

## 广西柳州产马尾松和湿地松松针挥发油的 GC/MS 分析

粟本超<sup>1,2</sup>, 谢济运<sup>1,3</sup>, 陈小鹏<sup>1</sup>, 陈芳<sup>1</sup>

- (1. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004;  
2. 广西生态工程职业技术学院艺术设计系, 广西 柳州 545004;  
3. 柳州师范高等专科学校化学与生命科学系, 广西 柳州 545004)

**摘要:** 采用水蒸气蒸馏法从广西柳州产新鲜马尾松和湿地松松针中提取挥发油, 利用气相色谱-质谱 (GC/MS) 联用技术分别对两树种松针挥发油的化学成分进行分析。从马尾松松针挥发油中分离出 96 种化学成分, 鉴定了其中的 35 种成分, 占挥发油总离子流的 93.13%; 从湿地松松针挥发油中分离出 133 种化学成分, 鉴定了其中的 38 种成分, 占挥发油总离子流的 88.83%。两树种松针挥发油的主要化学成分大致相似, 主要是单萜和倍半萜, 以及少量萜烯的醇、酯类化合物, 但在含量上有较大的差别。马尾松松针挥发油中  $\alpha$ -蒎烯的含量约为湿地松的 3 倍, 而后者的  $\beta$ -蒎烯含量是前者的 1.29 倍。

**关键词:** 气相色谱-质谱法; 马尾松; 湿地松; 挥发油

**中图分类号:** O 657.63    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1004-2997(2008)02-70-06

## Analysis of Volatile Oils in Leaves of *Pinus Massoniana* and *Pinus Elliottii* Engelm from Guangxi Liuzhou by GC/MS

SU Ben-chao<sup>1,2</sup>, XIE Ji-yun<sup>1,3</sup>, CHEN Xiao-peng<sup>1</sup>, CHEN Fang<sup>1</sup>

- (1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;*  
2. *Department of Art & Design, Guangxi Ecosystem Engineering Occupation Technical College, Liuzhou 545004, China;*  
3. *Department of Chemistry and Life Science, Liuzhou Normal College, Liuzhou 545004, China*)

**Abstract:** Volatile oils were extracted by steam distillation from fresh leaves of *Pinus massoniana* and *Pinus elliottii* Engelm grown in Guangxi Liuzhou, and the chemical components of volatile oils were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). 96 components in the volatile oils from leaf of *Pinus massoniana* were separated, and 35 of them were identified, which accounted for 93.13%. 133 components in the volatile oils from leaf of *Pinus elliottii* Engelm were separated, and 38 of them were identified, which accounted for 88.83%. Generally, the components of volatile oils from leaves of the two varieties are similarity. The main compounds are monoterpenes, sesquiterpenes and some alcohol, esters, but the contents of some compounds are difference greatly. The content of  $\alpha$ -pinene in the volatile oils from *Pinus massoniana* leaves is 3 times as that from *Pinus elliottii* Engelm leaves, and the content of  $\beta$ -pinene from the latter is 1.29 times as that from the former.

收稿日期: 2007-08-09; 修回日期: 2007-11-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30560119); 广西自然科学基金资助项目(0575003); 广西研究生教育创新计划项目(No. 2006105930817M30); 广西教育厅科学研究项目(No. [2004]20)

