

① 24-26

TS2643

# 八角超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取产物 化学成分的研究

刘莉玫 郭振德 张镜澄 曾健青 彭洪 饶励

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

吴惠勤 张桂英

(广东省测试分析研究所 广州 510070)

**摘要** 采用 GC 和 GC-MS 技术对八角的超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取物的化学成分进行了研究,共鉴定出 34 种化合物,它们的含量占出峰物质总量的 96.2%。同时与八角的水蒸汽蒸馏产物的组成进行了比较。

**关键词** 八角,超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取,气相色谱-质谱法,

八角茴香油 超临界二氧化碳 萃取产物

八角茴香果是八角茴香树的成熟果实,药用有开胃下气、暖胃散寒等功效,同时也是常用的食品调味香料。茴香油中的茴香脑是合成香料的原料。用水蒸汽蒸馏(简称 SD)法提取的八角精油成分分析已有文献报道<sup>[1-3]</sup>。

超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取(SFE-CO<sub>2</sub>)是近年来发展的一项化工分离新技术,与传统的水蒸汽蒸馏等方法相比,具有操作温度低、分离效率高、无溶剂残留等优点。由于 CO<sub>2</sub> 无毒、无残留,因此特别适合于天然产物的分离精制。某些研究者已尝试用 SFE-CO<sub>2</sub> 技术制取八角茴香油<sup>[4]</sup>。但萃取产物的组成未见报道。作者开展了八角的 SFE-CO<sub>2</sub> 研究工作,并将八角的 SFE-CO<sub>2</sub> 及 SD 产物送交国家香料、香精化妆品质量监督检验中心评定,香气评定结果为“辛香、茴香,香气较完全。新鲜感、天然感好。香气质量比水汽油有较明显改善”。为探讨两者成分差异,本文首次同时对八角的 SFE-CO<sub>2</sub> 和 SD 产物进行了 GC、GC-MS 分析。

## 1 实验部分

### 1.1 样品来源及制备

八角:产地广西。超临界 CO<sub>2</sub> 萃取:将八角粉碎过筛( $d$  0.833 mm),用自制的 0.1 L 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取装置进行萃取,萃取压 20 MPa,萃取温度 298℃。解析压 6.5 MPa,解析温度 327℃。萃取时间为 2.5 h,得到黄色半透明油状物,得率约为 9.6%。水汽蒸馏:八角粉碎后,经共水蒸馏 6 h,盐析、乙醚萃取,无水硫酸钠干燥,再蒸去溶剂,得无色油状物,得率约为 2.5%~3%。乙酯化反应:将 SFE-CO<sub>2</sub> 八角油以及做为标准样品的棕榈酸、油酸、亚油酸、硬脂酸用乙醇和 KOH 溶液皂化处理,再与 BF<sub>3</sub> 乙醇液进行酯化反应后,用正庚烷提取,得乙酯化产物,用于八角 SFE-CO<sub>2</sub> 产物中的脂肪酸分析。

### 1.2 仪器及分析条件

GC 仪为岛津 GC-9A 色谱仪,与 C-R3A 计算机联用,分离柱为涂有固定液 SE-54 的石英毛细管柱,柱长 30 m,内径 0.25 mm,柱温 80~280℃,程序升温 4℃/min,氢火焰离子化检测器;GC-MS 仪为 HP5988 A 型 GC-MS-计算机联用仪,离子源为电子轰击源,电离电压 70 eV。色谱柱为 Hp-101 石英毛细管柱,柱长 12 m,内径 0.2 mm,柱温:初温 50℃,以 6℃/min 的速度升至 110℃,再以 10℃/min 的速度升至 240℃。

## 2 结果与讨论

八角的 SFE-CO<sub>2</sub> 产物组分的定性主要参照质谱谱库检索结果,并查对质谱图集手册<sup>[5]</sup>以及精油质谱图集<sup>[6]</sup>,有标样的组分用标样进行核对。样品中各组分的定量按色谱面积归一化法进行。色谱图见图 1,定性定量结果列于表 1。

表 1 八角超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取物的化学成分Table 1 Composition of supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction product of *Illicium verum* Hook. f.

