

# 红松松针代谢物化学成分分析

周永斌, 武囡囡, 史 村, 张 飞, 杜 宪

(沈阳农业大学 林学院, 辽宁 沈阳 110161)

**摘 要:**以 80% 色谱甲醇溶液对 30 a 生红松针叶的代谢物进行提取, 用气相色谱-质谱仪联用的方法对提取出的代谢物进行分离, 通过查阅 NIST 数据库进行代谢物鉴定。结果表明: 提取出红松针叶的代谢物共 38 种, 其中萜烯类化合物 22 种; 酯类化合物 5 种; 醇类 3 种; 酮类化合物 1 种; 烷烃类 2 种; 其它共 5 种。

**关键词:**红松; 代谢物; GC-MS

**中图分类号:**S 791.247 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2010)13-0025-03

红松(*Pinus koraiensis*)是松科松属的常绿乔木, 为我国重要的珍贵用材树种。红松材质优良, 成材率高; 果实丰富, 含油量高; 从松根、松叶、松脂中还能撮松节油、松针油、松香等工业原料。在药理学的研究中发现, 红松有镇静、镇痛、解热、抗炎作用<sup>[1]</sup>; 镇咳、祛痰作用<sup>[2]</sup>; 抗老化作用<sup>[3]</sup>; 抗突变作用<sup>[4]</sup>; 降血脂、降低总胆固醇和低密度脂蛋白胆固醇、利胆降压作用<sup>[5]</sup>; 抑菌作用。

代谢组学是继基因组学和蛋白质组学之后出现的一门新学科, 近几年来发展迅速<sup>[6]</sup>, 并被广泛的应用于植物生理生化方面。色谱-质谱仪联用的方法在代谢组学中的应用进一步了解了植物的代谢过程<sup>[7]</sup>。现用气相色谱-质谱仪联用的方法, 鉴定出了红松松针的代谢物质。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验植物

辽宁省实验林场生长良好的 30 a 生红松, 在林冠中部 4 个方向采当年生针叶, 混合均匀后冰盒内低温保存, 带回实验室备用。

### 1.2 试验方法

**1.2.1 样本的制备** 将新鲜叶子 115℃ 杀青 10 min, 68℃ 烘干至衡重。将烘干的叶子研磨成粉, 每个样品称取 5 g。将称好的 5 g 样本用 80% 的色谱甲醇取液 100 mL 浸提 24 h, 做 3 个平行。在浸提液中加入 20 mL 的三氯乙酸(0.1 g/mL), 振荡 30 min。将震荡后的浸提液离心, 取上清液备用。

**1.2.2 GC-MS 分离条件** 设定质谱的质量检测范围为

10 ~ 1 500 Da, 采用电子轰击源(EI), 进样口温度为 240℃, 110℃ 下 2 min 脉冲, 离子源温度为 250℃, 管线温度为 250℃, EI 源轰击电压为 70 eV, 氦气流速为 1 mL/min。

