

沙枣花精油化学成份的GC/MS分析

阎鸿建 张怀庆

(中国科学院新疆化学研究所)

〔摘要〕 本文报道用GC/MS技术研究沙枣花精油的化学成份, 鉴定出45种化合物, 并对其中含量较高的棕榈酸乙酯的EI和CI质谱的裂解机理进行探讨。

沙枣为胡颓子科胡颓子属植物 (*Elaeagnus angustifolia* L.), 是我国西北地区特有的耐盐碱耐干旱植物, 在新疆有四种^[1], 全区各地均有大量野生及人工栽培。沙枣花含香精0.2—0.4%, 具有独特持久宜人的清香, 除可做香料外, 还可用于治疗烧伤、白带、慢性气管炎、闭合性骨折、消化不良、神经衰弱、肠炎及心脏病等^[2]。沙枣花精油的化学成份未见系统报道。

本文应用GC/MS联用技术, 在选定的气相色谱条件下, 对我区人工栽培数量最大的品种——沙地沙枣花精油化学成份进行分离、鉴定。由联机的INCOS数据系统进行检索, 然后对照EPA/NIH/MSDS谱库^[3,4]和有关质谱裂解规律^[5,6]进行定性分析, 鉴定出45种化合物。主要芳香成份为肉桂酸甲酯、肉桂酸乙酯, 含量较高且有香气贡献的棕榈酸乙酯、苯醇。本文还以棕榈酸乙酯为例, 探讨了长链脂肪酸乙酯类化合物的质谱裂解机理。

一、样 品 处 理

将沙地沙枣 (*Elaeagnus Moorcroftii* Wall. ex Schlecht) 的鲜花用石油醚(分析纯, 30~60℃) 浸提, 减压浓缩至干, 然后用热无水乙醇(分析纯) 在50℃以上溶浸膏, -5℃脱蜡, 减压除去乙醇后得精油。

二、实 验 条 件

仪器: Finnigan MAT 4510型四极质谱及联用的9610型气相色谱和INCOS数据系统。

气相色谱条件: 柱型SE—54石英弹性毛细管柱 (30m×0.25mm); 柱温80℃ (恒温1分钟), 程序升温3℃/min至240℃, 恒温30分钟; 进样器温度250℃; 载气高纯氦气; 柱前压8磅/平方英寸; 分流比20:1。

质谱条件: 倍增器电压1000V; 电子能量70eV; 电离方式EI、CI (试剂气为色谱纯CH₄)。

1986年8月18日收

三、实验结果及讨论

1. 沙枣花浸膏在 -5°C 条件下脱蜡得到的精油仍含有少量的蜡, 这些脂肪烃类化合物沸点较高, 不易挥发, 留在精油中, 可作为香气成份的载体, 延长精油的留香时间, 对香气没有影响。

