

HS-SPME-GC-MS 分析两种南瓜肉挥发性成分

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)肉挥发性成分。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, 首次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肉的挥发性成分。结果: 从蜜本南瓜、超甜蜜本南瓜果肉中分别鉴定出 29, 23 个化合物, 分别占总峰面积的 96.55%, 94.04%, 其中蜜本和超甜蜜本有 23 种共有成分。结论: 蜜本南瓜果肉的挥发性成分以吡喃酮(16.66%)和 β -紫罗兰酮(7.44%)含量最高, 超甜蜜本南瓜果肉挥发性成分中含量较高的是吡喃酮(14.87%)和棕榈酸(13.20%); 蜜本和超甜蜜本南瓜果肉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)07-0117-03

[doi] 10.11653/zgsyfjxzz2013070117

Volatile Constituents from Pulp 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 pulp 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-nine compounds were identified from miben and 23 from chaotianmiben *C. moschata*. 96.55% and 94.04% of the total essential constituents respectively. The two *C. moschata* had 23 common components. **Conclusion:** Pyranone (16.66%), β -ionone (7.44%) were the highest components of the total essential constituents of *C. moschata* (miben); pyranone (14.87%), hexadecanoic acid (13.20%) 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

[收稿日期] 20120405(010)

[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, 硕士研究生, 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, 从事中药活性成分与新药研究, Tel: 0378-3880680, E-mail: kangweny @hotmail.com

南瓜为葫芦科南瓜属植物, 又名麦瓜、番南瓜、倭瓜等, 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]。南瓜的药用价值高, 能解毒, 保护肝肾功能, 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, 减肥, 防治便秘, 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,对蜜本和超甜蜜本南瓜果肉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果肉,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 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),C₅-C₂₆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 °C 下老化 10 min。取蜜本南瓜、超甜蜜本的干燥果肉各 7 mg 于 5 mL 的样品瓶中 65 μm PDMS-DVB 萃取纤维头 50 °C 下顶空萃取 30

min,取出后立即插入色谱仪进样口(温度 250 °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 μm × 250 μm × 30.0 m),载气为高纯氦气(99.999%),流速 1.0 mL·min⁻¹,进样口温度 250 °C;色谱柱初始温度 50 °C(保持 2.0 min),以 8 °C·min⁻¹升温至 120 °C(保持 2 min),最后以 4 °C·min⁻¹升温至 220 °C(保持 5 min)。分流进样,分流比 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 °C,四极杆温度 150 °C,传输线温度为 280 °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[9-10]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,采用计算机检索和人工解析各峰相应的质谱图,由化学工作站给出的数据绘制总离子流图,见图 1,2。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果肉的挥发性成分及相对百分含量

No.	化合物	相对百分含量/%		KI
		蜜本	超甜	
1	3-methyl-butanal 3-甲基丁醛	1.15	1.67	654
2	2-methyl-butanal 2-甲基丁醛	2.45	3.04	663
3	hexanal 己醛	2.05	1.60	801
4	2-pentyl-furan 2-正戊基呋喃	0.90	1.20	990
5	3,5-octadien-2-one 3,5-辛二烯-2-酮	3.46		1 071
6	(E,E)-3,5-octadien-2-one (E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	2.76		1 094
7	nonanal 壬醛	2.75	2.93	1 104
8	2,6-dimethyl-cyclohexanol 2,6-二甲基环己醇	1.80	1.45	1 112
9	pyranone 吡喃酮	16.66	14.87	1 145
10	safranal 藏花醛	1.21		1 202
11	decanal 壬醛	3.70	7.19	1 206
12	tridecane 十三烷	1.51		1 299
13	tetradecane 十四烷	3.62	2.85	1 400
14	α-ionone α-紫罗兰酮	1.47		1 423
15	dehydronionone 脱氢紫罗酮	2.52		1 476
16	β-ionone β-紫罗兰酮	7.44	4.77	1 479
17	β-ionone epoxide β-紫罗酮环氧化物	3.82	2.65	1 482
18	pentadecane 十五烷	1.54	2.63	1 500
19	1-cyclopentyl-3-ethoxy-2-propanone 1-环戊基-3-乙氧基-2-丙酮	3.47	2.92	1 512
20	dihydroactindiolide 二氢猕猴桃内酯	6.61	7.53	1 530

