

金钱松叶片挥发油成分的 GC-MS 分析

胡文杰¹, 高捍东²

(1. 井冈山大学 生命科学学院, 江西 吉安 343009; 2. 南京林业大学 森林资源与环境学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 为分析金钱松 *Pseudolarix amabilis* 叶片挥发油的化学成分, 采用水蒸气蒸馏法提取金钱松叶片挥发油, 利用气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪对金钱松叶挥发油成分进行分析, 以面积归一法计算各个化学成分的相对含量。结果表明: 从挥发油中检测出 49 个化合物, 占挥发油总量的 93.35%。其主要成分是: (+)- α -蒎烯(31.72%), 石竹烯(18.57%), β -蒎烯(6.16%), α -衣兰油烯(5.71%), β -榄香烯(5.64%), α -愈创木烯(5.28%), β -桉叶烯(3.36%)等, 占挥发油总量的 82.92%。可为金钱松的深入研究及开发利用提供了科学依据。图 1 表 1 参 12

关键词: 植物化学; 金钱松; 挥发油; 气相色谱-质谱

中图分类号: Q946; S791.23 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2014)04-0654-04

Chemical components of volatile oil from the leaves of *Pseudolarix amabilis* using GC-MS

HU Wenjie¹, GAO Handong²

(1. College of Life Sciences, Jinggangshan University, Ji'an 343009, Jiangxi, China; 2. College of Forest Resources and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: To analyze the chemical components of volatile oil from the leaves of *Pseudolarix amabilis*, volatile oil from the leaves was extracted by steam distillation and the components were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) using peak area normalization methods. Results revealed 49 compounds which accounted for 93.35% of the chemical composition of the essential oil. The main compounds were (+)- α -pinene (31.72%), caryophyllene (18.57%), β -pinene (6.16%), α -muurolene (5.71%), β -elemene (5.64%), α -guaiane (5.28%), and β -eudesmol (3.36%) which accounted for 82.92% of the total peak area. This study could help provide a scientific basis for further research and development of *P. amabilis*. [Ch, 1 fig. 1 tab. 12 ref.]

Key words: phytochemistry; *Pseudolarix amabilis*; volatile oil; gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)

植物挥发油是一类存在于植物体中的有芳香气味、在常温下能挥发、可随水蒸气蒸馏出的油状液体的总称, 广泛应用于制药、香料、香精、化妆品及食品等工业^[1]。植物挥发油主要含有萜烯、倍半萜烯及其氧化物, 另外含有羰基化合物、酯、醇等成分^[2], 这些成分性质各异, 生理活性表现多样。临床试验证明, 植物挥发油具有抗炎、抗菌、镇咳、祛痰、平喘、镇疼、杀虫、驱虫等作用^[3]。因此, 近年来, 植物挥发油化学成分分析越来越受到国内外学者的重视。金钱松 *Pseudolarix amabilis* 隶属于松科 Pinaceae 金钱松属 *Pseudolarix*, 为中国特有的单种属植物, 也是国家二级保护植物。分布于江苏、安徽、浙江、江西、湖南等地。金钱松的根皮和近根皮部分被称为土槿皮, 因为性辛, 温, 有毒, 具有止痒、杀虫、治疗癣症等作用, 在中国民间作为中药入药已有悠久的历史^[4]。目前, 国内外对该植物的研究主要集中在生物学和生理学特性^[5]、遗传多样性^[6]以及化学成分^[7-8]等方面。而对其叶片挥发油的化学

收稿日期: 2013-10-09; 修回日期: 2013-11-29

基金项目: 教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20113204110010)

作者简介: 胡文杰, 讲师, 博士, 从事植物资源开发利用研究。E-mail: huwenjie2008@126.com。通信作者: 高捍东, 教授, 博士生导师, 从事现代苗木培育技术等相关领域研究。E-mail: gaohd@njfu.edu.cn

成分研究尚未见相关报道。本研究采用水蒸气蒸馏法提取金钱松叶片挥发油, 利用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术分析和鉴定挥发油的化学成分, 以期为金钱松的综合开发利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

从江西省林业科学院内随机选取 10 株金钱松作为样木, 植株生长状态良好, 无病虫害, 树龄 41~42 a, 于 2012 年 5 月中旬采集样叶, 随采随蒸。

1.2 方法

1.2.1 金钱松叶片挥发油提取 将采集的金钱松鲜叶片剪碎, 浸泡 1 h, 然后分别在自制水蒸气蒸馏器中加入适量沸水和 200 g 样品蒸馏 2 h, 收集挥发油, 用无水硫酸钠干燥, 得淡黄色油状物(提取率为 0.04%)。将 10 株样木叶片提取的挥发油等量吸取并充分混合后, 进行 GC-MS 检测。

