

云南不同产地玛咖挥发油成分的 GC-MS 检测及多元统计分析

杨敏¹, 贺与平¹, 殷勤红², 朱艳琴¹, 黄绍军¹, 杜萍^{1,*}

(1. 昆明理工大学分析测试中心, 云南昆明 650093;

2. 昆明理工大学生命科学院, 云南昆明 650032)

摘要:为研究云南玛咖挥发油成分,对云南具有代表性的八个玛咖种植区样品采用同时蒸馏萃取法提取挥发油,利用气相色谱-质谱联用技术对所得挥发油进行分离鉴定,应用相似度评价、聚类分析和主成分分析等多元统计方法进行分析,结果鉴定出挥发油成分 59 种,其中共有成分 39 种,这些共有成分总含量在各地玛咖样品挥发油总量中占比都超过 99%。含量较高的共有成分有:异硫氰酸苄酯、苯乙腈、4-甲氧基苄基异硫氰酸酯、3-甲氧基苯乙腈、棕榈酸、9,12,15-十八碳三烯酸、苯甲醛、9,12-亚油酸、9,12,15-十八碳三烯酸乙酯、亚油酸乙酯。云南八个玛咖种植区样品挥发油成分相似,但由于含量差别而呈现出具有明显差异的两个类别。

关键词:玛咖,挥发油,气相色谱-质谱联用(GC-MS),主成分分析,聚类分析

Study on the chemical components of volatile oil of Maca from different areas in Yunnan by GC-MS and multivariate statistical analysis

YANG Min¹, HE Yu-ping¹, YIN Qin-hong², ZHU Yan-qin¹, HUANG Shao-jun¹, DU Ping^{1,*}

(1. Research Center for Analysis and Measurement, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. College of Life Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650032, China)

Abstract: To research the chemical components of volatile oil of maca (*Lepidium meyenii*) in Yunnan province, the experiment extracted the volatile oil of maca from 8 habitats in Yunnan by simultaneous distillation-solvent extraction (SDE), and then isolated, analyzed and identified it by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Furthermore, multivariate statistical analysis methods including similarity analysis, hierarchical cluster analysis (HCA) and principal component analysis (PCA) were applied to the components data. As a result, a total of 59 components were identified and 39 of them were common to all the tested samples. These common components account for more than 99% of all volatile oil in every tested sample. There were some common components showed relatively higher quantity: (isothiocyanatomethyl)-Benzene, Benzyl nitrile, 4-Methoxybenzyl, (3-Methoxyphenyl) acetonitrile, Hexadecanoic acid, 9,12,15-Octadecatrienoic acid, Benzaldehyde, 9,12-Octadecadienoic acid, ethyl 9,12,15-octadecatrienoate, Linoleic acid ethyl ester. The results showed that the samples from 8 habitats were distinguished into two classes because of the differences about their components content of volatile oil though their components of volatile oil were similar.

Key words: Maca; volatile oil; gas chromatography-mass spectrometry; principal component analysis; cluster analysis

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2016)14-0067-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2016.14.005

玛咖 (*Lepidium meyenii* Walp.) 是十字花科 (*Cruciferae*) 独行菜属 (*Lepidium*) 一年生或两年生草本植物, 英文俗称 Maca^[1-2]。玛咖是一种营养丰富且具有多种功效的新资源食品。它不仅富含蛋白质、

氨基酸、多糖、维生素等多种营养成分^[3-7], 还含有具有特殊功效的玛咖酰胺和玛咖烯^[8-9]、芥子油苷^[10-11]、甾醇^[12]及其它生物碱^[13], 具有改善性功能、调节内分泌、抗疲劳、抗氧化^[13-18]等功效。

收稿日期: 2015-12-22

作者简介: 杨敏 (1991-), 女, 硕士研究生, 主要从事天然产物分析方面的研究, E-mail: 742880490@qq.com。

* 通讯作者: 杜萍 (1968-), 女, 大学本科, 高级工程师, 主要从事天然产物分析方面的研究, E-mail: dupin515@163.com。

基金项目: 云南省应用基础研究计划项目 (2012F2040)。

玛咖原产于南美海拔 3500 m 以上的安第斯山区,对种植环境要求极为苛刻^[19]。云南属于低纬度高原立体型气候,适合多种植物生长,很多地方与秘鲁安第斯山区环境极其相似。我国自在云南丽江引种成功以来,发展迅速。2012 年云南省种植面积达 2000 hm²,2013 年达 4533 hm²。目前云南栽培玛咖产量约占全国产量的 80%,成为玛咖在中国的主产地^[20]。十字花科植物多具有特殊浓烈气味,国内外对玛咖挥发物曾有部分报道^[21-23],但尚无系统研究。因此本实验选取云南省内八个具有代表性种植区的玛咖样品蒸馏萃取挥发油,采用气相色谱-质谱联用技术对所得挥发油进行分离鉴定,应用相似度评价、聚类分析和主成分分析等多元统计方法进行数据分析,探究云南地区玛咖的主要成分和差异,为云南玛咖后续研究开发提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

