

櫟大杉木材表面針狀結晶之成分鑑定

張上鎮 尹華文

摘要

櫟大杉(香杉)(*Cunninghamia konishii* Hayata)之木材鋸成板材後,其橫斷面會出現白色針狀結晶,這些結晶經由氣相層析分析(GC)、霍氏轉換紅外線光譜分析(FT-IR)、高磁場核磁共振分析(^1H -FTNMR與 ^{13}C -FTNMR)、氣相層析質譜分析(GC-MS)、融點與旋光度測定,試驗結果證實此白色針狀結晶為香柏醇(cedrol, octahydro-3,6,8-tetramethyl-1H-3 α ,7-methanoazulen-6-ol),純度高達99.12%。

關鍵詞: 櫟大杉(香杉), 針狀結晶, 香柏醇。

張上鎮、尹華文 1991. 櫟大杉木材表面針狀結晶之成分鑑定. 林業試驗所研究報告季刊, 6(1):57-63.

Identification of The Needle Crystal Appeared on The Wood Surface of *Cunninghamia konishii* Hayata

Shang-Tzen Chang and Hwa-Wen Yin

[Summary]

On the sawn and dried cross-sectional surface of *Cunninghamia konishii* Hayata there are often a lot of white needle crystals appearing. The analytical results from the GC, FT-IR, ^1H -FTNMR, ^{13}C -FTNMR, GC-MS and polarimetry, indicate that the white needle crystal is nearly pure cedrol (99.12%, octahydro-3,6,8-tetramethyl-1H-3 α ,7-methanoazulen-6-ol).

Key words: *Cunninghamia konishii* Hayata, needle crystal, cedrol.

Shang-Tzen Chang and Hwa-Wen Yin. 1991. Identification of The Needle Crystal Appeared on The Wood Surface of *Cunninghamia Konishii* Hayata. Bull. Taiwan For. Res. Inst. New Series 6(1):57-63.

一、緒 言

櫟大杉(*Cunninghamia konishii* Hayata)屬於杉科(Taxodiaceae),為本省主要經濟樹材之一,產於中部以北1300-2800m之山區。櫟大杉又名烏杉,同時由於具有芳香之氣味故又名香杉,其木理通直,木肌相當細緻,材質輕,加工容易,乾燥性質佳,故宜作為建築、壁板等等用材。另因其含有特殊抽出成分,故其耐蟻性相當良好(吳順昭與汪淮,1970)。由臺灣香杉木材抽出成分之研究報告(林政善,1972; Cheng and Lin,

1979)顯示,香杉木材中含有十餘種揮發性抽出成分,如 α -terpinol, cedrol, α -cedrene, β -cedrene等等。製材業者或木材加工業者於鋸、剖後在木材或殘材之表面,特別是橫斷面上經常發現白色針狀結晶,該結晶物文獻並未記載,故筆者乃將其收集,並利用GC(Gas chromatography, 氣相層析分析), FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 霍氏轉換紅外線光譜分析), GC-MS(Gas chromatography/Mass spectroscopy, 氣相層析質譜分析), FT-NMR(Fourier

1991年 1月送審

1991年 3月通過

Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 高磁場核磁共振分析), 旋光度與融點測定予以分析鑑定。

二、材料與方法

(一) 試驗材料:

將香杉木材橫向鋸成厚約1cm之試材, 置於大型培養皿(18cm×4.5cm)中, 靜置於室溫下, 經過一段時日後, 在橫切面上即出現白色針狀結晶, 將其收集, 以進行下列各項分析。

(二) 試驗分析方法:

1. 融點測定:

以Mel-temp II 融點測定器, 測定白色針狀結晶之融點, 所得到之溫度未加修正。

2. 旋光度測定:

將適量的白色針狀結晶溶於氯仿(chloroform), 以Jasco Model DIP-360型旋光儀(polarimeter)測定其旋光度。

3. 氣相層析分析:

本試驗所使用之氣相層析儀為HP 5890A, 層析管為Fused Silica Carbowax 20M (25m×0.2mm)毛細管柱, 分析管柱之初溫為120℃, 維持2分鐘, 然後每分鐘上升4℃, 終溫為180℃, 維持10分鐘。注射部溫度為210℃, 載流氣體為氮氣(N₂), 流速為0.41 ml/min, 注入量為1 μl, split ratio 為100:1。檢測器使用氫焰離子檢測器(FID, flame ionization detector), 溫度為240℃。白色結晶成分的相對含量百分比, 則以積分儀(HP-3392A)計算之。

4. 紅外線光譜分析:

