

4. 19(2 H, d, $J=7.8\text{Hz}$, $C_{1''}\text{-H}$), 3. 00(2 H, dd, $J=7.8, 7.8\text{Hz}$, $C_{2''}\text{-H}$), 3. 05~3. 50(m, 糖上其它质子信号), 3. 50~4. 0(m, $C_{6'',6'''}\text{-H}$), 1. 90(s, CH_3), 1. 91(s, CH_3); $^{13}\text{CNMR}$ (DMSO- d_6), δ : 166. 25($C_8, C_{8'}$), 125. 37($C_9, C_{9'}$), 139. 95($C_{10}, C_{10'}$), 123. 97($C_{11}, C_{11'}$), 144. 66($C_{12}, C_{12'}$), 136. 98($C_{13}, C_{13'}$), 136. 01($C_{14}, C_{14'}$), 132. 05($C_{15}, C_{15'}$), 12. 62和12. 74($C_{19}, C_{19'}$, C_{20} 和 $C_{20'}$), 94. 01($C_{1''}$), 103. 17($C_{1''}$), 72. 53($C_{2''}$), 73. 53($C_{2''}$), 76. 84($C_{3''}$, $C_{3''}$), 69. 32($C_{4''}$), 70. 01($C_{4''}$), 76. 64($C_{5''}$), 76. 36($C_{5''}$), 68. 01($C_{6''}$), 61. 06($C_{6''}$)。以上数据分析与西红花甙-I (crocin-I 或 α -crocin) 一致^[2~4], 化合物 I 确定为西红花甙-I。

化合物 II: 深红色粉末状结晶, mp 208 $^{\circ}\text{C}$ ~210 $^{\circ}\text{C}$; 其甲醇液与浓 H_2SO_4 反应呈蓝色, 后变为紫堇色; 易溶于水、甲醇等, 难溶于非极性溶剂。Anal, $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_{19} \cdot \text{H}_2\text{O}$, C53 : 59, H6. 80; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} \text{nm}$: 458, 432, 358, 258; $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3400(OH), 2860, 1690($\text{C}=\text{O}$), 1600, 1470. $^1\text{HNMR}$ (DMSO- d_6), δ : 7. 31(2 H, d, $J=6.11\text{Hz}$, $C_{10,10'}\text{-H}$), 6. 57(2 H, dd, $J=11.9, 14.7\text{Hz}$, $C_{11,11'}\text{-H}$), 6. 71(2 H, d, $J=14.7\text{Hz}$, $C_{13,13'}\text{-H}$), 6. 45(2 H, dd, $J=8.0, 2.5\text{Hz}$, $C_{14,14'}\text{-H}$), 6. 75(2 H, dd, $J=8.0, 2.5$

Hz , $C_{15,15'}\text{-H}$), 5. 39(2 H, d, $J=7.5\text{Hz}$, $C_{11''}\text{-H}$), 4. 22(1 H, d, $J=7.8\text{Hz}$, $C_{1''}\text{-H}$), 3. 04(1 H, dd, $J=9.0, 9.0\text{Hz}$, $C_{2''}\text{-H}$), 3. 10~3. 60(m, 糖上其它质子信号), 3. 60~4. 0(m, $C_{6'',6'''}\text{-H}$), 1. 88(s, CH_3), 1. 87(s, CH_3); $^{13}\text{CNMR}$ (DMSO- d_6), δ : 166. 16($C_8, C_{8'}$), 125. 40($C_9, C_{9'}$), 139. 80($C_{10}, C_{10'}$), 123. 86($C_{11}, C_{11'}$), 144. 48($C_{12}, C_{12'}$), 136. 86($C_{13}, C_{13'}$), 135. 86($C_{14}, C_{14'}$), 131. 93($C_{15}, C_{15'}$), 12. 62和12. 54($C_{19}, C_{19'}$, C_{20} 和 $C_{20'}$), 94. 60($C_{1''}$), 103. 11($C_{1''}$), 72. 14($C_{2''}$), 73. 47($C_{2''}$), 76. 85($C_{3''}$, $C_{3''}$), 69. 33($C_{4''}$), 69. 80($C_{4''}$), 76. 93, 76. 32和76. 49($C_{5''}$, $C_{5''}$), 67. 96($C_{6''}$), 61. 04和60. 62($C_{6''}$)。以上数据分析与西红花甙-II (crocin-II) 一致^[5], 确定化合物 II 为西红花甙-II。