1.2.2 挥发油成分组成及相对含量的测定 金钱松叶片挥发油样品中的化学成分及其含量测定采用气相色谱-质谱(GC-MS)技术分析。GC(Perkin Elmer Clarus 680 型)工作条件: 色谱柱为 30 m×0.25 mm×0.25 μm 的 Elite-5 MS 柱, 程序升温: 初始温度 50 °C 保持 2 min, 以 3 °C·min⁻¹ 升至 140 °C, 保持 2 min, 再以 15 °C·min⁻¹ 升至 280 °C 保持 10 min。进样口温度 280 °C, 载气为 He, 流速 1.0 mL·min⁻¹, 进样量 0.5 μL, 分流比 10:1。MS(Perkin Elmer Clarus 600 C)工作条件: EI-MS, EI 离子源温度 180 °C, 接口温度: 260 °C, 扫描范围(m/z): 50~600。

1.2.3 数据处理及质谱检索 采用 Nist 谱库、文献检索和人工解析等联合方法, 鉴定、确认各成分, 利用峰面积归一法计算出各成分相对百分含量。

2 结果与分析

金钱松叶片挥发油经气相色谱-质谱(GC-MS)联用分析, 从其叶片挥发油中共定量分离出 62 个

组分, 经化学工作站数据处理系统和用面积归一化法从其总离子流图(图 1)中计算各组分相对含量, 按各峰质谱图经计算机质谱数据库检索, 并按各峰质谱裂片图与资料文献核对, 确定了其中的 49 个组分, 占总成分的 93.35%(表 1)。由表 1 可见: 金钱松叶片挥发油成分由烃、醇、醛、酯、氧化物等 5 类化合物组成。在这些成分中, 烃类物质有 30 种, 醇类物质有 15 种, 醛类物质有 1 种, 酯类物质有 2 种, 氧化物类物质 1 种; 在挥发油相对含量方面, 烃类物质占 84.46%, 其中(+)- α -蒎烯占 31.72%, 石竹烯占 18.57%; 醇类物质占 6.76%, 醛类物质占 0.43%, 酯类物质占 0.43%, 氧化物类物质占 1.27%。以烃类化合物相对含量最高, 其中在烃类化合物中, 又以(+)- α -蒎烯相对含量最高, 石竹烯次之。由此可见, 金钱松叶片挥发油的主要组分是烃类化合物, (+)- α -蒎烯化合物是单一物质成分最多的。

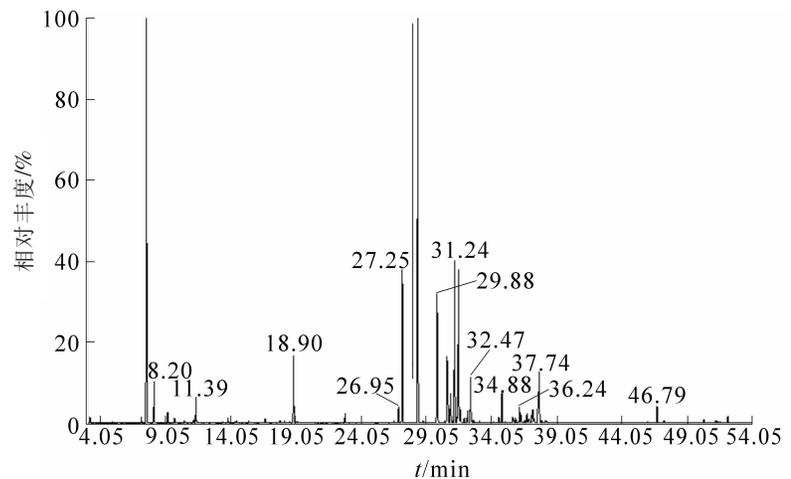


图 1 金钱松叶挥发油总离子流色谱图

Figure 1 TLC of volatile oil in tubers of the leaves of *Pseudolarix amabilis*

3 结论与讨论

GC-MS 联用技术是将色谱技术、质谱技术与计算机技术 3 种现代化技术紧密结合的产物, 是目前分析植物挥发油成分十分有效的方法。该技术可以对化学组成极其复杂的挥发油进行定性、定量分析, 不仅能确定化合物的元素组成, 还能鉴定化合物的分子结构。经过 GC-MS 联用技术对金钱松叶片挥发油的测定, 发现金钱松叶片挥发油成分中以烃类物质种类最多, 达 30 种; 其次是醇类物质, 达 15 种;

表1 金钱松精油成分及其含量测定结果

Table 1 Components and their contents for essential oil from the leaves of *Pseudolarix amabilis*

