

· 中药饮品质量管理 ·

种植、野生薄荷原药材调研考察及分析

李民生¹, 崔宇宏¹, 王爱娜¹, 王玳¹, 张峰¹, 常雅卉² (1. 山西省食品药品检验所, 太原 030001; 2. 山西省中医药大学, 太原 030619)

摘要 目的: 考察分析国内不同种植及野生薄荷的质量, 为薄荷的标准提高和质量控制提供合理化建议。方法: 采用气相色谱质谱联用方法, 分析40批次不同产地薄荷挥发油中的主要化学成分; 采用薄层色谱方法, 分析薄荷及其混淆品的薄层色谱行为; 观察植物花序类型, 茎、叶、花萼的特征及气味特点。结果: 根据挥发油中所含主要成分、薄层色谱行为及植物形态, 进行了分类, 分为三大类: 薄荷类、留兰香类及其他类。薄荷较稳定的特征为轮伞花序腋生, 茎、叶、花萼有毛, 辛凉味足, 挥发油中主成分为薄荷脑、薄荷酮。结论: 大多数地区种植的薄荷与药典规定基原相符, 个别地区存在留兰香类及同属其他植物当薄荷错种、误种的问题, 部分地区野生品植物形态与药典品相近, 挥发油主成分为胡薄荷酮、薄荷酮, 而薄荷脑含量较低或无, 不应作为药用薄荷使用; 薄荷的质量控制应采取性状与化学成分相结合的方式。

关键词: 薄荷; 种植; 野生; 植物形态; GC-MS; TLC; 挥发油; 成分

中图分类号: R282 文献标识码: A 文章编号: 1002-7777(2019)04-0435-11
doi:10.16153/j.1002-7777.2019.04.014

Investigation and Analysis into Cultivated and Wild *Mentha haplocalyx* Briq

Li Minsheng¹, Cui Yuhong¹, Wang Aina¹, Wang Dai¹, Zhang Feng¹, Chang Yahui² (1. Shanxi Institute for Food and Drug Control, Taiyuan 030001, China; 2. Shanxi University of Traditional Chinese Medicine, Taiyuan 030619, China)

Abstract Objective: To investigate and analyze the quality of cultivated different and wild *Mentha haplocalyx* Briq in China and to put forward reasonable suggestions for standard improvement and quality control of *Mentha haplocalyx* Briq. **Methods:** GC-MS was used to analyze the main chemical components of 40 batches of volatile oil from different producing areas. Thin layer chromatography behavior of *Mentha haplocalyx* Briq and its adulterants was analyzed by thin layer chromatography. The characteristics of inflorescence, stem, leaf, calyx and odor were also observed. **Results:** Three types were classified: *Mentha haplocalyx* Briq, *Mentha spicata* L. and other types according to the essential components, chromatographic behavior of TLC and plant morphology of volatile oil. The stable characteristics of *Mentha haplocalyx* Briq were axillary inflorescence, pilosity of stem, leaf and calyx and pungent-cool property, and the essential components of volatile oils were menthol and menthone. **Conclusion:** The cultivated *Mentha haplocalyx* Briq in most areas is consistent with the basic source of Pharmacopoeia regulations. But in some areas, the *Mentha spicata* L. and other plants of the same species are planted in mistake for *Mentha haplocalyx* Briq. In some areas, the morphology of wild plants is similar to that of *Pharmacopoeia*. The main components of volatile oil are menthol and menthone, and the content of menthol is

low or none, which should not be used as medicinal mint. The quality control of *Mentha haplocalyx* Briq should be carried out by combining properties with the chemical components.

Keywords: *Mentha haplocalyx* Briq; cultivated; wild; morphology of plants; GC-MS; TLC; volatile oil; components

薄荷为常用药材, 收载于《中国药典》2015 年版一部, 为唇形科植物薄荷 (*Mentha haplocalyx* Briq.) 的干燥地上部分, 性味辛凉, 具有疏散风热、清利头目、利咽、透疹、疏肝行气等功效^[1]。始载于唐代孙思邈《千金·食治》, 名为蕃荷菜, 其味苦、辛, 温, 无毒。李时珍《本草纲目》对薄荷的特征、栽培、分布和用途作了详述, 记载:

“人多蒔苗, ……二月宿根生苗, 清明前后分之, 方茎赤色, 其叶对生, 初时形长而圆, 及长则尖。吴越川湖人多以代茶。苏州所蒔者, 茎小而气芳, 江西者, 稍粗, 川蜀者更粗, 入药以苏产为胜”^[2]。民国《增订伪药条辨》对各地产薄荷的质量优劣做了阐述, “苏州学宫内出者, 其叶小而茂, 梗细短, 头有螺蛳蒂, 形似龙头, 故名龙脑薄荷, 气清香, 味凉沁, 为最道地。太仓、常州产者, 叶略大, 梗亦细, 有头、二刀之分, 尚佳。杭州笕桥产者, 梗红而粗长, 气浊臭, 味辣, 甚次。山东产者, 梗粗叶少, 不香, 更次。二种皆为侧路, 不直入药”^[3]。可见, 历代文献都强调薄荷的规格等级、质量优劣与产地均有密切的关系, 以“气清香, 味凉沁”的苏薄荷为道地药材; 川蜀、山东产者较次; 杭州笕桥气浊臭, 味辣者更次。

