ノ ー ト

シケチマツ (*Pinus Elliottii* Engelm.) ロジンの成分と米国南部産 (*Pinus Elliottii* Engelm.) 及び中国産 (*Pinus massoniana* Lamb) ガムロジンの成分との比較検討

松原 義治*・周 正斌**・武隈 真一*・中野 朝広*・黄 希壩**・森田 全律***

* 近畿大学理工学部応用化学科 (〒577 東大阪市小若江)

** 南京林業大学林産化学工程系 (南京龍蟠路)

*** 近畿大学理工学総合研究所 (〒577 東大阪市小若江)

A Comparative Study of the Components in *Pinus Elliottii* Engelm.
Resin, South Part of American and Chinese Gum Resins

Yoshiharu MATSUBARA, Zhenbin ZHOU**, Shin-ichi TAKEKUMA*,

Tomohiro NAKANO, Xibia HUANG**, and Masanori MORITA***

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and
Engineering, Kinki University (Kowakae, Higashi-osaka-shi, 〒577)**Department of Chemical Engineering of Forestry Products,
Nangjin Forestry University (Long Pan Road, Nangjin, PRC China)

***Research Institute for Science and Engineering, Kinki (Kowakae, Higashi-osaka-shi, 〒577)

Methyl esters derived from diazomethane esterification the components of *Pinus Elliottii* Engelm. resin were analyzed in detail by means of GLC and GC/MS. Abietate 8, isopimarate 5, $\Delta^{8,9}$ isopimarate 6, and neo alietate 9 were found to be the main components, and seven components dehydroabietate 7, pimarate 2, sandaracopimarate 3, sandaracopimaral 1, 15-hydroxyabietate 10, and 7α - and 7β -hydroxyhydroabietate 11, 7-oxodehydroabietate 12, as minor components. Analysis was also made of methyl esters derived from diazomethane esterification the components of South Part of American and Chinese gum resins. The components of *Pinus Elliottii* Engelm. resin were quite similar to those of American gum resin.

1 緒 言

中国の南方諸省の風土に適して生育するように、米国南部から移植し改良した樹種の一つである“シケチマツ” (*Pinus Elliottii* Engelm.) は、この十数年間中国の南方諸省における主な植林樹種の一つである¹⁾。1990年代のはじめから、この“シケチマツ”林が採脂期に入ると予測されている。採取期にさきだて、“シケチマツ”から採取された生松脂の成分を明確にすることは、ロジン、テレピン油の産出国である中国はもとより、最大の輸入国である本邦にとっても有意義な研究課題であると考えられる。

そこで、今回著者らは“シケチマツ”の成分の解明とそのロジンの成分の高度利用に関する基礎研究の一環として、ガスクロマトグラフィーと質量分析計を用いて“湿地松”から得られたロジンの成分と従来品〔米国南部産 (*Pinus Elliottii* Engelm.) 及び中国産 (*Pinus masso-*

niana Lamb) ガムロジン] の成分について詳細に比較検討した。

2 実 験

2.1 試 料

“シケチマツ” (*Pinus Elliottii* Engelm.) ロジンは、南京林業大学を通じ入手し、米国南部産 (*Pinus Elliottii* Engelm.) 及び中国産 (*Pinus massoniana* Lamb) ガムロジンは荒川化学工業株式会社から提供されたもので、それぞれ規格 (WW) に合致した高級品である。

2.2 機器分析

質量スペクトルは高感度検出器を装備した日本電子 JMS-HX 100 質量分析計で測定し、GC/MS スペクトル測定条件は、カラム, J&W 社製 DB-17 ϕ 0.24 mm $\times$ 30 m フューズドシリカキャピラリーカラム; カラム温度, 150~260°C/4 °C/min; キャリヤーガス, He

;流速, 1.0 mL/min; 加速電圧, 5 000 V; イオン化電圧, 70 eV; イオン源温度, 200°C; イオン化電流, 300 μ A であった。データ処理は JMA-DA 5000 で行った。

2.3 試料のメチルエステル化合物

“シケチマツ” ロジン, 米国南部産及び中国産ガムロジン, それぞれ 1.0 g を常法²⁾に従って得たジアゾメタンで完全にメチルエステル化した。得られたそれぞれのロジンのメチルエステル化合物は, 直ちに GLC 及び GC/MS を用いて詳細に分析し, 各種ロジンのメチルエステル化合物の GLC ピーク相対面積強度比(%)を Table-1 に示した。

2.4 GLC 及び GC/MS で同定あるいは推定した成分

2.4.1 サンダラコピマール¹⁾, ピマール酸メチル²⁾, サンダラコピマール酸メチル³⁾, イソピマール酸メチル⁵⁾, $\Delta^{8,9}$ イソピマール酸メチル⁶⁾, デヒドロアビエチン酸メチル⁷⁾, アビエチン酸メチル⁸⁾, ネオアビエチン酸メチル⁹⁾

これらの成分のスペクトルデータは, 既知のそれらと

完全に一致した。

2.4.2 15-ヒドロキシアビエチン酸メチル 10

EI-MS, m/z 332 (M^+ , 17.6%), 314 (19.1), 299 (7.9), 271 (3.7), 255 (53.9), 239 (100), 211 (14.9), 197 (9.0), 183 (9.8), 165 (19.8), 146 (22.9), 131 (12.8), 123 (14.9), 109 (15.4), 91 (9.2), 81 (7.5), 67 (5.6), 55 (7.0), 41 (7.3)。

2.4.3 7 α -あるいは7 β -ヒドロキシデヒドロアビエチン酸メチル 11

EI-MS, m/z 330 (M^+ , 10.6%), 312 (24.6), 297 (3.3), 287 (2.9), 253 (7.5), 237 (100), 197 (11.7), 195 (18.7), 162 (14.4)。

2.4.4 7-オキソデヒドロアビエチン酸メチル 12⁴⁾

EI-MS, m/z 328 (M^+ , 39.4%), 313 (4.8), 296 (6.3), 269 (13.8), 253 (100), 213 (13.8), 211 (9.9), 199 (7.9), 187 (18.7)。

3 結果及び考察

“シケチマツ” (*Pinus Elliottii* Engelm.) ロジンと

Table-1 The content (%) of the each component in *Pinus Elliottii* Engelm. (I) resin-methyl ester compounds, and U.S.(II) and Chinese(III) gum resins-methyl ester compounds.

