

植物性天然香料的研究进展

文福姬, 俞庆善

(光云大学环境工程系, 汉城 139050, 韩国)

摘要:介绍了植物性天然香料的重要成分萜烯类、酚类、生物碱类的生物功效与毒副性,探讨了影响其组成的环境因素,对比说明了水蒸气蒸馏法、超临界萃取法、溶剂萃取法、压榨法、微波辐射诱导萃取法的优缺点。对植物性天然香料的分离原理与技术、现代仪器分析方法进行了综述,介绍了顶空分析法、固相富集法,并列出了植物性天然香料在各行业中的具体应用情况。指出今后植物性天然香料的研究方向是应用生物反应工程及微波技术等,以提高香料的提取收率,综合利用,进一步分离精制,开发出具有特效功能的高附加值产品。

关键词:植物性天然香料;组成;提取;分离;分析;应用

中图分类号:TQ654

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)04-0025-04

Research progress of natural aroma compounds in plants

WEN Fu-ji, YOO Kyungseun

(Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139050, Korea)

Abstract: Biological functionality and toxicity of natural aroma compounds such as terpenes, phenolics and alkaloids are introduced. Effects of environmental factors on the composition of extracted essential oils are discussed. The merits and demerits of the extraction processes including steam distillation, supercritical extraction, solvent extraction, pressurized extraction and microwave extraction are explained in detail. Separation principles and technologies for natural aroma compounds are discussed with the instrumental analysis covering headspace method and solid-phase microextraction (SPME). In this paper, various applications of natural aroma compounds are discussed in detail. Future research topics for natural aroma compounds are focused to develop the value-added chemicals having a high purity and an extraction efficiency by using bioreaction engineering and microwave technologies.

Key words: natural vegetable aroma compounds; composition; extraction; separation; analysis; application

植物性天然香料也称植物性精油(essential oil),是由植物的花、叶、茎、根和果实,或者树木的叶、木质、树皮和树根中提取的易挥发芳香组分的混合物。随着人们消费观念的改变,考虑到化学合成物质的安全性及环境问题,化学合成香料的用量逐渐减少,而天然香料的应用日益广泛。天然香料以其绿色、安全、环保等特点,日益受到人们的钟爱^[1],世界天然香料产量正以每年 10%~15% 的速度递增。中国拥有丰富的植物性天然香料资源,有 500 余种芳香植物广泛分布于 20 个省市,但由于提取加工工艺落后,香料资源只有部分被开发利用,很多植物性天然香料只能做到初步提取,而且收率和纯度都较低;甚至有一些产品被运到国外进行深加工。这不仅导致中国市场植物性天然香料紧缺,而且严重浪费中国的宝贵资源。

近年来,瑞士、美国、德国、日本和韩国等国家对天然香料的应用研究很活跃,主要趋向于研究天然

香料的功能性,如免疫性、神经系统的镇静性、抗癌性、抗老化性、抗炎性和抗菌性等。目前,中国有关天然香料提取的研究很多,但缺乏对深加工技术与高附加值产品方案的研究。因此,全面了解植物性天然香料的研究状况及提取技术,深入了解深加工技术及应用,探讨中国植物性天然香料的发展途径与趋势,具有深远的意义。

1 植物性天然香料的主要组成及功效

1.1 萜烯类系列

萜烯或萜烯醇是植物性精油中含量最高的萜系化合物,此类化合物不溶于水。根据生物合成中的基础物质即由 C₅ 构成的异戊二烯数的不同,又分成 5 类:含有 C₁₀ 的萜烯为单萜烯;含有 C₁₅ 的萜烯为倍半萜烯;含有 C₂₀ 的萜烯为双萜烯;含 C₃₀ 的萜烯为三萜烯;C₅ 单位个数超过 20 的为聚萜烯。

(1)单萜烯类的衍生物具有杀虫效果。如菊花

收稿日期:2004-12-09;修回日期:2005-03-04

作者简介:文福姬(1965-),女(朝鲜族),博士生,吉林化工学院副教授,从事助剂、香料等领域研究,0082-9405497,wen2004wen@sohu.com;
俞庆善(1967-),男,博士,光云大学教授,从事分离工程、香料等领域研究,0082-9405497,yooks001@hotmail.com。

