

# 超声波法提取芫荽茎叶挥发油和 阻断 N-亚硝基二甲胺生成作用的研究

陆占国<sup>1</sup>, 郭红转<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江哈尔滨 150076; 2. 安徽工程科技学院, 安徽芜湖 241000)

**摘要:**研究了超声波法提取芫荽茎叶挥发油以及挥发油对 N-亚硝基二甲胺合成的阻断作用和对亚硝酸钠的清除作用。结果显示, 超声波最佳提取条件为 25℃, 时间 100min, 提取功率 60%, 该条件下的芫荽茎叶挥发油的提取率可达 0.284%。芫荽茎叶挥发油具有阻断 NDMA 生成的显著作用, 同时也能有效清除亚硝酸盐。NDMA 生成阻断率最大为 70.00%; 对 NaNO<sub>2</sub> 的清除率最大为 75.76%。

**关键词:** 芫荽, 挥发油, N-亚硝基二甲胺, 亚硝酸钠, 阻断, 清除

**Abstract:** The extraction conditions of Coriander leaf essential oil by ultrasonic method and the inhibitory effects on the formation of N-nitrosodimethylamine and elimination of sodium nitrite were studied. The result showed that the optimum extraction condition is 25℃, 100min at power 60%, and the yield is 0.284%. The maximum inhibition rate of the extract on the formation of N-nitrosodimethylamine and NO<sub>2</sub>-elimination capabilities of coriander leaf essential oil was 70.00% and 75.76%, respectively.

**Key words:** Coriander; essential oil; N-nitrosodimethylamine; sodium nitrite; inhibition; elimination

中图分类号: TS201.1 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2006)07-0063-03

芫荽又名胡荽, 俗称香菜等, 学名为 *Coriandrum Sativum* L. 英文名为 Coriander。芫荽属伞形科植物, 为一年生香辛叶类蔬菜, 是人类历史上用于药用和调味食品上最古老的芳香蔬菜之一, 全国各地均有栽培。香菜的叶、根、茎、籽均可入药, 作为治病的良药, 已有悠久的历史。中医以全草入药, 主治麻疹透发不快, 食物积滞, 感冒风寒、痢疾下血, 肛门脱出等<sup>[1,2]</sup>。N-亚硝基二甲胺 (NDMA: N-Nitrosodimethylamine) 是当

前最令人关注的一类化学致癌物质, 它能引起人和动物的肝脏等多种器官的恶性慢性肿瘤。正常情况下, 人们直接从食物中摄入的亚硝胺量虽然很少, 但是形成亚硝胺类的前体物质亚硝酸盐与仲胺却大量存在于食物中及产生于食物在体内的代谢过程中, 无论在实验室和自然条件下, 还是在人和动物体内均能反应生成亚硝胺类化合物, 因此, 阻断亚硝胺合成或消除亚硝胺的前体物质是防治癌病的有效途径之一。许钢<sup>[3]</sup>、吴春<sup>[4]</sup>报道了植物提取物对 NDMA 生成具有阻碍作用。泽村<sup>[5]</sup>报道了柑桔类精油对 NDMA 有最高 85% 的生成阻碍作用。本文采用超声波法提取了香菜的精油, 研究了香菜精油对 NDMA 生成的抑制作用以及清除亚硝酸钠作用效果, 为有效利用香菜资源, 提高香菜附加价值和开发健康保健食品提供了参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与设备

芫荽 哈尔滨市售, 盐酸、亚硝酸钠、 $\alpha$ -萘胺、N-1-萘乙二胺盐酸盐、对氨基苯磺酸、二甲胺溶液、无水碳酸钠、柠檬酸钠 均为分析纯。

KQ3200DE 型超声波清洗器, 721 分光光度计, UV-8 三用紫外分析仪, PP-25 型 pH 计。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 超声波挥发油萃取** 将新鲜芫荽根茎分离, 洗净, 沥干, 切碎, 取 300g 加入无水乙醚 (原料/乙醚=1/2, w/v), 分别改变萃取时间、温度和功率进行单因素条件探讨, 考察各因素对得油率的影响。萃取后过滤, 滤液用干燥剂干燥, 脱色除杂, 常压浓缩除乙醚得挥发油。

### 1.2.2 NDMA 生成阻断率和亚硝酸盐消除率的测定

**1.2.2.1 测定原理** 在模拟人体胃液的条件下, 二甲胺与亚硝酸钠在 37℃ 条件下, 可生成 NDMA, 反应式

收稿日期: 2005-10-08

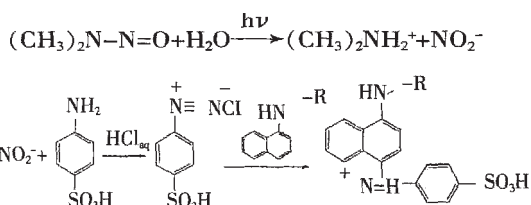
作者简介: 陆占国 (1954-), 男, 工学博士, 教授, 主要从事精油、香料的研究。

基金项目: 黑龙江省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)

如下:



