

藏荆芥与荆芥的挥发性成分比较

胡丹丹¹, 黄 山¹, 李 斌¹, 金 岩¹, 王跃飞², 王聚乐^{3*}

(1. 青岛科技大学, 山东 青岛 266042; 2. 天津中医药大学, 天津 300193; 3. 西藏大学医学院, 西藏 拉萨 850012)

摘要: **目的** 分析藏荆芥 *Nepeta angustifolia* C. Y. Wu 不同药用部位及荆芥 *Schizonepeta tenuifolia* Briq 中的挥发性成分, 并比较其差异。**方法** 取藏荆芥全草、花穗、叶、茎和荆芥, 分别密封于顶空进样瓶中, 顶空气相色谱-质谱联用 (HS-GC/MS) 法测定挥发性成分, 并检索 NIST 标准谱库, 面积归一化法计算其相对含量。**结果** 藏荆芥的挥发性成分种类以叶中最多 (21 个), 而全草中最少 (17 个)。茎中主要为荆芥内酯, 相对含量达 73.24%。荆芥中鉴定出 18 个挥发性成分, 主要为异薄荷酮、胡薄荷酮和柠檬烯。**结论** 藏荆芥与荆芥中的挥发性成分存在较大差异。

关键词: 藏荆芥; 荆芥; 药用部位; 挥发性成分; HS-GC/MS

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-1528(2016)05-1078-05

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2016.05.024

Comparison of volatile constituents in *Nepeta angustifolia* and *Schizonepeta tenuifolia*

HU Dan-dan¹, HUANG Shan¹, LI Bin¹, JIN Yan¹, WANG Yue-fei², WANG Ju-le^{3*}

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China; 3. College of Medicine, Tibet University, Lhasa 850012, China)

ABSTRACT: **AIM** To analyze the volatile constituents in different medicinal parts of *Nepeta angustifolia* C. Y. Wu and *Schizonepeta tenuifolia* Briq and to compare their differences. **METHODS** The whole grass, spikes, leaves and stems of *N. angustifolia* and *S. tenuifolia* were sealed in the headspace bottle and analyzed by headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC/MS). The NIST library was searched. Then the relative contents of them were calculated by area normalization method. **RESULTS** The kinds of volatile constituents in *N. angustifolia* were the most in leaves (twenty-one) and the least in whole grass (seventeen). Stems mainly contained nepetalactone with the relative content of 73.24%. There were eighteen volatile constituents in *S. tenuifolia*, mainly of which were menthone, pulegone and cinene. **CONCLUSION** There are significant differences in the volatile constituents in *N. angustifolia* and *S. tenuifolia*.

KEY WORDS: *Nepeta angustifolia* C. Y. Wu; *Schizonepeta tenuifolia* Briq; medicinal parts; volatile constituents; HS-GC/MS

藏荆芥 (藏语又名沙丢那博) 为唇形科荆芥属植物藏荆芥 *Nepeta angustifolia* C. Y. Wu 的全草^[1], 是西藏地区常用的传统藏药材, 生长在海拔 3 600 ~ 4 600 m 的山坡路边、草地、林缘, 分

收稿日期: 2015-06-06
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81360686); 国家科技基础性工作专项项目 (2014FY111100)
作者简介: 胡丹丹 (1990—), 女, 硕士, 研究方向为药物新剂型与新技术。E-mail: dandanhu1989@126.com
* 通信作者: 王聚乐 (1963—), 男, 博士, 教授, 研究方向为藏药药效学和毒理学。Tel: (0891) 6991746, E-mail: Jule_wang@163.com
网络出版日期: 2015-11-05
网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/31.1368.R.20151105.1407.002.html>

布于西藏中部、南部地区。《中华本草·藏药卷》记载^[2]，藏荆芥具有“开窍醒神”的功效，临床主治神昏痉厥、中风、癫痫、脑溢血、疮伤及疼痛等病症。荆芥 *Schizonepeta tenuifolia* Briq. 与藏荆芥均为唇形科荆芥属植物，其药用部位干燥茎叶为常用发解表药，主治感冒头痛、风疹、疮疡初起等病症，在功能主治上与藏荆芥有较大差别，说明这两种植物在化学成分上可能有所不同。由于唇形科植物中大多含挥发油类成分，故本实验主要对其挥发性成分进行考察。目前，对于藏荆芥的研究仅局限于其主要化学成分及抗炎、镇痛方面^[3-4]，但该植物不同药用部位中的挥发性成分是否存在差异，以及与荆芥中挥发性成分有何不同，均鲜有报道。

