

文章编号: 1672 - 058X(2009)06 - 0585 - 04

姜酚类化合物的稳定性及其抗氧化性能研究^{*}

刘正实¹, 刘成伦¹, 殷钟意², 杨海林³, 张映政⁴, 陈 林¹

(1. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044; 2. 重庆工商大学 药物化学与化学生物学研究中心, 重庆 400067;
3. 重庆市第十一中学, 重庆 400061; 4. 重庆市珊瑚中学, 重庆 400060)

摘 要:以生姜为原料,采用超临界 CO₂ 萃取姜酚类化合物。在强酸性条件下姜酚类化合物脱水成姜烯酚后,与甘氨酸加成生成姜烯酚-甘氨酸复合物以增强姜酚类化合物的稳定性。用紫外分光光度法和差分脉冲伏安法对姜烯酚-甘氨酸进行研究。结果表明:紫外分光光度法测定姜烯酚-甘氨酸,最大特征吸收峰在 230、280 nm 处,吸光度比值为 1.776;差分脉冲伏安法测定姜烯酚-甘氨酸,以玻碳电极为工作电极,在 pH = 2~8 的范围内,姜烯酚-甘氨酸的电化学活性随着 pH 的降低而减弱;姜烯酚-甘氨酸对 N,N-二苯基 N-苦味基胍基自由基 (DPPH·自由基)具有良好的清除作用,其对 DPPH·自由基的清除率随计量的增加而增加,当加入量为 0.125 mg 时,其清除率为 81.8%。研究发现,姜烯酚-甘氨酸对 DPPH·自由基的清除能力高于甘氨酸。

关键词:姜酚类化合物;姜烯酚-甘氨酸;差分脉冲伏安法;超临界 CO₂ 萃取

中图分类号: S632.5

文献标志码: A

生姜 (*Zingiber officinale* Rose) 是姜科多年生草本植物,是人们生活中不可缺少的一种调味品。具有祛寒除湿、驱风止痛、温经通络、增强免疫、抗过敏、抗衰老、促进血液循环、镇咳、止呕、解毒等作用,受到大量科研人员的关注^[1-3]。Masuda^[4]等人研究了生姜中酚类物质具有较强的抗氧化性能,这将有利于抗致癌和抗突变的作用。郭艳华^[5]以生姜提取物为主要原料,研制一种对樱桃番茄保鲜效果显著的生姜复合抗氧化剂,此剂能减少樱桃番茄水分的散失,降低霉变率,维持较高的营养成分。因此,研究姜酚类化合物的稳定性及其抗氧化性能为生姜深加工产品的开发提供重要参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

生姜:重庆市沙坪坝农贸市场;姜酚 (gingerol, 分子量为 294 g/mol) 标准品,美国 Archier 公司提供;甘氨酸:上海康达氨基酸厂;环己烷 (分析纯):西安三浦精细化工厂。N,N-二苯基 N-苦味基胍基自由基 (DPPH·自由基):A Johnson Matthey Company; FA1004 电子天平,上海衡平仪器仪表厂; TU1810 紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司; 22PC 分光光度计,上海棱光技术有限公司生产; CH1620C 型电化学工作站,上海辰华仪器公司; JB-Z-14 型磁力搅拌器,上海大中分析仪器厂;超临界流体萃取装置 HA221-40-11

收稿日期: 2009 - 09 - 23; 修回日期: 2009 - 10 - 20。

*基金项目: 重庆市科委自然科学基金资助项目 (CSTC, 2007BB0200)。

作者简介: 刘正实 (1981 -), 男, 四川资阳人, 硕士研究生, 从事天然产物提取与开发研究。

型,江苏南通华安超临界萃取公司。

1.2 样品的制备

采用超临界 CO_2 萃取法、超临界 CO_2 萃取—精馏法,获得姜酚类化合物^[6],利用姜酚类化合物在强酸性条件下极不稳定,脱水成姜烯酚,以及姜烯酚能与甘氨酸发生加成反应^[7,8]。称取 0.25 g 姜酚类化合物于 20 mL 环己烷萃取,取环己烷相加入 100 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甘氨酸溶液,并调节适宜酸度、温度。待反应完成后,去除环己烷相后,将所得姜烯酚-甘氨酸(含有未反应的甘氨酸)放于冰箱贮存待用。

