

松针的化学成分和药理活性研究进展

张志琴^{1,2}, 肖培云^{1*}, 刘光明¹

1. 大理学院 药学院, 云南 大理 671000

2. 楚雄医药高等专科学校 药学系, 云南 楚雄 675005

摘要: 松针是松科植物的针状叶, 主要含挥发油、黄酮类、木脂素、色素、维生素、氨基酸和多种矿物质。松针的药用历史悠久, 研究证实其具有降血糖、调血脂、抗肿瘤、抗衰老、抗突变、抑菌、抗病毒和镇痛抗炎等药理作用。综述了近年来国内外对松针的化学成分和药理活性研究的进展, 为进一步研究、开发和利用松属植物资源提供参考。

关键词: 松针; 挥发油; 黄酮类; 抗肿瘤; 抗衰老; 抗菌

中图分类号: R282.71 文献标志码: A 文章编号: 1674-5515(2011)04-0278-04

Advances in studies on chemical constituents and pharmacological action of pine needle

ZHANG Zhi-qin^{1,2}, XIAO Pei-yun¹, LIU Guang-ming¹

1. College of Pharmacy, Dali University, Dali 671000, China

2. Department of Pharmacy, Chuxiong Medical College, Chuxiong 675005, China

Abstract: Pine needle is the leaves of Pinaceae plant. It mainly contains volatile oil, flavonoids, lignans, pigment, vitamin, amino acids, and many minerals. Pine needle's application for medicinal purposes has a long history. Modern research suggests pine needle has many pharmacological effects such as fall in the blood sugar and blood fat, inhibiting tumor, anti-aging, antimutation, antibacterial, antiviral and analgesia. The recent research about chemical constituents and its pharmacological activities of pine needles both at domestic and abroad have been summarized in this paper, expect for providing a reference for the further study, exploitation, and utilizing of this resource.

Key words: pine needles; volatile oil; flavonoids; antitumor; anti-aging; antibacterial

松针, 别名猪鬃松毛、松毛、山松须, 为松科植物的针状叶, 植物来源主要有马尾松 *Pinus massoniana* Lamb.、红松 *P. koraiensis* Sieb. et Zucc.、黑松 *P. thunbergii* Parl.、油松 *P. tabulaeformis* Carr.、华山松 *P. armandii* Franch.、云南松 *P. yunnanensis* Franch.、黄山松 *P. taiwanensis* Hayata、湿地松 *P. elliottii* Engelm.等。松针是我国传统中药, 在历代本草中均有记载。《名医别录》谓其: “主风湿疮, 生毛发, 安五脏”。《本草纲目》记载: “松针, 气味苦、温、无毒, 久服令人不老, 轻身益气, 主风湿疮, 生毛发, 安五脏, 守中, 不饥延年”。饮用松针茶可使高血压、高血脂等心脑血管疾病以及糖尿病的症状得到缓解。松针尚有抑制失眠的效果。松针中含

有丰富的 β -胡萝卜素、维生素C、维生素E, 三者共同保护人体组织细胞免受氧化损害, 延长细胞的生命, 被称为抗氧化的“金三角”。松针资源分布广泛, 具有广阔的开发前景。笔者主要对松针的挥发油、黄酮类等化学成分和降血糖、调血脂、抗肿瘤等药理作用的研究进展进行综述。

1 化学成分

1.1 挥发油

在松针的化学成分研究中, 对挥发油成分的研究最为深入^[1]。曾明等^[2]采用水蒸气蒸馏法提取松针中的挥发性成分, 采用GC-MS法分离、鉴定了20个化学成分, 其中质量分数较高的成分有1R- α -蒎烯、4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-环己烯、4- α -异丙烯

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30860365)

