

DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.022777

引用格式:朱睿,陈波,张清峰.淡竹、毛竹竹沥化学成分鉴定及制备方法比较[J].食品与发酵工业,2020,46(6):205-211. ZHU Rui, CHEN Bo, ZHANG Qingfeng. Comparison of the chemical components and preparation methods of bamboo juice made from *Phyllostachys heterocycla* cv. *Pubescens* and *Phyllostachys glauca* McClure[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(6):205-211.

淡竹、毛竹竹沥化学成分鉴定及制备方法比较

朱睿¹, 陈波², 张清峰^{1*}

1(江西农业大学 食品科学与工程学院, 江西省天然产物与功能食品重点实验室, 江西 南昌, 330045)

2(江西维莱营健高科有限公司, 江西 吉安, 331500)

摘要 以淡竹和毛竹竹茎为原料,通过干馏法和水提法制备竹沥,并应用超高效液相色谱-二极管阵列-飞行时间质谱(ultra-high performance liquid chromatography-diode array detector-quadrupole time of flight-mass spectrometry, UPLC-DAD-QTOF-MS)鉴定及比较其化学成分差异。结果表明,毛竹和淡竹竹沥化学成分非常相似,且制备方法不影响竹沥成分。对香豆酸是2种竹沥主要的酚酸成分,但淡竹中含量高于毛竹;而毛竹竹沥中木质素糖苷 lyoniresinol-glucopyranoside 含量高于淡竹。毛竹竹沥中还含有对香豆酰奎宁酸、咖啡酰奎宁酸、阿魏酰奎宁酸和二咖啡酰奎宁酸等多个绿原酸类化合物,含量及种类比淡竹竹沥丰富。此外,2种竹沥都含有苹果酸、柠檬酸等有机酸及一些酚酸糖苷和黄酮苷等15个共有成分。比较了干馏法和水提法制备的毛竹和淡竹竹沥得率、总黄酮、总多酚、总游离氨基酸及对香豆酸含量差异。结果表明水提法获得的竹沥得率远高于干馏法,并且对香豆酸、总黄酮、总多酚和总游离氨基酸含量也更高。

关键词 竹沥;成分;对香豆酸

Comparison of the chemical components and preparation methods of bamboo juice made from *Phyllostachys heterocycla* cv. *Pubescens* and *Phyllostachys glauca* McClure

ZHU Rui¹, CHEN Bo², ZHANG Qingfeng^{1*}

1(Jiangxi Key Laboratory of Natural Product and Functional Food, College of Food Science and Engineering, Jiangxi Agriculture University, Nanchang 330045, China) 2(Jiangxi Weilaiyingjian High-tech co. Ltd, Ji'an 331500, China)

ABSTRACT Bamboo juice of *Phyllostachys glauca* McClure (*P. glauca*) and *Phyllostachys heterocycla* cv. *Pubescens* (*P. heterocycla*) were prepared by dry distillation and water extraction method. Their chemical components were identified by UPLC-DAD-QTOF-MS. The results showed that there was little difference in composition between the two bamboo juice and preparation methods didn't affect the composition. Furthermore, *p*-Coumaric acid was the main phenolic acid component found in both bamboo juice and it was higher in *P. glauca* than *P. heterocycla*. There are many chlorogenic acid compounds found in the bamboo juice, such as *p*-coumaroylquinic acid, caffeoylquinic acid, feruloylquinic acid and dicaffeoylquinic acid, and the kinds and concentration in *P. heterocycla* are richer than that of *P. glauca*. In addition, 15 constituents, including organic acids such as malic acid, citric acid, some phenolic acid glycosides and flavonoid glycosides were identified in both species. Moreover, the dry distillation and water extraction methods were compared in terms of bamboo juice yield, total flavonoids, total polyphenols, total free amino acids and *p*-coumaric acid content. The results showed that the yield of water extraction was much higher than that of dry distillation, and the content of *p*-coumaric acid, total flavonoids, total polyphenols and total free amino acids was also higher than that of dry distillation.

Key words bamboo juice; constituents; *p*-coumaric acid

第一作者:硕士研究生(张清峰副教授为通讯作者, E-mail: zhqf619@126.com)

基金项目:国家自然科学基金(31760461)

收稿日期:2019-11-11, 改回日期:2019-11-26

竹子为禾本科竹亚科植物^[1],其种类繁多,生长周期短,资源丰富。中国在竹资源种类、分布、产量、季节适应性均世界领先^[2]。竹子在食品领域也被广泛使用,如中国自古就有食用竹笋的习惯,竹叶黄酮是国家卫计委批准的新食品原料^[3]。传统竹沥是将竹竿用火烤灼后流出的淡黄色液体,我国有悠久的饮用历史,也是许多保健食品及夏季解暑饮料的原料。

