

油松叶与尖叶松叶挥发性化学成分的 GC/MS 分析

回瑞华, 侯冬岩, 李铁纯, 刘晓媛, 刁全平

(鞍山师范学院化学系, 辽宁 鞍山 114007)

摘要: 采用水蒸汽蒸馏法分别提取油松叶与尖叶松叶挥发性化学成分, 气相色谱法分离, 质谱法鉴定结构。分别从油松叶和尖叶松叶挥发油中分离并确定出 37 种和 34 种化学成分, 鉴定出的挥发性化学成分分别占挥发油总量的 98.67% 和 98.54%。用峰面积归一化法通过化学工作站数据处理系统, 得出各化学成分在挥发油中的相对百分含量。

关键词: 油松叶; 尖叶松叶; 挥发油; 气相色谱-质谱法

中图分类号: O 657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2009)06-0369-05

Analysis of Volatile Constituents in Leaf of Yousong and Jianyesong by GC/MS

HUI Rui-hua, HOU Dong-yan, LI Tie-chun, LIU Xiao-yuan, DIAO Quan-ping

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

Abstract: The volatile components in leaf of yousong and jianyesong were analyzed. The volatile components in leaf of yousong and jianyesong were extracted by steam-distillation. The components were separated by gas chromatography, and identified by mass spectrometry. The results show that 37 and 34 chemical components are identified, respectively. The contents of the identified compounds account for 98.67% and 98.54% in the total volatile substances detected, respectively. The relative contents of the compounds of the volatile oils are determined using the normalization method.

Key words: leaf of yousong; leaf of jianyesong; volatile oil; GC/MS

油松与尖叶松均为松科植物。油松广泛分布于东北、华北及西北地区, 是北方药用松科植物之一。油松药用的代表部位是叶, 其药用成分高于松树的其他部位, 油松叶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]。近年来,

国内外对油松松叶的有效成分及应用进行了研究^[2-3]。尖叶松的树叶像针一般尖锐, 不易于水分的蒸发, 在北方比较常见, 而对尖叶松的研究少见报道。本工作对千山油松叶与尖叶松叶挥发性化学成分进行分析研究, 为开发利用油松与尖叶松资源提供科学依据。

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。

油松叶与尖叶松叶样品:于 2007 年 9 月来自千山。将摘下的新鲜松叶放在深色透气袋中,袋口微开,不要密封,置于阴凉处自然阴干,保存备用。

1.2 挥发油的提取

分别取 50 g 油松叶与尖叶松叶样品,剪成小段置于 1 000 mL 圆底烧瓶中,加入适量水浸泡,用水蒸汽蒸馏 6 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,油松叶与尖叶松叶挥发油提取率分别为 1.68% 和 1.25%。

1.3 气相色谱-质谱测定

1.3.1 色谱条件 HP-5 弹性石英毛细管色谱柱(25 m×0.25 mm×0.33 μm);升温程序:初始温度 60 °C,以 5 °C·min⁻¹ 升至 200 °C;汽化温度 230 °C;进样量 0.2 μL;溶剂延迟 3 min;载气(He)流量 2 mL·min⁻¹;分流比:20:1。

1.3.2 质谱条件 离子源:电子轰击(EI);离子源温度:200 °C;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 °C;质量扫描范围:*m/z* 20~500。

1.4 测定方法

分别取 0.2 μL 挥发油样品,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 NIST98 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^[4-6],确认其挥发油的各个化学成分。再通过 G1701BA 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 结果与结论

2.1 实验结果

按 1.4 步骤进行实验的结果,由化学工作站给出油松叶与尖叶松叶挥发油的总离子流图,示于图 1 和图 2。

最后将确认的油松叶与尖叶松叶挥发油中的化学成分及求得各化学成分在挥发油中的相对百分含量列于表 1。

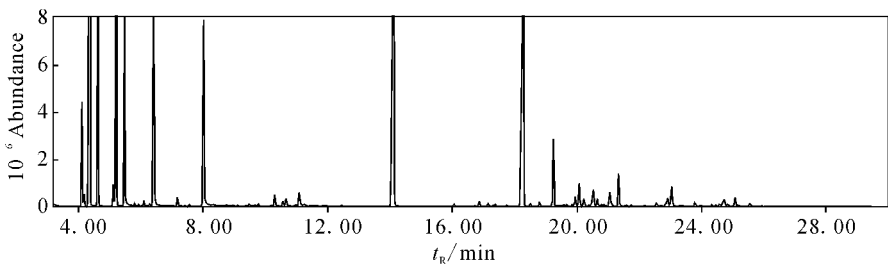


图 1 油松叶挥发油的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile oil in leaf of yousong

