

生姜提取物中化学成分研究

张杰, 常义生, 曾钺, 李佑, 徐丽丽, 顾正兵* (江苏永健医药科技有限公司, 江苏泰州 225300)

摘要 [目的]分析生姜提取物的化学成分。[方法]采用硅胶柱色谱、制备液相色谱、Sephadex LH-20 柱色谱等多种方法进行分离纯化,并根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。[结果]试验从生姜提取物中分离鉴定了7个化合物,经波谱解析分别鉴定为6-姜烯酚(6-shogaol,1)、5-去氧-6-姜辣醇(6-paradol,2)、8-姜烯酚(8-shogaol,3)、10-姜烯酚(10-shogaol,4)、6-姜酚(6-gingerol,5)、8-姜酚(8-gingerol,6)、10-姜酚(10-gingerol,7)。[结论]试验分离鉴定的化合物2,即5-去氧-6-姜辣醇为在国内首次从生姜中分离得到。

关键词 生姜提取物;化学成分;姜辣素

中图分类号 S632.5 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)25-287-02

Chemical Constituents of Ginger Extract

ZHANG Jie, CHANG Yi-sheng, ZENG Cheng, GU Zheng-bing* et al (Jiangsu Yongjian Medical Science & Technology Co. Ltd., Taizhou, Jiangsu 225300)

Abstract [Objective] To investigate the chemical constituents from ginger extract. [Method] Ginger extract was carried out with column chromatography of silica gel, preparative HPLC and Sephadex LH-20. The structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectroscopic data. [Results] Seven compounds were isolated and identified as 6-shogaol(1), 6-paradol(2), 8-shogaol(3), 10-shogaol(4), 6-gingerol(5), 8-gingerol(6), 10-gingerol(7). [Conclusion] Compound 2 is isolated from ginger extract for the first time in domestic.

Key words Ginger extract; Chemical constituents; Gingerol

生姜为姜科植物姜(*Zingiber officinale* Rosc.)的新鲜根茎,具有解表散寒、温中止呕、化痰止咳、解鱼蟹毒的功效,主治风寒感冒、胃寒呕吐、寒痰咳嗽、鱼蟹中毒^[1]。现代研究表明,生姜具有抗氧化、抗炎、心血管保护、降血糖、降低胆固醇以及抗肿瘤的作用^[2]。生姜中主要活性成分及特征性呈味物质为姜辣素,姜辣素可分为姜酚、姜烯酚、副姜油酮等不同类型^[3]。姜辣素经吸收进入人体后,能产生一种抗氧化酶,其抗氧自由基的作用比维生素E要强很多^[4]。姜烯酚和姜醇有抗肝毒的作用,6-姜烯酚的止咳平喘作用不亚于双氢可代因磷酸酯^[5],6-姜酚和5-去氧-6-姜辣醇具有很好的抗肿瘤活性^[6]。以往文献多是以生姜或干姜原药材为原料对姜的化学成分进行研究^[7-9];此外,生姜不易储存,天暖容易干硬萎缩,天冷又易冻坏霉变和腐烂。为了更好地探究生姜的药用物质基础和发现更多的活性成分,使生姜有更多的药用方式以及方便临床用药,笔者以生姜提取物(醇提)为原料对其姜辣素部分的化学成分进行了系统的研究,旨在为科学利用生姜提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 研究对象。生姜提取物(醇提)为2014年8月购买于西安森再生工程有限公司,批号为SR20140625,经嘉兴学院医学院王峻副教授鉴定为生姜(*Zingiber officinale* Rosc.)的提取物。

1.1.2 主要仪器。Varian Inova 400型核磁共振仪,美国Varian公司;Waters Delta Prep 4000制备型高效液相色谱仪、Q-Tof质谱仪、Waters 1525分析型高效液相色谱仪,均购自美国Waters公司。