2. 选用 SE-54 毛细管柱各组份得到较理想的分离, 总离子流色谱图如图 1 所示。图 1 中峰号与表 1 中峰号相对应, 含量最大的组份为反式肉桂酸乙酯。

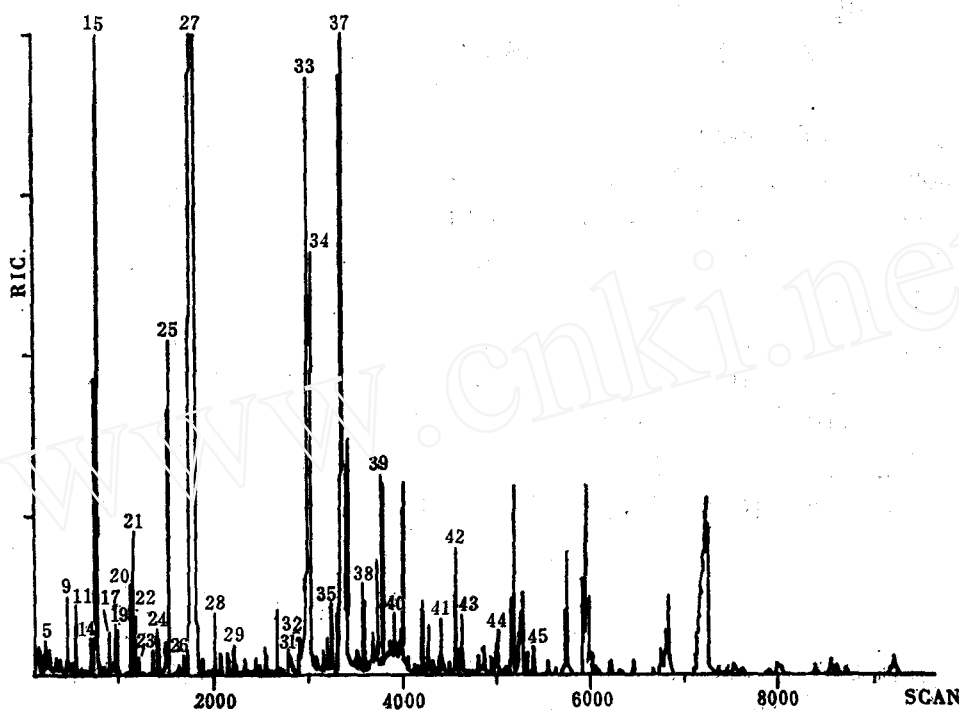


图 1 沙枣花精油总离子流图

3. 棕榈酸乙酯的质谱断裂规律

由图 2 可以看出棕榈酸乙酯的质谱具有长链脂肪酸乙酯类的质谱特征:

(1) 羰基的 α 断裂生成具有一定强度的 $m/z 73$ 及 239 离子; 两个 H 基的转移重排, 生成一定强度的 $(M-43)^+$, 即 $m/z 241$ 离子, 这是长链脂肪酸质谱的一个特征 (见式 1、2)。

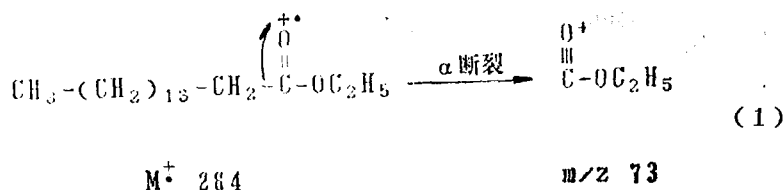
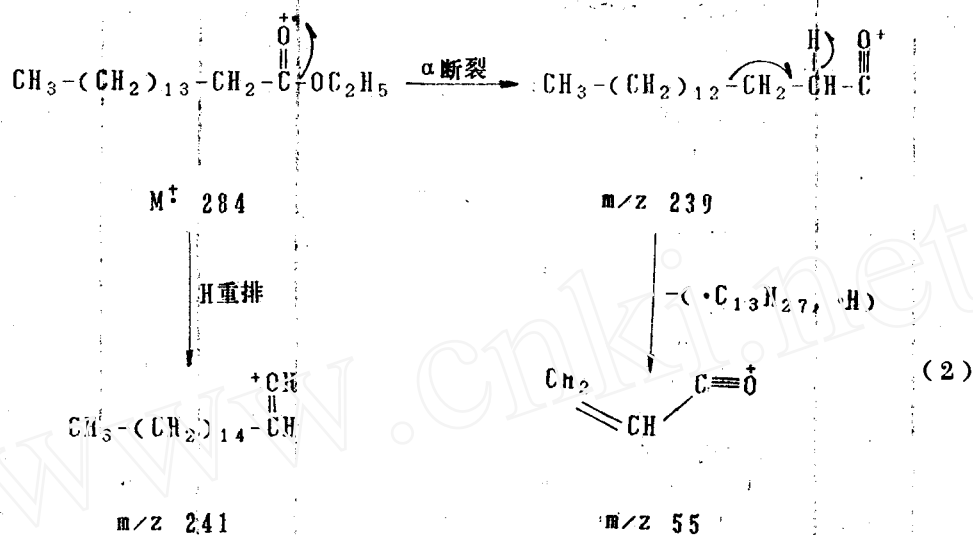


