

白丁香鲜花挥发性化学成分研究

吕金顺¹, 朱惠琴¹, 周建峰¹, 朱巧军²

(1. 江苏省低维材料化学重点建设实验室, 淮阴师范学院, 江苏 淮安 223001;

2. 甘肃中医学院基础部, 甘肃 兰州 731000)

摘 要: 用水蒸汽蒸馏法提取和 GC-MS 联用仪检测了白丁香鲜花的挥发性成分, 并用已有的文献作了比较。发现采用不同方法对白丁香鲜花提取测试的挥发性成分有所不同。直接吸附法得到的化合物有 27 种, 主要是为萜烯、金合欢烯类、桉树脑、丁香醛及其醇的系列化合物, 是香料的头香和昆虫信息素的特征化合物, 水蒸汽蒸馏法得到的化合物有 46 种, 包括上述部分化合物和主要的香料和药物特征组分: 苯乙醇、丁香醛系列化合物、(Z)-3-己烯-1-醇、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、金合欢醇、9-十九烯等烯类、烷烃类等化合物。两种方法结合是准确确定鲜花低挥发性成分作为香料的头香及其他香、昆虫信息素和抗菌抗炎药物的研究方法。

关键词: 白丁香鲜花; 挥发性成分; GC-MS; 昆虫信息素; 香料; 药物

Study on Flower Volatile Chemical Compositions from *Syringa oblata* var. *affinis* Lingelsh.

LÜ Jin-shun¹, ZHU Hui-qin¹, ZHOU Jian-feng¹, ZHU Qiao-jun²

(1. Jiangsu Key Laboratory for Chemistry of Low-Dimensional Materials, Huaiyin Teachers College, Huai'an 223001, China;

2. Gansu College of TCM, Lanzhou 731000, China)

Abstract: The chromatography-mass spectrometer (GC-MS) techniques, compared with published literatures were employed to study the volatile constituents of *Syringa oblata* var. *affinis* Lingelsh. flower by steam distillation and direct adsorption. The

收稿日期: 2006-09-07

作者简介: 吕金顺(1958-), 男, 教授, 学士, 主要从事天然有机化学研究与分析。

- The Hague The Netherlands, 2001.
- [2] CCFAC, CX/FAC 02/28. Position paper on chloropropanols[R]. Thirty-fourth Session for Codex Committee on Food Additives and Contaminants, Rotterdam, The Netherlands, 11-15 March 2002.
- [3] CCFAC, CX/FAC03/34. Position paper on chloropropanols[R]. Thirty-fifth Session for Codex Committee on Food Additives and Contaminants, Arusha, Tanzania, 17-21. March, 2003.
- [4] CCFAC, CX/FAC 04/36/33. Position paper on chloropropanols[R]. The 36th Session of the Codex Committee on Food Additives and Contaminants, Rotterdam, the Netherlands, March 22-26, 2004.
- [5] CCFAC. 3-MCPD on Acid-HVPs and Acid HVP-containing products: (i) CX/FAC 05/37/31: Proposals for maximum levels (submitted in response to CL 2004/9-FAC). December, 2004, (ii) CX/FAC 05/37/32: discussion paper on chloropropanols[R]. 25-29 April, 2005 the Hague, the Netherlands.
- [6] 吴永宁. 现代食品安全科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 271-278.
- [7] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives(JECFA). Safety evaluation of certain food additives and contaminants prepared by the fifty-seventh meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives(JECFA)[R]. WHO Food Additives Series 48, WHO, Geneva, 2002: 401-432.
- [8] Contamination of foods by 3-MCPD and 1,3-DCP[M/OL]. Food Safety Express, Volume 3, Issue 1, 2002, available from www.researchinformation.co.uk/fse/fse0301/0301/0301issue.php#3-mcpd.
- [9] 广州致美斋食品公司. 对生产酸水解酱油的一点体会[J]. 中国酿造, 1994(2): 17.
- [10] 傅武胜, 吴永宁, 赵云峰. 调味品氯丙醇污染状况以及各国危险管理措施(综述)[J]. 中国调味品, 2002(8): 14-18, 28.
- [11] 金庆中, 张正, 罗仁才, 等. 北京市场液体调味品中3-氯-1,3-丙二醇污染状况研究[J]. 卫生研究, 2001, 30(1): 60-61.
- [12] 傅武胜, 吴永宁, 赵云峰, 等. 稳定性同位素稀释技术结合GC-MS测定酱油中多组分氯丙醇的研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2004, 16(4): 289-294.
- [13] SB/T10338-2000 酸水解植物蛋白调味液标准[S].
- [14] 陈洁. 高级调味品加工工艺与配方[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2002: 135.
- [15] MACARTHUR P, CREWS C, DAVIES A, et al. 3-Monochloropropane-1,3-diol(3-MCPD) in soy sauce and similar products available from retail outlets in the UK[J]. Food Additives and Contaminants, 2000, 17(1): 903-906.
- [16] 刘钟栋. 食品添加剂在粮油食品中的应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 217-239.
- [17] 傅武胜. 食品中氯丙醇的检测技术和膳食暴露评估研究[D]. 北京: 中国疾病预防控制中心, 2005.
- [18] 张明霞, 周建科, 梁俊红. 气相色谱法测定膨化食品虾条中氯丙醇类化合物[J]. 食品与发酵工业, 2004, 29(7): 52-54.