薄荷为薄荷属一种植物, 薄荷属植物较多, 为芳香类植物, 除药用之外, 食用、香料等领域也有大范围的应用, 人工栽培及野生品种众多。全世界约有 30 个种, 140 多个变种。据《中国植物志》记载, 我国现今连栽培种在内共有 12 种^[4]。戴克敏研究^[5]认为, 我国薄荷属栽培种类, 共有 11 种 1 亚种 2 个变种及 2 个变型。其中薄荷 (*M. haplocalyx* Briq.)、胡椒薄荷 (*M. piperit*), 留兰香 (*M. spicata* L.)、皱叶留兰香 (*M. Crispata* Schrad.) 等, 常作为芳香及药用植物栽培^[5-6]。

由于薄荷的长期栽培, 多型性和种间杂交以及丰富的遗传变异, 薄荷属植物的形态种的确定比较困难。薄荷属植物生态适应性强, 自然杂交现象普遍, 导致该属植物在形态和化学组成上发生诸多变异, 难以区分, 化学成分常有变化, 但有一定的

规律性。戴克敏^[6]指出, 薄荷属的分类, 除根据形态及生长习性外, 必须与其化学成分的分类相结合。从芳香油的气味来区分留兰香和薄荷, 挥发油含有香芹酮 (Carvone) 者, 原植物称为留兰香 (Spearmint), 含有薄荷酮 (menthone) 者, 原植物称为薄荷 (Mint)。周荣汉^[7]在我国第一部《药用植物化学分类学》专著中指出, 薄荷属植物分为两种化学型, 而香芹酮或薄荷酮的有无是区分两种类型植物的特征成分。梁呈元^[8]将薄荷属植物分为三类: 薄荷醇化学型 (包括薄荷和椒样薄荷); 香芹酮化学型 (包括留兰香和皱叶留兰香); 辣薄荷烯酮氧化物化学型 (包括灰薄荷、兴安薄荷、圆叶薄荷、假薄荷等)。

在薄荷饮片标准检验时发现, 不同省份, 不同生产企业、经营单位及使用单位的部分饮片, 在使用不具薄荷特征的饮片或薄荷脑斑点较弱的现象, 存在基原混乱或品质低劣的问题, 可能与薄荷种植品种基原、使用薄荷的不同来源有关。文献报道^[9-10], 薄荷药材及其饮片存在留兰香混伪品。针对薄荷存在的质量问题, 实地调研了安徽、河北、湖北、江苏等薄荷种植基地, 并对部分地区的野生薄荷进行了考察。除了实地考察外, 还委托各地专家或药学人员提供了当地野生或种植的药材或饮片, 对薄荷的易混淆品留兰香也进行了收集, 对收集的样品根据植物形态、薄层色谱行为及其挥发油的主要化学成分进行初步的基原判断及分析。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2010Ultra 气相色谱-质谱联用分析仪。

1.2 试剂及试剂

对照药材及对照品: 薄荷脑 (批号: 110728-200506, 供含量测定用)、胡椒薄荷酮 (批号: 111706-201205, 纯度 99.8%)、乙酸薄荷酯 (批号: 190044-201001, 供含量测定用)、薄荷酮 (批号: 111705-201105, 纯度 98%), 薄荷对照药材 (批号: 120916-201310), 均购自中国食品

药品检定研究院；香芹酮（批号：C11052000，纯度98.2%）购自Dr. Ehrenstorfer GmbH公司；胡椒酮（批号：ASB-00016875-100）购自ChromeDex公司。

试剂：乙酸乙酯、甲苯、石油醚等试剂均为分析纯。

薄层板：硅胶G预制板（青岛海洋化工厂，merck板）。

1.3 调研地点及样品收集

（1）各产地栽培、野生原药材40份；（2）馆藏标本（中科院南京药用植物所标本馆）。

2 方法与结果

2.1 GC-MS检测方法及结果

2.1.1 气相色谱条件

色谱柱：DB-5ms 型石英毛细管柱（0.25 mm × 30 m，0.25 μm，美国安捷伦公司）；载气：He；体积流量1 mL · min⁻¹；进样量1 μL；进样口温度 200 °C；分流比10 : 1。

升温程序：70 °C保持4 min，以1.5 °C · min⁻¹升至120 °C，保持0 min；以3 °C · min⁻¹升至200 °C，保持0 min；再以30 °C · min⁻¹升至230 °C，保持2 min。