科植物中提取的拟除虫菊类,在很低的浓度下活性很好,药效持续时间较长,且对人类及哺乳动物没有毒性。针叶树的主要单萜烯类,如 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬油精和香叶烯等,也有很好的杀虫性。单萜烯类的柠檬油精与香叶醇类还具有抗癌性^[2]。

(2)倍半萜烯类对各种菌类、病原型病毒有防御性能,而且在植物体内具有防御虫害功效。如从向日葵和艾蒿中提取的倍半萜烯内酯和棉子酚具有抗菌、抗病毒功效。

(3)双萜烯类对草食性动物有一定毒性,尤其是松树与热带豆科类植物的树脂中含量较多的松香酸。植物提取物中的佛波醇酯类刺激皮肤发疹,而且对哺乳动物也有毒性。

(4)三萜烯类品种很多,其中在亚洲和非洲生长的楝树中提取的柠檬苦素类化合物是很强的昆虫防御剂,在 0.1 mg/L 的低浓度下也有防御效果,所以用作农作物的防虫害剂。

(5)聚萜烯类存在于很多植物中,众所周知的有橡胶树中的乳胶,此类乳胶在其他植物中也能得到。其作用是受伤树皮的自我疗伤,而且对草食动物与微生物起到防御功能。

1.2 酚类系列

酚类物质具有多种生物功能,其中最主要的作用是对草食动物、昆虫和微生物的防御功能。酚类的类鱼藤酮是很强的杀虫剂,而异构体类黄酮具有抗雌激素作用,导致家畜的不孕。类黄酮存在于很多花和绿色植物叶子中,其功能是吸收过量的紫外线,只允许可见光通过,起到保护植物的作用。当紫外线增加时,植物体内的黄酮和黄酮醇的合成量也增多。此外,植物体内的植物抗毒素也具有抑制病原体侵入及抗菌作用。

植物性天然香料具有抗氧化性,是因为其组成中含有酚羟基、不饱和键和还原性原子等。这些成分除单独存在时具有抗氧化作用外,它们的组合会产生协同作用,使得还原性更强。如:针叶树提取物中的儿茶酚具有抗癌、抗老化作用,艾蒿类提取的酚类也有很好的抗氧化性^[3-4],百合科属中提取的异丁子香酚类具有镇痛作用^[5]。

1.3 生物碱系列

生物碱是很多植物中发现的含氮有机化合物,它在植物体内的生长调节作用不是很清楚,但人类大量食入生物碱时,显示出毒性。如土的宁、阿托品和毒芹碱等有一定的毒性,但少量服用时有医疗效果。吗啡、可待因、阿托品和麻黄素等是药用植物生

物碱,可卡因、咖啡因和烟碱等可作为非处方类兴奋剂或镇静剂。

2 植物性天然香料的提取

2.1 影响香料组成的环境因素

植物中提取的香料是由易挥发的多种芳香物质组成的混合物,其主要成分是由植物的遗传特性所决定,其含量依赖于栽培环境与采摘季节。表 1 是松树针叶提取物中主要组分的含量随季节变化的情况^[6]。因而世界精油的价格随植物的品种、季节和地域的不同,其变化幅度较大^[7]。

表 1 松叶提取液主要物质组成随季节的变化

| | 质量分数/% | |
|---------------|--------|-------|
| | 6 月 | 8 月 |
| α -萜烯 | 30.20 | 29.67 |
| DL-蒎烯 | 3.20 | 3.11 |
| 香叶烯 | 8.00 | 9.78 |
| β -水芹烯 | 14.05 | 19.67 |
| α -萜油烯 | 3.44 | 3.03 |
| 丁子香烯 | 4.31 | 4.50 |

2.2 提取技术

过去,提取天然香料一直沿用水蒸气蒸馏法、压榨法和有机溶剂萃取法等。水蒸气蒸馏法需要将原料加热,不适用于化学性质不稳定组分的提取;压榨法收率低;有机溶剂萃取法在去除溶剂时会造成产品质量下降或有机溶剂残留。

