

全二维气相色谱/飞行时间质谱对赤松松针 挥发油化学成分的分析

沈正超¹, 孙堂强¹, 胡雅静¹, 杜振霞^{1*}, 杨丽华²

(1. 北京化工大学 理学院, 北京 100029; 2. 北京东西分析仪器有限公司, 北京 100032)

摘要: 选取产于小兴安岭的新鲜赤松松针, 采用水蒸气蒸馏法提取其中的挥发油, 并通过全二维气相色谱/飞行时间质谱(GC×GC/TOF MS)对松针挥发油进行分析和鉴定。对色谱条件进行了优化, 确定调制周期为 6 s, 二维色谱柱长为 3 m, 二维柱箱相对一维柱箱温度高 20 °C 为最佳色谱条件。通过分析, 鉴定出 217 种物质, 其中萜类 124 种, 包含单萜 48 种、倍半萜 64 种、二萜 12 种, 共占总含量约 69%, 酯类 33 种, 占总含量约 12%, 有机酸类 6 种, 醇类 15 种, 醛类 15 种, 酮类 11 种和其他类化合物 13 种。相比于传统一维色谱(1DGC), 全二维气相色谱(GC×GC)能提供数倍的峰容量, 并对一些天然产物的异构体有着很好的分离, 因此其在复杂天然产物分析方面具有独特优势。

关键词: 松针; 挥发油; 全二维气相色谱/飞行时间质谱(GC×GC/TOF MS); 化学成分分析

中图分类号: O657.63; TQ460.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2018)05-0532-07

Analysis on Chemical Composition of Volatile Oils in Red Pine Needles by Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography – Time-of-flight Mass Spectrometry

SHEN Zheng-chao¹, SUN Tang-qiang¹, HU Ya-jing¹, DU Zhen-xia^{1*}, YANG Li-hua²

(1. Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. East & West Analytical Instruments Inc, Beijing 100032, China)

Abstract: The volatile oils in fresh red pine needles from Xiao Hingan Mountains, were extracted by steam distillation, and then analyzed by comprehensive two-dimensional gas chromatography – time-of-flight mass spectrometry (GC × GC – TOF MS). The chromatographic separation conditions were optimized, and the best conditions were confirmed to be a modulation period of 6 s, a second dimensional column length of 3 m, and a temperature of 20 °C for the second dimensional column higher than that for the first dimensional column all the time. Under the optimal conditions, 217 kinds of compounds were identified based the NIST library, and the quantitative calculation was carried out by area normalization method. Total of the compounds identified was four times more than that identified by one-dimensional gas chromatography (1DGC). 124 terpenoids, including 48 monoterpenoids, 64 sesquipenoids and 12 diterpenoids were identified from the volatile oils of fresh red pine needles, accounting for about 69% of all. And 33 ester compounds accounting for about 12% of all, 6 organic acids, 15 alcoholic compounds, 15 aldehyde compounds, 11 ketone compounds and 13 other compounds were also identified. Compared with the one-dimensional gas chromatography, two-dimensional gas chromatography – time-of-flight mass spectrometry possesses higher resolution and sensitivity, and it shows a unique superiority in the analysis of complex natural products.

Key words: pine needles; volatile oils; comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry (GC × GC/TOF MS); analysis of chemical composition

赤松主要分布在我国东北地区,其多个部位具有药用价值^[1],松针作为赤松的重要药效部位,受到了广泛关注。研究发现,松针在抑菌、降血压、降血脂、止咳化痰及抗感染方面作用突出^[2]。周俊华等^[3]发现松针可以降低高血糖小鼠的血糖;马承慧等^[4]发现松针有较强的抗氧化及延缓衰老的作用;戴艺等^[5]通过使用松针提取液对小鼠进行处理,发现了其在免疫调节方面的作用;李师等^[6]用松针提取液作用于体外培养的癌细胞,发现松针具有抗肿瘤的功效;黄静等^[7]发现松针能限制胃肠道对糖和脂肪的消化吸收,从而起到降血脂的作用。

