

基于 HS-SPME/GC/MS 的姜花不同部位 挥发性成分分析

Analysis on volatile components in different parts of *Hedychium coroarium*
by HS-SPME/GC/MS

赵 杨¹ 程 力² 杜 庭³

ZHAO Yang¹ CHENG Li² DU Ting³

叶 冲¹ 毛寒冰¹ 杨占南⁴

YE Chong¹ MAO Han-bing¹ YANG Zhan-nan⁴

(1. 贵州中烟工业有限责任公司,贵州 贵阳 550009;2. 贵州中医药大学第二附属医院,贵州 贵阳 550001;

3. 六盘水市贫困监测中心,贵州 六盘水 553000;4. 贵州师范大学贵州省山地环境信息系统与生态环境
保护重点实验室,贵州 贵阳 550003)

(1. China Tobacco Guizhou Industrial Co., Ltd., Guiyang, Guizhou 550009, China; 2. The Second Affiliated Hospital of Guizhou University of Chinese Medicine, Guiyang, Guizhou 550001, China; 3. Liupanshui Poverty Monitoring Center, Liupanshui, Guizhou 553000, China; 4. Key Laboratory for Information System of Mountainous Areas and Protection of Ecological Environment, Guizhou Normal University, Guiyang, Guizhou 550003, China)

摘要:采用顶空—固相微萃取法提取姜花根、茎叶、花3个部位的挥发性化学成分,并用GC-MS法对其进行分析与鉴定,通过峰面积归一化法得出各成分在组分中的相对含量。结果表明:从姜花中分别鉴定出57,63,60种化合物,其中共有成分36种,占各部位挥发性成分相对含量的83.864%,66.624%,86.912%。姜花3个部位得到的挥发性成分大多为萜类化合物,且 β -蒎烯在根、茎叶和花中的含量都相对较高。

关键词:姜花;挥发性成分;固相微萃取;气相色谱—质谱联用

Abstract: The volatile components were extracted and identified by solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC/MS), and the relative content of components were analyzed by area normalization. The results showed that 57, 63, and 60 kinds of compounds were identified from the roots, stems and leaves, and flowers of *H. coroarium*, accounting for 83.864%, 66.624%, 86.912% of the total volatile components, respectively. Among

which 36 kinds of were common. The content of β -pinene in the three parts was relatively high. Most of the volatile components isolated from ginger roots, stems and leaves, flowers are mites. In the development and utilization of raw materials and flavors and fragrances in the pharmaceutical industry, the relative content of *H. coroarium* components has played a guiding role.

Keywords: *Hedychium coroarium*; volatile components; solid phase micro extraction; gas chromatography-mass spectrometry

姜花(*Hedychium coronarium* Koen.)为姜科姜花属多年生植物^[1],是中国重要的药食两用资源之一^[2],主要分布于中国北方部分地区及广西、广东等地^[3]。作为名贵的香料植物,姜花多用于姜花浸膏和香精的提取^[4-5];也可作为食品的原材料,如姜花雪糕、姜花饼、姜花凤梨酥、姜花酸奶等^[6-8];在工业上,姜花可作为提取芳香油的工业原料,添加到高级化妆品中^[9]。为进一步明确姜花的香气成分和形成机制,需对姜花的挥发性成分进行鉴定,但仅范燕萍等^[10]对姜花的挥发性成分进行了部分报道,且忽视了其不同部位之间的挥发性成分差异。

试验拟以六盘水市六枝县新鲜采集的姜花样品为研究对象,对姜花根、茎叶和花中的挥发性化学成分进行鉴定和对比,采用顶空固相微萃取(HS-SPME)提取其3个

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:41761010)

作者简介:赵杨,女,贵州中烟工业有限责任公司工程师,硕士。

通信作者:程力(1977—),女,贵州中医药大学副教授,硕士。

E-mail: 8390746756@qq.com

收稿日期:2019-12-26

部位的挥发性成分,利用气相色谱—质谱联用(GC-MS)分析法对挥发性成分进行探究,旨在进一步明确姜花不同部位中挥发性成分异同,为姜花资源的进一步研究、开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试植物

