

不同采摘时间干、鲜道真洛龙党参挥发油的 GC-MS 分析

姜坤好, 余 兰*

遵义医学院药学院, 遵义 563000

摘要: 研究不同采摘时间干、鲜道真洛龙党参挥发油成分的变化。采用水蒸气蒸馏的方法分别对干、鲜道真洛龙党参中的挥发油成分进行提取, 提取物采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)进行分析鉴定, 以面积归一法计算各组分的相对百分含量。干道真洛龙党参挥发油主要成分为棕榈酸、亚油酸、肉豆蔻酸、棕榈酸甲酯、亚油酸甲酯和角鲨烯等。鲜道真洛龙党参挥发油主要成分为角鲨烯、亚油酸甲酯、棕榈酸、14-甲基十五烷酸甲酯和1-柠檬烯等。11月中旬采摘的干、鲜道真洛龙党参共有挥发油成分含量最高。干和鲜道真洛龙党参挥发油成分的种类差异不大, 但含量差异较为明显。不同采摘时间干、鲜道真洛龙党参共有挥发油成分差异均不大, 但其余挥发油成分差异明显。本研究首次对道真洛龙党参挥发油成分进行分析报道, 以期对道真洛龙党参进一步开发研究提供参考。

关键词: 道真洛龙党参; 挥发油成分; 气相色谱-质谱联用; 不同采摘时间; 棕榈酸; 亚油酸; 角鲨烯

中图分类号: R284.1; R931.6

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2018.12.012

Analysis of Volatile Oil in Different Picking Time of Dried/Fresh Daozhen Luolong *Codonopsis* by GC-MS

JIANG Kun-yu, YU Lan*

Pharmacy College, Zunyi Medical University, Zunyi 563000, China

Abstract: To investigate the changes in volatile oil components of dried and fresh Daozhen Luolong *Codonopsis* in different picking time. The volatile oil components of dried and fresh Daozhen Luolong *Codonopsis* were extracted via the steam distillation method and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technology. The relative percentage of each component was calculated by peak area normalization method. The main volatile oil components of dried Daozhen Luolong *Codonopsis* were palmitic acid, linoleic acid, myristic acid, methyl hexadecanoate, octadecadienoic acid methyl ester, and squalene. The main volatile oil components of fresh Daozhen Luolong *Codonopsis* were squalene, octadecadienoic acid methyl ester, palmitic acid, 14-methyl-pentadecanoic acid-methyl ester, and 1-limonene. The common volatile oil components of dried and fresh Daozhen Luolong *Codonopsis* collected in the middle of November were the highest. The types of volatile oil components in dried and fresh Daozhen Luolong *Codonopsis* were similar, but their contents were obviously different. The common volatile oil components of dried and fresh Daozhen Luolong *Codonopsis* in different picking times were similar, but there were significant differences in the other volatile oil components. In this study, the volatile oil components of Daozhen Luolong *Codonopsis* were analysed and reported for the first time, in order to provide reference for the further development and research of Daozhen Luolong *Codonopsis*.

Key words: Daozhen Luolong *Codonopsis*; volatile oil components; GC-MS; different picking times; palmitic acid; linoleic acid; squalene

党参为桔梗科植物党参 *Codonopsis pilosula* (Franch.) Nannf.、素花党参 *Codonopsis pilosula* Nannf. var. *modesta* (Nannf.) L. T. Shen 或川党参 *Codonopsis tangshen* Oliv. 的根^[1], 是我国常用的一种

传统补益类中药, 其性味甘平, 主归脾、肺二经, 具有补中益气、健脾益肺、养血生津之功效, 临床上常用于脾肺气虚、食少倦怠、中气不足、面色萎黄、心悸气短、热病伤津等症, 主产于山西、甘肃、陕西、四川、湖北等地^[2-7]。党参中主要含有糖类、苷类、生物碱类、甾醇类、挥发油、三萜类、倍半萜内酯类等成分; 具有调节血糖、促进造血机能、保肝、抗溃疡、抗辐射、抗

收稿日期: 2018-06-15 接受日期: 2018-10-09

基金项目: 国家自然科学基金(21768006)

* 通信作者 E-mail: yulanxu@126.com

缺氧、增强机体免疫功能、降压、延缓衰老及调节胃肠运动等多种药理作用^[8-11]。随着现代农业和科学技术的发展,党参的应用更加的广泛,从药品到食品,乃至化妆品。

道真洛龙党参产于贵州省遵义市道真县洛龙镇,是川党参的生态型变种,是贵州省著名的特有药材,质量优良。目前关于道真洛龙党参挥发油的研究未见报道,笔者采用气相色谱-质谱联用技术首次对道真洛龙党参挥发油的化学成分进行了研究,以期对道真洛龙党参资源的进一步开发利用提供依据。

1 仪器与材料

GC6890/MS5973 型气相色谱-质谱联用仪(Agilent 公司,美国),AL204 电子天平(上海梅特勒-托利多有限公司),电子调温电热套(天津市泰斯特仪器有限公司),正己烷(成都市科龙化工试剂厂,色谱纯),无水硫酸钠(重庆川江化学试剂厂,分析纯),实验用水为双蒸水。

