

阴香树皮挥发油成分的GC-MS分析^Δ

蒋华治^{1*}, 王海波², 刘锐锋¹, 赵伟国¹, 梁镇标¹, 徐勤^{3#}(1. 中山市人民医院药学部, 广东 中山 528403; 2. 广西壮族自治区食品药品检验所抗生素室, 南宁 530021; 3. 桂林医学院, 广西 桂林 541004)

中图分类号 R284.1; R284.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2014)23-2150-02

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2014.23.15

摘要 目的: 研究阴香树皮中的挥发油成分。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取阴香树皮中的挥发油, 用气相色谱-质谱联用技术对挥发油成分进行分析鉴定, 用归一化法计算各成分的质量分数。结果: 从阴香树皮中初步鉴定出43种成分, 占挥发油总量的99.06%。质量分数较高的有桉树醇(30.39%)、亚油酸甘油酯(12.85%)、松油醇(11.38%)、2-茨酮(10.39%)、2-十八烯酸单甘油酯(9.77%)、4-萜品醇(7.14%)等。结论: 该方法可快速、准确地鉴别阴香树皮的挥发油成分, 为阴香树皮的进一步开发利用提供科学依据。

关键词 阴香树皮; 挥发油; 气相色谱-质谱联用技术; 成分分析

Analysis of Volatile Oil from the Barks of *Cinnamomum burmannii* by GC-MS

JIANG Hua-zhi¹, WANG Hai-bo², LIU Rui-feng¹, ZHAO Wei-guo¹, LIANG Zhen-biao¹, XU Qin³(1. Dept. of Pharmacy, Zhongshan Municipal People's Hospital, Guangdong Zhongshan 528403, China; 2. Dept. of Antibiotics, Guangxi Zhuang Autonomous Region Institute for Food and Drug Control, Nanning 530021, China; 3. Guilin Medical University, Guangxi Guilin 541004, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To study chemical constituents of the volatile oil from the barks of *Cinnamomum burmannii*. METHODS: The volatile oil was extracted by steam distillation, and analyzed and identified by GC-MS. The mass fraction of each composition was calculated by normalization method. RESULTS: 43 kinds of volatile components were identified in the barks of *C. burmannii*, accounting for 99.06% of the total. The components occupied the high mass fraction, including cineole (30.39%), glyceryl linoleate (12.85%), terpineol (11.38%), 2-camphor (10.39%), 2-glyceryl monooleate (9.77%), 4-terpineol (7.14%). CONCLUSIONS: The method can identify the volatile oil from the barks of *C. burmannii*, and provide scientific evidence for further development and utilization of the barks of *C. burmannii*.

KEYWORDS Barks of *Cinnamomum burmannii*; Volatile oil; GC-MS; Component analysis

阴香树皮为樟科植物阴香 *Cinnamomum burmannii* (C.G. et Th. Nees) Bl. 的干燥树皮, 别名阴香皮、广东桂皮、小桂皮, 产于我国福建、广东、广西、云南及东南亚等地^[1-2], 具有温中止痛、祛风散寒、解毒消肿、止血的功效。阴香树皮产量可观且具有特殊的香气, 但以往仅作为中药肉桂的伪品而未被重视^[3]。近年来, 先后有学者对阴香茎、叶的挥发油进行了分析及相关药理活性的研究^[4-5], 但目前有关阴香树皮挥发油成分的研究尚未见报道。因此, 笔者尝试采用水蒸气蒸馏法提取阴香树皮挥发油, 并用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对其挥发油成分进行快速、精确的分析, 以期为该资源的进一步开发利用提供科学依据。

1 材料

1.1 仪器

6890N GC-5975 MS 型 GC-MS 联用仪(美国 Agilent 公司); LC-2010 型高效液相色谱系统(日本岛津公司)。

1.2 药材

^Δ 基金项目: 广西科技厅千亿元产业重大科技攻关工程课题(No. 桂科重 12118005-2-3); 中山市医学科研基金项目(No. 2013A020276)

* 主管药师。研究方向: 医院药学。电话: 0760-88823566-60611。E-mail: 836196319@qq.com

通信作者: 教授, 硕士研究生导师, 博士。研究方向: 肿瘤病理生理学与药理学。电话: 0773-5898939。E-mail: xqincpu@126.com

阴香树皮购自广西玉林中药材市场(产地: 广西, 批号: 110820), 经广西中医药研究院赖茂祥教授鉴定为樟科植物阴香 *C. burmannii* (C.G. et Th. Nees) Bl. 的干燥树皮。

