

GC - MS分析蒺藜籽炒香前后挥发油的化学成分及其变化

涂 杰^{1,2}, 张新申^{1*}, 李 翔¹, 罗 霞³, 张凤桦², 邹玉权¹, 袁 东^{1,4}, 蒋小萍¹

(1. 四川大学轻纺与食品学院, 四川 成都 610065; 2. 国家粮食局成都粮食储藏科学研究所, 四川 成都 610031; 3. 四川省中药研究所, 四川 成都 610041; 4. 四川理工学院材料与化学工程系, 四川 自贡 643000)

摘要: 目的 分析蒺藜籽炒香前后挥发油的化学组成及其变化。方法 应用水蒸气蒸馏法提取挥发油, 运用 GC - MS结合计算机检索鉴定其化学成分, 并计算出各组分的相对含量。结果 共鉴定了 47 种化合物。生药中含有 32 种, 占其挥发油总相对含量的 99.38%, 主要由烯丙基异硫氰酸酯和 4 - 异硫氰酸基 - 1 - 丁烯 (69.70%) 组成; 炒香后种子中含有 31 种, 占总相对含量的 98.21%, 主要由腈化物 (79.36%) 组成。与炒香前相比, 挥发油及油中大多数化合物的含量减少; 其中有 16 种化合物发生变化未被再鉴定出来, 新鉴定出 15 种化合物, 香气物质的种类较丰富。其中, 烯丙基异硫氰酸酯和 4 - 异硫氰酸基 - 1 - 丁烯的总量由 $391.49 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$ 减少为 $5.39 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。结论 炒香对蒺藜籽挥发油的含量和化学成分的组成产生了较大影响。
关键词: 蒺藜; 挥发油; 化学成分; 气相色谱 - 质谱联用; 炒香

中图分类号: R284

文献标识码: A

文章编号: 1006 - 0103(2007)01 - 0001 - 04

The chemical components and its change of the essential oil of the crude and parched seed of *Thlaspi arvense* L. by GC - MS

TU Jie^{1,2}, ZHANG Xin - shen^{1*}, LI Xiang¹, LUO Xia³, ZHANG Feng - ping², ZOU Yu - quan¹, YUAN Dong^{1,4}, JIANG Xiao - ping¹

(1. College of Light Industry & Textile & Food Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Chengdu Grain Storage Research Institute under State Administration of Grain, Chengdu 610031, China; 3. Sichuan Institute of Chinese Materia Medica, Chengdu 610031, China; 4. Material and Chemical Engineering Department, Sichuan University of Sciences and Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: **OBJECTIVE** To analyze the chemical constituents and their change of the volatile oil from the crude and parched seed of *Thlaspi arvense* L. **METHODS** The volatile oil was extracted by steam distillation, and chemical constituents were separated and identified by GC - MS. The relative content of each constituent was determined by area normalization. **RESULTS** 47 compounds have been identified from the two kinds of oil. There were 32 compounds representing 99.38% of the total relative contents of the volatile oil in crude seed, in which the main constituents were allyl isothiocyanate and 1 - butene, 4 - isothiocyanato - with relative content 69.70%. While there were 31 compounds representing 98.21% of the total relative contents of the volatile oil in parched seed, in which the main constituent was cyanide with relative content 79.36%. In contrast with the crude seed, the contents of volatile oil seed and most compounds in the oil of parched seed were reduced. 16 Compounds have changed in the oil of crude seed, which have not been identified, while 15 new compounds have been identified. The sorts of aromatic compounds were more than before. The total content of allyl isothiocyanate and 1 - butene, 4 - isothiocyanato reduced from $391.49 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $5.39 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$. **CONCLUSION** The parching could have great effect on the chemical constituents and contents of the volatile oil of the seed of *Thlaspi arvense* L.

