

GC/MS 分析紫丁香花与叶中的挥发性化学成分

回瑞华, 李铁纯, 侯冬岩

(鞍山师范学院化学系, 辽宁 鞍山 114005)

摘要: 用同时蒸馏-萃取装置分别提取紫丁香花和叶挥发性物质, 测得紫丁香花挥发油的含量为 1.80%, 紫丁香叶挥发油的含量为 1.26%。用 GC/MS 法分别从紫丁香花和叶挥发油中分离并确定出 16 种和 23 种化学成分, 用峰面积归一化法通过化学工作站数据处理系统, 得出各化学成分在挥发油中的相对百分含量。

关键词: 质谱学; 紫丁香中挥发性物质分析; 气相色谱-质谱; 同时蒸馏-萃取装置

中图分类号: O 657.63; S 685.26 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2002)04-0210-04

紫丁香 (*Syringa oblata* Lindl.) 系木犀科 (Oleaceae) 丁香属植物, 英文名 Lilac, 为落叶灌木, 抗逆性强, 广泛分布于我国的吉林、辽宁、河北、山东、山西、内蒙等地^[1], 垂直分布在海拔 800~1 500 m, 但以 1 200 m 以下生长良好, 人工栽培在海拔 350 m 左右也能正常生长。无论是在最初阶段还是现代, 紫丁香一直是调香的重要香型和原料。紫丁香花和叶具有浓郁的香气并含有挥发油^[2], 植物的不同部位挥发油含量各不相同。有关紫丁香叶的挥发油化学成分的研究至今未见报道。为了进一步研究其应用价值, 本工作拟应用“同时蒸馏-萃取装置”(SDE) 分别提取紫丁香花和叶挥发油^[3,4], 测定其含量及化学组成。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

美国 Hewlett Packard 6 890-5 973 气相色谱-质谱-计算机联用仪 (GC/MS-DS); 自制蒸馏-萃取装置; R 2-201 型旋转蒸发器 (上海中科机械

研究所); 无水硫酸钠 (分析纯); 新鲜紫丁香花蕾和鲜叶: 2002 年 4 月采自中国辽宁千山。

1.2 紫丁香花蕾和叶挥发油的提取

分别取 2002 年 4 月采自中国辽宁千山的新鲜紫丁香花蕾和鲜叶 100 g, 搅碎后置于 1 000 mL 单颈烧瓶中, 加入 200 mL 去离子水, 接在 SDE 装置的一端, 控制温度保持沸腾。另取 50 mL 重蒸乙醚于 250 mL 单颈萃取烧瓶中, 接在 SDE 装置的另一端, 以恒温水浴加热萃取烧瓶, 在 40℃ 下连续萃取 4 h。紫丁香花蕾和叶挥发性成分的乙醚萃取液用活化过的无水硫酸钠脱水, 然后用旋转蒸发器除去乙醚, 得到具有浓郁香味的淡黄色透明液体, 密封保存, 备用。

1.3 气相色谱-质谱测定

(1) 气相色谱条件

色谱柱: HP-1 弹性石英毛细管柱 $\Phi 25\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.33\text{ }\mu\text{m}$; 柱温 80℃ (2℃/min) — 200℃, 保持 15 min; 汽化室温度 250℃; 溶剂延迟 4 min; 传输线温度 250℃; 进样量 0.4 μL (乙醚溶液); 载气 He; 载气流量 2 mL/min; 分流比 40:1。

收稿日期: 2002-07-29

作者简介: 回瑞华 (1945~), 女 (回族), 辽宁海城人, 教授, 分析化学专业

E-mail: huiyulin@online.ln.cn



(2) 质谱测量条件

EI 离子源温度 230 ; 电子能量 70 eV; 发射电流 34 6 μ A; 电子倍增器电压 1 200 V; 质量范围 20~ 500。

1.4 实验步骤

(1) 定性分析

分别取紫丁香花和叶挥发油 0.4 μ L, 用气相色谱-质谱-计算机联用仪进行分析鉴定。通过 G170LBA 化学工作站数据处理系统, 检索 Nis98 谱图库, 并分别与八峰索引及 EPA/NIH 质谱图集的标准谱图进行对照、复合, 再结合有关文献^[5~7]进行人工谱图解析及气相色谱保留指数法数据, 确认紫丁香花和叶挥发油的各个化学成分。

(2) 定量分析

通过 G170LBA 化学工作站数据处理系统, 按面积归一化法进行定量分析, 分别求得各化学成分在挥发油中的相对百分含量。

2 结果与讨论

按前述实验步骤进行实验的结果, 由化学工作站给出紫丁香花和叶挥发油的总离子流图, 分别示于图 1 和图 2。

确认的紫丁香花和叶挥发油中的化学成分

及求得的各化学成分在挥发油中相对百分含量列于表 1。

从紫丁香花的挥发油中鉴定出 16 种化合物, 占挥发油总量的 95.87%。其主要成分为: 紫丁香醛 (18.05%)、丁香酚 (15.29%)、依兰烯 (32.44%)、胡薄荷酮 (5.50%)、橙花叔醇 (3.02%) 和高级烷烃 (3.7%) 等。

