

香料与香精

杉根精油分离及其化学成分测定^{*}周文富¹, 黄忠兴¹, 徐 芑², 朱九珍¹, 刘冬玲¹

(1. 三明学院 林产化学与涂料研究所, 福建 三明 365004; 2. 厦门大学 化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 用干馏工艺扩试提取杉根精油, 干馏釜 3 m³, 干馏温度 105~420 °C, 时间 6.0 h, 产品得率为 6.08%, 是水蒸气蒸馏提取方法的 3 倍。产品相对密度 (25 °C) 为 0.9912~1.021, 折射率 n_D^{20} 为 1.4799, 旋光度 +0.5°。应用 GC 法对 100~250 °C 的精油化学成分进行了分析, 分出 41 个色谱峰, 共鉴定出 39 个化合物, 占该精油总质量的 99.16%, 其中主要成分为 α -蒎烯 3.801% (质量分数, 下同), d -柠檬烯 2.889%, β -松油烯 7.188%, 长叶烯 10.416%, β -石竹烯 4.206%, α -木罗烯 3.017%, β -松油醇 2.876%, β -榄香烯 4.571%, 柏木醇 31.508%, 愈创木醇 6.142%, 实验结果表明, 精油化学成分及含量因树龄、树的部位、提取工艺不同, 差异很大。

关键词: 杉木; 干馏; 精油

中图分类号: O629 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2007)11-1095-04

Detem ination of Chemical Constituents of the Essential Oil from the Root of *Cunningham ia lanceolata*

ZHOU Wen-fu¹, HUANG Zhong-xin¹, XU Peng², ZHU Jiu-zeng¹, LIU Dong-ling¹

(1. Institute of Material Chemistry and Fibre, Sanmin College, Sanmin 365004, Fujian, China; 2. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract The essential oil of the root of *Cunningham ia lanceolata* was extracted in industrial-scale test retort volume 3 m³ by destructive distillation under the carbonization temperature of 105~420 °C during the period of six hours. Yield of the oil is 6.08%, three times that by hydrodistillation. Density of the oil (25 °C) is 0.9912~1.021 and refractive index (20 °C) is 1.4799, optical rotation is +0.5°. Through GC, 39 compounds were identified, amounting to 99.16% of the chromatographic peak area. The major components are α -pinene 3.801% (mass fraction), d -limonene 2.889%, β -terpinene 7.188%, longifolene 10.416%, β -caryophyllene 4.206%, α -muulorene 3.017%, β -terpineol 2.876%, β -elemene 4.571%, cedar camphor 31.508% and guaial 6.142%. The result shows that the constituents of the essential oil change with the age and position of the tree and the extraction technics.

Key words *Cunningham ia lanceolata*; destructive distillation; essential oil**Foundation item:** Fujian province natural science foundation (Z0513018)

杉木精油 (*Cunningham ia lanceolata* of essential oils) 是木材采伐后的杉根精油经提取分离而得到的一种萜烯类有机化合物, 目前国内外文献报道几乎都是用低温水蒸气蒸馏法提取, 精油提取率仅 1.9%~2.1%^[1~11]; 这种提取方法能耗大, 得率低, 时间长, 浪费十分严重, 不适合于廉价的杉木根精油

工业化提取。

本实验与前人工作不同地方为, 采用高温密闭隔氧干馏工艺提取法, 能耗小, 得率高, 时间短, 生产效率高, 杉木根精油平均提取率达 6.08%, 是目前文献水蒸气提取工艺的 3 倍^[1~11], 精油得率高, 经济效益显著, 本研究工作对林区杉木根废料利用, 推

* 收稿日期: 2007-04-02 定用日期: 2007-06-15

基金项目: 福建省自然科学基金 (Z0513018)

作者简介: 周文富 (1952-), 男, 福建莆田人, 教授, 主要从事功能高分子材料合成及教学, 电话: 0598-8397530 E-mail: zwf79@sina.com

动该领域技术进步,提升经济效益,具有重要意义。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

湖南怀化市杉根心材,除去泥土和树皮等劈成 2 cm × 50 cm 细条。

铁制立式干馏釜 $V = 3 \text{ m}^3$, 冷凝器, 焦油贮槽, 轻油贮槽, 油水分离器, W-3 型真空油泵, 温度表, 压力表等; 实验室设备: 气相色谱仪, 恒温油浴, 三颈烧瓶, 刺形分馏柱, 涂-4 杯黏度仪, 阿贝折射仪等。

