

# 浙贝母花挥发油的气相色谱-飞行时间质谱分析

梁君玲<sup>1</sup>, 曹小吉<sup>2</sup>, 李建伟<sup>3</sup>, 任红星<sup>3</sup>, 吴世华<sup>1\*</sup>

(1. 浙江大学 生命科学学院 思源天然药物与生物毒素研究中心, 浙江 杭州 310058;

2. 浙江工业大学 分析测试中心, 浙江 杭州 310014;

3. 宁波天韵农业开发有限公司, 浙江 宁波 315192)

**[摘要]** 目的: 揭示浙贝母花中挥发性成分的组成和含量, 以及不同处理方式对其组分的影响, 为浙贝母花的资源开发提供依据。方法: 浙贝母花样品经水蒸汽蒸馏得挥发油, 并用气相色谱-飞行时间质谱法进行分析, 按峰面积归一化法求出挥发性化学成分的相对含量。结果: 在分离到的60种组分中, 共鉴定出38种挥发性成分, 其中, 新鲜浙贝母花中主要的挥发性成分为十八烯酸甲酯类物质, 而经流化床或阴干处理后, 浙贝母花的芳香醛酮类物质增加, 尤以流化床干燥后的浙贝母花, 其中的香味成分含量变化最为显著。结论: 浙贝母花中挥发性成分的组成和含量与其处理方式密切相关, 其中流化床干燥处理的方法增加了其香味成分的比例, 因此, 可以作为浙贝母花产品加工的一种优选方式。

**[关键词]** 浙贝母花; 气相色谱-飞行时间质谱; 挥发油; 水蒸气蒸馏

浙贝母 *Fritillaria thunbergii* Miq. 是百合科 Liliaceae 贝母属 *Fritillaria* 多年生鳞茎类药用植物, 主要分布于江苏南部、浙江北部和湖南。传统的入药部分是其地下鳞茎, 具有润肺、止咳、化痰等功效, 是著名的“浙八味”之一。现代研究表明浙贝母的主要活性成分是其生物碱及其苷类, 而且其中生物碱的成分和种类与其品种密切相关<sup>[1]</sup>。最近, 人们发现, 浙贝母花中也含有一定量的生物碱和皂苷<sup>[2]</sup>, 因此, 浙贝母花是一种很有希望成为浙贝母传统药用部位球茎的替代品或开发成新的资源产品。而且, 每年3月中下旬浙贝母花开花时节, 为了提高其球茎的产量, 贝农一般都要将贝母花摘除。摘除的贝母花不仅没有被利用, 而且还作为一种农业垃圾污染产地环境<sup>[3]</sup>。对于浙贝母花的研究还较少, 对于其挥发性成分还未见报道。因此, 本研究首次采用气相色谱-飞行时间质谱分析浙贝母花的挥发油成分, 试图确定其组分的化学成分和含量, 并比较3种不同处理方式对浙贝母花的挥发性成分的影响, 为浙贝母花的资源开发和应用提供科学基础。

## 1 材料

**1.1 实验材料与样品预处理** 浙贝母花于2009年3月16—18日采自浙江省宁波市鄞州区章水镇, 采后去除未开的花苞和开过头的花蕾。其中, 采后立即置于-20℃保存备用为新鲜浙贝母花, 采后置于阴凉处自然阴干的为阴干浙贝母花, 采后在流化床中以60℃的空气为干燥至水分含量5%以下的为流化床干燥的浙贝母花。

**1.2 所用试剂** 乙酸乙酯为色谱纯(德国默克公司), 超纯水为实验室自制(18.2 MΩ)。

**1.3 挥发油的提取** 水蒸气蒸馏法, 分别将切碎的浙贝母花样品(鲜品70g加入200mL水, 干品30g加入350mL水), 小心放入500mL的烧瓶中, 加入沸石数块, 振摇后, 连接好挥发油提取器, 恒温加热。待煮沸时开始计时, 保持微沸蒸馏提取4h, 冷却30min收集挥发油, 用乙酸乙酯定容至1mL作为气相色谱样品待测。

