

广西姜黄挥发油两种提取方法的比较研究

刘红星, 陈福北, 黄初升*

(广西师范学院 化学系, 南宁 530001)

摘要: 以广西姜黄那坡县种植的姜黄为原料, 以水蒸汽蒸馏法和以石油醚为溶剂的索氏提取法, 分别提取挥发油, 并用 GC-MS 分析法对这些以不同加工途径获取的姜黄挥发油进行成分分析, 比较了不同的加工办法对挥发油的加工得率、主要成分和含量的影响。研究表明: 广西那坡的姜黄挥发油主要成分为: α -姜黄烯、芳姜黄酮、(-)-姜烯、 β -倍半水芹烯、 β -姜黄酮、 α -姜黄酮、4-(1,5-二甲基-4-己烯基)-2-环己烯酮、 β -没药烯。

关键词: 姜黄; 挥发油; GC-MS 分析; 提取方法

中图分类号: Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2007)05-0796-05

Comparison of two methods for extracting volatile oil from *Curcuma longa* in Guangxi

LIU Hong-Xing, CHEN Fu-Bei, HUANG Chu-Sheng*,

(Department of Chemistry, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China)

Abstract: In this study, the volatile oil was extracted from *Curcuma longa* growing in Napo, Guangxi by using steam distillation and Soxhelt method. The chemical components of the volatile oil were analyzed by GC-MS. Effect of different methods on yield, main components and relative contents was compared simultaneously. The result shows that the main chemical constituents of the volatile oil are α -curcumene, (-)-Zingiberene, Ar-turmerone, β -Sesquiphellandrene, β -Turmerone, α -Turmerone, 4-(1,5-dimethyl-hex-4-enyl)-cyclohex-2-enone, and β -bisabolene.

Key words: *Curcuma longa*; volatile oil; GC-MS; extraction method

姜黄(*Curcuma longa*)为多年生草本, 隶属被子植物门、单子叶植物纲、姜科, 是姜黄属植物中的一个品种; 主产地为东南亚, 在我国主要分布于陕西、长江流域及其以南地区, 栽培或野生。常用的中药郁金、莪术和姜黄均来源于该属植物(吴德邻, 1981)。姜黄属植物应用于中药已经有数千年历史, 记载于历版《中华人民共和国药典》, 其主要生物活性成分为姜黄素类化合物和挥发油, 前者具有降血脂、抗凝、抗氧化、利胆、抗癌、抗 HIV 等作用(韩婷等, 2001; Ishita 等, 2004); 而后者具有明显的祛痰、止咳以及预防哮喘发作的作用(李诚秀等, 1998)和抗肿瘤、抗血栓、抗菌、抗病毒等多种药理活性(梁广等, 2006), 能明显抑制人急性早幼粒白血病细胞株

HL-60, 肝胚细胞癌 HepG2 瘤株细胞的增殖和刺激小鼠脾细胞的增殖(石雪蓉等, 2003)。

目前, 有关姜黄挥发油的提取方法主要有: 水蒸汽蒸馏法、溶剂萃取法(如超声波辅助提取法、索氏提取法)和超临界 CO₂ 提取等方法(梁广等, 2006); 在 GC-MS 分析上, 在已有的研究当中, 水蒸汽蒸馏法(侯卫等, 1999; 汤敏燕等, 2000; 唐课文等, 2004)、超声波辅助提取法(陈晓颖, 2001)和超临界 CO₂ 提取法(吴惠勤等, 2000)所得的挥发油的 GC-MS 分析已见诸报端。然而, 对索氏提取法所得的姜黄挥发油进行 GC-MS 分析目前国内尚未见有相关报道, 为此, 本文采用了水蒸汽蒸馏和以石油醚为溶剂的索氏提取这两种方法对采自广西那坡县的姜黄分别提取挥发油,

收稿日期: 2006-09-30 修回日期: 2007-03-27

基金项目: 广西自然科学基金(0447036, 0679023); 广西教育厅重点项目([2003]22); 广西硕士研究生科研创新项目([2006]40)[Supported by Natural Science Foundation of Guangxi(0447036, 0679023); Key Item of Guangxi Education Department([2003]22); Scientific Research Innovation Project for Guangxi Postgraduate([2006]40)]

作者简介: 刘红星(1954-), 女, 湖北武汉人, 高级工程师, 主要从事天然产物化学研究及分析测试工作。

* 通讯作者(Author for correspondence): 博士, 教授, 主要从事天然产物化学研究, (E-mail) huangcs@gxct.edu.cn.

