

文章编号: 1000-5692(2006)02-0159-04

紫丁香鲜花香气化学成分的研究

李祖光¹, 曹慧¹, 刘力², 李兵²

(1. 浙江工业大学 化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江林学院 理学院, 浙江 临安 311300)

摘要: 采用固相微萃取吸附采集紫 香 *Syringa oblata* 鲜花的香气成分, 用色谱/质谱联用分析鉴定, 并用 GC/MS 总离子流色谱峰的峰面积归一化法对紫 香鲜花的挥发性成分进行定量分析。结果鉴定出大香叶烯-D (22.37%)、 β -波旁烯(15.97%)、苯甲醛(11.03%)、 β -石竹烯(7.56%)、 β -古芹烯(3.43%)、芳樟醇(3.18%)、 香醛 B (2.99%)、 α -胡椒烯(2.70%)、 β -苯乙醇(2.39%)、苯乙醛(1.99%)、苯甲醇(1.89%)、 香醇 B (1.87%)、 α -愈创木烯(1.49%)、 香醛 A (1.46%)、 α -蒎烯(1.39%)、 香醇 A (1.03%)、 α - 草烯(1.03%)等 48 种化合物。其中所含的 4 个 香醇异构体和 2 个 香醛异构体是紫 香鲜花的特征香气成分。固相微萃取-气相色谱/质谱法是一种可用于鲜花挥发性香气成分分析的简单可行的分析方法。图 1 表 1 参 10

关键词: 植物化学; 紫 香; 花; 固相微萃取; 气相色谱-质谱法; 挥发性成分
中图分类号: S685; O657.63 **文献标识码:** A

紫丁香 *Syringa oblata* 是木犀科 Oleaceae 丁香属 *Syringa* 著名的观花灌木, 花朵繁茂, 花色淡雅, 有清香味, 具有观赏、美化环境和药用等多种用途, 是庭院绿化的主要树种, 丁香已经有 1 000 a 以上栽培历史。我国是丁香的故乡和分布中心, 全世界丁香属植物约 32 种, 我国原产 27 种, 占世界丁香属植物的 4/5 以上^[1]。研究表明, 紫丁香叶是一种理想的广谱抗菌药, 近年来有学者报道紫丁香叶治疗痔疮疗效可靠, 同时紫丁香也具有抗病毒作用^[2,3]。人们研究植物芳香成分多以浸膏或净油为对象, 由于受萃取溶剂的干扰, 影响到香气的真实性。固相微萃取技术(solid phase microextraction, 简称 SPME)属于非溶剂型萃取法, 是一种新的采样技术, 其装置简单, 操作方便, 能与其他分析仪器联用, 对挥发性和半挥发性的有机物进行分析测定, 特别适用于现场分析, 目前已在环保、医药、食品和香料等领域得到应用, 并取得良好的效果^[4~8]。关于紫丁香花和叶挥发油的研究已有报道^[9], 但目前未见用 SPME 研究紫丁香鲜花挥发香气成分的研究报道。实验在室温下采用固相微萃取吸附富集紫丁香鲜花的挥发香气成分, 然后用 GC/MS 分析, 为全面了解紫丁香的挥发香气成分, 为紫丁香的进一步研究及更好地开发利用我国紫丁香资源提供依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

紫丁香鲜花采自浙江工业大学校园内, 采集后立即进行分析。手动固相微萃取进样器, 美国 Supelco

收稿日期: 2005-08-10; 修回日期: 2005-09-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30500339); 浙江省分析测试基金资助项目(02061)

作者简介: 李祖光, 副教授, 博士, 从事分析化学和天然产物化学研究。E-mail: LZG@zjut.edu.cn

公司制造; 85 μm 聚丙烯酸酯(PA) 萃取纤维头, 美国 Supelco 公司制造; GC3800/MS Saturn 2000 气相色谱-质谱联用仪, 配有液体化学源(色谱级乙腈为化学源反应试剂), 美国 Varian 公司制造。

1.2 SPME 取样

先将固相微萃取的萃取纤维头在气相色谱的进样口老化, 老化温度为 300 $^{\circ}\text{C}$, 老化时间为 2 h。取适量的紫丁香鲜花置于 15 mL 的样品瓶中, 盖上盖子, 插入 85 μm 聚丙烯酸酯萃取纤维头, 于室温 (25 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 下顶空取样 30 min。

