

张辰露,朱双全,梁宗锁,等. 秦巴地区 12 批引种紫苏的挥发油成分分析及评价[J]. 江苏农业科学,2019,47(16):214-221.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.16.048

秦巴地区 12 批引种紫苏的挥发油成分分析及评价

张辰露¹, 朱双全¹, 梁宗锁², 吴三桥¹, 赵宏光³

(1. 陕西理工大学生物科学与工程学院, 陕西汉中 723000; 2. 浙江理工大学生命科学与医药学院, 浙江杭州 310018;
3. 陕西天士力植物药业股份有限公司, 陕西商洛 726000)

摘要:为筛选适宜秦巴地区推广种植的紫苏种质, 将从重庆、江苏、广西等地区引种的 11 批不同种质紫苏和 1 批本地野生紫苏同时种植于陕西商洛地区, 采用同时蒸馏-萃取 (SDE) 法提取紫苏叶挥发油, 通过气相色谱-质谱 (GC-MS) 分析挥发油组成成分, 并比较挥发油得率, 以评价不同种质来源紫苏在秦巴地区的品质表现。结果表明, 从紫苏挥发油中共鉴定出 180 种化学成分, 不同种质的共有成分有 20 种。主要共有成分为紫苏醛 (0.48% ~ 62.54%)、紫苏酮 (0.02% ~ 32.09%)、 α -石竹烯 (7.67% ~ 22.16%)、 α -香柑油烯 (1.09% ~ 15.57%)、*D*-柠檬烯 (0.08% ~ 14.89%)、芳樟醇 (0.04% ~ 7.99%)、大根香叶烯 *D* (0.48% ~ 4.15%) 等。另有一些特殊成分, 1 个烯型 (PL) 种源含 35.79% 紫苏烯, 1 个醚型 (PP) 种源含 35.76% 芹菜脑, 1 个 EK 型种源含 17.88% 2-烯丙基-4-甲基苯酚等。12 批紫苏种质可分为 5 种化学型, 醛型 (PA)、酮型 (PK)、醚型 (PP)、烯型 (PL) 及酚型 (EK)。挥发油得率为 0.30% ~ 0.82%, 其中以醛型的挥发油得率最高, 烯型的得率最低。不同种质紫苏在相同引种栽培环境下, 紫苏叶挥发油的化学成分组成和得率差异明显。除烯型紫苏外, 其余种源紫苏的挥发油得率均可达到 2015 年版《中华人民共和国药典》标准。秦巴地区发展紫苏种植建议以江苏邳州地区的回回苏 (醛型) 为宜, 重庆和玉林地区的白苏 (酮型) 次之。

关键词:紫苏; 挥发油; 成分组成; 得油率; GC-MS; 种质资源; 品质分析; 最优种源; 产区拓展

中图分类号:R284.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2019)16-0214-07

紫苏 [*Perilla frutescens* (L.) Britt.], 是唇形科 (Labiatae) 紫苏属 (*Perilla*) 的 1 年生草本植物, 别称白苏、赤苏、香苏、回回苏等^[1]。其叶、梗、籽均可入药, 是我国传统的药食两用植物^[2]。紫苏常被用作解鱼蟹毒, 治疗风寒感冒、升血糖、治疗咳嗽, 以及预防和治疗心血管疾病等。紫苏叶挥发油有抗炎、抑菌、抗氧化性及抗病毒作用, 临床上还用于治疗抑郁症^[1,3-6]。紫苏在我国自然分布广泛, 遍布全国 20 个省份, 紫苏作为多用途的经济植物在我国已有 2 000 多年的栽培历史^[7]。秦巴地区虽然算不上紫苏的主产区, 但有着丰富的野生紫苏资源, 常见于浅山林缘和田间地头, 更是百姓庭院周边的常见植物, 分布极为广泛。参考陈士林的《中国药材产地生态适宜性区划》可知, 利用 3S 技术对紫苏产地适宜性分析结果表明秦巴地区也属于紫苏的生态适宜区, 生态适宜性指数达 90% ~ 95%^[8]。然而尚未见秦巴地区人工大面积种植紫苏的相关报道, 其地理周边地区如甘肃、山西、重庆等已属于人工栽培主产区, 河南、四川等地区虽然野生资源丰富, 但还未形成人工栽培主产区^[9]。

白苏原产地在我国东北, 其挥发油以紫苏酮为主, 黑龙江、吉林、河北、甘肃等区域主要种植的是酮型紫苏。原产自

南方的紫苏多以紫苏醛和烯类成分为主, 酮类成分相对较少 (除云南、重庆彭水、湖南鼎城等地区外)。相同种源紫苏在不同的地方种植, 其挥发油的主要成分组成呈现明显差异^[9-10], 紫苏叶挥发油化学成分受环境影响极大。秦岭地处我国南北地理分界线, 气候环境介于南北之间, 因此研究不同化学型紫苏在我国中纬度的秦巴地区的引种品质表现具有重要意义。本研究从玉林、重庆、江苏等市场及陕西省商洛市收集 12 批种源, 统一栽培管理, 开展引种试验。综合分析各个种源紫苏叶的挥发油成分组成及得油率, 优选出适宜秦巴地区栽培的最优紫苏种源, 以期对紫苏产区拓展提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

12 批紫苏种源分别来自重庆市、重庆涪陵、广西玉林、江苏徐州、陕西商洛等地区, 具体见表 1。将收集的紫苏种子于 2016 年 4 月上旬种植在陕西天士力植物药业有限公司的药用植物资源圃, 统一人工管理, 8 月下旬的上午时段采收叶片^[11], 置阴凉通风处干燥。紫苏种源鉴定由陕西理工大学王勇博士完成。

