

# 沉香中精油的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取及其 GC - MS分析

邓红梅<sup>1</sup>, 童汉清<sup>2</sup>, 周如金<sup>1</sup>

(1. 茂名学院化学与生命科学学院, 广东 茂名 525000; 2. 茂名学院化工与环境工程学院, 广东 茂名 525000)

**摘要:** 目的 用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取沉香中的精油。方法 采用正交试验优化超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取沉香精油的工艺, 并用 GC - MS分析其化学成分。结果与结论 最佳工艺条件为: 萃取压力 18 MPa, 萃取温度 40 ℃, 萃取时间 2 h, 沉香药材粉末过 40目筛, 萃取率达 0.62%; 共分离出 39个组分, 鉴定了其中的 34个成分。首次分离出 - 芹子烯、- 可巴烯 - 8 - 醇、广藿香醇 (3种倍半萜化合物)、5 - 羟基 - 7 - 甲氧基 - 2 - 戊色酮、8 - 甲氧基 - 2 - (2 - 苯乙基) 色烯 - 4 - 酮、7 - 苯氧基 - 甲酰色烯 - 4 酮 (3种色酮化合物)。

**关键词:** 沉香; 精油; 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取; 气相色谱 - 质谱; 白木香

中图分类号: R284

文献标识码: A

文章编号: 1006 - 0103 (2008) 06 - 0633 - 03

## SFE - CO<sub>2</sub> and GC - MS analysis of the essential oil from Chinese Eaglewood

DENG Hong - mei<sup>1</sup>, TONG Han - qing<sup>2</sup>, ZHOU Ru - jin<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Life Sciences, Maoming University, Maoming 525000, China; 2. College of Chemistry and Environmental Engineering, Maoming University, Maoming 525000, China)

**Abstract:** **OBJECTIVE** To study the extraction technique about the Eaglewood essential oil by the carbon dioxide supercritical fluid extraction (SFE - CO<sub>2</sub>) method. **METHODS** The extraction technique by the SFE - CO<sub>2</sub> was studied using the orthogonal experimental design. Furthermore, the chemical constituents of the essential oil in Eaglewood were analyzed by GC - MS. **RESULTS and CONCLUSION** The optimum extraction technique was as follows: the pressure was 18 MPa, the extraction temperature was 40 ℃, the time was 2 hour, the Eaglewood medicinal materials granularity was 40 mesh, the extraction efficiency was 0.62%. 34 kinds of the 39 separated constituents were identified by GC - MS. Six compounds [ - salience, - copaene - 8 - ol, patchouli alcohol, 5 - hydroxy - 7 - methoxy - 2 - pentychromone, 8 - methoxy - 2 - (2 - phenylethyl) chromen - 4 - one ] and 7 - benzyoxy - 3 - formylchroman - 4 - one were firstly extracted by the SFE - CO<sub>2</sub>.

**Key words:** Eaglewood; Essential oil; Supercritical fluid extraction CO<sub>2</sub> (SFE - CO<sub>2</sub>); GC - MS; *Aquilaria sinensis*

CLC number: R284

Document code: A

Article ID: 1006 - 0103 (2008) 06 - 0633 - 03

沉香为瑞香科植物白木香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg 含树脂的木材, 为《中国药典》收载的品种; 味辛、苦、温, 归脾、胃、肾经, 具有降气、温中、暖肾助阳的功能; 主治胸腹胀闷疼痛、胃寒呕吐呃逆、肾虚气逆喘急等症<sup>[1]</sup>。白木香是中国沉香的惟一植物资源, 主要分布于广东省和海南省。健康的白木香植物并不产生沉香, 只有通过自然因素 (雷劈、火烧、虫蛀等) 或人为因素 (砍伤、打洞、接菌等) 的作用, 沉香才会在白木香植物中逐渐形成。沉香化学成分的研究已有文献报道<sup>[2,3]</sup>。药理研究发现, 沉香挥发油中的一些倍半萜成分沉香螺旋醇具有氯丙嗪样的安定作用; 白木香酸具有一定的催眠麻醉和镇痛作用<sup>[4]</sup>。沉香挥发油是沉香挥发性药效的主要成分。水蒸汽蒸馏法是提取沉香挥发油的常用方法, 有效成分易被破坏和挥发, 且耗时<sup>[5]</sup>。超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取 (SFE - CO<sub>2</sub>) 技术可在接近室

