

生姜提取物-精油与油树脂的研究进展

陈燕 倪元颖 蔡同一 中国农业大学西区食品学院 北京 100094

摘要 生姜精油与姜油树脂是目前生姜的两种最主要的深加工产品,在食品工业中有很高的应用价值和发展潜力。本文分别从生姜精油与姜油树脂的组成、功能、提取及应用等方面进行综述。

关键词 姜精油 姜油树脂 姜辣素 深加工

Abstract Ginger essential oils and ginger oleoresins are two main products from deep processing of ginger. Both have high application value and development potentials in food industry. Their composition, property, function, extraction and applying property were summarized in this paper.

Key words Ginger essential oil Ginger oleoresins Gingerols Deep processing

姜(*Zingiber officinale* Roscoe)是世界范围内的一种重要的香辛调味料,也是亚洲传统的药食两用植物。它在热带、亚热带地区广为种植,是迄今为止国际贸易中最重要的根茎类香料,世界年贸易量超过2万吨。自19世纪初开始,姜就被广泛地进行研究。如同其他一些香辛料一样,对姜的研究进展主要是在二十世纪初。但直到70年代后,人们对姜的化学组分与其感官特性的关系才有了较为清晰的认识。现在我们知道^[1],姜中含有少量的挥发性油分、脂肪油、辛辣素、树脂、蛋白、维生素、戊聚糖、淀粉和矿物元素。其中淀粉含量最为丰富。占姜干重的40%~60%。而姜的感官特性则主要归功于它的两类组分:姜的香气及部分风味取决于其挥发性油分-精油,姜的特征性辛辣风味主要来自非挥发性油分-姜油树脂中的姜辣素。由此可知,纤维素、挥发性油分和姜辣素水平是衡量姜的加工特性的重要指标,而其精油与姜辣素水平更是姜加工产品质量的保证。

源于生姜的感官特性,利用现代工艺技术提取生姜得到的深加工产品姜精油与姜油树脂在国外发展迅速,已逐渐成为食品工业的主要原料之一,而它在我国的应用才刚刚起步。下面分别就姜精油和姜油树脂的研究进展从其组分分析、功能性质、提取方法、加工应用以及有待解决的问题等方面进行综述,为全面了解该产品及进一步深入研究作参考。

1 姜精油的研究进展

1.1 姜精油的组分分析^[2~4]

姜精油(Essential Oil)是指从姜根茎中用水汽蒸馏的方法提取出来的挥发性油分,几乎不含高沸点成分,具有浓郁的芳香气味,主要用于食品及饮料的加香和调味。

对姜精油的组成成分的首例研究报道是在十九世纪末期,由于当时分离单体成分很困难,研究进展并不大。到1900年Soden和Rojahn首先分离到重要的倍半萜烯碳水化合物组分 α -姜烯。1950年Eschenmoser和Schintz阐明了该化合物的结构。1952年Mills、1954年Agrigoni和Jeger又分别确定了它的三个立体化学异构体。之后随着先进的分析技术的采用和分析手段的不断革新,在鉴定姜油组分方面又取得了一系列进展,其中包括低沸点成分的鉴定(Kami等,1972)。截止到1980年,已报道鉴定出60种组分。

在对姜精油的研究历程中,分析手段的革新至关重要,它

从早先的TCL、LC、GC发展到现在的GC-MS、HPLC、FAB-MS等。由于姜的挥发性油分组成复杂,利用GC和GC-MS技术现已成为鉴定含量、组分的强有力手段。为了更有效的分辨,分析前多采用LC将挥发油分为碳氢化合物和含氧化合物,甚至将含氧化合物进一步分成若干段分。利用这些手段,使得姜精油的组分分析越来越明晰。