results indicated that volatile constituents are different with different extracting methods. 27 compounds, obtained by the direct adsorption and 45 compounds, obtained by the steam distillation, are identified by GC-MS technique from the flower. The principle compounds by direct adsorption, the characteristic headspace volatile compounds of perfume and insect pheromone, are terpene, lilac aldehyde A-D, lilac alcohol A-D, farnesene ect by direct adsorption. And the other compounds by steam distillation, the characteristic compounds of other perfume and medicament, are terpene, phenylethyl alcohol, lilac aldehyde A-D, 3-hexen-1-ol, (Z), 2-methoxy-4-vinylphenol, 2,6,10-dodecatrien-1-ol, 3,7,11-trimethyl-, 9-Nonadecene, alkane ect. By combining direct adsorption with steam distillation, it is a good and correct method for determining low volatile constituents of fresh flowers, used for headspace volatile perfume or other kind of perfume, insect pheromone and medicament.

Key words: flower of *Syringa oblata* var. *affinis*; constituent of volatile oil; GC-MS; insect pheromone; perfume; medicament

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)01-0285-04

白丁香(*Syringa oblata* var. *affinis* Lingelsh.) 属木樨科丁香属植物。叶较小, 背面有细柔毛, 花序枝上的叶则无毛; 花白色, 有特殊香气。各地庭园中常见栽培, 供观赏。花具有玫瑰香味, 李祖光等用固相微萃取吸附法对不同开花期白丁香花的挥发性香气进行吸附, 并用 GC-MS 分离检测^[1]。本文对白丁香用水蒸气蒸馏, 乙醚萃取法进行了提取, 用 GC-MS 进行了分离和检测, 结合质谱进行了鉴别, 并与文献[1]作了比较。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

美国 Agilent Technologies 6890N-5973N GC-MS 联用仪; 水蒸汽蒸馏装置。乙醚、硫酸钠试剂均为分析纯。化学工作站 G1701DA MSD ChemStation。

色谱条件: 色谱柱 HP-5MS 0.25mm × 30m × 0.25 μm, 柱温 40℃, 程序升温 4℃/min 至 230℃, 维持 5min; 载气为 He 气; 进样量 1 μl; 分流比为 50:1。

质谱条件: 离子源为 EI, 电子能量 70 eV、接口温度为 260℃、质量范围为 20~550 AMU, 溶剂延迟 1min。

1.2 挥发油的提取

在春天 4 月从甘肃天水采取具有淡淡清香味的新鲜白丁香花 460g, 并由天水师院毛学文教授鉴定。将原

料蒸馏水洗涤后进行常规水蒸气蒸馏 3 h, 馏液用 2000ml 乙醚分次萃取, 萃取液用无水 Na₂SO₄ 干燥, 水浴蒸去乙醚, 得有丁香香型气味的淡黄色挥发油 8.10g。

1.3 成分分析

按上述气质条件对白丁香花挥发油进行分离鉴定, 启动 G1701DA MSD ChemStation 化学工作站, 检索 NIST02 谱图库, 结合有关文献人工检索确定其化学组成, 采用峰面积归一化法确定各组成在挥发油中的百分含量, 结果见表 1, 离子流图见图 1。

