

岳西小黄姜精油提取优化及成分分析

马卓云,王洪新*

江南大学食品学院,无锡 214000

摘要:为了确定岳西小黄姜精油最佳提取工艺,探究不同提取方法对小黄姜精油得率和微观结构的影响,建立岳西小黄姜挥发性物质 GC-MS 检测方法。该研究分别采用水蒸气蒸馏法、超声辅助水蒸气蒸馏法、超声-微波协同辅助水蒸气蒸馏法、超声-酶解协同辅助水蒸气蒸馏法提取小黄姜精油。比较各方法的精油得率,选择得率最高的方法进行单因素试验和正交优化确定最佳提取工艺。结果表明,超声-酶解协同辅助水蒸气蒸馏法的精油得率最高,最佳提取工艺为:料液比 1:3.5 (g/mL)、超声温度 50 °C、超声功率 400 W、超声时间 20 min、复合酶用量(半纤维素酶: β -葡萄糖苷酶 = 1:1)40 U/g、酶解温度 40 °C、酶解 pH 值 5.5、酶解时间 2 h、提取时间 45 min。在此条件下精油得率为 3.28%。对精油提取后的姜渣进行扫描电镜观察,经超声-酶解协同辅助水蒸气蒸馏法得到的姜渣细胞完整性破坏最为严重,说明该方法对精油的提取更为彻底。采用顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)提取法和超声-酶解协同辅助水蒸气蒸馏法从鲜姜中共提取鉴定出 75 种挥发性物质,其中 HS-SPME 提取法鉴定出 49 种,超声-酶解协同辅助水蒸气蒸馏法提取鉴定出 60 种。本研究为小黄姜精油提取提供了新思路,并为生姜深加工利用提供了参考依据。

关键词:小黄姜精油;超声-酶解协同辅助水蒸气蒸馏法;扫描电镜;气相色谱-质谱法

中图分类号:R932

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2024)4-0562-10

DOI:10.16333/j.1001-6880.2024.4.002

Optimization of extraction process and composition analysis of essential oil from small yellow ginger in Yuexi

MA Zhuo-yun, WANG Hong-xin*

School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214000, China

Abstract: In order to determine the optimal extraction process for the essential oil of Yuexi small yellow ginger, investigate the effects of different extraction methods on the yield and microstructure of small yellow ginger essential oil, and establish a GC-MS detection method for the volatile substances of Yuexi small yellow ginger. In this study, steam distillation, ultrasonic-assisted steam distillation, ultrasonic-microwave synergistic assisted steam distillation and ultrasound-enzyme synergistic assisted steam distillation were used to extract the essential oil. The essential oil yields of each method were compared, and the method with the highest yield was selected to determine the optimal extraction process by one-way test and orthogonal optimization. The results showed that the highest yield of essential oils was obtained by ultrasound-enzyme synergistic assisted steam distillation and the optimal extraction process was as follows: solid-liquid ratio of 1:3.5 (g/mL), ultrasonic temperature of 50 °C, ultrasonic power of 400 W, ultrasonic time of 20 min, compound enzyme dosage (hemicellulase: β -glucosidase = 1:1) 40 U/g, the enzymolysis temperature is 40 °C, the pH of the enzyme is 5.5, the enzymolysis time is 2 h, and the extraction time is 45 min. Under these conditions, the yield of essential oil is 3.28%. Scanning electron microscopy of ginger pomace after essential oil extraction revealed that the cellular integrity of ginger pomace obtained by ultrasound-enzyme synergistic assisted steam distillation was the most severely disrupted, This indicates that the method is more thorough in the extraction of essential oils. A total of 75 volatile substances were extracted and identified from fresh ginger by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) extraction and ultrasound-enzyme synergistic assisted steam distillation, Among them, 49 species were identified by HS-SPME extraction, and 60 species were identified by ultrasound-enzyme synergistic assisted steam distillation.

收稿日期:2023-11-28

接受日期:2024-03-07

基金项目:国家“十三五”国家重点研发计划子课题(2017YFD0400803)

* 通信作者 Tel:86-510-18068287610; E-mail:hxwang@jiangnan.edu.cn

This study provides a new idea for the extraction of essential oils from small yellow ginger, and provides a reference basis for the deep processing and utilization of ginger.

Key words: small yellow ginger essential oil; ultrasound-enzyme synergistic assisted steam distillation; scanning electron microscope; GC-MS

岳西小黄姜主要产于安徽岳西,具“纤维细小、切面金黄”特点。《中华人民共和国药典》记录,生姜药理学作用主要为解表散寒,温中止呕等^[1]。精油是芳香植物中具有挥发性成分的复杂亲脂性天然混合物^[2],姜精油含丰富的倍半萜烯,几乎不含高沸点物质^[3,4]。具有抑菌、抗氧化及消炎作用,可降低胆固醇,防治肿瘤^[5,6],因此其在医药、化妆品及食品等领域具有极高应用潜力,且广泛应用于果蔬保鲜及抗油脂氧化^[7]。

生姜精油的提取方法主要有水蒸气蒸馏、有机溶剂提取、超临界 CO₂ 萃取、超声辅助蒸馏等^[8-11],不同方法提取得到的精油在得率和化学成分上存在差异^[12-14]。本文采用水蒸气蒸馏法(steam distillation, SD)、超声辅助水蒸气蒸馏法(ultrasonic-assisted steam distillation, UASD)、超声-微波协同辅助水蒸气蒸馏法(ultrasonic-microwave synergistic assisted steam distillation, UMASD)和超声-酶解协同辅助水蒸气蒸馏法(ultrasound-enzyme synergistic assisted steam distillation, UEASD)提取精油,结合扫描电镜结果探究在精油提取前无前处理、超声、超声-微波协同及超声-酶解协同处理对精油得率的影响。选择精油得率最高的方法进行工艺优化,确定最佳提取工艺。通过顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)提取法和 UEASD 法对岳西小黄姜的挥发性物质进行 GC-MS 分析测定,为后续小黄姜精油的制备及相关研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890B/5977B GC-MS(美国安捷伦科技有限公司);CW-2000 型超声-微波协同萃取仪(上海新拓析仪器科技有限公司)。

