

熊运海, 彭小平, 刘奕清. GC-MS 与化学计量学法结合对干姜与高良姜挥发油成分的比较分析[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(5): 298-302. doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.05.099

# GC-MS 与化学计量学法结合对干姜与高良姜挥发油成分的比较分析

熊运海<sup>1</sup>, 彭小平<sup>2</sup>, 刘奕清<sup>1</sup>

(1. 重庆文理学院林学与生命科学学院, 重庆 402168; 2. 重庆文理学院图书馆, 重庆 402168)

**摘要:**采用气相色谱-质谱法(GC-MS)分离测定干姜与高良姜挥发油成分,并利用化学计量学解析法对重叠的色谱峰进行处理,得到各组分的纯色谱曲线和质谱图,再与质谱库中的标准图对照定性,用峰面积归一化积分法对各组分定量分析。结果表明,干姜与高良姜挥发油分别鉴定得到 71、81 个组分,占总含量的 89.91%、90.88%,相对含量最高的成分分别是姜烯、桉叶油素,含量分别为 30.74%、20.03%;干姜与高良姜挥发油共有组分 30 个,分别占鉴定组分数的 42.25%、37.04%,相对含量较高的主要共有成分是  $\alpha$ -金合欢烯(7.29%、9.18%)、D-柠檬烯(12.78%、2.32%)、苎烯(1.08%、1.72%)和十三酸(1.25%、2.11%)。

**关键词:**干姜;高良姜;气相色谱-质谱法;化学计量学解析法;挥发油

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)05-0298-04

干姜(*Zingiber officinale*)与高良姜(*Alpinia officinarum*)同为姜科多年生草本植物,利用部分均为地下根茎,同为药食同源植物<sup>[1-2]</sup>。现代医学研究表明,干姜与高良姜均为辛温类药材,主要功效成分均为挥发油和辛辣成分<sup>[3-6]</sup>。关于辛辣成分已有比较分析,而对于二者挥发油的比较分析少见报道。采用气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对挥发性成分进行分析,测得的是一个色谱峰重叠严重、非常复杂的谱图,若按常规 GC-MS 定性分析方法无法得到准确的解析结果。本研究利用 GC-MS 法分析干姜与高良姜根茎的挥发油成分,采用化学计量学解析法-直观推导式演进特征投影法<sup>[7-8]</sup>(heuristic evolving latent projections, HELP)对二维 GC-MS 数据进行处理,得到各纯组分的色谱曲线和质谱图,并凭质谱库对分辨的纯组分进行定性,再采用峰面积归一化积分法对各组分定量,可分析比较干姜与高良姜的挥发性成分差异,这为干姜与高良姜的合理开发利用、促进药食两用植物产业化发展提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

高良姜与干姜,购自湖南省中医药研究院附属医院,经何桂云副主任医师鉴定,产地分别为广东与河北;正己烷、无水硫酸钠均为分析纯;正构烷烃( $C_8 \sim C_{20}$ 、 $C_{20} \sim C_{40}$ ),购自瑞士 Fluka Chemika 公司;QP2010 型气相色谱-质谱联用仪,日本岛津公司生产。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 挥发油的提取

取高良姜与干姜适量,分别粉碎过

40 目筛,各称取 25 g,分别置于圆底烧瓶中加蒸馏水 500 mL,按《中国药典》(2010 版)挥发油测定法提取 5 h,分离出挥发油;取少量,无水硫酸钠干燥,得到棕黄色挥发油,得率分别为 0.87%、2.16%,分别密封避光冷藏备用。

**1.2.2 测定条件** 色谱条件:DB-1 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm);程序升温起始温度 50℃,保持 3 min,以 4℃/min 速率升至 250℃,保持 3 min;载气为氦气,柱流量 1.0 mL/min;进样口温度为 280℃,进样量为 0.5  $\mu$ L;分流比 100:1。质谱条件:电子电离源(electron ionization, EI),电子能量 70 eV;离子源温度为 200℃,接口温度为 250℃;质量扫描范围  $m/z$  35~500,扫描间隔 0.2 s;电子倍增器电压为 0.7 kV;溶剂延迟 2.5 min。