表1 沙枣花精油分析结果

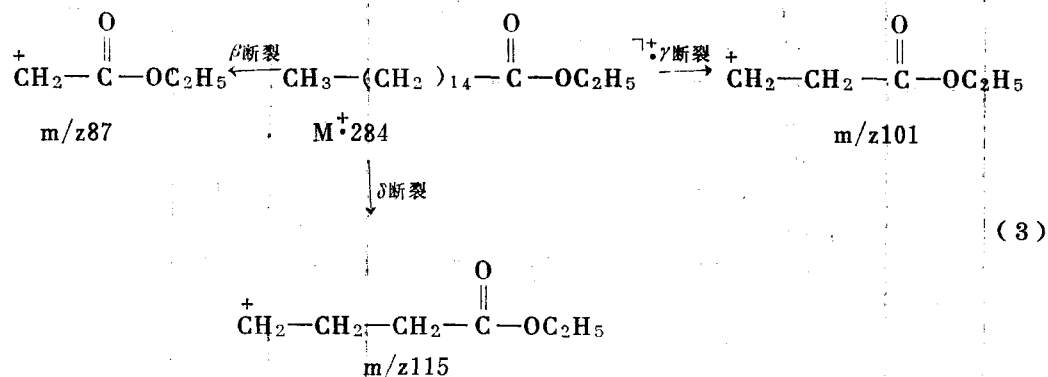
序号	扫描号	化合物名称	含量%	分子量	分子式
1	149	3-methylbutanol	0.02	88	C ₅ H ₁₂ O
2	174	butyric acid	0.02	88	C ₄ H ₈ O ₂
3	243	leaf alcohol	0.05	100	C ₆ H ₁₂ O
4	255	2-hexen-1-ol	0.12	100	C ₆ H ₁₂ O
5	291	1,3,5,7-cyclooctatetraene	0.04	104	C ₈ H ₈
6	304	3-methylhexanal	0.05	114	C ₇ H ₁₄ O
7	410	benzaldehyde	0.02	106	C ₇ H ₆ O
8	424	heptanol	0.01	116	C ₇ H ₁₆ O
9	485	ethyl hexylate	0.27	144	C ₈ H ₁₆ O ₂
10	498	caproic acid	0.04	116	C ₆ H ₁₂ O ₂
11	576	benzyl alcohol	0.29	108	C ₇ H ₈ O
12	590	phenylacetaldehyde	0.02	120	C ₈ H ₈ O
13	727	ethyl heptylate	0.03	158	C ₉ H ₁₈ O ₂
14	742	n-nonanal	0.06	142	C ₉ H ₁₈ O
15	805	phenylethyl alcohol	9.35	122	C ₈ H ₁₀ O
16	912	benzyl acetate	0.02	150	C ₉ H ₁₀ O ₂
17	929	ethyl benzoate	0.11	150	C ₉ H ₁₀ O ₂
18	981	methyl phenylacetate	0.02	150	C ₉ H ₁₀ O ₂
19	1001	ethyl octylate	0.12	172	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
20	1108	phenylpropyl alcohol	0.18	136	C ₉ H ₁₂ O
21	1137	ethyl phenylacetate	0.24	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
22	1172	phenethyl acetate	0.15	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
23	1183	ethyl phenylpropionate	0.05	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂
24	1418	ethyl cis-cinnamate	0.37	176	C ₁₁ H ₁₂ O ₂
25	1535	methyl cinnamate	1.90	162	C ₁₀ H ₁₀ O ₂
26	1616	benzenepropanoic acid	0.04	150	C ₉ H ₁₀ O ₂
27	1792	ethyl trans-cinnamate	32.79	176	C ₁₁ H ₁₂ O ₂
28	2029	isopropyl cinnamate	0.16	190	C ₁₂ H ₁₄ O ₂
29	2227	2-cyclohexen-1-one,3,5,5-trimethyl-4-(3-hydroxy-1-butenyl)	0.11	208	C ₁₃ H ₂₀ O ₂
30	2455	1-penten-3-one,4-methyl-1-phenyl	0.06	174	C ₁₂ H ₁₄ O
31	2795	phenyl ethyl formate	0.05	150	C ₉ H ₁₀ O ₂
32	2837	z-nerolidol	0.06	222	C ₁₅ H ₂₆ O
33	3014	ethyl palmitate	6.24	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
34	3037	palmitic acid	4.64	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
35	3253	3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	0.32	296	C ₂₀ H ₄₀ O
36	3314	linoleic acid	0.19	280	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
37	3380	ethyl oleate	13.59	310	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
38	3579	ethyl stearate	0.86	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
39	3758	nonadecanoic acid	1.02	298	C ₁₉ H ₃₈ O ₂
40	3889	n-heptadecanol	0.31	256	C ₁₇ H ₃₆ O

