

# 不同年份高良姜挥发油成分分析及其指纹图谱

袁源, 林丽静, 黄晓兵\*, 彭芍丹, 李积华

(中国热带农业科学院农产品加工研究所, 广东 湛江 524001)

**摘要:** 采用水蒸气蒸馏法对5批广东湛江徐闻产区不同年份高良姜挥发油进行提取, 并用气相色谱-质谱联用技术分析, 通过保留指数法验证辅助定性, 以及峰面积归一化法进行各组分相对含量的比较。结果表明, 各年份高良姜挥发油组成相似, 指标性成分1,8-桉叶素含量基本保持稳定; 各类组分中烯萜类和氧化物类物质相对含量呈现前4 a持续上升, 第5年下降的趋势; 醇类物质相对含量呈现前3 a上升, 第4、5年逐渐下降的趋势; 酮类、酯类、醛类等相对含量逐年增加。徐闻产区的高良姜挥发油组成稳定, 以4 a生的挥发油品质较佳。提前或逾期采收所得的高良姜挥发油品质皆会下降。同时选择25个主要特征性成分建立指纹图谱, 并通过3批市售样品进行验证该指纹图谱稳定性好, 相似度高, 重复性好, 可为高良姜采收期与质量控制提供依据。

**关键词:** 高良姜; 不同年份; 挥发性成分; 气相色谱-质谱法; 保留指数

Fingerprinting Analysis of Volatile Compounds from the Rhizome of *Alpinia officinarum* Hance with Different Ages

YUAN Yuan, LIN Lijing, HUANG Xiaobing\*, PENG Shaodan, LI Jihua

(Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China)

**Abstract:** The present research aimed to analyze and compare the chemical composition of volatile oils from five batches of galangal (the rhizome of *Alpinia officinarum* Hance) with different ages grown in Xuwen, Zhanjiang, Guangdong province. The volatile oils were obtained by steam distillation and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and their compounds were identified according to their retention indices and quantified by peak area normalization. The results showed that the chemical constituents of all volatile oils were found to be broadly similar. The content of the indicator constituent, 1,8-cineole, was almost consistent among these samples. The contents of terpenoids and oxide compounds continuously increased in 1 to 4 year-old galangal but declined in 5-year-old galangal. The contents of alcohols were increased in 1 to 3 year-old galangal but decreased gradually in 4 to 5 year-old galangal. The contents of ketones, esters and aldehydes kept on rising year by year. The chemical composition of volatile oils from Xuwen grown galangal was stable and the one from 4-year-old galangal had the best quality. Earlier or later harvesting of galangal deteriorated the quality of volatile oil. Furthermore, the fingerprint was established by choosing 25 main characteristic constituents. The fingerprint was validated on three batches of commercial galangal samples and showed good performances in terms of stability, similarity and repeatability. The above results will provide the foundation for optimal harvest time and quality control of galangal.

**Keywords:** *Alpinia officinarum*; different ages; volatile compounds; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); retention index (RI)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201814039

中图分类号: TS201.2; R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2018)14-0263-05

引文格式:

袁源, 林丽静, 黄晓兵, 等. 不同年份高良姜挥发油成分分析及其指纹图谱[J]. 食品科学, 2018, 39(14): 263-267.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201814039. <http://www.spkx.net.cn>

YUAN Yuan, LIN Lijing, HUANG Xiaobing, et al. Fingerprinting analysis of volatile compounds from the rhizome of *Alpinia officinarum* Hance with different ages[J]. Food Science, 2018, 39(14): 263-267. (in Chinese with English abstract)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201814039. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2017-06-15

基金项目: 中国热带农业科学院基本科研业务费专项(1630122016009; 1630122016010; 1630122017016)

第一作者简介: 袁源(1984—), 女, 助理研究员, 硕士, 主要从事热带作物功能性成分分析与研究。E-mail: jobyuanyuan@qq.com

\*通信作者简介: 黄晓兵(1986—), 男, 助理研究员, 硕士, 主要从事热带功能食品应用基础与加工利用研究。

E-mail: 421607526@qq.com

高良姜, 别名高凉姜、良姜、蛮姜和佛手根等, 为姜科山姜属多年生草本植物高良姜 (*Alpinia officinarum* Hance) 的根茎<sup>[1]</sup>。主产于广东湛江徐闻县, 广泛分布于我国广东、广西、海南、云南、台湾等地区<sup>[2]</sup>。

