

HS-SPME-GC-MS 测定黄花菜不同部位中挥发性成分

刘京宏^{1,2}, 陈淼芬², 钟晓红¹, 贺 炜⁴, 卿志星^{2,3*}, 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; ⁴绿之韵生物工程集团有限公司, 浏阳 410300

摘要:为了测定黄花菜新型品种(金娃娃)各部位中挥发性的成分,采用顶空固相微萃取法结合气相色谱-质谱联用技术,对冷冻干燥制得的黄花菜品种(金娃娃)的不同部位(开花、花苞、根、茎、叶)干燥样品和晒干花苞样品进行挥发性成分测定。结果表明:从金娃娃六个部位中共鉴定了110种化合物,其中晒干花苞部位鉴定了60种,开花部位鉴定了38种,花苞部位鉴定了24种,根部位鉴定了37种,叶部位鉴定了26种,茎部位鉴定了24种。各部位中均有其特殊的挥发性成分,其中晒干花苞部位、根部位和开花部位挥发性成分差异较大,同时各部位也有相同的挥发性成分,其中3-呋喃甲醇(3-furanmethanol)和芳樟醇(linalool)、壬醛(nonanal)为各部位中的主要挥发性物质。

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:S326

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2020)3-0464-09

DOI:10.16333/j.1001-6880.2020.3.016

Analysis of volatile composition of various parts in *Hemerocallis citrina* Baroni by HS-SPME-GC-MS

LIU Jing-hong^{1,2}, CHEN Miao-fen², ZHONG Xiao-hong¹, HE Wei⁴, QING Zhi-xing^{2,3*}, 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;⁴Green Melody Bio-engineering Group Company Limited, Liuyang 410300, China

Abstract: In order to identify the volatile components in various parts of new varieties of *Hemerocallis citrina* Baroni (jinwa-wa), the sundried flower and freeze-dried samples of different parts (flowering, flower bud, root, stem and leaf) of the variety of daylily were used by headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). The results showed that 110 compounds were identified from five parts of *H. citrina*, among which 60 compounds from the sundried flower part, 38 compounds from the flowering part, 24 compounds from the flower bud part, 37 compounds were identified from the root part, 26 compounds from the leaf part and 24 compounds from the stem part. All the parts have their special volatile components, among which the sundried flower part, root part and flowering part have great differences in volatile components, all the parts also have the same volatile components, among which 3-furanmethanol, linalool and hexanoic acid are the major components in all the parts.

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, 别名萱草、忘忧草、金针菜、安神菜、一日黄花等, 在我国主要有湖南、陕西、甘肃、山西4个产区, 主要品种有30余种^[1-3]。黄花菜的

花蕾可食用, 是我国历史悠久营养丰富的特产蔬菜, 其味道鲜美, 具有药用价值、食疗价值、经济价值, 同时黄花菜花型绚丽、花色鲜艳、香气清新浓郁, 被誉为中国的“母亲节”, 在食用和观赏方面都具有极大的研究开发价值^[4,5]。文献已报道黄花菜中主要有多酚类、二氢呋喃- γ -内酰胺类、葱醌类、萜类、甾醇类等, 这些化合物表现出了强烈的抗菌、抗抑郁、抗癌、杀吸血虫等活性^[6-13]。而在黄花菜挥发性成分

收稿日期: 2019-10-10 接受日期: 2019-12-03

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项(CARS-21); 中兽药湖南省重点实验室(2017YFD0501500)

* 通信作者 E-mail: zxqing1219@sina.com, zengjianguo@hunau.edu.cn

已报道达 70 余种^[14-18],但都是对其花苞部位进行挥发性成分研究,未有对其根、茎、叶中的挥发性成分进行分析研究,本实验采用顶空固相微萃取法结合气相色谱-质谱技术^[19],对湖南省祁东县新型黄花菜早熟品种金娃娃(观食两用品种)进行不同部位(开花、花苞、根、茎、叶)和晒干花苞的挥发性成分测定,为合理开发黄花菜新型早熟品种提供有益的依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黄花菜材料为早熟品种金娃娃,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(*Hemerocallis citrina* Baroni),湖南金萱公司专家曾建新鉴定品种为金娃娃(NO. 2019062703),样品存放湖南农业大学园艺园林学院中兽药湖南省重点实验室-80℃冰箱。分别取金娃娃开花、花苞、根、茎、叶和晒干花苞共六部位进行实验。

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);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);Scientz 冷冻干燥机(宁波新芝生物科技股份有限公司)。

1.3 样品制备

先将金娃娃的开花部位、花苞、根、茎、叶共五部分样品分别用干磨机加液氮磨碎,置于-80℃冰箱放置 24 h 后取出,再放入冷冻干燥机中 24 h 后制得不同部位干燥样品,然后同磨碎的晒干花苞部位样品分别过 100 目筛,样品粉末密封保存于避光阴凉处。精密称取开花部位、花苞、根、茎、叶和晒干花苞六部分样品各 0.2 g 置 10 mL 顶空萃取瓶,待检测。

