

# 野生食用蔬菜——臭菜风味成分分析

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可持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204)

**摘要:**采用水蒸气蒸馏的方法对云南特色野生食用木本蔬菜资源——臭菜(*Acacia pennata*)的香味成分进行了提取,并运用GC/MS技术对臭菜挥发油成分和组成进行了分析鉴定,从臭菜挥发油中分离鉴定33个化合物。臭菜挥发油含有大量的含硫化物,含量占挥发油总量的96.80%,主要成分噻啶(thiadine)含量高达79.51%,是臭菜的特征风味成分,与一般的野生蔬菜香味成分明显不同。

**关键词:**臭菜;野生蔬菜;风味成分;含硫化合物;GC/MS

中图分类号: TS207.3 Q946.8 文献标识码: A 文章编号: 1008-7958(2006)04-0005-03

## Analysis of Flavor Components of Essential Oil from the Wild Edible Greenstuffs of *Acacia pennata* by GC/MS

LIU Xikui

(State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Yunnan Kunming 650204, China)

**Abstract** The chemical compositions of the essential oil obtained from *Acacia pennata*, which is a wild edible vegetable in Yunnan, with steam distillation were analyzed by GC/MS. And 33 peaks were isolated and were identified from the essence oil by compared with the database of NIST98L and Wiley7n1 and literature. The 33 identified constituents comprising 99.20% of the total oil, the dominant components were thiadine (79.51%), 1,2,4-trithiolane (3.63%), 1,3,5-trithiane (2.17%), 3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane (1.96%), 3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane (isomer) (2.19%), N-methyl-2,5-dimethyl-3,4-dithiopyrrolane (1.08%), 1,2,4,6-tetra thiepane (2.09%), 5-methyl-1,2,4,6-tetrathiepane (1.15%), Phytol (1.17%). The results indicated the flavor component of *Acacia pennata* is thiadine (79.51%), and different with the other wild edible vegetables, the corresponding contents of sulfur-bearing compounds is up to 96.80%.

**Key words** *Acacia pennata*; wild edible greenstuffs; flavor components; sulfur-bearing compound; GC/MS

臭菜(*Acacia pennata* Willd.)系含羞草科Mimosaceae大型木质藤本植物,主要分布于云南、广东、福建、广西以及印度东部、中南半岛、非洲等地。云南东南部及邻近的老挝、缅甸、泰国等地少数民族将其幼嫩茎叶作为野生蔬菜食用,它是云南西双版纳、德宏等热带地区最具特色的野生木本蔬菜种类之一。由于独特的风味,近年来臭菜开始销往昆明、重庆、北京、上海、广州等地,成为少有的山珍野菜,在印度、泰国、非洲等地区民间将其广泛用作药用。关于臭菜的研究报导比较多<sup>[1]</sup>,如人工栽培种植研究<sup>[2]</sup>,许又凯等人进行的营养成分分析<sup>[3]</sup>,Dongma等人进行的化学成分研究等。然而,关于臭菜的香味成分没有见到文献报道,为了了解臭菜的特殊香味成分和化学成分组成,为其食用、药用开发和应用提供依

据,我们对它的化学成分进行了研究,本文就其挥发油成分进行报道。

### 1 材料和方法

#### 1.1 主要仪器与试剂

新鲜臭菜于2005年5月31日购自昆明农贸市场。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

将新鲜的臭菜520g切碎后,加入800mL水浸

收稿日期: 2006-12-08

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目(2005B0049M)

作者简介: 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。

泡, 加热至微沸腾, 保持沸腾状况, 收集蒸馏液, 蒸馏 8 h, 收集蒸馏液 200 mL, 呈乳白色状, 蒸馏液加入 10 g NaCl 溶解后用乙醚 150 mL 萃取 3 次, 合并乙醚提取液, 用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥后, 减压回收乙醚至无乙醚气味, 得无色具有臭菜特殊气味的透明液体 14 mL, 得率 2.69%.

### 1.3 气相色谱条件

美国 Agilent Technologies 公司 HP5890 30QC2/AC5 石英毛细管柱 (30 m × 0.32 mm), 柱温 80~280°C, 程序升温 3°C /min, 进样温度 250°C, 氢火焰检测器温度 250°C, 进样量 0.4 μL, 分流比 50:1, 载气为高纯 N<sub>2</sub> 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°C, 程序升温 3°C /min, 进样温度 250°C, 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°C, 离子源温度 250°C, 质量扫描范围 35~350 u, 标准质谱库为 NIST98 L 和 Wiley7n I 谱库.

