

# 锡兰肉桂叶油化学成分初步分析研究

喻学俭 陈新荣 程必强

锡兰肉桂 (*Cinnamomum zeylanicum* Nees) 系樟科芳香植物, 供药用及香料用。原产印度、斯里兰卡和越南。我国广东, 广西有引种栽培; 云南西双版纳已引种试种成功<sup>[3]</sup>。锡兰肉桂叶油有独特优美香气, 留香持久。国外对它的化学成分已有报导<sup>[1]</sup>, 主要含丁香酚, 桂醛, 龙脑, 苯甲醛, 石竹烯等17种化合物。为了弄清国内引种栽培的锡兰肉桂叶油化学成分情况, 我们对西双版纳引种的锡兰肉桂叶油进行了初步分析研究, 鉴定了主要成分为丁香酚, 其次还有三个碳氢单萜化合物:  $\alpha$ -蒎烯,  $\alpha$ -水芹烯, 对-聚伞花烃; 一个倍半萜烯;  $\beta$ -丁香烯; 七个含氧化合物; 芳樟醇, 松油醇, 桂醛, 乙酸苄酯, 乙酸桂酯, 丁香酚乙酸酯, 苯甲酸苄酯等共12个化合物, 其中苯甲酸苄酯含量占一定比例, 成为叶油中的天然定香剂<sup>[2]</sup>, 使锡桂叶油香味恒定持久。为进一步发展香料、香精生产提供依据。

## 试验材料及方法

### 材料来源及理化数据

样品采自本所引种栽培的成年植株混合叶子。常压水蒸气馏出之精油, 呈淡黄色, 鲜叶含油率在1.8%左右。

锡兰肉桂叶油理化数据见表一

表一

锡兰肉桂叶油理化数据<sup>[3]</sup>

产 地	西 双 版 纳 勐 峇	斯 里 兰 卡
比 重	1.0772 (26°C)	1.048—1.050 (15°C)
折 光 率	1.5386 (26°C)	1.5332—1.5344 (20°C)
旋 光 度	0°14'—0°16'	0°16'—0°20'
溶 解 度	1:1.5 (70% EtOH)	1:1.5 (70% EtOH)

### 实验方法及仪器条件

选用制备气相色谱与红外光谱的分析方法, 对锡兰肉桂叶油进行分离鉴定。为提高制备色谱对小峰的收集率, 先将原油进行化学处理: 将乙醚稀释的锡桂叶油用5%氢氧

化钾水溶液在分液漏斗中萃取三次，合并碱洗液，盐酸酸化至pH1—2，乙醚提取酚性部位，水洗干燥，气相色谱分析为单一丁香酚峰。把除去大量丁香酚的醚液，水洗至中性，回收乙醚，干燥得中性部分。又将中性油加石油醚稀释，用硅胶柱层析（样品：硅胶=1：12）。分别用不同比例的乙酸乙酯和石油醚冲洗硅胶柱，收集液分10段，每段进行气相色谱分析。选取其中组分富集的馏份分别用制备性气相色谱收集。收集物作红外光谱定性鉴定，气相色谱定量。

#### 分析型气相色谱条件

仪器GCHF18.3—4型色谱仪。检测器：FID色谱柱及固定相：15% DEGS/Chromosorb W AW DMCS60—80目，不锈钢螺旋柱，长2m，内径3mm，流动相： $N_2$ 流量30ml/min， $H_2$  40ml/min，Air 400ml/min。输入电阻： $10^8 \Omega$ ，灵敏度：10，进样量：0.12 $\mu$ l，走纸速度：6mm/min。柱温120—200 $^\circ$ C，程序升温：8 $^\circ$ C/min。

