

# 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取生姜中抗氧化活性物质的工艺研究

张 敏, 韩建春, 任运宏

(东北农业大学食品学院, 哈尔滨 150030)

**摘 要:** 随着天然抗氧化剂需求的增加, 生姜中抗氧化活性物质提取的研究日益深入。本研究采用超临界二氧化碳(SC-CO<sub>2</sub>)萃取这一新型的分离技术对生姜中的抗氧化成分进行富集。通过生姜的含水率、粒度作为单因素, 而对于影响萃取工艺的萃取温度、压力、时间三个因素进行正交试验分别进行了研究, 同时以萃取量和添加到油脂中的过氧化值(POV)变化为指标, 确定各工艺参数对萃取效果的影响。结果表明: 应用 10% 以下含水率的片状生姜原料, 采用 60 °C、24 MPa、140 min 的操作工艺, 可以获得大量的具有较高抗氧化活性的生姜提取物。

**关键词:** 生姜; 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取(SC-CO<sub>2</sub>); 抗氧化剂

中图分类号: S632.5.9; O652.62

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2003)06-0238-03

## 1 引 言

天然抗氧化剂的研究和应用是当今食品工业的主要内容, 但仅在国外, 迷迭香提取物进入商业使用阶段。我国具有丰富的农产品资源, 通过对辛香料、茶叶、食用植物、中草药等十余类数百种天然物质的抗氧化研究, 发现生姜的抗氧化效果最好<sup>[1~3]</sup>。国内外研究资料表明, 姜中的香气及部分风味取决于其挥发性油分—精油, 其特征性辛辣风味主要来自非挥发性组分—姜油树脂, 而各组分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, 是一种有效的氢氧根清除剂<sup>[4,5]</sup>。因此从生姜中提取出高效低毒的抗氧化活性物质, 是进一步开发天然高效食品抗氧化剂的重要途径。

20 世纪 70 年代迅速发展起来的超临界萃取技术是一种新型的分离技术, 具有萃取率高, 分离效率高, 萃取物完全保持天然性质, 无毒, 无残留, 尤其对于具有生物活性及热敏感的物质, 更能显示优越性<sup>[5~9]</sup>。以往对生姜中抗氧化活性物质的提取主要采用水蒸气蒸馏、溶剂萃取及压榨等方法。传统的水蒸气蒸馏法, 只能将挥发性较大的成分提出; 溶剂萃取只能获取姜油树脂, 且耗用工时长; 用压榨法制取的生姜提取物又存在纯度低、后处理困难等缺点。应用 SC-CO<sub>2</sub> 提取的姜油, 经质谱分析仪测定, 不仅含有挥发性组分, 还含有姜油树脂等不挥发性成分, 并实现了萃取、分离一次完成的简单操作工艺。目前 SC-CO<sub>2</sub> 萃取生姜的研究只限于分析萃取物的化学组成及单因素操作参数对萃取量的影响<sup>[6,8,9]</sup>, 有关萃取工艺中各操作参数的综合影响及所得的萃取物与抗氧化性关系鲜见报道。

本试验是在研究生姜原料的处理方式基础上, 对 SC-CO<sub>2</sub> 萃取设备的工艺参数进行综合研究, 寻找各种萃取条件(萃取温度、压力、时间)对于萃取量及生姜提

取物抗氧化性的影响规律, 以期为进一步的研究和开发生姜深加工产品提供参考。

## 2 材料和方法

### 2.1 材料

生姜: 产自山东, 经测定含水率为 90.7%;  
新鲜动物油: 经新鲜动物油脂熬制而成。

### 2.2 设备

HA121-50-01 型超临界二氧化碳萃取装置: 江苏南通华安超临界萃取有限公司生产。

### 2.3 方法

#### 2.3.1 生姜原料的处理

分别以生姜的含水率(10.4%, 30%, 47.5% 和 90.7%)和形态(片状、丝状和粒状)进行单因素萃取试验, 观测萃取物的萃取量及组织状态, 萃取量以每 50 g 原料的提取物质量来表示。

