

湖北川桂叶精油的化学成分*

陶光复¹ 孙汉董² 丁靖坤²

(1. 中国科学院武汉植物研究所, 武汉 430074; 2. 中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

关键词: 川桂; 精油; 桂皮醛; 新资源

中图分类号: Q946.85

文献标识码: A

文章编号: 1000-470X(2002)02-0162-03

The Chemical Constituents of the Essential Oil from Leaves of *Cinnamomum wilsonii* in Hubei, China

TAO Guang-Fu¹, SUN Han-Dong², DING Jing-Kai²

(1. Wuhan Institute of Botany, The Chinese Academia of Sciences, Wuhan 430074, China;

2. Kunming Institute of Botany, The Chinese Academia of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract: *Cinnamomum wilsonii* Gamble is endemic to China, and very rich in Hubei Province. The plant materials were collected from west Hubei. The essential oil were extracted from fresh leaves by steam distillation. The chemical structures of 47 constituents in the essential oil have been identified by means of GC-MS technique, among which the major components are cinnamic aldehyde (16.46%) and cinnamyl acetate (21.14%). The result indicates that it is new important resource plant for cinnamic aldehyde.

Key words: *Cinnamomum wilsonii*; Essential oil; Cinnamic aldehyde; New resource

川桂(*Cinnamomum wilsonii* Gamble)是中国特有植物,主产湖北、四川和湖南,在广西、广东、江西和陕西等省区也有分布,资源贮量相当丰富。由于其各部位器官均含有挥发油,具有比较浓烈的药香气味,我国民间历来习惯于利用川桂作为辛辣类佐料,烹调制作食品,或当作桂皮类中药材用以治疗疾病。因此,关于川桂挥发油(精油)的化学组成颇为引人关注。我们曾经研究报道过,湖北长阳和咸丰两县产川桂叶精油的主成分均为柠檬醛,其含量分别高达77.99%和86.47%^[1]。另据报道,四川产川桂叶精油的主要成分为芳樟醇(24.14%)和1,8-桉叶油素(18.21%)^[2]。2000年,王发松等又报道了采自湖北巴东县的川桂叶精油的化学成分,其中主含柠檬醛(41.19%)和芳樟醇(38.71%)^[3]。而笔者报道的产

于湖北利川的川桂叶精油的化学组成,与上述研究结果比较,具有十分显著的差异。

1 材料与方法

1.1 实验材料

采自湖北省利川市团堡乡海拔800m的山坡,川桂(*Cinnamomum wilsonii* Gamble)的鲜叶,阴干约12h后剪碎,经水蒸汽蒸馏法提取精油,出油率0.9%(v/w),油样呈淡黄色、透明状,香气浓郁;比重 d_{20}^{20} 0.9626;折光率 n_D^{20} 1.5178;比旋光 $[\alpha]_D^{20}$ -11.39°。凭证标本:陶光复 No.138 植物标本及油样标本存于中国科学院武汉植物研究所植物标本馆(HIB)。

1.2 仪器及分析条件

油样不经任何处理,直接用 Finnigan-4510 型

收稿日期:2001-05-28,修回日期:2001-07-27。

* 基金项目:湖北省自然科学基金资助项目(2000-01)部分内容。

作者简介:陶光复(1946-),男,硕士,副研究员,从事植物分类与资源植物研究。

毛细管气相色谱/质谱/电子计算机联用仪, 进行 GC-MS-DS 系统分析。数据处理使用 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 NBB LIBRARY 谱库)进行检索, 并参考有关文献^[4-6], 对其质谱图进一步加以确定。

气相色谱: SE-54 石英毛细管柱, 30 m × 0.25 mm(美国 J&W 公司); 柱温 80~200℃, 程序升温 3℃/min; 进样温度 230℃; 进样量 0.2 μL; 分流比 15:1; 氮气柱前压 0.70 kg/cm²。