Key words: *Thlaspi arvense* L.; Essential oil; Chemical constituents; GC - MS; Parching

CLC number: R284

Document code: A

Article ID: 1006 - 0103(2007)01 - 0001 - 04

蒺藜 *Thlaspi arvense* Linn 属双子叶十字花科一年生草本植物, 分布在中国大部分地区^[1]。既是中药材, 又是可食用的野生资源和潜在的油料作物。种子具有利肝明目、和中益气、清热解毒、温补五脏等功效^[2,3], 临床用于消炎止痛、肺脓疡、肝硬化、风湿性关节炎等症。但其化学成分、药理作用、制剂工

艺、挥发油化学成分及炒香后成分变化方面的研究未见报道。因此, 特采用水蒸气蒸馏法分别提取了蒺藜籽炒香前 (生药)、后的挥发油, 通过 GC - MS 对其化学成分的组成、含量及其变化的情况进行了分析和比较。

作者简介: 涂杰 (1970 -), 男, 四川成都, 高级工程师, 正攻读皮革化学与工程专业的博士学位。E - mail: tu_jie@163.com

* 通讯作者 (Correspondent author)

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP6890/5973 气相色谱 - 质谱联用仪 (美国安捷伦公司); 挥发油提取器符合《中国药典》的要求。蒺藜籽产于四川红原, 经四川省中药研究所罗霞博士鉴定为蒺藜种子 *Thlaspi arvense* Linn; 实验用水为 18.2 MΩ 的高纯水。

1.2 挥发油的提取

准确称取除杂后的蒺藜籽 199.404 g, 粉碎后置于 2 L 圆底烧瓶, 放入保温夹套中, 按文献^[4]挥发油测定法甲法进行操作, 武火煮沸, 文火保持微沸 5 h, 制备得到有刺激性气味的淡黄色挥发油 1.12 mL, 测得蒺藜籽生药挥发油 A 的百分含量为 0.56%。准确称取除杂质后的蒺藜籽 199.000 g, 清炒后按上述方法制得有炒芝麻香味的浅黄色挥发油 0.22 mL, 测得炒香后挥发油 B 的百分含量为 0.11%。

1.3 挥发油成分的分析

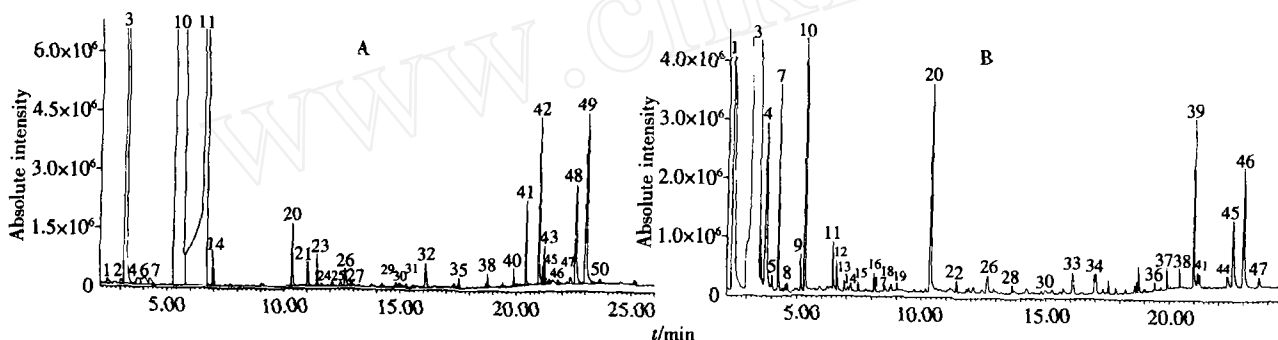


图 1 蒺藜籽 (生药 A) 和炒香后 (B) 挥发油的总离子流图

Fig 1 Total ion current chromatograms of the volatile oil from the crude seed (A) and the parched seed (B) of *Thlaspi arvense* L.

