

云南草蔻和长柄山姜挥发油的化学成分分析

纳 智

(中国科学院西双版纳热带植物园, 云南 西双版纳 666303)

Chemical constituent analysis of volatile oils from rhizome of *A. pinia blepharocalyx* and *A. kwangsiensis* NA Zhi (Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, the Chinese Academy of Sciences, Mengla 666303, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2006, 15(3): 73–74

Abstract The volatile oils from rhizome of *A. pinia blepharocalyx* K. Schum. and *A. kwangsiensis* T. L. Wu et Senjen were extracted by steam distillation and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. The results indicate that cinnamic acid methyl ester as the main component makes up 90.88% and 94.54% of oils from *A. blepharocalyx* and *A. kwangsiensis* respectively. Apart from cinnamic acid methyl ester, there are other 20 same components in two volatile oils showing that two plants are close relationship from the point of chemotaxonomy. These results provide basic data for chemotaxonomy and comprehensive utilization of *A. blepharocalyx* and *A. kwangsiensis*.

关键词: 云南草蔻; 长柄山姜; 挥发油; 肉桂酸甲酯

Key words *A. pinia blepharocalyx* K. Schum.; *A. kwangsiensis* T. L. Wu et Senjen; volatile oil; cinnamic acid methyl ester

中图分类号: Q946.85 Q949.97

文献标识码: A

文章编号: 1004-0978(2006)03-0073-02

云南草蔻 (*A. pinia blepharocalyx* K. Schum.) 和长柄山姜 (*A. kwangsiensis* T. L. Wu et Senjen) 均为姜科山姜属多年生草本植物。云南草蔻, 又名小草蔻, 产自云南南部及西部, 生于海拔 100~1 000 m 的疏林中; 长柄山姜主要分布在广东、广西、贵州和云南, 生于山谷中林下阴湿处, 海拔 580~680 m^[1]。云南草蔻是傣药品种之一, 种子以草豆蔻之名入药, 根茎则用于治疗腹胀、腹部冷痛^[2]; 长柄山姜根茎可治脘腹冷痛、胃寒呕吐^[3]。到目前为止, 有关云南草蔻和长柄山姜根茎挥发油成分的研究尚未见报道。作者采用气相色谱-质谱联用技术对产自云南西双版纳的云南草蔻和长柄山姜根茎的挥发油化学组成进行了定性定量研究, 以期为这 2 种植物的化学分类及开发和综合利用提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 材料

气相色谱-质谱联用仪 (Finnigan Trace DSQ, Thermo Electron Inc., USA)。

云南草蔻和长柄山姜根茎于 2005 年 8 月采自中国科学院西双版纳热带植物园内, 由王洪高级实验师鉴定。

1.2 实验方法

1.2.1 挥发油的提取 根茎阴干后粉碎, 各取 120 g 水蒸气蒸馏 4 h 收集油层和部分水层, 用重蒸乙醚萃取 5 次, 合并乙醚萃取液, 无水硫酸钠干燥, 挥干乙醚后得到有特殊气味的淡黄色挥发油, 得油率 (WW) 分别为 1.21% (云南草蔻) 和 0.58% (长柄山姜)。

1.2.2 气相色谱-质谱联用分析条件 气相色谱条件: 色谱柱为 DB-5MS 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 柱

温采用程序升温, 起始温度 40°C, 以 4°C · min⁻¹ 升至 180°C, 再以 8°C · min⁻¹ 升至 220°C, 保持 5 min。汽化室温度 230°C, 载气为高纯氮气, 载气流速 1.0 mL · min⁻¹, 进样量 0.4 μL (乙醚稀释液), 分流比 30:1。

质谱条件: 离子源为 EI 源, 电离能量 70 eV, 离子源温度 200°C, 接口温度 250°C, 电子倍增管电压 1 281 V, 扫描范围 35~500 amu, 溶剂延迟 2 min。

1.2.3 定性定量分析 利用计算机检索 NIST 02 标准质谱图库, 人工解析及查对有关资料^[4]; 采用峰面积归一化法计算出各成分在挥发油中的相对含量。

2 结果和讨论

从云南草蔻挥发油中分离出 42 个峰, 鉴定出其中 34 个成分; 从长柄山姜挥发油中分离出 36 个峰, 鉴定出其中 31 个成分。结果见表 1。

云南草蔻挥发油中已鉴定出的 34 个成分的含量占挥发油总量的 99.30%, 主要成分是肉桂酸酯类、单萜烯、倍半萜烯及其含氧衍生物, 其中肉桂酸甲酯占挥发油总量的 90.88%; 17 个单萜成分占挥发油总量的 6.18%, 其中含量最高的成分是冰片 (3.26%); 7 个倍半萜成分占挥发油总量的 0.57%, 其中含量最高的成分是 α- 杜松醇 (0.13%)。长柄山姜挥发油中已鉴定出的 31 个成分的含量占挥发油总量的 99.59%, 主要成分也同样是肉桂酸酯类、单萜烯、倍半萜