并进行 GC-MS 分析,比较研究了这两种加工途径对姜黄挥发油的性能指标、组成和含量方面的影响。

1 材料与方法

1.1 姜黄样品、仪器及试剂

姜黄的根茎(采自广西那坡县姜黄种植基地)、索氏提取器、Agilent GC6890N/MS5973N 气相-质谱仪、WYA3 阿贝折射仪、WYA-2S 折射仪、BS200S 电子天平、SHB-B95 型多用真空泵、电热恒温水浴箱、RE-52A 型旋转蒸发器、石油醚(分析纯,沸点:60-90 °C)以及一些常规的玻璃仪器。

1.2 GC-MS 测定条件

色谱条件:HP-5MS,5% 苯甲基聚硅石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.125 μm)色谱柱,载气为高纯氦气。进样口温度 230 °C,程序升温:柱温 100 °C 进样,进样后保留 1 min,然后以 20 °C/min 升至 150 °C,再以 4 °C/min 升至 200 °C,柱后 280 °C 保留 2 min。各组分的相对含量采用峰面积归一化法进行定量。质谱条件:接口温度:250 °C,电离方式:EI,电子能量:70 eV,离子源温度:250 °C,四极杆温度:150 °C,调谐方式:标准调谐,质量扫描范围:35~550 amu,电子倍增电压:1 100V。获得的质谱数据通过 NIST 质谱图库进行检索。

表 1 不同加工途径的挥发油得率及性质

Table 1 Yield and property of volatile oil extracted by different methods

实验编号 No.	A	B	C
加工方法 Method	水蒸汽蒸馏	索氏提取	先索氏提取后 水蒸汽蒸馏
原料 Raw material(g)	姜黄粉 48.250	姜黄粉 27.914	姜黄粉 48.048
产物 Product(g)	1.176	2.075	2.042
提取率 Yield(%)	3.65	7.43	4.25
折光率 n_D^{20}	1.509 9	1.508 5	1.512 6
外观 Color	无色至淡黄色 液体	棕色至棕褐色 液体	无色至淡黄色 液体
气味 Odor	具有典型的 生姜黄气味	具有典型的 生姜黄气味	具有生姜黄气 味,气味柔和

1.3 挥发油的提取

取来自广西那坡县的姜黄(已在室内自然晾干、保存 8 个月),将其粉碎成 20~40 目的粉末,分别按以下方法提取挥发油:A. 水蒸汽法:取姜黄粉 48.250 g 以普通玻璃水蒸汽蒸馏装置蒸馏 5 h 以上,至馏出液无明显油珠为止,静置、分液,得油

1.176 g,测定其折光指数并进行 GC-MS 分析。B. 索氏提取法:取姜黄粉 27.914 g,装进索氏提取器,以 1:4(W/V)石油醚(bp. 60~90 °C,AR),在浴温为 90 °C 的条件下索氏提取 9 h 以上,至索氏提取器浸提筒内的溶液无明显颜色为止,将提取液以水泵减压回收溶剂,得油 2.075 g,测定其折光指数并进行 GC-MS 分析。C. 净油:取姜黄粉 48.048 g,按上述 B 方法索氏提取姜黄油,然后将所得姜黄油 3.570 g 以普通玻璃水蒸汽蒸馏装置蒸馏至馏出液无明显油珠为止,静置、分液,得净油 2.042 g,测定其折光指数及进行 GC-MS 分析。

2 结果与讨论

这两种提取方法所得的姜黄挥发油的物化性状见表 1。这些姜黄挥发油的气相-质谱数据通过 NIST 标准质谱图库检索,并结合参考文献(丛浦珠等,2003;杨峻山,2005;任凤莲等,2006)进行分析、鉴定。所得结果见表 2,挥发油的总离子流量图见图 1~3。

由表 1 可知,从产品的外观上:以净油及水蒸汽法所提的挥发油的颜色最好,而姜黄净油的气味相对较柔和。从净油的提取实验中,我们发现以索氏法提取的挥发油含有部分不挥发性的粘性树脂状物质,所以如果要开发姜黄挥发油下游产品,要根据具体的用途来选择姜黄挥发油的提取方法。