不同采摘时间道真洛龙党参来源见表 1,经遵义医学院杨建文教授鉴定为桔梗科植物属党参 *Codonopsis pilosula* 的干燥的和新鲜的根。

表 1 不同采摘时间道真洛龙党参样品来源信息

Table 1 Information of Daozhen Luolong *Codonopsis* from different picking times

采收地 Picking area	样品编号 No.	样品形式 Sample form	采收时间 Picking time
遵义市道真县 Daozhen County, Zunyi City	S1	干道真洛龙党参 Dried Daozhen Luolong <i>Codonopsis</i>	2017-11-01
	S2	干道真洛龙党参 Dried Daozhen Luolong <i>Codonopsis</i>	2017-11-21
	S3	干道真洛龙党参 Dried Daozhen Luolong <i>Codonopsis</i>	2017-12-11
	S4	干道真洛龙党参 Dried Daozhen Luolong <i>Codonopsis</i>	2017-12-31
	S5	干道真洛龙党参 Dried Daozhen Luolong <i>Codonopsis</i>	2018-01-20
	S6	鲜道真洛龙党参 Fresh Daozhen Luolong <i>Codonopsis</i>	2017-11-01
	S7	鲜道真洛龙党参 Fresh Daozhen Luolong <i>Codonopsis</i>	2017-11-21
	S8	鲜道真洛龙党参 Fresh Daozhen Luolong <i>Codonopsis</i>	2017-12-11

2 方法

2.1 挥发油的提取

取干燥的道真洛龙党参粉碎,过 60 目筛,按照《中国药典》2015 年版方法提取挥发油^[12],精密称取粉末 160 g 置于圆底烧瓶中,加入 10 倍体积蒸馏水,浸泡 1 h,按照《中国药典》2015 年版方法提取挥发油^[12],每次提取 8 h,(提取器中挥发油量不再增加)。用适量正己烷洗脱挥发油,充分摇匀静止后,取油层。然后,无水硫酸钠干燥,用正己烷定容至 3 mL,过 0.45 μm 微孔滤膜后,得供试品。取新鲜的道真洛龙党参,洗净切成薄片,按照《中国药典》2015 年版方法提取挥发油^[12],精密称取 250 g 置于圆底烧瓶中,提取出的挥发油的量相当于 160 g 干道真洛龙党参提取出挥发油量的 1/6,用正己烷定容至 0.5 mL,剩余提取步骤与干道真洛龙党参相同。

2.2 色谱条件

Phenomenex ZB-5MSi 石英毛细管色谱柱(250

μm × 30 m, 0.25 μm);载气为高纯度氦气;载气流量为 1.0 mL/min;进样量 1.0 μL;分流比 30:1;进样口温度 250 °C;程序升温:初始温度 80 °C,以 6.5 °C/min 升至 180 °C,接着以 1 °C/min 升温至 195 °C,最后以 20 °C/min 升温至 280 °C,保持 6 min。

2.3 质谱条件

离子源为 EI 源;电子能量 70 eV;离子源温度 230 °C;四级杆温度 150 °C;溶剂延迟 4 min,扫描范围 m/z 30 ~ 500。

2.4 数据处理

样品中各挥发油成分用计算机与 Wiley7, NIST05 标准质谱数据库检索匹配,统计匹配度大于 90% 的化学成分。采用峰面积归一化法定量分析各组相对百分含量。

3 结果与分析

3.1 色谱柱优化

实验共考察了 DB-5 石英毛细管色谱柱(250

$\mu\text{m} \times 60 \text{ m}, 0.25 \mu\text{m}$)、hp-5MS 石英毛细管色谱柱 ($250 \mu\text{m} \times 30 \text{ m}, 0.25 \mu\text{m}$) 和 ZB-5MSi 石英毛细管色谱柱 ($250 \mu\text{m} \times 30 \text{ m}, 0.25 \mu\text{m}$) 对干、鲜道真洛龙党参挥发油成分分离效果的影响; 结果表明, 干、鲜道真洛龙党参挥发油成分在 ZB-5MSi 石英毛细管色谱柱有着良好的分离效果。

3.2 不同采摘时间干、鲜道真洛龙党参挥发油成分分析

按 2.1, 2.2 和 2.3 所述方法, 分别获得干、鲜道真洛龙党参的挥发油成分总离子流色谱图, 如图 1 所示。结果表明, 实验选定的条件能够对干、鲜道真洛龙党参的挥发油成分进行分离鉴定。样品 S1 ~ S5 中鉴定出的挥发油成分数依次为 32、52、22、26、40 个。样品 S6 ~ S8 中鉴定出的挥发油成分数依次为 28、14、15 个。

