

拉雅松和细叶云南松松针挥发油的化学成分

田玉红^{1*}, 李梓¹, 梁才²

(1. 广西工学院 生物与化学工程系, 广西 柳州 545006; 2. 广西雅长林场, 广西 百色 533209)

[摘要] 目的:研究拉雅松和细叶云南松松针挥发油的化学成分。方法:采用水蒸汽蒸馏法从拉雅松和细叶云南松松针中提取挥发油,利用气相色谱-质谱联用技术分析挥发油的化学成分。结果:从拉雅松松针挥发油中鉴定出 62 个化合物,占挥发油总量的 95.565%,主要成分为 α -蒎烯(24.659%)、 β -蒎烯(11.471%)、 β -石竹烯(9.932%)和异松油烯(5.167%);从细叶云南松松针挥发油中鉴定出 55 个化合物,占挥发油总量的 90.794%,主要成分为 α -蒎烯(22.542%)、 β -石竹烯(16.636%)和 1,2,4a,5,8,8a-六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘(5.085%)。结论:首次研究了拉雅松和细叶云南松松针挥发油的化学成分,为合理开发利用广西的松针资源提供了科学依据。

[关键词] 拉雅松;细叶云南松;松针;挥发油;气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)01-0051-05

Chemical Constituents of Essential Oils from Pine Needle of *Pinus crassicornica* and *Pinus yunnanensis* Franch. var *tenuifolia*

TIAN Yu-hong^{1*}, LI Zi¹, LIANG Cai²

(1. Department of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Technology, Liuzhou 545006, China; 2. Yachang Forest Farm of Guangxi Autonomous Region, Baise 533209, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents from pine needle of *Pinus crassicornica* and *P. yunnanensis* Franch. var *tenuifolia*. **Method:** The essential oils from *Pinus crassicornica* and *P. yunnanensis* Franch. var *tenuifolia* were extracted by steam distillation. The volatile components were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) methods. The relative contents of these constituents were calculated by peak area normalization. **Result:** Sixty two compounds in the essential oil from *P. crassicornica* were identified, counting for 95.565% of the total area of the peaks. The principal constituents were α -pinene (24.659%), β -pinene (11.471%), β -caryophyllene (9.932%) and terpinolene (5.167%). 55 compounds in the essential oil from *P. yunnanensis* Franch. var *tenuifolia* were identified, counting for 90.794% of the total area of the peaks. The principal constituents were α -pinene (22.542%), β -caryophyllene (16.636%) and 1,2,4a,5,8,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene (5.085%). **Conclusion:** The essential oils from pine needle of *P. crassicornica* and *P. yunnanensis* Franch. var *tenuifolia* were investigated for the first time. It had provided scientific foundation for exploitation and utilization of *P. crassicornica* and *P. yunnanensis* Franch. var *tenuifolia*.

[Key words] *Pinus crassicornica*; *Pinus yunnanensis* Franch. var *tenuifolia*; pine needle; essential oil; gas chromatography-mass spectrometry

[收稿日期] 20110719(015)

[基金项目] 广西自然科学基金资助项目(桂科自 0991065)

[通讯作者] * 田玉红, 博士, 教授, 硕士生导师, 从事天然香料化学研究, Tel: 0772-2685962, E-mail: tianyuhongLZ@163.com

松针系松科松属植物的针状叶, 中医认为松针味苦、性温、无毒, 有祛风、活血、明目、安神、解毒、止痒、去疲劳等功效。《本草纲目》曰: “久服令人不老, 轻身益气, 主治风湿疮, 生毛发, 安五脏, 守中, 不饥延年。”^[1] 松针中富含挥发油, 松针油具有抑

