

草豆蔻鲜果壳挥发油的化学成分分析

晏小霞, 王茂媛, 王祝年, 王建荣

(中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所 农业部热带作物种质资源利用重点开放实验室, 海南 儋州 571737)

Analysis of chemical constituents of volatile oil from fresh shell of *Alpinia katsumadai* YAN Xiao-xia, WANG Mao-yuan, WANG Zhu-nian, WANG Jian-rong (Key Laboratory of Tropical Crops Germplasm Resources Utilization, Ministry of Agriculture, Tropical Crops Genetic Resources Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Danzhou 571737, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2010, 19(3): 94-96

Abstract: The volatile oil from fresh shell of *Alpinia katsumadai* Hayata was obtained by steam distillation method, and its chemical constituents were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Fifty-two compounds accounting for 99.26% of total content of the volatile oil are identified. The main chemical constituents are terpenoids, including twenty-two monoterpenoids and twenty sesquiterpenoids, which are accounting for 84.07% and 8.63% of total content of the volatile oil, respectively. The relative contents of 1,8-cineole (19.18%), β -pinene (11.76%), terpinene-4-ol (10.42%), α -thujone (10.01%), *p*-cymene (9.28%) and α -pinene (6.22%) are higher in the volatile oil. It is concluded that there are various bioactive constituents in the volatile oil from fresh shell of *A. katsumadai*, and the value of exploitation and utilization of *A. katsumadai* shell is very high.

关键词: 草豆蔻; 鲜果壳; 挥发油; 化学成分; 萜类; 气相色谱-质谱联用

Key words: *Alpinia katsumadai* Hayata; fresh shell; volatile oil; chemical constituent; terpenoids; GC-MS

中图分类号: Q946.85; R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2010)03-0094-03

草豆蔻 (*Alpinia katsumadai* Hayata) 又名草蔻、豆蔻等, 为姜科 (Zingiberaceae) 山姜属 (*Alpinia* Roxb.) 植物, 主要分布于海南、广东、广西和云南等省区。草豆蔻以其干燥近成熟的种子入药, 气香、性温、味辛, 具有燥湿健脾、温胃止呕的功效, 临床上用于治疗寒湿内阻、脘腹胀满冷痛、噎气呃逆、不思饮食等症^[1]。在炮制草豆蔻药材时, 果壳通常作为废弃物, 这在一定程度上造成资源浪费。目前, 对草豆蔻种子、叶和花的挥发油成分已有一些研究报道^[2-6], 但对果壳挥发油成分的研究尚未见报道。作者采用水蒸气蒸馏法从草豆蔻鲜果壳中提取出挥发油, 采用气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 并结合峰面积归一化法对草豆蔻鲜果壳挥发油的化学成分及其相对含量进行分析, 以期对草豆蔻果壳的深度开发利用提供依据。

1 材料和方法

1.1 材料

供试草豆蔻果实于 2009 年 7 月采自海南儋州中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所南药种质圃, 经该所王祝年研究员鉴定, 凭证标本 (CDK2009071502) 保存于中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所。将去除种子后的鲜果壳带回实验室, 备用。

1.2 方法

称取 445 g 草豆蔻鲜果壳, 切碎后采用水蒸气蒸馏法蒸馏 5 h, 获得的挥发油用无水硫酸钠干燥。

使用毛细管气相色谱-质谱联用仪 (HP6890/HP5973 GC/MS 联用仪, 美国惠普公司生产) 进行 GC-MS 分析。气相色谱条件: 色谱柱为 HP-5MS 弹性石英毛细管柱 (5% phenyl methyl siloxane, 30 m×0.25 mm×0.25 μ m)。柱温 50 $^{\circ}$ C, 保留 2 min; 以 5 $^{\circ}$ C·min⁻¹ 速率升温至 300 $^{\circ}$ C, 保持 15 min; 气化室温度 250 $^{\circ}$ C; 载气为高纯氮气 (99.999%); 柱前压 7.62 psi; 载气流量 1.0 mL·min⁻¹; 进样量 1 μ L; 分流比 20:1。质谱条件: EI 离子源, 离子源温度 230 $^{\circ}$ C, 四极杆温度 150 $^{\circ}$ C, 电子能量 70 eV, 发射电流 34.6 μ A, 倍增器电压 1 071 V, 接口温度 280 $^{\circ}$ C, 相对分子质量扫描范围 10 ~ 550 amu。

