

索氏法提取芫荽茎叶精油和成分解析 以及清除亚硝酸钠作用

陆占国¹, 郭红转², 李 伟¹

(1. 哈尔滨商业大学食品工程学院化学中心, 黑龙江 哈尔滨 150076

2. 安徽工程科技学院, 安徽 芜湖 241000)

摘 要: 采用索氏萃取法萃取新鲜芫荽茎叶芳香成分, 获得芳香精油, 得油率为 0.252%。利用 GC-MS 对精油进行了分析, 检测出 60 个成分, 解析出 41 个成分, 占 94.200%。其中, 酯类化合物含量最高, 占总油量 57.755%。其次为烷烃类化合物, 占总油量的 11.300%。醛类化合物 16.168%, 芳香族化合物 8.077%。研究了精油对亚硝酸钠消除效果, 当精油用量为 0.8ml 时, 清除率为最大 69.7%。

关键词: 芫荽; 香菜; 精油; 气相色谱-质谱; 亚硝酸钠

Extraction of Coriander Leaf Essential Oils by Soxhlet Method and Components Analysis
and Scavenging Effects of Sodium Nitrite

LU Zhan-guo¹, GUO Hong-zhuan², LI Wei¹

(1. Chemical Center, School of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China

2. Anhui University of Technology and Science, Wuhu 241000, China)

Abstract: The essential oils were extracted from the fresh aerial parts of coriander (*Coriandrum sativum* L.) by Soxhlet's extraction method to reach 0.252% yield. The components of the essential oil were analyzed by GC-MS, and a total of 60 constituents were assayed with 41 compounds identified accounting for 94.200% of total. The esters are the most abundant accounting for 57.755%, with hydrocarbons 11.300%. Aldehydes and aromatic compounds account for 16.168% and 8.077%, respectively. The essential oils were studied for scavenging effects of sodium nitrite. The maximum scavenging rate is 69.7% when used essential oil 0.8ml.

Key words: *Coriandrum sativum* L; coriander; essential oil; GC-MS; sodium nitrite

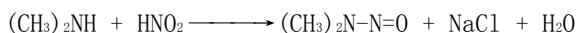
中图分类号: TQ657.63 028.32

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)05-0029-04

芫荽又名胡荽, 俗称香菜等, 学名为 *Coriandrum Sativum* L., 英文名为 coriander, 属伞形科植物, 是人类历史上用于调味食品上最古老的芳香蔬菜之一, 其茎、叶、籽还可入药^[1-2]。香菜的茎叶清新芳香, 在各种美味佳肴中起到画龙点睛作用。

另一方面, 蔬菜中含有大量肥料由来的硝酸盐, 在口腔以及体内细菌作用下, 硝酸盐可被还原成亚硝酸盐。一些腌制品中也含有亚硝酸盐。而胺类化合物普遍存在于肉、鱼以及火腿、香肠等的加工食品中。这些食品经过咀嚼进入胃部, 在胃部酸性条件下, 二甲胺和亚硝酸盐在胃中很容易生成二甲基亚硝胺^[3]。



二甲基亚硝胺(N-nitrodimethylamine)是很强的化学致癌物质, 它能诱发消化系统、肝脏以及膀胱癌症等。为什么大部分的人并没有因此患上癌症, 推测是因为在食物中还含有抑制二甲基亚硝胺生成或者消除亚硝酸盐成分的缘故。泽村^[4]曾报道柑橘类果实精油具有阻碍二甲基亚硝胺生成作用。二甲基亚硝胺生成的必要物质是亚硝酸盐, 所以, 研究消除亚硝酸盐对抑制二甲基亚硝胺生成, 防治癌症有重要的意义。本研究以乙醚为溶剂, 用索氏法提取黑龙江产芫荽茎叶获得芳香精油, 用 GC-MS 解析精油成分, 并研究了精油对亚硝酸盐的消除作用, 旨在发现芫荽对人类健康, 防病治病新的生理功能, 为有效利用芫荽的丰富资源提供参考依据。

