

超临界 CO<sub>2</sub> 萃取与水蒸气蒸馏提取姜油的 GC-MS 分析杨明<sup>1,2</sup>, 余德顺<sup>1</sup>, 田弋夫<sup>1</sup>, 杨军<sup>1</sup>, 莫彬彬<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所超临界流体技术研究开发中心, 贵州 贵阳 550002;

2. 贵州大学化学化工学院, 贵州 贵阳 550003)

**摘要:**采用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取和水蒸气蒸馏法提取姜油, 用气相色谱-质谱联用技术鉴定了两种提取方法所得姜油的化学成分并进行了分析比较。结果显示:超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取法的姜油得率约为水蒸气蒸馏法的 3.8 倍, 提取时间短, 温度低, 特别是得到了含量较高为 12.82% 的主要有效成分之一 6-姜酚, 而在水蒸气蒸馏法得到的姜油中则未见。

**关键词:**姜油; 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取; 水蒸气蒸馏; 气相色谱-质谱联用; 6-姜酚

**中图分类号:** O657.71

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-9411(2011)03-0034-04

## 前言

姜(*Zingiber officinale* Rose.) 别名生姜、干姜、白姜、均姜, 属姜科(Zingiberaceae)姜属多年生草本宿根植物<sup>[1]</sup>, 全世界约有 80 种姜属, 中国约有 14 种, 在许多热带、亚热带地区广为栽培, 中国的中部、东南部及西南部各省区有栽培<sup>[2]</sup>。

姜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, 我国每年的出口量占世界总出口量的 40% 以上<sup>[3]</sup>。姜还是一种传统中药, 性辛温, 有温中化湿, 行气止痛的作用, 用于胸皖胀满、腹中冷痛等症。一些研究表明, 生姜不仅有解腥, 调味之功能, 还具有抗菌、抗霉、抗衰老、生物抗氧化性、强心、扩张血管、健胃、驱风、镇痛, 等药用保健功能, 其主要活性成分为姜油<sup>[4]</sup>。姜油的用途广泛, 特别是其中的辛辣成分姜辣醇类, 除作食用外, 还用于医药、香料等工业, 具较高的经济价值<sup>[5]</sup>。

超临界 CO<sub>2</sub> 萃取是一种适合于提取植物中挥发性有效成分的技术<sup>[6]</sup>, 本研究采用气相-质谱联用(GC-MS)技术, 分别对超临界提取和水蒸气蒸馏法提取姜挥发油成分进行了鉴定确定了它们的相对含量, 并比较了两种提取方法所得姜油的化学组成的差异。

## 1 实验部分

## 1.1 材料和仪器

姜采自贵州水城; 超临界萃取装置(0.5L, 南通市华安超临界萃取实业公司), 气相色谱-质谱联用仪(QP2010, 日本 Shimadzu 公司)

1.2 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取

姜根茎采自贵州水城干燥后粉碎至 20~40 目, 取 80g 姜粉, 投入萃取釜, 萃取釜压力 21MPa, 萃取温度 50℃, 萃取时间 60min, 从解析釜出料口得萃取物, 用无水硫酸钠脱水后得红棕色油状物, 得率为 4.59% (质量分数)。

## 1.3 水蒸气蒸馏法姜挥发油提取

取上述姜粉 60g, 蒸馏水浸泡 12h, 进行水蒸气蒸馏 3h, 所得姜油经无水硫酸钠干燥后得到黄色油状物, 得率为 1.20% (质量分数)。

## 1.4 实验条件

色谱条件: DB-5ms 石英毛细管色谱柱(30m × 0.25mm × 0.25μm)。载气为 He, 流速为 0.76 mL/min; 汽化温度为 250℃, 分流比为 20:1; 进样量为 1μL; 柱初始温度 40℃, 保持 5 min, 以 6℃/min 升温至 220℃, 保持 15min。

质谱条件: 为 EI 离子源, 离子源温度为 250℃, 电子能量为 70eV, 接口温度 220℃, 质量扫描范围 33~450m/z。

**基金项目:**中国科学院“科技支黔”项目(2009), 科技部科技人员服务企业项目(2009GJF20039); 贵州省优秀科技教育人才省长专项资金资助项目(黔省专合字(2009)78号); 贵州省院地合作科技计划项目(黔科合院地合(2009)700105)资助。

