

毕 博,孟庆龙,张连学,等. 玉竹药材不同品系、不同生长年限和不同部位挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 江苏农业科学,2016,44(11):333-336. doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.11.098

玉竹药材不同品系、不同生长年限和不同部位挥发油化学成分的 GC-MS 分析

毕 博^{1,3}, 孟庆龙², 张连学³, 王艳玲¹, 张 影¹, 奚广生¹, 姜 珊¹

(1. 吉林农业科技学院, 吉林吉林 132101; 2. 长春市南关区中医院, 吉林长春 130041; 3. 吉林农业大学, 吉林长春 130118)

摘要:为研究和分析玉竹药材不同品系、不同生长年限和不同部位挥发油的化学成分,以吉林省种植的大玉竹、圆叶玉竹及吉竹 1 号 1、2、3 年生根茎及果实为研究对象,采用水蒸气蒸馏法提取挥发油,应用气相色谱-质谱联用(简称 GC-MS)技术分析和鉴定其化学成分,并按峰面积归一化法获得各化合物的相对含量。结果表明:从大玉竹 1、2 年生根茎及果实挥发油中共鉴定化合物 7 种,其中共有成分 5 种;从圆叶玉竹 1、2、3 年生根茎及果实挥发油中共鉴定化合物 5 种,其中共有成分 2 种;从吉竹 1 号 1、2 年生根茎及果实挥发油中共鉴定化合物 19 种,其中共有成分 1 种;确定了丹皮酚为大玉竹挥发油区别于另 2 个品系玉竹挥发油的特有成分,六甲基环三硅氧烷为 3 个品系玉竹挥发油中共有成分。研究结果为玉竹品种选育、质量评价及后续产品的开发和利用提供了一定的科学依据。

关键词:玉竹;挥发油;GC-MS;化学成分;生长年限;部位

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)11-0333-04

玉竹为百合科植物玉竹 [*Polygonatum odoratum* (Mill.) Druce] 的干燥根茎,在世界范围内主要分布于俄罗斯、蒙古、日本、朝鲜及其他一些欧亚国家,在我国境内的大部分地区广泛分布^[1]。玉竹性平,味甘,具有养阴润燥、生津止渴的功效^[2]。研究表明,玉竹的有效成分主要来源于其自身所含有

的多糖类、黄酮类、氨基酸类、挥发油类、甾体皂苷类及多种微量元素等物质,并且在降低血压、血糖、血脂,抗肿瘤、提高机体耐缺氧能力以及增强自身机体免疫能力等方面具有明显的药理作用和优势^[3-4]。挥发油作为一类在常温状态下能够挥发、可以随水蒸气蒸馏并与水不相混的油状液体的总称^[5],是玉竹中所含有的主要活性成分之一,玉竹挥发油在积极用于临床生物制药的同时,还广泛应用于化妆品等相关领域^[6]。目前,现有研究仅集中在玉竹根茎的挥发油成分分析,而对于玉竹其他部位以及不同品系和不同生长年限玉竹的挥发油成分研究尚未见文献报道。本研究采用气相色谱-质谱联用技术(简称 GS-MS),对玉竹药材不同品系、不同生长年限和不同部位挥发油的化学成分进行比较分析,以期为玉竹药材的综合利用奠定基础。

收稿日期:2015-09-18

基金项目:吉林省教育厅“十二五”科研规划资助项目(编号:教科合字(2012)301号)。

作者简介:毕 博(1982—),男,吉林四平人,博士研究生,讲师,主要从事药用植物栽培研究。Tel:(0432)63509572;E-mail:bibo1998@163.com。

通信作者:张连学,博士,教授,主要研究方向为药用植物栽培、育种。E-mail:435398002@qq.com。

3 结论

在单因素试验基础上,采用正交试验优化了喷雾干燥法制备无梗五加果粉的最优工艺参数,即助干剂选取麦芽糊精,果浆固形物与麦芽糊精质量比为 7:3,进料浓度为 14%,进风温度为 180℃,蠕动泵转速为 325 r/h。与热风干燥、真空干燥法制得的果粉相比,本产品得率高、含水量低、溶解快,较好地保持了原果的色泽、香气和功效成分绿原酸、金丝桃苷。

参考文献:

