

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw202007033

周改莲, 黄盼, 谢雪婷, 等. 广西莪术关键采收月份挥发性成分的差异及动态变化研究 [J]. 广西植物, 2022, 42(5): 772-780.

ZHOU GL, HUANG P, XIE XT, et al. Difference and dynamic changes of volatile components in key harvest months of *Curcuma kwangsiensis* [J]. *Guihaia*, 2022, 42(5): 772-780.



广西莪术关键采收月份挥发性成分的差异及动态变化研究

周改莲^{1,2}, 黄盼¹, 谢雪婷¹, 王倩¹, 王乃斌¹, 鲁毅翔^{3*}

(1. 广西中医药大学药学院, 南宁 530020; 2. 广西优势中成药与民族药开发工程技术中心, 南宁 530020; 3. 广西壮族自治区食品药品检验所, 南宁 530020)

摘要: 为探究4个采收月份(即2018年的12月和2019年的1月、2月、3月)广西莪术挥发性成分的差异性及动态变化规律,该研究利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对挥发性成分进行分析鉴定,并运用化学计量学方法对相对含量在1%以上的挥发性成分进行数据分析。结果表明:经GC-MS分析均鉴定出34种挥发性成分,不同采收月份广西莪术挥发性成分相对含量存在差异性;主成分聚类分析均分为4类,采用偏最小二乘法判别分析发现7个差异性化合物,其中莪术呋喃二烯酮的含量在1月份达到峰值,吉马酮和humulene 2,3-epoxide两个化合物的相对含量均在2月份达到最高,莪术烯、萜品油烯、异龙脑和表莪术呋喃烯酮在3月份达到峰值。该研究结果为广西莪术的质量控制、生长过程控制以及其他开发研究提供了参考依据。

关键词: 广西莪术, 挥发油, GC-MS, 主成分分析, 动态变化

中图分类号: Q946 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2022)05-0772-09

Difference and dynamic changes of volatile components in key harvest months of *Curcuma kwangsiensis*

ZHOU Gailian^{1,2}, HUANG Pan¹, XIE Xueting¹, WANG Qian¹,
WANG Naibin¹, LU Yixiang^{3*}

(1. School of Pharmacy, Guangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanning 530020, China; 2. Guangxi Advantages Chinese Patent Medicine and National Drug Development Engineering Technology Center, Nanning 530020, China; 3. Guangxi Zhuang Autonomous Region Food and Drug Inspection Institute, Nanning 530020, China)

Abstract: To explore the difference and dynamic change of volatile components of *Curcuma kwangsiensis* in four harvest months (i. e. December 2018 and January, February, March 2019), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

收稿日期: 2021-01-16

基金项目: 国家自然科学基金(81860691); 广西中医药大学岐黄工程高层次人才培养资助项目(2018002); 广西科技基地和人才专项(桂科AD20238058); 2019年广西高校中青年骨干教师基础能力提升项目(2019KY0355); 广西中医药大学研究生教育创新计划项目(xjyb029) [Supported by National Natural Science Foundation of China (81860691); Cultivating High-level Talent Teams in the Qihuang Project of Guangxi University of Chinese Medicine, China (2018002); Guangxi Science and Technology Base and Talent Project (Guike AD20238058); Basic Ability Improvement Project of Young and Middle-aged Teachers in Guangxi Colleges and Universities in 2019 (2019KY0355); Postgraduate Education Innovation Program of Guangxi University of Traditional Chinese Medicine (xjyb029)].

第一作者: 周改莲(1981-), 副教授, 研究方向为中药质量标准及炮制机理, (E-mail) zhglLhw@126.com。

通信作者: 鲁毅翔, 硕士, 主管药师, 研究方向为药品食品化妆品分析检测, (E-mail) auroraforever@163.com。

was used to analyze and identify the volatile components, and chemometrics method was used to analyze the volatile components with a relative content above 1%. The results were as follows: A total of 34 volatile components were identified by GC-MS analysis, and the relative contents of volatile components were different in different harvest months; The principal component cluster analysis was divided into four groups, and partial least square discriminant analysis showed that there were seven different compounds, among which the content of furanodienon reached the peak in January, and the relative contents of germacrone, humulene 2, 3-epoxide reached the highest in February, while curzerene, terpinolene, isoborneol and epicurzerenone reached the peak in March. This study can provide a reference for quality control, growth process control and other development and research of *Curcuma kwangsiensis*.

Key words: *Curcuma kwangsiensis*, volatile oil, GC-MS, principal component analysis, dynamic change

莪术为姜科植物蓬莪术(*Curcuma phaeocalis*)、广西莪术(*C. kwangsiensis*)或温郁金(*C. wenyujin*)的干燥根茎。广西莪术,又称桂莪术,系广西的道地药材,始见于《药性论》,其性温,味辛、苦,归肝、脾经,具有行气破血、消积止痛的作用,用于癥瘕痞块、瘀血经闭、胸痹心痛、食积胀痛等(国家药典委员会,2015)。主要分布于广西钦州、玉林、贵港和南宁等地(吴庆华和黄宝优,2018),生长于灌木丛及山坡地(中国科学院中国植物志编辑委员会,1993)。广西莪术主要含有挥发油、二萜类、姜黄素、多糖类等多种化学成分,其中挥发油是其主要药效成分,其在常温下能自行挥发和氧化,含量、气味、疗效会随着贮存时间的延长而变差(刘因华,2009);现代药理研究表明,广西莪术挥发油具有抗肿瘤、抗炎、抗病毒、抗菌、抗血栓等作用(张丹媚,2008;覃葆等,2011;陈旭,2012;陈晓军等,2018)。