作者简介: 张志琴, 女, 硕士研究生, 主要从事天然药物化学研究。

*通讯作者 肖培云, 女, 副教授。Tel: 15808729786 E-mail: xpy990120@126.com

基-2-萜烯等。李保民等^[3]采用分级萃取的方法从新鲜和干枯雪松松针中提取挥发油,利用GC-MS对其化学成分进行分析、鉴定。结果表明,新鲜松针中含有65种成分,主要成分是烷烃、烯酸、烯酮、甾醇类;干枯松针含有44种成分,主要是烷酸、酮类、酯类以及甾醇类物质。干枯松针中的组分存在形式相对比较稳定。程英明等^[4]对前红松 *P. prokoraiensis* S. & Z. (亦为红松)松针挥发油的化学成分进行分析,分离出88个峰,量较高的有52个,主要成分为杜松烯、醋酸冰片酯、石竹烯、 α -蒎烯、蒎烯、柠檬烯等。刘力恒等^[5]用水蒸气蒸馏法提取马尾松和湿地松松针中的挥发油,再用乙醚萃取蒸馏残液中的水溶性挥发性组分,利用GC-MS分析、比较了分得的成分。结果显示,从马尾松油相中共分离出92个色谱峰,鉴定了 β -石竹烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯等44个化合物;在水溶性部位,鉴定了 α -蒎烯、 β -石竹烯等21个化合物;从湿地松挥发油油相中共分离出86个色谱峰,鉴定了 β -蒎烯、吉马烯等49个化合物,从水溶性部位中鉴定了 α -松油醇、桃金忍烯醇等6个化合物。栗本超等^[6]用水蒸气蒸馏法从广西柳州产新鲜马尾松和湿地松松针中提取挥发油,利用GC-MS技术分别对两种松针挥发油的化学成分进行分析。结果从马尾松松针挥发油中分离出96个化学成分,鉴定了其中的 α -蒎烯、 β -蒎烯和3-萜烯等35个成分;从湿地松松针挥发油中分离出133个化学成分,鉴定了 α -蒎烯等38个成分。朱东方等^[7]采用水蒸气蒸馏法提取了蒙山地区黑松松针挥发油,从中分离、鉴定出43个挥发性成分,主要为 α -蒎烯、 β -蒎烯、 β -蒎烯等。

1.2 黄酮类

Shen等^[8]从马尾松松针中分离出7个黄酮类成分,有花旗松素、花旗松素-3'- O - β -D-葡萄糖苷、儿茶素、柚皮素-7- O - β -D-葡萄糖苷等。王巍等^[9]从马尾松松针的60%乙醇提取物的醋酸乙酯和正丁醇萃取部位分离得到7个黄酮类化合物,分别是3',5-二羟基-4'-甲氧基二氢黄酮-7- O - α -L-鼠李糖基(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖苷、3',5-二羟基-4'-甲氧基二氢黄酮-7- O - β -D-葡萄糖基(1 \rightarrow 2)- α -L-鼠李糖苷、4',5-二羟基二氢黄酮-7- O -L-鼠李糖基(1 \rightarrow 2)- β -D-葡萄糖苷、木犀草素、木犀草素-7- O -吡喃葡萄糖苷、槲皮素和双氢槲皮素。刘东彦等^[10-11]从雪松松针中分离得到5个化合物,其中一个为新化合物雪松酮A。

1.3 木脂素

毕跃峰、冯卫生等^[12-15]从马尾松松针水煎液的正丁醇萃取部位分离得到17个木脂素类化合物,有莽草酸、(7*S*,8*R*)-3',4,9,9'-四羟基-3-甲氧基-7,8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素、(7*S*,8*R*)-3',4,9'-三羟基-4-甲氧基-9- O -莽草酰基-7,8-二氢苯并呋喃-1'-丙基新木脂素、(7*S*,8*R*)-4,9,9'-三羟基-3,3'-二甲氧基-7,8-二氢苯并呋喃-1'-丙基新木脂素、4,4',8-三羟基-4,4'-二甲氧基-9-木脂内酯、(7*S*,8*R*)-3,4,9'-三羟基-3-甲氧基-7,8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素-9- O - α -L-鼠李糖苷、(7*S*,8*R*)-4,9'-二羟基-3,3'-二甲氧基-7,8-二氢苯并呋喃-1'-丙基新木脂素-9- O - β -D-吡喃葡萄糖苷、(7*S*,8*R*)-3,4,9'-三羟基-3-甲氧基-7,8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素-9- O - α -L-鼠李糖苷等。王巍等^[17]从马尾松松针60%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位分离到6个化合物,其中有(+)-落叶松脂醇、sesquimarocanol以及(+)-9'- O -咖啡酰基落叶松脂醇酯等。

1.4 色素和维生素

松针中富含叶绿素,黄山松松针中叶绿素的量为2.22 mg/g,可作为提取叶绿素的原料;松针中胡萝卜素的量高达69~356 mg/kg,比胡萝卜中的量还高几倍至几十倍;各种松松针中维生素E的量为201~1 266 mg/kg,维生素C的量为412~2 505 mg/kg,远远高于一般的蔬菜和水果^[18]。

