

提取方法对橙皮和桔皮中挥发油成分的影响

文净¹, 高天荣², 白石坤², 吕瑜平², 赵勇², 赵焱²

(1. 浙江医药高等专科学校, 浙江 宁波 315100; 2. 云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650092)

摘要: 实验采用共水蒸馏的方法进行提取, 随着蒸馏时间的延长, 出现从未焦糊到完全焦糊的过程, 挥发油中的主要成分的含量也随之改变. 文中论述了实验室共水蒸馏的提取方法、过程, 并对结果进行了分析, 如果针对其中最主要的成分 1-甲基-5-亚乙基环庚烯来说, 焦糊状态有利于富集.

关键词: 橙皮; 桔皮; 挥发油; 共水蒸馏

中图分类号: O656.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2004)03-0091-03

Influences of Extraction Ways on the Oil Composition of Citrus Sinensis and Citrus Tangerina

WEN Jing¹, GAO Tian-rong², BAI Shi-kun², LU Yu-ping², ZAO Yong², ZAO Yan²

(1. Zhejiang Pharmaceutical College, Ningbo 315100, China;

2. College of Chemistry, Yunnan normal University, Kunming 650092, China)

Abstract: The smell of the volatile oil composition of the sin of citrus sinensis and citrus tangerina has subtle fragrance, which has high practical value. The ways and processes of withdrawing in laboratory are discussed and the result is analysed.

Key words: sin of citrus sinensis; sin of citrus tangerina; volatile oil; distilling with water

0 引言

橙子和桔子属芸香科植物, 在江南地区, 尤其是在西南和云南省东南部有广泛栽培, 这两种水果的果皮中的挥发油具有浓郁的芳香气味, 可作为香料、食品添加剂和保健品、药品、化妆品等的原料, 实用价值较高^[1]. 以往在实验教学中采用水蒸气蒸馏法来获取挥发油时只能收集到漂浮在水面上的一点点油珠, 得到的挥发油量极小, 实验现象不十分明显, 不利于后续测试工作的进行^[2]. 因此进行相关的实验改革十分必要.

1 实验

1.1 样品收集

一号样品(未焦糊状态的橙皮油)的收集: 第一步, 将干橙皮(丝) 200 g 放入 1 000 mL 圆底烧瓶中, 加冷水约 250 mL, 以电热套加热蒸馏, 30 min 后有第一滴液体流出, 继续蒸馏至出现焦糊状态前, 收集流出液. 第二步, 以 CH₂Cl₂(二氯甲烷)为萃取剂, 每次 15 mL, 共萃取 3 次, 合并有机相. 第三步, 将有机相以水浴(约 40 °C)蒸馏, 去除大部分 CH₂Cl₂, 将蒸馏瓶中的橙皮油及剩余的少量 CH₂Cl₂ 混合液移入小瓶(5~10 mL)中. 第四步, 用吸耳球进一步吹去多余的 CH₂Cl₂, 得到样品.

二号样品(完全焦糊状态的橙皮油)的收集: 首先, 采用一号样品收集方法的第一步, 直到有第一滴液体流出, 继续蒸馏至出现完全焦糊状态, 并保持一段时间, 收集流出液. 其余步骤同第一号样品的二、三、四步, 最后取得样品.

三号样品(未焦糊状态的桔皮油)的收集: 收集方法与一号样品相同.

收稿日期: 2004-03-02. 基金项目: 云南师范大学化学化工学院课程教学改革基金资助.

第一作者简介: 文净(1958~), 女, 实验师. 主要研究方向: 有机化学实验教学与实验室管理. E-mail: Wenj@mail.

zphc.net

四号样品(轻微焦糊状态的桔皮油)的收集:首先采用一号样品收集方法的第一步,直到有第一滴液体流出,继续蒸馏至出现轻微焦糊状态,收集流出液.其余步骤同第一号样品的二、三、四步,直至取得样品.

五号样品(完全焦糊状态的桔皮油)的收集:其收集方法与二号样品相同.

1.2 测试分析

1.2.1 GC-MS 分析测试条件

仪器型号:KY KY-QP1000AGC/MS;分离柱:50 m \times 0.2 (mm) 毛细管柱;汽化室温度:280 ;载气及压力:He 气,柱头压:3 kg/cm²;程序控温:80 保留5 min,以10 /min的速度升温12 min,到200 时保留11 min,以40 /min的速度升温1.25 min,到250 时保留11 min,总时间40.25 min;液体不分馏;离子源温度250 ;定量分析方法为归一化法;轰出能量70 eV.