已有研究显示,松针中挥发物的化学组成较为复杂,作为天然产物,所含物质种类太多,且存在大量异构体,采用传统的一维色谱进行检测存在局限性^[8]。近年发展起来的全二维气相色谱(GC×GC)是一种新型分离检测技术,尤其适用于挥发性复杂物质体系分离、成分的准确检测及微量有效成分结构的研究^[9]。其工作原理如下:色谱柱系统包含两根性质不同的色谱柱,样品先经一维柱(常为非极性的常规高效毛细管色谱柱)分离,流出的物质通过调制器的冷冻捕集和热喷,再以周期脉冲的方式重新进样至二维柱(常为极性的细短柱)进行再次分离^[10-11]。与传统一维色谱(1DGC)相比,两根色谱柱分别根据沸点和极性将物质进行分离,峰容量近似为二维峰容量的乘积,极大地增加了峰容量从而提供大量信息,同时由于调制器再聚焦的作用,检测的灵敏度也能得到提高^[12]。基于全二维气相色谱在分析鉴定方面的众多优点,其在天然产物挥发物的分析方面显现了巨大的优势^[13-14]。

本实验采用全二维气相色谱-飞行时间质谱联用(GC×GC/TOF MS)技术对松针挥发物进行了分析。通过优化分离条件,使复杂挥发物得以更好分离,提高了谱库检索的可靠度,可确认微量有效成分,并与一维色谱分离结果进行了对比分析。

1 实验部分

1.1 实验装置与材料

Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司),98-1-C 型数字控温电热套(天津泰斯特仪器有限公司),250 mL 锥形瓶、250 mL 梨形分液漏斗、直形冷凝管(北京化工厂)。实验材料为采自小兴安岭的新鲜赤松松针,乙酸乙酯(HPLC 级)和沸石均购自北京化工厂。

1.2 松针挥发物的提取

取新鲜的赤松松针,裁剪至长度约 1~2 cm。称取 20 g 剪碎样品放入 500 mL 蒸馏烧瓶内,并加入 200 mL 超纯水,搭建蒸馏装置,逐渐升温至沸腾。持续沸腾 6 h 后,收集馏分,取适量乙酸乙酯进行萃取,静置分层后取上层清液,得到具有特殊芳香气味的微黄色液体,取 1 mL 该液体进行氮吹,20 min 后用乙酸乙酯复溶至 500 μL,待上机测试。

1.3 GC×GC/TOF MS 仪器系统

采用 GC×GC/TOF MS 3300 型台式全二维气相色谱-飞行时间质谱联用仪(北京东西分析仪器有限公司)进行检测。

气相部分由气相色谱仪和四喷嘴冷喷调制器共同组成,本实验中,调制周期为 6 s(热喷开启时间为 500 ms,关闭时间为 5 500 ms),载气为氦气(纯度 99.999%)。柱系统由两根色谱柱组成,第一根柱为非极性柱 HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国安捷伦科技公司),第二根柱为中等极性柱 DB-17(3 m×0.32 mm×0.25 μm,美国安捷伦科技公司),两根柱通过毛细管柱连接器以串联的方式连接。柱压恒为 84.25 kPa,进样口温度为 260 °C,进样方式为分流模式,分流比为 30:1,进样体积为 1 μL。程序升温方式:一维柱箱起始柱温为 50 °C,保持 3 min,以 4 °C/min 升至 220 °C,保持 2 min,再以 20 °C/min 升至 280 °C,保持 5 min。二维柱箱温度始终保持比一维柱箱高 20 °C。

质谱部分由高分辨率的飞行时间质谱仪组成,电子轰击电离源电离电压为 70 eV,检测器电压为 1 730 V,离子源温度为 230 °C,接口温度为 250 °C。采集频率为 50 spectrum/s,采集质量数范围为 30~550 amu。

