

超临界CO₂萃取姜油的组成研究

郭振德 张相年 张镜澄

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘要 用超临界CO₂萃取法从冷冻干燥的姜中萃取出姜油。通过薄层色谱、柱色谱、气相色谱以及色谱-质谱联用等手段进行组成剖析,并与水汽蒸馏法获得的姜油进行比较。结果表明超临界CO₂萃取法不仅能获得姜油中的挥发油组分,而且能同时获得各种姜辣素成分。此法萃取的姜油目前已鉴定出的组分有97个,占色谱峰总面积的93%左右。

关键词 气相色谱/质谱,薄层色谱,超临界萃取,姜油,姜辣素

1 前言

从天然产物中如何分离天然香料是食品科学的重要研究领域之一。用传统方法获得的辛香料对有些品种难以保持原有的风味。近十多年来利用无毒、廉价的超临界CO₂从天然产物中萃取其有效成分已得到人们的广泛重视。由于该过程能避免溶剂残留的污染并能在接近室温下进行萃取和分离,加之CO₂的惰性,故可防止食品组分的氧化、水解等变化和热不稳定物质的分解。因此该法在食品行业的应用具有其特殊意义。

姜是一种常用的辛香料,我国广为种植。随着食品工业的发展,世界上每年需要大量的姜精油、姜树脂用于食用调味料、饮料加香,也用于男士化妆品香料等。从生姜获得姜油,传统方法是水汽蒸馏法。该法受热时间长,得油率低,并且不能提取姜辣素部分,因而姜油的风味与生姜有一定的差别。用超临界CO₂流体或液体CO₂抽提法能同时获得姜的挥发油和姜辣素,因此超临界CO₂提取姜油是一个很有发展前途的新技术,近年来国外已有研究报道^[1-3]。

我们选用广东连山产生姜,经洗净、切碎、干燥后用超临界CO₂萃取。将萃取物通过薄层色谱、硅胶柱分离、气相色谱以及色谱-质谱联用等手段进行了组成剖析,并与水汽蒸馏法得到的姜油进行一些比较,为超临界CO₂萃取新工艺提供应用依据。

2 实验部分

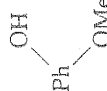
2.1 姜油样品制取

姜的超临界CO₂萃取在0.1L萃取装置中进行。将冷冻干燥的姜粉在20MPa CO₂流体中连续萃取3小时,可得到4.3%橙黄色稠状姜油。姜的水蒸汽蒸馏使用120℃过热水蒸汽,蒸馏5小时,姜油收率2.2%。

2.2 薄层色谱

用薄层色谱初步探讨两种姜油的差别。用硅胶-G粉自制成薄层板,将上述两种姜油分别点样在同一块薄层板上,用己烷-二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶剂(4:5:1)作为展开剂,用碘蒸汽显色,其结果见图1。可看出超临界CO₂萃取的姜油含有AF₃段分,而水汽蒸馏获得的姜油相应的这个段分则极不明显。

另外我们把按上述方法展开的薄层板用mull试剂^[4]显色后,AF₃和F₂₋₁段分(见图1)显棕色,其中AF₃处显色很深,F₂₋₁处显色很淡。这说明AF₃和F₂₋₁处都含有一Ph-OH或一Ph-OMe类化合物,而姜油中的辣素组分均含有一Ph-OH基团。因



此从薄层实验可初步看出CO₂萃取的姜油辣素的主要部分集中在AF₃段,AF₂段含量很少。对水汽蒸馏姜油用同样方法检测,似乎看不出。由此可初步说明水汽法的姜油中基本不含姜辣素。

2.3 柱色谱分离

超临界CO₂提取的姜油组成比较复杂,为便于各组分的进一步鉴定,便在GC-MS检测中减少一些峰的相互重叠和干扰,我们采用硅胶柱把姜油冲洗成几个极性不同的段分。用己烷洗脱烃类化合物

