

紫丁香干花的超临界 CO₂ 萃取物化学成分分析



JIAO Shu-qing

焦淑清, 宗希明, 张楠楠, 陶轶

(佳木斯大学 药学院, 黑龙江省生物药制剂重点实验室, 黑龙江 佳木斯 154007)

摘要: 利用超临界 CO₂ 萃取紫丁香干花, 提取物在分离釜 I (8 MPa, 45 °C) 中进行第一级分离, 再在分离釜 II (5 MPa, 35 °C) 中进行第二级分离。通过 GC-MS 分析了两个分离釜中萃取物的化学成分并进行比较。从分离釜 I 中所得萃取物中鉴定出 21 种成分, 以长链烷烃为主 (占 57.14%), 主要成分为二十九烷和 2,6,10,14-四甲基十六烷; 从分离釜 II 所得萃取物中鉴定出 40 种成分, 以含氧化合物为主, 醇、酮、醛、酸、酯占 67.5%, 主要成分为十六烷酸和 (Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸。二级分离可使紫丁香干花超临界 CO₂ 萃取物得到一定程度分离, 温度和压力是制约分离结果的关键因素。

关键词: 紫丁香花; 萃取物; GC-MS; 超临界 CO₂ 萃取

中图分类号: TQ351; R284.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2012)01-0085-04

Analysis of the Chemical Constituents by Supercritical CO₂ Extraction from Dried Flower of *Syringa oblata* Lindl.

JIAO Shu-qing, ZONG Xi-ming, ZHANG Nan-nan, TAO Yi

(College of Pharmacy, Jiamusi University, Heilongjiang Province the Key Laboratory of Biological Medicine Formulation, Jiamusi 154007, China)

Abstract: Dried flowers of *Syringa oblata* Lindl. were extracted by supercritical CO₂ and the extracts were separated in separators I (8 MPa, 45 °C) and II (5 MPa, 35 °C). The chemical compositions of the extract from the separators I and II were analysed by GC-MS. 21 Different compounds in the obtained extract from the separator I were identified and were mainly long-chain alkane (57.14%) with nonacosane and 2,6,10,14-tetramethyl hexadecane as major compounds. Forty compounds in the extract from the separator II were identified and were mainly oxy-compounds with hexadecanoic acid and 9,12-octadecadienoic acid (Z,Z) as major components, such as alcohols, ketones, aldehydes, acids and esters accounting for 67.5%. The supercritical CO₂ extracts can be separated in certain extent by the two-stage separation. Temperature and pressure are the key factors for the separation results.

Key words: *Syringa oblata* Lindl. flowers; extract; GC-MS; supercritical CO₂ extraction

紫丁香 (*Syringa oblata* Lindl.) 为木犀科丁香属植物, 在黑龙江省资源丰富, 主要分布在哈尔滨市至牡丹江、佳木斯一带^[1]。紫丁香花芳香浓郁, 主要成分为挥发油, 是提取芳香油的优质原料。众多学者对吉林、北京、河南、黑龙江、辽宁、浙江、兰州产地紫丁香花挥发性成分用不同方法进行了提取及分析研究^[2-11], 所用材料均为鲜花。从自然资源深加工利用的长远考虑, 研究紫丁香干花的化学成分具有实际意义。本研究参考相关文献^[12-14], 采用超临界 CO₂ 萃取法 (SCE-CO₂) 对紫丁香干花中的脂溶性化学成分进行提取, 采用二级分离流程对总提取物进行二级分离, 用 GC-MS 联用技术分别分析并比较一级分离和二级分离所得的紫丁香干花萃取物的化学成分, 旨在探讨超临界 CO₂ 萃取技术在提取分离紫丁香干花中的化学成分方面的应用可行性。

1 实验

1.1 材料

紫丁香花于 2009 年 6 月采自佳木斯市郊区, 阴干后备用。经佳木斯大学药学院生药教研室宗

收稿日期: 2011-03-30

作者简介: 焦淑清 (1960-), 女, 山东东平人, 教授, 硕士生导师, 从事新型分离技术在医药领域的应用研究;

