

利用亚临界萃取技术提取生姜中的姜油

Study on subcritical extraction of ginger oil

常大伟 孙娇娇 刘树兴

CHANG Da-wei SUN Jiao-jiao LIU Shu-xing

(陕西科技大学生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

(College of Life Science & Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, Shaanxi 710021, China)

摘要:以生姜为原料,利用亚临界流体萃取技术提取姜油,并与传统水蒸气蒸馏法提取的姜油进行比较。研究表明:以 1,1,1,2-四氟乙烷为萃取剂,最佳工艺条件为原料颗粒度 60 目,萃取时间 1.5 h,萃取温度 30~40℃。在该工艺条件下,生姜的出油率为 3.14%。GC—MS 分析表明,亚临界流体萃取得到的姜油主要组分为 α -姜黄烯和姜烯,含量分别为 16.39% 及 27.59%,所得生姜油感官品质,特征组分纯度均优于水蒸气蒸馏法。

关键词:生姜;姜油;亚临界萃取;提取

Abstract: The gingers were selected as raw material and the optimum extract conditions of essential oil of ginger were studied by using subcritical extraction technology. The essential oil of ginger from the methods of subcritical extraction and hydro-distillation were compared. The 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane was used as the extraction agent. The optimum conditions of subcritical extraction were as follows: the materials granularity was 60 mesh; subcritical extraction time was 1.5 hours and extraction temperature was 30~40℃. Under the conditions, the extraction ratio of ginger essential oil was about 3.14%. The essential oil components were analyzed by GC—MS. α -curcumene and zingiberene were the main components according for 16.39% and 27.59% from subcritical extraction technology. Both the sensory quality and purity of characteristic component of ginger oil obtained using subcritical extraction were better than hydro-distillation.

Keywords: ginger; essential oil of ginger; sub-critical fluid extraction technology; extraction

生姜(ginger)又名地辛、百辣云,是姜科植物姜(zingiber officinale)的根茎,属多年生草本宿根植物,药食两用。原产于中国,在中国中部、东南部及西南部广为栽培,资源丰富,

现作为一种香料广泛应用于各种食品和饮料中。生姜油是存在于生姜体中的一类可随水蒸气蒸馏、具有一定香味的挥发性油状液体的总称,是生姜呈味及发挥功效的主要成分,具有重要的食用和药用性能^[1-4]。研究^[5-8]表明,生姜油具有抗氧化、抑菌、抗凝血及防血栓、调节血脂和防治动脉硬化、健胃止呕、保肝利胆、消炎、镇痛、活血去寒以及避腥臭等生理功能。

生姜油的主要提取方法有溶剂萃取法、压榨法、水蒸气蒸馏法,也可用微波辅助萃取、超声波辅助萃取、超临界 CO₂ 流体萃取、亚临界水萃取等^[9-12]。亚临界流体提取是以亚临界状态的流体为溶媒,从天然产物中提取目标组分的一种新技术,具有提取效率高、易于分离、非热加工、节能、成本低等优点^[13]。

本研究旨在以生姜为原料,比较亚临界萃取与传统水蒸气蒸馏提取方法对生姜油提取率的影响,并用 GC—MS 对所得生姜油进行组分分析对比,为今后的生姜油工业化生产提供理论依据和实践指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

新鲜生姜:产地为山东昌邑;

1,1,1,2-四氟乙烷:质量分数 99.95%,浙江中龙制冷剂公司;

乙醚:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

亚临界工艺技术装置:HA-131-2.5-2 型,常州市特威电气自动化系统有限公司;

GC—MS 设备:6892N/5975I 型,美国 Agilent 科技有限公司;

旋转蒸发器:RE-52A 型,上海亚荣生化仪器厂;

摇摆式粉碎机:HK-06B 型,广州市旭朗机械设备有限公司。

基金项目:陕西省科技厅项目(编号:2012JQ3013);陕西科技大学博士科研启动基金(编号:BJ11-13);陕西科技大学校内项目(编号:2012SB018)

作者简介:常大伟(1978—),男,陕西科技大学讲师,博士。

E-mail: cdw1860@126.com

收稿日期:2014-09-26

1.2 新鲜生姜的预处理

选择新鲜的完好生姜,采用自然晾干方法对生姜进行前处理。将生姜切成3~5 mm的薄片,平铺在盘子中,得到干燥后的生姜片。接着将干燥后的生姜片粉碎,过筛,称量,密封储存。

