

橙花叔醇植物资源及利用的研究



Cheng B. Q.

程必强 马信祥 许勇

(中国科学院西双版纳热带植物园 勐仑 666303)

喻学俭 丁靖凯

(中国科学院昆明植物研究所 昆明 650204)

摘要 讨论了芳香药用植物秘鲁香、吐鲁香及降香黄檀的分布、生长环境及适应性。西双版纳热带植物园引种栽培表明,它们有各自的生育节律和生态适应幅度。这三种植物的树干和根产生的香树脂,可用于提取芳香油,主要成分为橙花叔醇(Nerolidol),含量为50.79%~80.92%。引种的秘鲁香和吐鲁香精油的主要成分不同于原产地,而原产地的主要成分为肉桂酸苄酯(Cinnamein)、肉桂酸(Cinnamic acid)、苯甲酸苄酯(Phenyl benzoate)等。

关键词 秘鲁香;吐鲁香;降香黄檀;橙花叔醇

植物资源, 香料植物, 药用植物,

橙花叔醇(Nerolidol)具有木香、花样香气,可用于高级化妆品的调香,亦作定香剂,效果极佳,而含此成分的香料植物本身多系药用植物。这种香气成分存在芳香药用植物的根、茎、叶及果实(种子)等部位器官的精油中,但因种的不同,各部位精油中橙花叔醇的含量有明显差异。而橙花叔醇含量达50%以上的植物才具有独特的开发利用价值。

中国科学院西双版纳热带植物园主要从事热带植物资源的开发利用与保护研究,并广泛收集和引种栽培各类热带植物,对特有经济植物进行驯化研究。该园不仅进行本地植物的引种,而且还进行国内外热带植物的引种栽培。在外引的热带芳香药用植物中已发现蝶形花科(Papilionaceae)的三种乔木,它们的木材和根材精油中含有较高的橙花叔醇,为珍贵的生产橙花叔醇的植物资源。但由于其树干和根可形成棕色或紫褐色的心材,纹理细密、坚硬、色美,加之赋有香气,因此是很理想的工艺、雕刻用材,亦是很好的行道、绿化树种。本文报道引种栽培的结果,并与其他含橙花叔醇植物作比较,为其发展提供依据。

· 曾凤仙参加试验

收稿日期:1995-09-11

1 天然香料植物中含橙花叔醇的种类

经调查和采样分析 300 余种香料植物,并查阅有关国内约 500 余种香料植物精油分析资料^[1-4]和国外 250 余种香料精油成分分析资料^[5-6],据初步统计(包括外引栽培)约 100 余种香料植物中含有橙花叔醇,而含量在 2% 以上者约有 20 余种,其他含量低于 1.0% 以下。国外产的香料植物中只有蝶形花科一种含量较高。

