

异樟叶精油及其主成分含量的动态变化研究

胡文杰^{1,2}, 江香梅^{1*}, 杨海宽¹

(1.江西省林业科学院国家林业局樟树工程技术研究中心, 江西 南昌 330032; 2.井冈山大学生命科学学院, 江西 吉安 343009)

摘要:为提高异樟叶精油及其主成分的利用率,确定最佳采收期,对不同生长月份的异樟叶精油及其主成分含量进行检测和动态变化规律分析。结果表明:不同生长月份间的异樟叶平均含油量差异极显著,变化规律为3—9月逐渐增加,9月异樟叶平均含油量最高,9月后至下一个生长期到来之前的1月,异樟叶平均含油量呈下降的趋势,9月为最佳采收期;叶精油9种主成分中匙叶桉油烯醇和石竹烯氧化物2种主成分相对含量在不同月份差异没有统计学意义,异-橙花叔醇、1,8-桉叶油醇、 α -松油醇、甲基丁香酚、异丁香酚甲醚、桉稀和三甲基-2-丁烯酸环丁酯7种主成分相对含量不同月份间存在极显著差异,若分别以这7种主成分相对含量为目标对采收期进行选择,异-橙花叔醇的采收期为5—7月,三甲基-2-丁烯酸环丁酯的采收期为11月,1,8-桉叶油醇的采收期为1月,异丁香酚甲醚的采收期为3月, α -松油醇的采收期为5月,甲基丁香酚和桉烯的采收期分别为1月和3月。

关键词: 异樟; 叶精油; 主成分; 采收期

中图分类号: S792.230.1

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2015)04-0407-05

Dynamic changes of essential oil and main components from isonerolidol type leaves

Hu Wenjie^{1,2}, Jiang Xiangmei^{1*}, Yang Haikuan¹

(1.Camphor Engineering and Technology Research Center for State Forestry Bureau, Jiangxi Forestry Academy, Nanchang 330032, China; 2.College of Life Sciences of Jinggangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009, China)

Abstract: In order to raise utilization ratio of the essential oil and main components from isonerolidol type leaves, and determine the optimum harvesting time of leaves, dynamic change rule of the essential oil and main components contents during different months from isonerolidol type leaves were tested and analyzed. Results indicated that there were significant differences in the average of oil content in isonerolidol type leaves from different months, the variation trend of average oil yield in isonerolidol type leaves was gradually ascending from March to September, then gradually declining till the next growth period of January. Therefore, September was the best harvesting time for the oil; However, the contents of isonerolidol, 1,8-cineole, α -terpineol, methyl eugenol, methyl isoeugenol, sabinen, and 3-methyl-2-butenoicacid cyclobutyl ester in the oil of isonerolidol type leaves were significant difference between the different months, except for spatulenol and caryophyllene. The best harvesting time for isonerolidol, 3-Methyl-2-Butenoicacid, cyclobutyl ester, 1,8-cineole, methyl isoeugenol, α -terpineol, methyl eugenol and sabinen was from May to July, in November, in January, in March, in May, in January and March, respectively.

Keywords: isonerolidol type; leaf essential oil; main component; harvesting time

樟树(*Cinnamum camphora* (L.)Presl.)为樟科 (Lauraceae)樟属植物,是常绿高大乔木,集药用、

用材和观赏等多种价值于一身。樟树精油是樟树的一种主要次生代谢物。樟树精油所含的化学物质主要有芳樟醇、樟脑、1,8-桉叶油素、柠檬醛、龙脑、异橙花叔醇和黄樟油素等^[1]。据文献[2-3]记载,植物精油所含的化学成分大多数是化工、食品、医药和香料等工业的重要原料,具有重要的开发利用价值。按照叶精油中所含主成分的不同,可将樟树划分成脑樟(主含樟脑)、芳樟(主含芳樟醇)、油樟(主含桉叶油)、异樟(主含异橙花叔醇)和龙脑樟(主含右旋龙脑)5种化学型^[4]。目前,国内外有关异樟的研究文献非常少,仅见于异樟精油的抑菌活性^[5]及其化学成分^[5-7]的报道。笔者对异樟叶精油及其主要成分含量进行研究,探索异樟生长期叶精油及其主要成分含量的动态变化规律,以期异樟的资源开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试异樟

