

文章编号:1004—5570(2003)01—0001—03

超临界 CO₂ 萃取花椒挥发油及化学组分研究

余德顺¹, 秦 军², 吕 晴², 田弋夫¹, 代明权¹

(1 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, 贵州 贵阳 550002;

2 贵州工业大学 理化测试中心, 贵州 贵阳 550003)

摘要:用超临界 CO₂ 萃取技术提取重庆江津产青花椒挥发油, 研究了萃取温度的影响, 用色谱-质谱联用仪分析了花椒挥发油化学成分及百分含量, 共鉴定出 38 个化合物, 占挥发油总量的 98.81%, 其中花椒挥发油的特征有效成分之一——唛哪醇含量高达 58.79%, 表明用超临界 CO₂ 萃取技术提取重庆江津产青花椒挥发油品质较高。

关键词:超临界 CO₂ 萃取; 花椒; 挥发油; 气相色谱-质谱; 化学成分

中图分类号:0652.62 **文献标识码:**A

The study on extraction of volatile oil of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim by supercritical CO₂ and its chemical components

YU De-shun¹, QIN Jun², LU Qing², TIAN Yi-fu¹, DAI Ming-quan²

(1 R & D Center of SCF, Institute of Geochemistry, The Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550002, China; 2 Physics & Chemistry Analysis Research Center, GUT, Guiyang, Guizhou 550003, China)

Abstract: We extracted the volatile oil of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim from Jiangjin, Chongqing, by supercritical CO₂ extraction technology. Effect of extraction temperature was studied. The chemical components of volatile oil of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim were determined qualitatively and quantitatively by gas chromatograph-mass spectrometry-computer. 38 components separated from the extraction have been identified, accounting for 98.81% of the total of the volatile oil. The contents of linalool, one of the most important components in the volatile oil of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim, was as high as 58.79%, which shows that the volatile oil of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim from Jiangjin, Chongqing, extracted by supercritical CO₂ extraction technology has a high quality.

Key words: supercritical CO₂ extraction; *Zanthoxylum bungeanum* Maxim; volatile oil; gas chromatograph-mass spectrometry; chemical components

0 引言

花椒 (*Zanthoxylum bungeanum* Maxim) 为芸香

科落叶灌木或小乔木蜀椒的果实, 果皮不仅是常用中药材, 更是重要的食用辛香料。性温、味辛, 有温中助阳、散寒燥湿、驱虫止痒、行气止痛、生发明目、

收稿日期: 2002-11-04

基金项目: 中国科学院中组部“西部之光”基金资助项目(0320002901000)

作者简介: 余德顺(1963.11-), 男, 硕士, 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(贵州省重点试基地)从事生物资源与精细化工研究与开发工作, 主任, 高级工程师, 硕士研究生导师, 中国化工学会化学工程专业委员会超临界流体技术专业学组委员。

坚齿壮骨、延年益寿之功效^[1],并且对致病菌均有抑制作用^[2]。花椒挥发油的提取及成分分析多采用水蒸汽蒸馏法^[3,4]或同时蒸馏萃取法^[5]提取,用气相色谱/质谱联用仪进行分析。超临界 CO₂ 萃取是作为一种人们已公认的新的分离技术^[6],在天然产物及中草药有效成分的提取方面更具其优越之处^[7]。我们在自制的超临界 CO₂ 装置上进行了花椒果皮中花椒挥发油的提取,并用气相色谱/质谱联用仪对得到的提取物进行了成分分析。

1 实验部分

1.1 原料和化学试剂

花椒由重庆四面山花椒开发有限责任公司提供,为重庆江津当年产青花椒壳,将其在 50℃ 以下烘干,粉碎至 20 目备用;CO₂ 铁道部贵阳车辆厂提供,纯度为 99.5%;其余涉及化学试剂均为分析纯。

1.2 实验装置及仪器

超临界 CO₂ 萃取装置:4L 超临界流体萃取装置(自制);

GC-MS 联用仪:美国惠普公司产 HP5890/5989A 气相色谱-质谱联用仪。

1.3 实验方法

将粉碎成 20 目的花椒壳粉 200g 投入萃取釜中,连续萃取 1.0h 后从分离釜中分离出黄色油状物,用无水 Na₂SO₄ 除去水分后称重。本实验选择在超临界 CO₂ 萃取植物挥发性组的常见萃取压力 12MPa 下进行,萃取温度为 35~65℃。

1.4 GC-MS 检测条件

弹性石英毛细管柱 HP-1,30m×0.25mm;采用程序升温,50℃ 维持 2min,5℃/min,升至 250℃,停留 10min;载气为高纯 He(99.99%),载气流量 1.0mL/min;柱前压 50kPa;汽化室温度为 250℃;进样量 1μL(乙醇溶液);分流比 10:1。质谱条件:EI 离子源;离子源温度 250℃;接口温度 280℃;电子能量 70eV;倍增器电压 1.8kV;溶剂延时 5min;

质量扫描范围 30~500AMU。

2 结果与讨论

2.1 萃取温度的影响

超临界流体萃取中压力对萃取过程的影响,通常是随着萃取压力的增加,物质在超临界 CO₂ 中的溶解度增加,而温度的影响则较复杂一些。对植物挥发油类组分的提取来说,超临界 CO₂ 萃取是非常适用的一种新的提取技术,这方面的实验研究工作已进行了很多,通常其萃取压力范围在 9~15MPa,萃取温度范围在 30~50℃ 之间。在本文中,我们选择萃取压力 12MPa,重点考察了温度对花椒挥发油收率的影响,其结果见表 1,从表 1 中可以看出,在温度较低时,花椒挥发油及脂溶性色素的溶解度均较高,显示出萃取产物收率较高,颜色较深;而随着温度的升高,花椒中挥发油及脂溶性色素的溶解度均下降,萃取产物的收率降低,颜色变浅。

