

3种河南产薄荷挥发性成分分析

于夏^{1*}, 刘超², 崔雪靖³, 张娟娟³

(1. 河南省周口卫生学校, 河南 周口 466000; 2. 周口市食品药品监督管理局, 河南 周口 466000;
3. 河南大学 中药研究所, 河南 开封 475004)

[摘要] **目的:**分析3种不同产地薄荷挥发性成分。**方法:**采用顶空固相微萃取和气质联用技术(HS-SPME-GC/MS), 结合保留指数法并用峰面积归一化法测定相对百分含量。**结果:**从采于南阳市南召县宝天曼地区、板山坪镇和开封市开封地区的薄荷中分别鉴别出21, 29, 33种挥发性成分, 分别占总含量的81.9%, 96.61%, 67.79%。其中采自于宝天曼的薄荷品种香型主要含有石竹烯氧化物(46.59%)、匙叶桉油烯醇(6.79%)、石竹烯(4.57%)和左旋香芹酮(3.89%)等; 采于板山坪镇的薄荷品种香型主要含有异薄荷酮(61.1%), 石竹烯(10.22%)和薄荷酮(5.64%)等; 采于开封开封的薄荷品种香型主要含有胡薄荷酮(35.97%), β -萜澄茄油烯(5.66%)、异薄荷酮(5.1%)、薄荷酮环氧化物(4.17%)和乙酸薄荷酯(4.03%)等。**结论:**采自于河南不同产地的薄荷香型在构成和组成比例上存在不同。

[关键词] 薄荷; 挥发性成分; 固相微萃取; 气相色谱-质谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)21-0087-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014210087

Analysis on Volatile Components of *Mentha haplocalyx* from Three Different Origin in Henan Province

YU Xia^{1*}, LIU Chao², CUI Xue-jing³, ZHANG Juan-juan³

(1. Health School of Zhoukou, Henan Province, Zhoukou 466000, China;
2. Food and Drug Administration Zhoukou, Henan Province, Zhoukou 466000, China;
3. Institute of Natural Product, Henan University, Kaifeng 475004, China)

[Abstract] **Objective:** To analysis on the volatile components of *Mentha haplocalyx* from Baotianman mountan, Banping town and Kaifeng in Henan Province by GC-MS. **Method:** The volatiles were analyzed by head-space solid micro-extraction, coupled with GC/MS and Kovats. **Result:** The 21 compounds were identified from the *M. haplocalyx* collected from Baotianman, 29 from the *M. haplocalyx* collected from Banshanping town and 33 from the *M. haplocalyx* collected from Kaifeng, 81.9%, 96.61% and 67.79% of the total volatiles, respectively. The major volatile components of *M. haplocalyx* collected from Baotianman were caryophyllene oxide (46.59%), spathulenol (6.79%), caryophyllene (4.57%) and D- (+) -carvone (3.89%). That collected from Banshanping town were isomenthol (61.1%), caryophyllene (10.22%), and menthone (5.64%). That from Kaifeng were pulegone (35.97%), β -cubebene (5.78%), isomenthone (5.10%), piperitone epoxide (4.17%) and menthyl acetate (4.03%). **Conclusion:** There was a difference in the composition and the rate of composition in the volatile components of *M. haplocalyx* from three different origin in Henan province.

[Key words] *Mentha haplocalyx*; volatile constituents; SPME; GC-MS

薄荷具有疏散风热、清利头目、利咽、透疹、疏肝 行气等功能, 用于风热感冒、风温初起、头痛、目赤

[收稿日期] 20131214(002)

[基金项目] 河南省科技厅重点攻关项目(122102310272)

[通讯作者] * 于夏, 硕士, 讲师, 从事中药活性成分研究, TeL: 13849466211, E-mail: baobeiyuxia@163.com

等^[1]。晒干的茎叶亦常用作食品的矫味剂和作清凉食品饮料,有驱风、兴奋、发汗等功效^[2]。薄荷富含丰富的挥发油,不仅是其主要的药效成分,也是一种重要的香料,可醒胃开脾,不同品种薄荷香型不同,主要与挥发油的成分及其组成有关^[3]。药理研究表明,薄荷油具有祛痰、利胆、解痉、抗炎镇痛、抗菌抗病毒、促渗透、抗早孕和抑制中枢神经系统等多方面的药理作用^[4-6],但大剂量应用亦会导致肝肾损伤等毒理作用^[7-8]。

