

# 松属植物种子油脂肪酸的分布 及化学分类探讨<sup>\*</sup>

胡兹苓 李湘萍 包宏

(南京林业大学, 南京 210037)

**摘要** 用气相色谱-质谱(GC-MS)方法分析了6种双维管束松亚属树种:赤松(*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.),黑松(*P. thunbergii* Parl.),油松(*P. tabulaeformis* Carr.),巴山松(*P. henryi* Mast.),黄山松(*P. taiwanensis* Hayata),马尾松(*P. massoniana* Lamb.)和2种单维管束松亚属树种:白皮松(*P. bungeana* Zucc.)及红松(*P. koraiensis* Sieb. et Zucc.)的种子油脂肪酸成分。结果表明这8种松属植物的种子油脂肪酸成分有相似的分布情况:最主要成分都是亚油酸  $C_{18:2(9,12)}$ ;都同时含有3种 $\Delta^5$ 的不饱和脂肪酸: $C_{18:2(5,9)}$ ,  $C_{18:3(5,9,12)}$ 和  $C_{20:3(5,11,14)}$ 。这两个特征可以作为松属(*Pinus* L.)的化学分类证据。结果还表明同一属内各种间的种子油脂肪酸成分无明显差别。

**关键词** 松属;脂肪酸;气相色谱-质谱;化学分类学

**Distribution of fatty acids from the *Pinus* seed oils and the chemotaxonomic survey** Hu Zi-Ling, Li Xiang-Ping and Bao Hong (Nanjing Forestry University, Nanjing 210037) *J. Plant Resour. & Environ.* 1992, 1(3):15~18

The fatty acids from the seed oils of 8 species of *Pinus* L. (Pinaceae); 6 species of diploxylon (*P. densiflora* Sieb. et Zucc., *P. thunbergii* Parl., *P. tabulaeformis* Carr., *P. henryi* Mast., *P. taiwanensis* Hayata., *P. massoniana* Lamb.) and 2 species of haploxylon (*P. bungeana* Zucc., *P. koraiensis* Sieb. et Zucc.) have been analyzed by GC-MS. Our results showed that the distributions of fatty acids from the seed oils in all these 8 species are very similar; the dominant component is linoleic acid  $C_{18:2(9,12)}$ ; there are three kinds of  $\Delta^5$  unsaturated fatty acids  $C_{18:2(5,9)}$ ,  $C_{18:3(5,9,12)}$ ,  $C_{20:3(5,11,14)}$  simultaneously. These characters can be used as the chemotaxonomic informations for *Pinus* L. There are no significant differences of fatty acid compositions among the various species in the same genus.

**Key words** *Pinus* L.; fatty acids; chromatography-mass spectrometry; chemotaxonomy

松属植物在我国分布广泛,是主要的造林树种,为用材、造纸、松脂、油料等提供了丰富的自然资源。但对松属植物的化学成分研究还不够充分,化学分类的资料还很贫乏,虽然已有一些关于个别树种的萜类和黄酮类化合物的化学分类研究的报导,但对整个属的纵观比较还不多。本文从种子油脂肪酸成分的视角出发,观察了我国分布较广的双维管束和单维管束8种松

收稿日期 1992-04-02

\* 本试验的 GC-MS 是在北京中关村联合测试中心经费支持下进行的,试验得到朱政德教授和周荣汉教授的关心和指导,谨表谢意。

属植物种子油的脂肪酸分布情况,为松属植物的化学分类积累了一些资料。

## 实 验

1. 8种松属植物的种子分别采集于典型产地,采样时间均为种子成熟的秋季,详见表1。

表1 松属植物种子的来源

Tab 1 The sources of the seeds of *Pinus* L.

种名 Species	分布区 Place of origin	采集地点 Coll. location	采集时间 Coll. time
白皮松 <i>Pinus bungeana</i> Zucc.	晋、豫、陕、甘、川、鄂	北京	1990-11
红松 <i>P. koraiensis</i> Sieb. et Zucc.	长白山区,吉林,小兴安岭	小兴安岭	1990-11
赤松 <i>P. densiflora</i> Sieb. et Zucc.	黑、吉、辽、鲁、苏	山东沂南	1990-11
黑松 <i>P. thunbergii</i> Parl.	原产日本、朝鲜,我国引种	皖、舒城	1989-11
油松 <i>P. tabulaeformis</i> Carr.	吉、辽、冀、豫、鲁、晋、蒙 陕、甘、宁、青、川	内蒙赤峰	1989-11
巴山松 <i>P. henryi</i> Mast.	鄂、川、陕	湖北巴东	1990-11
黄山松 <i>P. taiwanensis</i> Hayata	台、闽、浙、皖、赣、湘	安徽牯牛降	1991-11
马尾松 <i>P. massoniana</i> Lamb.	苏、皖、豫、陕、闽、粤、台、贵、滇	鄂、枝城	1991-11

