

## 香紫苏内酯的气相色谱分析方法

作者

华东理工大学化学工程研究所, 上海 200237

..... 周敏 陈葵 朱家文

摘要

介绍香紫苏内酯的气相色谱定量分析方法。采用 SE-30 毛细管色谱柱,以邻苯二甲酸二丁酯为内标物,用氢火焰离子化检测器对香紫苏内酯进行气相色谱内标法定量分析。方法的平均回收率为 98.71%,标准差为 0.014,变异系数为 0.25%,线性相关系数为 0.9955。

关键词

香紫苏内酯 气相色谱法 邻苯二甲酸二丁酯

### Determination of Sclareolide by Gas Chromatography

ZHOU Min CHEN Kui ZHU Jiawen

(Chemical Engineering Research Centre, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract A quantitative analysis of sclareolide by capillary gas chromatography with FID detector on SE-30 column and using dibutyl phthalate as internal standard was introduced. The results showed that average recovery, standard deviation, variation coefficient and linear correlation were 98.71%, 0.014, 0.25% and 0.9955, respectively.

Key words sclareolide gas chromatography dibutyl phthalate

香紫苏内酯( )是合成降龙涎香醚的重要中间体。它可以通过还原、闭环得到降龙涎香醚( )<sup>[1]</sup>。同时,香紫苏内酯本身也是一种重要的龙涎香型合成香料,天然存在于雪茄和东方型香料烟中,含量为 0.1%时,香气强烈,带有柏木及橡苔样木香和烟草韵;含量为 0.1~5 mg/kg 时则具有蘑菇和壤香的香韵,常应用于烟草香精、茶、槭树、胡椒和辛香风味之中。用作烟用特效增味剂,能赋予烟草以纯实的琥珀样香气<sup>[2]</sup>。香紫苏内酯也用作食品增味剂<sup>[3]</sup>。另外,香紫苏内酯也是合成一些具有重要药理活性化合物如 Acuminolide 和 17-O-acetacuminolide 等的重要中间体<sup>[4-9]</sup>。

目前国内还没有对香紫苏内酯进行气相色谱分析的报道,本文使用毛细管气相色谱,采用内标法对香紫苏内酯进行了定量分析,建立了一种简便、快速、准确测定香紫苏内酯的分析方法。

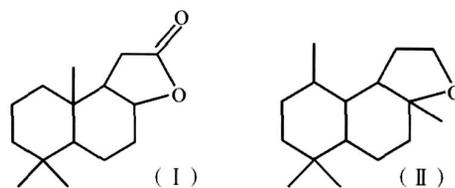


图1 香紫苏内酯( )和降龙涎香醚( )的结构式

### 1 材料与方 法

#### 1.1 仪器与试剂

仪器:浙江福立 9790 型气相色谱仪, FID 检测器;色谱数据处理机。

试剂:香紫苏内酯标准品(工厂产品,含量为 97.3%);邻苯二甲酸二丁酯(内标物),分析纯,上海振兴化工一厂生产;无水乙醇,分析纯,上海振兴化工一厂生产。

#### 1.2 色谱条件

氢火焰离子化检测器,载气为高纯氮,流量 20 mL/min,柱前压力 1.2 MPa,分流比 20:1。氢气流量 20 mL/min,空气流量 200 mL/min。进样

器温度 240 ,检测器温度 250 ,进样量 0.2 μL。

柱温采取程序升温:初温为 140 ,以 10 /min 速度升温至 240 ,保留 30 min,然后自然降温。

### 1.3 溶液的配制

#### 1.3.1 内标溶液的配制

称取 2.0074 g 邻苯二甲酸二丁酯于 10 mL 容量瓶中,用无水乙醇溶解并定容,充分摇匀后备用。

#### 1.3.2 标准溶液的配制

称取 0.6020 g 香紫苏内酯标样于 10 mL 容量瓶中,用无水乙醇溶解并定容,充分摇匀后作为标准液备用。精密吸取上述标准液 0.5、1、1.5、2、2.5 mL 于 5 mL 容量瓶中,再加入 1 mL 内标溶液,用无水乙醇稀释定容,充分摇匀后备用。

#### 1.3.3 样品溶液的配制

称取样品 0.5998 g 于 10 mL 容量瓶中,用无水乙醇溶解并定容,充分摇匀,分四次精密吸取上述样品溶液 2 mL 于四个 5 mL 容量瓶中,再各加入 1 mL 内标溶液,用无水乙醇稀释定容,充分摇匀后备用。

#### 1.3.4 试样的测定

在上述操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标样溶液,计算各针相对响应值的重复性,待相邻两针的相对响应值变化小于 1.5%,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行色谱分析。