3.3 不同采摘时间干道真洛龙党参挥发油成分分析

对不同采摘时间干道真洛龙党参挥发油成分匹

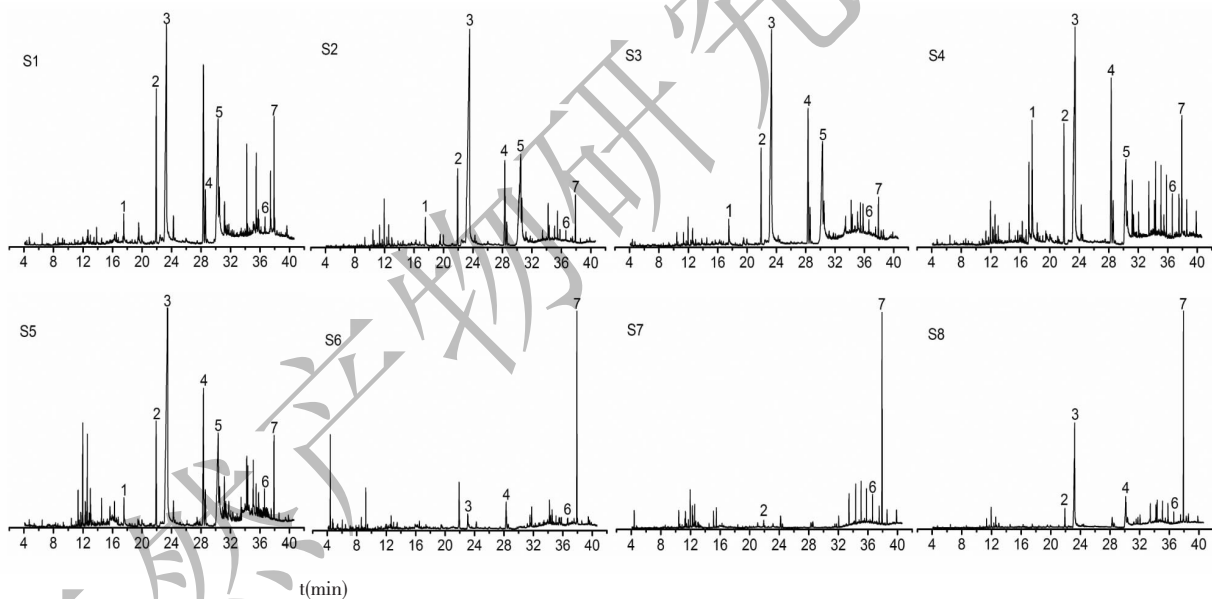


图 1 不同采摘时间道真洛龙党参挥发油的总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of volatile oils in Daozhen Luolong *Codonopsis* from different picking times

注: 1. 肉豆蔻酸; 2. 棕榈酸甲酯; 3. 棕榈酸; 4. 亚油酸甲酯; 5. 亚油酸; 6. 二十烷; 7. 角鲨烯。

Note: 1. myristic acid; 2. methyl hexadecanoate; 3. palmitic acid; 4. octadecadienoic acid, methyl ester; 5. linoleic acid; 6. eicosane; 7. squalene.

3.4 不同采摘时间干道真洛龙党参挥发油成分种类的分析比较

对样品 S1 ~ S5 中的挥发油成分进行分类, 见表 3。结果表明样品 S1 ~ S5 挥发油中均含有脂肪酸、脂肪酸酯、烷烃、烯炔、烯醇类, 其中脂肪酸是样品 S1 ~ S5 中相对峰面积最大的成分 (样品 S1 ~ S5 中

配度 >90% 的成分进行分析鉴定 (见表 2)。结果表明, 样品 S1 ~ S5 中共有挥发油成分 7 个, 分别为肉豆蔻酸, 亚油酸, 棕榈酸, 棕榈酸甲酯, 二十烷, 亚油酸甲酯, 角鲨烯。这 7 个共有挥发油成分占样品 S1 ~ S5 的总比率分别为 75.78%、84.88%、72.11%、72.28%、73.61%。由此可以看出, 5 个不同采摘时间干道真洛龙党参共有挥发油成分含量大致相同, 其余含量较低成分有所差异。棕榈酸和亚油酸是含量最高的两种成分, 两者在样品 S1 ~ S5 中占挥发油成分总量依次为 56.14%、72.35%、52.92%、45.02%、55.09%。其中, 样品 S2 中这两种成分总含量最高。亚油酸甲酯和亚油酸具有抗炎作用^[13]。棕榈酸和亚油酸有较强的抗氧化作用^[14-16]。亚油酸还具有降低人体血液中胆固醇和血脂的作用。由此推测, 不同采摘时间干道真洛龙党参的抗氧化、抗炎、降血脂及降胆固醇能力有所不同。

脂肪酸的相对峰面积依次是 59.77%、76.75%、55.96%、53.00%、57.01%), 脂肪酸酯次之 (样品 S1 ~ S5 中脂肪酸酯的相对峰面积依次是 19.69%、11.57%、17.53%、23.57%、21.30%), 再者是烷烃 (样品 S1 ~ S5 中烷烃的相对峰面积依次是 6.05%、2.95%、17.71%、8.19%、9.13%)。3 类主要挥发

表 2 不同采摘时间干道真洛龙党参的挥发油成分和相对峰面积

Table 2 Volatile oil components and relative peak area of dried Daozhen Luolong *Codonopsis* from different picking times

