

黄樟化学型的研究

吴 航 王建军 刘 驰 朱亮锋

(中国科学院华南植物研究所, 广州 510650)

摘要 根据黄樟(*Cinnamomum parthenoxylen* (Jack) Nees)种内叶精油主成分不同,在黄樟的一个野生种群中发现7个不同的化学型,其中主含单萜、倍半萜和芳香族化合物的3个化学型为首次在黄樟中发现,而主含倍半萜的化学型的3个单株样品之间也存在明显的差异;另外4个化学型均主含单萜化合物。并运用萜类生源学对黄樟化学多样性以及各化学型之间的联系,进行了探讨。

关键词 黄樟;叶精油;化学型

A study on the chemotypes of *Cinnamomum parthenoxylen* (Jack) Nees Wu Hang, Wang Jian-Jun, Liu Chi and Zhu Liang-Feng (South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guang-zhou 510650), *J. Plant Resour. & Environ.* 1992, 1(4):45~49
Seven different chemotypes were identified from a natural population of *Cinnamomum parthenoxylen* (Jack) Nees in Zijin County, Guangdong Province by the qualitative and quantitative analyses of the major constituents of leaf essential oils. Three chemotypes were first identified as mainly containing monoterpenes, sesquiterpenes and aromatic compounds respectively. The other four chemotypes mainly contained monoterpenes. According to the theory of biosynthesis of terpenoids, the variability of the chemotype with sesquiterpenes as principle components was pointed out, and the biogenetic pathways and relationship of their chemotypes were discussed.

Key words *Cinnamomum parthenoxylen* (Jack) Nees; leaf essential oil; chemotype

黄樟(*Cinnamomum parthenoxylen* (Jack) Nees)叶富含精油,存在多种化学型,是一种重要的天然精油资源植物。近几年来陆续发现了主含 d-芳樟醇的大叶芳樟,主含柠檬醛的姜樟,主含 d-樟脑的大叶脑樟以及主含 1,8-桉叶油素的大叶油樟等^[2~4],作为天然香料和化工原料而广泛应用于食品、医药和日用化工等行业。为了进一步调查黄樟精油资源,探究黄樟化学多样性问题,我们在以往研究工作的基础上,选择广东省紫金县的一个野生黄樟种群作为研究对象,通过对样品植株叶精油化学成分分析,发现有包括上述4个化学型在内的共7个不同化学型。新发现的3个化学型主成分既有倍半萜,也有单萜及芳香族化合物。为此,我们以萜类生源学为依据对黄樟化学多样性形成的途径及各化学型之间的联系进行了探讨,同时也为黄樟精油资源开发提供了新的依据。

实验部分

1. 油样采集与成分分析

15个黄樟叶(含少量枝)样品于冬季同一时间采自广东省紫金县中坝乡镰子嶂的同一野生种群,由水蒸汽蒸馏获得原油样,然后以GC、GC/MS进行定性定量分析。

(1)GC条件 使用SE-54薄壁涂层毛细管柱($l=30\text{ m}$, $d=0.26\text{ mm}$),程序升温 50°C (2 min), $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 220°C (10 min),汽化室温度 220°C ;载气为 N_2 ,分流比1:25,尾吹 37.5 mm ,检测器FID,采用峰面积归一化法计算组分含量。

(2)GC/MS条件 色谱条件同上(氦为载气);离子源为EI,电子能量 70 eV ,各组分以美国NBB LIBRARY检索并参阅有关质谱资料进行定性分析。

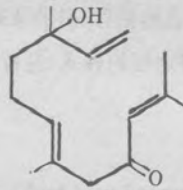


图1 9-氧代橙花叔醇结构

Fig 1 9-oxonerolidol

共鉴定了55个成分(见表1)。其中9-氧代橙花叔醇(9-oxonerolidol)未能单独由质谱数据解析,经硅胶干柱层析(溶剂系统为石油醚:乙酸乙酯=97 v:3v)分离原油样,色谱检验纯后,由IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR以及MS数据综合解析而得其结构(如图1)^[10]。

表1 黄樟各化学型叶油的化学组成*

Tab 1 Chemical compositions of the leaf-oil from different chemotypes of *C. parthenoxylon*