采收月份不同,植物的内在化学成分含量也会有很大的差异。苏颂的《本草图经》:“蓬莪茂生西戎及广南诸州,……九月采,消去粗皮……”,这说明宋代常在9月采收莪术;而现代研究发现,姜黄类药物多于10月到翌年3月采收(焦文旭和谢成科,1990);《中国药典》规定莪术的采收期为冬季茎叶枯萎后采挖。关于广西莪术挥发油的研究内容较多,主要集中于定性分析、含量测定、提取工艺、药理作用等方面(徐雨静,2017;黄廓均,2020)。

由于12月到翌年3月广西的气候条件有一定的变化,而挥发性成分受温度的影响较大,因此我们提出广西莪术挥发性成分在这几个采收月份是否有变化或者有新的成分出现,又或者引起挥发性成分变化的可能性机制是由什么引起的?同时鉴于国内对于不同采收月份的广西莪术的研究相对较少,且尚未见到探讨广西莪术不同采收月份

挥发性成分的差异性及动态变化研究。本研究拟以12月到翌年3月采挖的广西莪术为材料,采用水蒸气蒸馏法提取挥发油,利用GC-MS方法进行分析鉴定,应用SIMCA-P统计软件对其挥发性成分相对含量在1%以上的17个化学成分进行主成分、聚类分析和偏最小二乘法判别分析,研究其在部分采收月份的挥发油含量、主要挥发性成分的动态变化以及差异,以期寻找受采收月份影响较大的差异性化合物,为广西莪术的质量控制研究以及种植采收提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

植物材料:广西莪术种质资源来自广西中医药大学药用植物教研室王建教授课题组,分别于2018年12月25日、2019年1月25日、2019年2月25日、2019年3月25日在广西武鸣区种植基地各采收一批,经广西中医药大学廖月葵副教授鉴定为姜科姜黄属植物广西莪术的根茎。

仪器与试剂:GC-MS气相色谱-质谱联用仪[Trace1300-TSQ8000(Evo DUO),赛默飞,美国];98-1-B电子调温电热套(天津市泰斯特仪器有限公司);mainlib标准质谱检索库(赛默飞);挥发油提取器;赛多利斯电子天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]。

乙酸乙酯(分析纯,成都市科学化学制品有限公司);无水硫酸钠(分析纯,天津博迪化工股份有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 挥发油的提取 称取各月份的广西莪术新鲜药材各3份,切碎成小方块状,分别取样50g,置于1000 mL的圆底烧瓶中,加入500 mL的水浸

泡1 h,按挥发油测定法(国家药典委员会,2015)进行提取,得到有特殊香味的油状物,加无水硫酸钠过夜脱水(黄廓均,2020),取0.1 mL挥发油,用乙酸乙酯溶解到1.5 mL,加入样品瓶中,密封备用。

1.2.2 GC-MS 分析方法 GC条件: TG-5SILMS 气相色谱柱(30 m, 0.25 mm, 0.25 μm , Thermo 德国赛默飞世尔); 载气为高纯度氮气(纯度为99.999%); 载气流量为1.5 mL \cdot min⁻¹; 进样口温度为250 $^{\circ}\text{C}$; 分流比为1:20; 进样量为1 μL 。程序升温: 初始温度50 $^{\circ}\text{C}$, 以4 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至100 $^{\circ}\text{C}$, 维持5 min, 以1.5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至135 $^{\circ}\text{C}$, 维持10 min, 以3 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至180 $^{\circ}\text{C}$, 维持3 min。

MS条件: 离子源温度250 $^{\circ}\text{C}$; 电子能量70 eV; 传输线温度250 $^{\circ}\text{C}$; EI离子源; 质量扫描范围 m/z 为35~550 amu。

1.2.3 数据处理 对广西莪术挥发油 GC-MS 数据进行整理, 筛选出相对含量在1%以上的化合物并采用 SPSS 21.0 软件进行标准化处理, 利用 SIMCA-P 12.0 进行主成分(PCA)、聚类分析(HAC)和偏最小二乘法判别分析(PLS-DA); 通过变量重要性投影值(variable importance in the projection, VIP), 得到差异性化合物(常雅晴等, 2020)。

2 结果与分析

2.1 广西莪术不同采收月份的挥发油比较

对不同采收月份的广西莪术挥发油进行提取, 对其颜色进行观察并记录挥发油含量(表1)。

2.2 广西莪术不同采收月份挥发油化学成分分析

对挥发油进行 GC-MS 分析测定, 得到总离子流图, 各色谱峰分离度良好(图1)。结合质谱数据库(mainlib 标准质谱检索库)及相关文献(徐雨静, 2017; 廖彬汛等, 2017; 张玉秀等, 2018; 黄廓均, 2020), 对各色谱峰进行检索分析, 并以匹配度大于85%为限度进行鉴定, 发现4个采收月份的广西莪术的挥发性成分基本相同, 均鉴定出34种化合物, 采用色谱峰面积归一化法, 计算其相对含量, 如表2所示。其中, 表莪术呋喃烯酮的相对含量最高(25.31%~34.14%), 这与其他关于广西莪术的研究有所不同; 其次为吉马酮(4.98%~12.57%); 第三是桉叶油醇(0.35%~11.90%)和莪术烯(5.14%~6.51%), 共占挥发性成分在50%以

表1 广西莪术不同采收月份挥发油的颜色和含量
Table 1 Color and contents of volatile oil in different harvest periods of *Curcuma kwangsiensis*

