

顶空固相微萃取/气相色谱/质谱法分析 河南产紫丁香挥发性成分

王金梅^{1,2}, 姬志强^{1,2}, 许启泰^{1,2}, 康文艺^{1,2*}

¹河南大学天然药物研究所; ²河南大学药学院, 开封 475004

摘要: 采用顶空固相微萃取和气质联用技术 (HS-SPME-GC/MS), 首次分析了河南产紫丁香花蕾和花的挥发性成分。从紫丁香花蕾和花中共鉴定了 65 种组分, 其中 17 个成分是二者共有的; 酯类化合物只存在于花蕾中, 而酸类和醇类化合物在花中的含量较高。这表明酯类化合物在紫丁香花开放的过程中可能逐步被植物体内的水解酶水解成酸类和醇类化合物。

关键词: 紫丁香花蕾; 紫丁香花; 固相微萃取; 挥发性成分

中图分类号: R284.1; Q946.91

文献标识码: A

Analysis of the Volatile Constituents of the Buds and Flowers of *Syringa oblata* Lindl, Henan by HS-SPME/GC/MS

WANG Jin-mei^{1,2}, JI Zhi-qiang^{1,2}, XU Qi-tai^{1,2}, KANG Wen-yi^{1,2*}

¹ Institute of Natural Products, Henan University;

² Pharmaceutical College of Henan University, Kaifeng 475004, China

Abstract: The volatile constituents from the buds and flowers of *Syringa oblata* Lindl cultivated in Henan Province were analyzed by head-space solid micro-extraction, coupled with GC/MS for the first time. 65 compounds were identified from the buds and flowers of *Syringa oblata* Lindl, and 17 compounds were owned in both samples. Esters were only detected in the buds, and higher content of acid and alcohol were found in flowers, and it illuminated that esters could be converted to acids and alcohols by hydrolase in the course of the buds blooming.

Key words: *Syringa oblata* Lindl buds; *Syringa oblata* Lindl flowers; SPME; volatile constituents

紫丁香 *Syringa oblata* Lindl 系木犀科 Oleaceae 丁香属 *Syringa* 植物, 灌木或小乔木, 生于海拔 1000 m 以上林下或灌丛中, 分布于山西、陕西、湖北等省^[1]。《新华本草纲要》中记载: 紫丁香主治“急性黄疸型肝炎, 外用抗菌, 多种疮疡脓肿”。《长白山植物药志》有紫丁香“治腹泻、肝炎”的记载。近代药理研究表明, 紫丁香叶还具有治疗急性黄疸肝炎^[2]、治疗痔疮^[3]、抗菌消炎^[4]、抗病毒^[5]等。此外, 紫丁香鲜花和叶具有浓郁的香气并含有挥发油, 是调香的重要香型和原料。关于紫丁香花、花蕾以及叶的挥发油的研究已有报道^[6-10], 研究方法多样: 包括水蒸气蒸馏法、同时蒸馏萃取法、移动子窗口搜索法、固相微萃取法等。不同产地的紫丁香挥发性成分相差很大: 黑龙江产区的紫丁香主要成分是萜

类; 辽宁产地的紫丁香主要成分是苯甲醛、紫丁香乙醛和丁酸芳樟醇酯等; 杭州产地的紫丁香主要成分是大香叶烯-D, β -波旁烯和苯甲醛等, 而河南产的紫丁香花蕾和花的挥发性成分的研究至今尚未见报道。前期的研究工作中, 作者采用 SPME 技术对多种河南产药用植物进行了研究, 建立了稳定、快速和准确的分析方法^[11-15]。为考察紫丁香花蕾和花之间的挥发性成分的变化关系, 本文采用 HS-SPME-GC/MS 结合保留指数法首次对河南产紫丁香阴干花蕾和花挥发性成分进行分析, 为进一步开发利用河南药用资源提供理论依据。

1 材料与仪器

紫丁香花蕾和花 2007 年 3 月采集于河南省开封市, 由河南大学天然药物研究所李昌勤副教授鉴定, 标本存于河南大学天然药物研究所。

6890 N GC / 5975 MS 气相色谱-质谱联用仪 (美

收稿日期: 2007-11-09 接受日期: 2008-03-03

* 通讯作者 E-mail: kangwenyi@hotmail.com

国安捷伦公司);手动固相微萃取 (SPME)装置 (美国 Supelco公司);萃取头为 65 μm 聚二甲基硅氧烷 (PDMS-DVB); $\text{C}_6\text{-C}_{26}$ 正构烷烃标准品 (Alfa Aesar)。

