

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3142.2011.01.029

## 樟树叶挥发性成分研究

吴学文\*, 熊艳, 游奎一

(湘潭大学 化工学院, 湖南湘潭 411105)

**摘要:** 通过 GC/MS 方法, 对湖南樟树嫩叶、老叶以及枯叶挥发油的成分和抗氧化性能进行了研究, 分析鉴定了其中含量占 95% 以上的 31 个化合物。结果表明: 嫩叶中以 Copaene(28.55%)、石竹烯(25.81%) 和  $\alpha$ -石竹烯(12.69%) 为主要成分; 老叶挥发油以芳樟醇含量最高(78.30%); 枯叶挥发油主含石竹烯(38.64%)、芳樟醇(19.36%)、L-樟脑(18.69%) 和  $\alpha$ -石竹烯(17.66%)。三种挥发油均有抗氧化能力, 清除 ABTS 自由基能力大小依次为: 老叶 > 枯叶 > 嫩叶; 脂质体系清除能力大小依次是: 枯叶 > 老叶 > 嫩叶。

**关键词:** 香樟; 挥发油; GC/MS; 枯叶; 老叶; 嫩叶; 抗氧化

中图分类号: Q946.8 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2011)01-0139-04

## Essential oils from the leaves of *Cinnamomum camphora*

WU Xue-Wen\*, XIONG Yan, YOU Kui-Yi

(College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** In this paper, the phytochemical components of the essential oils from young leaves, older leaves and dead leaves of *Cinnamomum camphora* were examined, which resulted in the identification of 31 compounds representing 95% of the essential oils. Linalool(68.51%), the main components identified in the oil of young leaves were Copaene(28.55%), Caryophyllene(25.81%) and  $\alpha$ -Caryophyllene(12.69%); the dominant component in the essential oil of older leaves was Linalool(78.30%). Caryophyllene(38.64%), Linalool(19.36%), L-camphor(18.69%) and  $\alpha$ -Pinene(17.66%) were the major components in the essential oil of the dead flowers. The antioxidant potency of three essential oil from *C. camphora* were investigated by employing two established *in vitro* systems, such as ABTS<sup>+</sup> and Lipid Peroxides(LPO). All the three essential oils significantly showed ability of trapping free radicals, and thereby inhibition of lipid peroxidation. The orders of scavenging activity of different essential oils were, free radicals; older leaves > dead leaves > young leaves; lipid peroxidation; dead leaves > older leaves > young leaves.

**Key words:** *Cinnamomum camphora*; essential oil; GC/MS; dead leaves; older leaves; young leaves; antioxidant

樟树 (*Cinnamomum camphora*) 是我国特产的珍贵经济树种, 分布于台湾及华东南部等长江流域以南地区(中国森林编辑委员会, 2000)。传统医学认为樟木有祛风湿、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(江苏新医学院, 1986)。樟树是樟脑和樟油的来源, 具有较高的

商业价值。樟树叶挥发油中植物化学成分, 如单萜、倍半萜以及苯的衍生物是化工、制药、食品、香料和国防等工业的重要原料。吴学文等(2008)对其花、嫩叶以及根皮的挥发油化学成分以及体外抗氧化性能进行了研究, 发现樟树各部分精油均有一定的抗氧化作用。为了进一步探索樟树的经济价值, 本研

收稿日期: 2010-04-18 修回日期: 2010-12-10

基金项目: 湖南省科技厅项目(2010FJ3099); 湖南省教育厅项目(10C1287); 湘潭大学自然科学研究项目(09XZX13)[Supported by Foundation of Hunan Provincial Science & Technical Department(2010FJ3099); Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department(10C1287); Scientific Research Foundation of Xiangtan University(09XZX13)]

作者简介: 吴学文(1974-), 男, 湖南邵阳人, 在读博士, 主要从事天然产物应用研究, (E-mail) wxw@xtu.edu.cn.