菌^[2]、抗病毒^[3]、抗肿瘤^[4-5]等生物活性,松针挥发油的研究越来越受到重视。国内种植的马尾松、湿地松、油松、前红松、加勒比松、云南松、华北落叶松等松树种类的松针挥发油的成分研究已有报道^[6-10],研究结果表明不同种类的松针挥发油的组成及各组分的含量因树种和生长环境的不同而有一定差异。广西松科植物资源丰富,除马尾松和湿地松外,拉雅松和细叶云南松也是广西松树人工林的主要品种,主要分布在南盘江下游两岸海拔 300 ~ 1 600 m 的丘陵山地^[11-12],目前有关拉雅松和细叶云南松松针挥发油的化学成分及其药用价值的研究还未见报道。本实验采用水蒸气蒸馏法提取拉雅松和细叶云南松松针挥发油,通过气相色谱-质谱联用法对两种挥发油进行定性定量分析,为拉雅松和细叶云南松松针的开发利用提供科学依据。

1 材料

拉雅松和细叶云南松松针采自广西雅长林场果麻分场,经雅长林场生产科工程师梁才鉴定。从随机选择的 18 颗松树上采集松针样品,将采集到的样品现场称重后密封于保鲜袋内,保存于 4 °C 冰箱中,于 2 周内完成精油的提取。

挥发油提取器,6890GC/5973MS 气相色谱-质谱联用仪(Agilent 科技有限公司)。

2 方法

2.1 松针挥发油的提取 采用水蒸气蒸馏法提取松针挥发油。将 100.0 g 置于冰箱中保存的新鲜松针样品,切成 1 ~ 2 cm 长的小段,置于挥发油提取器中按常规水蒸气蒸馏法提取 6 h,静置一夜后油水清晰分层,读取松针挥发油的体积,平行实验 5 次取平均值。实验得到拉雅松松针挥发油 0.46 mL,细叶云南松松针挥发油 0.40 mL。将挥发油用无水硫酸钠干燥后,进行成分分析^[13]。

2.2 气相色谱-质谱分析条件 气相色谱条件:毛细管色谱柱 HP-5MS(0.25 μm × 0.25 mm × 30 m),采用升温程序 60 °C 保持 1 min,以 2 °C · min⁻¹ 的升温速度升至 170 °C,再以 8 °C · min⁻¹ 的升温速度升至 270 °C,270 °C 保持 5 min。载气为高纯氮气,进样量 1 μL,分流比 1:100,进样口温度 280 °C,接口温度 230 °C。

质谱条件:EI 电离源,电子能量 70 eV,电子倍增器电压 1.5 KV,质量扫描范围 *m/z* 33 ~ 550,全扫描方式。

3 结果与讨论

按上述操作条件对拉雅松和细叶云南松松针挥

发油进行分析,得到样品的总离子流色谱图,如图 1,2 所示。采用计算机对各峰质谱图进行 NIST 标准谱库检索,根据质谱裂解规律进行核对,参考标准图谱和相关文献确定其化学结构^[6-10,14-15],利用峰面积归一化法计算各组分的相对含量,结果见表 1。

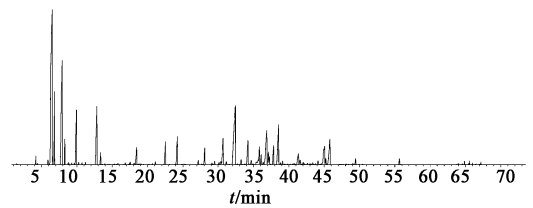


图 1 拉雅松松针挥发油的总离子流色谱

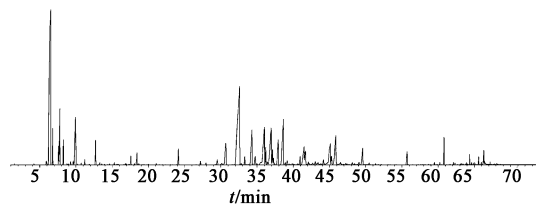


图 2 细叶云南松松针挥发油的总离子流色谱

由表 1 可知,拉雅松松针挥发油鉴定确认了 62 个组分的化学成分,占总离子流出峰面积的 95.565%,拉雅松松针挥发油中碳氢化合物共 28 种占总峰面积的 78.748%、醇类物质 20 种占 10.802%、醛类物质 1 种占 0.037%、酮类物质 1 种占 0.016%、酯类物质 10 种占 5.913%、环氧化合物 1 种占 0.012%、醚类物质 1 种占 0.037%。细叶云南松松针挥发油鉴定确认了 55 个组分的化学成分,占总离子流出峰面积的 90.794%,细叶云南松松针挥发油中碳氢化合物共 31 种占总峰面积的 75.741%、醇类物质 13 种占 11.093%、环氧化合物 2 种占 1.945%、酯类物质 5 种占 1.819%、酮类物质 2 种占 0.112%、醚类物质 1 种占 0.084%、醛类化合物 1 种占 0.046%。

