

Analysis on the Chemical Compositions of Oil from the Camphor Tree Leaves of Camphor Type

Guizhen Li, Zhongyun Liang, Ling Cai, Haiyan Chen

Guangxi Zhuang Autonomous Region Forestry Research Institute, Nanning Guangxi
Email: liguizhen-2004@126.com

Received: Dec. 21st, 2016; accepted: Jan. 8th, 2017; published: Jan. 12th, 2017

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The camphor crystals separate out when the essential oil is extracted with volatile oil extractor from the camphor tree leaves of camphor type. In view of this phenomenon, the camphor crystals and the oil layer were separated preliminarily by vacuum filtration and their chemical compositions were analyzed qualitatively and quantitatively by GC-MS and GC. The results showed that the vacuum filtration was one of the ways for purifying the camphor oil of camphor type. After the essential oil was separated, the content of camphor reached to 94.671%. In the oil layer, the content of single terpenoids and half the terpenoids substances is 88.597% and 10.554% respectively, and the contents of camphor (50.864%), D-limonene (12.490%), alpha pinene (3.458%), beta myrcene (4.199%), 4-terpineol (2.260%), alpha terpineol (3.915%), caryophyllene (3.973%) and humulene (3.036%) are more than 2%. These main chemical compositions can be used by fractionation.

Keywords

Oil of Camphor Tree Leaves, Camphor

樟脑型樟叶油成分分析

李桂珍, 梁忠云, 蔡玲, 陈海燕

广西壮族自治区林业科学研究院, 广西 南宁
Email: liguizhen-2004@126.com

收稿日期：2016年12月21日；录用日期：2017年1月8日；发布日期：2017年1月12日

摘要

本文针对实验室用挥发油提取器提取樟脑型樟叶油出现的析脑现象，采用真空抽滤进行初步分离，利用GC-MS联用仪和GC对获得的晶体及脱脑油进行了定性和定量分析。实验结果表明，真空抽滤是纯化樟脑型樟叶油的方法之一，得到的樟脑含量为94.671%；脱脑油中单萜类和倍半单萜类物质分别占88.597%，10.554%，含量大于2%的主要成分为樟脑(50.864%)，D-苧烯(12.490%)， α -蒎烯(3.458%)， β -月桂烯(4.199%)，4-松油醇(2.260%)， α -松油醇(3.915%)，石竹烯(3.973%)，葑草烯(3.036%)等，可通过分馏对其加以利用。

关键词

樟叶油，樟脑

1. 引言

樟树(*Cinnamomum caphora*)是热带和亚热带常绿阔叶林的代表树种，利用水蒸气蒸馏提取樟叶精油的研究开始于二十世纪八十年代。研究发现樟树单株中叶精油成分差异大，同种不同植株其精油的主要化学成分也差异较大，有10个以上不同的生化类型[1][2][3][4][5]。其中一些类型因主成分含量高而具备生产应用价值，如芳樟醇型，樟脑型，龙脑型[6]等。本实验在提取樟脑型樟叶油过程中出现“析脑”现象，通过对樟叶油初步分离，采用气相色谱和气-质联用仪进行定性定量分析脱脑油和樟脑晶体的主要组成，在此基础上提出可能的利用途径，为樟脑型樟叶油进一步的利用研究打下基础，同时也为樟脑型樟树的早期选育和改良提供参考。

2. 方法

2.1. 材料

樟脑型樟叶：2015年9月采自广西林科院生物中心苗圃。

2.2. 仪器

美国BRUKER TQ456气质联用仪；Agilent7890A气相色谱仪；SHB-III型循环水式多用真空泵；挥发油测定器。

2.3. 步骤

1) 樟脑型樟叶油的提取和脱脑油的制备

将樟叶放入2000 mL圆底烧瓶中，接上挥发油提取器和冷凝器，蒸馏4 h，冷却。将油水分离器中的水和晶体倒入烧杯中，用80℃水洗涤两次油水分离器，合并至烧杯中，用布氏漏斗在-0.094 MPa真空下抽滤5 min。晶体放入表面皿自然晾干，滤液倒入分液漏斗中分出油层，得到樟脑晶体和脱脑油，称重。

2) 成分分析

用气相色谱面积归一化法进行脱脑油的定量分析，气-质联用NIST标准谱库检索及人工解析进行定性分析，并参考文献[6][7][8][9][10]确定主要的化学成分及含量。晶体用无水乙醇溶解，采取与脱脑

