

天然樟脑和芳樟醇的新资源植物*

陶光复 吕爱华 蒋祖德 陈恒彬 张小红

(中国科学院武汉植物研究所)

孙汉董 丁靖凯 丁立生 吴 玉 易元芬

(中国科学院昆明植物研究所)

摘 要

本文报道了湖北樟的分类位置、地理分布、生态环境及其叶油化学成分。其鲜叶出油率为 1.7ml/100g, 主要成分樟脑含量高达 88.46%。湖北产芳樟和黄樟的鲜叶出油率均高达 3.1 ml/100g, 主成分芳樟醇含量分别为 89.59% 和 81.41%。

关键词 樟属; 北樟; 芳樟; 黄樟; 精油成分; 樟脑; 芳樟醇

樟属 (*Cinnamomum*) 植物是重要的经济林木, 还可供提取在香料、医药和化工合成上有广泛用途的樟油。湖北省樟属植物资源甚为丰富, 但《湖北植物志》第一卷 (1976) 仅记载了 7 种 1 变型 (其中还包括 1 个误定种)。至于鄂产各种樟油的化学成分, 从未进行过研究。虽然 Fujita 等曾经比较系统地研究过台湾、日本和斯里兰卡等地产的某些樟油成分^[1-14], 蔡宪元等也报道过云南、广东和四川等省的几种樟属植物叶油的化学成分^[4, 5, 8-10], 但是, 这些种与湖北的绝大部分种类并不相同, 或个别种相同而研究结果又颇显差异。我们从 1982 年起, 东起大别山, 西至巫山、武陵山, 南抵幕阜山, 北达神农架、武当山, 在湖北省范围内以 21 个山区县为重点, 开展了全面的采集调查, 并对各种樟油进行了气相色谱-质谱 (GC-MS) 与电子计算机联用系统分析。目前, 不仅已基本查清湖北樟属植物的种类 (13 种 2 变种 1 变型)、地理分布与生态环境, 掌握了其精油成分在不同种中的分布规律, 而且还发掘出一批高含量的天然樟脑、芳樟醇、反式-甲基异丁香酚、乙酸龙脑酯和柠檬醛等新资源, 可供生产部门开发利用。

本项研究工作的结果, 将分篇予以报道。本文报道天然樟脑和芳樟醇的资源情况。

天然樟脑的新资源——湖北樟

樟脑是十分重要的化工原料, 可用于制备无烟火药和赛璐珞等, 在香料和医药工业中也有着广泛的用途。目前, 我国天然樟脑的产量仍然远不能满足国内市场和对外贸易的需要。

本文于 1986 年 3 月收到, 1987 年 1 月收到修改稿。

* 中国科学院科学基金资助项目。

Projects Supported by Science Fund of the Chinese Academy of Sciences.

承蒙孙祥钟教授、谭景棠教授、傅书遐教授和李锡文教授热情帮助和指导; 刘芳齐、刘强、陈蜀云、李美洁、张景昶和陈昌元等同志协助采集调查, 特此一并致谢。

(一) 湖北樟的分类、分布与生境

湖北樟原是 Gamble 于 1914 年命名发表的一个新种 (*Cinnamomum hupehanum* Gamble in Sargent, Pl. Wils., 2: 69, 1914), 后经研究被归并入猴樟 (*Cinnamomum bodinieri* Lévl., 1912)。我们对两者的大量标本进行了比较研究, 发现虽然十分相近, 但也有较明显的区别。湖北樟的花序除总梗外各级序轴常具微柔毛, 花被筒及花被裂片外面被绢状微柔毛或近无毛; 而猴樟的花序总梗与各级序轴均无毛, 花被筒及花被裂片外面近无毛。湖北樟主产于湖北西部、四川东部和湖南西部; 猴樟主要分布在贵州和云南东北及东南部。依据其叶精油主要成分的差异, 现知猴樟可区分为三个类型, 即含黄樟油素为主的香茅樟、含桉叶油素为主的桉叶油樟和含单萜烃为主的单萜烃樟^[6]; 而湖北樟叶油却以樟脑为其主成分。显然, 湖北樟是猴樟的另一个类型, 作为其变种处理较恰当, 拟新组合学名为 *Cinnamomum bodinieri* Lévl. var. *hupehanum* (Gamble) G. F. Tao (Comb. nov.) (Basionym: *Cinnamomum hupehanum* Gamble in Sargent, Pl. Wils., 2: 69, 1914)。

