

## 甘肃产百里香挥发油成分的 GC/MS 分析

李运<sup>1</sup>, 郭泉生<sup>2</sup>, 段博文<sup>1</sup>, 赵小芳<sup>1</sup>, 卫阳飞<sup>1</sup>, 杨永建<sup>1\*</sup>

(1. 兰州大学药学院, 兰州 730000; 2. 甘肃省临夏州卫生学校, 甘肃 临夏 731100)

**[摘要]** **目的:**对甘肃产百里香挥发油成分进行分析比较研究。**方法:**水蒸气蒸馏法提取百里香挥发油,用 GC/MS 法对不同样品精油成分进行分析鉴定,并利用柱色谱法对挥发油中部分化合物分离纯化,辅助鉴定精油化学成分。**结果:**从 3 种精油中共鉴定出 89 种化合物,其中化合物相对含量大于 0.5% 的共有成分有 10 种。达宗湖产精油主要成分为香叶醇、百里香酚和长叶烯等;扎油沟产精油以芳樟醇和百里香酚等为主;天水产精油主要含有侧柏烯、桉叶醇、百里香酚和雪松醇等。**结论:**甘肃产百里香挥发油的主要化学成分为单萜类化合物;同种植物由于生长环境的差异,使其精油成分及相对含量产生影响。

**[关键词]** 百里香;挥发油;GC/MS;甘肃

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-9903(2010)11-0083-05

## GC/MS Analysis of Chemical Compositions of Essential Oils in *Thymus mongolicus* from Gansu

LI Yun<sup>1</sup>, GUO Quan-sheng<sup>2</sup>, DUAN Bo-wen<sup>1</sup>, ZHAO Xiao-fang<sup>1</sup>, WEI Yang-fei<sup>1</sup>, YANG Yong-jian<sup>1\*</sup>

(1. School of Pharmacy, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. The health school of Linxia County, Linxia 731100, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study differences between the essential oil of *Thymus mongolicus* from Gansu by GC/MS. **Method:** The essential oils were extracted with steam distillation method. The relative amount of each component was calculated in area normalization. The compounds in oils were isolated by column chromatography to identify the chemical constituents of essential oils as assistant method. **Result:** Eighty-nine compounds were identified in the three essential oils. The major constituents of oils from Dazonghu region were geraniol, thymol and longifolene, and from Zhayougou were linalool and thymol, ect. The major constituents of oils from Tianshui were sabinene, eucalyptol, thymol, cedrol, ect. **Conclusion:** The main chemical component of essential oil of *T. mongolicus* in Gansu were monoterpenes. The differences in growing environment were different with relative content of essential oil composition.

**[Key words]** *Thymus mongolicus*; essential oil; GC/MS; Gansu

百里香 *Thymus mongolicus* Ronn. 为唇形科百里香属植物,甘肃省(除河西地区外)各地区均产,陕西、青海、山西、河北、内蒙古有分布。地上部分入药,其味辛,性平,具有祛风止咳,和胃止呕,行气止痛的功效<sup>[1]</sup>。药理学研究表明,其具有抗肿瘤<sup>[2]</sup>、抗

炎、防止血栓形成<sup>[3]</sup>等作用,国内外对百里香属部分植物挥发性成分已有研究<sup>[4-6]</sup>,但对该种植物的研究较少,由于产地生境的差异,对植物体内挥发油的组成及含量有很大影响。因此,课题组对采集于甘肃甘南(该地区是青藏高原的组成部分,地貌独特,药用植物资源丰富)及天水的百里香进行分离提取,结合气相色谱-质谱联用仪对其挥发油成分分析鉴定,进行较系统的化学组成比较研究。同时,确定甘肃产百里香挥发油的主要组成,为深入研究这一资源植物提供一定科学依据。