中医记载竹沥有清热化痰,开窍定惊等功效,可用于治疗呼吸系统疾病。王芳等^[4]研究发现竹沥能有效促进 NO 的分泌,减少烟熏所致慢性支气管炎模型大鼠肺组织炎症的介质分泌,减轻炎症损伤。罗怀浩等^[5]发现竹沥不同程度的提高了小鼠气管酚红分泌,延迟了咳嗽潜伏期,减少咳嗽次数。巨亚敏等^[6]应用市面上竹沥胶囊治疗急性咽喉炎,可更快缓解及明显消除相关临床症状。余亚平等^[7]发现复方鲜竹沥液与布地奈德和孟鲁司特钠联合治疗咳嗽性哮喘可降低血清 IgE、TNF- α 和 IL-8 水平,改善一些肺功能指标,减少复发率,安全性良好。目前研究认为竹沥中主要活性成分有愈创木酚、苯酚、紫丁香醇、去甲绵马酚和 5-叔丁基焦酚等^[1, 8-10]。姚金龙等^[9]还从鲜竹沥乙酸乙酯萃取部分鉴定了丁香醛、松柏醛、香草醛、4-甲氧基肉桂醛等化合物。张规富等^[11]鉴定了雷竹沥中甲胛、乙酸、糠醛、5-羟甲基糠醛等成分。

传统竹沥通常以禾本科刚竹属淡竹为原料制得。但禾本科刚竹属毛竹较淡竹分布更广,资源更丰富。但以毛竹为原料制备的竹沥在化学成分上是否与淡竹竹沥有显著差异?此外,现代竹沥工业生产通常将火烤灼改为干馏,但仍存在得率低、竹资源利用低下的特点。如能采用水煮方法将极大提高得率并简化工艺,但这是否会导致竹沥成分差异?针对这些问题,本研究以毛竹和淡竹为原料,分别经干馏和水煮获得竹沥,通过 UPLC-DAD-QTOF-MS 进行了成分分析;并对总酚、总黄酮、总氨基酸、对香豆酸等定量分析。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

新鲜毛竹、淡竹竹竿产自江西省永丰县,由江西维莱营健高科有限公司提供。对香豆酸($\geq 98\%$)、芦丁($\geq 98\%$)、L-谷氨酸($\geq 99\%$)、福林酚等购自北京索莱宝科技公司;Na₂CO₃、CH₃COOK、Al(NO₃)₃、K₂HPO₄、KH₂PO₄、茛三酮、没食子酸等购自天津市大茂化学试剂厂,所用试剂均为分析纯。仁和[®]复方鲜

竹沥液,江西远东药业股份有限公司。

1.2 仪器与设备

HPLC 为 Agilent 1260 系统,配自动进样器和 DAD 检测器,美国安捷伦科技有限公司;V-5600 可见分光光度计,上海元析仪器有限公司;UPLC-DAD-QTOF-MS,质谱部分为 Q-TOF 5600 + (AB Sciex Corporation, Foster City, CA, USA),UPLC 部分为岛津 LC-30A-DAD 系统(Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan)。

1.3 实验方法

1.3.1 干馏法制备竹沥

将竹竿切成长宽约 1~2 cm 的碎块,将 500 mL 圆底烧瓶装满后置于电热套中。将整体倒置并固定,200 °C 烤制 1 h,在瓶口流出的即为干馏竹沥。

1.3.2 水提法制备竹沥

将竹竿切成长宽约 1~2 cm 的碎块后,用粉碎机粉碎。按料液比 1:10 加入蒸馏水,沸水浴中加热 1 h,过滤后得水提竹沥。

1.3.3 竹沥 HPLC 分析条件

流动相为乙腈(A)及 0.1% 醋酸水溶液(B),线性梯度程序为 0~15 min,10%~20% A;15~40 min,20%~40% A。流速 1 mL/min,柱温为 40 °C,进样量 10 μ L。对香豆酸在 310 nm 下的定量标准曲线为 $Y = 62.195X (R^2 = 0.999)$,X 为对香豆酸质量浓度(μ g/mL),Y 为峰面积。

1.3.4 UPLC-Q-TOF-MS 分析

UPLC 使用色谱柱为 Acquity BEH C₁₈ 柱(2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μ m, Waters)。流速为 0.3 mL/min,进样量为 2 μ L,柱温为 40 °C。流动相为乙腈(A)及 0.1% 甲酸水溶液(B),线性梯度程序为 0~15 min,10%~15% A;15~20 min,15%~30% A。质谱系统为负离子模式,离子喷雾电压为 -4 500 V,温度为 500 °C。数据分析软件为 Analyst 1.6。

1.3.5 竹沥中总黄酮测定

参考国家标准^[12]。配制芦丁标准液(200 μ g/mL),吸取不同体积于 25 mL 容量瓶中,加 95% 乙醇至总体积为 7.5 mL。依次加入 100 g/L 硝酸铝溶液 0.5 mL,9.8 g/L 醋酸钾溶液 0.5 mL,定容摇匀,静置 1 h。以 30% 乙醇溶液为空白,在 415 nm 下测定吸光度。绘制标准曲线为 $Y = 1.23X (R^2 = 0.999)$,X 为反应体系中芦丁质量(mg),Y 为吸光度。