AF₁段,用己烷-二氯甲烷-乙酸乙酯混合液(4:5.4:0.6)洗脱含氧化物的AF₂,AF₃两段,最后用甲醇洗脱AF₄段。将上述四个段分进行薄层色谱分析,从展开结果看各段之间分离基本良好,各段氧化物之间略有搭界,见图2。

2.4 气相色谱和色谱-质谱联用分析

2.4.1 气相色谱分析

仪器用GC-9A接C-R3A,色谱柱为交联SE-54石英毛细管柱29m×0.25mm,柱温初温100℃,速率3℃/min,终温260℃,保持30min,进样口和检测器(FID)温度260℃,N₂作载气。

2.4.2 气相色谱-质谱联用

仪器用Finnigan Inco 50 GC-MS 联用仪,离子源温度170℃,电离电压70eV。色谱柱为30m×0.25mm 交联SE-54 石英毛细管柱,柱温初温100℃,保持5min,速率3℃/min,终温260℃,保持20min,He作载气。

把超临界CO₂萃取的姜油和水汽蒸馏的姜油进行了GC流出图的比较(见图3),看来差别较大的主要是后流出的一些组分。

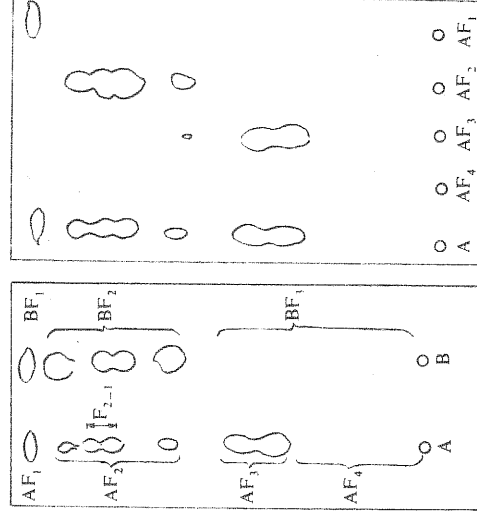


图1(左) 两种姜油TLC比较

A. 超临界CO₂提取姜油;B. 水汽蒸馏姜油。

图2(右) CO₂提取姜油硅胶柱分离各段分TLC图

将柱色谱已分离好的AF₁,AF₂,AF₃,AF₄各段样品在上述条件下分别进行色谱-质谱检测,得到各个色谱峰的质谱图。

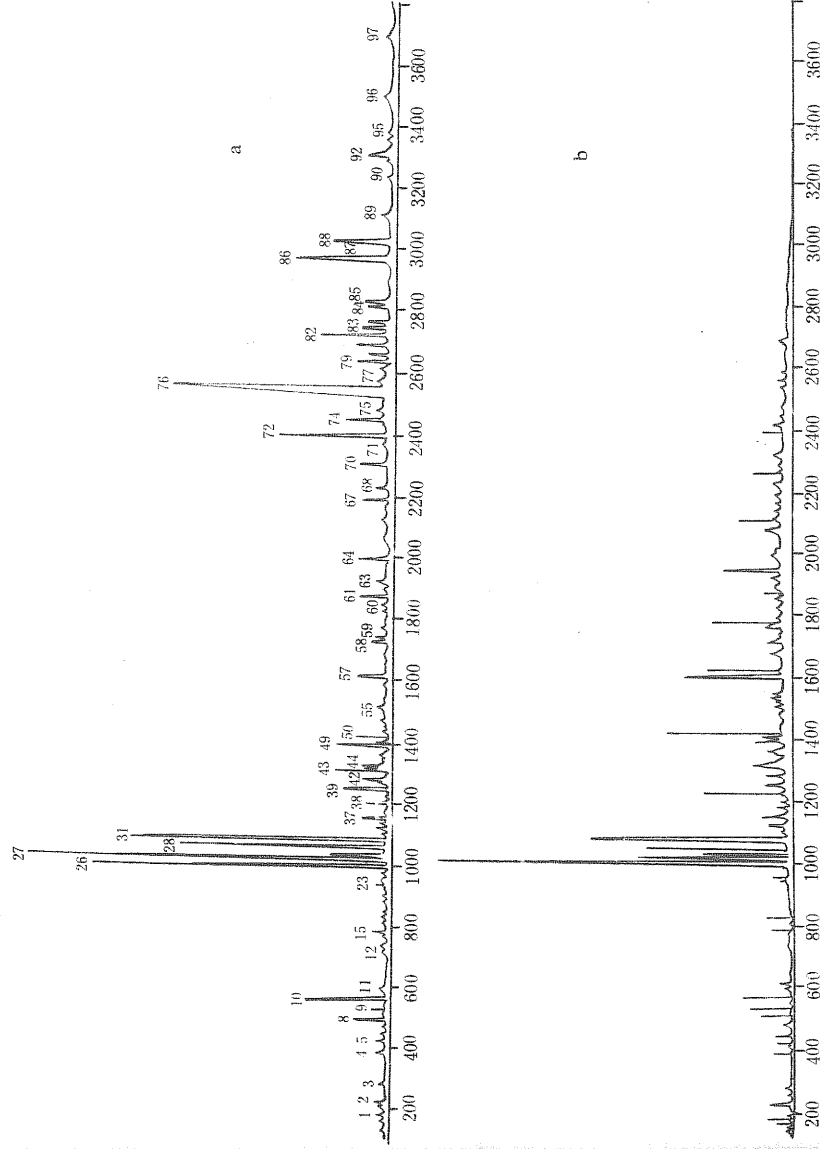


图3 两种姜油色谱图比较

a. CO₂提取;b. 水汽蒸馏。

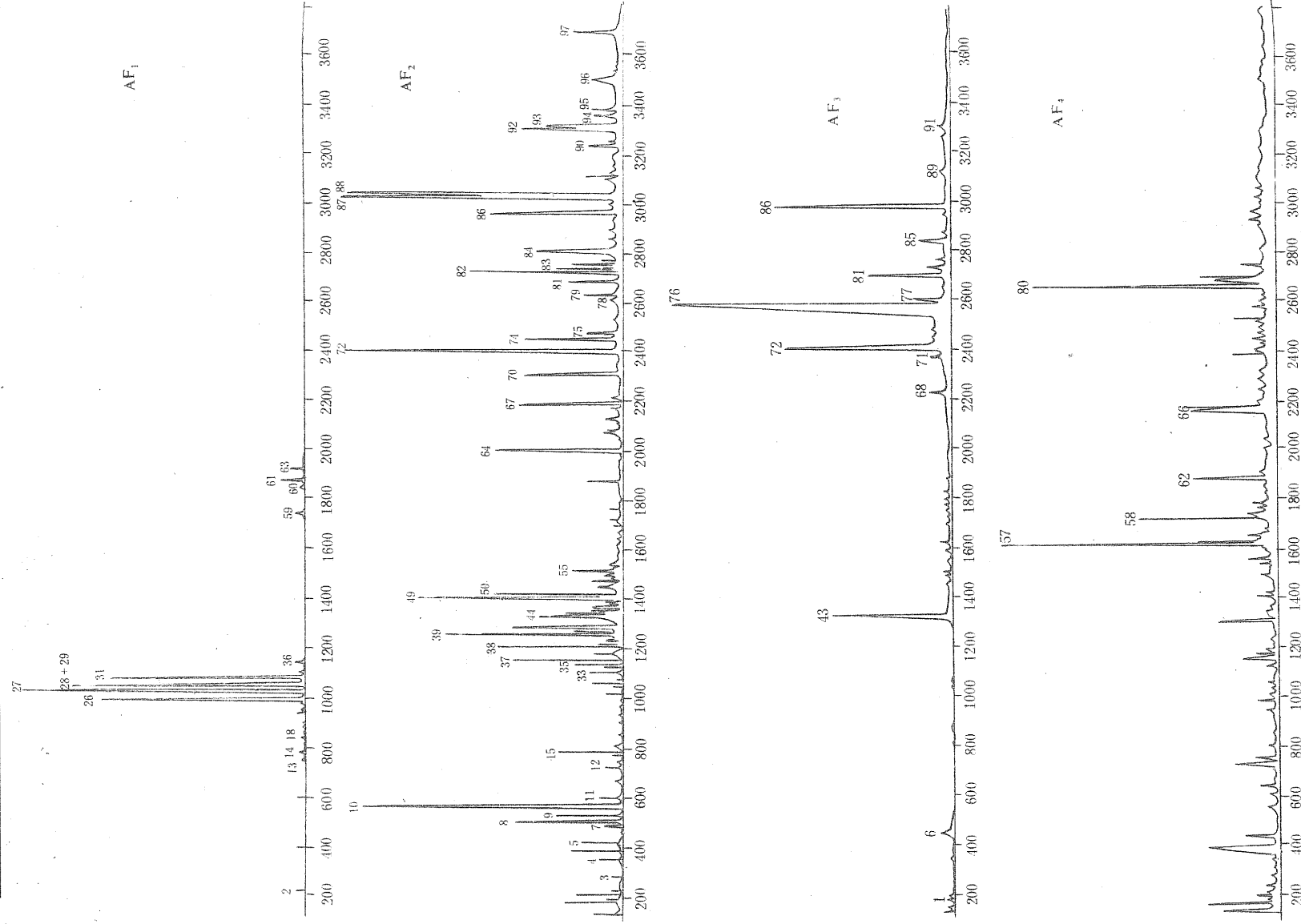


图 4 超临界 CO₂ 提取姜油各段色谱图 AF₁, AF₂, AF₃, AF₄

表1 超临界CO₂提取姜油的组分定性、定量结果

