

姜的辣味成分分析

余 珍¹⁾, 张荣平²⁾, 吴曙光¹⁾, 丁靖坤¹⁾

(1) 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204;

2) 昆明医学院药学院, 昆明 650031)

摘要: 采用 GC 及 GC/MS 分析了用乙醇提取生姜的 3 种油树脂的挥发性成分, 讨论了油树脂中辣味成分的含量变化, 鉴定了 4 个未见报道的姜辣素同系物: 4-(3-氧代丁基)-2-甲氧基茴香醚、4-(3-氧基-4-癸烯基)-2-甲氧基茴香醚、4-(5-羟基-3-氧代十三烷基)-2-甲氧基苯酚和 4-(3-氧代十五烷基)-2-甲氧基苯酚。95% 乙醇提取的生姜油树脂其主要成分与超临界 CO₂ 萃取油相似, 且辣味成分含量较高。

关键词: 油树脂; 辣味成分; 姜辣素同系物

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-4706(2001)04-0057-04

生姜 (*Zingiber officinale* rosc.) 在我国既作日常食用辛香料, 又是民间常用中药, 具有解热、镇痛、抗炎等作用; 生姜挥发油及辣味成分的治疗抗癌药理在国内外已有许多研究^[1-3], 尤其是姜中的辣味成分对含脂肪食品有很强的抗氧化作用和抑制人体内过氧化脂肪产生的抗衰老作用, 并具有抗肝癌、肝炎等病症的活性。

我们已详细报道过蒸馏、冷榨、超临界 CO₂ 萃取生姜油的化学成分和部分辣味成分, 由于提取方法不同, 它们的主要成分有较大差异。为了进一步研究生姜的辣味成分, 在本文中我们根据文献报道^[4], 以食用为目的, 对 3 种提取方法得到的姜油树脂挥发性化学成分进行了分析和研究。

1 实验部分

1.1 油树脂的制备

样品系市售生姜, 用水洗净晾干后, 称取 3 份, 每份重 300 g, 分别切成姜片。其中 1 份晾晒成干姜。

生姜油树脂的提取: 将 2 份鲜姜片分别用 95% 和 70% 乙醇浸泡, 第 1, 2 次分别为 48 h, 第 3 次为 24 h。将所得浸液分别减压浓缩, 再用

重蒸乙醚萃取 3 次, 萃取液浓缩。

干姜油树脂的提取: 将干姜片用 90% 乙醇浸泡, 其余操作同上。

1.2 色谱-质谱、气相色谱分析

3 种油树脂的乙醚萃取浓缩液不经其它处理, 在相同条件下, 直接进样分析。仪器为英国 VG 公司的 FISON S MD800GC/MS/DS 联用仪和美国 HP5890 型气相色谱仪。

色谱条件: SE-54 石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm); 柱温 80~240℃, 程序升温 3℃/min; 进样温度 220℃; 进样量 0.3 μl; 分流比 50:1。

质谱条件: EI-MS, 离子源温度 250℃; 电子能量 70 eV; 灯丝电流 0.4 A; 质量范围 35~350; 扫描周期 1 s; 数据处理采用 LAB-BASE 系统, 用 NBS 谱库检索, 并参考文献^[5,6]加以确认, 定量采用面积归一化法。

2 结果与讨论

2.1 3 种姜油树脂的主要化学成分

90% 乙醇提取的干姜油树脂 (G-1) 主要成分为: 癸醛 (1.62%)、橙花醛 (4.63%)、香叶醛 (7.13%)、芳香-姜黄烯 (5.34%)、大香叶

作者简介: 余 珍 (1967~), 女, 云南祥云人, 学士, 主要从事气相色谱分析工作。

烯 D (1.21%)、 α -姜烯 (18.39%)、 σ -金合欢烯 (5.49%)、 β -红没药烯 (3.90%)、 β -倍半水芹烯 (8.79%)、姜油酮 (6.37%)、姜烯酮 (shogaol, 4.21%)、4-(3-氧代-4-癸烯基)-2-甲氧基茴香醚 (1.22%)、4-(3-氧代十一烷基)-2-甲氧基苯酚 (2.32%)、4-(3-氧代-4-十二碳烯基)-2-甲氧基苯酚 (1.06%)、4-(3-氧代-4-十四碳烯基)-2-甲氧基苯酚 (2.04%)、4-(3-氧代十五烷基)-2-甲氧基苯酚 (1.57%)。