2 实验方法

使用前先将 SPME的萃取纤维头在气相色谱的进样口老化 10 min,老化温度为 250 ,载气体积流量为 1.0 mL/min。取阴干紫丁香花蕾和花各 0.7 g,置于 5 mL的样品瓶中,盖上盖子,插入 65 μm PDMS萃取纤维头,于 80 下顶空取样 30 min后立即取出,插入色谱仪进样口 (250),脱附 1 min。

3 GC/MS分析条件

色谱条件:HP-5MS石英弹性毛细管柱 (30.0 m $\times$ 250 μm $\times$ 0.25 μm);载气为高纯氦气 (99.999%),流速为 1.0 mL/min;进样口温度为 250 ;色谱柱初始温度 50 (保持 1.0 min),以 3 /min升温至 120 (保持 2 min),最后以 4 /min升温至 210 (保持 10 min)。不分流进样。

质谱条件:电离方式:E源,电离能量 70 eV;离子源温度为 250 ;四极杆温度为 150 ;传输线温度为 280 ;电子倍增器电压 1765 V。质量扫描范围为 30~440 amu,谱图检索:采用 RTLPEST3.L和 NIST05.L进行检索。

4 保留指数测定

Kovats保留指数是化学物质在相应类型分离柱中对应正构烷烃的一种比较稳定的性质。只要用于分离的色谱柱性质相同,气相色谱条件相近,同种组分在不同仪器上计算出来的 KI 值通常为常数。因此,同时考虑分离峰的质谱匹配度和 KI 匹配度可大大提高鉴定结果的准确性。在芳香精油复杂组分鉴定中,该方法在国际上得到普遍认可并大量使

用^[16]。

方法^[17]:将色谱正构烷烃样品 ($\text{C}_6\text{-C}_{26}$)各取等量混合后,按上述 GC条件进行色谱分析,测定各正构烷烃的保留时间,然后再完全相同的条件下,将挥发性成分样品进行分析,测定各组分的保留时间,再根据下述线性升温保留指数计算公式算出各组分的 Kovats保留指数:

$$KI = 100n + 100 [t_{R(x)} - t_{R(n)}] / [t_{R(n+1)} - t_{R(n)}]$$

式中, KI 为 Kovats保留指数; t_R 为被测组分的保留时间;下标 x 为被测组分符号;下标 n 和 $n+1$ 为分别具有 n 和 $n+1$ 个碳原子的正构烷烃符号。

5 结果与讨论

5.1 实验结果

按上述实验方法和条件进行实验,由化学工作站给出总离子流图 (图 1和 2),对紫丁香花蕾和花进行气相色谱/质谱分析,计算机质谱数据系统检索 (RTLPEST3.L和 NIST05.L),并查对有关质谱资料和相关文献,共鉴定了 65个组分。按峰面积归一化法确定了各组分在挥发性物质中的相对含量,各组分按照从气相色谱 HP-5MS柱中流出的顺序排序,结果见表 1。

通过 GC/MS分析,在紫丁香花蕾挥发性物质中,共分离出 72个化合物 (图 1),鉴定了其中的 48个成分,占色谱总馏分出峰面积的 85.11%,其中质量分数最高的是己酸二异辛酯 (12.76%),其次是十八烷 (8.99%)、二十烷 (8.85%)、(Z,Z)-9,12-十八二烯酸 (5.48%);在紫丁香花挥发性物质中,共分离出 36个化合物 (图 2),鉴定了 32个化合物,占挥发性成分总量 87.17%,其中质量分数最高的是乙酸 (11.17%),其次是十五烷 (9.28%)、苯乙醇 (6.9%),丁香醇 A (5.03%)等。

表 1 紫丁香花蕾和花的挥发性成分

Table 1 Volatile constituents from the buds and flowers of *Syringa oblata* Lindl

化学成分 Chemical constituent	保留指数 KI	花蕾 Buds	花 Flower
Acetic acid 乙酸	830	2.96	11.17
2,3-Butanediol 2,3-丁二醇	875	0.30	0.92
1,3,3-trimethyl-Tricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane 1,3,3-三甲基三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷	912	0.51	-
1R- α -Pinene 1R- α -蒎烯	928	-	1.4
3-ethyl-Pyridine 3-乙基吡啶	942	0.21	-
(+)- γ -Carene (+)- γ -萜烯	992	0.13	-

