

# 新疆产玛咖的挥发油成分研究

金文闻<sup>1</sup>, 王晴芳<sup>2</sup>, 李 硕<sup>1</sup>, 王丽梅<sup>1</sup>, 余龙江<sup>1,\*</sup>

(1. 华中科技大学生命科学与技术学院 资源生物学与生物技术研究所, 湖北 武汉 430074;

2. 湖北省农业科学院经济作物研究所, 湖北 武汉 430064)

**摘要:** 目的: 检测新疆玛咖(*Maca*, *Lepidium meyenii* Walp.)挥发油成分及探讨提取过程中挥发油主成分的变化规律。方法: 采用水蒸气蒸馏法和气质联用技术对新疆引种玛咖中的挥发油成分进行分析, 并研究提取时间、缓冲液浓度对玛咖挥发油主成分的影响。结果: 分离鉴定了新疆玛咖挥发油成分 32 种, 用外标面积归一化法测得其总挥发油含量为 1.72%, 其中异硫氰酸苄酯、苯乙腈为其主要成分。通过对提取过程中挥发油成分的转化分析, 发现提取时间和缓冲液浓度对所得的挥发油主成分有显著影响。结论: 气质联用技术可用于引种玛咖的快速鉴别及品质分析, 而提取过程中要对提取时间和盐浓度严格控制。

**关键词:** 玛咖; 挥发油; 气质联用; 水蒸气蒸馏; 异硫氰酸苄酯

## GC-MS Analysis of Chemical Components of Essential Oil from *Lepidium meyenii* Grown in Xinjiang Area

JIN Wen-wen<sup>1</sup>, WANG Qing-fang<sup>2</sup>, LI Shuo<sup>1</sup>, WANG Li-mei<sup>1</sup>, YU Long-jiang<sup>1,\*</sup>

(1. Institute of Resource Biology and Biotechnology, College of Life Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. Institute of Economic Crop, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064, China)

**Abstract:** Objective: To analyze the chemical components of essential oil from Xinjiang maca (*Lepidium meyenii*) and discuss the change law of main chemical components in extraction process. Methods: Essential oil was extracted from Xinjiang maca by steam distillation, and then was subjected to chemical component analysis by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). In addition, two key factors, such as extraction duration and buffer solution concentration, influencing main chemical components were discussed. Results: A total of 32 components were identified and their relative content was 1.72%. The main components were clearly confirmed as benzyl isothiocyanate and benzyl nitrile. Moreover, at different buffer solution concentrations, the main components of the extracted essential oil differed according to GC-MS analysis. Conclusion: The GC-MS method can be used to the rapid identification and quality analysis of introduced maca, and the buffer solution concentration should be strictly controlled in the extraction process of essential oil.

**Key words:** *Lepidium meyenii*; essential oil; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); steam distillation; benzyl isothiocyanates

中图分类号: R151.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)12-0241-05

玛咖是原产南美安第斯山区的药食两用植物, 主产区在秘鲁的胡宁(Junín)和帕斯科(Pasco)地区<sup>[1]</sup>。玛咖营养丰富, 有提高生育力、抗疲劳、缓解更年期综合症等多种保健功效<sup>[2]</sup>, 素来享有“秘鲁国宝”的美誉, 尤其是 20 世纪 80 年代起, 玛咖受到联合国粮农组织(FAO)和国际植物遗传资源研究所(IPGRI)等国际组织的推荐, 被认为可解决多种因营养不足引起的健康问题<sup>[1,3]</sup>。

玛咖中富含蛋白质、氨基酸、糖类、矿物质及多种维生素<sup>[4-5]</sup>, 最近几年功效研究表明, 玛咖在提高生育力、抗疲劳、改善骨质疏松等方面具有显著功效<sup>[6-8]</sup>, 而且在改善性功能和记忆力等方面也有作用<sup>[9-11]</sup>。多数研究者都认为玛咖酰胺(macamides)、苄基芥子油苷(benzylglucosinolate, 又称金莲葡糖硫苷)及其分解产物异硫氰酸苄酯(benzyl isothiocyanates)为其主要活性成分

收稿日期: 2008-09-25

基金项目: 中国博士后科学基金一等资助项目(20070420172)