1.2 主要仪器

气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS-QP2010 型, 日本 Shimadzu 公司); 蒸馏同时萃取装置 (上海齐欣科学仪器有限公司); UPW 型优普超纯水机 (上海优普实业有限公司); AB135S 电子分析天平 (梅特勒·托利多公司); 198-1-B 电加热套, DK-2000-III L 电热恒温水浴锅, 01-3A 电热鼓风干燥箱 (天津市泰斯特仪器有限公司) 和石油醚 (天津市富宇精细化工有限公司)。

收稿日期: 2018-03-29

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金 (编号: 81703646); 陕西省社会发展攻关项目 (编号: 2016SF-351)。

作者简介: 张辰露 (1979—), 女, 陕西汉中中人, 博士, 副教授, 主要从事中药资源开发利用研究。E-mail: chenluzhang@126.com。

通信作者: 梁宗锁, 博士, 教授, 主要从事中药资源学、药用植物次生代谢调控。E-mail: liangzs@ms.iswc.ac.cn。

表 1 12 批引种紫苏的种源概况

样品号	种源地	种源鉴定结果	叶片主要特征
S ₁	重庆涪陵 1	回回苏(<i>Perilla frutescens</i> var. <i>crispa</i>)	正面绿色,背面深紫色,叶脉紫色,叶缘有狭而深的锯齿
S ₂	玉林市场 1	白苏(<i>P. frutescens</i> var. <i>frutescens</i>)	正面、背面均绿色,叶脉白色
S ₃	玉林市场 2	齿耳变种紫苏(<i>P. frutescens</i> var. <i>frutescens</i>)	正面绿色,背面绿色带浅紫色,叶脉白色,叶基圆形或几心形,具耳状齿缺
S ₄	江苏徐州睢宁	齿耳变种紫苏(<i>P. frutescens</i> var. <i>frutescens</i>)	正面绿色,背面紫色,叶脉白色,叶基圆形或几心形,具耳状齿缺
S ₅	玉林市场 3	紫苏(<i>P. frutescens</i> var. <i>frutescens</i>)	正面绿色,背面紫色,叶脉紫色
S ₆	重庆市场 1	白苏(<i>P. frutescens</i> var. <i>frutescens</i>)	正面、背面均绿色,叶脉白色
S ₇	江苏徐州邳州 1	回回苏(<i>P. frutescens</i> var. <i>crispa</i>)	正面、背面均绿色,叶脉白色,叶缘有狭而深的锯齿
S ₈	玉林市场 4	齿耳变种紫苏(<i>P. frutescens</i> var. <i>frutescens</i>)	正面绿色,背面紫色,叶脉紫色,叶基圆形或几心形,具耳状齿缺
S ₉	重庆涪陵 2	白苏(<i>P. frutescens</i> var. <i>frutescens</i>)	正面、背面均绿色,叶脉白色
S ₁₀	江苏徐州邳州 2	回回苏(<i>P. frutescens</i> var. <i>crispa</i>)	正面、背面均绿色,叶脉白色,叶缘有狭而深的锯齿
S ₁₁	重庆涪陵 3	齿耳变种紫苏(<i>P. frutescens</i> var. <i>frutescens</i>)	正面绿色,背面绿色,叶脉白色,叶基圆形或几心形,具耳状齿缺,叶片较大,质薄
S ₁₂	陕西商洛	野生紫苏(<i>P. frutescens</i> var. <i>acuta</i>)	正面绿色带深紫色、反面深紫色,叶脉紫色

1.3 挥发油测定条件

气相色谱(GC)条件:RXT-5 MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 μm×0.25 μm);柱前压为 53.5 kPa;分流比为 50:1;进样量为 1 μL;进样口温度为 250℃;载气为 He;柱初温为 50℃,保留 2 min,程序升温速率为 4℃/min,升至 210℃,保留 1 min,再经过 15℃/min 的升温速率,升至 280℃,保留 3 min,完成 1 个样品检测时间为 45 min。

质谱(MS)条件:电离方式为 EI,灯丝电流为 0.5 mA;电子能量为 70 eV;倍增器电压为 0.86 kV;离子源温度为 230℃,溶剂延迟 3 min;质核比(*m/z*)为 40~500。添加各溶剂的空白检测,除去试验自身的干扰因素。

通过 ChemStation 工作站检索 KIST 谱图库,参照相关文献结合人工化学结构解析判定,以可信度>90%的标准确认和鉴定各色谱峰成分。由峰面积归一法计算挥发油各化学成分的相对百分含量,采用 SPSS 22.0 软件进行分析。GC-MS 检测条件参照张辰露等的方法^[12]。

1.4 挥发油提取

称取 100 g 紫苏叶粉末,挥发油供试样品提取方法参照张辰露等的同时蒸馏-萃取(SDE)^[12]提取方法,获得挥发油样品,称质量计算得率,并进行 GC-MS 检测。同时,采用挥发油提取器,按照 2015 年版《中华人民共和国药典》挥发油测定方法中甲法提取^[13],记录挥发油得率。