| 序号 | 化合物名称<br>Compound                                     | 分子式<br>Formula                                 | 相对分子质量<br>relat. mol. mass | 含量 %<br>Content |
|----|---|--|----------------------------|-----------------|
| 1  | 己醛 Hexanal*   | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O               | 100                        | 痕量              |
| 2  | α-蒎烯 α-Pinene   | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136                        | 微量              |
| 3  | α-水芹烯 α-Phellandrene                                  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136                        | 痕量              |
| 4  | 香叶烯 Myrcene   | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136                        | 0.06            |
| 5  | β-3-蒎烯 β-3-Carene                                     | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136                        | 0.10            |
| 6  | 柠檬烯 Limonene  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136                        | 1.07            |
| 7  | γ-萜品烯 γ-Terpinene                                     | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136                        | 0.04            |
| 8  | 樟脑 Camphor  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 152                        | 0.51            |
| 9  | 4-萜品醇 4-Terpineol                                     | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154                        | 0.08            |
| 10 | 蒿脑 Estragol   | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O              | 148                        | 5.09            |
| 11 | 顺式-茴香醚 cis-Anethole                                   | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O              | 148                        | 0.21            |
| 12 | 醋酸冰片酯 l-Bornyl acetate*                               | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | 196                        | 0.50            |
| 13 | 反式茴香醚 trans-Anethole                                  | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O              | 148                        | 71.46           |
| 14 | 茴香酮 Anisaketone                                       | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | 164                        | 0.15            |
| 15 | α-蒎烯 α-Copaene  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                        | 痕量              |
| 16 | 高茴香酸 Homoisic acid*                                   | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>  | 166                        | 痕量              |
| 17 | 对-丙烯基苯酚 o-Allylphenol                                 | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O               | 134                        | 痕量              |
| 18 | α-香柠檬烯 α-Bergamotene                                  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                        | 0.25            |
| 19 | 顺-石竹烯 cis-Caryophyllene                               | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                        | 0.48            |
| 20 | 香柠檬烯 Bergamotene                                      | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                        | 0.69            |
| 21 | 蛇麻烯 Humulene*   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                        | 0.06            |
| 22 | 反-β-金合欢烯 trans-β-Farnesene                            | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                        | 0.26            |
| 23 | 甲基异丁香油酚 Methyl isoeugenol                             | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | 178                        | 0.05            |
| 24 | β-甜没药烯 β-Bisabolene                                   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                        | 0.20            |
| 25 | β-杜松烯 β-Cardinene                                     | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204                        | 0.09            |
| 26 | 香叶基戊酸酯 Geranyl valerate*                              | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> | 238                        | 0.16            |
| 27 | 对丙烯基苯基异戊烯醚异构体 Isofericuline                           | C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O              | 202                        | 0.73            |
| 28 | 3-甲氧基-α-羟基苯乙酸 Benzene acetic acid-α-hydroxy-3-methoxy | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>  | 182                        | 0.27            |
| 29 | 对丙烯基苯基异戊烯醚 Fericuline                                 | C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O              | 202                        | 11.59           |
| 30 | 棕榈酸 Hexadecanoic acid*                                | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> | 256                        | 0.58            |
| 31 | 亚麻酸 Octadeca-9C, 12C, 15C-trienoic acid*              | C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> | 278                        | } 1.66          |
| 32 | 亚油酸 Octadeca-9C, 12C-dienoic acid*                    | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> | 280                        |                 |
| 33 | 油酸 Octadeca-9C-enoic acid*                            | C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 282                        |                 |
| 34 | 硬脂酸 Octadecanoic acid*                                | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> | 284                        |                 |

\* 表示未报道过的化合物(unreported compounds), 酸为游离脂肪酸(free fatty acid)。

八角的 SFE - CO<sub>2</sub> 产物经 GC、GC - MS 分析, 分离出 50 多个组分, 鉴定出 34 个组分, 其中主组分为反式茴香醚(71.5%)、对丙烯基苯基异戊烯醚(11.6%)、蒿脑(5.1%)等。鉴定出的组分中有 11 个是文献<sup>[1-3]</sup>中没有报道过的。

种子的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取产物往往含有一定的油脂, 作者通过对 SFE - CO<sub>2</sub> 八角油的皂化和酯化处理, 在相同的色谱条件下, 与经过质谱鉴定含有相同的脂肪酸的样品进行了对照, 并用标准样品进行了核对, 鉴定出 4 种脂肪酸, 占经酯化的八角油出峰物质总量的 34.6%, 其中棕榈酸为 7.6%、亚油酸为 14.5%、油酸 11.0%、硬脂酸 1.5%。

八角的 SD 产物的组成未作质谱定性, 在相同的色谱条件下与 SFE - CO<sub>2</sub> 产物进行了对照, 色谱图见图 2。图 2 中的 13、29 两个峰为反式茴香醚和对丙烯基苯基异戊烯醚, 其含量分别为 81.8% 和 5.5%。

由分析结果看出, 两种方法抽提的八角产物主组分相同。它们的第一大组分均为反式茴香醚, 但 SFE - CO<sub>2</sub> 产物中的相对含量略低于 SD 产物。第二大组分均为对丙烯基苯基异戊烯醚, 而 SFE - CO<sub>2</sub> 产物中的相对

