

超临界 CO₂ 萃取澳洲坚果花挥发油的化学组成分析

郭刚军, 伍英, 徐荣, 刘昌芬

(云南省热带作物科学研究所, 云南景洪 666100)

摘要: 为了分析澳洲坚果花挥发油的化学组成和进一步开发利用澳洲坚果花提供科学依据, 本文采用超临界 CO₂ 萃取技术提取澳洲坚果花中的挥发油, 运用气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用技术对其化学成分进行分离和鉴定, 并用峰面积归一化法确定各组分的相对含量。结果表明: 从澳洲坚果花挥发油中分离出 50 个色谱峰, 鉴定了 43 个化合物, 占总离子峰相对含量的 87.09%。其主要由烯烃类 (2.66%)、醇类 (18.44%)、酚类 (0.78%)、醛类 (13.91%)、酮类 (3.60%)、酯类 (7.20%)、酸类 (21.74%) 及氧化物类 (9.54%) 等化合物组成。其化学成分主要有苯乙醇 (8.75%)、4-羟基苯甲醛 (6.88%)、反-吡喃型芳樟醇氧化物 (6.25%)、苯乙酸 (5.94%)、 α -苄基苯乙醇 (4.22%)、苯甲醇 (3.75%)、桂酸 (2.19%)、苯乙酸乙酯 (1.72%)、芳樟醇 (1.25%) 等。

关键词: 澳洲坚果花; 超临界 CO₂ 萃取; 挥发油; 气相色谱-质谱联用 (GC-MS)

文章编号: 1673-9078(2013)12-3059-3062

Chemical Composition of Volatile Oil by Supercritical CO₂ Fluid Extraction from *Macadamia ternifolia* Flowers

GUO Gang-jun, WU Ying, XU Rong, LIU Chang-fen

(Yunnan Institute of Tropical Crops, Jinghong 666100, China)

Abstract: To analyze the chemical composition of volatile oil of *macadamia ternifolia* flowers and provide the scientific proof for further exploitation, the volatile oil was extracted by supercritical CO₂ fluid in this paper. Their compositions and relative contents were quantitatively determined by GC-MS with peak area normalization method. Results showed that 50 chromatogram peaks from volatile oil of *macadamia ternifolia* flowers were isolated, and 43 volatile compounds were identified, which was accounted for 87.09% of total volatile compounds. These compounds included alkenes (2.66%), alcohols (18.44%), phenols (0.78%), aldehyde (13.91%), ketone (3.60%), esters (7.20%), acids (21.74%) and alkylene oxide (9.54%). The predominant volatile components were phenethyl alcohol (8.75%), 4-hydroxybenzaldehyde (6.88%), trans-linaloloxide (6.25%), phenylacetic acid (5.94%), α -phenylmethyl benzeneethanol (4.22%), benzyl alcohol (3.75%), cinnamic acid (2.19%), ethylphenylacetate (1.72%), linalool (1.25%).

Key words: *Macadamia ternifolia* flowers; supercritical CO₂ fluid extraction; volatile oil; gas chromatography-mass spectrometry

澳洲坚果 (*Macadamia ternifolia* F. Muell), 属山龙眼科 (Proteaceae), 澳洲坚果属 (*Macadamia*) 常绿乔木果树, 又称夏威夷果、澳洲核桃、昆士兰坚果。原产于澳大利亚昆士兰州东南部和新南威尔士州北部, 南纬 25~31 °C 间沿海亚热带雨林^[1]。由于其经济价值高, 全世界近年发展较快。目前, 我国广东、广西、云南、福建、四川、贵州及重庆等地区均有种植。云南澳洲坚果种植区光照和热量都适宜^[2], 2012 年底全省种植面积已达 40 万亩, 居全国第一位。澳洲坚果果仁营养丰富, 口感细腻, 味美可口, 被誉为“坚果之王”。