采收月份 Harvest months	挥发油 Volatile oil (%)	颜色 Color
12月 December	1.00	淡黄色 Pale yellow
1月 January	0.60	淡黄色 Pale yellow
2月 February	0.60	淡黄色 Pale yellow
3月 March	0.80	淡黄色 Pale yellow

上。这表明广西莪术不同采收月份的挥发性成分的相对含量存在差异。

通过将1%以上的17个化合物的相对含量的数据进行重复性设计统计学分析, 以17个化合物为群体内部变量, 不同月份为因子, 由于球形度检验 P 值小于0.05, 因此以多元分析方差结果为准。 $P_{\text{月份}} < 0.0001$, 认为不同月份之间的差异性具有统计学意义; $P_{\text{化合物}} < 0.0001$, 认为各个化合物之间的含量的差异性具有统计学意义; $P_{\text{化合物与月份}} < 0.0001$, 认为不同月份与不同化合物之间的交互作用具有统计学意义(表3)。通过不同月份进行多重比较(LSD)分析, 结果可得各月份之间 $P < 0.05$, 不同月份之间差异性具有统计学意义(表4)。

2.3 主成分(PCA)分析

主成分分析(principal component analysis, PCA)是一种非监督的多变量统计方法, 是最常用的降维方法之一, 通过正交变换将多个指标数据转换为一组线性不相关的少数几个新的综合变量, 即为主成分(郭龙等, 2018; 陈欢等, 2019)。该研究采用主成分分析方法, 将相对含量在1%以上的17个化合物的相对含量数据进行标准化处理, 以相对含量为自变量, 导入 SIMCA-P 12.0 软件中进行分析。由表5可知, 前两个主成分特征值大于1, 累积贡献率为88.001%, 能较好地反映出最主要的特征信息, 因此以前两个主成分为横纵坐标, 可以建立4个不同采收月份的广西莪术挥发油样品的主成分得分散点图与载荷图, 如图2、图3所示。由得分散点图可知, 4个不同采收月份的样品被较好地分为4类, 说明不同采收月份样品具有明显的差异性。由载荷图可知, 第一主成分

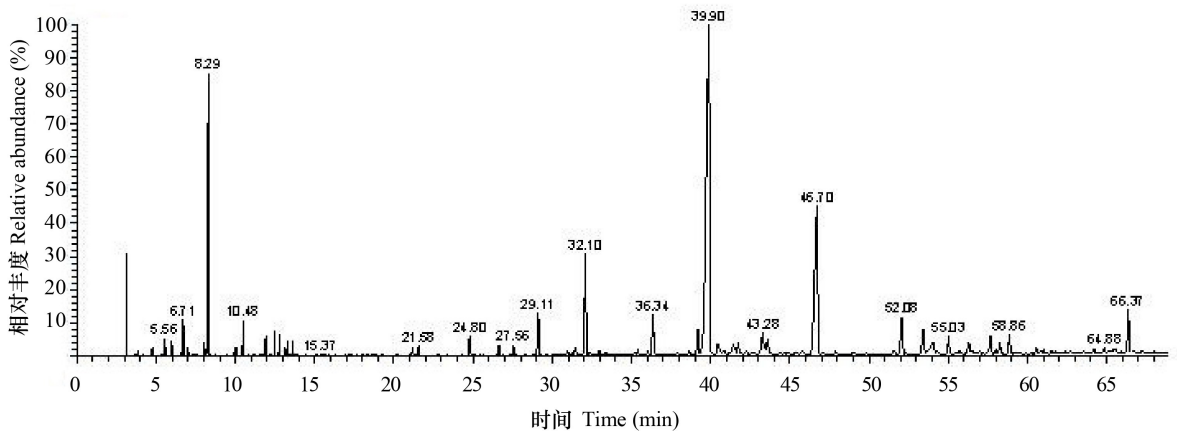


图 1 广西莪术挥发油总离子流图

Fig. 1 Total ion currents of volatile oil from *Curcuma kwangsiensis*

以 7(桉叶油醇)、10(2-壬基醇)、19(β -石竹烯)、20(α -丁子香烯)、21(germacrene D)、22[(+)- β -selinene]、25[(1E,4E)-germacrene B]为主,第二主成分以 8(萜品油烯)、23(莪术烯)、29(表莪术呋喃烯酮)、32(吉马酮)、33(莪术呋喃二烯酮)为主。

2.4 聚类分析(HAC)

采用 Ward 聚类分析法对 2.3 项中的 17 个化合物的相对含量进行分析,结果可发现样品被分为 4 类,各个采收月份的样品被划分为一类,结果见图 4,与主成分分析一致,说明此方法可靠。

2.5 偏最小二乘判别分析(PLS-DA)

偏最小二乘判别分析(partial least square discriminant analysis, PLS-DA)是一种有监督类型的判别统计方法,该方法结合了多元线性回归和主成分分析的优点,可用于分析样本之间的差异性(阳景阳等,2020)。通过将 4 个不同采收月份样品中的 17 个化合物进行有监督的 PLS-DA 分析,可得到偏最小二乘判别模型。PLS-DA 模型中 $Q^2=0.549$, $R^2=0.880$,这表明所建模型完好,预测能力良好。由 PLS-DA 得分散点图(图 5)可知,所得结果与主成分分析和 HAC 分析均一致,12 个样品被划分为 4 类,各采收月份样品聚集为一类,这说明各采收月份 1% 含量以上的挥发性成分具有明显的分类。通过对数据进行变量重要性投影值(variable importance in the projection, VIP)分析,可得到 VIP 预测值,变量重要性投影值越大,对样品分类的影响性和贡献率越大,从而可根据 VIP 值