作者简介 张杰(1987-),男,湖南长沙人,硕士,从事中药分析和天然药物化学研究。*通讯作者,博士,从事天然药物化学研究。

收稿日期 2015-06-29

1.1.3 主要试剂。柱色谱用硅胶(200~300目)及薄层色谱硅胶均购买于青岛海洋化工有限公司;Sephadex LH-20购买于美国GE公司;乙腈为色谱纯,其他试剂均为分析纯,市售。

1.2 方法 生姜醇提物10 kg,加温水分散至50 L,用石油醚-醋酸乙酯(1:1)萃取4次,回收溶剂得萃取物(563 g)。将上述萃取物563 g进行常压硅胶柱层析,用石油醚-醋酸乙酯(1:0~0:1)梯度洗脱,薄层检识,其中展开剂为石油醚-丙酮(2:1),得到7个流份(Fr.1~Fr.7)。各部分经制备液相和Sephadex LH-20柱色谱反复分离纯化,在Fr.2部分得到化合物1(124.3 mg)、化合物2(60.4 mg)、化合物3(78.4 mg)、化合物4(92.2 mg),在Fr.4部分得到化合物5(832.2 mg),在Fr.5部分得到化合物6(103.4 mg)、化合物7(189.1 mg)。

2 结果与分析

试验分离得到的各化合物的结构见图1,其中化合物2为在国内首次从生姜中分离得到。

2.1 化合物1 无色油状液体,ESI-MS(m/z) 299 [M + Na]⁺, 275 [M - H]⁻。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ: 2.87(2H, m, H-1, H-2), 6.09(1H, d, J = 16.0 Hz, H-4), 6.85(1H, m, H-5), 2.21(2H, m, H-6), 1.47(2H, m, H-7), 1.40(4H, m, H-8, H-9), 0.92(3H, t, J = 6.8 Hz, -CH₃), 6.69(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.87(1H, d, J = 7.8 Hz, H-5'), 6.73(1H, dd, J = 7.8, 2.0 Hz, H-6'), 3.88(3H, s, 3'-OCH₃), 5.50(1H, s, 4'-OH)。以上数据与文献^[10]对照基本一致,鉴定化合物1为6-姜烯酚(6-Shogaol, C₁₇H₂₄O₃)。

2.2 化合物2 无色油状液体,ESI-MS(m/z) 301 [M + Na]⁺, 277 [M - H]⁻。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ: 2.82(2H, t, J = 7.6 Hz, H-1), 2.69(2H, t, J = 7.6 Hz, H-2), 2.36(2H, J = 7.6 Hz, H-4), 1.55(1H, m, H-5), 1.28(8H, m, H-6, 7, 8, 9), 0.87(3H, t, J = 7.2 Hz, -CH₃), 6.69(1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'), 6.82(1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.71(1H,

$dd, J=8.0, 1.6 \text{ Hz}, H-6'$), 3.86(3H, s, $-OCH_3$), 5.52(1H, s, $4'-OH$)。以上数据与文献[11-12]对照基本一致, 鉴定化合物 2 为 5-去氧-6-姜辣醇(6-paradol, $C_{17}H_{26}O_3$), 此化合物为在国内首次从生姜中分离报道。

