

# 福建省樟树叶精油的主成分分析及其化学型

张国防<sup>1</sup>, 陈存及<sup>1</sup>, 陈志平<sup>2</sup>, 陈瑞炎<sup>2</sup>, 林贤松<sup>2</sup>

(1. 福建农林大学, 福建 福州 350002; 2. 福建永安市林业局, 福建 永安 366000)

**摘要:** 对来源于福建省 28 个县(市)的 329 份樟树 [*Cinnamomum camphora* (L.) Presl] 叶精油的 21 个主要化学成分(占总化学成分含量的 90.735%)进行了主成分分析和聚类分析。提取出 12 个主成分因子, 累计贡献率达到 84.342%, 可基本描述樟树叶精油 21 个主要化学成分的变异情况。取  $\lambda = 5.5$ , 329 份叶精油样品可被分为 5 个化学型: 芳樟型(主要成分为芳樟醇)、脑樟型(主要成分为樟脑)、桉樟型(主要成分为 1,8-桉叶油素)、黄樟型(主要成分为黄樟油素)和杂樟型(无明显主要成分)。除杂樟型外, 其他化学型樟树叶精油的主要化学成分均较一致。

**关键词:** 樟树; 叶精油; 化学成分; 主成分分析; 聚类分析; 化学型

中图分类号: Q946.85; S718.43 文献标志码: A 文章编号: 1004-0978(2008)01-0024-04

**Analysis of principle component and chemistry type of essential oil from *Cinnamomum camphora* leaf in Fujian Province** ZHANG Guo-fang<sup>1</sup>, CHEN Cun-ji<sup>1</sup>, CHEN Zhi-ping<sup>2</sup>, CHEN Rui-yan<sup>2</sup>, LIN Xian-song<sup>2</sup> (1. Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. Yong'an Forestry Committee, Yong'an 366000, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2008, 17(1): 24-27

**Abstract:** Principle component and cluster analyses on 21 main compositions (accounting for 90.735% of total content) in 329 samples of essential oil from *Cinnamomum camphora* (L.) Presl leaf from 28 counties in Fujian Province were conducted. Twelve principle component factors which the accumulative contribution rate reached to 84.342% were selected from 21 main compositions in essential oil. Variation status of 21 main compositions in essential oil could be explained with the 12 principle component factors. At  $\lambda = 5.5$ , 329 samples of leaf essential oil were clustered into five chemistry types: linalool-type, camphora-type, cineol-type, safrole-type and hybrid-type, and the main compositions of linalool-type, camphora-type, cineol-type and safrole-type were linalool, camphora, 1,8-cineol and safrole respectively, while the hybrid-type had no distinct main composition. The main chemical compositions of leaf essential oil were obviously consistent in each chemistry type except the hybrid-type.

**Key words:** *Cinnamomum camphora* (L.) Presl; leaf essential oil; chemical composition; principle component analysis; cluster analysis; chemistry type

某些化学成分不但对植物生长发育及抵御外界逆境有重要作用, 还具有重要的经济价值<sup>[1]</sup>。植物的亲缘关系与其所含的化学成分存在一定的相关性, 这一观念已被广泛应用于药用植物研究和寻找野生植物资源, 并对植物系统发育研究具有重要的理论意义, 可为有目的地开发、利用植物资源和寻找工业原料等提供理论依据<sup>[2]</sup>。

樟科(Lauraceae)的许多种类是天然香料的资源植物, 樟属(*Cinnamomum* Trew)樟组[Sect. *Camphora* (Trew) Meissn.]各种类间精油的化学成分相近, 但含量差异较大, 同种不同居群和个体间精油中各化学成分的含量也存在显著差异<sup>[3]</sup>。李锡

文对云南樟 [*C. glanduliferum* (Wall.) Nees] 及其近缘种的精油类型进行了研究, 探讨了云南樟个体发育与系统发育的关系, 认为虽然它们在形态上属于同一种类, 但仍可根据精油化学成分的差异将它们划分为多个生化变种<sup>[4]</sup>。

