

3-萜烯资源及其生物活性应用研究进展



HE Li-zhi

何丽芝¹, 王婧¹, 赵振东^{1,2*}, 陈玉湘^{1,2}, 古研^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室;
江苏省生物质能源与材料重点实验室; 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室,
江苏南京 210042; 2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘 要: 综述了 3-萜烯的主要资源及其生物活性应用。3-萜烯的主要资源为松科植物和一些中草药植物的挥发性天然精油, 重要的有长叶松、欧洲赤松、思茅松、白胡椒、九里香和圆叶当归等, 一般通过水蒸气蒸馏的方式获得, 并以精馏方式进行分离和提纯。3-萜烯作为中草药中的活性成分可直接利用植物本身, 也可以天然精油的形式在医药、农药、化妆品等行业作为中间体或者配方原料使用。

关键词: 3-萜烯; 天然资源; 生物活性应用

中图分类号: TQ351

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2011)03-0122-05

Research Progress on Resources and Bioactivity Applications of 3-Carene

HE Li-zhi¹, WANG Jing¹, ZHAO Zhen-dong^{1,2}, CHEN Yu-xiang^{1,2}, GU Yan^{1,2}

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization;
Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering,
SFA, Nanjing 210042, China; 2. Institute of New Technology of Forestry, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: Resources and bioactivity applications of 3-carene were reviewed in this study. 3-Carene mainly exists in the volatile essential oils of Pinaceae plants, such as *P. longifolia* salisb., *P. sylvestris* L., *P. szemaoensis*, and of Chinese medicinal herbs, such as *Piper nigrum* L., *Murraya koenigii* L., *Levisticum officinale* Lovage etc.. The essential oils are usually prepared with steam distillation, and then rectified and purified to obtain 3-carene. It can be used as active ingredients directly in the form of original herbs or as intermediates and compositions of pharmaceuticals, pesticides, cosmetics in the form of essential oil.

Key words: 3-carene; natural resource; bioactivity application

3-萜烯是一种有挥发性且具有特殊香气的易流动液体, 能与油性溶剂和油类混溶, 几乎不溶于水, 易发生氧化反应, 需要密闭低温存放, 当露置空气中容易迅速氧化并出现树脂状细颗粒物。3-萜烯的化学名称为 3,7,7-三甲基双环[4.1.0]庚-3-烯, 分子式 $C_{10}H_{16}$, 相对分子质量 136.24, 相对密度 0.866 8, 沸点 168~169 °C (93.99 kPa), 折光率 1.468, 比旋光度 $[\alpha]_D^{20} + 7.69^\circ$, 闪点 46 °C。3-萜烯是天然精油中重要的单萜烯组分, 具有强烈的松木样香气, 对眼睛、呼吸系统和皮肤有一定的刺激作用。虽然存在于许多植物精油中, 但多数含量较低, 大都难于分离提纯, 属比较稀有的资源^[1-2], 其研究和开发利用受到一定限制。3-萜烯可应用于多种食用香精配方, 也可作为农药和医药的合成原料, 还是增塑剂、无感染性溶剂等许多贵重化学品中不可替代的原料之一。

1 天然 3-萜烯资源

3-萜烯存在于大部分植物中, 在植物的根、茎、叶、花、果中都有分布。尽管其多属于微量或少量成分, 但在自然界是为数不多的含有三元环结构的手性化合物。据研究报道, 天然 3-萜烯最主要的来源

收稿日期: 2010-09-10

基金项目: 科技基础性工作专项(2007FY230200); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(CAFINT2009C01)

作者简介: 何丽芝(1985-), 女, 河北石家庄人, 硕士生, 从事萜烯化学利用研究

* 通讯作者: 赵振东, 研究员, 博士, 博士生导师, 主要从事萜类天然产物化学利用等方面的研究工作; E-mail: zdzhao@189.cn。

是松节油,其次是一些中草药精油,如胡椒油、圆叶当归油等。

1.1 松节油资源

松节油成分随树种、树龄和产地等不同而异。大部分脂松节油的主成分是 α -蒎烯和 β -蒎烯,但是在一些特殊松树品种中含有较丰富的3-萜烯,如印度长叶松(*Pinus longifolia*)松节油中含3-萜烯55%^[3],欧洲赤松松节油中含40%~45%,萌芽松松节油含有8%的3-萜烯^[4],新疆五针松(*P. sibirica* Du Tour.)松脂中含3-萜烯7.2%,欧洲赤松(*P. sylvestris* L.)松脂中含3-萜烯6.2%,樟子松(*P. sylvestris* var. *mongolia*)松脂中含3-萜烯12.1%,萌芽松(*P. echinata*)松脂中含3-萜烯8.6%。高山松(*Pinus densata*)松脂中的3-萜烯含量虽然较高(15%)^[5],但受生长条件限制,难以进行规模开发利用。