2. 油脂的提取采用乙醚溶剂索氏抽提法。

3. 油脂脂肪酸的测定:用 KOH/甲醇皂化油脂,用石油醚除去不皂化物,酸化处理后,所得脂肪酸与  $\text{BF}_3$ /甲醇试剂进行甲酯化反应,用快速压力柱层析分离常见脂肪酸甲酯和极性大的特异脂肪酸甲酯,分别进行色谱定量和质谱鉴定,特异脂肪酸甲酯因含有极性基团,故在色谱进样前进行硅烷化处理。

4. 气相色谱条件:岛津 GC-9A 气相色谱仪, FID 检测,  $\text{N}_2$  载气, OV-101 石英毛细管柱 (0.2 mm × 25 m), 180°C ~ 290°C 程序升温, 十七烷酸 ( $\text{C}_{17:0}$ ) 作内标化合物。

5. GC-MS 条件: FINNIGAN 4021 型色谱-质谱联用仪, EI 电子轰击源, 70 eV 能量, 35 ~ 650 m/e 扫描范围, 250°C 离子源温度, 色谱条件同上。

## 结 果

8种松子油的脂肪酸成分和百分含量见表2。其中,大部分成分是根据色谱保留时间和参考文献资料的数据而判定的,相同碳链数的不饱和一烯、二烯和三烯脂肪酸,因保留时间相差不明显,情况较复杂,故逐一用质谱鉴定。特异脂肪酸全部由质谱鉴别。从表2可以看出:

1. 8种松树种子油中都含有  $\text{C}_{18:2(5,9)}$ ,  $\text{C}_{18:3(5,9,12)}$  和  $\text{C}_{20:3(5,11,14)}$ , 其中  $\text{C}_{18:3(5,9,12)}$  是由质谱鉴定的 (Bp67; 292 ( $\text{M}^+$ ), 261, 221, 218, 191, 177, 150, 136, 121, 109, 95, 81, 79, 55);  $\text{C}_{20:3(5,11,14)}$  也是由质谱鉴定的 (Bp67; 320 ( $\text{M}^+$ ), 249, 235, 219, 205, 164, 150, 135, 121, 109, 95, 81, 74, 41)。  $\text{C}_{18:2(5,9)}$  是参考文献资料和色谱保留值判定的。

2. 在所测定的样本中,脂肪酸含量的分布都有相同的规律性,在  $\text{C}_{12}$  ~  $\text{C}_{20}$  的各种脂肪酸中,十八碳的脂肪酸占90%以上,并且其中含量最高的成分都是亚油酸  $\text{C}_{18:2(9,12)}$  (Bp67; 294 ( $\text{M}^+$ ), 263, 262, 220, 206, 178, 164, 150, 136, 123, 109, 95, 81)。除个别例外,占第二位的重要成

都是油酸  $C_{18:1(9)}$  (Bp55; 296 ( $M^+$ ), 265, 264, 222, 221, 180, 166, 141, 111, 98, 97, 96, 87, 83, 74, 69)。第三大组分是十八碳三烯酸  $C_{18:3(5,9,12)}$ 。

表2 松属植物种子油中脂肪酸组成(%)

Tab 2 Fatty acid compositions(%) in the seed oils of *Pinus* L.

