

松属松脂特征与化学分类

Oleoresin Characteristics and Chemical Classification of Pinus



宋湛谦 著

中国科学技术大学出版社

当代科学技术基础理论与前沿问题研究丛书

中国科学技术大学
校友文库

松属松脂特征与化学分类

(第二版)

Oleoresin Characteristics and Chemical Classification of Pinus

宋湛谦 著

中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书作者在松属各树种的中心分布地带随机采脂,对 50 多个松树树种的数百个松脂样品进行了系统研究,得到了大量数据,为松属化学分类提供了依据,也为松脂深加工产品的开发提供了基础。本书可供从事松属化学分类研究和松脂化学利用的科研、生产管理人员以及大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

松属松脂特征与化学分类/宋湛谦著. —2 版. —合肥:中国科学技术大学出版社,2009. 1

(当代科学技术基础理论与前沿问题研究丛书:中国科学技术大学校友库)

“十一五”国家重点图书

ISBN 978-7-312-02270-8

I. 松… II. 宋… III. ①松脂—植物化学—研究 ②松属—植物分类学—研究 IV. Q946. 86 Q949. 66

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 173608 号

出版发行 中国科学技术大学出版社

地址 安徽省合肥市金寨路 96 号,邮编 230026

网址 <http://press.ustc.edu.cn>

电话 编辑部 0551-3606196,发行部 0551-3602909

印 刷 合肥晓星印刷有限责任公司

经 销 全国新华书店

开 本 710 mm×1000 mm 1/16

印 张 13.75

字 数 223 千

版 次 1998 年 12 月第 1 版 2009 年 1 月第 2 版

印 次 2009 年 1 月第 1 次印刷

印 数 1—1500 册

定 价 48.00 元

编 委 会

顾 问 吴文俊 王志珍 谷超豪 朱清时

主 编 侯建国

编 委 (按姓氏笔画为序)

王 水 史济怀 叶向东 伍小平

刘 兢 刘有成 何多慧 吴 奇

张家铝 张裕恒 李曙光 杜善义

杨培东 辛厚文 陈 颢 陈 霖

陈初升 陈国良 周又元 林 间

范维澄 侯建国 俞书勤 俞昌旋

姚 新 施蕴渝 胡友秋 骆利群

徐克尊 徐冠水 徐善驾 翁征宇

郭光灿 钱逸泰 龚 昇 龚惠兴

童秉纲 舒其望 韩肇元 窦贤康

总 序

侯建国

(中国科学技术大学校长、中国科学院院士、第三世界科学院院士)

大学最重要的功能是向社会输送人才。大学对于一个国家、民族乃至世界的重要性和贡献度,很大程度上是通过毕业生在社会各领域所取得的成就来体现的。

中国科学技术大学建校只有短短的五十年,之所以迅速成为享有较高国际声誉的著名大学之一,主要就是因为她培养出了一大批德才兼备的优秀毕业生。他们志向高远、基础扎实、综合素质高、创新能力强,在国内外科技、经济、教育等领域做出了杰出的贡献,为中国科大赢得了“科技英才的摇篮”的美誉。

2008年9月,胡锦涛总书记为中国科大建校五十周年发来贺信,信中称赞说:半个世纪以来,中国科学技术大学依托中国科学院,按照全院办校、所系结合的方针,弘扬红专并进、理实交融的校风,努力推进教学和科研工作的改革创新,为党和国家培养了一大批科技人才,取得了一系列具有世界先进水平的原创性科技成果,为推动我国科教事业发展和社会主义现代化建设做出了重要贡献。

据统计,中国科大迄今已毕业的5万人中,已有42人当选中国科学院和中国工程院院士,是同期(自1963年以来)毕业生中当选院士数最多的高校之一。其中,本科毕业生中平均每1000人就产生1名院士和七百多名硕士、博士,比例位居全国高校之首。还有众多的中青年才俊成为我国科技、企业、教育等领域的领军人物和骨干。在历年评选的“中国青年五四奖章”获得者中,作为科技界、科技创新型企业界青年才俊代表,科大毕业生已连续多年榜上有名,获奖总人数位居全国高校前列。

