

湖南油樟的化学类型

李毓敬 李宝灵 曾幻添 陆碧瑶 朱亮锋

(中国科学院华南植物研究所, 广州 510650)

摘要 对湖南省的油樟(*Cinnamomum longepaniculatum* (Gamble) N. Cho ex H. W. Li)资源作了调查。用色谱、色谱/质谱联用方法鉴定了油樟叶精油的43个化学成分, 依主含成分不同可将其划分为6个不同的化学类型。其中, 主含甲基丁香酚、龙脑、樟脑、芳樟醇和倍半萜烯的5个化学类型为首次在油樟中发现。

关键词 油樟; 叶精油; 化学类型

The chemical types on *Cinnamomum longepaniculatum* (Gamble) N. Cho ex H. W. Li in Hunan Province Li Yu-Jing, Li Bao-Ling, Zeng Huan-Tian, Lu Bi-Yao, Zhu Liang-Feng (South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou 510650), *J. Plant Resour. & Environ.* 1993, 2(3): 7~11

The resources of *Cinnamomum longepaniculatum* (Gamble) N. Cho ex H. W. Li in Hunan Province were researched. The essential oils obtained from the leaves were analysed by GC/MS and 43 chemical constituents were identified. According to the major chemical constituent of the essential oil, *Cinnamomum longepaniculatum* may be divided into six chemical types: methyl eugenol-type, borneol-type, camphor-type, cineole-type, linalool-type and sesquiterpene-type. They are reported for the first time except the cineole-type.

Key words *Cinnamomum longepaniculatum* (Gamble) N. Cho ex H. W. Li; leaf essential oil; chemical type

油樟(*Cinnamomum longepaniculatum* (Gamble) N. Cho ex H. W. Li)分布于我国四川省, 被认定为四川特有种^[1~2]。1988年, 我们在湖南省新晃县见有油樟分布, 查湖南植物名录尚未收载^[3], 也未见有关的研究报道, 于是我们对其资源情况和叶精油成分开展了调查和研究, 以指导开发利用工作。

一、湖南油樟的资源分布

本种多见于海拔300~800 m的山坡上, 在常绿阔叶林的疏林中或林缘混生, 路旁、村边也有。林下更新情况基本良好。植株比较耐旱, 其萌生能力也很强。在湖南省, 芷江、新晃、洪江、会同、靖州、通道、辰浦、麻阳、沅陵等县都有分布。据新晃县群众称, 与该县接壤的贵州省

地区,也有这种樟树生长。

在新晃县,油樟于4月中旬开花,于10月下旬至11月中旬果陆续成熟。县内最大植株见于新寨乡,树高约15 m,胸径1 m,冠幅20×20 m。

二、油樟叶的化学类型与精油含量

在广泛调查的基础上,用评香法辨别油樟叶,发现其可分为6个化学类型。然后,按化学类型选取样株,分别采集其叶片供蒸馏试验和同工酶实验。

油樟叶的蒸馏试验用水蒸汽法,分化学类型进行,操作条件一致。现将油樟叶精油的化学类型、含量和性质列于表1。

表1 油樟叶精油的化学类型、含量和性质

Tab 1 The chemical types and the content and property of the essential oil in *Cinnamomum longepaniculatum* leaves

类型编号 Type No.	化学类型 Chemical type	精油 Essential oil	
		含量 Content(%)	性质 Property
I	甲基丁香酚型 Methyl eugenol-type	1.58	淡黄色液体,大部分沉于水
II	龙脑型 Borneol-type	0.45	灰白色半固体,浮于水
III	樟脑型 Camphor-type	0.63	灰黄色半固体,浮于水
IV	桉叶油素型 Cineol-type	0.70	微黄色液体,浮于水
V	芳樟醇型 Linalool-type	1.25	淡黄色液体,浮于水
VI	倍半萜烯型 Sesquiterpene-type	0.61	微黄色液体,浮于水

