

文章编号: 1004-4353(2022)01-0072-04

长白鱼鳞云杉挥发性成分的气相色谱-质谱分析

徐乐乐, 朴燕, 尹雄杰, 张昌浩, 金莉莉
(延边大学 药学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 采用水蒸气蒸馏法提取长白鱼鳞云杉中的挥发性成分, 利用气相色谱-质谱联用(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)技术对提取的挥发性成分进行了分离和检测, 并用峰面积归一化法计算了各成分的相对百分含量. 实验结果显示: 长白鱼鳞云杉挥发性成分的提取率为 0.86%, 在检测出的 76 个峰中共鉴定出 butyl-2-ethylhexyl phthalate(相对百分含量为 25.32%)、油酸(相对百分含量为 14.28%)、十六酸(相对百分含量为 10.44%)、4-十八烷基吗啉(相对百分含量为 7.67%)、十八烷基二甲基叔胺(相对百分含量为 5.87%)、硬脂酸(相对百分含量为 5.67%)、8-十六烷烯(相对百分含量为 5.17%)和左旋乙酸冰片酯(相对百分含量为 3.04%)等 43 个成分, 且这些成分主要为脂肪族类化合物, 而同属植物鱼鳞云杉的挥发性成分主要为烯萜类化合物. 该结果可为长白鱼鳞云杉的开发利用提供参考.

关键词: 长白鱼鳞云杉; 挥发性成分; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: R284

文献标识码: A

Analysis of volatile components of *Picea jezoensis* var. *komarovii* by gas chromatography-mass spectrometry

XU Lele, PIAO Yan, YIN Xiongjie, ZHANG Changhao, JIN Lili
(College of Pharmacy, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: In this work, the volatile components in *Picea jezoensis* var. *komarovii* were obtained by steam distillation. The volatile components were separated and detected by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), the relative percentage composition of each component was calculated by peak area normalization method. The results showed that the extraction rate of volatile compounds in *Picea jezoensis* var. *komarovii* was 0.86%, 76 peaks were detected by GC-MS and 43 of them were identified. The content from high to low is butyl-2-ethylhexyl phthalate (relative percentage 25.32%), oleic acid (relative percentage 14.28%), hexadecenoic acid (relative percentage 10.44%), 4-octadecylmorpholine (relative percentage 7.67%), octadecyl dimethyl tertiary amine (relative percentage 5.87%), stearic acid (relative percentage 5.67%), 8-hexadecane (relative percentage 5.17%), L-bornyl acetate (relative percentage 3.04%) and other components. These components are mainly aliphatic compounds, while the volatile components of *Picea jezoensis* are mainly terpene compounds. The results can provide a reference for the development and utilization of *Picea jezoensis* var. *komarovii*.

Keywords: *Picea jezoensis* var. *komarovii*; volatile components; GC-MS

收稿日期: 2021-10-24

基金项目: 吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20191156KJ)

第一作者: 徐乐乐(1995—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药现代化.

通信作者: 金莉莉(1978—), 女(朝鲜族), 博士, 副教授, 研究方向为中药现代化.

0 引言

长白鱼鳞云杉(*Picea jezoensis* var. *komarovii*)为松科云杉属乔木,又称长白鱼鳞松,始载于《中华本草》,在《长白山植物药志》等近代书籍中也有记载.长白鱼鳞云杉主要分布在长白山地区和朝鲜半岛等地(海拔1100~1800 m的地带),其叶、皮具有止咳、化痰、平喘等功效^[1-5].研究表明,长白鱼鳞云杉含有挥发油类、黄酮类、脂肪酸类和树脂酸类等多种化学成分^[6],而关于其挥发性成分的研究尚未见报道.目前,常用的挥发性成分的提取方法有水蒸气蒸馏法、有机溶剂提取法、压榨法以及超临界流体提取法等^[7],其中水蒸气蒸馏法因具有操作简单、成本低以及对环境污染小等优点,所以在中药挥发性成分的提取中被广泛应用.因此本文使用水蒸气蒸馏法提取长白鱼鳞云杉中的挥发性成分,并利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术对其挥发性成分进行检测与分析^[8-9],以为长白鱼鳞云杉的进一步研究提供参考.