**1.2.3 试验仪器** Agilent 5973 Network 气质联用仪。

**1.2.4 代谢物鉴定** 使用 NIST 进行检索。

## 2 结果与分析

### 2.1 30 a 生红松松针代谢物 GC-MS 总离子流

由图 1 可见, 80% 甲醇提取后的总离子流, 波峰清晰, 强度差异明显。

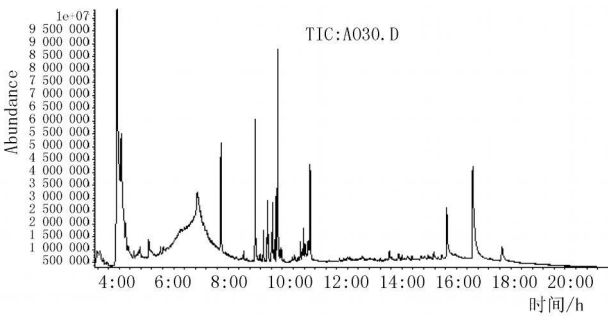


图 1 80% 甲醇提取的 GC-MS 总离子流

### 2.2 30 a 生红松松针代谢物的化学成分分析

所得质谱经普库的检索, 结合人工图谱分析后, 发现甲醇提取剂主要鉴定出萜烯类化合物(表 1)。甲醇提取剂共提取出 38 种化合物, 其中萜烯类化合物 22 种, 相对含量约占所有化合物的 39.2%; 酯类化合物 5 种, 相对含量约占所有化合物的 5.68%; 醇类 3 种, 相对含量约占所有化合物的 2.94%; 酮类化合物 1 种, 相对含量约占所有化合物的 0.17%; 烷烃类 2 种, 相对含量约占所有化合物的 1.48%; 其它共 5 种, 相对含量约占所有化合物的 1.3%。

第一作者简介: 周永斌(1970-), 女, 博士, 副教授, 现从事森林生态学的研究与教学工作。E-mail: yyzyb@163.com。

收稿日期: 2010-04-06

表 1			80%甲醇提取的代谢物主要化学成分		
序号	保留时间	化合物	分子式	分子量	相对含量/ %
1	4. 24	Camphene 莰烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136. 23	1. 16
2	4. 54	(1S)-(1)-beta-Pinene 左旋-beta-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136. 24	0. 25
3	4. 60	3-methyl-6-(1-methylethylidene)cyclohexene 3-甲基-6-(1-甲基亚乙基)环己烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136. 23	0. 09
4	4. 75	Bicyclo[2. 2. 1]hept-2-ene, 1, 7, 7 1, 7, 7-三甲双环[2. 2. 1]庚-2-烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136. 23	0. 45
5	5. 09	(+)-Dipentene(+)-柠檬烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136. 23	0. 96
6	5. 52	D, L-Isobornyl acetate D, L-乙酸异冰片酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196. 29	0. 18
7	5. 62	Isobornyl acetate 乙酸异龙脑酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196. 29	0. 24
8	7. 74	L-Isobornyl acetate 左旋乙酸冰片酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196. 29	4. 63
9	8. 54	(-)-Isocaryophyllene(-)-异丁香烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204. 35	0. 15
10	8. 58	Alpha-Caryophyllene Alpha-葑草烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204. 35	0. 29
11	9. 01	Beta-Caryophyllene 反式石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204. 35	4. 54
12	9. 30	4, 7, 10-Cycloundecatriene 4, 7, 10-环-十一碳三烯			1. 00
13	9. 45	Gamma-muurolene γ-衣兰油烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204. 35	2. 01
14	9. 64	α-Muurolene α-衣兰油烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204. 35	2. 60
15	9. 71	Beta-Cadinene β-杜松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204. 35	0. 67
16	9. 78	γ-Cadinene γ-杜松萜烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204. 35	2. 01
17	9. 83	(+)-Delta-Cadnene(+)-三角-杜松萜烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204. 35	6. 59
18	9. 93	1, 2, 3, 4, 4A, 7-Hexahydro-1, 6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalen-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-八氢萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204. 35	0. 44
19	9. 97	Alpha-Cadinene α-杜松萜烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204. 35	0. 47
20	10. 05	Alpha-Amorphene α-紫穗槐烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204. 35	0. 11
21	10. 66	(+)-Valencene(+)-朱桉倍半萜	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204. 35	0. 61
22	10. 78	Bicyclo[4. 4. 0]dec-1-ene, 2-isop 双环庚烯			1. 15
23	10. 83	T-Cadinol T-杜松醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222. 37	1. 22
24	10. 95	T-Muurolol T-依兰油醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222. 37	1. 61
25	12. 92	Glycine n-(3-methyl-1-oxo-2-butenyl)-, trimethylsilyl 甘氨酸 正(3-甲基-1-羰基-2-丁烯基)-, 三甲基硅酯	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> Si		0. 24
26	13. 39	(+)-Longifolene 长叶烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204. 35	0. 06
27	13. 60	2-Hydroxytetrahydro-2H-pyran 四氢-2H-吡喃-2-醇	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		0. 11
28	13. 94	Dihydro-cis-α-copaene-8-ol(二氢)-α-烯	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222. 37	0. 39
29	14. 27	Perhydro-1H-dibenzo[a, b]fluorene 二环己烷并[a, b]芴	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub>	286. 50	0. 37
30	14. 40	1, 1, 1, 3, 3-Pentachloropropan-2-one 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙酮	C <sub>3</sub> HCl <sub>5</sub> O		0. 17
31	14. 59	1, 1-Dichloro-2, 2-trifluoroethane 2, 2-二氯-1, 1, 1-三氟乙烷	C <sub>2</sub> H Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	152. 93	0. 17
32	14. 77	1-[8-(3-Octyloxiran-2-yl)octanoyl]pyrrolidine			0. 14
33	15. 36	1-(p-Methoxybenzyl)-3, 3-dimethyl-2-phenyl azetiline 1-(对甲氧苯甲基)-3, 3-二甲基-2-苯基吡啶			0. 14
34	15. 57	Kokusaginine 香草木字碱			0. 40
35	15. 86	(3R, 9R, 10a)-15, 16-Epoxyabdr-8(17), 13(16), 14-trien-19-oic acid			0. 26
36	16. 04	[1R-(1alpha, 4alpha, 5alpha, 8abeta)]-5[2-(3-furyl)ethyl]decahydro-1, 4a-dimethyl-6-methylene-1-naphthoic acid			3. 45
37	17. 00	Bibenzyl, 2, 3, 4, 6-tetramethyl 安息香酸			10. 04
38	18. 08	3-(2, 3-Epoxypropoxy)propyltrimethoxysilane 3-(2, 3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> Si	236. 34	1. 31

