

气相色谱-质谱法分析油杉枝精油的化学成分

何道航¹, 庞 义¹, 任三香², 陈其津¹, 宋少云¹

(1. 中山大学生物防治国家重点实验室, 昆虫学研究所, 广东 广州 510275;

2. 中山大学测试中心质谱室, 广东 广州 510275)

摘要: 为了促进松科植物油杉(*Keteleeria fortunei*)的合理开发利用, 本研究利用水蒸气蒸馏法提取油杉枝精油, 采用气相色谱-质谱法(GC/MS)对其化学成分进行分析, 分离鉴定出20种化学成分, 主要有(-)- β -榄香烯(2.09%)、 β -石竹烯(67.42%)、葑草烯(11.57%)、大根香叶烯(3.32%)和石竹烯氧化物(5.60%)。已鉴定化合物占总离子流出峰面积的96.88%。

关键词: 油杉; 精油; 气相色谱-质谱法

中图分类号: O 657.63; S 791.15 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2005)01-43-03

Analysis of Chemical Constituents of Essential Oil from Twigs of *Keteleeria fortunei* by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

HE Dao-hang¹, PANG Yi¹, REN San-xiang², CHEN Qi-jin¹, SONG Shao-yun¹

(1. State Key Lab for Biocontrol & Institute of Entomology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Instrumentation Analysis & Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract In order to promote the rational application of *Keteleeria fortunei*, the essential oil from *K. fortunei* twigs was extracted by steam distillation and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). The results show that 20 constituents have been identified, among which, the principal are (-)- β -elemene (2.09%), β -caryophyllene (67.42%), humulene (11.57%), gemacrene D (3.32%) and caryophyllene oxide (5.60%). The identified constituents accounted for 96.88% of the total ion peak area.

Key words: *Keteleeria fortunei*; essential oil; gas chromatography-mass spectrometry

油杉(*Keteleeria fortunei*)为松科油杉属乔木, 产于浙江、福建、广西和广东等地, 生于海拔400~1200 m, 气候温暖, 雨量多, 酸性土红壤或黄壤的地带; 植株高达30 m, 胸径1 m; 树冠塔形, 枝条开展, 树皮黄褐色或暗灰色; 木材纹理细

直, 有光泽, 材质坚实, 耐水湿, 为造船及家具用良材; 可作为我国东南沿海山区的造林与园林绿化树种^[1~3]。目前国内外对油杉化学成分的研究鲜有报道, 更未见有其精油成分的报道。本工作拟通过水蒸气蒸馏法提取其嫩枝中的精油, 采用

收稿日期: 2004-03-11; 修回日期: 2004-12-24

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2003033425)

作者简介: 何道航(1973~), 男(汉族), 云南省寻甸县人, 博士, 现于中山大学生物学博士后流动站从事科研。

E-mail: daohanghe@yahoo.com.cn

气相色谱-质谱法(GC/MS)对其进行分析研究,为合理开发及综合利用这一植物资源提供科学资料。关于油杉枝精油在生物活性方面的研究,作者将另文报道。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

Finnigan Voyager 气相色谱质谱仪: 美国菲尼根(Finigan)公司产品,配有标准谱库美国L B TX 和N IST 谱库。

1.2 主要材料与试剂

植物样品: 于2003 年7 月采自广东省华南农业大学校区,经中山大学生命科学学院缪汝槐教授鉴定为松科植物油杉; 无水硫酸钠: 分析纯。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱: HP-NNOWAX 柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气 He, 流量1 mL/min; 柱起始温度 50 , 保持3 min, 以15 /min 升至 160 , 保持4 min, 然后以12 /min 升至220 , 保持14 min; 进样量0.5 μL, 无分流进样。

1.3.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源; 接口

温度230 , 离子源温度200 ; 电子能量70 eV; 电子倍增器电压330 V; 质量范围扫描m/z 35~450。

1.4 精油提取

油杉嫩枝阴干切碎后,取0.2 kg 干粉,水蒸气蒸馏法提取并用无水硫酸钠干燥获得0.3 mL 淡黄色精油。

2 结果与讨论

图1 为油杉枝精油的总离子流图(TIC), 采用计算机检索与人工解析各峰相应的质谱图,并参考标准谱图^[4], 共鉴定出20 化合物, 用面积归一化法测定它们的相对含量, 结果列于表1。