作者简介: 粟本超(1971~), 男(回族), 广西桂林人, 讲师, 从事化学工艺与林产化工研究。E-mail: sbch\_1971@126.com

通信作者: 陈小鹏(1954~), 男(汉族), 广西北海人, 教授, 从事精细化工与林产化工研究。E-mail: lilim@gxu.edu.cn

**Key words:** gas chromatography-mass spectrometry; *Pinus massoniana*; *Pinus elliottii* Engelm; volatile oil

松针(pine needle)系松科(Pinaceae)松属(*Pinus*)植物的叶,在饲料、医药、香料、化妆品和食品工业等方面具有广泛的使用价值。我国松科植物资源丰富,目前对松树的利用主要集中在用材和采脂方面,松针往往只作燃料或废弃掉。松针挥发油的化学组成非常复杂,许多成分是有待开发利用的可再生资源。曾有文献报道采用 HP-5 毛细管柱对南方马尾松松针挥发油成分进行 GC/MS 分析,分离出 91 个峰,鉴定出 36 种组分<sup>[1]</sup>;采用 DB-1 毛细管柱对广西南宁产马尾松与湿地松松针挥发油成分进行 GC/MS 分析,分别分离出 64 和 73 个峰,鉴定出 20 和 29 种组分<sup>[2]</sup>。广西柳州生长着大量的马尾松(*Pinus massoniana*)和湿地松(*Pinus elliottii* Engelm),因此开展马尾松和湿地松松针挥发油成分的分析研究,对于提高马尾松和湿地松的整体利用价值具有重要的意义。本实验拟采用 DB-5 毛细管柱对广西柳州产马尾松与湿地松松针挥发油成分进行 GC/MS 分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与材料

1102 型气相色谱仪:上海分析仪器厂产品,配 FID 检测器;GC/MS-QP5050A 型气相色谱-质谱联用仪:日本岛津公司产品,配有 Nist 数据库;水蒸气蒸馏装置:自装。

马尾松和湿地松松针:2007 年 6 月采自广西柳州市广西生态工程职业技术学院实验基地。

### 1.2 挥发油提取

称取 500.0 g 粉碎的新鲜松针样品置于 2 000 mL 三颈烧瓶中,按水叶比 2:1 加入蒸馏水,然后在自制的水蒸气蒸馏装置中蒸馏,直至无油状物馏出即终止蒸馏,得到具有清香气息的微黄色油状液。油水分离后,用无水硫酸钠干燥,于 0~5 °C 下保存,待分析。

### 1.3 分析条件

**1.3.1 GC 分析** 对松针挥发油进行 GC/MS 分析前,利用 1102 型气相色谱仪检验松针挥发油在 DB-5 毛细管柱上的分离效果,同时探索松针挥发油的 GC 分析条件。

色谱柱:J&W DB-5 弹性石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);升温程序:60 °C(保持 1 min) $\xrightarrow{2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 80 °C $\xrightarrow{3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 150 °C $\xrightarrow{6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 250 °C(保持 15 min);汽化室和检测器温度 250 °C;载气(N<sub>2</sub>)流速 30 mL·min<sup>-1</sup>;压力 50 kPa;进样量 0.3 μL;分流比 50:1。

松针挥发油各组分的相对含量由色谱数据处理机根据色谱图按峰面积归一化法计算,未进行响应因子校正。

**1.3.2 GC/MS 分析** 色谱柱:J&W DB-5ms(30 m×0.32 mm×0.25 μm)及 DB-1(30 m×0.25 mm×0.25 μm)石英毛细管柱;升温程序:60 °C(保持 1 min) $\xrightarrow{2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 80 °C $\xrightarrow{3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 150 °C $\xrightarrow{6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 260 °C(保持 5 min);汽化室温度 270 °C;检测器温度 250 °C;载气(He)流速 30 mL·min<sup>-1</sup>;压力 50 kPa;进样量 0.3 μL;分流比 20:1。

质谱条件:电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV;传输线温度 250 °C;倍增电压 1.2 kV;质量扫描范围  $m/z$  35~800;扫描间隔 0.5 s。

按照峰面积归一化法计算各组分在挥发油中的相对百分含量<sup>[3-4]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测定结果

**2.1.1 挥发油的总离子流色谱图** 按上述 GC/MS 条件,得到柳州产马尾松与湿地松两种松针挥发油的总离子流色谱图,示于图 1 和图 2。可见马尾松和湿地松松针挥发油分别分离出 96 和 133 个峰,每个组分的质谱图直接与该机中 Nist 数据库检出的标准图谱进行核对,并查阅相关文献<sup>[1-2,5-7]</sup>得到对应分子结构。

**2.1.2 化学成分鉴定结果** 马尾松和湿地松松针挥发油中分别有 35 和 38 种化合物的含量和相似度较高,结果列于表 1。其含量分别占总离子流的 93.13%和 88.83%,其余组分由于含量太低(小于 0.3%)或相似度较差,不予讨论。

