

Progress in the Study of Active Constituent in Maca by Mass Spectrometry

Xing Li, Sihou Yang, Rui Chen

School of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming Yunnan
Email: rui_chen888@163.com

Received: Jul. 26th, 2017; accepted: Aug. 9th, 2017; published: Aug. 18th, 2017

Abstract

The tuber of *Lepidium meyenii* (maca) contains many active constituents such as alkaloids, gluconolactones, sterols and so forth. The constituents have the unique biological activity and physiological function, including strengthening body's physique, improving sleeping quality, regulating the secretion of the body, enhancing the quality and vitality of germ cells, having antioxidant activity and so on. Therefore, researchers have paid much attention to systematically studying the active constituent of maca and its physiological action. Due to its high sensitivity and precision, mass spectrometry is used to determine the molecular weight and formula of analyte. In addition, mass spectrometry plays an important role in qualitative and quantitative analysis, especially, in analyzing and identifying the chemical structure of active constituent in maca. In this paper, we will review the research in the analysis of the active constituents in maca by mass spectrometry. In order to give some advice on the future research, we look forward to the following research in maca.

Keywords

Maca, Active Constituent, Mass Spectrometry

质谱法分析玛咖中功效成分的研究进展

李 行, 杨思厚, 陈 芮

云南师范大学化学化工学院, 云南 昆明
Email: rui_chen888@163.com

收稿日期: 2017年7月26日; 录用日期: 2017年8月9日; 发布日期: 2017年8月18日

摘要

玛咖中含有生物碱、芥子油苷、甾醇等多种具有生物活性和生理功能的成分。这些成分具有增强体质、

文章引用: 李行, 杨思厚, 陈芮. 质谱法分析玛咖中功效成分的研究进展[J]. 分析化学进展, 2017, 7(3): 185-195.
DOI: 10.12677/aac.2017.73024

改善睡眠质量、调节机体内分泌，提高生殖细胞质量与活力及抗氧化等功效。因此系统地研究玛咖中的功效成分备受关注。质谱法(MS)因具有较高的检测灵敏度和准确度，能够确定分析物的分子量和分子式，而在定性和定量分析中起着重要的作用，特别是在玛咖功效成分的结构推断中显得尤为重要。本文将对MS分析玛咖中功效成分的研究现状进行综述；并对其研究前景进行展望，以期为后续研究提供参考。

关键词

玛咖，功效成分，MS

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

玛咖(学名：*Lepidium meyenii* Walp, 西班牙语：Maca)，属十字花科草本植物，形似萝卜，在美洲被誉为“人参”，原产于南美，现在我国的部分省份如吉林、云南、新疆等地均有种植。因玛咖拥有独特而全面的化学成分，既可用作食物补充机体能量；又可用作药物抑制百病，滋补强身。

玛咖中含有氨基酸、人体必需的微量元素、脂肪酸、碳水化合物、矿物质、纤维、维生素等。因其中所含营养物质极为丰富、营养结构合理而被用作食物。玛咖具有滋补强身、改善睡眠质量、调节机体内分泌，平衡激素、提高生殖细胞质量和生育能力及抗氧化等生物活性；对治疗贫血、风湿、中老年人骨质疏松，精神不佳等有良好功效；具有排毒抗癌的作用。总之，玛咖因在调节人体机能、预防和治疗疾病等方面具有较为明显的作用[1]-[8]被用作药材。

1994年，Dini A. [9]首次报道玛咖干根中含有生物碱、芥子油苷及其分解产物异硫氰酸苄酯、甾醇、多酚等天然活性成分。其中总生物碱含量最高，可达2.37%左右；玛咖酰胺含量约为0.5%；玛咖烯含量为0.0083%~0.0706%。玛咖有黑、紫、黄、白等4种颜色，不同颜色的玛咖所含功效成分有一定的差异。

学者们曾采用多种研究方法对玛咖中的功效成分进行了较为普遍的研究[10] [11] [12] [13] [14]。玛咖中功效成分的分析方法有响应面法[11] [12]、液相色谱法(LC) [13]、高效液相色谱串联紫外检测器法(HPLC-PAD) [14]、红外光谱法(IR) [15] [16]、质谱法(MS) [7]-[48]等。其中MS是一种既能单独使用又能和其他技术联用的高灵敏度的分析方法，提供的信息在确定玛咖各成分及其分解产物方面有不可替代的作用。下面对采用MS分析玛咖中各功效成分的研究成果进行综述。

2. 研究现状

MS在分析检测玛咖功效成分的过程中起到了重要的作用。目前，MS已广泛用于玛咖中各功效成分的研究。

2.1. 生物碱(Alkaloids)

生物碱，又称为赝碱，是一类碱性的天然有机化合物，大多数为复杂的杂环结构，广泛分布于十字花科植物中，具有缓解疼痛、调节血压、消炎杀菌、抗癌等多种生物活性。生物碱种类较多，主要有酰胺类、咪唑类生物碱、咔啉类等。这几种生物碱在玛咖中均有发现。

分析生物碱的含量多采用层析法、重量法、比色法等，定量分析多采用酸性染料比色法。MS作为一种不可或缺的分析方法，不仅能提供被测物的分子式、分子量等，还可以根据碎片裂解规律推测被测

物的结构，因此被广泛用于分析玛咖中的生物碱。

2.1.1. 玛咖酰胺(Macamides)和玛咖烯(Macaenes)

1998年，Zheng B.在玛咖中发现了两类新的活性成分——玛咖酰胺和玛咖烯[14]。玛咖酰胺是玛咖的特有成分，在其它植物中未被发现，具有调节人体性激素的分泌，改善机体内分泌不平衡等功能，能显著提高人体生殖细胞活力和质量，能促进荷尔蒙分泌及形成高质量高活力的生殖细胞。因此，对玛咖酰胺和玛咖烯的研究与分析受到学者们广泛的的关注。