编号	t/min	化学物	分子式	分子量	相对含量/%
1	3.27	3-甲基-1,3,5-戊三醇 1,3,5-pentanetriol,3-methyl-	C ₆ H ₁₄ O ₃	134	0.13
2	7.23	三环萜 tricyclene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.18
3	7.61	(+)- α -蒎烯 (+)- α - pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	31.72
4	8.20	茨烯 camphene	C ₁₀ H ₁₆	136	1.17
5	9.25	对-薄荷-1(7),3-二烯 P-mentha-1(7),3-diene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.32
6	9.78	月桂烯 myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.14
7	10.10	5,8-二乙基十二烷 5,8-diethyldodecane	C ₁₆ H ₃₄	226	0.32
8	10.55	顺式-3-己烯醇甲酸酯 cis-3-hexenyl formate	C ₇ H ₁₂ O ₂	128	0.07
9	10.91	顺- β -松油醇 cis- β -terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.02
10	11.21	邻伞花烃 O-cymene	C ₁₀ H ₁₄	134	0.09
11	11.39	(-)-柠檬烯 (-)-limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.84
12	11.64	桉叶油素 cineole	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.64
13	13.86	萜品油烯 terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.16
14	14.52	十一烷 undecane	C ₁₁ H ₂₄	156	0.08
15	15.44	小茴香醇 (1R)-(+)-fenchyl alcohol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.10
16	15.80	龙脑烯醛 campholenic aldehyde	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.43
17	16.72	5-[1-甲基乙烯基]-2-亚甲基-环己醇 cyclohexanol, 2-methylene-5-(1-methylethenyl) -	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.15
18	17.45	异龙脑 isoborneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.67
19	18.22	(-)-4-萜品醇 (-)-terpinen-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.59
20	18.60	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇 2-(4-methylphenyl)propan-2-ol	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.10
21	18.90	α -萜品醇 P-menth-1-en-8-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.25
22	19.16	1,8-间孟二烯 M-mentha-1,8diene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.46
23	22.83	乙酸冰片酯 bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.36
24	24.92	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	1.27
25	25.45	(-)- α -葑澄茄油烯 (-)- α -Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.42
26	26.34	雪松烯 Cedrene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.07
27	26.62	可巴烯 Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.07
28	26.95	法呢烯 farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.60
29	27.25	β -榄香烯 β -elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	5.64
30	28.44	石竹烯 caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	18.57
31	28.85	大牻牛儿烯 D germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	204	0.06
32	30.49	α -愈创木烯 α -guaiene	C ₁₅ H ₂₄	204	5.28
33	30.65	β -桉叶烯 β -Eudesmol	C ₁₅ H ₂₄	204	3.36
34	31.24	β -瑟林烯 β -selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	6.16
35	31.69	α -衣兰油烯 α -muurolene	C ₁₅ H ₂₄	204	5.71
36	32.23	γ -衣兰油烯 γ -muurolene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.47
37	32.47	δ -杜松烯 δ - cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.79
38	32.58	杜松烷-1,3,5-三烯 cadina-1,3,5-triene	C ₁₅ H ₂₂	202	0.10
39	33.32	1(10),3,8-杜松三烯 cadala-1(10),3,8-trie	C ₁₅ H ₂₂	202	0.05
40	34.63	石竹烯醇 Caryophyllenyl alcohol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.26
41	35.71	异丁子香烯 isocaryophillene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.28
42	36.24	蛇床-6-烯-4-醇 selina-6-en-4-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.54
43	36.36	律草烷-1,6-二烯-3-醇 humulane-1,6-dien-3-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.25
44	36.64	异喇叭烯 isoledene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.06
45	36.81	桉叶醇 eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.35
46	37.18	香榧醇 nuciferol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.24

表 1 (续)

编号	t/min	化学物	分子式	分子量	相对含量/%
47	37.25	τ -杜松醇 T au.-cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.47
48	38.24	(+)-喇叭烯 (+)-ledene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.16
49	46.79	西柏烯 cembrene	C ₂₀ H ₃₂	272	0.73