- [1] 高凤兰,孙振方,哈永年,等. 无梗五加原植物及其生态分布[J]. 中国中医药科技,1997,4(2):106.
- [2] 王莉飞,侯 微,孟庆福. 无梗五加果肉及其叶清除 DPPH 自由基能力初探[J]. 特产研究,2010(2):40-42.
- [3] Song Y, Yang C J, Yu K, et al. In vivo antithrombotic and antiplatelet

- activities of a quantified *Acanthopanax sessiliflorus* fruit extract [J]. Chinese Journal of Natural Medicines, 2011, 9(12):141-145.
- [4] Lee S H, Lee Y S, Jung S H, et al. Antitumor and immunostimulating activities of *Acanthopanax sessiliflorus* fruit [J]. Nature Product Science, 2003, 9(3):112-116.
- [5] 张 鹏,郑金萍,孙宝俊,等. 短梗五加系列产品的加工工艺[J]. 农产品加工学刊,2006(3):66-67.
- [6] 周家华,翟佳佳,王 强,等. 固体饮料的开发应用研究现状[J]. 农产品加工学刊,2009(5):14-17.
- [7] Truong V, Bhandari B R, Howes T. Optimization of cocurrent spray drying process for sugar-rich foods. Part II—Optimization of spray drying process based on glass transition concept[J]. Journal of Food Engineering, 2005, 71(1):66-72.
- [8] 李光锋,彭国平,张 智. 速溶女贞子的制备工艺研究[J]. 食品与机械,2010,26(2):129-131.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

玉竹采自吉林农业科技学院中药学院药用植物园试验地种植的 3 个不同品系新鲜玉竹的原材料:大玉竹 1、2 年生根状茎及果实;圆叶玉竹 1、2、3 年生根状茎及果实;吉竹 1 号 1、2 年生根状茎及果实。由吉林农业科技学院奚广生教授鉴定为正品,切成薄片,自然干燥后备用。

主要仪器为 GCMS-QP2010 气相色谱质谱联用仪(日本岛津)。

1.2 方法

1.2.1 挥发油的提取 分别称取 70 g 大玉竹 1、2 年生根状茎及果实的粉末,圆叶玉竹 1、2、3 年生根状茎及果实的粉末,吉竹 1 号 1、2 年生根状茎及果实的粉末,分别置于 1 000 mL 烧瓶中,加入 600 mL 纯净水与少量玻璃珠,用挥发油提取器提取 4 h,馏出液经无水乙醚萃取,置于分液漏斗中,将乙醚部分倒于小试管中,用水浴锅低温加热使乙醚挥发完全,得到淡黄色且具有特殊气味的透明油状液体,密封保存后供分析使用。

1.2.2 气相色谱-质谱分析 色谱选用 SE-54 弹性石英毛细管柱(0.25 mm×25 mm),载气为氦气;升温程序:初温 60℃,保持 20 min,以 4℃/min 升温至 280℃,保持 20 min;进样口温度:250℃;载气流量:1.0 mL/min;进样量:0.5 μL;分流比:50:1。质谱条件:电子轰击(EI)离子源,离子源温度 230℃;电离电压 70 eV;接口温度 250℃;质量扫描范围(*m/z*)79~500。

1.2.3 定性分析 根据“1.2.1”节的方法提取挥发油,并依照“1.2.2”节的条件进行气相色谱-质谱分析,将所获得的色谱和质谱信息经计算机数据处理系统分别予以自动检索和

人工检索,与 NIST 08(谱库)进行对照和解析,并与标准图谱对照进行化合物的鉴定,以峰面积归一化法进行相对定量。

2 结果与分析

2.1 大玉竹不同部位与不同生长年限挥发油成分分析

从图 1 可以看出较多的高峰,且大玉竹果实的峰相对来说更高。根据图 1 和表 1 可以得出,虽然总离子流图上存在许多高峰,但是有的高峰如上所述,并没有在图谱库搜索到相似度为 85% 以上的成分,即无法判断其成分;编号 6(抗坏血酸二棕榈酸酯)为大玉竹果实特有成分,且含量较高;编号 1~5 成分(六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、2,4-二甲基苯甲醛、丹皮酚、苯甲酸苄酯)为 1、2 年生大玉竹及其果实共有的,编号 1(六甲基环三硅氧烷)、2(八甲基环四硅氧烷)大玉竹果实含量非常高,编号 3(2,4-二甲基苯甲醛)也是大玉竹果实含量高些,而编号 4(丹皮酚)大玉竹 1 年生含量非常高,编号 5(苯甲酸苄酯)则表现为大玉竹 1 年生含量较其余 2 种低很多;编号 7~10 即正四十四烷为大玉竹 2 年生与大玉竹果实共有成分,且均为大玉竹果实含量更高些。

