

# 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取灵香草净油的研究\*

## Extraction of Extract of *Lysimachia foenum-graecum* Hance By Supercritical Carbon Dioxide

文永新 李典鹏 莫彬彬\*

Wen Yongxin Li Dianpeng Mo Binbin

(广西植物研究所 桂林市雁山 541006)

(Guangxi Institute of Botany, Yanshan, Guilin, Guangxi, 541006, China)

**摘要** 用正交法获得灵香草净油最佳超临界萃取条件为压力为 15 MPa, 温度为 35°C, 时间为 1.5 h, CO<sub>2</sub> 流量为 30 m<sup>3</sup>/h。放大试验结果表明, 平均收率可达 1.5%, 变异系数为 0.72%。用 GC-MS 技术分析净油的化学成分, 发现用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取的净油的化学成分与以往的研究有一定差异。

**关键词** 灵香草 净油 CO<sub>2</sub> 超临界 色-质联用

中图法分类号 TQ654.2

**Abstract** The favor conditions obtained by orthogonal comparison for extracting the extract of *Lysimachia foenum-graecum* by the supercritical carbon dioxide are as follows: pressure 15 Pa, temperature 35°C, extracting time 1.5 h, CO<sub>2</sub> flux 30 m<sup>3</sup>/h. It is obtained by amplifying test that the extract recovery is up to 1.5% with variation coefficient of 0.72%. The chemical components of the extract are analyzed and reveal difference to some extent from the results of the previous researches.

**Key words** *Lysimachia foenum-graecum* Hance, extract, supercritical carbon dioxide, GC-MS

灵香草 (*Lysimachia foenum-graecum* Hance) 为报春花科排草属植物, 又名零陵香、薰香、排草等。灵香草具有极其特殊的芳香气息, 浸膏香气持久、稳定, 可广泛用于高档烟酒的赋香剂; 灵香草也具有味辛、甘、性温的特性, 有清热、行气、止痛、驱虫等功效<sup>[1]</sup>。对灵香草所含的挥发性成分, 刘国声、朱凯等<sup>[2-4]</sup>曾采用水蒸气蒸馏、溶剂萃取等方法进行过研究; 成桂仁等<sup>[5]</sup>采用柱层分离等方法对灵香草进行过初步化学成分研究; 朱凯等<sup>[6]</sup>还对灵香草浸膏系列产品进行过实验室研制。但迄今为止, 未见有关采用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术对灵香草产品进行工艺研究的报道。

超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术是近 20 年来在国际上取得迅速发展的化工分离技术, 在食品、香料、药物、化工等领域有着广泛的应用前景<sup>[7-9]</sup>, 尤其在天然香料和中药有效成分提取方面有着常规提取方法不可替

代的优势<sup>[10]</sup>。我们首次采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体技术萃取灵香草净油, 并用 GC-MS 联用技术分析其化学成分组成, 为超临界 CO<sub>2</sub> 提取灵香草净油工业化生产提供基础性实验资料。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料

灵香草来自广西金秀香料香精有限公司, 经鉴定为报春花科植物灵香草 (*Lysimachia foenum-graecum* Hance) 的干燥全草, 经粉碎过 20 目筛, 备用。

#### 1.2 方法

1.2.1 仪器与条件 采用江苏南通华安公司出厂的 HA120-40-0.5 型萃取设备及由中国科学院地球化学研究所超临界中心自制的 4 L 超临界装置, CO<sub>2</sub> 气体为贵阳都拉营车辆厂产品。实验时把已粉碎原料装入萃取罐内, 将各萃取分离罐加热到预定状态, 再将压力升至预定值开始流动萃取, 0.5 L 设备每次投料 50 g, 4 L 设备每次投料 200~500 g。采用美国 HP6890-5973 GC-MS 型气相色谱-质谱-计算机联用仪。色谱条件: 色谱柱为 HP-5MS 5% phenyl Methyl

2002-01-19 收稿。

\* 广西科学技术研究与开发计划攻关项目 (桂科攻 0015057)。

\*\* 中国科学院地球化学研究所, 贵阳观水路 73 号, 550002

(Guizhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences,

Guiyang, Guizhou, 550002, China)

siloxane 30 m $\times$  0.25 mm 弹性石英毛细管柱;柱温 50 ~ 280 $^{\circ}$ C,程序升温 10 $^{\circ}$ C min $^{-1}$ ,载气为高纯 He(99.999%),汽化室温度 250 $^{\circ}$ C,柱前压 7.65 psi,进样量 1.0 $\mu$ l 质谱条件: EI离子源,离子能量 70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}$ C,四极杆温度 150 $^{\circ}$ C,电子能量 70 eV,发射电流 34.6 $\mu$ A,倍增器电压 1294V,接口温度 280 $^{\circ}$ C,进样方式 GC,扫描方式 SCAN,质量扫描范围 10~ 550 au

