

## 干姜和炮姜挥发油中致香成分的 GC-MS 分析

谢常琰 (重庆日用化学工业研究所, 重庆 401122)

**摘要** [目的] 研究炮制对姜挥发油中致香成分的影响, 为姜及其炮制品在香料行业的开发利用提供参考。[方法] 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油, 以气相色谱-质谱联用技术对干姜挥发油和炮姜挥发油致香成分进行分析。[结果] 干姜挥发油中相对含量较高的组分依次是桉烯、蒎烯、桉叶油醇、龙脑、 $\alpha$ -姜烯、丙酸芳樟醇和  $\alpha$ -蒎烯等, 而炮姜挥发油中相对含量较高的组分依次是蒎烯、桉烯、 $\alpha$ -姜烯、龙脑、桉叶油醇和  $\alpha$ -蒎烯等, 新增了对伞花烃和榄香醇 2 种成分, 同时  $\alpha$ -姜烯、 $\alpha$ -蒎烯、蒎烯、 $\alpha$ -没药烯、6-甲基-5-庚烯-2-酮、三环烯、桉叶醇、橙花叔醇和  $\alpha$ -倍半水芹烯的相对含量明显升高, 而  $\alpha$ -姜烯、 $\alpha$ -水芹烯、桉叶油醇、(E)-柠檬醛、(Z)-柠檬醛、丙酸芳樟醇、 $\alpha$ -松油醇和乙酸香叶酯的相对含量明显降低。[结论] 干姜经加热炮制成炮姜后, 其理化性质产生了一定程度的变化, 导致其致香成分存在差异。

**关键词** 干姜; 炮姜; 挥发油; 致香成分; 气相色谱-质谱联用

**中图分类号** S632.5 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)30-0077-03

GC-MS Analysis of Aroma Components in Volatile Oils of *Rhizoma Zingiberis* and *Rhizoma Zingiberis Preparata*

XIE Chang-long (Chongqing Daily-used Chemical Industry Research Institute, Chongqing 401122)

**Abstract** [Objective] To research the effects of processing on the aroma components in volatile oils of zingiber, and to provide references for the development and utilization of zingiber and its preparata in perfume industry. [Method] Volatile oils were extracted by steam distillation method. The aroma components in volatile oils of *Rhizoma Zingiberis* and *Rhizoma Zingiberis Preparata* were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry technology. [Result] Components with relatively high content in volatile oils of *Rhizoma Zingiberis* were sabinene, camphene, eucalyptol, borneol,  $\alpha$ -zingiberene, linalyl propionate,  $\alpha$ -pinene and so on; while those of *Rhizoma Zingiberis Preparata* were camphene, sabinene,  $\alpha$ -curcumene, borneol, eucalyptol,  $\alpha$ -pinene and so on. Two components of cymene and elemol were newly added. At the same time, relative contents of  $\alpha$ -curcumene,  $\alpha$ -pinene, camphene,  $\alpha$ -bisabolene, 6-methyl-5-heptene-2- ketone, tricyclene, eucalyptol, nerolidol and  $\alpha$ -sesquiphellandrene increased significantly; while relative contents of  $\alpha$ -zingiberene,  $\alpha$ -phellandrene, eucalyptol, (E)-citral, (Z)-citral, linalyl propionate,  $\alpha$ -terpinenol and geranyl acetate. [Conclusion] After *Rhizoma Zingiberis* was processed into *Rhizoma Zingiberis Preparata* by heating, its physicochemical properties has certain changes, which leads to the differences in aroma components.