从表 2 可知,通过 GC-MS 分析,这三种姜黄挥发油共分离出的 55 个成分,共鉴定了 23 个组分。这些组分通过峰面积归一化法进行定量,计算其相对含量(表 2)。其中从水蒸汽蒸馏法提取的挥发油中用色谱共分离出 36 个成分,鉴定了 16 个组分,已鉴定物质的相对含量占总含量的 76.88%,从索氏法提取挥发油中用色谱共分离出 35 个成分,鉴定了 21 个成分,占总含量的 89.10%;而从净油中分离出的 40 个色谱组分中共鉴定出 16 个成分,占总含量的 75.67%。

从表 2 还知,这些姜黄挥发油中所含化学成分主要为: α -姜黄烯(7.20%~26.03%)、芳姜黄酮(8.20%~25.78%)、(-)-姜烯(0~23.92%)、 β -倍半水芹烯(0.3%~15.73%)、 β -姜黄酮(0.76%~10.85%)、 α -姜黄酮(1.97%~11.30%)、4-(1,5-二甲基-4-己烯基)-2-环己烯酮(0~5.15%)、 β -没药烯(4%~5.35%)。这三种姜黄挥发油共有的化学成分有 19 种,含量较高的为 α -姜黄烯、 β -倍半水芹烯、芳姜黄酮、 β -姜黄酮、 β -没药烯等。

挥发油的组分与含量随加工方法的改变而有所

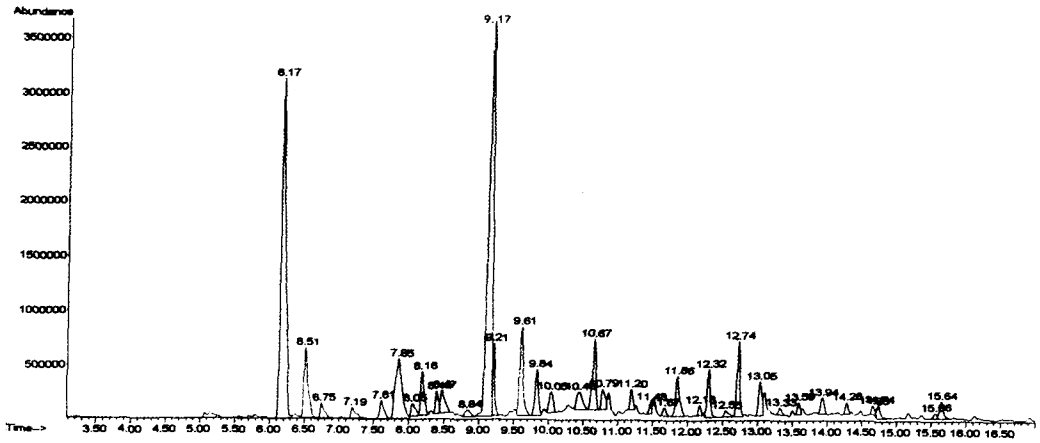


图 1 水蒸汽法总离子流量图

Fig. 1 GC-MS total ion chromatograms of volatile oil extracted from *Curcuma longa* by steam distillation

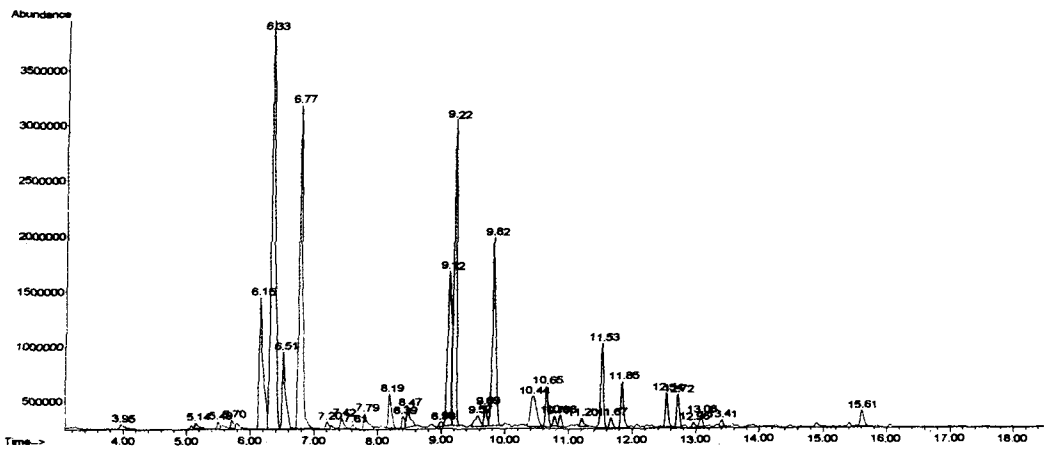


图 2 索氏提取法总离子流量图

Fig. 2 GC-MS total ion chromatograms of volatile oil extracted from *Curcuma longa* by Soxhelt method

