

紫苏叶和紫苏子挥发油共有成分的保留相关性

王晓辉, 堵锡华*, 陈 艳

(徐州工程学院化学化工学院, 江苏 徐州 221008)

摘 要:采用定量结构-保留相关性(QSRR)方法,研究紫苏叶和紫苏子挥发油共有组分结构与气相色谱保留值之间的构效关系,计算45种挥发油成分的分子形状属性指数和分子连接性指数,用多元回归方法分析这些挥发油成分的气相色谱保留指数与这两种指数的关系,获得相应的定量结构-保留相关关系模型。得到的相关方程的相关系数为0.985,属于显著性相关,利用方程计算得到的估算值与实验值的相对平均误差为3.40%,两者基本吻合。说明QSRR方法应用于食品性质的研究令人满意。

关键词:紫苏;保留指数;挥发油;连接性指数;定量结构-保留相关性

QSRR Study on Same Components in Volatile Oil from *Perilla frutescens* Seeds and Leaves

WANG Xiao-hui, DU Xi-hua*, CHEN Yan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: The structure-activity relationship between the common components in volatile oil from seeds and leaves of *Perilla frutescens* and their retention values in gas chromatography was investigated by quantitative structure-retention relationship (QSRR) method. Molecular shape index and molecular connection index of forty-five components in volatile oil were calculated to explore the status of molecular bonding valence and topological environment. The relationship between the retention index (RI) of these volatile oil components in gas chromatography and molecular shape index or molecular connection index was analyzed by multiple regression method. A model of quantitative relationship between molecular structure and retention characteristics of common components in volatile oil was established. Correlation coefficient from corresponding equations was 0.985, which exhibited a significant correlation. Moreover, average relative error between calculated data and experimental data was 3.40%. Therefore, QSRR method is suitable for the property investigation of foodstuffs.

Key words: *Perilla frutescens*; retention index; volatile oil; connection index; QSRR

中图分类号: R282; S636

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)18-0248-04

紫苏原产于我国,主要用于食用油、化妆品香料、食品配料、医药等方面,兼具食疗与保健的双重功效,紫苏全株均有很高的营养价值,紫苏的特异芳香,具有提神醒脑、消除疲劳、滋养皮肤等效果;正是由于紫苏具有特有的活性物质及营养成分,近年来成为一种倍受世界关注的经济价值极高的植物,许多国家进行了大量商业性种植来开发紫苏产品。紫苏挥发油主要成分为紫苏醇、紫苏醛、左旋柠檬烯及少量 α -蒎烯等,这些化合物具有芳香性和营养保健功能,有的具有一定的抑酶、抗菌防腐特性,其中的紫苏醛和柠檬烯能协同抑制细菌生长^[1],有的具有抑制或抗肿瘤作

用,有的具有抗氧化、预防动脉硬化作用。正是紫苏具有很高的食用价值和抗癌药用价值,近年来对它的研究越来越受到人们的重视^[2-4],现在对紫苏的研究工作主要在成分的检测和功效方面^[5-7],采用定量结构-保留相关性(QSPR)研究方法对紫苏的性质研究未见报道,为此在前面^[8-9]工作的基础上,本研究利用计算的分子连接性指数 $^m\chi$ 和分子形状属性(Kappa)指数 mK 对紫苏叶和紫苏子挥发油共有成分的保留指数(RI)进行回归分析。

1 材料与方法

1.1 材料

收稿日期: 2010-06-21

基金项目: 江苏省青蓝工程科研基金项目(QL20072); 江苏省高校自然科学基金项目(09KJD150012);

徐州市科技计划研究项目(XM08C015)

作者简介: 王晓辉(1974—),男,讲师,博士,主要从事药物、食品构效关系研究。E-mail: wangxh@xzit.edu.cn

* 通信作者: 堵锡华(1963—),男,教授,学士,主要从事药物和食品构效关系研究。E-mail: dxh@xzit.edu.cn

紫苏采自湖南长沙市岳麓区。

Chemoffice 2005、MATLAB 7.0.1、SPSS 13.0、Origin 7.5 软件。

1.2 方法

根据文献[10]测定得到的紫苏挥发油成分的分子结构用 Chemoffice 2005 软件中 Chem3D Ultra 9.0 构建, 再使用 MATLAB 语言根据文献编写程序计算得到分子形状属