湖北樟集中分布于鄂西南山区, 尤其是在长阳县清江河谷带, 有较大面积的纯林, 资源贮量十分丰富。垂直分布区间约在海拔 250—1300m, 常生于河谷盆地或向阳山坡。每年 5 月开花, 8 月结果。在海拔 1000m 以下, 主要伴生植物有女贞、枫香、银木、利川润楠、桫木、栓皮栎、川桂和青檀等; 在海拔 1000m 以上, 常与黑壳楠、锐齿槲栎、竹叶楠、莢蒾、锥栗和中华鹅耳枥等伴生。另外, 在鄂西北的谷城、房县和神农架南部及东部也有湖北樟星散分布, 但大树少见, 生长在海拔 600—1200m 的沟谷中。花期 6 月中旬, 果熟期 10 月下旬, 常与黑壳楠、竹叶楠和山楠等混生^[2]。

表 1 湖北樟叶油的化学成分

Table 1 The Chemical Constituents of the Essential Oil of Leaves of *Cinnamomum bodinieri* var. *hupehanum*

No. of peaks 峰 号	化 合 物 Compounds		含量(%) Content (%)
1	α -侧柏烯	α -thujene	0.03
2	α -蒎烯	α -pinene	1.15
3	蒎烯	camphene	1.47
4	香桉烯	sabinene	0.10
5	β -蒎烯	β -pinene	0.69
6	月桂烯	myrcene	0.47
7	对-聚伞花素	p-cymene	0.36
8	柠檬烯	limonene	2.18
9	1,8-桉叶油素	1,8-cineole	0.70
11	芳樟醇	linalool	0.09
12	樟脑	camphor	88.46
13	龙脑	borneol	1.08
14	松油-4-醇	terpinen-4-ol	0.12
15	α -松油醇	α -terpindol	0.33
16	香茅醇	citronellol	0.04
19	香叶醛	geranial	0.02
23	丁香烯	caryophyllene	0.06
24	葑草烯	humulene	0.66

(二) 湖北樟叶油的化学成分

分析样品 采自湖北省长阳县都镇湾乡,用鲜叶(带小枝)经水蒸汽蒸馏,得淡黄色溶胶状油样,出油率 1.7ml/100g, $[\alpha]_D^{25} + 43.16^\circ$ 。

分析方法 油样不经任何处理,直接应用 Finnigan-4510 型毛细管气相色谱/质谱/计算机联用仪进行分析。数据处理使用 INCOS 系统。各分离组分首先通过 NIH/EPA/MSDC 计算机谱库(美国国家标准局 NBB LIBRARY 谱库)进行检索,并参考文献^[15,16,17,18]对其质谱图进一步加以确定。

气相色谱条件 SE-54 石英毛细管柱, 30m × 0.25mm (美国 J&W 公司); 柱温 80—190℃, 程序升温 3℃/min; 进样温度 220℃; 进样量 0.2 μl; 分流比 15:1。

质谱测定条件 EI-MS; 离子源温度 140℃; 电子能量 70eV; 发射电流 0.30mA; 倍增电压 1300V; 扫描周期 1 秒。

结果与讨论 湖北樟鲜叶(带小枝)的精油含量较高,从中检出 36 个成分(图 1),共鉴定了 18 个成分(表 1),占精油总量的 98.01%,其中樟脑含量高达 88.46%。湖北樟在湖北省分布面积大,资源甚为丰富,加之萌发力极强,播种繁殖容易且成活率高。所以,这是我国又一种有价值的可供开发的天然樟脑新资源。

