

不同提取方式对黄姜姜油挥发性成分的影响

徐菁¹, 李杰¹, 刘晓燕^{1,2*}

(1. 贵阳学院 食品与制药工程学院 贵州 贵阳 550005; 2. 贵州省果品加工工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550005)

摘要: 以贵州镇宁黄姜为原料, 采用溶剂提取法、超临界二氧化碳提取法、水蒸气蒸馏法提取黄姜姜油, 结合气相色谱-质谱联用技术(gas chromatography-mass spectrum association, GC-MS)、主成分分析(principal components analysis, PCA)和聚类分析进行对比分析, 探讨研究能较完整保留姜油挥发性成分的提取方法, 并对其提取的姜油进行抗氧化活性研究。结果表明: 超临界二氧化碳提取法、水蒸气蒸馏法、溶剂提取法分别鉴定出 48、39 和 45 种化合物, PCA 和聚类分析可以良好区分 3 种姜油共有的 38 种挥发性成分, 其中超临界二氧化碳提取和溶剂提取的成分差异较小, 而水蒸气蒸馏法提取的成分差异较大, 从挥发性成分保留程度来看, 超临界二氧化碳提取法对姜油挥发性成分保留较完整, 且对 ABTS⁺ 自由基、DPPH 自由基和羟基自由基均具有良好的清除作用。综上分析得出, 超临界二氧化碳提取法提取的姜油的品质相对较好。

关键词: 姜油; 提取方法; 气相色谱-质谱法; 主成分分析; 聚类分析; 抗氧化能力

Effects of Different Extraction Methods on Volatile Components of Ginger Oil

XU Jing¹, LI Jie¹, LIU Xiao-yan^{1,2*}

(1. School of Food and Pharmaceutical Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, Guizhou, China;
2. Guizhou Engineering Research Center for Fruit Processing, Guiyang 550005, Guizhou, China)

Abstract: Ginger oil was extracted from *Zingiber officinale* Roscoe growing in Zhenning, Guizhou by solvent extraction, supercritical carbon dioxide extraction, and steam distillation, respectively. The volatile components in the ginger oil samples were analyzed via gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), principal component analysis (PCA) and cluster analysis for the comparison of different extraction methods. Furthermore, the antioxidant activity of the extracted ginger oil was studied. The results showed that 48, 39 and 45 compounds were identified in the ginger oil samples extracted by supercritical carbon dioxide extraction, steam distillation and solvent extraction, respectively. PCA and cluster analysis could well distinguish 38 volatile components shared by the ginger oil samples extracted with the three methods. The volatile components had little difference between supercritical carbon dioxide extraction and solvent extraction while showed significant difference between steam distillation and supercritical carbon dioxide extraction. Supercritical carbon dioxide extraction completely retained the volatile components of ginger oil and the ginger oil extracted with this method had a good scavenging effect on ABTS⁺ radical, DPPH radical and hydroxyl radicals. In summary, the ginger oil extracted by supercritical carbon dioxide extraction has good quality.

Key words: ginger oil; extraction methods; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); principal component analysis; cluster analysis; antioxidant capacity

引文格式:

徐菁, 李杰, 刘晓燕. 不同提取方式对黄姜姜油挥发性成分的影响[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(9): 56-65.

XU Jing, LI Jie, LIU Xiaoyan. Effects of Different Extraction Methods on Volatile Components of Ginger Oil[J]. Food Research and Development, 2022, 43(9): 56-65.

基金项目: 贵州省科技厅科技支撑项目(黔科合支撑[2020]1Y157)

作者简介: 徐菁(1996—), 女(汉), 硕士, 研究方向: 食品加工理论及工程化技术。

* 通信作者: 刘晓燕(1972—), 女(汉), 教授, 硕士, 研究方向: 食品化学。

黄姜为姜科(Zingiberaceae)姜属(Zingiber)植物姜(Zingiber officinale Roscoe)的块茎^[1],又名小种姜,有利胆、健胃止呕、消水肿的作用,与蜂蜜合用对肝病恢复有益^[2]。姜油是生姜的提取物,其挥发性成分为生姜的主要风味物质,在医药和食品方面具有广泛的应用空间。

目前姜油提取方式主要有水蒸气蒸馏法、溶剂提取法、超临界二氧化碳提取法、超声波法、压榨法等^[3-4]。鉴于不同提取方式对姜油的挥发性成分影响不同,本研究采用现代提取方法(超临界二氧化碳提取法)和传统提取法(水蒸气蒸馏法和溶剂提取法)3种方法提取黄姜姜油,采用高效、快速的气相色谱-质谱联用技术(gas chromatography-mass spectrum association, GC-MS)作为检测姜油挥发性成分的方法,运用主成分和聚类分析对样品中挥发性物质进行分析、比较,旨在进一步全面了解黄姜姜油中的挥发性成分,探讨研究能较完整保留姜油挥发性成分的提取方法,并通过ABTS⁺自由基、DPPH 自由基和羟基自由基清除试验证明其抗氧化活性,旨在为其生物活性的进一步研究提供试验依据,对指导实际生产具有一定意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

