

HS-SPME-GC-MS 分析两品种黄花菜中 不同花部位挥发性成分

刘京宏^{1,2}, 刘薇², 卿志星^{2,3}, 曾朝彦², 钟晓红^{1*}, 曾建国^{1,2*}

¹湖南农业大学园艺园林学院; ²湖南农业大学中兽药湖南省重点实验室; ³湖南农业大学食品科学技术学院, 长沙 410128

摘要:为了推广黄花菜新品种的应用,采用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS),对冷冻干燥制得的两个新黄花菜品种(好运来、心心相印)的花部位(花瓣、花蕊、开花、晒干花苞、水煮花苞)的干燥样品进行挥发性成分测定,通过 NIST. 17 质谱库检索并运用峰面积归一法确定各个组分的相对含量,从好运来品种花部位中共鉴定了 59 个化合物,心心相印品种花部位共鉴定了 60 个化合物,其中 3-呋喃甲醇(3-furanmethanol)和壬醛(nonanal)均为两个黄花菜品种花部位中主要的挥发性成分,3-呋喃甲醇(3-furanmethanol)在水煮花苞中含量最高,而壬醛(nonanal)在晒干花苞中含量最高。本研究结果为后续合理开发黄花菜新品种提供一定依据。

关键词:黄花菜;挥发性成分;顶空固相微萃取;气相色谱-质谱联用

中图分类号:

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2020)2-0269-10

DOI:10.16333/j.1001-6880.2020.2.011

Analysis of volatile compositions in different flower parts of two varieties of *Hemerocallis citrina* Baroni by HS-SPME-GC-MS

LIU Jing-hong^{1,2}, LIU Wei², QING Zhi-xing^{2,3}, ZENG Zhao-yan², ZHONG Xiao-hong^{1*}, ZENG Jian-guo^{1,2*}

¹Horticulture & Landscape College, Hunan Agricultural University;

²Hunan Key Laboratory of Traditional Chinese Veterinary Medicine, Hunan Agricultural University;

³College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China

Abstract: In order to promote the application of new varieties of *Hemerocallis citrina* Baroni. The volatile components of different parts (petals, stamens, flowering, sundried flowers, boiled flowers) of lyophilized and heating samples from *H. citrina* Baroni (HaoYunLai and XinXinXiangYin) were determined by head space solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry. The NIST. 17 mass spectrometry data base and the peak area normalization method were used to retrieve and analysis the relative content of each component. 59 compounds were identified in the flower parts of the HaoYunLai and 60 compounds were identified in the flower parts of the XinXinXiangYin. 3-furanmethanol and nonanal are the major components in the flower parts of two varieties. The content of 3-furanmethanol is the highest in boiled flowers part and nonanal is the highest in the flowering part of two varieties. This study provide reference for the subsequent rational development of new varieties of *H. citrina* Baroni.

Key words: *Hemerocallis citrina* Baroni; volatile composition; HS-SPME; GC-MS

黄花菜(*Hemerocallis citrina* Baroni; 英文名: day-lily), 百合科萱草属多年生草本植物, 又名萱草、忘忧草、金针菜、健脑菜等, 其香气浓郁清新, 馥郁透彻, 花型优美大气, 被誉为中国的“母亲花”。黄花

菜“观为明花, 食为佳肴, 用为良药”, 目前已被国内外专家培育成许多新型观赏品种, 因此黄花菜在食用和观赏方面都具有极大的研究开发价值, 深受我国消费者的喜爱^[1,2]。心心相印品种为祁东金萱公司从中国台湾引进的新型观食两用品种, 花苞饱满, 淡黄花色, 香气清新。好运来品种为祁东金萱公司从美国引进的新型黄花菜观赏品种, 花苞紧实, 深红花色, 香气浓郁。据报道黄花菜中主要含黄酮类、萜

收稿日期: 2019-08-06

接受日期: 2019-11-27

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项资金资助(CARS-21);

中兽药湖南省重点实验(2017YFD0501500)

* 通信作者 E-mail: xh-zhong@163.com, zengjianguo@hunau.edu.cn

醌类、二氢呋喃- γ -内酰胺类、酚酸类、萜类、甾醇等化学成分,具有抗抑郁、抗菌、抗氧化、杀虫等活性^[3-10]。同时黄花菜挥发性成分被发现已有 70 余种^[11-15],但还未有对黄花菜不同新型品种中不同花部位处理后的挥发性成分进行研究。本实验采用顶空固相微萃取法结合气相色谱-质谱技术^[16,17],对黄花菜心心相印和好运来两个新型品种的花不同部位(花瓣、花蕊、开花、晒干花苞、水煮花苞)的挥发性成分测定,为后续合理开发黄花菜新品种提供相应的依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

材料为新型黄花菜品种心心相印和好运来,采自湖南省祁东县黄土镇戈马村,经湖南农业大学曾建国教授鉴定为黄花菜(*Heremocallis citrina* Baroni),经湖南金萱公司专家曾建新鉴定品种为心心相印(NO. 2019062201)和好运来(NO. 2019062202),两份样本均存于湖南农业大学园艺园林学院中兽药湖南省重点实验室。分别取两个品种的不同花部位(花瓣、花蕊、开花、花苞)进行实验。

1.2 仪器与设备

GC/MS-QP2010 型气相色谱-质谱联用仪、GC/MS Solution 色谱工作站和 NIST. 17 质谱数据库(日本岛津公司);固相微萃取仪、Stableflex 固相微萃取纤维头(灰色、粉色、蓝色、白色)、顶空萃取瓶(上海安谱实验科技股份有限公司);Scientz 冷冻干燥机(宁波新芝生物科技股份有限公司);CG001 型厨房干磨机(深圳市德尔有限公司);PL203 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)。