**1.2.3 成分析** 数据分析采用化学计量学解析法,程序采用 Matlab 6.5 编写,用质谱库结合保留指数进行定性,并采用总体积积分法定量。化学计量学解析 HELP 法是对二维色谱/光谱矩阵数据进行解析的一种有效方法,整个 HELP 算法通过 5 个步骤来完成:背景的检测与扣除、数据预处理与体系组分数的确定、选择性信息和零浓度区的确定、纯组分光谱和色谱的满秩分辨、对分辨所得结果进行证实,以逐步推导的方式层层深入来解析二维色谱数据,这已成功用于一些中药挥发油成分的分析<sup>[9-10]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 挥发油成分的定性分析

由图 1 可见,总离子流图上发现没有被很好分离的重叠峰,采用 GC-MS 所附质谱库直接检索,定性结果会不准确,或漏检一些被隐藏的峰,或检测为相似度较低的成分,或根本无法鉴定。本研究采用 HELP 法解决重叠峰的解析问题,现以高良姜 27.403~27.863 min 保留时间段的峰簇第 50 号峰为例,用化学计量学法解析加以说明。由图 2 可见,高良姜第 50 峰簇看似确为 1 个典型纯色谱峰。如采用 GC-MS 仪器质谱库

收稿日期:2014-04-25

基金项目:重庆市科学技术委员会重点攻关(编号:CSTC 2009AB1077)。

作者简介:熊运海(1964—),男,四川渠县人,硕士,教授,主要从事植物资源开发与利用研究。E-mail:xiangyunhai621@163.com。

检索,也只能检索到 2 个组分,一个为 naphthalene,1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethenyl)-,[2*R*-(2.alpha.,4a.alpha.,8a.beta.)-]/C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>,另一个是<sup>1</sup>H-benzocycloheptene,2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro-3,5,5-trimethyl-9-methylene-,(4a*S*-*cis*)-/C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>,相似度分别为 81% 与 89%。如采用化学计量学法解析,发现 27.403~27.863 min 保留时间段内实际有 3 个化学组分(图 3),分别是 a:naphthalene,1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-

7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-,(1.alpha.,4a.alpha.,8a.beta.)-/C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>,纯质谱图见图 4-a;b:isocaryophyllene/C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>,纯质谱图见图 4-b;c:naphthalene,1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-,(1.alpha.,4a.alpha.,8a.alpha.)-/C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>,纯质谱图见图 4-c,相似度分别为 93.09%、92.08%、93.34%,相对含量分别为 0.38%、2.08%、0.92%。由于得到的是纯组分质谱图,定性结果的准确性和可靠程度大大提高。

