

· 综述 ·

樟属植物化学型研究概况

欧阳少林¹, 罗志华², 周小卿¹, 林淑芳^{3*}

(1. 江西省吉安林业科学研究所, 江西 吉安 343011; 2. 江西省永新县林业科学研究所, 江西 永新 343400; 3. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 为今后樟属植物化学型的研究以及不同化学型植物的合理利用提供指导, 在分析植物化学型的基本概念以及化学种类的基础上, 着重对樟属植物化学型的特点以及产生机制进行了探讨, 并提出了今后樟属植物化学型研究的方向。结果认为化学型是樟属植物各个种的共性和普遍现象, 有性繁殖后代会发生化学变异; 化学型的产生是环境和遗传共同作用的结果, 同时与生长发育阶段有关; 不同化学型由于其主成分不同导致其在医药、化学以及香料等工业中的应用不同。同时认为今后应该从以下几个方面进行研究: ① 研究樟属不同化学型形成的机制; ② 找出促使不同化学型产生分化的因素; ③ 找出不同化学型形成的关键酶基因, 并建立相应转基因体系; ④ 加强不同化学型良种的选育工作; ⑤ 建立幼苗时期不同化学型客观的鉴定体系。

[关键词] 樟属植物; 化学型; 分类; 产生机制

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2011)18-0268-04

Discuss the Relative Question of the Chemical Type in *Cinnamomum* Plants

OUYANG Shao-lin¹, WANG Zhi-hua², ZHOU Xiao-qing¹, LIN Shu-fang^{3*}

(1. Ji'an Institute of Forestry Sciences, Ji'an 343011, China;

2. Yongxin Institute of Forestry Sciences, Yongxin 343400, China;

3. Institut of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medicinal Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] To provides guidance to the research and the application of chemical type in *Cinnamomum* plants on some remaining problems. Analyzed of concept of the chemical type and which compound can come into being chemical types, and discuss the mechanism and characteristic of the chemical type formation in *Cinnamomum* plants, and brought forward in the future research direction of chemical type in *Cinnamomum* plants. Chemical type is the all-pervading phenomena in *Cinnamomum* plants. Chemical components of leaf oil from reproductive progenies of *Cinnamomum* plants are different. The formation of chemical type is the result of the interaction between environment and genes, and related of developmental stages. Different chemical types have different applications in pharmaceutical, chemical and spices industries. In the future the chemical type in *Cinnamomum* plants should be studied from the following aspects: ① Studying the formation mechanism of the chemical type in *Cinnamomum* plants. ② Studying the affect factor of the formation of different chemical types. ③ Studying genes of key enzyme different chemical types, and establishing transgenic systems. ④ The good breeding of different chemical types. ⑤ The Identification of the different chemical types seeds.

[Key words] *Cinnamomum* plants; chemical type; classification; generating mechanism

[收稿日期] 2011-05-16

[第一作者] 欧阳少林, 高级工程师, 从事龙脑樟的相关研究工作, Tel: 0796-8120962

[通讯作者] * 林淑芳, Tel: 010-64014411-2955, E-mail: linshufang2006@126.com

植物生长在复杂的环境中,为了适应变化的环境,个体植物的新陈代谢机制、形态等发生了变异,这些变异的个体通过自然选择生存、繁殖下来,形成种内变异类型。化学型是植物众多种类变异的一种,他们在形态上并无区别,只是植物体内化学成分上有差异,包括化学成分含量、组成等。化学型是樟属植物各个种的共性和普遍现象,也是樟属植物生物多样性的独特表现形式。化学型导致由于其主成分不同而在医药、化学以及香料等工业中的应用不同,本文拟对樟属植物化学型的研究情况进行探讨,旨在对樟属植物的合理利用提供指导。

1 化学型的概念

化学型是指同种植物由于所含化学成分的差异可分为多种类型,但它们的形态上差异不明显,是植物种内生物多样性的一种表现^[1]。化学型的本质不是一种化学产物的积累,而是植物分化的生理过程。化学型的基本特征就是特殊的新陈代谢机制,即植物的新陈代谢过程中的某种生化反应的程度发生了改变和这些生化反应之间的平衡转向另一个方面,结果植物中各成分之间的比例发生了改变或者产生了新的化学成分^[2]。

2 化学型的主要类型

2.1 挥发油类 挥发油在植物界分布极广泛,我国野生与栽培的含挥发油的芳香和药用植物有数百种之多。如樟科^[3]的樟、肉桂,唇形科的薄荷^[4]、广藿香^[5],桃金娘科的 *Melaleuca alternifolia*^[6],伞形科的茴香^[7]等植物的挥发油都有化学型的现象。此类化学型多为成分含量上的差异。我们也发现了樟(*Cinnamomum camphora*)具有5种不同化学型,分别为龙脑樟型、芳樟型、油樟型、脑樟型、异樟型。