近年来,较新型的萃取分离技术是超临界萃取(SCFE)。目前工业上超临界萃取首选的溶剂是 CO_2 ,由于 CO_2 无毒、无味、不燃、无残留、价廉、易精制,所以对热敏性和易氧化产物的分离更具有吸引力^[8]。超临界流体萃取法有效地克服了传统分离方法的不足,它利用在临界温度以上的高压气体作为溶剂,分离、萃取、精制有机物^[9]。但超临界萃取对易挥发性组分和极性组分的提取效果不如水蒸气蒸馏法。如表 2 所示,对不同分离方法所得松树提取物的组成进行对比,可以看出,超临界萃取所得 α -萜烯、 β -萜烯与萜烯醇的含量低于水蒸气蒸馏法,而大根香叶烷和萜衍生物的含量高于水蒸气蒸馏法^[10]。其原因可能是水为极性溶剂,所以对含氧萜烯醇类的提取效果好,而水蒸气蒸馏法对难挥发组分的水解量增多,所以对大根香叶烷和萜衍生物等难挥发组分的提取效果差。

表2 超临界萃取法与水蒸气蒸馏法提取物组成的比较

| | 组成/% | |
|--------------|-------|-------|
| | 超临界萃取 | 水蒸气蒸馏 |
| α -萜烯 | 6.9 | 12.0 |
| β -萜烯 | 12.5 | 19.1 |
| 柠檬烯 | 33.8 | 37.1 |
| 萜烯醇 | 3.6 | 6.7 |
| 大根香叶烷 | 9.3 | 2.6 |
| 萜衍生物 | 5.0 | 0.4 |

此外,还有微波辐照诱导萃取法。与常规蒸馏法和萃取法相比,该法得到的产品质量最好,色泽浅,而且还体现出高效率、高选择性,不会破坏天然热敏物质的结构等优点,但其不足是只能获得部分主要组分^[11]。

近年来文献报道,通过生物工程技术,单萜烯在细菌转化作用下会发生结构变化,可以有效地提高天然香料中高品质组分的含量^[12]。

3 分离与分析方法

3.1 分离技术

芳香组分的分离及定结构技术也随着天然香料的发展带来了飞速发展。但中国提取的天然香料急于商品化,缺乏深加工应用,所以应该在提取过程中分离出有毒副作用的组分,分离成单质,进一步深加工,生产出高附加值的产品。但是从几十种组分混合而成的天然香料中分离出单组分的难度较大^[13]。

混合精油的分离方法是选择合适的极性溶剂与非极性溶剂,应用萃取原理进行初步分离,然后应用吸附工程原理进行吸附分离。如:精油溶解于蒸馏水,再用氯仿及乙酸乙酯逐次萃取,乙酸乙酯萃取液用液相层析管柱(Sephadex LH-20 column)进行分离,最后根据组分结构选择合适的吸附柱进行分离,得到单质^[14-16]。

3.2 分析方法

天然香料的分析研究主要用气-质联谱(GC/MS)及气相色谱(GC-FID),使用威廉质谱图库数据(Wiley library mass spectrum data)和标样进行定性定量研究^[17-18]。精油组成的GC/MS分析条件如下^[19]:仪器为HP 5890 series II GC,柱子为HP-1(60 mm × 0.25 mm × 0.25 μ m),运载气体为氦(1 mL/min),注射温度是250℃,箱温是50(5 min)~240℃,升温方式是3℃/min,注射量为1 μ L,分配比

为100:1。

此外,还辅助利用核磁共振波谱(NMR)及紫外吸收光谱进行分析^[20-21]。

通常在天然植物香料的分析中,首先提取所需的香料组分,其提取方法根据香料组成而定。当无须直接提取香料成分仅用于分析时,常用的方法有顶空分析法。此方法又可分为动态顶空分析法与静态顶空分析法。动态顶空分析法是用氮气吹入试管,以逐出香气成分捕集于吸附剂上,再加热吸附剂脱附香料成分,通入气相色谱进行分析。静态顶空分析法较简单,样品密封于容器中,用进样注射器取1 mL挥发性气体用气相色谱分析。但此分析法用于挥发性很低的植物分析时,很难检出微量组成,精确度较低。能弥补上述分析法之不足的方法有固相富集法(solid-phase microextraction, SPME)。该法是用高压载气诱导香料组分的挥发,更有利于少量样品中微量组成的分析,而且只要选择合适的吸附剂就可以选择性吸附有效组分,也可以分析微量异构体^[22]。

