

文章编号: 1673-1689(2010)02-0255-03

前胡挥发油的超临界 CO₂ 流体萃取及其成分分析

喻世涛, 褚家勇, 王娜, 王珊, 马舒翼, 朱巍*

(湖北中烟工业公司技术中心, 湖北 武汉 430040)

摘要: 采用正交设计优化前胡中挥发油的萃取工艺条件, 确定了超临界 CO₂ 萃取前胡挥发油的最佳条件: 萃取压力 35 MPa, 萃取温度 50 °C, 选择无水乙醇为夹带剂, 夹带剂用量为 20%, 萃取时间为 90 min, 解析压力为 7~8 MPa, 解析温度为 45 °C, 萃取率为 37.58%。GC/MS 法分析前胡油的主要成分为 α -蒎烯、 α -月桂烯、萜烯、石竹烯等, 质量分数约为 76.32%。与传统提取方法相比, 应用超临界萃取前胡油不仅简便、提取率高, 而且得到的膏状萃取物香气纯正。

关键词: 前胡挥发油; 超临界 CO₂ 流体萃取; 成分分析

中图分类号: TQ 051.83

文献标识码: A

Supercritical Fluid CO₂ Extraction of Radix Peucedani Volatile Oil and Components Analysis

YU Shi-tao, CHU Jia-yong, WANG Na, WANG Shan, MA Shu-yi, ZHU Wei*

(Technology Center of China Tobacco Hubei Industrial CO., LTD, Wuhan 430040, China)

Abstract: In this manuscript, the optimum supercritical fluid CO₂ extraction process parameters of Radix Peucedani volatile oil was acquired by Orthogonal experimental design and described as follows: pressure 35 MPa, and 50 °C for 90 min, the dosage of absolute ethyl alcohol entrainer was 20%, the separate temperature 45 °C, the pressure 7~8 MPa, the extraction rate was 37.58%, 76.32% of them are α -Pinene, α -Myrcene, Carene, Caryophyllene and so on. Compared with that of traditional method, the method provided here was a simple, efficient, and the ointment extract with pure fragrance for yield oil.

Key words: radix peucedani volatile oil, supercritical fluid CO₂ extraction, components analysis

前胡[*Radix peucedani*] 为伞形科植物白花前胡干燥根。具有散风清热, 降气化痰等功效^[1]。其主要成分为挥发油、前胡甙和前胡素等。前胡挥发油因其具有特殊的甜香嗅感, 在医药、食品、化妆品等领域应用广泛^[2]。

超临界 CO₂ 流体萃取(SFE-CO₂) 是 20 世纪 70 年代兴起的一门新的提取分离技术, 具有传质速度

快、溶解能力强、选择性高、低温操作、无溶剂残留以及节能等优点, 广泛用于食品、医药、化工、香精香料等行业。SFE-CO₂ 法在前胡油制备中的应用, 已有一些文献进行了探讨^[3], 然而, 在萃取工艺的优化及萃取产品的成分分析并没有进行过系统的研究^[4]。作者从上述两个方面研究了前胡油的最佳萃取工艺, 并分析了其主要成分。

收稿日期: 2009-01-09

基金项目: 湖北省重点科技发展指导性计划项目(992B05)。

作者简介: 喻世涛(1983-), 男, 河南信阳人, 工学硕士, 助理工程师, 主要从事烟用香精香料研究。Email: yushi-taosuccess@126.com

*通信作者: 朱巍(1972-), 男, 湖北黄陂人, 工程师, 主要从事烟用香精香料研究。Email: zhuwei@hbtobacco.cn
©1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

前胡(购自浙江中药材市场,经鉴定为伞形科植物白花前胡[*Peucedanum praeruptorum* dunn]干燥根);体积分数 95%乙醇溶液:武汉市长江化工公司产品;石油醚:沸程 60~90℃,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品;无水乙醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品;HL-(10+3)L/50MPa-II A 型超临界 CO₂ 萃取仪;TRACE GC Ultra-DSQ II 气质连用仪;Thermo 公司产品;旋转蒸发皿 RE-52A;上海亚荣生化仪器厂产品;HH-2 型电热恒温水浴锅;江南仪器厂产品;SK8200HP 型超声波萃取装置;上海科导超声仪器有限公司产品;CP323S-OCE 型电子天平;德国赛多利斯科学仪器有限公司产品。

1.2 超临界 CO₂ 萃取条件及方法

选择萃取压力、萃取温度、萃取时间、夹带剂用量 4 个因素,各取 3 个水平,以前胡油萃取得率为考察指标,以无水乙醇为夹带剂,进行 L₉(3⁴) 正交试验,试验因素与水平见表 1。解析压力为 7~8 MPa,解析温度为 45℃。

