

江永香姜姜油树脂的GC-MS分析

赵林敏^{1,2}, 齐成媚¹, 刘小文^{1,*}, 骆 鹰¹, 袁志辉¹, 张祖姣¹, 王宗成¹

(1.湖南科技学院生命科学与化学工程系, 湖南永州 425199;

2.上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

摘要:以我国具有特色的江永香姜作为原料, 采用石油醚提取江永香姜中姜油树脂, 并通过GC-MS定性分析化学成分, 用峰面积归一化法检测各化合物的相对百分含量。结果表明, 共鉴定出24种主要化合物, 占化学成分总提取物的87.38%, 其中烯烃类占45.67%, 酯类占16.02%, 烷烃类占5.76%, 醇类占9.34%, 酚类占4.04%, 醛类占4.56%, 酸类占1.99%, 其中含量在5%以上的有7种, 包括 β -红没药烯、反- α -香柑油烯、姜黄烯、 α -金合欢烯、(Z)- β -法尼烯5种烯烃, 还包括棕榈酸甲酯、9-十八烯酸酯两种酯类。

关键词:江永香姜, 姜油树脂, GC-MS

Analysis of ginger oleoresin in Jiangyong fragrant-ginger by GC-MS

ZHAO Lin-min^{1,2}, QI Cheng-mei¹, LIU Xiao-wen^{1,*}, LUO Ying¹, YUAN Zhi-hui¹,
ZHANG Zu-jiao¹, WANG Zong-cheng¹

(1.Department of Biochemistry, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425199, China;

2.College of Food Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Jiangyong fragrant-ginger were used as raw material, which was one of the regional characteristics of jiangyong wuxiang in china. The ginger oleoresin of Jiangyong fragrant-ginger were extracted by petroleum ether and the chemical constituents were separated and identified by GC-MS. Then the relative contents in percentage of compounds were determined by peak area normalization method. The results showed that 24 major compounds were separated and accounted for 87.38% of the total extractions. The major constituents were identified as olefins 45.67%, esters 16.02%, alkanes 5.76%, alcohols 9.34%, phenols 4.04%, aldehydes 4.56% and acids 1.99%. There were 7 kinds of compounds that the contents were more than 5%, 5 kinds olefins (β -bisabolene, anti- α -bergamot oil ene, curcumene, α -farnesene, (Z)- β -farnesene) were included, methyl hexadecanoate, 9-octadecenoic acid were also included.

Key words: Jiangyong fragrant-ginger; ginger oleoresin; GC-MS

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)06-0078-03

江永香姜为永州有名特产, 与香米、香芋、香柚、香菇并列江永五香, 仅分布于永州市江永县, 外观莹如玉, 形似手掌, 较普通生姜透明, 富含姜油酚、姜油酮、姜辣素、糖分、维生素B₁、B₂与铁盐。经测定, 每100g香姜蛋白质含量0.6~0.8g, 糖分含量3.1~8.1g, 脂肪0.4~0.7g^[1]。姜油包括姜精油和姜油树脂, 姜精油是从生姜根茎中用水蒸汽蒸馏的方法得到的挥发性油分; 姜油树脂是通过有机溶剂萃取, 再回收溶剂得到的较粘稠的半流体物质, 是一种黄色至棕黄色有粘性的液体^[2], 既含少量姜精油的挥发性成分, 也含非挥发的脂肪成分, 其中不挥发成分在呈香方面有着

逼真作用, 并对姜精油有天然定香作用, 是一种高品质的调味料和食品配料^[3]。

国内外学者对生姜精油进行了大量的研究, 如王忠宾^[4]研究了乙醇提取姜精油的工艺条件; 李辉^[5]通过单因素和正交实验研究了水蒸气蒸馏法提取姜精油的最佳工艺条件; 欧阳辉^[6]利用响应面法对姜精油的超临界萃取进行了优化; 孟青等^[7]对生姜提取物进行了TLC分析; 张雪红等^[8]以进口的6-姜酚标样为外标化合物, 采用高效液相色谱法测定生姜中的6-姜酚含量, 而有关生姜的姜油树脂的报道则较少, 特别是对具有重要经济前景的江永香姜油树脂的研究尚未见报道。因此, 本文以永州特有的江永香姜为原料, 采用石油醚提取姜油树脂, GC-MS进行成分分析, 对于其开发利用、提高其经济附加值具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

