

油松松脂化学组成及加工工艺

高 宏, 许 彬, 商士斌, 宋湛谦, 张研研

(中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 国家林业局 林产化学工程重点开放性实验室, 江苏 南京 210042)

摘 要:利用气相色谱/质谱(GC/MS)联用技术对油松松脂化成分进行了分析和鉴定,并与马尾松松脂比较,得出油松松脂中二萜中性物含量较高,为导致油松松香不皂化物含量高的主要原因。提出油松松脂加工新工艺,得到的油松松香和松节油达到国家特级产品标准。

关键词:油松松脂; 松香; 松节油; 气相色谱/质谱; 加工工艺

中图分类号:S789.2 文献标识码:A 文章编号:1001-7461(2009)01-0146-03

Chemical Composition and Processing Technology for Oleoresin of *Pinus tabulaeformis*

GAO Hong, XU Bin, SHANG Shi-bin, SONG Zhan-qian, ZHANG Yan-yan

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key and Open Lab. On Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing, Jiangsu 210042, China)

Abstract: The chemical components of *Pinus tabulaeformis* oleoresin were analyzed by GC/MS. Amount of diterpene neutral components the oleoresin were higher than those in massion pine oleoresin, which was the main reason of the higher amount of unsaponifiable matter of *P. tabulaeformis* rosin. The new processing technology was studied. X grade rosin and high grade turpentine of *P. tabulaeformis* accorded with Chinese rosin and turpentine quality standard were obtained by adopting the new prossessing technology.

Key words: *Pinus tabulaeformis* oleoresin; rosin; turpentine; gas chromatography/mass spectrometry; processing technology

油松(*Pinus tabulaeformis*),为我国特有的松树树种,主要集中在北方地区,以陕西、山西为其分布中心,北至内蒙古,西至宁夏、青海,南至川、甘接壤地区,东达河南、河北、山东一带,吉林以及鄂西、川东和湖南衡山等地均有油松种植^[1]。2003年全国第六次森林资源调查表明^[2],全国油松松林面积为228.1万hm²,活立木总蓄积9105.9万m³。目前,中龄林面积已达102.5万hm²,适合采脂利用。油松松脂的开发利用对缓解目前国内外松香松节油紧张的局势具有重要意义。目前,辽宁建平已有少量油松松香生产,取样分析结果表明:该产品颜色深且不皂化物含量较高,达不到我国二级松香的标准,制约着油松松香的开发利用。作者从油松松脂的化

学特征组成分析着手,寻找导致松香质量较差的原因,研究提出了油松松脂加工新工艺,得到了特级油松松香和松节油产品,提高了产品附加值,为油松的开发利用奠定了基础。

1 材料与方法

1.1 原料和试剂

原料:油松松脂、松香,产自辽宁省建平县,马尾松松脂,产自湖南株洲;试剂:无水硫酸钠(分析纯)。

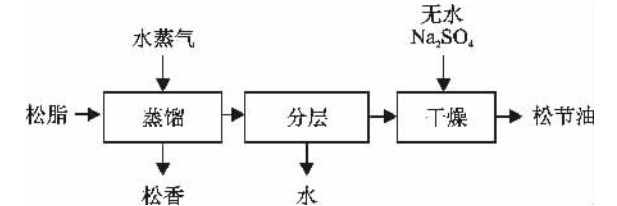
1.2 松脂加工工艺

松脂传统加工工艺(工艺1)采用水蒸气蒸馏法,工艺流程如下:

往装有干净松脂的反应瓶中通过热饱和蒸汽,

(2) 收稿日期:2008-04-16 修回日期:2008-05-20
基金项目:中国林科院林业新技术研究所中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(CAFINT2007C10);国家“十一五”科技支撑计划(2006BAD06B10)
作者简介:高宏,女,副研究员,硕士,从事松脂化学与应用等研究工作。

同时加热升温,水和松节油的混合物慢慢馏出,至釜温为 170℃,松节油馏出完毕,停止通水蒸汽,停止加热。收集反应瓶里的松香。将松节油和水的混合物置于分液漏斗,弃去下层的水,松节油中加入无水 Na₂SO₄ 干燥,过滤,得到松节油。



1.3 分析方法与仪器

1.3.1 气相—质谱联用技术 气相色谱/质谱联用仪为美国惠普公司 Agilent 6890-5973N, 气相色谱条件:毛细管色谱柱 DB-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm);柱头压 140 kPa;柱流速 1.0 mL/min;载气:氦气;分流比 100:1。松脂:程序升温 60℃(2 min) $\xrightarrow{2\text{℃/min}}$ 250℃(20 min);松香:程序升温 150℃(2 min) $\xrightarrow{2\text{℃/min}}$ 250℃(20 min);松节油:程序升温 60℃(2 min) $\xrightarrow{4\text{℃/min}}$ 150℃(20 min)。

