

不同树龄肉桂挥发油的成分比较^{*}

黄亚非, 黄际薇, 陶 玲, 张永明

(中山大学附属第三医院, 广东 广州 510630)

摘 要: 采用超临界 CO₂ 萃取法提取肉桂的挥发油, 用气相色谱—质谱法对化学成分进行分析和鉴定, 共分离出 60 个成分, 鉴定了 53 个。结果表明不同树龄肉桂中挥发油的化学成分种类和含量均有明显的差别。

关键词: 肉桂; 挥发油; 超临界 CO₂ 萃取法; GC MS

中图分类号: R282.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 01-0082-04

肉桂为樟科植物肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl. 的干燥树皮, 辛、甘, 大热。有补火助阳、引火归源、散寒止痛, 活血通经的功能。临床上用于阳痿、宫冷、腰膝冷痛、肾虚作喘、阳虚眩晕、目赤咽痛、心腹冷痛、虚寒吐泻、寒疝、奔豚、经闭、痛经^[1]。按照不同生长年限可将肉桂分为官桂、企边桂和板桂。肉桂挥发油的化学成分虽有文献报道^[2-5], 但因生长年限的不同, 结果有明显差异。本文采用了超临界 CO₂ 萃取法 (SFE) 从不同树龄的肉桂中提取挥发油, 用 GC MS 法比较 3 个品种挥发油的化学成分, 并用归一化法测定挥发油各组分相对含量, 从而比较出不同树龄肉桂的质量, 为肉桂的入药提供了指导依据。

1 材料与方法

1.1 仪器及样品来源

流水式高速中药粉碎机 (浙江省温岭市大德中药机械有限公司); HA230-50-03 型超临界萃取设备 (江苏南远华安超临界萃取有限公司); HP6890GC/5973MS 型气相色谱—质谱联用仪 (美国惠普公司)。

肉桂药材购于广州市药材公司, 采自广西防城, 分别剥取年限为 5~6 a (官桂)、10 余年 (企边桂)、老年 (板桂) 桂树的干皮及枝皮^[6], 经广东药学院罗集鹏教授鉴定为樟科植物肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl.。

1.2 挥发油的提取

将肉桂药材粉碎后, 称量 700 g 投入超临界萃取釜中, 对贮罐进行冷却, 分别对萃取釜、解析釜

I、解析釜 II 进行加热, 当温度分别达到 48、44、44 °C 时, 打开 CO₂ 气瓶送气, 并打开高压泵对萃取釜、解析釜 I、解析釜 II 加压, 当压力分别达到 25、7~8、6~7 MPa 时, 开始循环萃取, 调节流量为 20 kg/h, 恒温恒压萃取 3 h 出料, 得棕黄色液体。

1.3 分析条件与成分分析比较

GC 条件: SE-30 弹性石英毛细管柱 (15 m×0.2 mm×0.33 mm), 柱前压 40 kPa, 分流比 30:1, 进样量 1 μL, 柱温 70~250 °C, 程序升温速率 8 °C/min, 运行时间 20 min; 进样口温度 250 °C; 载气 He。

MS 条件: 电离源 EI, 离子源温度 230 °C, 连接线温度 280 °C, 倍增器电压 2 100 V, 扫描范围 29~450 u。

按上述条件得到总离子流图后, 利用峰面积归一化法确定各组分在挥发油中的相对含量。经计算机检索 (质谱数据库 NIST98、Wiley27.5L) 及人工解析质谱并与标准图^[7]核对, 分别对官桂、企边桂和板桂组分的质谱进行相互比较。

