

· 中药农业 ·

62份非PK型紫苏种质的挥发油GC-MS分析和新化学型发现[△]

郭佳琪¹, 李卫萍², 沈奇³, 杨森³, 商志伟³, 郭宝林^{2*}, 葛菲^{1*}

1. 江西中医药大学, 江西 南昌 330006;

2. 中国医学科学院药用植物研究所, 北京 100193;

3. 贵州省油菜研究所, 贵州 贵阳 550008

[摘要] 目的: 寻找国产紫苏新的化学型。方法: 采用气味排除法, 从800份紫苏种质中选出非PK化学型的种质, 取叶片用水蒸气蒸馏法提取紫苏叶挥发油, 经GC-MS对其化学成分进行分离和鉴定。结果: 初筛获得62份非PK型紫苏种质, 鉴定出3种新的单一成分构成化学型或亚型, 包括1份PA-II型种质, 以高含量的D-柠檬烯为特点; 3份PT-II型种质, 具有高含量(-)-胡椒酮, 而不含有胡椒烯酮; 2份PS型种质, 以倍半萜成分为主, 有以石竹烯氧化物为主的PS-c型和以(Z, E)- α -法尼烯为主的PS-f型; 混合化学型中, PAK型3份, 另有6种新混合型, 包括PAPT型1份、PAPP型1份、PKPP型1份、PAPS型2份和PPPS型1份。结论: 本研究丰富了紫苏属挥发油的化学型类型, 为紫苏的研究和利用提供了珍贵的材料。

[关键词] 紫苏; 挥发油; 化学型; GC-MS; PA-II; PT-II

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1673-4890(2019)08-1068-08

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.20190216001

GC-MS Analysis of Volatile Oil from 62 Non-PK *Perilla* Germplasms and Discovery of New Chemotypes

GUO Jia-qi¹, LI Wei-ping², SHEN Qi³, YANG Sen³, SHANG Zhi-wei³, GUO Bao-lin^{2*}, GE Fei^{1*}

1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China;

2. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Science, Peking Union Medical College, Beijing 100193, China;

3. Guizhou Rape Institute, Guiyang 550008, China

[Abstract] **Objective:** To search for new chemotypes of *Perilla frutescens* in China. **Methods:** Non-PK type's germplasms were selected from 800 perilla germplasms by odor exclusion method, and the volatile oils from perilla leaves were extracted by steam distillation, and their chemical constituents were isolated and identified by GC-MS. **Results:** 62 germplasms of non-PK perilla were obtained and three of them were identified as new single-component chemotypes or subtypes, such as 1 PA-II germplasm with high content of D-limonene; 3 PT-II germplasms with high content of (-)-piperitone, but no piperitenone; 2 PS germplasms mainly contained sesquiterpenes, PS-c type dominated by caryophyllene oxide and PS-f type dominated by (Z, E)- α -farnesene. Among the mixed chemotypes, there were 3 PAK types and 6 new mixed types, including 1 PAPT type, 1 PAPP type, 1 PKPP type, 2 PAPS types and 1 PPPS type. **Conclusion:** This study enriches the chemotypes of volatile oils of perilla and provides valuable materials for the research and utilization of perilla.

[Keywords] *Perilla frutescens*; volatile oil; chemotype; GC-MS; PA-II; PT-II

[△] [基金项目] 贵州特色植物种质资源利用与创新人才基地(RCJD2018-14); 北京工商大学北京市植物资源研究开发重点实验室开放课题(PRRD-2018-YB7)

* [通信作者] 郭宝林, 研究员, 研究方向: 中药资源与鉴定、栽培和质量研究; Tel: (010)57833172, E-mail: guobaolin010@163.com
葛菲, 教授, 研究方向: 中药资源与鉴定; E-mail: gftcm@163.com

紫苏 *Perilla frutescens* (L.) Britt. 为唇形科一年生直立草本, 其野生资源丰富、适应性强, 作为重要的经济作物而被广泛种植, 是卫生部首批颁布的药食同源的 60 种中药之一, 在我国二十多省均有分布^[1-2], 在东亚(日本、韩国和朝鲜)以及南印度、尼泊尔、印度支那半岛、印度尼西亚等地也有分布^[3]。紫苏叶作为药用及香料使用时, 其主要功能成分为挥发油。紫苏挥发油存在较多的化学型, 包括单萜型和芳香型两大类。单萜型可进一步分为 7 种类型: 紫苏酮(PK)型、紫苏醛(PA)型、紫苏烯(PL)型、胡椒烯酮(PT)型、香薷酮(EK)型、柠檬醛(C)型和紫苏呋喃(SF)型^[4]。部分化学型根据成分的构成差异还继续分为不同的亚型, 如 PK-II、EK-II 等^[5-6]。不同的化学型来自于次生代谢过程的差异, 包括组织和生长发育的差异性等^[7-9]。经本研究组市场调查发现, 国内紫苏资源普遍以 PK 型为主, 而符合《中华人民共和国药典》规定的 PA 型较少^[10]。基于 PK 型紫苏叶具有紫苏酮(Perillaketone)的特有气味, 本研究组从收集的 800 多份紫苏种质中用气味排除法选出 62 份没有 PK 型气味的种质叶片, 采用水蒸气蒸馏提取挥发油, 用 GC-MS 分析成分构成, 以探讨国产紫苏中非 PK 型紫苏的资源概况。