玛咖 选自云南省内分布在丽江市、香格里拉市、会泽县的具有地域代表性的八个玛咖种植区(见表 1),挑选的皆为当年采收、主根呈类球形或圆锥形,下部有支根 2~7 条,根头部直径 1.5~4 cm,长为 3~5 cm,支根长 3~16 cm,表面颜色为黄白色或暗紫色,质地坚实,气香特异的完整根茎,将各玛咖样品晾晒干燥后使用旋风磨粉碎过 60 目筛,干燥密封保存待用;二氯甲烷、无水硫酸钠、无水乙醇 均为分析纯;萘 优级纯;实验用水 二次蒸馏水。

表 1 玛咖样品

Table 1 The samples of Maca

样品号	产地	样品号	产地
S1	丽江玉龙县黄山镇南溪村满中组	S5	会泽县待补镇
S2	丽江玉龙县黄山镇南溪行政村南文坪村	S6	会泽县矿山镇
S3	香格里拉市小中甸联合乡竹国村	S7	会泽县大桥乡
S4	香格里拉市大中甸角菜村	S8	会泽县大海乡

Agilent 7890A-5975C 型 GC-MS 气质联用仪 配有 Chemstation 工作站,美国安捷伦公司;HP-5MS 弹性石英毛细管柱 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,美国 Agilent 公司;5 mL-24#标准口挥发油提取器 天津市天玻玻璃仪器有限公司;DHT 型恒温电热套 苏州学森仪器设备有限公司;BT224S 型 1/10 万电子天平 赛多利斯公司。

1.2 实验方法

1.2.1 玛咖挥发油提取 按照 2010 年版《中国药典》一部附录 X D (甲法)提取玛咖挥发油。称取 25 g 玛咖样品放入加有适量沸石的 500 mL 的圆底烧瓶中,加入 350 mL 去离子水,将圆底烧瓶置于同时蒸馏装置的轻相端,磁力搅拌电热套加热,温度控制在 120 ℃。另取 30 mL 重蒸的二氯甲烷置于 250 mL 圆底烧瓶中,置于同时蒸馏萃取装置的重相端,恒温加

热,温度控制在 60 ℃,连续蒸馏萃取 2 h。萃取结束后,将萃取液经无水硫酸钠干燥后导入圆底瓶,在温度为 40 ℃,压力为 560 MPa,旋转速度 60~65 r/min 下,旋转蒸干,瓶内残留的浓稠液体即为玛咖挥发油。每个样品准确定量至 1 mL 后,装入样品瓶中,待 GC/MS 仪器分析检测。

1.2.2 气相色谱-质谱条件 载气:高纯氦气;GC 进样口温度:250 ℃;进样量:1 μL;载气流速:1 mL/min;分流比:20:1;GC/MS 接口温度:280 ℃;程序升温:初始温度 50 ℃,保持 1 min;以 8 ℃/min 的速率升温至 160 ℃,保持 2 min,再以 8 ℃/min 的速率升温至 260 ℃,保持 15 min;离子源:EI 源,电子能量为:70 eV;扫描范围为全扫描(SCAN);使用选择离子和全扫描同时扫描模式,选择的离子为萘 128。

1.2.3 定性与定量分析方法 采用 NIST 05a 质谱库进行定性分析,以确定各化合物成分。对各化合物成分采用内标法(取 2 mL 100 mg/L 萘的无水乙醇溶液为内标),利用各成分峰面积与内标物峰面积对比进行半定量分析,以确定其含量。挥发油成分含量计算公式为:

$$W = \frac{a \times 2 \times 100}{b \times 25}$$

其中,W:挥发油成分含量(μg/g);a:化合物成分峰面积;b:内标物峰面积;2:内标物体积 mL;100:内标物浓度(mg/L);25:样品质量(g)。

挥发油成分含量为内标校正峰面积相对含量,在不考虑仪器信号响应差异的情况下,即相对校正因子为 1 的时候,数值的单位为 μg/g。

1.3 数据处理

所有数据均为 3 次随机重复实验平均值。数据采用 Excel 2013 及 SPSS 22.0 进行聚类分析、相似度评价以及主成分分析等处理。图形采用 Origin 2015 绘制。

2 结果与分析

2.1 八地玛咖挥发油 GC-MS 检测结果

八个种植区玛咖样品挥发油成分的总离子流图见图 1(只选择了具有代表性的两个样品的总离子流图),定性定量分析结果见表 2(按平均含量高低列出)。

2.2 八地玛咖挥发油初步统计分析

由表 2 可得,在八个种植区玛咖样品中累计鉴定出了 59 种挥发油成分。其中,S3 香格里拉小中甸的玛咖样品鉴定出的挥发油成分数最多,有 57 个。其次是 S1 丽江南溪满中和 S2 丽江南溪文坪,均为 55 个。其它依次为 S6 会泽矿山镇 53 个,S5 会泽待补和 S8 会泽大海 46 个,S4 香格里拉大中甸和 S7 会泽大桥 45 个。八个种植区玛咖样品挥发油的共有成分有 39 个。这些共有成分总含量在各地样品挥发油总含量中的占比都超过了 99%,这表明了云南八个种植区玛咖样品挥发油的成分相似。