鲜为人知的是,有数千名优秀毕业生踏上国防战线,为科技强军做出了重要贡献,涌现出二十多名科技将军和一大批国防科技中坚。

为反映中国科大五十年来人才培养成果,展示毕业生在科学研究中的最新进展,学校决定在建校五十周年之际,编辑出版《中国科学技术大学校友文库》,于2008年9月起陆续出书,校庆年内集中出版50种。该《文库》选题经过多轮严格的评审和论证,入选书稿学术水平高,已列为“十一五”国家重点图书出版规划。

入选作者中,有北京初创时期的毕业生,也有意气风发的少年班毕业生;有“两院”院士,也有IEEE Fellow;有海内外科科研院所、大专院校的教授,也有金融、IT行业的英才;有默默奉献、矢志报国的科技将军,也有在国际前沿奋力拼搏的科研将才;有“文革”后留美学者中第一位担任美国大学系主任的青年教授,也有首批获得新中国博士学位的中年学者……在母校五十周年华诞之际,他们通过著书立说的独特方式,向母校献礼,其深情厚意,令人感佩!

近年来,学校组织了一系列关于中国科大办学成就、经验、理念和优良传统的总结与讨论。通过总结与讨论,我们更清醒地认识到,中国科大这所新中国亲手创办的新型理工科大学所肩负的历史使命和责任。我想,中国科大的创办与发展,首要的目标就是围绕国家战略需求,培养造就世界一流科学家和科技领军人才。五十年来,我们一直遵循这一目标定位,有效地探索了科教紧密结合、培养创新人才的成功之路,取得了令人瞩目的成就,也受到社会各界的广泛赞誉。

成绩属于过去,辉煌须待开创。在未来的发展中,我们依然要牢牢把握“育人是大学第一要务”的宗旨,在坚守优良传统的基础上,不断改革创新,提高教育教学质量,早日实现胡锦涛总书记对中国科大的期待:瞄准世界科技前沿,服务国家发展战略,创造性地做好教学和科研工作,努力办成世界一流的研究型大学,培养造就更多更好的创新人才,为夺取全面建设小康社会新胜利、开创中国特色社会主义事业新局面贡献更大力量。

是为序。

2008年9月

再 版 序

全世界松属树种约有 100 种。我国有 22 个种、10 个变种以及 30 多个国外引种。在松树的树干上开割伤口,会流出粘性液体,即松脂。松脂主要由单萜、倍半萜和二萜类化合物组成,经过蒸馏可以得到松香和松节油。随着树种的不同,松脂的化学组成或含量也有所不同,而且很多树种的松脂还存在某些含量丰富的特征性组分。为了更好地利用松脂这一丰富的可再生资源,有必要全面深入地研究松属松脂的化学特征。

1961 年,美国学者 Mirov N T 在其著作 *Composition of Gum Turpentine of Pines* (1961) 中对 77 种松树的松脂中单萜类组分(松节油部分)进行了系统研究。限于当时的分析条件,他未能研究松脂中倍半萜类和二萜类化合物(松香部分)。但是他指出,如进行这方面研究,将有助于松属的进一步化学分类。国内对松属松脂的系统研究甚少。从 1987 年起,作者先后申请并获准了两项国家自然科学基金项目:中国松属松脂化学特征及其与分类学的关系(3870499)和松属松脂内中性物化学特征及其与分类学关系(39570577)。作者在松属各树种的中心分布地带随机采脂,对 50 多个松树树种的数百个松脂样品进行了系统研究,得到了大量数据,为松属化学分类提供了依据,也为松脂深加工产品的开发提供了基础。现在作者将二十年来的研究成果撰写成书,以供从事松属化学分类研究和松脂化学利用的科研、生产管理人员以及大专院校师生参考。

本研究工作得到了高级工程师刘星和高级实验师梁志勤的协作。部分样品的采集得到了中国林业科学研究院亚热带林业研究所研究员刘昭息、云南思茅地区林业科学研究所高级工程师李炽、新疆林业勘察设计院高级工程师宋芬郁、广西林业科学研究所高级工程师邓绍林、西藏林业厅工程师扎西赞吉的大力帮助。在获取国外样品时,得到俄罗斯林委采脂研究所、希

腊农业科学院林业研究所 Ioannis Spanos 博士、秘鲁天主教大学 Abram A P 教授、ADEFOR 组织 Charles Carton 先生和巴西 Alex Cunningham 先生的热情帮助。在此一并表示衷心感谢。