表 1 正交试验因素水平表

Tab. 1 Levels and factors in orthogonal test				
水平	因素			
	A: 萃取压力/MPa	B: 萃取温度/℃	C: 萃取时间/min	D: 夹带剂用量/%
1	25	40	60	10
2	30	45	90	20
3	35	50	120	30

1.3 挥发性成分的 GC/MS 分析

1.3.1 色谱条件 色谱柱为 HP-5MS, 50 cm×0.25 mm×0.25 μm;载气:氮气, 1 mL/min;进样温度口:260℃;升温:50℃(1 min) $\xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250℃(5 min);进样量:1 μL;不分流;IE 离子源, 70 eV, 扫描范围 50~650, 传输线:250℃;使用 WILEY 和 MAIN LIB 谱库检索。色谱图见图 1。

1.3.2 样品分析 准确称取提取物 10.00 g,置于锥形瓶中,依次加入 20.00 g 无水乙醇和 10.00 g 无水 Na₂SO₄,摇匀,静置过夜,过滤,取续滤液用于 GC/MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果

在如表 1 所确定的主要影响因素和水平的基

础上,按正交表 L₉(3⁴) 进行试验,试验结果如表 2。

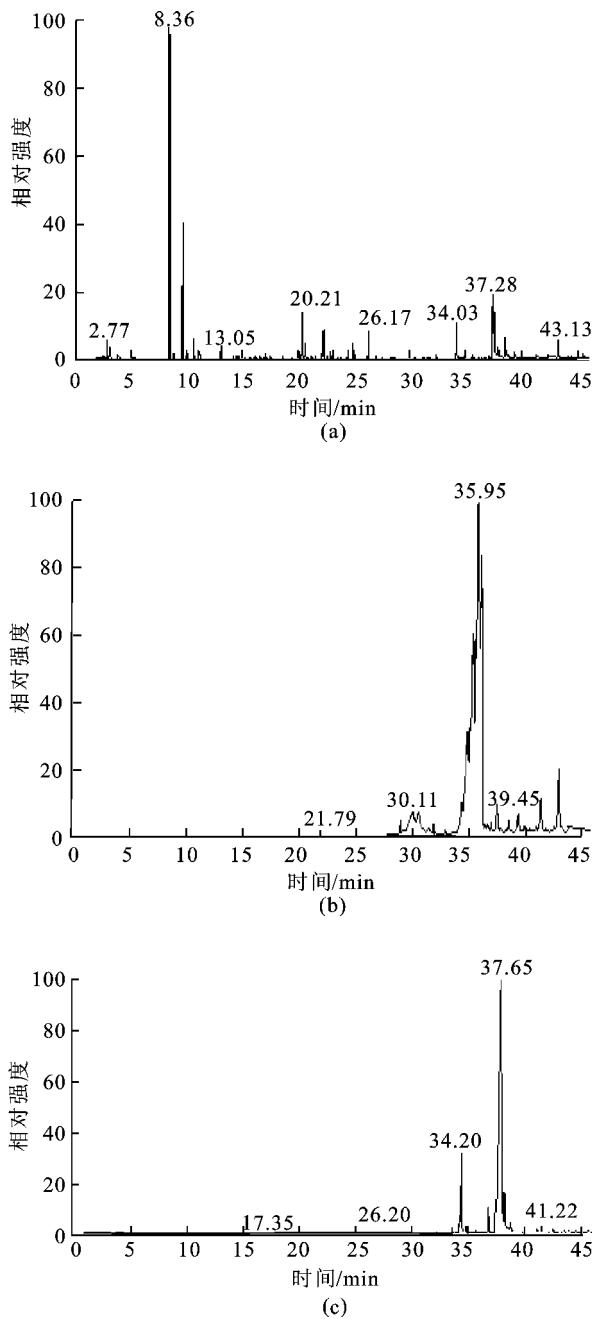


图 1 超临界 CO₂ 萃取物(a)、石油醚提取物(b)及体积分数 95%乙醇提取物(c)GC 图谱

Fig 1 GC chromatograms of extracte of SFE CO₂ (a)、extracte of Petroleum ether (b) and 95% Ethanol (c)

表 2 L₉(3⁴) 四因素三水平正交表

Tab. 2 Dates of uniform design of 4 factors and 3 levels

试验号	萃取压力/MPa	萃取温度/℃	萃取时间/min	夹带剂用量/%	得率/%
1	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	13.26
2	A ₁	B ₂	C ₂	D ₂	19.81
3	A ₁	B ₃	C ₃	D ₃	25.37
4	A ₂	B ₁	C ₂	D ₃	18.15
5	A ₂	B ₂	C ₃	D ₁	21.56

