

文章编号:1000-582X(2004)06-0110-04

用姜渣从姜黄中分离纯化姜黄油*

刘成伦^{1,2}, 李乐¹, 邓新华¹, 钱瑛¹

(1. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400030;

2. 重庆大学西南资源开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室, 重庆 400030)

摘要:提出了一种用提取姜黄后的残渣从姜黄中分离纯化姜黄油的新工艺,优化了姜黄和姜黄油的工艺条件,并对姜黄油的抗氧化性和还原性进行了表征。结果表明,所获得的姜黄油在收率、性能特征等方面与采用CO₂超临界萃取提制的产品相近,且操作简单、成本低,具有推广潜力;姜黄油中存在还原性羰基,具有抗氧功能。

关键词:姜黄油;分离纯化;姜渣

中图分类号:O647·11

文献标识码:A

生姜以其根茎和叶芳香、辛辣而在天然辛香料领域占有重要地位,又因具有驱风散寒、健胃止吐和抑菌等作用,在食品科学中越来越引起人们的重视。生姜具有保健作用及产生特殊风味是源于一种被称为姜黄的混合物^[1-2],其主要成分为:姜黄素(C₂₁H₂₀O₆)、脱甲氧基姜黄素(C₂₀H₁₈O₅)及双脱甲氧基姜黄素(C₁₉H₁₆O₄)及其衍生物(如姜黄油)。姜黄油具有挥发性及特殊风味,含有 α -及 β -郁金酮等多种物质。研究表明^[3],姜黄素及姜黄油有抗氧化作用,这一作用是生姜具有抗诱变,抗血、肝、肠癌等保健功能的主要原因。

将姜黄作为天然抗氧化剂添加到食品中的有关报道较少,食品领域的研究大多数工作在姜黄色素的开发利用上^[1]。随着人们保健意识的提高和食品科学的发展,探讨其药效和风味成分的分离纯化新工艺及强化措施日渐成为人们关注的焦点。贾建波^[4]采用CO₂超临界萃取法得到了具有特殊风味的姜黄油,但该技术难度较大,成本较高,致使其工业化进程受限。笔者从食品安全及经济性出发,探索出了一种分离纯化

姜黄油的新工艺。

1 试剂、原料及仪器

食用酒精(95%),食用植物油(菜油),冰醋酸(AR),生姜(购置于重庆市沙坪坝区沙北街农贸市场),淀粉,姜黄素标准品(购于中国药品生物制品检定所)。

主要仪器设备为:树脂柱(自行加工),22PC分光光度计(上海棱光技术有限公司生产),紫外分光光度计(GBC DBUV)。

2 实验方法

2.1 姜黄的提取

将成熟生姜去掉表皮,破碎至约40目,以一定固液比(1:2~15),用食用酒精浸提,在适宜温度(40~70℃)下充分溶浸后,滤液呈浅黄色、澄清透明,残渣保存备用。用22PC分光光度计进行测量,以吸光度考察影响姜黄收率的因素。

改变溶浸时间、浸提剂用量、溶浸温度及料液比等

* 收稿日期:2004-01-10

基金资助:重庆大学骨干教师基金资助项目;教育部研究生教育创新工程重点项目重庆大学研究生创新实践基地资助项目(0823)

作者简介:刘成伦(1963-),女,重庆南川人,重庆大学副教授,博士后,主要从事食品科学、应用物理化学等领域的教学及科研工作。

条件,考察各因素对目标物收率的影响程度,以获取姜黄提取的优化工艺。为便于保存和后续处理,初浸液需蒸馏浓缩,浓缩液呈浑浊状橙黄色,基本无特征气味。

2.2 姜黄油的分离

为避免因其它化学试剂的引入导致姜黄油在后续使用过程中对人体可能产生的副作用,本研究采用浸提姜黄所剩的残渣(预先进行干燥、活化)作为吸附分离剂,在适宜条件下吸附略带浑浊的初浸姜黄浓缩液,并对吸附体系进行温和热处理,再用适量的食用酒精充分溶离,溶出液经二次浓缩并作固化处理。姜黄油的分离纯化工艺流程可用图1表示。