**收稿日期:** 2011-3-24

**作者简介:** 杨明(1987-), 硕士研究生。\* 通讯作者: 余德顺, 男, 48岁, 研究员, 硕士研究生导师。主要从事天然产物的提取分离及生物资源综合利用研究开发。E-mail: yudeshun@tom.com。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超临界提取姜油的GC-MS分析

按上述条件对超临界提取姜油进行GC-MS分析,分离并检测出了19种成分(图1、表1)。

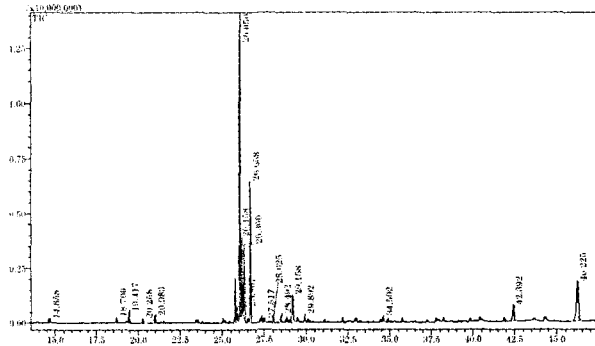


图1 超临界CO<sub>2</sub>萃取姜油的总离子流色谱图

表1 超临界CO<sub>2</sub>萃取姜油的化学组成

编号	保留时间	化合物名称	分子式	分子量	相对百分含量 (%)
1	14.658	β-水芹烯(beta-Phellandrene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.78
2	18.700	龙脑(Borneol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.69
3	19.417	癸醛(Decanal)	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	1.72
4	20.258	2-异丙烯基-5-甲基-4-己烯醛(2-Isopropenyl-5-methylhex-4-enal)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.76
5	20.983	香叶醛(E)-Citral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	1.14
6	25.750	姜黄酮(Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-)	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	202	3.80
7	25.867	大根香叶烯(Germacrene D)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.38
8	26.050	α-姜烯(alpha-Zingiberene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	36.93
9	26.158	α-金合欢烯(alpha-Farnesene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	6.36
10	26.300	β-红没药烯(Cyclohexene, 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-, (S)-)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	7.89
11	26.658	δ-杜松烯(Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	14.34
12	27.517	γ-榄香烯(gamma-Elemene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.46
13	28.025	环氧石竹烯(Caryophyllene oxide)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.61
14	28.492	α-红没药醇(alpha-Bisabolol)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.90
15	29.158	姜酮(2-Butanone, 4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-)	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	194	4.43
16	29.892	3,7-二甲基-6-辛烯-1-炔基-3-醇(6-Octen-1-yn-3-ol, 3,7-dimethyl-)	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	0.92
17	34.592	花生酸(Eicosanoic acid)	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	0.50
18	42.392	6-(3,5-二甲苯-2-呋喃基)-6-甲基-3-庚烯-2-酮(6-(3,5-Dimethyl-furan-2-yl)-6-methyl-hept-3-en-2-one)	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	228	3.57
19	46.225	6-姜酮(3-Decanone, 5-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-, (S)-)	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	294	12.82

### 2.2 水蒸气蒸馏得到姜油的GC-MS分析

按上述条件对水蒸气蒸馏法提取的姜油进行GC-MS分析,分离并检测出30种成分(见图2、表2)。

表2 水蒸气蒸馏法得到姜油的化学组成

编号	保留时间	化合物名称	分子式	分子量	相对百分含量 (%)
1	12.075	樟脑烯(Camphene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.57
2	14.667	β-水芹烯(beta-Phellandrene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.38
3	18.700	龙脑(Borneol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1.97

