

基于气相色谱-质谱联用技术分析测定川麦冬块根及须根中可溶性糖组分

梁胜婷^{1,2}, 耿昭^{2*}, 苟琰², 钟恋², 何成军², 任奕洁^{1,2}, 樊钟曦¹, 杨蕾², 李小红^{1*}, 朱薇³ (1. 成都大学食品与生物工程学院, 成都 610106; 2. 四川省药品检验研究院(四川省医疗器械检测中心), 国家药品监督管理局中成药质量评价重点实验室, 工业和信息化部产业技术基础公共服务平台, 成都 611731; 3. 赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 成都 610041)

摘要:目的 建立基于气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分析测定川麦冬块根及须根中多种可溶性糖组分的方法,并结合多元统计分析其可溶性糖组分差异。方法 采用优化后甲氧基化-三甲基硅烷化两步衍生法结合 GC-MS 法测定 18 批川麦冬块根及须根中多种可溶性糖组分,结合主成分分析(principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘法判别分析(orthogonal partial least squares discrimination analysis, OPLS-DA)和聚类热图分析等模型统计分析其组分差异,并根据含量换算块根及须根样品甜度值。结果 在川麦冬块根和须根样品中鉴定了 18 种可溶性糖组分,对其中 14 种进行定量分析,川麦冬块根和须根样品中可溶性糖组分组成基本一致,14 种可溶性糖总量平均值也基本一致(块根 88.76 mg · g⁻¹ vs. 须根 85.66 mg · g⁻¹),但各组分含量存在一定差异,其中须根中 D-(-)-果糖含量较高,而块根中 D-(+)-蔗糖较高。多元统计分析结果显示,通过可溶性糖组分测定可显著区分块根和须根。通过换算,块根和须根的甜度值差异较小。结论 GC-MS 法灵敏度高、精密度好、准确度高,能够将多种结构相似的可溶性单糖和二糖区分开,实现川麦冬块根和须根中多种可溶性糖的准确定量和定量,为麦冬不同部位的可溶性糖组分研究及其进一步开发利用提供了依据。

关键词:川麦冬;块根;须根;可溶性糖;甲氧基化-三甲基硅烷化;气相色谱-质谱联用

doi:10.11669/cpj.2024.13.004 中图分类号:R917 文献标志码:A 文章编号:1001-2494(2024)13-1201-10

Analysis of Soluble Sugars in *Ophiopohon japonicus* Tuberous Roots and Fibrous roots by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LIANG Shengting^{1,2}, GENG Zhao^{2*}, GOU Yan², ZHONG Lian², HE Chengjun², REN Yijie^{1,2}, FAN Zhongxi¹, YANG Lei², LI Xiaohong^{1*}, ZHU Wei³ (1. College of Food and Biological Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China; 2. MITT Public Service Platforms for Industrial Technological Base, NMPA Key Laboratory for Quality Evaluation of Traditional Chinese Medicine (Traditional Chinese Patent Medicine), Sichuan Institute for Drug Control (Sichuan Testing Center of Medical Devices), Chengdu 611731, China; 3. Thermo Fisher Scientific (China) Co., Ltd, Chengdu 610041, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To establish a method based on gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) for simultaneous determination of a variety of soluble sugars in *Ophiopohon japonicus* tuberous roots and fibrous roots and to analyze the differences in the soluble sugars by multivariate statistical analysis. **METHODS** The optimized two-step derivatization method of methoxylation-trimethylsilylation combined with GC-MS was used to determine the soluble sugar components in 18 batches of *Ophiopohon japonicus* tuberous roots and fibrous roots. And the differences in the components were analyzed by multivariate statistical analysis, and the sweetness values of the tuberous roots and fibrous roots samples were converted according to the contents. **RESULTS** Eighteen kinds of soluble sugars were identified and 14 kinds of them were quantitatively analyzed in the tuberous roots and fibrous roots of *Ophiopohon japonicus*. It was found that the ingredients of the soluble sugar components in the tuberous roots and fibrous roots of *Ophiopohon japonicus* were basically the same, and the average of the total contents of the 14 kinds of soluble sugar components were also basically the same (88.76 mg · g⁻¹ in tuberous roots vs. 85.66 mg · g⁻¹ in fibrous roots). However, there were some differences in the contents of the components, and the contents of D-(-)-fructose and in the fibrous roots were significantly higher than those in the tuberous roots, while the contents of D-(+)-sucrose in the tuberous roots were significantly higher than those in the fibrous roots. The results of multivariate statistical analysis showed that tuberous roots and fibrous roots could be significantly differentiated by the determination of soluble sugar fractions. The difference in sweetness values between tuberous roots and fibrous roots was small by conversion. **CONCLUSION** With high sensitivity, good precision and accuracy, GC-MS is able to distinguish a variety of soluble monosaccharides and disaccharides with similar structures, and realize the accurate characterization and quantification of a variety of soluble sugars in *Ophiopohon japonicus*, and provi-

基金项目:国家药典委员会研究课题项目资助(2022Z09)

作者简介:梁胜婷,女,硕士研究生 研究方向:中药天然产物研究 * **通讯作者:**耿昭,男,副主任中药师,硕士生导师 研究方向:中药民族药质量评价与资源开发 Tel:(028)87877195;李小红,男,实验师 研究方向:中药化学成分及质量分析 Tel:(028)84616593

ding a basis for the study of soluble sugar fractions in different parts of *Ophiopogon japonicus* and its further development and utilization.

KEY WORDS: *Ophiopogon japonicus*; tuberous root; fibrous root; soluble sugar; methoxylation-trimethyl silylation; gas chromatography-mass spectrometry

麦冬,百合科植物麦冬 [*Ophiopogon japonicus* (L. f.) Ker-Gawl.] 的干燥块根,为临床常用中药,味甘、微苦,具有养阴生津、润肺清心功效^[1]。常常以单方或复方的形式广泛应用于临床,起到预防和治疗糖尿病、心脑血管疾病、辅助治疗肺癌的作用^[2-4],另外还具有抗心律失常、增强免疫力、抗皮肤衰老、抗炎、抗肿瘤等药理作用^[5-11]。根据产地不同麦冬又被分为川麦冬和浙麦冬(杭麦冬),浙麦冬主产于浙江慈溪、台州等地^[12],川麦冬主产于绵阳三台县,是著名的川产道地药材,已有 500 多年的种植历史,于 2006 年被原国家质量监督检验检疫总局批准为国家地理标志保护产品^[13]。近年来绵阳种植的麦冬年均产量已突破万吨,占全国麦冬总产量的 70% 以上,出口量的 80%,麦冬须根作为麦冬药用资源的副产物,其产量约占麦冬的 60%^[13],以往通常作为非药用部位而被丢弃,而 2019 年 1 月四川省发布的《食品安全地方标准 麦冬须根》正式将川麦冬须根列为新资源食品^[14],近年来许多研究表明,其化学成分、药理作用与块根相似^[5,14-18],目前市场上已有相关食品销售,说明麦冬须根在药食同源、保健食品等方面有着极大的开发价值及应用前景。

