

天然松树脂的研究进展*

陈 亚¹, 邱明华^{1**}, 古 昆²

(1. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源国家重点实验室, 云南 昆明 650204;
2. 云南大学化学系, 云南 昆明 650091)

摘要: 松树脂被广泛用于医药、香料等领域。我国早在 20 世纪 50 年代就已成为世界首要松香生产国之一。综述报道了世界上各种松树脂的组成、结构及用途。

关键词: 松脂; 研究进展

中图分类号: S 791.24.08 文献标识码: A 文章编号: 1004-390X(2004)03-0353-04

Research Survey on the Rosin of *Pinus* L.

CHEN Ya¹, QIU Ming-hua¹, GU Kun²

(1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany,
The Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China;
2. Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: The Rosin of *Pinus* L. has been used in medical and perfume widely. China has been a primary country that product the rosin of *Pinus* L. from 1950s. In this paper, we report the constituents, structures and uses of the rosin of *Pinus* L.

Key words: Rosin of *Pinus* L.; research survey

天然树脂是由生物分泌的“固态液体”^[1], 例如, 安息香、榄香脂、松脂、紫胶等。在古代人类就开始普遍采用天然树脂, 例如, 在古印度、中国、巴比伦等国人们已能用树脂来制造焚用香料、涂层、漆料^[2]、燃料、药品等。中国早在 20 世纪 50, 60 年代就已成为世界首要的松香生产国之一^[1,2]。目前, 我国云南思茅地区有一个松香生产基地, 其股票已在上海上市。

天然树脂所含的化学物质因树脂的产地、品种不同而不同, 总的可归纳为 6 类: 脂肪族化合物, 萜烯和萜烯类化合物, 芳香族化合物, 木聚糖, 芪, 其它各种结构的化合物^[1]。

松树树脂属于树脂中最常见的种类之一。松脂的产量及组成决定于松树的产地和品种。世界

上大约有 80 种松树, 一般采脂所用的松树有欧洲赤松(*Pinus sylvestris* L.), 年产脂量约 1.5 kg/株, 产地为德国, 波兰, 前苏联; 南欧黑松(*Pinus nigra* var. *Austraca*), 2 ~ 3 kg/剖面, 奥地利; 海岸松(*Pinus maritima* Poiret), 1.5 ~ 2.7 kg/剖面, 法国; 阿勒颇松(*P. halepensis*)和科西嘉松(*P. laricio*), 2 ~ 4 kg/剖面, 西班牙, 葡萄牙, 希腊; 巴尔干松(*P. peuce*), 南斯拉夫; 湿地松(*P. eliotti* Engelm)和长叶松(*P. palustris* Mill.), 2.5 ~ 4 kg/剖面, 美国; 卵果松(*P. oocarpa*), 蒙特松(*P. montezuma*), 麦根松(*P. michocana*), 光叶松(*P. leiophylla*), 假球松(*P. pseudostrobus*), 卷叶松(*P. teocote*), 灰叶山松(*P. hartwegii*), 约 3.5 kg/株^[3], 墨西哥; 加勒比松(*P. caribaea* Morelet), 3 ~ 5 kg/株^[4,5], 洪都拉斯, 尼加拉

* 收稿日期: 2003-12-25

** 通讯作者

基金项目: 中国科学院知识创新重要项目基金(KSCX-301-08); 景谷林业股份公司研究基金资助

作者简介: 陈亚(1964-), 女, 贵州金沙县人, 云南农业大学副教授, 硕士, 主要从事有机化学的教学与研究工作。

瓜,危地马拉,古巴;长叶松(*P. longifolia* Roxb.), 印度;南亚松(*P. mercusii* Jungk.),卡锡松(*P. khasya* Royle),缅甸;南亚松,印度尼西亚;南亚松和岛松(*P. insularis* Endl.),菲律宾;赤松(*P. densiflora* Sieb. Et Zucc.)和黑松(*P. thunbergii* Parl.),日本;思茅松(*Pinus kesiya* Royle),中国云南。

1 松脂的化学组成和结构

松脂经蒸馏分为两部分:松节油和松香。

1.1 松节油

松节油是松脂中能挥发并可用水蒸汽蒸出的部分。松节油的组成与许多因素如松树树种、气候、生长地、获得方法和树龄有关。表 1 中列出了几种松树松节油的组成(参见表 1)。