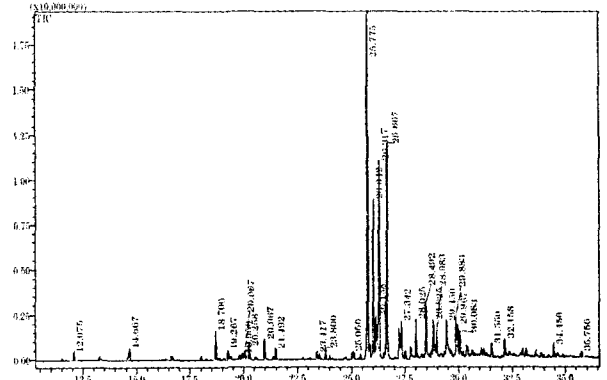


图2 水蒸气蒸馏法得到姜油的总离子流色谱图

4	19.267	α-松油醇(p-menth-1-en-8-ol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.80
5	19.950	3,7-二甲基-2-辛烯-1-醇(2-Octen-1-ol, 3,7-dimethyl-)	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	0.37
6	20.067	3-甲基-3-(4-甲基-3-戊烯基)环氧丙醛(Oxiranecarboxaldehyde, -methyl-3-(4-methyl-3-pentenyl)-)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	168	0.57
7	20.258	顺式香叶醛(2,6-Octadienal, 3,7-dimethyl-, (Z)-)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	1.01
8	20.967	反式香叶醛(2,6-Octadienal, 3,7-dimethyl-, (E)-)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	1.53
9	21.492	2-十一酮(2-Undecanone)	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	170	0.76
10	23.417	(+)-环异萨普文烯((+)-Cycloisotravene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.44
11	23.800	β-榄香烯(Cyclohexane, -ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-, [1S-(1.alpha.,2.beta.,4.beta.)]-)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.80
12	25.050	法呢烯(1,6,10-Dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-methylene-, (E)-)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.36
13	25.775	姜黄酮(Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-)	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	202	28.62
14	26.042	α-姜烯(alpha-Zingiberene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	9.91
15	26.158	α-金合欢烯(alpha-Farnesene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.50
16	26.317	β-红没药烯(Cyclohexene, methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-, (S)-)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	15.09
17	26.667	δ-杜松烯(Naphthalene, 2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	13.31
18	27.342	橙花叔醇(1,6,10-Dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-, (E)-)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	1.44
19	28.025	环氧石竹烯(Caryophyllene oxide)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	2.38
20	28.492	α-红没药醇(alpha-Bisabolol)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	3.15
21	28.825	库贝醇(Cubanol)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	2.08
22	28.983	L-香芹醇(5-Isopropenyl-2-methyl-2-cyclohexen-1-ol)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	1.58
23	29.450	β-桉叶醇(Eudesm-4(14)-en-11-ol)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	1.90
24	29.883	3,7-二甲基-6-辛烯-1-炔基-3-醇(6-Octen-1-yn-3-ol, 3,7-dimethyl-)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	1.80
25	29.967	反式4a,5,6,7,8,8a-六氢-8a-甲基-2(1H)萘酮(2(1H)-Naphthalenone, 4a,5,6,7,8,8a-hexahydro-8a-methyl-, trans-)	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O	164	1.45
26	30.083	3,7,11,15-四甲基-1,3,6,10,14-十六碳五烯((E,E,E)-3,7,11,15-Tetramethylhexadeca-1,3,6,10,14-pentaene)	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	272	1.67
27	31.550	2,5,5,8a-四甲基-4-亚甲基-四氢-4H,5H-苯并呋喃-4a-氢过氧化物(2,5,5,8a-Tetramethyl-4-methylene-6,7,8,8a-tetrahydro-4H,5H-chromen-4a-yl hydroperoxide)	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	238	1.21
28	32.158	(E,E,E)-3,7,11,15-四甲基-2,6,10,14-十六碳四烯-1-醇乙酸酯(2,6,10,14-Hexadecatetraen-1-ol, 3,7,11,15-tetramethyl-, acetate, (E,E,E)-)	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub>	350	1.08
29	34.450	邻苯二甲酸二丁酯(Dibutyl phthalate)	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	0.78
30	35.750	(E,E)-3,7,11,15-四甲基-1,6,10,14-十六碳四烯-3-醇(1,6,10,14-Hexadecatetraen-3-ol, 3,7,11,15-tetramethyl-, (E,E)-)	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O	290	0.49

### 2.3 实验结果比较分析

水蒸气蒸馏法提取得到的姜油中 GC-MS 分离并检测出 30 种化合物,其中含量最高的组分是姜黄烯,相对含量 28.62%,其次为 β-红没药烯,相对含量 15.09%、δ-杜松烯,相对含量 13.31%。相对含量较高的还有 α-姜烯(9.91%)、α-红没药醇(3.15%)、环氧石竹烯(2.38%)、库贝醇(2.08%)等。

超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法提取的姜油中,GC-MS 分离并检测出 19 种化合物。在已鉴定的组分中,含量最高的组分是 α-姜烯,相对含量 36.93%,其次为 δ-杜松烯,相对含量 14.34%。相对含量较高的还有 6-姜酚(12.82%)、β-红没药烯(7.89%)、α-金合欢烯(6.36%)、姜酮(4.43%)、姜黄烯(3.80%)等。