1.3 样品制备

先将黄花菜食用品种心心相印和观赏品种好运来样品的花苞分成两份,一份放在阳光下暴晒至完全干,一份加入用电磁炉烧开的沸水中煮 8 min,然后取出与花部位(开花、花瓣、花蕊)分别用干磨机加液氮磨碎,置于-80℃冰箱中 24 h 后取出,放入冷冻干燥机中 48 h 后制得干燥样品,然后分别用研磨磨碎,过 100 目筛,避光阴凉处密封保存。精密称取两个品种花部位(花瓣、花蕊、开花、晒干花苞、水煮花苞)共 10 个样品各 0.2 g 置于 10 mL 顶空萃取瓶中,并使之均匀分布在瓶底待测。

1.4 萃取头纤维老化

萃取纤维头通常在第一次或隔夜后使用时,需

进行纤维头老化,可除去空气中或纤维头上残存杂质。设定气化室温度 240℃,将萃取纤维头插入气相色谱仪气化室中,老化 40 min 后完成。

1.5 萃取方法

固相微萃取装置温度设定在 70℃,将萃取瓶置于固相微萃取装置中固定预热 40 min,再开启磁力搅拌(400 rpm),将萃取进样手柄插入顶空样品瓶中,推出萃取纤维头萃取 40 min,缩回萃取纤维头,取出萃取手柄。

1.6 GC-MS 条件

CD-WAX 色谱柱(30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm,上海安谱实验科技股份有限公司);柱内温度为 60℃;进样口温度 240℃;进样方式:无分流;载气高纯 He(含有量 99.99%);载气气体体积流速 0.98 mL/min;分割比例为:-0.1;程序升温条件为初始温度 60℃,保持 3 min,以 3℃/min 升至 140℃,保持 3 min,再以 5℃/min 升至 210℃,保持 5 min,分析检测时间共 50 min。

离子源:EI 源;离子源温度:200℃,接口温度:220℃;电子能量:70 eV;质核比扫描范围:45~500 m/z;质谱图利用 NIST. 17 谱库进行检索比对。

2 结果与分析

2.1 萃取纤维头选择

不同颜色的固相微萃取纤维头的吸附膜种类不同,对物质的挥发性成分的吸附能力存在一定差异性。实验通过四种萃取纤维头对好运来晒干样品中挥发性成分进行测定,筛选出适合测定两种黄花菜

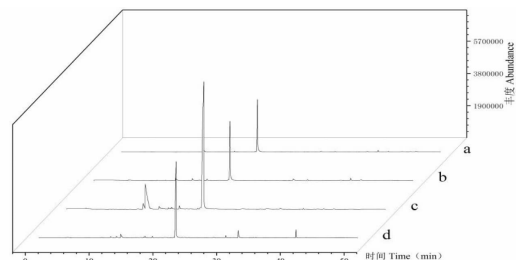


图1 不同萃取头对好运来晒干部位挥发性成分总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of volatile compositions of sundried flowers parts from HaoYunLai by different color extraction fiber heads

注:a. 白色萃取头;b. 粉色萃取头;c. 蓝色萃取头;d. 灰色萃取头。
Note:a. The white part extraction fiber head;b. The pink part extraction fiber head;c. The blue part extraction fiber head;d. The gray part extraction fiber head.

中挥发性成分的萃取纤维头(见图1)。结果表明:对高含量挥发性成分种类比较,灰色(32) > 粉色(22) > 蓝色(21) > 白色(17);对强保留的高沸点挥发性成分比较,蓝色 > 灰色 > 粉色 > 白色。因此选取吸附挥发性成分相对数量较多,色谱峰丰度响应高、分离效果最好的灰色萃取纤维头用于本实验下一步研究。

2.2 柱温条件的选择

柱温是气相色谱柱分离时重要条件之一,所用柱温一般是选择在被分析物质的平均沸点左右或低一点为最佳。实验通过不同柱温(50 和 60 °C)对好运来晒干样品中挥发性成分进行测定,结果显示柱温在 50 和 60 °C 时高含量挥发性成分的种类和丰度并无太大差异,因此选择 60 °C 为柱温条件。

表 1 不同黄花菜品种花中不同部位挥发性成分种类表

Table 1 GC- MS analytical results of volatile types of different flower parts from HaoYunLai and XinXinXiangYin

化合物种类 Volatile type	好运来 HaoYunLai					心心相印 XinXinXiangYin				
	花瓣 Petal	花蕊 Stamen	开花 Flowering	晒干花苞 Sundried	水煮花苞 Boiled	花瓣 Petal	花蕊 Stamen	开花 Flowering	晒干花苞 Sundried	水煮花苞 Boiled
醛类 Aldehyde	10	8	8	6	6	10	9	14	3	6
醇类 Alcohol	7	8	8	9	7	6	8	6	8	7
酯类 Ester	2	1	0	6	1	2	4	0	3	1
醚类 Ether	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
酮类 Ketone	2	1	1	6	1	2	1	1	2	1
烷烃类 Alkane	0	1	1	0	1	2	1	2	0	1
烯烃类 Alkene	0	2	2	0	1	0	2	2	6	1
酚酸类 Phenolic acid	1	2	2	1	0	3	2	1	2	0
其它类 Other	1	1	1	3	1	2	1	2	2	1
总共 Total	23	24	23	32	18	27	28	28	26	18

2.3 不同品种黄花菜挥发性成分解析

通过气相色谱-质谱对两个黄花菜新品种花部位(花瓣、花蕊、开花、晒干花苞、水煮花苞)共10个部位进行检测,得到各部位挥发性成分总离子流图

(图2和3)。经过检索 NIST. 17 质谱数据库,从各离子的相对丰度等方面进行比对,用面积归一法对各积分色谱峰占总峰面积百分比进行计算,测得各组相对百分比含量。