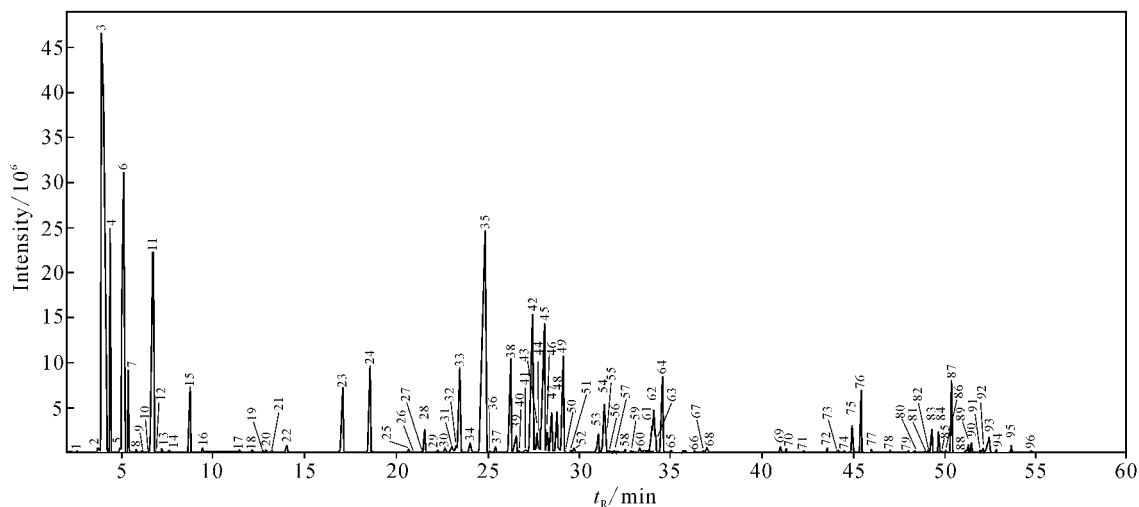


图 1 DB-5 柱分析马尾松松针挥发油的总离子流色谱图

Fig. 1 TIC chromatogram of the volatile oils from *Pinus massoniana* leaf with DB-5 column

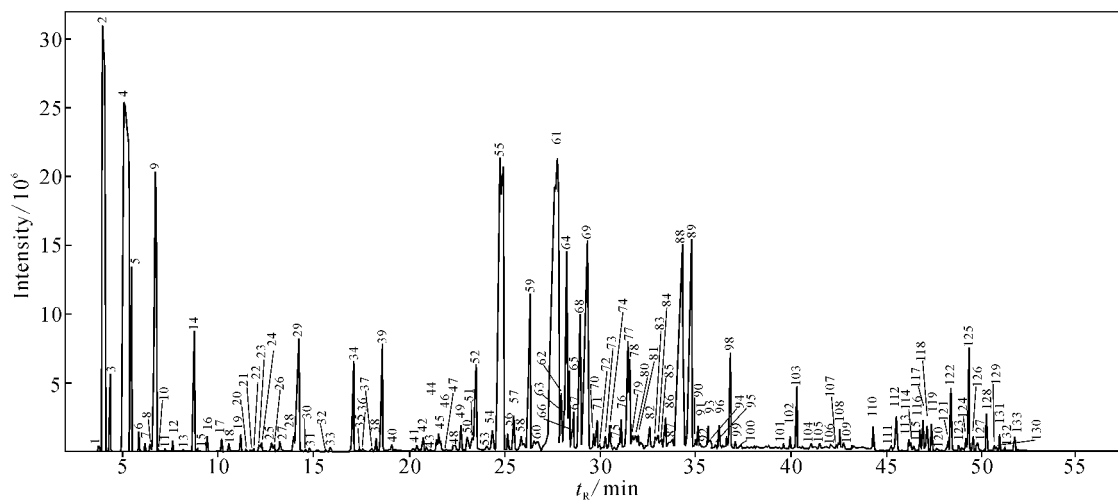


图 2 DB-5 柱分析湿地松松针挥发油的总离子流色谱图

Fig. 2 TIC chromatogram of the volatile oils from *Pinus elliottii* Engelm leaf with DB-5 column