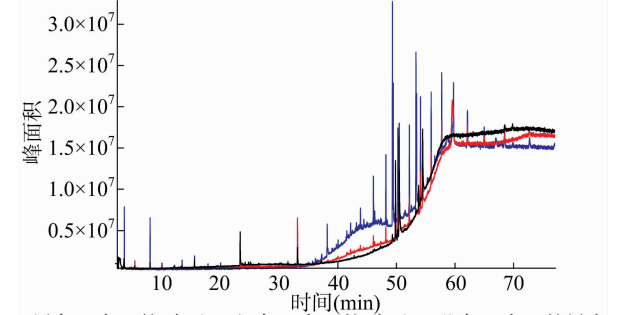


图1 大玉竹不同部位与不同生长年限挥发油总离子流

表1 大玉竹不同部位与不同生长年限挥发油化学成分比较

编号	保留时间 (min)	化合物名称	分子式	相对分子质量	峰面积		
					1 年生	2 年生	果实
1	3.54	六甲基环三硅氧烷	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222.46	1 424 793	841 919	119 804 83
2	7.94	八甲基环四硅氧烷	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296.62	1 891 000	784 350	15 314 888
3	15.52	2,4-二甲基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	134.18	2 386 023	2 272 795	6 341 994
4	23.33	丹皮酚	C ₉ H ₁₀ O ₃	166.18	11 838 795	4 847 672	1 600 724
5	33.10	苯甲酸苄酯	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212.24	8 530 457	23 859 561	21 349 778
6	38.17	抗坏血酸二棕榈酸酯	C ₃₈ H ₆₈ O ₈	652.94	—	—	15 151 346
7	46.00	正四十四烷	C ₄₄ H ₉₀	619.18	—	5 114 288	34 690 853
8	48.18	正四十四烷	C ₄₄ H ₉₀	619.18	—	5 663 237	35 273 962
9	50.23	正四十四烷	C ₄₄ H ₉₀	619.18	—	12 091 566	34 645 055
10	52.20	正四十四烷	C ₄₄ H ₉₀	619.18	—	10 959 869	31 947 562

