

山东披萨草挥发油化学成分的研究

李荣, 姜子涛*

(天津商业大学 天津市食品生物技术重点实验室, 天津 300134)

摘 要: 分别采用微波水蒸气蒸馏法(MHD, 微波功率 300 W, 固液比 1:10, 蒸馏时间 1 h)和水蒸气蒸馏法(HD)提取山东披萨草挥发油, 利用气相色谱 - 质谱 (GC/MS) 联用技术和保留指数比较法分析了挥发油的化学成分。从 MHD 法披萨草挥发油中鉴定出 42 种化合物, 占挥发油总量的 99.35%, 主要成分为香芹酚(67.85%)、麝香草酚(16.18%)和邻伞花烃(3.00%)。从 HD 法披萨草挥发油中鉴定出 39 种成分, 占挥发油总量的 99.10%, 主要成分为香芹酚(69.78%)、麝香草酚(16.08%)和红没药烯(2.01%)。

关 键 词: 山东披萨草挥发油; 微波水蒸气蒸馏; 水蒸气蒸馏; 气相色谱 - 质谱; 保留指数

中图分类号: Q949.777.6 文献标志码: A 文章编号: 1007-1032(2011)01-0090-04

Study on chemical composition of volatile oils of *Origanum vulgare* L. grown in Shandong

LI Rong, JIANG Zi-tao*

(Tianjin Key Laboratory of Food Biotechnology, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

Abstract: Volatile oils of *Origanum vulgare* L. in Shandong were separated by using microwave-assisted hydrodistillation (MHD 300 W, solid-to-liquid ratio 1:10, microwave hydrodistillation time 1 h) and hydrodistillation (HD). The chemical components of the oils were identified by GC/MS technique and comparison of retention indices. Forty-two components were characterized, representing 99.35% of total MHD oil. Major components are carvacrol (67.85%), thymol (16.18%), and *o*-cymene (3.00%). Thirty-nine components were identified, representing 99.10% of total HD oil. Major components were carvacrol (69.78%), thymol (16.08%), and β -bisabolene (2.01%).

Key words: volatile oils of *Origanum vulgare* L.; microwave-assisted hydrodistillation; hydrodistillation; GC/MS; retention index

披萨草(*Origanum vulgare* L.), 又称牛至叶、奥勒岗, 为唇型科牛至属多年生草本植物, 原产于法国和西班牙等国, 现世界各地均有分布, 中国主要分布于华北、西北和长江以南各地。披萨草鲜品可作为芳香蔬菜直接食用, 干品则是西餐中重要的调味辛香料。披萨草富含酚类化合物, 具有较强的抗氧化和抗菌性能, 可用来提高食品的货架期。另外, 披萨草具有消暑解表、利水消肿、消炎和祛痰、助消化等功效^[1-3], 为中国和地中海国家的传统药材。

利用水蒸气蒸馏法(HD)已获得披萨草挥发油(即香气成分的富集物)的化学成分^[4-7]。

微波辅助水蒸气蒸馏法(MHD)是近年来出现的一种新方法, 该方法弥补了HD法需长时间高温蒸煮导致产品香气质量较差、能耗大、耗时长之不足。鉴于不同的提取方法会直接导致挥发油成分产生一定的差异^[8-9], 笔者采用MHD法提取了山东产披萨草的挥发油, 利用气相色谱 - 质谱联用技术和保留指数比较法鉴定了该挥发油的化学成分, 并与

收稿日期: 2010-04-13

基金项目: 天津市自然科学基金项目(043604511)

作者简介: 李荣(1962—), 女, 山东烟台人, 教授, 主要从事天然生物活性成分研究, lirong@tjcu.edu.cn; *通信作者, ztjiang@tjcu.edu.cn

利用HD法提取的披萨草挥发油成分进行了比较,以期为进一步开发和利用披萨草资源提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

山东产披萨草(干品),由山东省安丘市福克斯食品有限公司提供。披萨草干品粉碎至粒径约0.4 mm。 C_8 - C_{40} 正构烷烃标准品购至美国AccuStandard公司。

1.2 主要仪器

MAS-I 型微波萃取仪(上海新仪微波化学科技有限公司);Trace DSQ液相色谱-质谱联用仪(美国Thermo Fisher公司),配有AL 3000自动进样器、电子轰击离子源(EI)、Mainlib Library and Replib Library数据处理系统、TR-5MS石英毛细柱色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m)。

1.3 方法

1.3.1 披萨草挥发油的提取

选择不同的微波功率(300、500、700和900 W)和固液比(1:5、1:10、1:20),MHD法提取披萨草挥发油,每隔一定时间测定1次出油率,当出油量不再增加时,所消耗的时间即为最佳提取时间。

