

文章编号: 1007- 2985(2006) 04- 0099- 04

# \* 紫穗槐槐角精油的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取及其成分分析

梁 亮, 蔡石坚, 伍艳, 邹海燕, 刘志霄  
(吉首大学生物资源与环境科学学院生态研究所, 湖南 吉首 416000)

**摘 要:**以萃取压力、萃取温度、分离温度与萃取时间为参数,对紫穗槐精油超临界 CO<sub>2</sub> 萃取的最佳工艺条件进行了分析,并用气相色谱- 质谱联用技术(GC- MS)对精油成分进行了鉴定.结果表明:萃取温度 40 ℃、萃取压力 25 MPa、分离温度 38 ℃、萃取时间 1.5 h 为最佳工艺条件;精油含 26 种成分,占总萃取物含量的 89.96%,主要包括 α- 蒎烯,月桂烯,α- 雪松烯,β- 桉叶油醇,反式- 石竹烯,β- 萜荜茄油烯等.

**关键词:**超临界 CO<sub>2</sub> 萃取;紫穗槐;精油;气质联用

中图分类号: R285.5

文献标识码: B

紫穗槐精油是新型天然香料,可用于食品、饮料、卷烟等多种产品的工业加香,存在于紫穗槐的根、茎、叶和果实中,其中以果实(槐角)中含油量最高.<sup>[1]</sup>超临界流体萃取是最近 20 年来发展很快的新一代化工分离技术,其工艺流程简单、萃取率高、分离温度低,特别适于紫穗槐精油这类热敏性天然产物的提取分离.<sup>[2-3]</sup>因此,如果利用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术从紫穗槐果实中分离、提取精油,进行天然香料的开发,将具有良好市场的前景.但迄今为止,国内外尚未见相关研究报道.本文中,笔者将探讨紫穗槐槐角精油超临界 CO<sub>2</sub> 萃取的工艺条件,并利用气相色谱- 质谱联用技术对其成分进行鉴定.

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

紫穗槐槐角,由内蒙古种子公司提供;超临界流体萃取装置(Supercritical Fluid Extraction Device),单缸容积 1 L,江苏南通市华安超临界萃取有限公司出品;气相色谱- 质谱联用仪(GC- MS, Saturn2100, CP3900),美国 Varian 公司出品.

### 1.2 实 验 方 法

1.2.1 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取 (1) 预处理:样品于 35 ℃恒温干燥 24 h,粉碎,经 20 目筛后称取 8 份(每份 150 g)备用.(2) 萃取工艺条件:确定萃取温度、萃取压力、分离温度、分离时间 4 因素下 3 个水平进行 4 因素 3 水平正交实验方案设计(表 1),采用 1 L 萃取釜进行实验.

1.2.2 萃取物的 GC- MS 分析 (1) 预处理:样品经环己烷溶解、萃取,无水硫酸镁脱水,离心机离心后收集备用.(2) 定性分析:通过 HP MSD 化学工作站检索 Nst98 标准质谱图库和 WILEY 质谱图库,并结合人工图谱解析,从而鉴定紫穗槐槐角精油的成分.(3) 含量测定:HP MSD 化学工作站数据处理系统按峰面积归一化法计算出各成分的质量分数.

\* 收稿日期: 2006- 06- 12

基金项目: 湖南省教育厅资助科学研究项目(03C352); 湖南省教育厅产业化培育项目(湘教财字[2002] 14)

作者简介: 梁 亮(1981- ),男,湖南娄底人,吉首大学生物资源与环境科学学院生态研究所硕士研究生,主要从事生态学研究.

表 1 紫穗槐槐角超临界 CO<sub>2</sub> 萃取条件因素水平表Table 1 The Factors and Levels of Supercritical Fluid- CO<sub>2</sub> Extraction of Amorpha Fruticosa

| 水平 | 因素       |            |          |          |
|----|----------|------------|----------|----------|
|    | A 萃取温度/℃ | B 萃取压力/MPa | C 分离温度/℃ | D 萃取时间/h |
| 1  | 35       | 15         | 38       | 1.0      |
| 2  | 40       | 20         | 42       | 1.5      |
| 3  | 45       | 25         | 46       | 2.0      |

## 2 结果与分析

### 2.1 萃取结果及萃取工艺条件分析

紫穗槐夹角超临界 CO<sub>2</sub> 萃取正交实验结果及其数据分析分别见表 2 和表 3.