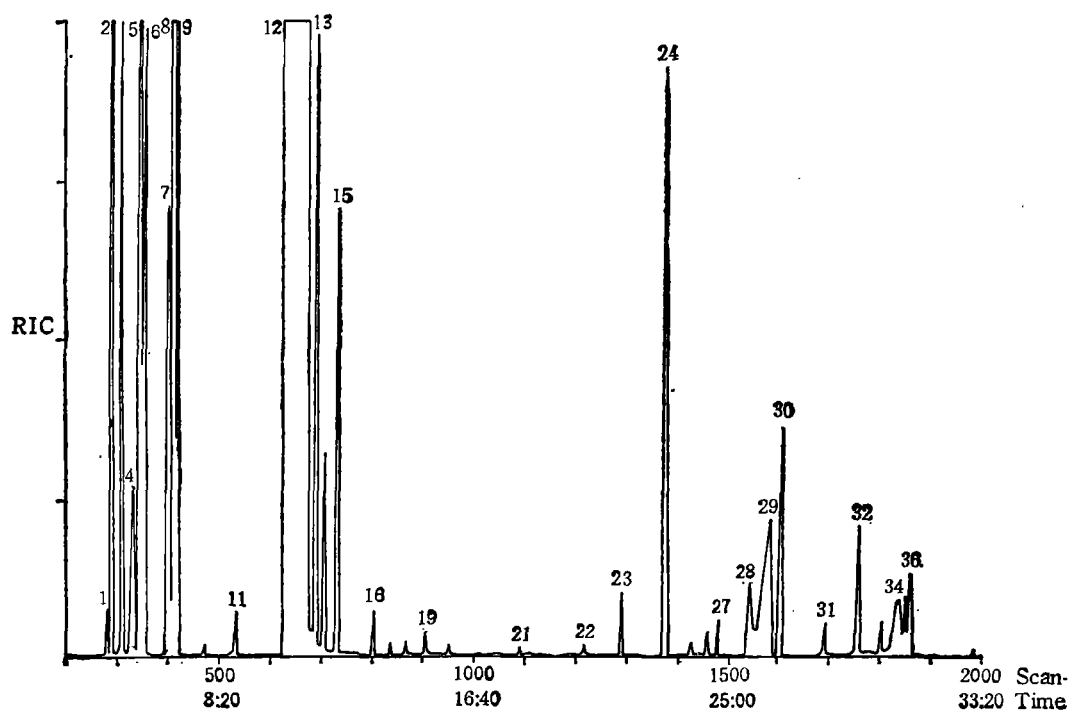


图 1 湖北樟叶油总离子流图

Fig. 1 Diagram of Total Ion Current of the Essential Oil of Leaves of *Cinnamomum bodinieri* var. *hupehanum*

两种高含量芳樟醇资源——芳樟和黄樟

芳樟醇以及氧化芳樟醇在各种化妆品和皂用香精与水果型食品香精中,有着广泛的用途,在单体香料中占有重要的地位。

(一) 芳樟叶油的化学成分

樟树 [*Cinnamomum camphora* (L.) Sieb.] 可区分为主含樟脑的本樟、主含黄樟油素的油樟和主含芳樟醇的芳樟三个类型。后一类型被 Fujita 起名为芳樟变种 [*Cinnamomum camphora* (L.) Sieb. var. *linaloolifera* Fujita]; 并认为分布于我国台湾、福建、浙江和江西,而无湖北分布的记载^[1,12]。另外,关于芳樟油的化学成分,国内外均有报道^[1,7,12],但多无精确的定量结果,而且与湖北产芳樟油成分有明显的差别。

分析样品 采自湖北省利川县建南乡,取鲜叶(带小枝)用水蒸汽蒸馏,得淡黄色透明精油,出油率 3.1ml/100g, d_{20}^{20} 0.8729, n_D^{20} 1.4590, $[\alpha]_D^{20}$ -18.53°。

分析方法与条件 除气相色谱条件中程序升温 2℃/分 and 分流比 20:1 两项外,其余均同上述湖北樟叶油成分分析。

分析结果 共检出 30 多个成分(图 2),鉴定了其中 11 个成分(表 2),占全精油的 94.18%。精油中含芳樟醇 89.59%,反式和顺式-氧化芳樟醇含量共 3.53%。