表 1 18 种植物的橙花叔醇含量比较

Table 1 Comparison of the nerolidol content of eighteen species

植物名称 Name of plants	科名 Family name	含量 Content(%)		
		部位 Organ	橙花叔醇 Nerolidol	
上思瓜蒌木 ^[1] <i>Fissistigma shantzeense</i>	番荔枝科 Annonaceae	花 Flowers	0.04~0.05	5.17
黄樟 ^[1] <i>Cinnamomum parthenoxylum</i>	樟科 Lauraceae	(枝)叶 Leaves	0.3~0.4	54.78
香樟 <i>Cinnamomum camphora</i>	樟科 Lauraceae	鲜叶 Fresh leaves	1.72~2.0	8.96
川木姜子 <i>Litsea moupinensis</i> . var. <i>szechuanica</i>	樟科 Lauraceae	叶 Leaves		5.36
柳叶润南 <i>Machilus salicina</i>	樟科 Lauraceae	(枝)叶 Leaves	0.16	5.76
黄花胡椒 <i>Piper flaviflorum</i>	胡椒科 Piperaceae	果 Fruits	1.32	27.82
珠兰 <i>Chloranthus spicatus</i>	金粟兰科 Chloranthaceae	(茎)叶 Leaves	0.18	6.73
海桐花 ^[1] <i>Pittosporum tobira</i>	海桐花科 Pittosporaceae	花 Flowers		25.71
铁力木 <i>Mesua ferrea</i>	藤黄科 Guttiferaceae	花 Flowers	0.08~0.11	4.96
柚子 <i>Citrus grandis</i>	芸香科 Rutaceae	花 Flowers	0.11	6.55
刺参 ^[1] <i>Oplopanax elatus</i>	五加科 Araliaceae	根(叶)Root	0.08~0.12	14.93~23.20
鸡蛋花 <i>Plumeria rubra</i>	夹竹桃科 Apocynaceae	花 Flowers		14.27 ^[1]
猪毛蒿 ^[1] <i>Artemisia scoparia</i>	菊科 Compositae	全草 Whole plant	0.88	15.90
准噶尔沙蒿 ^[1] <i>A. songarica</i>	菊科 Compositae	全草 Whole plant	0.56	11.86
圆头蒿 ^[1] <i>A. sphaerocephala</i>	菊科 Compositae	全草 Whole plant	0.67	14.38
马鞭丹 ^[1] <i>Lantana camara</i>	马鞭草科 Verbenaceae	(枝)叶 Leaves	0.02	6.43
红壳砂 ^[1] <i>Amomum aurantiacum</i>	姜科 Zingiberaceae	种子 Seeds	0.08~1.20	32.66
香桃梅 <i>Arenga engleri</i>	棕榈科 Palmaceae	花 Flowers	0.025	8.96

从表 1 看出 18 种含橙花叔醇的香料植物中,含量最高为广东紫金产黄樟的一个化学型 (Chemical types),其含量达 54.78%,次为红壳砂仁(32.66%),含量为 23%~27.82% 的有刺参、海桐花、黄花胡椒等,含量为 10.6%~16.9% 的有猪毛蒿、准噶尔沙蒿、圆头蒿、鸡蛋花等。其他 8 种橙花叔醇含量为 4%~10%。蝶形花科 4 种含橙花叔醇植物,见表 2。

2 三种含橙花叔醇植物的引种栽培及精油成分

2.1 引种栽培的种类

从 60 年代开始本园先后从国内外热带引种栽培三种含橙花叔醇的香料植物。

2.1.1 秘鲁香 *Myroxylon pereirae* (Royle) Klotzch. 蝶形花科,乔木,原产热带美洲亚马逊河流域的雨林中,秘鲁、巴西、萨尔瓦多等国有分布,西非、印度、斯里兰卡等亦有。适生于平原至海拔 600 m 左右丘陵地,以潮湿肥沃的地区生长良好。从树干可割取香脂

(Balsam),制成香膏,称秘鲁香膏(Balsam of Peru 或 Peruvian balsam),为名贵的调香原料,亦有消炎、止血、镇痛的药效。

1962年本园从古巴阿斯沙(Athinson)植物园引种种植。32年生树高10~12 m,胸径19~25 cm,生长正常,15年生以上开始开花结实,花期5~6月,果熟期10~2(3)月,但开花结果有大小年之分。栽培中无不适之反应,树干可产香脂。

2.1.2 吐鲁香 *Myroxylon balsamum* (L.) Harms. (*M. balsamum*, var. *pereirae*^[7] *M. toluifera*) 蝶形花科,乔木,分布热带南美洲北部至中美洲,哥伦比亚(马格达雷那河流域),委内瑞拉、萨尔瓦多、墨西哥等有分布,印尼亦有。为热带森林的上层建群树种。从树干可割取香树脂,称吐鲁香(树)脂(Balsam Tolu),亦可制成香膏,为名贵的调香原料,亦可入药,其药效同秘鲁香。

1983年本园从海南华南热带作物研究所引入种子,育苗种植。经试验种子发芽率为79%~82%,生长良好,未开花结实。12年生树高5~7 m,胸径5~8 cm。树干可产香树脂。