1.4 萃取头纤维老化

气化室设定温度 240℃,需将萃取纤维头插入气相色谱仪气化室中 40 min,用以去除纤维头上残存或空气中的杂质。

1.5 萃取方法

初始固相微萃取装置温度为 70℃,再将装有样品的萃取瓶置于固定在装置中预热,并使用磁力搅拌(400 rpm),40 min 后将萃取进样手柄插入顶空样

品瓶中,萃取 40 min 后,将萃取手柄取出。

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);进样口温度:240℃;柱内温度:60℃;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;仪器设置初始温度:60℃,维持 3 min,再以 3℃/min 升至 140℃,维持 3 min,最后以 5℃/min 升至 210℃,维持 5 min,总共测定时间:50 min。

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

2 结果与分析

2.1 萃取纤维头选择

不同的规格的固相微萃取纤维头会影响测定样品中挥发性成分的种类和丰度。金娃娃晒干花苞样品中挥发性成分种类相对较多,因此实验首先通过四种不同萃取纤维头对金娃娃晒干样品挥发性成分进行测定,筛选出适合的萃取纤维头(见图 1)。结果表明:对高含有量挥发性成分种类比较,灰色(60) > 粉色(34) > 蓝色(31) > 白色(26);对强保留的高沸点挥发性成分比较,蓝色 > 灰色 > 白色 > 粉色。因此选取分离效果佳、吸附种类相对较多、色谱峰响应好的灰色萃取纤维头进行下一步实验。

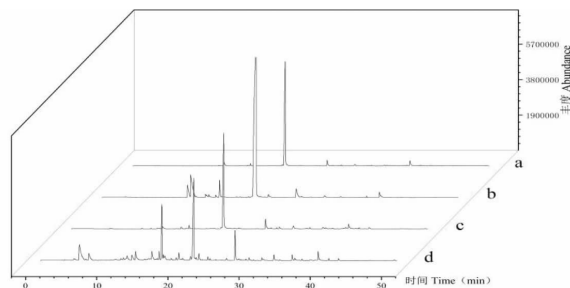


图 1 不同萃取头对金娃娃晒干花苞部位挥发性成分总离子流图

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

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

2.2 柱温条件的选择

最佳柱温一般是选择测量物质的平均沸点或稍

微低一些。本实验选用两个柱温(50 和 60 °C)对金娃娃晒干样品的挥发性成分进行分析,结果显示在挥发性成分种类和响应丰度上两个柱温(50 和 60 °C)并无明显差异,因此本实验设定柱温条件 60 °C。

2.3 取样量的优化

取金娃娃晒干样品以称样递减方式进行取样量的优化,分别取 0.5 g 样品和 0.2 g 样品进行置于顶空萃取瓶中进行萃取,结果显示取样量为 0.5 和 0.2 g 的挥发性成分种类并无太大差别,且因 0.5 g 样品过量使 3-呋喃甲醇含量占比太高,从而使其他

离子峰丰度过低,影响总离子流图峰型整体度的美观,因此选择 0.2 g 为本实验的取样量。

2.4 黄花菜不同部位挥发性成分解析

通过气相色谱-质谱对金娃娃不同部位(开花、花苞、根、茎、叶)和晒干花苞共 6 个部位进行测定,得金娃娃不同部位挥发性化学成分的总离子流图(见图 2)。经 NIST. 17 质谱数据库检索,采用面积归一法计算各个积分的色谱峰占总峰面积百分比,得金娃娃不同部位中不同组分相对百分比含量及种类(见表 1 和表 2)。

