

生姜不同有机溶剂提取物的 GC-MS 分析

何文珊^{1,4}, 李琳², 李炎³, 郭祀远², 郭宝江⁴

(1. 暨南大学医学院生化教研室, 广东 广州 510630; 2. 华南理工大学轻工研究所, 广东 广州 510640;
3. 暨南大学化学系, 广东 广州 510630; 4. 华南师范大学生物技术研究所, 广东 广州 510630)

摘要: 用 GC-MS 方法从生姜的甲醇、乙酸乙酯和正己烷提取物中分别鉴定了 35、36 和 44 个成分。显示三种有机溶剂提取物主要成分均为萜类化合物, 但萜类含量各不相同: 总萜类及倍半萜类成分的含量随提取溶剂极性增大而增多, 单萜类成分则随提取溶剂极性增大而减少; 具抗氧化活性的不饱和倍半萜成分随提取溶剂极性增大而增多, 说明了生姜有机溶剂提取物的抗氧化活性随提取溶剂极性增大而增强的原因。

关键词: 生姜; 化学成分; 气质联用

中图分类号: Q946-33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-3395(2001)02-0154-05

GC-MS ANALYSIS OF DIFFERENT SOLVENT EXTRACTS OF GINGER

HE Wen-shan^{1,4}, LI Lin², LI Yan³, GUO Si-yuan², GUO Bao-jiang⁴

(1. Dept. of Biochemistry, Medical College, Jinan University, Guangzhou 510630, China; 2. Institute of Light Industry & Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 3. Dept. of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510630, China; 4. Institute of Biotechnology South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

Abstract: Essential oil, extracted from the rhizomes of ginger, was analysed by GC-MS. Thirty-five, 36 and 44 constituents were identified respectively from the methanol, ethyl acetate and hexane extracts. Principal constituents detected in the three extracts were terpenes, but the composition and contents of the terpenes were different. The contents of total terpenes and sesquiterpenes increased with increasing polarity of the solvents used for extraction, but the content of monoterpenes decreased. The contents of unsaturated sesquiterpenes with antioxidant activity increased with increasing polarity of extracting solvents. It is shown that the antioxidant activity of ginger extracts increases with increasing polarity of solvents used for extraction.

Key words: Ginger; Chemical compound; GC-MS

研究表明, 生姜对油脂的抗氧化活性与所采用提取溶剂的极性直接相关, 溶剂的极性越强, 其提取物对油脂的抗氧化能力越强^[1]。为解释这种现象, 我们利用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术, 分析了生姜的甲醇、乙酸乙酯、正己烷提取物中的组分, 报道了分析结果。

1 材料和方法

生姜 (*Zingiber officinale* Rosc.) 的甲醇、乙酸乙酯、正己烷提取物, 制备方法同参考文献[1]。采用日本岛津产 Shimazu QP-5000 气质联用仪。

GC 条件 色谱柱为 DB-1 柱, 柱长 28 m, 直径 0.25 mm; 柱压 30 kPa; 分馏比 1/11; 载气流速氮气 10 ml min⁻¹; 进样器温度 270 °C; 升温程序 35 °C (2 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}}$ 160 °C $\xrightarrow{4\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}}$ 190 °C $\xrightarrow{15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}}$ 260 °C (10 min); 升压程序 30 kPa $\xrightarrow{1\text{ kPa min}^{-1}}$ 66 kPa; 进样量 0.4 μl 。

MS 条件 电子能量 70 eV; 电子倍增电压 1.6 kV; 离子源温度 230 °C; 扫描速率 1000 AMU s⁻¹, 扫描范围 20-410。

2 结果和讨论

生姜有机溶剂提取物的 GC-MS 图谱如图 1 所示。利用仪器所配置的谱库进行检索并结合人工解析^[2-4], 分析鉴定其中的组分。各提取物的具体组分及相对含量如表 1 所示。

表 1 生姜不同溶剂提取物中挥发性组分及相对含量

Table 1 Volatile constituents and relative content in different solvent extracts of ginger rhizomes