1.3 姜烯酚-甘氨酸的紫外吸收扫描和差分脉冲伏安法测试^[9-13]

分别配制自制姜烯酚-甘氨酸溶液及标准品姜酚的甘氨酸(调节适宜 pH)溶液,经紫外-可见分光光度计检测,具有相同的特征吸收波长后,取配制自制姜烯酚-甘氨酸溶液于电解池中,调节支持电解质 B-R 缓冲液(Britton-Robinson 缓冲溶液用 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸、硼酸和醋酸配制而成,使用时用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液在酸度计上调至所需 pH 值)的 pH (2~8),插入三电极系统,分别在 7 个不同 pH 下进行差分脉冲伏安法扫描(图 1 为 pH=2 的姜烯酚-甘氨酸溶液下的微分脉冲曲线)。电化学参数为:采集数据电位区间为 $0.0 \sim 0.7 \text{ V}$;采样宽度 0.0167;阶跃电压 0.05 V;静止时间为 10 s。空白试验为甘氨酸,其差分脉冲伏安法扫描结果见图 1,图 2。

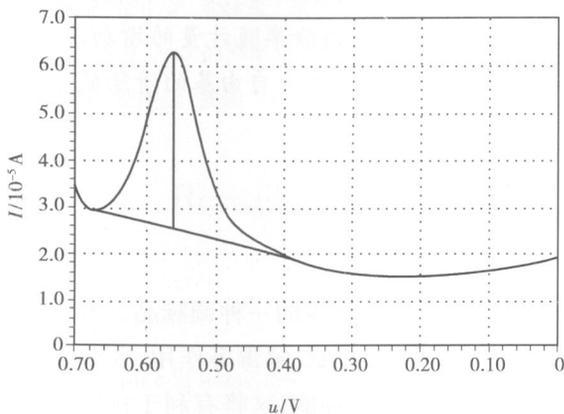


图 1 pH=2 的姜烯酚-甘氨酸下的微分脉冲曲线

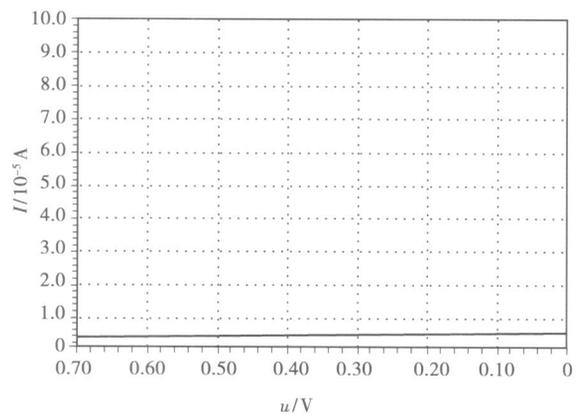


图 2 甘氨酸的差分脉冲伏安曲线

1.4 姜烯酚-甘氨酸、甘氨酸抗氧化性能比较测试

取 2.0 mL 浓度为 0.05 mg/mL 的 DPPH·自由基溶液于 5 mL 的容量瓶中,加入一定量各样液,用无水乙醇稀释至刻度,摇匀,以无水乙醇作为参比,测定各体系在其最大吸收波长处的吸光度 A_i ;将样品用等体积无水乙醇代替,即体系中仅含 DPPH·和无水乙醇,测定吸光度 A_c ;另将 DPPH·自由基溶液用无水乙醇代替,即体系中仅含样品和无水乙醇,测定吸光度 A_j 。并按下式计算清除率^[14]:

$$\text{清除率} = [1 - (A_i - A_j) / A_c] \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 吸收曲线

由图 3 可知,姜烯酚-甘氨酸溶液与姜酚的甘氨酸溶液在紫外光区有特征吸收峰,其最大特征吸收峰在 230、280 nm 处,其吸光度比值为 1.776,说明姜烯酚-甘氨酸溶液与姜酚的甘氨酸溶液具有相同的紫外吸收特征。

