

青海野生薄荷挥发油成分 GC-MS 分析

靳有才*, 庆易薇, 郭珍
(青海师范大学化学系, 西宁 810008)

[摘要] 目的:研究青海野生薄荷挥发油成分。方法:利用挥发油提取器水蒸气蒸馏提取法提取了青海野生薄荷中的挥发油组分,并用气相色谱-质谱联用的方法对其进行了分析。结果:共鉴定出 42 个化学成分,主要成分为薄荷酮(26.75%),胡椒酮(16.61%),柠檬烯(6.00%),石竹烯(4.26%), α -毕橙茄醇(4.10%),[s-(E,E)]-1-甲基-5-甲基-8-(1-甲基乙基)1,6-环癸二烯(3.63%),6 种主要成分占到总提取物的 61.35%。结论:青海野生薄荷挥发油成分有别于内地产薄荷品种,值得进一步针对性开发利用和保护。

[关键词] 薄荷; 气相色谱-质谱联用; 挥发油

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)23-0143-04

[doi] 10.11653/syfy2013230143

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20130924.1443.011.html>

[网络出版时间] 2013-09-24 14:43

Analysis of Volatile Components from Qinghai Wild *Mentha hapioealyx* by GC-MS

JIN You-cai*, QING Yi-wei, GUO Zhen

(Chemistry Department of Qinghai Normal University, Xining 810008, China)

[Abstract] **Objective:** To study the volatile components from Qinghai wild *Mentha hapioealyx*. **Method:** The essential oil of wild *Mentha haplocaalyx* in Qinghai is extracted by steam distillation, volatile components were analysed by GC-MS, and 84 compounds were separated and 42 main volatile compounds were identified. **Result:** Compounds with high contents were as follows: cyclohexanone, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-, *trans*- (26.75%), 2-cyclohexen-1-one, 3-methyl-6-(1-methylethyl)- (16.61%), *D*-limonene (6.00%), caryophyllene (4.26%), α -cadinol (4.10%), 1,6-cyclodecadiene, 1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-, [s-(E,E)]- (3.63%). **Conclusion:** Since there are abundant chemical component and different from interior variety, it is worthy of exploitation and protection.

[Key words] *Mentha haplocaalyx*; GC-MS; essential oil

青海野生薄荷 *Mentha haplocaalyx* Briq. 为唇形科薄荷属多年生草本植物的地上干燥部分,又名土薄荷。薄荷属植物全世界共有 30 余种,中国产 12 种,其中野生种 6 个,青海仅 1 种,即青海野薄荷。它主要分布于青海省的东部农业区,海拔 1 800 ~ 2 500 m 的水边湿地,气味浓郁,性味辛凉,气香,入

肺、肝经具有疏散风热、清热解表、祛风消肿、利咽止痛、清利头目、利气解郁之功效^[1-2]。从薄荷中已分离出多种化学成分,如薄荷醇、薄荷酮、柠檬烯、蒎烯等,现代医学研究认为具有抗菌防腐、抗早孕、兴奋及局部麻醉等药理作用^[3]。有研究认为,不同产地的薄荷植物其中所含的化学成分种类,含量差异较大^[4-6]。青海野生薄荷在青海民间广泛应用,但缺乏相关基础研究资料,有关青海野生薄荷挥发油成分的研究还未见报道。为此,本文对青海野生薄荷进行水蒸气蒸馏提取挥发油,并做了 GC-MS 分析,了解其所含挥发油的化学型,为人工驯化栽培和合

[收稿日期] 20130709(005)

[基金项目] 青海师范大学青年基金项目(2009)

[通讯作者] *靳有才,讲师,从事天然产物研究与开发, Tel: 0971-6307635, E-mail: jinye1981@126.com

理用药提供科学依据。

1 材料与方

1.1 药材 初花期青海野薄荷样品 2012 年 6 月采自青海互助,由中国科学院西北高原生物研究所标本馆李文静鉴定为唇形科薄荷属植物薄荷 *Mentha haplocalyx* Briq.。样品采收后自来水洗净,阴干,粉碎过 60 目筛塑料袋密封备用。

