

柠檬醛和桉叶油素的新资源植物*

陶光复 吕爱华 张小红

(中国科学院武汉植物研究所)

丁靖凯 孙汉董 易元芬 吴 玉

(中国科学院昆明植物研究所)

提 要 对湖北川桂叶油等四个样品的化学成分,使用毛细管气相色谱/质谱/计算机联用系统进行分析。结果表明,其中三个样品富含柠檬醛:长阳产川桂叶油(含77.99%)、咸丰产川桂叶油(含86.47%)和湖北樟叶油(含95.01%)。另外,樟树油樟型的叶油中,主要成分为1,8-桉叶油素,含量高达65.76%。这几种樟属植物是湖北的常见树种,资源丰富,鲜叶出油率较高,可供开发利用。

关键词 柠檬醛;桉叶油素;新资源植物;精油分析

柠檬醛和桉叶油素是两种十分重要的单体香料,被广泛应用于各种香精的配制、医药生产或调味品中,还可用作人工合成的化工原料。长期以来,我国主要利用山苍子油生产柠檬醛,利用桉树叶油生产桉叶油素。但是,目前我国的产量仍然不能满足国内市场和对外贸易的需要。近几年来,国内试图利用樟属植物的叶油提取这两种化合物,获得了新的进展。朱亮锋等(1984)发现广东姜樟的鲜叶出油率为0.5—0.8%,叶油中含柠檬醛64.11%^[1];黄远征等(1986)报道四川油樟叶油中含1,8-桉叶油素58.55%^[4]。

为了扩大寻找柠檬醛和桉叶油素的新资源,我们对湖北省各种樟属植物进行了调查,筛选出川桂、湖北樟和樟树(油樟型)等新资源植物。现将研究结果简报如下。

实 验 部 分

分析样品 鲜叶经水蒸汽蒸馏,获得油样。各号油样的物理常数如表1所示。

分析方法 油样不经任何处理,直接用 Finnigan-4510 型毛细管气相色谱/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^[6-8],对其质谱图进一步加以确定。

气相色谱条件 SE-54 石英毛细管柱, 30m × 0.25mm (美国 J & W 公司); 柱温

本文于1987年8月18日收到。

*中国科学院科学基金资助项目。

刘强、刘芳齐、陈蜀云、张景昶、杨天一和陈昌元等同志参加野外采集调查,李美洁同志协助提取油样,特此致谢。

80—200℃, 程序升温 3℃/min; 进样温度 230℃; 进样量 0.2μl; 分流比 15:1; 氦气柱前压 0.70kg/cm²。

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

结果与讨论

在上述条件下, 从长阳产川桂叶油中共鉴定出19个成分(表2、图1), 其中柠檬

表 1 精油的物理性质

Table 1 The physical properties of essential oils

种 类 Species	产 地 Habitat	海 拔 Altitude(m)	出油率 Yield of oil	比 重 d_{20}^{20}	折光率 n	比旋光 [α]
川 桂 <i>Cinnamomum wilsonii</i>	长 阳 Changyang	520	0.61%	0.8929	$n_D^{24} 1.4820$	$[\alpha]_D^{20.5} -5.87$
川 桂 <i>Cinnamomum wilsonii</i>	咸 丰 Xianfeng	900	2.33%	0.8971	$n_D^{24} 1.4847$	$[\alpha]_D^{22} -1.28$
湖北樟 <i>Cinnamomum bodinieri</i> var. <i>hupehanum</i> [2]	长 阳 Changyang	520	1.37%	0.9154	$n_D^{24} 1.4873$	$[\alpha]_D^{22} +2.67$
樟 树 <i>Cinnamomum camphora</i>	利 川 Lichuan	1080	0.74%	0.9879	$n_D^{17} 1.4770$	$[\alpha]_D^{19} +12.22$

表 2 长阳产川桂叶精油的化学成分

Table 2 The chemical constituents of the essential oil of *Cinnamomum wilsonii* leaves from Changyang