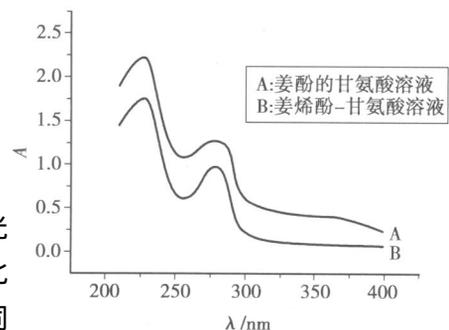


图 3 姜酚的甘氨酸溶液与姜烯酚-甘氨酸溶液对比吸收曲线

2.2 差分脉冲伏安法测试结果

不同 pH 下的峰电位 E_{pa} 对 pH 做曲线得图 4,可以看出 E_{pa} 随 pH 的升高而降低。对于抗氧化剂来说, E_{pa} 越低,则抗氧化性越强。说明了在 pH = 2 ~ 8 的范围内姜烯酚-甘氨酸的抗氧化能力随 pH 的升高而升高。因此,在使用姜烯酚-甘氨酸抗氧化剂时,应考虑 pH 的影响来优选使用条件。

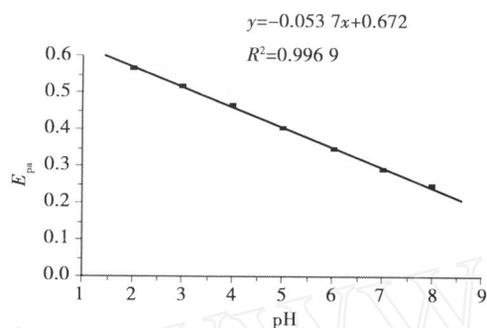


图 4 E_{pa} 与 pH 之间的关系

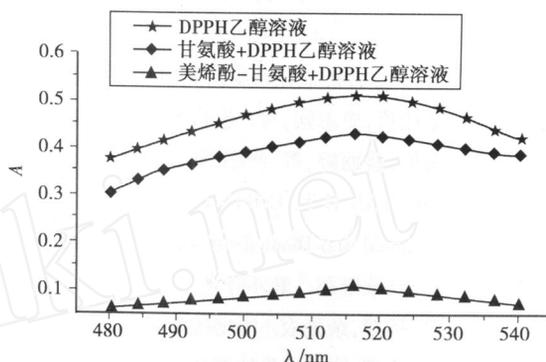


图 5 DPPH· 的吸收光谱曲线

2.3 姜烯酚-甘氨酸、甘氨酸对 DPPH· 自由基的清除率对比

DPPH· 自由基吸收光谱曲线如图 5 所示,在 516 nm 处有强吸收峰,因此选取 516 nm 作为测定波长,以提高测定灵敏度。姜烯酚-甘氨酸、甘氨酸对 DPPH· 自由基的清除作用,按照 1.4 的方法进行实验,并计算清除率,实验结果如表 1 所示。结果表明:姜烯酚-甘氨酸对 DPPH· 自由基的清除作用明显高于甘氨酸。

表 1 姜烯酚-甘氨酸、甘氨酸抗氧化性能比较

序号	样品组成	清除率 /%
1	0.5 mol/L 甘氨酸 1 mL	17.8
2	2.5 mg/mL 姜烯酚-甘氨酸 0.1 mL	19.8
3	2.5 mg/mL 姜烯酚-甘氨酸 0.2 mL	44.3
4	2.5 mg/mL 姜烯酚-甘氨酸 0.3 mL	74.2
5	2.5 mg/mL 姜烯酚-甘氨酸 0.4 mL	79.3
6	2.5 mg/mL 姜烯酚-甘氨酸 0.5 mL	81.8

3 结 论

根据在强酸性条件下姜酚类化合物脱水成姜烯酚,姜烯酚能与甘氨酸发生加成反应,增大姜酚类化合物分子量,提高姜酚类化合物的稳定性。

通过测试姜烯酚-甘氨酸、甘氨酸对 DPPH· 自由基的清除作用,得出姜烯酚-甘氨酸对 DPPH· 自由基的清除作用明显高于甘氨酸,这将有利于姜烯酚-甘氨酸作为新型食品添加剂及其保健品的研究。

在 pH = 2 ~ 8 的范围内,随着 pH 的增加,姜烯酚-甘氨酸的抗氧化性能增强,但作为食品添加剂,考虑到食用性,所选用 pH 不能太高。

参考文献:

- [1] GRZANNA R, LINDMARK L, FRONDOZA C G. Ginger — an herbal medicinal product with broad anti-inflammatory actions [J]. Journal of Medicinal Food, 2005, 8(2): 125 - 132
- [2] YASUKA I, YURIM, MASA YOSHII Y, et al. 6-Shogaol and 6-gingerol, the pungent of ginger, inhibit TNF- α mediated downreg-

- ulation of adiponectin expression via different mechanisms in 3T3-L1 adipocytes[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2008, 373(3): 429 - 434
- [3] CHENGLUN L, DERONG T, LE L. Research on the extracting and anti-oxidation dynamics characteristics of ginger oleoresin [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2008, 43(3): 517 - 525
- [4] MASUDA Y, KIKUZAKI H, HISAMOTO M, et al. Antioxidant properties of gingerol related compounds from ginger[J]. *BioFactors*, 2004, 21(1-4): 293 - 296
- [5] 郭艳华. 生姜复合抗氧化剂保鲜樱桃番茄的研究[J]. *食品科学*, 2008, 29(10): 608 - 611
- [6] 吴惠勤, 张桂英, 史志强, 等. 超临界 CO₂ 萃取姜油及其成分的 GC/MS 分析[J]. *质谱学报*, 2000, 21(3): 85 - 86
- [7] 徐金亭, 冯川, 蓝丽婷, 等. 影响辣味物质 6-姜脑形成的主要因素[J]. *中国调味品*, 2008, 3(3): 51 - 53
- [8] SUSHLA B, VAN H T, COLN C D. Stability of 6-gingerol and 6-shogaol in simulated gastric and intestinal fluids[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2007, 45: 648 - 653
- [9] 张明昶, 李健, 蒙继昭. 紫外分光光度法测定姜中姜辣素类化合物的含量[J]. *贵州医药*, 2003, 27(3): 283 - 284
- [10] 杨春海, 易扬慧, 余爱农. 溶出伏安法测定姜中姜辣素含量的研究[J]. *食品科学*, 2003, 24(2): 110 - 112
- [11] 刘成伦, 唐德容, 高瑜. 姜辣素的电化学行为研究[J]. *食品科学*, 2007, 28(2): 33 - 36
- [12] ANSON F. 电化学和电分析化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1983
- [13] 张宏芳, 张亚, 杨瑞丽, 等. 普罗帕酮的电还原行为及其应用[J]. *应用化学*, 2009, 26(1): 104 - 107
- [14] 朱德新. 中草药对 DPPH·自由基的清除作用的研究[J]. *天津化工*, 2008, 22(2): 32 - 34

Research on stability and antioxidant activity of gingerols

LIU Zheng-shi¹, LIU Cheng-lun¹, YIN Zhong-yi²,
YANG Hai-lin³, ZHANG Ying-zheng⁴, CHEN Lin¹

- (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;
2. Research Center of Medical Chemistry and Chemical Biology, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 3. The Eleventh Middle School of Chongqing, Chongqing 400061, China;
4. Coral Secondary School of Chongqing, Chongqing 400060, China)

Abstract: The gingerols from ginger were extracted with supercritical CO₂ fluid extraction. The gingerols is extremely unstable in strong acid, and can dehydrate to be shogaol, while shogaol can take the addition reaction with glycine to form the shogaol-glycine so as to enhance the stability of gingerols. Shogaol-glycine was analysed by UV spectrophotometric method and differential pulse voltammetry in this paper. The results showed that there were the maximum absorption at 230 nm and 280 nm wavelength (A₂₃₀: A₂₈₀ is about 1.776) in the UV spectrophotometry. The determination of shogaol-glycine was performed with differential pulse voltammetry. It was found that the electrochemistry activity was enhanced when pH was from 2 to 8 under the glassy carbon work electrode. Shogaol-glycine has higher scavenging activity. The scavenging ratio was improved with the increasing of the shogaol-glycine, the ratio was 81.8% when the addition was 0.125 mg. It was found that the free radical scavenging capacities of the shogaol-glycine had higher than that of glycine.

Key words: gingerols; shogaol-glycine; differential pulse voltammetry (DPV); supercritical CO₂ fluid extraction

责任编辑: 田静