

岳金方,朱立,徐卫,等. 黑松松针的热解试验[J]. 江苏农业科学,2016,44(12):309-312.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.12.096

# 黑松松针的热解试验

岳金方<sup>1,2</sup>,朱立<sup>2</sup>,徐卫<sup>2</sup>,孙云娟<sup>2</sup>,孙宁<sup>2</sup>,贾爽<sup>2</sup>,应浩<sup>2</sup>

(1.扬州工业职业技术学院化学工程学院,江苏扬州 225127; 2.中国林业科学研究院林产化学工业研究所/生物质化学利用国家工程实验室/国家林业局林产化学工程重点开放性实验室/江苏省生物质能源与材料重点实验室,江苏南京 210042)

**摘要:**通过对黑松(*Pinus thunbergii* Parl.)松针进行低温热解,利用萃取的方法进行油水分离后,采用气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometer,简称GC-MS)仪分析检测热解油的组成。结果表明:从黑松松针热解油中鉴定出75个组分,占总峰面积的95.42%,主要成分为3-异丙烯基-5,5-二甲基-环戊烯(29.21%)、蒎烯(10.57%)、苯酚(7.99%)、1-石竹烯(7.18%)、萜品油烯(3.16%)、 $\alpha$ -松油醇(3.12%)等。这些组分被广泛应用于香精配制、香料合成、医学制药、合成树脂等领域。

**关键词:**黑松(*Pinus thunbergii* Parl.);松针;热解油;成分提取;气相色谱-质谱联用;高值化产品

**中图分类号:**S713;R284.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2016)12-0309-04

松树(*Pinus*)属松科裸子植物,其树叶呈针形,故以“松针”命名。我国有丰富的松针资源,蕴藏量在1亿t以上。全世界共有松树10属230余种,我国有10属120余种,可供药用和饲用的有13种<sup>[1]</sup>。《本草纲目》中记载:“松针长期服用,治百病,安五脏,生毛发,耐寒暑,耐风吹雨打,轻身益气,守中而辟谷延年。松叶以除邪气为主,邪去则正安,疾病不生,从而获得不饥延年的实效<sup>[2]</sup>。”松针的味道略酸,稍显苦

涩,品性温和,无毒。研究表明,松针提取物具有较强的药用价值,能够发挥镇痛、止咳祛痰、抗氧化、抗疲劳、抗病变、降血脂、降血糖、抑菌等功效,可治疗脚气、腰痛、大风痲疾、历节风痛、跌打损伤等<sup>[3]</sup>。目前,国内对于松针的研究及应用方向主要是针对新鲜松针的抽提蒸馏,而松针热解研究相对较少。本研究对黑松(*Pinus thunbergii* Parl.)松针进行低温热解,提取松针中热解油成分,并采用气相色谱-质谱联用分析(gas chromatograph-mass spectrometer,简称GC-MS)的方法对其组分进行定性、定量分析研究,以为黑松松针的研究应用提供参考方向和科学的试验基础数据。

收稿日期:2016-08-15

基金项目:国家科技支撑计划(编号:2014BAD02B01);江苏省高校品牌专业建设工程(编号:PPZY2015B180)。

作者简介:岳金方(1978—),男,河北兴隆人,硕士,讲师,从事化学工程与工艺、生物质能源方面的研究。E-mail:824024580@qq.com。

通信作者:应浩,研究员,硕士生导师,主要从事生物质能转化技术开发与工业应用研究。E-mail:hy2478@163.com。

by the ant *Euprenolepis procer*a [J]. *Animal Behaviour*, 2014, 89(3): 71-77.

[10] Li X Z, Zhang S N, Wang K X, et al. Neuroprotective effects of extract of *Acanthopanax senticosus* harms on SH-SY5Y cells overexpressing wild-type or A53T mutant  $\alpha$ -synuclein [J]. *Phytomedicine*, 2014, 21(5): 704-711.

[11] 邹林武. 香菇多糖提取工艺及其分子结构改性研究[D]. 广州:华南理工大学, 2013.

[12] 徐晓飞. 香菇多糖L2的免疫调节机理研究[D]. 广州:华南理工大学, 2014.

