

HS-SPME-GC-MS 分析两种南瓜瓢挥发性成分

张伟¹, 卢引², 顾雪竹³, 李昌勤², 康文艺^{1,2*}

(1. 黄河科技学院, 郑州 450063; 2. 河南大学中药研究所, 河南 开封 475004;
3. 中国中医研究院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的:分析两种南瓜(蜜本和超甜蜜本)瓢挥发性成分。方法:采用顶空固相微萃取和气质联用技术(HS-SPME-GC-MS),结合保留指数法,采用峰面积归一化法计算各化合物的相对百分含量来分析两种南瓜瓢的挥发性成分。结果:从蜜本南瓜、超甜蜜本南瓜瓢中分别鉴定出 23,32 个化合物,分别占总峰面积的 95.47%,100.00%,其中蜜本和超甜蜜本有 19 种共有成分。结论:蜜本南瓜中含量较高的成分为棕榈酸乙酯(18.64%)和二氢猕猴桃内酯(12.05%);超甜蜜本中含量最高的是棕榈酸乙酯(22.68%)和亚麻酸乙酯(15.57%)。两种南瓜瓢的挥发性成分具有差别。

[关键词] 南瓜;挥发性成分;固相微萃取;气相色谱-质谱

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2013)20-0097-03

[doi] 10.11653/syfy2013200097

Volatile Constituents from Flesh of Two Cucurbita Moschata by
Head-Space Solid Micro-Extraction, Coupled With GC-MS

ZHANG Wei¹, LU Yin², GU Xue-zhu³, LI Chang-qin², KANG Wen-yi^{1,2*}

(1. Huanghe Science and Technology College, Zhengzhou 450063, China;

2. Institution of Natural Products, Henan University, Kaifeng 475004, China;

3. Institute of Chinese Materia Medica, Traditional Chinese Medical Research Institute, Beijing 100700, China)

[Abstract] Objective: To study the volatile constituents from flesh of two *Cucurbita moschata* (Miben, Chaotianmiben). Method: The volatiles were analyzed by head-space solid micro-extraction, coupled with GC-MS and Kovats indices for the first time. A quantitative analysis in percent was performed by peak area normalization measurements. Result: Twenty-three compounds were identified from Miben and 32 from Chaotianmiben. *C. moschata* 95.47% and 100.00% of the total essential constituents respectively. The two *C. moschata* had 19 common components. Conclusion: Hexadecanoic acid ethyl ester (18.64%), dihydroactindiolide (12.05%) were the highest components of the total essential constituents of *C. moschata* (miben). Hexadecanoic acid ethyl ester (22.68%), linolenic acid ethyl ester (15.57%) were the highest components of the total essential constituents of *C. moschata* (Chaotianmiben). The volatile constituents were different between the two *C. moschata*.

[Key words] *Cucurbita moschata*; volatile constituents; SPME; GC-MS

南瓜为葫芦科南瓜属植物,为一年生蔓生草本,

世界各地均有栽培。其味甘,性平,归肺、脾、胃经^[1],含有糖类、醇类、酸类、苷类、脂类、碱类等化合物^[2-3]。南瓜具有抗氧化、降血糖、降血脂、预防动脉粥样硬化和冠心病、防治癌症、保护视力、控制体重、促进胃肠蠕动辅助治疗前列腺炎等功能^[4-8]。目前,关于南瓜果肉挥发性成分国内外尚未见报道,本文采用 HS-SPME-GC-MS 结合保留指数法,对蜜

[收稿日期] 20120515(008)
[基金项目] 河南省科技厅重点攻关项目(112102310310)
[第一作者] 张伟,副教授,从事中药活性成分研究,Tel:0371-66607902,E-mail:zzzwwwqq@126.com
[通讯作者] * 康文艺,教授,从事中药活性成分及新药研究,Tel:0378-3880680,E-mail:kangweny@hotmail.com

本和超甜蜜本南瓜瓢的挥发性成分进行比较分析,为进一步开发利用南瓜植物资源提供理论依据。

1 材料

蜜本南瓜种子(辽宁省新民市财源菜籽店生产);超甜蜜本南瓜种子(山西科达丰种业有限公司生产),于 2011 年 5 月播种于河南大学中药研究所药用植物园,2011 年 9 月份收获南瓜果实后得到瓢,经河南大学中药研究所李昌勤副教授鉴定为葫芦科南瓜属植物南瓜 *Cucurbita moschata* Duch.。标本存在于河南大学中药研究所。