质谱测定: EI-MS; 离子源温度 140℃; 电子能量 70 eV; 发射电流 0.25 mA; 倍增电压 1100 V; 扫描周期 1 s。

2 结果与讨论

在上述条件下, 从川桂叶精油中共检出百余个成分, 鉴定了其中 47 个主要成分, 总含量占全精油的 86.10%(表 1)。含量较高的成分有乙酸桂皮酯(21.14%)、桂皮醛(16.46%)、芳樟醇(7.65%)、十九碳烯(6.24%)、乙酸香叶酯(4.02%)和 1,8-桉叶油素(3.46%)等。此外, 还含有橙花醛(1.79%)和香叶醛(2.86%)。

据已报道的文献分析, 尽管四川和湖北不同产地的川桂叶油之间有明显的化学组成差异, 但是也有明显的一致性, 即都不含有桂皮醛类化合物。而恰恰只有桂皮醛类化合物, 才是著名中药桂皮类药材的主要活性成分。这些研究结果是十分值得注意的。因为我国民间常以川桂作为桂皮类药材的代用品使用, 那么这种传统用药习惯的科学依据何在?

湖北利川产川桂叶油的 2 个主成分桂皮醛和乙酸桂皮酯的含量都较高, 二者合计为 37.60%, 而这两种化合物是肉桂油的最重要的有效成分和主成分。众所周知, 肉桂油(cassia oil)是我国的著名特产, 驰名海外, 享誉极高, 年产量约占全世界总产量的 80%, 举足轻重。肉桂油是一种极为重要的天然香原料, 可用于调味、化妆品、食品饮料、日用品香精和医药、化工等方面, 在香料工业中, 可用肉桂油(叶油)单独分离桂皮醛, 再合成一系列香料。肉桂油还是一种珍贵药材, 入药可补肾、止痛, 主治腰膝痛、胃痛、消化不良、腹痛吐泻和闭经等疾患。肉桂油的用途相当广且用量大, 国内市场和对外贸易的需求量很大。肉桂(*Cinnamomum cassia* Presl)原产我国, 早已归化为栽培种, 主产广西和广东, 在云南、福建和台湾等省也有栽培, 人工林面积已发展种植近百万

表 1 川桂叶精油的化学成分
Table 1 The chemical constituents of the essential oil of leaves of *Cinnamomum wilsonii*

| 峰号 Peak No. | 化合物名称 Name of compounds | 保留时间 Retention time | 相对含量 (%) Content |
|-------------------|-------------------------------|---------------------------|------------------------|
| 1 | styrene | 5:23 | 0.06 |
| 2 | α -thujene | 6:05 | 0.02 |
| 3 | α -pinene | 6:17 | 1.10 |
| 4 | camphene | 6:41 | 0.62 |
| 5 | benzaldehyde | 7:16 | 0.34 |
| 6 | sabinene | 7:19 | 0.15 |
| 7 | β -pinene | 7:27 | 0.57 |
| 8 | myrcene | 7:45 | 0.19 |
| 9 | α -phellandrene | 8:14 | 0.17 |
| 11 | Δ^3 -carone | 8:35 | 0.02 |
| 12 | P-cymene | 8:54 | 0.71 |
| 13 | limonene | 9:00 | 0.77 |
| 14 | 1,8-cineole | 9:11 | 3.46 |
| 15 | ocimene | 9:31 | 0.08 |
| 16 | salicylic aldehyde | 9:47 | 0.08 |
| 17 | Δ^4 -carene | 9:54 | 0.04 |
| 19 | terpeneolene | 10:53 | 0.05 |
| 21 | linalool | 11:43 | 7.65 |
| 22 | fenchol | 12:11 | 0.04 |
| 26 | bezene propanal | 13:52 | 0.07 |
| 27 | iso-borneol | 14:05 | 0.33 |
| 28 | (Z)-cinnamic aldehyde | 14:15 | 0.49 |
| 29 | terpineol-4 | 14:19 | 0.51 |
| 30 | terpineol | 14:57 | 1.05 |
| 32 | neral | 16:32 | 1.79 |
| 33 | nerol | 17:08 | 1.05 |
| 34 | geranial | 17:40 | 2.86 |
| 35 | iso-bornyl acetate | 17:59 | 2.27 |
| 36 | (E)-cinnamic aldehyde | 18:27 | 15.9 |
| 40 | eugenol | 20:55 | 0.37 |
| 42 | geranyl acetate | 21:19 | 4.02 |
| 45 | β -caryophyllene | 22:31 | 0.07 |
| 46 | (Z)-cinnamyl acetate | 23:27 | 3.87 |
| 47 | (E)-cinnamyl acetate | 24:00 | 17.27 |
| 49 | α -curcumene | 24:34 | 0.20 |
| 50 | zingiberene | 24:54 | 0.40 |
| 56 | hexadecane | 27:49 | 1.32 |
| 62 | heptadecane | 30:51 | 1.18 |
| 71 | (E)-p-methoxy-ethyl cinnamate | 33:13 | 0.94 |
| 73 | octadecane | 33:39 | 0.82 |
| 80 | nonadecane | 35:48 | 6.24 |
| 83 | nonadecane | 36:28 | 2.13 |
| 84 | 9,17-octadecadienal | 37:07 | 0.84 |
| 85 | methyl hexadecanate | 37:20 | 0.13 |
| 87 | 9,12-octadecadienal | 38:24 | 0.61 |
| 89 | dibutyl phthalate | 38:59 | 0.25 |
| 91 | ethyl hexadecanate | 39:49 | 3.02 |