采用闻香法,在异樟自由授粉群体中,按叶精油中主要化学成分的含量,对3 000余个单株进行初步化学分类,作好分类记录。再从异樟中随机选择100个单株进行标记和编号,作为固定取样株,绘出位置图,同时建立取样档案。

1.2 样品的采集

每个单株分别于1、3、5、7、9、11月(即不同生长期)的中旬,分别在同部位的东、西、南、北、中不同方位采集叶片,并充分混合,每棵树每次采样不少于500 g。叶样采集后做到随采随蒸馏,以免叶精油挥发。

1.3 叶精油的提取

准确称取异樟新鲜叶200 g,采用水蒸气蒸馏法提取叶精油。提取按照优化出的条件(预试验结果,提取时间为65 min,水料比为2 500 mL:200 g,加热功率1 200 W时提取率最大)进行,收集精油,并计算精油含量(以质量分数计)。

1.4 叶精油主成分含量的检测

采用Perkin Elmer Clarus 680型气相色谱仪和Perkin Elmer Clarus 600C型质谱仪对提取的叶精油进行主成分含量检测。色谱柱为Elite-5 MS,石英

毛细管柱30 m × 0.25 mm, 0.25 μm。色谱升温程序为:进样口温度280 °C,柱温50 °C保持2 min,以3 °C/min升至140 °C,保持2 min,再以15 °C/min升至280 °C,保持10 min,共运行53 min,载气为He,流速1.0 mL/min,进样量0.5 μL,分流比10:1。质谱条件为:EI-MS, EI离子源温度180 °C,接口温度260 °C,扫描范围(*m/z*)50~600。

1.5 质谱检索及数据处理

采用Nist谱库、文献检索和人工解析等方法,鉴定精油中的各种成分;利用峰面积归一法计算出各成分的相对含量;采用SPSS软件进行方差分析,得油率(%)作 $\arcsin\sqrt{x}$ 变换。

2 结果与分析

2.1 异樟叶平均含油量的动态变化

由表1可以看出,异樟叶平均含油量年变化分为2个阶段:一是3—9月呈逐渐增加的趋势;二是9月后至下一个生长期到来之前的1月,呈逐渐下降的趋势。9月叶平均含油量最高(0.51%),是最低月份(1月)的1.89倍,为最佳采集时期。不同月份异樟叶含油量方差分析结果(表2)显示,异樟叶不同月份平均含油量差异极显著($P=0.0001$),说明以叶含油量为指标进行最佳采收期的筛选,可以获得显著选择效果。

表1 异樟叶不同月份的含油量

Table 1 The oil content from isonerolidol type leaves in different months

月份	叶精油含量/%	变异系数/%	差异显著性水平	
			$F_{0.05}$	$F_{0.01}$
09	0.51±0.08	15.69	a	A
07	0.47±0.09	19.15	b	B
11	0.42±0.10	23.81	c	C
05	0.36±0.10	27.78	d	D
03	0.31±0.10	32.26	e	E
01	0.27±0.11	40.74	f	F

同列不同小写字母表示差异显著;不同大写字母表示差异极显著。

表2 异樟不同月份叶含油量的方差分析结果

Table 2 Result of variance analysis of oil content from isonerolidol type leaves in different months

变异来源	平方和	自由度	均方	<i>F</i> 值	<i>P</i> 值
月份间	15 746.50	5	3 149.301 0	93.384	0.000 1
误差	20 032.26	594	33.724 3		
总变异	35 778.76	599			

2.2 异樟叶精油主成分相对含量的动态变化

通过 GC-MS 检测,异樟叶精油中有 9 种成分在 6 个批次样品中都检测为主成分(相对含量大于 1%),即异-橙花叔醇、三甲基-2-丁烯酸环丁酯、1,8-桉叶油醇、异丁香酚甲醚、 α -松油醇、甲基丁香酚、桉烯、匙叶桉油烯醇和石竹烯氧化物。这 9 种固定主成分相对含量的月变化趋势存在较大差异,且相对复杂,但呈现一定规律性(表 3)。由表 3 可知,异-橙花叔醇相对含量从 3 月开始逐渐升高,至 7 月达到最大值(41.13%),7 月后开始逐渐下降;三甲基-2-丁烯酸环丁酯相对含量从 5 月开始逐渐升高,11 月达最大值(24.39%),之后开始降低,并在 1—3 月保持较稳定水平的变化趋势;1,8-桉叶油醇相对含量 5—11 月维持在相对稳定的水平,在 1