从表 1 可以看出,拉雅松和细叶云南松松针挥发油主要由萜类化合物组成,但二者的化学组成及各组分的含量差异较大。拉雅松松针挥发油中单萜烯类化合物及其含氧衍生物的含量为 58.029%、倍半萜烯类化合物及其含氧衍生物的含量为 37.006%,挥发油中的主要成分为 α-蒎烯 24.659%、β-蒎烯 11.471%、β-石竹烯 9.932%、异松油烯 5.167%、1,2,4a,5,8,8a-六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘 4.303%、柠檬烯 4.215%、甘香烯 4.119%、莰烯 3.126%、α-杜松醇 2.855%、β-榄香烯 2.336%、乙酸龙脑酯 2.144%、α-石竹烯 2.078%、乙酸芳樟酯 1.732%、tau.-杜松醇

表 1 拉雅松与细叶云南松松针挥发油的化学成分

No.	t_R /min	化合物	分子式	相对百分含量/%		匹配度
				拉雅松	红叶云南松	
1	4.139	2-己烯醛 2-hexenal	$C_6H_{10}O$	0.037	-	95
2	4.187	顺-3-己烯-1-醇 <i>cis</i> -3-hexen-1-ol	$C_6H_{12}O$	0.192	0.027	94
3	4.430	1-己醇 1-hexanol	$C_6H_{14}O$	0.035	-	83
4	5.890	三环烯 tricyclene	$C_{10}H_{16}$	0.346	0.308	94
5	6.525	α -蒎烯 α -pinene	$C_{10}H_{16}$	24.659	22.542	96
6	6.792	蒎烯 camphene	$C_{10}H_{16}$	3.126	0.970	96
7	7.611	桉烯 sabinene	$C_{10}H_{16}$	-	0.810	95
8	7.783	β -蒎烯 β -pinene	$C_{10}H_{16}$	11.471	2.511	94
9	8.264	β -月桂烯 β -myrcene	$C_{10}H_{16}$	0.907	0.855	92
10	8.757	α -水芹烯 α -phellandrene	$C_{10}H_{16}$	0.075	0.041	93
11	8.887	顺式-3-己烯醇乙酸酯 <i>cis</i> -3-hexenyl acetate	$C_8H_{14}O_2$	0.036	-	90
12	8.994	3-蒎烯 3-Carene	$C_{10}H_{16}$	-	0.034	97
13	9.267	α -松油烯 α -terpinene	$C_{10}H_{16}$	0.063	0.120	97
14	9.635	对伞花烃 <i>p</i> -cymene	$C_{10}H_{14}$	0.066	0.203	97
15	9.926	柠檬烯 limonene	$C_{10}H_{16}$	4.215	3.428	91
16	9.985	1,8-桉叶油素 eucalyptol	$C_{10}H_{18}O$	-	0.758	98
17	10.247	顺式-罗勒烯 <i>cis</i> -ocimene	$C_{10}H_{16}$	0.074	0.030	96
18	10.715	反式-罗勒烯 <i>trans</i> -ocimene	$C_{10}H_{16}$	0.073	0.062	97
19	11.202	γ -松油烯 γ -terpinene	$C_{10}H_{16}$	0.092	0.187	95
20	12.710	异松油烯 terpinolene	$C_{10}H_{16}$	5.167	1.133	96
21	13.179	氧化 α -蒎烯 α -pinene oxide	$C_{10}H_{16}O$	0.012	-	89
22	13.303	β -芳樟醇 β -linalool	$C_{10}H_{18}O$	0.611	0.089	95
23	13.938	葑醇 Fenchol	$C_{10}H_{18}O$	0.058	0.029	96
24	14.407	4-异丙基-1-甲基-2-环己烯-1-醇 4-Isopropyl-1-methyl-2-cyclohexen-1-ol	$C_{10}H_{18}O$	0.021	-	97
25	14.645	α -龙脑烯醛 α -campholenal	$C_{10}H_{16}O$	-	0.046	94
26	15.298	反式-松香芹醇 <i>trans</i> -pinocarveol	$C_{10}H_{16}O$	0.037	0.083	95
27	16.538	松蒎酮 pinocamphone	$C_{10}H_{16}O$	0.016	-	93
28	16.835	龙脑 borneol	$C_{10}H_{18}O$	0.088	0.063	91
29	17.310	3-蒎烷酮 3-pinanone	$C_{10}H_{16}O$	-	0.037	96
30	17.571	4-松油烯醇 4-terpinenol	$C_{10}H_{18}O$	0.126	0.433	95
31	18.414	α -松油醇 α -terpineol	$C_{10}H_{18}O$	1.288	0.694	94
32	18.693	桃金娘烯醇 myrtenol	$C_{10}H_{16}O$	0.050	-	94
33	18.847	对-烯丙基茴香醚 <i>p</i> -allylanisole	$C_{10}H_{12}O$	0.037	-	98
34	19.399	马鞭草烯酮 verbenone	$C_{10}H_{14}O$	-	0.029	98
35	20.681	橙花醇 nerol	$C_{10}H_{18}O$	0.052	-	92
36	22.533	乙酸芳樟酯 linalyl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	1.732	-	91
37	24.147	乙酸龙脑酯 bornyl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	2.144	0.861	99
38	27.952	α -毕澄茄烯 α -cubebene	$C_{15}H_{24}$	-	0.118	97
39	28.100	α -乙酸松油酯 α -terpinyl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	1.185	-	94