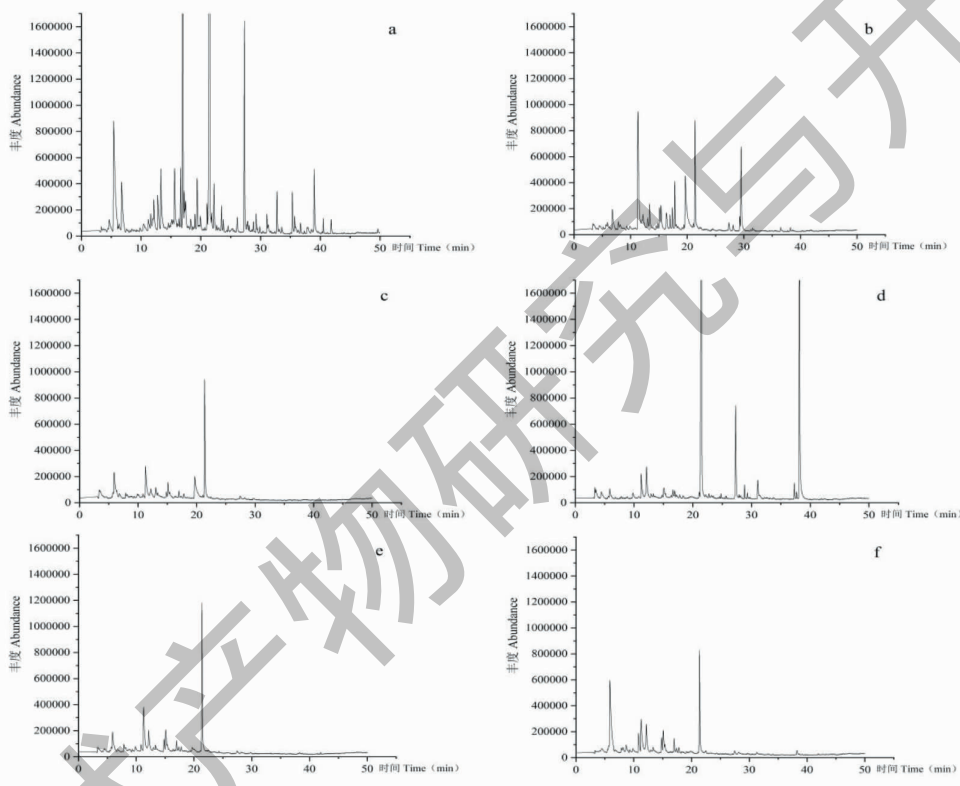


图 2 金娃娃不同部位挥发性成分总离子流图

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

注:a. 晒干花苞;b. 开花部位;c. 花苞部位;d. 根部位;e. 茎部位;f. 叶部位。Note:a. The part of sundried flower;b. The part of flowering;c. The part of flower bud;d. The part of root;e. The part of stem;f. The part of leaf.

表 1 金娃娃不同部位挥发性成分种类表

Table 1 GC-MS analytical results of volatile types of different parts from daylily

种类 Volatile type	黄花菜(金娃娃)不同部位 Different parts of daylily					
	晒干花苞 Dried flower	开花 Flowering	花苞 Bud	根 Root	叶 Leaf	茎 Stem
醛类 Aldehyde	8	10	7	7	7	6
醇类 Alcohol	11	11	8	6	6	8
酯类 Ester	6	2	1	5	4	1

续表 1 (Continued Tab. 1)

种类 Volatile type	黄花菜(金娃娃)不同部位 Different parts of daylily					
	晒干花苞 Dried flower	开花 Flowering	花苞 Bud	根 Root	叶 Leaf	茎 Stem
醚类 Ether	0	0	0	2	0	0
酮类 Ketone	8	3	1	2	2	1
烷烃类 Alkane	3	4	1	3	1	1
烯烃类 Alkene	5	3	2	1	0	1
酚酸类 Phenolic acid	9	4	2	8	3	2
其它类 Other	10	1	2	3	3	4
总共 Total	60	38	24	37	26	24

表 2 金娃娃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 parts from daylily

序号 No.	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 (%)					
					晒干 Sundried	开花 Flowering	花苞 Bud	根 Root	叶 Leaf	茎 Stem
1	3.327	正己醛 Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	97	0.28	1.87	2.26	0.58	0.64	3.70
2	3.498	2-甲基-2-丁烯醛 (<i>E</i>)-2-Methylbut-2-enal	C ₅ H ₈ O	95	-	-	2.14	0.95	-	-
3	4.666	月桂烯 beta.-Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	95	0.95	-	-	-	-	-
4	5.127	庚烷 Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	97	-	0.32	-	-	-	-
5	5.409	(+)-柠檬烯 <i>D</i> -Limonene	C ₁₀ H ₁₆	96	10.61	-	-	-	-	0.63
6	5.652	正十二烷 Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	96	-	0.62	1.32	0.38	-	0.89
7	5.877	2-己烯醛 2-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	95	-	8.97	0.62	0.86	33.02	9.05
8	6.152	2-正戊基呋喃 2-Pentylfuran	C ₉ H ₁₄ O	93	0.06	-	-	-	-	-
9	6.298	(<i>E</i>)- β -罗勒烯 trans- β -Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	93	0.29	0.30	1.83	-	-	-
10	6.734	(<i>Z</i>)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯 (3 <i>Z</i>)-3,7-Dimethyl-1,3,6-octatriene	C ₁₀ H ₁₆	96	3.77	4.33	-	-	-	-
11	6.849	异戊酸丁酯 Butyl 3-methylbutanoate	C ₉ H ₁₈ O ₂	78	-	-	-	-	1.33	-
12	7.177	偶氮叔丁烷 Azo-Tert-Butane	C ₈ H ₁₈ N ₂	82	-	-	-	0.08	-	-
13	7.420	3-羟基-2-丁酮 Acetoin	C ₄ H ₈ O ₂	90	-	0.15	-	-	-	-
14	7.574	萘品油烯 1-Methyl-4-propan-2-ylidenecyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	88	0.31	-	-	-	-	-
15	7.829	正辛醛 Octanal	C ₈ H ₁₆ O	97	-	0.95	1.66	0.18	1.11	2.27
16	8.094	异戊酸异戊酯 3-Methylbutyl-3-methylbutanoate	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	92	-	-	-	-	1.22	-
17	8.180	1-庚烯-3-酮 1-Hepten-3-one	C ₇ H ₁₂ O	87	-	0.65	-	-	-	-
18	8.467	正十三烷 Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	91	0.19	-	-	-	-	-
19	8.669	乙酸叶醇酯 Cis-3-hexenyl acetate	C ₈ H ₁₄ O ₂	94	-	-	-	-	2.91	-
20	8.819	(<i>E</i>)-2-庚烯醛 (<i>E</i>)-2-Heptenal	C ₇ H ₁₂ O	91	-	-	-	0.18	-	-
21	8.939	二十六醇 1-Hexacosanol	C ₂₆ H ₅₄ O	80	-	-	-	-	-	2.01
22	9.264	甲基庚烯酮 6-Methyl-5-hepten-2-one	C ₈ H ₁₄ O	93	0.06	0.70	0.44	-	0.66	0.77
23	10.461	植烷 Phytane	C ₂₀ H ₄₂	86	0.79	-	-	-	-	-
24	10.808	反式-2-己烯-醋酸盐 (<i>E</i>)-2-Hexen-1-ol-acetate	C ₈ H ₁₄ O ₂	82	-	-	-	0.14	-	-
25	10.839	叶醇 Cis-3-hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	96	-	-	1.39	-	4.67	2.19