醛类与氧化物类物质种类数相当, 各为 1 种; 酯类物质种类有 2 种。金钱松叶片挥发油组分中相对含量最高的是(+)- α -蒎烯(31.72%), 石竹烯(18.57%)次之。在所鉴定的成分中, 许多主成分具有可开发利用价值和前景, 例如 α -蒎烯以及含有 α -蒎烯的植物精油对储藏物害虫衣鱼 *Lepisma saccharina*, 斜纹夜蛾 *Spodoptera litura*, 大田害虫棉铃虫 *Helicoverpa armigera*, 土传病菌尖孢镰刀菌 *Fusarium oxysporum* 具有良好的控制作用^[9]; 此外, α -蒎烯有明显镇咳和祛痰功能, 并有抗真菌、驱虫、杀虫、除螨的作用^[10]; 石竹烯、 β -蒎烯、 α -衣兰油烯、 α -愈创木烯、 δ -杜松烯、蒎烯成分常作为香精香料合成原料^[11]; β -榄香烯是抗肿瘤有效成分, 具有很强杀灭肿瘤细胞及抑制肿瘤生长作用, 其乳剂是临床应用与治疗肿瘤的二类新药^[12]。金钱松叶片挥发油组分中石竹烯、 β -蒎烯、 α -衣兰油烯、 α -愈创木烯、 δ -杜松烯、蒎烯等均可作为香精香料合成原料, 应用前景广泛。

参考文献:

- [1] 刘洪波, 史冬辉, 张瑜. 植物精油抗菌活性研究进展[J]. 畜牧与饲料科学, 2009, **30**(1): 12 - 14.
LIU Hongbo, SHI Donghui, ZHANG Yu. Research progress of antibacterial activity of plant essential oil [J]. *Anim Husb Feed Sci*, 2009, **30**(1): 12 - 14.
- [2] SOLIMAN K M, BADEAA R I. Effect of oil extracted from some medicinal plants on different mycotoxigenic fungi [J]. *Food Chem Toxicol*, 2002, **40**(11): 1669 - 1675.
- [3] 江记武, 肖庆祥. 植物药有效成分手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986.
- [4] 宋永锋, 陈虹, 李灵芝. 土槿皮的研究进展[J]. 天津药学, 2001, **13**(6): 9 - 10.
SONG Yongfeng, CHEN Hong, LI Lingzhi. Study on progress of *Pseudolarix amabilis* (Nelson) Rehd.[J]. *Tianjin Pharm*, 2001, **13**(6): 9 - 10.
- [5] 廖文燕, 高捍东. 金钱松种子储藏过程中的生理生化特征研究[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2012, **36**(2): 52 - 58.
LIAO Wenyan, GAO Handong. Study on the physiological and biochemical properties of *Pseudolarix kaempferi* (Lindl.) seeds under seed preservation[J]. *J Nanjing For Univ Nat Sci*, 2012, **36**(2): 52 - 58.
- [6] 高燕会, 樊民亮, 骆文坚, 等. 濒危树种金钱松 RAPD 体系的建立和遗传多样性分析[J]. 浙江农林大学学报, 2011, **28**(5): 815 - 822.
GAO Yanhui, FAN Minliang, LUO Wenjian, et al. RAPD analysis of genetic diversity for *Pseudolarix amabilis*: a critically endangered plant [J]. *J Zhejiang A & F Univ*, 2011, **28**(5): 815 - 822.
- [7] CAI Tianzhi, QI Wen, YANG Lianmei, et al. Chemical constituents of *Pseudolarix kaempferi* Gord [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2012, **21**(5): 428 - 435.
- [8] LIU Peng, GUO Hongzhu, TIAN Yin, et al. Benzoic acid allopyranosides from the bark of *Pseudolarix kaempferi* [J]. *Phytochemistry*, 2006, **67**(13): 1395 - 1398.
- [9] LIU Xiaoxiang, CHEN Qiubo, WANG Zhenhui, et al. Allelopathic effects of essential oil from *Eucalyptus grandis* \times *E. urophylla* on pathogenic fungi and pest insects [J]. *Front For China*, 2008, **3**(2): 232 - 236.
- [10] 李宗波, 陈辉, 陈霞. 华山松树脂挥发油化学成分分析[J]. 西北林学院学报, 2006, **21**(2): 138 - 141.
LI Zongbo, CHEN Hui, CHEN Xia. Analysis of chemical constituents of volatile oil from resin of *Pinus armandii* [J]. *J Northwest For Univ*, 2006, **21**(2): 138 - 141.
- [11] 宁德生, 蒋丽华, 吕仕洪, 等. 石山巴豆与毛果巴豆叶中挥发油成分分析[J]. 广西植物, 2013, **33**(3): 364 - 367.
NING Desheng, JIANG Lihua, LÜ Shihong, et al. GC-MS analysis of volatile constituents from leaves of *Croton euryphyllus* and *C. lachnocarpus*[J]. *Guihaia*, 2013, **33**(3): 364 - 367.
- [12] 顾洪丰, 瞿延晖. β -榄香烯抗肿瘤机理研究进展[J]. 湖南中医学院学报, 2002, **22**(4): 64 - 65.
GU Hongfeng, QU Yanhui. Research on anti tumour effect of β -elemene [J]. *J Hunan Coll TCM*, 2002, **22**(4): 64 - 65.