续表

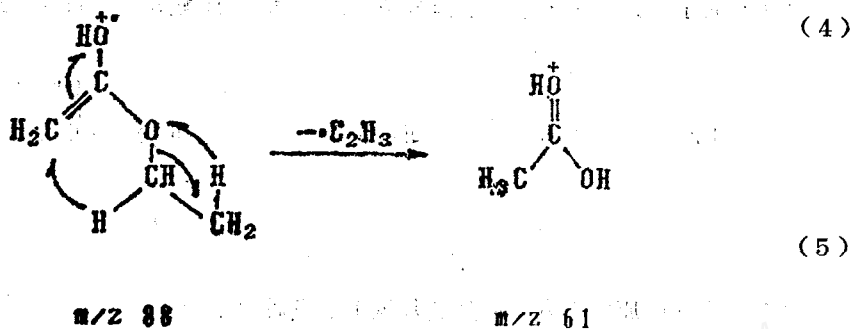
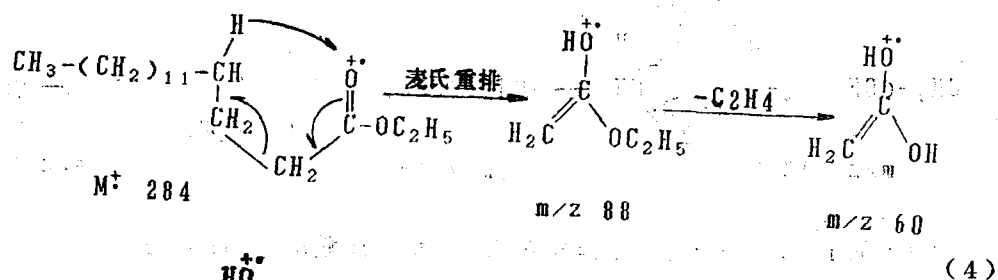
序号	扫描号	化合物名称	含量%	分子量	分子式
41	4417	hexadecyl isovalerate	0.31	326	C ₂₁ H ₄₂ O ₂
42	4562	phenylethyl isobutyrate	0.84	192	C ₁₂ H ₁₆ O
43	4627	n-eicdsanol	0.41	298	C ₂₀ H ₄₂ O
44	4982	2-hydroxymyristic acid	0.15	244	C ₁₄ H ₂₈ O ₃
45	5333	β-phenylethyl isovalerate	0.16	260	C ₁₃ H ₁₈ O ₂



(2) β、γ、δ……断裂生成(CH₂)_nCOOC₂H₅⁺系列含氧离子(n=2, 3, 4…
 …), 这些离子为m/e101, 115, 129等, 其中γ-键断裂占优势, 生成较强的m/z101离
 子(见式3)。



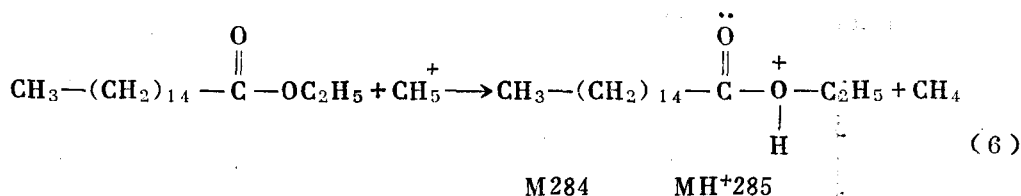
(3) 麦氏重排生成长链脂肪酸乙酯特征离子m/z88为基峰; 此碎片离子二次重排生成
 m/z60离子; 双重排生成m/z61离子, 在质谱中均有一定强度(式4、5)。



