维普资讯 http://www.cqvip.com

昆明师范高等专科学校学报 2005, 27 (4): 3-6 CN 53-1131/G4 ISSN 1008-7958
Journal of Kunming Teachers College

食用香椿香味成分分析

张仕娜,刘锡葵
(中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室,云南 昆明 650204)

摘要:应用GC/MS技术对云南产食用香椿(*Toona sinensis*)挥发性成分和组成进行分析鉴定,从其中分离到57个色谱峰;通过NIST98. L and Wiley7n. l标准谱库检索和文献比较鉴定了其中50个化学成分,这些化学成分的质量占挥发油总质量的92.58%.

关键词:香椿;香味成分;GC/MS
中图分类号:Q946.8 **文献标识码**:A **文章编号**:1008-7958(2005)04-0003-04

Analysis of Flavor Components of the Volatile Oil from *Toona sinensis*

ZHANG Shi-na, LIU Xi-kui
(State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, CAS, Yunnan Kunming 650204, China)

Abstract: The chemical compositions of the essential oil obtained from *Toona sinensis* in Yunnan with steam distillation were analyzed by GC/MS. And 57 color peaks were isolated, and among 50 compounds were identified from the essence oil by compared with the data base of NIST98. L and Wiley7n. l and literature. The fifty identified constituents comprising 92.58% of the total oil, the dominant components were caryophyllene, a-copaene, a-Cadinol, t/tau-Muurolol.

Key words: *Toona sinensis*; fragrant ingredients; GC/MS

香椿[*Toona sinensis*(A. Juss.)Roem]为楝科Meliaceae香椿属[*Toona Roem*]植物;《夏书》作杶,《左传》作椿,《山海经》作櫄;其树皮、叶、花、籽皆可入药,历代本草均有记载[1]. 香椿在我国各地均有栽培,嫩芽和嫩叶长期以来作为食用,是一道风味独特的食用蔬菜. 香椿含有胡萝卜素、V_C、V_B,每100 g鲜嫩芽叶含蛋白质9.8 g,脂肪0.80 g,糖类7.2 g,粗纤维2.78 g,胡萝卜素0.93 mg, V_{B1} 0.21 mg, V_{B2} 0.13 mg, V_C 56 mg,单宁399.5 mg,硫胺素0.59 mg,核黄素0.35 mg,钙110 mg,磷120 mg,铁3.4 mg,钾548 mg,镁32.1 mg,锌5.7 mg,氮187 mg,磷22.4 mg,铜4.29 mg,锌3.84 mg,以及17种氨基酸. 由于香椿所含人体必需氨基酸种类多,含量高,配比合理,而蛋白质、维生素C的含量高居群蔬之首,所以香椿具有较高的营养价值;香椿的种子炸油可用于食用,也可于制肥皂、油漆等,木屑和树根中可提取芳香油,其材质在国际上被称为"中国桃花心木",因此香椿还具有较高的经济价值. 总之,香椿是珍贵蔬菜、木材和医药兼用的速生树种[2].

近年来,有关研究发现香椿含有黄酮、皂苷、萜类、内酯、蒽醌、鞣质、生物碱、挥发油、油脂、甾醇、槲皮素苷、山奈酚苷,以及黄烷醇衍生物及其小分子聚合物等成分[3];其树皮含有川楝素(toosendanin),心材含有白矢车菊苷元[4]. 另外,从香椿叶中还分离鉴定了:6,7,8,2'-四甲氧基-5,6'-二羟基黄酮;5,7-二羟基-8-甲氧基黄酮;山奈酚;3-羟基-5,6-环氧-7-megastigmen-9-酮;没食子酸乙酯;东莨菪素;槲皮素-3-O-鼠李糖苷;槲皮素-3-O-葡萄糖苷及槲皮素等成分[5-6]. 香椿挥发油成分质量分数达1.67%[2,7,8],主要为:石竹烯;大牻牛儿烯;α-金合欢烯;3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇;以及α-荜澄茄油烯,β-丁香烯,金合欢醇,樟脑,龙脑,α-蛇麻烯等单萜、倍半萜和倍半萜醇等成分,并有少量硫化合物与硝基化合物存在. 香椿种子含油量(质量分数)为30.3%,挥发油质量分数在0.5%左右[9-10],主要成分为反-石竹烯,r-榄香烯,