本书曾得到中国金龙松香集团公司资助,由中国林业出版社于 1998 年 12 月初次出版。值母校——中国科学技术大学五十年华诞之际,本书受到母校支持得以再版,在此表示衷心感谢。为了进一步适应国外同行的需要,再版时,作者对每章的英文摘要都进行了补充。



2008 年 2 月

地址:中国南京市锁金五村 16 号 邮编:210042

E-mail:songzq@hotmail.com

本项研究由中国国家自然科学基金资助。

Preface to the Second Edition

Among the more than 100 Pine species in the world, 22 species, 10 varieties, and approximately 30 species introduced from abroad are found in China. Oleoresin, a viscous liquid that flows from wounds cut into the trunk of pine trees, is mainly composed of monoterpenoids, sesquiterpenoids and diterpenoids. The chemical composition of oleoresins depends upon the species of pine with many species having characteristic oleoresin components. In order to better utilize this abundant and renewable resource, it is necessary to study comprehensively the chemical characteristics of oleoresins from the genus *pinus*.

In the 1961 publication *Composition of Gum Turpentine of Pines*, the American scientist Mirov N T systematically investigated the composition of monoterpenoids (i.e. turpentine) in oleoresins from 77 pine species. Although Mirov did not investigate sesquiterpenoids and diterpenoids (i.e. rosin) oleoresin compositions, due in part to the limited analytical methods of that time, he noted that such investigations would further assist in the chemical classification of pine species. Two projects funded by National Natural Science Foundation of China (NSFC) since 1987, *Study on chemical characteristics of gum oleoresins for Chinese pine species and their relation to taxonomy* (3870499), and *Study on chemical characteristics of neutral components in oleoresins of pine genus and their relation to taxonomy* (39570577), were the first investigations in this field. In these projects, hundreds of oleoresin samples from more than 50 species were randomly collected from the central regions of each genus *pinus* distribution and their chemical compositions were systematically investigated. The data obtained

from these projects provided information on the chemotaxonomy of genus pinus as well as a foundation for developing modified oleoresin products. In this book, the author summarizes the results from over 20-years research in this field and provides references to researchers, administrators, teachers, and students who are interested in the field of genus pinus chemotaxonomy and chemical utilization of oleoresins.

This research was carried out in cooperation with senior engineer Liu Xing and senior experimenter Liang Zhiqin. The author sincerely thanks the following people for their help in collecting oleoresin samples: professor Liu Shaoxi at the Institute of Tropical Forestry (CAF), senior engineer Li Zhi at the Institute of Forestry Science in Yunnan Simao, senior engineer Song Fenyu at the Xinjiang Forestry Reconnaissance and Design Institute, senior engineer Deng Shaolin at the Guangxi Forestry Research Institute, and engineer Zhaxi Zhande at the Forestry Bureau of Tibet. Further, the following institutions and persons are acknowledged for their oleoresin samples from abroad: the Institute of Pine Oleoresin Extraction of Russia, Dr. Inannis Spanos at the Forestry and Agricultural Academy of Greece, Professor Abram A. P. at the Catholic University of Peru, Mr. Charles Carton of the ADEFOR group, and Alex Cunningham of Brazil.

This book was financially supported by the China Golden Dragon Rosin Company and was first published by the China Forestry Publishing House in December of 1998. Finally, the author wishes to express his deepest gratitude to the University of Science and Technology of China whose financial support allowed the printing of this edition. The English abstracts in each chapter are supplemented in this republication in order to satisfy the requirement of friends from abroad.