由于玛咖中玛咖酰胺和玛咖烯的含量较低，需要采用灵敏度很高的方法进行检测，因此先进的 MS 在玛咖酰胺和玛咖烯的检测过程中起着重要的作用。Zheng B 等[14]先通过 HPLC 分离纯化，再用气质联用法(GC-MS)对玛咖中的成分进行结构分析，首次发现玛咖中含有 N- 苄基八烷酰胺(N-benzyloctanamide)、N- 苄基-16-羟基-9-羰基-(10E, 12E, 14E)-十八碳三烯酰胺((10E,12E,14E)-N-benzyl-16-hydroxy-9-oxoocta-deca-10,12,14-trienamide) 和 N- 苄基-(9, 16)-二 羰基-(10E, 12E, 14E)-十八碳三烯酰胺((10E,12E,14E)-N-benzyl- 9,16-dioxooctadeca-10,12,14-trienamide) 等 3 种新型玛咖酰胺和玛咖烯类化合物(结构式如图 1)。

Muhammad I.等[18]对干燥玛咖的石油醚提取物进行结构确定，得到了 2 种新型的玛咖酰胺：N- 苄基十六烷酰胺(N-benzylhexadecanamide) 和 N- 苄基-5- 羰基-(6E, 8E)- 十八碳二烯酰胺(N-benzyl-5-oxo-6E, 8E-octadecadienamide) (结构式如图 2)。

McCollom M.M.等[19]采用高效液相色谱 - 紫外 - 串联质谱法(HPLC-UV-MS/MS)定量分析了玛咖中的玛咖酰胺类衍生物，共检测到如 N- 苄基十六烷酰胺、N- 苄基-(9Z)-十八烯酰胺(N-benzyl-(9Z)-octadecenamide)、N- 苄基-(9Z, 12Z)-十八碳二烯酰胺(N-benzyl-(9Z, 12Z)-octadecadienamide)、N- 苄基-(9Z, 12Z, 15Z)-十八碳三烯碳酰胺(N-benzyl-(9Z, 12Z, 15Z)-octadecatrienamide) 及 N- 苄基十八烷酰胺(N-benzyloctadecanamide) 等成分(化学结构如图 3)，并测得其含量为 0.0016%~0.0123%。

Zhao J.等[20]采用高分辨电喷雾电离质谱(ESI-HRMS)及电子电离质谱(EI-MS)通过分析玛咖的乙醇提取物发现了 7 种玛咖酰胺，其中有 5 个新结构(如图 4)：N- 苄基-9- 羰基-12Z-十八碳烯酰胺(N-benzyl-9-oxo-12Z-octadecenamide)、N- 苄基-9- 羰基-(12Z, 15Z)-十八碳二烯酰胺(N-benzyl-9-oxo-12Z, 15Z-octade-cadienamide)、N- 苄基-13- 羰基-(9E, 11E)-十八碳二烯酰胺(N-benzyl-13-oxo-9E, 11E-octadecadienamide)、N- 苄基-15Z-二十四烷酰胺(N-benzyl-15Z-tetracosanamide) 和 N-(3-甲氧基 苄基)-十八烷酰胺(N-(m-methoxybenzyl)-hexadecanamide)。

杜萍等[23]利用超高效液相色谱 - 紫外光谱法 - 质谱法(UPLC-UV-MS)确定了玛咖中含有：N- 苄基-9- 羰基-12Z, 15Z-十八碳二烯酰胺、N- 苄基-(9Z, 12Z, 15Z)-十八碳三烯酰胺、N- 苄基-(9Z, 12Z)-十八碳二烯酰胺、N- 苄基-(9Z)-十八烯酰胺和 N- 苄基十八烷酰胺等 5 种玛咖酰胺类化合物。陆利等[24]采用 HPLC-MS 对比不同产地玛咖中玛咖酰胺及玛咖烯的含量发现，海拔高度与玛咖酰胺和玛咖烯的含量并不相关。朱财延等[25]利用 HPLC-MS 在玛咖的乙醚提取物中共检测到 14 种玛咖烯和玛咖酰胺类化合物，质量准确度误差均不超过 3×10^{-6} (3 ppm)，并认为黑色玛咖中玛咖烯和玛咖酰胺的含量比黄色和白色玛咖要高一些。高大方等[26]利用 UPLC-MS/MS 也发现了 8 种玛咖酰胺类化合物，其中：N- 对羟基 苄基-5- 羰基-(6E, 8E, 10E)-十八碳三烯酰胺、N- 对羟基 苄基-5- 羰基-(6E, 8E)-十八碳二烯酰胺和 N- 苄基-2E-十八碳烯酰胺等 3 种为新型玛咖酰胺(结构式见图 5)。

Chain F.E. [27]采用索氏提取法对玛咖采用正己烷进行提取得到两类新型玛咖酰胺：N-(3, 4- 二甲氧基 苄基)-十六碳酰胺(N-(3,4-dimethoxybenzyl)-hexadecanamide) 和 N- 苄基二十四碳酰胺(N-benzyltetracosanamide) (结构式见图 6)。采用 GC-MS 分析得到：玛咖提取物中玛咖酰胺和玛咖烯类化合物的含量达 0.4% 以上。