收稿日期:2005-11-22
基金项目:云南省自然科学基金资助项目(2005B049M)
作者简介:张仕娜(1985—),女,云南保山人,本科,主要从事中药化学成分研究;刘锡葵(1966—),男,湖南湘潭人,副研究员,硕士,主要从事植物资源化学研究.

维普资讯 http://www.cqvip.com

榄香烯,α-长蒎烯,白菖烯,亚油酸等成分.目前,药用作用的研究表明:香椿提取物具有较强的抗氧化活性,70%香椿提取物具有较好的抗氧化作用和防腐作用[11],对细菌有较强的抑制活性[12],但对真菌则几乎没有作用.然而,不同报道和产地,香椿成分和挥发油含量及组成有较大的差异.

云南产香椿化学成分虽有报道[4],但关于云南产食用香椿香味成分却没有见到研究文献.为了了解云南产食用香椿香味成分的组成和差异,我们对云南产香椿香味成分进行了研究.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

新鲜食用香椿于2005年5月购自昆明农贸市场;电热挥发油蒸馏仪自制;冷凝器为外接冷凝器,用DLSB-5低温液体冷却循环泵冷却,酒精作冷却的循环液;减压旋转蒸发仪为Buch R-200旋转蒸发仪;SHZ-D循环水真空泵减压;GC/MS仪为HP6890/5973(美国Agilent technologies公司)气质联用仪;其它试剂均为分析纯试剂.

1.2 挥发油的提取

将新鲜的香椿500 g切碎,置圆底烧瓶中,加入400 mL水,加热微沸腾,保持沸腾状况,收集蒸馏液,用乙醚150 mL萃取3次,合并乙醚提取液,在室温下减压回收乙醚,得具有特殊香味的棕色透明油状液体3.6 mL.采用水蒸气蒸馏的方法提取香椿中的挥发油,香椿挥发油得率为0.72%.

1.3 气相色谱条件

美国Agilent Technologies公司HP 5890.30 QC2/AC5石英毛细管柱(30 m×0.32 mm),柱温80~280 ℃,程序升温3 ℃/min,进样温度250 ℃,氢火焰检测器温度250 ℃,进样量0.4 μL,分流比50:1,载气为高纯N_2气,流速1 mL/min.

1.4 GC/MS分析条件

GC测定:气相色谱柱为HP-5MS弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),柱温80~240 ℃,程序升温3 ℃/min,进样温度250℃,柱前压100 kPa,进样量0.04 μL,分流比15:1,载气为高纯氦气,流速1 mL/min.

MS测定:离子源为EI源,电子能量70 eV;传输线温度240 ℃,离子源温度250 ℃,质量扫描范围35~350 u;标准质谱谱库为NIST98.L和Wiley7n.l谱库.

1.5 分离鉴定

香椿精油经GC/MS石英毛细管柱程序生温分离,采集到总离子流图,各色谱峰相应的质谱图经计算机谱库检索,以及结合保留时间与相关文献资料人工解析后确定其化学结构,最后采用峰面积归一化法测定各组分总挥发油中的相对百分含量.

2 结果与讨论

2.1 实验结果

取香椿挥发油进行GC/MS分析,香椿挥发油气相色谱图见第6页图1,香椿挥发油组成及质量分数见表1.

2.2 讨论

用水蒸气蒸馏法从云南产新鲜食用香椿叶中提取香椿挥发油,挥发油质量分数为0.72%,与文献[2]报道差异比较大.这可能是因为原料的采集部位和时间的差异所造成,同时也表明不同采集时间和部位香椿挥发油含量差异比较大.