续表 2(Continued Tab. 2)

序号 No.	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(%)					
					晒干 Sundried	开花 Flowering	花苞 Bud	根 Root	叶 Leaf	茎 Stem
26	11.211	壬醛 Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	96	0.73	23.96	14.56	2.46	10.40	18.21
27	11.608	3-辛烯-2-酮 3-Octen-2-one	C ₈ H ₁₄ O	91	0.57	-	-	-	-	-
28	11.977	正十四烷 Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	92	0.36	-	-	-	-	-
29	12.117	3-糠醛 3-Furaldehyde	C ₅ H ₄ O ₂	98	1.46	-	-	2.78	8.43	8.08
30	12.156	糠醛 Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	97	-	0.97	-	-	-	-
31	12.173	5,6,6-三甲基-3-庚炔-2,5-二醇 5,6,6-Trimethyl-3-heptyne-2,5-diol	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	77	-	-	2.73	-	-	-
32	12.780	乙酸 Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	97	2.04	-	-	-	-	-
33	12.891	乙酸铵 Ammonium acetate	C ₂ H ₇ NO ₂	95	-	-	-	0.31	0.57	0.85
34	13.007	3-甲硫基丙醛 Methional	C ₄ H ₈ OS	89	-	1.43	0.62	-	-	-
35	13.312	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	97	3.14	2.88	0.62	0.16	1.03	1.15
36	14.503	3,4,4-三甲基-1-戊炔-3-醇 3,4,4-Trimethyl-1-pentyn-3-ol	C ₈ H ₁₄ O	87	-	0.49	-	-	-	-
37	14.582	(E,E)-2,4-庚二烯醛 (E,E)-2,4-Heptadienal	C ₇ H ₁₀ O	90	0.34	-	-	-	-	-
38	14.799	2-乙基己醇 2-Ethyl-1-hexanol	C ₇ H ₈ O ₃	97	-	0.62	1.32	0.16	2.78	2.90
39	15.097	左旋樟脑 1,7,7-Trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	C ₁₀ H ₁₆ O	90	-	3.12	4.65	1.01	4.66	6.34
40	15.125	螺己烷-1-羧酸乙酯 Spirohexane-1-carboxylic acid, ethyl ester	C ₉ H ₁₄ O ₂	80	0.39	-	-	-	-	-
41	15.332	苯甲醛 Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	95	0.17	3.55	-	-	1.19	-
42	15.605	3,5-辛二烯-2-酮 3,5-Octadien-2-one	C ₈ H ₁₂ O	94	3.02	-	-	-	-	-
43	16.089	丙酸 Propanoic acid	C ₃ H ₆ O ₂	95	0.12	-	-	-	-	-
44	16.346	(Z)-2-壬烯醛 (Z)-2-Nonenal	C ₉ H ₁₆ O	94	-	2.90	-	-	-	-
45	16.615	3-呋喃甲基乙酸酯 3-Furylmethyl acetate	C ₇ H ₈ O ₃	90	1.74	-	-	0.39	0.10	0.30
46	17.014	芳樟醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	97	14.30	1.31	1.43	0.39	2.13	2.02
47	17.210	乙酸芳樟酯 Linalyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	95	0.63	-	-	0.11	-	-
48	17.334	正辛醇 1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	95	0.06	2.39	0.31	0.08	0.74	0.86
49	17.440	3,5-辛二烯-2-酮 3,5-Octadien-2-one	C ₈ H ₁₂ O	91	1.17	-	-	-	-	-
50	17.794	2,3-丁二醇 2,3-Butanediol	C ₄ H ₁₀ O ₂	94	-	4.30	-	-	-	-
51	17.774	(1R,4S)-1,7,7-三甲基降冰片烷-2-基乙酸 (1R,4S)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	94	-	-	-	0.19	0.15	2.86
52	17.804	乙酸异龙脑酯 Isobornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	91	-	-	1.15	-	-	-
53	17.991	2,2,5,5-四甲基-3-己烯 2,2,5,5-Tetramethyl-hex-3-ene	C ₁₀ H ₂₀	81	0.15	-	-	-	-	-
54	18.042	反-2-,顺-6-壬二烯醛 (E,Z)-2,6-Nonadienal	C ₉ H ₁₄ O	94	-	0.41	-	-	-	-
55	18.677	4-萜烯醇 4-Terpinen-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	87	0.13	-	-	-	-	-
56	19.014	丙酸糠酯 2-Furanmethanol, propanoate	C ₈ H ₁₀ O ₃	80	0.47	-	-	-	-	-
57	19.133	Beta-环柠檬醛 beta-Cyclocitral	C ₁₀ H ₁₆ O	91	-	-	-	-	0.58	-
58	19.396	反式-2-辛烯-1-醇 (E)-2-Octen-1-ol	C ₈ H ₁₆ O	95	1.98	0.44	-	-	-	-
59	19.654	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	98	-	14.86	16.16	-	-	31.49
60	19.931	藏红花醛 2,6,6-Trimethyl-1,3-cyclohexadiene-1-carboxaldehyde	C ₁₀ H ₁₄ O	94	0.67	-	-	-	-	-
61	20.659	糠醇 2-Furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	93	0.09	-	-	-	-	-