1.3.6 竹沥中总多酚测定

参考何新益,刘清等^[13-14]方法,配制没食子酸标

准溶液(158 $\mu\text{g/mL}$)4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,准确吸取不同体积于10 mL 容量瓶中,依次加入福林试剂 0.5 mL,15% 的 Na_2CO_3 溶液 1 mL,充分混合后定容,30 $^{\circ}\text{C}$ 避光放置 1 h,以蒸馏水为空白,在 760 nm 波长测定吸光度。绘制标准曲线得 $Y=9.03X(R^2=0.996)$, X 为没食子酸在反应体系中质量(mg), Y 为吸光度。

1.3.7 竹沥中总游离氨基酸测定

参考国家标准^[15]。配制 L -谷氨酸溶液(205 $\mu\text{g/mL}$),准确吸取不同体积于 25 mL 容量瓶,加入 2% 茚三酮 1 mL,磷酸缓冲液(pH 8.0)1 mL,100 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 15 min 后定容,静置 15 min,570 nm 测定吸光度。绘制标准曲线 $Y=2.72X-0.3956(R^2=0.998)$ 。 X 为谷氨酸在反应体系中质量(mg), Y 为吸光度。

1.4 数据统计

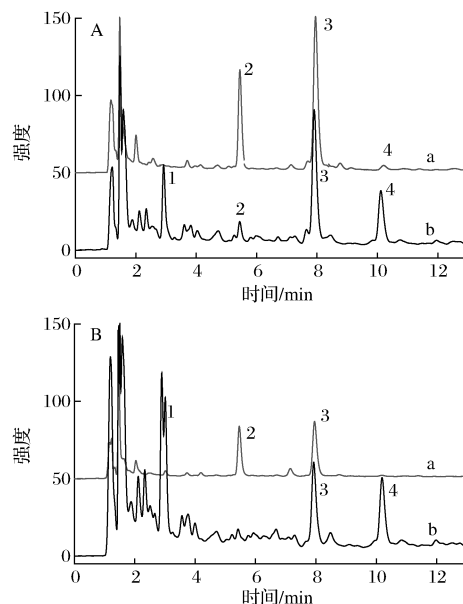
实验平行重复 3 次,取其平均值,结果均用 Microsoft Excel 2010 进行数据计算、分析。曲线图以 Origin 9.0 进行绘制。

2 结果与分析

2.1 UPLC-DAD-QTOF-MS 鉴定竹沥中化学成分

图 1 为不同方法制备的毛竹和淡竹竹沥经 UPLC 分离后,由 DAD 检测器在 280 nm 波长下记录的色谱图。毛竹和淡竹竹沥主要化学成分很相似,都含有 1~4 号峰,但含量差异很大。峰 2、3 为淡竹竹沥主要成分,峰 1、3 和 4 为毛竹竹沥主要成分。峰 3 是两者的共同的主要成分,但淡竹中峰面积要大于毛竹。峰 2 在淡竹中含量较高,而在毛竹中很低;而峰 4 在毛竹中含量较高,在淡竹中很低。水提和干馏法获得的各竹沥在成分上无显著差异,但水提液中主要峰(峰 2 和 3)的峰面积更大。图 2 为通过 DAD 检测器获得的 4 个主要峰的 UV 图谱。峰 1、2 和 4 的最大吸收峰均在 280 nm 左右;而峰 3 的最大吸收峰为 310 nm 左右。

通过 QTOF-MS 联用,我们可以进一步获得各色谱峰的分子质量和碎片离子情况,从而对其进行结构鉴定。表 1 为 4 个主要色谱峰的质谱信息及鉴定结果。除峰 2 外,其余 3 个峰都得到鉴定,它们的二级质谱图和可能化学结构见图 3。峰 3 的分子离子($[\text{M}-\text{H}]^-$)为 m/z 163,主要碎片为 m/z 119、117 和 93,经与文献比对鉴定为对香豆酸^[16]。进一步比较了峰 3 和对香豆酸对照品的 HPLC 保留时间和 UV 光谱,发现两者完全一致。研究表明,对香豆酸具有较强的杀菌作用,可以破坏细菌细胞膜,结合细菌 DNA;此外,还有抗氧化作用,能清除 DPPH、ABTS 等



A - 淡竹(a)、毛竹(b)水提液;B - 淡竹(a)、毛竹(b)干馏液

图 1 竹沥的 UPLC 色谱图(280 nm)

Fig. 1 UPLC chromatogram of bamboo juice

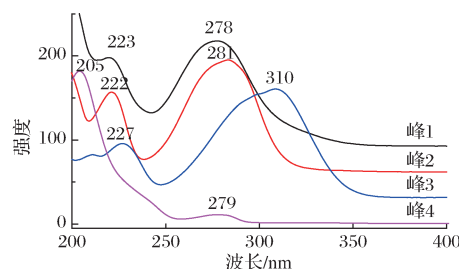


图 2 淡竹和毛竹沥色谱图中 4 个主要色谱峰 UV 光谱图

Fig. 2 UV spectra of four main chromatographic peaks in the UPLC chromatograms of *P. glauca* and *P. heterocycla*