性指数和连接性指数, 用 SPSS 13.0 软件进行统计回归分析, 图形使用 Origin 7.5 制作, 所有计算均在 V9680 计算机上完成。

2 结果与分析

2.1 指数的计算

化合物的性质决定于它的内部分子结构, 紫苏挥发

表 1 紫苏挥发油成分的指数值
Table 1 Index of volatile oil components in *Perilla frutescens*

序号	化合物	$^1\chi$	$^2\chi$	$^3\chi$	$^4\chi$	$^5\chi$	$^5\chi_{pc}$	K_2
1	苌烯	4.314	4.454	3.774	0.479	2.742	0.390	1.664
2	苯甲醛	2.435	1.529	0.936	0.063	0.532	0	2.381
3	α -蒎烯	4.288	4.490	3.745	0.546	2.541	0.437	1.664
4	(1S)-6,6-二甲基-2-亚甲基二环[3,1,1]庚烷	4.298	4.504	3.777	0.558	2.615	0.437	1.664
5	β -月桂烯	3.601	2.683	1.307	0.183	0.648	0	5.041
6	6-甲基-5-庚-2-酮	3.255	2.522	1.049	0.198	0.564	0	4.449
7	α -水芹烯	4.048	3.451	2.175	0.253	1.238	0	3.046
8	1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯	3.765	3.065	1.744	0.212	0.951	0	2.870
9	D-柠檬烯	4.009	3.368	2.335	0.242	1.413	0	3.046
10	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯	4.044	3.393	2.114	0.238	1.222	0	3.046
11	(+)-4-萜烯	4.305	4.552	3.245	0.531	2.117	0.407	1.664
12	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	3.971	3.381	1.643	0.309	0.755	0.129	4.345
13	(1R-桥环)-2-氯-1,7,7-三甲基-二环[2,2,1]庚烷	5.059	5.604	5.346	0.804	3.710	1.057	1.959
14	反式柠檬烯氧化物	4.449	4.237	3.102	0.587	1.944	0.200	2.100
15	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇	4.425	4.013	2.831	0.455	1.493	0.212	2.979
16	$\alpha, \alpha, 4$ -三甲基-3-环己烯-1-甲醇	4.379	4.175	2.637	0.595	1.607	0.183	2.979
17	1-(2-呋喃基)-1-戊酮	3.910	2.504	1.553	0.101	0.898	0	4.211
18	4-(1-甲基乙烯基)-1-环己烯-1-甲醇	4.179	3.338	2.405	0.270	1.480	0	3.723
19	2-甲氧基-3-(2-丙烯基)-苯酚	3.750	2.462	1.644	0.129	1.123	0	4.044
20	蒎烯	6.721	6.798	5.958	0.620	5.152	0.362	2.898
21	十氢-3a-甲基-6-亚甲基-1-(1-甲基乙基)环丁基[1,2,3,4]二环戊烯	6.731	6.807	6.011	0.648	5.171	0.371	2.898
22	石竹烯	6.338	6.192	4.568	0.526	3.322	0.380	3.808
23	1,3-二甲基-8-(1-甲基乙基)-三环异构[4.4.0.0.2,7]葵-3-烯	6.721	6.798	5.958	0.605	5.152	0.362	2.898
24	[1S-(1. α ., 2. β ., 4. β .)]-1-乙烯基-1-甲基-2,4-二(1-甲基乙基)-环己烯	5.848	5.427	4.106	0.648	2.787	0.309	4.384
25	4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环十一碳烯	6.338	6.192	4.568	0.526	3.322	0.380	3.808
26	顺式-1,1,4,8-四甲基-4,7,10-环十一碳三烯	5.985	5.432	3.105	0.401	1.813	0.262	5.344
27	6-甲基-2-亚甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-二环[3.1.1]庚烷	6.348	6.008	4.791	0.460	3.494	0.392	3.808
28	[1R-(1. α ., 7. β ., 8a. α .)]-1,2,3,4,5,6,7,8a-八氢-1,8a-二甲基-7-(1-甲基乙基)-萘	6.387	5.911	4.941	0.495	3.460	0.364	3.808
29	(Z)-7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯	5.651	4.272	2.338	0.198	1.297	0	8.283
30	桉叶-4(14),11-二烯	6.359	6.036	4.861	0.553	3.665	0.378	3.808
31	D-大根香叶烯	6.109	5.053	3.266	0.271	1.995	0	5.947
32	α -金合欢烯	5.641	4.259	2.319	0.307	1.220	0	8.283
33	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-二环[3.1.1]庚-2-烯	6.338	5.995	4.759	0.446	3.421	0.392	3.808
34	(1. α ., 4a. α ., 8a. α .)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-萘	6.443	5.840	4.465	0.397	3.510	0	4.155
35	(1S-cis)-1,2,3,4-四氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘	6.197	5.461	3.888	0.352	2.897	0	3.998
36	1,2,3,4,4a,7-六氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘	6.465	5.833	4.328	0.388	3.323	0	4.155
37	石竹烯氧化物	6.778	7.060	5.357	0.787	3.818	0.580	3.128
38	(E)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇	6.022	4.971	2.674	0.460	1.403	0.129	7.453
39	(E)-3,6-二乙基-3,6-二甲基-三环[3.1.0.0(2,4)]己烷	5.609	5.822	5.566	0.860	3.989	0.780	1.627
40	4,4-二甲基-四环[6.3.2.0(2,5).0(1,8)]十三烷-9-醇	7.200	7.811	7.357	0.899	6.178	1.048	2.528
41	5,5-二甲基-1,4-(3-甲基-1,3-丁二烯基)-1-氧杂[2,5]辛烷	5.913	5.988	3.714	0.810	2.743	0.532	3.482
42	6,10,14-三甲基-2-十五酮	8.408	7.060	4.098	0.435	2.678	0	11.640
43	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸	8.288	5.375	3.341	0.040	2.088	0	16.325
44	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯酸甲酯	8.327	5.176	3.259	0.036	1.991	0	17.063
45	(E)-9-十八碳烯酸	8.638	5.728	3.652	0.040	2.347	0	16.584

