

生姜的挥发性化学成分

余珍¹ 巫华美² 丁靖垵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⁾贵州省生物研究所, 贵阳 550009Q946.718.3
Q946

摘要 用 GC/MS 方法, 定性定量地分析了用 3 种不同方法提取的姜油的化学成分, 分别鉴定了 46, 50, 61 个化合物。蒸馏油主要含有单萜、倍半萜类化合物, 未见生姜特有的辣味成分。冷榨油和超临界 CO₂ 萃取油除倍半萜类化合物外, 主要含有辣味成分, 含量分别为 18.61%, 23.09%。冷榨油及超临界 CO₂ 萃取油较好地保持了生姜的特征辛香气及辣味成分。

关键词 生姜, 挥发性化学成分, 超临界 CO₂ 萃取, 辣味成分

分类号 Q 946

The Volatile Chemical Components of Fresh *Zingiber officinale*YU Zhen¹ WU Hua-Mei² DING Jing-Kai¹⁽¹⁾laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204⁽²⁾Guizhou Institute of Biology, Guizhou 550009

Abstract Three ginger oils obtained from different extraction methods were analyzed qualitatively and quantitatively by GC/MS. 46, 50, 61 compounds were identified respectively in these three oils. The main components and contents of each oil are obviously different. The main components of the steam distilled oil are monoterpenes and sesquiterpenes, the pungency components of ginger have not been found. Besides sesquiterpene, the other two oils contain mainly the pungency components, the total content is 18.61% in the cold pressed ginger oil, and 23.09% in the supercritical CO₂ extracted ginger oil, respectively. These two oils preserved the typical spicy odor and pungency of ginger.

Key words *Zingiber officinale*, Volatile chemical component, Supercritical CO₂ extracted oil, Pungency component

生姜(*Zingiber officinale* Rosc.)是姜科多年生草本植物, 在全国各地广为种植。其根茎芳香而辛辣, 为传统的调味用辛香料, 同时又作驱风散寒、健胃止吐、抑菌等药用。其精油被广泛地应用在食品工业中, 如点心、糖果、烤制品、调味料等加香。从 60 年代以来, 前人运用薄层色谱(TLC)、气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)、气相色谱/质谱联用(GC/MS)等分析技术对生姜的挥发性化学成分进行了研究, 国内外文献也有许多报道(Ekundayo *et al.*, 1988; Baranowshi, 1985; 陈毓亨等, 1980; 奥田治, 1980; Masada, 1975)。由于受当时分析条件及技术的限制, 对其认识还不够全面及准确, 低沸点成分的鉴定较多, 而代表生姜特征辣味的物质除姜辣素(又名姜醇, gingerol)、姜烯酮(又名生姜酚、姜烯酚,

shogaol)及姜油酮(又名姜酮, zingerone)外, 未见详细报道。本文对采用蒸馏法、冷榨法及超临界 CO₂ 萃取法提取的 3 种生姜油进行了较详细的化学成分分析及比较。

1 材料与方法

1.1 样品来源

水蒸汽蒸馏、冷榨生姜油均为云南省昆明香料厂产品; 超临界 CO₂ 萃取油由贵州生物研究所制备。

1.2 超临界 CO₂ 萃取生姜油的制备

原料为市场售新鲜食用生姜(*Zingiber officinale* Rosc.)。仪器为日本 AKICO 超临界 CO₂ 提取仪。萃取条件: 萃取压力 200 kg/cm², 萃取温度 50℃; 分离压力 20 kg/cm², 分离温度 30℃; 气体流量 3 L/min。姜油得率为 0.3%。

1.3 色谱—质谱分析

3 种精油不经处理, 在相同条件下直接做气相色谱/质谱分析。仪器为英国 VG 公司的 FISONS MD800 GC/MS/DS 联用仪。色谱条件: SE-54 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm); 柱温 80~220℃, 程序升温 3℃/min; 进样温度 230℃; 进样量 0.2 μL; 分流比 50:1。质谱条件: EI-MS, 离子温度 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(Yukawa, 1973; Heller *et al*, 1980;)加以确认。定量采用面积归一化法。