自由基及还原 Fe^{3+} ^[17-18]。峰 4 的分子离子($[\text{M}-\text{H}]^-$)为 m/z 581,其碎片离子 m/z 419 来源于 $[\text{M}-\text{H}]^- - 162$,说明其分子中含有己糖;此外,多个碎片间相差 m/z 15,说明其分子结构中含有多个甲基。经与文献比对,峰 4 鉴定为 lyoniresinol-glucopyranoside,是一种木质素糖苷^[19]。因为含量较低,竹沥中一些成分的色谱峰在 DAD 检测器中可能会被掩盖。通 QTOF-MS,可以对特定的离子进行提取。图 5 为淡竹和毛竹竹沥中绿原酸类化合物的离子提取色谱图。 m/z 337.1,353.1,367.1,515.1 分别为对香豆酰奎宁酸、咖啡酰奎宁酸、阿魏酰奎宁酸和二咖啡酰奎宁酸的分子离子($[\text{M}-\text{H}]^-$)。以这些质荷比为离子提取条件,并通过提取色谱峰的二级质谱碎片进行进一步

确认结构。奎宁酸有 3-OH、4-OH 和 5-OH 可与对香豆酸、咖啡酸等形成酰基,因此会有多个异构体。一些研究通过碎片峰形成及丰度情况来判定成酰位置。当酰基位于 3-或 5-时, [quinic acid - H]⁻ (*m/z* 191) 碎片丰度最强;且当位于 3-时, [coumaroyl acid - H]⁻ (*m/z* 163)、[caffeic acid - H]⁻ (*m/z* 179) 或 [feruloyl acid - H]⁻ (*m/z* 193) 的碎片丰度相对于 5-更强。当酰基位于 4-时, [quinic acid - H₂O - H]⁻ (*m/z* 173) 丰度最强^[20]。一些其他二级质谱碎片来源, *m/z* 134 为 [feruloyl acid - CO₂ - CH₃ - H]⁻, *m/z* 119 为 [coumaroyl acid - CO₂ - H]⁻, *m/z* 135 为 [caffeic acid - CO₂ - H]⁻。

根据图 5 几种绿原酸类化合物的离子提取色谱图来看,毛竹沥中绿原酸类含量及种类比淡竹沥要丰富得多。在毛竹沥中发现有 9 种绿原酸类物质,并且以咖啡酰奎宁酸含量较多;而淡竹沥中几乎没有咖啡酰奎宁酸,阿魏酰奎宁酸和对香豆酰奎宁酸含量也显著低于毛竹。绿原酸类化合物作为植物中常见的次

生代谢产物,具有多种显著的生物活性,如抗氧化、抑菌、降血压等^[21-22]。

此外,通过 QTOF-MS,我们还发现竹沥中有苹果酸、柠檬酸等有机酸,并鉴定了一些其他痕量成分,包括一些酚酸糖苷(如水杨酸、原儿茶酸等)和黄酮苷(主要为芹菜素),详细结果见表 3。另外,值得一提的是,许多研究认为愈创木酚是竹沥的主要功效成分^[1, 10]。但我们以愈创木酚的准分子质量([M - H]⁻, *m/z* 123.1)为离子提取条件,提取色谱图中并没有明显的色谱峰。说明愈创木酚在竹沥中含量甚微,可能并不是竹沥主要功效成分。

UPLC-DAD-QTOF-MS 分析结果表明,毛竹和淡竹竹沥成分非常相似;对香豆酸是 2 种竹沥主要的酚酸成分,但含量差异较大。比较了水提和干馏法制备的竹沥成分差异,表 1 和表 3 中的结果表明所有在干馏竹沥中发现的化学成分在水提竹沥中都可以检出,说明 2 种制备方法不影响竹沥主要成分。

表 1 淡竹和毛竹沥色谱图中 4 个主要色谱峰的质谱信息及鉴定结果
Table 1 Mass spectrogram data and identification results of four major chromatographic peaks in the chromatogram of bamboo juice

峰号	时间/min	[M - H] ⁻	特征碎片(% 基峰)	R1	R2	R3	R4	化合物	参考文献
1	3.014	327.107 6	147(100), 59(8)	+	+	+	+	1-(4-hydroxyphenyl)-3-[(2R, 3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl) oxan-2-yl] oxypropan-1-one	http://mona.fiehnlab.ucdavis.edu/spectra/browse? inchikey = NPAQHLFPEOMKAL-UXXRCYH-CSA-N
2	5.536	351.128 3	101(100), 249(45), 351(50), 113(20), 59(19), 85(19), 231(10)	+	+	+	+	未鉴定	
3	8.038	163.042 0	119(100), 93(24), 117(10)	+	+	+	+	对香豆酸	[16]
4	10.301	581.220 4	419(100), 373(95), 404(87), 371(57), 581(50), 359(43), 389(25), 401(15)	+	+	+	+	lyoniresinol-glucopyranoside	[19] http://mona.fiehnlab.ucdavis.edu/spectra/browse? inchikey = PQQRNPDSJDAGV-UHFFFAOYSA-N

