

# 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取生姜油中 姜辣素含量的测定

邢晓晓, 田卫环

(郑州雪麦龙食品香料有限公司, 河南郑州 450000)

**摘要:**建立了超临界 CO<sub>2</sub> 萃取生姜油中姜辣素的紫外分光光度计检测法。溶解性实验和波长扫描实验表明生姜油在无水乙醇中的溶解性好, 在 278 nm 处有最大吸光值。以无水乙醇为溶剂在 278 nm 处实验, 结果表明: 姜辣素在 2.011~12.066 μg/mL 浓度范围内线性关系良好 ( $R^2 = 0.9999$ ), 两个水平添加浓度的平均加标回收率为 98.76%~101.21% (RSD = 1.05%), 紫外分光光度计检测法仪器简单, 操作简便快捷, 稳定性好。

**关键词:**姜辣素, 生姜油, 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取

## Determination of gingerol in ginger oil extracted by the super critical CO<sub>2</sub>

XING Xiao-xiao, TIAN Wei-huan

(Zhengzhou Xomolon Flavorings Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:** A method was established by Ultraviolet spectrophotometer for the determination of gingerol in ginger oil extracted by the super critical CO<sub>2</sub>. The solubility and wavelength scanning experiments showed that the solubility of ginger oil was well in anhydrous ethanol, and the maximum absorbance value was at 278 nm. With anhydrous ethanol as solvent at 278 nm, the calibration curves had good linearity in the range from 2.011 to 12.066 μg/mL ( $R^2 = 0.9999$ ). The average recovery rate of gingerol was 98.76%~101.21% (RSD = 1.05%). The method of Ultraviolet spectrophotometer was quickly and stable as the apparatus required were simple and easy to operate.

**Key words:** gingerol; ginger oil; supercritical CO<sub>2</sub> extraction

中图分类号: TS225.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)23-0294-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.23.052

姜是我国传统重要调味料之一, 具有去腥、增鲜、杀菌等功效, 是天然的食用芳香剂和防腐剂<sup>[1-3]</sup>。生姜油的生产提取方法主要有蒸馏法、溶剂浸提法、压榨法和超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法<sup>[4-7]</sup>。超临界 CO<sub>2</sub> 萃取产品中 6-姜辣素的含量显著高于水蒸气蒸馏法和乙醇渗漉法<sup>[8]</sup>。超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法可以在接近室温 (35~40 °C) 下进行提取, 有效地防止了热敏性物质的氧化和逸散, 因此, 能把高沸点、低挥发性、易热解的物质在远低于其沸点温度下萃取出来, 既可获得挥发性成分, 又可获得非挥发性成分<sup>[9]</sup>, 具有无溶剂残留、产品风味完善等优点。

生姜风味的感官特性主要有两方面物质赋予: 挥发性精油和姜辣素, 挥发性精油为生姜提供了香气和部分风味, 姜辣素不具有挥发性, 它为生姜提供了特征性的辛辣风味, 也是中药材中的主要功能性成分<sup>[10-11]</sup>, 因此, 把姜辣素的定量检测作为鉴定生姜油的质量指标有重要意义。姜辣素由姜酚类、姜烯

酚类、姜酮类等多种物质构成<sup>[12]</sup>, 目前检测姜辣素的检测方法有滴定法、光度法、溶出伏安法、薄层分析法、紫外分光光度法、高效液相色谱法、气相色谱法<sup>[13-18]</sup>, 滴定法和光度法都需要通过姜酚的显色反应, 且反应沉淀对检测结果的准确度有影响, 溶出伏安法和薄层分析法受物质的分离度影响, 高效液相色谱法和气相色谱法样品前处理较复杂, 检测时间长, 且目前这些检测方法多是检测不同产地和不同生长时期的鲜姜提取物中的姜辣素含量<sup>[19]</sup>, 该提取物中姜辣素含量在 2% 左右, 甚至更低, 且提取物中水分等杂质较多, 而超临界 CO<sub>2</sub> 萃取是一种无污染、无溶残的现代工艺技术, 萃取的生姜油香气醇厚、风味纯正, 具有较高浓缩比, 市场上的产品标签显示 1 g 生姜油相当于 50~60 g 生姜干品或 350~400 g 生姜鲜品甚至更高, 但未见关于该产品中姜辣素的溶解度、吸收峰等检测方面的研究文献报道, 因此, 研究检测其中的主要成分姜辣素对于产品质量控制等都