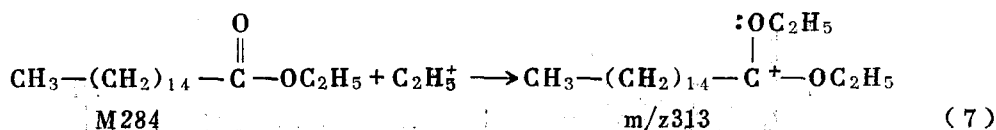
从图2还可看到在其低质量端具有烷烃及烯烃的质谱特征，烯烃可能是由于烷基裂解时伴随H转移形成的离子。

由图3可以看出棕榈酸乙酯的CI质谱具有长链脂肪酸乙酯类的断裂特征：

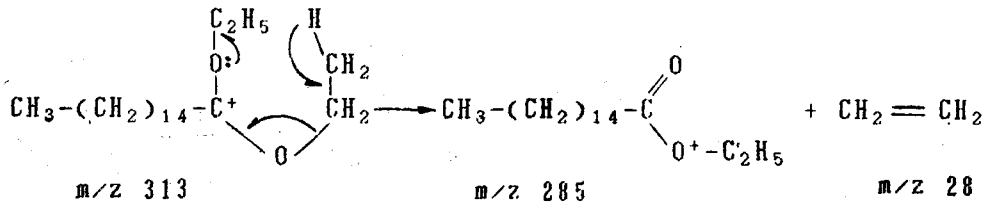
(1) CH_5^+ 的质子化反应，生成质子化准分子离子 $\text{MH}^+(\text{M} + 1)^+$ 为基峰，是判断分子量的主要依据(式6)。



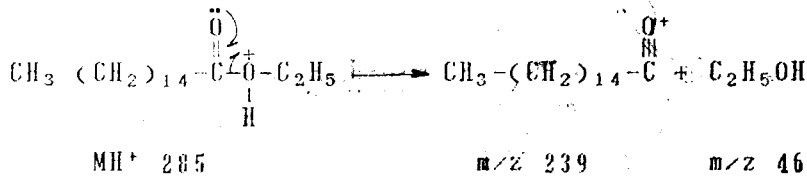
(2) C_2H_5^+ 的质子化反应，生成乙基加合离子，是进一步确定分子量的佐证(式7)。



