

不同季节油松松针挥发性化学成分的 GC/MS 分析

张福维, 侯冬岩, 李学成, 回瑞华

(鞍山师范学院化学系, 辽宁 鞍山 114007)

摘要: 本工作对不同季节油松松针挥发性化学成分进行分析, 采用水蒸气蒸馏法提取不同季节油松松针挥发性化学成分, 气相色谱法分离, 质谱法鉴定其结构。结果表明, 不同季节的油松松针挥发油在提取率和组成上有很大的差异, 其主要成分 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬油精、醋酸冰片酯、石竹烯、茨烯为不同季节所共有, 各组分相对含量在不同季节也有很大的差异。

关键词: 油松松针; 不同季节; 挥发油; 气相色谱-质谱

中图分类号: O 657. 63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2009)02-118-06

Analysis of Volatile Constituents in Leaf of *Pinus Tabulaeformis* Carr. at Different Seasons by GC/MS

ZHANG Fu-wei, HOU Dong-yan, LI Xue-cheng, HUI Rui-hua

(Department of Chemistry, Anshan Normal University, Anshan 114007, China)

Abstract: Chemical constituents in leaf of *pinus tabulaeformis* Carr. at different seasons were analyzed. The volatile components in leaf of *pinus tabulaeformis* Carr. were extracted by steam-distillation, separated by gas chromatography and identified by gas chromatography-massspectrometry(GC/MS). The results show that the extraction rate and composition of the volatile oil are notably varied at different seasons. The major components of the volatile oil in leaf of *pinus tabulaeformis* Carr. are α -pinene, β -pinene, limonene, bornyl acetate, caryophyllene and camphene. The relative contents of each component at different seasons are different.

Key words: leaf of *pinus tabulaeformis* Carr. ; different seasons; volatile oil; GC/MS

油松松针为松科植物油松 (*pinus tabulaeformis* Carr.) 的叶, 油松广泛分布于东北、华北及西北地区, 松针是松树类植物的主要副产物之一, 是一种再生速度快、可一年四季采收、分布广泛、天然蓄积量大、可持续利用的天然再生资

源。我国有丰富的松针资源, 品种多、分布广而集中, 现有松林面积约为 6 100~6 700 万公顷, 仅松针叶的蕴藏量就在 1 亿吨以上。近年来, 国内外对油松松针的有效成分及应用进行了研究, 发现它有祛风燥湿、杀虫、止痒的功效, 可用来治

收稿日期: 2008-08-06; 修回日期: 2008-12-10

基金项目: 辽宁省教育厅科学技术基金项目(20331079)资助

作者简介: 张福维(1960~), 男(汉族), 副教授, 生物化学专业。E-mail: fuweizhang-2005@163.com

通信作者: 回瑞华(1945~), 女(回族), 教授, 从事有机分析及天然产物化学教学与研究。E-mail: ruihuahui@163.com

疗风湿痿痹、跌打损伤、失眠、浮肿、湿疮、疥癣,并能预防流脑、流感、钩虫病等。国外研究认为,松叶中含有可溶解人体内老化物,调整和促进身体组织机能,增进人体健康的物质,并具有增强免疫力,提高抗病能力的作用。油松药用的代表部位是松针,松针的药用成分高于松树的其他部位。油松松针富含糖类、粗蛋白、粗脂肪、多种氨基酸、多种维生素、生物黄酮类物质和多种微量元素,其提取物可用于扩张动脉血管、增加红血球携氧能力、促进血液循环、改善毛细血管的机能、提高免疫力、增加荷尔蒙的分泌、强精、使身体的组织年轻化^[1-2]。本工作对不同季节油松松针挥发性化学成分进行分析研究,为更合理的开发利用油松松针资源提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP 6890-5973 型气相色谱-质谱联用仪;美国惠普公司产品;R2-201 型旋转蒸发器;上海中科机械研究所产品;无水乙醚、无水硫酸钠均为分析纯;水为二次蒸馏水。

油松松针样品:于 2005 年 1、4、7、10 月份采自鞍山师范学院校园内,油松 3 m 以上部位生长的松针。将摘下的新鲜松针放在深色透气袋中,袋口微开,置于阴凉处自然阴干,保存,备用。