2.1.2 质谱条件

离子源：EI⁺；离子源温度 230 °C；检测器电压：0.97 kV；扫描范围m/z 20 ~ 1000；溶剂延迟1.5 min；扫描方式：Scan。

2.1.3 对照品溶液的制备

取薄荷脑、胡薄荷酮、乙酸薄荷酯、薄荷酮、香芹酮、胡椒酮对照品，加乙酸乙酯分别制成每1 mL含15 μg的对照品溶液。

2.1.4 供试品溶液的制备

取样品2 g，加水200 mL，并在挥发油测定器中加入乙酸乙酯2 mL，按照挥发油测定法（《中国

药典》2015年版四部通则2204）保持微沸2 h，分取乙酸乙酯液，作为供试品溶液。

2.1.5 结果

根据样本挥发油总离子流图，经仪器谱库自动检索拟合（NIST11谱库）及与对照品质谱图比对，共鉴定出22种化学成分，其中薄荷脑、胡薄荷酮、乙酸薄荷酯、薄荷酮、香芹酮及胡椒酮6种成分与对照品的图谱比对，其余16种经仪器谱库自动检索拟合（见表1）。22种成分中，2-异丙亚基环己酮、百里酚及cinerolone匹配度小于90%，名称暂定，需进一步确定。

主要成分按面积归一化法测出相对百分比，按主成分百分含量的高低，分为以下几种类型：

（1）薄荷脑、薄荷酮为主成分。均含有薄荷脑、薄荷酮，部分样品还含有乙酸薄荷酯、氧化胡椒酮、胡薄荷酮、柠檬烯等。薄荷脑含量占比达52% ~ 88%，薄荷酮含量占比为4.4% ~ 23.9%，大部分地区种植及部分地区野生品属于此类。

（2）2-异丙亚基环己酮（暂定）为主成分，含量占比达56% ~ 62%，还含有少量柠檬烯，不含薄荷脑、薄荷酮，为河北种植臭薄荷。

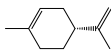
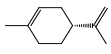
（3）香芹酮为主成分。含量占比达50% ~ 78%，另含有少量柠檬烯，属于留兰香类植物。

（4）胡薄荷酮、薄荷酮为主成分，薄荷脑含量少的样品，胡薄荷酮含量为5.8% ~ 68%、薄荷酮为11% ~ 53.4%、薄荷脑为0 ~ 16%，四川、山东、湖北省野生薄荷属于此类。