2.2 香豆素类 香豆素(coumarin)是具有苯并 α -吡喃酮母核的一类天然化合物的总称。香豆素类成分广泛分布于植物界,很多药用植物如秦皮、补骨脂、前胡、蛇床子、续随子等都含有香豆素类成分。其中发现蛇床子中香豆素类成分有化学型现象,蔡金娜等^[8]毛细管气相色谱法分析蛇床子样品中香豆素成分的变化规律,发现蛇床子香豆素成分变化分为3个化学型,类型I以蛇床子素和线型呋喃香豆素为主要成分;类型II以角型呋喃香豆素为主要成分;类型III蛇床子素、线型和角型呋喃香豆素同时存在。

2.3 黄酮类 黄酮类化合物是广泛存在于自然界的一大类化合物。数量之多列天然酚性化合物之首,并具有显著生理活性的化合物成分,研究发现一些含有黄酮类成分的药用植物内也存在着化学型的现象。Roberto^[9]使用HPLC分析了 *Ocimum americanum* L. 中黄酮类成分,根据成分变化分为6个化学型,类型1:石吊兰素/鼠尾草素型;类型2:鼠尾草素/萹蓄素型;类型3:萹蓄素/3-甲基萹蓄素型;类型4:7,4'-三羟(基)黄酮/鼠尾草素型;类型5:黄姜味草醇/5-desmethylnobiletin型,类型6:黄姜味草醇/萹蓄素型。

2.4 生物碱类 生物碱是指来源于自然界的一类含氮有机化合物,大多具有较复杂的氮杂环结构,并具有生理活性和

碱性。紫蜂斗菜(*Petasites hybridus*)是一种传统的药用植物,在澳大利的紫蜂斗菜具有蜂斗菜素和呋喃型蜂斗菜素两种化学型^[10]。Shafiee等^[11]根据东方罂粟(*Papaver orientale*)所含的生物碱的骨架的不同,将其分为5个化学型。A型只含有东罂粟碱,B型含有东罂粟碱和蒂巴因,C型含有异蒂巴因和东罂粟碱,D型含有东罂粟碱和 alpinigenine,E型含有东罂粟碱,蒂巴因和 a lpinigenine。

3 樟属植物化学型的特点

3.1 普遍性 樟属 *Cinnamomum* 植物富含多种芳香油(精油),主成分明显且含量高。同一个种内具有几个不同的化学型,是樟属植物各个种的共性和普遍现象,也是樟属植物生物多样性的独特表现形式。据报道樟树 *Cinnamomum. camphora* 有9个化学类型,即樟脑型、龙脑型、柠檬醛型、1,8-桉叶油型、芳樟醇型、异橙花叔醇型、黄樟素、Sesquiterpene、sesquiterpenealcohol等^[12,2];湖北樟 *C. bodinieri* var. *hupehanum* (Gamble) G. F. Tao 有2个化学类型,即樟脑型和柠檬醛型^[5];银木 *C. septentrionale* Hand. -Mazz 有2个化学类型即樟脑型、反式一甲基异丁香酚型;油樟 *C. longepaniculatum* (Gamble) N. Chao ex H. W. Li 有7个化学型,即1,8-桉叶油素型、樟脑型、布勒醇型、甲基丁香酚、D-龙脑、芳樟醇和倍半萜烯^[13-14];黄樟 *C. arthenoxylon* (Jack) Meissn. 有8个化学类型,即芳樟醇型、氧化芳樟醇、D-樟脑型、1,8-桉叶油素型、橙花叔醇型、黄樟油素、甲基丁香酚、柠檬醛^[14-15];少花桂(*C. pauciflorum* Nees)有4个化学类型,即黄樟油素型、黄樟油素芳樟醇型、1,8-桉叶素型、混合型^[16];川桂 *C. wilsonii* Gamble 有3个化学类型,即柠檬醛型、芳樟醇型、乙酸桂皮酯,桂皮醛型^[12,17],阴香 *C. burmannii* (C. G. & Th. Nees) Bl. 有3个化学类型,即P-伞花烃、D-龙脑、1,8-桉叶油素型^[18];细毛樟 *C. tenuipilm* Kosterm 有7个化学型,即丁香酚甲醚、柠檬醛型、芳樟醇型、香叶醇、樟脑、金合欢醇^[19]。