1.3 水蒸气蒸馏法提取姜油的工艺流程

采用文献[14]得出的最佳提取工艺参数,将预处理所得姜粉常温浸泡3 h,水蒸气蒸馏5 h,再用乙醚进行萃取,分离出乙醚和油的混合物,最后用旋转蒸发仪除去油中的乙醚,收集生姜油,称量并计算出油率。

1.4 亚临界萃取姜油的工艺流程

称取一定量的姜粉,装入萃取罐。通过水循环系统对萃取罐进行加热至所需温度时,利用真空循环系统对萃取罐和分离罐抽真空,当真空度达到-0.08 MPa时,关闭阀门和真空泵。然后向萃取罐中泵入萃取剂,至萃取剂可以淹没姜粉。设置萃取温度、压力后计时,萃取一定时间后,回收萃取剂。最后从分离罐中得到萃取的生姜油。称重,计算姜油的出油率。出油率为提取的油重量与姜粉重量的比值(g/g)。

1.5 不同因素对姜油提取影响的试验设计

1.5.1 原料颗粒度 选用萃取温度40~50℃,萃取压力1.5~1.7 MPa,萃取时间1.5 h的条件,比较过20,40,60,80目筛后的不同原料颗粒度对生姜油提取的影响。

1.5.2 萃取时间 选用原料颗粒度为20目、萃取温度50~60℃,萃取压力1.9~2.2 MPa的条件,比较0.5,1.0,1.5,2.0 h对生姜油提取的影响。

1.5.3 萃取温度 选用原料颗粒度为40目、萃取时间为1.5 h的条件,比较20~30,30~40,40~50,50~60℃的温度范围对生姜油提取的影响。

1.6 生姜油化学组成的测定

采用GC—MS对生姜油的化学组分进行分析。

(1) 色谱条件:毛细管色谱柱 HP5(30 m×0.25 mm×0.25 μm);固定相:5%苯基,95%二甲基聚硅氧烷;

(2) 程序升温:柱温60℃,以8℃/min升温至100℃,以4℃/min升温至160℃,维持2 min,以15℃/min升温至220℃;运行时间为34 min,气化室温度为260℃,GC—MS接口温度为230℃。载气为氦气,流速:45 mL/min,进样量:1 μL,不分流。

(3) 质谱条件:电离方式EI,电子能量70 eV。质谱扫描范围:1.6~500 amu。MS四级管温度150℃,离子源温度230℃,NIST08标准谱库检索。

2 结果与讨论

2.1 水蒸气蒸馏法提取姜油

在水蒸气蒸馏试验中,采用文献[14]获得的优化工艺:原料与水的比例1:18(m:V),浸泡3 h,反应时间5 h,进行试验,姜油的出油率为0.10%。

2.2 亚临界萃取工艺单因素试验结果

2.2.1 原料颗粒度对姜油提取的影响 由图1可知,当原料颗粒度从20目增大到80目时,出油率快速上升,达到最大值后,出油率呈下降趋势,可见,原料颗粒度对出油率影响明显,且60目时最接近最大值。原料颗粒度的大小,可以决定萃取过程中原料与萃取溶剂的接触面积^[15]。原料颗粒度大,细胞壁破碎不完全,不利于萃取;原料颗粒度小,可增加物料与溶剂接触面积,缩短溶质与溶剂在物料中的渗透路径,萃取剂与物料的接触面积增大,有利于提高萃取效率。但原料颗粒度过小,原料的堆积密度增大,增大了传质阻力,不仅会使原料粘结成块,出现板结,阻碍流体的流通和扩散,提取率下降,同时还容易造成萃取罐出口过滤网的堵塞,反而降低萃取效率,而且严重堵塞筛孔,在工艺上也会产生一些不利因素,发生危险^[16]。因此,原料颗粒度选择40~60目。

2.2.2 萃取时间对姜油提取的影响 由图2可知,当萃取时间从0.5 h增至1.5 h时,出油率变化较大,呈显著上升趋势,当超过1.5 h后,其出油率变化趋于平缓,其原因为油脂在萃取罐内达到饱和,出油率变化缓慢。亚临界萃取为间歇式萃取,随着萃取时间的延长,得率不断升高,超过一定时间后,油脂在萃取罐内溶解度趋于饱和,出油率变化缓慢,这表明萃取时间并不是越长越好,如只追求提高出油率而延长时

