

国产野生薄荷挥发油 化学组分变异及其化学型

刘桂新 周荣汉

(中国药科大学, 南京 210038)

摘要 采用气-质联用的方法,对国产野生薄荷(*Mentha haplocalyx* Briq.)居群的挥发油成分进行了分析,22个样品可归纳为6个化学型:(1)薄荷酮-胡薄荷酮型(menthone-pulegone type);(2)胡椒酮型(piperitone type);(3)氧化胡椒酮-氧化胡椒烯酮型(piperitone oxide-piperitenone oxide type);(4)芳樟醇-氧化胡椒酮型(linalool-piperitone oxide type);(5)香芹酮型(carvone type);(6)薄荷醇-乙酸薄荷酯型(menthol-menthyl acetate type)。结合地理分布和薄荷属单萜类成分生物合成途径,对上述主要类型进行了讨论。

关键词 薄荷;化学型;挥发油

The variation and chemotypes of the essential oil components in wild *Mentha haplocalyx* Briq. in China Chou Gui-Xin and Zhou Rong-Han, (China Pharmaceutical University, Nanjing 210038), *J. Plant Resour. & Environ.* 1998, 7 (3): 13~18

The essential oils from twenty-two population samples of *Mentha haplocalyx* Briq. in China were investigated by means of GC-MS. Six chemotypes have been found, which are characterized by the main components: (1) menthone-pulegone; (2) piperitone; (3) piperitone oxide-piperitenone oxide; (4) linalool-piperitone oxide; (5) carvone; (6) menthol-menthyl acetate. The chemical variability of monoterpenes in *Mentha haplocalyx* are discussed through geographic distribution, genetics and biosynthetic pathways.

Key words *Mentha haplocalyx* Briq.; chemotype; essential oil

薄荷(*Mentha haplocalyx* Briq.)是世界性广布种,分布于北半球的温带地区,在我国广布于南北各省。薄荷过去统一用学名 *M. arvensis* L., 结合本种形态特征和地理分化趋势,可将其划分为两大种群,我国分类学者采用 Boriss 对薄荷属的处理意见,将其形态特征地理分化的两个种群作为两个种处理,即欧洲、西亚及北美地区的薄荷种群仍用学名 *M. arvensis* L., 东亚及热带亚洲的薄荷种群用学名 *M. haplocalyx* Briq.^[1]。70年代后我国的薄荷普遍采用现学名,我国栽培的繁多薄荷品种多属本种。由于薄荷属植物分布广,生态适应幅度大,自然杂交现象普遍,以及有性和无性繁殖并存,造成薄荷属植物种内在形态和化学上都产生很多变异。有关薄荷种内的化学变异已有许多报道^[2~7], Tucker^[8]将该种归纳整理为9个主要化学

• 国家自然科学基金资助项目

刘桂新:男,1956年11月生,在读博士生,讲师,主要从事中药资源学、植物化学分类学及生药学研究。

收稿日期 1998-03-13

型,并认为欧洲的薄荷中最常见的化学型是3-辛酮(3-octanone)、3-辛醇(3-octanol)或3-乙酸辛醇酯(3-octyl acetate)型。国产野生薄荷的化学变异及其化学类型目前国内尚无报道,为了探索薄荷属植物化学成分变异规律,为薄荷属植物种质资源评价研究提供较为详细的化学资料和证据,作者对国产野生薄荷挥发油化学成分进行了分析。

1 材料和方法

1.1 样品的采集

22个样品采自17个地区,均按居群取样,其中2个样品为栽培品,1个系栽培逸为野生,作为野生类群的参比样品(表1)。1~20号样品采于盛花期,21和22号样品采于果熟期。所有样品均经鉴定,凭证标本存放在中国药科大学植物化学分类研究室。