**1.4 分析条件** 气相色谱条件, 美国 Waters 公司 GCT Premier 型气相色谱-飞行时间质谱仪。色谱柱为 HP-INNOWAX(0.25 mm × 60 mm, 0.25 μm) 柱, 柱温 60℃(保持 2 min), 以 10℃·min<sup>-1</sup> 升温至 250℃, 保持 8 min; 进样口温度 250℃; 载气为高纯 He, 流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>; 进样量 1 μL。

质谱检测分析条件: 离子源为 EI 源; 离子源温度 220℃; 电子能量 70 eV; 发射电流 40 μA; 质量扫描范围 50~800; 分析软件 Masslynx V4.1, NIST2005

[稿件编号] 20101115014

[基金项目] 宁波市科技计划项目(2007C10029)

[通信作者] \* 吴世华, Tel: (0571) 88206287, E-mail: drwushihua@zju.edu.cn

[作者简介] 梁君玲, 博士, 主要从事天然产物化学及生物学研究

标准谱库,用峰面积归一化法测定其相对含量。

## 2 结果与分析

上述的气相色谱条件能较好地分离浙贝母花中的挥发性成分,见图 1 质谱总离子流图。而且,GC-TOF-MS 不同于一般的 GC-MS,它不仅能够提供每个组分的 EI-MS 图,而且能够同时获得每一个碎片的精确相对分子量,见图 2,因此,结合标准物质谱库进行结构匹配,可以更准确地推断目标组分的结构。结果,从 3 种浙贝母花的挥发油中共检出了 60 个峰,确定了其中 38 种组分的结构和化学成分,按峰面积归一化法计算得到各化合物的相对百分含量,见表 1。

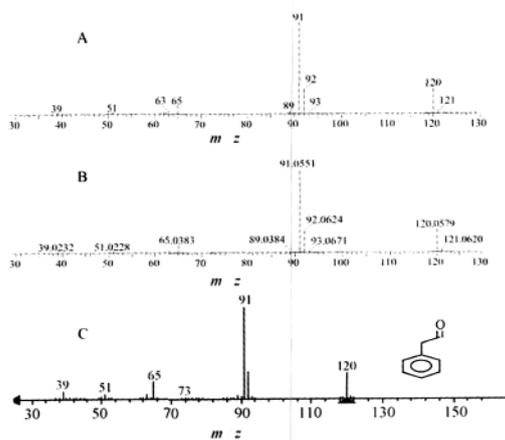
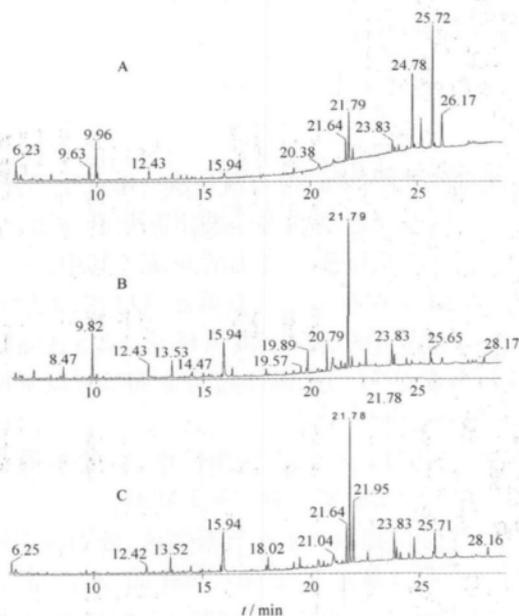