峰 号 Peak No.	化合物名称 Name of compounds	百分含量 Content(%)
1	α-侧柏烯 α-thujene	0.01
2	α-蒎烯 α-pinene	2.02
3	莰烯 camphene	0.89
4	香桉烯 sabinene	0.07
5	β-蒎烯 β-pinene	0.64
6	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	0.82
7	柠檬烯 limonene	0.16
8	1,8-桉叶油素 1,8-cineole	3.15
9	罗勒烯 ocimene	0.10
10	氧化芳樟醇 linalool oxide	0.03
11	芳樟醇 linalool	11.91
12	龙脑 borneol	0.11
13	橙花醛 neral	30.94
14	香叶醛 geranial	47.05
15	丁香酚 eugenol	0.16
16	乙酸香叶酯 geranyl acetate	0.48
17	α-石竹烯 α-caryophyllene	0.02
18	甲基异丁香酚 methyl isoeugenol	0.04
19	十六碳酸 hexadecanoic acid	1.42

表 3 咸丰产川桂叶精油的化学成分

Table 3 The chemical constituents of the essential oil of *Cinnamomum wilsonii* leaves from Xianfeng

峰号 Peak No.	化合物名称 Name of compounds	百分含量 Content(%)
1	α -侧柏烯 α -thujene	0.60
2	α -蒎烯 α -pinene	0.33
3	香桉烯 sabinene	0.02
4	β -蒎烯 β -pinene	0.31
5	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	0.38
6	对-聚伞花素 p-cymene	0.01
7	柠檬烯 limonene	0.10
8	1,8-桉叶油素 1,8-cineol	0.37
9	反式-氧化芳樟醇 trans-linalool oxide	0.03
10	顺式-氧化芳樟醇 cis-linalool oxide	0.02
11	芳樟醇 linalool	3.20
12	樟脑 camphor	0.23
13	橙花醛 neral	30.52
14	香叶醛 geranial	55.95
15	乙酸橙花酯 neryl acetate	0.12
16	丁香酚 eugenol	0.43
17	乙酸香叶酯 geranyl acetate	4.06
18	α -石竹烯 α -caryophyllane	0.03

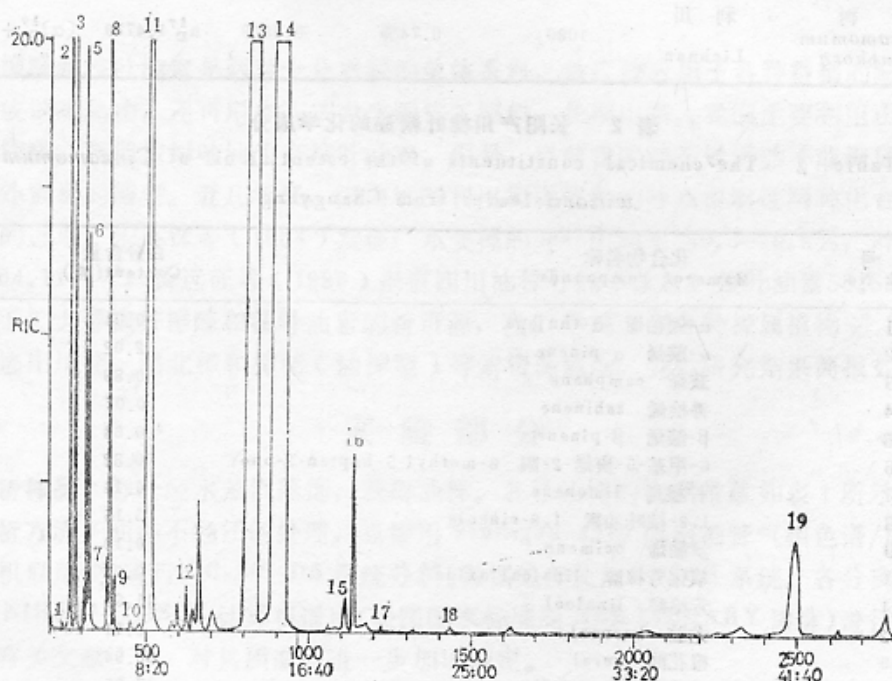


图 1 长阳产川桂叶精油总离子流图

Fig.1 Diagram of total ion current of the essential oil of *Cinnamomum wilsonii* leaves from Changyang