1.2 工业化干馏提取原杉油

将杉根条分装于小铁笼中,放入干馏釜中,装填 500 kg 后封闭干馏,加热初始加入少量水,驱赶釜内氧气,密闭隔绝氧气干馏,约 1 h 升温至 105 °C,馏出水分和木醋液等。1.5 h 升温至 150 °C 后馏出萜烯,少量的木醋液、醛、酮等。2 h 升温至 320 °C,有杉根油、树脂酸、沥青等高沸点物馏出,逐步升温至 420 °C (一般 380 °C 即没有馏出物),此温度下主要是促使杉根中的纤维素、半纤维素、木素、树脂酸受热分解。馏出物木醋液、醇、醛、酮等化合物经分离处理后,得到一种棕红色黏稠焦味的杉原油和杉木炭。本实验选用 5 批不同树龄的杉根干馏,平均质量得油率为 6.08%。实验结果见表 1。

分离后各段组成大致为: 150 °C 之前馏分主要为木醋液、酮、醇等, 150~260 °C 主要为萜烯类; 270~350 °C 馏出物主要为松香酸、树脂酸、沥青、酚类缩合物。

1.3 精油分馏

取红棕色黏稠状杉头原油 200 mL 于三口烧瓶中,加碱等处理分离出树脂酸等,置电热恒温甘油浴上,装上刺型分馏柱,缓慢升温分别收集各馏段组分,105 °C 前因油中含有少量水会产生大量气泡,先让原油平稳沸腾,三口烧瓶中爆裂声停止时表明水分已馏尽。150 °C 时缓缓升温,250 °C 后三口烧瓶中冒白烟,表明轻油组分已馏完,260 °C 停止加热,降温至 80 °C,趁热倒出残余焦油。棕红色黏稠焦味的杉原油经处理得 150~260 °C 萜烯类化合物。相对密度 (25 °C) 为 0.991 2~1.021, 折射率 n_D^{20} 为 1.479 9 旋光度 + 0.5°。

1.4 色谱定量分析

取 100~250 °C, 100~150 °C, 150~170 °C, 170~210 °C, 210~250 °C 5 个馏分分别作气相色谱分析 (结果如表 2~3 图 1~5 所示)。

气相色谱仪: 北京瑞利 SP-3420 型, 30 m × 0.50 mm OV-101 弹性石英毛细管柱, FID 检测器, CR-3A 色谱处理机。分析条件: 色谱柱压 0.10 MPa 进口温度 250 °C, 检测室温度 200 °C, 柱程序升温 80~250 °C, 升温速度 5 °C/min, 载气高纯 N₂, 进样量 3 mL, 样品稀释 10 倍后测试。所得谱图经色谱峰面积归一化处理, 得

出各组分相对质量分数 (未经校正因子校正), 相对质量分数在 0.1% 以下的部分未检出。经查阅相关文献资料保留时间值, 并结合香料气相色谱-红外光谱联用标准图谱对精油化学成分进行综合分析, 结果见表 3^[10-12]。组成同文献 [4-11] 基本吻合。

取 100~250 °C 馏分用气相色谱-红外光谱联用仪测定化学组成, 并同色谱定量分析结果作对比分析。

气相色谱-红外光谱联用仪: Nicolet Magna IR-550 型, 条件为 SE-54 石英毛细管色谱柱, 柱温 80 °C, 升温速率 5 °C/min, 接口温度 250 °C (相对质量分数在 0.3% 以下的精油未检出), 结果见图 6 色谱定量分析和气相色谱-红外光谱分析结果吻合。

2 结果与分析

表 1 为 5 批不同树龄的杉木干馏实验结果, 表明杉根精油的出油率同树龄有关, 在同等条件下, 树龄越长的杉根木质越坚硬, 精油得率越高, 红心杉根精油得率最高; 精油得率越高, 固体炭的得率也越高, 但杉木炭质轻, 约为松木炭得率的 2/3。

表 1 (湖南怀化)杉木树龄与干馏法精油得油率
Table 1 Destructive distillation of *Cunninghamia lanceolata*

树龄 /a	投料量 /kg	干馏时间 /h	原油总质量 /kg	精油质量得率 %	炭质量得率 %
20	500	6.0	83.5	4.2	22.7
30	500	6.0	89.5	4.9	23.1
40	500	6.0	96.0	5.6	23.9
50	500	6.0	106.5	7.3	24.5
> 50	500	6.0	117.0	8.1	25.2