表1 供试野生薄荷居群采集地

Tab 1 The collection sites of *Mentha haplocalyx* populations

样品号 No.	采集地 Collection site	样品号 No.	采集地 Collection site
1	新疆吐鲁番 Tulufan, Xinjiang ¹⁾	12	安徽绩溪 Jixi, Anhui
2	新疆乌鲁木齐 Wulumuqi, Xinjiang ¹⁾	13	安徽绩溪 Jixi, Anhui ¹⁾
3	新疆乌鲁木齐 Wulumuqi, Xinjiang	14	新疆乌苏 Wusu, Xinjiang
4	江苏江浦 Jiangpu, Jiangsu	15	新疆乌苏 Wusu, Xinjiang ¹⁾
5	广东广州 Guangzhou, Guangdong	16	四川成都 Chendu, Sichuan
6	四川永川 Yongchuan, Sichuan	17	云南文山 Wenshan, Yunnan
7	四川合川 Hechuan, Sichuan	18	四川南川 Nanchuan, Sichuan
8	新疆阿勒泰 Aletai, Xingjiang	19	贵州道真 Daozhen, Guizhou
9	新疆塔城 Tacheng, Xingjiang	20	安徽合肥 Hefei, Anhui ²⁾
10	新疆阿勒泰 Aletai, Xingjiang ¹⁾	21	辽宁沈阳 Shenyang, Liaoning ³⁾
11	辽宁大连 Dalian, Liaoning	22	辽宁沈阳 Shenyang, Liaoning ⁴⁾

¹⁾ 雄蕊退化植株,余为两性植株 female, stamen degeneration; ²⁾ 逸为野生 garden escapes; ³⁾ 沈阳药科大学栽培 cultivated in Shenyang Pharmaceutical University; ⁴⁾ 沈阳药科大学栽培(引自武汉) cultivated in Shenyang Pharmaceutical University (from Wuhan)

1.2 挥发油提取

各样品均取地上部分,经室内干燥,粉碎后按药典挥发油测定方法进行提取,所得挥发油经无水硫酸钠脱水后,供分析用。

1.3 仪器与分析条件

仪器为 Hewlett-Packard (HP) 5988A GC/MS 联用仪,由 HP 59970 Chemstation 控制;色谱柱 HP 25m×0.2mm I.D.,膜厚 0.33μm,熔融二氧化硅毛细管柱;柱前压 15 psi;柱温 50~250℃;升温速率 3℃/min;气化室温度 300℃;离子源温度 250℃;传输线温度 250℃;载气为高纯 He;进样方式为分流进样;分流比 50:1;离子化方式 EI;离子化能量 70 eV;扫描速度 2 s/dec.;扫描质量范围 30~350 a.m.u.。

由气-质联用仪所分离的各样品成分,均由 WILEY 谱库进行自动检索,并与标准质谱图进行核对确认,由面积归一法确定各组分的相对百分含量。

2 结果与讨论

2.1 国产薄荷的主要化学型

根据薄荷挥发油中主要成分的百分含量,将22个样品归纳为6个化学型,结果见表2~表7(限于篇幅,各表中只列出较重要的和主要的成分)。

化学型I:薄荷酮-胡薄荷酮型,这类化学型包括产于新疆、江苏、四川、广东等地7个居群的样品(表2),其挥发油中均富含这两个成分,四川合川的样品主含胡薄荷酮及少量薄荷酮。

表2 富含薄荷酮和胡薄荷酮的薄荷居群¹⁾

Tab 2 Some *Mentha haplocalyx* populations rich in menthone and pulegone

化合物 Compounds	相对含量 Content in oil (%)						
	1	2	3	4	5	6	7
柠檬烯 limonene	5.32	3.00	2.64	0.97	2.43	2.93	2.12
薄荷酮 menthone	26.15	55.10	46.41	34.67	31.68	45.99	1.18
异薄荷酮 isomenthone	1.35	1.37	0.94	1.02	0.87	1.96	-
薄荷醇 menthol	-	-	-	1.78	-	3.64	-
胡薄荷酮 pulegone	57.22	31.09	39.15	50.46	54.36	36.56	88.66
胡椒酮 piperitone	0.48	0.31	-	-	-	1.38	1.02
胡椒烯酮 piperitenone	1.15	0.27	0.37	-	0.81	1.60	1.10
反式-石竹烯 trans-caryophyllene	0.30	1.35	0.67	5.22	2.29	0.60	-

¹⁾ 1-新疆吐鲁番 Tulufan, Xinjiang; 2,3-新疆乌鲁木齐 Wulumuqi, Xinjiang; 4-江苏江浦 Jiangpu, Jiangsu; 5-广东广州 Guangzhou, Guangdong; 6-四川永川 Yongchuan, Sichuan; 7-四川合川 Hechuan, Sichuan

化学型II:胡椒酮型,产于新疆阿勒泰的8号样品属此型,挥发油中以胡椒酮为主要成分;另外还含有较多量的1,8-桉叶油素(表3)。

表3 富含胡椒酮的薄荷居群(采自新疆阿勒泰)

Tab 3 *Mentha haplocalyx* population rich in piperitone (from Aletai, Xingjiang)