表2 指数与紫苏挥发油组分保留指数的相关性

Table 2 Correlation between molecular shape or molecular connection index and retention index of volatile oil components in *Perilla frutescens*

序号	RI			序号	RI			序号	RI		
	实验值	估算值	误差		实验值	估算值	误差		实验值	估算值	误差
1	881.220	886.704	0.62	16	1089.262	1095.080	0.53	31	1378.847	1399.627	1.51
2	882.864	834.937	- 5.43	17	1178.037	1292.080	9.68	32	1406.542	1400.287	- 0.44
3	883.833	893.834	1.13	18	1185.450	1060.310	- 10.56	33	1406.750	1373.616	- 2.36
4	889.952	902.968	1.46	19	1275.981	1215.405	- 4.75	34	1421.386	1362.081	- 4.17
5	893.654	945.227	5.77	20	1278.860	1330.140	4.01	35	1469.704	1424.457	- 3.08
6	894.415	860.954	- 3.74	21	1279.378	1343.512	5.01	36	1470.474	1392.629	- 5.29
7	903.351	972.177	7.62	22	1280.467	1348.664	5.33	37	1471.970	1429.934	- 2.86
8	981.760	1011.062	2.98	23	1284.333	1321.230	2.87	38	1473.630	1502.929	1.99
9	984.821	955.462	- 2.98	24	1285.809	1387.359	7.90	39	1474.624	1362.238	- 7.62
10	990.107	1005.205	1.52	25	1370.747	1348.664	- 1.61	40	1565.383	1513.947	- 3.29
11	996.993	931.149	- 6.60	26	1373.507	1385.975	0.91	41	1568.637	1539.633	- 1.85
12	998.634	1013.270	1.47	27	1373.778	1384.038	0.75	42	1727.303	1707.008	- 1.17
13	1084.579	1126.167	3.83	28	1374.282	1429.843	4.04	43	2019.350	1980.172	- 1.94
14	1085.613	1121.621	3.32	29	1377.245	1340.721	- 2.65	44	2019.509	2060.324	2.02
15	1087.205	1085.376	- 0.17	30	1378.127	1429.219	3.71	45	2019.750	2010.857	- 0.44