3 结论

经检测鉴定, 共提取红松松针代谢物 38 种, 其中萜烯类化合物占到了 22 种, 萜烯类化合物广泛的存在于松节油中。单萜类多具较强的香气和生物活性, 有消毒以及祛痰等作用, 例如: 柠檬烯、双环庚烯等。倍半萜类具有抗炎、解痉、抑菌、强心、降血脂、抗原虫和抗肿瘤等活性, 例如: β-杜松烯、γ-杜松萜烯等。

参考文献

[ 1 ] 姜秀莲, 曲淑岩. 红松挥发油药理作用的研究[ J ]. 中药通报 1988 13 (3): 39.

[ 2 ] 国家医药管理局中草药情报站. 植物有效成分手册[ M ]. 北京: 人民卫生出版社 1986: 39.

[ 3 ] 胡钧, 吕圭源. 马尾松针对果蝇寿命的影响[ J ]. 浙江中医学院学报 1992, 16(6): 49.

[ 4 ] 林健. 马尾松针挥发油成分致突变研究[ J ]. 癌变畸变杂志, 1993 5 (6): 20.

[ 5 ] 郑荣周. 对松针治疗慢性克山病的效果的估价[ J ]. 地方病通讯, 1979 (2): 34.

[ 6 ] 淡墨, 高先富, 谢国祥 等. 代谢组学在植物代谢研究中的应用[ J ]. 中国中药杂志 2007, 22: 2337-2341.

[ 7 ] 许国旺. 代谢组学—方法与应用[ M ]. 北京: 科学出版社 2008: 16-17.