[13] 高永欣, 胡秋辉, 杨文建, 等. 香菇饼干加工工艺优化与特征香气成分分析[J]. *食品科学*, 2013, 34(8): 58-63.

[14] 徐超, 胡新中, 罗勤贵, 等. 燕麦对小鼠抗疲劳作用的研究[J]. *中国粮油学报*, 2009, 24(9): 36-39.

[15] 郑哲君, 李晓莉, 王朔. 抗疲劳功能食品的研究进展[J]. *食品科技*, 2006, 31(2): 4-7.

[16] 罗翔丹, 潘风光, 张铁华, 等. 鹿茸多肽对小鼠耐缺氧和抗疲劳能力的影响[J]. *食品科学*, 2008, 29(4): 386-388.

[17] Li Z M, Zhu Y L, Du X K. The anti-fatigue mechanisms on altera-

tions of structures and performances of alloy welded joints with ultrasonic impact treatment [J]. *Physics Procedia*, 2013, 50: 410-415.

[18] Qi B, Liu L, Zhang H, et al. Anti-fatigue effects of proteins isolated from *Panax quinquefolium* [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2014, 153(2): 430-434.

[19] Jong-Hwan K, Liu X Q, Dai L, et al. Cytotoxicity and anti-inflammatory effects of root bark extracts of *Acanthopanax henryi* [J]. *Chinese Journal of Natural Medicines*, 2014, 12(2): 121-125.

[20] 陈健, 孙爱东, 高雪娟, 等. 响应面分析法优化超声波提取檳榔原花青素工艺[J]. *食品科学*, 2011, 32(4): 82-86.

[21] 徐恺, 刘云, 王亚恩, 等. 南极磷虾脱脂蛋白肽抗疲劳和耐缺氧实验研究[J]. *食品科学*, 2011, 32(11): 310-313.

[22] 刘军海, 黄宝旭, 蒋德超. 响应面分析法优化艾叶多糖提取工艺研究[J]. *食品科学*, 2009, 30(2): 114-118.

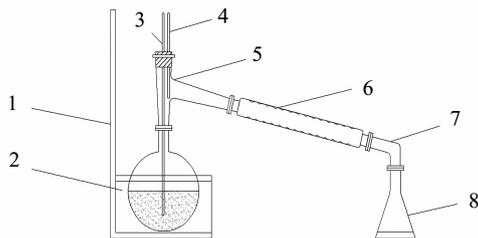
[23] Bai T, Yao Y L, Jin X J, et al. Acanthoic acid, a diterpene in *Acanthopanax koreanum*, ameliorates the development of liver fibrosis via LXR $\alpha$  signals [J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2014, 218(2): 63-70.

量清水进行漂洗,重复多次,至漂洗水无明显杂质、较为清澈为止。控干水渍,择取松针,将枝干、松条和叶柄去除。将择取的松针尽可能均匀地平铺在干净的硬纸板上,置于通风口处自然风干。待松针自然晾干且无水渍附着,可用剪刀或铡刀将其剪为约1 cm长度的小段。

主要仪器:电加热套,南京科尔仪器设备有限公司;7890A/5975C气-质联用仪,美国Agilent;RE-52CS旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂。主要试剂:无水乙醚(分析纯),南京化学试剂股份有限公司;无水硫酸钠(分析纯),江苏强盛功能化学股份有限公司。

## 1.2 试验方法

1.2.1 热解 用精确度为0.01 g的天平称取100 g按“1.1”节所述制取的松针原料100 g,加入500 mL圆底烧瓶中,将圆底烧瓶置于电加热套中加热,设定温度为280 ℃,待烧瓶内部温度( $T_1$ )达到280 ℃开始计时,保证温度计温度( $T_1$ )维持在340 ℃以上,持续至冷凝管内长时间无液体滴出,这个过程大概需要4 h(若瓶内温度长时间无法升至280 ℃,需要在烧瓶外包裹保温棉进行保温),试验装置如图1所示。