注:“—”表示未检出。下表同。

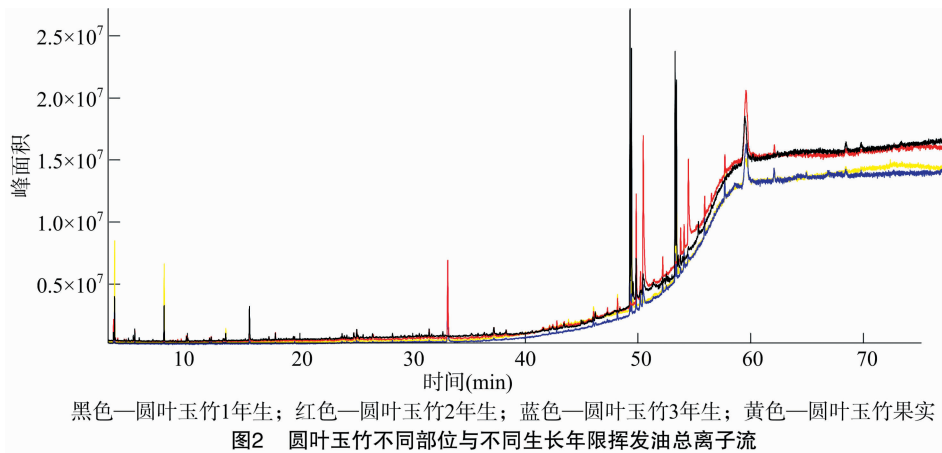
2.2 圆叶玉竹不同部位与不同生长年限挥发油成分分析

从图 2 可以看出,高峰比较少。根据图 2 和表 2 可以得出,编号 3(十甲基环五硅氧烷)为圆叶玉竹 1、3 年生与圆叶玉竹果实共有成分,且圆叶玉竹果实含量较高;编号 5(苯甲酸苄酯)为圆叶玉竹 2、3 年生共有成分,且圆叶玉竹 2 年生含量较高;编号 6[2-(1,3-二羟基丙-2-基)十六酸:复合物 1,3-二羟基丙-2-基棕榈酸酯(1:1)]为圆叶玉竹根茎均有成分,且圆叶玉竹 3 年生含量最少;编号 1(六甲基环三硅氧烷)、2(八甲基环四硅氧烷)、4(六甲基环三硅氧烷)为圆叶

玉竹挥发油均有成分,且均为圆叶玉竹 1 年生含量最高,可见随着生长年限的增加,这 3 种成分则随之减少。

2.3 吉竹 1 号不同部位与不同生长年限挥发油成分分析

从图 3 可以看出,吉竹 1 号果实拥有较多的高峰,吉竹 1 号 1 年生根茎挥发油的高峰数较少。根据图 3 和表 3 可以得出,编号 1(2,4-二甲基-1,3-二氧杂环己烷)、2(甲苯)、4(乙苯)、5(间二甲苯)、6(邻二甲苯)、7(1,1-二乙氧基丙烷)、8(1,1,3-三乙氧基丙烷)均为吉竹 1 号 1 年生特有成分,其中编号 7(1,1-二乙氧基丙烷)含量较高;编号 22[2-

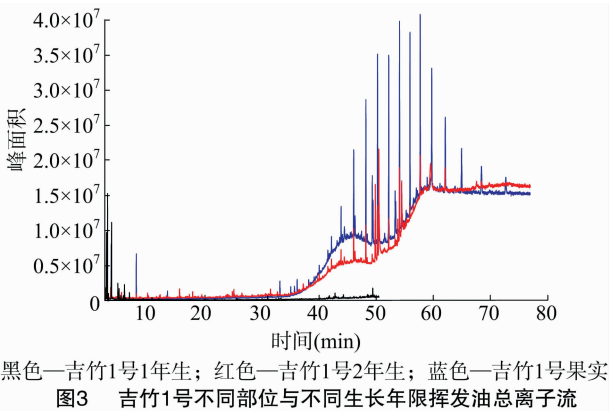


(1,3-二羟基丙-2-基)十六酸:复合物 1,3-二羟基丙-2-基棕榈酸酯(1:1)]为吉竹 1 号 2 年生特有成分,且含量较高;编号 17(叶绿醇)为吉竹 1 号果实特有成分,且含量较高;编号 9(八甲基环四硅氧烷)、10(正十二烷)、11(十甲基环五硅氧烷)、13(正十六烷)、15(苯甲酸苄酯)、23(正三十六烷)、24(正六十烷)等为吉竹 1 号 2 年生与吉竹 1 号果实

共有成分,编号 10(正十二烷)以吉竹 1 号 2 年生含量较高,编号 9(八甲基环四硅氧烷)、11(十甲基环五硅氧烷)、15(苯甲酸苄酯)、23(正三十六烷)、24(正六十烷)成分以吉竹 1 号果实含量较高;编号 3(六甲基环三硅氧烷)为吉竹 1 号挥发油均有成分,且吉竹 1 号 1 年生含量最高。

表 2 圆叶玉竹不同部位与不同生长年限挥发油化学成分比较

编号	保留时间 (min)	化合物名称	分子式	相对分子质量	峰面积			
					1 年生	2 年生	3 年生	果实
1	3.54	六甲基环三硅氧烷	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222.46	5 665 773	719 955	3 855 929	13 274 542
2	7.94	八甲基环四硅氧烷	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296.62	6 995 716	171 873	4 991 487	15 352 883
3	13.40	十甲基环五硅氧烷	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370.77	1 887 613	—	1 189 045	4 139 322
4	15.53	六甲基环三硅氧烷	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222.46	11 899 617	2 049 968	3 448 795	3 210 354
5	33.11	苯甲酸苄酯	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212.24	—	27 437 413	17 003 531	—
6	50.46	2-(1,3-二羟基丙-2-基)十六酸:复合物 1,3-二羟基丙-2-基棕榈酸酯(1:1)	C ₁₉ H ₃₈ O ₄	330.5	10 688 576	77 495 130	7 514 415	-



