

顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析 仔姜与老姜的挥发性成分

汪莉莎, 陈光静, 张甫生, 郑 炯, 宋家芯, 阚建全*

(西南大学食品科学学院, 重庆市农产品加工及贮藏重点实验室,
农业部农产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室(重庆), 重庆 400715)

摘 要: 以仔姜和老姜为原料, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法、以正癸烷为内标, 分别对仔姜和老姜的挥发性成分进行分析。研究结果表明: 从仔姜和老姜中共鉴定出89种挥发性成分, 其中仔姜中鉴定出63种挥发性成分, 主要包括37种烃类、15种醇类、6种酯类、3种醛类、2种酮类, 其主要挥发性成分为姜烯、橙花醇乙酸酯、 β -雪松烯、 α -法尼烯、(E)-柠檬醛、 β -红没药烯; 老姜中鉴定出68种挥发性成分, 主要包括45种烃类、14种醇类、3种酯类、3种醛类、3种酮类, 其主要挥发性成分为姜烯、 α -姜黄烯、 β -雪松烯、 α -法尼烯、(E)-柠檬醛、 β -红没药烯。

关键词: 姜; 挥发性成分; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱联用

Analysis of Volatile Compounds in Early and Late Harvested Ginger by Headspace-Solid Phase Micro-Extraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WANG Li-sha, CHEN Guang-jing, ZHANG Fu-sheng, ZHENG Jiong, SONG Jia-xin, KAN Jian-quan*

(Chongqing Key Laboratory of Produce Processing and Storage, Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-products on Storage and Preservation (Chongqing), Ministry of Agriculture, College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: The volatile compounds in early and late harvested ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) were analyzed by headspace-solid phase micro-extraction (HS-SPME) combined with GC-MS using decane as an internal standard. A total of 89 volatile compounds were identified in ginger. There were 63 volatiles compounds in early harvested ginger (in August) including 37 hydrocarbons, 15 alcohols, 6 esters, 3 aldehydes and 2 ketones, whereas there were 68 volatiles compounds in late harvested ginger (in September of the same year) including 45 hydrocarbons, 14 alcohols, 3 esters, 3 aldehydes and 3 ketones. The major volatile compounds in early harvested ginger included zingiberene, neryl acetate, beta-cedrene, alpha-farnesene, *trans*-citral and beta-bisabolene, while those identified in late harvested ginger included zingiberene, alpha-curcumen, beta-cedrene, alpha-farnesene, *trans*-citral and beta-bisabolene.

Key words: ginger (*Zingiber officinale* Roscoe); volatile compounds; headspace solid phase micro-extraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)10-0153-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201410028

姜(*Zingiber officinale* Roscoe)是姜科姜属的多年生宿根单子叶草本植物的根茎, 广泛分布于我国中部、东南部至西南部地区, 原产于我国, 可一种二收^[1]。根据姜肉质根的成熟程度和采收时间分为仔姜和老姜, 早秋采收的嫩姜称为仔姜, 其质地脆嫩、辣味较轻, 多用作菜肴配料, 或用作腌制原料, 深秋采收的姜为老姜, 味较

辣, 多用于调味。姜是一种极为重要的调味料, 同时, 还是一种重要的中药材。传统医学认为姜味辛, 能开胃止呕, 化痰止咳, 有温中散寒、回阳通脉、燥湿消痰的功效, 现代研究表明姜有健胃和抗溃疡、肝损伤保护作用及强心、抗氧化、消炎、抑制血栓形成及中枢抑制等作用^[2-4]。

收稿日期: 2013-09-27

基金项目: 国家星火计划重大项目(2011GA811001)

作者简介: 汪莉莎(1989—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品安全与质量控制。E-mail: lishawang1989@163.com

*通信作者: 阚建全(1965—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品化学与营养学、食品生物技术、食品质量与安全。