续表 1

No.	t_R /min	化合物	分子式	相对百分含量/%		匹配度
				拉雅松	红叶云南松	
40	29.121	乙酸橙花酯 neryl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	0.118	-	91
41	29.501	可巴烯 copaene	$C_{15}H_{24}$	0.193	0.330	99
42	30.379	乙酸香叶酯 geranyl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	0.223	-	91
43	30.670	β -榄香烯 β -elemene	$C_{15}H_{24}$	2.336	2.113	93
44	31.163	长叶烯 longifolene	$C_{15}H_{24}$	0.214	-	99
45	32.599	β -石竹烯 β -caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	9.932	16.636	99
46	33.305	香树烯 aromadendrene	$C_{15}H_{24}$	0.328	0.435	99
47	34.308	α -石竹烯 α -caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	2.078	3.459	97
48	34.516	别香树烯 alloaromadendrene	$C_{15}H_{24}$	0.030	-	99
49	34.753	β -金合欢烯 β -farnesene	$C_{15}H_{24}$	-	0.722	95
50	35.656	γ -依兰油烯 γ -muurolene	$C_{15}H_{24}$	0.382	-	98
51	36.012	β -毕澄茄烯 β -cubebene	$C_{15}H_{24}$	1.349	4.779	96
52	36.202	β -桉叶烯 β -eudesmene	$C_{15}H_{24}$	0.645	0.970	99
53	36.439	表双环倍半水芹烯(+) -epi-bicyclosquiphellandrene	$C_{15}H_{24}$	0.189	0.184	96
54	36.932	甘香烯 elixene	$C_{15}H_{24}$	4.119	4.442	92
55	37.134	α -依兰油烯 α -muurolene	$C_{15}H_{24}$	0.862	0.953	98
56	37.905	γ -杜松烯 γ -cadinene	$C_{15}H_{24}$	1.454	2.094	97
57	38.617	1,2,4a,5,8,8a-六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘 1,2,4a,5,8,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene	$C_{15}H_{24}$	4.303	5.085	95
58	38.890	1,2,3,4,4a,7-六氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘 1,2,3,4,4a,7-hexahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene	$C_{15}H_{24}$	-	0.134	98
59	39.401	α -白菖考烯 α -calacorene	$C_{15}H_{20}$	-	0.053	92
60	40.950	反式-橙花叔醇 trans-nerolidol	$C_{15}H_{26}O$	0.072	0.504	95
61	41.496	斯巴醇 spathulenol	$C_{15}H_{24}O$	1.269	2.124	93
62	41.579	蓝桉醇 globulol	$C_{15}H_{26}O$	0.483	-	91
63	41.686	氧化石竹烯 caryophyllene oxide	$C_{15}H_{24}O$	-	1.187	94
64	42.036	喇叭茶醇 ledol	$C_{15}H_{26}O$	0.144	-	95
65	44.944	.tau.-杜松醇 .tau.-cadinol	$C_{15}H_{26}O$	1.678	-	92
66	45.111	.tau.-依兰油醇 .tau.-muurolol	$C_{15}H_{26}O$	0.951	2.836	94
67	45.283	δ -杜松醇 δ -cadinol	$C_{15}H_{26}O$	0.409	0.558	94
68	45.882	α -杜松醇 α -cadinol	$C_{15}H_{26}O$	2.855	3.528	94
69	50.470	金合欢醇 farnesol	$C_{15}H_{26}O$	0.383	0.125	96
70	51.366	苯甲酸苄酯 benzyl benzoate	$C_{14}H_{12}O_2$	0.023	0.066	97
71	55.705	乙酸金合欢酯 farnesyl acetate	$C_{17}H_{28}O_2$	0.348	0.791	92
72	55.848	苯甲酸苄酯 phenethyl benzoate	$C_{15}H_{14}O_2$	0.022	-	91
73	60.246	泪柏醚 manoyl oxide	$C_{20}H_{34}O$	-	0.084	90
74	64.857	山达海松酸甲酯 methyl sandaracopimarate	$C_{21}H_{32}O_2$	0.082	0.040	99
75	65.973	脱氢枞酸甲酯 methyl dehydroabietate	$C_{21}H_{30}O_2$	-	0.061	95

