

云南省不同产地、不同部位的中国肉桂 精油成分分析

喻学俭 丁靖凯 程必强 孙汉董

(中国科学院昆明植物研究所)

摘 要

应用GC/MS及GC技术,分析了云南河口、富宁及西双版纳栽培的中国肉桂不同植株的皮油、枝油及叶油化学成分。桂皮油中鉴定出32个化合物,反式-肉桂醛含量为80~92%,精油质量达甲级。桂枝油中鉴定出21个化合物,反式-肉桂醛含量达81~92%。桂叶油中鉴定出29个化合物,反式-肉桂醛含量为63~75%。

Abstract

The essential oil of Cinnamon bark, branch and leaf from Hekou, [Funing and Xishuangbanna Menglun in Yunnan province was analysed by means of GC/MS/DS.

As the result, 32 compounds were identified in the bark oil, the major component is trans-cinnamic aldehyde (80-92%). 21 Compounds were identified in the branch oil, trans-cinnamic aldehyde: 81-92%, 29 Compounds were identified in leaf oil, trans-cinnamic aldehyde: 63-75%.

肉桂(*Cinnamomum cassia* Presl)系樟科樟属常绿乔木。树皮、枝和叶都有特殊香气。桂皮在商品上因产地不同而各得其名,产自中国的称广西肉桂,亦称中国肉桂;产自越南的称消化桂或西贡肉桂。它们均为同一栽培种。

肉桂原产我国广西、广东、福建、台湾、云南等省湿热地区,尤以广西为多。越南、老挝、印度及印尼等东南亚国家也产肉桂,目前大多是人工栽培。

桂皮、桂枝、桂子均为中国传统中药,桂皮有补肾助阳、通血脉、散寒止痛功效;桂枝利肺气、调合气血、温中发汗;桂子温中治痛^[1]。日本学者研究指出,肉桂有抑制中枢神经的作用,表现为镇静、镇痛和解

热,其中有效成分证明为桂醛^[2]。

桂皮、桂枝为我国重要特产,广西、云南等省已有一定规模的产量,在国际市场上久负盛誉。肉桂精油化学成分,国内外均有许多报导,因产地不同,成分及含量均有一定差异。本文就云南河口、富宁和西双版纳不同植株不同部位的精油化学成分进行分析并与越南消化桂皮油进行比较。

材料及试验方法

桂皮、桂枝、桂叶的精油均用采自云南河口、富宁、西双版纳勐仑的不同年生植株的桂皮、桂枝、桂叶经阴干后水蒸汽蒸馏而得。十二个样品的产地、株龄、含油量见表1。用做对照分析的越南号为华侨带回的

表 1 桂皮、桂枝、桂叶油含量

| 桂皮油含量 (干样%) | | | | | | 枝桂油含量(干样%) | | | 桂叶油含量(干样%) | | |
|-------------|------|------|------|------|------|------------|---------|------|------------|------|------|
| 河口1号 | 河口2号 | 富宁1号 | 富宁2号 | 富宁3号 | 勐仑1号 | 河口80-39 | 河口79-37 | 勐仑2号 | 河口80-40 | 河口3号 | 勐仑3号 |
| 7年生 | 7年生 | 15年生 | 15年生 | 15年生 | 14年生 | 8-9年生 | 8-9年生 | 14年生 | 8-9年生 | 7年生 | 14年生 |
| 0.80 | 1.10 | 1.05 | 1.68 | 0.67 | 0.83 | 0.71 | 0.34 | 0.40 | 0.14 | 0.16 | 0.47 |

越南清化桂皮油。

分析方法：油样不经任何处理直接进行气相色谱分析，并选皮油、枝油、叶油各一种做GC/MS/DS分析。

GC条件：仪器为日本岛津GC-9A气相色谱仪，FID检测，SE-54石英毛细管色谱柱，0.25mm×30M，柱温80-260℃，3℃/分程序升温。载气N₂，柱前压2kg/cm²，进样口温度230℃，分流比30:1，C-R3A微机定量。