表 2 紫穗槐夹角超临界 CO<sub>2</sub> 萃取正交实验结果Table 2 Results of Orthogonal Test of Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Amorpha Fruticosa

| 序号 | A 萃取温度/℃ | B 萃取压力/MPa | C 分离温度/℃ | D 萃取时间/h | 样品质量/g | 萃取量/g | 萃取率/% |
|----|----------|------------|----------|----------|--------|-------|-------|
| 1  | 1        | 1          | 1        | 1        | 150    | 7.25  | 4.83  |
| 2  | 1        | 2          | 2        | 2        | 150    | 10.01 | 6.67  |
| 3  | 1        | 3          | 3        | 3        | 150    | 11.21 | 7.47  |
| 2  | 2        | 1          | 2        | 3        | 150    | 8.25  | 5.50  |
| 5  | 2        | 2          | 3        | 1        | 150    | 9.06  | 6.04  |
| 6  | 2        | 3          | 1        | 2        | 150    | 15.97 | 10.65 |
| 7  | 3        | 1          | 3        | 2        | 150    | 6.91  | 4.61  |
| 8  | 3        | 2          | 1        | 3        | 150    | 7.46  | 5.64  |
| 9  | 3        | 3          | 2        | 1        | 150    | 9.53  | 7.81  |

表 3 紫穗槐夹角超临界 CO<sub>2</sub> 萃取正交实验数据分析Table 3 Data Analysis of Orthogonal Test of Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Amorpha Fruticosa

| 序号    | A 萃取温度/℃ | B 萃取压力/MPa | C 分离温度/℃ | D 萃取时间/h |
|-------|----------|------------|----------|----------|
| $K_1$ | 6.32     | 4.98       | 7.04     | 6.23     |
| $K_2$ | 7.40     | 6.12       | 6.66     | 7.31     |
| $K_3$ | 6.02     | 8.64       | 6.04     | 6.20     |
| $R$   | 1.38     | 3.66       | 1.00     | 1.11     |
| 最佳组合  | $A_2$    | $B_3$      | $C_1$    | $D_2$    |

注  $K_1, K_2, K_3$  皆为均值,  $R$  为极差

正交试验的数据表明: 萃取压力对萃取量的效果达到了显著的水平( $P < 0.05$ ), 4 个因素的影响程度大小依次为  $B > A > D > C$ , 获得的最佳组合为  $A_2 B_3 C_1 D_2$ , 其萃取量为 15.97 g, 萃取率为 10.65%。故紫穗槐槐角精油的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取的最佳工艺条件为: 萃取温度 40 ℃、萃取压力 25 MPa、分离温度 38 ℃、萃取时间 1.5 h.

### 2.2 萃取物中的精油成分

紫穗槐槐角超零界 CO<sub>2</sub> 萃取物中精油成分经 GC-MS 分析, 鉴定出 26 种化合物, 占总萃取物含量的 89.96%。主要成分为有  $\alpha$ - 蒎烯( $\alpha$ - Pinene)、月桂烯(Myrene)、 $\alpha$ - 雪松烯( $\alpha$ - Cedrene)、 $\beta$ - 桉叶油醇( $\beta$ - Eudesmol)、反式- 石竹烯(Trans- Caryophyllene) 与  $\beta$ - 萜澄茄油烯( $\beta$ - Cubebene), 分别占总量的 16.52%, 11.95%, 11.98%, 6.84%, 6.84% 和 7.06%, 合计占总量的 61.19% (表 4)。