1.2 仪器与药品 Agilent 7890A/5975c, HP-5ms, 色谱柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm), NIST05 数据库,粉碎机,水蒸气蒸馏挥发油提取器,无水硫酸钠(分析纯),乙醚(分析纯)。

1.3 挥发油的提取 称取 1.1 处理的薄荷样品 120 g,加水 1 200 mL,放几粒碎瓷片,按 2010 年版《中国药典》要求提取挥发油。连续提取 6 h,至挥发油量不再显著增加,得淡黄色浓郁气味薄荷挥发油 0.6 mL 约 0.59 g,加少量无水 Na₂SO₄ 充分干燥,加 2 mL 无水乙醚于磨口小三角瓶中冰箱保存

待测定。

1.4 GC-MS 分析条件 气相色谱条件:色谱柱 HP-5 ms(0.25 mm × 30 m,0.25 μm),SSL:220 °C,split:1:1,进样 1 μL,载气 He,流速 1 mL·min⁻¹,初始温度 60 °C,持续 4 min,然后以 2 °C·min⁻¹的速率升至 220 °C(10 min)总共 94 min。接口温度 280 °C。质谱条件:EI 离子源,电子轰击能量 70 eV,扫描范围 *m/z* 50.00 ~ 800.00。NIST05 质谱数据库。

2 结果与讨论

在上述试验条件下,经 GC-MS 对青海野生薄荷挥发油的分析,对总粒子流图中的相应的质谱峰进行 NIST05 谱库检索,人工谱图的解析,根据各峰的质谱碎片,参考有关文献和手册对基峰,质核比和相对丰度等的比较,分别对各峰加以确认,根据保留时间和其他可靠质谱标准,得到表 1 的化合物种类。采用峰面积归一化法计算各组分相对含量。

表 1 青海野生薄荷挥发油化学组分及其相对含量

No.	<i>t_R</i> /min	化合物	分子式	<i>m/z</i>	相对含量/%
1	10.80	D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136	6.00
2	11.71	3,7-二甲基-1,3,6-三辛烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.31
3	16.23	反-2-辛烯	C ₈ H ₁₆	112	0.25
4	19.07	L-薄荷酮	C ₁₀ H ₁₈ O	154	26.75
5	19.60	胡薄荷酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.70
6	19.94	4,8-二甲基-1,7-壬二烯	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.12
7	20.46	α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.09
8	23.42	环戊基环基烷	C ₁₁ H ₂₀	152	0.45
9	25.49	胡椒酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	16.61
10	26.86	5-甲基-2-(1-甲基乙基)-4-己烯-1-醇乙酸酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.131
11	27.18	5-异丙基-2-甲苯酚	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.594
12	28.64	乙酸桃金娘烯酯	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194	0.072
13	29.49	2,6,6-三甲基-2,4-环庚二烯酮	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.073
14	29.96	α-葑烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.034
15	31.52	α-蒎烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.37
16	32.22	s-波旁烯	C ₁₅ H ₂₄	204	2.22
17	32.42	s-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	2.11
18	34.47	石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	4.26
19	34.82	大根香叶烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.43
20	35.61	(1α,4αβ,8αα)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢化-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-萜	C ₁₅ H ₂₄	204	0.21
21	36.21	α-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.75
22	36.70	表双环倍半水芹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.37
23	37.97	[S-(E,E)]-1-甲基-5-甲基-8-(1-甲基乙基)1,6-环癸二烯	C ₁₅ H ₂₄	204	3.63
24	38.35	3-甲基-4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮	C ₁₄ H ₂₂ O	192	0.42