（5）氧化胡椒酮为主成分，含量占比为26% ~ 90%，不含薄荷脑、薄荷酮，为安徽、湖北种植薄荷正品中混有部分不是薄荷的样品。

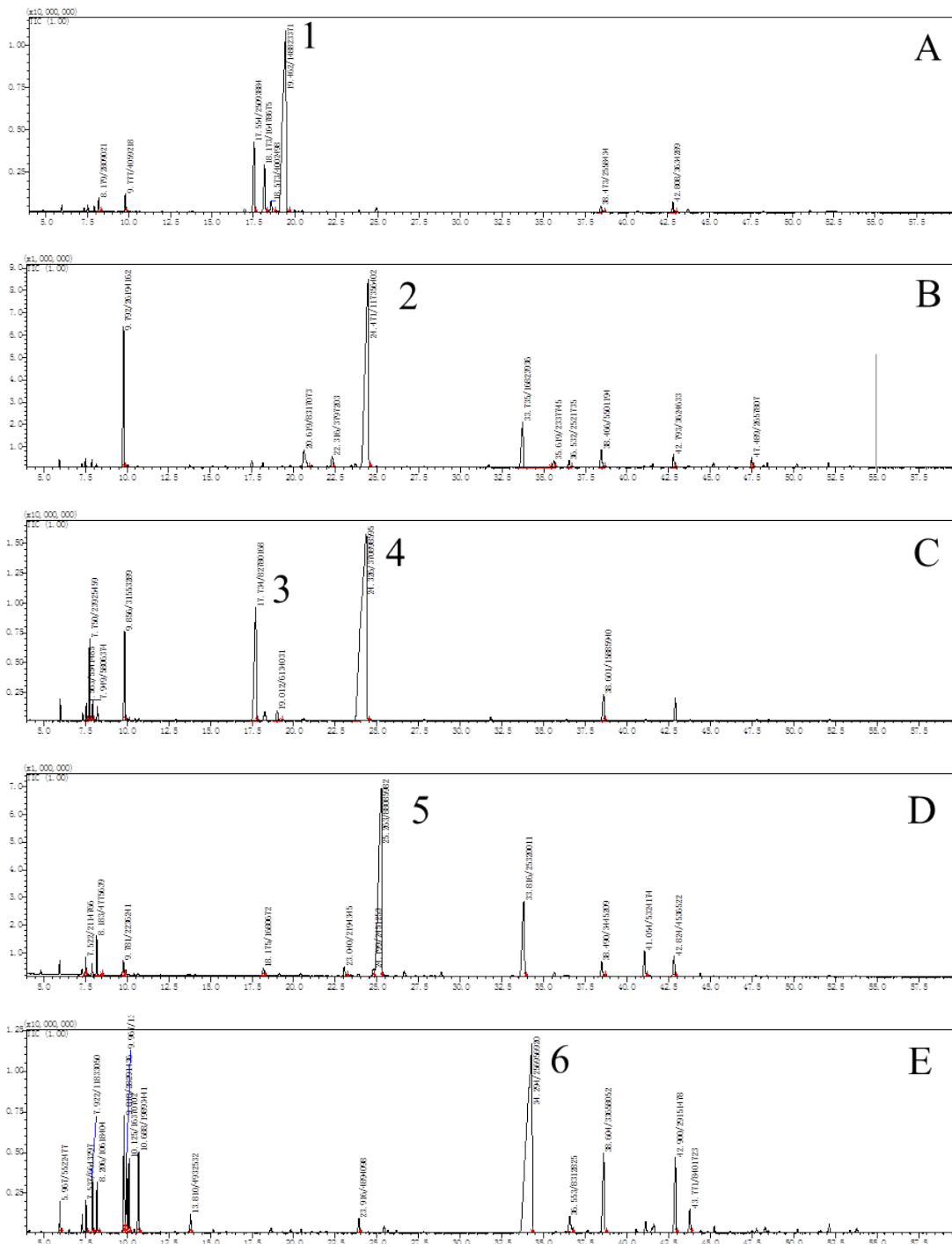
各类型典型离子流图见图1。

表 1 薄荷药材挥发油中主要成分 GC-MS 分析

序号	化合物名称	CAS号	分子式	分子量	结构式	保留时间/min
1	3-辛醇	589-98-0	C ₈ H ₁₈ O	130		8.222
2	柠檬烯	5898-27-5	C ₁₀ H ₁₆	136		9.825
3	桉油精	470-82-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154		9.920

续表1

序号	化合物名称	CAS号	分子式	分子量	结构式	保留时间/min
4	芳樟醇	78-70-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154		13.805
5	异胡薄荷醇	7786-67-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154		17.009
6	薄荷酮	491-07-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154		17.538
7	薄荷脑	15356-70-4	C ₁₀ H ₂₀ O	156		19.177
8	二氢香芹醇	619-01-2	C ₁₀ H ₁₈ O	154		20.712
9	去氢葛缕醇	18675-34-8	C ₁₀ H ₁₈ O	154		20.758
10	胡薄荷酮	89-82-7	C ₁₀ H ₁₆ O	152		23.794
11	香芹酮	2244-16-8	C ₁₀ H ₁₄ O	150		24.151
12	胡椒酮	89-81-6	C ₁₀ H ₁₆ O	152		24.967
13	氧化胡椒酮	5286-38-4	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168		25.090
14	二氢香芹酮	7764-50-3	C ₁₀ H ₁₆ O	152		25.585
15	乙酸薄荷酯	20777-45-1	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198		28.243
16	百里酚(暂定)	89-83-8	C ₁₀ H ₁₄ O	150		28.271
17	地奥酚	490-03-9	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168		28.584
18	2-异丙亚基环己酮(暂定)	13747-73-4	C ₉ H ₁₄ O	138		33.785
19	cinerolone(暂定)	17190-74-8	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166		36.639
20	反式石竹烯	87-44-5	C ₁₅ H ₂₄	204		38.559
21	大牛儿烯D	23986-74-5	C ₁₅ H ₂₄	204		42.854
22	石竹素	1139-30-6	C ₁₅ H ₂₄ O	220		48.493



A. 薄荷脑为主；B. 香芹酮为主；C. 薄荷酮及胡薄荷酮为主；D. 氧化胡椒酮为主；E. 2- 异丙亚基环己酮为主；
1. 薄荷脑；2. 香芹酮；3. 薄荷酮；4. 胡薄荷酮；5. 氧化胡椒酮；6. 2- 异丙亚基环己酮。

图 1 薄荷挥发油典型 TIC 图

2.2 薄层色谱方法与结果

采用《中国药典》2015年版一部薄荷项下的薄层色谱条件，薄荷正品及不含薄荷脑样品的薄层色谱图相近，薄荷脑相应位置有干扰，容易导致检验人员误判，方法专属性差，难以区别薄荷及其混

淆品（见图2），故对现行标准TLC鉴别方法进行修订。首先，将供试品溶液制备方法由石油醚振摇提取，修订为提取挥发性成分；其次，对展开剂比例由甲苯-乙酸乙酯（19：1）调整为甲苯-乙酸乙酯（9：1），经方法学考察，所建方法重现性和

耐用性均符合要求(见图3、图4)。

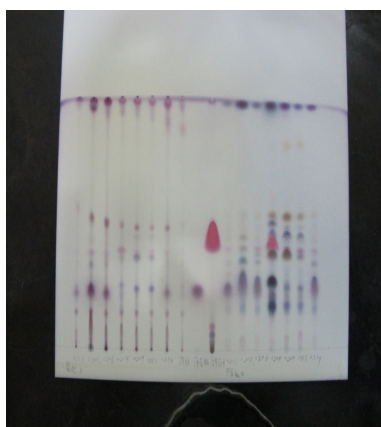
2.2.1 修订后薄层色谱方法

取本品2 g,加水200 mL,并在挥发油测定器中加入乙酸乙酯2 mL,照挥发油测定法(《中国药典》2015年版四部通则2204)保持微沸2 h,分取乙酸乙酯液,作为供试品溶液。另取薄荷对照药材2 g,同法制成对照药材溶液。再取薄荷脑对照品,加乙酸乙酯制成每1 mL含2 mg的溶液,作为对照品溶液。按照薄层色谱法(《中国药典》2015年版四部通则0502)试验,吸取供试品溶液、对照药材溶液及对照品溶液各5~10 μ L,分别点于同一