#### 制备型气相色谱条件

仪器：GCHF 18.3—7型制备型色谱仪。检测器：FID旁路检测，分流比1/50。制备柱及固定相（采用分析型柱）：8%EGS/Celite 545 U 60—80目，长2m，内径4mm不锈钢螺旋柱，流动相：制备载气（ $N_2$ ），流量60ml/min，补充载气（ $N_2$ ），流量30ml/min； $H_2$ 流量40ml/min；Air流量400ml/min，一次收集数：6个，收集阱用冰水冷却。

柱恒温箱温度：恒温120—200 $^\circ$ C，根据进样组分而定，汽化温度300 $^\circ$ C，收集器温度190 $^\circ$ C，进样量8—10 $\mu$ l，一个样品收集次数6—30次，走纸速度3.3mm/min。

#### 红外光谱分析

仪器：P—E 577型光栅红外分光光度计。波数范围：4000—200 $CM^{-1}$ ，扫描时间：6min，时间常数：Auto，狭缝：N，样品外理：KBr，压片或液膜。

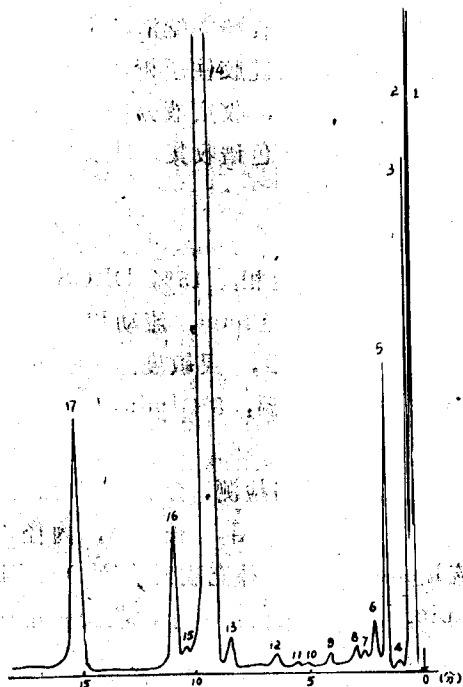
## 分析结果

采用综合化学手段，制备性气相色谱及红外光谱分析方法，从锡兰肉桂叶油气相色谱图（图一）的17个峰中，对其中含量较多的12个峰作了色谱制备收集及红外光谱，并与有关纯化合物红外光谱文献对照，图谱完全一致，初步得到鉴定的化合物有11个。1号峰收集物较少而且易挥发，红外图谱吸收峰不明显，又在色谱分析中用追加标准样品的方法初步鉴定为 $\alpha$ -蒎烯。锡兰肉桂叶油已鉴定的化合物及IR数据见表二。

在对锡桂叶油11个成分分离鉴定的基础上，应用气相色谱法进行定量。按文献<sup>[15]</sup>的方法，利用有机化合物有效碳数（Nc）规律，求出各化合物在FID的相对重量校正因子（fw），再测定色谱图各组分的峰面积，最后采用归一化法初步计算各组分的含量（见表三）。

## 讨 论

锡兰肉桂叶油的主要成分为丁香酚，我们曾进行过多次叶油的分析，发现丁香酚含



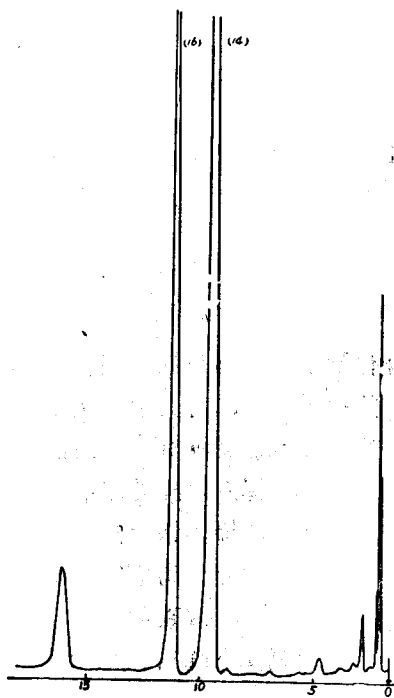
图一 锡兰肉桂叶油气相色谱图

- (1)  $\alpha$ -蒎烯 (2)  $\alpha$ -水芹烯 (3) 对-聚伞花烃 (5) 芳樟醇 (6)  $\beta$ -丁香烯 (8)  $\alpha$ -松油醇 (9) 乙酸苯酯 (13) 桂醛 (14) 丁香酚 (含少量乙酸桂酯) (16) 丁香酚乙酸酯 (17) 苯甲酸苯酯

