

云南产野生和栽培薄荷中挥发油的 GC-MS 比较分析

颜永刚¹, 郭晓恒², 邓 翀¹

1. 陕西中医学院药学院, 陕西 咸阳 712046

2. 成都中医药大学药学院, 四川 成都 610075

摘要:目的 分析比较野生和栽培薄荷 *Mentha haplocalyx*。方法 采收鲜活植株, 在人工气候室培养 4 个月后, 采用 GC-MS 法定性检测两者的挥发油组成。结果 共检测 53 种化学成分, 多以烯、醇及酮类物质组成, 其中栽培品种香型主要由 *D*-柠檬烯、桉油素、香芹酮 (28.52%、14.91%、25.36%) 组成, 野生品种香型主要由 *D*-柠檬烯、桉油素、 β -水芹烯 (12.21%、46.70%、20.19%) 组成。结论 野生和栽培薄荷的香型主要组成成分在构成和组成比例上存在不同, 野生品种醇类成分的量较栽培品种的醇类成分高。

关键词: 薄荷; GC-MS; 挥发油; *D*-柠檬烯; 桉油素; 香芹酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)06-1090-03

Comparative analysis on essential oil in wild and cultivated *Mentha haplocalyx* from Yunnan Province by GC-MS

YAN Yong-gang¹, GUO Xiao-heng², DENG Chong¹

1. College of Pharmacy, Shaanxi College of Traditional Chinese Medicine, Xianyang 712046, China

2. Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 610075, China

Key words: *Mentha haplocalyx* Briq.; GC-MS; volatile oil; *D*-limonene; eucalyptol; carvone

薄荷 *Mentha haplocalyx* Briq. 在我国分布广泛, 为唇形科薄荷属多年生草本植物, 是重要的中药材^[1-2]。在传统中医药中常用于驱风、解热、发汗。薄荷所富含的挥发油, 不仅是其主要的药效成分, 也是一种重要的香料, 可以醒胃开脾, 不同品种薄荷香型主要与挥发油成分及其组成相关。挥发油主要由单萜类、酚类、酯类、醇类及酮类物质组成。挥发油的组成和在植物体内的积累受环境影响较大^[3], 且与采摘地区及采收时间有密切联系。所以不同产地、采收季节^[3]、部位^[4]的薄荷, 其香型差异比较大。基于上述情况, 本实验采用 2 个薄荷品种 (野生、栽培) 进行盆栽受控研究, 然后分析其“香气”的组成, 考察在受控条件下产于云南的野生与栽培薄荷香型的差异。

1 材料

样品采自云南省农业科学院药用植物研究所, 经陕西中医学院药学院生药教研室雷国莲教授鉴定为薄荷 *Mentha haplocalyx* Briq. 的野生和栽培品两种。

2 方法

2.1 样品处理

称取药材 2 g, 叶片剪成 1 cm×1 cm 的小片, 茎剪成 1 cm 长段, 装在 10 mL Agilent 顶空瓶中, 压紧密封。顶空瓶体积为 10 mL, 平衡时间为 10 min, 平衡温度为 70 °C, 分析时间为 47.25 min, 样品容积为 20 mL, 进样量为 0.7 mL, 进样方式为自顶空部分精密抽取顶空气体。

2.2 仪器和检测条件

仪器: Agilent 气相色谱仪 7694E, Agilent 6973 Network, Mass Selective Detector Agilent Technologies 6890N Network GC System。

检测条件: 色谱柱为 HP. Innowax (Crosslinked Polyethylene Glycol) 毛细管柱, 柱长为 30 m, 内径为 0.53 mm, 液膜厚度为 1.0 μ m, 载气为 N₂, 总流量为 54.0 mL/min, 进样口温度为 230 °C, 进样口压力为 21 kPa, 检测器温度为 250 °C, H₂ 体积流量为 30 mL/min, 空气体积流量为 300 mL/min,

收稿日期: 2010-12-07

作者简介: 颜永刚 (1978—), 男, 汉族, 陕西省咸阳市人, 博士, 讲师, 主要从事中药品种、品质、资源的开发利用研究。E-mail: yunfeng828@163.com