表4 紫穗槐角超临界CO<sub>2</sub>萃取物中精油成分的分析结果

Table 4 The Results of GC-MS Analyse of Essential Oil in the Fructus Sophorae Japonicae of Amorpha Fruticosa

| 峰号 | 化合物  | 分子式   | 相对分子量 | 质量分数/% |
|----|--|---|-------|--------|
| 1  | α- Pinene(α- 蒎烯)   | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                               | 136   | 16.52  |
| 2  | β- Pinene(β- 蒎烯)   | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                               | 136   | 2.41   |
| 3  | Myrene (月桂烯)   | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                               | 136.1 | 1.95   |
| 4  | Trans- Caryophyllene (反式- 石竹烯)   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                               | 204   | 6.84   |
| 5  | β- Cubebene(β- 葑澄茄油烯)  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                               | 204   | 7.06   |
| 6  | α- Cedrene(α- 雪松烯)   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                               | 204   | 11.98  |
| 7  | δ- Cadinene(δ- 葑澄茄烯)   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                               | 204   | 1.08   |
| 8  | Nuciferol (榄香醇)  | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O                             | 222   | 0.53   |
| 9  | Caryophyllene (石竹烯)  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                               | 204   | 3.25   |
| 10 | α- Cadinene (α- 葑澄茄烯)  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                               | 204   | 0.41   |
| 11 | Ledol(喇叭茶醇)  | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O                             | 222   | 2.22   |
| 12 | α- Cubebene(α- 葑澄茄油烯)  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                               | 204   | 0.58   |
| 13 | β- Eudesmol(β- 按叶油醇)   | C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O                             | 222   | 6.84   |
| 14 | Caryophylin(丁子香烯)  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                               | 204   | 3.14   |
| 15 | α- Cocaine(α- 古巴烯)   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                               | 204   | 1.01   |
| 16 | δ- 3- Carene(δ- 3- 萜烯)   | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                               | 136   | 0.89   |
| 17 | Selinene(芹子烯)  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                               | 204   | 1.32   |
| 18 | 4- Allyloxyimino- 2- carene(4- 烯丙亚氨- 2- 萜烯)  | C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO                            | 205   | 0.20   |
| 19 | r- munrolene   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                               | 204   | 2.90   |
| 20 | trans- α- Bergamotene(反- α- 佛手柑油烯)   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                               | 204   | 0.68   |
| 21 | Benzoic acid, 3- hydrazino- 4- methyl- ethylester(3- 胍- 4- 甲基- 乙酯)   | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 194   | 0.32   |
| 22 | 6- (P- Toly)- 2- methyl- 2- heptenol- 2- heptenol(6- (p- 甲苯基)- 2- 甲基- 2- 庚烯醇)  | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O                             | 218   | 2.16   |
| 23 | α- Calacorene  | C <sub>15</sub> H <sub>20</sub>                               | 200   | 0.74   |
| 24 | Aromadendrene(桉树烯)   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                               | 204   | 0.34   |
| 25 | 2- Naphthalenemethanol, 1, 2, 3, 4, 4a, 8a, - hexahydro- a- tetramethyl(1, 2, 3, 4, 4a, 8a- 6氢- α, α, 4a, 8- 四甲基- 萘磺酸甲醇) | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O                             | 220   | 3.05   |
| 26 | 1- Heptanol, 2propyl(2- 丙基庚醇)  | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O                             | 158   | 1.54   |

## 4 讨论

从紫穗槐角中提取精油常用水蒸馏法,但紫穗槐精油为脂溶性物质,蒸馏受热时易变质和挥发.而精油在超临界CO<sub>2</sub>中的溶解度较大,与原料中其他有机组份共存时溶解度还会进一步提高<sup>[4-6]</sup>,因此,利用超临界流体萃取可获得更好的效果,与水蒸馏法相比,萃取率高,精油品质好,无溶剂残留,且1.5 h即可出料,所用时间缩短了50%<sup>[1]</sup>.

超临界CO<sub>2</sub>萃取工艺虽投入较大,但操作条件温和,不会使芳香成分分解、变质,且通过选择适当的压力和温度,可对样品进行选择性的萃取,从而获取高纯度提取物.因此,以超临界CO<sub>2</sub>从紫穗槐角中提取精油物质是一种合适的方法.

### 参考文献:

- [1] 王 茹,赵联甲,韩基民,等.紫穗槐精油的提取及化学成分研究[J].中国野生植物资源.1996,(3):34-36.
- [2] 陈维扭.超临界流体萃取的原理和应用[M].北京:化学工业出版社,1998.
- [3] 张镜澄.超临界流体萃取[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [4] 廖传华,周 珍,顾海明,等.超临界二氧化碳萃取菊花油的实验研究[J].香料香精化妆品,2002,(5):4-6.