在 GC-MS 中水蒸气蒸馏法提取的姜油出峰时间在 36 min 前,而超临界法得到的姜油出峰时间则延至 46 min 左右。在可确定的成分中,在两种样品中同时都检出的成分有 11 种,分别是 β-水芹烯、龙脑、香叶醛、姜黄烯、α-姜烯、α-金合欢烯、β-甜没药烯、δ-杜松烯、环氧石竹烯、α-红没药醇、3,7-二甲基-6-辛烯-1-炔基-3-醇,但各成分的含量有差异,其中,α-姜烯在超临界萃取姜油中是含量最高的组分,其次为 δ-杜松烯。在水蒸气蒸馏法提取的姜油中含量最高的组分是姜黄烯,其次为 β-红没药烯。

在水蒸气蒸馏法提取的姜油中,相对含量较高的橙花叔醇、β-桉叶醇、L-香芹醇等组分,在超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法提取的挥发油中未检出。在超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法提取的姜油中,含量较高的姜酚、姜酮等组分,在水蒸气蒸馏法提取的姜油中未检出。特别是 6-姜酚在超临界萃取物中相对含量达 12.82%,在水蒸气蒸馏法提取的姜油中未检出。

在两种方法提取的姜油中,相同组分主要为分子量在 230 以下的小分子量化合物。水蒸气蒸馏法提取的姜油中挥发性组分含量较多,而超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法可萃取出较多的极性组分,大分子量的成分相对较多,这主要是由于两种提取分离方法的原理不同,水蒸气蒸馏法主要依据被提取物质的挥发性

将其提取分离出来,而超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法所依据的原理是溶质的溶解性即相似相溶。超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法萃取过程短、温度低、提取系统密闭、收油率大大提高,在其萃取过程中还排除了一些化学成分热解、遇氧化及见光反应的可能性,即既能提取低沸点的易挥发性成分,避免破坏具有植物特征的香味成分,也能提取出系列烷烃、有机酸及长链脂肪烃等热不稳定组分,能更真实、全面的反映被提取物中的化学组分,是天然产物相关活性成分提取研究的有效方法<sup>[7]</sup>。

### 3 结 论

通过对超临界 CO<sub>2</sub> 萃取与传统水蒸汽法提取姜油及 GC-MS 的比较分析研究,结果显示前者提取速度更快、收率高,成分保留更完整,特别是其中的活性成分 6-姜酚,更是用水蒸气蒸馏法无法得到,显示了超临界 CO<sub>2</sub> 萃取是姜油提取分离的一种有效技术手段。

#### 参考文献:

- [1] 谷成燕,杜爱玲,杜爱琴,等. AB8 大孔吸附树脂分离姜油树脂中的姜酚[J]. 精细化工,2009,26(2):153-156,165.
- [2] 郑少英. 论仲景用生姜与现代药理及应用之比较研究[J]. 海峡药学,2002(5):94-95.
- [3] 吴贾锋,张晓鸣. 生姜风味物质研究进展[J]. 食品与发酵工业[J],2005,31(4):100-104.
- [4] 狄留庆,张余生,潘红英. 干姜挥发油的提取及其 β-环糊精包合物制备工艺研究[J]. 中药材,2000,23(2):99-101.
- [5] 周晓东. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取生姜特性组分—姜油的研究[J]. 精细与专用化学品,2004,12(9):13-15.
- [6] 邓红梅,周如金,董汉清. 超临界二氧化碳萃取沉香精油工艺条件研究[J]. 时珍国医国药,2009,20(3):577-578.
- [7] 余德顺,李金华,万固存,等. 珊瑚姜精油的超临界萃取及其抗真菌和细菌活性[J]. 化学研究与应用,2003,15(5):678-679.

## GC-MS Analysis of Ginger Oils Extracted by Supercritical CO<sub>2</sub> and Steam Distillation

YANG Ming<sup>2</sup>, YU Des-hun<sup>1,2</sup>, TIAN Yi-fu<sup>1</sup>, YANG Jun<sup>1</sup>, MO Bin-bin<sup>1</sup>

(1. The Research and Development Center of Supercritical Fluid Technology, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

**Abstract:** The ginger oils from rhizome of the *Ziniber officinale* Rose were extracted by supercritical CO<sub>2</sub> fluid (SCF) and steam distillation, the chemical constituents of the oils were analyzed and compared by means of gas chromatography - mass spectrometry. The results showed: compared with steam distillation method, the SCF was quicker in extraction time, lower in extraction temperature and provides 3.8 times higher extraction efficiencies. Particular, one main active ingredient 6 - gingerol with a high relative content of 12.82% was found in the ginger oil extracted by SCF, but it was found without in the ginger oil extracted by steam distillation.