表 1 萃取温度对萃取产物的影响

实验号	萃取压力/MPa	萃取温度/℃	收率/%	萃取物颜色
1	12	35	7.2	棕褐色
2	12	45	7	棕褐色
3	12	55	4.2	亮黄色
4	12	65	4	黄色

2.2 超临界 CO₂ 萃取花椒挥发油的化学组成

超临界 CO₂ 萃取所得挥发油的 GC-MS 化学成分检测结果列于表 2 中,共鉴定出 38 个成分,占出峰面积的 98.81%。所检出化合物与文献[3]、[4]、[5]相比有较大差异,主要是原料不同,上述文献中原料花椒均为大红袍,而本文为青花椒,提取方法不一样可能也有一定影响。在本文中,青花椒挥发油的特征有效活性成分之一——唛哪醇^[8]相对百分含量高达 58.79%,显示出用超临界 CO₂ 萃取得到重庆江津产青花椒的挥发油有较高品质。

表 2 超临界 CO₂ 萃取花椒挥发油成分及其百分含量

峰号	保留时间	俗名	英文名	相对百分含量/%
1	8.608	α-崖柏烯	alpha-Thujene	0.03
2	8.724	α-蒎烯	alpha-Pipene	0.01
3	9.838	桉烯	Sabinene	7.66
4	10.32	β-月桂烯	beta-Myrcene	2.50
5	10.73	水芹烯	1-Phellandrene	0.13
6	11.212	对伞花烯	Para-Cymene	0.20
7	11.534	柠檬烯	limonene	13.40
8	12.006	反式-月桂烯	1,3,7-Octatriene,3,7,-Dimethyl-	0.37

续表 2

峰号	保留时间	俗名	英文名	相对百分含量/%
9	12.347	萜品烯	gamma-terpinene	0.09
10	12.551	反式-桉醇	Cis-Sabinenehydrate	0.85
11	13.255	氧化哩哪醇	Epoxylinool	0.25
12	13.888	哩哪醇	Linalool	58.79
13	14.557	薄荷烯醇	p-Mentha-1(7),8(10)-dien-9-ol	0.09
14	14.958	香茅醇	Citronellal	0.15
15	15.492	二氢香芹酮	1-Terpinen-4-ol	0.13
16	15.875	萜品-4-醇	alpha-Terpineol	0.12
17	16.21	松油醇	alpha-Terpineol	0.28
18	17.196	γ-萜品烯	gamma-Terpinene	0.09
19	17.477	(+)-香芹酮	Carvone	0.05
20	17.8	乙酸苯乙酯	B-Phenylethyl Acetate	0.11
21	18.195	哩哪醇乙酸酯	Linalyl acetate	1.57
22	20.074	月桂醇乙酸酯	Myrtenylacetate	0.05
23	20.861	双环榄香烯	Bicycloelemene	0.25
24	22.343	β-榄香烯	beta-Elemene	0.40
25	22.662	N-十四烷	N-Tetradecane	0.08
26	23.152	石竹烯	trans-Caryophyllene	1.29
27	23.388	叩巴烯	beta-Cubebene	0.20
28	24.017	律草烯	alpha-Humulene	0.76
29	24.695	牻牛儿烯	Germacrene d	1.35
30	24.838	β-芹子烯	beta-Selinene	0.21
31	25.084	α-芹子烯	alpha-Selinene	0.64
32	25.466	-----	alpha-Amorphene	0.16
33	26.174	榄香醇	Elemol	0.27
34	26.526	橙花叔醇	Nerolidol B	2.60
35	27.754	斯巴醇	(-)-Spathulenol	0.22
36	28.409	十六烷	Hexadecane	0.15
37	36.975	杜松醇	alpha-Cadinol	0.16
38	41.494	(Z)-油酸	9-Octadecenoic acid	3.15

2.3 结论

(1) 超临界 CO₂ 萃取是一种提取植物挥发油的高新技术手段,其提取率高,速度快,能最大限度地保留原物质风味。

(2) 随着温度升高,花椒挥发油及脂溶性色素在超临界 CO₂ 中的溶解度下降,但下降程度不一样,利用这个特点,通过进一步的实验研究,改变超临界 CO₂ 萃取工艺参数,可以考虑选择性提取不同组成植物挥发性组分或脂溶性组分。

(3) 超临界 CO₂ 萃取得到的重庆江津产青椒挥发油含有较高的特征有效组分,品质较好。

参考文献:

[1] [明]李时珍.本草纲目(校点本)[M].北京:人民卫生出版社,1978.1849.

- [2] 《全国中草药汇编》编写组.全国中草药汇编[M].北京:人民卫生出版社,1975.447.
- [3] 张庆勇.山西榆次花椒油的成分分析[J].香精香料化妆品,1996,(3):4-5.
- [4] 郭治安,赵景焯,谢志海.气相色谱-质谱联用分析花椒油的成分[J].色谱,2001,19(6):567-568.
- [5] 秦军,陈桐,吕晴.同时蒸馏萃取气质联用法测定花椒挥发油成分[J].贵州工业大学学报(自然科学版),2001,30(6):4-6.
- [6] 朱自强.超临界流体技术—原理和应用[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [7] 余德顺.超临界流体萃取技术在中药现代化进程中的应用前景[J].生物医药工程,2001,29(10):115-116.
- [8] 路纯明,等.花椒挥发油的分离鉴定及其对杂拟谷盗成虫毒力测定的初步研究[J].中国粮油学报,1995,10(2):15-21.