

粉葛资源产业化过程废弃物中的黄酮类化学成分分析^Δ

曾慧婷^{1*}, 陈超¹, 褚怀亮², 朱邵晴³, 袁源见¹, 王小青¹, 张建华², 虞金宝¹, 李晶^{1#} (1.江西省中医药研究院, 南昌 330046; 2.江西绿色生态葛研究所, 江西上饶 334000; 3.南京中医药大学江苏省中药资源产业化过程协同创新中心, 南京 210023)

中图分类号 R284.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2020)04-0451-06

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2020.04.12

摘要 目的:研究粉葛采收及加工过程废弃物中黄酮类化学成分的组成和含量,为该品种资源的综合开发与合理利用提供依据。方法:以江西产粉葛品种“赣葛2号”为对象,采用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱和高效液相色谱技术分别检测葛根(带皮或去皮)、葛根皮、葛花、葛须根、葛茎、葛根头、葛根渣(带皮或去皮)以及沉淀葛粉后的工业废水(带皮或去皮)干物质中的黄酮类化学成分组成和含量。结果:所建立的7种黄酮类成分(葛根素、大豆苷、鸢尾黄素-7-O-木糖葡萄糖苷、染料木苷、鸢尾苷、大豆苷元、葛花苷)的含量测定方法的线性、精密性、重复性、稳定性、加样回收率均符合要求。共鉴定出12个黄酮类化学成分,其中葛根、葛根皮、葛茎、葛须根、葛根头、葛根渣和工业废水干物质中的黄酮类成分种类基本一致,主要为葛根素、大豆苷、染料木苷、大豆苷元、丙二酰基黄豆苷元;葛花中主要含有鸢尾黄素-7-O-木糖葡萄糖苷、染料木苷、鸢尾苷、葛花苷、6"-O-木糖基黄豆苷元,但未检出葛根素、大豆苷及苷元等成分。葛根素含量以葛根头中最高,达5.765%;葛根、葛根渣及废水干物质各带皮样品中葛根素含量均较相应的去皮样品更高。结论:粉葛资源产业化过程的废弃物含有种类丰富、含量较高的黄酮类化合物,可作为获取葛根素等黄酮类化学成分的重要原料资源加以开发利用。

关键词 粉葛;废弃物;黄酮类;超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法;高效液相色谱法;结构鉴定;含量测定

- [5] 赵子佳,周桂荣,王玉,等.蝉蜕的化学成分及药理作用研究[J].吉林中医药,2017,37(5):491-493.
- [6] 江泓,杨焯,陈胡兰,等.蝉蜕止咳祛痰平喘有效部位筛选[J].中国现代中药,2017,19(1):56-59.
- [7] 李涛,程雪娇,胡美变,等.蝉蜕蛋白的提取工艺优化及体外抗氧化活性研究[J].中国药房,2018,29(7):968-972.
- [8] 王旭.中国蝉族系统分类研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2014.
- [9] 国家中医药管理局.中华本草:第9册[M].上海:上海科学技术出版社,1999:168.
- [10] 魏锋,刘薇,严华,等.我国中药材及饮片的质量情况及有关问题分析[J].中国药学杂志,2015,50(4):277-283.
- [11] 刘振启,刘杰.蝉蜕的由来与鉴别[J].首都医药,2013,20(17):42.
- [12] 李美琴.蝉蜕及其伪品螳螂壳的鉴别[J].基层中药杂志,2001(1):40-41.
- [13] 李祖德,马博学.蝉蜕与金蝉衣的鉴别[J].中药材科技,1984(4):19.
- [14] 苑冬敏,康廷国.动物药残留毛的显微鉴定研究:蝉蜕及其混淆品的鉴别:英文[J].中国现代应用药学,2008(1):31-34.
- [15] 周良云,戚庆飞,郭兰萍,等.科学摄影在中药研究中的应用与展望[J].中草药,2018,49(23):5683-5689.
- [16] 康廷国,吴启南.中药鉴定学[M].北京:中国中医药出版社,2015:458.
- [17] 刘屹.中药微性状鉴定法快速鉴别掺杂、霉变药材探讨[J].智慧健康,2019,5(16):141-142,144.
- [18] 杨青山,张倩倩,周建理.霉变药材的微性状鉴定[J].安徽中医药大学学报,2016,35(5):86-88.
- [19] 陈传蓉.张仲景姜枣用法用量研究[D].北京:北京中医药大学,2016.
- [20] 朱昌丰,曾枝东.鉴别中药饮片真伪的意义与方法[J].北方药学,2019,16(2):10-11.
- [21] 肖垒,袁鑫,汪华锋,等.浙江天目山地区蝉蜕微量元素含量测定及分析[J].浙江中医药大学学报,2015(5):378-382.
- [22] 邱峰,刘立行,马蔷.非完全消化-火焰原子吸收法测定蛇蜕及蝉蜕中微量元素[J].沈阳药科大学学报,2005,22(2):115-118.
- [23] 李辉容,贾芳.蝉蜕中微量元素Ca、Fe、Zn、Mn、Cu、Cd的测定[J].绵阳师范学院学报,2008,27(11):55-58.
- [24] 李莉,杨青山,周建理.中药微性状鉴定法快速鉴别掺杂、霉变药材探讨[J].中外医疗,2012,31(3):191-192.
- [25] 魏锋,马双成.中药材饮片质量安全概况及监管思考[J].中国食品药品监管,2019(3):22-29.
- [26] 林春燕,董媛,张赞华,等.蒲黄药材及其饮片的质量分析[J].中国药事,2017,31(7):789-794.