收稿日期: 2005-12-13

作者简介: 纳 智 (1973-), 男, 回族, 云南昆明人, 博士, 副研究员, 主要从事天然产物化学研究工作。

表 1 云南草蔻和长柄山姜挥发油的化学成分

Table 1 Constituents of volatiles oils from rhizome of *Alpinia blepharophyllum* K. Schum. and *A. kwangsiensis* T. L. Wu et Senjen

保留时间 /min Retention time	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对含量 % ¹⁾ Relative content ¹⁾		保留时间 /min Retention time	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对含量 % ¹⁾ Relative content ¹⁾	
			AB	AK				AB	AK
7.60	α-pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.01	0.04	19.52	hydrocinnamic acid methyl ester	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.05	0.03
9.02	β-pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.05	0.28	19.79	bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.02	-
10.01	α-phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	0.01	-	21.11	indole	C ₈ H ₇ N	0.22	0.04
10.80	D-limonene	C ₁₀ H ₁₆	0.04	-	21.86	α-terpinyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.12	0.02
10.85	β-phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	0.13	0.38	24.40	cinnamic acid methyl ester	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	90.88	94.54
11.84	T-terpinene	C ₁₀ H ₁₆	0.02	-	24.26	caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	-	0.13
12.80	terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	0.03	-	24.67	α-bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	-	0.03
13.37	linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	0.09	0.91	25.48	α-caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.08	0.69
14.03	fenchol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.03	0.03	25.94	cinnamic acid ethyl ester	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	0.47	0.04
14.80	trans-(-)-pinocarveol	C ₁₀ H ₁₆ O	0.73	0.51	26.22	β-chamigrene	C ₁₅ H ₂₄	-	0.07
15.00	cis-verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O	0.05	0.02	26.29	T-selinene	C ₁₅ H ₂₄	0.05	-
15.30	3-methylcamphenol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.06	-	26.46	eudesma-4(14), 11-dien e	C ₁₅ H ₂₄	0.05	-
15.55	pinocarvone	C ₁₀ H ₁₄ O	-	0.04	26.57	α-cedrene	C ₁₅ H ₂₄	-	0.05
15.97	borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	3.26	0.32	26.95	β-bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	-	0.05
16.07	3-pinanone	C ₁₀ H ₁₆ O	0.03	0.05	27.33	(-)-α-pinasen	C ₁₅ H ₂₄	0.06	0.02
16.22	(-)-4-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.61	0.12	27.43	β-sesquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄	-	0.07
16.47	cryptone	C ₉ H ₁₄ O	0.09	0.09	28.57	(±)-trans-nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	-	0.35
16.78	α-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	1.08	-	29.20	caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	0.10	0.03
17.19	verbene	C ₁₀ H ₁₄ O	0.04	-	31.29	α-cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.13	-
17.49	fenchyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.50	0.31	31.54	eudesm-7(11)-en-4-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.10	0.05
18.94	3-hydroxyoctanoic acid methyl ester	C ₉ H ₁₈ O ₃	0.06	-	40.72	phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	0.05	-

¹⁾ AB: *A. blepharophyllum*; AK: *A. kwangsiensis*

烯及其含氧衍生物, 其中肉桂酸甲酯占挥发油总量的 94.54%; 13个单萜成分占挥发油总量的 3.00%, 其中含量最高的是芳樟醇 (0.91%); 11个倍半萜成分占挥发油总量的 1.54%, 其中含量最高的是 α-石竹烯 (0.69%)。除主成分肉桂酸甲酯外, 2种挥发油中还含有 20 种相同成分, 从化学分类学角度看, 2种植物应属近缘种, 这与《中国植物志》中的结论“云南草蔻和长柄山姜同属艳山姜亚属, 而且亲缘较近”^[1]相一致。

云南草蔻和长柄山姜根茎挥发油含量较高, 分别达到 1.21% 和 0.58%, 其中肉桂酸甲酯又分别占挥发油总量的 90.88% 和 94.54%, 由于肉桂酸甲酯具有新鲜的果实香味, 可作为制造香水香精及皂用香精的常用香剂, 也可用于食用香精^[5,6]。因此, 云南草蔻和长柄山姜都具有很高的开发价值, 可用作香精香料的新资源植物。

致谢: 中国科学院西双版纳热带植物园动植物关系研究组提供 GC-MS 测试条件, 特此致谢。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 第六十六卷 第二分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981. 89-91.
- [2] 中国医学科学院药物研究所. 中药志 (第三册) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1993. 15.
- [3] 云南省药材公司. 云南中药资源名录 [M]. 北京: 科学出版社, 1993. 657.
- [4] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987. 197-212.
- [5] 许戈文, 李步青. 合成香料产品技术手册 [M]. 北京: 中国商业出版社, 1996. 365-366.
- [6] 济南市轻工业研究所. 合成食用香料手册 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1985. 636.