

铵缓冲液(用冰醋酸调节 pH 至 4.0 ± 0.05)(50 : 50) 为流动相时, 瑞舒伐他汀可与其非对映体完全分离, 其他各杂质也有良好的分离效果。pH 值太小, 瑞舒伐他汀非对映体峰面积会随着样品溶液的放置变大; pH 值增大, 瑞舒伐他汀内酯的保留时间会增长, 因此规定 pH 值为 4.0 ± 0.05 。

3.2 检测波长的确定

取瑞舒伐他汀钙对照品适量, 加流动相稀释成 $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液, 以流动相为参比溶液, 在 200~400 nm 内扫描, 结果表明, 以流动相为溶剂, 瑞舒伐他汀钙在 242 nm 处有明显特征吸收, 在该

波长下, 各杂质均有较好的检出, 因此作为检测波长。

REFERENCES

- [1] LI G Q, MI C J, ZHAO L Y, et al. Analysis of rosuvastatin calcium's diastereomer [J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2006, 26(11): 1551-1554.
- [2] SUN J. Content and dissolution rate determination of rosuvastatin calcium tablets [J]. China Pharm(中国药业), 2010, 19(3): 30-31.
- [3] CAI W, ZHAO W J, LUO Y H. Determination of rosuvastatin calcium by HPLC [J]. Jiangsu Pharm Clin Res(江苏药学与临床研究), 2006, 14(2): 97-100.

收稿日期: 2014-08-20

暴马丁香花挥发油成分的 GC-MS 分析

孔令瑶, 张克勤, 薛晓丽(长白山动植物资源利用与保护吉林省高校重点实验室, 吉林 吉林 132000)

摘要: 目的 探究暴马丁香花挥发油中组分, 揭示其研究和利用价值, 以便更好的保护和利用长白山暴马丁香资源。方法 用 CO_2 超临界萃取方法提取暴马丁香花挥发油, 用 GC-MS 对挥发油中组分进行定性并用面积归一化法确定各组分及相对含量。结果 用 GC-MS 可分离出 45 个组分, 占总含量 97.84%, 定性鉴定了其中 39 种组分。含量较高的成分有环庚三烯(17.16%)、2-(苯基甲氧基)丙酸甲酯(17.27%)、2R-4-(4-羟基苯基)-2-丁醇(11.74%)和苯乙醇(6.86%)。结论 用超临界 CO_2 流体萃取暴马丁香挥发油成分并用 GC-MS 对其成分进行检测, 方法快速, 高效并且可避免溶剂残留, 为暴马丁香开发提供理论依据。

关键词: 暴马丁香花; 挥发油; 超临界萃取; 气相色谱-质谱

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1007-7693(2015)05-0585-04

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2015.05.017

Components Analysis of Volatile Oil from the Flowers of *Syringa Reticulata* by GC-MS

KONG Lingyao, ZHANG Keqin, XUE Xiaoli(Key Laboratory of Jilin Universities for Protection and Utilization of Animal and Plant Resources in Changbai Mountain, Jilin 132000, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To explore the components of volatile oil from flowers of *Syringa reticulata*, and reveal its use and research value to make better protection and utilization of *Syringa reticulata* resources on Changbai Mountain. **METHODS** The volatile oil of *Syringa reticulata* was extracted by supercritical CO_2 extraction technology, and the components of the oil were qualitatively by GC-MS and relative content of each component was determined by area normalization method. **RESULTS** The 45 chemical components were separated by GC-MS, which were 97.84% of the total oil, and 39 compounds of them were also identified. The main ingredients were: 1,3,5-cycloheptatriene(17.16%), 2-(phenylmethoxy)-, methyl ester (17.27%), benzenepropanol, 4-hydroxy-.alpha.-methyl-, (R)- (11.74%), phenylethyl alcohol (6.86%). **CONCLUSION** This method, using supercritical CO_2 extraction *Syringa reticulata* volatile oil and analysis by GC-MS, is characterized by efficient and rapid as well as avoiding residual solvent. The experiment provides a theoretic basis for *Syringa reticulata* exploitation.

