

台灣土肉桂中肉桂醛與乙酸肉桂酯之分析方法與萃取程序開發探討

張瑋麟、張耀南；曾耀銘

E-mail: 9300042@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究主要在於進行人工栽培土肉桂 (*Cinnamomum osmophloeum* Kaneh.) 中有效成分萃取程序開發與分析方法之探討。實驗主要目的在於針對土肉桂不同部位中肉桂醛及乙酸肉桂酯進行超臨界二氧化碳流體萃取方法之探討。首先以索氏萃取裝置，利用乙醇針對土肉桂不同年份部位之土肉桂進行萃取，萃取時間為五小時，並利用HPLC分析定量，結果以第一年之嫩葉(6年樹齡)中乙酸肉桂酯含量最高，為25.36 mg/g，第二年之成熟葉(3年樹齡)中肉桂醛含量最多，為23.79 mg/g。以分析型超臨界二氧化碳萃取裝置，進行上述之嫩葉與成熟葉最適萃取條件的探討，結果以40 °C、2500 psi，靜態萃取5 min，動態萃取35 min為嫩葉中乙酸肉桂酯最佳之萃取條件，含量為29.06 mg/g；而成熟葉中肉桂醛最好條件則以50 °C、3500 psi，靜態萃取10 min，動態萃取20 min萃取四次，含量為22.55 mg/g。另外，利用分段萃取，在第一階段(40 °C, 1500 psi)乙酸肉桂酯可萃出3.68 mg/g，而肉桂醛萃出2.33 mg/g，第二階段(50 °C, 3500 psi)乙酸肉桂酯可萃出0.36 mg/g，肉桂醛萃出19.76 mg/g，由此可知，在不同溫度壓力的變化具有粗分離的效果。以上測試結果，以超臨界二氧化碳萃取方法可達傳統溶劑乙醇萃取之效率，並可縮短萃取時間同時減少溶劑使用，是一種快速、方便又無污染的萃取技術。以分析型超臨界萃取測試結果為基礎，進行製備型放大實驗，結果顯示，相同條件下製備型萃取結果，以第一年嫩葉(3年樹齡)為例，乙酸肉桂酯含量為20.00 mg/g，成熟葉以第二年之成熟葉(3年樹齡)肉桂醛含量為21.74 mg/g以達分析型萃取乙酸肉桂酯含量20.08 mg/g，肉桂醛含量22.55 mg/g的九成以上。另外，利用製備型裝置於探討土肉桂葉精油之萃取效率，則選擇在低溫低壓的條件(40 °C、1500 psi)下，嫩葉精油萃取率可達1.4%，成熟葉可達1.7%。