图 2 苯乙醛(保留时间 15.94 min)的(A)低分辨和(B)高分辨的 EI-MS 及(C)谱库中与其相匹配的标准质谱图



A. 新鲜样品; B. 阴干样品; C. 流化床干燥样品。

图 1 浙贝母花的 GC-TOF-MS 总离子流图

## 3 结论与讨论

通过 GC-TOF-MS 分析,共检出了 60 种挥发性组分,鉴定了其中的 38 种挥发性成分的结构。其中新鲜浙贝母花可检出的挥发性成分相对较少,其主要成分为十八烯酸甲酯类物质(质量分数高达 31.5%),而经流化床或阴干处理后,浙贝母花的挥发性成分的种类明显增加,特别是芳香醛酮类物质的种类和含量均显著增加,尤以流化床干燥后的浙贝母花中检测到的香味成分最为显著,其中百秋里醇(8.28%)、苯乙醛(10.60%)和 1-(2-羟基-5-苯甲

基)-乙烯酮(20.20%)等的含量最高。这些成分的差异很好解释了为什么新鲜的浙贝母花香味较淡,而经流化床加工的浙贝母花香味很浓。百秋里醇是作为广藿香产品质量标准的一种组分,具有重要的生物活性<sup>[4-5]</sup>。苯乙醛是一种有浓郁玉簪花香气的幽雅香料,是调和多种花香香精的重要香料之一<sup>[6]</sup>。阴干浙贝母花也含有较高含量的苯乙醛(9.96%)和 1-(2-羟基-5-苯甲基)-乙烯酮(23.02%),但其中还含有较大比例的桉叶油素(6.22%)等气味较特殊的成分,因此阴干的浙贝母花的香味不如流化床处理的浙贝母花愉悦,不适合直接作为产品。所以,经流化床加工后,香飘四溢,色泽金黄的浙贝母花更适合作为花茶等产品进行开发。

与文献报道的平贝母、川贝母、伊贝母和暗紫贝母鳞茎中的挥发性成分<sup>[7-10]</sup>比较,除了均含有十六烷酸、十四烷酸、丙酸乙酯以及十八碳二烯酸之外,浙贝母花中没有检测到其他在鳞茎中发现的挥发性成分。这说明贝母的挥发性成分不仅与其处理方式密切相关,而且可能与其药用部位也存在明显关系。

浙贝母是中药贝母家族中的一味要药,积极地开发其深加工产品意义重大。而平常作为废弃物丢掉的“不得不摘”的浙贝母花,其生物碱等活性成分的含量也与其鳞茎中的相当<sup>[2,11]</sup>。因此,如何充分开发浙贝母花的价值,将其变废为宝越来越受到人们的关注。本研究首次应用气相色谱-飞行时间质谱确定了浙贝母花中挥发性成分的组成,比较了新