1.2 松香

松香又分为脂松香、明脂松香和木浆浮油松香三类。不论是什么类型的松香,其主要成分是树脂酸(混和物),其次还有脂肪酸和中性化合物(表 2)。

表 1 松脂的成分

Tab. 1 The constituents of turpentine

序号	树种	产地	a-蒎烯 /%	β-蒎烯 /%	Δ ³ -蒎烯 /%	1-宁二戊烯 /%	β-水芹烯 /%	萜澄茄烯 /%	长叶烯 /%	正庚烷 /%	正十一烷 /%	[a] _D ^o	d ₂₅	其它组分/%
1	阿勒颇松 ^[6]	地中海中部希腊	d-95									+34~+49	0.855~0.866	3.8 倍半蒎烯, 1-冰片基醋酸酯
2	卵果松 ^[7]	墨西哥	98									+47.5	0.8569	
3	加州沼松 ^[8]	加利福尼亚墨西哥	d-99									+11.6	0.8610	<1 蒎烯
4	沙松 ^[9]	佛罗里达阿拉巴马	1:10	1:75								-22.5~22.8	0.8725	10 1-蒎烯
5	西黄松 ^[10]	加利福尼亚	34	14	31	1:4						+13.7	0.8701	4~5 倍半蒎烯
6	长枝松 ^[11]	墨西哥	5			1:80						-100.6	0.8434	5-二环倍半蒎烯
7	小干松 ^[12]	加利福尼亚墨西哥	0				1:96					-20.1	0.851~0.855	
8	食松 ^[12]	得克萨斯墨西哥	d-75			5		d-20				+19.3	0.868	
9	长叶松 ^[13,14]	印度	1:24.8	19	37.6			20.3				-2~3	0.8787	
10	沙椴松 ^[12,15]	加利福尼亚								95			0.6971	
11	黑木松 ^[16,17]	加利福尼亚墨西哥								93-95			0.683~0.771	5-C ₈ 至C ₁₀ 直链醛
12	大果松 ^[18]	加利福尼亚	1:30~35				1:34~45			5	10	-15.2	0.8505	石竹烯+
13	欧洲赤松 ^[19]	德国 波兰 苏联 北欧	d-67-76	1:7-9	d-13.6-18	1:2-3						+8~25.9	0.8646~0.8667	
14	海岸松 ^[20,21]	法国	1:62-63	1:27-38								-16.2~-41	0.865~0.875	
15	欧洲黑松 ^[22]	奥地利 小亚细亚	1:96			1:1								1 倍半蒎烯, 酯微量
16	长叶松 ^[23,24]	美国东南部	d-64	31.8		dl+						+8~+22	0.8618	*
17	云杉 ^[25]	德国	1:6	1:60	0.0486	1 6	少许 1-a 和 1-β					-11~-14	0.855~0.869	**