硅胶G薄层板上,以甲苯-乙酸乙酯(9:1)为展开剂,展开,取出,晾干,喷以香草醛硫酸试液-乙醇(1:4)的混合溶液,在100 $^{\circ}$ C加热至斑点显色清晰。供试品色谱中,在与薄荷对照药材色谱相应位置上,显相同颜色的主斑点;在与薄荷脑对照品色谱相应位置上,显相同颜色的斑点。

2.2.2 结果

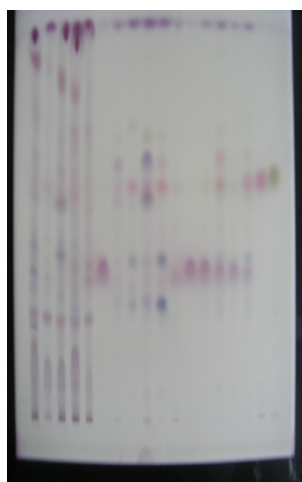
改进后的薄层鉴别方法可以明显区分薄荷及其易混品,留兰香、臭薄荷不具薄荷脑对照品及薄荷对照药材的特征斑点,区别明显(见图3、图4)。



1 2 3 4 5 6 7 8 9

展开剂:甲苯-乙酸乙酯(19:1);1、2、3.薄荷正品;4.异常样品(留兰香);5、6.异常样品(臭薄荷);7.薄荷对照药材;8.薄荷正品(斑点较弱);9.薄荷脑。

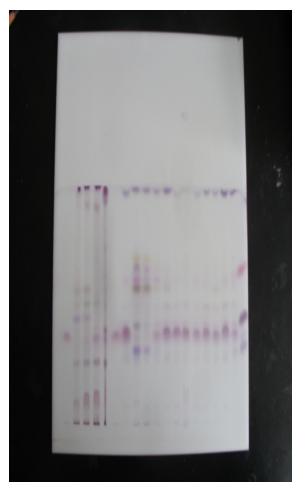
图2 薄层鉴别色谱图(药典标准)



1 2 3 4 5 6 7 8

1、3.样品(留兰香类);2.样品(臭薄荷);
4.薄荷对照药材;5.薄荷脑;6、7、8.样品(薄荷)。

图3 薄荷、留兰香、臭薄荷薄层鉴别(改进后)



1 2 3 4 5 6 7 8

1.薄荷脑对照品;2.样品(薄荷);3、4.样品(臭薄荷);
5.薄荷对照药材;6、7、8.样品(薄荷)。

图4 薄荷、臭薄荷薄层鉴别比较(改进后)

3 结果及其分析

依据植物或药材特征、薄层色谱行为及所含的化学成分,对收集到的样本进行分类。

3.1 分类依据

3.1.1 植物形态及性状特征

发现种植品中的部分样品茎、叶、花萼无毛,故除了参考文献外,实际观察了标本馆的标本,进一步印证了薄荷应具茸毛的特征。

依据《中国植物志》^[4]、戴克敏的“国产薄荷属(*Mentha* Linn.)的栽培种类初步研究”^[5]中的薄荷分类检索表、薄荷与留兰香的非腺毛微性状鉴别^[11]及《中国药典》2015年版一部^[1]薄荷的性状特征,薄荷(*Mentha haplocalyx* Briq.)除了薄荷属植物均有的茎方形、叶对生外,较稳定的特征:轮伞花序腋生,茎、叶、花萼有毛;揉搓后有特殊清凉香气,味辛凉。另外,在中科院南京药用植物所标本馆,观察了80多份薄荷及其同属植物的样本,包括国内野生、栽培及国外的一些品种,品种有薄荷、胡椒薄荷、唇萼薄荷、留兰香等。其中与药典基原相同的薄荷样本(拉丁名*Mentha haplocalyx*Briq.、*Mentha arvensis* Linn),轮伞花序腋生,茎、叶、花萼上均有毛;留兰香茎、叶、花萼则多无毛或毛少。

3.1.2 化学成分

根据《中国植物志》等文献^[4,6]报道,薄荷(*Mentha haplocalyx* Briq.)中挥发油的主成分是薄荷脑(薄荷醇),原油中薄荷脑含量通常高达62%~87%。《中国药典》2005年版^[12]、2010年版^[13]及2015年版^[1]收载薄荷素油的标准,薄荷素油为原油除去部分薄荷脑的油,其主成分是薄荷脑,GC色谱测定薄荷脑含量应为28.0%~40.0%。陈在敏^[14]测定不同企业的薄荷素油中薄荷脑含量,结果为30.9%~38.4%;说明薄荷挥发油的主成分是薄荷脑。

3.2 初步基源判断

3.2.1 薄荷(与药典规定特征相符的样本)

来源于安徽、湖北、河北少量、江苏、贵州栽培品,浙江丽水、安徽金寨、江苏南通、山西五寨的部分野生品,植物形态的主要特征为茎方形,叶对生,轮伞花序腋生。植物上部茎茸毛明显,下部茎茸毛不明显;叶宽披针形,长椭圆形或卵形,上下表面、叶脉、叶缘具茸毛,有凹点状腺鳞,边