月升到最大值(14.93%)后,又开始急速下降;异丁香酚甲醚的相对含量总体上相对稳定,仅 7 月和 11 月相对较低,但变化幅度很小; α -松油醇相对含量从 1 月至 5 月呈逐渐升高趋势,5 月达到最大值(2.09%),5 月后又开始逐渐下降;甲基丁香酚相对含量从 1—5 月呈逐渐下降趋势,5 月后又开始升高,9 月达到最高点(1.54%),9 月后相对含量变化趋势相对平缓;桉烯相对含量从 1 月至 3 月呈逐渐升高趋势,3 月至 5 月呈急剧下降,5 月后下降趋势较平缓;匙叶桉油烯醇相对含量从 1 月至 5 月呈下降趋势,5 月至 7 月呈上升趋势,7 月后呈下降趋势,各月份的差异没有统计学意义;石竹烯氧化物相对含量的变化趋势与匙叶桉油烯醇刚好相反,各月份的差异没有统计学意义。

表 3 异樟叶精油主成分含量不同生长期差异显著性分析

Table 3 Significant analysis of main components contents of isonerolidol type leaves oil during the growing periods

主成分	月份	相对含量/%	变异系数/%	差异显著性水平		主成分	月份	相对含量/%	变异系数/%	差异显著性水平	
				$F_{0.05}$	$F_{0.01}$					$F_{0.05}$	$F_{0.01}$
异-橙花叔醇	07	41.13±6.90	16.78	a	A	甲基丁香酚	01	1.54±0.68	44.16	a	A
	05	41.07±6.57	16.00	a	A		09	1.47±0.76	51.70	ab	AB
	03	39.64±6.24	15.74	ab	AB		11	1.42±0.72	50.70	ab	ABC
	09	38.74±5.61	14.48	bc	AB		03	1.27±0.81	63.78	bc	BC
	01	37.84±4.63	12.24	c	B		07	1.25±0.61	48.80	bc	BC
	11	37.55±5.82	15.50	c	B		05	1.16±0.62	53.45	c	C
三甲基-2-丁烯酸环丁酯	11	24.39±5.72	23.45	a	A	桉烯	03	2.41±0.96	39.83	a	A
	09	22.80±5.28	23.16	ab	A		05	1.91±0.86	45.03	b	B
	07	22.68±7.37	32.50	b	A		01	1.87±0.86	45.99	bc	B
	05	19.06±6.06	31.79	c	B		07	1.73±0.86	49.71	bcd	B
	03	18.79±6.80	36.19	c	B		11	1.64±0.76	46.34	cd	B
1,8-桉叶油醇	01	18.46±5.41	29.31	c	B	09	1.62±0.88	54.32	d	B	
	01	14.93±1.82	12.19	a	A	匙叶桉油烯醇	01	1.51±0.58	38.12	a	A
	03	11.18±2.44	21.82	b	B		03	1.48±0.88	59.67	ab	A
	05	10.44±1.62	15.52	c	BC		07	1.46±0.67	45.82	ab	A
	09	10.15±2.34	23.05	cd	CD		09	1.41±0.61	43.18	ab	A
	07	9.77±1.79	18.32	de	CD		05	1.37±0.73	53.06	ab	A
11	9.46±1.89	19.98	e	D	11		1.31±0.62	47.48	b	A	
异丁香酚甲醚	03	10.68±2.00	18.73	a	A	石竹烯氧化物	05	1.48±0.83	56.30	a	A
	05	10.40±1.87	17.98	ab	AB		03	1.42±0.89	63.02	ab	A
	09	10.27±1.97	19.18	abc	AB		07	1.30±0.70	54.04	ab	A
	01	10.08±2.50	24.80	bc	AB		01	1.25±0.61	48.54	ab	A
	07	9.84±1.67	16.97	bc	AB		11	1.23±0.64	52.23	ab	A
	11	9.73±2.23	22.92	c	B		09	1.23±0.67	55.07	b	A
α -松油醇	05	2.09±0.92	44.02	a	A						
	03	1.88±0.97	51.60	ab	AB						
	07	1.85±0.93	50.27	abc	AB						
	09	1.71±0.92	53.80	bcd	B						
	01	1.63±0.98	60.12	cd	B						
	11	1.57±1.03	65.61	d	B						