薄荷挥发油的传统提取法多为水蒸气蒸馏法。近年来,超临界 CO₂ 萃取技术和超声波辅助提取薄荷中的挥发性成分也被应用,如李岗^[9]和贾秀艳等^[10]采用超临界 CO₂ 萃取技术提取薄荷中的挥发性成分;张国栋等^[11]采用超声波辅助提取薄荷中的挥发性成分。由于挥发油的组成和其在植物体内的积累受环境影响较大^[12],与采摘地区及采收时间有密切的联系。所以不同产地的薄荷,不同采收季节,不同采收部位,其香型差异比较大^[13-14]。如安秋荣和郭志峰^[15]采用水蒸气蒸馏法对河北省宁县春秋两季薄荷草中薄荷油进行提取,采用 GC-MS 分析其化学成分及相对含量;结果显示,从春秋两季薄荷草中分别鉴定出 20 和 16 个成分,主要成分均为薄荷醇和薄荷酮,薄荷醇的相对含量分别为 91.86% 和 85.73%,薄荷酮的相对含量分别为 4.95% 和 5.12%。靳有才等^[16]采用水蒸气蒸馏法提取了青海野生薄荷中的挥发油,采用 GC-MS 对其成分进行分析。结果显示,从青海野生薄荷中共鉴定出 42 中成分,挥发油成分有别于内地产的薄荷品种。郭晓桓等^[17]采用顶空气相色谱法对采摘于广西、云南、河北、江苏 4 个地区的薄荷精油的成分进行分析比较。共检测了 84 种化学成分,多以烯、醇及酮类物质组成。研究发现,不同地区薄荷精油的组成受环境影响较大,江苏薄荷胡薄荷酮含量较高,广西薄荷含香芹酮较高,云南和河北主要成分相似,组成比例不同。

为了进一步研究采摘于河南同一季节不同产地薄荷中挥发性成分的异同,本文采用顶空固相微萃取法提取薄荷中挥发性成分,GC-MS 分析其成分。为河南省薄荷的进一步开发利用提供依据。

1 材料

GC 6890 N GC - 5975 MS 型气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司),美国 Supelco 公司手动固相微萃取(SPME)装置,萃取头为 65 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS-DVB),C₆ ~ C₂₆ 正构烷烃(Alfa

Aesar)。

薄荷分别采集于河南省南阳市宝天曼地区、南召县板山坪镇和开封市开封地区,由河南大学中药研究所李昌勤副教授鉴定为唇形科植物薄荷 *Mentha haplocalyx* Briq. 的干燥地上部分。

2 方法

使用前先将 SPME 的萃取纤维头在气相色谱的进样口老化 10 min,老化温度为 250 °C,载气体积流量为 1.0 mL·min⁻¹。取 0.5 g 样品,置于 5 mL 进样瓶中,插入 PDMS-DVB 萃取纤维头,于 50 °C 下顶空取样 30 min 后,取出后立即插入色谱仪进样口(温度 250 °C)脱附 1 min。

2.1 GC-MS 分析条件 气相色谱条件:DB-5 ms 石英弹性毛细管柱(0.10 μm × 30.0 m × 250 μm),载气为高纯氦气(99.999%),流速 1.0 mL·min⁻¹,进样口温度 250 °C;色谱柱初始温度 50 °C(保持 2.0 min),以 8 °C·min⁻¹升温至 120 °C(保持 2 min),最后以 6 °C·min⁻¹升温至 220 °C(保持 5 min)。分流进样,分离比为 10:1。

质谱条件:电离方式 EI 源,电离能量 70 eV,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,传输线温度 280 °C,电子倍增器电压 1 588 V,质量扫描范围 *m/z* 30.0 ~ 400.0,谱图检索采用 RTLPEST3.L 和 NIST05.L 进行检索。

2.2 保留指数测定 按照文献[18],将色谱正构烷烃样品(C₆ ~ C₂₆)各取等量混合后,按上述 GC-MS 条件进行色谱分析,测定各正构烷烃的保留时间,再在完全相同的条件下,对样品进行分析,测定各组分的保留时间计算出各组分的 Kovats 保留指数。

3 结果

HS-SPME-GC-MS 从采于宝天曼、板山坪镇和开封的薄荷中分别鉴别 21, 29, 33 种挥发性成分,分别为总含量的 81.9%, 96.61%, 67.79%, 结果见表 1。

4 讨论

本文提供了河南不同地区薄荷的挥发性成分组成特点,3 种薄荷因气候不同而呈现差异性。从 3 种不同产地采摘的薄荷中挥发性成分以酮、烯及醇类物质组成,其中采自于宝天曼的薄荷品种主要含有石竹烯氧化物(46.59%)、匙叶桉油烯醇(6.79%)、石竹烯(4.57%)和左旋香芹酮(3.89%)等;采于板山坪镇的薄荷品种主要含有异薄荷酮(61.1%)、石竹烯(10.22%)、薄荷酮