挥发油是高良姜的主要活性成分之一, 具有镇痛止呕双重药理作用<sup>[3]</sup>。由于其良好的抑菌性及抗氧化作用<sup>[4-5]</sup>, 其应用范围广泛, 除药用外, 还常作为香料添加至食品以及香水等日化用品中<sup>[6-8]</sup>。高良姜挥发油中的1,8-桉叶素在2005年版《中国药典》里被作为高良姜含量检测的指标性物质<sup>[1]</sup>。作为辛温类药材, 挥发油是判断其质量优劣的指标之一。已有研究表明不同产地和品种的高良姜挥发油的组成成分及其含量差异显著<sup>[9-12]</sup>。

气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 技术在分析未知复杂样品, 常出现谱库中几个化合物与同一色谱峰进行匹配, 无法得到准确结果。引入保留指数 (retention index, RI) 作为质谱定性分析的补充和验证十分有效<sup>[13-14]</sup>。在同一柱上, 物质的RI与柱温呈线性关系<sup>[15]</sup>。采用RI与MS共同定性, 可使准确度大大提高<sup>[16-18]</sup>。国内关于高良姜挥发油的成分分析多采用MS直接定性, 较少利用RI进行验证。

指纹图谱波谱、色谱等现代分析是一种考察复杂成分均一性和稳定性的质量控制模式<sup>[19-22]</sup>。道地药材较其他地区所产的同种药材品质佳、疗效好, 具有较高知名度<sup>[23]</sup>。鉴于各种药材中化学成分复杂, 指纹图谱技术作为可量化的综合鉴定手段, 在特定产地的药材品种鉴别、品质考察和控制、品级划分及评价中起到重要作用<sup>[24]</sup>。

为了更深入研究广东湛江徐闻高良姜这种道地药材, 本研究利用GC-MS联用技术结合RI验证, 对广东湛江徐闻高良姜1~5 a生长年份的挥发油主要成分进行定性, 采用峰面积归一化法进行相对定量分析对比研究。同时建立高良姜挥发油指纹图谱, 有望为当地高良姜的质量控制及合理开发利用提供科学依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

5批高良姜, 1~5 a生长年份鲜姜各1批, 每批100 kg, 从徐闻原产地收集采购, 经清洗干燥粉碎得姜粉备用; 市售干姜3批, 每批20 kg, 从市面药店采购, 直接粉碎得姜粉备用。原植物标本经中国热带农业科学院农产品加工研究所广东省现代农业 (热带农产品加工与检测) 产业技术研发中心鉴定为姜科植物高良姜。

正构烷烃C<sub>7</sub>~C<sub>30</sub>标准品、 $\alpha$ -蒎烯标准品、1,8-桉叶素标准品、松油烯-4-醇标准品、 $\alpha$ -松油醇标准品、 $\alpha$ -法尼

烯标准品, 正己烷 (色谱纯) 德国Sigma公司; 无水硫酸钠 (分析纯) 国药集团化学试剂有限公司; 实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 仪器与设备

QP2010-Plus GC-MS联用仪、AOC5000三合一自动进样器、GC-MS Real Time Analysis色谱工作站 日本岛津公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 标准品制备

参考文献[1], 分别取1,8-桉叶素标准品25、50  $\mu$ L以正己烷稀释20倍至1.5 mL样品瓶中制备标准品溶液, 用于GC-MS联用定性和定量分析。

通过外标2点法进行定量分析, 计算每100 g干药材中1,8-桉叶素质量分数, 公式如下:

$$1,8\text{-桉叶素质量分数}/\% = \frac{1,8\text{-桉叶素量}/\text{g}}{\text{供试药材质量}/\text{g}} \times 100 \quad (1)$$

取 $\alpha$ -蒎烯标准品、松油烯-4-醇标准品、 $\alpha$ -松油醇标准品、 $\alpha$ -法尼烯标准品各50  $\mu$ L, 以正己烷稀释20倍至1.5 mL样品瓶中制备标准品溶液, 用于GC-MS联用定性分析。

#### 1.3.2 供试品制备

取上述姜粉各50 g, 参考文献[1]进行制备, 平行提取3次, 计算其误差值。挥发油相对含量计算公式如下:

$$\text{挥发油相对含量}/\% = \frac{\text{挥发油量}/\text{mL}}{\text{供试药材质量}/\text{g}} \times 0.928 \times 100 \quad (2)$$