Δ 基金项目:现代农业产业技术体系建设专项资金资助项目(No. CARS-21);国家基本药物所需中药原料资源调查和监测项目(No.财社[2011]76号);2016年公共卫生服务补助资金项目“药用植物重点物种保存圃建设项目”(No.财社[2016]44号);2018年中医药公共卫生服务补助专项“全国中药资源普查项目”(No.财社[2018]43号);江西省卫生计生委中医药科研课题(No.2017B071)

* 研究实习员,硕士。研究方向:中药资源化学与资源循环利用。E-mail: zenght1991@163.com

通信作者:副研究员,硕士生导师,硕士。研究方向:中药新药与制剂开发。电话:0791-88594852。E-mail: savon@sina.com

(收稿日期:2019-08-05 修回日期:2019-12-30)
(编辑:陈宏)

Analysis of Flavonoids Chemical Components in Waste Material during Industrialization of *Pueraria thomsonii* Resources

ZENG Huiting¹, CHEN Chao¹, CHU Huailiang², ZHU Shaoqing³, YUAN Yuanjian¹, WANG Xiaoqing¹, ZHANG Jianhua², YU Jinbao¹, LI Jing¹ (1. Jiangxi Provincial Institute of TCM, Nanchang 330046, China; 2. Jiangxi Province Institute of Green and Ecological Pueraria, Jiangxi Shangrao 334000, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of TCM Resource Industrialization Process, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To study the composition and contents of flavonoids chemical components in waste material during industrialization of *Pueraria thomsonii* resources, and to provide reference for comprehensive development and reasonable utilization of the variety. METHODS: Using “No. 2 Gange” of *P. thomsonii* from Jiangxi as objects, UPLC-Q-TOF-MS and HPLC method were adopted to detect the components and contents of flavonoids in the root (with or without cortex), cortex, flower, fibrous root, stem, head and dregs (with or without cortex) of *P. thomsonii* as well as dry matter of industrial wastewater (with or without cortex) after precipitation of pueraria powder. RESULTS: The linearity, precision, repeatability, stability and recovery of the established method for content determination of 7 flavonoids (puerarin, daidzin, iridoxine-7-*O*-xylose glucoside, genistin, iridin, daidzein and kakkalide) were all in line with the requirements. Totally 12 kinds of flavonoids were identified, among which the flavonoids in the root, cortex, stem, fibrous root, head and dregs of *P. thomsonii* as well as dry matter of industrial wastewater were the same, mainly were puerarin, daidzin, genistein, daidzein and malonyl-daidzein. The flower of *P. thomsonii* mainly included iridoxine-7-*O*-xylose glucoside, genistin, iridin, kakkalide, 6''-*O*-xylosyldaidzein, but the components as puerarin, daidzin and its aglycone were not be detected. The content of puerarin in the head of *P. thomsonii* was the highest (5.765%). The contents of puerarin in root and dregs of *P. thomsonii* as well as dry matter of industrial waste-water in samples with cortex were all higher than in corresponding peeled sample. CONCLUSIONS: The waste material from the industrialization of *P. thomsonii* resources contains a lot of flavonoids with rich species and high content, and can be used as an important raw material for obtaining flavonoids such as puerarin.

KEYWORDS *Pueraria thomsonii*; Waste material; Flavonoids; UPLC-Q-TOF-MS; HPLC; Structure identification; Content determination

