

中药研究

龙脑樟枝叶中挥发油化学成分 GC-MS 分析

黄慧莲 林 涛 熊 梅 邵 峰 任 刚 刘丽莎 杨敏娟 刘荣华

(江西中医学院现代制剂教育部重点实验室,江西省南昌市,330004)

摘要 目的:研究龙脑樟 *Cinnamomum caraphora* (L.) Presl 枝叶中挥发油的化学成分。方法:采用水蒸气蒸馏法提取龙脑樟枝叶挥发油,用气相色谱-质谱联用技术分析提取物,利用峰面积归一化法确定挥发性组分的相对含量。结果:首次从挥发油中鉴定出了 34 个化学成分,占挥发油总量的 98.53%,其中龙脑的含量最高,达到 67.17%。结论:新鲜龙脑樟枝叶中龙脑含量很高,可以作为提取天然冰片的良好资源。

关键词 龙脑樟;挥发油;气质联用技术;龙脑

Study on the Volatile Oil of *Cinnamomum Caraphora* by GC-MS

Huang Huilian, Lin Tao, Xiong Mei, Shao Feng, Ren Gang, Liu Lisha, Yang Minjuan, Liu Ronghua

(Key Laboratory of Modern Preparation of TCM, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Ministry of Education, Nanchang, Post code:330004)

Abstract Objective: To analysis the compounds in volatile oil of *Cinnamomum caraphora*. **Methods:** The volatile oil of *Cinnamomum caraphora* were extracted by steam distillation and determined by gas chromatography with area normalization method and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Results:** Thirty four compounds were identified, accounting for 98.53 percent of the total compounds. The main constituent compound is Borneol and its relative amount is 67.17%. **Conclusion:** The Borneol content is very high in the fresh branch leaves of *Cinnamomum caraphora*. This plant is a good resource to be used to extract the natural borneol.

Key Words *Cinnamomum caraphora* (L.) Presl; Volatile oil; GC-MS; Borneol

龙脑樟 *Cinnamomum caraphora* (L.) Presl 是 20 世纪 80 年代发现的一个特有的樟树新品种。龙脑樟的枝叶可用来生产天然右旋龙脑,是目前我国最佳的天然植物来源^[1-4],并新增加到 2005 年版《中国药典》中^[5]。龙脑樟树叶中富含龙脑,其气清香、味苦、辛凉,有通诸窍、散郁火、消肿止痛、清热解毒、去翳明目、开窍醒神、化腐生肌、抗癌治癌等药用功能,是一种名贵药材和高级香料。它不含对人体有害的异龙脑,其药用效果远远优于合成冰片和天然左旋龙脑(艾片),甚至被开发为防治病虫害和抑菌的日化或农药产品,具有很好的开发潜力和应用前景^[6-9]。目前,业内对龙脑樟化学组成的研究甚少,随着国内外对天然冰片的需求量日益增大,对龙脑樟这一天然冰片的主要植物来源的基础研究显得尤为重要^[10-12]。为了探索龙脑樟中含有的主要化学成分,我们首次采用高效毛细管气相色谱-质谱联用技术(gas chromatography mass spectrometry, GC-MS)对龙脑樟枝叶中的挥发油进行了研究,从中鉴定出 34 个化合物,并按面积归一化法进行定量,获得了各化学成分的相对百分含量。

1 实验部分

1.1 材料与仪器 龙脑樟枝叶由江西普正制药有限公司采集。KDM 型控温电热套(华鲁电热仪器有限公司)。Agilent 6890N 气相色谱仪,TRACE GC-MS 联用仪(美国 Finnigan 公司)。

1.2 挥发油的提取 称取龙脑樟枝叶 400g,置于挥发油提取装置中,加水 5L,水蒸气蒸馏 3h。得到的油水混合物,用乙醚萃取,并加无水硫酸钠脱水,旋转蒸发除去乙醚,称重后储存在阴凉处备用。取挥发油 0.5g,以乙酸乙酯为溶剂,定容至 5mL,作为供试品溶液。

1.3 GC-MS 分析条件 色谱柱 DB-5MS (30m × 0.25mm × 0.25μm);气化温度 280℃;升温程序为初始温度 50℃,持续 2min,以升温速率 15℃/min 升至 100℃;再以 8℃/min 从 160℃升到 270℃,持续 15min;载气为高纯氦气,进样量 1μL。质谱条件:离子源选用 EI 源,温度为 250℃,扫描质量范围为 35 ~ 540amu。经美国 NIST 05 标准质谱库检索,分析确定各化学成分,按峰面积归一化法计算测得各成分相对质量百分含量。

