

## 云南 3-萜烯资源的调查研究



GENG Shu-xiang

耿树香, 尹晓兵, 郑 畹, 武 力

(云南省林业科学院, 云南 昆明 650204)

**摘 要:** 对云南德宏高含量 3-萜烯思茅松资源调查表明,其林分松脂的 3-萜烯含量为 8.52% ~ 20.11%,平均含量为 19.50%;单株 3-萜烯含量最大值为 25.33%,高于高山松 10.33%;产品松节油中 3-萜烯含量达 11% 以上;德宏的梁河与路西林分的 3-萜烯含量平均值分别为 8.52%、20.11%,3-萜烯在松节油中的含量的平均值分别为 19.47% 和 34.88%;以单株为对象,3-萜烯最大含量和 3-萜烯在松节油中的含量的最大值分别是 27.50% 和 44.99%。而其他地区思茅松松脂中 3-萜烯含量则较低,云南松松脂的 3-萜烯含量也相对较低。对这一已成规模的高含量 3-萜烯资源,建议重视开发利用。

**关键词:** 思茅松;云南松;松脂;3-萜烯;松节油

中图分类号:TQ351.471

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2006)04-0057-04

## Investigation on Oleoresin Resource of 3-Carene in Yunnan Province

GENG Shu-xiang, YIN Xiao-bing, ZHENG Wan, WU Li

(Yunnan Academy Science of Forestry, Kunming 650204, China)

**Abstract:** Study on the chemical characteristics of oleoresins from *Pinus kesiya* var. *langbianensis* in Dehong of Yunnan was carried out by gas chromatography and mass spectrometry. Contents of 3-carene in oleoresin are as high as 8.52%–20.11%, averaging 19.50%. The content of 3-carene in oleoresin from one pine is as high as 25.33%, or 10.33% higher than that from *P. densata* oleoresin; The contents of 3-carene in turpentine are over 11%; The contents of 3-carene in oleoresin from Luxi and Lianghe of Yunnan are 8.52% and 20.11% respectively and 3-carene contents in turpentine are 19.47% and 34.88% respectively. The maximum 3-carene contents in oleoresin and turpentine are 27.50% and 44.99% respectively from one tree. However, 3-carene contents are low in oleoresins of *P. kesiya* var. *langbianensis* and *P. yunnanensis* Franch. The resource of oleoresin from *P. kesiya* var. *langbianensis* has been exploited on a large scale. Attentions should be paid to the exploitation of *P. kesiya* var. *langbianensis*.

**Key words:** *Pinus kesiya* var. *langbianensis*; *P. yunnanensis* Franch.; oleoresin; 3-carene; turpentine

3-萜烯是合成香料或香料合成前体,是制备手性农药的手性 1R 反式菊酸原料。《2002 年食品添加剂使用卫生标准增补品种》中天然食品用香料就有 3-萜烯。3-萜烯存在于许多植物精油中,在我国的采脂树种中,高山松(*Pinus densata* Mast.) 松脂中的含量为 10% ~ 15%<sup>[1-2]</sup>。由于高山松受生长条件的限制,目前难以规模开发利用。3-萜烯也是西黄松(*P. ponderosa*) 和班克松(*P. banksiana* Lamb.) 中含量较高的一特征组分<sup>[2-3]</sup>。但西黄松在云南分布极少,班克松在云南无引种。大量资料表明国内还没有成规模的天然 3-萜烯资源,仅有一些化工合成产品以及一些以其它单萜为原料的深加工产品。根据前期的研究课题“云南松松脂种源化学特征及松香品质差异研究”工作中发现云南思茅松松脂中 3-萜烯含量较高,而云南松松脂中最高虽达 4.49%,但无成规模分布,其他松松脂中的含量则相对较少。云南德宏有成规模的高含量 3-萜烯(高 3-萜烯)思茅松资源<sup>[4-5]</sup>。云南省松林资源丰富,有 473 万公顷,其中云南松 345 万公顷,思茅松 102 万公顷<sup>[5]</sup>。由于存在丰富的地理变异,松脂组成差异显著。研究开发云南这一特殊资源将为云南松香产业注入新的活力,更好的发掘云南松脂资源优势。

收稿日期:2005-09-08

基金项目:云南省科技厅资助项目(无编号)