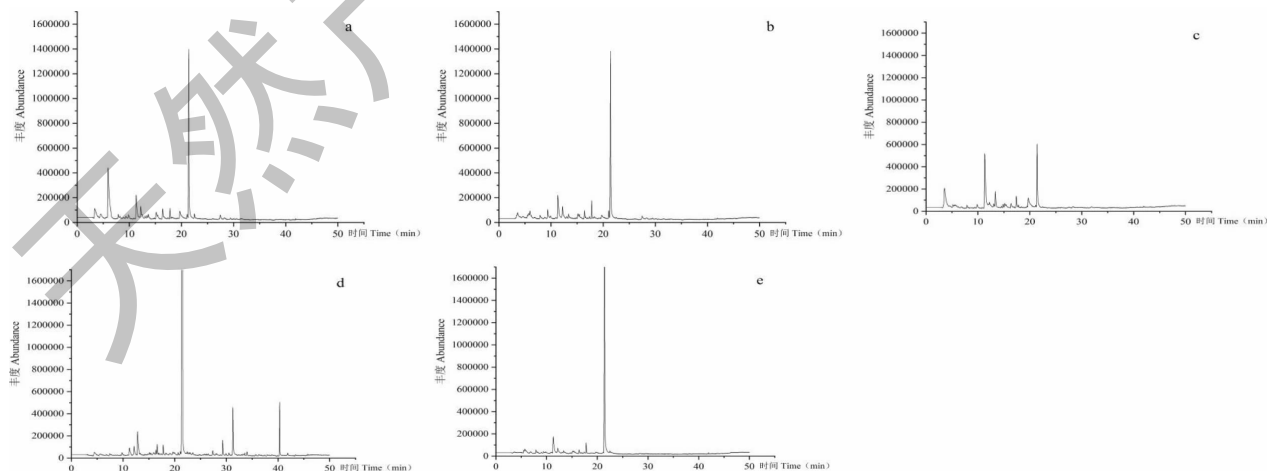


图 2 好运来花中各部位挥发性成分总离子流图

Fig. 2 Total ion current chromatogram of volatile compositions of different flower parts from HaoYunLai

注: a. 好运来花瓣; b. 好运来花蕊; c. 好运来开花; d. 好运来晒干花苞; e. 好运来水煮花苞 Note: a. The petals of HaoYunLai; b. The stamens of HaoYunLai; c. The flowering of HaoYunLai; d. The sundried flowers of HaoYunLai; e. The boiled flowers of HaoYunLai.

表2 好运来花中不同部位挥发性成分分析表

Table 2 GC-MS analytical results of chemical composition of volatile compositions of different flower parts from HaoYunLai

序号 No.	保留时间 t_R (min)	化学名称 Chemical name	分子式 Molecular formula	相似度 Similarity (%)	相对百分含量 Relative percentage(%)				
					花瓣 Petal	花蕊 Stamen	开花 Flowering	晒干花苞 Sundried	水煮花苞 Boiled
1	3.372	正己醛 Hexanal	$C_6H_{12}O$	97	6.41	0.92	-	-	-
2	3.551	2-甲基-2-丁醛 (<i>E</i>)-2-Methyl-2-butenal	C_5H_8O	85	-	2.57	18.65	-	1.13
3	5.191	庚烷 Heptanal	$C_7H_{14}O$	89	-	-	1.12	-	-
4	5.409	(+)-柠檬烯 <i>D</i> -Limonene	$C_{10}H_{16}$	93	-	-	0.63	-	0.93
5	5.708	正十二烷 Dodecane	$C_{12}H_{26}$	88	-	0.82	-	-	0.67
6	5.877	2-己烯醛 2-Hexenal	$C_6H_{10}O$	94	27.34	1.66	0.61	-	-
7	6.850	1-辛炔-3-醇 1-Octyn-3-ol	$C_8H_{14}O$	80	-	-	-	-	1.24
8	7.423	3-羟基-2-丁酮 Acetoin	$C_4H_8O_2$	94	-	-	-	0.65	-
9	7.885	正辛醛 Octanal	$C_8H_{16}O$	97	1.21	1.70	1.17	-	1.28
10	8.209	1-辛烯-3-酮 1-Octen-3-one	$C_7H_{12}O$	80	0.57	-	-	-	-
11	8.775	顺-2-戊烯醇 (<i>Z</i>)-2-Penten-1-ol	$C_5H_{10}O$	80	-	0.51	-	-	-
12	9.326	甲基庚烯酮 6-Methyl-5-hepten-2-one	$C_8H_{14}O$	94	0.58	3.97	0.30	-	0.72
13	11.319	壬醛 Nonanal	$C_9H_{18}O$	97	9.22	12.99	30.20	1.49	8.85
14	12.156	糠醛 Furfural	$C_5H_4O_2$	93	2.55	-	-	-	-
15	12.186	3-糠醛 3-Furaldehyde	$C_5H_4O_2$	95	-	6.40	0.99	1.48	3.30
16	12.444	反-2-辛烯醛 (<i>E</i>)-2-Octenal	$C_8H_{14}O$	94	1.12	-	-	-	-
17	12.805	乙酸铵 Ammonium acetate	$C_2H_7NO_2$	98	0.65	-	-	3.99	-
18	13.049	3-甲硫基丙醛 Methional	C_4H_8OS	87	-	1.36	-	-	-
19	13.312	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	$C_8H_{16}O$	99	0.73	1.62	5.08	-	0.84
20	13.648	1-甲基-3-环己烯-1-甲醛 1-Methyl-3-cyclohexene-1-carbaldehyde	$C_8H_{12}O$	87	1.21	-	-	-	-
21	14.234	乙基 3-氟 Ethyl 3-furoate	$C_7H_8O_3$	92	-	-	-	0.15	-
22	14.546	3,5,5-三甲基-2-己烯 3,5,5-Trimethyl-2-hexene	C_9H_{18}	88	-	0.56	-	-	-
23	14.834	2-乙基己醇 2-Ethyl-1-hexanol	$C_8H_{18}O$	93	0.23	0.30	1.07	-	0.33
24	15.132	甲酸糠酯 2-Furanmethanol-2-formate	$C_6H_6O_3$	80	-	-	-	0.22	-
25	15.149	癸醛 Decanal	$C_{10}H_{20}O$	93	2.38	2.43	1.63	-	1.48
26	15.899	2,4-二羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃-3-酮 2,4-Dihydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furan-3-one	$C_6H_8O_4$	93	-	-	-	0.36	-
27	16.392	2-壬基醇 2-Nonanol	$C_9H_{20}O$	83	-	-	2.02	-	-
28	16.398	2,3-丁二醇 2,3-Butanediol	$C_4H_{10}O_2$	98	-	2.71	-	0.49	1.13
29	16.402	2-癸醇 2-Decanol	$C_{10}H_{22}O$	88	1.26	-	-	-	-
30	16.617	3-呋喃甲基乙酸酯 3-Furylmethyl acetate	$C_7H_8O_3$	95	-	0.60	-	1.04	-
31	17.014	芳樟醇 Linalool	$C_{10}H_{18}O$	91	-	0.30	0.31	0.16	-
32	17.334	正辛醇 1-Octanol	$C_8H_{18}O$	95	0.27	0.72	4.20	-	0.57
33	18.316	2,6-二甲基环己醇 2,6-Dimethyl-cyclohexanol	$C_8H_{16}O$	84	-	0.79	-	0.19	-
34	19.101	β -环柠檬醛 β -Cyclocitral	$C_{10}H_{16}O$	88	-	-	-	0.47	-