\* 通讯作者(Author for correspondence)

究对樟树的嫩叶、老叶以及枯叶的挥发性成分进行了研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 植物材料的采集

樟树嫩叶、老叶以及枯叶于2007年4月初樟树开花时采于湘潭大学校园内。嫩叶为樟树枝上当年的刚长出新叶,翠绿色,老叶是樟树枝上前一年长出的树叶,墨绿色,为已经成熟的樟树叶;枯叶则是早上刚落到地上的树叶,略带红色。原植物经湘潭大学化工学院制药工程教研室鉴定为樟树(*Cinnamomum camphora*),样品保存于湘潭大学化工学院。2,2'-连氮-双(3-乙基苯并噻唑-6-磺酸)(ABTS)、维生素C、巴比妥酸等试剂均为分析纯。WFZ800-D3B紫外可见分光光度计。

### 1.2 挥发油的分离

取新采集的樟嫩叶、老叶以及枯叶各100g分别经挥发油提取器提取3h,挥发油得率分别为嫩叶1.4%(v/w)、老叶1.8%(v/w)以及枯叶1.0%(v/w)。所得的挥发油经无水硫酸钠脱水后,滤过,保存于4℃冰箱中备用。

### 1.3 GC/MS分析

挥发油由Alliance2695,ZQ2000气相色谱仪联用MS分析,FID检测器,HP-5ms毛细管柱(30m×25μm,涂膜0.25μm)分析。程序升温:柱温起始温度为80℃,保持3min,以升温速度5℃/min逐渐升温到150℃。柱压保持在0.1Mpa。载气为N<sub>2</sub>,流速为1.0mL/min,载气线速度为30cm/s。样品用甲醇稀释数倍后手动进样。GC/MS检测,接口温度和汽化室温度均为250℃,电离方式为EI,电子能量为70eV,MS质量扫描范围为50~500m/z。定量数据由FID检测的峰面积换算而来,未校正。化合物的鉴定是基于保留时间结合MS库、参考文献。

### 1.4 ABTS 自由基清除能力

测定方法参考文献(吴学文等,2008;Re等,1999;Om Prakash Tiwari等,2007)。维生素C为阳性对照模型。测定时加完试剂后震荡10s,放置6min后用蒸馏水做空白在734nm处测定其吸光度。清除率由以下公式计算得:清除率(%)=(Ac-A<sub>t</sub>)/Ac×100%(Ac为空白对照组的吸光度;A<sub>t</sub>待测样品的吸光度)。

### 1.5 脂质体系抗氧化能力

测定方法参考文献(吴学文等,2008;Ruberto等,2000)。阳性对照组为对苯醌。处理完后用蒸馏水做空白于532nm处测量其吸光度,清除率由以下公式计算得:清除率(%)=(Ac-A<sub>t</sub>)/Ac×100%(Ac为空白对照组的吸光度;A<sub>t</sub>待测样品的吸光度)。

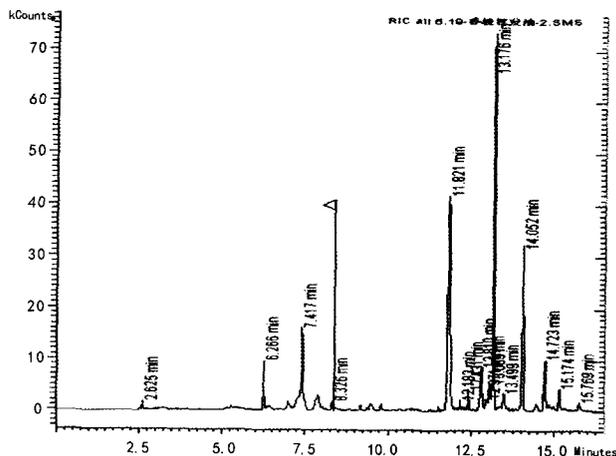


图1 嫩叶挥发油GC/MS离子色谱图  
Fig.1 GC/MS total ion chromatogram of essential oil from young leaves