E-mail: ganjq1965@163.com

姜是调味佳品,其风味物质种类多,不同生长时期姜的挥发性物质有一定差异,仔姜与老姜挥发性风味物质的差异决定了其品质的差异。目前,国内外学者研究了采用水蒸气蒸馏法、同时蒸馏萃取法、有机溶剂浸提法、超临界CO₂萃取法、超声波辅助提取法和顶空加热法提取鲜姜的挥发性风味物质,并比较了不同提取方法所得挥发性风味物质成分差异;也有学者研究了不同产地鲜姜挥发油成分差异、鲜姜与干姜挥发性成分差异。但是对仔姜与老姜挥发性风味物质差异的研究还未见报道,也未见采用顶空固相微萃取法提取姜挥发性风味物质的研究^[5-11]。因此,本研究拟以顶空-固相微萃取(headspace-solid phase micro-extraction, HS-SPME)结合气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)技术对仔姜和老姜的挥发性成分进行鉴定分析,并比较2种姜的挥发性成分差异,旨在更深入地研究仔姜与老姜在挥发性成分上的差异,进一步全面的了解鲜姜的挥发性成分,以期对鲜姜风味成分的研究和开发提供基础实验数据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜仔姜(采收于8月)与老姜(采收于9月),四川白口姜品种,均采自重庆市永川区大安镇德胜桥村;正癸烷标准品(纯度≥99.9%) 美国Sigma公司。

1.2 仪器与设备

QP 2010型气相色谱-质谱联用仪(配有GC-MS solution 2.50工作站) 日本岛津公司;固相微萃取装置(配有50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头) 美国Supelco公司;萃取瓶 美国Perkin Elmer公司;HHS-24电热恒温水浴锅 上海齐欣科学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 仔姜与老姜的前处理

挑选新鲜、无霉烂、无病虫害、无机械损伤、色泽较好,大小相对一致的新鲜老姜与仔姜,将其清洗干净,沥干后粉碎。

1.3.2 HS-SPME

称取1.5 g粉碎样品置于20 mL SPME萃取瓶中,加入15 μL正癸烷(1 μg/mL)作为内标物,用聚四氟乙烯隔垫密封,将50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头插入萃取瓶中,于50 °C水浴中顶空吸附30 min,然后在GC-MS进样口250 °C解吸5 min,同时启动仪器采集数据。

1.3.3 色谱条件

色谱柱:DB-5MS石英毛细柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);升温程序:50 °C保持1.5 min,先以8 °C/min升至123 °C,然后以3 °C/min升至144 °C,再以0.5 °C/min

升至148 °C,最后以15 °C/min升至230 °C,保持3 min;进样口温度250 °C;载气He(纯度为99.999%);流速1.0 mL/min;压力53.6 kPa;进样量0.6 μL;分流进样;分流比:50:1。

1.3.4 质谱条件

电子电离源;检测器电压830 eV;离子源温度230 °C;接口温度230 °C;数据采集方式Scan;扫描速率769 u/s;质量扫描范围 m/z 40~400。

1.3.5 挥发性成分的定性与定量分析

定性分析:样品中各未知挥发性成分的定性由计算机检索与仪器所配置的NIST 08.LIB和NIST 08s.LIB谱库匹配,结合相似度并参考相关文献求得,其中记录相似度大于85的化学物质^[12-15]。

定量分析:以正癸烷为内标,根据内标物的浓度、样品中各组分的峰面积与内标峰面积的比值,计算样品中各挥发性组分的绝对含量:

$$\text{绝对含量}/(\mu\text{g正癸烷/g}) = \rho A_i / (A \times m)$$

式中: ρ 为正癸烷内标的质量浓度/(μg/mL); A_i 为各挥发性组分的峰面积; A 为内标物质的峰面积; m 为样品的质量/g。

采用面积归一化法计算相对含量^[16-17]。

1.4 实验数据分析处理方法

实验数据采用Origin (Version 8.6) 软件进行处理与分析。

2 结果与分析

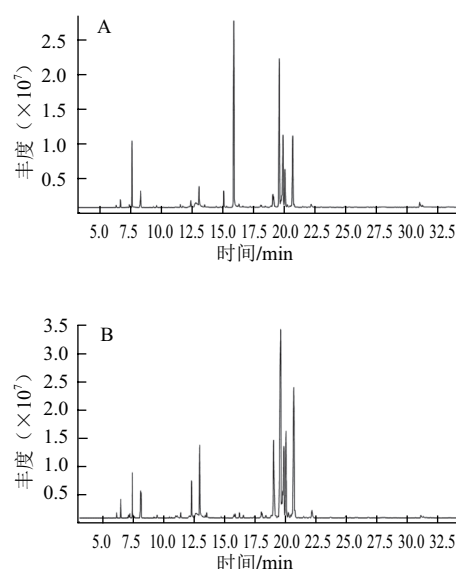


图1 仔姜(A)与老姜(B)挥发性成分的GC-MS图谱
Fig.1 GC-MS chromatograms of volatile compounds in early (A) and late harvested (B) ginger