**Key words** *Rhizoma Zingiberis*; *Rhizoma Zingiberis Preparata*; Volatile oils; Aroma components; GC-MS

姜(*Zingiber officinale* Rosc.) 为姜科姜属多年生草本宿根植物。我国是姜的发源地, 距今已有 2 000 年的栽培历史, 也是主要出产国之一, 年出口量占世界总出口量的 40%<sup>[1]</sup>。姜作为一种历史悠久的香辛调味料, 被广泛用于食品加工和食物烹调以及传统中医药行业中。随着人们对姜研究的进一步深入, 其特有的辛香香气已逐步应用于日化和烟草香料领域<sup>[2]</sup>。

姜中含有少量的挥发性油分、脂肪油、辛辣素、树脂、蛋白质、维生素和淀粉等物质。姜的特征性辛辣风味主要来自于非挥发性油分姜辣素, 而姜的香气及部分风味取决于其挥发性成分。研究发现, 姜油中含有 200 多种组分, 主要成分为倍半萜烯类碳水化合物、氧化倍半萜烯、单萜烯类碳水化合物和氧化单萜烯类, 其中单萜烯组分对姜的香气特征贡献最大<sup>[3-5]</sup>。

姜晒干品或低温干燥品称为干姜, 炮姜则是干姜经砂烫法制得的炮制加工品<sup>[6]</sup>。干姜和炮姜不仅在主治功效方面存在区别, 而且两者的香气风格不同。笔者采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术对干姜和炮姜的致香成分进行分析, 考察炮制这一前处理方法对姜挥发油中香气成分的影响, 旨在为姜及其炮制品在香精香料领域的应用提供参考。

## 1 材料与方

**1.1 材料** 干姜, 武汉天寿大药房有限公司; 炮姜由同一批

次干姜按照《中华人民共和国药典(一部)》中的炮制方法, 用砂烫至鼓起, 表面呈棕褐色<sup>[6]</sup>; 无水硫酸钠, 分析纯; 二氯甲烷, 色谱纯; 试验用水为去离子水。DSQ 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Thermo 公司; 水蒸气蒸馏设备; 挥发油提取装置。

## 1.2 方法

**1.2.1 挥发油提取。**取干姜和炮姜各 500 g, 粉碎处理, 过 60 目筛网后, 分别置于 5 L 圆底烧瓶中加水 2.5 L, 混匀浸泡 3 h, 按照《中华人民共和国药典(一部)》中的方法提取挥发油<sup>[6]</sup>, 干姜和炮姜分别提取 3 批样品, 收集挥发油并低温保存备用。

**1.2.2 GC-MS 分析条件。**色谱条件: 色谱柱 HP-5MS(50 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m) 毛细管柱; 进样温度 250  $^{\circ}$ C; 不分流进样; 载气为 He; 流速 1 mL/min; 程序升温为初始温度 50  $^{\circ}$ C (保持 1 min), 以 5  $^{\circ}$ C/min 升到 250  $^{\circ}$ C (保持 5 min)。质谱条件: 传输线温度 250  $^{\circ}$ C; 离子源为 EI 源; 电子能量 70 eV; 扫描范围 50 ~ 650 amu。

用二氯甲烷将萃取液稀释到合适浓度, 用气相色谱-质谱-计算机联用仪进行分析鉴定, 使用 WILEY 和 MAINLIB 谱库检索法定性, 峰面积归一化法定量。

## 2 结果与分析

**2.1 干姜和炮姜挥发油提取率对比** 试验数据表明(表 1), 炮姜挥发油的提取率明显低于干姜, 说明在炮制过程中导致了一部分挥发性成分的损失。

表1 2种挥发油的提取率

Table 1 Extraction rates of two volatile oils %

| 样品<br>Sample | 干姜挥发油<br>Volatile oils of<br>Rhizoma Zingiberis | 炮姜挥发油<br>Volatile oils of Rhizoma<br>Zingiberis Preparata |
|--------------|---|---|
| 1            | 0.18  | 0.10  |
| 2            | 0.19  | 0.12  |
| 3            | 0.21  | 0.09  |

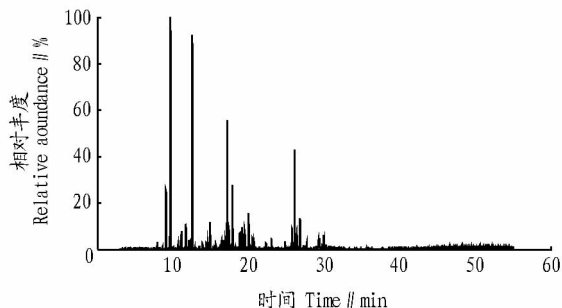


图1 干姜挥发油总离子流

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile oils of Rhizoma Zingiberis

