

广西灵香草提取物的化学成分研究及香气评价

莫彬彬^{1,2} 余德顺¹ 李典鹏³ 代明权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; 3. 广西植物研究所, 桂林 541006)

摘要 目的:研究广西金秀灵香草提取物的化学成分及香气。方法:采用超临界 CO₂萃取法和溶剂法提取的广西灵香草提取物,用气相色谱/质谱进行分离测定,结合计算机检索技术对分离的化合物进行结构鉴定,应用色谱峰归一化法确定各成分的相对含量。结果:超临界 CO₂萃取灵香草提取物得率1.5%,鉴定出 27 个化学成分,溶剂法得率 1.2%,鉴定出 20 个化学成分;经评定,超临界 CO₂萃取法得到的提取物气味更接近灵香草天然香气。结论:用超临界 CO₂萃取法可以生产出最接近自然香气的天然香料。

关键词 灵香草 超临界 CO₂萃取 GC-MS

Chemical Components Study and Odor Evaluation of Extract of Strongfragrant Leosestrife (*Lysimachia foenum - graecum Hance*)

Mo Binbin^{1,2} Yu Deshun¹ Li Dianpeng³ Dai Mingquan¹

(1. The Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002;

2. The Graduate School, CAS, Beijing 100039; 3. Guangxi Institute of Botany, Guilin 541006)

Abstract Purpose: Study chemical components and odor of extract of *Lysimachia foenum - graecum Hance* in this paper. Method: Guangxi *Lysimachia foenum - graecum Hance* was extracted by supercritical CO₂ extraction and organic solvent extraction, the extract was separated and detected by GC/MS, and its components were identified by computer index technology, The components relative content were determined by area normalization. Result: yield of extract of *Lysimachia foenum - graecum Hance* by supercritical CO₂ extraction is 1.5%, 27 chemical components were identified, yield of solvent extraction is 1.2%, and 20 chemical components were identified; the odor of the extract prepared by supercritical CO₂ extraction is very near to that of natural *Lysimachia foenum - graecum Hance*. Conclusion: Supercritical CO₂ extraction can produce the product, the odor of which is the most similar to that of Strongfragrant Leosestrife.

Keywords *Lysimachia foenum - graecum Hance* Supercritical CO₂ extraction GC-MS

灵香草 (*Lysimachia foenum - graecum Hance*) 为报春花科珍珠菜属植物, 又名排草、零陵香和佩兰, 主产于广西, 广东、云南、四川、贵州等地也有栽培。灵香草具有特殊芳香气息, 为名贵香料, 广泛用于高档烟、酒的加香; 灵香草具有味辛、甘、性温特性, 有清热、行气、止痛、驱虫等功效^[1], 有较高药用价值。灵香草在港澳及东南亚

地区用量非常大。

朱凯^[2]、刘国声^[3,4]、成桂仁^[5]等人曾对灵香草的化学成分进行过研究, 结果表明不同产地、不同方法生产的灵香草提取物化学成分差异非常大。

本文作者以广西植物研究所提供的广西金秀灵香草为原料, 以超临界 CO₂萃取法获得油溶性物质并研究其化学成分和香气, 同时与有机溶剂

项目基金: 中央组织部中国科学院“西部之光”人才培养计划项目[科发人教字[2000]0132号]

广西科学技术研究与开发计划攻关项目[项目合同号: 桂科攻 0015057]

作者简介: 莫彬彬(1968-), 工程师, 1991年毕业于中国科学技术大学应用化学系, 现在中国科学院地球化学研究所超临界流体技术研究开发中心从事天然产物的开发工作。

收稿日期: 2002-09-16

提取物进行对比。

1 实验

1.1 灵香草提取物的制备

灵香草产于广西金秀,由广西植物研究所鉴定为报春花科植物灵香草(*Lysimachia foenum - graecum Hance*)的干燥全草,粉碎过 20 目备用。

食品级 CO₂,纯度 >99.5%,贵阳都拉营车辆厂生产。

称取 200g 灵香草装入超临界 CO₂萃取釜中,萃取温度 40℃,萃取压力 15MPa,萃取时间 2hr,从分离釜出口接样,得 3.0g 黄色提取物,得率 1.5%;有机溶剂法提取物由广西植物研究所提供,所用原料与超临界法相同,溶剂为乙醇(95%),得率 1.2%,将上述两种产物用气相色谱/质谱进行分析,并进行香气评价。

1.2 仪器与实验条件

超临界 CO₂萃取装置(4 升,中国科学院地球化学研究所和航天工业部乌江机械厂联合研制);气质联用仪 HP6890 /HP5973 GC-MS 联用仪(美国惠普公司)。

气相色谱条件:色谱柱 HP-5MS 5% Phenyl

Methyl Siloxane 30m × 0.25mm × 0.25μm 弹性石英毛细管柱,柱温 50℃(1min)→180℃(10℃ /min)→280℃(3℃ /min),保持 2min;汽化室温度 250℃;载气为高纯 He(99.999%);柱前压 7.65psi;载气流量 1.0ml /min;进样量 1.0μl,分流比 40:1。

质谱条件:EI 离子源;离子源温度 230℃;四极杆温度 150℃,电子能量 70 eV;发射电流 34.6 μA;倍增器电压 1294V;接口温度 280℃;溶剂延迟 5min,质量范围 10 - 550amu。

1.3 方法

取灵香草提取物 1μl(乙醚稀释液),用气相色谱-质谱联用仪分析鉴定,通过 HP MSD 化学工作站检索 Nist98 标准质谱图库和 WILEY275 质谱图库,确认了灵香草提取物的各化学成分。通过 HP MSD 化学工作站数据处理系统,按峰面积归一化法计算求得各化学成分在提取物中的百分含量。