选取共有成分平均含量前 15 的化合物做百分比堆积柱形图(见图 2),这 15 种化合物在各地样品挥发油总量中占比达 97.155%~99.304%,所以可认

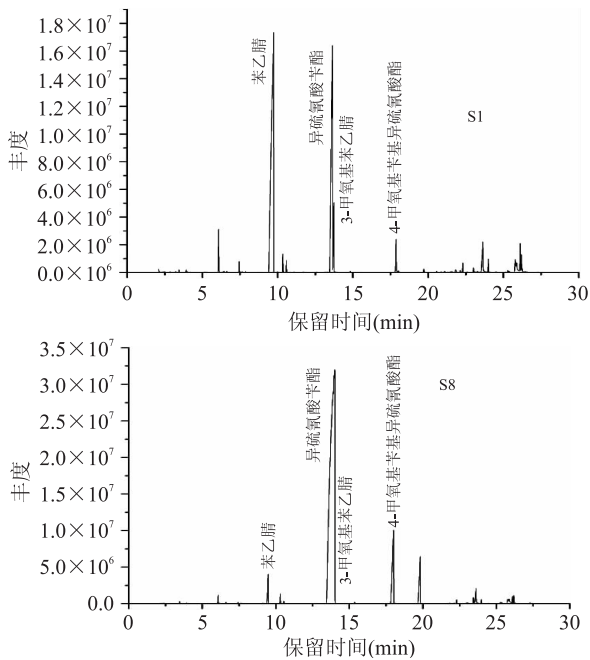


图1 云南八地玛咖挥发油成分典型总离子流图

Fig.1 The typical total ion chromatograms of volatile oil components of Maca in 8 areas of Yunnan

为这 15 种化合物是云南玛咖挥发油的主要成分。求得这些成分的标准偏差(异硫氰酸苄酯 734.18 $\mu\text{g/g}$ 、苯乙腈 458.54 $\mu\text{g/g}$ 、4-甲氧基苄基异硫氰酸酯

95.80 $\mu\text{g/g}$ 、3-甲氧基苯乙腈 28.98 $\mu\text{g/g}$ 、棕榈酸 18.20 $\mu\text{g/g}$ 、9,12,15-十八碳三烯酸 8.88 $\mu\text{g/g}$ 、苯甲醛 8.08 $\mu\text{g/g}$ 、9,12-亚油酸 11.65 $\mu\text{g/g}$ 、9,12,15-十八碳三烯酸乙酯 3.64 $\mu\text{g/g}$ 、亚油酸乙酯 3.52 $\mu\text{g/g}$ 、棕榈酸乙酯 1.53 $\mu\text{g/g}$ 、3-甲氧基苯甲醛 1.54 $\mu\text{g/g}$ 、苯甲醇 2.29 $\mu\text{g/g}$ 、金合欢基丙酮 0.96 $\mu\text{g/g}$ 、油酸乙酯 1.08 $\mu\text{g/g}$)并结合图 2,可知 8 个不同产地样品挥发油的主要成分含量差异明显。

从图 2 中还可以看出,S1 丽江南溪满中、S2 丽江南溪文坪和 S3 香格里拉小中甸玛咖样品挥发油中含量排名前二的都是苯乙腈和异硫氰酸苄酯,而 S4 香格里拉大中甸、S5 会泽待补、S6 会泽大桥和 S8 会泽大海玛咖样品挥发油中含量排名前二的都是异硫氰酸苄酯和 4-甲氧基苄基异硫氰酸酯。

2.3 八地玛咖挥发油多元统计分析

2.3.1 八地玛咖挥发油的聚类分析 采用 SPSS 22.0 软件对八个种植区玛咖样品挥发油数据进行聚类分析,选用离差平方和法(Ward's Method)作为聚类方法,以平方欧式距离(Squared Euclidean Distance)为度量标准,得到聚类谱系图见图 3。

由图 3 可知,当类间距离为 6 时,八个不同种植区玛咖样品聚为两类。第一类为 S6 会泽大桥、S8 会泽大海、S7 会泽大桥、S4 香格里拉大中甸及 S5 会泽待补的玛咖样品;第二类为 S1 丽江南溪满中、S2 丽

