

## 结晶姜酚的制取与鉴定\*

黄雪松 张 宁

(暨南大学理学院食品科学与工程系, 广州, 51063)

**摘 要** 为了获得高纯度的姜酚, 以干姜粉制取的姜油树脂为原料, 通过硅胶干柱层析、2 次制备薄板层析、葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20)层析和重结晶等分离纯化方法, 获得了结晶姜酚, 通过紫外-可见光谱、红外光谱、质谱等测定证实所获得的结晶为姜酚。该结晶可用于作测定姜酚的标样或进行药理研究之用。

**关键词** 生姜 (*Zingiber officinale* Roscoe), 姜酚, 提取

现代医学研究证实, 姜酚具有抗氧化<sup>[1,2]</sup>、抗溃疡<sup>[3]</sup>、刺激血液循环<sup>[4]</sup>、抗癌防衰<sup>[5]</sup>等多种药理作用, 是生姜的重要功能因子, 是开发生姜保健食品及相关药品时必须测定的有效成分之一。因而国内外非常重视姜酚提取、分离、纯化、鉴定及其化学合成或结构改造工作<sup>[6,7]</sup>。

姜酚(见图 1)是生姜原料中天然存在的一类辣味物质成分, 其分子结构中均具有酚官能团, 但由于苯环的取代基不同、位置不同及侧链长短、环化与否等差异, 组成了许多分子质量不同、分子结构仅略有差异的不同姜酚类物质; 另外, 姜酚类物质易受酸、碱、热等因素影响而破坏, 姜酚的这些特性都给其分离、提纯工作带来了很大的难度。Hiroe(1991, 1992, 1993)等人在多篇研究论文<sup>[1,8,9]</sup>中都提到分离生姜中的酚类物质需经过硅胶柱、Sephadex LH-20 柱多次反复层析, 有时还需梯度洗脱或进行制备性 HPLC 才能获得良好分离效果, 但具体的重复次数并未提及。Zarate 等人(1992)虽用改变溶剂梯度的闪蒸层析(flash chromatography)和真空层析(vacuum chromatography)2 种柱层析方法分离姜酚, 仍未获得理想的分离效果<sup>[10]</sup>。魏福祥(2004)采用精馏超临界姜油树脂的方法, 获得了姜酚, 但该方法需要的设备与样品

量均比较多<sup>[11]</sup>。为了满足制取少量高纯度姜酚以用于生姜及其制品中姜酚测定、姜酚生物活性研究的需要, 本文报道一种获得结晶姜酚的简易方法。

## 2 实验部分

## 2.1 主要试剂

葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20, 上海化学试剂采购供应站进口分装; 硅胶 GF<sub>254</sub> E. Merck Darmstadt; 乙醚、正己烷、丙酮等均为分析纯。

## 2.2 主要仪器

RE-52A 旋转蒸发器, BSZ-100 自动部分收集器, 紫外可见光谱扫描仪(英国 Thermo Spectronic 公司), Equinox 55 型傅立叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司), Finnigan MAT TSQ-70 质谱仪等。

## 2.3 实验材料及其制取

生姜: 山东农业大学园艺系标本园种植的“莱芜生姜”品种。

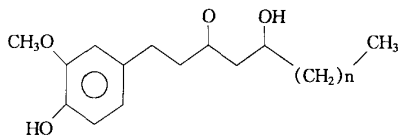
干姜: 将新购鲜生姜洗净泥沙, 控干明水, 在高效多切机上切成 2~3 mm 厚薄片, 铺在竹匾上, 自然干燥至含水量 6% (以二甲苯为溶剂, 蒸馏法测定), 得干燥姜片。干燥率为 8.3:1。干姜置 -20℃ 冰箱中贮存备用。将干燥后的姜片, 在磨碎机上粉碎, 过 200 目筛, 得姜粉供提取姜油树脂用。

姜油树脂: 称取干姜粉 1 kg, 以丙酮为溶剂, 按渗漉法提取<sup>[12]</sup>。在 35℃ 以下, 提取液用薄膜蒸发器真空浓缩回收溶剂, 得率为 8%。加少量水洗去残余丙酮, 再加无水硫酸钠除去残余水分。最后得约 65 g 姜油树脂, 置 -20℃ 冷藏备用。

## 2.4 姜酚的分离

## 2.4.1 硅胶干柱装柱及层析

将约 700 g 硅胶 G 在 110℃ 活化 2 h, 放入干燥器中冷却 1 h, 再装于(φ5×70 cm)玻璃管中。装柱过程中尽量防潮并注意装匀。将约 20 g 姜油树脂用乙



1, n=4, 6-姜酚    2, n=6, 8-姜酚  
3, n=8, 10-姜酚    4, n=10, 12 姜酚

图 1 姜酚的分子结构

第一作者: 博士, 教授。

\* 国家自然科学基金项目资助(No. 304712216)·国家高新技术研究发展计划委员会专项经费资助(No. 2001AA248021)