**[收稿日期]** 20100330(001)

**[第一作者]** 李运, 硕士, 研究方向: 药用植物资源开发与利用, Tel: 13893316897, E-mail: lyun04@163.com

**[通讯作者]** \* 杨永建, 教授, Tel: 13993142895, E-mail: yyj@lzu.edu.cn

## 1 仪器和试剂

挥发油提取器; Agilent 6890/5973 气相质谱联用仪; 环己烷、无水硫酸钠均为分析纯。试剂: A(甘肃夏河达宗湖 2009 年 07 月 18 日海拔 3 100 m)、B(甘肃合作扎油沟 2009 年 07 月 19 日海拔 2 901 m)、C(甘肃天水秦安县 2009 年 07 月 25 日海拔 1 250 m)以上样品经兰州大学药学院杨永建教授鉴定, 均为百里香 *T. mongolicus* 的干燥地上部分。

## 2 方法

**2.1 GC/MS 条件** SE-54, 0.50  $\mu\text{m} \times 250 \mu\text{m} \times 50 \text{m}$  弹性毛细管柱(中科院兰州化物所色谱研究中心); 进样口温度 280  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样方式不分流; 载气流速 1.0  $\text{mL} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 升温程序 60  $^{\circ}\text{C} \rightarrow 280 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 保持 8 min; 气化室温度为 260  $^{\circ}\text{C}$ ; 载气为高纯氦气。质谱传输线温度为 280  $^{\circ}\text{C}$ ; EI 源; 电子轰击能量 70 eV; 离子源温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ; 溶剂延迟 5.0 min; 质量扫描范围  $m/z$  14 ~ 400。

**2.2 挥发油的制备** 分别精密称取已粉碎的样品粗粉 100 g, 加蒸馏水 600 mL 浸泡 2 h, 按 2005 年版《中国药典》一部附录 XD 挥发油测定法(甲法), 水蒸气蒸馏法提取 5 h, 将挥发油移至三角瓶中, 加入无水硫酸钠(1.5 g)进行脱水处理, 待分析。所得挥发油为淡黄色透明油状液体, 具有特殊香味, 各样品挥发油得率为: A(0.62%), B(0.60%), C(0.58%)。

**2.3 样品测定** 精密吸取已制备的挥发油样品 2  $\mu\text{L}$ , 注入气相色谱仪中, 测定不同产地百里香挥发油成分, 按峰面积归一化法计算各化合物在挥发油中的相对百分含量。对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到质谱图, 与 NIST 标准质谱图库进行检索, 并借助柱层析的方法对挥发油进行分离获得部分单体化合物, 并按 2.1 项下进样分析以确定 NIST 中未检出化合物结构。

## 3 结果

### 3.1 化合物香叶醇的分离纯化与结构鉴定

**3.1.1 分离纯化过程** 取采集于甘肃达宗湖的样品 200 g, 粉碎后按常规水蒸气蒸馏法得百里香挥发油 1.2 g, 硅胶柱层析分离, 石油醚-丙酮梯度洗脱得 3 个化合物: I(31 mg), II(11 mg), III(150 mg)。

**3.1.2 结构鉴定** 化合物 III: 淡黄色油状物, 分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 58.7(C-1), 123.4(C-2), 131.3(C-3), 39.3(C-4), 26.2(C-

5), 123.8(C-6), 138.6(C-7), 25.4(C-8), 15.9(C-9), 17.4(C-10)。根据以上数据确定化合物 III 为 (E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇<sup>[7]</sup>, 首次从该植物中分离得到此化合物。

**3.2 GC/MS 分析结果** 百里香挥发油化学成分: 不同采集地百里香挥发油组分中主要成分是萜类化合物, 样品 A 挥发油的主要成分为侧柏烯(7.29%)、香叶醇(34.17%)、百里香酚(15.39%)、香芹酚(1.79%)、长叶烯(5.60%); 样品 B 挥发油的主要成分为侧柏烯(3.16%)、桉叶醇(1.08%)、芳樟醇(3.17%)、香叶醇(3.65%)、百里香酚(40.73%)、香芹酚(3.80%); 样品 C 挥发油的主要成分为侧柏烯(4.30%)、桉叶醇(2.38%)、顺式- $\beta$ -萜品醇(0.50%)、香叶醇(0.96%)、百里香酚(14.60%)、雪松醇(2.49%)、叶绿醇(1.16%)等, 详见表 1。3 种样品挥发油共同含有的相对含量大于 0.5% 的成分有 10 种, 详见图 1。

