

# 基于 HPLC-Q-TOF-MS 和 HS-SPME-GC-MS 法分析龙牙百合中的化合物

赵康宏<sup>1,2</sup>, 周峰<sup>1,2</sup>, 严思恩<sup>1,2</sup>, 刘东波<sup>1,2</sup>, 谢红旗<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>湖南农业大学园艺学院; <sup>2</sup>国家中医药管理局亚健康干预技术实验室; <sup>3</sup>中兽药湖南省重点实验室, 长沙 410128

**摘要:**建立准确、高效地分析龙牙百合中化学成分的分析方法及比较干样和鲜样之间成分的差别。采用 HPLC-Q-TOF-MS 分析龙牙百合中的酚类和皂苷类化学成分, 采用 HS-SPME-GC-MS 分析其挥发性成分。HPLC-Q-TOF-MS 结果表明, 从龙牙百合鲜/干样中共鉴定了 12/5 个酚酸类化合物、1 个木脂素类化合物和 6/5 个甾体皂苷, 其中 9 个化合物为首次从龙牙百合中鉴定; HS-SPME-GC-MS 结果表明, 从龙牙百合鲜/干样中共鉴定了 37/22 种挥发性成分, 主要是醛、酸、烷、醇、酯等五类化合物, 其中共有组分是 11 个, 鲜样中化学成分的种类及含量高于干样。基于 HPLC-Q-TOF-MS 和 HS-SPME-GC-MS 可以对龙牙百合中的酚酸类、皂苷类和挥发性化学成分进行定性推测, 本文研究结果为龙牙百合的开发利用提供了一定支撑。

**关键词:** HPLC-Q-TOF-MS; HS-SPME-GC-MS; 龙牙百合; 化学成分

中图分类号: O656.22

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2020)8-1331-12

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2020.8.008

## The analysis of compounds from Longya lily via HPLC-Q-TOF-MS and HS-SPME-GC-MS

ZHAO Kang-hong<sup>1,2</sup>, ZHOU Feng<sup>1,2</sup>, YAN Si-en<sup>1,2</sup>, LIU Dong-bo<sup>1,2</sup>, XIE Hong-qi<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>College of Horticulture, Hunan Agricultural University; <sup>2</sup>State Key Laboratory of Subhealth Intervention Technology;

<sup>3</sup>Hunan Key Laboratory of Chinese Veterinary Medicine, Changsha 410128, China

**Abstract:** The purpose of this research was to establish an accurate and efficient method to analysis of chemical constituents in Longya lily (*Lilium brownii* F. E. Brown var. *viridulum* Baker) and to compare the differences between the dry and fresh samples. The phenols and saponins compounds were analysed by HPLC-Q-TOF-MS method, and the volatile constituents were analysed by HS-SPME-GC-MS method. The results showed that 12 phenolic acids, 1 lignans and 6 steroidal saponins were identified from fresh Longya lily, and 5 phenolic acids, 1 lignans and 6 steroidal saponins were identified from dry Longya lily samples respectively via HPLC-Q-TOF-MS method, nine of them were identified from Longya lily for the first time; and 37 or 22 volatile components were identified by HS-SPME-GC-MS method from fresh or dry samples of Longya lily. These volatile components belong to alcohol, aldehyde, acid, ester and alkane compounds, in addition, 11 of them were the common components in fresh or dry samples of Longya lily, the types and contents of chemical components in fresh samples were more and higher than those in dry samples. The optimized methods of HPLC-Q-TOF-MS and HS-SPME-GC-MS could be well applied to analyzing the components in Longya lily, the results can provide some support for the development and utilization of Longya lily.

**Key words:** HPLC-Q-TOF-MS; HS-SPME-GC-MS; Longya lily; chemical components

百合是一种药食同源中药材<sup>[1]</sup>, 除了富含多种营养成分外, 还含有多种活性成分, 如: 皂苷、多糖、

酚酸、生物碱等, 因此, 百合也具有广泛的药理活性, 如抗炎、抗氧化、调节血糖、增强免疫力等<sup>[2]</sup>。此外, 百合中还含有一些挥发性成分, 但目前研究报道多集中在对其花、叶中的挥发性成分进行定性、定量分析<sup>[3]</sup>, 对鳞茎中挥发性成分的研究鲜有报道。

通过文献查阅, 发现目前关于兰州百合、卷丹百合等品种的研究报道较多, 关于龙牙百合 (*Lilium*

收稿日期: 2020-03-31 接受日期: 2020-07-09

基金项目: 中央引导地方科技发展专项 (2019XF5074); 湖南省现代农业产业技术体系建设专项 (湘财农指 [2019] 0047 号); 现代农业产业技术体系建设专项 (CARS-21); 湖南省科技重大专项 (2017SK1020)

\* 通信作者 Tel: 86-731-84617244; E-mail: xiehongqi@hunau.edu.cn

brownii F. E. Brown var. *viridulum* Baker) 干样中甾体皂苷<sup>[4]</sup>、酚酸甘油酯、多糖及生物碱等化学成分<sup>[5]</sup>的研究报道也不少,但关于新鲜龙牙百合化学成分的研究报道则较少。重要的是,龙牙百合是一种传统中药材,收录于《中国药典(2015版)》,药典中著述了其具有养阴润肺,清心安神的功效,且用于阴虚燥咳,劳嗽咳血,虚烦惊悸,失眠多梦,精神恍惚等病症<sup>[6]</sup>,但是对其质量标准仅以浸出物含量来评价,对化学成分方面并无明确的要求。因此,本文从化学成分分析的角度,采用 HPLC-Q-TOF-MS 法和 HS-SPME-GC-MS 法对龙牙百合中的化学成分进行分析,探索龙牙百合的次生代谢产物的种类,旨在为龙牙百合药效物质基础的深入研究和资源的合理开发利用提供帮助。

## 1 材料与仪器

### 1.1 材料

样品由湖南省绿远农业发展有限公司(Hunan Lvyuan Agricultural Development Co., Ltd.) 提供(2019年6月28日),并经湖南农业大学园艺学院曾建国教授鉴定为龙牙百合(百合 *Lilium brownii* F. E. Brown var. *viridulum* Baker.)。

鲜样为2019年6月28日提供,同批次样品经该公司进行干燥后提供。干燥工艺简述为:鲜百合经剥片、漂洗、杀青、热风循环干燥等工序制得干样。

### 1.2 试剂

乙腈为色谱纯(德国 Merck 公司);乙醇、甲酸(分析纯,国药集团(上海)化学试剂有限公司);王百合苷 B(1-*O-p*-coumaroyl-2-*O-β-D*-glucopyranosyl-3-*O*-acetylglycerol)(分析标准品,纯度 ≥ 98%, CAS: 114420-67-6,上海源叶生物技术有限公司);去离子水由超纯水仪(四川优普超纯科技有限公司)制得。

### 1.3 仪器

XS250 分析天平(METTLER TOLEDO, USA); 1260 高效液相色谱串联四极杆飞行时间质谱(HPLC-Q-TOF-MS)(Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA); 2010 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS-QP)(Shimadzu Co., Ltd., Japan); 聚二甲基硅烷萃取头-65 μm(Supelco Co., Ltd., USA)。

## 2 方法

### 2.1 HS-SPME-GC-MS 法分析挥发性成分

#### 2.1.1 顶空固相微萃取条件

精密称取低温(45℃)干燥后的龙牙百合样品 200 ± 0.5 mg,置于 15 mL 顶空瓶中,并将其置于磁

力搅拌器平面上插入装有萃取头的手动进样器,70℃下预热 40 min,再将萃取头伸出顶空萃取 40 min,取出后立即插入色谱仪 240℃进样口,解吸 5 min。