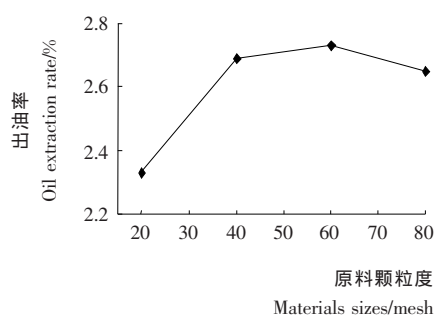


图1 原料颗粒度对生姜油提取的影响

Figure 1 Effect of material sizes on the ginger oil extraction

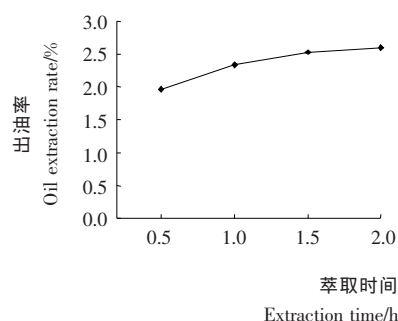


图2 萃取时间对生姜油提取的影响

Figure 2 Effect of extraction time on the ginger oil extraction

间,只能使能耗增加,萃取效率下降^[16]。因此,萃取时间选择 1.5 h。

2.2.3 萃取温度对生姜油提取的影响 由图 3 可知,当萃取温度从 20 ℃增大到 40 ℃时,生姜油的出油率变化比较大,且此时达到最大,当超过 40 ℃时,其出油率明显降低,其原因是萃取剂在萃取釜中易气化,萃取过程中传质推动力减小,出油率降低。萃取温度的大小会影响萃取剂的密度和油的蒸气压,进而影响萃取剂对姜油的溶解能力。温度的升高会使萃取剂的传质系数增加,黏度下降,有利于萃取的进行;随着萃取温度的增大,萃取压力也随之增大,萃取效率也随之提高。但当温度上升到某一程度,萃取剂在萃取釜中易气化,萃取过程中传质推动力减小,得率降低。且温度上升,压力增大,不仅不能提高萃取率,反而增加系统危险性,同时也不利于产品生物活性的保留,能耗消耗也增加。因此,萃取温度选择 30~40 ℃。

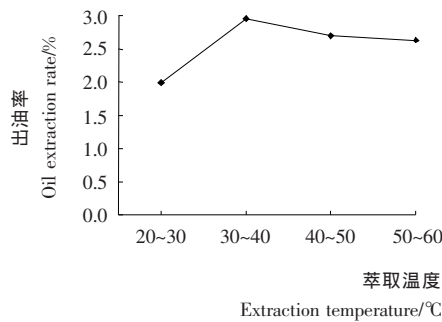


图 3 萃取温度对生姜油提取的影响

Figure 3 Effect of extraction temperature on the ginger oil extraction

2.2.4 正交试验 根据单因素试验结果,选用 $L_{16}(4^3)$ 正交试验对 3 种影响因素按一定比例复合,以实现协同效果,提高对生姜油的提取率。正交试验设计见表 1,正交试验结果见表 2、3。

由表 2 可知,不同因素对生姜油提取率的影响顺序为: $C > B > A$ 。由极差分析结果可知,最佳组合为 $A_3B_4C_2$,即原料颗粒度为 60 目、萃取时间为 2 h、萃取温度为 30~40 ℃。在该工艺条件下,生姜的出油率为 3.14%,与传统的水蒸气蒸馏法相比提高约 97%。

表 1 正交试验设计

Table 1 Orthogonal experimental design

因素水平	A 原料颗粒度/目	B 萃取时间/h	C 萃取温度/℃
1	20	0.5	20~30
2	40	1.0	30~40
3	60	1.5	40~50
4	80	2.0	50~60

表 2 正交试验结果表

Table 2 Results of orthogonal experiment

试验号	A	B	C	出油率/%
1	1	1	1	1.59
2	1	2	2	2.66
3	1	3	3	2.33
4	1	4	4	2.58
5	2	1	2	2.45
6	2	2	1	2.01
7	2	3	4	2.63
8	2	4	3	2.70
9	3	1	3	2.46
10	3	2	4	2.79
11	3	3	1	2.45
12	3	4	2	3.13
13	4	1	4	1.99
14	4	2	3	2.57
15	4	3	2	2.99
16	4	4	1	2.26
k_1	2.290	2.123	2.077	
k_2	2.447	2.507	2.808	
k_3	2.708	2.600	2.515	
k_4	2.452	2.667	2.498	
R	0.418	0.544	0.731	