3.2 有性后代会发生化学变异 樟属植物中很多种有性后代叶油主成分发生了明显的变异,但因种和种内的化学型(主分)不相同,各自后代的遗传变异也不相同。程必强等^[16]认为樟属植物叶油化学的多样性和单一性,与主要成分及它的分子结构有密切关系,如属氧化化合物的直链单萜数(或倍半萜数)一香叶醇、芳樟醇、金合欢醇等,它们的有性后代只有50%~71%的植株可保持亲本原化学型(特性),其他分化出众多的化学型,而属环萜类,如主分含桂醛、黄樟油素、丁香酚、苯甲酸苄酯、樟脑、1,8-桉叶油素、甲基丁香酚等樟树种,它们的有性后代可相对地保持亲本的特性。如程必强等^[19]研究细毛樟繁殖后代叶油化学成分的变化,结果发现有性繁殖后代实生树叶油成分发生了很大的变化,未能保持母本的基因,香叶醇型后代56%以上的植株可保持母本的特性,其他植株分化出8个不同的化学型,其中较多的是1,8-桉叶油素型植株占26%;芳樟醇型后代57%以上的植株可保持母本特性,分化出3个化学型,其中1,8-桉叶油素型植

株占 21%；甲基丁香酚型后代 71% 以上植株可保持母本的特性，分化出 2 个化学型和一个主要不明显的杂型；金合欢醇型后代 50% 以上植株可保持母本的特性，分化出 1,8-桉叶油素型、香叶醇型等化学型。石皖阳等^[20]对用自由授粉种子繁殖一年生幼树叶油进行测定，发现芳樟醇型后代有 77.2% 保持母本类型，桉叶油素型和樟脑型后代分别为 53.8% 和 44.6% 保持母本类型，龙脑型和异橙花叔醇型后代也有 50% 以上的母本类型，并认为类型性状在子代的保持能力与母树周围樟树类型有关。他们同时对植株根油也进行了测定，发现幼株根油以黄樟醚素为主，而成龄植株根油成分与相应类型的叶油成分相同。陈美兰等^[21]也对樟树龙脑型有性繁殖的幼苗挥发油成分进行分析，发现刚长出的幼苗挥发油成分与母树的不同，并产生两种不同的化学型，即黄樟素和黄樟素甲醚，而龙脑的含量非常低。

4 樟属植物化学型产生的机理

大量的生物学和生态学研究表明种内变异是由生态环境引起的表型变异和遗传决定的变异的综合产物。因此，变异性既反映生物对不同生境的适应性，也反映生物适应同一生境的不同方式。化学型作为众多种内变异的一种，是由遗传决定的变异和生态环境引起的表型变异的综合产物。同时它还与植物的不同生长期、发育阶段的生理代谢机制有关。

4.1 环境因素的影响 环境饰变是化学型形成的原因之一，环境包括植物所生长的生态环境中的地理位置、温度、气候、光照、土壤等，同时可能还应该包括植物体内、外的微生物。

樟属植物由于其分布范围比较广，不同化学型有些是存在同一种群(生态系统)中，有些存在于不同的种群中，因此樟属植物化学型的分化主要是由于长期的生殖隔离和各种环境因子的综合作用，是遗传和环境共同作用的产物。如福建省^[22]不同地区的樟树 *Cinnamomum camphora* 的化学型存在于不同的地区，呈明显的地理分布，其主要与经度和纬度有关。芳樟醇型存在于 J3 (118°16' ~ 119°29') 和 W1 (28°18' ~ 27°30') 交叉区域可作为优良芳樟选育的重点区域；桉叶油型存在于 J2 (117°03' ~ 118°16') 和 W3 (26°42' ~ 25°54') 交叉区域可以作为优良桉樟选育的重点区域；樟脑型存在于 J2 和 W2 (27°30' ~ 26°42') 交叉区域可以作为优良樟脑选育的重点区域；黄樟油素型存在于 J4 (119°29' ~ 120°43') 和 W6 (24°18' ~ 23°31') 交叉区域可以作为优良黄樟选育的重点区域。

4.2 遗传因素的影响 不同的化学型由于不同生态或地理条件长时期的选择作用，往往形成各种特殊的特化基因型 (local specialized genotype)，这些特化的基因可以通过繁殖遗传下来。在遗传方面，化学型形成最直接有关的应该是与植物次生代谢有关的功能基因。如杨涛等^[23]运用 RACE 技术从香叶醇化学型的细毛樟叶片中找到并鉴定了香叶醇合酶的基因，此基因被命名为 CtGerS，同时对 CtGerS 在 3 种化