如今已发现姜油中有100多种组分^[6],主要成分为:倍半萜烯类碳水化合物50%~60%,氧化倍半萜烯17%,其余主要是单萜烯类碳水化合物和氧化单萜烯类。倍半萜烯类碳水化合物中, α -姜烯占主体(15%~30%)、 β -红没药烯(6%~12%)、芳基-姜黄(5%~19%)、 α -法泥烯(3%~10%)和 β -倍半水芹烯(7%~10%)。除了橙花醛,低沸点的单萜烯含量通常较低,约为2%。其中单萜烯组分被认为对姜的呈香贡献最大。氧化倍半萜烯含量较少,但对姜的风味特征贡献较大。

1.2 姜精油的提取^[2]

姜中精油的含量和成分随植物品种和生长区域不同而相差较大。通常姜油储存在根茎角状细胞的空隙中,在根茎的表皮和内部均有分布,但精油在表皮组织里较多,因此影响精油产量的一个重要因素就是姜是否去皮。此外,在提取姜油前,生姜的不同干燥处理对获得的姜油在组成和质量上有较大的影响。鲜姜干燥成干姜将有許多低沸点的萜类失去。因此,采用合理的干燥法有利于保留高水准的单萜类。

迄今为止,从姜中提取挥发性精油的方法一直以水汽蒸馏法为主,得率为1.5%~2.5%。该法操作简便,投资少,但缺点是蒸馏时间长,得油率低。近年来发展起来的高新技术-超临界流体技术与短程分子蒸馏技术则能在温和的条件下高效地分离、提取目标组分。对于姜精油的提取从理论上较传统方法优越得多,很值得实践尝试。

1.3 姜精油的物理、化学性质^[6]

姜精油是透明、浅黄到橘黄可流动的液体,是一种复杂的混合物,其折光率为1.4880~1.4940,旋光性为 -28° ~ 45° ,密度为0.871~0.882。不同贮存期的姜用水汽蒸馏获得的姜精油物理参数大体相同。但姜精油组分中有些化合物是化学不稳定的。如姜烯在水汽蒸馏时易聚合;倍半水芹烯会转变成芳基-姜黄。因此姜油在贮存过程中,某些成分会发生变化,如香味醇、香味醇乙酸酯将减少,橙花醇, β -香味醛会增加,倍半水芹烯会转变成芳基-姜黄。姜醇受热后会脱水变成姜烯。因

此,姜精油长时间暴露在光与空气下会增加黏度,形成非挥发性聚合的残留物,降低了旋光性。当温度超过90℃时,姜精油的成分、气味、风味就会发生有害变化。

1.4 姜精油的功能特性及其开发应用潜力

1.4.1 化妆品:姜精油香气浓郁,温热,香辛,略有柠檬味,同时具有鲜花的香气特征。其所含香气组分香气类型的归属对其在化妆品的开发性应用具有参考价值。事实上,姜精油是用于化妆品,特别是男士用香水的理想香精原料。

1.4.2 食品:姜精油口味温热,香辛,有令人愉悦的芳香,不辛辣。主要用于食品、饮料、无醇清凉饮料和特殊甜酒的加香、调味,是天然的食品香料。

1.4.3 药用^[7] 姜精油作为药用已有悠久的历史。它有祛寒除湿,驱风止痛,温经通络,防治晕车、船、飞机等运动病,还有抗衰老作用。最近的研究表明,姜精油中的萜烯化合物具有保护胃黏膜和抗溃疡作用;姜精油对中枢神经系统有抑制作用;姜精油还有较好的抗炎作用。因此,姜精油具有很高的药用价值。

2 姜油树脂(姜辣素)的研究进展

2.1 姜辣素的组分研究

姜油树脂(Oleoresin)是指用(有机)溶剂萃取姜根茎,然后回收(有机)溶剂,剩下的比较粘稠的半流体物质,含有精油不具备的不挥发的脂肪成分。姜油树脂作为姜调味料精加工产品含有感官上非常重要的挥发性油分、姜辣素成分以及脂肪油、棕榈酸、树脂和碳水化合物,其中姜辣素是决定姜的滋味以及姜油树脂风味的最主要成分,因此对其研究也较多^[8]。