#### 2.1.2 色谱条件

采用 CD-WAX(30 m × 25 mm, 0.25 μm) 色谱柱,载气为氦气,流速:1.00 mL/min,柱温箱温度:50℃,进样口温度:240℃,温度程序:起始温度 50℃保持 4 min,6℃/min 的速度升至 200℃并保持 10 min,8℃/min 的速度升至 240℃并保持 15 min。

#### 2.1.3 质谱条件

采用 EI 离子源,离子源温度:200℃,接口温度:220℃,扫描模式:全扫描,扫描时间:3~57 min,扫描范围: $m/z$  45~500。

## 2.2 HPLC-Q-TOF-MS 法分析

### 2.2.1 供试品溶液的制备

称取 5.0 ± 0.05 g 龙牙百合样品于磨口锥形瓶,加入 100 mL 80% 乙醇溶液,于 40℃下超声提取 30 min,冷却至室温后于 4℃,8 000 rpm 下离心 20 min,将上清液过 0.22 μm 有机滤膜后即供试品溶液。

### 2.2.2 标准溶液的配制

精密称取王百合苷 B 标准品 1.64 ± 0.01 mg 于 10 mL 棕色容量瓶,用 80% 乙醇溶液定容后即得母液。进样前用 80% 乙醇溶液将母液逐级稀释至 16.4、32.8、49.2、65.6、82.0 μg/mL,过 0.22 μm 有机膜后进入色谱系统分析。

### 2.2.3 色谱条件

采用安捷伦 1260 色谱系统,Agilent-ZORBAX SB-C<sub>18</sub> 色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm),DAD 检测器,以 A 相 0.1% 甲酸水, B 相乙腈作为流动系统,采用梯度洗脱: B 相(%) 0~5 min 为 10% → 12%, 5~20 min 为 12% → 15%, 20~25 min 为 15% → 19%, 25~40 min 为 19% → 30%, 40~50 min 为 30% → 40%, 50~55 min 为 40% → 35%, 55~56 min 为 35% → 10%, 56~60 min 为 10%。检测波长 λ = 315 nm,柱温 35℃,进样量 20 μL,流速 0.7 mL/min。

### 2.2.4 质谱条件

基于安捷伦 6350 Q-TOF-MS 质谱系统,通过优化质谱条件,采用负离子模式电喷雾离子源(ESI<sup>-</sup>), TOF 质量扫描范围:  $m/z$  100~1 700;载气温度 300℃,流速 8 L/min;雾化压力 35 psig;鞘气温度 350℃,流速 11 L/min;毛细管电压 3 500 V;碰撞诱导解离电压 175 V,设置能量梯度为 15~25 V 3 个梯度。

## 2.3 数据处理

采用 Origin 2018 进行数据处理及绘图;数据结果均表示为平均值  $\pm$  标准偏差 (SD);采用 Chem-Draw 15.0 进行化学结构绘制。

## 3 结果与分析

### 3.1 GC-MS 结果与分析

龙牙百合采用固相顶空微萃取技术进行挥发油的提取,并通过 GC-MS 进行定性、定量分析,鲜百合和干百合样品的谱图分别见图 1 和图 2。通过检索 NIST 数据库对各挥发性成分进行定性分析,采用面积归一化法进行定量分析,求得各化学成分在挥发

油中的相对百分含量。如表 1 所示,从鲜百合中共分离并鉴定了 37 种挥发性成分,分别是醛、酸、烷、醇、酯五类化合物。其中,相对含量达 1% 以上的有 17 种,含量最高的为正己醇 (25.87%) 和正己醛 (18.80%),正己醇和正己醛是食用香精和香料原料,可能正是百合清香味来源的物质基础。如表 2 所示,从干百合中共分离并鉴定了 22 种挥发性成分,主要是醛、酸、醇、酯四类化合物,成分种类相比鲜百合少 15 种。其中,相对含量达 1% 以上的有 15 种,含量最高的为正己醛 (36.76%)、正己酸 (13.80%)、乙酸 (13.20%)、正戊酸 (7.45%)。

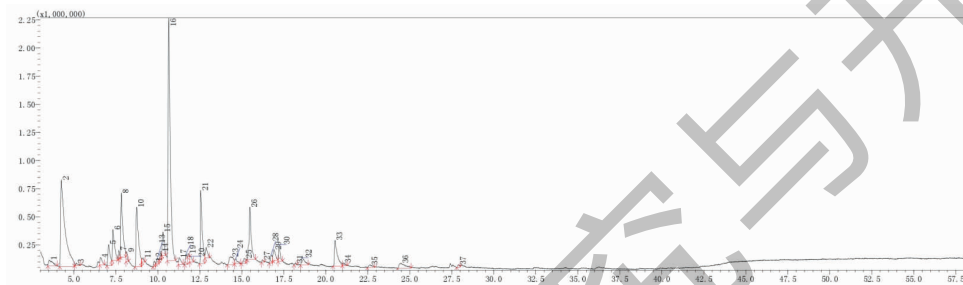


图 1 龙牙百合鲜样 GC-MS 总离子流图 (TIC)

Fig. 1 GC-MS total ion chromatogram (TIC) of fresh Longya lily

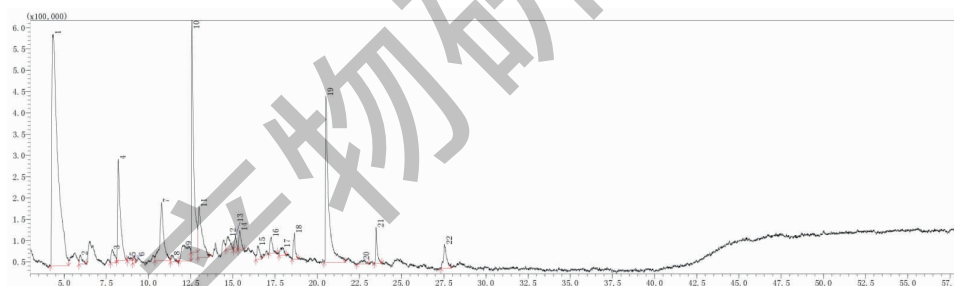


图 2 龙牙百合干样 GC-MS 总离子流图 (TIC)

Fig. 2 GC-MS total ion chromatogram (TIC) of dry Longya lily

表 1 龙牙百合鲜样通过 GC-MS 鉴定的 37 个挥发性成分

Table 1 37 volatile components of fresh Longya lily identified by GC-MS

No.	保留时间 $t_R$ (min)	峰面积 Peak area	峰面积百分比 Percent (%)	化合物 Compound	分子式 Formula	相似度 Similarity (%)
1	3.525	823 117	1.11	2-丁烯醛	$C_4H_6O$	96
2	4.264	13 926 834	18.80	正己醛*	$C_6H_{12}O$	97
3	5.143	194 895	0.26	乙酸异戊酯	$C_7H_{14}O_2$	86
4	6.585	610 424	0.82	正庚醛	$C_7H_{14}O$	95
5	7.076	1 702 408	2.30	2-甲基-1-丁醇	$C_5H_{12}O$	92
6	7.328	2 349 977	3.17	( <i>E/Z</i> )-2-己烯醛	$C_6H_{10}O$	97
7	7.683	323 765	0.44	2-正戊基呋喃*	$C_9H_{14}O$	98

续表 1 (Continued Tab. 1)