麦冬的主要活性成分为甾体皂苷类、高异黄酮类和多糖类^[19-24],近年来已有较多研究报道,但对麦冬中甘味的主要来源——可溶性糖,目前较为少见。可溶性糖是植物光合作用产物中的非结构性碳水化合物,主要包括葡萄糖、果糖和蔗糖等,在植物的生命周期中具有重要作用^[25]。近年来,可溶性糖因其生物活性而受到广泛关注^[26],例如肌醇对女性生殖健康有益^[27],木糖醇、甘露糖的益生元特性等^[28],同时,药用植物中的可溶性糖能为其带来独特的甜味,对于其感官品质至关重要,但目前关于川麦冬糖类成分的研究报道多采用紫外分光光度法测定总多糖含量,并将其作为品质评价的指标之一,而对于其可溶性糖的分析较少。中药传统经验鉴别的精髓在于“辨状论质”,口尝味道作为较为直观的性状特征,往往可以直接或间接地反映出药材所含化学成分与内在品质等方面的相关性。目前已有研究通过测定川麦冬药材长度、直径等外观性状量化指标结合浸出物、总多糖等内在品质指标,制定川麦冬商品综合等级划分标准^[29],但都忽略了其与甜味的

关联。因此,需要对麦冬中可溶性糖类成分进行系统的研究,或许也可将其作为麦冬质量控制与品质评价的指标。另外,麦冬须根作为新的食品资源,目前对于其物质基础研究仍较为薄弱,因此,对麦冬块根和须根中可溶性糖组分进行分析研究对于川麦冬的开发利用具有重要意义。

目前,液相色谱与各种检测器联用技术由于其良好的稳定性,被作为分析可溶性糖较为常用的方法^[30-31],然而,由于不易获取目标物的化学结构信息,难以同时定性定量分析多种结构相似的可溶性糖。气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)同时具有气相色谱的分离能力和质谱的鉴定能力,已成为分析药物、食品、环境样本中复杂有机化合物成分的重要工具^[32-34],在可溶性糖组分的定性和定量分析研究中也有广泛的应用。Sun 等^[35]分别采用高效液相色谱-蒸发光散射检测(HPLC-ELSD)、液相色谱-电子喷雾电离串联质谱(LC-ESI-MS/MS)和 GC-MS 技术从红枣提取物中鉴定出 8 种糖和糖醇,认为相较于 HPLC-ELSD 和 LC-ESI-MS/MS,GC-MS 定性分析的范围更广。Acanski 等^[36]将 GC-MS 用于不同类型谷物和伪谷物面粉定性分析,通过比较不同样品中的糖组分并结合树状图和主成分分析实现不同种类谷物面粉的区分。由于可溶性糖的亲水性、低挥发性和热敏性,通常在进行 GS-MS 进行分析前需要对样品进行衍生操作,将可溶性糖转化为具有挥发性的稳定衍生物。目前用于 GC-MS 分析的衍生操作划分为单步法和两步法,其中两步法形成的异构体数量少、峰分离性能好、色谱分辨率高^[37],因此大多研究采用此法对样品进行衍生。

本研究以川麦冬块根和须根为研究对象,采用 GC-MS 对川麦冬中可溶性糖组分进行定性和定量分析,优化了适宜于川麦冬样品的可溶性糖甲氧基化-三甲基硅烷化两步衍生方法,并结合多元统计分析麦冬块根和须根的差异,以期为川麦冬的资源综合利用、药用价值研究和功能食品开发提供理论依据。

1 材料

1.1 仪器

TSQ 9610-TRACE 1610 型 GC-MS (美国 ThermoFisher 公司);SEG-021H 烘箱(上海埃斯佩克环境

设备有限公司); YF-150B 摇摆式高速中药粉碎机(瑞安市永历制药机械有限公司); Multi Reax 多管涡旋振荡器(德国 Heidolph 公司); KQ-500DE 超声清洗仪(昆山舒美公司); Turbo Vap LV 氮吹仪(瑞典 Biotage 公司); CPA225D 电子天平(德国 Sartorius 公司)。

1.2 试剂

N,O-双(三甲基硅基)三氟乙酰胺(色谱级); 甲氧胺盐酸盐、吡啶、甲醇、异丙醇、正己烷(分析纯); 肌醇、麦芽糖醇、D-半乳糖(国药集团化学试剂有限公司); D-海藻糖、L-鼠李糖、L-山梨糖、D-(+)-蔗糖(成都市科隆化学品有限公司); D-(+)-麦芽糖、D-(+)-木糖、L-阿拉伯糖、D-核糖、D(-)-果糖、D-甘露糖、乳糖、葡萄糖、N-乙酰-D-氨基葡萄糖、木糖醇、D-甘露醇、D-山梨醇对照品(纯度 $\geq 99\%$)、D-葡萄糖-1,2- $^{13}\text{C}_2$ (美国 Sigma-Aldrich 公司)。实验用水为超纯水,取自 Milli-Q 水纯化系统(Millipore, 美国)。

1.3 样品

18 批麦冬块根和须根样品 2023 年 4 月采自四川省绵阳市三台县多个村镇,覆盖整个产区,具有一定的代表性。样品信息见表 1,批次号缩写中“XG”代表须根,“KG”代表块根,数字相同的块根和须根样品代表其采自同一地块或同一种植户,生长环境和种植过程相对一致。

2 方法

2.1 标准溶液配制

D-葡萄糖-1,2- $^{13}\text{C}_2$ 标准储备液(内标):精密称取 4.16 mg 溶于 1 mL 的体积分数 70% 甲醇水溶液配制 4 160 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准储备液,4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏备用。使用时以体积分数 70% 甲醇水溶液稀释至 1 040 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液,现用现配。

可溶性糖单标和混合标准溶液:以超纯水为溶剂,精密称取 14 种可溶性糖对照品分别配制 2 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 单一糖标准溶液和 60 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 混合糖标准溶液母液。

将混合糖标准溶液母液用超纯水逐级稀释配制浓度为 0.06 ~ 600 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的一系列标准液,以确保其中所有可溶性糖对照品的线性范围,4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存备用。

2.2 供试品溶液制备

参考文献[38]的方法,改进后用于供试品溶液制备。样品粉碎,并过药典 3 号筛,取粉末约 1 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密加入甲醇-异丙醇-水

(体积比 3:3:2) 25 mL 后称重,超声处理 60 min,取出,放冷后补重,滤过,滤液 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存备用。

表 1 麦冬须根和块根批次号统计

Tab. 1 Batch number of Sichuan *Ophiopogon japonicus* fibrous roots and tuberous roots

Place of production (in Chinese)	Batch number
Laoma village, Laoma town(老马镇老马村)	XG-1
	KG-1
	XG-4
	KG-4
	XG-5
Longtoushan village, Laoma town(老马镇龙头山村)	KG-5
	XG-2
	KG-2
	XG-3
	KG-3
Liuying town(刘营镇)	XG-6
	KG-6
	XG-7
	KG-7
	XG-8
Shuimohe village, Luxi town(芦溪镇水磨河村)	KG-8
	XG-9
	KG-9
	XG-10
	KG-10
Jiuqu village, Laoma town(老马镇九曲村)	XG-11
	KG-11
	XG-12
	KG-12
	XG-13
Dawei village, Liuying town(刘营镇大围村)	KG-13
	XG-14
	KG-14
	XG-15
	KG-15
Luxi town(芦溪镇)	XG-16
	KG-16
	XG-17
	KG-17
	XG-18
Xinjian village, Liuying town(刘营镇新建村)	KG-18

注: XG - 须根; KG - 块根; 1 ~ 18 - 样品批次号。

Note: XG - fibrous root; KG - tuberous root; 1 - 18 - sample lot numbers.