大小来筛选分析广西莪术不同采收月份挥发性成分相对含量在 1% 以上的差异性化合物,见图 6。通过分析可知,在 0.95 置信区间范围内, VIP 值大于 1 的化合物有 7 种,分别为 29(表莪术呋喃烯酮, VIP = 1.28)、8(萜品油烯, VIP = 1.27)、32(吉马酮, VIP = 1.15)、23(莪术烯, VIP = 1.13)、33(莪术呋喃二烯酮, VIP = 1.09)、28(humulene 2,3-epoxide, VIP = 1.03)、12(异龙脑, VIP = 1.01)。因此,可以判定这 7 种化合物为广西莪术不同采收月份挥发性成分的差异性化合物。

将这 7 个差异性化合物的相对含量做动态趋势对比分析(图 7)。由图 7 结果可知,这 7 个差异性化合物在不同采收月份的相对含量均不一致,其中 33(莪术呋喃二烯酮)的含量在 1 月份达到峰值,32(吉马酮)、28(humulene 2,3-epoxide)这 2 个化合物相对含量在 2 月份达到最高,23(莪术烯)、8(萜品油烯)、12(异龙脑)和 29(表莪术呋喃烯酮)在 3 月份达到峰值。

3 讨论与结论

本研究对采收期内不同月份的广西莪术的挥发油采用气质联用色谱仪进行综合分析,为了使得色谱图出峰更多,分离度更好,对其溶解溶剂(乙酸乙酯、甲醇、正己烷)、不同升温条件等因素进行综合研究,最终得到本试验的最佳条件。莪术中含有的主要成分是挥发油,而油细胞是挥发油的储存场所,且其密度与挥发油含量成正比,密

表 2 广西莪术不同采收月份挥发油化学成分及相对含量比较

Table 2 Comparison of chemical constituents and relative contents of volatile oil from *Curcuma kwangsiensis* in different harvest months

编号 Serial number	化合物 Compound	英文名称 English name	保留时间 Retention time (min)	化学式 Chemical formula	分子量 Molecular weight	12月 December (%)	1月 January (%)	2月 February (%)	3月 March (%)
1	2-庚醇	2-Heptanol	4.75	C ₇ H ₁₆ O	116.201	0.18±0.02	0.28±0.03	0.02±0.01	0.19±0.03
2	α-蒎烯	(-)-α-Pinene	5.56	C ₁₀ H ₁₆	136.234	0.34±0.03	0.40±0.02	0.05±0.02	0.14±0.04
3	蒎烯	Camphene	5.98	C ₁₀ H ₁₆	136.234	0.33±0.02	0.27±0.01	0.03±0.01	0.23±0.04
4	β-蒎烯	β-Pinene	6.71	C ₁₀ H ₁₆	136.234	0.85±0.03	0.66±0.02	0.06±0.02	0.42±0.05
5	2-辛醇	Octan-2-ol	7.34	C ₈ H ₁₈ O	130.228	0.05±0.02	0.06±0.01	0.02±0.02	0.05±0.01
6	邻-异丙基苯	o-Cymene	8.04	C ₁₀ H ₁₄	134.218	0.36±0.03	0.25±0.03	0.02±0.01	0.26±0.02
7	桉叶油醇	Cineole	8.29	C ₁₀ H ₁₈ O	154.249	7.42±0.16	11.61±0.29	0.39±0.04	6.15±0.20
8	萜品油烯	Terpinolene	9.95	C ₁₀ H ₁₆	136.234	0.24±0.03	0.05±0.03	0.21±0.04	1.16±0.03
9	2-壬酮	2-Nonanone	10.09	C ₉ H ₁₈ O	142.239	0.27±0.03	0.26±0.03	0.04±0.02	0.19±0.05
10	2-壬基醇	2-Nonanol	10.48	C ₉ H ₂₀ O	144.255	0.90±0.06	1.13±0.04	0.42±0.02	0.92±0.02
11	左旋樟脑	(±)-Camphor	11.92	C ₁₀ H ₁₆ O	152.233	0.50±0.04	0.63±0.04	0.13±0.03	0.92±0.04
12	异龙脑	Isoborneol	12.48	C ₁₀ H ₁₈ O	154.249	0.79±0.07	0.84±0.01	0.22±0.03	1.15±0.06
13	2-茨醇	Borneol	12.77	C ₁₀ H ₁₈ O	154.249	0.66±0.06	0.79±0.07	0.34±0.09	0.89±0.06
14	(-)-4-萜品醇	(-)-Terpinen-4-ol	13.08	C ₁₀ H ₁₈ O	154.249	0.25±0.05	0.42±0.05	0.09±0.03	0.38±0.04
15	α-松油醇	α-Terpineol	13.62	C ₁₀ H ₁₈ O	154.249	0.46±0.05	0.79±0.05	0.35±0.05	0.78±0.08
16	2-十一酮	2-Undecanone	18.62	C ₁₁ H ₂₂ O	170.292	0.02±0.01	0.02±0.01	0.03±0.01	0.07±0.02
17	(+/-)-δ-Elemene	(+/-)-δ-Elemene	21.19	C ₁₅ H ₂₄	204.351	0.38±0.04	0.36±0.06	0.77±0.04	0.69±0.07
18	β-榄香烯	β-Elemene	24.80	C ₁₅ H ₂₄	204.351	1.08±0.10	0.83±0.11	1.57±0.09	1.31±0.08
19	β-石竹烯	β-Caryophyllene	26.63	C ₁₅ H ₂₄	204.351	0.53±0.05	0.48±0.03	1.72±0.07	0.78±0.11
20	α-丁香香烯	α-Caryophyllene	29.11	C ₁₅ H ₂₄	204.351	2.39±0.06	2.50±0.04	5.66±0.09	3.11±0.03
21	Germacrene D	Germacrene D	30.95	C ₁₅ H ₂₄	204.351	0.21±0.07	0.18±0.03	1.64±0.05	0.62±0.02
22	(+)-β-Selinene	(+)-β-Selinene	31.46	C ₁₅ H ₂₄	204.351	0.44±0.04	0.50±0.04	1.73±0.03	0.73±0.07
23	莪术烯	Curzerene	32.10	C ₁₅ H ₂₀ O	216.319	6.26±0.14	5.20±0.06	5.33±0.15	6.41±0.10
24	α-Guaiene	α-Guaiene	32.77	C ₁₅ H ₂₄	204.351	0.11±0.04	0.14±0.04	0.61±0.06	0.12±0.03
25	(1E,4E)-germacrene B	(1E,4E)-germacrene B	36.35	C ₁₅ H ₂₄	204.351	2.40±0.06	2.43±0.05	6.82±0.03	4.31±0.03
26	石竹素	(-)-Caryophyllene oxide	37.90	C ₁₅ H ₂₄ O	220.350	0.20±0.04	0.18±0.06	0.20±0.07	0.12±0.04
27	(-)-表蓝桉醇	(-)-Epiglobulol	38.65	C ₁₅ H ₂₆ O	222.366	0.20±0.05	0.14±0.02	0.44±0.04	0.31±0.03
28	Humulene 2,3-epoxide	Humulene 2,3-epoxide	39.18	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	1.53±0.05	1.60±0.06	1.75±0.04	1.42±0.07
29	表莪术呋喃烯酮	Epicurzerenone	39.90	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	230.302	29.02±0.33	25.88±0.57	30.10±0.33	33.85±0.29
30	愈创木烯	1,4-Dimethyl-7-propan-2-ylidene-2,3,4,5,6,8-hexahydro-1H-azulene	40.87	C ₁₅ H ₂₄	204.351	0.21±0.04	0.18±0.04	0.15±0.03	0.27±0.02
31	β-桉叶醇	β-Eudesmol	43.28	C ₁₅ H ₂₈ O	224.382	1.04±0.05	0.94±0.04	1.18±0.04	1.03±0.08
32	吉马酮	Germacrone	46.71	C ₁₅ H ₂₂ O	218.335	11.32±0.32	10.91±0.11	12.39±0.18	5.10±0.12
33	莪术呋喃二烯酮	Furanodienon	55.02	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	230.302	1.10±0.09	1.47±0.12	1.11±0.04	0.97±0.06
34	蓬莪术环氧酮	Zederone	66.37	C ₁₅ H ₁₈ O ₃	246.302	2.43±0.05	1.45±0.10	0.93±0.04	1.53±0.06