注:R1 - 淡竹水提液;R2 - 毛竹水提液;R3 - 淡竹干馏液;R4 - 毛竹干馏液。+ 表示有该成分(下同)

表 2 淡竹和毛竹竹沥中绿原酸类化合物的质谱信息

Table 2 Mass spectrogram data of chlorogenic acid compounds in bamboo juice of *P. glauca* and *P. heterocycla*

[M - H] ⁻	峰号	时间/min	特征碎片(% 基峰)	化合物
337.092 2	1	3.43	119(100), 163(95), 191(42), 173(10)	对香豆酰奎宁酸
	2	5.95	173(100), 191(43), 119(33)	
	a	2.49	191(100), 135(68), 179(32)	
353.087 3	b	3.75	191(100)	咖啡酰奎宁酸
	c	3.97	191(100), 135(85), 173(52), 179(33)	
	A	4.16	134(100), 193(43), 191(10)	
367.102 6	B	5.16	134(100), 193(70), 173(10)	阿魏酰奎宁酸
	C	7.40	173(100), 134(53), 193(26)	
515.138 4	α	2.28	179(100), 173(80), 135(33)	二咖啡酰奎宁酸

2.2 毛竹和淡竹竹沥中主要成分定量

根据 QTOF-MS 分析结果,对香豆酸是毛竹和淡竹竹沥中主要酚酸成分。此化合物具有多种显著生物活性,因此我们通过 HPLC 对其进行了定量测定。同时,还测定了干馏和水提法获得的 2 种竹沥中总黄酮、总多酚和总游离氨基酸,详细比较结果见表 4。相对于原料重量,干馏法竹沥的得率不足 10%;而水提法得率与料液比有关,本实验中料液比为 1:10,因此得率为 1 000 %。定量分析结果表明,水提淡竹竹沥中对香豆酸、总黄酮、总多酚和总游离氨基酸含量分别为 28.2、8.2、162.6、92.7 μg/mL,这些值都高于