#### 2.3.2 抗氧化活性物质的提取

生姜经适当处理, 然后以萃取的温度 A、压力 B 和时间 C 为因素, 采用两水平(温度 40、60 °C; 压力 12、24 MPa; 时间 60、140 min)进行超临界二氧化碳萃取工艺的 L<sub>8</sub>(3<sup>2</sup>) 正交试验, 以萃取量为指标值。

#### 2.3.3 提取物抗氧化作用的研究

将上述提取物按 0.2% 的比例添加到新鲜的动物油脂中, 在 60 °C 条件下贮藏, 测定油脂的过氧化值(POV)的变化。过氧化值经硫代硫酸钠溶液滴定法测定。

## 3 结果与分析

### 3.1 原料的处理对生姜萃取量的影响

#### 3.1.1 原料的含水率对生姜萃取量的影响

一般认为超临界状态下水分可作为极性夹带剂而影响物质的萃取<sup>[10]</sup>。本试验观察到, 物料含水率在 47.5% 的条件下具有最大的萃取量; 而对于原料的含水率超过 30% 的生姜萃取物, 呈现出浑浊的水油乳化状。由于制取的萃取物将要向食用油脂中添加, 为减少萃取物后处理的工序, 我们使用澄清油状的萃取物作为抗氧

收稿日期: 2002-11-12

作者简介: 张 敏(1972-), 讲师, 博士生。主要从事农产品贮藏与加工方面的教学与科研工作。哈尔滨 东北农业大学食品学院, 150030

化添加物。如图 1 所示,在含水率小于 30% 条件下,较低的含水率(10.4%)具有较大的萃取量。这与张德权观测的结论相吻合<sup>[9]</sup>。分析结果认为,低含水率可使物料在超临界状态下保持均匀状态,利于萃取;而高含水率条件下,水分易形成水膜不利于物质的交换,同时易使物料结块,增加萃取阻力,不利于抗氧化物质的溶出。因此我们利用自然干燥的方法,将生姜的水分降到 10% 左右进行下面的萃取研究。

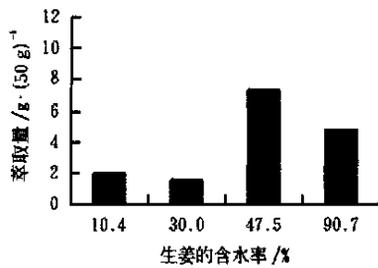


图 1 生姜水分对萃取量的影响

Fig. 1 Effect of ginger moisture on extraction amount

### 3.1.2 原料的形态对生姜萃取物的影响

物料的形态对萃取量具有双重的影响,为提高物质的扩散系数应尽量减小物料的尺寸,破坏物质细胞结构;另一方面过细的粒度会加剧超临界萃取固体界面的热效应,增加原料的堆积密度,使传质进行的很不均匀,影响物质的溶出<sup>[11]</sup>。如图 2 所示,本试验进行的粒状、丝状和片状破碎操作中,对萃取量的影响不大,虽然丝状物料的萃取量稍大,但考虑到萃取物的表观状态,选择具有澄清油状的片状形态作为以后萃取研究的原料处理方法。

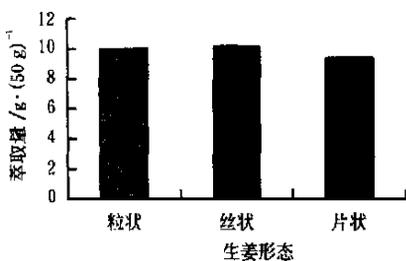


图 2 生姜的形态对萃取量的影响

Fig. 2 Effect of ginger shape on extraction amount

### 3.2 生姜抗氧化活性物质的提取

为研究在萃取过程中生姜抗氧化物质的萃取量,设计 L<sub>8</sub>(3<sup>2</sup>) 正交试验,考察萃取温度、压力和时间对萃取量的影响。

对目标值萃取量进行方差分析表明,影响生姜萃取量的最显著因素是萃取温度与压力的交互作用,其次为萃取温度和萃取压力,而萃取时间的影响基本体现不出来。通过极差分析,在本试验条件下,为获得高萃取量的生姜提取物,应选择较高的萃取温度和较高的萃取压力。