2 结果与讨论

2.1 GC×GC-TOF MS 条件的优化

2.1.1 调制周期的优化 调制器作为全二维气相色谱的核心,起着将一维柱流出的物质捕集、聚焦,

再将聚焦的组分迅速转移到二维柱头的作用。而调制周期作为调制器的重要参数,很大程度上影响物质的鉴定。为保证一维柱的分辨率,调制周期不宜过长,理论上调制周期应低于一维色谱峰宽的三分之一^[15]。但调制周期过短,会出现在一个调制周期内的待测物未洗脱完毕,下一个调制周期的样品已进入二维柱的现象,即“圈绕(Wraparound)现象”^[16]。在调制周期分别为4、6、8 s时对松针挥发油进行了分析,图1分别给出了其GC×GC分离图。由图1A可知,调制周期为4 s时红线圈出处即产生明显的圈绕现象,不利于谱图的分析;而调制周期为6 s和8 s时均无此现象,考虑到较短的调制周期能提高分辨率,并能使图像充满坐标轴,因此实验选择6 s作为最佳的调制周期。

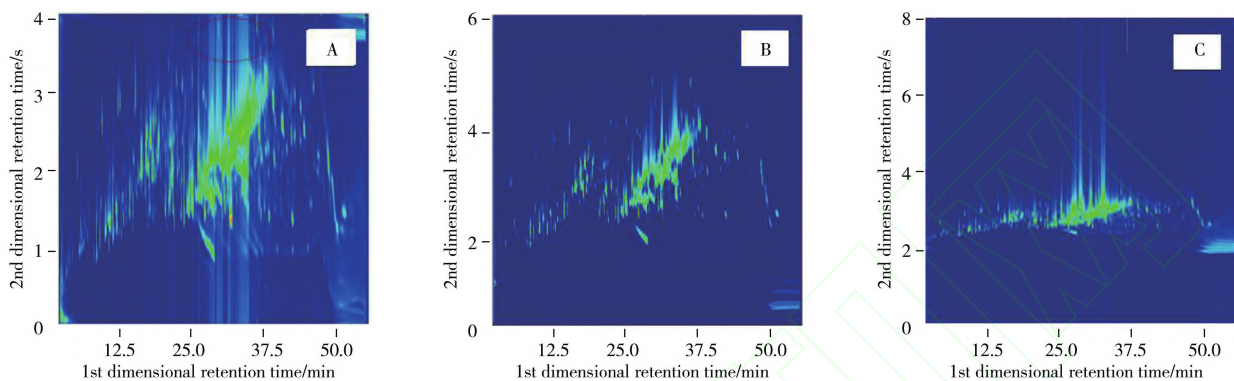


图1 不同调制周期下松针挥发油的GC×GC分离图

Fig. 1 GC×GC chromatograms of volatile oils of pine needles under different modulation periods

A. 4 s; B. 6 s; C. 8 s

2.1.2 二维色谱柱长的优化 二维色谱柱长对物质的分离有两方面影响:①柱长的增长使得物质在二维柱上的保留时间增加,可一定程度改善在二维柱上的分离;②如果柱长的增加导致圈绕现象,则需增加调制周期,而调制周期的增大会降低在一维柱上的分辨率^[17]。实验在6 s调制周期下,分别使用1 m和3 m长的二维色谱柱对松针挥发油进行分析,其GC×GC分离图见图2。比较了相同时段内1 m和3 m长二维柱条件下物质的分离情况,以相同的一维时段17.6~17.9 min为例,二维柱长为1 m时仅分离出1种物质:*p*-Mentha-1, 5-dien-8-ol,而3 m时可分离出*p*-Mentha-1, 5-dien-8-ol、2-Nonenal、(*E*)-((*E*)-2-壬烯醛)和Pinocarvone(松香芹酮)3种物质,表明二维柱长为3 m时的峰容量明显得到改善。且在相同调制周期下,3 m长二维柱条件下不产生圈绕现象,故最终选取3 m长的二维色谱柱用于分析。

