

沉香种子油的超临界 CO₂ 萃取及其质量评价研究

周翱翱^{1,2} 葛发欢^{1,2}

(1. 中药提取分离过程现代化国家工程研究中心, 广州 510240; 2. 中山大学, 广州 510275)

摘要: 本文研究了超临界 CO₂ 萃取沉香种子油的过程, 采用单因素实验, 探讨了萃取条件对收率和品质的影响, 确定了最佳工艺条件为: 萃取压力 30Mpa, 温度 45℃; 分离釜 I 压力 11Mpa, 温度 50℃; 分离釜 II 压力 6Mpa, 温度 40℃; 药材宜粉碎至 20~30 目。同时对比了超临界 CO₂ 萃取法与传统的石油醚提取方法的优劣。对超临界 CO₂ 萃取出来的沉香种子油进行了 GC/MS 分析和质量评价研究, 为超临界 CO₂ 萃取沉香种子油的工业化放大提供科学依据。

关键词: 超临界 CO₂ 萃取; 沉香种子; GC/MS; 质量评价

沉香为瑞香科植物沉香(*Aquilaria agallocha* Roxb.) 或白木香 [*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg.] 含有树脂的木质部, 是树干损后被真菌侵入后产生, 传统、名贵药材和天然香料^[1, 2]。目前对沉香的研究主要集中于其植物生态学和沉香药材的化学成分、药理学及临床医学等方面, 沉香种子相关报道仅有栽培方面的研究^[3, 4], 而对沉香种子油的提取工艺、化学组成及质量未见报道。超临界 CO₂ 萃取是一种新兴的提取分离技术, 应用于中药具有很多优势。为了更好地开发利用沉香这一南药资源, 我们首次进行了超临界 CO₂ 萃取沉香种子油研究。采用单因素实验, 考察萃取分离压力和温度等参数对超临界 CO₂ 萃取沉香种子油的收率及品质的影响, 考察萃取压力和分离压力等条件对沉香种子油酸值的影响, 结合收率及质量评价结果对萃取条件进行优化。并对沉香种子油进行了 GC-MS 分析等质量研究, 为进一步开发沉香种子提供理论基础, 为工业放大提供科学依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

沉香种子, 采自广东茂名沉香 GAP 种植基地, 经鉴定为瑞香科植物白木香 [*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg.] 的干燥成熟种子, 粉碎成一定粒度备用;

CO₂ 购自广州气体厂, 纯度为 99.9%; 石油醚, 分析纯, 沸程 60~90℃, 天津市第二化学试剂厂; 95%乙醇, 天津大茂化学试剂厂; 乙醚, 分析纯, 天津大茂化学试剂厂; 氢氧化钠, 分析纯, 天津大茂化学试剂厂。

1.2 实验设备及仪器

1L 超临界萃取装置, 自行设计由南通华安超临界萃取有限公司加工生产。气相色谱仪: HP6890; 色谱柱: HP-FFAP 石英毛细管 (30m×0.25mm×0.25mm); 质谱仪: 型号 5973。索氏提取器, 250mL, 天津北辰光明玻璃仪器厂; 旋转蒸发器, 日本东京理化; 电子天平, BS200s-WEI, 德国 Artorius。

1.3 实验方法

1.3.1 超临界 CO₂ 萃取: 将一定粒度的沉香种子投入萃取釜, 对萃取釜、分离釜 I 和分离釜 II 分别加热, 并对冷机制冷, 当温度都达到实验设定值时, 通过高压泵对萃取釜和分离釜加压, 当压力达到实验要求时, 打开阀门开始循环萃取, 每 10 分钟从分离釜 I 和分离釜 II 放料并称重。

1.3.2 传统溶剂提取: 将粉碎成一定粒度的沉香种子用石油醚 (60~90℃) 索氏提取 6 小时, 回收溶剂得油状液体。

1.3.3 沉香种子油的 GC-MS: 进样口温度 250℃, 柱前压 80kPa, 离子源温度 230℃, 连接线温度 280℃, 扫描范围 29.0~450.0u。峰面积归一化法定量。

1.3.4 沉香种子油的质量评价: 参考中华人民共和国药典 2005 版附录 IX N 中的脂肪与脂肪油测定法, 对沉香种子油进行分析, 测定了相对密度、折光率、碘值、酸值、皂化值、过氧化值、水分及挥发物等项目。

2. 结果与讨论

2.1 萃取压力对收率的影响

本实验在相同的分离条件 (分离釜 I: 压力为 11Mpa, 温度为 50℃; 分离釜 II: 压力为 6Mpa, 温度为 40℃) 下, 考察在不同萃取温度下, 萃取压力对收率的影响。实验结果见图 2-1。