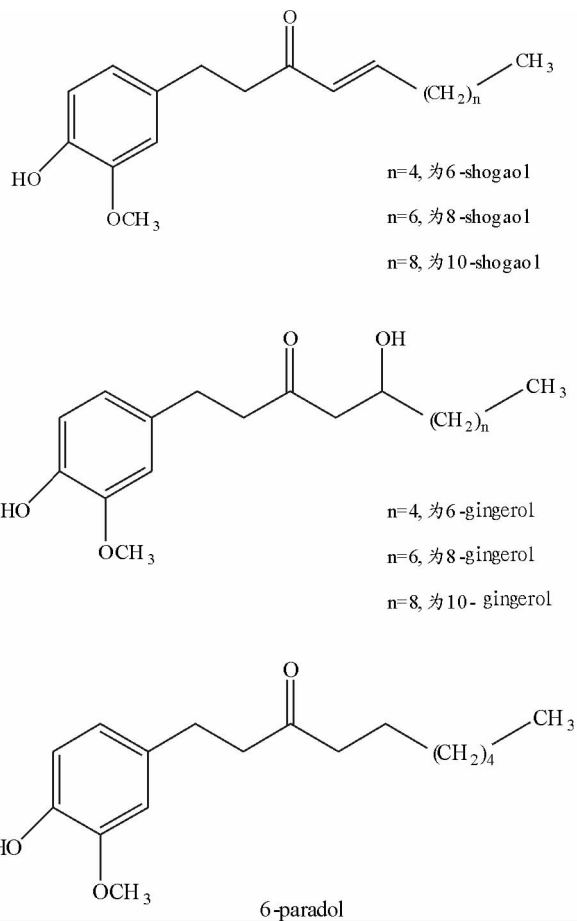


图1 7个化合物的结构

2.3 化合物 3 无色油状液体, ESI-MS (m/z) 327 [$M + Na$]⁺, 303 [$M - H$]⁻. ¹H-NMR ($CDCl_3, 400 \text{ MHz}$) δ : 2.86(2H, m, H-1, H-2), 6.11(2H, $J=15.6 \text{ Hz}$, H-4), 6.82(1H, m, H-5), 2.21(2H, m, H-6), 1.47(2H, m, H-7), 1.31(8H, m, H-8, 9, 10, 11), 0.91(3H, t, $J=7.2 \text{ Hz}$, $-CH_3$), 6.69(1H, d, $J=2.0 \text{ Hz}$, H-2'), 6.84(1H, d, $J=8.0 \text{ Hz}$, H-5'), 6.71(1H, dd, $J=8.0, 2.0 \text{ Hz}$, H-6'), 3.89(3H, s, $3'-OCH_3$), 5.50(1H, brs, $4'-OH$)。以上数据与文献[13]对照基本一致, 鉴定化合物 3 为 8-姜烯酚(8-Shogaol, $C_{19}H_{28}O_3$)。

2.4 化合物 4 无色油状液体, ESI-MS (m/z) 355 [$M + Na$]⁺, 331 [$M - H$]⁻. ¹H-NMR ($CDCl_3, 400 \text{ MHz}$) δ : 2.87(2H, t, m, H-1, H-2), 6.11(2H, $J=15.6 \text{ Hz}$, H-4), 6.83(1H, m, H-5), 2.21(2H, m, H-6), 1.47(2H, m, H-7), 1.30(12H, m, H-8, 9, 10, 11, 12, 13), 0.91(3H, t, $J=7.2 \text{ Hz}$, $-CH_3$), 6.73(1H, d, $J=2.0 \text{ Hz}$, H-2'), 6.84(1H, d, $J=8.0 \text{ Hz}$, H-5'), 6.70(1H, dd, $J=7.8, 2.0 \text{ Hz}$, H-6'), 3.89(3H, s, $3'-OCH_3$), 5.49(1H, brs, $4'-OH$)。以上数据与文献[14]对照基本一致, 鉴定化合物 4 为 10-姜烯酚(10-Shogaol, $C_{21}H_{32}O_3$)。

2.5 化合物 5 无色油状液体, ESI-MS (m/z) 317 [$M + Na$]⁺, 293 [$M - H$]⁻. ¹H-NMR ($CDCl_3, 400 \text{ MHz}$) δ : 2.85(2H, t, $J=7.6 \text{ Hz}$, H-1), 2.74(2H, t, $J=7.6 \text{ Hz}$, H-2), 2.60(2H, m, H-4), 4.04(1H, m, H-5), 1.29~1.51(8H, m, H-6, 7, 8, 9), 0.90(3H, t, $J=7.2 \text{ Hz}$, $-CH_3$), 6.69(1H, d, $J=1.8 \text{ Hz}$, H-2'), 6.83(1H, dd, $J=8.0 \text{ Hz}$, H-5'), 6.66(1H, dd, $J=8 \text{ Hz}, 1.8 \text{ Hz}$, H-6'), 3.88(3H, s, $3'-OCH_3$), 5.55(1H, s, $4'-OH$)。以上数据与文献[15]对照基本一致, 鉴定化合物 5 为 6-姜酚(6-Gingerol, $C_{17}H_{26}O_4$)。