续表 1

No.	t_R /min	化合物	分子式	m/z	相对含量/%
25	38.74	香叶烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.33
26	39.174	(1 α ,4 α ,8 α)-1,2,4a,5,6,8a-六氢化-4,7-二甲基--1-(1-甲基乙基)-萜	$C_{15}H_{24}$	204	0.77
27	39.93	(1 α ,4 α ,8 α)-1,2,3,5,6,8a-八氢化-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-萜	$C_{15}H_{24}$	204	1.06
28	40.61	(1 <i>S</i> ,反)-1,2,4a,5,6,8a-六氢化-4,7-二甲基--1-(1-甲基乙基)-萜	$C_{15}H_{24}$	204	1.79
29	43.20	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.43
30	43.76	石竹烯氧化物	$C_{15}H_{24}O$	220	2.38
31	45.19	4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯基)-3-丁烯-2-酮	$C_{13}H_{20}O$	192	0.63
32	46.43	3-苯氨基巴豆酸乙酯	$C_{12}H_{15}NO_2$	205	0.65
33	46.84	<i>E</i> -2,6-二甲基-1,6-二辛二烯	$C_{10}H_{18}$	138	0.91
34	47.40	<i>T</i> -依兰油醇	$C_{15}H_{26}O$	222	2.01
35	47.55	(1 α ,4 β ,4 α ,8 α)-1,2,3,4,4a,7,8,8a-八氢化-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萜	$C_{15}H_{24}$	204	0.56
36	48.35	α -毕橙茄醇	$C_{15}H_{26}O$	222	4.10
37	48.44	5-甲基吡啶-2-甲酸乙酯;	$C_{12}H_{13}NO_2$	203	0.42
38	49.27	2,6-二叔丁基-1,4-苯醌	$C_{14}H_{20}O_2$	220	0.36
39	49.96	氧化喇叭茶烯	$C_{15}H_{24}O$	220	2.73
40	58.12	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮;	$C_{18}H_{36}O$	268	0.90
41	65.65	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	256	3.1
42	70.76	叶绿醇	$C_{20}H_{40}O$	296	1.10

对青海野生薄荷水蒸气蒸馏挥发油分离出 84 种化合物,鉴定了 42 种,占总质量分数的 92.18%,主要类型包括烯、酮、醇类物质。其中薄荷酮(26.75%),胡椒酮(16.61%),柠檬烯(6.00%),石竹烯(4.26%), α -毕橙茄醇(4.10%),[*s*-(*E*,*E*)]-1-甲基-5-甲基-8-(1-甲基乙基)1,6-环癸二烯(3.63%)的含量较高,6 种主要成分占到总提取物的 61.35%。魏兴国^[7]对产于山东德州的野生薄荷进行了分析,主要成分为薄荷酮和柠檬烯。而梁呈元等^[8]对产于江苏东台的薄荷进行了分析,发现主要成分为薄荷醇和 2*S*-反式-5-甲基-2-(1-甲基乙基-环己酮)。张玉朋等^[9]对产于江苏海门的薄荷进行分析,发现含量较高的为薄荷酮和长叶薄荷酮。颜永刚等^[10]对云南产野生和栽培薄荷进行了分析,发现主要为柠檬烯-香芹酮和桉油素和 β -水芹烯类型。青海野生薄荷和内地产薄荷品种相比较胡椒酮(16.61%)含量高,和各地产薄荷相比处于最高水平,主要成分为薄荷酮和胡椒酮,由此可以看出青海野生薄荷和内地产薄荷在化学成分上有较大的区别。可能薄荷品种、产地气候、土壤及其他生境环境对其挥发油成分的种类和含量都有较大的影响,同时王文凯等^[11]认为中药材,饮

片的质量及药效与品种来源,采收加工炮制,包装贮藏有密切的关系。另外,该野生薄荷品种中有多组是同分异构体。如相对分子质量(m/z)为 152($C_{10}H_{18}O$),204($C_{15}H_{24}$),220($C_{15}H_{24}O$)的组分各个多个同分异构体。因此,对青海野生薄荷挥发油成分的分析对合理用药,进一步研究和栽培驯化,有针对性的合理开发利用资源有一定的指导意义。

[参考文献]

- [1] 中国科学院西北高原生物研究所《青海植物志》编辑委员会. 青海植物志[M]. 西宁:青海人民出版社,1996:150.
- [2] 中国科学院西北高原生物研究所. 青海经济植物志[M]. 西宁:青海人民出版社,1987:494.
- [3] 梁呈元,李维林,张涵庆,等. 薄荷化学成分及其药理作用研究进展[J]. 中国野生植物资源,2003,22(3):9.
- [4] 杨莉,于生. GC-MS 联用技术分析鉴定薄荷中挥发性成分[J]. 现代中药研究与实践,2009,23(2):22.
- [5] 祝伟玮,怀悦. 吴药薄荷挥发油成分的 GC-MS 分析与薄荷醇含量测定[J]. 南京中医药大学学报,2011,27(1):73.

