

超临界及亚临界萃取澳洲薄荷挥发性成分的对比

Comparison of volatile components in Australia mint obtained by supercritical and subcritical extraction

张思^{1,2} 谢红旗^{1,2,3,4} 刘雪辉^{1,2} 王靖^{1,2} 刘东波^{1,2,3,4}

ZHANG Si^{1,2} XIE Hong-qi^{1,2,3,4} LIU Xue-hui^{1,2} WANG Jing^{1,2} LIU Dong-bo^{1,2,3,4}

(1. 国家中医药管理局亚健康干预技术实验室, 湖南长沙 410128; 2. 湖南农业大学园艺园林学院, 湖南长沙 410128; 3. 湖南省作物种质创新与资源利用重点实验室, 湖南长沙 410128; 4. 湖南省植物功能成分利用协同创新中心, 湖南长沙 410128)

(1. State Key Laboratory of Sub-health Intervention Technology, Changsha, Hunan 410128, China;

2. College of Horticulture and Landscape, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China;

3. Hunan Provincial Key Laboratory of Crop Germplasm Innovation and Utilization, Changsha, Hunan 410128, China;

4. Hunan Co-Innovation Center for Utilization of Botanical Functional Ingredients, Changsha, Hunan 410128, China)

摘要:以澳洲薄荷为原料,采用超临界 CO₂、亚临界丁烷萃取技术萃取澳洲薄荷的挥发性成分,并通过 GC—MS 对其成分进行分析。结果表明,超临界 CO₂ 萃取的得率为 2.5%,亚临界丁烷萃取得率为 1.4%;超临界 CO₂ 的 GC—MS 分析出萃取挥发性成分为 21 种,薄荷醇的相对含量为 70.33%;亚临界丁烷萃取物的挥发性成分为 11 种,薄荷醇的相对含量为 60.83%。澳洲薄荷挥发性成分的超临界 CO₂ 萃取优于亚临界丁烷萃取。

关键词:澳洲薄荷;超临界 CO₂ 萃取;亚临界丁烷萃取;GC—MS 分析

Abstract: In this study, the volatile components in Australia mint were extracted, using supercritical CO₂ and subcritical butane, and then the extractives were analyzed by GC—MS. The results showed that the extraction rate of supercritical CO₂ was 2.5%, and that of the subcritical butane was 1.4%. Through the analysis of GC—MS, 21 components were identified in the supercritical CO₂ extraction, and the relative content of menthol was 70.33%. However, 11 components were identified in the subcritical butane extraction, and the relative content of menthol was 60.83%. Our results showed that the supercritical CO₂ extraction of volatile components in Australian mint was better than the subcritical butane one.

Keywords: Australia mint; supercritical CO₂ extraction; subcritical butane extraction; GC—MS

澳洲薄荷,学名 *Prostanthera incisa*,原产于澳大利亚新南威尔士州,是唇形花科薄荷属的多年生草本植物,喜阳光、肥,口感及香味较温和,叶片和花的基础油含量达到 3%~4%。澳洲薄荷挥发性成分以薄荷醇、薄荷酮为主,有利肝胆(消化系统)、祛痰(呼吸系统)、促进透皮吸收、抗炎镇痛、止痒(抗组胺抗过敏)等作用^[1]。仅在《中华人民共和国药典》(2000 版一部)收录的含有薄荷醇的常用中成药就有 40 多种,被广泛地应用于医药卫生、食品、日用化工等领域^[2]。

中国对于澳洲薄荷的研究主要集中在对酚类、黄酮类等非挥发性组分的分离鉴定上,而未见分析其挥发性成分的相关报道^[3-4]。因此,选择一种高效、低耗、绿色的萃取方法对于充分利用其主要挥发性成分至关重要。