表1 3种浙贝母花的挥发性成分分析

No.	$t_R$ /min	化学成分	分子式	$m/z$	相对质量分数%		
					新鲜	阴干	流化床
1	6.25	2-乙基-呋喃(furan, 2-ethyl-)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	96.13	3.83	1.23	1.56
2	6.43	丙酸乙酯(propanoic acid ethyl ester)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102.13	1.23	0.99	1.66
3	7.09	OR- $\alpha$ -蒎烯(OR- $\alpha$ -pinene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.23	-	1.55	-
4	7.88	反式-2-甲基-环戊醇(cyclopentanol, 2-methyl-, trans-)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.16	1.11	0.56	-
5	8.33	4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-环己烯(cyclohexene, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.23	0.64	0.43	-
6	8.47	3-萜烯(3-carene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.23	0.67	1.46	-
7	9.66	2,3-二氢-4-甲基-呋喃(furan, 2,3-dihydro-4-methyl-)	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	84.12	2.88	0.46	0.45
8	9.82	桉叶油素(eucalyptol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.25	-	6.22	-
9	9.96	2-环己烯-1-醇(2-cyclohexen-1-ol)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98.14	7.4	-	-
10	12.42	壬醛(nonanal)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142.24	1.96	1.97	1.44
11	13.52	糠醛(furfural)	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96.08	1.5	2.61	2.29
12	13.92	1-乙基-环己烯(cyclohexene, 1-ethyl-)	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	110.2	0.65	-	-
13	14.19	3,5-辛二烯-2-酮(3,5-octadien-2-one)	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	124.18	0.64	-	-
14	14.46	苯甲醛(benzaldehyde)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106.12	0.61	1.58	1.34
15	14.99	5-甲基-2-呋喃甲醛(2-furancarboxaldehyde, 5-methyl-)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110.11	-	0.54	0.45
16	15.94	苯乙醛(benzeneacetaldehyde)	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120.15	1.75	9.96	10.6
17	17.27	萘(naphthalene)	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128.17	-	-	0.5
18	17.94	(E)-1-(2,6,6-三甲基- $\beta$ -环己二烯-1-基)-2-丁烯-1-酮(2-Buten-1-one, 1-(2,6,6-trimethyl- $\beta$ -cyclohexadien-1-yl)-, (E)-)	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O	190.28	-	1.12	0.89
19	18.02	2,4-二甲基-苯甲醛(benzaldehyde, 2,4-dimethyl-)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	134.18	-	-	1.89
20	19.57	10-乙氧基甲基-(+)-3-萜烯((+)-3-carene, 10-(acetylmethyl)-)	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	192.3	-	1.44	-
21	19.83	2,2-二甲基-[[E/E]-3,7,11-三甲基-2,6,10-十二烷三烯-1-基]丙酸酯(propanoic acid 2,2-dimethyl-[[E/E]-3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-yl] ester)	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	306.48	-	3.68	0.52
22	20.79	6,10,14-三甲基-2-十五酮(2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-)	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268.48	-	3.04	-
23	21.04	n-十六烷酸(n-hexadecanoic acid)	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256.42	2.38	4.46	5.72
24	21.64	14-甲基-十五烷酸甲酯(pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester)	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270.45	3.05	-	4.53
25	21.78	1-(2-羟基-5-苯甲基)-乙酮(ethanone, 1-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150.17	3.35	23.02	20.2
26	21.98	百秋里醇(patchouli alcohol)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222.37	1.56	2.53	8.28
27	22.61	5-羟基-戊酸-p-丁基苯基酯(pentanoic acid, 5-hydroxy p-t-butylphenyl ester)	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	250.33	-	3.22	1.59
28	23.83	4-叔丁氧基苯乙烯(4-tert-butoxystyrene)	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O	176.12	2.77	4.01	4.83
29	23.94	异三十烷(squalane)	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	422.81	0.89	1.94	1.76
30	24.12	(E)-甲基酯-9-十八碳烯酸(9-octadecenoic acid, methyl ester, (E)-)	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296.49	1.08	-	0.97
31	24.51	2,6,10,14,18-五甲基-廿烷(eicosane, 2,6,10,14,18-pentamethyl-)	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	352.68	-	1.03	1.05
32	24.75	(E/E)-甲基酯-9,11-十八碳二烯酸(9,11-octadecadienoic acid, methyl ester, (E/E)-)	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294.47	14.17	1.07	3.54
33	25.16	亚油酸乙酯(linoleic acid ethyl ester)	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308.5	5.46	-	0.59
34	25.64	4-辛酯异丁基-邻苯二甲酸(phthalic acid, isobutyl 4-octyl ester)	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	334.45	-	3.19	-
35	25.71	9,12,15-十八碳三烯酸甲酯(9,12,15-octadecatrienoic acid, methyl ester)	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292.46	23.43	-	5.76
36	26.19	(Z/Z/Z)-9,12,15-十八碳三烯酸甲酯(9,12,15-octadecatrienoic acid, ethyl ester, (Z/Z/Z)-)	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292.46	8.1	1.78	1.62
37	27.43	三十烷(triacontane)	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	422.81	-	0.73	-
38	28.16	邻苯二甲酸-6-乙基-3-辛基丁酯(phthalic acid, 6-ethyl-3-octyl butyl ester)	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	362.5	-	1.35	2.2

