

菜花中挥发油化学成分气相色谱 - 质谱联用分析

樊钰虎, 陈小燕, 何华玲

(西南大学植物保护学院, 重庆 400715)

摘要:目的: 分析油菜花挥发油中的化学成分。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取油菜花挥发油, 以气相色谱 - 质谱联用法挥发油中化学成分的分析。结果: 共检测出 30 种成分, 并鉴定出其中 21 种化合物, 其相对含量占挥发油总量的 97.40%, 主要化合物为正四十烷(38.14%)、正四十四烷(30.24%)、异硫氰酸烯丙酯(10.94%)、异硫氰酸丁烯酯(9.56%)、石竹烯(1.02%)、柠檬烯(1.01%)、硫氰酸烯丙酯(0.75%)等。

关键词: 油菜花; 挥发油; 水蒸气蒸馏法; 气相色谱 - 质谱联用法

Analysis of Chemical Composition of Volatile Oil from Rape Flowers by GC-MS

FAN Yu-hu, CHEN Xiao-yan, HE Hua-ling

(College of Plant Protection, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Objective: To determine the chemical components in the volatile oil from rape flowers. Methods: The volatile oil in rape flowers was extracted by steam distillation method, and its chemical components were qualified and quantified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Results: Totally 30 components were found, including 21 identified ones, accounting for 97.40% of total peak area. The major compounds were *n*-tetracontane (38.14%), *n*-tetratetracontane (30.24%), allyl isothiocyanate (10.94%), 3-butenyl isothiocyanate (9.56%), α -caryophyllene (1.02%), limonene (1.01%), and allyl thiocyanate (0.75%).

Key words: rape flower; volatile oil; steam distillation; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)20-0157-03

油菜花为十字花科芸苔属植物芥菜型油菜(*Brassica juncea* L.)的鲜花, 油菜花作为一种花卉类蔬菜, 其富含蛋白质、脂肪、维生素、碳水化合物、氨基酸及钙、铁、锌、硒等微量元素^[1]。随着绿色环保理念的深入人心, 对于油菜花这种集观赏、美容、保健于一体的绿色保健食品的研究日益受到关注。目前, 对油菜花的研究还主要集中于油菜花及花粉中多糖、色素、黄酮、蛋白、脂肪油、微量元素等成分的研究^[1-9], 而对油菜花挥发油成分的研究至今未见报道。

油菜通常划分为白菜型、芥菜型和甘蓝型 3 种类型, 本研究采用水蒸气蒸馏法提取芥菜型油菜花中的挥发油, 采用气相色谱 - 质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术对油菜花挥发油进行分析, 旨在查明其化学成分, 为油菜花资源的开发利用

提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

油菜花于 3 月中旬采集于重庆市油菜工程技术研究中心, 经油菜工程技术研究中心周清元副教授鉴定为芥菜型油菜(*Brassica juncea* L.)03K26, 采摘后去梗茎并洗净备用。

乙醚、无水 Na_2SO_4 均为国产分析纯; 实验用水全部采用去离子水。

1.2 仪器与设备

GC-MS 2010 型气相色谱 - 质谱联用仪 日本岛津公司; Rtx-5ms 石英毛细管柱(30m \times 0.25mm, 0.25 μm) 美国 Restek 公司; 玻璃挥发油提取器 重庆北碚高教玻璃仪器厂。

收稿日期: 2010-12-07

基金项目: 重庆市自然科学基金项目(CSTC, 2008BB1247)

作者简介: 樊钰虎(1977—), 男, 讲师, 博士研究生, 主要从事天然产物有效成分提取、分离及活性研究。

E-mail: fanyuhu@swu.edu.cn

1.3 方法

1.3.1 油菜花挥发油的提取

将 100g 油菜花置入 1000mL 圆底烧瓶, 加入 6 倍去离子水浸泡 2h 后, 参照《中国药典》一部附录的挥发油测定法^[10]提取挥发油, 提取时间为 4h。采用乙醚萃取含挥发油的蒸馏液, 无水 Na₂SO₄ 脱水, 温热蒸除乙醚, 得到黄色透明油状液体, 具有浓郁的辛辣气味。将挥发油定容至 5mL, 密封低温保存, 以备气质联用仪检测。

1.3.2 GC-MS 条件

色谱条件: 色谱柱为 Rtx-5MS 石英毛细管柱; 升温程序: 初温 50, 保持 1min, 再以 15 /min 速率上升至 230, 保持 8min; 载气为高纯 He; 载气流量 1mL/min; 进样量 1 μL; 进样口温度 230; 分流比 10:1。