1.3 GC/MS 分析

色谱条件: 色谱柱为 WCOT FUSED SILICA 30 m \times 0.25 mm ID COATING CP-SIL 8 CB-LOW BLEED MS DF=0.25 μm , 载气为高纯氦气(99.999%), 氦气流速为 0.8 mL \cdot min $^{-1}$, 1079 进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 起始柱温为 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min, 再以 3 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。

质谱条件: 电离源为 EI 或 CI (液体乙腈为化学源反应试剂), 离子阱温度为 150 $^{\circ}\text{C}$, 歧管温度为 40 $^{\circ}\text{C}$, GC/MS 传输线温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 质量扫描范围为 40 ~ 450 $\text{m} \cdot \text{z}^{-1}$, EI 电离能量为 70 eV。

1.4 定性和定量分析

首先以 EI 为电离源, 进行色谱-质谱联用分析, 采集所得到的质谱图利用 NIST 及 WILEY2 个谱库串联检索; 然后用液体乙腈为化学源反应试剂进行色谱/质谱联用分析, 根据产生的准分子离子峰($M+1$) 进一步确定待测化合物的分子量。采用保留指数定性的方法来辅助质谱检索定性。保留指数定性是一种很有效的定性方法, 在使用保留指数定性分析时, 实验计算值和文献报道值会存在差异, 一般以 1% 作为检索的尺度。质谱检索与保留指数相结合的二维定性方法是一种可信度较高的定性方法。用于测量保留指数的正构烷烃系列标准样品有 C6-C18。

2 结果与讨论

按照上述实验条件对紫丁香鲜花进行测定, 其 GC/MS 总离子流色谱图如图 1 所示。

采用质谱检索与保留指数相结合的二维定性方法, 并结合实验室建立的保留指数数据库和人工解析各峰相应的质谱图, 共鉴定出 48 种化合物, 定性结果及其峰面积归一化计算所得相对含量见表 1。

由表 1 可知, 紫丁香鲜花的主要挥发性成分为(相对含量): 大香叶烯-D

(22.37%), β -波旁烯(15.97%), 苯甲醛(11.03%), β -石竹烯(7.56%), β -古芹烯(3.43%), 芳樟醇(3.18%), 丁香醛 B(2.99%), α -胡椒烯(2.70%), β -苯乙醇(2.39%), 苯乙醛(1.99%), 苯甲醇(1.89%), 丁香醇 B(1.87%), α -愈创木烯(1.49%), 丁香醛 A(1.46%), α -蒎烯(1.39%), 丁香醇 A(1.03%) 和 α -蒎草烯(1.03%) 等 48 种化合物。其中倍半萜烯类成分的含量最高, 其所含的 21 种倍半萜烯合计占总量的 60.89%。芳樟醇、苯甲醇和 β -苯乙醇是重要的醇类香料成分, 其中芳樟醇的沸点为 198 $^{\circ}\text{C}$, 相对密度 d_4^{25} 为 0.858 ~ 0.862, 折射率 n_D^{20} 为 1.460 ~ 1.463, 广泛用于化妆品香料和水果类食品香料, 具有抗菌和抗病毒等作用; 苯甲醇具有甜的果香和花香, β -苯乙醇具有新鲜的面包香和清甜的玫瑰花香。苯甲醛和苯乙醛为重要的醛类香料成分, 其中苯甲醛具有苦杏仁、樱桃和坚果香气, 苯乙醛具有风信子香气^[10]。所含有的 4 个丁香醇异构体(合计 2.90%) 和 2 个丁香醛异构体(合计 4.45%) 是紫丁香鲜花的特征香气成分。上述这些成分共同构成了紫丁香鲜花特有的香气品质, 表明紫丁香鲜花是一种重要的天然香料原料, 具有重要的科学价值和良好的开发前景。此外, 其中所含有的少量十四烷烃和十七烷烃是活体植物的标记化合物。

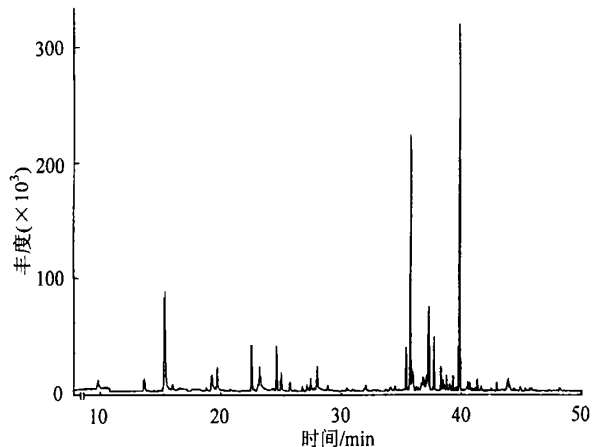


图 1 紫丁香鲜花顶空挥发物的 GC/MS 总离子流色谱图

Figure 1 TIC of headspace volatile compounds of the fresh flower of *Syringa oblata*

