

# 水蒸气法提取黑皮油松松针挥发油及 GC/MS 分析

王得道, 朱 玉, 刘洪章

(吉林农业大学 生命科学学院, 吉林 长春 130118)

**摘要:**为优选黑皮油松挥发油的最佳提取条件,为黑皮油松松针的进一步综合开发利用提供科学依据,采用水蒸气蒸馏法提取马尾松松针挥发油,通过正交试验,研究颗粒大小、液料比、浸泡时间以及提取时间对黑皮油松松针挥发油提取率的影响进行研究,并用气相色谱-质谱联用技术对其挥发油中化学成分进行分析。结果表明:黑皮油松最佳提取条件为颗粒大小 100 目,料液比 1:16,浸泡时间 16 h,提取时间 8 h;气相色谱-质谱联用技术从黑皮油松松针挥发油中鉴定出 23 种化合物,占挥发油总量的 57.84%,其中烯烃类占 25.13%,芳香烃占 12.2%,脂类占 9.54%,以及少量的醇、酯类化合物。

**关键词:**黑皮油松;挥发油;正交设计;气相色谱-质谱

**中图分类号:**O657.63;O6-332

**文献标识码:**A

**文章编号:**1002-2767(2013)05-0096-03

黑皮油松 (*Pinus tabulaeformis* var. *mukdensis* Uyeki), 系松科松属。其松针中含有挥发油,据文献报道,松针挥发油中烯类含量较多,以及少量萜烯的醇、酯类化合物。松针中挥发油在香精、香料、化妆品、制药及食品工业中占重要的作用及地位<sup>[1]</sup>。中国的松科植物具有丰富的资源,而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<sup>[2]</sup>。该文通过优化黑皮油松挥发油的提取条件,并对黑皮油松松针挥发油的化学成分进行 GC/MS 分析,旨在为挥发油的进一步利用奠定基础<sup>[3-6]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

采取新鲜黑皮油松松针,放在通风口处,避免阳光照射,自然阴干。阴干后,将松针剪碎,放入粉碎机粉碎,过筛,除去多余纤维等杂质。

### 1.2 方法

1.2.1 单因素试验确立的提取条件 分别称取粉碎好的松针粉末 20 g,分别过 30、40、80、100 和 120 目筛子,分别加入 200 mL 蒸馏水,超声 50 min,浸泡 8 h。比较出油率,从而获得提取的最佳颗粒大小为 100 目。

分别称取 5 份粉碎好的松针粉末 20 g,过 100 目筛,分别加入 240、280、320、360 和 400 mL 蒸馏水,超声破碎 60 min,温度 60℃,浸泡 8 h,提取 5 h,从而筛选出提取的最佳松针料液比为 1:16。

分别称取 5 份粉碎好的松针粉末 20 g,过 100 目筛,分别加入 240 mL 蒸馏水,浸泡 8、10、12、14 和 16 h,超声破碎 60 min,温度 60℃,提取 5 h,从而筛选出提取的最佳浸泡时间为 14 h。

分别称取 5 份粉碎好的松针粉末 20 g,过 100 目筛,分别加入 240 mL 蒸馏水,浸泡 12 h,超声破碎 60 min,温度 60℃,分别提取 5、6、7、8 和 9 h,从而筛选出最佳的提取时间 7 h。

1.2.2 正交试验确立提取的最佳条件 根据单因素试验结果,对于影响松针挥发油提取的主要因素颗粒大小、料液比、浸泡时间以及提取时间设计了四因素三水平的正交试验(见表 1)。

1.2.3 GC/MS 分析 水蒸气法提取挥发油样品,用气相色谱-质谱进行全面分析。用化学工作站数据处理种统检 NIST05a.L 谱图库进行谱图解析,并参考相关文献确认挥发油中化合物结构。

色谱条件:HP-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),升温程序:初始温度为 40℃,然后以 4℃·min<sup>-1</sup>升至 260℃。载气为氦气(He),进样口温度为 280℃,分流比为 20:1,进样量为 1.0 μL。

质谱条件:标准 EI 源(70 eV),离子源温度为 230℃,接口温度为 280℃,四级杆质量分析器,扫描范围 30~450 amu,扫描速度为 3.46 scans·s<sup>-1</sup>。

收稿日期:2013-01-16

第一作者简介:王得道(1987-),男,吉林省长春市人,在读硕士,从事生物大分子研究。E-mail:122753778@qq.com。

通讯作者:刘洪章(1957-),男,吉林省长春市人,博士,教授,从事生物大分子结构和功能的研究。E-mail:lh2999@126.com。

表 1 正交试验因素与水平设计

Table 1 The orthogonal test design of factors and levels

水平 Level	颗粒大小 A/目 Particle size	料液比 B Ratio of material to liquid	浸泡时间 C/h Soaking time	提取时间 D/h Extracting time
1	80	1:14	12	6
2	100	1:16	14	7
3	120	1:18	16	8

