

超临界二氧化碳萃取分离天然香料的研究*

Separation of Natural Essential Oil with Supercritical Carbon Dioxide

刘雄民 李飘英 邹德正 易封萍 李伟光 周纪宁
Liu Xiongmin Li Piaoying Zou Dezheng Yi Fengping Li Weiguang Zhou Jinning

(广西大学精细化工研究所 南宁西乡塘路 530004)

(Research Institute of Fine Chemical Industry, Xixiangtanglu, Guangxi University, Nanning, 530004)

摘要 采用超临界 CO₂对八角茴香油、砂仁油、香茅油、松节油等多种香料香精进行萃取分离研究。根据物质结构和性能关系阐明分离过程的变化规律。

关键词 超临界萃取 分离 天然香料 结构 性能

Abstract Separation of star anise oil, cardamon oil, citronella oil, turpentine using supercritical carbon dioxide is studied. The separating law of multicomponent mixture was clarified according to the structures and properties of compounds.

Key words supercritical CO₂ extraction, separation, natural essential oil, structure, property
中图分类号 TQ654

广西有丰富的天然香料植物资源,目前大多数天然香料精油都是水蒸汽蒸馏法提取。该方法得到的精油是一复杂的混合物,很多情况下,还需要进行组分分离。传统的精油组分分离方法有冷冻分馏法、化学处理法和分(精)馏法,但均不及文献 [1, 2] 报道的用超临界 CO₂ 萃取分离天然物有效成分的方法好。物质在超临界流体中的溶解度研究已取得较大进展^[3-5]。用超临界 CO₂ 对复杂混合物的萃取分离,作者曾进行过初步研究^[6,7]。但利用物质结构与性能关系去研究其分离过程的报道还甚少。

本文对八角茴香油、砂仁油、香茅油、松节油用超临界 CO₂ 进行萃取分离。根据实验结果及化合物的有关物理化学性质,寻找物质结构与性能关系,为今后从本质上了解超临界萃取分离可提供一定的理论基础。

1 实验仪器及试剂

1.1 实验仪器

超临界萃取装置为瑞士 NOV A公司产品,产物成分用日本岛津 GC-7A气相色谱仪分析。

1.2 试剂

二氧化碳是广西河池氮肥厂产品,纯度 > 99%。

使用的香料精油为工业品或自制品

2 实验结果及讨论

利用超临界 CO₂ 萃取分离松节油、香茅油、八角茴油、砂仁油,实验结果表明,该方法不仅有较好的分离效果,而且具有良好的规律性

2.1 松节油的分离

取一定量的松节油加入超临界流体萃取器中,在一定的温度和压力下进行时间分段萃取分离,并进行组分分析。实验结果如表 1 所示。

表 1 松节油在超临界 CO₂ 中的分离

Table 1 Separation of turpentine oil in supercritical CO₂

<i>P</i> (MPa)	<i>T</i> (°C)	时间 time (h)	<i>A</i> *
10	40	1/3	10.24
		1/2	6.047
		1	4.582
14	40	1/3	9.379
		1/2	3.957
		1	2.827
14	50	1/3	6.190
		1/2	3.021
		1	2.368
未经萃取分离样品 No separation		0	19.01

* *A* = α-蒎烯含量 *β* -蒎烯含量. *A* = α - Pinene *β* - Pinene

香叶醇的极性大。在超临界 CO₂ 中的溶解度较小, 较难被萃取而富集于后期阶段。

表 6 香茅油的超临界 CO₂ 分离

Table 6 Separation of citronella oil in supercritical CO₂

组分比 Component proportion	萃取时间 Extraction time (h)			
	0	1/3	1/2	1
B	1.253	1.489	1.770	1.905

* B= 香茅醛 / (香茅醇+ 香叶醇)

B= Citronellal / (citronelloH+ geraniol)

3 结语

用超临界 CO₂ 萃取分离天然香料, 其分离的规律性与化合物的介电常数和极性有密切关系。实验结果指出, 介电常数大、极性大的化合物被富集到萃取的最后阶段。另外, 性质相似的化合物其变化规律相似。因此, 理论上可认为, 经反复多次萃取分离, 能抱混合物进行单离。

致谢

在完成本文过程中得到广西林科院的刘启、何春茂、何正洪的热情支持和帮助, 在此表示感谢!

