

龙脑型阴香叶片精油及其主要化学成分含量动态变化研究*

黄 浩¹ 连辉明² 何波祥² 汪迎利² 陈桂琼¹
梁东成² 陈新强¹ 罗万业¹ 林 胜³ 凌凤清³

(1. 梅州市林业科学研究所, 广东 梅州 510225; 2. 广东省森林培育与保护利用重点实验室 / 广东省林业科学研究院, 广东 广州 510520; 3. 广东华清园生物科技有限公司, 广东 平远 514600)

摘要 采用水蒸气蒸馏法提取龙脑型阴香叶片精油, 并用气质联用法检测分析 2018 全年各月含油率及主要化学成分的动态变化。研究结果发现, 全年各月精油所含化学成分主要为次生代谢产物, 有 30-40 种, 主要为萜烯类、萜醇类和酯类化合物; 不同月份精油及右旋龙脑含量分别达极显著和显著差异; 而不同季度中精油含量达极显著差异, 右旋龙脑含量无显著差异, 表明选择合适的月份 / 季节采收枝叶, 可以显著提高精油和右旋龙脑的产量。多重比较显示 10-12 月 (冬季) 精油含量最高, 右旋龙脑含量在 7-9 月 (秋季) 最高。综合精油和右旋龙脑含量两个因素测算, 建议在冬季 (即 10-12 月) 进行枝叶采收可以提高经济效益。精油中非右旋龙脑成分含量年度内在 44.27%~71.00% 之间, 具有相当的比重, 含量较高的化学成分如桉树脑等均是医药、日化 and 化工产品的重要原料, 综合开发利用桉树脑等重要成分, 可提高收益。

关键词 龙脑型阴香; 精油含量; 化学成分; 动态变化

中图分类号: S722 文献标志码: A 文章编号: 2096-2053 (2019) 06-0022-05

Study on the Dynamic Change of Essential Oil Content and Chemical Constituents in the Leaves of *Cinnamomum burmannii* chvar. Borneol

HUANG Hao¹ LIAN Huiming² HE Boxiang² WANG Yingli²
CHEN Guiqiong¹ LIANG Dongchen² CHEN Xinqiang¹
LUO Wangye¹ LIN Sheng³ LING Fengqing³

(1. Meizhou Forestry Research Institute, Meizhou, Guangdong 510225, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Silviculture, Protection and Utilization / Guangdong Academy of Forestry, Guangzhou, Guangdong 510520 China; 3. Guangdong Huaqingyuan Biotechnology co.LTD, Pingyuan, Guangdong 514600, China)

Abstract The essential oil of the leaves of *Cinnamomum burmannii* chvar. Borneol was extracted by steam distillation, and the change of oil content and main chemical components in each month of 2018 was detected and analyzed by GC-MS. The results showed that the chemical composition of essential oil was mainly secondary metabolites about 30-40 kinds, mainly terpenes, terpenols and esters; the content of essential oil and D-borneol in different months showed very significant and significant differences, while the content of essential oil in different seasons showed very significant differences, but the content of D-borneol had no significant difference, so that the yield of essential oil and D-borneol could be significantly increased by selecting the appropriate month / season

* 基金项目: 广东省林业科技创新项目 (2016KJCX001, 2019KJCX002), 广东省科技计划项目 (2015B020202001)。

第一作者: 黄浩 (1994—), 男, 工程师, 主要从事经济植物天然产物资源开发与利用研究, E-mail: 982856805@qq.com。

通信作者: 连辉明 (1973—), 男, 教授级高级工程师, 主要从事林木育种与森林培育工作, E-mail: 284177320@qq.com。

for harvesting branches and leaves. Multiple comparisons showed that the content of essential oil was the highest from October to December (winter), but the content of D-borneol was the highest from July to September (Autumn). According to the estimation of essential oil and D-borneol content, it is suggested that the economic benefits can be improved by harvesting branches and leaves in winter (from October to December). The content of non-d-borneol composition in essential oil is between 44.27% and 71.00% in different months, which has a considerable proportion. These chemical components with higher content, such as 1,8-cineole, are important raw materials in medicine, daily chemical industry and chemical industry. We should pay attention to development and utilization of 1,8-cineole and other important components as by-products to improve the income.

