

香樟花挥发性成分分析

郭向阳

(深圳大学化学与环境工程学院, 广东 深圳 518060)

Analysis on flower volatile components of *Cinnamomum camphora* var. *linaloolifera* GUO Xiangyang (College of Chemistry and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2020, 29(6): 69-71

Abstract: Flower volatile components of *Cinnamomum camphora* var. *linaloolifera* Fujita were extracted by using optimized headspace method and analyzed by using GC-MS technology. The results show that 124 volatile components are identified from *C. camphora* var. *linaloolifera* flower, their total relative content is 98.83%. In which, there are 69 terpenes, and their total relative content is 90.11%. Meanwhile, there are a small amount of alcohols, aldehydes, esters, ketones, acids, and aromatics, etc., indicating that terpenes are the dominant flower volatile components of *C. camphora* var. *linaloolifera*. Moreover, among terpenes, the relative contents of ocimene, α -muurolene, and caryophyllene are relatively high with values of 14.06%, 12.94%, and 6.01%, respectively, which are the top 3 flower volatile components of *C. camphora* var. *linaloolifera*. In addition, (+)- α -longipinene, caryophyllene-(I 1), syringaldehyde A, and syringaldehyde D are identified in volatile components of *C. camphora* var. *linaloolifera* for the first time.

关键词: 香樟; 花挥发性成分; 顶空法; 气相色谱-质谱联用(GC-MS)

Key words: *Cinnamomum camphora* var. *linaloolifera* Fujita; flower volatile components; headspace method; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: Q946.8; S792.23 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2020)06-0069-03

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2020.06.09

香樟(*Cinnamomum camphora* var. *linaloolifera* Fujita), 又称芳樟、油樟等, 隶属于樟科(Lauraceae)樟属(*Cinnamomum* Schaeff.), 为常绿大乔木, 树形雄伟壮观, 并具有避臭、驱虫、防止和滞留烟尘以及吸附和富集重金属的能力, 是城市绿化的常用树种^[1]。香樟的生物活性成分含量丰富, 广泛应用于食品、医药、香精香料、日化及包装等领域^[1-2]。香樟的挥发性成分组成和含量决定了精油的风味和功能^[3]。研究表明: 香樟的树干、根、枝、叶、籽和果皮中均含有丰富的挥发性成分, 且多数挥发性成分以萜烯类成分为主, 主要包括芳樟醇、樟脑、龙脑、橙花叔醇和苧烯等成分^[4-6]。然而, 关于香樟花挥发性成分的研究尚未见报道, 在一定程度上制约了香樟资源的开发和利用。

顶空(headspace)法萃取的成分能够真实地反映植物的挥发性成分组成, 该方法无溶剂干扰和热降解作用, 对中、低沸点挥发性成分的萃取效果较好, 被广泛用于茶叶及芳香植物的挥发性成分研究^[7-10]。鉴于此, 作者采用顶空法萃取香樟花挥发性成分, 并采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术对其挥发性成分进行分析, 以期丰富和完善香樟全株各部位

挥发性成分数据, 为香樟花资源开发提供基础数据, 并为有效提高香樟的综合经济效益提供参考。

1 材料和方法

1.1 材料

供试的香樟花采自安徽省合肥市琥珀公园。于2019年4月15日至17日的15:00至17:00, 采用等距取样法采集树龄在10 a以上且无病虫害的香樟树冠边缘颜色鲜亮的未开放的花蕾。每次采集5株香樟的花蕾并混匀, 每株约400 g, 总质量约2 kg。采集的香樟花经韩山师范学院食品工程与生物技术学院朱慧教授鉴定。将采集的香樟花进行冷冻干燥, 粉碎后过60目筛, 备用。

所有挥发性成分标准品纯度均在98%以上, 且均购自美国Sigma公司。

1.2 方法

准确称取香樟花干样粉末3.0 g, 采用优化的顶空法^[8]萃取挥发性成分, 用7890A-5975C气相色谱-质谱联用仪(配备

收稿日期: 2020-02-02

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(2017A030313046); 深圳市基础研究项目(JCYJ20170818093429961)

