

李智宁,魏悦,曹静亚,等. 不同产地生姜、干姜挥发油组分特征分析[J]. 江苏农业科学,2020,48(19):215-221.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.19.046

不同产地生姜、干姜挥发油组分特征分析

李智宁,魏悦,曹静亚,王学方,李晓,范毅,马艳妮,张丽先,李飞飞

(河南省生物技术开发中心/河南科高中标检测技术有限公司,河南郑州 450002)

摘要:采用水蒸馏法分别提取来自5个省份不同区域的干姜和生姜挥发油,利用气相色谱-质谱(GC-MS)分析了不同产地干姜和生姜提取的精油得率及化学成分,筛选出主成分,比较生姜发汗前后以及干姜片粉碎前后精油差异化成分。结果表明,不同产地生姜和干姜挥发主成分有明显差异,但是提取出的主成分基本一致,含量不同,其中桉树脑可作为鲁姜特征标识物,乙酸香叶酯可作为豫姜的特征标志物;此外,生姜发汗前后及干姜粉碎前后会导致某些成分缺失或富集,且干姜片粉碎后提取精油得率较高。

关键词:生姜;干姜;水蒸馏提取;气相色谱-质谱;特征标志物

中图分类号: R284.1;O657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)19-0215-06

姜(*Zingiber officinal* Rosc)别名白姜、均姜,属姜科姜属多年生草本植物,在我国主要分布于西南部至东南部区域。我国又是世界上主要的姜种植国和出口国之一,而姜作为药食同源植物的典型代表,其贸易主体以价格低廉的鲜姜和干姜为主^[1-2],因此,急需保障道地药材资源保护与价值提升。姜的组分多而复杂,可分为挥发油成分、姜辣素组分和二苯基庚烷成分三大类别^[2-4]。传统医药学认为,姜乃药中佳品,主治风寒感冒、喘咳、呕吐、痰饮、胀满、泄泻等。其始载于《神农本草经》,味辛,性热,归脾、胃、肾、心、肺经,具有温中散寒、回阳通脉、燥湿消痰等功效;现代药理学研究表明,生姜和干姜均具有抗氧化、抗炎、抗菌、抗肿瘤、抗溃疡、抗胃肠道出血、保护胃黏膜、改善局部血液循环等多种药理作用^[2-11]。不同产地的姜因生长环境、气候的不同,不仅其性状、色泽不同,其成分、含量、药性和功效等也呈现一定的差异性^[12-13]。然而,国内外研究多集中研究高良姜和山姜的化学成分和药理^[14-18],鲜有报道豫产姜的化学成分及其功能产品。因此,亟待对豫产姜的物质基础进一步研究,特别是挥发性成分,与不同产地、不同品种姜精油

进行比对,区别差异化成分,为后期姜道地药材指纹图谱以及特征峰模式识别技术的建立提供数据基础,也为有关姜物质基础及功能产品开发研究提供科学支撑。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料 试验试材为豫姜(张良姜、怀姜、信阳姜)、皖姜(安徽姜)、鲁姜(山东大黄姜、山东小黄姜)、川姜(四川姜)、滇姜(云南宝山姜、罗平姜、小黄姜)。试验挑选完整、无虫病害的姜作为试验原料,5批姜采自5个不同省份,其中生姜5个产地,干姜8个产地,经河南省科学院赵天增研究员鉴定,均为姜科植物姜的根茎,标本存放于河南省科学院天然产物重点实验室,标本编号依次为170701、170702、170703、170704、170705。

1.1.2 试剂 试验试剂有无水乙醇、丙酮、冰乙酸(分析纯,北京化工厂有限责任公司)、甲醇、乙腈(LC/MS级别,Fisher Scientific)、甲酸(LC/MS级,Fisher Scientific)、超纯水。

1.1.3 仪器设备 GC-2010 Uira 气相色谱-质谱仪,岛津公司;色谱柱为 Rxi-5ms(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)毛细管柱;N-1100S-W 型旋转蒸发器,日本东京理化器械株式会社;RE5220 型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;ZDHW 型电热套,北京中兴伟业仪器有限公司;HH-6 型恒温水浴锅,常州智博瑞仪器制造有限公司;DGX-9143B-2 型电热鼓风干燥箱,上海福玛实验设备有限公司;HGJR-

收稿日期:2019-11-25

基金项目:河南省科技攻关项目(编号:182102310695);河南省科学院科研开发项目(编号:190613033、190613035)。

作者简介:李智宁(1987—),男,河南开封人,硕士,助理研究员,主要从事药物分析与质量标准研究。E-mail:aning072@126.com。

通信作者:范毅,硕士,副研究员,主要从事中药质量标准研究。E-mail:420001839@qq.com。

01型红外加热电磁炉,河南中良科学仪器有限公司;LPG-5型喷雾干燥器,常州市一新机械厂;HSCE40-24X2型大提取装置,上海研仕机械设备有限公司;TDL-5-A型离心机,上海安亭科学仪器厂;KQ-5WE超声池,昆山市超声仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 样本预处理 将新鲜的生姜洗净,趁鲜切成厚度5 mm左右姜片,置于电热恒温鼓风干燥箱45 ℃烘24 h,粉碎,过三号筛(50目),备用。

