

# 水蒸气蒸馏法与超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法结合 气相色谱 - 质谱分析胡椒木精油成分

杜丽君<sup>1,2</sup>, 牛先前<sup>3</sup>, 林晓红<sup>1</sup>, 郑国华<sup>2\*</sup>

(1. 漳州城市职业学院, 福建 漳州 363000; 2. 福建农林大学 园艺学院, 福建 福州 350002;  
3. 福建省热带作物科学研究所, 福建 漳州 363001)

**摘要:** 以水蒸气蒸馏(SD)法和超临界 CO<sub>2</sub> 萃取(SC - CO<sub>2</sub>)法分别提取胡椒木叶片精油, 经气相色谱 - 质谱(GC - MS)分析其组分差异, 并通过 DPPH· 自由基清除能力和还原力测定对提取液品质进行判断。结果表明: SD 法和 SC - CO<sub>2</sub> 法获得的主要成分为脂类和烯烃类物质, 且组分数同为 34 种, 但两种方法获得的化学成分有所不同。SD 法中相对含量较高的为苯乙烯(43.15%)、顺式肉桂酸甲酯(30.33%)、 $\alpha$ -石竹烯(1.81%)、 $\alpha$ -月桂烯(8.41%)等; 而 SC - CO<sub>2</sub> 法获得相对含量较高的物质为顺式肉桂酸甲酯(73.91%)、柠檬烯(11.13%)、 $\alpha$ -石竹烯(4.12%)等。抗氧化试验表明, SC - CO<sub>2</sub> 法提取精油清除 DPPH· 自由基能力在 8 mg/mL 达到 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)抑制率的 97.27%, IC<sub>50</sub> 为 3.173 3, 还原力在 20 mg/mL 达到 Vc 的 34.86%; SD 法在 20 mg/mL 的抑制率仅为 BHT 的 14.27%, 还原力在 20 mg/mL 时仅为 Vc 的 5.98%。两种提取方法的分析结果显示, 不同提取工艺的选择对获得胡椒木精油中活性成分存在明显差异, 差异主要为酚类、萜类等还原性和抗氧化性较强的物质, 且 SC - CO<sub>2</sub> 法获得的胡椒木精油中含有较多的驱虫抗菌活性物质, 提取效果优于 SD 法。

**关键词:** 水蒸气蒸馏(SD)法; 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取(SC - CO<sub>2</sub>)法; 胡椒木; 精油; GC - MS

**中图分类号:** O657.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2019)01-0086-06

## Analysis of Compositions of Essential Oil in *Zanthoxylum Piperitum* by Gas Chromatography - Mass Spectrometry with Steam Distillation and Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction

DU Li-jun<sup>1,2</sup>, NIU Xian-qian<sup>3</sup>, LIN Xiao-hong<sup>1</sup>, ZHENG Guo-hua<sup>2\*</sup>

(1. Zhangzhou City College, Zhangzhou 363000, China; 2. Horticulture College, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 3. Fujian Institute of Tropical Crops, Zhangzhou 363001, China)

**Abstract:** A method of gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS) with steam distillation (SD) and supercritical CO<sub>2</sub> extraction (SC - CO<sub>2</sub>) was developed for the analysis of components of essential oil in leaves of *Zanthoxylum piperitum* 'Odorum'. The samples were extracted by SD and SC - CO<sub>2</sub>, respectively, then analyzed by GC - MS. The quality of extracts was distinguished by determining the scavenging ability and reducibility for free radical DPPH·. A total of 34 components, extracted by both SD and SC - CO<sub>2</sub>, were mainly lipids and alkenes. However, the types of components obtained by the two methods were significantly different. The SD extracted components, contained relatively high contents of ethyl benzene(43.15%), methyl cinnamate < cis- > (30.33%),  $\alpha$ -caryophyllene(1.81%) and  $\alpha$ -myrcene(8.41%). In contrast, the SC - CO<sub>2</sub> method mainly yielded methyl cinnamate < cis- > (73.91%), limonene(11.13%) and  $\alpha$ -caryophyllene(4.12%). As the scavenging ability for DPPH· was concerned, the essential oils extracted by SC - CO<sub>2</sub> reached the butylated hydroxytoluene(BHT) inhibition rate of 97.27% at the concentration of 8 mg/mL, with an IC<sub>50</sub> of 3.173 3. At 20 mg/mL, their reducibility reached to 34.86% of that of vitamin C(Vc).

