

# 不同产地姜黄甲醇和石油醚部位化学成分的比较分析<sup>Δ</sup>

方旖旎<sup>1\*</sup>,王雅丽<sup>2</sup>,陈惠琴<sup>2</sup>,戴好富<sup>2</sup>,关亚丽<sup>1#</sup>(1.海南师范大学生命科学学院,海口 571158;2.中国热带农业科学院热带生物技术研究所,海口 571101)

中图分类号 R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2020)16-1989-07

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2020.16.13

**摘要** 目的:比较不同产地姜黄甲醇和石油醚部位化学成分的差异。方法:采用超声法提取7个不同产地(S1~S7)姜黄并萃取得甲醇和石油醚部位,计算其得率。采用液质联用法测定甲醇部位中的姜黄素类化合物;采用气质联用法分析石油醚部位中的化学成分,通过与NIST 2005、Wiley275标准质谱图进行对比确定其结构,采用峰面积归一化法测定其相对百分含量;采用SPSS 25.0软件对不同产地姜黄石油醚部位中共有成分的相对百分含量进行主成分分析和聚类分析,同时分析不同产地所在纬度对总姜黄酮(以芳香-姜黄酮和姜黄酮计)含量的影响。结果:7个不同产地姜黄中甲醇部位的得率为1.35%~8.90%,石油醚部位的得率为0.81%~4.90%,最高均为福建龙岩。S1、S3~S7等地姜黄中姜黄素类化合物含量(参考峰面积)无显著差异,且含量均为姜黄素>去甲氧基姜黄>双去甲氧基姜黄素;S2产姜黄中姜黄素类化合物略有不同,主要表现为双去甲氧基姜黄素的含量比其他产地更高。不同产地姜黄石油醚部位共鉴定出47种化学成分,主要为倍半萜和单萜类化合物,其中S1~S7姜黄中分别鉴定出23、10、15、18、11、14、15种,总相对百分含量分别为94.49%、96.09%、95.66%、98.98%、99.24%、89.05%、97.27%;不同产地有4种共有成分,为姜黄酮(17.90%~43.07%)、芳香-姜黄酮(6.97%~33.66%)、(6*R*,7*R*)-红没药烯(1.60%~4.28%)、姜黄新酮(6.80%~20.63%);主成分分析结果显示,姜黄中前6个主成分的累计方差贡献率为100%;聚类分析结果显示,S1、S2、S6各聚为一类,其他聚为一类。总姜黄酮含量随着纬度的升高呈先下降后升高的趋势且以四川绵阳最高(64.28%)、福建漳州最低(26.92%)。结论:不同产地姜黄甲醇部位姜黄素类成分及含量、石油醚部位成分及含量存在差异。

**关键词** 姜黄;产地;液质联用法;气质联用法;甲醇部位;石油醚部位;成分;含量

## Comparative Analysis of Chemical Composition in Methanol and Petroleum Ether Fractions from *Curcuma longa* of Different Habitats

FANG Yini<sup>1</sup>, WANG Yali<sup>2</sup>, CHEN Huiqin<sup>2</sup>, DAI Haofu<sup>2</sup>, GUAN Yali<sup>1</sup> (1. School of Life Science, Hainan Normal University, Haikou 571158, China; 2. Institute of Tropical Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To compare the chemical composition difference in methanol and petroleum ether fraction from *Curcuma longa* of different habitats. METHODS: The ultrasonic method was used to extract *C. longa* from 7 different producing areas (S1-S7), and methanol and petroleum ether fraction were obtained and calculated yield. The curcumin compounds in methanol fraction were determined by LC-MS; The chemical components in petroleum ether fraction were analyzed by GC-MS, and the relative percentage content was determined by peak area normalization method after determining its structure by comparing NIST 2005 standard mass spectra and Wiley 275 standard mass spectra. SPSS 25.0 software was used for principle component analysis (PCA) and cluster analysis of relative percentage content of common components in petroleum ether fraction from *C. longa* of different habitats. At the same time, the influence of latitude of the habitats on the content of total tumerone (by tumerone and ar-tumerone) was analyzed. RESULTS: The yield of methanol fraction were 1.35%-8.90% from *C. longa* of 7 habitats; the yield of petroleum ether fraction were 0.81%-4.90%, which were the highest in *C. longa* from Longyan of Fujian Province. There was no significant difference in the relative content of curcumin compounds (reference peak area) from S1, S3-S7, which was in descending order as follows as curcumin>desmethoxycurcumin>bisdemethoxycurcumin. There was slightly different in curcumin compounds of *C. longa* from S2, mainly manifesting as the content of bisdemethoxycurcumin was higher than that from other producing areas. Totally 48 chemical compositions were identified from petroleum ether fraction in *C. longa* from different habitats, mainly being sesquiterpenoids and monoterpenoids. 23, 10, 15, 18, 11, 14, 15 chemical compositions were identified from S1-S7, accounting for 94.49%, 96.09%, 95.66%, 98.98%, 99.24%, 89.05% and 97.27%. There were 4 common compositions in *C. longa* from different habitats, which were tumerone (17.90%-43.07%), ar-tumerone (6.97%-33.66%), (6*R*,7*R*)-bisabolone (1.60%-4.28%), curlone (6.80%-20.63%). PCA analysis showed that accumulative contribution rate of former 6 principle

Δ 基金项目:海南省重点科技计划项目(No.ZDYF2018159)

\* 硕士研究生。研究方向:生物学。E-mail:657223492@qq.com

# 通信作者:副教授,博士。研究方向:植物生态学。电话:0896-65813436。E-mail:544758563@qq.com

components was 100%. Cluster analysis showed that S1, S2, S6 was clustered into a category, respectively; and others into a category. Total content of total tumerone decreased first and then increased as the increase of latitude, which was the

highest in Mianyang of Sichuan province (64.28%) and the lowest in Zhangzhou of Fujian province (26.92%). CONCLUSIONS: There are difference in composition and content of methanol and petroleum ether fractions in *C. longa* from different habitats.