GC\MS/DS条件：仪器为Finnigan-Mat4510色谱/质谱/计算机联用仪。气相色谱条件相同，载气氮，柱前压6磅/吋²，分流比20:1。质谱条件：EI，离子源温度170℃，电子能量70ev，发射电流0.25mA，倍增器电信1100v，扫描周期1秒。数据处理用INCOS系统。

各分离组分首先通过NIH/EPA/MSDC计算机谱库(美国国家标准局NBS谱库)进行检索，并与本实验室用标准已知化合物进行GC/MS/DS分析后制作的标准谱库及保留时间相核对，个别化合物还参考文献^[9,41]及对质谱加以解析，最近一一加以鉴定。

结果与讨论

1. 十三个桂油样品化学成分及含量分析结果见表2。每个油样均鉴定了20-30个化合物，共出现化合物43个。皮油、枝油及叶油都主含反式-肉桂醛，见图1, 2, 3。

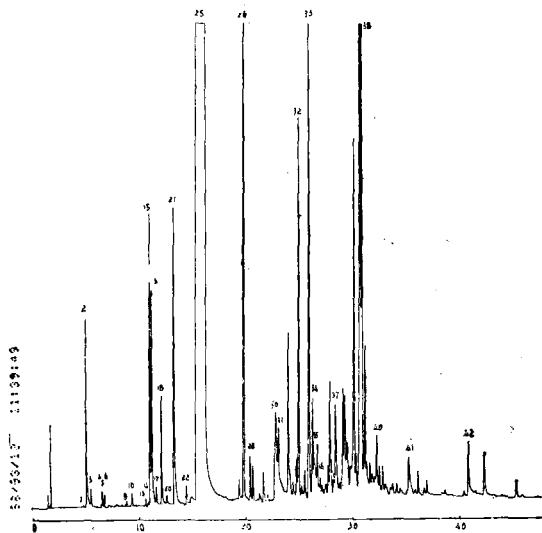


图 1 肉桂皮油(富宁3号)气相色谱图

图 1 肉桂皮油(富宁3号)气相色谱图

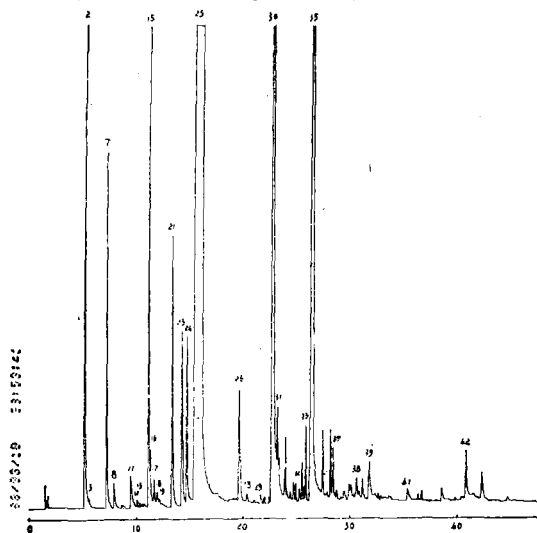


图 2 肉桂叶油(河口80-39)气相色谱图

图 2 肉桂叶油(河口80-39)气相色谱图

表 2 不同地区栽培的内桂皮油、枝油、叶油的化学成分

| 峰号 | 化 合 物 | 内 桂 皮 油 中 化 合 物 % | | | | | | 肉 桂 枝 油 中 化 合 物 % | | | 肉 桂 叶 油 中 化 合 物 % | | | |
|----|---------------|-------------------|------|------|------|------|------|-------------------|-----------|-----------|-------------------|-----------|------|------|
| | | 河口1号 | 河口2号 | 富宁1号 | 富宁2号 | 富宁3号 | 勐仑1号 | 越南1号 | 河口(80-89) | 河口(79-87) | 勐仑2号 | 河口(80-40) | 河口3号 | 勐仑3号 |
| 1 | α-蒎烯 | 0.27 | 0.31 | 0.37 | 0.40 | 微量 | 0.02 | 0.02 | 1.33 | 1.22 | 0.01 | 3.20 | 1.70 | 2.37 |
| 2 | α-蒎烯 | | | | 0.02 | 0.32 | 0.53 | 0.01 | 0.01 | 0.91 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |
| 3 | 6-甲基-5-己烯-2-酮 | | | | | 0.03 | 0.01 | 0.01 | | 0.03 | | | | |
| 4 | 对-聚伞花素 | | | | | 0.03 | 0.01 | 0.01 | | | | | | |
| 5 | 柠檬烯 | | | | | 0.01 | 0.01 | | | | | | | |