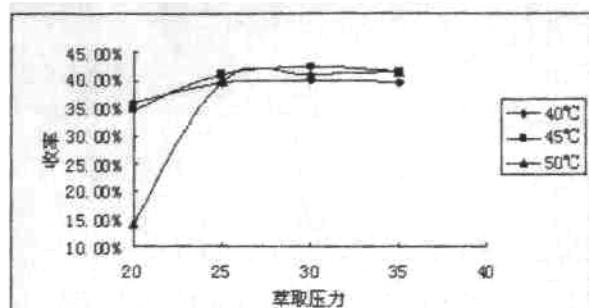


图 2-1 萃取压力对收率的影响

由图可见,随着萃取压力的升高,萃取收率提高。但压力增至一定程度后,收率增加缓慢,而且操作压力的增加会导致设备投资和操作费用增加以及萃取物中杂质含量增多,增加的萃取物并非是我们的目标物质,反而影响油的质量。最佳萃取压力的选择还要结合萃取物的质量评价结果才能确定。

2.2 萃取温度对收率的影响

本实验在相同的分离条件(分离釜 I: 压力为 11MPa, 温度为 50°C; 分离釜 II: 压力为 6MPa, 温度为 40°C)下,考察在不同萃取压力下,萃取温度对收率的影响。实验结果见图 2-2。

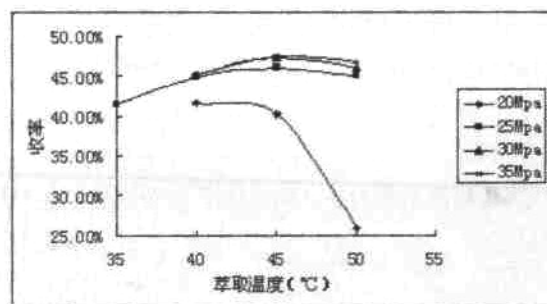


图 2-2 萃取温度对收率的关系

由图可见,在 20MPa 的萃取压力下,温度升高,收率降低;而在其它萃取压力下,温度升高,萃取率先升高后缓慢下降,45°C 时收率最高。这是由于温度对萃取的影响是双向的:一方面,温度升高,超临界流体密度降低,其溶解能力相应下降,萃取量减少;另一方面,温度升高使被萃取溶质的挥发性增加、扩散系数增大,有利于萃取。本实验的最佳的萃取温度为 45°C。

2.3 沉香种子粒度对收率的影响

本实验在相同的萃取、分离条件(萃取釜: 30MPa, 温度为 45°C; 分离釜 I: 压力为 11MPa, 温度为 50°C; 分离釜 II: 压力为 6MPa, 温度为 40°C)下,分别对不同目数大小的原料进行萃取。实验结果见图 2-3。

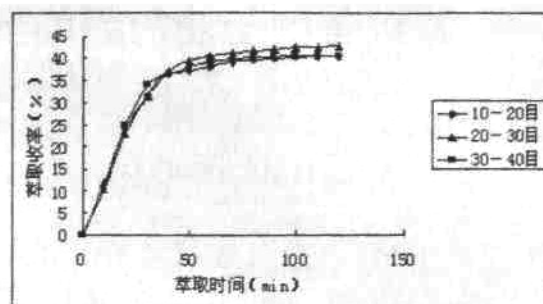


图 2-3 不同原料粒度下,萃取时间对收率的影响

由图可见,在本实验条件下,颗粒大小对萃取收率的影响不明显,20~30 目的药材颗粒收率稍高。通常原料粒度越小,溶质从原料向超临界流体传输的路径越短,与超临界流体的接触面积越大,萃取越快越完全。但粒度过小,原料容易结块,造成设备堵塞,不利于萃取。本实验的最佳物料粒度为 20~30 目。

2.4 分离条件对油收率和品质的影响

本实验考察了在相同萃取分离条件(萃取釜: 25MPa, 温度为 40°C; 分离釜 I: 压力为 6MPa, 温度为 40°C)下,不同分离釜 I 压力和温度对油的收率的影响。实验结果见图 2-4。