温的环境下进行萃取, 生物活性物质不被破坏, 且操作方便、能耗低、无污染、分离能力强, 无溶剂残留<sup>[6]</sup>, 已广泛应用于医药、食品的加工<sup>[7,8]</sup>。但 SFE - CO<sub>2</sub> 技术用于沉香中挥发油的提取尚未见报道。主要现通过研究萃取压力、萃取温度、萃取时间和物料粒度对 SFE - CO<sub>2</sub> 沉香精油的影响, 探讨最佳的萃取工艺条件; 并应用 GC - MS 测定 SFE - CO<sub>2</sub> 的沉香精油中的化学成分, 为沉香中挥发性成分的分离提取、成分分析及深加工提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

沉香药材 (广东电白观珠镇沉香生产基地) 经茂名市中医院陈林副教授鉴定为白木香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg 含树脂的木材。HA120 - 50 - 01型 1L - SFE 二氧化碳萃取装置 (江苏南通华安有

基金项目: 茂名学院自然科学基金项目 (203334)

作者简介: 邓红梅, 女, 讲师, 从事天然产物的提取与分析。E - mail: dhm005@126.com

公司); HP5972A 型色谱联用仪 (美国惠普)。

## 1.2 方法

**1.2.1 沉香中精油的萃取** 将沉香药材粉碎过筛, 精确称取 100 g 装填萃取柱。控制  $\text{CO}_2$  的流量为  $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ , 设置萃取温度、萃取压力参数后开始萃取, 达萃取时间后收集精油 (有浓郁香味的黄色透明油状物), 计算萃取率。

在单因素试验基础上, 以萃取温度 (A)、萃取时间 (B)、萃取压力 (C) 和物料粒度 (D) 4 个因素为变量, 采用  $L_9(3^4)$  正交试验优化萃取的工艺条件。正交试验设计表见表 1。

表 1 正交试验设计表

Table 1 Orthogonal experimental design

Levels	Temperature (A) /	Time (B) / h	Pressure (C) / MPa	Material granularity (D) / mesh
1	35	1.5	21	40
2	40	2.0	15	30
3	45	2.5	18	20

**1.2.2 GC-MS 的分析条件** 色谱柱为 RTX-5MS ( $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ ,  $0.25 \mu\text{m}$ ), 程序升温为 80 保持 2 min, 以  $4 \cdot \text{min}^{-1}$  升至 295, 保持 10 min, 进样温度 290, 载气 He, 分流比为 30:1, 进样量  $1 \mu\text{l}$ 。质谱条件为 EI 离子源, 电子能量为 70 eV, 扫描范围 30~350 amu, GU/MS 接口温度为 280。

## 1.3 结果分析

**1.3.1 最佳工艺条件的确定** 综合单因素对沉香中精油萃取率影响的初步结果, 确定了萃取温度 (A)、萃取时间 (B)、萃取压力 (C)、物料粒度 (D) 的参数范围。以萃取率为考核指标, 对因素 A、B、C、D 进行 4 因素 3 水平的正交试验 (表 2)。

由表 2 可见, 4 因素对萃取率的影响顺序为  $C > D > A > B$ 。根据此结果, 确定 SFE- $\text{CO}_2$  沉香精油的最佳萃取工艺条件为: 压力 18 MPa, 沉香药材粉末过 40 目筛、温度 40、时间 2 h。在此条件下, 沉香中精油的萃取率达 0.62%。

为了进一步验证此结果的准确性, 在最佳条件下做了 3 次追加验证实验, 沉香精油萃取率分别为

表 2 正交试验结果与分析

Table 2 Results and analysis of orthogonal experiment

No.	A	B	C	D	Extraction rate / %
1	35	1.5	21	40	0.41
2	35	2.0	15	30	0.38
3	35	2.5	18	20	0.49
4	40	1.5	15	20	0.36
5	40	2.0	18	40	0.62
6	40	2.5	21	30	0.40
7	45	1.5	18	30	0.51
8	45	2.0	21	20	0.37
9	45	2.5	15	40	0.45
$k_1$	1.280	1.280	1.180	1.480	
$k_2$	1.380	1.370	1.190	1.290	
$k_3$	1.330	1.340	1.620	1.220	
$K_1$	0.427	0.427	0.393	0.493	
$K_2$	0.460	0.457	0.397	0.430	
$K_3$	0.443	0.447	0.540	0.407	
R	0.033	0.030	0.147	0.089	