2 结果与分析

2.1 GC-MS 结果分析

12 批不同种源紫苏的叶片挥发油成分组成 GC-MS 分析结果及挥发油得率测定结果见表 2。经 KIST 谱图库检索,参照相关文献结合人工化学结构解析判定^[10,14-16],共鉴定出 180 种化学成分,其中共有成分有 20 种。紫苏叶挥发油的主要成分包括紫苏醛(0.48%~62.54%)、紫苏酮(0.05%~33.79%)、α-石竹烯(7.67%~22.16%)、α-香柑油烯(1.09%~15.57%)、D-柠檬烯(0.08%~14.89%)、芳樟醇(0.04%~7.99%)、大根香叶烯 D(0.48%~4.15%)等。另有一些含量较大的特殊成分,S₁₁含 35.79% 紫苏烯,S₃含 35.76% 芹菜脑及 5.28% 顺式-β-细辛醚,S₄含 17.88% 2-烯丙基-4-甲基苯酚及 7.75% 香薷酮。

主要共有成分(相对百分含量≥5%)的相对百分含量排序为(1)紫苏醛:S₁₀>S₇>S₈>S₁>S₁₂>S₅>S₄>S₆;(2)紫苏酮:S₆>S₂>S₉;(3)石竹烯:S₉>S₁₂>S₁>S₃>S₁₁>S₂>S₄>S₅>S₇>S₆>S₈>S₁₀;(4)D-柠檬烯:S₅>S₈>S₇>S₁₀;(5)芳樟醇:S₅>S₈;(6)反式-α-香柑油烯:S₁₂>S₁₁>S₁>S₇>S₅>S₈>S₂>S₆>S₁₀。比较而言,主要共有成分石竹烯在不同种源的紫苏叶中相对百分含量的变化幅度较小,成分占比相对稳定。

表 2 紫苏叶挥发油的化学组成成分

序号	保留时间 (min)	中文名称	化学式	相对百分含量(%)											
				S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₉	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂
1	5.397	反式-7-十四烯	C ₁₄ H ₂₈	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—
2	5.539	5-甲基十一烷	C ₁₂ H ₂₆	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—
3	5.735	对二甲苯	C ₈ H ₁₀	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—
4	5.737	3,3-二亚甲基苯	C ₁₂ H ₁₈	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—
5	6.167	环己醇	C ₆ H ₁₂ O	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	6.544	壬烷	C ₉ H ₂₀	—	—	0.01	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—
7	7.392	α-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	0.01	—	—
8	7.604	蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.1	—	—	—	0.27	0.01	0.33	0.14	—	0.25	—	0.06
9	8.084	苈烯	C ₁₀ H ₁₆	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	0.01	—	—
10	8.937	β-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	0.03	—	—	—	0.09	—	0.08	0.06	—	0.07	—	0.01

表 2(续)

序号	保留时间 (min)	中文名称	化学式	相对百分含量(%)											
				S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₉	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂
11	9.033	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.12	—	—	—	0.34	0.01	0.41	0.23	—	0.35	—	0.08
12	9.234	松茸醇	C ₈ H ₁₆ O	0.38	0.02	0.21	0.27	1.21	0.55	0.03	1.04	0.09	0.06	0.12	0.58
13	9.463	甲基庚烯酮	C ₈ H ₁₄ O	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—	0.02	—	—
14	9.500	四氢薰衣草醇	C ₁₀ H ₂₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	—
15	9.577	β -月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	0.08	0.02	0.03	0.06	0.28	0.07	0.14	0.26	0.02	0.10	0.05	0.09
16	9.781	3-辛醇	C ₈ H ₁₈ O	0.04	—	0.02	—	0.09	0.04	—	0.09	—	—	—	0.06
17	9.885	正十一烷	C ₁₁ H ₂₄	0.03	—	0.02	—	0.05	—	0.01	—	—	—	0.03	0.04
18	9.931	正十六烷	C ₁₆ H ₃₄	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—	0.09	—	—
19	9.974	反式-2-戊烯基-2-呋喃	C ₉ H ₁₂ O	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	0.03	—
20	9.987	伪柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	0.04	—	—	—	0.13	—	0.1	0.06	—	—	—	0.02