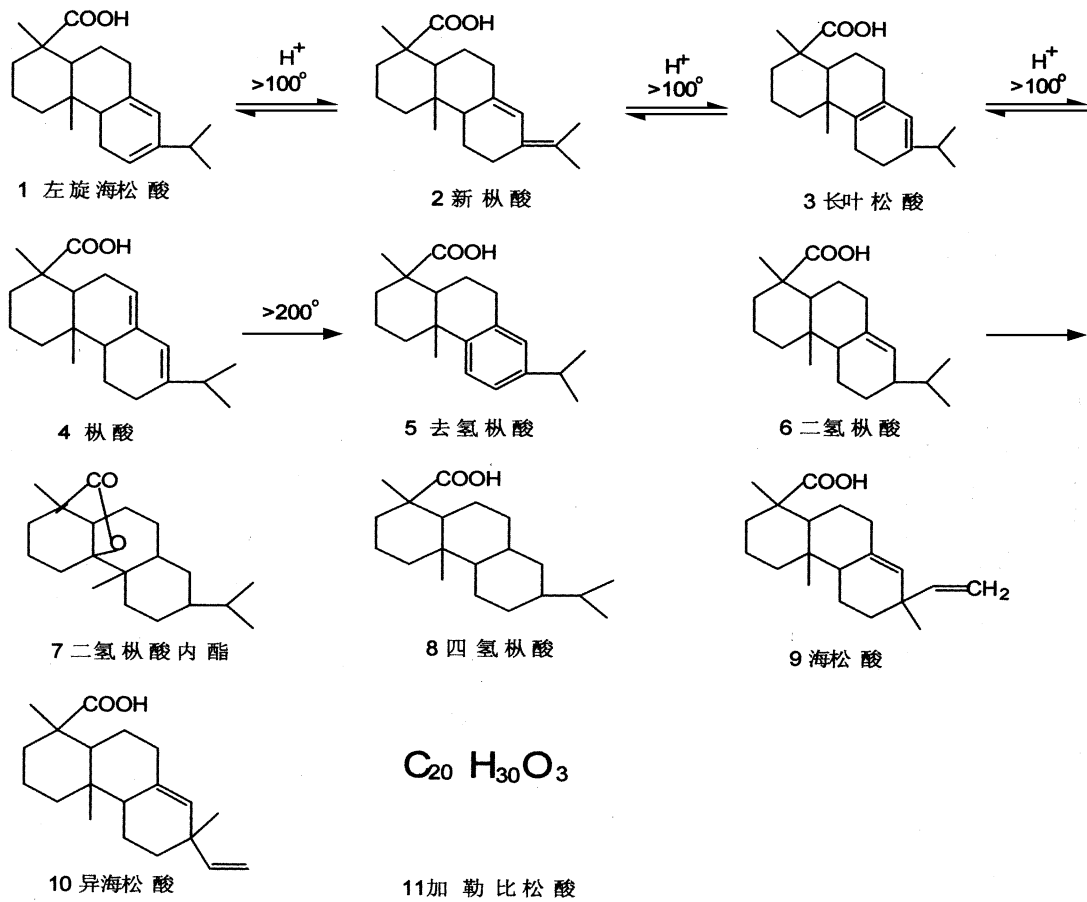
注: * 蒎品油烯+,对甲氧基苯丙烯+,冰片基醋酸酯+; ** 8 1-蒎烯,蒎品油烯,a-蒎松烯,少量下列化合物:1-冰片,1-冰片醋酸酯. 1-a-松油醇,1-a-松油醇醋酸酯,紫苏醛,倍半蒎烯

表 2 各种松香的组成

Tab. 2 The constituents of colophony

产品名	树脂酸	脂肪酸	中性产物
液体松香 ^[29]	94	—	6
伐根明脂松香 ^[26]	74.9	16.63	8.43
木浆浮油松香 ^[1]	44.7	41.3	14.0

树脂酸是由以下一系列物质所形成的异构平衡混和物:



各种不同类型的松香中所含树脂酸的含量可参见表3.

特别值得注意的是松香放置在空气中会吸收氧而变黄,同时在石油醚中的溶解度也会降低.若

是在高热环境中,松香的氧化会急速增强,从而使其颜色变得更深.经过反复实验证明^[27,28],松香被氧化是由于树脂酸中的枞酸易被氧化所引起的,其氧化过程可用以下反应式表示:

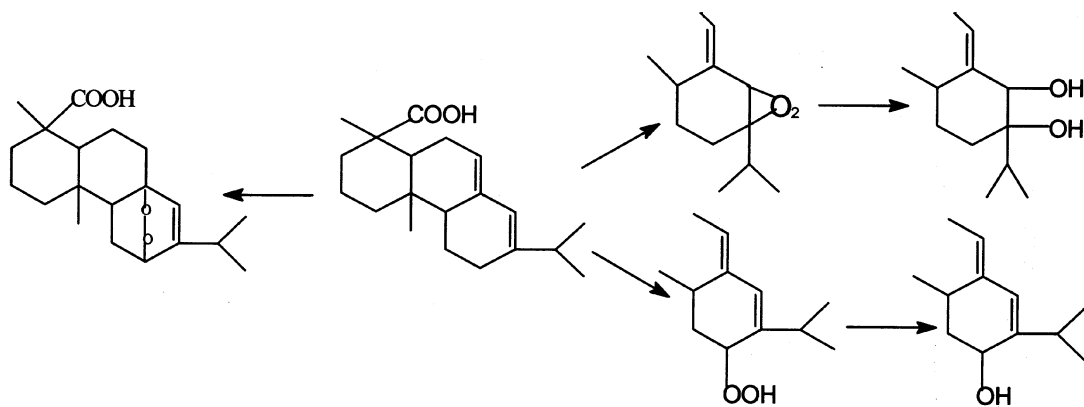


表 3 松香中各种异构树脂酸的近似含量^[1]

