

超临界 CO₂ 萃取小茴香精油与其它方法 所得提取物的成分对比

刘娜^{1,2} 余德顺¹ 代明权¹ 杨军¹
(1. 中国科学院地球化学研究所 贵阳 550002;
2. 中国科学院研究生院 北京 100039)

Composition Comparison between *Foeniculum Vulgare* Oil Obtained by Supercritical CO₂ Extraction and the Other Methods

Liu Na^{1,2} Yu Deshun¹ Dai Mingquan¹ Yang Jun¹
(1. The Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002;
2. The Graduate School, CAS, Beijing 100039)

Abstract

This paper deals with the study of the composition of supercritical CO₂ fluid extraction oil of *Foeniculum Vulgare* Mill. by GC-MS, and comparison of it with the products obtained by steam distillation and Soxhlet extraction. Analysis results indicated that the main difference among the products from different methods is the content of fatty acids. The main composition of supercritical CO₂ fluid extraction oil are anethole and fatty acids, while the main composition of the others is anethole.

Key words: *Foeniculum vulgare* Mill. Supercritical CO₂ fluid extraction Steam distillation GC-MS analysis

摘要

本文主要是研究超临界 CO₂ 萃取小茴香精油的 GC-MS 成分,并将其与水蒸气蒸馏产物及索氏提取产物相对比。分析结果表明:超临界 CO₂ 萃取精油与水蒸气蒸馏提取物、索氏提取物的主要差异在于脂肪酸的含量。超临界 CO₂ 萃取小茴香精油的主要成分为大茴香脑和脂肪酸,而水蒸气蒸馏及索氏提取物的主要成分为大茴香脑。

关键词: 小茴香 超临界 CO₂ 流体萃取 水蒸气蒸馏 GC-MS 分析

小茴香为伞形科植物茴香(*Foeniculum vulgare* Mill.)的干燥成熟果实,它不仅是一种调味品,也是一种传统中药。其药性温,药味辛。归肝、肾、脾、胃经。可散寒止痛,理气和胃^[1]。小茴香精油具有驱风作用和抗菌作用,既可作为调味品使用,又可用于香精。茴香醚据说是抗菌的有效成分;小茴香酮为樟脑异构体,故有与樟脑相似的某些局部刺激作用;茴香脑是合成某些香料的原料。民间更用小茴香治疗肝病,胃病,风湿痛^[3,4]。本文对超临界 CO₂ 萃取小茴香精油进行

了 GC-MS 分析,鉴定出 21 种产物,占出峰总面积的 96.2%;对小茴香水蒸气蒸馏产物进行了 GC-MS 分析,鉴定出 29 种产物,占出峰总面积的 97.56%。

1 实验部分

1.1 实验装置和化学试剂

实验装置:4L 超临界萃取装置。(自制)。

索氏提取装置:为实验室用标准装置。

水蒸气蒸馏装置:为中华人民共和国药典 2000 版一部附录 XD 所示的药物挥发油提取标

收稿日期:2002-03-11

作者简介:刘娜,女,中国科学院地球化学研究所在读硕士

准装置。

GC-MS 测试仪:为 HP5890-HP5973 联用仪(美国惠普公司)。

CO₂ 气体为铁道部贵阳车辆厂制备,纯度为 99.5%。

石油醚为天津市化学试剂一厂生产的分析纯级,沸程:30℃~60℃。

正己烷为天津市化学试剂一厂生产的分析纯级。

1.2 实验方法

样品处理:将小茴香研磨成 20 目粗粉备用。

超临界 CO₂ 萃取:将小茴香粗粉 620g 投入萃取釜中,按照实验流程:CO₂ 钢瓶→冷冻系统→高压泵→萃取釜→分离釜 I→分离釜 II→转子流量计→循环,连续萃取 1.5 小时,最后从分离釜中得到 7.9g 精油和 23.9g 油脂,得率为 5.1%。

索氏提取:用索氏提取装置石油醚连续提取 15g 小茴香粗粉 8 小时,然后将提取产物减压回流浓缩,最后得到黄褐色提取物 0.7g,得率为 4.6%。

水蒸气蒸馏:用标准水蒸气蒸馏装置连续蒸馏 50g 小茴香粗粉 5 小时,再用正己烷液液萃取 5 次,及无水 Na₂SO₄ 干燥,蒸馏除去多余溶剂,得到 1.1g 小茴香挥发油,产率为 2.2%。