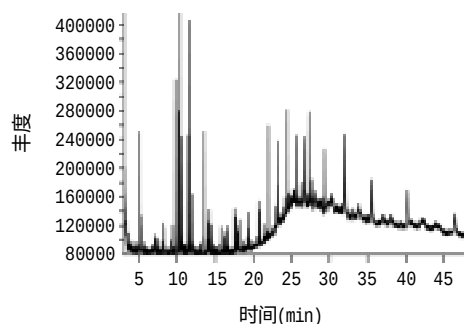


图1 白丁香花挥发油总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of volatile oil in flower of *Syringa oblata* var. *affinis* Lingelsh. steam

表1 白丁香花挥发油的化学分析结果

Table 1 Analytical results of chemical constituents of volatile oil in flower of *Syringa oblata* var. *affinis* Lingelsh. steam

峰号	保留时间(min)	化合物名称	分子式	相对含量(%)	相似度
1	3.12	α-蒎烯(α-pinene)	C ₁₀ H ₁₆	1.10	93
2	3.23	桉烯(Sabinene)	C ₁₀ H ₁₆	2.86	96
3	3.63	柠檬烯(D-limonene)	C ₁₀ H ₁₆	1.14	92
4	5.12	(Z)-3-己烯-1-醇(3-Hexen-1-ol, (Z))	C ₆ H ₁₂ O	2.80	96
5	5.29	(E)-2-己烯-1-醇[2-Hexen-1-ol, (E)]	C ₆ H ₁₂ O	0.40	94
6	5.33	1-己醇(1-Hexanol)	C ₆ H ₁₄ O	0.59	93
7	8.28	苯甲醇(Benzyl alcohol)	C ₇ H ₈ O	0.76	98
8	8.33	苯乙醛(Benzeneacetaldehyde)	C ₈ H ₈ O	0.62	91
9	9.42	1-壬醇(Nonanol)	C ₉ H ₂₀ O	0.76	90
10	9.82	苯乙醇(Phenylethyl alcohol)	C ₈ H ₁₀ O	6.5	94

(续表1)

峰号	保留时间	化合物名称	分子式	相对含量(%)	相似度
11	10.24	丁香醛A(Lilac aldehyde A)	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	3.81	90
12	10.41	丁香醛C(Lilac aldehyde C)	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	6.77	94
13	11.48	丁香醛D(Lilac aldehyde D)	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	4.36	86
14	11.67	丁香醛B(Lilac aldehyde B)	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	10.35	96
15	13.57	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚(2-Methoxy-4-vinylphenol)	C ₉ H ₁₀ O ₂	2.47	91
16	14.10	不确定			
17	14.25	5-乙基-3-吡啶甲酸(3-Pyridinecarboxylic acid, 5-ethyl-)	C ₈ H ₉ O ₂ N	1.27	87
18	14.50	1,2,4-三甲氧基苯(1,2,4-Trimethoxybenzene)	C ₉ H ₁₂ O ₃	0.93	98
19	15.78	(E)-6,10-二甲基-5,9-十一二烯-2-酮(5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-)	C ₁₃ H ₂₂ O	0.54	90
20	16.39	十五烷(Pentadecane)	C ₁₅ H ₃₂	0.49	96
21	16.60	α-金合欢烯(alpha.-Farnesene)	C ₁₅ H ₂₄	0.64	93
22	17.54	金合欢醇(2,6,10-Dodecatrien-1-ol, 3,7,11-trimethyl-)	C ₁₅ H ₂₆ O	1.16	91
23	17.70	甲基丁二酸-二(1-甲基丙)酯Butanedioic acid, methyl-, bis(1-methylpropyl) ester	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	0.61	89
24	17.91	十六烷(Hexadecane)	C ₁₆ H ₃₂	0.38	98
25	18.21	2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基-)苯酚[Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-]	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0.88	99
26	19.35	十七烷(Heptadecane)	C ₁₇ H ₃₆	0.57	97
27	19.43	2,6,10,15-四甲基十五烷(Pentadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-)	C ₁₉ H ₄₀	0.59	90
28	20.71	十八烷(Octadecane)	C ₁₈ H ₄₀	1.28	98
29	20.84	2,6,10,14-四甲基十六烷(Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-)	C ₂₀ H ₄₂	1.31	91
30	21.39	6,10,14-三甲基-2-十五酮(2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-)	C ₁₈ H ₃₆ O	0.35	87
31	22.01	十九烷(Nonadecane)	C ₁₇ H ₃₆	3.15	98
35	22.96	不确定			
36	23.18	7-羟基-6-甲氧基香豆素7-Hydroxy-6-methoxy-2H-1-benzopyran-2-one	C ₁₆ H ₁₆ O ₄	1.56	87
37	23.24	二十烷(Eicosane)	C ₂₀ H ₄₂	1.99	97
38	24.15	9-十九烯(9-Nonacosene)	C ₁₉ H ₂₈	0.80	95
39	24.42	二十一烷(Heneicosane)	C ₂₁ H ₄₄	3.61	95
40	24.70	不确定			
41	25.73	二十二烷(Docosane)	C ₂₂ H ₄₆	1.98	95
42	26.73	N-苯基-1-萘胺(1-Naphthalenamine, N-phenyl-)	C ₁₈ H ₁₃ N	3.29	96
43	27.33	二十三烷(Tricosane)	C ₂₃ H ₄₈	3.48	98
44	27.65	11-二十三烯(11-Tricosene)	C ₂₃ H ₄₆	1.33	94
45	29.37	二十四烷(Tetracosane)	C ₂₄ H ₅₀	3.57	98
46	32.01	1-二十二烯(1-Docosene)	C ₂₂ H ₄₄	3.70	95
47	35.50	二十六烷(Hexacosane)	C ₂₆ H ₅₂	3.15	96
48	35.57	二十七烷(Heptacosane)	C ₂₇ H ₅₆	0.77	95
49	40.15	二十八烷(Octacosane)	C ₂₈ H ₅₈	2.17	95

