

研究简报

丁香油主要成分在超临界 CO₂ 中的 溶解度测定与关联

关文强^{1,2}, 李淑芬¹, 侯彩霞¹, 阎瑞香², 马 骏²

⁽¹⁾ 天津大学化工学院 教育部绿色合成与转化重点实验室, 天津 300072;

⁽²⁾ 国家农产品保鲜工程技术研究中心, 天津 300384)

关键词: 溶解度; 超临界 CO₂; 丁香油; 丁香酚; 乙酰丁香酚; β -石竹烯; 关联

中图分类号: O 13.1

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 05-1077-05

Determination and correlation of solubilities of clove oil components in supercritical carbon dioxide

GUAN Wenqiang^{1,2}, LI Shufen¹, HOU Caixia¹, YAN Ruixiang², MA Jun²

⁽¹⁾ Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education,

School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; ⁽²⁾ National Engineering
and Technology Research Center for Preservation of Agricultural Products, Tianjin 300384, China)

Abstract: The solubilities of eugenol, eugenol acetate and β -caryophyllene, which are the main components in clove oil, in supercritical CO₂ were separately determined at the temperature range from 40°C to 60°C and pressure from 10 MPa to 30 MPa. The results showed that the solubilities of these components increased with increasing pressure or decreasing temperature. The solubility of β -caryophyllene was higher than those of eugenol and eugenol acetate at the same temperature and pressure. The solubilities of eugenol in SC-CO₂ were between 0.0002 and 0.0580 (mole fraction). The solubilities of β -caryophyllene in SC-CO₂ were between 0.00034 and 0.07096 (mole fraction). The solubilities of eugenol acetate in SC-CO₂ were between 0.00018 and 0.07030 (mole fraction). The solubility data of the main components of clove oil in SC-CO₂ were correlated with the Chrastil equation and improved Chrastil equations presented by Adachi and del Valle. The values of average-absolute-relative-deviation (AARD) for eugenol solubility correlation were 4.92%, 4.47%, 5.19% respectively. The values of AARD for eugenol acetate solubility correlation were 3.69%, 2.91%, 3.24% respectively. The values of AARD for β -caryophyllene solubility correlation were 4.77%, 4.41%, 4.21% respectively.

Key words: solubility; supercritical carbon dioxide; clove oil; eugenol; eugenol acetate; β -caryophyllene; correlation

2006-08-09 收到初稿, 2006-09-26 收到修改稿。

联系人: 李淑芬。第一作者: 关文强 (1974—), 男, 博士, 副研究员。

基金项目: 天津市农科院院长基金项目 (04018); 天津市科技支撑计划重点项目 (07ZCKFNC00100); 天津科技成果重点推广项目 (05ZHTGCG00700)。

Received date: 2006-08-09.

Corresponding author: Prof. LI Shufen. E-mail: shfli@tju.edu.cn

Foundation item: supported by the President Fund of Tianjin Academy of Agricultural Sciences (04018), the Key Item of Tianjin Municipal Science and Technology Project (07ZCKFNC00100), and the Key Extension Item of Tianjin Science and Technology Products (05ZHTGCG00700).

引 言

丁香 (*Eugenia caryophyllata* Thunb.) 的干燥花蕾是我国传统的调味品和中草药, 具有温中降逆、补肾助阳之功效, 用于治疗脾胃虚寒、呃逆呕吐、食少吐泻、心腹冷痛等, 对治疗带状疱疹后遗神经痛及胆汁反流性胃炎均有显著疗效。目前, 丁香油在医疗上常用于牙痛的治疗^[1-2]。近年来的研究表明, 丁香油具有较强的杀虫^[3]、抑菌^[4]和抗氧化^[5]作用, 可作为天然食品添加剂。丁香油的主要活性成分有丁香酚、乙酰丁香酚及石竹烯等。

丁香油的传统提取方法为水蒸气蒸馏和有机溶剂提取等, 但存在热解、水解、水溶和有机溶剂残留等问题。随着人们对环境、食品安全和能源消耗问题的关注, 超临界 CO₂ (supercritical carbon dioxide, SC-CO₂) 萃取具有参数易于控制、操作温度温和、无溶剂残留、效率高等优点, 被认为是传统提取分离方法的新型替代技术^[6]。关于丁香油的超临界 CO₂ 萃取工艺国内外已有研究^[7-9], 但由于设备等条件不同, 所得油的质量及主要成分含量差异较大。

