

牛至和石香薷精油成分的 GC-MS 分析

张潇月¹, 肖 丹^{1*}, 白冰如², 边燕红¹, 李帮经^{2*}

(1. 成都中医药大学, 成都 610041; 2. 中国科学院成都生物研究所, 成都 610041)

唇形科牛至属植物有 20 余种, 主要分布于地中海及中亚地区, 欧亚、北非等地区亦有分布。我国仅有牛至 *Origanum vulgare* L. 一个种, 分布于国内大部分省区^[1,2]。该植物为多年生草本植物, 又名土藿香、土茵陈、白花茵陈。牛至性凉, 味辛, 有清热解表、利水消肿的功效^[1], 临床常用于预防流感, 治疗黄疸、胸膈胀满、气阻食滞、小儿疳积、中暑感冒、腹痛腹泻、月经过多、崩漏带下、皮肤瘙痒及水肿等症^[3], 曾收载于 1993 年版《湖南省中药材质量标准》和 1977 年版《中国药典》。牛至挥发油成分是牛至的主要活性成分, 具有抗菌、解热和镇痛的作用^[3]。近年来, 由于抗生素的滥用情况日趋严重, 联合国 FAO、WTO 组织及发达国家对抗生素的使用限制越来越严, 欧盟已经全面禁止饲料中添加促生长类抗生素^[4]。随着抗生素作为饲料添加剂被逐渐限制和禁止, 寻找抗生素替代品的研究工作已经迫在眉睫。从植物中提取的“植物抗生素”, 以其抗菌活性强、使用安全等优点, 引起了广大科研工作者和畜禽养殖业主的广泛关注^[5]。而牛至挥发油作为饲料添加剂的研究, 也愈来愈受到重视。

石香薷 *Mosla chinensis* Maxim. 为唇形科茅茛属一年生草本植物, 是我国药典收载的正品香薷之一^[6]。目前在药材市场上石香薷常常被作为牛至混用。本实验通过对牛至药材、牛至花以及石香薷药材挥发油成分的 GC-MS 数据的分析, 从化学成分上来比较牛至药材不同部位以及牛至与石香薷的异同。

1 仪器与试剂

Agilent 5973N 气质联用仪, HP-5 MS 弹性石英毛细管(0.25 μ m, 30 m $\times$ 0.25 mm); 甲醇(分析纯)。

2 实验部分

2.1 色谱条件: 初始柱温 80 $^{\circ}$ C, 保持 3 min; 以 3 $^{\circ}$ C/min 升至 260 $^{\circ}$ C, 保持 15 min。

进样量: 1.0 μ L。进样口温度 250 $^{\circ}$ C, 接口温度 280 $^{\circ}$ C。载气 He, 体积流量 0.9 mL/min, 分流

比 9:1。

2.2 质谱条件: EI 源, 电子能量 70 eV, 倍增器电压 1 950 eV, 质量数范围 40~400 u。

2.3 挥发油的提取: 牛至和石香薷药材购自中国药材集团公司信息中心西南草药行, 由中国药材集团公司信息中心西南草药行龙兴超先生鉴定。

分别称取牛至药材、牛至花、石香薷药材各 100 g。粉碎后, 分别置于圆底烧瓶中, 加水 1 000 mL。用挥发油提取器按常规水蒸气蒸馏法提取 5 h, 所得挥发油为淡黄色透明油状物, 具有浓郁香味。牛至药材精油收率约 0.30%, 牛至花精油收率约 0.70%, 石香薷药材精油收率约 1.60%。牛至和石香薷挥发油成分见表 1。