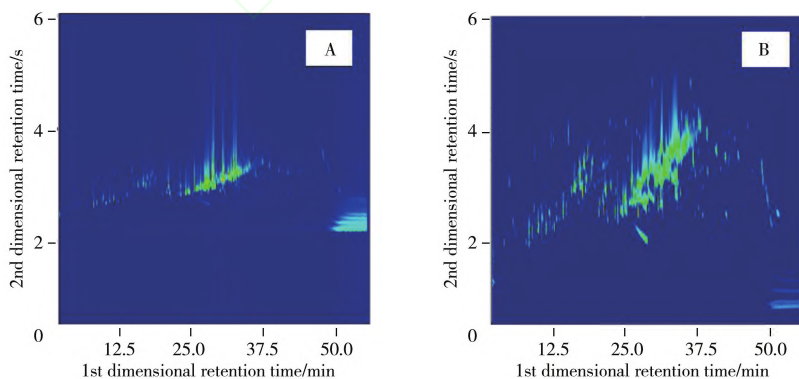


图2 不同二维柱长下松针挥发油的GC×GC分离图

Fig. 2 GC×GC chromatograms of volatile oils of pine needles with different second dimensional column lengths

A. 1 m; B. 3 m

2.1.3 二维柱箱温度的优化 分别考察了二维柱箱温度相对一维柱箱温度始终高0、20、40 °C条件下对松针挥发油的分析结果(图3)。二维柱箱温度的升高会使物质在二维柱上的相对保留时间减少,从而降低某些物质间的分离效果,图3中区域1表示苯类衍生物,区域2表示单萜类物质。由图3可见,随着二维柱箱温度的升高,区域1与2的分离效果逐渐变差,二维柱箱温度与一维柱箱温度相同时分

离效果最好。但由于正交分离能使得分离空间充分被利用,单对于1或2区域内的物质而言,物质的分离依靠沸点而非极性,适当提高二维柱箱的温度,能降低一维和二维柱间的相关性,更利于同类物质的正交分离。综合考虑,实验选择二维柱箱的最佳温度为始终相对一维柱箱温度高20℃。

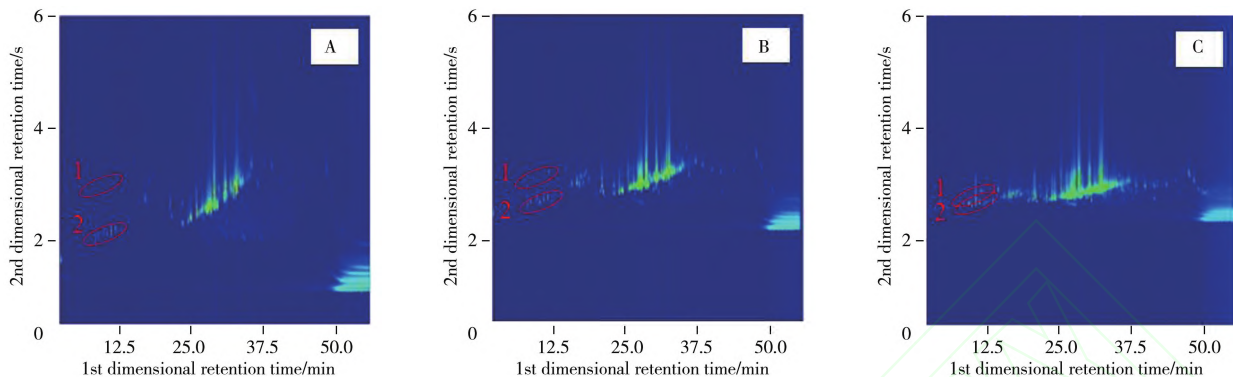


图3 不同的二维柱箱温度下松针挥发油的GC×GC分离图

Fig. 3 GC×GC chromatograms of volatile oils of pine needles with different second dimensional column temperatures

A. keeping the second dimensional column temperature 0℃ higher than the first dimensional column temperature; B. keeping the second dimensional column temperature 20℃ higher than the first dimensional column temperature; C. keeping the second dimensional column temperature 40℃ higher than the first dimensional column temperature;