葛属植物在我国资源丰富、分布极广,其中以野葛和粉葛最为多见。据2015年版《中国药典》(一部)记载,豆科植物野葛[*Pueraria lobata*(Willd.)Ohwi]的干燥根为葛根,甘葛藤(*Pueraria thomsonii* Benth.)的干燥根为粉葛,均与《中国植物志》所记载品种粉葛的性味、功效相似^[1-2],目前临床上均可作为药材葛根使用。葛根的主要功效物质基础为葛根素、大豆苷、大豆苷元等黄酮类成分,这类成分具有扩张冠状动脉血管、改善心脑血管循环、降血压、降血糖、抗癌等药理作用^[3]。此外,葛根可鲜用、生用、熟用,加之其富含淀粉和多种氨基酸、无机元素等,具有良好的食用价值^[4]。《神农本草经》中记载:“葛根,味甘,平。主消渴,身大热,呕吐,诸痹,起阴气,解诸毒。葛谷,主下利,十岁已上。一名鸡齐根。生川谷”。据考证,其中所记载的“葛谷”即葛粉,为葛根可食用的部分^[5]。粉葛作为提取葛粉的主要来源,已于2018年被列入国家卫生健康委公布的药食同源目录。

粉葛以栽培为主,其主产区之一为江西。粉葛作为提取保健食品葛粉的来源,其需求量巨大,但在粉葛采收及葛粉提取加工过程中会产生大量废弃物,如采挖葛时除食用部位根外,地上部分发达的葛藤茎、未采收的葛花等,以及葛粉加工过程中产生的葛根皮、葛根渣、废水等,不仅未被有效利用,而且还会造成生态环境污染。“赣葛2号”为江西绿色生态葛研究所选育的粉葛新

品种,其性状好、产量高,目前已大面积推广栽培。本研究即以“赣葛2号”为研究对象,采用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS)和高效液相色谱(HPLC)技术对这一粉葛品种在采收及加工过程中所产生的废弃物中的黄酮类化学成分进行定性和定量分析,为综合开发与合理利用粉葛资源提供科学依据。

1 材料

1.1 仪器

ACQUITY型超高效液相色谱(UPLC)系统(包括四元泵溶剂系统、在线脱气机、自动进样器)、Q-TOF Premier型飞行时间质谱仪、Mass Lynx 4.1质谱工作站软件(美国Waters公司);HP-1260型全自动HPLC仪(美国Agilent公司);KQ-250DB型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);AG-135型电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司];YF-1000型高速中药粉碎机(浙江瑞安市永历制药机械有限公司);680型渣浆分离机(娄底市挺旺机械有限公司)。

1.2 药品与试剂

葛根素对照品(批号:1110752-201615,纯度:≥98%)、大豆苷元对照品(批号:111502-200402,纯度:≥98%)、大豆苷对照品(批号:111738-201603,纯度:≥98%)均购自中国食品药品检定研究院;染料木苷对照品(批号:B2103,纯度:≥98%)、鸢尾苷对照品(批号:

B21608,纯度:≥98%)、鸢尾黄素-7-*O*-木糖葡萄糖苷对照品(批号:B25488,纯度:≥98%)、葛花苷对照品(批号:B25444,纯度:≥98%)均购自上海源叶生物科技有限公司;甲醇、乙腈为色谱纯,乙醇为分析纯,水为纯化水。

1.3 药材及相关工业废料

粉葛样品于2018年12月采自江西绿色生态葛研究所赣葛2号种植基地,经江西省中医药研究院虞金宝研究员鉴定为甘葛藤(*P. thomsonii* Benth.)的一年生栽培品种;葛花为该品种的花,样品于2018年9月采集。将葛根(即该品种的块根,下同)样品采集后,洗净,除去茎、须根和葛根头(即该品种的繁殖器官),将剩余块根部分平分为两份,其中一份不去皮,另一份作去皮处理,两份均经渣浆分离机得到浆液和葛根渣;沉淀浆液中的葛粉(即工业生产目标产品)后,所剩上清液即为葛根工业废水。将葛根(带皮或去皮)、葛根皮、葛花、葛须根、葛茎、葛根头、葛根渣(带皮或去皮)于60℃鼓风干燥后,粉碎成粗粉;葛根工业废水(带皮或去皮)于蒸发皿中挥干,得相应干物质,置干燥器中备用。

2 方法与结果

2.1 混合对照品溶液的制备

分别精密称取葛根素、大豆苷、鸢尾黄素-7-*O*-木糖葡萄糖苷、染料木苷、鸢尾苷、大豆苷元、葛花苷等对照品各适量,置于同一量瓶中,用80%甲醇配制成质量浓度分别为0.294、0.162、0.171、0.183、0.184、0.260、0.172 mg/mL的混合对照品溶液。

2.2 供试品溶液的制备

精密取葛根(带皮或去皮)、葛根皮、葛花、葛须根、葛茎、葛根头、葛根渣(带皮或去皮)样品粗粉1 g,置于100 mL具塞锥形瓶中,精密加入60%乙醇50 mL,称定质量,90℃下回流1 h,再次称定质量,用60%乙醇补足减失的质量;趁热以滤纸滤过,合并滤液,再以0.45 μm微孔滤膜滤过,取续滤液作为供试品溶液。取葛根工业废水干物质(带皮或去皮)适量,用60%乙醇适量复溶后同法滤过,即得供试品溶液(浓度换算后相当于等量原药材)。

