

滇产云南松、思茅松松针油的化学成分

丁靖凯 丁立生 易元芬 吴玉 孙汉董 罗方书 皮文林

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

关键词 云南松; 思茅松; 松针油; α -蒎烯; β -蒎烯

云南松 (*Pinus yunnanensis* Fr.) 和思茅松 [*Pinus kesiya* Royle ex Gord. var. *langbianensis* (A. Chev.) Gaussen] 为云南针叶林主要树种。我们已研究了思茅松松节油的化学成分^[1], 为松针油利用提供科学数据, 比较松节油与松针油化学成分的同异, 并考察 α -蒎烯, β -蒎烯的含量与分布的关系, 本文用气相色谱/质谱/计算机联用仪, 对滇南到滇中水平分布及由低到高垂直分布的八个云南松和九个思茅松松针油样进行了定性、定量分析。

油样为新鲜松针经水蒸汽蒸馏而得, 未经处理, 直接在 Finnigan-4510 型 GC/MS/DS 仪上进行分析, 数据处理为 INCOS 2000 系统。色谱柱采用 SE-54 (30 m \times ϕ 0.25 mm) 石英毛细管柱 (美国 J & W 科学公司)。70°C 恒温 10 分钟, 程序升温到 180°C, 10°C/分。进样温度 220°C, 进样量 0.1 μ l, 分流比 15:1, 氦气柱前压 10 p/平方英寸。EI, 电子能量 70 eV, 发射电流 0.3 mA, 倍增器电压 1100 V。

各分离组分的鉴定, 首先用 NIH/EPA/MSDS 计算机谱库 (美国国家标准局 NBB LIBRARY 谱库) 进行检索, 再与本研究室用标准已知化合物进行 GC/MS 分析所制作的包括保留时间在内的精油化学成分谱库相核对, 并参考文献^[2, 3, 4] 对各分离组分一一确定其化学结构。

通过对十七个松针油样品的分析, 每个油样都检出了 30 多个成分, 共鉴定了 26 个化合物 (表 1, 2)。可以看出, 不同地区分布的云南松、思茅松松针油都含有大致相同的化学成分。从精油成分上看, 云南松和思茅松没有明显差异, 松节油和松针油也十分相近。

α -蒎烯和 β -蒎烯的含量, 随着产地的不同变化比较大, α -蒎烯的含量在 30%—90% 之间, β -蒎烯的量从不足 1% 到高达 43%。但每个油样, α -蒎烯和 β -蒎烯之和均在 70% 以上。

具有较高经济价值的 β -蒎烯, 在无量山海拔 2350 米的样品含量最高 (36.15%), 滇中哀牢山, 海拔 1400 米的样品含量最高 (43.17%)。另外, 哀牢山区, 云南松、思茅松, 海拔从 1400 米到 2020 米, β -蒎烯的含量都比较高。

表1 由低至高垂直分布的松针油的化学成分

Table 1 Chemical constituents distributed perpendicularly from low to high

化合物 compounds	无量山区				哀牢山区			
	No. 8	7	5	6	4	1	2	3
	海拔1180 思茅松	1530 思茅松	1930 云南松	2350 云南松	1400 思茅松	1600 思茅松	1820 云南松	2020 云南松
2-甲己烷 2-methyl hexane		0.06				0.10	0.14	
3-甲己烷 3-methyl hexane		0.06				0.11	0.13	
α -侧柏烯 α -thujene	0.05	0.05	0.05	0.07	0.06	0.03	0.07	0.03
α -蒎烯 α -pinene	81.31	78.93	61.62	28.63	30.40	51.79	45.89	34.29
蒎烯 comphene	0.72	0.80	0.68	0.72	0.52	0.60	0.67	0.34
β -蒎烯 β -pinene	4.76	1.22	15.72	36.15	43.17	24.38	25.39	32.94
月桂烯 myrcene	2.10	1.18	4.62	7.79	1.84	2.23	3.26	2.47
α -水芹烯 α -phellandrene	0.01	0.03	0.01	0.03	0.02	0.05	0.10	0.10
α -松油烯 α -terpinene	0.01	0.02	0.03			0.01	0.03	0.03
对-聚伞花素 p-cymene				0.07				
β -水芹烯 β -phellandrene	3.61	9.71	11.21	14.60	7.27	9.14	13.91	15.02
罗勒烯 ocimene	0.03	0.13	0.10	0.14	0.02	0.10	0.06	0.04
Δ^4 -葑烯 Δ^4 -carene	0.02	0.06	0.05	0.01	0.02	0.03	0.06	0.06
异松油烯 terpinolene	0.36	0.74	0.76	0.20	0.31	0.49	0.65	0.62
芳樟醇 linalool				0.01				
α -松油醇 α -terpineol	0.05	0.07	0.22	0.38	0.16	0.18	0.21	0.16
香茅醇 citronellol								
乙酸龙脑酯 bornyl acetate		0.10	0.10	0.17	0.07	0.14	0.06	0.03
香荆芥酚 carvacrol								
长叶烯 longifalene	0.29	0.04			0.02	0.11		0.03
石竹烯 caryophyllene	5.11	4.39	1.62	2.38	7.62	5.86	3.21	5.21
β -金合欢烯 β -farnesene	0.11	0.08	0.04	0.05	0.09	0.10	0.07	0.08
蛇麻烯 humulene	0.76	0.58	0.22	0.32	1.02	0.79	0.41	0.72
β -澄椒烯 β -cubebene	0.16	0.17	1.10	4.73	1.76	1.23	2.90	3.02
甲基丁香酚 methyl isoeugenol								
槐香醇 elemol								