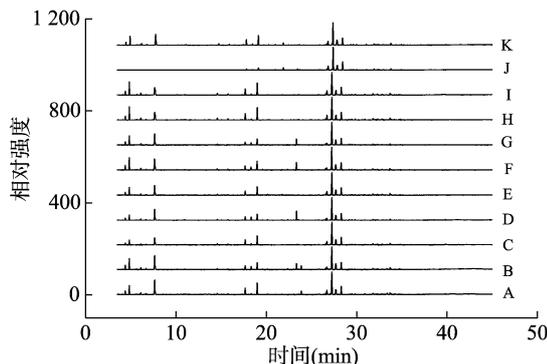
1.2.2 提取方法 本试验采取3种提取方法,干姜提取挥发油采用提取方法1(未粉碎)和提取方法2(粉碎),生姜提取挥发油采用提取方法3,3种方法提取步骤:(1)提取方法1。直接称取干姜片约50 g,置于圆底烧瓶中,再分别按照料液比1 g:14 mL加入水溶剂,置电热套中缓缓加热至沸,并保持微沸约5 h,至测定器中油量不再增加,停止加热,放置片刻,读取挥发油量,并计算供试品中挥发油的得率,备用。(2)提取方法2。取干姜片,粉碎,过2号筛制得干姜粉,分别称取干姜粉约50 g,置于圆底烧瓶中,再分别按照料液比1 g:14 mL加入水,置电热套中缓缓加热至沸,并保持微沸约5 h,至测定器中油量不再增加,停止加热,放置片刻,读取挥发油量,并计算供试品中挥发油的得率,备用。(3)提取方法3。鲜姜切成1~2 mm的小块,称取约100 g,按照料液比1 g:3.5 mL加入水溶剂,余下步骤同干姜处理,最终计算出鲜姜挥发油的得率,备用。

1.2.3 供试品溶液的制备 准确称取挥发油试样200 mg(精确到0.000 01 g)于5.0 mL容量瓶中,用甲醇溶液准确定容,再将配制好的供试品溶液稀释50倍,过0.22 μm滤膜,进GC-MS系统分析。

1.2.4 色谱条件 色谱柱为Rxi-5ms,30 m×0.25 mm,0.25 μm;流速为1.39 mL/min,进样量为1 μL,进样口温度为250 ℃;柱温为60 ℃(持续3 min),以2 ℃/min升到82 ℃,6 ℃/min升到94 ℃,3 ℃/min升到106 ℃,5 ℃/min升到126 ℃,2 ℃/min升到140 ℃,再以10 ℃/min升到230 ℃(持续5 min);分流比100:1。

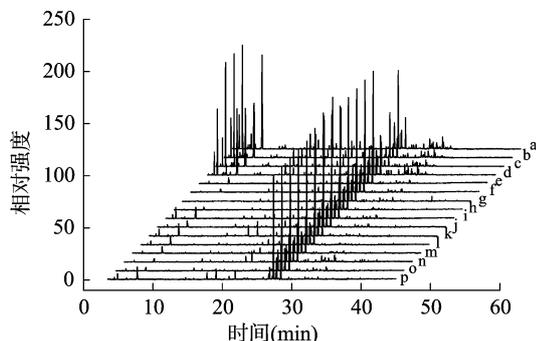
1.2.5 质谱条件 离子源为EI,扫描模式为Scan模式,离子源温度为240 ℃,接口温度240 ℃,电子能量70 eV,检测器电压0.7 kV,溶剂延迟3.5 min,扫描范围40~600 amu。采集所得的质谱图用美国国家科学技术研究所的NIST质谱库2011版和

2014版(NIST-2011、NIST-2014)进行检索,根据相似度对化合物进行定性,用峰面积归一化法进行定量,计算各组分的相对含量。经气相色谱-质谱(GC-MS)分析得到不同产地姜挥发油的总离子色谱图(TIC图),具体见图1和图2。



A—张良姜老姜; B—张良姜新姜; C—张良姜老姜(施加小分子肥料); D—张良姜新姜(施加小分子肥料); E—怀姜老姜; F—怀姜新姜; G—信阳姜新姜; H—山东大黄姜老姜; I—山东大黄姜新姜; J—山东大黄姜市售老姜; K—云南小黄姜老姜。 $n=2$ 。表1、表3同