Tab. 3 The iso-rosin-acid content of colophony

松香	左旋海 松酸 /%	新枞酸 + 长叶松酸 + 枞酸/%	去氢枞酸 + 加氢枞酸 /%	海松酸 + 异海松酸 /%
松脂中原来的 树脂酸	30~50	30~50	微量	16~30
脂松香	0~15	65~80	微量	15~30
明脂松香	<1	约 50	16~25	16
浮油松香	<1	约 40~50	20~30	16~30

据 Harris 报道,松香中除树脂酸外,其余部分是由各种不同分子量的醇的脂肪酸酯和树脂酸酯组成的^[29],其脂肪酸是油酸、亚油酸、亚麻酸、硬脂酸、软脂酸等。醇可能是 β -谷甾醇、十八烷醇、十一醇、十五醇、二十醇^[1]。

2 松脂的应用

松节油的用途非常广泛,早在几十年前就被用作调漆用溶剂,但由于价格方面的原因,现已被汽油代替;松节油一个最大的用途就是用于合成樟脑^[30,31],制清漆树脂和塑料、除虫杀菌剂、香料等等。

松香的应用范围非常广阔,在油漆工业中,将松香甘油醇加到漆中,增加漆膜光泽,在造纸工业中,用作纸的填料;在肥皂工业中,与脂肪酸一样,用来制造肥皂;在食品工业中,用松香来制造瓶子的胶膜和啤酒桶上的釉;在橡胶工业中,用来增加橡胶的弹性;在冶金工业中,用于镀锡和焊接;在电机工业中用来制造绝缘物质,在印刷工业中,用来制造印刷颜料;在纺织工业中,用作压光填料。松香也可用来制造塑料,人造皮革,人造干性油和稠密的润滑油,也可应用到汽车和石油工业中生产木馏油,漆布等一系列材料。在医药方面利用松香制造粘性药膏和药用肥皂,另外,在日用品工业中,乐器弓弦中都会用到松香^[29]。

参 考 文 献

- [1] W.山德尔曼.天然树脂,松节油,木浆浮油化学和工艺学[M].北京:中国林业出版社,1982.
- [2] ANONYMUS. Economic Bull[M]. Hongkong, 1955.
- [3] SANDERMANN W. Informe al Gobierno de Mexico sobre la Industria Resinera[J]. Informe FAO/ETAP, 1954, (11): 262.
- [4] ISLIP H T, Matthews U W S A. Cinnamon bark from Seychelles I[J]. Colonial Plant Animal Products, 1950, (1): 217.
- [5] SANDERMANN W. Informe al Gobierno de Honduras sobre Extraccion de Resinas [J]. Informe FAO/ETAP, 1953, (11): 177.
- [6] LACRUE M T. The Spanish resin industry[J]. Quim, ind, 1927, (4): 335 - 340.
- [7] MIROV N T, ILOFF P M, GORDON L B. Composition of gum turpentine of pines. Areport on pinus pungens, *P. glabra*, and *P. teocote*[J]. Am. Pharm. Assoc, 1954, 43: 13 - 15.
- [8] MIROV N T. Composition of gum turpentine of Bishop pine [J]. Forest, 1947, 45: 659.
- [9] SCHORGER A W. The oleoresin of Sand pine[J]. Ind. Engng. Chem., 1915, (7): 321.
- [10] ILOFF P M, MIROV U N T. Composition of gum turpentines of pines. XIX. Pinus ponderosa from Arizona, Colorado, South Dakota, and Northern Idaho [J]. Amer. Pharmac. Assoc., sci. Edit., 1954, 43: 373.
- [11] MIROV N T. Composition of gum turpentines of pines. XIX. A report on three Mexican pines: pinus ayacahuite, pinus cembroides, and pinus pinceana [J]. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 1952, 41: 673.
- [12] SCHORGER A W. U. S. Dep. Agric [M]. Forest Service Bull, 1913.
- [13] GUHA P C, ROY u A N. Utilization of India turpentine oils. I. Constituents of turpentine oil from Pinus longifolia, Roxb., *P. excelsa*, *P. khasya*, and *P. merkusi* [J]. Indian Inst. Sci., 1941, 23A, 201.
- [14] SIMONSEN J L, Rau u M G. Constituents of India turpentine from Pinus longifolia, Roob. I [J]. Chem. Soc., 1920, 117: 570.
- [15] FISHER G S, LEO u A. Goldblatt. Peroxides of saturated cyclic terpenes [P]. United States of America, 1956, A. . 2735870.
- [16] FOOTE P A. Non-heptane constituents of Jeffrey pine oil [J]. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit., 1929, 18: 350.
- [17] SCHORGER A W. Oleoresins of Jeffrey and Single leaf Pines [J]. ind. Engng. Chem., 1913, (5): 971.
- [18] MIROV N T. Composition of Gum Turpentine of Coulter Pine. Ind. Engng. Chem [J]. 1946, 38: 405.