化合物 (分子量) Compound (MW)	甲醇提取物 Methanol extract		乙酸乙酯提取物 Ethyl acetate extract		正己烷提取物 Hexane extract	
	峰号	含量 (%)	峰号	含量 (%)	峰号	含量 (%)
	Peak No.	Content	Peak No.	Content	Peak No.	Content
乙酸 Acetic acid (60)	1	1.43	1	1.49		
正己烷 Cyclohexane (84)			2	1.19	1-5	1.7
丙酸乙酯 Propanoic acid ethyl ester (102)			3	2.62		
己醛 Hexanal (100)	2	1.77	4	0.96	6	0.58
6-甲基-5-烯-2-庚酮 6-Methyl-5-hepten-2-one (126)	3	0.34			7	0.50
庚烷 Heptane (98)			5	0.46	8	16.82
环己酮 Cyclohexanone (98)			6	0.55	9	25.32
α -蒎烯 α -Pinene (136)			7	1.45		
蒎烯 Camphene (136)			8	0.76	10	0.73
β -月桂烯 β -Myrcene (136)	4	0.66	9	3.24	11	2.85
龙脑 Borneol (154)	5	3.02			12	0.26
芳樟醇 Linalool (154)	6	0.81			13	0.23
1-羟基-2-己烯 2-Hexen-1-ol (100)			10	1.23	14	0.90
α -松油醇 α -Terpineol (154)	7	1.88	11	2.63	15	2.64
香叶醛 Geranial (152)			12	7.06	16	5.52
香叶醇 Geraniol (154)	8	0.36	13	2.12	17	0.34
茴香脑 Anethole (148)			14	0.38	18	0.23
2-十一烷酮 2-Undecanone (170)			15	0.45	19	1.14
乙酸香茅酯 Citronellylacetate (198)	9	0.61	16	5.13	20	1.56
丁香酚 Eugenol (164)	10	0.66	17	0.73		
二乙基己二酯 Diethyladipate (202)	11	1.02	18	2.85	21	1.71
牻牛儿苗醇乙酸酯 Geranyl acetate (196)	12	4.03			22	0.20
可巴烯 Copaene (204)	13	0.29			23	0.46
β -榄香烯 Elemene (204)	14	0.86	19	0.66	24	0.23
姜酮 Zingiberone (204)						

续表 1 (Continued)

化合物 (分子量) Compound (MW)	甲醇提取物 Methanol extract		乙酸乙酯提取物 Ethyl acetate extract		正己烷提取物 Hexane extract	
	峰号	含量 (%)	峰号	含量 (%)	峰号	含量 (%)
	Peak No.	Content	Peak No.	Content	Peak No.	Content
β -石竹烯 β -Caryophyllene (204)	15	0.28	20	1.24	25	0.18
γ -红没药烯 γ -Bisabolene (204)	16	0.42			26	0.22
未知 Unknown	17	0.41			27	0.19
未知 Unknown	18	0.41			28	0.22
石竹烯 Caryophyllene (204)	19	0.38				
α -姜黄烯 α -Curcumene (202)	20	3.68	21	2.73	29	1.62
γ -榄香烯 γ -Elemene (204)	21	2.02	22	1.37	30	0.83
α -姜烯 α -Zingiberene (204)	22	21.24	23	15.07	31	9.95
α -金合欢烯 α -Farnesene (204)	23	12.01	24	9.97	32	5.85
β -红没药烯 β -Bisabolene (204)	24	5.29	25	3.89	33	2.56
吉玛烯 Germacrene (204)					34	0.17
β -金合欢烯 β -Farnesene (204)	25	9.27	26	7.13	35	4.27
姜醇 Zingiberol (222)	26	2.12	27	0.46	36	0.22
顺-橙花叔醇 Z-Nerolidol (222)			28	1.36	37	0.45
榄香醇 Elemol (222)	27	0.34	29	0.43	38	0.22
姜酮 Zingiberone (194)	28	4.51	30	2.18	39	1.00
β -桉叶油醇 β -Eudesmol (222)	29	0.97	31	0.44	40	0.18
棕榈酸甲酯 Hexadecanoic acid methyl ester (270)	30	0.35	32	0.35		
未知 Unknown	31	0.29				
棕榈酸 Hexadecanoic acid (256)	32	0.94	33	1.64	41	0.30
反-橙花叔醇 E-Nerolidol (222)	33	0.30				
未知 Unknown	34	0.71	34	0.37	42	0.19
5-十四烷烯 5-Tetradecyne (194)	35	0.52	35	1.87	43	0.38
未知 Unknown	36	0.76				
法尼醇 Farnesol (222)	37	0.49	36	0.45	44	0.17
仲醛醇 Paraldol (278)	38	0.81	37	0.80	45	0.38
未知 Unknown	39-44	13.73	38-43	12.31	46-52	6.50
总含量 Total		100		100		100

从生姜甲醇提取物中检出了 44 个成分, 鉴定了 35 个成分, 占总检出量的 83.69%; 从乙酸乙酯提取物中检出了 43 个成分, 鉴定出 36 个成分, 占总检出量的 87.32%; 从正己烷提取物中检出了 52 个成分, 鉴定了 44 个成分, 占总检出量的 92.90%, 其中峰号 1-6 为溶剂。