目前萃取挥发性成分的方法主要有传统的压榨法、溶剂萃取法、水蒸气蒸馏法以及新兴的超临界 CO₂ 萃取法、亚临界萃取法及超声波辅助萃取法等^[5]。其中,水蒸气蒸馏法和超临界 CO₂ 萃取法是从薄荷中提取挥发性成分的主要方法^[6]。传统的提取方法工艺繁琐、溶剂残留、提取率低^[7-8],而超临界、亚临界萃取技术具有工艺简单、萃取效率高、非热加工、易于分离等优点,在食品工业应用上发展十分迅速^[9-10]。同时比较分析超临界 CO₂、亚临界流体萃取技术萃取澳洲薄荷挥发性成分的应用未有报道。

本研究以澳洲薄荷为原料,分别采用超临界 CO₂ 萃取、亚临界丁烷萃取技术萃取其挥发性成分,并对获得的挥发性成分进行 GC—MS 成分对比分析,比较这两种萃取方法萃取澳洲薄荷挥发性成分的效果,以期为澳洲薄荷挥发性成分的高效萃取提供参考依据。

基金项目:国家国际科技合作专项项目(编号:2013DFA31790)

作者简介:张思,女,湖南农业大学在读硕士研究生。

通讯作者:刘东波(1970—),男,湖南农业大学教授,博士。

E-mail: chinasaga@163.com.

收稿日期:2016—06—07

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

澳洲薄荷的干燥茎叶:亚洲农业食品开发中心;
无水乙醚:色谱纯,国药集团化学试剂有限公司;
CO₂:食品级,纯度99.5%以上,长沙市特种气体厂。

1.2 主要仪器设备

超临界萃取设备:HA231-50-06型,江苏南通华安超临界萃取有限公司;

亚临界萃取设备:CBE-50+1L型,河南省亚临界生物技术有限公司;

GC-MS仪器:QP2010型,岛津企业管理(中国)有限公司。

1.3 方法

1.3.1 超临界CO₂、亚临界流体萃取澳洲薄荷挥发性成分

根据前期研究结果,确定澳洲薄荷挥发性成分的超临界CO₂萃取工艺为:装料1200g,萃取温度45℃,萃取压力25MPa,分离温度55℃,分离压力5MPa,萃取时间1.5h;亚临界萃取工艺为:根据设备规格,装料100g,萃取溶剂为丁烷,萃取温度65℃,萃取压力0.6MPa,萃取时间1.5h。按式(1)计算萃取得率。

$$W = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

W——萃取得率,%;

m₁——萃取所得物质的重量,g;

m₂——澳洲薄荷装料量,g。

1.3.2 澳洲薄荷挥发性成分的GC-MS分析

(1)前处理条件:精密称取萃取所得澳洲薄荷挥发油1.000g于100mL容量瓶,无水乙醚定容,混匀后准确吸取2.0mL于10mL容量瓶中,无水乙醚定容,混匀,过0.45μm滤膜,利用GC-MS进行检测。

(2)GC-MS分析条件:GC条件:DB-5MS毛细管柱,柱温50℃,程序升温3℃/min至130℃,保持5min;5℃/min至200℃,保持4min;20℃/min至300℃,保持2min。进样口温度280℃,载气为氮气,分流比13:1,柱流速1.0mL/min,进样量1μL。MS条件:EI离子源,电子能量70eV,离子源温度200℃,接口温度220℃,质核比扫描范围40~500m/z。

2 结果与amp;讨论

2.1 不同萃取方法萃取得率比较

由表1可知,相同萃取时间下,超临界CO₂萃取法的得率是2.5%,亚临界丁烷萃取法的得率是1.4%,前者是后者的约1.8倍。

表1 超临界CO₂、亚临界萃取得率

Table 1 Extraction rate of supercritical CO₂ and subcritical

萃取方法	萃取时间/h	萃取得率/%
超临界	1.5	2.5
亚临界	1.5	1.4

2.2 澳洲薄荷挥发性成分的GC-MS分析结果

图1、2为不同萃取方法萃取的澳洲薄荷挥发性成分经GC-MS分析得到总离子流图,采用G1701DA质谱工作站,NIST08质谱库,结合相关文献^[11-12],对各组分进行结构确定,并用峰面积归一化法对各组分进行相对定量。澳洲薄荷各组分的相对含量见表2,对各组分进行分类整理的结果见表3。