2.3 对照品和样品衍生

以文献[34,39]中的衍生方法为基础,改进后用于本研究中样品衍生:吸取 50 μL 样品提取清液后,加入 10 μL 浓度为 1040 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的内标溶液,氮吹至干。加入 150 μL 甲氧胺盐吡啶溶液(15 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), 37 $^{\circ}\text{C}$ 孵育 3 h, 随后加入衍生试剂 *N,O*-双(三甲基硅基)三氟乙酰胺 200 μL , 37 $^{\circ}\text{C}$ 孵育 30 min, 得到衍生液。取 70 μL 衍生后

供试品溶液用正己烷稀释至 1 mL, 避光保存。对照品衍生操作与样品相同。

2.4 色谱与质谱条件

2.4.1 气相色谱条件 DB-5MS UI (Agilent, 0.25 mm × 30 m, 0.25 μm) 色谱柱; 柱流速 1 mL · min⁻¹; 进样口温度 220 °C; 载气为氦气; 分流比 10:1; 升温程序: 起始温度 60 °C, 保持 1 min, 以 10 °C · min⁻¹ 升至 170 °C, 保持 10 min, 5 °C · min⁻¹ 升至 210 °C, 保持 1 min, 25 °C · min⁻¹ 升至 260 °C, 10 °C · min⁻¹ 升至 280 °C, 保持 5 min; 进样量 1 μL。

2.4.2 质谱条件 离子源: EI; 电子轰击能量: 70 eV; 离子源温度: 280 °C; 传输线温度: 250 °C; 溶剂延迟: 5 min; 数据采集方式: SRM; 采集时间: 5 ~ 40 min。

2.5 麦冬块根及须根中可溶性糖的鉴定方法

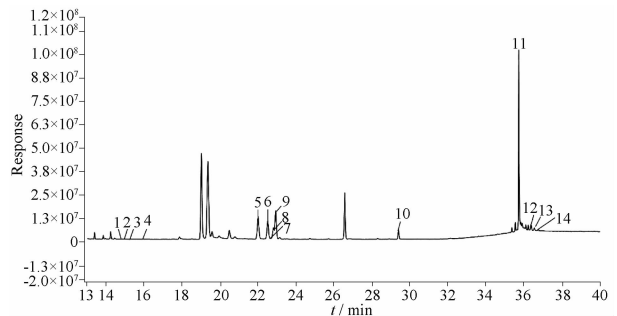
采用可溶性糖对照品建立定性分析数据库, 确定每种糖的保留时间 (t_R)、定量离子 (Quan Ion)、定性离子 (Qual Ion) 和裂解电压 (CE), 依据 Chromeleon 7.3.1 软件实现目标化合物的定性确认。

3 结果与讨论

3.1 化合物的定性确认

采用可溶性糖对照品并使用 NIST 数据库辅助建立定性分析数据库, 14 种可溶性糖的定性确认信息见表 2, 包括每种糖的 t_R 、Quan Ion、Qual Ion 和 CE, 麦冬样品总离子流图见图 1。依据 Chromeleon 7.3.1 软件实现目标化合物的定性确认, 麦冬样品中实际可检出 18 种可溶性糖, 但在稳定性实验中发现块根样品中木糖醇和 D-半乳糖的含量在

6 h 后降低, 而混合标准溶液中, 木糖醇的含量在 12 h 后快速下降; D-半乳糖的含量在 4 h 后下降, 8 h 后基本完全降解, 难以检出; D-山梨醇的含量从 4 h 后快速下降; D-甘露醇含量在 2 h 后未检出; 因此本研究仅对 24 h 内稳定性良好的 14 种可溶性糖进行定量分析。经分析, 木糖醇、D-半乳糖、D-山梨醇和 D-甘露醇的硅基衍生物极易水解, 样品溶液与空气接触后衍生物发生水解, 导致含量降低^[40], 而在样品溶液中这些糖稳定性表现优于混合标准溶液, 可能是因为样品基质的存在, 具体的原理还需进一步分析。



1 - D-(+)-木糖; 2 - L-阿拉伯糖; 3 - D-核糖; 4 - L-鼠李糖; 5 - L-山梨糖; 6 - D-(-)-果糖; 7 - D-甘露糖; 8 - 乳糖; 9 - 葡萄糖; 10 - 肌醇; 11 - D-(+)-蔗糖; 12 - 麦芽糖醇; 13 - D-(+)-麦芽糖; 14 - D-海藻糖。

1 - D-(+)-Xylose; 2 - L-Arabinose; 3 - D-Ribose; 4 - L-Rhamnose; 5 - L-Sorbose; 6 - D-(-)-Fructose; 7 - D-Mannose; 8 - Lactosum; 9 - Glucose; 10 - Inositol; 11 - D-(+)-Sucrose; 12 - Maltitol; 13 - D-(+)-Maltose; 14 - D-Trehalose.

图 1 川麦冬样品总离子流图 (TIC)

Fig. 1 Total ion chromatogram (TIC) of *Ophiopogon japonicus* sample

表 2 14 种可溶性糖的保留时间、定量离子、定性离子和碰撞电压

Tab. 2 Retention time, quantitative ion, qualitative ion, and collision energy of 14 kinds of soluble sugars

No	Sugar species	CAS Number	Sugar types	t_R /min	m/z (quan ion)	CE/eV	m/z (1 st quan ion)	CE1/eV	m/z (2 nd quan ion)	CE2/eV	m/z (3 rd quan ion)	CE3/eV
1	D-(+)-Xylose	58-86-6	monosaccharide	14.732	217.0/129.1	10	103.0/45.1	20	103.0/73.1	5	217.0/73.1	15
2	L-Arabinose	5328-37-0	monosaccharide	14.882	217.0/129.1	10	73.0/43.0	20	73.0/45.0	10	217.0/73.1	15
3	D-Ribose	50-69-1	monosaccharide	15.214	103.0/45.0	20	103.0/73.1	5	217.0/73.1	15	217.0/129.1	10
4	L-Rhamnose	10030-85-0	monosaccharide	16.170	117.0/73.1	10	73.0/43.0	20	73.0/45.1	10	117.0/45.1	20
5	L-Sorbose	87-79-6	monosaccharide	21.888	103.0/45.1	20	103.0/73.1	10	307.1/103.1	10	307.1/217.1	5
6	D-(-)-Fructose	57-48-7	monosaccharide	21.951	103.0/45.1	20	103.0/73.1	5	217.0/73.1	15	217.0/129.1	10
				22.458	73.0/43.0	20	73.0/45.1	10	307.1/73.1	20	307.1/217.1	5
7	D-(+)-Mannose	3458-28-4	monosaccharide	22.625	319.1/157.1	5	147.0/45.1	30	147.0/73.1	15	319.1/129.1	10
8	Lactosum	63-42-3	disaccharide	22.783	319.0/129.1	10	73.0/43.0	20	73.0/45.0	10	319.0/73.1	20
9	Glucose	50-99-7	monosaccharide	23.075	160.0/73.1	10	147.0/73.1	15	147.0/131.1	10	160.0/45.1	30
10	Inositol	87-89-8	monosaccharide	29.363	305.1/217.1	10	217.0/45.0	35	217.0/73.1	15	305.1/73.1	10
11	D-(+)-Sucrose	57-50-1	disaccharide	35.694	361.0/169.1	10	217.0/45.0	35	217.0/73.1	15	361.0/243.1	10
12	Maltitol	585-88-6	monosaccharide	36.338	361.1/169.1	10	217.0/45.1	35	217.0/73.1	15	361.1/243.2	10
13	D-(+)-Maltose	6363-53-7	disaccharide	36.505	204.0/73.1	15	204.0/189.1	10	361.1/169.1	10	361.1/243.1	10
14	D-Trehalose	6138-23-4	monosaccharide	36.559	191.0/73.1	15	191.0/147.1	10	361.1/169.1	10	361.1/243.2	10