续表 2(Continued Tab. 2)

序号 No.	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(%)					
					晒干 Sundried	开花 Flowering	花苞 Bud	根 Root	叶 Leaf	茎 Stem
62	21.039	2-甲基丁酸 2-Methyl-butanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	88	-	-	-	0.44	-	-
63	21.098	3-甲基戊酸 3-Methyl-pentanoic acid,	C ₅ H ₁₀ O ₂	92	1.04	0.36	-	-	-	-
64	21.492	3-呋喃甲醇 3-Furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	98	27.66	9.94	27.53	53.84	17.17	0.31
65	22.208	(+)- α -松油醇 (+)- α -Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	95	1.77	0.22	-	-	-	-
66	23.168	邻苯二甲醚 1,2-Dimethoxybenzene	C ₈ H ₁₀ O ₂	89	-	-	-	0.17	-	-
67	23.464	正戊酸 Pentanoic acid	C ₅ H ₁₀ O ₂	93	0.79	-	-	-	-	-
68	23.758	4-氧代-2-己烯醛 4-Oxo-hex-2-enal	C ₆ H ₈ O ₂	94	0.43	-	-	-	-	-
69	24.288	(R)- α -(羟甲基)苯乙酸甲酯 (R)- α -(Hydroxymethyl)benzeneacetic acid methyl ester	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	82	-	0.16	-	-	-	-
70	24.310	2-苯基丙醇 2-Phenylisopropanol	C ₉ H ₁₂ O	86	-	-	-	-	-	0.89
71	24.458	水杨酸甲酯 Methyl salicylate	C ₈ H ₈ O ₃	92	-	0.28	-	-	-	-
72	24.543	乙酸香叶酯 Geranyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	93	0.19	-	-	0.11	-	-
73	24.808	惕格酸 Tiglic acid	C ₅ H ₈ O ₂	93	-	-	-	0.25	-	-
74	25.678	二乙二醇丁醚 2-(2-Butoxyethoxy) ethanol	C ₈ H ₁₈ O ₃	96	-	-	-	0.19	-	-
75	26.093	2-乙基环己酮 2-Ethylcyclohexanone	C ₈ H ₁₄ O	96	0.69	-	-	-	-	-
76	27.288	正己酸 Hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	99	6.87	1.09	1.00	5.80	1.02	0.68
77	27.695	香叶醇 2,7-Dimethylocta-2,6-diene	C ₁₀ H ₁₈ O	95	0.12	-	-	-	-	-
78	27.888	6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮 6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-one	C ₁₃ H ₂₂ O	83	-	-	-	0.14	-	-
79	28.092	苯甲醇 Benzyl alcohol	C ₇ H ₈ O	85	-	0.85	-	-	-	-
80	28.111	香叶基丙酮 Geranylacetone	C ₁₃ H ₂₂ O	88	-	-	-	-	0.62	-
81	28.797	1,1-二羟基双环己基 1,1-Diol-bicyclohexyl	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	82	0.28	-	-	-	-	-
82	28.806	己酸糠酯 Furfuryl hexanoate	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	82	-	-	-	0.67	-	-
83	29.251	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	98	0.68	1.51	-	0.32	-	-
84	29.483	苯乙腈 Benzyl nitrile	C ₈ H ₇ N	94	0.15	9.69	0.94	-	-	-
85	29.766	2,6-二叔丁基对甲酚 Butylated hydroxytoluene	C ₁₅ H ₂₄ O	92	-	-	-	0.05	-	0.37
86	30.399	β -紫罗兰酮 β -Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	88	0.11	-	-	-	-	-
87	31.058	庚酸 Heptanoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	93	0.70	-	-	-	-	-
88	31.058	5-己烯酸 5-Hexenoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₂	87	-	-	-	1.47	-	-
89	31.226	反式-3-己烯酸 (E)-3-Hexenoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₂	84	-	0.36	-	-	0.83	-
90	31.326	2-己基噻吩 2-Hexyl-thiophene	C ₁₀ H ₁₆ S	81	0.27	-	-	-	-	-
91	31.729	3-甲基-1-戊醛 3-Methyl-pentana	C ₆ H ₁₂ O	85	0.10	-	-	-	-	-
92	32.753	癸二腈 1,10-Dicyanododecane	C ₁₂ H ₂₀ N ₂	82	1.75	-	-	-	-	-
93	33.123	3-甲基吡唑 3-Methyl-1h-pyrazole	C ₄ H ₆ N ₂	86	0.22	-	-	-	-	-
94	33.542	DL-泛酰内酯 2(3H)-Furanone, dihydro-3-hydroxy-4,4-dimethyl-	C ₆ H ₁₀ O ₃	96	0.30	-	-	-	-	-
95	33.715	3-庚烯酸 3-Heptenoic acid	C ₇ H ₁₂ O ₂	89	-	-	0.13	-	-	-
96	35.077	反式-橙花叔醇 Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	88	0.08	-	-	-	-	-
97	35.689	2-庚烯酸 2-Heptenoic acid	C ₇ H ₁₂ O ₂	96	0.50	-	-	-	-	-
98	36.507	1-(苯基)-2-硝基乙烷 (2-Nitroethyl)-benzene	C ₈ H ₉ NO ₂	95	-	0.59	-	-	-	-
99	36.676	柏木脑 Cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	93	0.40	-	-	-	-	-