95%乙醇提取的生姜油树脂 (G-2) 为: 龙脑 (1.13%)、橙花醛 (1.86%)、香叶醇 (2.29%)、香叶醛 (2.81%)、芳香-姜黄烯 (1.17%)、大香叶烯 D (1.08%)、 α -姜烯 (4.79%)、 α -金合欢烯 (1.28%)、 β -红没药烯 (1.43%)、 β -倍半水芹烯 (2.83%)、姜油酮 (4.20%)、十六酸 (4.21%)、十六酸乙酯 (1.76%)、亚油酸甲酯 (1.50%)、十八碳烯酸 (1.09%)、亚油酸乙酯 (1.01%)、4-(3-氧代-5-癸烯基)-2-甲氧基苯酚 (2.02%)、姜烯酮 (shogaol, 16.32%)、4-(3-氧代-4-癸烯基)-2-甲氧基茴香醚 (1.48%)、4-(3-氧代十一烷基)-2-甲氧基苯酚 (4.50%)、4-(3-氧代-4-十二碳烯基)-2-甲氧基苯酚 (2.45%)、4-(3-氧代-4-十四碳烯基)-2-甲氧基苯酚 (3.57%)、4-(3-氧代十五烷基)-2-甲氧基苯酚 (2.03%)。

70%乙醇提取的生姜油树脂 (G-3) 为: 癸醛 (1.67%)、香叶醇 (1.21%)、香叶酸 (1.18%)、芳香-姜黄烯 (1.40%)、 σ -姜烯 (1.61%)、 β -倍半水芹烯 (1.33%)、姜油酮 (5.80%)、十六酸 (6.90%)、十六酸乙酯 (5.04%)、十九碳二烯醇 (8.85%)、十八碳烯酸 (5.56%)、亚油酸乙酯 (8.80%)、亚麻酸甲酯 (5.15%)、姜烯酮 (shogaol, 6.93%)、4-(3-氧代-4-癸烯基)-2-甲氧基茴香醚 (1.56%)、4-(3-氧代十一烷基)-2-甲氧基苯酚 (3.66%)、4-(3-氧代-4-十二碳烯基)-2-甲氧基苯酚 (1.86%)、Compound 1 (1.18%)、4-(3-氧代-4-十四碳烯基)-2-

-甲氧基苯酚 (3.27%)、4-(3-氧代十五烷基)-2-甲氧基苯酚 (1.56%)。

以上结果表明, 3种方法得到的油树脂其主要化学成分及含量有很大的差异。G-1的主要成分以倍半萜类化合物为主; G-2主要是姜辣素的同系物, 而G-3则以脂肪酸、酯为主。G-2在主成分上与超临界CO₂ (SFE-CO₂) 萃取油相似, 但辣味成分含量要高得多, 使它们的香气各有特色; G-2甜浓辛香, 带木香; SFE-CO₂ 油具新鲜姜香、辛香。

3种油树脂基本不含单萜烯类化合物, 与蒸馏、冷榨、超临界CO₂ 油有明显的不同。

2.2 3种油树脂中辣味成分的化学结构及含量 (见附表)

分析数据表明, 干姜由于经过晾晒处理, 致使其油树脂中辣味成分含量较低, 影响其药用价值, 生姜因水份较多, 使用95%的乙醇作溶剂对辣味成分提取率较高, 而70%乙醇提取得率较低。3种油树脂中辣味成分含量分别为: 21.91% (G-1)、40.96% (G-2)、29.84% (G-3)。经粗略统计, 油树脂得率以干姜最高, 95%乙醇提取次之, 70%乙醇最低。综合3种油树脂的分析, 我们认为以高浓度乙醇为溶剂提取姜油树脂较为合理。但与SFE-CO₂ 萃取相比, 操作复杂、得率低、外观差, 因此超临界CO₂ 萃取仍是最佳选择。3种油树脂中辣味成分的含量差异较大, 其中又以姜烯酮 (shogaol) 变化最大, 分别为4.21% (G-1)、16.32% (G-2)、6.94% (G-3)。油树脂中姜辣素含量都很少, 而SFE-CO₂ 油中达1%, 可能加热是破坏姜辣素的重要原因。

在本实验中, 除进一步确认了已发表的辣味成分外, 还根据质谱碎片鉴定了4个尚未见报道的姜辣素同系物: 4-(3-氧代丁基)-2-甲氧基茴香醚、4-(3-氧代-4-癸烯基)-2-甲氧基茴香醚、4-(5-羟基-3-氧代十三烷基)-2-甲氧基苯酚、4-(3-氧代十五烷基)-2-甲氧基苯酚。对于前两个化合物是否是辣味成分有待进一步研究。另尚有两个辣味成分 Compound 1 和 Compound 2 有待鉴定。