2.1.3 降香黄檀(降香、花梨木) *Dalbergia odorifera* T. Chen^[8] 蝶形花科,乔木,原产我国海南,印度(东部)亦有。在海南多生于山坡疏林中、林边或村旁旷地,中海拔地区常见生长。根(心材)和树干(心材)可产香脂,为名贵调香原料,亦入药。根心材称降香^[9],为良好的镇痛剂。

1975年本园从海南引入种子,繁殖育苗种植,可正常生长和开花结实。用其种子繁殖的后代,5~6年生开始开花结实,花期5~6月,果熟期10~2月。10年生树高14~16 m,胸径14~21 cm。树干及根可产香脂。

2.2 引种树种的橙花叔醇含量

本园引种栽培的秘鲁香、吐鲁香及降香黄檀三种芳香药用植物的橙花叔醇含量与南美产巴西檀木比较见表2。

表2 不同树种精油主要成分比较

Table 2 Comparison of essential oil and odorous principle of different species

植物名称 Name of plants	产地及树龄 Planting site and tree age	含量 Content (%)	
		部位 Organ	橙花叔醇 Nerolidol
秘鲁香 <i>Myroxylon pereirae</i>	西双版纳 22 年 Xishuangbanna 22 a	树干心材 Trunk heart wood	0.2~0.22
		香脂 Balsam (43~55) ^[3]	50.79
吐鲁香 <i>Myroxylon balsamum</i>	西双版纳 7 年 Xishuangbanna 7 a	含脂木材 Wood containing balsam	0.15
		果翼 Fruit wing	0.50
降香黄檀 <i>Dalbergia odorifera</i>	西双版纳 15 年 Xishuangbanna 15 a	香脂 Balsam (1.5~7) ^[5]	80.92
		含脂心材 Heartwood containing balsam	1.26
巴西檀木 ^[5] <i>Myrocarpus frondosus</i>	南美洲巴西 Brazil	含脂根材 Root wood containing balsam	0.47
		树干 Tree trunk	1.5
			约 80

从表2及表1看出蝶形花科中四种含橙花叔醇植物以吐鲁香、巴西檀木高,依次为降香黄檀、秘鲁香,但秘鲁香的含量略低于黄檀中含橙花叔醇的化学型(54.78%),而高于其他香料植物。

2.3 精油及成分

三种分析样品均取自本园栽培的22年生秘鲁香树、7年生吐鲁香树和15年生降香黄

檀树等的含香脂的干心材或根材,在实验室分别用水蒸气蒸馏,提取精油。

分析方法:三种精油不作任何处理,直接用 GC 及 GC/MS 联用仪定性、定量。

仪器:GC-9A 型气相色谱仪(日本岛津)。分析柱:SE-54 石英弹性毛细管柱(美国 J&W 公司),柱温 80~200℃;3℃/min 程序升温,汽化温度 230℃;检测器:FID,分流比:50:1,进样量:0.15 μL,C-R3A 微处理机定量(面积归一化法)。Finnigan-4510 型 GC/MS/DC 联用仪(美国),数据处理采用 INCOS 系统。各分离组分通过 NIH/EPA/MSDCJI 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[10~11]及保留指数[12],对其质谱加以确认。气相色谱条件:色谱柱及柱温与 GC 仪相同,分离器温度 220℃,汽化温度 230℃,进样量 0.15 μL,分流比 20:1。质谱条件:EI 离子源,温度 170℃,电子能量 70 eV,射电流 0.25 mA,倍增电压 1200 V,扫描周期 1 s。

据报道秘鲁香香脂(香油脂)主要成分为肉桂酸苄酯(Cinnamein 47%~58.7%)、苯甲酸苄酯(Phenyl benzoate)^[5],尚含橙花叔醇、肉桂醇(Cinnamyl alcohol)、肉桂酸桂酯(Cinnamyl cinnamate)、香兰素(Vanillin)、金合欢醇(Farnesol)等。其香脂具甜的幽雅持久香气,近似香荚兰豆香气,又接近安息香而不近似苏合香。吐鲁香香脂油主要成分为肉桂酸(Cinnamic acid)及苯甲酸苄酯、肉桂酸苄酯、金合欢醇等^[5]。其香脂香气为肉桂酸与苯甲酸和它们的苄醇脂等的气息,并带有香荚兰豆气,接近苏合香而不近安息香。巴西檀木(*M. frondosus*)油主要成分为橙花叔醇(约 80%)、金合欢醇(约 2.5%)等^[5]。