2.3 粉葛加工过程废弃物中黄酮类化学成分定性和定量分析

采用UPLC-Q-TOF-MS法进行定性分析,采用HPLC法进行定量测定。

2.3.1 UPLC-Q-TOF-MS试验条件 (1)色谱条件:色谱柱为Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈(100 mm×2.1 mm,1.7 μm);流动相为0.1%甲酸水溶液(A)-乙腈(B),梯度洗脱(0~2 min,3%B→10%B;2~10 min,10%B→40%B;10~14 min,40%B→58%B;14~21 min,58%B→90%B;21~22 min,90%B;22~24 min,90%B→3%B);流速为0.4 mL/min;柱温为30℃;进样量为2 μL。(2)质

谱条件:电喷雾离子源(ESI);扫描方式为ESI⁺、ESI⁻模式;毛细管电压为3.0 kV;锥孔电压为30 V;萃取电压为3.0 V;离子源温度为120℃;脱溶剂气温度为400℃;锥孔气流量为50 L/h;脱溶气流量为900 L/h;碰撞能量为20~50 eV,离子能量为1 V;质量扫描范围为质荷比(*m/z*)100~1 000;数据采集方式和模式为Centroid。

2.3.2 HPLC试验条件 色谱柱为Diamonsil C₁₈(250 mm×4.6 mm,5 μm);流动相为0.1%磷酸水溶液(A)-乙腈(B),梯度洗脱(0~2 min,85%A;2~10 min,85%A→80%A;10~14 min,80%A→70%A;14~20 min,70%A→68%A;20~28 min,68%A→40%A;28~30 min,40%A→85%A;30~31 min,85%A);柱温为35℃;流速为1.0 mL/min;检测波长为250 nm;进样量为10 μL。

2.4 含量测定方法学考察

2.4.1 线性关系及灵敏度考察 取“2.1”项下混合对照品溶液,分别以80%甲醇稀释成系列线性对照溶液,按“2.3.2”项下色谱条件分别进样10 μL,记录峰面积。以线性对照溶液中相应成分的质量浓度(*X*,μg/mL)为横坐标、峰面积(*Y*)为纵坐标绘制标准曲线,求得其回归方程及线性范围。取最低质量浓度线性对照溶液,用80%甲醇逐级稀释,并依法进样测定,当信噪比分别为3:1、10:1时测得检测限(LOD)和定量限(LOQ)。结果显示,7个待测成分在相应质量浓度范围内线性关系良好,且灵敏度较高,详见表1。

表1 线性回归方程、线性范围及LOD、LOQ

Tab 1 Linear regression equation, linear range, LOD and LOQ

待测成分	回归方程	R ²	线性范围, μg/mL	LOD, μg/mL	LOQ, μg/mL
葛根素	Y=21.458X+33.955	1.000 0	1.47~294	0.11	0.17
大豆苷	Y=31.391X+19.118	1.000 0	0.81~162	0.17	0.22
鸢尾黄素-7- <i>O</i> -木糖葡萄糖苷	Y=17.47X+11.01	1.000 0	0.855~171	0.23	0.32
染料木苷	Y=34.055X+24.021	1.000 0	0.915~183	0.22	0.27
鸢尾苷	Y=25.713X+17.654	1.000 0	0.92~184	0.26	0.31
大豆苷元	Y=48.217X+52.593	1.000 0	1.3~260	0.28	0.31
葛花苷	Y=18.314X+10.223	1.000 0	0.86~172	0.21	0.28

2.4.2 精密密度试验 取“2.1”项下混合对照品溶液,按“2.3.2”项下色谱条件连续进样6次,记录色谱图。结果,葛根素、大豆苷、鸢尾黄素-7-*O*-木糖葡萄糖苷、染料木苷、鸢尾苷、大豆苷元、葛花苷的峰面积RSD分别为0.24%、0.14%、0.06%、0.09%、0.09%、0.11%、0.08%(*n*=6),表明仪器精密密度良好。

2.4.3 重复性试验 取葛茎样品(作为粉葛加工过程废弃物代表样品)6份,每份1 g,按照“2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.3.2”项下色谱条件进样,记录色谱图,并按标准曲线法计算含量。结果,葛根素、大豆苷、染料木苷、大豆苷元的含量RSD分别为2.31%、1.28%、2.01%、1.92%(*n*=6),表明方法重复性良好(其余3种成分在葛茎样品中未检出,略去,下同)。

2.4.4 稳定性试验 取“2.2”项下配制的葛茎样品供试品溶液,分别于室温下放置0、2、4、8、12、24 h时按“2.3.2”项下色谱条件进样测定。结果,葛根素、大豆苷、染料木苷、大豆苷元的峰面积RSD分别为2.13%、3.70%、1.62%、2.45%($n=6$),表明供试品溶液在室温下放置24 h内稳定性良好。