## 2 结果与分析

### 2.1 最佳提取条件的确立

由表 2 正交试验结果可直观比较 A、B、C、D 各因素极差大小,由表 2 可知,各因素对挥发油提取量影响的顺序为  $D > C > A > B$ ,再结合各因素 K 值分析,挥发油的合理提取条件是  $A_2 B_2 C_3 D_3$ 。即所确定的最佳的挥发油提取条件为颗粒大小

表 2  $L_9(3^4)$  正交试验结果分析

Table 2 The results analysis of orthogonal test

试验号 No.	挥发油提取量/g Volatile oil extraction				K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	R
	A	B	C	D				
1	1	1	1	1	0.145	—	—	—
2	1	2	2	2	0.221	—	—	—
3	1	3	3	3	0.276	—	—	—
4	2	1	2	3	0.273	—	—	—
5	2	2	3	1	0.238	—	—	—
6	2	3	1	2	0.227	—	—	—
7	3	1	3	2	0.218	—	—	—
8	3	2	1	3	0.241	—	—	—
9	3	3	2	1	0.189	—	—	—
K <sub>1</sub>	0.214	0.212	0.204	0.191	—	—	—	—
K <sub>2</sub>	0.246	0.233	0.228	0.222	—	—	—	—
K <sub>3</sub>	0.216	0.231	0.244	0.263	—	—	—	—
R	0.032	0.021	0.040	0.072	—	—	—	—

表 3 水蒸气法黑皮油松松针挥发油化学组分及含量

Table 3 Chemical composition and contents of volatile oil of *Pinus tabulaeformis* var. *mukdensis* Uyeki pine needle by Soxhlet extraction

编号 No.	保留时间/min Retention time	化学成分 Chemical composition	相对含量/% Relative content
1	1.905	2-乙氧基丙烷	0.28
2	2.251	三氯甲烷	3.06
3	4.184	甲苯	0.53
4	8.765	1R- $\alpha$ -松萜	0.32
5	10.230	(1S)-6,6-碳酸二甲酯 1-2-甲叉二环[3.1.1]庚烷	0.43
6	21.375	(1S-内型)-1,7,7-三甲基-二环[2.2.1]庚烷-2-醇乙酸酯	9.54
7	25.810	石竹烯	15.87
8	26.784	$\alpha$ -石竹烯	4.10
9	27.504	1,2,4a,5,6,8a-六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萜	0.85
10	27.670	[3aS-(3 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ ,7 $\alpha$ ,7 aS*)]-八氢-7-甲基-3-甲叉-4-(1-甲基乙基)-1H-环戊醇 [1,3]环丙烷[1,2]苯	7.18
11	28.011	[s-(E,E)]-1-甲基-5-甲叉-8-(1-甲基乙基)-1,6-环癸二烯	0.50

100 目,料液比 1:16,浸泡时间 16 h,提取时间 8 h。

### 2.2 GC/MS 分析

黑皮油松挥发油离子图见图 1。所得化学成分及相对含量见表 3。通过 GC/MS 对所提取挥发油进行化学成分分析,共鉴定出 23 种化合物。占挥发油总量的 57.84%,其中烯烃类占 25.13%,芳香烃占 12.2%,脂类占 9.54%,以及少量的醇、酯类化合物。烯类物质含量最多。其中石竹烯含量最多,占总量的 15.87%(见表 3)。

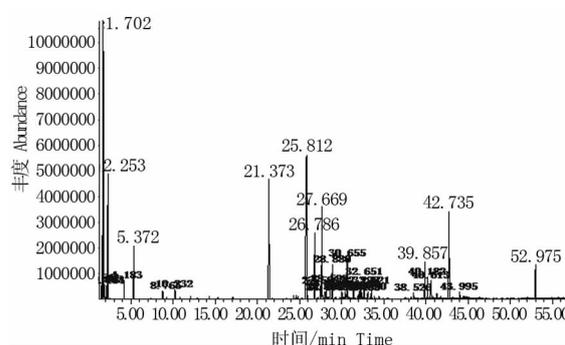


图 1 水蒸气法提取黑皮油松松针挥发油分析图谱

Fig. 1 Analysis of atlas of volatile oil of *Pinus tabulaeformis* var. *mukdensis* Uyeki pine needle by vapor method