3.2 实验条件优化

3.2.1 GC 分流比和升温程序 在不分流和分流进样模式下,考察了麦冬样品中可溶性糖的色谱分离效果。不分流时,总离子流图的前半部分色谱峰较为密集,对目标可溶性糖的定性和定量分析有一定干扰。分流比分别为 10:1、20:1、25:1 时,各个组分的色谱峰响应差别不大,最终确定分流比为 10:1。本研究还优化了升温程序,依据色谱峰分离情况和响应,最终确定升温程序为上述条件。

3.2.2 样品前处理条件优化 本研究采用单因素法考察了提取方法(回流提取、超声提取)、固液比(1:10、1:25、1:50)、提取时间(30、60、90 min)、甲氧胺盐酸吡啶溶液用量(100、150、200 μL)、*N,O*-双(三甲基硅基)三氟乙酰胺用量(100、150、200 μL)、

甲氧基化时间(1、2、3 h)和硅烷化时间(20、30、40 min)共七个因素,依据麦冬中可溶性糖色谱峰响应最终确定提取条件:固液比 1:25,超声提取 60 min,甲氧基化 3 h,所用试剂甲氧胺盐酸吡啶溶液为 150 μL ,三甲基硅烷化 30 min,*N,O*-双(三甲基硅基)三氟乙酰胺用量 200 μL 。

3.3 方法学考察

3.3.1 线性范围及检测限 本研究选择 D-葡萄糖-1,2- $^{13}\text{C}_2$ 为内标物,将不同浓度混合标准溶液进样后获得质谱强度数据,以外标与内标浓度比(X)为横坐标,外标与内标峰面积比(Y)为纵坐标,建立麦冬所含糖组分的定量分析标准曲线,并按信噪比 $S/N=3$ 计算检测限(LOD)。川麦冬中 14 种可溶性糖的线性范围、标准曲线方程和检测限见表 3,所有组分相关系数均高于 0.997 1。

表 3 14 种可溶性糖的方法学性能指标数据

Tab. 3 Data on methodological performance indicators of 14 kinds of soluble sugars

No.	Sugar species	Regression equation	Linear range / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Correlation coefficient (r^2)	Repeatability /% ($n=6$)	Instrument precision /% ($n=6$)	Stability /% ($n=13$)	Limit of detection / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Sample recovery	
									Recovery/%	RSD/% ($n=3$)
1	D-(+)-Xylose	$y=0.06+2.83x$	1.5-150	0.997 9	4.22	0.82	3.30	0.000 7	98.51	3.39
									101.13	3.76
									100.98	4.51
2	L-Arabinose	$y=0.10+6.62x$	1.5-150	0.998 4	2.74	1.61	2.35	0.000 3	99.49	2.65
									100.00	0.20
									102.49	1.25
3	D-Ribose	$y=0.02+2.40x$	0.6-60	0.997 1	3.87	0.88	4.88	0.002 1	102.05	1.64
									101.36	2.34
									95.96	2.11
4	L-Rhamnose	$y=0.92+16.13x$	3.5-350	0.999 0	-1)	2.80	3.11	0.000 4	98.19	0.61
									98.33	0.55
									99.32	0.65
5	L-Sorbose	$y=25.04+11.95x$	5.0-500	0.999 5	1.85	0.81	1.51	0.000 4	93.04	2.15
									96.45	2.04
									98.94	0.45
6	D-(-)-Fructose	$y=25.97+10.14x$	6.0-600	0.999 7	0.76	0.91	1.47	0.000 3	100.50	0.85
									100.86	1.25
									99.01	0.47
7	D-(+)-Mannose	$y=0.04+0.78x$	3.0-300	0.998 4	2.02	3.04	3.71	0.001 1	96.15	4.46
									99.92	0.96
									100.24	0.99
8	Lactosum	$y=130.04+15.27x$	1.6-160	0.999 2	1.74	0.86	3.45	0.000 2	100.77	3.37
									100.78	2.30
									98.87	1.96
9	Glucose	$y=27.18+15.48x$	1.5-150	0.998 7	1.94	0.18	3.60	0.000 3	100.38	3.95
									96.28	1.59
									99.29	1.94
10	Inositol	$y=3.68+8.24x$	1.6-160	0.999 0	1.58	1.12	4.33	0.000 1	93.76	2.34
									96.48	1.71
									95.83	0.94
11	D-(+)-Sucrose	$y=8.03+25.81x$	1.5-150	0.999 9	0.42	0.61	1.45	0.001	99.83	0.94
									94.65	4.46
									96.39	0.87

续表 3 (continued)

No.	Sugar species	Regression equation	Linear range / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Correlation coefficient (r^2)	Repeatability /% ($n=6$)	Instrument precision /% ($n=6$)	Stability /% ($n=13$)	Limit of detection / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Sample recovery	
									Recovery/%	RSD/% ($n=3$)
12	Maltitol	$y=0.07+1.86x$	1.0-100	0.997 1	2.20	1.59	4.63	0.000 2	99.22	1.88
									95.69	1.30
									97.33	1.02
13	D-(+)-Maltose	$y=0.05+1.41x$	2.0-200	0.997 9	1.92	2.93	3.15	0.006	86.99	0.76
									87.84	1.55
									93.46	3.76
14	D-Trehalose	$y=0.04+2.47x$	2.0-200	0.999 2	3.82	1.68	1.95	0.000 7	91.98	3.34
									90.90	4.22
									93.56	1.83

注:¹⁾ - 考察方法学性能指标所选样品中 L-鼠李糖未检出,该糖的精密度和稳定性数据结果由混标溶液测得。

Note:¹⁾ - L-rhamnose was not detected in the samples selected for the examination of methodological performance indicators, precision and stability data for this sugar were obtained from the data of the mixed standard solution, and no data were available for repeatability.

3.3.2 重复性、稳定性、准确度与精密度 利用“KG-6”麦冬样品考察方法的重复性($n=6$)、稳定性($n=13$),利用混标溶液考察仪器精密度($n=6$),计算相对标准差(RSD)结果见表3;按2020年版《中国药典》指导原则的比例配制低、中、高3个浓度水平的加标样品提取液,3个浓度对照品的加入量分别为所取供试品中待测组分含量的1:0.75、1:1、1:1.25,考察方法的准确度(回收率)与精密度($n=3$)^[41]。测定结果表明,3个浓度水平的目标分析物回收率范围为86.99%~102.78%,RSD为0.20%~4.51%,表明本方法定量分析准确,重复性良好。

3.4 不同批次麦冬可溶性糖组分及其含量特征分析

对18批块根和对应须根样品进行可溶性糖组分检测,共检测出上述14种糖,具体含量见表4,其中L-鼠李糖在所有须根样品中均有检出,在除了“KG-5”“KG-8”“KG-10”“KG-11”“KG-14”和“KG-16”样品外其余的块根样品中未检出。其余13种可溶性糖组分在所有批次中均检测出。比较18批麦冬块根和对应须根中14种可溶性糖总量平均值($88.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ vs. $85.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),发现基本一致,为此,本试验根据含量测定结果进一步分析了这些可溶性糖组分在不同产地麦冬须根和块根中的占比情况,见图2。所有麦冬样品检出的可溶性糖中,D(-)-果糖、D(+)-蔗糖、L-山梨糖、葡萄糖、乳糖、麦芽糖醇6种糖组分的含量较高,占可溶性糖总量的95%~99%,其余组分含量较低。“XG-5”“XG-12”和“XG-18”须根样品中D(+)-麦芽糖和D-海藻糖含量占比较明显高于其他批次样品,“XG-4”麦冬须根样品、“KG-11”和“KG-17”麦冬块根样品