2.4.5 加样回收率试验 称取已知含量的葛茎样品粉末6份,每份约1 g,精密称定,分别加入“2.1”项下混合对照品溶液适量,按“2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.3.2”项下色谱条件进样测定并计算各待测成分的加样回收率。结果,葛根素、大豆苷、染料木苷、大豆苷元的平均加样回收率分别为101.10%、99.25%、98.64%、100.89%,RSD分别为1.39%、2.51%、1.96%、2.03%($n=6$),表明方法准确度良好。

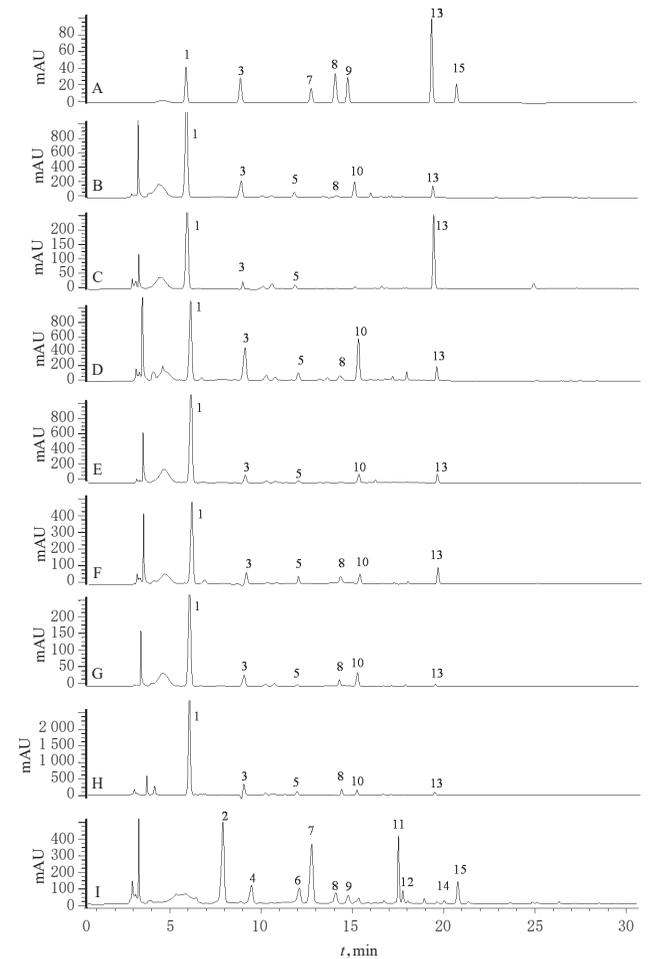
2.5 葛根样品及其加工过程废弃物中的黄酮类成分组成及含量分析

取“2.2”项下各样品的供试品溶液,分别按“2.3”项下条件进样检测,根据所测图谱结果,采用对照品进行对比,并结合相关文献中的质谱ESI⁺、ESI⁻模式下的主要碎片离子和色谱保留行为,鉴定各色谱峰所代表的化学成分;采用标准曲线法计算样品中各黄酮类成分的含量。

2.5.1 黄酮类成分结构鉴定 对照品和葛根样品及相关废弃物的HPLC图谱见图1(部分样品图谱相似,略去);结合UPLC-Q-TOF-MS图谱,共筛选出15个色谱峰;通过与对照品比对及查阅相关文献^[6-9](葛根素、大豆苷、鸢尾黄素-7-*O*-木糖葡萄糖苷、染料木苷、鸢尾苷、大豆苷元、葛花苷的质谱图及结构式见图2),共鉴定出12个黄酮类化学成分,详见表2。其中,葛根、葛根皮、葛茎、葛须根、葛根头、葛根渣和葛根工业废水干物质中的黄酮类成分种类基本一致,主要为葛根素、大豆苷、染料木苷、大豆苷元、丙二酰基黄豆苷元,仅存在含量上的区别;葛花中黄酮类成分种类则异于其他样品,主要含有鸢尾黄素-7-*O*-木糖葡萄糖苷、染料木苷、鸢尾苷、葛花苷、6-*O*-木糖基黄豆苷元,但含量较高的6、11、12号峰所代表成分的具体结构尚未明确。

2.5.2 黄酮类成分含量测定 葛根样品及相关废弃物中7种黄酮类成分的含量测定结果见表3。由表3可见,葛根、葛根皮、葛茎、葛须根、葛根头、葛根渣和工业废水干物质中所含的黄酮类成分(葛根素、大豆苷、染料木苷、大豆苷元)含量相差较大,其中葛根素含量以葛根头中最高,达5.765%;葛根、葛根渣及工业废水干物质各带皮样品中葛根素含量均较相应的去皮样品更高;葛根皮、葛茎和葛须根中葛根素含量分别为2.231%、0.778%和1.167%;葛花中主要成分鸢尾黄素-7-*O*-木糖葡萄糖