E-mail: Shuqingjiao60@163.com。

希明高级实验师鉴定为木犀科丁香属紫丁香的花。食品级 CO₂ (购于佳木斯金鼎气体公司), 纯度 >99.9%。

1.2 仪器

HA221-50-06 型超临界萃取装置, 南通华安超临界萃取有限公司; Agilent 5890GC-5971MS 气质联用仪, 美国安捷伦公司; RE-SZA 旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂。

1.3 超临界 CO₂ 萃取法

准确称取粒度为 250~380 μm 的紫丁香干花粉末 160 g 装入 1L 萃取釜中, 根据 HA211-50-06 型超临界流体萃取装置的操作规程, 在萃取釜压力 15 MPa, 温度 45 °C; 分离釜 I 压力 8 MPa, 温度 45 °C; 分离釜 II 压力 5 MPa, 温度 35 °C 的条件下萃取 120 min, 分别从分离釜 I 和分离釜 II 出口收集萃取物。

1.4 气相色谱-质谱分析

色谱条件: HP-INNOWAX (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 色谱柱程序升温条件: 起始温度 60 °C 维持 2 min, 以 8 °C/min 的速率升温至 230 °C 并维持 40 min。载气: He (纯度 ≥ 99.999%); 分流比 20:1; 进样量 0.5 μL。质谱条件: 电子倍增电压 1 850 V; 离子扫描范围为 20~650 *m/z*, 离子源温度 245 °C。取两个分离釜中得到的紫丁香花萃取物进行 GC-MS 检测, 解析质谱, 用面积归一化法确定 GC 含量。

2 结果与讨论

按 1.3 节采用超临界 CO₂ 萃取法从 160g 紫丁香干花粉末中得到萃取物总得率为 1.6609%。成分分析前以无水硫酸钠干燥脱水。

2.1 成分分析

GC-MS 联用技术对两个分离釜中得到的紫丁香干花超临界 CO₂ 萃取物的分析结果见表 1 和表 2。

表 1 分离釜 I 中超临界萃取物成分 GC-MS 分析结果

Table 1 Constituent of the supercritical CO₂ extracts in separator I analysed by GC-MS

编号 No.	化合物 compound	分子式 molecular formula	<i>M_r</i>	GC 含量/% GC content
1	丙二醇 propylene glycol 1,2-	C ₃ H ₈ O ₂	76.09	0.17
2	正二十一烷 heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	296.57	0.39
3	香叶芳樟醇 3,7,11,15-tetramethyl-1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol	C ₂₀ H ₃₄ O	290.49	0.29
4	正二十烷 eicosane	C ₂₀ H ₄₂	282.55	0.78
5	正二十二烷 docosane	C ₂₂ H ₄₆	310.60	1.57
6	正二十四烷 tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	338.65	2.46
7	正二十七烷 heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	380.73	7.87
8	正三十四烷 tetratriacontane	C ₃₄ H ₇₀	478.92	1.20
9	正二十九烷 nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	408.79	19.64
10	正三十烷 triacontane	C ₃₀ H ₆₂	422.81	3.02
11	正二十八烷 octacosane	C ₂₈ H ₅₈	394.77	4.49
12	角鲨烯 squalene	C ₃₀ H ₅₀	410.72	1.17
13	正三十一烷 hentriacontane	C ₃₁ H ₆₄	436.84	9.24
14	2-环己烯-1-醇 2-cyclohexen-1-ol	C ₆ H ₁₀ O	98.14	10.87
15	2,6,10,14-四甲基十六烷(植烷) hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	C ₂₀ H ₄₂	282.55	14.40
16	硬脂酸 octadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.48	1.45
17	岩芹酸 6-octadecenoic acid, (Z)-	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.47	1.12
18	丁基-1-辛醇 1-octanol, 2-butyl-	C ₁₂ H ₂₆ O	186.33	2.86
19	亚油酸 9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.44	4.73
20	1-溴-三十烷 triacontane, 1-bromo-	C ₃₀ H ₆₁ Br	501.71	2.00
21	亚麻酸甲酯 (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292.46	3.24