**KEYWORDS** *Curcuma longa*; Producing areas; LC-MS; GC-MS; Methanol fraction; Petroleum ether fraction; Composition; Content

姜黄为姜科多年生草本植物姜黄(*Curcuma longa* L.)的干燥根茎,冬季茎叶枯萎时采挖,洗净,煮或蒸至透心,晒干,除去须根。该药原产于印度,于公元700年传到我国<sup>[1]</sup>,并于2015年被列入药食同源名单<sup>[2]</sup>,主产于我国四川、广东、海南、云南、福建、台湾等地<sup>[3]</sup>。该药味苦、辛,性温,归脾、肝经,具有破血行气,通经止痛等功效,主要用于治疗胸胁刺痛、胸痹心痛、痛经经闭、癥瘕、风湿肩臂疼痛、跌扑肿痛等症<sup>[4]</sup>。现代研究表明,姜黄中主要含有姜黄素类和挥发油类化合物,其中姜黄素类化合物包括姜黄素、去甲氧基姜黄素和双去甲氧基姜黄素<sup>[5-6]</sup>。药理研究表明,姜黄具有抗氧化、抗炎、保肝利胆、降血脂、抗艾滋病病毒、抗肿瘤、抗糖尿病等作用<sup>[7-8]</sup>。目前,市场上已有多种以姜黄为主要成分的中成药、保健品、食品、护肤品等。因受年均气温、极端气温和根际土壤有机物质含量等环境因素的影响,使得不同产地姜黄所含化学成分及含量存在差异,从而导致药效有所不同<sup>[9]</sup>。因此,比较不同产地姜黄甲醇部位(含姜黄素类化合物)和石油醚部位(含挥发油类化合物)的差异对药材的选择和深入开发具有重要意义。羊青等<sup>[10]</sup>只收集了海南和四川等地的姜黄进行检测,唐宜轩等<sup>[11]</sup>只收集了云南、广东、四川等地的姜黄进行检测,考察范围有限。基于此,本研究采用超声法提取了广东、四川、福建、云南、海南等不同产地姜黄并萃取得甲醇、石油醚部位;同时,采用液质联用法(LC-MS)分析甲醇部位的化学成分,采用气质联用法(GC-MS)分析石油醚部位的化学成分,并比较其差异,以期为其质量评价提供参考。

## 1 材料

### 1.1 仪器

Amazon SL型MS仪(德国Bruker公司);UltiMate 3000型高效液相色谱仪[赛默飞世尔科技(中国)有限公司];5977E型GC-MS仪[安捷伦科技(中国)有限公司];SB-5200D型超声波清洗仪(宁波新芝生物科技股份有限公司);RE-52AA型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);CA-1111型冷却水循环装置[埃朗科技国际贸易(上海)有限公司]。

### 1.2 药品与试剂

7批姜黄药材样品(编号:S1~S7)经海南师范大学生命科学学院关亚丽副教授鉴定均为姜黄(*C. longa* L.)的根茎,其信息来源见表1。姜黄素对照品(批号:DST180111-014,纯度:≥98%)、去甲氧基姜黄素对照品(批号:DST181220-030,纯度:≥98%)、双去甲氧基姜黄素对照品(批号:DST181220-021,纯度:≥98%)均购自成都德斯特生物技术有限公司;石油醚(60~90℃)、乙

醇为分析纯,甲醇为色谱纯,水为蒸馏水。

表1 姜黄药材样品信息来源

Tab 1 Sample information source of *C. longa*

编号	采收时间	采收地	编号	采收时间	采收地
S1	2019年8月	广东湛江	S5	2019年7月	云南红河
S2	2019年7月	四川绵阳	S6	2019年7月	海南儋州
S3	2019年8月	福建漳州	S7	2019年8月	台湾台南
S4	2019年8月	福建龙岩			

## 2 方法与结果

### 2.1 姜黄甲醇和石油醚部位的制备

取姜黄药材样品洗净切片,于70℃鼓风干燥至恒定质量。精密称取1g,置于50mL锥形瓶中,加入乙醇30mL,超声(频率:40kHz,功率:240W,下同)处理35min,滤过;重复超声提取3次,滤过,合并滤液。将滤液减压浓缩至干,得到乙醇提取物。将上述提取物加入95%甲醇10mL溶解,置于125mL分液漏斗中,加入等体积的石油醚萃取,重复3次,分别得到甲醇萃取物和石油醚萃取物,分别将上述萃取物减压浓缩至干,即得甲醇部位(橙黄色固体)和石油醚部位(黄色透明油状物),备用。