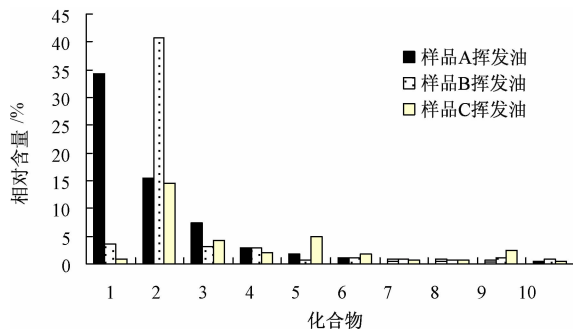


图 1 不同产地百里香挥发油中所含共同化合物的含量比较

1. 香叶醇; 2. 百里香酚; 3. 侧柏烯; 4. 左旋乙酰龙脑;
5. 1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)-环己烯;
6. 环氧石竹烯; 7. 4-甲基-1-(1-丙基)3-环己烯-1-醇;
8. 蘑菇醇; 9. 桉叶醇; 10. 顺式- $\beta$ -萜品醇。

## 4 讨论

对水蒸气蒸馏法、乙醚索氏提取法制备的样品进行 GC/MS 分析, 发现所得样品的化学成分的组成和相对含量比较一致。同时, 对百里香不同药用部位分别进行样品制备、分析发现, 花中挥发油得率是茎叶的 3 倍左右, 但是其化学组成没有明显差异。

达宗湖样品 A 挥发油主要成分香叶醇、百里香酚的相对含量占挥发油的 49.56%, 这一主要成分的结果和孙彬等<sup>[8]</sup>报道的甘肃省榆中县兴隆山产百里香的化学成分差异较大; 样品 B 及 C 挥发油成分以百里香酚为主, 这一点与国内外报道的主要成分一致<sup>[4,6]</sup>, 但样品 B 中百里香酚的相对含量是样品 C