收稿日期: 2013-06-27

作者简介: 郭刚军 (1980-), 男, 助理研究员, 研究方向: 食品加工和植物中天然产物提取分离与功能研究

通讯作者: 刘昌芬 (1961-), 女, 副研究员, 研究方向: 热带功能植物栽培及利用评价

研究表明, 常吃澳洲坚果有助于降低血液总胆固醇, 预防动脉硬化, 降低血小板的粘度, 降低心脏病、心肌梗塞等心血管病的发生^[3]。澳洲坚果花属于总状花序, 腋生或近顶生, 淡黄色或白色, 产量大, 花香独特, 新鲜坚果花香气甜美、馥郁, 气味独特。

超临界萃取是近年来兴起的一种化工分离技术, 广泛应用于医药、食品、化工等领域, 其工艺流程简单、萃取率高, 且 CO₂ 无毒、无味、价廉易得、不易燃, 最重要的是它较温和的临界条件 (临界温度 = 31 °C, 临界压力 = 7.48 MPa), 可使超临界操作在一个相对较低的压力及接近室温的条件下进行, 特别适于挥发油这类热敏性天然产物的提取分离^[4-7]。目前, 有关澳洲坚果的研究主要集中在新品种选育、栽培种植与产品开发等方面^[8-10], 有关澳洲坚果花挥发油化学成分研究仅见欧华等^[11]采用顶空固相微萃取法对

广东湛江产坚果花进行了研究,而利用超临界 CO₂ 提取的云南西双版纳产澳洲坚果花挥发油化学组成研究还未见报道。本文利用超临界 CO₂ 萃取技术对澳洲坚果花挥发油进行了提取,并通过气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对其化学成分进行了分析,以期确定澳洲坚果花挥发油的主要成分组成及相对含量,旨在为其深入研究和开发利用提供理论基础。

1 材料与amp;方法

1.1 试剂与amp;材料

澳洲坚果花采自云南西双版纳云南省热带作物科学研究所实验基地;CO₂为食用级,纯度99.9%,昆明神农气体有限公司;乙醚(分析纯)上海马陆制药厂。

1.2 仪器与amp;设备

HA221-50-06型超临界萃取装置,江苏南通华安超临界萃取有限公司;DFY-600C型万能高速粉碎机,上海比朗仪器有限公司;旋转蒸发器,上海申生科技有限公司;恒温水浴锅,常州市华普达教学仪器有限公司;HP6890GC/5973MS气相色谱-质谱联用仪,美国Agilent Technologies公司。

1.3 澳洲坚果花挥发油的制备

澳洲坚果花在室温通风条件下阴干,粉碎,过40目筛,准确称取200g于1L萃取罐中,萃取压力20MPa,萃取温度40℃,CO₂流量28L/h,分离I温度35℃,分离II温度30℃,萃取时间90min。收集澳洲坚果花超临界萃取物,在60℃下水浴加热溶化,用乙醚进行萃取3次,萃取液用旋转蒸发器挥去乙醚,得到黄绿色澳洲坚果花挥发油1.42g,提取率0.71%。

1.4 气相色谱-质谱(GC-MS)联机分析

气相色谱条件:HP-5MS石英毛细管柱(30mm×0.25mm×0.25μm);柱温80~260℃,升温程序3℃/min;柱流量为1.0mL/min;进样口温度250℃;柱前压100kPa;进样量0.20μL;分流比10:1;载气为高纯氮气。

质谱条件:电离方式EI;电子能量70;传输线温度250℃;离子源温度230℃;四极杆温度150℃;质量范围35~500;采用wiley7n.1标准谱库计算机检索定性。

2 结果与分析

采用超临界 CO₂ 萃取法提取澳洲坚果花挥发油,用气相色谱数据处理系统,以峰面积归一法测得其中各组分的相对百分含量,对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到质谱图,经过 Wiley.1 标准质谱图数据库检索,结合人工谱图解析,按各色谱峰的质谱裂片图与文献核对,对基峰、质荷比和相对丰度等方面进行直观比较^[12],结果从澳洲坚果花挥发油中分离出50个色谱峰(见图1),共鉴定了43个化合物,占总离子峰相对含量的87.09%。