1.2 油松松针挥发油的提取

分别取上述 100 g 油松松针样品剪成小段,置于 1 000 mL 圆底烧瓶中,加入 200 mL 水浸泡,用水蒸气蒸馏 5 h,馏出液用乙醚连续萃取 3 次,旋转蒸发器除去乙醚,得到黄色透明液体,用活化过的无水硫酸钠脱水,提取率列于表 1。

表 1 不同月份的油松松针挥发油提取率

Table 1 Extraction rate of volatile oil in leaf of *pinus tabulaeformis* Carr. at different month

月份	1月	4月	7月	10月
提取率/%	1.82	1.22	1.16	1.70

1.3 气相色谱-质谱测定

1.3.1 色谱条件 色谱柱:HP-5 弹性石英毛细管柱(25 m×0.25 mm×0.33 μm);升温程序:初始温度 60 ℃,以 5 ℃·min⁻¹升至 200 ℃;汽化温度 230 ℃;进样量 0.2 μL;溶剂延迟 3 min;载气(He)流量为 2 mL·min⁻¹;分流比为

20:1。

1.3.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源,离子源温度 200 ℃,电子能量 70 eV,发射电流 34.6 μA,电子倍增器电压 1 200 V,接口温度 230 ℃,质量扫描范围 m/z 20~500。

1.4 测定方法

分别取 1.2 挥发油样品各 0.2 μL,用气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定。通过 G170LBA 化学工作站数据处理系统,检索 Nist 98 谱图库,并分别与八峰索引及 EPA/NIH 质谱图集的标准谱图进行对照复合,再结合有关文献进行人工谱图解析^[3-6],确认挥发油的各个化学成分。通过 G170LBA 化学工作站数据处理系统,按面积归一化法进行定量分析,分别求得各化学成分在挥发油中的相对百分含量。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

不同季节油松松针挥发油的化学成分及相对百分含量列于表 2。

2.2 讨论

中草药在不同季节、不同地区采集,其疗效不同,主要原因是活性物质的含量不同。油松松针总挥发油的收率、相对百分含量、成分,与实验条件、操作方法、研究的部位、生长环境、大气中有害气体的含量、不同树种或同种不同种源,在挥发性化合物组分类别和含量上有明显差异^[7-11],与季节的不同也有很大关系。

从季节上看,在 1 月份(冬季)油松松针挥发油中,鉴定出 41 种化合物,其主要成分为:α-蒎烯(3.23%)、β-蒎烯(27.49%)、柠檬油精(2.80%)、醋酸冰片酯(7.83%)、1-羟基-1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-环癸二烯(8.60%)、α-杜松醇(8.87%)、石竹烯(1.97%)、苡烯(0.58%);4 月份(春季)油松松针挥发油中,鉴定出 34 种化合物,其主要成分为:α-蒎烯(21.36%)、β-蒎烯(15.59%)、柠檬油精(5.56%)、醋酸冰片酯(14.18%)、石竹烯(15.03%)、苡烯(6.76%);在 7 月份(夏季)油松松针挥发油中,鉴定出 38 种化合物,其主要成分为:α-蒎烯(17.73%)、β-蒎烯(16.09%)、柠檬油精(7.11%)、醋酸冰片酯(12.83%)、石竹烯(13.97%)、苡烯(6.74%);在 10 月份(秋季)油松松针挥发油中,鉴定出 39 种化合物,其主要成分为:α-蒎烯(15.62%)、β-蒎

烯(15.74%)、柠檬油精(7.29%)、醋酸冰片酯(13.46%)、石竹烯(14.19%)、茨烯(6.44%)。各种松针中主要含萜烯,化学式为(C₁₀H₁₆)_n的一系列不饱和碳氢化合物及其衍生物,其中以n=1的单萜烯含量丰富。各种不同的化合物具有不同香气,其中不少化合物对生物表现出很强的生理活性,特别是挥发油中的主要成分(+)- α -蒎烯,药理实验表明,有明显的镇咳和祛痰作用,并有抗真菌作用。石竹烯具有一定的平喘作用,为艾叶挥发油治疗老年慢性支气管炎的有效成分之一,该化合物作为一消毒剂,制成气雾剂作空气消毒杀菌用,平喘作用较强,对豚鼠气管平滑肌松弛作用强于艾叶油,临床初试颇为满意^[12]。结果表明,油松松针挥发油因季节变化其组分的相对百分含量不同,中医疗效如何有待进一步研究。