2.6 化合物 6 无色油状液体, ESI-MS (m/z) 345 [$M + Na$]⁺, 321 [$M - H$]⁻. ¹H-NMR ($CDCl_3, 400 \text{ MHz}$) δ : 2.85(2H, t, $J=7.6 \text{ Hz}$, H-1), 2.74(2H, t, $J=7.6 \text{ Hz}$, H-2), 2.60(2H, m, H-4), 4.04(1H, m, H-5), 1.29~1.51(12H, m, H-6, 7, 8, 9, 10, 11), 0.90(3H, t, $J=7.2 \text{ Hz}$, $-CH_3$), 6.69(1H, d, $J=1.8 \text{ Hz}$, H-2'), 6.83(1H, dd, $J=8.0 \text{ Hz}$, H-5'), 6.66(1H, dd, $J=8.0, 1.8 \text{ Hz}$, H-6'), 3.88(3H, s, $3'-OCH_3$), 5.55(1H, s, $4'-OH$)。以上数据与文献[16]对照基本一致, 鉴定化合物 6 为 8-姜酚(8-Gingerol, $C_{19}H_{30}O_4$)。

2.7 化合物 7 无色油状液体, ESI-MS (m/z) 383 [$M + Na$]⁺, 349 [$M - H$]⁻. ¹H-NMR ($CDCl_3, 400 \text{ MHz}$) δ : 2.85(2H, t, $J=7.6 \text{ Hz}$, H-1), 2.73(2H, t, $J=7.6 \text{ Hz}$, H-2), 2.51(2H, m, H-4), 4.04(1H, m, H-5), 1.29~1.51(16H, m, H-6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13), 0.90(3H, t, $J=7.2 \text{ Hz}$, $-CH_3$), 6.66(1H, d, $J=1.8 \text{ Hz}$, H-2'), 6.83(1H, dd, $J=8 \text{ Hz}$, H-5'), 6.67(1H, dd, $J=8.0, 1.8 \text{ Hz}$, H-6'), 3.88(3H, s, $3'-OCH_3$), 5.55(1H, brs, $4'-OH$)。以上数据与文献[16]对照基本一致, 鉴定化合物 7 为 10-姜酚(10-Gingerol, $C_{21}H_{34}O_4$)。

3 结论与讨论

该研究从生姜提取物中分离得到了7个化合物, 主要为姜辣素和副姜油酮等类型, 化合物 2 即 5-去氧-6-姜辣醇在国内首次从生姜中分离得到。根据该研究可发现生姜提取物中含有生姜的绝大部分有效成分, 其既保留了生姜特殊的味道又具有其良好的药理活性, 使生姜在食品和药品等领域有更广泛的应用形式和得到更广泛的利用, 为生姜的进一步开发和利用提供参考, 以便更好地服务于人类。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2010年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 93.
- [2] 何文珊, 严玉霞, 郭宝江. 生姜的化学成分及生物活性研究概况[J]. 中药材, 2001, 24(5): 376-378.
- [3] CONNELL D W, MCLACHLAN R. Natural pungent compounds IV. Examination of the gingerols, shogaols, paradols and related compounds by thin-layer and gas chromatography[J]. Journal of chromatography A, 1972, 67(1): 29-35.
- [4] SHARMA S S. Antiemetic efficacy of ginger (*Zingiber officinale*) against cisplatin-induced emesis in dogs[J]. Journal of ethno pharmacology, 1997, 57(2): 93-96.
- [5] 朱玉真, 程哲, 宋援朝. 生姜醇提取物对荷瘤鼠心肝肾脑和红细胞膜 ATPase 活性的影响[J]. 中华实用中西医杂志, 2002, 2(15): 744-745.
- [6] PARK K K, CHUN K S, LEE J M, et al. Inhibitory effects of 6-gingerol, a major pungent principle of ginger, on phorbol ester induced inflammation, epidermal ornithine decarboxylase activity and skin tumor promotion in ICR mice[J]. Cancer letter, 1998, 129(2): 139-144.