收稿日期: 2018-06-22; 修回日期: 2018-08-13

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2014BAD15B00); 福建省中青年教育科研项目(JAT171150); 漳州市自然科学基金计划项目(ZZ2017J42)

\* 通讯作者: 郑国华, 博士, 教授, 研究方向: 植物生理生化及次生物质代谢, E-mail: fafuzgh@126.com

In contrast, the SD-extracted essential oils only had a BHT inhibition rate of 14.27% at 20 mg/mL, and 5.98% of Vc reducibility. Therefore, the differential components between the two extraction methods were mainly those reductive and antioxidative substances such as phenols and terpenes. In conclusion, the essential oils extracted from leaves of *Zanthoxylum piperitum* by SC - CO<sub>2</sub> contained more insect-repelling and antimicrobial agents, and its extraction effects were superior to those of SD method.

**Key words:** steam distillation(SD); supercritical CO<sub>2</sub> extraction(SC - CO<sub>2</sub>); *Zanthoxylum piperitum*; essential oil; GC - MS

胡椒木(*Zanthoxylum piperitum* ‘Odorum’)为芸香科(*Rutaceae*)花椒属(*Zanthoxylum* L.)植物,其全株具浓烈胡椒香味,自身少有病虫害(目前仅发现偶有炭疽病及蚜虫),且周边植物也少有病虫害。研究发现胡椒木叶片精油中含有肉桂酸甲酯、柠檬烯、 $\alpha$ -蒎烯、松油醇、香茅醛、 $\beta$ -水芹烯、 $\alpha$ -石竹烯等多种驱虫、杀虫、杀菌成分<sup>[1]</sup>。同时,诸多研究报告,花椒属植物含有如生物碱<sup>[2-3]</sup>、类黄酮物质<sup>[4-5]</sup>、不饱和脂肪酸酰胺<sup>[6]</sup>、萜类化合物<sup>[7]</sup>等多种生理活性物质,具有抗菌抗病毒、驱虫杀虫、镇痛止痒、抑制血小板凝集、抗癌等生理药理功效<sup>[8]</sup>,在医疗保健、食品工业和日化产品<sup>[9]</sup>等领域具有巨大的应用潜力。因此,利用胡椒木次生代谢物的驱虫抗菌及诸多有利于人体的药理活性特点,研究绿色环保的植物农药来替代化学合成类农药是减少环境污染、降低生态压力、营造更利于人类健康生态环境的可行之路。

目前,有关植物驱虫抗菌活性物质的研究,较深入且具有产业发展前景的是花椒属植物,但花椒、胡椒产量的95%以上为食品原料,且受栽培技术、种植区域限制,而胡椒木具有易栽培、速生、产量高的特点,满足产业化发展的条件。本研究通过水蒸气蒸馏(SD)法和超临界CO<sub>2</sub>萃取(SC - CO<sub>2</sub>)法分别提取胡椒木叶片精油,利用GC - MS分析了其组成成分,并对比溶剂萃取法及抗氧化性检测结果,重点探讨了不同提取方法对提取成分中驱虫抗菌活性物质的影响,为胡椒木精油的分离、提取、组分研究及绿色环境友好型植物农药的开发提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与材料

气相色谱/质谱联用仪(美国 Varian Saturn 3900/2100)、HA 220 - 50 - 06 CO<sub>2</sub> 超临界萃取装置(南通市华安超临界有限公司)、LGJ - 25C 冷冻干燥机(北京四环科学仪器厂有限公司)。