油成分的性质也与它们的分子结构密切相关,挥发油香味化合物分析的常用方法是气相色谱法,其中保留指数是其定性的重要参数。通过考察文献[10]列出的45种紫苏叶与紫苏子挥发油共有组分的保留指数与分子结构的关系,应用ChemDraw Ultra 9.0软件的Tool工具构建这45种挥发油成分的分子结构,保存MDL MolFile格式类型,在MATLAB环境下,进入拓扑指数计算系统,使用文献[11]程序软件计算分子形状属性指数和连接性指数^[12],保存MAT-files格式,然后在SPSS 13.0中,进行线性回归分析,使用Backwar选择指数以便对指数分析筛选(软件中参数设置均为默认形式),在分子连接性指数系列中选取其中的 $^1\chi$ 、 $^2\chi$ 、 $^3\chi$ 、 $^4\chi$ 、 $^5\chi$ 和 $^5\chi_{pc}$ 6种指数,在分子形状属性指数中选取 K_2 ,将这些指数值列入表1。

2.2 指数与紫苏叶和紫苏子挥发油共有组分保留指数的相关分析

目前对食品各种成分的检测大多数是以色谱-质谱技术为主,在色谱法中重要的定性方法就是利用气相色谱保留指数来对化合物进行定性,它依据的是所用固定相和柱温直接与文献数据进行对照分析,所以色谱保留指数是色谱法中非常重要的一种指数。熊运海等^[10]采用了气相色谱-质谱联用技术分析检测出紫苏叶和紫苏子挥发油的成分分别为74种和85种,共有组分为45种,为此,通过考察这些共有成分的分子结构与保留指数的关系,将前面计算得到的45种紫苏叶与紫苏子挥发油共有组分的分子连接性指数、形状属性指数与其保留指数(RI)进行回归分析,得到线性回归方程如下:

$$RI = 842.746^1\chi - 537.034^2\chi - 269.250^3\chi + 603.672^4\chi + 125.582^5\chi + 540.385^5\chi_{pc} - 90.035^2K_2 - 34.875(n=45,$$

$$r=0.985, r^2_{Adj}=0.964, S=56.827, F=169.863) \quad (1)$$

式中: n 为样本数; r 为相关系数; r^2_{Adj} 为调整判定系数; S 为标准误差; F 为Fischer检验值。根据式(1)估算这45种挥发油共有组分的保留指数,估算值与实验值基本吻合(表2),两者的相对平均误差为3.40%,它们的关系见图1。

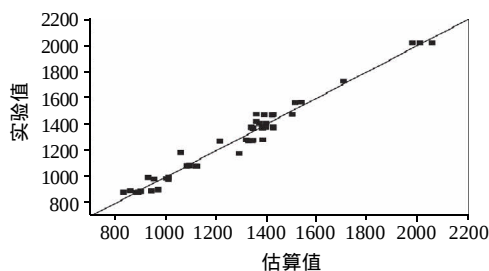


图1 45种挥发油成分保留指数的实验值与估算值关系图

Fig.1 Correlation plot of calculated retention index and experimental retention index for 45 volatile oil components

3 讨论

近年来,化合物的QSRR研究成为了色谱分析工作者的重要课题^[13-15],成为了色谱科学中一个新的研究领域,故逐渐受到分析化学、环境化学和药物化学家的关注,但将其应用于食品科学的研究并不多见^[16]。使用本法研究一般化合物性质得到的结果相对较好,这主要是成分简单的化合物性质变化的规律性相对较强,而食品中各种成分比较复杂,萜烯类化合物也占一定比例,故复杂成分化合物性质的规律性变化就差,故对其进行研究得到模型的相关系数相对就小,但总的来看