將適量之白色結晶與溴化鉀(KBr)混合, 壓製成薄片(disc), 然後立即以寶氏轉換紅外線光譜儀(FT-IR, Bio-Rad, Model FTS-40)分析, 檢測

器為DTGS (Deuterated Tri-Glycine Sulphate), 所測定之光譜範圍為4000-600 cm⁻¹。

5. 高磁場核磁共振分析:

在含有白色結晶的測定管中, 加入適量之氘化氯仿(CDCl₃), 再以300MHz高磁場核磁共振儀(FT-NMR, Bruker AM-300WB), 分別測定¹H-NMR (核磁共振光譜)及¹³C-NMR (碳核磁共振光譜)。

6. 氣相層析—質譜分析:

本試驗所使用之氣相層析—質譜分析(GC-MS)為Finnigan MAT TSQ-46C型, 質譜鑑定時的條件如下: 層析管為DBWAX 30 m毛細管柱, 加熱條件初溫為70℃, 維持2 min, 然後每分鐘上升4℃到180℃, 並保持10min。注入部溫度為200℃, 載流氣體為氦氣(He), 流速為15 psi, 離子化室溫度(ion source temp.)為150℃, 離子化電壓(ion-voltage)為70eV。

三、結果與討論

櫟大杉木材表面收集之白色針狀結晶, 其融點經測定為79.5-81℃。旋光度為 $[\alpha]_D^{20} + 9.98$ (in chloroform)與文獻值 $[\alpha]_D^{20} + 9.9$ (in chloroform)極為相近(The Merck index 1983)。

以氣相層析儀分析白色針狀結晶, 其結果如圖1所示。由氣相層析圖可知該結晶含二成分, 主成分為滯留時間(retention time)14.11 min者, 其純度高達99.12%, 另一極微量成分為滯留時間18.72 min者, 其含量只有0.88%而已, 經由共同注射法(coinjection)推定前者為cedrol(octahydro-3,6,8-tetramethyl-1H-3 α ,7-methanoazulen-6-ol), 後者為biosol(3-methyl-4-isopropylphenol)。

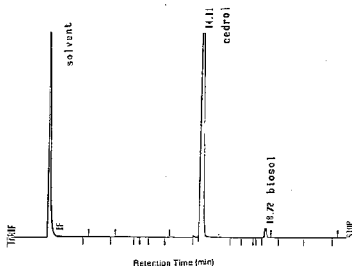


圖1. 櫟大杉木材表面白色針狀結晶之氣相層析圖

Fig 1. Gas chromatogram of white needle crystal appeared on the wood surface of *Cunninghamia konishii* Hayata.

為證實白色針狀結晶確為cedrol, 故以FT-IR 測定其紅外線光譜, 結果如圖2所示: 位於 3342cm^{-1} 吸收峰為-OH伸縮振動(stretching), 位於 1129cm^{-1} 附近之吸收峰則為C-O伸縮振動; 位於 $2957\sim 2867\text{cm}^{-1}$ 間之吸收峰則為C-H伸縮振動,

位於 1464cm^{-1} 附近之吸收峰為屈曲振動(bending)或變形(deformation), 而位於 1373cm^{-1} 附近之吸收峰則為甲基(methyl)C-H對稱性屈曲振動(symmetric bending)。

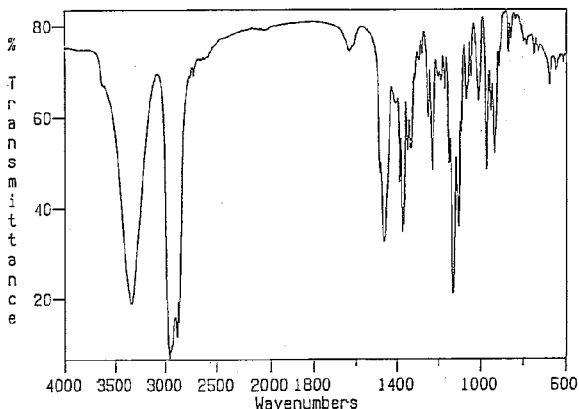


圖2. 櫟大杉木材表面白色針狀結晶之霍氏轉換紅外線光譜圖
Fig 2. FT-IR spectrum of white needle crystal appeared on the wood surface of *Cunninghamia konishii* Hayata.