从挥发油样本 A、B 中初步鉴定的化学成分共 47 种。从 A 样本中鉴定了 32 种化合物, 占挥发油总相对含量的 99.38%, 其主要成分及相对含量依次为烯丙基异硫氰酸酯和 4-异硫氰酸基-1-丁烯 69.70%、4 种腈化物 16.29%、10 种长链脂肪酸及脂肪酸酯 9.18%、4 种酮类化合物 1.58%、3 种二烯丙基硫化物 0.93%、2 种柠檬烯 0.77%、其余 8 种化合物 0.93%。从 B 样本中鉴定了 31 种化合物, 占总相对含量的 98.21%, 其主要成分及相对含量依次为 7 种腈化物 79.36%、8 种长链脂肪酸及脂肪酸酯 5.72%、烯丙基异硫氰酸酯和 4-异硫氰酸基-1-丁烯 4.88%、4 种酮类化合物 3.54%、1-柠檬烯 3.37%、4 种醛类化合物 0.72%、2 种三硫代环戊烷 0.23%、其他 3 种化合物 0.39%。炒香前、后挥发油中相同的化合物有 16 种。其中, 烯丙基异硫氰酸酯、亚油酸等 7 种化合物的相对含量减少, 丁烯腈、1-柠檬烯等 9 种化合物的相对含量增加。除 2-丁烯腈、1-柠檬烯和戊-4-烯腈的含量增加外, 其余

对蒺藜籽炒香前、后提取出的挥发油样本 A 和 B 用 GC-MS 分别进行分析。气相色谱条件的色谱柱为 HP-Innowax 弹性石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气为高纯 He, 柱流量 0.7 mL·min⁻¹; 进样口温度 250℃; 色谱柱程序升温条件为起始温度 60℃, 以 10℃·min⁻¹ 的速率升温至 200℃, 然后以 20℃·min⁻¹ 的速率升温到 260℃, 保留 10 min; 进样方式为分流进样, 分流比 50:1, 进样量 1.0 μL。质谱条件为: GC-MS 接口温度 260℃; EI 离子源电子能量 70 eV; 质量扫描范围 20~450 amu。各峰经质谱扫描后得到质谱数据, 经计算机检索、WILEY 质谱图库及人工结合有关文献提供的相关信息解析^[5]。

采用 GC-MS 测定的 A、B 总离子流图见图 1, 图谱解析结果及用峰面积归一化法确定的炒香前后各成分的相对含量、计算的各成分在原料 (生药) 中的含量 (含量 = 相对含量 × 挥发油量 / 原料量 × 1000, 单位 mL·kg⁻¹), 结果见表 1。

13 种化合物的含量均减少, 但 2 种丁烯腈和 2 种柠檬烯的总量还是略有下降。

与炒香前相比, 炒香后未再被鉴定出的化合物有 16 种。其中, dl-柠檬烯可能发生了异构, 转变为 l-柠檬烯; 1,4-顺-1,7-反-莒蒲螺烯酮也可能发生异构, 转变为 1,4-顺-1,7-顺-莒蒲螺烯酮。炒香后新鉴定出的化合物有 15 种, 主要是腈类物质、硫化物和苯甲醛、糠醛、呋喃等芳香物质。

在已鉴定的化合物中, 烯丙基异硫氰酸酯有较强抗菌、杀虫作用, 且有较好的防肿瘤作用, 受到国际上的重视; 二烯丙基硫化物是一种广谱、低毒的植物抗菌素, 具有抗肿瘤、防治心血管系统及肝脏疾病的药理作用; 亚油酸等不饱和脂肪酸可调节血脂; 柠檬烯能抗体内的自由基; 此外, 细辛醚、莒蒲螺烯酮、匙叶桉油烯醇及香芹酮均具有良好的药用功效; 苯乙腈、糠醛、苯甲醛也是许多药物、香料等化工产品的重要中间体。

表 1 蒺藜籽炒香前、后挥发油的化学成分分析

Table 1 The component analysis of the volatile oil from the crude and parched seed of *Thlaspi arvense* L.