参考文献

- 1 斋藤宗雄. 超临界流体提取天然物质. 油化学 (日), 1987, 35 (4): 274.
- 2 冀宏义. 超临界流体萃取技术在精细化工中的应用进展. 精细化工, 1991, 8 (4): 59.
- 3 Chrastll J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. J. Phys. Chem., 1982, 86 (15): 3016.
- 4 谭飞, 杨基础, 沈忠耀. 超临界流体中物质溶解度的研究. 化工学报, 1989, 40 (4): 402.
- 5 蒋春跃, 潘勤敏, 潘祖仁. 若干有机物质在超临界流体中的溶解度. 化工学报, 1996, 47 (4): 394.
- 6 刘雄民, 李飘英, 邹德正. 松节油在超临界 CO₂ 中的溶解度及其分离. 化工学报, 1994, 45 (1): 117.
- 7 吴健玲, 刘玉亭, 刘雄民等. 超临界流体技术萃取分离香茅油的研究. 天然产物研究与开发, 1994, 6 (11): 42.
- 8 冯培基. 化工产品手册. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- 9 朱元保. 电化学数据手册. 长沙: 湖南科技出版社, 1985.

(责任编辑: 莫鼎新)

(上接第 219 页 Continue from page 219)

神经系统的抑制作用。此外, K₃ 能明显提高家兔呼吸频率且作用持久, 证明其能兴奋呼吸中枢, 促进肺循环, 有利于麻醉药在体内的清除。但对安定引起的家兔血压下降未能完全拮抗, 对心率、心电图无明显影响, 与临床表现一致^[5]。并通过催醒实验证实, K₃ 能缩短安定所致睡眠时间, 提示有催醒作用。

根据实验研究结果和临床证明, K₃ 所具有的非特异性催醒作用, 推测其作用机理主要有两个方面: 一方面是 K₃ 注入机体后能与安定竞争性地占领腺苷受体, 促进安定体内消除, 减少生物利用度, 逆转安定的中枢抑制作用。另一方面, K₃ 有抑制磷酸二酯酶作用, 增加脑细胞 CAM P 生成, 使支气管平滑肌松弛, 呼吸畅通。并兴奋呼吸中枢, 使呼吸频率加快, 增加潮气量, 从而使机体能较快复苏。但也不排除存在 K₃ 对中枢神经系统的非特异兴奋作用或拮抗安定的中枢抗胆碱能作用的可能性, 这需要通过测定 CAM P 和 CGMP 的比值或胆碱酯酶水平等证实, 还有待于今后进一步研究。

参考文献

- 1 杨德祖等. 麻醉逆转药. 《国外医学》麻醉学与复苏分册,

1989, 1: 29.

- 2 冯洋等. 氨茶碱与麻醉. 《国外医学》. 麻醉学与复苏分册, 1985, 6: 246.
- 3 Stirt JA. Aminophylline is a diazepam antagonist. Anesth Analg, 1981, 60 (10): 76.
- 4 桂小平. 毒扁豆碱与手术后的催醒. 《国外医学》麻醉学与复苏分册, 1985, 6: 249.
- 5 莫特等. 维生素 K₃ 用于静吸复合全麻后催醒的临床观察. 临床麻醉学, 1993, 9 (6): 300.
- 6 孙忠实等. 紫外法测定血中安定浓度. 海军医学, 1984, 2 (1): 56.
- 7 刘布鸣等. 紫外一阶导数光谱法测定安定血药浓度. 广西科学, 1996, 3 (4): 15.
- 8 李仪奎主编. 中药药理实验方法学. 上海: 上海科学技术出版社, 1991: 339.
- 9 谭世杰主译. 治疗学的药理学基础 (上册). 北京: 人民卫生出版社, 1987, 1465~ 1468.
- 10 黄天俊等. K₃ 对家兔离体肠肌的解痉作用和胆道蛔虫所致胆绞痛的疗效观察. 中华医学杂志, 1974, 11: 716.
- 11 王安泰等. 维生素 K₃ 在小儿毛细支气管炎 105 例中止喘作用的临床现象. 陕西新医药, 1982, 11 (11): 28.
- 12 陈育芬. 维生素 K₃ 在 132 例小儿喘憋型肺炎止喘作用观察. 实用医学杂志, 1989, 3: 18.