胡椒木为2年生盆栽苗(株高50 cm、冠径50 cm,购自福建省福州市缤纷花木市场),先在福建农林大学园艺学院盆栽试验场培养45 d,于9月中旬采摘生长健壮、无病虫害危害的完整叶片,单蒸水冲洗,混匀、晾干后,冻干,微粉成直径小于0.46 mm的粉末,准确称取20 g用自封袋分装,置于-40℃冰箱中储存备用。

### 1.2 胡椒木精油提取方法

1.2.1 水蒸气蒸馏(SD)法 参照《中华人民共和国药典》<sup>[10]</sup>中挥发油的测定方法进行精油的提取,取胡椒木叶片20 g,采用正交试验优化的提取时间、NaCl浓度、料液比,以精油得率为考察值,确定最佳提取条件。

1.2.2 超临界CO<sub>2</sub>萃取(SC - CO<sub>2</sub>) 取胡椒木叶片20 g,采用正交试验优化的萃取时间、萃取压力、萃取温度,以精油得率为考察值,确定最佳提取条件。

精油得率(%) = 萃取精油质量/鲜样质量 × 100%。

### 1.3 GC - MS 条件与测定

精油样品进样前处理:样品经干燥,石油醚(60~90°)稀释20倍后过0.22 μm有机滤膜,取1.5 mL待测。

色谱条件:采用DB - 5MS色谱柱(300 mm × 0.25 mm × 0.25 μm),载气:He(99.999%),流速1 mL/min(恒流模式),进样量10 μL。传输线温度:280℃,进样口温度:250℃;程序升温:起始温度

50 ℃, 保留 5 min; 以 5 ℃/min 升至 260 ℃, 保留 2 min。

质谱条件: 电离方式为 EI, 电子能量 70 eV, 阱温 220 ℃。在 40~650 amu 的质量范围内进行全扫描, 记录总离子流色谱图(TIC), 以质谱鉴定各色谱峰的化学成分, 峰面积归一法确定其相对含量。

#### 1.4 抗氧化活性测定

将所得精油配制成 2、4、6、8、10、12、14、16、18、20 mg/mL 的精油乙醇溶液, 备用。

DPPH·自由基清除能力测定: 参考 Feresin G E 等<sup>[11]</sup>的方法, 以同浓度的 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)为对照。

还原力测定: 参考邢思雷等<sup>[12]</sup>的方法, 以同浓度的抗坏血酸(Vc)为对照。

#### 1.5 统计分析

采用 EXCEL、DPS 7.05 版软件数据处理, SigmaPlot. v10.0 软件作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 两种提取方法的正交试验优化

在单因子试验基础上, SD 法选择提取时间、NaCl 浓度、料液比, SC-CO<sub>2</sub> 法选择萃取时间、萃取压力、萃取温度分别进行 3 因子 3 水平(3<sup>3</sup>)正交试验(表 1~2), 以精油得率为考察指标, 分别考察 2 种提取方法的最佳提取条件。结果表明: SD 法的最佳提取条件为提取时间 4 h, NaCl 浓度 0%, 料液比 1:6, 此条件下精油得率为 0.561 1% ( $n=3$ ), 高于正交试验方案中的最高值(0.550 1%); SC-CO<sub>2</sub> 法最佳提取条件为萃取时间为 2.5 h, 萃取压力为 25 MPa, 萃取温度为 30 ℃, 此时, 精油得率为 0.953 2% ( $n=3$ ) 高于正交试验方案中的最高值(0.892 8%), 表明对 2 种提取方法提取条件的优化是有效的。

### 2.2 两种提取方法的 GC-MS 分析与鉴定

SD 法和 SC-CO<sub>2</sub> 法提取的胡椒木叶片精油总离子流图见图 1。各色谱峰对应的质谱图经人工解析及计算机谱库检索确认。结果显示, SD 法提取精油中鉴定出 34 种化学成分, 占总成分的 92.28%, 包括 16 种烯烃、5 种醇、5 种酯、2 种醛、1 种酸、1 种酮和 4 种其他物质。SC-CO<sub>2</sub> 法提取精油中鉴定出 34 种化学成分, 占总成分的 99.77%, 包括 15 种烯烃、5 种醇、6 种酯、1 种醛、1 种酸、1 种酮和 5 种其他物质。详细化学成分及鉴定结果见表 3。