参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 下册 上海: 上海人民出版社, 1977. 2671
- 2 Speranza G, et al. 13- Cis-crocin: A new Crocinoid Saffron. Gazz Chim, Ital, 1984, 114, 189
- 3 Pfander H, et al. Helv Chim Acta, 1975, 58(6): 1608
- 4 Pfander H, et al. Helv Chim Acta, 1975, 58(7): 2233
- 5 Dhingra VK, et al. Indian J Chem, 1975, 13(4): 339

(1997-09-12 收稿)

珊瑚姜精油超临界 CO_2 萃取的化学组分研究[△]

中科院地化所生物资源超临界流体萃取研究开发中心(贵阳 550002) 李金华*

万固存 刘毅 田弋夫 余顺德 刘华 肖尧 陈凯宇

珊瑚姜 *Zingiber corallinum* Hance. 又名阴姜, 姜科姜属植物, 为贵州少数民族秘传使用的中草药, 气味温辛, 含多种挥发组分和蒽醌甙, 其精油对常见皮肤致病性真菌和细菌有较强的抑制作用[董熙昌,

等. 贵阳医学院学报, 1986, 11(1): 211; 1988, 13(3): 336], 可用以治疗真菌引起的体癣、股癣、脂溢性皮炎等各种皮肤病, 曾被贵州神奇制药厂、贵阳医学院麦科特制药公司用作产品的主要功能原料, 是一种

* 李金华, 男, 1990年毕业于北京大学, 1997年于中科院地化所获理学博士学位, 现任贵州省生物资源超临界萃取重点中试基地技术部主任。主要从事天然产物中生物活性组分的超临界萃取工艺研究和产品开发, 是贵州省重点科学技术基金项目“50升超临界设备的研制及珊瑚姜超临界萃取的中间试验”的主要负责人之一。已申请一项国家发明专利, 发表论文12篇。正主持一项国家自然科学基金, 一项省基金和一项所长择优基金项目。

△贵州省重点科学技术基金项目, 有关成果已申请国家专利。

极具开发价值的中草药。

采用超临界 CO₂ 萃取珊瑚姜精油提取时间短, 萃取完全, 收得率高, 低温萃取有助活性成分的保留, 经 12 种文献库的联机检索, 珊瑚姜的超临界 CO₂ 萃取研究国内外均未见报道。

1 仪器

美国惠普公司 HP5890GC-HP5988 MS 色-质联机。

2 实验方法

2.1 珊瑚姜精油的提取: 将采至贵州镇宁县二年生的珊瑚姜块茎碎至 1.0mm 以下, 称取物料装入 4L 超临界萃取罐, 启动萃取装置, 在 12.0MPa, 36℃ 条件萃取 90min。萃取流程采用等温解析法, 抽提物采用盐析法除水, 称重, 精油收得率 9.5%, 并分离出少量中性油树脂。

2.2 精油成分分析

使用 HP5890GC-HP5988MS 联机, GC 条件: DB-5 弹性石英毛细柱 30m×0.25mm×0.18μm, 柱温: 80℃ 停留 0.5min, 程序升温 5℃/min 至 120℃, 程序再升温 120℃/min 至 240℃, 进样口温度 300℃, 载气 He, FID 检测器, 分流比 35:1。

MS 条件: EI 源, 电子能量 70eV, 扫描范围 (m/z) 200~3000, 离子源温度 200℃, 接口温度 260℃, 倍增电压 2.4kV, 扫描速度 2000amu/s。进样珊瑚姜精油 0.5μL。

