

## 香樟不同部位脂溶性成分的 GC-MS 分析

徐晶<sup>1,2</sup>, 张在龙<sup>1\*</sup>, 王兵<sup>2</sup>, 俞骏岚<sup>3</sup>, 刘海利<sup>3</sup>, 郭跃伟<sup>3</sup>

(1. 中国石油大学理学院, 山东青岛 266580; 2. 潍坊生物医药创新创业服务中心, 山东潍坊 261205;  
3. 中国科学院上海药物研究所新药研究国家重点实验室, 上海 201203)

**[摘要]** 目的: 分析比较香樟树枝、树叶、树皮中脂溶性成分。方法: 将香樟树枝、树叶、树皮3个不同部位分别用甲醇渗漉提取后再用石油醚萃取, 采用GC-MS法分析和鉴定其脂溶性成分, 并用峰面积归一化法计算各成分相对百分含量。结果: 从香樟树枝中共分离鉴定出10种化学成分, 主要为植醇(49.64%)、 $\alpha$ -松油醇(7.86%)、橙花叔醇(7.50%); 从香樟树叶中共分离鉴定出13种化学成分, 主要为植醇(62.37%)、橙花叔醇(10.98%); 从香樟树皮中共分离鉴定出19种化学成分, 主要为 $\alpha$ -松油醇(13.45%)、植醇(8.10%)、棕榈酸(7.75%)、丁香酚(6.82%)、(Z,Z,Z)-9,12,15-十八三烯酸甲酯(5.90%)、棕榈酸甲酯(5.41%)。结论: 为进一步探讨香樟不同部位的药理作用及合理开发利用该植物资源提供一定的科学依据。

**[关键词]** 香樟; 石油醚; 脂溶性成分; 气相色谱质谱联用

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)07-0050-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2014070050

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13422/j.cnki.syfjx.000025.html>

**[网络出版时间]** 2014-01-21 9:29

## GC-MS Analysis of Liposoluble Content from Branch, Leaf and Bark of *Cinnamomum camphora*

XU Jing<sup>1,2</sup>, ZHANG Zai-long<sup>1\*</sup>, WANG Bing<sup>2</sup>, YU Jun-lan<sup>3</sup>, LIU Hai-li<sup>3</sup>, GUO Yue-wei<sup>3</sup>

**[收稿日期]** 20131011(015)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(21021063, 81273430, 31070310); 重点实验室(SIMM1203ZZ-03)

**[通讯作者]** \* 张在龙, 教授, 博士生导师, 从事化学研究, Tel: 15153217311, E-mail: zzlyrs@upc.edu.cn

可能是狗脊毛中主要成分。另外, 抗生素类化合物亦检出较多, 其对体外伤口有一定治疗作用。由表4可知, 超声与回流提取方法中共有化合物检出较多, 提示二者提取效能较为相近; 而索式提取法在3种方法中检出的化合物最多, 说明该方法提取效率高。

### [参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 208.
- [2] 徐钢, 鞠成国, 于海涛, 等. 中药狗脊炮制研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(5): 238.
- [3] 王本祥. 现代中药药理与临床[M]. 天津: 天津科技翻译出版公司, 2004: 955.
- [4] 李军. 中药狗脊炮制原理研究[D]. 大连: 辽宁中医药大学药学院, 2001.
- [5] 李洁玉, 沈力, 周浓, 等. 回流提取川楝子中川楝素工艺的优化[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(8): 4518.
- [6] 蓬莱尚幸, 二瓶義人, 西岡孝明. 質量分析スペクトルデータベースMassBankにおけるSOAP APIサービ

スの開発[J]. J Comput Aided Chem, 2011(12): 11.

- [7] Hisayuki H, Masanori A, Shigehiko K, et al. MassBank: a public repository for sharing mass spectral data for life sciences[J]. J Mass Spectrom, 2010, 45(7): 703.
- [8] Wu H X, Yang C Y, Wang Z H, et al. Metabolism profile of quinocetone in swine by ultra-performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Eur J Drug Metab Pharmacokinet, 2012, 37(2): 141.
- [9] Aznar M, Rodriguez-Lafuente A, Alfaro P, et al. UPLC-Q-TOF-MS analysis of non-volatile migrants from new active packaging materials[J]. Anal Bioanal Chem, 2012, 404(6/7): 1945.
- [10] Wong M C Y, Warren T K L, Wong J S Y, et al. An approach towards method development for untargeted urinary metabolite profiling in metabolomic research using UPLC/QToF MS[J]. J Chromatogr B, 2008, 871(2): 341.