### 1.5 分离鉴定

臭菜精油先经 GC 分离测定气相色谱峰, 然后经 GC/MS 石英毛细管柱程序升温分离, 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及结合保留时间与相关文献资料人工解析确定其化学结构, 采用峰面积归一化法测定各组分总挥发油

中的含量 (质量分数, 以下同).

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果

臭菜挥发油经 GC/MS 分析测定, 臭菜挥发油总离子流图见图 1, 臭菜发油组成及含量见表 1.

### 2.2 讨论

由图 1 可以看出从臭菜挥发油中共分离鉴定 33 个峰, 通过与 NIST98 L 和 Wiley7n I 标准化合物库和参考文献比较鉴定化合物 31 个. 由表 1 可知挥发油中含量超过 1% 的化合物有 9 个, 占整个挥发油含量的 94.94%, 是臭菜挥发油的主要成分, 含量由高到低的化合物分别为: 噻啶 (thiadine, 79.51%), 三硫杂环戊烷 (1,2,4-trithiolane, 3.63%), 三硫杂环己烷 (1,3,5-trithiane, 2.17%), 3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane (1.96%), 3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane (isomer) (2.19%), N-methyl-2,5-dimethyl-3,4-dithiopyrrolane (1.08%), 1,2,4,6-tetrathiepane (2.09%), 5-methyl-1,2,4,6-tetrathiepane (1.15%), Phytole (1.17%) 等.

臭菜挥发油具有强烈的臭味, 从其挥发油中分离鉴定含硫化合物 24 个, 含量占总挥发油的 96.80% 以上. 这表明臭菜的强烈气味, 是由含硫化合物所形成, 臭菜的特征气味成分应该为含硫化合物, 其特征化合物为 thiadine 含量高达 79.51%. 臭菜挥发油中主要含硫化合物结构和含量见下页图 2.

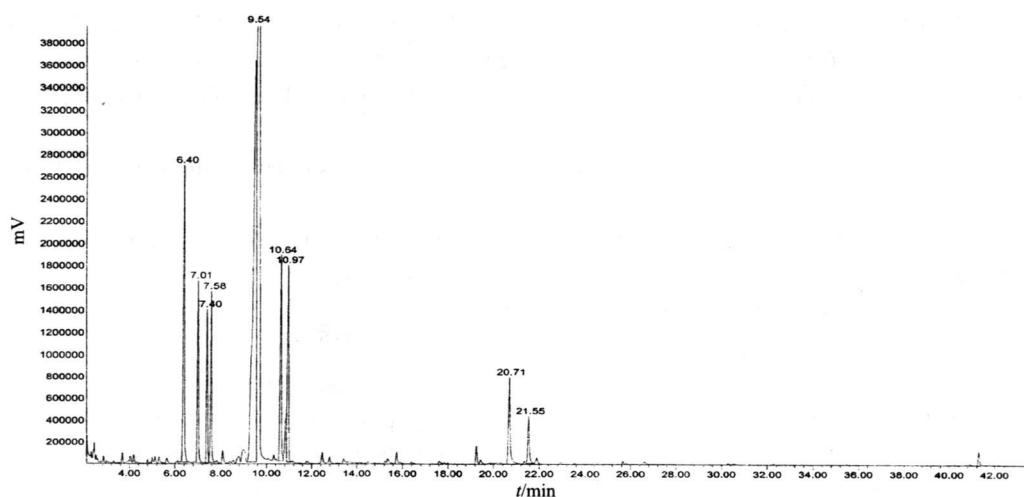


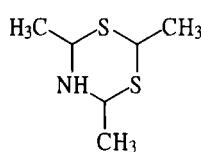
图 1 臭菜挥发油 GC/MS 总离子流

表 1 臭菜香味成分化学成分及含量

序号	名 称	分子式	分子质量 /u	质量分数 /%
1	Hep tan al	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	0.11
2	α-pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.01
3	d-limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.07
4	1-ethylpyromellidine-2-thione	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> S	129	0.23
5	Benzeneacetaldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120	0.19
6	2-ethyl-4,5-dihydro-4methylimidazole	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	112	0.21
7	1,2,4-trithiolane	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	124	3.63