1—铁架台; 2—电加热套; 3—温度计( $T_1$ ); 4—温度计( $T_2$ );  
5—三通管; 6—冷凝管; 7—弯管; 8—锥形瓶

图1 黑松松针热解油提取装置

1.2.2 热解油的提取 在分液漏斗中分别加入馏出液、无水乙醚,充分摇晃分液漏斗,使2种液体混合互溶,静置,得到萃取相,反复萃取3次。将萃取相置于旋转蒸发器上,设定温度为30 ℃,待产物中长时间无水乙醚馏出时,取出产物,加入适量无水硫酸钠干燥24 h,去除硫酸钠结晶,得到略显红色的油状物。

## 1.3 分析方法

采用美国安捷伦公司DB-1弹性石英毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)分离被测物质,载气为高纯氮气(纯度为99.999%)。升温程序:70 ℃保持1 min,以3 ℃/min的升温速度升至180 ℃,保持5 min。柱前压为47 kPa,分流比为150:1,进样口温度250 ℃,接口温度230 ℃,进样量为0.2 μL。质谱条件:EI电离源(电子轰击电

离源),电子能量70 eV,电子倍增器电压1 500 V,质量扫描范围( $m/z$ )33~400,采用全扫描方式。采用Nist工作站谱库对样品进行定性分析,采用面积归一法从总离子流图中计算出不同组分的相对含量。

根据上述进样条件,可以获取黑松松针热解油组分的总离子流图,再利用质谱仪对图中的各个峰进行扫描,转化成质谱图。最后根据面积归一法从总离子流图中计算出不同组分的相对含量。

## 2 结果与分析

由图2、表1的气相色谱-质谱联分析可以看出,从黑松松针热解油中鉴定出75个组分,占总峰面积的95.42%。热解油组分相对含量较高的有3-异丙烯基-5,5-二甲基-环戊烯(29.21%)、蒎烯(10.57%)、苯酚(7.99%)、1-石竹烯(7.18%)、萜品油烯(3.16%)、 $\alpha$ -松油醇(3.12%)、大根香叶烯D(2.83%)、糠醛(2.81%)、乙酸(2.44%)、 $d$ -杜松萜烯(2.26%)等10种物质。黑松松针热解油成分中的主要物质为萜烯类化合物,还有部分酚、醇、醛、酸、酮等化合物,其中萜烯类化合物共有19种,占热解油总量的63.54%,醇类化合物有13种,占热解油总量的9.06%,酸类化合物有4种,占热解油总量的3.24%。

3-异丙烯基-5,5-二甲基-环戊烯在热解油组分中占29.21%,可用于欧丁香香料的调配。蒎烯的含量占总组分的10.57%,有2种异构体,分别是 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯,其中 $\alpha$ -蒎烯具有较好的生物学活性及独特的反应多样性,是合成樟脑、冰片、松油醇、香料、树脂等化工产品的重要原料,还具有抗肿瘤活性和抗炎、抑菌等作用<sup>[4-6]</sup>;  $\beta$ -蒎烯也是合成香料的重要原料,在工业上最主要的作用是热裂解制备高纯月桂烯<sup>[7-8]</sup>。苯酚含量在热解油中占7.99%,在工业中的作用主要是制作染料,以及合成酚醛树脂、塑料、合成纤维、农药和水杨酸等<sup>[9]</sup>。1-石竹烯的含量在热解油中占7.18%,属于双环倍半萜类化合物,主要应用于食用香精的调配,如丁香、胡椒等,也可以用来合成相对价值更高的原料——乙酰基石竹烯,此外对皮肤炎症及消化系统溃疡有较好疗效,具有一定的平喘作用,是治疗老年慢性支气管炎的有效成分之一<sup>[10]</sup>。萜品油烯的含量在热解油中占3.16%,又称异松油烯,被用作进行光加成反应生成单萜化合物的原料; $\alpha$ -松油醇的含量在热解油中占3.12%,在工业中不仅常用于制作香精,还被用于医药、农药、肥皂、塑料等产品的制造工业中。