图1 不同产地生姜精油的TIC图示



a—张良姜干姜; b—安徽姜干姜; c—山东大黄姜干姜; d—山东小黄姜干姜; e—山东小黄姜干姜; f—山东大黄姜干姜; g—市售山东大黄姜自制干姜; h—四川姜干姜; i—安徽姜干姜; j—市售云南小黄姜干姜; k—云南小黄姜自制干姜; l—市售云南宝山姜干姜; m—市售云南罗平姜干姜; n—怀姜自制干姜; o—张良姜老姜干姜; p—张良姜新姜自制干姜。其中, a、b、c、d采用提取方法1制得挥发油; e-p采用提取方法2制得挥发油。 $n=2$ 。表2、表4同

图2 不同产地干姜精油的TIC图示

2 结果与分析

2.1 姜挥发油得率及鉴定化合物数比较

按照上述GC-MS条件对姜油进行分析,不同产地干姜和生姜所得姜挥发油的得率及分离鉴定出的总化合物数见表1和表2。由表1可见,5种不同产地的生姜中怀姜和信阳姜挥发油得率较高,山东姜精油得率较低,鉴定成分基本一致。由表2可见,按照提取方法1制得的3种不同产地干姜相比挥发油得率相差不大,其中安徽干姜得率稍高。按

照提取方法2制得8种产地的干姜挥发油得率高于提取方法1提取的,但化合物鉴定数低于提取方法

1,可能是因为干姜在制粉过程中造成挥发油成分丢失,而粉末状态下溶液接触面积增大,出油率多。

表1 不同产地生姜精油得率及化合物数比较

指标	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
姜挥发油得率(%)	0.27	0.28	0.27	0.30	0.36	0.41	0.41	0.18	0.20	0.14	0.28
化合物鉴定数(个)	34	39	31	31	29	33	33	31	28	23	32

表2 不同产地干姜精油得率及化合物数比较

指标	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p
姜挥发油得率(%)	1.10	1.65	1.00	1.00	2.00	1.80	1.42	1.33	2.53	2.07	2.87	2.13	2.00	1.33	1.87	2.14
化合物鉴定数(个)	35	33	36	36	26	22	19	20	28	28	25	26	25	21	26	25

上述老姜指发汗后生姜,新姜指发汗前生姜。中药“发汗”是指中药含水量较高时,在相对密闭的条件下堆积后经一段时间热闷发酵,使其内部水分外溢,质地变软,变色,增加香味或减少刺激性。

2.2 不同区域姜挥发油分析比较

由表3可见,5个产地生姜挥发油共计鉴定出40种成分,相比所共有的主成分基本相同,但含量有差异,发汗前后主成分存在明显变化。其中,蒎烯、苈烯、水芹烯、桉树脑、香叶醇、乙酸香叶酯、衣兰油烯等香味成分含量较发汗前呈不同程度降低,乙酸香叶酯降低最为明显;而冰片、柠檬醛、姜黄烯、姜烯、法尼烯、倍半水芹烯含量较发汗前呈不同程度升高。4种豫姜相比,姜黄烯、姜烯、法尼烯、倍半水芹烯4种成分总量张良姜老姜(施加小分子肽肥料)较高,占比高达50.30%,其次为怀姜老姜和信阳姜新姜;然而小分子张良姜蒎烯、苈烯、水芹烯、桉叶油素成分含量较其他豫姜低,这可能是施加小分子肽肥料的原因,营养吸收充足。3种山东大黄姜相比,市售老姜易挥发成分很低,柠檬醛含量也只有4.48%,而姜黄烯、姜烯、法尼烯、倍半水芹烯4个主成分总量却高达70.79%,这可能是由于生姜贮存放置时间或者发汗时间越长,含水量越低,易挥发成分越低,而难挥发成分就会越高。

总之,5种不同产地的生姜挥发油成分含量各有差异,特别是山东生姜柠檬醛含量明显较高,水芹烯含量较其他产地生姜低,桉叶油素含量较其他产地高,可作为鲁姜的特征成分;豫姜发汗前均含有乙酸香叶酯且含量较高,可作为其特征成分。因此,不同地域因生长环境及土质营养成分不同而导致挥发油成分含量存在一定差异性。