醛(即橙花醛和香叶醛两个成分合计)含量为77.99%, 其次为芳樟醇(11.91%)和1,8-桉叶油素(3.15%)。咸丰产川桂叶油共鉴定了18个成分, 主成分柠檬醛的含量高达86.47%, 另含乙酸香叶酯4.06%和芳樟醇3.20%(表3、图2)。据文献记载, 川桂鲜叶出油率较低, 仅0.2—0.6%, 叶油的主要成分为桂皮醛、丁香酚和桉叶油素^[5]。可见, 湖北(长阳和咸丰)产的川桂是另一新类型, 即富含柠檬醛的类型, 而且鲜叶的出油率明显较高, 尤其突出的是咸丰产川桂, 其鲜叶出油率高达2.33%。

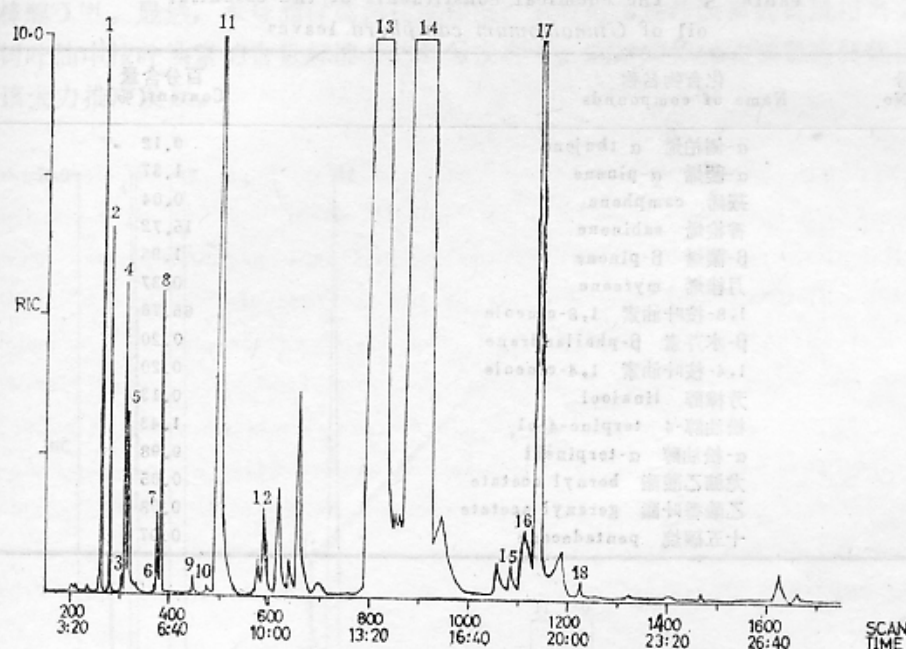


图2 咸丰产川桂叶精油总离子流图

Fig.2 Diagram of total ion current of the essential oil of *Cinnamomum wilsonii* leaves from Xianfeng

表4 湖北樟叶精油的化学成分

Table 4 The chemical constituents of the essential oil of *Cinnamomum bodinieri* var. *hupehanum* leaves

峰号 Peak No.	化合物名称 Name of compounds	百分含量 Content(%)
1	α -蒎烯 α -pinene	0.02
2	香桉烯 sabinene	0.37
3	β -蒎烯 β -pinene	0.05
4	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	0.30
5	辛醛 octanal	0.09
6	柠檬烯 limonene	0.05
7	1,8-桉叶油素 1,8-cineole	0.08
8	芳樟醇 linalool	0.14
9	香草醛 citronellal	0.26
10	橙花醛 neral	40.76
11	香叶醛 geranial	54.25
12	蛇麻烯 α -humulene	0.15

川桂在湖北分布甚广, 几乎遍及全省山区, 在海拔 400—1600m 之间均较常见, 而尤以鄂西南为其集中产地, 野生资源贮量较大。因此, 开发利用川桂资源, 是很有发展前途的。

湖北樟叶油共鉴定了 12 个成分, 其中柠檬醛的含量高达 95.01% (表 4、图 3)。据我们调查, 按精油主成分的差异, 湖北樟可分成两个类型, 其中一个主含樟脑^[2], 而