半纤维素酶(上海源叶生物科技有限公司,400 U/mg,批号:S05M10H87186); β -葡萄糖苷酶(依势久生物科技有限责任公司,21 U/mg,批号:150330);实验用水(超纯水)。

新鲜小黄姜购于岳西县白帽镇,经江南大学吕文平副教授鉴定为姜科植物姜 *Zingiber officinale*

Roscoe 的新鲜根茎。

1.2 方法

1.2.1 小黄姜基本成分测定

小黄姜水分含量测定参照 GB/T 5009.3-2016 方法执行;蛋白质参照 GB/T 5009.5-2016 方法执行;粗纤维参照 GB/T 5009.10-2003 方法执行;粗脂肪参照 GB/T 5009.6-2016 方法执行;淀粉参照 GB/T 5009.9-2016 方法执行;姜辣素使用高效液相色谱测定^[15];黄酮采用 Al(NO₃)₃-NaNO₂-NaOH 法^[16];多糖采用苯酚-硫酸法^[17];多酚参照 GB/T 8313-2018 方法执行。

1.2.2 不同提取方法下的小黄姜精油得率

1.2.2.1 小黄姜精油得率计算

采用水蒸气蒸馏法及超声、超声-微波协同、超声-酶解协同辅助水蒸气蒸馏法对岳西小黄姜进行精油提取。在 6 000 r/min、25 °C 条件下离心 10 min 使提取物油水分离,以上 4 种方法分别进行 3 次平行试验,按照公式(1)计算精油得率(R)。

$$R = \frac{m}{M} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m 与 M 分别为精油质量和小黄姜干重,g。

1.2.2.2 水蒸气蒸馏法

称取 50 g 鲜姜洗净切块,以料液比 1:3.5(g/mL)加入纯净水,在高速组织捣碎机中破碎至粒度 40 目,移至 500 mL 烧瓶加热至沸。从精油提取器接收到第一滴冷凝水时开始计时 45 min。收集小黄姜精油。

1.2.2.3 超声辅助水蒸气蒸馏法

称取 50 g 鲜姜洗净切块,以料液比 1:3.5(g/mL)加入纯净水,在高速组织捣碎机中破碎至粒度 40 目,移至 500 mL 烧瓶中。超声处理条件:温度 50 °C、功率 400 W、时间 20 min,随后加热至沸。从精油提取器接收到第一滴冷凝水时开始计时 45 min。收集小黄姜精油。

1.2.2.4 超声-微波协同辅助水蒸气蒸馏法

称取 50 g 鲜姜洗净切块,放入高速组织捣碎机中破碎至粒度 40 目移至超声-微波协同萃取仪,设置微波功率 150 W,超声功率固定,提取时间 25 min。收集小黄姜精油。

1.2.2.5 超声-酶解协同辅助水蒸气蒸馏法

称取 50 g 鲜姜洗净切块,以料液比 1:3.5 (g/mL) 加入纯净水,在高速组织捣碎机中破碎至粒度 40 目,在温度 50 °C,超声功率 400 W 条件下超声 20 min,加入适量酶在适宜条件下进行酶解,提取 45 min 后收集精油。

1.2.3 扫描电镜观察超微结构

将鲜姜渣及四种方法提取精油后的姜渣经冷冻干燥后进行喷金处理,放大倍率为 1 000 倍,加速电压 3.00 kV,工作距离 6.5 ~ 8.0 mm 的条件下,利用扫描电镜观察其表面的微观变化。

1.2.4 超声-酶解协同辅助水蒸气蒸馏法工艺优化

1.2.4.1 酶解处理对精油得率的影响

小黄姜经超声处理后,空白组不加酶直接进行精油提取,酶解组分别加入半纤维素酶 40 U/g、 β -葡萄糖苷酶 40 U/g、复合酶(纤维素酶: β -葡萄糖苷酶 = 1:1) 40 U/g,在 pH 值为 5,温度 50 °C 的条件下酶解 2.5 h。随后进行精油提取并测定得率。

1.2.4.2 单因素试验

分别考察用酶量(10、20、30、40、50、60 U/g)、酶解 pH 值(3、3.5、4.5、5.5、6.5、7.5)、酶解温度(30、40、50、60、70 °C)、酶解时间(0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h)对小黄姜精油得率的影响。

1.2.4.3 正交试验

根据单因素试验结果,选择酶解 pH 值、用酶量、酶解温度、酶解时间作为正交试验因素,采用 $L_9(3^4)$ 正交表试验设计(见表 1),以小黄姜精油得率为指标,确定超声-酶解协同辅助水蒸气蒸馏法提取小黄姜精油的最佳工艺。

表 1 UEASD 提取工艺正交试验因素水平

Table 1 Factor and level of orthogonal test for UEASD extraction process

水平 Level	A pH	B 酶用量 Enzyme dosage (U/g)	C 酶解温度 Enzymolysis temperature (°C)	D 酶解时间 Enzymolysis time (h)
1	4.5	30	40	1.5
2	5.5	40	50	2.0
3	6.5	50	60	2.5

1.2.5 姜挥发性风味物质的测定

1.2.5.1 顶空固相微萃取提取法

准确称取鲜姜碎末 1.0 g 放入 20 mL 萃取瓶中密封,将 75 μ LCAR/PDMS 萃取头插入萃取瓶中,50 °C 水浴顶空吸附 30 min,随后将萃取头迅速插入气