江永香姜 购于零陵区农贸市场; 石油醚、氯化钠、氢氧化钾、无水甲醇 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂。

收稿日期: 2013-07-18 * 通讯联系人

作者简介: 赵林敏(1990-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向: 食品营养与加工。

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(13JJ6080); 湖南省重点学科建设项目资助(2011-76); 湖南省高校科技创新团队支持计划资助(2012-318); 湖南省科技计划项目(2013FJ3004); 湖南省教育厅项目(13A030, 13C350)。

QP2010 Plus气质联用仪 日本岛津公司; WG-71电热鼓风干燥箱 天津市泰斯特仪器有限公司; FZ-102植物粉碎机 上海胜启仪器仪表有限公司; HH-W600数显三用恒温水箱 江苏国胜实验仪器厂; K201D-II旋转蒸发仪 郑州长城科工贸有限公司; SHB-III循环水式多用真空泵 郑州长盛实验仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 待测样品提取 选取干净新鲜的江永香姜为原料,洗净切片烘干,用植物粉碎机粉碎,过200目筛;采用石油醚对江永香姜中的姜油树脂进行40℃恒温浸提6h^[8],再用旋转蒸发仪通过常压和减压蒸馏将有机溶剂蒸出,可得含水的香姜提取物;对初提取物进行甲酯化,得到待进样的待测样品。

1.2.2 甲酯化 取一滴香姜油树脂于25mL圆底烧瓶中,加2mL 0.4mol/L的KOH/甲醇溶液,于70℃水浴中回流皂化反应约10min(期间要持续剧烈振荡,使甲酯化完全)。混匀后于室温下冷却,再加入3mL石油醚,振荡促使甲酯化样品溶解,然后倒入饱和NaCl溶液使液面升至瓶口,静置约1min,吸取上层有机相于装有少量无水Na₂SO₄样品管中,待进样分析。

1.2.3 分析条件 色谱条件:载气为氦气,柱前压60.4kPa,分流比10:1,程序升温(柱初温80℃,保持时间3min,以20℃/min的升温速率升至140℃,保持

2min,再以6℃/min的升温速率升至230℃,保持3min,最后以15℃/min的升温速率升至260℃,保持时间5min),汽化室温度250℃,接口温度250℃,色谱柱为Rtx-5ms弹性石英毛细管柱(30m×0.25mm×0.15μm)。质谱条件:电子电离(EI源),电子轰击能量70eV,电子倍增管电压0.8kV,质量扫描范围15~400m/z,时间间隔1s^[2]。

1.2.4 数据处理与质谱检索 采用气质联用仪中的NIST谱库(2008版)和Willey 9谱库,自动检索分析组分的质谱数据,并对全部检索结果参考有关标准图谱和相关文献[2, 10-11]进行核对和补充,采用色谱峰面积归一化法,计算各组分的百分含量。

2 结果与分析

按上述实验方法和条件(1.2)可得香姜油树脂的总离子色谱图(见图1),对总离子图中各峰经质谱扫描后得质谱图,经过质谱数据系统检索,并结合有关文献从基峰、保留时间进行直观分析,匹配度可达83.7%,从而确定出香姜油树脂中主要有效成分,并通过数据处理系统,按峰面积归一化法确定各组分的相对百分含量,其结果见表1。

由图1和表1可知,色谱图上共有24个显著峰,占色谱图总量的87.38%。姜油树脂主要成分为烯烴45.67%,酯类16.02%,烷烴5.76%,醇类9.34%,酚类4.04%,醛类4.56%,酸类1.99%。香姜油树脂具有多