No.	保留时间 $t_R$ (min)	峰面积 Peak area	峰面积百分比 Percent (%)	化合物 Compound	分子式 Formula	相似度 Similarity (%)
8	7.820	4 573 831	6.17	己酸乙酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	97
9	8.142	442 475	0.60	正戊醇*	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	95
10	8.738	5 369 222	7.25	乙偶姻*	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	93
11	9.131	274 988	0.37	甲基 6-庚烯酸酯	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	80
12	9.790	296 877	0.40	3-戊烯-2-醇	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	85
13	9.979	385 855	0.52	乙酸辛酯	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	84
14	10.172	474 406	0.64	2-乙基-2-己烯醛	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	83
15	10.297	1 506 096	2.03	庚酸乙酯	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	96
16	10.644	19 168 991	25.87	正己醇*	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	99
17	11.275	535 866	0.72	3-己烯-1-醇	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	91
18	11.681	596 353	0.80	壬醛*	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	94
19	11.812	131 434	0.18	2-己烯醇*	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	94
20	11.967	400 590	0.54	亚乙基环庚烷	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	87
21	12.545	4 934 864	6.66	乙酸*	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	98
22	12.868	784 413	1.06	1-辛烯-3-醇酸酯*	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	95
23	14.342	1 218 781	1.65	癸醛	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	88
24	14.630	464 205	0.63	( <i>R,R</i> )-(-)-2,3-丁二醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	89
25	15.150	383 799	0.52	仲丁基亚硝酸酯	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>3</sub>	82
26	15.481	4 071 613	5.50	$\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁内酯	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	94
27	16.239	128 622	0.17	$\gamma$ -丁内酯	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	93
28	16.743	560 069	0.76	己酸乙酯	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	83
29	16.895	919 376	1.24	1-壬烯-4-醇	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	89
30	17.217	914 041	1.23	2-甲基丁酸	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	96
31	18.195	83 761	0.11	3-甲基-2-(5H)-咪喃酮	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	87
32	18.587	953 483	1.29	Spiro[3.4]octan-5-one	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	83
33	20.546	2 656 946	3.59	正己酸*	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	98
34	21.062	218 117	0.29	苯甲醇	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	91
35	22.637	380 502	0.51	庚酸*	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	92
36	24.472	1 168 164	1.58	十五醛	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	96
37	27.909	160 101	0.22	棕榈酸乙酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	91

注: \* 干样和鲜样共有组分。

Note: \* The common components of dry and fresh samples.

结果表明,龙牙百合干样和鲜样中的共有组分为 11 种,均是正己醛含量相对较高,但干样中正己醇含量相对较低(5.98%),约为鲜样的 40%,乙偶姻(3-羟基-2-丁酮,一种重要的食用香料)的含量在鲜样中达 7.25%,而在干样中含量大大降低,仅为 0.30%,相差 24 倍。正己酸的含量在鲜样中占 3.59%,但在干样中达 13.80%。

## 3.2 LC-MS 结果与分析

### 3.2.1 线性关系考察

在色谱条件下,通过王百合苷 B 的进样量( $\mu\text{g}/$

mL)对峰面积进行回归,得到标准曲线方程为: $y = 10.277x + 25.757$ ;  $R^2 = 0.9997$ 。该工作曲线的相关系数  $R^2 > 0.9985$ ,表明进样量在 16.4 ~ 82.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内,王百合苷 B 的进样量与峰面积呈现良好的线性关系。

### 3.2.2 HPLC 结果与分析

HPLC 图谱表明(如图 3 所示),在  $\lambda = 315 \text{ nm}$  下,各个化合物分离度较高(仅有个别化合物未达到基线分离),无拖尾现象。从新鲜龙牙百合鳞片中共检测到 12 个化合物,以王百合苷 B 当量计(如

表 2 龙牙百合干样通过 GC-MS 鉴定的 22 个挥发性成分

Table 2 22 volatile components of dry Longya lily identified by GC-MS

No.	保留时间 $t_R$ (min)	峰面积 Peak area	峰面积百分比 Percent (%)	化合物 Compound	分子式 Formula	相似度 Similarity (%)
1	4.356	13 209 344	36.76	正己醛*	$C_6H_{12}O$	97
2	5.958	250 494	0.70	1-戊烯-3-醇	$C_5H_{10}O$	92
3	7.855	428 374	1.19	2-正戊基呋喃*	$C_9H_{14}O$	95
4	8.217	2 677 184	7.45	正戊醇*	$C_5H_{12}O$	98
5	8.815	108 834	0.30	乙偶姻*	$C_4H_8O_2$	89
6	9.149	113 420	0.32	羟基丙酮	$C_3H_6O_2$	88
7	10.779	2 147 909	5.98	正己醇*	$C_6H_{14}O$	88
8	11.406	193 240	0.54	2-己烯醇*	$C_6H_{12}O$	84
9	12.113	1 180 852	3.29	壬醛*	$C_9H_{18}O$	89
10	12.571	4 745 034	13.20	乙酸*	$C_2H_4O_2$	98
11	13.008	1 852 445	5.15	1-辛烯-3-醇酸酯*	$C_8H_{16}O$	97
12	14.742	442 739	1.23	3,5-Octadien-2-one	$C_8H_{12}O$	80
13	15.167	269 679	0.75	芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	83
14	15.408	402 066	1.12	1-辛醇	$C_8H_{18}O$	96
15	16.488	367 040	1.02	己酸	$C_6H_{12}O_2$	84
16	17.274	361 673	1.01	2-甲基-3-辛酮	$C_9H_{18}O$	86
17	17.951	286 284	0.80	2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]heptan-4-ol	$C_{10}H_{18}O$	80
18	18.653	480 614	1.34	缬草酸	$C_5H_{10}O_2$	93
19	20.519	4 960 595	13.80	正己酸*	$C_6H_{12}O_2$	99
20	22.641	175 085	0.49	庚酸*	$C_7H_{14}O_2$	81
21	23.489	539 745	1.50	泛酰内酯	$C_6H_{10}O_3$	98
22	27.552	746 146	2.08	Phenanthrene,7-ethenyl-,1,2	$C_{20}H_{32}$	94

注: \* 干样和鲜样共有组分。

Note: \* The common components of dry and fresh samples.

表 3), 1-*O-p*-coumaroyl-3-*O-β-D*-glucopyranosylglycerol、1-*O-caffeoyl*-3-*O-p*-coumaroylglycerol、1-*O-p*-coumaroyl-2-*O-hydroxymethy*-3-*O-acetyl*glycerol、1-*O-p*-coumaroyl-2-*O-β-D*-glucopyranosyl-3-*O-acetyl*glycerol 等 4 个化合物的相对含量较大, 均达 900 μg/g 以上; 从干样中共检测到 5 个化合物, 以王百合苷 B 当量计(如表 4), 1-*O-caffeoyl*-3-*O-p*-coumaroylglycerol 和 1-*O-p*-coumaroyl-2-*O-β-D*-glucopyranosyl-3-*O-acetyl*glycerol 两个化合物的相对含量较高, 达 5 122.68 和 2 897.03 μg/g, 含量约为鲜百合中的 30%, 尤其是 1-*O-p*-coumaroyl-2-*O-hydroxymethy*-3-*O-acetyl*glycerol 的含量在鲜样中达 4 437.30 μg/g, 但在干样中仅 100.42 μg/g, 含量相差约 44 倍。