關鍵詞：0

目錄

封面內頁 簽名頁 授權書？中文摘要？英文摘要？誌謝？目錄？圖目錄？表目錄？	1
第一章 前言	1
第二章 相關文獻簡介	2
2.1 肉桂簡介	2
2.1.1 緒言	2
2.1.2 土肉桂簡介	2
2.1.3 肉桂的應用	6
2.1.4 土肉桂之應用	9
2.1.5 肉桂醛簡介	9
2.1.6 肉桂醛的應用	14
2.1.7 乙酸肉桂酯簡介	14
2.1.8 乙酸肉桂酯之應用	14
2.2 精油之萃取方法	17
2.3 肉桂之進出口現況	19
2.4 超臨界二氧化碳流體萃取	21
2.4.1 前言	21
2.4.2 超臨界流體	21
2.4.3 超臨界流體萃取	25
第三章 研究材料與方法	39
3.1 研究材料	39
3.2 藥品與材料	39
3.3 儀器設備	40
3.4 研究方法	43
3.4.1 樣品之水分含量測定	43
3.4.2 有機溶劑萃取	43
3.4.3 分析型超臨界二氧化碳萃取	45
3.4.4 製備型超臨界二氧化碳萃取	48
3.4.5 分析方法	50
第四章 結果與討論	53
4.1 樣品之水分含量測定	53
4.2 肉桂醛、乙酸肉桂酯標準品之HPLC分析	54
4.3 有機溶劑萃取	54
4.4 分析型超臨界二氧化碳萃取	59
4.5 製備型超臨界二氧化碳萃取	86
第五章 結論與展望	97
參考文獻	100
附錄	109
圖2.1 土肉桂主要成分之結構圖	5
圖2.2 苯甲醛與乙醛合成肉桂醛之反應	13
圖2.3 CO ₂ 壓力對溫度之相圖	22
圖2.4 溫度及壓力對CO ₂ 超臨界流體擴散性之影響	24
圖2.5 溫度壓力對二氧化碳密度之影響	26
圖2.6 超臨界流體萃取的三個作用機制	29
圖2.7 超臨界二氧化碳萃取裝置之示意圖	37
圖3.1 分析型超臨界二氧化碳萃取裝置	41
圖3.2 製備型超臨界二氧化碳萃取裝置	42
圖3.3 索氏萃取裝置	44
圖4.1 肉桂醛之標準曲線圖	55
圖4.2 乙酸肉桂酯之標準曲線圖	56
圖4.3 乙醇萃取肉桂醛時間之趨勢圖	58
圖4.4 乙醇萃取不同年份及部位土肉桂之肉桂醛含量	60
圖4.5 乙醇萃取不同年份及部位土肉桂之乙酸肉桂酯含量	61
圖4.6 乙酸肉桂酯與肉桂醛之相互轉化反應	62
圖4.7 在40 °C下壓力對成熟葉萃取效果的影響	66
圖4.8 在50 °C下壓力對成熟葉萃取效果的影響	67
圖4.9 在60 °C下壓力對成熟葉萃取效果的影響	68
圖4.10 在40 °C下壓力對嫩葉萃取效果的影響	69
圖4.11 在50 °C下壓力對嫩葉萃取效果的影響	70
圖4.12 在60 °C下壓力對嫩葉萃取效果的影響	71
圖4.13 嫩葉中乙酸肉桂酯萃取時間趨勢圖	72
圖4.14 成熟葉中肉桂醛萃取時間趨勢圖	73
圖4.15 靜態萃取時間對成熟葉中肉桂醛影響	74
圖4.16 靜態萃取時間對嫩葉乙酸肉桂酯影響	75
圖4.17 不同萃取時間分配次數對成熟葉中肉桂醛萃取率影響	78
圖4.18 不同年份嫩葉中乙酸肉桂酯的含量	80
圖4.19 不同年份成熟葉與細枝中肉桂醛的含量	81
圖4.20 分段萃取成熟葉之HPLC層析圖	83
圖4.21 乙醇萃取與超臨界二氧化碳萃取土肉桂	84
成熟葉肉桂醛含量比較	84
圖4.22 乙醇萃取與超臨界二氧化碳萃取土肉桂	85
嫩葉乙酸肉桂酯含量比較	85
圖4.23 在40 °C不同壓力萃取嫩葉中乙酸肉桂酯含量	87
圖4.24 在50 °C不同壓力萃取成熟葉中肉桂醛含量	88
圖4.25 不同萃取時間分配對成熟葉中肉桂醛之探討	89
圖4.26 製備型超臨界二氧化碳萃取之土肉桂葉精油	91
圖4.27 肉桂醛標準品之GC MASS鑑定圖譜	93
圖4.28 乙酸肉桂酯標準品之GC MASS鑑定圖譜	94
圖4.29 土肉桂成熟葉精油之GC MASS圖譜	95
圖4.30 土肉桂嫩葉精油之GC MASS圖譜	96
表2.1 省產土肉桂葉部精油主要成分	4
表2.2 肉桂精油對微生物之抑制性	8
表2.3 土肉桂精油成分之生物活性	9
表2.4 土肉桂精油成分對細菌之MIC值	11
表2.5 土肉桂精油及其成分對歐洲室塵及美洲室塵的校正死亡率(%)	12
表2.6 肉桂醛對細菌之MIC值	15
表2.7 肉桂醛及其相關化合物對歐洲及美洲室塵的校正死亡率(%)	16
表2.8 歷年肉桂、肉桂花製品進出口量值	

統計表 20 表2.9 常用超臨界流體萃取劑的臨界特性 27 表4.1 不同年份及部位之土肉桂水分含量比較 53 表4.2 不同有機溶劑萃取土肉桂中之肉桂醛含量 57 表4.3 不同溫度壓力對乙酸肉桂酯萃取效果之影響 63 表4.4 不同溫度壓力對肉桂醛萃取效果之影響 63 表4.5 CO₂流體用量對成熟葉中肉桂醛萃取效果之影響 77 表4.6 不同溫度對土肉桂精油萃取效果之影響 90