物料中的多种脂溶性成分可以被超临界流体同时萃取出来, 因此研究开发天然产物的 SC-CO₂ 萃取工艺时, 掌握萃取化合物在 SC-CO₂ 中的溶解度数据有利于选择萃取温度与压力, 还可以作为多级分离的参考^[10-11]。

关于丁香酚和石竹烯在 SC-CO₂ 中的溶解度较少报道^[12], 乙酰丁香酚在 SC-CO₂ 中的溶解度尚未见报道。本文采用动态法对丁香酚、石竹烯、乙酰丁香酚在 SC-CO₂ 中的溶解度进行了研究, 并考察了温度和压力对这几个主要成分的溶解度的影响, 为丁香油的超临界 CO₂ 萃取与分离技术提供参考。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

丁香酚 (GC): 纯度 $\geq 99\%$, Fluka (Germany); 乙酰基丁香酚 (GC): 纯度 $\geq 90\%$, TCI America (Japan); β -石竹烯 (GC): 纯度 $\geq 80\%$, TCI America (Japan); CO₂: 纯度为 99.9%, 购自天津四知气体有限公司; 所有试剂使用前均未经进一步处理。

1.2 仪器与方法

(1) 仪器

本实验采用动态法测定丁香油中主要成分的溶解度, 实验设备为美国 Applied-Separations 公司超临界流体萃取仪器 (型号为 Spe-ed SFE, 压力最高可达到 68 MPa, 温度最高可至 150 °C)^[13]。

万分之一天平: Startorius-LP1200S, 德国。

(2) 溶解度测定实验步骤

仪器系统可靠性: 本实验室的 Applied Separations 设备主要用于超临界萃取小试研究, 利用该装置测定萘在 CO₂ 的溶解度并与其他文献数据进行比较后证实该装置具有较高的可靠性^[13]。

丁香油中主要成分溶解度测定: 采用 32 ml 不锈钢萃取柱 (内径 14.4 mm, 长度 195.0 mm), 萃取柱中间装入 4 g 玻璃棉作为标准液体物质的载体, 每次加入一种标准物质 8 ml。为防止样品带出, 萃取柱两端均垫有脱脂棉, 并加入一定量的玻璃珠, 有利于样品与 CO₂ 接触。然后系统升温升压至设定条件, 稳定 30 min 后, 开启出口微调阀调节 CO₂ 的流速至 0.4 L · min⁻¹ 左右。溶解了溶质的流体流经微调减压阀后变为常压气体, 溶质与 CO₂ 分离, 并由冰浴中的 U 形玻璃管收集, CO₂ 经流量计计量后排出, 气压、气温分别由气压表 (精度为 ± 10 Pa) 及温度计 (精度为 ± 0.1 °C) 测定。收集的萃取物采用万分之一天平称量并记录每升 CO₂ 流量时收集的液体物质质量, 每次实验记录 20 L 的 CO₂ 用量, 采用稳定阶段的数据, 相同实验条件下重复测定 5 次。由相应的 CO₂ 用量计算出该物质在 CO₂ 中的溶解度。

1.3 实验条件

温度: 40、50、60 °C; 压力: 6、8、10、12、14、16 MPa。共 18 个条件。每个条件下实验重复 6 次, 取平均值。

1.4 数据分析方法

CO₂ 密度采用 Engineering Equation Solver (EES) 32 软件计算。溶解度的关联采用 MATLAB6.5.1 软件进行。

平均绝对偏差 (AARD) 计算公式为

$$\text{AARD} = \frac{1}{\text{num}} \sum \frac{|c_{\text{exp}} - c_{\text{cal}}|}{c_{\text{exp}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 c_{cal} 为溶解度计算值, g · L⁻¹; c_{exp} 为溶解度实验值, g · L⁻¹; num 为溶解度数据数。

2 结果与讨论

2.1 温度与压力对丁香油主要成分溶解度的影响

不同压力和温度下 3 种丁香油主要成分在 SC-CO₂

表1 丁香油主要成分在超临界 CO₂ 中的溶解度实验数据Table 1 Solubility data of main constituents of clove oil in supercritical CO₂

