

肉桂油有效成分提取、纯化及鉴定研究

周 峰, 籍保平*, 李 博, 李京晶, 姜 慧, 张 泓
(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘 要: 本文采用水蒸气蒸馏法提取肉桂中的挥发油, 并用饱和 NaHSO_3 将其纯化, 将纯化前后的肉桂油进行比较, 气相色谱 (GC) 分析表明初油中的肉桂醛含量为 83.04%, 而纯化后的肉桂油中可达 99% 以上; 通过气相色谱-质谱联用 (GC/MS) 鉴定, 纯化后仍含有 6 个醛基成分, 它们分别为苯甲醛、苯乙醛、苯丙醛、顺式肉桂醛、肉桂醛、邻甲氧基肉桂醛, 未反应油的成分占总量的不足 1%。

关键词: 肉桂醛; 提取; 纯化; 气相色谱-质谱联用 (GC/MS)

Study on Distillation, Purification and Identification of Components in Cinnamon Essential Oil

ZHOU Feng, JI Bao-ping*, LI Bo, LI Jing-jing, JIANG Hui, ZHANG Hong
(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Cinnamon essential oil was extracted by using steam distillation method, and reacted with saturated sodium hydrogen sulfite solution to isolate the main compounds. According to the GC analysis results, cinnamaldehyde is the main component of the cinnamon essential oil, the content is 83.03%. And the purity of cinnamaldehyde in the isolated aldehyde oil is over 99%. The isolated aldehyde- and unreacted- oil was analyzed by GC/MS, seven aldehyde components were identified, namely benzaldehyde, benzeneacetaldehyde, hydrocinnamaldehyde, (E)-cinnamaldehyde, cinnamaldehyde, o-methoxy-cinnamaldehyde. The components of the unreacted oil are less than 1% in total.

Key words: cinnamaldehyde; distillation; purification; GC/MS

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)04-0059-03

肉桂为樟科植物肉桂的树皮, 性大热, 味甘辛, 具补阳、温肾、祛寒、通脉、止痛功效, 临床上常用于补火助阳、散寒止痛、活血通经等, 肉桂含 1% 左右的挥发油, 主要成分为肉桂醛, 具有镇静、镇痛、解热、抗惊厥、增强胃肠蠕动、利胆、抗肿瘤等作用。

由于肉桂的香味和功效, 在食品、化妆品和制药工业上有着重要的地位^[1~5], 此外, 许多研究发现肉桂挥发油对很多微生物有很强的抑制作用^[6~10]。但肉桂油成分复杂, 何种物质起主要作用尚不清楚, 需要把肉桂油进行分离纯化后进行研究, 而肉桂油的纯化方法未见报道, 本研究围绕肉桂油的分离纯化、成分的鉴定展开。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料和试剂

肉桂 广西; 无水硫酸钠、 NaHSO_3 、无水乙

醚、盐酸 均为分析纯。

1.1.2 仪器

气相色谱: SHIMADZU GC-14C; 石英毛细管色谱柱 DM-1701 (30m $\times$ 0.25mm i.d. $\times$ 0.25 μm); FID 检测器。气相色谱-质谱联用仪: Thermo Finnigan TRACE GC-TRACE MS; 石英毛细管色谱柱 DB-5 MS (30m $\times$ 0.25mm i.d. $\times$ 0.25 μm)。

1.2 方法

1.2.1 工艺路线

肉桂 $\xrightarrow{\text{水蒸气蒸馏}}$ 肉桂油 $\xrightarrow[\text{乙醚萃取}]{\text{与饱和 NaHSO}_3 \text{ 反应}}$

$\left[\begin{array}{l} \text{未参与反应的油} \\ \text{纯化后的肉桂醛} \end{array} \right] \longrightarrow \text{GC测定、GC/MS鉴定}$

1.2.2 肉桂油提取

收稿日期 2005-10-31

*通讯作者

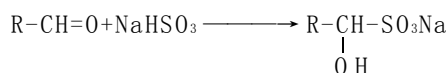
作者简介: 周峰 (1980-), 男, 博士研究生, 研究方向为功能食品。

取粉碎后的肉桂 200g 置于 5000ml 的三口圆底烧瓶中, 加入 2L 蒸馏水, 浸泡 1~2 h, 按《中华人民共和国药典》2000 年版一部(附录 XD)提取挥发油^[11], 将所得挥发油加入适量无水硫酸钠脱水密封保存。

肉桂挥发油含量 1.5%~2%, 是淡黄色的油状液体, 密度 1.045~1.053, 折光率 1.620~1.625。

1.2.3 肉桂醛分离

醛或部分酮类(甲基酮)化合物, 能与亚硫酸氢钠反应, 其反应为:



操作步骤: 将 5ml 肉桂油与 15ml 饱和亚硫酸氢钠溶液混合, 充分振摇 1 h 后, 有加成物析出, 抽滤, 滤液用等量重蒸过的无水乙醚萃取 4 次, 每次 10min, 得到未反应的油。加成物加 0.1mol/L NaOH 至全部溶解, 用等量重蒸过的无水乙醚萃取 4 次, 蒸去乙醚后得到较为纯净的肉桂醛及其相应的衍生物。

1.2.4 气相色谱检测

条件: 检测器温度 250℃; 分流比 1:10; 进样量 1.0μl (样品: 无水乙醇稀释 250 倍), 载气为氮气; 流速 1.56ml/min; 程序升温条件为:

程序升温

第一阶段: 初始温度 100℃, 初温保持时间 0min, 升温速率 4℃/min, 终止温度 150℃, 第一阶段终止温度保持时间 3min;

第二阶段: 初始温度 150℃, 初温保持时间 0min, 升温速率 4℃/min, 终止温度 220℃, 第二阶段终止温度保持时间 0min。

1.2.5 气相色谱-质谱联用(GC/MS)鉴定

条件: 分流比 1:20, 进样量 0.15μl (样品处理同 1.2.4), 进样口温度 250℃, 接口温度 250℃; 载气为氮气, 流速 20ml/min; 程序升温同 1.2.4; 质谱电离方式为 EI, 电子能量 70eV, 离子源温度 200℃, 全扫描, NIST 谱图库检索。

2 结果与分析

2.1 肉桂油纯化前后分析

2.1.1 纯化前气相分析

肉桂油通过气相色谱测定, 共有 27 个成分, 其中肉桂醛的含量为 83.04%, 如图 1 所示。

2.1.2 纯化后气相分析

对纯化后的肉桂油进行气相测定, 检测到了三种成分, 其中肉桂醛含量超过 99%, 详见图 2。

2.1.3 纯化后剩下的油的气相分析

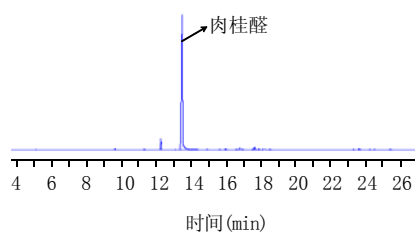


图 1 肉桂油的气相色谱图

Fig.1 Gas chromatogram of cinnamon essential oil

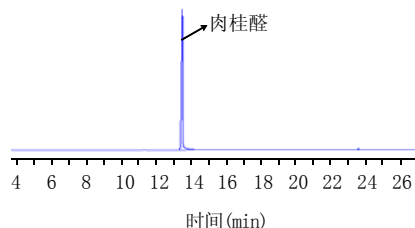


图 2 纯化后肉桂油的气相色谱图

Fig.2 GC chromatogram of purified cinnamon essential oil

对纯化剩下未反应油进行气相分析, 共有 50 个峰, 比肉桂油的峰(27 个峰)都要多, 而且 12min 左右的峰含量比原油中也高, 其主要是因为, 原油中肉桂醛的含量达到 83.04%, 未反应油的成分在肉桂油中占有的比例很小, 但当把肉桂醛分离出去后, 其组分得到充分富集, 这些峰在未反应油图谱(图 3)中显示出来。

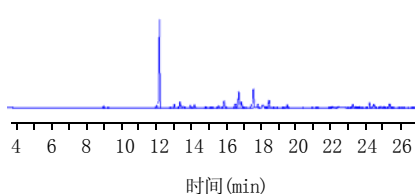


图 3 纯化剩下未反应油的气相色谱图

Fig.3 GC chromatogram of the isolated unreacted oil

2.2 肉桂油纯化前后的组分分析

肉桂油纯化的过程, 也就是对醛类组分的分离过程, 通过此分离纯化, 再经 GC/MS 分析, 可以看到, 纯化后的肉桂醛共 7 个成分(详见表 1), 质谱图通过与 NIST 标准库比较, 鉴定出其中的 6 个成分, 按出峰顺序分别为: 苯甲醛、苯乙醛、苯丙醛、顺式-肉桂醛、肉桂醛、邻甲氧基-肉桂醛, 这六个成分与文献[12]报道的肉桂油 GC/MS 分析的结果相一致。在保留时间为 14.09min 的峰 NIST 标准库中没有查到, 但保留时间与邻甲氧基-肉桂醛相近, 分子离子峰相似, 我们认为是它的相应异构体。

纯化后剩余组分多为烯类, 质谱图与 NIST 标准库比较, 鉴定出其中含量较高的 5 个成分(详见表 2), 按出峰顺序分别为: 胡椒烯、 τ -依兰油烯、杜松-4, 9-

表1 纯化后肉桂油的化学成分

Table 1 The compositions of purified cinnamon essential oil

化合物	保留时间(min)
苯甲醛	2.93
苯乙醛	3.71
苯丙醛	4.43
顺式-肉桂醛	6.57
肉桂醛	7.80
未知	14.09
邻甲氧基-肉桂醛	14.48