质谱条件: 离子源为 EI, 电离电压 70eV, 离子

源温度 230, 接口温度 230, 质量扫描范围为 m/z 40~400, 溶剂延迟 3min, 质谱数据库 Nist 05s.LIB 和 Nist 05.LIB。

2 结果与分析

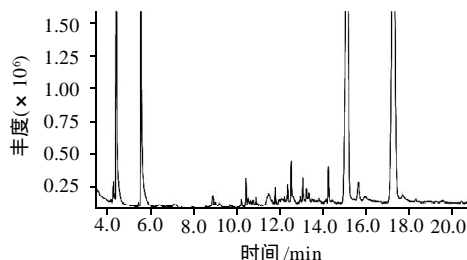


图 1 油菜花中挥发油成分的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of chemical components of volatile oil from rape flowers

表 1 油菜花挥发油的化学成分鉴定结果

Table 1 Identified compounds and their relative contents in volatile oil from rape flower

序号	保留时间	化合物名称		化学式	相对分子质量	相对含量
		中文	英文			
1	4.303	硫氰酸烯丙酯	allyl thiocyanate	C ₄ H ₅ NS	99	0.75
2	4.342	异硫氰酸烯丙酯	allyl isothiocyanate	C ₄ H ₅ NS	99	10.94
3	5.464	甲基丙烯酸丁酯	butyl methacrylate	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	0.19
4	5.577	3-异硫氰酸丁烯酯	3-butenyl isothiocyanate	C ₅ H ₇ NS	113	9.56
5	8.903	-侧柏烯	-thujene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.39
6	10.225	3,8-二甲基十一烷	3,8-dimethylundecane	C ₁₃ H ₂₈	184	0.54
7	10.433	未鉴定	—	—	—	0.61
8	10.525	未鉴定	—	—	—	0.28
9	10.633	-姜烯	-zingiberene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.20
10	10.741	3,5-二叔丁基苯酚	3,5-di-tert-butylphenol	C ₁₄ H ₂₂ O	206	0.23
11	10.891	未鉴定	—	—	—	0.2
12	11.425	未鉴定	—	—	—	0.28
13	11.476	2,6,10-三甲基十四烷	2,6,10-trimethyltetradecane	C ₁₇ H ₃₆	240	0.67
14	11.783	未鉴定	—	—	—	0.39
15	11.942	八氢-2,5-亚甲基-1氢-茛-7-醇	octahydro-2,5-methano-1H-inden-7-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.30
16	12.067	未鉴定	—	—	—	0.27
17	12.217	2,6,10,15-四甲基十七烷	heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl	C ₂₁ H ₄₄	296	0.20
18	12.350	松油烯	-terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.45
19	12.517	柠檬烯	limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	1.01
20	12.625	反式-2-癸烯醇	(E)-2-decenol	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.23
21	12.951	未鉴定	—	—	—	0.21
22	13.058	安息香醛	benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	106	0.69
23	13.225	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.42
24	13.342	芳樟醇	linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.27
25	13.810	未鉴定	—	—	—	0.19
26	14.125	未鉴定	—	—	—	0.17
27	14.234	石竹烯	-caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.02
28	15.090	正四十四烷	N-tetratetracontane	C ₄₄ H ₉₀	619	30.24
29	15.628	正二十九烷	N-nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	408	0.96
30	17.264	正四十烷	N-tetracontane	C ₄₀ H ₈₂	563	38.14

注: “—”表示未鉴定出。

水蒸气蒸馏法制备的油菜花挥发油的总离子流图见图1,对总离子流图中各色谱峰相应的质谱图进行Nist 05a.L和Nist 05.LIB谱库检索、人工谱图解析,根据各峰的质谱裂片,参考有关文献和手册对基峰、质核比和相对丰度等方面进行比较,分别对各峰加以确认,并且根据保留时间和其他可靠的质谱标准进行最后鉴定,通过HPMSD化学工作站数据处理系统,按峰面积归一化法确定各组分在挥发油中的相对质量分数,结果见表1,挥发油中各组分分类统计见表2。

表2 油菜花挥发油组成分类

Table 2 Compound groups and their relative contents in volatile oil from rape flower