同工酶的实验方法与阴香的相同⁽⁷⁾。实验结果表明,用评香法辨别的各化学类型,在过氧化物酶和超氧化歧化酶同工酶的酶谱特征上,都有一定差异。

三、各化学类型油樟叶精油的化学成分

用毛细管气相色谱、毛细管气相色谱/质谱联用方法分析了上述6个化学类型油樟叶精油样品,结果见表2。

表2的分析数据表明,油樟叶精油按主含成分分型与按评香法分型是一致的。即:甲基丁香酚型含甲基丁香酚82.66%;龙脑型含龙脑77.57%;樟脑型含樟脑88.63%;桉叶油素型含1,8-桉叶油素52.21%;芳樟醇型含芳樟醇89.63%;倍半萜烯型含倍半萜烯52.66%(该倍半萜烯的结构尚有待进一步分离鉴定)。黄远征等⁽⁵⁾曾报道油樟叶精油的化学成分为1,8-桉叶油素58.55%、 α -松油醇15.43%、桉烯14.16%等,看来,该油樟叶精油是属于桉叶油素型。

表2 油樟叶精油化学成分

Tab 2 The chemical constituents of essential oil in *Cinnamomum longepaniculatum* leaves

峰号 Peak No.	化合物 Compounds	含量 Content(%) [*]					
		I	II	III	IV	V	VI
1	4-甲基-2-戊酮 4-methyl-2-pentanone	—	—	—	—	0.03	—
2	α -侧柏烯 α -thujene	—	—	—	0.63	—	—
3	α -蒎烯 α -pinene	0.30	0.87	1.42	3.64	0.07	0.26
4	莰烯 camphene	0.08	1.16	1.41	0.23	—	—
5	桉烯 sabinene	0.37	—	—	18.90	0.03	—
6	β -蒎烯 β -pinene	0.36	0.52	0.73	1.79	0.12	0.13
7	β -月桂烯 β -myrcene	0.10	0.06	0.77	1.27	0.17	0.21
8	α -水芹烯 α -phellandrene	—	—	0.21	0.04	0.10	3.03
9	萜烯-3 carene-3	—	—	—	—	—	0.13
10	α -松油烯 α -terpinene	—	—	—	0.48	—	—
11	对-伞花烃 p-cymene	—	0.46	0.14	—	—	1.10
12	β -水芹烯 β -phellandrene	—	—	—	—	0.50	3.03
13	柠檬烯 limonene	0.21	0.61	1.97	—	—	0.73
14	β -罗勒烯(Z) β -ocimene(Z)	—	—	—	—	0.17	0.12
15	1,8-桉叶油素 1,8-cineole	1.55	0.22	—	52.21	—	0.08
16	β -罗勒烯(E) β -ocimene(E)	—	—	—	—	0.37	0.12
17	α -罗勒烯 α -ocimene	—	—	—	0.14	—	—
18	γ -松油烯 γ -terpinene	—	—	—	0.97	—	—
19	萜烯-2 carene-2	—	—	0.21	0.30	—	0.14
20	反式-氧化芳樟醇(呋喃) trans-linalool oxide(furan)	—	—	—	—	0.15	—
21	芳樟醇 linalool	—	—	0.47	—	89.63	0.50
22	樟脑 camphor	3.00	17.41	88.63	—	0.24	0.46
23	龙脑 borneol	—	77.57	0.35	—	0.08	0.73
24	松油醇-4 terpene-4-ol	0.06	0.08	0.37	1.80	—	—
25	α -松油醇 α -terpineol	0.19	0.08	0.48	11.45	0.09	0.11
26	橙花醇 nerol	—	—	—	0.21	—	—
27	β -柠檬醛 β -citral	—	—	—	0.07	—	—
28	葛缕酮 carvone	—	0.04	—	—	—	—
29	香叶醇 geraniol	—	—	—	0.10	0.19	0.16
30	α -柠檬醛 α -citral	—	—	—	0.05	0.06	—
31	乙酸龙脑酯 bornyl acetate	—	—	1.00	—	—	—
32	黄樟油素 saffrole	9.29	—	—	—	0.33	—
33	β -榄香烯 β -elemene	—	—	—	—	—	0.52
34	甲基丁香酚 methyl eugenol	82.66	—	—	—	—	0.37
35	β -石竹烯 β -caryophellene	0.45	—	0.44	0.55	1.09	5.84
36	α -石竹烯 α -caryophellene	0.11	—	0.12	0.09	0.54	1.05
37	γ -依兰油烯 γ -muurolene	—	—	—	—	—	0.52
38	β -半蒎烯 β -cubebene	—	—	—	0.26	0.37	0.44
39	异甲基丁香酚 iso-methyl eugenol	—	—	—	0.10	—	—
40	γ -榄香烯 γ -elemene	0.18	—	0.32	0.54	2.46	4.19
41	α -金合欢烯 α -farnesene	—	—	—	0.45	—	1.35
42	β -杜松烯 β -cadinene	—	—	—	0.05	—	4.17
43	橙花叔醇 nerolidol	—	—	—	—	0.27	—