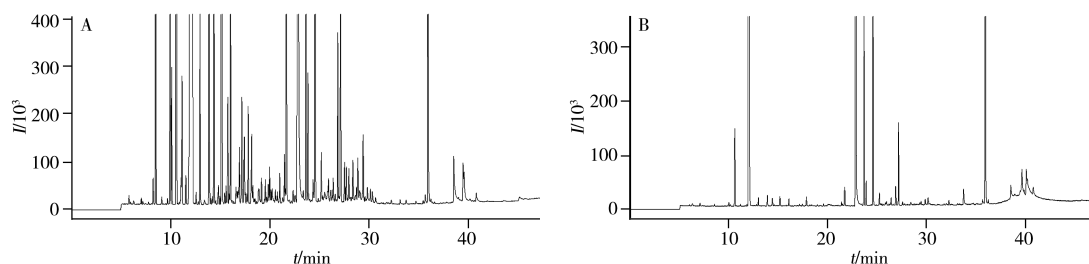


图 1 SD 法(A)和 SC-CO<sub>2</sub> 法(B)提取胡椒木叶片精油成分的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms of essential oils from *Zanthoxylum piperitum* 'Odorum' leaves by steam distillation(A) and supercritical CO<sub>2</sub> extraction(B)

表 1 SD 法正交试验因子水平表

Level	Factors		
	Time(h)	NaCl concentration(%)	Liquid ratio(g : mL)
1	2	0	1 : 5
2	3	5	1 : 6
3	4	10	1 : 7

表 2 SC-CO<sub>2</sub> 法正交试验因子水平表

Level	Factors		
	Time(h)	Pressure(MPa)	Temperature(℃)
1	1.5	20	25
2	2.0	25	30
3	2.5	30	35

表3 SD法和SC-CO<sub>2</sub>法提取胡椒木叶片精油成分鉴定结果  
Table 3 Analytical chemical constituents of *Zanthoxylum piperitum* 'Odorum' leaves by steam distillation and supercritical CO<sub>2</sub> extraction