质谱条件:质谱电离电压 70 eV,发射电流 70 μA,毛细管柱与质谱仪接口温度 280℃,离子源温度 230℃,质谱延时时间 3 min,质量扫描范围 10~550 u,扫描时间 0.3 s,扫描间隔 0.2 s。取少量样品溶于乙醇中,以酚酞为指示剂,用四甲基氢氧化铵乙醇溶液滴至微红色,经过离心机处理,取上层清液,分析其中组分,利用归一化法确定出每个组分的相对百分含量。

1.3.2 其它分析及检测 松香、松节油的指标分析,按照 GB/T 8146-2003 和 GB/T12901-2006 的方法进行。

2 结果与讨论

2.1 油松松脂的化学特征组成

作者对辽宁建平自产的油松松香质量指标进行了全分析,发现其颜色较深,为二级,不皂化物含量较高,为 8.4%。颜色深,与松脂的新鲜程度和加工工艺有关,不皂化物含量高主要受松脂组成及加工工艺的影响。

利用气相/质谱联用技术,分析鉴别油松松脂的化学成分与含量,并与马尾松松脂比较(表 1)。结果表明:油松松脂中含有 1.9%的二萜中性物,而马尾松松脂中二萜中性物的含量仅为 0.4%,该物质沸点较高,在传统的松脂加工工艺中很难馏出,残留在松香中,致使松香不皂化物含量较高。鉴于油松

松脂的上述特点,只有改变松脂加工工艺,才能得到满意的松香产品。

表 1 油松松脂化学组成

Table 1 The chemical composition of oleoresin of *P. tabulaeformis*

类别	化合物	相对含量/%			
		马尾松 ^[3]		油松	
单萜类	α-蒎烯	31.7		425	
	蒎烯	0.5		0.5	
	β-蒎烯	1.2		1.2	
	3-蒎烯	Tr		—	
	α-香叶烯	0.4	34.3	—	46.0
	β-香叶烯	—		0.5	
	苧烯	0.5		1.1	
	α-蒎品烯	Tr		0.2	
倍半萜类	α-柏木烯	0.6		Tr	
	β-王古王巴烯	0.7		—	
	异长叶烯	0.3		—	
	长叶烯	9.5		0.6	
	石竹烯	1.4		0.2	
	α-律草烯	0.3		0.1	
	反-β-金合欢烯	0.5	13.7	Tr	0.9
	β-石竹烯	Tr		—	
	β-愈创木烯	0.1		—	
	γ-榄香烯	Tr		—	
	β-防风根烯	Tr		—	
	香树烯	0.1		—	
	雪松醇	0.2		—	
	松柏烯	—		0.1	
	贝壳杉-16-烯	Tr		0.1	
	8,13-海松烯	Tr		0.1	
双萜类	8,13-枞二烯	Tr	0.4	—	1.9
	松柏醇	—		0.2	
	湿地松烯	—		0.1	
	海松醛	—		1.2	
	山达海松醛	0.4		0.1	
	8,15-异海松酸	Tr		—	
	海松酸	0.1		3.4	
	湿地松酸	4.1		0.7	
	山达海松酸	1.3		0.8	
	海松醇	Tr		—	
	异海松酸	0.2		0.9	
	长叶松酸/左旋海松酸	21.5		20.3	
	去氢枞酸	1.7		1.6	
	8,13(15)-枞二烯酸	0.3		—	
	8,12-枞二烯酸	Tr	50.9	—	45.8
	枞酸	10.9		8.6	
	6,8,11,13-枞四烯酸	Tr		—	
	新枞酸	9.9		8.8	
	8,13(15)-枞二烯酸	—		0.1	
	7,13,15-枞三烯酸	0.7		0.4	
	15-α-羟基去氢枞酸	—		0.1	
	7α-羟(羧)基去氢枞酸	0.2		0.1	

注:— 为未检出。

2.2 油松松脂加工新工艺

对工艺 1 得到的油松松香进行气相-质谱分析,鉴定得到油松松香的化学组成如表 2 所示:油松松香中含有 0.92%的二萜烃(其中松柏烯 0.61%、贝壳杉-16-烯 0.20%、海松烯 0.10%,这些组分在马

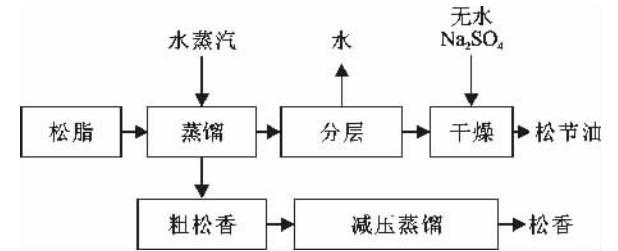
尾松松香中未体现),以及含有 2.33%的海松醛(马尾松香中海松醛含量仅为 0.81%),油松松香中二萜中性物的含量共有 3.25%,该二萜中性物沸点较高,用工艺 1 的方法不能将其除去,残留于松香产品中,是导致其不皂化物含量较高的主要原因。