樟树 [*C. camphora* (L.) Presl] 是樟属植物中最重要的香料树种之一, 福建省是樟树的主要分布区之一, 曾是芳樟醇和樟脑的重要生产基地。目前,

收稿日期: 2007-03-06

基金资助: 福建省林业厅重大种苗攻关资助项目(200306)

作者简介: 张国防(1966—), 男, 福建莆田人, 博士, 副教授, 主要从事森林培育、经济林栽培及森林防火方面的研究。

用于提炼精油的樟树多为人工种植,提炼出的叶精油化学成分混杂、不易提纯、经济效益较低<sup>[5]</sup>。作者对分布在福建省内的樟树进行了调查,并对其叶精油的化学成分和含量、叶精油的地理变异及不同化学型樟树的遗传差异进行了系统分析和研究<sup>[6-9]</sup>。本文主要报道樟树叶精油主要化学成分的主成分分析及聚类分析结果,旨在研究福建省樟树叶精油的主要化学类型,为定向挖掘和开发福建省的樟树资源提供重要的理论依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

供试的樟树叶于2004年7月6日至10日采自福建省的28个县(市),具体采样地点及采样方法见文献[8]。共采集了329份样品,随采随蒸馏。

### 1.2 方法

樟树叶精油的提取方法及化学成分的分离和含量测定的GC和GC-MS色谱条件与文献[8]相同。

采用Saturn及NIST谱库对质谱图进行检索,并参考相关质谱资料<sup>[10-11]</sup>对提取的樟树叶精油的化学成分进行鉴定。采用峰面积归一化法分别计算329份叶精油中各化学成分的相对百分含量。

### 1.3 数据分析方法

利用因子分析、主成分分析、聚类分析法和SPSS统计分析软件对329份樟树叶精油样品的化学成分进行综合分析。

## 2 结果和分析

### 2.1 樟树叶精油化学成分的主成分分析

经过对329份樟树叶精油化学成分含量的系统分析,从中选出丙酮、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -水芹烯、1,8-桉叶油素、芳樟醇、樟脑、环氧芳樟醇、龙脑、 $\alpha$ -松油醇、橙花醇、反式水合松烯、反式香叶醇、 $\alpha$ -柠檬醛、2,6-二甲基-1,7-辛二烯-3,6-二醇、黄樟油素、反式石竹烯、 $\alpha$ -蛇麻烯、斯巴醇、顺式- $\alpha$ -檀香醇、橙花叔醇和异丁香酚等21个平均相对含量较高的化学成分(见表1)进行主成分分析,这21个成分的平均相对含量总量占樟树叶精油总化学成分含量的90.735%。

以上述21个化学成分为变量,应用主成分分析

法和因子分析法,对329份樟树叶精油样品进行分析。因子分析要求参与分析的变量必须是等间隔测度或是比率的数值型变量,样本应彼此独立,一般样本数应为变量的5倍以上。本研究的样本数为329,大于样本数的5倍量( $21 \times 5 = 105$ ),经充足度(KMO)及球形(Bartlett)检验,发现采样充足度达到0.592,大于0.5,说明适合进行因子分析;Bartlett检验的 $X^2 = 2\ 957.79$ , Sig. = 0.000,  $P < 0.01$ ,结果分析达显著水平,说明母群体的相关矩阵间有共同因素存在,适合进行主成分分析,也表明这些因子的模型比较合适。

表1 福建省樟树叶精油21个主要化学成分的含量描述统计量  
Table 1 Descriptive statistics of main composition contents in essential oil from *Cinnamomum camphora* (L.) Presl leaf in Fujian Province