1.2.2 测试色谱图

分析测试色谱图见附图:图谱1至图谱5(atlas1; atlas2; atlas3; atlas4; atlas5)

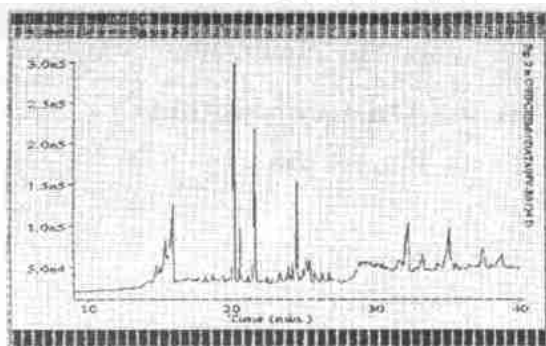


图1 I号样品分析测试色谱图

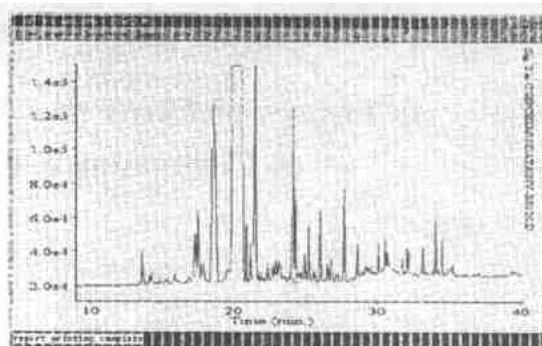


图2 II号样品分析测试色谱图

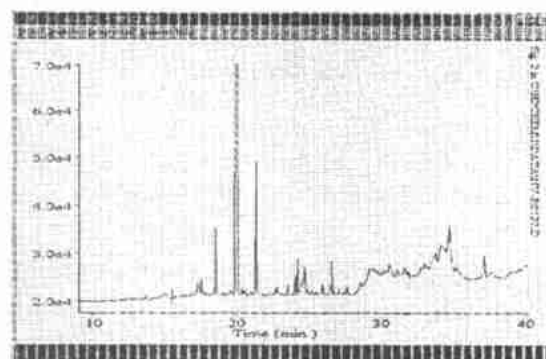


图3 III号样品分析测试色谱图

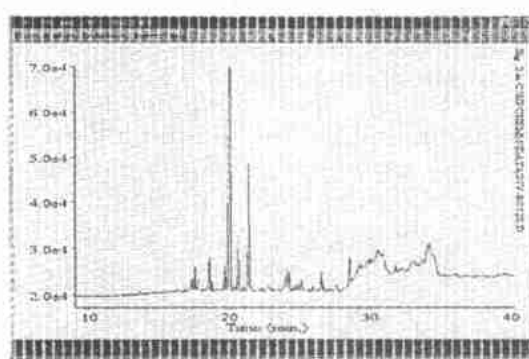


图4 IV号样品分析测试色谱图

2 现象与结果

2.1 样品制取过程中的现象

随着共水蒸馏的不断进行,橙皮和桔皮的状态由未焦糊至轻微焦糊至完全焦糊;流出液的气味由清香到淡焦糊味儿最后到很浓的焦糊味儿;挥发油的颜色由无色变为淡黄色最后变为棕色;流出液中挥发油的含量逐渐增大.

2.2 测试结果

本实验的数据结果见表1.

3 结论

3.1 橙皮和桔皮挥发油成分有差异

橙皮和桔皮的挥发油中都含有7-甲基-3-亚甲基-1,6-辛二烯、1-甲基-5-亚乙基环庚烯及1,2-二甲基-3-异丙烯基环戊醇、4-亚甲基-1-异丙烯基环己烯.橙皮油中7-甲基-3-亚甲基-1,6-辛