以往国内没有成规模的3-萜烯资源报道。近年来研究发现^[6],云南部分地区的思茅松(*P. szemaoensis*)松脂中3-萜烯含量较高,但同地区的云南松松脂中3-萜烯含量则较少,而其他地区的思茅松松脂中3-萜烯含量也较低。由于思茅松松脂的化学组成存在显著的地理变异,特别是 α -蒎烯、 β -蒎烯和3-萜烯的变化幅度较大^[7],依产地由南向北(海拔也在逐渐增加),3-萜烯依次递增:0.62%,2.79%,11.51%^[8]。云南省林业科学院林产工业研究所研究发现云南德宏的梁河和潞西林分的思茅松松脂中含3-萜烯分别为8.52%和20.11%,在松节油中的平均值分别为19.47%和34.88%。个别单株松脂及松节油中最高含3-萜烯分别是27.50%和44.99%^[6]。李思广等^[9]研究高产脂无性系思茅松发现,所选18个无性系思茅松中3-萜烯最高的也达到38.02%,为3-萜烯资源的培育和开发利用奠定了基础。

除脂松节油资源外,在硫酸盐法制浆造纸回收的硫酸盐松节油中也含有3-萜烯,如我国东北回收的硫酸盐松节油中含3-萜烯8%~12%,是仅次于 α -蒎烯和 β -蒎烯的第三大组分^[10],波兰、印度、法国和巴基斯坦回收的硫酸盐松节油中3-萜烯多达15%~55%^[11]。另外,红松木松节油中也含10%左右的3-萜烯。

目前3-萜烯主要来源于印度、巴基斯坦等国家,我国只有云南的梁河、潞西、临沧等地思茅松含3-萜烯平均能达到20.11%,其所能生产的3-萜烯每年也不足100吨,2005年云南省林产化工产业重点项目规划中提到在德宏州投资1500万建设约3333公顷高3-萜烯含量松脂林基地,为3-萜烯的进一步研究与利用提供了资源储备。

1.2 草本资源

作为花、果香气的重要成分之一,3-萜烯存在于很多花果类植物中。王花俊等^[12]采用同时蒸馏萃取法从白象牙芒果果实提取挥发性成分,用GC-MS联用法分析,测得3-萜烯的GC含量为7.06%。具有“热带香料之王”之称的白胡椒(*Piper nigrum* L.)挥发油中,3-萜烯作为主要成分,其GC含量28%^[13]。调料九里香(*Murraya koenigii* L.)叶挥发油中主要成分3-萜烯GC含量17.01%^[14]。Wang等^[15]采用GC-MS联用法测得艾叶精油中主成分3-萜烯的GC含量为2.64%。邓芹英等^[16]应用GC-MS联用技术测定了市售沙田柚果皮水蒸气蒸馏流出液中的水溶性香气成分中含有3-萜烯。李焱等^[17]采用微波同时蒸馏萃取和GC-MS鉴定出刺异叶花椒萜烯类挥发性组分中含有3-萜烯。

3-萜烯作为活性成分存在于某些中草药中。例如具有镇静镇痛作用的藁本(*Ligusticum sinense* Oliv.),如短片藁本(*L. brachylobum* Franch.)、川芎(*Ligusticum wallichii*)、膜苞藁本(*L. oliverianum* de Boiss.)和尖叶藁本(*L. acuminatum* Franch.)中含有3-萜烯,在膜苞藁本中的含量最高^[18]。具有消食止痛等功效的山萮(*Kaempferia galangal* Linn.)干燥根茎挥发油、可作为食品调味剂以及具有抑菌防腐作用的胡椒挥发油^[19],具有平喘作用藏茴香(*Carum carvi* L.)花挥发油中均含有3-萜烯。“四大南药”之一的砂仁(*Amomum villosum* Lour.)中也检测到了3-萜烯。