成分 Composition	含量/% Content	
	均值 Mean	标准差 SD
丙酮 acetone	0.36	0.65
$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -pinene	1.11	1.82
$\beta$ -水芹烯 $\beta$ -phellandrene	2.23	4.30
1,8-桉叶油素 1,8-cineol	10.46	18.18
芳樟醇 linalool	43.73	39.02
樟脑 camphora	14.43	28.99
环氧芳樟醇 epoxylinool	0.80	1.79
龙脑 borneol	0.99	1.64
$\alpha$ -松油醇 $\alpha$ -terpineol	2.57	5.89
反式水合松烯 <i>trans</i> -sabinene hydrate	0.13	0.58
反式香叶醇 <i>trans</i> -geraniol	0.77	1.62
2,6-二甲基-1,7-辛二烯-3,6-二醇 2,6-dimethyl-1,7-octadiene-3,6-diol	0.54	1.43
反式石竹烯 <i>trans</i> -caryophyllene	0.29	0.94
$\alpha$ -蛇麻烯 $\alpha$ -humulene	0.68	2.65
斯巴醇 spathulenol	1.82	4.97
顺式- $\alpha$ -檀香醇 <i>cis</i> - $\alpha$ -santalol	0.60	2.82
橙花叔醇 nerolidol	0.81	3.12
异丁香酚 saeugenol	0.58	2.58
橙花醇 nerol	0.47	2.02
$\alpha$ -柠檬醛 $\alpha$ -citral	0.30	0.60
黄樟油素 safrole	7.08	17.94

以累计贡献率的80%为阈值,前12个主成分的累计贡献率达84.342%(表2),可据此对原始观测值进行分析并换算出新变量,各样本12个因子的新变量(表3)可用于进一步的聚类分析。

### 2.2 樟树叶精油化学成分的聚类分析

利用新变量对329份精油样品进行分层聚类(树形图<sup>[6]</sup>略),结果表明, $\lambda$ 取值不同,聚类结果存在一定差异,部分样品将分属于不同的化学类型。

$\lambda = 5.1$ , 329 份样品被聚为 6 类; 其中 174 号样品 (芳樟醇、樟脑、黄樟油素、反式石竹烯和斯巴醇) 的平均相对含量分别为 45.76%、14.26%、11.81%、3.61% 和 5.79%、79 号样品 (芳樟醇、樟脑、 $\alpha$ -柠

檬醛、黄樟油素和斯巴醇的平均相对含量分别为 38.03%、2.60%、6.64%、29.52% 和 9.16%)、34 号样品 (芳樟醇、反式香叶醇、黄樟油素和斯巴醇) 的平均相对含量分别为 35.24%、2.49%、11.27% 和

表 2 福建省樟树叶精油主成分分析中 21 个主成分的方差分解<sup>1)</sup>

Table 2 Total variance explained of 21 principle components in principle component analysis of essential oil from *Cinnamomum camphora* (L.) Presl leaf in Fujian Province<sup>1)</sup>

主成分 Principle component	相关矩阵特征值 Eigen-value of correlation matrix			未旋转的因子载荷平方和 Extraction sum of squared loading			旋转后的因子载荷平方和 Rotation sum of squared loading		
	特征值 Eigen-value	特征值 百分比/% Percent of eigen-value	累积百分比/% Cumulative percent	特征值 Eigen-value	特征值 百分比/% Percent of eigen-value	累积百分比/% Cumulative percent	特征值 Eigen-value	特征值 百分比/% Percent of eigen-value	累积百分比/% Cumulative percent
1	4.171	19.863	19.863	4.171	19.863	19.863	2.444	11.637	11.637
2	2.871	13.671	33.534	2.871	13.671	33.534	2.172	10.341	21.977
3	1.598	7.609	41.143	1.598	7.609	41.143	1.910	9.096	31.073
4	1.407	6.702	47.845	1.407	6.702	47.845	1.653	7.871	38.944
5	1.329	6.329	54.173	1.329	6.329	54.173	1.584	7.544	46.488
6	1.193	5.683	59.856	1.193	5.683	59.856	1.498	7.136	53.623
7	1.073	5.110	64.966	1.073	5.110	64.966	1.265	6.023	59.646
8	1.006	4.791	69.757	1.006	4.791	69.757	1.052	5.008	64.655
9	0.914	4.353	74.110	0.914	4.353	74.110	1.044	4.974	69.628
10	0.773	3.680	77.791	0.773	3.680	77.791	1.043	4.969	74.597
11	0.700	3.333	81.123	0.700	3.333	81.123	1.029	4.898	79.495
12	0.676	3.219	84.342	0.676	3.219	84.342	1.018	4.847	84.342
13	0.592	2.820	87.162						
14	0.577	2.748	89.910						
15	0.514	2.449	92.359						
16	0.384	1.829	94.187						
17	0.360	1.712	95.899						
18	0.311	1.482	97.381						
19	0.305	1.450	98.832						
20	0.234	1.112	99.944						
21	0.012	0.056	100.000						