化室,25 °C 解吸 5 min,同时开启仪器采集数据。

1.2.5.2 超声-酶解协同辅助水蒸气蒸馏提取法

准确量取 1 mL 经离心除水的精油,放入 20 mL 萃取瓶中密封,进行 GC-MS 分析。

1.2.5.3 GC-MS 条件

色谱条件:色谱柱为 HP-5MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),进样口温度为 250 °C,分流比为 20:1,载气为 He,流速为 1 mL/min。

升温程序:45 °C 保持 1 min;5 °C/min 的速度升至 120 °C,保持 5 min;以 3 °C/min 的速度升至 160 °C,保持 2 min;以 4 °C/min 的速度升至 250 °C,保持 1 min。

质谱分析条件:采用电子轰击(EI)源进行分析,电离能为 70 eV,离子源温度为 230 °C,质量扫描范围为 35 ~ 550 amu,溶剂延迟时间为 7 min。

1.2.5.4 风味物质定性定量分析

样品检测前,先在 GC-MS 条件下进样 $C_7 \sim C_{30}$ 正构烷烃混标,确定 $C_7 \sim C_{30}$ 正构烷烃在此条件下的保留时间;样品检测后,挥发性物质根据 NIST 谱库进行检索,利用保留时间计算各物质保留指数,对挥发性物质进行确定。各组分的相对含量根据峰面积归一化法计算。

2 结果与分析

2.1 小黄姜成分测定

不同产地、品种、成熟度的姜在基本成分上均有差异。本实验采用岳西小黄姜,其基本成分及活性成分含量见表 2。活性成分均以干基计算。鲜姜水分含量高达 93.0%,导致其在储藏期易腐烂。淀粉

表 2 小黄姜基本成分及活性成分($\bar{x} \pm s, n=3$)

Table 2 Basic ingredients and active ingredients of small yellow ginger($\bar{x} \pm s, n=3$)

成分 Ingredient	含量 Content(%)
水分 Moisture	93.00 \pm 1.01
蛋白质 Protein	0.69 \pm 0.02
粗纤维 Fiber	0.75 \pm 0.03
粗脂肪 Crude fat	0.37 \pm 0.01
淀粉 Starch	3.67 \pm 0.22
多酚 Polyphenols	1.96 \pm 0.14
黄酮 Flavone	1.02 \pm 0.09
多糖 Polysaccharide	19.75 \pm 0.31
姜辣素 Gingerol	2.37 \pm 0.002 9

含量较高,精油提取时易发生淀粉糊化,使体系黏度增大,爆沸冲浆^[18]。

2.2 精油得率

四种提取方法的小黄姜精油得率见表3。精油得率最高的方法为超声-酶解协同辅助水蒸气蒸馏法,故选择此种方法进行工艺优化及GC-MS分析。

表3 不同提取方法提取姜精油得率($\bar{x} \pm s, n=3$)

Table 3 Yield of ginger essential oil extracted by different extraction methods($\bar{x} \pm s, n=3$)

提取方法 Extraction method	精油得率 Essential oil yield (%)
SD	2.18 ± 0.18
UASD	2.54 ± 0.12
MUASD	2.47 ± 0.24
UEASD	3.28 ± 0.11

2.3 扫描电镜观察结果

利用扫描电镜对小黄姜渣进行微观结构观察,分析精油提取前后及不同提取方法间对微观结构的影响。将提取前的鲜姜渣设为对照组,与精油提取后的姜渣进行对比观察,结果如图1所示。对照组(见图1A)表面平整未见孔洞。精油提取后的姜渣(见图1B~1E)组织结构均被破坏。其中E形态变化最为显著,这是超声和酶解协同作用的结果。一方面超声波的机械粉碎作用及撞击力使细胞壁破裂,产生空穴效应导致温度和压强大幅升高,造成大量孔洞。导致细胞内容物溶出^[19];另一方面酶降解细胞壁,使精油得率提高^[20]。超声处理使姜渣中的团聚组织更加松散,增大了酶与底物的接触面积,提高了酶解效果。使精油得率提高。

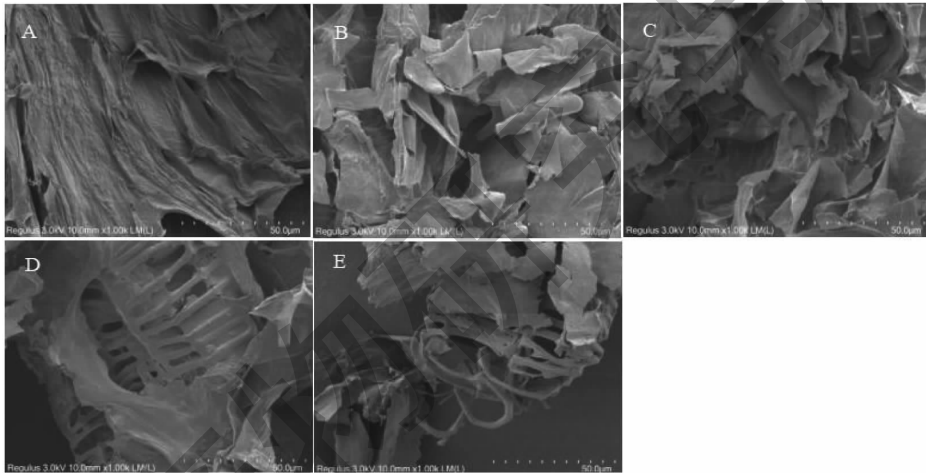


图1 小黄姜渣扫描电镜照片($\times 1000$)

Fig. 1 Scanning electron micrographs of small yellow ginger pomace($\times 1000$)

注:A:对照;B:微波;C:超声;D:超声-微波协同;E:超声-酶解协同。Note:A:Control;B: Microwave;C: Ultrasound;D: Ultrasound-microwave synergy;E: Ultrasonic-enzymatic hydrolysis synergy.