表 3 正交试验方差分析表[†]

Table 3 Analysis of variance table of orthogonal experiment

变异来源	平方和	df	均方	F	Sig.
校正模型	2.153	9	0.239	19.664	0.001
截距	97.961	1	97.961	8 052.927	0.000
A	0.358	3	0.119	9.815	0.010
B	0.712	3	0.237	19.509	0.002
C	1.083	3	0.361	29.667	0.001
误差	0.073	6	0.012		
总计	100.186	16			
校正的总计	2.226	15			

[†] $R^2=0.967$, 调整 $R^2=0.918$ 。

由表 3 可知,原料颗粒度、萃取时间、萃取温度对出油率的影响都很显著。因此,在试验过程中,严格控制原料颗粒度、萃取时间、萃取温度这 3 个因素是非常有必要的。

2.2.5 两种方法得到的姜油感官分析 利用水蒸气蒸馏法

和亚临界萃取技术来提取生姜油,其差别不仅仅在于提取率,提取方法对生姜油的品质也有很大影响,由表 4 可知,亚临界萃取技术能够更好地保留生姜的营养成分,所得到的生姜油具有生姜典型的色泽、透明度和气味等特征,效果更好,更易被人们接受。

表 4 两种方法得到的姜油感官分析
Table 4 Sensory analysis of ginger oil from two methods

方法	色泽	透明度	气味
亚临界萃取技术	橙黄色	半透明、流动性好	辛香、浓郁、略带辣味
水蒸气蒸馏	黄色	透明、流动性好	辛香、味淡

2.2.6 姜油 GC—MS 组分分析比较 图 4 为亚临界萃取提取所得姜油的组分谱图,图 5 为水蒸气蒸馏提取所得姜油的组分谱图。通过解析图 4 及图 5,可以获得两种提取方法所得姜油中的化学组分及其相对含量,解析结果见表 5。

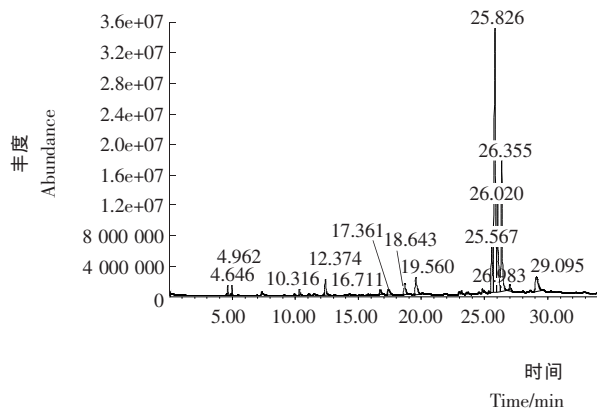


图 4 亚临界萃取技术提取姜油的组分谱图
Figure 4 Component spectrum of ginger oil from subcritical extraction technology

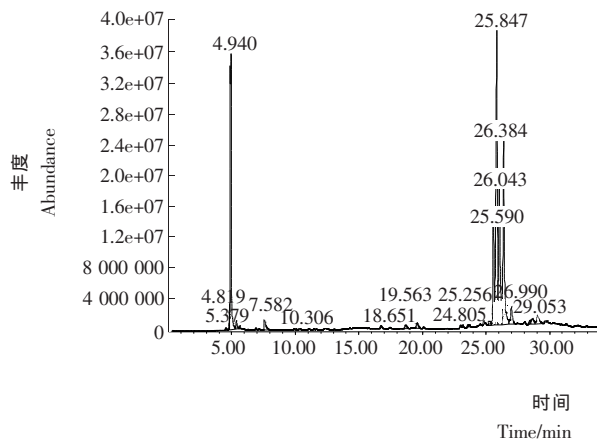


图 5 水蒸气蒸馏提取姜油的组分谱图
Figure 5 Component spectrum of ginger oil from hydro-distillation

表 5 亚临界萃取技术与水蒸气蒸馏提取姜油组分及含量比较[†]

Table 5 Comparison of composition and content of ginger oil from subcritical extraction technology and hydro-distillation