油同样的方法分析。樟脑型樟叶油脱脑油和晶体的总离子流图见图 1，其成分分析结果见表 1。

GC 定量分析条件：FID 检测器，弹性石英毛细管柱 BR-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)，载气为氮气；程序升温：70℃ (1 min)，以 2℃/min 升至 100℃，以 5℃/min 升至 120℃，再以 10℃/min 升至 220℃，停留 2 min；进样口 250℃；汽化室 250℃；分流比 1:50。进样量 0.3 μL。

GC-MS 定性分析条件：FID 检测器，弹性石英毛细管柱 BR-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)，载气为高纯氦气；程序升温：70℃ (5 min)，以 2℃/min 升至 100℃，以 5℃/min 升至 120℃，再以 50℃/min 升至 250℃，停留 2 min；进样口 230℃；接口 250℃。

质谱条件：EI 离子源；电离电压 70 eV；扫描范围 45~450 u；全扫描方式；溶剂延迟 3 min；进样量 1 μL (1% 质量分数乙醇溶液)。

3. 结果与讨论

本实验通过水蒸气蒸馏提取挥发油，出现了“析脑”现象，晶体凝结在油水分离器壁上，先用热水溶解倒入烧杯中，真空抽滤进行固液分离，在水层中分离出油层，直接获得樟脑晶体和脱脑油，不必采用低温冷冻分离。共投料樟叶 1023.7 g，得到樟脑晶体 9.6963 g，樟脑含量 94.671%，得油率为 0.947%；脱脑油 2.265 g，樟脑含量为 50.864%，得油率为 0.221% (折算得油 11.9613 g，樟脑含量 86.382%，得油率为 1.168%)。出现析脑现象估计是樟脑高所致，而传统的工艺是将樟叶油分馏提高樟脑含量[7]，导致生产樟脑成本升高。因此，通过选育高含量樟脑的樟树植株，从原料入手，可降低天然樟脑的生产成本。

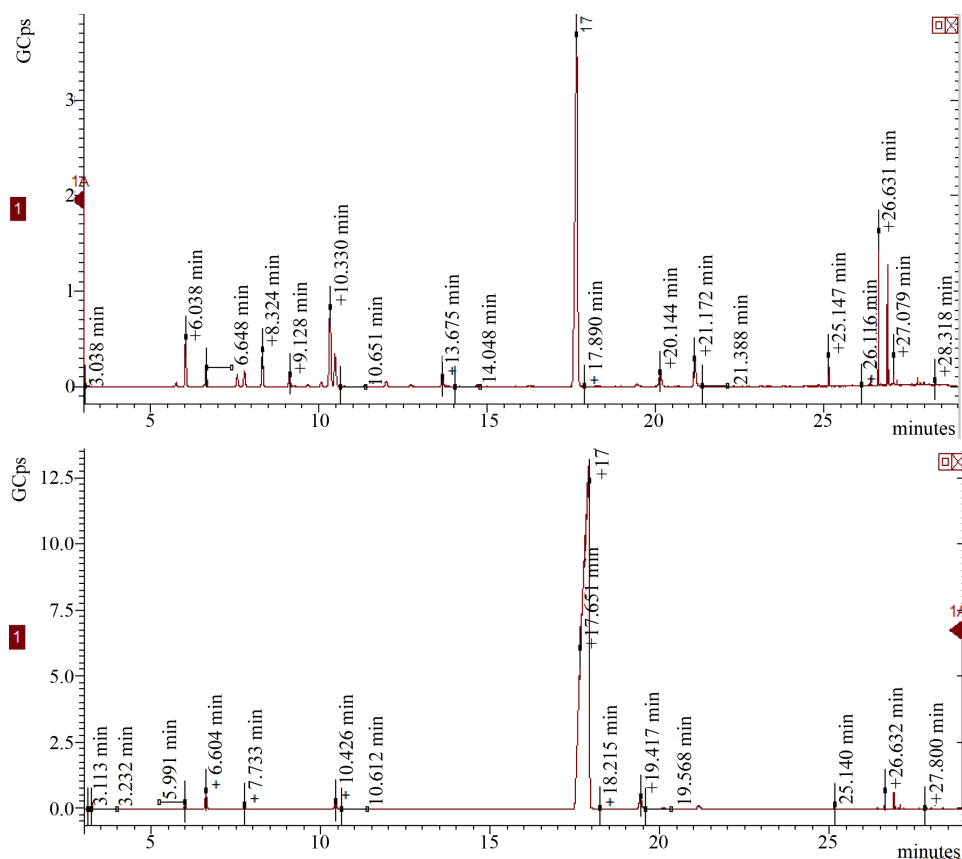


Figure 1. The total ion flow chart for camphor crystals and oil layer of oil from the camphor tree leaves of camphor type