### 2.2 甲醇和石油醚部位得率的计算

按公式分别计算乙醇提取物和甲醇、石油醚部位的得率。得率(%)=提取物(或萃取物)质量/药材样品质量×100%<sup>[12]</sup>。不同产地姜黄乙醇提取物和甲醇、石油醚部位得率见表2。由表2可知,广东湛江(S1)和福建龙岩(S4)姜黄甲醇部位得率较高,分别为8.30%、8.90%,且较接近;海南儋州(S6)甲醇部位得率最低(1.35%);提示不同产地姜黄甲醇部位含量存在较大差异。福建龙岩(S4)姜黄石油醚部位得率最高(4.90%),海南儋州(S6)姜黄石油醚部位得率最低(0.81%);提示不同产地姜黄石油醚部位含量亦存在较大差异。

表2 不同产地姜黄乙醇提取物和甲醇、石油醚部位得率

Tab 2 Yield of ethanol extract and methanol, petroleum fraction in *C. longa* from different habitats

编号	乙醇提取物得率, %	甲醇部位得率, %	石油醚部位得率, %
S1	10.00	8.30	1.62
S2	7.00	3.57	2.21
S3	10.05	6.30	2.68
S4	14.98	8.90	4.90
S5	4.00	2.28	1.17
S6	2.19	1.35	0.81
S7	9.50	5.00	3.55

### 2.3 LC-MS条件

2.3.1 LC条件 色谱柱:Cosmosil 5C<sub>18</sub>-MS-II(250

mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相: 乙腈(A)-0.05% 甲酸水溶液(B), 梯度洗脱(0~45 min, 10% B→100% B; 45~50 min, 100% B); 柱温: 30 °C; 检测波长: 254 nm; 进样量: 10 μL。

2.3.2 MS条件 参考文献<sup>[13]</sup>设置。离子源: 电喷雾离子源(ESI), 正离子扫描; 扫描模式: 多反应监测扫描模式; 喷雾电压: 4.5 kV; 毛细管温度: 350 °C; 吹扫气压力: 137.9 kPa; 辅助气流速: 10 mL/min; 扫描范围:  $m/z$  100~1 000; 二级质谱碰撞能量(CID): 20 eV。

## 2.4 GC-MS条件

2.4.1 GC条件 色谱柱: HP25MS型5%苯甲基聚硅氧烷弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气: 高纯氦气; 载气流速: 1.0 mL/min; 进样口温度: 260 °C, 程序升温(初始柱温60 °C保持2 min, 以10 °C/min升至250 °C保持10 min); 总运行时间: 31 min; 分流进样, 分流比: 50:1; 进样量: 10 μL。

2.4.2 MS条件 参考文献<sup>[14]</sup>设置。离子源: 电子轰击离子源(EI); 电离能量: 70 eV; 离子源温度: 230 °C; 四极杆温度: 150 °C; 扫描范围:  $m/z$  30~550; 电子倍增器电压: 1.917 kV。

## 2.5 LC-MS分析结果

2.5.1 对照品的LC-MS分析 将姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素对照品用甲醇溶解、稀释, 制成质量浓度均为20 mg/mL的对照品溶液, 进样分析, 结果见图1。由图1可知,  $m/z$  369.6的离子峰为姜黄素[M+H]<sup>+</sup>的离子峰, 其相对分子量为368.38;  $m/z$  339.7的离子峰为去甲氧基姜黄素[M+H]<sup>+</sup>的离子峰, 其相对分子量为338.35;  $m/z$  309.4的离子峰为双去甲氧基姜黄素[M+H]<sup>+</sup>的离子峰, 其相对分子量为308.33。

2.5.2 姜黄甲醇部位的LC-MS分析 取不同产地姜黄甲醇部位, 用甲醇适量稀释, 按“2.3”项下LC-MS条件进样测定, 结果见图2。由图2与图1对比可知, 广东湛江(S1)、福建漳州(S3)、福建龙岩(S4)、云南红河(S5)、海南儋州(S6)、台湾台南(S7)产姜黄中姜黄素类化合物的色谱图接近, 均含有姜黄素、去甲氧基姜黄素和双去甲氧基姜黄素, 且含量(参考峰面积)均为姜黄素>去甲氧基姜黄素>双去甲氧基姜黄素; 四川绵阳(S2)产姜黄中姜黄素类化合物的色谱图略有不同, 去甲氧基姜黄素含量与双去甲氧基姜黄素相当, 且双去甲氧基姜黄素的含量相对其他产地更高。

## 2.6 GC-MS分析结果

取不同产地姜黄石油醚部位, 用石油醚适量稀释, 按“2.4”项下GC-MS条件进样测定, 结果见图3。根据GC-MS得到的质谱信息, 参考相对保留时间并通过与NIST2005、Wiley275标准质谱图进行对比, 确定各组成成分; 采用峰面积归一化法计算各成分相对百分含量, 结果见表3。由表3可知, 本研究从7个产地姜黄石油醚