1 材料与仪器

1.1 试剂与药材

乙醚(色谱纯),Merck公司;无水硫酸钠(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;超纯水自制;长白鱼鳞云杉采自吉林省长白山区,经延边大学药学院吕惠子教授鉴定.

1.2 仪器

气相色谱-质谱联用仪(6890N-5937),安捷伦科技有限公司;低温冷却液循环泵,上海豫康科教仪器设备有限公司;恒温电热套,天津市泰斯特仪器有限公司;微型注射器(100 μ L),Hamilton公司;超纯水机(Milli-Q系列),Millipore公司;分析天平,上海精天电子仪器有限公司;微孔滤膜(0.45 μ m),天津市科亿隆实验设备有限公司.

2 实验方法

2.1 样品的提取

将干燥且经过除杂处理的长白鱼鳞云杉的茎粉碎后在室温条件下用超纯水浸泡24 h,待用.样品提取按照2020年版《中华人民共和国药典:四部》中的通则2204项“甲法”操作^[10]并略作修改.

称取100 g浸泡后的长白鱼鳞云杉粉末置于1000 mL圆底烧瓶中,然后加入400 mL蒸馏水;缓缓加热至微沸,然后在100 $^{\circ}$ C下加热回流提取约5 h(当肉眼观察到收集瓶中的挥发油成分不再增加时停止加热).在收集到的挥发油中加入乙醚进行萃取,再经无水硫酸钠干燥后离心;取上清液,用0.45 μ m微孔滤膜过滤即得挥发油供试品溶液,备用^[11-12].挥发性成分提取率的计算公式为 $A = (B/C) \times 100\%$,其中A为挥发性成分提取率,B为总挥发油质量,C为长白鱼鳞云杉全草质量.

2.2 GC-MS的分析条件

气相色谱条件:HP-5MS石英毛细管柱(0.25 μ m \times 0.25 mm \times 30 m),载气为氦气,载气流速为1 mL \cdot min⁻¹,进样口温度为280 $^{\circ}$ C,分流进样比为50:1(体积比),进样量为1 μ L.程序升温过程为:保持初始温度(40 $^{\circ}$ C)2 min,再以10 $^{\circ}$ C/min的升温速率升温至300 $^{\circ}$ C,并保持15 min.

质谱条件:EI离子源,电子能量为70 eV,离子源温度为230 $^{\circ}$ C,四级杆温度为150 $^{\circ}$ C,倍增管电压为1.6 kV,扫描质量范围为m/z 35~550.

3 结果与分析

利用GC-MS联用技术在长白鱼鳞云杉中共检测出76种挥发性成分.对检测出的各成分进行质谱扫描后将所得的质谱图(图1)与NIST质谱库对照,从中共鉴定出43个化合物(占总挥发性成分的94.23%).从图1中可以看出,长白鱼鳞云杉中主要的挥发性成分是多种脂肪族类化合物,包括长链烷烃、长链烷酸以及长链烷酸酯等,且含量较高.此外,从图1中还可以看出,萜类化合物的保留时间相对较长,这可能是萜类化合物的分子量、相对极性较大以及沸点较高所致.采用峰面积归一化法计算出的各化合物在挥发性成分中的相对百分含量见表1.由表1可知,百分含量高于3%的挥发性成分由高到低分别为:butyl-2-ethylhexyl phthalate (25.32%)、油酸(14.28%)、十六酸(10.44%)、4-十八烷基吗啉(7.67%)、十八烷基二甲基叔胺(5.87%)、硬脂酸(5.67%)、8-十六烷烯(5.17%)和左旋乙酸冰片酯(3.04%).同属植物鱼鳞云杉的主要挥发性成分见表2^[13].由