2.4 超声-酶解辅助水蒸气蒸馏法工艺优化

2.4.1 不同酶解方法对小黄姜精油提取的影响

由图2可看出酶解后精油得率显著高于空白组,经复合酶处理精油得率最高,较空白组增加了22.44%。因此选择复合酶进行酶解处理。

2.4.2 单因素实验结果

2.4.2.1 酶用量对精油得率的影响

由图3可知,随着酶用量的增加,精油得率逐渐提高。当酶用量为40 U/g时,精油得率达到最高值3.12%。但继续增加酶的用量精油得率却下降。这是由于酶解初期,酶与底物充分结合,但两者反应趋于饱和时精油得率不再增长。Nguyen等^[21]的研究表明过量添加酶会对细胞壁分解产生抑制作用。故

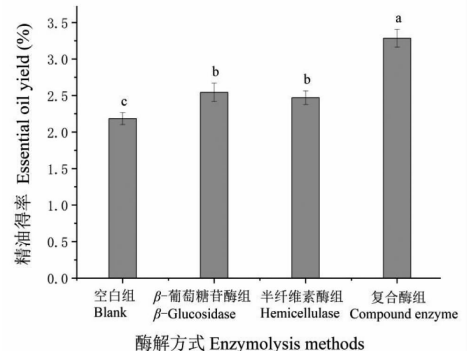


图2 酶解方法对精油得率的影响

Fig. 2 Effect of enzymatic methods on the yield of essential oil
注:不同小写字母表示差异显著,下同。Note: Different lowercase letters indicate significant differences, the same below.

本试验选定酶用量为 40 U/g。

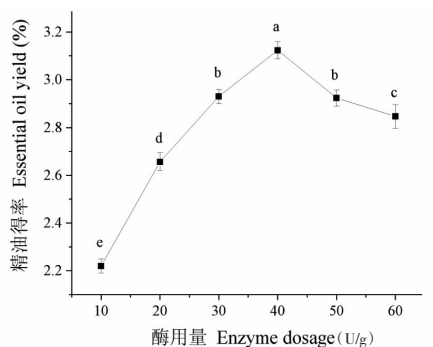


图3 酶用量对精油得率的影响

Fig. 3 Effect of enzyme dosage on the yield of essential oil

2.4.2.2 酶解 pH 值对精油得率的影响

图4可知,精油得率随pH值的升高先增加后减少,这是由于酶活受体系pH值影响,在最佳pH值下酶活最高,极大促进了精油成分的溶出。而pH值过高或过低均会抑制酶活。在pH值为5.5时精油得率最大,为3.17%。Zhou等^[22]提取玫瑰精油时也得到同样结论。因此本试验选定的酶解pH值为5.5。

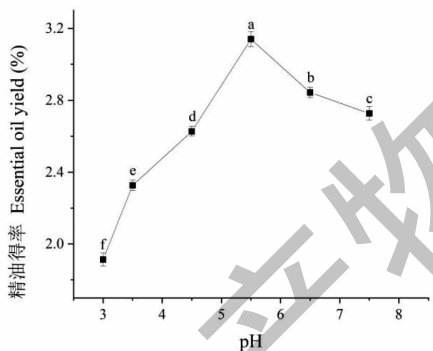


图4 pH对精油得率的影响

Fig. 4 Effect of pH on the yield of essential oil

2.4.2.3 酶解温度对精油得率的影响

图5可知,当酶解温度为50℃时精油得率最高,为3.15%。温度继续升高时精油得率却下降。这是由于酶促反应在最适温度下速度最快,当温度超过一定限度时,酶活受到抑制,反应速率降低,精油得率下降。这与Wang^[23]提取佛手果皮精油的结

果趋势大体一致,因此最佳酶解温度选择50℃。

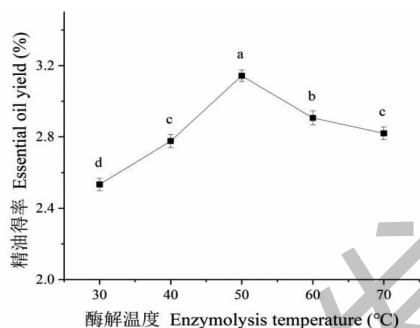


图5 酶解温度对精油得率的影响

Fig. 5 Effect of enzymolysis temperature on the yield of essential oil

2.4.2.4 酶解时间对精油得率的影响

图6可知,酶解处理2h后精油得率达到最高值3.21%,反应前期底物充足,酶解速度快,精油得率升高明显。随着反应时间的延长,底物减少直至全部被酶解或酶解产物抑制了酶解反应^[24]。也有可能在酶解过程中精油出现少许逸散^[25],导致精油得率下降。

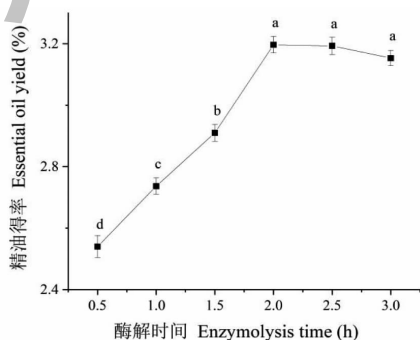


图6 酶解时间对精油得率的影响

Fig. 6 Effect of enzymolysis time on the yield of essential oil

2.4.2.3 酶解温度对精油得率的影响

2.4.3 正交优化

分析得出各因素对超声-酶解协同辅助水蒸气蒸馏法提取精油的影响主次顺序为:D(酶解时间) > A(酶解pH值) > B(酶用量) > C(酶解温度),以极差最小的因素C为作为误差项(见表4),方差分析的结果见表5。