供试植物:2018年10月采自六盘水市六枝县,由贵州省中药资源普查队六枝分队杜诗兴普查员鉴定为姜花(*Hedychium coroarium* Koen.)。

1.1.2 仪器与试剂

气相色谱—质谱联用仪:TRACE1310/ISQ LT型,配有EI源,美国Thermo Fisher公司;

进样器:TriPlus RSH型,含固相微萃取自动进样,美国Thermo Fisher公司;

色谱柱:DB-WAXETR 60 m×0.25 mm×0.25 μm,美国Agilent Technologies公司;

固相微萃取纤维头:50/30 μm DVB/CAR/PDMS Stable Flex/ss (1 cm),美国Supelco公司。

1.2 试验方法

1.2.1 供试植物的预处理 将姜花植物样品用小刀切碎,分别取一定量样品置于顶空样品瓶中,密封。

1.2.2 供试植物挥发性成分的收集

(1) 固相微萃取提取:对SPME萃取头进行预处理,将SPME萃取头在气相色谱进样口老化1 h,进样口温度250 °C;使用固相微萃取头前,在气相色谱进样口老化

30 min,进样口温度250 °C。

(2) SPME自动进样器条件:将装有样品的顶空瓶于60 °C孵化30 min,充分平衡后,将老化后的SPME萃取头插入顶空瓶萃取30 min,萃取温度60 °C,萃取完成后取出萃取头插入气相色谱仪进样口(250 °C)脱附3 min。

1.2.3 挥发成分分析 参考蒋玉梅等^[1]的方法并略作修改。进样口温度250 °C;不分流进样;载气为高纯He(99.999%);载气流速1 mL/min;程序升温条件:起始温度40 °C,保持2 min;以4 °C/min升温至200 °C,保持1 min;再以10 °C/min升温至240 °C,保持10 min;EI离子源;传输线温度240 °C;离子源温度280 °C;电离能量70 eV;质量扫描范围29~500 amu。

1.3 数据处理

应用NIST library数据库、Wiley 275标准质谱图和结合相关参考文献对姜花样品挥发性成分总离子流图进行对比分析,以峰面积归一化法计算各化合物在跟、茎叶和花中的百分相对含量。

2 结果与分析

2.1 挥发性成分含量

姜花茎叶、花、根3部位总离子流图如图1所示。利用面积归一法计算挥发性成分相对含量,结果见表1。

由表1可知,姜花各部位共鉴定出85种挥发性化学成分,包括烃类化合物42种、醇类化合物30种、酮类化合物4种、酯类化合物3种、醛类化合物2种及其他3种。姜花各部位所含挥发性成分中共有化合物36种,在根、茎叶、花中的相对含量分别为83.864%,66.624%,86.912%,