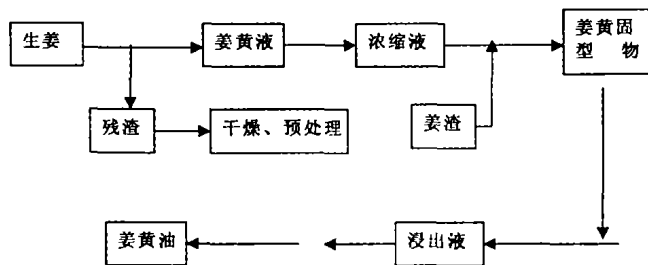


图1 姜黄油的分离纯化工艺流程

2.3 姜黄油性能表征

取姜黄油适量,用食用酒精稀释后,测定其吸收曲线,以考察分离纯化的效果。在 10 cm^3 植物油(菜油)中分别加入少量姜黄油、维生素E(与姜黄油等量)、2~3倍姜黄油体积的姜黄浓缩液,在 $60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热30 min,室温放置1周,测定各自的POV值(过氧化值),考察姜黄油的抗氧化性质。在姜黄油溶液中加入费林试剂,定性确定其中的特征官能团。

3 结果与讨论

3.1 影响姜黄提取率的因素

22PC分光光度计测试表明(吸收曲线从略),姜黄初浸液在可见光范围的最大吸收波长为 440 nm 。为此,下面的研究均以此波长下的吸光度作为指标。

姜黄浸取率的大小受浸提剂种类、溶浸时间、温度、溶浸次数及溶浸固液比等因素的影响。根据“相似相溶”、安全卫生、价廉易得的原则,姜黄的适宜溶剂是95%的食用酒精。采用2~3次分步溶浸,考察溶浸时间、温度及料液比对目标成分收率的影响。

表1列出了不同浸提时间下浸提液的吸光度。可以看出,浸提接近最佳效果的时间后,无论是首次还是再次浸溶,单一延长时间对浸提率都无明显的改善,相

反只可能引起成本的显著增加和工艺周期延长。因此浸提时间不宜过长,一般控制总溶浸时间 $1.5\sim 2\text{ h}$ 。

表1 溶浸时间对浸提率的影响
(温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$,姜末 15 g ,溶剂 $45\text{ cm}^3/\text{次}$)

时间 第1次/第2次/min	60/30	90/30	60/45	90/45
吸光度(440 nm)	0.943	0.959	0.967	0.978

表2给出了不同温度下溶浸液的吸光度。可以看出,随溶浸温度增加,因浸提液中目标物含量增加而表现出吸光度增大,这符合温度对化学反应速率影响的普遍规律,即温度升高反应加快,且化学平衡向吸热方向移动致使浸提率提高,这与文献[4]的结果一致,但溶浸温度较高会导致浸提剂挥发及能耗增加,所以浸取温度宜控制在 $40\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 。

表2 不同溶浸温度下浸提液的吸光度
(姜末 15 g ,溶剂 $75\text{ cm}^3/\text{次}$,时间 $60/30\text{ min}$)

温度/ $^\circ\text{C}$	40	50	60	70
吸光度(440 nm)	0.336	0.462	0.698	0.824

鉴于充足的浸提剂有利于固形物中目标物的充分溶出,确定适宜的料(固)液比是必要的,其中第一次溶浸的料液比尤为重要。表3中列出了不同料液比下姜黄浸取情况,可以得出,随浸取剂用量增加,吸光度的绝对值减小,尽管这并不意味着浸取率的降低,但过量的浸取剂不仅导致成本增加,且使溶剂回收及后期的浓缩固化负荷增大;过少的浸取剂又将使溶浸不充分,同时溶浸液在浓度过高时将增大光度分析的误差。 $1:2$ 料液比浸提液因溶剂量太少,干扰大、透光性差而无法测试。由此可认为,浸取过程中,根据固形物的质量,第一次控制 $1:3$ 料液比进行溶浸分离较为合理,以后各次则可酌减浸取剂。

表3 不同料液比下姜黄浸取率
(姜末 15 g ,温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,时间 $60/30\text{ min}$)

料液比/($\text{g}:\text{cm}^3$)	1:2	1:3	1:5	1:7	1:10	1:15
吸光度(440 nm)	0.824	0.652	0.561	0.465	0.355	