1.3 数据处理及质谱检索

通过 HPMSD 化学工作站, 结合 NIST05 质谱图库和 WILEY275 质谱图库进行成分鉴定, 并采用峰面积归一化法计算各化学成分的相对含量。

2 结果和讨论

利用水蒸气蒸馏法从草豆蔻鲜果壳中得到 0.443 g 具有

收稿日期: 2009-11-27

基金项目: 国家农业部农业生物资源保护与利用项目 (2130135); 国家农业部热带作物种质资源保护项目 (09RZZY-05)

作者简介: 晏小霞 (1979—), 女, 江西新余人, 硕士, 助理研究员, 主要从事热带药用植物种质资源研究。

特殊香味的淡黄色透明油状物(即挥发油),得率为0.10%。经GC-MS分析,共从草豆蔻鲜果壳挥发油中分离出61个峰,鉴定出其中52个成分(表1),占挥发油总含量的99.26%。由表1可见,草豆蔻鲜果壳挥发油中主要含萜烯及其含氧衍生物以及少量的酸、酯、醇、酮、萘类化合物。其中,萜类化合物42种,总相对含量占挥发油总含量的92.70%,包括22个单萜化合物(总相对含量84.07%)和20个倍半萜化合物(总相对

含量8.63%);其他10种成分的总相对含量仅占挥发油总含量的6.56%。

草豆蔻鲜果壳挥发油中相对含量较高的化学成分依次为1,8-桉叶素(19.18%)、 β -蒎烯(11.76%)、松油烯-4-醇(10.42%)、 α -侧柏酮(10.01%)、对-聚伞花素(9.28%)和 α -蒎烯(6.22%),这6种化合物的总相对含量占挥发油总含量的66.87%。

表1 草豆蔻鲜果壳挥发油的化学组成及相对含量

Table 1 Composition and relative content of volatile oil from fresh shell of *Alpinia katsumadai* Hayata