表 2 可看出,鱼鳞云杉干部中的主要挥发性成分 性成分差异较大,其原因可能与两种植物的生长
为烯萜类化合物,与长白鱼鳞云杉中的主要挥发 环境和采用的提取方法不同有关。

表 1 长白鱼鳞云杉中的挥发性成分及其分子量和相对百分含量

序号	时间/min	成分	分子量	相对百分含量/%
1	6.864	水芹烯 (α -phellandrene)	136	0.02
2	7.706	β -水芹烯 (β -phellandrene)	136	0.02
3	8.109	己酸 (hexanoic acid)	116	0.10
4	8.660	α -蒎烯 (α -pinene)	136	0.04
5	9.390	2,4-二甲基庚烷 (2,4-dimethylheptane)	128	0.09
6	9.828	芳樟醇 (licarcol)	154	0.07
7	10.113	小茴香醇 (fennelol)	154	0.07
8	10.611	左旋樟脑 ((-)-camphor)	152	0.71
9	10.682	松油醇 (terpilenol)	154	0.59
10	10.961	龙脑 (bomeol)	154	0.94
11	11.797	D-香茅醇 (D-citronellol)	156	0.16
12	12.253	胡椒酮 (piperonylketone)	152	0.21
13	12.698	左旋乙酸冰片酯 ((-)-bornyl acetate)	196	3.04
14	12.858	甲基萘 (methylnaphthalene)	142	0.05
15	13.670	长叶蒎烯 (α -longipinene)	204	0.07
16	13.943	乙酸香叶酯 (geranyl acetate)	196	0.17
17	14.447	长叶烯 (junipene)	204	0.12
18	14.921	金合欢烯 (acaciaene)	204	0.15
19	15.123	环十二烷 (cyclododecane)	168	0.16
20	15.289	香树烯 (aromadendrene)	204	0.07
21	15.775	α -依兰油烯 (α -muurolene)	204	0.24
22	15.858	4,9-依兰油二烯 (4,9-muuroladiene)	280	0.74
23	17.269	蛇床烯 (selinene)	204	0.47
24	17.305	依兰油醇 (muurolol)	222	0.20
25	17.471	A-毕橙茄醇 (α -cadinol)	222	0.28
26	17.637	韦得醇 (methyl-4-heptylbenzoate)	218	0.81
27	18.431	14-十六烯醛 (14-hexadecenal)	288	1.85
28	19.297	(1R)-(+)-CIS 蒎烷 ((1R)-(+)-CIS pinane)	138	0.35
29	19.575	邻苯二甲酸丁基酯-2-乙基己基酯 (butyl-2-ethylhexyl phthalate)	334	25.32
30	20.625	十六酸 (hexadecoic acid)	327	10.44
31	20.749	十六烷基二甲基叔胺 (N,N-dimethylhexadecylamine)	269	2.05
32	21.633	六乙烯二醇 (hexaethenediol)	282	2.43
33	21.704	8-十六烷烯 (8-hexadecanene)	222	5.17
34	22.356	油酸 (oleic acid)	282	14.28
35	22.504	硬脂酸 (stearic acid)	284	5.67
36	22.587	十八烷基二甲基叔胺 (N-n-octadecyldimethylamine)	297	5.87
37	23.530	二十二烷烯 (docosanene)	310	0.20
38	25.403	4-十八烷基吗啉 (4-octadecylmorpholine)	339	7.67
39	27.437	芥酸酰胺 (erucic acidamide)	337	1.42
40	29.856	二十六烷烯 (hexacosanene)	366	2.29
41	30.129	3,5-二烯豆甾醇 (3,5-dienestigmasterol)	396	2.21
42	30.324	α -生育酚 (α -tocopherol)	430	0.34
43	32.643	β -谷甾醇 (β -sitosterol)	414	2.85