从紫丁香叶的挥发油中, 鉴定出 23 种化合物, 占挥发油总量的 96.70%。其主要成分为: 青叶醇 (17.51%)、苯甲醇 (15.98%)、丁香酚 (12.81%)、紫丁香醛 (12.60%) 和 α -蒎烯 (12.50%) 等。

由分析结果可知, 紫丁香花和叶是重要的香料原料来源, 紫丁香花和叶的挥发油中主要成分均为萜类化合物。紫丁香花的挥发油香味浓郁绵长与高级烷烃的存在有关, 因此紫丁香花具有浓郁持久的香味。紫丁香叶的挥发油中主要成分为香料成分 (未见报道), 而且青叶醇、苯甲醇和丁香酚具有很强的杀菌、防腐能力。

本工作者曾采用普通水蒸气蒸馏-溶剂萃取法提取了紫丁香花和叶的挥发油, 回收率分别为 0.60% 和 0.390%。同时蒸馏-溶剂萃取法比常规方法提取率提高约 3 倍, 而且大大地减少了溶剂的用量。

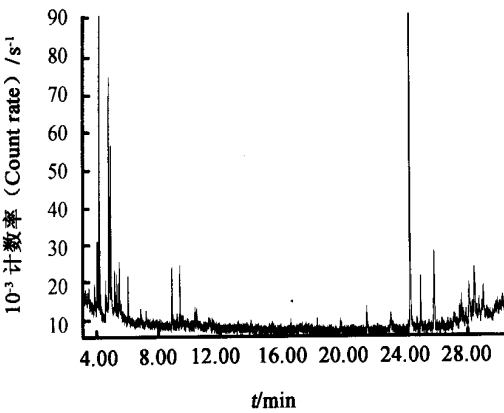


图 1 紫丁香花挥发油的总离子流图
Fig 1 Total ion GC/MS of the volatile compounds in flower of Syringa oblata Lindl

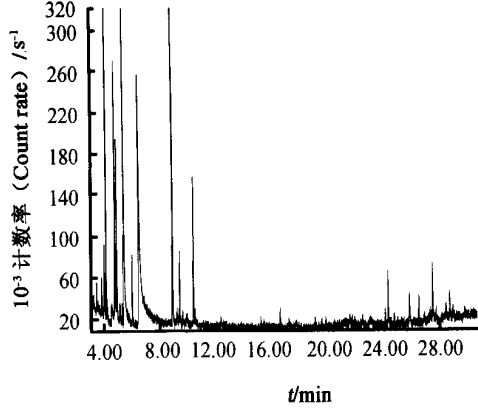


图 2 紫丁香叶挥发油的总离子流图
Fig 2 Total ion GC/MS of the volatile compounds in leaf of Syringa oblata Lindl

表 1 紫丁香花和叶中挥发油中化学成分鉴定结果

Table 1 Identification results of chemical components in flowers and leaves of *Syringa oblata* Lindl