同列不同小写字母表示差异显著;不同大写字母表示差异极显著。

进一步对异樟叶精油中方差分析差异显著的 7 个固定主成分进行不同生长期差异显著性检验, 结果(表 4)表明, 第一主成分—橙花叔醇相对含量最高的月份为 7 月(41.13%), 其次为 5 月(41.07%), 这 2 个月的异—橙花叔醇相对含量之间的差异不显著, 而与其他月份之间的差异达到显著或极显著水平。由此认为, 异—橙花叔醇的最佳采收期为 5—7 月。第二主成分是三甲基-2-丁烯酸环丁酯, 其相对含量最高的月份为 11 月(24.39%), 其次为 9 月(22.80%), 两者之间的差异不显著, 与其他月份之间的差异则达到显著或极显著水平, 说明三甲基-2-丁烯酸环丁酯的适宜采收期为 11 月。第三大主成分是 1,8-桉叶油醇, 其相对含量最高的月份为 1 月(14.93%), 与其他月份之间的差异均达到极显著水平, 认为 1,8-桉叶油醇的最佳采收期为 1 月。第

四大主成分是异丁香酚甲醚, 其相对含量最高的月份为 3 月(10.68%), 与其他月份之间的差异达到显著或极显著水平, 因此, 认为异丁香酚甲醚的最佳采收期为 3 月。 α -松油醇、甲基丁香酚和桉烯 3 种主成分在异樟叶精油中的相对含量均低于 5%, 但其相对含量在不同生长期有着显著差异, 其中 α -松油醇相对含量最高的月份为 5 月(2.09%), 与其他月份之间的差异达到显著或极显著水平; 甲基丁香酚相对含量最高的月份为 1 月(1.54%), 与其他月份之间的差异达到显著或极显著水平; 桉烯相对含量最高的月份为 3 月(2.41%), 与其他月份之间的差异达到极显著水平, 因此, α -松油醇、甲基丁香酚和桉烯 3 种主成份的最佳采收期分别为 5 月、1 月和 3 月。

表 4 异樟叶精油主成分相对含量生长期方差分析

Table 4 Variance analysis of main components contents of isonerolidol type leaves oil during the growing periods						
主成分	变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
异—橙花叔醇	月份间	413.015 9	5	82.603 2	6.561	0.000 1
	误差	7 478.277 7	594	12.589 7		
	总变异	7 891.293 6	599			
1,8-桉叶油醇	月份间	1 593.794 9	5	318.759 0	92.23	0.000 1
	误差	2 052.934 2	594	3.456 1		
	总变异	3 646.729 2	599			
α -松油醇	月份间	116.516 5	5	23.303 3	5.248	0.000 1
	误差	2 637.510 0	594	4.440 3		
	总变异	2 754.027 0	599			
甲基丁香酚	月份间	67.099 8	5	13.420 0	4.531	0.000 5
	误差	1 759.317 0	594	2.961 8		
	总变异	1 826.416 0	599			
异丁香酚甲醚	月份间	60.059 5	5	12.011 9	2.993	0.011 2
	误差	2 383.931 7	594	4.013 4		
	总变异	2 443.991 2	599			
桉烯	月份间	186.536 6	5	37.307 3	10.671	0.000 1
	误差	2 076.660 0	594	3.496 1		
	总变异	2 263.197 0	599			
三甲基-2-丁烯酸环丁酯	月份间	1 699.258 2	5	339.851 6	17.199	0.000 1
	误差	11 737.408 0	594	19.759 9		
	总变异	13 436.666 0	599			

3 结论与讨论

本研究结果表明, 全年中不同生长期的异樟叶平均含油量存在一定的差异, 呈现一定的规律性, 即最高值出现在生长季节, 最低值出现在非生长季

节或休眠期。异樟叶平均含油量 3—9 月呈逐渐增加的趋势, 9 月叶平均含油量达到最高峰(0.51%), 随后至下一个生长期到来之前的 1 月, 呈逐渐下降的趋势, 这与张国防^[3]对化学型芳樟叶片含油率季节变化的研究得出的结果相似, 而与张国防^[3]、胡