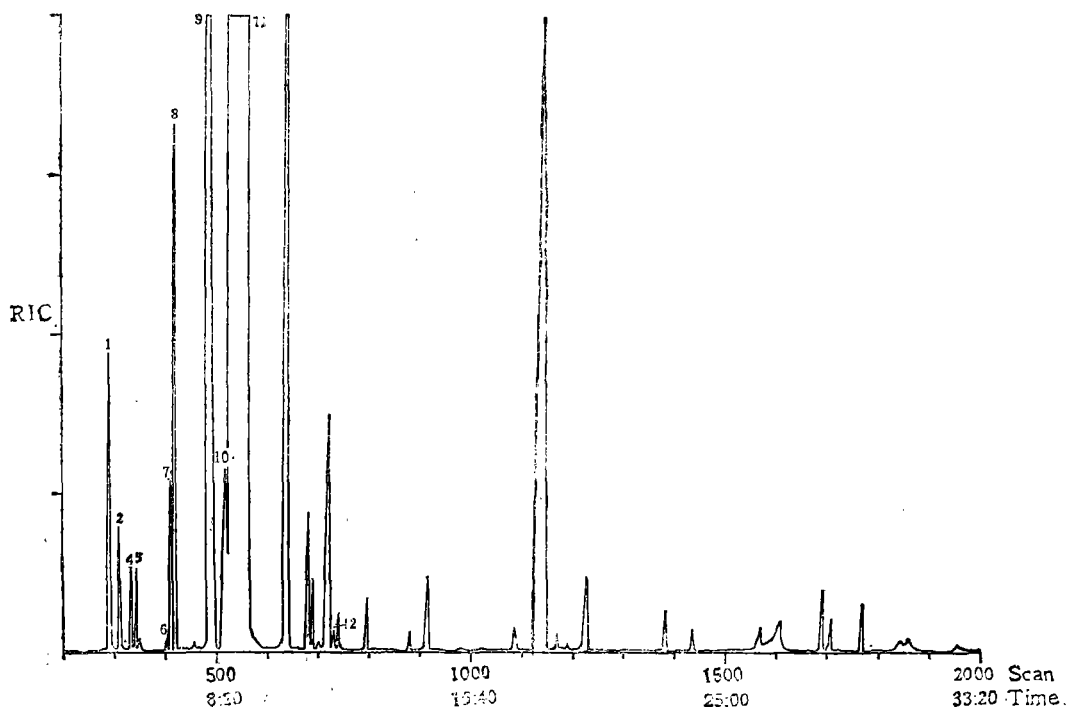


图 2 芳樟叶油总离子流图

Fig. 2 Diagram of Total Ion Current of the Essential Oil of Leaves of *Cinnamomum camphora* var. *linaloolifera*

表 2 芳樟叶油的化学成分

Table 2 The Chemical Constituents of the Essential oil of Leaves of *Cinnamomum camphora* var. *linaloolifera*

No. of peaks 峰 号	化 合 物 Compounds		含量(%) Content (%)
1	α -蒎烯	α -pinene	0.21
2	蒎烯	camphene	0.10
4	香桉烯	sabinene	0.06
5	β -蒎烯	β -pinene	0.07
6	对-聚伞花素	p-cymene	0.01
7	柠檬烯	limonene	0.15
8	1,8-桉叶油素	1,8-cineole	0.44
9	反式-氧化芳樟醇	trans-linalool oxide	2.83
10	顺式-氧化芳樟醇	cis-linalool oxide	0.70
11	芳樟醇	linalool	89.59
12	α -松油醇	α -terpineol	0.02

(二) 黄樟叶油的化学成分

黄樟 [*Cinnamomum Parthenoxylon* (Jack) Nees]¹⁾ 据其叶精油主成分的差异, 已发现 5 个类型, 即樟脑型、桉叶油素型、柠檬醛型、黄樟油素型和 d-芳樟醇型³⁻⁶。湖北黄樟叶油主含 l-芳樟醇, 而与产于广东的主含 d-芳樟醇的黄樟, 共同组成芳樟醇型。

分析样品 采自湖北省咸丰县大路坝乡, 取鲜叶(带小枝)用水蒸汽蒸馏, 得淡黄色清澈油样, 出油率 3.1ml/100g, $d_{20}^{20}0.8710$, $n_D^{20}1.4616$, $[\alpha]_D^{20} - 18.95^\circ$ 。

分析方法与条件 均同于上述芳樟叶油成分分析。

分析结果 共检出 50 余个成分(图 3), 鉴定了其中的 11 个成分(表 3), 占精油总量

表 3 黄樟叶油的化学成分

Table 3 The Chemical Constituents of the Essential Oil of Leaves of *Cinnamomum parthenoxylon*

No. of peaks 峰 号	化 合 物 Compounds		含量(%) Content (%)
1	α -蒎烯	α -pinene	0.14
3	己烯-2-酸甲酯	methyl hexen-2-oate	0.04
4	香桉烯	sabinene	0.01
7	柠檬烯	limonene	0.03
8	1,8-桉叶油素	1,8-cineole	0.04
9	反式-氧化芳樟醇	trans-linalool oxide	5.99
10	顺式-氧化芳樟醇	cis-linalool oxide	2.18
11	芳樟醇	linalool	81.41
13	橙花醛	neral	0.04
14	香叶醛	geranial	0.06
15	百里香酚	thymol	0.02

1) 据 Kosterman 与李锡文通信(1983), 黄樟的学名应恢复使用 *C. parthenoxylon* (Jack) Nees, 而 *C. porrectum* (Roxb.) Kosterm. 仍为异名。