降香黄檀精油成分未见报道。

从以上资料及表 3 看出,本园引种栽培的秘鲁香、吐鲁香精油成分与资料的截然不同。秘鲁香的主要成分为橙花叔醇、杜松醇、金合欢醇等;吐鲁香的主要成分为橙花叔醇、杜松醇、金合欢醇等,二者的主要成分基本一致,但含量明显差异,且秘鲁香精油成分(30 个)比吐鲁香(18 个成分)复杂。;降香黄檀的主要成分与二者相同,但含量及其他成分也有明显的差别。然而,以上三种香料的主要成分(橙花叔醇)与巴西檀木(*M. frondosus*)一致。

3 展望

3.1 橙花叔醇含量达 50% 以上的种类在芳香药用植物中并不很多,现已知约有 5 种,其中樟属(*Cinnamomum*)1 种,蝶形花科 4 种,其中 3 种产南美洲至中美洲,二者已在我国云南西双版纳、海南、广州、南宁等湿热地带引种栽培成功,而秘鲁香只有西双版纳种植。这不仅增加了我国植物种类,而且是珍贵的调香和药用资源。降香黄檀原产我国的海南,但因资源日趋贫乏,为濒危种,1987 年已列为国家第一批三级保护植物,现已在西双版纳、广州、南宁等地种植,有效地保护了种质,扩大了种的分布或种植范围。经研究发现降香黄檀还是一种含橙花叔醇(约 60%)较高的芳香药用植物,在调香上颇具开发利用的价值。

3.2 蝶形花科中这 3 种含橙花叔醇的植物,特别是原产南美洲至中美洲的秘鲁香、吐鲁香在热带亚洲的一些国家种植,而且在热带北缘的内陆地区西双版纳栽培,表明此地具有适宜和满足它们生长发育所需的生态环境条件。它们都具有较强的适应性和忍耐低温的能力,幼苗较耐寒,在 0℃ 左右的低温下可正常越冬。所以我国的热带亚热带,北纬 18.39°~24.27°,东经 105.25°~118.04°,海拔 5~600(800) m,年均气温 20~24.7℃,绝对最高气温 36.5~

40.7℃,绝对最低气温2~0.4℃,年积温7440~8860℃,年降雨量1200~2150mm,土壤为砂质壤土、壤质土的湿热地区均可发展种植。由于“温室效应”,全球性气温升高,更利于它们的生长发育。

表3 不同种精油成分比较

Table 3 Comparison of chemical compositions of essential oil from different species