表2 纯化后剩下未反应油的化学成分

Table 2 The compositions of the isolated unreacted- oil

化合物	保留时间(min)
胡椒烯	10.31
α -依兰油烯	12.91
杜松-4,9-二烯	13.60
杜松-3,9-二烯	14.22
杜松-1,3,5-三烯	14.35

二烯、杜松-3,9-二烯、杜松-1,3,5-三烯。

3 讨论

3.1 肉桂油提取、储藏条件的选择

肉桂油在0.5~1h之间提取效率增加较快,2h后基本上没有较大的增加,这主要是因为0.5~1h内,肉桂充分浸润、溶胀,油水分离,并与蒸汽形成共沸而挥发,随时间推移,油类组分的减少,油水比相应降低,共沸点升高,而馏分减少,如图4。

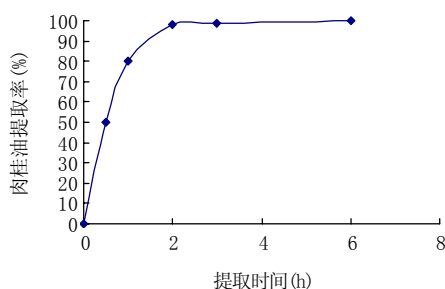


图4 肉桂油提取率的测定

Fig.4 Distillation rate of cinnamon essential oil

挥发油的气味,是其品质优劣的重要标志。提取出来的挥发油,与空气及光线接触会逐渐氧化变质,使挥发油的比重增加,颜色变深,并形成树脂状物质,失去原有香味。因此,制备出来的挥发油应立即用无水硫酸钠除水,并用棕色瓶将其密封低温保存,防止挥发油氧化及光敏反应。

3.2 肉桂油纯化方法的选择

目前挥发油的纯化方法有很多,其中包括化学法、薄层色谱法、柱层析法、气相色谱法,但是针对肉桂油纯化的方法尚未见报道。比较各种纯化方法,薄层色谱法,展开剂和展开条件选择较困难,很难达到好的纯化效果,而且即使是制备性薄层色谱,得到产物的量也很少;柱层析法纯化,流动相及层析条件选择困难,纯度一般只能提高到80%~90%左右,不符合要求;气相色谱法虽然能保证产物纯度,但是进样量少,得到的产物少。

与其它挥发油不同的是,肉桂油中83.04%是肉桂醛。针对这个特点,可以采用化学法,与饱和 NaHSO_3 水溶液发生加成反应,使得醛或甲基酮类成分发生加成反应而生成沉淀,经过滤、沉淀中加 NaOH 将其溶解、乙醚萃取、减压除去乙醚等一系列步骤,从而达到纯化肉桂油的目的。此法简便易行,且通过GC分析,纯化后肉桂醛含量可达99%以上。

而且此法适用于醛类成分较高的挥发油的纯化。

参考文献:

- [1] F Rosengarten. The book of spices[M]. Livingston, Wynnewood, PA, 1969. 188-201.
- [2] K T Farrel. Spices condiments and seasonings[M]. AVI, Westport, CT, 1985. 65-85.
- [3] HB Heath. Flavor technology: profiles, products, applications[M]. AVI, Westport, CT, 1978. 133-151.
- [4] D R Tainter, A T Grenis. Spices and seasonings. A food technology handbook[M]. VCH, New York, 1993. 59-64.
- [5] R O B Wijesekera, S Ponnuchamy, A L Jayewardene. Cinnamon, ceylon institute of scientific and industrial research[M]. Colombo, Sri Lanka, 1975.
- [6] A Velluti, et al. Inhibitory effect of cinnamon, clove, lemongrass, oregano and palmarose essential oils on growth and fumonisin B1 production by *Fusarium proliferatum* in maize grain[J]. International Journal of Food Microbiology, 2003, 89: 145-154.
- [7] M Valero, M C Salmerón. Antibacterial activity of 11 essential oils against *Bacillus cereus* in tyndallized carrot broth[J]. International Journal of Food Microbiology, 2003, 85: 73-81.
- [8] K M Soliman, R I Badeaa. Effect of oil extracted from some medicinal plants on different mycotoxigenic fungi[J]. Food and Chemical Toxicology, 2002, 40: 1669-1675.
- [9] S T Chang, Pin Fun Chen, Shan Chwen Chang. Antibacterial activity of leaf essential oils and their constituents from *Cinnamomum osmophloeum* [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2001, 77: 123-127.
- [10] A Smith-Palmer, J Stewart, L Fyfe. The potential application of plant essential oils as natural food preservatives in soft cheese[J]. Food Microbiology, 2001, 18: 463-470.
- [11] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 2000. 附录 64(附录 XD).
- [12] 沈群, 陈飞龙, 罗佳波. 桂枝、肉桂挥发油化学成分GC-MS分析[J]. 中药材, 2002, 25(4): 257-258.