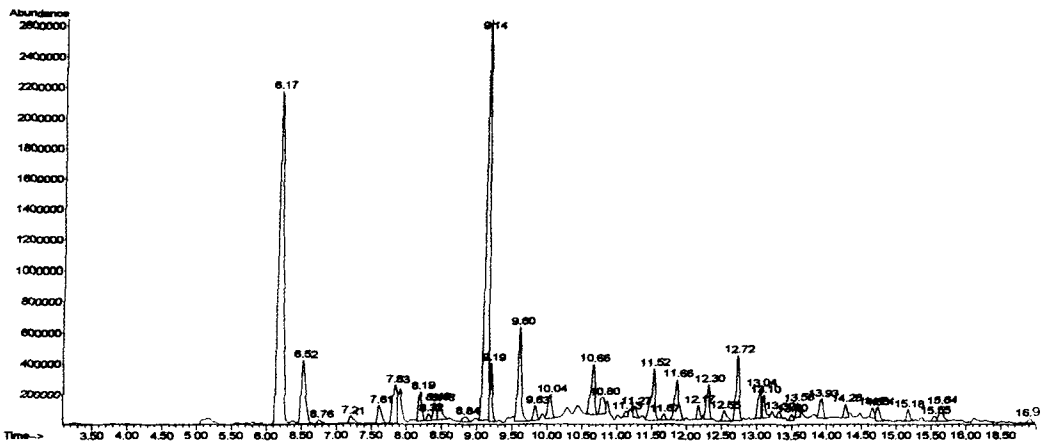


图 3 姜黄净油总离子流量图

Fig. 3 GC-MS total ion chromatograms of absolute oil extracted from *Curcuma longa*

变化:这主要体现在(-)-姜烯、 β -倍半水芹烯、芳姜黄酮、 β -姜黄酮、 α -姜黄烯这几个组分上,通过水蒸汽

法获取的 A、C 挥发油中没有鉴定出(-)-姜烯,而在索氏法提取的 B 挥发油中其(-)-姜烯含量却高达 22%以上;在水蒸汽法获取的挥发油 A、C 中 α -姜黄烯、芳姜黄酮含量超过 22%,但在 B 中这二者的含量明显降低,降幅达 10%; β -倍半水芹烯与 β -姜黄酮也有类似情况,这些变化可能与加工方法有关,因为水蒸汽蒸馏法的加工温度相对较高,高温的蒸汽与原料长时间接触,有可能引致上述组分向热稳定性更高的组分转变,其真正原因有待进一步研究。

由表 1、2 看出,这两种方法所得姜黄挥发油得率

均比国内文献报道的其它产地的高(谢嘉林等,1993;侯卫等,1998;汤敏燕等,2000;周欣等,2004),这说明那坡的姜黄含量相对较高。在这几种挥发油中均未鉴定出文献报道中的吉马酮、莪术醇、L-香芹醇、莪术酮、莪术二酮、樟脑等成分(汤敏燕等,2000;吴惠勤,2000;唐课文等,2004),但存在于同属温郁金(*Curcuma wenyujin*)的反式大茴香脑(Cao 等,2006)在这次测定中却有发现。此外,棕榈酸、棕榈酸乙酯、 α -氧基没药烯等成分在国内有关姜黄挥发油成分分析论文中尚未见报道。这些差异可能与产地不同有关。

表 2 姜黄挥发油化学组成及相对含量

Table 2 Chemical constituents and relative contents of volatile oil extracted from *Curcuma longa*