峰号	质谱扫描号	化合物	质谱扫描		峰号	质谱扫描号	化合物	质谱扫描	
			出段	面积(%)				出段	面积(%)
1	189	辛醛	AF ₃	0.10	50	1410	反-β-倍半水芹醇	AF ₂	0.73
2	216	α-水芹烯	AF ₁	0.07	51	1457	丁酸香茅醇	AF ₂	0.17
3	281	芳樟醇	AF ₂	0.05	52	1467	姜黄醇	AF ₂	0.19
4	383	龙脑	AF ₂	0.21	53	1482	顺-β-倍半水芹醇	AF ₂	0.06
5	420	α-松油醇	AF ₂	0.15	54	1495	法呢醇	AF ₂	0.11
6	441	葵醛	AF ₃	0.29	55	1512	丁香醇	AF ₂	0.39
7	476	香茅醇	AF ₂	0.10	56	1536	十四烷酸	AF ₄	0.08
8	503	橙花醛	AF ₂	0.43	57	1616	倍半萜二醇	AF ₄	0.93
9	525	香叶醇	AF ₂	0.29	58	1723	倍半萜二醇	AF ₄	0.39
10	558	香叶醛	AF ₂	1.40	59	1736	戊基姜黄烯	AF ₁	0.25
11	601	十一碳酮-2	AF ₂	0.09	60	1831	戊基姜黄烯	AF ₁	0.14
12	720	乙酸香茅酯	AF ₂	0.14	61	1874	戊基姜黄烯	AF ₁	0.63
13	756	α-古芸烯	AF ₁	0.05	62	1888	十六烷酸	AF ₄	0.14
14	775	玷杷烯	AF ₁	0.08	63	1920	戊基姜黄烯	AF ₁	0.27
15	782	乙酸香叶酯	AF ₂	0.27	64	1998	二萜烯	AF ₂	0.71
16	806	β-榄香烯	AF ₁	0.13	65	2064	二萜烯	AF ₂	0.21