2 结果与讨论

3 种生姜油经气相色谱/质谱(GC/MS)分析, 定性定量地鉴定了水蒸汽蒸馏油中 46 个, 冷榨油 50 个, 超临界 CO₂ 萃取 61 个成分(表 1)。

2.1 3 种油的主要化学成分及其比较

水蒸汽蒸馏油的主要成分为: α-蒎烯(3.36%)、蒎烯(11.36%)、6-甲基-5-庚烯-2-酮(1.34%)、β-水芹烯(16.27%)、柠檬醛(1.94%)、芳香-姜黄烯(4.19%)、α-姜烯(34.63%)、α-金合欢烯(5.97%)、β-红没药烯(5.72%)、β-倍半水芹烯(9.80%)。

冷榨油为: 癸醛(1.16%)、芳香-姜黄烯(8.66%)、α-姜烯(28.68%)、α-金合欢烯(6.68%)、β-红没药烯(6.91%)、β-倍半水芹烯(10.74%)、姜油酮(6.02%)、姜烯酮(8.48%)、4-(3-氧代-4-十二碳烯基)-2-甲氧基苯酚(姜油酮同系物)(1.66%)。

超临界 CO₂ 萃取油为: 己醛(1.51%)、柠檬醛(12.88%)、芳香-姜黄烯(2.24%)、α-姜烯(25.56%)、α-金合欢烯(6.22%)、β-红没药烯(4.34%)、β-倍半水芹烯(9.47%)、姜油酮(9.99%)、姜烯酮(8.54%)、4-(3-氧代-十一烷基)-2-甲氧基苯酚(1.49%)、姜辣素(1.00%)。

分析数据表明, 由于提取方法的不同, 3 种精油的主要成分及含量都有明显的差异。蒸馏油主要含有单萜、倍半萜烯类化合物, 还有 6-甲基-5-庚烯-2-酮、柠檬醛等, 未见生姜的辣味成分, 如姜油酮、姜烯酮、姜辣素及其同系物。这可能是加热蒸馏使这些成分被破坏的缘故。冷榨油与超临界 CO₂ 萃取油相比较主要是化学成分含量上的差异: 冷榨油中倍半萜类化合物含量较高, 为 61.67%, 姜油酮等主要的辣味物质为 18.61%; 而 CO₂ 萃取油, 倍半萜类物质为 46.83%, 辣味成分为 23.09%。冷榨油和超临界 CO₂ 萃取油都具有生姜的特征辛香气及辣味, 质量明显好于蒸馏油, 其中又以 CO₂ 萃取油为最好。

2.2 生姜油中的姜醇(Zingiberol)