Zhanqian Song
2008.2

目次

总序	i
再版序	iii
绪论	1
第1章 松属分类	8
1.1 形态分类	8
1.2 化学分类	12
第2章 松脂的采集与分析	17
2.1 松脂采集方法	18
2.2 松脂分析方法	22
第3章 松属各树种松脂的化学特征	31
第4章 白松亚属和油松亚属松脂的化学特征	120
4.1 白松亚属松脂的化学特征	120
4.2 中国油松亚属松脂的化学特征	128
4.3 国外油松亚属松脂的化学特征	137
第5章 各树种松脂的特征组分	155
5.1 白松亚属松脂的特征组分	155
5.2 中国油松亚属松脂的特征组分	157
5.3 国外油松亚属松脂的特征组分	160
第6章 白皮松亚属的建立	165
第7章 有关分类的几个问题	169
7.1 武陵松、长白松和晚松不是变种	169
7.2 具有高 β -蒎烯松脂的云南松	171
7.3 种间嫁接对松脂组成的影响	175
附录1 松脂主要组分的化学结构	182
附录2 世界松属分类	186

附录 3	中国松属分类	190
附录 4	中国特有松树树种	193
附录 5	松属分种检索表	194
附录 6	松属分亚属检索表	199
参考文献		200

Contents

Preface to the USTC Alumni's Series	i
Preface to the Second Edition	iii
Foreword	1
Chapter 1 Classification of the Genus Pinus	8
1.1 Morphology taxonomy	8
1.2 Chemotaxonomy	12
Chapter 2 Tapping and Analyzing of Oleoresins	17
2.1 Collecting method of oleoresin	18
2.2 Analytical method of oleoresin	22
Chapter 3 Chemical Characteristics of Oleoresins of Each Species	31
Chapter 4 Chemical Characteristics of Oleoresins from Subgen. <i>Strobis</i> and Subgen. <i>Pinus</i>	120
4.1 Chemical characteristics of oleoresins from Subgen. <i>Strobis</i>	120
4.2 Chemical characteristics of oleoresins from Subgen. <i>Pinus</i> in China	128
4.3 Chemical characteristics of oleoresins from Subgen. <i>Pinus</i> abroad	137
Chapter 5 Characteristic Components of Oleoresin of Each Species	155

5.1	Characteristic components of oleoresins from Subgen. <i>Strobis</i>	155
5.2	Characteristic components of oleoresins from Subgen. <i>Pinus</i> in China	157
5.3	Characteristic components of oleoresins from Subgen. <i>Pinus</i> abroad	160
Chapter 6	Establishment of Subgen. <i>Parrya</i>	165
Chapter 7	Some Taxonomic Problems	169
7.1	<i>P. sylvestriformis</i> , <i>P. serotina</i> and <i>P. wulingensis</i> are not varieties	169
7.2	<i>P. yunnanensis</i> with oleoresin containing high β -pinene content	171
7.3	Effect of grafting between species of pines on chemical compositions of oleoresins	175
Appendix 1	Chemical Structure of Main Components from Oleoresins	182
Appendix 2	Classification of the Genus <i>Pinus</i> in the World	186
Appendix 3	Classification of the Genus <i>Pinus</i> in China	190
Appendix 4	Chinese special pines	193
Appendix 5	Index of Species of the Genus <i>Pinus</i>	194
Appendix 6	Index of Subgenus of the Genus <i>Pinus</i>	199
References		200

绪 论

松属为世界上木材和松脂生产的主要树种,广泛分布于北半球。在欧亚大陆,西起欧洲西部(18°W),经南欧、东欧、西伯利亚,东至远东沿海(141°E);自北极地区(72°N),南达地中海南部和北非(33°N),亚洲最南部至苏门答腊北($2^{\circ}6'\text{S}$)。在北美,西起阿拉斯加(137°W),东至北美东部沿海(62°W);自加拿大西北部(65°N),南达加勒比海地区($12^{\circ}45'\text{N}$)。南半球没有松树的自然分布,但是,经过人工引种栽培,在南美洲、大洋洲和非洲地区,松树也已经逐渐成为重要的造林树种之一(图 1)。松属树种适应性强,生长迅速,育苗造林易,成材早,材质好,富含松脂,用途广泛。全世界松属树种约 100 余种。

松属是中国分布最广的乔木树种,全国各省区都有分布。松林面积约 2500 万 hm^2 (表 1)。据《中国植物志》记载,中国松树有 22 种、10 变种;引种栽培 16 种、2 变种。近年来,又陆续引种国外优良树种。据不完全统计,中国引种国外松已超过 30 种。