顶空气相色谱-质谱联用（HS-GC/MS）法是对液体或固体中的挥发性成分进行分析的方法，具有样品用量少、前处理简单等优点^[5]。因此，本实验采用该方法对藏荆芥不同药用部位及荆芥中的挥发性成分进行分析，并比较其差异，为今后对藏荆芥的化学、药理研究及合理开发利用提供依据。

1 仪器与材料

450GC-320MS HS-GC/MS 联用仪（美国布鲁克-道尔顿公司）；高速万能粉碎机（天津泰斯特仪器有限公司）；AL-204 电子天平（万分之一，瑞士 Mettler-Toledo 公司）。藏荆芥（2014 年 8 月采自西藏大学）、荆芥（江苏同仁堂药店，产地江苏省太仓市）经西藏大学王聚乐教授鉴定，分别为唇形科荆芥属植物藏荆芥 *Nepeta angustifolia* C. Y. Wu 的全草与荆芥 *Schizonepeta tenuifolia* Briq. 的干燥茎叶。

藏荆芥全草按花穗、茎、叶不同部位进行分拣，然后分别将其和荆芥粉碎，过 60 目筛，精密称取 0.5 g，置于顶空进样玻璃瓶内，拧紧瓶盖，密封备用。

2 实验方法

2.1 顶空进样条件 顶空振荡室加热温度 80 ℃；顶空平衡时间 30 min；震荡加热；进样量 1.0 mL；顶空进样针温度 90 ℃。

2.2 色谱条件 VF-5MS 色谱柱（30 m × 0.25 mm × 0.25 μm）；载气为高纯氦气（>99.999%）；分流比 50:1；体积流量 1 mL/min；进样量 1 mL；气化温度 250 ℃。色谱柱程序升温条件为初始温度

40 ℃，恒温 5 min，以 30 ℃/min 速率升至 120 ℃，再以 5 ℃/min 速率升至 150 ℃，恒温 5 min，再以 20 ℃/min 速率升至 220 ℃，恒温 3 min。

2.3 质谱条件 EI 离子源，离子源温度 250 ℃；电子能量 70 eV；接口温度 280 ℃；全扫描模式，扫描范围 m/z 30 ~ 500。

3 实验结果

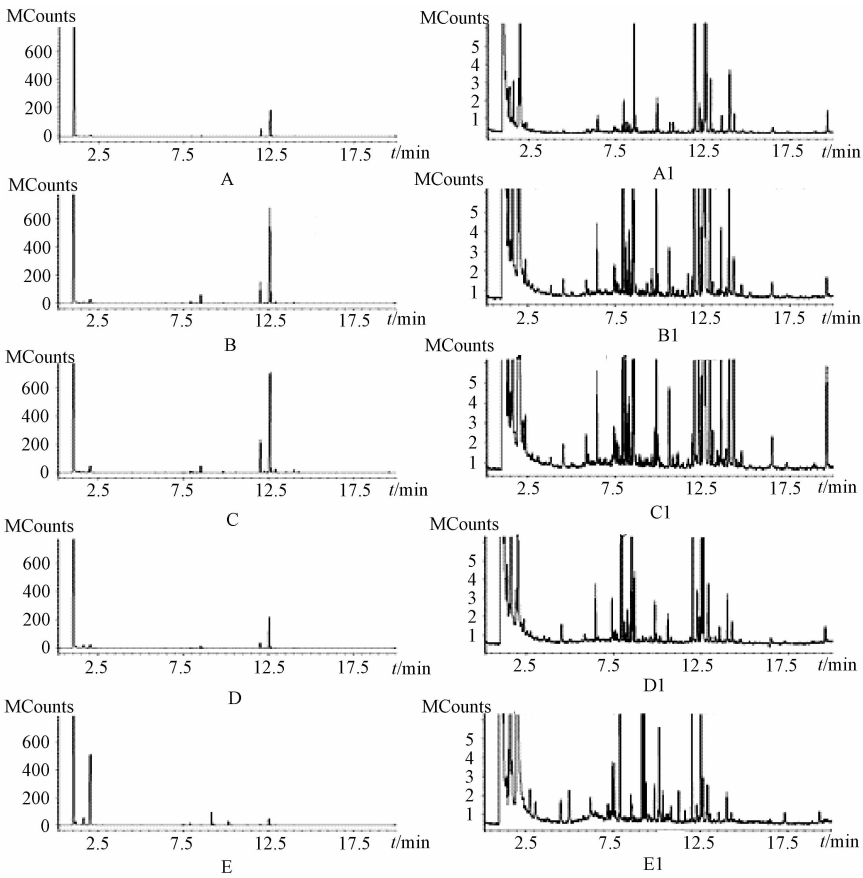
3.1 藏荆芥不同药用部位和荆芥 HS-GC/MS 总离子流图差异分析 由图 1A ~ 1E 可知，在 12.5 min 时，藏荆芥不同药用部位都出现一高一矮两个较明显的色谱峰，而且全草、花穗、叶、茎处的峰高有明显区别；在 7.5 ~ 12.5 min 之间，荆芥总离子流图有零落的较小色谱峰，而且峰高明显低于藏荆芥，保留时间也有较大变化。由图 A1 ~ E1 可知，藏荆芥不同药用部位的总离子流主要分布在 7.5、12.5 min，而荆芥较分散。由此说明，藏荆芥不同药用部位色谱峰的保留时间相当，但峰高有一定的差异，并且两种植物中挥发性成分的出峰时间也存在较大差别，即该类成分有明显差异。