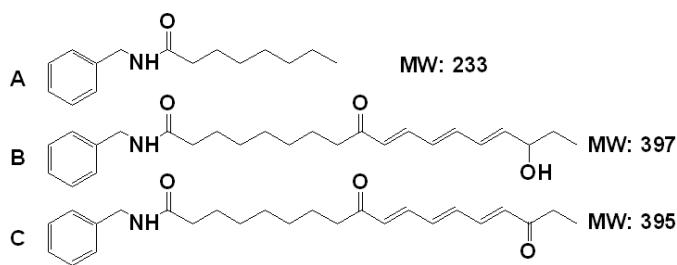


Figure 1. Structures of (A) N-benzyloctanamide, (B) (10E,12E,14E)-N-benzyl-16-hydroxy-9-oxooctadeca-10,12,14-trienamide, and (C) (10E,12E,14E)-N-benzyl-9,16-dioxooctadeca-10,12,14-trienamide, respectively

图 1. N-苯基八烷酰胺(A)、N-苯基-16-羟基-(10E, 12E, 14E)-十八碳三烯酰胺(B)和 N-苯基-(9, 16)-二羰基-(10E, 12E, 14E)-十八碳三烯酰胺(C)的化学结构式

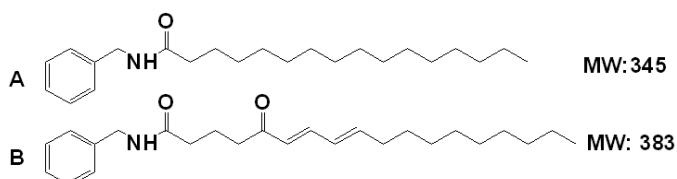


Figure 2. Structures of (A) N-benzylhexadecanamide and (B) N-benzyl-5-oxo-6E, 8E-octadecadienamide

图 2. N-苯基十六烷酰胺(A)和N-苯基-5-羰基-(6E, 8E)-十八碳二烯酰胺(B)的化学结构式

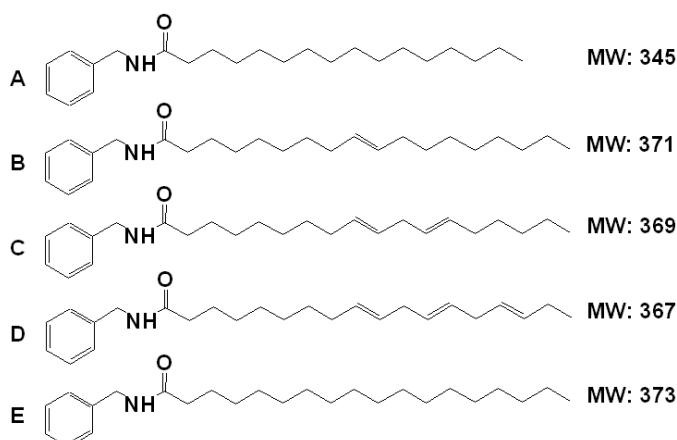


Figure 3. Structures of (A) N-benzylhexadecanamide, (B) N-benzyl-(9Z)-octadecenamide, (C) N-benzyl-(9Z, 12Z)-octadecadienamide, (D) N-benzyl-(9Z, 12Z, 15Z)-octadecatrienamide, and (E) N-benzyloctadecanamide, respectively

图 3. N-苯基十六烷酰胺(A)、N-苯基-(9Z)-十八烯酰胺(B)、N-苯基-(9Z, 12Z)-十八碳二烯酰胺(C)、N-苯基(9Z, 12Z, 15Z)-十八碳三烯酰胺(D)和 N-苯基十八烷酰胺(E)的化学结构式

王丹等[28]采用 UPLC-MS 对市售玛咖及其提取物中的功效成分进行分析后发现, 云南玛咖中的亚油酸、 α -亚麻酸及 N-苯基十八烷酰胺等 3 种玛咖烯及玛咖酰胺的结构和名称与秘鲁玛咖相同, 其它几种与文献报道的云南玛咖相同。

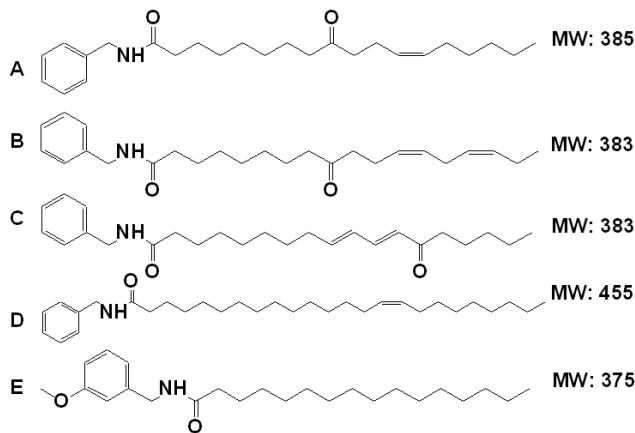


Figure 4. Structures of (A) N-benzyl-9-oxo-12Z-octadecenamide, (B) N-benzyl-9-oxo-12Z,15Z-octadecadienamide, (C) N-benzyl-13-oxo-9E,11E-octadecadienamide, (D) N-benzyl-15Z-tetracosanamide, and (E) N-(m-methoxybenzyl)-hexadecanamide, respectively

图 4. N-苯基-9-羧基-12Z-十八碳烯酰胺(A)、N-苯基-9-羧基-(12Z, 15Z)-十八碳二烯酰胺(B)、N-苯基-13-羧基-(9E, 11E)-十八碳二烯酰胺(C)、N-苯基-15Z-二十四烷酰胺(D)和 N-(3-甲氧基苯基)-十八烷酰胺(E)的化学结构式