21	10.460	萹烯-4	C ₁₀ H ₁₆	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	0.01	—	—
22	10.908	D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	3.95	0.08	0.09	0.18	14.89	0.87	11.71	12.33	0.59	11.08	1.30	2.04
23	11.654	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	—	—	0.05	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—
24	11.882	2-亚乙烯基-6,6-二甲基-[3.1.1]双环庚烷	C ₁₁ H ₁₆	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	11.888	1-异丙烯基-2-茴香醚	C ₁₀ H ₁₂ O	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—
26	12.021	γ -萹品烯	C ₁₀ H ₁₆	0.02	—	—	—	0.02	—	0.01	—	—	0.02	—	—
27	12.360	顺式-4-侧柏醇	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—
28	12.544	反式芳樟醇氧化物	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	—	—	0.02	—	—	—	0.01	—	—	0.01	—	0.02
29	13.104	1-乙基环己醇	C ₈ H ₁₆ O	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—
30	13.136	顺- α , α -5-三甲基-5-乙烯基四氢化呋喃-2-甲醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31	13.131	2-萹烯	C ₁₀ H ₁₆	0.03	0.03	—	0.06	0.08	—	0.08	0.06	—	0.09	—	0.02
32	13.470	瓜菊酮	C ₁₀ H ₁₄ O	0.03	—	0.90	3.20	—	0.10	—	0.04	—	—	0.02	0.10
33	13.597	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	2.64	0.54	0.96	1.82	7.99	2.50	2.85	6.96	2.03	3.62	0.04	2.47
34	13.615	紫苏烯	C ₁₀ H ₁₄ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35.79	—
35	13.802	2-甲基-3-苯基丙醛	C ₁₀ H ₁₂ O	—	—	—	0.93	—	—	—	—	—	—	—	—
36	14.384	反式-对甲基薄荷二烯酮	C ₁₀ H ₁₆ O	—	—	—	—	0.03	—	0.02	—	—	0.03	—	0.02
37	14.471	新戊烷乙烯酯	C ₇ H ₁₂ O ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—
38	14.827	氧化宁烯	C ₁₀ H ₁₆ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—
39	14.940	反式-薄荷基-2,8-二烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	—	—	—	—	0.03	—	0.01	—	—	0.04	—	—
40	15.378	二甲基紫罗酮	C ₁₅ H ₂₄ O	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
41	15.508	4-(1-甲基亚乙基)环己醇	C ₉ H ₁₆ O	—	—	—	—	0.02	—	0.01	—	—	—	—	—
42	15.486	辛酮	C ₈ H ₁₆ O	—	0.01	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—
43	15.686	4-异丙烯基环己醇	C ₉ H ₁₄ O	—	—	—	—	—	—	0.05	—	—	0.06	—	—
44	15.872	甲基对4-异丙基-3-薄荷酮	C ₁₀ H ₁₆ O	—	—	0.02	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—
45	16.098	2-茨醇	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	—	—	0.03	—	0.02	—	—	0.02	—	—
46	16.352	苯甲酸乙酯	C ₉ H ₁₀ O ₂	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—
47	16.433	2,3-二甲基萘烷	C ₁₂ H ₂₂	—	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—
48	16.527	(-)-4-萹品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.04	—	—	—	0.04	—	0.04	0.02	—	0.04	—	0.02
49	16.745	2-烯-4-十五烷炔	C ₁₅ H ₂₆	0.03	—	—	—	0.03	—	0.03	0.03	—	0.03	—	0.02
50	16.944	异香芹醇	C ₁₀ H ₁₆ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	—	0.03
51	16.950	D-马鞭烯酮	C ₁₀ H ₁₄ O	—	—	—	—	0.02	—	0.03	0.02	—	—	—	—