一般认为萃取温度和压力是影响超临界 CO<sub>2</sub> 密度的重要参数。温度和压力的微小变化都可引起流体密度的显著变化,从而造成溶解能力的很大改变。升高温

度,一方面增加了物质的扩散系数而利于萃取,另一方面却因降低了 CO<sub>2</sub> 的密度不利于萃取,因此升温可引起姜油萃取量增加、不变或降低。本试验观测的结果与杨桢研究洋葱油的试验有所差异<sup>[12]</sup>,这大概是本试验条件下,升温引起的 CO<sub>2</sub> 密度降低的影响小于增加了扩散系数的影响造成的;增加压力,不仅会增加 CO<sub>2</sub> 的密度,还会减少分子间的传质距离,增大溶质与溶剂之间的传质效率,利于萃取。压力的增加除了考虑萃取量的问题,还应考虑设备及成本问题,因此不能一味的提高萃取压力。

表 1 生姜萃取量正交试验结果

Table 1 Results of the orthogonal experiments on the amount of ginger extraction

试验号	因素			指标 萃取量 g·(50g) <sup>-1</sup>
	A 萃取温度 /	B 萃取压力 /MPa	C 萃取时间 /min	
1	1(60)	1(24)	1(140)	5.24
2	1	1	2(60)	4.93
3	1	2(12)	1	1.08
4	1	2	2	2.77
5	2(40)	1	1	1.64
6	2	1	2	2.18
7	2	2	1	2.48
8	2	2	2	1.93

表 2 生姜萃取量正交试验方差分析表

Table 2 Variance analysis of ginger extraction amount through orthogonal experiments

方差来源	平方和	自由度	均方	F	临界值
A	4.19	1	4.19	2.34	
B	4.11	1	4.11	2.30	
A * B	5.97	1	5.97	3.34	F <sub>0.25</sub> (1, 4) = 1.81
C	0.24	1	1.79		
A * C	0.24	1			
B * C	0.11	1			
误差	1.20	1			

### 3.3 生姜提取物的抗氧化作用

将上面获得的生姜提取物按比例添加到动物油脂中,并以 POV 值作为指标值,考察萃取温度、压力和时间对生姜提取物抗氧化作用的影响。

对目标 POV 值进行方差分析表明,影响生姜提取物抗氧化活性的最显著因素是萃取压力的作用,其次为萃取温度和萃取时间,而萃取温度与压力交互作用的影响也不容忽视。通过极差分析,在本试验条件下,为获得较高抗氧化活性的生姜提取物,应选择较高的萃取压力、较高的萃取温度和较长的萃取时间。

不同压力下,萃取物的组成成分不同,低压下萃取低分子精油成分,随着压力升高,可萃取物的范围随之扩大。由于生姜中多种组分都具有抗氧化活性,本试验观测到,较高压力下的萃取,可溶出更多的具有抗氧化作用的组分;高温下,生姜中的抗氧化组分更易溶出,因此添加高温提取物的油脂 POV 值较低;而通常将超临

界 CO<sub>2</sub> 的萃取过程分为三个阶段<sup>[9]</sup>:初始阶段、转换阶段和萃取最后阶段。随萃取时间延长,传质达到良好状态,物料中抗氧化物逐渐被溶出。当然萃取时间也应考虑萃取效率与设备利用率等问题,不应过长。

表3 生姜萃取物抗氧化作用正交试验结果

Table 3 Results of the orthogonal experiments on antioxidant effect of ginger extraction

试验号	因素			指标 POV 值
	A 萃取温度 /	B 萃取压力 /MPa	C 萃取时间 /min	
1	1(60)	1(24)	1(140)	38.2
2	1	1	2(60)	38.7
3	1	2(12)	1	40.8
4	1	2	2	42.9
5	2(40)	1	1	38.7
6	2	1	2	40.1
7	2	2	1	44.0
8	2	2	2	45.1