序号 No.	保留时间 t_R (min)	化合物 Compound	相对峰面积 Relative peak area (%)				
			S1	S2	S3	S4	S5
1	4.395	1-柠檬烯 1-Limonene	0.12	0.02	0.16	-	-
2	4.740	反-2-辛烯醛 (<i>E</i>)-2-Octenal	-	0.02	-	-	-
3	5.448	壬醛 1-Nonanal	-	0.05	-	-	-
4	6.410	反式-2-壬烯醛 (<i>E</i>)-2-Nonenal	-	0.05	-	-	-
5	6.458	甲基环己基二甲氧基硅烷 Silane, cyclohexyldimethoxymethyl-	0.30	-	-	0.20	-
6	8.581	1-己基-2-丙基环丙烷 1-Hexyl-2-propylcyclopropane	-	0.03	-	-	-
7	9.338	反式-2,4-癸二烯醛 (<i>E,E</i>)-2,4-Decadienal	-	0.29	-	-	0.15
8	10.191	癸酸 Decanoic acid	-	0.14	-	-	-
9	10.607	己酸己酯 Hexyl caproate	-	0.15	-	-	-
10	11.061	月桂醛 Lauraldehyde	-	-	-	-	0.24
11	11.520	1-石竹烯 Caryophyllene	-	0.15	-	-	-
12	11.531	α -愈创木烯 α -Guaiene	-	-	-	-	0.34
13	11.709	罗汉柏烯 Thujopsen	-	0.17	-	-	0.33
14	12.033	十八烷 Octadecane	0.16	-	-	-	0.19
15	12.265	月桂醇 1-Dodecanol	-	-	-	0.58	-
16	12.325	γ -姜黄素. gamma. -curcumene	-	-	-	-	1.01
17	12.330	(-)- β -菖蒲二烯 (-)-. beta. -Acoradiene	-	0.36	-	-	-
18	12.579	花柏烯 Chamigren	-	0.86	0.89	1.05	2.13
19	12.584	4-(1,5-二甲基-4-己烯亚基)-1-甲基环己烯 4-(1,5-dimethyl-4-hexenylidene)-1-methyl-Cyclohexene	-	-	-	0.52	-
20	12.676	二十五烷 Pentacosane	0.73	-	-	1.69	-
21	12.860	β -桉叶烯. beta. -Eudesmene	-	0.06	-	-	-
22	13.000	β -红没药烯. beta. -Bisabolene	-	0.22	-	-	-
23	13.005	3,5-二叔丁基苯酚 Phenol,3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	0.47	-	-	-	-
24	13.060	(+)-花侧柏烯 (+)-Cuparene	-	0.18	-	0.19	0.57
25	13.162	顺- γ -红没药烯 (<i>Z</i>)-gamma-bisabolene	-	0.06	-	-	0.18
26	13.589	香橙烯 Aromadendrene	-	-	-	-	0.22
27	13.837	月桂酸 Lauric acid	0.94	-	0.67	-	-
28	13.951	橙花叔醇 Nerolidol	-	0.10	-	-	-
29	14.480	氧化石竹烯 (-)-Caryophyllene oxide	-	0.09	-	-	-
30	15.204	2-苯基-2,4-辛二烯醇 2-Phenyl-2,4-octadienol	-	-	-	-	0.21
31	15.550	十三烷 Tridecane	0.10	-	-	-	-
32	15.841	二叔十二烷基二硫化物 Disulfide, di-tert-dodecyl	0.20	-	-	-	-
33	16.052	1-十六烷醇 1-Hexadecanol	-	0.24	-	-	-
34	16.517	11-癸-二十二烷 11-decyl-Docosane	0.56	-	-	-	-
35	16.592	十八醇 Octadecanol	-	0.08	-	-	-
36	16.787	12-甲基-十三烷酸甲酯 Tridecanoic acid, 12-methyl-, methyl ester	-	-	-	-	0.29
37	17.170	2-羟基-环戊酮 Cyclopentadecanone, 2-hydroxy-	-	-	-	4.20	-

续表 2(Continued Tab. 2)

序号 No.	保留时间 t_R (min)	化合物 Compound	相对峰面积 Relative peak area (%)				
			S1	S2	S3	S4	S5
38	17.532	肉豆蔻酸 Myristic acid	2.29	2.11	1.79	7.98	1.17
39	17.635	肉豆蔻酸甲酯 Methyl myristate	-	0.41	-	-	-
40	18.283	月桂酸乙酯 Ethyl laurate	-	-	-	-	0.17
41	18.407	三十二烷 Dotriacontane	-	0.10	-	-	-
42	18.656	1-甲基-环十二烯 Cyclododecene, 1-methyl-	-	-	-	-	0.09
43	18.661	13-氧杂双环[10.1.0]十三烷 13-Oxabicyclo[10.1.0]tridecane	-	-	0.08	-	-
44	19.558	十五烯 1-Pentadecene	1.26	-	-	-	-
45	19.974	十五酸 Pentadecanoic acid	0.85	0.92	0.58	-	0.50
46	20.028	S-(2-氨基乙基)硫磺酸 Thiosulfuric acid, S-(2-aminoethyl) ester	-	0.32	-	-	-
47	21.270	(Z)-十六烯酸甲酯 Methyl palmitoleate	-	0.11	-	-	-
48	21.568	油酸甲酯 Methyl oleate	0.26	-	-	-	-
49	21.930	棕榈酸甲酯 Methyl hexadecanoate	8.54	3.17	4.84	5.17	4.62
50	22.772	油酸 Oleic acid	-	1.23	-	-	0.25
51	22.859	Z-10-十四碳烯-1-醇乙酸酯 Z-10-Tetradecen-1-ol acetate	-	0.39	-	-	-
52	23.323	棕榈酸 Palmitic acid	33.53	50.08	35.45	29.40	37.02
53	24.279	棕榈酸乙酯 Ethyl palmitate	1.85	-	-	1.76	1.46
54	28.325	亚油酸甲酯 Octadecadienoic acid, methyl ester	3.51	5.19	10.01	9.29	8.58
55	28.601	亚麻酸甲酯 Methyl linolenate	-	-	2.68	3.02	2.35
56	28.682	甲基(Z)-5,11,14,17-二十碳四烯酸甲酯 Methyl (Z)-5,11,14,17-icosatetraenoate	-	1.59	-	-	-
57	29.805	硬脂酸甲酯 Octadecanoic acid, methyl ester	0.43	0.10	-	-	-
58	30.308	亚油酸 Linoleic acid	22.61	22.27	17.47	15.62	18.07
59	31.064	8,11-二十碳二烯酸甲酯 8,11-Eicosadienoic acid, methyl ester	-	-	-	0.44	-
60	31.151	9,12,15-十八碳三烯醛 9,12,15-Octadecatrienal	-	3.15	-	-	-
61	31.194	亚油酸乙酯 Linoleic acid ethyl ester	-	0.15	-	3.06	2.81
62	31.361	1-十六炔 1-Hexadecyne	-	-	0.97	-	-
63	31.367	3-乙烯环辛烯 3-ethenyl-Cyclooctene	1.53	-	-	-	-
64	31.372	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯-1-醇,(Z,Z,Z)-	-	-	-	1.64	-
65	31.378	亚麻酸乙酯 Ethyl linolenate	-	0.21	-	-	1.02
66	31.545	辛酸十六烷基酯 Octanoic acid, hexadecyl ester	1.23	-	-	-	-
67	32.063	2-甲基-z,z-3,13-十八二烯醇 2-Methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol	0.81	-	-	-	-
68	32.069	N-(2-氯苯基)-双环[4.1.0]庚烷-7-羧酰胺 Bicyclo[4.1.0]heptane-7-carboxamide, N-(2-chlorophenyl)-	-	-	1.04	-	-
69	32.073	十七烷 Heptadecane	-	-	-	1.41	-
70	32.091	十九烷 Nonadecane	-	0.39	-	-	-
71	32.226	3-炔-十三烷 3-Tridecyne	-	-	-	0.48	-
72	32.490	甲基(7E,10E)-7,10-十八碳二烯酸甲酯 Methyl (7E,10E)-7,10-octadecadienoate	-	0.10	-	-	-
73	32.545	顺-9-十四碳烯醇 9-Tetradecen-1-ol, (9Z)-	-	-	-	-	0.18
74	32.636	E,E-3,13-十八碳二烯-1-醇 E,E-3,13-Octadecadien-1-ol	-	-	-	-	0.50
75	33.085	9,17-十八碳二烯醛,(9Z)-9,17-Octadecadienal, (9Z)-	-	-	-	-	0.37

