

超临界 CO₂ 萃取大高良姜精油的成分分析

蔡明招¹,张倩芝^{2*}

(1. 华南理工大学理学院 应用化学系,广东 广州 510640; 2. 中山大学 测试中心,广东 广州 510000)

大高良姜 *Alpinia galanga* (L.) Swartz是姜科良姜属植物大高良姜的干燥根茎,其广泛分布于东南亚各国(如印度、泰国、马来西亚、印度尼西亚、菲律宾等),在我国的广东、广西、云南、台湾等省区都有分布,并已在四川、海南等地移植成功^[1,2]。在东南亚各国及我国的粤东地区,大高良姜作为调味料被广泛用于民间风味食品(如肉制品、咖喱粉)及烹调中,也是重要的中药,具有较高的食用价值和药用价值。

20世纪 50年代以来,东南亚的许多学者就开始进行大高良姜中有效成分的提取及分析研究工作,发现其精油中存在的 1'-乙酰氧基胡椒酚乙酸酯是大高良姜中最主要的有效成分,具有抗菌、抗癌、抗溃疡、杀虫等生物活性,也是香味和辣味的主要组分^[3~6]。而一直以来用于提取大高良姜中精油的方法仍停留在传统的水蒸汽蒸馏法和有机溶剂萃取法,它们的提取率较低(<1%),制约了大高良姜精油的开发利用。本文首次报道采用的超临界 CO₂萃取技术提取大高良姜中的精油,获得较高提取率及有效成分保留效果好的精油。

1 超临界 CO₂ 萃取实验

1.1 仪器: 采用了由广州市轻工设计研究院设计的实验规模的超临界 CO₂ 萃取装置(萃取罐容量为 100 mL)。储罐压力: 最大 16 MPa,萃取压力: 最大 32 MPa,萃取温度: ≤ 85℃,分离压力: ≤ 16 MPa,分离温度: ≤ 85℃。

1.2 原料: 大高良姜产自广东省粤东地区,经华南植物研究所的姜科植物研究专家刘念教授鉴定,确认为姜科良姜属植物大高良姜,切片晒干,粉碎。二氧化碳为食品级,含量 99% 以上。

1.3 萃取试验: 称取一定量的经粉碎的干燥大高良姜于萃取罐中,调节萃取罐的压力及温度,使达到适宜的萃取工艺条件。综合考虑萃取压力、萃取温度、萃取时间、原料粒度以及原料水分等因素对萃取效果的影响,通过正交试验,以所得精油含量为评价萃

取效果的标准,在上述装置的实验中证明,超临界 CO₂萃取大高良姜精油的提取率可达 4.9%。提取率相对于一般传统的萃取法大有提高。

2 大高良姜精油的成分分析

2.1 仪器: HP6890GC/5973MS型气相色谱-质谱联用仪(美国)。

2.2 实验条件: GC条件: 选用 HP-1弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm),柱温 50℃,恒温 2 min,程序升温 10℃/min至 25℃,保持 5 min,载气 He,柱前压 50 kPa,分流比 50:1,进样量 0.3 μL。

MS条件: EI离子源,电子能量 70 eV,扫描范围 29~400 V,四极杆温度 150℃,离子源温度 230℃,倍增器电压 2 200 V,GC-MS接口温度 280℃,标准质谱图库 Wiley 275.1。

2.3 分析结果: 大高良姜精油成分的分析结果见表 1。

表 1 大高良姜精油各组份的分析结果

Table 1 Analysis results of every fractions in essential oil of *A. galanga*

序号	名称	相对含量 %	序号	名称	相对含量 %
1	1,8-桉叶素	0.080	16	十五烷	0.722
2	α-萜品醇	0.017	17	β-甜没药烯	0.437
3	甲基丙酮	0.021	18	β-倍半水芹烯	0.250
4	佳味醇	0.059	19	反式-γ-甜没药烯	0.085
5	4-烯丙基乙酸苯酯	0.358	20	(-)-石竹烯氧化物	0.031
6	乙酸牛儿酯	0.053	21	姜醇	0.085
7	甲基丁子香酚	0.051	22	1'-乙酰氧基胡椒酚乙酸酯	95.292
8	β-榄香烯	0.061	23	6Z,9E-十七二烯	0.181
9	别香橙烯	0.027	24	8-十七烯	0.157
10	反式-α-佛手柑油烯	0.342	25	Z,E-α-法呢烯	0.130
11	β-法呢烯	0.029	26	十七烷	0.019
12	阿-姜烯	0.017	27	Z-α-反式-佛手柑油醇	0.065
13	大牻牛儿烯	0.035	28	1-乙酰氧基丁基香酚乙酸酯	0.350
14	β-芹子烯	0.21	29	邻苯二甲酸二丁酯	0.054
15	顺-α-甜没药烯	0.049			

3 讨论

由以上对超临界 CO₂ 萃取所得精油的分析结果可知,精油中共检出 29 个成分(占精油的 99.08%),其主要成分是 1'-乙酰氧基胡椒酚乙酸

* 收稿日期: 2001-12-24
作者简介: 蔡明招,教授,从事分析化学及近代工业分析教学工作,研究方向为现代分离与分析技术。Tel (020) 87110222