运用GC/MS技术对云南产香椿挥发油化学成分组成进行分离鉴定,分离得到了57个峰,通过NIST98.L和Wiley7n.l标准谱库和文献检索鉴定了50种化合物,占总峰数量的87.72%,其质量占挥发油总质量的92.58%(质量分数,以下同).其中:7个未能鉴定;鉴定倍半萜44个,占挥发油总量的90.71%;质量分数≥1%的占78.94%;倍半萜类化合物占挥发油总量的56.16%,倍半萜醇类占28.34%;脂肪酸6个,主要成分为石竹烯caryophyllene(19.51%),α-库吧烯α-copaenene(8.30%),α-杜松醇α-Cadinol(7.64%),τ-木罗醇τ/tau-Muurolol(5.88%).文献[1]、[2]、[10]报道的香椿叶主要成分樟脑和龙脑,以及少量的含硫和含氮化合物,在云南产香椿挥发油中均没有发现;文献报道石竹烯在香椿芽中含量占挥发油总量的23%,叶中占挥发油总量的13%,而云南产香椿石竹烯含量占挥发油总量为19.5%,比芽低,但比叶高.上述实验结果表明,云南产香椿香味组成和含量与其它地方有所差异,具有云南特殊的风味和特色.

表1 香椿挥发油化学成分及质量分数

序号	名称	分子式	分子质量/u	质量分数/%
1	3-hexen-1-ol	$C_6H_{12}O$	100	0.62
2	2-hexen-1-ol	$C_6H_{12}O$	100	1.06
3	6-methyl-5-hepten-2-one	$C_8H_{14}O$	126	微量
4	benzeneacetaldehyde	C_8H_8O	120	微量
5	未鉴定		282	微量
6	L-linalool	$C_{10}H_{18}O$	154	微量
7	nonanal	$C_9H_{18}O$	142	微量
8	α-terpineol	$C_9H_{18}O$	142	微量

(转接下页表)

维普资讯 http://www.cqvip.com

(续上表)