<sup>1)</sup> 主成分 1~21 代表 21 个不同的主成分, 每个主成分是 21 个原始变量 (樟树叶精油 21 个主要化学成分) 的线性组合<sup>[8]</sup> Principle components 1-21 indicate twenty-one different principle components, every principle component is a linear combination of twenty-one primitive variables, twenty-one primitive variables are the twenty-one main compositions of essential oil from *C. camphora* leaf<sup>[8]</sup>.

表 3 根据 12 个主成分换算的福建省樟树叶精油 329 份样本的新变量值<sup>1)</sup>

Table 3 New variable values of twelve factor score in cases of 329 essential oils from *Cinnamomum camphora* (L.) Presl leaf in Fujian Province<sup>1)</sup>

样本 Sample	fac1_1	fac2_1	fac3_1	fac4_1	fac5_1	fac6_1	fac7_1	fac8_1	fac9_1	fac10_1	fac11_1	fac12_1
1	-0.272	-0.368	-0.342	0.016	-0.080	2.351	-0.487	-0.163	-0.260	-0.287	-0.157	-0.128
2	-0.244	-0.531	-0.311	-0.085	0.059	2.311	-0.492	-0.272	-0.464	-0.017	-0.146	0.068
3	-0.575	-0.172	3.545	0.397	-0.306	-0.065	0.728	-0.024	-0.533	-0.383	0.023	0.103
4	5.630	-0.047	1.450	-1.831	-0.377	-0.006	-0.310	0.043	0.195	0.124	-0.029	-0.199
5	-0.270	-0.305	-0.342	0.151	0.325	2.292	-0.514	-0.155	-0.216	-0.553	-0.215	-0.339
.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
329	-0.167	-0.579	-0.381	-0.323	-0.099	2.324	0.335	-0.221	-0.386	-0.158	-0.096	-0.080

<sup>1)</sup> fac1\_1 是分析 1 的第 1 个回归因子分数变量, fac2\_1 是分析 1 的第 2 个回归因子分数变量, 以此类推, 建立旋转后新变量的数据 fac1\_1 is the fraction variable of the first regression factor in analysis 1, fac2\_1 is the fraction variable of the second regression factor in analysis 1, analogically, the value of new variable has been established after rotating.

29.37%)被分为第6类,其他样品聚类结果与聚为5类时完全一致; $\lambda = 5.5$ ,329份样品则被分为5类,其中上述3份样品与叶精油主成分为芳樟醇的其他样品被聚为第5类。不论聚为5类还是6类,第1类都为脑樟型,第2类都为黄樟油素型,第3类都是无明显主要化学成分的杂樟型,第4类都为桉叶油素型,第5类都为芳樟醇型。

此外,根据不同的 $\lambda$ 值,还可将329份叶精油样品聚为3类或4类。聚为4类,无明显主要化学成分的样品(杂樟型)与属于黄樟油素型的样品聚为一类,但这一结果与这些样品的主要化学成分组成不相符。聚为3类,所得的分组结果与各样品的主要化学成分更加不符。

比较各样品的化学成分含量与聚类的结果,可以发现,将329份样品分为5类,这一聚类结果最为准确,其中除第3类为无明显主要化学成分的杂樟型外,其他几类基本都反映出每个样品的主要化学成分。因此,根据聚类分析结果,按叶精油的主要化学成分,可将福建省樟树分为5个化学型(或生化型):芳樟型,主要化学成分为芳樟醇;脑樟型,主要化学成分为樟脑;桉樟型,主要化学成分为1,8-桉叶油素;黄樟型,主要化学成分为黄樟油素;杂樟型,无明显的主要化学成分。