炮天雄质量标准研究

李德斌^{1,2}, 黄志芳², 刘云华², 刘玉红², 陈燕², 易进海^{2*}

(1. 成都中医药大学, 成都 611137; 2. 四川省中医药科学院, 成都 610041)

[摘要] 目的: 建立炮天雄的质量标准。方法: 采用薄层色谱法对苯甲酰新乌头原碱进行定性研究; 采用高效液相色谱方法, 选用 Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 柱温 35 ℃, 流动相 A 为 0.1 mol·L⁻¹ 醋酸铵溶液(每 1 000 mL 加冰醋酸 0.5 mL), B 为四氢呋喃-乙腈(15:25), 梯度洗脱, 体积流量 1 mL·min⁻¹, 检测波长 235 nm。结果: 炮天雄中水分为 10.1% ~ 12.3%; 定性鉴别专属性强; 苯甲酰新乌头原碱、苯甲酰乌头原碱、苯甲酰次乌头原碱、新乌头碱、次乌头碱和乌头碱分别在 0.049 4 ~ 1.976, 0.023 32 ~ 0.932 8, 0.049 95 ~ 1.998, 0.024 46 ~ 0.978 56, 0.024 91 ~ 0.996 48, 0.022 02 ~ 0.880 8 μg 进样量呈良好线性关系, *r* 均为 0.999 9; 平均回收率分别为 98.79%, 100.66%, 97.06%, 97.91%, 103.58%, 102.77%; RSD 分别为 1.90%, 2.23%, 1.91%, 1.96%, 1.08%, 2.19%。结论: 该方法操作简便, 结果准确, 可作为炮天雄的质量控制方法。

[关键词] 炮天雄; 酯型生物碱; 质量标准; 薄层色谱; 高效液相色谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)23-0146-05

[doi] 10.11653/syfyj2013230146

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20130924.1433.001.html>

[网络出版时间] 2013-09-24 14:33

Study on the Quality Standard for Processed *Aconitum Carmichaeli*

LI De-bin^{1,2}, HUANG Zhi-fang², LIU Yun-hua², LIU Yu-hong², CHEN Yan², YI Jin-hai^{2*}

(1. Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China;

2. Sichuan Academy of Chinese Medicine Sciences, Chengdu 610041, China)

[Abstract] **Objective:** To establish the quality standards for Chinese medicine processed *Aconitum carmichaeli* (Tuber of *Aconitum armichaeli*). **Method:** Benzoylmesaconine was identified by TLC method. Monoester alkaloids and diester type alkaloids were determined by HPLC method. HPLC condition was as follows: The Eclipse XDB-C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) column was used; the column temperature was maintained at 35 ℃. The mobile phase system was 0.1 mol·L⁻¹ ammonium acetate (per 1 000 mL contains 0.5 mL glacial

[收稿日期] 20130504(008)

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2009CB522804)

[第一作者] 李德斌, 在读硕士, 从事中药化学成分与质量标准研究, Tel:15928127934, E-mail:396917203@qq.com

[通讯作者] * 易进海, 博士, 研究员, 从事中药化学成分与质量评价研究, Tel:028-85210843, E-mail:yijinhai63@163.com

[6] 徐鹏翔, 贾卫民, 毕良武, 等. 中国新疆椒样薄荷油的化学成分分析和品质研究 [J]. 林产化学与工业, 2003, 23(1): 43.

[7] 魏兴国, 董岩. 野生薄荷挥发油成分的 GC-MS 分析 [J]. 烟台师范学院学报, 2003, 19(2): 116.

[8] 梁呈元, 佟海英. 水蒸气蒸馏与超临界 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.

[9] 张玉朋, 张莹, 容蓉, 等. 气相色谱质谱联用结合保留指数分析薄荷挥发油成分 [J]. 山东中医药大学学

报, 2011, 35(3): 247.

[10] 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]. 中草药, 2011, 42(6): 1090.

[11] 王文凯, 贾静, 张正, 等. 薄荷品种、采收加工和包装贮藏研究进展 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(13): 307.

[责任编辑 邹晓翠]