表 2 云南八地玛咖挥发油成分分析结果

Table 2 Chemical constituents of volatile oil from Maca in 8 areas of Yunnan

编号	化合物中文名	化合物英文名	保留时间 (min)	含量($\mu\text{g/g}$)							
				S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
1	异硫氰酸苄酯	(isothiocyanatomethyl)-Benzene	13.64	312.283	573.876	227.298	1317.73	794.16	1909.7	1723.7	2064.681
2	苯乙腈	Benzyl nitrile	9.43	571.28	712.067	1277.094	32.772	46.884	148.599	30.266	37.988
3	4-甲氧基苄基异硫氰酸酯	4-Methoxybenzyl isothiocyanate	17.87	22.264	32.305	12.646	224.507	59.955	209.835	192.313	207.474
4	3-甲氧基苯乙腈	(3-Methoxyphenyl) acetonitrile	13.73	44.441	40.627	74.942	44.762	21.948	86.594	43.151	108.944
5	棕榈酸	Hexadecanoic acid	23.63	28.092	66.064	23.483	21.495	4.534	42.837	20.844	27.411
6	9,12,15-十八碳三烯酸	9,12,15-Octadecatrienoic acid	25.88	13.017	27.288	10.072	8.059	1.469	26.93	14.45	13.423
7	苯甲醛	Benzaldehyde	6.08	19.021	20.758	28.334	8.304	7.664	11.552	6.31	7.354
8	9,12-亚油酸	9,12-Octadecadienoic acid	25.79	10.561	34.929	6.493	4.133	0.518	24.65	8.069	7.256
9	9,12,15-十八碳三烯酸乙酯	ethyl 9,12,15-octadecatrienoate	26.19	9.212	9.474	5.408	10.1	2.777	14.21	12.474	9.628
10	亚油酸乙酯	Linoleic acid ethyl ester	26.11	13.239	8.79	7.153	7.672	1.739	12.086	6.623	7.449
11	棕榈酸乙酯	Hexadecanoic acid, ethyl ester	23.99	6.407	4.558	4.7	4.285	1.041	4.705	3.325	3.643
12	3-甲氧基苯甲醛	3-methoxy-Benzaldehyde	10.58	4.757	3.801	6.612	2.556	2.531	3.35	2.1	2.269
13	苯甲醇	Benzyl Alcohol	7.44	5.453	7.703	4.105	2.108	1.174	3.744	1.816	1.312
14	金合欢基丙酮	6,10,14-trimethyl-5,9,13-Pentadecatrien-2-one	23.01	2.284	3.448	1.639	0.424	1.934	1.733	2.706	0.913
15	油酸乙酯	Ethyl Oleate	26.24	3.205	1.012	2.789	0.954	0.066	0.907	0.789	0.952
16	己酸	Hexanoic acid	6.45	1.373	1.745	2.793	-	-	1.691	0.064	0.267
17	9,12-亚油酸甲酯	methyl ester 9,12-Octadecadienoic acid	25.29	1.011	2.015	0.756	0.448	0.319	1.627	1.477	1.186
18	苯乙酸乙酯	Benzeneacetic acid, ethyl ester	20.86	0.417	0.451	0.223	3.253	1.496	1.473	0.763	0.39
19	己醛	Hexanal	3.44	1.106	0.776	1.552	1.064	0.413	0.894	0.643	1.857
20	亚麻酸甲酯	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester	25.38	0.614	1.59	0.554	0.361	0.383	1.39	2.04	1.042
21	丁酸	Butanoic acid	3.25	0.682	2.82	0.944	0.33	-	0.192	-	-
22	糠醛	Furfural	3.92	1.287	1.207	1.273	0.458	0.766	1.124	0.754	0.633
23	异戊酸	3-methyl-Butanoic acid	4	0.327	0.668	2.211	-	-	0.124	-	-
24	肉豆蔻酸	Tetradecanoic acid	20.55	0.827	1.902	0.829	0.213	-	0.698	0.177	0.158
25	辛酸	Octanoic Acid	9.99	0.388	0.776	1.054	-	-	0.49	-	-
26	2-戊基呋喃	2-pentyl-Furan	6.62	0.587	0.491	0.912	0.754	0.316	0.58	0.561	1.175