作者简介: 金文闻(1976-), 男, 讲师, 博士后, 研究方向为生物工程。E-mail: Jww\_2008@qq.com

\* 通讯作者: 余龙江(1966-), 男, 教授, 博士, 研究方向为资源生物学与生物技术。E-mail: yulongjiang@mail.hust.edu.cn

及特征物质<sup>[12]</sup>。芥子油苷及其挥发性分解产物异硫氰酸酯类物质由传统意义上的抗营养物质转变为在抗肿瘤、提高生育力等方面具有巨大潜力的活性物质<sup>[13]</sup>，因此这类物质在玛咖栽培及其加工过程中的质量监控显得尤为重要。

云南、新疆、吉林和西藏等地相继引种玛咖成功，这要求国内尽快建立起国产玛咖的鉴别、品质鉴定及其加工控制等一系列技术。

水蒸气蒸馏法提取结合气质联用技术是鉴别秘鲁原产玛咖及品质的一条简便途径<sup>[14]</sup>，本工作拟继续采用这一手段对新疆产玛咖中的异硫氰酸苄酯、苯乙腈等挥发性成分进行分析，并与秘鲁产玛咖中挥发油成分进行比较，同时对挥发油提取过程中 pH 值、缓冲液浓度及其提取时间等参数对挥发油成分的影响进行研究，探讨芥子油苷和异硫氰酸苄酯在玛咖挥发油提取中的分解转化规律，规范玛咖挥发油提取和分析方法，为玛咖规模化种植及其深加工提供技术保障。

## 1 材料与与方法

### 1.1 材料与试剂

秘鲁玛咖根干粉由秘鲁利马 AGRO NATURALES S. R.L.公司于2006年12月提供；新疆引种所得玛咖根由新疆农科院于2006年9月提供，经黄冈师范学院项俊副教授鉴定为 *Lepidium meyenii* Walp.，粉碎过200目筛，干燥器内密封保存。

无水乙醚、无水硫酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠均为国产分析纯；苯乙腈(纯度99.5%) 国药集团上海化学试剂公司；实验用水全部采用去离子水。

pH7.6 0.1mol/L 和 0.01mol/L 的磷酸缓冲液配制：0.1mol/L 的磷酸氢二钠溶液 84.5ml 与 0.1mol/L 的磷酸二氢钠溶液 15.5ml 混合，即得 pH7.6 的 0.1mol/L 的磷酸缓冲液；取上述缓冲液 10ml，用去离子水稀释至 100ml 即得 pH7.6 的 0.01 mol/L 的磷酸缓冲液。

### 1.2 仪器与设备

Agilent7890A/5975C 气质联用仪；玻璃挥发油提取器；上海亚荣 RE-52A 旋转蒸发器；江苏金坛亿通 PHS-3C 型 pH 计；梅特勒-托利多 AE100 电子天平。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 玛咖挥发油提取

取秘鲁玛咖根干粉 10.00g，加入 100ml 水，混匀后接上挥发油提取器和回流冷凝管，按文献<sup>[15]</sup>挥发油测定法提取挥发油，提取时间为 8h。采用 45℃ 重蒸的无水乙醚萃取含挥发油的蒸馏液，乙醚萃取液通过无水硫酸钠干燥后，45℃ 回收无水乙醚并定容到 20ml，密封低温保存，待上气质联用仪检测，同时对蒸馏残渣水溶液的 pH 值进行测定。同样方法对新疆玛咖根干粉中

挥发油进行提取。

另取 20.00g 新疆玛咖根干粉进行挥发油提取，分别在提取开始后 0.5、1.5、3.5、7.5h 对蒸馏液进行收集并用乙醚萃取，回收乙醚后定容至 20ml，以研究新疆玛咖挥发油成分在提取过程中的变化。

此外，取 10.00g 新疆玛咖根干粉两份，分别加入 100ml pH7.6 0.01mol/L 及 0.1mol/L 的磷酸缓冲液，水蒸气蒸馏法提取挥发油组分，采用气质联用检测以研究 pH 值、盐浓度对新疆玛咖根干粉挥发油提取物中化学成分的影响。