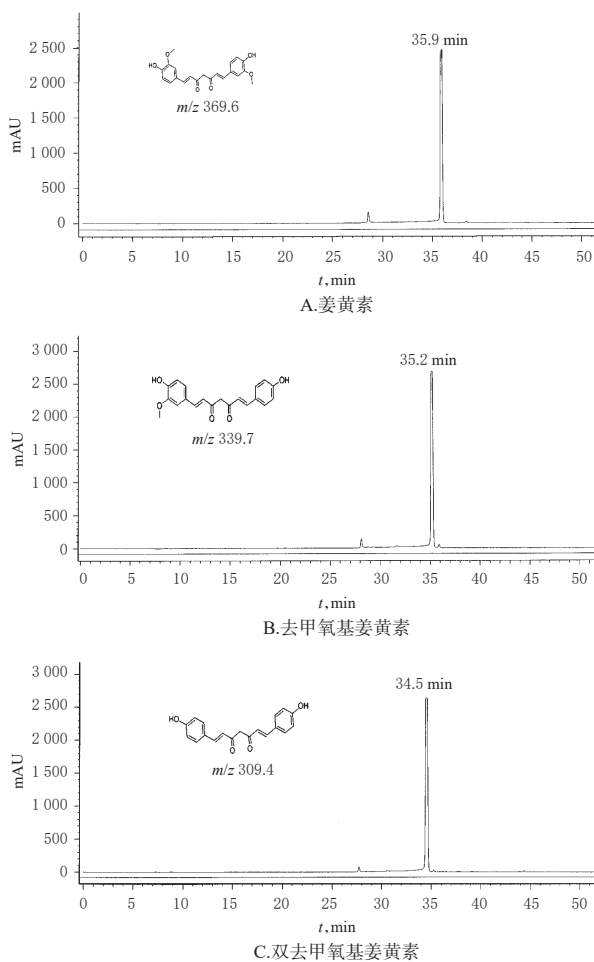


图1 LC-MS的总离子流图及结构式

Fig 1 Total ion flow diagrams of LC-MS and structure formula

部位中共鉴定出47种化合物, 主要为倍半萜和单萜类化合物。其中, 广东湛江(S1)样品共鉴定出23种、四川绵阳(S2)10种、福建漳州(S3)15种、福建龙岩(S4)18种、云南红河(S5)11种、海南儋州(S6)14种、台湾台南(S7)15种, 总相对百分含量分别为94.49%、96.09%、95.66%、98.98%、99.24%、89.05%和97.27%; 7个产地姜黄共有成分4个, 分别为姜黄酮、芳香-姜黄酮、姜黄新酮和(6R, 7R)-红没药烯。

## 2.7 主成分分析

采用SPSS 25.0软件对不同产地姜黄石油醚部位的47种成分的相对百分含量进行主成分分析。各成分相对百分含量数据经标准化后, 以特征值大于或等于1为标准, 得到前6个主成分, 其特征值和贡献率见表4。由表4可知, 前6个主成分的累积方差贡献率为100%, 能够反映样品的整体信息。各特征向量挥发性成分相对百分含量数据通过SPSS 25.0软件标准化后, 计算各主成分综合得分, 综合得分=(31.583×F1+28.041×F2+16.177×F3+11.772×F4+6.937×F5+5.490×F6)/100(式中, F1~F6表示1~6个主成分得分), 结果见表5。