1.678%、 γ -杜松烯 1.454%、 β -毕澄茄烯 1.349%、 α -松油醇 1.288%、斯巴醇 1.269%。细叶云南松松针挥发油中单萜烯类化合物及其含氧衍生物的含量为 36.153%、倍半萜烯类化合物及其含氧衍生物的含量为 54.107%，挥发油中的主要成分为 α -蒎烯 22.542%、 β -石竹烯 16.636%、1,2,4a,5,8,8a-六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘 5.085%、 β -毕澄茄烯 4.779%、甘香烯 4.442%、 α -杜松醇 3.528%、

柠檬烯 3.428%、 α -石竹烯 3.459%、.tau.-依兰油醇 2.836%、 β -蒎烯 2.511%、斯巴醇 2.124%、 β -榄香烯 2.113%、 γ -杜松烯 2.094%、氧化石竹烯 1.187%、异松油烯 1.133%。

通过气相色谱-质谱联用分析技术,刘力恒等^[6]从马尾松松针挥发油中鉴定了 44 种化合物,主要成分为 β -石竹烯 25.17%、 α -蒎烯 14.57%、 β -蒎烯 8.10%、 α -石竹烯 6.34%、吉马烯 5.40%；从湿地松

松针挥发油中鉴定了 49 种化合物,主要为 β -蒎烯 14.29%、吉马烯 12.87%、 α -蒎烯 6.79%、 β -石竹烯 6.15%;陈霞等^[7]从油松松针挥发油中鉴定了 61 个成分,主要为 β -石竹烯 28.62%、杜松二烯 11.33%、乙酸龙脑酯 8.69%、 β -石竹烯 6.09%、 α -石竹烯 5.97%、 α -蒎烯 5.92%;杨燕等^[9]从云南松松针挥发油鉴定了 50 个成分,主要为十六酰胺 16.581%、大根香叶烯 D 15.045%、油酸 9.372%、棕榈酸 5.835%、亚油酸 5.739%、 β -石竹烯 4.473%、 α -蒎烯 4.141%;韩芬等^[10]从华北落叶松松针挥发油中鉴定了 20 个成分,主要为大根香叶烯 D 11.40%、1-异丙基-4,7-二甲基-1,2,4a,5,8,8a-六氢萘 6.53%、 β -石竹烯 5.84%、长叶松节烷 5.23%、7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢萘 5.21%、(E)-3,7,11-三甲基-2,6,10-十二烷三烯-3-醇 5.17%。本实验的结果与以上数据相比较可以看出,挥发油的成分具有一定的相似性但各组分的相对百分含量具有较大差异。