### 3.2.3 MS 结果与分析

采用 HPLC-Q-TOF-MS 在负离子模式下进行一

级、二级质谱扫描, 通过精确分子量、二级质谱离子碎片信息与文献及 Chemspider 数据库比对, 结果表明(见图 4 和表 3), 在负离子模式下, 鲜百合中共检测出 19 个化合物。各化合物结构推测及命名如下, 结构式如图 5 和图 6 所示。

**化合物 1**  $[M-H]^- = 232.1217$ , 与 He 等<sup>[7]</sup>报道的 Cyclocostunolidez 相似, 由于本试验中 HPLC-DAD 的检测波长  $\lambda = 315$  nm, 但木脂素类化合物常用检测波长  $\lambda = 217$  nm, 因此在 HPLC 图谱中未见响应。

**化合物 2**  $[M-H]^- = 415.1255$ , 有两个丰度较大的离子碎片:  $[A_1-H]^- = 179.0352$  和  $[A_2-H]^- = 163.0423$ ;  $[A_1-H]^-$  为咖啡酸  $m/z$  180.14 失去一个 H,  $[A_1-COOH \cdot]^- = 135.0459$  是咖啡酸脱去一个羧基形成,  $[A_2-H]^-$  是香豆素酸  $m/z$  164.16 失去一

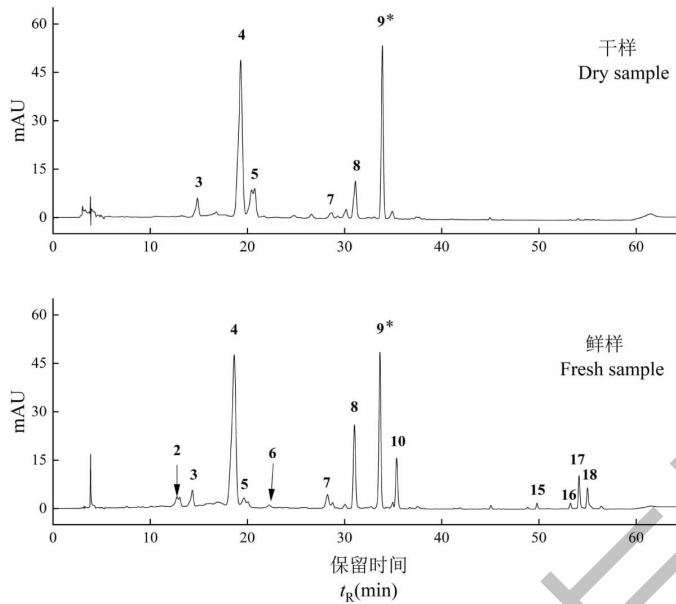


图3 龙牙百合干样和鲜样的 HPLC 色谱图

Fig. 3 The HPLC chromatogram of dry and fresh Longya lily

注: \* 王百合苷 B. Note: \* Regaloside B.

个 H,  $[A_2-COOH \cdot]^- = 119.1022$  是香豆素酸发生了脱羧反应, 根据文献<sup>[8,9]</sup>, 推测分子式为  $C_{21}H_{20}O_9$ , 命名为 1-O-caffeoyl-3-O-β-D-glucopyranosylglycerol。

**化合物 3~5** 准分子离子峰均为  $m/z$  399, 且 MS/MS 碎片信息接近, 其中,  $[A-H]^- = 163$  可能是香豆素酸脱 H 或  $[A-OH \cdot]^- = 163$  是葡萄糖脱羟基。因此, 结合文献报道<sup>[8,9]</sup> 和检索 Chemspider 数据库, 推测该三个化合物的分子式为  $C_{18}H_{24}O_{10}$ , 分别命名为 1-O-p-coumaroyl-3-O-β-D-glucopyranosylglycerol; 1-O-caffeoyl-3-O-p-coumaroylglycerol; 1-O-caffeoyl-2-O-p-coumaroylglycerol。

**化合物 6**  $[M-H]^- = 429.1408$ ,  $[A_1-H]^- = 193.0517$  是阿魏酸  $m/z$  194.19 在负离子模式下脱去一个 H,  $[A_1-H-COOH \cdot]^- = 134.0386$  是阿魏酸发生了脱羧反应,  $[M-Glu + OH \cdot]^- = 267.0905$  是母核上脱去一分子葡萄糖, 且葡萄糖与母核相连的 O 留在了母核上。根据文献报道<sup>[10]</sup>, 推测分子式为  $C_{18}H_{26}O_{11}$ , 命名为 1-O-feruloyl-2-O-β-D-glucopyranosylglycerol。

**化合物 7**  $[M-H]^- = 457.1359$ ,  $[A_1-H]^- = 179.0360$  是咖啡酸  $m/z$  180.15 脱去 1 个 H,  $[A_1-COOH \cdot]^- = 135.0446$  是咖啡酸发生了脱羧反应,  $[Glu-H_2O]^- = 162.0248$  是葡萄糖  $m/z$  180.16 脱去

一分子  $H_2O$ , 结合文献报道<sup>[9]</sup>, 推测其分子式为  $C_{20}H_{26}O_{12}$ , 命名为 1-O-acetylcaffeoyl-3-O-β-D-glucopyranosylglycerol。

**化合物 8**  $[M-H]^- = 309.0625$ ,  $[A_1-H]^- = 163.0410$  是香豆素酸脱去 1 个 H,  $[Gly-2OH \cdot + Ace]^- = 101.0259$  是甘油上被乙酰化且脱去了两个羟基,  $[M-H-A_1]^- = 145.0151$  是母核上脱去一个香豆素酸,  $[Gly-3H + CH_2OH \cdot]^- = 127.0045$  是甘油上接了一分子羟甲基。文献中未见报道, 仅根据本文其他酚酸类化合物的质谱裂解特征, 推测分子式为  $C_{15}H_{18}O_7$ , 命名为 1-O-p-coumaroyl-2-hydroxymethoxy group-3-O-acetyl glycerol。

**化合物 9**  $[M-H]^- = 441.1441$ ,  $[A_1-H]^- = 163.0408$  是香豆素酸脱去 1 个 H,  $[A_1-COOH \cdot]^- = 119.0507$  是香豆素酸发生了脱羧反应,  $[M-Ace-OH \cdot]^- = 381.1206$  是母核上发生了去乙酰化反应,  $[M-Glu-Ace]^- = 219.0666$  是母核上脱去一分子葡萄糖和一个乙酰基。结合文献报道<sup>[9]</sup>, 推测分子式为  $C_{20}H_{26}O_{11}$ , 命名为 1-O-p-coumaroyl-2-O-β-D-glucopyranosyl-3-O-acetyl glycerol。

**化合物 15**  $[M-H]^- = 429.1195$ ,  $[A_1-COOH-OH]^- = 134.0380$  是阿魏酸发生了脱羧反应,  $[A_1-H]^- = 193.0516$  是阿魏酸脱去 1 个 H,  $[M-A_1-H]^- = 235.0623$  是母核上脱去一分子阿魏酸,  $[M-Glu$

$+OH \cdot ]^- = 267.0914$  是母核上脱去一分子葡萄糖,且葡萄糖与母核相连的 O 留在了母核上。根据文献报道<sup>[10]</sup>,推测分子式为  $C_{19}H_{26}O_{11}$ ,命名为 1-*O*-feruloyl-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosylglycerol。

**化合物 16**  $[M-H]^- = 383.1146$ ,  $[A_1-COOH \cdot ]^- = 119.0509$  是香豆素发生了脱羧反应,  $[M-2(4-ethenylphenol) + H]^- = 145.0335$  是母核上同时脱下两分子 4-乙炔基苯酚,  $[A_1-H]^- = 163.0408$  是香豆素酸丢失 1 个 H,  $[M-A_1-H]^- = 219.0633$  是母核上脱去 1 分子香豆素酸,结合文献<sup>[15]</sup>,推测其分子式为  $C_{21}H_{20}O_7$ ,命名为 1,3-*O*-di-*p*-coumaroylglycerol。