续表 1

No.	化合物	相对百分含量/%		KI
		蜜本	超甜	
21	hexadecane 十六烷	2.41	4.26	1 600
22	heptadecane 十七烷	1.31	1.81	1 700
23	hexadecanal 十六醛	2.58	1.98	1 715
24	octadecane 十八烷	1.58	2.10	1 800
25	perhydrofarnesyl acetone 植酮	2.35	2.56	1 841
26	1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester 邻苯二甲酸二异丁酯	1.60	2.38	1 857
27	hexadecanoic acid, methyl ester 棕榈酸甲酯	4.49	5.73	1 925
28	hexadecanoic acid 棕榈酸	7.36	13.20	1 964
29	linolenic acid methyl ester 亚麻酸甲酯	1.96	2.75	2 096

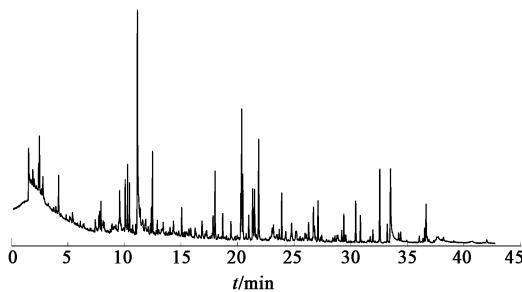


图 1 超甜蜜蜜本南瓜果肉挥发性成分的总离子流

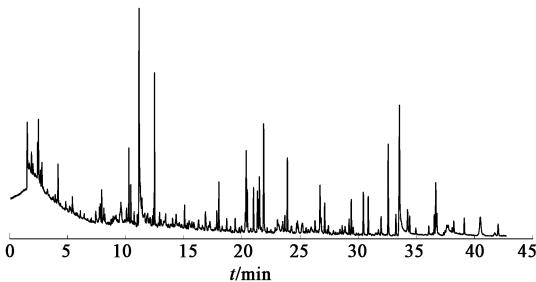


图 2 蜜本南瓜果肉挥发性成分的总离子流

HS-SPME-GC-MS 法从蜜本南瓜果肉中鉴定出 29 个化合物,占总挥发性成分的 96.55% (表 1)。其中吡喃酮 (16.66%) 和 β -紫罗兰酮 (7.44%) 含量最高。

从超甜蜜蜜本南瓜果肉中鉴定出 23 个化合物,占总挥发性成分的 94.04%。其中含量较高的是:吡喃酮 (14.87%) 和棕榈酸 (13.20%)。

蜜本和超甜蜜蜜本果肉中共鉴定出 29 个化合物,两种南瓜有 23 个共有成分。蜜本南瓜果肉的挥发性成分以酮类 (40.48%) 和醛类 (15.89%) 为主,超甜蜜蜜本南瓜果肉挥发性成分以酮类 (24.85%) 和醛类 (18.40%) 为主。

以上研究表明蜜本和超甜蜜蜜本两种南瓜挥发性成分主要区别在于其酮类含量差别很大,在其鉴定出的化合物中,蜜本南瓜有 6 种成分是超甜蜜蜜本南瓜所不含有的,其中大部分是酮类。

[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:上海科学技术出版社, 1999, 15: 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] 王鹏, 王春玲, 张占伟, 等. 南瓜须镇痛抗炎药理作用实验研究 [J]. 时珍国医国药, 1999, 10(8): 567.
- [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] 孙慧玲, 张倩, 李东, 等. 固相微萃取-气相色谱法分析锦鸡儿茎挥发性成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(10): 63.

[责任编辑 顾雪竹]