0.64%、0.62%、0.60%, 平均为 0.62%。

**1.3.2 GC-MS 的分析与鉴定** 用毛细管色谱法对 SFE- $\text{CO}_2$  的沉香精油进行分析, 用归一化法测得各组分的百分含量; 用 GC-MS 总离子流色谱检测得质谱图 (图 1); 利用计算机 NIST 质谱数据库检索, 并结合有机化合物质谱断裂规律进行定性分析, 确定了沉香精油中部分化合物的名称 (表 3)。

从 SFE- $\text{CO}_2$  的沉香精油中共分离出 39 种化合物, 鉴定了 34 种, 鉴定率为 87.18%, 占色谱总萃取物峰面积的 92.49%。在已鉴定的组分中, 含量最高的组分是 (Z)-9-十八烯酸 油酸 (相对含量 21.89%), 其次为棕榈酸 (相对含量 17.66%)、硬脂酸 (相对含量 14.67%), 与文献报道的白木香挥发油的脂肪酸成分基本一致<sup>[9]</sup>。说明实验用的沉香木结香时间较短, 含有残留的白木香植物成分。

SFE- $\text{CO}_2$  的沉香精油中含有倍半萜类化合物 9 种 (朱栾倍半萜、白木香醛醇、沉香螺旋醇等), 芳香族化合物 9 种 (苜蓿丙酮、2,4-二叔丁基苯酚、香兰素等), 脂肪酸化合物 5 种 (棕榈酸、硬脂酸等), 色酮类 5 种 [5-羟基-7-甲氧基-2-戊色酮、2-(2-苯乙基)色烯-4-酮等]。文中实验首次分离出了 -芹子烯、-可巴烯-8-醇、广藿香醇等 3 种倍半萜化合物; 5-羟基-7-甲氧基-2-

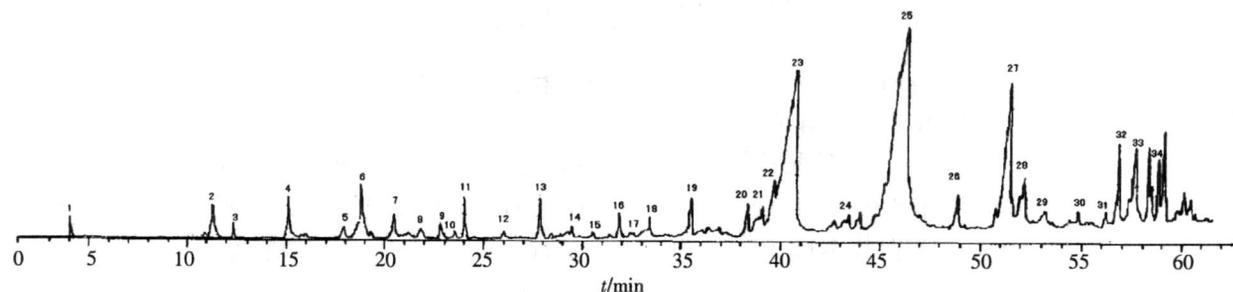


图 1 SFE- $\text{CO}_2$  沉香精油的 GC-MS 分析总离子流图

Fig 1 Total ion current chromatogram of essential oil from Eaglewood by SFE- $\text{CO}_2$

表 3 SFE - CO<sub>2</sub> 的沉香精油中主要化学成分Table 3 Major components of Eaglewood essential oil by SFE - CO<sub>2</sub>