到质谱图,由质谱计算机数据库系统检索,人工图谱解析,从基峰、相对峰等几个方面进行直观比较,综合各项分析鉴定,选取相似度为 85% 以上的结构,确定玉竹挥发油的化学成分,其中从大玉竹 1、2 年生根茎及果实挥发油中分别鉴定出 5、6、7 种化合物,三者共鉴定化合物 7 种,其中共有成分 5 种;从圆叶玉竹 1、2、3 年生根茎及果实挥发油中分别鉴定出 4、4、5、3 种化合物,四者共鉴定化合物 5 种,其中共有成分 2 种;从吉竹 1 号 1、2 年生根茎及果实挥发油中分别鉴定出 10、11、11 种化合物,三者共鉴定化合物 19 种,其中共有成分 1 种。

根据试验结果分析比较可以得出,丹皮酚是大玉竹挥发油中特有成分并且 1 年生根茎挥发油中含量最高,2 年生含量次之,最低含量为果实挥发油中的,圆叶玉竹、吉竹 1 号挥发油中均无该成分。而 2,4-二甲基-1,3-二氧杂环己烷(含量高)、甲苯(含量高)、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、1,1-二乙氧基丙烷、1,1,3-三乙氧基丙烷 7 种成分均为吉竹 1 号 1 年生根茎挥发油特有成分。六甲基环三硅氧烷为大玉竹、圆叶玉竹、吉竹 1 号 3 个品系玉竹根茎及果实挥发油均有成分,并且含量很高。最高含量为吉竹 1 号 1 年生根茎挥发油,最低含量为圆叶玉竹 2 年生根茎挥发油。大玉竹、圆叶玉竹、吉竹 1 号 3 个品系玉竹果实挥发油中该物质含量均相对较

3 讨论

本研究是以大玉竹、圆叶玉竹、吉竹 1 号 1、2 年生的根茎切片及这 3 个品系玉竹果实粉末提取的挥发油进行分组比较,因为提取时的初质量相同,所以将得到的总离子流图中峰面积大小近似看成含量的高低。根据试验中的 GC-MS 条件对 3 个品系玉竹 1、2、3 年生根状茎及其果实挥发油进行分析,得到总离子流图,对总离子流图的各峰通过质谱扫描后得

表 3 吉竹 1 号不同部位与不同生长年限挥发油化学成分比较

编号	保留时间 (min)	化合物名称	分子式	相对分子质量	峰面积		
					1 年生	2 年生	果实
1	2.71	2,4-二甲基-1,3-二氧杂环己烷	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	6 343 936	—	—
2	2.90	甲苯	C ₇ H ₈	92.14	1 690 751	—	—
3	3.54	六甲基环三硅氧烷	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222.46	61 236 553	1 558 243	12 276 852
4	4.71	乙苯	C ₈ H ₁₀	106.17	7 628 660	—	—
5	4.93	间二甲苯	C ₈ H ₁₀	106.16	5 656 455	—	—
6	5.67	邻二甲苯	C ₈ H ₁₀	106.16	2 842 496	—	—
7	5.87	1,1-二乙氧基丙烷	C ₇ H ₁₆ O ₂	132.20	8 944 437	—	—
8	6.72	1,1,3-三乙氧基丙烷	C ₉ H ₂₀ O ₃	176.25	5 195 474	—	—
9	7.95	八甲基环四硅氧烷	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296.62	—	1 894 458	15 617 746
10	9.92	正十二烷	C ₁₂ H ₂₆	170.38	—	2 237 299	752 890
11	13.40	十甲基环五硅氧烷	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370.77	—	772 052	3 786 770
12	15.53	2,4-二甲基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	134.18	—	4 836 684	3 899 746
13	17.83	正十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226.44	—	2 859 910	1 252 434
14	30.97	2,4-二甲基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	134.18	2 578 503	—	—
15	33.12	苯甲酸苄酯	C ₁₄ H ₁₂	212.24	—	2 336 319	11 004 368
16	35.67	叶绿醇	C ₂₀ H ₄₀ O	296.53	—	—	4 173 071
17	36.14	叶绿醇	C ₂₀ H ₄₀ O	296.53	—	—	7 344 862
18	46.06	正四十四烷	C ₄₄ H ₉₀	619.18	—	15 329 387	40 964 075
19	48.19	正四十四烷	C ₄₄ H ₉₀	619.18	—	15 942 629	66 353 663
20	49.39	正四十四烷	C ₄₄ H ₉₀	619.18	3 396 803	—	21 530 371
21	50.23	正四十四烷	C ₄₄ H ₉₀	619.18	—	29 063 659	93 771 926
22	50.46	2-(1,3-二羟基丙-2-基)十六酸:复合物 1,3-二羟基丙-2-基棕榈酸酯(1:1)	C ₁₉ H ₃₈ O ₄	330.5	—	90 337 924	—
23	57.72	正三十六烷	C ₃₆ H ₇₄	506.97	—	19 451 560	94 819 607
24	59.73	正六十烷	C ₆₀ H ₁₂₂	843.61	—	372 218 15	65 920 083