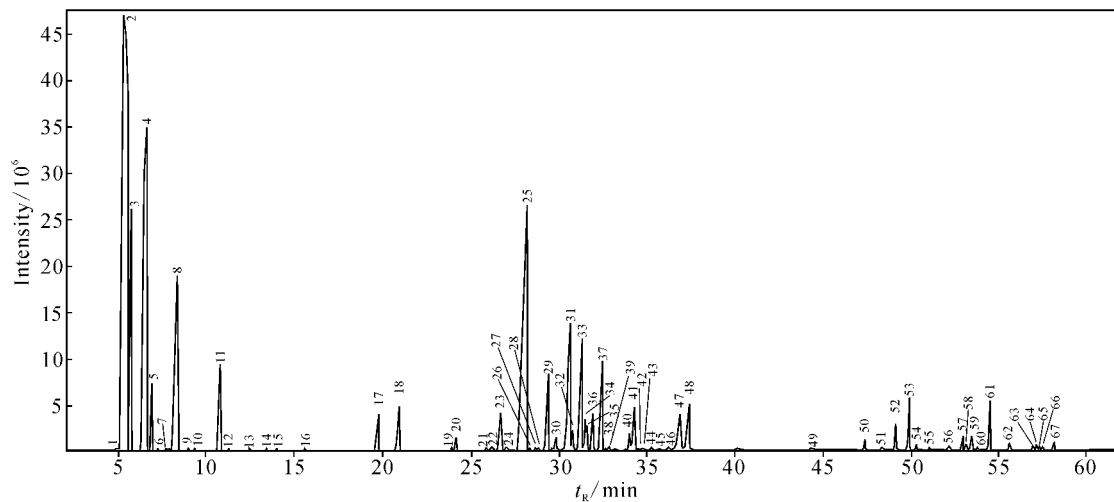


图 3 DB-1 柱分析马尾松松针挥发油的总离子流色谱图

Fig. 3 TIC chromatogram of the volatile oils from *Pinus massoniana* leaf with DB-1 column

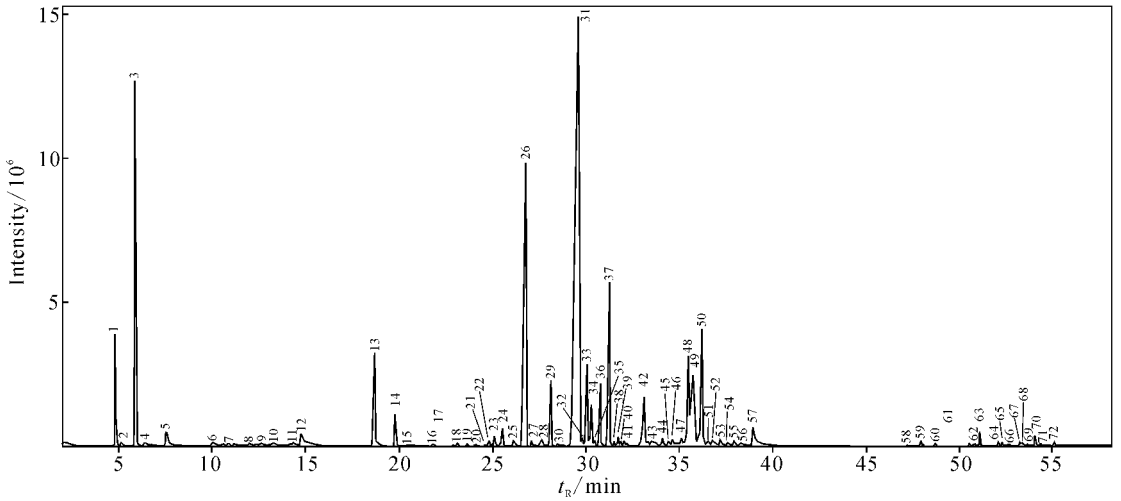


图 4 DB-1 柱分析湿地松松针挥发油的总离子流色谱图

Fig. 4 TIC chromatogram of the volatile oils from *Pinus elliottii* Engelm leaf with DB-1 column