2.2 干姜和炮姜挥发油的 GC-MS 分析 利用 GC-MS 联用仪分析干姜和炮姜的挥发油样品,通过计算机自动检索数据库与标准谱库进行核对,得到其主要化学成分分子结构,并利用面积归一化法计算各组分的相对百分含量。2种挥发油总离子流见图1、2,化学成分的气相色谱-质谱联用分析结果见表2。

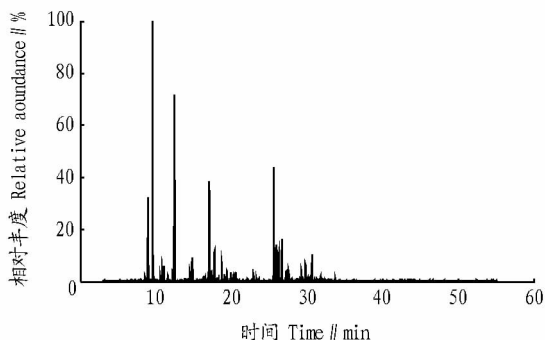


图2 炮姜挥发油总离子流

Fig. 2 Total ion chromatogram of volatile oils of Rhizoma Zingiberis Preparata

表2 2种挥发油的 GC-MS 分析结果

Table 2 GC-MS analysis results of two volatile oils

| 序号<br>Code | 保留时间<br>Retention<br>time//min | 化合物名称<br>Name of chemical<br>compound | 相对含量 Relative content//%                        |   |
|------------|--------------------------------|---------------------------------------|---|---|
|            |                                |                                       | 干姜挥发油<br>Volatile oils of<br>Rhizoma Zingiberis | 炮姜挥发油<br>Volatile oils of Rhizoma<br>Zingiberis Preparata |
| 1          | 7.92                           | 2-庚烯                                  | 0.39  | —   |
| 2          | 8.64                           | 三环烯                                   | 0.24  | 0.35  |
| 3          | 9.06                           | α-蒎烯                                  | 3.78  | 6.34  |
| 4          | 9.65                           | 玟烯                                    | 14.84   | 19.87   |
| 5          | 10.66                          | β-蒎烯                                  | 0.26  | 0.41  |
| 6          | 10.96                          | 6-甲基-5-庚烯-2-酮                         | 0.27  | 0.76  |
| 7          | 11.14                          | 月桂烯                                   | 1.13  | 1.03  |
| 8          | 11.70                          | α-水芹烯                                 | 1.73  | 0.41  |
| 9          | 12.08                          | 松油烯                                   | 0.51  | —   |
| 10         | 12.22                          | 对伞花烃                                  | —   | 0.55  |
| 11         | 12.55                          | 桉烯                                    | 15.68   | 16.08   |
| 12         | 12.60                          | 桉叶油醇                                  | 11.68   | 6.57  |
| 13         | 13.50                          | 蒎品烯                                   | 0.15  | —   |
| 14         | 13.93                          | 氧化芳樟醇                                 | 0.33  | —   |
| 15         | 14.40                          | 异松油烯                                  | 0.56  | —   |
| 16         | 14.59                          | 2-壬酮                                  | 0.50  | 0.57  |
| 17         | 14.90                          | 芳樟醇                                   | 1.64  | 1.68  |
| 18         | 14.96                          | 2-壬醇                                  | 0.20  | 0.24  |
| 19         | 15.51                          | 庚-2-醇                                 | 0.19  | —   |
| 20         | 16.37                          | 樟脑                                    | 0.54  | 0.42  |
| 21         | 17.17                          | 龙脑                                    | 8.88  | 7.32  |
| 22         | 17.43                          | α-松油醇                                 | 1.19  | 0.71  |
| 23         | 17.88                          | 丙酸芳樟醇                                 | 4.76  | 2.43  |
| 24         | 18.81                          | 香茅醇                                   | 1.03  | 1.35  |
| 25         | 19.13                          | (Z)-柠檬醛                               | 1.41  | 0.52  |
| 26         | 19.48                          | 香叶醇                                   | 1.50  | 0.93  |
| 27         | 19.99                          | (E)-柠檬醛                               | 2.17  | 0.66  |
| 28         | 20.50                          | 乙酸龙脑酯                                 | 0.94  | —   |
| 29         | 20.71                          | 2-十一酮                                 | 0.43  | 0.68  |
| 30         | 22.30                          | 丁香酚                                   | 0.52  | —   |
| 31         | 23.03                          | 乙酸香叶酯                                 | 0.63  | 0.48  |
| 32         | 24.81                          | 异丁香酚                                  | 0.52  | —   |
| 33         | 25.72                          | α-姜黄烯                                 | 1.39  | 8.37  |
| 34         | 26.08                          | α-姜烯                                  | 6.53  | 2.73  |
| 35         | 26.29                          | α-金合欢烯                                | 0.66  | 0.65  |
| 36         | 26.40                          | α-没药烯                                 | 0.96  | 2.17  |
| 37         | 26.79                          | α-倍半水芹烯                               | 2.04  | 3.08  |
| 38         | 27.26                          | 紫罗兰醇                                  | 0.25  | —   |
| 39         | 27.43                          | 榄香醇                                   | —   | 0.68  |
| 40         | 27.66                          | 橙花叔醇                                  | 0.38  | 0.73  |
| 41         | 29.89                          | 桉叶醇                                   | 1.01  | 1.52  |