鲜浙贝母花及室内阴干和流化床干燥的浙贝母花的挥发性成分的组成和含量的差异,结果发现流化床干燥的方法可以提升浙贝母花的香味和色泽,可以作为产品研发的一种优选方式。这必将为浙贝母花的开发与应用,尤其是为浙贝母花茶的开发奠定可靠的科学基础。

[参考文献]

[1] 肖培根,姜艳,李萍,等. 中药贝母的基原植物和药用亲缘学的研究[J]. 植物分类学报, 2007(45): 473.  
 [2] 陈文君,郑卫红,项颖华. 浙贝母花、地上茎与鳞茎总生物碱、总皂苷含量测定的比较[J]. 浙江中医药大学学报, 2008(32): 530.  
 [3] 崔培章. 贝母[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2003.

- [4] 李泽友, 靳德军, 符乃光, 等. 海南广藿香超临界提取物中百秋里醇含量研究[J]. 药物分析杂志, 2007(27): 767.
- [5] 连宗衍, 杨丰庆, 李绍平. 顶空固相微萃取-气相色谱质谱法定性定量分析广藿香中的挥发性成分[J]. 分析化学, 2009(37): 283.
- [6] 王苹, 王世铭, 张建成. 香料苯乙醛合成的新途径[J]. 化学工业与工程, 2004(21): 383.
- [7] 韩成花, 罗惠善, 李英姬. 平贝母挥发油化学成分分析[J]. 延边大学医学学报, 2006(29): 264.
- [8] 李玉美. 气相色谱-质谱联用法测定川贝母中的挥发性化学成分[J]. 食品研究与开发, 2008(29): 107.
- [9] 王英, 凯撒·苏来曼, 李进, 等. 不同苗龄伊贝母根系分泌物 GC-MS 分析[J]. 西北植物学报, 2009(2): 2.
- [10] 韵海霞, 陈志. 暗紫贝母乙醚萃取物的 GC-MS 分析[J]. 青海医学院学报, 2009(30): 133.
- [11] 皮慧芳, 张久亮, 吴广, 等. 高效液相色谱法分析湖北贝母花中生物碱成分[J]. 中国医院药学杂志, 2007(27): 1078.

## Analysis of volatile components of flowers of *Fritillaria thunbergii* by GC-TOF-MS

LIANG Junling<sup>1</sup>, CAO Xiaoji<sup>2</sup>, LI Jianwei<sup>3</sup>, REN Hongxing<sup>3</sup>, WU Shihua<sup>1\*</sup>

(1. Research Center of Siyuan Natural Pharmacy and Biototoxicology, College of Life Sciences  
Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

2. Research Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

3. Tianyun Agriculture Research and Development Ltd. Corp, Ningbo 315192, China)

**[Abstract]** **Objective:** To determine the structures and contents of the volatile components of flowers of *Fritillaria thunbergii*, and investigate the effects of operation modes on its volatile components. **Method:** The volatile oils were first obtained by the hydrodistillation assay and then submitted to gas chromatography-time-of flight mass spectrometry (GC-TOF-MS) analysis. **Result:** More than 60 peaks were resolved, and 39 of which were identified quantitatively and qualitatively based on high-resolution spectra and compounds library screening. Among these identified components, the octadecatrienoic acid methyl esters were major components in the unprocessed flowers, while some aromatic aldehydes and ketones, such as benzeneacetaldehyde and 1-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-ethanone, were prominent components in the flowers both dried in the fluidized bed and in shadow. In addition, the flowers dried in the fluidized bed were more fragrant than other flowers. **Conclusion:** The component and contents closely related to their processing mode, and the fluidized bed drying may be a best choice to process the flowers of *F. thunbergii*.

**[Key words]** *Fritillaria thunbergii*; GC-ESI-TOF-MS; volatile oil

doi: 10.4268/cjcm20111918

[责任编辑 丁广治]