Peak No	t_R / min	Compounds	Formula	M_R	Relative content/%		Content/ml·kg ⁻¹	
					A	B	A	B
1	2.44	2-丁烯腈 (2-butenenitrile)	C ₄ H ₅ N	67.04	0.15	7.00	0.84	7.74
2	3.06	3,3'-硫代二-1-丙烯 (3,3'-thiobis-1-propene)	C ₆ H ₁₀ S	114.05	0.13	-	0.73	-
3	3.25	3-丁烯腈 (3-butenenitrile)	C ₄ H ₅ N	67.04	15.49	69.72	87.00	77.08
4	3.74	<i>l</i> -柠檬烯 (<i>l</i> -limonene)	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.30	3.37	1.69	3.73
5	4.01	3-甲基丁烷腈 (3-methyl-butanenitrile)	C ₅ H ₉ N	83.07	-	0.21	-	0.23
6	4.06	<i>dl</i> -柠檬烯 (<i>dl</i> -limonene)	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.47	-	2.64	-
7	4.26	戊-4-烯腈 (pent-4-enenitrile)	C ₅ H ₇ N	81.06	0.25	1.62	1.40	1.79
8	4.61	正己烷腈 (hexanenitrile)	C ₆ H ₁₁ N	97.09	-	0.11	-	0.12
9	5.16	2-甲基-5-己烯腈 (2-methyl-5-hexenenitrile)	C ₇ H ₁₁ N	109.90	-	0.34	-	0.38
10	5.45	烯丙基异硫氰酸酯 (allyl isothiocyanate)	C ₄ H ₅ NS	99.01	44.72	4.39	251.18	4.85
11	6.67	4-异硫氰酸基-1-丁烯 (4-isothiocyanato-1-butene)	C ₅ H ₇ NS	113.03	24.98	0.49	140.31	0.54
12	6.62	糠醛 (2-furancarboxaldehyde)	C ₅ H ₄ O ₂	96.02	-	0.30	-	0.33
13	6.96	双-2-丙烯基-二硫化物 (di-2-propenyl-disulfide)	C ₆ H ₁₀ S ₂	146.02	0.42	-	2.36	-
14	7.17	1-(2-呋喃基)乙酮 [1-(2-furanyl)-ethanone]	C ₆ H ₆ O ₂	110.04	-	0.12	-	0.13
15	7.46	苯甲醛 (benzaldehyde)	C ₇ H ₆ O	106.04	-	0.12	-	0.13
16	8.10	5-甲基糠醛 (5-methylfurfural)	C ₆ H ₆ O ₂	110.04	-	0.22	-	0.24
17	8.53	3,5-二甲基-1,2,4-三硫代环戊烷 (3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane)	C ₄ H ₈ S ₃	151.98	-	0.09	-	0.10
18	8.79	3,5-二甲基-1,2,4-三硫代环戊烷 (3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane)	C ₄ H ₈ S ₃	151.98	-	0.14	-	0.15
19	9.02	二氢-2-(3 <i>H</i>)噻吩酮 [dihydro-2-(3 <i>H</i>)-thiophenone]	C ₄ H ₆ OS	102.01	-	0.12	-	0.13
20	10.36	香芹酮 (carvone)	C ₁₀ H ₁₄ O	150.10	0.90	2.88	5.06	3.18
21	11.03	二-2-丙烯基三硫化物 (di-2-propenyl-trisulfide)	C ₆ H ₁₀ S ₃	177.99	0.38	-	2.13	-
22	11.41	2,4-二甲基-1,4-戊二烯 (2,4-dimethyl-1,4-pentadiene)	C ₇ H ₁₂	96.09	-	0.15	-	0.17
23	11.44	3-甲基异噻唑 (3-methyl-Isothiazole)	C ₄ H ₅ NS	99.01	0.33	-	1.85	-
24	12.07	(2 α ,3 β ,6 β)-3-乙烯基-3-甲基-2-(1-甲基乙基)-6-异丙基环己酮 [(2 α ,3 β ,6 β)-3-ethenyl-3-methyl-2-(1-methylethenyl)-6-(1-methylethyl)-cyclohexanone]	C ₁₅ H ₂₄ O	220.18	0.10	-	0.56	-
25	12.43	2,6-二(1,1-二异丙基)-2,5环己二烯-1,4-二酮 [2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione]	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	220.15	0.09	-	0.51	-
26	12.68	苯乙腈 (benzeneacetonitrile)	C ₈ H ₇ N	117.06	0.40	0.36	2.25	0.40