化合物 Compounds	含量 Content (%)			
	秘鲁香 <i>M. pereira</i>	吐鲁香 <i>M. balsamum</i>	降香黄檀 <i>D. odorifera</i>	
			茎油 Stem oil	根油 Root oil
柠檬烯 Limonene	0.11	0.01	(0.03)	(0.03)
芳樟醇 Linalool	0.16	0.02	0.11	0.01
α -松油醇 α -Terpineol	0.04			
橙花醛 Neral	0.02	(t - β -罗勒烯 t - β -Ocimene 0.03)	0.01	0.03
香叶醛 Geranial	0.07	(萜烯-4 Carene-4 0.04)	0.03	0.03
去氢香薷酮 Elsholtzione	0.13	(松油烯-4-醇 Terpinen-4-ol 0.01)	(0.02)	(0.05)
			(香叶醛 Geranial)	
α -胡椒烯 α -Piperitone	0.16	(橙花醇 Nerol 0.04)	(0.02)	(0.02)
β -石竹烯 β -Caryophyllene	0.17	0.03	(肉桂醛 Cinnamic aldehyde)	
香叶基丙酮 Geranyl acetone	0.47		0.48	0.04
葎草烯 Humulene	0.28		(0.13)	(0.10)
			(檀香烯 c - β -Santalene)	
别香树烯 Allo-aromadendrene	0.11		(0.07)	(0.10)
			(檀香烯 t - β -Santalene)	
γ -木罗烯 γ -Murolene	0.33		(0.19)	(0.2)
α -雪松烯 α -Himachalene	0.07			
c - α -木罗烯 c - α -Murolene	0.90	0.30	(橙花基丙酮 c -Neryl acetone)	
t - β -金合欢烯 t - β -Farnesene	0.19	(c - β -金合欢烯, 0.07) (c - β -Farnesene)	(0.31)	(0.35)
γ -杜松烯 γ -Cadinene	1.10	0.42	(橙花基丙酮 t -Neryl acetone)	
δ -杜松烯 δ -Cadinene	1.88	0.70		
t - α -木罗烯 t - α -Murolene	0.36			
α -白芷烯 α -Calamene	0.46			
橙花叔醇 Nerolidol	50.79	80.92	59.58	60.26
白千层醇 Viridiflorol	0.92		(9.75)	(12.96)
毕澄茄醇(1-表-)1-Epi-cubebol	0.87		(葎草烯环氧化物 Humulene epoxide)	
α -桉醇 α -Eudesmol	0.27			
毕澄茄醇 Cubebol	0.66			
c - α -杜松醇 c - α -Cadinol	14.41	2.22		
t - α -杜松醇 t - α -Cadinol	15.75	3.31		
α -没药醇 α -Bisabolol	1.92	0.75		
c - t -金合欢醇 c - t -Farnesol	1.17	0.70		
t - t -金合欢醇 t - t -Farnesol	1.85	2.38	(0.58)	(0.12)
棕榈酸 Palmitic acid	0.19	(γ -大西洋蒎酮 0.29) (γ -Atlantone)	(金合欢醇 Farnesol)	
已鉴定成分的总量 (%) Total amount of identified components	96.02	92.24	71.31	74.3

3.3 从长远看发展种植这3种香料将会产生明显的效益,然而在短期内不可能有效益,但在种植后的3~4(5)年内,它们空旷行间可间种短期农作物或草本香料植物,如毛叶丁香罗

勒、丁香罗勒、罗勒、紫苏、广霍香、柠檬草、香茅、枫茅、野香茅、芸香草、爪哇香茅、香根等。一旦成林后,在行间也可间种稍耐阴的经济植物,如大叶茶、罗芙木、咖啡、可可、金鸡纳等,以及姜科的芳香药用植物,如大高良姜、高良姜、益智、砂仁、缩砂密、爪哇白豆蔻、白豆蔻、郁金、姜黄、黄姜花、姜花等。从而达到以短养长,长短结合,适时采收加工,增加收入的目的。

3.4 香树脂这种次生代谢物质,在这 3 种香料植物中形成和积累要有一个过程,并与树龄大小正相关,只有成龄树其树干心材(根心材)呈棕色或紫褐色者才赋有浓郁的香气,而边材微有香气。然而可用割取方法采收香树脂:(1)将局部树皮烧伤,几天后将此树皮剥下,并把树皮碎片浸入沸水中加热,容器底可形成香膏;(2)用布块环包在树皮的切割处,即浸吸香膏法,几天后取下布块用沸水煮之,分去水,即粗香膏中水分可用直接加热去之;(3)海南华南热带作物研究所^[12]采用不同割取法加乙烯利处理,采收香树脂:长方形法割脂(树皮)法乙烯利处理,产量为 254 g;半螺旋形割脂法乙烯利处理,产量为 155 g。试验表明吐鲁香流香树脂快慢与刺激剂有相关关系,乙烯利处理比用烙铁刺激处理快,比对照更快。在一定温度范围内流树脂的速度与温度显正关系,温度高流脂快,温度低流脂慢^[13]。以上的割脂方法都可用于采收香树脂。