续表 2

试验号	萃取压力/ MPa	萃取温度/ ℃	萃取时间/ min	夹带剂用量/ %	得率/%
6	<i>A</i> ₂	<i>B</i> ₃	<i>C</i> ₁	<i>D</i> ₂	32.54
7	<i>A</i> ₃	<i>B</i> ₁	<i>C</i> ₃	<i>D</i> ₂	18.72
8	<i>A</i> ₃	<i>B</i> ₂	<i>C</i> ₁	<i>D</i> ₃	25.04
9	<i>A</i> ₃	<i>B</i> ₃	<i>C</i> ₂	<i>D</i> ₁	35.16
<i>K</i> ₁	19.480	16.710	23.613	23.327	
<i>K</i> ₂	24.083	22.137	24.373	23.690	
<i>K</i> ₃	26.307	31.023	21.883	22.853	
<i>R</i>	6.827	14.313	2.490	0.837	

表 3 方差分析
Tab.3 Variance analysis

方差来源	偏差平方和	自由度	<i>F</i>	显著性
<i>A</i>	72.737	2	68.880	*
<i>B</i>	313.293	2	296.679	*
<i>C</i>	9.771	2	9.253	
<i>D</i>	1.056	2	1.000	
误差	1.06	2		

$F_{0.05(2,2)}=19.000$ “*”为有显著意义。

分析结果表明,各因素对结果影响由大到小的次序是*B*> *A*> *C*> *D*,即萃取温度对萃取率影响最大,其次是萃取压力,萃取时间和夹带剂用量对结果影响无显著性。根据测定结果,优化工艺为*A*₃*B*₃*C*₂*D*₂。由于在正交试验安排中没有该组试验,故按优化工艺条件*A*₃*B*₃*C*₂*D*₂进行3次验证试验,3次试验所得前胡油的平均得率为37.58%,并且所得萃取物呈膏状,香气纯正,较为理想,说明该工艺稳定、可行。

2.2 各种提取方法的比较

2.2.1 石油醚回流提取 取药材粗粉 1 000 g,用沸程 60~90℃的石油醚作溶剂,回流提取两次,第

一次用 2.5 倍量提取 2 h,药渣再用 2.5 倍量提取 1 h,合并两次滤液,减压浓缩至膏状,测定得率为 22.17%。

2.2.2 乙醇回流提取 取药材粗粉 1 000 g,用体积分数 95%乙醇回流提取两次,第一次用 2.5 倍量提取 2 h,药渣再用 2.5 倍量提取 1 h,合并两次滤液,减压浓缩至膏状,测定得率为 26.41%。

2.3 提取物 GC / MS 分析结果

将按上述最优工艺条件萃取出的前胡油进行 GC / MS 分析^[5],结果表明,超临界 CO₂ 萃取到的前胡挥发油的主要成分是 α-蒎烯、α-月桂烯、萆烯、石竹烯、新植二烯、柠檬烯、棕榈酸甲酯等,含量约为 76.32%;共分析出 30 种主要物质,其中烯烃类主要为蒎烯、月桂烯、石竹烯、甜没药烯、环己烯、柠檬烯、新植二烯等,酯类主要有棕榈酸甲酯、乙酸松油酯、苯酚乙酸酯。有机酸类主要有十八烷二烯酸、油酸。而石油醚提取物和乙醇提取物中的化学成分比较简单,含量也较低。

3 结 语

1)超临界 CO₂ 萃取前胡中挥发油的最佳条件:萃取压力 35 MPa,萃取温度 50℃,选择无水乙醇为夹带剂,夹带剂用量为 20%,萃取时间为 90 min,解析压力为 7~8 MPa,解析温度为 45℃,得率为 37.58%。

2)几种提取方法相比,超临界 CO₂ 萃取得率优于其它两种提取方法,避免了有机溶剂的大量使用,保证了前胡挥发油的纯天然特性。

3)从图 1 中可以看出,超临界 CO₂ 萃取物中低沸点、易挥发性成分种类较多,约占挥发油总量的 76.32%,说明这些成分对萃取物香气质量的提升起主要作用,同时超临界 CO₂ 萃取前胡挥发油的得率也明显高于其他方法。

参考文献(References):

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
[2] 金平正, 余小斌, 金闻博. 卷烟植物添加剂研究进展[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.
[3] 邱洪涛. 超临界 CO₂ 萃取白花前胡丙素的研究[J]. 天津: 河北工业大学, 2005.
[4] 张镜澄. 超临界流体萃取[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
[5] 张影陆, 范文来, 姜文广, 等. 4 种果酒中的挥发性成分分析比较[J]. 食品与生物技术学报, 2008, 27(5): 102—107.
ZHANG Ying-lu, FAN Wen-lai, JIANG Wen-guang, et al. Comparison of volatile compounds in four fruit wines[J]. Journal Food Science and Biotechnology, 2008, 27(5): 102—107. (in Chinese)

(责任编辑: 朱明)