2 结果

按上述的 GC-MS 条件对挥发油进行分析,得总

表1 龙脑樟枝叶挥发油的组成及相对含量/%

序号	保留时间 (min)	化合物英文名称	化合物中文名称	分子式	分子量	相对含量 (%)
1	2.64	Propanoic acid, ethyl ester	丙酸乙酯	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	0.04
2	2.82	Cyclohexane, methyl -	甲基环己烷	C ₇ H ₁₄	98	0.34
3	3.33	Toluene	甲苯	C ₇ H ₈	92	0.4
4	55.81	Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, didehydro derive	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己烷二脱氢化衍生物	C ₁₀ H ₁₆	136	0.25
5	5.96	1R- α -Pinene	1R- α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	3.98
6	6.26	Camphene	坎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	1.84
7	6.63	Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-	4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己烷	C ₁₀ H ₁₆	136	0.82
8	6.73	β -Pinene	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	1.28
9	6.87	β -Myrcene	β -月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	136	1.43
10	7.20	α -Phellandrene	α -水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.52
11	7.37	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)环己烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.08
12	7.51	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	1-甲基-2-(1-甲基乙基)苯	C ₁₀ H ₁₄	134	0.19
13	7.59	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (S)-	(S)-1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-环己烯	C ₁₀ H ₁₆	136	3.42
14	7.66	Eucalyptol	桉叶脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154	3.16
15	7.83	1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-, (E)-	(E)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.12
16	8.06	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.17
17	8.51	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)环己烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.28
18	8.74	1,6-Octadiene-3-ol, 3,7-dimethyl-	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.44
19	9.57	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,7,7-trimethyl-, (1S)-	(1S)-1,7,7-三甲基-双环[2.2.1]庚-2-酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	2.2
20	10.01	Borneol	龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154	67.17
21	10.07	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.8
22	10.29	p-menth-1-en-8-ol	α -萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.4
23	11.54	Acetic acid, 1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl ester	1,7,7-三甲基-二环[2.2.1]庚烷-2-醇乙酸酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.08
24	12.25	Cyclohexene, ethenyl-4-methyl-3-(1-methylethenyl)-1-(1-methylethyl)-, (3R-trans)-	(3R-反式)-4-乙烯基-4-甲基-3-(1-甲基乙烯基)-1-(1-甲基乙基)-环己烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.05
25	12.84	Copaene	胡椒烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.03
26	13.00	Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-	1-乙烯基-1-甲基-2,4-双(1-甲基乙烯基)-环己烷	C ₁₅ H ₂₄	204	0.5
27	13.46	Caryophyllene	石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.05
28	13.51	gamma-Elementene	γ -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.41
29	13.57	1,6-Cyclodecadiene-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-, [s-(E,E)]-	[s-(E,E)]-1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙基)-1,6-二烯环十烷	C ₁₅ H ₂₄	204	0.06
30	13.92	alpha-Caryophyllene	α -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	2.07
31	14.24	1,6-Cyclodecadiene, -methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-, s-(E,E)]-	[s-(E,E)]-1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙基)-1,6-二烯环十烷	C ₁₅ H ₂₄	204	1.07
32	14.35	Naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a-, -dimethyl-2-(1-methylethenyl)-, [2R-(2.alpha.,4a.alpha.,8a.beta.)]	4a,8-二甲基-2-(1-甲基乙烯基)-[2R-(2 α ,4 α ,8 α)]-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢萘	C ₁₅ H ₂₄	204	0.48
33	14.43	Azulene, 1,2,3,3a,4,5,6,7-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, 1R-(1.alpha.,3a.beta.,4.alpha.,7.beta.)]	1,4-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)-[1R-(1 α ,3 α ,4 α ,7 β)]-1,2,3,3a,4,5,6,7-八氢天蓝烃	C ₁₅ H ₂₄	204	0.32
34	14.65	Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-	4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8a-六氢-(1S-顺式)-萘	C ₁₅ H ₂₄	204	0.08

离子流图,图中各色谱峰经气质工作站标准图库进行检索,利用峰面积归一化法确定各组分在挥发油中的质量分数。鉴定的 34 个化合物占总成分的 98.53%,结果见表 1。

3 讨论

从本实验的结果中可以看出,应用程序升温,仅用 15min 就能分析测定出龙脑樟枝叶挥发油的化学成分。所鉴定出的 34 个化合物中以萜类及其衍生物为主,主要为单萜和倍半萜。单个化合物以龙脑的含量最高,达到 67.17%,其次,1R- α -蒎烯、(S)-1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-环己烯和桉叶脑也各自占据挥发油相对含量的 3% 以上。我们对龙脑樟枝叶挥发油进行分析鉴定,旨在更全面了解龙脑樟的化学组成,为更有效地开发和利用龙脑樟资源提供理论依据。本文分析的结论可以进一步用于测定龙脑樟中主要化学成分的含量。

参考文献

[1] 陈红梅,孙凌峰. 江西吉安龙脑樟资源开发与利用前景[J]. 林业科学,2006,42(3):94-95.