表 2 由南至北水平分布的松针油的化学成分

Table 2 Chemical constituents distributed parallelly from south to north

化合物 compounds	No. 9	10	11	12	13	14	15	16	17
	普洱 海拔970 思茅松	普洱 1700 思茅松	通关 1300 思茅松	通关 1510 思茅松	墨江 1550 思茅松	安定 1620 云南松	青龙 1320 云南松	杨武 1230 云南松	昆明 2080 云南松
2-甲已烷	0.08	0.10	0.04	0.02	0.13		0.04	0.29	0.52
3-甲已烷	0.20	0.16	0.10	0.04	0.31		0.05	0.41	0.95
α -侧柏烯	0.08	0.10	0.11	0.09	0.09	0.03	0.06	0.07	0.28
α -蒎烯	81.39	90.53	91.08	65.81	73.66	65.04	71.12	74.18	74.64
蒎烯	0.20	0.55	0.63	0.45	0.47	0.59	0.80	0.80	1.91
β -蒎烯	0.77	0.69	0.67	16.84	11.33	17.97	4.37	3.55	8.23
月桂烯	0.65	0.53	0.54	0.77	0.78	1.08	1.02	1.41	2.22
α -水芹烯	0.02	0.01	0.01	0.07	0.07	0.02	0.10	0.02	0.02
α -松油烯	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	0.03	0.01	0.04
对-聚伞花素		0.02	0.01						
β -水芹烯	4.41	3.34	2.41	11.64	8.05	7.53	10.61	4.69	4.93
罗勒烯	0.14	0.13	0.10	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.04
Δ^4 -薷烯	0.03	0.03	0.04	0.05	0.05	0.03	0.05	0.03	0.08
异松油烯	0.60	0.63	0.70	0.74	1.00	0.51	0.49	0.36	0.57
芳樟醇	1.84	0.62		0.02	0.01	0.02	0.04	0.03	
α -松油醇	0.04	0.05	0.06	0.14	0.63	0.11	0.14	0.04	0.05
香茅醇	0.02	0.01							
乙酸龙脑酯							0.08	0.06	0.73
香荆芥酚	0.02	0.01						0.01	
长叶烯	0.05	0.09	0.05	0.18	0.02			0.02	0.03
石竹烯	7.83	1.47	1.35	1.95	1.90	1.88	6.81	7.60	7.26
β -金合欢烯	0.07	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.06	0.15	0.11
蛇麻烯	0.98	0.16	0.19	0.25	0.26	0.13	0.97	1.02	0.97
β -澄椒烯	0.38	0.07	0.06	0.24	0.29	0.58	0.53	2.08	16.34
甲基异丁香酚	0.01	0.02		0.31	0.07				
榄香醇	0.11				0.12				

参 考 文 献

- 1 丁靖凯, 丁立生, 易元芬等. 云南植物研究 1983; 5: 224-226
- 2 Masada Y. Analysis of Essential oil by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. Tokyo: Hirokawa publishing company, Inc. 1976
- 3 Yasuhide Y, Sho I. Spectral Atlas of terpenes and the related compounds. Tokyo: Hirokawa publishing company, Inc. 1973
- 4 Heller S R, Milne G W A. EPT/NIH Mass Spectral Data Base. Vol. 1-2 Washington U. S. Government Printing Office, 1978

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF PINE NEEDLES OIL OF
PINUS YUNNANENSIS AND PINUS KESIYA VAR. LANGBIANENSIS

Ding Jingkai, Ding Lisheng, Yi Yuanfen, Wu Yu,
Sun Handong, Lou Fangsu, Pi Wenlin

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming*)

Abstract Applying GC/MS/DS technique, 17 essential oil samples of pine needles of *pinus yunnanensis* and *P. kesiya* var. *langbianensis* which are parallelly distributed from South to North and are perpendicularly distributed from different altitudinal in Yunnan province, were analyzed. Among them 26 compounds were identified.