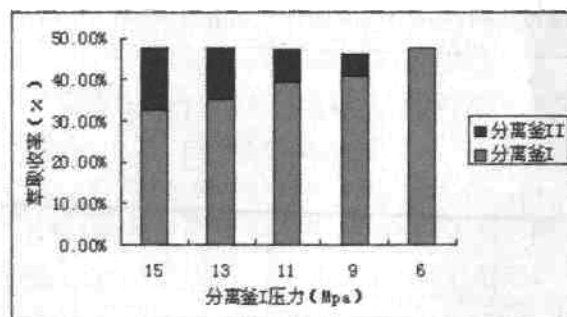


图 2-4 25MPa/40°C 时分离釜 I 压力与油收率的关系

由图可见,随着分离釜 I 压力的升高,从分离釜 I 出来的油量减少。在超临界萃取过程中,通过调节不同的分离压力,可以改变油从两个分离釜出来的比例和油的品质。一般情况下,分离釜 I 的压力越低,越多的油从分离釜 I 中析出。但压力降低同时会影响分离效果,不能分离杂质成分,影响油的品质。

本实验中,当分离釜 I 压力为 11MPa 时,从分离釜 I 分离出的油澄清透明,品质较好;从分离釜 II 分离的油品质较差,为少量黄色油和较多乳白液体。当分离釜 I 压力为 9MPa 时,分离釜 I 的油出现混浊。本实验的最佳分离釜 I 压力为 11MPa。

2.5 萃取压力对油酸值的影响

本实验考察了相同分离条件 (分离釜 I: 压力为 11Mpa, 温度为 50℃; 分离釜 II: 压力为 6Mpa, 温度为 40℃) 和相同的萃取温度 (45℃) 下, 不同萃取压力对分离釜 I 和分离釜 II 的油的酸值的影响。实验结果见图 2-5, 2-6。

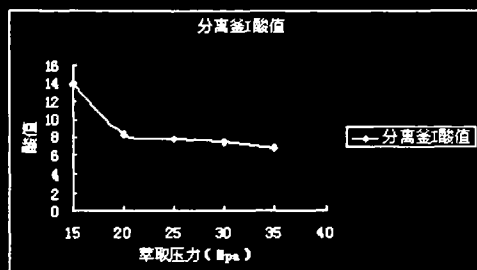


图 2-5 萃取压力对分离 I 酸值的影响

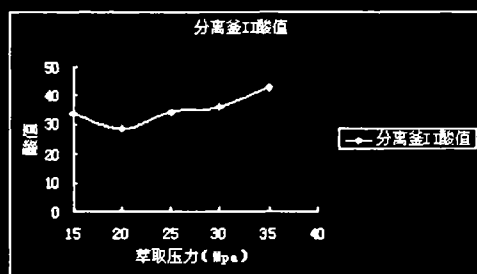


图 2-6 萃取压力对分离 II 酸值的影响

酸值的大小是脂肪油精炼程度和储藏稳定性的重要指标, 是评价脂肪油质量的重要依据。由图看出, 随着萃取压力的升高, 分离釜 I 酸值逐渐降低, 而分离釜 II 酸值逐渐升高。

为了验证萃取压力对酸值的影响, 进一步指导生产, 本实验在相同的分离条件 (分离釜 I: 压力为 11Mpa, 温度为 50℃; 分离釜 II: 压力为 6Mpa, 温度为 40℃) 下, 先用较低的萃取压力 (15Mpa) 萃取 2 小时并收集产物后, 再升高萃取压力 (30Mpa) 萃取 2 小时, 分别分析产物的酸值。结果见表 2-1。

表 2-1 分离釜 I 中萃取产物的酸值

萃取压力	15Mpa	经 15Mpa 萃取后 再升至 30Mpa	30Mpa
酸值	13.92	3.85	7.4
收率	7.7%	26.3%	40.5%

由表看出, 15Mpa 萃取压力下的产物的酸值将近 14, 而经过低压萃取后再升高压力萃取的产物的酸值明显比单纯的高压萃取低。所以, 若在生产中需要脱酸, 可采取先低压萃取的处理办法, 但同时要考虑对收率的影响。

游离脂肪酸在超临界 CO₂ 中溶解能力比甘油酯高,

在低压区, 甘油酯溶出量少, 萃出物中游离脂肪酸占比重大, 酸值高。随着压力升高, 萃取选择性下降, 甘油酯溶出量增加, 萃出物中游离脂肪酸所占比重降低, 酸值降低。

2.6 分离釜 I 压力对沉香种子油酸值的影响

本实验考察了相同萃取分离条件 (萃取釜: 25Mpa, 温度为 40℃; 分离釜 I: 55℃; 分离釜 II: 压力为 6Mpa, 温度为 40℃) 下, 不同分离釜 I 压力对分离釜 I 和 II 中的油的酸值的影响。实验结果见图 2-7, 2-8。