T /K	p /MPa	ρ /g·L ⁻¹	Eugenol		β-Caryophyllene		Eugenol acetate	
			Solubility /g·L ⁻¹	Mole fraction	Solubility /g·L ⁻¹	Mole fraction	Solubility /g·L ⁻¹	Mole fraction
313.15	6	149.2	0.183	0.00033	0.329	0.00048	0.188	0.00027
	8	277.9	2.175	0.00210	3.642	0.00283	2.613	0.00201
	10	629.9	68.763	0.02929	98.367	0.03369	88.065	0.02987
	12	718.3	102.223	0.03819	155.994	0.04685	154.320	0.04590
	14	763.7	149.503	0.05253	217.226	0.06136	221.881	0.06207
	16	795.4	171.974	0.05802	261.643	0.07096	261.737	0.07030
323.15	6	135.5	0.141	0.00028	0.242	0.00039	0.123	0.00019
	8	222.1	1.123	0.00136	1.553	0.00151	1.061	0.00104
	10	412.4	11.309	0.00736	18.784	0.00983	11.376	0.00628
	12	582.0	58.243	0.02685	75.340	0.02792	69.161	0.02519
	14	669.9	100.952	0.04044	131.888	0.04247	130.714	0.04137
	16	720.9	134.906	0.05021	184.547	0.05522	174.487	0.05147
333.15	6	124.8	0.109	0.00023	0.197	0.00034	0.105	0.00018
	8	191.5	0.694	0.00097	1.061	0.00120	0.645	0.00072
	10	289.7	3.673	0.00340	4.783	0.00356	3.898	0.00287
	12	435.4	18.990	0.01170	30.354	0.01504	22.380	0.01098
	14	562.1	53.044	0.02532	72.836	0.02795	64.313	0.02444
	16	637.7	89.461	0.03764	129.887	0.04394	123.408	0.04134

中溶解度的测定结果如表1所示。表1还列出了测定条件下的 CO₂ 密度。

从表1可以看出, 温度和压力对丁香酚、乙酰丁香酚和 β-石竹烯在 SC-CO₂ 中的溶解度有较明显影响。

当温度恒定时, 随着压力的升高, 3种成分在 SC-CO₂ 中的溶解度都增大。这是由于随着压力的升高, CO₂ 的密度增大, CO₂ 分子间的距离随之减小, 溶质与溶剂间的相互作用增强, 因此溶质在 SC-CO₂ 中的溶解度增大^[6]。

温度对溶质在超临界流体中的溶解能力的影响比较复杂。当温度升高时, 一方面温度的增加使溶质的饱和蒸气压增大, 有利于溶解度的增大; 另一方面, CO₂ 的密度随着温度的升高而减小, 这就使得溶质的溶解度减小。温度的影响最终取决于上述两因素的综合作用^[14]。在本实验范围内, 3种成分的溶解度随着温度的升高而减小。总的看来, 溶解度与超临界 CO₂ 密度直接相关。

3种主要成分在超临界 CO₂ 中的溶解度不同, 相同条件下, β-石竹烯溶解度最大, 其次是乙酰基丁香酚, 溶解度最小的是丁香酚。化合物在超临界流体中的溶解度除了受流体的性质影响以外, 还与化合物的性质如饱和蒸气压、分子结构和极性等有

关, 图1列出了3种成分的分子结构式。从3种成分的结构来看, 分子结构和极性集团对化合物的溶解度影响较大。没有极性集团的化合物溶解度较大, 含有高极性集团的化合物溶解度较小。

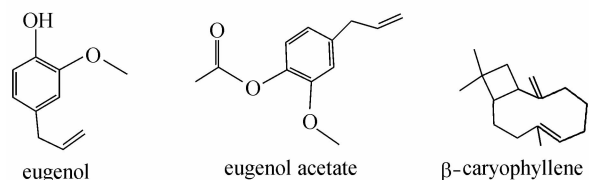


图1 丁香油中3种主要化合物的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of main constituents of clove oil

2.2 溶解度数据的经验方程关联

2.2.1 Chrastil 方程对丁香油主要成分的溶解度关联 Chrastil^[15]根据缔合理论的观点, 由溶质浓度与溶剂密度间的关系, 给出如下半经验溶解度关联方程

$$c = d^k \exp\left(\frac{m}{T} + n\right) \quad (2)$$

式中 c 为溶质在超临界流体中的浓度, $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$; d 为流体的密度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; k 、 m 、 n 为经验常数。