保留时间/min	化学成分	相对含量/%	
		亚临界萃取技术	水蒸气蒸馏
4.646	四氟乙烷	0.47	—
4.814	乙醇	—	0.62
4.940	乙醚	—	20.75
5.379	乙酸乙酯	—	0.60
7.582	三甘醇	—	1.35
8.015	α -蒎烯	1.32	—
10.306 ¹ (10.316 ²)	苧烯	0.59	0.43
10.983	β -月桂烯	0.76	—
12.374	桉精油	2.28	—
13.465 ² (13.472 ¹)	萹烯	0.15	0.29
14.568	水合萹烯	0.13	—
15.394 ² (15.401 ¹)	α -萜品醇	0.38	0.66
16.712	茨醇	0.82	—
17.359	癸醛	0.42	—
17.457	(R)-(+)- β -香茅醇	0.21	—
17.983	β -柠檬醛	1.18	—
18.643 ² (18.653 ¹)	顺-香叶醇	1.35	0.44
19.561	(E)-2-萜烯醛	1.43	0.87
19.960	香叶醛	2.37	—
20.298	古巴烯	0.37	—
21.784	β -榄香烯	0.54	—
24.802	α -香柑油烯	—	0.39
25.224 ² (25.253 ¹)	α -古芸烯	0.35	0.51
25.567	1,3-环己二烯	20.26	—
25.568 ² (25.591 ¹)	(E)- β -法尼烯	5.75	4.41
25.847	1,3-环己二烯	—	18.56
26.019 ² (26.042 ¹)	环己烯	6.77	5.27
26.020 ² (26.384 ¹)	α -姜黄烯	16.39	13.13
26.590 ¹ (26.983 ²)	姜烯	27.59	26.86
26.980 ² (26.990 ¹)	β -倍半水芹烯	1.06	1.59
27.356	反式-橙花叔醇	0.37	—
27.674	α -红没药醇	0.25	—
28.356	乙酸橙花叔醇	1.21	—
28.378 ² (28.396 ¹)	库贝醇	0.54	0.39
28.482 ² (28.595 ¹)	β -桉叶醇	1.01	0.43
29.052	氧化喇叭烯	—	1.79
29.093 ² (29.633 ¹)	去氢芳樟醇	3.69	0.21

[†] “—”表示未测出;“1”表示水蒸气蒸馏方法的保留时间;“2”表示亚临界萃取方法的保留时间。

由表 5 可知,亚临界萃取技术共检测出 29 种化学成分,水蒸气蒸馏检测出 19 种化学成分,分析其组分:在两种方法中,1,3-环己二烯、 α -姜黄烯、姜烯的相对含量比较高,亚临界萃取技术的分别为 20.26%,16.39%,27.59%,水蒸气蒸馏的分别为 18.56%,13.13%,26.86%。 α -姜黄烯和姜烯是姜油的主要成分,相比较而言,亚临界萃取技术得到的姜油组分比较纯。从姜油的组分图谱来看,亚临界萃取技术在 15~20 min 出峰比较多,而水蒸气蒸馏几乎没有,水蒸气蒸馏这一阶段的姜油组分大多为醇类和醛类,说明水蒸气蒸馏中醇类及醛类物质在高温反应中损失了,这与 S. Balachandran 等^[11]的研究结果是一致的,亚临界萃取能够更好地获得生姜中的天然风味物质。综上所述,亚临界萃取技术得到的姜油不管从主要成分的含量,还是组分的构成来看,都比水蒸气蒸馏的效果好。

3 结论

本研究在自然干燥获得生姜粉的基础上,就亚临界流体萃取技术应用于生姜中姜油的提取进行了探讨,并与水蒸气蒸馏法进行了对比。研究表明,以 1,1,1,2-四氯乙烷为萃取剂,最佳工艺条件为:原料颗粒度 60 目,萃取时间 1.5 h,萃取温度 30~40℃。在该工艺条件下,生姜的出油率为 3.14%。GC-MS 分析表明,亚临界流体萃取得到的姜油主要组分为 α -姜黄烯和姜烯,含量分别为 16.39%及 27.59%,而水蒸气蒸馏所得姜油的 α -姜黄烯和姜烯的含量分别为 13.13%,26.86%。由此可见,亚临界流体萃取能够有效提高萃取率和产品质量,具有广泛的应用前景。