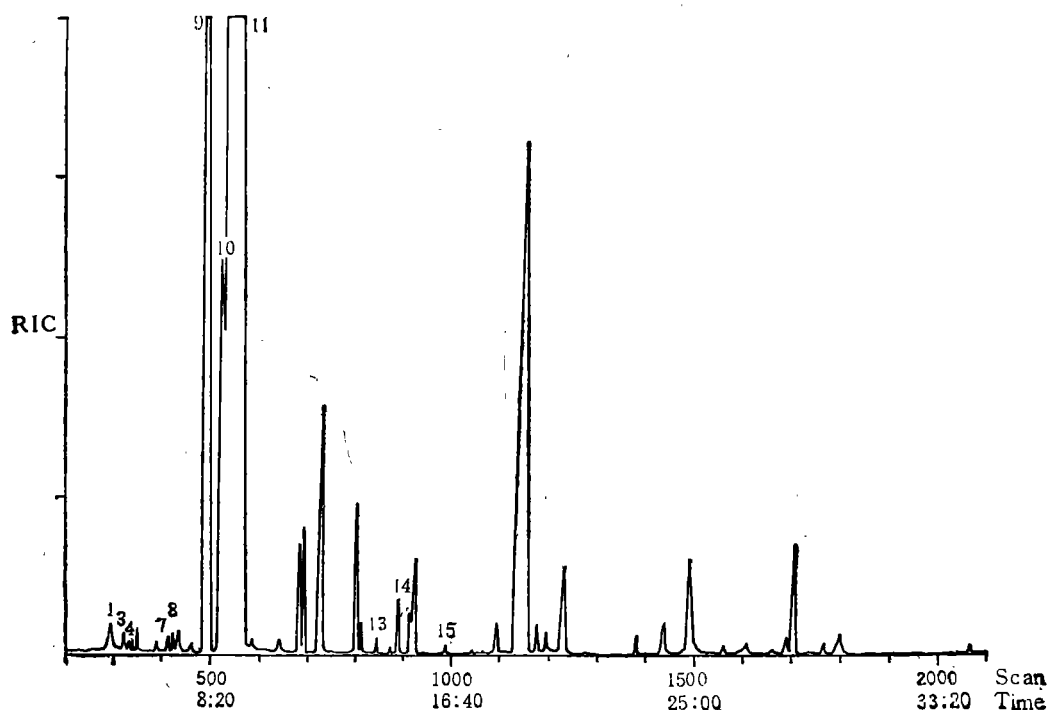


图3 黄樟叶油总离子流图

Fig. 3 Diagram of Total Ion Current of the Essential Oil of Leaves of *Cinnamomum parthenoxylon*

的 89.96%。芳樟醇的含量高达 81.41%，还含有 5.99% 的反式-氧化芳樟醇和 2.18% 的顺式-氧化芳樟醇。

(三) 小结

以上分析结果表明,湖北产芳樟和黄樟叶油含有的芳樟醇和氧化芳樟醇,合计分别占总精油的 93.12% 和 89.58%, 可用于提取这类重要的单体香料。另外,经轻工业部上海香料研究所评香鉴定认为,芳樟叶油有似芳樟醇和白兰叶油样清香,黄樟叶油也有似芳樟醇样清香,二者香气较好,品质纯正,可以直接用于调香。而且,这两种植物的鲜叶出油率很高(均达 3.1ml/100g),具有更大的开发生产价值。