2 结 果

2.1 肉桂挥发油的产率

肉桂超临界 CO₂ 萃取的挥发油为棕黄色油状液体, 其产率为 1.5%。

2.2 肉桂挥发油成分的总离子流图

按上述实验条件进样, 得到官桂、企边桂和板桂的总离子流图 (图 1-3)。

2.3 肉桂挥发油的成分分析

从官桂、企边桂和板桂的超临界萃取物中分离出 60 个成分, 共鉴定出 53 个成分, 峰面积归一化

* 收稿日期: 2004-03-01

作者简介: 黄亚非 (1955 年生), 女, 主任药师; E-mail: yafei21@163.net

法定量测出它们的相对含量见表 1。在 3 种肉桂中共有成分 25 种，其中在 3 种肉桂中的相对质量含量均超过 3% 的有 4 种共有成分：肉桂醛（峰 16，含量随着树龄的增加逐渐减少）、 α -咕巴烯（峰 23，含量随着树龄的增加逐渐增加）、 α -依兰油烯（峰 37，含量随着树龄的增加逐渐增加）、 δ -荜澄茄烯（峰 40，含量随着树龄的增加逐渐增加）。

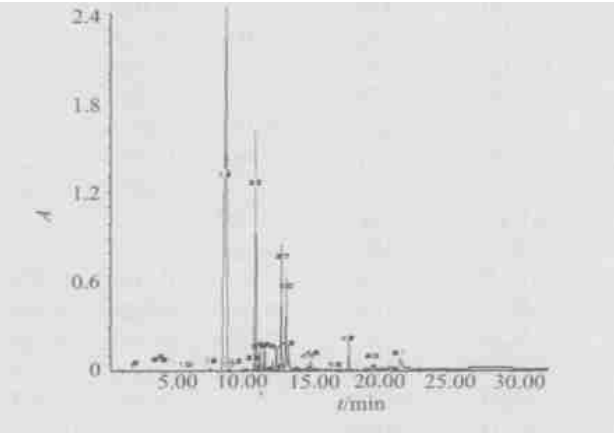


图 1 官桂的 GC-MS 总离子流色谱图

Fig. 1 Total ionic current chromatogram on bark of Guangui by GC-MS

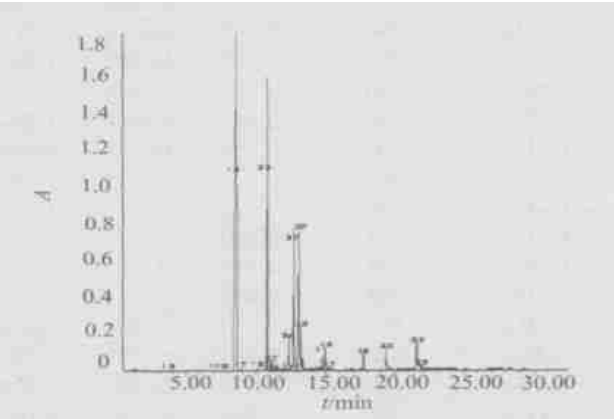


图 2 企边桂的 GC-MS 总离子流色谱图

Fig. 2 Total ionic current chromatogram on bark of Qibiangui by GC-MS

3 讨 论

超临界萃取物中 3 个肉桂品种都能检出的成分有：苯乙烯、苯甲醛、反式肉桂醛、肉桂醛、反式茴香脑、Cycloisositrene、 α -咕巴烯、 β -榄香烯、Sativene、乙酸桂皮酯、反式石竹烯、 β -芹子烯、 α -依兰油烯、 β -甜没药烯、 γ -荜澄茄烯、 δ -荜澄茄烯、1, 2, 3, 4, 4a, 7 六氢 1, 6-二甲基-4-(1-甲基乙基)萘、 α -白菖考烯、 α -古芸香烯、T-荜澄茄醇、T-依兰油