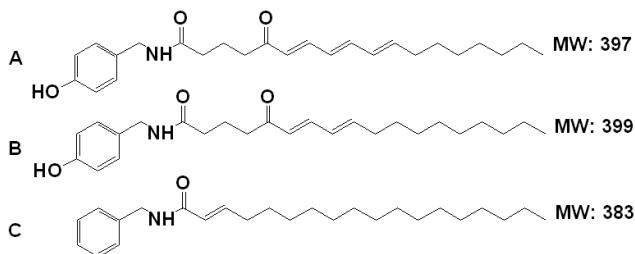


Figure 5. Structures of (A) (6E,8E,10E)-N-(4-hydroxybenzyl)-5-oxooctadeca-6,8,10-trienamide, (B) (6E,8E)-N-(4-hydroxybenzyl)-5-oxooctadeca-6,8-dienamide, and (C) (E)-N-benzyloctadec-2-enamide, respectively

图 5. N-对羟基苯基-5-羧基-(6E, 8E, 10E)-十八碳三烯酰胺(A)、N-对羟基苯基-5-羧基-(6E, 8E)-十八碳二烯酰胺(B)和 N-苯基-2E-十八碳烯酰胺(C)的化学结构式

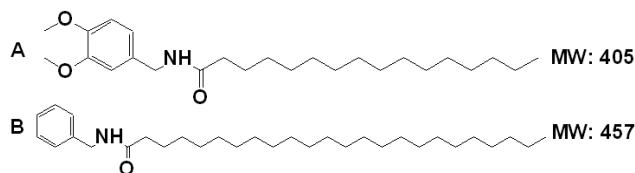


Figure 6. Structures of (A) N-(3,4-dimethoxybenzyl)-hexadecanamide and (B) N-benzyltetracosanamide

图 6. N-(3, 4-二甲氧基苯基)-十六碳酰胺(A)和 N-苯基二十四碳酰胺(B)的化学结构式

2.1.2. 咪唑类生物碱(Lepidiline)

继 Cui B.[29]等报道了 Lepidiline A(1,3-dibenzyl-4,5-dimethylimidazoliumchloride)和 Lepidiline B(1,3-dibenzyl-2,4,5-trimethylimidazolium chloride)两类咪唑类生物碱以后，金文闻[5]等利用 LC-MS 对分离得到

的产品进行结构分析，发现了另一种新型咪唑类生物碱 Lepidiline C(3-benzyl-1-(4-methoxybenzyl)-2,4,5-trimethyl-1H-imidazol-3-iun chloride) (结构式见图 7)。

2.1.3. 其它生物碱(Other Alkaloids)

梁文娟等[30]利用质谱、LC 和核磁共振等分析方法，发现云南丽江玛咖中含有 3-羟苄基氨基甲酸 ((3-hydroxybenzyl)carbamic acid)、苯甲胺(phenylmethanamine)、N-苄基甲醛(N-benzylformamide)、N-苄基甲酰胺(N-benzylacetamide)、4-吡啶甲胺(pyridin-4-ylmethanamine)、尿嘧啶(uracil)、N-(4-甲氧基苄基)苯胺(N-(4-methoxybenzyl) aniline)等 7 类生物碱(结构式见图 8)。

2.2. 芥子油苷(Glucosinolate)

芥子油苷是一种含氮和硫的有机化合物，在双子叶植物中广泛分布。目前，在玛咖中发现了 9 种芥子油苷，且含量丰富，是玛咖的功效成分之一。

MS 在芥子油苷的研究中发挥了重要的作用。2002 年 Dini I. 等[31]首次从玛咖中提取分离并鉴定出苄基 - 芥子油苷(benzyl glucosinolate)和间甲氧基 - 苄基 - 芥子油苷(m-methoxybenzyl glucosinolate)(结构式见图 9)，认为这两种芥子油苷可作为玛咖的特征成分。随后，在玛咖中陆续发现了 9 种芥子油苷，并对其含量进行了分析。

Piacente S. 等[32]从玛咖的甲醇提取物中检测到苄基 - 芥子油苷和间甲氧基 - 苄基 - 芥子油苷。通过 HPLC 和 GC-MS 分别对芥子油苷类和异硫氰酸酯类化合物进行半定量分析。从正己烷提取物中分离到苄基 - 芥子油苷和间甲氧基 - 苄基 - 芥子油苷。

艾中等[33]利用 LC-MS 检测了我国不同地区的玛咖中芥子油苷含量。此法不仅检测出各类芥子油苷；还发现我国本土出产的玛咖中芥子油苷含量较为丰富；不同的生物组织中芥子油苷含量不尽相似；植株表皮颜色不同芥子油苷含量也不同；气候、水分和昼夜温差对玛咖中芥子油苷的含量有一定的影响。

甘瑾等[34]采用液相色谱 - 电喷雾质谱法(LC-ESI/MS)对玛咖中芥子油苷的组成进行分析后发现：植株颜色不同的玛咖所含的芥子油苷都为甲氧基 - 苄基 - 芥子油苷和苄基 - 芥子油苷，组分中的苄基 - 芥子油苷含量较甲氧基 - 苄基 - 芥子油苷含量高，该检测结果与相关文献报道的秘鲁玛咖相同；不同颜色(紫、黄、白)的玛咖中芥子油苷含量不同，其中白色含量相对较高；不同的处理条件和方式会对芥子油苷含量产生较大影响；芥子油苷在玛咖的不同生物组织中含量不同，须根中含量最高，块根中含量比须根少，茎叶中含量比块根少。

2.3. 龙脑(Sterol)