3.2 藏荆芥不同药用部位及荆芥挥发性成分分析

在“2.1.2”项色谱条件下，对藏荆芥不同药用部位及荆芥中的挥发性成分进行分析，NIST-08 标准质谱图检索，根据文献 [6-10] 进行鉴定。然后，峰面积归一化法测定样品中各成分的相对含量，结果见表 1，总离子流图见图 2。

由表可知，从藏荆芥不同药用部位中鉴定出 21 个挥发性成分，主要为酯类、萜类、烯类、酮类及烷烃类等，而相对含量最高的为茎中的荆芥内酯，高达 73.24%，与泽仁拉姆等^[4]报道相符。另外，在荆芥中检测出 18 个挥发性成分，主要为异薄荷酮、胡薄荷酮、柠檬烯等，与杜成智等^[6]等报道一致，显示两者的挥发性成分测定结果差别较大。

本实验从藏荆芥不同部位中鉴定出多种挥发性成分，其数量依次为叶（21 个）>花穗（20 个）>茎（18 个）>全草（17 个），与文献 [7] 报道相符，虽然藏荆芥叶中挥发性成分的种类最多，但其含量是否也为最高还有待确定。另外还发现，藏荆芥全草中的挥发性成分少于其它部位，推测可能是由于该植物在采收、贮存和运输过程中，叶和花穗干燥后萎缩严重，容易脱落，导致两者所占全草的比例降低，而茎占大多数，因此产生如上现象。



注：A1、B1、C1、D1、E1 分别是 A、B、C、D、E 的放大图

A、A1. 全草 B、B1. 花穗 C、C1. 叶 D、D1. 茎 E、E1. 荆芥

A and A1. whole grass B and B1. spikes C and C1. leaves D and D1. stems E and E1. *S. tenuifolia*

图 1 藏荆芥不同药用部位及荆芥的 HS-GC/MS 总离子流图

Fig. 1 HS-GC/MS total ion current chromatograms of different medicinal parts of *N. angustifolia* and *S. tenuifolia*.

表 1 藏荆芥不同药用部位及荆芥中的挥发性成分分析结果

Tab. 1 Analysis results of the volatile constituents in different medicinal parts of *N. angustifolia* and *S. tenuifolia*