气相色谱条件:色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane 30m × 0.25mm × 0.25μm 弹性石英毛细管柱,柱温 50℃(保持 1min),以 4℃/min 升温至 200℃(保持 1min);再以 20℃/min 升温至 280℃,然后保持至完成分析;汽化室温度 250℃;载气为高纯 He(Ψ₁ = 99.999%);柱前压 7.61;载气流量 1.0ml/min;进样量 1μl(乙醚溶液);分流比 40:1。

质谱条件:离子源为 EI 源,离子源温度 230℃,四极杆温度 150℃,电子能量 70ev,发射电流 34.6μA,倍增电压 1529v,接口温度 280℃,溶剂延迟 5min,质量范围 10-550amu。

2 结果与讨论

2.1 结果

超临界 CO₂ 萃取(SFE 法)小茴香精油与水蒸气蒸馏(SD 法)产物的 GC-MS 分析结果列于表 1,索氏提取产物几乎为纯的大茴香脑,因此未在表 1 中列出。

2.2 讨论

超临界 CO₂ 萃取小茴香所得产物的得率明显高于索氏提取法和水蒸汽蒸馏法,且分离得到

表 1 小茴香两种提取方法成分的 GC-MS 分析对比

化合物(Compound)	分子量	相对含量 (Relative Content)	
		SFE 法 (%)	SD 法 (%)
α-蒎烯(α-Pinene)	136	0.09	0.14
β-水芹烯(β-Phellandrene)	136	0.04	0.04
桉烯(Sabinene)	136	—	0.03
β-月桂烯(β-Myrcene)	136	0.04	—
β-蒎烯(β-Pinene)	136	—	0.04
α-水芹烯(α-Phellandrene)	136	—	0.04
对伞花烃(P-Cymene)	134	0.22	0.22
柠檬烯(Limonene)	136	1.17	3.60
1,8-桉叶油素(1,8-Cineole)	154	0.12	—
反-别罗勒烯(trans-Ocimene)	136	0.10	—
γ-松油烯(γ-Terpinene)	136	0.40	1.13
葑酮(Fenchone)	152	0.81	—
α-蒈酮(葑酮)(α-Thujone)	152	—	2.81
樟脑(Camphore)	152	—	0.37
对烯丙基茴香醚(P-Allyl Anisole)	148	2.18	6.30
4-松油烯醇(Terpinen-4-ol)	148	—	0.12
大茴香醛(Anisaldehyde)	136	0.68	—
大茴香醚(Anisole)	108	—	0.25
大茴香脑(Anethole)	148	44.66	68.67
反式大茴香脑(trans-Anethole)	148	—	11.03
癸酸(Decanoic acid)	172	0.22	—
α-蒈烯(α-Copaene)	204	0.04	0.05
大茴香酮(Anisketone)	164	0.14	—
榄香烯(Elemene)	204	—	0.20
γ-萜澄茄烯(γ-Cadinene)	204	—	0.07
δ-萜澄茄烯(δ-Cadinene)	204	0.03	—
卡拉烯(白菖油萜)(Calarene)	204	—	0.10
大根香叶烯-D(Germacrene-D)	204	—	0.13
大根香叶酮(Germacrene)	218	—	0.21
棕榈酸(Palmitic acid)	256	—	4.01
棕榈酸乙酯	284	—	0.27
亚油酸甲酯	294	—	0.09
油酸甲酯	296	0.09	0.10
植醇(Phytol)	296	0.23	—
油酸(Oleic acid)	282	38.30	—
亚油酸乙酯	308	—	0.78
油酸乙酯	310	2.63	0.77

的精油作为一种香料,其气味、色泽均优于后两种方法得到的提取物。

用索氏提取法所得产物比较单一,几乎全部是大茴香脑。

本文对超临界萃取小茴香精油用 GC-MS 分析,共分离出 40 个峰,鉴定出其中的 21 个组分,以大茴香脑(44.11%)、油酸(38.3%)和棕榈酸(4.01%)为主,还有少量的酯类物质。彭洪