中麦芽糖醇含量明显高于其他批次样品,说明不同批次麦冬的须根与须根、块根与块根间的可溶性糖组分都存在一定差异,可能与种植方式和当地土壤情况有关系。

3.5 可溶性糖在麦冬须根和块根中的组成差异分析

3.5.1 主成分(PCA)分析 对18批麦冬块根和须根样品中14种可溶性糖组分的含量值导入SIMCA软件进行PCA分析,2个主成分PC1和PC2的方差贡献率分别为58.3%和13.1%,较好地体现了麦冬块根和须根中可溶性糖组分的综合信息。图3为样品的主成分得分图,图上的每一个圆圈分别代表一个麦冬样品,它们之间的距离代表样品间的相似程度,块根基本聚集在空间左侧,须根基本聚集在空间右侧,说明麦冬块根与须根的可溶性糖组分组成具有一定差异。

3.5.2 正交偏小二乘法判别分析(OPLS-DA)和聚类分析 PCA是无监督模式,对于组间差异不明显的样品区分具有一定局限性,为了能更好地以可溶性糖组分的含量来区分麦冬须根和块根,进一步进行OPLS-DA。OPLS-DA是有监督模式,能够更好地获取样品组间差异信息,还可以对样本的分组进行预测。置换检验结果(图4), $R^2 X$ 为0.796, $R^2 Y$ 为0.945, Q^2 为0.892,表明模型稳定可靠, R^2 的截距为0.184,而 Q^2 的截距为-0.609,表明模型无过拟合现象具有良好的预测能力。图4中麦冬块根和须根样品的得分图,须根样品和块根样品清楚地分为两类。通过OPLS-DA得分图进一步计算各个可溶性糖组分的变量重要性投影(variable importance in the projection, VIP)值(图4C),VIP值越大,说明

该糖对于须根和块根的区别贡献越大,以 VIP 值 > 1 为阈值,筛选差异性标志物。VIP 值大于 1 的有 8 种糖,包括 D-核糖、L-阿拉伯糖、D-(+)-蔗糖、L-鼠

李糖、乳糖、D-海藻糖、葡萄糖、D-(+)-木糖,且 P 值均 < 0.05,可以作为区分须根和块根的差异性评价指标。

表 4 18 批麦冬块根和须根中 14 种糖含量汇总。mg · g⁻¹

Tab. 4 The content of 14 kinds of soluble sugars in 18 batches of Sichuan *Ophiopohon japonicus* tuberous roots and fibrous roots. mg · g⁻¹

Batch number	D-(-)-Fructose	L-Sorbose	D-(+)-Sucrose	D-(+)-Xylose	L-Arabinose	D-Ribose	L-Rhamnose	D-(+)-Mannose	Glucose	Lactosum	Inositol	Maltitol	D-(+)-Maltose	D-Trehalose	Total content
XG-1	43.19	24.07	19.32	0.05	0.06	0.10	0.02	0.22	7.63	7.48	0.73	3.90	0.65	0.89	108.32
XG-2	47.79	26.50	20.21	0.05	0.05	0.11	0.02	0.17	7.80	7.92	0.65	1.26	0.99	1.36	114.88
XG-3	28.42	15.59	8.77	0.06	0.05	0.10	0.03	0.13	8.10	7.97	0.45	2.46	0.51	0.79	73.44
XG-4	30.74	17.05	9.36	0.05	0.05	0.10	0.02	0.27	8.16	8.16	0.56	5.69	0.37	0.60	81.17
XG-5	21.34	11.68	10.70	0.04	0.04	0.07	0.09	0.15	6.57	6.54	0.36	1.77	0.64	0.96	60.95
XG-6	48.97	27.41	8.86	0.08	0.05	0.11	0.02	0.21	11.13	11.05	0.40	2.20	1.16	1.48	113.14
XG-7	30.16	16.61	8.51	0.04	0.05	0.09	0.02	0.22	8.26	8.34	0.44	1.70	0.38	0.63	75.45
XG-8	20.96	12.48	6.42	0.04	0.04	0.07	0.04	0.13	3.29	5.05	0.43	1.53	0.21	0.32	51.01
XG-9	54.17	30.25	8.83	0.05	0.07	0.12	0.04	0.30	10.64	10.45	0.88	4.77	0.34	0.56	121.46
XG-10	41.22	22.91	5.30	0.06	0.07	0.10	0.03	0.23	8.77	8.76	0.71	2.34	0.51	0.80	91.83
XG-11	26.18	15.37	5.45	0.06	0.05	0.08	0.05	0.14	3.84	5.53	0.39	2.43	0.78	1.08	61.42
XG-12	25.92	14.37	19.71	0.05	0.04	0.10	0.01	0.20	6.10	6.10	0.36	1.74	1.36	1.79	77.85
XG-13	34.17	19.00	8.94	0.07	0.06	0.14	0.03	0.17	9.79	9.79	0.88	2.00	0.64	1.01	86.71
XG-14	38.18	21.17	3.00	0.10	0.08	0.15	0.06	0.12	8.30	8.30	0.54	2.08	0.31	0.51	82.89
XG-15	17.67	9.58	3.91	0.06	0.05	0.11	0.01	0.10	5.51	5.47	0.48	1.35	0.29	0.44	45.04
XG-16	36.37	20.27	15.40	0.07	0.06	0.12	0.04	0.21	10.04	10.03	0.70	1.44	0.29	0.48	95.51
XG-17	26.10	14.38	13.98	0.04	0.04	0.08	0.01	0.16	7.55	7.56	0.27	4.02	0.50	0.70	75.40
XG-18	51.56	28.65	17.78	0.06	0.06	0.12	0.04	0.22	9.98	9.80	0.59	2.79	1.64	2.16	125.47
KG-1	22.58	12.27	39.35	0.02	0.02	0.03	- ¹⁾	0.12	2.37	2.41	0.91	1.17	0.17	0.23	81.64
KG-2	22.44	12.40	39.36	0.02	0.02	0.03	-	0.10	2.53	2.54	0.64	1.01	0.14	0.19	81.40
KG-3	24.51	13.40	29.69	0.03	0.02	0.03	-	0.09	5.11	5.12	0.52	2.32	0.05	0.09	80.98
KG-4	25.94	14.40	38.80	0.01	0.01	0.02	-	0.24	3.52	3.44	0.70	1.72	0.21	0.28	89.29
KG-5	15.24	8.21	40.79	0.04	0.02	0.03	0.001	0.10	2.58	2.67	0.98	1.83	0.04	0.21	72.74
KG-6	23.42	12.72	27.99	0.03	0.02	0.03	-	0.09	4.66	4.68	0.43	2.93	0.01	0.20	77.22
KG-7	18.89	10.27	40.08	0.01	0.01	0.02	0.008	0.10	2.54	2.48	0.62	1.12	0.07	0.15	76.34
KG-8	25.83	14.05	46.08	0.01	0.01	0.02	0.01	0.24	4.66	4.77	1.30	1.70	0.08	0.17	98.94
KG-9	26.48	14.77	31.30	0.02	0.02	0.03	-	0.13	3.35	3.35	0.49	2.78	0.17	0.20	83.08
KG-10	20.32	11.21	32.44	0.02	0.02	0.03	0.001	0.09	2.19	2.19	0.36	1.45	0.11	0.10	70.54
KG-11	27.19	14.87	11.95	0.06	0.03	0.04	0.005	0.15	9.76	9.76	0.63	5.69	0.03	0.27	80.43
KG-12	10.16	5.33	60.19	0.01	0.00	0.03	-	0.08	1.35	1.43	0.48	0.63	0.05	0.07	79.80
KG-13	25.06	13.67	44.87	0.04	0.02	0.05	-	0.07	3.57	3.63	0.56	1.94	0.09	0.21	93.78
KG-14	31.45	17.42	48.99	0.06	0.03	0.04	0.001	0.08	7.06	6.91	0.84	1.61	0.04	0.18	114.71
KG-15	15.54	8.49	55.87	0.02	0.01	0.03	0.004	0.07	2.82	2.83	0.51	1.07	0.08	0.10	87.43
KG-16	33.65	18.55	72.71	0.05	0.03	0.06	-	0.14	4.49	4.47	0.81	1.71	0.08	0.08	136.83
KG-17	25.99	14.19	27.79	0.03	0.02	0.03	-	0.21	5.85	5.94	0.60	6.02	0.07	0.12	86.87
KG-18	28.28	15.44	40.86	0.05	0.03	0.04	-	0.12	8.52	8.53	0.86	2.62	0.09	0.14	105.58