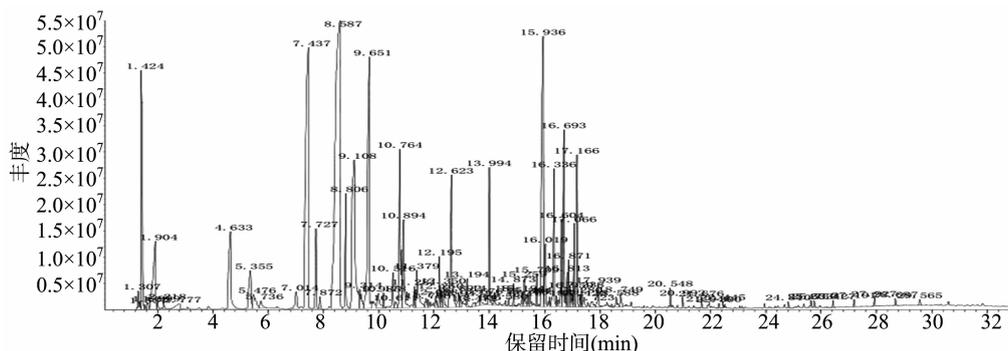


图2 热解油组份气相色谱-质谱联用分析结果

表1 黑松松针热解油组分GC-MS分析结果

编号	挥发性组分	分子式	匹配度 (%)	相对含量 (%)
1	3-异丙烯基-5,5-二甲基-环戊烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	80	29.21
2	蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	91	10.57
3	苯酚	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	96	7.99
4	1-石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	99	7.18
5	萜品油烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	96	3.16
6	α-松油醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	90	3.12
7	大根香叶烯 D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	96	2.83
8	糠醛	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	95	2.81
9	乙酸	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	91	2.44
10	d-杜松萜烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	95	2.26
11	1,5,9,9-四甲基-Z,Z,Z-1,4,7-环十一碳三烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	98	1.99
12	1,2,3,4,4a,5,6,8a-四氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	98	1.90
13	左旋乙酸冰片酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	98	1.78
14	愈创木酚	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	97	1.69
15	苧烯崖柏烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	78	1.60
16	苯乙醇	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	94	1.30
17	叶醇	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	94	1.26
18	苾烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	96	1.26
19	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-二环[3.1.1]庚-2-烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	93	1.00
20	1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	97	0.90
21	1,2,4a,5,6,8a-六氢-萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	98	0.70
22	糠醇	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	97	0.66
23	α-甲基-α-[4-甲基-3-戊烯]环氧乙烷甲醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	78	0.66
24	冰片	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	97	0.62
25	1,7,7-三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	96	0.58
26	苜甲醚	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	55	0.57
27	4-萜烯醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	46	0.45
28	α-蒎烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	99	0.40
29	氧化石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	96	0.40
30	长叶烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	99	0.38
31	丙酸	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	81	0.36
32	4,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚-3-烯-2-酮	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	89	0.32
33	2-异丙基-5-甲基茴香醚	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O	93	0.32
34	4-甲基-1-戊烯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	50	0.27
35	2,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚-3-醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	78	0.27
36	葑醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	96	0.26
37	(-)-顺式桃金娘醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	38	0.25
38	2-异丙基杜松醇二环[4.4.0]癸-1-烯	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	96	0.25
39	α-葑澄茄油萜	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	99	0.24
40	月桂酸	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	96	0.24
41	β-榄香烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	96	0.23
42	1-甲基-3-[(1-甲基亚乙基)环丙基]-苯	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub>	43	0.23
43	α-毕澄茄醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	99	0.23
44	3-侧柏烯-2-醇	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	72	0.22
45	1-松香芹醇	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	81	0.22
46	2,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚-3-酮	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	90	0.22
47	蒎烷	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	50	0.22
48	2-乙酰基吡咯	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO	87	0.21
49	衣兰烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	99	0.21
50	苯甲酸	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	95	0.20
51	1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-(1,α,4a,α,8a,α)-萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	98	0.20
52	(1S)-6,6-二甲基二环[3.1.1]庚-2-烯-2-基甲醇乙酸酯	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	52	0.19
53	萜品烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	94	0.18