表 1 紫丁香鲜花香气成分的 SPME-GC/MS 鉴定结果及各化合物的相对含量

Table 1 Identification of the main volatile fragrance from fresh flowers of *Syringa oblata*

序号	保留时间/min	保留指数	化合物	分子式	分子量	相对含量/%
1	9.83	863	3-Hexen-1-ol (青叶醇)	C ₆ H ₁₂ O	100	0.96
2	13.66	937	α -Pinene (α -蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	1.39
3	15.33	965	Benzaldehyde (苯甲醛)	C ₇ H ₆ O	106	11.03
4	16.02	980	β -Pinene (β -蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	0.60
5	18.80	1032	D-Limonene (柠檬烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	0.25
6	19.26	1041	Benzyl alcohol (苯甲醇)	C ₇ H ₈ O	108	1.89
7	19.70	1050	Benzeneacetaldehyde (苯乙醛)	C ₈ H ₈ O	120	1.99
8	22.57	1101	Linalol (芳樟醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	3.18
9	23.26	1116	Phenylethyl alcohol (β -苯乙醇)	C ₁₀ H ₁₂ O	122	2.39
10	24.66	1146	Lilac aldehyde B (丁香醛 B)	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	2.99
11	25.05	1154	Lilac aldehyde A (丁香醛 A)	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	1.46
12	25.79	1168	p-Methoxyanisole (对甲氧基茴香醚)	C ₈ H ₁₀ O	138	0.72
13	26.20	1176	Isoborneol (异龙脑)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	痕量
14	26.82	1188	Naphthalene (萘)	C ₁₀ H ₈	128	0.33
15	27.21	1195	Methyl salicylate (水杨酸甲酯)	C ₈ H ₈ O ₃	152	0.26
16	27.53	1201	Lilac alcohol A (丁香醇 A)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	1.03
17	27.88	1209	Decanal (癸醛)	C ₁₀ H ₂₀ O	156	痕量
18	28.07	1213	Lilac alcohol B (丁香醇 B)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	1.87
19	28.30	1219	Lilac alcohol C (丁香醇 C)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	痕量
20	28.80	1229	Lilac alcohol D (丁香醇 D)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	痕量
21	28.97	1234	cis-3-Hexenyl isovalerate(3-己烯-1-醇-3-甲基丁酸酯)	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184	0.28
22	32.04	1297	Indole (吲哚)	C ₈ H ₇ N	117	痕量
23	34.28	1350	α -Cubebene (α -萜澄茄烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.40
24	34.62	1357	α -Longifolene (α -长叶烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	痕量
25	35.55	1378	α -Copaene (α -胡椒烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	2.70
26	35.90	1386	β -Bourbonene (β -波旁烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	15.97
27	36.04	1389	β -Cubebene (β -萜澄茄烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.98
28	36.15	1391	β -Elemene (β - elemene 烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.84
29	36.57	1400	n-Tetradecane* (十四烷烃)	C ₁₄ H ₃₀	198	痕量
30	37.44	1422	β -Caryophyllene (β -石竹烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	7.56
31	37.88	1433	β -Gurjunene (β -古芹烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	3.43
32	38.49	1447	α -Guaiane (α -愈创木烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	1.49
33	38.61	1450	(E)-Geranyl acetate[(E)-6-甲二甲基-5-十一烯-2-酮]	C ₁₃ H ₂₂ O	194	痕量
34	38.78	1454	Isocaryophyllene (异丁香烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.52
35	38.95	1458	α -Humulene (α -麝香草烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	1.03
36	39.49	1471	γ -Humulene (γ -麝香草烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.98
37	39.78	1478	allo-Aromadendrene (异香橙烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.26
38	40.02	1484	Gemacrene-D (大香叶烯-D)	C ₁₅ H ₂₄	204	22.37
39	40.62	1497	α -Selinene (α -芹子烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.19
40	40.73	1500	α -Muurelene (α -依兰油烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.64
41	40.91	1504	(E, E)- α -Farnesene [(E, E)- α -金合欢烯]	C ₁₅ H ₂₄	204	痕量
42	41.09	1509	Cis- γ -Cadinene (Cis- γ -杜松烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	痕量
43	41.32	1515	Trans- γ -Cadinene (Trans- γ -杜松烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.21
44	41.52	1520	δ -Cadinene (δ -杜松烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.70
45	43.18	1563	Gemacrene-B (大香叶烯-B)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.62
46	44.06	1585	Caryophyllene oxide (氧化石竹烯)	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.57
47	45.14	1614	Cedrol (雪松醇)	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.39
48	48.37	1700	n-Heptadecane* (十七烷烃)	C ₁₇ H ₃₆	240	0.18