当加入精油时,精油与亚硝酸钠优先反应将亚硝酸钠消耗掉,使二甲胺不能与亚硝酸钠反应生成 NDMA。如果有 NDMA 生成的话,在紫外光照射下,NDMA 可分解成原来的二甲胺的亚硝酸盐。亚硝酸根在弱酸性条件下,能与对氨基苯磺酸重氮化生成偶氮化合物,再与  $\alpha$ -萘胺偶合生成红色偶联化合物,测定溶液吸光度可知亚硝酸盐浓度,以及 NDMA 生成状况及亚硝酸盐清除效果。



1.2.2.2 对 NDMA 生成阻断率测定 取 0.5mol/L (pH 3.0) 柠檬酸钠-盐酸缓冲液 5.0mL,加入到 10mL 容量瓶中,加入 1mmol/L 亚硝酸钠溶液 0.5mL,加入所定用量的香菜提取油样液,再加 1mmol/L 二甲胺溶液 0.5mL,然后将溶液定容到刻度,37℃下反应 1h。取 2.0mL 反应液于 7cm<sup>2</sup> 的玻皿中,加入 1.0mL 0.5% 碳酸钠溶液,紫外灯照射 15min,取出后加入 1% 对氨基苯磺酸和 0.1%  $\alpha$ -萘胺各 3.0mL,加水定容 10mL,放置 15min 显色后在波长 525nm 比色测定,计算阻断率:

$$\text{阻断率} = (A_0 - A_x) / A_0 \times 100\%$$

$A_0$ -不加提取油的空白实验的吸光度值;

$A_x$ -各组样品的吸光度值。

1.2.3 对  $\text{NaNO}_2$  清除作用的测定

1.2.3.1 亚硝酸钠标准曲线的绘制<sup>[6]</sup> 分别准确吸取 5 mg/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  $\text{NaNO}_2$  量 0.0、1.0、2.0、4.0、5.0、7.5、10.0、12.5 $\mu\text{g}$ )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。

1.2.3.2 对亚硝酸盐的清除作用的测定 将 0.5mol/L 的柠檬酸钠-盐酸缓冲液 (pH3.0) 5mL 置于 10mL 容量瓶中,加入 100mg/kg 的  $\text{NaNO}_2$  溶液 1mL,再分别加入所定用量的提取油样液,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,计算清除率,并且根据标准曲线对阻断率进行定量。

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

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

## 2 结果与分析

### 2.1 超声波萃取条件的探讨

超声波萃取过程是一个物理过程,浸提过程中无化学反应,被浸提的生理活性物质保持不变,可极大地提高提取效率,尤其是对植物细胞壁内物质的提取,比传统的溶剂煎煮法有明显优势。首先,分别对萃取功率、温度以及时间三因素进行了探讨。在 25℃下,分别使用 40%、60%、80%、100% 功率萃取 100min,得到了提取功率对得油率影响的相关图 1。由图 1 可知,萃取功率大于 60% 时的得油率并没有明显增加,说明使用 60% 的萃取功率就可以得到最大得油率。

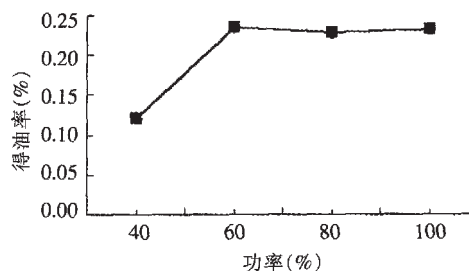


图 1 萃取功率对得油率的影响

使用 60% 功率,分别在 25、30、35、40℃下提取 100min,得到了温度和得油率相关图 2。从图 2 可知,得油率在 25、30、35℃下没有大的差异,但是,继续提高温度得油率下降,可能是因为随着温度的增加,由于挥发油的挥发造成损失,所以在提取挥发油时,较高温度下的操作对得油率的提高不利。

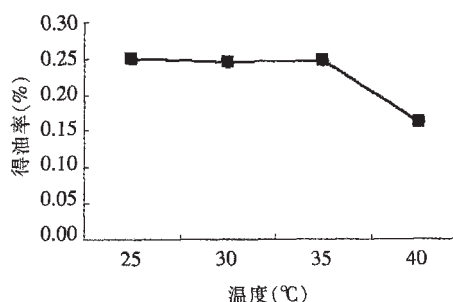


图 2 萃取温度对得油率的影响

在 25℃下,功率为 60% 条件下分别提取 0、80、100、120min,得到时间和得油率相关图 3。由图 3 得知,提取时间在 100min 之前提取效果随时间的增加而有不同程度的提高,当提取时间为 100min 时得油率最高,但是,延长萃取时间得油率出现下降趋势。

根据上述单因素实验结果确定了超声波法提取芫荽茎叶挥发油的最佳条件是 25℃,100min,功率 60%。在该条件进行萃取获得挥发油 0.284%,该挥发油被用于 NDMA 合成阻断作用和亚硝酸盐的清除作