2 结果

2.1 GC-MS 分析结果

所认定的灵香草提取物中各化学成分及其峰面积相对值见表一,表二。

表一 GC-MS 测灵香草提取物的化学成分(超临界法)

序号	化合物名	分子式	分子量	相对含量(%)
1	3-甲基-2-丁烯乙酸酯	C ₇ H ₁₂ O ₂	128	3.15
2	3,5-二甲基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	122	0.08
3	萘	C ₁₀ H ₈	128	0.06
4	1,4-二甲氧基苯	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	0.08
5	对烯丙基苯酚	C ₉ H ₁₀ O	134	0.07
6	4-乙基-2-甲氧基苯酚	C ₉ H ₁₂ O ₂	150	0.08
7	2-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	142	0.04
8	2,6-二甲氧基苯酚	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	1.03
9	2,6-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂	156	0.11
10	3-羟基-4-甲氧基苯甲酸	C ₈ H ₈ O ₄	168	0.71
11	2-甲氧基-4-(1-丙烯基)-苯酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	0.19
12	α-姜烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.12
13	1,1-二苯基乙烷	C ₁₄ H ₁₄	182	0.69
14	2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯酚	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	194	0.16
15	1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯)-乙醛	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	196	0.10
16	芴酮	C ₁₃ H ₈	180	0.06
17	蒎	C ₁₄ H ₁₀ O	178	0.31
18	菲	C ₁₄ H ₁₀ O	178	0.20
19	(Z)-11-十六碳烯酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	1.37
20	十六碳酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	5.16
21	十七碳酸	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	12.22
22	蒎蒎	C ₁₆ H ₁₀ O	202	0.52
23	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	0.13
24	植醇	C ₂₀ H ₄₀ O	296	2.77
25	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	33.34
26	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	23.81
27	2-甲基-(Z,Z)-3,13-十八碳二烯酸	C ₁₉ H ₃₆ O	410	1.67
	合计			88.82

表二 GC-MS 测灵香草提取物的化学成分(有机溶剂法)

序号	化合物名	分子式	分子量	相对含量(%)
1	苯酚	C ₆ H ₆ O	94	0.56
2	3-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	108	0.46
3	2,3,5,6-四甲基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	136	2.06
4	2-呋喃甲酸	C ₅ H ₄ O ₃	112	0.46
5	3-甲基-2-丁烯乙酸酯	C ₇ H ₁₂ O ₂	128	23.51
6	3-甲氧基-4,5-二甲基-2(5H)呋喃酮	C ₇ H ₁₀ O ₃	142	1.02
7	3,5-二甲基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	122	0.26
8	苯乙酸甲酯	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	0.17
9	2,6-二甲氧基苯酚	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	0.31
10	9-十六碳烯酸甲酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	0.69
11	十六碳酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	1.50
12	十六碳酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.94
13	14-甲基十六碳酸甲酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	3.09
14	十七碳酸	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	3.50
15	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	4.79
16	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	5.39
17	植醇	C ₂₀ H ₄₀ O	296	1.22
18	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	5.95
19	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯酸	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	262	7.57
20	2,6,10-三甲基-14-乙炔基-14-十五烯	C ₂₀ N ₃₈	278	0.31
	合计			63.76

2.2 评香结果

用有机溶剂法得到的提取物:有膏甜香、焦甜香、豆香、果酸味,稍带一点清凉药香、木香、革香,适宜用于烟草加香。

用超临界法得到的提取物:有药香、木香、重革香、豆香,带愈创木酚味,接近灵香草自然香,既适用于化妆品加香,也可用于烟草加香。

3 讨论

从提取物的化学成分来看,不同方法得到的产品差异很大,超临界 CO₂ 萃取的灵香草提取物鉴定出 27 个化合物,占总量的 88.82%,其中的十六~十八碳酸及其酯类占较大比例,有机溶剂法提取物鉴定出 20 个化合物,占总量的 63.76%,其中十六~十八碳酸及其酯类所占比例比超临界法少,3-甲基-2-丁烯乙酸酯占 23.51%,远高于超临界法的 3.15%,其余化学成分则少有相同。超临界法的提取率(1.5%)高于溶剂法(1.2%),也远高于文献^[2]提到的 0.21~0.24%。从评香结果来看,两种提取方法所得产物香气也有较大差异。超临界法提取的灵香草提取物香气浓

郁,透明度高,蜡质少,流动性好,是调配各种香精的优质香原料。

用不同提取方法得到的产物,由于成分上的差异导致香气有所不同,用途也会有所不同。本研究中超临界 CO₂ 法提取的灵香草产物,经国内有关专家及国际著名香精香料公司评价,可作为新产品来开发,且具有很高的经济价值。

超临界 CO₂ 法提取物具有香气接近天然气味、提取率高的特点,加上超临界 CO₂ 萃取法本身所固有的低温提取,工艺流程短、耗时少,加工过程不污染环境等优势,超临界 CO₂ 萃取装置一定能够在香料生产领域发挥越来越大的作用。

参考文献

- 1 江苏新医学院,中药大辞典,下册,上海,上海人民出版社,1977:2470
- 2 朱凯等. 灵香草精油化学成分研究,林产化学与工业,1995,15(1):73-76
- 3 刘国声等. 零陵香挥发油成分研究,植物学报,1985,27(3):295-299
- 4 刘国声等. 广东产灵香草挥发油成分研究,药物分析,1986,6(6):333-335
- 5 成桂仁等. 灵香草化学成分的初步研究,广西植物,1986,6:1-2