表1 香姜油树脂GC-MS分析结果

Table 1 GC-MS analysis of ginger oleoresin in Jiangyong fragrant-ginger

峰号	保留时间(min)	化合物名称	分子式	含量(%)	匹配度(%)
1	2.092	2-吡啶羧酸(2-Pyridine Carboxylic acid)	C ₁₀ H ₇ NO ₂	1.99	86
2	3.202	α-水芹烯(α-Phellandrene)	C ₁₀ H ₁₆	2.13	90
3	5.382	反-2-蒎醇(Trans-2-Pinanol)	C ₁₀ H ₁₈ O	1.66	90
4	6.673	α-萜品醇(α-Terpineol)	C ₁₀ H ₁₈ O	2.33	87
5	7.813	β-柠檬醛(β-Citral)	C ₁₀ H ₁₆ O	2.39	71
6	8.094	香叶醛(Geraniol)	C ₁₀ H ₁₆ O	2.17	79
7	10.160	古巴烯(Copaene)	C ₁₅ H ₂₄	1.68	89
8	11.248	α-香柑油烯(α-Bergamotene)	C ₁₅ H ₂₄	1.59	81
9	11.554	6-姜酚(6-Gingerol)	C ₁₇ H ₂₆ O ₄	4.04	89
10	11.710	(Z)-β-法尼烯((Z)-β-Farnesene)	C ₁₆ H ₂₄	5.37	69
11	11.828	1-氯十二烷(1-Chloro-Dodecane)	C ₁₂ H ₂₅ Cl	2.07	76
12	11.934	姜黄烯(Curcumene)	C ₁₅ H ₂₂	12.27	94
13	12.078	α-金合欢烯(α-Farnesene)	C ₁₅ H ₂₄	6.84	92
14	12.174	反-α-香柑油烯(Trans-α-Bergamotene)	C ₁₅ H ₂₄	5.68	86
15	12.482	β-红没药烯(β-Bisabolene)	C ₁₅ H ₂₆	8.18	92
16	13.188	β-红没药醇(β-Bisabolol)	C ₁₅ H ₂₆ O	1.72	84
17	13.663	2-甲基癸烷(2-Methyl Decane)	C ₁₀ H ₂₄	2.10	81
18	13.667	2,2-二甲基辛醇(2,2-Dimethyl Octanol)	C ₁₀ H ₂₂ O	1.57	81
19	14.285	α-红没药醇(α-Bisabolol)	C ₁₅ H ₂₆ O	2.06	71
20	15.482	2-氯十二烷(2-Chloro-Dodecane)	C ₁₂ H ₂₅ Cl	1.59	89
21	15.490	β-水芹烯(β-Phellandrene)	C ₁₀ H ₁₆	1.93	82
22	19.434	棕榈酸甲酯(Methyl Hexadecanoate)	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	5.89	85
23	22.235	9-十八烯酸酯(9-Octadecenoic Acid)	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	5.24	84
24	22.612	二十七烷酸甲酯(Heptacosanoic Acid Methyl Ester)	C ₂₉ H ₅₆ O ₂	4.89	81
25		其他化合物		12.62	

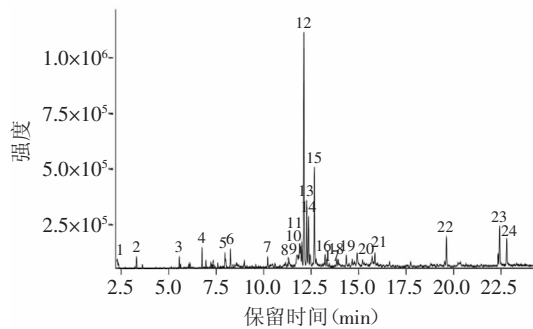


图1 香姜油树脂化学成分总离子图

Fig.1 Total ion chromatogram of ginger oleoresin in Jiangyong Fragrant-ginger

种典型的生姜活性成分,如6-姜酚、姜黄烯、 β -水芹烯、 α -金合欢烯等,其中6-姜酚对香姜呈味具有重要作用,姜黄烯、 β -水芹烯等烯烃对香姜呈香具有重要作用^[3],且含量高达45.67%,这可能是“香姜”之名由来的原因。同时姜油树脂中6-姜酚、姜黄烯等化合物具有抗氧化^[9-10]、免疫增强^[11]、抗菌^[12]、抗炎^[13]等作用,这为香姜油树脂的开发利用提供了依据。通过和王忠宾^[2]对莱芜大姜的分析结果相比,江永香姜的挥发性物质(烯烃类)含量较高,可达45.67%,而其辛辣性成分姜辣素(姜酚)含量较低,仅为4.04%,原因可能是其含水量高于普通生姜,渣滓较普通生姜少;和林茂^[14]采用水蒸气蒸馏法对重庆北培生姜的分析结果相比,本实验的挥发性烯烃类较之低20.96%, α -姜烯未检测到,与之低18.49%,原因可能是水蒸汽蒸馏法提取挥发性成分的能力比有机溶剂强;和何文珊^[15]采用有机溶剂提取生姜油脂的分析结果相比,挥发性烯烃类比乙酸乙酯提取的低2.02%,正己烷提取的低7.30%,甲醇提取的低10.96%,原因可能是有机溶剂的极性不同,故对挥发性成分的提取能力有差异,因此研究说明江永香姜水分含量虽多,但功能特性较普通生姜强,使其具有广阔的开发前景。