参考文献

- Onyenekwe P C, Hashimoto S. The composition of the essential oil of dried Nigerian ginger (*Zingiber officinale Roscoe*) [J]. European Food Research and Technology, 1999, 209(6): 407~410.
- 陈燕,倪元颖,蔡同一. 生姜提取物—精油与油树脂的研究进展[J]. 食品科学, 2000, 21(8): 6~8.
- Bartley J P, Jacobs A L. Effects of drying on flavor compounds in Australian-grown ginger (*Zingiber officinale*) [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2000, 80(2): 209~215.
- 吴贾锋,张诚,张晓鸣,等. 生姜风味物质的提取和成分分析[J]. 食品与机械, 2006, 22(3): 94~96.
- Stoilova I, Krastanov A, Stoyanova A, et al. Antioxidant activity of a ginger extract (*Zingiber officinale*) [J]. Food Chemistry, 2007, 102(3): 764~770.
- Dugasani S, Pichika M R, Nadarajah V D, et al. Comparative antioxidant and anti-inflammatory effects of [6]-gingerol, [8]-gingerol, [10]-gingerol and [6]-shogaol [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2010, 127(2): 515~520.
- Ding S H, An K J, Zhao C P, et al. Effect of drying methods on volatiles of Chinese ginger (*Zingiber officinale Roscoe*) [J]. Food and Bioproducts Processing, 2012(90): 515~524.
- Mesomo M C, Corazza M L, Ndiaye P M, et al. Supercritical CO₂ extracts and essential oil of ginger (*Zingiber officinal R.*):

Chemical composition and antibacterial activity [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2013(80): 44~49.

- Oliveira E L G, Silvestre A J D, Silva C M. Review of kinetic models for supercritical fluid extraction [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011(89): 1 104~1 117.
- 沈强,司辉清. 国外对植物精油萃取方法的研究进展[J]. 食品工业科技, 2009, 30(8): 349~355.
- Balachandran S, Kentish S E, Mawson R. The effects of both preparation method and season on the supercritical extraction of ginger [J]. Separation and Purification Technology, 2006(48): 94~105.
- Nagendra chari K L, Manasa D, Srinivas P, et al. Enzyme-assisted extraction of bioactive compounds from ginger (*Zingiber officinale Roscoe*) [J]. Food Chemistry, 2013(139): 509~514.
- 韩延欣,柴守环,王智民. 亚临界流体萃取溶剂及萃取方法:中国, CN101161324A[P]. 2008—04—06.
- 李辉. 水蒸气蒸馏法提取姜精油[J]. 粮油加工, 2010(11): 16~19.
- 管晓盛,车科,肖苏尧,等. 亚临界萃取茶籽油的工艺研究[J]. 现代食品科技, 2012, 28(1): 56~61.
- 朱刚,赵启政,赵煜,等. 亚临界萃取技术在提取花椒籽油中的应用研究[J]. 粮油食品科技, 2010, 18(4): 24~26.

(上接第 32 页)

本试验未研究发芽温度、湿度和气体组分对 3 种大豆发芽后营养成分的影响,将在后续加以完善。

参考文献

- 张继浪,骆承库. 大豆在发芽过程中的化学成分和营养价值变化[J]. 中国乳品工业, 1994, 22(2): 69~74.
- 范镇基. 芽类食品的开发前景[J]. 广州食品工业科技, 1995, 11(4): 18~20.
- Sathe S K, Anine B C. Chemical form of selenium in soybean lection [J]. Agriculture and Food Chemistry, 1992, 40(11): 2 084~2 091.
- 朱新荣,胡筱波,潘思轶,等. 大豆发芽期间多种营养成分变化的比较[J]. 中国酿造, 2008(12): 64~66.
- 于立梅,钟惠曾,于新,等. 大豆发芽过程中营养成分变化规律的研究[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(8): 20~22.
- 王薇,朱庆珍. 黑豆不同发芽期 V_C变化规律研究[J]. 农产品加工(学刊), 2011(10): 49~51.
- 郑丽娜,王丽娟,刘晓红. 发芽大豆复合乳制品的研制[J]. 食品与机械, 2006, 22(1): 80~82.
- 王燕,吴云辉. 食品检验技术[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2011: 70~132.
- 钱丽丽,左锋,刘志明. 微波预处理提取大豆异黄酮的研究[J]. 现代食品科技, 2007, 23(1): 38~39.
- 顾建明,潘春云. 大豆异黄酮的测定方法及其评价[J]. 上海大学学报:自然科学版, 2007, 13(6): 742~745.
- 徐茂军. 不同品种大豆发芽过程中抗坏血酸合成累积的比较研究[J]. 中国粮油学报, 2003, 18(3): 51~53.