化合物 Compounds	相对含量(%) Content in oil	化合物 Compounds	相对含量(%) Content in oil
月桂烯 β -myrcene	5.41	胡椒酮 piperitone	31.90
对伞花烃 p-cymene	5.30	香芹酚 carvacrol	5.96
1,8-桉叶油素 1,8-cineole	21.11	胡椒烯酮 piperitenone	5.48
顺式-罗勒烯 cis-ocimene	6.71	氧化胡椒烯酮 piperitenone oxide	3.61
反式-罗勒烯 trans-ocimene	3.89		

化学型III:氧化胡椒酮-氧化胡椒烯酮型,包括产于辽宁、新疆、安徽等地的5个居群的样品(表4),挥发油成分中以氧化胡椒酮为主,并伴有一定量的氧化胡椒烯酮。

化学型IV:芳樟醇-氧化胡椒酮型,产于新疆乌苏2个居群的样品属此型(表5),其中14号样品以芳樟醇为主,次为氧化胡椒酮;而15号样品以氧化胡椒酮为主,次为芳樟醇。

化学型V:香芹酮型,产于云南、四川、贵州等地的4个居群样品属此型(表6),其挥发油均以香芹酮为主要成分,并伴有一定量的茨烯,18号、19号两样品中柠檬烯含量也较高。

化学型VI:薄荷醇-乙酸薄荷酯型,产于安徽合肥和辽宁沈阳的20号、21号、22号3个样

表4 富含氧化胡椒酮和氧化胡椒烯酮的薄荷居群¹⁾Tab 4 Some *Mentha haplocalyx* populations rich in piperitone oxide and piperitenone oxide

化合物 Compounds	相对含量 Content in oil (%)				
	9	10	11	12	13
β-月桂烯 β-myrcene	1.59	0.16	1.37	-	-
3-辛醇 3-octanol	-	-	2.10	1.39	4.00
柠檬烯 limonene	-	0.39	6.03	0.34	22.33
顺式-罗勒烯 cis-ocimene	1.96	-	1.98	-	-
反式-罗勒烯 trans-ocimene	1.30	-	2.13	-	-
薄荷酮 menthone	-	-	-	3.60	11.08
异薄荷酮 isomenthone	-	-	-	0.61	0.87
薄荷醇 menthol	-	-	3.18	1.08	0.62
胡薄荷酮 pulegone	-	-	-	1.38	1.40
氧化胡椒酮 piperitone oxide	67.83	76.49	43.83	72.85	52.38
氧化胡椒烯酮 piperitenone oxide	9.80	8.55	16.90	2.51	0.86
反式-石竹烯 trans-caryophyllene	1.68	2.91	7.51	5.63	3.37

¹⁾ 9 - 新疆塔城 Tacheng, Xinjiang; 10 - 新疆阿勒泰 Aletai, Xinjiang; 11 - 辽宁大连 Dalian, Liaoning; 12, 13 - 安徽绩溪 Jixi, Anhui

表5 富含芳樟醇和氧化胡椒酮的薄荷居群¹⁾Tab 5 *Mentha haplocalyx* populations rich in linalool and piperitone oxide

化合物 Compounds	相对含量(%) Content in oil		化合物 Compounds	相对含量(%) Content in oil	
	14	15		14	15
柠檬烯 limonene	1.69	0.28	氧化胡椒酮 piperitone oxide	8.76	66.01
芳樟醇 linalool	61.76	25.87	乙酸松油酯 terpinyl acetate	16.62	-
α-松油醇 α-terpineol	2.93	0.27	反式-石竹烯 trans-caryophyllene	2.76	0.71
胡椒酮 piperitone	1.72	1.30			

¹⁾ 14, 15 - 新疆乌苏 Wusu, Xinjiang

表6 富含香芹酮的薄荷居群¹⁾Tab 6 Some *Mentha haplocalyx* populations rich in carvone

化合物 Compounds	相对含量 Content in oil (%)			
	16	17	18	19
β-蒎烯 β-pinene	0.37	1.98	0.11	0.96
β-月桂烯 β-myrcene	0.55	2.67	-	-
蒎烯 camphene	9.28	18.23	12.40	8.27
柠檬烯 limonene	0.31	-	24.46	27.97
二氢香芹酮 dihydrocarvone	5.88	1.40	1.87	1.62
反式-异柠檬烯 trans-isolimonene	-	-	8.35	7.37
香芹酮 carvone	50.62	59.66	41.77	38.01
1,2-薄荷烯 1,2-menthene	-	-	1.33	1.28
反式-乙酸香芹酯 trans-carvylacetate	-	0.90	7.65	5.43
β-波旁烯 β-bourbonene	5.82	1.39	-	-
反式-石竹烯 trans-caryophyllene	7.22	-	0.38	1.68