| 6 | 1,8-桉叶素 | | | | | 0.02 | | | | | | | | |
| 7 | 水杨醛 | | 0.01 | | 0.01 | | 0.05 | 0.07 | 0.05 | 0.10 | 0.80 | 0.27 | 0.91 | |
| 8 | 芳樟醇 | | | | 0.01 | | 0.01 | 0.07 | 0.03 | 0.09 | 0.08 | 0.05 | 0.03 | |
| 9 | 壬醛 | | | | | 0.01 | | | | | | 0.03 | 0.02 | |
| 10 | 小茴香醇 | | | | | 0.03 | | | | | | | 0.02 | |
| 11 | β-萹乙醇 | | 0.01 | | | | | 0.02 | 0.01 | | 0.15 | 0.10 | 0.04 | |
| 12 | 反-松香芹醇 | | | | | | | | | | 0.01 | 0.03 | 0.15 | |
| 13 | 萹烯水合物 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | | 0.02 | | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.07 | |
| 14 | 异龙脑 | | | | | 0.01 | | | | | | | 0.52 | |
| 15 | 苯丙醛 | 0.74 | 0.72 | 1.04 | 0.68 | 0.61 | 0.62 | 1.38 | 0.41 | 0.69 | 1.24 | 1.18 | 0.88 | |
| 16 | 龙脑 | 0.16 | 0.21 | 0.39 | 0.20 | 0.51 | | 0.17 | 0.12 | 0.39 | 0.22 | 0.35 | | |
| 17 | 松油烯-4-醇 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.01 | | 0.05 | 0.11 | 0.03 | 0.02 | |
| 18 | α-松油醇 | 0.04 | 0.05 | 0.09 | 0.06 | 0.22 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 0.07 | 0.04 | | |
| 19 | 桃金娘醛 | | | | | | | | | | 0.01 | 0.01 | | |
| 20 | 乙酸香松醇酯 | | | | | 0.01 | 0.04 | | | | | | | |
| 21 | 顺-桂醛 | 1.33 | 1.27 | 0.89 | 0.98 | 0.84 | 0.68 | 0.89 | 0.91 | 0.93 | 0.88 | 1.26 | 0.63 | |
| 22 | 萹萜艾菊醇 | | | | | 0.05 | | | | | | | | |