续表 1

序号	名 称	分子式	分子质量 /u	质量分数 /%
8	1, 3, 5-trithiane	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S <sub>3</sub>	138	2.17
9	3, 5-dimethyl-1, 2, 4-trithiolane	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S <sub>3</sub>	152	1.96
10	3, 5-dimethyl-1, 2, 4-trithiolane( isomer)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S <sub>3</sub>	152	2.18
11	3, 4-dimethylpyrrole-2-carboxaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> ON	123	0.22
12	5-methyl-6-dihydro-1, 3, 5-dithiazine	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub>	135	0.33
13	N-methyl-2, 5-dimethyl-3, 4-dithiopyranone	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub>	149	1.08
14	N-methyl-2-ethyl-3, 4-dithiopyranone	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub>	149	0.01
15	Thialidine	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NS <sub>2</sub>	163	79.51
16	Thialidine( isomer)	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NS <sub>2</sub>	163	0.01
17	Thialidine( isomer)	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NS <sub>2</sub>	163	0.01
18	N-methyl-thialidine	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NS <sub>2</sub>	177	0.33
19	N-methyl-thialidine( isomer)	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NS <sub>2</sub>	177	0.24
20	4-vinylguaiacol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150	0.13
21	1, 2, 4, 5-tetra thiane	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	156	0.20
22	4, 6-dimethyl-2, 3, 5-tetra thiacyclohexene	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S <sub>4</sub>	184	0.22
23	4-butyl-2, 6-dimethyl-6-dihydro-1, 3, 5-dithiazine	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> NS <sub>2</sub>	205	0.19
24	3-[5-hydroxy-4-carboxy-2, 6-pyridinedithione], propylidethiosulfide	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> N	281	0.82
25	5-hydroxy-4-carboxy-2, 6-pyridinedithione-3-thiol	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> N	207	0.01
26	1, 2, 4, 6-tetra thiepane	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S <sub>4</sub>	170	2.09
27	3, 6-dimethyl-1, 2, 4, 5-tetra thiacyclohexane	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S <sub>4</sub>	184	0.07
28	5-methyl-1, 2, 4, 6-tetra thiepane	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S <sub>4</sub>	184	1.15
29	3, 6-diethyl-1, 2, 4, 5-tetra thiacyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> S <sub>4</sub>	212	0.20
30	3-methyl-4-ethyl-1, 2, 4, 5-tetra thiacyclohexane	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> S <sub>4</sub>	198	0.01
31	(-)-cadinen	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.11
32	Methyl painate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	0.33
33	Phytol	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	296	1.17
Total		—	—	99.20



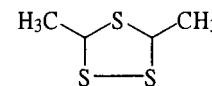
C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>2</sub> M=163  
thialidine  
79.51%



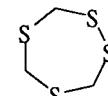
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>3</sub> M=124  
1,2,4-trithiolane  
3.63%



C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S<sub>3</sub> M=138  
1,3,5-trithiane  
2.17%



C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S<sub>3</sub> M=152  
3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane  
1.96%+2.18%=4.14%



C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S<sub>4</sub> M=170  
1,2,4,6-tetrathiepane  
2.09%

## 图2 臭菜挥发油主要组成成分结构及含量

### [参 考 文 献]

- [1] 许又凯, 刘宏茂, 刀祥生, 等. 臭菜营养成分分析及作为特色蔬菜的评价 [J]. 广西植物, 2004, 24(1): 12-16.
- [2] 潘奇. 臭菜人工栽培技术 [J]. 云南农业, 2004(11): 7.
- [3] DONGM A B, Nguelefack T, LACA LE-DUBOIS M A. Antinociceptive and Antiinflammatory activities of *Acacia pennata* Wild (Mimosaceae) [J]. J of Ethnopharmacology, 2005(98): 201-206.
- [4] SHARMA H K, CHHANGTE L, DOLIA I A K. Traditional medicinal plants in Mizoram, India [J]. Fitoterapia, 2001(72): 146-161.
- [5] CHANWITHEESUK A, TEERAWUTGULRAG A, RAKARYATHAM N. Screening of antioxidant activity

and antioxidant compounds of some edible plants of Thailand [J]. Food Chemistry, 2005, 92(3): 491-497.

- [6] LIPIPUN V, KUROKAWA M, SUTTISRI R, et al. Efficacy of Thai medicinal plant extracts against herpes simplex virus type 1 infection in vitro and in vivo [J]. Antiviral Research, 2003, 60(3): 175-180.
- [7] SEIGLER D. S. Phytochemistry of *Acacia* sensu lato [J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2003, 31(8): 845-873.
- [8] EVANS C S, BELL E A, JOHNSON E S. N-methyltyramine, a biologically active amine in *Acacia* seeds [J]. Phytochemistry, 1979, 18(12): 2022-2023.