3 结果

3.1 珊瑚姜精油的分析结果: 用上述条件对超临界 CO₂ 提取的珊瑚姜精油进行 GC-MS 检测, 经过 LO-RES 质谱库检索及标准谱图对照定性, 按面积归一法计算相对含量(%), 结果如下: 2-侧柏烯 0.16, α-蒎烯 0.28, 香桉烯 10.55, β-蒎烯 1.55, 香叶烯 0.055, α-水芹烯 0.95, α-松油烯 1.13, 对聚伞花烯

0.68, 柠檬烯 3.40, β-水芹烯 0.63, 桉叶油素 0.62, 萜烯-4 0.67, 1-甲基-4-(1-异丙烯基)-环己烯-1 0.33, 松油烯-4-醇 33.05, 1,2-二甲基-3-异丙基-环戊醇-1 0.13, (R)-4-甲基-1-(1-异丙基)-3-环己烯醇-1 0.049, α-松油醇 0.16, 反-3-甲基-6-异丙基-2-环己烯醇-1 0.36, 2-甲基噁哪丙酸酯 0.16, 2-松油乙酸酯 0.14, 2,5-二甲基-2,5-二羟基-3-己烯 0.47, 2-甲基-5-异丙基环[3,1,0]-2-乙醇 0.049, (E)-3,7-二甲基-6-羰基-2-辛烯醛 0.18, 4-甲基-2-羟基-环戊-2-烯-1-酮 0.30, 7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-三烯十二烷 0.36, 4-异丙基苯甲酸甲酯 0.46, 3,4-二甲氧基苯甲醛 4.69, 2-甲基-5-(1,5-二甲基-4-乙烯)-1,3-环己二烯 0.099, (Z,E)-3,7,11-三甲基-1,3,6,10-四烯十二烷 0.71, 4-叔丁基苯甲酸甲酯 1.49, β-甜没药烯 21.95, 2,5-二甲基-3-亚甲基-1,5-庚二烯 0.13, 4-(4-羟基-3-甲氧苯基)-3-丁烯-2-酮 2.72, 2-(2-甲氧基丙烯基)-1,3,5-三甲苯 3.22, 6,7-二甲氧基-2,2-二甲基-二氢苯并吡喃 0.40, 3-甲氧基-4-羟基肉桂酸甲酯 7.11。

3.2 珊瑚姜精油经 GC 检测出现 43 个色谱峰, MS 定性鉴定出 36 种化合物, 占色谱峰面积的 91.5%。谱图前端产物为单萜化合物, 以香桉烯、柠檬烯、β-蒎烯为主, 总含量为 19.84%, 中间产物含以 β-甜没药烯为主的倍半萜。

珊瑚姜精油含量最高的组分为松油烯-4-醇, 其次为 β-甜没药烯、香桉烯、3-甲氧基-4-羟基肉桂酸甲酯、3,4-二甲氧基苯甲醛、柠檬烯等。其中松油烯-4-醇为已知的抗真菌成分, 在其它姜科植物的精油中少见报道, 具有分类学和药理学意义, 其它组分的抗真菌作用及相互协同作用有待深入研究。

(1996-06-14 收稿)

《天然产物研究与开发》征稿、征订启事

本刊是由国家科委和国家新闻出版署批准的国内外正式公开发行的综合性学术季刊, 是我国唯一专门报导天然产物研究与开发的科技刊物。每本定价 10 元, 全年 40 元, 各地邮局均可订阅。也可邮汇订费到本刊编辑部订阅。本刊国内统一刊号 CN51-1335/Q, 邮发代号 62-107。邮编: 610041; 地址: 四川省成都市人民南路四段九号中国科学院成都文献情报中心《天然产物研究与开发》编辑部; 电话: (028) 5210304, 5223853; 电子邮件: clad@ntr.cdb.ac.cn; 传真: (028) 5220439; 开户行: 成都市交行磨支科分处; 帐号: 0149002028。