1.3.2 气相色谱-质谱分析披萨草挥发油成分

气相色谱条件:程序升温控制柱箱温度,50~120 $^{\circ}$ C(20 $^{\circ}$ C/min),120~280 $^{\circ}$ C(10 $^{\circ}$ C/min),最后在280 $^{\circ}$ C下恒温10 min;载气(He)流速1.0 mL/min,进样量0.4 μ L;分流比60:1。MS条件:电子轰击离子源(EI),电子束能量70 eV;传输线温度250 $^{\circ}$ C;离子源温度250 $^{\circ}$ C;质量扫描范围 m/z 50-450。

2 结果与分析

2.1 微波功率对挥发油产率的影响

从图1中可以看出,不同的微波功率使挥发油溢出进入到水相中的时间有所不同,900 W时仅需要5 min,而300 W时则需要8 min。进一步延长微波处理时间,则水相开始沸腾,蒸馏开始。考虑到较

大微波功率时,非常容易发生爆沸,会使披萨草粉末冲入分水器中,影响蒸馏的进行,选用300 W作为MHD法微波功率较为适宜。

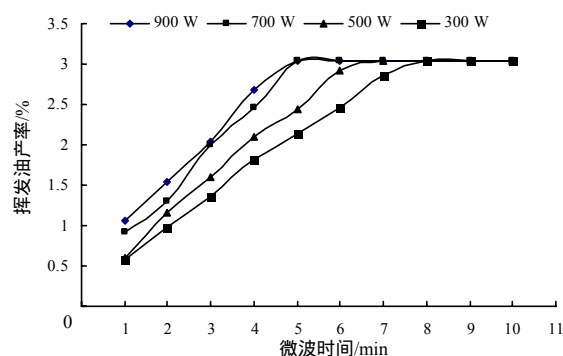


图1 微波功率和时间对挥发油提取的影响

Fig. 1 The effect of delivered power and time on oil yield under MHD conditions

2.2 提取时间和固液比对挥发油产率的影响

在300 W的微波功率和不同固液比的条件下,分别测定了在不同的蒸馏时间披萨草的出油率,直到出油率达到最大时为止。结果发现,当固液比1:10时,提取时间为1 h,出油率达到3.05%。同样质量的披萨草样品,HD法提取挥发油时,2.5 h可达到最大出油率2.94%。在不同固液比时,出油率随时间变化的曲线如图2所示。所获得的挥发油均为浅黄色的油状液体,挥发油经无水硫酸钠脱水,0.45 μ m膜过滤后供分析用。可见利用MHD提取挥发油可缩短提取时间,且挥发油的提取效率也明显高于HD法。

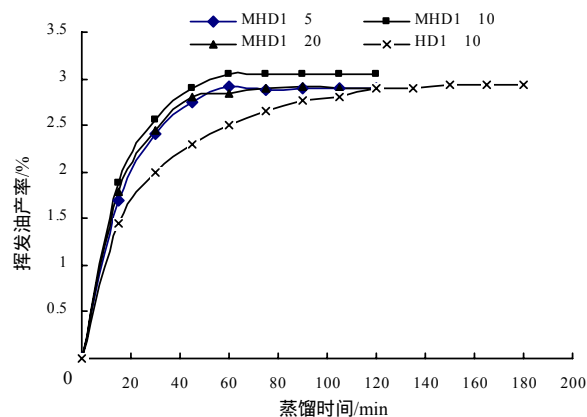


图2 蒸馏时间对挥发油提取的影响

Fig. 2 The effect of distillation time on oil yield under MHD and HD conditions

2.3 披萨草挥发油的化学成分

GC/MS分析披萨草挥发油的总离子流图谱见图3。

利用计算机标准谱库对比法和保留指数比较法,从MHD披萨草挥发油中鉴定出42种成分,占挥发油总量的99.35%。从HD披萨草挥发油中鉴定出39种成分,占挥发油总量的99.10%,挥发油的化学成分及其含量见表1。MHD披萨草挥发油的主要成分为香芹酚(67.85%)、麝香草酚(16.18%)和邻伞花烃(3.00%)。HD披萨草挥发油的主要成分为香芹酚(69.78%)、麝香草酚(16.08%)和红没药烯(2.01%)。另外,还发现了草蒿脑、桂皮醛、乙酸百里香酯、β-愈创木烯、α-依兰油烯、凡伦橘烯、去氢白菖烯、α-愈创木烯、α-白菖考烯、胡萝卜醇和檀香脑等19种成分的存在,未见有文献^[4-7]报道。