干馏法获得的淡竹竹沥。比较不同方法获得的毛竹竹沥,除多酚外,其他成分也是水提竹沥样品中含量

最高。此外,毛竹竹沥的总多酚和总黄酮含量远高于淡竹竹沥。

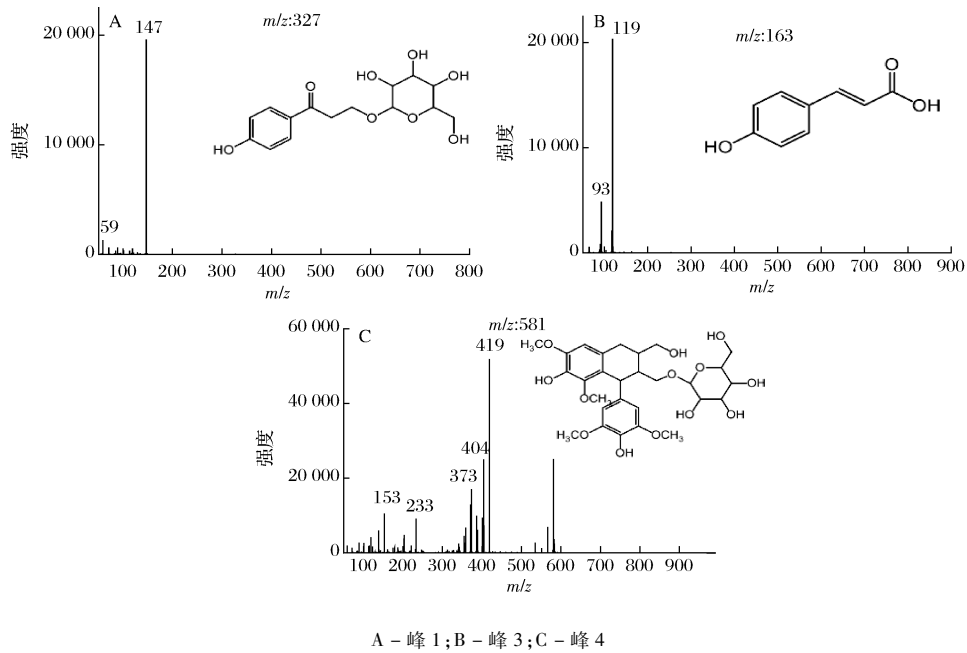


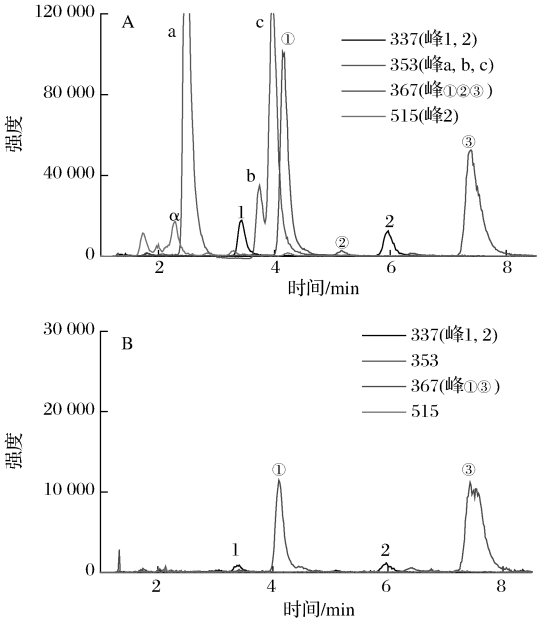
图3 竹沥中主要成分的二级质谱图和可能化学结构

Fig.3 MS/MS chromatogram and possible chemical structure of main components in bamboo juice

复方鲜竹沥是较受欢迎的中成药,它以竹沥为主要成分,常用于治疗小儿咳嗽。图5是对香豆酸标准品,毛竹、淡竹水提液和市售仁和®复方鲜竹沥液的HPLC分析色谱图。对香豆酸标准品的出峰时间为16.3 min。在相同保留时间下毛竹、淡竹水提液和复方鲜竹沥液均有对应的色谱峰,其UV光谱图也和对香豆酸标准品一致。说明市售复方鲜竹沥中确实含有来自于竹沥的对香豆酸。另外,复方鲜竹沥原料中还有鱼腥草、生半夏等,因此其色谱图中还有很多其他成分峰。对香豆酸具有较强的杀菌和抗氧化作用,因此可能是竹沥功效的重要物质基础;其含量也远高于常用于评价竹沥质量的愈创木酚。因此,我们认为对香豆酸是竹沥一个重要的质量指标。

表4 毛竹和淡竹竹沥定量分析结果
Table 4 Quantitative analysis of bamboo juice components of *P. heterocycla* and *P. glauca*

种类	处理方法	得率/%	对香豆酸/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	总黄酮/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	总多酚/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	游离氨基酸/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
毛竹	干馏	9	8.5 ± 0.6	25.2 ± 3.8	395.7 ± 46.0	<36.6
	水提	1 000	15.1 ± 0.5	28.2 ± 1.9	271.7 ± 21.2	81.3 ± 8.8
淡竹	干馏	7	5.7 ± 0.2	3.1 ± 0.5	96.2 ± 8.2	<36.6
	水提	1 000	28.2 ± 1.6	8.2 ± 0.3	162.6 ± 7.4	92.7 ± 0.2



A - 毛竹水提竹沥; B - 淡竹水提竹沥

图4 竹沥中绿原酸类化合物的提取离子色谱图
Fig.4 Extract ions chromatogram of chlorogenic acids from bamboo juice

2.3 市售复方鲜竹沥 HPLC 分析

表 3 淡竹和毛竹竹沥中鉴定的其他成分质谱信息

Table 3 Mass spectrogram data of other components identified in bamboo juice									
序号	时间/min	[M-H] ⁻	特征碎片(%基峰)	R1	R2	R3	R4	化合物	参考文献
1	1.260	377.083 5	341(100),179(55),377(43),89(35), 215(28),119(25)	+	+	+	+	咖啡酸衍生物	[23]
2	1.404	133.016 0	71(100),73(62),115(42)	+	+	+	+	苹果酸	[23]
3	1.720	299.077 5	93(100),137(57)	+	+	+	+	水杨酸己糖苷	[24]
4	1.912	315.071 4	152(100),108(90),315(23)	+	+	+	+	原儿茶酸葡萄糖苷	[23]
5	2.148	313.092 1	107(100),151(43)	+	+	+	+	4-hydroxyphenylacetyl-hexoside	[25]
6	1.568	191.020 7	87(100),111(98),85(48),67(22)	+	+	+	+	柠檬酸	[23]
7	2.904	359.097 1	140(100),197(78),182(66),239 (47),155(42),121(32),211(27)	+	+	+	+	syringoyl hexoside	[26]
8	5.152	447.148 1	269(100),161(47)	+	+	+	+	Benzyl alcohol hexose pentose	[27]
9	5.790	[M+FA-H] ⁻ 121.031 6	92(100),121(73),93(15)	+	+	+	+	对羟基苯甲醛	[28]
10	6.763	593.147 7	353(100),593(75),383(55),473 (45),297(15),503(15)	+	+	+	+	芹黄素-6-8-二 C-葡萄糖苷	[29]
11	7.075	371.096 8	121(100),249(80),113(15),231(13)	+	+	+	+	(2S,3S,4S,5R,6R)-6-(3-benzoyloxy-2-hydroxypropoxy)- 3,4,5-trihydroxyoxane-2-carboxylic acid	[30]
12	12.073	579.204 1	417(100),181(85),387(40),402 (33),166(25)	+	+	+	+	丁香酯素己糖苷 1	[31]
13	12.844	563.137 5	353(100),563(92),383(62),443 (53),473(40),297(23)	+	+	+	+	芹黄素-6-C-戊糖苷-8-C-己糖苷	[32]
14	15.987	577.151 9	577(100),353(75),383(55),457 (55),487(25),297(15)	+	+	+	+	芹黄素-6-C-葡萄糖苷-8-C-鼠李糖苷	[33]
15	18.639	579.203 5	417(100),181(96),387(42),402 (40),166(25)	+	+	+	+	丁香酯素己糖苷 2	[31]