由表4可见,a、b、c、d3个产地姜采用“提取方

法1”制得挥发油,e~p采用“提取方法2”制得挥发油,来自8个产地的干姜提取出的挥发性成分共鉴定出39种成分。其中,a、b、c、d4种干姜挥发油鉴定出的挥发性成分较多,主成分一致,但含量有一定差异,其中张良姜挥发油中水芹烯含量最高,达到16.48%,其次是姜烯(13.28%)、苈烯(10.93%)、柠檬醛(10.63%)、桉叶油素(5.20%)、倍半水芹烯(4.99%)、法尼烯(4.73%);安徽姜挥发油中柠檬醛含量最高,达到18.02%,其次是苈烯(12.75%)、水芹烯(10.88%)、姜烯(9.23%)、桉叶油素(8.40%)、 α -蒎烯(4.59%);山东大黄姜挥发油中柠檬醛含量也是最高,达到18.46%,其次是苈烯(15.12%)、水芹烯(13.99%)、桉叶油素(8.87%),而姜烯只有(5.59%)、法尼烯和倍半水芹烯共计4.00%;山东小黄姜挥发油中姜烯含量高达18.98%,其次是水芹烯(11.93%)、柠檬醛(10.51%)、苈烯(7.25%)、法尼烯(7.08%)、倍半水芹烯(6.92%)。按照“提取方法2”制得的8个产地干姜挥发油中的主成分相比“提取方法1”制得的挥发油发生明显的变化,姜烯、法尼烯、倍半水芹烯3个主成分总量达到64.15%~78.75%,其中四川姜最高;衣兰油烯、姜黄烯和瑟林烯等相对难挥发的物质含量,均比“提取方法1”制得的挥发油稍高;蒎烯、苈烯、水芹烯、桉叶油素、冰片、柠檬醛等易挥发性成分含量均低于提取方法1制得的挥发油。这可能是由于提取方法2制备过程中将干姜片粉碎,导致易挥发性成分丢失,再加上挥发油的溶出表面积增大、料液比增大,从而使得更多相对难挥发性成分被提取出来。

由表3和表4可知,生姜、干姜主成分略有差异,其含量也有所不同,比如提取方法1制得的干姜

表3 不同产地生姜挥发油成分对比分析

序号	保留时间 (min)	中文名称	英文名称	分子式	相似度 (%)	挥发油成分相对含量(%)										
						A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	4.444	α -蒎烯	α -pinene	C ₁₀ H ₁₆	97	1.96	2.50	1.32	1.52	2.03	2.87	2.25	2.31	2.48	—	1.90
2	4.894	莜烯	camphene	C ₁₀ H ₁₆	97	5.35	6.46	3.76	3.73	5.69	8.13	6.63	8.21	8.65	—	6.02
3	5.747	β -蒎烯	β -pinene	C ₁₀ H ₁₆	97	0.25	0.32	—	0.15	0.26	0.29	0.25	0.32	0.33	—	0.20
4	5.996	甲基庚烯酮	6-methyl-5-hepten-2-one	C ₈ H ₁₄ O	94	0.09	0.07	—	0.10	—	0.09	—	—	—	—	0.30
5	6.185	月桂烯	myrcene	C ₁₀ H ₁₆	96	1.15	1.18	0.83	0.93	0.99	1.18	1.06	1.36	1.38	—	1.09
6	6.764	α -水芹烯	α -phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	95	0.57	0.58	0.29	0.59	0.44	0.52	0.51	0.29	0.32	—	0.46
7	7.719	β -水芹烯	β -phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	92	12.69	12.60	8.37	11.95	10.51	10.76	12.03	7.57	7.62	—	10.83
8	7.780	桉树脑	eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O	91	1.91	2.19	1.72	1.54	1.66	3.05	1.63	4.09	4.08	—	2.63
9	10.250	异松油烯	terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	95	—	0.20	—	—	—	0.21	—	0.25	—	—	0.22
10	11.082	芳樟醇	linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	96	0.34	0.43	0.36	0.57	0.13	0.49	0.31	0.41	0.41	—	0.51
11	14.679	冰片	borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	97	0.84	0.69	1.11	0.91	0.88	1.02	0.84	1.64	1.60	0.22	1.55
12	15.865	α -萜品醇	α -terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	97	0.57	0.49	0.79	0.50	0.51	0.57	0.53	1.03	0.96	0.18	0.90
13	17.418	香茅醇	citronellol	C ₁₀ H ₂₀ O	95	0.29	0.34	0.28	—	0.19	0.43	0.23	0.20	0.26	0.00	0.58
14	17.762	(Z)-柠檬醛	(Z)-citral	C ₁₀ H ₁₆ O	98	5.42	3.32	5.54	3.54	4.02	3.75	2.90	5.66	5.65	1.35	5.07
15	18.414	香叶醇	geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	95	0.79	2.63	1.28	3.38	0.49	2.51	2.18	0.76	0.84	0.54	1.14