表4 $L_9(3^4)$ 正交实验结果分析

Table 4 The result of $L_9(3^4)$ orthogonal test

试验号 Test number	因素 Factor				精油得率 Essential oil yield (%)
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	2.08
2	1	2	2	2	2.76

续表 4(Continued Tab. 4)

试验号 Test number	因素 Factor				精油得率 Essential oil yield(%)
	A	B	C	D	
3	1	3	3	3	2.43
4	2	1	2	3	2.59
5	2	2	3	1	2.78
6	2	3	1	2	3.26
7	3	1	3	2	2.67
8	3	2	1	3	2.71
9	3	3	2	1	2.48
K1	7.27	7.34	8.05	7.34	-
K2	8.63	8.25	7.83	8.69	-
K3	7.86	8.17	7.88	7.73	-
k1	2.42	2.45	2.68	2.45	-
k2	2.88	2.75	2.61	2.90	-
k3	2.62	2.72	2.63	2.58	-
R	0.45	0.30	0.07	0.45	-

表 5 正交试验方差分析

Table 5 The analysis of variance of orthogonal test

方差来源 Source of variance	偏差平方和 Sum of squares of deviations	自由度 Degree of freedom	F	P	显著性水平 Significance level
A	0.31	2	34.97	0.028	*
B	0.17	2	19.10	0.049	*
C	0.01	2	1	0.5	-
D	0.32	2	36.29	0.027	*
误差 Error	0.01	2	-	-	-

注: * 影响显著, * $P < 0.05$ 。Note: * Significant impact, * $P < 0.05$.

综上,超声-酶解协同辅助水蒸气蒸馏法的酶解处理最佳工艺参数为 $A_2B_2C_1D_2$,即酶解 pH 值 5.5,酶用量 40 U/g,酶解温度 40 °C,酶解时间 2 h。在该工艺下进行三组平行实验,考察工艺的可重现性及可靠性。实验平均精油得率为 $(3.28 \pm 0.06)\%$ 。表明优化后的提取工艺稳定可行。

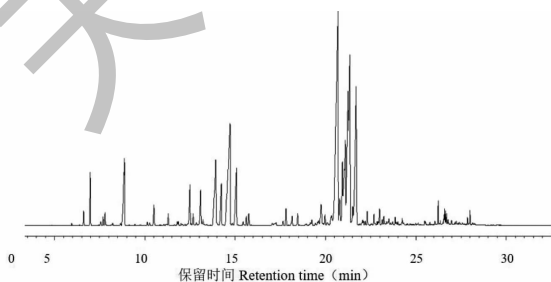


图 7 HS-SPME 提取鲜姜的挥发性物质 GC-MS 图谱
Fig. 7 GC-MS chromatogram of volatile compounds of fresh ginger extracted by HS-SPME

2.5 GC-MS 分析

经 HS-SPME 提取法和 UEASD 提取法得到的小黄姜挥发性物质总离子流色谱图(图 7、图 8)。

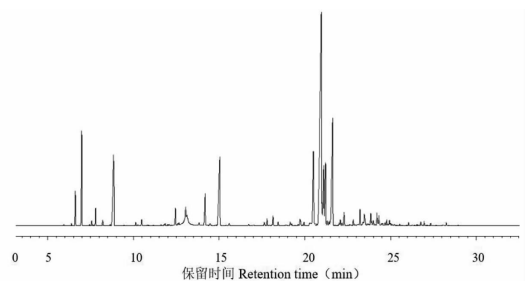


图 8 UEASD 提取的鲜姜精油的 GC-MS 图谱
Fig. 8 GC-MS chromatogram of essential oil extracted from fresh ginger by UEASD