27	12.92	1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘 (1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene)	C ₁₃ H ₁₆	172.13	0.11	-	0.62	-
28	13.65	2-[[(1-异丙基)硫]甲基]呋喃 [2-[[(1-methylethyl)thio]methyl]Furan]	C ₈ H ₁₂ OS	156.06	-	0.08	-	0.09
29	14.82	苯甲基丁酸酯 (butanoic acid, phenylmethyl ester)	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178.10	0.08	-	0.45	-
30	14.98	(1 α ,2 β ,3 β ,5 β)-1,2-二甲基-3,5-二(1-甲基乙基)环己烷 [(1 α ,2 β ,3 β ,5 β)-1,2-dimethyl-3,5-bis(1-methylethenyl)-cyclohexane]	C ₁₄ H ₂₄	192.19	0.08	-	0.45	-
31	15.26	(+)-匙叶桉油烯醇 [(+)-spathulenol]	C ₁₅ H ₂₄ O	220.00	0.08	-	0.45	-
32	16.10	1,4-顺-1,7-反-莰蒲烯酮 (1,4- <i>cis</i> -1,7- <i>trans</i> -acorenone)	C ₁₅ H ₂₄ O	220.18	0.49	-	2.75	-
33	16.10	1,4-顺-1,7-顺-莰蒲烯酮 (1,4- <i>cis</i> -1,7- <i>cis</i> -acorenone)	C ₁₅ H ₂₄ O	220.18	-	0.42	-	0.46
34	17.53	顺-细辛醚 (<i>cis</i> -asarone)	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208.11	0.10	0.16	0.56	0.18
35	18.77	10,11-二氢-5 <i>H</i> -二苯[b,f]吡氮杂卓-2-甲醛 [10,11-dihydro-5 <i>H</i> -dibenz[b,f]azepine-2-carboxaldehyde]	C ₁₅ H ₁₃ NO	223.10	0.15	-	0.84	-
36	19.41	β -环柠檬醛 (β -cyclocitral)	C ₁₀ H ₁₆ O	152.23	-	0.08	-	0.09
37	19.90	十四烷酸 (tetradecanoic acid)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.21	0.16	0.19	0.90	0.21
38	20.42	十五烷酸 (pentadecanoic acid)	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242.22	0.67	0.17	3.76	0.19
39	20.99	棕榈酸 (palmitic acid)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.24	1.91	1.53	10.73	1.69
40	21.22	9-十六烯酸 (9-hexadecenoic acid)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254.22	0.38	-	2.13	-
41	21.22	(±)-15-十六烷酸内酯 [(±)-15-hexadecanolide]	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254.22	-	0.13	-	0.14
42	21.43	9-顺,11-反-十四烷二烯-1-乙酸酯 (9- <i>cis</i> ,11- <i>trans</i> -tetradecadien-1-yl acetate)	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	252.21	0.12	-	0.67	-
43	21.80	9-十六烯酸甲酯 (9-hexadecenoic acid,methyl ester)	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268.24	0.11	-	0.62	-
44	22.36	硬脂酸 (stearic acid)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.27	0.15	0.24	0.84	0.27
45	22.59	9-顺-油酸 [9(<i>Z</i>)-octadecenoic acid]	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.26	1.90	1.33	10.67	1.47
46	23.06	亚油酸 (linoleic acid)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.24	3.67	1.94	20.61	2.14
47	23.63	2-甲基-7,10,13-十六烷三烯酸 (2-methyl-7,10,13-hexadecatrienoic acid)	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	264.24	0.11	0.19	0.62	0.21