¹⁾ 16 - 四川成都 Chendu, Sichuan; 17 - 云南文山 Wenshan, Yunnan; 18 - 四川南川 Nanchuan, Sichuan; 19 - 贵州道真 Daozhen, Guizhou

品属此型。产于安徽合肥的样品富含薄荷醇,此样品为栽培逸为野生;产于辽宁沈阳的2个样品为沈阳药科大学植物园中的栽培品,富含薄荷醇和乙酸薄荷酯,其中乙酸薄荷酯的含量远高于薄荷醇(表7)。

表7 富含薄荷醇和乙酸薄荷酯的薄荷居群¹⁾Tab 7 *Mentha haplocalyx* populations rich in menthol and menthyl acetate

化合物 Compounds	相对含量(%) Content in oil			化合物 Compounds	相对含量(%) Content in oil		
	20	21	22		20	21	22
3-辛醇 3-octanol	1.11	-	0.20	薄荷醇 menthol	80.38	33.88	18.35
柠檬烯 limonene	0.98	0.18	0.57	胡椒酮 piperitone	0.29	0.35	-
异薄荷酮 isomenthone	3.17	0.23	1.64	乙酸薄荷酯 menthyl acetate	3.25	59.85	74.82
薄荷酮 menthone	5.60	-	0.81				

¹⁾20-安徽合肥 Hefei, Anhui; 21,22-辽宁沈阳 Shenyang, Liaoning

2.2 国产薄荷的化学特征

薄荷属植物挥发油中的主要成分可归为四大类:(1)非环单萜类化合物(如芳樟醇);(2)二环单萜类化合物(如异荜荵酮);(3)2位含氧的对-薄荷烷类化合物(如香芹醇);(4)3位含氧的对-薄荷烷类化合物(如薄荷酮)。有关这4类成分的生物合成途径以及与遗传基因的关系,已由 Murray 和其合作者们^[9-15]阐明,其研究结果表明不同基因组合表达产生不同的化学类型,富含2位含氧化合物的植株与富含3位含氧化合物的植株杂交后,这两类成分在亲代和子代中的变异规律符合孟德尔遗传规律,且在个体植株中这两类成分是相互排斥的。含氧的对-薄荷烷型单萜类化合物是薄荷属植物的化学特征,而含氧基团的位置又是区分薄荷和留兰香(*Mentha spicata* Linn.)两大类群的重要标志,薄荷类植物以富含3位含氧的化合物为特征,留兰香类植物以富含2位含氧的化合物为特征。

从化学成分来看,化学型I、II、III、VI居群样品所含的主要成分均为3位含氧的化合物,基本上反映了该种的化学特征。化学型IV主要成分为非环单萜类成分芳樟醇和3位含氧的胡椒酮,表明具该化学型的类群可能为杂交来源,化学型V主含2位含氧的化合物香芹酮,具有留兰香的化学特征,该类群可能是与留兰香类植物杂交的后代,控制香芹酮形成的基因C为显性表达,在我国西南地区薄荷类群常与心叶留兰香(*M. cordifolia* Opiz)(当地俗称鱼香草)相伴而生,其种间杂交的可能性较大。从地理分布来看,国产野生薄荷的主要类型是化学型I(薄荷酮-胡薄荷酮型),能充分体现国产野生薄荷自然种群特点的特征性成分是薄荷酮和胡薄荷酮,而不是薄荷醇,薄荷醇应是薄荷栽培品种的特征成分,或许是人工选育的结果。从基因与成分的关系来看,代表国产野生薄荷的类群中控制薄荷酮的P基因与控制胡薄荷酮的A基因均为显性,而能使薄荷酮向薄荷醇转化的R基因为隐性,栽培的薄荷类群R基因为显性。

2.3 分类意义

从分析结果来看,我国野生薄荷的主要类型是富含3位含氧的对-薄荷烷型化合物的类群,欧洲野生薄荷的主要类型是富含3-辛酮(3-octanone)、3-辛醇(3-octanol)等类群,从化学成分上印证了李锡文对国产薄荷的处理意见^[1],即把国产野生薄荷这一种群作为种处理,学名为 *Mentha haplocalyx* Briq., 欧洲的薄荷种群仍用学名 *Mentha arvensis* L.。