16	19.078	(E)-柠檬醛	(E)-citral	C ₁₀ H ₁₆ O	97	9.95	5.72	9.81	6.37	8.55	7.77	6.11	10.91	10.88	3.13	8.92
17	19.707	乙酸冰片酯	bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	97	—	0.25	—	0.23	—	0.33	0.27	—	—	—	—
18	20.239	2-癸酮	2-undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	96	0.47	0.48	0.14	0.57	0.91	0.21	0.53	0.22	—	0.16	0.46
19	22.452	乙酸香茅酯	citronellyl acetate	C ₁₂ H ₂₂ O	95	—	0.54	—	0.55	—	0.57	0.39	—	—	—	—
20	23.128	α -萜澄茄油烯	α -cubebene	C ₁₅ H ₂₄	94	0.32	0.38	0.19	0.25	0.69	0.10	0.22	0.22	0.15	0.22	0.16
21	23.424	乙酸香叶酯	geranyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	97	—	4.33	0.40	8.00	—	5.91	4.99	—	—	1.19	0.21
22	23.657	β -榄香烯	β -elemene	C ₁₅ H ₂₄	96	0.33	0.44	0.43	0.48	0.41	0.38	0.46	0.36	0.29	0.62	0.46
23	23.868	莎草烯	cyperene	C ₁₅ H ₂₄	94	—	2.78	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	25.550	丁子香酚	eugenol	C ₁₅ H ₂₄	93	—	—	—	—	—	—	0.36	—	—	—	—
25	25.905	β -红没药烯	β -bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	90	0.59	0.38	0.26	0.21	0.22	—	0.23	0.22	0.19	0.57	0.19
26	26.666	γ -衣兰油烯	γ -muurolene	C ₁₅ H ₂₄	95	1.12	1.20	1.23	1.29	1.12	1.15	1.31	1.04	0.95	1.76	1.30
27	26.798	α -姜黄烯	α -curcumene	C ₁₅ H ₂₂	97	3.84	2.22	3.86	1.85	3.98	1.96	2.02	4.17	4.07	6.20	3.53
28	26.836	β -瑟林烯	β -selinene	C ₁₅ H ₂₄	96	0.42	0.81	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	27.200	马攬烯	γ -maalien	C ₁₅ H ₂₄	92	0.87	0.81	0.95	0.82	0.98	0.50	0.79	0.63	0.85	0.95	0.69
30	27.346	姜烯	zingiberene	C ₁₅ H ₂₄	91	22.86	21.62	27.68	26.03	26.23	23.16	26.38	22.83	22.81	38.88	22.91
31	27.809	α -法尼烯	α -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	93	7.22	7.90	9.71	8.78	9.41	7.93	8.61	7.02	6.92	12.18	8.04
32	28.395	β -倍半水芹烯	β -sesquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄	94	7.27	6.35	9.05	7.44	8.40	6.99	7.52	8.04	7.96	13.53	7.13
33	29.308	榄香醇	elemol	C ₁₅ H ₂₆ O	95	0.31	0.54	0.46	0.53	0.43	0.51	0.82	0.37	0.38	0.61	0.70
34	29.582	γ -榄香烯	γ -elemene	C ₁₅ H ₂₄	91	0.79	0.64	0.76	0.73	0.92	0.66	0.81	0.65	0.75	1.06	0.82
35	29.926	橙花叔醇	nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	93	0.47	0.62	0.70	0.57	0.71	0.55	0.50	0.83	0.70	0.82	0.71
36	32.883	β -桉叶醇	β -eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	90	0.62	0.32	0.84	0.31	0.87	0.48	0.37	0.87	0.90	0.59	0.60
37	33.451	α -檀香脑	α -santalol	C ₁₅ H ₂₄ O	97	0.69	0.58	0.35	—	—	—	—	—	—	—	—
38	33.915	(E)- β -金合欢烯	(E)- β -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	77	0.37	0.24	0.42	—	0.47	0.16	—	0.36	0.36	—	—
39	34.310	β -檀香脑	β -santalol	C ₁₅ H ₂₄ O	96	0.38	0.26	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	34.666	金合欢醛	(2-trans,6-trans)-farnesal	C ₁₅ H ₂₄ O	94	0.22	0.10	0.27	1.09	—	—	—	0.32	0.28	0.20	0.13