表 1 不同产地百里香挥发油中的化学成分

No.	$t_R$ /min	化合物	质量分数/%		
			A	B	C
1	5.75	2-甲基-庚烷 (heptane,2-methyl-)	0.06	0.19	0.16
2	5.86	3-甲基-庚烷 (heptane,3-methyl-)	0.05	-	0.16
3	6.18	辛烷 (octane)	0.06	0.16	0.18
4	6.49	2,4-二甲基-庚烷 (heptane,2,4-dimethyl-)	-	-	0.06
5	6.85	乙基-环己烷 (cyclohexane,ethyl-)	0.02	0.03	0.06
6	7.85	(Z)-2-己烯-1-醇(2-hexen-1-ol,(Z)-)	-	-	0.06
7	8.24	2-甲基-二环[3.1.0]己烷-2-烯 (bicyclo[3.1.0]hex-2-ene,2-methyl-)	-	0.22	-
8	8.26	2-甲基-5-(1-甲基乙基)二环[3.1.0]己烷-2-烯 bicyclo[3.1.0]hex-2-ene,2-methyl-5-(1-methylethyl)-	0.11	-	0.05
9	8.46	(1R)- $\alpha$ -蒎烯 (1R- $\alpha$ -Pinene)	0.08	0.12	0.05
10	8.76	菝烯 (camphene)	0.07	0.08	0.05
11	8.93	蘑菇醇 (1-octen-3-ol)	0.90	0.63	0.62
12	9.15	$\beta$ -月桂烯 ( $\beta$ -myrcene)	0.18	0.25	0.13
13	9.20	3-辛醇 (3-octanol)	0.23	-	-
14	9.21	$\beta$ -蒎烯 ( $\beta$ -pinene)	-	0.19	0.16
15	9.58	$\alpha$ -水芹烯 ( $\alpha$ -phellandrene)	0.05	0.03	-
16	9.64	4-甲基-5-丙基-壬烷 (nonane,4-methyl-5-propyl-)	0.02	-	-
17	9.69	$\alpha$ -蒎烯 ( $\alpha$ -pinene)	0.02	-	-
18	9.76	4-萜烯 (4-carene)	0.40	0.38	0.05
19	9.92	侧柏烯 (sabinene)	7.29	3.16	4.30
20	10.08	桉叶醇 (eucalyptol)	0.60	1.08	2.38
21	10.22	4-乙基-癸烷 (decane,4-ethyl-)	-	0.09	0.15
22	10.24	十二烷 (dodecane)	0.08	-	-
23	10.45	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯 (1,4-cyclohexadiene,1-methyl-4-(1-methylethyl)-)	4.80	3.26	-
24	10.63	顺式- $\beta$ -萜品醇 (cis- $\beta$ -Terpineol)	0.52	0.98	0.50
25	10.76	2-乙基-1,4-二甲基-苯 (benzene,2-ethyl-1,4-dimethyl-)	0.02	-	-
26	10.80	1-甲基-2-(1-甲基乙基)苯 benzene,1-methyl-2-(1-methylethyl)-	0.03	-	0.08
27	10.96	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇 (1,6-octadien-3-ol,3,7-dimethyl-)	0.37	-	0.82
28	11.18	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇 (2-cyclohexen-1-ol,1-methyl-4-(1-methylethyl)-,cis-)	0.15	0.25	0.16
29	11.45	1,2,4,5-四甲基-苯 (benzene,1,2,4,5-tetramethyl-)	0.05	0.06	0.10
30	11.52	1,2,3,4-四甲基-苯 (benzene,1,2,3,4-tetramethyl-)	0.19	0.28	0.39
31	11.76	1,3-二乙基-5-甲基-苯 (benzene,1,3-diethyl-5-methyl-)	0.01	0.02	-
32	12.10	邻-伞花烃 (benzene,1-methyl-2-(1-methylethyl)-)	0.15	0.18	0.27
33	12.38	左旋乙酸龙脑酯 (L-borneol)	2.81	2.99	1.92
34	12.48	4-甲基-1-(1-丙基)3-环己烯-1-醇 (3-cyclohexen-1-ol,4-methyl-1-(1-methylethyl)-,(R)-)	0.96	0.98	0.65
35	12.66	$\alpha,\alpha,4$ -三甲基-3-环己烯-1-醇 (3-cyclohexene-1-methanol, $\alpha,\alpha,4$ -trimethyl-)	0.23	0.55	0.59
36	12.78	萘 (naphthalene)	0.08	-	0.16
37	12.90	1,3-二甲基-5-(1-丙基)-苯 (benzene,1,3-dimethyl-5-(1-methylethyl)-)	-	-	0.06
38	13.03	1-乙基-3-(1-丙基)-苯 (benzene,1-ethyl-3-(1-methylethyl)-)	-	0.15	-
39	13.08	金合欢醇 ((E,E)-farnesol)	0.75	-	-
40	13.29	1-甲氧基-4-甲基-2-(1-甲基乙基)-苯 (benzene,1-methoxy-4-methyl-2-(1-methylethyl)-)	-	-	1.22
41	13.38	芳樟醇 (linalool)	-	3.17	0.18
42	13.54	香叶醇 (geraniol)	34.17	3.65	0.96
43	13.72	香叶醛 (geranial)	0.70	0.23	-
44	13.82	2-甲基-5-(1-甲基乙基)-苯酚 (phenol,2-methyl-5-(1-methylethyl)-)	-	-	0.15
45	13.86	3-甲基-4-异丙基苯酚 (3-methyl-4-isopropylphenol)	0.20	-	-