上述所得挥发油经无水硫酸钠干燥后取50  $\mu$ L, 以正己烷稀释20倍置1.5 mL样品瓶中制备供试品溶液, 用于GC-MS联用仪检测分析。

#### 1.3.3 GC-MS条件

Rtx<sup>®</sup>-5 ms毛细管色谱柱 (30 m  $\times$  0.25 mm, 0.25  $\mu$ m); 升温程序: 60  $^{\circ}$ C保持6 min, 以10  $^{\circ}$ C/min升至160  $^{\circ}$ C, 保持5 min, 再以20  $^{\circ}$ C/min升至240  $^{\circ}$ C, 保持10 min; 进样温度250  $^{\circ}$ C; 载气 (He) 流速1 mL/min; 压力57.4 kPa; 分流比30:1; 进样量1  $\mu$ L。

电子电离源; 离子源温度230  $^{\circ}$ C; 接口温度250  $^{\circ}$ C; 溶剂延迟2.5 min; 数据采集方式全扫描; 质量扫描范围  $m/z$  40~450; 检测器增益电压1.18 kV。

检索数据库为NIST Chemical Structures库 (美国国家标准研究所数据库, 2014版), Wiley Library库 (威廉图谱库, 第九版)。

### 1.4 数据处理

#### 1.4.1 RI的计算

取C<sub>7</sub>~C<sub>30</sub>正构烷烃标准品, 以正己烷为溶剂配制体积分数为0.1%的溶液, 采取1.3.1节和1.3.2节相同的分析

条件进行分离,测定各物质的保留时间。各成分的RI按下式计算:

$$RI=100n+\frac{100\times(t_x-t_n)}{t_{n+1}-t_n} \quad (3)$$

式中:  $t_x$ 为被分析组分流出的保留时间/min;  $t_n$ 为碳原子数为 $n$ 的正构烷烃流出峰的保留时间/min;  $t_{n+1}$ 为碳原子数为 $n+1$ 的正构烷烃流出峰的保留时间/min;且  $t_n < t_x < t_{n+1}$ 。

1.4.2 标准偏差与相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)的计算<sup>[25]</sup>

对不同生长年份高良姜1,8-桉叶素含量标准偏差值进行计算,用来表示各年份的1,8-桉叶素含量间差异的大小。对不同生长年份高良姜主要成分峰检测分析的保留时间RSD值进行计算,可验证各组分峰分析结果的准确度、稳定性和重复性。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同生长年份高良姜挥发油含量

表1 不同生长年份高良姜挥发油含量(n=3)

Table 1 Volatile oil contents of galangal with different ages (n=3)

编号	样品来源	性状	药材干质量/g	收集量/mL	挥发油含量/(mL/100 g)
Y1	1 a生	浅黄色油体	50.60	0.42±0.05	0.83
Y2	2 a生	黄色油体	50.52	0.49±0.18	0.97
Y3	3 a生	黄色油体	50.91	0.56±0.07	1.10
Y4	4 a生	深黄色油体	51.16	0.66±0.13	1.29
Y5	5 a生	黄色油体	52.59	0.58±0.03	1.16

由表1可知,平行提取3次后,以4 a生的高良姜挥发油含量稍高,颜色最深。

### 2.2 不同年份高良姜挥发油中1,8-桉叶素含量

1,8-桉叶素具有杀虫、抗菌、疏风解热、祛湿解毒的药理活性,辅助药物渗透作用较强<sup>[26-28]</sup>。经GC-MS分析鉴定、RI验证以及标准品定量(标准曲线  $y=4.29 \times 10^6x-378.32$ ),测得不同年份高良姜挥发油中指标成分1,8-桉叶素含量见表2。

表2 不同生长年份高良姜中1,8-桉叶素含量(n=3)

Table 2 1,8-Cineole contents of galangal with different ages (n=3)

编号	样品来源	1,8-桉叶素质量/g	质量分数/%
Y1	1 a生	0.090 9±0.15	0.182
Y2	2 a生	0.092 5±0.06	0.185
Y3	3 a生	0.094 3±0.11	0.189
Y4	4 a生	0.096 3±0.08	0.193
Y5	5 a生	0.093 8±0.12	0.187