表 1 柳州产马尾松与湿地松松针挥发油的主要化学成分比较

Table 1 Comparison of main chemical components of volatile oils in leaves of *Pinus massoniana* and *Pinus elliottii* Engelm from Liuzhou

化合物	分子式	马尾松松针			湿地松松针		
		峰号	相对含量/%	相似度/%	峰号	相对含量/%	相似度/%
$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -Pinene	$C_{10}H_{16}$	3	26.09	94	2	8.67	95
蒎烯 Camphene	$C_{10}H_{16}$	4	2.99	96	3	0.63	96
$\beta$ -蒎烯 $\beta$ -Pinene	$C_{10}H_{16}$	6	11.70	97	4	15.08	97
$\beta$ -月桂烯 $\beta$ -Myrcene	$C_{10}H_{16}$	7	0.89	90	5	0.91	94
$\gamma$ -松油烯 $\gamma$ -Terpinene	$C_{10}H_{16}$	8	0.03	85			
$\alpha$ -水芹烯 $\alpha$ -Phellandrene	$C_{10}H_{16}$			6	0.11	90	
3-萜烯 3-Carene	$C_{10}H_{16}$	11	8.27	91	9	5.49	91
异松油烯 Terpinolene	$C_{10}H_{16}$	15	1.23	91	14	0.99	96
$\beta$ -芳樟醇 $\beta$ -Linalool	$C_{10}H_{18}O$			16	0.12	91	
葑醇 Fenchol	$C_{10}H_{18}O$			17	0.09	93	
松香芹醇 Pinocarveol	$C_{10}H_{16}O$			19	0.13	89	
樟脑 Camphor	$C_{10}H_{16}O$	17	0.03	90	20	0.01	93
$\alpha$ -芳樟醇 $\alpha$ -Linalool	$C_{10}H_{18}O$			24	0.09	81	
龙脑 Borneol	$C_{10}H_{18}O$			25	0.10	92	
1-萜品烯-4-醇 1-Terpinen-4-ol	$C_{10}H_{18}O$			27	0.12	88	
$\alpha$ -松油醇 $\alpha$ -Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	22	0.13	91	29	1.98	94
乙酸芳樟酯 Acetic acid linalool ester	$C_{12}H_{20}O_2$	23	1.44	91	34	0.88	92
乙酸龙脑酯 Bornyl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	24	1.96	91	39	1.14	92
乙酸松油酯 $\alpha$ -Terpineol acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	28	0.41	90			
乙酸橙花醇酯 Nerol acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	29	0.04	88	47	0.05	
古巴烯 Copaene	$C_{15}H_{24}$	30	0.08	90	49	0.25	95
$\beta$ -榄香烯 $\beta$ -Elemene	$C_{15}H_{24}$	33	2.14	93	52	1.07	94
$\beta$ -石竹烯 $\beta$ -Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	35	13.91	94	55	9.82	93