注:¹⁾ - 该样品中 L-鼠李糖未检出。

Note:¹⁾ - L-rhamnose was not detected in this sample.

除此之外,采用 Origin 软件对麦冬须根和块根中可溶性糖组分含量进行归一化处理,绘制聚类热图,见图 5。结合热图左侧对于糖种类的聚类分析,可溶性糖被分为两大类,其中肌醇和 D-(+)-蔗糖为第 I 类,这 2 种糖在麦冬块根样品中有较高含量;第 II 类为剩下 12 种糖,其中麦芽糖醇和 D-甘露糖在须根和块根中含量分布较为相似,其余 10 种在麦

冬须根中含量较高。通过对比发现,麦冬块根和须根差异明显,其中须根样品又被分为两类,“XG-1”“XG-2”“XG-6”“XG-9”“XG-10”“XG-13”“XG-14”“XG-16”“XG-18”共 9 批麦冬须根样品为一类,其余 9 批须根样品为另一类,前者第 II 类糖含量普遍高于后者。块根样品同样存在一定组间差异,总体结果与 PCA 和 OPLS-DA 相对应。

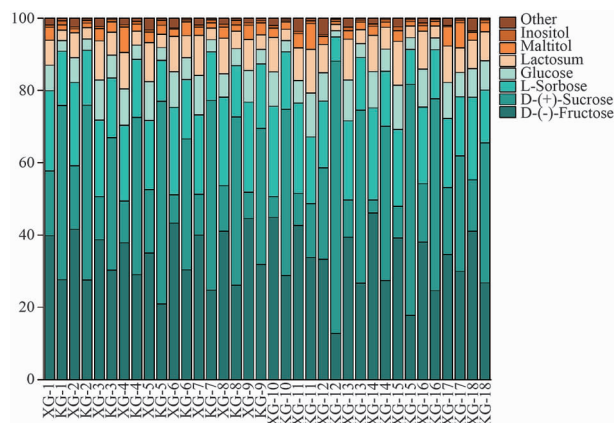


图2 不同批次川麦冬主要可溶性糖组分占比
Fig. 2 The proportion of major soluble sugar fractions in fibrous roots and tuber roots of Sichuan *Ophiopogon japonicus*

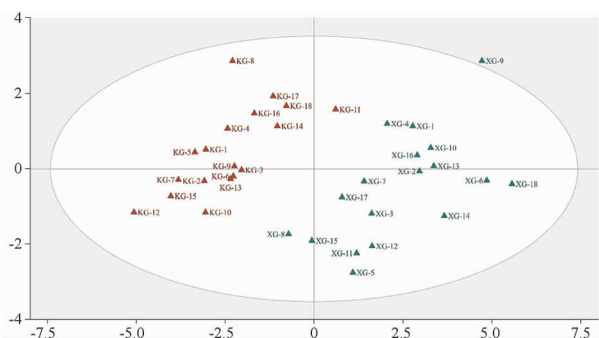


图3 18批川麦冬样品主成分分析(PCA)得分图
Fig. 3 PCA score plot for 18 batches of Sichuan *Ophiopogon japonicus*

3.6 甜度值分析

参考文献[42-43]计算样品的甜度值,计算见公式1。

甜度值 = $1 \times \text{蔗糖} + 1.5 \times \text{果糖} + 0.7 \times \text{葡萄糖} + 0.5 \times \text{山梨糖} + 0.4 \times \text{乳糖} + 0.9 \times \text{麦芽糖醇} + 0.5 \times \text{木糖} + 0.59 \times \text{甘露糖} + 0.5 \times \text{麦芽糖}$ 公式(1)

公式1中其余5种糖相对甜度系数未见记录且测得含量极低,未纳入计算。麦冬块根与对应须根的甜度值差异较小,部分须根甜度值甚至高于块根,与样品中可溶性糖总含量结果总体相对应(图6),从另一角度说明须根具有一定的产品开发价值。

4 讨论

本研究基于GC-MS分析了川麦冬须根和块根中一些常见可溶性糖的组成情况,采用20种常见可溶性糖对照品确定了18种并对其中14种进行了定量分析,方法灵敏度高、精密度好、准确度高,可使结构相似的可溶性单糖和二糖达到良好的分离,

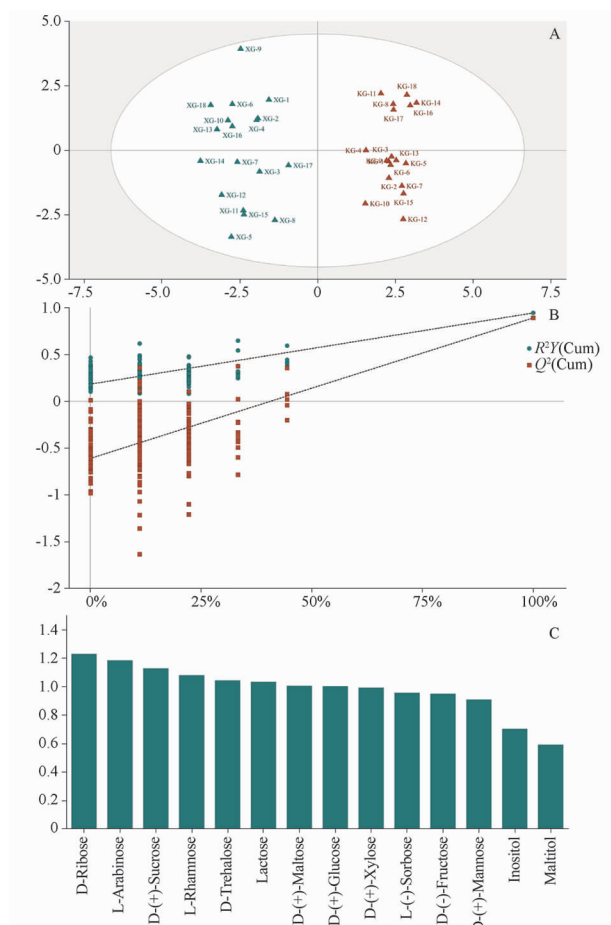
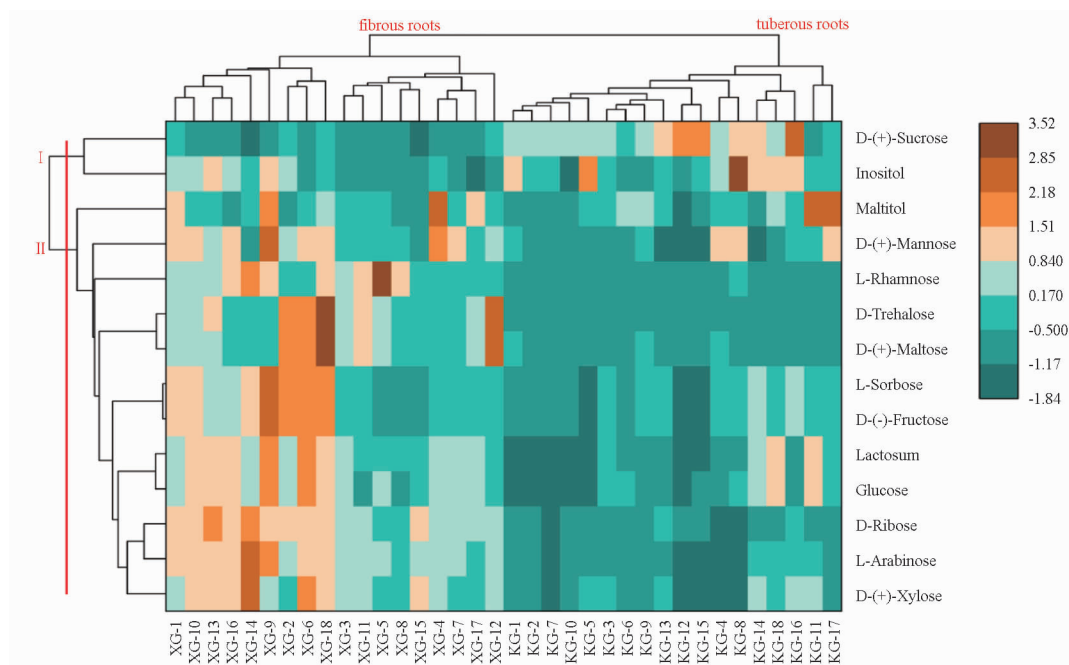