图 1. 樟脑型樟叶油脱脑油和晶体的总离子流图

Table 1. The result of chemical composition analysis for camphor crystals and oil layer of oil from the camphor tree leaves of camphor type**表 1.** 樟脑型樟叶油脱脑油和晶体成分分析结果

序号	时间/min	化合物	匹配度 R.M	分子式	分子量	百分含量/%	
						脱脑油	晶体
1	6.297	α -侧柏烯 α -pinene	904	C ₁₀ H ₁₆	136	0.290	0.025
2	6.570	α -蒎烯 α -pinene	948	C ₁₀ H ₁₆	136	3.458	0.490
3	7.185	茨烯 camphene	938	C ₁₀ H ₁₆	136	1.654	1.289
4	8.136	桉烯 sabinene	907	C ₁₀ H ₁₆	136	1.176	—
5	8.326	β -蒎烯 β -pinene	923	C ₁₀ H ₁₆	136	1.663	0.399
6	9.324	β -月桂烯 β -myrcene	877	C ₁₀ H ₁₆	136	4.199	—
7	9.708	α -水芹烯 α -phellandrene	922	C ₁₀ H ₁₆	136	1.196	—
8	10.263	α -松油烯 α -terpinene	914	C ₁₀ H ₁₆	136	0.070	—
9	10.661	对伞花烃 <i>p</i> -cymene	933	C ₁₀ H ₁₄	134	0.217	—
10	10.983	<i>D</i> -苧烯 <i>D</i> -limonene	954	C ₁₀ H ₁₆	136	12.490	—
11	11.107	1,8-桉叶素 1,8-cineole	943	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.030	0.539
12	12.599	γ -松油烯 γ -terpinene	962	C ₁₀ H ₁₆	136	0.097	—
13	13.305	反式 β -松油醇 <i>trans</i> - β -terpineol	818	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.652	—
14	14.269	异松油烯 terpinolene	940	C ₁₀ H ₁₆	136	0.300	—
15	15.379	β -芳樟醇 β -linalool	883	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.441	—
16	18.587	(+)-樟脑(+)-camphor	940	C ₁₀ H ₁₆ O	152	50.864	94.671
17	19.999	龙脑 endo-borneol	900	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.510	0.233
18	20.677	4-松油醇 4-terpineol	907	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.260	0.112
19	21.697	α -松油醇 α -terpineol	923	C ₁₀ H ₁₈ O	154	3.915	0.223
20	22.477	反式胡椒醇 <i>trans</i> -piperitol	855	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.085	—
21	23.438	橙花醇 nerol	890	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.309	—
22	23.664	香茅醇 citronellol	908	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.154	—
23	24.100	β -香茅醛 β -citral	848	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.056	—
24	24.607	顺式-香叶醇 <i>cis</i> -geraniol	885	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.206	—
25	24.969	香茅醛 citral	946	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.204	—
26	25.252	乙酸龙脑酯 bornyl acetate	954	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	1.101	0.086
27	25.953	δ -榄香烯 δ -elemene	942	C ₁₅ H ₂₄	204	0.036	—
28	26.430	β -波旁烯 β -bourbonene	872	C ₁₅ H ₂₄	204	0.059	—
29	26.484	β -榄香烯 β -elemene	928	C ₁₅ H ₂₄	204	0.324	—
30	26.745	石竹烯 caryophyllene	955	C ₁₅ H ₂₄	204	3.973	0.246
31	26.808	γ -榄香烯 γ -elemene	922	C ₁₅ H ₂₄	204	0.022	0.019
32	27.025	葎草烯 humulene	915	C ₁₅ H ₂₄	204	3.036	0.198
33	27.057	香橙烯 aromadendrene	922	C ₁₅ H ₂₄	204	0.458	—

Continued

34	27.209	D-大根香叶烯 gemacrene D	919	C ₁₅ H ₂₄	204	1.075	0.084
35	27.316	r-古芸烯 r-gurjunene	907	C ₁₅ H ₂₄	204	0.220	—
36	27.461	δ-杜松烯 δ-cadiene	917	C ₁₅ H ₂₄	204	0.115	—
37	27.669	榄香醇 elemenol	921	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.029	—
38	27.930	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	881	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.428	0.201
39	28.003	愈创醇 guaiol	938	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.180	0.038
40	28.118	葎草烯氧化物 humulene epoxide II	855	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.194	0.015
41	28.215	斯佩醇 spathulenol	857	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.050	—
42	28.419	α-菖蒲醇 α-acorenol	861	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.355	—