**化合物 17**  $[M-H]^- = 413.1249$ ,  $[A_1-COOH \cdot ]^- = 119.0524$  是香豆素酸发生了脱羧反应,  $[A_1-H]^- = 163.0414$  是香豆素酸丢失 1 个 H,  $[A_2-H]^- = 193.0518$  是阿魏酸脱去 1 个 H,  $[A_2-OH \cdot ]^- = 177.0559$  是阿魏酸脱去 1 个羟基,  $[M-A_1-H]^- = 235.0619$  是母核上脱去一分子香豆素酸,  $[M-A_2-H]^- = 219.0665$  是母核上脱去 1 分子阿魏酸。根据文献<sup>[15]</sup>,推测分子式为  $C_{22}H_{22}O_8$ ,命名为 1-*O*-feruloyl-3-*O*-*p*-coumaroylglycerol。

**化合物 18**  $[M-H]^- = 443.356$ ,  $[A_1-H]^- = 193.0513$  是阿魏酸脱去 1 个 H,  $[M-A-H]^- = 249.0791$  是母核上脱去 1 分子阿魏酸,  $[A_1-COOH-OH \cdot ]^- = 134.0386$  是阿魏酸发生了脱羧反应并且苯

环上脱去 1 个羟基,  $[2A_1-2H + C_3H_6]^- = 428.1125$  是两分子阿魏酸被 1 分子  $C_3$  链连接。结合文献报道<sup>[15]</sup>,推测分子式为  $C_{23}H_{24}O_9$ ,命名为 1,2-*O*-diferuloylglycerol。

**化合物 19**  $[M-H]^- = 881.4539$ ,  $[Rha-H]^- = 163.0626$  是鼠李糖失去 1 个 H,  $[Glu-H]^- = 179.0565$  是葡萄糖失去 1 个 H,  $[M-OH-methylglutaryl]^- = 737.4117$  是母核上脱下 1 个羟基和 1 个甲基戊二酰基。结合文献报道<sup>[13]</sup>,推测其分子式为  $C_{45}H_{70}O_{17}$ ,命名为 (25*R*)-27-*O*-3-hydroxy-3-methylglutaryl-spirosol-5-en-3 $\beta$ -yl *O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -*D*-glucopyranoside。

综上所述,表 1 和表 2 中的结果表明:龙牙百合鲜样中所含化合物的种类和含量明显多于干样。

#### 4 讨论

目前,关于百合鳞茎中挥发性成分的研究报道较少,采用 HS-SPME-GC-MS 法分析龙牙百合鳞茎中挥发性成分未见报道。傅春燕等<sup>[16]</sup>采用超临界流体  $CO_2$  萃取,通过 GC-MS 法对百合中的挥发性成分进行了鉴定,表明百合中含有多种挥发性成分,超临界流体  $CO_2$  萃取技术与水蒸气蒸馏法相比,效率更高、所得成分更多。但是,与水蒸气蒸馏法、超临界流体  $CO_2$  萃取相比,固相顶空微萃取技术具有省时省力、节约试剂的特点,并且可以避免因高温引起的成分降解<sup>[17]</sup>。

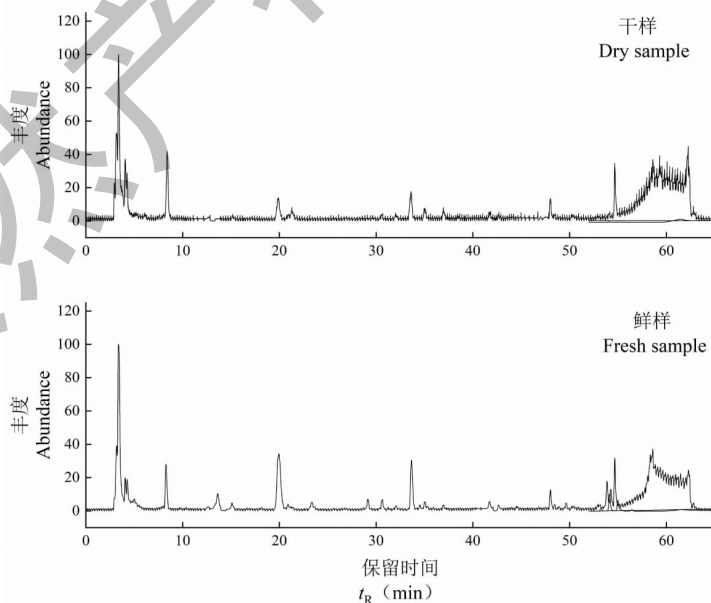


图 4 龙牙百合干样和鲜样负离子模式下 HPLC-Q-TOF-MS 总离子流图 (TIC)

Fig. 4 The total ions chromatogram (TIC) of HPLC-Q-TOF-MS in negative ion mode of dry and fresh Longya lily

表3 龙牙百合鲜样 HPLC 结果及负离子模式下 HPLC-Q-TOF-MS 离子碎片信息 ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )

Table 3 The results of HPLC and ms/ms informations of HPLC-Q-TOF-MS in negative ion mode from fresh Longya lily ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )

编号 No.	保留时间 $t_R$ (min)	相对含量 Relative content ( $\mu\text{g/g}$ )	精确分子量 Extract mass	相对误差 Relative error (%)	MS/MS 离子碎片 (ESI <sup>-</sup> ) MS/MS fragment ion (ESI <sup>-</sup> )	化合物名称 Compound name	化学式 Formula
1	8.269	ND	232.121 7	4.31	102.057 3, 146.082 5	Cyclocostunolide <sup>[7]</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>
2	13.612	317.58 ± 11.58	415.125 5	0.01	119.102 2, 135.045 9, 163.042 3, 179.035 2	1- <i>O</i> -Caffeoyl-3- <i>O</i> - $\beta$ - <i>D</i> -glucopyranosylglycerol <sup>[8,9]</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>11</sub>
3	15.077	952.74 ± 23.47	399.130 0	0.02	119.051 8, 145.030 5, 163.040 8	1- <i>O</i> - <i>p</i> -Coumaroyl-3- <i>O</i> - $\beta$ - <i>D</i> -glucopyranosylglycerol <sup>[8]</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>
4	19.945	14 700.42 ± 19.88	399.135 3	0.01	119.051 6, 145.030 4, 163.040 8	1- <i>O</i> -Caffeoyl-3- <i>O</i> - <i>p</i> -coumaroylglycerol <sup>[9]</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>
5	20.894	221.47 ± 7.62	399.130 3	0.02	119.051 6, 145.030 5, 163.040 8	1- <i>O</i> -Caffeoyl-2- <i>O</i> - <i>p</i> -coumaroylglycerol <sup>[9]</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>
6	23.307	440.47 ± 15.15	429.140 8	0.02	134.038 6, 175.041 7, 193.051 7, 267.090 5	1- <i>O</i> -Feruloyl-2- <i>O</i> - $\beta$ - <i>D</i> -glucopyranosylglycerol <sup>[10]</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub>
7	29.116	48.74 ± 1.06	457.135 9	0.01	135.044 6, 162.024 8, 179.036 0	1- <i>O</i> -Acetylcaffeoyl-3- <i>O</i> - $\beta$ - <i>D</i> -glucopyranosylglycerol <sup>[9]</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>
8	30.623	4 437.30 ± 31.47	309.062 5	0.15	101.025 9, 127.004 5, 145.015 1, 163.041 0	1- <i>O</i> - <i>p</i> -Coumaroyl-2- <i>O</i> -hydroxymethyl-3- <i>O</i> -acetyl glycerol	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub>
9	33.625	7 326.45 ± 33.59	441.144 1	0.01	119.050 7, 145.030 3, 163.040 8, 219.066 6, 381.120 6	1- <i>O</i> - <i>p</i> -Coumaroyl-2- <i>O</i> - $\beta$ - <i>D</i> -glucopyranosyl-3- <i>O</i> -acetyl glycerol <sup>[9]</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub>
10	34.509	ND	897.266 2	0.22	175.041 7, 499.145 4, 559.158 4, 675.192 2, 735.216 6, 774.757 1	(22 <i>R</i> , 25 <i>R</i> )-27-Hydroxyspir-5-en-3 $\beta$ -yl <i>O</i> - $\alpha$ - <i>L</i> -rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ - <i>D</i> -glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ - <i>D</i> -glucopyranoside <sup>[11]</sup>	C <sub>45</sub> H <sub>70</sub> O <sub>18</sub>
11	35.009	ND	723.502 4	-0.14	175.037 3, 225.162 2, 677.498 1	(25 <i>R</i> )-5 $\alpha$ -Spirostan-3 $\beta$ , 17 $\alpha$ -diol 3- <i>O</i> - $\alpha$ -1-arabinopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ - <i>D</i> -glucopyranoside <sup>[12]</sup>	C <sub>38</sub> H <sub>60</sub> O <sub>13</sub>
12	36.956	ND	836.587 0	-0.15	790.582 0	(25 <i>R</i> )-27- <i>O</i> -Methylglutaryl-spirosol-5-en-3 $\beta$ -yl <i>O</i> - $\alpha$ - <i>L</i> -rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ - <i>D</i> -glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ - <i>D</i> -glucopyranoside <sup>[13]</sup>	C <sub>44</sub> H <sub>69</sub> O <sub>15</sub>
13	42.640	ND	768.454 9	-0.07	576.391 3, 722.449 3	(25 <i>R</i> )-3 $\beta$ , 17 $\alpha$ , 27-Triol-spirostan-6-one 3- <i>O</i> - $\alpha$ - <i>L</i> -rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ - <i>D</i> -glucopyranoside <sup>[15]</sup>	C <sub>39</sub> H <sub>61</sub> O <sub>15</sub>
14	48.016	ND	945.469 2	0.01	899.463 9	(25 <i>R</i> , 26 <i>R</i> )-26-Methoxyspirost-5-en-3 $\beta$ -yl <i>O</i> - $\alpha$ - <i>L</i> -rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- <i>O</i> -[ $\beta$ - <i>D</i> -glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ - <i>D</i> -glucopyranoside <sup>[11]</sup>	C <sub>46</sub> H <sub>74</sub> O <sub>20</sub>
15	49.532	122.90 ± 1.66	429.119 5	0.07	134.038 0, 193.051 6, 235.062 3, 253.072 8, 267.091 4	1- <i>O</i> -Feruloyl-3- <i>O</i> - $\beta$ - <i>D</i> -glucopyranosylglycerol <sup>[10]</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub>
16	52.957	16.78 ± 2.18	383.114 6	0.01	119.050 9, 145.033 5, 163.040 8, 219.063 3, 313.075 3	1,3- <i>O</i> -Di- <i>p</i> -coumaroylglycerol <sup>[15]</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>
17	53.859	122.71 ± 7.93	413.124 9	0.01	119.052 4, 134.038 5, 163.041 4, 177.055 9, 193.051 8, 219.066 5, 235.061 9	1- <i>O</i> -Feruloyl-3- <i>O</i> - <i>p</i> -coumaroylglycerol <sup>[15]</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>
18	54.250	1 144.29 ± 22.67	443.356 0	-0.49	134.038 6, 193.051 3, 249.079 1, 175.040 4, 207.067 9, 428.112 5	1,2- <i>O</i> -Diferuloylglycerol <sup>[15]</sup>	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>9</sub>



续表 3 (Continued Tab. 3)

编号 No.	保留时间 $t_R$ (min)	相对含量 Relative content ( $\mu\text{g/g}$ )	精确分子量 Extract mass	相对误差 Relative error (%)	MS/MS 离子碎片 (ESI <sup>-</sup> ) MS/MS fragment ion (ESI <sup>-</sup> )	化合物名称 Compound name	化学式 Formula
19	54.666	ND	881.453 9	0.01	101.025 7, 119.036 1, 143.036 5, 163.062 6, 179.056 5, 205.073 8, 247.081 9, 737.411 7, 779.420 9, 819.459 2	(25R)-27-O-3-Hydroxy-3-methylglutaryl-spirosol-5-en-3 $\beta$ -yl <i>O</i> - $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside <sup>[10,13]</sup>	C <sub>45</sub> H <sub>70</sub> O <sub>17</sub>

注:相对含量均以王百合苷 B 当量计,且折算为干物质的量;ND:该化合物在 HPLC-DAD( $\lambda = 315$  nm)中未检测到。

Note: The relative content is calculated by the equivalent of regaloside B, and amount is converted to dry matter; ND: The component wasn't detected in HPLC-DAD( $\lambda = 315$  nm).

表 4 龙牙百合干样 HPLC 结果及负离子模式下 HPLC-Q-TOF-MS 离子碎片信息( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )Table 4 The results of HPLC and ms/ms informations of HPLC-Q-TOF-MS in negative ion mode from dry Longya lily ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )

编号 No.	保留时间 $t_R$ (min)	相对含量 Relative content ( $\mu\text{g/g}$ )	精确分子量 Extract mass	相对误差 Relative error (%)	MS/MS 离子碎片 (ESI <sup>-</sup> ) MS/MS fragment ion (ESI <sup>-</sup> )	化合物名称 Compound name	化学式 Formula
1	8.269	ND	232.121 7	4.31	102.057 3, 146.082 5	Cyclocostunolide	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>
3	15.156	359.38 $\pm$ 5.45	399.130 6	0.02	119.051 8, 145.030 5, 163.040 8	1-O- <i>p</i> -Coumaroyl-3-O- $\beta$ -D-glucopyranosylglycerol	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>
4	19.917	512.68 $\pm$ 35.48	399.131 0	0.02	119.051 6, 145.030 4, 163.040 8	1-O-Caffeoyl-3-O- <i>p</i> -coumaroylglycerol	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>
5	21.007	564.71 $\pm$ 20.11	399.131 3	0.02	119.051 6, 145.030 5, 163.040 8	1-O-Caffeoyl-2-O- <i>p</i> -coumaroylglycerol	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>
8	30.519	100.42 $\pm$ 1.99	309.062 7	0.15	101.025 9, 127.004 5, 145.015 1, 163.041 0	1-O- <i>p</i> -Coumaroyl-2-O-hydroxymethyl-3-O-acetylglycerol	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub>
9	33.590	2897.03 $\pm$ 26.76	441.141 5	0.02	119.050 7, 145.030 3, 163.040 8, 219.066 6, 381.120 6	1-O- <i>p</i> -Coumaroyl-2-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-3-O-acetylglycerol	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub>
11	35.022	ND	723.502 9	-0.14	175.037 3, 225.162 2, 677.498 1	(25R)-5 $\alpha$ -Spirostan-3 $\beta$ , 17 $\alpha$ -diol 3-O- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside	C <sub>38</sub> H <sub>60</sub> O <sub>13</sub>
12	36.061	ND	836.585 8	-0.15	790.582 0	(25R)-27-O-Methylglutaryl-spirosol-5-en-3 $\beta$ -yl <i>O</i> - $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside	C <sub>44</sub> H <sub>69</sub> O <sub>15</sub>
13	42.670	ND	768.454 4	-0.07	576.391 3, 722.449 3	(25R)-3 $\beta$ , 17 $\alpha$ , 27-Triol-spirostan-6-one 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranoside	C <sub>39</sub> H <sub>61</sub> O <sub>15</sub>
14	48.030	ND	945.469 1	0.01	899.463 9	(25R, 26R)-26-Methoxyspirost-5-en-3 $\beta$ -yl <i>O</i> - $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-O-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-glucopyranoside	C <sub>46</sub> H <sub>74</sub> O <sub>20</sub>
19	54.729	ND	881.453 4	0.01	101.025 7, 119.036 1, 143.036 5, 163.062 6, 179.056 5, 205.073 8, 247.081 9, 737.411 7, 779.420 9, 819.459 2	(25R)-27-O-3-Hydroxy-3-methylglutaryl-spirosol-5-en-3 $\beta$ -yl <i>O</i> - $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside	C <sub>45</sub> H <sub>70</sub> O <sub>17</sub>