表1 3种不同河南产的薄荷中的挥发性成分

No.	t_R /min	化合物	相对质量分数/%		
			宝天曼	板山坪镇	开封
1	6.790	1 <i>R</i> - α -pinene 1 <i>R</i> - α -蒎烯	0.5	1.13	0.95
2	7.607	β -phellandrene β -水芹烯	-	0.43	0.44
3	7.732	β -pinene β -蒎烯	1.09	1.07	0.92
4	7.915	β -myrcene β -月桂烯	-	0.69	0.74
6	8.090	3-octanol 3-辛醇	-	0.83	0.34
5	8.782	<i>D</i> -limonene <i>D</i> -柠檬烯	2.53	2.23	1.54
8	8.866	eucalyptol 桉油醇	0.87	-	-
9	8.874	(<i>E</i>)-ocimene (<i>E</i>)-罗勒烯	-	0.17	0.27
10	9.091	(<i>Z</i>)-ocimene (<i>Z</i>)-罗勒烯	-	0.13	0.1
11	9.641	<i>trans</i> -5-methyl-3-(methylethenyl)-cyclohexene 反式-(-)-5-甲基-3-(1-甲基乙炔基)-环己烯	-	-	0.08
12	9.933	terpinolene 异松油烯	-	-	0.06
13	10.033	2,4-dimethyl styrene 2,4-二甲基苯乙烯	-	-	0.09
14	10.191	linalool 芳樟醇	1.08	0.16	0.1
15	10.283	1-octen-3-yl-acetate 1-辛烯-3-醇乙酸酯	0.86	-	-
16	11.258	isopulegol 异胡薄荷醇	-	-	0.3
17	11.433	isomenthone 异薄荷酮	-	-	5.1
18	11.567	isomenthol 异薄荷醇	-	61.1	-
19	11.608	menthone 薄荷酮	-	5.64	0.18
20	11.733	menthol 薄荷醇	-	0.19	0.71
21	11.850	isopulegone 异胡薄荷酮	-	0.38	0.45
22	12.309	terpineol 松油醇	-	0.29	-
23	13.242	<i>Z</i> -3-hexenyl valerate 戊酸叶醇酯	-	0.36	-
24	13.451	pulegone 胡薄荷酮	-	2.05	35.97
25	13.576	<i>D</i> -(+)-carvone 左旋香芹酮	3.89	-	-
26	13.968	piperitone epoxide 薄荷酮环氧化物	-	-	4.17
27	14.293	isopulegyl acetate 乙酸异胡薄荷酯	-	-	0.08
28	14.584	lavandulol, acetate 乙酸薰衣草酯	-	-	0.17
29	14.860	menthyl acetate 乙酸薄荷酯	-	-	4.03
30	15.060	carvacrol 香芹酚	-	-	0.07
31	15.376	neodihydrocarveol	-	-	0.1
32	16.327	piperitenone 薄荷烯酮	-	-	1.64
33	17.369	α -cubebene α -葎澄茄油烯	-	0.13	0.15
34	17.619	(-)- <i>b</i> -bourbonene (-)- <i>b</i> -波旁烯	0.85	0.9	0.38
35	17.752	<i>b</i> -elemene <i>b</i> -榄香烯	0.79	0.34	0.34
36	17.877	jasmone 茉莉酮	-	-	0.11
37	18.694	caryophyllene 石竹烯	4.57	10.22	1.42
38	19.411	geranylacetone 香叶基丙酮	0.71	-	-
39	19.595	(<i>E</i>)- β -farnesene (<i>E</i>)- β -金合欢烯	-	-	0.71
40	19.753	α -caryophyllene α -丁香烯	-	0.56	-
41	20.361	β -ionone β -紫罗酮	1.31	-	-
42	20.487	β -cubebene β -葎澄茄油烯	1.99	4.7	5.66
43	20.937	γ -elemene γ -榄香烯	-	-	0.42
44	21.412	(-)- α -cadinene (-)- α -葎澄茄油烯	-	0.2	-
45	21.537	<i>d</i> -cadinene <i>d</i> -葎澄茄油烯	-	0.43	-
46	22.779	nerolidol 橙花叔醇	-	0.9	-
47	23.346	spathulenol 匙叶桉油烯醇	6.79	-	-