油松松针挥发油的主要成分 α -蒎烯、 β -蒎

烯、柠檬油精、醋酸冰片酯、石竹烯、茨烯为不同季节所共有,但各组分的相对百分含量在不同季节有很大的变化,从而影响挥发油的香型、性质等。从油松松针挥发油中鉴定出的组分多是单萜和倍半萜。萜类是存在于植物界的一类化合物,其生物活性是多方面的,并且是某些中药的主要有效成分。因此,研究萜类成分及相对百分含量对阐明中药药性、探讨中医药理论是一个主要课题。油松松针挥发油是一种很好的天然香料,具有很高的药用价值,特别是挥发油中的 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬油精、醋酸冰片酯、石竹烯、茨烯等主要成分,既是香料成分又是药用成分。所以,应该进行油松挥发油在香料、医药、食品、涂料等方面的开发、利用研究。对油松松针挥发性成分和含量的分析及评价,将为中药制剂、药理、泡制、中成药新品种、开发天然香料及综合利用等方面提供科学依据。

表 2 不同月份油松松针中挥发油化学成分的鉴定结果

Table 2 Components of volatile oil in leaf of pinus tabulaeformis Carr. at different month

序号	t _R /min	化合物	质量百分含量/%				相对分子质量	相似度/%
			1月	4月	7月	10月		
1	4.13	1,7,7-三甲基-三环[2.2.1.0 ^{2,6}]庚烷 1,7,7-Trimethyl tricyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]heptane	0.61	2.14	2.25	2.69	136	95
2	4.21	2-甲基-5-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]己-2-烯 2-Methyl-5-(1-methylethyl)-bicyclo[3.1.0]hex-2-ene	2.31	0.31	0.36	0.39	136	91
3	4.35	α -蒎烯 α -Pinene	3.23	21.35	17.73	15.62	136	95
4	4.64	茨烯 Eamphene	0.58	6.76	6.74	6.44	136	96
5	5.12	β -水芹烯 β -Phellandrene	—	0.37	0.45	0.76	136	91
6	5.23	β -蒎烯 β -Pinene	27.49	15.59	16.06	15.74	136	95
7	5.74	4-萜烯 4-Carene	1.42	—	—	—	136	98
8	5.81	α -水芹烯 α -Phellandrene	—	0.05	0.04	0.09	136	95
9	5.95	3-萜烯 3-Carene	—	—	—	0.03	136	95
10	6.10	2-萜烯 2-Carene	—	0.13	0.13	0.19	136	95
11	6.33	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-苯 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-benzene	0.13	0.06	0.07	0.06	136	97
12	6.43	柠檬油精 Limonene	2.80	5.56	7.11	7.29	136	95
13	6.91	3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯 3,7-Dimethyl-1,3,7-octatriene	1.28	—	—	—	136	96
14	7.21	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene	2.13	0.21	0.23	0.32	136	94