2.5.1 小黄姜挥发性物质测定

分析总离子流色谱图并计算各物质的保留指

数,结合相关文献最终确认各挥发性风味物质。采 见表 6。

用面积归一化法计算各挥发性风味物质的相对含量

表 6 小黄姜挥发性成分相对含量

Table 6 Relative content of volatile components from small yellow ginger

序号 No.	CAS	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	保留时间 Retention time(min)	保留指数 Retention index	相对峰面积 Relative peak area(%)	
						HS-SPME	MUASD
1	543-49-7	2-庚醇 2-Heptanol	C ₇ H ₁₆ O	5.948	1 316.3	0.055	0.059
2	80-56-8	α -蒎烯 α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	6.609	1 023.4	0.381	1.58
3	508-32-7	三环萜 Cyclene	C ₁₀ H ₁₆	6.379	1 011.2	-	0.085
4	79-92-5	莰烯(+) -Camphene	C ₁₀ H ₁₆	6.976	1 062.5	1.408	4.528
5	460-01-5	波斯菊萜 Cosmene	C ₁₀ H ₁₄	7.194	1 396.8	-	0.012
6	3387-41-5	桉烯 Sabinene	C ₁₀ H ₁₆	7.442	1 117.4	-	0.054
7	127-91-3	β -蒎烯 β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	7.564	1 100.7	-	0.224
8	110-93-0	甲基庚烯酮 6-Methyl-5-hepten-2-one	C ₈ H ₁₄ O	7.69	1 340.0	0.214	0.043
9	123-35-3	月桂烯 Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	7.793	1 167.3	0.299	0.779
10	499-97-8	伪柠檬烯 Pseudo-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	8.144	1 223.2	-	0.029
11	99-83-2	水芹烯 α -Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	8.212	1 167.0	0.059	0.28
12	99-86-5	松油烯 α -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	8.455	1 181.0	-	0.02
13	25155-15-1	<i>m</i> -伞花烃 <i>m</i> -Cymene	C ₁₀ H ₁₄	8.641	1 236.8	-	0.067
14	535-77-3	<i>p</i> -伞花烃 <i>p</i> -Cymene	C ₁₀ H ₁₄	8.651	1 272.0	0.074	-
15	555-10-2	β -水芹烯 β -Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	8.819	1 207.9	-	7.553
16	3387-41-5	桉烯 Sabinene	C ₁₀ H ₁₆	8.839	1 117.3	2.131	-
17	470-82-6	桉叶油醇 Cineole	C ₁₀ H ₁₈ O	8.867	1 206.9	1.569	-
18	106-72-9	甜瓜醛 Melonal	C ₉ H ₁₆ O	9.308	1 355.9	-	0.014
19	586-62-9	萜晶油烯 Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	10.132	1 283.1	0.096	0.174
20	78-70-6	芳樟醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	10.499	1 542.9	0.676	0.355
21	1632-73-1	葑醇 Fenchol	C ₁₀ H ₁₈ O	11.046	1 445.6	0.034	0.014
22	76-22-2	2-莰酮(±) -Camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	11.795	1 423.3	0.102	0.055
23	106-23-0	香茅醛 Citronellal	C ₁₀ H ₁₈ O	11.851	1 481.4	0.113	0.12
24	507-70-0	2-茨醇 Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	12.212	1 523.0	-	0.021
25	124-76-5	异龙脑 Isoborneol	C ₁₀ H ₁₈ O	12.224	1 669.9	0.03	-
26	464-45-9	合成右旋龙脑(-) -Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	12.493	1 703.6	1.518	0.969
27	21391-98-0	水茴香醛 Phellandral	C ₁₀ H ₁₆ O	12.56	1 188.2	0.026	-
28	562-74-3	4-萜烯醇 Terpinine-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	12.67	1 602.7	0.337	0.173
29	470-08-6	β -葑醇(-) - β -Fenchol	C ₁₀ H ₁₈ O	13.088	1 657.4	1.463	-
30	106-22-9	香茅醇 Citronellol	C ₁₀ H ₂₀ O	13.916	1 762.2	4.809	0.141
31	106-26-3	(<i>Z</i>)-柠檬醛(<i>Z</i>)-Citral	C ₁₀ H ₁₆ O	14.164	1 687.8	1.81	2.188
32	106-24-1	香叶醇 Geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	14.713	1 842.9	10.164	-
33	3913-81-3	反式-2-癸烯醛(2 <i>E</i>)-2-Decenal	C ₁₀ H ₁₈ O	14.806	1 849.1	-	0.031
34	141-27-5	(<i>E</i>)-柠檬醛(<i>E</i>)-Citral	C ₁₀ H ₁₆ O	15.068	1 740.8	2.983	7.482
35	76-49-3	乙酸冰片酯(+) -Bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	15.436	1 766.3	0.097	-

续表 6(Continued Tab. 6)

序号 No.	CAS	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	保留时间 Retention time(min)	保留指数 Retention index	相对峰面积 Relative peak area(%)	
						HS-SPME	MUASD
36	112-12-9	2-十一酮 2-Undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	15.615	1 598.3	0.249	0.115
37	1653-30-1	2-十一醇 2-Undecanol	C ₁₁ H ₂₄ O	15.849	1 716.7	-	0.016
38	20307-84-0	δ -榄香烯 δ -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	16.717	1 465.8	-	0.07
39	22469-52-9	(+)-环异构体苜蓿烯(+)-Cycloisosativene	C ₁₅ H ₂₄	17.632	1 484.7	0.16	0.201
40	3856-25-5	(-)- α -蒎烯 α -Copaene	C ₁₅ H ₂₄	17.811	1 494.2	0.527	0.396
41	515-13-9	β -榄香烯 β -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	18.152	1 592.1	0.346	0.612
42	13474-59-4	(E)- α -佛手柑油烯(E)- α -Bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	18.458	1 585.7	0.556	0.102
43	20479-06-5	β -依兰烯 β -Ylangene	C ₁₅ H ₂₄	18.889	1 577.6	-	0.034
44	87-44-5	β -石竹烯 β -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	18.928	1 601.7	-	0.05
45	29873-99-2	γ -榄香烯 γ -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	19.159	1 641.1	0.101	0.239
46	22567-17-5	(+)- γ -古芸烯 γ -Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	19.62	1 710.8	0.18	0.087
47	18794-84-8	(E)- β -金合欢烯(E)- β -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	19.753	1 732.8	1.195	0.602
48	29837-07-8	(Z)- α -红没药烯(Z)- α -Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	19.857	1 809.4	-	0.022
49	25246-27-9	香树烯 Alloaromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	19.968	1 652.0	0.432	0.21
50	20407-84-5	T-2-十二烯醛 T-2-Dodecenal	C ₁₂ H ₂₂ O	20.109	1 865.4	-	0.012
51	30021-74-0	γ -依兰油烯 γ -Muurolene	C ₁₅ H ₂₄	20.301	1 694.2	2.615	0.397
52	4630-7-3	瓦伦烯 Valencene	C ₁₅ H ₂₄	20.328	1 710.4	0.717	-
53	644-30-4	α -姜黄烯 α -Curcumene	C ₁₅ H ₂₂	20.685	1 780.7	19.967	6.336
54	473-13-2	α -芹子烯 α -Selinene	C ₁₅ H ₂₄	20.689	1 693.0	-	0.046
55	26560-14-5	(Z,E)- α -法尼烯(Z,E)- α -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	20.778	1 569.1	1.378	-
56	495-60-3	姜烯 Zingiberene	C ₁₅ H ₂₄	20.934	1 731.1	2.484	28.873
57	502-61-4	β -法尼烯 β -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	21.06	1 751.7	-	4.857
58	4602-84-0	法尼醇 Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	21.233	1 713.4	7.541	-
59	18252-55-3	β -胡椒烯 β -Copaene	C ₁₅ H ₂₄	21.291	1 759.1	-	0.227
60	495-61-4	β -红没药烯 β -Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	21.343	1 735.3	9.591	4.882
61	483-76-1	δ -杜松烯(+)- δ -Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	21.503	1 658.3	0.687	0.125
62	20307-83-9	β -倍半水芹烯 β -Sesquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄	21.693	1 776.8	8.873	10.132
63	17627-44-0	红没药烯 α -Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	21.911	1 925.0	0.033	-
64	639-99-6	α -榄香醇 α -Elemol	C ₁₅ H ₂₆ O	22.057	2 081.9	-	0.286
65	142-50-7	cis-(+)-橙花叔醇 cis-(+)-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	22.292	2 189.3	-	0.847
66	40716-66-3	反式-橙花叔醇(\pm)-trans-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	22.307	2 125.7	0.422	-
67	1209-71-8	γ -桉叶油醇 γ -Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	23.391	2 174.8	-	0.342
68	15051-81-7	(-)-10-表- γ -桉叶油醇 10- <i>epi</i> - γ -Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	23.396	2 209.5	0.114	-
69	58319-05-4	倍半香桉烯水合物(Z)-Sesquisabinene hydrate	C ₁₅ H ₂₆ O	23.468	2 099.8	0.123	1.43
70	19912-62-0	T-兰油醇 T-Muurolol	C ₁₅ H ₂₄ O	23.663	2 192.6	-	0.135
71	473-15-4	β -桉叶醇 β -Eudesmol	C ₁₅ H ₂₄ O	23.853	2 239.9	0.188	0.656
72	19317-11-4	法尼醛 Farnesal	C ₁₅ H ₂₄ O	24.472	2 224.8	0.01	-
73	502-67-0	合金欢醛(2E,6E)-3,7,11-Trimethyldodeca-2,6,10-trienal	C ₁₅ H ₂₄ O	24.78	2 271.7	0.019	0.283
74	28973-97-9	(Z)- β -法尼烯(Z)- β -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	26.541	1 665.1	-	0.035
75	99-86-5	松油烯 α -Terpinene	C ₂₀ H ₃₂	26.959	1 181.0	-	0.136