甾醇属于萜类化合物，具有预防血管阻塞、心脏衰竭、心率不齐，降低血液中固醇类物质含量等作用。

Zheng B. 等[22]报道秘鲁玛咖干根中含有菜油甾醇(campesterol)、豆甾醇(stigmasterol)和 β -谷甾醇(β -sitosterol) (结构式见图 10)，总含量为 0.03%~0.04%。Dini A. 等[9]报道玛咖含有谷甾醇、菜油甾醇、麦角固醇、菜子甾醇及麦角二烯(Δ -ergostadieno1)，其中 β -谷甾醇、菜油甾醇为主要组分，分别占总甾醇的 45.5% 和 27.3%，麦角甾醇、菜籽甾醇、麦角二烯的相对含量较低。甘瑾等[35]采用 GC-MS 对玛咖中甾醇类化合物进行了分析。研究发现：白、紫、黄玛咖中均含有菜油甾醇和 β -谷甾醇，但甾醇含量不同，其中白色玛咖中含量最高；玛咖中 β -谷甾醇含量相对菜油甾醇含量要高一些；秘鲁玛咖和我国生产的玛咖中的甾醇种类与含量相似。

2.4. 挥发油(Volatile Oil)

Zheng H. 等[36]采用热脱附-GC-MS 对玛咖根部和叶部挥发性成分进行分析后发现，玛咖不同部位挥

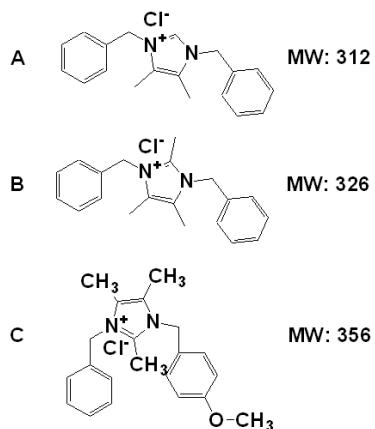


Figure 7. Structures of (A) Lepidiline A, (B) Lepidiline B, and (C) Lepidiline C, respectively

图 7. 咪唑类生物碱 A (A)、咪唑类生物碱 B (B)和咪唑类生物碱 C (C) 的化学结构式

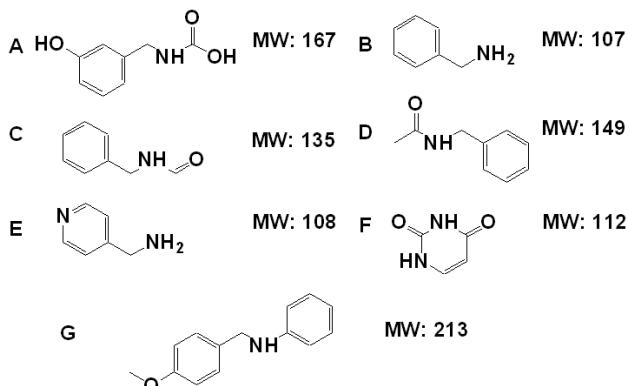


Figure 8. Structures of (A)(3-hydroxybenzyl)carbamic acid, (B) phenylmethanamine, (C) N-benzylformamide, (D) N-benzylacetamide, (E) pyridin-4-ylmethanamine, (F) uracil, and (G)N-(4-methoxybenzyl) aniline, respectively

图 8. 3-羟苄基氨基甲酸(A)、苯甲胺(B)、N-苄基甲醛(C)、N-苄基甲酰胺(D)、4-吡啶甲胺(E)、尿嘧啶(F)及 N-(4-甲氧基苄基)苯胺(G)的化学结构式

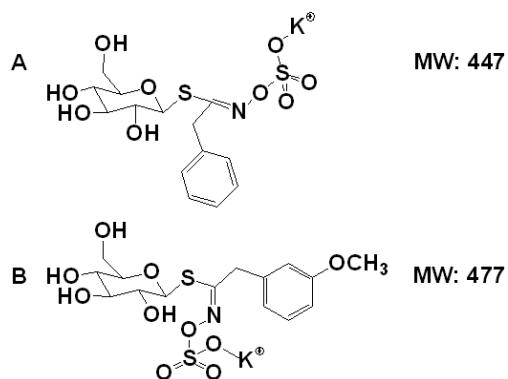


Figure 9. Structures of (A) benzyl glucosinolate and (B) m-methoxybenzyl glucosinolate

图 9. 苄基 - 芥子油苷(A)和间甲氧基 - 苄基 - 芥子油苷(B)的化学结构式

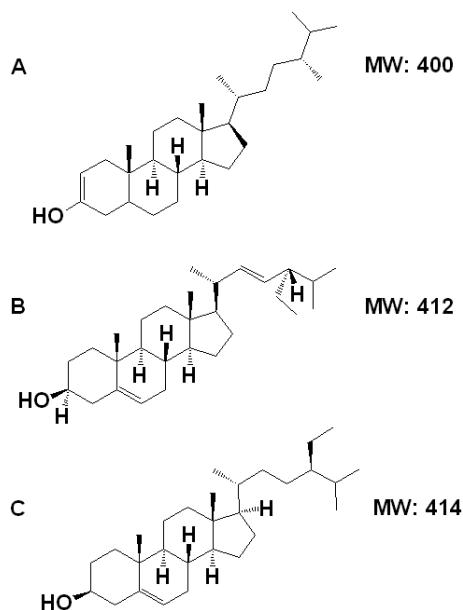


Figure 10. Structures of (A) campesterol; (B) stigmasterol; and (C) β -sitosterol, respectively
图 10. 菜油甾醇(A)、豆甾醇(B)和 β -谷甾醇(C)的化学结构式