苷、染料木苷、鸢尾苷、葛花苷的含量分别为1.135%、0.107%、0.092%、0.277%,但未检测到葛根素、大豆苷及苷元等成分。



注:A.混合对照品;B.葛根(带皮);C.葛根渣(带皮);D.葛茎;E.葛根皮;F.葛须根;G.葛根头;H.废水干物质(带皮);I.葛花;1.葛根素;3.大豆苷;7.鸢尾黄素-7-*O*-木糖葡萄糖苷;8.染料木苷;9.鸢尾苷;13.大豆苷元;15.葛花苷

Note: A. mixed control substances; B. *P. thomsonii* (with cortex); C. *P. thomsonii* dregs (with cortex); D. *P. thomsonii* stems; E. *P. thomsonii* cortex; F. *P. thomsonii* fibrous root; G. *P. thomsonii* head; H. dry matter of waste water (with cortex); I. *P. thomsonii* flower; 1. puerarin; 3. daidzin; 7. iridoxine-7-*O*-xylose glucoside; 8. genistin; 9. iridin; 13. daidzein; 15. kakkalide

图1 对照品及样品HPLC色谱图

Fig 1 HPLC chromatograms of substance control and samples

3 讨论

近年来,粉葛系列产品的营养价值得到越来越多的认可,在医药及食品领域的需求量亦不断增加。目前,在国家中药大健康产业相关政策的引导下,各级政府进行中药材产业扶贫并引导贫困地区建立基地,发展大宗药材、道地药材的规模种植,帮助贫困户脱贫增收。江西各地目前已有一定规模的粉葛种植,横峰县葛资源丰富、品种优良,被誉为“中国葛之乡”^[10],当地县委、县政