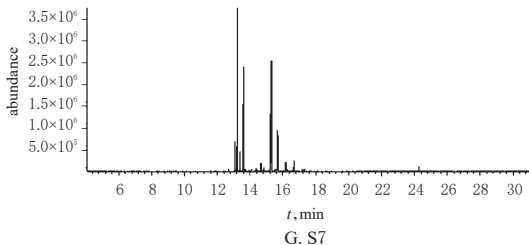
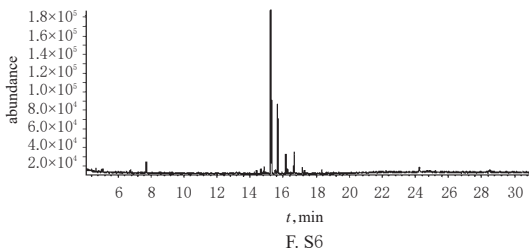
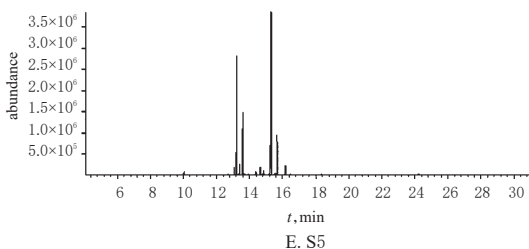
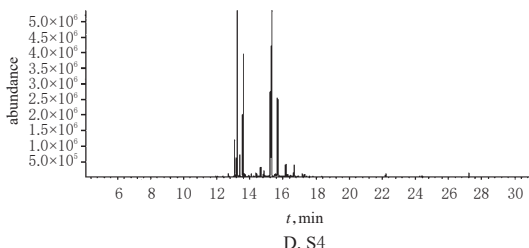
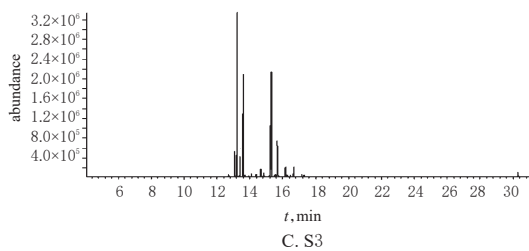
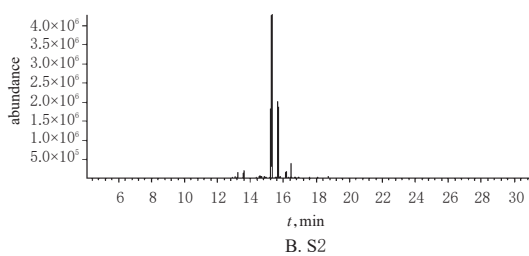
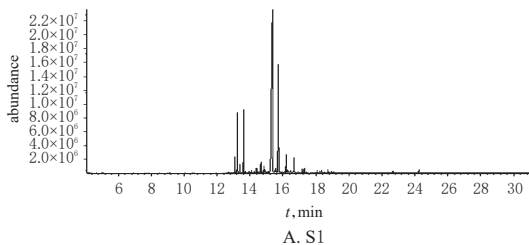
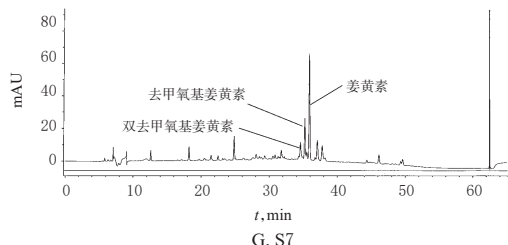
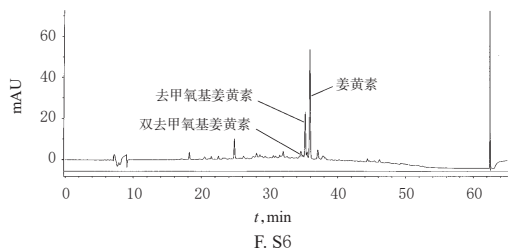
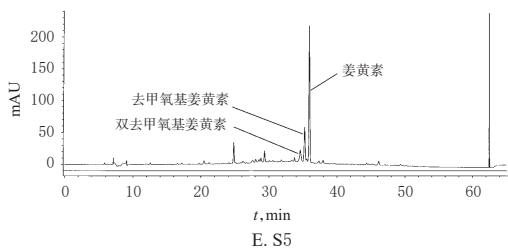
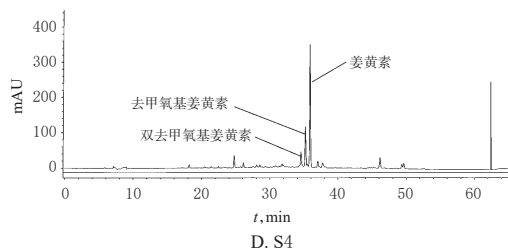
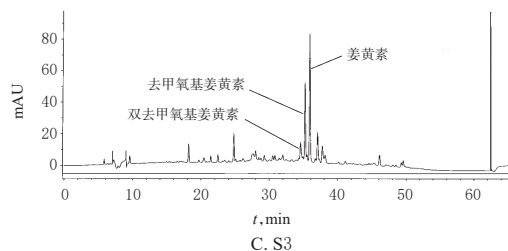
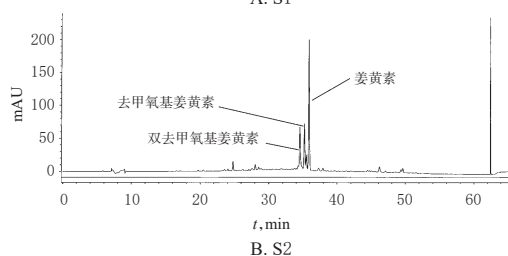
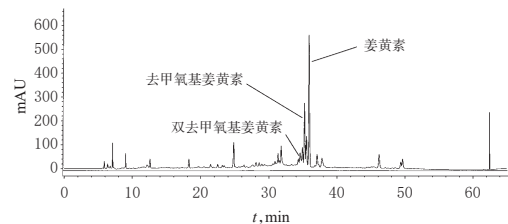


图2 不同产地姜黄甲醇部位的LC-MS总离子流图  
Fig 2 Total ion flow diagrams of LC-MS of methanol fraction in *C. longa* from different habitats

图3 不同产地姜黄石油醚部位的总离子流图  
Fig 3 Total ion flow diagrams of petroleum ether fraction in *C. longa* from different habitats

表3 不同产地姜黄石油醚部位的化学成分分析

Tab 3 Chemical Composition analysis of petroleum ether fraction of *C. longa* from different habitats