- [ 5 ] KONOSHIMA T, TERADA H, KOKUMAIM, et al. Studies on Inhibitors of Skin Tumor Promotion, XII. Rotenoids from *Amorpha fruticosa* [J]. *J. Nat. Prod.*, 1993, 56(6) : 843– 848.
- [ 6 ] ZS. RÓZSA J. HOHMANN K. SZENDREI, et al. Amoradin, Amoradicin and Amoradinin, Three Prenylflavanones from *Amorpha fruticosa* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(8) : 1 818– 1 819.

## Supercritical Fluid- $\text{CO}_2$ Extraction of Essential Oil in the Fructus *Sophorae Japonicae* of *Amorpha fruticosa* and Analysis of Its Compositions

LIANG Liang, CAI Shi-jian, WU Yan, ZOU Hai-yan, LIU Zhi-xiao

(Institute of Ecological, College of Biology and Environmental Science, Jishou University, Jishou 416000, Hunan China)

**Abstract:** The best techniques parameters of Supercritical Fluid Extraction of essential oil in the Fructus sphere japonica of *Amorpha fruticosa*, including extracting pressure, extracting temperature, separating temperature, were analyzed, and the compositions of the essential oil were identified with GC-MS technology. The result showed that: the best parameters of extraction of the Fructus *sophorae japonicae* of *Amorpha fruticosa* with SEF- $\text{CO}_2$  were extracting temperature 40 °C, extracting pressure 25 MPa, separating temperature 38 °C and extracting time 1.5 h; 26 kinds of compositions were identified (occupied 89.96% of all extractions), mainly including  $\alpha$ -Pinene, Mreene,  $\alpha$ -Cedrene,  $\beta$ -Eudesmol, Trans-Caryophyllene,  $\beta$ -Cubebene and so on.

**Key words:** supercritical Fluid- $\text{CO}_2$  extraction; *amorpha fruticosa*; essential oil; GC-MS

(责任编辑 易必武)

(上接第 89 页)

- [ 7 ] 王超,冯长君. 原子配分参数、配分连接性指数及其应用 [J]. *无机化学学报*, 2002, 18(8) : 792– 796.
- [ 8 ] 冯长君,李鸣建,陈艳,等. 取代芳烃对五种生物急性毒性的 QSAR 研究 [J]. *化学学报*, 2001, 59(6) : 853– 861.
- [ 9 ] RANDIC M. On Characterization of Molecular Branching [J]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, 69(1) : 17– 21.
- [ 10 ] KIER L B, HALL L H. Molecular Connectivity in Structure-Activity Analysis [M]. England: Research Studies Press, 1986.
- [ 11 ] HALL L H, KIER L B, BROWN B B. Molecular Similarity Based on Novel Atom-Type Eletrotopological State Indices [J]. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1995, 35(6) : 1074– 1080.
- [ 12 ] HALL L H, KIER L B. Eletrotopological State Indices for Atom Types: A Novel Combination of Eletronic, Topological, and Valence State Information [J]. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1995, 35(6) : 1 039– 1 045.
- [ 13 ] 齐玉华,许禄. 羧酸类化合物的结构和萃取性能的相关性 [J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(8) : 1 489– 1 493.

## The Quantitative Structure-Property Relationships Research of pKa Values of Substituted Carboxylic Acids

YANG Wei-hua, FENG Chang-jun

(Department of Chemistry, Xuzhou Nomal University, Xuzhou 221116, Jianguo China)

**Abstract:** In this paper, Hall's electrotopological state indices ( $E_n$ ) and Kier's molecular connectivity indices ( ${}^m x^v$ ) are calculated for 38 monocarboxylic acids. A satisfactory relationship between pKa and  $E_n$ ,  ${}^m x^v$  is expressed as:

$$\text{pKa} = 6.271 + 2.391E_8 - 0.470E_{39} - 0.171E_{38} + 10.082E_6 - 0.730E_{40} - 0.192E_{17} + 1.867x^4$$

where  $R$  and  $s$  are 0.967 and 0.2997, respectively. The model is examined to validate overall robustness with Jack-knife tests. The regression results show that the electrotopological state indices can characterize molecular structure and explain influential factors of pKa.

**Key words:** carboxylic acid; pKa; eletropological state indices; molecular connectivity indices; QSPR

(责任编辑 易必武)