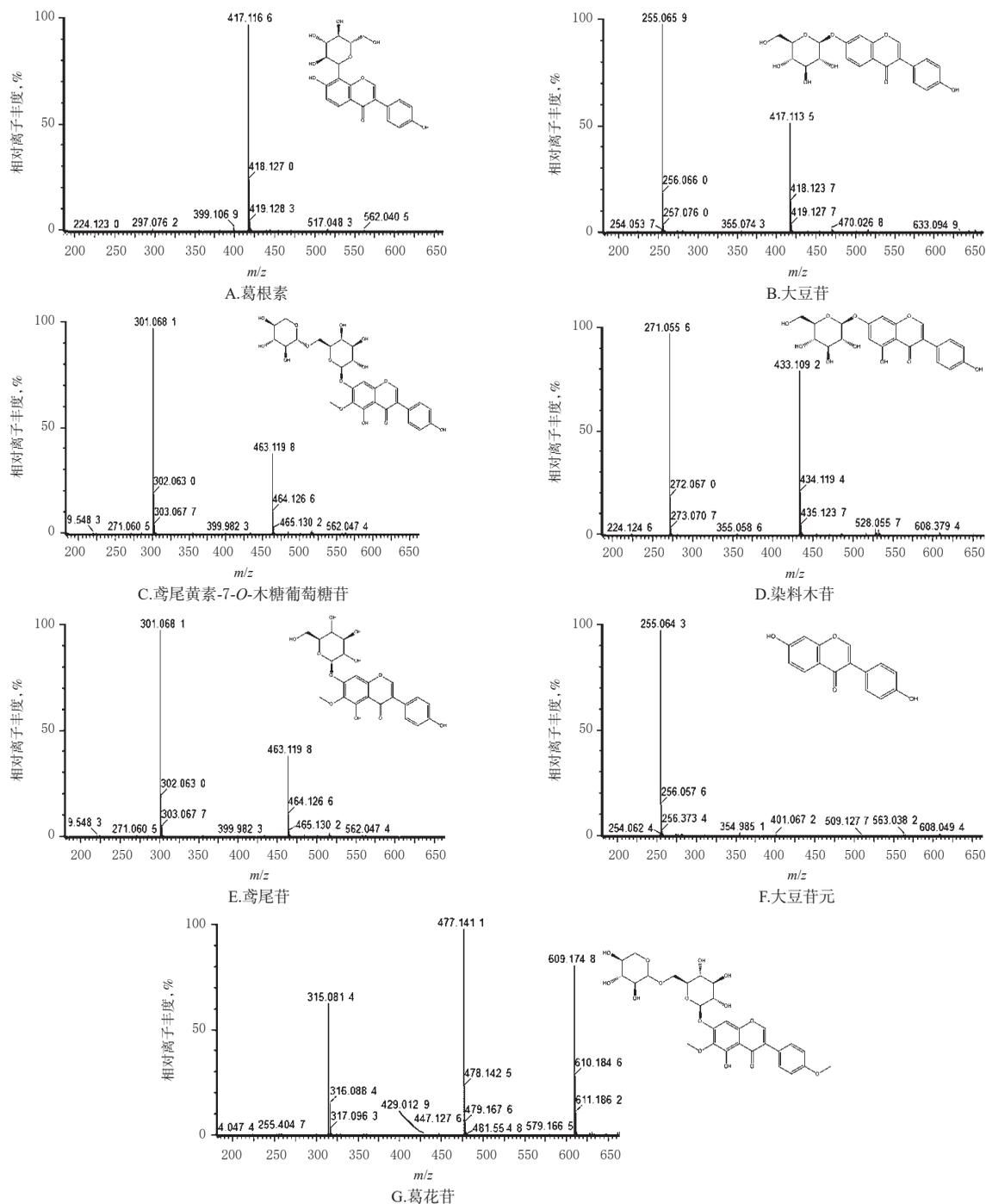


图2 粉葛样品及其加工过程废弃物中主要黄酮类化学成分质谱图及结构式

Fig 2 Mass spectra and structure of main flavonoids in *P. thomsonii* samples and related waste materials

府将葛产业作为县域经济主导产业之一,已推广种植粉葛达3 000公顷,拥有加工企业20余家,主要围绕葛根生产加工葛粉、葛面、“葛佬”凉茶等系列产品,年产值逾千万元,但是对其废弃物(葛花、葛茎、葛根渣等)的利用很少,造成大量资源浪费。如果能加大对粉葛采收及加工过程废弃物的利用,提升产品附加值,进一步合理化、综合化利用粉葛资源,可使粉葛资源产业链得到延伸和拓展。

本研究以横峰县粉葛栽培品种“赣葛2号”加工过程所产生的废弃物为研究对象进行定性和定量分析,结果

显示,葛根、葛根皮、葛茎、须根、葛根头、葛根渣和工业废水干物质的HPLC色谱峰出峰情况基本一致,表明所含黄酮类成分类别一致,但含量存在一定差异。葛根素具有扩张血管、改善血液循环、降低心肌耗氧量、抑制癌细胞、增加冠脉流量等药理活性^[1],为2015年版《中国药典》(一部)所记载粉葛的含量测定指标性成分。该项下记载:粉葛为秋、冬二季采挖,除去外皮,稍干,截段或再纵切两半或斜切成厚片,干燥,按干燥品计算,含葛根素(C₂₁H₂₀O₉)不得少于0.30%^[1]。本研究发现,葛根头中葛根素含量高达5.765%,葛根(带皮)中葛根素为2.880%,

表2 葛根样品及其加工过程废弃物的UPLC-Q-TOF-MS色谱峰及化合物鉴定结果

Tab 2 UPLC-Q-TOF-MS chromatographic peaks and compound identification results of *P. thomsonii* samples and related waste materials

峰序号	<i>t_r</i> min	<i>m/z</i>		分子式	化合物
		[M+H] ⁺	碎片峰		
1	3.81	417.116 6	399.106 9	C ₂₁ H ₂₀ O ₉	葛根素
2	4.38	579.173 3	285.076 1, 477.128 7	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	6"-O-木糖基黄豆黄苷 ^①
3	4.46	417.113 5	255.065 9	C ₂₁ H ₂₀ O ₉	大豆苷
4	4.65	285.074 8	447.126 6	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	鹰嘴豆素甲(或葛花亭或大豆黄素) ^①
5	4.71	565.154 8	433.112 2	C ₂₆ H ₂₆ O ₁₄	3'-氢化葛根素木糖苷 ^①
6	5.12	565.158 4	433.111 5, 271.058 6	未能鉴定	未知化合物
7	5.27	595.161 7	301.068 1, 463.119 8	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₃	鸢尾黄素-7-O-木糖葡萄糖苷 ^①
8	5.46	433.109 2	271.055 6	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	染料木苷
9	5.63	463.119 8	301.068 1	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₁	鸢尾苷
10	5.65	503.116 2	255.064 2	C ₂₆ H ₂₆ O ₁₂	丙二酰基黄豆苷元 ^①
11	6.45	309.122 3	263.117 2, 465.102 6, 489.102 6	未能鉴定	未知化合物
12	6.60	593.190 9	299.087 9	未能鉴定	未知化合物
13	7.13	255.064 3	无	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	大豆苷元
14	7.42	303.170 7	285.072 7, 205.095 8, 188.070 0, 465.225 1	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	槲皮素 ^①
15	7.80	609.174 8	315.081 4, 477.141 1	C ₂₆ H ₂₆ O ₁₃	葛花苷