(下转367页)

[参 考 文 献]

- [1] GRAY W D, ALEXOPOULOS C J. Biology of the *Myxomycetes*: VI [M]. New York, Ronald Press, 1968. 288.
- [2] RAMMELOO J. Notes concerning the morphology of some *myxomycete* plasmodia cultured in vitro [J]. Bull. Soc. roy. Bot. Belg., 1976, 109: 195 – 207.
- [3] GRAY W D. The effect of light on the fruiting of *myxomycetes* [J]. Amer. Journ. Bot., 1938, 25: 511 – 522.
- [4] MANUS M c, SISTER M A. Culture of *Stemonitis fusca* on glass [J]. Amer. Journ. Bot., 1961, 48: 582 – 588.
- [5] CHURVAT I, ROSS I K, CRONSHAW J. Ultrastructure of the plasmodial slime moulds *Perichaena vermicularis* [J]. Protoplasma, 1973, 76: 333 – 351.
- =====
- (上接第 356 页)
- [19] ARBUSOV B A. Composition of Russian turpentine [J]. Applied Chem (U.S.S.R.), 1934, 757.
- [20] DUPONT G, Dulou u R. P. Natta. Sesquiterpene constituents of oil of turpentine of cluster Pine-caryophyllene and Congifolene [J]. Bull. Soc. Chim. Franch, 1948, 15: 990.
- [21] OUDIN M. Variations in the rotatory power of oil of turpentine from the maritime Pine and the notion of chemical individuality [J]. Chim. Et Ind., 1941, 45: 606.
- [22] DUPONT G, Barraud u M. Composition of the turpentine oils obtained from *Pinus Larix* of Austria and from *Pinus Larix* of Spain [J]. Bull. Soc. Chem. France, 1924, 35 (4): 784.
- [23] CHADWICK T C, PALKIN u S. Composition of American gum turpentine exclusive of the pinenes [J]. U. S. Dep. Agric., Techn. Bull., 1941, 749: 16.
- [24] DUPONT G, Barraud u M. The composition of American spirit of turpentine [J]. Bull. Inst. Pin., 1929, 60: 155.
- [25] OHLOFF G. Fette Seifen einsch [J]. Anstrichmittel, 1954, 56: 605.
- [26] H. Ф. 科姆希洛夫. 松香的组成与松树和云杉树脂酸的结构 [M]. 北京: 科学出版社, 1961.
- [27] MALEWSKAJA S S, KASAJEWA u J W. Z. Rosin acid of the conifers. VI. Autoxidation of rosin acid [J]. Applied Chem. Russ, 1948, 21: 854.
- [28] MOORE R N, Lawrence u R V. Preparation of 6-hydroxydehydroabiatic acid from the photoperoxide of levopimaric acid [J]. Amer. Soc., 1958, 80: 1438.
- [29] HARRIS G C.: in L. E. Wise u. E. C. Jahn. Wood Chemistry [J]. New York, 1952, (1): 608.