酯,占精油中相对含量的 95.29%,即以得油率 4.92%计,大高良姜中含 1'-乙酰氧基胡椒酚乙酸酯 4.69%。其结构与文献中的 1'-acetoxychavicol acetate 相同,是具有抗菌、抗癌、抗肿瘤、抗溃疡等活性的成分,也是辣味的主要组分。

可见,超临界 CO₂ 萃取大高良姜中的精油是有效的分离萃取方法,其萃取效率高,同时在洁净无污染、保存天然有效物质不受损害都具有一般传统萃取法不可比拟的优势,是今后对大高良姜精油进一步开发利用的重要方向。

References

[1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edits. *Flora Reipubcae Popularis Sinicae*

(中国植物志) [M]. Vol 16. No 2. Beijing Science Press, 1987.

- [2] Xiao J Y, Zhou Z, Yu M A. Planting skill of *Alpinia galange* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1995, 20(1): 208-209.
- [3] Jitoe A, Toshiya M. Antioxidant activity of tropical ginger extracts and analysis of the contained curcuminoids [J]. *J Agric Chem*, 1992, 40 1337-1340.
- [4] Kutoba K, Nakamura K. Acetox y-8-cineoles as aroma constituents of *Alpinia galanga* Willd [J]. *J Agric Chem*, 1998, 46 5244-5247.
- [5] Yang X G, Eilerman G. Pungent principal of *Alpinia galanga* (L.) Swartz and its applications [J]. *J Agric Chem*, 1999, 47 1657-1662.
- [6] Akira K, Hajime O. 1'-Acetox ychavicol acetate as a potent inhibitor of tumor promoter-induced Epstein-Barr virus activation from *Langusa galanga*, a traditional Thai condiment [J]. *Bioxi Biotechnol Biochem*, 1993, 57(8): 1344-1345.

决明子蒽醌类化学成分研究

郝延军,桑育黎,赵余庆*

(辽宁中医学院,辽宁 沈阳 110032)

决明子为豆科植物决明 *Cassia obtusifolia* L. 或小决明 *C. tora* L. 的干燥成熟种子,为临床常用中药。现代研究证明决明子具有降血压、调血脂、保肝及抑菌等活性,同时又可作为食品,是保健饮料的良好原料。决明子在我国资源丰富,不仅具有广泛的药用价值,而且还是一味较好的保健药品,对许多疾病均有较好的治疗作用。但其有效成分和作用机制并不十分清楚,所以深入研究其有效成分,对进一步开发利用决明子具有重要的意义。

作者对其化学成分进行了系统研究,从中得到 6 个蒽酯类化合物,通过化学和波谱分析,分别鉴定为大黄酚(chrysophanol, I)、大黄素甲醚(physcion, II)、大黄素(emodin, III)、芦荟大黄素(aloe-emodin, IV)、橙黄决明素(aurantio-obtusin, V)、大黄素甲醚-8-O-β-D-葡萄糖苷(physcion-8-O-β-D-glucoside, VI)。均为首次从中国产决明中分得。

1 材料与仪器

决明子药材购于沈阳市第一制药厂,产地广东,由上海中医药大学王峥涛教授鉴定为决明子 *C. obtusifolia* L. 的干燥成熟种子。

熔点用 X-4 显微熔点测定仪(上海分析光学仪器厂)。红外光谱用 Burker IFS-55 红外分光光度计,核磁共振仪用 Burker ARS-300 型光谱仪。大孔

吸附树脂为四川省中药研究所 WLD 型树脂。柱色谱(100~300 目),薄层色谱用硅胶 H(10~40 μm)均为青岛海洋化工厂生产。色谱用试剂均为分析纯。

2 提取与分离

决明子药材 200 kg,用水提取 3 次(8 倍,2 h; 6 倍,1.5 h; 6 倍,1 h),过滤,合并提取液,放冷,经 WLD 树脂吸附。先用水冲洗至近无色,再用 70% 乙醇冲洗至近无色,回收乙醇,浓缩,干燥,得干膏。将样品分别用硅胶(200~300 目)柱层析(氯仿-甲醇-水系统),以及硅胶 H 干柱层析,分得 I~VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 砖红色针状结晶(乙酸乙酯), Borntrager's 反应阳性, mp 209℃~210℃,根据 UV, IR, ¹H NMR 数据的推测及与文献对照^[1],确定为大黄酚。

化合物 II: 淡黄色针状结晶(乙酸乙酯), mp 197℃~198℃,紫外灯光(254 nm)下显橙黄色荧光, Borntrager's 反应阳性,醋酸镁薄层显橙红色。根据 UV, IR, ¹H NMR 数据的推测及与文献对照^[2],确定为大黄素甲醚。

化合物 III: 橙黄色针状结晶(乙酸乙酯), mp 255℃~256℃,紫外灯光(254 nm)下显橙黄色荧光, Borntrager's 反应阳性。根据 UV, IR, ¹H NMR