序号	名称	分子式	分子质量/u	质量分数/%
9	delta-elemene	$C_{15}H_{24}$	204	0.87
10	(+)-cyclosativene	$C_{15}H_{24}$	204	0.55
11	α-copaene	$C_{15}H_{24}$	204	8.30
12	β-elemene	$C_{15}H_{24}$	204	0.60
13	caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	19.51
14	1H-cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene, [1aR-(1aα,4aβ,7α,7aβ,7bα.)]-	$C_{15}H_{24}$	204	0.33
15	β-cubebene	$C_{15}H_{24}$	204	0.38
16	3,7-guaiadiene	$C_{15}H_{24}$	204	0.34
17	aromadendrene	$C_{15}H_{24}$	204	微量
18	α-caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	1.78
19	alloaromadendrene	$C_{15}H_{24}$	204	0.33
20	未鉴定	$C_{15}H_{26}O$	222	0.67
21	naphthalene,1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl- 4-methylene-1-(1-methylethyl)-(1α.,4aα,8aα.)-	$C_{15}H_{24}$	204	2.60
22	naphthalene,1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-	$C_{15}H_{24}$	204	0.83
23	α-amorphene	$C_{15}H_{24}$	204	微量
24	β-selinene	$C_{15}H_{24}$	204	3.18
25	α-selinene	$C_{15}H_{24}$	204	3.31
26	α-Muurolene	$C_{15}H_{24}$	204	3.23
27	γ-cadinene	$C_{15}H_{24}$	204	1.22
28	δ-cadiene	$C_{15}H_{24}$	204	3.89
29	(+)-nerolidol /peruviol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.74
30	Cis-12-nor-caryophyll-5-en-2-one /(-)-12-norcaryophyllene-2-one	$C_{15}H_{24}O$	220	0.71
31	nerolidol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.64
32	未鉴定		342	0.60
33	Viridiflorol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.65
34	δ-gurjunene	$C_{15}H_{24}$	204	0.99
35	torreyol	$C_{15}H_{26}O$	222	1.57
36	naphthalene,1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-[(1-methylethenyl)-1α,7β,8aα)]-	$C_{15}H_{24}$	204	0.63
37	1H-cyclopropa[a]naphthalene,1a,2,3,5,6,7,7a-octahydro- 1,1,7,7a-tetramethyl-[1aR-(1aα,7α,7aα,7bα.]-	$C_{15}H_{24}$	204	0.95
38	1H-cyclopropa[a]naphthalene,1a,2,3,5,6,7,7a,7b- octahydro-1,1,7,7a-tetramethyl-[1aR-(1aα,7α,7aα,7bα)]-	$C_{15}H_{24}$	204	2.96
39	2-naphthalenemethanol,1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-α,α,4a,8-tetramethyl-(2R-cis)-	$C_{15}H_{26}O$	222	0.51
40	τ-Muurolol	$C_{15}H_{26}O$	222	5.88
41	1-naphthalenol,1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,6,dimethyl-4-(1-methylethyl)-,[1R-(1α,4beta,4aβ,8aβ.)]-	$C_{15}H_{26}O$	222	1.47
42	α-Cadinol	$C_{15}H_{26}O$	222	7.64
43	2,6,10-dodecatrien-1-ol,3,7,11-trimethyl-	$C_{15}H_{26}O$	222	1.45
44	farnesol isomer a	$C_{15}H_{26}O$	222	3.73
45	2,6,10-dodecatrien-1-ol,3,7,11-trimethyl-(Z,E)-	$C_{15}H_{26}O$	222	3.72
46	2,6,10-dodecatrienal,3,7,11-trimethyl-(E,E)-	$C_{15}H_{24}O$	220	0.41
47	2,6,10-dodecatrien-1-ol,3,7,11-trimethyl-acetate,(E,E)-	$C_{17}H_{28}O_2$	264	微量
48	1H-cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-[1aR-(1a. alpha,4a. beta,7alpha,7a. beta,7b. alpha)]-	$C_{15}H_{24}$	204	0.28
49	2,6,10-dodecatrien-1-ol,3,7,11-trimethyl-acetate,(E,E)	$C_{17}H_{28}O_2$	264	1.40
50	未鉴定	$C_{15}H_{24}$	204	0.78
51	2,6,10-dodecatrien-1-ol,3,7,11-trimethyl-acetate,(Z,Z)-	$C_{17}H_{28}O_2$	264	1.35
52	未鉴定		356	0.69
53	未鉴定		282	0.50
54	未鉴定		282	2.43
55	hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	256	1.00
56	cis-farnesol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.34
57	9,12-octadecadienoic acid,methyl ester	$C_{19}H_{34}O_2$	294	0.30
58	oleic acid, methyl ester	$C_{19}H_{36}O_2$	296	0.35