1 材料

1.1 仪器和试剂

GC-MS(ULTRA-ISQ)气相质谱联用仪器(Trace 1310, 赛默飞世尔科技公司); 旋转蒸发仪(N-1001, 上海爱朗仪器有限公司); 分析天平(FA2014N 型, 上海精密科学仪器有限公司); 循环式真空泵(CA-1111, 上海爱朗仪器有限公司); 冷却水循环装置(CA-1111 型, 上海爱朗仪器有限公司); 超声波清洗器(KQ-500E 型, 昆山市超声仪器有限公司)。

石油醚(分析纯, 北京化工厂); 正己烷(色谱纯, 赛默飞世尔科技公司); 无水乙醇(分析纯, 北京化工厂); 水为蒸馏水。

1.2 样品来源

将收集到的 800 余份国内不同来源的紫苏种质的种子于 2017 年种植于贵州省长顺县, 在紫苏营养生长后期主要通过叶片气味进行筛选, 排除具有典型 PK 型紫苏所特有的气味类型的材料, 选出 62 份紫苏种质, 并在穗前期采收紫苏叶, 将叶材料净选、阴干备用。样品信息见表 1。

表 1 紫苏样品信息

样品编号	种子来源	样品编号	种子来源
M046	贵州开阳	M455	浙江杭州临安
M068	贵州正安	M461	浙江杭州临安
M080	吉林安农	M469	浙江杭州临安
M082	贵州绥阳	M472	浙江杭州临安
M100	贵州余庆	M475	浙江杭州临安
M181-1	广西	M476	浙江杭州临安
M181-2	广西	M477	浙江杭州临安
M190	贵州贵阳花溪	M478	浙江杭州临安
M194-2	贵州贵阳新堡	M490	浙江杭州临安
M215	贵州贵阳花溪	M492	浙江杭州临安
M260	贵州贵阳花溪	M494	浙江杭州临安
M267	贵州贵阳小河	M500	浙江杭州临安
M268-1	贵州贵阳金竹	M502	浙江杭州临安
M268-2	贵州贵阳金竹	M514	浙江杭州临安
M268-3	贵州贵阳金竹	M516	浙江杭州临安
M288	贵州遵义	M518	浙江杭州临安
M292	贵州湄潭	M521	浙江杭州临安
M295-1	贵州镇宁	M528	浙江杭州临安
M295-2	贵州镇宁	M529	浙江杭州临安
M357	贵州黄平	M530	浙江杭州临安
M358	贵州黄平	M532	浙江杭州临安
M386	贵州安顺西秀	M544	贵州荔波
M398	云南富源	M548	贵州荔波
M417	贵州贵阳	M550	河北廊坊
M424	北京海淀	M574	湖南益阳
M428	贵州荔波	M575	湖南益阳
M438	贵州荔波	M576	湖南益阳
M441	浙江杭州临安	M615	安徽
M444	浙江杭州临安	M626	贵州荔波
M447	浙江杭州临安	M820	甘肃崇信
M451	浙江杭州临安	M955	贵州荔波

2 方法

2.1 挥发油提取

紫苏叶粉碎后过四号筛, 准确称取紫苏叶粉末 50 g 于圆底烧瓶中, 加入蒸馏水 500 mL, 采用水蒸气蒸馏法提取 5 h, 用 20 mL 石油醚萃取 2 次, 加适量无水硫酸钠干燥 12 h, 过滤后 40 °C 回收石油醚, 精密吸取挥发油 1 μL, 用正己烷定容至 5 mL, 备用。

2.2 GC-MS 分析

色谱条件: HP-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm), 载气为氦气, 进样口温度 200 °C。程序

升温: 起始温度 50 °C, 10 °C·min⁻¹ 升至 100 °C, 保留 3 min, 5 °C·min⁻¹ 升至 200 °C, 保留 3 min。分流比 20:1, 进样 1 μL。