续表 1

No.	t/min	化合物	相对含量/%		
			宝天曼	板山坪镇	开封
48	23.513	caryophyllene oxide 石竹烯氧化物	46.59	0.79	
49	24.238	humulene 6,7-epoxide 6,7-环氧蛇麻烯	1.35	-	-
50	24.997	10,10-dimethyl-2,6-dimethylenebicyclo[7.2.0]undecan-5. beta. -ol 10,10-二甲基-2,6-氮杂环丙烷[7.2.0]十一醛-5β-醇	0.8	-	-
51	25.505	α-selinene α-芹子烯	2.11	-	-
52	26.705	heptadecane 十七烷	0.58	0.14	-
53	27.631	oplopanone 日本刺参萜酮	1.07	-	-
54	29.398	octadecane 十八烷			
55	30.440	pentadecanone 十五烷酮	1.57	0.24	-
56	31.966	nonadecane 十九烷	-	0.24	
总计			81.9	96.61	67.79

(5.64%)等成分组成;采于开封的薄荷品种主要含有胡薄荷酮(35.97%)、β-萜澄茄油烯(5.66%)、异薄荷酮(5.1%)、薄荷酮环氧化物(4.17%)和乙酸薄荷酯(4.03%)等。可见采自于不同地区的薄荷香型在构成和组成比例上存在不同,其中采于板山坪镇和开封的薄荷含有的薄荷酮(或醇)类化合物比较多,分别占中含量的69.36%和50.99%。另外,从板山坪镇采的薄荷中含有异薄荷醇、薄荷酮、薄荷醇、异胡薄荷酮、胡薄荷酮,而采于开封的薄荷中含有异胡薄荷醇、薄荷酮、薄荷醇、异胡薄荷酮、胡薄荷酮、薄荷酮氧化物、乙酸异胡薄荷酯和乙酸薄荷酯,可见,薄荷中存在醇类化合物的氧化、酯化过程;从宝天曼和板山坪镇采的薄荷中还检测到了烷烃类成分,而开封薄荷中没有检测到。可见,生长环境对河南不同地区薄荷中挥发性成分有一定的影响。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:354.
 [2] 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,1977:260.
 [3] 颜永刚,郭晓恒,邓翀. 云南产野生和栽培薄荷中挥发油的GC-MS比较分析[J]. 中药材,2011,42(6):1090.
 [4] 张荣发,杨宗发,江尚飞. 薄荷油的药理毒理作用研究进展[J]. 中国药业,2012,21(19):1.
 [5] 陈光亮,余玉宝,李冬梅,等. 薄荷油及其有效成分药理作用的研究概况[J]. 中国中医药信息杂志,2000,7(2):33.
 [6] 花盈,狄留庆. 薄荷油的基础研究及其应用开发[J]. 世界临床药物,2006,27(8):505.

[7] 刘红杰,金若敏,张文斌,等. 薄荷油致大鼠肝毒性时量关系及对肝细胞超微结构的影响[J]. 中国药理学通报,2008,24(1):84.
 [8] 刘红杰,金若敏,齐双岩,等. 薄荷油致大鼠肝毒性机制研究[J]. 毒理学杂志,2007,21(4):329.
 [9] 李岗,余德顺,杨军,等. 超临界CO₂萃取薄荷挥发油及其抗氧化能力的研究[J]. 食品科技,2013,38(1):276.
 [10] 贾秀艳. 薄荷精油的超临界二氧化碳提取及其抗菌活性研究[J]. 食品工业,2014,35(1):185.
 [11] 张国栋,严科丹,胡博然. 超声波辅助提取薄荷挥发油的工艺优化[J]. 农产品加工(学刊),2013(8):44.
 [12] Umemoto K, Fujita S. Essential oil components of *mentha japonica* makino grown in several area [J]. Koryo, Terupen oyobi Seiyu Kagaku ni kansuru Toronkai Koen Yoshishu, 2005, 49:12.
 [13] 束雅春,徐丽娟,蔡皓,等. 薄荷化学成分及采收加工研究概况[J]. 中华中医药学刊,2013,31(6):1233.
 [14] 魏兴国,董岩,高朝明. 春秋季节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.
 [15] 安秋荣,郭志峰. 用GC-MS法分析春、秋季薄荷油成分[J]. 分析测试学报,2000,19(5):64.
 [16] 靳有才,庆易薇,郭珍. 青海野生薄荷挥发油成分GC-MS分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(23):143.
 [17] 郭晓恒,万德光,陈美兰,等. 不同地区野生薄荷挥发油的比较[J]. 天然产物研究与开发,2011,23(6):1139.
 [18] Kang W Y, Ji Z Q, Wang J M. Composition of the essential oil of *Adiantum flabellulatum* [J]. Chem Nat Compd, 2009, 45(4): 575.

[责任编辑 顾雪竹]