续表 2(Continued Tab. 2)

序号 No.	保留时间 t_R (min)	化合物 Compound	相对峰面积 Relative peak area (%)				
			S1	S2	S3	S4	S5
76	33.277	(11Z,13Z)-11,13-十六烷基乙酸酯(11Z,13Z)-11,13-Hexadecadienylacetate	-	0.25	-	-	-
77	33.344	<i>N</i> -(2-(三氟甲基苯)-3-吡啶甲酰胺脒 Pyridine-3-carboxamide, oxime, <i>N</i> -(2-(trifluoromethylphenyl)-	-	-	-	-	0.32
78	33.441	十六烷 Hexadecane	-	0.32	6.71	-	0.46
79	33.446	10-甲基-二十烷 10-methyl-Eicosane	0.98	-	-	-	-
80	33.452	三十六烷 Hexatriacontane	-	-	-	-	0.68
81	33.976	油醇 (<i>Z</i>)-9-Octadecen-1-ol	-	-	1.60	-	-
82	34.057	(3 <i>E</i> ,12 <i>Z</i>)-1,3,12-非邻二烯-5,14-二醇(3 <i>E</i> ,12 <i>Z</i>)-1,3,12-Nonadecatriene-5,14-diol	-	-	-	-	0.92
83	34.063	5-(3-十一烷基-2-环氧乙烷基)戊酸甲酯 Methyl 5-(3-undecyl-2-oxiranyl)pentanoate	-	-	-	0.83	-
84	34.359	二十四烷 Tetracosane	-	-	-	-	1.96
85	34.365	二十七烷 Heptacosane	-	0.25	-	-	-
86	34.549	2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚) 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol)	-	-	-	-	1.32
87	34.716	2-甲基- <i>z</i> , <i>z</i> -3,13-十八二烯醇 2-Methyl- <i>Z</i> , <i>Z</i> -3,13-octadecadienol	-	-	2.38	-	-
88	34.759	二乙基甲基硼烷 Diethylmethylborane	0.63	0.03	-	-	-
89	34.770	2-辛基环丙烷辛醛 2-Octylcyclopropanoetanal	-	-	-	-	0.90
90	34.954	2-(十四氧基)-乙醇 Ethanol,2-(tetradecyloxy)-	-	0.07	-	-	-
91	35.083	二十八烷 Octacosane	1.60	0.25	3.13	-	0.55
92	35.083	三十烷 Triacontane	-	-	5.36	-	3.58
93	35.089	7-己基-十二烷 Tridecane,7-hexyl-	-	0.36	-	-	-
94	35.699	(8 <i>Z</i>)-14-甲基-8-十六烯-1-醇(8 <i>Z</i>)-14-Methyl-8-hexadecen-1-ol	-	0.11	-	-	-
95	35.785	草酸异丁酯 Oxalic acid, isobutyl hexadecyl ester	3.62	-	-	-	-
96	35.818	二十三烷 Tricosane	-	-	-	1.58	-
97	35.823	二十一烷 Heneicosane	-	0.54	-	-	-
98	36.001	(1-辛基十二烷基)-环己烷(1-octyl-dodecyl)-Cyclohexane	0.47	-	-	-	-
99	36.104	7-环己基-二十烷 7-Cyclohexylcosane	-	-	1.17	-	-
100	36.617	二十烷 Eicosane	0.81	0.24	0.95	0.37	1.71
101	36.618	9-辛基-十七烷 9-Octylheptadecan	-	-	-	1.30	-
102	36.623	二十二烷 Docosane	-	0.25	-	1.84	-
103	37.266	14 β -孕烷 14 β -BETA.-PREGNA	0.64	0.22	-	-	-
104	37.330	1-(5-三氟甲基-2-吡啶基)-4-(1 <i>H</i> -吡咯-1-基)-哌啶 1-(5-trifluoromethyl-2-pyridyl)-4-(1 <i>H</i> -pyrrol-1-yl)-Piperidine	1.06	-	-	-	-
105	37.471	芥酸酰胺 Erucylamide	3.87	-	-	-	-
106	37.671	蒽-9,10-醌,1-(3-羟基-3-苯基-1-三嗪基)-Anthra-9,10-quinone,1-(3-hydroxy-3-phenyl-1-triazenyl)-	-	-	-	-	0.16
107	37.909	角鲨烯 Squalene	4.49	1.82	1.60	4.45	2.44
108	38.298	5-甲基-3-正丙基-2-[<i>Z</i> -(1,2,3,3-四氘)-1-丁烯基]吡嗪 5-methyl-3-n-propyl-2-[<i>Z</i> -(1,2,3,3-tetradeuterio)but-1-enyl]pyrazine	-	-	-	0.56	-
109	39.869	7-己基-十二烷 Tridecane,7-hexyl-	-	-	0.39	-	-

注:“-”未检测到该化合物。

Note:“-”stands for not detected.