As the result, similar chemical constituents were contained in the pine needles although they are produced in different area. But the content of α -pinene and β -pinene were vary different, the content of α -pinene is among 30—90%, however the content of β -pinene is from less than 1% to more than 43%.

Key words *Pinus yunnanensis*, *Pinus kesiya* var. *langbianensis*; Pine needles oil, α -pinene, β -pinene

表3 元谋干热河谷植被类型数学分类和检验结果
Table 3 The result of the numerical classification and test of the vegetation types of dry-hot river valley in Yuanmou

主分量 I component I					主分量 II component II					主分量 III component III					主分量 IV component IV					主分量 V component V					主分量 VI component VI					主分量 VII component VII					主分量 VIII component VIII									
①	②	③	④	⑤	①	②	③	④	⑤	①	②	③	④	⑤	①	②	③	④	⑤	①	②	③	④	⑤	①	②	③	④	⑤	①	②	③	④	⑤	①	②	③	④	⑤	①	②	③	④	⑤
1	—**	I	K		23	0.999	II	II		33	0.734	III	III		44	0.988	IV	IV		54	0.853	V	V		64	—	VI	I		70	0.704	VII	VI		76	0.918	VIII	VII		81	—	IX	I	
2	—	I	K		24	0.909	II	II		34	0.950	III	III		45	0.808	IV	IV		55	0.990	V	V		65	0.320	VI	VI		71	0.999	VII	VI		77	0.995	VIII	VII	100%	82	0.977	IX	X	60%
3	—	I	K		25	0.910	II	II		35	0.893	III	III		46	0.978	IV	IV		56	0.894	V	V		66	0.360	VI	VI	83.3%	72	0.994	VII	VII	100%	78	0.991	VIII	VII		83	0.835	IX	X	
4	0.825	I	I***		26	0.998	II	II		36	0.734	III	III		47	0.986	IV	IV		57	0.991	V	V		67	0.916	VI	VI		73	0.994	VII	VI		79	0.982	VIII	VII		84	—	IX	IX	
5	0.968	I	I		27	0.998	II	II	100%	37	0.996	III	III	100%	48	0.971	IV	IV	100%	58	0.970	V	V	90%	68	0.999	VI	VI		74	0.996	VII	VI		80	0.945	VIII	VII						
6	0.972	I	I		28	0.990	II	II		38	0.998	III	III		49	0.989	IV	IV		59	0.968	V	V		69	0.928	VI	VI		75	0.932	VII	VI											
7	0.981	I	I		29	0.997	II	II		39	0.945	III	III		50	0.598	IV	IV		60	0.989	V	V																					
8	0.993	I	I		30	0.990	II	II		40	0.999	III	III		51	0.814	IV	IV		61	0.907	V	V																					
9	0.968	I	I		31	0.997	II	II		41	0.983	III	III		52	0.915	IV	IV		62	—	V	V																					
10	0.994	I	I		32	0.931	II	II		42	0.999	III	III		53	0.602	IV	IV		63	0.730	V	V																					
11	0.994	I	I	77.3%						43	0.996	III	III																															
12	0.993	I	I																																									
13	0.712	I	I																																									
14	0.955	I	I																																									
15	0.993	I	I																																									
16	0.932	I	I																																									
17	0.993	I	I																																									
18	0.982	I	I																																									
19	—	I	K																																									
20	—	I	K																																									
21	0.989	I	I																																									
22	0.940	I	I																																									

①样地号 releve number ②载荷值 loading value ③原属群丛 former association ④因子类别 factor category ⑤相符程度 identical level

* 主分量 K 略。表中数字仅是各样地在各主分量上因子载荷值绝对值最大的一个数，其它取值未列出。
Component K don't be listed. The number in the table just are the largest absolute of loading value of each releve under each component.

** “—” 表示本样地被PCA法划归它类。“—” shows the releve is divided as other category.

*** 即数学分类中的第一类。Show the first category in numerical classification.