进样方式为样品在 70 ℃加热 10 min 后直接进样, 程序升温为 60~110 ℃, 1.5 ℃/min; 110 ℃, 5 min; 110~200 ℃; 5 ℃/min, 升至 200 ℃, 保持 2 min。

3 结果

经 GC-MS 分析得到薄荷中挥发油的化学组分总离子流色谱图。经计算机内存的标准质谱库检索, 确定出 53 个组分, 并将总离子流色谱图中的各峰面积进行归一化, 得到云南昆明栽培及野生薄荷挥发油的化学组分总离子流色谱图中各组分的相对质量分数(表 1)。

栽培品种和野生品种薄荷在挥发油组成上既相似又有区别。两者主要由烯、醇和酮组成, 3 类成

分对其总量的贡献超过 90%, 均以烯类和醇类为主。野生品种烯类和醇类相对质量分数高达 92.29%, 而栽培品种也达到 73.05%。相比较而言, 栽培品种成分分化较大, 而野生品种则相对比较集中, 两者烯类物质质量分数相当, 而野生品种醇类物质却是栽培品种 2 倍多。可能醇类物质的相对集中, 使野生品种的“香味”比较浓烈。栽培品种成分较分散, 酮类和醇类相当。柠檬烯保持了较高的量, 野生为 12.21%, 栽培为 28.52%, 栽培品种变化较小。栽培品种主要由 *D*-柠檬烯、桉油素、香芹酮(28.52%、14.91%、25.36%)组成, 野生品种香型变化较大主要由 *D*-柠檬烯、桉油素、 β -水芹烯(12.21%、46.70%、20.19%)组成。

表 1 云南野生和栽培薄荷香型组成分析

Table 1 Analysis on mint flavor composition from wild and cultivated *M. haplocalyx*

编号	化合物名称	相对质量分数/%		编号	化合物名称	相对质量分数/%	
		栽培	野生			栽培	野生
1	<i>D</i> -2-甲基丁酸甲酯	0.05	—	28	(+)-(<i>E</i>)-柠檬烯氧化物	0.06	—
2	活性 2-甲基丁酸乙酯	0.01	0.06	29	十二烷	—	0.03
3	异戊酸乙酯	—	0.08	30	反式薄荷酮	0.10	0.02
4	叶醇	0.50	0.02	31	薄荷醇	0.04	0.01
5	(1-methylbutyl)-oxirane	0.27	0.09	32	异蒲勒醇	0.02	0.05
6	环辛四烯	—	0.02	33	薄荷脑	2.69	1.04
7	α -蒎烯崖柏烯	0.12	0.05	34	龙脑	0.05	—
8	(-)- α -蒎烯	4.22	2.61	35	甘菊蓝	0.03	—
9	茨烯	0.35	0.03	36	α -松油醇	0.02	—
10	10-蒎烯	2.45	2.83	37	二氢香芹醇	1.00	0.06
11	(-)- β -蒎烯	3.84	3.99	38	(<i>E</i>)-二氢香芹酮	1.06	0.07
12	β -水芹烯	3.45	20.19	39	(<i>E</i>)-香芹酮	0.26	0.03
13	L-香芹醇	0.37	0.03	40	香芹酮	25.36	4.84
14	1-辛烯-3-醇	0.35	0.01	41	胡椒酮	0.05	0.01
15	α -松油烯	0.01	0.12	42	γ -榄香烯	0.01	0.01
16	(±)-辛-3-醇	0.59	0.05	43	正十四烷	0.02	0.19
17	<i>D</i> -柠檬烯	28.52	12.21	44	优葛缕酮	0.05	—
18	3, 7-二甲基-1, 3, 6-庚三烯	1.45	1.53	45	α -古芸烯	0.04	—
19	桉油素	14.91	46.70	46	caryophyllene	0.26	0.35
20	γ -松油烯	0.03	0.01	47	β -倍半水芹烯	0.03	0.02
21	2-乙基己醇	0.02	—	48	δ -杜松烯	0.11	0.01
22	蒎品油烯	0.09	0.17	49	右旋大根香叶烯	0.01	0.08
23	1-壬烯-3-醇	0.01	—	50	α -葑烯	0.02	0.01
24	异戊酸异戊酯	—	0.03	51	β -葑澄茄油烯	0.19	0.15
25	2-甲基丁醇异戊酸酯	—	0.04	52	菖蒲烯	0.02	0.00
26	芳樟醇	0.55	0.03	53	十六烷	0.02	0.06
27	(+)-柠檬烯氧化物	0.01	—				