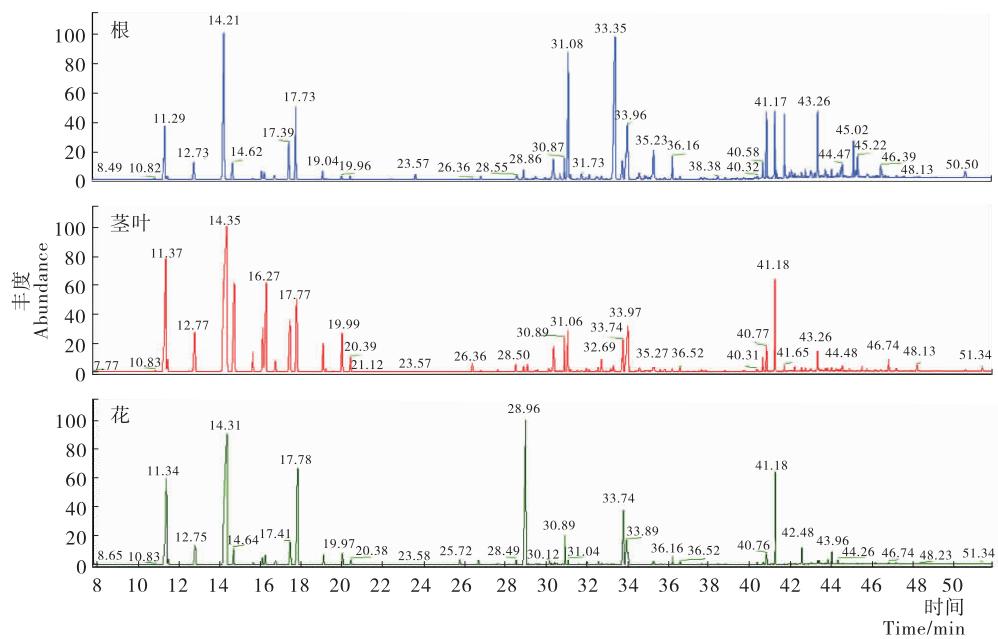


图1 姜花各部位总离子流图

Figure 1 Total ion chromatogram of each part of *Hedychium coroarium*

表 1 姜花不同部位挥发性成分的 GC-MS 分析[†]Table 1 Analysis of volatile components in different parts of *Hedychium coroarium* by GC-MS