续表

| 峰号 | 化合物 | 肉桂皮油中化合物% | | | | | | 肉桂枝油中化合物% | | | | 肉桂叶油中化合物% | | |
|----|---------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-----------|-----------|-------|-----------|-------|-------|
| | | 河口1号 | 河口2号 | 富宁1号 | 富宁2号 | 富宁3号 | 勐仑1号 | 越南1号 | 河口(80-89) | 河口(79-87) | 勐仑2号 | 河口(80-40) | 河口3号 | 勐仑3号 |
| 23 | 大茴香醛 | 0.01 | 0.01 | | 0.20 | | | 0.04 | 0.08 | 0.15 | 0.11 | 0.75 | 0.70 | 1.02 |
| 24 | 乙酸苯乙酯 | | | | 0.10 | | 88.06 | 0.02 | | 0.02 | 0.21 | 0.52 | 0.07 | |
| 25 | 反-肉桂醛 | 89.01 | 87.12 | 89.69 | 91.96 | 80.82 | 0.53 | 86.78 | 92.26 | 91.26 | 81.84 | 72.73 | 75.20 | 62.72 |
| 26 | α -橙烯烯 | 0.60 | 1.55 | 1.28 | 0.71 | 1.94 | | 0.39 | 0.06 | 0.07 | 0.02 | 0.54 | 0.43 | 0.54 |
| 27 | α -蒎烯烯 | | | | | | 0.02 | | | | 0.01 | | 0.27 | 0.04 |
| 28 | β -榄香烯 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.10 | 0.03 | 0.01 | | | | 0.04 | 0.02 | |
| 29 | β -丁香烯 | 0.02 | 0.04 | 0.06 | 0.02 | 0.09 | 7.58 | 0.05 | | | 0.02 | 0.04 | 0.06 | 0.12 |
| 30 | 乙酸桂酯 | 4.65 | 4.91 | 0.16 | 0.75 | 0.49 | 0.04 | 6.20 | 0.52 | 0.60 | 10.02 | 8.36 | 1.04 | 12.59 |
| 31 | γ -木罗烯 | 0.07 | 0.04 | 0.09 | 0.23 | 0.41 | 0.06 | 0.98 | 1.12 | 0.43 | 0.18 | 0.16 | 0.42 | 0.36 |
| 32 | α -木罗烯 | 0.21 | 0.26 | 0.63 | 0.17 | 0.85 | 0.24 | 0.11 | 0.04 | 0.01 | 0.11 | 0.05 | 0.10 | |
| 33 | γ -杜松烯 | 0.35 | 0.54 | 0.99 | 0.36 | 1.52 | 0.05 | 0.22 | 0.04 | 0.01 | 0.06 | 0.21 | 0.26 | 0.17 |
| 34 | 4,10-二甲基-7-异丙基二环-(4,4.0)1,4-癸二烯 | 0.12 | 0.11 | 0.20 | 0.73 | 0.53 | 0.40 | 0.55 | | | | | | |
| 35 | 甲基基肉桂醛 | 0.05 | 0.18 | 0.14 | 0.09 | 0.18 | | 0.03 | 1.32 | 3.65 | 1.40 | 7.84 | 10.67 | 10.79 |
| 36 | C- β -金合欢烯 | | 0.04 | | | 0.05 | 0.07 | | | | 0.21 | | | |
| 37 | β -没药醇 | 0.11 | 0.09 | 0.14 | 0.08 | 0.38 | 0.24 | 0.06 | 0.05 | 0.08 | 0.11 | 0.19 | 0.50 | 0.23 |
| 38 | δ -杜松醇 | 0.68 | 0.43 | 1.18 | 0.59 | 2.89 | | 0.05 | 0.07 | 0.03 | | 0.12 | 0.09 | 0.08 |
| 39 | 十七碳烷 | | | | | | | | 0.02 | 0.04 | | 0.19 | 0.09 | 0.43 |
| 40 | 橙花叔醇 | | 0.35 | | 0.04 | 0.22 | | | | | | | 0.08 | 0.11 |
| 41 | 十八烷 | 0.06 | 0.04 | 0.08 | 0.05 | 0.17 | | | 0.02 | 0.02 | | 0.22 | 0.24 | 0.05 |
| 42 | 十九烷 | | | | | 0.20 | | | | 0.25 | | 0.23 | 0.19 | |
| 43 | 廿烷 | 98.53 | 98.34 | 97.51 | 98.50 | 93.10 | 98.96 | 96.51 | 99.55 | 99.40 | 98.06 | 98.76 | 95.58 | 95.52 |
| | 已鉴定化合物总量 | | | | | | | | | | | | | |