#### 1.3.2 挥发油的气质联用检测

配制 0.1mol/L 的苯乙腈标准溶液，进行气质联用检测，其中气相检测参数如下：HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30m × 0.25mm, 0.25 μm)，升温程序为 35℃ 维持 2min，以 15℃/min 升至 215℃，保持 16min；载气(He)流速 1.0ml/min，压力 2.4kPa，进样量 1.0 μl；分流比 50:1。

质谱检测条件如下：MSD Chemstation E.01.00.237 工作站，电子轰击(EI)离子源；离子源温度 230℃，电离电压 70eV；传输线温度 275℃；质量扫描范围 m/z 50~500，扫描速率 2scans/s；母离子 m/z 285；激活电压 1.5V。

对 1.3.1 中所得挥发油按照同样方法进行气质联用分析，对挥发油中主要成分进行确认和分析，并采用外标面积归一化法对挥发油总量及其挥发油中主要化学成分的含量进行计算。

## 2 结果与分析

### 2.1 新疆玛咖与秘鲁玛咖的挥发油成分比较

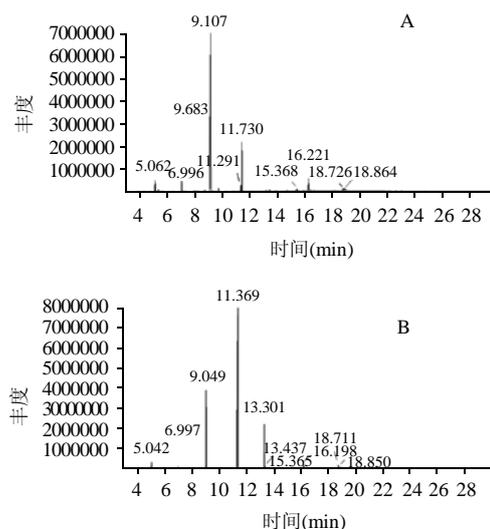


图1 秘鲁玛咖(A)与新疆玛咖(B)挥发油的总离子流色谱图  
 Fig.1 Comparison between total ion chromatograms (TIC) of essential oils from Peru maca (A) and Xinjiang maca (B)

从新疆玛咖挥发油中共分离出 62 种化合物，鉴定

了其中的32种(表1),并列出10种主要的挥发油成分,这些主成分与秘鲁原产玛咖挥发油主成分通过气质联用仪所得的总离子流图进行比较(图1),发现两者玛咖挥发油的主成分在种类上较为一致,经质谱鉴定有8种成分对应,2种成分有差别。但主成分在含量上却有很大差别,尤其是玛咖芥子油苷分解所得的挥发油成分苯乙腈(9.049min)、异硫氰酸苄酯(11.369min)、间甲氧基异硫氰酸苄酯(13.301min)等差别非常显著,本实验所得秘鲁玛咖挥发油的主成分为苯乙腈(74.77%),而新疆玛咖挥发油主成分却为异硫氰酸苄酯(69.16%)。同时采用外标面积归一化法对两种玛咖中挥发油含量测定,秘鲁玛咖挥发油含量为1.23%,新疆玛咖挥发油含量为1.72%,新疆玛咖挥发油含量稍高,由于这些挥发油成分是由芥子油苷分解产生,因此也可以初步推断新疆玛咖中的芥子油苷含量高于秘鲁原产玛咖。

表1 新疆玛咖干根中的挥发油成分  
Table 1 Chemical components of essential oil from Xinjiang maca

化合物	保留时间 (min)	相对峰面积(%)	匹配度 (%)
异硫氰酸甲酯	5.042	0.57*	72
糠醛	5.305	t	86
苯甲醛	6.997	0.18*	94
正己酸	7.135	t	73
2-正戊基咪喃	7.340	t	87
苯甲醇	7.868	t	97
苯基异氰酸酯	8.866	0.06	98
苯乙腈	9.049	21.53*	97
3-甲氧基苯甲醛	9.678	0.07	97
异硫氰酸苄酯	11.369	69.16*	90
邻苯二甲酸二甲酯	12.034	t	91
2,6-二叔丁基苯醌	12.150	t	98
十五烷	12.273	t	93
N-苯基马来酰亚胺	12.814	t	97
3-甲氧基异硫氰酸苄酯	13.301	5.50*	92
N-甲基对甲苯磺酰胺	13.394	t	74
芹菜脑	13.437	0.10*	97
正十七烷	13.881	t	95
2,6,10,14-四甲基十五烷	13.929	t	83
苯乙酸乙酯	14.613	t	52
正十八烷	14.651	t	96
2,6,10,14-四甲基十六烷	14.740	t	95
邻苯二甲酸二异丁酯	15.365	0.07*	86
正十九烷	15.551	t	93
十六酸甲酯	15.829	0.05	93
棕榈酸	16.198	0.82*	97
邻苯二甲酸二丁酯	16.353	0.07	94
正二十烷	16.666	t	98
亚油酸甲酯	18.098	0.07	93
亚油酸	18.711	0.42*	95
亚麻酸	18.850	0.54*	98
2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	27.047	t	99