* I: 甲基丁香酚型; II: 龙脑型; III: 樟脑型; IV: 桉叶油素型; V: 芳樟醇型; VI: 倍半萜烯型。

四、油樟的开发利用及繁殖栽培

湖南油樟叶精油按主含成分不同可分别作为医药、香料及其他日用化学工业的原料,也可直接用于调配各类香精。按其化学类型分别选择优良母树,采种育苗,建立单一类型的种植基地,加强抚育管理,采用矮林作业法,适配加工体系等是今后的努力方向。根据目前情况,以重点发展甲基丁香酚型、龙脑型、芳樟醇型和樟脑型为宜。

湖南油樟的单株产果量甚多,大型植株可达数10 kg,中型植株一般产5~8 kg,所以用种子繁殖有良好基础。根据1991年的测定,熟果的平均千粒重为290 g,最重可达350 g;种子的平均千粒重为120 g,最重可达140 g。因此,每亩圃地的播种(种子)量以5~6 kg为宜。

我们采龙脑型和芳樟醇型的种子进行播种育苗,未发现子代分离现象,遗传稳定性很好,异于樟^[6]。一年生苗高达70 cm,栽培成活率达85%以上。

五、结论与讨论

1. 油樟在湖南西部广为分布,所以不应视其为四川特有种。

2. 根据湖南油樟叶精油主成分不同,可将其分为6个化学类型:

(1) 甲基丁香酚型:主含甲基丁香酚(methyl eugenol)82.66%;

(2) 龙脑型:主含龙脑(borneol)77.57%;

(3) 樟脑型:主含樟脑(camphor)88.63%;

(4) 桉叶油素型:主含1,8-桉叶油素(1,8-cineole)52.21%;

(5) 芳樟醇型:主含芳樟醇(linalool)89.63%;

(6) 倍半萜烯型:主含倍半萜烯(sesquiterpene oxide)52.66%。

3. 湖南油樟中首次发现的5个化学类型,可为甲基丁香酚、龙脑、樟脑和芳樟醇等增添新的植物原料。尤其是甲基丁香酚型,叶精油含量高达1.58%,其油含甲基丁香酚高达82.66%,在已研究的樟属植物化学类型中尚属罕见。虽然,在黄樟(*Cinnamomum parthenoxylon*)中也存在主含甲基丁香酚71.48%的化学类型^[8],但其叶精油含量较低。所以,油樟的甲基丁香酚型是难得的具有开发价值的甲基丁香酚新原料。此外,叶精油含量为0.45%,其油含右旋龙脑77.57%的龙脑型;叶精油含量为1.25%,其油含左旋芳樟醇89.63%的芳樟醇型和叶精油含量为0.63%,其油含樟脑88.63%的樟脑型,也有开发利用价值。