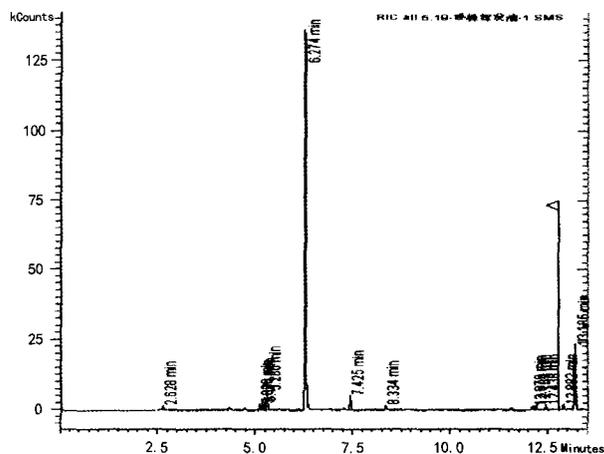


图2 老叶挥发油GC/MS离子色谱图  
Fig.2 GC/MS total ion chromatogram of essential oil from older leaves

## 2 结果与分析

### 2.1 GC/MS

通过GC/MS从三种挥发油中共鉴定了31个成分,分别占挥发油成分的95%以上(表1,图1~

3)。樟树嫩叶挥发油中鉴定了 27 个化合物,其中含量较高的有 Copaene(28.55%)、石竹烯(25.81%)、 $\alpha$ -石竹烯(12.69%)和  $\delta$ -愈创木烯(5.45%)。樟树老叶挥发油中鉴定了 28 个化合物,其中芳樟醇含量最高(78.30%),其次为香柠烯醇(2.82%)、石竹烯(2.73%)和柠檬醛(2.73%)。樟树枯叶挥发油中鉴定了 9 个化合物,主要 4 个挥发性成分含量最高,总含量占挥发油的 94.35%,它们依次为石竹烯(38.64%)、芳樟醇(19.36%)、L-樟脑(18.69%)和  $\alpha$ -石竹烯(17.66%)。

## 2.2 ABTS 自由基清除能力

ABTS 由过硫酸铵氧化作用产生 ABTS 阳离子自由基,在 734 nm 有最大吸收。加入抗氧化剂后,

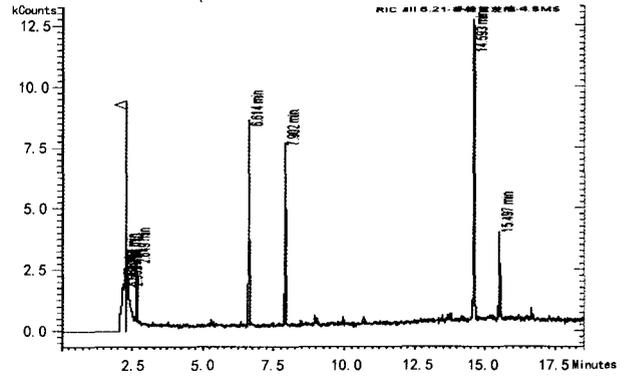


图 3 枯叶挥发油 GC/MS 离子色谱图  
Fig. 3 GC/MS total ion chromatogram of essential oil from dead leaves

表 1 樟树嫩叶、老叶以及枯叶挥发油中植物化学成分 (GC/MS 分析)

Table 1 Phytochemical components in essential oil from young leaves (I), older leaves (II) and dead leaves (III) of *Cinnamomum camphora* (GC/MS analysis)