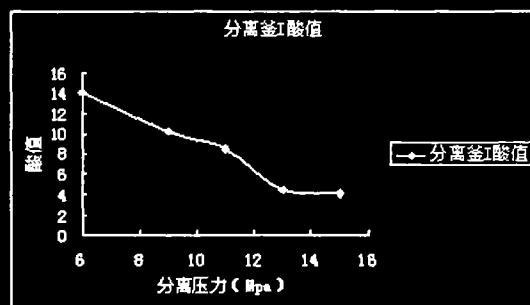


图 2-7 分离压力对分离 I 酸值的影响

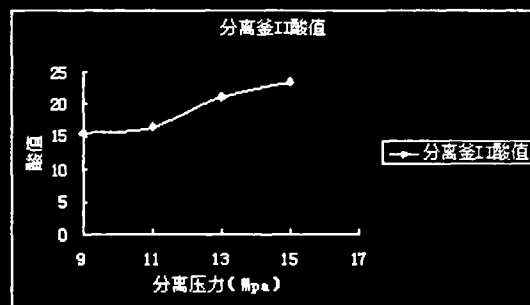


图 2-8 分离压力对分离 II 酸值的影响

由图可见, 随着分离釜 I 压力的升高, 分离釜 I 酸值降低, 而分离釜 II 酸值逐渐升高。通过调节分离釜 I 的压力, 可以改变脂肪油在分离釜 I 和 II 中的比例, 从而改变油的品质。

2.7 沉香种子油 GC-MS 分析

GC-MS 分析沉香种子油结果见图 2-9、图 2-10 和表 2-2。

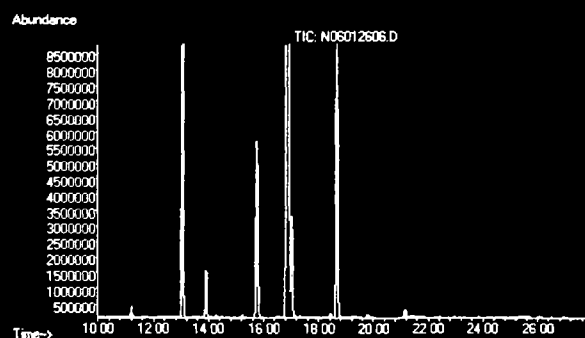


图 2-9 超临界 CO₂ 萃取沉香种子油
GC-MS 分析总离子流图

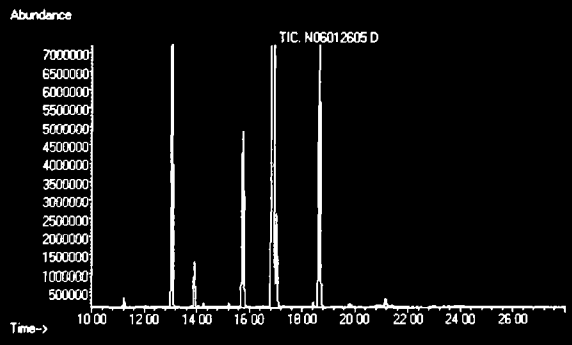


图 2-10 石油醚索氏提取法萃取沉香种子油
GC-MS 分析总离子流图

表 2-2 气质联用分析沉香种子油的脂肪酸含量

脂肪酸名称	分子式	分子量	相对含量 (%)	
			超临界 CO ₂	石油醚
十四烷酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	0.19	0.2
棕榈酸 (十六烷酸)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	12.34	12.41
十六碳一烯酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	1.2	1.18
十七烷酸	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.11	0.06
十七碳一烯酸	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	0.11	0.09
硬脂酸 (十八烷酸)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	6.3	6.2
油酸 (十八烯酸)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	69.92	69.99
亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	9.23	9.3
二十烷酸	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	0.18	0.15
亚麻酸	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278	0.327	0.3
二十碳一烯酸	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310	0.09	0.1

超临界 CO₂ 萃取沉香种子油的主要成分为油酸、棕榈酸、亚油酸和硬脂酸, 其中油酸和棕榈酸约占脂肪酸总量的 82%。超临界 CO₂ 萃取和石油醚提取的沉香种子油脂肪酸组成和相对含量基本相同, 而油中的不可气化部分还有待研究。

2.8 质量评价结果

本研究参考中华人民共和国药典 2005 版附录 IX N 中的脂肪与脂肪油测定法, 对沉香种子油进行分析。超临界萃取的沉香种子油为本研究确定的最佳工艺条件下的萃取产物。超临界提取及传统石油醚提取法提取的沉香种子油质量评价结果见表 2-3。