色谱峰号 GC peak No.	化合物 Compounds	含量(%) Content(%)								
		I	II	III	IV	V	VI	VIa	VIb	VIc
1	β -侧柏烯 β -thujene	—	—	9.50	0.49	0.16	—	0.05	0.03	6.53
2	α -蒎烯 α -pinene	0.73	1.76	22.46	4.25	3.16	1.67	21.77	0.86	3.02
3	莰烯 camphene	0.42	0.65	0.72	0.27	1.83	0.76	10.86	0.41	2.51
4	β -松油烯 β -terpinene	0.30	—	—	—	—	—	—	0.04	—
5	香桉烯 sabinene	—	0.37	12.71	—	0.09	1.21	0.02	0.18	—
6	β -蒎烯 β -pinene	—	0.79	2.41	5.23	0.94	0.86	6.02	0.36	0.54
7	β -月桂烯 β -myrcene	0.07	0.98	1.23	1.28	1.28	0.35	1.12	0.24	—
8	α -侧柏烯 α -thujene	0.02	0.28	0.55	0.05	0.35	0.47	0.08	0.53	0.16
9	α -松油烯 α -terpinene	—	—	0.03	0.63	0.01	—	—	—	—
10	γ -松油烯 γ -terpinene	—	—	5.28	—	0.04	—	—	—	—
11	对-伞花烃 p-cymene	—	—	0.45	—	0.13	0.08	—	0.33	0.13
12	柠檬烯 limonene	0.16	—	2.40	—	2.84	—	4.17	3.21	3.63
13	1,8-桉叶油素 1,8-cineol	0.06	5.18	0.02	62.43	t	8.01	t	2.08	0.02

表1(续)

色谱峰号 GC peak No.	化合物 Compounds	含量(%) Content(%)								
		I	II	III	IV	V	VI	VIIa	VIIb	VIIc
14	乙酸-β-松油酯 β-terpinyl acetate	—	—	9.08	0.03	—	—	—	—	—
15	罗勒烯 ocimene	—	—	—	1.35	—	—	—	0.02	—
16	昔烯-3 carene-3	0.03	—	0.95	0.30	0.09	—	—	0.05	0.01
17	昔烯-2 carene-2	0.03	0.07	1.57	0.26	0.20	0.16	0.05	0.10	0.06
18	d-芳樟醇 d-linalool	94.29	1.14	1.60	0.58	0.02	1.00	3.68	6.54	0.67
19	β-松油醇 β-terpinol	—	0.09	0.63	0.12	0.09	—	—	—	0.01
20	侧柏醇 thujyl alcohol	—	0.30	0.39	0.07	t	—	—	—	0.01
21	d-樟脑 d-camphor	0.07	0.26	0.02	0.03	86.66	—	0.54	0.04	0.28
22	β-侧柏酮 β-thujone	0.01	0.92	—	—	—	—	—	—	0.01
23	d-龙脑 d-borneol	0.48	0.52	0.65	—	0.29	0.39	5.73	0.45	1.74
24	松油醇-4 terpinen-4-ol	0.02	0.31	25.21	0.79	0.33	0.40	0.15	0.14	0.07
25	α-侧柏酮 α-thujone	0.02	1.81	—	—	—	—	—	—	—
26	γ-松油醇 γ-terpinol	—	—	0.75	2.55	0.01	—	0.03	—	0.04
27	α-松油醇 α-terpinol	0.14	0.53	—	8.25	0.35	0.95	0.83	0.36	0.35
28	薄荷酮 menthone	—	—	0.11	0.03	—	0.09	—	—	—
29	异薄荷酮 isomenthone	—	—	0.17	—	—	—	—	—	—
30	橙花醇 nerol	0.01	1.85	0.09	0.08	0.01	0.03	0.01	—	0.01
31	β-柠檬醇 β-citral	—	28.79	—	—	0.01	—	0.02	—	0.02
32	香叶醇 geraniol	0.03	3.14	0.02	0.01	—	0.05	0.05	—	0.01
33	黄樟油素 safrole	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—
34	α-柠檬醛 α-citral	—	43.34	0.01	0.05	0.02	0.13	0.02	0.02	—
35	反式桂酸甲酯 trans-methyl cinnamate	—	—	—	0.04	—	—	0.10	0.08	—
36	香叶酸甲酯 methyl geranate	—	0.56	—	0.01	—	—	0.07	—	0.01
37	甲酸香叶醇 geranyl formate	—	0.32	—	—	—	—	—	—	0.03
38	异丁香酚甲醚 methyl isoeugenol	—	—	—	—	—	6.06	—	—	—
39	β-石竹烯 β-caryophellene	0.13	0.75	0.77	0.03	0.81	2.98	0.94	1.91	0.77
40	α-石竹烯 α-caryophellene	0.04	0.68	0.13	0.23	0.14	1.12	0.11	0.24	0.93
41	β-愈创木烯 β-guaiene	—	0.07	—	0.03	0.01	0.37	0.34	—	0.03
42	α-愈创木烯 α-guaiene	—	3.97	—	—	—	—	—	—	0.72
43	丁香酚甲醚 methyl eugenol	—	—	—	—	—	71.48	—	—	—
44	β-檀烯 β-santalene	0.01	—	—	0.22	0.01	—	—	0.06	0.83
46	α-榄香烯 α-elemene	—	—	—	t	—	—	—	0.12	0.03
47	橙花叔醇 nerolidol	0.81	—	0.03	0.13	—	0.75	19.99	54.78	28.59
48	喇叭醇 ledol	—	—	—	—	—	0.03	0.13	0.13	0.50
49	反式金合欢烯 trans-farnesene	0.02	0.05	0.01	0.01	0.03	0.16	0.35	0.94	1.05
50	顺式金合欢烯 cis-farnesene	t*	0.06	t	t	0.01	0.25	0.15	0.45	0.28
51	γ-榄香烯 γ-elemene	t	—	—	0.01	—	t	0.02	0.05	0.06
52	β-甜没药醇 β-bisabolol	—	—	—	—	—	—	0.02	0.04	16.86
53	桉醇 junenol	—	—	—	—	—	—	0.01	—	0.42
54	金合欢醇 farnesol	—	—	0.01	—	—	—	0.34	0.34	0.43
55	9-氧代橙花叔醇 9-oxonerolidol	1.51	—	—	—	—	—	21.70	24.22	24.62
合计 Total		99.98	99.79	99.97	99.94	99.99	99.78	99.56	99.60	96.29