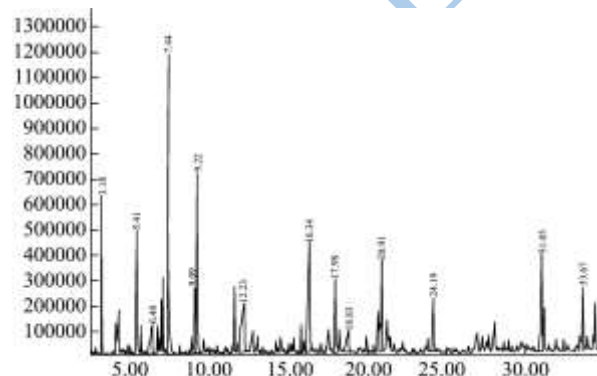


图1 澳洲坚果花挥发油的GC-MS总离子流图

Fig.1 GC-MS total ion current chromatogram of volatile oil from *macadamia ternifolia* flowers

从表1、表2可以看出,澳洲坚果花挥发油中主要由烯、醇、酚、醛、酮、酯、酸及氧化物类化合物组成。其中烯烃类3种,占2.66%;醇类5种,占18.44%;酚类1种,占0.78%;醛类7种,占13.91%;酮类3种,占3.60%;酯类7种,占7.20%;酸类9种,占21.74%;氧化物类3种9.54%。其主要的挥发性成分有苯乙醇(8.75%),4-羟基苯甲醛(6.88%),反-吡喃型芳樟醇氧化物(6.25%),苯乙酸(5.94%),9-氧代壬酸(4.38%), α -苄基苯乙醇(4.22%),苯甲醇(3.75%),顺-吡喃型芳樟醇氧化物(2.66%),桂酸(2.19%),苯乙酸乙酯(1.72%),芳樟醇(1.25%), β -石竹烯(0.94%)。苯乙醇具有青甜玫瑰的气息,香气柔和^[13]。4-羟基苯甲醛是医药工业和香料工业的重要中间体,用于合成香兰素、乙基香兰素、洋茉莉醛、丁香醛、茴香醛和复盆子酮等香料。苯甲醇也称苄醇,是极有用的定香剂,是茉莉、月下香、伊兰等香精调配时不可缺少的香料。桂酸是天然等同香料,主要用于配制香辛料、樱桃、杏、蜂蜜等型香精。苯乙酸乙酯具有显著而甜蜜的玫瑰花香和似蜂蜜气味,主要用于配制食品、烟草与化妆品香精。芳樟醇具有花香的气味,对多种细菌、霉菌有很好的抗菌作用^[14]。 β -石竹烯具有平喘作用,是治疗老年慢性支气管炎的有效成分之一^[15]。

表1 澳洲坚果花挥发油化学成分的GC-MS分析结果

Table 1 GC-MS analytical results of chemical constituents in volatile oil from *macadamia ternifolia* flowers