收稿日期: 2006-05-09

基金项目: 黑龙江教育厅科学技术研究项目 (10551075); 黑龙江省自然科学基金项目 (B200510)

作者简介: 陆占国 (1954-), 男, 教授, 博士, 研究方向为精油与香料研究。

1 材料与方法

1.1 原料、试剂与仪器

芫荽 哈尔滨市售。

盐酸、亚硝酸钠、N-1-萘乙二胺盐酸盐、对氨基苯磺酸、柠檬酸钠均为分析纯。

721 分光光度计; PP-25 型 pH 计; GC-MS 分析仪使用 GC6890N/MS5973N 型气相色谱/质谱联用仪 Agilent 公司; 气相色谱柱为 HP-5ms (30m × 0.25mm × 0.25μm)。

1.2 方法

1.2.1 索氏萃取精油

将新鲜芫荽根茎分离, 洗净, 沥干, 切碎, 取 618g 装入索氏提取器, 在接收瓶中加入 1000ml 无水乙醚, 在水浴温度为 42℃ 的条件下提取 6h。将提取液用旋转蒸发器, 常压, 温度 40℃ 浓缩一半后, 加入活性炭除杂脱色 24h 后过滤。滤液加无水硫酸钠脱水 12h, 过滤除干燥剂, 滤液用旋转蒸发器浓缩, 条件同前。得精油 1.56g, 得油率为 0.252%, 进行 GC-MS 分析。

1.2.2 GC-MS 测定条件和成分解析

气相色谱: 初始温度 60℃, 以 2℃/min 速率升温至 240℃, 进样口温度 250℃, 载气(氦气)柱流量 1ml/min。

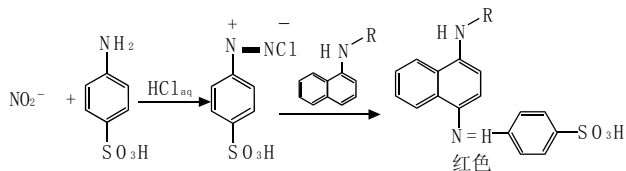
质谱: 电离方式 EI, 电离电压 70V, 离子源温度 260℃, 扫描质量范围 20~600amu。

成分解析: 对照 NIST98 质谱数据库, 各组分相对质量含量依据离子流峰面积积分百分比确定。

1.2.3 清除亚硝酸盐测定

1.2.3.1 测定清除亚硝酸盐机理

使用 1.2.1 中获得的精油进行清除亚硝酸盐测定。亚硝酸根在弱酸性条件下, 能使对氨基苯磺酸重氮化, 再使用 α-萘胺偶合生成红色偶联化合物, 测定溶液吸光度, 从吸光度与亚硝酸钠浓度标准曲线可得知亚硝酸盐浓度。当加入精油时, 从吸光度的变化可知亚硝酸盐残留浓度, 从而可计算亚硝酸盐清除率。



1.2.3.2 NaNO₂ 标准曲线的绘制^[6]

分别准确吸取 5mg/L 标准液 0.0、0.2、0.4、0.8、1.0、1.5、2.0、2.5ml (分别相当于 NaNO₂ 量 0.0、1.0、2.0、4.0、5.0、7.5、10.0、12.5μg) 于 50ml 容量瓶中, 加入 0.4% 对氨基苯磺酸 2ml, 摇匀, 静置 3~5min, 加入 0.2% N-1-萘乙二胺盐酸盐 1ml, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置 15min 显色后, 在 540nm 下比色测定, 测定