注: \*表示主成分; t表示痕量(相对峰面积<0.05%); 匹配度为该成分与标准物的质谱图匹配度,完全匹配为100%。

2.2 新疆玛咖挥发油成分在提取过程中的变化

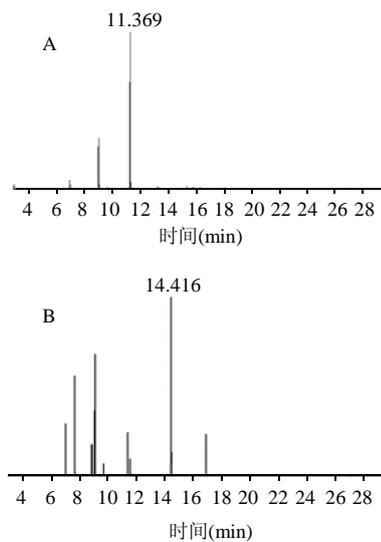
表2 提取过程中新疆玛咖挥发油提取速率及成分变化

Table 2 Variation of extraction rate and volatile compositions of essential oils from Xinjiang maca in steam distillation processes

提取时间 (h)	异硫氰酸酯类与苯乙腈类物质的总峰面积比	挥发油提取速率 (g/h)
0.0~0.5	15.05	0.306
0.5~1.5	0.21	0.038
1.5~3.5	0.069	0.030
3.5~7.5	0.041	0.022

由表2可见,随着提取时间的推移,玛咖挥发油提取速率(单位时间下水蒸气蒸馏得到的挥发油含量)不断减少,而且挥发油主成分发生了较大的变化,通过对成分鉴定和含量测定后发现,异硫氰酸酯类(含异硫氰酸苄酯和3-甲氧基异硫氰酸苄酯)和苯乙腈类物质(含苯乙腈和3-甲氧基苯乙腈)的比例随提取时间延长而逐渐减小。

2.3 提取过程中不同缓冲液浓度对新疆玛咖挥发油成分的影响



A.保留时间11.369min显示在低盐浓度下提取所得新疆玛咖挥发油的主成分为异硫氰酸苄酯,提取缓冲液浓度为0.01mol/L;  
B.保留时间14.416显示在高盐浓度下提取所得新疆玛咖挥发油的主成分为N-苯基亚甲基苯甲胺,提取缓冲液浓度为0.1mol/L。

图2 不同缓冲液浓度下提取所得的玛咖挥发油总离子流色谱图  
Fig.2 Total ion current chromatograms of essential oils extracted from Xinjiang maca with different buffer solution concentrations

由图2A可见,用0.01mol/L弱碱性缓冲液代替去离子水后(检测去离子水为溶剂时的提余液pH值为5.1),提取过程中能维持提取液pH值大于6,结果所得挥发油成分中异硫氰酸酯类与苯乙腈类物质的总峰面积比约为3.28,与去离子水为溶剂时所得比值3.47相似。但当缓冲液浓度为0.1mol/L时,提取所得的玛咖挥发油主成分

发生了很大变化,如图2B,异硫氰酸苄酯类物质大量减少,挥发油主成分转变为N-苯基亚甲基苯甲胺(N-(phenylmethylene)-benzenemethanamine,分子式 $C_{14}H_{13}N$ ,保留时间14.416min,匹配度97%),其结构如图3所示,推测该物质是由玛咖芥子油苷分解产物发生合成反应而得,但其对应的分解及合成方式尚未见报道。