作为香料资源,3-萜烯有着不可替代的作用。佛手(*Citrus medica* L. var. *sarcodactylis*)是珍贵的中药材和重要的香料资源,其果叶精油中的主要成分含3-萜烯9.30%^[20]。在圆叶当归(*Levisticum officinale* Lovage)根部得到的当归油中3-萜烯是主成分之一,GC含量3%~12%。

另外,红豆蔻(*Alpinia galangal* L.)果实挥发油中含有3-萜烯,蜂斗菜(*Petasites japonicus*(Sieb. et

Zucc.) Maxim.) 根部、小茴香籽、八角茴香 (*Illicium verum* Hook. f.)、罗勒 (*Ocimum basilicum* Linn.)、臭冷杉 (*Abies nephrolepis* (Trautv.) Maxim.) 树皮、杜松子 (*Juniperus rigida* Sieb. et Zucc.)、甘松 (*Nardostachys jatamansa* DC.) 和木姜子 (*Litsea pungens* Hemsl.) 精油中都含有 3-萜烯。

2 3-萜烯的分离提纯

2.1 直接精馏

大量生产 3-萜烯主要依靠高 3-萜烯松节油的直接精馏。由于 3-萜烯的初始含量较低,且 3-萜烯与 β -蒎烯及坎烯难于分离,一般要通过二次精馏或者多次精馏才能得到高纯度的 3-萜烯。

2.2 萃取精馏

大量生产 3-萜烯还可以采用高 3-萜烯松节油经萃取精馏。主要通过向精馏塔顶连续加入高沸点添加剂,改变料液中被分离组分间的相对挥发度,使普通精馏难以分离的液体混合物变得易于分离。Berg^[21] 采用萃取精馏的方式,通过加入苯甲酸丙酯进行 3-萜烯、柠檬烯、水芹烯的分离,实验中将 3-萜烯、柠檬烯、水芹烯的混合物 15 g 与 50 g 二甘醇放入气液分离装置,经过 4 h 分离,蒸汽中含 3-萜烯 71.1%,液体中含 3-萜烯 63.8%,这种精馏方法可以迅速得到较高纯度的 3-萜烯。

3 天然 3-萜烯生物活性及应用

挥发性物质 3-萜烯在不同的植物中发挥不同的活性作用。在一些名贵中药材中是药物活性成分,在香料植物中是赋香活性成分,如花、果的香气成分,在另一些植物中则是昆虫驱避或聚集信息素活性成分。以 3-萜烯为活性成分并直接以植物形式进行利用在我国传统中草药中已经得到了很好体现,但更重要的利用形式是天然精油(混合物形式)或单离化合物。近年来,国内关于 3-萜烯的研究有少量报道^[22-23]。

3.1 3-萜烯在化妆品方面的应用

《2002 年食品添加剂使用卫生标准增补品种》规定 3-萜烯本身可作为天然食品用香料直接使用。波兰和印度的化学家以 3-萜烯为原料合成了一系列高附加值香料。例如,3-萜烯以锌盐处理得到的 4-萜烷酮是具有令人愉悦的草本香味的香料,可以做芳香剂^[24],或者继续反应生成的乙酸异薄荷酯可作为牙膏的添加剂。另外将 3-萜烯乙酰化得到具有香紫苏的药草香特征的 4-乙酰基萜烯^[25],美国 IFF 公司将其商品名定为 Careno^[26] 出售。

3.2 3-萜烯在药物方面的应用

Lena 等^[27] 研究了豚鼠的肺部对 3-萜烯的敏感性实验,结果表明 3-萜烯在空气中的质量浓度为 600 mg/m³ 时可以造成支气管缩小。Agneta 等^[28] 的研究表明,含 3-萜烯会刺激皮肤和粘膜导致过敏性皮炎或慢性肺功能损伤。

作为活性成分,3-萜烯常被用于抗炎、抗菌。如含 3-萜烯的山松 (*P. montezumae* Lamb.) 精油,独活 (*Heracleum hemsleyanum*) 挥发油具有抗炎作用^[29],含 3-萜烯的细辛 (*Asarum sieboldii* Miq.) 通过 3-萜烯及含有的其他单萜类物质协同作用而具有较好的抗菌作用^[30]。