生姜样品:现采新鲜贵州省安顺市镇宁县黄姜,清洗干净后切片置于50℃烘箱中烘干,打碎,过60目筛后密封保存备用。

石油醚、无水乙醇:天津市富宇精细化工有限公司;活性白土植物油脱色澄清剂:乐平市元昶膨润土有限公司;30%过氧化氢、七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$):成都金山化学试剂有限公司;水杨酸:天津市科密欧化学试剂有限公司;2,2'-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS):上海麦克林生化科技有限公司;1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH):北京瑞泰科技有限公司;抗坏血酸(纯度 $\geq 99.7\%$):国药集团化学试剂有限公司。所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

循环水真空泵(SHB-III):郑州长城科工贸有限公司;智能高低温循环水器(FCL6-20):济南海能仪器股份有限公司;电热恒温干燥箱(202-1AB):天津市泰斯特仪器有限公司;多功能粉碎机(CS-2000):永康市天祺盛世国贸有限公司;电子天平(DJ-A500):福州华志科学仪器有限公司;紫外分光光度计(UV-2550):日本岛津公司;超临界萃取装置(HA420-50-06):南通市华安超临界萃取实业公司;气相色谱-质谱联用仪 GC-

MS(9000-7000D):安捷伦科技(中国)有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 姜油的提取

1.3.1.1 水蒸气蒸馏法

称取50g姜粉按照料液比1:10(g/mL)加入500mL蒸馏水,浸泡2h,于蒸馏装置中提取7h^[5]。提取液倒入分液漏斗,取上层油状物,以活性白土植物油脱色澄清剂为除色剂,在25℃下进行除色,循环水真空泵进行抽滤,姜油置于避光玻璃器皿内。提取率计算公式如下^[6]。

$$X/\% = m/M \times 100$$

式中: X 为姜油提取率,%; m 为姜油质量,g; M 为姜原料质量,g。

1.3.1.2 溶剂提取法

称取50g姜粉按照料液比1:10(g/mL)加入500mL的石油醚,于索氏提取器内60℃回流提取,至索氏提取器内液体澄清透明或圆底烧瓶内油液混合物不再减少为止^[7],提取液进行旋蒸,去除提取液中多余的石油醚和水,以活性白土植物油脱色澄清剂为除色剂,在25℃下进行除色,循环水真空泵进行抽滤,收集挥发油并称重,提取率计算同水蒸气蒸馏法。

1.3.1.3 超临界二氧化碳提取法

称取50g姜粉放入超临界萃取装置中,25MPa、40℃萃取条件下萃取3h,提取率计算同水蒸气蒸馏法。

1.3.2 GC-MS 检测

色谱柱:HP-5MS(30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μm),载气:高纯He 0.8mL/min;柱箱温度:75℃保持1min;5℃~150℃,2℃/min;150℃~280℃,5℃/min,保持5min。进样方式:进样口260℃;分流比100:1,进样1 μL 。质谱条件:离子源温度230℃;MS传输线260℃;扫描范围10amu~800amu。

1.3.3 姜油抗氧化活性研究

1.3.3.1 羟基自由基($\cdot\text{OH}$)清除能力的测定

参考杨事维^[8]方法,稍作改动。在具塞刻度试管中加入不同质量浓度(0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.12mg/mL)姜油溶液1mL,依次加入2mL FeSO_4 (6.0mmol/L)溶液、3mL水杨酸-乙醇溶液(9.0mmol/L),再加入2mL H_2O_2 (9.0mmol/L)溶液,摇匀,此时将试管移入37℃水浴锅中反应30min,反应结束后,以无水乙醇作为调零液,在510nm处测定其吸光度,即为 A_1 ,在相同条件下,以纯水代替 H_2O_2 ,在510nm处测定其吸光度,为 A_2 。空白组以无水乙醇代替样品,在510nm处测定其吸光度,即为 A_0 ,以 V_c 作为阳性对照,按下列公式计算羟基自由基清除率。

清除率/%=[1-(A₁-A₂)/A₀] $\times$ 100

式中:A₀为样品空白组(FeSO₄+水杨酸-乙醇溶液+H₂O₂+无水乙醇);A₁为样品组吸光度(样品+FeSO₄+水杨酸-乙醇溶液+H₂O₂);A₂为样品对照组吸光度(样品+FeSO₄+水杨酸-乙醇溶液+纯水)。

1.3.3.2 DPPH 自由基清除能力的测定

参考陆占国等^[9]的方法,稍作改动。DPPH 配制成1.0 $\times$ 10⁻⁴ mol/L DPPH-乙醇溶液,用95%乙醇分别配制0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.12 mg/mL 姜油溶液。分别取2.0 mL 样品液和2.0 mL 的DPPH 溶液(1 mmol/L)混合均匀,暗处放置0.5 h,以95%乙醇作参照,测定吸光度A;2.0 mL 样品液与2.0 mL 95%乙醇混合后测定吸光度A₀;2.0 mL DPPH 溶液与2.0 mL 无水乙醇混合液测定吸光度A₁。以上吸光度均在517 nm 测定,清除率计算公式如下。

清除率/%=[1-(A-A₀)/A₁] $\times$ 100

1.3.3.3 ABTS⁺自由基清除能力的测定

参照段斌等^[10]的方法,稍作改动。将ABTS 溶液(7 mmol/L)和K₂S₂O₈ 溶液(2.45 mmol/L)等体积混合,并摇匀,阴暗放置13 h~16 h,将ABTS 溶液用95%乙醇溶液进行稀释,直至吸光度为0.70 $\pm$ 0.02。取0.2 mL 姜油,加入3.8 mL ABTS 溶液,在吸光度为734 nm 下进行测定,测定吸光度A,测定ABTS 溶液的吸光度A₀,清除率计算公式如下。