挥发油中冰片含量比生姜高,而生姜中衣兰油烯含量比干姜高;干姜中蒎烯、莜烯、水芹烯和桉叶油素含量均高于生姜,但是另外3个主成分姜烯、法尼烯

和倍半水芹烯含量却均低于生姜。不管是干姜和生姜,柠檬醛含量均相当,而山东姜相对较高。而提取方法2制得的干姜挥发油主成分却有明显的变

表 4 不同产地干姜挥发油成分对比分析

序号	保留时间 (min)	中文名称	英文名称	分子式	相似度 (%)	挥发油成分相对含量(%)															
						a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p
1	4.444	α -蒎烯	α -pinene	C ₁₀ H ₁₆	97	3.41	4.59	3.93	2.39	0.12	—	—	—	0.91	0.22	0.57	0.28	0.13	—	0.16	0.50
2	4.894	蒎烯	camphene	C ₁₀ H ₁₆	97	10.93	12.75	15.12	7.25	0.54	0.23	—	0.17	2.67	0.66	1.74	1.03	0.47	0.38	0.51	1.49
3	5.747	β -蒎烯	β -pinene	C ₁₀ H ₁₆	97	0.42	0.70	0.59	0.32	—	—	—	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—
4	5.996	甲基庚烯酮	methyl heptenone	C ₈ H ₁₄ O	94	0.45	0.29	0.56	0.28	0.10	—	—	0.16	—	—	—	—	—	—	0.18	—
5	6.185	月桂烯	myrcene	C ₁₀ H ₁₆	96	1.77	2.10	1.90	1.28	0.17	—	—	0.47	0.14	0.40	0.24	0.15	—	—	—	0.35
6	6.764	α -水芹烯	α -phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	95	0.59	0.47	0.53	0.38	—	—	—	—	—	—	0.17	—	—	—	—	0.17
7	7.719	β -水芹烯	β -phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	92	15.89	10.41	13.46	11.55	2.13	1.11	—	1.21	2.67	2.33	4.57	3.82	2.48	0.97	0.83	4.56
8	7.780	桉叶油素	cinole	C ₁₀ H ₁₈ O	91	5.20	8.40	8.87	3.81	1.15	0.91	—	0.55	3.27	0.98	1.20	0.93	0.93	0.96	1.17	1.11
9	10.250	异松油烯	terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	95	0.36	0.38	0.34	0.26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	10.669	马卡烯酮	verbenone	C ₁₀ H ₁₄ O	85	0.30	0.17	0.14	0.22	—	—	—	0.22	—	—	—	—	—	—	—	—
11	11.082	芳樟醇	linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	96	0.60	0.49	0.70	0.42	0.15	0.12	—	0.12	0.19	—	0.34	0.27	—	—	0.18	—
12	11.268	2-癸醇	2-decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	93	—	—	0.11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	13.282	樟脑	(R)-camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	93	—	—	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	13.870	(±)-香茅醛	(±)-citronellal	C ₁₀ H ₁₈ O	96	0.16	—	0.23	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	14.679	冰片	borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	97	2.48	1.72	3.60	1.95	1.02	1.07	0.76	0.58	0.81	0.88	0.89	0.63	0.74	1.13	1.10	0.55
16	15.161	4-萜烯醇	terpinen-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	94	0.25	0.28	0.4	0.21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	15.865	α -萜品醇	α -terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	97	1.23	1.55	1.86	1.12	0.49	0.61	0.44	0.47	0.73	0.49	0.42	0.49	0.53	0.55	0.60	0.34
18	17.418	香茅醇	citronellol	C ₁₀ H ₂₀ O	95	0.50	0.28	0.42	0.37	—	—	—	—	—	—	0.19	—	—	—	—	—
19	17.762	(Z)-柠檬醛	(Z)-citral	C ₁₀ H ₁₆ O	98	4.40	7.74	8.02	4.21	0.8	0.67	0.54	0.21	1.07	0.54	3.44	0.38	0.44	0.39	0.34	2.22
20	18.414	香叶醇	geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	95	0.77	1.41	0.38	0.38	—	—	—	0.17	0.45	0.32	—	0.21	—	—	0.22	0.21
21	19.078	(E)-柠檬醛	(E)-citral	C ₁₀ H ₁₆ O	97	6.23	10.28	10.44	6.30	0.94	0.78	0.58	—	1.26	0.40	4.78	0.24	0.32	0.36	0.46	3.50
22	19.707	乙酸冰片酯	bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	97	—	0.18	0.31	0.14	—	—	—	—	—	—	—	0.15	—	—	—	—
23	20.239	2-癸酮	2-decanone	C ₁₁ H ₂₂ O	96	0.35	—	0.44	0.36	—	0.13	—	0.49	—	0.44	0.22	0.44	0.38	—	0.18	—
24	22.452	乙酸香茅酯	citronellyl acetate	C ₁₂ H ₂₂ O	95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.16	—	0.32	—	—	—
25	23.128	α -萜澄茄油烯	α -cubebene	C ₁₅ H ₂₄	94	0.13	—	—	0.21	0.45	0.44	0.25	0.46	0.41	0.42	0.39	0.43	0.43	0.34	0.38	0.36
26	23.424	乙酸香叶酯	geranyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	97	0.44	0.79	0.31	0.35	0.13	—	0.39	0.90	0.34	0.78	0.13	1.07	0.25	—	—	0.32
27	23.657	β -榄香烯	β -elemene	C ₁₅ H ₂₄	96	0.34	0.31	0.18	0.50	0.45	0.43	0.55	0.25	0.53	0.49	0.37	—	0.31	0.41	0.54	0.34
28	25.905	β -红没药烯	β -bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	90	0.13	0.11	—	0.28	0.61	0.92	0.89	0.66	0.77	0.62	0.54	0.70	0.59	0.49	0.59	0.58
29	26.666	γ -衣兰油烯	γ -muurolene	C ₁₅ H ₂₄	95	0.70	0.54	0.31	1.06	1.64	1.42	1.46	0.75	1.50	1.56	1.90	0.87	1.32	1.43	1.54	1.67

表4(续)

