲜与干药材, 以挥发油测定器测定挥发油含量; GC-MS 联用及纯品叠加 GC 分析成分鉴定; 溶剂提取分离纯萜烯与萜烯含氧衍生物; ^{86}Rb 摄入示踪法和体外试验考察缬草挥发油及其不同组份的增进心、肾营养血流和胃平滑肌解痉作用。结果 缬草药材含油量为 0.2% ~ 2.1%。挥发油中共检出 46 种成分, 其中单萜类有茨烯等 6 种, 占 38.75%; 倍半萜类有 β -石竹烯等 11 种, 占 5.27%; 单萜、倍半萜含氧衍生物龙脑醋酸酯、缬草烷酮等 27 种, 占 54.25%。含氧衍生物具有明显地增进心、肾组织微循环灌注及胃平滑肌解痉作用。结论 高海拔、肥沃砂质土壤生长的、秋后采集的鲜缬草含油量最高; 油中主要的活性组份为单萜、倍半萜含氧衍生物。

关键词: 缬草; 挥发油; 成分分析

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)09-0779-03

Analysis of volatile oil of *Valeriana officinalis* and influence factors of its oil content

XUE Cun-kuan, JIANG Peng, SHEN Kai, LI Ying, ZENG Ling

(Institute of Geriatrics, Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430077, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents, main active components of volatile oil of *Valeriana officinalis* L. and its influence factors of the oil content. **Methods** The content of volatile oil of wild or cultivated, moist or dry *V. officinalis* collected from different altitudes, soils, and growth periods in Sichuan, Shaanxi, Hubei and Hunan Provinces was determined by volatile oil detector. The components were identified by GC-MS and GC combined with pure sample. Terpenes and their oxo-derivatives were extracted and isolated by solvents. The effects of volatile oil and its different components of *V. officinalis* on improving the nutritions of heart and kidney blood flow and promoting spasmolysis of stomach smooth muscle were observed by ^{86}Rb isotopic tracer determination and external experiments. **Results** The oil content of *V. officinalis* was 0.2% - 2.1%. From the volatile oil 46 chemical components, which included six types of compound like camphene of monoterpenes (38.7%), 11 types of compound like β -earyophylene of sesquiterpenes (5.27%), and 27 types of oxo-derivatives of monoterpenes and sesquiterpenes compound like bornyl acetate and valeranone (54.25%) etc. were identified. The oxo-derivatives have significant effects on improving perfusion of cardiac and renal tissue microcirculation and promoting spasmolysis of stomach smooth muscle. **Conclusion** The oil content of fresh *V. officinalis* growing in high altitudes and fertile sandy soil and collected after autumn is the highest of all. The main active components of the volatile oil are oxo-derivatives of monoterpenes and sesquiterpenes.

Key words: *Valeriana officinalis* L.; volatile oil; analysis of components

缬草的基原植物为败酱科缬草属植物缬草 *Valeriana officinalis* L.^[1]。有关缬草挥发油成分的报道不尽相同^[2,3], 对缬草药材中挥发油含量的影响因素研究则甚少。我们在承担“缬草二类新药研制”和“缬草驯化栽培和基地建设”的项目研究中对国产缬草药材挥发油中主要化学成分、含量的影响因素及

其主要活性部分进行了研究。

1 药材

1.1 秋后采集自川东、陕南、鄂西北、神农架、鄂西南、湘西的野生缬草。

1.2 分别于开花前、秋后采集同一地方的野生与人工栽培缬草。

1.3 秋后收获同地域(神农架林区)不同海拔;同地域、同海拔不同土质的人工栽培缬草,比较其亩产、油含量及品质。

1.4 秋后采集同地的缬草,测量鲜品及晾晒 2 年干品的挥发油含量及品质。

2 提取、分离与鉴定

2.1 挥发油含量测定:药材以挥发油测定器进行提取、测定含量。鄂西、川东、陕南、湘西成熟期的野生鲜缬草含油量基本相近;高海拔、肥沃沙质土壤栽培的缬草产量及含油量明显高于低海拔、粘土;成熟期(秋后)含油量大大高于生长营养期;鲜缬草含油量远高于储存 2 年后的干缬草,储存的缬草干粉含油量更低,见表 1。

表 1 缬草药材挥发油含量测定

Table 1 Determination of volatile oil in *V. officinalis*

产地	海拔/m	土质	品种	野生或栽培	成熟期	含油率/%
神农架	1 800	粘土	缬草	野生	秋后	1.3
神农架	2 500	砂土	缬草	野生	秋后	2.1
同上			药材高山室内储存二年			0.5
神农架	2 500	砂土	缬草	栽培	开花前	0.2
神农架	2 500	砂土	缬草	栽培	秋后	1.9
陕南平荔	1 800	砂土	缬草	野生	秋后	1.8
鄂西竹溪	1 200	砂土	缬草	野生	秋后	1.6
鄂西竹溪	1 200	砂土	缬草	栽培	秋后	1.5
四川巫溪	1 900	砂土	缬草	野生	秋后	2.0
鄂西恩施	900	砂土	缬草	野生	秋后	1.4
湘西大庸	1 700	砂土	缬草	野生	秋后	1.7