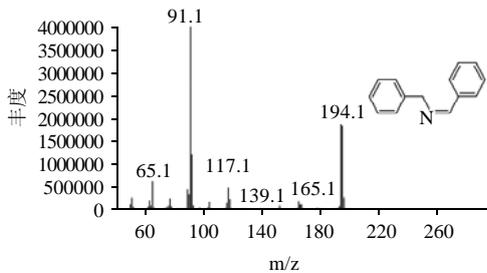


图3 0.1mol/L 缓冲液条件下提取所得的玛咖挥发油主成分质谱图

Fig.3 Mass spectrogram of main component of essential oils extracted from Xinjiang maca with high buffer solution concentration

### 3 讨论

通过水蒸气蒸馏和气质联用技术,比较了秘鲁玛咖与新疆玛咖的挥发油成分差异,再次证明了气质联用检测玛咖挥发油的手段可用于鉴别玛咖,并可对其产地、品质进行初步分析,但一定要严格控制提取中的影响因素,包括水蒸气蒸馏体系的温度、pH值、缓冲液浓度、蒸馏提取时间、萃取方式等。

同时发现新疆玛咖挥发油成分在总含量上高于秘鲁玛咖<sup>[16]</sup>,这是由于玛咖挥发性物质是由芥子油苷物质在芥子酶等因素作用下分解产生的,而这种分解过程非常复杂,如图4所示,受到芥子酶活性、加热温度、pH值、金属离子浓度等多种因素影响,芥子油苷分解方向和产物也就不相同。因此虽然两地玛咖的芥子油苷种类一致,但常规的水蒸气蒸馏提取中的分解产物却有较大的差别,秘鲁玛咖更倾向于分解为腈类物质,该结果与Tellez等<sup>[16]</sup>的研究结果吻合,这可能与秘鲁玛咖水煮时大量有机酸及其 $Fe^{2+}$ 的溶出有关(秘鲁玛咖蒸馏残余液 $pH < 5$ ),而新疆玛咖水蒸气蒸馏后更多的分解为异硫氰酸苄酯类物质,除了与pH值有关系外(新疆玛咖蒸馏残余液 $pH > 5$ ),是否还有重金属的影响还待深入研究(新疆玛咖中重金属镍、铬含量是秘鲁玛咖的5倍)。由于芥子油苷及其异硫氰酸苄酯类物质是玛咖重要活性成分,新疆玛咖在加工过程中更加倾向于分解为异硫氰酸苄酯类物质的特点,使其在开发抗肿瘤、提高生育力等方面的玛咖保健食品时具有显著的优势。

玛咖通过水蒸气提取挥发油时,由于有机酸成分的溶出,使提取环境偏酸性,尤其是随着时间的延长,酸性增加,玛咖中的芥子油苷成分会由主要分解为异硫

氰酸苄酯类物质,转变为偏向于分解为有毒的腈类物质,高温 $200^{\circ}C$ 以上时芥子油苷更易转变为腈类有毒物质<sup>[17]</sup>。因此大规模加工玛咖产品及其家庭烹饪过程中,应尽量保持快速提取、避免温度过高、调节pH值大于5、避免接触 $Fe^{2+}$ ,使玛咖芥子油苷能少分解,或尽量分解产生异硫氰酸苄酯等对人体有利的生物活性成分。

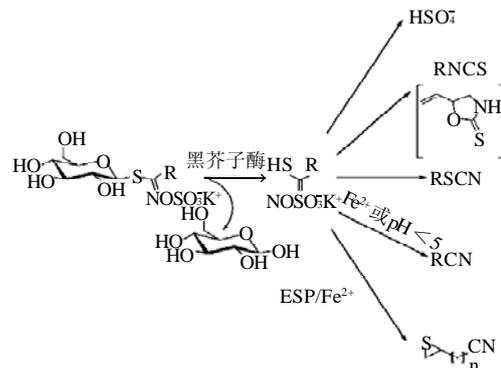


图4 玛咖中芥子油苷酶法降解的主产物概图

Fig.4 Main products of enzymatic degradation of glucosinolate in maca

以往对芥子油苷分解产物的研究中,提取液的盐溶液种类是分解产物的重要影响因素之一,但尚未见到盐浓度对芥子油苷分解产物的影响。本实验通过检测缓冲液盐两种浓度对新疆玛咖挥发油成分的影响,发现低盐浓度下芥子油苷按照图4的分解方式正常分解,而高盐浓度下苄基芥子油苷会分解转化为N-苯基亚甲基苯甲胺,异硫氰酸苄酯类物质则完全消失。这种新物质的生理功能及其产生该物质的分解转化机制还要进一步探讨,而其对玛咖、芥菜、旱金莲等富含异硫氰酸苄酯类食品的安全性是否有影响也是必须尽快开展的研究。