美国安捷伦公司 GC 6890 N GC/5975 MS 型气相色谱-质谱联用仪,美国 Supelco 公司手动固相微萃取 (SPME) 装置,萃取头为 65 μm 聚二甲基硅氧烷 (PDMS-DVB), $\text{C}_5\text{-C}_{26}$ 正构烷烃 (Alfa Aesar)。

2 方法

2.1 SPME 取样 使用前将 SPME 的萃取纤维头在气相色谱 250 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 10 min。取蜜本南瓜、超甜蜜本的干燥瓢各 7 mg 于 5 mL 的样品瓶中 65 μm PDMS-DVB 萃取纤维头 50 $^{\circ}\text{C}$ 下顶空萃取 30 min,取出后立即插入色谱仪进样口 (温度 250 $^{\circ}\text{C}$) 脱附 1 min。

2.2 GC-MS 分析条件

2.2.1 色谱条件 HP-5 MS 石英弹性毛细管柱 (0.25 $\mu\text{m} \times 250 \mu\text{m} \times 30.0 \text{ m}$),载气为高纯氦气 (99.999%),流速 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,色谱柱初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ (保持 2.0 min),以 8 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$ (保持 2 min),最后以 4 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$ (保持 5 min)。分流进样,

分流比为 10:1。

2.2.2 质谱条件 电离方式:EI 源,电离能量 70 eV,离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度为 280 $^{\circ}\text{C}$,电子倍增器电压 1 588 V。质量扫描范围 m/z 30 ~ 400,谱图检索:采用 RTLPEST3. L 和 NIST05. L 进行检索。

2.2.3 保留指数测定 按照文献 [9] 进行 KI (Kovats 保留指数) 计算。

3 结果与分析

按上述条件对蜜本和超甜蜜本南瓜进行分离鉴定,由化学工作站给出的数据绘制总离子流图,见图 1,2。

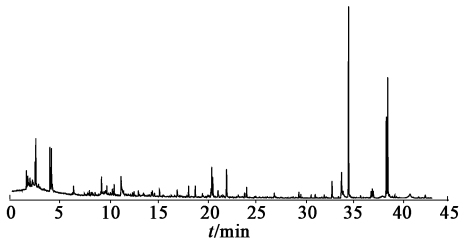


图 1 超甜蜜本南瓜瓢挥发性成分的总离子流

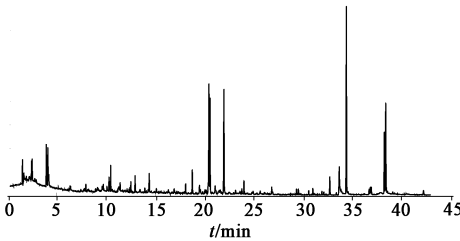


图 2 蜜本南瓜瓢挥发性成分的总离子流

图谱中对应的化合物及相对百分含量列于表 1。

表 1 蜜本和超甜蜜本南瓜瓢的挥发性成分及相对百分含量

No.	化学成分	相对百分含量/%		
		超甜	蜜本	KI
1	propanal, 2-methyl- 2-甲基丙醛	0. 67		571
2	acetic acid 乙酸	2. 00		619
3	butanal, 3-methyl- 3-甲基丁醛	2. 10	1. 36	655
4	butanal, 2-methyl- 2-甲基丁醛	4. 14	1. 57	665
5	[R,R]-2,3-butanediol [R,R]-2,3-丁二醇	4. 32	3. 93	784
6	2,3-butanediol, 2,3-丁二醇	3. 60	3. 38	795
7	pyrazine, 2,5-dimethyl- 2,5-二甲基吡嗪	1. 04		914
8	1H-pyrrole-2-carboxaldehyde, 1-ethyl- 1-乙烷基-1H-吡咯-2-甲醛	1. 32		1 051
9	pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl- 3-乙烷基-2,5-二甲基吡嗪	0. 74		1 077
10	nonanal 壬醛	0. 47	0. 99	1 104
11	cyclohexanol, 2,6-dimethyl- 2,6-二甲基环己醇	0. 72	1. 57	1 112
12	pyranone 吡喃酮	2. 12		1 145
13	decanal 癸醛		0. 70	1 206
14	β -cyclocitral β -环柠檬醛		1. 31	1 222
15	tridecane 十三烷	0. 71		1 300