续表 2(Continued Tab. 2)

序号 No.	保留时间 t_R (min)	化学名称 Chemical name	分子式 Molecular formula	相似度 Similarity (%)	相对百分含量 Relative percentage (%)				
					花瓣 Petal	花蕊 Stamen	开花 Flowering	晒干花苞 Sundried	水煮花苞 Boiled
35	19.435	反式-2-辛烯-1-醇 (<i>E</i>)-2-Octen-1-ol	C ₈ H ₁₆ O	91	-	-	0.52	-	-
36	19.714	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	98	3.90	2.96	8.12	0.54	0.54
37	20.682	糠醇 2-Furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	96	-	-	-	0.27	-
38	21.075	3-甲基戊酸 3-Methyl-pentanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	85	-	2.36	-	-	-
39	21.092	甲基 4-羟基丁酸酯 Methyl 4-hydroxybutanoate	C ₈ H ₁₆ O ₆	81	0.92	-	-	-	-
40	21.095	2-甲基丁酸 2-Methyl-butanoic acid	C ₅ H ₁₀ O ₂	84	-	-	0.48	0.45	-
41	21.492	3-呋喃甲醇 3-Furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	97	32.33	45.13	19.19	72.27	73.49
42	22.474	2-甲基戊酸甲酯 2-Methyl-methylvalerate	C ₇ H ₁₄ O ₂	83	1.18	-	-	0.28	0.74
43	22.987	5-甲基-2-呋喃甲醇 5-Methyl-2-furanmethanol	C ₆ H ₈ O ₂	88	-	-	-	0.29	-
44	25.706	二乙二醇丁醚 Diethylene glycol monobutyl ether	C ₈ H ₁₈ O ₃	91	-	-	-	0.11	-
45	26.161	乙酸苯乙酯 Phenethyl acetate	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	95	-	-	-	0.09	-
46	26.470	3-甲基-1,2-环戊二酮 3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	C ₆ H ₈ O ₂	93	-	-	-	0.17	-
47	27.428	正己酸 Hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	96	1.28	2.17	0.62	-	-
48	28.117	苯甲醇 Benzyl alcohol	C ₇ H ₈ O	92	-	-	-	0.12	-
49	29.285	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	98	-	-	-	1.64	-
50	29.926	α -亚乙基-苯乙醛 α -Ethylidene-benzeneacetaldehyde	C ₁₀ H ₁₀ O	94	0.25	-	-	0.25	-
51	30.472	β -紫罗兰酮 β -Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	95	-	-	-	0.53	-
52	31.261	2-乙酰吡咯 2-Acetylpyrrole	C ₆ H ₇ NO	98	-	-	-	5.72	-
53	33.573	DL-泛醌内酯 2(3H)-Dihydro-3-hydroxy-4,4-dimethyl-furanone	C ₆ H ₁₀ O ₃	96	-	-	-	0.27	-
54	33.994	呋喃酮 Furanol	C ₆ H ₈ O ₃	96	-	-	-	0.43	-
55	35.680	可卡醛 5-Methyl-2-phenylhex-2-enal	C ₁₃ H ₁₆ O	85	-	-	-	0.21	-
56	40.305	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮 2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	C ₆ H ₈ O ₄	95	-	-	-	4.11	-
57	41.873	二氢猕猴桃内酯 2(4H)-Benzofuranone,5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	93	-	-	-	0.46	-
58	41.938	3,5-二叔丁基苯酚 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-Phenol	C ₁₄ H ₂₂ O	82	-	-	0.38	-	-
59	41.942	2,4-二叔丁基苯酚 2,4-Di-tert-butylphenol	C ₁₄ H ₂₂ O	90	-	-	-	-	0.24

3 讨论

从“好运来”品种花中不同部位分析:花中五个部位(花瓣、花蕊、开花、晒干花苞、水煮花苞)均含有的为 3-呋喃甲醇和壬醛,且 3-呋喃甲醇含量均为最高,其次为壬醛。花瓣部位主要以醛类和醇类为主,含有 6 种特有挥发性成分,包括:1-辛烯-3-酮、糠醛、反-2-辛烯醛、1-甲基-3-环己烯-1-甲醛、2-癸醇和