* 化学型 I、II、III、IV、V 和 VI 分别包括 2 个样品, 化学型 VII 则包括 3 个样品(a、b、c)。

t=tracc<0.01%; chemotype I, II, III, IV, V and VI include two samples respectively, chemotype VII include three samples (a, b, c)。

结果与讨论

1. 黄樟化学型的划分

叶精油化学成分分析结果(表1)表明,15个样品植株根据主成分不同可分为7个不同的化学型:

- (1)化学型 I (大叶芳樟):主含 d-芳樟醇(d-linalol),94.29%;
- (2)化学型 II (姜樟):主含 α -柠檬醛(α -citral),43.34%、 β -柠檬醛(β -citral),28.79%;
- (3)化学 III:主含松油醇-4(terpinen-4-ol),25.21%、 α -蒎烯(α -pinene),22.46%;
- (4)化学型 IV (大叶油樟):主含1,8-桉叶油素(1,8-cineol),62.43%;
- (5)化学型 V (大叶脑樟):主含 d-樟脑(d-camphor),86.66%;
- (6)化学型 VI (青味樟):主含丁香酚甲醚(methyl eugenol),71.48%;
- (7)化学型 VII:主含橙花叔醇(nerolidol)与9-氧代橙花叔醇(9-oxonerolidol),但3个单株样品

之间也存在明显差异:

VIIa:主含 α -蒎烯21.77%、9-氧代橙花叔醇21.70%、橙花叔醇19.99%;

VIIb:主含橙花叔醇54.78%、9-氧代橙花叔醇24.22%; ■

VIIc:主含橙花叔醇28.59%、9-氧代橙花叔醇24.62%、 β -甜没药醇(β -bisabolol)16.88%。

这次采样分析显示有3个化学型(包括 III、VI、VIIa、VIIb 和 VIIc)属首次在黄樟中发现。樟属植物叶精油化学特征种内多样性现象十分普遍^[4],其遗传稳定性问题国内已有一些研究报告^[4]。从目前黄樟生产基地的情况看,几个已经开发的化学型如姜樟、大叶芳樟、大叶脑樟和大叶油樟的遗传性都好,至于其它3个新发现的化学型遗传稳定性如何,我们将对其子代化学特征作进一步研究。黄樟种内化学型的划分,有利于对具有较高经济价值的化学型的定向选育和生产,也为樟属植物化学多样性的认识提供资料。