高。苯甲酸苄酯(含量高)为 3 个品系玉竹 2 年生根茎挥发油中均有成分。八甲基环四硅氧烷为 3 个品系玉竹果实挥发油均有成分。大玉竹 1、2 年生根茎与果实挥发油共有成分为六甲基环三硅氧烷(含量高)、八甲基环四硅氧烷(含量高)、2,4-二甲基苯甲醛、苯甲酸苄酯(含量高)、丹皮酚。圆叶玉竹 1、2、3 年生根茎与果实挥发油共有成分为六甲基环三硅氧烷(含量高)、八甲基环四硅氧烷(含量高)。吉竹 1 号 1、2 年生根茎与果实挥发油共有成分为六甲基环三硅氧烷(含量高)。此外,圆叶玉竹 1、2、3 年生根茎挥发油均有成分为 2-(1,3-二羟基丙-2-基)十六酸:复合物 1,3-二羟基丙-2-基棕榈酸酯(1:1),并且含量较高。大玉竹、圆叶玉竹 1 年生根茎挥发油中均有成分为六甲基环三硅氧烷、苯甲酸苄酯、八甲基环四硅氧烷(含量高)。大玉竹果实、吉竹 1 号果实挥发油中均有成分是苯甲酸苄酯(含量高)、正四十四烷(含量高)等。大玉竹 2 年生根茎和果实挥发油均有成分为正四十四烷(含量高)。圆叶玉竹 1、3 年生根茎和果实挥发油的共有成分为十甲基环五硅氧烷,圆叶玉竹 2、3 年生根茎挥发油共有成分为苯甲酸苄酯。吉竹 1 号 2 年生根茎与果实挥发油共有成分为八甲基环四硅氧烷、正十二烷、正十六烷、正三十六烷(含量高)、正六十烷、十甲基环五硅氧烷、苯

甲酸苄酯(含量高)等。
综上所述,通过对玉竹药材不同品系、不同生长年限、不同部位挥发油化学成分的分析,为玉竹的品种选育和质量评价奠定了基础,对进一步开发和利用玉竹资源、深入探索玉竹的综合利用方法以及创制中成药新品种等提供了一定的科学依据,对提高玉竹后续相关产品附加值具有一定的实用价值。

参考文献:

[1]中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志:第 15 卷[M]. 北京:北京大学科学出版社,1978:52-53.
[2]国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2010:78.
[3]刘恩明,戚进,余伯阳. 玉竹的质量控制方法[J]. 中国实验方剂学杂志,2014,20(17):74-77.
[4]韩风波,王艳玲. LSA-10 型、LX-20B 型大孔吸附树脂纯化玉竹多糖工艺研究[J]. 江苏农业科学,2014,42(5):209-211.
[5]赵秀红,曾洁,高海燕,等. 玉竹挥发油超临界 CO₂ 萃取条件及抑菌活性研究[J]. 食品科学,2011,32(8):155-158.
[6]竺平晖,陈爱萍. GC-MS 法对湖南产玉竹挥发油成分的分析研究[J]. 中草药,2010,41(8):1264-1265.