[责任编辑 全燕]

- (1. College of Science, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;  
2. Weifang Biomedical Innovation and Entrepreneurship Service Center, Weifang 261205, China;  
3. State Key Laboratory of Drug Research, Shanghai Institute of Materia Medica,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China)

**[Abstract]** **Objective:** To analyze and compare the chemical constituent of the liposoluble content from different parts of *Cinnamomum camphora*. **Method:** The liposoluble content from different parts of *Cinnamomum camphora* was extracted by petroleum ether and then analyzed by GC-MS. The compounds were quantitatively determined by normalization method. **Result:** Ten, thirteen and nineteen compounds were identified from branch, leaf and bark respectively. The major chemical constituents of branch were phytol 49.64%,  $\alpha$ -terpineol 7.86% and nerolidol 7.50%. The major chemical constituents of leaf were phytol 62.37% and nerolidol 10.98%. The major chemical constituents of bark were  $\alpha$ -terpineol 13.45%, phytol 8.10%, hexadecanoic acid 7.75%, eugenol 6.82%, (*Z, Z, Z*)-9, 12, 15-octadecatrienoic acid, methyl ester 5.90% and methyl hexadecanoate 5.41%. **Conclusion:** The results will provide foundation for further exploitation and use of *Cinnamomum camphora*.

**[Key words]** *Cinnamomum camphora*; petroleum ether; liposoluble content; GC-MS

香樟为亚热带常绿阔叶乔木,属药用植物。在我国资源丰富,主要分布在我国福建、台湾、江西、湖北、湖南、广东、广西、海南、贵州、云南、浙江等地区<sup>[1]</sup>。传统医学认为香樟具有祛风湿、行气血、利关节之作用,用来治心腹胀痛、脚气、痛风、疥癣、跌打损伤<sup>[2]</sup>。香樟的树干、树根及枝叶都含有樟油和樟脑,它们是重要的香料、农药、矿业、国防、化工等原料<sup>[3]</sup>。目前对香樟的化学成分分析主要集中在挥发油<sup>[4-5]</sup>,不同部位脂溶性成分的比较分析未见报道。本文采用 GC-MS 分析了香樟树枝、树叶、树皮部位的脂溶性成分,并对不同部位的化学成分进行了对比。

## 1 材料

香樟 *Cinnamomum camphora* 的树枝、树叶、树皮于 2013 年 3 月份采自浙江海宁,自然晾干,经中国科学院上海药物研究所沈金贵教授鉴定,标本保存于中科院上海药物研究所。

## 2 方法

**2.1 脂溶性成分提取方法** 取自然风干的香樟树枝 557 g、树叶 622 g、树皮 1 144 g,粉碎后,用甲醇渗漉提取 3 次,每次 4 d,分别合并提取物,减压浓缩成浸膏。浸膏加水分散后分别用石油醚萃取 3 次,得到香樟树枝萃取物 11.0 g,树叶萃取物 32.3 g,树皮萃取物 15.0 g。分别干燥保存。

**2.2 GC-MS 分析方法** 毛细管气相色谱-质谱联用仪(VARIAN 320GCMS),气相色谱条件:VARIAN VF-5 ms(0.25  $\mu$ m  $\times$  0.25 mm  $\times$  30 m)石英毛细管柱,柱温 60  $^{\circ}$ C(保持 2 min),以 5  $^{\circ}$ C  $\cdot$  min<sup>-1</sup>升温至

120  $^{\circ}$ C,保持 2 min,再以 5  $^{\circ}$ C  $\cdot$  min<sup>-1</sup>升温至 280  $^{\circ}$ C;进样口温度 250  $^{\circ}$ C;载气为高纯 He(99.999%),载气流速 1 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>;进样量 1  $\mu$ L,采用不分流方式进样;溶剂延迟 3 min。

质谱条件:电离方式为 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 230  $^{\circ}$ C,接口温度 280  $^{\circ}$ C,扫描质量范围  $m/z$  30 ~ 500。

## 3 结果与分析

通过 GC-MS 联用技术按上述条件对香樟树枝、树叶、树皮脂溶性成分进行分析,分别得到了总色谱离子流谱图和质谱数据。通过工作站 NIST 标准质谱图库进行检索,并结合有关文献<sup>[4-10]</sup>进行人工检索和解析,确认各化合物。通过工作站数据处理系统,按峰面积归一化法计算各化合物的相对百分含量,结果见表 1。

从表 1 可见,香樟树枝共分离出 15 个色谱峰,鉴定了其中 10 个,占流出峰总面积的 89.15%。以醇类(71.73%)和脂肪酸及其酯类(6.88%)为主,主要成分(相对含量 > 5%)依次为植醇(49.64%)、 $\alpha$ -松油醇(7.86%)、橙花叔醇(7.50%)。