峰号	保留时间/min	化合物	分子式	相对分子质量	百分含量/%	匹配度/%
1	3.185	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	114	2.97	98
2	4.091	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	106	0.78	94
3	4.235	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	2.03	90
4	5.327	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.78	99
5	5.413	苯甲醇	C ₇ H ₈ O	108	3.75	97
6	5.637	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	120	0.78	76
7	6.406	庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	2.66	96
8	6.748	呋喃型芳樟醇氧化物	C ₁₀ H ₁₇ O ₂	170	0.63	50
9	6.965	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.25	97
10	7.069	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142	1.56	91
11	7.430	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	122	8.75	95
12	8.145	苯乙腈	C ₈ H ₇ N	117	0.31	95
13	9.099	顺-吡喃型芳樟醇氧化物	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	2.66	72
14	9.225	反-吡喃型芳樟醇氧化物	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	6.25	87
15	9.622	庚醛二乙缩醛	C ₁₁ H ₂₄ O ₂	188	0.47	72
16	11.583	苯乙酸乙酯	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	1.72	91
17	12.067	苯乙酸	C ₈ H ₈ O ₂	136	5.94	91
18	12.686	壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	1.41	91
19	13.012	8-壬烯酸	C ₉ H ₁₆ O ₂	156	0.78	72
20	14.222	2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.47	94
21	15.360	3-羟基-4-苯基-2-丁酮	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	0.63	80
22	15.809	丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	0.78	98
23	16.009	8-羟基芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.47	83
24	16.359	4-羟基苯甲醛	C ₇ H ₈ O ₂	122	6.88	93
25	17.983	α-苄基苯乙醇	C ₁₅ H ₁₆ O	212	4.22	72
26	18.221	β-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.94	99
27	18.763	桂酸	C ₉ H ₈ O ₂	148	2.19	95
28	19.947	桂酸乙酯	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	176	0.63	97
29	20.697	乙酸苯乙酯	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	1.88	72
30	20.793	9-氧代壬酸	C ₉ H ₁₆ O ₃	172	4.38	90
31	21.236	4-甲氧基苯乙酸乙酯	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194	1.56	90
32	21.464	9-氧代壬酸乙酯	C ₁₁ H ₂₀ O ₃	200	0.63	86
33	23.822	十二烷酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	0.47	98
34	24.121	未鉴定出	-	-	2.34	56
35	26.990	异榄香素	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208	1.56	90
36	27.546	2-羟基苯并噻唑	C ₇ H ₅ NOS	151	0.63	91
37	27.695	3-氧代-7,8-二氢-α-紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208	0.63	97
38	28.123	15-羟基十五烷酸	C ₁₅ H ₃₀ O ₃	258	1.88	35
39	31.205	菲	C ₁₄ H ₁₀	178	4.38	90
40	31.966	十四烷酸甲酯	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	0.47	97
41	32.442	苯乙酸苄酯	C ₁₅ H ₁₃ O ₂	225	0.31	83
42	33.470	新植二烯	C ₂₀ H ₃₈	278	0.94	99
43	33.658	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	C ₁₈ H ₃₆ O	268	2.34	95

表 2 澳洲坚果花挥发油中化合物的种类及相对含量

Table 2 Type and relative contents of compounds in volatile oil from macadamia ternifolia flowers

样品	化合物种类/%								
	烯烃类	醇类	酚类	醛类	酮类	酯类	酸类	烯烃氧化物类	其他化合物
澳洲坚果花挥发油	2.66	18.44	0.78	13.91	3.60	7.20	21.74	9.54	6.88

3 结论

3.1 采用超临界 CO₂ 萃取技术从澳洲坚果花中提取挥发油, 提取率为 0.71%。用气相色谱-质谱联用技术对其化学成分进行分离与鉴定, 并用峰面积归一法确定了各组分的相对含量。结果澳洲坚果花挥发油中共鉴定了 43 个化合物, 占总离子峰相对含量的 87.09%。其主要分为烯、醇、酚、醛、酮、酸、酯及氧化物类等化合物, 主要化学成分有苯乙醇 (8.75%)、4-羟基苯甲醛 (6.88%)、反-吡喃型芳樟醇氧化物 (6.25%)、苯乙酸 (5.94%)、 α -苄基苯乙醇 (4.22%)、苯甲醇 (3.75%)、桂酸 (2.19%)、苯乙酸乙酯 (1.72%)、芳樟醇 (1.25%) 等。

3.2 澳洲坚果花挥发油成分比较复杂, 呈香型的烯烃类、醇类、醛类、酯类、有机酸类等化合物远多于与欧华等^[1]的研究结果, 说明澳洲坚果花挥发油的成分与提取方式、品种、土壤、气候、水质等条件有直接关系, 提取方式与种植环境不同, 成分及含量差异较大。澳洲坚果花挥发油含有大量的具有保健功能的香料成分, 是配制香精的主要原料, 具有很好的食品、化妆品、医疗与化工应用前景。