图4 18批川麦冬块根及对应须根样品 OPLS-DA 得分图(A)、模型置换验证图(B)、VIP 值图(C)

Fig. 4 OPLS-DA score plot (A), model replacement verification plot (B) and VIP value plot (C) for 18 batches of Sichuan *Ophiopogon japonicus* tuberous roots and fibrous roots

实现川麦冬块根和须根中多种可溶性糖的准确定量和定性。同时建立的PCA、OPLS-DA和聚类热图分析模型可以有效的区分麦冬块根和须根样品,OPLS-DA得到VIP大于1的8种糖组分可作为两者的差异性评价指标,说明两者可溶性糖的组成及含量存在差异,而依据文献计算发现块根与须根样品甜度值差异较小,同时结合不同种类糖的相对甜度及其在样品中含量情况进行分析,推测对川麦冬块根和须根甜味贡献较大的可溶性糖种类为蔗糖、果糖、山梨糖、葡萄糖和乳糖,应在未来研究中予以重点关注,上述研究结果可为麦冬不同部位的可溶性糖组分组成情况、制定麦冬商品等级分类标准,为其须根的资源开发和利用提供科学的参考依据。植物生长过程中可溶性糖分布通常表现出明显的器官、组织等的特异性,一般生长中的器官优先获得可溶性糖,其余则被运送到枝条、粗根等养分存储器官^[44],



棕色 - 高含量; 绿色 - 低含量; I - 可溶性糖组分聚类 I; II - 可溶性糖组分聚类 II。

brown - high content; green - low content; I - soluble sugar fraction clustering I; II - soluble sugar fraction clustering II.

图 5 所有样品中可溶性糖组分聚类热图

Fig. 5 Heat map of all sugar fractions

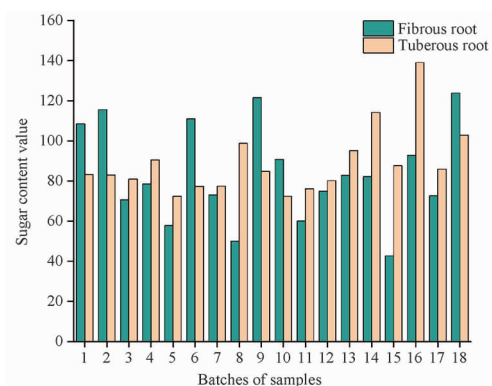


图 6 18 批川麦冬块根及对应须根样品甜度直柱形图

Fig. 6 Histogram of sweetness value of 18 batches of Sichuan *Ophiopogon japonicus* tuberous roots and fibrous roots

本研究测得麦冬块根和须根样品中的可溶性糖组成和总量平均值基本一致,说明须根和块根应具有类似的存储养分功能;但各组分含量存在一定差异,例如须根中 D-(-)-果糖含量普遍高于块根,而块根中 D-(+)-蔗糖含量则普遍高于须根,说明块根和须根对可溶性糖的利用和选择能力等存在一定差异,需要对麦冬不同器官中可溶性糖的分布规律做进一步研究。

此外,本研究过程中使用 NIST 数据库检索样品总离子流图时还发现样品中可能存在一些不常见的可溶性糖,未来将以本研究为基础,对麦冬中的可溶

性糖存在情况进行更深入和全面的探讨。由于 GC-MS 技术分析可溶性糖时需要将样品进行衍生化处理,所需时间较长,后续研究也需要对现有前处理方法进行优化,开发能够快速分析麦冬不同部位可溶性糖组分的方法。

REFERENCES

- [1] Ch. P (2020) Vol I (中国药典 2020 年版. 一部) [S]. 2020: 162.
- [2] ZHU Z W, XU Q P, ZHANG M T, *et al.* Determination of Bornenol-7-O- $[\beta$ -D-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 6)]- β -D-glucopyranoside and Borneol-7-O- β -D-glucopyranoside in *Ophiopogon Radix* and Shenmai Injection by HPLC-MS/MS [J]. *Chin J Mod Appl Pharm* (中国现代应用药学), 2023, 40(6): 792-797.
- [3] ZHANG W, LI C Y, WANG D Q, *et al.* Identification of chemical constituents of Xinmai'an by UHPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS and determination of its content by UHPLC-QTRAP-MS/MS [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2023, 54(6): 1743-1756.
- [4] YU L, ZHOU Y P, ZHOU S H, *et al.* Effects of Shashen Maidong Decoction on oxidative stress, inflammation and apoptosis of Lewis lung cancer model mice [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2023, 34(2): 317-320.
- [5] CHEN M H, CHEN X J, WANG M, *et al.* *Ophiopogon japonicus*: a phytochemical, ethnomedical and pharmacological review [J]. *J Ethnopharmacol*, 2016, (181): 193-213.
- [6] GONG Y J, ZHANG J, GAO F, *et al.* Structure features and *in vitro* hypoglycemic activities of polysaccharides from different species of Maidong [J]. *Carbohydr Polym*, 2017, (173): 215-222.
- [7] WANG H Y, GUO L X, HU W H, *et al.* Polysaccharide from tuberous roots of *Ophiopogon japonicus* regulates gut microbiota