注: 树龄根据杉木横断面年轮测算, 原油总质量含焦油等。

表 2 结果表明, 杉木精油质量占杉油总质量的 56.5%; 焦油质量占杉油总质量的 43.15%, 精油主要馏程组分为 170~250 °C 的化合物, 残留褐色液经涂-4 杯黏度仪测定黏度为 42.5 s。

表 2 杉原油各馏段馏分得率
Table 2 Yield of *Cunninghamia lanceolata* essential oil

馏段 /°C	体积 /mL	色泽 /Fe-Co	质量收率 %
90~120	1.5	1	0.75
120~140	6.5	1	3.25
140~170	3	2	1.5
170~190	14	2	7.00
190~210	15	3	7.50
210~220	20	5	10.00
220~240	18	6	9.00
240~250	35	7	17.50
> 250	86.2	褐色	43.15

杉根精油 250 °C 前馏分, 在本实验条件下, 共分离出 41 个色谱峰, 鉴定出 39 个化合物, 占精油总量的 99.16%。

表 3 湖南怀化杉根精油 150~250 °C 前馏分的主要化学成分与相对质量分数
Table 3 Chemical constituents of *Cunninghamia lanctolata* essential oil (150~250 °C)

NO	化合物	RT/min	质量分数 %	文献 [4-10] 相对质量分数 %
1	α -蒎烯 α -P inene	2.822	3.8010	3.674
2	α -葑烯 α -Fen d hene	3.164	0.2320	0.026
3	蒎烯 Cam phene	3.591	0.1870	0.241
4	β -蒎烯 β -P inen e	4.133	0.1070	0.181
5	β -月桂烯 β -M yrcen e	4.332	0.2279	0.224
6	3-蒎烯 3-Caren e	4.902	1.7190	0.017
7	芳樟醇 Linabol	5.000	0.2320	0.224
8	α -松油烯 α -Terp inene	5.329	0.4506	0.066
9	1,4-桉叶油素 1,4-C ineo l	5.661	0.8514	0.058
10	<i>d</i> -柠檬烯 <i>d</i> -L in onene	5.999	2.8893	1.743
11	1,8-桉叶油素 1,8-C ineo l	6.373	0.6370	0.072
12	β -顺式罗勒烯 β - <i>cis</i> -O cin ene	6.556	0.5818	0.518
13	葑酮 Fenchon e	6.773	0.206	0.559
14	对伞花烃 <i>p</i> -C ym ene	6.856	0.157	0.165
15	β -松油烯 β -Terp inene	7.232	7.1880	0.118
16	β -雪松烯 β -C edren e	7.450	0.5350	0.183
17	长叶烯 Longifol en e	7.782	10.4162	—
18	β -反式罗勒烯 β - <i>trans</i> -O cin ene	8.030	2.7782	—
19	未知	8.249	0.3188	—
20	未知	8.775	0.4948	—
21	樟脑 Cam phor	8.931	1.6972	1.421
22	异龙脑 <i>iso</i> -Borneol	9.679	0.7511	3.589
23	松油烯 Terp inene	10.093	0.5579	9.868
24	水合桉烯 Sabinene hydrate	10.468	1.4075	—
25	乙酸龙脑酯 Bomyl acetate	11.578	2.4713	0.634
26	别香树烯 Arunadendrene	12.217	0.9249	0.994
27	反-石竹烯 Caryophyllene	12.843	0.9789	9.868
28	长叶龙脑 Longiborneol	13.176	2.2465	—
29	β -石竹烯 β -C aryophylene	14.117	4.2064	6.155
30	罗汉柏烯 Thu jopsene	14.991	0.5030	0.487
31	β -松油醇 β -Terpineol	15.103	2.876	0.470
32	α -木罗烯 α -Muu lorene	15.672	3.017	0.503
33	β -榄香烯 β -E lenene	16.058	4.5719	7.891
34	柏木醇 Cedar camphor	17.142	31.5087	39.479
35	愈创木醇 Gua iol	17.349	6.1426	1.134
36	β -红没药烯 β -B isabolen e	18.060	1.7299	2.717
37	泪杉醚 Manoyl oxide	18.598	2.1622	1.193
38	香紫苏醇 Sclareol	19.125	0.5286	0.795
39	表-13-泪杉醇 epi-13-M anool	19.303	0.2709	0.994
40	δ -榄香素 δ -E lenicin	20.368	0.8165	0.167
41	喇叭茶烯 T nmpet ledene	22.595	0.8790	0.573