说明: *生物标记。

3 结论

固相微萃取技术是一种新的采样技术, 具有装置简单、操作方便和无溶剂污染等优点, 是一种富集鲜花痕量挥发性香气成分的简单可行的采样方法, 且更能代表香气的真实性。采用该法分析了紫丁香鲜花的香气成分, 从中鉴定出大香叶烯-D、 β -波旁烯、苯甲醛、 β -石竹烯、 β -古芹烯、芳樟醇、丁

香醛 B、 α -胡椒烯、 β -苯乙醇、苯乙醇、苯甲醇、丁香醇 B、 α -愈创木烯、丁香醛 A、 α -蒎烯、丁香醇 A 和 α -草烯等 48 种化合物。

参考文献:

- [1] 周莉, 代力民, 徐杰, 等. 丁香花粉生命力及贮藏力的研究[J]. 沈阳农业大学学报, 2003, 34(1): 16-19.
- [2] 卢丹, 卢爱平, 李平亚. 丁香属紫丁香叶挥发油成分的研究[J]. 特产研究, 2003(4): 41-42.
- [3] 李永吉, 吕邵娃, 王艳宏, 等. 丁香叶药用研究进展[J]. 中医药信息, 2003, 20(1): 22-24.
- [4] ARTHUR C L, PAWLISZYN J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. *J Anal Chem*, 1990, 62(19): 2145-2148.
- [5] ALPENDURADA M F. Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis[J]. *J Chromatogr A*, 2000, 889: 3-14.
- [6] 刘百战. 固相微萃取和同时蒸馏萃取与气相色谱/质谱法分析芥末膏制品的风味成分[J]. 分析化学, 2000, 28(12): 1489-1492.
- [7] SHANG C Q, HU Y M, DENG C H, *et al.* Rapid determination of volatile constituents of *Mitchelia alba* flowers by gas chromatography-mass spectrometry with solid-phase microextraction[J]. *J Chromatogr A*, 2002, 942: 283-288.
- [8] 李祖光, 李新华, 刘文涵, 等. 结香鲜花香气化学成分的研究[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(1): 83-86.
- [9] 回瑞华, 李铁纯, 侯冬岩. GC/MS 分析紫丁香花与叶中的挥发性化学成分[J]. 质谱学报, 2002, 23(4): 210-213.
- [10] 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 132-134.

Chemical constituents of aroma in fresh *Syringa oblata* flowers

LI Zu-guang¹, CAO Hui¹, LIU Li², LI Bing²

(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China; 2. School of Sciences, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: The aroma constituents of fresh *Syringa oblata* flowers were collected by solid-phase microextraction (SPME). The chemical constituents were separated and identified by gas chromatography-mass spectrometry. A quantitative analysis in percent was performed by peak area normalization measurements. Germacrene-D (22.37%), β -Bourbonene (15.97%), Benzaldehyde (11.03%), 13-Caryophyllene (7.56%), β -Gurjunene (3.43%), Linalool (3.18%), Lilac aldehyde B (2.99%), α -Copaene (2.70%), Phenylethyl alcohol (2.39%), Benzeneacetaldehyde (1.99%), Benzyl alcohol (1.89%), Lilac alcohol B (1.87%), α -Guaiene (1.49%), Lilac aldehyde A (1.46%), α -Pinene (1.39%), Lilac alcohol A (1.03%) and α -Humulene (1.03%) were the most abundant volatile compounds released from fresh flowers of *Syringa oblata* and a total of 48 volatile compounds were identified in this study. The four isomers of lilac alcohol and two isomer lilac aldehyde were the characteristic components of the aroma of fresh flowers of *Syringa oblata*. Headspace SPME-GC-MS afforded a simple sampling method for the headspace volatile compounds released from fresh flowers of *Syringa oblata*. [Ch, 1 fig, 1 tab, 10 ref.]

Key words: Plant chemistry; *Syringa oblata*; flowers; solid-phase microextraction (SPME); gas chromatography-mass spectrometry; volatile compounds