17	810	4-羟基-3-甲氧基苯甲醛	AF ₂	trace	66	2166	亚油酸	AF ₄	0.07
18	833	倍半萜烯	AF ₁	0.08	67	2189	二萜烯	AF ₂	0.75
19	865	β-石竹烯	AF ₁	0.02	68	2223	[4]-姜醇	AF ₃	0.29
20	883	α-毕澄茄烯	AF ₁	0.01	69	2292	姜辣素组分	AF ₃	0.04
21	895	α-香柠檬烯	AF ₁	0.05	70	2307	[6]-姜酮	AF ₂	0.58
22	923	γ-杜松烯	AF ₁	0.03	71	2381	[5]-姜醇	AF ₃	0.11
23	936	石竹烯	AF ₁	0.24	72	2403	[6]-姜烯酚	AF ₂ ,AF ₃	4.38
24	949	香橙烯	AF ₁	0.15	73	2442	[6]-姜二酮	AF ₃	0.03
25	978	别-香橙烯	AF ₁	0.11	74	2453	[7]-姜酮	AF ₂	1.25
26	995	芳姜黄烯	AF ₁	8.65	75	2481	某酸香叶醇	AF ₂	0.32
27	1022	姜烯	AF ₁	10.82	76	2557	[6]-姜醇	AF ₃ ,AF ₄	14.12
28	1045	α-法呢烯	AF ₁	2.33	77	2569	甲基-[6]-姜醇	AF ₃	0.26
29	1049	β-红没药烯	AF ₁	3.77	78	2613	[8]-姜酮	AF ₂	0.04
30	1070	7-表-α-芹子烯	AF ₁	0.11	79	2641	[6]-姜醇乙酸酯	AF ₂	0.71
31	1079	β-倍半水芹烯	AF ₁	6.43	80	2667	[6]-姜二醇	AF ₄	0.82
32	1091	γ-红没药烯	AF ₁	0.11	81	2695	[8]-姜烯酚	AF ₂ ,AF ₃	1.53