表 2(续)

序号	保留时间 (min)	中文名称	化学式	相对百分含量(%)											
				S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₉	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂
93	22.335	δ-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.17	0.08	0.06	0.08	0.1	0.05	0.07	0.08	0.06	0.05	0.11	0.07
94	22.704	3-异丙烯基-2-亚甲基环己烷酯	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	0.07	—	—	—	—	—	0.08	0.01	—	0.18	—	0.06
95	22.750	香榧醇	C ₁₅ H ₂₆ O	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—
96	22.792	脱氢香橙烯	C ₁₅ H ₂₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.06	—
97	22.868	愈创木烯	C ₁₅ H ₂₄	—	0.02	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—
98	22.866	11-十六炔醛	C ₁₆ H ₂₈ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.09	—
99	23.183	丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.40	0.17	1.15	1.19	0.78	0.32	0.61	0.93	0.37	0.51	4.50	0.70
100	23.696	古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	0.18	0.21	0.20	0.30	0.27	0.14	0.09	0.41	0.12	0.04	0.54	0.18
101	23.966	大马烯酮	C ₁₃ H ₁₈ O	—	—	0.20	—	—	—	—	—	—	0.08	0.49	—
102	24.003	α-波旁烯	C ₁₅ H ₂₄	0.09	0.29	—	0.15	0.09	0.2	0.07	0.13	0.18	—	—	0.19
103	24.150	10-甲基乙酰-3-萜烯	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.18	—
104	24.181	双环倍半水芹烯	C ₁₅ H ₂₄	—	—	—	—	0.12	—	—	0.09	—	—	—	—
105	24.246	榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.21	0.21	0.28	0.26	0.16	0.16	0.11	0.18	0.18	0.04	0.37	0.19
106	24.438	正十四烷	C ₁₄ H ₃₀	0.04	0.05	0.04	—	0.04	0.02	0.02	—	0.01	—	0.10	0.04
107	24.699	β-金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—
108	24.763	异丁子香烯	C ₁₅ H ₂₄	—	0.08	0.02	—	—	0.04	0.01	—	0.05	—	0.02	0.01
109	24.978	β-大马酮	C ₁₃ H ₂₀ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—
110	24.956	乙酸二氢香芹酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.06	—	0.03	—	0.04	—	0.11	0.02	—	0.13	—	0.06
111	25.047	2-乙基对二甲苯	C ₁₀ H ₁₄	—	0.01	0.04	—	—	0.01	—	—	—	—	0.06	—
112	25.214	石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	19.21	16.50	18.87	14.26	13.97	12.79	13.09	12.78	22.16	7.67	17.90	20.06
113	25.515	α-萜澄茄烯	C ₁₅ H ₂₄	0.03	0.05	0.12	0.07	0.14	0.04	0.04	0.08	0.05	0.02	0.07	0.05
114	25.855	(+)-香橙烯	C ₁₅ H ₂₄	0.03	—	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—
115	25.974	(-)-马兜铃烯	C ₁₅ H ₂₄	0.04	—	0.02	—	0.05	0.03	0.02	—	0.02	—	0.02	0.03
116	25.912	α-古芸烯	C ₁₅ H ₂₄	—	—	—	—	0.03	—	0.01	—	0.02	—	0.02	—
117	26.339	α-萜草烯(蛇麻烯)	C ₁₅ H ₂₄	2.62	3.23	—	2.24	1.6	1.96	1.19	1.27	5.21	0.67	1.61	2.27
118	26.355	顺式-β-金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	—	—	10.89	—	—	—	—	—	—	—	—	—
119	26.549	反式-β-檀香醇	C ₁₅ H ₂₄ O	—	0.04	—	0.10	0.04	—	—	—	—	—	0.06	0.03
120	26.556	甲基醚丁香酚	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	—	—	—	—	—	0.09	—	—	—	—	—	—
121	26.656	异喇叭烯	C ₁₅ H ₂₄	—	—	—	—	0.05	0.02	0.01	0.02	—	—	0.04	0.01
122	26.740	α-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	—	0.01	—	0.06	—	0.02	—	—	0.01	—	—	—
123	27.042	γ-蛇床烯	C ₁₅ H ₂₄	—	—	—	0.16	0.21	—	—	0.15	—	—	—	—
124	27.080	γ-依兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	0.03	0.03	—	—	—	—	0.01	—	—	—	0.07	0.02
125	27.242	大根香叶烯 D	C ₁₅ H ₂₄	2.36	1.96	2.14	3.20	1.93	1.96	1.07	2.87	1.77	0.50	4.15	1.71
126	27.375	β-紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.20	—
127	27.425	单环倍半萜烯	C ₁₅ H ₂₄	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—	0.02
128	27.609	反式-α-柑橘油烯	C ₁₅ H ₂₄	12.58	7.07	1.09	2.18	7.88	5.53	11.31	7.27	4.78	5.51	12.88	15.57
129	27.745	甘香烯	C ₁₅ H ₂₄	2.75	—	0.86	1.39	2.40	—	0.01	2.28	1.13	—	1.40	0.68
130	27.792	异丁香酚甲醚	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	—	—	—	—	—	3.75	—	—	—	—	—	—
131	28.041	α-金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	0.86	0.67	0.22	0.35	0.43	0.94	0.48	0.32	0.64	0.27	0.80	0.99
132	28.306	γ-萜澄茄烯	C ₁₅ H ₂₄	0.02	0.01	0.04	0.09	0.08	0.02	0.01	0.01	0.02	—	0.03	0.03
133	28.582	δ-萜澄茄烯	C ₁₅ H ₂₄	0.28	0.23	0.54	0.35	0.29	—	0.10	0.27	—	0.04	0.4	0.13
134	28.637	肉豆蔻醚	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	—	—	—	0.12	—	2.09	—	—	1.30	—	—	0.03
135	28.907	5-环十六碳烯-1-酮	C ₁₆ H ₂₈ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04
136	28.927	脱氢芳樟醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.08	0.06	0.08	0.12	—	0.07	—	—	—	—	—	—
137	29.409	1,9,12,15-十八碳四烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O	—	—	0.04	—	—	—	—	—	—	—	—	—
138	29.450	(Z)-7-十六碳烯醛	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	—
139	29.418	八羟基香叶醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	—	0.02	—	0.04	—	—	—	—	—	—	—	—
140	29.534	β-丁香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.03	—	—	0.07	—	—	0.01	—	—	—	—	—