2.2 取 10 kg 产自神农架鲜缬草根和根茎,置于 0.1 m³ 的多功能提取罐中,以高压蒸汽直接蒸馏提取挥发油,获得淡黄色油 128 mL,油密度为 0.956,提取率 1.22%。

2.3 取 100 mL 蒸馏提取的挥发油,充分以 69% 乙醇溶取分离,分别获得醇溶(单萜、倍半萜氧衍生物)和不溶部分(单萜、倍半萜)。

2.4 挥发油的气相色谱分析:仪器:SP502 气相色谱仪、CDMC-2A 色谱数据处理机;色谱条件:色谱柱 OV-101, 0.3 mm × 35 m 弹性石英毛细管柱;检测器:氢焰分析器;汽化室温:280 ;柱温 70 (2 min) $\xrightarrow{4 / \text{min}}$ 85 (2 min) $\xrightarrow{2 / \text{min}}$ 100 (1 min) $\xrightarrow{4 / \text{min}}$ 230 (10 min);载气:氮气 0.1 MPa,尾吹 0.05 MPa;灵敏度 10³,进样量:0.4 μL。

分析结果显示:大巴山脉不同地域、同地域不同海拔或土质、野生与栽培、不同生长期的鲜-干缬草药材的挥发油,以及新提取的与密封避光储存 5 年的油成分大致相同,仅各种成分的相对含量稍有差异。

2.5 神农架野生缬草挥发油的 GC-MS 联检:仪器:JMS-P300 型 GC-MS 联用仪。色谱条件:OV-101, 0.33 mm × 36 m 弹性石英毛细管柱。检测器:氢焰检测器;柱温:一阶程序升温,60 (2 min) $\xrightarrow{3 / \text{min}}$ 220 (30 min);进样器温度:250 ;分流:1 :10;柱前压:882.9 kPa,尾吹 0.5 kg/cm²。

质谱条件:离化方式:EI;离化电压:70 eV;离化电流:300 μA;分辨率:700;离化室温度:190 ;倍增电压:1.4 kV。

结果:共检出 46 个成分,将各个峰的质谱图与标准图谱对照,鉴定了其中 22 个成分,占挥发油成分全量的 90.18%,主要成分为龙脑醋酸酯(bornyl acetate C₁₂H₂₀O₂, 196)、苈烯(camphene, C₁₀H₁₆, 136)、α-苈烯(α-pinene, C₁₀H₁₆, 136)、β-苈烯(β-pinene C₁₀H₁₆, 136)、龙脑(borneol C₁₀H₁₈O, 154)、葛缕醋酸酯(carveyl acetate, C₁₂H₁₈O₂, 194)、缬草烷酮(valeranone, C₁₅H₂₆O, 222)、新辛酮(Neocotatanone, C₁₅H₂₂O, 218)。该检测结果与国内外文献报道基本一致^{2,3]}。见表 2。

另外,我们还选用含量最高的 7 种成分的纯品(龙脑醋酸酯、苈烯、α-苈烯、β-苈烯、龙脑、柠檬烯、β-石竹烯)分别做了 GC 成分峰叠加分析,也得到了证实。

3 讨论

近年来关于缬草的研究相当活跃,并基本上都集中于缬草挥发油与缬草环烯醚萜酯类(缬草波春 valepotriates),研究表明有显著的平滑肌解痉、增加冠脉流量、抗心律失常、抗肿瘤、镇静安神等作用^{5~10]}。Hendriks 等^{5]}指出缬草的药理作用主要在其挥发油,作用最强的化合物是一些含氧的组份。我们同期进行的缬草挥发油、挥发油中含氧的组份及单纯萜类组分的药效学研究结果表明:缬草挥发油和挥发油中含氧的组份对正常小鼠及垂体后叶素+20% 聚蔗糖静脉注射诱导缺血大鼠的心、肾组织营养血流有明显的增进与改善作用(⁸⁶Rb 摄入+组织 γ-脉冲计数法,以生理盐水为阴性对照、硝酸甘油为阳性对照);缬草挥发油和挥发油中含氧的组份对乙酰胆碱诱导的大鼠胃组织条痉挛有明显的解痉作用(以生理盐水为阴性对照、以硫酸阿托品为阳性对照);油中含氧组份的药理活性比总挥发油更强,而单纯萜类组份则未显示类似作用(资料将另行发表)。Wagner 等报道除了挥发油外,缬草乙醇提取物中的缬草波春(环烯醚萜酯)具有平滑肌解痉和增加冠脉流量的作用,缬草浸膏的镇静或安定作用也

表 2 缬草挥发油 GC-MS 分析鉴定结果 (相对含量 0.1% 以上)

Table 2 GC-MS results of volatile oil in *V. officinalis* (Relative content is over 0.1%)