续表

序号	t_R /min	化合物	质量百分含量/%				相对分子质量	相似度/%
			1月	4月	7月	10月		
15	7.44	β -松油醇 β -Terpineol	1.62	—	—	—	154	97
16	8.02	1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)-环己烯 1-Methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexene	1.27	4.93	6.78	7.05	136	96
17	8.99	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-ol	0.24	—	—	—	154	98
18	9.50	4,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚-3-烯-2-醇 4,6,6-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-ol	—	—	0.12	0.13	152	86
19	9.53	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-ol	0.12	—	—	—	154	97
20	9.66	1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚-2-酮 1,7,7-Trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	0.06	—	—	—	152	95
21	9.78	2,3,3-三甲基二环[2.2.1]庚-2-醇 2,3,3-Trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol	0.10	0.06	0.08	0.07	154	87
22	10.32	冰片 Borneol	0.16	0.78	0.69	0.46	154	90
23	10.70	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇 4-Methyl-1-(1-methylethyl)-3-cyclohexen-1-ol	3.27	0.32	0.31	0.38	154	97
24	11.14	α -松油醇 α -Terpineol	0.08	0.45	0.60	0.57	154	91
25	14.11	醋酸冰片酯 Bornyl acetate	7.83	14.18	12.83	13.46	196	98
26	16.05	萆澄茄油烯 Cubebene	0.09	0.26	0.09	0.08	204	91
27	16.89	胡椒烯 Copaene	0.26	0.11	0.37	0.36	204	98
28	17.16	十氢化-3-甲基-6-亚甲基-(1-甲基乙基)-环丁[1,2,3,4]二环戊烯 Decahydro-3-methyl-6-methylene-(1-methylethyl)-cyclobuta[1,2,3,4]dicyclopentene	0.09	0.11	0.14	0.11	204	94
29	17.39	1-乙烯基-1-甲基-2,4-二(1-甲基乙基)-环己烯 1-Ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethyl)-cyclohexane	0.27	0.04	0.06	0.07	204	94
30	18.23	石竹烯 Caryophyllene	1.97	15.03	13.97	14.19	204	99
31	18.51	八氢化-7-甲基-3-亚甲基-4-(1-甲基乙基)-1H-环戊[1,3]环丙[1,2]苯 Octahydro-7-methyl-3-methylene-4-(1-methylethyl)-1H-Cyclopenta[1,3]cyclopropa[1,2]benzen	0.03	0.09	0.11	0.13	204	93
32	19.04	二环倍半水芹烯 Bicyclosesquiphellandrene	0.42	—	0.05	0.06	204	89
33	19.25	1,1,4,8-四甲基-4,7,10-环十一三烯 1,1,4,8-Tetramethyl-4,7,10-cycloundecatriene	0.26	2.50	2.77	3.00	204	99
34	19.67	4,11,11-三甲基-8-[7.2.0]十一碳-4-烯 4,11,11-Trimethyl-8-methylene-bicyclo[7.2.0]undec-4-ene	—	—	0.08	0.08	204	91
35	19.96	八氢化-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-萘 1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-naphthalene	1.74	1.08	1.18	1.20	204	98

续表

序号	t_R /min	化合物	质量百分含量/%				相对分子质量	相似度/%
			1月	4月	7月	10月		
36	20.10	大根香叶烯 Germacrene	1.87	0.55	0.82	0.89	204	96
37	20.23	桉叶-4(14),11-二烯 Eudesma-4(14),11-diene	—	0.28	0.32	0.32	204	98
38	20.53	γ -榄香烯 γ -Elemene	—	0.70	0.85	1.01	204	94
39	20.67	1,2,4a,5,6,8a-六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘 1,2,4a,5,6,8a-Hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene	1.29	0.34	0.40	0.40	204	97
40	20.80	6-异丙烯基-1,5-二甲基-环癸-1,5-二烯 6-Isopropenyl-1,5-dimethyl-cyclodeca-1,5-diene	0.24	—	—	—	204	90
41	21.38	1,2,3,5,6,8a-六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘 1,2,3,5,6,8a-Hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene	5.61	1.28	1.40	1.55	204	95
42	21.60	1,2,3,4,4a,7-六氢化-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘 1,2,3,4,4a,7-Hexahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene	0.44	0.15	0.10	0.17	204	98
43	22.05	2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基二环[4.4.0]癸-1-烯 2-Isopropyl-5-methyl-9-methylene bicyclo[4.4.0]dec-1-ene	0.22	—	—	0.05	204	94
44	22.57	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇 3,7,11-Trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol	—	0.10	0.23	0.18	222	98
45	22.92	1-羟基-1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-环癸二烯 1-Hydroxy-1,7-dimethyl-4-isopropyl-2,7-cyclodecadiene	8.60	—	—	—	222	96
46	23.04	石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide	—	1.40	1.30	1.08	220	86
47	23.07	β -新丁子香烯 β -Neoclovene	0.37	—	—	—	204	93
48	23.82	4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮 4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one	2.65	—	—	—	204	92
49	24.34	1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢化-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘 1,2,3,5,6,7,8,8a-Octahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene	0.33	—	—	—	204	95
50	24.72	2-异丙烯基-5-甲基-9-亚甲基二环[4.4.0]癸-1-烯 2-Isopropyl-5-methyl-9-methylene bicyclo[4.4.0]dec-1-ene	—	0.71	0.52	0.51	204	95
51	24.76	萘醇 Muurolol	5.21	—	—	—	222	93
52	25.15	α -杜松醇 α -Cadinol	8.87	—	—	—	222	96
53	25.53	长松香芹醇 Longipinocarveol	—	—	0.30	—	220	84