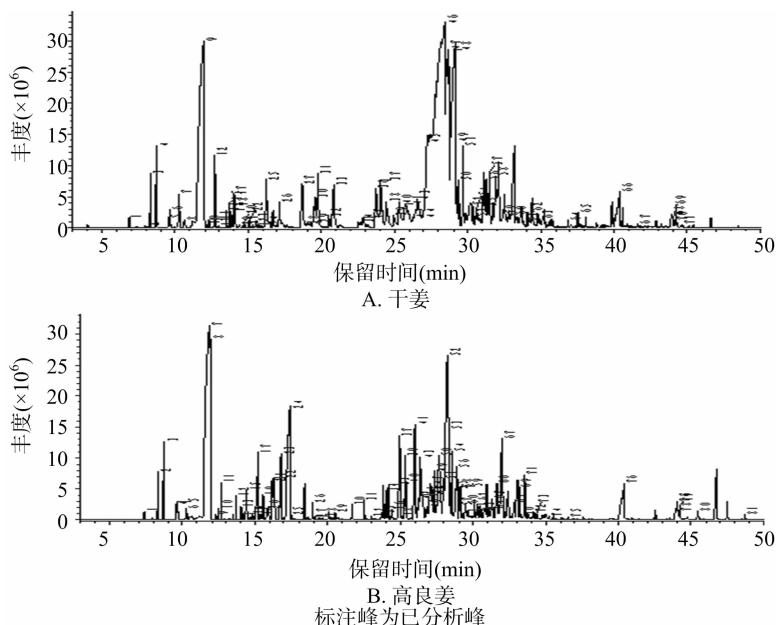


图1 干姜与高良姜挥发油成分的总离子流图示

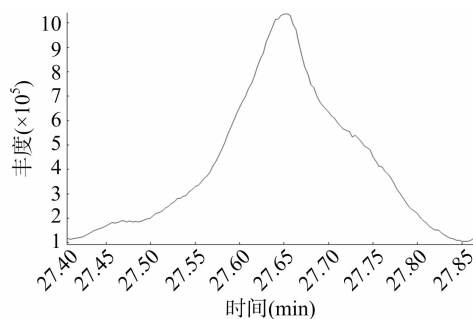


图2 高良姜第 50 号峰簇的总离子流图示

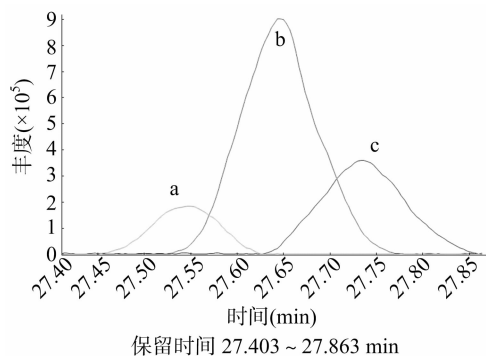


图3 化学计量学法分辨所得组分(a、b、c)的色谱图

逐一进行分辨,分别得到各组分的纯质谱,再用质谱库对分辨出的组分进行质谱定性检索,取相似度大于 85% 的成分进行比较分析,同时,对个别重叠峰化学性质相近的化合物以正构烷烃(C<sub>8</sub>~C<sub>20</sub>、C<sub>20</sub>~C<sub>40</sub>)为外标,求得相对保留指数(RI),并对其进行进一步定性。本研究共解析干姜重叠峰 44、45、46、48 号峰,分辨相似度较低的 19、42、47、49、53、55、57、58、59、63、69 号峰;解析高良姜重叠峰 7、8、48、50、67 号峰,分辨相似度较低的 44、45、55、56、58、59、77、79 号峰(图 1),由表 1 可见,定性鉴定干姜和高良姜挥发油的组分数分别为 71、81 个。

## 2.2 挥发油成分的定量分析

对解析后的所有色谱采用峰面积归一化法,得到各个组分的定量分析结果,结果见表 1。由表 1 可见,干姜与高良姜挥发油定性组分相对含量分别占挥发油总量的 89.91%、90.88%;干姜挥发油的主要组分是姜烯、*D*-柠檬烯、 $\beta$ -倍半水芹烯、 $\alpha$ -金合欢烯、姜黄烯,高良姜挥发油的主要组分是桉叶油素、蒎烯醇、 $\alpha$ -金合欢烯、 $\alpha$ -柏木烯、 $\beta$ -石竹烯、*D*-柠檬烯,相对含量最高的成分分别是姜烯和桉叶油素,含量分别为 30.74%、20.03%;干姜与高良姜共有组分为 30 个,分别占检出组分数的 42.25%、37.04%,相对含量分别占总含量的 33.27%、36.44%,干姜与高良姜主要共有成分是  $\alpha$ -金合欢烯、*D*-柠檬烯、蒎烯、十三酸等,其中相对含量最高的共有组分是  $\alpha$ -金合欢烯,分别为 7.29%、9.18%。GC-MS 与化学计量学解析结合可提高分析的可靠性与准确性。