甲基 4-羟基丁酸酯;花蕊部位和开花部位同样都以醛类和醇类为主,花蕊部位包括 3 种特有挥发性成分:顺-2-戊烯醇、3-甲硫基丙醛、3-甲基戊酸;开花部位有 6 种特有挥发性成分:庚烷、3,5,5-三甲基-2-己烯、2-壬基醇、反式-2-辛烯-1-醇、3,5-二叔丁基苯酚。晒干花苞部位除了含醛类和醇类外,酯类和酮类化合物也得到增加,其中有 19 种特有挥发性成分:3-

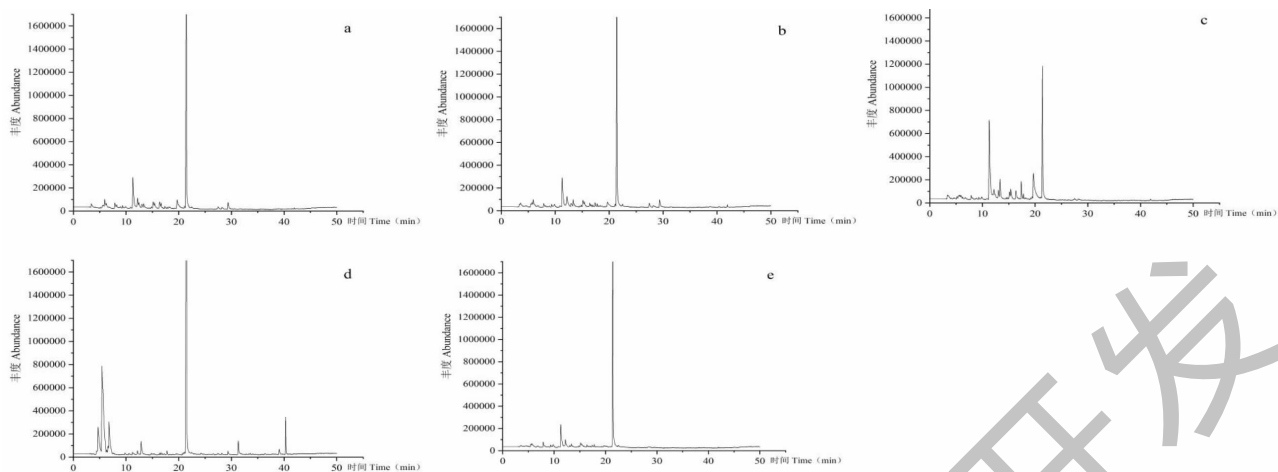


图3 心心相印花中各部位挥发性成分总离子流图

Fig. 3 Total ion current chromatogram of volatile compositions of different flower parts from XinXinXiangYin

注:a. 心心相印花瓣;b. 心心相印花蕊;c. 心心相印开花;d. 心心相印晒干花苞;e. 心心相印水煮花苞。Note:a. The petals of XinXinXiangYin; b. The stamens of XinXinXiangYin;c. The flowering of XinXinXiangYin;d. The sundried flowers of XinXinXiangYin;e. The boiled flowers of XinXinXiangYin

表3 心心相印花中不同部位挥发性成分分析表

Table 3 GC-MS analytical results of volatile compositions of different flower parts from XinXinXiangYin

序号 No.	保留时间 t_R (min)	化学名称 Chemical name	分子式 Molecular formula	相似度 Similarity (%)	相对百分含量 Relative percentage (%)				
					花瓣 Petal	花蕊 Stamen	开花 Flowering	晒干花苞 Sundried	水煮花苞 Boiled
1	3.408	正己醛 Hexanal	$C_6H_{12}O$	97	1.52	0.59	0.92	-	0.28
2	3.573	2-甲基-2-丁醛 (<i>E</i>)-2-Methyl-2-butenal	C_5H_8O	94	-	1.30	1.25	-	-
3	4.699	月桂烯 β -Myrcene	$C_{10}H_{16}$	97	-	-	-	4.91	-
4	5.191	庚烷 Heptanal	$C_7H_{14}O$	89	0.33	-	0.62	-	-
5	5.491	(+)-柠檬烯 <i>D</i> -Limonene	$C_{10}H_{16}$	93	-	0.99	0.60	23.55	1.11
6	5.573	正十二烷 Dodecane	$C_{12}H_{26}$	88	-	0.59	0.49	-	0.74
7	5.877	2-己烯醛 2-Hexenal	$C_6H_{10}O$	94	1.55	1.31	0.69	-	-
8	6.208	2-戊基呋喃 2-Pentyl-furan	$C_9H_{14}O$	81	1.17	0.61	0.51	-	-
9	6.320	(<i>E</i>)- β -罗勒烯 <i>trans</i> - β -Ocimene	$C_{10}H_{16}$	95	-	-	-	0.15	-
10	6.567	γ -松油烯 γ -Terpinene	$C_{10}H_{16}$	97	-	-	-	0.58	-
11	6.761	(<i>E</i>)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯 (<i>Z</i>)-3,7-Dimethyl-1,3,6-octatriene	$C_{10}H_{16}$	98	-	-	-	5.72	-
12	6.850	1-辛炔-3-醇 1-Octyn-3-ol	$C_8H_{14}O$	80	-	-	-	-	1.33
13	7.885	正辛醛 Octanal	$C_8H_{16}O$	97	1.49	1.17	1.50	-	2.04
14	8.228	1-辛烯-3-酮 1-Octen-3-one	$C_8H_{14}O$	80	0.56	-	-	-	-
15	9.315	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-Methyl-5-hepten-2-one	$C_8H_{14}O$	94	0.69	0.90	0.56	-	0.79
16	9.886	正己醇 1-Hexanol	$C_6H_{14}O$	84	0.70	-	-	-	-
17	10.532	别罗勒烯 (<i>E,Z</i>)-2,6-Dimethyl-2,4,6-octatriene	$C_{10}H_{16}$	88	-	-	-	0.25	-
18	10.826	十三烷 Tridecane	$C_{14}H_{30}$	82	0.40	-	-	-	-
19	11.285	壬醛 Nonanal	$C_9H_{18}O$	97	0.98	11.82	29.89	0.38	13.22
20	12.180	3-糠醛 3-Furaldehyde	$C_5H_4O_2$	95	2.09	4.89	0.90	0.51	3.77
21	12.434	反-2-辛烯醛 (<i>E</i>)-2-Octenal	$C_8H_{14}O$	94	1.39	-	0.79	-	-

