

微波法萃取春砂仁中低极性油树脂的研究

樊亚鸣¹, 陆慧宁², 陈永亨¹, 徐家贤¹, 林海清¹

(1. 广州大学生物与化学工程学院, 广东 广州 510405; 2. 中山大学测试中心, 广东 广州 510275)

摘要: 以低极性的乙醚作溶剂, 比较微波-溶剂萃取法与单纯有机溶剂萃取法提取春砂仁中低级性油树脂的提取率, 并对微波法中溶剂用量、萃取温度、萃取时间等3个因素进行了筛选, 表明微波萃取法所取得的产率比有机溶剂法高14.3%; 其最佳提取率对应的溶剂与砂仁粉的比例(固液比)为1:5, 萃取温度为45℃, 萃取时间为180s, 产率达3.2%。本文还采用了固相微萃取(SPME)顶空取样方法, 通过GC/MS分析并比较了萃取物中的主要有效成分, 说明微波萃取法不仅提取率较高, 且具有一定的选择性。

关键词: 春砂仁; 微波萃取; 低极性油树脂

Study on the Microwave Extraction of the Low Polar Oleoresin in Amomum Villosum Lour.

FAN Ya-ming¹, LU Hui-ning², CHEN Yong-heng¹, XU Jia-xian¹, LIN Hai-qing¹

(1. Biology and Chemistry Engineering College, Guangzhou University, Guangzhou 510405, China; 2. Instrumentation Analysis and Research Center, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The extract ratios of the low polar oleoresin from Amomum villosum Lour. are compared between two methods: One is by microwave-solvent extraction(A); and another is by the solvent extraction(B) only. We chose the low polar solvent ether to extract the low polar components in the dry fruit powder; and also chose the suitable factors such as the ratio between the solvent and the powder, temperature and time in microwave-solvent method. The result showed that the extract ratio raised 14.3% in the method A than in the method B, and the best ratio in the method A corresponds to the following condition: the ratio between the solvent and the powder is 5:1; the temperature is 45℃; and the time is 180 seconds. The extracting ratio is 3.2%. Applying the Solid Phase Microextraction (SPME) Headspace Sampling, we analysed the extract by GC/MS. The result showed that the extract content is raised and the selectivity is obvious in the microwave extraction.

Key words: Amomum villosum Lour.; microwave extraction; the low polar components

中图分类号: R281.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)08-0177-04

春砂仁(Amomum villosum Lour.)是姜科豆蔻属的果实, 作为著名的“四大南药”之一, 在中国传统医学中具有行气、止痛、健脾、消胀、安胎止呕的功能; 作为芳香型食品原料, 它既可作为调味品香辛料,

又可在保健食品领域广泛应用。从历史记载看, 砂仁以广东阳春市产者为佳, 故得名春砂仁。

阳春砂仁由于质量佳, 产量较大, 是砂仁中的主流品种^[1], 在广西、福建、四川等地也有引种。由于

收稿日期: 2005-04-28

基金项目: 广州市科技局项目(2004)

作者简介: 樊亚鸣(1957-), 女, 副教授, 研究方向为有机化学。

tion-dependent [J]. J Am Oil Chem Soc, 1993, 70: 393-399.

[12] Yankah, Vivienne V, Akoh Casimir C. Lipase-catalyzed acidolysis of tristearin with oleic or caprylic acids to produce structured lipids [J]. JAOCS, 2000, 77(5): 495-500.

[13] Welsh W F, Murray W D, William R E. Microbiological and

enzymatic production of flavor and fragrance chemical [J]. Crit Rev Biotechnol, 1989, (9): 105-108.

[14] Malcata F X, Reyes H R, Garcia H S, et al. Kinetics and mechanisms of reactions catalyzed by immobilized lipase [J]. Enzyme Microb Technol, 1992, (14): 426-446.

该物种特殊的地域性, 国外少有关于春砂仁的研究与报道。然而春砂仁中所含几种主要有效成分的生物活性在国内外则多有报道^[2,3]。

国内对春砂仁的研究主要集中在三方面: 1、鉴别产地及真伪^[4]; 2、药理性质及炮制方法^[5]; 3、有效成分提取, 采用的方法涉及到: 水汽蒸馏法^[6]、超临界萃取法^[7]、溶剂热萃取法^[8]。目前有效成分提取分离的目的主要是用于分析鉴定或药效测定。水汽蒸馏法因温度较高、时间较长而难于获得完整的较低沸点的成分, 由于挥发性的限制, 该法也不能收集较为完整的低极性成分; 超临界萃取法虽然效果较好, 但设备成本及操作成本较高, 难于兼顾到萃取品质及经济效益两方面的因素; 溶剂热萃取法在较低温度时难于溶出砂仁中的有效成分, 而较高温度则使低沸点的成分散失。而用于食品中的砂仁提取物, 既要求较为完整的组成成分, 又要尽量提高提取产率。