表 3 多元分析方差结果

Table 3 Results of multivariate analysis of variance

变量 Variable	采用方式 Adopt mode	自由度 Degree of freedom	均方 Mean square	F 值 F value	显著性 Significance
因子 1 Factor 1	采用的球形度 Sphericity adopted	16	604.34	23 073.2	0
	Greenhouse-Geisser	2.21	4 384.03	23 073.2	0
	Huynh-Feldt	4.22	2 289.94	23 073.2	0
	下限 Lower limit	1	9 669.48	23 073.2	0
因子 1 × 月份 Factor 1 × Month	采用的球形度 Sphericity adopted	48	9.76	372.62	0
	Greenhouse-Geisser	6.62	70.8	372.62	0
	Huynh-Feldt	12.67	36.98	372.62	0
	下限 Lower limit	3	156.16	372.62	0
月份 Month		3	0.89	45.46	0

注: 因子 1 指的是 17 个化合物。

Note: Factor 1 refers to 17 compounds.

表 4 各月份多重比较结果

Table 4 Multiple comparison results by month

(I) 月份 (I) Month	(J) 月份 (J) Month	均差 (I-J) Mean difference (I-J)	标准 误差 Standard error	显著性 Significance
12 月 December	1 月 January	0.07	0.03	0.04
	2 月 February	-0.24	0.03	0.00
	3 月 March	-0.09	0.03	0.02
1 月 January	12 月 December	-0.07	0.03	0.04
	2 月 February	-0.30	0.03	0.00
	3 月 March	-0.15	0.03	0.00
2 月 February	1 月 January	0.30	0.03	0.00
	12 月 December	0.24	0.03	0.00
	3 月 March	0.15	0.03	0.00
3 月 March	1 月 January	0.15	0.03	0.00
	12 月 December	0.09	0.03	0.02
	2 月 February	-0.15	0.03	0.00

表 5 特征值及贡献率

Table 5 Characteristic values and contribution rates

主成分 Principle component	特征值 Eigenvalue	贡献率 Contribution rate (%)	累积贡献率 Cumulative contribution rate (%)
1	7.066	58.884	58.884
2	3.494	29.117	88.001
3	0.925	7.710	95.710
4	0.185	1.541	97.251
5	0.132	1.104	98.354
6	0.110	0.915	99.270
7	0.068	0.563	99.832
8	0.009	0.072	99.905
9	0.005	0.045	99.949
10	0.004	0.031	99.980
11	0.002	0.020	100.000