Key words *Cinnamomum burmannii* chvar. D-borneol; essential oil content; chemical constituents; dynamic change

影响植物次生代谢产物积累的因素有很多,既有内因,又有外因^[1]。内因主要是遗传基因不同,引起转录与表达过程不同,最终导致次生代谢路径与产物不同;外因则因植物所处的地形地貌和气候环境的差异,如光照强度、光质、温度、水分、养分等环境因子不同,从而对植物次生代谢产物的种类和累积量产生重要影响。这种在同一物种中表型无明显差异,但因个体内基因的差异而引起表达差异,导致次生代谢产物种类或累积差异而形成不同的品系的现象,称之为植物化学型(chemotype)。如张国防等^[2]发现福建省的樟树(*Cinnamomum camphora*)存在芳樟型、脑樟型、桉樟型、黄樟型和杂樟型等5种化学类型,吴航等^[3]发现阴香(*Cinnamomum burmannii*)也存在伞花烃/桉叶油素型、桉叶油素型、桉叶油素/龙脑型和龙脑型4种化学类型。

龙脑型阴香(*Cinnamomum burmannii* chvar. Borneol)作为阴香的一个化学类型,主要是其枝叶精油主要化学成分是右旋龙脑(或称冰片、梅片)。人们可从其枝叶中提取精油,再通过分离提纯从中取得作为名贵中药原料的天然右旋龙脑^[4]。近来我省兴起了利用龙脑型阴香开发天然右旋龙脑的产业,研究掌握其精油及其主要化学成分的季节变化规律,对于提高企业精油和右旋龙脑得率,提高企业生产效率和经济效益具有重要意义。目前香樟、油樟(*Cinnamomum longepaniculatum*)、落叶松(*Larix gmelinii*)、赤松(*Pinus densiflora*)、薄荷(*Mentha haplocalyx*)、迷迭香(*Rosmarinus officinalis*)、圆柏属植物(*Sabina* spp.)、岩桂(*Cinnamomum petropilum*)等的次生代谢产物(精油)随部位和季节性变化已有相关的研究

报道^[5-15],这些研究促进了相关产业对天然化合物的提取和加工利用。李毓敬等^[16]报道了不同季节阴香叶片中右旋龙脑含量的变化,但研究没有深入到每个月份精油及右旋龙脑含量动态变化,因此研究精油及其主要化学成分的年度内不同月份的变化规律仍然非常必要。2018年广东省林业科学研究院与广东华清园生物科技有限公司合作开展龙脑型阴香叶片精油及其主要化学成分不同月份动态变化试验研究,本文是对试验研究结果的报道,研究可为企业提高生产效率提供科学的参考依据。

1 材料与方法

1.1 采样地概况

采样林地处于梅州市平远县,石正镇马山村,东经115°50'1"、北纬24°28'28"。处于亚热带与中亚热带过渡的气候区,气候温和,热量资源丰富,雨量充沛,一月平均气温11.1℃,七月平均气温28.5℃,年平均温度19.3℃,年均相对湿度为77%,极端高温39℃,极端低温-4℃,年降雨量约1600 mm,年日照时数约1600 h,无霜期≥300 d^[13]。

1.2 试验方法

1.2.1 样叶采摘方法 2018年1-12月每月1号在华清园公司梅片树种植基地中,从2014年4月种植的(4年生)龙脑型阴香混系生产林分固定选择30株,每株采摘鲜叶约0.25 kg,然后均匀混合,次日从中取鲜叶1.2 kg,分成3份(重复),每份0.40 kg蒸馏,分别提取精油。

1.2.2 精油蒸馏方法 采用《中国药典》^[17](2010版)附录XD水蒸汽蒸馏法提取精油。

1.2.3 化学成分检测方法 利用每个月蒸馏所得的 3 份精油,采用气质联用分析法(GC-MS)分别进行精油化学成分检测。所用仪器为日本岛津 GCMS-QP2020 W/O 气相色谱质谱联用仪。气相色谱条件为:SH-RxiTM-5Sil MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);升温程序:初始柱温为 70 ℃,以 2 ℃/min 的速度升温至 160 ℃,保持 2 min,再以 10 ℃/min 的速度升温至 220 ℃,保持 5 min,全程运行 51 min。进样量 0.5 μL,采用分流式进样,进样口温度为 230 ℃;载气为氮气,过柱载气恒流速为 1.19 mL/min。质谱条件(MS):离子源温度 200 ℃;扫描质量范围 m/z 50~500。

1.2.4 数据分析方法 采用 Microsoft Office 的 Excel 软件整理数据。方差分析采用 SPSS 17.0 软件进行分析,多重比较分析选用 LSD 法^[16]。