表1 仔姜与老姜中挥发性组分的GC-MS分析结果
Table 1 GC-MS analytical results of volatile compounds in early and late harvested ginger

编号	化合物名称	分子式	仔姜		老姜	
			相对含量/%	绝对含量/(μg 正癸烷/g)	相对含量/%	绝对含量/(μg 正癸烷/g)
1	α -侧柏烯 (alpha-thujene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.01	0.013 8	—	—
2	三环烯 (tricyclene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	—	—	0.01	0.052 5
3	α -蒎烯 (alpha-pinene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.13	0.290 9	0.24	1.138 0
4	莰烯 (camphene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.50	1.087 0	0.87	4.101 8
5	β -侧柏烯 (beta-thujene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	—	—	0.01	0.066 0
6	β -蒎烯 (beta-pinene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.03	0.072 2	0.04	0.187 2
7	月桂烯 (myrcene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.19	0.407 8	0.27	1.248 2
8	正癸烷 (decane, 内标物)	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	4.33	9.377 3	2.05	9.635 8
9	α -水芹烯 (alpha-phellandrene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.02	0.048 8	1.65	7.770 4
10	松烯 (sabinene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.01	0.004 0	—	—
11	4-萜烯 (4-carene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	—	—	0.01	0.059 3
12	γ -萜品烯 (<i>p</i> -mentha-1,4-diene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	—	—	0.01	0.032 5
13	萜品油烯 (terpinolene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.07	0.144 3	0.06	0.281 7
14	4,5-二甲基-2,6-辛二烯 (4,5-dimethylocta-2,6-diene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	0.01	0.010 7	0.01	0.034 0
15	2-萜烯 (2-carene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.08	0.179 7	0.01	0.036 2
16	α -萜品烯 (alpha-terpinene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	—	—	0.09	0.414 4
17	环苜蓿烯 (cyclosativene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	—	—	0.13	0.595 0
18	α -萜烯 (alpha-cubebene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	—	—	0.31	1.479 2
19	β -榄香烯 (beta-elemene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	0.44	0.961 2	0.42	1.955 6
20	姜烯 (zingiberene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	22.41	48.494 6	28.32	133.219 8
21	檀香烯 (santalene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	—	—	0.02	0.088 3
22	石竹烯 (caryophyllene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}$	0.09	0.188 4	0.04	0.190 9
23	γ -榄香烯 (gamma-elemene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.04	0.089 1	1.05	4.937 5
24	α -佛手柑油烯 (alpha-bergamotene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.06	0.131 4	0.12	0.553 8
25	β -倍半水芹烯 (beta-sesquiphellandrene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.17	0.364 2	0.02	0.090 1
26	α -古芸烯 (alpha-gurjunene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	—	—	0.06	0.281 8
27	β -藜烯 (beta-farnesene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.28	0.601 8	0.49	2.304 9
28	α -葎草烯 (alpha-humulene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.03	0.072 8	—	—
29	α -石竹烯 (alpha-caryophyllene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	—	—	0.04	0.170 3
30	香树烯 (alloaromadendrene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.17	0.372 3	0.20	0.959 7
31	巴伦西亚烯 (Valencene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.19	0.401 1	—	—
32	α -长叶蒎烯 (alpha-longipinene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.17	0.376 1	—	—
33	α -姜黄烯 (alpha-curcumene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	1.67	3.622 3	9.26	43.599 5
34	萜烯 (Cubebene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	1.20	2.603 9	—	—
35	α -胡椒烯 (alpha-copaene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.13	0.278 3	—	—
36	α -衣兰油烯 (alpha-murolene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	—	—	0.06	0.275 9
37	β -瑟林烯 (beta-selinene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.07	0.157 2	0.08	0.364 7
38	α -法尼烯 (alpha-farnesene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	11.55	25.838 9	7.27	34.206 3
39	β -红没药烯 (beta-bisabolene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	5.26	11.384 7	8.54	40.182 8
40	γ -杜松油烯 (gamma-cadinene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.42	0.904 8	2.45	11.551 6
41	β -杜松油烯 (beta-cadinene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.22	0.486 2	0.35	1.645 9
42	表双环倍半水芹烯 (epi-bicyclo-sesquiphell-andrene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	—	—	0.61	2.861 9
43	α -人参烯 (alpha-panasinsene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.2	0.436 5	0.33	1.570 4
44	α -绿叶烯 (alpha-patchoulene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.08	0.170 7	0.61	2.856 9
45	大根香叶烯 (germacrene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.09	0.201 2	0.01	0.068 92
46	雪松烯 (cedrene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.26	0.564 1	0.36	1.689 5
47	β -雪松烯 (beta-cedrene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	10.43	22.583 7	16.15	75.975 3
48	γ -古香油烯 (gamma-gurjunene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.64	1.377 5	—	—
49	2,6-二甲基-1,5-庚二烯 (2,6-dimethylhepta-1,5-diene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	—	—	0.02	0.091 0