KEY WORDS: flowers of *Syringa reticulata*; volatile oil; supercritical CO_2 extraction; GC-MS

暴马丁香(*Syringa reticulata*)又名暴马子, 为木樨科丁香属的植物, 主要分布在黑龙江东南部、

吉林东部山区、内蒙古和西北部分地区。暴马丁香全株可入药, 味苦, 性微寒; 树皮、树干及枝

作者简介: 孔令瑶, 女, 硕士, 讲师

Tel: (0432) 63509035

E-mail: lena_kong11@163.com

条经现代药理实验证明具有止咳、清肺祛痰、消炎、利尿、平喘等功能；嫩叶、嫩枝、花可调制保健茶，具有清热解毒、镇咳祛痰的作用^[1-2]。暴马丁香，每年春季开花，花期较短，花的挥发油淡雅宜人，而且具有较为稳定的香气和多种生理活性，并且开发对资源基本不产生破坏。因此，其作为药品或日化产品进行开发具有生态效益，但目前开发的很少，未能充分利用这一较为珍贵的资源。

挥发油的提取方法主要有水蒸气蒸馏法^[3-5]和溶剂萃取法^[6]，但是这2种方法会导致热敏物质分解或有溶剂残留，影响精油的产率和品质。CO₂超临界流体萃取技术是新型的分离技术，使用CO₂萃取，萃取温度低，可保证药材和食品中有效成分免受破坏并且没有溶剂残留，在食品药品萃取有效成分领域中有广泛的应用^[7-8]。目前，国内关于研究暴马丁香的报道较少，但已有学者对暴马丁香的育苗栽培繁殖^[9-10]、有效成分提取^[11]和抑菌^[1]等进行了深入研究，而关于暴马丁香挥发油成分分析尚未见报道。本实验用CO₂超临界提取暴马丁香花挥发油并用GC-MS对其组分进行测定，以期为这一珍贵树种的资源保护与开发利用及相关研究提供理论依据。

1 材料与仪器

1.1 材料

暴马丁香花采摘自吉林九站，经吉林农业科技学院中药学院赵权教授鉴定为暴马丁香 *Syringa reticulata* 的花。

1.2 仪器

HA121-50-1 型超临界萃取装置设备(江苏南通华安超临界萃取有限公司)；GC-MS-QP2010Ultra

气质联用仪(日本岛津)。

2 方法

2.1 挥发油提取

取暴马丁香鲜花 300 g 装入萃取釜中，超临界萃取条件：萃取温度 45 °C，萃取压力 25 MPa，萃取时间 2.5 h，超临界 CO₂ 流量 18 L·h⁻¹^[12]。收集萃取液，加入无水硫酸钠，静置 12 h，加入乙醚进行萃取^[13]，低温挥干有机溶剂，制成浸膏，取浸膏 0.01 g 溶解在 10 mL 无水乙醚中待用。试验所用试剂均为分析纯。CO₂ 气体流动线路：CO₂ 气瓶→净化器→高压泵→萃取釜→分离釜 I→分离釜 II→循环。

2.2 挥发油组成 GC-MS 分析

气相色谱条件：Rxi-5s 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)，纯氮载气，进样口温度：250 °C，柱流量：1 mL·min⁻¹，接口温度：250 °C，初温 60 °C，保持 5 min，以 12 °C·min⁻¹ 升至 80 °C 保持 3 min，以 15 °C·min⁻¹ 升至 110 °C 保持 2 min，以 10 °C·min⁻¹ 升至 180 °C 保持 5 min，以 10 °C·min⁻¹ 升至 250 °C 保持 8 min。

质谱条件：EI 离子源，离子源温度：230 °C，电子能量：70 eV。

3 结果

在试验条件下对暴马丁香花挥发油进行 GC-MS 分析，图谱中色谱峰的确认是用美国 NTST08.LIB 谱库并用面积归一化法确定每个组分的百分含量。暴马丁香花挥发油 GC-MS 总离子流图见图 1。从挥发油中分离了 45 种成分，鉴定了 39 种成分，挥发油成分以烯类、酯类和醇类为主，其主要成分为：环庚三烯、2-(苯基甲氧基)丙酸甲酯、2R-4-(4-羟基苯基)-2-丁醇、苯乙醇，结果见表 1。