经 GC-MS 分析,干姜挥发油共鉴定出 39 种成分;炮姜挥发油共鉴定出 31 种成分。在已被检测到的化合物中,多数为萜类化合物,主要为单萜类。干姜挥发油中相对含量较高的组分依次是桉烯、蒎烯、桉叶油醇、龙脑、 $\alpha$ -姜烯、丙酸芳樟醇和  $\alpha$ -蒎烯等;而炮姜挥发油中相对含量较高的组分依次是蒎烯、桉烯、 $\alpha$ -姜黄烯、龙脑、桉叶油醇、 $\alpha$ -蒎烯等<sup>[7-8]</sup>。

干姜经加热炮制成炮姜后,其致香成分在数量和质量方面均有不同程度的变化。干姜和炮姜的挥发性成分相比,其中有 29 个成分相同,主要为姜中的单萜类成分和倍半萜类成分。干姜通过炮制成炮姜后,新增加了对伞花烃(0.55%)和榄香醇(0.68%)2 种成分,同时  $\alpha$ -姜黄烯、 $\alpha$ -蒎烯、蒎烯、 $\alpha$ -没药烯、6-甲基-5-庚烯-2-酮、三环烯、桉叶醇、橙花叔醇和  $\alpha$ -倍半水芹烯的相对含量明显升高,而  $\alpha$ -姜烯、 $\alpha$ -水芹烯、桉叶油醇、(E)-柠檬醛、(Z)-柠檬醛、丙酸芳樟醇、 $\alpha$ -松油醇和乙酸香叶酯的相对含量明显降低,干姜挥发油中的部分组分如 2-庚烯、松油烯、萜品烯、异松油烯、氧化芳樟醇、庚-2-醇、乙酸龙脑酯、丁香酚、异丁香酚和紫罗兰醇,在炮姜挥发油中没有检测出来。可能是由于干姜在炮制过程中,砂炒受热后,挥发油中萜类成分受热分解或挥发,并且生成了一些其他香味成分。

### 3 结论与讨论

将干姜炮制成炮姜后,其理化性质产生了一定程度的变

化,部分成分的浸出量有所增减,有些物质则被分解或转化成新的成分,导致其致香成分存在差异。该试验结果表明,干姜挥发油中相对含量较高的组分依次是桉烯、蒎烯、桉叶油醇、龙脑、 $\alpha$ -姜烯、丙酸芳樟醇和  $\alpha$ -蒎烯等,炮姜挥发油中相对含量较高的组分依次是蒎烯、桉烯、 $\alpha$ -姜黄烯、龙脑、桉叶油醇和  $\alpha$ -蒎烯等,新增加了对伞花烃和榄香醇 2 种成分。这些变化不仅可以导致干姜和炮姜在临床医药功效上存在差别,还可以赋予干姜和炮姜不同的香气特征,为姜及其炮制品在香料行业的开发利用提供一定参考。