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]. 粮食与食品工业, 2003, 3: 91-92.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典:上册[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1997: 1 252.
- [3] 回瑞华,高博静,孙志昆,等. 油松松针的挥发油分析[J]. 吉林大学自然科学学报, 1993, 4: 114-117.
- [4] 李铁纯,侯冬岩. 现代有机质谱技术及应用[M]. 北京:中国人民公安大学出版社, 1999: 301-303.
- [5] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京:科学出版社, 1987: 49-128.
- [6] 中国质谱学会有机专业委员会. 香料质谱图集[M]. 北京:化学工业出版社, 1992: 18-221.
- [7] HELLER S R, MILNE G W A. EPA/NIH Mass spectral data base[M]. Washington: US Government Printing Office, 1978.
- [8] 徐化成. 油松地理变异和种源选择[M]. 北京:中国林业出版社, 1992: 456-458.
- [9] MOORE P, HANOVER J W. Variation in yield of blue spruce monoterpenes associated with crown position and frequency of resin canals[J]. Forest science, 1987, 33(4): 1 081-1 088.
- [10] JUDZENTIENE A, STIKLIENE A, KUPCINSKIENE E. Changes in the essential oil composition in the needles of scots pine (*Pinus sylvestris* L.) Under Anthropogenic Stress[J]. The Scientific World Journal, 2007, (7): 141-150.
- [11] 李萍,刘纬琦. 四川不同产地马尾松针叶挥发油成分的气-质谱分析[J]. 成都中医药大学学报, 2002, 25(2): 20-22.
- [12] 曾明,李守汉,张继,等. 兰州油松松针挥发性成份分析[J]. 山西师范大学学报:自然科学版, 2004, 18(4): 91-92.

“GC/MS 联用技术培训班”即将举办

近年来,有机质谱技术有了长足的发展,在分析检测和研究的许多领域中起着越来越重要的作用,特别是在许多有机化合物常规检测工作中成为一种必备的工具。随着有机质谱技术在各领域的广泛使用,人们对有机质谱技术掌握的需求也日益强烈,应广大用户的强烈要求,信立方质谱培训中心联合业内著名专家,在 2009 年推出有机质谱系列培训之“GC/MS 联用技术培训班”。

● 培训时间:2009 年 4 月 20—24 日,19 日报到。

● 课程特色:实例解析,以应用技术为主;

每天均设置答疑和讨论时间;

学员在培训后可免费加入专设的 GC/MS 学员圈子,免费下载资料,参加不定期的专家答疑活动。

● 培训内容:(1)GC/MS 仪器结构、功能和主要性能指标;

(2)EI、CI 离子化技术;

(3)GC/MS 联用操作技术和常规维护;

(4)GC/MS 联用技术的定性、定量方法及其应用;

(5)答疑与讨论。

● 主讲专家:苏焕华、王光辉、李重九、金幼菊。

● 培训费用:2000 元/人

● 报名方式:电话:010-51299927-101、13269178446;传真:010-51299927-108(张老师);

Email:training@instrument.com.cn。网上报名享有更多优惠。

信立方质谱培训中心还将陆续推出有机质谱谱图解析技术专题培训班、LC/MS 联用技术培训班及 Nist 谱图库检索实用技术培训等,更多内容及详细课程设置请查阅 <http://www.instrument.com.cn/training>。