缘具锯齿;轮伞花序腋生,花白色或淡紫色,花冠外被微柔毛,花萼钟状,先端5齿裂,萼筒外被微柔毛;揉搓后有特殊清凉气,口尝辛凉味足。挥发油主成分为薄荷脑、薄荷酮。薄层色谱斑点与薄荷对照药材一致。其基原为薄荷(*Mentha haplocalyx* Briq.)(见表2)。

3.2.2 留兰香类(与药典规定特征不相符的样本)

皱叶留兰香:主要特征为茎四棱形,叶对生,穗状花序顶生。茎无毛或近于无毛;叶披针形至椭圆状披针形,无柄或近无柄,叶皱波状,叶脉网状明显,边缘具尖锐而不规则的锯齿,有凹点状腺鳞,叶上、下表面及叶脉的茸毛少,叶边缘茸毛极少见、且短小;穗状花序生于分枝顶端,花淡紫色或白色,花萼钟形,萼齿5,花冠外面及萼筒均无毛。叶揉搓后有特殊香气,口尝无凉味。挥发油中以香芹酮为主,不含薄荷脑、薄荷酮(见表3)。薄层色谱斑点与薄荷对照药材不一致,区别明显。为皱叶留兰香(*M. Crispata* Schrad.)。

山东殷巷镇、河南温县种植留兰香:轮伞花序腋生,叶表面较平整,不皱缩,叶长度多为宽2倍以上,其余特征基本与皱叶留兰香一致,与《中国植物志》描述留兰香(轮伞花序生于茎及分枝顶端,间断但向上密集的圆柱形穗状花序)(*M. spicata* L.)形态不一致。挥发油中以香芹酮为主,不含薄荷脑、薄荷酮(见表3)。薄层色谱斑点与薄荷对照药材不一致,区别明显。为留兰香类植物,但未鉴定到明确的种。

山东济南郊区种植薄荷,未观察到花序,叶表面较平整,不皱缩,叶长度多为宽2倍以上,叶表面几无毛。根据其主成分为香芹酮,列为留兰香类样品,未鉴定到明确的种。

3.2.3 其他类

3.2.3.1 与药典规定特征不相符的样本

(1)河北种植的臭薄荷,主要特征为轮伞花序腋生,茎、叶及花萼无毛。茎四棱形,无毛;叶对生,有柄,叶披针形至椭圆状披针形,边缘具不规则的锯齿,有凹点状腺鳞,叶上、下表面及叶边缘均无茸毛,只在叶脉上少见或偶见较短的茸毛;轮伞花序腋生,花淡紫色,花萼钟形,萼齿5,花冠外面及萼筒均无毛。叶揉搓后香气浊,口尝辣味明显,无凉味。挥发油中不含薄荷脑、薄荷酮,主成分为2-异丙亚基环己酮(暂定)(见表4)。薄

层色谱斑点与薄荷对照药材不一致, 区别明显。未鉴定到明确的种。

(2) 安徽、湖北种植薄荷中不同程度混有不是薄荷的细叶样品。茎四棱形, 无毛; 叶对生, 叶披针形至椭圆状披针形, 叶长度多为宽2倍以上, 边缘具稀疏的锯齿, 有凹点状腺鳞, 叶上、下表面及叶边缘均无茸毛; 轮伞花序腋生, 花冠外及花萼筒均无毛。叶揉搓后有香气, 口尝有辣味, 无明显凉味。挥发油中以氧化胡椒酮为主, 不含薄荷脑、薄荷酮(见表5)。未鉴定到明确的种。

上述两种样品植物形态与《中国植物志》收录的12种薄荷属植物形态均不符合, 未鉴定到种。

3.2.3.2 四川、山东、湖北野生品

四川达州、南充、广安地区野生薄荷: 茎方形, 紫色, 几无毛; 叶披针形至椭圆状披针形, 边

缘具稀疏且不明显的锯齿, 有凹点状腺鳞, 叶上、下表面及叶边缘均茸毛较少; 轮伞花序腋生, 花紫色, 花冠外及花萼筒几无毛。味辣, 凉味弱或极弱。挥发油中主成分为胡薄荷酮、薄荷酮, 但薄荷脑含量较低(见表6)。

山东济南郊区、湖北黄冈野生薄荷: 轮伞花序腋生, 茎、叶、花萼有毛, 凉味弱, 植物形态符合薄荷特征, 但挥发油中主成分为胡薄荷酮、薄荷酮, 薄荷脑含量较低或无。

以上三个产区野生品, 均未鉴定到种。

文献报道^[15], 薄荷油中胡薄荷酮的代谢产物薄荷呋喃会损伤肝组织, 过量服用薄荷油会出现严重不良反应, 甚至可致死亡。故胡薄荷酮含量高的野生品, 不应作为药用薄荷使用。

表2 薄荷脑为主成分的薄荷(种植、野生)