度越大挥发油越多。由实验结果可知 12 月份到 3 月份的挥发油含量呈“√”趋势,下降趋势可能与环境温度差异、土壤因素、油细胞密度降低有关,而升高趋势可能与其即将进入生长期有关,即与生长所需的营养成分有关,进而合成油细胞从而使挥发油含量升高。

7 个差异性化合物中莪术烯、表莪术呋喃烯酮、异龙脑和萜品油烯这 4 个化合物相对含量在 3 月份达到最高,且为广西莪术中的主要挥发性成分,这一变化的可能机制与采收月份、环境温度、水分以及微量元素的差异有关,从而导致药材体内油细胞的生成种类以及大小不同,进而使生长

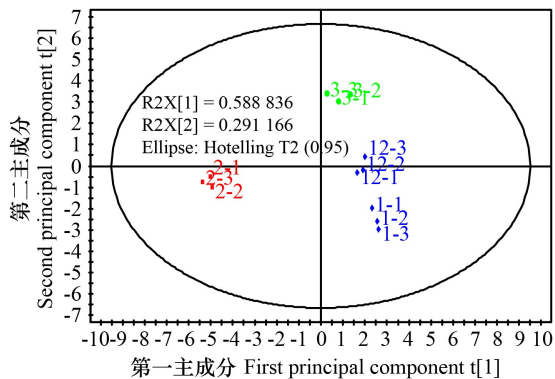


图 2 主成分得分散点图

Fig. 2 Scattered point diagram of the main components

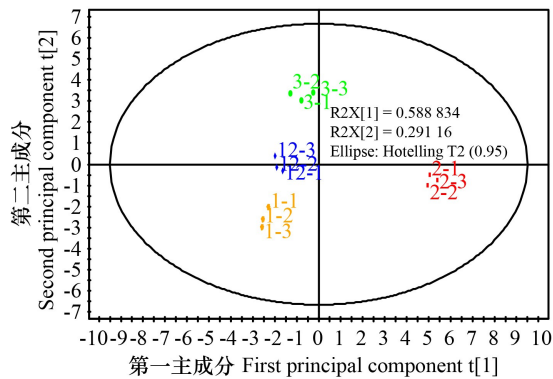


图 5 PLS-DA 得分散点图

Fig. 5 PLS-DA scatter plot

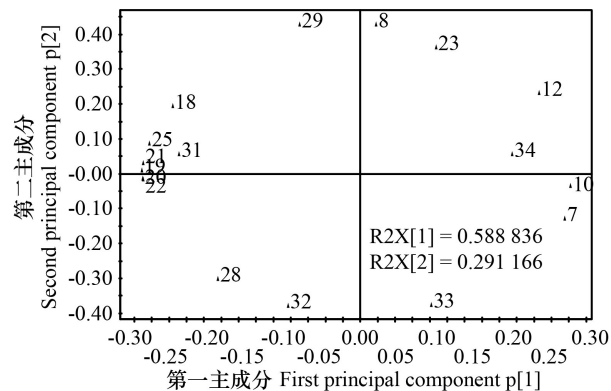


图 3 载荷图

Fig. 3 Load diagram

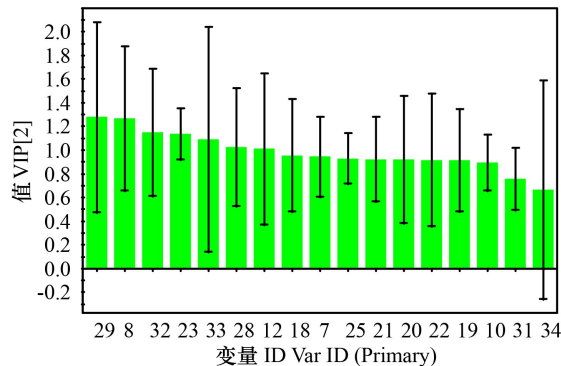


图 6 变量重要性投影值 VIP 图

Fig. 6 VIP chart of variable importance projection values

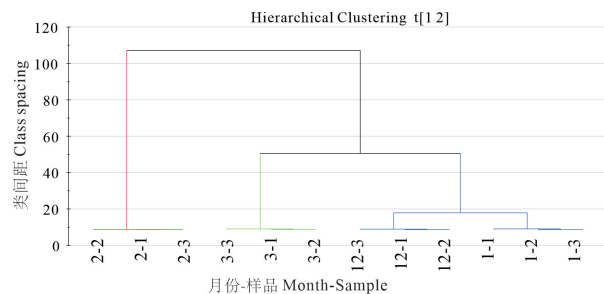


图 4 广西莪术不同采收月份挥发油聚类分析树状图
Fig. 4 Tree diagram of cluster analysis of volatile oils in different harvest months of *Curcuma kwangsiensis*

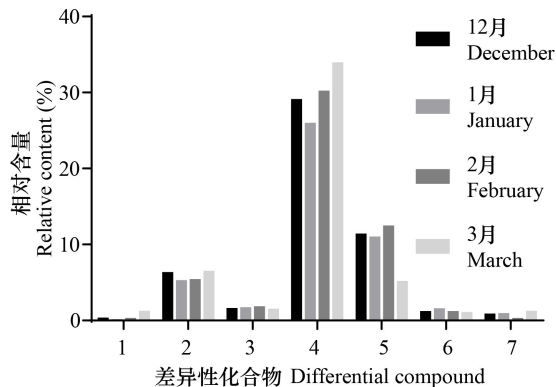


图 7 广西莪术不同采收月份差异性化合物相对含量
Fig. 7 Relative contents of different compounds in different harvest months of *Curcuma kwangsiensis*