表 2(续)

序号	保留时间 (min)	中文名称	化学式	相对百分含量(%)											
				S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₉	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂
141	29.599	榄香素	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	—	0.34	0.57	—	—	—	—	—	0.10	—	2.48	—
142	29.682	γ-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.10	—	—	0.11	0.06	0.02	0.03	0.02	0.03	0.01	—	0.04
143	29.833	反式-橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.70	0.39	0.45	0.43	0.77	0.39	0.42	0.50	0.32	0.36	0.83	0.86
144	30.169	顺式-β-细辛醚	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	—	0.04	5.28	—	—	—	—	—	0.05	—	—	—
145	30.273	右旋大根香叶烯	C ₁₅ H ₂₆ O	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—
146	30.362	桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.39	0.07	0.51	0.82	0.21	0.23	—	0.13	0.06	—	0.04	—
147	30.504	氧化石竹烯	C ₁₅ H ₂₄ O	0.66	0.47	1.27	1.55	0.32	0.47	0.70	0.25	0.36	1.10	0.21	1.96
148	30.885	1,3-二异丙基 1,3-环戊二烯	C ₁₁ H ₁₈	0.30	0.17	0.32	0.07	0.19	0.09	0.15	0.07	0.15	0.04	0.19	0.29
149	30.992	异胡薄荷醇	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150	31.123	反式-α-香柠檬醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.07	—	0.03	—	0.04	—	—	—	—	0.02	—	0.09
151	31.320	2,5,9-三甲基-环十一烷-2,8-二烯酮	C ₉ H ₁₄ O	0.10	0.05	0.12	0.08	0.05	0.03	0.03	0.01	0.02	0.06	—	0.11
152	31.625	α-绿叶烯	C ₁₅ H ₂₄	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03
153	31.924	左旋斯巴醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.04	—	0.05	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—
154	32.036	2-甲基-丙酸-1-甲基-1-(4-甲基-3-环己烯-1-基)乙酯	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—
155	32.194	斯巴醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.1	0.06	0.12	0.15	0.05	0.04	0.02	0.03	0.02	0.12	—	0.15
156	32.347	τ-依兰醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.07	0.04	0.08	0.09	0.05	0.03	—	0.02	0.05	—	0.04	—
157	32.416	罗汉柏烯	C ₁₅ H ₂₄ O	—	—	0.03	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—
158	32.693	α-杜松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.08	0.04	0.12	0.16	0.06	—	—	0.03	0.06	—	0.06	—
159	32.807	顺式-Z-α-环氧没药烯	C ₂₂ H ₃₄ O ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.13
160	33.078	2,6-二甲基-2,7-辛二烯-1,6-二醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	—	0.17	0.04	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—
161	33.224	穿心莲内脂	C ₂₀ H ₃₀ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.12
162	33.193	长叶醛	C ₁₅ H ₂₄ O	—	0.16	0.10	0.12	—	—	—	—	—	—	—	—
163	33.248	白千层醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.07	—	—	—	0.03	—	0.02	—	—	0.09	—	—
164	33.501	芹菜脑	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	0.64	16.59	35.76	2.63	—	0.24	0.08	—	15.77	0.10	0.26	1.48
165	33.790	烯丙基正癸酸酯	C ₁₃ H ₂₄ O ₂	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
166	33.832	二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.06	—
167	34.474	香叶基香叶醇	C ₂₀ H ₃₄ O	—	—	—	—	0.06	—	—	0.05	—	—	—	—
168	34.703	(+)-香茅醛	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—
169	35.120	烯丙菊酯	C ₁₉ H ₂₆ O ₃	0.03	0.03	—	—	0.03	—	—	—	0.01	—	0.04	—
170	35.276	反式-金合欢醛	C ₁₅ H ₂₄ O	—	—	—	—	0.08	—	—	0.05	—	—	—	—
171	36.124	2-烯丙基-5-甲基苯酚	C ₁₀ H ₁₂ O	0.02	—	0.20	0.48	—	—	—	—	—	—	—	—
172	37.938	植酮	C ₁₈ H ₃₆ O	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—	—	0.03	—
173	39.902	乙酸环阿屯酯	C ₃₂ H ₅₂ O ₂	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—
174	39.946	金合欢基丙酮	C ₁₈ H ₃₀ O	0.02	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
175	40.088	十六酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.03	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—
176	40.224	2-甲基-6-(2-烯丙基)苯酚	C ₁₄ H ₂₀ O	—	—	0.14	0.39	—	—	—	—	—	—	—	—
177	41.068	酞酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	—	0.23	0.10	0.31	—	—	—	0.20	—	0.20	—	—
178	42.663	2-烯丙基-4-甲基苯酚	C ₁₀ H ₁₂ O	0.17	0.13	4.75	17.88	—	0.17	0.07	0.08	—	0.08	0.03	—
179	43.439	异长叶烯	C ₁₄ H ₂₀ O	—	—	0.10	0.28	—	—	—	—	—	—	—	—
180	44.626	叶绿醇	C ₂₀ H ₄₀ O	0.21	0.18	0.60	0.57	0.24	0.32	0.75	0.19	0.20	0.18	1.15	0.71
成分总鉴定率(%)				99.41	99.88	97.09	98.13	99.40	98.37	99.98	99.96	97.74	99.88	99.58	99.90

根据表 2 中各个组分的相对百分含量特征,参照早期日本学者 Nitta 等和中国医学科学院魏长玲等对我国紫苏资源挥发油化学型的分类研究^[17,9],可将本次收集的 12 批不同紫苏种源分为醛型(PA)、酮型(PK)、烯型(PL)、醚型(PP)、酚型(EK)共 5 种化学型(表 3)。紫苏醛在 S₁、S₅、S₇、S₈、S₁₀、S₁₂ 号样品中均具有较高的相对百分含量(37.78%~62.54%),而在其余 6 个样品中的总占比较低(0.48%~5.32%),S₁、S₅、S₇、S₈、S₁₀、S₁₂ 号样品符合醛型紫苏的主要特征。紫苏酮在 S₂、S₆、S₉ 号样品中均具有较高的相对百分含量(25.72%~32.09%),而在其余样品中占比明显偏低(0.02%~7.85%),S₂、S₆、S₉ 号样品符合酮型紫苏的主要特征。紫苏烯仅在 S₁₁ 号样品中出现,相对百分含量为 35.79%,S₁₁ 号样品符合烯型紫苏的主要特征。S₃ 号样品中芹菜脑占 35.76%、顺式-β-细辛醚占 5.28%,而两者在其他样品中占比偏低(0.10%~16.59%),S₃ 号样品具有醚型紫苏的基本特征。S₄ 号样品与其他样品的最大区别是 2-烯丙基-4-甲基苯酚(17.88%)及香蒿酮(7.75%)的含量较高,明显高于其他样品,S₄ 号样品符合酚型紫苏的基本特征(表 2、表 3)。

表 3 不同种源紫苏叶挥发油化学组成成分型

样品号	挥发油化学型	化学型英文缩写	挥发油得率(%)	
			SDE 法	药典方法
S ₁	醛型	PA	0.48	0.55±0.02
S ₂	酮型	PK	0.58	0.71±0.01
S ₃	醚型	PP	0.49	0.57±0.02
S ₄	酚型	EK	0.44	0.50±0.02
S ₅	醛型	PA	0.54	0.67±0.01
S ₆	酮型	PK	0.58	0.68±0.02
S ₇	醛型	PA	0.70	0.82±0.02
S ₈	醛型	PA	0.57	0.70±0.02
S ₉	酮型	PK	0.59	0.67±0.01
S ₁₀	醛型	PA	0.68	0.80±0.02
S ₁₁	烯型	PL	0.26	0.30±0.01
S ₁₂	醛型	PA	0.45	0.53±0.02