油成分占样品 S1 ~ S5 的相对峰面积依次为 85.26%、91.27%、91.20%、84.76%、87.44%。对不同采摘时间干道真洛龙党参中的挥发油成分进行分类可见 3 类主要挥发油成分脂肪酸、脂肪酸酯和

烷烃占样品 S1 ~ S5 的相对峰面积均在 80% 以上。其中,样品 S2 中这 3 类主要挥发油成分总含量最高。

表 3 不同采摘时间干道真洛龙党参挥发油成分种类和相对峰面积

Table 3 Types and relative peak area of volatile oil components of dried Daozhen Luolong *Codonopsis* from different picking times

种类 Type	S1		S2		S3		S4		S5	
	个数 No.	相对峰面积 Relative peak area (%)	个数 No.	相对峰面积 Relative peak area (%)	个数 No.	相对峰面积 Relative peak area (%)	个数 No.	相对峰面积 Relative peak area (%)	个数 No.	相对峰面积 Relative peak area (%)
脂肪酸 Fatty acid	5	59.77	6	76.75	5	55.96	3	53.00	5	57.01
烷烃 Alkane	9	6.05	11	2.95	6	17.71	6	8.19	7	9.13
烯烃 Olefin	4	7.40	10	3.90	3	2.65	4	6.21	8	15.43
烯醇类 Enol	1	0.81	1	0.11	1	2.38	1	1.64	4	1.81
醛类 Aldehydes	-	-	1	0.05	-	-	-	-	2	1.14
酚类 Phenols	1	0.47	-	-	-	-	-	-	2	2.33
醇类 Alcohol	-	-	4	0.49	1	1.60	1	0.58	-	-
炔烃 Alkyne	-	-	-	-	1	0.97	1	0.48	-	-
醚类 Ethers	-	-	1	0.09	1	0.08	-	-	-	-
酮类 Ketones	-	-	-	-	-	-	1	4.20	-	-
脂肪酸酯 Fatty acid ester	7	19.69	11	11.57	3	17.53	7	23.57	8	21.30
有机硅化合物 Organosilicon compound	1	0.30	-	-	-	-	1	0.20	-	-
有机硼化合物 Organic boron compound	1	0.63	1	0.03	-	-	-	-	-	-
含硫化合物 Sulfur-containing compound	1	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-
含氮化合物 Nitrogen-containing compound	2	4.93	-	-	1	1.04	1	0.56	2	0.48
杂原子化合物 Heteroatom compound	-	-	1	0.32	-	-	-	-	-	-

注:“-”未检测到该化合物。

Note:“-”stands for not detected.

3.5 不同采摘时间鲜道真洛龙党参挥发油成分分析

对不同采摘时间鲜道真洛龙党参挥发油成分匹配度 > 90% 的成分进行分析鉴定,见表 4。结果表明,鲜道真洛龙党参含量最高的挥发油成分为角鲨烯,角鲨烯具有抗肿瘤、抗氧化的作用^[17-19],占样品 S6 ~ S8 的比率分别为 29.05%、41.93%、28.09%。由此可以看出,3 个不同采摘时间鲜道真洛龙党参共有挥发油成分含量具有一定差异,样品 S7 中共有成分含量最高,其余成分的含量具有较大差异。例如,棕榈酸在占样品 S6 ~ S8 的比率分别为 5.52%、0%、38.24%。说明鲜道真洛龙党参受采摘时间影

响较明显。由于实验采用的是新鲜道真洛龙党参,因此样品中的水分含量将直接影响含量对比结果,采摘时间不同,光照、温度、湿度等因素都会有明显变化,从而影响样品中的水分含量,进一步影响棕榈酸等其余挥发油成分在样品 S6 ~ S8 的比率。样品 S6 中主要特有成分为双环己烷(4.28%)和 14-甲基十五烷酸甲酯(11.08%);S7 中主要特有成分为正癸烯(3.69%),十七烷(3.12%),十九烷(6.21%),二十三烷(7.72%),17-十六烷基四三乌头烷(4.83%);S8 中主要特有成分为三十四烷(3.31%)和二十六烷(2.57%)。

表 4 不同采摘时间鲜道真洛龙党参的挥发油成分和相对峰面积

Table 4 Volatile oil components and relative peak area of fresh Daozhen Luolong *Codonopsis* from different picking times