续表1

编号	化合物名称	分子式	仔姜		老姜	
			相对含量/%	绝对含量/(μg 正癸烷/g)	相对含量/%	绝对含量/(μg 正癸烷/g)
50	罗汉柏烯 (thujopsene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	—	—	0.13	0.634 8
51	γ -马阿里烯 (gamma-maaliene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	—	—	0.09	0.433 9
52	香橙烯 (aromadendrene)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	—	—	0.03	0.144 1
53	4,6-二甲基十二烷 (dodecane, 4,6-dimethyl)	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	—	—	0.04	0.184 3
54	2,6,11-三甲基十二烷 (2,6,11-trimethyldodecane)	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	—	—	0.01	0.009 5
55	十四烷 (tetradecane)	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	0.04	0.076 4	—	—
56	藜烯油烯 (farnesane)	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	0.01	0.032 0	—	—
57	桉树醇 (cinole)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	1.55	3.352 4	1.13	5.336 8
58	4-侧柏醇 (4-thujanol)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	0.01	0.0185 9	—	—
59	芳樟醇 (linalool)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	0.17	0.370 3	0.26	1.217 1
60	2-萜醇 (2-pinanol)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	0.01	0.029 1	0.01	0.063 9
61	2-萜醇 (2-borneol)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	—	—	0.29	1.344 2
62	侧柏醇 (thujanol)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	0.09	0.204 0	0.05	0.234 2
63	4-萜烯醇 (terpinen-4-ol)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	0.03	0.069 8	0.19	0.916 4
64	α -萜品醇 (alpha-terpinene)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	0.27	0.575 0	0.35	1.625 7
65	橙花醇 (nerol)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	0.84	1.816 1	1.39	6.542 5
66	香叶醇 (geraniol)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	1.45	3.148 5	—	—
67	橙花叔醇 (nerolidol)	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	0.27	0.592 4	—	—
68	香松醇 (sabinol)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	—	—	0.05	0.245 2
69	匙核醇 (espatulenol)	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	0.13	0.273 3	0.15	0.688 1
70	榄香醇 (elemol)	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	0.10	0.207 4	0.09	0.407 9
71	α -桉叶醇 (alpha-eudesmol)	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	0.10	0.224 6	0.11	0.532 7
72	γ -桉叶醇 (gamma-eudesmol)	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	0.05	0.117 1	—	—
73	绿花白千层醇 (viridiflorol)	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	0.02	0.041 6	0.03	0.140 2
74	α -香柠烯醇 (alpha-bergamotol)	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	—	—	0.03	0.153 6
75	甲基庚烯酮 (6-methyl-5-hepten-2-one)	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	—	—	0.22	1.051 1
76	2-壬酮 (2-nonanone)	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	—	—	0.05	0.213 8
77	2-萜酮 (bornan-2-one)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	0.02	0.041 2	—	—
78	2-癸酮 (2-decanone)	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	0.05	0.108 6	—	—
79	2-十一酮 (2-undecanone)	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$	—	—	0.32	1.525 3
80	(Z)-柠檬醛 ((Z)-citral)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	0.86	1.863 1	2.56	12.049 3
81	(E)-柠檬醛 ((E)-citral)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	2.87	6.208 5	5.91	27.818 4
82	香茅醛 (citronellal)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	0.07	0.323 2	—	—
83	(E)-2-癸烯醛 (decenal)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	—	—	0.39	1.821 0
84	乙酸冰片酯 (bornyl acetate)	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	0.24	0.512 9	0.13	0.604 6
85	香叶酸甲酯 (methyl geranate)	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$	0.01	0.015 7	—	—
86	芳樟醇乙酸酯 (citronellyl acetate)	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	1.51	3.258	0.07	0.346 3
87	橙花醇乙酸酯 (neryl acetate)	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	24.59	53.223 2	0.28	1.315 0
88	乙酸芳樟酯 (linalyl acetate)	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	0.12	0.268 2	—	—
89	乙酸辛酯 (octyl acetate)	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	0.16	0.339 4	—	—