显著性仍然明显。从结果可以看出,紫苏挥发油成分的理化性质决定其香气、营养成分,考察紫苏挥发油成分的保留指数与结构的关系,随着化合物分子中碳原子数的逐渐增多、分子质量的逐渐增大,相应的保留指数值也逐渐增大,一般链状结构分子保留指数大小变化规律性较好,含环和杂原子基团越多,分子中原子的相互影响越复杂,会导致规律性变差。从10个碳原子蒎烯到18个碳原子的十八碳烯酸分子,保留指数也从880多逐渐增大到2020左右,相应的连接性指数也在逐渐增大,但39号——(*E*)-3,6-二乙基-3,6-二甲基-三环[3.1.0.0(2,4)]己烷——化合物分子结构中,由于含有三环的复杂结构,保留值就出现异常。正是由于食品中各种挥发性成分比较复杂,特别是除了醛类、醇类、酮类、酸类、酯类、酚类等化合物以外,还有一定数量的萜烯类化合物,因此利用QSRR方法来研究一般化合物性质得到的结果相关系数比较高,应用于食品挥发性成分的性质研究时,相关系数相对要低,但本研究采用的分子形状属性指数和连接性指数蕴涵分子中成键价态信息以及拓扑环境信息,能反映分子的空间结构,所以两者结合能基本反映紫苏挥发油成分的性质变化规律,如连接性指数随着保留指数增大而逐渐增大。故将本法应用于紫苏的性质研究,对开发利用紫苏产品具有实际意义。

参考文献:

- [1] KANG R, HELMS R, STOUT M J, et al. Antimicrobial activity of the volatile constituents of *perilla frutescens* and its synergistic effects with polygodial[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1992, 40(11): 2328-2330.
- [2] ELEGBEDE J A, FLORES R, WANG R C. Perillyl alcohol and perillaldehyde induced cell cycle arrest and cell death in BroTo and A549 cells cultured *in vitro*[J]. *Life Sciences*, 2003, 73(22): 2831-2840.
- [3] MENG L H, LOZANO Y F, GAYDOU E M, et al. Antioxidant activities of polyphenols extracted from *perilla frutescens* varieties[J]. *Molecules*, 2009, 14(1): 133-140.
- [4] MAKINO T, ONO T, MATSUYAMA K, et al. Suppressive effects of *Perilla frutescens* on IgA nephropathy in HIGA mice[J]. *Nephrology Dialysis Transplantation*, 2003, 18(3): 484-490.
- [5] 林硕, 邵平, 马新, 等. 紫苏挥发油化学成分GC/MS分析及抑菌评价研究[J]. *核农学报*, 2009, 23(3): 477-481.
- [6] 秦晓霜, 康笑枫, 林春华, 等. 紫苏挥发油化学成分分析[J]. *广东农业科学*, 2006(6): 36-37.
- [7] 王玉萍, 杨峻山, 赵杨景, 等. 紫苏类中药化学和药理的研究概况[J]. *中国药学杂志*, 2003, 38(4): 250-253.
- [8] 堵锡华. 多氯联苯热力学性质的构效关系[J]. *化工学报*, 2007, 58(10): 2432-2436.
- [9] 堵锡华, 陈艳. 拓扑指数与 β -胡萝卜素溶解性能的相关性[J]. *食品科学*, 2009, 30(17): 38-40.
- [10] 熊运海, 王玫. 化学计量学法对紫苏叶与紫苏子挥发油共有组分分析[J]. *食品科学*, 2010, 31(2): 203-207.
- [11] 张婷, 梁逸曾, 赵晨曦, 等. 基于分子结构预测气相色谱程序升温保留指数[J]. *分析化学*, 2006, 34(11): 1607-1610.
- [12] KIER L B, HALL H. *Molecular connectivity in chemistry and drug research*[M]. New York: Academic Press, 1976: 10-22.
- [13] 余训民, 杨道武. 应用新定义的拓扑指数预测烷氧氯硅烷、单硫醚的气相色谱保留指数[J]. *分析化学*, 2005, 33(1): 101-105.
- [14] MARKUSZEWSKI M C, KALISZAN R. Quantitative structure-retention relationships in affinity high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography B*, 2002, 768(1): 55-66.
- [15] SÂRBU C, CASONI D, DARABANTU M, et al. Quantitative structure-retention and retention-activity relationships of some 1,3-oxazolidine systems by RP-HPTLC and PCA[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2004, 35(1): 213-219.
- [16] 堵锡华, 陈艳. 柚子皮香精油挥发性成分的保留相关性研究[J]. *食品科学*, 2009, 30(19): 61-64.