

茎用莴苣花挥发性化学成分的气相色谱-质谱分析

郭 华, 侯冬岩*, 回瑞华, 李铁纯

(鞍山师范学院化学系, 辽宁 鞍山 114005)

摘要:用同时蒸馏-萃取装置提取茎用莴苣花的挥发性物质,测得茎用莴苣花挥发油的含量为 5.65%,用 GC/MS 法从茎用莴苣花挥发油中分离并确定出 37 种化学成分,占挥发油总量的 80.66%。用峰面积归一法通过化学工作站数据处理系统得出各化学成分在挥发油中的相对百分含量。主要成分有:正十六酸(24.03%)、十四酸(6.44%)、6,10,14-三甲基-2-十五烷酮(4.30%)、壬醛(4.54%)、蒽(4.26%)、苯乙醛(4.25%)。

关键词:茎用莴苣花;挥发性物质;GC/MS;同时蒸馏-萃取装置

中图分类号:O657.63;Q949.763.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2006)02-113-04

Analysis of Volatile Constituents of Flowers of *L. Sativa var. angustana* Irish by GC/MS

GUO Hua, HOU Dong-yan*, HUI Rui-hua, LI Tie-chun

(Department of Chemistry, Anshan Normal University, Anshan 114005, China)

Abstract: Simultaneous distillation-extractor was used for extracting the volatile substances in flowers of *L. Sativa var. angustana* Irish. The content of the volatile oil was 5.65%, and 37 chemical components were identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS), accounting for 80.66% of the total volatile substances. The concentrations of the volatile components were then determined by the peak area normalization method. The main volatile chemical components were *n*-hexadecanoic acid (24.03%), dodecanoic acid (6.20%), tetradecanoic acid (6.44%), 6, 10, 14-trimethyl-2-pentadecanone (4.03%), nonanal (4.54%), anthracene (4.26%), benzeneacetaldehyde (4.25%).

Key words: flowers of *L. Sativa var. angustana* Irish; volatile substances; gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); simultaneous distillation-extractor

茎用莴苣 *L. Sativa var. angustana* Irish, 又名莴笋, 菊科莴苣属一、二年生草本植物, 为我国传统栽培蔬菜。古代人们对茎用莴苣十分重视, 希腊名医希波克拉底认为茎用莴苣有医疗价

值, 晋代葛洪在《时后方》中把茎用莴苣列入了草药范围。现代药理研究证明, 茎用莴苣具有利尿、降糖、降血压、治疗缺铁性贫血以及镇痛和催眠等作用^[1]。从茎用莴苣茎和叶中曾分离得到

收稿日期: 2005-10-09; 修回日期: 2006-01-19

作者简介: 郭 华(1973~), 男, (汉族), 山东临沂人, 讲师, 主要从事有机分析, E-mail: guohua19731210@163.com

* 通讯作者: 侯冬岩(1962~), 男(汉族), 吉林省吉林市人, 教授, 主要从事有机分析和天然产物化学研究。E-mail: dhy@mail.asnc.edu.cn

山莴苣素、山莴苣苦素、谷甾醇、莴苣黄质等多种有效成分^[2]。而对茎用莴苣花化学成分的研究未见报道。本文采用同时蒸馏-萃取装置^[3-4]提取茎用莴苣花中的挥发性物质,并利用气相色谱-质谱技术对其成分进行分析研究,这将为进一步开发利用茎用莴苣提供科学依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

HP6890-5973 型气相色谱-质谱计算机联用仪(美国 Hewlett Packard 公司);同时蒸馏-萃取(SDE)装置(自制);RT-52C 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);无水硫酸钠(分析纯)。