作者简介: 郭向阳(1987—), 男, 河南信阳人, 博士, 工程师, 主要从事风味化学、分子感官科学以及天然植物资源利用和活性研究。

7697A 顶空进样器, DB-5 MS 毛细管色谱柱 (30 m×250 μm×0.25 μm), 美国 Agilent 公司] 进行分析^[7]。升温程序: 起始温度 40 ℃, 保持 2 min; 以 3 ℃·min⁻¹ 速率升温至 190 ℃, 保持 2 min; 以 10 ℃·min⁻¹ 速率升温至 230 ℃, 保持 2 min。进样口温度 230 ℃, 不分流顶空进样, 进样量 1 mL。

1.3 数据分析

依据文献^[7]的方法解析挥发性成分, 采用 NIST 2017 数据库进行检索, 采用保留指数进行定性分析, 并采用峰面积归一化法计算各挥发性成分的相对含量。

2 结果和分析

统计结果表明: 从香樟花中共检出 134 个挥发性成分, 并鉴定出 124 个成分, 总相对含量为 98.83%。其中, 萜烯类成分有 69 个, 总相对含量为 90.11%; 醇类成分有 14 个, 总相对含量为 6.77%; 芳香族类成分有 6 个, 总相对含量为 1.21%; 醛类、酯类、酮类和酸类成分分别有 13、8、6 和 1 个, 总相对含量分别为 0.44%、0.12%、0.12% 和 0.02%; 其他成分有 7 个, 总相对含量为 0.04%。相对含量在 0.05% 及以上的香樟花挥发性成分见表 1。

由表 1 可见: 萜烯类成分中, 罗勒烯 (ocimene) 的相对含量最高 (14.06%), α-依兰油烯 (α-murolene) 的相对含量 (12.94%) 次之, 石竹烯 (caryophyllene) (6.01%)、香橙烯 (aromandendrene) (5.57%)、α-水芹烯 (α-phellandrene) (5.05%)、反式-β-罗勒烯 (*trans*-β-ocimene) (4.61%)、α-古芸烯 (α-gurjunene) (4.47%)、喇叭烯 (ledene) (3.51%)、异喇叭烯 (isolekene) (3.18%)、α-蛇床烯 (α-selinene) (2.62%)、(+)-δ-杜松烯 [(+)-δ-cadinene] (2.56%)、(+)-α-长叶蒎烯

表 1 相对含量在 0.05% 及以上的香樟花挥发性成分
Table 1 Flower volatile components with relative content of 0.05% and above of *Cinnamomum camphora* var. *linaloolifera* Fujita

成分 ¹⁾ Component ¹⁾	保留时间/min Retention time	保留指数 Retention index	相对含量/% Relative content
2-methylpropanal	2.00	585	0.08
(<i>E</i>)-2-methyl-1,3-pentadiene	2.51	634	0.11
4-methyl-1,3-pentadiene	2.58	640	0.07
hexanal*	5.55	802	0.07
heptanal*	9.22	903	0.15
α-thujene	10.18	924	0.16
α-pinene*	10.48	930	1.01
camphene*	11.19	946	0.32
β-pinene*	12.47	974	0.44
β-myrcene*	13.15	989	0.63
α-phellandrene*	13.88	1 004	5.05
3-carene*	14.02	1 007	0.06
α-terpinene*	14.39	1 015	0.19
<i>o</i> -cymene*	14.77	1 023	0.20
β-phellandrene*	15.01	1 028	0.28
limonene*	15.02	1 028	0.48

续表 1 Table 1 (Continued)