注:相对含量均以王百合苷 B 当量计,且折算为干物质的量;ND:该化合物在 HPLC-DAD( $\lambda = 315$  nm)中未检测到。

Note: The relative content is calculated by the equivalent of regaloside B, and amount is converted to dry matter; ND: The component wasn't detected in HPLC-DAD( $\lambda = 315$  nm).

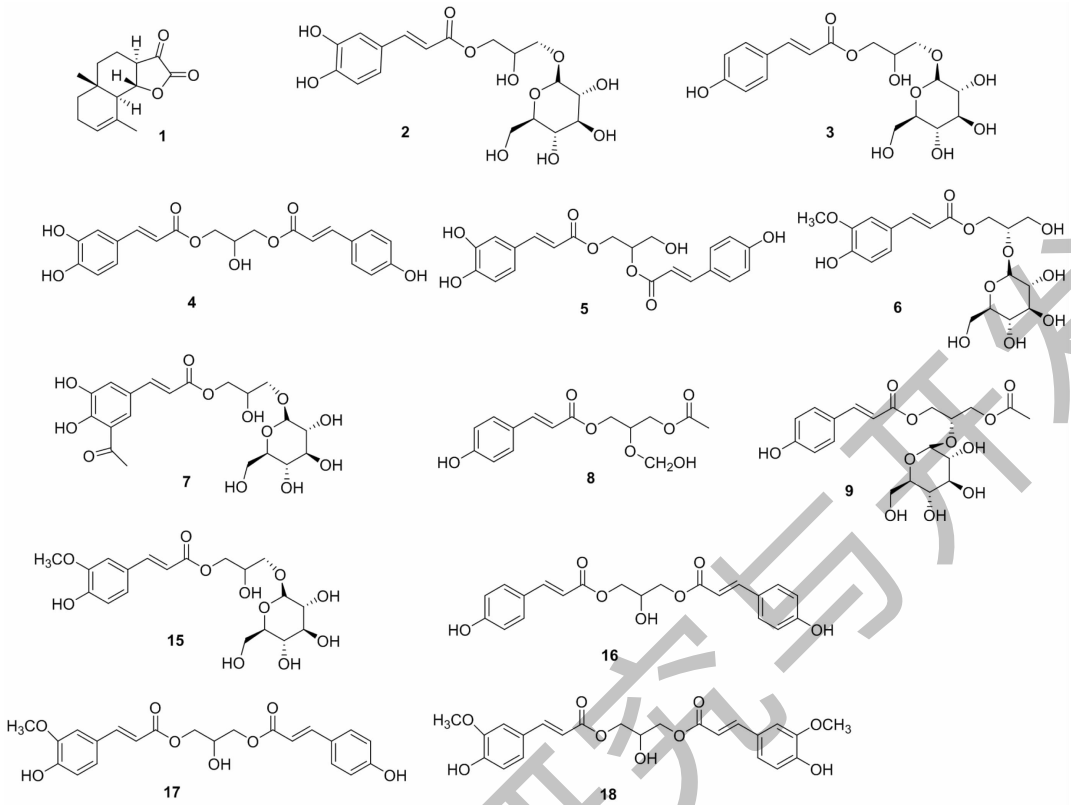


图5 12个酚酸类化合物和1个木脂素类化合物分子结构  
Fig. 5 The chemical structures of 12 phenolic acids and 1 lignans

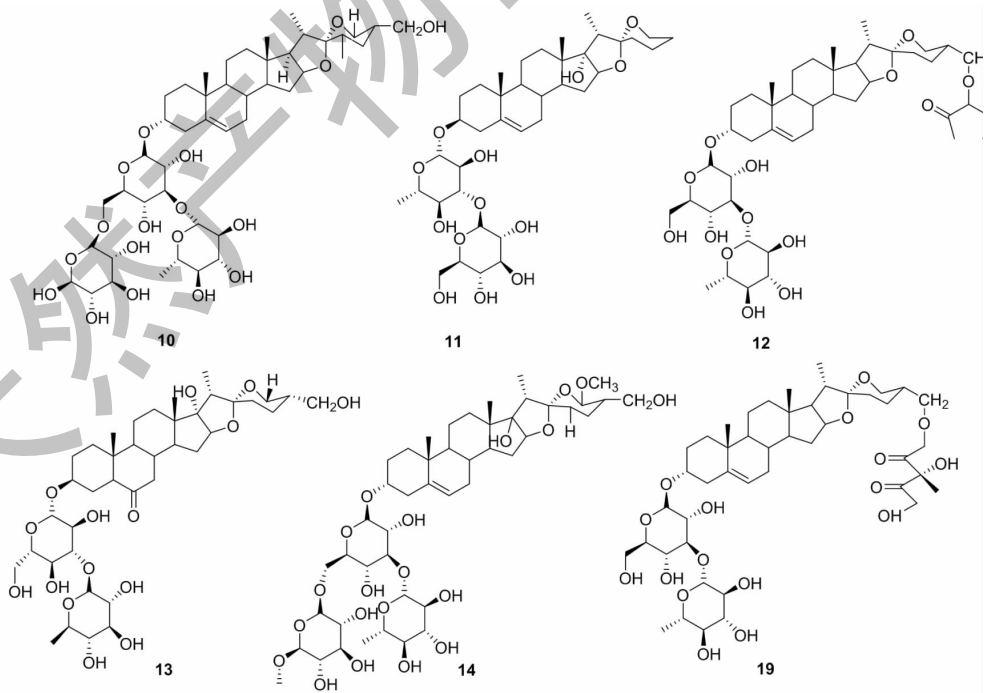


图6 6个甾体皂苷分子结构  
Fig. 6 The chemical structures of six steroidal saponins

酚类化合物属于植物次生代谢产物,是中药材中具有药理活性的成分,如:抗炎、抗氧化、防止动脉粥样硬化等作用<sup>[18]</sup>。目前,根据已有的对百合化学成分的研究表明,百合中含有多种酚类化合物,这些化合物属于酚酸甘油酯/苷(苯丙素类化合物)。Munafa 等<sup>[19]</sup>,通过 LC-MS 分离并鉴定了 5 种苯丙素甘油酯苷;Thi 等<sup>[8]</sup>从百合花中分离得到三种苯丙素甘油酯苷,并且通过抗炎、抗氧化试验,结果表明三种化合物均具有显著的抗炎和抗氧化活性。百合属植物中含有较多甾体皂苷,自 1990 年以来,研究报道相对较多,据笔者不完全统计,截至目前从各品种百合中分离、鉴定的甾体皂苷约有 50 余种<sup>[10]</sup>。