从表中可看到, 水蒸汽蒸馏、冷榨、超临界 CO₂ 萃取的 3 种姜油中姜醇的含量都很少, 分别为

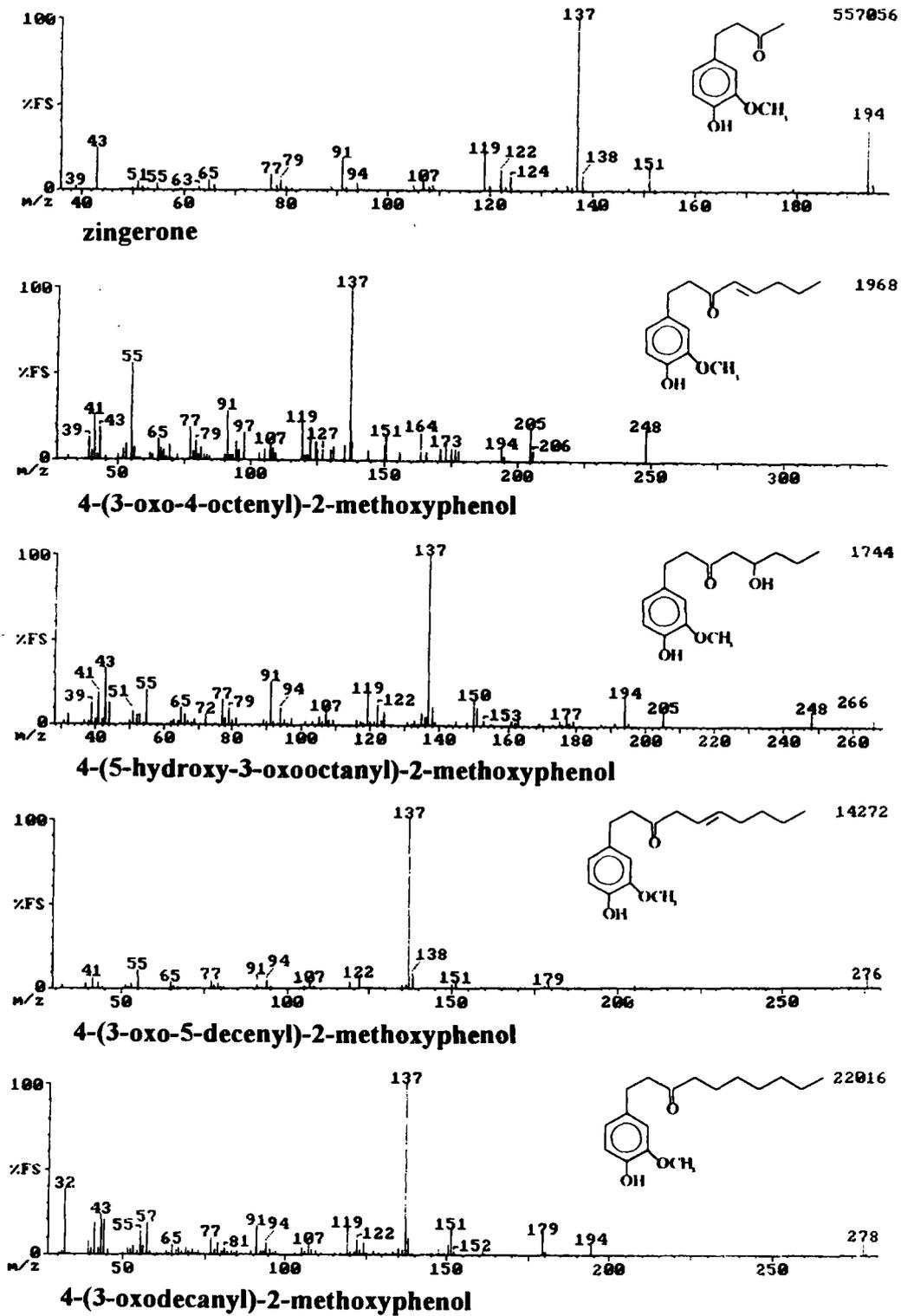


图1 生姜油辣味成分质谱图

Fig.1 Mass spectrums of the pungency components of ginger oils

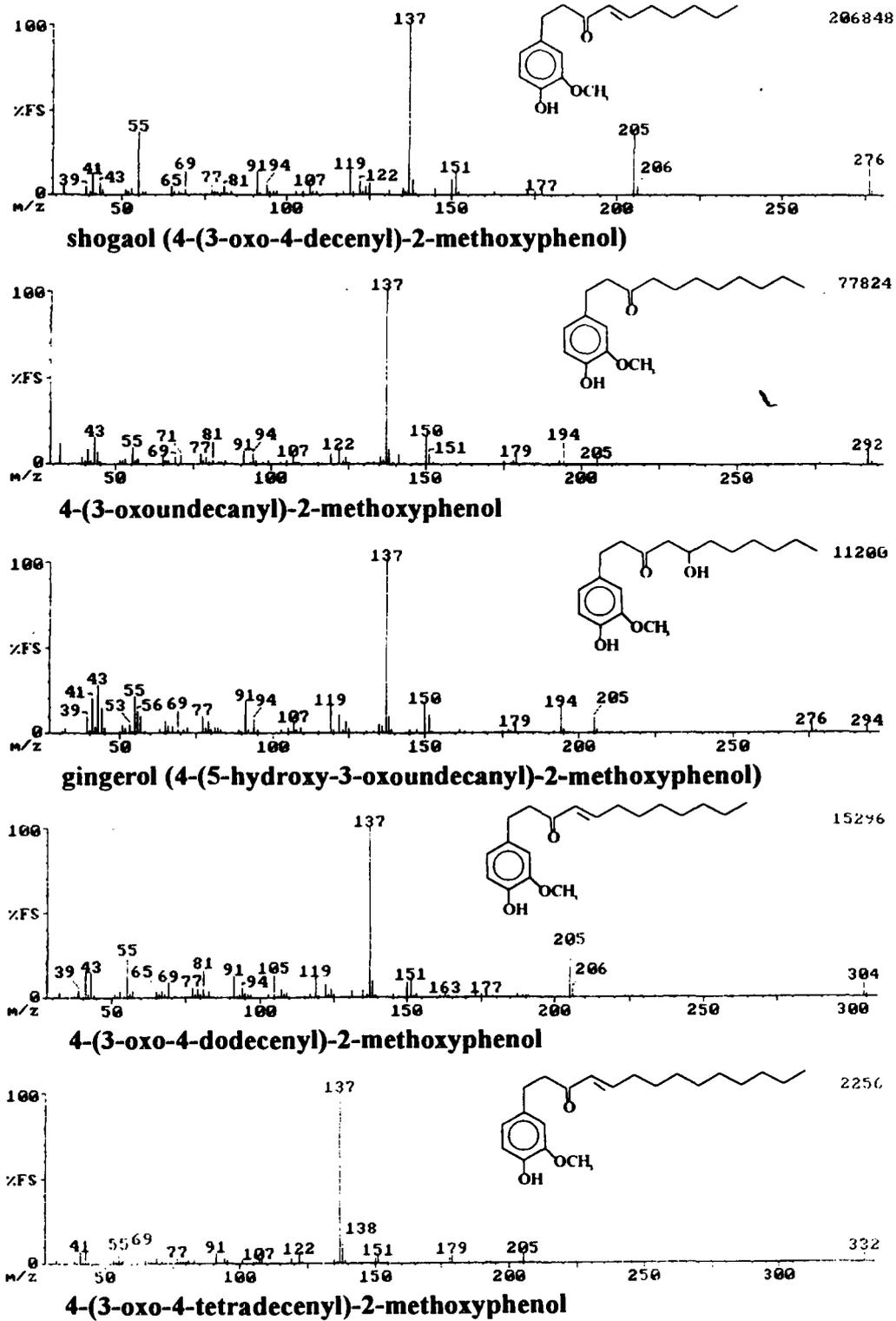


图2 生姜油辣味成分质谱图

Fig.2 Mass spectrums of the pungency components of ginger oils

0.17%, 0.88%和 0.66%, 与文献(江苏新医学院, 1995; Osamu, 1980)将姜醇作为主要成分的(后一文献报道姜油中含姜醇 20%)报道不相符, 这可能是来自不同产地和不同品种姜油之故。

2.3 生姜油中的辣味成分及其结构

生姜油的辣味成分姜辣素及其分解物姜酮、姜烯酮在前面提到的文献中都有很多报道, 但对另一重要的辣味成分—姜辣素的同系物虽有提及, 未见详细报道。在此次分析中, 还鉴定了姜辣素的 8 个同系物, 由于没有查到它们的标准图谱, 只能根据其质谱碎片加以确认。其质谱图见图 1, 图 2。