发性成分呈现化学性质多样性，根部挥发性成分主要是异硫氰酸酯类，叶部挥发性成分主要是酸类和酸苷类。单云等[37]采用 GC-MS 鉴定出我国丽江产玛咖中共含有裂解产物近 50 个，主要成分为酚、酮、醛、萜、杂环等有机化合物；苯酚的相对含量最高，其它成分为 D-柠檬烯、苯乙腈、吲哚等化合物。孟倩倩等[38]通过 GC-MS 鉴定云南玛咖中含有 90 种挥发油，用不同的萃取剂分离得到的产物不同。金文闻等[5]采用 GC-MS 分析了不同产地及不同处理方式的玛咖样品。结果发现：玛咖挥发油的谱图十分独特，与其它植物有一定的差异，主要化学成分是苯乙腈和苯甲醛；但玛咖样品中所含的主要挥发油成分一致。Jin W. 等[39] [40]通过薄层色谱和 GC-MS 结合的方法检测了市售玛咖中的挥发油，发现其主要成分与玛咖中提取的挥发油成分一致，均为苯乙腈、3-甲氧基苯乙腈等。王江瑞等[41]采用 GC-MS 从滇、藏、新和川四地的玛咖中分别鉴定出 40 种以上的挥发油成分，其中 15 种成分相同。这表明生长环境不同，玛咖的挥发性成分也有差异。冷蕾等[42]采用 GC-MS 对水蒸气蒸馏提取的挥发油成分进行分离，共分离出 60 多种物质，对其中 27 种物质的化学组成进行鉴定后发现，其中苯乙腈、正十六烷酸和 3-甲氧基苯甲醛等 3 种物质含量最高。陈一波等[43]利用 GC-MS 对挥发油的化学组分进行分析，鉴定了 21 种挥发油的分子式、化学组成及各组分的相对百分含量。杨敏等[44]通过实验明确了云南 8 个产地玛咖的主要挥发性成分均为异硫氰酸苄酯和苯乙腈，为云南玛咖的进一步研究和开发利用提供了科学依据。

采用 GC-MS 鉴定玛咖挥发油的主要成分时，提取剂和提取条件不同，挥发油的含量和成分也不同。在酸性条件下，主要成分为苯乙腈，间甲基苯乙腈等。

2.5. 玛咖多糖(Maca Polysaccharide)

玛咖多糖具有抑制癌变、抗肿瘤、抗辐射、抗病毒、抗疲劳、调节内分泌、延缓衰老、降血糖血脂、调节免疫等功能。

学者们利用超声波提取法，并借助响应面、微波等辅助手段对玛咖多糖进行提取，采用紫外光谱法进行定性检测[12]；利用 MS 进行检测的文献相对较少。

2.6. 维生素(Vitamin)

维生素是人体生长代谢必需的营养物质。研究发现，玛咖中维生素种类齐全[49]，除 VE、VC 未被发现外，其它维生素在玛咖中均被发现，且含量较高。B 族维生素中，VB₁和 VB₂含量与其它蔬菜水果等相近，VB₅含量相对其它蔬菜水果较丰富。采用 MS 分析玛咖中维生素的文献相对较少。

2.7. 矿物质(Mineral)

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有简便快速、结果准确的特点，是分析玛咖中矿物质的首选方法。彭珍华等[45]利用 ICP-MS 对玛咖中 Sc、Y、La 等 16 种元素进行了检测。周文彬等[46]利用 ICP-MS 对 Mg、Ca、K、Na 等含量进行了分析并比较了不同地区不同种源的玛咖中矿物质的含量。李绍辉等[47]利用微波消解-ICP-MS 对玛咖中 19 种微量元素进行半定量和全定量的分析发现：不同地区的玛咖中 Mg、K、Ca、Na 的含量均较高；对黑、紫、黄三种颜色的玛咖而言，黑色玛咖含量最高，紫、黄含量相近却次于黑色。于桂芳等[48]利用 ICP-MS 测定了玛咖中 Mg、Fe、Al、Zn 等 27 种元素的含量。分析发现，不同产地和种类的玛咖中矿物质含量和类别也不尽相同。

2.8. 其它成分

玛咖中还含有丰富的氨基酸、有机酸、硫氰酸酯、纤维素、皂角苷、多酚等物质[11] [50] [51]。其中氨基酸种类十分齐全，人体必需的 8 种氨基酸在玛咖中均被发现，MS 在分析这些成分时也发挥了重要的作用。

3. 研究展望

玛咖因含有独特的、丰富多样的功效成分而备受不少专家学者的关注和市场的青睐，进而成为一种风靡全球的药食两用的植物。其中的玛咖酰胺、玛咖烯、芥子油苷、玛咖多糖等功效成分对人体各项机能的调节和疾病的预防具有良好的效果。另外，玛咖在抗癌排毒，抗氧化增活性，提高生育能力和生殖细胞质量，增强体力，抗骨质疏松，抗病毒，抗风湿，预防更年期综合症等方面具有良好的功效。因此，深入研究玛咖功效成分及其生物活性具有重要的现实意义。

玛咖功效成分的研究方法较多。随着科技的发展，检测与分析玛咖中功效成分的仪器和手段不断改进，检测精确度和准确度也会不断提高。MS 具有较高的灵敏度和准确度，不仅可以确定分子式，在定性和定量分析过程中，也具有不可代替的作用，特别是在玛咖功效成分的结构推断中显得尤为重要。但 MS 也有缺点，即当分子离子峰较弱时，可能无法感应。

总之，仅采用一种分析方法不能对物质进行准确、全面的分析和鉴定。要想全面准确的鉴定某些成分，应采用串联技术；其次开发准确度更高、精度更好，分析速度更快的先进仪器也是进行科学的研究的重点。

致 谢

感谢国家自然科学基金(21565033)对本文的资助。

参考文献 (References)