化合物名称	相对含量/%			化合物名称	相对含量/%		
	茎叶	花	根		茎叶	花	根
三环萜	0.058	0.106	0.044	Z,Z,Z-1,5,9,9-四甲基-1,4,7,-环十一碳三烯	14.331	—	—
α-蒎烯	3.661	10.428	9.239	α-松油醇	1.279	—	—
α-侧柏烯	0.242	0.548	0.405	松油醇	—	1.786	4.659
莰烯	1.091	2.476	1.608	α-乙酸松油酯	—	—	2.194
β-蒎烯	13.372	27.799	25.935	冰片	5.370	3.848	0.906
桧烯	0.986	6.159	1.118	马苄烯酮	—	—	0.028
3-庚烯	0.051	0.979	0.155	(+)-大根香叶烯	0.407	0.235	—
月桂烯	0.444	1.889	0.461	(+)-β-蛇床烯	0.197	0.168	—
α-水芹烯	0.399	7.265	0.663	β-姜黄烯	2.292	0.292	0.253
α-萜品烯	0.197	0.499	0.292	双环吉马烯	—	0.370	—
D-柠檬烯	2.281	3.137	2.025	cis-红没药烯	0.010	0.015	0.007
桉叶油醇	4.869	4.902	10.809	α-姜黄烯	1.346	0.156	0.518
γ-松油烯	0.452	1.421	0.680	大叶香根烯	0.103	—	—
β-罗勒烯	0.038	0.165	0.036	荜澄茄油烯醇	1.125	—	—
邻位-聚伞花烯	0.187	1.930	0.793	反式倍半香桧烯水合物	0.225	0.658	0.204
3-甲基-6-(1-甲基乙亚基)环己烯	0.160	0.693	0.372	氧化石竹烯	3.225	1.009	0.647
3-己烯-1-醇	0.315	—	—	二表雪松烯-1-氧化物	0.118	—	—
4-侧柏醇	0.040	0.421	0.039	反式-橙花叔醇	2.892	3.472	4.963
反式芳樟醇氧化物	—	—	0.349	环氧化蛇麻烯 II	3.565	0.280	0.043
δ-榄香烯	0.176	0.093	—	epi-γ-桉叶油醇	0.327	0.136	0.888
(1S)-1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2-酮	—	0.449	0.412	(2 α ,3 α ,5 β)-1,1,2-三甲基-3,5-二(1-甲基乙基)-环己烷	—	0.009	—
芳樟醇	0.524	0.249	18.970	(-)-桉油醇	0.388	0.120	—
倍半侧柏烯	0.136	0.093	0.033	(R, Z)-2-甲基-6-(4-甲基环戊-1,4-二烯-1-基)2-庚烯-1-醇	0.343	—	—
4-异丙基-1-甲基环己-2-烯醇	—	0.131	—	6-芹子烯-1-醇	3.106	0.767	0.190
α-香柑油烯	0.195	0.030	0.045	茅苍术醇	0.112	—	—
松香芹酮	0.072	0.197	0.258	2-甲基-6-(<i>p</i> -甲苯基)-2-庚烯-1-醇	0.434	—	—
葑醇	—	—	0.150	长叶烯醛	—	0.164	0.380
乙酸龙脑酯	1.372	—	—	缬草萘烯醇	0.386	—	0.649
左旋乙酸冰片酯	—	1.401	0.153	香树烯氧化物(1)	1.900	—	—
(1R)-(+) -诺蒎酮	—	0.041	0.213	11,11-二甲基-4,8-二亚甲基二环[7.2.0]十-3-醇	1.471	0.038	0.061
β-榄香烯	0.305	0.091	—	环氧马兜铃烯	—	0.209	0.069
4-萜烯醇	1.255	—	—	(2顺,6反)-金合欢醇	0.285	0.103	—
(-) -4-萜品醇	—	1.727	2.069	石竹烷-4(12),8(13)-二烯-5 α -醇	0.184	—	0.076
β-石竹烯	10.568	2.335	0.384	3,3-二甲基-2-(3-甲基-1,3-丁二烯基)-环己-1-甲醇	—	0.104	0.137
3,9-愈创木二烯	0.285	0.093	0.019	4(15),5,10(14)-大根香叶三烯-1-醇	0.969	—	—
γ-榄香烯	—	0.104	0.022	α-反式香柠檬烯醇	0.178	—	0.020
(-) -大根香叶烯	0.304	—	0.018	龙涎醛	0.101	0.671	0.152
毕澄茄烯	0.269	—	—	棕榈酸	—	—	0.224
(-) -反式-1-松香芹醇	—	0.275	0.278	8-氧代-9H-环异长叶烯	0.204	—	—
cis-β-金合欢烯	—	—	0.117	6- <i>epi</i> -白菖醇	—	0.318	—
反式-β-金合欢烯	—	0.618	—	植醇	0.539	0.079	—
倍半香桧烯	0.179	—	—				
反式马鞭草烯醇	—	0.168	0.066				
α-律草烯	—	0.325	0.066				

[†] “—”表示未检出。

其中 β -蒎烯在各部位的相对含量都较高。姜花不同部位中挥发性化学成分基本为单萜烯类、倍半萜烯类及醇类等,与黄文艺等^[9]的研究结果一致。现代药理研究^[12]表明,姜花具有抗肿瘤细胞活性、加强心脏收缩以及减慢心率等多种药理作用。 α -蒎烯具有祛痛、镇咳、抗真菌等作用^[13-15]; β -蒎烯能抗炎、祛痰;芳樟醇有抗菌、抗病毒感染、抗龋齿、镇静、除臭、杀虫等作用^[16]。

与其他部位相比,花中的 α -水芹烯(7.265%)含量明显高于茎叶和根中的, α -水芹烯是具有生物活性的天然杀虫剂,也是一种重要的香料原料,同时还可用于药物、牙膏和化妆品中^[17]。茎叶中的 β -石竹烯(12.568%)含量远高于其他部位的, β -石竹烯具抗氧化^[18-20]、抗凋亡^[21]、

抗焦虑^[22]、抗炎^[23]、止痛^[24]等,是一种重要的天然活性成分。根和花中的 β -蒎烯含量较高,分别为 25.935%,27.799%, β -蒎烯具有良好的抑菌作用,可应用于保鲜方面^[25]。