本文研究微波技术与低极性溶剂萃取春砂仁中的低极性有效成分。微波萃取是高频电磁波穿透被萃取物质, 在较低温度下使细胞破裂, 其中有效成分溶出并分散于适当的溶剂中, 从而保证了较低的溶剂萃取温度、较高的选择性和较高的萃取率。该法快速、安全、节能, 无污染, 萃取成本也低于超临界法及溶剂热萃取法。根据以往报道^[6~8], 春砂仁中多数有效成分的极性均较低。本文选用介电常数较低的乙醚(介电常数=4.34)为溶剂, 在较低的温度下萃取春砂仁中的有效成分, 比较并选择了最佳萃取条件。

为了充分且合理利用春砂仁中的各种有效成分, 本文试图找到一种高效、可靠、提取率较高且成本较低的萃取方法。通过比较微波萃取法与普通溶剂热萃取法所获取的浓缩物中低极性有效成分的相对含量与萃取产率, 论证了两种方法的优劣。为确立经济有效的方法萃取春砂仁中有效成分, 为合理利用春砂仁这种宝贵资源提供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

美国CEM微波萃取系统MARS-5; Voyager GC-MS型气相色谱-质谱联用仪 美国Finnigan(菲尼根)公司产品。

1.2 主要材料

广东省阳春市春湾产春砂仁; 分析纯乙醚(介电常数=4.34)。

1.3 实验方法

1.3.1 有机溶剂法的萃取实验

实验过程如下:

春砂仁→粉碎后过40目筛→取样100g→萃取两次, 每次270ml乙醚, 时间分别为2、1h, 温度: 34.5℃→过滤并合并两次滤液→分离提取物→成品

1.3.2 微波法萃取实验

微波萃取工艺如下:

春砂仁→粉碎后过40目筛→加入乙醚浸泡10min→在CEM微波系统中加热萃取→冷却→收集提取液→乙醚提取完后, 用40ml乙醚分两次洗渣, 洗液与原来的提取液混合→浓缩→成品

1.3.2.1 萃取剂用量对提取率的影响

初步设置微波萃取条件如下表:

表1 CEM密闭微波操作系统萃取条件设置(其中萃取物与萃取剂的比例为变量)

Table 1 The setting conditions for CEM closed microwave operation system (The variable is the proportion of the solid to liquid)

选择容器类型: HP500					逐渐升温	
提取剂	能量	升温时间	PSI	实验组		
				萃取温度	萃取时间	
乙醚	300W	100%	2min	350	45℃	2min

选择春砂仁与溶剂的比例分别为: 1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:8, 确定春砂仁和萃取剂的最佳比例以获得较高的萃取产率。

1.3.2.2 萃取时间对提取率的影响

表2 CEM密闭微波操作系统萃取条件设置(其中萃取时间为变量)

Table 2 The setting conditions for CEM closed microwave operation system (The variable is the extracting time)

选择容器类型: HP500					逐渐升温	
提取剂	能量	升温时间	PSI	实验组		
				萃取温度	萃取时间	
乙醚	300W	100%	2min	350	45℃	改变萃取时间

按春砂仁和萃取剂的最佳比例, 用微波萃取的方法, 萃取时间分别选30、60、120、180、240、300、600s, 确定最佳萃取时间以获得较高的萃取产率。

1.3.2.3 萃取温度对提取率的影响

表3 萃取温度对提取率的影响

Table 3 The effect of the time on the extracting ratio

选择容器类型: HP500					逐渐升温	
提取剂	能量	升温时间	PSI	实验组		
				萃取温度	萃取时间	
乙醚	300W	100%	2min	350	改变萃取温度	2min

按春砂仁和萃取剂的最佳比例和最佳萃取时间, 萃取温度选择分别选择30、35、40、45、50、60℃, 确定最佳反应萃取温度, 以获得较高的萃取产率。

1.4 气相色谱-质谱分析条件

1.4.1 取样方法 采用固相微萃取(SPME)顶空取样。选用PDMS纤维头(红色)。取油树脂约100mg,置于顶空瓶中用SPME器萃取。萃取温度:80℃;萃取时间:30min;解吸温度:220℃