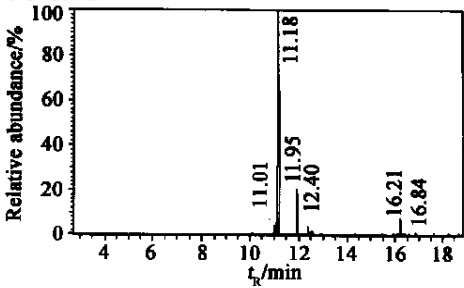


图1 油杉枝精油的总离子流图
Fig 1 TIC of essential oil from twigs of K. fortunei by GC/MS

表1 油杉枝精油化学成分分析结果

Table 1 Chemical constituents of essential oil from twigs of K. fortunei

No.	t _R /min	化合物Compound	相对含量/%	No.	t _R /min	化合物Compound	相对含量/%
1	7.11	β-侧柏烯 β-thujene	0.25	11	12.61	α-愈创烯 α-guaiene	0.81
2	10.09	α-古吧烯 α-copaene	0.39	12	12.72	α-木罗烯 α-muurolene	0.18
3	10.89	γ-古芸烯 γ-gurjunene	0.20	13	12.96	(-)-β-杜松烯 (-)-β-cadinene	0.73
4	11.01	(-)-β-榄香烯 (-)-β-elemene	2.09	14	14.30	对聚伞花-8-醇 p-cymen-8-ol	0.34
5	11.18	β-石竹烯 β-caryophyllene	67.42	15	16.21	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	5.60
6	11.64	β-金合欢烯 β-farnesene	0.26	16	16.58	反式-橙花叔醇 trans-nerolidol	0.32
7	11.95	葎草烯 humulene	11.57	17	16.84	1, 5, 5, 8-四甲基-12-环氧[9.1.0]十二-3, 7-二烯 [1r-(1r*, 3e, 7e, 11r*)]-1, 5, 5, 8-tetramethyl-12-oxabicyclo[9.1.0]dodeca-3, 7-diene	0.92
8	12.09	γ-木罗烯 γ-muurolene	0.51	18	17.64	(-)-斯巴醇 (-)-spathulenol	0.48
9	12.40	大根香叶烯 gemacrene D	3.32	19	18.26	α-杜松醇 α-cadinol	0.36
10	12.56	β-芹子烯 β-selinene	0.87	20	18.70	(-)-δ-杜松醇 (-)-δ-cadinol	0.26

由表 1 可知, 已鉴定化合物占总离子流出峰面积的 96.88%。主要成分有 (-)- β -榄香烯 (2.09%)、 β -石竹烯 (67.42%)、葑草烯 (11.57%)、大根香叶烯 (3.32%) 和石竹烯氧化物 (5.60%)。其它的化学成分有 β -侧柏烯、 α -古吧烯、 γ -古芸烯、 β -金合欢烯、 γ -木罗烯、 β -芹子烯、 α -愈创烯、 α -木罗烯、(-)- β -杜松烯、对聚伞花-8-醇、反式-橙花叔醇、(-)-斯巴醇、 α -杜松醇和 (-)- δ -杜松醇等。

倍半萜类化合物 β -石竹烯、葑草烯、大根香叶烯和石竹烯氧化物的相对含量明显高于其它组分, 它们是广泛用于香料、食品工业、医药和农药合成的重要中间体^[5]; (-)- β -榄香烯对 ECA 和 ARS 两种腹水型移植动物肿瘤具有明显的抗肿瘤作用, 对 YAS 和 S₁₈₀ 腹水型亦有疗效^[6]。 β -金合欢烯的相对含量较低, 但它具有特征的花香、木香和青香气息, 可用作蚜虫信息素^[7]。

3 结 论

采用水蒸气蒸馏法提取油杉枝精油, 并经 GC/MS 方法分离鉴定出 20 种化合物, 主要有 (-)- β -榄香烯 (2.09%)、 β -石竹烯 (67.42%)、葑

草烯 (11.57%)、大根香叶烯 (3.32%) 和石竹烯氧化物 (5.60%)。本研究通过对油杉枝精油成分和含量的分析评价, 为其合理开发与综合利用提供了科学依据。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会 中国植物志 (第七卷) [M] 北京: 科学出版社, 1978 50~52
- [2] 吴幼媚, 廖美兰 油杉物种苗期比较试验初报 [J] 广西林业科学, 2000, 29(3): 36~38
- [3] 张纪卯 油杉不同苗木造林试验 [J] 福建林学院学报, 1999, 19(1): 73~76
- [4] 施钧慧, 汪聪慧 香料质谱图集 [M] 北京: 中国质谱学会有机专业委员会, 1992 10~255
- [5] 阎建辉, 唐课文, 许友, 等 GC/MS 法分析花椒挥发油的化学成分 [J] 质谱学报, 2003, 24(2): 326~331
- [6] 国家医药管理局中草药情报中心站编 植物药有效成分手册 [M] 北京: 人民卫生出版社, 1986 373~374
- [7] 黄致喜, 王慧辰 萜类香料化学 [M] 北京: 中国轻工业出版社, 1999 312~313

(上接第 63 页)

2.2 结论

采用 GC/MS 技术对到手香挥发油的化学成分进行了分析。除鉴定出已有文献报道的 7 种相对含量较高的化合物外, 还鉴定出 18 种相对含量较低的化合物, 这些化合物都有一定的药学活性, 而到手香挥发油中还有几种含量低的化合物有待于进一步实验来加以鉴定。实验结果表明, 到手香挥发油中含有多种化学成分。对到手香的药效与应用价值, 有进一步研究的必要。

致谢: 本实验得到中山大学测试中心质谱室任三

香和陆慧宁老师的指导和帮助, 在此表示感谢。

参考文献:

- [1] 郭华仁, 应绍舜 未见引种记录的东南亚观赏植物种源 [J] 台湾之种苗, 1995(24): 26~33
- [2] V asquez EA, Gutke HJ, Roos G. Chemical and Biological Studies on the Essential Oil of *Coleus amboinicus* Lour. [R] In: 46th Annual Congress of the Society of Medicinal Plant Research [A] V ienna: 1998, 166
- [3] 中华人民共和国卫生部药典委员会 中国药典 (一部附录) [S], 2000. 64