清除率/%=[(A₀-A)/A₀] $\times$ 100

1.3.4 数据处理与分析

以GC-MS 鉴定出的3种提取方法中各个化学成分的峰面积为指标,用SPSS 26.0 软件对3种提取方法所鉴定出所有化合物进行主成分分析和聚类分析。

2 结果与分析

2.1 不同提取方法下姜油的挥发性成分

3种方法所得姜油的提取率以及分离鉴定的化合物数见表1。

表1 3种提取方法姜油提取率以及化合物数比较

Table 1 Comparison of yield and compound number of ginger oil by three extraction methods

提取方法	姜油提取率/%	鉴定化合物种类数
水蒸气蒸馏法	2.12	39
溶剂提取法	3.95	45
超临界二氧化碳提取法	4.80	48

由表1可以得出,超临界二氧化碳提取法的提取率要高于水蒸气蒸馏法和溶剂法,经GC-MS 分析所得3种提取方法的总离子色谱图分别见图1、图2和图3。

由图1、图2和图3可知,超临界二氧化碳提取法共鉴定出48种化合物,水蒸气蒸馏法共鉴定出39种化合物,溶剂提取法共鉴定出45种化合物。采用面积归一法测定3种提取方式所得姜油挥发性成分各组相对含量,结果见表2。

参考吴林芬等^[11]的分析方法,比较分析表1和表2中3种不同提取方法提取的姜油挥发性组分在成分和含量上都存在一部分差异,其中超临界二氧化碳提取法较小,水蒸气蒸馏法和溶剂提取法的差异较大,表明这3种不同提取方法对姜油的提取效果是不一样的。在超临界二氧化碳提取姜油的提取物中,含量较高的挥发性化合物主要是萜烯类、醇类、酮类和酯类化合物;在水蒸气蒸馏法提取姜油的提取物中,含量较高的挥发性化合物主要是萜烯类、脂类、醇类和酮

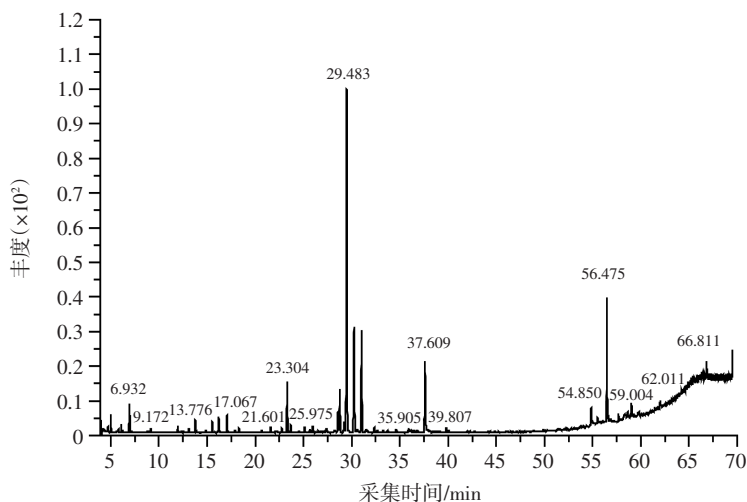


图1 超临界二氧化碳提取姜油总离子流色谱图

Fig.1 Total ion flow chromatogram of ginger oil extracted by supercritical carbon dioxide