2.5.2 小黄姜挥发性物质化学成分

对于相同原料,采用 HS-SPME 提取法和 UEA-SD 提取法提取的小黄姜挥发性物质种类数量和相对含量均有差异。经 GC-MS 鉴定出的挥发性物质主要为烯类、醇类、醛类等,对两种方法测得的挥发性物质种类及相对含量进行分类统计见表 7。两种方法共检测鉴定出 75 种挥发性物质,HS-SPME 提取法共鉴定出 49 种化合物,占总质量分数的 88.956%,其中烯类化合物相对含量最多(54.413%),其次为醇类(28.93%)和醛类(4.951%),

酮类和酯类化合物组分少;UEASD 提取法共鉴定出 60 种化合物,占总质量分数的 89.844%,烯类化合物相对含量最多(75.486%),其次为醛类(10.131%)和醇类(4.014%),酮类化合物组分少,不含酯类化合物。两种方法测得的小黄姜鲜姜共有成分中相对含量较高的是 α -姜黄烯、 β -红没药烯。HS-SPME 提取法测得的特有成分主要为香叶醇(10.164%);UEASD 提取法测得的特有成分主要为 β -水芹烯(7.553%)、姜烯(28.873%)。

表 7 小黄姜挥发性物质成分差异

Table 7 Differences in the volatile components of small yellow ginger

类别 Category	化合物数 Number of compound		相对含量 Relative content(%)	
	HS-SPME	UEASD	HS-SPME	UEASD
烯类 Alkenes	25	37	54.413	75.486
醇类 Alcohols	15	13	28.930	4.014
醛类 Aldehydes	5	7	4.951	10.131
酮类 Ketones	3	3	0.565	0.213
酯类 Esters	1	0	0.097	-

3 结论

本研究对岳西小黄姜成分进行了测定,为其加工利用及生姜品种间横向对比提供了参考。采用 SD 法、UASD 法、UMASD 法、UEASD 法对小黄姜进行精油提取,精油得率分别为 2.18%、2.54%、2.47%、3.28%。通过扫描电镜观察,分析比较了不同提取方法对小黄姜微观结构的影响。对精油得率最高的 UEASD 法进行了工艺优化,在最佳工艺下精油得率较其他三种方法分别提高了 50.46%、29.13%、32.79%。采用 HS-SPME 提取法和 UEA-SD 提取法对小黄姜进行 GC-MS 分析,结果表明 UEASD 提取法得到的挥发性成分种类较 HS-SPME 提取法多,且同一成分在含量上也存在差异。本研究为小黄姜精油的高效提取提供了新思路和数据支撑,为进一步进行小黄姜生物活性研究及成分分析奠定了基础。

参考文献

- 1 Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China(中华人民共和国药典)[M]. Beijing:China Medical Science Press,2020;104.
- 2 Sousa D, Damasceno R, Amorati R, et al. Essential oils; chemistry and pharmacological activities[J]. Biomolecules.

2023,3:1144.

- 3 Van H, Thang T, Luu T, et al. An overview of the chemical composition and biological activities of essential oils from *Alpinia* genus(*Zingiberaceae*) [J]. RSC Adv, 2021, 11:37767-37783.
- 4 Wang QW, The co-extraction of effective ingredients from ginger and the development of ginger beverage [D]. Wuxi: Jiangnan University(江南大学), 2015.
- 5 Matera R, Lucchi E, Valgimigli L, et al. Plant essential oils as healthy functional ingredients of nutraceuticals and diet supplements[J]. Molecules. 2023, 28:901.
- 6 Thitinarongwate W, Nimlamool W, Khonsung P, et al. Anti-inflammatory activity of essential oil from *Zingiber ottensii* Valeton in animal models[J]. Molecules. 2022, 27:4260.
- 7 Jinman H, Milad H, Siyuan Y, et al. Natural food preservation with ginger essential oil: biological properties and delivery systems[J]. Food Res Int, 2023, 7:3456-2469.
- 8 Liu JZ, Xian MX, KongWH, et al. Optimization of extraction process and composition analysis of essential oil from *Amomum tsao-ko* [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2023, 35:766-780.
- 9 Pan NN, Analysis and extraction optimization of mian components of *Globba rocemosa* Smith [D]. Hefei: Anhui Agricultural University(安徽农业大学), 2020.
- 10 Ayub M, Choobkar N, Hanif M, et al. Chemical composition,