由于 Chrastil 方程在关联实验数据时仅用到3个参数, 而且不需要估算物质的物性数据, 因此广泛应用于各种溶质在超临界流体中的溶解度研究。

在同一温度下作丁香酚、乙酰丁香酚和石竹烯溶解度数据的 $\ln c - \ln d$ 关系图, 然后由直线的截距和斜率得到 Chrastil 方程参数, 得到丁香酚、乙酰丁香酚和石竹烯的 Chrastil 关联方程式分别为

$$c = d^{4.0958} \exp\left(-\frac{1682.9}{T} - 16.867\right) \quad (3)$$

$$c = d^{3.9785} \exp\left(-\frac{962.82}{T} - 17.99\right) \quad (4)$$

$$c = d^{4.3127} \exp\left(-\frac{1215.9}{T} - 19.437\right) \quad (5)$$

在本实验范围内, Chrastil 方程对丁香酚、石竹烯和乙酰丁香酚溶解度数据关联的平均绝对偏差分别为 4.92%、4.77% 和 3.69%, 平均绝对偏差值越小, 说明关联结果越好。

2.2.2 Chrastil 修正方程及对溶解度数据的关联

(1) Chrastil 修正方程

Chrastil 方程没有考虑缔合数 k 和缔合平衡常数 K 会随体系温度、压力的改变而改变。事实上, 当压力不变而温度升高时, 分子热运动加剧, 缔合数 k 必然降低; 温度不变, 压力升高时, 分子间距缩短, 分子间碰撞机会增加, 缔合数 k 必然上升。缔合数 k 发生变化后, 缔合平衡常数 K 也必发生变化, 从而 $\Delta_s H$ 也必发生变化^[13]。因此, Chrastil 方程中将 k 和 m 当作常数来处理必然产生较大偏差。为了提高方程的准确度, Adachi 及 del Valle 将 k 、 m 和温度、压力相联系^[16-17], 分别提出了 Chrastil 方程修正式。

Adachi 的修正式为

$$c = d^{(k_0 + k_3 d + k_4 d^2)} \exp\left(\frac{m}{T} + n\right) \quad (6)$$

del Valle 的修正式为

$$c = d^k \exp\left(\frac{m_1}{T} + \frac{m_2}{T^2} + n\right) \quad (7)$$

式 (6) 反映了缔合常数 k 的变化, 而式 (7) 则反映了缔合平衡常数 K 的变化。

(2) Chrastil 修正方程对溶解度数据关联

将 Adachi、del Valle 提出的修正方程对丁香酚等 3 种物质在超临界 CO₂ 中的溶解度数据进行关联, 利用 MATLAB 程序对数据进行处理, 结果见表 2 和表 3。

由表 2 和表 3 可知, Adachi 提出的修正方程 (AARD 分别为 4.47%、4.41%、2.91%) 对 3 种成分的溶解度数据的关联效果要好于修正前 (AARD 为 4.92%、4.77%、3.69%)。del Valle 提出的修正方程 (AARD 分别为 5.19%、4.21%、3.24%) 对 3 种成分的溶解度数据的关联效果与修正前 (AARD 分别为 4.92%、4.77%、3.69%) 各有差异, 其中丁香酚的关联效果稍差, 其他两种物质关联效果较好。

3 结 论

在实验压力 (10~30 MPa) 和温度 (313~333 K) 条件下, 丁香酚在 SC-CO₂ 中的溶解度 (摩尔分数) 为 0.0002~0.0580; 乙酰丁香酚在 SC-CO₂ 中的溶解度 (摩尔分数) 为 0.00018~0.07030; β -石竹烯在 SC-CO₂ 中的溶解度 (摩尔分数) 为 0.00034~0.07096。当温度恒定时, 丁香酚、乙酰丁香酚、 β -石竹烯在 SC-CO₂ 中的溶解

表 2 Adachi 修正方程的关联参数

Table 2 Constants of improved Chrastil equation presented by Adachi

Component	k_0	k_3	k_4	m	n	AARD/%
eugenol	4.3826	-0.000233	1.40×10^{-7}	-1443.8	-18.872	4.47
caryophyllene	3.8973	6.51×10^{-5}	-4.59×10^{-8}	-979.51	-17.55	4.41
eugenol acetate	4.5753	-0.00031	2.50×10^{-7}	-1169.6	-20.687	2.91

表 3 del Valle 修正方程的关联参数

Table 3 Constants of improved Chrastil equation presented by del Valle

Component	k	m_1	m_2	n	AARD/%
eugenol	4.0856	32273	-5.44×10^6	-69.715	5.19
caryophyllene	3.967	-6540.1	8.95×10^5	-9.2212	4.21
eugenol acetate	4.3129	-38489	6.05×10^6	37.905	3.24