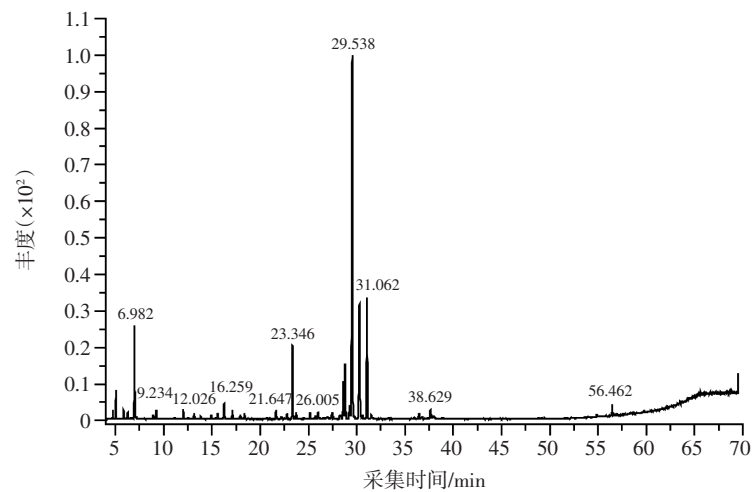


图 2 水蒸气蒸馏法提取姜油总离子流色谱图

Fig.2 Total ion flow chromatogram of ginger oil extracted by steam distillation

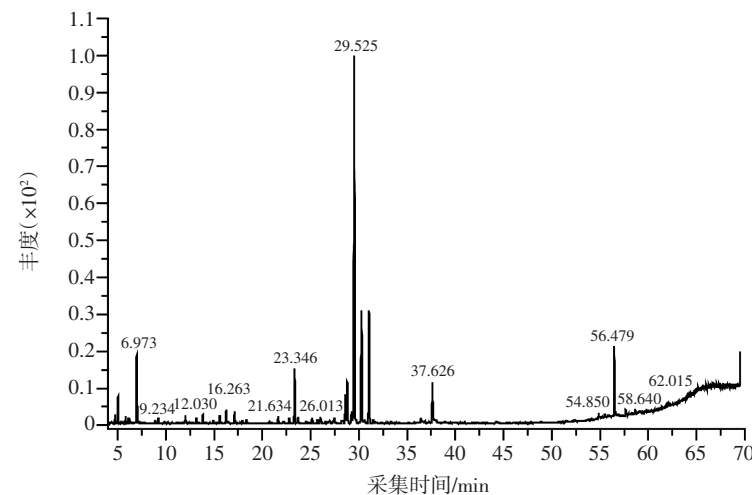


图 3 水蒸气蒸馏法提取姜油总离子流色谱图

Fig.3 Total ion flow chromatogram of ginger oil extracted by steam distillation

表 2 不同提取方式下姜油挥发性成分相对含量

Table 2 Relative content of volatile components in ginger oil under different extraction

编号	名称	相对含量/%		
		超临界二氧化碳提取法	水蒸气蒸馏法	溶剂提取法
1	α-蒎烯	0.23	0.40	0.39
2	蒎烯	0.78	1.32	1.18
3	β-月桂烯	0.13	0.42	0.29
4	辛醛	0.38	0.31	0.24
5	α-水芹烯	0	0	0
6	β 侧柏烯	1.71	5.66	4.09
7	桉叶素	0.90	1.24	1.08
8	α-松油醇	0.07	0.36	0.23
9	芳樟醇	0.30	0.46	0.37
10	2-茨醇	0.49	0.68	0.59
11	松油醇	0.31	0.52	0.37
12	癸醛	0.88	0.23	0.64

续表2 不同提取方式下姜油挥发性成分相对含量

Continue table 2 Relative content of volatile components in ginger oil under different extraction

编号	名称	相对含量/%		
		超临界二氧化碳提取法	水蒸气蒸馏法	溶剂提取法
13	反式-2-辛烯-1-醇	0.18	0.27	0.18
14	β -环柠檬醛	0.86	0.38	0.58
15	香叶醇	1.02	1.10	0.97
16	柠檬醛	1.41	0.66	0.94
17	L-乙酸冰片酯	0.20	0.32	0.21
18	2-十一烷酮	0.31	0.42	0.29
19	羟基香茅醇	0.42	0.80	0.57
20	依兰烯	0.17	0.21	0.19
21	可巴烯	0.39	0.53	0.44
22	橙花醇乙酸酯	4.10	6.07	4.64
23	榄香烯	0.76	0.56	0.54
24	(+)-7-表-倍半萜烯	0	0	0.12
25	衣兰烯	0.51	0.50	0.51
26	β -荜澄茄烯	0.30	0.30	0.27
27	甘香烯	0.55	0.66	0.53
28	γ -荜澄茄烯	0.11	0.06	0.11
29	γ -衣兰油烯	0.15	0.22	0.21
30	异丁子香烯	0.45	0.76	0.48
31	γ -萜品烯	2.00	3.43	2.67
32	α -萜品烯	4.04	5.26	4.12
33	β -桉叶烯	0.85	1.29	0.89
34	姜烯	33.04	37.03	36.51
35	α -法呢烯	12.16	13.91	13.35
36	7-表- α -己烯	0.25	0.27	0.23
37	β -倍半水芹烯	9.38	11.30	10.57
38	烯	0.27	0.40	0.29
39	榄香醇	0.49	0.09	0
40	反式倍半香桉烯水合物	0.35	0	0
41	姜酚	0.36	0	0
42	姜酮	6.83	0.98	3.97
43	7-表-反式倍半萜水合物	0.32	0	0
44	6-姜烯酚	1.40	0	0.52
45	6-姜辣二酮	0.44	0	0.12
46	6-姜醇	7.22	0.64	4.41
47	8-姜辣醇	0.59	0	0.43
48	[6]-姜二醇 3.5 二乙酸酯	0.25	0	0.25
49	邻苯二甲酸二(辛-3-基)酯	1.22	0	0.21
50	10-姜辣二酮	0.46	0	0.23

类化合物;溶剂萃取法提取姜油的提取物中,含量较高的化合物主要是萜烯类、脂类、醇类和酮类化合物。3种提取方法的组成基本相同,但组分之间的相对含量存在差异,水蒸气蒸馏法提取的少量化合物损失较大,且部分全部损失。比较3种提取方式的数据可以

看出,3种提取方法鉴定物质中有38种是共有的,其中超临界二氧化碳提取的姜油挥发性成分相对于其他方式提取的挥发性成分保留的较完整,因萜烯组分对姜的风味特征贡献较大^[12],从物质的组成而言,超临界二氧化碳提取保留了姜原有的辛辣风味^[13]。

2.2 主成分分析(principal components analysis,PCA)

对 GC-MS 所鉴定的共有 38 种化合物进行编号(1~38)后,采用 SPSS 26.0 进行主成分分析,以共有化合物的峰面积为指标进行分析,分析结果见表 3。

根据特征值大于 1 的原则^[14-15],由表 3 可知,共分析得两个主成分,贡献率分别为 94.269%和 5.731%,累计贡献率达 100%。故前两个主成分能很好地代表 38 种姜油挥发性成分的信息,因此选取前两个主成分