作者简介:耿树香(1978-),女,云南宣威人,助理研究员,硕士,主要从事林产化工研究。

## 1 实验部分

### 1.1 采样树种、种源和采集时间

**1.1.1 天然林** 2004年采集17个种源地样品,其中潞西勐嘎、潞西凤平、潞西江东、昌宁西桂林场、昌宁打瓦村、思茅孟连、临沧沧源的松属标本经西南林学院曾觉民教授鉴定为思茅松。

**1.1.2 试验林** 2004年5月采集云南楚雄双柏麦地新云南松试验林及2003年采集云南昆明云南松试验林两试验林树龄分别为20和24a;取样点海拔为1800和1900m;及经纬度分别为101°40' E24°45'N、102°48' E25°08'N。共有33个种源。

### 1.2 样品的采集和制备

天然林和试验林共50个种源样品,每一种源采集不少于5株,分析不少于3株。所采集松脂样品以蜡密封于10 mL具塞试管存于冰箱。

松节油样采集与制备:松脂样品的处理参照“部颁松脂质量分级标准”中松节油含量测定方法,选用小刻度回流接收器,用甘油法蒸馏,分离出松节油,密封备用。成品松节油样取自各松香厂贮油罐。

### 1.3 松脂及松节油化学组成分析

将试管内松脂搅拌均匀,称取0.5 g松脂溶于无水乙醇中,以酚酞为指示剂,用四甲基氢氧化铵乙醇溶液滴至微红,以滴定好的松脂溶液进行GC-MS分析。

气相色谱分析仪器为日本岛津GC-MSQP5050A型气相色谱-质谱计算机联用系统。质谱分析仪器为英国VG公司的FISONS MD 800GC/MS/DS联用仪。分析条件见文献[6]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高3-萜烯思茅松松脂、松节油的特征组分

**2.1.1 松脂组分分析** 分别采集云南梁河1<sup>#</sup>(样本数n=7)、梁河2<sup>#</sup>(n=5)以及潞西(n=9)3个地点的松脂,测定其主要成分,梁河1<sup>#</sup>分出33个/组分,梁河2<sup>#</sup>分出28个组分,潞西30个组分。并根据其中松节油的含量推算出3-萜烯含量(对应于松脂组成的松节油推算值的计算为:设松脂、松节油中的某组分含量分别为x、y,松脂中的单萜和倍半萜为 $t_d$ 、 $t_{bb}$ ,则 $y = [x / (t_d + t_{bb})] \times 100\%$ )。结果表明,3-萜烯在思茅松松脂中含量较高,见表1。

表1 高3-萜烯思茅松松脂组成

Table 1 Chemical components of oleoresins of *P. kesiya* var. *langbianensis* %

主要化学组成 main chemical components	梁河 Lianghe			潞西 Luxi
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	平均 average	
松节油含量 turpentine content	45.18	41.65	43.70	57.79
α-蒎烯 α-pinene	10.57	20.57	14.74	15.74
β-蒎烯 β-pinene	21.34	10.02	16.62	14.68
3-萜烯 3-carene	8.52	8.53	8.52	20.11
β-水芹烯 β-phellandrene	1.74	1.34	1.57	2.19
长叶烯 longifolene	0.10	0.10	0.10	0.76
其他萜烯 other terpenes	2.91	1.09	2.15	4.31
松香含量 rosin content	54.82	58.35	56.30	42.21
山达海松酸醛 sandaracopimaral	0.5	0.71	0.59	0.40
海松酸 pimaric acid	0.88	0.43	0.69	
湿地松酸 communica acid	5.32	4.62	5.03	3.54
山达海松酸 sandaracopimaric acid	1.21	1.03	1.14	0.99
异海松酸 isopimaric acid	0.00	0.86	0.36	
长叶松酸和左旋海松酸 palustric & levopimaric acid	29.02	28.52	28.81	23.16
去氢枞酸 dehydroabietic acid	1.36	1.47	1.41	1.28
枞酸 abietic acid	7.49	8.4	7.87	4.76
新枞酸 neoabietic acid	9.04	12.31	10.4	8.08

表1。

表1表明,思茅松松脂中3-萜烯含量较高。云南梁河与潞西林分的3-萜烯含量平均值分别为8.52%和20.11%,3-萜烯/松节油×100%的平均值分别为19.50%和34.80%;以单株为对象,3-萜烯含量和3-萜烯/松节油×100%的最大值分别是27.50%、45.16%和44.99%。