2 结果与分析

2.1 精油成分数量年内各个月份动态变化

2018 全年各月精油检出化学成分种类数及质量比重叶片含量如表 1 所示。在龙脑型阴香叶片所提取的精油中检出全年共检出化学成分有 30~40 种,以萜烯类、萜醇类、酯类三大类化合物为主,

其中萜醇类有 10~14 种,相对质量占 48%~62%;萜烯类有 11~17 种,相对质量占 29%~37%;酯类有 2~6 种,相对质量占 8%~13%;其他类 3~9 种,相对质量占 10%~25%。其中 6 月种类数最少,为 30 种,3、4、7 和 8 月种类最多,达到 40 种。

2.2 精油及右旋龙脑含量年内不同月份差异分析及动态变化

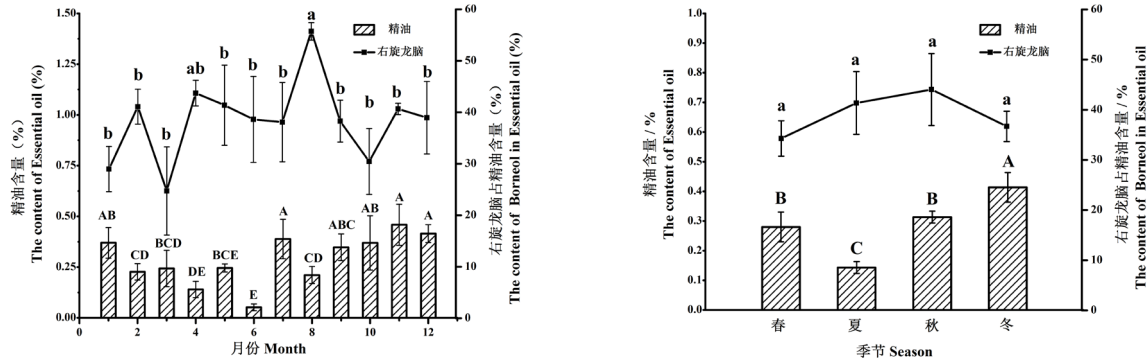
对 2018 年各个月份、各个季度的精油含量及右旋龙脑含量进行方差分析。精油含量($F=8.11$, $P<0.01$)及右旋龙脑含量($F=2.51$, $P<0.05$) 在 12 个月份间分别达到极显著和显著差异。而在 4 个季度间,精油达极显著差异($F=18.44$, $P<0.01$),但右旋龙脑则差异不显著($F=2.08$, $P>0.10$)。表明选择适合的月份或季节,可显著提高精油和右旋龙脑产量。进一步开展月份和季节多重比较,结果如图 1-2。图中显示 10-12 月(冬季)精油含量最高,但以 7-9 月(秋季)右旋龙脑最高,在采收相同质量枝叶的情况下,冬季右旋龙脑产量比秋季高出 9.90%。因此建议企业在冬季(即 10-12 月)进行枝叶采收。

2.3 精油中其他重要成分含量不同月份动态变化

枝叶精油中除右旋龙脑外,其他的一些化学成分也是医药、日化等行业重要的工业原料。不同月份非右旋龙脑的化学成分在 44.27%~71.00%

表 1 2018 各个月份精油化学成分种类数
Table 1 Number of chemical components of essential oil obtained in each month of 2018

月份 Month	化合物 种类数 Number of compounds	其中 Among							
		萜烯类种数 Terpene	占比 /% Proportion	萜醇类种数 Terpene alcohols	占比 /% Proportion	酯类种数 Esters	占比 /% Proportion	其他种数 Other	占比 /% Proportion
1	37	14	37.84	10	27.03	6	16.22	7	18.92
2.	38	15	39.47	12	31.58	4	10.53	7	18.42
3	40	15	37.50	14	35.00	2	5.00	9	22.50
4	40	11	27.50	14	35.00	4	10.00	9	22.50
5	36	16	44.44	11	30.56	4	11.11	5	13.89
6	30	12	40.00	11	36.67	4	13.33	3	10.00
7	40	17	42.50	10	25.00	5	12.50	8	20.00
8	40	15	37.50	14	35.00	2	5.00	9	22.50
9	37	17	45.95	13	35.14	3	8.11	7	18.92
10	38	16	42.11	11	28.95	5	13.16	6	15.79
11	39	14	35.90	14	35.90	4	10.26	7	17.95
12	35	13	37.14	11	31.43	2	5.71	9	25.71



注：图中不同大写字母表示在 0.01 水平差异显著，不同小写字母表示在 0.05 水平差异显著。
Note: capital letters in the figure show significant difference at 0.01 level, Small letters indicate significant difference at 0.05 level.