表 3 特征值与贡献值

Table 3 Eigenvalue and contribution rate

成分	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
1	35.822	94.269	94.269
2	2.178	5.731	100

继续后续的成分分析。主成分因子的特征向量与载荷矩阵见表 4。

表 4 主成分因子的特征向量与载荷矩阵

Table 4 Eigenvectors and load matrices of principal component factors

序号	化合物	主成分 1(94.269%)		主成分 2(5.731%)	
		Z1	载荷	Z2	载荷
1	α -蒎烯	0.027	0.960	0.128	0.279
2	蒎烯	0.027	0.983	0.083	0.181
3	β -月桂烯	0.028	0.996	0.039	0.085
4	辛醛	0.025	0.909	-0.192	-0.417
6	β 侧柏烯	0.028	0.994	0.052	0.113
7	桉叶素	0.028	0.996	0.042	0.091
8	α -松油醇	0.028	0.996	0.04	0.087
9	芳樟醇	0.028	0.999	0.024	0.052
10	2-茨醇	0.028	0.997	0.035	0.077
11	松油醇	0.028	1.000	-0.011	-0.023
12	癸醛	-0.026	-0.920	0.180	0.392
13	反式-2-辛烯-1-醇	0.028	0.990	-0.063	-0.138
14	β -环柠檬醛	-0.028	-0.988	0.072	0.157
15	香叶醇	0.028	1.000	-0.007	-0.015
16	柠檬醛	-0.023	-0.815	-0.266	-0.58
17	L-乙酸冰片酯	0.028	0.995	-0.048	-0.104
18	2-十一烷酮	0.028	0.991	-0.062	-0.134
19	羟基香茅醇	0.028	1.000	0.004	0.009
20	依兰烯	0.028	0.999	0.024	0.052
21	可巴烯	0.028	0.999	0.017	0.036
22	橙花醇乙酸酯	0.028	1.000	-0.007	-0.015
23	榄香烯	0.027	0.955	-0.136	-0.297
24	衣兰烯	0.028	0.993	0.053	0.115
25	β -荜澄茄烯	0.028	1.000	-0.012	-0.026
26	甘香烯	0.028	0.998	-0.028	-0.06
27	γ -荜澄茄烯	0.002	0.072	0.458	0.997
28	γ -衣兰油烯	0.027	0.979	0.094	0.205
29	异丁子香烯	0.028	0.994	-0.050	-0.109
30	γ -蒎品烯	0.028	0.999	0.023	0.050
31	α -蒎品烯	0.028	0.999	-0.021	-0.045
32	β -桉叶烯	0.028	0.996	-0.042	-0.092
33	姜烯	0.028	0.988	0.072	0.157
34	α -法呢烯	0.028	0.992	0.059	0.129
35	7-表- α -己烯	0.028	0.999	-0.021	-0.045
36	β -倍半水芹烯	0.028	0.993	0.054	0.118
37	反式- γ -没药烯	0.028	0.998	-0.03	-0.066
38	姜酮	-0.028	-0.993	0.053	0.115

由表4可知,主成分1中部分化合物载荷量相同,反映的指标与芳樟醇、松油醇、反式-2-辛烯-1-醇、香叶醇、羟基香茅醇、橙花醇乙酸酯、 β -萜橙茄烯、依兰烯、可巴烯、 γ -萜品烯、 α -萜品烯、7-表- α -己烯呈高度正相关,与 β -环柠檬醛、姜酮、癸醛呈高度负相关,对主成分1贡献最大的是松油醇、香叶醇、羟基香茅醇、 β -萜橙茄烯、橙花醇乙酸酯,它们的载荷量都为1.000,对主成分1贡献最小的是姜酮,载荷量为-0.993;主成分2反映的主要指标与 α -蒎烯、 γ -萜橙茄烯,与 α -蒎烯、 γ -萜橙茄烯、 γ -衣兰油烯、茨烯呈高度相关,与榄香烯和辛醛等呈负相关,主成分2贡献

最大的是 γ -萜橙茄烯,载荷量为0.997,载荷量最小的是辛醛,载荷量为-0.192。综合上述分析姜油中重要挥发性物质有松油醇、香叶醇、羟基香茅醇、 β -萜橙茄烯、橙花醇乙酸酯、 γ -萜橙茄烯,可以归结为醇类物质、烯类物质以及其他物质等,可以用这几项指标来评价黄姜姜油挥发性成分的组成。