1.2.2 正交法选择萃取条件 本实验通过四因素三水平  $L_9(3^4)$ 正交实验法选择最佳萃取条件,因素水平见表 1 根据正交表  $L_9(3^4)$ 的 9种方案,另外结合萃取物的品质,香气色泽等指标优选出最佳萃取条件,见表 2

各因素对灵香草净油收率的影响依次为  $A > B > C > D$ ,压力对收率影响最大,其他因素影响不明显,但从产品的品质来看,压力升高,产品颜色加深,流动性差,蜡质增加,香气变差,兼顾净油收率和产品

表 2 正交法试验结果

试验号 Exp. No.	A	B	C	D	净油收率 Extrait recovery(%)	品质 Quality
1	10	35.0	1.5	30	0.50	黄色油状物,香气好,蜡质少 Yellow grease, fragrance, less waxiness
2	10	42.5	2.0	40	0.40	黄色油状物,香气好,蜡质少 Yellow grease, fragrance, less waxiness
3	10	50.0	2.5	50	0.65	黄色膏,有灵香气,少量蜡质 Yellow cream, some perfume, a few waxiness
4	15	35.0	2.0	50	1.0	黄色膏,有灵香气,有蜡质 Yellow cream, some perfume, waxiness
5	15	42.5	2.5	30	1.0	黄色膏,有灵香气,有蜡质 Yellow cream, some perfume, waxiness
6	15	50.0	1.5	40	1.15	黄色膏,有灵香气,有蜡质 Yellow cream, some perfume, waxiness
7	20	35.0	2.5	40	1.45	黄绿色膏,蜡质多,有青草味,香气不正 Kelly cream, more waxiness, aroma of green grass
8	20	42.5	1.5	50	1.55	黄绿色膏,蜡质多,有青草味,香气不正 Kelly cream, more waxiness, aroma of green grass
9	20	50.0	2.0	30	1.50	黄绿色膏,蜡质多,有青草味,香气不正 Kelly cream, more waxiness, aroma of green grass
K <sub>1</sub>	0.52	0.98	1.07	1.0		
K <sub>2</sub>	1.05	0.98	0.97	1.0		
K <sub>3</sub>	1.50	1.1	1.03	1.07		
R	0.98	0.12	0.1	0.07		

品质,我们选用的最佳萃取条件为:压力为 15 MPa,温度为 35 $^{\circ}$ C,时间为 1.5 h,CO<sub>2</sub>气体流量为 30 m<sup>3</sup>/h

1.2.3 超临界 CO<sub>2</sub>萃取与 GC-MS分析 采用最佳条件进行 6次重复的放大试验,萃取得到的灵香草净油进行 GC-MS分析,重复 2次。质谱图经计算机检索,并核对标准图谱,最后用面积归一化法确定各成分的相对含量。

表 1 因素水平

Table 1 Factors-Levels

因素 Factor	压力 Pressure A(M Pa)	温度 Temperature B( $^{\circ}$ C)	时间 Time C(h)	CO <sub>2</sub> 流量 CO <sub>2</sub> volume D(m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )
1	10	35	1.5	30
2	15	42.5	2.0	40
3	20	50	2.5	50

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 试验结果

六次超临界 CO<sub>2</sub> 提取灵香草净油的试验结果见表 3, 净油成分的 GC-MS 分析结果见表 4

### 2.2 讨论

从实验结果来看, 压力对灵香草净油收率和品质的影响最大, 压力升高, CO<sub>2</sub> 密度也随着升高, 溶剂能力增强, 导致得率上升, 但压力的升高同时也使一些在低压下不易溶解的杂质, 如色素等被溶解出来, 使得净油品质下降。萃取收率与压力的关系如图 1

表 4 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取的灵香草净油化学成分

Table 4 Chemical components of the extract from *Lysimachia foenum-graecum* Hance by supercritical CO<sub>2</sub>