亩^[2],但是,目前我国的生产仍然远远不能满足市场需要。寻求肉桂的代用品,开发桂皮醛新资源,是国际国内市场的共同呼唤。虽然,湖北利川产川桂叶油与肉桂叶油的化学成分尚有一定的差异,关键在于桂皮醛类化合物的含量前者不足后者的一半,但是比较二者的出油率,则发现前者(0.9%)为后者(0.09%~0.46%^[7])的2~10倍。所以,我们认为湖北利川产川桂叶油作为国产肉桂油资源的一个新品种加以开发利用,是大有希望和广阔前景的。

另外,在湖北利川野外调查采集中,我们发现川桂枝繁叶茂、长势十分旺盛,鲜叶具有浓郁的宜人芳香。将其叶精油送上海香料科学研究所进行评香与香气鉴定,获得较高的评价,认定此精油具有“似生姜油样香气,头香辛辣,后面有柠檬醛样香气,有一定的香气价值,可以直接用于调香”。看来,湖北利川产川桂的叶油还是一种具有应用价值的天然香料新品种。

湖北利川桂叶精油的2个主要成分十分突出,可能是川桂的又一个新的化学类型——乙酸桂皮酯/桂皮醛型。

参考文献:

- [1] 陶光复,吕爱华,丁靖培,等. 柠檬醛和桉叶油素的新资源植物. 武汉植物学研究,1989,7(3):268-274.
- [2] 程必强,喻学俭,丁靖培,等. 中国樟属植物资源及其芳香成分. 昆明:云南科技出版社,1997. 17,102.
- [3] 王发松,杨得坡,任三香,等. 川桂叶挥发油的化学成分与抗菌活性研究. 武汉植物学研究,2000,18(4):321-324.
- [4] George R. W. *et al.* Biochemical Applications of Mass Spectrometry. New York: Wiley-Interscience Publication, 1972. 355-362.
- [5] Masada Y. Analysis of Essential Oil by Gas Chromatography and Spectrometry. Tokyo: Hirokawa Publishing Company, Inc., 1976. 43-286.
- [6] Moshonas M. G. *et al.* The Mass Spectra of Sesquiterpene. *Hydrocarbons*, Flavour Ind., 1970, 1(6):375-378.
- [7] 朱亮锋,陆碧瑶,李毓敬,等. 芳香植物及其化学成分. 海口:海南人民出版社,1988. 27.