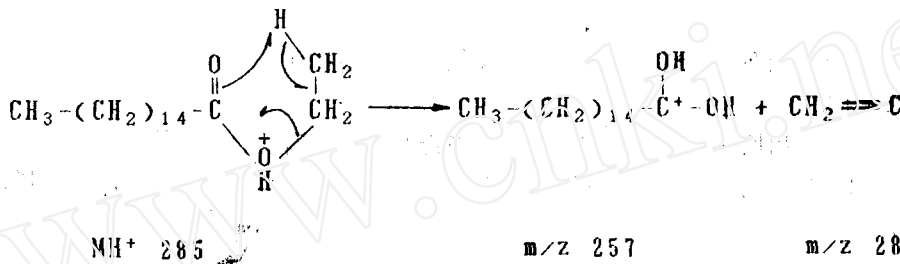
(3) 乙基加合离子失去中性烯分子而产生质子化乙酯(见下式)。



(4) 质子化分子失去中性乙醇分子而产生稳定的酰鎓离子 m/z 239。



(5) 酯基碳原子上氢转移到羰基氧上形成质子化羧酸。



(6) 一定强度的麦氏重排峰 m/z 88 是鉴定乙酯的重要特征。

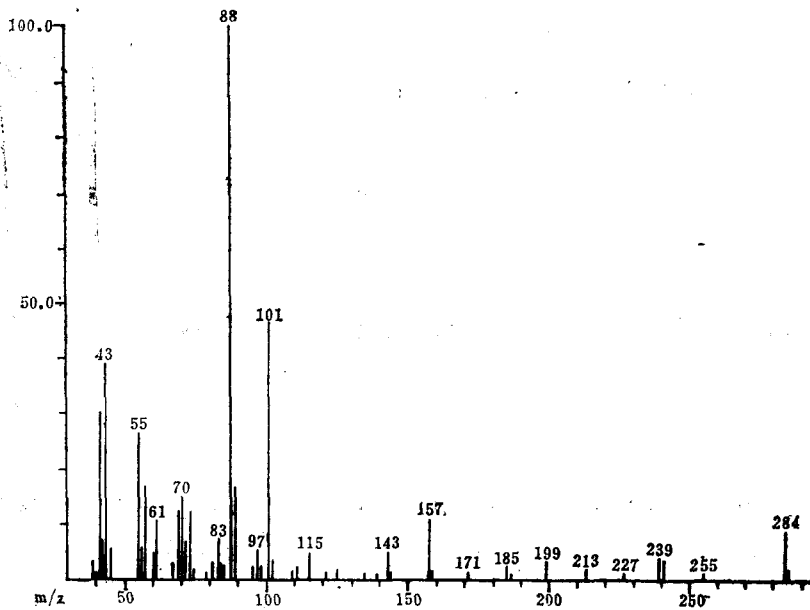


图 2 棕榈酸乙酯的EI谱

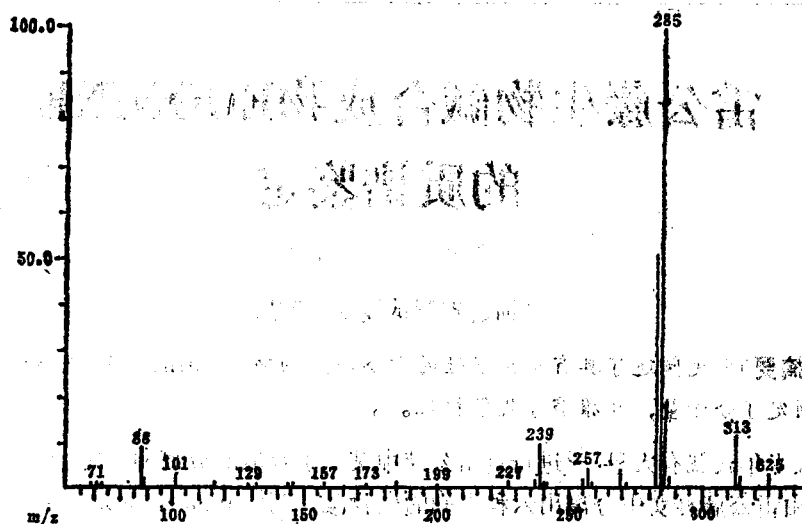


图3 棕榈酸乙酯的CI谱

4. 经轻工部香料所评香鉴定, 新疆沙枣花精油香型良好, 通过对其化学成份分析, 研制出新型沙枣花香化妆品、香精, 有很好的应用前景, 开辟了我国的新型天然香料资源。沙枣花品种由中国科学院新疆生物土壤沙漠研究所植物室刘恩什研究员鉴定。

参 考 文 献

- [1] 刘国钧, 《新疆农业科学》, 第五期, P. 24 (1978)
- [2] 新疆生物土壤沙漠研究所编, 新疆药用植物志, 第二册, P. 76, 1934
- [3] EPA/NIH Mass Spectral Data Base, Vol. 1~4, 1978
- [4] EPA/NIH Mass Spectral Data Base, 增卷, 1980
- [5] 洪山海, 《光谱解析法在有机化学中的应用》, P. 294, 1981
- [6] 姜龙飞, 质谱学杂志, Vol. 4, No. 1~4, 1983

Analysis of Chemical Constituents of the Essential Oil from Xinjiang *Elaeagnus angustifolia* L. Flowers by GC/MS

Yan Hongjian Zhang Huaiqin

(Xinjiang Institute of Chemistry, Academia Sinica, Wulumuqi)

Received 18, Aug. 1986

Abstract

The chemical constituents of essential oil from *Elaeagnus angustifolia* L. flowers were analysed by GC/MS. 45 kinds of compound in the oil have been identified. The major perfumery substances were ethyl trans-cinnamate, methyl cinnamate, benzenmethanol. The cleavage mechanism of the mass spectra of ethyl palmitate have also been interpreted by the methods of EI and CI.