**Key words:** ginger oil; supercritical CO<sub>2</sub> extraction; steam distillation; gas chromatography - mass spectrometry; 6 - gingerol

(上接第33页)

- [30] 林韶玉,高文华,刘晓暄,陈耀文.吡咯红Y-过氧化氢-铬(VI)体系催化荧光法测定痕量铬(VI)[J].光谱学与光谱分析 Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(1):113-115.
- [31] 叶存玲,王新明,樊静等.吡啶红与铬(VI)的高灵敏度荧光反应及应用[J]光谱学与光谱分析, 2006, 26(7): 1294-1297.
- [32] 表明华.共振光散射法测定电镀废水中铬(VI)[J].电镀与环保 Electroplating & Pollution Control, 2006, 26(1):36,37.
- [33] Olga Domnguez2Renedo, Laur a RuizEspelt, NataliaGarc-aAstorgano, etal. Electrochemicaldeterminationofchromium(VI) using metallic nanoparticlemodified carbon screen2printed electrodes [J]. Talanta, 2008, 76: 854-858.
- [34] 崔英,吕建晓.溴酸钾-鲁米诺体系流动注射化学发光法测定铬(VI)[J].冶金分析, 2009, 29(12):25-28.
- [35] 刘辉等.库仑滴定法快速测定废水中的铬(VI)含量[J],化学分析计量, 200918(1).
- [36] JAIN A K, GUPTA V K, SINGH L P, et al. Anion recognitionthrough novelC - thiophenecalix[4]resorcinarene: PVC based sensor for chromateions [J]. Talanta, 2005, 65(3):716-721.
- [37] Lin L, Law rence N S, Thongng amdee S, et al. Catalytic adsor ptive stripping determination o f trace chromium(VI) at the bismuth film electro de[J]. Talanta, 2005, 65(1):144-148.
- [38] 康新平,陈坚. DPAN 光纤化学传感器过程分析水中微量Cr(VI)的研究[J].理化检验:化学分册, 2004, 40(4):187-190.
- [39] 李新霞,王玉文,陈坚.基于荧光多元猝灭光纤化学传感仪测定工业废水中的铬(VI)[J].分析化学(Chinese Journal of Analytica Chemistry), 2003, 31(4):510.
- [40] 余心田.直接电导离子色谱法测定水和废水中的铬(VI)[J].分析实验室, 2004, 23(9):70-71.

## Development of Determination Methods of Chromium (VI) in Water

TANG Wei - wei, LI Shu - wei, ZHANG Shu, LI Qiong, GAO Xu

(College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

**Abstract:** The methods for determining Chromium (VI) in wastewater during the recent years were reviewed, including spectro - photometry, atomic spectroscopy, fluorescence spectroscopy, chemi - luminescence, electrochemical method, chemical sensor. All kinds of analysis methods were discussed, and the analysis trends of Chromium (VI) were pointed out.

**Key words:** Wastewater; Chromium (VI); determination methods; development

## 瓮福磷肥厂严管用水节约资源利环保

瓮福磷肥厂严管用水节约资源保护环境,今年水耗和污水排放量要降低15%,各生产装置产污系数、减排指标完成情况要纳入月度考核。

据了解,瓮福磷肥厂酸性废水循环利用项目投用后,每小时约150m<sup>3</sup>废水送往矿山选矿,大大缓解了污水处理和环境保护压力。为实现节水减排规划,该厂今年继续狠抓用水管理,严格控制原水取水量,扩大中水回用范围,一是将磷酸装置新增的三台真空泵停用工艺水冷却,用中水替代;二是厂区绿化、生产装置地坪冲洗和厕所洗所全部使用中水;三是外围生产排污单位也尽可能回用肥厂中水,努力实现厂区水平衡,千方百计节约水资源。同时,每天准确统计各装置一产用、排水量、产污系数和生产成本,严格按照规定指标进行考核,确保实现今年节水减排目标。