2.3 聚类分析

以3种提取方法所鉴定出共有38种化合物的峰面积为指标,采用SPSS 26.0进行组间聚类分析,结果见图4。

参考文献中[16-18]的分析方法,根据主成分分析

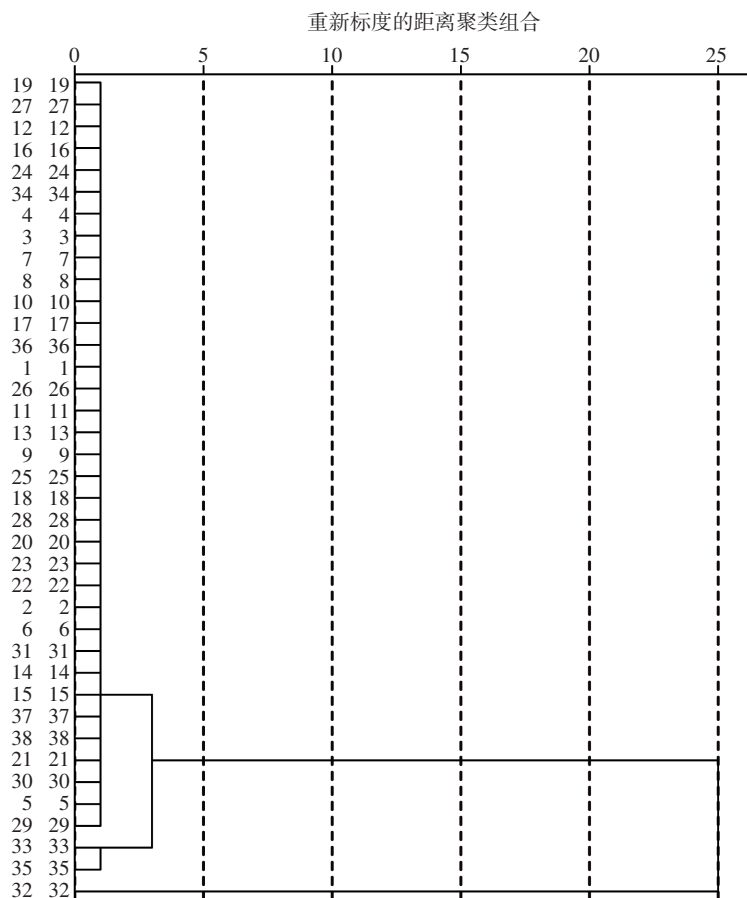


图4 不同提取方法提取姜油鉴定的挥发性成分聚类图

Fig.4 Cluster diagram of volatile components identified by different extraction methods of ginger oil

结果,以38种化合物为指标划分距离,当距离为5时,38种化合物被聚为2类,姜烯为一类,其余37种化合物聚为一类。虽然聚类分析分类与主成分分析分类结果一致,但也存在一定的差异,说明不同提取方法对姜油挥发性成分存在影响。

2.4 超临界二氧化碳法提取的姜油抗氧化活性分析

2.4.1 超临界二氧化碳法提取的姜油对DPPH自由基的清除能力

DPPH自由基是一种稳定性高,并且可以长时间

保存的自由基,经常被用作测试抗氧化性的试剂^[19]。姜油对DPPH自由基的清除能力见图5。

由图5可知,对照组 V_c 和姜油均对DPPH自由基表现出了清除能力。姜油对DPPH自由基清除率与浓度存在着一定的正相关性,且清除率上升明显,当浓度超过0.08 mg/mL时,清除率的上升趋势有所减缓。 V_c 在试验浓度范围内,清除率均在90%以上,总体来说,超临界二氧化碳法提取的姜油对DPPH自由基具有良好的清除能力。

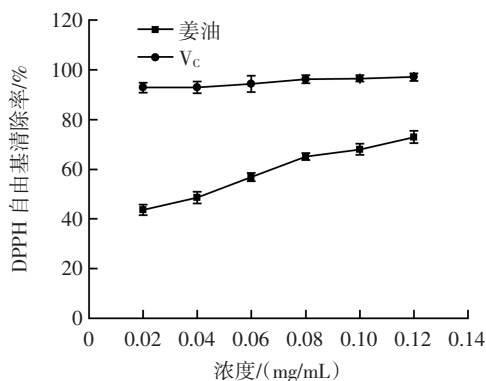
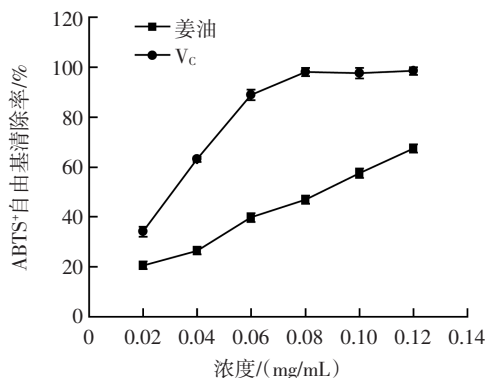


图5 姜油对DPPH自由基的清除能力

Fig.5 Scavenging effect of ginger oil on DPPH free radical

2.4.2 超临界二氧化碳法提取的姜油对ABTS⁺自由基的清除能力

ABTS法是使用最普遍的测量抗氧化剂抗氧化的比色法^[20]。超临界二氧化碳法提取的姜油对ABTS⁺自由基的清除能力见图6。

图6 姜油对ABTS⁺自由基清除能力Fig.6 Scavenging effect of ginger oil on ABTS⁺ free radical

由图6可知,对照组V_c和姜油对ABTS⁺自由基均具备清除能力。当V_c浓度低于0.06 mg/mL时,其ABTS⁺自由基清除率随着浓度的升高逐渐增大,且各个浓度的清除率上升变化明显,当浓度为0.06 mg/mL时,自由基清除率达到了88.85%,之后随着浓度的提高,自由基清除水平处于平衡。姜油对ABTS⁺自由基的清除率,随着浓度的升高而增大,最大浓度的清除率达到71.04%。总体来说,超临界二氧化碳法提取的姜油对ABTS⁺自由基具有良好的清除能力。