同时,有关企业受行业品牌发展导向的影响,为了做大做强主导品牌,对所属中式混合型卷烟品牌的重视不够,在生产计划的分配、产品研发支持、营销资源的投入等多方面不到位,从而使产品缺乏创新,市场拓展停滞不前^[12]。

2.4 行业相关政策 2003年国家烟草专卖局制定《中国卷烟科技发展纲要》(国烟科[2003]630号),纲要中明确确立了中式烤烟型卷烟在国内市场中的主导地位,中式混合型卷烟作为补充^[13]的行业政策,这对中式混合型卷烟的发展造成了极其不利的导向影响。

3 中式混合型卷烟发展的对策

3.1 原料保障 成熟度好的烟叶,香气量增大,青杂气及刺激性相对减少,烟叶的可用性提高,有利于降低焦油含量。随着卷烟降焦进程的推进,成熟度好的上部烟叶成为叶组配方的主体,其浓度过强或烟碱偏高则可以配以香味较淡、烟碱含量偏低、焦油量低、燃烧性良好的下部烟叶以及烟草薄片、膨胀烟丝等作为填充料,来调节配方的总体品质,形成混合型卷烟的原料体系^[13]。不同的烟叶原料需要不同的使用技术^[1]。对于品质较好的国产白肋烟,采取两次加里料一次烘焙工艺处理;中低等级的白肋烟,采取两次加里料两次烘焙工艺,就能彻底改善杂气重、刺激性大和有苦涩味的缺陷,突出烟香气^[14]。

3.2 加香加料技术研发 烟叶和燃烧后烟气中的许多种化学成分与加香加料不仅可增强卷烟香味烟味浓度,而且不致增加焦油量,易与烟香协调并可减少卫生界对其毒性的怀疑。另外,燃烧性对烟草制品的内在品质也有很大影响,而添加助燃剂可改善卷烟的燃烧性^[15]。因此,注重各种影响卷烟产品的原辅材料分析,建立系统的分析平台;着力加强混合型香精与混合型烟叶烟气、香吃味之间的相关互补关系的基础研究,研究开发出合理的香精配方和香料配方,可弥补焦油降低后香气和口感的不足,提高混合型卷烟的技术稳定性和适用性^[16]。用自己的原料、自己的技术,做消费者青睐的产品,以独特的优势和品牌形象占据国内及国际市场。

3.3 政策支持 从长远出发,开发混合型卷烟有利于企业市场的竞争和发展,但从短期经济利益出发仍需要国家从宏

观上给予一定优惠政策,引导白肋烟、晾晒烟的种植和混合型卷烟的研发、生产。同时,国家局要有意识地指导国内几个大烟厂开发推广各具特色的混合型品牌产品,促进混合型卷烟产品快速发展。

3.4 市场营销 市场需求受制于卷烟风格、地域、人文、经济水平等,向消费者正确宣传混合型卷烟的优良风格、高品质、高安全性,使消费者从单一享受中潜移默化地产生享受和安全兼得意识,自觉地去认识和体味混合型卷烟产品^[2]。大力推行“四高”产品(高知名度、高信誉度、高市场份额、高经济效益),夯实“三根”支柱(卓越的产品本体、高超的营销艺术、先进完备的内部支持系统),大力发挥企业家足智多谋的根本作用,长远谋划,妥善安排,整体推进。