表 2 油松松香化学组成

化合物	相对含量/%	
	马尾松松香	油松松香
松柏烯	—	0.61
贝壳杉-16-烯	—	0.20
8,13-海松烯	—	0.10
海松醛	0.81	2.33
海松酸	9.00	6.57
山达海松酸	1.64	2.06
异海松酸	0.62	1.71
长叶松酸/左旋海松酸	24.36	22.81
去氢枞酸	5.48	4.98
枞酸	42.45	39.49
新枞酸	13.22	17.25

注:— 为未检出。

将工艺 1 改进得到较好工艺 2,其流程如下:



往装有干净松脂的反应瓶中通过热饱和蒸汽,同时加热升温,水和松节油的混合物慢慢馏出,至釜温为 170℃,松节油馏出完毕,停止通水蒸气,收集松节油。保持釜温为 170℃,在真空度为 3 mmHg 的条件下减压,至无馏出物,收集反应瓶内松香;将前段收集的松节油和水的混合物置于分液漏斗,弃去下层的水,松节油中加入无水 Na₂SO₄ 干燥,过滤,得到松节油。松香、松节油的得率分别为 73% 和 22% 左右。

2.3 新工艺生产的油松松香、松节油质量

2.3.1 松香 工艺 1 和工艺 2 制得的松香各项技术指标如表 3 所示,可见,工艺 2 得到的油松松香在颜色和不皂化物含量较工艺 1 有很大改善,各项指标达到国家特级松香标准。

表 3 油松松香特性

项目	油松松香		中国松香标准 (特级) ^[4]
	工艺 1	工艺 2	
外观	透明	透明	透明
颜色(玻璃色块)	黄色 二级	微黄 特级	微黄 特级
软化点/℃	76.2	78.2	≥76.0
酸值/(mg·g ⁻¹)	167.1	167.7	≥166.0
不皂化物/%	8.4	4.9	≤5.0
乙醇不溶物/%	0.005	0.005	≤0.030
灰分 ash/%	0.007	0.008	≤0.030

2.3.2 松节油 对工艺 2 得到的油松松节油进行气相-质谱分析,鉴定得到油松松节油的化学特征组成(表 4),并分析了松节油的各项技术指标(表 5)。可见,油松松节油同样能达到我国优级松节油质量标准。工艺 2 为一条较好的油松松脂加工工艺。

表 4 油松松节油化学组成

化合物	相对含量/%	
	马尾松松节油 ^[5]	油松松节油
三环烯	0.14	0.20
α-蒎烯	83.92	90.36
蒎烯	1.37	0.96
β-蒎烯	9.69	2.65
α-香叶烯	0.42	0.78
柠檬烯	1.82	1.56
α-萜品烯	—	0.47
α-柏木烯	—	0.15
长叶烯	0.55	1.65
石竹烯	0.15	0.69

注:— 为未检出。

表 5 油松松节油特性

Table 5 The properties of turpentine of <i>P. tabulaeformis</i>		
项目	油松松节油	中国松节油标准 (优级) ^[6]
外观	透明、无水、无杂质和悬浮物	透明、无水、无杂质和悬浮物
颜色	无色	无色
相对密度 d_{4}^{20}	0.860	≤0.870
折光指数 n_D^{20}	1.467 6	1.465 0~1.474 0
蒎烯/%	93.01	≥85
初馏点/℃	155	≥150
馏程/%	94.9	≥90
酸值/(mg·g ⁻¹)	0.17	≤0.5

3 结论

通过对油松松脂的化学成分进行分析鉴定,并与马尾松松脂比较,找出油松松香不皂化物含量较高的原因为二萜中性物含量高。对油松松脂的加工工艺进行改进,得到一条加工新工艺。改进后的油松松香和松节油的产品质量达到我国特级松香、优级松节油标准,证明该工艺适合油松松脂的加工。

参考文献:

[1] 朱际善,沈雪珍,邢金香. 我国油松松脂资源开发的探讨[J]. 林产化工通讯,1993(6):36-38.
[2] 江苏省林业勘测院. 全国第六次森林资源调查报告[R]. 2003.
[3] 宋湛谦. 中国松脂特征与松属分类[M]. 北京:中国林业出版社,1998:71-73.
[4] 国家技术监督局. GB/T 8145-2003 脂松香[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
[5] 古研,毕良武,赵振东,等. 松节油标准样品制备及特征组分研究[J]. 生物质化学工程,2006,40(6):1-5.
[6] 国家技术监督局. GB/T12901-2006 脂松节油[S]. 北京:中国标准出版社,2006.