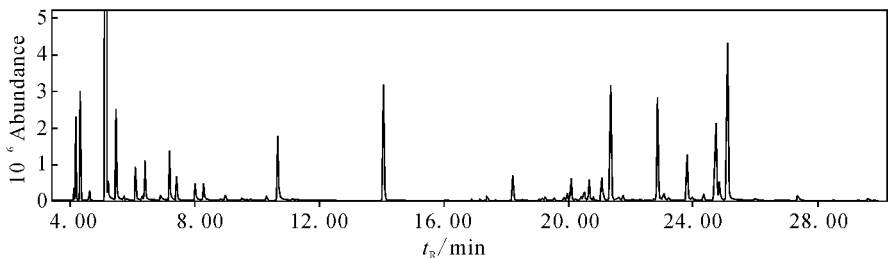


图 2 尖叶松叶挥发油的总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatogram of volatile oil in leaf of jiansong

表 1 油松叶与尖叶松叶挥发性化学成分鉴定结果

Table 1 Identified components of volatile oil in the leaf of yosong and jianyesong

序号	保留时间	化合物	相对百分含量/%		相对分子质量	相似度/%
			尖叶松叶	油松叶		
1	4.13	1,7,7-三甲基-三环[2.2.1.0 ^{2,6}]庚烷	0.37	2.66	136	95
		1,7,7-Trimethyl-tricyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]heptane				
2	4.21	2-甲基-5-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]己-2-烯	2.59	0.34	136	91
		2-Methyl-5-(1-methylethyl)-bicyclo[3.1.0]hex-2-ene				
3	4.35	α -蒎烯 α -Pinene	3.37	17.64	136	95
4	4.64	莰烯 Camphene	0.35	6.95	136	96
5	5.12	β -水芹烯 β -Phellandrene	—	0.65	136	91
6	5.23	β 蒎烯 β -Pinene	10.72	17.07	136	95
7	5.74	4-萜烯 4-Carene	0.11	—	136	98
8	5.81	α -水芹烯 α -Phellandrene	—	0.05	136	95
9	5.95	3-萜烯 3-Carene	—	—	136	95
10	6.10	2-萜烯 2-Carene	4.36	0.17	136	95
11	6.33	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-苯	0.18	0.06	136	97
		1-Methyl-4-(1-methylethyl)-benzene				
12	6.43	柠檬油精 Limonene	4.68	7.65	136	95
13	6.91	3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯 3,7-Dimethyl-1,3,7-octatriene	0.39	—	136	96
14	7.21	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯	2.29	0.28	136	94
		1-Methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene				
15	7.44	β -松油醇 β -Terpineol	4.99	—	154	97
16	8.02	1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)-环己烯	0.98	6.86	136	86
		1-Methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexene				
17	8.99	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇	0.24	—	154	96
		1-Methyl-4-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-ol				
18	9.53	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇	0.11	—	154	96
		1-Methyl-4-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-ol				
19	9.78	2,3,3-三甲基-二环[2.2.1]庚-2-醇	—	0.07	154	98
		2,3,3-Trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol				
20	10.32	冰片 Borneol	0.20	0.35	154	87
21	10.56	6-乙烯基四氢化-2,2,6-三甲基-吡喃-3-醇	—	0.17	170	86
		6-Ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl-pyran-3-ol				
22	10.70	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇	8.68	0.33	154	97
		4-Methyl-1-(1-methylethyl)-3-cyclohexen-1-ol				
23	11.14	α -松油醇 α -Terpineol	—	0.57	154	95
24	14.11	醋酸冰片酯 Bornyl acetate	10.83	13.91	196	87
25	16.05	α -萜荜茄油烯 α -Cubebene	—	0.07	204	87
26	16.89	胡椒烯 Copaene	—	0.30	204	90
27	17.16	十氢化-甲基-6-亚甲基-(1-甲基乙基)-环丁[1,2:3,4]二环戊	—	0.11	204	80
		烯 Decahydro-methyl-6-methylene-(1-methylethyl)-cyclobu- ta[1,2:3,4]dicyclopentene				