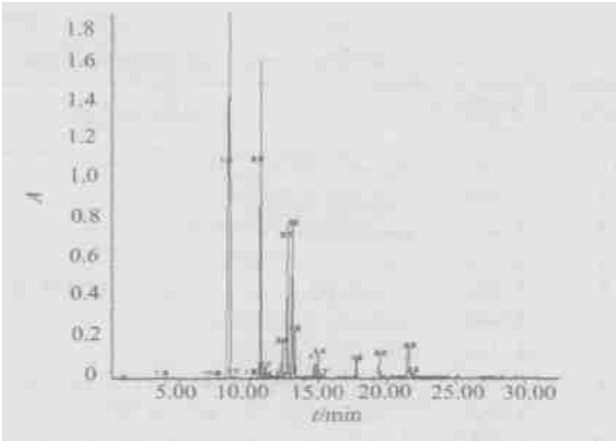


图 3 板桂的 GC-MS 总离子流色谱图

Fig. 3 Total ionic current chromatogram on bark of Bangui by GC-MS

醇、Veridiflowl、邻苯二甲酸二异丁酯、十六酸、亚油酸共有 25 种，但质量含量不同，说明以上这 25 种成分的存在不受肉桂生长年限的限制。其中含量较高的成分有：肉桂醛、 α -咕巴烯、 δ -荜澄茄烯、 α -依兰油烯、十六酸、亚油酸共 6 种。

超临界萃取物中只有企边桂能检出的成分有： α -蒎烯、6-甲基-5-庚烯-2-酮、月桂烯、2-甲基苯乙酮、 α -Amorphene、苯甲酸苄酯共有 6 种。只有板桂能检出的成分有：香橙烯、别香橙烯共 2 种。只有官桂能检出的成分有：4-松油醇、 α -松油醇、肉桂酸乙酯、反式 β -金合欢烯、反式 γ -甜没药烯共有 5 种。

超临界萃取物中企边桂和板桂能检出而官桂未能检出的成分有：4-松油烯、 α -松油烯、肉桂醇、 α -Amorphene 共有 4 种。企边桂和官桂能检出而板桂未能检出的成分有：苈烯、 β -蒎烯、1, 8-桉树脑、苯丙醛、香豆素、 α -葑草烯共有 6 种。板桂和官桂能检出而企边桂未能检出的成分有：油酸、十八酸共有 2 种。

我们曾用水蒸气蒸馏法对肉桂的挥发油进行提取分离，但鉴定出的化合物品种少，含量低。本文在此基础上，进一步用超临界 CO_2 萃取法对不同树龄的肉桂挥发油的化学成分进行分析，在鉴定出的化合物品种和含量上有明显不同，结果表明：超临界 CO_2 萃取法比水蒸气蒸馏法较佳。这些差异可能与肉桂的生长年限、气候、生长环境、采集时间以及提取条件有密切的关系。因此，在临床上应用肉桂入药时，应根据所需的挥发油的成分而选择不同生长年龄的肉桂。

表 1 官桂、企边桂、板桂的挥发油化学成份及相对质量含量

Tab 1 Chemical constituents of the essential oils of Guangui, Qibiangui, Bangui and their relative contents