由表2可知,1,8-桉叶素在各年份的原药材中含量均高于《中国药典》<sup>[1]</sup>规定的0.15%,第4年的1,8-桉叶素含

量略高于其他年份。1,8-桉叶素在各年份药材中含量的标准偏差为0.415% (<0.5%),表示1,8-桉叶素在各年份药材中的含量差异小。表明不同生长年份高良姜药材中的1,8-桉叶素含量基本稳定。

### 2.3 不同年份高良姜挥发油主要特征性挥发化合物的比较分析

表3 不同年份高良姜挥发油中主要特征性挥发化合物的比较分析

Table 3 Comparative analysis of the main characteristic compounds in volatile oil samples from galangal with different ages

编号	挥发性组分名称	化合物类型	RI		鉴定方法	相对含量/%				
			实验值	文献值		1 a生	2 a生	3 a生	4 a生	5 a生
1	$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -pinene	1	938	933 <sup>①②③</sup>	a, b, c	2.74	1.72	1.63	2.29	1.93
2	蒎烯 camphene	1	953	953 <sup>②③</sup>	a, b	3.24	1.73	1.77	2.68	2.05
3	$\beta$ -蒎烯 $\beta$ -pinene	1	980	978 <sup>②③</sup>	a, b	3.97	3.80	3.78	4.06	2.76
4	$\beta$ -月桂烯 $\beta$ -myrcene	1	993	991 <sup>②③</sup>	a, b	0.74	0.51	0.46	0.39	0.54
5	1,8-桉叶素 1,8-cineole	1	1039	1032 <sup>①③</sup>	a, b, c	21.65	18.88	16.84	16.05	16.17
6	芳樟醇 linalool	2	1102	1101 <sup>①②③</sup>	a, b	0.77	0.63	0.59	0.73	0.69
7	樟脑 camphor	4	1150	1149 <sup>②③</sup>	a, b	2.24	1.27	1.31	2.42	1.97
8	水合蒎烯 camphene hydrate	1	1155	1156 <sup>②</sup>	a, b	1.38	0.79	0.86	1.26	1.01
9	松油烯-4-醇 terpinen-4-ol	2	1183	1180 <sup>②③</sup>	a, b, c	1.94	1.35	1.42	2.70	2.23
10	$\alpha$ -松油醇 $\alpha$ -terpineol	2	1196	1195 <sup>②③</sup>	a, b, c	11.64	7.93	9.72	12.45	8.60
11	乙酸松油酯 fenchyl acetate	3	1226	1219 <sup>①③</sup>	a, b	0.51	0.48	0.80	0.69	0.63
12	苜基丙酮 benzylacetone	4	1236	1228 <sup>①③</sup>	a, b	1.45	1.55	3.38	1.34	0.24
13	苯甲酸异丁酯 isobutyl benzoate	3	1334	1328 <sup>①③</sup>	a, b	0.22	0.23	0.26	0.45	0.28
14	异丁酸苯乙酯 phenethyl isobutyrate	3	1401	1395 <sup>①③</sup>	a, b	0.78	0.43	0.36	1.45	1.94
15	$\beta$ -石竹烯 $\beta$ -caryophyllene	1	1431	1424 <sup>②③</sup>	a, b	0.83	1.03	1.06	2.20	1.99
16	反式佛手柑油烯 trans-bergamotene	1	1441	1432 <sup>②③</sup>	a, b	1.04	1.04	0.88	2.37	2.50
17	$\alpha$ -石竹烯 $\alpha$ -caryophyllene	1	1465	1464 <sup>②③</sup>	a, b	0.45	0.48	0.53	0.98	0.94
18	$\beta$ -芹子烯 $\beta$ -selinene	1	1501	1496 <sup>②③</sup>	a, b	0.53	0.47	0.50	1.19	1.23
19	$\alpha$ -法尼烯 $\alpha$ -farnesene	1	1511	1504 <sup>②③</sup>	a, b, c	5.69	6.39	6.62	8.43	8.99
20	$\gamma$ -杜松烯 $\gamma$ -cadinene	1	1524	1512 <sup>①③</sup>	a, b	3.77	3.14	3.47	5.97	5.55
21	大根香叶烯 B germacrene B	1	1569	1557 <sup>①③</sup>	a, b	1.70	1.50	1.43	2.10	1.99
22	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	6	1599	1587 <sup>②</sup>	a, b	2.21	3.86	3.83	2.53	1.63
23	萜烯茄油烯 cubenol	2	1632	1614 <sup>②③</sup>	a, b	2.09	2.10	1.97	2.57	1.57
24	刺柏脑 juniper camphor	4	1675	1696 <sup>②</sup>	a, b	2.73	1.33	3.68	2.27	2.45
25	$\alpha$ -甜橙醛 $\alpha$ -sinensal	5	1725	1749 <sup>②③</sup>	a, b	1.81	2.57	2.39	1.99	1.95