序号	保留时间 (min)	中文名称	英文名称	分子式	相似度 (%)	挥发油成分相对含量(%)															
						a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p
30	26.798	α -姜黄烯	α -curcumene	$C_{15}H_{22}$	97	3.95	1.99	2.25	4.51	6.91	10.17	5.48	3.42	5.19	7.01	3.74	3.12	6.04	5.36	7.58	4.19
31	27.200	β -瑟林烯	β -selinene	$C_{15}H_{24}$	90	0.73	0.48	0.31	0.91	1.21	1.17	0.99	1.44	1.01	1.25	1.03	1.24	1.26	1.01	1.24	1.02
32	27.346	姜烯	zingiberene	$C_{15}H_{24}$	91	13.28	9.23	5.59	18.98	42.10	40.85	46.43	49.20	38.32	41.21	40.46	46.45	44.07	37.78	41.99	41.15
33	27.809	α -法尼烯	α -farnesene	$C_{15}H_{24}$	93	4.73	3.34	1.89	7.08	14.63	12.58	14.63	15.27	13.13	13.52	13.67	14.73	14.64	12.57	15.02	13.32
34	28.395	β -倍半水芹烯	β -sesquiphellandrene	$C_{15}H_{24}$	94	4.99	3.66	2.11	6.92	14.23	15.57	15.95	14.28	14.32	13.71	12.21	13.50	14.35	13.80	15.10	12.78
35	29.308	榄香醇	elemol	$C_{15}H_{26}O$	95	0.65	0.55	0.55	0.78	0.31	—	0.47	—	—	0.29	—	—	—	0.46	0.22	—
36	29.582	γ -榄香烯	γ -elemene	$C_{15}H_{24}$	91	0.72	0.52	0.38	0.93	0.97	0.75	0.92	0.69	0.91	0.79	0.80	0.43	0.60	1.03	0.99	0.77
37	29.926	橙花叔醇	nerolidol	$C_{15}H_{26}O$	93	0.77	0.87	0.48	0.77	0.44	0.42	0.51	0.54	0.68	0.45	0.29	0.37	0.51	0.92	0.58	0.30
38	32.883	β -桉叶醇	β -eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	90	1.02	1.42	0.84	1.07	0.47	0.61	0.55	0.57	1.03	0.66	0.21	0.82	0.63	1.49	0.58	0.63
39	33.915	(E)- β -金合欢烯	(E)- β -farnesene	$C_{15}H_{24}$	77	0.70	0.54	0.52	0.59	0.54	0.97	0.19	—	1.30	0.70	—	—	0.54	1.00	0.53	0.17

化,衣兰油烯、姜黄烯、瑟林烯、姜烯、法尼烯、倍半水芹烯6种成分的含量就达到71.95%~84.94%以上,蒎烯、茨烯、水芹烯、桉叶油素、柠檬醛含量却明显低于上述生姜和提取方法1制得的干姜挥发油。

总之,不同产地、不同品种的姜因生长环境、气候的差异,在相同条件下提取出的挥发性成分在数量和质量上均有所不同,但所提取出来的主成分基本一致,而采用将干姜片粉碎的方式提取干姜挥发油会提取出更多的相对难挥发性成分。每种姜挥发性成分的差异性可为后期道地药材指纹图谱以及特征峰模式识别技术的建立区分不同产地姜的道地性和功效成分分离制备提供数据基础。

3 结论与讨论

本研究采用水蒸馏法提取来自5个不同省份干姜和生姜挥发油,在相同条件下所得精油含量,精油化学成分的数量和含量均各有差异,但所提取出的主成分基本一致。研究发现,姜具有独特的药用和食用价值,而姜精油为姜提供独特的芳香风味,同时也具有多种药理作用,如提神镇吐、温中散寒、抗菌消炎等。然而,不同产地的姜因生长环境不同其药性和功效也有一定差异,不同产地、不同品种姜挥发性成分的差异性能否引起药理作用的明显差异还须要进一步深入研究。本研究为不同品种姜制得的精油提取物与制剂等产品的质量评价及临床应用提供基础依据,每种姜挥发性成分的差异性也为后期道地药材指纹图谱的建立以及特征峰识别区分不同产地姜的道地性和功效成分提供科学基础和数据参考。

参考文献:

- [1]孙凤娇,李振麟,钱士辉,等.干姜化学成分研究[J].中国野生植物资源,2016,35(5):20-24,60.
- [2]包磊,邓安琪,李志宏,等.姜的化学成分研究[J].中国中药杂志,2010,35(5):598-601.
- [3]孙凤娇,李振麟,钱士辉,等.干姜化学成分和药理作用研究进展[J].中国野生植物资源,2015,34(3):34-37.
- [4]龙全江,徐雪琴.干姜化学成分、药理作用及加工炮制研究文献分析[J].现代中药研究与实践,2015,29(1):82-83.
- [5]王文心.干姜的化学、药理及临床应用特点分析[J].中医临床研究,2016,8(6):146-148.
- [6]谭建宁,王锐,黄静,等.干姜制备过程中挥发油化学成分变化的研究[J].时珍国医国药,2012,23(3):569-573.
- [7]赵宏冰,王志辉,何芳,等.姜不同炮制品的挥发油成分GC-MS分析[J].中药材,2015,38(4):723-726.