量变化较大<sup>[3]</sup>, 这与采集样品的季节, 叶片的不同发育阶段以及样品的新鲜程度, 蒸油的方法都有很大关系。干叶蒸的油, 以及蒸油时间过长, 单萜烯的三个成分明显下降。我们曾单独采集锡兰肉桂新叶蒸油进行色谱分析(图二), 发现新叶油中丁香酚乙酸酯的含量高于混合叶油含量, 而丁香酚含量相应下降, 其含量约为54%左右, 从中可看出叶片在生长发育过程中, 物质在内部的转化现象。

丁香酚与乙酸桂酯的气相色谱保留值相近, 锡兰肉桂叶油中丁香酚含量很高, 乙酸桂酯的峰被丁香酚峰掩盖, 不易分离, 当用化学法从叶油中除去大量丁香酚后, 乙酸桂酯的峰才显现出来。


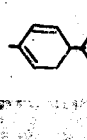
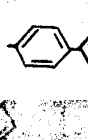
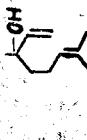
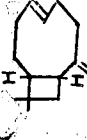
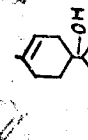
锡兰肉桂叶油中初步鉴定了11个




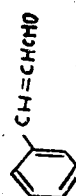
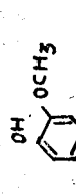

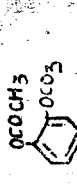

图二 锡兰肉桂新叶油气相色谱图

- (14) 丁香酚 (含少量乙酸桂酯) (16) 丁香酚乙酸酯

表二

峰号	化合物	分子式	结构式	鉴定方法	红外光谱 (波数)
1	$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -Pinene	$C_{10}H_{16}$		Tr*	1450, 1350, 1340, 1250, 1140, 1110, 1020, 980, 950, 930, 900
2	$\alpha$ -水芹烯(4) $\alpha$ -Phellandrene	$C_{10}H_{16}$		Tr	3020, 2950, 2860, 2810, 1650, 1590, 1450, 1380, 1370, 1205, 1170, 1060, 890, 790, 745, 730, 700, 580, 470
3	对-聚伞花烃(5) P-Cymene	$C_{10}H_{14}$		IR Tr	3070, 3010, 2950, 2910, 2880, 2710, 1640, 1570, 1510, 1460, 1380, 1360, 1300, 1270, 1110, 1050, 1020, 890, 810, 720, 540
5	芳樟醇(6) Linalool	$C_{10}H_{18}O$		IR Tr	3010, 3080, 2960, 2910, 1740, 1660, 1450, 1410, 1370, 1110, 990, 920, 830, 690
6	$\beta$ -丁香烯(7) $\beta$ -Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$		IR	3050, 2950, 2850, 1670, 1625, 1445, 1380, 1365, 1275, 1180, 1100, 980, 890, 875, 640, 550
8	$\alpha$ -松油醇(8) $\alpha$ -Terpineol	$C_{10}H_{18}O$		IR Tr	3380, 3015, 2950, 2910, 2710, 1670, 1640, 1435, 1375, 1360, 1285, 1220, 1155, 1130, 1045, 1020, 940, 915, 835, 800, 430

(续上表)