按同样方法,利用 HELP 法对干姜、高良姜的总离子流图

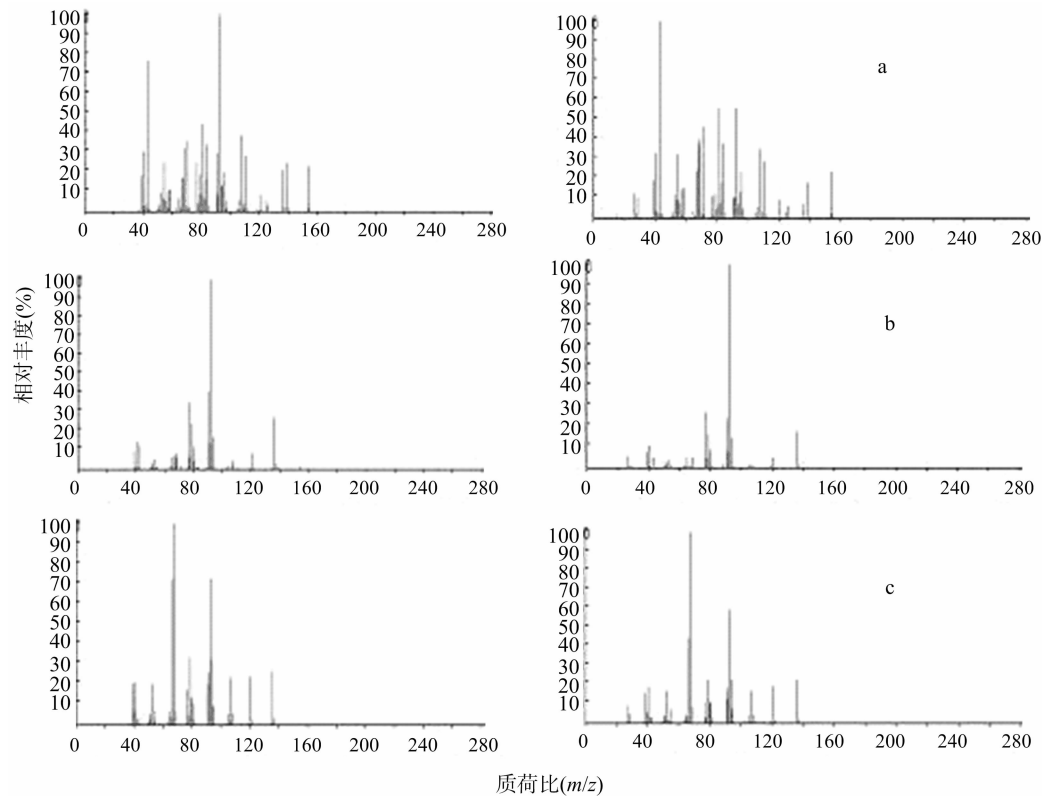


图4 高良姜第 50 号峰簇经分辨所得组分(a、b、c)的标准质谱(左)与解析质谱(右)