1.4.2 Voyager GC-MS联用仪分析条件 SPME热解吸分流进样,分流比80:1;进样口温度220℃;DB-5石英毛细管柱(30m×0.25mmID×0.25(m));载气:氦气流速:1ml/min;升温程序:60℃保持3min,以2℃/min升至140℃,再以10℃/min升至180℃。质谱条件:EI源,电子能量:70eV;检测电压380V;检测离子质量范围:m/Z 19~450u;接口温度230℃;离子源温度220℃;谱库检索:NIST库。

2 结果与讨论

2.1 低极性有机溶剂法萃取春砂仁中有效成分的最高产率为2.8%。

2.2 微波-有机溶剂萃取春砂仁的最佳条件选择的实验

2.2.1 萃取剂用量和提取率的关系

选用春湾大岗坪产的春砂仁,用微波萃取的方法,萃取时间2min,温度45℃,砂仁与溶剂的比例分别选取不同比例,结果如图1,表明开始时收率随溶剂量增加而增加,但当超过溶剂量(固液比)1:5后,收率随溶剂量增加而减少,因此乙醚与砂仁粉的比例(固液比)为1:5时提取率最高。

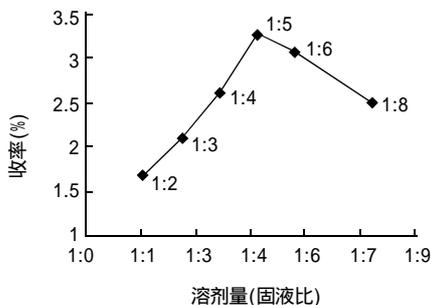


图1 萃取剂用量和提取率关系

Fig.1 The relationship of solvent and the extracting ratio

2.2.2 萃取时间和提取率的关系

选用春湾大岗坪产的春砂仁,固液比选取1:5,温度45℃,选取不同萃取时间,结果如图2,由图可看出,存在提取率最高的时间为180s和240s,之后萃取率随萃取时间的增加而降低,因为180s时间较短,故180s为萃取最佳时间。

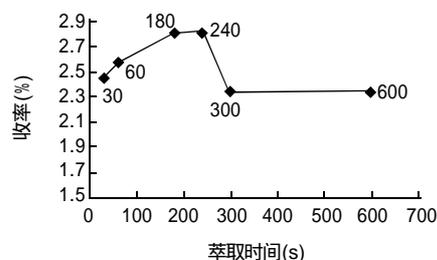


图2 萃取时间和提取率的关系

Fig.2 The relationship of time and the extracting ratio

2.2.3 萃取温度和提取率的关系

选用春湾大岗坪产的春砂仁,固液比选取1:5,萃取时间为180s,选取不同的萃取温度。如图3,结果证明,存在一个最适宜萃取的温度,即45℃时提取率比较高。

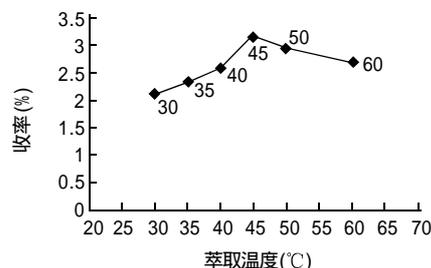


图3 萃取温度和提取率的关系

Fig.3 The relationship of temperature and the extracting ratio

2.3 微波法与溶剂法萃取的主要产物比较

微波法与溶剂法萃取春砂仁中的有效成分,二者中百分含量超过1%的组分都是8个;5个主要成分相同(1~5号),而另三个成分不同(6~8号)。详见表4。

表4 微波法与溶剂法中8个主要成分的比较

Table 4 The contrast of the 8 main components for the microwave extraction and the solvent extraction

编号	组分名称	微波法含量(%)	组分名称	溶剂法含量(%)
1	(+,-)-樟脑((+,-)-Camphor)	8.49	(+,-)-樟脑	13.67
2	冰片(Borneol)	3.42	冰片(Borneol)	2.6
3	乙酸龙脑酯(Bornyl acetate)	69.35	乙酸龙脑酯(Bornyl acetate)	63.53
4	古巴烯(Copaene)	2.68	古巴烯(Copaene)	2.54
5	(R)石竹烯((R)caryophyllene)*	2.02	(R)石竹烯((R)caryophyllene)*	1.54
6	β-红没药烯(beta.-Bisabolene)	1.14	莜烯(Camphene)	2.27
7	β-倍半非兰烯(beta.-Sesquiphellandrene)	1.01	β-香叶烯(beta.-Myrcene)	1.44
8	桉树脑(Eucalyptol)	1.52	D-柠檬油精(D-Limonene)	3.94
	总计	89.63		91.53