编号	化学成分	分子式	相对分子质量	相对百分含量, %						
				S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
1	1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基苯	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub>	202	1.72		4.15	4.30	1.63		4.80
2	姜烯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	204	7.80	1.61	26.57	19.59	25.16		26.55
3	$\beta$ -红没药烯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	204	1.04		3.48	2.42	2.58		3.17
4	[S-(R*,S*)]-3-(1,5-二甲基-4-己烯基)-6-亚甲基-环己烯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	204	7.40	1.92	17.65	14.73			17.23
5	(S)-1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)-环己烯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	204	0.26	0.52					
6	(E,E)-1,5-二甲基-8-(1-甲基亚乙基)-1,5-环癸二烯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	204	0.29						
7	2-甲基-6-(对甲苯基)庚-2-烯-4-醇	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O	218	0.36						
8	反式-倍半香桉烯水合物	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.57		0.46	0.70			1.11
9	柏木脑	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O	222	1.42						
10	6-甲基-2-(4-甲基环己-3-烯-1-基)庚-1,5-二烯-4-醇	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O	220	0.42						
11	芳香-姜黄酮	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O	216	25.07	21.21	9.02	15.59	6.97	33.66	9.69
12	姜黄酮	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O	218	23.91	43.07	17.90	21.01	34.41	18.01	18.86
13	Eremophila-9,11(13)-dien-12-ol	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O	220	1.09						
14	(1R,2R,4S,6S,7S,8S)-8-isopropyl-1-methyl-3-methylenecyclo[4.4.0.0.2,7]decan-4-ol	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O	220	0.33						
15	姜黄新酮	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O	218	17.15	20.63	6.80	12.40	8.99	18.73	10.08
16	5-methyl-2-(6-methylhept-5-en-2-yl)phenol	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O	218	0.28						
17	(6R,7R)-红没药烯	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O	220	2.15	1.88	1.72	1.63	2.21	4.28	1.60
18	(E)-大西洋酮	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O	218	0.30	3.87		0.22			
19	莜术双环烯酮	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	234	1.24		0.47	0.72			0.82
20	正十六烷酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	0.31						
21	1,2-苯二甲酸双(2-甲氧乙基)酯	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	282	0.33						
22	2,2'-亚甲基双[6-(1,1-二甲基乙基)-4-甲基-苯酚]	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	340	0.32						
23	邻苯二甲酸二(2-丙基戊基)酯	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	390	0.73						
24	(1R,4R)-1-甲基-4-(6-甲基庚-5-烯-2-基)环己-2-烯醇	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O	222		0.63	2.13	1.90	2.53		1.35
25	(Z)- $\alpha$ -atlantone	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O	218		0.75					
26	(E)- $\beta$ -金合欢烯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	204			0.39				
27	(E)-1-甲基-4-(6-甲基庚-5-烯-2-亚烷基)环己-1-烯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	204			0.42				0.37
28	大牛儿烯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	204			0.55	0.37			0.41
29	(E,E)-3,7,7-二甲基-10-(1-甲基亚乙基)-3,7-环十二烷-1-酮	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O	218			3.95				
30	(E)-7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	204				0.34			
31	(Z)-1-甲基-4-(6-甲基庚-5-烯-2-亚烷基)环己-1-烯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	204				0.38			
32	顺式-溴白桉醇	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O	220				0.64			
33	氧化丁烯-1-氧化物	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O	220				1.54			
34	(E)-labda-8(17),12-diene-15,16-dial	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	302				0.50			
35	$\beta$ -倍半水芹烯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	204					13.35		
36	(1S,2R,5R)-2-甲基-5-((R)-6-甲基庚-5-烯-2-基)双环[3.1.0]己-2-醇	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O	222					0.75		0.90
37	1,2-苯二甲酸双(2-乙基己基)酯	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	390					0.66	1.93	
38	3-乙氧基-2-丁酮	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116						0.86	
39	1,3-二氧戊环	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74						0.48	
40	甘油	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92						2.48	
41	2-烯丙基-5-叔丁基对苯二酚	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	206						1.04	
42	$\alpha$ -柏木烯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	204						1.07	
43	反式-佛手柑	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	204						1.16	
44	$\alpha$ -苯基- $\alpha,\alpha'$ -二甲氧基丙烷	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	194						0.38	
45	11-甲基十二烷基-1,10-二烯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	180						0.60	
46	十氢-6-甲基-2-萘甲醇	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O	182						4.37	
47	(Z)- $\beta$ -金合欢烯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	204							0.33
总计				94.49	96.09	95.66	98.98	99.24	89.05	97.27

## 2.8 聚类分析

采用 SPSS 25.0 软件,借助组间联结聚类法以平方欧氏距离为测度,对不同产地姜黄石油醚部位进行聚类分析,结果见图4。由图4可知,7批姜黄样品可聚为4类,其中S1、S2、S6各聚为一类,其他聚为一类。可见,聚类分析结果与产地并不相同。同时,结合表3发现,S3~S5、S7姜黄石油醚部位共有成分8种,且均占总相

对百分含量的70%以上。

## 2.9 纬度对姜黄中总姜黄酮含量的影响

本研究采收的不同产地姜黄有一定的纬度差异,最低为N19°52',最高为N31°47'。以芳香-姜黄酮和姜黄酮的相对百分含量计为总姜黄酮含量,纬度对姜黄中总姜黄酮含量的影响见表6。总姜黄酮是姜黄的特征性成分<sup>[10]</sup>,不同产地姜黄中总姜黄酮相对百分含量最大值约

为64.28%,最小值约为26.92%,约相差2.4倍,提示不同产地姜黄中的总姜黄酮含量存在差异,且总姜黄酮含量随着纬度升高而呈先下降后升高的趋势。

表4 特征值及其贡献率

主成分	特征值	方差贡献率, %	累积方差贡献率, %
1	15.160	31.583	31.583
2	13.460	28.041	59.624
3	7.770	16.177	75.802
4	5.650	11.772	87.574
5	3.330	6.937	94.510
6	2.640	5.490	100

表5 不同产地姜黄石油醚部位主成分综合得分及排名

Tab 5 Principal component comprehensive scores and their ranking of petroleum ether fraction in *C. longa* from different habitats

编号	综合得分	综合排名	编号	综合得分	综合排名
S1	2.83	1	S5	-1.45	7
S2	-0.17	3	S6	1.89	2
S3	-1.38	6	S7	-1.15	5
S4	-0.58	4			