续表

编号	化合物中文名	化合物英文名	保留时间 (min)	含量(μg/g)							
				S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
27	棕榈酸甲酯	Hexadecanoic acid, methyl ester	23.06	0.606	1.247	0.561	0.195	0.31	0.714	0.858	0.736
28	3-羟基-2-丁酮	3-hydroxy-2-Butanone	2.49	0.395	2.229	0.595	0.059	0.243	0.621	0.251	0.139
29	苯乙醛	Benzeneacetaldehyde	7.64	0.462	0.616	0.966	0.322	0.4	0.717	0.393	0.524
30	香叶基丙酮	6,10-dimethyl-5,9-Undecadien-2-one	14.83	0.544	0.691	0.561	0.152	0.55	0.682	0.783	0.294
31	异氰酸苄酯	Benzyl isocyanate	9.13	0.141	0.317	0.134	0.507	0.299	0.996	0.566	0.679
32	2-甲基丁酸	2-methyl-Butanoic acid	4.12	0.263	0.256	0.773	-	-	0.4	-	-
33	壬酸	Nonanoic acid	11.71	0.305	0.403	0.366	-	-	0.327	-	-
34	愈创木萜醇	Guaiol	17.75	-	-	-	-	0.198	-	-	0.458
35	月桂酸	Dodecanoic acid	16.84	0.281	0.447	0.212	-	-	-	-	-
36	1-苯基-1,2-丙烷二酮	1-phenyl-1,2-Propanedione	10.04	0.206	0.449	0.623	0.043	0.057	0.371	0.386	0.153
37	安息香乙醚	2-ethoxy-1,2-diphenyl-Ethanone	11.07	0.274	0.091	0.946	0.085	0.131	0.141	0.333	0.27
38	庚酸	Heptanoic acid	8.19	0.139	0.217	0.45	-	-	0.288	-	-
39	2-辛醛	2-Octenal	7.88	0.423	0.384	0.416	0.12	0.169	0.192	0.12	0.207
40	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	2-Methoxy-4-vinylphenol	12.6	0.221	0.376	0.149	0.225	0.149	0.243	0.284	0.324
41	苯乙醇	Phenylethyl Alcohol	8.97	0.352	0.429	0.465	0.116	0.06	0.16	0.08	0.071
42	茴香脑	1-methoxy-4-(1-propenyl)-Benzene	12.09	-	-	0.201	0.219	-	-	-	-
43	6-甲基-5-庚烯-2-酮	6-methyl-5-Hepten-2-one	6.53	0.196	0.235	-	0.083	0.18	0.205	0.155	0.147
44	苯丙腈	Benzenepropanenitrile	11.32	0.165	0.189	0.221	0.047	0.165	0.09	0.222	0.207
45	吲哚	Indole	12.27	0.144	0.199	0.253	0.188	0.089	0.215	0.084	0.074
46	肉桂醛	Cinnamaldehyde	11.86	0.144	0.162	0.249	-	0.026	-	-	-
47	3-甲硫基丙醛	3-(methylthio)-Propanal	5.08	-	-	0.065	0.071	0.238	-	0.228	0.098
48	戊酸	Pentanoic acid	4.62	0.088	0.14	0.221	-	-	0.058	-	-
49	3,5-辛二烯-2-酮	3,5-Octadien-2-one	8.55	0.176	0.15	0.186	0.034	0.038	0.08	0.055	0.224
50	庚醛	Heptanal	4.99	0.083	0.09	0.11	0.109	0.065	0.096	0.098	0.177
51	1-己醇	1-Hexanol	4.44	0.13	0.101	0.201	0.045	0.038	0.17	0.058	0.076
52	甲基环戊烯醇酮	2-hydroxy-3-methyl-2-Cyclopenten-1-one	7.31	0.094	0.176	0.074	-	-	0.048	-	-
53	丁基化羟基甲苯	Butylated Hydroxytoluene	15.95	0.065	0.122	0.106	-	0.102	0.109	0.089	0.071
54	2-庚酮	2-Heptanone	4.81	0.13	0.116	0.203	0.057	0.031	0.08	0.033	0.09
55	3-戊烯-2-酮	3-Penten-2-one	2.77	0.038	0.075	0.11	0.03	0.05	0.141	0.106	0.166
56	2,4-庚二烯醛	2,4-Heptadienal	6.99	0.103	0.082	0.132	0.016	0.028	0.048	0.106	0.068
57	甲基吡嗪	methyl-Pyrazine	3.79	0.175	0.103	0.03	-	0.02	0.014	0.042	0.074
58	2-乙酰基噻唑	2-Acetylthiazole	7.15	0.079	0.083	0.093	-	0.027	0.011	-	-
59	4-(4-甲氧苯基)-2-丁酮	4-(4-methoxyphenyl)-2-Butanone	12.4	-	-	0.048	0.053	-	-	-	-

注:-表示未检出。

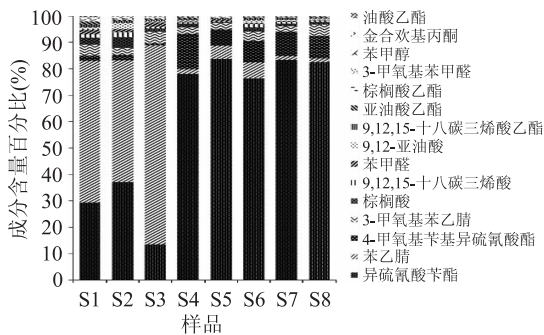


图2 云南八地玛咖挥发油主要成分百分比堆积图

Fig.2 The stacked charts of main volatile oil components of Maca in 8 areas of Yunnan

江南溪文坪及 S3 香格里拉小中甸的玛咖样品。从中可以看出,曲靖会泽县的样品(S5、S6、S7、S8)都聚为了一类,丽江玉龙县的样品(S1、S2)也都聚为了一类,地域环境趋同性是一致的,而香格里拉的两个样品(S3、S4)却分属两类。