表 2 分离釜 II 中超临界萃取物成分 GC-MS 分析结果

Table 2 Constituent of the supercritical CO₂ extracts in the separator II analysed by GC-MS

编号 No.	化合物 compound	分子式 molecular formula	M_r	GC 含量/% GC content
1	2,4-戊二醇 2,4-pentanediol	C ₅ H ₁₂ O ₂	104.15	0.58
2	5-甲氧基-1-戊醇 1-pentanol,5-methoxy-	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.17	0.37
3	正十七烷 heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	240.47	0.17
4	丁酸芳樟醇酯 linalyl butanoate	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	224.34	0.18
5	3-辛烯-2-酮 3-octen-2-one	C ₈ H ₁₄ O	126.19	0.60
6	香叶基丙酮 5,9-undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-	C ₁₃ H ₂₂ O	194.31	0.11
7	苯甲醇 benzyl alcohol	C ₇ H ₈ O	108.13	1.66
8	苯乙醇 phenylethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	122.16	0.96
9	二十烷 eicosane	C ₂₀ H ₄₂	282.55	0.25
10	辛酸 octanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	0.17
11	二十一烷 heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	296.57	3.46
12	植酮 2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	C ₁₈ H ₃₆ O	268.48	1.29
13	(6E,10E)-7,11,15-三甲基-3-亚甲基-十六碳-1,6,10,14-四烯 (6E,10E)-7,11,15-trimethyl-3-methylene-1,6,10,14-hexadecatetraene	C ₂₀ H ₃₂	272.47	0.47
14	9-正辛基-十七烷 heptadecane, 9-octyl-	C ₂₅ H ₅₂	352.68	0.32
15	4-甲基-1-戊烯-3-醇 1-penten-3-ol, 4-methyl-	C ₆ H ₁₂ O	100.16	0.30
16	棕榈酸甲酯 hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.45	0.22
17	异橄榄脂素 (E)-isolemicin	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208.25	0.52
18	棕榈酸乙酯 hexadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.48	0.89
19	正二十六烷 hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	366.71	5.75
20	法尼醇 farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	0.61
21	法尼基丙酮 farnesylacetone	C ₁₈ H ₃₀ O	262.43	0.34
22	α -细辛脑 asarone	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208.25	0.68
23	正三十六烷 hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄	506.97	5.78
24	亚麻酸乙酯 9,12,15-octadecatrienoic acid, ethyl	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	306.48	0.18
25	叶绿醇 phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	296.54	0.45
26	油醇 oleyl alcohol	C ₁₈ H ₃₆ O	268.48	0.78
27	肉豆蔻酸 tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.37	1.05
28	正二十七烷 heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	380.73	7.34
29	3-二十碳烯 3-eicosene, (E)-	C ₂₀ H ₄₀	280.53	0.66
30	正三十四烷 tatriacontane	C ₃₄ H ₇₀	478.92	1.11
31	十六烷酸(棕榈酸) hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.42	19.40
32	1-二十烷醇 1-eicosanol	C ₂₀ H ₄₂ O	298.55	0.90
33	3,8-二甲基癸烷 decane, 3,8-dimethyl-	C ₁₂ H ₂₆	170.33	0.79
34	正四十四烷 tetratriacontane	C ₄₄ H ₉₀	619.19	1.26
35	角鲨烯 squalene	C ₃₀ H ₅₀	410.72	1.89
36	油酸 oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.46	4.03
37	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸(亚油酸) 9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.45	14.78
38	辛酸-2-苯乙酯 octanoic acid, 2-phenylethyl ester	C ₁₆ H ₂₄ O ₂	248.36	1.18
39	(9Z,12Z,15Z)-十八碳三烯醛 9,12,15-octadecatrienal	C ₁₈ H ₃₀ O	262.43	9.87
40	花生酸 eicosanoic acid	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312.53	3.10