注:化合物类型:1.萜烯类、2.醇类、3.酯类、4.酮类、5.醛类、6.氧化物类;RI:实验值为Rtx-5ms柱的RI,文献值为Rtx-5ms柱的RI,文献值来源:①.NIST库、②.Wiley库、③.参考文献[10,16];鉴定方法:a.质谱检测器、b. RI、c.标准品。

将各年份挥发油经1.3.3节所测得的组分峰用NIST Chemical Structures库和Wiley Library库进行检索,结合文献[10,16]中的RI,以质谱匹配度和RI匹配度最高的化学结构为最佳鉴定结果,可信度更高。同时采用峰面积归一化法确定各组分相对含量。经鉴定后,结合以往文献分析结果及药理活性选择其中25种主要挥发性化合物<sup>[9-12,16,19]</sup>进行比较分析,所得结果按洗脱顺序列表3。不同生长年份的高良姜挥发油主要挥发性成分组成相似,仅是比例有差别。结果表明,1,8-桉叶素为高良姜挥发油中的主要成分,与文献[9-12]报道相同。高良姜挥发油主要由萜烯类、醇类、酯类、酮类、醛类以及氧化物类化合物组成;各组分比例存在较大差异,通过总峰面积对各类组分不同年份的含量差异进行对比分析,见图1。

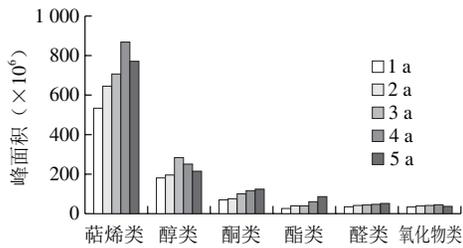


图1 不同年份高良姜挥发油各类组分的含量差异对比

Fig. 1 Comparison of the contents of compound classes in volatile oils from galangal with different ages

由图1可知,高良姜挥发油中的6类物质相对含量最高的是萜烯类化合物,其次是醇类化合物,第3是酮类化合物。随着生长年份的延长,这6类物质中萜烯类和氧化物类物质呈现相对含量前4 a持续上升,到第5年下降的趋势;醇类物质呈现相对含量前3 a持续上升,第4、5年逐渐下降的趋势;酮类、酯类、醛类物质相对含量呈现随生长年份的延长而增加的趋势;酯类相对含量较低反映高良姜挥发油不属于酯类油。综合结果表明4 a生的高良姜挥发油各组分总量最高,与表1中4 a生的姜油颜色最深的结果相符。

#### 2.4 高良姜挥发油指纹图谱的建立

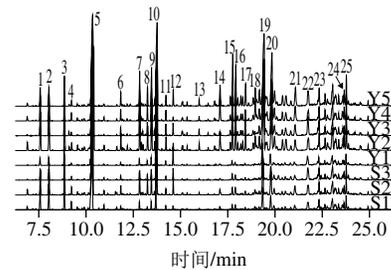
表4 高良姜挥发油主要特征峰保留时间

Table 4 Main characteristic peaks with relative retention time of volatile oils from galangal with different ages