成分 ¹⁾ Component ¹⁾	保留时间/min Retention time	保留指数 Retention index	相对含量/% Relative content
eucalyptol	15.15	1 030	0.18
<i>trans</i> -β-ocimene*	15.51	1 038	4.61
ocimene*	15.94	1 047	14.06
γ-terpinene*	16.42	1 057	0.12
terpinolene*	17.72	1 083	0.18
linalool*	18.57	1 100	0.42
hotrienol*	18.78	1 105	0.17
(<i>E</i>)-3-hexenyl butanoate	22.95	1 191	0.06
α-terpineol*	23.09	1 194	0.09
4-(2-propenyl)phenol	25.84	1 253	0.05
α-cubebene	29.94	1 344	0.20
isolekene	30.96	1 367	3.18
copaene*	31.18	1 372	1.15
(+)-α-longipinene	31.25	1 374	2.31
10 <i>S</i> , 11 <i>S</i> -himachala-3(12), 4-diene	31.85	1 387	0.16
longifolene	31.95	1 390	0.31
α-gurjunene	32.51	1 403	4.47
[1 <i>AR</i> -(1 <i>α</i> , 3 <i>Aα</i> , 7 <i>Bα</i>)]-1 <i>a</i> , 2, 3, 3 <i>A</i> , 4, 5, 6, 7 <i>B</i> -octahydro-1, 1, 3 <i>A</i> , 7-tetramethyl-1 <i>H</i> -cyclopropa[<i>a</i>]naphthalene	32.67	1 406	0.68
β-panasinsene	32.77	1 409	0.17
caryophyllene*	33.08	1 416	6.01
γ-maaliene	33.35	1 423	0.43
calarene	33.47	1 426	0.48
aromandendrene	33.81	1 434	5.57
[1 <i>S</i> -(1 <i>α</i> , 3 <i>Aβ</i> , 4 <i>α</i> , 7 <i>α</i> , 7 <i>Aβ</i>)]-octahydro-4-methyl-8-methylene-7-(1-methylethyl)-1, 4-methano-1 <i>H</i> -indene	34.20	1 443	0.81
(-)-4, 9-muroladiene	34.23	1 444	1.32
humulene	34.54	1 452	2.12
alloaromandendrene	34.70	1 455	1.41
4, 5-diepiaristolochene	35.17	1 466	0.06
4, 11-selinadiene	35.25	1 469	1.70
γ-murolene	35.37	1 471	0.50
germacrene	35.61	1 477	1.07
ledene	36.02	1 487	3.51
caryophyllene-(<i>I</i> 1)	36.13	1 490	2.15
α-murolene	36.23	1 492	12.94
β-guaiene*	36.35	1 495	0.45
α-selinene	36.36	1 495	2.62
β-cadinene	36.51	1 499	0.46
patchoulene	36.62	1 502	0.41
α-farnesene*	36.73	1 504	0.15
β-bisabolene	36.77	1 505	0.09
(+)-γ-cadinene	36.91	1 509	0.78
(+)-δ-cadinene	37.13	1 514	2.56
epizonarene	37.30	1 519	0.19
valencene*	37.51	1 524	0.32
1, 2, 3, 4, 4 <i>A</i> , 7-hexahydro-1, 6-dimethyl-4-(1-methylethyl)naphthalene	37.69	1 529	0.47
γ-selinene	37.90	1 534	0.59
selina-3, 7(11)-diene	38.01	1 537	0.47
germacrene B	38.69	1 554	0.26
α-guaiene*	38.86	1 558	0.23
<i>trans</i> -nerolidol	39.02	1 562	5.74
(+)-8(15)-cedren-9-ol	39.45	1 573	0.06
(+)-β-selinene	40.12	1 590	0.07
neoisolongifolene	41.25	1 620	0.19

¹⁾ *: 标准品鉴定 Identified by standard.

[(+)- α -longipinene](2.31%)、石竹烯-(I1)(caryophyllene-(I1))(2.15%)、葎草烯(humulene)(2.12%)、4,11-蛇床二烯(4,11-selinadiene)(1.70%)、香树烯(alloaromadendrene)(1.41%)、(-)-4,9-依兰油二烯[(-)-4,9-muroladiene](1.32%)、古巴烯(copaene)(1.15%)、大根香叶烯(germacrene)(1.07%)和 α -蒎烯(α -pinene)(1.01%)的相对含量也较高。醇类成分中,反式-橙花叔醇(*trans*-nerolidol)的相对含量最高(5.74%)。