由表 1 分析可见,炒香后的挥发油中,虽然烯丙基异硫氰酸酯和 4 - 异硫氰酸基 - 1 - 丁烯的总含量由 $391.49 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$ 大幅下降为 $5.39 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$,但是,以烯丙基异硫氰酸酯为主的含硫化合物的总含量大为减少 (从炒香前的 $398.56 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$ 减为 $5.87 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的同时,以丁烯腈为主的含氮化合物的总含量并未增加 (仅从炒香前的 $93.35 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$ 变为炒香后的 $87.73 \text{ ml} \cdot \text{kg}^{-1}$),且从硫和氮元素的分析亦如此。表明荜茇籽炒香时,加热可能钝化或破坏了种子中的芥子酶,防止其分解黑芥子苷产生烯丙基异硫氰酸酯,使烯丙基异硫氰酸酯以芥子苷的形式保留在了荜茇籽中,从而保护了黑芥子苷等有效成分,有利于荜茇籽药效的保持。此外,腈化物的组份增多、丁烯腈的相对含量提高 (但总含量变化不大) 亦说明炒香时加热可破坏少量的烯丙基异硫氰酸酯、提高了腈化物种类及含量并促进其他含硫化合物的降解和重排。

2 讨论

对比分析可见,炒香对荜茇籽挥发油的含量

和化学成分的组成产生了较大的影响。炒香后,挥发油及油中大多数化合物的总含量减少;有 16 种化合物未被鉴定出来,新鉴定出了 15 种化合物,香气物质的种类更为丰富。同时,荜茇籽经炒香工艺处理,有利于减少烯丙基异硫氰酸酯类有效成分,保持其药效。文中研究可为进一步研究荜茇籽的化学成分、药理机制、制剂工艺及分类鉴定提供依据。

参考文献:

- [1] 罗鹏,张兆清,杨毅,等.川西草原十字花科油料植物资源的研究和利用[J].自然资源学报,1993,8(3):281-285.
- [2] 张宗舟.食用荜茇的生物学特性与加工[J].特种经济动植物,2005,8:25.
- [3] 刘邦强,胡建华.同名异科 3 种中药的鉴别[J].时珍国医国药,2004,15(2):100.
- [4] 中华人民共和国国家药典委员会.中国药典[S].一部.北京:化学工业出版社,2005.附录 XD.
- [5] 丛浦珠,苏克曼.分析化学手册(第九分册),质谱分册[M].第 2 版.北京:化学工业出版社,2000.369-376,382-392,664-665.

收稿日期:2006-06

乌头碱对乳鼠心肌细胞的毒性作用

王衍堂^{1,2},李宏霞^{1,2*},张建军^{1,2},王金勇^{1,2},王莉²

(1. 四川大学公共卫生学院,四川 成都 610041; 2. 国家成都中药安全性评价中心,四川 成都 610041)

摘要: 目的 研究乌头碱对乳鼠心肌细胞的毒性作用。方法 分离培养 SD 乳鼠心肌细胞,给予 $100.0, 10.0, 1.0, 0.1 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的乌头碱染毒后,观察乳鼠心肌细胞的形态及细胞搏动的情况,测定丙二醛(MDA)的含量,并采用 MTT 法检测细胞存活率。结果 随着乌头碱浓度的增加,心肌细胞存活率下降。与对照组相比,乌头碱浓度 $>1.0 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 时,心肌细胞的存活率显著降低 ($P < 0.01$),MDA 的含量随剂量的增加而明显升高 ($P < 0.01$)。结论 乌头碱浓度 $>1.0 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 时,对乳鼠心肌细胞有明显的氧化损伤作用,同时表现出较强的细胞毒性。

关键词: 乌头碱;乳鼠心肌细胞;细胞存活率;氧化损伤

中图分类号: R285.5

文献标识码: A

文章编号: 1006-0103(2007)01-0004-03

Toxicity effects of aconitine on neonatal rat cardiomyocytes

WANG Yan-tang^{1,2}, LI Hong-xia^{1,2*}, ZHANG Jian-jun^{1,2}, WANG Jin-yong^{1,2}, WANG Li²,

(1. West China School of Public Health, Sichuan University, Chengdu 610041, China; 2. National Chengdu Center for Safety Evaluation of Drugs, Chengdu 610041, China)

Abstract: **OBJECTIVE** To investigate the toxicity effects of aconitine on neonatal rat cardiomyocytes. **METHODS** The primary cultured neonatal rat cardiomyocytes were exposed to different concentration of aconitine ($100.0, 10.0, 1.0, 0.1 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$). The subsequent changes such as morphology and frequency of contraction were examined, and the content of MDA was measured to detect oxidative damage on neonatal rat cardiomyocytes. Then the survival rate was detected by MTT assay. **RESULTS** Neonatal rat cardiomyocytes survival rate decreased when the concentration of aconitine increased. And aconitine significantly increased MDA level as the

基金项目:国家自然科学基金资助项目(批准号 30230410)

作者简介:王衍堂(1981-),男,正攻读药物毒理学专业的硕士学位。

*通讯作者 (Correspondent author), E-mail: HXL9998@sohu.com