

新疆紫花苜蓿挥发油化学成分的分析

张纵圆¹, 彭 秧¹, 符继红²

(1. 新疆大学应用化学研究所, 新疆 乌鲁木齐 830046; 2. 新疆大学理化测试中心, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:采用水蒸气蒸馏法提取新疆紫花苜蓿中的挥发油, 通过气相色谱-质谱联用技术, 结合计算机质谱图库检索, 对分离的化合物进行结构分析。从紫花苜蓿挥发油中初步确定了 53 种化合物, 占挥发性物质含量的 95.6%, 并用峰面积归一化法得出各化学成分在挥发油中的含量。紫花苜蓿挥发油主要组分为 6,10,14-三甲基-2-十五酮(10.28%)、叶绿醇(8.23%)、反-2-烯基己醛(5.46%)、3-甲基丁醛(3.61%)和沉香醇(3.17%)等。

关键词:紫花苜蓿; 挥发油; 气相色谱-质谱

中图分类号: O 657.63; R 284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2008)01-42-04

Analysis of Volatile Oils in Alfalfa of Xinjiang

ZHANG Zong-yuan¹, PENG Yang¹, FU Ji-hong²

(1. Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

2. Physical-Chemical Center of Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: The chemical components of volatile oils from Xinjiang Alfalfa were collected by steam distillation and were analyzed by GC/MS. 53 components are identified, which account for over 95.6% of the volatile oil by normalization method. The main components are 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone(10.28%), phytol (8.23%), (*E*)-2-hexenal(5.46%), 3-methylbutanal (3.61%) and linalool(3.17%), etc.

Key words: Alfalfa; volatile oils; GC/MS

紫花苜蓿(*Medicago sativa*)是豆科植物,又名木粟、分光草,是世界上栽培历史悠久、栽培面积最广的牧草之一,我国大部分地区均有栽培。它是一种传统的药材,可清脾胃、利大小肠、下膀胱结石、益于五脏、轻身健体,全草提取物能抑制结核杆菌的生成^[1]。紫花苜蓿中挥发油的成分分析报道甚少^[2], 并因紫花苜蓿产地的不同,结

果也有明显的差异。本工作采用新疆阿勒泰地区的紫花苜蓿,利用水蒸气蒸馏法在挥发油提取器中用乙酸乙酯提取紫花苜蓿中的挥发油,采用气相色谱-质谱联用方法分析鉴定其挥发油化学成分,并用气相色谱面积归一化法测定了各成分的相对含量,为进一步开发利用该植物资源提供依据。

1 实验部分

1.1 实验仪器、材料和试剂

GCMS-QP2010;日本岛津公司产品;紫花苜蓿:新疆金苜蓿生物科技有限公司提供;所用试剂(分析纯)均为天津市巴斯夫化工有限公司产品。

1.2 挥发油的提取^[3]

称取 150 g 干燥的紫花苜蓿粉末样品,置于圆底烧瓶中,加适量蒸馏水,将其连接到加入 2 mL 乙酸乙酯的挥发油提取器上。用水蒸气蒸馏法提取 6 h,冷却,得到黄色透明、具有特殊浓郁气味的油状液体,密封保存,供分析用。

1.3 挥发油成分的分离与鉴定

1.3.1 色谱条件 色谱柱:RTX-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:从 30 ℃以 1 ℃·min⁻¹升至 60 ℃,再以 5 ℃·min⁻¹升至 280 ℃,保持 6 min;载气(He)流速 1 mL·min⁻¹;压力 70 kPa;进样量 0.1 μL;分流比 30:1;进样器温度 250 ℃。

1.3.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV;传输线温度 250 ℃;离子源温度 200 ℃;检测器电压 0.8 kV;质量扫描范围 m/z 30~500。

按以上条件对紫花苜蓿挥发油化学成分进行分析。经 Nist、Wiley138.1 标准质谱库检索,分析确定各化学组分,按峰面积归一化测得各成分的质量百分含量。

2 结果与讨论

对紫花苜蓿挥发油进行 GC/MS 分析,获得

了满意的分离效果,紫花苜蓿挥发油的总离子流图示于图 1。新疆紫花苜蓿挥发油中的化学成分及所求得各成分在挥发油中的质量百分含量列于表 1。

由表 1 可知,从紫花苜蓿中鉴定出 53 种化合物,占总挥发油的 95.6%。在新疆紫花苜蓿中,主要组分为 6,10,14-三甲基-2-十五酮(10.28%)、叶绿醇(8.23%)、反-2-烯基-己醛(5.46%)、3-甲基丁醛(3.61%)和沉香醇(3.17%)等。其中醛类占挥发油总量的 26.06%,酮类化合物占 14.57%、醇类化合物占 14.02%、芳烃类化合物占 12.14%、杂环类占 9.25%、不饱和烷烃占 8.83%、酯类化合物占 6.12%、烷烃类化合物占 4.12%、酸类占 3.63%、醚类占 0.88%。可以看出,紫花苜蓿的气味主要是由醛类、酮类化合物形成的。植物组织产生的挥发性醛对植物防御害虫有重要意义^[4]。