序号 No.	保留时间 t_R (min)	化合物 Compound	相对峰面积 Relative peak area (%)		
			S6	S7	S8
1	4.395	1-柠檬烯 1-Limonene	9.94	2.45	-
2	4.805	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯 1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-Cyclohexadiene	0.82	-	-
3	6.032	正戊基环己烷 pentyl-Cyclohexane	1.04	-	-
4	6.458	甲基环己基二甲氧基硅烷 Silane, cyclohexyldimethoxymethyl-	0.57	-	-
5	8.608	十四烷 Tetradecane	0.48	-	-
6	9.224	双环己烷 1,1'-Bicyclohexyl	4.28	-	-
7	11.709	罗汉柏烯 Thujopsen	-	1.56	-
8	11.849	二十五烷 Pentacosane	0.50	-	-
9	12.260	正癸烯 1-Decene	-	3.69	-
10	12.265	4,6,12,14-四甲基-1,9-二氧杂-4,6,12,14-四氮杂十六烷-5,13-二酮 4,6,12,14-Tetramethyl-1,9-dioxo-4,6,12,14-tetraazahexadecane-5,13-dione	0.57	-	-
11	12.573	花柏烯 Chamigren	-	5.86	1.65
12	12.671	1-碘-十三烷 1-iodo-Tridecane	2.36	-	-
13	13.000	2,4-二叔丁基苯酚 2,4-Di-tert-butylphenol	1.30	-	-
14	13.054	(+)-花侧柏烯 (+)-Cuparene	-	-	0.30
15	13.157	反式- γ -红没药烯 TRANS-. GAMMA.-BISABOLENE	-	0.56	-
16	13.486	二十二烷 Docosane	1.10	-	-
17	15.928	双十二烷基乙醚 1,1'-oxybis-dodecan	1.34	-	-
18	21.913	14-甲基十五烷酸甲酯 14-methyl-Pentadecanoic acid-methyl ester	12.45	-	-
19	21.930	棕榈酸甲酯 Methyl hexadecanoate	-	2.43	3.71
20	23.323	棕榈酸 Palmitic acid	5.52	-	38.24
21	24.279	棕榈酸乙酯 Ethyl palmitate	1.99	-	-
22	28.325	亚油酸甲酯 Octadecadienoic acid, methyl ester	8.41	-	12.89
23	28.547	十七烷 Heptadecane	-	3.12	-
24	31.178	13-十四烷-11-炔-1-醇 13-Tetradec-11-yn-1-ol	2.02	-	-
25	31.540	环十二烷 Cyclododecane	2.61	-	-
26	31.545	1-甲酸乙酯 1-Heneicosyl formate	-	-	1.45
27	32.064	9-辛基-二十烷 9-octyl-Eicosane	-	-	1.33
28	32.247	环己二烯 Cyclohexadecane	1.08	-	-
29	33.446	十九烷 Nonadecane	-	6.21	-
30	33.447	十六烷 Hexadecane	-	2.77	2.01
31	33.449	十五烷 Pentadecane	1.41	-	-
32	33.533	N-(2-三氟甲基苯基)-3-吡啶甲酰胺 N-(2-trifluoromethylphenyl)-Pyridine-3-carboxamide-oxime	1.22	-	-
33	33.722	5-甲基-3-正丙基-2-[Z-(1,2,3,3-四氘)1-丁烯基]吡嗪 5-methyl-3-n-propyl-2-[Z-(1,2,3,3-tetradeuterio)but-1-enyl]pyrazine	-	-	0.17
34	34.035	正十二烷基三氯硅烷 Trichlorododecyl-silane	-	-	0.46
35	34.359	二十一烷 Heneicosane	2.85	7.87	-

续表 4(Continued Tab. 4)

序号 NO.	保留时间 t_R (min)	化合物 Compound	相对峰面积 Relative peak area (%)		
			S6	S7	S8
36	34.360	十八烷 Octadecane	-	9.01	2.10
37	35.083	二十三烷 Tricosane	-	7.72	-
38	35.085	二十六烷 Hexacosane	-	-	2.57
39	35.370	二十四烷 Tetracosane	0.31	-	-
40	35.602	11-[(三甲基硅基)氧]-,双(0-甲基胍), (5- β ,11- β .)-孕烷-3,20-二酮 11-[(trimethylsilyl)oxy]-, bis(O-methyloxime), (5. beta., 11. beta.)-Pregnane-3,20-dione	1.83	-	-
41	35.818	三十四烷 Tetratriacontane	-	-	3.31
42	35.925	17-十六烷基四三乌头烷 17-hexadecyl-Tetratriacontane	-	4.83	-
43	36.612	11-丁基-二十二烷 11-butyl-Docosane	1.53	-	-
44	36.617	二十烷 Eicosane	2.73	-	1.72
45	37.909	角鲨烯 Squalene	29.05	41.93	28.09
46	38.589	2-溴代十二烷 2-Bromododecane	0.71	-	-

注:“-”未检测到该化合物。

Note:“-”stands for not detected.

3.6 不同采摘时间鲜道真洛龙党参挥发油成分种类的分析比较

对样品 S6 ~ S8 中的挥发油成分进行分类,见表 5。结果表明,样品 S6 ~ S8 挥发油中均含有脂肪酸酯、烷烃、烯烃类。样品 S6 中挥发油成分共有 11 类物质,主要含有 1 种脂肪酸类(5.52%),3 种脂肪酸酯类(22.85%),11 种烷烃类(18.84%),4 种烯

类(40.89%);样品 S7 中挥发油成分共有 3 类物质,主要含有 7 种烷烃类(41.53%),6 种烯烃类(56.05%);样品 S8 中挥发油成分共有 6 类物质,主要含有 1 种脂肪酸类(38.24%),3 种脂肪酸酯类(18.05%),6 种烷烃类(13.04%),3 种烯烃类(30.04%)。这几类主要挥发油成分占样品 S6 ~ S8 的相对峰面积依次为 88.10%、97.58%、99.37%。

表 5 不同采摘时间鲜道真洛龙党参挥发油成分种类和相对峰面积

Table 5 Types and relative peak area of volatile oil components of fresh Daozhen Luolong *Codonopsis* from different picking times

种类 Type	S6		S7		S8	
	个数 No.	相对峰面积 Relative peak area (%)	个数 No.	相对峰面积 Relative peak area (%)	个数 No.	相对峰面积 Relative peak area (%)
脂肪酸 Fatty acid	1	5.52	-	-	3	38.24
脂肪酸酯 Fatty acid ester	3	22.85	1	2.43	3	18.05
烷烃 Alkane	11	18.84	7	41.53	6	13.04
烯烃 Olefin	4	40.89	6	56.05	3	30.04
含氮化合物 Nitrogen-containing compound	1	1.22	-	-	1	0.17
酚类 Phenols	1	1.30	-	-	-	-
醚类 Ethers	1	1.34	-	-	-	-
酮类 Ketones	2	2.40	-	-	-	-
炔醇类 Alkynol	1	2.02	-	-	-	-
卤代烃 Halogenated hydrocarbon	2	3.07	-	-	-	-
有机硅化合物 Organosilicon compound	1	0.57	-	-	1	0.46

注:“-”未检测到该化合物。

Note:“-”stands for not detected.