续表 3 (Continued Tab. 3)

序号 No.	保留时间 t_R (min)	化学名称 Chemical name	分子式 Molecular formula	相似度 Similarity (%)	相对百分含量 Relative percentage (%)				
					花瓣 Petal	花蕊 Stamen	开花 Flowering	晒干花苞 Sundried	水煮花苞 Boiled
22	12.805	乙酸铵 Ammonium acetate	$C_2H_7NO_2$	98	-	-	-	1.80	-
23	12.956	乙酸 Acetic acid	$C_2H_4O_2$	96	-	1.21	-	-	-
24	13.012	硫代乙酸乙酯 S-Ethyl ethanethioate	C_4H_8OS	78	1.14	-	-	-	-
25	13.024	3-甲硫基丙醛 3-(Methylthio) propionaldehyde	C_4H_8OS	87	-	-	1.97	-	-
26	13.339	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	$C_8H_{16}O$	99	0.77	1.69	4.26	-	0.69
27	14.521	3,5,5-三甲基-2-己烯 3,5,5-Trimethyl-2-hexene	C_9H_{18}	89	-	0.32	0.27	-	-
28	14.811	2-乙基己醇 2-Ethyl-1-hexanol	$C_8H_{18}O$	93	0.33	0.28	0.22	0.13	0.57
29	15.152	癸醛 Decanal	$C_{10}H_{20}O$	93	2.09	2.42	2.05	-	2.03
30	15.380	苯甲醛 Benzaldehyde	C_7H_6O	97	-	-	2.61	-	-
31	16.341	反式-2-壬醛 (E)-2-Nonenal	$C_9H_{16}O$	95	-	-	2.98	-	-
32	16.378	(E)-2-壬醛 (Z)-2-Nonenal	$C_9H_{16}O$	94	1.96	-	-	-	-
33	16.384	2-壬基醇 2-Nonanol	$C_9H_{20}O$	83	-	0.94	-	-	-
34	16.387	5-甲基-2-己醇 5-Methyl-2-hexanol	$C_7H_{16}O$	80	-	-	-	-	0.72
35	16.644	3-呋喃甲基乙酸酯 3-Furylmethyl acetate	$C_7H_8O_3$	95	1.03	0.38	-	0.14	-
36	16.969	芳樟醇 Linalool	$C_{10}H_{18}O$	91	-	0.41	-	0.09	-
37	17.390	正辛醇 1-Octanol	$C_8H_{18}O$	95	0.56	0.98	4.09	-	0.66
38	17.798	2,3-丁二醇 2,3-Butanediol	$C_4H_{10}O_2$	98	0.22	0.60	0.82	0.43	0.70
39	18.115	反-2-顺-6-壬二烯醛 (E,Z)-2,6-Nonadienal	$C_9H_{14}O$	91	0.38	-	0.25	-	-
40	19.136	β -环柠檬醛 β -Cyclocitral	$C_{10}H_{16}O$	88	-	-	0.49	-	-
41	19.407	反-2-辛烯-1-醇 (Z)-2-Octen-1-ol	$C_8H_{16}O$	92	-	-	0.47	-	-
42	19.676	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	C_8H_8O	98	4.92	2.84	13.37	-	1.64
43	20.692	糠醇 2-Furanmethanol	$C_5H_6O_2$	96	-	-	-	0.07	-
44	20.859	水杨醛 2-Hydroxy-benzaldehyde	$C_7H_6O_2$	94	-	-	-	0.16	-
45	21.095	2-甲基丁酸 2-Methyl-butanoic acid	$C_5H_{10}O_2$	90	0.49	-	-	0.18	-
46	21.109	甲基 4-羟基丁酸酯 Methyl 4-hydroxybutanoate	$C_8H_{16}O_6$	81	-	0.55	-	-	-
47	21.430	3-呋喃甲醇 3-Furanmethanol	$C_5H_6O_2$	97	58.92	56.95	26.11	55.21	68.55
48	24.270	(E)-2-(2-甲氧基乙氧基)-2-甲基-2-烯酸乙酯 (E)-2-(2-Methoxyethoxy) ethyl-2-methylbut-2-enoate	$C_{10}H_{18}O_4$	89	-	-	-	0.27	-
49	22.474	2-甲基戊酸甲酯 Methyl 2-methylvalerate	$C_7H_{14}O_2$	83	-	0.69	-	0.10	0.89
50	27.492	正己酸 Hexanoic acid	$C_6H_{12}O_2$	96	0.82	1.58	1.02	-	-
51	28.117	苯甲醇 Benzyl alcohol	C_7H_8O	92	-	-	-	0.20	-
52	28.492	N-Cbz-甘氨酸对硝基苯基酯 N-Cbz-glycylglycine p-nitrophenyl ester	$C_{18}H_{17}N_3O_7$	80	-	0.82	-	-	-
53	28.207	$N\alpha,N\omega$ -二苄氧羰基-L-精氨酸 $N\alpha,N\omega$ -di-cbz-L-arginine	$C_{22}H_{26}N_4O_6$	82	1.10	-	-	-	-
54	29.340	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	$C_8H_{10}O$	98	2.34	2.83	-	0.30	-
55	31.316	2-乙酰基吡咯 2-Acetylpyrrole DL-泛酰内酯	C_6H_7NO	98	-	-	-	1.58	-
56	33.591	2(3H)-Furanone, dihydro- 3-hydroxy-4,4-dimethyl-	$C_6H_{10}O_3$	96	-	-	-	0.18	-
57	39.084	3-糠酸 3-Furancarboxylic acid	$C_5H_4O_3$	97	-	-	-	0.70	-