关于炮制导致干姜单体化学成分发生改变的作用机制,有待研究。

### 参考文献

- [1] 孙江伟,王军. 生姜挥发油研究进展[J]. 中医研究,2016,29(2): 75-77.
- [2] 吕玮,蒋怜活. 高良姜的化学成分及药理作用[J]. 中国药业,2006,15(3):19-21.
- [3] 熊华. 不同提取方法生姜提取物中成分的比较研究[D]. 成都:西华大学,2006.
- [4] 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.
- [5] 罗静,吴迪,钟永科. 固相微萃取-气质联用分析贵州沙姜挥发性成分[J]. 现代食品科技,2014,30(12):271-276.
- [6] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [7] 陈福北,陈少东,刘红星,等. 索氏法和气蒸蒸馏法提取沙姜(鲜品)挥发油化学成分的比较研究[J]. 中国调味品,2009,34(11):105-107.
- [8] 周璇,宋粉云,钟兆健. 不同产地沙姜挥发油化学成分的比较[J]. 现代食品与药品杂志,2006,16(2):2-4.

(上接第 53 页)

(2) 笔者筛选的 5 种农村生活污水处理工艺都可显著降低污染物浓度,达到设施的出水水质一级 B 标准。其中,脉

冲多层复合滤料生物滤池处理效果最为稳定,污染物去除效果最好。

表 2 5 种工艺投资费用比较

Table 2 Comparison of the investment costs of five technologies

| 工艺<br>Technology   | 动力类型<br>Engine type | 建设费用<br>Construction<br>cost//元/t | 运行费用<br>Operation<br>cost//元/t |
|--|---------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| MBR  | 有动力                 | 8 000 ~ 11 000                    | 0.91                           |
| SBR  | 有动力                 | 8 000 ~ 11 000                    | 0.91                           |
| 海沃特复合生物水处理技术 HyWaT composite biological water  | 微动力                 | 4 000 ~ 8 000                     | 0.52                           |
| 脉冲多层复合滤料生物滤池技术 Pulse multilayer composite filter material biological filter technology | 微动力                 | 8 000 ~ 10 000                    | 0.05                           |
| DSP-SH(A2/O)技术 DSP-SH(A2/O)technology  | 有动力                 | 7 000                             | 0.80                           |

(3) 农村生活污水处理工艺的运行效果与设施的维护情况、当地的用水习惯等密切相关,因此农村生活污水处理技术的选择不仅要针对农村生活污水的特点、考虑村镇的经济条件及周边环境,还要结合技术本身管理复杂程度,切实选择适用于当地的处理工艺。

### 参考文献

- [1] 太湖流域水环境综合治理总体方案(2013 年修编)[Z]. 2013.
- [2] 江苏省太湖流域水环境综合治理实施方案(2013 年修编)[Z]. 2013.

- [3] 梁祝,倪晋仁. 农村生活污水处理技术与政策选择[J]. 中国地质大学学报(社会科学版),2007,7(3):18-22.
- [4] 张悦,段华平,孙爱玲,等. 江苏省农村生活污水处理技术模式及其氮磷处理效果研究[J]. 农业环境科学学报,2013,32(1):172-178.
- [5] 龙珍,张亚平,管永祥,等. 江苏省太湖流域农村生活污水处理设施建设情况剖析[J]. 安徽农业科学,2015,43(11):220-224.
- [6] 黄涛. 脉冲双层滤料生物滤池与人工湿地组合工艺处理农村生活污水应用技术研究[D]. 南京:东南大学,2010.
- [7] 蒋怡. 水解-脉冲生物滤池处理农村生活污水的研究[D]. 南京:东南大学,2005.