状态发生变化,造成挥发性成分的差异以及动态变化,同时也有研究表明分泌细胞中的质体以及细胞质基质都参与了挥发油或其前体物质的合成(郭鹏等,2017;崔馨月,2018;李博园等,2020)。对于不同采收月份广西莪术挥发性成分的差异性机理还有待进一步完整的研究,后期我们将结合植物生长状态以及细胞结构进行再一步研究。该研究对于广西莪术采收月份的研究具有一定的积极作用,可以完善广西莪术的采收月份的基础研究,为控制广西莪术的质量以及完善采收期研究提供更好的基础研究,也可以为农户提供一些科学合理的采收时间。

前人研究表明,表莪术呋喃烯酮多用于抗氧化性肝损伤(Cui et al.,2019),对于肝脏疾病的治疗具有一定的活性;吉马酮对人大细胞肺癌具有抑制作用从而使细胞凋亡(张洪海,2018);莪术烯作为莪术中的主要活性中间体,主要通过下调GSTA1的表达,促进细胞凋亡,从而达到治疗肺癌的效果(李佳虹,2016);异龙脑有镇痛、延长戊巴比妥引起的睡眠时间的作用(江光池等,1989)。由于不同月份的广西莪术挥发性成分的差异性受到很多因素的影响,其药理活性成分含量跟采收月份有很大关系,因此要根据实际情况合理确定采收期。本研究结果可以为广西莪术的生长变化以及采收时间提供参考。

本研究采用GC-MS结合化学模式识别对不同采收月份的广西莪术的挥发性成分进行研究鉴定,探究了其挥发性成分含量的动态变化以及差异性化合物,为广西莪术的深入开发、质量控制以及种植采收时间的研究等提供了参考。广西莪术作为广西的道地药材,其应用广泛、资源充足,但由于本研究仅对广西莪术4个不同采收月份进行了初步研究,因此在今后的研究中将会在其他采收月份中的成分及产地加工等方面做深入研究以及探索各种影响因素。

参考文献:

CHEN X, 2012. Study on bioactivity of *Curcuma kwangsiensis* polysaccharides and immune analysis method of curcumol [D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology. [陈旭, 2012. 广西莪术多糖生物活性与莪术醇免疫分析方法的研究 [D]. 长沙: 中南林业科技

大学.]

CHEN XJ, NONG YK, WEI J, et al., 2018. Study on the anti-thrombotic of different polarity fractions of extracts from e' zhu (*Curcuma Rhizoma*) [J]. *Guid J Tradit Chin Med Pharm*, 24(4): 63-65. [陈晓军, 农云开, 韦洁, 等, 2018. 广西莪术不同极性部位提取物抗血栓实验研究 [J]. *中医药导报*, 24(4): 63-65.]

CHEN H, GAO M, LUO XQ, et al., 2019. Principal component analysis and discriminant analysis of 12 effective chemical constituents in *Aurantii Fructus* from different areas [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*, 50(14): 3433-3437. [陈欢, 高萌, 罗小泉, 等, 2019. 不同产地枳壳药材中12种有效成分的主成分分析和判别分析 [J]. *中草药*, 50(14): 3433-3437.]

CHANG YQ, XUE ZJ, YANG GY, et al., 2020. Dynamic changes of volatile components of Qiai from different harvest time based on GC-MS and stoichiometrics analysis [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 45(10): 2417-2424. [常雅晴, 薛紫鲸, 杨贵雅, 等, 2020. 基于GC-MS和化学计量学的不同采收期祁艾挥发油成分动态变化研究 [J]. *中国中药杂志*, 45(10): 2417-2424.]

Chinese Pharmacopoeia Commission, 2015. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Part I* [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Publishing House: 274-275. [国家药典委员会, 2015. *中华人民共和国药典: 一部* [M]. 北京: 中国医药科技出版社: 274-275.]

Chinese Pharmacopoeia Commission, 2015. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Part IV* [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Publishing House: 203. [国家药典委员会, 2015. *中华人民共和国药典: 四部* [M]. 北京: 中国医药科技出版社: 203.]

CUI HR, ZHANG BB, LI GP, et al., 2019. Identification of a quality marker of vinegar-processed *Curcuma zedoaria* on oxidative liver injury [J]. *Molecules*, 24(11): 2073.

CUI XY, 2018. Effects of soil improvement and trace element treatment on volatile components and yield of *Atractylodes macrocephala* [D]. Yanji: Yanbian University. [崔馨月, 2018. 土壤改良与微量元素处理对关苍术挥发性成分及产量的影响 [D]. 延吉: 延边大学.]

Editorial Committee of Chinese Flora, Chinese Academy of Sciences, 1993. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* [M]. Beijing: Science Press: 18. [中国科学院中国植物志编辑委员会, 1993. *中国植物志* [M]. 北京: 科学出版社: 18.]

GUO L, JIAO Q, ZHANG D, et al., 2018. Quality evaluation of *Artemisiae Argyi Folium* based on fingerprint analysis and quantitative analysis of multicomponents [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 43(5): 977-984. [郭龙, 焦倩, 张丹, 等, 2018. 基于指纹图谱和多组分含量测定的艾叶药材质量控制研究 [J]. *中国中药杂志*, 43(5): 977-984.]