分析结果表明, 生姜三种有机溶剂提取物的成分主要为萜类化合物。将提取物中的主要化学组分进行分类(表 2)表明, 主要成分萜类的含量随着有机溶剂极性的下降而降低, 由甲醇提取物的 69.02% 降到乙酸乙酯提取物的 61.07% 和正己烷提取物的 58.96%。而且, 萜类的种类、含量亦各不同, 甲醇提取物中以倍半萜类为主, 占了 60.14%, 含量最高的 α -姜烯占 21.01%, α -金合欢烯和 β -金合欢烯共占 21.28%, 单萜类只占 8.93%。乙酸乙酯提取物中虽仍以倍半萜类为主, 占 42.68%, 且含量最高的仍为 α -姜烯, 占 15.07%, α -金合欢烯和 β -金合欢烯共占 17.01%, 但单萜类含量已上升到 22.90%。而正己烷提取物则以单萜类为主, 占 36.33%, 且含量最高的

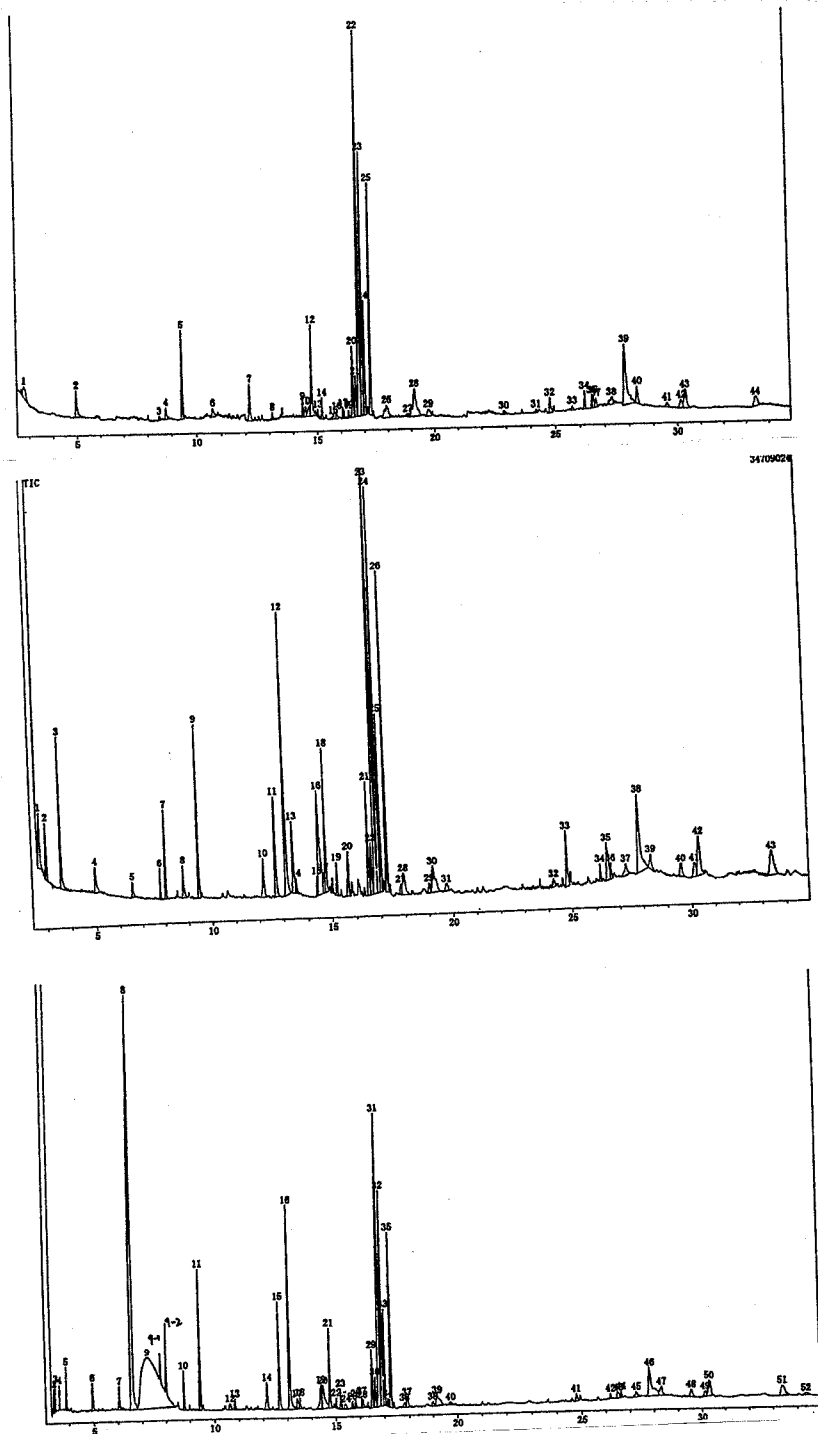


图 1 生姜有机溶剂提取物的 GC-MS 谱图

Fig. 1 GC-MS spectra of organic solvent extracts of ginger rhizomes

a. 甲醇提取物 Methanol extract; b. 乙酸乙酯提取物 Ethyl acetate extract; c. 正己烷提取物 Hexane extract