峰号	化合物	分子式	结构式	鉴定方法	红外	外	光	谱 (波数)
9	乙酸苄酯(9) Benzyl acetate	$C_9H_{10}O_2$		IR Tr	3050 1380 500	2940 1225	2905 1025 960	1735 1600 1490 1450 835 750 700
13	桂 醛(10) Cinnamic aldehyde	$C_9H_8O$		IR Tr	3040 1490 890	3020 1450 750	2920 1290 605	2850 1125 1005 585 1670 1620 1580 970 915 500
14	丁香酚(11) Eugenol	$C_{10}H_{12}O_2$		IR Tr	3500 1460 1035	3060 1450 910	2920 1370 795	2850 1270 745 1630 1600 1510 1235 1150 1120 600 560
14	乙酸桂酯(12) Cinnamyl acetate	$C_{11}H_{12}O_2$		IR	3010 1360 435	2930 1225 1025	1595 960 910	1575 745 1490 1445 1375 690 600
16	乙酸丁香酚酯(13) Eugenol acetate	$C_{12}H_{14}O_3$		IR	3060 1600 1120	3000 1500 1030	2970 1460 910	2930 1365 750 2830 1270 1220 1150 600 500 460
17	苯甲酸苄酯(14) Benzyl benzoate	$C_{14}H_{12}O_2$		IR Tr	3050 1450 910	3020 1370 800	2940 1315 750	1720 1175 590 1600 1580 1490 1070 1025 530

\* Tr为Ge保留值

锡兰肉桂叶油各化合物含量

表三

峰号	化合物	分子量	分子中碳原子数	有效碳数 Nc	重量校正因子 fw	含量
1	α-蒎烯	136	10	10	0.95	2.3%
2	α-水芹烯	136	10	10	0.95	5.1%
3	对-聚伞花烃	134	10	10	0.94	3.2%
5	芳樟醇	154	10	9.75	1.11	5.0%
6	β-丁香烯	204	15	15	0.95	0.7%
8	α-松油醇	154	10	9.75	1.11	0.4%
9	乙酸苄酯	150	9	8.75	1.20	0.35%
13	桂醛	132	9	8	1.16	0.7%
14	丁香酚	164	10	8.75	1.31	68.6% (含少量乙酸桂酯)
14	乙酸桂酯	176	11	10.75	1.15	
16	丁香酚乙酸酯	206	12	10.75	1.34	4.7%
17	苯甲酸苄酯	212	14	13.75	1.08	8.1%
	其它					1.0%

化合物，由于初次使用制备色谱分离收集，经验不足，还有许多问题处于摸索过程，有些组份的收集物不纯难以从光谱上解析和鉴定，只能提供初步资料，鉴定叶油中的微量成分有待进一步深入工作。

### 参 考 文 献

- [1] Yoshiro Masada, 1975, Analysis of Essential Oil by Gas Chromatography and Mass Spectrometry, Tokyo, 195.
- [2] (苏) 别洛夫等, 黄致喜等译, 1959, 香料化学与工艺学, 轻工业出版社, 101页。
- [3] 程必强、喻学俭, 1981, 热带植物研究, 第17辑, 17—24页。
- [4] Alphabetical et al, 1976, Standard Infrared Grating Spectra, Sadtler Infrared Spectra, USA. vol. 47—48, 47286p.
- [5, 11, 12, 14] William W. Simons, 1978, Sadtler of Infrared Spectra, USA. 72, 546, 792, 817.
- [6, 7, 8] Yasuhide Yukawa, Sho Ito, 1973, Spectral Atlas of Terpenes and the Related Compounds, Hirokawa Publishing Company. Inc. 108, 38, 204.
- [9] Chemical Classes et al, 1966, Standard Infrared Grating Spectra, Sadtler Infrared Spectra, USA. vol. 1—2, 167K.
- [10] DMS Working Atlas of Infrared Spectroscopy, Butterworths. 84, a483.
- [13] Chemical Classes et al, 1967, Standard Infrared Grating Spectra, Sadtler Infrared Spectra, USA. vol. 9—10, 8384K.
- [15] 孙传经编著, 1981, 气相色谱分析原理与技术, 化学工业出版社, 290—296页。