程金生,李舒雅,万维宏,等.金花茶微观结构鉴别及活性成分分析[J].江苏农业科学,2020,48(19):221-224.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.19.047

金花茶微观结构鉴别及活性成分分析

程金生,李舒雅,万维宏,曾雪琪

(韶关学院英东食品科学与工程学院,广东韶关 512005)

摘要:为开展金花茶微观结构鉴别及活性成分分析,应用扫描电镜获得金花茶微观结构信息,通过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析金花茶的活性成分。研究表明,由电镜可以观察到金花茶叶子气孔都分布在叶下表皮,每一片小区域都由中心气孔从圆心向外延伸,像孔雀开屏状,外缘角质膜呈细条纹状。金花茶花朵的细胞则呈长圆形,棱角圆滑,排列联系紧密呈网状。花粉的形态一般呈长球形,少数从不同角度观察可看到近似呈三角形,有明显的孔沟,沟均细长。从金花茶花、叶的总离子图中可观察到金花茶叶子有33种活性成分,金花茶花朵则观察到60种活性成分,与Nist谱库匹配分析出金花茶富含醇和酚类物质,还包括酯类、有机酸类等,其中儿茶酚、天然维生素E等有效成分具有清除自由基的能力。说明金花茶叶、花微观结构各异,并含有丰富的活性成分。这些研究数据有望为金花茶综合利用提供一定借鉴,提高金花茶附加值。

关键词:金花茶;微观结构;活性成分;分析

中图分类号:S685.140.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2020)19-0221-04

金花茶(*Camellia chrysantha*)是唯一一种花朵

为金黄色又晶莹透润的山茶科植物,因胡先啸博士的鉴定而得名^[1]。1984年,金花茶被列入国家一级保护植物之一,同时与其他3种珍稀植物齐名,它们分别是银杉、桫欏、珙桐。金花茶在国内和国外都有着诸多美誉:“植物活化石”“茶族皇后”“幻想中的黄色山茶”等^[2-3]。金花茶具有很高的药用价值。近年来,学者对金花茶的科学项目研究愈来愈深入。一些研究者发现,金花茶富含许多对人体具有重要保健作用的有效成分,其中包括人类所必需

收稿日期:2020-01-14

基金项目:广东省自然科学基金面上项目(编号:2016A030307013、2019A1515011163);2018国家大学生创新创业项目(编号:201810576005X)。

作者简介:程金生(1976—),男,博士,副教授,主要研究方向为食品及药物分析、天然药物化学、纳米医学等。E-mail:86839680@qq.com。

通信作者:万维宏,硕士,高级工程师,主要从事试验设计、管理。E-mail:86839680@qq.com。

[8]龙全江,金欣,都娟.不同加工法干姜片挥发油成分GC-MS分析[J].现代中药研究与实践,2017,31(3):65-67.

[9]El-Ghorab H A, Nauman M, Anjum F M, et al. A comparative study on chemical composition and antioxidant activity of ginger (*Zingiber officinale*) and cumin (*Cuminum cyminum*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(14): 8231-8237.

[10]Chakraborty D, Mukherjee A, Sikdar S, et al. 6-Gingerol isolated from ginger attenuates sodium arsenite induced oxidative stress and plays a corrective role in improving insulin signaling in mice [J]. Toxicology Letters, 2012, 210(1): 34-43.

[11]Araya J J, Zhang H P, Prinszano T E, et al. Identification of unprecedented purine-containing compounds, the zingerines, from ginger rhizomes (*Zingiber officinale* Roscoe) using a phase-trafficking approach [J]. Phytochemistry, 2011, 72(9): 935-941.

[12]Pawar N, Sandeep P, Nimbalkar M, et al. RP-HPLC analysis of phenolic antioxidant compound 6-gingerol from different ginger

cultivars [J]. Food Chemistry, 2011, 126(3): 1330-1336.

[13]沈祥春,胡涵帅,肖海涛.GC-MS法分析艳山姜根茎、茎、叶及果实等部位挥发油化学成分[J].药物分析杂志,2010,30(8):1399-1403.

[14]李洪福,李永辉,王勇,等.高良姜化学成分及药理活性的研究[J].中国实验方剂学杂志,2014,20(7):236-244.

[15]Nampoothiri S V, Venugopalan V V, Joy B, et al. Comparison of essential oil composition of three ginger cultivars from sub himalayan region [J]. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 2012, 2(3): 1347-1350.

[16]谭银丰,李海龙,李友宾,等.高良姜叶中的化学成分[J].中国实验方剂学杂志,2015,21(3):37-40.

[17]开亮,蔡月,付艳辉,等.革叶山姜的化学成分研究[J].中草药,2016,47(5):717-721.

[18]刘丹,陈新,罗焱,等.四川山姜叶挥发油化学成分GC-MS分析及其抑菌活性研究[J].中华中医药杂志,2017,32(3):1255-1258.