根据上述结果可知,溶浸提取姜黄的适宜工艺条件为:温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,时间约 1.5 h ,初次溶浸的料液比为 $1:3$,并酌减浸取剂进行第2次、第3次溶浸。上述3种因素对浸提率的影响程度明显不同。正交实验分析表明,温度的影响最显著,料液比次之,浸取时间的影响相对不明显。

3.2 姜黄油的分离

溶浸首先得到的姜黄液浓度较小,不便于对目标物的用量和收率的计算,此外大量的食用酒精介质也不是对任何食品环境都适合,宜进行浓缩并回收浸取剂。实验证明,姜黄耐热,日光下较为稳定,采用常压水浴蒸馏浓缩,浓缩液呈橙黄色(经稀释还原得到的溶液的特征吸收波长在相近浓度范围内无明显变化,表明溶剂化作用是可逆的),其中有少许淡棕色沉淀,这主要是因有机溶剂的减少而致水的量相对增加,引起 λ_{\max} 红移以及浸取液中低聚糖类等杂质沉析出来并吸附了少量姜黄素之故。对浓缩液离心分离,上层清液用于吸附分离法提取姜黄油。

经过多次对比实验,选取姜渣为吸附剂,控制粒度为40~80目,将其干燥至恒重并活化。称取13~15g,将初浸浓缩液按1:5的比例(即70 cm³)吸附1~1.5 h,除去液相部分,再用食用酒精溶解,过滤分离即得澄清透明的亮黄色溶液,外观上看原浓缩液的白色浊状消失,且亮度、色泽的纯正性均较初浸滤液优良。对该亮黄色溶液进行浓缩(浓缩液仍为澄清透明的亮黄色,这与初提浓缩液有本质的区别),然后干化,即得到淡棕色、油状并带有浓郁辛香辣气味的产品,其在密封、室温保存时性能特征能维持2周以上不减弱。所得产品与文献[4]采用CO₂超临界萃取法提制出的姜黄油特征完全相符。经实验检验本方案在工艺条件及计量放大两方面均具有很好的重现性,获得的产品性能稳定,整个分离工艺不受季节限制。目前国内外尚无有关报道。

研究表明,采用所提出的分离纯化工艺,姜黄油的收率为2.75%,与文献[4]接近,且具有成本低、操作条件简单等特点。

3.3 姜黄油性能表征

姜黄油成分复杂,文献[5]报道,其色-质联用光谱分析有24种吸收峰,其中含有 α -及 β -胡萝卜素。姜黄油具有特殊的抗炎、抗菌、抗突变作用^[2,6],国外的研究从药理及临床医学上探讨了天然抗氧化剂的作用效果^[7];作为果汁等的抑菌剂,维生素C、胡萝卜素等天然抗氧化剂的结构与姜黄有相似之处。

取姜黄油适量,用食用酒精稀释后,测定其吸收曲线(见图2),与初浸液吸收曲线相比(见图3),发现440~460 nm吸收峰消失,593 nm处有一吸收峰(溶浸初提液中579 nm处有一吸收峰),表明发生了红