从上述讨论中可以看出, 超临界 CO₂ 萃取法能有效地提取出生姜的辣味成分, 更好地保持了生姜天然的辛香气及辣味, 同时也是生产姜油最理想的方法。

表 1 3 种姜油的化学成分

Table 1 The chemical constituents of three typical Ginger oils

化合物 Compounds	扫描号 Scan number	蒸馏油 Distilled oil / %	冷榨油 Cold pressed oil / %	超临界 CO ₂ 萃取油 Supercritical CO ₂ extracted oil / %
hexanal	297		0.96	1.51
2-heptanone	389	0.02		0.01
2-heptanol	401	0.02		0.03
tricyclene	452	0.05		
α -pinene	469	3.36	0.16	0.02
camphene	499	11.36	0.43	0.06
sabinene	533	0.03		
6-methyl-5-hepten-2-one	544	1.34	0.08	
myrcene	553	0.57	0.10	0.02
octanal	577		0.41	0.27
α -phellandrene	591	0.17	0.08	0.34
1,8-cineole	648			0.24
β -phellandrene	653	16.27	0.79	
2-octenal	686			0.02
2-nonanone	768	0.03		0.02
terpinolene	774	0.08		0.02
linalool	791	0.14	0.09	0.23
camphor	924	0.03		
camphene hydrate	931			0.03
citronellal	950			0.08
borneol	981	0.19	0.15	0.88
terpinen-4-ol	1005	0.02	0.02	0.07
α -terpineol	1038	0.09	0.12	0.44
decanal	1062	0.02	1.16	0.68
citronellol	1122	0.13	0.19	0.26
neral	1164	0.63	0.19	1.98
geraniol	1195	0.23	0.55	0.63
geranial	1244	1.31	0.31	10.90
2-undercanone	1294	0.11	0.22	0.21
ζ -elemene	1436	0.02	0.05	0.04
citronellyl acetate	1452	0.05	0.04	
α -cubebene	1472		0.06	
geranic acid	1478			0.18
geranyl acetate	1536	0.28	0.31	
α -ylangene	1540			0.08
α -copaene	1551	0.10	0.31	0.12
β -elemene	1587	0.26	0.28	0.23
cis- α -bergamotene	1610	0.05	0.29	0.13
aromadendrene	1695	0.08	0.26	0.12
cis- β -farnesene	1737	0.09	0.38	0.06
iso-eugenol	1744			0.48
trans- β -farnesene	1748	0.06	0.15	0.11
γ -himachalene	1782	0.06	0.23	0.10
ar-curcumene	1824	4.19	8.66	2.24
germacrene D	1839	0.41	0.95	0.81
α -zingiberene	1871	34.63	28.68	25.56
α -farnesene	1885	5.97	6.68	6.22
β -bisabolene	1897	5.72	6.91	4.34
γ -cadinene	1922	0.06	0.28	0.14
β -sesquiphellandrene	1944	9.80	10.74	9.47

续上表

化合物 Compounds	扫描号 Scan number	蒸馏油 Distilled oil / %	冷榨油 Cold pressed oil / %	超临界 CO ₂ 萃取 油 Supercritical CO ₂ extracted oil
trans- γ -bisabolene	1952	0.09	0.31	0.17
elemol	2002	0.24		0.47
trans-sesquisabinene hydrate	2006		0.30	
nerolidiol	2017	0.16	0.48	0.39
γ -elenene	2036	0.07	0.20	0.12
4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol	2057		0.30	0.13
trans-sesquisabinene hydrate	2099	0.09	0.40	0.22
zingiberone	2247		6.02	9.99
zingiberol	2264	0.17	0.88	0.66
3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrienal	2439			0.20
4-(3-oxo-4-octenyl)-2-methoxyphenol	3259			0.04
4-(5-hydroxy-3-oxooctyl)-2-methoxyphenol	3591			tr.
4-(3-oxodecyl)-2-methoxyphenol	3821		0.61	0.28
shogaol	4146		8.48	8.54
4-(3-oxoundecyl)-2-methoxyphenol	4324		0.64	1.49
gingerol	4755			1.00
4-(3-oxo-4-dodecenyl)-2-methoxyphenol	5621		1.66	0.87
4-(3-oxo-4-tetradecenyl)-2-methoxyphenol	7171			tr.

参 考 文 献

- 江苏新医学院编著, 1995. 《中药大辞典》. 上海: 上海科学技术出版社, 上册: 655~656
- 陈毓亨, 郭杭州, 1980. 川产生姜和干姜的调查. 药学通报, 15(10): 444~445
- 奥田治, 1980. 香料化学总览(上册): 东京: 广川书店, 157
- Ekundayo olusegun, Leakso Into, Hiltunen Raimo, 1988. Composition of ginger (*Zingiber officinale* Rosc.) volatile oils from Nigeria. *Flavour Fragrance J*, 3(2) 85~90
- Baranowski J D, 1985. High-Performance Liquid Chromatographic separation of pungency components of ginger. *J Chromatogr*, 319(3): 471~474
- Heller S R, George W A, 1980. EPA / NIH Mass Spectral Data Base. Vol. 1, sup. 1, Washington: USGPO.
- Masada Y, 1975. Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry. Tokyo: Hirokawa Publishing Company, Inc., 251~254
- Yukawa Y, 1973. Spectral atlas of terpenes and the related compounds. Tokyo: Hirokawa Publishing Company, Inc., 154~155