保留时间/min Retention Time	成分 Compound	分子式 Molecular formula	相对含量/% Relative content	保留时间/min Retention Time	成分 Compound	分子式 Molecular formula	相对含量/% Relative content
7.12	2-庚醇 2-heptanol	C ₇ H ₁₆ O	1.49	17.59	辣薄荷酮 piperitone	C ₁₀ H ₁₆ O	0.58
7.78	α -侧柏烯 α -thujene	C ₁₀ H ₁₆	0.37	18.73	1-甲基萘 1-methyl-naphthalene	C ₁₁ H ₁₀	0.40
7.98	α -蒎烯 α -pinene	C ₁₀ H ₁₆	6.22	20.80	α -榄香烯 α -elemene	C ₁₅ H ₂₄	0.12
8.40	莰烯 camphene	C ₁₀ H ₁₆	0.91	20.86	α -胡椒烯 α -copaene	C ₁₅ H ₂₄	0.25
9.27	β -蒎烯 β -pinene	C ₁₀ H ₁₆	11.76	21.69	1,7-二甲基萘 1,7-dimethyl-naphthalene	C ₁₂ H ₂₂	0.15
9.70	β -月桂烯 β -myrcene	C ₁₀ H ₁₆	1.15	21.85	(反,反)- α -法尼烯 (E,E)- α -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	0.09
10.10	α -水芹烯 α -phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	0.57	22.01	檀香烯 santalene	C ₁₅ H ₂₄	0.82
10.47	α -松油烯 α -terpinene	C ₁₀ H ₁₆	0.64	22.37	α -香柠檬烯 α -bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	0.23
10.77	对-聚伞花素 p-cymene	C ₁₀ H ₁₄	9.28	22.88	反- β -法尼烯 (E)- β -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	0.22
10.96	1,8-桉叶素 1,8-cineole	C ₁₀ H ₁₈ O	19.18	23.07	别香橙烯 alloaromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	0.10
11.14	顺-罗勒烯 (Z)-ocimene	C ₁₀ H ₁₆	0.13	23.43	γ -芹子烯 γ -selinene	C ₁₅ H ₂₄	0.22
11.78	γ -松油烯 γ -terpinene	C ₁₀ H ₁₆	2.76	23.73	β -芹子烯 β -selinene	C ₁₅ H ₂₄	0.88
12.69	α -侧柏酮 α -thujone	C ₁₀ H ₁₆ O	10.01	23.94	α -芹子烯 α -selinene	C ₁₅ H ₂₄	0.28
13.11	芳樟醇 linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	1.85	24.20	β -甜没药烯 β -bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	0.16
13.54	小茴香醇 fenchol	C ₁₀ H ₁₈ O	1.96	24.59	δ -杜松烯 δ -cadinene	C ₁₅ H ₂₄	0.30
14.17	诺蒎酮 nopinone	C ₉ H ₁₄ O	0.24	25.55	橙花叔醇 nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.89
14.28	反-松香芹醇 (E)-pinocarveol	C ₁₀ H ₁₆ O	0.52	26.09	氧化石竹烯 caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	0.41
14.37	樟脑 camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	1.88	26.45	胡萝卜醇 carotol	C ₁₅ H ₂₆ O	1.03
14.55	外型-甲基苄基醇 exo-methyl-camphenilol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.17	27.45	τ -葎澄茄醇 τ -cubebol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.34
14.91	松香芹酮 pinocarvone	C ₁₀ H ₁₄ O	0.24	27.80	喇叭茶醇 ledol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.68
15.11	内龙脑 endo-borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	1.84	28.07	τ -依兰油醇 τ -muurolol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.66
15.45	松油烯-4-醇 terpinene-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	10.42	28.70	檀香醇 santalol	C ₁₅ H ₂₄ O	0.20
15.85	丙酸芳樟酯 linalyl propionate	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	2.97	29.15	法尼醇 farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.75
15.89	α -松油醇 α -terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.90	32.21	邻苯二甲酸二甲氧乙酯 bis(2-methoxyethyl) phthalate	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	0.04
15.99	桃金娘烯醇 myrtenol	C ₁₀ H ₁₆ O	0.90	34.20	棕榈酸 palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.20
16.55	乙酸苧酯 fenchyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.16	37.50	油酸 oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.74

萜类化合物是存在于自然界的具有多种生物活性的一类化合物,不少单萜和倍半萜成分具有祛痰、止咳、平喘、消炎、驱风、健胃、清热、解毒、镇痛、驱虫、抗菌或抗肿瘤等活性,在医药、香料、日用化工等领域具有重要用途。草豆蔻鲜果壳挥发油中含有22种单萜和20种倍半萜,其生物活性可能是多方面的。其中,相对含量最高的1,8-桉叶素具有抗菌、杀虫、疏

风解热、祛湿解毒的功效,同时对多种药物具有良好的透皮渗透作用,多用于医药及医药产品制造,也常作为日用品工业、食品添加剂、工业催化剂及其他多种应用领域的化工原料^[7]; β -蒎烯具有抗炎、祛痰和抗真菌作用^[8]; 松油烯-4-醇对棉铃虫 [*Helicoverpa armigera* (Hubner)]、小菜蛾 [*Plutella xylostella* (L.)]、粘虫 [*Leucania separata* (Walker)] 和玉米象 [*Sitophilus*

zeamais (Motschulsky)]等多种害虫均表现出强烈的熏蒸、忌避及触杀活性,在害虫抗性治理中具有潜在的应用价值^[9];侧柏酮具有平喘止咳作用^[10];对-聚伞花素具有祛痰、平喘、抗菌、消炎、驱虫、杀虫等作用,实验证实其祛痰作用确切、疗效快、副作用小^[11-12]; α -蒎烯具有镇咳、祛痛及抗真菌作用^[8]。可见,草豆蔻鲜果壳挥发油具有广泛的应用前景,可进行进一步的深度开发研究。

致谢: 本工作得到贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室的大力支持,特此致谢!