1.3 试剂

乙醚等其他试剂均为国产分析纯, 水为重蒸馏水。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取

取阴香树皮低温烘干, 切碎后准确称取 1 000 g, 按 2010 年版《中国药典》提取植物精油的方法^[6], 加水 10 000 ml, 于挥发油提取器中提取 4 h, 分取上层精油, 合并后用无水乙醚萃取, 加无水硫酸钠脱水, 挥去乙醚, 即得。

2.2 挥发油的测定条件

2.2.1 GC 条件 色谱柱: HP-INNOWAX 毛细管柱(30 m×250 μm, 0.25 μm); 程序升温: 初始温度 50 °C, 保持 2 min, 以 10 °C/min 升至 140 °C, 保持 1 min, 再以 4 °C/min 升至 220 °C, 保持 1 min; 载气: 高纯氮气; 载气流量: 1.0 ml/min; 分流比: 20:1; 进样口温度: 280 °C; 进样量: 10 μl。

2.2.2 MS 条件 接口温度: 280 °C; 离子源: 电轰击(EI)电离源; 电离电压: 70 eV; 离子源温度: 200 °C; 四极杆温度: 150 °C; 传输线温度: 250 °C; 质量扫描范围(*m/z*): 40~350 amu; 扫描周期: 0.5 s; 溶剂延迟: 2 min。

2.3 GC-MS分析

阴香树皮挥发油为淡黄色芳香透明液体, n_D^{20} 1.560 8, d_4^{20} 0.992 2, 出油率为0.76%。取挥发油, 按“2.2”项下测定条件进行GC-MS分析, 挥发油各组分对应的MS数据分别输入NIST05版谱库进行检索, 初步鉴别出43种成分, 主要为单萜类、单萜氧化物类、倍半萜类、倍半萜氧化物类、酯类、芳烃类、醛类和醇类等8类化合物。经色谱峰面积归一化法计算各化学组分的质量分数, 可得已鉴定挥发油成分占总挥发油含量的99.06%, 各成分分离度较好。其中, 质量分数最高的是桉树醇, 占30.39%; 其次是亚油酸甘油酯, 占12.85%; 居第3位的是松油醇, 占11.38%。阴香树皮挥发油组分分析结果见表1(符合度低于80%的3种成分表中未列出)。

表1 阴香树皮挥发油组分分析结果

Tab 1 Analysis of the volatile oil from the barks of *C. burmannii*

编号	化学成分	分子式	分子质量	质量分数, %	符合度, %
1	4-羟基-4-甲基-2-戊酮 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone	C ₈ H ₁₆ O ₂	116	0.60	89.9
2	(1R)-(+)- α -蒎烯 (1R)-(+)- α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.12	94.2
3	α -蒎烯 α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	1.78	94.8
4	莰烯 Camphene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.60	93.8
5	苯甲醛 Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	106	0.12	92.5
6	罗勒烯 Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.15	86.1
7	β -蒎烯 β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.80	96.1
8	α -水芹烯 α -Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.14	92.6
9	松油烯 Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.41	93.5
10	3-异丙基甲苯 3-Isopropyltoluene	C ₁₀ H ₁₄	134	1.52	95.2
11	桉树醇 Eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	30.39	96.4
12	水杨醛 Salicylic aldehyde	C ₇ H ₆ O ₂	122	0.11	85.6
13	γ -蒎品烯 γ -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.56	94.7
14	蒎品油烯 Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.27	92.7
15	沉香油醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.10	92.3
16	小茴香醇 Fenchol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.12	91.2
17	2-环己烯醇 2-Cyclohexenol	C ₆ H ₁₀ O	98	0.25	91.1
18	2-茨酮 Alcanfor	C ₁₀ H ₁₈ O	152	10.39	97.1
19	龙脑 dl-2-Bornanol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.27	89.4
20	4-蒎烯醇 Terpinen-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	7.14	95.6
21	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇 2-(4-Methylphenyl)propan-2-ol	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.12	88.2
22	α -松油醇 α -Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	11.38	94.2
23	癸醛 Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.11	85.3
24	柠檬醛 Citral	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.23	86.7
25	香叶醇 Geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.18	90.6
26	反式肉桂醛 trans-Cinnamaldehyde	C ₉ H ₈ O	132	1.61	97.2
27	乙酸龙脑酯 l-Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	196	0.61	93.3
28	(-)-4-蒎品醇 (-)-4-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.11	86.3
29	丙酸松油酯 α -Terpinyl propionate	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	210	0.14	85.3
30	石竹烯 1-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.60	93.1
31	香豆素 Coumarin	C ₉ H ₆ O ₂	146	0.40	91.2
32	α -石竹素 α -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.17	93.1
33	1,6-二甲基-4-异丙基四氢萘 Calamenene	C ₁₅ H ₂₂	202	0.12	86.8
34	α -榄香醇 α -Elemol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.11	85.5
35	愈创醇 Guaiol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.69	91.1
36	2-萘甲醇 (2-Naphthyl)methanol	C ₁₁ H ₁₀ O	158	0.30	91.5
37	3,8-四甲基-5-奥甲醇 Bulnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.46	89.3
38	亚油酸 Linolic	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	0.93	89.1
39	α -亚油酸单甘油酯 α -Glyceril linoleate	C ₂₁ H ₃₈ O ₄	354	12.85	86.3
40	2-十八烯酸单甘油酯 2-Oleoyl glycerol ether	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	356	9.77	87.8