对不同采摘时间鲜道真洛龙党参中的挥发油成分进行分类可见样品中主要挥发油成分占样品 S6 ~ S8 的相对峰面积均在 80% 以上。

4 讨论

综上,干道真洛龙党参中主要挥发油成分为棕榈酸、亚油酸、肉豆蔻酸、棕榈酸甲酯、亚油酸甲酯和角鲨烯等。鲜道真洛龙党参中主要挥发油成分为角鲨烯、亚油酸甲酯、棕榈酸、14-甲基十五烷酸甲酯和1-柠檬烯等。11月中旬采摘的干、鲜道真洛龙党参(样品 S2 与样品 S7)共有挥发油成分含量最高,可为干、鲜道真洛龙党参的采摘提供一定理论基础。采摘时间对干、鲜道真洛龙党参主要挥发油成分的影响均不大,但对其余挥发油成分有一定的影响。其原因在于采摘时间不同,光照、温度、湿度都会有变化,从而影响干、鲜道真洛龙党参一部分挥发油成分的含量。

干道真洛龙党参挥发油成分以脂肪酸、脂肪酸酯、烷烃、烯烃类为主。挥发油中含量较高成分有棕榈酸、亚油酸、亚油酸甲酯、棕榈酸甲酯和肉豆蔻酸。鲜道真洛龙党参挥发油成分以脂肪酸、脂肪酸酯、烷烃、烯烃类为主。挥发油中含量较高成分有角鲨烯、1-柠檬烯、花柏烯、棕榈酸和亚油酸甲酯等。干道真洛龙党参与鲜道真洛龙党参挥发油成分的种类差别不大但含量有明显差异。说明道真洛龙党参在干燥过程中部分挥发油成分由于受热而发生了转化。可能是烯烃、烷烃类成分转化成了脂肪酸及脂肪酸酯类成分。

干、鲜道真洛龙党参挥发油成分的存在对于评价干、鲜道真洛龙党参挥发油整体功效及验证其抗氧化、抗肿瘤和抗炎作用等可能具有重要的研究意义,也存在一定的药用价值,故应予适当保留或开发。不同采摘时间干、鲜道真洛龙党参所含化学成分的阐明也能为道真洛龙党参药材药用多元化、药材炮制及采摘时间等多方面的进一步开发研究提供一定实验依据和参考。

参考文献

- 1 Chinese Pharmacopoeia Commission (国家药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China; Vol I (中华人民共和国药典:第一部) [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2015; 281-282.
- 2 Fan CZ (樊长征), Hong QY (洪琦瑜). Study on modern pharmacological research development of *Codonopsis Pilosula*

- in human body system function [J]. *China Med Her* (中国医药导报), 2016, 13(10): 39-43.
- 3 Feng PP (冯佩佩), Li ZX (李忠祥), Yuan Z (原忠). Advances in research on chemical components and pharmacology of medicinal plants of *Codonopsis* [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2012, 29: 307-311.
- 4 Huang YY (黄圆圆), Zhang Y (张元), Kang LP (康利平), et al. Research progress on chemical constituents and their pharmacological activities of plant from *Codonopsis* [J]. *China Tradit Herb Drugs* (中草药), 2018, 49: 239-250.
- 5 Feng YJ (冯亚静), Wang XX (王晓霞), Zhuang PY (庄鹏宇), et al. Study on chemical constituents of *Codonopsis pilosula* [J]. *Chin J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2017, 42: 135-139.
- 6 Yu JH (禹娟红). Advances in research on quality evaluation of *Codonopsis pilosula* herbs from different producing areas [J]. *Chin J Tradit Med Sci Technol* (中国中医药科技), 2016, 23: 503-505.
- 7 Zhang XD (张向东), Gao JP (高建平), Cao LY (曹铃亚), et al. Survey of *Codonopsis* germplasm resource and production status [J]. *Chin Arch Tradit Chin Med* (中华中医药学刊), 2013, 31: 496-498.
- 8 Yang JX (杨军宣), Guo ZY (郭振宇), Zhang Y (张毅), et al. Study on stability of active ingredients of different *Codonopsis pilosula* slices during storage [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2018, 1: 90-94.
- 9 Sun ZH (孙政华), Shao J (邵晶), Guo M (郭玫). Research progress of *Codonopsis pilosula* chemical component and pharmacological effects [J]. *J Anhui Agri Sci* (安徽农业科学), 2015, 43: 174-176.
- 10 Wang XX (王晓霞), Zhuang PY (庄鹏宇), Chen JM (陈金铭), et al. Study on chemical constituents of *Codonopsis pilosula* [J]. *China Tradit Herb Drugs* (中草药), 2017, 48: 1719-1723.
- 11 Li LX (李黎星), Kang JF (康杰芳). Advances in studies on *Codonopsis* [J]. *Progr Mod Biomed* (现代生物医学进展), 2009, 9: 2371-2373.
- 12 Chinese Pharmacopoeia Commission (国家药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China; Vol I (中华人民共和国药典:第一部) [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2015; 203-204.
- 13 Zhao M (赵敏). The research on anti-inflammation of linoleic acid and methyl linoleate [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University (西南交通大学), 2012.
- 14 Gong X (龚欣). Preparation and application of L-ascorbyl palmitate [D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2014.