茎用莴苣花样品:于 2005 年 6 月采自山东临沂,25 ℃自然干燥备用。

1.2 同时蒸馏-萃取法提取挥发油

取干燥的茎用莴苣花 100 g,置于 1 000 mL 单口烧瓶中,加入 200 mL 去离子水,接在 SDE 装置的一端,控制温度保持沸腾。另取 50 mL 重蒸乙醚于 250 mL 单颈萃取烧瓶中,接在 SDE 装置的另一端,以恒温水浴加热萃取烧瓶,在 40 ℃下连续萃取 4 h。茎用莴苣花挥发性成分的乙醚萃取液用活化过的无水硫酸钠脱水,然后用旋转蒸发器除去乙醚,得到有浓郁香味的淡黄色透明液体,收率为 5.65%,备用。

1.3 气相色谱-质谱测定条件

1.3.1 气相色谱条件

色谱柱:HP-1 弹性石

英毛细管柱 25 m×0.2 mm×0.33 μm;柱温:50 ℃~200 ℃(4 ℃/min);汽化室温度:230 ℃;溶剂延迟:4 min;传输线温度:230 ℃;进样量:0.4 μL(乙醚溶液);载气:He;载气流量:2 mL/min;分流比:40:1。

1.3.2 质谱条件 EI 离子源;离子源温度:230 ℃;电子能量:112.15×10⁻¹⁹ J;电子倍增器电压:1 200 V;质量扫描范围 m/z 20~500。

1.4 实验方法

1.4.1 定性分析 取茎用莴苣花挥发油 0.4 μL,用气相色谱确定分析条件后,再用气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定。通过 G1701BA 化学工作站数据处理系统,检索 NIST98 谱图库,并分别与八峰索引及 EPA/NIH 质谱图集的标准谱图进行对照,复合,再结合有关文献进行人工谱图解析,确认其挥发油中各个化学成分^[5]。

1.4.2 定量分析 通过 G1701BA 化学工作站数据处理系统,按面积归一化法求得各化学成分在挥发油中的相对含量。

2 结果与讨论

按前述实验步骤进行分析,由化学工作站给出茎用莴苣花挥发油的总离子流图,如图 1 所示。

茎用莴苣花挥发油中的化学成分及在挥发油中相对百分含量列入表 1。

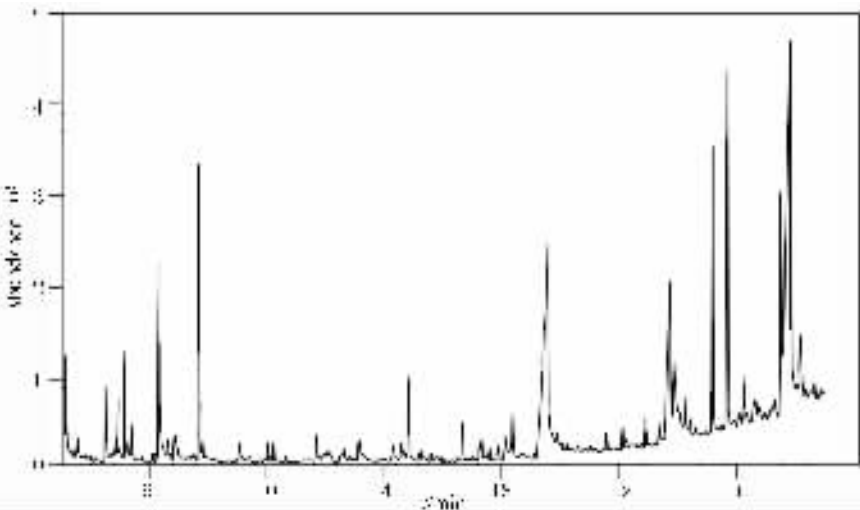


图 1 茎用莴苣花挥发油总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile oil in flowers of *L. Sativa* var. *angustana* Irish.