2.2 挥发性成分类别

对各部位的挥发性成分进行分类,计算出各类化合物的含量和种类(见表 2)。由表 2 可知,姜花中不同部位中各挥发性成分含量和数量差异较大,其中,花中的烯烃类化合物含量明显高于茎叶和根中的,为根中烃类化合物含量的 1.59 倍;根中的醇类物质明显多于花与茎叶中的,其含量为花中的 2.32 倍,茎叶的 1.7 倍;花中烃类化合物含量最多,而根中醇类化合物含量突出。

表 2 姜花根、茎叶、花中各类挥发性成分含量及数量

Table 2 Various volatile components and quantities in roots, stems, leaves and flowers of *Hedychium coronarium* Koen.

部位	烯烃类		烷烃类		醇类		醛类		酯类		酮类		其他	
	含量/%	数量	含量/%	数量	含量/%	数量	含量/%	数量	含量/%	数量	含量/%	数量	含量/%	数量
茎叶	64.059	36	0.000	0	26.391	22	0.101	1	1.372	1	0.072	1	1.900	1
花	73.668	34	0.009	1	19.400	19	0.835	2	1.401	1	0.687	3	0.000	0
根	46.271	30	0.000	0	44.930	17	0.532	2	2.347	2	0.911	4	0.573	2

2.3 主成分分析

为进一步探究姜花香气中的主要作用成分,对鉴定出的 85 种挥发性化合物相对含量进行主成分分析,其中,主成分 1 为 β -石竹烯、6-芹子烯-醇、 γ -松油烯、2-甲基-6-(p -甲苯基)-2-庚烯-1-醇、二表雪松烯-1-氧化物、荜澄茄油烯醇、Z,Z,Z-1,5,9,9-四甲基-1,4,7,-环十一碳三烯、乙酸龙脑酯、11,11-二甲基-4,8-二亚甲基二环[7.2.0]-3-醇、4,5,10-大根香叶三烯-1-醇、环氧化蛇麻烯、香树烯氧化物、(2-顺,6 反)-金合欢醇、(+)-大根香叶烯、 δ -榄香烯、(R,Z)-2-甲基-6-(4-甲基环戊-1,4-二烯-1-基)2-庚烯-1-醇、冰片、氧化石竹烯、4-萜烯醇、 β -姜黄烯、(+)- β -蛇床烯、(1R)-(+) -诺蒎酮、(1S)-1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2-酮、葑醇;主成分 2 为毕澄茄烯、 α -姜黄烯、 α -侧柏烯、松香芹酮、8-羟基-9H-环异长叶烯、 α -反式香柠檬烯醇、(2 α ,3 α ,5 β)-1,1,2-三甲基-3,5-二(1-甲基乙基)-环己烷、cis-红没药烯、6-epi-白菖醇、桉叶油醇、棕榈酸、反式-橙花叔醇、石竹烷-4,8-二烯-5 α -醇、4-异丙基-1-甲基环己-2-烯醇、 γ -松油烯、茅苍术醇、植醇、 β -蒎烯、epi- γ -桉叶油醇、(-)-反式一松香芹醇、缬草茶烯醇、 α -蒎烯、松油醇、芳樟醇、反式芳樟醇氧化物、 α -乙酸松油酯、 α -乙酸松油酯、D-柠檬烯。

由表 3 可知,主成分 1 和主成分 2 的累计贡献率达 100%,表明主成分 1、2 能有效表征整体数据;姜花中的挥发性成分并不是由一种或两种含量高的成分主导,而是由多种挥发性成分相互作用,共同影响。

表 3 2 种主成分的特征值及其贡献率

Table 3 Eigenvalues of two principal components and their contribution rates

主成分	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
1	55.167	64.903	64.903
2	29.833	35.097	100.000