等^[5]对小茴香超临界 CO₂ 萃取产物进行了 GC-MS 分析, 鉴定出 14 种组分。本文鉴定出的 β-水芹烯、1,8-桉叶油素反-别罗勒烯、γ-松油烯、葑酮、对烯丙基茴香醚、δ-萜烯茄烯及植醇在其鉴定组分中未见报道, 这可能是由于小茴香的产地不同所致。

水蒸气蒸馏产物用 GC-MS 分析, 鉴定出 29 种产物, 以大茴香脑(68.67%), 反式大茴香脑(11.03%) 为主, 没有发现脂肪酸, 也有少量的酯类物质。刘密新等^[6]对小茴香水蒸气蒸馏产物进行的 GC-MS 分析, 也鉴定出 29 种产物, 其主要成分为反式大茴香脑(49.92%), 这可能也是由原料产地不同所致。

通过超临界 CO₂ 萃取小茴香精油与水蒸气蒸馏提取物成分的 GC-MS 对比可知, 超临界 CO₂ 萃取小茴香精油与水蒸气蒸馏提取物的主要差异在于脂肪酸的含量。超临界 CO₂ 萃取小茴香精油的主要成分为大茴香脑和脂肪酸, 而水蒸

气蒸馏提取物的主要成分为大茴香脑。并且用超临界萃取法节省时间, 产率较高, 不存在有机溶剂污染等问题, 特别适合于香精香料的提取。

致谢: 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室协助作 GC-MS 测定, 谨致谢意。

参考文献

- 1 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部). 北京: 化学工业出版社, 2000:35
- 2 朱亮锋, 陆碧瑶, 李宝玲编著. 芳香植物及其化学成分. 广州: 海南人民出版社, 1988:87
- 3 中国药物大全编委会. 中国药物大全(中药卷). 北京: 人民卫生出版社, 1991:166
- 4 江苏新医学院. 中药大辞典. 上海: 上海人民出版社, 1977: 1591
- 5 彭洪, 郭振德, 张镜澄等. 小茴香超临界 CO₂ 萃取产物的成分研究. 中国药学杂志. 1997, 32(6):337~339
- 6 刘密新, 汪伟. 小茴香挥发油的成分分析. 中草药, 1997, 28(1):14,46

(上接第 13 页)

正品酯收率占粗品总量的 95%, 即每批料可得正品酯 3.6Kg。

3.2 检测条件

包括红外分光光度计等各种检测仪器。

TJ270-30 型红外分光光度计 天津光学仪器厂

WAT-1S 数字阿贝折射仪 上海光学仪器厂

4 二氢茉莉酮酸甲酯化指标检测及评香应用意见

4.1 理化指标检测结果见表五

表五 二氢茉莉酮酸甲酯理化指标检测结果

指标 项目	规定指标值	实测值
相对密度(d ₂₀)	0.986~1.006	1.003
折光率(n _D ²⁰)	1.4510~1.4600	1.4593
酸价(mg KOH/g)	<1.0	0.42
沸程(℃)/2~3mmHg	140~141	140~141
外观	无色或浅黄色透明液体	浅黄色透明液体

备注: 表中所列“规定指标值”指的是该产品之技术指标范围。

4.2 评香应用意见

中试产二氢茉莉酮酸甲酯试样分别经广州香料研究所等 4 家单位评香应用, 认为: “具有优美

有力的清新似茉莉香韵, 又带有清新兰蕙雅香、香气透发, 持久较强”。

“香气尚可, 但与进口同类产品相比较还有些差距……”。

“其理化指标符合要求, 香气品质可用, 适合日化香精的调合要求”。

“该品具有优美柔顺的微带水果香的茉莉花样香气, 透发性强, 留香持久, 调香效果好”。

5 结 论

(1) 根据中试结果可以看出, 产品检测结果表明符合 Firmenich 公司技术指标, 其 IR 和 ¹H NMR 谱与连云港香料厂提供的进口样品完全一致。基本达到了预期目的, 故其工艺和设备是可行的。

(2) 根据评香应用鉴定, 效果良好, 但与国外名厂产品相比, 香气质量尚有一定距离。为了进一步改进和提高香气质量, 在裂解产物粗蒸和进入分子蒸馏设备前, 增加前分馏工序是十分必要的。

参考文献

- 1 刘铸晋等, 《有机化学》, 5(1984)355.
- 2 白本通等, 《化学世界》, 8(1999)408.
- 3 张生勇等, 《自然杂志》, 10, 9(1987)714.