表 5 樟叶精油的化学成分
Table 5 The chemical constituents of the essential oil of *Cinnamomum camphora* leaves

峰号 Peak No.	化合物名称 Name of compounds	百分含量 Content (%)
1	α -侧柏烯 α -thujene	0.12
2	α -蒎烯 α -pinene	1.37
3	樟烯 camphene	0.04
4	香桉烯 sabinene	15.72
5	β -蒎烯 β -pinene	1.95
6	月桂烯 myrcene	0.37
7	1,8-桉叶油素 1,8-cineole	65.76
8	β -水芹素 β -phellandrene	0.20
9	1,4-桉叶油素 1,4-cineole	0.20
10	芳樟醇 linalool	0.13
11	松油醇-4 terpine-4-ol	1.43
12	α -松油醇 α -terpineol	9.98
13	龙脑乙酸酯 bornyl acetate	0.05
14	乙酸香叶酯 geranyl acetate	0.08
15	十五碳烷 pentadecane	0.07

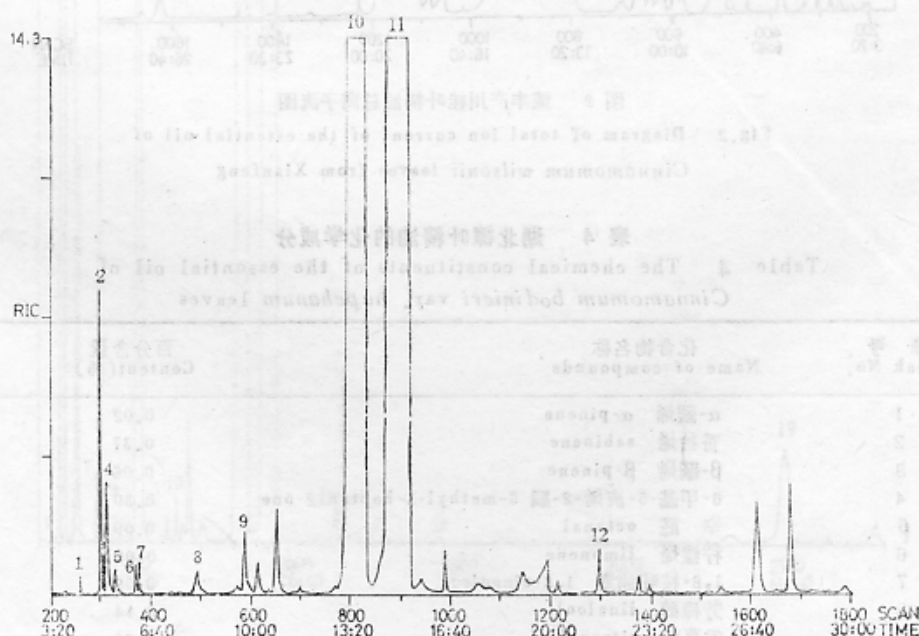


图 3 湖北樟叶精油总离子流图
Fig. 3 Diagram of total ion current of the essential oil of *Cinnamomum bodinieri* var. *hupehanum* leaves

本文报道的这个类型主含柠檬醛，其含量接近于出口山苍子油一级品的质量标准（即要求含柠檬醛97%）^[3]。湖北樟分布在湖北分布广，产量大，鲜叶出油率也较高（1.37%）。所以，开发本种新资源，是值得重视的。

利川产樟树的叶油已鉴定的15个成分中，含量较高的成分是1,8-桉叶油素（65.76%）、香桉烯（15.72%）和 α -松油醇9.98%（表5、图4）。我国的樟树有三个生理（生化）类型，即本樟（主含樟脑）、油樟（主含桉叶油素和松油醇）和芳樟（主含芳樟醇）^[5]。显然，本号油样属樟树油樟型，其叶油中桉叶油素的含量相当高，已达到桉树叶油中桉叶油素的含量标准（约66%左右）。利川产樟树油樟型这样优良的树种，应该大力推广发展。