质谱条件: 离子源为 EI, 70 eV, 接口温度 250 °C, 质量扫描范围 m/z 50 ~ 500, 溶剂延迟时间 3 min。

3 结果

3.1 挥发油提取率和成分鉴定

62 份紫苏叶样品挥发油提取率为 0.02% ~ 2.00%, 其中以样品 M544 的挥发油得率最高, 样品 M626 的得率最低。采用 GC-MS 对 62 份紫苏叶挥发油样品进行分析, 通过数据库 NIST 2.0 进行检索并核对文献资料, 共鉴定了 *D*-柠檬烯 (*D*-Limonene)、芳樟醇 (Linalool)、紫苏烯 (Perillene)、紫苏酮、(-)-胡椒酮 [(-)-Piperitone]、紫苏醛 (Perillaldehyde)、紫苏醇 (Perillyl alcohol)、异紫苏酮 (Isoegomaketone)、石竹烯 (Caryophyllene)、葎草烯 (Humulene)、(*Z*, *E*) α -法尼烯 [(*Z*, *E*) α -Farnesene]、肉豆蔻醚 (Myristicin)、榄香素 (Elemicin)、(-)-斯巴醇 [(-)-Spathulenol]、氧化石竹烯 (Caryophyllene oxide)、植醇 (Phytol)、 β -细辛脑 (β -Asarone)、芹菜脑 (Apiol) 等 30 多个化合物, 以面积归一化法得到各成分的相对百分含量。具体参见表 2 ~ 3。

3.2 样品化学型分类

根据主要成分类型和相对含量确定化学型, 本项结果呈现出十分多样的化学型类型。

3.2.1 单一主成分构成类型

3.2.1.1 PA 型 PA 型的紫苏挥发油构成以紫苏醛为主要单萜, 紫苏醛质量分数一般在 45% 以上, 一般含有较高的 *D*-柠檬烯, 但低于紫苏醛^[4,11], 有时含少量紫苏醇及紫苏酮。PA 型是仅次于 PK 型的常见单萜化学型, 本次实验有 38 份 PA 型样品。发现一种新类型, 即样品 M502 的挥发油中 *D*-柠檬烯相对质量分数高达 39.51%, 而紫苏醛相对质量分数为 29.78%, 是一种新的亚型, 建议命名为 PA-II 型。剩余 37 份样品中几个主成分的质量分数分别为: 紫苏醛 42.16% ~ 80.50%, *D*-柠檬烯 0 ~ 18.55%, 紫苏醇 0 ~ 3.37%, 紫苏酮 0 ~ 6.92%。

3.2.1.2 PL 型 PL 型的成分构成特点为以紫苏烯为主要单萜^[4,11], 质量分数一般在 50% 以上, 且含有少量反式柠檬醛和紫苏酮。该类化学型为少见类型

本次有 2 份样品 (M068、M267) 为该型, 其中紫苏烯相对质量分数分别为 71.65%、57.78%, 紫苏酮相对质量分数分别为 2.04%、1.28%, 未检出反式柠檬醛。

3.2.1.3 PT 型 PT 型的成分构成特点为, 以胡椒烯酮 (Piperitenone) 为主要单萜^[4,11], 其相对质量分数一般在 50% 以上, 同时也含有较多的 *D*-柠檬烯、少量的 (-)-胡椒酮及紫苏醛, 该类型是少见类型。本次有 3 份样品 (M082、M386、M398), 含有较高的 (-)-胡椒酮, 相对质量分数为 59.91% ~ 62.37%, 同时含有 *D*-柠檬烯 6.75% ~ 17.56% 和紫苏醛 1.24% ~ 2.79%, 并且不含有胡椒烯酮, 与 Zhang 等^[12] 归类为 DLP 型紫苏的挥发油组成特点一致, 从化合物次生代谢过程来看, 胡椒烯酮和胡椒酮为同一个途径的化合物, 具有直接转化关系^[5], 本研究将该种化学型命名为 PT-II 型的建议更为合理。

3.2.1.4 PP 型 PP 型指的是以芳香化合物为主要构成成分的化学型, 单萜类成分含量很低, 但倍半萜类成分含量常较单萜化学型高, 常见石竹烯相对质量分数超过 20%^[11]。PP 型又细分为: PP-a 型, 其主要成分芹菜脑, 相对质量分数 50% 以上; PP-s 型, 主要成分 β -细辛脑, 相对质量分数 40% 以上; PP-m 型, 主要成分肉豆蔻醚, 相对质量分数 70% 以上; 如两种及以上成分兼有则定义为 PP-am、PP-em、PP-emd (e 代表榄香素) 等。本次样品中, 有 3 份 PP-a 型 (M046、M100、M516), 芹菜脑相对质量分数分别为 55.01%、56.97%、82.97%, 石竹烯相对质量分数分别为 24.28%、27.61%、8.68%, 其中 M516 较为特殊; 1 份 PP-s 型 (M292), β -细辛脑的相对质量分数为 40.12%, 石竹烯相对质量分数 22.65%; 4 份 PP-m 型 (M438、M544、M550、M955), M550 较为特殊, 肉豆蔻醚质量分数为 43.66%, 石竹烯 20.00%, 同时含有紫苏酮 13.04%。另外 3 份种质中肉豆蔻醚相对质量分数为 66.99% ~ 74.04%, 石竹烯相对质量分数为 15.22% ~ 25.57%。