4 天然香料的应用

植物性天然香料广泛应用于食品行业的各个方面,主要用于软饮料、糖果、罐头、焙烤食品、酒类和烟草类等,还用作食品和水果的天然保鲜剂^[23]。

芳香疗法可以增加人体免疫力,治疗呼吸系统疾病,消除疲劳与忧虑,减轻精神压力,促进睡眠^[24-25],如迷迭香和薰衣草能治疗气喘病。近年德国人发明的“森林浴”,在欧洲和韩国等国家颇为盛行,其目的在于让人们吸取苍松、古柏散发出来的香气防病健身。

从植物提取物中分离而得到的单质,可以用于生产具有抗癌、抗氧化、抗消炎和抗病毒等功效的药品^[26]。

天然香料具有驱虫、防霉和杀菌作用,能够制成驱虫剂、防霉剂与消毒剂等高档日用品。据报道,有40种精油可作为蚊和毛蚊的驱避剂,而且有些已被广泛应用。在化妆品行业中,也可以用来制备天然香味剂、天然防腐剂及营养剂。另外,还应用于牙膏、洗涤剂、橡胶、塑料、卫生用品、文具、纸张等行业中。

植物提取物也是电镀工业良好的增光剂和工业助剂。它可以作为矿物浮选剂、光学仪器的清洗剂、溶剂和油漆的稀释剂、木材黏合剂和重金属消除剂等。此外,它在油墨、纺织品、建筑材料和革制品等

行业的用量也越来越大,尤其是作为饲料加香剂,可以促进家禽、家畜的食欲,受到人们的高度重视^[27]。

5 结语

从古到今,化妆品和医药的主原料主要是化学合成品和动物提取物,但它们多少存在毒副作用,而植物提取物在安全性与功效上有其优越性,越来越受到人们的关注。中国有中医学的基础,所以植物提取物的应用较早且很广泛,但技术水平远远不能满足作为天然香料的要求,有待进一步深入研究。发达国家天然香料的研究方向是提高收率,综合利用,进行深加工,开发具有特效功能性的高附加值产品。笔者认为今后的研究方向应为:

(1)应用生物反应工程及微波辐射诱导等新技术,再根据原料及产品的要求选择合适的工艺路线,以提高精油的提取率,有效利用宝贵的天然资源。

(2)深入研究天然香料提取物的分离、定性工作,开发出高附加值的产品。如制备可以增加免疫力、治疗呼吸系统疾病的药品,或者研制成具有抗癌、抗病毒、抗氧化和抗炎等作用的医药品,以提高产品的经济性。

(3)采用生物技术方法模拟天然植物代谢过程生产出的化合物,已被欧洲和美国食品法认定为“天然的”产品^[28],因此可以采用生物合成技术生产一些用量较大的香料,用以替代化学合成香料。

(致谢:本课题研究是 2003 年度光云大学校内学术研究经费资助项目。)