1. benzene derivatives(苯类衍生物); 2. monoterpenoids(单萜)

2.2 1DGC与GC×GC方法比较

只连接一维柱,气相色谱仪直接与飞行时间质谱仪连接,采集频率改为2 spectrum/s,在其他条件相同情况下,采用一维气相色谱(1DGC)技术对松针挥发油进行分析。与1DGC相比,全二维气相色谱的最大特点是峰容量大^[18],通过分析,1DGC技术分离鉴定出62种物质,而采用优化后的GC×GC方法分离鉴定出217种物质,峰容量是前者的4倍以上。另一方面,相比于1DGC,GC×GC鉴定出的物质与谱库的匹配度更高,因此对物质定性分析的准确度得到了提高。此外,GC×GC在分析异构体方面也展现出独特优势,在本实验优化的GC×GC条件下,能分离出(-)- β -Bourbonene(β -波旁烯)、Copaeene(α -蒎烯)和(1S, 6R, 8S)-1, 3-dimethyl-8-(propan-2-yl) tricyclo[4.4.0.0~2, 7~]dec-3-ene这3种分子式同为C₁₅H₂₄的倍半萜,而此3种组分在1DGC上不能分离,仅表现为1个重叠峰。由此可见,在峰容量和对异构体分析方面,GC×GC展现着巨大的优势,这对以后分析挥发或半挥发性复杂体系提供了重要的手段。

2.3 松针挥发油中主要成分的鉴定

在优化实验条件下,GC×GC的分离图见图4,共分离鉴定出217种物质,其中萜类124种,包含单萜48种、倍半萜64种、二萜12种,共占总含量约69%;酯类33种,占总含量约12%;有机酸类6种,醇类15种,醛类15种,酮类11种和其他类化合物13种。如图4所示,1区域和2区域分别为单萜及倍半萜,含量较高,3区域为低含量的二萜。随着碳数的增加,上述3种萜类在一维上的保留时间逐渐增加。4区域为酯类,多为长链脂肪酸酯,含量仅次于萜类,由于极性较大,二维保留时间长,出现在谱图较上端。此外,谱图中还分布有少量醇类及羰基化合物。表1~2分别列出了松针挥发油中含量超过0.4%的44种萜类和8种酯类化合物的鉴定结果。

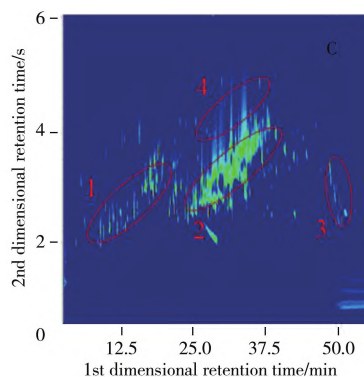


图4 松针挥发油的GC×GC分离图

Fig. 4 GC×GC chromatogram of volatile oils of pine needles

1. monoterpenoids(单萜); 2. sesquipenoids(倍半萜); 3. diterpenoids(二萜); 4. ester compounds(酯类化合物)

表 1 GC × GC/TOF MS 鉴定的主要萜类化合物
Table 1 Main terpenoids identified by GC × GC – TOF MS