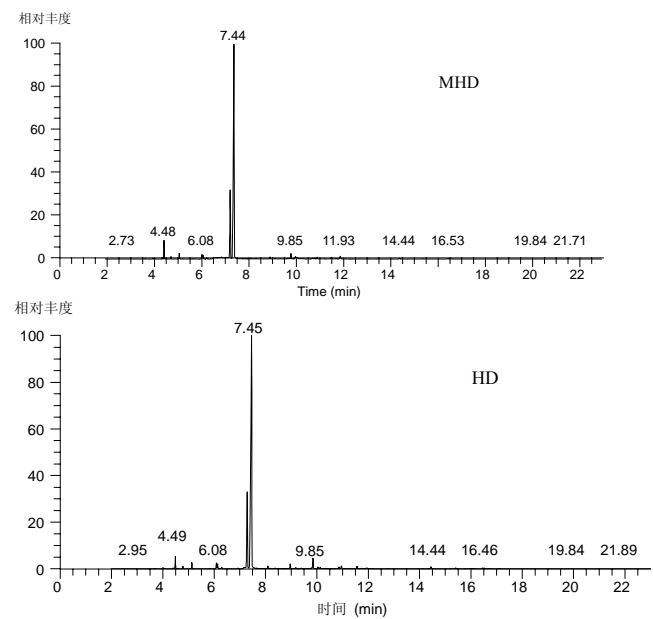


图 3 山东披萨草挥发油总离子流图谱

Fig. 3 Total ions chromatographies of volatile oils of *Origanum vulgare* L. grown in Shandong

表 1 微波水蒸气蒸馏法与水蒸气蒸馏法披萨草挥发油化学成分

Table 1 Comparison of chemical composition of essential oils of *Origanum vulgare* obtained by microwave-assisted hydrodistillation (MHD) and hydrodistillation (HD)

峰号	保留时间/min	保留指数	分子式	化合物名称	含量/%	
					MHD	HD
1	3.70	948	C ₁₀ H ₁₆	α-蒎烯 α-Pinene	0.10	0.03
2	3.86	968	C ₁₀ H ₁₆	莰烯 Camphene	0.04	—
3	4.00	984	C ₈ H ₁₆ O	蘑菇醇 1-Octen-3-ol	0.16	0.14
4	4.07	993	C ₁₀ H ₁₆	月桂烯 α-Myrcene	0.18	0.08
5	4.40	1 030	C ₁₀ H ₁₆	萜品烯 α-Terpinene	0.23	0.11
6	4.48	1 039	C ₁₀ H ₁₄	邻伞花烃 o-Cymene	3.00	1.64
7	4.57	1 048	C ₁₀ H ₁₈ O	桉树脑 Eucalyptol	0.12	0.10
8	4.77	1 070	C ₁₀ H ₁₆	γ-松油烯 γ-Terpinene	0.40	0.35
9	4.92	1 086	C ₁₀ H ₁₈ O	β-松油醇 β-Terpineol	0.06	—
10	5.05	1 099	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	4-萜品乙酸酯 4-Terpinenyl acetate	0.04	0.04
11	5.12	1 107	C ₁₀ H ₁₈ O	芳樟醇 Linalool	0.90	0.92
12	5.25	1 120	C ₁₀ H ₁₈ O	α-松油醇 α-Terpineol	0.07	—
13	5.50	1 145	C ₁₀ H ₁₈ O	薄荷醇 2-Menthenol	0.04	0.03
14	6.08	1 198	C ₁₀ H ₁₈ O	龙脑 Borneol	0.91	0.92
15	6.13	1 203	C ₁₀ H ₁₈ O	松油醇-4 Terpinen-4-ol	0.88	0.72
16	6.29	1 218	C ₁₀ H ₁₂ O	草蒿脑 Estragole	0.30	0.33
17	6.94	1 273	C ₉ H ₈ O	桂皮醛 Cinnamaldehyde	0.91	0.42
18	7.28	1 304	C ₁₀ H ₁₄ O	麝香草酚 Thymol	16.18	16.08
19	7.44	1 319	C ₁₀ H ₁₄ O	香芹酚 Carvacrol	67.85	69.78
20	7.95	1 363	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	乙酸松油酯 Terpinyl acetate	0.08	—
21	8.09	1 374	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	丁香酚 Eugenol	—	0.52
22	8.15	1 379	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	乙酸百里香酯 Thymyl acetate	0.05	—
23	8.37	1 397	C ₁₅ H ₂₄	杜松烯 δ-Cadinene	0.07	0.14