2 结果与分析

2.1 白丁香花水蒸气蒸馏的挥发性成分的特征

通过 GC-MS 分离并检测出了白丁香花水蒸汽蒸馏出的低沸点物 68 个峰, 经空白试验从保留时间 1~3min 内的峰大部分为空白萃取峰, 少部分为含量很小的产物峰。分析确认了 3.12min 以后含量大于或接近 0.1% 的 46 种化合物。从表知, 白丁香花挥发油中主要成分为苯乙醇、丁香醛系列类化合物、金合欢烯、金合欢醇、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、α-蒎烯、桉烯、柠檬烯、9-十九烯等烯类、烷烃等, 占挥发油总量的 90.84%。苯乙醇是香料工业大宗产品, 可配置玫瑰香型香精和食用香精, 且是各种高档香水香精的最主要香料之一, 天然品大量存在于玫瑰油、丁香油、香叶油、橙花油中^[2-5], 收载于美国 FEMA2858, 是美国 FDA 批准用于食品的香料化合物^[5], SUSANNA ANDERSSON 等人采

用顶空吸附法, 并与 GC-MS 仪联用, 分析了采自北欧、热带和亚热带美洲的 22 种由蝴蝶授粉的植物花的成分, 发现了 217 种香味成分, 但对蝴蝶授粉起主要吸引作用的是苯甲酸、苯乙醇、单萜里哪醇及其氧化物, 因而苯乙醇同时又是植物花吸引蛾类进行授粉的主要特征化合物^[6]; 丁香醛 A、B、C、D 系列类化合物均是香料的组成成分, 其香味的阈值不同, 但其阈值均很低: 丁香醛 A 的香味极限为 0.2ng, 丁香醛 B 的香味极限为 22ng, 丁香醛 C 的香味极限为 0.3ng, 丁香醛 D 的香味极限为 20ng^[7], 因而是特别优良的香料的有效成分; Dainius Plepys 用嗅觉接受神经探测器对雌性花香夜蛾科类蛾对 44 种化合物的感受量进行了感受测试, 发现丁香醛、肉桂醇、金合欢烯、顺反荆芥内酯具有很好地引诱作用, 所以丁香醛又是典型的花香夜蛾科类蛾最主要的引诱素^[8]; 9-十九烯是苍蝇引诱香精的主要成分; 另外还检测出了具有抗菌活性的苯甲醇、金合欢烯、金

HPLC 法测定荨麻中槲皮苷的含量

曹艳萍¹, 杨秀丽²

(1. 榆林学院化学化工学院, 陕西 榆林

719000; 2. 济南大学化学化工学院, 山东 济南

250022)