峰号	成分	匹配度		t_R /min	藏荆芥/%				荆芥/%
		R	F		全草	花穗	叶	茎	
1	布他西丁(C ₆ H ₁₂ O)	830	820	4. 520	—	0. 27	0. 13	0. 52	1. 68
2	3-甲基环戊酮(C ₆ H ₁₀ O)	923	917	5. 843	—	0. 04	0. 10	—	—
3	苯并环丁烷(C ₈ H ₈)	953	950	6. 462	0. 21	0. 19	0. 28	0. 68	—
4	β-柠檬烯(C ₁₀ H ₁₈ O)	746	714	7. 521	—	—	—	—	1. 56
5	柠檬烯(C ₁₀ H ₁₆)	931	928	7. 905	—	—	—	—	7. 58
6	桉叶油素(C ₁₀ H ₁₈ O)	933	931	7. 945	0. 38	0. 98	0. 69	1. 67	—
7	5-甲基-5-己烯-2-酮(C ₇ H ₁₂ O)	803	706	8. 097	0. 15	0. 18	0. 32	0. 22	—
8	氧化芳樟醇(C ₁₀ H ₁₈ O ₂)	862	742	8. 433	—	—	0. 06	0. 24	—
9	顺式-芳樟醇氧化物(C ₁₀ H ₁₀ O ₂)	857	823	8. 282	0. 12	0. 08	0. 15	0. 41	—
10	里那醇(C ₁₀ H ₁₈ O)	848	848	8. 525	1. 43	3. 42	2. 45	3. 40	0. 43
11	异薄荷酮(C ₁₀ H ₁₈ O)	962	958	9. 167	—	—	—	—	53. 02
12	辣薄荷酮(C ₁₀ H ₁₆ O)	854	823	9. 396	—	—	—	—	1. 30
13	4-乙酰基-1-甲基-环己烯(C ₉ H ₁₄ O)	811	808	9. 859	0. 49	0. 46	0. 70	0. 60	—
14	异戊酸叶醇酯(C ₁₁ H ₂₀ O ₂)	852	843	9. 946	0. 04	0. 05	0. 06	0. 13	—
15	胡薄荷酮(C ₁₀ H ₁₆ O)	953	953	10. 156	—	—	—	—	16. 67
16	氢化肉桂酸甲酯(C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	927	912	10. 587	0. 36	0. 17	0. 27	—	—
17	乙酸香芹酯(C ₁₂ H ₁₈ O ₂)	809	732	11. 631	—	—	—	—	1. 07
18	4-甲基-1-异丙烯-环己烯(C ₁₀ H ₁₈)	825	730	12. 036	16. 30	10. 92	14. 56	11. 20	4. 53

续表1

峰号	成分	匹配度		t_R /min	藏荆芥/%				荆芥/%
		R	F		全草	花穗	叶	茎	
19	β -波旁烯($C_{15}H_{24}$)	903	903	12.288	0.57	0.58	1.00	0.82	1.01
20	异戊酸苄酯($C_{12}H_{16}O$)	910	908	12.448	0.23	0.26	0.26	0.04	0.33
21	荆芥内酯($C_{10}H_{14}O_2$)	810	753	12.521	75.74	79.61	73.24	76.43	5.02
22	β -石竹烯($C_{15}H_{24}$)	953	953	12.925	0.77	0.83	1.59	0.94	1.20
23	葎草烯($C_{15}H_{24}$)	934	927	13.555	0.29	0.24	0.49	0.29	0.47
24	α -萜澄茄油烯($C_{15}H_{24}$)	904	904	14.015	0.97	0.90	1.40	0.88	1.33
25	顺- γ -红没药烯($C_{15}H_{24}$)	900	900	14.272	0.36	0.16	0.59	0.42	0.37
26	氧化石竹烯($C_{15}H_{24}O$)	842	834	16.489	—	0.09	0.16	—	—
27	雪松烯醇($C_{15}H_{26}O$)	799	763	17.330	—	—	—	—	0.71
28	百秋李醇($C_{15}H_{26}O$)	761	706	19.324	—	—	—	—	0.56
29	红没药醇($C_{15}H_{24}O$)	862	859	19.607	0.45	0.09	0.39	0.33	—