2.2 挥发油成分聚类分析

将 12 批样品的主要成分的相对百分含量作聚类分析,结果如图 1 所示,S₁ 和 S₁₂ 可聚为一类,S₅、S₇ 和 S₈ 可聚为一类,S₁₀ 虽与之存在一定差异,但能明显区别于其余样品(S₂、S₃、S₄、S₉、S₆、S₁₁)。S₂、S₉ 和 S₆ 可聚为一类。S₃、S₁₁、S₄ 与其余 9 种样品具有明显差异,归为 3 种不同类型,其中 S₁₁ 与其余 11 个样品的差异最大。依据魏长玲等的分类方法^[9-10],S₁、S₅、S₇、S₈、S₁₂、S₁₀ 中紫苏醛含量偏高,属于 PA 型。S₂、S₆、S₉ 中紫苏酮类成分偏高,属于 PK 型。仅 S₄ 中酚类成分较高,属于 EK 型。依据 Zhang 等的方法^[18-19],S₃ 中芹菜脑含量最高,属于 PP 型。S₁₁ 中有紫苏烯,且含量最高,属于 PL 型。因此,聚类分析结果与化学型鉴定结果一致。结合叶形特征和成分组成特征进行比较分析可发现,S₁₂ 是陕西商洛本地的野生紫苏,在成分聚类分析中,S₁₂ 与 S₁ 距离最近,说明二者成分组成相似。从叶片性状观察,S₁ 和 S₁₂ 的叶片背面均为深紫色,但 S₁ 叶片正面是绿色且叶缘具狭而深的锯齿,从而归为回回苏。说明商洛地区野生紫苏与采自重庆涪陵的 S₁ 种源关系最接近。S₂、S₆、S₉ 均属白苏,外形特征一致,在成分聚类结果中它们距离较近,归为一类。虽然 S₅、S₇、S₈ 在叶形分类上分

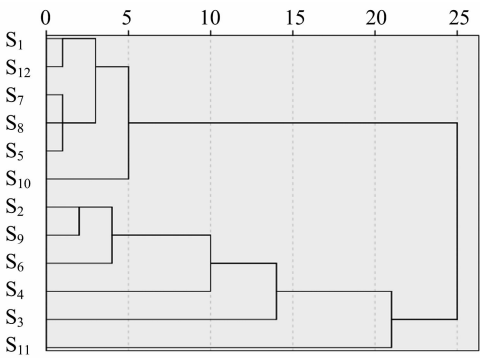


图 1 12 批引种紫苏叶挥发油主要成分的聚类分析结果

别属于紫苏、回回苏、齿耳变种紫苏,但在聚类分析中却聚为一类,说明三者的挥发油成分组成较为相似,并存在较紧密的遗传关系。S₃、S₄、S₁₁ 在叶形分类上均属于齿耳变种紫苏,但在聚类分析中相聚较远,S₃ 属于醚型,S₄ 属于酚型,S₁₁ 属于烯型。尤其 S₁₁ 的成分聚类距离最远,这与其叶形特征的差异一致。说明刺耳变种紫苏在挥发油成分组成上的变异程度要远高于野生紫苏、紫苏、白苏和回回苏。白苏的挥发油成分组成的差异程度较小,化学型均为酮型。因此,可以通过化学型与紫苏叶形特征的相关性,指导引种种源的初步筛选。

2.3 挥发油得率分析

由表 3 可知,12 批不同种源的紫苏叶挥发油得率为 0.30%~0.82%。其中刺耳变种紫苏 S₁₁ 的挥发油得率最低,为 0.30%,回回苏 S₇ 和 S₁₀ 的挥发油得率较高,分别为 0.82%、0.80%。另外,回回苏 S₁、刺耳变种紫苏 S₃ 和 S₄、野生紫苏 S₁₂ 的挥发油得率较低(0.50%~0.57%),其余种源的挥发油得率在 0.67%~0.71% 范围内。因此,比较引种到陕西商洛的 12 批不同种源紫苏的挥发油得率可知,醛型(PA)紫苏最高,酮型(PK)紫苏居中,醚型(PP)和酚型(EK)紫苏较低,烯型紫苏最低。除 S₁₁ 烯型(PL)紫苏外,其余种源样品均可达到 2015 年版《中华人民共和国药典》标准,即挥发油得率不得少于 0.40%。

3 结论

本研究从重庆、江苏、广西及陕西商洛本地引种 12 批不同种质紫苏种植于陕西商洛地区,通过比较挥发油的组成成分和得率,优选出了秦巴地区最适宜栽培的紫苏种质。12 批不同种源紫苏在相同引种栽培环境下,紫苏叶挥发油的化学成分组成和挥发油得率差异明显。从紫苏挥发油中共鉴定出 180 种化学成分,不同种质的共有成分有 20 种,主要包括紫苏醛(0.48%~62.54%)、紫苏酮(0.02%~32.09%)、α-石竹烯(7.67%~22.16%)、α-香柑油烯(1.09%~15.57%)、D-柠檬烯(0.08%~14.89%)、芳樟醇(0.04%~7.99%)、大根香叶烯 D(0.48%~4.15%)等。另有一些特殊成分,1 个 PL 型种源含 35.79% 紫苏烯,1 个 PP 型种源含 35.76% 芹菜脑,1 个 EK 型种源含 17.88% 2-烯丙基-4-甲基苯酚等。12 批紫苏种质可归为 5 个化学型。挥发油得率范围为 0.30%~0.82%,其中以醛型的挥发油得率最高,烯型的得率最低。除烯型紫苏外,其余种源紫苏的挥发油得率均可达到 2015 年版《中华人民共和国药典》标准。秦巴地区发展紫苏

李亚萍. 基于复合酶法提取核桃油工艺条件的优化[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(16): 221–223.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.16.049

基于复合酶法提取核桃油工艺条件的优化

李亚萍

(安康学院化学化工学院, 陕西安康 725000)