表 1 茎用莴苣花挥发油化学成分分析结果

Table 1 Identified components of volatile in flowers of *L. Sativa var. angustana Irish*

序号 No.	保留时间 Retention time t_R /min	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对分子 质量 M_r	相对含量 Relative content/%	相似度 Similarity /%
1	3.15	1-己醇 1-hexanol	$C_6H_{14}O$	102	0.65	95
2	3.55	壬烷 nonane	C_9H_{20}	128	0.18	90
3	3.60	庚醛 Heptanal	$C_7H_{14}O$	114	0.24	93
4	4.51	(<i>E</i>)-2-庚烯醛(<i>E</i>)-2-heptenal	$C_7H_{12}O$	112	1.16	98
5	4.92	1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	$C_8H_{16}O$	128	0.76	89
6	5.17	2-戊基-呋喃 2-pentyl-furan	$C_9H_{14}O$	138	1.49	91
7	5.39	辛醛 octanal	$C_8H_{16}O$	128	0.69	95
8	6.32	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	C_8H_8O	120	4.25	91
9	6.61	(<i>E</i>)-2-辛烯醛(<i>E</i>)-2-octenal	$C_8H_{14}O$	126	0.67	93
10	6.84	2-辛烯-1-醇 2-octen-1-ol	$C_8H_{16}O$	128	0.29	88
11	6.88	1-癸烯 1-decene	$C_{10}H_{20}$	140	0.81	92
12	7.69	壬醛 nonanal	$C_9H_{18}O$	142	4.54	91
13	7.83	3,5-二甲基-环己醇 3,5-dimethyl-cyclohexanol	$C_8H_{16}O$	128	0.25	86
14	9.09	(<i>E</i>)-2-壬烯醛(<i>E</i>)-2-nonenal	$C_9H_{16}O$	140	0.44	96
15	10.06	十二烷 dodecane	$C_{12}H_{26}$	170	0.31	96
16	10.24	癸醛 decanal	$C_{10}H_{20}O$	156	0.39	90
17	11.70	(<i>E</i>)-2-癸烯醛(<i>E</i>)-2-decenal	$C_{10}H_{18}O$	154	0.51	96
18	12.63	十三烷 tridecane	$C_{13}H_{28}$	184	0.40	96
19	13.15	(<i>E,E</i>)-2,4-癸二烯醛(<i>E,E</i>)-2,4-decadienal	$C_{10}H_{16}O$	152	0.87	89
20	14.31	(<i>E</i>)-2-癸烯醛(<i>E</i>)-2-decenal	$C_{10}H_{18}O$	154	0.47	89
21	14.60	正癸酸 <i>n</i> -decanoic acid	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0.68	91
22	14.84	1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-2-丁烯-1-酮 1-(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-2-buten-1-one	$C_{13}H_{18}O$	190	1.09	96
23	16.69	2,6,10-三甲基-十二烷 2,6,10-trimethyl-dodecane	$C_{13}H_{28}$	184	0.54	87
24	17.26	二氢萘 acenaphthene	$C_{12}H_{10}$	154	0.33	86
25	17.88	十三醛 tridecanal	$C_{13}H_{26}O$	198	0.34	87
26	18.39	5,6,7,7a-四氢化-4,4,7a-三甲基-2(4H)-苯并呋喃 酮 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-2(4H)- benzofuranone	$C_{11}H_{16}O_2$	180	1.10	95
27	19.61	十二(烷)酸 dodecanoic acid	$C_{12}H_{24}O_2$	200	16.20	96
28	19.92	十六烷 hexadecane	$C_{16}H_{34}$	226	0.35	95
29	22.14	十七烷 heptadecane	$C_{17}H_{36}$	240	0.38	98
30	22.93	(<i>E</i>)-3-十四烯(<i>E</i>)-3-tetradecene	$C_{14}H_{28}$	196	0.56	93
31	23.77	十四酸 tetradecanoic acid	$C_{14}H_{28}O_2$	228	6.44	99
32	23.89	蒽 anthracene	$C_{14}H_{10}$	178	4.26	95
33	24.26	十八烷 octadecane	$C_{18}H_{38}$	254	0.32	95
34	25.21	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 6,10,14-trimethyl-2- pentadecanone	$C_{18}H_{36}O$	268	4.30	99
35	26.28	十九烷 nonadecane	$C_{19}H_{40}$	268	0.29	96
36	27.86	正十六酸 <i>n</i> -hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	256	24.03	99
37	28.22	二十烷 eicosane	$C_{20}H_{42}$	282	1.18	98