Eucalyptol桉油精	1007	0.49	-
(1S)-3,7,7-trimethylbicyclo[4.1.0]hept-3-ene(1S)-3,7,7-三甲基二环[4.1.0]庚-3-烯	1032	0.48	-
Benzyl alcohol苯甲醇	1050	-	2.12
1-(1H-pyrrol-2-yl)-Ethanone 1-(1H吡咯-2-基)-乙酮	1061	0.31	-
Phenylethyl alcohol苯乙醇	1110	0.58	6.90
2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-Pyran-4-one 2,3-二氢-3,5-羟基-6-甲基-4H吡喃-4-酮	1139	0.81	-
4,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-ol 4,6,6-三甲基-双环[3.1.1]庚-3-烯-2-醇	1145	-	2.58
4-methyl-1-(1-methylethyl)-3-Cyclohexen-1-ol 4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇	1152	0.50	-
6,6-dimethyl-2-methylenebicyclo[2.2.1]heptan-3-one 6,6-二甲基-2-亚甲基-双环[2.2.1]庚-3-酮	1159	-	0.91
Naphthalene 萘	1180	-	1.11
6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene-2-carboxaldehyde 桃金娘醛	1181	0.72	3.74
(1S)-4,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one (1S)-4,6,6-三甲基-双环[3.1.1]庚-3-烯-2-酮	1183	0.29	-
Lilac alcohol A 丁香醇 A	1213	-	5.03
Lilac alcohol D 丁香醇 D	1229	-	1.22
(2 α ,4 α ,8 α)-3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-2H-1-Benzopyran (2 α ,4 α ,8 α)-3,4,4a,5,6,8a-六氢-2,5,5,8a-四甲基-2H-1-苯并吡喃	1262	0.23	-
Tridecane 十三烷	1300	0.09	1.35
2-Methoxy-4-vinylphenol 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	1305	3.43	1.59
α -Cubebene α -葑澄茄烯	1329	0.16	1.04
2,6,10-trimethylDodecane 2,6,10-三甲基-十二烷	1357	0.18	2.51
[1S-(1 α ,3 α ,3 β ,6 α)-10,12,13,14-tetramethyl-6-methylene-1-(1-methylethyl)-decahydro-3a-methyl-6-methylene-1-(1-methylethyl)-Cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopentene[1S-(1 α ,3 α ,3 β ,6 α)-10,12,13,14-四甲基-3a-甲基-6-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-环丁烷[1,2:3,4]并二环戊烯]	1353	0.10	-
Tetradecane 十四烷	1400	0.55	2.96
Caryophyllene 石竹烯	1403	0.23	1.16
2-methylDodecane 2-甲基-十二烷	1459	-	3.61
4-hydroxy-Benzeneethanol 4-羟基苯乙醇	1462	1.51	1.88
3-methyl-Tetradecane 3-甲基-十四烷	1467	-	0.44
Pentadecane 十五烷	1500	2.04	9.28
(1S-cis)-1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-Naphthalene (1S-cis)-1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘	1486	0.40	-
1-methyl-4-(2-methyloxiranyl)-7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane 1-甲基-4-(2-甲基环氧乙基)-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷	1515	0.35	-
2,6,11-trimethylDodecane 2,6,11-三甲基-十二烷	1539	4.42	-
2,6,10-trimethyl-Tetradecane 2,6,10-三甲基-十四烷	1551	-	0.81
1,2,3-trimethoxy-5-(2-propenyl)-Benzene 榄香素	1560	-	2.66
Hexadecane 十六烷	1600	0.69	3.53
6,10,14-trimethyl-5,9,13-Pentadecatrien-2-one 金合欢基丙酮	1582	0.76	-
[1aR-(1 α ,3 α ,7 β)-1a,2,3,3a,4,5,6,7b-octahydro-1,1,3a,7-tetramethyl-1H-Cyclopenta[a]naphthalene[1aR-(1 α ,3 α ,7 β)-1a,2,3,3a,4,5,6,7b-八氢-1,1,3a,7-四甲基-1H-环丙基[a]萘]	1593	0.21	-
14-methyl-Pentadecanoic acid, methyl ester 14-甲基-十五烷酸甲酯	1608	2.63	-
5-propyl-Tridecane 5-丙基-十三烷	1645	-	1.90
Isoaromadendrene epoxide 异香橙烯环氧化物	1661	-	2.29
Hepadecane 十七烷	1700	1.05	2.05