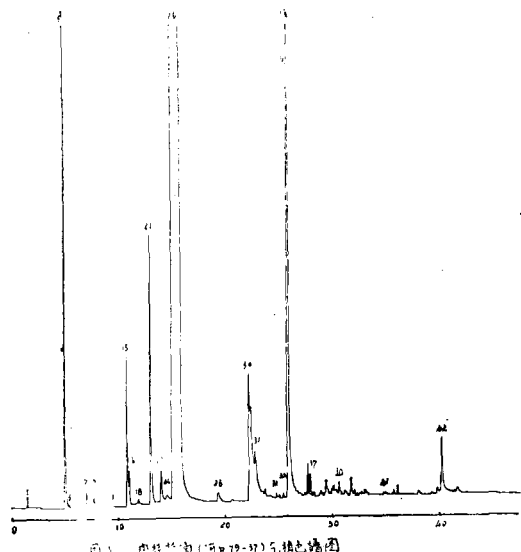


图3 肉桂枝油(河口79-37)气相色谱图

2. 桂皮油中反式-肉桂醛的含量在80-92%之间,除富宁3号稍低(80.32%)外,其他都高于越南清化桂(86.8%)。可以说明,中国肉桂油的质量并不低于清化桂。

3. 桂枝油化学成分比较简单,但肉桂醛含量都高,甚至超过皮油。桂枝油含醛量也达到甲级肉桂油质量标准。

4. 桂叶油除主含肉桂醛外,甲氧基肉桂醛及乙酸肉桂酯也高是其特点。所以桂皮香味仍然很浓,我们认为采收桂皮后用其枝叶蒸油,完全可以代替肉桂油使用。

参考文献

- [1] 江苏新医学院编, 中药大辞典, 下册, 人民卫生出版社, 1977: 890-894.
- [2] 原用正敏等, 药学杂志(日), 92, 135, 1972.
- [3] Stenhagen, E., S. Abrahamsson and F.W. McIafferty, 1974: Registry of Mass Spectral Data, Wiley Interscience Publication, 1-2
- [4] Walter Jennings et al., Quantitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography Academic Press Inc. (1980)

上接68页

- New York: Robert E. Krieger(1977)p. 119
- 8. E. Dickson and G. Steinsby. Colloids in Food, London: Applied Science(1982)P.44
- 9. T.M. Riddick, Control of Colloid Stability Through Zeta Potential, Zeta-Meter, Inc. New York(1968)
- 10. S.C. Charma, Gums and hydrocolloids in oil-in-water emulsions, Food Tech, 35(1)59 (1981)
- 11. B. Warburton, The rheology and physical chemistry of some acacia systems, Soc. of Chem. Ind. Monograph No. 24, 118(1966)
- 12. M.J. Groves, Particle size characterization in dispersions, J. Disp. Sci. Tech, 1(1)97 (1980)
- 13. J. D. S. Goulden, Light transmission by dilute emulsions, Transactions of the Faraday Society, 54: 941(1958)
- 14. P. Walstra, Estimating globule size distribution of oil-in-water emulsion by spectrophotometry, J. Coll. Interf. Sci, 27: 493(1968)
- 15. P. Walstra, Light scattering by milk fat globules, Neth. Milk and Dairy J. 19: 93 (1965)
- 16. V. R. Kauffman and N. Garti, Spectral absorption measurements for determination of ease of formation and stability of oil-in-Water emulsion, J. Dis. Sci. & Tech .2(4) 475(1981)
- 17. K. Horie, S. Tanaka and T. Akabori, Determination of emulsion stability by spectral absorption 1: relationship between surfactant type, concentration, and stability index, Cosmet Toilet, 93(53) 53(May 1978)
- 18. E. Shotton and S.S. Davis, The use of the Coulter Counter for particle Size analysis of some emulsion systems, J. Pharm. Pharmac, 20: 430(1968)
- 19. J. K. Johnson, Dropsizes analysis of soft drink emulsions by Coulter Counter, Proceedings of 29th Annual Meeting of the Society of Soft Drink Technologists, (1982)P.121