33	1105	δ-杜松烯	AF ₂	0.15	82	2730	[6]-姜二醇二乙酸酯	AF ₂	2.23
34	1125	倍半萜醇	AF ₂	0.21	83	2747	[9]-姜酮	AF ₂	0.73
35	1134	水合倍半萜烯	AF ₂	0.30	84	2819	某姜辣素组分	AF ₂	1.27
36	1143	γ-榄香烯	AF ₁	0.27	85	2835	[8]-姜醇	AF ₃	0.97
37	1152	法呢醇	AF ₂	0.62	86	2975	[10]-姜烯酚	AF ₂ ,AF ₃	3.71
38	1206	水合倍半萜烯	AF ₂	0.76	87	3024	某香叶醇	AF ₂	1.38
39	1253	姜烯醇	AF ₂	1.14	88	3029	[11]-姜酮	AF ₂	1.73
40	1267	倍半萜醇	AF ₂	0.34	89	3114	[10]-姜醇	AF ₃	0.65
41	1280	倍半萜醇	AF ₂	0.50	90	3238	某香芳醇	AF ₂	0.29
42	1285	姜烯醇异构体	AF ₂	0.64	91	3290	[12]-姜烯酚	AF ₃	0.02
43	1314	姜油酮	AF ₃	1.48	92	3306	某香叶醇	AF ₂	1.30
44	1325	桉叶醇	AF ₂	0.49	93	3325	某香叶醇	AF ₂	0.22
45	1331	创木醇	AF ₂	0.31	94	3359	某香叶醇	AF ₂	0.21
46	1340	倍半萜醇	AF ₂	0.22	95	3386	[13]-姜酮	AF ₂	0.23
47	1364	倍半萜醇	AF ₂	0.30	96	3501	某姜辣素组分	AF ₂	0.41
48	1390	甲基姜油酮	AF ₃	trace	97	3688	某姜辣素组分	AF ₂	0.50
49	1397	倍半萜醇	AF ₂	1.65					