拉雅松和细叶云南松松针挥发油气味清新可作高品质的天然香料,并且具有较高的药用价值。药理实验结果表明,松针挥发油中的主要成分 α -蒎烯有明显的镇咳和祛痰作用,并有抗真菌作用; β -石竹烯具有平喘作用;柠檬烯不仅具有显著的镇咳和良好祛痰作用,同时对肺炎双球菌、甲型链球菌、卡他双球菌、金黄色葡萄球菌有很强的抑制作用^[16]; β -榄香烯具有抗肿瘤活性,能诱导肿瘤细胞凋亡、有效抑制肿瘤细胞的增殖及抗肿瘤转移作用^[17]。本实验通过对拉雅松和细叶云南松松针挥发性成分进行分析及评价,为拉雅松和细叶云南松松针在医药方面的开发利用提供了科学依据。

[参考文献]

[1] 李萍,万德光,刘玮琦,等. 马尾松松针中挥发油化学成分分析[J]. 中国中药杂志, 2003, 28(2): 180.
 [2] Yong S K, Dong H S. Volatile components and antibacterial effects of pine needle (*Pinus densiflora* S. and Z.) extracts [J]. Food Microbiology, 2005, 22: 37.

[3] 魏凤香,商蕾,曲章义,等. 松针油体外抗腺病毒作用研究[J]. 中草药, 2007, 38(7): 1059.
 [4] 魏凤香,李美玉,宋宇宏,等. 松针油诱导肝癌 HepG2 细胞凋亡及对端粒酶活性的影响[J]. 中药材, 2008, 31(8): 1197.
 [5] 李正民,王玉学. 松针油抑制 S-180 及 Hela 细胞的实验研究[J]. 肿瘤学杂志, 2008, 14(6): 470.
 [6] 刘力恒,王立升,冯丹丹,等. 马尾松和湿地松松针挥发性成分的提取及 GC-MS 比较分析[J]. 2008, 27(11): 75.
 [7] 陈霞,陈辉,高锦明. 秦岭油松松针挥发性物质的成分分析[J]. 西北植物学报, 2005, 25(6): 1230.
 [8] 程英明,闫吉昌,闵凡新. 前红松松针挥发油的化学成分分析[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(4): 22.
 [9] 杨燕,杨茂发,杨再华,等. 云南松松针的挥发性化学成分[J]. 林业科学, 2009, 45(5): 173.
 [10] 韩芬,王辉,边银霞,等. 华北落叶松松针挥发性物质的化学成分及其化感作用[J]. 应用生态学报, 2009, 19(11): 2327.
 [11] 李治基,王献溥. 广西细叶云南松的地理分布和环境的关系[J]. 植物生态学与地植物学丛刊, 1981, 5(1): 28.
 [12] 钟业聪,黄开响. 广西松属一新种[J]. 广西植物, 1990, 10(4): 287.
 [13] 田玉红,刘雄民,周永红,等. 不同蒸馏时段的粗皮桉叶精油的化学成分[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(19): 1641.
 [14] Cannac M, Barboni T, Ferrat L, et al. Oleoresin flow and chemical composition of Corsican pine (*Pinus nigra* subsp. *laricio*) in response to prescribed burnings[J]. Forest Ecology and Management, 2009, 257: 1247.
 [15] Eugenija Kupcinskiene, Aida Stikliene, Asta Judzentiene. The essential oil qualitative and quantitative composition in the needles of *Pinus sylvestris* L. growing along industrial transects[J]. Environmental Pollution, 2008, 155: 481.
 [16] 曾明,李守汉,张继,等. 兰州油松松皮挥发性成分分析[J]. 西北植物学报, 2005, 25(3): 583.
 [17] 花文峰,蔡绍晖. β -榄香烯抗肿瘤作用的基础研究与临床研究[J]. 中药材, 2006, 29(1): 93.

[责任编辑 蔡仲德]