# 山葡萄结果枝不同时期摘心对果实品质和产量的影响

宋润刚<sup>1</sup>, 张宝香<sup>1</sup>, 路文鹏<sup>1</sup>, 马玉坤<sup>2</sup>, 沈育杰<sup>1</sup>, 张雅风<sup>1</sup>

(1. 中国农业科学院 特产研究所, 吉林 吉林 132109 2. 内蒙古喀喇沁旗林业局, 内蒙古 赤峰 022440)

**摘 要:**以酿造冰红山葡萄酒新品种“北冰红”及酿造干红山葡萄酒新品系 94-7-75、98-8-168、2001-6-135 为试材, 进行结果枝不同时期摘心试验。结果表明: 留 1~2 片叶摘心, 由于摘心强度大, 4 个品种(品系)均表现果实成熟度差、坐果率、果穗重、果实含糖量、出汁率和产量低, 果粒重、果实总酸含量、“青绿粒”和冬芽萌发率高。留 6~7 片叶摘心, 坐果率、产量和总酸较高, 果粒重、含糖量和出汁率偏低、果穗松散, 而且增加夏季修剪的用工量。留 3~5 片叶摘心, 果穗重、含糖量和出汁率高, 总酸含量低, 坐果率和产量中等。特别是留 4 片叶摘心, 表现果穗大、果穗上“青绿粒”少、结果枝冬芽末萌发, 果实总酸含量低、含糖量和出汁率高。4 个品种(品系)适宜摘心保留叶片数量是在结果枝最上端一个花序留 4 片叶摘心。

**关键词:** 山葡萄; 结果枝; 摘心; 留叶数; 产量

**中图分类号:** S 663.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0009(2010)13-0027-03

山葡萄(*Vitis amurensis* Rupr.)用于工业化酿酒有近 60 a 的历史。由于该树种生产栽培易管理, 产量和效益高, 目前在内蒙古和东北三省栽培 1.1 万 hm<sup>2</sup><sup>[1]</sup>, 使我国成为世界上栽培山葡萄面积最大的国家, 已形成地方品牌产业。“北冰红”是中国农业科学院特产研究所选育, 2008 年通过吉林省农作物品种审定的酿造冰红山葡萄酒新品种<sup>[2]</sup>。酿造干红山葡萄酒优良新品系 94-7-75、98-8-165、2001-6-135<sup>[3]</sup> 是中国农业科学院特产研究所 1995~2004 年杂交保存的 14 个组合 1 078 株杂种实生苗中选育(将在“十二五”期间报审新品种)。上

述品种和品系是从山葡萄“种间”杂交后代选育、具有抗寒、抗病、产量高、果实酿酒酒质好等特点。为提高其坐果率, 增加农民经济效益, 进行结果枝摘心不同保留叶数对果实品质和产量的影响的试验研究, 取得良好的效果, 现介绍如下。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验地介绍概况

于 2008~2009 年在内蒙古喀喇沁旗锦山镇个体山葡萄栽培园进行。地处东经 121°03′, 北纬 41°03′, 年平均温度 5.6℃, 常年最低气温-34.6℃, 活动积温 3 369.2℃, 年无霜期 141~145 d, 年降水量 298.1~370.4 mm。日照时数 3 426.2 h。

### 1.2 试验材料

试验品种有酿造冰红山葡萄酒新品种“北冰红”及酿造干红山葡萄酒优良新品系 94-7-75、98-8-168、2001-6-

**第一作者简介:** 宋润刚(1954), 男, 研究员, 现主要从事山葡萄新品种选育及栽培技术研究工作。E-mail: srg5463@163.com。

**基金项目:** 吉林省科技厅资助项目(20090257)。

**收稿日期:** 2010-03-26

## Analysis of the Pine Needle of *Pinus koraiensis* Metabolite by GC-MS

ZHOU Yong-bin, WU Nan-nan, SHI Cun, ZHANG Fei, DU Xian

(Forestry College, Shenyang Agricultural University, Shenyang, Liaoning 110161)

**Abstract:** The metabolite of pine needle of the 30 years old *Pinus koraiensis*, which were extracted by 80% methanol solution, were separated by the method of GC-MS, and then were identified in the NIST database. The results showed that the number of the metabolite was 38, terpene was 22; esters was 5; alcohol was 3; ketone was 1; alkane was 2; others was 5.

**Key words:** *Pinus koraiensis*; metabolite; GC-MS