2.4.3 超临界二氧化碳法提取的姜油对羟基自由基的清除能力

超临界二氧化碳法提取的姜油对羟基自由基的清除能力见图7。

由图7可知,姜油在较低浓度下对羟基自由基的清除效率较低,随着浓度的增加清除率逐渐升高^[21],在

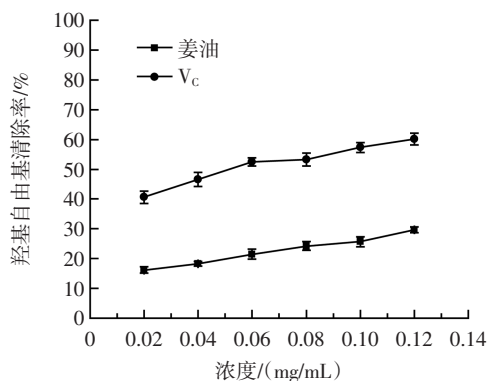


图7 姜油对羟基自由基清除能力

Fig.7 Scavenging effect of ginger oil on hydroxyl radical

浓度为0.12 mg/mL时清除率达到最大值29.62%,在试验剂量浓度范围内,V_c清除羟基自由基的效果明显高于姜油对羟基自由基的清除效果^[22]。总体来说,超临界二氧化碳法提取的姜油对羟基自由基具有较好的清除能力。

3 结论

采用超临界二氧化碳提取、溶剂法和水蒸气蒸馏法3种不同提取方法,以气相色谱-质谱联用技术为检测方法结合计算机软件Masshunter和谱库NIST MS Search 2.2进行对比分析。其中,超临界二氧化碳提取法提取率为4.80%,共鉴定出48种化合物;水蒸气蒸馏法提取率为2.12%,共鉴定出39种化合物;溶剂法提取率为3.95%,共鉴定出45种化合物。3种提取方法所鉴定出的化合物组成基本相同,但组分之间存在明显差异,其中姜酚类含量因水蒸气提取及溶剂法皆需高温加热,所以姜酚类含量皆比超临界二氧化碳低。超临界二氧化碳提取的具有挥发性成分相对于另两种,挥发性成分保留的较完整。对GC-MS所鉴定的3种姜油中共有的38种化合物进行主成分分析,可分为2个主成分,黄姜姜油的主要挥发性物质可以归结为醇类物质、烯类物质以及其他物质等,可以用这几项指标来评价黄姜姜油挥发性成分的组成。在聚类分析时将化合物聚类为2类是具有可行性的,姜烯为一类,其余37种化合物为一类,虽然分析结果与主成分分析的结果存在一定的差异,但仍可说明不同提取方法对姜油挥发性成分存在影响。在原料相同的情况下,超临界二氧化碳是提取黄姜姜油的最佳方法,并对其提取的姜油进行抗氧化活性研究,研究结果表明,对ABTS⁺自由基、DPPH自由基和羟基自由基3种自由基均有较好的清除效果。综上分析得出,超临界二氧化碳提取法提取的姜油的品质相对较好。

参考文献:

- [1] 杨瀚,白雪飞,杨娇,等.罗平小黄姜中6-姜辣素含量测定的方法学研究[J].云南中医中药杂志,2019,40(9):65-67.
YANG Han, BAI Xuefei, YANG Jiao, et al. Study on determination of 6-gingerin content in Luoping small yellow ginger[J]. Yunnan Journal of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica, 2019, 40(9): 65-67.
- [2] 黄慧福,张玉丽.罗平小黄姜姜脯的工艺研究[J].食品研究与开发,2016,37(8):120-123.
HUANG Huifu, ZHANG Yuli. Process of candied ginger in Luoping[J]. Food Research and Development, 2016, 37(8): 120-123.
- [3] 熊华.不同提取方法生姜提取物中成分的比较研究[D].成都:西华大学,2006.
XIONG Hua. The compare research of ingredient of ginger extraction with different distilling methods[D]. Chengdu: Xihua University, 2006.
- [4] 刘丹,张程慧,安容慧,等.生姜主要生物活性成分提取及应用研究进展[J].食品工业科技,2016,37(20):391-395,400.
LIU Dan, ZHANG Chenghui, AN Ronghui, et al. Advances on extraction and application of ginger bioactive ingredient[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(20): 391-395, 400.
- [5] 杜丽霞,姜子涛,李荣.天然调味香料高良姜挥发油的研究进展[J].中国调味品,2012,37(3):22-25.
DU Lixia, JIANG Zitao, LI Rong. Research progress on natural spice, essential oil of *Alpinia officinarum* Hance[J]. China Condi-ment, 2012, 37(3): 22-25.
- [6] 王丽丽,于景华,王力华,等.文冠果油不同提取方法间的差异[J].浙江农业科学,2017,58(4):577-579,592.
WANG Lili, YU Jinghua, WANG Lihua, et al. Differences between different extraction methods of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge oil[J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2017, 58(4): 577-579, 592.
- [7] 高向阳,宋莲军.现代食品分析实验[M].北京:科学出版社,2013.
GAO Xiangyang, SONG Lianjun. Modern food analysis experi-ment[M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [8] 杨事维.超临界CO₂提取生姜挥发油及微胶囊包埋工艺研究[D].天津:天津科技大学,2015.
YANG Shiwei. Study on supercritical CO₂ fluid extraction and mi-croencapsulation of ginger essential oil[D]. Tianjin: Tianjin Univer-sity of Science & Technology, 2015.
- [9] 陆占国,封丹,李伟.孜然精油的提取及其清除 DPPH 自由基能力研究[J].化学研究与应用,2008,20(5):647-651.
LU Zhanguo, FENG Dan, LI Wei. Abstraction of essential oil from cumin and scavenging capacity against the DPPH radical[J]. Chem-ical Research and Application, 2008, 20(5): 647-651.
- [10] 段斌,葛永红,李灿婴,等.生姜精油的提取及体外抗氧化性研究[J].包装与食品机械,2018,36(6):25-30.
DUAN Bin, GE Yonghong, LI Canying, et al. Extraction and antioxi-dant activity *in vitro* of ginger essential oil[J]. Packaging and Food Machinery, 2018, 36(6): 25-30.
- [11] 吴林芬,杨光宇,刘巍,等.不同方法提取罗汉果化学成分 GC-MS 比较分析[J].食品研究与开发,2012,33(4):161-166.
WU Linfen, YANG Guangyu, LIU Wei, et al. GC-MS comparison analysis of chemical constituents from *Siraitia grosvenorii* by differ-ent extraction methods[J]. Food Research and Development, 2012, 33(4): 161-166.
- [12] 崔俭杰,李琼.中国不同产地姜油挥发性成分的对比分析[J].香料香精化妆品,2011(1):1-5.
CUI Jianjie, LI Qiong. Comparative analysis of volatile components of ginger oil originated from different areas of China[J]. Flavour Fra-grance Cosmetics, 2011(1): 1-5.
- [13] 史先振,王强伟,李永仙,等.不同糖制工艺铜陵白姜挥发性成分的 SPME-GC-MS 研究[J].食品工业科技,2015,36(1):319-323.
SHI Xianzhen, WANG Qiangwei, LI Yongxian, et al. Study on volatile flavor compounds in different candied process Tongling white ginger by SPME-GC-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(1): 319-323.
- [14] 宋江峰,李大婧,刘春泉,等.甜糯玉米软罐头主要挥发性物质主成分分析和聚类分析[J].中国农业科学,2010,43(10):2122-2131.
SONG Jiangfeng, LI Dajing, LIU Chunquan, et al. Principal compo-nents analysis and cluster analysis of flavor compositions in waxy corn soft can[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2010, 43(10): 2122-2131.
- [15] 彭邦远,张洪礼,孙小静,等.热处理刺梨汁香气物质的 SPME-GC-MS 检测与主成分分析[J].食品科学,2018,39(6):230-236.
PENG Bangyuan, ZHANG Hongli, SUN Xiaojing, et al. Analysis of volatile aroma compounds of heated *Rosa roxburghii* trutt juice by solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry and principal component analysis[J]. Food Sci-ence, 2018, 39(6): 230-236.
- [16] 刘艳,司民真,李家旺,等. FTIR 结合聚类分析法在姜科植物物种分类及鉴别中的应用[J].光散射学报,2016,28(3):252-258.
LIU Yan, SI Minzhen, LI Jiawang, et al. Application of FTIR com-bined with cluster analysis in classification and identification of plant species in the Zingiberaceae plants[J]. The Journal of Light Scattering, 2016, 28(3): 252-258.
- [17] 谢国芳,周晓珊,韦开红,等.贵州产地火棘活性成分的聚类分析[J].食品与生物技术学报,2017,36(6):642-648.
XIE Guofang, ZHOU Xiaoshan, WEI Kaihong, et al. Cluster analysis on antioxidant composition of *Pyracantha fortuneana* (maxim.) Li in different growing regions of Guizhou[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2017, 36(6): 642-648.
- [18] 贾潜,程超,田成,等.不同处理对糟姜风味成分的影响及风味保真比较[J].食品科学,2020,41(24):172-178.
JIA Qian, CHENG Chao, TIAN Cheng, et al. Effects of sterilization and preservative treatments on the flavor components and compari-son on the flavor fidelity of zaojiang, a traditional naturally ferment-ed food in China made mainly from ginger roots[J]. Food Science, 2020, 41(24): 172-178.

- [19] 郭红转, 陆占国, 李伟. 芫荽茎叶精油的消除 DPPH 自由基作用[J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(8):206-209.
GUO Hongzhuan, LU Zhanguo, LI Wei. Scavenging effect of essential oil from coriander stem and leaf on DPPH free radicals[J]. Research and Development of Natural Products, 2007, 19(8):206-209.
- [20] 王会, 周燕. 筛选和表征抗氧化剂的方法——ABTS 法[J]. 广州化工, 2012, 40(22): 41-43.
WANG Hui, ZHOU Yan. The method of ABTS assay for screening and evaluating antioxidant[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(22): 41-43.
- [21] ZHANG M N, LI L Q, SONG G S, et al. Analysis of volatile compound change in tuna oil during storage using a laser irradiation based HS-SPME-GC/MS[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 120: 108922.
- [22] NEFF W E, SELKE E, MOUNT T L, et al. Effect of triacyl-glycerol composition and structures on oxidative stability of oils from selected soybean germplasm[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1992, 69(2): 111-118.

加工编辑:冯娜

收稿日期:2021-05-11