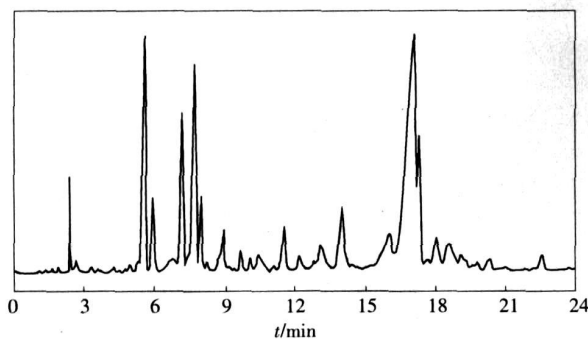


图 1 杉根精油 150~250 °C 馏分的气相色谱图

Fig 1 GC graph of essential oil of *Cunninghamia lanctolata* (150~250 °C)

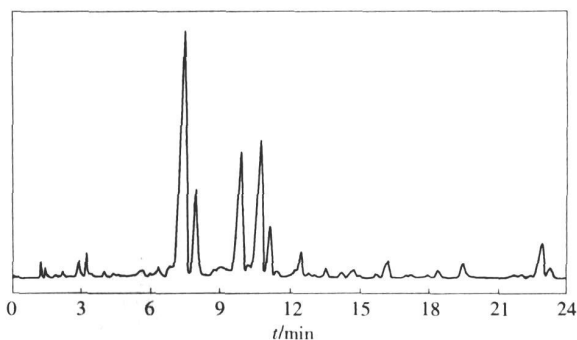


图 2 杉根精油 < 150 °C 馏分的气相色谱图

Fig 2 GC graph of essential oil of *Cunninghamia lanctolata* (< 150 °C)