由表 4 可见,微波法总体上提高的萃取效率并非平均分配在每个组份上,而是更集中在某些成分上。如含量最高的成分乙酸龙脑脂,其含量在以往报道中——无论是水汽蒸馏法还是超临界法——通常都低于 64%,而采用微波法则高达 69.35% (+-.)-樟脑的含量在微波法中则明显低于溶剂法,且 8 个主要成分中有三个在以上两套方法中发生改变,均说明微波萃取法具有一定的选择性。因而除了提高总萃取率外,适宜提高某些组分萃取率的微波萃取条件尚有摸索空间。

3 结 论

综合在上最佳条件,微波-低极性溶剂萃取的最佳条件为:萃取时间为 3 min,萃取温度为 45℃,固液比为 1:5,一次萃取完成,最高产率为 3.2%;而溶剂法萃取春砂仁中有效成分的萃取时间为 3 h,萃取温度为 34.5℃,固液比为 1:3,分两次萃取,最高产率为 2.8%。可见微波法的萃取时间大大缩短,而提取率较溶剂法高 14.3%。明显提高了萃取效率及并降低了萃取成本。

微波萃取法具有较强的选择性,适当的萃取条件的调节有助于提高单一成份的提取率;同时,相对于溶剂法,可重新定位主要成份的群体,从而在同一天然产物中选择更合乎人们需要的有效成分群体。

微波法萃取的有效成分中,可测定成份为 57 个;

而溶剂法中相应的成分为 41 个。可见由于萃取方法及较短的萃取时间,丰富了整个体系的组成,使芳香物质得以较完整的留存,从而为萃取物在食品芳香剂方面的应用及保健品中应用拓宽了空间。

参考文献:

- [1] 丁平,刘军民,徐鸿华.商品砂仁的质量评价[J].中国中药杂志,2002,27(10):786-788.
- [2] Kitajima J, et al. The water-soluble components in *Amomum xanthioides* seeds[J]. Chem Pharm Bull, 2003, 51(7): 890-893.
- [3] SARezzoug, CBoutekedijret, et al. Optimization of operating conditions of rosemary essential oil extraction by a fast controlled pressure drop process using response surface methodology[J]. Journal of Food Engineering, 2004, 61: 153-163.
- [4] 陈军,丁平,等.砂仁的药源调查和商品鉴定[J].中药材,2001,24(1):18-19.
- [5] 孙兰,余况光,周立东,等.中药砂仁中的黄酮苷化合物[J].中国中药杂志,2002,27(1):36-38.
- [6] 丁平,杜景峰,等.砂仁与长序砂仁挥发油化学成分的研究[J].中国药学杂志,2001,36(4):235-237.
- [7] 柯于家,郑雯,等.超临界CO₂萃取辛香料精油的试验研究[J].中国油脂,2000,25(2):22-24.
- [8] 刘密新,汪伟.GC-MS和GC-FTIR联用分析砂仁挥发油的成分[J].中草药,1997,28(4):202-204.



我国启动破解杂交水稻基因功能密码工程

日前,我国破解杂交水稻基因功能密码工程在湖南西城实业集团公司西城科技园正式启动。由“杂交水稻之父”袁隆平院士领衔与该公司及长沙市科技风险投资公司三方合作开展的这一重大课题,将有力地促进我国第三期超级杂交水稻的培育,从而使其在二期目标亩产 800kg 的基础上,再实现亩产 900kg 的重大突破。

袁隆平介绍说:在西城科技园开展的这一课题,是向纵深发展的水稻功能基因组研究,其主要目标是分离与杂种优势利用相关的重要经济性状基因,并通过转基因技术,应用到第三期超级杂交稻的培育上。这样,既能解决增加产量问题,也有望解决培育抗虫、抗病、抗灾害能力强的优质稻品种难题。从而使人们吃上真正的绿色大米。

袁隆平还向记者透露:破解杂交稻基因功能密码研究,预计 3 年内取得重大阶段性成果,5 年内基本完成研究任务。如果将这些研究成果及时应用到超级杂交稻的培育上,我们就完全有可能在 2010 年前实现亩产 900kg 的三期目标。到那时,按照种植 1 亿亩、每亩增产 200kg 计算,我国每年就可以增加稻谷 200 亿 kg。这对于保障我国粮食安全、造福世界人民具有十分重要的意义。