续表 3 (Continued Tab. 3)

序号 No.	保留时间 t_R (min)	化学名称 Chemical name	分子式 Molecular formula	相似度 Similarity (%)	相对百分含量 Relative percentage (%)				
					花瓣 Petal	花蕊 Stamen	开花 Flowering	晒干花苞 Sundried	水煮花苞 Boiled
58	40.308	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮 2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy- 6-methyl-4H-pyran-4-one	$C_6H_8O_4$	94	-	-	-	2.33	-
59	41.930	3,5-二叔丁基苯酚 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-phenol	$C_{14}H_{22}O$	82	-	-	0.24	-	-
60	41.942	2,4-二叔丁基苯酚 2,4-Di-tert-butylphenol	$C_{14}H_{22}O$	90	-	-	-	-	0.25

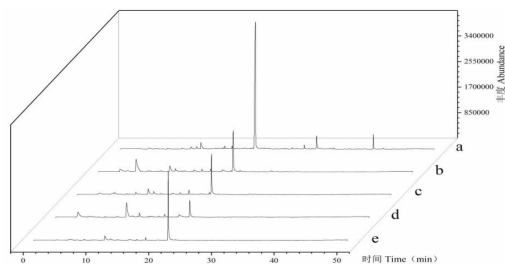


图 4 好运来花中不同部位挥发性成分总离子流图

Fig. 4 Total ion current chromatogram of volatile composition of different flower parts from HaoYunLai

注: a. 晒干花苞; b. 花瓣; c. 花蕊; d. 开花; e. 水煮花苞。Note: a. The part of sundried flowers; b. The part of petals; c. The part of stamens; d. The part of flowering; e. The part of boiled flowers.

羟基-2-丁酮、乙基 3-氟、甲酸糠酯、2,4-二羟基-2,5-二甲基-3(2H)-咪喃-3-酮、Beta-环柠檬醛、糠醇、5-甲基-2-咪喃甲醇、二乙二醇丁醚、乙酸苯乙酯、甲基环戊烯醇酮、苯甲醇、苯乙醇、 β -紫罗兰酮、2-乙酰基吡咯、DL-泛酰内酯、咪喃酮、可卡醛、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮、二氢猕猴桃内酯。造成晒干部位挥发性成分较多的可能原因是在高温催

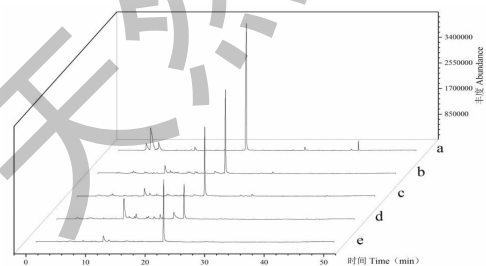


图 5 心心相印花中不同部位挥发性成分总离子流图

Fig. 5 Total ion current chromatogram of volatile composition of different flower parts from XinXinXiangYin

注: a. 晒干花苞; b. 花瓣; c. 花蕊; d. 开花; e. 水煮花苞。Note: a. The part of sundried flowers; b. The part of petals; c. The part of stamens; d. The part of flowering; e. The part of boiled flowers.

化下,其蛋白质、碳水化合物等能分解成非常复杂的香气系统,会使醇类物质、酮类物质和酚酸类物质相对含量升高^[18]。而通过高温水煮后,许多挥发性成分会随高温蒸汽挥发,残留主要以醛类和醇类为主,1-辛炔-3-醇、2,4-二叔丁基苯酚为水煮花苞特有化合物。

从“心心相印”品种花中不同部位分析:花中五个部位(花瓣、花蕊、开花、晒干花苞、水煮花苞)均含有的为3-咪喃甲醇、壬醛、3-糠醛、2-乙基乙醇、2,3-丁二醇,其中3-咪喃甲醇含量均为最高,其次为壬醛。花瓣部位主要以醛类和醇类为主,含有6种特有挥发性成分:1-辛烯-3-酮、正己醇、3-甲基十三烷、硫代乙酸乙酯、(Z)-2-壬烯醛、 $N\alpha, N\omega$ -二苄氧羰基-L-精氨酸;而花蕊部位和开花部位同样都以醛类和醇类为主,其中花蕊部位特有的挥发性成分有4种:乙酸、2-壬烯醛、甲基 4-羟基丁酸酯、 N -Cbz-甘氨酸对硝基苯基酯,而开花部位特有的挥发性成分有6种:3-甲硫基丙醛、苯甲醛、反式-2-壬烯醛、环柠檬醛、反-2-辛烯-1-醇、3,5-二叔丁基苯酚。晒干花苞部位除了含醛类和醇类外,酯类和烯炔类化合物得到增加,其中特有14种:月桂烯、(Z)- β -罗勒烯、 γ -松油烯、(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯、别罗勒烯、乙酸铵、糠醇、水杨醛、(Z)-2-(2-甲氧基乙氧基)-2-甲基-2-烯酸乙酯、苯甲醇、2-乙酰基吡咯、DL-泛酰内酯、3-糠酸、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮。通过高温水煮后,1-辛炔-3-醇、5-甲基-2-己醇、2,4-二叔丁基苯酚为水煮花苞特有挥发性成分。