收稿日期: 2015-07-09

作者简介: 邢晓晓 (1987-), 女, 学士, 研发员, 研究方向: 天然香料的有效成分和危害成分, E-mail: 740756762@qq.com。

基金项目: 高端速溶香料颗粒调味料超临界开发 (新都市产学研)。

具有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

香草醛对照品 中国药品生物制品检定所;生姜油 6 份(超临界 CO<sub>2</sub> 提取) 郑州雪麦龙食品香料有限公司。甲醇(分析纯) 天津市科密欧化学试剂有限公司;无水乙醇(分析纯) 天津市风船化学试剂科技有限公司;丙酮(分析纯) 洛阳昊华化学试剂有限公司

FA2004 电子天平 上海上天精密仪器有限公司;AUW120D 电子天平 日本 SHIMADZU 公司;紫外可见分光光度计(T6 新世纪) 北京普析通用仪器有限公司;KQ2200 型台式机械超声波清洗器 东莞市科桥超声波设备有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 检测波长和溶剂的选择 以香草醛溶液为对照品,分别以甲醇、无水乙醇、丙酮为溶剂,用紫外可见分光光度计扫描香草醛溶液和生姜油溶液的吸收光谱,确定检测波长和溶解试剂。

1.2.2 对照品溶液的制备 准确称量 0.10055 g 香草醛置于 100 mL 容量瓶中,加无水乙醇溶解配成 1.0055 mg/mL 的香草醛标准溶液,再分别吸取 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 mL 用无水乙醇稀释至 100 mL 容量瓶中,得到浓度分别为 2.011, 4.022, 6.033, 8.044, 10.055, 12.066 μg/mL 的标准溶液。

1.2.3 供试样品溶液的制备与检测 准确称取 0.2~2 g 样品于 100 mL 容量瓶中,加入约 50 mL 无水乙醇,超声波溶解 2 min 后定容,摇匀后再从中吸取 1 mL 至 25 mL 容量瓶中,无水乙醇定容摇匀既得样品待测液。用 1 cm 比色皿测定吸光度 A 值,带入香草醛回归方程求得相应浓度值 C,按下述公式计算样品中姜辣素类化合物的含量(%):

$$W(\%) = \frac{2.001CV}{10^6 m} \times 100$$

式中:2.001 为香草醛换算姜辣素的系数(生姜油树脂中 6,8,10-姜酚的混合平均分子量为 304.46,香草醛分子量为 152.15,即 304.46/152.15 = 2.001),C 为样品检测吸光度 A 对应的香草醛浓度值(μg/mL),V 为样品稀释体积倍数(mL),m 为样品称量质量(g),10<sup>6</sup> 为单位换算系数。

1.2.4 加标回收率样品溶液的制备 分别称取 0.1021 g 和 0.0540 g 香草醛标准品各 3 份,置于 10 mL 容量瓶中,加 3~5 mL 无水乙醇,超声波溶解并定容,摇匀即得香草醛溶液对照品,从提供的生姜油样品中随机抽取一份生姜油,称取 6 份分别于 6 个 100 mL 容量瓶中,每份 0.1~0.2 g,加入上述香草醛溶液 1 mL,然后按 1.2.3 方法制备样品待测溶液。

## 2 结果与分析

### 2.1 检测波长和溶剂的选择

由香草醛对照品溶液和无水乙醇样品溶液的紫外吸收对照谱图曲线可知(图 1),香草醛溶液对照品和样品溶液的紫外光谱吸收基本一致,分别在 210、230、280 nm 处有极大吸收,但 210、230 nm 靠近紫外

末端,干扰较多,检测数据不稳定,再在 280 nm 附近检测,结果表明,在 278 nm 处有最大吸光值。以无水乙醇、甲醇、丙酮为溶剂,对比吸光度,判断样品在无水乙醇、甲醇、丙酮中溶解程度,样品和香草醛在三种溶剂中的吸光值变化趋势大致相同,但丙酮溶液的吸光值不稳定,无水乙醇的溶解性好,吸光值稳定,故本实验采用无水乙醇为溶剂在 278 nm 处检测姜辣素含量。

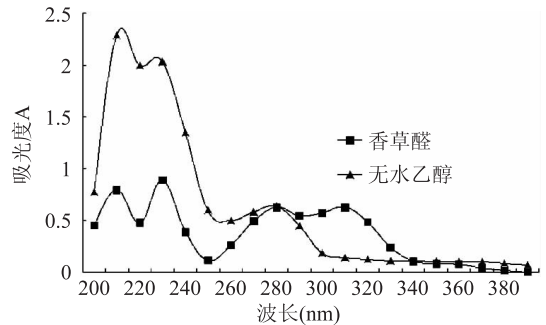


图 1 香草醛对照品溶液和无水乙醇样品溶液的紫外吸收光谱图

Fig.1 UV absorption spectra with regard to control solution of vanillin and ethanol