不同浓度 NaNO₂ 溶液下吸光度, 由此绘制的 NaNO₂ 含量标准曲线如图 1 所示。利用该标准曲线可以由吸光度求得 NaNO₂ 实际含量。

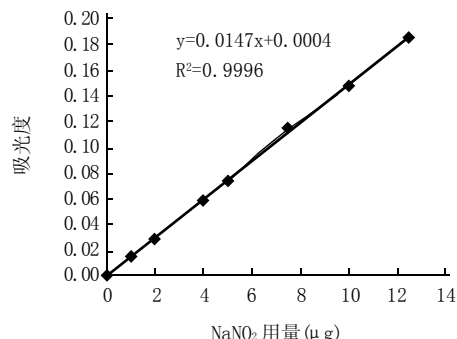


图 1 NaNO₂ 定量曲线

Fig.1 Quantitative curve of NaNO₂

1.2.3.3 对 NaNO₂ 的清除作用的测定

将 0.5 mol/L 的柠檬酸钠-盐酸缓冲液 (pH 3.0) 5.0ml 置于 10ml 容量瓶中, 加入 1ml 100mg/kg 的 NaNO₂ 溶液, 再分别加入所定用量的精油样液, 定容至刻度, 37℃ 下反应 1h。取 1ml 反应液于 50ml 容量瓶中, 加入 0.4% (质量分数) 的对氨基苯磺酸溶液 2ml, 0.2% (质量分数) N-1-萘乙二胺盐酸盐 1ml, 摇匀放置 15min 后, 用分光光度计在 540nm 处测吸光度值, 并且根据标准曲线求得 NaNO₂ 含量, 用下式计算清除率。

$$\text{清除率} = (A_0 - A_x) / A_0 \times 100\%$$

式中, A_0 为不加提取油的空白实验的吸光度值; A_x 为不同用量提取油的反应液的吸光度值。

2 结果与分析

2.1 萃取和成分解析结果

由索氏提取法提取的芫荽茎叶挥发油为浅黄绿色液体, 柔和清新的香菜香气。对精油进行 GC-MS 分析, 得到总离子流图显示在图 2, 从谱图中得知共有 60 个成分被检测出来。

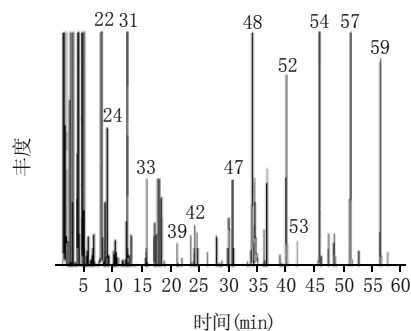


图 2 芫荽茎叶精油总离子流谱图

Fig.2 Total ion current chromatogram of the essential oil from coriander leaf

通过与质谱数据库的对照解析, 确定 41 种物质, 占总成分的 94.200%。其中, 本研究首次在芫荽茎叶挥发油中鉴定出的成分 25 种, 解析结果见表 1。

表 1 索氏法萃取芫荽茎叶精油成分解析结果
Table 1 Analytical results of chemical constituents of the essential oil from coriander leaf by Soxhlet's extraction method

峰号	滞留时间(min)	化合物的名称	含量(%)
1	1.59	己烷*	0.773
2	1.67	未知	0.935
3	1.86	苯*	0.370
4	1.90	3-甲基己烷**	0.022
5	2.06	未知	0.230
6	2.11	丙酸乙酯**	0.530
7	2.62	甲苯*	0.160
8	2.96	丁酸乙酯**	2.010
9	3.17	乙酸丁酯**	0.191
10	3.22	未知	0.233
11	3.87	3-己烯-1-醇**	0.280
12	3.99	乙苯*	2.150
13	4.15	1,3-二甲苯**	4.440
14	4.31	未知	0.339
15	4.67	对二甲苯**	0.600
16	4.82	壬烷*	8.670
17	5.14	醋酸戊酯**	0.640
18	5.51	未知	0.012
19	5.70	未知	0.032
20	6.65	未知	0.086
21	6.84	1,2,3-三甲苯**	0.194
22	8.15	己酸乙酯*	53.470
23	8.95	间伞花烃**	0.280
24	9.12	柠檬烯**	0.340
25	9.31	未知	0.014
26	10.14	未知	0.051
27	10.45	4-乙基-1,2-二甲苯**	0.163
28	10.77	2-甲基癸烷**	0.065
29	11.08	3-甲基癸烷**	0.057
30	12.29	己酸丙酯**	0.050
31	12.55	十一烷*	1.000
32	13.24	未知	0.031
33	15.93	未知	0.024
34	16.03	未知	0.011
35	17.17	丁二酸二乙酯**	0.328
36	17.67	己酸己酯**	0.340
37	18.06	辛酸乙酯**	0.170
38	18.45	癸醛*	0.300
39	21.16	异戊基己酯**	0.026
40	23.63	未知	0.031
41	24.19	十三烷**	0.017
42	24.57	十一醛*	0.328
43	26.47	未知	0.051
44	27.99	未知	0.021
45	30.08	未知	0.043
46	30.34	十四烷*	0.199
47	30.76	十三醛*	0.350
48	34.19	2-十二碳烯醛*	3.070