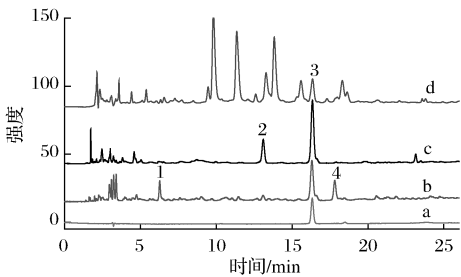


图 5 对香豆酸标准品(a),毛竹水提液(b),淡竹水提液(c)和市售仁和®复方鲜竹沥液(d)的 HPLC 分析色谱图(280 nm)

黄酮苷等 15 个共有成分。水提法制备竹沥操作简单,且得率远高于干馏法;并且产品中对香豆酸、总黄酮、总多酚和总游离氨基酸含量也更高。对香豆酸和绿原酸类物质是抑菌、抗炎活性研究较多的植物次生代谢产物,与竹沥传统功效相吻合。在市售复方竹沥中同样发现了对香豆酸成分。基于实验结果,我们认为毛竹可以用于生产竹沥,并且用对香豆酸比愈创木酚更适合作为竹沥质量评价指标。

参 考 文 献

[1] 金晓飞,李红,蒋孟良,等. 不同种竹沥的化学组分分析及其药效研究[J]. 中医导报, 2014, 20(5): 82-85.

[2] 江云,孙佳彬,张超,等. 竹沥的研究现状与思考[J]. 中国药房, 2017, 28(28): 4 014-4 018.

[3] NIRMALA C, BISHT M S, BAJWA H K, et al. Bamboo: A rich source of natural antioxidants and its applications in the food and pharmaceutical industry[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 77: 91-99.

[4] 王芳. 竹沥颗粒对慢性支气管炎模型大鼠的疗效及机制探讨[D]. 成都: 成都中医药大学, 2017:18-29.

[5] 罗怀浩,蒋孟良,金晓飞,等. 不同干馏时间所制竹沥对小鼠止咳化痰作用的影响[J]. 中医导报, 2015, 21(19): 33-35.

[6] 巨亚敏,朱旭敏. 急性咽喉炎给予竹沥胶囊治疗的临床观察[J]. 世界最新医学信息文摘, 2018, 18(61): 110; 121.

3 结 论

UPLC-DAD-QTOF-MS 分析结果表明,毛竹和淡竹竹沥成分差异不大。对香豆酸是两者主要的酚酸成分,但淡竹中含量高于毛竹;毛竹沥中木质素糖苷 Lyoniresinol-glucopyranoside 含量高于淡竹。从痕量成分看,毛竹沥中绿原酸类含量及种类较淡竹沥丰富;此外,两者还含有苹果酸、柠檬酸、及酚酸糖苷和