续表 2(Continued Tab. 2_

序号 No.	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 (%)					
					晒干 Sundried	开花 Flowering	花苞 Bud	根 Root	叶 Leaf	茎 Stem
100	37.299	9-氧杂双环[6.1.0]壬-2-烯 9-Oxabicyclo[6.1.0]non-2-ene	C ₉ H ₁₂ O	87	-	-	-	0.92	-	-
101	37.347	7a-羟基八氢-1H-1-茛酮 7a-Hydroxyoctahydro-1H-inden-1-one	C ₉ H ₁₄ O ₂	86	0.10	-	-	-	-	-
102	37.664	4,7-二甲基-2,4,8-三烯-癸烷 4,7-Dimethyl-2,4,8-triene-decan	C ₁₀ H ₂₀	83	-	-	-	0.41	-	-
103	37.938	植酮 Phytone	C ₁₈ H ₃₆ O	86	0.19	-	-	-	-	-
104	38.170	螺[环丙烷1,6-[3]氧三环[3.2.1.0(2,4)]辛烷 Spiro[cyclopropane-1,6-[3]oxatricyclo [3.2.1.0(2,4)]octane]	C ₉ H ₁₂ O	83	-	0.47	-	22.99	1.05	-
105	38.508	壬酸 Nonanoic acid	C ₉ H ₁₈ O ₂	94	0.14	0.18	-	-	-	-
106	38.959	3-糠酸 3-Furancarboxylic acid	C ₅ H ₄ O ₃	97	2.52	-	-	-	-	-
107	40.475	3-乙基-4-甲基吡咯-2,5-二酮 3-Ethyl-4-methyl-1h-pyrrole-2,5-dione	C ₇ H ₉ NO ₂	95	0.34	-	-	-	-	-
108	41.817	二氢猕猴桃内酯 2,6,6-Trimethyl-2-hydroxycyclohexylidene) acetic acid lactone	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	96	0.58	-	-	-	-	-
109	41.941	2,4-二叔丁基苯酚 2,4-Di-tert-butylphenol	C ₁₄ H ₂₂ O	83	-	-	-	0.08	0.09	3.70
110	42.364	(2E)-3,7-二甲基辛-2,6-二壬酸 (2E)-3,7-Dimethylocta-2,6-dienoic acid	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	82	-	-	-	0.06	-	-

3 讨论

实验采用顶空固相微萃取法结合气相色谱-质谱联用技术,对金娃娃的不同部位(开花、花苞、根、茎、叶)和晒干花苞的干燥样品进行挥发性成分测定(见图3),共鉴定出110种不同化合物,其中晒干花苞部位共鉴定60种,部位特有化合物37种;开花部位鉴定38种,其部位特有化合物12种;花苞部位鉴定24种,其部位特有化合物3种;根部位鉴定37