1.5 其他

除上述成分外,松针中还含有18种氨基酸、19种矿物元素等许多具有生物活性的物质^[19]。

2 药理作用

2.1 降血糖、调血脂

王春梅等^[20]给正常小鼠、肾上腺素和四氧嘧啶引起的高血糖小鼠连续灌胃松针乙醇提取物5 d,末次给药2 h后采血测血糖,观察试药的降血糖作用。结果显示,松针提取物200、400、800 mg/kg对正常小鼠的血糖水平无明显影响,但可降低由肾上腺素和四氧嘧啶引起的小鼠高血糖,且呈现良好的剂量相关性,表明松针具有显著的降血糖作用。

王焰山等^[21]每日上午将高脂乳剂(10 mL/kg)拌入少量复合颗粒饲料中给家兔喂饲,8周后从高脂血症造模成功的家兔取血,测三酰甘油(TG)、总胆固醇(TC)、丙二醛(MDA)、超氧化物歧化酶(SOD)的量。结果显示,经松针提取液治疗后,家兔血TG、MDA的量降低,SOD活性及总抗氧化活力增强,表明松针提取液对高脂血症有较好的降

脂和抗氧化作用。胡钧等^[22]研究发现, 松针水提取液对蛋黄乳诱发的小鼠高血脂症和高脂饲料诱发的大鼠高血脂症具有明显的调血脂作用, 显著降低 TC 和低密度脂蛋白胆固醇水平。

2.2 抗肿瘤

陈家英等^[23]进行的松针提取物抗肿瘤实验结果显示, 松针提取物对小鼠移植性肿瘤 Heps、S₁₈₀ 实体瘤有抑制作用, 抑瘤率达 40% 以上, 并有保护胸腺和脾脏萎缩的作用。周微等^[24]通过 PI 单染色法检测松针对细胞凋亡的影响, 结果显示松针石油醚提取物能够诱导肝癌 SMMC-7721 细胞凋亡, 减少 S 期细胞百分率, 并使 DNA 合成受阻, 将细胞周期阻滞在 G₀/G₁ 期。由此推测松针提取物的抗肿瘤作用可能是通过选择性杀死肿瘤细胞并诱导细胞凋亡而实现的。陈毓强等^[25]进行马尾松针叶乙醚提取物对移植性肿瘤作用的试验, 发现其具有很好的抗癌活性, 对 EAS、HepA、S₁₈₀ 的抑制率分别为 61.29%、52.3%、50.20%。

2.3 抗衰老

活性氧自由基在生物体衰老以及正常的免疫、代谢和细胞信号传导中起重要作用^[26]。很多疾病都与自由基对机体的氧化损害有关, 而植物中黄酮类成分除了具有消炎、调血脂、降压作用外, 还有清除自由基的作用^[27-29]。陈长武等^[30]研究发现松针提取物能明显提高小鼠耐缺氧及抗疲劳能力, 促进小鼠胸腺及脾脏质量增加, 提高小鼠网状内皮系统吞噬功能, 表明松针能够通过增强机体免疫功能而起到延缓衰老的作用。

单红梅等^[31]将马尾松松针的水提液加至饲料中给老龄 Wistar 大鼠喂饲, 以单纯饲料喂养为对照, 一个月后测定血清红细胞 SOD 及心肌细胞膜 Na⁺-K⁺-ATP 酶活性。结果发现, 单纯喂饲饲料组的大鼠心肌细胞膜 Na⁺-K⁺-ATP 酶和 SOD 活性均明显低于马尾松松针水提物给药组, 表明马尾松松针水提物有抗衰老作用。松针的抗衰老作用可能是通过提高体内抗自由基的能力、减少脂质过氧化, 进而保护细胞膜的完整性以及功能的正常发挥, 起到延缓衰老作用的。

2.4 抗突变

孔志明等^[32-33]研究了松针提取液以腹腔注射和灌胃给药的抗突变效应, 结果显示, 松针提取液以两种方式给药均可抑制环磷酰胺引起的小鼠突变, 使微核率明显下降。还应用人体外周血微核试验证

实了在一定剂量范围内松针提取物与环磷酰胺共同作用时, 可以明显拮抗环磷酰胺的诱变作用, 使微核率和姐妹染色单体交换频率呈明显的负相关。

2.5 抑菌、抗病毒

肖靖萍等^[34]检测了马尾松松针对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、蜡状芽孢杆菌等几种常见的食物腐败菌的抑制作用。结果马尾松松针提取液对这三种常见的食物腐败菌均有显著的抑菌作用。曾维才等^[35]也研究了松针提取物的抑菌作用, 实验结果也表明嫩松针的醇提取物对常见的食物腐败菌有较好的抑菌作用, 其抑菌效果比山梨酸钾和苯甲酸钠明显。