文杰^[8]分别对不同化学型脑樟、油樟不同生长期叶片含油率的变化趋势有所不同。这可能与樟树不同化学型、气候、栽种地域等不同有关。在芳香植物中,精油是次生代谢的产物,也是光合作用的最终产物^[9],在 7—8 月高温时,光合作用受到抑制,影响了精油的合成。分析原因主要有 3 个:一是受环境胁迫,导致精油分解加快^[10];二是在高温季节光合作用不理想,直接导致精油的合成下降^[11];三是幼叶所占的比例较低^[12],幼叶的量较少,而成长的老叶较多。由于 9 月平均含油量较高,因此,较适宜在这个时期采收。

异樟叶精油中 9 种固定主成分相对含量的月变化趋势存在较大差异,且相对复杂,但呈现一定规律性。异樟叶精油的主成分相对含量也受到环境温度变化的影响。有学者认为,在环境胁迫下,植物次生代谢往往生成更多的稳定的化合物^[13-15]。笔者在研究中发现,在 5 月和 7 月,有更多的异-橙花叔醇、石竹烯氧化物和 α -松油醇,说明异樟叶精油的主成分相对含量与月平均气温有一定关系。

樟树异樟叶精油的形成、转化和积累是一个动态的复杂的过程,受植物所处的生长条件、土壤的理化性质和气候等诸多因素的影响。气候因子决定植物的生长发育过程,一年中不同季节气候表现出节律性的变化,各种植物的生长发育也表现出规律性的生长节律,其体内的次生代谢产物的含量、主成分及其含量也必然会发生相应的变化^[3],因此,了解和掌握异樟叶精油的主成分及其含量的变化规律,对异樟的产业化经营和管理具有重要的意义。

参考文献:

- [1] Pino J A ,Fuentes V .Leaf oil of *Cinnamomum camphora* (L.)J .Presl from Cuba[J] .Journal of Essent oil Research , 1998 , 10(5) : 531-532 .
- [2] 段博莉 . 樟树叶片精油及其主要成分的遗传变异规律

研究[D] . 北京:中国林业科学研究院,2006 .

- [3] 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 .
- [4] 石皖阳,何伟,文光裕,等 . 樟精油成分和类型划分[J] .植物学报,1989,31(3):209-214 .
- [5] 胡文杰,李冠喜,曹裕松,等 . 异樟叶精油的抑菌活性及其化学成分[J] .林业科技开发 2014 28(6) :69-71 .
- [6] 胡文杰,高捍东,江香梅,等 . 樟树油樟、脑樟和异樟化学型的叶精油成分及含量分析[J] .中南林业科技大学学报,2012,32(11):186-194 .
- [7] 刘星星,张茜,郭夏丽,等 . 不同化学型樟树叶挥发性成分组成的多变量分析[J] .植物学报,2014,49(2):161-166 .
- [8] 胡文杰 . 樟树不同化学型精油主成分时空变异规律及优良单株选择[D] .南京:南京林业大学,2013 .
- [9] Croteaur .Biosynthesis and catabolism of monoterpenoids [J] . Chemical Reviews , 1987 , 87 : 929-954 .
- [10] Banthorpe D V ,Ekundayo O ,Mann J ,et al .Biosynthesis of monoterpenes from ¹⁴C-labelled acetate and CO₂[J] . Pytochemistry , 1975 , 14 : 707-715 .
- [11] Salisbury F B , Ross C . Plant Pysiology[M] . Delhi : Prentice-Hall of India Private Limited , 1974 .
- [12] Rajeswara Rao B R , Bhattacharya A K , Kaul P N , et al . Changes in profiles of essential oils of rose-scented geranium(*Pelargonium* sp.) during leaf ontogeny[J] . Journal of Essential Oil Research , 1993(5) : 301-304 .
- [13] Yamaura T , Tanaka X , tabata M . Lighat dependent formation of glanular trichomes and monoterpenes in thyme seedling[J] .Phytochemistry ,1989 ,28 :741-744 .
- [14] Voirin B , brun N , Bayet C . Effests of day length on the monoterpene composition of leaves of *Menthaxpiperta*[J] . Phytochemistry , 1990 , 29 : 749-755 .
- [15] 李大红,姚 雷,梁建生 . 不同月份香叶天竺葵精油的含有率与成分变化分析[J] .上海交通大学学报:农业科学版,2006,24(4):354-357 .

责任编辑:尹小红
英文编辑:梁 和