云南高3-萜烯思茅松松脂与其他思茅松松脂化学组成相同。单萜类化合物的含量大于30%;优势组分中都含有α-蒎烯和β-蒎烯;倍半

萜含量较低;双萜类成分相同,都是湿地松酸、山达海松酸、长叶和左旋海松酸、去氢枞酸和新枞酸。

**2.1.2 松节油组分分析** 甘油法分离的松节油来源于梁河不同点思茅松松脂,编号分别为30102(样本数  $n=15$ )、030312-2(样本数  $n=15$ )。产品松节油为梁河松香厂连续3年蒸汽法分离松节油。

表2中,实验室甘油蒸馏梁河两地松脂所得松节油中3-萜烯达29.99%和26.96%,但产品松节油中3-萜烯含量仅为11.37%~11.64%,这是因为产品松节油中混有高 $\beta$ -蒎烯思茅松松脂松节油,使产品松节油中的3-萜烯含量降低,如将两类松脂分开加工,将降低3-萜烯分离利用成本。两类松节油中优势组分分别为 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯和3-萜烯,其含量均较高,倍半萜含量低, $\beta$ -水芹烯含量稍高。

表2 松节油的主要成分

Table 2 Components of turpentine

主要化学组成 main chemical components	甘油法分离松节油 turpentine distilled with glycerine		产品松节油 product turpentine		
	30102	030312-2	03201-1	03201-2	3205
$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -pinene	37.97	56.93	43.31	42.60	41.80
$\beta$ -蒎烯 $\beta$ -pinene	14.93	5.22	35.84	36.23	38.36
3-萜烯 3-carene	29.99	26.96	11.37	11.64	11.47
$\beta$ -水芹烯 $\beta$ -phellandrene	6.81	1.95	4.65	4.73	3.60
长叶烯 longifolene	1.23	1.02	0.58	0.61	0.35
其他萜烯 other terpenes	9.07	7.92	4.25	4.19	4.42

## 2.2 试验林云南松松脂样品中3-萜烯含量的调查

通过对双柏麦地新云南松试验林和昆明云南松试验林中的33个种源225株松树的单株样品分析,取其平均值代表该种源3-萜烯含量(表略)。试验结果表明,昆明云南松试验林中3-萜烯含量较高的分别有宣威4.49%、峨山4.29%、双江4.04%和维西2.56%,其余的3-萜烯相对较低,在0.15%~0.80%之间。双柏麦地新云南松试验林中3-萜烯含量较高的有西藏4号3.62%、砚山1.75%、雅长1100为1.45%、富宁1.15%,其余的3-萜烯含量在0.20%~0.77%之间,且多为0.5%以下,所以云南松松脂中3-萜烯含量相对较低,3-萜烯含量稍高的又不成规模,且在采集样品过程中发现该地的产脂量不高,这也许与该种植地区、生长季节和生态环境有关,故无开发利用价值。

## 2.3 天然林思茅松及云南松中3-萜烯含量

云南松不同海拔地、不同林相、植被、不同经营管理水平下,3-萜烯含量无多少变化,最高也只为5.06%,产地为龙陵勐糯,其中为腾冲产的,含量为4.94%,其它如双江0.5%、碧泉0.44%、永德0.37%、龙陵沟山心寨0.29%、凤庆0.27%、临沧0.19%、云县0.18%。思茅松天然林松脂中,在云南潞西江东、潞西勐嘎以及梁河有较高含量的3-萜烯,分别为20.89%、19.14%和9.07%。其他地方如镇沅2.57%、沧源1.79%、昌宁打瓦村0.91%、昌宁西桂林场0.61%、潞西凤平0.60%、孟连0.30%。

将潞西江东、潞西勐嘎和梁河3个采脂地的3-萜烯含量换算为松节油中的百分含量分别为:19.47%、34.00%和35.57%。

## 2.4 思茅松高3-萜烯产品松节油的化学特征

研究发现云南思茅松产区工厂松节油样品中的3-萜烯含量除梁河以外都不高,3-萜烯含量最高仅为4.88%,其次为景谷1.16%。以往的研究把思茅松松脂的化学组成分为两类:一类单萜含量的优势组分是 $\alpha$ -蒎烯,在松节油中达90%以上;另一类除了含 $\alpha$ -蒎烯外还有含量较高的 $\beta$ -蒎烯,北回归线以北林区思茅松松脂中 $\beta$ -蒎烯平均含量19.2%。而这些思茅松松脂中3-萜烯含量较少或近没有,只有个别单株松脂蒸馏所得松节油中3-萜烯含量较高,但不能提供规模生产资源<sup>[7-10]</sup>。而云南的高含量3-萜烯松脂资源主要分布于云南德宏地区的梁河县与潞西。

云南梁河松香厂产品松节油中的3-萜烯含量连续3年保持在11%以上,其产量相对较稳定。这个含量低于理论推算值19.47%,调查中发现云南梁河的松脂中还有另一特色资源高 $\beta$ -蒎烯思茅松松脂资源,在松脂中含量高达33.58%,换算为松节油值其含量高达62.89%。所以在加工松脂时建议将两类松脂分类加工,提高3-萜烯得率。云南梁河松香厂1999年产松香581t,松节油178t,如按松节油中20%的3-萜烯含量计算每年可分离3-萜烯35.6t。云南德宏政府计划2006~2010年生产松香(松节油)约1万吨,更增加3-萜烯得率,还不包括德宏潞西。调查中也了解到潞西约有6600多公顷的高