维普资讯 http://www.cqvip.com

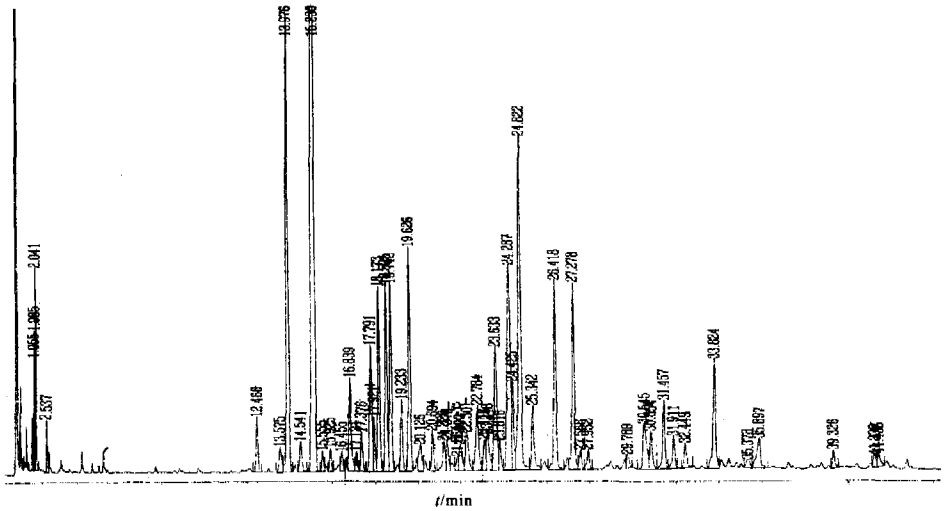

图1 香椿挥发油GC色谱图

[参 考 文 献]

[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海:科学技术出版社,1999:45-48.

[2] 吴燕霞. 香椿芽挥发油化学成分分析[J]. 鞍山师范学院学报,2004,6(2):47-49.

[3] 唐晓珍,王明林,乔聚林,等. 香椿的营养与保健作用[J]. 中国食物与营养,2003,9(2):48-49.

[4] 刘忠良. 香椿的研究概况[J]. 基层中药杂志,2001,15(4):57-58.

[5] 罗晓东,吴少华,马云保,等. 香椿叶的化学成分研究[J]. 中草药,2001,32(5):390-391.

[6] 张仲平,牛超,孙英,等. 香椿叶黄酮类成分的分离与鉴定[J],中药材,2001,24(10): 725-726.

[7] 张仲平,邵林. 香椿叶挥发性成分的 GC/MS 分析[J]. 中药材,1999,22(11):578.

[8] 程传格,王晓,江婷,等. 香椿子油成分的 GC/MS 分析[J]. 分析测试学报,2001,20(4):74-76.

[9] 程桂英,程传格,王晓,等. 香椿种子挥发油成分的 GC/MS 分析[J]. 山东师大学报:自然科学版,2001,16(2):238-240.

[10] 刘忠良,马文波,孙立明. 香椿子挥发油的 GC/MS 分析[J]. 中国药学杂志,2002,37(2):94-96.

[11] 李秀信,张院民,刘青利,等. 香椿叶提取物抗氧化作用研究[J]. 内蒙古农业大学学报,2002,23(3):114-117.

[12] 田迪英,杨荣华. 香椿的抗菌作用研究[J]. 食品工业科技,2002,23(11):21-22.

(上接第 2 页)

3.2 最佳提取方案提取效率的考察

按照所得最佳提取方案 $A_3B_2C_2D_2$,制备 5 份三七提取物,按 3.1 项下提取物中三七皂甙的含量测定方法进行测定,计算质量分数及提取率,结果见表 6. 由表 6 知,测定的结果重现性好,工艺稳定可行.

表6 工艺验证实验结果

编号	三七粗粉/g	R_1 质量分数/%	Rg_1 质量分数/%	三七皂甙质量分数/%	提取率/%
1	100.0	3.27	21.14	24.41	18.1
2	100.0	3.07	20.06	23.13	15.6
3	100.0	3.13	20.07	23.20	14.5
4	100.0	3.13	20.33	23.45	16.7
5	100.0	3.03	19.57	22.60	16.5
平均值	100.0	2.64	17.00	19.64	16.3

4 结论

本次实验通过正交实验法对三七皂甙(R_1 + Rg_1)超声提取条件进行了优化,并按最佳工艺进行了验证实验,结果证明用该提取工艺提取三七皂甙工艺简单、提取率高、操作容易控制、节省时间、稳定性好.

[参 考 文 献]

[1] 苏雅,李勤华,张宝恒. 三七绒根提取物(76017)对心血管的作用[J]. 药学学报,1979,14(6):321-323.

[2] 郑光植,杨崇仁. 三七生物学及其应用[M]. 北京:科学出版社,1994:85.