Di-n-butylphthalate 邻苯二甲酸二正丁酯	1688	1.71	-
Octadecane 十八烷	1800	8.99	-
6, 10, 14-trimethyl-2-Pentadecanone 6, 10, 14-三甲基-2-十五酮	1806	2.25	1.51
Diisobutyl phthalate 邻苯二甲酸二异丁酯	1821	1.33	-
Nonadecane 十九烷	1900	2.64	3.37
n-Hexadecanoic acid 棕榈酸	1972	-	1.25
Octadecanoic acid, methyl ester 十八酸甲酯	1966	0.30	-
Eicosane 二十烷	2000	8.85	-
(Z, Z)-9, 12-Octadecadienoic acid (Z, Z)-9, 12-十八二烯酸	2017	5.48	-
Heneicosane 二十一烷	2100	5.02	1.42
(Z, Z, Z)-9, 12, 15-Octadecatrienoic acid, methyl ester (Z, Z, Z)-9, 12, 15-十八三烯甲酯	2105	3.27	-
Docosane 二十二烷	2200	0.79	-
Tricosane 二十三烷	2300	1.59	-
1-Docosene 1-二十二烯	2299	0.18	-
Diisooctyl adipate 己酸二异辛酯	2342	12.76	-
9-methyl-Nonadecane 9-甲基十九烷	2359	-	3.44
Tetracosane 二十四烷	2365	0.14	-
Pentacosane 二十五烷	2451	1.05	-
Bis(2-ethylhexyl) phthalate 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	2506	1.44	-
Total总计 (%)		85.11	87.17

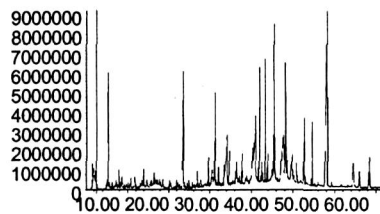


图1 紫丁香花蕾挥发性化学成分总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of the volatile constituents from the buds of *Syringa oblata* Lindl.

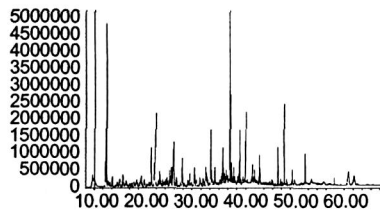


图2 紫丁香花挥发性化学成分总离子流图

Fig.2 Total ion chromatogram of the volatile constituents from the flowers of *Syringa oblata* Lindl.

5.2 讨论

5.2.1 采用 HS-SPME-GC-MS结合保留指数法检测并鉴定出河南产紫丁香花的主要成分是乙酸、十

五烷、苯乙醇和丁香醇 A 等;而李祖光等采用 SPME 法检测到杭州产紫丁香鲜花的主要成分是大香叶烯-D、β波旁烯、苯甲醛、β石竹烯和 β古芹烯等。由此可见,不同产地紫丁香的挥发性成分之间存在着很大的差别。

5.2.2 将表 1 中紫丁香花蕾和花的成分进行比较,可以看出二者相同的成分有十七种,并且烷烃类化合物含量相差不大(花蕾: 39.26%,花: 36.67%)。同时,二者成分也存在着明显的差异:酸、醇类化合物在花蕾中仅含 10.83%,在花中却高达 33.07%;此外,仅在花蕾中检测到了酯类化合物(23.44%),在花中没有检测到任何的酯类化合物。这表明酯类化合物在紫丁香花开放的过程中,不断地被植物体内存在的水解酶水解成酸或醇。

5.2.3 研究发现^[10],紫丁香花的挥发油香味浓郁绵长与高级烷烃的存在有关。十八烷、二十烷在紫丁香花蕾中的含量高达 17.84%,这提示二者可能是紫丁香花蕾的呈香成分。

5.2.4 苯甲醇和苯乙醇是重要的醇类香料成分,苯甲醇具有甜的果香和花香,苯乙醇具有新鲜的面包香和清甜的玫瑰香,而广泛用于各种食用香精和烟

用香精中,这二者可能是紫丁香花的呈香成分。特别是苯乙醇存在于许多天然的精油中,目前主要是通过有机合成或从天然物中萃取获得该产品,本文研究结果显示,紫丁香花也可以应用于食用香精和烟用香精。而苯甲醇是女贞挥发油中的主要药效成分,具有抗炎、抗菌和镇痛作用^[18],这提示苯甲醇可能是紫丁香抗炎抗菌的有效成分。