GUO P, LI LL, LIU X, 2017. Extraction of the volatile oil and trace elements composition analysis of Chinese herbal fructus

- toosendan [J]. J Dalian Minzu Univ, 19(3): 212-215. [郭鹏, 李琳琳, 刘翔, 2017. 中草药川楝子挥发油与微量元素的成分分析 [J]. 大连民族大学学报, 19(3): 212-215.]
- HUANG KJ, 2020. A GC-MS analysis of the volatile components of curcuma zedoaria [J]. J Shaanxi Univ Chin Med, 43(4): 68-73. [黄廓均, 2020. 莪术挥发性成分的 GC-MS 分析 [J]. 陕西中医药大学学报, 43(4): 68-73.]
- JIANG GC, FENG XJ, HUANG L, et al., 1989. Pharmacological effects of borneol and isoborneol in mice and rabbits [J]. W Chin J Pharm Sci, 4(1): 23-25. [江光池, 冯旭军, 黄岚, 等, 1989. 龙脑和异龙脑对小鼠和家兔的药理作用 [J]. 华西药理学杂志, 4(1): 23-25.]
- LI JH, 2016. The anti-lung cancer effect and the mechanism of novel targeting compound ZT-18 and curzerene [D]. Guangzhou: Guangdong Pharmaceutical University. [李佳虹, 2016. 新型靶向性化合物 ZT-18 与莪术烯的抗肿瘤作用与机制研究 [D]. 广州: 广东药科大学]
- LIAO BX, LUO J, PAN NS, et al., 2017. Analysis of volatile constituents in different processed products of Guizhou *Rhizoma curcumae* by GC-MS [J]. Genom Appl Biol, 36(11): 4802-4810. [廖彬汛, 罗俊, 潘年松, 等, 2017. 黔产莪术不同炮制品中挥发油成分 GC-MS 分析 [J]. 基因组学与应用生物学, 36(11): 4802-4810.]
- LI BY, WANG J, GAO J, et al., 2020. Occurrence, distribution and essential oil accumulation process of secretory canals in root of *Angelica dahurica* var. *formosana* [J]. Guihaia, 40(4): 471-481. [李博园, 王娟, 高静, 等, 2020. 杭白芷根中分泌道发生方式、分布及其挥发油积累过程研究 [J]. 广西植物, 40(4): 471-481.]
- LIU YH, 2009. Research status of volatile oil of traditional Chinese medicine [J]. Mod Trad Chin Med, 29(1): 68-70. [刘因华, 2009. 中药挥发油的研究现状 [J]. 现代中医药, 29(1): 68-70.]
- JIAO WX, XIE CK, 1990. Harvesting and processing of turmeric, zedoary and turmeric [J]. Shaanxi J Trad Chin Med, 11(7): 327. [焦文旭, 谢成科, 1990. 姜黄、莪术、郁金类药材的采收加工 [J]. 陕西中医, 11(7): 327.]
- QIN B, XIE JX, YANG HL, et al., 2011. Effect of content of curcumin and anti-inflammation, analgesic effects on different processed products of *Curcuma kwangsiensis* [J]. Chin J Exp Trad Med Form, 17(10): 35-38. [覃葆, 谢金鲜, 杨海玲, 等, 2011. 不同炮制方法对广西莪术姜黄素成分及镇痛抗炎的影响 [J]. 中国实验方剂学杂志, 17(10): 35-38.]
- WU QH, HUANG BY, 2018. The general situation of cultivation studies of *Curcuma kwangsiensis* [J]. Res Pract Chin Med, 32(6): 83-86. [吴庆华, 黄宝优, 2018. 广西莪术栽培研究概述 [J]. 现代中药研究与实践, 32(6): 83-86.]
- XU YJ, 2017. Study on the material basis of promoting blood circulation and removing Blood stasis of *Curcuma kwangsiensis* [D]. Guangzhou: Guangdong Pharmaceutical University. [徐雨静, 2017. 广西醋莪术活血化瘀物质基础研究 [D]. 广州: 广东药科大学.]
- YANG JY, LI ZP, LU JM, et al., 2020. Analysis and discrimination of aroma components of Guire 2 black tea treated with different drying methods [J]. Sci Technol Food Ind, 41(16): 67-73. [阳景阳, 李子平, 陆金梅, 等, 2020. 不同干燥方式的桂热 2 号红茶香气成分分析及判别 [J]. 食品工业科技, 41(16): 67-73.]
- ZHANG DM, 2008. Rapid *in vitro* propagation and antifungal activity of essential oil from *Curcuma kwangsiensis* and *C. phaeocaulis* [D]. Chengdu: Sichuan Normal University. [张丹媚, 2008. 广西莪术和蓬莪术离体快繁及莪术油抑菌效应的初步研究 [D]. 成都: 四川师范大学.]
- ZHANG HH, 2018. Effects of germacrone on proliferation and apoptosis in human large cell lung carcinoma NCI-H460 cells [J]. Pract Pharm Clin Rem, 21(10): 1112-1114. [张洪海, 2018. 吉马酮对人大细胞肺癌 NCI-H460 细胞系增殖、凋亡的影响 [J]. 实用药物与临床, 21(10): 1112-1114.]
- ZHANG YX, HUANG X, FENG J, et al., 2018. GC-MS analysis of essential oil from rhizome of *Curcuma wenyujin* under different degrees of drying [J]. Chin J Exp Trad Med Form, 24(3): 62-66. [张玉秀, 黄娴, 冯剑, 等, 2018. GC-MS 分析不同干燥程度温莪术根茎挥发油的动态变化 [J]. 中国实验方剂学杂志, 24(3): 62-66.]

(责任编辑 蒋巧媛)