表3 葛根样品及其加工过程废弃物中黄酮类化学成分含量(%)

Tab 3 The contents of flavonoids in *P. thomsonii* samples and related waste materials (%)

样品	葛根素	大豆苷	鸢尾黄素-7-O-木糖葡萄糖苷	染料木苷	鸢尾苷	大豆苷元	葛花苷
葛根(带皮)	2.880	0.221	未检出	0.036	未检出	0.034	未检出
葛根(去皮)	1.868	0.234	未检出	0.032	未检出	0.063	未检出
葛根渣(带皮)	0.494	0.005	未检出	未检出	未检出	0.125	未检出
葛根渣(去皮)	0.357	0.002	未检出	未检出	未检出	0.095	未检出
葛根皮	2.231	0.123	未检出	未检出	未检出	0.056	未检出
葛花	未检出	未检出	1.135	0.107	0.092	未检出	0.277
葛茎	0.778	0.263	未检出	0.047	未检出	0.038	未检出
葛须根	1.167	0.114	未检出	0.024	未检出	0.070	未检出
葛根头	5.765	0.436	未检出	0.023	未检出	0.031	未检出
葛根工业废水(带皮)	1.731	0.161	未检出	0.008	未检出	0.014	未检出
葛根工业废水(去皮)	0.662	0.092	未检出	0.005	未检出	0.007	未检出

且所有带皮葛根的相关样品中葛根素含量均高于去皮样品;葛根皮中葛根素含量为2.231%。当前,对粉葛的利用主要集中于提取葛粉,且通常不去皮,鲜葛根洗净后粉碎、加水搅拌、静置、倾去上清液、晒干即得葛粉。由于葛根皮中纤维含量高,带皮提取葛粉往往会使出粉率降低,因此建议在提取葛粉时需进行去外皮处理,并将葛根皮另行利用。此外,葛花亦为药食同源之品,具有解酒醒脾、保肝之功效,除少量用于临床配方外,市场上已有多种以葛花为配方的葛花茶、葛花露等醒酒饮

品^[12]。本研究通过对葛花的化学成分研究表明,葛花中含有多种异于葛根的其他异黄酮类化学成分,除本研究中鉴定出的鸢尾黄素-7-O-木糖葡萄糖苷、染料木苷、鸢尾苷、葛花苷、6"-O-木糖基黄豆黄苷外,尚有部分化合物需进一步明确。

综上所述,粉葛地上部分的葛茎、葛根头、葛须根以及葛根皮和加工过程中产生的废渣废水中含有种类丰富、含量较高的黄酮类成分(主要为葛根素、大豆苷、染料木苷、大豆苷元),均可作为获取葛根中黄酮类化学成分尤其是葛根素的新资源。而关于葛花药效物质基础以及粉葛加工过程产生的废渣废水中资源性化学成分的循环利用等研究,也有待后期深入探讨。

参考文献

- [1] 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, 2015:289, 333.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志:第41卷[M]. 北京:科学出版社, 1995:226.
- [3] 朱校奇, 周佳民, 黄艳宁, 等. 中国葛资源及其利用[J]. 亚热带农业研究, 2011, 7(4):230-234.
- [4] 朱卫丰, 杨金凤, 邹斌, 等. 葛根的鲜用、生用、熟用考证[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(2):401-404.
- [5] 王德群. 神农本草经图考[M]. 北京:北京科学技术出版社, 2017:283.
- [6] 张杰, 常义生, 曾铨, 等. 葛花化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(23):65-67.
- [7] 戴雨霖, 于珊珊, 张颖, 等. 葛花中异黄酮类化学成分的研究[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(7):1396-1402.
- [8] 张启云, 彭国梅, 李冰涛, 等. UHPLC-Q-TOF/MS技术分析葛根醇提液中化学成分[J]. 中药新药与临床药理, 2017, 7(28):513-518.
- [9] 姚美村, 廖祎婷, 袁月梅, 等. HPLC测定葛花中6"-O-木糖鸢尾苷的含量[J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(5):898-900, 938.
- [10] 余华阳, 吴志勇, 谢永忠. 横峰县葛产业发展情况浅析[J]. 现代园艺, 2013(11):20-21.
- [11] XU H, ZHAO MX, LIANG SH, et al. The effects of puerarin on rat ventricular myocytes and the potential mechanism[J]. *Sci Rep*, 2016. DOI: 10.1038/srep35475.
- [12] 曾慧婷, 张媛媛, 宿树兰, 等. 葛采收加工过程及深加工过程废弃物的资源化利用现状与策略探讨[J]. 中国现代中药, 2019, 21(1):1510-1515.

(收稿日期:2019-07-26 修回日期:2020-01-07)

(编辑:段思怡)