续表 1

No.	$t_R$ /min	化合物	质量分数/%		
			A	B	C
46	14.04	百里香酚 (thymol)	15.39	40.73	14.60
47	14.18	香芹酚 (carvacrol)	1.79	3.80	-
48	14.34	2,3-二甲基-十九烷 (nonadecane,2,3-dimethyl-)	-	-	0.15
49	14.57	1,1'-联二环己烷 (1,1'-bicyclohexyl)	0.14	0.24	0.29
50	14.87	5-甲基-2-(1-甲基乙基)-苯酚醋酸酯 (phenol,5-methyl-2-(1-methylethyl)-, acetate)	0.35	2.68	0.55
51	15.33	十四烷 (tetradecane)	0.05	0.04	0.05
52	15.86	2-溴代十二烷 (2-bromo dodecane)	-	0.01	-
53	16.05	十五烷 (pentadecane)	-	-	0.15
54	16.24	长叶烯 (longifolene)	5.60	-	-
55	16.32	石竹烯 (caryophyllene)	-	3.12	-
56	16.54	8-甲基-十七烷 (heptadecane,8-methyl-)	0.12	0.22	0.23
57	16.68	$\alpha$ -石竹烯 ( $\alpha$ -caryophyllene)	0.30	0.29	0.39
58	16.79	香橙烯 (aromadendrene)	0.08	0.06	-
59	16.87	$\alpha$ -金合欢烯 ( $\alpha$ -farnesene)	0.15	0.16	0.32
60	17.06	1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)-环己烯 (cyclohexene,1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-,(S)-)	1.88	0.66	4.91
61	17.29	7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯 (1,6,10-dodecatriene,7,11-dimethyl-3-methylene-,(E)-)	0.06	-	0.15
62	17.90	十六烷 (hexadecane)	0.06	0.07	0.25
63	18.29	匙叶桉油烯醇 (spathulenol)	0.20	0.47	1.72
64	18.42	环氧石竹烯 (caryophyllene oxide)	1.08	1.15	1.69
65	18.62	1-(methylpropyl)-4-(1',1',2'-trichloro-3'-ethylallyl) benzene	-	-	0.48
66	18.66	2-甲基-十六烷 (hexadecane,2-methyl-)	0.09	0.12	-
67	18.74	雪松醇 (cedrol)	0.18	-	2.49
68	19.09	十七烷 (heptadecane)	0.15	0.18	0.45
69	19.17	2,6,10,14,18-五甲基-二十烷 (eicosane,2,6,10,14,18-pentamethyl)	0.14	0.18	0.98
70	19.32	十八烷 (octadecane)	0.46	0.25	1.56
71	19.56	2,6,10-dodecatrien-1-ol,3,7,11-trimethyl-,(E,E)-	0.22	0.24	0.90
72	19.79	二十四烷 (tetracosane)	0.25	0.22	0.60
73	20.21	二十五烷 (pentacosane)	0.16	0.22	0.45
74	20.34	十九烷 (nonadecane)	-	-	0.67
75	20.64	1-碘化-十八烷 (octadecane,1-iodo-)	-	0.56	-
76	20.77	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 (2-pentadecanone,6,10,14-trimethyl)	0.16	-	1.36
77	20.83	2-甲基-十八烷 (octadecane,2-methyl-)	0.18	0.25	-
78	21.23	7-乙基-二十烷 (eicosane,7-hexyl-)	0.46	-	0.83
79	21.29	2-甲基-十七烷 (heptadecane,2-methyl-)	-	0.25	0.67
80	21.53	1-碘化-十六烷 (hexadecane,1-iodo-)	0.25	0.24	0.63
81	21.69	二十六烷 (hexacosane)	0.33	0.41	0.82
82	22.42	9-乙基-十七烷 (heptadecane,9-hexyl-)	0.25	-	0.92
83	22.43	二十烷 (eicosane)	-	0.56	-
84	23.04	橙花叔醇 (nerolidol)	0.20	-	0.35
85	23.70	二十一烷 (heneicosane)	0.35	0.56	0.59
86	24.06	叶绿醇 (phytol)	0.33	-	1.16
87	24.19	2,6,10,14,18-五甲基-二十二烷 (eicosane,2,6,10,14,18-pentamethyl)	-	0.24	0.36
88	25.18	二十二烷 (docosane)	-	0.56	-
89	26.98	2-甲基-十八烷 (octadecane,2-methyl-)	-	-	1.35
identified			87.82	81.88	75.74