对姜辣素的成分研究迄今已有100多年的历史了。1879年Thresh首次报道了从姜中粗提出了姜辣素,并将该组分命名为姜酚(gingerol)。1917年, Nomura发现了姜酮,并推测了其结构; Lapworth和Wykes(1917)在同一时期则通过实验证实了Nomura的推测,即确定了姜酮的结构。随后的研究中, Nomura于1918年, Nomura和Tsurami于1927年报道分离出姜中的另一辛辣成分,命名姜烯酚,并确定了其结构。1969年, Connell和Sutherland(1969)分离出姜酚的结晶体,并确认姜酚是由系列类似化合物组成。这些化合物为[4]-、[6]-、[8]-、[10]-、[12]-姜酚,其中[6]-姜酚是最主要的。同时,经实验还证实,姜烯酚并非鲜姜中的天然组分,是在贮存、加工过程中生成的。至此,已基本清楚了姜辣素的主成分。如今我们知道,姜辣素的成分复杂,是多种物质构成的混合物,各种组分物质其分子中均含有3-甲氧基-4-羟基苯基官能团。虽然姜受生长环境、气候条件的影响,其姜辣素的含量有所不同,但所含主要成分基本一致,均主要为:[6]-姜酚、[8]-姜酚、[10]-姜酚和[6]-姜烯酚。以前三者成分为主,其重量比为:53:17:30。

由于姜辣素中的姜酚类具有化学不稳定性,对姜辣素的分析方法也就较为复杂。最近, Xian-guo He等人^[10]报道了新的改进HPLC分离姜组分的方法,以梯度洗脱反相HPLC分离提取物,通过HPLC结合UV光二极管阵列检测仪和电喷雾质谱联用(HPLC-UV-ES-MS)成功地鉴定了姜提取物色谱中每种姜辣素组分。根据UV光谱,发现姜中七种主要的辛辣成分分别为:[6]-姜酚、[8]-姜酚、[10]-姜酚、[6]-姜烯酚、[8]-姜烯

酚、[10]-姜烯酚和[6]-姜二酮。其余8种微量化合物暂认为是姜酚类似物。结构由¹H-NMR分析确定。可以预测,随着新的先进的分析仪器的不断发明,姜辣素的分析技术将不断完善,其组分分析也将更加精确。

2.2 姜辣素的测定方法

姜辣素是姜的主要辣味成分,其含量直接影响着姜及姜油树脂的食用口味、品质和药效。因此姜辣素的测定对于姜及其产品的品质鉴定、姜的品种资源普查和新品种选育以及姜的药效研究、食品加工和外贸出口都具有重要意义。但由于其含量少,干扰因素多,目前还没有一个良好的测定方法。现常用的主要有以下两种方法^[11, 12]。

2.2.1 铁氢化钾-三氯化铁比色法(张维琴1991,姜子涛等1994)。该法的原理是利用姜辣素的酚类衍生物性质,其含有的酚羟基可还原铁氢化钾-三氯化铁试剂成为普鲁士蓝,在一定浓度范围内,姜辣素含量与兰色深度成正相关。该法的优点是灵敏、简便、重现性好,但存在操作条件要求严格,反应液常易引起腾氏蓝沉淀而影响比色结果的缺点。

2.2.2 Folin-酚试剂测定法(黄雪松等,1996)。该法的原理同样是利用姜辣素化合物的酚类物质属性,可还原Folin-酚试剂而呈蓝色反应,因此可用比色法测定。此方法的特点是操作简便,所需设备少,结果较为准确。

2.3 姜油树脂(姜辣素)的提取方法

姜油树脂是通过溶剂提取姜得到的。产品的产量、香气、风味和辛辣程度与姜的来源、收获期、溶剂及提取方法有关。而提取方法是其中最活跃的因素,因此对它的研究也最多,进展也较大。归纳起来,目前姜油树脂的提取方法主要有以下几种:

2.3.1 溶剂浸提法^[12, 13] 溶剂浸提法包括直接溶剂浸泡法和索氏提取法。浸提的姜油树脂所含化学成分与选用溶剂关系很大,提取时大多用极性强的溶剂,如乙醚、丙酮、甲醇、乙醇和乙酸乙酯(李爱华,1995;黄雪松,1997)。其中用乙醇连续索氏提取(石长波,1998),可获得姜的总含油量,就商业用质量而言,此法比丙酮能获得更多的姜油树脂。

