长柄山姜挥发油化学成分的研究

作者

中国科学院西双版纳热带植物园, 勐腊 666303

..... 纳智

作者简介

纳智(1973-), 男, 副研究员, 博士, 主要从事天然产物化学研究工作。

摘要

本文采用水蒸气蒸馏法提取长柄山姜挥发油, 用气相色谱-质谱联用技术鉴定了长柄山姜挥发油的化学成分, 其主要化学成分为肉桂酸甲酯, 相对含量达到挥发油总量的 94.54%。

关键词

长柄山姜 挥发油 肉桂酸甲酯 气相色谱-质谱联用

Study on Chemical Constituents of the Volatile Oil from Rhizome of *Alpinia kwangsiensis* T. L. Wu et Senjen

Na Zhi

(Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, the Chinese Academy of Sciences, Mengla 666303)

Abstract The volatile oil from rhizome of the *Alpinia kwangsiensis* T. L. Wu et Senjen was extracted by steam distillation and the chemical constituents of the oil were analyzed by means of gas chromatography-mass spectrometry. The major chemical component of the volatile oil is methyl cinnamate, representing 94.54% of the total oil.

Key words *Alpinia kwangsiensis* T. L. Wu et Senjen Volatile oil Methyl cinnamate GC-MS

1 前言

长柄山姜(*Alpinia kwangsiensis* T. L. Wu et Senjen)是姜科山姜属多年生草本植物, 主要分布在我国广东、广西、贵州和云南, 生于山谷中林下荫湿处, 海拔 580~680m^[1]。其根茎可治脘腹冷痛、胃寒呕吐^[2]。到目前为止, 有关长柄山姜根茎挥发油成分的研究尚未见报道。本文采用水蒸气蒸馏法提取出云南西双版纳产长柄山姜的挥发油, 通过毛细管气相色谱-质谱联用系统对其化学组成进行了定性定量研究, 以期为进一步研究和开发奠定基础。

2 实验部分

2.1 材料和方法

长柄山姜挥发油提取: 长柄山姜根茎 2005 年 8 月采自中国科学院西双版纳热带植物园。根茎干燥后粉碎, 取 100g, 蒸馏水浸泡 12h, 进行水蒸气蒸馏, 蒸馏 3h, 重蒸乙醚萃取, 萃取液经无水硫酸钠干

燥, 挥干乙醚后得到有特殊气味的黄色油状物, 得油率为 0.58%(w/w)。

2.2 仪器和实验条件

仪器: 气相色谱-质谱联用仪(Finnigan Trace DSQ, 美国 Thermo Electron 公司); DB-5MS 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

色谱条件: 柱温采用程序升温, 在 40℃开始, 以 4℃/min 升至 180℃, 然后以 8℃/min 升至 270℃, 保持 8 min。汽化室温度 230℃, 载气为高纯氦气, 载气流速 1.0 mL/min, 进样量 0.4 μL(挥发油乙醚稀释液), 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℃, 接口温度 250℃, 电子倍增管电压 1281 V, 发射电流 100 μA, 扫描范围 35~500 amu, 溶剂延迟 2.50 min。

3 结果与讨论

3.1 结果

按上述条件对长柄山姜挥发油进行 GC-MS 分析, 分离出 36 个峰。经计算机检索 NIST 02 标准

收稿日期: 2005-11-29; 修收日期: 2005-12-23

质谱库,人工解析及查对有关资料^[3],确认了其中的31个成分。并且用峰面积归一化法计算出各成分在挥发油中的相对含量,结果见表1。

3.2 讨论

从表1可见,长柄山姜挥发油中已鉴定出的31种化合物的含量占挥发油总量的99.59%,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94.54%;13个单萜占挥发油总量的3.00%,单萜中含量最高的是芳樟醇(0.91%);11个倍半萜占挥发油总量的

1.54%,倍半萜中含量最高的是 α -石竹烯(0.69%)。

肉桂酸甲酯的纯化与鉴定:长柄山姜挥发油放入0℃冰箱过夜,析出淡黄色粗晶,用40℃70%乙醇溶解粗晶,过滤,滤液放入冰箱冷却,析出白色结晶。EI-MS(70eV) m/z (%): 162[M]⁺(55), 131(100), 103(65), 77(40), 63(5), 51(30)。与(反式)肉桂酸甲酯标准品在石油醚-乙酸乙酯、石油醚-丙酮和氯仿-丙酮溶剂体系中进行TLC对照, R_f 值均一致,因此白色结晶确定为肉桂酸甲酯。