续表

峰号	保留时间/min	保留指数	分子式	化合物名称	含量/%	
					MHD	HD
24	8.57	1 414	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	丁香酚甲醚 Methyl eugenol	—	0.05
25	8.96	1 448	C ₁₅ H ₂₄	石竹烯 Caryophyllene	0.44	0.82
26	9.19	1 467	C ₁₅ H ₂₄	香橙烯 Aromadendrene	0.12	0.23
27	9.40	1 484	C ₁₅ H ₂₄	蛇麻烯 α -Humulene	0.08	0.11
28	9.55	1 496	C ₁₅ H ₂₄	β -愈创木烯 β -Guaiene	0.06	0.08
29	9.72	1 512	C ₁₅ H ₂₄	α -依兰油烯 α -Murolene	0.13	—
30	9.78	1 517	C ₁₅ H ₂₄	凡伦橘烯 Valencene	0.16	—
31	9.85	1 523	C ₁₅ H ₂₄	红没药烯 β -Bisabolene	1.18	2.01
32	10.04	1 544	C ₁₅ H ₂₂	去氢白菖烯 Calamenene	1.22	0.61
33	10.29	1 562	C ₁₅ H ₂₄	α -愈创木烯 α -Guaiene	—	0.06
34	10.35	1 570	C ₁₅ H ₂₀	α -白菖考烯 α -Calacorene	0.24	0.10
35	10.78	1 603	C ₁₅ H ₂₂	菖蒲萜烯 Calamene	0.39	—
36	10.86	1 610	C ₁₅ H ₂₄ O	斯巴醇 Spathulenol	0.23	0.34
37	10.96	1 618	C ₁₅ H ₂₄ O	氧化石竹素 Caryophyllene oxide	0.40	0.52
38	11.28	1 647	C ₁₅ H ₂₆ O	胡萝卜醇 Carotol	0.11	0.10
39	11.56	1 672	C ₁₅ H ₂₆ O	杜松醇 T-Cadinol	0.41	0.48
40	11.66	1 681	C ₁₅ H ₂₄ O	檀香脑 Santalol	—	0.04
41	11.74	1 687	C ₁₅ H ₂₄ O	环氧异香橙烯 Isoaromadendrene epoxide	0.15	0.15
42	11.93	1 705	C ₁₅ H ₁₈	卡达烯 Cadalene	0.98	0.29
43	12.18	1 728	C ₁₅ H ₂₄ O	喇叭烯醇 Ledene alcohol	0.04	0.05
44	13.12	1 815	C ₁₅ H ₁₈	愈创奥 Guaiazulene	0.05	—
45	13.47	1 848	C ₁₈ H ₃₆ O	植酮 Fitone	—	0.04
46	14.45	1 943	C ₁₀ H ₁₄ O	Cinerone	0.27	0.44
47	15.41	2 042	C ₂₀ H ₃₄ O	泪柏醚 Manoyl oxide	0.12	0.19
48	15.49	2 051	C ₂₀ H ₃₂	Sandaracopimaradiene	—	0.04

MHD 和 HD 两种方法所获得的挥发油均是单萜和倍半萜烯类化合物及其含氧衍生物,但化学组成有所不同。另外,MHD 和 HD 披萨草挥发油中含氧类化合物的含量均在 90%以上,且主要是酚类化合物,这在植物挥发油中也是比较少见的,这可能是披萨草挥发油具有较高的杀菌和抗菌活性的原因。

将分析结果与以往的研究结果^[4-8]比较后发现,山东产披萨草挥发油中的化学成分与意大利富罗雷地区^[8]及云南^[4]产披萨草比较相似,和贵州、四川及新疆产披萨草在挥发油的成分相差较大^[5-7]。

参考文献:

[1] 林清华,汤汉文,王礼德.牛至挥发油对小鼠腹腔巨噬细胞活性及免疫器官重量的影响[J].医学与临床,1990,10(1):49-51.

[2] 林清华,刘波,徐有为.牛至挥发油对肠炎常见菌的体外抗菌作用[J].应用与环境生物学报,1997,3(1):76-78.

[3] 林清华,张楚富,刘众文.牛至挥发油对小鼠特异性

免疫功能的影响[J].应用与环境生物学报,1997,3(4):389-391.

[4] 田辉,李萍,赖东美.牛至挥发油的 GC-MS 分析[J].中药材,2006,29(9):920-921.

[5] 袁果,先静斌,袁家谟.黔产牛至叶的挥发油成分分析[J].贵州农业科学,1997,25(3):41-43.

[6] 颜世利,巴杭,阿吉艾克拜尔.新疆牛至挥发油化学成分的分析[J].光谱实验室,2004,21(5):842-845.

[7] 蒲海,王远强,张婧诗,等.运用气相色谱-质谱(GC-MS)联用法对牛至挥发油化学成分的分析[J].重庆工学院学报:自然科学版,2007,21(5):115-118.

[8] De Martino L,De Feo V,Formisano C,et al.Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils from three chemotypes of *Origanum vulgare* L. ssp hirtum (Link) Ietswaart growing wild in Campania (Southern Italy)[J].Molecules,2009,14:2735-2746.

[9] Figiel A,Szumny A,Gutierrez-Ortiz A,et al.Composition of oregano essential oil (*Origanum vulgare*) as affected by drying method[J].J Food Engn,2010,98:240-247.

责任编辑: 罗慧敏
英文编辑: 易来宾