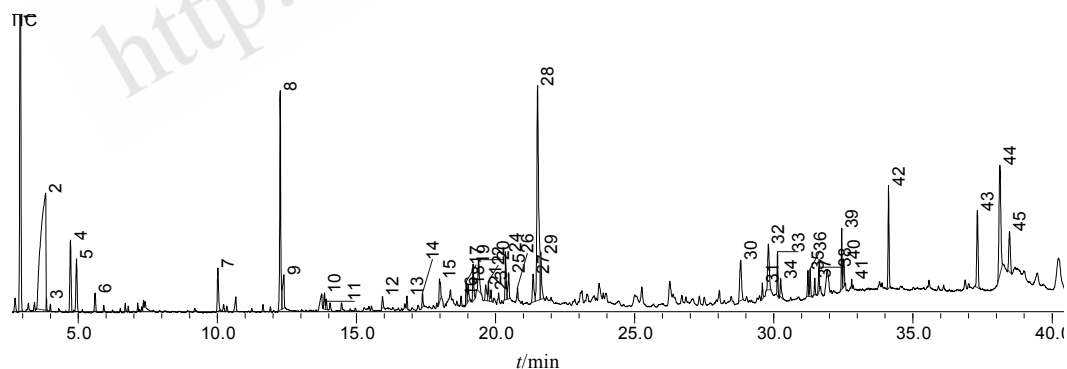


图 1 暴马丁香花挥发油化学成分色谱总离子流图

Fig. 1 TIC chromatogram of volatile oil in *Syringa Reticulate* flowers

表1 暴马丁香花挥发油化学成分分析结果

Tab. 1 Components analysis results of volatile oil from flowers of *Syringa reticulata*

序号	保留时间/min	化合物名称		分子式	含量/%
1	2.91	cyclohepta-1,3,5-triene	环庚三烯	C ₇ H ₈	17.16
2	3.82	methy12-(benzyloxy)propanoate	2-(苯基甲氧基)丙酸甲酯	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	17.27
3	4.72	ethylbenzene	乙基苯	C ₈ H ₁₀	2.54
4	4.94	<i>m</i> -xylene	间二甲苯	C ₈ H ₁₀	1.95
5	5.60	<i>o</i> -Xylene	1,2-二甲苯	C ₈ H ₁₀	0.55
6	10.02	benzyl alcohol	苯甲醇	C ₇ H ₈ O	1.57
7	12.26	2-phenylethan-1-ol	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	6.86
8	12.39	2-oxo-2phenylacet acid	苯乙酸-2-酮	C ₈ H ₆ O ₃	1.52
9	13.85	(1 <i>S</i>)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol	(1 <i>S</i> -内型)-1,7,7-三甲基-双环[2.2.1]庚烷-2-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.48
10	15.94	benzeneacetic acid	苯乙酸	C ₈ H ₈ O ₂	0.34
11	16.81	(1 <i>S</i>)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl acetate	(1 <i>S</i> -内型)-7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2-醇乙酸酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.28
12	17.37	2-Methoxy-4-vinylphenol	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.41
13	17.98	Methy 2-(aminooxy)-3-phenylpropanoate	α -氨基基- β -苯丙酸甲酯	C ₁₀ H ₁₃ NO ₃	0.94
14	18.94	4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde	4-羟基-3-甲氧基苯甲醛	C ₈ H ₈ O ₃	0.67
15	19.19	1,3-diphenylpropan-2-ol	1,3-二苯基-2-丙醇	C ₁₅ H ₁₆ O	1.13
16	19.39	4-(2-hydroxyethyl)phenol	对羟基苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O ₂	1.36
17	19.74	4-methyl-5-((1 <i>E</i> ,3 <i>E</i>)-penta-1,3-dien-1-yl)dihydrofuran-2(3 <i>H</i>)-one	4-甲基-5-戊基-1,3-四氢呋喃基-2-酮	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0.53
18	19.84	Dimethyl phthalate	1,2-苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	0.33
19	20.36	1-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)ethan-1-one	4-甲氧基-3-羟基苯乙酮	C ₉ H ₁₀ O ₃	1.52
20	20.47	beta.-ionone β -	β -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	0.86
21	21.35	4-(3-oxobutyl)phenyl acetate	4-甲氧基-3-羟基苯乙酮	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	1.29
22	21.51	(<i>R</i>)-4(3-hydrobutyl)phenol	2 <i>R</i> -4-(4-羟基苯基)-2-丁醇	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	11.74
23	21.63	propanedioic acid,ethyl-,bis(1-methylpropyl)	2-乙基丙二酸-2-异丁酯	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	1.61
24	28.81	cyclohexene,4-penty-1-(4-propylcyclohexyl)-	4-戊基-1-(4-丙基环己烯)环己烯	C ₂₀ H ₃₆	2.07
25	29.585	1-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate	<i>L</i> -抗坏血酸-2,6-二棕榈酸酯	C ₃₈ H ₆₈ O ₈	0.42
26	29.80	7-Hydroxy-6-methoxy-2 <i>H</i> -1-benzopyran-2-one	7-羟基-6-甲氧基香占素	C ₁₀ H ₈ O ₄	2.08
27	30.13	ethyl palmitate	十六酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1.11
28	30.26	1-(5-(ethylthio)pyrazin-2-yl)propan-1-one	1-(5-乙硫基-2-吡嗪基)-1-丙酮	C ₉ H ₁₂ N ₂ OS	0.65
29	31.22	2 <i>H</i> -pyran-3-ol,tetrahydro-2,2,6-trimethyl-6-(4-methyl-3-cyclohexene-1-yl)	2,2,6-三甲基-6(4-甲基-3-环己烯)吡喃-3-醇	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	0.70
30	31.30	(3 <i>S</i> ,6 <i>S</i>)-2,2,6-trimethyl-6-(4-methylcyclohex-3-en-1-yl)tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran-3-ol	四氢-2,2,6-三甲基-6-(4-甲基-3-环己烯-1-基)-2 <i>H</i> -吡喃-3-醇	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	0.77
31	31.47	(2 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-3,5,9-trimethyldeca-2,4,8-trien-1-ol	3,5,9-三甲基-2,4,8-癸三烯-1-醇	C ₁₃ H ₂₂ O	0.43
32	31.62	Heneicosane	正二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	0.68
33	32.44	butyl (9 <i>E</i> ,12 <i>E</i>)-octadeca-9,12-dienoate	9,12-二丁基-10,12-十八碳二烯酸	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	1.51
34	32.51	ethyl (E)-octadec-9-enoate	反十八烯酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	0.91
35	32.795	methyl 17-methyl-octadecanoate	甲基硬脂酸甲酯	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.16
36	34.12	Tetracosane	正二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	2.85
37	37.31	Tetratriacontane	正三十四烷	C ₃₄ H ₇₀	3.09
38	38.13	benzenemethanol, alpha-(1-phenylaminoethyl)- α -	(1-苯乙胺基)苯甲醇	C ₁₅ H ₁₇ NO	5.69
39	38.47	2-(((2-ethylhexyl)oxy)carbonyl)benzoic acid	邻苯二甲酸单乙基己基酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1.81