类别	烷烃类	含硫化合物	萜烯类	醇类	醛类	酮类	其他	合计
含量/%	70.75	21.25	3.07	0.8	0.69	0.42	0.42	97.40

由图1可知,通过GC-MS分析,油菜花通过水蒸气蒸馏法所得的挥发油共分离得到了30个峰。经过计算机检索和核对质谱库,共鉴定了其中的21个化合物(表1),鉴定出的化合物相对含量占挥发油总量的97.40%,其主要成分为烷烃类(70.75%)、挥发性含硫化合物(21.25%)、萜烯类(3.07%)、醇类(0.8%)、醛类(0.69%)、酮类(0.42%)化合物等,其中相对含量较高的组分是正四十烷(38.14%)、正四十四烷(30.24%)、异硫氰酸烯丙酯(10.94%)、异硫氰酸丁烯酯(9.56%)、石竹烯(1.02%)、柠檬烯(1.01%)、硫氰酸烯丙酯(0.75%)等组分。

油菜花挥发性成分具有多方面的生物活性,并且是某些中药的主要有效成分。其中,异硫氰酸烯丙酯是一种具有辛辣气味的十字花科植物的重要挥发性风味成分,是油菜花特殊风味的最主要来源。研究发现异硫氰酸烯丙酯具有增进食欲、发汗散寒、止痛消炎、抑菌等疗效^[11],还有一定的抗癌作用^[12-13],美国食品药品监督管理局(food and drug administration, FDA)也已把异硫氰酸烯丙酯列入公认安全物质范围^[14]。石竹烯对皮肤炎症及消化系统溃疡有较好的疗效,还有一定的平喘作用,是治疗老年慢性支气管炎的有效成分之一^[15]。柠檬烯具有显著镇咳祛痰作用,且对肺炎双球菌、甲型链球菌、金黄色葡萄球菌等具有很强抑制作用^[15]。

3 结论

本研究对油菜花的挥发性成分进行GC-MS技术分析,共分离出30种组分,并鉴定出其中21种化合物的名称,确认组分占总组分的97.40%。其主要成分为正四十烷(38.14%)、正四十四烷(30.24%)、异硫氰酸烯丙酯(10.94%)、异硫氰酸丁烯酯(9.56%)、石竹烯(1.02%)、柠檬烯(1.01%)、硫氰酸烯丙酯(0.75%)等组分,这些组分使油菜花作为一种绿色蔬菜呈现出独特的风味。对油菜花的挥发性成分的研究将对更好地开发和利用油菜花这一宝贵的绿色资源具有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] 吴春莲, 贺廷莲, 闫娥, 等. 火焰原子吸收法测定油菜花中的微量元素[J]. 青海师范大学学报, 2010, 26(2): 34-36.
- [2] 孙汉巨, 潘丽军, 靳锁. 油菜花多糖的提取及纯化研究[J]. 食品科学, 2006, 27(12): 432-436.
- [3] 鲁云凤, 田龙. 油菜花黄色素的稳定性和抑菌活性研究[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(9): 13-17.
- [4] 田龙, 庞振凌, 王云. 油菜花黄色素的超声波提取及对苹果原液的防腐特性[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(7): 119-121.
- [5] 杜敏华, 庞振凌. 超声波提取油菜花黄色素及其防腐作用研究[J]. 中国油料作物学报, 2007, 29(2): 216-219.
- [6] 阮征, 胡筱波, 赖富饶, 等. 油菜花粉中黄酮类物质提取工艺的优化研究[J]. 食品科学, 2007, 28(7): 133-137.
- [7] 胡筱波, 罗祖友, 吴谋成, 等. 油菜花粉中谷蛋白的最佳提取工艺研究[J]. 食品科学, 2006, 27(10): 354-358.
- [8] 梁惠花, 刘晓河, 王志宝. 坝上油菜蜂花粉中脂肪油的提取及稳定性研究[J]. 中成药, 2004, 26(9): 768-769.
- [9] 杨晓萍, 罗祖友, 吴谋成. 油菜花粉多糖提取工艺条件研究[J]. 食品科学, 2004, 25(9): 128-131.
- [10] 国家药典委员会. 中国药典: 一部[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 附录 57.
- [11] 肖华志. 食用辛辣风味物质异硫氰酸烯丙酯(AITC)的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2004.
- [12] ZHANG Yuesheng, KENSLER T, CHO C, et al. Anticarcinogenic activities of sulforaphane and structurally related synthetic norbornyl isothiocyanates[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1994, 91: 3147-3150.
- [13] ZHANG Yuesheng, TALALAY P. Anticarcinogenic activities of organic isothiocyanates: chemistry and mechanisms[J]. Cancer research, 1994, 54(7): 1976-1981.
- [14] 凌关庭, 陶民强. 食品添加剂手册[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 1997: 306.
- [15] 江纪武, 肖庆祥. 植物药有效成分手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 182-183; 668-669.