在新疆紫花苜蓿挥发油中有许多成分具有重要的开发价值。如叶绿醇,又称植醇或叶黄烯醇,具有降低胆固醇的作用,能够阻碍动物性胆固醇被人体吸收,被称作“血管清道夫”^[5];3-甲基丁醛主要用作食品原料,香精等;沉香醇是合成维生素 E、维生素 A、维生素 K 的重要原料;亚麻酸甲酯有调血脂、抗氧化的作用;水杨酸甲酯有解热、镇痛、消炎、抗菌、消肿及抗风湿、抗氧化的作用^[6]。由此可见,深入研究新疆紫花苜蓿的挥发油为更全面了解其活性成分,实现其转化为高附加值的植物食用资源,以及在新型药物的开发等方面有重要意义。

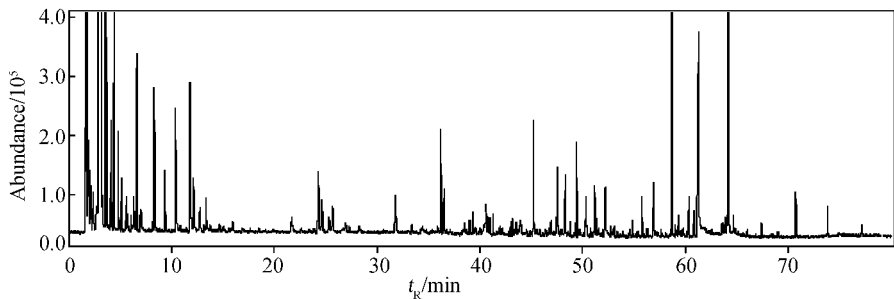


图 1 紫花苜蓿挥发油的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile oils from Alfalfa

表 1 紫花苜蓿挥发油成分

Table 1 Chemical constituents of volatile oils from Alfalfa

序号	保留时间 /min	化合物	分子式	相对分子质量	质量百分含量 /%	匹配度/%
1	1.983	丙醛 Propanal	C ₃ H ₆ O	58	1.65	84
2	2.096	二甲基硫醚 Dimethyl sulfide	C ₂ H ₆ S	62	0.88	95
3	2.158	乙酸甲酯 Methyl acetate	C ₃ H ₆ O ₂	74	0.82	91
4	2.333	异丁醛 Isobutanal	C ₄ H ₈ O	72	1.39	94
5	3.250	异丁腈 Isobutyronitrile	C ₄ H ₇ N	69	0.37	88
6	3.533	3-甲基丁醛 3-Methylbutanal	C ₅ H ₁₀ O	86	3.61	95
7	3.633	苯 Benzene	C ₆ H ₆	78	2.01	98
8	3.692	2-甲基丁醛 2-Methylbutanal	C ₅ H ₁₀ O	86	2.94	96
9	4.064	3-羟基戊烯 1-Pentene-3-ol	C ₅ H ₁₀ O	86	0.90	94
10	4.133	1-戊烯-3-酮 1-Penten-3-one	C ₅ H ₈ O	84	1.73	95
11	4.375	戊醛 <i>n</i> -Pentanal	C ₅ H ₁₀ O	86	2.44	91
12	4.467	2-乙基呋喃 2-Ethyl-furan	C ₆ H ₈ O	96	3.95	97
13	4.817	丙酸乙酯 Ethyl propanoate	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	1.62	95
14	5.108	2-乙烯呋喃 2-Ethenylfuran	C ₆ H ₆ O	94	0.97	94
15	6.608	甲苯 Toluene	C ₇ H ₈	92	4.23	97
16	8.317	己醛 Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	4.20	93
17	9.325	乙酸正丁酯 <i>n</i> -Butyl acetate	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	1.71	95
18	10.392	呋喃甲醛 2-Furancarboxaldehyde	C ₅ H ₄ O ₂	96	4.33	97
19	11.800	反-2-烯基-己醛(<i>E</i>)-2-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	98	5.46	94
20	12.133	邻二甲苯 <i>o</i> -Xylene	C ₈ H ₁₀	106	1.72	78
21	12.758	间二甲苯 <i>m</i> -Xylol	C ₈ H ₁₀	106	0.90	94
22	13.350	己醇 Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	102	0.98	92
23	24.275	3-羰基辛烯 1-Octen-3-one	C ₈ H ₁₄ O	126	2.61	93
24	24.608	3-羟基辛烯 1-Octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	128	1.50	94
25	31.775	苯乙醛 Phenylethanal	C ₈ H ₈ O	120	1.79	94
26	36.217	沉香醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154	3.17	95
27	39.017	2-反-6-顺-二烯壬醛 2- <i>trans</i> -6- <i>cis</i> -Nonadienal	C ₉ H ₁₄ O	138	0.43	87
28	39.308	2-反-壬醛 2- <i>trans</i> -Nonenal	C ₉ H ₁₆ O	140	0.59	93
29	40.600	$\alpha,\alpha,4$ -三甲基-3-环己烯-1-甲醇 $\alpha,\alpha,4$ - <i>tri</i> -Methyl-3-cyclohexene-1-methanol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.70	93
30	40.742	水杨酸甲酯 2-Hydroxy-methyl ester-benzoic acid	C ₈ H ₈ O ₃	152	0.32	84
31	40.967	藏花醛 Safranal	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.34	86
32	42.967	1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基-萘 1,2,3,4-Tetrahydro-1,1,6-trimethyl-naphthalene	C ₁₃ H ₁₈	174	0.21	87
33	45.208	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚 4-Vinyl-2-methoxy-phenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	3.07	92