由图1、2和表2、3可知,超临界CO₂萃取澳洲薄荷挥发性成分21种,通过NIST08质谱数据库检索、人工谱图解析,最终鉴定出19种,占总组分的99.4%;其中萜烯类5种,萜烯醇4种,萜烯酮5种。

亚临界丁烷萃取澳洲薄荷挥发性成分11种,鉴定出有10种,占总组分的98.86%;其中萜烯类1种,萜烯醇3种,萜烯酮5种。

澳洲薄荷主要功效成分是薄荷醇,其在超临界CO₂及亚临界丁烷萃取所得挥发物质中的相对含量分别为70.33%和60.83%,超临界CO₂萃取所得含量高于亚临界丁烷萃取。

超临界CO₂萃取得到的组分中沸点较高、相对分子质量较大的比较多,分析是由于萃取过程在密闭系统中完成,操作温度较低,因此易氧化成分和热不稳定性组分不会受到破坏。而亚临界流体萃取所用溶剂为丁烷,存在溶剂残留的问题,在后续挥发溶剂的操作中,澳洲薄荷中一些易挥发组分随之流失,造成组分减少,故萃取效率比超临界萃取效率低。

3 结论

在本研究所定萃取工艺条件下,超临界CO₂、亚临界丁烷萃取澳洲薄荷的得率分别为2.5%、1.4%;萃取物通过

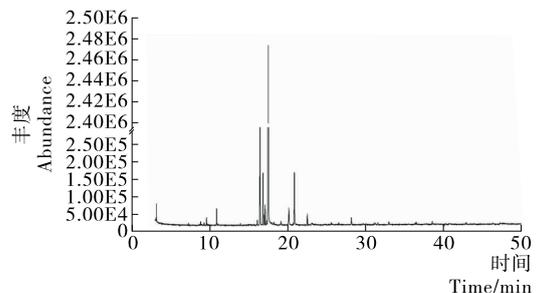


图1 超临界CO₂萃取澳洲薄荷挥发性成分总离子流图
Figure 1 TIC (total ion current) of volatile components in Australia mint extracted with supercritical CO₂

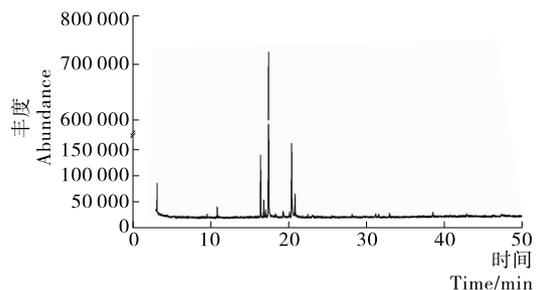


图2 亚临界萃取澳洲薄荷挥发性成分总离子流图
Figure 2 TIC (total ion current) of volatile components in Australia mint extracted with subcritical

表 2 超临界 CO₂、亚临界萃取澳洲薄荷挥发性成分组成[†]Table 2 Volatile components of Australia mint extracted with supercritical CO₂ and subcritical