### 参考文献:

- [1] QUIRÓS C F, CÁRDENAS R A. Maca[C]/HERMANN M, HELLER J. Andean roots and tubers: ahipa, arracacha, maca and yacón. Rome: Promoting the Conservation and Use of Underutilized and Neglected Crops, 1997: 175-195.
- [2] 余龙江, 金文闻, 吴元喜, 等. 玛咖的植物学及其药理作用研究概况[J]. 天然产物研究与开发. 2002, 14(5): 71-74.
- [3] REA J. Maca (*Lepidium meyenii*)[C]. HERNANDO B, LEON J. Neglected Crops: 1492 from a different perspective. Rome: FAO-Plant Production and Protection Series No.26, 1994: 165-179.
- [4] WANG Y L, WANG Y C, McNEIL B, et al. Maca: An Andean crop with multi-pharmacological functions[J]. Food Res Inter, 2007, 40(7): 783-792.
- [5] MUHAMMAD I, ZHAO J P, DUNBAR D C, et al. Constituents of *Lepidium meyenii* 'maca' [J]. Phytochemistry, 2002, 59(1): 105-110.
- [6] RUIZ L A C, SALAZAR S, ASPAJO N J, et al. *Lepidium meyenii* (Maca) increases litter size in normal adult female mice[J]. Reprod Biol Endocrinol, 2005, 3(1): 16-21.
- [7] 余龙江, 金文闻. 玛咖(*Lepidium meyenii*.)干粉的营养成分及抗疲劳

- 作用研究[J]. 食品科学, 2004, 25(2): 164-166.
- [8] ZHANG Y Z, YU L J, AO M Z, et al. Effect of ethanol extract of *Lepidium meyenii* Walp. on osteoporosis in ovariectomized rat [J]. J Ethnopharmacol, 2006, 106 (1/2): 422-428.
- [9] ZHENG B L, HE K, KIM C H, et al. Effect of a lipidic extract from *Lepidium meyenii* on sexual behavior in mice and rats [J]. Urology, 2000, 55(4): 598-602.
- [10] BALICK M J, LEE R. Maca: from traditional food crop to energy and libido stimulant[J]. Altern Ther Health Med, 2002, 8(2): 96-98.
- [11] RUBIO J, DANG H X, GONG M J, et al. Aqueous and hydroalcoholic extracts of black Maca (*Lepidium meyenii*) improve scopolamine-induced memory impairment in mice[J]. Food Chem Toxicol, 2007, 45 (8): 1882-1890.
- [12] VALENTOV Á K, FRČEK J, Ulrichová J. Yacon (*Smilacina sonchifolius*) and maca (*Lepidium meyenii*), traditional Andean crops as new functional foods on the European market[J]. Chem Listy, 2001, 95 (10): 594-601.
- [13] FAHEY J W, ZALCMANN A T, TALALAY P. The chemical diversity and distribution of glucosinolates and isothiocyanates among plants [J]. Phytochemistry, 2001, 56 (1): 5-51.
- [14] JIN W W, ZHANG Y Z, MEI S, et al. Identification of *Lepidium meyenii* (Walp.) based on spectra and chromatograms characteristic of its principal functional ingredients[J]. J Sci Food Agr, 2007, 87(2): 2251-2258.
- [15] 中华人民共和国药典委员会. 中国药典: 一部[M]. 广州: 广东科技出版社, 2000: 附录.
- [16] TELLEZ M R, KHAN I A, KOBALSY M, et al. Composition of the essential oil of *Lepidium meyenii* (Walp.) [J]. Phytochemistry, 2002, 61 (2): 149-155.
- [17] MacLEOD A J, PANESAR S S, GIL V. Thermal degradation of glucosinolates[J]. Phytochemistry, 1981, 20(5): 977-980.