摘 要:目的: 建立食药两用植物荨麻中槲皮苷含量的测定方法。方法: 色谱柱: C₁₈ 柱(150mm × 4.6mm, 5μm); 流动相: 甲醇-0.2% 磷酸(体积比 50:50); 流速: 1.0ml/min; 柱温: 室温; 检测波长: 360nm。结果: 槲皮苷进样量在 0.40~2.00μg 范围内与峰面积线性关系良好($r=0.9996$), 回收率 96.88%, RSD 1.68%。结论: 本法简便, 结果可靠, 可用于荨麻质量控制。

关键词: HPLC; 荨麻; 槲皮苷; 含量测定

Determination of Quercitrin in Urticage by HPLC

CAO Yan-ping¹, YANG Xiu-li²

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin College, Yulin 719000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China)

Abstract: To establish a HPLC method for the determination of quercitrin in Urtica. Methods: The analysis was performed on C₁₈ column (150mm × 4.6mm, 5μm), the mobile phase was MeOH-0.2% H₃PO₄ (50:50) with a flow rate at 1.0ml/min and

收稿日期: 2006-08-12

作者简介: 曹艳萍(1958-), 女, 教授, 主要从事天然产物分析和有机化学研究。

合欢醇和抗炎活性的 α-蒎烯^[9-11], 金合欢醇又是名贵香精的主要成分。

2.2 吸附法和水蒸气蒸馏法分析结果比较

文献[1]用吸附法研究了极易挥发的挥发性成分, 也就是白丁香鲜花的头香组成。本研究用水蒸气蒸馏法研究了白丁香的低沸点组成成分。比较两种研究结果, 可以看出: 不同提取方法得到的挥发性成分有所不同。直接吸附法得到的主要为萜烯、丁香醛系列化合物、金合欢烯类、桉树脑等极易挥发性成分, 且含量较大; 而水蒸气蒸馏法提取得到了以上大部分化合物, 但含量较少; 另外还得到了沸点变化范围较大、种类较多、具有重要应用价值的苯乙醇、丁香醛系列化合物、(Z)-3-己烯-1-醇、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、金合欢醇、9-十九烯、烷烃类等化合物。将这两种方法结合应用于白丁香鲜花的低挥发性成分的研究, 揭示其提取物作为头香、昆虫信息素、香料和抗炎抗菌药物等用途具有重要的意义。另外本研究发现用水蒸气提取白丁香花得到的挥发油收率很高, 因而这一研究对今后开发新的昆虫信息素、新的香料和新的抗炎抗菌药物来源具有重要的价值, 也为开发利用这一植物资源提供了理论依据。

参考文献:

- [1] 李祖光, 李新华, 高建荣, 等. 白丁香鲜花在不同开花期的香气化学成分研究[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(4): 63-66.
- [2] И.Н. БРАТУС Химия душистых веществ (香料化学)[M]. 刘树文, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 1984: 61.
- [3] 陈煜强, 刘幼君. 香料产品开发及应用[M]. 上海: 上海科技出版社, 1994: 6-12, 338-342.
- [4] 精细化工词典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 32.
- [5] 化学工业出版社. 日用化学品[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 133, 151, 168.
- [6] ANDERSSON S L, NILSSON A, GROTH I, et al. Floral scents in butterfly-pollinated plants: possible convergence in chemical composition [J]. Botanical Journal of the Linnean Society, 2002, 140: 129-153.
- [7] KRECK M, MOSANDL A. Synthesis, structure elucidation, and olfactometric analysis of lilac aldehyde and lilac alcohol stereoisomers[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51: 2722-2726.
- [8] PLEPYS D. Odour-mediated nectar foraging in the silver Y moth[R]. Autographa Gamma, Doctoral Dissertation, 2001-11-30.
- [9] 吕金顺. 甘肃产女贞子挥发油化学成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(3): 167-169.
- [10] MARTIN S, PADILLA E, OETE M A, et al. Antiinflammatory activity of the essential oil of *Bupleurum fruticosum*[J]. Planta Med, 1993, 59(6): 533-536.
- [11] LORENTE I, OCETE M A, ZARZUELO A, et al. Bioactivity of the essential oil of *Bupleurum fruticosum*[J]. J Nat Prod, 1989, 52(2): 267-272.