魏凤香等^[36]研究了松针油抗甲型流感病毒的作用, 结果松针油在一定浓度范围内随着浓度的升高对甲型流感病毒 H1N1 亚型的直接灭活作用增强, 表明松针油可能具有直接杀流感病毒的作用或者阻止甲型流感病毒 H1N1 亚型在细胞中复制。

2.6 抗炎镇痛

李丽芬等^[37]研究了复方松针提取液(主要成分为马尾松针叶)对昆明种小鼠和 Wistar 大鼠的疼痛和非特异性炎症动物模型的作用: 采用热板法和扭体法进行镇痛实验, 采用耳、足肿胀法和棉球诱发肉芽肿胀法进行抗炎实验。结果复方松针提取液显著抑制大、小鼠的炎症反应, 减轻炎症早期渗出、水肿和肉芽组织增生, 并且显示明显的镇痛作用。

3 结语

松属植物约 80 余种, 我国产 22 种 10 变种, 从平原至海拔 3 000 m 左右的地方均有分布, 松针的来源十分丰富。大量研究均表明松针中富含多种活性物质, 药理作用十分广泛, 不仅在降血糖、调血脂、抗病毒、抑制肿瘤、抗衰老等方面具有引人关注的药理作用和开发潜力, 而且还可以作为保健品开发。目前市场上已有松针饮料、松针粉、松针酒等产品。松针粉还可以用作畜禽饲料添加剂或直接饲喂畜禽, 不仅节约饲料、降低成本, 而且可以促进畜禽生长发育、增强抵抗力和提高生殖能力。松针饮品有保健防病作用, 松针茶对消除高血压、高血脂、肥胖、便秘、失眠具有辅助作用, 可以作为一种新型天然绿色保健品开发。总之, 松针具有广阔的开发前景和极大的利用价值。

参考文献

- [1] 魏凤香, 商蕾, 曲章义, 等. 松针油体外抗腺病毒作用研究 [J]. 中草药, 2007, 38(7): 1059-1062.
- [2] 曾明, 李守汉, 张继, 等. 兰州油松松针挥发性成