表4 生姜萃取物抗氧化作用正交试验方差分析表

Table 4 Variance analysis of the orthogonal experiments on antioxidant effect of ginger extraction

方差来源	平方和	自由度	均方	F	临界值
A	6.66	1	6.66	10.09	
B	36.55	1	36.55	55.38	
A * B	1.53	1	1.53	2.32	F <sub>0.10(1,3)</sub> = 5.5
C	3.25	1	3.25	4.92	
A * C	0	1	0.66		
B * C	0.21	1			
误差	0.45	1			

## 4 结论

为获得具有抗氧化活性的生姜油脂添加物,原料应采用低含水率、片状的处理方法;影响生姜萃取量的最显著因素是萃取温度与压力的交互作用,其次为萃取温

度和萃取压力,而萃取时间的影响基本体现不出来;影响生姜萃取物抗氧化活性的最显著因素是萃取压力的作用,其次为萃取温度和萃取时间,而萃取温度与压力交互作用的影响也不容忽视。在本试验条件下,确定超临界 CO<sub>2</sub> 萃取生姜中抗氧化活性物质的最佳工艺为:应用 10% 以下含水率的片状生姜原料,采用 60、24 MPa、140 min 的操作工艺,可以获得较大量的具有较高抗氧化活性的生姜提取物。

## [参 考 文 献]

- [1] Kikuzaki H, Nakatani N. Antioxidant effects of some ginger constituents[J]. J FOOD SCI, 1993(4): 1407.
- [2] 何文珊,李炎,蒋建伟,等. 香辛料有机溶剂提取物对油脂的抗氧化性能[J]. 暨南大学学报, 1999, (3): 94.
- [3] 李槟榔. 天然食用抗氧化剂的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 1992, (4): 74.
- [4] 陈燕,倪元颖,蔡同一. 生姜提取物—精油与油树脂的研究进展[J]. 食品科学, 2000, (8): 6.
- [5] 陈燕,倪元颖,蔡同一. 生姜提取物的综合利用与深加工研究[J]. 食品工业科技, 2000, (4): 76.
- [6] 周端美,藏志清,林述英. 超临界二氧化碳萃取姜油的初步研究[J]. 福州大学学报, 1994, (3): 100.
- [7] 黄雪松. 生姜中天然抗氧化剂的研究现状[J]. 中国调味品, 1997, (8): 2.
- [8] 余珍,巫华美,丁靖培. 生姜的挥发性化学成分[J]. 云南植物研究, 1998, (1): 113.
- [9] 张德权,吕飞杰,台建祥. 超临界 CO<sub>2</sub> 流体技术萃取姜油树脂的研究[J]. 食品工业科技, 2001, (1): 21.
- [10] George A S, Hao C, Steven J S. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of  $\beta$ -carotene from sweet potatoes[J]. J FOOD SCI, 1993, (4): 817.
- [11] Chen C C. Gas chromatographic analysis of volatile components of ginger oil extracted with liquid carbon[J]. J AGRIC FOOD CHEM, 1988, (36): 322.
- [12] 杨桢. 超临界萃取洋葱油的研究[J]. 食品工业科技, 1999, (3): 9.

## Technology for SC-CO<sub>2</sub> extraction of antioxidant components from ginger

Zhang Min, Han Jianchun, Ren Yunhong

(Food College, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

**Abstract:** With the increase of demand of natural antioxidant, research on antioxidative activity substances from ginger was done thoroughly. A new separation technique—Supercritical Carbon Dioxide extraction was adopted to enrich antioxidant components from ginger in the study. The moisture and particle size of ginger were studied as single-factor, and temperature, pressure and time of extracting which influenced abstracted technology were researched respectively through orthogonal experiments, and extracting quantity, change of POV added into fat were studied as an index. The influence of all technical parameters on extracting effect was confirmed. The results showed that the technical parameters(60, 24 MPa, 140 min) were adopted and the ginger (moisture: below 10%) was used to obtain more extract with higher antioxidative activity.

**Key words:** ginger; SC-CO<sub>2</sub> extraction; antioxidant