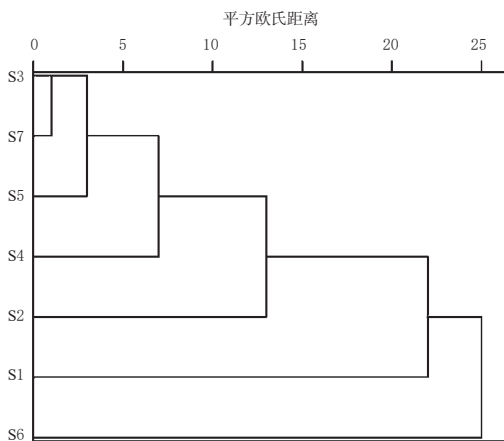


图4 不同产地姜黄石油醚部位的聚类分析树状图

Fig 4 Cluster analysis dendrogram of petroleum ether fraction in *C. longa* from different habitats

表6 纬度对姜黄中总姜黄酮含量的影响

Tab 6 Effects of latitude on the contents of total tumerone in *C. longa*

指标	纬度	相对百含量, %	指标	纬度	相对百含量, %
S1	N21°27'	48.98	S5	N22°78'	41.38
S2	N31°47'	64.28	S6	N19°52'	51.67
S3	N24°53'	26.92	S7	N23°48'	28.55
S4	N25°08'	36.60			

### 3 讨论

姜黄素类化合物和姜黄酮类化合物是姜黄的特征性成分,是姜黄的次生代谢产物<sup>[10]</sup>。次生代谢产物受多个基因控制,极易受自然条件的影响<sup>[15]</sup>。由于长期适应各自原产地的气候特点,故不同产地的姜黄形成了各自固有的遗传性(基因型)<sup>[9]</sup>。本研究结果发现,姜黄中总

姜黄酮的含量随着纬度的增加呈先下降后升高趋势。纬度主要是通过影响地区的温度和光照来使得植物生理生态过程发生变化,进而改变植物中活性物质的合成过程及最终含量<sup>[6]</sup>。因此,笔者推测产地的年均气温、极端气温、日照时长、年降水量等因素可能会对姜黄的品质造成影响,但尚有待于进一步研究。

本研究采用超声法提取7个不同产地的姜黄并萃取得甲醇和石油醚部位。通过LC-MS法检测甲醇部位的姜黄素类化合物的含量,通过GC-MS法检测石油醚部位的成分和相对百分含量。结果,不同产地的姜黄甲醇和石油醚部位的成分和含量均存在一定的差异。陈福北等<sup>[6]</sup>采用GC-MS法对比了水蒸气蒸馏法和以石油醚为溶剂的索氏提取法提取干、生两种姜黄的挥发性成分,共鉴定出25种化合物。与上述研究相比,本研究中未鉴定出棕榈酸乙酯等化合物。羊青等<sup>[10]</sup>采用GC-MS法分析对比了水蒸气蒸馏法提取的四川、海南、泰国和越南产姜黄挥发油成分,共鉴定出50种成分。与上述研究相比,本研究未鉴定出 $\beta$ -雪松烯、对伞花烃等化合物。但本研究首次鉴定出了1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基苯、[S-(R\*,S\*)]-3-(1,5-二甲基-4-己烯基)-6-亚甲基-环己烯、(1R,4R)-1-甲基-4-(6-甲基庚-5-烯-2-基)环己-2-烯醇等化合物。由此笔者推测造成姜黄成分差异的原因除了产地因素外,还可能与贮存方式、提取方法、检测条件等有关,其具体原因有待深入研究。

本研究中主成分分析综合得分排名显示,产自广东湛江的姜黄品质较好;聚类分析结果显示,产自福建、云南红河和台湾台南的姜黄化学成分和含量接近,猜测其可能属于同一栽培种。

综上所述,不同产地姜黄的甲醇部位含量、石油醚部位成分及含量存在差异。

### 参考文献

- [1] 谢妙娜.中国与南亚姜黄应用的对比研究[D].北京:北京中医药大学,2015.
- [2] 予辑.药食同源原料目录:2017版[J].口腔护理用品工业,2017,27(6):24-28.
- [3] 欧珍贵,刘凡值,李家兴,等.姜黄资源概况及其开发利用[J].贵州农业科学,2006,34(4):126-127.
- [4] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:208,264.
- [5] 贾坤,李锐,张全.国内不同产地姜黄药材的指纹图谱分析与含量测定[J].西南农业学报,2015,28(5):1920-1925.
- [6] 陈福北,黄初升,刘红星.干、生姜黄的挥发油提取及成分研究[J].食品研究与开发,2007,28(9):17-21.
- [7] 胡文卓,李杜,冯玛莉.姜黄素药理作用的研究进展[J/CD].世界最新医学信息文摘:电子版,2017,17(40):31-33.
- [8] 周秋丽.现代中药基础研究与临床[M].天津:天津科技翻译出版公司,2012:949-941.