续表

化合物	分子式	马尾松松针			湿地松松针		
		峰号	相对含量/%	相似度/%	峰号	相对含量/%	相似度/%
$\alpha$ -金合欢烯 $\alpha$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	37	0.15	89			
4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]-4-十一烯 4,11,11-Trimethyl-8-methylene-bicyclo[7.2.0]undec-4-ene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>			57	0.36	91	
$\alpha$ -石竹烯 $\alpha$ -Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	38	2.23	95	59	2.13	95
$\beta$ -金合欢烯 $\beta$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	39	0.47	93			
大根香叶烯 D Germacrene D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	42	4.89	96	61	14.31	88
$\gamma$ -榄香烯 $\gamma$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	45	4.14	91	64	3.47	90
$\alpha$ -依兰油烯 $\alpha$ -Muurolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	46	0.39	89	65	0.84	90
7-甲基-4-甲烯基-1-异丙基-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢萘 7-Methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro naphthalene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	48	0.88	93	68	1.90	95
杜松烯 Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	49	2.65	88	69	4.98	88
橐花叔醇 Nerolidol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	53	0.32	95	76	0.23	96
异香橙烯环氧化物 Isoaromadendrene epoxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	54	1.31	84	77	1.18	85
石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	55	0.36	86	78	0.78	88
雪松烯 Cedrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	59	0.04	78			
$\tau$ -杜松醇 $\tau$ -Cadinol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	61	0.66	94			
库毕醇 Cubenol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O			86	0.28	87	
$\tau$ -依兰油醇 $\tau$ -Muurolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	62	0.79	92	87	5.33	90
$\alpha$ -杜松醇 $\alpha$ -Cadinol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	64	1.90	96	89	3.77	94
顺式-溴檀醇 <i>cis</i> -Lanceol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O			91	0.16	83	
金合欢醇 Farnesol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	68	0.07	91	98	0.83	96
安息香酸苯基乙酯 Phenylethyl ester benzoic acid	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	70	0.06	93	103	0.43	95
龙涎香内酯 Ambreinolide	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	75	0.37	82			
枞酸甲酯 Methyl abietate	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	89	0.11	74	126	0.12	87

## 2.2 讨论

**2.2.1 马尾松松针挥发油** 由表 1 可知,马尾松松针挥发油的主要化学成分有 35 种,其中单萜化合物 7 种、倍半萜化合物 12 种、酯类化合物 7 种、醇类化合物 6 种、氧化物 2 种、酮类化合物 1 种,分别占挥发油总量的 51.20%、31.97%、4.39%、3.87%、1.67%和 0.03%,因此单萜和倍半萜是构成马尾松松针挥发油的主要成分。在 7 种单萜化合物中,主要是  $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯和 3-蒎烯,分别占挥发油总量的 26.09%、11.70%和 8.27%。含量高的倍半萜化合物主要是  $\beta$ -石

竹烯、大根香叶烯-D 和  $\gamma$ -榄香烯,分别占挥发油总量的 13.91%、4.89% 和 4.14%,其中石竹烯类 ( $\alpha$ -石竹烯、 $\beta$ -石竹烯)和大根香叶烯已广泛用于香料、食品工业<sup>[8]</sup> 和药物合成的重要中间体<sup>[9]</sup>。在鉴定出的醇类及酯类化合物中, $\alpha$ -杜松醇和乙酸龙脑酯含量较高,分别占挥发油总量的 1.9%和 1.96%。

**2.2.2 湿地松松针挥发油** 由表 1 可知,湿地松松针挥发油的主要化学成分有 38 种,其中单萜化合物 7 种、倍半萜化合物 10 种、酯类化合物 5 种、醇类化合物 13 种、氧化物 2 种、酮类化合

物 1 种,分别占挥发油总量的 31.88%、39.13%、2.62%、13.23%、1.96% 和 0.01%,与马尾松相似,其单萜和倍半萜也是构成湿地松松针挥发油的主要成分。湿地松松针挥发油中含量高的单萜化合物是  $\alpha$ -蒎烯(8.67%)、 $\beta$ -蒎烯(15.08%)和 3-蒎烯(5.49%),其中  $\alpha$ -蒎烯含量仅为马尾松中的 1/3; $\beta$ -蒎烯含量约占单萜总量的 50%,是马尾松含量的 1.29 倍。含量高的倍半萜主要是  $\beta$ -石竹烯(9.82%)、大根香叶烯-D(14.31%)、 $\gamma$ -榄香烯(3.47%)和杜松烯(4.98%)。在鉴定出的醇类及酯类化合物中, $\alpha$ -杜松醇(3.77%)、 $\tau$ -依兰油醇(5.33%)和乙酸龙脑酯(1.14%)含量较高。