峰号 Peak No.	化合物 Compound	分子式 Formula	分子量 Molecular weight	相对含量 Relative content(%)
1	3-甲基-2-丁烯乙酸酯 3-Methyl-2-butylene acetate	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	128	3.15
2	3,5-二甲基苯酚 3,5-Dimethylphenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122	0.08
3	萘 Naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	0.06
4	1,4-二甲氧基苯 1,4-Dimethoxybenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	138	0.08
5	对烯丙基苯酚 Chavicol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	134	0.07
6	4-乙基-2-甲氧基苯酚 4-Ethyl-2-methoxyphenol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	150	0.08
7	2-甲基苯酚 2-Methylphenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	142	0.04
8	2,6-二甲氧基苯酚 2,6-Dimethoxyphenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	154	1.03
9	2,6-二甲基萘 2,6-Dimethylnaphthalene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	0.11
10	3-羟基-4-甲氧基苯甲酸 3-Hydroxy-4-methoxybenzoic Acid	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	168	0.71
11	2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚 2-Methoxy-4-(1-propenyl)phenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	164	0.19
12	α-姜烯 α-zingiberene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.12
13	1,1-二苯基乙烷 1,1-Diphenylethane	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182	0.69
14	2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯酚 2,6-Dimethoxy-4-(2-propenyl)phenol	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	194	0.16
15	1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯)乙醛 1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzene)acetaldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	196	0.10
16	芴酮 Fluorenone	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O	180	0.06
17	蒽油 Anthracene oil	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	0.31
18	菲 phenanthrene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	0.20
19	(Z)-11-十六碳烯酸 (Z)-11-Hexadecylenic Acid	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	254	1.37
20	十六碳酸 Hexadecylenic Acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	5.16
21	十七碳酸 Heptadecylenic Acid	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	12.22
22	荧蒽 Fluoranthene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	0.52
23	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸甲酯 Methyl (Z,Z)-9,12-octadecadienate	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	0.13
24	植醇 3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecanol	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	296	2.77
25	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸 (Z,Z)-9,12-Octadecadienic Acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	33.34
26	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯酸甲酯 Methyl (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienate	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292	23.81
27	2-甲基-(Z,Z)-3,13-十八碳二烯酸 2-Methyl-(Z,Z)-3,13-octadecadienic Acid	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O	410	1.67
合计 Total				88.82

表 3 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取灵香草净油的结果

Table 3 Recovery of the extract from *Lysimachia foenum-graecum* Hance by supercritical CO<sub>2</sub>

试验编号 Exp. No.	投料量 Raw material (g)	净油收率 Extract recovery (%)
1	200	1.50
2	200	1.45
3	200	1.45
4	490	1.63
5	500	1.48
6	500	1.50

在实验中,温度升高,灵香草净油收率上升,但品质下降,所以我们采用较低温度 35℃ 作为萃取温度。萃取收率与温度关系如图 2

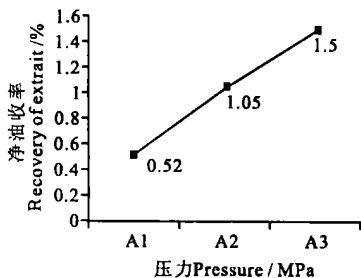


图 1 压力对收率的影响

Fig. 1 Effect of pressure on the extract recovery

A1, A2, A3 分别代表 10, 15, 20 MPa 其他萃取条件为: 温度为 35℃, 时间为 1.5 h, CO<sub>2</sub> 气体流量为 30 m<sup>3</sup>/h

A1, A2, A3 stand for 10, 15, 20 MPa respectively. At the conditions of 35℃, 1.5 h and 30 m<sup>3</sup>/h of CO<sub>2</sub>

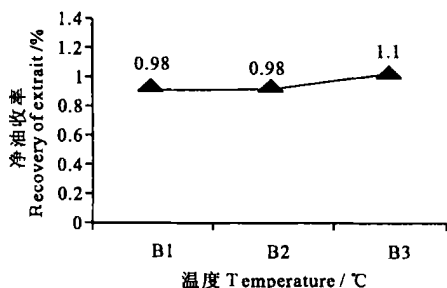


图 2 温度对收率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the extract recovery

B1 B2 B3 分别代表萃取温度为 35 42.5 50℃。其他萃取条件为: 压力为 15 MPa, 时间为 1.5h, CO<sub>2</sub> 气体流量为 30 m<sup>3</sup>/h

B1, B2, B3 stand for 35 42.5 50℃ respectively. At the conditions of 15 MPa, 1.5h and 30 m<sup>3</sup>/h of CO<sub>2</sub>.