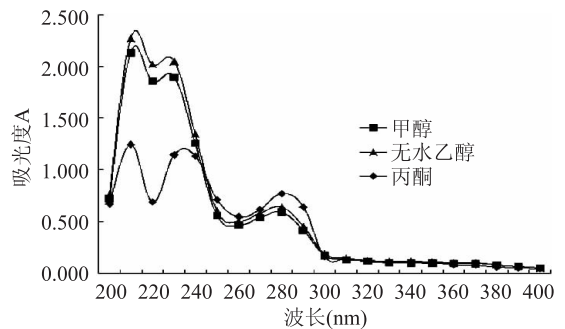


图 2 甲醇和无水乙醇的样品溶液的紫外吸收光谱图

Fig.2 UV absorption spectra of the sample in methanol, acetone and ethanol

### 2.2 标准曲线的建立

以无水乙醇为空白对照,在 278 nm 下分别检测 1.2.2 中不同浓度对照品溶液的吸光度,以对照品的浓度 C 为横坐标,吸光度 A 为纵坐标进行回归分析,得到吸光度 A 关于样品浓度 C 的回归方程:  $A = 0.0676C + 0.0047$ , 相关系数  $R^2 = 0.9999$ , 在 2.011~12.066 μg/mL 浓度范围内线性关系良好。

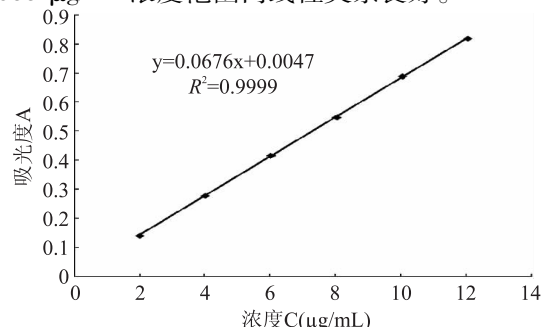


图 3 姜辣素的标准曲线

Fig.3 Standard curve of gingerol

表1 精密度实验

Table 1 Precision of the measured results

| 组分名称 | 测定值(%) |       |       |       |       |       | 平均值(%) | RSD(%) |
|------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
|      | 1      | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |        |        |
| 姜辣素  | 23.83  | 23.90 | 23.87 | 23.92 | 23.90 | 23.91 | 23.89  | 0.14   |

表2 回收率实验

Table 2 Recoveries of the measured results

| 取样量(g) | 本底值(g) | 加标量(g) | 测得值(g) | 回收率(%) | 平均回收率(%) | RSD(%) |
|--------|--------|--------|--------|--------|----------|--------|
| 0.1256 | 0.0300 | 0.0102 | 0.0397 | 98.76  | 99.84    | 1.05   |
| 0.1278 | 0.0304 | 0.0102 | 0.0408 | 100.49 |          |        |
| 0.1302 | 0.0311 | 0.0102 | 0.0418 | 101.21 |          |        |
| 0.1178 | 0.0281 | 0.0054 | 0.0337 | 100.59 |          |        |
| 0.1252 | 0.0299 | 0.0054 | 0.0349 | 98.87  |          |        |
| 0.1207 | 0.0288 | 0.0054 | 0.0339 | 99.12  |          |        |

表4 重现性实验

Table 4 Reproducibility of the measured results

| 组分名称 | 测定值(%) |       |       |       |       |       | 平均值   | RSD(%) |
|------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|      | 1      | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |       |        |
| 姜辣素  | 23.80  | 23.92 | 23.96 | 23.80 | 23.84 | 23.82 | 23.86 | 0.28   |

## 2.3 方法考察

2.3.1 精密度考察 任意取一份生姜油样品,按1.2.3的方法制备样品溶液并连续检测6次,计算样品浓度,样品浓度结果RSD值为0.14%,表明方法的精密度良好,结果见表1。

2.3.2 回收率的测定 取1.2.4项制备的溶液按1.2.3的方法检测,平均回收率为99.84%,RSD值为1.05%,结果见表2。

2.3.3 稳定性实验 任意取一份生姜油样品,按1.2.3的方法制备样品溶液,分别在0、5、10、20、40、80、120、180 min时检测样品中姜辣素的含量,结果表明,样品待测液在3 h内RSD值为0.24%,即样品待测液在3 h内稳定,结果见表3。