Peak No.	1 ^d retention time (min)	2 ^d retention time (min)	Compound	Chemical formula	Similarity degree (%)	Relative content (%)
8	9.2	1.66	<i>trans</i> - β -Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	89	0.612
13	10.8	2.00	β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	87	0.425
18	12.1	2.08	1, 3, 6-Octatriene, 3, 7-dimethyl-, (<i>Z</i>)-	C ₁₀ H ₁₆	86	0.777
23	12.8	2.14	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₆	91	0.757
33	15.1	2.22	Cyclohexene, 3-methyl-6-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	86	1.167
41	16.5	2.61	α -Campholenal	C ₁₀ H ₁₆ O	84	0.537
42	16.9	2.87	Bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol, 6, 6-dimethyl-2-methylene-	C ₁₀ H ₁₆ O	87	0.881
48	17.8	3.17	Pinocarvone	C ₁₀ H ₁₄ O	83	0.921
51	18.3	2.65	Terpinen-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	75	1.226
52	18.3	2.83	2-Isopropenyl-5-methylhex-4-enal	C ₁₀ H ₁₆ O	78	0.573
54	18.5	3.15	<i>m</i> -Cymen-8-ol	C ₁₀ H ₁₄ O	84	1.720
55	18.8	2.67	α -Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	88	0.865
58	19.2	3.39	5-Octen-2-one, 6-ethyl-	C ₁₀ H ₁₈ O	73	0.678
60	19.5	3.39	Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one, 4, 6, 6-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₄ O	88	0.553
63	19.8	2.87	2-Cyclohexen-1-ol, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, <i>cis</i> -	C ₁₀ H ₁₆ O	88	0.775
64	20.0	3.09	2-Oxabicyclo[2.2.2]octan-6-ol, 1, 3, 3-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	86	0.898
102	25.1	2.18	(1 <i>S</i> , 6 <i>R</i> , 8 <i>S</i>)-1, 3-Dimethyl-8-(propan-2-yl) tricyclo[4.4.0.0 ~ 2, 7 ~]dec-3-ene	C ₁₅ H ₂₄	86	0.641
103	25.2	2.44	Copaene	C ₁₅ H ₂₄	84	0.915
113	26.9	2.47	Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4, 11, 11-trimethyl-8-methylene-, (1 <i>R</i> , 4 <i>E</i> , 9 <i>R</i>)-	C ₁₅ H ₂₄	85	2.304
115	27.4	2.37	1 <i>H</i> -Cycloprop[<i>e</i>]azulene, decahydro-1, 1, 7-trimethyl-4-methylene-	C ₁₅ H ₂₄	85	0.552
127	29.0	1.68	Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2, 4-bis(1-methylethenyl)-, [1 <i>S</i> -(1 α , 2 β , 4 β)]-	C ₁₅ H ₂₆	88	2.551
129	29.1	2.47	(3 <i>S</i> , 3 <i>aR</i> , 3 <i>bR</i> , 4 <i>S</i> , 7 <i>R</i> , 7 <i>aR</i>)-4-Isopropyl-3, 7-dimethyloctahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[1, 3]cyclopropa[1, 2]benzen-3-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	80	0.565
131	29.3	2.93	1, 5-Cyclodecadiene, 1, 5-dimethyl-8-(1-methylethylidene)-, (<i>E</i> , <i>E</i>)-	C ₁₅ H ₂₄	81	0.899
136	29.6	2.54	Isodene	C ₁₅ H ₂₄	84	1.131
138	30.1	2.46	Naphthalene, 1, 2, 3, 4, 4 <i>a</i> , 5, 6, 8 <i>a</i> -octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1 α , 4 <i>a</i> β , 8 <i>a</i> α)-	C ₁₅ H ₂₄	84	0.650
144	30.9	2.97	(1 <i>R</i> , 7 <i>S</i> , <i>E</i>)-7-Isopropyl-4, 10-dimethylenecyclodec-5-enol	C ₁₅ H ₂₄ O	82	1.098
145	31.1	3.13	4-Isopropyl-6-methyl-1-methylene-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalene	C ₁₅ H ₂ O	71	0.527
146	31.2	2.43	1, 6, 10-Dodecatrien-3-ol, 3, 7, 11-trimethyl-, (<i>E</i>)-	C ₁₅ H ₂₆ O	87	0.481
149	31.3	3.01	(1 <i>aR</i> , 3 <i>aS</i> , 7 <i>S</i> , 7 <i>bR</i>)-1, 1, 3 <i>a</i> , 7-Tetramethyldecahydro-1 <i>H</i> -cyclopropa[<i>a</i>]naphthalen-7-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	76	1.730
153	31.9	3.43	6, 10-Dodecadien-1-yn-3-ol, 3, 7, 11-trimethyl-	C ₁₅ H ₂₄ O	82	6.011