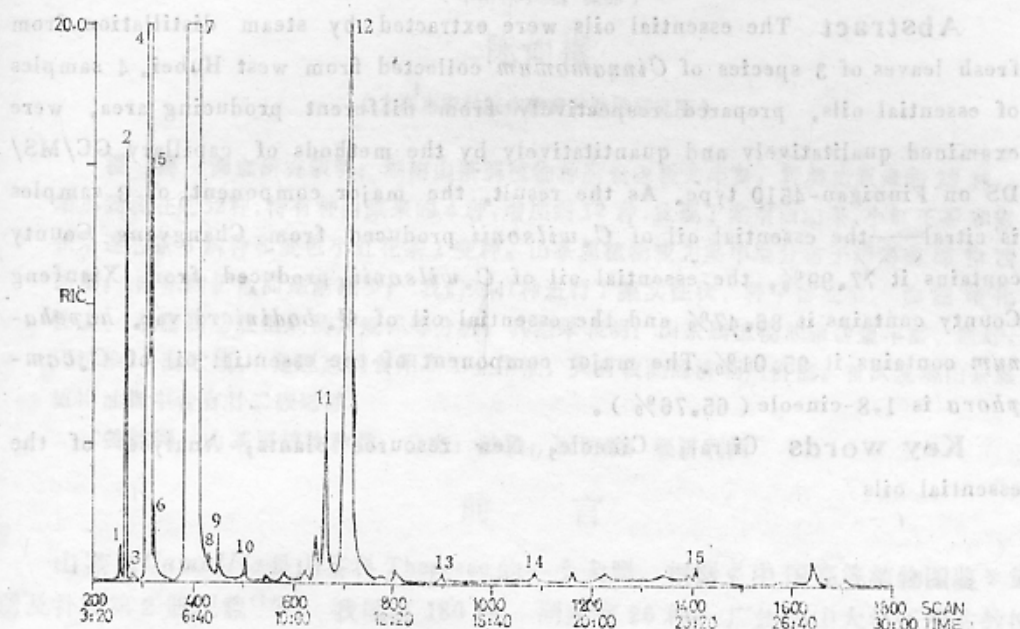


图4 樟叶精油总离子流图

Fig.4 Diagram of total ion current of the essential oil of
Cinnamomum camphora leaves

参 考 文 献

- 1 朱亮锋等. 植物学报, 1984; 26(4): 639—643
- 2 陶光复, 孙汉董等. 植物学报, 1987; 23(5): 541—548
- 3 黄有识. 芳香油化学, 上海科学技术出版社, 1959; 68—169, 350—351
- 4 黄远征等. 武汉植物学研究, 1986; 4(1): 59—63
- 5 焦启源. 芳香植物及其利用, 上册, 上海科学技术出版社, 1963; 79—98, 112—123
- 6 George R W et al. Biochemical Applications of Mass Spectrometry, Wiley-Interscience Publication, New York, 1972: 355—362
- 7 Masada Y. Analysis of Essential Oil by Gas Chromatography and Mass Spectrometry, Tokyo, Hirokawa Publishing Company, Inc. 1976: 43—286
- 8 Moshonas M G et al. The Mass Spectra of Sesquiterpene Hydrocarbons, Flavour Ind., 1970; 1(6): 375—378

NEW RESOURCE PLANTS FOR CITRAL AND CINEOLE

Tao Guangfu, Lü Aihua, Zhang Xiaohong

(Wuhan Institute of Botany, Academia Sinica)

Ding Jingkai, Sun Handong, Yi Yuanfen, Wu Yu

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract The essential oils were extracted by steam distillation from fresh leaves of 3 species of *Cinnamomum* collected from west Hubei. 4 samples of essential oils, prepared respectively from different producing area, were examined qualitatively and quantitatively by the methods of capillary GC/MS/DS on Finnigan-4510 type. As the result, the major component of 3 samples is citral—the essential oil of *C. wilsonii* produced from Changyang County contains it 77.99%, the essential oil of *C. wilsonii* produced from Xianfeng County contains it 86.47% and the essential oil of *C. bodinieri* var. *hupeh-anum* contains it 95.01%. The major component of the essential oil of *C. camphora* is 1,8-cineole (65.76%).

Key words Citral; Cineole; New resource plants; Analyses of the essential oils