再將該結晶溶於 CDCl_3 後, 以FT-NMR 測定其核磁共振光譜, 圖3與圖4分別為 $^1\text{H-NMR}$ 與 $^{13}\text{C-NMR}$ 之圖譜。由圖3可知有4個屬於甲基(methyl)之吸收峰, 其中 $\delta = 0.81\text{ppm}$ (3H, d, $J=7.2\text{Hz}$)為 CH_3CH 之吸收; $\delta = 0.97\text{ppm}$ (3H, s)與 $\delta = 1.23\text{ppm}$ (3H, s)分別為偕二甲基(geminal methyl)(CH_3CCH_3)之吸收; $\delta = 1.29\text{ppm}$ (3 H, s)為 CH_3COH 之吸收。圖3之核磁共振光譜與Breitholle 及 Fallis (1978)之研究結果類似, 由Breitholle與Fallis之報告所示cedrol之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜中, 4個甲基吸收位置分別位於 $\delta = 0.82\text{ppm}$ (CH_3CH); $\delta = 1.26\text{ppm}$ (CH_3COH); $\delta = 0.97\text{ppm}$ 與 1.18ppm (偕二甲基)。又由林政善之論文(1972)顯示由青杉抽出的cedrol之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜中, 4個甲基吸收峰分別位於 $\delta = 0.85\text{ppm}$, $\delta = 1.27\text{ppm}$, $\delta = 1.00\text{ppm}$ 與 $\delta = 1.21\text{ppm}$ 。再由圖4 $^{13}\text{C-NMR}$ 圖譜顯示, $\delta =$

15.54ppm 屬於 CH_3CH 之吸收, $\delta = 25.34\text{ppm}$ 與 27.61ppm 屬於偕二甲基 CH_3CCH_3 之吸收, $\delta = 28.89\text{ppm}$ 屬於 CH_3COH 之吸收, 其他由 $\delta = 30.16\text{ppm}$ 至 $\delta = 75.10\text{ppm}$ 之11個吸收峰分別屬於tricarbocyclic sesquiterpene 其他11個C元素之吸收, 以上的吸收峰與Formacek 及 Kubeczka(1982)所示cedrol之圖譜相符。

此外, 再將該白色針狀結晶經由GC-MS分析, 所得之質譜如圖5所示, 由該圖譜得知其分子離子(molecular ion, M^+)為222, 即分子量為222; 基峰(base peak)為95, 而其他主要質譜斷裂峰(fragment peaks, m/z)之數據各為41(30.32%), 43(40.65%), 69 (29.68%), 81(36.77%), 135(29.68%), 150(73.55%), 151(60.65%), 以上斷裂模式與Masada(1976)所示cedrol的質譜一致。

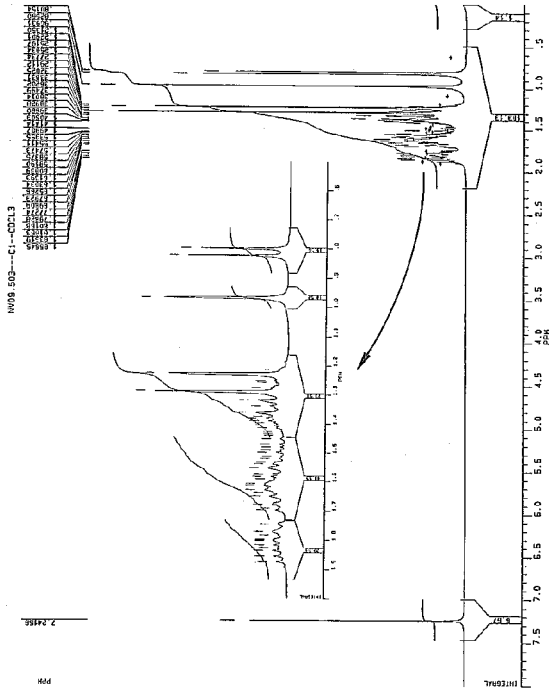


圖3. 白木杉木材表面之針狀結晶之氫核質磁共振核磁共振圖(300 MHz)
Fig. 3. High resolution 300 MHz, $^1\text{H-NMR}$ spectrum of white needle crystal appeared on the wood surface of *Cunninghamia konishii* Hayata.

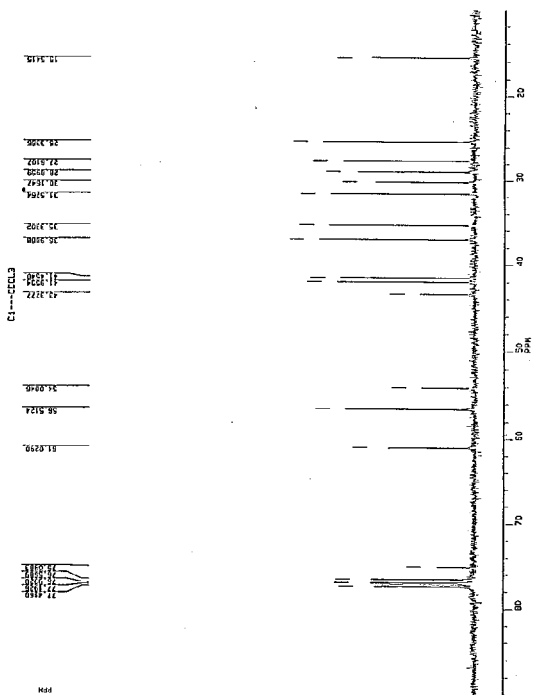


圖4. 樺大杉木材表面白色針狀結晶之碳核共振磁場掃描共振圖譜(300 MHz)
 Fig. 4. High resolution 300 MHz ^{13}C -NMR spectrum of white needle crystal appeared on the wood surface of *Cunninghamhamia konisii* Hayata.