收稿日期: 2005-07-04, 改回日期: 2005-08-31

醚溶解,并用活化硅胶拌匀,装于柱顶。然后以乙醚/正己烷(体积比=7:3)为展开剂进行层析。层析结束后,每3 cm分为一段,分别放入玻璃培养皿中,于通风橱中使展开剂挥发干净,得含有不同类型姜酚成分的干燥硅胶粉。共得20个段分,将280 nm下有最大紫外吸收的段分密封, -20℃冷藏备用。研究硅胶粉中所含的姜酚成分时,先称取一定量的硅胶粉,加入3倍质量的甲醇解吸;重复解吸5次,收集解吸液经微量浓缩后供进一步提纯等研究用。

#### 2.4.2 硅胶薄板的制作及展开

制取硅胶薄板:称取15 g GF<sub>254</sub>硅胶,制成(20×20 cm)的硅胶薄板<sup>[12]</sup>。

层析:铺好的薄板在100~110℃活化1 h后,放入干燥箱中冷却至室温(1 h),将经干柱层析、解吸、KD浓缩所获残余物用乙醚溶解,用毛细管点样,置层析缸中以正己烷/乙醚(体积比3:7)于室温下层析展开。

层析结束后,将薄板取出置通风橱中,使展开剂挥发干净。再将薄板置紫外灯下观察,呈现暗斑且具有辣味的区域即为姜酚区域,将其刮下,经甲醇解吸、KD浓缩后供Sephadex LH-20柱层析分离用。

#### 2.4.3 Sephadex LH-20 柱层析

以10倍Sephadex LH-20体积的甲醇室温下浸泡24 h,以自然沉降法装柱。柱体积为(φ1.5×30 cm);流动相:异丙醇/氯仿(体积比3:1);流速:0.3 mL/min;部分收集器收集,经薄板层析检查含有相同姜酚的部分合并,再经KD浓缩后,用正己烷溶解,置4℃冰箱中放置结晶。

### 2.5 结晶姜酚的鉴定

取结晶姜酚少量,分别测定其紫外可见光谱、红外光谱、质谱等有关资料,分析、鉴定其分子结构。

质谱测定条件:电子轰击能量70 eV,电离室温度150℃,直接进样。

## 3 结果与讨论部分

### 3.1 姜酚的结晶

采用2.3~2.4所述方法,本研究获得了簇状、白色的结晶体,其熔点为15~20℃(温度未作校正)。本研究所获结晶姜酚熔程比较宽,估计是姜酚同系物的混合结晶。Connell曾报道在-30℃的正己烷溶液中获得姜酚结晶,其熔点为5~15℃<sup>[13]</sup>。可见,本试验所获得的姜酚结晶熔点高、熔程相对较窄(与Connell的相比),因而纯度更高,该结晶可用作总姜

酚测定的参考标准或作为功能研究的材料。

### 3.2 姜酚的鉴定

所获结晶的紫外可见吸收光谱、红外光谱、质谱图分别见图2、图3、图4。

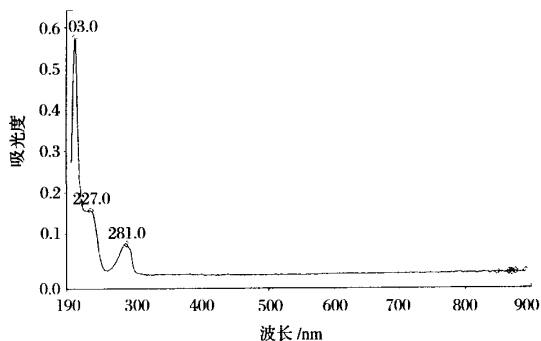


图2 结晶姜酚的紫外可见光谱图(正己烷溶液)

从图2知道,所获结晶在281、227 nm有最大紫外吸收,显示其具有苯环结构。从图3的红外光谱图中可以看出,该结晶含有苯环、酚羟基、羰基等多种官能团结构(见表1)。从图4的质谱图中可以看出其分子峰为294,符合6-姜酚的分子质量,其基峰为137,是姜酚中带有甲氧基和酚羟基的苄基离子碎片峰。关于各质谱峰的详细归属,可以参阅参考文献[14]。综合上述3个图谱方面的资料,可以确认结晶为姜酚物质。

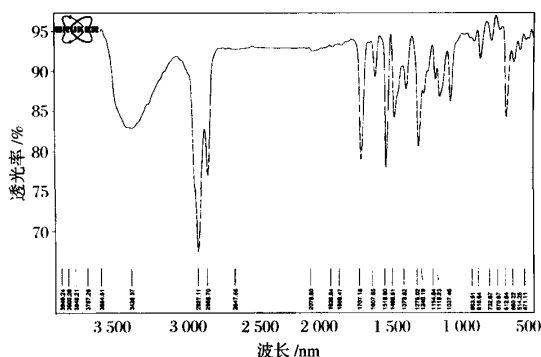


图3 结晶姜酚的红外光谱图(KBr压片)