度随着压力的升高而增大; 当压力恒定时, 丁香酚、乙酰丁香酚、 β -石竹烯在 SC-CO₂ 中的溶解度随着温度的升高而降低。

Chrastil 方程及由 Adachi 和 del Valle 提出的 Chrastil 修正方程均较好地对丁香酚、乙酰丁香酚、 β -石竹烯在 SC-CO₂ 中的溶解度进行了关联。丁香酚关联的 AARD 值分别为 4.92%、4.47%、5.19%; β -石竹烯关联的 AARD 值分别为 4.77%、4.41%、4.21%; 乙酰丁香酚关联的 AARD 值分别为 3.69%、2.91%、3.24%。整体来看, 修正方程关联效果优于 Chrastil 方程。

符号说明

c ——溶质在 SC-CO₂ 中的溶解度, $g \cdot L^{-1}$

d ——溶剂密度, $g \cdot L^{-1}$

k, m, n ——经验常数

num ——溶解度数据数

T ——温度, K

下角标

cal——计算值

exp——实验值

References

- [1] Chinese Pharmacopoeia Committee (国家药典委员会). Chinese Pharmacopoeia (中国药典). Beijing: Chemical Industry Press, 2000
- [2] Liu Hong, Mao Panyong, Hong Shiwen. Study on the virus function of extracorporeal restraining HCMV by Chinese traditional medicine *Eugenia caryophyllata* Thunb. *Medical Journal of Chinese People's Liberation Army*, 1997 (1): 73-75
- [3] Huang Y, Ho S H, Lee H C, *et al.* Insecticidal properties of eugenol, isoeugenol and methyleugenol and their effects on nutrition of *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera: Curculionidae) and *Tribolium castaneum* (Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae). *Journal of Stored Products Research*, 2002, **38**: 403-412
- [4] Smith-Palmer A, Stewart J, Fyfe L. The potential application of plant essential oils as natural food preservatives in soft cheese. *Food Microbiology*, 2001, **18**: 463-470
- [5] Poncea A G, del Valle C E, Roura S I. Natural essential

- oils as reducing agents of peroxidase activity in leafy vegetables. *Lebensm.-Wiss.u.-Technol.*, 2004, **37**: 199-204
- [6] Qian Guoping (钱国平), Yang Yiwen (杨亦文), Wu Caijuan (吴彩娟), Ren Qilong (任其龙). Supercritical CO₂ extraction of artemisinin from *Artemisia annua* L. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2005, **24** (3): 286-290, 302
- [7] Gopalakrishnan N, Shanti P P V, Narayanan C S. Composition of clove bud oil extracted using carbon dioxide. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1990, **50**: 111-117
- [8] Molyer D A. Extraction of essential oils of clove buds with carbon dioxide. *Journal of Flavour and Fragrance*, 1993, **8** (5): 235-247
- [9] Liu Bo (刘博), Chen Kaixun (陈开勋), Chen Weiping (陈渭萍), Chang Qing (常庆). Supercritical CO₂ extraction of clove bud oil and the analysis of oil with GC-MS. *Flavor, Fragrance and Cosmetic (香料香精化妆品)*, 2003, **26** (3): 3-4
- [10] Kim K H, Hong J. Equilibrium solubilities of spearmint oil components in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, **164**: 107-115
- [11] Ismadhi S, Bhatia S K. Solubility of selected esters in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*, 2003, **27** (1): 1-11
- [12] Reverchon E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oil and related products. *J. Supercrit. Fluids*, 1997, **10**: 1-37
- [13] Sun Yongyue, Li Shufen. Measurement and correlation of the solubility of ligusticum Chuanxiong oil in supercritical CO₂. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2005, **43** (6): 796-799
- [14] Zkal S G O, Yener M E, Bayınd L. Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*, 2005, **35** (2): 119-127
- [15] Chrastil J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. *Phys. Chem.*, 1982, **86**: 3016-3021
- [16] Adachi Y, Lu Z Y. Supercritical fluid extraction with carbon dioxide and ethylene. *Fluid Phase Equilibria*, 1983 (14): 147-156
- [17] del Valle J M, Aguilera J M. An improved equation for predicting the solubility of vegetable oil in supercritical CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, **27**: 1553-1555