(续表 1)

Peak No.	1 ^d retention time(min)	2 ^d retention time(min)	Compound	Chemical formula	Similarity degree (%)	Relative content (%)
156	32.0	3.25	1, 3b, 6, 6-Tetramethyldecahydro-1H-cyclopropa[7, 8]azuleno[4, 5-b]oxirene	C ₁₅ H ₂₄ O	83	0.750
158	32.2	2.97	Thunbergol	C ₂₀ H ₃₄ O	79	4.027
163	33.3	3.31	Bicyclo[7.2.0]undecan-5-ol, 10, 10-dimethyl-2, 6-bis(methylene)-, (1S, 5R, 9R)-	C ₁₅ H ₂₄ O	83	4.065
164	34.0	2.81	α-Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	88	1.117
165	34.2	2.65	6, 9-Pentadecadien-1-ol, (6Z, 9Z)-	C ₁₅ H ₂₈ O	76	1.438
167	34.4	3.71	Murolan-3, 9(11)-diene-10-peroxy	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	70	1.523
172	34.9	3.23	6-epi-Shyobunol	C ₁₅ H ₂₆ O	77	0.969
175	35.3	3.49	1, 4a, 7, 7-Tetramethyldecahydrocyclopropa[7, 8]azuleno[3a, 4-b]oxirene	C ₁₅ H ₂₄ O	80	0.715
178	35.8	3.61	1, 1, 7-Trimethyldecahydrospiro[cyclopropa[e]azulene-4, 2'-oxirane]	C ₁₅ H ₂₄ O	80	0.859
179	36.2	3.68	1-((1S, 3aR, 4R, 7S, 7aS)-4-Hydroxy-7-isopropyl-4-methyloctahydro-1H-inden-1-yl)ethanone	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	82	1.591
200	41.1	3.44	(-)-Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	72	1.186
204	42.7	3.31	1H-Naphtho[2, 1-b]pyran, 3-ethenyl-dodecahydro-3, 4a, 7, 7, 10a-pentamethyl-, [3R-(3α, 4αβ, 6α, 10αβ, 10bα)]-	C ₂₀ H ₃₄ O	83	0.581
210	44.9	3.29	(4aS, 4bR, 10aS)-7-Isopropyl-1, 1, 4a-trimethyl-1, 2, 3, 4, 4a, 4b, 5, 6, 10, 10a-decahydrophenanthrene	C ₂₀ H ₃₂	85	0.510
215	49.0	2.89	(1R, 4aR, 4bS, 10aR)-7-Isopropyl-1, 4a-dimethyl-1, 2, 3, 4, 4a, 4b, 5, 9, 10, 10a-decahydrophenanthrene-1-carbaldehyde	C ₂₀ H ₃₀ O	77	0.812

表2 GC × GC/TOF MS 鉴定的主要酯类化合物

Table 2 Main ester compounds identified by GC × GC - TOF MS

Peak No.	1 ^d retention time(min)	2 ^d retention time(min)	Compound	Chemical formula	Similarity degree (%)	Relative content (%)
85	22.2	2.90	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1, 7, 7-trimethyl-, acetate, (1S-endo)-	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	87	0.864
122	28.2	2.71	Nerolidyl acetate	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	79	3.714
125	28.8	2.44	Acetic acid, 6, 6-dimethyl-2-methylene-7-(3-oxobutylidene) oxepan-3-ylmethyl ester	C ₁₆ H ₂₄ O ₄	68	1.426
154	32.0	2.26	Decanoic acid, ethyl ester	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	78	0.658
182	36.8	4.65	Benzyl benzoate	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	91	0.506
196	39.6	3.73	1, 2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	84	0.593
197	39.7	2.95	Octadecanoic acid, ethyl ester	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	76	0.539
205	42.8	2.18	Hexadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	84	0.563