图 1-2 2018 年各月 / 季度精油及右旋龙脑含量动态变化

Fig.1-2 Dynamic changes of essential oil and D-borneol content in each month / season of 2018

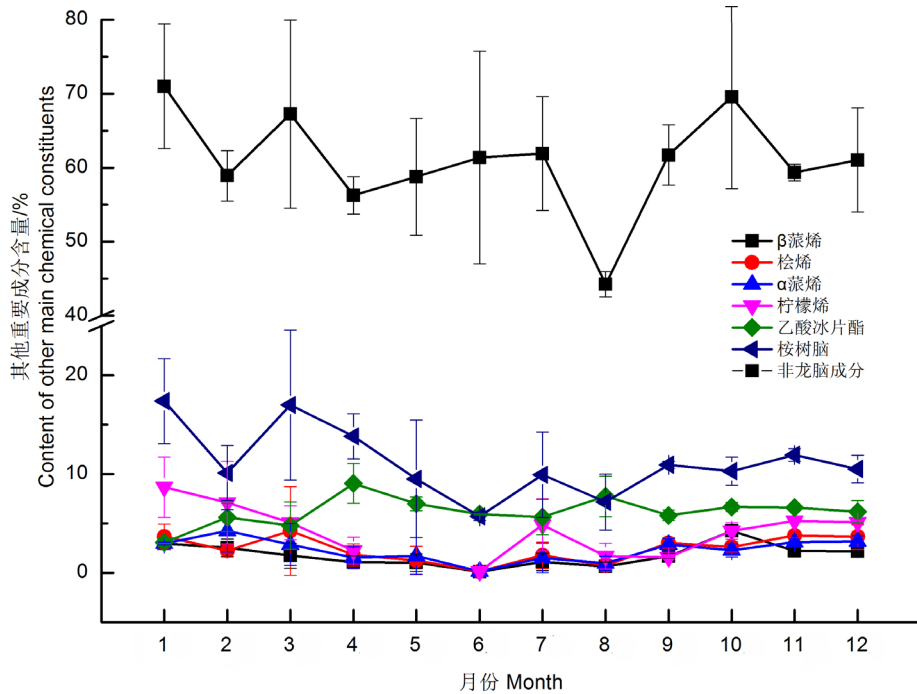


图 3 2018 年各月精油中其他重要成分含量动态变化

Fig.3 Dynamic changes of other important components in essential oil in each month of 2018

之间，精油中各月均含量超过 1% 的化学成分有 6 种，包括桉树脑、柠檬烯、乙酸冰片酯、桉烯、 α -蒎烯和 β -蒎烯，其动态变化见图 3。由图 3 可知，6 种重要成分月均含量依次是桉树脑 (11.19%) > 柠檬烯 (6.17%) > 乙酸冰片酯 (4.17%) > 桉烯 (2.40%) > α -蒎烯 (2.27%) > β -蒎烯 (1.79%)。这 6 种成分变化趋势是在 1 至 6 月，含量逐渐降低，而 7 月开始又逐渐升高；桉树脑、柠檬烯和乙酸冰片酯含量各月波动较大，而桉烯、 α -蒎烯和 β -蒎烯含量波动较小。其中桉树脑是多种药油的主要成分，其含量仅次于右

旋龙脑。

3 结论与讨论

本研究通过摸清龙脑型阴香叶片精油及主要成分含量动态变化规律，从而为企业提高生产效率提供参考依据。有研究表明^[18-19]植物次生代谢物积累是以减少植物生长的机会成本为代价，即植物生长旺盛的时候，次生代谢弱，而在植物生长缓慢期或休眠期，则次生代谢旺盛。本研究结果大体符合此结论，研究发现龙脑型阴香叶片精油中的化学成分以次生代谢物为主，精油含量在

年内不同月份间达到极显著差异,表明选择适合的月份采收枝叶,可显著提高精油产量。精油含量以11月、12月和7月最高,最低月是阴香生长旺盛的4月、6月和8月,在生长旺盛的7月也出现精油高含量较高的现象,出现一个异常的凸点。张国防等^[3]在研究不同化学型樟树的精油及主要化学成分年度变化时,研究结果异于上述结论,发现3种化学型芳樟叶片中精油含量的共同规律是最高值均出现在生长旺盛季节,而最低值均出现在非生长季节(冬季或休眠期),这种情况是受该异常气候影响还是树种代谢等其他因素影响,有待进一步研究。从季节来看,精油含量同样达极显著差异,从高至低依次是冬>秋>春>夏。