含量是 SD 产物中的 2 倍以上。从图 1、图 2 看出,两种方法提取的八角产物,在对丙烯基苯基异戊烯醚前,各组分峰位置基本相同,含量有所差异。但在该峰之后,SFE- $\text{CO}_2$  产物比 SD 产物多出现了一些组分。此外,作者对两种方法提取的八角产物进行了定量进样比较,SFE- $\text{CO}_2$  产物中出峰物质总面积是 SD 产物中出峰物质总面积的二分之一左右。这说明 SFE- $\text{CO}_2$  产物除了在色谱图上分离出的物质外,尚有在色谱图上未分离出的物质,由于这些物质的相对分子质量大,沸点高,挥发度小,故在 SD 过程中难以蒸出。但在 SFE- $\text{CO}_2$  过程中,因  $\text{CO}_2$  具有很强的溶解能力,所以能将八角中的组分有效地抽提出来,从而使八角的 SFE- $\text{CO}_2$  产物具有更为接近自然真实的香气,获得较高的感官评价。此外,从油收率来看,SFE- $\text{CO}_2$  方法是 SD 方法的 3 倍左右。因此,SFE- $\text{CO}_2$  技术在八角茴香油工业生产上的应用有着良好的前景。

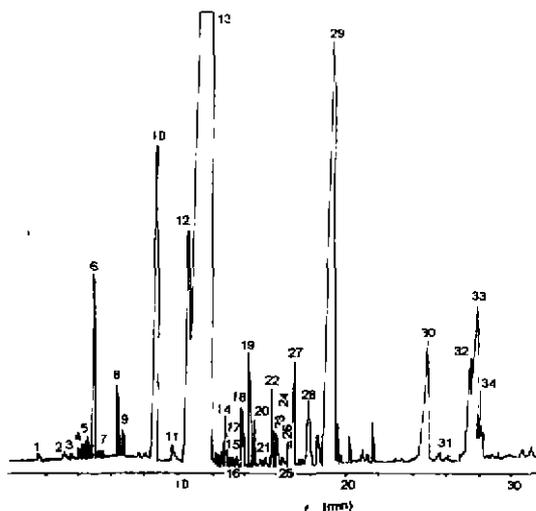


图 1 SFE- $\text{CO}_2$  八角油气相色谱图

Fig 1 Gas chromatogram of SFE- $\text{CO}_2$  products of *Illicium verum* Hook. f.

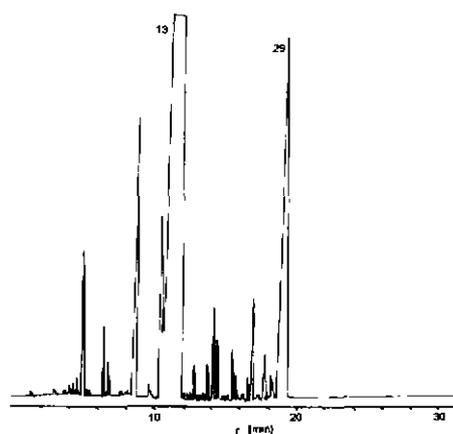


图 2 SD 八角油气相色谱图

Fig.2 Gas chromatogram of steam distillation products of *Illicium verum* Hook. f.

#### 参 考 文 献

- 1 曹冠雄,陈素珍,王宗廉等. 中草药,1983,14(9):19
- 2 李淑秀,陈友地,杨伦等. 林产化学与工业,1985,5(1):33
- 3 孙凌峰. 有机化学,1990,10(2):183
- 4 李佩英,邹德正,刘雄民等. 天然产物研究与开发,1992,4(1):30
- 5 The Mass Spectrometry Data Centre, The Royal Society of Chemistry. Eight Peak Index of Mass Spectra: Vol.1, Part 1; Vol.2, Part 2. Nottingham: The Royal Society of Chemistry, 1983
- 6 施钧慧,汪聪慧. 香料质谱图集. 北京:中国质谱学会,有机专业委员会,1992

(收稿日期:1996.7.8)

### Study on Composition of Supercritical $\text{CO}_2$ Fluid Extract of *Illicium Verum* Hook. f.

Liu Limei, Guo Zhende, Zhang Jingcheng, Peng Hong, Zeng Jianqing, Rao Li

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Wu Huiqin, Zhang Guiying

(Guangdong Institute of Analysis, Guangzhou)

**Abstract** The chemical composition of supercritical  $\text{CO}_2$  fluid extract of *Illicium verum* Hook. f. was studied by GC and GC-MS technique. 34 compounds identified cover 96.2% of the total peak area of substances appeared, and the result is compared with that of its steam distillate.

**Keywords:** *Illicium verum* Hook. f., Supercritical  $\text{CO}_2$  fluid extraction, GC-MS.