表3 稳定性实验

Table 3 Experiment results of the sample stability

| 测定时间(min) | 测得值(%) | RSD(%) |
|-----------|--------|--------|
| 0         | 21.08  | 0.24   |
| 5         | 21.08  |        |
| 10        | 21.08  |        |
| 20        | 21.09  |        |
| 40        | 21.10  |        |
| 80        | 21.13  |        |
| 120       | 21.16  |        |
| 180       | 21.22  |        |

2.3.4 重现性实验 用同一份生姜油样品,按1.2.3方法制备6份样品待测液,分别检测其姜辣素含量,RSD值为0.28%,结果见表4。

## 3 结论

建立了超临界CO<sub>2</sub>萃取生姜油的检测方法:以紫外分光光度计为检测仪器,以甲醇、无水乙醇、丙

酮为溶解溶剂,分别考察了样品生姜油和对照品香草醛在甲醇、无水乙醇、丙酮三种溶剂中的溶解性,用紫外分光光度计分别扫描了几种溶液在200~400 nm处的吸光值的变化趋势,得出样品和香草醛对照品在无水乙醇中的溶解性最好,在278 nm处吸光度稳定。实验选择以无水乙醇为溶剂在278 nm处检测生姜油中的姜辣素含量,结果表明,该方法在2.011~12.066 μg/mL范围内线性关系良好,相关系数 $R^2 = 0.9999$ ,加标回收率为98.76%~101.21%(RSD = 1.05%),方法简单快捷,稳定性好。

## 参考文献

- [1]叶刚斌,余书洪,杨卫芳.生姜的有效成分与药理作用研究进展[N].浙江树人大学学报,2011,11(3):24-27.
- [2]吴贾锋,张晓鸣.生姜风味物质研究进展[J].食品与发酵工业,2005,31(4):100-104.
- [3]王延中.浅析姜辣素提取和测定的方法[J].科技资讯,2008,25:9.
- [4]陈莉华,左林艳,唐玉坚.微波辅助乙醇提取姜辣素及其对油脂的抗氧化性研究[J].食品科学,2011,32(4):69-73.
- [5]唐仕荣,宋慧,刘全德,等.超声波-微波协同萃取姜辣素的工艺研究[J].食品与机械,2008,24(6):79-79.
- [6]李凤华,张利民,孙淑华,等.生姜中姜辣素的提取及测定研究[J].东北农业大学学报,2007,38(6):746-749.
- [7]曾凡远,黄雪松,李爱军.超临界CO<sub>2</sub>萃取姜油树脂与溶剂浸提的比较[J].食品科学,2006,27(6):155-157.
- [8]战琨友,王超,徐坤,等.气相色谱法-质谱技术分析姜油树脂中的挥发性及非挥发性成分[J].色谱,2008,26(6):692-696.
- [9]王忠宾,刘灿玉,徐坤.不同生长期生姜精油含量及成分分析[J].山东农业科学,2012,44(10):44-47.

(下转第305页)

中铅元素的含量进行测定,并对测试条件进行了优化,取得了较好的线性范围及检测限,该测定结果与国标法检测结果对比,具有良好的线性关系。该研究为本方法在茶叶中重金属的快速检测应用中奠定了较好的理论基础,并可应用于实际样品的检测。

### 参考文献

- [1] 贡有成.对重金属及其污染和危害的浅识[C].中国环境科学学会学术年会论文集,2013:6229-6234.
- [2] 钱华.环境铅污染来源及其对人体健康的影响[J].环境检测管理与技术,1998,10(6):14-17.
- [3] 韩文炎,韩国柱,蔡雪雄.茶叶铅含量现状及其控制技术的研究进展[J].中国茶叶,2008,4:8-10.
- [4] 胡萍,于少文,周修琦,等.深圳市2003~2005年茶叶中铅污染状况分析[J].中国卫生监督杂志,2006,2:94-96.
- [5] 金崇伟,郑绍建.茶叶的铅污染问题及铅污染的来源[J].广东微量元素科学,2004,11(3):12-16.
- [6] 石元值.我国茶叶中铅含量研究及思考[J].中国茶叶,2001,23(4):18-19.
- [7] Xudong Yuan, Robert L. Chapman, Zhiqian Wu. Analytical methods for heavy metals in herbal medicines[J].Phytochemical Analysis, 2011, 22, 189-198.

(上接第275页)

- [12] 邓红军.短波紫外线和热处理对采后草莓损伤生理和品质的调控作用[D].杭州:浙江大学,2014.
- [13] 王建清,赵亚珠,金政伟.牛至精油涂膜瓦楞纸箱对草莓保鲜效果的研究[J].食品科技,2011,(2):26-30.