参考文献

- Ding BZ(丁宝章), Wang SY(王遂义). Flora of Henan, 3rd Ed Zhengzhou: Henan Sci-Tec Press, 1997. 241-242
- Wang DD(王丹丹), Liu SQ(刘盛泉), Chen YJ(陈英杰), et al Studies on the active constituents of *Syringa oblata* Lindl. *Acta Pharm Sini*(药学报), 1982, 17: 951-954
- Lu D(卢丹), Lu AP(卢爱平), Li PY(李平亚). Chemical constituents of volatile oil from leaf of *Syringa oblata* L. *Speci Wild Econan ic Animal Plant Res*(特产研究), 2001, (4): 41-42
- Zhang JF(张军锋), Zhang SJ(张树军). The research progress in chemical composition and pharmacological action of *Syringa*. *J Hainan Univ, Nat Sci*(海南大学学报, 自科版), 2007, 25: 200-205
- Gao SQ(高士奇), Niu JQ(牛俊奇), Wang F(王峰), et al Comparative studies on the resistance of hepatitis B by *Syringa extract*, IFN and ganyanling in Hep G2 2.15 cells *J Cell Mole Immu*(细胞与分子免疫学杂志), 2003, 19: 385-386
- An H(安红), Liang M(梁敏), Han JJ(韩家军). Study on the main components of Lilac flower *J Sci Teachers' Coll Univ*(高师理科学刊), 2003, 23(1): 42-43
- Hui RH(回瑞华), Wei Q(魏倩), Zhao HY(肇虹岩). Studies on the chemical constituents of *Syringa oblata* Lindl essential oil, Liaojing *J Liaoning Univ, Nat Sci*(辽宁大学学报, 自科版), 1993, 20: 94-96
- Zhao CX(赵晨曦), Liang YZ(梁逸曾), Fang HZ(方洪壮), et al Application of moving subwindow searching to the gas chromatography-mass spectrometric analysis of the essential oils from *Syringa oblata* Lindl. *Chin J Anal Chem*(分析化学研究简报), 2006, 34: 179-182
- Li ZG(李祖光), Cao H(曹慧), Liu L(刘力), et al Chemical constituents of aroma in fresh *Syringa oblata* flowers *J Zhejiang Forestry Coll*(浙江林学院学报), 2006, 23: 159-162
- Hui RH(回瑞华), Li TC(李铁纯), Hou DY(侯冬岩). Analysis of volatile components from flower and leaf of *Syringa oblata* Lindl by GC/MS *J Chin Mass Spec Soci*(质谱学报), 2002, 23: 210-213
- Yin CZ(尹承增). Qualitative analysis of volatile substances from Lilac *J Northeast Forestry Univ*(东北林业大学学报), 2005, 33(2): 112-113
- Wu CX(吴彩霞), Wang QR(王倩嵘), Luo J(罗君), et al Analysis of chemical constituents of the essential oil from flowers of *Trilium repens* L. by SEME-GC/MS *J Henan Univ, Med Sci*(河南大学学报, 医学版), 2006, 25(3): 17-20
- Li CF(李彩芳), Li CQ(李昌勤), Yuan WJ(袁王俊), et al Analysis of the essential oil from the alabastrums of *Pittosporum tobira* Ait by GC/MS *J Henan Univ, Med Sci*(河南大学学报, 医学版), 2006, 25(3): 13-16
- Fang MY(方明月), Li CQ(李昌勤), et al Analysis of the essential oil from *Ligustrum quihoui* Carr By SEME-GC/MS *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2007, 19: 443-446
- Wu CX(吴彩霞), Li CF(李彩芳), Zhi ML(鄧妙利), et al The extraction technology of the essential oil from the flowers of *Pittosporum tobira* Ait. *Lishizhen Med Med Res*(时珍国医国药), 2007, 18: 1579-1582
- Zhong RM(钟瑞敏), Zeng QX(曾庆孝), Zhang ZM(张振明), et al Application of GC/MS combined with Kovats retention indices to identify the composition of five *Magnoliaceae* species in the essential oils *J Instru Anal*(分析测试学报), 2006, 25(5): 16-20
- Sun LF(孙凌峰), Chen HM(陈红梅), Ye WF(叶文峰). Studies on chemical constituents of the volatile oil from *Caryopteris incana* (Thunb.) Miq *Flav Frag Cosmetics*(香料香精化妆品), 2004, (6): 4-7.
- Lv JS(吕金顺). Study on the chemical composition of the volatile oil in *Ligustrum lucidum*. *Chin Pharm J*(中国药学报), 2005, 40: 178-180.