编号	成分名称	保留时间/min					RSD/%
		1 a生	2 a生	3 a生	4 a生	5 a生	
1	$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -pinene	7.622	7.624	7.620	7.623	7.619	0.03
2	蒎烯 camphene	8.085	8.085	8.087	8.082	8.081	0.03
3	$\beta$ -蒎烯 $\beta$ -pinene	8.911	8.912	8.908	8.913	8.906	0.03
4	$\beta$ -月桂烯 $\beta$ -myrcene	9.274	9.279	9.277	9.278	9.273	0.03
5	1,8-桉叶素 1,8-cineole	10.411	10.408	10.413	10.412	10.417	0.03
6	芳樟醇 linalool	11.890	11.895	11.890	11.887	11.893	0.03
7	樟脑 camphor	12.874	12.879	12.878	12.873	12.871	0.03
8	水合蒎烯 camphene hydrate	13.311	13.319	13.312	13.311	13.304	0.04
9	松油烯-4-醇 terpinen-4-ol	13.508	13.516	13.512	13.510	13.508	0.02
10	$\alpha$ -松油醇 $\alpha$ -terpineol	13.789	13.795	13.791	13.792	13.785	0.03
11	乙酸松油酯 fenchyl acetate	14.259	14.265	14.261	14.260	14.258	0.02
12	苯基丙酮 benzylacetone	14.656	14.662	14.658	14.657	14.656	0.02
13	苯甲酸异丁酯 isobutyl benzoate	16.030	16.036	16.032	16.031	16.035	0.02
14	异丁酸苯乙酯 phenethyl isobutyrate	17.130	17.135	17.137	17.135	17.134	0.02
15	$\beta$ -石竹烯 $\beta$ -caryophyllene	17.804	17.805	17.808	17.797	17.801	0.02
16	反式佛手柑油烯 <i>trans</i> -bergamotene	17.961	17.967	17.963	17.963	17.958	0.02
17	$\alpha$ -石竹烯 $\alpha$ -caryophyllene	18.490	18.499	18.496	18.492	18.488	0.02
18	$\beta$ -芹子烯 $\beta$ -selinene	19.224	19.237	19.233	19.231	19.232	0.02
19	$\alpha$ -法尼烯 $\alpha$ -farnesene	19.446	19.448	19.453	19.454	19.435	0.04
20	$\gamma$ -杜松烯 $\gamma$ -cadinene	19.857	19.894	19.881	19.878	19.864	0.07
21	大根香叶烯B germacrene B	21.165	21.151	21.148	21.138	21.138	0.05
22	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	21.806	21.799	21.793	21.792	21.797	0.03
23	葑烯 cubenol	22.423	22.435	22.427	22.433	22.434	0.02
24	刺柏脑 juniper camphor	23.603	23.600	23.598	23.596	23.602	0.01
25	$\alpha$ -甜橙醛 $\alpha$ -sinensal	23.837	23.838	23.833	23.838	23.818	0.04

通过对5批不同生长年份高良姜挥发油样品进行检测,对在上述研究主要的25个特征峰保留时间进行比较,5批不同年份挥发油保留时间的RSD均小于0.1%,表示准确度高,反映GC-MS色谱仪具有较好的稳定性和精密度,分析结果可靠,结果见表4。

将5批不同生长年份的挥发油样品GC-MS数据,经处理后得高良姜GC-MS指纹图谱,见图2。通过GC-MS指纹图谱的辨认,上述研究中所鉴定的25个主要特征性成分峰在5批样品中均可明确检出,构成徐闻产区高良姜挥发油指纹图谱的稳定特征峰,并用此指纹图谱对3个市售挥发油样品进行辨认,尽管样品之间各峰的表现丰度有差异,但整体峰形非常相似,可确认3个市售产品为正品高良姜。



Y1~Y5.依次为1~5 a生; S1~S3.依次为市售1~市售3。图中序号与表3对应。

图2 高良姜挥发油GC-MS指纹图谱

Fig. 2 GC-MS fingerprints of volatile oils from galangal with different ages

### 3 结论

挥发油有辅助药物透皮吸收的作用,是衡量辛温类中药质量和疗效的指标之一<sup>[29-30]</sup>。高良姜药材中挥发油含量较高,辛香气味长久以来是判断其药材质量优劣的一个重要指标<sup>[31]</sup>。

本研究通过对徐闻产区高良姜1~5 a生长年份的挥发油含量、指标成分1,8-桉叶素含量及主要成分进行对比分析,发现4 a挥发油含量略高于其他生长年份;各年份药材中的1,8-桉叶素含量保持稳定;不同年份挥发油成分组成类似,但各组分比例存在较大差异。通过本研究发现高良姜的指标性成分1,8-桉叶素的含量,随生长年份的延长基本保持稳定。然而药效是各方面的,全面评价不能仅以一个组分的含量决定<sup>[10,16]</sup>。单味中药所含主要活性成分比例变化对药效的影响经常被中药质量评价研究所忽视。高良姜挥发油包含萜烯类、醇类、酯类、酮类、醛类以及氧化物类6类化合物,其中萜烯类化合物占主要地位。萜烯类和氧化物类物质相对含量呈现前4 a持续上升,第5年下降的趋势;醇类物质相对含量呈现前3 a持续上升,后2 a逐渐下降的趋势;酮类、酯类、醛类物质相对含量呈现随生长年份延长而增加的趋势;这是以