3 结果与讨论

3.1 通过对 NIST 及 WILLEY 标准谱库进行检索, 参考有关文献资料, 从 3 种精油中共鉴定出 40 余个化合物(表 1)。其中, 由牛至药材精油中鉴定出 21 个化合物, 占牛至药材精油总量的 94%; 由牛至花精油中鉴定出 30 个化合物, 占牛至花精油总量的 96%; 由石香薷药材精油中鉴定出 29 个化合物, 占石香薷药材精油总量的 98%。3 种精油中的主要成分均为百里香酚和香荆芥酚。如果将这 2 个化合物的衍生物(百里香酚和香荆芥酚的甲醚化物及乙酸酯化物)的量计算进去, 它们的总量在 3 种精油中分别占 65%、78%、87%。此外, 次主要成分对-聚伞花素和石竹烯及其氧化物, 在牛至药材精油中的量最高(18%), 牛至花次之(10%), 石香薷药材最低(2%)。

3.2 3 种精油的主要成分是相似的, 微量成分存在一些差别。由实验数据可以看出, 牛至花精油的量大于牛至药材; 精油成分的主要差别在于花精油中百里香酚衍生为其甲醚化物的量较少。

3.3 石香薷药材精油的量远大于牛至, 精油中百里香酚和香荆芥酚的总量也比较高。石香薷的资源丰富, 从精油的量和成分来看, 用石香薷替代牛至是可

* 收稿日期: 2008-05-16

作者简介: 张潇月(1982—), 女, 四川成都人, 在读硕士研究生, 研究方向为新技术、新制剂。

* 通讯作者 肖 丹 Tel: 13980953560 E-mail: taomx12@yeah.net

表 1 牛至和石香薷挥发油的化学成分

Table 1 Volatile oil in chemical constituents of *O. vulgare* and *M. chinensis*

编号	保留时间 / min	分子式	名 称	质量分数/ %		
				牛至药材	牛至花	石香薷 药材
1	5. 4	C ₁₀ H ₁₆	α-侧柏烯(α-thujene)	微量	0. 04	微量
2	5. 5	C ₁₀ H ₁₆	α-蒎烯(α-pinene)		0. 06	微量
3	6. 0	C ₁₀ H ₁₆	茨烯(camphene)		微量	
4	6. 6	C ₇ H ₆ O	苯甲醛(benzaldehyde)			0. 10
5	7. 0	C ₈ H ₁₆ O	松茸醇(matsutake alcohol)	0. 51	0. 73	
6	7. 1	C ₁₀ H ₁₆	β-蒎烯(β-pinene)			0. 13
7	7. 5	C ₈ H ₁₈ O	3-辛醇(3-octanol)		0. 39	
8	7. 9	C ₁₀ H ₁₆	α-萜品烯(α-terpinene)		0. 29	0. 21
9	8. 1	C ₁₀ H ₁₄	对-聚伞花素(p-cymene)	5. 36	4. 86	1. 43
10	9. 0	C ₁₀ H ₁₆	γ-松油烯(γ-terpinene)	1. 82		
11	9. 3	C ₁₀ H ₁₆	2-萘烯(2-carene)		1. 20	0. 72
12	9. 9	C ₁₀ H ₁₈ O	4-侧柏醇(4-thujanol)		0. 19	微量
13	10. 1	C ₁₀ H ₁₆	异松油烯(terpinolene)			微量
14	10. 5	C ₁₀ H ₁₈ O	芳樟醇(linalool)	0. 81	0. 53	
15	11. 2	C ₁₀ H ₁₈ O	β-松油醇(β-terpineol)			微量
16	12. 5	C ₁₀ H ₁₈ O	龙脑(bornanol)	1. 08	0. 24	微量
17	12. 7	C ₁₀ H ₁₈ O	松油烯-4-醇(terpinen-4-ol)	1. 30	1. 15	0. 44
18	13. 3	C ₉ H ₁₀ O ₂	2-羟基苯乙酮(2-hydroxyacetophenone)	0. 90		
19	14. 5	C ₁₁ H ₁₆ O	百里酚甲醚(thymol methyl ether)	16. 00	2. 88	微量
20	15. 0	C ₁₁ H ₁₆ O	香荆芥酚甲醚(carvacrol methyl ether)		5. 94	
21	15. 9	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	乙酸龙脑酯(bornyl acetate)		微量	