- [1] 聂东升, 戚飞, 李颂, 王春玲, 张丹, 徐伟峰. 玛咖对性功能影响及相关健康功效研究进展[J]. 中国性科学, 2013, 22(9): 10-12.
- [2] Wang, Y., Wang, Y., Mcneil, B. and Harvey, L.M. (2007) Maca: An Andean Crop with Multi-Pharmacological Functions. *Food Research International*, **40**, 783-792. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.02.005>

- [3] 余龙江, 金文闻, 吴元喜, 兰文智. 玛咖的植物学及其药理作用研究概况[J]. 天然产物研究与开发, 2002, 14(5): 71-74.
- [4] 赵雪飞, 杨尚军, 白少岩. 玛咖的化学成分及波谱特征研究进展[J]. 食品与药品, 2016, 18(5): 375-378.
- [5] 金文闻. 药食两用植物玛咖(*Lepidium meyenii*)的功效物质研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 华中科技大学生物医学工程系, 2009.
- [6] 邵炎, 李芸, 刘涛. 玛咖特征活性成分的研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2015(12): 2149-2156.
- [7] 李绍辉, 许秀丽, 章飞芳, 周伟娥, 郑阳, 张元, 李红娜, 张峰. 玛咖酰胺分析方法研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(4): 370-373.
- [8] 尹子娟, 杨成金, 尹品耀, 李马斌, 王利娟. 玛咖的营养成分及功效研究进展[J]. 云南农业科技, 2012(5): 61-64.
- [9] Dini, A., Micliuolo, G., Rastreli, L., Saturnino, P. and Schettino, O. (1994) Chemical Composition of *Lepidium meyenii*. *Food Chemistry*, **49**, 347-349. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(94\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0308-8146(94)90003-5)
- [10] 陈金金, 赵兵. 玛咖酰胺研究进展[J]. 中草药, 2015, 46(21): 3284-3288.
- [11] 郑朋朋, 李珊, 杨正涛, 咸丽蓉, 黄超, 敖新宇. 响应面优化玛咖多酚提取工艺及其抗氧化性分析[J]. 南方农业学报, 2015, 46(8): 1480-1487.
- [12] 王全, 李红亚, 李术娜, 王会, 李茉莉. Box-Behnken 设计响应面法优化超声波辅助双水相法提取玛咖多糖[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2016, 36(4): 387-395.
- [13] 刘兴勇, 邵金良, 陈兴连, 王丽, 黎其万, 刘宏程. 基于高效液相色谱指纹图谱的玛咖及其制品真实性识别[J]. 农业工程学报, 2016, 32(6): 302-307.
- [14] Shao, Y., He, K., Zheng, B. and Zheng, Q. (1998) Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatographic Method for Quantitative Analysis of the Six Major Kavalactones in Piper Methysticum. *Journal of Chromatography A*, **825**, 1-8. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00699-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00699-2)
- [15] 唐燕文, 何卫华, 廖霞俐, 杨波. 玛咖有效成分多种提取方法的比较研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(5): 189-193.
- [16] 王元忠, 赵艳丽, 张霁, 金航. 红外光谱结合统计分析对不同产地玛咖的鉴别分类[J]. 食品科学, 2016, 37(4): 169-175.
- [17] 孙佳明, 田淋淋, 何忠梅, 孟令文, 孙慧, 阚俊明, 张辉. 电喷雾质谱结合化学计量方法快速筛选玛咖促睾丸间质细胞增殖活性成分[J]. 分析化学研究报告, 2016, 44(11): 1735-1741.
- [18] Muhammad, I., Zhao, J., Dunbar, D.C. and Khan, I.A. (2002) Constituents of *Lepidium meyenii* "Maca". *Phytochemistry*, **59**, 105-110. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(01\)00395-8](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(01)00395-8)
- [19] McCollom, M.M., Villinski, J.R., McPhail, K.L., Craker, L.E. and Gafner, S. (2005) Analysis of Macamides in Samples of Maca (*Lepidium meyenii*) by HPLC-UV-MS/MS. *Phytochemical Analysis*, **16**, 463-469. <https://doi.org/10.1002/pca.871>
- [20] Zhao, J., Muhammad, I., Dunbar, D.C., Mustafa, J. and Khan, I.A. (2005) Newalkamides from Maca (*Lepidium meyenii*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **53**, 690-693. <https://doi.org/10.1021/jf048529t>
- [21] 李绍辉, 吴寒秋, 许秀丽, 章飞芳, 冯峰, 张峰, 梁鑫森. 超高液相色谱串联 MS 检测玛咖产品中非法添加西地那非[J]. 食品工业科技, 2016, 37(11): 310-313.
- [22] Zheng, B.L., He, K., Kim, C.H., Rogers, L., Shao, Y., Huang, Z.Y., Lu, Y., Yan, S.J., Qien, L.C. and Zheng, Q.Y. (2000) Effect of a Lipidic Extract from *Lepidium meyenii* on Sexual Behavior in Mice and Rats. *Urology*, **55**, 598-602. [https://doi.org/10.1016/S0090-4295\(99\)00549-X](https://doi.org/10.1016/S0090-4295(99)00549-X)
- [23] 杜萍, 杨敏, 朱艳琴, 黄绍军, 贺与平, 刘润民. 云南玛咖中功能性成分的分析研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(16): 71-75.
- [24] 陆利, 黄瑞春, 王启业, 张超, 徐少东, 姚锐. 低海拔引种栽培玛咖主要有效成分分析[J]. 经济林研究, 2016, 34(1): 135-139.
- [25] 朱财延, 李炳辉, 罗成员, 罗朝晖, 黄冬兰. 高效液相色谱-MS 分析植物玛咖中的玛咖烯和玛咖酰胺[J]. 分析仪器, 2014(5): 44-49.
- [26] 高大方, 张泽生. 新资源食品玛咖中功能成分的 UPLC-MS/MS 研究[J]. 安徽农业科学, 2013(2): 830-832.
- [27] Chain, F.E., Grau, A., Martins, J.C. and Catalán, C.A.N. (2014) Macamides from Wild "Maca", *Lepidium meyenii* Walpers (Brassicaceae). *Phytochemistry Letters*, **8**, 145-148. <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2014.03.005>
- [28] 王丹. 使用 UPLC-MS 研究云南玛咖及提取物中的有效活性成分[J]. 海峡药学, 2015(4): 79-79.