2.3.2 八地玛咖挥发油相似度评价 为得到聚类分析中两个类别内各样品的相似度,使用 SPSS 22.0 做

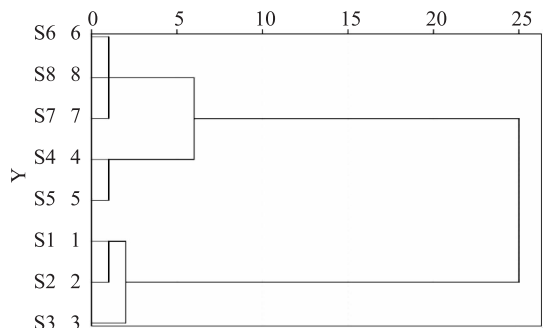


图3 云南八地玛咖聚类分析图

Fig.3 The Hierarchical cluster analysis of Maca in 8 areas of Yunnan

Pearson 相关性分析,得相关系数矩阵表(表3)。从表3可以看出,聚类分析中第一类样品的相似度在 0.995~1.000 之间,第二类样品相似度在 0.871~0.982 之间。

各成分含量最高且标准偏差最大的两种成分异硫氰酸苄酯和苯乙腈在这两类样品中的含量差异是造成上述分类结果的主要原因。同时第二类中 S3

表3 云南八地玛咖挥发油成分相关系数矩阵

Table 3 Pearson correlation coefficient matrix about volatile oil components of Maca in 8 areas of Yunnan

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
S1	1.000	0.982	0.946	0.483	0.516	0.532	0.479	0.481
S2	0.982	1.000	0.871	0.630	0.661	0.674	0.628	0.630
S3	0.946	0.871	1.000	0.177	0.213	0.231	0.172	0.174
S4	0.483	0.630	0.177	1.000	0.995	0.997	0.998	0.997
S5	0.516	0.661	0.213	0.995	1.000	0.999	0.998	0.998
S6	0.532	0.674	0.231	0.997	0.999	1.000	0.998	0.998
S7	0.479	0.628	0.172	0.998	0.998	0.998	1.000	1.000
S8	0.481	0.630	0.174	0.997	0.998	0.998	1.000	1.000

香格里拉小中甸样品挥发油中苯乙腈和异硫氰酸苄酯的含量与 S2 丽江南溪文坪样品差异稍大,是它们的相似度只有 0.871 的主要原因。

2.3.3 八地玛咖挥发油主成分分析 按照 KMO (Kaiser-Meyer-Olkin) 和 Bartlett 球形度检验结果,选取八个样品全部共有成分组成 39×8 阶矩阵进行主成分分析。此时的 KMO 检验结果为 0.683, 非常接近 0.7 (Kaiser 给出的一般 KMO 度量标准), 可以进行因子分析^[21]。将选取的数据导入 SPSS 22.0 中进行主成分分析,得载荷图(图 4), 2 个主成分的方差贡献率分别为 74.987% 和 24.899%, 累计方差贡献率为 99.886%。由图 4 可知主成分分析法也很好地将八个种植区样品分成了两类。第一类(记为 C1)为 S6 会泽矿山、S8 会泽大海、S7 会泽大桥、S4 香格里拉大中甸及 S5 会泽待补的玛咖样品;第二类(C2)为 S1 丽江南溪满中、S2 丽江南溪文坪及 S3 香格里拉小中甸的玛咖样品,并且 S3 香格里拉小中甸与 S2 丽江南溪文坪样品在图中的距离稍远。

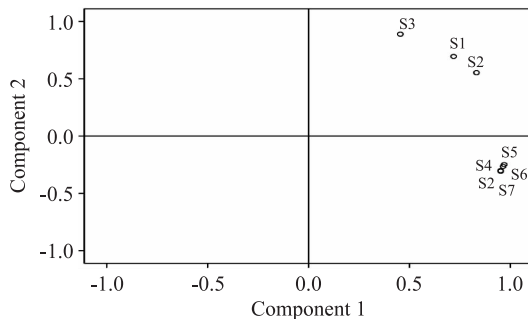


图4 云南八地玛咖主成分分析载荷图

Fig.4 The loading plot of principal components analysis(PCA) about volatile oil components of Maca in 8 areas of Yunnan

2.4 两个类别玛咖差异统计

2.3.3 得出八个样品表现出具有明显差异的两个类别 C1 和 C2, 分别对这两个类别进行统计对比, 发现 C1 类样品的共有成分为 40 个, 而 C2 类的为 54 个; C2 类中三个样品都含有月桂酸 (Dodecanoic acid), 而 C1 类中五个样品都未检出。两类中平均含量前十的化合物都为异硫氰酸苄酯、苯乙腈、4-甲氧基苄基异硫氰酸酯、3-甲氧基苯乙腈、棕榈酸、9, 12, 15-十八碳三烯酸、苯甲醛、9, 12-亚油酸、9, 12, 15-十八碳三烯酸乙酯、亚油酸乙酯, 具体含量见图