续表

序号	保留时间 /min	化合物	分子式	相对分子质量	质量百分含量 /%	匹配度/%
34	47.508	4- α -羟基- β -可巴烯 4- α -Ol- β -copaen	C ₁₅ H ₂₄ O	220	2.09	79
		4-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯基)-2-丁酮				
35	48.292	4-(2,6,6-Trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-2-butanone	C ₁₃ H ₂₀ O	192	1.70	87
36	49.408	十六烷 Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	226	2.10	93
		(E)-4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯基)-3-丁基-				
37	50.275	2-酮(E)-4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one	C ₁₃ H ₂₀ O	192	0.86	84
		2-甲基-4-羰基-2-庚烯				
38	51.158	2-Methyl-2-hepten-4-one	C ₈ H ₁₄ O	126	1.32	82
39	52.225	十二碳酸 Dodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	1.75	94
		3,7,11,15-四甲基-十六醇				
40	54.825	3,7,11,15-Tetramethyl-1-hexadecanol	C ₁₁ H ₂₄ O	172	0.38	87
41	55.767	十四醛 Tetradecanal	C ₁₄ H ₂₈ O	212	0.89	94
42	56.883	十四烷酸 Tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	1.88	95
		6,10,14-三甲基-2-十五酮				
43	58.675	6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone	C ₁₈ H ₃₆ O	268	10.28	95
44	59.292	异丁基邻苯二甲酸酯 Isobutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.51	93
45	60.333	十六酸甲酯 Hexadecanoic acid methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.82	91
46	60.800	异植醇 Isophytol	C ₂₀ H ₄₀ O	296	0.56	92
47	63.858	亚麻酸甲酯 Linolenic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	0.32	89
48	64.025	17-三十五碳烯 17-Pentatriacontene	C ₃₅ H ₇₀	490	0.41	81
49	64.125	叶绿醇 Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	296	8.23	96
		二丙烯基棕榈醛				
50	64.675	Palmitaldehyde diallyl acetal	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338	0.33	82
51	67.367	二十九烷 Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	296	0.34	91
52	70.717	三十六烷 <i>n</i> -Hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄	506	1.02	95
53	73.817	二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	282	0.66	95

参考文献:

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典(上册)[M]. 上海: 上海人民出版社, 1977: 1 305.

[2] ALDO T, LUCIANO P. Volatiles from Medicago sativa complex flowers [J]. Phytochemistry, 1997, 45(6): 1 145-1 148.

[3] 符继红, 张丽静. 新疆没药挥发油的气相色谱-质谱分析[J]. 质谱学报, 2006, 27(1): 53-55.

[4] RON G B, JAMES A K. Volatile components of Alfalfa: possible insect host plant attractants[J]. J Agric Food Chem, 1980, 28(5): 978-981.

[5] 朱俊洁, 孟祥颖, 乌 垠, 等. 稠李果、茎、叶、皮及树干挥发油化学成分的分析[J]. 分析化学研究简报, 2005, 33(11): 1 615-1 618.

[6] 李 寅, 陈燕忠. 水杨酸甲酯搽剂的制备及临床应用[J]. 中国医院药学杂志, 1999, 19(3): 186.