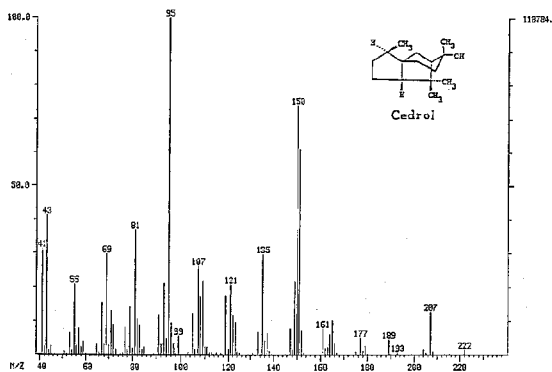


圖5. 櫟大杉木材表面白色針狀結晶之質譜圖

Fig 5. Mass spectrum of white needle crystal appeared on the wood surface of *Cunninghamia konishii* Hayata.

綜上所述，由融點、旋光度、氣相層析圖(圖1)、FT-IR之光譜(圖2)、 $^1\text{H-NMR}$ 之氫核磁共振圖譜(圖3)、 $^{13}\text{C-NMR}$ 之碳核磁共振圖譜(圖4)與質譜(圖5)之分析結果，故可確認櫟大杉木材表面出現之白色針狀結晶為香柏醇(cedrol)。

四、結論與建議

櫟大杉(香杉)木材表面析出之白色針狀結晶，經由氣相層析分析(GC)、霍氏轉換紅外線光譜分析(FT-IR)、高磁場核磁共振分析($^1\text{H-NMR}$ 與 $^{13}\text{C-NMR}$)、氣相層析質譜分析(GC-MS)、旋光度與融點測定，確知其為香柏醇(cedrol)。該化合物可供作香水、室內清香劑、消毒劑用香料、香料保留劑…等之用，經由本試驗得知，只要由櫟大杉木材或殘材之橫斷面即可簡易收取高純度之cedrol，而傳統方法係將柏木(*Cupressus funebris*)蒸餾，由所得之柏木油(cedar wood oil)再經分餾後，方可得具高價值的cedrol, cedrene, thujopsene等(Wu and Huang, 1983)。因此，本研究結果不但可建立櫟大杉化學成分之基礎資料，同時在特用林產物之利用上亦深具意義。又由於櫟大杉含cedrol及其他揮發性成分，故作為建築及室內裝潢用材，不但有助於改善居住品質，且更有益於身心健康。

誌謝

本研究承本所王瀛生先生與陳玉秀小姐提供與鑑定試材，臺灣大學化學系鄭玉瑕教授惠贈cedrol標準品，劉緒宗教授借旋光儀，美國普度大學藥化系張錦哲教授提供資料，始得完成，特此致謝。

引用文獻

- 林政善 1972. 臺灣香杉材部分之研究 國立臺灣大學化學研究所碩士論文 pp.60.
- 吳順昭、汪淮 1970. 臺灣木材圖鑑 國立臺灣大學、臺灣省林務局合作研究報告. p.36.
- Breitholle, E. G. and A. G. Fallis. 1978. Total synthesis of (\pm)-cedrol and (\pm)-cedrene via an intramolecular Diels-Alder reaction. *J. Org. Chem.* 43(10): 1964-1968.
- Cheung, Y. S. and C. S. Lin. 1979. Study of the extractive constituents from the wood of *Cunninghamia konishii* Hayata. *J. Chin. Chem. Soc.* 26(4): 169-72.
- Formacek, V. and K. H. Kubeczka. 1982. Essential oils analysis by capillary gas chromatography and carbon-13 NMR spectroscopy.

- John Wiley & Sons, Inc., New York. p.323.
- Masada, Yoshiro.** 1976. Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry. John Wiley & Sons, Inc., New York. p.286.
- Wu, Ruikum and Zhixi Huang.** 1983. A brief introduction of essential oil in the People's Republic of China. 9th International Congress of Essential Oils, Singapore. BOOK 1. p.29.