续表 1

编号	挥发性组分	分子式	匹配度 (%)	相对含量 (%)
54	邻苯二酚	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	49	0.18
55	十氢-3 $\alpha$ -甲基-6-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-环戊烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	76	0.17
56	(-1,2,3,4,6 $\alpha$ -氢戊烯-2-基)-甲胺	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>1</sub>	20	0.16
57	3,7,11,15-四甲基-2-十六碳烯-1-醇	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	53	0.16
58	2,3-丁二酮	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	58	0.15
59	2-甲基丁醛	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	58	0.14
60	2,3-戊二酮	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	42	0.14
61	2-异丙基-5-甲基-9-甲基二环[4.4.0]癸-1-烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	93	0.14
62	1-甲基环癸烷	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	45	0.13
63	1,2,3,7-六氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	95	0.13
64	氧杂环十七烷-2-酮	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	99	0.13
65	十氢-1,6-双(亚甲基)-4-(1-甲基乙基)-萘	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	50	0.12
66	十二烷酸,2-己烯-1-基酯	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	72	0.12
67	二十四烷	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	98	0.20
68	3-氧代-1,2,3,5,6,7,8,8 $\alpha$ -四氢-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙基)-萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	93	0.10
69	枞酸甲酯	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	99	0.09
70	二十一烷	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	97	0.09
71	十八烷	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	96	0.18
72	十七烷	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	96	0.09
73	二十烷	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	98	0.07
74	3-乙基十二氢-3,4 $\alpha$ ,7,7,10 $\alpha$ -五甲基[3S-(3. $\alpha$ ,4 $\alpha$ . $\alpha$ ,6 $\alpha$ . $\beta$ ,10 $\alpha$ . $\alpha$ ,10 $\beta$ . $\beta$ )]-. 1H- 萘并[2,1-b]呋喃	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O	91	0.06
75	考尔-16-烯	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	55	0.06

### 3 结论

黑松松针热解油的主要成分是萜烯、醇、酸类化合物,其中萜烯类化合物共有 19 种,占总量的 66.72%,醇类化合物有 13 种,占总量的 9.06%,4 种酸类化合物占总量的 3.24%。黑松松针热解油中的多数组分可以用于香精配制、香料合成以及日化产品的相关制造业,其中还有一些组分可用于医学制药、合成树脂等行业。因此,黑松松针热解过程的研究和热解油组分的分析,对于松针高值化产品的研究开发利用具有重要的意义。

#### 参考文献:

- [1] 刘晓庚,陈梅梅. 我国松针的开发利用研究及进展[J]. 生物质化学工程,2003,13(4):29-34.
- [2] 李时珍. 本草纲目(下册)[M]. 北京:人民卫生出版社,1982:17-19.
- [3] 王加志,刘树民,孙保芳. 松针临床应用及药理研究概况[J]. 中

国药师,2007,10(8):816-818.

- [4] 廖圣良,商士斌,司红燕,等. 松节油加成反应的研究进展[J]. 化工进展,2014,33(7):1856-1863.
- [5] Wang J,Zhao Z D,Wu B L,et al. Review on isomerization of the major monoterpenes in turpentine[J]. Chemistry and Industry of Forest Products,2013,33(2):144-150.
- [6] Zhang Z,Guo S,Liu X,et al. Synergistic antitumor effect of  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene with paclitaxel against non-small-cell lung carcinoma(NSCLC)[J]. Drug Research,2014,65(4):181-191.
- [7] 徐丽珊,张姚杰,林颖,等. 黄山松松针挥发油提取、GC-MS 分析及与湿地松挥发油的比较[J]. 浙江师范大学学报:自然科学版,2016,39(2):187-192.
- [8] 付玉斌,李思广,耿树香,等. 高 $\beta$ -蒎烯含量思茅松松脂化学特征[J]. 氨基酸和生物资源,2008,30(4):29-33.
- [9] 刘敏莉,刘佳,李江楠,等. 油松·樟子松松针挥发油化学成分研究[J]. 安徽农业科学,2011,39(25):15420-15421.
- [10] 张兰胜,董光平,刘光明. 芒种花挥发油化学成分研究[J]. 中药材,2009,32(2):224-226.