No.	Retention time/min	Compound	Molecular formula	Content( % )	
				SD	SC - CO <sub>2</sub>
1	6.271	<i>m</i> -Xylene(间二甲苯)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	<0.1	0.11 ± 0.03
2	8.506	$\alpha$ -Pinene( $\alpha$ -蒎烯)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.73 ± 0.06	<0.1
3	9.939	$\beta$ -Phellandrene( $\beta$ -水芹烯)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.65 ± 0.05	0.1 ± 0.02
4	10.126	$\beta$ -Pinene( $\beta$ -蒎烯)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.25 ± 0.03	1.21 ± 0.21
5	10.609	$\beta$ -Myrcene( $\beta$ -月桂烯)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	8.41 ± 0.56	-
6	11.165	$\alpha$ -Phellandrene( $\alpha$ -水芹烯)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.29 ± 0.06	<0.1
7	11.956	Limonene(柠檬烯)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	11.13 ± 1.21
8	12.166	Styrene(苯乙烯)	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	43.25 ± 7.85	-
9	12.984	$\gamma$ -Terpinene( $\gamma$ -松油烯)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.29 ± 0.05	0.14 ± 0.01
10	13.886	Terpinene(异松油烯)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.67 ± 0.07	0.15 ± 0.01
11	14.393	Linalool(哩哪醇)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.19 ± 0.06	<0.1
12	15.146	Methyl octanoate(辛酸甲酯)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	0.56 ± 0.09	0.20 ± 0.01
13	16.069	Citronellal(香茅醛)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.18 ± 0.04	0.1 ± 0.01
14	17.214	2-Cyclohexen-1-one, 4-(1-methylethyl)(4-异丙基-2-环己基烯酮)	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	0.15 ± 0.03	0.1 ± 0.01
15	17.546	Myrtenol(桃金娘醛)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	<0.1	-
16	17.844	Piperitol(薄荷醇)	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	0.10 ± 0.01	0.12 ± 0.01
17	18.198	Nonanoic acid-methyl ester(壬酸甲酯)	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.10 ± 0.01	<0.1
18	18.945	Linalyl acetate(乙酸芳樟酯)	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	<0.1	0.12 ± 0.01
19	21.711	$\alpha$ -Terpinene( $\alpha$ -松油烯)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.72 ± 0.03	0.30 ± 0.01
20	22.924	Methyl cinnamate < <i>cis</i> - > (顺式肉桂酸甲酯)	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	30.33 ± 0.58	73.91 ± 5.34
21	23.686	Caryophyllene(石竹烯)	C <sub>5</sub> H <sub>24</sub>	0.73 ± 0.01	1.74 ± 0.14
22	23.886	$\beta$ -Elemene( $\beta$ -榄香烯)	C <sub>5</sub> H <sub>24</sub>	0.10 ± 0.01	0.23 ± 0.01
23	24.613	$\alpha$ -Caryophyllene( $\alpha$ -石竹烯)	C <sub>5</sub> H <sub>24</sub>	1.81 ± 0.12	4.12 ± 0.45
24	25.241	Germacrene(大根香叶烯)	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	<0.1	0.14 ± 0.01
25	25.834	Valencene(朱栾倍半萜)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	0.11 ± 0.01
26	26.420	$\beta$ -Selinene( $\beta$ -蛇床烯)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	<0.1	0.1 ± 0.01
27	26.900	Cyclohexanemethanol(环己烯甲醇)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.1 ± 0.01	0.14 ± 0.01
28	27.183	$\gamma$ -Elemene( $\gamma$ -榄香烯)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.23 ± 0.01	0.57 ± 0.01
29	27.761	Caryophyllene oxide(石竹烯氧化物)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	<0.1	<0.1
30	29.881	4-Methoxycinnamic acid methyl ester(甲氧基肉桂酸)	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	<0.1	0.20 ± 0.01
31	32.310	$\delta$ -Cadinene( $\delta$ -杜松烯)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	<0.1	0.21 ± 0.01
32	33.793	Methoxyphenamine(甲氧那明)	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO	<0.1	1.46 ± 0.12
33	36.014	Manool(泪杉醇)	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O	0.32 ± 0.01	1.77 ± 0.16
34	38.617	Phytol(叶绿醇)	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	<0.1	0.16 ± 0.01
35	39.986	Mandelic acid methyl ester(扁桃酸甲酯)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	0.56 ± 0.05	0.31 ± 0.01
36	40.189	Mandelic acid benzyl mandelate(扁桃酸苯酯)	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	-	0.19 ± 0.01
37	42.291	Alkylamide(多烯酰胺)	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO	0.31 ± 0.03	0.11 ± 0.01