2.3.2 压榨法(Lee Y.B等,1986)。是利用压榨机械手段对洗净的生姜直接处理,获得其中的姜油树脂。该法所得的姜油量除了与生姜本身质量有关外,更与生姜的预处理和压榨设施的操作情况有关。

2.3.3 液体CO₂浸提法^[5, 9, 15, 16]和超临界CO₂萃取法(Bartley J.P.等,1994;张中义,1995;Yonei Y等,1995)。这两种方法均以高压液体作为萃取溶剂,能同时获得挥发性和非挥发性姜油,反应条件温和,萃取效率高。其中,超临界CO₂萃取技术是近十年来发展起来的新技术,它是用处于超临界状态的CO₂流体经过超临界状态或液态向气态的相转变,将其携带的姜油释放出来。该方法的优点是无溶剂残留,选择性易于控制。由于CO₂呈惰性,萃取分离又可在常温下进行,因而能减少不稳定组分的分解,且抽提效率远远高于其他方法。用该方法提取出的姜油树脂具有高品质的风味且含有轻分子精油组分产生的微妙芳香气味。此外,该工艺还为姜油树脂在商业应用上开辟了新的功能性用途。因为它具有高度的选择性分离,可将其中的多种功能成分分离出来,区别于风味成分,开发新产品。而

其温和的操作条件则为下游进一步利用其废角料提供了可能。

2.4 姜油树脂的物理化学性质^[6]

姜油树脂是一种深琥珀色至深棕色的粘稠的液体。几乎不溶于水,醇溶度也较低。静置后可产生粒状沉淀。商业用的姜油树脂含有25%~30%的挥发油,1kg的姜油树脂相当于28kg高质量的原料。商品姜油树脂通常以液态或分散于糖或盐中出售。美国的EOA对标准的油树脂定义为:挥发性油含量18~35ml/100g,折光率为1.488~1.498(20℃);旋光性-30°~-60°(20℃)。姜油树脂的化学组成通常较为稳定,但其姜辣素中的姜酚类化合物具化学不稳定性,在受热、酸、碱处理时容易失水或发生逆羟醛缩合反应(Aldol)生成姜酮和相应的脂肪醛。姜油树脂在贮存过程中,姜辣素含量会增加。

2.5 姜油树脂的功能特性及其应用开发潜力

2.5.1 作调味料。姜油树脂含有姜的全部香气和味道,因此可作为高品质的浓缩调味料替代传统香辛原料应用于食品加工及烹调。特别是它含有姜的主要风味成分-姜辣素。姜辣素组分的辛辣程度的认指对食品行业有很大的意义。

2.5.2 开发天然抗氧化剂^[13,17]。姜油树脂中的姜辣素,其各组分物质分子中均含有创木酚基结构,在常温下为粘稠的液体,有很强的抗氧化性,是一种有效的·OH清除剂。生姜又是药食两用植物,在我国有悠久的食用历史,安全、可靠、有效,符合消费者的食用习惯,从中筛选出高效低毒且经济的抗氧化活性强的物质,是进一步开发天然、高效食品抗氧化剂的重要途径。

2.5.3 开发天然抗菌剂^[18]。有实例表明,生姜提取物(生姜油树脂)对大肠杆菌、啤酒酵母和青霉等表现出较强的抗菌性,且其活性pH范围较广。不仅如此,源于生姜的植物提取剂,本身即为食品,且集多种功能于一体,可直接添加,一剂多用,简化加工过程,降低生产成本。这在当今天然防腐剂紧缺的情况下,很有实用价值。

2.5.4 医药和保健品^[7]。现代医学表明,生姜的醇提物不仅对实验动物升压及强心作用,还有降血脂和抗动脉粥样硬化作用;生姜丙酮提取物1000mg/kg对胃黏膜损伤抑制率为97.5%,其有效成分为姜烯;生姜的醚提取物则有明显的抗炎、镇痛作用等等。此外,由于姜油树脂表现出较佳的生物活性,有助于预防现代文明疾病,使所添加应用的食物成分为“工程食品”,起到营养保健作用。因而在此领域的开发也大有可为。