表 2-3 沉香种子油质量评价结果

项目	超临界萃取最优工艺样品	石油醚索氏提取样品
性状	黄色的澄明液体; 气特异, 味苦	暗黄色油状液体, 混浊, 不透明
相对密度	0.9146	0.9153
折光率	1.4692	1.4698
碘值	81.9	80.9

酸值	7.3	7.9
皂化值	184.3	188.2
过氧化值	0.077	0.0799
水分与挥发物	0.26%	0.45%
主要成分	基本一致, 主要由棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸等成分组成	

2.9 超临界 CO₂ 萃取与传统溶剂提取的比较

本研究同时比较了超临界萃取和石油醚索氏提取的效率及产物质量, 结果见表 2-4。综合实验结果, 超临界 CO₂ 萃取沉香种子油收率与石油醚索氏提取法相近, 但超临界萃取产物在酸值、含水量、外观上均较好; 杂质少, 产品品质好; 而且萃取效率高; 不残留溶剂无污染, 没有易燃易爆等安全问题。因此, 采用超临界 CO₂ 萃取沉香种子油, 优于常规提取方法。

表 2-4 超临界 CO₂ 萃取法与溶剂提取法的比较

项目	超临界 CO ₂ 萃取	溶剂法 (石油醚)
性状	金黄色透明澄清油状液体	暗黄色油状液体, 混浊, 不透明
收率	约 46%	约 47%
提取时间 (h)	2	8
酸值	7.3	7.9
水分与挥发物	0.26%	0.45%
主要成分	基本一致	

3. 小结

3.1 实验确定了超临界 CO₂ 萃取沉香种子油的适宜萃取分离条件: 萃取压力 30Mpa, 温度 45℃; 分离釜 I 压力 11Mpa, 温度 50℃; 分离釜 II 压力 6Mpa, 温度 40℃。药材宜粉碎至 20~30 目。

3.2 本研究对超临界 CO₂ 萃取和石油醚提取的沉香种子油进行了脂肪酸组成 GC/MS 分析, 两种提取法得到的沉香种子油在脂肪酸组成上基本相同。沉香种子油主要成分为油酸、棕榈酸、亚油酸和硬脂酸等。同时参考中华人民共和国药典 2005 版附录 IX N 中的脂肪与脂肪油测定法, 对沉香种子油进行质量分析。

3.3 与石油醚提取法相比, 超临界 CO₂ 萃取沉香种子油产品品质好、工艺简单、生产周期短、不使用有机溶剂、无污染、没有易燃易爆等安全问题。充分显示了超临界 CO₂ 萃取技术用于中药提取的优势。

参考文献

[1] 杨峻山. 沉香化学成分的研究概况. 天然产物研究与开发, 1996, 10 (1): 99-103.
[2] 刘军民, 徐鸿华. 国产沉香研究进展. 中药材,

2005, 28 (7): 627—632.

[3] 黄子锋, 王燕君, 等. 莞香的利用及栽培. 特种经济动植物. 2004, 11: 28—29.

[4] 刘军民, 徐鸿华, 等. 白木香种子质量研究. 广州中医药大学学报, 2005, 22 (6): 470.

Experiment Research and Quality analysed of Supercritical CO₂ Extraction of *Aquilaria sinensis*(Lour.) Seed Oil

Ge FaHuan^{1,2} Zhou AoAo^{1,2}

(1.National Engineering Research Center for Modernization of Extraction and Separation Process of TCM, Guangzhou 510240; 2.Zhongshan University, Guangzhou 510275)

[Abstract] Objective: The process of supercritical carbon dioxide extraction of *Aquilaria sinensis*(Lour.) seed oil is studied to make a comprehensive utilization of *Aquilaria*

sinensis(Lour.). The study has both practical use value and basic theoretic value.

Method: Supercritical carbon dioxide extraction of *Aquilaria sinensis*(Lour.) seed oil was studied. The effects of extraction operation on the yields and quality were discussed. Seed oil components were analysed by GC-MS and a quality evaluation was made. The supercritical CO₂ extraction method was compared with traditional extraction method.

Result: The optimal operation parameter of extraction of *Aquilaria sinensis*(Lour.) seed oil with supercritical carbon dioxide was: extraction pressure at 30Mpa, 40℃. Compared with the extraction with petroleum ether, supercritical CO₂ extraction had many advantages. The main components of *Aquilaria sinensis*(Lour.) seed oil were: palmitic acid, linoleic acid, oleic acid and so on.

[Key words] supercritical CO₂ extraction、*Aquilaria sinensis*(Lour.) seed oil、GC/MS 、analysis.