Structure	I	II	III	Structure	I	II	III	Structure	I	II	III
0.5	0.5	0.4		23.9	25.5	25.1		0.8	1.6	0.9
5.2	6.2	12.3		3.3	3.3	2.6		0.3	1.3	—
3.3	4.6	2.2		22.6	19.2	39.3		0.3	0.3	0.3
17.3	14.2	1.3		14.3	15.0	14.1	Others	8.2	8.3	1.3

a) The ratio(%) of the each component (7 and 8) was calculated by mass chromatogram.

b) Structures of the components (10 and 11) were presumed by MS spectral data.

米国南部産 (*Pinus Elliottii* Engelm.) 及び中国産 (*Pinus massoniana* Lamb) ガムロジンをそれぞれジアゾメタンで完全にメチルエステル化し、直ちに GLC 及び GC/MS を用いてこれらの成分について比較検討した。その結果、これらの各成分ピークの t_R 値及び各成分ピークのマススペクトルデータから、いずれのロジンのメチルエステル化成分中にも既知のサンダラコピマルール 1³⁾、ピマル酸メチル 2³⁾、サンダラコピマル酸メチル 3³⁾、イソピマル酸メチル 5³⁾、 $\Delta^{8,9}$ イソピマル酸メチル 6³⁾、デヒドロアビエチン酸メチル 7³⁾、アビエチン酸メチル 8³⁾、ネオアビエチン酸メチル 9³⁾ 及び 7-オキシデヒドロアビエチン酸メチル 12³⁾ の 9 成分の存在が確認できた。なお、成分 12 のマススペクトルデータの詳細については未報告のため、今回著者らが得たデータを実験の部に記載した。また、いずれのロジンのメチルエステル化成分中にも微量成分 10 の存在が認められた。10 の EI-MS スペクトルには m/z 332 に分子イオンピークが 17.6% の強度で認められ、 m/z 314 に脱水に基づくイオンピークが、また、脱水後の各フラグメントイオンピーク及びその強度は、アビエチン酸メチル 8 のイソプロピル基がイソプロペニル基に転換したもののマススペクトルと酷似していることから、10 は既知の 15-ヒドロキシアビエチン酸メチルと推定した。“シケチマツ” 及び米国南部産ガムロジンのメチルエステル化成分中の微量成分として存在する 11 の EI-MS スペクトルには m/z 330 に分子イオンピークが 10.6% の強度で認められ、 m/z 312 に脱水に基づくイオンピークが認められ、さらに脱水後の各フラグメントイオンピーク及びその強度は、デヒドロアビエチン酸メチル 7 の C_6 、 C_7 位間がオレフィン化したもののマススペクトルと酷似していたことから、11 は既知の 7 α -あ

るいは 7 β -ヒドロキシデヒドロアビエチン酸メチルと推定した。なお、“シケチマツ” ロジン及び米国南部産ガムロジンのメチルエステル化成分中の少量成分 (GLC 含有率 5.0%) として存在する 4⁶⁾ の EI-MS スペクトルデータはピマル酸メチル 2 及びサンダラコピマル酸メチル 3 のそれらと類似していることから、ピマル酸メチルの異性体であることが示唆されるが、構造については現在検討中である。

また、各種ロジンのメチルエステル化成分の GLC ピーク相対面積強度比 (%) は Table-1 に掲げた通りで、“シケチマツ” ロジン成分は米国南部産ガムロジン成分と酷似していることが判明した。なお、アビエチン酸メチル 8 とデヒドロアビエチン酸メチル 7 の GLC ピークは分離し得なかったため、それらの成分比 (%) については、8 と 7 のマスクロマトグラムから計算し定量化した。なお、その他の微量成分の構造についても現在検討中である。〔平成 2 年 (1990 年) 1 月 18 日受理〕

文 献

- 1) “中国大百科全書 (農業巻) 精油”, 未出版
- 2) Th.J. de Boer, H.J. Backer, “Org. Synth.,” IV, p. 250 (1963)
- 3) “EPA/NIH Mass Spectral Data Base”, Volume 3, S.R. Heller, G.W.A. Milne, NSRDS-NBS 63
- 4) R. Ekman, *Acta Academiae Aboensis, Ser.B*, 39, 1 (1979)
- 5) R.M. Carman, R.A. Marty, *Aust. J. Chem.*, 23, 1457 (1970)
- 6) 成分 4 : EI-MS, m/z 316 (M^+ , 30.0%), 301 (16.4), 287 (2.9), 257 (30.0), 241 (27.1), 201 (18.6), 175 (92.1), 161 (31.4), 147 (34.3), 134 (37.9), 121 (100), 105 (55.0), 93 (62.9), 81 (74.3), 67 (22.1), 55 (36.4), 41 (42.9)