3-萜烯思茅松采脂林。德宏现有成规模的高3-萜烯思茅松资源。从3-萜烯的产量和储量分析,完全具备工业利用价值,而这一地区将成为云南省3-萜烯思茅松生产基地。

### 3 结论

3.1 云南德宏州拥有高含量3-萜烯思茅松资源,其林分松脂中的3-萜烯含量为8.52%~20.11%,平均含量为19.50%;单株3-萜烯含量最大值为25.33%;产品松节油中3-萜烯含量达11%以上。

3.2 梁河的思茅松松脂中 $\beta$ -蒎烯含量高,平均含量达33.58%,换算为松节油值其含量高达62.89%。

### 4 建议

#### 4.1 严格保护合理开发利用

高3-萜烯资源是云南一特色资源,建议有关部门采取严格的措施,保护好现有的高3-萜烯资源,制定采脂计划,合理开发利用。鉴于梁河思茅松松脂的特点,若将高3-萜烯、高 $\beta$ -蒎烯两类松脂分类加工,将有利于3-萜烯和 $\beta$ -蒎烯的分离利用,因此,建议在生产工艺技术改造或现行的生产过程中,在松脂收购、加工等环节考虑松脂的分类存放和加工。

#### 4.2 加强应用基础研究发掘资源优势

目前对3-萜烯资源利用前景研究不多,应深入研究,如其在某一特殊领域是否为不可替代品,在化妆品工业中能否成为名贵天然成分之一,在食品添加剂中能否替代其他添加剂,是否能成为更为有效的杀虫剂等诸多功能。因目前云南拥有的高3-萜烯思茅松松脂资源仅限于德宏州,应扩大其资源量,如建立高3-萜烯高产脂思茅松母树林、种子园营建等,为开发利用这一特色资源开辟更广阔的前景。

#### 4.3 建立基地长期开发

建立高3-萜烯思茅松采脂人工林基地,将营林、采脂、木材利用等有机结合起来,一方面弥补因天然林资源消长所致的资源短缺,另一方面随着国内市场经济不断完善,国际市场的供求趋势和对松香、松节油产品的再加工、深加工利用的高层次发展,市场供需矛盾会更突出。因此,充分开发利用云南德宏州的高3-萜烯资源,实现出口创汇,增加经济收入。

致谢:1. 质谱请昆明植物研究所丁靖垵研究员帮助完成;采集的云南松、思茅松蜡叶标本的鉴定由西南林学院曾觉民教授完成;2. 样品的采集得到云南省林业科学院舒晓武研究员的支持,以及德宏梁河松香厂、泸西市林业局、临沧市林业局、昌宁县林业局、龙陵林业局、凤庆林业局、云县林业局、双江林业局、永德林业局、孟连林业局、滇沅林业局、沧源南滚河自然保护区等单位的支持,在此一并表示感谢!

#### 参考文献:

- [1] 宋湛谦,梁志勤,刘星,等. 高山松松脂的化学特征(英文)[J]. 林产化学与工业,1992,12(2):93-100.
- [2] 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.
- [3] 王西燕,王继志,赵国栋. 班克松松脂化学组成[J]. 东北林业大学学报,1996,24(5):106-109.
- [4] 尹晓兵,耿树香,马惠芬,等. 思茅松松脂松节油群体的物理及化学特征[J]. 南京林业大学学报,2005,29(5):80-84.
- [5] 云南林业科学院研究所. 云南主要树种造林技术[M]. 昆明:云南人民出版社,1985.
- [6] 耿树香,尹晓兵,马惠芬,等. 高3-萜烯思茅松松脂化学特征[J]. 南京林业大学学报,2005,29(5):85-87.
- [7] 罗嘉梁,朱骏,李仲训. 滇南思茅松松脂化学成分的研究[J]. 林化科技通讯,1985(7):8-9.
- [8] 宋湛谦,刘星,梁志勤,等. 中国采脂树种松脂的化学特征[J]. 林产化学与工业,1993,13(1):27-32.
- [9] 李焱. 思茅松松节油中 $\beta$ -蒎烯含量的研究[C]//中国树木提取物化学与利用学术讨论会论文集(上). 南京:中国林学会林产化学化工分会,1989:331-319.
- [10] 丁靖垵. 云南思茅松松节油的化学成分[J]. 云南植物研究,1983,5(2):224-226.