峰号	保留时间 min	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对含量/%		
					官桂	企边桂	板桂
1	2 719	Styrene (苯乙烯)	C ₈ H ₈	104	0.002	0.002	0.002
2	3 397	α-pinene (α-蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	—	0.015	—
3	3 405	Benzaldehyde (苯甲醛)	C ₇ H ₆ O	106	0.035	0.011	0.013
4	3 578	Camphene (莰烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	0.003	0.011	—
5	3 780	6-methyl-5-Hepten-2-one (6-甲基-5-庚烯-2-酮)	C ₈ H ₁₄ O	126	—	0.003	—
6	3 940	β-Pinene (β-蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	0.003	0.015	—
7	4 044	Myrcene (月桂烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	—	0.013	—
8	4 540	2-Methylacetophenone (2-甲基苯乙酮)	C ₉ H ₁₀ O	134	—	0.006	—
9	4 682	1, 8-Cineole (1, 8-桉树脑)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.009	0.010	—
10	6 485	Benzenepropanal (苯丙醛)	C ₉ H ₁₀ O	134	0.011	0.010	—
11	7 115	4-Terpinene (4-松油烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	—	0.007	0.003
12	7 124	4-Terpinol (4-松油醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.019	—	—
13	7 322	α-Terpineol (α-松油醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.016	—	—
14	7 331	α-Terpinene (α-松油烯)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	—	0.009	0.008
15	7 510	Trans-Cinnamaldehyde (反式-肉桂醛)	C ₉ H ₈ O	132	0.084	0.125	0.041
16	8 810	Cinnamaldehyde (肉桂醛)	C ₉ H ₈ O	132	73.398	63.579	46.206
17	8 965	Trans-Anethole (反式-茴香脑)	C ₁₀ H ₁₂ O	148	0.109	0.087	0.127
18	9 992	Cinnamyl alcohol (肉桂醇)	C ₉ H ₁₀ O	134	—	0.269	0.137
19	10 170	Eugenol (丁香酚)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	—	—	0.051
20	10 174	α-Ylangene (α-依兰烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	—	—	0.095
21	10 256	Ethyl cinnamate (肉桂酸乙酯)	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	176	0.062	—	—
22	10 717	Cycloisosalirene	C ₁₅ H ₂₀	200	0.213	0.314	0.540
23	10 857	α-Copaene (α-咕巴烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	3.433	10.806	16.159
24	11 026	β-Elemene (β-榄香烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.099	0.191	0.417
25	11 192	Sativene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.082	0.099	0.721
26	11 201	Coumarin (香豆素)	C ₉ H ₆ O ₂	146	1.003	1.280	—
27	11 442	Cinnamylacetate (乙酸桂皮酯)	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	176	0.609	0.432	0.296
28	11 548	Trans-γ-caryophyllene (反式-石竹烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.224	0.922	0.285
29	11 873	Aromadendrene (香橙烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	—	—	0.115
30	11 950	Alloaromadendrene (别香橙烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	—	—	0.179
31	11 955	Trans-β-Farnesene (反式-β-金合欢烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.093	—	—
32	12 101	α-Humulene (α-葎草烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.154	0.507	—
33	12 211	β-Cubebene (β-葎澄茄烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.049	—	0.105
34	12 401	α-Amorphene	C ₁₅ H ₂₄	204	—	1.519	0.123
35	12 404	γ-Muurolene (γ-依兰油醇)	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.854	—	2.237
36	12 618	β-Selinene (β-芹子烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.137	0.331	0.275
37	12 787	α-Muurolene (α-依兰油烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	5.509	6.392	9.195
38	12 888	β-Bisabolene (β-甜没药烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.338	0.492	0.267
39	13 007	γ-Cadinene (γ-葎澄茄烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.153	0.289	0.314
40	13 131	δ-Cadinene (δ-葎澄茄烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	3.516	5.095	9.442
41	13 232	Trans-γ-Bisabolene (反式-γ-红没药烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.195	—	—
42	13 298	1, 2, 3, 4, 4a, 7-hexahydro-1, 6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-Naphthalene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.853	1.051	2.078
43	13 378	α-Calacorene (α-白菖考烯)	C ₁₅ H ₂₀	200	0.389	0.465	0.489
44	14 744	α-Gurjunene (α-古芸香烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.195	0.455	0.855
45	14 975	T-Cadinol (T-葎澄茄醇)	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.255	0.772	1.753
46	15 142	T-Muurolol (T-依兰油醇)	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.011	0.195	0.267
47	15 552	Veridiflorol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.078	0.161	0.079
48	16 395	Benzyl benzoate (苯甲酸苄酯)	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212	—	0.060	—
49	17 752	Isobutyl phthalate (邻苯二甲酸二异丁酯)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.856	1.233	0.933
50	19 463	Hexadecanoic acid (十六酸)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	1.644	1.057	1.747
51	21 583	Linoleic acid (亚油酸)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	1.570	1.710	1.395
52	21 743	Oleic acid (油酸)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	3.410	—	2.427
53	22 1240	tadecanoic acid (十八酸)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.326	—	0.182

参考文献：

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(第一部)[M] . 北京: 化学工业出版社, 2000.

[2] 梅文莉. 锡兰肉桂的化学成分[J] . 天然产物研究与开发, 2002, 14(3): 14—16.