5。从图 5 可以看出, C1 和 C2 中异硫氰酸苄酯、苯乙腈、4-甲氧基苄基异硫氰酸酯平均含量相差很大。

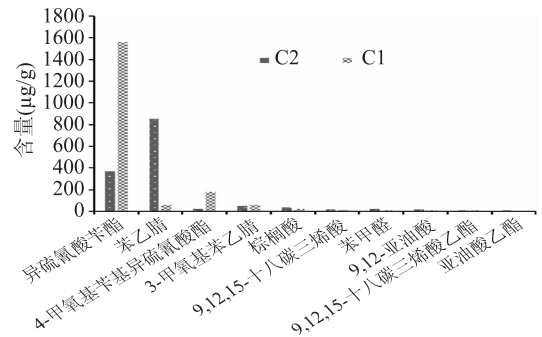


图5 云南八地两类玛咖成分对比

Fig.5 The comparison diagram about volatile oil components of two types of Maca in 8 areas of Yunnan

3 讨论与结论

利用气相色谱-质谱联用技术检测出云南八个产地玛咖挥发油成分 59 个, 其中共有成分 39 种。含量较高的共有成分有: 异硫氰酸苄酯、苯乙腈、4-甲氧基苄基异硫氰酸酯、3-甲氧基苯乙腈、棕榈酸、9, 12, 15-十八碳三烯酸、苯甲醛、9, 12-亚油酸、9, 12, 15-十八碳三烯酸乙酯、亚油酸乙酯。共有成分总含量在各地挥发油总量中占比都超过 99%, 云南八个产地玛咖挥发油成分相似, 但是主要成分含量相差很大, 使得其在统计结果上呈现出具有明显差异的两个类别。

有研究表明, 吉林玛咖挥发油含量最高成分是苯乙腈(88.22%) 和 3-甲氧基苯乙腈(4.46%)^[22]; 秘鲁玛咖挥发油含量最高成分是苯乙腈(74.77%)^[23]; 新疆玛咖挥发油含量最高成分是异硫氰酸苄酯(69.16%) 和苯乙腈(21.53%)^[24]。新疆玛咖与本文中第一类(香格里拉大中甸、会泽待补、会泽矿山镇、会泽大桥和会泽大海) 样品都以异硫氰酸苄酯含量最高; 而吉林和秘鲁玛咖与本文中第二类(丽江南溪满中、丽江南溪文坪和香格里拉小中甸) 样品都以苯乙腈含量最高。

云南省内玛咖主要引种地为秘鲁和美国。曲靖市会泽县从美国引种并推广种植^[25]; 中国林业科学研究院资源昆虫研究所从秘鲁引种在云南部分地区推广种植^[25]。另外还有丽江格林恒信生物种植有限公司在玉龙县黄山镇南溪行政村推广种植的玛咖未

表明种子来源^[25]。由此结合海拔、降水、土壤、温度等数据的对比,推测本实验中各产地样品出现的差异主要是由种源不同引起的。

玛咖引进中国已有十余年,种源退化、种质差异、种质交流等诸多原因可能会导致其功能活性成分出现明显的变化,因此尽快建立玛咖质量评价标准对玛咖的种植及后续开发已显得极其重要。

参考文献

- [1] Quiros C F, Cardenas R A. Maca [C]//HERMANN M, HELLER J. Andean roots and tubers: ahipa, arracacha, maca and yacon[J]. Rome, Italy: IPGRI, 1997: 175-195.
- [2] León J. The maca (*Lepidium meyenii*), a little-known food plant of Peru[J]. *Economic Botany*, 1964, 18(2): 122-127.
- [3] 胡强, 康平德, 杨少华, 等. 云南玛咖种子产业化发展的现状、优势与对策[J]. *种子*, 2013, 32(1): 59-62.
- [4] 冯颖, 何钊, 徐琬峰, 等. 云南栽培玛咖的营养成分分析与评价[J]. *林业科学研究*, 2009, 22(5): 696-700.
- [5] Dini A, Migliuolo G, Rastrelli L, et al. Chemical composition of *Lepidium meyenii*[J]. *Food Chemistry*, 1994, 49(4): 347-349.
- [6] Zheng B L, He K, Kim C H, et al. Effect of a lipidic extract from *Lepidium meyenii* on sexual behavior in mice and rats[J]. *Urology*, 2000, 55(4): 598-602.
- [7] 孙晓东, 杜萍, 单云, 等. 丽江玛卡片和秘鲁玛卡片营养成分对比分析和评价[J]. *食品科学*, 2011, 32(19): 214-216.
- [8] McCollom M M, Villinski J R, McPhail K L, et al. Analysis of macamides in samples of Maca (*Lepidium meyenii*) by HPLC-UV-MS/MS[J]. *Phytochemical Analysis*, 2005, 16(6): 463-469.
- [9] Ganzera M, Zhao J, Muhammad I, et al. Chemical profiling and standardization of *Lepidium meyenii* (Maca) by reversed phase high performance liquid chromatography [J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 2002, 50(7): 988-991.
- [10] 艾中, 程爱芳, 孟际勇, 等. 国产玛咖芥子油苷的组分分析和含量测定[J]. *食品科技*, 2012, 37(4): 182-186.
- [11] 甘瑾, 冯颖, 张弘, 等. 三种色型玛咖芥子油苷组分及含

量分析[J]. *中国农业科学*, 2012, 45(7): 1365-1371.