表1 样品中主要化学成分的GC-MS结果

分子式	分子量	GC-MS 保留时间	物质名称	含量/ %				
				橙皮		桔皮		
				1#	2#	3#	4#	5#
C ₅ H ₈ O ₂	96	15.0	2- 呋喃甲醛	—	—	—	—	0.15
C ₆ H ₁₁ N ₃	216	15.3	2- 甲基 - 4 - 乙胺基咪唑	—	—	—	0.41	—
C ₆ H ₆ O ₂	110	18.6	5 - 甲基 - 2 - 呋喃甲醛	—	0.34	—	—	—
C ₁₀ H ₁₆	136	19.8	7 - 甲基 - 3 - 亚甲基 - 1,6 - 辛二烯	0.21	0.18	1.04	0.93	1.73
C ₁₀ H ₁₆	136	20.9	1 - 甲基 - 5 - 异丙烯基环己烯	—	2.23	—	—	—
C ₁₀ H ₁₆	136	21.1	1 - 甲基 - 5 - 亚乙基环庚烯	14.19	91.31	45.73	52.49	88.51
C ₁₀ H ₁₆	136	21.8	4 - 亚甲基 - 1 - 异丙烯基环己烯	1.87	—	—	—	3.49
C ₁₀ H ₁₈ O	154	22.7	1,2 - 二甲基 - 3 - 异丙烯基环戊醇	6.03	1.11	1.90	2.18	0.94
C ₁₃ H ₂₄	180	28.9	2,6,9 - 三甲基 - 1,6 - 癸二烯	0.84	—	—	—	—
C ₁₄ H ₂₆ O ₂	226	30.1	乙酸 - 5 - 十二碳烯酯	—	—	0.82	—	—
C ₈ H ₈ O ₃	152	31.3	3 - 羟基 - 4 - 甲氧基苯甲醛	—	—	0.97	—	—

注:表格中的“—”表示不含该成分

二烯,1-甲基-5-异丙烯基环己烯、4-亚甲基-1-异丙烯基环己烯的含量低于桔皮油;1,2-二甲基-3-异丙烯基环戊醇的含量高于桔皮油。

仅存在于橙皮油中的成分是5-甲基-2-呋喃甲醛、1-甲基-5-异丙烯基环己烯、2,6,9-三甲基-1,6-癸二烯;仅存在于桔皮油中的成分是2-呋喃甲醛、2-甲基-4-乙胺基咪唑、乙酸-5-十二碳烯酯、3-羟基-4-甲氧基苯甲醛。

3.2 共水蒸馏的不同收集方法对挥发油产出率及组分有

由未焦糊到完全焦糊状态的过程中,橙皮油和桔皮油中

1-甲基-5-亚乙基环庚烯的含量分别由14.19%增大到91.31%和由45.73%增大到88.51%,说明提取过程中的焦糊状态有利于该成分的富集。而1,2-二甲基-3-异丙烯基环戊醇的含量分别由6.03%减少到1.11%和由1.90%减少到0.94%,说明焦糊状态不利于该成分的富集。而7-甲基-3-亚甲基-1,6-辛二烯的含量在焦糊前后变化很小,说明焦糊与否对其影响不大。

对橙皮来说,焦糊状态不利于2,6,9-三甲基-1,6-癸二烯的收集,而有利于5-甲基-2-呋喃甲醛和1-甲基-5-异丙烯基环己烯的收集。对桔皮来说,焦糊状态不利于乙酸-5-十二碳烯酯和3-羟基-4-甲氧基苯甲醛的收集,而有利于2-呋喃甲醛的收集,在刚焦糊状态下有利于2-甲基-4-乙胺基咪唑的收集。

对于橙皮和桔皮的主要成分1-甲基-5-亚乙基环庚烯来说,焦糊状态更有利于富集。

3.3 用共水蒸馏提取(橙皮和桔皮)挥发油优点突出

采用共水蒸馏法提取橙皮和桔皮中的挥发油具有较明显的优点:挥发油的总量增大,可以使学生更容易观察到蒸馏条件变化对挥发油产出率的影响;挥发油的组分增多,随着焦糊的出现(和加深)得到了一些在此状态出现的挥发油组分,可以通过控制蒸馏的温度来得到和分离出所需的挥发油成分;随着焦糊过程的出现,会相伴出现特有的物理现象,可以大大加深学生对化学实验条件、化学实验方法对实验过程和实验影响的认识。由于所获得的挥发油总量大,也更有利于后续工作的进行。

参考文献:

- [1] 云南省药材公司. 云南中药资源名录[M]. 北京:科学出版社,1993. 2635~2638.
- [2] 王清廉,沈凤嘉. 有机化学实验:第二版[M]. 北京:高等教育出版社,1997. 185~188.

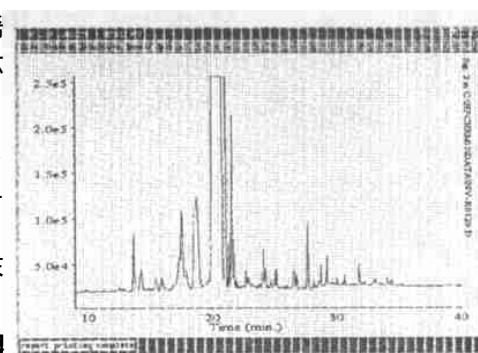


图5 V号样品分析测试色谱图