# 荔枝核多糖的水提醇沉工艺优化及其对 $\alpha$ -葡萄糖苷酶的抑制活性研究<sup>Δ</sup>

张艳秋<sup>1\*</sup>, 郑 炜<sup>2</sup>, 刘凯青<sup>3</sup>, 曲文笛<sup>3</sup>, 冯晨曦<sup>3</sup>, 徐多多<sup>3#</sup>(1. 长春中医药大学附属医院药学部, 长春 130021; 2. 长春中医药大学附属医院眼科, 长春 130021; 3. 长春中医药大学药学院, 长春 130117)

中图分类号 R284.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2020)16-1995-06

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2020.16.14

**摘要** 目的: 优化荔枝核多糖的水提醇沉工艺, 并评价其体外降糖的活性。方法: 采用苯酚-硫酸比色法测定多糖含量, 并计算多糖提取率。采用单因素试验和响应面法, 以料液比、提取次数、提取时间为因素, 多糖提取率为指标, 对水提工艺进行优化; 采用单因素试验对醇沉工艺中水提液的浓缩体积和醇沉浓度进行筛选, 并进行验证。以阿卡波糖为对照, 采用4-硝基酚- $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖苷法考察荔枝核多糖对 $\alpha$ -葡萄糖苷酶的体外抑制活性。结果: 荔枝核多糖水提醇沉的最优工艺为料液比1:19(g/mL), 煎煮3次, 每次1h, 水提液浓缩至原体积的40%, 加乙醇醇沉至含醇量80%, 经Sevage法除蛋白后得荔枝核粗多糖。3次验证试验结果显示, 多糖提取率分别为7.61%、7.89%、7.99%, 平均提取率为7.83%(RSD=2.52%, n=3); 多糖含量分别为55.57%、55.83%、56.66%, 平均含量为56.02%(RSD=1.81%, n=3)。荔枝核多糖对 $\alpha$ -葡萄糖苷酶的抑制活性有随浓度升高而增强的趋势, 其半数抑制浓度为0.056 mg/mL, 低于阳性对照阿卡波糖的0.196 mg/mL。结论: 优化的荔枝核多糖水提醇沉工艺稳定、可行。荔枝核多糖对 $\alpha$ -葡萄糖苷酶具有明显的体外抑制作用, 且活性强于阿卡波糖。

**关键词** 荔枝核多糖; 水提醇沉工艺; 响应面法; 单因素试验; 工艺优化;  $\alpha$ -葡萄糖苷酶

## Study on Optimization of Water Extraction-ethanol Precipitation Technology of Polysaccharide from *Litchi chinensis* Seed and Its Inhibitory Activity to $\alpha$ -glucosidase

ZHANG Yanqiu<sup>1</sup>, ZHENG Wei<sup>2</sup>, LIU Kaiqing<sup>3</sup>, QU Wendi<sup>3</sup>, FENG Chenxi<sup>3</sup>, XU Duoduo<sup>3</sup>(1. Dept. of Pharmacy, the Affiliated Hospital of Changchun University of TCM, Changchun 130021, China; 2. Dept. of Ophthalmology, the Affiliated Hospital of Changchun University of TCM, Changchun 130021, China; 3. School of Pharmacy, Changchun University of TCM, Changchun 130017, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To optimize the water extraction-ethanol precipitation technology of polysaccharide from *Litchi chinensis* seed, and to evaluate its hypoglycemic activity *in vitro*. METHODS: The content of polysaccharides was determined by phenol-sulfuric acid colorimetry, and the extraction rate of polysaccharides was calculated. Single factor test and response surface methodology were used to optimize the water extraction technology with the ratio of material to liquid, extraction times and extraction time as factors, and the extraction rate of polysaccharide as index. Single factor test was used to screen the concentration volume fraction of water extract and ethanol precipitation concentration in ethanol precipitation. Validation test was also conducted.

- [9] 杨旭, 杨志玲, 刘若楠, 等. 姜黄根茎中姜黄素类成分含量的产地差异及其与环境因子的CCA分析[J]. 植物资源与环境学报, 2011, 20(3): 16-23.
- [10] 羊青, 晏小霞, 王茂媛, 等. 不同产地姜黄挥发油的化学成分及其抗氧化活性[J]. 中成药, 2016, 38(5): 1188-1191.
- [11] 唐宜轩, 马旻新, 朱宁, 等. 不同产地姜黄中挥发油及姜黄色素的含量分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(5): 30-35.
- [12] 罗天宇, 郭玉玉, 曹福亮. 油橄榄叶中脂溶性成分的超临界

- 界CO<sub>2</sub>萃取及其鉴定[J]. 林业科技开发, 2015, 29(3): 81-84.
- [13] 李伟, 肖红斌, 王龙星, 等. 高效液相色谱-串联质谱法分析姜黄中微量的姜黄素类化合物[J]. 色谱, 2009, 27(3): 264-269.
- [14] 李晓鹏. 姜黄素的提取、分离及抑菌、抗肿瘤活性研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2010.
- [15] 李隆云, 付善全, 秦松云. 生育期、贮藏期和产地品种对姜黄品质的影响[J]. 中国中药杂志, 1999, 24(10): 589-590.
- [16] 陈重潘. 浅议地理纬度和海拔与作物生产的关系[J]. 甘肃农业, 2010(3): 27-28.

Δ 基金项目: 吉林省科技发展计划项目(No.20190304018YY)  
\* 助理研究员, 硕士。研究方向: 天然药物化学。电话: 0431-8617729。E-mail: zfyzyq332@163.com

# 通信作者: 副研究员, 博士。研究方向: 多糖化合物。电话: 0431-86172070。E-mail: czxuduoduo@163.com

(收稿日期: 2020-04-23 修回日期: 2020-07-05)

(编辑: 陈 宏)