序号	产地	来源	GC-MS 主成分含量占比 /%					
			柠檬烯	薄荷酮	薄荷脑	胡椒酮	氧化胡椒酮	乙酸薄荷酯
1	安徽	亳州市十八里镇普仁基地	2.1	9.2	80.6	/	/	/
2		阜南县龙王乡杨郢村	2.0	17.8	70.1	/	5.2	16.7
3		太和县洪山镇前闫洼村	/	15.3	66.9	/	/	/
4		阜南县龙王乡	1.8	12.1	71.7	/	1.0	/
5		安徽产（亳州市场）	4.1	15.1	76.0	/	/	/
6		安徽太和县（亳州市场）	3.3	17.4	55.0	11.8	/	/
7		安徽亳州涡阳县种植薄荷	/	3.2	88.5	/	/	/
8		安徽太和供出口	5.12	15.72	65.11	2.57	/	/
9		安徽金寨（野生）	/	9.07	63.64	/	5.3	15.4
10	江苏	江苏产（亳州市场）	1.1	5.8	79.9	/	5.5	2.3
11		江苏南通郊区（野生）	/	15.6	64.3	/	7.9	8.0
12		江苏省淮安市盱眙县河桥镇	/	12.6	73.6	/	2.6	3.0
13	湖北	枣阳市仲庄村仓库收集	2.4	19.5	59.4	/	/	4.2
14		枣阳市杨垌镇孙寨村	3.1	21.8	52.3	/	8.9	2.0
15		仲庄村新鲜地里采收	2.4	19.1	56.6	/	7.4	3.9
16		仲庄村枣阳佰世盛合作社	1.9	12.8	61.2	/	8.7	3.3

续表 2

序号	产地	来源	GC-MS 主成分含量占比 /%					
			柠檬烯	薄荷酮	薄荷脑	胡椒酮	氧化胡椒酮	乙酸薄荷酯
17	河北	河北安国市西伏落乡大营村	2.1	23.6	67.1	/	/	/
18	上海	崇明岛种植 (供日本)	1.4	13.7	72.8	/	1.5	/
19	贵州	贵州黔东南苗族侗族自治州施秉县	/	15.2	61.9	/	8.5	6.9
20	浙江	浙江丽水遂昌市 (野生)	5.2	5.2	70.9	1.7	/	3.2
21	山西	山西五寨 (野生)	6.9	8.4	73.0	/	1.5	/

表 3 留兰香类样品

序号	产地	名称	来源	GC-MS 主成分含量占比 /%			
				柠檬烯	香芹酮	反式石竹烯	大牛儿烯 D
22	贵州	皱叶留兰香	贵州关岭布依族苗族自治县	8.8	78.0	/	8.83
23	湖北	皱叶留兰香	湖北黄冈市红安县杏花乡	11.2	71.0	2.5	6.2
24	山东	留兰香类	山东济南郊区 (以薄荷种植)	30.8	56.4	2.3	/
25	广西	皱叶留兰香	广西药检所提供	15.7	64.8	3.4	/
26	山东	留兰香类	山东殷巷镇	11.4	73.5	/	1.2
27	河南	留兰香类	河南温县种植	29.0	69.3	/	/

表 4 河北种植臭薄荷

序号	产地	来源	GC-MS 主成分含量占比 /%					
			月桂烯	3- 辛醇	柠檬烯	2- 异丙亚基环己酮	反式石竹烯	大牛儿烯 D
28	河北	河北安国市霍庄村	2.5	2.3	6.2	55.9	7.3	6.3
29		河北安国市西伏落乡	/	2.2	4.6	61.8	6.3	5.8

表 5 氧化胡椒酮为主的样品

序号	产地	来源	GC-MS 主成分含量占比 /%				
			柠檬烯	胡椒酮	氧化胡椒酮	乙酸薄荷酯	2- 异丙亚基环己酮
30	湖北	湖北枣阳种植薄荷	5.82	/	84.94	2.12	/
31	安徽	阜南县细叶	1.57	/	61.97	/	17.81
32	安徽	太和细叶	1.2	/	90	/	/

表 6 胡薄荷酮、薄荷酮为主成分的样品(野生)

序号	产地	来源	GC-MS 主成分含量占比 /%						
			柠檬烯	薄荷酮	薄荷脑	胡薄荷酮	氧化胡椒酮	乙酸薄荷酯	2-异丙亚基环己酮
33		重庆江津未开花	1.3	11.0	7.11	36.91	14.19	—	29.4
34		重庆江津绿色开花	1.8	8.3	15.0	32.6	8.7	5.6	14.8
35	四川	达州市宣汉五宝镇	/	12.5	5.6	14.0	33.5	1.3	18.9
36		南充市营山县星火镇	5.8	63.4	/	5.82	/	/	/
37		广安岳池县兴隆镇收购站	1.5	7.7	9.4	33.4	6.9	2.1	25.8
38		广安岳池县兴隆镇	/	17.3	17.5	13.5	16.1	5.2	8.3
39	湖北	湖北黄冈薄荷	3.1	1.7	1.0	51.2	1.2	/	28.4
40	山东	山东济南郊区	5.8	15.2	1.1	68.3	/	/	/