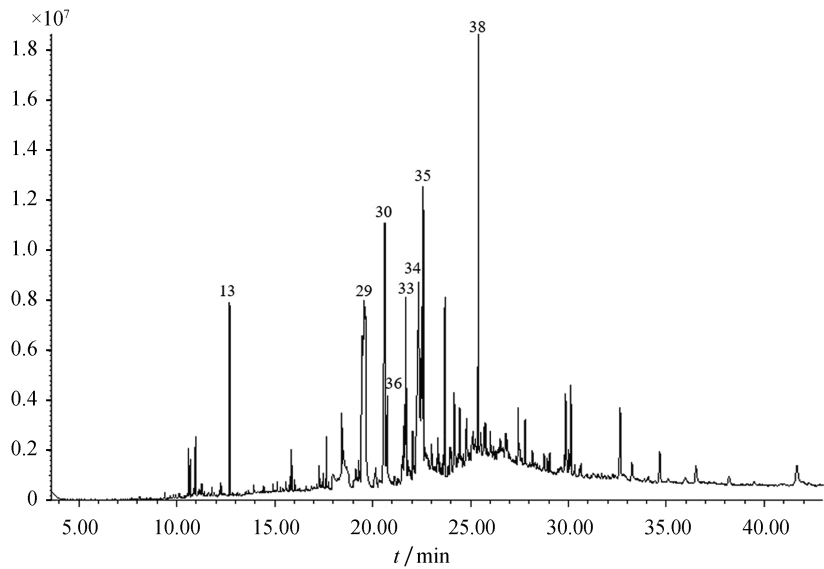


图 1 长白鱼鳞云杉中挥发性成分的总离子流色谱图

表 2 鱼鳞云杉干部中的挥发性成分及其分子量和相对百分含量

序号	成分	分子量	相对百分含量/%
1	神圣亚麻三烯 (santolina triene)	136	16.04
2	α -葑烯 (α -fenchene)	136	14.24
3	α -蒎烯 (α -pinene)	136	10.18
4	β -蒎烯 (β -pinene)	136	4.94
5	环氧乙烷 (oxirane)	116	4.56
6	苯乙酸橙花酯 (neryl phenylacetate)	272	3.63
7	罗勒烯 (ocimene)	136	3.22
8	1R- α -蒎烯 (1R- α -pinene)	136	3.19
9	炭烯 (camphene)	136	3.17
10	α -水芹烯 (α -phellandrene)	136	2.95
11	苯乙酸芳樟酯 (linalyl phenylacetate)	272	2.93
12	4-萜烯 (4-carene)	136	2.88
13	β -水芹烯 (β -phellandrene)	136	2.64

4 结论

本文采用水蒸气蒸馏法提取了长白鱼鳞云杉中的挥发性成分,并利用 GC-MS 技术对其化学成分进行了分离和检测.检测结果显示,脂肪族类化合物是长白鱼鳞云杉中的主要挥发性成分,而同属植物鱼鳞云杉的主要挥发性成分为烯萜类化合物,该结果可为长白鱼鳞云杉资源的开发和利用提供参考.本文在研究中只对长白鱼鳞云杉中挥发性成分中的化学成分及其含量进行了测定,在今后的研究中我们将对其生物活性等方面做进一步研究.

参考文献:

[1] 陈科屹,张会儒,张博,等.长白山北坡天然次生林典型建群种的种群结构及动态特征[J].生态学报,2021,41(13): 5142-5152.

[2] 于健,陈佳佳,孟盛旺,等.长白山群落交错带长白松和鱼鳞云杉径向生长对气候变暖的响应[J].应用生态学报, 2021,32(1):46-56.