参 考 文 献

- 1 李锡文. 我国一些唇形科植物学名的更动. 植物分类学报, 1974, 12(2): 213~234.
- 2 Gill L S, Lawrence B M, Morton J K. Variation in *Mentha arvensis* (Labiatae) I. North American populations. Bot J Linn Soc, 1973, 67(3): 213~232.
- 3 Do Tat Loi, Chu Ba Nam. Chemical types of the wild northeasten Vietnamese mint species. Duoc Hoc, 1979, (2): 15~18.
- 4 Uemoto K, Tsunega T. Chemical constituents of wild mint. Ⅳ. *Mentha arvensis* containing piperitenone oxide and piperitone oxide as major components. Nippon Nogei Kagaku Kaishi, 1988, 62(7): 1073~1076.
- 5 Murray M J, Hefendehl F W. Changes in monoterpene composition of *Mentha aquatica* produced by gene substitution from *M. arvensis*. Phytochemistry, 1972, 11(8): 2469~2474.
- 6 Malingré T M. Chemotaxonomisch onderzoek van *Mentha arvensis* L. Pharm Weekbl, 1971, 106: 165~171.
- 7 Sacco T, Nano G M. Contributo allo studio botanico e chimico del genere *Mentha* gruppo *arvensis*. Allionia, 1970, 16: 59~64.
- 8 Tucker A O, Hendriks H, Bos R *et al.* The origin of *Mentha* × *gracilis* (Lamiaceae) II. Essential oils. Eco Bot, 1991, 45(2): 200~215.
- 9 Bugaenko L A, Reznikova S A. Genetic control of terpene biosynthesis in mint. II. Variability and inheritance of terpene composition by interspecific crossings. Genetika, 1984, 20(12): 2018~2024.
- 10 Hefendehl F W, Murray M J. Genetic aspects of the biosynthesis of natural odors. Lloydia, 1976, 39: 39~52.
- 11 Hendriks H, Van Os F H C, Feenstra W J. Crossing experiments between some chemotypes of *Mentha longifolia* and *Mentha suaveolens*. Planta Med, 1976, 30(2): 154~162.
- 12 Lincoln D E, Murray M J. Monogenic basis for reduction of (+)-pulegone to (-)-menthone in *Mentha* oil biogenesis. Phytochemistry, 1978, 17(10): 1727~1730.
- 13 Murray M J. The genetic basis for the conversion of menthone to menthol in Japanese mint. Genetics, 1960, 45: 925~929.
- 14 Murray M J, Hefendehl F. W. Changes in monoterpene composition of *Mentha aquatica* produced by gene substitution from a high limonene strain of *M. citrata*. Phytochemistry, 1973, 12(8): 1875~1880.
- 15 Lincoln D E, Murray M J, Lawrence B M. Chemical composition and genetic basis for the isopinocampnone chemotype of *Mentha citrata* hybrids. Phytochemistry, 1986, 25(8): 1857~1863. (责任编辑: 惠 红)

欢迎订阅《长江流域资源与环境》

国内统一刊号: CN42-1320/X, 邮发代号: 38-311

《长江流域资源与环境》由中国科学院资源环境科学与技术局和中国科学院武汉文献情报中心联合主办, 科学出版社出版。它是全国唯一一份专门研究长江流域各种资源的开发利用保护与生态环境的综合性学术刊物。它立足长江流域各省市自治区, 面向国内外, 围绕长江流域资源与生态环境重大问题, 报道流域资源与生态环境科学研究成果、资源综合利用与生态环境保护工作经验, 介绍国内外江河流域开发整治和环境保护的最新成就。本刊主要栏目有: 资源环境与可持续发展、自然资源、农业发展、生态环境、自然灾害、学术讨论、决策建议、动态信息。

本刊对从事资源与环境研究, 以及广大农业、林业、气象、能源、水利、土地管理、旅游、经济、人口、生物、地理等学科部门的科技人员、决策与管理人、高等院校师生都很有参考价值。

本刊由邮局统一发行。邮发代号: 38-311。如有漏订者, 可直接汇款到编辑部补订。本刊为季刊, 每期 96 页, 全年定价 20 元(含邮费)。编辑部地址: 武汉市武昌小洪山西区 25 号, 邮政编码: 430071, 电话: (027)87869181

银行汇款请寄: 中国科学院武汉文献情报中心 85485892261014638 建行何办科代 854858。