表2 生姜有机溶剂提取物的主要成分、分类及含量

Table 2 Main compounds, types and relative contents in the different solvent extracts of ginger rhizomes

化合物 Compound	类型 Type	甲醇提取物 Methanol extract		乙酸乙酯提取物 Ethyl acetate extract		正己烷提取物 Hexane extract	
		峰号	含量 (%)	峰号	含量 (%)	峰号	含量 (%)
		Peak No.	Content	Peak No.	Content	Peak No.	Content
α -蒎烯 α -Pinene	单萜 Monoterpene					9	25.32
龙脑 Borneol	单萜 Monoterpene	5	3.02	9	3.24	11	2.85
香叶醛 Geranial	单萜 Monoterpene			11	2.63	15	2.64
香叶醇 Geraniol	单萜 Monoterpene			12	7.06	16	5.52
茴香脑 Anethole	单萜 Monoterpene			13	2.21		
丁香酚 Eugenol	单萜 Monoterpene			16	5.13		
α -松油醇 α -Terpineol	单萜 Monoterpene	7	1.88				
牻牛儿醇乙酸酯 Geranyl acetate	单萜 Monoterpene	12	4.03	18	2.85		
α -姜黄烯 α -Curcumene	倍半萜 Sesquiterpene	20	3.68	21	2.73		
γ -榄香烯 γ -Elerene	倍半萜 Sesquiterpene	21	2.02				
α -姜烯 α -Zingiberene	倍半萜 Sesquiterpene	22	21.24	23	15.07	31	9.95
α -金合欢烯 α -Farnesene	倍半萜 Sesquiterpene	23	12.01	24	9.97	32	5.85
β -红没药烯 β -Bisabolene	倍半萜 Sesquiterpene	24	5.29	25	3.89	33	2.56
β -金合欢烯 β -Farnesene	倍半萜 Sesquiterpene	25	9.27	26	7.13	35	4.27
姜酮 Zingerone	倍半萜 Sesquiterpene	28	4.51	30	2.18		
单萜含量 Contents of monoterpene			8.93		23.12		36.33
倍半萜含量 Contents of sesquiterpene			58.02		40.97		22.63
总含量 Total			66.95		64.09		58.96

为单萜类的 α -蒎烯占 25.32%，倍半萜类只占 22.63%。根据这些检测结果可以看出，生姜有机溶剂提取物中倍半萜类成分的含量随提取溶剂极性的增大而增多，而单萜类成分的含量随提取溶剂极性的增大而减少。

生姜抗氧化成分与活性的研究^[5,6]表明，生姜具抗氧化活性的主要是一些具羟酚类或不饱和烯键结构的成分。由表 2 可看出，生姜有机溶剂提取物经 GC-MS 检测到的具羟酚类结构的成分极少，但倍半萜不饱和成分 α -姜烯、 α -金合欢烯和 β -金合欢烯等的含量随提取溶剂极性的增大而显著增多，亦即具抗氧化活性的不饱和成分随提取溶剂极性的增大而增多。此研究结果在一定程度上解释了生姜有机溶剂提取物的抗氧化活性随提取溶剂极性的增大而增强的原因。

参考文献:

- [1] 何文珊, 李炎, 李琳, 等. 生姜提取物在油脂中抗氧化特性分析 [J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 1999, 27(5): 84-88.
- [2] Heller S R, Miline G W A. EPA/NIH Mass Spectral Data Base [M]. Washington DC: U. S. Department of Commerce, 1980.
- [3] Stenhagen E, Abrahamsson S, McLaffery F W. Registry of Mass Spectral Data. Vol. 1-4 [M]. New York: John Wiley and Sons, 1974.
- [4] 施钧慧, 汪聪慧. 香料质谱图集 [M]. 北京: 中国质谱学会有机专业委员会, 1992.
- [5] Kikuzaki H, Nakatani N. Antioxidant effects of some ginger constituents [J]. J Food Sci, 1993, 58(6):1407-1410.
- [6] 黄雪松. 生姜中天然抗氧化剂的研究现状 [J]. 中国调味品, 1997, 8:2-4.