注：—，未检出。

由图1、表1可知，从仔姜和老姜中共鉴定出89种挥发性成分，其中仔姜中鉴定出63种挥发性成分，老姜中鉴定出68种挥发性成分，有26种挥发性成分在仔姜中未检出，分别是三环烯、 β -侧柏烯、 γ -萜品烯、4-萜烯、 γ -萜品烯、 α -萜品烯、环苜蓿烯、檀香烯、 α -萜烯、 α -古芸烯、 α -石竹烯、 α -衣兰油烯、表双环倍半水芹烯、罗汉柏烯、 γ -马阿里烯、香橙烯、4,6-二甲基十二烷、2,6-二甲基-1,5-庚二烯、2,6,11-三甲基十二烷、香松醇、 α -香柠烯醇、甲基庚烯酮、2-壬酮、2-十一酮和

(E)-2-癸烯醛;有21种挥发性成分在老姜中未检出,分别是桉烯、 α -侧柏烯、 α -葑草烯、巴伦西亚橘烯、 α -长叶蒎烯、萜澄茄苦素、 α -胡椒烯、 γ -古香油烯、十四烷、麝子油烷、4-侧柏醇、香叶醇、橙花叔醇、 γ -桉叶醇、2-苧酮、2-癸酮、香茅醛、香叶酸甲酯、乙酸辛酯和乙酸芳樟酯。

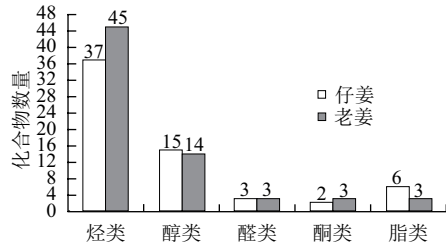


图2 仔姜与老姜中各类挥发性成分的数量

Fig.2 The number of volatile components belonging to different chemical classes in early and late harvested ginger

由图2可知,2种姜中都含有烃类、醇类、醛类、酮类和酯类挥发性成分,从仔姜样品中鉴定出63种挥发性成分,其中包括37种烃类、15种醇类、6种酯类、3种醛类、2种酮类;从老姜样品中鉴定出68种挥发性成分,其中包括45种烃类、14种醇类、3种酯类、3种醛类、3种酮类。由测定结果可知,仔姜和老姜中挥发性成分种类数量最多的是烃类,其次是醇类,酮类、醛类、酯类很少,仔姜与老姜中挥发性成分种类的区别主要在烃类数量的不同,老姜中检测出的烃类挥发性成分比仔姜中多8种,而醛类、醇类、酯类和酮类种类差异不显著。

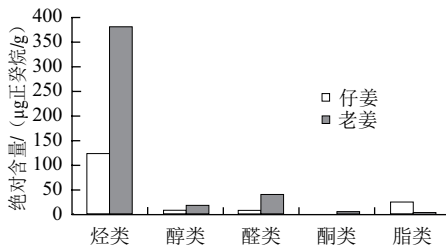


图3 仔姜与老姜中各类挥发性成分的组成

Fig.3 Contents of various classes of volatile components in early and late harvested ginger

由图3可知,仔姜和老姜中挥发性组分总含量最高的是烃类,烃类的总含量分别占仔姜和老姜中挥发性组分总含量的73.08%和84.98%,且仔姜和老姜中烃类挥发性成分总含量差异大,其绝对含量分别为125.0306 μg 正癸烷/g和380.5963 μg 正癸烷/g。酯类挥发性成分的总含量在仔姜和老姜挥发性组分总含量中所占比例差异较大,酯类挥发性成分的总含量占仔姜中挥发性组分总含量的15.47%,而只占老姜中挥发性组分总含量的0.5%。2种