(上接第296页)

- [10] 陈艳,周冬翠,张梅.三种方法提取生姜有效部位群并测定6-姜辣素含量[J].中国药师,2014,17(7):1099-1102.
- [11] Connell D.W. Natural pungent compounds IV. Examination of gingerols, shogaols, paradols and related compounds by thin-layer and gas chromatography[J]. J Chromatog, 1972, 67(1):29-35.
- [12] 李丽,袁干军.薄层扫描法测定生姜中6-姜醇的含量[J].中国药房,2004,15(5):302-303.
- [13] 祝义伟,周令国,肖琳,等.姜辣素及其测定方法研究[J].农产品加工(学刊),2011,3:77-80.
- [14] 胡玮佳,李江.干姜中6-姜辣素提取效率的比较研究[J].亚太传统医药,2012,8(2):32-34.

(上接第300页)

- 100-107.
- [14] Song J Y, Lim J H, Nam M H, et al. Development of PCR Primers for Specific Identification and Detection of Botrytis cinerea on Tomato [J]. The Korean Journal of Mycology, 2008 (2):138-143.
- [15] 周晓云,游春平.红掌根腐病原鉴定及其PCR检测方法[J].园艺学报,2013,40(5):989-996.
- [16] Dunne K J, Evans K J, et al. Optimization of techniques for quantification of Botrytis cinerea in grape berries and receptacles by quantitative polymerase chain reaction [J]. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2013, 19(1):68-73.
- [17] Suarez M B, Walsh K, Boonham N, et al. Development of real

- [8] Anastasios. Economou. Recent developments in on-line electrochemical stripping analysis - An overview of the last 12 years [J]. Analytica Chimica Acta 683, 2010:38-51.
- [9] 马颖璐,左航,白明.水中重金属在线监测技术发展概述[J].环境科学与管理,2011,36(8):130-132.
- [10] 赵广英,吴艳燕.丝网印刷碳电极传感器检测茶叶中痕量铅研究[J].茶叶科学,2008,28(2):93-100.
- [11] 许贺.食品中重金属检测的方法研究与仪器研制[D].上海:华东师范大学,2009.
- [12] GB 5009.12-2010 食品安全国家标准食品中铅的测定[S].
- [13] 吕志进.阳极溶出伏安法测定食品中铅、镉的含量[J].天津医科大学学报,2002,8(2):187-190.
- [14] 唐明照.茶区环境条件与名优茶种性形成的相关分析[J].茶叶科学简报,1991:29-33.
- [15] 韩文炎.加工过程对茶叶铅和铜污染的影响[J].茶叶科学,2006,26(2):95-101.
- [16] GB 2762-2012, 食品安全国家标准食品中污染物限量[S].
- [17] NY/T 288-2012 绿色食品茶叶[S].
- [18] 张娟.陕南绿茶铅含量污染的分布初探[J].科技文苑,2012:75-77.

- [14] 魏露霞,李萍,侯晓荣,等.果蔬采后机械损伤特性研究进展[J].食品工业科技,2013,34(1):389-396.
- [15] 康维民,肖念新,蔡金星.水果卡车运输模拟振动的研究[J].包装工程,2003,24(2):32-33,36.

- [15] 郭晓斐,杜爱琴,杜爱玲.生姜中姜辣素含量的测定[J].山东化工,2007,36(1):34-36.
- [16] 张明昶,李健.紫外分光光度计法测定姜中姜辣素化合物的含量[J].贵重医药,2003,27(3):283-284.
- [17] 李安林.光度法测定姜香调味油中姜辣素的含量[J].中国调味品,1995(11):30-32.
- [18] 杨春海.溶出伏安法测定姜中姜辣素含量的研究[J].食品科学,2003,24(2):110-112.
- [19] 张科卫,宋坤,崔小兵.全国主要产区生姜中6-姜酚、6-姜醇含量的测定[J].中国药理学杂志,2009,44(22):1692-1694.

- time PCR (TaqMan<sup>®</sup>) assays for the detection and quantification of Botrytis cinerea in planta [J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2005, 43(9):890-899.

- [18] Ahmed Z. Optimization of PCR conditions *in vitro* for maximum amplification of DNA from xanthomonas campestris 13551 [J]. Journal of Applied Sciences Research, 2006, 2(3):112-122.
- [19] 陈辉,沈广宇,毛雄鹰.PCR热循环模式的一个重要改进慢退火PCR[C].中国的遗传学研究-中国遗传学会第七次代表大会暨学术讨论会论文摘要汇编,2003.
- [20] 魏景超.真菌鉴定手册[M].上海:科学技术出版社,1995.