- : not detected

### 2.3 两种提取方法获得精油的化学成分及相对含量差异

对比SD法与SC-CO<sub>2</sub>法提取精油的化学成分结果(表3)发现,两种提取方法中相同的化合物包括13种烯烃、5种醇、4种酯、1种醛、1种酸、1种酮和3种其他物质,共28种,其中,已被证实具有驱虫抗菌活性的物质有: $\alpha$ -蒎烯<sup>[13]</sup>、肉桂酸甲酯<sup>[14]</sup>可抑制多种病原菌的生长、繁殖,具有良好的抗菌活性;香茅醛<sup>[15]</sup>、薄荷醇<sup>[16]</sup>对蚊虫具有较理想的趋避和击倒活性;石竹烯、 $\alpha$ -石竹烯是驱避和毒杀蚊虫的有效成分<sup>[17]</sup>。但28种相同物质的含量均存在明显差异,如顺式肉桂酸甲酯在SC-CO<sub>2</sub>法提取液中的相对含量(73.91%)为SD法(30.33%)的2倍多; $\alpha$ -石竹烯在SC-CO<sub>2</sub>法提取液中含量(4.12%)为SD法(1.81%)的2倍多; $\beta$ -蒎烯在SC-CO<sub>2</sub>法提取液中为1.21%,在SD法提取液中为0.25%;石竹烯在SC-CO<sub>2</sub>法提取液中为1.74%,而在SD法提取液中仅0.73%。产生差异的原因是:SD法提取精油过程中,在高温水蒸气的作用下,胡椒木精油中的 $\beta$ -蒎烯极可能被转化为 $\alpha$ -蒎烯和蒎烯,也会在氧气的作用下进一步被氧化为 $\beta$ -蒎烯氧化物和少量的桃金娘醛<sup>[18]</sup>; $\beta$ -蒎烯热裂解可获得 $\beta$ -月桂烯<sup>[19]</sup>;松油烯可由 $\alpha$ -蒎烯通过催化剂合成,也可由松油醇在酸作用下脱水而成<sup>[20]</sup>。本研究在SD法提取的精油中检出 $\alpha$ -蒎烯(0.73%)、桃金娘醛(<0.01%)、 $\beta$ -月桂烯(8.41%)和相对含量较高的松油烯

(包括  $\alpha$ -松油烯、 $\gamma$ -松油烯和异松油烯), 对照 SC - CO<sub>2</sub> 法的检测结果可见, SD 法对具有驱虫抗菌活性的物质破坏较大。

除 28 种相同化合物外, SC - CO<sub>2</sub> 法提取液中检出大量柠檬烯(11.13%), 与溶剂萃取法提取胡椒木叶片精油<sup>[1]</sup> 研究结果一致, 而 SD 法中未检出。其原因可能与本研究中 SD 法的提取条件有关, 柠檬烯虽可用 SD 法提取, 但其本身是一种化学性质非常活泼的单萜, 提取过程中的高温可使柠檬烯自动氧化成柠檬烯氧化物、香芹酮、香芹醇、柠檬烯二氢过氧化物等<sup>[21]</sup> 一系列的氧化单环单萜。柠檬烯具有强大的抗菌活性, 可抑制多种病原菌生长、繁殖<sup>[13]</sup>, 其对蚊虫及其他昆虫也具有明显的驱避及毒杀活性<sup>[22-23]</sup>。SD 法检出大量苯乙烯(43.25%), SC - CO<sub>2</sub> 法未检出, 但检出大量顺式肉桂酸甲酯(73.91%), 可能是采用 SD 法提取过程中肉桂酸甲酯受热时脱羧基而生成苯乙烯。因此, 从获得精油的驱虫抗菌活性而言, SC - CO<sub>2</sub> 法优于 SD 法。

综上所述, SC - CO<sub>2</sub> 法较 SD 法获得的胡椒木叶片精油保留了更多的驱虫抗菌活性物质, 是较理想的提取方法。

## 2.4 抗氧化活性测定

研究表明, 花椒属植物精油具有很强的清除 DPPH· 自由基的能力<sup>[24]</sup>。本研究中胡椒木叶片精油抗氧化活性的测定结果表明, SC - CO<sub>2</sub> 法与 SD 法所获精油均具有清除 DPPH· 自由基的能力, 且随着提取精油浓度的增加清除能力呈增强趋势, 但 SC - CO<sub>2</sub> 法提取物的清除能力明显优于 SD 法(图 2A)。SC - CO<sub>2</sub> 法提取精油清除 DPPH· 自由基能力在 8 mg/mL 时达到对照 BHT 抑制率的 97.27%, 而 SD 获得的精油在 20 mg/mL 的抑制率仅为对照的 14.27%。采用线性回归计算得到 SC - CO<sub>2</sub> 法清除 DPPH· 自由基的 IC<sub>50</sub> 为 3.173 3, 而 SD 法无法计算。说明在保留胡椒木叶片精油中清除 DPPH· 自由基能力物质的稳定性方面, SC - CO<sub>2</sub> 法优于 SD 法。