3.2.1.5 PS 型 本研究首次发现倍半萜成分含量很高的样品 2 份 (M444、M615), 建议命名为 PS 型 (S 为 sesquiterpene 简写), 初步规定该化学型的特点为某倍半萜类成分质量分数高于 30%, 且其他特征性成分 (单萜或芳香化合物) 质量分数低于 15%。M444 中倍半萜类化合物氧化石竹烯的相对质量分数高达 46.47%, 命名为 PS-c 型; M615 中倍半萜类化合物 (*Z*, *E*) α -法尼烯相对质量分数 30.64%, 命名为 PS-f 型。

表2 PA型紫苏叶样品挥发油得率及成分相对含量

%

样品	挥发油得率	相对质量分数										
		1-Octen-3-ol	D-Limonene	Linalool	α -Terpinol	cis-Geraniol	Perillactone	trans-Shisool	Perillaldehyde	Perillyl alcohol	Isoegomaketone	Eugenol
M080	1.05	0.12	18.12	1.28	0.21	—	0.43	3.32	52.16	0.67	—	—
M181-1	0.61	0.19	18.20	1.51	0.24	—	0.70	2.98	50.61	0.35	—	—
M181-2	0.12	0.62	5.73	2.41	0.27	—	2.08	3.47	53.51	0.33	0.42	0.37
M215	0.24	0.58	2.93	2.46	0.29	—	0.62	3.92	59.32	0.38	—	0.12
M268-1	0.36	0.71	0.50	1.96	0.20	—	3.71	3.03	60.11	0.28	0.24	0.44
M268-2	0.92	0.14	10.49	2.30	0.20	—	0.34	3.41	60.20	0.58	—	—
M268-3	0.88	0.15	12.93	1.51	0.20	—	0.38	4.21	58.89	0.97	—	0.16
M288	1.02	0.10	14.08	1.38	0.15	—	0.34	1.99	49.37	0.42	—	—
M295-2	1.30	0.13	11.29	2.64	0.16	—	0.25	1.85	56.67	0.89	—	—
M357	0.95	0.16	11.93	1.96	0.22	—	0.15	3.88	60.41	0.58	—	—
M358	0.71	—	17.80	2.47	0.21	0.11	—	3.55	55.06	0.59	—	—
M417	0.48	0.73	6.51	3.32	0.25	—	3.49	2.69	42.16	0.24	0.54	0.35
M424	0.75	—	18.55	1.18	0.15	—	6.92	1.22	45.73	—	2.24	—
M428	0.52	—	1.25	0.70	0.22	—	0.55	3.07	74.75	0.85	—	—
M441	0.53	0.19	12.38	5.40	0.23	—	0.15	2.99	58.62	0.56	—	—
M451	0.33	0.16	5.77	3.73	0.26	—	0.31	2.65	62.10	1.00	—	0.18
M455	1.47	0.12	15.29	4.42	0.21	—	—	3.34	55.70	0.39	—	—
M469	0.60	0.18	5.62	4.87	0.24	—	0.30	3.00	62.87	0.66	—	0.13
M472	0.15	—	4.36	1.59	0.17	—	0.51	4.74	68.53	1.09	—	—
M475	0.30	0.28	—	3.86	0.49	0.44	1.43	7.03	49.20	3.37	—	0.51
M477	0.83	0.16	9.82	5.25	0.26	—	0.19	3.88	63.36	0.79	—	—
M478	1.12	—	13.46	1.90	0.17	—	—	3.83	53.99	0.33	—	—
M490	0.53	—	3.72	1.58	0.21	—	0.14	4.00	73.14	0.66	—	—
M492	0.58	0.25	6.26	4.19	0.17	—	0.44	2.51	64.38	0.51	—	—
M494	0.39	0.25	5.75	4.64	0.35	0.14	2.12	2.25	47.09	0.83	—	0.13
M500	0.80	0.18	14.74	5.26	0.26	—	0.21	2.80	59.95	0.71	—	—
M514	0.81	0.18	1.78	2.23	0.18	—	0.75	4.11	63.62	0.93	—	—
M518	1.05	0.11	0.17	2.32	0.32	—	0.19	3.41	80.50	1.02	—	0.14
M521	0.31	—	7.80	1.52	0.16	—	1.37	3.67	58.46	0.53	—	—
M528	1.04	—	10.80	4.19	0.23	—	—	1.80	64.12	0.63	—	—
M529	0.89	0.20	11.91	4.28	0.25	—	0.27	2.00	63.38	0.41	—	—
M530	0.85	0.17	11.67	4.95	0.21	—	—	3.20	64.35	0.50	—	—
M532	0.78	—	6.41	4.13	0.26	—	0.19	1.98	71.17	0.55	—	—
M575	0.89	0.28	8.53	3.26	0.17	—	0.39	2.37	56.00	0.58	—	—
M576	0.43	—	11.78	2.63	0.29	—	1.08	5.15	49.64	0.42	0.39	—
M626	1.01	—	7.22	1.41	0.24	—	—	4.49	68.01	0.98	—	—
M820	0.02	—	7.72	3.03	0.23	—	0.31	1.63	56.52	0.80	—	—
M502*	0.49	0.12	39.51	2.70	0.31	—	0.24	1.15	29.78	0.29	—	—
t_R/min		4.98	5.84	7.25	9.85	10.88	11.52	12.13	12.28	12.94	12.99	14.58