以 3-萜烯为原料可合成第二代非核苷逆转录酶抑制剂——DPC 963^[31] 以及艾博霉素 C₁₀-C₁₆ 的片段结构 1,2-二乙基环丙烷^[32]。

3.3 3-萜烯在农药方面的应用

3-萜烯常被直接作为趋避剂活性成分使用。如,3-萜烯可作为松墨天牛成虫的趋避剂成分^[33],用于抑制松墨天牛雌虫的产卵行为;3-萜烯为单一组分制成的诱芯在林间获得最佳的红脂大小蠹引诱及捕集效果^[34-35]。据 Cheng 等^[36] 报道,3-萜烯对白纹伊蚊有趋避和毒杀双重作用。

除直接应用外,可以 3-萜烯为原料合成具有生物活性的农药中间体。如,通过 3-萜烯可合成手性 1R-反式菊酸类^[37-38] 农药,还可合成具有光学活性的除虫菊酯^[39-40]、类卞啉大环金属配合物新型光敏剂^[41]。

4 结语

4.1 3-萜烯天然资源主要为某些特殊品种松树的松节油和草本植物精油。松节油中富含3-萜烯的松树有印度的长叶松(55%)、欧洲赤松(40%~45%)以及近年来在我国云南部分地区的思茅松(19%~35%)。草本植物精油主要来自于某些中草药及香料植物,其中3-萜烯含量较高的有圆叶当归挥发油(3%~12%)、白胡椒挥发油(28%)、九里香叶挥发油(17%)等。

4.2 由于3-萜烯特殊的三元环结构以及生物活性,使其在药物、农药、香料及化妆品等方面有重要的应用价值,可以直接作为活性成分使用,也可以作为合成香料、药物和农药或者相应中间体的原料进行利用。

参考文献:

- [1] 刘星. Δ^3 -萜烯产品[J]. 林产化工通讯,1989,23(3):40,44.
- [2] 耿树香,尹晓兵,马慧芬,等. 高3-萜烯思茅松脂的化学特征[J]. 南京林业大学学报:自然科学版,2005,29(5):85-87.
- [3] MISRA, SIDDQUI, SEN. 用印度松节油生产松油的工艺改革[J]. 汪雅芬,译. 香料与香精,1981(增刊):53-54.
- [4] 宋湛谦,刘星,梁志勤,等. 国外引种松树松脂化学组成的特征[J]. 林产化学与工业,1993,13(3):277-287.
- [5] 宋湛谦. 中国松脂特征与松属分类[M]. 北京:中国林业出版社,1998:170-174.
- [6] 耿树香,尹晓兵,郑皖,等. 云南3-萜烯的资源调查研究[J]. 林产化学与工业,2006,26(4):57-60.
- [7] 栗子安. 中国松香、松节油主要化学组成的研究[J]. 林业科学,1980(3):214-220.
- [8] 尹晓兵,耿树香,马慧芬,等. 思茅松脂松节油群体的物理及化学特征[J]. 南京林业大学学报:自然科学版,2005,29(5):80-84.
- [9] 李思广,张快富,付玉嫔,等. 高 Δ^3 -萜烯思茅松无性系选择研究[J]. 中南林业科技大学学报,2009,29(4):49-53.
- [10] 南京林产工业学院. 天然树脂生产工艺学[M]. 北京:中国林业出版社,1983:38-39.
- [11] 金琦,刘志群, B. 霍尔邦姆. 从中国松节油中回收3-萜烯和乙酰萜烯的合成[J]. 林产化学与工业,1990,10(4):207-216.
- [12] 王花俊,刘利锋,张峻松. 白象牙芒果中挥发性成分的分析[J]. 香料香精化妆品,2007,5:1-4.
- [13] 郑炯,陈静霞,余静. 白胡椒挥发油中化学成分的GC-MS分析[J]. 食品科学,2010,31(2):110-112.
- [14] 邹联新,郑汉臣,杨崇仁. 调料九里香叶的挥发油化学成分研究[J]. 广东中医药大学学报,1998,15(增刊):23-24.
- [15] WANG Wei, ZHANG Xue-ke, WU Nan, et al. Antimicrobial activities of essential oil from *Artemisia argyi* leaves[J]. Journal of Forestry Research,2006,17(4):332-334.
- [16] 邓芹英,杨舜娟,陈筱雅,等. 柚果皮中水溶性香气成分的GC-MS分析[J]. 中山大学学报:自然科学版,1995,34(2):120-123.
- [17] 李焱,秦军,王筑艳,等. 微波-同时蒸馏萃取花椒挥发油化学成分的GC-MS分析[J]. 贵州工业大学学报,2005,34(3):33-35.
- [18] 赵利琴. 藜本属蕈类及其生物活性研究进展[J]. 时珍国医国药,2006,17(1):171-174.
- [19] 徐燕,刘德清. 胡椒中天然防腐剂的提取方法及其抑菌作用研究[J]. 中国调味品,2007,07:57-59.
- [20] 陈玉山. 川佛手果叶精油成分分析与应用研究[D]. 重庆:西南农业大学硕士论文,2004.
- [21] BERG L. Separation of 3-carene from limonene by extractive distillation;US,5597455[P]. 1997-01-28.
- [22] 陈立强. 我国树脂系列生产香料动态与发展趋势[J]. 香料香精化妆品,1993,1:9-12.
- [23] 钟国清. 松节油合成香料研究的进展[J]. 云南化工,1996,2:20-25.
- [24] PAUL J KOPPE. Novel photochemical reaction of 4-caranone and novel reaction products resulting therefrom;US,3560571[P]. 1971-02-02.
- [25] 黄致喜,王慧辰. 蕈类香料化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999:49-55.
- [26] 顾永康. 利用松节油合成香料[J]. 香料香精化妆品,1986,4:18-19.
- [27] LENA Låstbom, ANDERS Boman, PER Camner, et al. Does airway responsiveness increase after skin sensitisation to 3-carene: A study in isolated guinea pig lungs[J]. Toxicology, 1998, 125(1):59-66.
- [28] AGNETA F, AGNETA L, MATS H, et al. Human exposure to 3-carene by inhalation: Toxicokinetics, effects on pulmonary function and occurrence of irritative and CNS symptoms[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 1991, 110(2):198-205.
- [29] 王建新. 化妆品植物原料手册[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
- [30] 宋娜丽, 照日格图, 却翎, 等. 细辛的化学成分和生物活性研究概况[J]. 中国民族民间医药杂志, 2008, 17(4):50-52.
- [31] KAUFFMAN G S, HARRIS G D, DOROW R L, et al. An efficient chiral moderator prepared from inexpensive (+)-3-carene: Synthesis of the HIV-1 non-nucleoside reverse transcriptase inhibitor DPC 963[J]. Organic Letters, 2000, 2(20):3119-3121.
- [32] AKBUTINA F A, SADRETDINOV I F, KUZNETSOV O M, et al. Approaches to ephedrine carboanalogs starting from Δ^3 -carene[J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2003, 39(1):75-81.