姜中醇类、酮类和醛类挥发性组分的总含量都较低,但2种姜中醇类、酮类和醛类挥发性组分的总含量差异性较大,老姜中的醇类、醛类和酮类挥发性成分总含量都比仔姜中的高,老姜中的3类挥发性组分的总含量分别为20.4996、41.6887 μg 正癸烷/g和2.7902 μg 正癸烷/g;仔姜中的3类挥发性组分的总含量分别为11.0402、8.3948 μg 正癸烷/g和0.1498 μg 正癸烷/g。

表2 仔姜和老姜挥发性成分的主要特征物质

Table 2 Main characteristic volatile components in early and late harvested ginger

编号	化合物名称	相对含量/%		绝对含量/(μg 正癸烷/g)	
		仔姜	老姜	仔姜	老姜
1	姜烯	22.41	28.32	48.4946	133.2129
2	橙花醇乙酸酯	24.90	—	53.2232	—
3	β -雪松烯	10.43	16.15	22.5837	75.9753
4	α -法尼烯	11.55	7.27	25.8389	34.2063
5	β -红没药烯	5.28	8.45	11.3847	40.1828
6	α -姜黄烯	—	9.26	—	43.5995
7	(E)-柠檬醛	2.87	5.91	6.2085	27.8184

注:—,此物质非主要特征物质。

由表2可知,仔姜和老姜中挥发性组分的主要成分基本相同,但含量有所差异。仔姜中挥发性组分含量最高的2种化合物是橙花醇乙酸酯和姜烯,其绝对含量分别为53.2232、48.4946 μg 正癸烷/g;老姜中挥发性组分含量最高的2种化合物是姜烯和 β -雪松烯,其绝对含量分别为133.2129、75.9753 μg 正癸烷/g。仔姜与老姜中挥发性组分的主要成分都是烯烃类物质以及(E)-柠檬醛;仔姜中挥发性组分的主要成分中还有橙花醇乙酸酯,但其不是老姜中挥发性组分的主要成分。仔姜与老姜挥发性组分中其他主要成分的绝对含量都有所差异,其在老姜中的绝对含量都要高于在仔姜中的绝对含量。

3 讨论

本研究通过HS-SPME-GC-MS对仔姜和老姜的挥发性组分进行分析,共鉴定出89种挥发性成分,其中仔姜中鉴定出63种挥发性成分,主要包括37种烃类、15种醇类、6种酯类、3种醛类、2种酮类,其主要挥发性成分为姜烯、橙花醇乙酸酯、 β -雪松烯、 α -法尼烯、(E)-柠檬醛、 β -红没药烯;老姜中鉴定出68种挥发性成分,主要包括45种烃类、14种醇类、3种酯类、3种醛类、3种酮类,其主要挥发性成分为姜烯、 α -姜黄烯、 β -雪松烯、 α -法尼烯、(E)-柠檬醛、 β -红没药烯。

仔姜与老姜的主要挥发性成分基本一致,但仔姜的主要挥发性成分中还有橙花醇乙酸酯,而老姜中没有,老姜的主要挥发性成分中还有 α -姜黄烯,而仔姜中没有;从挥发性物质种类而言,老姜中的挥发性组分的种

类要比仔姜多,仔姜与老姜中挥发性物质的差异说明不同成熟度的姜其挥发性风味物质也会有所差异。采用顶空固相微萃取提取的挥发性物质种类数量与水蒸气蒸馏法和同时蒸馏萃取法所提取的种类数量有所差异。吴贾锋等^[18]采用水蒸气蒸馏法提取姜精油风味化学成分,共鉴定出49种化学成分,赵升逵等^[19]采用同时蒸馏萃取法提取姜精油风味化学成分,共分析鉴定出66种化学成分。许舒雯等^[20]采用有机溶剂萃取法提取铜陵生姜的挥发油化学成分,共鉴定出12种主要成分,分别为乙酸香叶酯、 α -姜黄烯、姜烯、 α -法尼烯、 β -甜没药烯、 β -倍半水芹烯、姜酮、4-(3-羟基-2-甲氧基苯基)丁烷-2-酮、四氢-3-羟基-2-(4-甲氧基苯基)-5-氧代-3-呋喃羧酸甲酯、9-乙氧基-10-氧杂三环[7.2.1.0(1,6)]十二烷-11-酮、2,5-环己二烯-1,4-二酮,2-环己基-1,4-肟和双(2-甲基苯硫基)甲烷;熊运海等^[21]采用水蒸气蒸馏法提取并测定了产自重庆、湖南、山东的生姜的挥发油化学成分,从共有组分中共鉴定出6种主要成分,分别为姜烯、 α -柠檬醛、 β -水芹烯、3-(1,5-二甲基-4-己烯基)-6-亚甲基-环己烯、 α -姜黄烯、茨烯。这说明采用不同的提取方法所鉴定出的鲜姜挥发性风味物质有所差异,因此在鉴定鲜姜中挥发性成分时要充分考虑提取方法对鉴定结果的影响。