芳樟常与本樟混杂生长,广泛分布于湖北各地低山,在丘陵和平原也多有栽培。黄樟在湖北是首次发现的新记录植物,主产于咸丰、利川、恩施和长阳等县,生长在海拔 400—1300m 的山坡林中、河边和路旁。湖北省的地形、气候和土壤等自然条件,尤其是鄂西南山区的低山河谷地带,十分适宜于这两种植物的生长,不仅野生资源丰富,而且人工繁殖栽培和建立生产基地也比较容易成功。这是两种具有很大开发利用价值的高含量芳樟醇资源植物。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国商业部土产废品局、中国科学院植物研究所, 1961: 中国经济植物志, 下册。科学出版社, 北京, 1323—1324 页。
- [2] 中国科学院武汉植物研究所, 1980: 神农架植物。湖北人民出版社, 武汉, 124—125 页。
- [3] 云南省植物研究所, 1972: 云南经济植物。云南人民出版社, 昆明, 259—273 页。
- [4] 朱亮锋、陆碧瑶、李毓敬, 1984: 姜樟叶油的化学成分研究。植物学报, **26**: 639—643。
- [5] 朱亮锋、陆碧瑶、李毓敬、麦浪天, 1985: 大叶芳樟精油的化学成分研究。植物学报, **27**: 407—411。
- [6] 李锡文, 1975: 云南樟及其相近种的精油化学与植物分类。植物分类学报, **13**: 36—50。
- [7] 黄有识, 1959: 芳香油化学。上海科学技术出版社, 上海, 117—168 页。
- [8] 黄远征、温鸣章、赵蕙、任维俭, 1986: 关于油樟叶芳香油化学成分的研究。武汉植物学研究, **4**(1): 59—63。
- [9] 蔡宪元、丁靖凯、聂瑞麟, 1964: 云南樟科植物精油的研究, I, 云南樟和猴樟的精油化学成分。药学报, **11**: 801—808。
- [10] 蔡宪元、欧乞斌、丁靖凯、聂瑞麟, 1965: 云南樟科植物精油的研究, II, 黄樟和毛叶樟的叶油化学成分。药学报, **12**: 23—30。
- [11] Fujita, Y., 1951: Fundamental Studies of Essential Oils. The Ogawa Perfume Times, Ogawa & Co. Ltd. Osaka & Tokyo, No. 202, 315—336。
- [12] ———, 1967: Classification and phylogeny of the Genus *Cinnamomum* viewed from the constituents of essential oils. *Bor. Mag., Tokyo*, **80**: 261—271。
- [13] Guenther, E., 1953: The Essential Oils. D. Van Nostrand Company, Inc., New York. Vol. IV, 279—360。
- [14] Guenther, E., 1957: The Essential Oils. D. Van Nostrand Company, Inc., New York. Vol. II, 167—170, 429—434。
- [15] Heller, S. R., 1978: NIH/EPA/Mass Spectral Data Base. U. S. A. Department of Commerce/National Bureau of Standards. U. S. Government Printing Office, Washington, 1—2: 80—237。
- [16] Masada, Y., 1976: Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. Hirokawa Publishing Company. Inc. Tokyo, 43—286。
- [17] Stenhagen, E., S. Abrahamsson and F. W. McLafferty, 1974: Registry of Mass Spectral Data. Wiley-Interscience Publication, 1—3: 106—3200。
- [18] Yukawa, Y. and Sho Ito, 1973: Spectral Atlas of Terpenes and the Related Compounds. Hirokawa Publishing Company. Inc., Tokyo, 26—209。

NEW RESOURCE PLANTS OF NATURAL CAMPHOR AND LINALOOL

Tao Guang-fu, Lu Ai-hua, Jiang Zu-de, Chen Heng-bin and Zhang Xiao-hong
(Wuhan Institute of Botany, Academia Sinica)

Sun Han-dong, Ding Jing-kai, Ding Li-sheng,
Wu Yu and Yi Yuan-fen
(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract

In order to exploit and utilize the essential oils from the genus of *Cinnamomum* in Hubei Province. The plants have been investigated and collected in 21 mountainous counties selected since 1982. 15 kinds of *Cinnamomum* oils have been qualitatively and quantitatively analysed by means of capillary GC/MS/DS. Two parts of this paper are divided: Part I reports the investigation on taxonomy, geogaphic distribution, ecological environment and chemical constituents of the essential oil of *Cinnamomum bodinieri* Levl. var. *hupehanum* G. F. Tao (comb. nov.). The essential oil with the yield of 1.7 ml/100g from fresh leaves of this plant was prepared by steam distillation. Of 36 compounds examined, 18 ones which made up 98.01% of the total oil, were identified. The major component is d-camphor (up to 88.46%). As the result obtained, *C. bodinieri* var. *hupehanum* is another important resource of natural camphor in China. Part II also reports the studies on essential of both *C. camphora* (L.) Sieb. var. *linaloolifera* Fujita and *C. parthenoxylon* (Jack) Nees. The similar yield of both was 3.1 ml/100g more than 30 and 50 compounds examined separately, 11 ones of each species were identified. These compounds identified made up 94.18% and 89.96% of both the total oil respectively. The major component in both the oils is linalool (89.59% and 81.41% respectively).

Key words *Cinnamomum*; *C. bodinieri* var. *hupehanum*; *C. camphora* var. *linaloolifera*; *C. parthenoxylon*; Constituents of essential oils; camphor; linalool