种名 Species	脂肪酸成分 Fatty acid components(%)											
	$C_{12:0}$	$C_{14:0}$	$C_{16:0}$	$C_{18:3}$ (5,9,12)	$C_{18:2}$ (5,9)	$C_{18:2}$ (9,12)	$C_{18:1}$ (9)	$C_{18:0}$	$C_{20:3}$ (5,11,14)	$C_{20:2}$ (11,14)	$C_{20:1}$ (11)	$C_{20:0}$
白皮松 <i>P. bungeana</i>	0.3	微	8.1	8.6	3.8	39.1	28.0	5.8	2.5	2.5	/	1.5
红松 <i>P. koraiensis</i>	微	/	8.6	18.2	3.3	37.7	25.0	4.1	0.8	1.9	/	0.6
赤松 <i>P. densata</i>	/	微	5.8	16.5	2.7	50.8	16.0	2.0	4.8	0.6	0.6	0.2
黑松 <i>P. thunbergii</i>	/	0.1	3.6	12.8	3.0	54.6	18.6	1.7	4.1	1.3	/	0.2
油松 <i>P. tabulaeformis</i>	/	0.1	6.8	12.5	微	51.9	22.2	2.2	2.7	0.3	1.2	0.1
巴山松 <i>P. henryi</i>	0.6	微	8.3	12.6	4.9	37.1	30.5	3.4	0.8	1.3	/	0.6
黄山松 <i>P. taiwanensis</i>	/	0.1	3.1	10.2	3.1	62.4	15.8	1.6	2.8	0.7	/	0.2
马尾松 <i>P. massoniana</i>	/	0.1	3.4	15.7	2.5	57.5	14.4	2.1	3.5	0.7	/	0.1

3. 种子油中绝大部分的脂肪酸是表2中所列出的不带有取代基团的单羧基常见脂肪酸。本试验对带有取代基团的或含有双羧基的特异脂肪酸也在羧基甲酯化,取代羟基硅烷化后进行了GC-MS的测定,结果表明,除个别样品中含少量二羧酸外,种子油中基本不含特异脂肪酸。这与我们另一试验中对松针脂肪酸的测定相比,种子油的储存脂肪酸成分简单得多。在松针等营养器官中,除常见脂肪酸外,我们鉴别出多种特异脂肪酸,如羧基肉桂酸(Bp73; 250, 235, 219, 203, 193, 175, 161, 146, 135, 115, 102, 89),一系列的末端羟基取代的脂肪酸如 $\omega$ -OH  $C_{16:0}$ (Bp75; 343 (M-15), 311, 236, 159, 146, 107, 103, 89, 73, 69, 55), 9, 16-二羟基棕榈酸(Bp73; 431 (M-15), 372, 309, 289, 259, 230, 199, 155, 147, 129, 109)等。并且松针与松子中的常见脂肪酸的分布情况也不相同。

## 结 论

1. 松属植物的种子油脂脂肪酸含量丰富,测定方便,脂肪酸的分布有很强的化学成分特征。根据试验结果1和2,我们认为按含量特征来划分归属,松属(*Pinus*)应属于种子油富含亚油酸  $C_{18:2(9,12)}$ 的系列。一些资料中笼统地将松科(Pinaceae)划归为种子油富含亚麻酸  $C_{18:3(9,12,15)}$ 的系列<sup>(1)</sup>,本试验表明,至少松属是例外,不能列入亚麻酸组。如按特征成分来划分,松属应归于种子油含 $\Delta^5$ 烯的系列,  $C_{18:3(5,9,12)}$ 和  $C_{20:3(5,11,14)}$ 在其它科植物中很少发现,在松属中却同时存在,与另一个5位烯键的  $C_{18:2(5,9)}$ 三者同时存在,是松属种子油明显的化学成分特征。根据本试验和以前的大量工作<sup>(2,3,4)</sup>,以上特征作为属一级的化学分类证据,是可以肯定的。

2. 种子油脂脂肪酸作为属以下种间的化学分类证据是不明显的。从本试验看,松属中不论二维管束或单维管束,不论南方品种或北方品种,在种子油的常见脂肪酸成分上均无明显差异。马尾松和黄山松虽然有亲缘关系更接近的假设,但种子油脂脂肪酸的分布没有提供有力的证据。作者认为,种间脂肪酸成分的化学分类证据可望从营养器官中的特异脂肪酸成分获得更丰富的资料,这有待进一步的研究。

## 参 考 文 献

- 1 胡昌序等译. 1980. 植物化学分类学, 科学出版社, 北京. 77 页.
- 2 周荣汉著. 1988. 药用植物化学分类学, 上海科学技术出版社, 上海. 166, 177, 228 页.
- 3 李霞冰, 1985. 植物分类学报 23(4): 259~263.
- 4 郭煜, 王红斗, 王亚杰等. 1984. 植物学报 26(3): 290~293.

(责任编辑: 邱敬萍)