两种提取方法获得精油的还原力具有差异, SC - CO<sub>2</sub> 法提取精油的还原力随精油浓度的增加呈增强趋势, 而 SD 法增加不显著(图 2B)。SC - CO<sub>2</sub> 法提取精油的还原力在 20 mg/mL 达到对照 Vc 的 34.86%, 而 SD 获得的精油在 20 mg/mL 的还原力仅为对照的 5.98%。说明, SC - CO<sub>2</sub> 法对胡椒木中还原性物质的保护较好, 而 SD 法对这类物质破坏较大。

无论在清除 DPPH· 自由基能力还是在还原性方面, SC - CO<sub>2</sub> 法 > 溶剂萃取法<sup>[1]</sup> > SD 法。说明 SC - CO<sub>2</sub> 法提取方法对胡椒木精油中酚类、萜类等还原性和抗氧化性物质的保留或萃取效果要优于 SD 法。

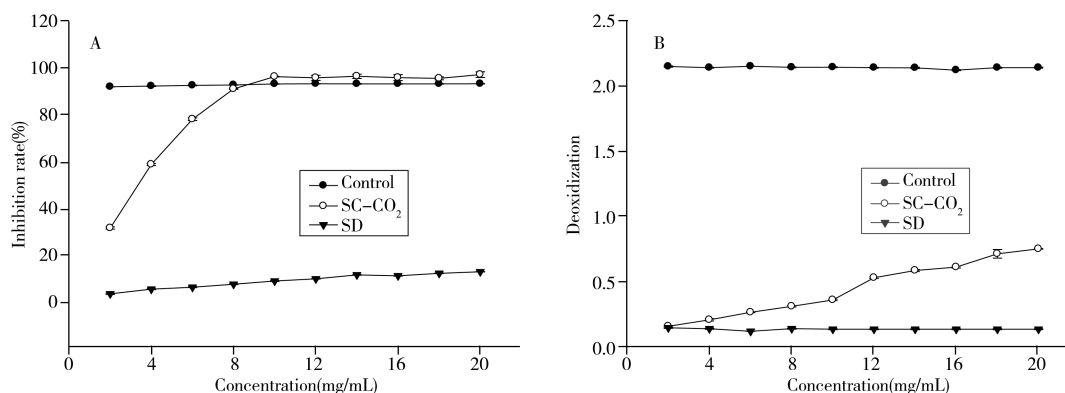


图 2 两种工艺中胡椒木叶片精油的抗氧化活性比较

Fig. 2 Compared antioxidant activity with essential oil of *Zanthoxylum piperitum* 'Odorum' that was extracted in two different methods

## 3 结论

本文采用优化的 SC - CO<sub>2</sub> 法和 SD 法提取了胡椒木叶片精油并采用 GC - MS 分析, 结合获得精油的抗氧化性测定, 对两种提取工艺的成分进行了分析验证。结果显示, 胡椒木精油含有多种驱虫、杀虫、抗菌等生物活性物质, 但不同提取工艺的选择对获得胡椒木精油中活性成分具有一定差异, SC -

CO<sub>2</sub> 法对精油的天然成分破坏较少,保留了大量活性成分,且精油获得量较高,而 SD 法在温度控制、萃取溶剂等方面尚有较多缺陷,需进一步优化。另外,仅用精油获得量作为考察指标,具有一定的局限性。本文对开发以胡椒木为原料的绿色植物源农药提供了参考。