序号 No.	tR (min)	化合物 Compound	I	II	III
1	2.628	2-methyl-2-hexanol(2-甲基-2-己醇)	0.44	0.14	3.14
2	2.298	UDa	-b	1.86	1.03
3	4.322	UD	—	0.142	0.75
4	4.710	alpha-Pinene( $\alpha$ -蒎烯)	-	0.59	—
5	5.171	alpha-phellandrene( $\alpha$ -水芹烯)	—	1.64	—
6	5.290	Limonene(柠檬烯)	—	0.13	0.24
7	5.845	gamma-terpinene( $\gamma$ -萜品烯)	—	0.35	0.10
8	6.274	linalool(芳樟醇)	2.62	78.30	19.36
9	7.425	L-camphor(L-樟脑)	0.32	0.81	18.69
10	7.417	delta-Guaiene( $\delta$ -愈创木烯)	5.45	0.21	—
11	7.907	4-Terpeneol	0.73	0.22	—
12	8.334	alpha-terpineol( $\alpha$ -松油醇)	0.40	0.16	0.35
13	9.182	Acoradiene(菖蒲二烯)	0.32	—	—
14	9.493	beta-Cadinene( $\beta$ -毕澄茄烯)	0.51	—	—
15	9.804	Citral(柠檬醛)	0.29	2.73	—
16	11.535	alpha-cubebene( $\alpha$ -毕拔烯)	0.15	0.33	—
17	11.821	Copaene	28.55	—	—
18	12.097	Isolodene(异喇叭烯)	0.14	0.89	—
19	12.183	trans-Nerolidol(反式橙花叔醇)	0.54	0.13	—
20	12.282	alpha-Selenene	0.19	0.11	—
21	12.438	beta-elemene( $\beta$ -榄香烯)	1.26	1.16	—
22	12.891	3,7-dimethyl-2,6-nonadien-1-ol	5.36	0.81	—
23	12.971	Aromadendrene(香橙烯)	1.25	0.16	—
24	13.083	1,5-dicyclopentyl-3-(2-cyclopentylethyl)-2-pentene	3.25	0.46	—
25	13.185	Caryophyllene(石竹烯)	25.81	2.73	38.64
26	13.995	Bergamotenol(香柠烯醇)	1.79	2.82	0.10
27	14.052	alpha-Caryophyllene( $\alpha$ -石竹烯)	12.69	0.96	17.66
28	14.472	gamma-selinene( $\gamma$ -芹子烯)	0.19	0.75	—
29	14.723	beta-cubebene( $\beta$ -毕拔烯)	4.42	0.32	—
30	14.857	beta-eudesmol( $\beta$ -桉叶醇)	0.30	0.26	—
31	14.985	2-methylene-5-(1-methylvinyl)-8-methyl-Bicycle[5.3.0]decane	0.17	0.35	—
32	15.174	beta-Chamigrene( $\beta$ -花柏烯)	1.89	0.37	—
33	15.769	$\delta$ -cadinene( $\delta$ -杜松烯)	0.71	0.12	—

注: a:没有鉴定; b:没有检测到或痕量(<0.1%)。

表 2 嫩叶、老叶以及枯叶挥发油清除 ABTS 自由基和脂质体系抗氧化能力  
Table 2 ABTS radical scavenging activity and lipid system antioxidant activity of the essential oils from young leaves, older leaves and dead leaves of *Cinnamomum camphora*

浓度 Concentration ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	抗氧化能力 Antioxidant activity (%)			清除能力 Scavenging activity (%)		
	嫩叶	老叶	枯叶	嫩叶	老叶	枯叶
100	41.58	46.11	44.24	39.13	41.29	43.65
200	56.3	60.13	61.04	72.63	75.27	75.62
300	79.88	81.45	80.26	81.52	83.52	84.54
400	90.12	90.09	91.13	84.85	85.78	87.61
500	94.01	94.16	93.42	87.69	89.65	91.47
EC <sub>50</sub> ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	138.1	125.3	127.9	120.4	112.4	108.4

注: 维生素 C 和对苯醌的 EC<sub>50</sub> 分别为 38.7  $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 43.9  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; n=3。