- [7] 高田娟,翁娅韵,余亚平. 复方鲜竹沥液联合布地奈德和孟鲁司特钠治疗咳嗽性哮喘临床疗效及对炎症因子和肺功能的影响[J]. 浙江中西医结合杂志, 2019, 29(1): 49-51.
- [8] 金晓飞,李红,杨欣,等. 四种竹沥化学成分分析研究[J]. 西部中医药, 2014, 27(5): 13-15.
- [9] 姚金龙,付辉政,周志强,等. 鲜竹沥乙酸乙酯部位的化学成分研究[J]. 中药材, 2018, 41(10): 2354-2358.
- [10] 熊艳,吴学文,蒋孟良. 淡竹沥四种不同制备工艺的比较研究[J]. 中成药, 2006, 28(12): 1825-1826.
- [11] 张丰富,陈亚. 不同方法制备的雷竹竹沥化学成分分析[J]. 湖北农业科学, 2017, 56(9): 1730-1733;1800.
- [12] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 20574—2006 蜂胶中总黄酮含量的测定方法—分光光度比色法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [13] 何新益,刘金福,何菲. 糙米发芽前后抗氧化活性比较研究[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(11): 6-8;16.
- [14] 刘清,李玉,姚惠源. Folin-Ciocalteu 比色法测定大麦提取液中总多酚的含量[J]. 食品科技, 2007(4): 175-177.
- [15] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 8314—2013 茶—游离氨基酸总量的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2013.
- [16] MENA P, SÁNCHEZ-SALCEDO E M, TASSOTTI M, et al. Phytochemical evaluation of eight white (*Morus alba* L.) and black (*Morus nigra* L.) mulberry clones grown in Spain based on UHPLC-ESI-MSn metabolomic profiles[J]. Food Research International, 2016, 89: 1116-1122.
- [17] ISMAIL KILIÇ, YEŞİM YEŞİLOĞLU. Spectroscopic studies on the antioxidant activity of p-coumaric acid[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013, 115: 719-724.
- [18] STOJKOVIC D, PETROVIC J, SOKOVIC M, et al. In situ antioxidant and antimicrobial activities of naturally occurring caffeic acid, p-coumaric acid and rutin, using food systems[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2013, 93(13): 3205-3208.
- [19] SUN G L, ZHANG X P, XU X, et al. The isolation and structure identification of four Lignan's stereoisomers from *Uncaria sinensis* (Oliv.) Havil[J]. Journal of Medicinal Plants Research, 2012, 6(11): 2200-2205.
- [20] WEISZ G M, KAMMERER D R, CARLE R. Identification and quantification of phenolic compounds from sunflower (*Helianthus annuus* L.) kernels and shells by HPLC-DAD/ESI-MSn[J]. Food Chemistry, 2009, 115(2): 758-765.
- [21] ZHELEVA-DIMITROVA D, GEVRENOVA R, ZAHARIEVA M M, et al. HPLC - UV and LC - MS analyses of acylquinic acids in *Geigeria alata* (DC) Oliv. & Hiern. and their contribution to antioxidant and antimicrobial capacity[J]. Phytochemical Analysis, 2017, 28(3): 176-184.
- [22] ONAKPOYA I, SPENCER E, THOMPSON M, et al. The effect of chlorogenic acid on blood pressure: a systematic review and meta-analysis of randomized clinical trials[J]. Journal of human hypertension, 2015, 29(2): 77-81.
- [23] QIU X L, GUO Y X, ZHANG Q F. Chemical profile and antioxidant activity of *Gynura bicolor* DC. ethanolic extract[J]. International Journal of Food Properties, 2018, 21(1): 407-415.
- [24] ELSADIG KARAR M G, KUHNERT N. UPLC-ESI-Q-TOF-MS/MS characterization of phenolics from *Crataegus monogyna* and *Crataegus laevigata* (Hawthorn) Leaves, fruits and their herbal derived drops (*Crataegutt Tropfen*) [J]. Journal of Chemical Biology & Therapeutics, 2015, 1: 1-23.
- [25] PAPETTI A, MAIETTA M, CORANA F, et al. Polyphenolic profile of green/red spotted Italian *Cichorium intybus* salads by RP-HPLC-PDA-ESI-MSⁿ [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2017, 63: 189-197.
- [26] STEINGASS C B, GLOCK M P, SCHWEIGGERT R M, et al. Studies into the phenolic patterns of different tissues of pineapple (*Ananas comosus* [L.] Merr.) infructescence by HPLC-DAD-ESI-MS and GC-MS analysis[J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2015, 407(21): 6463-6479.
- [27] BYSTROM L M, LEWIS B A, BROWN D L, et al. Characterization of phenolics by LC-UV/vis, LC-MS/MS and sugars by GC in *Melicoccus bijugatus* Jacq. Montgomery fruits [J]. Food chemistry, 2008, 111(4): 1017-1024.
- [28] RAJAURIA G, FOLEY B, ABU-GHANNAM N. Identification and characterization of phenolic antioxidant compounds from brown Irish seaweed *Himanthalia elongata* using LC-DAD-ESI-MS/MS[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2016, 37: 261-268.
- [29] AHMAD-QASEM M H, BARRAJÓN-CATALÁN E, MICOL V, et al. Influence of freezing and dehydration of olive leaves (var. *Serrana*) on extract composition and antioxidant potential[J]. Food Research International, 2013, 50(1): 189-196.
- [30] KANG J, PRICE W E, ASHTON J, et al. Identification and characterization of phenolic compounds in hydromethanolic extracts of sorghum wholegrains by LC-ESI-MSn [J]. Food Chemistry, 2016, 211: 215-226.
- [31] SANZ M, DE SIMÓN B F, CADAHÍA E, et al. LC-DAD/ESI-MS/MS study of phenolic compounds in ash (*Fraxinus excelsior* L. and *F. americana* L.) heartwood. Effect of toasting intensity at cooperage[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2012, 47(7): 905-918.
- [32] LLORENT-MARTÍNEZ E J, SPÍNOLA V, GOUVEIA S, et al. HPLC-ESI-MSn characterization of phenolic compounds, terpenoid saponins, and other minor compounds in *Bituminaria bituminosa* [J]. Industrial Crops and Products, 2015, 69: 80-90.
- [33] HAN J, YE M, QIAO X, et al. Characterization of phenolic compounds in the Chinese herbal drug *Artemisia annua* by liquid chromatography coupled to electrospray ionization mass spectrometry [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2008, 47(3): 516-525.