实验中所设置的时间 (1.5~ 2.45 h) 和流速 (30%~ 50%, 100% 为 10 nm<sup>3</sup>/h) 对得率没有明显影响, 对净油品质也没有影响, 见图 3 图 4

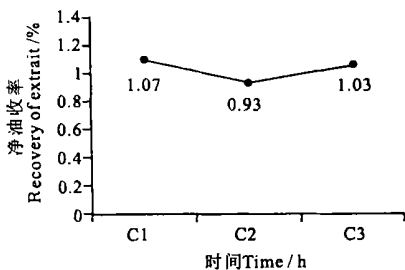


图 3 时间对收率的影响

Fig. 3 Effect of time on the extract recovery

C1 C2 C3 分别代表萃取时间为 1.5 2.0 2.5 h, 其他萃取条件为: 压力为 15 MPa, 温度为 35℃, CO<sub>2</sub> 气体流量为 30 m<sup>3</sup>/h

C1, C2, C3 stand for 1.5 2.0 2.5 h respectively. At the conditions of 15 MPa, 35℃ and 30 m<sup>3</sup>/h of CO<sub>2</sub>.

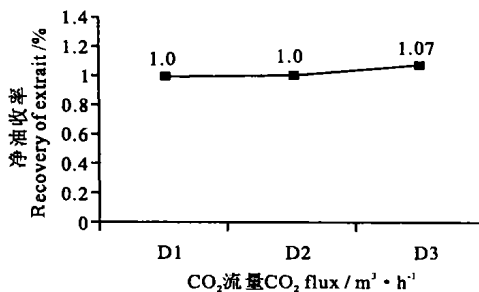


图 4 CO<sub>2</sub> 流量对收率的影响

Fig. 4 Effect of carbon dioxide flux on the extract recovery

D1 D2 D3 分别代表 CO<sub>2</sub> 气体流量为 30 40 50 m<sup>3</sup>/h, 其他萃取条件为: 压力为 15 MPa, 温度为 35℃, 时间为 1.5 h.

D1 D2 D3 stand for 30 40 50 m<sup>3</sup>/h of CO<sub>2</sub>. At the conditions of 15 MPa, 35℃ and 1.5 h.

从 6 批放大试验的结果来看, 净油萃取收率比较稳定, 从灵香草原料萃取净油的平均收率可达 1.5%, 变异系数为 0.72%。

从超临界 CO<sub>2</sub> 净油成分来看, 本实验获得的灵香草净油化学成分与以往研究<sup>[2-5]</sup> 有一定差异, 这可能与灵香草原料产地不同有关, 也可能与提取方法不同有关

同溶剂法相比较, 超临界 CO<sub>2</sub> 提取的灵香草净油的香气自然、浓郁、颜色浅、流动性好、蜡质少; 同水蒸气法相比较, 灵香草的净油收率较高, 远大于水蒸气法的 0.21%~ 0.24%。另外采用超临界法, 萃取时间短, 萃取较完全, 环境污染小, 因此, 对于灵香草这类名贵香料植物来说, 超临界 CO<sub>2</sub> 提取工艺应用前景看好。

## 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 刘国声, 方洪钹, 李乃文等. 零陵香挥发油成分研究. 植物学报, 1985, 27(3): 295.
- 3 刘国声等. 广东灵香草挥发油成分研究. 药物分析, 1986, 6(6): 333~ 335.
- 4 朱凯, 王庆六, 聂昕等. 灵香草精油化学成分研究. 林产化学与工业, 1995, 15(1): 73~ 75.
- 5 成桂仁, 金静兰, 文永新等. 灵香草化学成分的研究. 广西植物, 1986, 6(1-2): 121~ 129.
- 6 朱凯, 王庆六, 聂昕等. 灵香草浸膏系列产品研究. 林产化学与工业, 1995, 15(1): 73~ 75.
- 7 Kiran E, Brennecke J F. Supercritical engineering science, fundamentals and applications. AICHE 1991 Los Angeles Annual Meeting.
- 8 Brennecke J F, Eckert C A, Penninger et al. Supercritical fluid science and technology. ACS Symp Series, 1989, 406: 14~ 26.
- 9 郭亚东. 超临界流体色谱在药物分析中的应用. 天然产物与开发, 2001, 13(3): 61~ 64.
- 10 郑荣波. 超临界二氧化碳萃取技术在中草药上应用. 中药材, 1992, 9: 21~ 23.

(责任编辑: 蒋汉明)