续表 2

样品	相对质量分数											
	(-)- α -Bourbonene	Caryophyllene	Humulene	Geracrene D	(Z, E) α -Farnesene	ζ -Elemene	Myristicin	δ -Cadinene	trans-Nerolidol	(-)-Spathulenol	Caryophyllene oxide	Apiol
M080	—	10.06	0.81	1.45	8.00	0.79	—	0.24	0.12	—	0.22	—
M181-1	—	13.06	0.87	0.39	6.71	1.05	—	—	0.10	0.12	0.41	1.22
M181-2	—	14.26	0.96	0.56	10.94	0.74	—	—	0.17	0.13	0.47	0.18
M215	—	14.29	0.89	0.43	9.81	0.53	—	—	0.12	0.16	0.74	—
M268-1	—	14.72	0.91	0.39	9.34	0.90	—	—	—	—	0.54	—
M268-2	—	10.61	0.67	0.46	7.59	1.09	0.20	—	0.16	0.14	0.38	—
M268-3	—	10.32	0.64	0.43	5.49	0.59	—	—	0.13	0.12	1.22	—
M288	—	17.33	1.74	1.51	8.17	1.39	—	0.11	0.15	0.12	0.60	—
M295-2	—	12.40	0.76	0.49	10.04	0.85	—	—	—	0.10	0.36	—
M357	—	14.10	2.87	0.90	0.18	1.00	—	—	—	—	0.15	—
M358	—	13.18	2.36	0.93	1.34	0.77	—	0.10	—	—	0.22	—
M417	—	18.11	1.14	0.57	14.35	0.92	0.34	—	0.16	0.16	0.78	0.22
M424	—	12.57	0.85	0.36	6.63	0.26	—	—	0.13	0.12	1.23	—
M428	—	10.48	0.75	0.33	4.84	0.85	—	—	—	0.15	0.43	—
M441	—	8.85	0.78	0.36	6.32	0.76	—	—	0.13	0.20	0.53	—
M451	0.13	11.23	0.80	0.38	7.32	0.29	0.25	0.10	0.26	0.14	1.30	—
M455	—	10.02	0.68	0.56	5.69	1.16	—	—	0.13	0.18	0.31	—
M469	—	11.44	0.80	1.39	5.13	0.77	—	0.19	—	0.10	0.47	0.35
M472	—	8.41	0.57	0.45	6.87	—	—	—	0.12	—	0.47	—
M475	0.26	6.55	0.66	0.26	6.15	0.21	0.12	0.19	0.41	0.83	4.56	0.14
M477	—	6.93	0.65	0.24	5.13	0.46	0.16	—	0.15	0.20	0.56	—
M478	—	7.67	0.53	0.45	2.92	0.83	—	—	—	0.12	0.21	0.35
M490	—	8.37	0.52	0.43	5.61	—	0.13	—	—	—	0.57	—
M492	—	11.63	0.75	1.18	4.96	0.54	—	0.24	—	—	0.48	—
M494	0.16	11.56	1.03	1.26	5.60	1.08	0.23	0.37	0.29	0.33	0.79	0.12
M500	—	7.43	0.58	0.26	4.66	0.51	—	—	0.14	0.20	0.53	—
M514	—	12.27	0.76	1.70	7.57	0.55	0.29	0.36	0.22	0.11	0.81	—
M518	—	5.37	0.39	0.16	3.54	—	—	—	0.20	—	0.74	—
M521	—	11.65	0.73	0.59	8.94	—	0.16	—	—	—	0.49	—
M528	—	8.60	0.57	0.33	6.01	0.29	0.15	—	0.17	—	0.60	—
M529	—	8.21	0.55	0.29	5.15	0.19	0.27	—	0.17	—	0.75	—
M530	—	7.54	0.67	0.27	4.76	0.45	—	—	—	0.11	0.47	—
M532	—	7.09	0.52	0.29	5.18	0.23	0.22	—	0.20	—	0.55	—
M575	—	18.89	1.67	0.84	4.83	—	—	—	0.11	—	0.47	—
M576	—	14.60	1.23	0.78	7.39	0.98	—	0.10	0.21	0.15	0.39	—
M626	—	9.43	0.59	0.36	3.45	0.49	—	—	—	—	0.32	—
M820	—	17.65	1.10	0.47	7.39	0.77	—	—	0.23	0.21	0.98	—
M502 *	—	12.50	1.00	—	6.11	0.97	—	—	0.26	0.60	1.48	—
t_R /min	15.41	16.34	17.22	17.92	18.19	18.31	18.87	18.95	19.87	20.28	20.43	22.64