3 讨论和结论

挥发性成分是香樟呈现重要生理功能及药理学活性的物质基础,在适当条件下,以一定组成和比例被激发和释放^[3]。本研究采用优化的顶空法对香樟花挥发性成分进行了萃取,并采用GC-MS技术鉴定出124个挥发性成分,鉴定出的挥发性成分数量远多于其他方法^[11]。研究表明:香樟花挥发性成分以具有花香、辛香、木香或松香的萜烯类成分为主;醇类和醛类成分数量均在10个以上,但总相对含量均较低。香樟花挥发性成分中罗勒烯、 α -依兰油烯、石竹烯、香橙烯和 α -水芹烯的相对含量均在5%以上,并含有茨烯(camphene)等香樟关键香气成分,但其相对含量与香樟果挥发性成分的研究结果差异较大^[11],而在广东梅州香樟叶挥发性成分中,右旋龙脑(*D*-borneol)含量最高、樟脑油(camphor oil)含量次之^[12]。芳樟醇在香樟花挥发性成分中的相对含量与其在芳樟型香樟叶精油中的相对含量也差异显著^[13]。上述结果表明香樟挥发性成分的组成和含量可能与其产地、化学型、部位和萃取方法有关。

鉴于香樟花挥发性成分中 α -依兰油烯、罗勒烯及反式- β -罗勒烯的相对含量较高,作者认为可将香樟花作为天然植物源罗勒烯和 α -依兰油烯的提取材料。另外,还首次在香樟挥发性成分中鉴定出(+)- α -长叶蒎烯和石竹烯-(I1)及丁香醛的2个同分异构体,即丁香醛A(syringaldehyde A)和丁香醛D(syringaldehyde D)。

参考文献:

- [1] 张箬晦,童永清,钱信怡,等. 香樟化学成分及药理作用研究进展[J]. 食品工业科技, 2019, 40(10): 320-333.
- [2] 杨福馨,魏丽娟,余蕾希,等. 香樟果抗菌包装材料的开发与性能研究[J]. 包装学报, 2015, 7(2): 5-10.
- [3] PRAGADHEESH V S, SAROJ A, YADAV A, et al. Chemical characterization and antifungal activity of *Cinnamomum camphora* essential oil [J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 49: 628-633.
- [4] 李 权,王晓娟,林金国,等. 香樟木质部挥发性成分的SPME-GC/MS分析[J]. 质谱学报, 2014, 35(6): 555-562.
- [5] JIANG H, WANG J, SONG L, et al. GC \times GC-TOFMS analysis of essential oils composition from leaves, twigs and seeds of *Cinnamomum camphora* L. Presl and their insecticidal and repellent activities[J]. *Molecules*, 2016, 21: 423.
- [6] 张国防,于静波,冯 娟. 芳樟无性系叶精油及芳樟醇含量变异分析[J]. 植物资源与环境学报, 2012, 21(2): 117-118.
- [7] GUO X, HO C T, SCHWAB W, et al. Aroma compositions of large-leaf yellow tea and potential effect of theanine on volatile formation in tea[J]. *Food Chemistry*, 2019, 280: 73-82.
- [8] 郭向阳. 6种食用芳香植物挥发性成分的GC-MS/GC-O分析[J]. 农业工程学报, 2019, 35(18): 299-307.
- [9] 程满环,翟大才,毕淑峰. 黄山松与马尾松松针挥发性成分对比分析[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2018, 42(3): 93-98.
- [10] 施婷婷,杨秀莲,王良桂. ‘波叶金桂’花香成分的释放规律[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2018, 42(2): 97-104.
- [11] 杨锦强,杨念云,于 生,等. 香樟果挥发性成分不同提取方法的气相色谱-质谱联用分析及其对神经细胞活性的影响[J]. 中国药业, 2017, 26(12): 23-26.
- [12] 叶小玲,赵 莹,张声源,等. 梅州香樟挥发油成分及其脂质体凝胶的制备[J]. 山东化工, 2018, 47(8): 128-129.
- [13] 张国防,冯 娟,于静波,等. 不同化学型芳樟叶精油及主成分含量的时间变化规律[J]. 植物资源与环境学报, 2012, 21(4): 82-86.

(责任编辑:佟金凤)