4 结论

超临界 CO₂ 流体萃取和挥发油提取器提取精油相比,超临界可在常温下进行,CO₂ 无毒无残留,特别适合于不稳定的天然产物的分离精制,超临界 CO₂ 流体萃取挥发油可提高挥发油萃取率。使用 GC-MS 研究暴马丁香花挥发油组成色谱峰分离良好,图谱稳定。表 1 中可以看出鉴定出的 39 种化合物,占挥发油总量的 97.84%。暴马丁香花挥发油中存在大量的烯烃、酯和醇等化合物,这些成分主要是环庚三烯(17.77%)、2-(苯基甲氧基)丙酸甲酯(17.87%)、2R-4-(4-羟基苯基)-2-丁醇(11.99%)、苯乙醇(6.86%)。其中醇类化合物占所鉴定化合物含量的 30.73%,烯烃类 19.23%、酯类 24.84%、烷烃类 11.66%、酮类 8.45%、酸类 1.85%、醛 0.67%、酚 0.41%。

与文献发表的丁香挥发油的化学成分相比较,丁香挥发油中的主要成分是丁香酚、丁香醇和石竹烯,有些品种中丁香酚含量>80%^[12,14-20],但暴马丁香花挥发油中未检出此类物质。丁香挥发油中还含有苯乙醇,在暴马丁香花挥发油中检出一定量的苯乙醇(6.86%)。相比于其他种类的丁香,暴马丁香花挥发油中还含有一定量的烯烃和烷烃化合物,其挥发油特有宜人的香味和药用价值可能与这些成分的存在有关。