好运来和心心相印品种在晒干花苞部位和花瓣部位挥发性成分差异最为明显,值得关注的是,好运来花苞晒干后主要增加为醇类物质、酮类物质和酚酸类等,而心心相印品种花苞晒干样品主要增加为烯炔类和酯类。好运来花瓣含量主要以3-咪喃甲醇和2-己烯醛为主,心心相印花瓣含量主要以3-咪

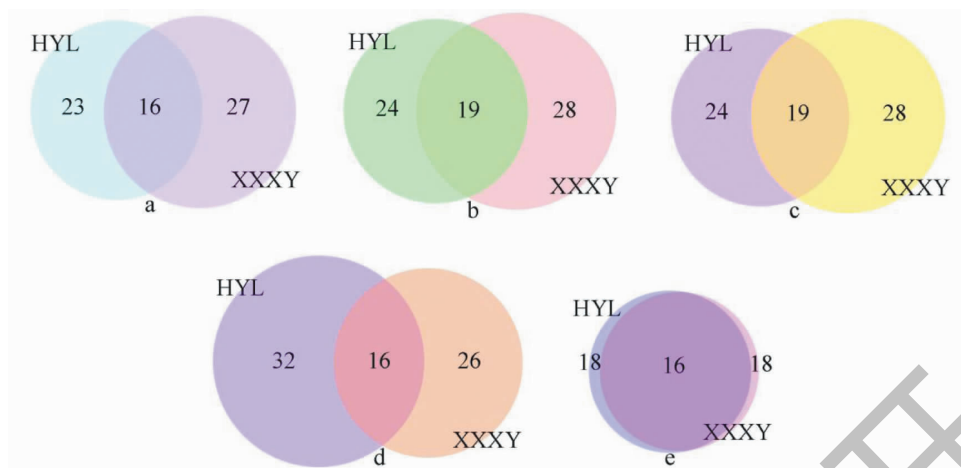


图6 好运来与心心相印挥发性成分对比图

Fig. 6 Comparison chart of volatile components from HaoYunLai and XinXinXiangYin

注:a. 好运与心心花瓣成分对比图;b. 好运与心心花蕊成分对比图;c. 好运与心心开花成分对比图;d. 好运与心心晒干花苞成分对比图;e. 好来与心心水煮花苞成分对比图。Note:a. The chart of petals comparison;b. The chart of stamens comparison;c. The chart of flowering comparison;d. The chart of sundried flowers comparison;e. The chart of boiled flowers comparison.

喃甲醇和壬醛为主;在开花和花蕊部位挥发性成分差异较为明显;而水煮花苞部位挥发性成分基本上一致,表明沸水煮后,大量挥发性成分随高温蒸汽挥发后,两个品种残留的挥发性成分基本趋于相似。

4 结论

本实验对祁东县新引进两个黄花菜品种(好运来和心心相印)不同花部位(花瓣、花蕊、开花、晒干花苞、水煮花苞)进行了挥发性成分鉴定,并对各品种之间相同部位进行分析比对,结果表明黄花菜两品种之间花部位不同部位挥发性成分差异较大,尤其是通过晒干后差异更加明显,而通过高温水煮处理后,其挥发性成分基本趋于相似。两品种黄花菜挥发性成分主要以醇类和醛类为主,具有微辛辣的味道且无毒性,而酯类、酮类和烯炔类则赋予黄花菜清香优雅的香味,使它们既可以开发成食品添加剂,又能栽种于庭院或行道路旁供观赏,具有较好的应用前景,该研究结果为新型黄花菜品种的合理开发与利用提供一定的理论指导。

参考文献

- Zhang XL, Su JW, Ye YL. Analysis of developing status quo and strategies for *Hemerocallis citrina* Baroni industry in qi-dong county[J]. Hunan Agr Sci (湖南农业科学), 2013, 12:148-151.
- Deng FM, Yin H, Li JH, et al. On latest application and countermeasure for industrialization exploitation of daylily

- flower[J]. J Hunan Agr Univ(湖南农业大学学报), 2003, 29:529-532.
- Guo LQ, Zhang Y, Zhang B, et al. Chemical constituents and pharmacological research progress of *Hemerocallis Fulva* root and flowers[J]. Chin Arch Tradit Chin Med(中华中医药学刊), 2013, 31(1):74-76.
- Yang ZD, Li YC. Advances in the research of phytochemistry and pharmacology of *Hemerocallis*[J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2002, 25(1):93-96.
- Zhang YJ, Robert H, Cichewicz, et al. Lipid peroxidation inhibitory compounds from daylily (*Hemerocallis fulva*) leaves[J]. Life Sci, 2004, 75:753-763.
- Gu L, Liu YJ, Wang YB, et al. Role for monoaminergic systems in the antidepressant-like effect of ethanol extracts from *Hemerocallis citrina* [J]. J Ethnopharmacol, 2012, 139:780-787.
- Du BJ, Tang XS, Liu F, et al. Antidepressant-like effects of the hydroalcoholic extracts of *Hemerocallis citrina* and its potential active components [J]. BMC Complem Altern M, 2014, 14:326-337.
- Liu XL, Liu L, Liu BB, et al. Ethanol extracts from *Hemerocallis citrina* attenuate the upregulation of proinflammatory cytokines and indoleamine 2,3-dioxygenase in rats [J]. J Ethnopharmacol, 2014, 153:484-490.
- Zhai JL, Tian H, Li MQ, et al. Screen of active anti-depression ingredients from daylily[J]. China Food Addit(中国食品添加剂), 2015, 93(10):93-97.