3 结论

试验表明,姜花中各部位化合物的种类和含量差异较大,烯烃为各部分的主要成分,根中醇类化合物的含量明显高于其他部位的。主成分分析表明,姜花独特的香气并非是由某一种化合物主导,而是由多种化合物共同影响,相互作用。姜花植物不同部位的化学成分还有待深入研究,尤其是含量较高的萜类化合物。

参考文献

- [1] 中国科学院昆明植物研究所. 中国植物志[M]. 北京: 教育科学出版社, 1997: 334-336, 417-420.
- [2] 余洋洋, 唐道邦, 温靖, 等. 不同热泵干燥温度对高良姜干燥品质的对比分析[J]. 现代食品科技, 2020, 36(2): 1-8.
- [3] 中国科学院昆明植物研究所. 云南植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 549.
- [4] TUSHAR, BASAK S, SARMA G C, et al. Ethnomedical uses of Zingiberaceous plants of Northeast India[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2010, 132(1): 286-296.
- [5] 姜花的主要价值[J]. 北方园艺, 2016(3): 99.

- [6] 谭火银,胡秀,董明伟,等.姜花纯花茶的加工工艺研究[J].食品研究与开发,2019,40(7):115-122.
- [7] 张倍宁,周文凯,赖健.姜花酸奶加工工艺的研究[J].食品科技,2011,36(4):54-57.
- [8] 戴素贤,谢赤军,杨戴厚,等.姜花的香气成分的分析[J].华南农业大学学报,1991,12(1):79-83.
- [9] 黄文艺,苏流坤,刘婷琳,等.姜花香气成分的 SPME-GC-MS 分析[J].分析测试学报,2004,23(增刊 1):93-94.
- [10] 范燕萍,余让才,黄蕴,等.姜花挥发性成分的固相微萃取一气相色谱质谱分析[J].园艺学报,2003,30(4):475-478.
- [11] 蒋玉梅,李轩,毕阳,等.采前苯丙噻重氮处理抑制厚皮甜瓜采后挥发性物质的释放[J].农业工程学报,2007,23(3):243-247.
- [12] 刘丽娟,闫素君.姜花属植物中化学成分的研究进展[J].中山大学研究生学刊:自然科学医学版,2002,23(2):6-12.
- [13] 任小玲,岳淑丽,向红,等.桉叶精油气相扩散抑菌活性及抑菌成分研究[J].食品与机械,2017,33(12):70-75.
- [14] 徐士超,曾小静,董欢欢,等.萜类植物源除草活性物开发及应用研究进展[J].林产化学与工业,2019,39(2):5-12.
- [15] 詹歌,孙艳辉,严佳慧,等.干燥方式对滁菊抗氧化、抑菌活性和挥发性风味物质的影响[J].食品与机械,2018,34(11):193-199.
- [16] 田丁,史梦琪,王赟.连翘挥发油化学成分及其药理作用研究进展[J].天然产物研究与开发,2018,30(10):175-183.
- [17] 陆凌霄,李明,赵梨,等.水芹烯的来源、合成及应用[J].安徽农业科学,2010(26):181-183.
- [18] CALLEJA M A, VIEITES, JOSE M, et al. The antioxidant effect of β -caryophyllene protects rat liver from carbon tetrachloride-induced fibrosis by inhibiting hepatic stellate cell activation[J]. British Journal of Nutrition, 2013, 109 (3): 1160-1167.
- [19] LIU Hao, SONG Zhi, LIAO Da-guang, et al. Neuroprotective effects of trans-caryophyllene against Kainic acid induced seizure activity and oxidative stress in mice[J]. Neurochemical Research, 2015, 40(1):118-123.
- [20] GUO Ke-xin, MOU Xiao-jie, HUANG Jin-sha, et al. Trans-caryophyllene suppresses hypoxia-induced neuroinflammatory responses by inhibiting NF- κ B activation in microglia[J]. Journal of Molecular Neuroscience, 2014, 54 (1): 41-48.
- [21] KIM C, CHOS K, KIM K D, et al. β -Caryophyllene oxide potentiates TNF α -induced apoptosis and inhibits invasion through down-modulation of NF- κ B-regulated gene products[J]. Apoptosis, 2014, 19(4): 708-718.
- [22] GALDINO P M, MARCUS Vinicius M N, FLORENTINO I F, et al. The anxiolytic-like effect of an essential oil derived from *Spiranthera odoratissima* A. St. Hil. leaves and its major component, β -caryophyllene, in male mice[J]. Progress in Neuro-Psychopharmacology and Biological Psychiatry, 2012, 38(2): 276-284.
- [23] BENTO A F, MARCON R, DUTRA R C, et al. β -Caryophyllene inhibits dextran sulfate sodium-induced colitis in mice through CB2 receptor activation and PPAR γ pathway[J]. American Journal of Pathology, 2011, 178 (3): 1160-1167.
- [24] PAULA-FREIRE L I G, ANDERSEN M L, GAMA V S, et al. The oral administration of trans-caryophyllene attenuates acute and chronic pain in mice[J]. Phytomedicine, 2014, 21(3): 356-362.
- [25] 张美红,王萌,杨书珍,等. β -蒎烯抑制柑橘意大利青霉作用机制初步研究[J].华中农业大学学报,2018,37(6):97-103.