2. 黄樟各化学型之间的关系

通常,精油化学特征具有种内多样性的现象,原因是基因表达有差异^[5,9]。为了说明黄樟不同化学型形成的路线以及彼此之间的联系,根据各主成分在萜类生源学中的地位^[6~8],我们把黄樟的7个不同化学型进行了总结(图2),为探讨黄樟化学多样性的系统和演化提供参考。

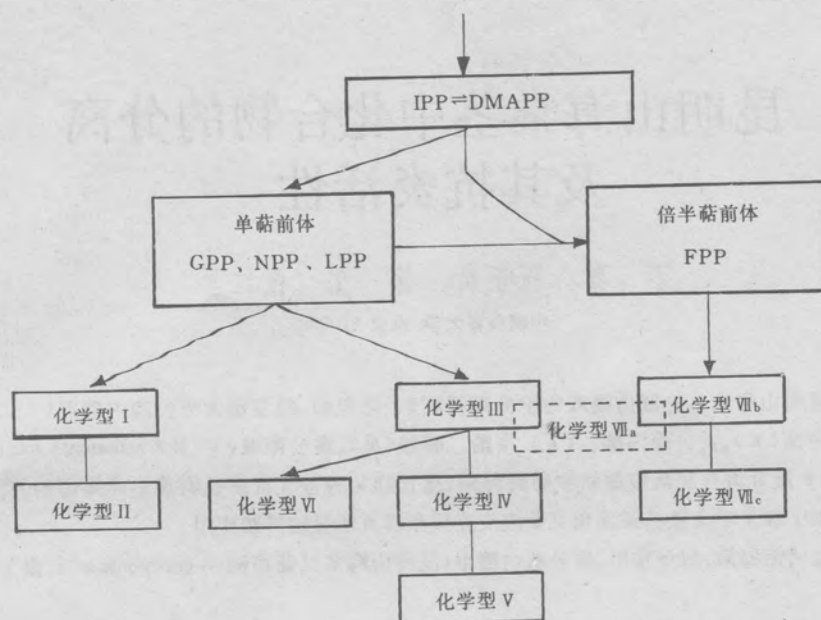


图2 黄樟各化学型的生源学关系

Fig 2 The biogenetic relationship of the chemotypes of *C. parthenozylen*

参 考 文 献

- 1 石皖阳,何伟,文光裕等. 1989. 植物学报 31(3):209~214.
- 2 朱亮锋,陆碧瑶,李毓敬. 1984. 植物学报 26(6):639~643.
- 3 朱亮锋,陆碧瑶,李毓敬等. 1985. 植物学报 27(4):407~411.
- 4 朱亮锋,陆碧瑶,李毓敬等编著. 1988. 芳香植物及其化学成分,海南人民出版社,海口. 24~34页.
- 5 吴航,朱亮锋,李毓敬. 1992. 植物学报 34(4):302~308.
- 6 Canc D E. 1990. *Chem. Rev.* 90:1089~1103.
- 7 Croteau R. 1987. *Chem. Rev.* 87:929~954.
- 8 Goodwind T W. E I Mercer. 1983. *Introduction to plant biochemistry* (2nd ed.), Pergamon Press, Oxford. 400~464.
- 9 Gottlieb O R. 1989. *Phytochemistry*, 28:2545~2558.
- 10 Hiroi M. 1972. *Chem. Lett.* (12):1213~1214.

致谢 李宝灵副研究员、陆碧瑶高级工程师协助 GC 及 GC/MS 分析;中国科学院上海有机化学研究所俞黔生博士提供核磁共振分析数据;广东省紫金县农委崔景铺同志以及本所罗友妍工程师、刘梅芳、何志诚、刘琳等同志为油样采集与制备提供帮助,在此一并致谢。

(责任编辑:邱敬萍)