学型中的表达模式进行研究，发现导致香叶醇主成分的 CtGerS 在香叶醇化学型叶片中有明显表达，而在其余两个化学型只有较低的表达量。此结果将化学型主成分的不同与形成主成分的基因直接联系起来。香叶醇合酶基因的和在 3 种化学型中的表达模式的不同提示细毛樟精油萜类主成分的不同可能是基因表达不同造成。庞兆信^[24]认为樟树植物单株的种子采摘后进行有性繁殖后代会发生化学变异，这可能是由于附近其他生化类型樟树的花粉杂交或自身变异所致。

4.3 与植物生长期、发育阶段有关 其原因可能是由于化学型的基本特征就是特殊的新陈代谢机制，而在某个生长期、某个发育阶段植物的形成代谢机制发生了变化，因此产生了不同的化学成分或者化学成分之间的比例发生了变化^[2]。陈美兰等^[21]研究表明龙脑樟有性繁殖后代栽培 3 个月的幼苗产生 2 种化学型，即黄樟油素型和丁香酚甲醚型；栽培 12 个月的幼苗成分较栽培 3 个月更复杂，形成了樟脑型，并同时还形成了樟脑型、桉叶油素型、异橙花叔醇型。程必强等^[19]发现细毛樟有性繁殖后代一年生以下幼树叶油主要成份未明显分化，一年生以上可分化，2 年生以上就可确定叶油主分是属何种化学型了。而无性繁殖后代扦插，后代可保持着母本的优良特性，遗传基因稳定。

5 樟属化学型研究的意义

目前樟属植物枝叶精油已经广泛应用于医药、香料以及食品等方面，但是由于不同的化学型由于其精油中的主成分不同，因此在应用上也有区别。如龙脑型是提取天然冰片的理想原料。在香料香精方面的利用龙脑通常少量用于药草樟脑的香型，以及薰衣草、蔷薇、古龙、松针等香型。龙脑还常与乳香同用于熏香香精中，它在配制穗薰衣草油时一般必用。传统的中国墨制造工艺必须添加龙脑，使写出的毛笔字具有经久的光泽并散发出“墨香”。芳樟醇型主要用于提取芳樟醇，主要用于配制香精、合成维生素 A 与胡萝卜素等精细化工中。据美国 IFF 公司统计，芳樟醇是香水香精、家化产品香精及皂用香精配方中使用频率最高的香料品种，现在全世界的年用量达一万多吨。用于各种香精调配，特别是花香型，青草型香精的重要成分，主要有膏霜类化妆品香精如发油香精等，花香型香精如月康乃馨香精等、水果型香精(如香蕉、柠檬等)都含有相当比例的芳樟醇。另外芳樟醇在医药和卫生学方面的应用也具有广泛的应用

天然的龙脑、芳樟醇往往存在于不同化学型植物中，而这些化学型从形态无法加以区分，以致枝叶精油相互混杂，在种植过程杂化，所得龙脑、芳樟醇含量不高，且杂质(主要是樟脑)不低，须经过复杂的精馏过程的分离才能获得合格的产品，能耗、工耗、物耗增加了成本。研究人员^[25]还发现有性繁殖后代实生苗叶油成分变化大，未能保持母本的基因，与无性后代有明显的差异。故目前通常在野生分散相互混杂的种群内按枝叶精油主含成分不同归类，根据需要有计划定向选育龙脑和芳樟醇含量高的良种，以无性繁殖方法进

行繁殖^[26-27],在进行人工栽种时把种内各化学类型划分清楚,以类型而不以种来划分并建立单一的化学类型种植基地,确保生产高质量、经济价值高的精油,同时更好地保护樟属的各化学类型的种质资源。目前,我国广东、福建、江西等省已经初步建立按化学类型划分的种植基地,建立单一化学类型种植基地,如在福建浦城县建立 1-芳樟醇原料种植基地(樟枝叶精油主含 1-芳樟醇的化学类型);在江西永丰县建立 1-芳樟醇和 d-龙脑原料种植基地(樟枝叶精油主含 d-龙脑类型);江西吉安市建立 d-龙脑原料种植基地等。

6 展望

随着“回归自然”的热潮,用源于植物资源的产品为原料生产各种香料和药品,适应了人类消费心理的变化,已成为香料合成和药品生产中的一种“时尚”樟属植物精油的需求量还会上升。但是,不同的化学型种植过程杂化,所得精油主成分的含量不高,且杂质不低,这些都限制了樟属精油产业的发展。为了促进樟属精油产业的发展,笔者认为以下几方面应该是今后工作的重点:① 研究樟属不同化学型形成的机理;② 找出促使不同化学型产生分化的因素;③ 找出不同化学型形成的关键酶基因,并建立相应转基因体系;④ 加强不同化学型良种的选育工作;⑤ 建立幼苗时期不同化学型客观的鉴定体系。

[参考文献]

[1] Rovesti P. Essential oils of some chemotypes of aromatic Eritrean labiates [J]. Pharm Weekbl, 1957, 16 (23):843.