注：—表示该成分未检出

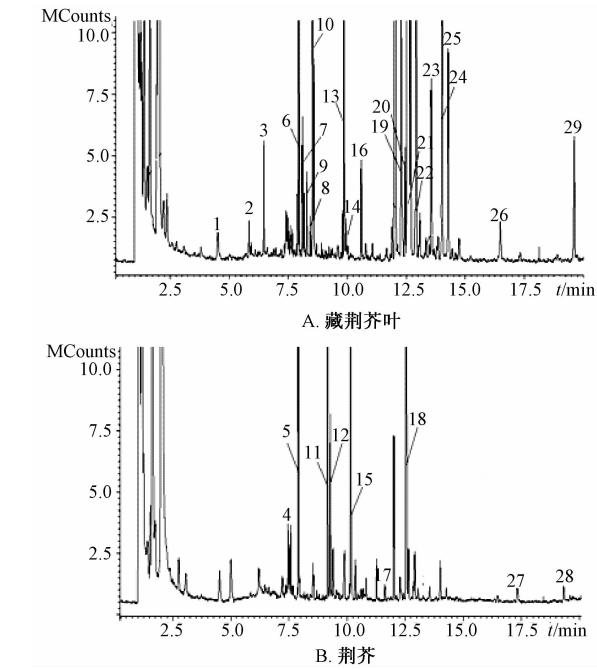


图2 藏荆芥叶和荆芥的HS-GC/MS总离子流图
Fig. 2 HS-GC/MS total ion current chromatograms of
N. angustifolia leaves and S. tenuifolia

同时，在藏荆芥中首次鉴定出了布他西丁、3-甲基环戊酮、氧化芳樟醇、4-甲基-1-异丙烯-环己烯、 β -石竹烯、葎草烯、顺- γ -红没药烯等化合物，并发现了3-甲基环戊酮、苯并环丁烷、桉叶油素、5-甲基-5-己烯-2-酮、氧化芳樟醇、顺式-芳樟醇氧化物、4-乙酰基-1-甲基-环己烯、异戊酸叶醇酯、氢化肉桂酸甲酯、氧化石竹烯、红没药醇等荆芥中没有的成分。

有报道称，荆芥贮藏期越长，其中的挥发性成分损失越多，当贮藏3年时，该成分损失过半^[11]，而本实验所用的荆芥药材采收于2014年7月份，

已存放了近一年时间，故挥发性成分损失较大。在荆芥中，挥发性成分相对含有量最高的为异薄荷酮（53.02%），其次是胡薄荷酮（16.67%）、柠檬烯（7.58%）等成分，而且还鉴定出了 β -柠檬醇（1.56%）、辣薄荷酮（1.30%）、乙酸香芹酯（1.07%）、雪松烯醇（0.71%）、百秋李醇（0.55%）等藏荆芥中没有的挥发性成分。由此可知，作为西藏特有的传统药材，藏荆芥与荆芥在挥发性成分上有很大差别，故为两者在主治功效和临床应用上的不同提供了理论依据。

藏荆芥叶挥发性成分的出峰时间在12.5 min左右，而荆芥在7.5~12.5 min之间，表明各色谱峰分离度良好，见图2。

3.3 代表性成分质谱裂解规律解析 由表1可知，藏荆芥不同药用部位中的挥发性成分主要为荆芥内酯，而荆芥主要为异薄荷酮、胡薄荷酮及柠檬烯等。本实验分别选取荆芥内酯和胡薄荷酮来解析其质谱裂解规律，其NIST谱库检索结果和质谱裂解规律见图3、图4。

4 讨论

荆芥内酯最早是在1941年，从一种猫薄荷植物中分离所得，对某些昆虫具有驱逐作用^[12]，而且在镇痛和抑菌方面也显示了独特的优势^[13-14]，可用于制备抗痉挛药、弱安眠药、退热药与抗菌药等药物。另外，其抗痉挛作用可能与藏荆芥治疗神经性痉挛、中风、癫痫等病症有很大的关系。

本实验发现，藏荆芥和荆芥药材中的挥发性成分，特别是主要成分及其含量都存在较大差异。由此表明，藏荆芥在临床上可能具有更广泛的应用前景，可为该植物的进一步开发利用提供科学依据。

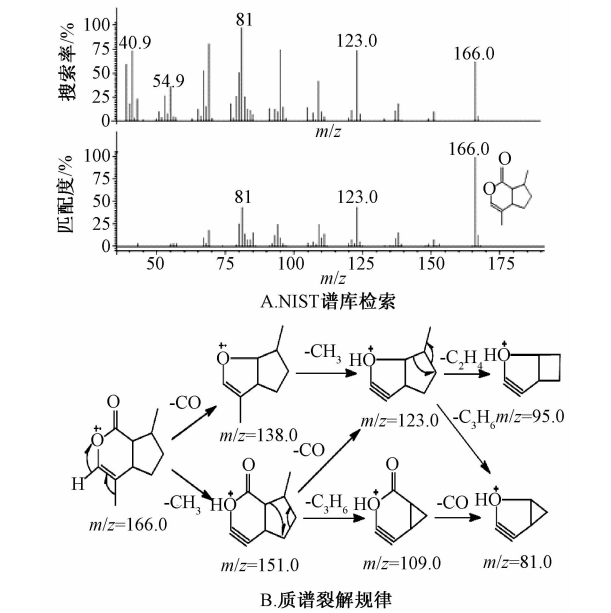


图3 荆芥内酯 NIST 谱库检索结果及其质谱裂解规律
Fig. 3 Retrieved results of NIST library and MS fragmentation pattern of nepetalactone