No	MW	Chemical composition	Area/%
1	106	苯甲醛 (benzaldehyde)	0.588
2	149	3-苯基-2-丁酮 (3-phenyl-2-butanone)	0.872
3	148	苯基丙酮 (benzylacetone)	0.399
4	152	香兰素 (vanillin)	1.583
5	166	2',4'-二羟基-3'-甲基苯乙酮 (2',4'-dihydroxy-3'-methylacetophenone)	0.220
6	204	-石竹烯 (-caryophyllene)	2.170
7	204	-石竹烯 (-humulene)	0.698
8	194	2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯酚 [2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol]	0.290
9	178	3,4-二氢-8-羟基-3-甲基异香豆素 (3,4-dihydro-8-hydroxy-3-methyl-Isocoumarin)	0.382
10	205	石竹烯氧化物 (caryophyllene oxide)	0.236
11	206	2,4-二叔丁基苯酚 (2,4-di-tert-butylphenol)	1.726
12	220	-可巴烯-8-醇 (-copaene-8-ol)	0.457
13	205	朱栾倍半萜 (valencene)	1.609
14	204	-芹子烯 (gamma-selinene)	0.324
15	222	广藿香醇 (patchouli alcohol)	0.392
16	222	沉香螺旋醇 (agarospirol)	1.184
17	194	2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯酚 [2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol]	0.367
18	182	丁香醛 / 3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛 (3,5-dimethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd)	1.524
19	222	白木香醛 (bainuxinal)	1.873
20	222	豕草素 (ambrosin)	0.534
21	228	肉豆蔻酸 (myristic acid)	0.504
22	270	棕榈酸甲酯 (hexadecanoic acid, methyl ester)	1.780
23	256	棕榈酸 (hexadecanoic acid)	17.661
24	270	十七酸 (n-heptadecylic)	0.833
25	282	(Z)-9-十八烯酸 油酸 (oleic acid)	21.891
26	296	(Z)-9-十八烯酸甲酯 [9-octadecenoic acid (Z)-methyl ester]	1.066
27	286	硬脂酸 / 十八酸 (stearic acid)	14.675
28	264	5-羟基-7-甲氧基-2-戊色酮 (5-hydroxy-7-methoxy-2-pentylchromone)	2.450
29	250	2-(2-苯乙基)色烯-4-酮 [2-(2-phenylethyl)chromen-4-one]	0.483
30	280	8-甲氧基-2-(2-苯乙基)色烯-4-酮 [8-methoxy-2-(2-phenylethyl)chromen-4-one]	0.416
31	282	7-苄氧基-甲酰色烯-4-酮 (7-benzyoxy-3-fomylchroman-4one)	0.631
32	278	二丁基邻苯二甲酸酯 (1,2-benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester)	4.369
33	390	邻苯二甲酸二辛酯 [1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester]	4.204
34	280	4-乙酯基-2-(2-苯基-1-乙烯基)环庚三烯-2,4,6-三烯-1-酮 [4-(ethoxycarbonyl)-2-(2-phenyl-1-ethenyl)cyclohepta-2,4,6-triene-1-on]	4.097

戊色酮、8-甲氧基-2-(2-苯乙基)色烯-4-酮、7-苄氧基-甲酰色烯-4-酮等 3 种色酮化合物。

## 2 讨论

由于沉香在白木香植物中的形成是一个长期积累、演变的复杂过程,积累的时间越长,其品质越佳。因此,不同时期和不同条件下所得沉香的化学成分将有所不同。

致谢:承黄敏副教授、刘杰凤副教授、陈东华老师给予帮助!

## 参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家药典委员会. 中国药典 [S]. 一部. 北京: 化学工业出版社, 2000. 128 - 129.
- [2] 刘军民, 徐鸿华. 国产沉香研究进展 [J]. 中药材, 2005, 28 (7): 627 - 631.

- [3] 梅文莉, 曾艳波, 刘俊, 等. 五批国产沉香挥发性成分的 GC-MS 分析 [J]. 中药材, 2007, 30 (5): 551 - 555.
- [4] 宋振玉. 中草药现代研究 (第三卷) [M]. 北京: 北京医科大学, 北京协和医科大学联合出版社, 1997. 1 - 30.
- [5] 邱琴, 张国英, 刘欣欣, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取法与水蒸汽蒸馏法提取干姜片挥发油化学成分的比较 [J]. 上海中医药杂志, 2005, 39 (3): 55 - 57.
- [6] 夏春辉, 刘亚琴, 张杰. 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取技术在医药中的应用 [J]. 临床医学, 2005, 18 (5): 541 - 543.
- [7] 黄欣, 苏乐群, 傅春升. 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取法和醇回流法提取元胡有效成分的比较 [J]. 华西药学杂志, 2007, 22 (5): 532 - 534.
- [8] 崔洪友, 王涛, 关艳芬, 等. 用超临界 CO<sub>2</sub> 络合萃取法脱除成药中的重金属 [J]. 清华大学学报, 2001, 41 (2): 25 - 27.
- [9] 戚树源, 陆碧瑶, 朱亮峰, 等. 白木香中白木香醛形成的研究 [J]. 植物生理学通讯, 1992, 28 (5): 48 - 49.

收稿日期: 2008 - 03