经观察和试验发现,这 3 种香料植物的树干,由于刀伤、树皮擦破或虫蛀的伤口部位,常形成呈棕色或紫褐色而赋有香气的木质,亦有渗泌物香树脂可见,割取之可蒸馏芳香油。

然而,为了有利于它们的正常生长,又能达到合理采收和持续利用的宗旨,有效的割取香树脂法,尚需在发展种植及生产香脂的过程中改进和创新。

3.5 西双版纳引种栽培的秘鲁香、吐鲁香精油主分与原产地有明显的差别,这种差异受新生境的影响而发生变化外,如木材出油率的高低,也可能两种植物中存在个体的差异,如同樟属(*Cinnamomum*)植物一样,在一个种中出现多样性(或多型性)的化学型。因此,在种植中还必须注意它们各自的植物化学特性。

3.6 这 3 种珍贵的芳香药用植物以种子繁殖为主,且较容易。采收成熟的果实,取其饱满的种子播种育苗,发芽率可达 80% 以上。幼苗有 2~4 片新叶片时,取出植于盛肥土的塑料袋内在苗圃抚育 18~20(24)个月,苗高 40~50 cm,于雨季来临上山定植。秘鲁香、吐鲁香的幼苗期及种植后 3~5 年内,生长缓慢,必须加强田间管理,以促生长。7~10 年生树可割香树脂,采集结香木质生产。

参 考 文 献

- 1 朱亮峰,陆碧瑶,李宝灵等编著. 芳香植物及其化学成分(增订版). 广州:海南出版社,1993
- 2 中国香料植物栽培与加工编写组编著. 中国香料植物栽培与加工. 北京:轻工业出版社,1985:197~433
- 3 中国科学院西双版纳热带植物园编. 滇南樟属植物资源的开发利用. 热带植物研究论文报告集,第三集,昆明:云南大学出版社,1994:1~157
- 4 程必强,喻学俭. 云南热带亚热带香料植物. 昆明:云南大学出版社,1995:1~110
- 5 钮竹安编辑,屠伯范校订. 香料手册. 北京:轻工业出版社,1958:114~187,133,134
- 6 Yochiro Massda. Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spetry. Tokyo, Hirokaea Publishing Company. Inc., 1975
- 7 陈有义译,杨丙安校. 热带作物译丛,1982,5:76

- 8 中国科学院华南植物研究所编辑. 海南植物志. 北京: 科学出版社, 1965: 289~290
- 9 江苏新医学院编. 中药大辞典(上册). 上海: 上海人民出版社, 1977: 1475
- 10 Heller S R and Milne G W A. EPA/NIH mass spectral data base. U. S. Government Printing Office, Washington, 1978, 1~2
- 11 Stenhagan E, Abrahamsson S, McIatcerty F W. Registry of mass spectral data. Wiley-Interscience Publication, 1974, 1~2
- 12 Jennings W *et al.* Quantitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography. Academic Press Inc. , 1980
- 13 张仲伟, 肖帮森, 施守容. 吐鲁香割脂试验初报. 热带作物研究, 1980, (2): 152~154

STUDY ON THE PLANT RESOURCES OF NEROLIDOL AND THEIR USES

Cheng Biqiang Ma Xinxiang Xu Yong

(Xishuangbanna Tropical Botanic Garden, Academia Sinica Menglun 666303)

Yu Xuejian Ding Jingkai

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica Kunming 650204)

Abstract Distributions, habitats, states of growth and adoptability of three aromatic and medicinal plants of *Myroxylon pereirae* (Royle) Klotzch. , *M. balsamum* (L.) Harms. and *Dalbergia odorifera* T. Chen are discussed. They have been introduced and cultivated in Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, and the results showed that each of them had its own growth rhythm and ecological adaptive range. The trunks and roots of these three plants can produce balsams as source of essential oils. The major compound of these oils is nerolidol and the content of which is 50.79% to 80.92%. But the major compounds of essential oils from cultivated *M. pereirae* and *M. balsamum* are different from the plants from their provenances, which are cinnamein, cinnamic acid and phenyl benzoate.

Key words *Myroxylon pereirae*; *M. balsamum*; *Dalbergia odorifera*; Introduction and cultivation; Nerolidol