附表 3 种油树脂中辣味成分及其含量

序号	中英文名称	分子量	G-2	G-3	G-1
			GC (%) 95%乙醇	GC (%) 70%乙醇	GC (%) 90%乙醇
1	4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol 4-(3-羟基-1-丙烯基)-2-甲氧基苯酚	180	微量	0.17	0.28
	Zingerone 姜油酮 (又名姜酮)				
2	4-(3-oxobutyl)-2-methoxyphenol 4-(3-氧代丁基)-2-甲氧基苯酚	194	4.20	5.80	6.37
3	Zingiberol 姜醇	222	0.81	0.38	0.21
4	4-(3-oxobutyl)-2-methoxyanisole 4-(3-氧代丁基)-2-甲氧基茴香醚	208	0.42	0.66	0.44
5	4-(3-oxo-5-octenyl)-2-methoxyphenol 4-(3-氧代-5-辛烯基)-2-甲氧基苯酚	248	微量	0.25	微量
6	4-(3-oxo-4-octenyl)-2-methoxyphenol 4-(3-氧代-4-辛烯基)-2-甲氧基苯酚	248	0.69	0.27	微量
7	4-(5-hydroxy-3-oxooctyl)-2-methoxyphenol 4-(5-羟基-3-氧代辛基)-2-甲氧基苯酚	266	0.25	0.68	微量
8	4-(3-oxo-5-decenyl)-2-methoxyphenol 4-(3-氧代-5-癸烯基)-2-甲氧基苯酚	276	2.02	0.63	0.52
9	4-(3-oxodecyl)-2-methoxyphenol 4-(3-氧代癸基)-2-甲氧基苯酚	278	0.31	0.43	0.37
	Shogaol 姜烯酮 (又名生姜酚、姜烯酚)				
10	4-(3-oxo-4-decenyl)-2-methoxyphenol 4-(3-氧代-4-癸烯基)-2-甲氧基苯酚	276	16.32	6.94	4.21
11	4-(3-oxo-4-decenyl)-2-methoxyanisole 4-(3-氧代-4-癸烯基)-2-甲氧基茴香醚	290	1.48	1.56	1.22
12	4-(3-oxoundecyl)-2-methoxyphenol 4-(3-氧代十一烷基)-2-甲氧基苯酚	292	4.50	3.66	2.33
	Gingerol 姜辣素 (又名姜醇)				
13	4-(5-hydroxy-3-oxodecyl)-2-methoxyphenol 4-(5-羟基-3-氧代癸基)-2-甲氧基苯酚	294	微量	微量	—
14	4-(3-oxo-5-dodecenyl)-2-methoxyphenol 4-(3-氧代-5-十二碳烯基)-2-甲氧基苯酚	304	0.26	微量	微量
15	4-(5-hydroxy-3-oxotridecyl)-2-methoxyphenol 4-(5-羟基-3-氧代十三烷基)-2-甲氧基苯酚	336	微量	微量	微量
16	4-(3-oxo-4-dodecenyl)-2-methoxyphenol 4-(3-氧代-4-十二碳烯基)-2-甲氧基苯酚	304	2.45	1.86	1.06
17	4-(3-oxo-5-tetradecenyl)-2-methoxyphenol 4-(3-氧代-5-十四碳烯基)-2-甲氧基苯酚	332	0.60	微量	微量
18	Compound 1	334	0.43	1.18	0.71
19	Compound 2	334	0.62	0.54	0.58
20	4-(3-oxo-4-tetradecenyl)-2-methoxyphenol 4-(3-氧代-4-十四碳烯基)-2-甲氧基苯酚	332	3.57	3.27	2.04
21	4-(3-oxopentadecenyl)-2-methoxyphenol 4-(3-氧代十五烷基)-2-甲氧基苯酚	348	2.03	1.56	1.57

[参 考 文 献]

- [1] 张竹心, 王贵林, 刘连生. 生姜油的抗炎作用研究 [J]. 中草药, 1989, 20 (12): 16
- [2] 张竹心, 王贵林. 生姜油对中枢神经的抑制作用 [J]. 中草药, 1988, 19 (9): 23
- [3] HIKINO HIROSHI, KISO YOSHINOBU, KATO NOBUHARU, et al. Antihepatotoxic actions of gingerol and diaryl heptanoids [J]. J Ethnopharmacol, 1985, 14 (1): 31
- [4] 《天然香料手册》编委会编著. 天然香料手册 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1989. 42~45
- [5] HELLER S R, GEORGE W A. EPA/NIH mass spectral data base [M]. Washington: USGPO, 1980. 43~47
- [6] YUKAWA. Spectral atlas of terpene and the related compounds [M]. Tokyo: Hirokawa Publishing Company Inc, 1973. 101~117
(2001-08-10 收稿)

The Pungency Components of Ginger

YU Zhen¹⁾, ZHANG Rong-ping²⁾, WU Shu-guang¹⁾, DING Jing-kai¹⁾

(1) Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204; 2) Faculty of Pharmacy, Kunming Medical College, Kunming 650031)

Abstract: The volatile components of three ginger oleoresins by ethanol extraction were analyzed by GC and GC/MS. The content change of the pungency components was three ginger oleoresins was discussed. Meanwhile, four gingerol homologous compounds neter reported were identified as 4 - (3 - oxobutyl) - 2 - methoxyanisole, 4 - (3 - oxo - 4 - decenyl) - 2 - methoxyanisole, 4 - (5 - hydroxy - 3 - oxotridecyl) - 2 - methoxyphenol and 4 - (3 - oxopentadecyl) - 2 - methoxyphenol. The main components of fresh ginger oleoresin is similar in both methods of 95% ethanol extraction and the supercritical CO₂ extraction, but the pungency content of the oleoresin of 95% ethanol extraction is higher than that of the supercritical CO₂ extraction.

Key words: Oleoresin; Pungency component; Gingerol homologous compounds