香樟树叶共分离出 19 个色谱峰,鉴定了其中 13 个,占流出峰总面积的 87.36%。以醇类(77.71%)和不饱和烃(5.54%)为主,主要成分依次为植醇(62.37%)、橙花叔醇(10.98%)。

香樟树皮共分离出 25 个色谱峰,鉴定了其中 19 个,占流出峰总面积的 75.58%。以醇类(28.46%)、脂肪酸及其酯类(23.67%)和不饱和烃(11.75%)为主,主要成分依次为  $\alpha$ -松油醇

表 1 香樟不同部位脂溶性成分的 GC-MS 分析

No.	$t_R$ /min	化合物	分子式	相对百分含量/%		
				树枝	树叶	树皮
1	7.71	未鉴定	-	-	-	0.94
2	8.73	桉叶油醇 eucalyptol	$C_{10}H_{18}O$	2.50	1.06	2.08
3	10.58	芳樟醇 linalool	$C_{10}H_{18}O$	4.23	1.84	0.70
4	12.09	左旋樟脑 1-camphor	$C_{10}H_{16}O$	4.11	0.88	4.88
5	12.71	月桂烯醇 7-octen-2-ol	$C_{10}H_{18}O$	-	-	0.94
6	13.00	4-萜烯醇 terpinen-4-ol	$C_{10}H_{18}O$	-	-	2.14
7	13.41	$\alpha$ -松油醇 $\alpha$ -terpineol	$C_{10}H_{18}O$	7.86	1.46	13.45
8	18.52	丁香酚 eugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	-	-	6.82
9	20.56	$\alpha$ -檀香烯 $\alpha$ -santalene	$C_{15}H_{24}$	-	1.27	3.66
10	20.63	( <i>Z</i> )- $\beta$ -金合欢烯 ( <i>Z</i> )- $\beta$ -farnesene	$C_{15}H_{24}$	1.73	2.10	1.57
11	20.96	( <i>E</i> )- $\alpha$ -香柑油烯 ( <i>E</i> )- $\alpha$ -bergamotene	$C_{15}H_{24}$	-	1.16	1.17
12	21.69	未鉴定	-	2.34	0.53	-
13	21.74	$\beta$ -檀香烯 $\beta$ -santalene	$C_{15}H_{24}$	-	1.01	1.15
14	22.65	未鉴定	-	2.15	1.11	-
15	23.40	$\delta$ -杜松烯 $\delta$ -cadinene	$C_{15}H_{24}$	-	-	2.53
16	23.52	去氢白菖烯 calamenene	$C_{15}H_{22}$	-	-	1.67
17	23.76	未鉴定	-	-	3.64	-
18	24.47	橙花叔醇 nerolidol	$C_{15}H_{26}O$	7.50	10.98	1.05
19	25.01	未鉴定	-	1.37	1.16	-
20	25.15	环氧石竹烯 caryophyllene oxide	$C_{15}H_{24}O$	4.70	0.93	-
21	25.86	未鉴定	-	1.84	-	-
22	26.65	未鉴定	-	-	2.99	-
23	27.23	未鉴定	-	-	1.97	-
24	28.55	植醇 phytol	$C_{20}H_{40}O$	49.64	62.37	8.10
25	32.65	棕榈酸甲酯 methyl hexadecanoate	$C_{17}H_{34}O_2$	-	-	5.41
26	33.39	棕榈酸 hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	2.65	0.92	7.75
27	35.86	( <i>E,E</i> )-9,12-十八二烯酸甲酯 ( <i>E,E</i> )-9,12-octadecadienoic acid, methyl ester	$C_{19}H_{34}O_2$	-	-	4.61
28	35.98	未鉴定	-	-	-	2.01
29	36.60	未鉴定	$C_{18}H_{34}O$	3.09	-	9.51
30	36.70	( <i>Z,Z,Z</i> )-9,12,15-十八三烯酸甲酯 ( <i>Z,Z,Z</i> )-9,12,15-octadecatrienoic acid, methyl ester	$C_{19}H_{32}O_2$	4.23	1.38	5.90
31	40.19	未鉴定	-	-	-	1.44
32	41.63	未鉴定	-	-	-	1.28
33	42.32	未鉴定	-	-	-	7.69

(13.45%)、植醇(8.10%)、棕榈酸(7.75%)、丁香酚(6.82%)、(Z,Z,Z)-9,12,15-十八三烯酸甲酯(5.90%)、棕榈酸甲酯(5.41%)。