表 1 干姜与高良姜挥发油主要成分与相对含量

编号	化合物名称	相似度(%)		相对含量(%)		保留指数(RI)
		高良姜	干姜	高良姜	干姜	
1	$\alpha$ -蒎烯	96	96	0.83	0.60	930.750
2	蒎烯	94	94	1.72	1.08	942.861
3	6-甲基-5-庚烯-2-酮	95	88	0.41	0.13	964.444
4	$\beta$ -蒎	93	95	0.35	0.21	967.972
5	$\beta$ -月桂烯	94	93	0.34	0.53	984.946
6	桉叶醇	95	—	20.03	—	1 029.189
7	D-柠檬烯	94	93	2.32	12.78	1 031.811
8	环戊烯	93	94	0.07	0.06	1 041.000
9	松油烯	94	93	0.53	0.84	1 051.432
10	萜烯	96	—	0.34	—	1 078.811
11	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	95	94	0.42	0.35	1 087.216
12	$\alpha$ -水芹烯	—	94	—	0.15	1 095.757
13	小茴香醇	97	87	0.71	0.02	1 097.108
14	樟脑	98	97	1.80	0.07	1 115.676
15	1,3,3-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2-醇	87	89	0.44	0.06	1 127.297
16	异龙脑	93	—	0.31	—	1 137.811
17	2-氯-1,7,7-三甲基-二环	92	—	0.69	—	1 145.324
18	龙脑	94	97	1.34	0.89	1 147.649
19	萜烯醇	95	—	1.75	—	1 161.919
20	松油醇	98	98	7.67	0.32	1 170.459
21	2-壬酮	—	92	—	0.19	1 172.973
22	顺-5-甲基-3-(1-甲基乙烯基)-环己烯	—	90	—	0.23	1 178.838
23	2-萹醇	—	94	—	0.19	1 189.459
24	2-异丙烯基-5-甲基-己烯-4-醛	—	90	—	1.16	1 213.889
25	2-戊酰呋喃	90	86	0.28	0.02	1 220.361
26	香叶醇	—	95	—	0.72	1 237.028
27	(E)-柠檬醛	—	94	—	1.28	1 243.889
28	醋酸冰片	95	95	0.11	0.15	1 263.972
29	2-十二烷酮	—	94	—	0.81	1 272.583
30	苯甲酸异丁酯	96	—	0.25	—	1 296.094
31	异丁香酚	97	—	0.35	—	1 320.355

续表 1

编号	化合物名称	相似度(%)		相对含量(%)		保留指数 ( <i>R<sub>I</sub></i> )
		高良姜	干姜	高良姜	干姜	
32	乙酸香茅酯	—	95	—	0.15	1 332.500
33	( <i>E,E</i> )-金合欢醇乙酸酯	—	89	—	1.25	1 360.313
34	古巴烯	95	94	0.51	1.39	1 369.375
35	八氢化-1,4,9,9-四甲基-4,7-甲醇奥	94	—	0.62	—	1 373.129
36	榄香烯	95	95	0.25	0.61	1 382.813
37	$\beta$ -石竹烯	96	—	2.34	—	1 399.000
38	石竹烯	93	93	1.52	0.47	1 409.581
39	1,7-二甲基-7-(4-甲基-3-戊烯基)-三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷	95	—	0.65	—	1 413.419
40	$\gamma$ -榄香烯	—	94	—	0.25	1 423.548
41	$\alpha$ -柏木烯	91	—	3.56	—	1 431.903
42	异洒剔烯	91	—	0.45	—	1 439.161
43	长叶烯	—	91	—	0.14	1 441.387
44	$\beta$ -丁香精油	91	94	0.54	1.11	1 449.677
45	(一)-异洒剔烯	91	—	0.45	—	1 449.710
46	二甲基丁酸-2-苯乙酯	96	—	0.33	—	1 458.387
47	八氢化-1,8a-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)-萘	91	—	1.36	—	1 466.129
48	(一)-异喇叭烯	88	—	0.47	—	1 469.129
49	姜黄烯	—	89	—	2.41	1 471.516
50	4(14),11-桉叶二烯	94	—	1.20	—	1 475.129
51	八氢化-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-萘	93	—	0.38	—	1 481.855
52	异丁子酚	92	—	2.08	—	1 485.484
53	六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘	93	—	0.92	—	1 488.710
54	八氢化-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙基)-甘菊蓝	90	—	1.40	—	1 495.226
55	姜烯	—	91	—	30.74	1 500.103
56	八氢化-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-萘	92	—	1.44	—	1 507.655
57	1S-六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘	88	—	1.73	—	1 515.724
58	$\alpha$ -金合欢烯	90	89	9.18	7.29	1 519.310
59	六氢化-4,4,9,9-四甲基-1H-3a,7-亚甲基甘菊蓝	87	—	0.59	—	1 523.379
60	$\alpha$ -依兰油烯	91	—	0.27	—	1 526.759
61	$\beta$ -倍半水芹烯	—	93	—	12.26	1 528.397
62	$\alpha$ -石竹烯	89	—	0.20	—	1 531.750
63	6,10,11,11-四甲基-三环	91	—	0.58	—	1 534.621
64	大根香叶烯	90	—	0.43	—	1 536.276
65	广藿香烯	87	87	0.25	0.57	1 537.586
66	榄香醇	—	96	—	0.42	1 543.103
67	( <i>E</i> )-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-甘油酯	95	—	0.25	—	1 547.207
68	橙花叔醇	95	92	0.25	0.99	1 554.724
69	蓝桉醇	87	—	0.35	—	1 569.793
70	月桂酸	—	86	—	0.50	1 572.035
71	表雪松醇	—	90	—	0.21	1 586.552
72	6-芹子烯-4-醇	86	—	0.18	—	1 592.414
73	10s,11s-雪松-3(12),4-二烯	—	89	—	0.13	1 604.912
74	茅术醇	—	88	—	1.25	1 610.877
75	萆澄茄油烯醇	87	87	0.55	1.01	1 616.842
76	$\delta$ -萆澄茄醇	86	—	1.19	—	1 621.789
77	$\alpha$ -萆澄茄醇	90	—	2.49	—	1 634.842
78	十氢化- $\alpha,\alpha,a,4a$ -三甲基-8-亚甲基-2-奈甲醇	—	90	—	0.96	1 638.088
79	$\alpha$ -防风根醇	91	—	0.40	—	1 662.491
80	$\alpha$ -红没药醇	91	89	0.07	0.09	1 666.316
81	檀香醇	92	—	0.48	—	1 676.316
82	异柏木醇	87	89	0.87	0.1	1 740.115
83	十三酸	89	89	2.11	1.25	1 956.612
84	( <i>Z,Z</i> )-9,12-十八碳二烯酸	94	94	0.69	0.19	2 109.163
85	( <i>Z,Z,Z</i> )-9,12,15-十八碳三烯酸甲酯	90	91	0.09	0.03	2 112.093
86	( <i>E</i> )-反油酸	95	94	0.22	0.06	2 116.744
合计				86.95	88.67	