续表

序号	保留时间	化合物	相对百分含量/%		相对分子质量	相似度/%
			尖叶松叶	油松叶		
28	17.39	1-乙烯基-1-甲基-2,4-二(1-甲基乙烯基)-环己烯 1-Ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-cyclohexane	0.23	0.07	204	97
29	18.23	石竹烯 Caryophyllene	4.39	13.16	204	95
30	18.51	八氢化-7-甲基-3-亚甲基-4-(1-甲基乙基)环戊[1,3]环丙 [1,2]苯 Octahydro-7-methyl-3-methylene-4-(1-methyleth- yl)-cyclopenta[1,3]cyclopropa[1,2]benzen	—	0.09	204	91
31	18.80	十氢化-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-环丙唑烯 Decahydro-1,1,7- trimethyl-4-methylene-cycloprop[e]azulene	—	0.15	204	81
32	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	0.21	2.56	204	91
33	19.85	二环倍半水芹烯 Bicyclosesquiphellandrene	0.36	—	204	87
34	19.96	1,2,3,4,4a,5,6,8a-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-methyl- ene-1-(1-methylethyl)-naphthalene	2.02	1.08	204	98
35	20.10	大根香叶烯 Germacrene	1.20	0.91	204	91
36	20.23	桉叶-4(14),11-二烯 Eudesma-4(14)-11-diene	—	0.29	204	98
37	20.50	胡椒烯 Copaene	1.57	—	204	94
38	20.53	γ -橄香烯 γ -Elemene	—	0.90	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	1.49	0.29	204	95
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	0.18	—	204	99
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	6.48	1.26	204	93
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)-naph- thalene	0.83	0.07	204	99
43	22.57	三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇 3,7,11-Trimethyl-3,7,11-1,6,10-dodecatrien-3-ol	—	0.19	222	89
44	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	5.78	—	222	99
45	23.04	石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide	0.46	0.89	220	92
46	23.79	1,5,5,8-四甲基-12-氧杂二环[9.1.0]十二碳-3,7-二烯 1,5,5,8-Tetramethyl-12-oxabicyclo[9.1.0]dodeca- 3,7-diene	—	0.10	220	95
47	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	2.56	—	204	91
48	24.72	2-异丙烯-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	—	0.40	204	93
49	24.76	萘醇 Muurolol	10.01	—	222	98
50	25.15	α -杜松醇 α -Cadinol	14.08	—	204	96

从油松叶的挥发油中鉴定出 37 种化合物,占挥发油总量的 98.67%,其主要成分为: α -蒎烯(17.64%)、 β -蒎烯(17.07%)、柠檬油精(7.65%)、醋酸冰片酯(13.91%)、石竹烯(4.39%)等。

从尖叶松叶的挥发油中鉴定出 34 种化合物,占挥发油总量的 98.54%,其主要成分为: α -蒎烯(3.37%)、 β -蒎烯(10.72%)、萜烯(4.36%)、 β -松油醇(4.99%)、4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇(8.68%)、醋酸冰片酯(10.83%)、萘醇(10.01%)和 α -杜松醇(14.08%)等。

由分析结果可知,油松叶与尖叶松叶的挥发油中主要成分均为萜类化合物,鉴定出 22 种相同化合物,但油松叶挥发油中 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬油精、醋酸冰片酯、石竹烯的相对百分含量均高于尖叶松叶挥发油中的相对百分含量。而在尖叶松叶挥发油中鉴定出的 β -松油醇,4-甲基-1-

(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇,萘醇和 α -杜松醇在油松叶的挥发油中未鉴定出。

参考文献:

- [1] 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,1997:1 252-1 260.
- [2] 侯冬岩,回瑞华. 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.
- [3] 李铁纯,侯冬岩. 现代有机质谱技术及应用:两种松科植物挥发性成分分析[M]. 北京:中国人民公安大学出版社,1999:301-303.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] HELLER S R. MILNE G W A. EPA/NIH mass spectral database[M]. Washington: US Government Printing Office, 1978:1-4.

赛默飞世尔科技鼎力支持第九届全国药物和化学异物代谢学术会议

2009 年 10 月 23-27 日,第九届全国药物和化学异物代谢学术会议在武汉召开。共计约 400 位药物分析与药物代谢研究领域的专家学者参加了此次盛会。

作为世界领先的科技服务商,赛默飞世尔科技在药物分析与药物代谢研究领域享有盛名,旗下优质质谱产品是该领域专业分析工作者的最佳辅助利器。本届药物和化学异物代谢会议获得了赛默飞世尔科技的大力支持。

10 月 23 日晚,赛默飞世尔科技赞助了第九届全国药物和化学异物代谢学术会议理事会晚宴。大会主席刘昌孝院士、钟大放教授、ISSX(国际药物代谢学会)主席 Rossell Prough 博士、赛默飞世尔科技色谱质谱产品中国商务总监裴立文先生、生命科学质谱经理蒋季春女士等出席了大会理事会晚宴。

10 月 24 日晚,赛默飞世尔科技冠名赞助的大会晚宴如期举行。各位专家代表把酒言欢,讨论各自领域的研究进展。晚宴上,ISSX 主席 Rossell Prough 博士与 CSSX 主席刘昌孝院士等互赠礼品,将宴会气氛推向高潮。

10 月 25 日上午,赛默飞世尔科技张玲女士做了题为“几类强极性化合物的液相色谱-质谱联用方法的开发和验证”的大会报告,以烟酸(Nicotinic acid)为例,介绍了烟酸和其 3 种代谢产物(NUA, MNA 和 2-PY)在人体尿样中的分析检测方法。

利用稳定的新型离子源、第二代离子光学系统和双曲面四极杆,Thermo Scientific TSQ Vantage 提供了最高的灵敏度和最低的化学噪音,是药物和化学异物代谢研究工作的最佳选择。