序号 (No.)	t _R /min	化合物 (Compound)	相对含量/% (Relative content)		相对分子量 (Relative molecular weight)			相似度/% (Similarity)
			花 (flower)	叶 (leaf)	分子式 (Formula)	molecule		
1	3.47	2-戊醇 (2-Pentanol)	-	0.70	C ₅ H ₁₂ O	88	85	
2	3.84	苯甲醛 (Benzaldehyde)	1.60	2.40	C ₇ H ₆ O	106	92	
3	4.03	环己烯-3-甲醛 (3-Cyclohexene-carboxaldehyde)	3.13	2.46	C ₇ H ₁₀ O	110	90	
4	4.15	紫丁香醛 (Lilac aldehyde)	18.05	12.60	C ₁₀ H ₁₆ O	152	95	
5	4.24	芳樟醇 (Linalool)	-	0.52	C ₁₀ H ₁₄ O	150	86	
6	4.54	对二甲氧基苯 (1,4-Dimethoxybenzene)	-	0.98	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	91	
7	4.58	1-羟基-2-乙酰基-4-甲基苯 (Benzene, 1-hydroxy-2-acetyl-4-methyl-)	1.86	-	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	92	
8	4.91	丁香酚 (Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)-)	15.29	12.81	C ₁₀ H ₁₂ O	148	96	
9	5.15	胡薄荷酮 (Pulegone)	5.50	0.71	C ₁₀ H ₁₆ O	152	91	
10	5.30	苯甲醇 (Benzyl alcohol)	1.64	15.98	C ₇ H ₈ O	108	92	
11	5.45	β-檀香烯 (βBergamotene)	3.40	-	C ₁₅ H ₂₄	204	94	
12	6.02	依兰烯 (Ylangene)	32.44	1.97	C ₁₅ H ₂₄	204	98	
13	6.72	青叶醇 (3-Hexen-1-ol)	-	17.51	C ₆ H ₁₂ O	100	96	
14	8.85	α-蒎烯 (αPinene)	2.86	12.50	C ₁₀ H ₁₆	136	96	
15	9.40	橙花叔醇 (Nerolidol isomer)	3.02	2.36	C ₁₅ H ₁₆ O	216	92	
16	10.42	β-蒎烯 (βPinene)	-	2.95	C ₁₅ H ₁₆	136	94	
17	16.55	α-绿叶烯 (αPatcholene)	-	0.66	C ₁₅ H ₂₄	204	84	
18	21.48	石竹稀氧化物 (Caryophyllen-oxide)	1.15	-	C ₁₅ H ₂₄ O	220	92	
19	24.06	2-甲氧基-4-丙基苯酚 (2-Methoxy-4-propyl-phenol)	-	0.49	C ₁₀ H ₁₄ O	166	92	
20	24.20	6-特丁基-2,4-二甲苯基 (6-tert-Butyl-2,4-dimethylphenol)	-	2.20	C ₁₂ H ₁₈ O	178	82	
21	24.28	乙酸芳樟醇酯 (Linalyl acetate)	2.23	0.62	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	94	
22	24.97	正十九烷 (Nonadecane)	1.6	-	C ₁₉ H ₄₀	268	96	
23	25.80	乙酸冰片酯 (Bornyl acetate)	-	1.54	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	90	
24	25.84	正二十一烷 (Heneicosane)	1.2	-	C ₂₁ H ₄₄	296	96	
25	26.48	丁酸芳樟醇酯 (Linalyl butyrate)	-	1.03	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	220	92	
26	26.50	正二十三烷 (Tricosane)	0.9	-	C ₂₃ H ₄₈	324	96	
27	27.47	香叶芳樟醇 (Geranyllinalool)	-	2.15	C ₂₀ H ₃₄ O	256	81	
28	28.43	十六酸 (Hexadecanoic acid)	-	0.99	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	89	
29	28.70	十八酸 (Octadecanoic acid)	-	0.57	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	284	91	

3 结 论

应用“同时蒸馏-萃取装置”分别提取紫丁香花和叶挥发油,测定其含量,分别为 1.80% 和 1.26%。采用气相色谱-质谱-计算机联用技术分别对其挥发油中化学成分进行了分离。通过检索 Nis 98 谱图库,并结合标准质谱图和有关文献,分别确认了 16 种和 23 种化学成分,同时还运用峰面积归一化法通过 G170LBA 化学工作站数据处理系统,求得各化学成分在挥发油中的相对百分含量。这将为进一步开发利用紫丁香提供科学依据。

参考文献:

- [1] 孙传奇. 辽宁省中药资源名录[M]. 沈阳: 辽宁省中药资源普查办公室, 1987. 46
- [2] 薛敦渊, 李兆林, 陈耀祖, 等. 华北紫丁香花香气成分的研究[J]. 兰州大学学报(自然科学版)[J], 1992, 38(3): 81~ 85
- [3] 回瑞华, 魏 倩, 肇虹岩, 等. 辽宁大学学报(自然科学版)[J], 1993, 20(2): 94~ 96
- [4] 回瑞华, 侯冬岩, 李铁纯, 等. 黄柏挥发性化学成分的研究[J]. 分析化学, 2001, 29(3): 361~ 364
- [5] Heller SR, Milne GWA. EPA/NIH Mass Spectral Database. Washington: U S Government Printing Office, 1978(1~ 4).
- [6] 江苏新医学院. 中药大辞典(附编)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1979. 305~ 587.
- [7] 施钧慧, 汪聪慧. 香料质谱图集[M]. 北京: 中国质谱学会, 1992

Analysis of Volatile Components From Flower and Leaf of *Syringa Oblata* Lindl by GC/MS

HU IRui-hua, L ITie-chun, HOU Dong-yan

(Department of Chemistry, Anshan Normal University, Anshan 114005, China)

Abstract: The simultaneous distillation-extractor is used for extracting the volatile substances in flower and leaf of *Syringa oblata* lindl. The average oil yields obtained from the flower and leaf are 1.80% and 1.26%, respectively. The sixteen and twenty-three species of chemical components in flower and leaf are identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). The contents of the identified compounds extracted from flower and leaf are 95.87% and 96.70% of the total volatile substances, respectively.

Key words: mass spectrometry; analysis of volatile substances of *syringa oblata* lindl; gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); simultaneous distillation-extractor