- [2] 赵守训. 冰片(龙脑) - 世界最早应用的天然有机成分药物[J]. 亚太传统医药,2006,(2):24-25.
- [3] 肖培根. 新编中药志,第三卷[M]. 北京:化学工业出版社,2002:927.
- [4] 龙光远,彭招兰,郭德选,等. 龙脑樟矮林作业技术和效益分析[J]. 林业科技开发,2000,14(6):30-31.
- [5] 中国药典. 一部[S]. 2005:40.
- [6] 胡利民,姜民,凌霜. 天然冰片与合成冰片对小鼠的一般生殖毒性[J]. 毒理学杂志,2006,20(4):275-276.
- [7] 吴茂隆,陈小兰,廖振欣,等. 龙脑樟研究利用及其发展前景[J]. 2011,(2):33-35.
- [8] 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,(03):1-2.
- [9] 祝国光. 复方丹参滴丸[M]. 北京:中国医药科技出版社,2002:16.
- [10] 陈建南,曾惠芳,李耿,等. 龙脑樟挥发油及天然冰片成分分析[J]. 中药材,2005,28(9):781-782.
- [11] 陈美兰,叶正良,欧阳少林,等. 龙脑樟愈伤组织的诱导及龙脑的产生[J]. 中国中药杂志,2010,10(5):558-560.
- [12] 王怡,高秀梅,张伯礼. 天然冰片在复方丹参滴丸中的作用及量效关系研究[J]. 中草药,2004,35(6):672-673.

(2012-05-10 收稿)

星点设计 - 效应面法优化玄参提取工艺

周洪伟¹ 郝丽静² 杨 勇³ 张 林³ 杨 桃² 周 坤² 吴晓丹³

(1 北京中医药大学中药学院,100102; 2 河北大学中医学院; 3 北京中医药大学基础医学院)

摘要 目的:优选玄参中哈巴昔和哈巴俄昔的提取工艺。方法:采用星点设计-效应面法,以哈巴昔与哈巴俄昔总提取率为指标,考察提取溶剂、液料比和提取时间对其的影响。结果:18%~32%乙醇,液料比 20:1~26:1,提取 30~48min 时玄参总提取率最高。结论:星点设计-效应面法优化了玄参中哈巴昔与哈巴俄昔的提取工艺,预测性良好且简便可行。

关键词 玄参;哈巴昔;哈巴俄昔;提取工艺;星点设计;效应面法

Optimization of Extraction Process Based on Central Composite Design and Response Surface Methodology for Radix Scrophulariae

Zhou Hongwei¹, Hao Lijing², Yang Yong³, Zhang Lin³, Yang Tao², Zhou Kun², Wu Xiaodan³

(1 School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102; 2 School of Chinese Medicine, Hebei University, Baoding 071000; 3 School of Basic Medical Sciences, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029)

Abstract Objective: To optimize the extraction process for radix scrophulariae by central composite design and response surface methodology. **Methods:** Central composite design and response surface methodology was used to optimize the extracting process. The main influential factors of extraction efficiency are ethanol concentration, solvent ratio and reflux time. The conditions of the extraction were evaluated by the total content of harpagide and harpagoside. **Results:** Analysis indicated the optimum conditions of harpagide and harpagoside are 18%~32% ethanol, 20~26 fold solvent, ultrasonic extraction 30~48 minutes. **Conclusion:** It shows that the optimum process for extracting radix scrophulariae is simple, more convenient and with higher precision.

Key Words Radix scrophulariae; Harpagide; Harpagoside; Extraction process; Central composite design; Response surface methodology

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金资助项目(编号:81001495/H2705);北京中医药大学复方中药制药研究创新团队资助项目(编号:2011-CXTD-13);保定市科技攻关资助项目(编号:08ZF088)

通讯作者:吴晓丹(1978年-),女,北京中医药大学基础医学院方药系讲师,医学博士,研究方向:方剂配伍规律及疗效客观化研究

玄参为玄参科植物玄参 *Scrophularia ningpoensis* Hemsl. 的干燥根,其味甘、苦、咸,性微寒,功效清热凉血、滋阴降火、解毒散结。现代研究表明,玄参主要含环烯醚萜类、苯丙素苷类,尚含植物甾醇、有机酸类、黄酮类、三萜皂苷、挥发油、糖类、生物碱及微量的单萜和