参考文献

- [1] 云南省植物研究所. 云南植物志. 第 1 卷[M]. 北京: 科学出版社, 1977
Yunnan Institute of Botany. Flora of Yunnan. the First Volume [M]. Beijing: Science Press, 1977
- [2] 刘建福, 陈李林, 汤青林, 等. 不同土壤水分胁迫对澳洲坚果花期生长的影响[J]. 西南农业大学学报, 2004, 24(6): 735-739
Liu Jian-fu, Chen Li-lin, Tang Qing-lin, et al. Effects of Soil Water Stress on the Growth of Macadamia at the Flowering Stage [J]. Journal of Southwest Agricultural University, 2004, 24(6): 735-739
- [3] Jun Yang. Brazil Nuts and Associated Health Benefits: A review [J]. Food Science and Technology, 2009, 42: 1573-1580
- [4] 易浪波, 彭清忠, 田向荣, 等. 光萼小蜡花精油的超临界 CO₂ 萃取及其 GC-MS 分析[J]. 吉首大学学报, 2007, 28(1): 98-101
Yi Lang-bo, Peng Qing-zhong, Tian Xiang-rong, et al. Extraction of Volatile Oil from the Flowers of Ligustrum Sinense var. mysianthumby Supercritical CO₂ and Component Analysis by GC-MS [J]. Journal of Jishou University, 2007, 28(1): 98-101
- [5] Everchon E. Supercritical Fractional Extraction of Fennel Seed Oil and Essential Oil: Experiments and Mathematical Modeling [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38(8): 3069-3075
- [6] Ernesto Reverchon, Iolanda De Marco. Supercritical Fluid Extraction and Fractionation of Natural Matter [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2006, 38: 146-166
- [7] Stahl E, Quirin K W, Gerard D. Dense Gases for Extraction and Refining [M]. Heidelberg: Springer-Verlag Press, 1988
- [8] 曾辉, 陆超忠, 邹明宏, 等. 澳洲坚果新品种南亚 3 号的选育及其特性研究[J]. 热带作物学报, 2013, 34(2): 207-210
Zeng Hui, Lu Chao-zhong, Zou Ming-hong, et al. Breeding and Characteristics of a New Macadamia Nut Cultivar 'nanya san hao' [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2013, 34(2): 207-210
- [9] 李国华, 岳海, 庞育文, 等. 西双版纳地区引种的澳洲坚果抗寒性[J]. 热带作物学报, 2009, 3(6): 730-734
Li Guo-hua, Yue Hai, Pang Yu-wen, et al. Cold Resistance of Macadamia Introduced to Xishuangbanna [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2009, 30(6): 730-734
- [10] 郭刚军, 邹建云, 徐荣, 等. 调味开口带壳澳洲坚果加工工艺技术条件研究[J]. 热带作物学报, 2012, 33(11): 2054-2059
Guo Gang-jun, Zou Jian-yun, Xu Rong, et al. Processing Technology of Flavouring Opening Macadamia Nut-in-Shell [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2012, 33(11): 2054-2059
- [11] 欧华, 杨为海, 邹明宏, 等. 澳洲坚果花的挥发性成分分析[J]. 热带农业科学, 2011, 31(6): 58-60
Ou hua, Yang Wei-hai, Zou Ming-hong, et al. Analysis of Volatile Ingredients of Macadamia Flower [J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2011, 31(6): 58-60
- [12] Conzalez F R, Nardilio A M. Retentionindex Temperature-Programmed Gas Chromatography [J]. JChromatogrA, 1999, 842: 29-49
- [13] 王道平. 茅台啤酒风味物质超临界萃取 GC-MS 分析研究[J]. 粮油食品科技, 2010, 18(1): 34-35
Wang Dao-ping. Research on Extraction of Flavor Volatile from Moutai Beer by Supercritical Fluid Extraction and its

- Component Analysis by GC-MS [J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2010, 18(1): 34-35
- [14] 丁成翠,徐志,章程辉,等.脱水与冷冻干燥青椒挥发油中化学成分的 GC-MS 分析[J].食品科学,2011,33(4):196-199
Ding Cheng-cui, Xu Zhi, Zhang Cheng-hui, et al. Comparative GC-MS Analysis of Volatile Oil Composition of Dehydrated and Freeze Dried Green Pepper (*Piper nigrum* L.) [J]. Food Science, 2011, 33(4):196-199
- [15] 孙文基,绳金房.天然活性成分简明手册[M].北京:中国医药科技出版社,1998
Sun Wen-ji, Sheng Jin-fang. Concise Handbook of Natural Active Ingredients [M]. Beijing: Chinese Medicine Science and Technology Press, 1998

现代食品科技