(下转第 94 页)

参考文献:

- [1] 李会营,王惠源,张鹏军,等. 外骨骼装备在未来单兵系统中的应用前景[J]. 机械设计与制造, 2012(3):275-276.
- [2] KAWAMOTO H, HAYASHI T, SAKURAI T, et al. Development of single leg version of HAL for hemiplegia[C]//Conference Proceedings: 2009 Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, Minneapolis: IEEE, 2009:5038-5043.
- [3] 周振. 基于人体助力外骨骼的老年人家用医疗产品设计研究[D]. 重庆:重庆大学, 2016.
- [4] SHORTER K A, KOGLER G F, LOTH E, et al. A portable powered ankle-Foot orthosis for rehabilitation[J]. Journal of Rehabilitation Research & Development, 2011,48(4):459-472.
- [5] SHAMAEI K, ADAMS A A, CENCIARINI M, et al. Preliminary investigation of effects of a quasi-passive knee exoskeleton on gait energetics[J]. Conf Proc IEEE Eng Med Biol Soc, 2014,2014(1):3061-3064.
- [6] JIN S, IWAMOTO N, HASHIMOTO K, et al. Experimental evaluation of energy efficiency for a soft wearable robotic suit[J]. IEEE Transactions on Neural Systems and Rehabilitation Engineering, 2016,25(8):1192-1201.
- [7] 王东海. 基于行走步态的被动式重力支撑柔性下肢外骨骼系统[D]. 杭州:浙江大学, 2016.
- [8] ASBECK A T, ROSSI S M M D, HOLT K G, et al. A biologically inspired soft exosuit for walking assistance[J]. The International Journal of Robotics Research, 2015,34(6):744-762.
- [9] COLLINS S H, WIGGIN M B, SAWICKI G S. Reducing the energy cost of human walking using an unpowered exoskeleton[J]. Nature, 2015,522:212-215.
- [10] BROWNING R C, MODICA J R, KRAM R, et al. The effects of adding mass to the legs on the energetics and biomechanics of walking[J]. Medicine & Science in Sports & Exercise, 2007,39(3):515-525.

~~~~~  
(上接第 75 页)

- [3] BOIVIN M, BOURDEAU N, BARNABÉ S, et al. Black spruce extracts reveal antimicrobial and sprout suppressive potentials to prevent potato (*Solanum tuberosum* L.) losses during storage[J]. Journal of Agriculture and Food Research, 2021,5:100187.
- [4] 潘存德,王强,阮晓,等. 天山云杉针叶水提取物自毒效应及自毒物质的分离鉴定[J]. 植物生态学报, 2009,33(1):186-196.
- [5] LEE J H, YANG H Y, LEE H S, et al. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil from cones of *Pinus koraiensis*[J]. J Microbiol Biotechnol, 2008,18(3):497-502.
- [6] 秦特夫,陆熙娴. 长白鱼鳞云杉、臭冷杉木材溶剂抽出物中弱酸性物质组成的研究[J]. 林产化学与工业, 1993(1):65-70.
- [7] 陈群,张兴,王杰. 罗勒挥发油提取工艺及其应用研究进展[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2018,15(4):9-11.
- [8] 陆熙娴,秦特夫. 长白鱼鳞云杉和臭冷杉的木材及其抽出物化学组成的研究[J]. 林产化学与工业, 1993(4):331-337.
- [9] TOUDERT N, ZAKKAD F, DADDA N, et al. Phytochemical analysis of bioactive extracts and seed oil of three Euphorbia species from Algerian flora by LC-MS and GC-MS[J]. Indonesian Journal of Chemistry, 2021,21(3):546.
- [10] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:四部[S]. 北京:中国医药科技出版社, 2020:233.
- [11] 赵宏博,于淼,孟繁颖,等. 红皮云杉针叶挥发油气相色谱-质谱指纹图谱及多成分定量分析[J]. 中国执业药师, 2013,10(11):23-27.
- [12] 赵宏博,沈宇,方洪壮. GC-MS 法分析红皮云杉针叶挥发油成分[J]. 黑龙江医药科学, 2017,40(3):89-91.
- [13] 宋小双,斯琴毕力格,马晓乾,等. 鱼鳞云杉干部挥发性成分与云杉大黑天牛危害的关系研究[J]. 安徽农业科学, 2009,37(26):12595-12597.