#### 1.3.5 计算

香紫苏内酯的质量百分含量,按下式计算:

$$C_i \% = \frac{A_i / S_i}{A_s / S_s} \times \frac{W_s}{W} \times 100 \% \quad \text{式(1)}$$

式中:W<sub>s</sub>、W 分别为内标物和待分析样品质量, A<sub>i</sub>、A<sub>s</sub> 为被测组分和内标物的峰面积, S<sub>i</sub>、S<sub>s</sub> 为被测组分和内标物的相对质量响应值。

## 2 结果与讨论

在选定色谱条件下测定的香紫苏内酯色谱图见图 2。

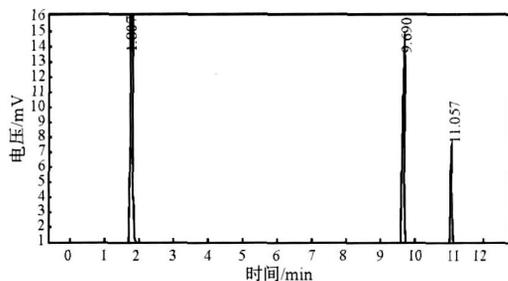


图 2 香紫苏内酯与内标邻苯二甲酸二丁酯标准色谱图

其中 9.690 min 时的峰为邻苯二甲酸二丁酯,

11.05 min 时出的峰为香紫苏内酯,邻苯二甲酸二丁酯性质稳定,不与样品中的其它物质发生反应,保留时间不与样品中的其它物质冲突,且其沸点与香紫苏内酯接近,因此以邻苯二甲酸二丁酯为内标物。

### 2.1 分析方法的线性范围测定

将 1.3.2 中配制的标准溶液依次进样,5 份标准样品的质量以及香紫苏内酯和内标物对应的峰面积列于表 1 中。

表 1 香紫苏内酯内标样的质量和峰面积

样品	香紫苏内酯		内标物	
	质量 W/ mg	峰面积 A/ mV · s	质量 W/ mg	峰面积 A/ mV · s
1	30.1	3 712.30	188.442	19 679.60
2	60.2	6 441.73	188.442	19 839.90
3	90.3	5 337.95	188.442	11 025.48
4	120.5	11 249.50	188.442	18 656.75
5	150.5	12 011.325	188.442	15 160.125

以 A<sub>香紫苏内酯</sub> / A<sub>内标物</sub> 为横坐标, W<sub>香紫苏内酯</sub> / W<sub>内标物</sub> 为纵坐标,可绘出香紫苏内酯的内标法标准曲线,见图 2。在香紫苏内酯浓度为 6.8 ~ 34.1 g/L 的范围内,该曲线满足标准方程 y = 1.0711x - 0.0332,相关系数为 0.9955,拟合情况较好。

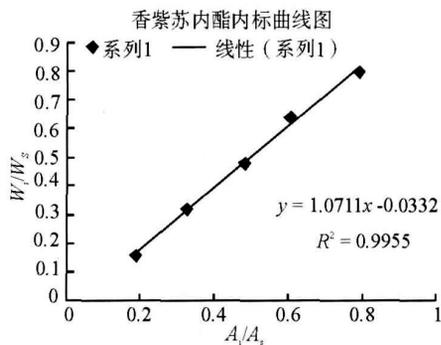


图 3 香紫苏内酯标准曲线图

### 2.2 分析方法的精密度测定

在上述色谱条件下,对同一待测样品进行 5 次重复测定,其标准偏差为 0.014,变异系数为 0.25%。

表 2 样品中香紫苏内酯的含量

测定次数	A <sub>香紫苏内酯</sub> / A <sub>内标物</sub>	香紫苏内酯含量 / %	平均含量 / %	RSD / %
1	0.5989	95.56	95.50	0.25
2	0.5999	95.72		
3	0.5903	94.10		
4	0.5978	95.37		
5	0.6001	95.76		

(下转第 38 页)

## 参考文献

- [1] ISO 9235:1997. 芳香天然原料词汇 Aromatic natural raw materials vocabulary[S].
- [2] GB/T 21 171-2007. 香料香精术语[S].
- [3] F.Bakkali et al. Biological effects of Essential oils[J]. Food & Chemical Toxicology, 2008, 46: 446-475.
- [4] ISO 4720. Essential oils-nomenclature[S].
- [5] ISO 3218. Essential oils-principle of nomenclature[S].
- [6] GB/T 14 455.1-1993. 精油 命名原则[S].
- [7] GB/T 14 455.1-2008. 精油 命名原则[S].
- [8] ISO/TC 54. Draft Business Plan[M]. 2000, 12.
- [9] ISO 11 024-1: 1998. Essential oils- General guidance on chromatographic profile-part 1: preparation of chromatographic profiles for presentation in standards[S].