(续表1)

峰号	滞留时间(min)	化合物的名称	含量(%)
49	34.59	十四醛*	0.760
50	36.16	十五烷**	0.031
51	36.77	未知	0.025
52	40.06	13-十四碳烯醛**	0.820
53	41.92	十六烷*	0.116
54	45.89	2-癸烯醛*	9.480
55	47.37	十七烷**	0.150
56	48.32	未知	0.042
57	51.22	未知	3.592
58	52.56	十八烷*	0.100
59	56.33	2-十三碳烯醛**	1.060
60	57.63	环十六烷**	0.069

注: * 为文献报道成分, ** 为本研究首次从芫荽茎叶中检测出来的成分。

从表 1 化学成分分析结果可以看出, 在芫荽茎叶挥发油中酯类化合物 10 个组分, 含量最高, 占挥发油总量的 57.755%。其次为烷烃类化合物最高, 共有 13 个组分, 占总油量的 11.300%。醛类化合物 8 个组分, 含量为 16.168%。其中不饱和脂肪醛的含量为 14.430%, 饱和脂肪醛的含量占精油总量的 1.738%。相关的报道显示芫荽茎叶大概是造成这种香草具有独特的风味特征的主要成分。芳香族化合物 7 个组分, 含量为 8.077%。还首次检测出了两个单萜化合物间伞花烃和柠檬烯。

精油中含量最高的成分是酯类化合物的己酸乙酯, 其含量占总油量的 53.470%, 其次为醛类化合物的 2-癸烯醛 9.480% 和烷烃类的壬烷为 8.670%。醇类化合物最少, 3-己烯-1-醇 0.280%。

Macleod^[5]报道了用水蒸气蒸馏-异戊烷萃取茎叶, 获得的精油检测出 27 个成分。Potter^[6]用水蒸汽蒸馏-正戊烷萃取, 获得的精油检测出 40 个成分。龟冈^[7]报道了日本香菜精油检测出 30 个成分。孙小媛^[8]报道了辽宁鞍山香菜精油 31 个成分。本研究比报道的组分有所增加, 这是因为萃取方法的不同, 产地的不同都会造成精油成分的差异。

2.2 提取油对 NaNO₂ 清除效果

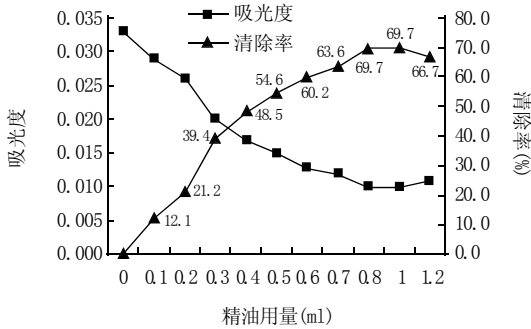


图 3 芫荽茎叶精油对 NaNO₂ 的清除作用
Fig.3 Effects of scavenging sodium nitrite on essential oil from coriander leaf

单甘酯系列复合乳化剂对软冰淇淋品质影响的研究

刘梅森, 何唯平

(深圳市海川实业股份有限公司, 广东 深圳 518040)