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2005 年版(一部) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 165.
- [2] 于萍, 崔兆杰, 邱琴, 等. 草豆蔻挥发油化学成分的 GC/MS 研究[J]. 中国现代应用药学杂志, 2002, 19(2): 135-137.
- [3] 金宏, 赵文英, 公衍玲. 草豆蔻挥发油气相色谱-质谱指纹图谱研究[J]. 医药导报, 2009, 8(5): 585-587.
- [4] 黄天来, 赵萍, 冯美蓉, 等. 白豆蔻、草豆蔻、高良姜挥发油成分研究[J]. 广州中医学院学报, 1990, 7(2): 95-101.
- [5] Saiki Y, Ishikawa Y, Uchida M, et al. Essential oil from Chinese

drug 'caodoukou', the seeds of *Alpinia katsumadai* [J]. Phytochemistry, 1978, 17: 808-809.

- [6] Peng N, Hu Y M, Zhao J Y, et al. Chemical composition of the essential oils of two *Alpinia* species from Hainan Island, China [J]. Zeitschrift für Naturforschung, 2004, 59: 157-160.
- [7] 王文元, 顾丽莉, 吴志民. 1,8-桉叶油素的研究进展[J]. 食品与药品, 2007, 9(02A): 56-59.
- [8] 纳智. 圆瓣姜花根茎挥发油的化学成分[J]. 热带亚热带植物学报, 2006, 14(5): 417-420.
- [9] 陈根强, 冯俊涛, 马志卿, 等. 松油烯-4-醇对几种昆虫的熏蒸毒力及其致毒症状[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2004, 32(7): 50-52, 56.
- [10] 吴翠萍, 吴国欣, 陈密玉, 等. 石芥苧精油的 GC-MS 分析及其抑菌活性的研究[J]. 植物资源与环境学报, 2006, 15(3): 26-30.
- [11] 蔡衡青, 黄诗旦, 刘广江. 鸡草药促长剂试验报告[J]. 广东畜牧兽医科技, 1991(1): 12-16.
- [12] 李兵. 土荆芥精油提取、成分分析及其对小菜蛾生物活性的研究[D]. 福州: 福建农林大学植物保护学院, 2007.

(上接第 88 页 Continued from page 88)

较广泛的应用^[8]。本研究结果表明,红叶椿林分内不同垂直高度处的风速差异较大,其中树冠处风速最低,树干中下部侧枝较少,风速较大,因此红叶椿适宜构建疏透型防风林。然而,为使红叶椿防风林更有效地发挥防护作用,还需进一步确定其合理的疏透度以及适宜的株行距等结构参数。

参考文献:

- [1] 李琦, 吴晓春, 张于卉. 对上海沿海防护林建设若干问题的探讨[J]. 防护林科技, 2006(3): 103-105.
- [2] 贺芳芳. 上海市郊林带的防风效应分析[J]. 中国农业气象, 2007, 28(4): 399-402.

- [3] 韩玉洁, 孙海菁, 朱春玲, 等. 上海沿海防护林树种适应性评价[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2010, 34(4): 165-168.
- [4] 杨秋珍, 徐明, 沈烈英, 等. 台风大风与防护林带防护效应初步研究[C]//中国气象学会. 中国气象学会 2005 年年会论文集. [出版地不详]: [出版者不详], 2005: 3080-3087.
- [5] 孙玉亭, 霍兆发, 高桥英纪, 等. 防风网小气候效应的初步分析[J]. 农业气象, 1985(4): 35-39.
- [6] 查同刚, 孙向阳, 于卫平, 等. 宁夏地区农田防护林结构与小气候效应[J]. 中国水土保持科学, 2004, 2(4): 82-86.
- [7] 叶功富, 王小云, 卢昌义, 等. 福建东山水麻黄基干林内的风速变化规律[J]. 海峡科学, 2008(10): 71-73.
- [8] 朱鸿梅, 王元, 徐烈, 等. 疏透型林带防护效应的实验及理论研究[J]. 干旱区研究, 2004, 21(4): 369-373.