注：—表示质量分数小于0.1%；*为新发现化学型。

表3 几种化学型紫苏叶样品挥发油得率及成分相对含量

%

样品	化学型	挥发油得率	相对质量分数								
			1-Octen-3-ol	D-Limonene	Linalool	Perillene	α -Terpineol	cis-Geraniol	Carvone	Perillaketone	(-)-Piperitone
M068	PL	0.59	0.12	0.12	—	71.65	—	0.61	—	2.04	—
M267	PL	0.25	0.77	0.85	—	57.78	—	2.27	—	1.28	0.13
M082*	PT-II	0.29	0.17	6.75	0.81	—	0.27	—	1.29	0.85	62.37
M386*	PT-II	0.50	—	14.72	1.54	—	0.23	—	1.22	0.53	61.20
M398*	PT-II	0.47	0.12	17.56	1.43	—	0.32	—	1.41	0.49	59.91
M046	PP-a	0.63	0.28	—	0.19	—	—	—	—	1.26	—
M100	PP-a	0.41	—	0.61	0.14	—	—	—	—	1.63	2.72
M516	PP-a	1.86	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M292	PP-s	1.84	0.21	0.12	0.16	—	—	—	—	6.09	—
M438	PP-m	1.62	—	0.13	—	—	—	—	—	0.14	—
M544	PP-m	2.00	—	—	—	—	—	—	—	0.42	—
M550	PP-m	1.66	—	0.80	0.83	—	—	—	—	13.04	—
M955	PP-m	1.62	—	—	—	—	—	—	—	0.96	—
M444*	PS-c	0.17	2.68	—	7.13	—	0.19	—	—	2.83	—
M615*	PS-f	0.08	—	—	0.80	—	0.27	—	—	4.35	—
M190	PAPK	0.84	—	1.50	1.91	—	0.10	—	—	34.66	—
M548	PAPK	0.72	0.10	12.40	2.34	—	0.15	—	—	31.71	—
M574	PAPK	0.84	—	11.27	2.71	—	—	—	—	14.52	—
M260*	PAPT	0.54	0.18	14.74	1.65	—	0.20	—	0.55	0.48	40.98
M461*	PAPP	1.09	—	11.34	1.71	—	—	—	—	0.61	—
M194-2*	PKPP	0.62	—	15.16	0.92	—	—	—	—	12.34	—
M447*	PAPS	0.09	3.18	—	8.39	—	1.00	—	—	9.81	—
M476*	PAPS	0.11	1.88	—	17.13	—	—	—	—	12.44	—
M295-1*	PPPS	1.18	—	—	—	—	—	—	—	0.44	—
t_R /min			4.98	5.84	7.25	7.30	9.85	10.88	11.39	11.52	11.69