丁竹青,李晓良,张若宇,等. 基于 LabVIEW Vision 的加工番茄表面霉斑缺陷检测[J]. 江苏农业科学,2015,43(5):302-306.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.05.100

# 基于 LabVIEW Vision 的加工番茄表面霉斑缺陷检测

丁竹青,李晓良,张若宇,坎 杂,李 硕

(石河子大学机械电气工程学院/新疆生产建设兵团农业机械重点实验室,新疆石河子 832003)

**摘要:**以 LabVIEW 编程系统为软件开发平台,结合视觉开发工具包 IMAQ Vision,开发了识别加工番茄表面霉斑缺陷的检测系统。该系统采用图像灰度增强、阈值分割、填充、形态学处理、粒子分析等算法对霉斑图像进行分析和处理。试验结果表明,该 LabVIEW 机器视觉检测系统可准确检测加工番茄表面霉斑缺陷,且系统性能稳定可靠,为进一步开发加工番茄表面缺陷在线检测系统奠定了基础。

**关键词:**LabVIEW Vision; 机器视觉; 图像处理; 表面缺陷; 霉斑检测

**中图分类号:**S24;TP391 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2015)05-0302-05

新疆凭借良好的光热资源和气候条件,已成为国际公认优质酱用番茄的主产区之一<sup>[1]</sup>。2013 年新疆出口番茄酱近 70 万 t,出口贸易量居世界之首,酱用番茄产业已成为当地重要的出口创汇型产业之一<sup>[2]</sup>。当番茄酱原料中混有霉烂果时,易造成番茄酱中霉菌丝体含量超标,影响番茄酱的品质和食用安全性<sup>[3-5]</sup>。目前,各国对食品质量的要求不断提高,食品进口准入标准也随之提高,国内番茄酱出口贸易面临着日益严峻的考验,出口价格甚至不及发达国家的 1/3<sup>[6]</sup>。若要提高国内番茄酱的国际竞争力,需从源头减少番茄酱原料中霉烂果的数量。