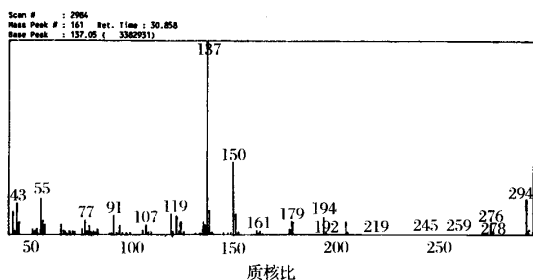


图4 结晶姜酚的质谱图

表 1 结晶姜酚红外吸收峰所属的官能团

吸收峰/cm <sup>-1</sup>	官能团结构特征
3428	酚或醇的 O—H 吸收峰
2927	亚甲基的不对称伸缩振动( $\nu_{as}$ )
2830	甲氧基芳醚的 $\nu_{as}$ 和对称伸缩振动( $\nu_s$ );
1707	羰基吸收峰( $\nu_{C=O}$ )
1607, 1518	苯环吸收峰
1460 和 1373	甲基相关峰 $\delta_{C-H(as)}$ 和 $\delta_{C-H(s)}$
732	相邻亚甲基( $(CH_2)_n$ ( $n \geq 4$ ))的 $\gamma_{C-H}$
815	单甲基的 $\gamma_{C-H}$
1037	仲醇 C—O 吸收峰
1240	芳香醚 C—O 吸收峰(芳香部分)
1275	酚( $\nu_{C-O}$ )吸收峰

#### 4 结 论

本研究通过干柱层析、2 次制备 TLC 层析和 Sephadex LH-20 柱层析,获得了熔点为 15~20℃ 的结晶姜酚;该结晶姜酚的制造方法简单,获得的产品纯度可靠,可以用其进一步研究姜酚的抗衰老、抗肿瘤、抗氧化等多方面的生物活性和保健作用,是开发保健食品的良好原料。

#### 参 考 文 献

- Hiroe Kikuzaki. Antioxidant effects of some ginger components[J]. J of Food Science, 1993, 58(6): 1 407~1 410
- 黄雪松,晏日安,吴建忠. 姜酚的生物活性[J]. 暨南大学学报(自然科学版), 2005(3): 162~167
- 邵春杰译. 生姜的抗盐酸——乙醇性溃疡作用及活性成分[J]. 国外医学中医中药分册, 1992, 14(10): 40
- 彭平键. 生姜的药理研究和临床应用[J]. 中国中药杂志, 1992, 17(6): 370~373.

- Ohigash H. Antitumor promoters from edible plant[J]. ACS-SYP-AER, 1994(547): 251~256
- William J. New synthesis of the pungent principles of gingerzingerone and shogaol[J]. J Agric Food Chem, 1992(40): 263~265
- Hiserodt R D. Isolation of 6-, 8-, and 10-gingerol from ginger rhizome by HPLC and preliminary evaluation of inhibition of Mycobacterium avium and Mycobacterium tuberculosis [J]. J Agric Food Chem, 1998(46): 2 504~2 508
- Hiroe Kikuzaki. Diarylthptanoids from rhizome of Zingiber officinale Roscoe [J]. Phytochemistry, 1991, 30(11): 3 647~3 651
- Hiroe Kikuzaki. Gingerol related compounds from Zingiber officinale Roscoe [J]. Phytochemistry, 1992, 31(5): 1 783~1 786
- Zarat R. Application of two rapid techniques of column chromatography to separate the pungent principles of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) [J]. Journal of Chromatography, 1992, 609(1/2): 407~413
- 魏福祥, 韩 菊, 王巧玲, 等. 姜酚超临界流体萃取-精馏技术[J]. 精细化工, 2004, 21(4): 269~272
- 中国科学院上海药物研究所. 中草药有效成分提取与分离(第 2 版) [M]. 上海: 上海科技出版社, 1983. 138~140. 435~436
- Connell D W, Sutherland M D. A re-examination of gingerol, shogaol, and zingerone, the pungent principles of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) [J]. Aust J Chem, 1969(22): 1 033~1 043
- 黄雪松. 10-姜酚的质谱分析[J]. 质谱学报, 1999, 20(2): 49~53

## Crystal Gingerol Produced and Identified from Ginger

Huang Xuesong Zhang Ning

(Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou, Guangdong, 510632, China)

**ABSTRACT** The ginger oleoresin was prepared by natural drying from dried ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) powder. After dried column, two times of prepared thin layer chromatography of silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography, crystal gingerol was successively isolated from the oleoresin. The crystal was detected by ultraviolet visible and infrared absorption spectrometry and mass spectrometry and was identified as gingerol. The crystal may be used in gingerol determination and healthy food production.

**Key words** ginger (*Zingiber officinale* Roscoe), gingerol, extraction

#### 信 息 窗

#### “啤酒伴侣”问世

青岛澳海生物有限公司新近推出了“啤酒伴侣”。“啤酒伴侣”是由国家海洋局第一研究所研制,用新疆红花籽油为原料纯生物提取,科技含量高,工艺复杂。该产品具有预防和改善啤酒肚、脂肪肝、降脂肪增肌肉,调节血糖、血脂、血压,改善睡眠,通便、抗癌等功效。