- antioxidant, and antimicrobial activities of proxburghii oleoresin essential oils extracted by steam distillation, superheated steam, and supercritical fluid CO₂ extraction [J]. *Food Sci*, 2023, 88: 2425-2438.
- 11 Anca R, Adam JB, Eleanor B, et al. Microwave assisted hydro-distillation of essential oils from fresh ginger root (*Zingiber officinale* Roscoe) [J]. *J Essent Oil Res*, 2017, 29: 471-480.
 - 12 Guo JG, Yang S, Wu YH, et al. Purification of ginger essential oil by supercritical combined with molecular distillation and analysis of its volatile constituents [J]. *Food Ferment Ind (食品与发酵工业)*, 2024, 50: 224-231.
 - 13 Zhu JY, Tang ZQ, Chen KK, et al. Effects of different extraction techniques on the extracts of *Zingiber officinale* Roscoe and their chemical compositions [J]. *Food Ferment Ind (食品与发酵工业)*, 2023, 49: 113-119.
 - 14 Kang HD, Zhao XH, Zhang XX, et al. Study on the enzyme-assisted extraction process of essential oil from *Ledum palustre* L. and its antioxidant activity [J]. *Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发)*, 2022, 34: 1678-1689.
 - 15 Chen KK, Teng GP, Yu DS, et al. Analysis of main gingerols in ginger and its related products by HPLC [J]. *Food Sci Technol (食品科技)*, 2019, 44: 324-328.
 - 16 Zhang Y. Study on extraction and biological activity of flavonoid from *Amomum villosum* [D]. Changchun: Jilin University (吉林大学), 2022.
 - 17 Wang N, Chen MX, Meng FQ, et al. Extraction of polysaccharide from *Zingiber officinale* Roscoe and its regulatory effect on intestinal flora in diabetic mice [J]. *Sci Technol Food Ind (食品工业科技)*, 2023, 44: 278-286.
 - 18 An K, Ding S, Hong YT, et al. Response surface optimisation osmotic dehydration of Chinese ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2013, 48: 28-34.
 - 19 Thilakarathna RCN, Siow LF, Tang TK, et al. A review on application of ultrasound and ultrasound assisted technology for seed oil extraction [J]. *Food Sci Technol*, 2022, 60: 1222-1236.
 - 20 Heidari SH, Somayeh TD. The study of ultrasound-assisted enzymatic extraction of oil from peanut seeds using response surface methodology [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2018, 120: 345-361.
 - 21 Nguyen T, Smagghe G, Gonzalies GB, et al. Enzyme-assisted extraction enhancing the phenolic release from cauliflower (*Brassica oleracea* L. var. *botrytis*) outer leaves [J]. *J. Agric Food Chem*, 2014, 62: 7468-76.
 - 22 Zhou YJ, Li SR, Wang SJ, et al. Optimization of extraction of rose essential oil by high intensity pulsed electric field combined with enzymatic treatment-assisted steam distillation [J]. *Food Sci (食品科学)*, 2020, 41: 270-277.
 - 23 Wang YH, Xia YL, Zhang X, et al. Optimization of extraction process of essential oil from bergamot peel and analysis of its components and antioxidant activity [J]. *Sci Technol Food Ind (食品工业科技)*, 2023, 44: 230-239.
 - 24 Sarunpron K, Prombom N, Sripahco T, et al. Optimization of enzyme-assisted microwave extraction of *Zanthoxylum limonella* essential oil using response surface methodology [J]. *Sci. Rep*, 2023, 13: 12872-12872.
 - 25 Rashed MA, Abduljalil G, Li GP, et al. Enhancement of mass transfer intensification for essential oil release from *Lavandula pubescence* using integrated ultrasonic-microwave technique and enzymatic pretreatment [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 1639-1649.
-
- (上接第 659 页)
- 23 Omar HEM, Eldien HMS, Badary MS, et al. The immunomodulating and antioxidant activity of fucoidan on the splenic tissue of rats treated with cyclosporine A [J]. *J Basic Appl Zool*, 2013, 66: 243-254.
 - 24 Yang J, Dang K, Xue ML, et al. Protective Effect and mechanism of fucoidan on alcohol-induced liver injury in mice [J]. *Food Sci (食品科学)*, 2023, 44: 137-145.
 - 25 Zhao X, Xue CH, Wang JF, et al. Hepatoprotective Activity of low molecular fucoidan oligosaccharides from *Laminaria japonica* in mice with liver injury [J]. *Acta Nutri Sin (营养学报)*, 2003, 3: 286-289.
 - 26 Vriend J, Reiter RJ. The Keap1-Nrf2-antioxidant response element pathway: a review of its regulation by melatonin and the proteasome [J]. *Mol Cell Endocrinol*, 2015, 401: 213-220.
 - 27 Motohashi H, Yamamoto M. Nrf2-Keap1 defines a physiologically important stress response mechanism [J]. *Trends Mol Med*, 2004, 10: 549-557.
 - 28 Gum SI, Cho MK. Recent updates on acetaminophen hepatotoxicity: the role of Nrf2 in hepatoprotection [J]. *Toxicol Res*, 2013, 29: 165-172.
 - 29 Hong SW, Jung KH, Lee HS, et al. Suppression by fucoidan of liver fibrogenesis via the TGF- β /Smad pathway in protecting against oxidative stress [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2011, 75: 833-840.