目前,番茄酱厂主要依靠人工分选来剔除番茄酱原料中混有的霉烂果,判别结果受人主观因素影响较大,并存在精度低、速度慢、视觉易疲劳等问题,且易造成人为的二次污染<sup>[7-8]</sup>。LabVIEW 机器视觉技术是以 LabVIEW 软件为开发

平台,结合 IMAQ Vision 软件包中丰富的视觉处理函数、计算机科学、图像处理和模式识别等<sup>[9]</sup>。IMAQ Vision 软件包为图像处理提供了完整的 VI 函数,它将 400 多种功能集成到 LabVIEW 开发环境中,极大缩短了程序开发时间,具有传统机器视觉系统所无法达到的高效性、准确性和可靠性<sup>[10-14]</sup>。目前,该技术已初步应用于农产品检测分级,如苹果表面苦痘斑检测<sup>[15]</sup>、番茄成熟度检测<sup>[16]</sup>、柑橘溃疡病检测<sup>[17]</sup>等。

为提高番茄酱的品质和卫生安全,本研究基于 LabVIEW 机器视觉技术,利用图像处理软件包 IMAQ Vision 中的 VI 函数对缺陷图像进行处理分析,开发出 1 套能够准确识别加工番茄表面霉斑缺陷的检测系统。

## 1 检测系统设计

本检测系统是在 LabVIEW 虚拟仪器平台上,应用 IMAQ Vision 软件包中丰富的图像处理函数,使用图形化编程语言(G 语言)进行开发的,整个软件系统由前面板和程序框图组成。

### 1.1 前面板界面

前面板是系统与用户交流信息的窗口,具有相应输入、输出功能,如读取已采集的加工番茄图像、显示图像处理结果、选择和设置参数等。前面板界面如图 1 所示。

收稿日期:2014-07-19

基金项目:国家农业科技成果转化资金(编号:2009GB2G410429);教育部重点项目(编号:208166)。

作者简介:丁竹青(1989—),男,安徽安庆人,硕士研究生,主要从事农产品智能化检测与分级技术研究。E-mail:dzq\_shzdx@163.com。

通信作者:坎 杂,教授,主要从事农牧机械装备研究。E-mail:kz-shz@163.com。

## 参考文献:

- [1] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京:人民卫生出版社,1957.
- [2] 张炳文,郝征红,王建军,等. 对药食两用生物资源研发的创新思路探讨[J]. 食品科学,2005,26(9):597-601.
- [3] 王 啸. 生姜活性部位与成分研究进展[J]. 中医研究,2009,22(12):53-55.
- [4] 黄慧珍,杨 丹. 高良姜的化学成分及其药理活性研究进展[J]. 广东化工,2009,36(1):77-80.
- [5] 葛毅强,倪元颖,张振华,等. 生姜精油的研究新进展[J]. 中国调味品,2004,29(9):3-9.
- [6] 杜丽霞,姜子涛,李 荣. 天然调味香料高良姜挥发油的研究进

展[J]. 中国调味品,2012,37(3):22-25.

- [7] 梁逸曾. 白灰黑复杂多组分分析体系及其化学计量学算法[M]. 长沙:湖南科学技术出版社,1996.
- [8] Zeng Z D, Liang Y Z, Wang Y L, et al. Alternative moving window factor analysis for comparison analysis between complex chromatographic data[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1107(1/2): 273-285.
- [9] Chen Y, Li X R, Zhao J, et al. Chemical component analysis of volatile oil in drug pair Herba Ephedrae-Ramulus Cinnamomi by GC-MS and CRM[J]. Journal of Central South University of Technology, 2007, 14(4): 509-513.
- [10] Li X R, Zhang B, Zhou Y, et al. Comparison analysis of common active constituents between recipe Jingfangsan and its single herbs[J]. J Cent South Univ Technol, 2008, 39(5): 923-927.