- 分分析 [J]. 山西师范大学学报: 自然科学版, 2004, 18(4): 91-94.
- [3] 李保民, 魏永生, 刘广峰, 等. 雪松松针挥发油成分分析 [J]. 化工时刊, 2005, 19(3): 1-3.
- [4] 程英明, 闫吉昌, 闵凡新, 等. 前红松松针挥发油的化学成分分析 [J]. 生物质化学工程, 2006, 40(4): 22-24.
- [5] 刘力恒, 王立升, 冯丹丹, 等. 马尾松和湿地松松针挥发性成分的提取及 GC-MS 比较分析 [J]. 分析实验室, 2008, 27(11): 75-80.
- [6] 粟本超, 谢济运, 陈小鹏, 等. 广西柳州产马尾松和湿地松松针挥发油的 GC/MS 分析 [J]. 质谱学报, 2008, 29(2): 70-75.
- [7] 朱东方, 袁涛, 李淑臣, 等. 蒙山地区黑松松针及枝条挥发油成分的气相质谱-色谱分析 [J]. 山东林业科技, 2009(2): 51-53.
- [8] Shen Z B, Olof T. Flavonoid glycosides from needles of *Pinus assoniana* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(1): 155-158.
- [9] 王巍, 王晓华, 尹江峰, 等. 马尾松松针的黄酮类化学成分的分离鉴定 [J]. 中国医院药学杂志, 2008, 28(7): 549-552.
- [10] 刘东彦, 石晓峰, 李冲, 等. 雪松松针黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(4): 631-633.
- [11] Liu DY, Shi X F, Wang D D, et al. A new flavonoid in pine needles of *Cedrus deodara* [J]. *Chin Herb Med*, 2011, 3(1): 5-6.
- [12] 毕跃峰, 郑晓珂, 冯卫生, 等. 马尾松松针化学成分的研究 [J]. 药学学报, 2001, 36(11): 832-835.
- [13] 冯卫生, 郑晓珂, 王彦志, 等. 马尾松松针中木脂素类成分的分离与鉴定 [J]. 药学学报, 2003, 38(12): 927-930.
- [14] 毕跃峰, 郑晓珂, 冯卫生, 等. 马尾松松针中木脂素苷的分离与结构鉴定 [J]. 药学学报, 2002, 37(8): 626-629.
- [15] 冯卫生, 郑晓珂, 王彦志, 等. 马尾松松针中化学成分的分离与鉴定 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(6): 500-502.
- [16] 毕跃峰, 郑晓珂, 冯卫生, 等. 马尾松松针中木脂素苷的分离与结构鉴定 [J]. 药学学报, 2002, 37(8): 626-629.
- [17] 王巍, 王晓华, 张晓洁, 等. 马尾松松针的亲水性化学成分研究 [J]. 中国医院药学杂志, 2009, 29(15): 1282-1286.
- [18] 胡丰林, 陆瑞利. 松针的利用价值分析 [J]. 生物学杂志, 1996(2): 25-26.
- [19] 周维纯, 姜紫荣, 王金秋, 等. 针叶水溶性物质化学组成及其应用的研究 [J]. 林产化工通讯, 2003, 34(5): 3-6.
- [20] 王春梅, 王海莉, 李贺, 等. 松针提取物降糖作用的实验研究 [J]. 北华大学学报, 2007, 8(2): 121-123.
- [21] 王焰山, 张自文, 黄晓萍, 等. 松针提取液对实验性高血脂症及脂质过氧化作用的影响 [J]. 北京中医药大学学报, 2001, 24(2): 35-36.
- [22] 胡钧, 吕圭源, 李万里, 等. 马尾松松针降血脂作用研究 [J]. 浙江中医学院学报, 1992, 16(3): 30-31.
- [23] 陈家英, 钱红美, 王梦. 松针提取液对小鼠移植性肿瘤及免疫功能的影响 [J]. 中医药研究, 1999, 15(1): 31.
- [24] 周微, 郑晓珂, 王小兰, 等. 药用植物化学与中药资源可持续发展学术研讨会论文集 [C]. 北京: 中华中医药学会, 2009.
- [25] 陈毓强, 陈家璇, 吴柄南. 青松叶化学成分与抗癌活性研究 [J]. 中药新药与临床药理, 1997, 8(4): 219-220.
- [26] Gulcin I, Oktay M, Kirecl E, et al. Screening of antioxidant and antimicrobial activities of anise (*Pimpinella anisum* L.) seed extracts [J]. *Food Chem*, 2003, 83(3): 371-382.
- [27] Vukics V, Kery A, Guenther B K, et al. Major flavonoid components of heartsease (*Viola tricolor* L.) and their antioxidant activities [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2008, 390(7): 1917-1925.
- [28] Vankar P S, Jyoti S. Comparative study of total phenol, flavonoid contents and antioxidant activity in *Canna indica* and *Hibiscus rosa sinensis*: Prospective natural food dyes [J]. *Int Food Eng*, 2008, 4(3): 351-359.
- [29] Andrea D, Laura E G, Norberto L, et al. Characterization of interactions between polyphenolic compounds and human serum proteins by capillary electrophoresis [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2008, 391(2): 625-632.
- [30] 陈长武, 昌友权, 曲红光, 等. 松针提取物抗衰老氧化作用研究 [J]. 食品科学, 2005, 26(9): 465-467.
- [31] 单红梅, 朱玉宝, 李从阳, 等. 马尾松针抗衰老机制的研究 [J]. 辽宁中医学院学报, 2006, 8(1): 91-92.
- [32] 孔志明, 徐玉军, 乔全荣, 等. 两种不同给药途径对松针提取液抗突变效应的比较研究 [J]. 南京大学学报, 1995, 31(3): 411-413.
- [33] 孔志明, 乔全荣, 徐玉军, 等. 松针提取物拮抗环磷酰胺诱发人外周血淋巴细胞微核及 SCE 的研究 [J]. 癌变·畸变·突变, 1995, 7(6): 349-351.
- [34] 肖靖萍, 任宇红. 松针抑菌作用的研究 [J]. 食品科学, 1994(2): 52-54.
- [35] 曾维才, 贾利蓉. 松针提取物抑菌作用的研究 [J]. 食品科学, 2009, 30(7): 87-90.
- [36] 魏凤香, 李美玉, 王昕, 等. 松针油抗甲型流感病毒实验研究 [J]. 中国老年学杂志, 2008, 28(8): 1584-1586.
- [37] 李丽芬, 石扣兰, 刘斌珏, 等. 复方松针提取液的镇痛抗炎作用的实验研究 [J]. 齐齐哈尔医学院学报, 2001, 22(5): 489-490.