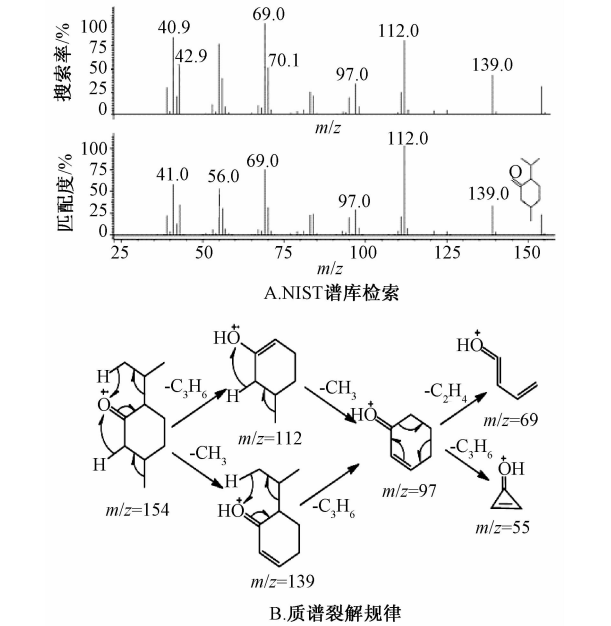


图4 胡薄荷酮 NIST 谱库检索结果及其质谱裂解规律
Fig. 4 Retrieved results of NIST library and MS fragmentation pattern of pulegone

参考文献:

[1] 罗达尚. 新修晶珠本草[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 2004: 546.

[2] 西藏自治区藏医院药物研究所. 中华本草: 藏药卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002: 359-360.

[3] 黄山, 江春艳, 龙飞. 藏荆芥挥发油抗炎与镇痛作用研究[J]. 医药导报, 2011, 30(10): 1262-1265.

[4] 泽仁拉姆, 童志平, 张垠, 等. 藏荆芥挥发油化学成分的研究[J]. 时珍国医国药, 2011, 22(6): 1520-1521.

[5] 张军, 车海先. 浅议顶空气相色谱[J]. 食品安全导刊, 2012(5): 48.

[6] 杜成智, 覃洁萍, 陈玉萍, 等. 不同产地荆芥挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(1): 188-190.

[7] 蒋以号, 罗朝晖, 洪玲玲, 等. GC-MS 分析不同提取方法对荆芥各部位挥发油的影响[J]. 中药材, 2014, 37(1): 77-79.

[8] 任彦蓉, 米琴, 刘宝林, 等. 超临界 CO₂ 萃取法提取康藏荆芥中有效成分的研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(33): 14578-14581.

[9] 方明月, 康文艺, 姬志强, 等. 荆芥挥发油化学成分研究[J]. 时珍国医国药, 2007, 18(7): 1551-1522.

[10] 陈赞, 江周虹, 田景奎. 荆芥穗挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 中药材, 2006, 29(2): 140-142.

[11] 胡寿康, 张厚宝. 不同收获期对荆芥挥发油含量的影响[J]. 中国中药杂志, 1993, 18(7): 414.

[12] Birkett M A, Hassanali A, Hoglund S, et al. Repellent activity of catmint, *Nepeta cataria*, and iridoid nepetalactone isomers against Afro-tropical mosquitoes, ixodid ticks and red poultry mites[J]. *Phytochemistry*, 2011, 72(1): 109-114.

[13] Aydin S, Beis R, Oztürk Y, et al. Nepetalactone: a new opioid analgesic from *Nepeta caesarea* Boiss[J]. *J Pharm Pharmacol*, 1998, 50(7): 813-817.

[14] Nestorovic J, Misic D, Siler B, et al. Nepetalactone content in shoot cultures of three endemic *Nepeta* species and the evaluation of their antimicrobial activity[J]. *Fitoterapia*, 2010, 81(6): 621-626.