种,部位特有化合物14种;叶部位鉴定26种,其部位特有化合物5种;茎部位鉴定24种,其部位特有化合物2种。根部位中挥发性成分与花部位(晒干花部位、开花部位和花苞部位)中的挥发性成分差异性较大,所有部位中含量最高的化合物虽都为3-呋喃甲醇(3-furanmethanol),但螺[环丙烷1,6-[3]氧三环[32.1.0(2,4)]辛烷在根部位含量其次。

各部位中存在7种相同的挥发性成分,包括有正己醛(hexanal)、壬醛(nonanal)、1-辛烯-3-醇(1-octen-3-ol)、芳樟醇(linalool)、正辛醇(1-octanol)、3-呋喃甲醇(3-furanmethanol)、正己酸(hexanoic acid)。采用相对峰面积法进行相对含量比较分析(见图4),结果表明:正己醛、正辛醇在七个部位中含量均较低,其中开花部位含量最高。壬醛含量在各部位中含量较高,是主要的黄花菜挥发性成分,其中开花部位含量最高。而1-辛烯-3-醇含量在各部位中含量均较低,晒干样品含量最高。芳樟醇含量在晒干花苞样品最高,叶部位其次。3-呋喃甲醇在各部位含量均较高,是黄花菜最主要的挥发性物质,其中根部位含量最高,其次是晒干花苞样品。正己酸含量在各部位含量中较高,其中晒干花苞样品含量最高,其次是根部位。

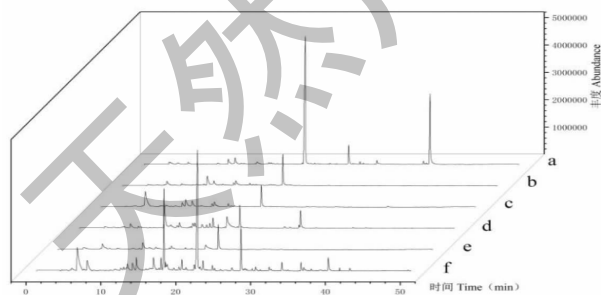


图3 金娃娃不同部位挥发性成分总离子流图

Fig. 3 Total ion current chromatogram of chemical composition of different parts of volatile from daylily

注:a. 根部位;b. 茎部位;c. 叶部位;d. 开花部位;e. 花苞部位;f. 晒干花苞。Note:a. The part of root;b. The part of stem;c. The part of leaf;d. The part of flowering;e. The part of flower bud;f. The part of sundried flower.

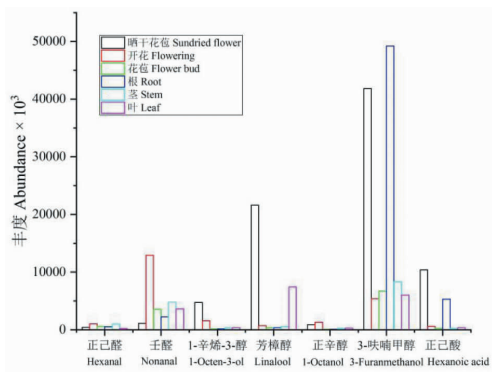


图4 金娃娃不同部位相同挥发性成分含量对比图

Fig. 4 Comparison chart of the same volatile components in different parts from daylily

芳樟醇具有柔和、轻扬的果香气息,是香水香料、日化产品及其他芳香剂使用频率最高的香料品种,同时还具有抗病毒、除臭、杀虫、镇静等作用^[20],文献还未曾有报道黄花菜挥发性成分中富含芳樟醇,但早熟黄花菜品种金娃娃不同部位和晒干花苞的干燥样品中均含有芳樟醇,且晒干后含量明显升高,这为早熟黄花菜品种(金娃娃)挥发性成分的开发提供理论依据。

黄花菜样品在所有花部位(晒干花苞、花苞、开花)对比中(见图5),挥发性成分含量为:晒干部位 > 开花部位 > 花苞部位。晒干部位与开花部位、花苞部位共有9种相同化合物,分别为(*E*)-B-罗勒

烯、甲基庚烯酮、壬醛、1-辛烯-3-醇、正辛醇、3-呋喃甲醇、正己酸、苯乙腈和芳樟醇,它们是黄花菜花中主要香气成分。在晒干部位与开花部位共有15种相同化合物,晒干部位与花苞部位共有11种相同化合物,开花部位与花苞部位共有13种相同化合物。黄花菜样品在晒干后能闻到浓郁的清香味,表明晒干花部位的挥发性成分比冷冻干燥后花苞样品的挥发性成分鉴定的多一些,可能原因是在温度作用下,蛋白质、碳水化合物和类脂能够分解形成非常复杂的香气系统,醇类物质、酮类物质和酚酸类物质相对含量升高^[21]。