4 讨论

顶空气相和 MS 的联用,大大拓宽了顶空技术的应用范围。顶空气相色谱对检测挥发油较传统方法有优势。特别在小样品的情况下,传统的水蒸气蒸馏法要求样本量较大,野外采样要求也较高。对一些精确试验,特别是单株取样带来一定的难度。顶空气相色谱法能够检测到蒸馏法容易损失的酯类成分,传统水蒸气蒸馏法具有一定的选择性,改变了挥发油的组成,改变了挥发油的香味^[5]。采用顶空气相色谱法可以最大程度上保持其香气的组成。

根据华永丽^[6]化学型分类规则,薄荷栽培品种可定为 *D*-柠檬烯-桉油素-香芹酮 (28.52%:14.91%:25.36%) 型,野生品种可定为 *D*-柠檬烯-桉油素- β -水芹烯 (12.21%:46.70%:20.19%) 型,其总质量分数对香型的贡献分别为 68.79% 和 79.1%,奠定了不同品种的基本香型。

俞桂新等^[7]对国内野生薄荷研究把不同居群的薄荷分为 6 个化学型,西南地区(云南、贵州、四川等)为香芹酮型(carvone type),此化学型除含

香芹酮外其柠檬烯含量较高,并伴有一定量的蒾烯。经典的水蒸气蒸馏法往往由于高温造成部分成分的丢失,改变其组分,得到的精油往往与植物自然挥散的香味差别较大。另一方面由于采用受控试验,组分的变化是必然的。

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, 1977.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [3] 魏兴国, 董岩, 高朝明. 春、秋季德州野生薄荷挥发油化学成分比较 [J]. 江苏中医药, 2006, 27(2): 48-50.
- [4] 杨文凡, 陈勇, 程翼宇. 鱼腥草不同部位挥发油成分的研究 [J]. 中草药, 2006, 37(8): 1149-1151.
- [5] 梁呈元, 佟海英, 赵志强, 等. 水蒸气蒸馏法与超临界 CO₂ 萃取法提取薄荷油的化学成分比较 [J]. 林产化学与工业, 2007, 27(1): 81-84.
- [6] 华永丽. 药用植物樟化学型的分类学研究 [D]. 南昌: 江西中医学院, 2004.
- [7] 俞桂新, 周荣汉. 国产野生薄荷挥发油化学组分变异及其化学型 [J]. 植物资源与环境, 1998, 7(3): 13-18.



《中国药材标准名录》已出版

科学出版社于 2011 年 4 月出版了由中国药品生物制品检定所林瑞超教授主编的《中国药材标准名录》,该书是在国家药品监督管理局的大力支持和全国各省、自治区、直辖市药品检验所积极配合下,从 2004 年开始,收集整理历版药典,部颁标准、地方标准等大量资料,历时 6 年,进行了细致归纳整理,编写了权威、实用的中药材标准检索专业工具书。该书共收录了 4 700 余种药材,涉及 530 个科,内容涵盖药材名、科名、拉丁科名、类别(动物、植物或矿物)原动植物中文名、原动植物拉丁学名、药用部位及出处等;本书科学性强、编写简明、内容实用,是企业、医院、中医药科技工作者必备的、权威的药材标准检索专业工具书。

当当网、卓越网、新华书店及医学书店有售。定价 298.00 元。

邮购联系人: 温晓萍 **电话:** 010-64034601 64019031 **地址:** 北京市东黄城根北街 16 号(100717)
科学出版社温晓萍(请在汇款附言注明您购书的书名、册数、联系电话、是否要发票等)

(本刊讯)