不同月份检出龙脑型阴香叶片精油所含化学成分种类数在30~40种,与李毓敬^[16]的35种、吴航^[3]的38种以及苏健裕^[20]的43种相仿。本次研究以6月种类数最少;3、4、7和8月种类最多。右旋龙脑是次生代谢产物的一种,本研究发现其右旋龙脑含量在不同月份达显著差异,年度内变化无明显规律,以8月含量最高,其次是4月、5月和2月。从季节来看,右旋龙脑含量则无显著差异,但含量由高至低依次是秋>夏>冬>春。综合精油与右旋龙脑含量进行测算,在采收相同枝叶的情况下,冬季右旋龙脑产量比秋季高9.90%。因此建议企业在冬季(即10-12月)进行枝叶采收,在提高右旋龙脑产量的同时,由于气温较低,劳动强度下降,可节省人工成本。

龙脑型阴香叶片精油中非右旋龙脑成分含量在44.27%~71.00%之间,含量较高的化学成分有桉树脑、柠檬烯、乙酸冰片酯、桉烯、 α -蒎烯和 β -蒎烯6种,其月平均含量分别为11.19%、6.17%、4.17%、2.40%、2.27%和1.79%。桉树脑等6种化学成分均是医药、日化 and 化工行业的重要原料,因此生产右旋龙脑过程中,分离纯化桉树脑等重要成分,作为副产品,可以提高经济效益。

参考文献

[1] 李彦,周晓东,楼浙辉,等.植物次生代谢产物及影响其

- 积累的因素研究综述[J].江西林业科技,2012(3): 54-60.
- [2] 张国防,陈存及,陈志平,等.福建省樟树叶精油的主成分分析及其化学型[J].植物资源与环境学报,2008(1): 24-27.
- [3] 吴航,朱亮锋,李毓敬.阴香种内化学型的研究[J].植物学报,1992,34(4): 302-308.
- [4] 吴先基,陈一群,陈杰连,等.龙脑型阴香截顶采收技术研究[J].亚热带植物科学,2018,47(4): 380-385.
- [5] 李雪莹.兴安落叶松几种代谢产物动态变化的研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2005.
- [6] 周茹宝,张有福,张满效,等.两种圆柏属植物叶片代谢产物季节变化与抗冻性的关系[J].冰川冻土,2008,30(2): 352-355.
- [7] 张国防,冯娟,于静波,等.不同化学型芳樟叶精油及主成分含量的时间变化规律[J].植物资源与环境学报,2012,21(4): 82-86.
- [8] 段博莉.樟树叶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.
- [9] 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.
- [10] 潘岩,白红彤,李慧,等.栽培地区、采收季节和株龄对迷迭香精油成分和抑菌活的影响[J].植物学报,2012,47(6): 625-636.
- [11] 王海洋,陈红.油樟精油含量的植物及生态变异规律[J].西南农业大学学报,1992,14(3): 261-262.
- [12] 周露,周恒苍,谢文申,等.影响薄荷出油率的因素[C]//第十届香料香精学术研讨会论文集, [出版单位不详] 2015: 57-64.
- [13] 杨学兵,莫开林,杨凌,等.岩桂枝叶最佳采收季节研究[J].四川林业科技,2016,37(4): 100-102.
- [14] 刘泽光,何双凌.提高依兰鲜花出油率的研究[J].云南热作科技,1992,15(2): 24-29.
- [15] 文福姬,俞庆善.季节与贮存时间对松针精油得率及化学成分的影响[J].林产化学与工业,2008,28(4): 115-118.
- [16] 李毓敬,朱亮锋,陆碧瑶,等.天然右旋龙脑新资源:梅片树的研究[J].植物学报,1987,29(5): 527-531.
- [17] 国家药典委员会.中国药典[M].北京:中国医药科技出版社,2010: 10.
- [18] Barto E K, Cipollini D. Testing the optional defense theory and the growth differentiation balance hypothesis in *Arabi-dopsis thaliana*[J]. Oecologia, 2005, 146(2): 169-178.
- [19] 杨春霞,黄丽莉,朱培林,等.杜仲叶中3种主要活性成分的动态变化[J].南方林业科学,2015,43(1): 8-10.
- [20] 苏健裕,陈玲,李冰,等.梅片树叶挥发油提取及成分分析[J].食品科学,2010,31(20): 399-401.