马尾松是中国分布最广的松属树种。自江苏、安徽、河南、陕西以南,包括长江中下游各省区,南达福建、广东、台湾,西至四川、贵州、云南等都有马尾松分布(图 2)。华山松分布于宁夏、山西、河南、陕西、甘肃、湖北及云贵川等省区(图 3)。油松分布于吉林、辽宁、河北、河南、山东,经华北至西北地区(图 4)。白皮松分布于山西、河南、陕西、甘肃、四川、湖北等地(图 5)。在中国东北地区,有红松(图 6)、偃松、赤松、兴凯湖松、樟子松、长白松等;西南地区有云南松(图 4)、思茅松、高山松、乔松、毛枝五针松等;华南地区有华南五针松、海南五针松、大明松、南亚松、雅加松等;华东地区有黄山松

(图 7)等。另外,在安徽、湖北的大别山区有大别山五针松;在湖北、四川和陕西的大巴山区有巴山松;在西藏有西藏白皮松和西藏长叶松;在新疆有新疆五针松;在台湾有台湾五针松、台湾果松。在众多的松属树种中,有 11 种为中国特有树种,它们是大别山五针松、海南五针松、华南五针松、台湾五针松、台湾果松、毛枝五针松、白皮松、高山松、巴山松、油松、黄山松等。

表 1 中国松林资源状况
Table 1 The present situation of pine resources in China

省 (区) Provinces(Autonomous region)	松林面积(10 ⁴ hm ²) Pine area
广东 Guangdong	413
广西 Guangxi	341
云南 Yunnan	473
福建 Fujian	317
江西 Jiangxi	372
湖南 Hunan	165
湖北 Hubei	218
浙江 Zhejiang	179
山西 Shanxi	46

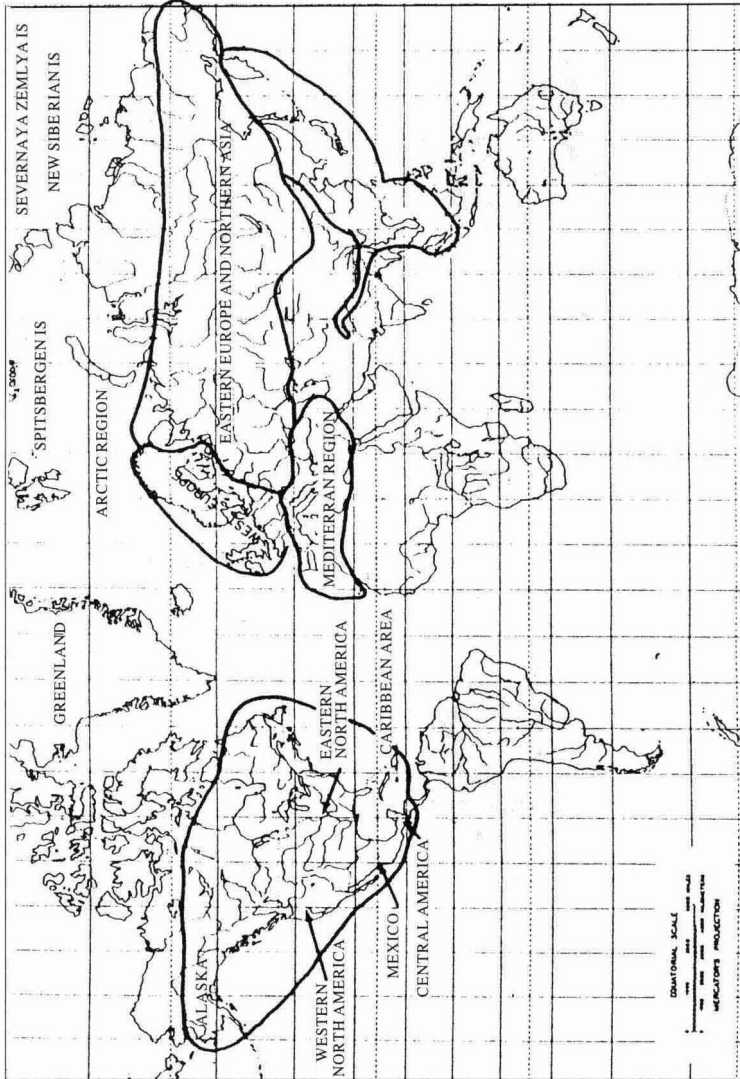


图 1 世界松种分布图

Fig. 1 Distribution of Pinus Species of the World
(From Geographic distribution of the pine of the world)