[2] Peter T D. Intraspecific chemical taxa of medicinal plants [M]. Akademiai Kiado: Budapest, 1970:45.

[3] 朱善峰. 我国樟属精油资源研究近况 [J]. 植物资源与环境, 1994, 3(2):51.

[4] 桂新,周荣汉. 国产野生薄荷挥发油化学组分变异及其化学型 [J]. 植物资源与环境, 1998, 7(3):13.

[5] Echeverrigaray S, Agostini G, Atti-Serfini L, et al. Correlation between the chemical and genetic relationships among commercial thyme cultivars [J]. J Agric Food Chem, 2001, 9(49):4220.

[6] Cao R Q, Mann J. Sondary Metabolism [M]. Beijing: Scientific Press, 1983:245.

[7] Appendino G, Cravotto G, Sterner O, et al. Oxygenated sesquiterpenoids from a nonpoisonous sardinian chemotype of giant fennel (*Ferula communis*) [J]. J Nat Prod, 2001, 64(3):393.

[8] 蔡金娜,张亮,王峥涛,等. 蛇床果实中香豆类成分的变异及其规律 [J]. 药学学报, 1999, 34:767.

[9] Vieira R F, Grayer R J, Paton A J. Chemical profiling of ocimum americanum using external flavonoids [J]. Phytochemistry, 2003, 63 (5):555.

[10] Chizzola R, Ozelsberger B, Langer T. Variability in chemical constituents in petasites hybridus from Austria [J]. Biochem Syst Ecol, 2000, 28(5):421.

[11] Shafiee A, Lalezari I, Assadi F, et al. Alkaloids of *Papaver orientale* L [J]. J Pharm Sci, 1997, 7(7):1050.

[12] 程必强,喻学俭,丁蜻恺,等. 中国樟属植物资源及其芳香成分 [J]. 昆明:云南科技出版社, 1997:57.

[13] 李毓敬,李宝灵,曾幻添,等. 湖北油樟的化学类型 [J]. 植物资源与环境, 1993, 2(3):7.

[14] 陶光复,丁靖垵,孙汉董. 湖北油樟叶精油的化学成分 [J]. 武汉植物学研究, 2002, 20 (1):75.

[15] 李毓敬. 广东山区的樟属植物资源 [J]. 广东林业科技, 1994, 1:39.

[16] 程必强,许勇,马信祥. 少花桂的繁殖及后代稳定性 [J]. 香料香精化妆品, 1996 (1):17.

[17] 陶光复,吕爱华,张小红,等. 柠檬醛和桉叶油素的新资源植物 [J]. 武汉植物学研究, 1989, 7(3):267.

[18] 吴航,朱亮锋,李毓敬,等. 阴香种内化学型的研究 [J]. 植物学报, 1992, 34(2):302.

[19] 程必强,许勇,喻学佳,等. 细毛樟繁殖后代叶油化学成分的变化 [J]. 云南植物研究, 1991, 13(2):219.

[20] 石皖阳,何伟,文光裕,等. 樟精油成分和类型划分 [J]. 植物学报, 1980, 31 (3):209.

[21] 陈美兰,华永丽,黄璐琦,等. 龙脑樟有性繁殖后代叶油分析 [J]. 中国中医药信息杂志. 2010, 17(8):37.

[22] 张国防,陈存及,赵刚. 樟树叶油地理变异的研究 [J]. 植物资源与环境学报, 2006, 15(1):22.

[23] Yang T, Li J, Wang H X, Zeng Y. A geraniol-synthase gene from *Cinnamomum tenuipilum* [J]. Phytochemistry, 2005, 66(3):285.

[24] 庞兆信. 我国的樟树和樟油的开发展望 [J]. 香料香精化妆品, 1998, 2:42.

[25] 程必强,马信祥,许勇,等. 细毛芳樟香气鉴别及后代的特性 [J]. 香料香精化妆品, 1997, 50(3):7.

[26] 刘雁,李春林,李玉蕾. 芳香樟优良单株的选择方法 [J]. 林业科技开发, 2002, 16(1):26.

[28] 曹艳云. 芳樟醇型樟树嫁接育苗试验 [J]. 广西林业科学, 2003, 33(2):98.

[责任编辑 蔡仲德]