峰编号 No.	保留时间 RT	化合物 Compounds	分子量 Mr	分子式 Formular	相对含量 Relative contents (%)		
					A	B	C
1	3.95	反式大茴香脑 Trans-Anethole	148	C ₁₀ H ₁₂ O	—	0.30	—
2	5.14	β -香柠檬烯 β -Bergamotene	204	C ₁₅ H ₂₄	—	0.23	—
3	5.49	未鉴定			—	0.27	—
4	5.70	β -顺-金合欢烯 β -cis-Farnesene	204	C ₁₅ H ₂₄	—	0.34	—
5	6.17	α -姜黄烯 α -curcumene	202	C ₁₅ H ₂₂	22.35	7.20	26.03
6	6.33	(-)-姜烯(-)-Zingiberene	204	C ₁₅ H ₂₄	—	22.12	—
7	6.51	β -没药烯 β -bisabolene	204	C ₁₅ H ₂₄	4.29	3.67	4.62
8	6.75	β -倍半水芹烯 β -Sesquiphellandrene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.88	15.24	0.3
9	6.90	未鉴定			—	—	—
10	7.19	β -没药烯 β -bisabolene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.76	0.33	0.63
11	7.42	γ -榄香烯 γ -Elemene	204	C ₁₅ H ₂₄	—	0.55	—
12	7.61	联异丙基苯 Dicumene	238	C ₁₈ H ₂₂	1.14	0.23	1.20
13	7.85	未鉴定	218		5.88	0.95	2.71
14	8.05	未鉴定	216		0.80	—	—
15	8.18	(+)- α -没药醇(+)- α -bisabolol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	2.23	1.51	1.62
16	8.40	未鉴定	218		1.00	0.47	0.85
17	8.47	二-表-雪松烯 Di-epi-Cedrene	204	C ₁₅ H ₂₄	1.39	1.00	0.96
18	8.84	未鉴定	218		0.50	0.25	0.42
19	9.17	芳姜黄酮 Ar-turmerone	216	C ₁₅ H ₂₀ O	25.78	8.20	23.30
20	9.21	α -姜黄酮 α -Turmerone	218	C ₁₅ H ₂₂ O	1.97	11.30	2.20
21	9.54	α -雪松烯 α -Cedrene	204	C ₁₅ H ₂₄	—	—	—
22	9.61	4-(1,5-二甲基-4-己烯基)-2-环己烯酮 4-(1,5-dimethyl-hex-4-enyl)-cyclohex-2-enone	206	C ₁₄ H ₂₂ O	4.63	0.84	5.15
23	9.69	未鉴定	220		—	0.80	—
24	9.84	β -姜黄酮 β -Turmerone	218	C ₁₅ H ₂₂ O	2.30	8.87	0.76
25	10.05	未鉴定	216		1.29	—	1.53
26	10.45	莪术烯醇 Curcumenol	234	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	1.49	2.63	3.20
27	10.67	α -氧基没药烯 α -Oxobisabolene	220	C ₁₅ H ₂₄ O	3.48	1.51	1.31
28	10.79	未鉴定	234		1.20	0.38	—
29	10.86	未鉴定				0.47	—
30	11.13	未鉴定			—	—	0.27
31	11.20	(6s)-2-甲基-6[(1s)-4-甲叉-2-环己烯-1-基]-2-庚烯-4-酮 curlone	218	C ₁₅ H ₂₂ O	0.86	0.38	0.51
32	11.48	未鉴定			0.43	—	—
33	11.53	未鉴定	234			3.31	3.28
34	11.67	未鉴定	234		0.43	0.46	—
35	11.86	7 α -羟基-6,10-环金合-3(15)-烯-2-酮 7 α -hydroxy-6,10-cyclofarnes-3(15)-en-2-one	238	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	2.38	1.85	2.83
36	12.18	未鉴定	222		0.39	—	0.63

续表 1

峰编号 No.	保留时间 RT	化合物 Compounds	分子量 Mr	分子式 Formular	相对含量 Relative contents (%)		
					A	B	C
37	12.32	未鉴定	234		2.26	—	1.70
38	12.55	未鉴定	234		0.43	1.36	0.72
39	12.74	未鉴定	234		3.30	1.26	3.29
40	12.96	未鉴定			—	0.22	—
41	13.05	未鉴定	220		1.74	0.46	1.52
42	13.10	未鉴定			—	—	1.06
43	13.33	未鉴定			0.31	—	0.33
44	13.41	未鉴定			—	0.26	—
45	13.50	未鉴定			—	—	0.27
46	13.59	未鉴定	236		0.51	—	0.67
47	13.94	未鉴定	236		0.88	—	1.23
48	14.28	未鉴定			0.48	—	0.69
49	14.66	未鉴定			0.39	—	0.49
50	14.74	未鉴定			0.64	—	0.84
51	14.93	n-棕榈酸 n-Hexadecanoic acid	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	—	—	—
52	15.18	未鉴定			—	—	0.61
53	15.56	未鉴定			0.26	—	0.30
54	15.64	棕榈酸乙酯 Hexadecanoic acid, ethyl ester	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.95	0.80	1.05
55	16.91	未鉴定	236		—	—	0.28