相对质量分数

样品	相对质量分数										
	trans-Shisool	Perillaldehyde	Perillyl-alcohol	Isoegom-aketon	Eugenol	β -Dama-scenone	(-)- α -Bour-bonene	Caryo-phyllene	Humulene	Germa-crene D	(Z, E) α -Farnesene
M068	0.47	1.58	—	0.17	0.22	—	—	8.66	0.57	1.94	7.92
M267	2.57	7.27	—	—	0.90	—	0.10	10.26	0.78	0.91	6.78
M082*	—	2.79	—	—	0.28	—	0.20	15.95	2.05	1.27	0.13
M386*	—	1.24	—	—	0.19	—	0.28	11.57	0.76	0.50	2.10
M398*	—	1.64	—	—	0.28	—	0.32	9.11	0.57	0.23	1.72
M046	—	1.40	—	—	0.30	—	—	24.28	2.55	0.57	7.11
M100	—	1.30	—	—	—	—	0.14	27.61	4.07	1.11	1.46
M516	—	—	—	—	—	—	—	8.68	1.27	0.10	2.65
M292	—	1.86	—	—	—	—	—	22.65	—	0.55	6.28
M438	—	0.21	—	—	—	—	—	22.02	6.51	0.50	0.13
M544	—	0.21	—	—	—	—	—	25.57	2.75	0.31	—
M550	—	0.33	—	0.79	—	—	—	20.00	6.21	0.44	1.03
M955	—	0.15	—	0.14	—	—	—	15.22	7.25	0.56	—
M444*	0.24	13.63	0.49	—	1.41	0.24	0.51	8.78	0.61	—	0.80
M615*	3.19	3.56	2.57	—	0.92	1.58	4.57	17.42	1.71	0.73	30.64
M190	0.75	16.80	—	3.25	—	—	—	20.26	1.92	2.50	11.83
M548	0.83	17.97	—	2.51	—	—	—	15.81	1.60	1.59	9.58
M574	1.26	24.90	—	7.89	—	—	—	15.91	1.21	1.48	14.74
M260*	0.80	22.29	—	—	—	—	—	9.51	1.02	0.57	2.94
M461*	1.32	31.70	0.30	—	—	—	—	1.36	1.36	0.74	6.46
M194-2*	—	3.36	—	0.18	—	—	—	15.72	—	0.79	14.26
M447*	1.91	28.09	0.44	0.48	2.72	—	2.31	3.01	—	5.33	0.77
M476*	—	17.36	—	1.28	—	1.48	—	8.93	—	—	—
M295-1*	—	0.67	—	—	—	—	—	32.26	15.22	0.63	3.27
t_R /min	12.13	12.28	12.94	12.99	14.58	15.34	15.41	16.34	17.22	17.92	18.19

续表 3

样品	相对质量分数									
	ζ -Elemene	Myristicin	δ -Cadinene	Elemicin	trans-Nerolidol	(-)-Spathulenol	Caryophyllene oxide	Phytol	β -Asarone	Apiol
M068	0.40	0.22	0.17	0.31	0.12	—	0.23	—	—	0.89
M267	0.49	1.21	0.10	—	0.11	0.15	1.29	—	—	—
M082 *	0.14	—	—	—	0.30	—	0.34	—	—	—
M386 *	0.12	—	—	—	0.22	—	1.69	—	—	—
M398 *	—	—	—	—	0.15	—	1.49	—	—	—
M046	0.46	0.31	0.13	0.21	0.22	0.12	0.99	—	—	55.01
M100	0.37	0.50	—	—	—	—	0.52	—	—	56.97
M516	0.47	0.85	—	—	—	—	0.21	—	—	82.97
M292	1.73	2.00	0.11	3.67	0.10	0.26	1.20	—	40.12	0.53
M438	1.03	66.99	—	1.85	—	—	0.24	—	—	—
M544	1.16	68.57	—	—	—	—	0.37	—	—	—
M550	0.76	43.66	—	10.65	—	—	0.40	—	—	0.21
M955	1.26	74.04	—	—	—	—	0.12	—	—	—
M444 *	—	1.05	—	—	0.27	1.24	46.47	—	—	—
M615 *	0.34	—	0.84	—	0.37	0.32	1.80	18.73	0.19	4.77
M190	1.29	—	0.25	—	0.41	—	0.67	—	—	—
M548	0.84	—	0.21	—	0.31	—	0.53	—	—	—
M574	0.44	—	0.17	—	0.23	—	1.00	—	—	—
M260 *	0.41	—	0.11	—	0.13	0.13	0.88	—	—	—
M461 *	1.04	0.33	—	—	—	—	0.31	—	—	27.08
M194-2 *	1.68	0.15	—	—	0.17	0.26	0.40	—	—	29.80
M447 *	—	5.03	0.26	—	—	9.37	16.11	—	—	—
M476 *	—	1.77	—	—	2.19	9.02	24.40	—	—	—
M295-1 *	2.79	0.13	—	15.44	—	0.13	1.34	0.34	19.19	—
t_R /min	18.31	18.87	18.95	19.86	19.87	20.28	20.43	21.30	21.91	22.64

注：—表示质量分数小于0.1%；*为新发现化学型。

3.2.2 混合化学型 兼有两个化学型特点的为混合化学型，一般两个主成分的相对质量分数比例为2:1~1:2。

3.2.2.1 PAPK型 兼有PA型和PK型两种化学型的特点，迄今仅在中国的种质中发现^[12]，本次发现3份样品(M190、M548、M574)，分别含紫苏醛16.8%、17.97%、24.90%，紫苏酮34.66%、31.71%、14.52%，这3份种质的倍半萜成分含量均较高，石竹烯质量分数分别为20.26%、15.81%、15.91%。