1,8-桉叶素为指标成分所不能反映的。因此对药材的质量评价不仅要考虑某个活性成分的含量,同时应增加能反映活性成分各类比例的质量评价方法。

本研究通过对不同年份的挥发油主要特征性挥发成分的比较分析,建立高良姜挥发油GC-MS联用指纹图谱,为高良姜的质量控制提供理论基础。GC-MS联用指纹图谱能较全面、综合、准确地反映挥发油的组分质量情况<sup>[19-22]</sup>。通过5批徐闻地区不同年份高良姜挥发油中主要特征峰的定性分析,形成徐闻地区高良姜挥发油的指纹图谱,应用于市售3批挥发油样品进行辨认,虽然各峰的表现丰度有差异,但整体峰形非常相似,可确认其为正品高良姜。因此,通过寻找构成挥发油指纹的特征峰,有利于对挥发油整体性和模糊性评价,可为控制辛温类药材内在品质提供一定的依据。

### 参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[M]. 2005年版. 北京: 中国医药科技出版社, 2005: 202.
- [2] 杨全, 严寒静, 庞玉新, 等. 南药高良姜药用植物资源调查研究[J]. 广东药学院学报, 2012, 28(4): 382-386. DOI:10.3969/j.issn.1006-8783.2012.04.007.
- [3] RAINA A P, VERMA S K, ABRAHAM Z. Volatile constituents of essential oils isolated from *Alpinia galanga* Willd. (L.) and *A. officinarum* Hance rhizomes from North East India[J]. Journal of Essential Oil Research, 2014, 26(1): 24-28. DOI:10.1080/10412905.2013.822430.
- [4] 黄赛金, 尹爱武, 罗紫英, 等. 高良姜挥发油抑菌及抗氧化作用研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(19): 112-115. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2015.19.014.
- [5] NORAJIT K, LAOHAKUNJIT N, KERDCHOECHUEN O. Antibacterial effect of five Zingiberaceae essential oils[J]. Molecules, 2007, 12(8): 2047-60. DOI:10.3390/12082047.
- [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. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2012.03.006.
- [7] 袁源, 周伟, 李积华, 等. 一种高良姜纯露保健漱口剂及其制备方法: CN 201410019033.0[P/OL]. 2014-04-23[2017-06-15]. [http://www.wanfangdata.com.cn/details/detail.do?\\_type=patent&id=CN201410019033.0](http://www.wanfangdata.com.cn/details/detail.do?_type=patent&id=CN201410019033.0).
- [8] 徐心怡. 分散液液微萃取技术应用研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
- [9] 翟红莉, 王辉, 曾艳波, 等. 两种不同产地高良姜挥发油成分的GC-MS分析[J]. 热带作物学报, 2013, 34(12): 2475-2478. DOI:10.3969/j.issn.1000-2561.2013.12.031.
- [10] 袁源, 林丽静, 李积华, 等. 两种徐闻高良姜挥发油成分对比分析[J]. 中药材, 2014, 37(9): 1613-1615. DOI:10.13863/j.issn1001-4454.2014.09.027.
- [11] 王辉, 翟红莉, 梅文莉, 等. 12批海南高良姜挥发油的GC-MS分析[J]. 热带生物学报, 2014, 5(2): 182-187. DOI:10.3969/j.issn.1674-7054.2014.02.016.
- [12] 高则睿, 阴耕云, 芦燕玲, 等. 高良姜的挥发性成分研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(24): 12247-12249. DOI:10.3969/j.issn.0517-6611.2012.24.114.
- [13] 孙金沅, 宫俐莉, 刘国英, 等. 古井贡酒酒醅挥发性香气成分的GC-MS与GC-O分析[J]. 食品科学, 2016, 37(24): 87-93. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201624013.
- [14] 张婷婷, 郭夏丽, 黄学勇, 等. 辛夷挥发油GC-MS分析及其抗氧化、抗菌活性[J]. 食品科学, 2016, 37(10): 144-150. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201610025.
- [15] 赵晨曦, 梁逸曾, 胡黔楠, 等. 气相色谱保留指数定性方法研究进展[J]. 分析化学, 2005, 33(5): 715-721. DOI:10.3321/j.issn:0253-3820.2005.05.032.
- [16] 袁源, 周伟, 付云飞, 等. 气相色谱-质谱联用法结合保留指数对高良姜挥发油成分的分析[J]. 分析测试学报, 2016, 35(6): 692-697. DOI:10.3969/j.issn.1004-4957.2016.06.010.