- [29] Cui, B., Zheng, B.L., He, K. and Zheng, Q.Y. (2003) Imidazole Alkaloids from *Lepidium meyenii*. *Journal of Natural Products*, **66**, 1101-1103. <https://doi.org/10.1021/np030031i>
- [30] 梁文娟, 许洪波, 杨彩艳, 耿长安, 张雪梅, 陈纪军. 玛咖化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(23): 4531-4535.
- [31] Dini, I., Tenore, G.C. and Dini, A. (2002) Glucosinolates from Maca (*Lepidium meyenii*). *Biochemical Systematics and Ecology*, **30**, 1087-1090. [https://doi.org/10.1016/S0305-1978\(02\)00058-3](https://doi.org/10.1016/S0305-1978(02)00058-3)
- [32] Piacente, S., Carbone, V., Plaza, A., Zampelli, A. and Pizza, C. (2002) Investigation of the Tuber Constituents of Maca (*Lepidium meyenii* Walp.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**, 5621-5625. <https://doi.org/10.1021/jf020280x>
- [33] 艾中, 程爱芳, 孟际勇, 刘浩, 于龙江, 金文闻. 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.
- [34] 甘瑾, 冯颖, 张弘, 何钊, 徐珑峰, 陈晓鸣. 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.
- [35] 甘瑾, 冯颖, 张弘, 何钊, 郑华, 李娴. 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.
- [36] Zheng, H., Zhang, H., Xu, L.F., Zhang, W.W. and Gan, J. (2013) Volatile Analysis of Maca (*Lepidium meyenii* Walp.) by TCT-GC/MS. *Advanced Materials Research*, **634**, 1562-1565. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.634-638.1562>
- [37] 单云, 孙晓东, 杜萍, 孙卉, 张先俊, 姚敏, 杨勇武, 张晶. 丽江产玛卡根茎裂解气相色谱质谱分析[J]. 食品科学, 2011, 32(24): 244-247.
- [38] 孟倩倩, 曾晓鹰, 杨叶坤, 夏建军, 刘恩乾, 李忠荣, 周琳, 杨永兴, 罗建平, 邱明华. 云南丽江栽培玛咖的挥发性成分分析[J]. 精细化工, 2013, 30(4): 442-446.
- [39] Jin, W., Xiong, Y. and Yu, L. (2006) Identification and Quality Evaluation of *Lepidium meyenii* (Maca) Based on Gas Chromatographic Analysis of Its Essential Oils from Roots. *Agricultural Science & Technology*, **7**, 2-9.
- [40] Jin, W., Zhang, Y., Mei, S., Xiong, Y., Yang, Q. and Yu, L. (2010) Identification of *Lepidium meyenii* (Walp.) Based on Spectra and Chromatographic Characteristics of Its Principal Functional Ingredients. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, **87**, 2251-2258. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2958>
- [41] 王江瑞, 郭力, 许莉, 王岚, 李小红, 仰莲. 不同产地玛卡脂溶性成分 GC-MS 分析[J]. 中药材, 2014, 37(11): 2026-2029.
- [42] 冷蕾, 于淼, 刘金平, 卢丹, 李平亚. 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.
- [43] 陈一波, 颜冬雪, 郑岩, 孙玉琦. 玛卡挥发油的提取工艺与成分分析[J]. 辽宁医学院学报, 2016, 37(5): 16-20.
- [44] 杨敏, 黄绍军, 朱艳琴, 孙慧, 贺与平, 杜萍. 云南不同地区玛咖挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 132-137.
- [45] 彭珍华, 杨帆, 王仕兴, 尹晓庆. ICP-MS 同时测定玛咖中 16 种稀土元素的研究[J]. 现代仪器与医疗, 2013, 19(2): 67-69.
- [46] 周文彬, 成哲弘, 赵云鹏, 傅承新. 产地与种源对玛咖化学质量的影响[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2016, 42(6): 731-738.
- [47] 李绍辉, 张倩, 刘纯姣, 任志芹, 吴寒秋, 张峰. 微波消解-ICP-MS 对玛咖中 19 种无机元素含量分析[J]. 食品工业, 2016, 37(12): 276-279.
- [48] 于桂芳, 仲海洁, 胡军华, 王婧, 黄文哲, 王振中, 萧伟. 微波消解 ICP-MS 同时测定玛咖中 27 种元素[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(23): 4545-4551.
- [49] 姚新生, 吴立军, 吴继洲. 天然药物化学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2006: 352, 441-443.
- [50] 童晓青, 贺亮, 刘本同, 王丽玲, 秦玉川, 胡海航, 赵映刚, 王衍彬. 不同颜色玛咖营养成分分析[J]. 食品工程, 2015(3): 57-61.
- [51] 张鸭关, 刘品华, 汪帆. 云南玛咖地上部分氨基酸含量的测定[J]. 贵州农业科学, 2014(12): 56-59.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：aac@hanspub.org