3 研究中尚待解决的问题

3.1 超临界CO₂流体新工艺用于萃取生姜的工作参数的研究

目前,传统的水汽蒸馏、溶剂萃取获得姜油已很成熟,但新型的超临界流体CO₂提取法要应用到姜油及姜油树脂中尚缺乏相平衡和传质性能的研究。特别是利用该技术二级分离同步分别提取姜精油与姜油树脂有待尝试。

3.2 不同工艺条件下,姜油的组成及其功能性质的比较

由上可知,许多专家研究了姜油的组成分析工作,对姜油的组分分析似乎显得已臻完善。但到目前为止,系统地研究溶剂萃取法、超临界流体CO₂提取法以及水汽蒸馏法获得的姜油在组成上的差异的报道较少;有关超临界流体CO₂萃取所得

的姜油与其抗氧化性的关系以及系统比较不同工艺条件下所得姜油树脂在氧化性、抑菌性等功能特性上的差异则至今尚未见报道。

3.3 姜油产品的微胶囊化及其释放机理的研究

目前,仍缺乏对包括姜油树脂在内的姜油产品的微胶囊化的详细研究,如工艺条件及产品胶囊的释放模型与稳定性考察。而该问题的解决,有利于姜油产品在食品加工业的进一步推广利用。

参考文献

- 1 Purseglove J W. Spices Volume 2, Longman, London and New York.
- 2 张相年等. 姜精油的研究进展. 广州化学, 1992, 2: 65~73.
- 3 Lawrence BM. Progress in Essential Oils. Perfumer and Flavorist, 1991, 16(6): 53, 55~58.
- 4 Lawrence BM. Progress in Essential Oil. Perfumer and Flavorist, 1997, 22(5): 74~76.
- 5 Yoshio, Yonei. Extraction of Ginger Flavor with Liquid or Supercritical Carbon Dioxide. Journal of Supercritical Fluids, 1995, 8(2): 156~161.
- 6 Weiss E. A. Essential Oil Crops, Eaglemont, Australia, 1997, 539~567.
- 7 李素明等. 干姜和生姜的药理研究进展. 中草药, 1999, 30(6): 471~473.
- 8 姜子涛等. 姜辣素化学及其研究进展. 食品研究与开发, 1998, 19(1): 7~10.
- 9 Chu-Chin Chen et al. Pungent Compounds of Ginger Extracts by Liquid Carbon Dioxide. J. Agric. Food Chem. 1986, 34: 477~480.
- 10 Xian-Guo He, High Performance Liquid Chromatography-Electro Spray Mass Spectrometric Analysis of Pungent Constituents of Ginger. Journal Of Ginger. Journal Of Chromatography A, 1998, 796(2): 327~334.
- 11 张维勤. 姜辣素的测定方法. 山东农业科学, 1991, (6): 11~4.
- 12 黄雪松等. 姜辣素的测定方法. 中国调味品, 1996, (8): 30~32.
- 13 黄雪松. 生姜抗氧化作用的研究. 食品工业科技, 1997, (4): 16~17.
- 14 石长波. 乙醇循环法提取香辛料油树脂的研究. 食品科学, 1998, 19(11): 16~18.
- 15 Bartley J P et al. Supercritical Fluids Extraction of Australian-Grown Ginger. J. Sci. Food Agric, 1994, 66(3): 265~371.
- 16 张中义. 超临界CO₂萃取姜油树脂的研究. 中国科协第二届青年学术年会食品科学论文集. 学苑出版社, 1995.
- 17 Aruona O I, et al. Characterization of Foods Antioxidants. Illustrated Using Commercial Garlic and Ginger Preparations. Food Chem, 1997, 60(2): 149~156.
- 18 余伯良等. 几种香辛料油树脂的抗菌性研究. 食品工业, 1998, (5): 18~20.