**2.2.3 两种毛细管柱分离效果比较** 针对马尾松和湿地松松针挥发油化学成分的性质,采用石英毛细管柱 DB-5ms(30 m×0.32 mm×0.25  $\mu$ m)和 DB-1(30 m×0.25 mm×0.25  $\mu$ m)进行分离效果比较,分别得到柳州产马尾松松针挥发油的总离子流色谱图,示于图 1 和图 3。可见马尾松松针挥发油在 DB-5 柱上分离出 96 个峰,而在 DB-1 柱上仅分离出 67 个峰。湿地松松针挥发油的总离子流色谱图,示于图 2 和图 4。可见湿地松松针挥发油在 DB-5 柱上分离出 133 个峰,而在 DB-1 柱上仅分离出 72 个峰。结果表明,采用 DB-5ms 柱,色谱峰峰形尖锐、分离效果较好;而采用 DB-1 柱不能将性质相近的化学成分分离或完全分离,使分离峰数减少,同时降低了化学成分的相似度,影响了鉴定结果的准确性。例如峰号为 29、30 的乙酸榄花醇酯与古巴烯在图 3 中不能分离,在分离樟脑和  $\alpha$ -松油醇时,相似度分别为 93%和 94%,而 DB-1 柱都小于 80%。文献[1]和[5]使用的 HP-5ms 毛细管柱等同于 DB-5ms,对松属化学成分的分析,宋湛谦<sup>[10]</sup>也推荐使用 DB-5 石英毛细管柱。

### 3 结 论

从马尾松松针挥发油中分离出 96 种化学成分,鉴定了其中的 35 种成分;从湿地松松针挥发油中分离出 133 种化学成分,鉴定了其中的 38 种成分。马尾松和湿地松松针挥发油中主要化学成分是单萜和倍半萜,其余含有少量萜烯的

醇、酯类化合物和痕量樟脑。广西柳州与厦门马尾松松针相似地含有较多倍半萜大根香叶烯-D<sup>[5]</sup>。马尾松和湿地松松针挥发油的主要化学成分大致相似,但在含量上有较大差别,马尾松松针挥发油中  $\alpha$ -蒎烯的含量约为湿地松的 3 倍,而后者的  $\beta$ -蒎烯含量为前者的 1.29 倍。对 DB-5 与 DB-1 石英毛细管柱的分离效果进行比较,结果表明,采用 DB-5 石英毛细管柱,色谱峰峰形尖锐,分离效果较好。

### 参考文献:

- [1] 郝强,哈成勇.南方马尾松松针挥发油成分的气相色谱-质谱分析[J].分析化学,2000,28(3):300-302.
- [2] 申长茂,段文贵,岑波,等.广西产马尾松与湿地松针叶精油化学成分的比较[J].色谱,2006,24(6):619-624.
- [3] 李军,朱苏闽,林平.固相微萃取-气相色谱-质谱法分析云南浸膏和烟末浸膏的挥发性化学成分[J].质谱学报,2004,25(1):32-37.
- [4] 回瑞华,侯冬岩,刘晓媛,等.不同方法提取侧柏叶中挥发性成分的气相色谱-质谱分析[J].质谱学报,2006,27(4):226-231.
- [5] 章光明,方文珍,王新红,等.厦门马尾松松针精油特征及其动态[J].厦门大学学报:自然科学版,2002,41(5):584-588.
- [6] 叶建仁,尚贤贤,薛建明.湿地松针叶中挥发油的化学组成[J].南京林业大学学报,1994,18(2):60-64.
- [7] PETRAKIS P V, TSITSIMPIKOU C, TZAKOU O, et al. Needle volatiles from five pinus species growing in greece[J]. Flavour and Fragrance Journal,2001,16(4):249-252.
- [8] LARSEN T O. Volatile flavour production by penicillium caseifulvum[J]. Int Dairy Journal,1998,8(10/11):883-887.
- [9] BÜLOW N, KÖNIG W A. The role germacrene D as a precursor in sesquiterpene biosynthesis: investigations of acid catalyzed, photochemically and thermally induced rearrangements[J]. Phytochemistry,2000,2(55):141-168.
- [10] 宋湛谦.中国松脂特征与松属分类[M].北京:中国林业出版社,1998:25-27.