表1 长柄山姜挥发油的化学成分

序号	保留时间 (min)	成分名称		分子式	分子量	相对含量 (%)
1	7.60	α -蒎烯	α -pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.04
2	9.03	β -蒎烯	β -pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.28
3	10.85	β -水芹烯	β -phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.38
4	13.38	芳樟醇	linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.91
5	14.02	小茴香醇	fenchol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.03
6	14.79	反(-)-松香芹醇	trans(-)-pinocarveol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.51
7	15.00	顺-马鞭草烯醇	cis-verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.02
8	15.55	松香芹酮	pinocarvone	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.04
9	15.90	冰片	borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.32
10	16.03	3-蒎酮	3-pinanone	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.05
11	16.20	(-)-松油烯-4-醇	(-)-4-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.12
12	16.46	隐酮	cryptone	C ₉ H ₁₄ O	138	0.09
13	16.75	桃金娘烯醇	myrtenol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.28
14	17.47	小茴香醇乙酸酯	fenchyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.31
15	19.56	氢化肉桂酸甲酯	hydrogenated methyl cinnamate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	164	0.03
16	19.64	水芹醛	phellandral	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.02
17	20.53	吲哚	indole	C ₈ H ₇ N	117	0.04
18	21.86	α -松油醇乙酸酯	α -terpinyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.02
19	23.88	肉桂酸甲酯	methyl cinnamate	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162	94.54
20	24.26	石竹烯	caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.13
21	24.67	α -香柠檬烯	α -bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.03
22	25.36	α -石竹烯	α -caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.69
23	25.93	肉桂酸乙酯	ethyl cinnamate	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	176	0.04
24	26.22	β -花柏烯	β -chamigrene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.07
25	26.57	α -雪松烯	α -cedrene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.05
26	26.95	β -红没药烯	β -bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.05
27	27.26		(-)- α -panasinsen	C ₁₅ H ₂₄	204	0.02
28	27.43	β -倍半水芹烯	β -sesquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.07
29	28.57	(±)-反-橙花叔醇	(±)-trans-nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	222	0.35
30	29.14	石竹烯氧化物	caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.03
31	31.49	桉叶烷-7(11)-烯-4-醇	eudesm-7(11)-en-4-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.05

(下转第26页)

性的问题。要积极寻找原料易得、价廉、适用范围广、对人类和生态环境安全的壁材。第三,在基础研究中还应关注纳米微胶囊形成过程中的传质和平衡等过程及机理研究,因为物质传递规律和平衡过程是确定囊膜性能参数的基础,也是制备性能良好的微胶囊的技术保障。

纳米微胶囊,它是纳米技术中纳米加工学和纳米材料的综合,是一门交叉性学科。目前,在纳米胶囊的制备方面虽已取得一些研究成果,但仅是冰山一角,还有许多问题值得研究,相信随着人们研究和认识的不断加深,纳米技术及纳米胶囊在化妆品领域的广泛应用,将为整个行业技术含量的提升起到积极的推进作用。

参考文献

- 1 张峻,齐崑,韩志慧等.食品微胶囊、超微粉碎加工技术[M].北京:化学工业出版社,2005
- 2 宋健,陈磊,李效军等.微胶囊化技术及应用[M].北京:化学工业出版社,2001
- 3 Narty J J, Oppenheim R C, Speiser P. Pharm Acta Helv, 1978, 53 (1) : 17-23
- 4 Quintanar Guerrero D, Allemann E, Doelker E, et al. Pharmaceutical Research, 1998, 15 (7): 1056-1062

- 5 Aboubakar M, Puisieux F, Couvreur P, et al. J Biomedical Materials Research, 1999, 47 (4) : 568-576
- 6 Aboubakar M, Puisieux F, Couvreur P, et al. International Journal of Pharmaceutics, 1999, 183 (1) : 63-66
- 7 Couvreur P, Barratt G, Fattal E, et al. Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems, 2002, 19 (2): 99-134
- 8 Iler R K. J. Colloid Interf. Sci, 1966, 21: 569-594
- 9 Sukhorulov GB, Donath E, Lichtenfeld H, et al. Colloid Surface A, 1998, 137: 253-266
- 10 Donath E, Sukhorulov GB, Caruso F, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37 : 2201-2205
- 11 Sukhorulov GB, Donath E, Davis S, et al. Polym. Advan. Technol, 1998, 9: 759-67
- 12 Caruso F, Caruso M A, M hwald H. Science, 1998, 282: 1111-1114
- 13 Caruso F. Chem2Eur. J, 2000, 6 : 413-419
- 14 Sukhorukov GB, Donath E, Moya S, et al. J. Microencapsul, 2000, 17: 177-185
- 15 Whelan J. Drug Discov. Today, 2001, 6 (23): 1183-1184
- 16 Loscertales I G, Barrero A, Guerrero I, et al. Micro/Nano Encapsulation Via Electrified Coaxial Liquid Jets. Science, 2002, 295: 1695-1698
- 17 Watanabe H, Matsuyama T, Yamamoto H. 静电微粒化法国定化酵素粒子制作评价[J]. 粉体工学会誌. 1997, 34: 679-683
- 18 美国专利 US6565886, 2003

(上接第 18 页)

肉桂酸甲酯又叫 β -苯基丙烯酸甲酯,具有新鲜的果实香味,可作为制造香水香精、皂用香精的常用定香剂,也可用于食用香精。在香料工业中常用作配制果子香精、东方型香精和皂用香精等高级香精,在食品、日用化妆品、制皂等方面有着广泛的用途。在医药工业中,它可用于(2R, 3R)-3-苯基甘油酰- β -苯乙胺及其 N-甲基衍生物等天然药物的制备^[4, 5, 6]。

长柄山姜挥发油含量较高,达到 0.58%,其中肉桂酸甲酯又占挥发油总量的 94.54%。上述结果表明,长柄山姜是一种很好的经济植物,具有很高的开发价值。因此,本文通过对长柄山姜挥发油化学成分的分析测定,为开发和综合利用该植物资源提供了科学依据。

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 G G M S 测试,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 66 卷 2 分册)[M].北京:科学出版社,1981,90
- 2 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
- 3 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
- 4 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
- 5 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
- 6 安家驹,王伯英.实用精细化工词典[M].北京:轻工业出版社,1988,295

《香料香精化妆品》是您投放广告的最佳媒体

广告投放热线:021-64750991