参考文献:

- [1] 康建平. 生姜贮藏与加工[M]. 北京: 金盾出版社, 2003: 5-12.
- [2] 周令国, 冯臻. 姜的功能作用研究进展及功能产品的开发[C]// 中国西部第六届营养与健康学术会议论文集. 重庆: 重庆食品研究所, 2011: 1-3.
- [3] SINGH S, SINGH R, BANERJEE S, et al. Determination of anti-tubercular agent in mango ginger (*Curcuma amada* Roxb.) by reverse phase HPLC-PDA-MS[J]. Food Chemistry, 2012, 131(1): 375-379.
- [4] SALMON C N, BAILEY-SHAW Y A, HIBBERT S, et al. Characterisation of cultivars of Jamaican ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) by HPTLC and HPLC[J]. Food Chemistry, 2012, 131(4): 1517-1522.
- [5] 于大胜, 崔秀伟, 张福鑫, 等. 生姜风味物质不同提取方法对比分析[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(21): 8878-8870.
- [6] 容蓉, 邱丽丽, 张玉朋, 等. 水蒸气蒸馏提取与顶空进样GC-MS分析高良姜挥发性成分[J]. 化学分析计量, 2010, 19(4): 41-43.
- [7] 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): 8878-8870.
- [8] 黄惠芳, 梁立娟, 黎萍, 等. 广西几个姜黄品种姜黄油GC-MS分析[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(2): 199-202.
- [9] 陈丛瑾, 黄克瀛, 黄玉松, 等. 鲜姜挥发油化学成分的GC-MS分析[J]. 中华中医药杂志, 2009, 24(3): 364-366.
- [10] 黄雪松, 陈雅雪. GC-MS法比较鲜姜与干姜的风味物质[J]. 中国食品学报, 2007, 7(5): 133-138.
- [11] 林茂, 阚建全. 鲜姜和干姜精油成分的GC-MS研究[J]. 食品科学, 2008, 29(1): 283-285.
- [12] 李银塔, 刘扬瑞, 迟玉森. 超临界CO₂萃取姜挥发油及GC-MS分析[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(3): 121-125.
- [13] 谭建宁. 不同产地生姜挥发油化学成分的GC-MS研究[J]. 亚太传统医药, 2011, 7(4): 23-25.
- [14] 刘金环, 杨玉琴, 秦利芬, 等. 干姜中挥发性成分的GC指纹图谱研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(1): 153-156.
- [15] 王忠宾, 刘灿玉, 徐坤. 不同生长期生姜精油含量及成分分析[J]. 山东农业科学, 2012, 44(10): 44-47.
- [16] 王珺, 贺稚非, 李洪军, 等. 顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱法分析兔肉的挥发性风味物质[J]. 食品科学, 2013, 34(14): 212-217.
- [17] ZHAO Dayun, TANG Jian, DING Xiaolin. Analysis of volatile components during potherb mustard (*Brassica juncea* Coss.) pickle fermentation using SPME-GC-MS[J]. LWT-Food Science and Technology, 2007, 40(3): 439-447.
- [18] 吴贾锋, 张诚, 张晓鸣, 等. 生姜风味物质的提取和成分分析[J]. 食品与机械, 2006, 22(3): 94-99.
- [19] 赵升逵, 李尚秀, 高雪梅, 等. 气质联用法分析宽唇山姜茎叶的挥发性成分[J]. 云南化工, 2013, 40(3): 42-45.
- [20] 许舒雯, 彭丽华, 王凯, 等. 铜陵生姜挥发油化学成分的GC-MS分析[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(15): 6910-6911.
- [21] 熊运海, 彭小平. 不同产地生姜挥发油共有成分的气-质联用及化学计量学分析[J]. 食品科学, 2013, 34(16): 288-292.