(上接第 38 页)

- [20] RUIJTERS E J, WESELER A R, KICKEN C, et al. The flavanol (—)-epicatechin and its metabolites protect against oxidative stress in primary endothelial cells via a direct antioxidant effect[J]. European Journal of Pharmacology, 2013, 715(1/2/3): 147-153.
- [21] PRINCE P D, FISCHERMAN L, TOBLLI J E, et al. LPS-induced renal inflammation is prevented by (—)-epicatechin in rats[J]. Redox Biology, 2017, 11: 342-349.
- [22] KIM D, MOLLAH M L, KIM K. Induction of apoptosis of SW480 human colon cancer cells by (—)-epicatechin isolated from *Bulnesia sarmientoi*[J]. Anticancer Research, 2012, 32(12): 5353-5361.
- [23] 员焱然.黑穗醋栗(*Ribes nigurm* L.)二次萌发芽酚类物质鉴定及代谢特征研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2019:8-9.
- [24] 袁悦,赵永强,杨贤庆,等.表没食子儿茶素没食子酸酯对冷冻罗非鱼鱼糜抗冻作用机制[J].食品科学,2019,40(24):79-85.
- [25] 李洋,刘凯,魏吉鹏,等.不同浓度 EGCG 对 NaCl 肿迫下黄瓜种子萌发及其抗性的影响[J].浙江农业学报,2018,
- [26] 盖中帅.基于多组学的茶树种质资源及抗旱性研究[D].烟台:烟台大学,2019:20.
- [27] LAZO-VELEZ M A, GUAJARDO-FLORES D, MATA-RAMIREZ D, et al. Characterization and quantitation of triterpenoid saponins in raw and sprouted *Chenopodium berlandieri* spp. (Huauzontle) grains subjected to germination with or without selenium stress conditions[J]. Journal of Food Science, 2016, 81(1): C19-C26.
- [28] 黄金,秦礼康,石庆楠,等.藜麦皂苷提取及萌芽对皂苷含量的影响[J].中国粮油学报,2017,32(11):34-39,46.
- [29] GUAJARDO-FLORES D, GARCIA-PATINO M, SERNA-GUERRERO D, et al. Characterization and quantification of saponins and flavonoids in sprouts, seed coats and cotyledons of germinated black beans[J]. Food Chemistry, 2012, 134(3): 1312-1319.
- [30] 韩雅盟.不同加工方式对藜麦酚类物质及其抗氧化活性的影响[D].太原:山西大学,2019:51-52.
- [31] 吴凤凤.发芽对糙米主要营养成分,生理功效和加工特性的影响[D].无锡:江南大学,2013:20-23.