参考文献

- [1] 舒俊生. 中式混合型卷烟发展探析[N]. 经理日报, 2004-10-20.
- [2] 刘钟祥, 张建军, 罗登山, 等. 混合型卷烟的市场需求前景及我国发展混合型卷烟的对策[J]. 中国烟草学报, 1999, 5(2): 42-45.
- [3] 李建华, 姜初, 袁超, 等. 浅谈中式混合型卷烟的发展[C]//湖北省烟草学会2007年学术年会论文集. 湖北省烟草学会, 2007.
- [4] 彭桂新. 影响我国混合型卷烟发展的因素与对策[J]. 烟草科技, 1992(2): 11-13.
- [5] 于川芳, 王兵, 罗登山. 国产混合型卷烟与国外知名品牌混合型卷烟的分析比较及发展思路[J]. 中国烟草学报, 1993, 5(1): 1-2, 5-7.
- [6] 吴鸣, 赵明月, 赵晓东, 等. 几种国内外混合型卷烟烟丝中香气物质的分析比较[J]. 中国烟草学报, 2002, 8(4): 1-10.
- [7] 毛多斌, 马宇平, 张峻松, 等. 国内外混合型卷烟主流烟气中酚类物质的分析[J]. 烟草科技, 2002(4): 17-20.
- [8] 杨辉. 浅谈制约我国混合型卷烟质量提高的因素[J]. 烟草科技, 1990(5): 5-7, 39.
- [9] 刘国顺, 符云鹏, 高致明, 等. 不同成熟度香料烟调制过程中生理化学特性的研究[J]. 中国烟草学报, 1995, 2(4): 40-45.
- [10] 吴殿信, 王兵, 林平, 等. 当前制约我国混合型卷烟产品发展的几个技术问题[J]. 烟草科技, 1999(2): 31, 40.
- [11] 朱尊权. 从卷烟发展史看“中式卷烟”[J]. 中国烟草学报, 2004, 10(2): 1-5.
- [12] 屈湘辉, 辜菊水, 邹鹏. 中式混合型卷烟发展状况调查分析[J]. 中国烟草学报, 2014, 20(2): 86-89.
- [13] 朱尊权. 我国卷烟降焦与发展混合型卷烟是一项艰巨的系统工程[J]. 烟草科技, 1999(3): 3-5.
- [14] 郭俊成, 刘强, 苏勇, 等. 中式混合型卷烟白肋烟两次加里料和烘焙技术研究[J]. 中国烟草科学, 2006(2): 16-19.
- [15] 宗永立, 张晓兵, 屈展, 等. 混合型卷烟加料加香技术研究[J]. 烟草科技, 2004(3): 3-8.
- [16] 刘建福, 谭新良, 尹新强, 等. 低焦油混合型卷烟产品的开发[J]. 烟草科技, 2001(8): 3-5.
- [7] 包磊, 邓安璐, 李志宏, 等. 姜的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 8(5): 194-197.
- [8] 李计萍, 王跃生, 马华, 等. 干姜与生姜主要化学成分的比较研究[J]. 中国中药杂志, 2001, 26(11): 748-751.
- [9] 宣伟东, 卞俊, 袁兵, 等. 生姜化学成分的研究[J]. 中草药, 2008, 39(11): 1616-1619.
- [10] 彭卫新. 罗平产生姜的化学成分[J]. 云南植物研究, 2007, 29(1): 125.
- [11] SAPTARINI N M, SITORUS E Y, LEVITA J. Structure-based in silico study of 6-ingerol, 6-hogaol, and 6-aradol, ctive ompounds of inger (*Zingiber officinale*) as COX-2 inhibitors[J]. International journal of chemistry, 2013, 5(3): 12-18.
- [12] JOLAD S D, LANTZ R C, SOLYOM A M, et al. Fresh organically grown Ginger (*Zingiber officinale*): composition and effects on LPS-induced PGE2 production[J]. Phyto-chemistry, 2004, 65: 1937-1954.
- [13] CONNELL D W, SUTHERLAND M D. Are-examination of gingerol, shogaol, and zingerone, the pungent principles of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) [J]. Aust J chem, 1969, 22: 1033.
- [14] 包磊. 生姜和砷胡索的化学成分研究[D]. 北京: 中国协和医科大学, 2010, 25.
- [15] 张雪红. 6-姜酚的有机波谱分析[J]. 化工技术与开发, 2005, 34(6): 40.
- [16] 钮翠然. 干姜中姜酚类成分的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008: 11-14.

(上接第288页)