- [17] 任恒鑫, 张舒婷, 吴宏斌, 等. GC-MS-AMDIS结合保留指数分析藿香挥发油[J]. 食品科学, 2013, 34(24): 30-232. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201324048.
- [18] 解万翠, 杨锡洪, 章超桦, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定北极虾虾头的挥发性成分[J]. 分析化学, 2011, 39(12): 1852-1857. DOI:10.3724/SP.J.1096.2011.01852.
- [19] 王辉, 翟红莉, 梅文莉, 等. 海南高良姜挥发油GC-MS指纹图谱分析[J]. 热带生物学报, 2014, 5(1): 84-91. DOI:10.15886/j.cnki.rdswwb.2014.01.017.
- [20] 肖蓉, 张志斐, 韩学静, 等. 不同产地柴胡药材GC-MS指纹图谱研究[J]. 中草药, 2006, 37(8): 1248-1252. DOI:10.3321/j.issn:0253-2670.2006.08.052.
- [21] SIQUEIRA E P, ALVES T M A, ZANI C L. Fingerprint of volatiles from plant extracts based on SPME-GC-MS[J]. Revista Brasileira De Farmacognosia, 2007, 17(4): 565-571. DOI:10.1590/S0102-695X2007000400015.
- [22] SUPARMAN, RAHAYU W S, SUNDHANIV E, et al. The use of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and gas chromatography mass spectroscopy (GCMS) for Halal authentication in imported chocolate with various variants[J]. 2015, 3(2): 6-11. DOI:10.14499/jfpps.
- [23] 肖小河, 陈士林, 黄璐琦, 等. 中国道地药材研究20年概论[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(5): 323-326. DOI:10.3321/j.issn:1001-5302.2009.05.005.
- [24] 陈彤, 曹庸, 刘飞, 等. GC-MS指纹图谱结合主成分分析法评价不同产地陈皮挥发油的质量[J]. 现代食品科技, 2017, 33(2): 217-222. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.2.033.
- [25] 谷秀娥. 关于标准误差和标准偏差的讨论[J]. 大学物理实验, 2006, 19(3): 66-67. DOI:10.3969/j.issn.1007-2934.2006.03.019.
- [26] 王海燕, 刘亚明, 牛欣, 等. 高良姜油抗实验性胃溃疡作用及其机制研究[J]. 中国中西医结合消化杂志, 2011, 19(2): 71-74. DOI:10.3969/j.issn.1671-038X.2011.02.001.
- [27] 姜国志, 李军山, 陈钟, 等. GC-MS分析高良姜配方颗粒中桉叶油醇和桉烯含量[J]. 西部中医药, 2015, 28(4): 18-20. DOI:10.3969/j.issn.1004-6852.2015.04.006.
- [28] SANTOS F A, RAO V S. Antiinflammatory and antinociceptive effects of 1,8-cineole a terpenoid oxide present in many plant essential oils[J]. Phytotherapy Research, 2000, 14(4): 240-244. DOI:10.1002/1099-1573(200006)14:4<240::AID-PTR573>3.0.CO;2-X.
- [29] 陈军, 刘培, 蒋秋冬, 等. 中药挥发油作为透皮吸收促进剂的现状与展望[J]. 中草药, 2014, 45(24): 3651-3655. DOI:10.7501/j.issn.0253-2670.2014.24.026.
- [30] VASHISTH I, AHAD A, AQIL M, et al. Investigating the potential of essential oils as penetration enhancer for transdermal losartan delivery: effectiveness and mechanism of action[J]. Asian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2014, 9(5): 260-267. DOI:10.1016/j.ajps.2014.06.007.
- [31] RAINA A P, ABRAHAM Z. Chemical composition of essential oils obtained from plant parts of *Alpinia calcarata* Rosc. (lesser galangal) germplasm from south India[J]. Journal of Essential Oil Research, 2015, 27(3): 238-243. DOI:10.1080/10412905.2015.1010044.