摘要: 研究复合酶提取核桃油的工艺条件。以果胶酶和纤维素酶组成复合酶, 并辅助以超声波来提取核桃油, 经单因素试验和正交试验优化提取条件。研究结果表明, 果胶酶: 纤维素酶的质量比为 1:1、酶添加量 1.4%、酶解 pH 值为 6.0、超声酶解温度 55 ℃、酶解时间 50 min、超声功率 90 W, 核桃提油率可达 54%。

关键词: 核桃油; 复合酶; 超声波; 提取工艺优化; 果胶酶; 纤维素酶

中图分类号: TS255.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)16-0221-03

随着人们生活水平的提高, 有着“树上油库”美誉的核桃越来越被关注。相对于其他油料植物, 核桃中核桃仁的油脂含量较高, 质量占比 65% 左右, 亚油酸、甘油酯、亚麻酸及油酸甘油酯是其主要成分, 含量占油脂总量的 90% 左右。大量的医学和营养学研究发现, 长期食用核桃油不仅可以降低血液中的胆固醇水平, 还可对心血管类的疾病起到一定的预防

作用^[1-3]。提油方法中, 传统的压榨法出油率不高, 残油量较大, 而溶剂浸出法提油的时间较长、同时还存在有机溶剂残留的问题^[4]。本研究以超声波辅助复合酶法提取核桃油, 该方法不仅环保, 提油率高, 而且操作过程简单, 试验条件易于控制, 可为安康核桃油的开发利用提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂及原料

KH-250DE 数控超声波清洗器, 昆山禾创超声仪器有限公司生产; LC-10ATvp 高效液相色谱仪, 日本岛津生产; MODEL0406-1 低速离心机, 上海医疗器械(集团)有限公司手术器械厂生产; DK-2000-III 电热恒温水浴锅, 天津市

收稿日期: 2019-04-18

基金项目: 陕西省安康市科技局项目(编号: 2017AK01-06)。

作者简介: 李亚萍(1978—), 陕西宝鸡人, 硕士, 讲师, 主要从事天然植物中有效成分的提取分离与检测方面的研究。E-mail: 403800917@qq.com。

的种植建议以江苏邳州的回回苏(醛型)为宜, 重庆和玉林地区的白苏(酮型)次之。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2015 年版 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 339.
- [2] 韦保耀, 黄丽, 滕建文. 紫苏属植物的研究进展[J]. 食品科学, 2005, 26(4): 274–277.
- [3] 冯劼, 王薇, 余陈欢. 紫苏叶挥发油化学成分分析及其抗炎机制研究[J]. 海峡药学, 2011, 23(5): 45–48.
- [4] 王健, 薛山, 赵国华. 紫苏不同部位精油成分及体外抗氧化能力的比较研究[J]. 食品科学, 2013, 34(7): 86–91.
- [5] 姚梅悦, 周长征, 陈飞, 等. 白芷、防风、紫苏叶配伍的体外抗病毒追踪[J]. 世界中西医结合杂志, 2015, 10(6): 782–784.
- [6] Ji W W, Li R P, Li M, et al. Antidepressant-like effect of essential oil of *Perilla frutescens* in a chronic, unpredictable, mild stress-induced depression model mice[J]. Chinese Journal of Natural Medicines, 2014, 12(10): 753–759.
- [7] 刘大川, 王静, 苏望懿, 等. 紫苏植物的开发研究[J]. 中国油脂, 2001, 26(5): 7–9.
- [8] 陈士林. 中国药材产地生态适宜性区划[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [9] 魏长玲, 郭宝林, 张琛武, 等. 中国紫苏资源调查和紫苏叶挥发油化学型研究[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(10): 1823–1834.

- [10] 魏长玲, 郭宝林. 紫苏叶挥发油的不同化学型及研究进展[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(15): 2937–2944.
- [11] 魏长玲, 张琛武, 郭宝林, 等. 紫苏叶挥发油化学型和组分影响因素探究 I——不同生长发育期[J]. 中国中药杂志, 2017, 42(4): 712–718.
- [12] 张晨露, 梁宗锁, 吴三桥, 等. 不同方法提取紫苏叶挥发油成分 GC-MS 分析[J]. 中药材, 2016, 39(2): 337–341.
- [13] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2015 年版 四部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 2204.
- [14] 邱琴, 凌建亚, 张莉, 等. 不同方法提取的白苏叶挥发油的气质联用成分分析[J]. 药物分析杂志, 2006, 26(1): 114–119.
- [15] 刘飞, 戴建辉, 张润芝, 等. 云南产紫苏茎和果实挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(8): 4518–4520, 4587.
- [16] 林硕, 邵平, 马新, 等. 紫苏挥发油化学成分 GC/MS 分析及抑菌评价研究[J]. 核农学报, 2009, 23(3): 477–481.
- [17] Nitta M, Kobayashi H, Ohnishi Kameyama M, et al. Essential oil variation of cultivated and wild *Perilla* analyzed by GC/MS[J]. Biochem Syst Ecol, 2006, 34(1): 25–37.
- [18] Zhang X, Wu W, Zhang Y L, et al. Essential oil variations in different *Perilla* L. accessions; chemotaxonomic implications[J]. Plant Systematics and Evolution, 2009, 281(1/2/3/4): 1–10.
- [19] Yuba A, Honda G, Koezuka Y, et al. Genetic analysis of essential oil variants in *Perilla frutescens*[J]. Biochemical Genetics, 1995, 33(9/10): 341–348.