参考文献:

- 丛浦珠,李笋玉. 2003. 天然有机质谱学[M]. 北京:中国医药科技出版社:813—827
- 石雪蓉,顾健,谭睿. 2003. 姜黄挥发油抗肿瘤作用机制研究[J]. 中药药理与临床,19(6):15—16
- 吴德邻,陈升振,蔡希陶. 1981. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社,16(2):58—64
- 杨峻山. 2005. 实用天然产物手册—萜类化合物[M]. 北京:化学工业出版社:87
- 侯卫,韩素丽,王鸿梅. 1999. 姜黄挥发油化学成分的分析[J]. 中草药,30(1):15
- 谢嘉林,谢国家. 1993. 姜黄挥发油的提取试验[J]. 上饶师专学报,6:85—88
- Cao J, Qi ML, Fang LH, et al. 2006. Solid-phase microextraction-gas chromatographic-mass spectrometric analysis of volatile compounds from *Curcuma wenyujin* Y. H. Chen et C. Ling[J]. *J Pharm Biomed Anal*, 40(3):552—558
- Cao J, Qi ML, Zhang Y, et al. 2006. Analysis of volatile compounds in *Curcuma wenyujin* by headspace solvent microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Anal Chim Acta*, 561:88—95
- Chen XY(陈晓颖). 2001. Compared with two methods of extraction volatile oil from *Curcuma longa* by GC-MS(用 GC/MS 法比较姜黄挥发油的两种提取方法)[J]. *Acta J GCP(广东药学院学报)*, 17:293—296
- Han T(韩婷), Mi HM(宓鹤鸣). 2001. Advances in research of constituents and pharmacological activities of *Curcuma longa*(姜黄的化学成分及药理活性研究进展)[J]. *Pharm J Chin PLA(解放军药学报)*, 17(2):95—97
- Ishita chattapadhyay, Kaushik Biswas, Uday Bandyopadhyay, et al. 2004. Turmeric and curcumin: biological actions and medicinal applications[J]. *Current Science*, 87(1):44—53
- Li CX(李诚秀), Li L(李玲), Luo J(罗俊), et al. 1998. Effect of turmeric volatile oil on the respiratory tract(姜黄挥发油对呼吸道作用的研究)[J]. *China J Chin Mat Med(中国中药杂志)*, 23(10):624—625
- Liang G(梁广), Yang SL(杨树林), Li XK(李校堃). 2006. Progress of research on the phytochemistry of plants of *Curcuma* Genus(姜黄属植物的植物化学研究进展)[J]. *Chemistry Online(化学通报网络版)*, 69:1—9
- Ren FL(任凤莲), Liu Y(刘咏), Yu WF(禹文峰). 2006. Qualitative and quantitative analysis of diosgenin distilled from *Dioscorea zingiberensis*(黄姜中薯蓣皂甙元的提取及定性定量分析)[J]. *Guihaia(广西植物)*, 26(6):684—686
- Tang KW(唐课文), Chen GB(陈国斌). 2004. Analysis of chemical component of volatile oil from Turmeric by Gas Chromatography-Mass Spectrometry(气相色谱-质谱法分析姜黄挥发油化学成分)[J]. *J Chin Mass Spectro Soci(质谱学报)*, 25:163—165
- Tang MY(汤敏燕), Wang HW(汪洪武), Sun LF(孙凌峰), et al. 2000. Studies on the chemical constituents of essential oils from Chinese traditional drug Jianghuang (Tubers of *Curcuma*)(中药姜黄挥发油化学成分研究)[J]. *J Jiangxi Norm Univ(江西师范大学学报)*, 24:274—277
- Wu HQ(吴惠勤), Zhang GY(张桂英), Shi ZQ(史志强), et al. 2000. Extracting longal oil by SFE CO₂ and analysis(超临界 CO₂ 萃取姜油及其成分的 GC/MS 分析)[J]. *J Chin Mass Spectro Soci(质谱学报)*, 21(4):85—86
- Zhou X(周欣), Li ZW(李章万), Wang DP(王道平). 2004. Effective chemical constituents in essential oils from plants of *Curcuma* Genus(姜科姜黄属植物有效成分的研究)[J]. *J Instru Anal(分析测试学报)*, 23(6):53—56