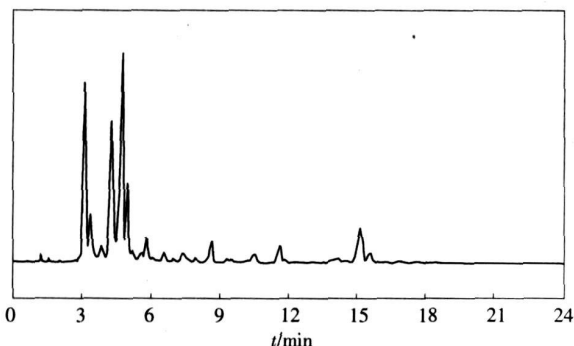


图 3 杉根精油 150~170 °C 馏分的气相色谱图

Fig 3 GC graph of essential oil of *Cunninghamia lanceolata*

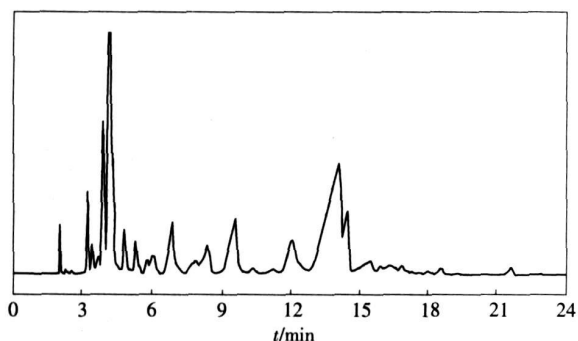


图 4 杉根精油 170~210 °C 馏分的气相色谱图

Fig 4 GC graph of essential oil of *Cunninghamia lanceolata*

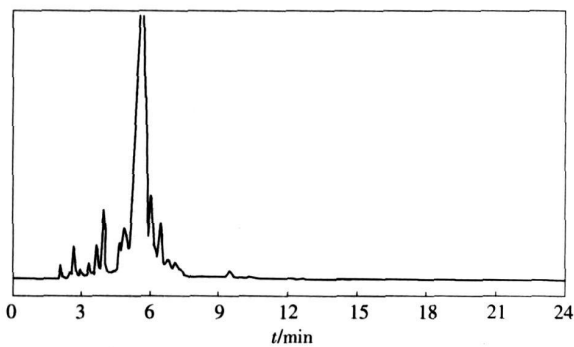


图 5 杉根精油 210~250 °C 馏分的气相色谱图

Fig 5 GC graph of essential oil of *Cunninghamia lanceolata*

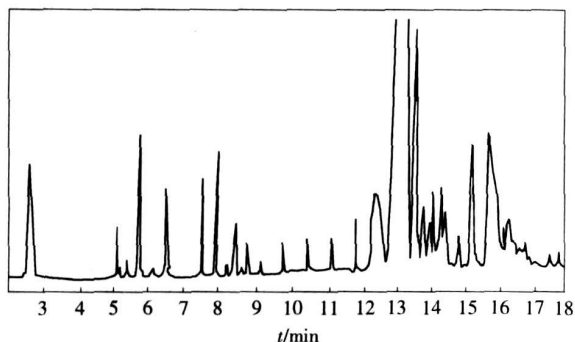


图 6 杉根精油 150~250 °C 的 GC 重建色谱图

Fig 6 GC spectrum of essential oils

3 结论

¹ 杉木心材精油随提取工艺, 树龄、部位不同有很大差异^[1 4-9]。尤其是树龄有很大差异, 用 3 m³ 干馏釜规模的干馏法提取, 杉木中半纤维素、木素、树脂酸等物质受热分解, 使精油含量大幅增加, 提取率为 6.08%, 是水蒸气浸出提取法的 3 倍, 精油得率高, 干馏提取适合工业化大规模生产, 是废弃资源综合利用的成熟工艺。

④干馏提取杉木心材精油 150~250 °C 馏分的主要化学成分为 α-蒎烯、α-柠檬烯、α-松油烯、长叶烯、β-石竹烯、α-木罗烯、β-松油烯、δ-榄香烯、柏木醇 (质量分数为 31.5%)、愈创木醇, 基本同文献水蒸气蒸馏法提取成分相一致^[1 4 6 8 10]。但含量和部分成分略有不同, 可能同干馏提取方法有直接关系。

④同样的提取方法, 不同地区的杉木心材精油成分含量也有差异 (另文报道), 表明杉木精油的化学组成和含量同生态环境对生物代谢, 合成转化有一定的影响。

¼ 干馏法提取的精油的香味不如水蒸气提取精油味香纯。

致谢: 湖南正江欣荣香料油厂协作进行了工业化提取实验, 特致谢忱。

参考文献:

- [1] 曹福祥, 罗金陵, 工志德, 等. 杉木根精油化学成分测定 [J]. 中南林学院, 1996 21(3): 22-28
- [2] 林中文, 余 珍, 丁靖坤, 等. 天然树木芳香化学成分研究 [J]. 云南植物研究, 1999 21(1): 96-99
- [3] 陆熙娴, 陈允适, 侯伯鑫, 等. 中国冷杉树根成分检测 [J]. 林产化学与工业, 2000 20(2): 59-64
- [4] 孙凌峰. 杉木根化学成分研究 [J]. 香料香精化妆品, 2000 60(1): 1-5
- [5] 胡 文, 何 静, 攀永明. 植物性天然香料及提取技术 [J]. 精细与专用化学品, 2004 12(6): 6-9
- [6] 谢瑞忠. 杉木根心材精油化学成分研究 [J]. 台湾林业科学, 1999 14(2): 165-167
- [7] Huan L H, Qin T F, Ohira. Studies on preparations and analysis of essential oil from Chinese fir [J]. Journal of Forestry Research, 2004, 15(1): 80-82
- [8] Shien J C, Sunimoto M. Identification of the volatile components in the leaves and wood of *Cunninghamia lanceolata* [J]. J Fac Agr Kyushu Univ, 1992 36(3, 4): 301-310
- [9] 叶 舟, 林文雄, 陈 伟, 等. 杉木心材精油抑菌活性及其化学成分研究 [J]. 应用生态学报, 2005, 16(12): 2394-2398
- [10] 陆熙娴, 周 勤, 程政红. 杉木阴沉木精油化学组成的研究 [J]. 数字化期刊, 1999 19(2): 1-8
- [11] 黄洛华, 秦特大, 大平辰郎. 杉木精油制备及化学成分研究 [J]. 林业科学研究, 2004, 15(1): 80-82
- [12] 施钧慧, 汪聪慧. 香料质谱图集 [S]. 中国质谱学会, 有机专业委员会, 1992