续表 1

No.	化学成分	相对百分含量/%		
		超甜	蜜本	KI
16	2(3H)-furanone, dihydro-5-pentyl- 二氢-5-戊基- 2(3H)-呋喃酮	1.27		1 360
17	tetradecane 十四烷	1.12	0.91	1 400
18	α -ionone α -紫罗兰酮	1.26	2.22	1 423
19	geranyl acetone 香叶基丙酮		0.56	1 447
20	dehydroionone 脱氢紫罗酮	0.93	1.00	1 476
21	β -ionone β -紫罗兰酮	3.39	10.95	1 479
22	β -ionone epoxide β -紫罗酮环氧化物	2.55	9.54	1 482
23	pentadecane 十五烷	0.49	1.40	1 500
24	dihydroactindiolide 二氢猕猴桃内酯	4.06	12.05	1 530
25	hexadecane 十六烷	1.09	1.14	1600
26	heptadecane 十七烷		0.45	1 700
27	tetradecanoic acid, ethyl ester 肉豆蔻酸乙酯	0.72		1 793
28	hexadecanoic acid, methyl ester 棕榈酸甲酯	1.84	1.87	1 925
29	hexadecanoic acid 棕榈酸	4.43	3.46	1 964
30	<i>E</i> -11-Hexadecenoic acid, ethyl ester <i>E</i> -11-十六烯酸乙基酯	1.48		1 971
31	hexadecanoic acid, ethyl ester 棕榈酸乙酯	22.68	18.64	1 993
32	linoleic acid methyl ester 亚油酸甲酯	0.94		2 090
33	linolenic acid methyl ester 亚麻酸甲酯	1.19		2 096
34	heneicosane 二十一烷	0.88		2 100
35	linoleic acid ethyl ester 亚油酸乙酯	10.16	6.34	2 156
36	linolenic acid ethyl ester 亚麻酸乙酯	15.57	10.13	2 162

HS-SPME-GC-MS 法从蜜本南瓜瓢中鉴定出 23 个化合物, 占总挥发性成分的 95.47% (表 1)。其中棕榈酸乙酯 (18.64%) 和二氢猕猴桃内酯 (12.05%) 含量最高。

从超甜蜜本南瓜瓢中鉴定出 32 个化合物, 占总挥发性成分的 100.00%。其中含量最高的是棕榈酸乙酯 (22.68%) 和亚麻酸乙酯 (15.57%)。

蜜本和超甜蜜本瓢中共鉴定出 36 个化合物, 两种南瓜有 19 种共有成分。蜜本南瓜瓢挥发性成分以酯类为主, 占总挥发性成分的 49.03%, 超甜蜜本南瓜含量最高的也为酯类 (58.64%)。

蜜本和超甜蜜本南瓜瓢均具有清香味, 在其挥发性成分中均发现瓢中含有二氢猕猴桃内酯。二氢猕猴桃内酯于 20 世纪 60 年代从猕猴桃属植物木天蓼中分离得到, 具有典型的木香, 茶香和桃子香气的特征, 广泛存在于烟叶、番茄、马铃薯、红茶等中, 是重要的挥发性香气组分。在卷烟工业中, 因其具有独特的香气而影响着卷烟的香气质量, 并给卷烟提供独特的香气风格, 而深受调香师的青睐^[10]。二氢猕猴桃内酯在蜜本南瓜瓢挥发性成分中含量高达 12.05%, 在超甜蜜本中也具有较大的含量 (4.06%), 表明二氢猕猴桃内酯是其瓢的主要赋香成分, 而其他含量较高的挥发性成分对其瓜瓢的香味可能也有一定的贡献。

[参考文献]

[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 第 15 卷 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999:4597.

[2] 王岱杰, 杜琪珍, 王晓, 等. 南瓜化学成分的研究 [J]. 食品与药品, 2010, 12(1):36.

[3] 张凡华. 低分子量南瓜多糖的提取、纯化、结构及抗氧化功能研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2007.

[4] 任永新. 浅谈南瓜的保健功能及药理作用 [J]. 食品工程, 2007, 2(6):10.

[5] 张芳, 蒋作明, 章恩明. 南瓜的功能特性及其在食品工业中的应用 [J]. 食品工业科技, 2000, 21(6):62.

[6] 张拥军, 李鸿梅, 姚惠源. 南瓜多糖的分离分析与降糖性质研究 [J]. 中国计量学院学报, 2003, 15(3):238.

[7] 孔庆胜, 王彦英, 蒋滢. 南瓜多糖的分离、纯化及其降血脂作用 [J]. 中国生化药物杂志, 2000, 21(3):130.

[8] 范文秀, 李新峥. 南瓜营养成分分析及功能特性的研究 [J]. 微量元素科学, 2005(2):38.

[9] KANG W Y, JI Z Q, WANG J M. Composition of the essential oil of *Adiantum flabellulatum* [J]. Chem Nat Compd, 2009, 45(4):575.

[10] 但东明, 李庆延, 贺继欣, 等. 二氢猕猴桃内酯的合成及其对卷烟香气的作用 [J]. 香料香精化妆品, 2006(4):4.

[责任编辑 顾雪竹]