峰号	化合物	含量/%	峰号	化合物	含量/%	峰号	化合物	含量/%
1	α-侧柏烯	0.44	16	-	0.13	31	-	1.02
2	α-蒎烯	6.50	17	乙酸葛缕酯	3.73	32	-	0.55
3	蒎烯	25.42	18	二氢乙酸葛缕酯	1.24	33	-	0.44
4	4-松油烯乙酸酯	0.20	19	马榄烯	0.23	34	-	1.09
5	β-蒎烯	4.50	20	-	0.78	35	-	0.14
6	环蒎烯	0.15	21	-	0.82	36	-	0.27
7	-	0.10	22	β-石竹烯	1.04	37	-	0.22
8	α-柏木烯	0.21	23	β-绿叶烯	0.42	38	缬草烷酮	1.52
9	柠檬烯	1.74	24	-	1.01	39	-	0.37
10	4-醋酸松油酯	0.12	25	α-古芸香烯	0.83	40	新辛酮	5.45
11	香茅醇	0.16	26	-	0.43	41	-	0.20
12	龙脑	1.26	27	-	0.23	42	-	0.23
13	4-三丁酯-邻甲酚	0.62	28	-	0.21	43	-	0.35
14	异龙脑醋酸酯	1.73	29	-	0.48	45	-	0.10
15	龙脑醋酸酯	32.81	30	-	0.21	46	-	0.21

“-”未知成分

“-” unknown components

是主要依赖于缬草波春^[6]。缬草挥发油与环烯醚萜酯具有相似的药理作用。英、日最新版药典的缬草药材标准中都增添了挥发油含量的最低限量,德国药典还收载有“缬草油”。上述事实表明国内外医药界对缬草挥发油药用价值的重视。缬草挥发油除药用外,还是常用的食品、烟草香精。

文献报道的缬草挥发油含量差异极大(0.2% ~ 8%)^[3]。我国缬草资源十分丰富。本资料显示,大巴山脉缬草挥发油含量比较高;各地缬草的挥发油成分基本一致;栽培缬草的挥发油含量及成分与野生的相似,但受土质、海拔影响甚大,以海拔1 500 ~ 3 000 m、富有腐殖质的砂质土壤栽培、冬播次年秋后收获的产量及含油量最高;生长二年或多年的植株并不能提高产量与品质,其前一年的须根多数已枯萎或坏死;缬草干燥储存过程中将丢失大部分挥发油,其干药材得率及含油量约为鲜品的 25%。因此,仅以缬草生药计量是难以保证其有效成分的足量摄入。理想的缬草制剂宜以鲜品为原料,以其挥发油及缬草环烯醚萜酯含量作标准。

本研究显示,挥发油中单萜及倍半萜的含氧衍生物约占油全量的 55%,是挥发油中的主要活性组份,其中有效成分尚不完全清楚。缬草挥发油中纯单萜含量比较高、药理活性相对不太重要,具有令人难以接受的浓烈的松节油样气味,所以在研制缬草制剂或缬草香精时最好将其剔除。

References:

[1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1977.

[2] Ming D S, Liu H L, Guo C X. Identification of chemical components of volatile oil from four drugs of *Valeriana* L. by GC-MS combination [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 1994, 16(1): 41-42.

[3] Chen Y. Study on the chemical composition of essential oil from *Valeriana officinalis* L. [J]. *Chem Ind Forest Prod* (森林产物的化学与工业), 1989, 9(1): 59-64.

[4] Stenhagen E. *Registry of Mass Spectral Data* [M]. Vol 1-3. New York: John Wiley & Sons Inc .

[5] Herdriks H, Bos R, Allersma, et al. Pharmacological screening of valeranal and some other components of essential oil of *Valeriana officinalis* [J]. *Planta Med*, 1981, 42: 62-68.

[6] Wagner H, Jurcic K. Über die spasmolytische wirkung des baldrians [J]. *Planta Med*, 1979, 37: 84-93.

[7] Xue C K, Jiang Y Z, Yang J, et al. Experimental study on pharmacological actions in cardiovascular system of volatile oil from *Shennong Valeriana* [J]. *Chin J Integrated Tradit West Med* (中国中西医结合杂志), 1988, 8(Special Issue 1): 8-12.

[8] Yang J, Xue C K, Jiang Y Z, et al. Asthma-relieving effect of volatile oil from *Shennong Valeriana* [J]. *Chin J Integrated Tradit Chin West Med* (中国中西医结合杂志), 1988, 8 (Special Issue 1): 28-30.

[9] Jiang Y Z, Xue C K, Yang J, et al. Experimental study on spasmolysis of GI smooth with volatile oil from *Shennong Valerian* [J]. *Chin J Integrated Tradit West Med* (中国中西医结合杂志), 1988, 8(Special Issue 1): 50-52.

[10] Xue C K, Yang J, Jiang P. Pharmacodynamic study and technology of *Valeriana officinalis* L. extract [J]. *Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol* (中药新药与临床药理), 1996, 7(3): 15-19.