2.2 讨论

在分离釜 I 的紫丁香花超临界 CO₂ 萃取物中鉴定出 21 种成分,多为高相对分子质量的化合物,长链烷烃占 57.14%。在分离釜 II 的萃取物中鉴定出 40 种成分,大部分为含氧低相对分子质量化合物,其中醇、醛、酮、酸、酯占 67.5%。研究表明,分离釜的分离温度和压力对紫丁香花萃取物的分离影响很大,在分离釜 I 的分离条件下,由于分离温度高、压力较大,使得绝大部分高相对分子质量的高级烷烃被解析沉积下来,而绝大部分挥发性的相对分子质量较小化合物在分离釜 I 中并未被沉积,而是随着分离温度和压力的进一步降低才在分离釜 II 中沉积下来。因此根据萃取物成分在 CO₂ 中溶解度的不

同来选择适宜的分离条件^[15],可以达到分离提取物的目的。

萃取后的二级分离相当于把文献^[5,11]报道的化学成分按着其在超临界 CO₂ 中的溶解度进行了解析分组,同时在两个分离釜中分别得到了其它提取方法没有得到的化合物。因此,超临界 CO₂ 萃取法用于紫丁香干花的化学成分提取比其他方法能够尽可能多提取出花中的化学成分,二级分离便于对性质不同的化合物群进行分离,这对后续对不同化合物群的性质研究以及单一化合物的获得有重要意义。

3 结论

利用超临界 CO₂ 萃取紫丁香干花,分离釜 I 和分离釜 II 中的紫丁香干花的超临界 CO₂ 萃取物化学成分有明显不同,分离釜 I 所得一级分离萃取物(21 种)主要以长链烷烃(占 57.14%)为主,主要为二十九烷和 2,6,10,14-四甲基十六烷。从分离釜 II 所得二级分离萃取物(40 种)以含氧化合物为主,醇、酮、醛、酸、酯占 67.5%,主要为十六烷酸和(*Z,Z*)-9,12-十八碳二烯酸。影响此结果的关键因素是温度和压力。因此,利用超临界 CO₂ 萃取技术,采用二级分离流程可以实现紫丁香干花超临界 CO₂ 萃取物化学成分的逐级分离。应用超临界 CO₂ 萃取技术提取分离紫丁香干花中的化学成分是可行的。

参考文献:

- [1]王金兰,章钢峰,董丽巍,等.紫丁香籽外壳的化学成分研究[J].中草药,2010,41(10):1598-1601.
- [2]曹敏,王建刚.紫丁香鲜花挥发性成分的 HS-SPME-GC/MS 分析[J].化学工程师,2010(8):23-25.
- [3]王金梅,姬志强,许启泰,等.顶固相微萃取/气相色谱/质谱法分析河南产紫丁香挥发性成分[J].天然产物研究与开发,2008,20:1022-1026.
- [4]张文静,郑福平,孙宝国,等.同时蒸馏萃取/气-质联用分析紫丁香花精油[J].食品科学,2008,29(9):523-525.
- [5]赵晨曦,梁逸曾,方洪壮,等.移动子窗口搜索法在紫丁香挥发油气相色谱-质谱分析中的应用[J].分析化学,2006,34:179-182.
- [6]李祖光,曹慧,刘力,等.紫丁香鲜花香气化学成分的研究[J].浙江林学院学报,2006,23(2):159-162.
- [7]尹承增.紫丁香花挥发性物质定性分析[J].东北林业大学学报,2005,33(2):112-113.
- [8]安红,梁敏,韩家军.色-质联用分析丁香花蕾中的主要化学成分[J].高师理科学刊,2003,23(1):42-44.
- [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]回瑞华,魏倩,肇虹岩.辽宁紫丁香花挥发油化学成分研究[J].辽宁大学学报,1993,20(2):94-96.
- [11]薛敦渊,李兆林,陈耀祖.华北紫丁香鲜花香气成分研究[J].兰州大学学报,1992,28(3):81-85.
- [12]黄彪,刘雁,陈彦,等.超临界二氧化碳提取肉桂精油的研究[J].林产化学与工业,2003,23(1):59-62.
- [13]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(3):63-66.
- [14]车国勇,庞浩,廖兵,等.超临界二氧化碳萃取牛至挥发油组成的研究[J].林产化学与工业,2006,26(4):121-123.
- [15]张镜澄.超临界流体萃取[M].北京:化学工业出版社,2000:29-33.