该阳离子自由基表可以变成 ABTS, 这种变化取决于抗氧化剂的氧化能力和浓度, 用褪色的程度(%)来表示抗氧化能力大小。从表 2 看出, 三种挥发油对 ABTS 自由基都有一定的清除能力, 并且 EC<sub>50</sub>: 嫩叶 > 枯叶 > 老叶。

### 2.3 脂质体系抗氧化能力

由表 2 可以看出, 三种挥发油具有一定的脂质体系抗氧化能力, 并且 EC<sub>50</sub>: 嫩叶 > 老叶 > 枯叶。脂质过氧化物是多不饱和脂肪酸经酶促反应或非酶途径生成的一类过氧化物, 与动脉粥样硬化、褐脂质形成和由乳清酸引起的肝损伤等十几种疾病的发生有关, 是衡量某些组织总抗氧化能力的重要指标。

## 3 讨论

樟树在我国南方资源丰富, 尚未得到有效的利用。近年来, 有关樟树的研究(陶光复, 2003; 陈光英等, 1999; 张国防等, 2006; 刘志秋等, 2001)已经引起一定的关注, 本研究的结果对于促进樟树资源的利用有一定的参考价值。作者在前面报道(吴学文等, 2008)的基础上进一步对樟树叶进行了研究。通过实验, 本研究发现樟树嫩叶、老叶以及枯叶挥发油对 ABTS 自由基和脂质过氧化物均有清除能力。由于落叶中提取的挥发油较少, 故没有进一步研究。提示人们可以利用开发樟树枯叶, 这既可以造福人类, 也保护了有限的植物资源。有意思的是, 我们研究发现三种挥发油主要成分不尽相同, 抗氧化性能也有差异。

### 参考文献:

- 中国森林编辑委员会. 2000. 中国森林(第 3 卷): 阔叶林[M]. 北京: 中国森林出版社: 1 599
- 江苏新医学院. 1986. 中药大辞典(下册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社: 2 595
- Wu XW(吴学文), Xiong Y(熊艳), You KY(游奎一). 2008. The essential oils of the different parts of *Cinnamomum camphora* in Hunan, China(湖南产樟树不同部位精油分析)[J]. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 6: 1 035-1 038
- Liu ZQ(刘志秋), Chen J(陈进), Xu Y(许勇). 2001. The exploitation and situation of plant resources of saffrole(黄樟素植物资源的开发利用现状及前景)[J]. *Flavour Fragrance Cosmetics*(香料香精化妆品), 4: 14-19
- Zhang GF(张国防), Chen CJ(陈存及), Zhao G(赵刚). 2006. Study on the geographic variation of leaf oil of *Cinnamomum camphora*(樟树叶油地理变异的研究)[J]. *J Plant Res Environ*(植物资源与环境学报), 15(1): 22-25
- Chen GY(陈光英), Ai KH(艾克惠), Yuan Y(袁艺). 1999. Studies on the chemical constituents of aromatic oil from *Cinnamomum camphora*(四川芳樟叶芳香油化学成分研究)[J]. *J Hainan Normal Univ; Nat Sci Edi*(海南师范学院学报·自然科学版), 12(1): 62-64
- Tao GF(陶光复). 2003. Phytochemical resource of camphor oil in Hubei, China(湖北樟油化学资源)[J]. *Res Environ Yangtze Basin*(长江流域资源与环境), 12(2): 124-129
- Om Prakash Tiwari, Yamini B. Tripathi. 2007. Antioxidant properties of different fractions of *Vitex negundo* Linn[J]. *Food Chemistry*, 100: 1 170-1 176
- Re R, Pellegrini N, Proteggente A, et al. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorizing assay [J]. *Free Radicals in Biology and Medicin*, 26: 1 231-1 237
- Ruberto G, Baratta MT, Deans SG, et al. 2000. Antioxidant and antimicrobial activity of *Foeniculum vulgare* and *Crithmum maritimum* essential oils[J]. *Planta Media*, 66: 687-693