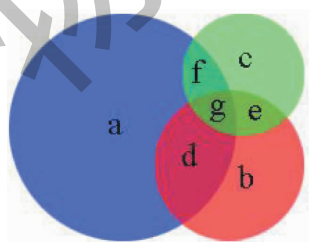


图5 金娃娃晒干花部位与开花、花苞部位挥发性成分差异对比图

Fig. 5 Comparison diagram of the volatile components of the positions of dried flower, flowering and flower bud of daylily
注:a. 晒干部位:60种;b. 开花部位:38种;c. 花苞部位:24种;d. 晒干部位与开花部位相同:15种;e. 开花部位与花苞部位相同:13种;f. 晒干部位与花苞部位相同:11种;g. 晒干部位与开花部位、花苞部位相同:9种。Note: a. Dried flower; 60 kinds; b. Flowering; 38 kinds; c. Flower bud; 24 kinds; d. The same number of dried flower and flowering; 15 kinds; e. The same number of flowering and flower bud; 13 kinds; f. The same number of dried flower and flowering; 11 kinds; g. The same number of dried flower, flowering and flower bud; 9 kinds.

4 结论

黄花菜不仅是我国重要的特产蔬菜,同时因花型饱满、色泽艳丽也是珍贵的园艺佳品。食用黄花菜一般采收时期为7~8月,而早熟品种金娃娃在4月就能开始采收,这不仅能减缓因采收时间集中而导致的采收与加工压力,作为附加还可延伸花期支

撑黄花菜特色旅游产业。本实验对黄花菜早熟品种金娃娃的不同部位(开花、花苞、根、茎、叶)和晒干花苞的干燥样品进行挥发性成分测定,共鉴定出110种不同挥发性化合物,金娃娃晒干部位挥发性成分主要以醇类和醛类和酮类为主,具有辛辣且浓郁的香味,开花部位和花苞部位主要以醇类和醛类

为主,具微辛辣且清新的香味,根部位主要以酚酸类、醇类、醛类为主,赋予了独特土腥味,而茎和叶挥发性成分较少,主要以醇类、醛类为主,具有淡雅的香味。该结论为后续黄花菜新型早熟品种(金娃娃)中挥发性成分的开发与加工利用提供了一定的理论指导。

参考文献

- 1 Liu YQ, Shen MJ. Study on the variety resources of daylily [J]. Acta Horti Sin(园艺学报), 1990, 17(1): 45-50.
- 2 Zhang XL, Su JW, Ye YL. Analysis of developing status quo and strategies for *Hemerocallis citrina* Baroni industry in qidong county[J]. Hunan Agr Sci(湖南农业科学), 2013, 12: 148-151.
- 3 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.
- 4 Mao JL. A review of the nutritional value and processing technology of daylily[J]. J Anhui Agr Sci(安徽农业科学), 2008, 36: 1197-1198.
- 5 Yang DW, Xia YB. Study on pretreatment process of dehydrated daylily processing[J]. Sci Tech Food Ind(食品工业科技), 2003, 24(11): 44-47.
- 6 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.
- 7 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.
- 8 Zhang YJ, Robert H, Cichewicz, et al. Lipid peroxidation inhibitory compounds from daylily (*Hemerocallis fulva*) leaves [J]. Life Sci, 2004, 75: 753-763.
- 9 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.
- 10 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 Comp Altern Med, 2014, 14: 326-337.
- 11 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.
- 12 Zhai JL, Tian H, Li MQ, et al. Screen of active anti-depression ingredients from daylily[J]. China Food Addict(中国食品添加剂), 2015, 93(10): 93-97.
- 13 Uezu E. Effects of *Hemerocallis* on sleep in mice[J]. Psychiat Clin Neuros, 1998, 52: 136-137.
- 14 Hu YS, Yang JT, Yang P. Analysis of chemical composition of volatile oil from daylily[J]. Food Sci(食品科学), 2010, 31: 223-225.
- 15 Guo XY, Chen M, Zhang WL, et al. GC/MS analysis of volatile components of essential oils in daylily [J]. Agr Sci J Yanbian Univ(延边大学农学学报), 2016, 38(1): 35-39.
- 16 Wang P, Wu Y, Ding JK. The volatile components of *Hemerocallis citrina*[J]. Acta Bot Yunnan(云南植物研究), 1994, 16: 431-434.
- 17 Lin P, Cai JB, Li J, et al. Constituents of the essential oil of *Hemerocallis flava* daylily[J]. Flavour Frag J, 2003, 18: 539-541.
- 18 Lu HQ, Chen LZ, Zhang KH, et al. Analysis of volatile components and residue structure of daylily extracted by four methods[J]. Sci Tech Food Ind(食品工业科技), 2019, 07(1): 1-13.
- 19 Chen L, Wang S, Sun JR. Principle and application of multiple headspace solid-phase microextraction [J]. Fine Chem(精细化工), 2019, 12(4): 1-8.
- 20 Ma L, Zhang FY, Xiang F, et al. Determination of linalool content in *Lonicera japonica* distillate with gas chromatography[J]. Chin Brew(中国酿造), 2018, 37: 191-195.
- 21 Pan NL, Wang XR, Wu K, et al. Aroma components analysis of daylily dried by heat pump[J]. Food Sci(食品科学), 2013, 34: 258-262.