从上述脂溶性成分组成及分析中可以看出,香樟树枝和树叶主要成分相似,两者共有化合物10种,但含量有所不同,其中树枝中芳樟醇、左旋樟脑、 $\alpha$ -松油醇、环氧石竹烯、亚麻酸甲酯的含量要明显高于树叶,而树叶中植醇的含量要明显高于树枝。有3种化合物在香樟树枝中未被检出而在树叶中被检出,但含量较低(相对含量<2%)。香樟树皮主要成分和含量与前两者差别较大,其种类要多于树枝和树叶,且脂肪酸及其酯类含量偏高。

#### 4 讨论

植醇又称叶绿醇,是合成维生素 K1 和维生素 E 的中间体,其气味使人感觉清新。Lim 等<sup>[11]</sup>在研究致命细菌诱导小鼠的保护性免疫反应的疗效评估中发现,植醇做为佐剂添加到疫苗配方中,能有效唤起相应的抗体反应。植醇在香樟树叶和树枝中含量较高,树皮中也有一定含量。萜烯类及衍生物是植物中重要一类生理活性物质。在香樟树叶和树皮中主要含有分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 的萜烯类。而香樟树枝中含的环氧石竹烯,可治疗皮肤霉菌病,尤其是短期治疗甲霉菌病的新的抗真菌剂<sup>[12]</sup>,同时还具有止伤痛、消炎抗炎作用<sup>[13]</sup>。棕榈酸具有特殊香气和滋味,按我国 GB2760-89 规定,可用于配制各种食用香料,也用作消泡剂和其他食品添加剂的原料。此外,棕榈酸还具有抗肿瘤、抗衰老活性<sup>[14-15]</sup>,同时还是合成化妆品成分棕榈酸异丙酯、棕榈酸异辛酯的基本原料。香樟树皮中棕榈酸及其酯类含量较高,可以开发作为提取棕榈酸的原料。

本文对比分析了香樟不同部位的脂溶性成分,将进一步探讨香樟不同部位的药理作用提供理论依据,也为综合开发利用该植物资源提供一定的参考。

#### [参考文献]

[1] 李锡文. 中国植物志. 第31卷 [M]. 北京:科学出版社,1982:184.  
[2] 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册 [M]. 上海:上海科学技术出版社,1986:2595.

[3] 李振华,温强,戴小英,等. 樟树资源利用现状与展望 [J]. 江西林业科技,2007(6):30.  
[4] 吴学文,熊艳,游奎一. 樟树叶挥发性成分研究 [J]. 广西植物,2011,31(1):139.  
[5] Shi S J, Wu Q D, Su J Y, et al. Composition analysis of volatile oils from flowers, leaves and branches of *Cinnamomum camphora* chvar. *Borneol* in China [J]. J Essent Oil Res, 2013,25(5):395.  
[6] 王芄,张党权,章怀云,等. 樟树叶化学成分的 GC-MS 分析 [J]. 中南林业科技大学学报:自然科学版,2010,30(10):117.  
[7] 陈小兰,曾红高,谢正平,等. 龙脑樟叶部精油在不同蒸馏时段的出油率和化学成分 [J]. 江西林业科技,2011(3):1.  
[8] Chalchat J C, Valade I. Chemical composition of leaf oils of *Cinnamomum* from Madagascar; *C. zeylanicum* Blume, *C. camphora* L., *C. fragrans* Baillon and *C. angustifolium* [J]. J Essent Oil Res, 2000, 12:537.  
[9] 艾克拜尔江·阿巴斯,李冠,王强,等. 白喉乌头挥发油的 GC-MS 分析 [J]. 药物分析杂志,2010,30(9):1756.  
[10] Miyazawa M, Hashimoto Y, Taniguchi Y, et al. Headspace constituents of the tree remain of *Cinnamomum camphora* [J]. Nat Prod Lett, 2001, 15(1):63.  
[11] Lim S Y, Bauermeister A, Kjonaas R A, et al. Phytol-based novel adjuvants in vaccine formulation; 2. assessment of efficacy in the induction of protective immune responses to lethal bacterial infections in mice [J]. J Immune Based Ther Vaccines, 2006, 4(1):5.  
[12] 杨晓东,肖珊美,徐友生,等. 乌饭树叶挥发油的 GC-MS 分析 [J]. 生物质化学工程,2008,42(2):23.  
[13] Chavan M J, Wakte P S, Shinde D B. Analgesic and anti-inflammatory activity of Caryophyllene oxide from *Annona squamosa* L. bark [J]. Phytomedicine, 2010, 17:149.  
[14] 刘睿,顾谦群,崔承彬,等. 密脉鹅掌柴的化学成分及其抗肿瘤活性 [J]. 中草药,2005,36(3):328.  
[15] 徐红颖,禹晓梅,梁逸曾,等. 板蓝根挥发性成分的 GC-MS 分析 [J]. 天然产物研究与开发,2008,20(4):292.

[责任编辑 蔡仲德]