參考文獻

1. 尹華文(1991)不同營養系之省產土肉桂葉部精油收率及成分組成之差異。中華林學季刊, 24: 83-104。
2. 王振瀾(1987)土肉桂造林木之精油收率及成分分析。林業試驗所研究報告季刊, 2: 129-144。
3. 王振瀾、尹華文(1991)栽培地區及生長季節對土肉桂葉精油含量成分之影響。林業試驗所研究報告季刊, 6: 313-328。
4. 林天書、尹華文(1995)肉桂類精油防治白蟻效能之研究。林業試驗所研究報告季刊, 10(4): 459-464。
5. 林讚標(1992)土肉桂專論。林業叢刊第38號, 台灣省林業試驗所編印。
6. 侯傑懷(2000)超臨界流體萃取在中草藥活性成分之應用-辛夷。國立中原大學化學系研究所碩士論文。
7. 孫國榮(1999)二氧化碳超臨界流體萃取-溶解度之探討。輔仁大學化學研究所碩士論文。
8. 張麗卿(1991)中藥材桂枝、桂皮藥效成分之定量研究及LCEC測定中藥酚類成分可行性之研究。國立台灣師範大學化學研究所碩士論文。
9. 陳育川(2002)應用界面活性劑於超臨界二氧化碳萃取親水性物質。國立交通大學應用化學研究所碩士論文。
10. 陳冠憲(2000)以索式與超臨界二氧化碳萃取番茄紅素及其穩定性之研究。國立成功大學化學系研究所碩士論文。
11. 陳品方(2000)台灣杉與土肉桂精油及其成分之生物活性。國立台灣大學森林學研究所碩士論文。
12. 傅明仁、呂冠霆、柯淑惠、潘懷宗(1996)超臨界二氧化碳萃取紅檜木屑之成分分析研究:和水蒸氣蒸餾法及溶劑萃取法相比較。藥物食品分析, 4(3): 203-214。
13. 楊志頌(1998)鮪魚眼窩油之超臨界二氧化碳萃取及其氧化安定性之探討。國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。
14. 劉昌樹(2000)鯖魚蒸油之超臨界二氧化碳精製。國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。
15. 劉業經、呂福原、歐辰雄(1994)台灣樹木誌。國立中興大學農學院叢書出版委員會。
16. 潘怡瑾(2000)以超臨界二氧化碳萃取中藥藥材柏子仁之研究。國立台灣大學化學工程研究所碩士論文。
17. 潘懷宗、劉晉魁、周良穎、李沐勳(1994)利用超臨界二氧化碳萃取砂仁、丁香及當歸中之油性及香味成分。18. 潘懷宗、劉晉魁、周良穎、謝秉甫、李沐勳(1994)利用超臨界二氧化碳萃取肉桂中之精油成分:並與水蒸氣蒸餾法進行比較。中台灣醫學科學雜誌, 5: 199-207。
19. 鄭人瑞(1996)超臨界流體層析與萃取關聯性之探討。國立交通大學應用化學研究所碩士論文。
20. 盧建宏(2000)以傳統溶劑及超臨界二氧化碳萃取薑辣味成分之研究。國立成功大學化學系研究所碩士論文。
21. 謝寶全(2000)肉桂萃取液之抑菌作用。台灣農業化學與食品科學, 38: 184-193。
22. 沈海、郝立勤(1997)雲南肉桂產業化發展探討。雲南化工, 3: 13-15。
23. 劉永準(1997)充分利用熱區資源發展墾區肉桂生產。廣西熱作科學, 3: 36-39。
24. Baysal, T. and Starmans, D. A. J. (1999) Supercritical carbon dioxide extraction of carvone and limonene from caraway seed. *Journal of Supercritical Fluids* 14: 225-234.
25. Chang, S. T., Chen, P. F. and Chang, S. C. (2001) Antibacterial activity of leaf essential oil and their constituents from *Cinnamomum osmophloeum*. *Journal of Ethnopharmacology*. 77: 123-127.
26. Diaz-Maroto, M. C., Perez-Coello, M. S. and Cabezude, M. D. (2002) Supercritical carbon dioxide extraction of volatiles from spices comparison with simultaneous distillation extraction. *Journal of chromatography A*, 947: 23-29.
27. Doneanu, C. and Anitescu, G. (1998) Supercritical carbon dioxide extraction of *Angelica archangelica* L. root oil. *Journal of supercritical fluids* 12: 59-67.
28. Floch, F. L., Tena, M. T., Rios, A. and Valcarcel, M. (1998) Supercritical fluid extraction of phenol compounds from olive leaves. *Talanta* 46: 1123-1130.
29. Gomez, A. M. and Martinez de la Ossa, E. (2002) Quality of borage seed oil extracted by liquid and supercritical carbon dioxide. *Chemical engineering Journal* 88: 103-109.
30. Gong, F. Ling, Y. Z., X, Q. S. and Chau, F. T. (2001) Gas chromatography mass spectrometry and chemometric resolution applied to the determination of essential oils in *Cortex Cinnamomi*. *Journal of Chromatography A*, 905: 193-205.
31. Imai, T. Yasuhara, K. Tamura, T. Takizawa, T. Ueda, M. Hirose, M. and Mitsumori, K. (2002) Inhibitory effects of cinnamaldehyde on 4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone-induced lung carcinogenesis in rat H2 mice. *Cancer Letters* 175: 9-16.
32. Jantan, I.B. and Goh, S.H. (1992) Essential oils of *cinnamomum* species from peninsular malaysia. *The Journal of Essential Oil Research*, 4: 161-171.
33. Jayatilaka, A., Poole, S. S., Poole, C. and Chichila, T. (1995) Simultaneous micro steam distillation/solvent extraction for the isolation of semivolatile flavor compounds from cinnamon and their separation by series coupled column gas chromatography. *Analytica Chimica Acta* 302: 147-162.
34. Koh, W.S., Yoon, S.Y., Kwon, B.M., Jeong, T.C., Nam, K.S. and Han, M.Y. (1998) Cinnamaldehyde inhibits lymphocyte proliferation and modulates T-cell differentiation. *International Journal of Immunopharmacology*, 20: 643-660.
35. Kreydiyyeh, S. I., Usta, J. and Copti, R. (2000) Effect of cinnamon, clove and some of their constituents on the Na⁺-K⁺ -ATPase activity and alanine absorption in the rat jejunum. *Food and Chemical Toxicology*, 38: 755-762.
36. Lee, H. S., Kim, B. S. and Kim, M. K. (2002) Suppression effect of *cinnamomum cassia* bark derived component on nitric oxide synthase. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 7700-7703.
37. Mau, J.L., Chen, C.P. and Hsieh, P.C. (2001) Antimicrobial effect of extracts from chinese chive, cinnamon, and *corne fructus*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 183-188.
38. Mira, B., Blasco, M., Berna, A., and Subirats, S. (1999) Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel effect of operation conditions on the extract composition. *Journal of supercritical fluids*, 14: 95-104.
39. Motohashi, N., Yamagam, C., Tokuda, H., Okuda, Y., Ichiishi, E., Mukainaka, T., Nishino, H. and Saito, Y. (2000) Structure-activity relationship in potentially anti-tumor promoting benzalacet derivative, as assayed by the Epstein-Barr virus early antigen activation. *Mutation Research*, 464: 247-254.
40. Nielsen, P. V. and Rios, R. (2000) Inhibition of fungal growth on bread by volatile components from spices and herbs and the possible application in active packaging, with special emphasis on mustard essential oil. *Journal of Food Microbiology* 60: 219-229.
41. Ouattara, B., Sabato, S. F. and Lacroix, M. (2000) Combined effect of antimicrobial coating and gamma irradiation on shelf life extension of pre-cooked shrimp (*penaeus* spp.). *Journal of Food Microbiology* 68: 1-9.
42. Ouattara, B., Simard, R.E., Holley, R.A., Piette, G.J.-P. and Begin, A. (1997) Antibacterial activity of selected fatty acids and essential oils against six meat spoilage organisms. *International Journal of Food Microbiology*, 37:

155-162. 43. Perretti, G., Miniati, E., Montanari, P. and Fantozzi, P. (2003) Improving the value of rice by product by SFE. *Journal of Supercritical Fluids* 26: 63-71. 44. Reverchon, E. and Marrone, C. (1997) Supercritical extraction of clove bud essential oil isolation and mathematical modeling. *Chemical Engineering Science*. 52(20): 3421-3428. 45. Singh, H. B., M. Srivastava, A. B. Singh, and A. K. Srivastava. (1995) Cinnamon bark oils, a potent fungitoxant against fungi causing respiratory tract mycoses. *Allergy*, 50: 795-999. 46. Simandi, B. Kristo, S. T. Kery, A. Selmeczi, L. K. and Kmecz, I. (2002) Supercritical fluid extraction of dandelion leaves. *Journal of Supercritical Fluids*. 23: 135-142. 47. Tabak, M., Armon, R. and Neeman, I. (1999) Cinnamon extracts ' inhibitory effect on *Helicobacter pylori*. *Journal of Ethno-pharmacology*, 67: 269-277. 48. Taylor, L. T. (1996) *Supercritical Fluid Extraction*. John Wiley & Sons, Inc. 605 Third Avenue, New York. 49. Ting, Y. C. and Chien, Y. L. (2000) An overview of supercritical fluid extraction in Chinese herbal medicine: from preparation to analysis. *Journal of Food and Analysis*, 8: 235-247. 50. Turner, C., King, J. W. and Mathiasson, L. (2001) Supercritical fluid extraction and chromatography for fat soluble vitamin analysis. *Journal Chromatography A*, 936: 215-237. 51. Usta, J., Kreydiyyeh, S., Bajakian, K. and Nakkash-Chmais, H. (2002) In vitro effect of eugenol and cinnamaldehyde on membrane potential and respiratory chain complexes in isolated rat liver mitochondria. *Food and Chemical Toxicology*, 40: 935-940. 52. Smith, J., M. Van Ness, H., C. and Abbott, M., M. (1996) *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. The McGraw Companies, Inc. 53. Mukhopadhyay, M. (2000) *Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide*. Boca Raton, Fla.:CRC press,2000.