移,且曲线的光滑程度明显增加,峰形因干扰因素减少而变得更加尖锐,表明其中杂质显著减少。

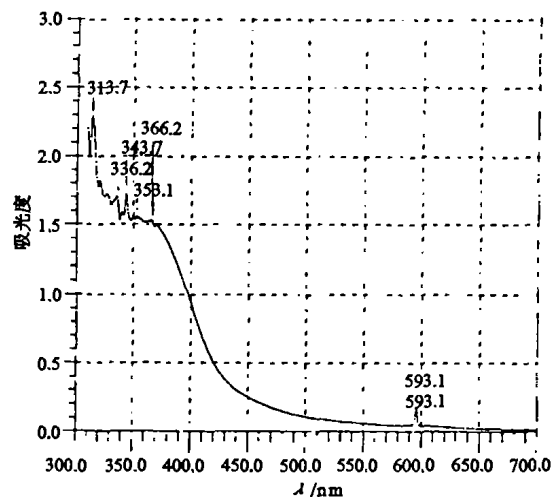


图2 姜黄油吸收曲线

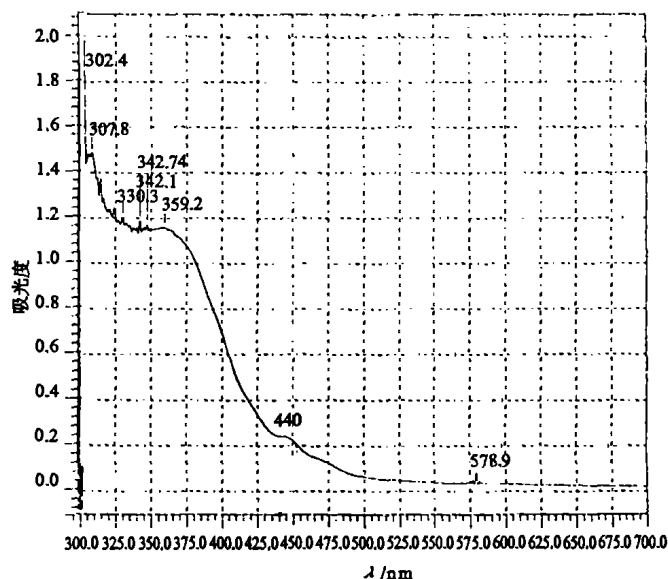


图3 初浸液吸收曲线

在10 cm³植物油(菜油)中分别加入少量姜黄油、维生素E(与姜黄油等量)、2~3倍姜黄油体积的姜黄浓缩液,在60~80℃下加热30 min,室温放置1周,测定各自的POV值(过氧化值),结果大致相等,这充分映证了天然姜黄油强的抗氧化功能。

将姜黄油进行费林试验,产生砖红色沉淀,表明其中含有还原性羰基。

4 结 论

对影响姜黄素提取的时间、温度、料液比等进行了较为详尽的对比研究,得出了适宜的分离条件;对姜黄油的分离纯化条件进行了探索,提出了一种用植物纤维分离纯化姜黄油的新工艺,所得产品在收率、性能特

征等方面与采用 CO₂超临界萃取提制的产品相似,且操作简单、成本低;对姜黄油与维 E 的抗氧化性能进行了对比实验研究,并验证了姜黄油中存在还原性羰基。

对实验结果分析表明,影响姜黄油收率的主要因素是吸附分离纯化时温度的控制及吸附剂的用量和粒度。尽管课题组采用上述新工艺进行了多次实验,所得产品的特征均稳定,但收率仍有波动,还需深入探究。

参考文献:

- [1] 周家华,崔英德,黎碧娜,等. 食品添加剂[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [2] 韩婷,宓鹤鸣. 姜黄的化学成分及药理活性研究进展[J]. 解放军药学学报, 2001, 17(2):95-97.

- [3] 杨洋. 生姜黄酮的提取及其抗氧化活性的研究[J]. 食品科学, 2002, 23(4):45-50.
- [4] 贾建波. 生姜和荸荠皮提取物抗菌作用研究[J]. 广州食品工业科技, 1999, (1):41-44.
- [5] 廖超林. 泰国姜黄油化学成分分析[J]. 林产化工通讯, 1999, 33(6):10-12.
- [6] 赵泽贞,温登瑰,魏丽珍,等. 姜黄油抗突变作用机理进一步试验研究. 癌变畸变突变[J]. 1999, 11(2):75-77.
- [7] GARDNER P T, WHITE T A C, McPHAIL D B et al. The relative contributions of vitamin C, carotenoids and phenolics to the antioxidant potential of fruit juices[J]. Food Chemistry, 2000, 68:471.

Purification of Curcuma Oil With the Ginger Residue

LIU Cheng-lun^{1,2}, LI Le¹, DENG Xin-hua¹, QIAN Ying¹

(1. Department of Applied Chemistry, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. Key Laboratory of the Exploitation of Southwest Resources and Environmental Disaster Control Engineering Under the State of Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: A new adsorption purification process of curcuma oil are obtained with the ginger residue. Effective factors on the produce ratio of curcuma have been studied. Antioxidant potential and reduction property of curcuma oil have been researched. The results show that the production ratio and properties of the curcuma oil is similar to that with CO₂ exceeded critical extraction method. The process is simple in operation, and its cost is low. There is reductive carbonyl group in curcuma oil. Curcuma oil has a function of antioxidation.

Key words: curcuma oil; purification; ginger residue

(编辑 张 苹)