3 结论

全二维气相色谱/飞行时间质谱适合于复杂体系的分析, 本实验将其用于对松针挥发油的分析, 并对色谱条件进行了优化, 确定调制周期为 6 s, 二维色谱柱长为 3 m, 二维柱箱相对一维柱箱始终高 20 °C 为最佳色谱条件。通过实验在松针挥发油中鉴定出 217 种物质, 包括 124 种萜类、33 种酯类及一些其他化合物, 其中萜类含量最高, 占总含量的 69%。与 1DGC 的对比验证了其在峰容量和分析异构体等方面的独特优势, 在复杂天然产物的成分分析以及异构体的结构鉴定方面具有较好的前景。

参考文献:

- [1] Sun L M. *Chin. Med. Herald*(孙利民. 中国医药导报), **2014**, 11(23): 160-162.
- [2] Chen Y, Liu C G, Zhao Y Z, Yin K. *J. Anhui Agric. Sci.* (陈英, 刘成国, 赵毓芝, 殷锟. 安徽农业科学), **2012**, 40(10): 5994-5996.
- [3] Zhou J H, Hu J C, Teng H. *China Prescription Drug*(周俊华, 胡景初, 滕红. 中国处方药), **2014**, 12(9): 122-123.
- [4] Ma C H, Wang Q, Liu M. *J. Northeast Forestry Univ.* (马承慧, 王群, 刘牧. 东北林业大学学报), **2016**, 44(6): 45-48.
- [5] Dai Y, Xu M S, Shangguan X C, Jiang Y, Zheng G D, Wang W J. *Acta Zoonutrimenta Sinica*(戴艺, 徐明生, 上官新晨, 蒋艳, 郑国栋, 王文君. 动物营养学报), **2017**, 29(2): 670-677.
- [6] Li S, Lei Y P, Shi X F, Liu D Y, Wang B L, Zhang L X. *Chin. Pharam.* (李师, 雷艳萍, 石晓峰, 刘东彦, 王斌利, 张莉霞. 中国药房), **2016**, 27(31): 4406-4410.
- [7] Huang J, Zhang A Y, Zhou T G, Lu J T. *Shan Dong Med. J.* (黄静, 张爱元, 周天罡, 卢建涛. 山东医药), **2015**, 55(34): 30-31.
- [8] Wang D D. Studies on Extraction of the Essential Oil from Eight Pinaceae Plants Pine Needles by Steam Method and GC/MS Analysis. Changchun: Jilin Agricultural University(王得道. 水蒸气法提取八种松科植物松针挥发油的研究及GC/MS分析. 长春: 吉林农业大学), **2013**.
- [9] Kupska M, Chmiel T, Jędrkiewicz R, Wardencki W, Namieśnik J. *Food Chem.*, **2014**, 152(2): 88-93.
- [10] Shi X, Wang S Y, Yang Q, Lu X, Xu G W. *Anal. Methods*, **2014**, 6(18): 7112-7123.
- [11] Zhang H Q, Rao Z, Wang X C, Xu D D, Gu Z X, Qin K, Guo F, Zhan N. *J. Instrum. Anal.* (张红庆, 饶竹, 王晓春, 许丹丹, 谷子欣, 秦恺, 郭峰, 战楠. 分析测试学报), **2017**, 36(10): 1197-1202.
- [12] Kanat'eva A Y, Dianov M E, Kurganov A A. *Pet. Chem.*, **2012**, 52(5): 356-361.
- [13] Wang K, Zhu R Z, Qu R F, Li Z Y. *Mendeleev Commun.*, **2012**, 22(1): 45-46.
- [14] Schmarr H G, Bernhardt J. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(4): 565-574.
- [15] Omar J, Alonso B, Olivares M, Vallejo A, Etxebarria N. *Talanta*, **2012**, 88(88): 145-151.
- [16] Mostafa A, Edwards M, Górecki T. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1255(17): 38-55.
- [17] Klee M S, Cochran J, Merrick M, Blumberg L M. *J. Chromatogr. A*, **2015**, 1383: 151-159.
- [18] Meinert C, Meierhenrich U J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(42): 10460-10470.