3 讨论

颜振光^[4]对阴香树叶中的挥发油研究发现, 其最主要的成分是 d -龙脑(21.82%)和1,8-桉叶油素(25.76%)。刘艳清等^[5]比较阴香茎与叶两个部位挥发油化学成分的异同, 发现阴香茎中质量分数最高的成分是龙脑(20.32%), 而叶中质量分数最高的成分是桉叶油素(20.71%)。以上结果显示, 阴香的茎、叶、树皮等不同部位的挥发油均主要含单萜类化合物, 但相对于上述学者的分析, 笔者还发现阴香树皮样品中桉叶油素较龙脑的质量分数要高得多。造成这种差异的原因可能是: (1) 样品采收季节不同: 不同季节挥发油的成分可有不同, 也可能是由于阴香树皮的部分挥发油成分在相应的生长时期通过一定的代谢转化途径转化为桉叶油素而造成; (2) 采收部位不同; (3) 贮藏条件不同: 高温可令部分挥发油散失; (4) 炮制: 样品为商品药材, 可能经过炮制等处理方法, 造成成分差异。

另外, 黎小伟等^[7]提出了以阴香树皮中所含的龙脑成分及其含量作为药材质量控制的标准。然而, 阴香中所含的龙脑与桉叶油素都具有重要的药用价值, 其中桉叶油素属单萜类化合物, 具有抗菌、抗炎、杀虫、镇痛、促进透皮吸收等作用^[8-10], 而龙脑有开窍醒神、清热止痛、消炎防腐之功效^[11]。因此笔者认为, 在考察阴香质量的时候应该同时考虑龙脑与桉叶油素两种成分及其含量。

参考文献

- [1] 骆炎平, 郑服丛, 谢江. 阴香叶提取物的抑菌活性初步研究[J]. 现代农药, 2005, 4(2): 31.
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 1 616.
- [3] 陈秀莲. 肉桂与其伪品阴香的鉴别[J]. 海峡药学, 2002, 14(5): 74.
- [4] 颜振光. 阴香树叶油的气相色谱分析与利用[J]. 湛江师范学院学报: 自然科学版, 1994, 10(1): 120.
- [5] 刘艳清, 汪洪武, 鲁湘鄂. 阴香茎及叶挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用分析比较[J]. 时珍国医国药, 2007, 18(10): 2 383.
- [6] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[S]. 2010年版. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 222.
- [7] 黎小伟, 蒋受军, 周天详, 等. 壮药阴香皮药材质量标准研究[J]. 中国现代应用药学, 2012, 12(10): 899.
- [8] Oyedeji AO, Ekundayo O, Olawore ON, et al. Antimicrobial activity of the essential oils of five Eucalyptus species growing in Nigeria[J]. *Fitoterapia*, 1999, 70: 526.
- [9] Santos FA, Rao VS. Antiinflammatory and antinociceptive effects of 1, 8-cineole a terpenoid oxide present in many plant essential oils[J]. *Phytother Res*, 2000, 14(4): 240.
- [10] 林三清, 许振勇, 杨红艳, 等. 复方地塞米松凝胶的制备与柠檬桉叶油对其透皮促进作用的研究[J]. 湛江师范学院学报, 2011, 32(3): 79.
- [11] 张辉, 陈文秋, 余敏灵. 毛细管气相色谱法定量分析地米尿素冰片乳膏中的龙脑和异龙脑[J]. 中国药房, 2012, 23(5): 448.

(收稿日期: 2014-02-12 修回日期: 2014-03-04)