(责任编辑: 蒋汉明)

由表 1 看出,当萃取的温度和压力相同,而时间不同时,A 随时间增加而减小 A 值小说明 β -蒎烯的相对含量增加。该变化规律可以从化合物的沸点和介电常数得到阐明 α -蒎烯和 β -蒎烯的沸点^[8]和介电常数^[9]如表 2 所示。

表 2 两种蒎烯的沸点和介电常数

Table 2 The boiling point and dielectric constant of two Pinenes

化合物 Compound	结构式 Structure formula	沸点 Boiling point (°C)	介电常数 Dielectric constant
α -蒎烯 α -Pinene		156	2.64
β -蒎烯 β -Pinene		164	2.76

由表 2 看出:从化合物的挥发度看, α -蒎烯 > β -蒎烯;从介电常数看, α -蒎烯 < β -蒎烯;从化合物的极性大小看, α -蒎烯 < β -蒎烯。因此,用非极性的 CO_2 作为超临界萃取剂时,极性相对较小的 α -蒎烯在超临界 CO_2 中的溶解度较大,更容易被首先萃取。

2.2 砂仁油的萃取分离

进一步研究超临界 CO_2 萃取分离砂仁油发现,化合物结构和分离亦有良好的规律性。当萃取压力 16 MPa,摄氏温度 40°C 时的实验结果如表 3 所示。主要化合物的沸点^[8]和介电常数^[9]如表 4 所示。

表 3 砂仁油的超临界 CO_2 萃取分离

Table 3 Separation of cardamom oil with supercritical CO_2			
时间 Time (h)	主要成分含量 Main composition content (%)		
	三种蒎烯* Three terpenes	乙酸龙脑酯 Bornyl acetate	樟脑 Camphor
1	3.214	64.01	13.18
2	2.391	68.46	15.20
2.5	2.177	67.09	15.55
3	1.766	63.99	16.18

* 三种蒎烯是 α -蒎烯、 β -蒎烯和柠檬烯。

Three terpenes are α -Pinene, β -Pinene and Limonene.

由表 3 看出,各化合物随时间的变化规律是,前期的萃取物中,三种蒎烯的含量相对于后期高。相反,樟脑的含量是后期相对前期高,而乙酸龙脑酯的含量是中间阶段较高。这些变化规律从化合物的介电常数和极性得到阐明。由表 2 和表 4 看,三种蒎烯的介电常数是 2.64~2.76,从结构上属于烯烃,极性相近;乙酸龙脑酯的介电常数是 4.6,属酯类化合物;樟脑

的介电常数是 19,属酮类化合物。因此,从介电常数和极性大小顺序排列为:三种蒎烯 < 乙酸龙脑酯 < 樟脑。当用非极性的 CO_2 作为超临界萃取剂时,三种蒎烯更容易被萃取,故前期含量相对较高。相反,樟脑被富集于后期阶段。乙酸龙脑酯的介电常数和极性在两者之间,中间阶段有较高的含量。

表 4 主要成分的沸点和介电常数

Table 4 The boiling point and dielectric constant of the main composition

化合物 Compound	沸点 Boiling point (°C)	介电常数 Dielectric constant
柠檬烯 Limonene	178	2.7
乙酸龙脑酯 Bornyl acetate	226	4.6
樟脑 Camphor	209	19

2.3 八角茴香油的分离

为了进一步考察 3.2 的规律性,对八角茴香油用超临界 CO_2 进行萃取分离。实验结果和有关主要成分的沸点^[8]及介电常数^[9]如表 5 所示。

表 5 压力 12 MPa 温度 40°C 时八角茴香油的分离

Table 5 Separation of star anise oil at 12 MPa pressure, 40°C temperature

组分含量 Component content (%)	时间 Time (h)				化合物性能 Compound properties	
	0	1/3	1/2	2/3	沸点 B.P (°C)	介电常数 Dielectric constant
四种蒎烯 Four terpenes	2.07	2.68	2.10	0.96	156~178	2.64~2.76
反式茴脑 Anti-anethole	79.57	81.46	82.75	82.08	235	4.1
草蒿脑 Estragole	5.80	6.50	6.87	6.38	232	4.2
茴香醛 Aubepine	2.94	1.57	1.48	3.23	248	22.3

* 四种蒎烯是 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬烯和月桂烯。Four terpenes are α -Pinene, β -Pinene, limonene and laurene.

从表 5 看出,其萃取分离的变化规律与 2.2 相似。另外,由于反式茴脑和草蒿脑的沸点和介电常数及结构相近,所以分离的变化规律相同。

2.4 香茅油的分离

香茅油的主要成分是香茅醛、香茅醇和香叶醇。用超临界 CO_2 对香茅油进行萃取分离,当萃取压力 12.5 MPa,温度 40°C 时,实验结果如表 6 所示。

由表 6 看出,B 值随萃取时间延长而增大。这是因为,从化合物的结构看,香茅醛的极性比香茅醇和