- [33] 李水清,张钟宁. 松墨天牛成虫对幼虫虫粪挥发性物质的触角电位反应及林间驱避试验[J]. 昆虫学报,2008,51(3):284-289.
- [34] 张龙娃,刘柱东,姚剑. 油松萜烯成分变化与红脂大小蠹的反应特性[J]. 昆虫知识,2009(2):249-255.
- [35] 王鸿斌. 红脂大小蠹寄主植物引诱剂研究和适生区分析[D]. 北京:中国农业大学博士论文,2005.
- [36] CHENG S S, CHUA M T, CHANG E H, et al. Variations in insecticidal activity and chemical compositions of leaf essential oils from *Cryptomeria japonica* at different ages[J]. Bioresource Technology,2009,100:465-470.
- [37] SOBTI R, DEVS. (+)-*Trans*-chrysanthemic acid from (+)- Δ^3 -carene[J]. Tetrahedron,1974,30:2927-2929.
- [38] MATSUO N, TAKAGAKI T, WATANABE K, et al. The 1st practical synthesis of (*S*)-pyrethrolone, an alcohol moiety of natural pyrethrin-I and pyrethrin-II[J]. Bioscience Biotechnology and Biochemistry,1993,57:693-694.
- [39] DEEPA B, VERINDES K, MAHINDROO, et al. A simple synthesis of (-)-*cis*-caronald-ehydric acid hemiacetal from (+)-car-3-ene[J]. Tetrahedron,1989,45(3):767-774.
- [40] ALAIN K. Synthesis of pyrethric acids from natural products and from isomeric compounds: Strategy and practice[J]. Pesticide Science, 1994,41:237-257.
- [41] 谢洁,王家玉,王夺元,等. 萜烯芳氧敏化光氧化反应的研究: II. 光敏氧化产物的分布及其反应机理[J]. 感光科学与光化学,1993,11(4):295-301.

本刊信息