4 讨论

4.1 种植、野生薄荷的分类

薄荷属植物种类繁多,多型性和种间杂交以及丰富的遗传变异,本属种数极不确切,种的确定也比较困难。薄荷属的分类,除根据形态及生长习性外,必须与其化学成分相结合。通过调研及对收集样本的分析,将调研样品分为三大类:第一类为薄荷,大多数地区种植的薄荷及部分地区的野生薄荷,其植物形态与化学成分与药典规定基原相符,轮伞花序腋生,茎、叶、花萼有毛,辛凉味足是其比较稳定的性状特征,挥发油主成分为薄荷脑,与传统品质评价及药用标准描述相符;第二类为留兰香类,茎、叶、花萼无毛或毛少,无凉味,挥发油主成分为香芹酮;第三类为其他类:(1)河北种植臭薄荷及安徽、湖北种植薄荷中混入的部分不是薄荷的样品,轮伞花序腋生,茎、叶、花萼无毛,挥发油中不含薄荷特征成分薄荷脑、薄荷酮,植物形态及化学成分均与薄荷特征不符。与《中国植物志》记载的12种薄荷属植物均不一致,目前无法鉴定到种;(2)山东、湖北野生薄荷植物形态符合薄荷特征,但辛凉味弱,挥发油中主成分为胡薄荷酮,而薄荷脑含量较低,不符合中国药典对于药用薄荷的要求。

薄荷、留兰香类植物,植物学鉴定与其化学分类基本可以相互印证。山东、湖北野生薄荷,性

状与药典品接近,但化学成分与薄荷不同,化学分离学与性状鉴别存在一定差异。

4.2 种植、野生薄荷存在的问题

一是个别地区将留兰香类及同属其他植物当薄荷错种、误种。二是个别地区存在连作现象,会导致薄荷原油品质下降,薄荷脑含量降低。三是长期栽培,可能导致品种老化、退化,混杂严重及栽培变异。另外,部分地区野生品凉味较弱,挥发油中薄荷脑含量低,而胡薄荷酮含量高,品质较差。

4.3 薄荷及留兰香混淆品认识的误区

通常人们对于薄荷的认识仅仅停留在花序上,认为轮伞花序腋生的是薄荷,而伪品留兰香是穗状花序顶生,实际上留兰香类品种也较多,如山东为提取香料而种植留兰香品种,同薄荷一样,也是轮伞花序腋生,所以经常会将某些留兰香类植物误认为是薄荷。部分地区种植的薄荷,虽然轮伞花序腋生,但茎、叶、花萼均无毛,不含薄荷脑,其植物形态及化学成分均与薄荷不符。

4.4 药典标准存在的问题

《中国药典》2015年版标准薄层鉴别专属性较差,不含薄荷脑的样品,在薄荷脑附近有干扰,难以区分薄荷及其混淆品,故改进薄层色谱方法,修订后的方法能够明显区分薄荷及混淆品。

4.5 薄荷药材及饮片存在的问题

通过植物形态特征,再加上气味的闻和尝,

基本能够鉴别基源。但薄荷作为药材或饮片出现时,多无花,且叶子常破碎,为鉴别带来一定困难,再加上经营者、使用者经验不足,导致市场错用、误用现象时有发生。

参考文献:

- [1] 中国药典:一部[S]. 2015: 377-378, 419-420.
- [2] 明·李时珍.本草纲目 校点本:上册[M].北京:人民卫生出版社,1991: 917-918.
- [3] 杨倩,詹志来,欧阳臻,等.薄荷的本草考证[J].中国野生植物资源,2018,37(4): 60-79.
- [4] 中国科学院中国植物志委员会.中国植物志:第66卷[M].北京:科学出版社,1972: 260-274.
- [5] 戴克敏.国产薄荷属(*Mentha* Linn.)的栽培种类初步研究[J].药学学报,1981,16(11): 849-859.
- [6] 房海灵,刘艳,梁呈元,等.薄荷属植物分类和育种研究概述[J].中国中医药信息杂志,2010,17(8): 101-103.
- [7] 周荣汉.药用植物化学分类学[M].上海:上海科技出版社,1988: 137-137.
- [8] 梁呈元.中国薄荷属(*Mentha* L.)植物种质资源多样性研究[D].南京农业大学,2009.
- [9] 崔宇宏,郭景文,李民生,等.薄荷及其饮片中掺有易混品留兰香检测方法的实验研究[J].药物分析杂志,2015,35(12): 2181-2186.
- [10] 周文菊,豆小文,杨美华,等.薄荷及其饮片质量控制研究进展[J].中国中药杂志,2016,41(9): 1569-1577.
- [11] 汪海斌,袁如柏,周建理.薄荷与留兰香的非腺毛微性状鉴别[J].安徽中医药大学学报,2016,35(3): 84-85.
- [12] 中国药典:一部[S]. 2005: 283-283.
- [13] 中国药典:一部[S]. 2010: 395-395.
- [14] 陈在敏.薄荷素油特征图谱的研究及多组分含量测定[J].药物分析杂志,2011,31(10): 1957-1960.
- [15] 杨倩,孙蓉.与功效和物质基础相关的薄荷毒性研究进展[J].中国药物警戒,2009,6(7): 430-433.

(收稿日期 2018年12月2日 编辑 王雅雯)