#### 参考文献:

- [1] Niu X Q, Du L J, Lin X X, Zheng G H. *J. Tropical Subtropical Bot.* (牛先前,杜丽君,林秀香,郑国华. 热带亚热带植物学报), **2016**, 24(1): 93-98.
- [2] Zhang C K, Zheng Q A, Mi L X, Tu Z B. *J. Wuhan Bot. Res.* (张灿奎,郑庆安,糜留西,屠治本. 武汉植物学研究), **2000**, 18(5): 441-442.
- [3] Guo H R, Xiao Y W, Jin X. *J. Wuhan Bot. Res.* (郭慧然,肖耀文,金鑫. 武汉植物学研究), **1987**, 5(1): 65-67.
- [4] Hisatomi E, Matsui M, Kubota K, Matsui M. *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, 48(10): 4924-4928.
- [5] Hur J M, Park J G, Yang K H. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **2003**, 67(5): 945-950.
- [6] Guo J, Wang Y, Ji T. *Chin. Food Addit.* (郭静,王寅,吉恬. 中国食品添加剂), **2007**, (3): 139-142.
- [7] Changho J, Jihyun K, Jihye K, Gwinam C, Daek K, Hojin H. *Food Chem.*, **2011**, 125(2): 417-422.
- [8] Du L J, Zheng G H, Niu X Q. *Acta Horticulturae Sinica* (杜丽君,郑国华,牛先前. 热带作物学报), **2013**, 34(5): 995-999.
- [9] Kim C, Lee S J, Hyun C G, Lee N H. *Int. J. Pharmacol.*, **2013**, 9(4): 258-264.
- [10] *Chinese Pharmacopoeia*. Part 1. Beijing: Chemical Industry Publisher(中华人民共和国药典. 一部. 北京:化学工业出版社), **2005**: 185.
- [11] Feresin G E, Tapia A, Angel G R, Delporte C, Erazo N B, Hirschmann G S. *J. Pharm. Pharmacol.*, **2002**, 54(6): 835-844.
- [12] Xing S L, Zhang P H, Ji Q L, Jia H L, Wang X H. *Food Sci.* (邢思雷,张丕鸿,计巧灵,贾红丽,王雪华. 食品科学), **2010**, 31(7): 154-159.
- [13] Lee J H, Jang M R J, Seo J E, Kim G H. *J. Food Biochem.*, **2012**, 36(3): 667-674.
- [14] Hieu T T, Kim S K, Kwon H W, Ahn Y J. *Pest Manage. Sci.*, **2010**, 66(11): 1191-1198.
- [15] Wang Z D, Chen J Z, Song Z Q, Jiang Z K, Han Z J, Song J. *Acta Entomologica Sinica*(王宗德,陈金珠,宋湛谦,姜志宽,韩招久,宋杰. 昆虫学报), **2010**, 53(11): 1241-1247.
- [16] Chen J Z, Wang Z D, Song S Q, Jiang Z K, Hang Z J, Chen C. *Acta Agric. Univ. Jiangxiensis*(陈金珠,王宗德,宋湛谦,姜志宽,韩招久,陈超. 江西农业大学学报), **2006**, 28(5): 765-768.
- [17] Peng Y H, Zhang Y, Zeng D Q, Chen F F, Zhong H Y, Li Z H, Huang Y. *Chin. J. Appl. Ecol.* (彭映辉,张云,曾冬琴,陈飞飞,钟海雁,李忠海,黄谊. 应用生态学报), **2009**, 20(6): 1488-1494.
- [18] Jin J Z, Shen M M. *Guangzhou Chem.* (金建忠,沈敏敏. 广州化学), **2006**, 31(3): 51-56.
- [19] Wang J E, Zhu Y L, Xiong C J. *Shandong Chem. Ind.* (王金娥,朱岳麟,熊常健. 山东化工), **2011**, 40(3): 47-50.
- [20] Zhang S Q, Kan J Q. *Food Sci.* (张世奇,阚建全. 食品科学), **2011**, 32(8): 281-285.
- [21] Nilsson U, Magnusson K, Karlberg O, Karlberg A. *Contact Dermatitis*, **2010**, 40(3): 127-132.
- [22] Jaenson G T, Palsson K, Borg-Karlsö A K. *J. Med. Entomol.*, **2006**, 43(1): 113-119.
- [23] Gillij Y G, Gleiser R M, Zygadlo J A. *Bioresour. Technol.*, **2008**, 99(7): 2507-2515.
- [24] Yamazaki E I, Kurita O, Inoue T. *Food Chem.*, **2007**, 100(1): 171-177.

(责任编辑:周启动)