- and its metabolites during alleviation of high-fat diet-induced type-2 diabetes in mice [J]. *J Funct Foods*, 2019, 63.
- [8] ZHAO M, XU W F, SHEN H Y, *et al.* Comparison of bioactive components and pharmacological activities of *Ophiopogon japonicus* extracts from different geographical origins [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2017, 138: 134-141.
- [9] PENG W, MA X, WANG J, *et al.* Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of *Ophiopogon japonicus* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2018, 49(2): 477-488.
- [10] DANG N H, CHUNG N D, TUAN H M, *et al.* Cytotoxic homoisoflavonoids from *Ophiopogon japonicus* tubers [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2017, 65(2): 204-207.
- [11] LIN Y, ZHU D, QI J, *et al.* Characterization of homoisoflavonoids in different cultivation regions of *Ophiopogon japonicus* and related antioxidant activity [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2010, 52(5): 757-762.
- [12] GOU Y, GENG Z, WU Q, *et al.* Multi-residue analysis of pesticides in *Radix Ophiopogonis* by GC-MS/MS [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2018, 53(7): 555-560.
- [13] JIN H, HUANG Y, JIANG H B, *et al.* Systematic research and development application based on *Ophiopogon japonicus* resource-*Ophiopogon japonicus* fibrous roots [D]. Mianyang: Sichuan Higher Institute of Traditional Chinese Medicine, 2022.
- [14] DBS 511007-2019, Local standard for food safety *ophiopogon japonicus* fibrous root (食品安全地方标准 麦冬须根) [S]. 2019; 3-5.
- [15] HE L, JIN H, TANG D D, *et al.* Study on the quality standard of *Ophiopogon japonicus* roots extracts [J]. *China Food Addit* (中国食品添加剂), 2022, 33(5): 179-185.
- [16] WU F, HUANG S W, LUO L M, *et al.* Comparison of main compositions in tuberous and fibrous roots of *Ophiopogon japonicus* [J]. *J Trop Subtrop Bot* (热带亚热带植物学报), 2016, 24(2): 215-222.
- [17] WU X R, XU D S, FENG Y, *et al.* Comparison on the content of main components in the root and fibrous root of *Ophiopogon japonicus* [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2006, 17(8): 1467-1468.
- [18] ZHOU F M, PAN P L, CHEN Y T, *et al.* Study on the main active components of *Ophiopogon japonicus* root [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2008, (9): 1307-1309.
- [19] LUO X, ZHANG X G, YANG Y C, *et al.* Research progress of flavonoids in *Ophiopogon japonicus* [J]. *Chin J Tradit Med Sci Technol* (中国中医药科技), 2015, 22(5): 603-605.
- [20] LI X H, YUAN M R, LU X P, *et al.* Study on chemical constituents of *Ophiopogon japonicus* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2021, 52(13): 3804-3809.
- [21] WEI M. Content determination of total flavonoids in *Ophiopogon japonicus* extracts [J]. *China Med Pharm* (中国医药科学), 2015, 5(9): 58-59, 66.
- [22] WANG Y, WANG H, ZHAO L, *et al.* Optimization of extraction process of polysaccharide from *liriope spicata* and analysis of its antioxidant activity [J]. *Food Res Dev* (食品研究与开发), 2019, 40(19): 82-87.
- [23] SONG X X, LI A C. Study on the extraction technology and antioxidant activity of total flavonoids from *Ophiopogon japonicus* [J]. *China Food Addit* (中国食品添加剂), 2015, (11): 95-100.
- [24] GU Z R, LI Q, L X, *et al.* Determination and comprehensive quality evaluation of eight constituents in *Ophiopogon japonicus* in Sichuan and Zhejiang Provinces [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2021, 43(6): 1513-1520.
- [25] DIETZE MC, SALA A, CARBONE MS. Nonstructural carbon in woody plants [J]. *Annu Rev Plant Biol*, 2014, 65(1): 667-687.
- [26] SHEVCHUK A, MEGIAS-PEREZ R, ZEMEDIE Y, *et al.* Evaluation of carbohydrates and quality parameters in six types of commercial teas by targeted statistical analysis [J]. *Food Res Int*, 2020, (133):109-122.
- [27] PAPALEO E, UNFER V, BAILLARGEON J P, *et al.* Contribution of myo-inositol to reproduction [J]. *Eur J Obstet Gynecol Reprod Biol*, 2009, 147(2): 120-123.
- [28] GIBSON G R, HUTKINS R, SANDERS M E, *et al.* Expert consensus document; the international scientific association for probiotics and prebiotics (ISAPP) consensus statement on the definition and scope of prebiotics [J]. *Nat Rev Gastroenterol Hepatol*, 2017, 14(8): 491-502.
- [29] LI H Y, CAI X Y, YANG R S, *et al.* Commodity grade standard and quality evaluation of Sichuan *Ophiopogon japonicus* [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2023, 45(2): 641-646.
- [30] MA C, SUN Z, CHEN C B, *et al.* Simultaneous separation and determination of fructose, sorbitol, glucose and sucrose in fruits by HPLC-ELSD [J]. *Food Chem*, 2014, 145: 784-788.
- [31] FILIP M, VLASSA M, COMAN V, *et al.* Simultaneous determination of glucose, fructose, sucrose and sorbitol in the leaf and fruit peel of different apple cultivars by the HPLC-RI optimized method [J]. *Food Chem*, 2016, 199: 653-659.
- [32] JI L, LEI J W, ZHANG W F, *et al.* Effect of processing methods of different origins on the volatile components of *Cyperus rotundus* L. based on GC-MS technique [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2022, 57(21): 1817-1823.
- [33] WEI Y, MA Y T, LÜ M Y, *et al.* Analysis of sugar components and content characteristics of yanshan chestnut based on GC-MS technology [J]. *Food Sci* (食品科学), 2023, 44(22): 345-352.
- [34] MEDEIROS P M, SIMONEIT B R. Analysis of sugars in environmental samples by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1141(2): 271-278.
- [35] SUN S, WANG H, XIE J, *et al.* Simultaneous determination of rhamnose, xylitol, arabinol, fructose, glucose, inositol, sucrose, maltose in jujube (*Zizyphus jujube* Mill.) extract: comparison of HPLC-ELSD, LC-ESI-MS/MS and GC-MS [J]. *Chem Cent J*, 2016, 10(25): 2-9.
- [36] ACANSKI M M, VUJIC D N. Comparing sugar components of cereal and pseudocereal flour by GC-MS analysis [J]. *Food Chem*, 2014, 145:743-748.
- [37] BECKER M, ZWECKMAIR T, FORNECK A, *et al.* Evaluation of different derivatisation approaches for gas chromatographic-mass spectrometric analysis of carbohydrates in complex matrices of biological and synthetic origin [J]. *Chromatogr A*, 2013, 1281: 115-126.
- [38] ZHANG L, WANG X, GUO J, XIA Q, *et al.* Metabolic profiling of Chinese tobacco leaf of different geographical origins by GC-MS [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(11): 2597-2605.
- [39] SUN L, SHI F, HE X, *et al.* Establishment and application of quantitative method for 22 organic acids in honey based on SPE-GC-MS [J]. *Eur Food Res Technol*, 2022, 249(2): 473-484.
- [40] HALKET J M, ZAIKIN V G. Derivatization in mass spectrometry: 1. Silylation [J]. *Eur J Mass Spectrom* (Chichester), 2003, 9(1): 1-21.
- [41] *Ch. P*(2020) Vol IV (中国药典 2020 年版. 四部) [S]. 2020: 480.
- [42] KAN J Q. *Food Chemistry* Vol 3 (食品化学-第三版) [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2016: 94.
- [43] WANG J Y. *Biochemistry* Vol 3 (生物化学-第3版) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2020: 15.
- [44] LI C, SHAO X L, WANG X, *et al.* Allocation of nitrogen, phosphorus and soluble sugar in twigs and leaves of tropical cloud forests in Hainan Island [J]. *Chin J Ecol* (生态学杂志), 2018, 37(5): 1341-1348.

(收稿日期:2023-10-23)