4. 湖南油樟中6个化学类型的主成分既有倍半萜烯,也有单萜及芳香族化合物,这在油樟中属于新发现的特征而有别于已报道的四川油樟叶精油为桉叶油素型,可见湖南油樟叶精油化学特征比较复杂。为此,我们以萜类生源学为依据,对湖南油樟化学多样性形成的途径及各化学类型之间的联系进行了探讨(图1)^[9]。

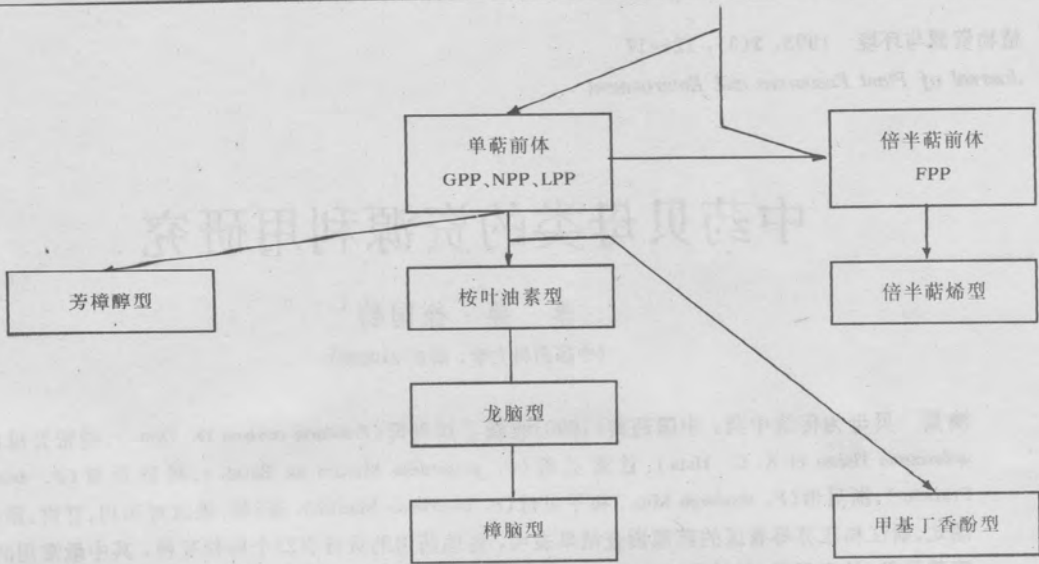


图1 油樟各化学类型的生源学关系

Fig 1 The biogenetic relationship of the chemical types of *C. longepaniculatum*

致谢 湖南省新晃县林业局孙秀泉高级工程师、申建国局长协助资源调查；本所吴航同志进行过氧化物酶和超氧化歧化酶实验，李志祐工程师协助采集标本，罗友娇工程师协助测定样品旋光度，刘琳和何志诚同志协助 GC 和 GC/MS 分析，在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 中国科学院植物研究所. 1976: 中国高等植物图鉴, 第一册, 科学出版社, 北京. 817页.
- 2 中国科学院中国植物志编辑委员会. 1982: 中国植物志, 第31卷, 科学出版社, 北京. 184~186页.
- 3 四川植物志编辑委员会. 1981: 四川植物志, 第一卷, 四川人民出版社, 34页.
- 4 祁承经, 孙希儒, 林仕榕. 1987: 湖南植物名录, 湖南科学技术出版社, 49~50页.
- 5 黄远征, 温鸣章, 赵 蕙等. 1986: 武汉植物学研究 4(1): 59~63.
- 6 石皖阳, 何 伟, 文光裕等. 1989: 植物学报 31(3): 209~214.
- 7 吴 航, 朱亮锋, 李毓敬. 1992: 植物学报 34(4): 302~308.
- 8 吴 航, 王建军, 刘 驰等. 1992: 植物资源与环境 1(4): 45~49.
- 9 Croteau R. 1987: *Chem. Rev.* 87: 920~954.

(责任编辑: 邱敬萍)