22	16. 3	C ₁₀ H ₁₂ O	茴香脑(anethole)			0. 13
23	17. 2	C ₁₀ H ₁₄ O	百里香酚(thymol)	3. 42	22. 81	47. 42
24	18. 0	C ₁₀ H ₁₄ O	香荆芥酚(carvacrol)	45. 10	45. 79	35. 28
25	18. 5	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	百里香酚乙酸酯(thymol acetate)		0. 77	3. 48
26	18. 9	C ₁₂ H ₁₆ O	香荆芥酚乙酸酯(carvacrol acetate)			1. 16
27	19. 2	C ₁₅ H ₂₄	β-石竹烯(β-caryophyllene)	7. 77	4. 20	0. 38
28	19. 4	C ₁₅ H ₂₄	α-香柠檬烯(α-bergamotene)	0. 49	0. 35	0. 45
29	19. 7	C ₁₅ H ₂₄	α-古芸烯(α-gurjunene)	0. 58	0. 23	
30	20. 1	C ₁₅ H ₂₄	α-蛇麻烯(α-humulene)	0. 46	0. 30	1. 09
31	20. 3	C ₁₅ H ₂₄	香橙烯(aromadendrene)	0. 21		
32	21. 4	C ₁₅ H ₂₄	γ-萜澄茄烯(γ-cadinene)	0. 32	0. 27	0. 30
33	21. 5	C ₁₅ H ₂₄	大牻牛儿烯 D(germacrene D)		0. 39	微量
34	21. 8	C ₁₅ H ₂₄	β-甜没药烯(β-bisabolene)	2. 05		0. 06
35	22. 0	C ₁₅ H ₂₄	α-榄香烯(α-elemene)		0. 29	
36	22. 2	C ₁₅ H ₂₄	α-萜澄茄烯(α-cadinene)		0. 12	
37	22. 4	C ₁₅ H ₂₄	δ-萜澄茄烯(δ-cadinene)	0. 93		
38	22. 6	C ₁₅ H ₂₄	α-金合欢烯(α-farnesene)		0. 23	0. 27
39	23. 1	C ₁₅ H ₂₄	β-萜澄茄烯(β-cadinene)		0. 91	
40	24. 5	C ₁₅ H ₂₄ O	石竹烯氧化物(caryophyllene oxide)	4. 55	1. 34	0. 29
41	26. 6	C ₁₅ H ₂₄ O	香橙烯氧化物(aromadendrene oxide)	0. 49		
42	39. 0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	棕榈酸(palmitic acid)		0. 10	1. 71
43	52. 5	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	油酸(oleic acid)			2. 09
44	53. 0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	硬脂酸(stearic acid)			1. 54

行的。而这两种药材非挥发性部分的化学成分是否相似、石香薷能否替代牛至还需进一步研究。

致谢:本课题由通威股份有限公司药物研究所资助;中国药材集团公司信息中心西南草药行龙兴超先生提供并鉴定牛至及石香薷药材。

参考文献:

[1] 孙丽娟,刘红兵,许汉林,等. 湖北产牛至药材中香荆芥酚和麝香草酚的含量测定[J]. 中药材, 2005, 28(7):

562-563.
[2] 吴和珍,方颖,刘焱文,等. 牛至的质量分析研究[J]. 中国中医药信息杂志, 2002, 9(1): 40-41.
[3] 伍睿,叶其,陈能煜,等. 牛至化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12(6): 13-16.
[4] 文玉兰,苗玉辉. 牛至油在畜牧业中的应用现状[J]. 国外畜牧学, 2004, 24(5): 24.
[5] 王芳,王吉谭,孙信权. 牛至油研究进展及其在畜牧业中的应用[J]. 中国饲料, 2005, 1: 2.
[6] 葛冰,卢向阳,易克,等. 石香薷的研究概况[J]. 中药材, 2004, 27(4): 302-305.