- [10] ISO 11 024-2: 1998 part 2. Utilization of chromatographic profiles of samples of essential oils[S].
- [11] Regulation (EC) NO1334/ 2008. Official Journal of the European Union[S]. 2008-12-31.
- [12] IFRA. Code of practice, 40<sup>th</sup>-44<sup>th</sup> Amendment[S]. 2005-2009.
- [13] GB/T 22731-2008. 日用香精[S].
- [14] IFRA. Annex I to the IFRA standards- 44<sup>th</sup> Amendment[S]. 2009.
- [15] EFFA. EFFA REACH NCSs from surveys up to Oct. 1 5 2007[J]. EFFA Letter, 2007-10-26.
- [16] Burfield T. Safety of Essential Oils: An Overview of Toxicology and Safety Testing[J/OL]. 2004[2009-6-18]. <http://www.users.globalnet.co.uk/~nodice/new/magazine/mag-safetylecture.htm>.

(上接第2页)

## 2.3 回收率的测定

称取已知含量的试样5份,每份中添加一定量的标准品,在相同的色谱条件下进行测定,测得其回收率在98.46%~99.77%。

表3 回收率实验结果

样品	本底值 / mg	加入量 / mg	测得量 / mg	回收率 / %	平均回收率 / %	RSD / %
1	119.96	21.1	139.32	99.77	98.71	2.7
2	119.96	41.8	159.27	98.46		
3	119.96	61	178.95	98.89		

## 3 结论

试验结果表明,以文中所述的方法测定香紫苏内酯,具有较好的精密度和准确度,快速,简便,是一种较为理想的定量分析方法。

## 参考文献

- [1] 王文军,陈莎,戴乾圆. 龙涎香的组成及降龙涎醚的合成研究

进展[J]. 有机化学, 2001, 21(3): 167-172.

- [2] Frater G., Bajgrowicz J. A., Kraft P. Fragrance Chemistry [J]. Tetrahedron, 1998, 54: 7633-7703.
- [3] Buckholz L. L., Farhood M. I., Kossiakoff N., et al. Use of sclareolide in augmenting or enhancing the organoleptic properties of foodstuffs: US, 4 988 527 [P]. 1991-01-29.
- [4] Ishibashi, H., Yamamoto H. A New Entryto (-)-Ambrox, (+)-Podocarpa-8, 11, 13- triene Diterpenoids, and (-)-Tetracyclic Polyprenoid of Sedimentary Origin[J]. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 3647-3681.
- [5] 陕西省农垦科研中心香料试验厂. 香紫苏内酯、龙涎醚研制生产情况报告[R]. 1998-12.
- [6] Schumacher J. N., Henley W. M., Bemasek E., et al. Two stageoxidation of sclareol: US, 3 050 532 [P]. 1962-08-21.
- [7] 小食敏正, 松同久雄, 山中逢. 降龙涎醚的制造方法: 日本公开特许公报[N]. 1986(184).
- [8] 翟周平. 香紫苏内酯合成新工艺的研究[J]. 香料香精化妆品, 2002, (6): 1-2.
- [9] Barrero A. F., Alvarez-Manzaneda E. J., Chahboun, R., et al. Degradation of the Side Chain of (-)-Sclareol: A Very Short Synthesis of nor-Ambreinolide and Ambrox [J]. Synth. Commun., 2004, 34(19): 3631-3643.

(上接第4页)

-杜松烯 1.35%、月桂烯 1.16%、-石竹烯 1.03%等。

3) 棱子吴萸果油香气极佳,头香有柠檬味香气,后续又有丰富的花香,可作为高档香料用于食品及化妆品的加香。

4) 已发表的关于吴茱萸属植物的挥发性成分研究表明,吴茱萸属植物华南吴萸(*Evodia austrosinensis*)、檫树(*Evodia meliaefolia*)的果实挥发油也是以苧烯为主要成分<sup>[3]</sup>。棱子吴萸的挥发油成

分研究为国内首次,该研究对棱子吴萸的后续开发利用具有一定意义。

## 参考文献

- [1] 昆明植物研究所,主编. 云南植物志[M]. 第六卷. 北京: 科学出版社, 2006: 732-733.
- [2] 刀志灵, 龙春林, 刘怡涛. 云南高黎贡山怒族对植物传统利用的初步研究[J]. 生物多样性, 2003, 11(3): 231-239.
- [3] 程必强, 丁靖凯, 等. 云南香料植物资源及利用[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2001: 253-254.