REFERENCES

- [1] ZHANG C X, CAI E B, CHEN Y, et al. Ethanol extract of *Syringa reticulata*: evaluation of antibacterial activity and antioxidant activity and analysis of trace elements [J]. Food Sci(食品科学), 2010, 31(7): 131-134.
- [2] ZHANG C X, ZHOU Y X, CONG D L, et al. Analysis of active constituent from leaves of *Syringa amurensisin* different period of growth [J]. Res Dev Market(资源开发与市场), 2011, 27(2): 99-101.
- [3] WANG L P, LIANG X L, LUO Y, et al. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of volatile oil components of commercial Amomum [J]. Her Med(医药导报), 2013, 32(6): 782-784.
- [4] XIA D H, LI X, DONG X R, et al. Extraction by microwave-assisted steam distillation and GC-MS analysis of volatile oil from *Artemisia rubripes* Nakai [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药学), 2014, 31(1): 80-86.
- [5] SHENG P, TANG D P, MIAO L J, et al. GC-MS fingerprints of essential oils of *Ferula ferulaeoides* from different habitats [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药学), 2015, 32(1): 30-37.
- [6] LV Y C, SONG J, LUO G S. Study of extraction and cutting of lavender oil [J]. Fine Chem(精细化工), 2005, 22(4): 280-282.
- [7] ZHAO M M, LIU X L, CUI C, et al. Composition and antimicrobial activity of essential oil from *Phyllanthus emblica* L. by supercritical CO₂ extraction [J]. J South China Univ Technol (Nat Sci Ed)(华南理工大学学报: 自然科学版), 2007, 35(12): 116-120.
- [8] GAO Y D, LI B G. Extraction of refined oil from citrus peel by supercritical CO₂ fluid [J]. J Univ Shanghai Sci Technol (上海理工大学学报), 2005, 27(3): 207-210.
- [9] LIU H Y, SHEN H L, HUANG J, et al. *In vitro* germination of cut seeds of *Syringa reticulata* var. mandshurica [J]. Bull Bot Res(植物研究), 2004, 24(2): 245-247.
- [10] YAN X F, FANG S, DU X, et al. Effects of shade treatments on the seed germination and seedling growth of *Syringa reticulata* [J]. J Gansu Agric Univ(甘肃农业大学学报), 2012, 45(1): 104-110.
- [11] CAI E B, ZHANG C X, ZHU Q G, et al. Optimization of extraction process based on central composite design and response surface methodology for syringin in the peels of *Syringa reticulata* [J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2011, 31(9): 1808-1811.
- [12] LIU Z, LIU P, ZHOU H M, et al. Supercritical CO₂ extraction of *Syringa pubescens* and analysis of the extract by GC-MS [J]. Food Res Dev(食品研究与开发), 2010, 31(10): 5-7.
- [13] YANG H, YANG P J, LI H N. Comparison of volatile oils from both Fructus Aurantii and Fructus Aurantii Immaturus of Citrus Wilsonii in Shaanxi by GC-MS [J]. J Food Sci Biotechnol(食品与生物技术学报), 2010, 29(2): 219-229.
- [14] YANG H, ZHAO C X, FANG H Z, et al. Chemical components in essential oils from *Syringa oblata* [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2007, 38(11): 1613-1619.
- [15] DING Y, WU G S, LIU X Y. Analysis of essential components from clove by GC-MS [J]. Chin J Biochem Pharm(中国生化药物杂志), 2003, 24(1): 36-37.
- [16] DUAN W L, YIN W P. Study on chemical constituents of volatile oil from *Syringa pubescens* Turcz [J]. J Anhui Agri Sci(安徽农业科学), 2008, 36(28): 12075, 12084.
- [17] HUI R H, LI T C, HOU D Y. Analysis of volatile components from flower and leaf of *Syringa oblata* Lindl. by GC/MS [J]. J Chin Mass Spec Soc (质谱学报), 2002, 23(4): 210-213.
- [18] DAN C, FU T J, LIU Z R, et al. GC-MS analysis of chemical components of essential oil from the flowers of *Eugenia caryophyllata* [J]. J Instrum Anal(分析测试学报), 2004, 23(Z1): 87-88.
- [19] ZHAO C X, LIANG Y Z. Study on essential oils from buds and fruits of (*Syzygium aromaticum* L.) Merr. et Perry by GC/MS [J]. Res Pract Chin Med(现代中药研究与实践), 2004, 18(S1): 92-95.
- [20] WEI Y S, WEN Y J. Analysis of chemical constituents of essential oil of *Syringa oblata* Lindl var *affinis* Lingelsh from Qinghai by GC/MS [J]. J Xianyang Normal Univ(咸阳师范学院学报), 2007, 22(2): 30-32.

收稿日期: 2014-06-09