注:28,29两个峰是在另一根SE-54色谱柱上分开定量的。

谱图中的组分有些可根据计算机检索的结果确认,大部分是通过查对有关质谱手册(《EPA/NIH Mass Spectral Data Base》,《Eight Peak Index of Mass Spectra》,《Registry of Mass Data》)确定,但也有些在一般手册中查不到的,可根据文献^[5-10]对照而定。特别是姜辣素部分,得到的标图就更少,有些是我们根据质谱裂解规律的特征及在质谱中分子离子峰和碎片离子峰的情况而定。各段分的色谱图见图4,其质谱定性结果见表1。各组分的定量是在CO₂萃取的全油色谱图中进行的,这样会比分段进行更为准确。按归一化法定量,以峰面积百分含量计算,其结果见表1。

3 结果与讨论

(1)超临界CO₂提取姜油组成的研究国内未见报道,国外报道的是以索氏抽提器形式用液体CO₂提取的姜油研究^[5,6,11]。本文首次研究具有工业应用价值的超临界CO₂萃取干姜工艺过程所得姜油组成。已检出的组分(包括半定性)共有97个,占色谱峰总面积的83%。其结果将为生姜的超临界CO₂萃取工业化应用提供基础数据。

(2)从分析结果可明显看出,用超临界CO₂萃取的姜油不仅能获得挥发油组分,同时还能获得各种辣素成分,故所得姜油保持了天然生姜的特有风味。因此用该法提取姜油具有其工业应用前景。

(3)由于姜辣素的不稳定性,文献中报道分析姜辣素是用TLC分离出姜醇、姜烯醇,然后用制备

HPLC分出姜醇单个组分,再用FAB质谱来鉴定。也有作者将姜辣素部分先进行三甲基硅醚化处理,然后再用色谱-质联用进行鉴定。我们是把挥发油和辣素部分一起直接用气相色谱和色-质联用进行姜辣素的鉴定。虽然姜醇可能有降解现象,但根据文献^[9,11]报道降解产物为相应的姜烯醇、姜油酮和醚、酮等化合物。这对姜辣素部分仍然有一定的代表性。不同的方法各有其利弊。

参 考 文 献

- 1 Naik S N. Indian Perfum, 1988;32(1):74
- 2 Naik S N. Fluid Phase Equilib, 1989;49:1115
- 3 Pellerin P. Perfumer & Flavorist, 1991;16(July/August):37
- 4 Zweig G. CRC Handbook of Chromatogr, Chemical Rubber Co. Printed in U. S. A Col I, 1972:160
- 5 Chen Chu Chin, Ho Chi Tang. J Agric Food Chem, 1988;36:322
- 6 Chen Chuchin, Ho Chitang. J Chromatogr, 1986;360:175
- 7 施钧慧,汪聪慧.香料质谱图集.北京:中国质谱学会有机专业委员会,1992
- 8 Bednarczyk A. A. J Agric Food Chem, 1975;23(3):499
- 9 Chen Chuchin, Ho Chitang. J Chromatogr, 1987;387:499
- 10 林正奎,华映芳.有机化学,1987;(6):444
- 11 Chen Chuchin, Ho Chitang. J Chromatogr, 1986;360:163

A Study of the Composition of Ginger Essential Oil Prepared by Supercritical CO₂ Fluid Extraction

Guo Zhende, Zhang Xiangnian and Zhang Jingcheng

(Guangzhou Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510650)

Freeze-dried ginger powder was extracted with supercritical CO₂ and the extract was fractionated into three fractions by using column chromatography. Each fraction was subjected to GC and gas chromatography/mass spectrometry analysis. The results showed that the CO₂ extract contained not only volatile components but also the pungent principles such as gingerol, shogaol and their homologues which were not present in the steam-distilled essential oil of ginger. A total of 97 components was identified, that accounted for 93% of the compounds detected.

Key words gas chromatography, mass spectrometry, thin-layer chromatography, supercritical extraction, ginger oil, pungent principles