### 3 小结和讨论

上述研究结果表明,福建省樟树叶精油可按其主要化学成分划分为芳樟型(linalool-type)、脑樟型(camphora-type)、桉樟型(cineol-type)、黄樟型(safrole-ty)和杂樟型(hybrid-type)5个类型,其中,黄樟型为首次报道的福建省樟树资源类型,对解决福建省樟树叶精油化学型混杂问题有指导作用,对樟树的人工定向选育及加速福建省樟树非木质利用的产业化开发具有重要意义。

供试的329份樟树叶精油的化学成分及其含量变化较大,同一化学型的主要化学成分含量也存在很大差异,因此,在定向选育时,应重点考虑樟树叶精油主要化学成分的含量和含油率。

目前,除人工林外,调查区域内的樟树天然林分破坏严重,被调查的樟树样本数量有限,因此,是否

存在其他化学型樟树还需要进行深入研究。在无特征化学成分的杂樟型樟树中,叶精油中含量较高的化学成分有反式香叶醇、橙花叔醇、顺式- $\alpha$ -檀香醇和异丁香酚等,它们都具有较高的应用价值,若能获得主要化学成分和含油率高的单株,则对樟树叶精油的开发利用具有极高的价值。

樟树叶精油的化学组成复杂<sup>[7]</sup>,各成分之间的关系也极为复杂,这是由于各成分的形成是不同酶竞争及其与环境相互作用的结果,且各成分间也可以相互转化,难以概括其规律性<sup>[12]</sup>。为保持母系的优良特性,樟树产业化开发的重要实践是“有性制种,无性繁殖”,但由于樟树叶精油各化学成分的合成、转化和积累受到遗传和环境因素的双重作用,因此,不同化学型樟树无性繁殖后代的主要化学成分和含量及其叶片含油率能否保持稳定,仍需进行进一步地深入研究。

#### 参考文献:

- [1] Goossens A, Häkkinen S T, Laakso I, et al. A functional genomics approach toward the understanding of secondary metabolism in plant cells[J]. PNAS, 2003, 100: 8595-8600.
- [2] 李锡文,李捷. 椴果樟属的分类与分布兼论这一分布区类型的特征[J]. 云南植物研究, 1991, 13(1): 1-13.
- [3] 程必强,喻学俭,丁靖坤,等. 中国樟属植物资源及其芳香成分[M]. 昆明: 云南科学技术出版社, 1997: 27-35.
- [4] 李锡文. 云南樟及其相近种的精油化学与植物分类[J]. 植物分类学报, 1975, 13(4): 36-50.
- [5] 张国防,陈存及,邢建宏,等. 芳樟工业原料林营建中的若干问题[J]. 林业科技开发, 2004, 18(3): 7-10.
- [6] 张国防. 樟树精油主成分变异与选择的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2006: 241-247.
- [7] 张国防,陈存及,赵刚. 樟树叶油地理变异的研究[J]. 植物资源与环境学报, 2006, 15(1): 22-25.
- [8] 张国防,陈存及. 福建樟树叶油的化学成分及其含量分析[J]. 植物资源与环境学报, 2006, 15(4): 69-70.
- [9] 张国防,陈存及. 不同化学型樟树的RAPD分析[J]. 植物资源与环境学报, 2007, 16(2): 17-21.
- [10] Heller S R. NIH/EPA/Mass Spectral Merce Data Base[M]. Washington: U. S. A. Government Printing Office, 1978: 80-237.
- [11] Yukawa Y, Sho I. Spectral Atlas of Terpenes and the Related Compounds[M]. Tokyo: Hirokawa Publishing Company, Inc., 1973: 26-209.
- [12] 李飞. 中国樟树精油资源与开发利用[M]. 北京: 中国林业出版社, 2000: 36.