[3] 李玲玲, 袁文杰. 肉桂油气相色谱与气质联用分析[J] . 药物分析杂志, 2000, 20(2): 116—118.

[4] 王桂荣. 肉桂枝和叶中肉桂油的分析[J] . 华西药学杂志, 1994, 9(4): 248—250.

[5] 刘林亚. 中药植物肉桂化学成分的对比较研究[J] . 四川中医, 2001, 19(1): 116—118.

[6] 江苏新医学院. 中药大辞典(上册)[M] . 上海: 上海科学技术出版社, 1975.

[7] McLafferty F W. The Wiley/NBS registry of mass spectral data [M] . America: A Wiley Insterscience Publication, 1989: 1143.

Chemical Components of Essential Oils of
Cinnamomum cassia Presl. in Different Growth Year

HUANG Ya fèi, HUANG Ji wei, TAO Ling, ZHANG Yong ming
(The Third Offiliated Hospital, Sun Yat sen University, Guangzhou 510630, China)

Abstract: The essential oils from *Cinnamomum cassia* Presl. in different growth years are extracted by supercritical fluid extraction (SFE), and the chemical constituents of the essential oils are separated and identified by GC MS. 60 Peaks are separated and 53 of them are identified. The results showed there are significant difference among the components and contents of essential oil of *Cinnamomum cassia* Presl. in different growth years.

Key words: *Cinnamomum cassia* Presl. ; essential oil; supercritical fluid extraction (SFE); GC MS

(上接第 81 页)

The Aquatic Ecology in *Litopenaeus vannamai* Desalination Culture Health Ponds

ZHA Guang cai, ZHOU Chang qing, HUANG Jian rong, HE Jian guo
(School of Life Sciences, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In June 2002 to October 2003, the investigation was conducted in 20 *Litopenaeus vannamai* desalination culture health ponds in Doumen, Zhuhai City, Guangdong Province. The areas of the health ponds were (0.48 ± 0.19) hm^2 with water depth (145 ± 13) cm, its culture density of *L. vannamai* was $(148 \pm 30) \times 10^4$ individuals/ hm^2 . The water temperature was (30.6 ± 3.3) $^{\circ}\text{C}$, the value of water pH was (8.5 ± 0.7) , salinity of cultural water $(2 \pm 2)\text{‰}$ and the water transparency (19 ± 5) cm; ammonia nitrogen (0.65 ± 0.76) mg/L, nitrite nitrogen (0.15 ± 0.17) mg/L, chemical oxygen demand (COD) (21.52 ± 5.45) mg/L. The numbers of algae species were 43 ± 8 in health ponds, algae density $(1.51 \pm 0.76) \times 10^8$ individuals/L and its biodiversity index 2.15 ± 0.49 . There were 12 algae dominant species identified which included Cyanophyta 6 species, Chlorophyta 3 species, Bacillariophyta 2 species, Cryptophyta 1 species. The *Spinulina* sp. was common and important dominant species in health ponds, its abundance was very high and populations were stable. The numbers of protozoan species were 14 ± 3 in health culture ponds, its density were $(2.71 \pm 1.79) \times 10^5$ cell/L and biodiversity index 2.01 ± 0.47 . 9 dominant species of Protozoa were identified, in which *Tintinnopsis cylindrata*, *Coleps hirtus* and *Pleuronema marinum* were common appearance, they live mainly on bacteria and organic fragment. The sum of heterotrophic bacteria was $(2.37 \pm 1.83) \times 10^7$ cfu/L and *Vibrio* were $(11.77 \pm 13.86) \times 10^5$ cfu/L in cultural water, but in sediment surface the heterotrophic bacteria were $(7.90 \pm 29.08) \times 10^8$ cfu/L, the *Vibrio* $(1.18 \pm 3.27) \times 10^7$ cfu/L.

Key words: *Litopenaeus vannamai*; desalination culture; health ponds; aquatic ecology