- [12] 甘瑾, 冯颖, 张弘, 等. 三种色型玛咖甾醇组分及含量分析[J]. *林业科学研究*, 2013, 26(1): 129-132.
- [13] 杜广香. 玛咖生物碱的分离纯化及抗氧化活性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [14] 甘瑾. 玛咖 (*Lepidium meyenii* Walp) 抗氧化活性及活性物质基础的研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2013.
- [15] 金文闻. 药食两用植物玛咖 (*Lepidium meyenii*) 的效用物质研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- [16] 余龙江, 金文闻. 玛咖 (*Lepidium meyenii*) 干粉的营养成分及抗疲劳作用研究[J]. *食品科学*, 2004, 25(2): 164-166.
- [17] Gonzales GF, Ruiz A, Gonzales C, et al. Effect of *Lepidium meyenii* (maca) roots on spermatogenesis of male rats [J]. *Asian Journal of Andrology*, 2001, 3(3): 231-233.
- [18] Gonzales G F, Gasco M, Cordova A, et al. Effect of *Lepidium meyenii* (Maca) on spermatogenesis in male rats acutely exposed to high altitude (4340 m) [J]. *Journal of Endocrinology*, 2004, 180(1): 87-95.
- [19] 余龙江, 孙友平, 程华, 等. 玛咖引种气候适宜区域的选择[J]. *生命科学研究*, 2004, 8(3): 250-255.
- [20] 万文婷, 张志鹏, 谭晓蕾, 等. 玛咖云南主产区发展现状调查[J]. *中国现代中药*, 2015, 17(7): 726-729.
- [21] SPSS 统计分析高级教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2013: 219.
- [22] 冷蕾, 于森, 刘金平, 等. 吉林产玛咖根茎挥发油的 GC-MS 分析[J]. *中国医药指南*, 2012, 10(24): 43-45.
- [23] 金文闻, 王晴芳, 李硕, 等. 新疆产玛咖的挥发油成分研究[J]. *食品科学*, 2009, 30(12): 241-245.
- [24] Tellez M R, Khan I A, Kobaisy M, et al. Composition of the essential oil of *Lepidium meyenii* (Walp.) [J]. *Phytochemistry*, 2002, 61(2): 149-155.
- [25] 郑华, 张弘, 甘瑾, 等. 秘鲁参在中国引种栽培及其化学利用的研究概况[J]. *林产化学与工业*, 2009, 29(S1): 255-259.

(上接第 66 页)

- [5] LI Xiuchen, GUE R L. Development and application of electronic noses in freshness assessment of fishery product [J]. *Journal of Fisheries of China*, 2002, 26(3): 275-280.
- [6] 吕日琴, 黄星奕, 辛君伟, 等. 鱼新鲜度检测方法研究进展[J]. *中国农业科技导报*, 2015, 17(5): 18-26.
- [7] GB/T 18108-2008 鲜海水鱼[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [8] GB 4789.1-2010 食品安全国家标准 食品微生物学检验总则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [9] 申朝文. 基于电子鼻的鱼肉新鲜度评价方法的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2008: 33-57.
- [10] 惠国华, 陈裕泉. 基于电子鼻的低温保藏草鱼品质预测方法研究[J]. *传感技术学报*, 2012, 25(2): 157-161.
- [11] 付湘晋, 许时婴, 王璋, 等. 电子鼻检测白鲢鱼腥味[J]. *浙江大学学报: 农业与生命科学版*, 2010, 36(3): 316-321.
- [12] DI Natale C, Olafsdottir G, Einarsson S, et al. Comparison

and integration of different electronic noses for freshness evaluation of cod-fish fillets [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001, 77(1/2): 572-578.

- [13] 尹磊, 谢晶, 张宁, 等. 不同温度贮藏条件下小黄鱼的品质变化[J]. *食品科学*, 2015(22): 156-160.
- [14] 王丹凤, 王锡昌, 刘源, 等. 电子鼻分析猪肉中负载的微生物数量研究[J]. *食品科学*, 2010, 31(6): 148-150.
- [15] 侯巧娟, 王锡昌, 董若琰, 等. 基于气味指纹预测养殖大黄鱼保藏过程中的品质变化[J]. *食品科学*, 2012, 33(6): 137-142.
- [16] 纪淑娟, 张丽萍. 基于电子鼻技术对于冷藏后南果梨货架期间气味变化的分析[J]. *食品科学*, 2012, 33(7): 123-126.
- [17] 赵梦醒, 丁晓敏, 曹荣, 等. 基于电子鼻技术的鲈鱼新鲜度评价[J]. *食品科学*, 2013, 34(6): 143-147.
- [18] 佟懿, 谢晶, 肖红, 等. 鲳鱼货架期预测模型的电子鼻评价与研究[J]. *水产学报*, 2010, 34(3): 367-374.