从结果表 1 看, 脱脑油中可鉴定出的化合物有 42 个, 用 GC 面积归一化法确定其含量, 鉴定成分占精油总成分的 99.151%, 主要为单萜和倍半萜以及它们的氧化物或酯化物, 其中单萜烯占 26.810%, 单萜醇及氧(酯)化物以樟脑为主, 占 50.864%, 倍单萜及醇占 10.554%; 樟脑晶体中鉴定出的化合物 22 个, 占总成分的 99.679%, 主成分为樟脑 94.671%, 单萜烯占 2.203%, 其中含量大于 1% 的组分为单萜茨烯、对伞花烃及单萜醇酯乙酸龙脑酯。晶体与脱脑油共有组分 17 个, 脱脑油成分相对多 25 种, 这说明真空抽滤起到一定的提纯效果, 其工艺条件有待进一步优化。与文献[3] [7] [8] [9] [10]报道相比, 本实验鉴定的成分差异主要是含有葎草烯、香橙烯、α-菖蒲等倍半萜化合物。

根据色谱分析, 可以根据脱脑油中化合物的沸点差采用分馏方法分离后进行利用。1) 脱脑油单萜类物质前段为蒎烯, 可作为水合反应的原料, 或者进行樟脑生产[11]; 月桂烯可合成许多种有价值的香料化合物, 医药的中间体及聚合物等[12]; 2) 除去蒎烯和月桂烯后的混合物可经过分馏得到苧烯, 苧烯具有预防白发性 and 化学诱导性啮齿类动物肿瘤作用, 能有效抑制黑曲霉、枯草芽孢杆菌、金黄色葡萄球菌等食物腐败菌的生长[13], 可用于食品添加剂或农药方面, 也可作为合成香料和化学合成中间体的原料。3) 除去单萜烯后可继续分馏得到单萜醇, 重新回收樟脑及松油醇、乙酸龙脑酯。

4. 结论

1) 真空抽滤对樟脑型樟叶油有一定的提纯效果。

2) 樟脑型樟叶油脱脑油成分除樟脑外, 主要为单萜烯, 含量在 25% 以上, 可采用分馏回收并对单萜类进行利用。

基金项目

广西科学技术厅自治区主席科技资金项目——优良经济用材树种油樟和相思高效培育技术与示范(1517-06); 广西壮族自治区林业科学研究院自主项目——优良经济材油两用型樟树组培快繁技术研究。

参考文献 (References)

- [1] 陶光复. 湖北樟油化学资源[J]. 长江流域资源与环境, 2003, 12(2): 14-19.
- [2] 梁忠云, 李桂珍, 覃子海, 等. 一种新的生化类型的樟树叶油成分分析[J]. 福建林业科技, 2010, 39(4): 107-110.
- [3] 刘虹, 沈美英, 何正洪. 广西樟树叶油的五种生化类型[J]. 广西林业科技, 1992, 21(4): 181-186.
- [4] 石皖阳, 何伟, 文光裕, 等. 樟精油成分和类型划分[J]. 植物学报, 1989, 31(3): 209-214.
- [5] 李桂珍, 梁忠云, 覃子海. 广西樟树叶油一种新的生化类型[J]. 广西林业科学, 2011, 40(2): 143-144.

- [6] 梁忠云, 李桂珍, 陈海燕, 等. 广西芳樟醇型樟叶油的质量标准研究[J]. 应用化工, 2012, 41(6): 2183-2185.
- [7] 汤青云, 李届斌, 雷存善. 樟树中樟油和樟脑的提取[J]. 益阳师专学报, 2000, 17(5): 49-50.
- [8] 孙凌峰, 周传军. 樟树枝叶精油的提取和分析研究[J]. 江西化工, 1995(4): 11-16.
- [9] 胡文杰, 高捍东, 江香梅, 等. 樟树油樟脑樟和异樟化学型的叶精油成分及含量分析[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(11): 186-194.
- [10] 王玮琴, 殷红, 王莉霞, 等. 樟树精油含量的研究[J]. 中华中医药学刊, 2012, 30(5): 1140-1142.
- [11] 胡贵贤, 赵振东, 李冬梅, 等. 松油醇生产中副产物化学组成及分离利用的研究[J]. 林产化学与工业, 2000, 20(1): 1-5.
- [12] 杨铭, 黎或, 张伟健, 等. Diels-Alder 反应合成月桂烯类香料的研究进展[J]. 农业机械, 2011(1): 137-139.
- [13] 王伟红. 天然活性单萜——柠檬烯的研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2005(1): 33-37.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: br@hanspub.org