参考文献

- [1] 胡文,何静,樊永明.[J].精细与专用化学品,2004,12(6):6-9.
- [2] Chung Haegon, Bang Inki, Seong Naksul.[J]. Korean J Crop Sci, 2003, 48(Suppl):41-48.
- [3] Hong Chulun.[J]. J Koren Soc Appl Biol Chem, 2004, 47(1):124-129.
- [4] Wu Tianshung, Tsang Zhihjing, Wu Peilin, et al.[J]. Bioorg Med Chem, 2001, 9(1):77-83.
- [5] Lee Junga, Pak Chunho.[J]. J Kor Soc Hort Sci, 2002, 43(3):343-346.
- [6] Song Hongkeun.[J]. Mokchae Konghak, 1994, 23(1):49-54.
- [7] Kim Jochun.[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(19):3279-3292.
- [8] 刘红梅.[J].北京联合大学学报,2003,17(3):94-96.
- [9] Khajeh M, Yamini Y, Sefidkon F, et al.[J]. Food Chemistry, 2004, 84(4):587-591.
- [10] Woo Gaungyaul, Kim Konghwan, Lee Mijung, et al.[J]. Korean J Food Sci Technol, 1999, 31(5):1268-1274.
- [11] 王关林,石岩夫.[J].化工进展,2000,(4):30-32.
- [12] Yoo S K, Day D F.[J]. Process Biochemistry, 2002, 37(7):739-745.
- [13] Lee Mi-jeong, Lee Yanghong, Yang Jiyoung, et al.[J]. J Korean Soc Food Sci Nutr, 1998, 27(4):568-573.
- [14] Lee Sangkye, Kim Jinkyu, Ham Yeonho.[J]. Mokchae Konghak, 2004, 32(1):59-66.
- [15] Song Hongkeun.[J]. Mokchae Konghak, 2001, 29(4):97-102.
- [16] Lee Hakju, Choi Yunjeong, Choi Don-ha, et al.[J]. Mokchae Konghak, 2003, 31(5):49-56.
- [17] Sohn Kwanhwa, Song Jisook, Chae Youngam, et al.[J]. J Kor Soc Hort Sci, 1998, 99(6):809-813.
- [18] Anne Gauvin, Harimisa Ravaomanarivo, Jacqueline Smadja, et al.[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1029(1):279-282.
- [19] Yang Jaekyung, Kang Byungkook, Kim Taehong, et al.[J]. Korean J Biotechnol Bioeng, 2002, 17(4):357-364.
- [20] Oprean R, Tamas M, Sandulescu R, et al.[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1998, 18(4-5):651-657.
- [21] Oprean R, Oprean L, Sandulescu R, et al.[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2001, 24(5-6):1163-1168.
- [22] Song Jisook, Ryu Sunoh, Kim Kwansu, et al.[J]. Kor J Intl Agri, 1999, 11(1):107-125.
- [23] 杜传来,王佳红,郁志芳.[J].食品工业科技,2004,25(5):135-138.
- [24] Sawamura M, Son U-S, Choi H-S, et al.[J]. International Journal of Aromatherapy, 2004, 14(1):27-36.
- [25] Na Kijeong, Kang Hayoung, Oh Jonghwan, et al.[J]. Korean J of Lab Anim Sci, 1998, 14(1):93-96.
- [26] Kim Jonghan, Kim Haekyung, Jeon Sunbok, et al.[J]. Tetrahedron Letters, 2002, 43(35):6205-6208.
- [27] Kim Yungeun.[J]. Mokchae Konghak, 1997, 25(4):1-9.
- [28] 辛玲,俞冬,齐凤兰.[J].香料香精化学品,2004,(4):31-33. ■

《中国粉体工业通鉴》(2005 版)征订启事

《中国粉体工业通鉴》(2005 版)收录了 2004 年度发生的相关粉体资讯,设有政策信息、专家论坛、论文选萃、市场经纬、行业动态、成果推介、专利信息、项目信息、业界精英、他山之石、行业媒体等 11 个栏目,全书共 50 余万字。该书涵盖与粉体工业相关的国家产业政策信息、专家评述粉体行业现状及前景的言论和论文、有关粉体行业科技、经济、市场动态,以及粉体新产品、新技术、新设备、新成果的大量资讯,尤其是大量的大专院校科研院所成果推介信息、专利信息、招商引资信息、寻求技术合作及转让信息、拟在建项目等,项目数量多,信息量大。

每本定价 200 元,可办理邮购,免收印刷品挂号费,款到即邮。

联系人:张劲松 电话:010-64444112/6444411 传真:010-64444026 E-mail:zhangjs@cheminfo.gov.cn
汇款地址:100029 北京安外小关街 53 号 收款人:北京中化信深达信息技术有限责任公司联合征订中心