本文通过 HPLC-Q-TOF-MS 法,采用 ESI 离子源,在负离子模式下从新鲜龙牙百合中共鉴定了 12 个酚酸类化合物、6 个皂苷类化合物和 1 个木脂素类化合物,其中,化合物 **1、3、6、10、12、14、16、17、18** 等 9 个化合物在龙牙百合中属首次鉴定。

此外,龙牙百合鲜样和干样中化学成分的种类及含量差异较大,结合生产工艺来看<sup>[20]</sup>,干百合加工过程中需要经历漂洗、105℃ 的杀青和多步骤的热风干燥等工艺环节,可能是在这些工艺环节中产生的高温、光照等因素导致这些组分出现了降解或转化,但是在鲜百合至干百合这一加工过程中导致甾体皂苷和酚酸类化合物种类减少、含量降低以及挥发性成分降解和转变的详细原因仍有待进一步研究。

## 5 结论

综上所述,龙牙百合中的挥发性成分不仅存在于花叶中,在鳞茎中也比较丰富。此外,固相顶空微萃取技术在对少量样品的分析里具有较大的优势,适宜于对百合鳞茎中挥发性成分的提取,结合 GC-MS 固有的高效性和准确性,可以实现对龙牙百合鳞茎中挥发性成分从提取到分析过程中的时效性、精确性。

龙牙百合中含有多种酚酸类化合物和甾体皂苷,其中,酚酸类化合物主要由香豆素酸、咖啡酸、阿魏酸等由一分子甘油连接,并在甘油基团上发生对位/邻位取代或葡萄糖取代或乙酰化构成。此外,采用 HPLC-Q-TOF-MS 可以快速地对龙牙百合中的酚酸类和甾体皂苷类化合物进行分离鉴定。

结果同时表明,新鲜龙牙百合中所含的甾体皂苷、酚酸类(苯丙素类)化合物的种类及含量均高于龙牙百合干,挥发性成分的组成也具有较大差异。

因此选择合适的干燥工艺,避免活性成分的损失是百合初加工过程中要注意的问题。

## 参考文献

- Hu Y, Du YY, Zhang M, et al. Characters and comprehensive evaluation of nutrients and active components of 12 *Lilium* species[J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2019, 31: 292-298.
- Liu P, Lin ZJ, Zhang B. Research progress on chemical constituents and pharmacological effect of *Lilium* bulbosum [J]. Chin J Exp Tradit Med Form (中国实验方剂学杂志), 2017 (23): 201-211.
- Du F, Wang T, Fan J M, et al. Volatile composition and classification of *Lilium* flower aroma types and identification, polymorphisms, and alternative splicing of their monoterpene synthase genes [J]. Horticult Res, 2019, 6(1): 181-189.
- Luo LM, Pei G, Qin L, et al. Advances in studies on steroidal saponins and their pharmacological activities in genus *Lilium* [J]. Chin J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2018, 43: 1416-1426.
- Luo LM, Pei G, Qin L, et al. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of medicinal *Lilium* plants [J]. Chin J Chin Pharmacol (中国临床药理学杂志), 2017, 28: 824-837.
- Chinese Pharmacopoeia Commission. 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: 132.
- He YJ, Cheng P, Wang W, et al. Rapid investigation and screening of bioactive components in *Lilium* decoction via LC-Q-TOF-MS and UF-HPLC-MD methods [J]. Molecules, 2018, 23: 1792-1810.
- Thi NN, Lee YG, Seo KH, et al. New furospirostane steroidal saponins from the flowers of *Lilium* Asiatic hybrids [J]. Carbohydr Res, 2019, 481: 36-42.
- Munafa JJ, Gianfagna TJ. Quantitative analysis of phenylpropanoid glycerol glucosides in different organs of Easter lily (*Lilium longiflorum* Thunb.) [J]. J Agr Food Chem, 2015, 63: 4836-4842.
- Mimaki Y, Sashida Y. Steroidal saponins and alkaloids from the bulbs of *Lilium brownii* var. *colchesteri* [J]. Chem Pharm Bull (Tokyo), 1990, 38: 3055-3059.
- Mimaki Y, Satou T, Kuroda M, et al. Steroidal saponins from the bulbs of *Lilium candidum* [J]. Phytochemistry, 1999, 51: 567-573.
- Zhou L, Chen D. Steroidal saponins from the roots of *Asparagus filicinus* [J]. Steroids, 2008, 73(1): 83-87.

- 13 Esposito D, Munafo J P, Lucibello T, et al. Steroidal glycosides from the bulbs of Easter lily (*Lilium longiflorum* Thunb.) promote dermal fibroblast migration *in vitro* [J]. J Ethnopharmacol, 2013, 148:433-440.
- 14 Zhou Z, Feng Z, Fu C, et al. Steroidal and phenolic glycosides from the bulbs of *Lilium pumilum* DC and their potential Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> ATPase inhibitory activity [J]. Molecules, 2012, 17:10494-10502.
- 15 Luo J, Li L, Kong L. Preparative separation of phenylpropanoid glycerides from the bulbs of *Lilium lancifolium* by high-speed counter-current chromatography and evaluation of their antioxidant activities [J]. Food Chem, 2012, 131:1056-1062.
- 16 Fu CY, Liu YH, Zeng L, et al. GC-MS analysis of the composition of the volatile oil from *Lilium* bulbous by supercritical-CO<sub>2</sub> fluid extract [J]. Chin J Mod Appl Pharm (中国现代应用药理学), 2015, 32:715-718.
- 17 Zhang H, Chen H, Wang W, et al. Characterization of volatile profiles and marker substances by HS-SPME/GC-MS during the concentration of coconut jam [J]. Foods, 2020, 9 (3): 347.
- 18 Zhao TY, Mao SP, Wang YC, et al. Research progress on extraction and biological activity of phenolic compounds [J]. Food Ind (食品工业), 2017, 38(12):211-215.
- 19 Munafo JJ, Gianfagna TJ. Quantitative analysis of phenylpropanoid glycerol glucosides in different organs of Easter lily (*Lilium longiflorum* Thunb.) [J]. J Agr Food Chem, 2015, 63:4836-4842.
- 20 Wang CT, Zhang YX, Li M. Hot-air drying kinetics of lily [J]. Sci Tech Food Ind (食品工业科技), 2017, 38(18): 74-78.

(上接第 1404 页)

- 13 Zou R, You YM, Chen ZX, et al. Effects of drying methods on polyphenol compounds and antioxidant activities of *Lonicera japonica* flower [J]. Food Sci (食品科学), 2016, 37(5):78-83.
- 14 Tan MX, Chen JL, Zou LS, et al. Effects of different drying methods on multiple bioactive constituents of *Ophiopogonis Radix* [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2019, 31:103-112.
- 15 Yuan Y, et al. Molecular pharmacognosy in Daodi herbs [J]. Chin Sci Bull (科学通报), 2020: 1-10 [2020-04-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1784.N.20200414.1344.002.html>.
- 16 Ren GY, Hua CG, Duan X, et al. Microwave-drying characteristics and quality of cut *Dioscorea opposita* slices [J]. Food Sci (食品科学), 2010, 31(22):203-206.