3.2.2.2 PAPT型 兼有PA型和PT型两种化学型的特点，为本次新发现类型，1份样品(M260)，含有紫苏醛22.29%、(-)-胡椒酮40.98%、D-柠檬烯14.74%。

3.2.2.3 PAPP型 兼有PA型和PP型两种化学型的特点，为本次新发现类型，1份样品(M461)，含有紫苏醛31.70%、芹菜脑27.08%、D-柠檬烯11.34%。

3.2.2.4 PKPP型 兼有PK型和PP型两种化学型的特点，为本次新发现类型，1份样品(M194-2)，含有紫苏酮12.34%、芹菜脑29.80%、D-柠檬烯15.16%。

3.2.2.5 PAPS型 兼有PA型和PS型两种化学型的特点，为本次发现类型，2份样品(M447、M476)，分别含有紫苏醛28.09%、17.36%，倍半萜类成分氧化石竹烯16.11%、24.40%。

3.2.2.6 PPPS型 兼有PP型和PS型两种化学型的特点，为本次新发现类型，1份样品(M295-1)， β -细辛脑和榄香素分别为19.19%、15.44%，石竹烯和葎草烯分别为32.26%、15.22%。

4 讨论

本研究所用种质材料，主要来自于紫苏的栽培类型，其中的化学型仍然是PK型最多，PA型次之，

和本研究组前期结果一致^[10-11],未能发现EK、C和SF等稀有化学型,而是发现了两种新亚型,1份PA-II型和3份PT-II型。

本研究指定了以倍半萜为主要成分的类型(PS型)和含量相对较高的混合型(PAPS型和PPPS型)。倍半萜类成分在紫苏挥发油中是普遍存在的,其中常以石竹烯含量最高,但一般不超过20%,且其他倍半萜成分较少超过10%,当倍半萜含量特别高的时候,其他单萜或芳香性特征成分含量或者很低时为PS型,较低时且如果二者相比含量差距不大(1:2~2:1)时定义为混合型(PAPS型或PPPS型),这些情况可能是来自于倍半萜代谢途径的上调,或者单萜和芳香类成分代谢途径的下调,是值得关注的新型。其他新的混合型(PAPP型、PKPP型、PAPT型)的发现也具有重要的价值。本研究表明了中国产紫苏的种质多样性,为紫苏种质的进一步研究和应用提供了珍贵的材料。

参考文献

- [1] 张志军. 紫苏研究与产品开发[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
- [2] 李会珍. 紫苏营养与活性成分研究[M]. 北京:化学工业出版社,2015.
- [3] NITTA M, LEE J O. Asian Perilla crops and their weedy forms: Their cultivation, utilization and genetic relationships [J]. Economic Botany, 2003, 57(2): 245-253.
- [4] ITO M. Studies on perilla relating to its essential oil and taxonomy [M]//Matsumoto, Takumi. Phytochemistry Research Progress. New York: Nova Science Publishers, 2008: 13-30.
- [5] KOEZUKA Y, HONDA G, TABATA M. Genetic control of the chemical composition of volatile oils in *Perilla frutescens* [J]. Phytochemistry, 1986, 25(4): 859-863.
- [6] NISHIZAWA A, HONDA G, TABATA M. Genetic control of elsholtziaketone formation in *Perilla frutescens* [J]. Biochemical Genetics, 1991, 29(1/2): 43-47.
- [7] 魏长玲, 张琛武, 郭宝林, 等. 紫苏叶挥发油化学型和组分影响因素探究 I——不同生长发育期[J]. 中国中药杂志, 2017, 42(4): 712-718.
- [8] 魏长玲, 张琛武, 郭宝林, 等. 紫苏叶挥发油组分和化学型影响因素探究 II——叶片不同成熟度[J]. 中国现代中药, 2017, 19(8): 1170-1175, 1186.
- [9] 潘诚, 魏长玲, 张琛武, 等. 紫苏叶挥发油组分和化学型影响因素探究 III——异地栽培[J]. 中国现代中药, 2018, 20(5): 565-569.
- [10] 魏长玲, 郭宝林, 张琛武, 等. 中国紫苏资源调查和紫苏叶挥发油化学型研究[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(10): 1823-1834.
- [11] 魏长玲, 郭宝林. 紫苏叶挥发油的不同化学型及研究进展[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(15): 2937-2944.
- [12] ZHANG X, WU W, ZHENG Y, et al. Essential oil variations in different *Perilla* L. accessions: chemotaxonomic implications [J]. Plant Systematics and Evolution, 2009, 281: 1-10.

(收稿日期: 2019-02-16 编辑: 戴玮)