3 讨论与结论

通过采用石油醚提取江永香姜中姜油树脂的组分并经气质联用仪分析鉴定,既发挥了色谱法的高分离能力,又发挥了质谱法的高鉴别能力,因此具有准确、可靠的特点。初步检出24种化合物,主要是烯烃,以及一定量的酯类、烷烃类、醇类、酚类、醛类和少量的酸类,含量较丰富的有反- α -香柑油烯、(Z)-

β -法尼烯、姜黄烯、 α -金合欢烯、 β -红没药烯、棕榈酸甲酯、9-十八烯酸酯,含量均在5%以上,其中对香姜呈味贡献最大的是6-姜酚,对香姜呈香贡献最大的是姜黄烯、 β -水芹烯等烯烃^[3]。虽然目前姜精油的应用研究较成熟,但姜油树脂的研究则相对较少,特别是具有地域特色的江永香姜中姜油树脂的研究还尚未发现,因此本研究不仅为我国江永香姜中姜油树脂成分的分析 and 探明提供了一些初步数据,而且也后续江永香姜姜油树脂的研究开发提供了理论依据。

参考文献

- [1] 卢胜进,邓国增,李爱华,等. 江永香姜产业现状及发展对策研究[J]. 湖南农业科学,2009(12):98-101.
- [2] 王忠宾. 姜油提取方法及工艺参数研究[D]. 泰安:山东农业大学,2012.
- [3] 陈燕,倪元颖,蔡同一. 生姜提取物的综合利用与深加工研究[J]. 食品工业科技,2000,21(4):76-78.
- [4] 李辉. 水蒸气蒸馏法提取姜精油[J]. 粮油加工,2010(11):16-20.
- [5] 欧阳辉. 超临界萃取姜精油工艺的优化[J]. 食品与发酵工业,2010,36(1):171-174.
- [6] 孟青,冯毅凡,郭晓玲,等. 干姜超临界CO₂提取物质量控制的研究[J]. 中国中药杂志,2005,30(10):750-752.
- [7] 张雪红,李华昌. 高效液相色谱法测定生姜中的6-姜酚[J]. 分析实验室,2005,24(3):8-9.
- [8] 刘雄,阙建全,陈宗道. 辛香料油树脂的提取与分析技术[J]. 中国调味品,2002(10):3-7.
- [9] 孙宏春,王文亮,李海雷,等. 生姜在食品开发中的开发现状及发展前景[J]. 中国食品与营养,2008(1):34-36.
- [10] 刘正实. 姜油树脂的稳定化及其应用研究[D]. 重庆:重庆大学,2009.
- [11] 王颖,李东伟. 生姜的研究进展[J]. 中国药业,2006,15(9):62-63.
- [12] 邓开野,周海钰,邢盼盼. 生姜的抗菌及抗氧化作用的研究进展[J]. 中国调味品,2012,37(2):28-31.
- [13] 李素民,杨秀岭. 干姜和生姜药理研究进展[J]. 中草药,1999,30(6):471-473.
- [14] 林茂,阙建全. 鲜姜和干姜精油成分的GC-MS研究[J]. 食品科学,2008,29(1):283-285.
- [15] 何文珊,李琳,李炎,等. 生姜不同有机溶剂提取物的GC-MS分析[J]. 热带亚热带植物学报,2001,9(2):154-158.

(上接第77页)

- [15] Van Den Dool H, Kratz P. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography[J]. Journal of Chromatography, 1963, 11(8):463-471.
- [16] Lu P, Li D, Yin J, et al. Flavor differences of cooked longissimus muscle from Chinese indigenous pig breeds and hybrid pig breed (Duroc \times Landrace \times Large White) [J]. Food Chemistry, 2008, 107(4):1529-1537.
- [17] Ventanas S, Estevez M, Andres A, et al. Analysis of volatile

- compounds of Iberian dry-cured loins with different intramuscular fat contents using SPME-DED[J]. Meat Science, 2008, 79(1):172-180.
- [18] Meynier A, Novelli E, Chizzolini R, et al. Volatile compounds of commercial Milano salami[J]. Meat Science, 1999, 51(2):175-183.
- [19] Berdague J, Denoyer C, Le Quere J, et al. Volatile components of dry-cured ham[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1991, 39(7):1257-1261.