摘 要: 考察分子蒸馏单甘酯(HLB3.8)/亲水性单甘酯P(HLB10.5)、分子蒸馏单甘酯/蔗糖酯S1170(HLB11)、分子蒸馏单甘酯/蔗糖酯S13(HLB13)三种复合乳化剂(质量比均为1:1)在软冰淇淋中的作用, 对浆料粘度, 软冰淇淋硬度、膨胀率、抗融性、浆料乳化稳定性方面的影响进行了研究。结果表明, HLB 值以及复合乳化剂中的组分对品质均有一定程度的影响。

关键词: 复合乳化剂; 软冰淇淋; 分子蒸馏单甘酯; 亲水性单甘酯; 蔗糖酯

Study on Effects of Compound Emulsifiers with Molecule Distilled
Monoglyceride on Soft Ice Cream Quality

LIU Mei-sen, HE Wei-ping

(Shenzhen Oceanpower Industrious Co. Ltd., Shenzhen 518040, China)

Abstract: Three kinds of compound emulsifiers (weight proportion 1:1) consisted of molecule distilled monoglyceride (HLB 3.8)/hydrophilic molecule distilled monoglyceride (HLB10.5), molecule distilled monoglyceride/sucrose (HLB11), and molecule distilled monoglyceride/sucrose (HLB13). The effects of compound emulsifiers on the soft ice cream quality were studied by means of testing the viscosity and emulsification-stabilization of ice cream, the rigidity, overrun, and melter resistance of soft ice cream. The results showed that the HLB value and the components of compound emulsifiers have significant effects on the quality of soft ice cream.

收稿日期: 2006-03-31

基金项目: 广东省科技厅地市重点引导项目(2004B26001143); 深圳市科技重点项目(深科信[2005]387号)

作者简介: 刘梅森(1968-), 男, 高级工程师, 博士, 主要从事冰淇淋冷饮及食品添加剂研究与开发。

使用上述获得的精油进行 NaNO_2 消除作用测试, 结果如图3。从图3可以看出, 随着芫荽精油的用量增加, 对 NaNO_2 的清除率也随之上升。当精油的用量为 0.80ml 时, 清除率达最大值 69.7%。由此可知, 芫荽精油具有明显的清除 NaNO_2 作用。但是, 当用量继续增大到 1.20ml 时, 清除率有下降趋势。

虽然, 清除 NaNO_2 的有效成分以及有效成分与 NaNO_2 的作用机理还不清楚, 但是, 可以推测, 精油中的化学成分起到了消耗或者清除 NaNO_2 作用, 其结果, 意味着阻碍致癌物质二甲基亚硝胺的生成。

参考文献:

[1] 李良松, 刘懿, 杨丽萍. 香药本草[M]. 北京: 中国医药科技出版社,

2000.

[2] 唐庭栋. 大兴安岭药用资源[M]. 哈尔滨: 哈尔滨出版社, 2001.

[3] 沢村正義. 日本ユズ精油の特性と活性作用[J]. Aoma Reserch, 2000, 1(1): 14-19.

[4] SAWAMURA M, SONG H, KUMIKO O, et al. Inhibitory effects of citrus essential oils and their components on the formation of N-nitrosodimethylamine[J]. J Agric Food Chem, 1999, 47: 4868-4872.

[5] MACLEOD A J, IALAM R. Volatile flavour components of coriander leaf[J]. Sci Food Agric, 1976, 27: 721-725.

[6] 亀岡弘, 中務美穂, 宮沢三雄. 中国野菜のフレーバー成分(续)-香菜的揮発性成分について[A]. 香料・テルペン及び精油化学討論会, 仙台, 1989.

[7] POTTER T, FEGERSO I S. Composition of coriander leaf volatiles[J]. Agric Food Chem, 1990, 38: 2054-2056.

[8] 孙小媛, 马玉芳, 李铁纯, 等. 香菜挥发油GC-MS测定[J]. 保鲜与加工, 2002(3): 15-16.