注：“-”表示未检出

中含量的 2.8 倍。由结果表明,该种植物不同采集地样品挥发油成分相差较大,化合物组成具有一定相似性,但主要化合物及其相对含量差异较大。初步认为所研究样品采集地生境的差异,导致植物体内酶及其他物质在外界环境的作用下,使植物体内部分次生代谢产物的生物合成途径过程发生一定改变。另外,在挥发油提取过程中,在热的作用,一些单萜类化合物亦可发生构型的变化,如芳樟醇和香叶醇互为异构体,在热的作用下,会发生互变。

百里香挥发油化学成分复杂,主要成分萜类化合物具有很好的抑菌、抗炎、镇痛等活性,长叶烯能够抑制分支杆菌<sup>[9]</sup>,侧柏烯具有抑制疼痛和胆碱酯酶的作用<sup>[10]</sup>,香叶醇具有强的抗氧化作用<sup>[11]</sup>,百里香酚已被证实具有一系列抗微生物及真菌的功效<sup>[12]</sup>。因此,深入研究百里香挥发油化学组成,以探明其物质基础,对进一步研究百里香药理作用,合理综合开发这一资源具有重要意义。

#### [参考文献]

[ 1 ] 赵汝能. 甘肃中草药资源志 [M]. 上册. 兰州:甘肃科学技术出版社,2007:821.  
[ 2 ] 孙震晓,张英慧,程霜,等. 中药地椒乙醇提取物对白血病细胞增殖的抑制作用[J]. 中西医结合学报, 2005,3(5):382.  
[ 3 ] Junichiro Yamamoto. Testing various herbs for antithrombotic effect[J]. Nutrition,2005(21):580.  
[ 4 ] Mossa Jaber S, Al-yahya, Mohammed A, et al. Physicochemical characteristics and spectroscopy of the

volatile oil of *Thymus vulgaris* growing in Saudi Arabia [J]. Int J Crude Drug Res,1987,25(1):26.  
[ 5 ] 陈建英,张可炜,程传格,等. 五脉地椒挥发油化学成分的研究[J]. 中国药学杂志,2001,36(1):16.  
[ 6 ] 张继,刘阿萍,杨永利,等. 百里香挥发性成分研究[J]. 四川大学学报:自然科学版,2004,41(4):890.  
[ 7 ] 于德全,杨俊山. 分析化学手册 [M]. 7 册. 北京:化学工业出版社,1999:754.  
[ 8 ] 孙彬,王鸿,陆曼,等. 应用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取技术研究中药百里香挥发性化学成分[J]. 西北植物学报,2001,21(5):990.  
[ 9 ] Andréa Y Gordien, Alexander I Gray, Scott G Franzblau, et al. Antimycobacterial terpenoids from *Juniperus communis* L ( Cupressaceae) [J]. J Ethnopharm, 2009 (126):500.  
[ 10 ] Federica Menichini, Rosa Tundis, Monica R Loizzo, et al. Acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase inhibition of ethanolic extract and monoterpenes from *Pimpinella anisoides* V Brig ( Apiaceae) [J]. Fitoterapia, 2009(80):297.  
[ 11 ] M Tiwari, P Kakkar, Plant derived antioxidants-Geraniol and camphene protect rat alveolar macrophages against t-BHP induced oxidative stress [J]. Toxicology in vitro, 2009(23):295.  
[ 12 ] Braga P C, Alfieri M, Culici M, et al. Inhibitory activity of thymol against the formation and viability of *Candida albicans* hyphae [J]. Mycoses, 2007(50):502.

[责任编辑 邹晓翠]