保留时间/min	组分	相对含量/%	
		超临界	亚临界
7.290	α-蒎烯	0.16	—
8.861	β-蒎烯	0.21	—
9.290	月桂烯	0.18	—
9.591	3-辛醇	0.57	1.07
10.898	(-)-柠檬烯	1.01	1.37
16.127	异胡薄荷醇	0.32	—
16.476	薄荷酮	12.88	9.84
16.872	异薄荷酮	3.73	2.90
17.114	异薄荷醇	1.33	1.12
17.348	异胡薄荷酮	0.31	—
17.513	薄荷醇	70.33	60.83
18.263	松油醇	0.29	—
19.161	己酸乙酯	0.30	—
19.353	香芹醇	—	1.35
20.125	乙酸薄荷酯	0.31	—
20.176	胡薄荷酮	1.39	0.99
20.463	香芹酮	—	15.49
20.894	胡椒酮	3.95	3.90
22.541	乙酸薄荷酯	0.82	—
28.133	未鉴定	—	1.14
28.201	1-石竹烯	0.64	—
33.022	2,6-二叔丁基对甲酚	0.30	—
36.516	氧化石竹烯	0.37	—
38.591	未鉴定	0.32	—
47.342	未鉴定	0.28	—

† “—”表示没有此物质。

表 3 超临界 CO₂、亚临界萃取澳洲薄荷挥发性成分分类Table 3 Classifications of volatile components in Australia mint extracted with supercritical CO₂ and subcritical

分类	超临界		亚临界	
	数量	相对含量/%	数量	相对含量/%
萜烯类	5	2.20	1	1.37
萜烯醇	4	72.27	3	63.30
萜烯酮	5	22.26	5	33.12
脂肪醇	1	0.57	1	1.07
酯类	2	1.43	0	0.00
酚类	1	0.30	0	0.00
其他	3	0.97	1	1.14
总含量	21	100.00	11	100.00

GC—MS 分析,超临界 CO₂ 萃取 21 种挥发性组分,比亚临界丁烷多 10 种,主要是萜烯类、酯类等。超临界萃取的薄荷醇相对含量为 70.33%,亚临界萃取的相对含量为 60.83%。结果表明超临界 CO₂ 萃取技术比亚临界丁烷流体萃取技术更适用于澳洲薄荷挥发性成分的萃取。

参考文献

- [1] 陈智坤, 梁呈元, 任冰如, 等. 薄荷属植物挥发性成分及药理作用研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(6): 856-861.
- [2] 梁呈元, 佟海英, 赵志强, 等. 水蒸气蒸馏法与超临界 CO₂ 萃取法提取薄荷油的化学成分比较[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(1): 81-84.
- [3] TANG Kitty S C, KONCZAK Izabela, ZHAO Jian. Identification and quantification of phenolics in Australian native mint (*Mentha australis* R. Br.)[J]. Food Chemistry, 2016, 192: 698-705.
- [4] 刘雪辉, 谢红旗, 张思, 等. 高速逆流色谱法分离澳洲薄荷中香叶木苷[J]. 中国农学通报, 2016, 32(27): 109-113.
- [5] 张志军, 刘西亮, 李会珍, 等. 植物挥发油提取方法及应用研究进展[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(4): 118-120.
- [6] 于清跃, 朱新宝. 薄荷种植与薄荷精油提取研究进展[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(13): 7 911-7 913.
- [7] 彭维, 刘丽, 刘飞, 等. 紫苏籽油超临界与亚临界萃取方法的比较研究[J]. 食品工业, 2014, 35(8): 22-26.
- [8] WANG Juan, YU Rui, ZHANG Jun-yan, et al. Comparison of Volatile components in tea blossom obtained by supercritical CO₂, subcritical CO₂, and petroleum ether extractions[J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(2): 240-248.
- [9] 任健, 郑喜群, 杨勇, 等. 超临界 CO₂ 流体萃取技术提取南瓜籽油的研究[J]. 食品与机械, 2006, 22(6): 34-36.
- [10] 常大伟, 孙娇娇, 刘树兴. 利用亚临界萃取技术提取生姜中的姜油[J]. 食品与机械, 2015, 31(1): 159-163.
- [11] 靳有才, 庆易薇, 郭珍. 青海野生薄荷挥发油成分 GC—MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(23): 143-145.
- [12] 叶兰荣, 姚雷, 徐勇, 等. 四种薄荷植物学性状和精油成分的比较[J]. 上海交通大学学报: 农业科学版, 2006, 24(5): 435-440.