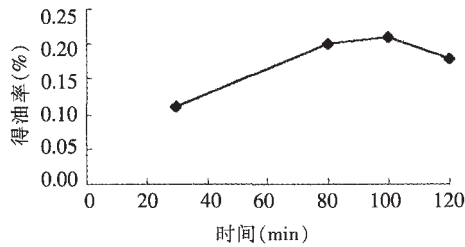


图3 萃取时间对得油率的影响

用的研究。

## 2.2 提取油用量对 NDMA 合成的阻断及对亚硝酸盐消除作用的影响

### 2.2.1 对 NDMA 合成的阻断作用

不同用量挥发油对 NDMA 生成阻断作用见图 4。由图 4 可知, 芫荽茎叶提取油对 NDMA 合成阻断作用开始时随样液量的增加明显增强。当提取油的用量从 0.10mL 增加到 0.6mL 时, 阻断率从 13.13% 突增到 67.5%。当挥发油用量为 1.5mL 时, 阻断作用最高达 70.00%。但是, 当继续增加用量时, 阻断率没有出现继续增加趋势, 由此可知, 香菜茎叶挥发油具有 NDMA 合成阻断作用是显而易见的。

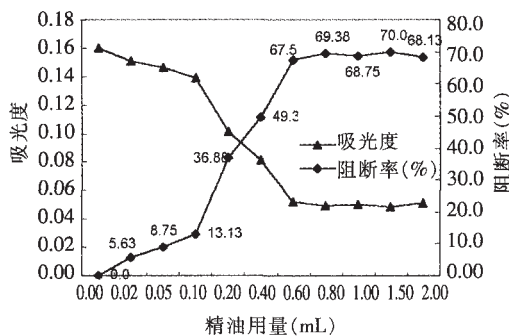


图4 挥发油用量对 NDMA 的生成阻断作用

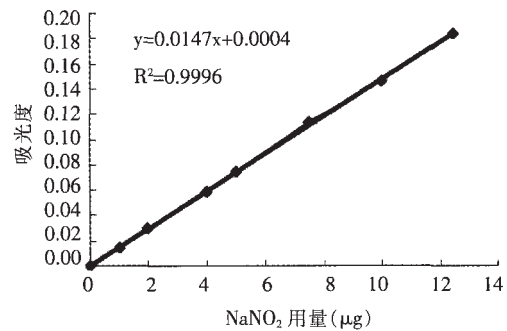
### 2.2.2 对 NaNO<sub>2</sub> 的清除作用

#### 2.2.2.1 NaNO<sub>2</sub> 标准曲线的绘制

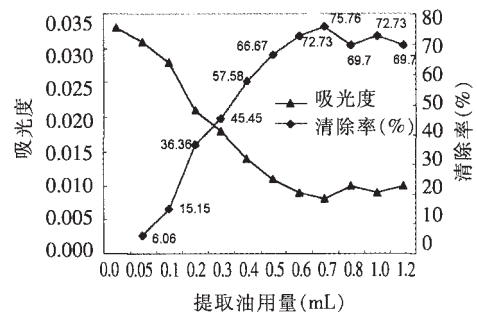
首先, 用亚硝酸钠配制了不同浓度溶液, 测定了吸光度, 由此绘制了 NaNO<sub>2</sub> 含量标准曲线如图 5 所示。利用该标准曲线可以从吸光度得知亚硝酸盐含量, 从而得知提取油对亚硝酸盐的清除能力。

#### 2.2.2.2 提取油对 NaNO<sub>2</sub> 的清除作用

不同提取油用量对 NaNO<sub>2</sub> 的清除作用测定结果显示在图 6。由图 6 的结果可知, 未加芫荽茎叶挥发油的 0 号中的 NaNO<sub>2</sub> 的含量为 22.45mg, 随着加入的芫荽茎叶挥发油的量增加, 清除作用有增强的趋势, 但当芫荽茎叶挥发油的量达到 0.7mL 时, 清除作用趋于最大, 这时在反应容量瓶中有 5.44mg 的 NaNO<sub>2</sub> 相当于清除了

图5 NaNO<sub>2</sub> 含量标准曲线

17.01mg 的 NaNO<sub>2</sub>, 对 NaNO<sub>2</sub> 的清除率为 75.76%。当提取油的量继续增大, 清除作用趋于平缓或稳定。当样液量为 0.5mL 时即清除作用可达到 60% 以上, 清除作用较好。

图6 提取油用量对 NaNO<sub>2</sub> 的清除作用

以上研究结果表明, 香菜茎叶挥发油具有阻断 NDMA 合成的显著作用, 最大阻碍率为 70.00%。同时也能有效清除亚硝酸盐, 最大清除率为 75.76%, 为进一步开发香菜新功能提供了有用信息。

## 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] 许钢, 张虹, 庞洁. 竹叶提取物对亚硝化反应抑制作用的研究[J]. 郑州工程学院学报, 2001(1): 69~72.
- [4] 吴春, 张立惠, 孔琦, 朱双鹏. 杜仲提取物对亚硝化反应的抑制作用[J]. 化学与粘合, 2005, 27(3): 183~185.
- [5] M Sawamura, 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.
- [6] 国家技术监督局颁发. 食品卫生检验方法理化部分[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.