从提取的挥发油中,鉴定出 37 种化合物,占挥发油总量的 80.66%,其中酸类化合物(4 种)占挥发油总量的 47.35%,醛类化合物(12 种)占 14.57%,酮类化合物(3 种)占挥发油总量的 6.49%,烯炔类化合物(4 种)占 4.96%,烷烃类化合物(9 种)占 3.85%,醇类化合物(4 种)占 1.95%,醚类化合物(1 种)占 1.49%。相对百分含量在 4%以上的成分为:正十六酸(24.03%)、十二酸(16.20%)、十四酸(6.44%)、6,10,14-三甲基-2-十五烷酮(4.30%)、壬醛(4.54%)、葱(4.26%)、苯乙醛(4.25%)。可以看出茎用莴苣花的气味主要是由醛类形成的,植物组织产生的挥发性醛对植物防御害虫有重要意义^[6],十二酸、十四酸和十六酸俗称分别是月桂酸、肉豆蔻酸和棕榈酸,高级脂肪酸及其衍生物具有润肠、致泻作用,在医药、化妆品、化工等领域具有一定的应用^[7]。茎用莴苣花挥发性化学成分的分析为进一步开发利用茎用莴苣提供了方法和依据。

参考文献:

- [1] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编:下册[M]. 北京:人民卫生出版社,1983:789.
- [2] 宋立人,洪 恂,丁绪亮,等. 现代中药学大词典[M]. 北京:人民出版社,2001:1684.
- [3] 回瑞华,侯冬岩,李铁纯. 微波-萃取木香挥发性化学成分的气相色谱-质谱分析[J]. 质谱学报,2003,24(4):471-476.
- [4] 侯冬岩,回瑞华,朱永强,等. 两种方法提取芦荟花中挥发性化学成分的气相色谱-质谱分析[J]. 质谱学报,2003,24(7):456-459.
- [5] Heller S R, Mioline G W A. EPA/NIH Mass Spectral Database[M]: Washington: U. S. Government Printing Office,1976.
- [6] Hidebrand D F, Brown G C, Jackson D M, et al. Effects of Some Leaf-emitted Volatile Compounds on Aphid Population Increase[J]. J Chem Ecol, 1993,19(9):1 875-1 887.
- [7] 汪多仁. 脂肪酸的生产与应用[J]. 表面活性剂工业,2000,(1):10-12.

“第四届国际华夏学者分析化学研讨会”会议通知

The Fourth International Symposium of Worldwide Chinese Scholars on Analytical Chemistry (ISWCSAC 2006)

第四届国际华夏学者分析化学研讨会(ISWCSAC 2006),原名国际华裔学者分析化学研讨会,经中华人民共和国外交部和科学技术协会批准,将于 2006 年 9 月 22-26 日在大连召开。

此次会议的宗旨是进一步加强海内外华裔分析化学学者的相互了解与合作研究。会议期间将同时举办分析化学新产品、新技术展示会。充分展示分析化学、生命科学和实验室设备的最新产品和技术成果。我们诚挚期待您的参加。

会议将涵盖以下领域:原子光谱和分子光谱、核磁共振、电化学、色谱、质谱、分析仪器及应用等,欢迎投稿。

联系方式:

联系人:张丽华 (研究员), 张维冰 (教授)

地址:大连市中山路 457 号 中国科学院大连化学物理研究所;邮编:116023

电话/传真:+86-411-84379779

E-mail:iswcsac2006@dicp.ac.cn

详情请访问 <http://iswcsac2006.dicp.ac.cn>