续表 3

Continuing Table 3

编号 No.	保留时间/min Retention time	化学成分 Chemical composition	相对含量/% Relative content
12	28.176	(1 $\alpha$ ,4 $\alpha\alpha$ ,8 $\alpha\alpha$ )-1,2,4 $\alpha$ ,5,6,8 $\alpha$ -六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萜	0.53
13	28.600	1,2,4 $\alpha$ ,5,6,8 $\alpha$ -六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萜	0.92
14	28.877	(1S-cis)-1,2,3,5,6,8 $\alpha$ -六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萜	1.89
15	30.021	橙花叔醇 2	0.39
16	30.654	石竹烯氧化物	2.54
17	31.390	3,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛	0.54
18	32.139	10,10-二甲基-2,6-dimethylenebicyclo[7.2.0]烷-5 $\alpha$ -醇	0.53
19	32.407	(1 $\alpha$ ,4 $\alpha\alpha$ ,8 $\alpha\alpha$ )-1,2,3,4,4 $\alpha$ ,5,6,8 $\alpha$ -八氢-7-甲基-4-甲叉-1-(1-甲基乙基)-萜	0.30
20	32.651	$\alpha$ -杜松醇	1.35
21	39.856	[S-(E,Z,E)]-3,7,11-三甲基-14-(1-甲基乙基)-1,3,6,10-十二烷四烯	2.12
22	40.611	n-棕榈酸	2.12
23	52.977	单(2-乙基己基)-1,2-苯二羧酸	1.95

### 3 结论

该文在前期单因素试验的基础上,通过设计了四因素三水平的正交试验,确立了较合理的黑皮油松松针挥发油的提取条件为颗粒大小 100 目,料液比 1:16,浸泡时间 16 h,提取时间 8 h。通过 GC/MS 对所提取挥发油进行化学成分分析,共鉴定出 23 种化合物。占挥发油总量的 57.84%,其中烯烃类占 25.13%,芳香烃占 12.2%,脂类占 9.54%,以及少量的醇、酯类化合物。烯类物质含量最多。石竹烯含量最多,占总量的 15.87%。

松针挥发油作为一种用途广泛的化合物,既可用于配制丁香、胡椒、肉豆蔻、柑橘和药草等食用香精,也可用于合成其它香料,如用来合成乙酰基石竹烯等更有价值的香料。此外,松针挥发油还在医学等领域发挥着重要作用。因此,松针挥

发油具有广阔的开发前景。该文对黑皮油松松针挥发油的提取及成分进行了较为系统的分析,明确了黑皮油松挥发油成分及含量,为黑皮油松松针挥发油成分的开发与利用奠定了基础。

#### 参考文献:

- [1] 范成有. 香料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990:361.
- [2] 粟本超, 谢济运, 陈小鹏, 等. 广西柳州产马尾松和湿地松松针挥发油的 GC/MS 分析[J]. 质谱分析, 2008, 29(2): 70-75.
- [3] 陈尚研, 刘诚, 范国荣, 等. 江香梅天然产物中活性成分提取分离及分析技术[J]. 江西林业科技, 2005(3): 32-36.
- [4] 刘力恒, 王立升, 白海强. 广西产湿地松松针挥发性成分的提取及分析[J]. 分析试验室, 2008, 27(10): 84-87.
- [5] 陈红梅, 管月清, 孙凌峰. 湿地松松针叶挥发油化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2001, 13(3): 36-38.
- [6] 李萍, 刘纬琦. 四川不同产地马尾松松针叶挥发油成分的气-质分析[J]. 成都中医药大学学报, 2002, 25(2): 20-22.

## Volatile Oil Extraction from *Pinus tabulaeformis* var. *mukdensis* Uyeke Pine Needle by Vapor Method and Its GC-MS Analysis

WANG De-dao, ZHU Yu, LIU Hong-zhang

(College of Life Science, Jilin Agricultural University, Changchun, Jilin 130118)

**Abstract:** For the purpose of optimizing the extraction process of volatile oil from the *Pinus tabulaeformis* var. *mukdensis* Uyeke pine needle and providing scientific basis for its further development, the volatile oil was extracted from the *Pinus tabulaeformis* var. *mukdensis* Uyeke pine needle by vapor method. The effects of the particle sizes, ratio of material to liquid, soaking time and extracting time on the extraction yield of volatile oil were studied through orthogonal experiment. Then, the chemical constituents of volatile oil were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the optimum conditions for extracting the volatile oil from the *Pinus tabulaeformis* var. *mukdensis* Uyeke pine needle: particle size was 100, ratio of material to liquid was 1:16, soaking time was 16 h, extracting time was 8 h; Gas chromatography-mass spectrometry technology identified 23 compounds, accounting for 57.84% of the total volatile oil, including olefin 25.13%, 12.2% aromatic hydrocarbon, lipid accounted for 9.54%, and a small amount of alcohol, ester compounds.

**Key words:** *Pinus tabulaeformis*; volatile oil; orthogonal experiment design; GC-MS