

水蒸汽蒸馏和超临界 CO₂ 萃取对中药益智挥发油萃取的比较

张文焕, 陈健, 黄惠华

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640)

摘要: 本文主要研究了传统中药广东益智的挥发油化提取工艺。比较了水蒸汽蒸馏 (SDE) 和超临界 CO₂ 萃取技术 (SFE-CO₂) 对益智的挥发油的提取率, 并运用 GC-MS 法分析了两种提取物中的挥发油化学成分。结果表明, 两种方法获得的益智挥发油的主要成分组成基本一致。

关键词: 益智; 挥发油; 超临界 CO₂ 萃取; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: R282.5; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)08-0043-03

Extraction of Essential Oil from *Alpinia Oxyphylla* Miq by Steam Distillation

Extraction and Supercritical Fluid CO₂ Extraction

ZHANG Wen-huan, CHEN Jian, HUANG Hui-hua

(College of light industry and food sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The chemical components of essential oil from *Alpinia oxyphylla* Miq in Guangdong province was extracted by steam distillation extraction (SD) and supercritical fluid CO₂ extraction (SFE-CO₂). The yields of the oil by the two methods were compared, and the chemical components in the oil achieved by different extraction methods were also analyzed by GC-MS. It was found that the main components of the essential oil obtained with the two methods were similar.

Key words: *Alpinia oxyphylla* Miq; essential oil; Supercritical CO₂ Fluid; Steam Distillation Extraction; GC-MS

益智 (*Alpinia oxyphylla* Miq) 为姜科植物, 药用部分主要为干燥成熟果实, 主要分布在海南岛和广东省南部。有特异香气, 微苦。味辛, 性温。归脾、肾经, 具有温脾止泻摄唾, 暖肾固精缩尿的作用。用于脾寒泄泻, 腹中冷痛, 口多唾涎, 肾虚遗尿, 小便频数, 遗精白浊。其用途在《本草拾遗》, 《唐本木》, 《本草纲目》中均有记载^[1]。对海南益智的研究已有报道^[2], 但是对广东益智提取工艺及成分分析的研究报道甚少。

水蒸汽蒸馏法是提取中药中的挥发油的传统方法, 中成药生产中多采用水蒸汽蒸馏法提取挥发油, 大批量生产时采用油水分离器分离油层^[3]。超临界流体技术在中药提取中用于含挥发油等挥发性成分中药, 因 CO₂ 极性类似于正己烷, 所以超临界 CO₂ 萃取

技术更适合脂溶性、热敏性、高沸点成分的提取, 现广泛应用于具有挥发性成分中药研究^[1]。

本文通过 CO₂ 超临界流体萃取技术与传统水蒸汽提取法提取益智中的挥发性油成分, 运用气相色谱-质谱进行化学成分的分析, 对两种萃取技术进行比较。

1 仪器与实验方法

1.1 中药益智, 购于广东清平药材市场, 经鉴定为姜科植物益智的干燥成熟果实 (粉碎过 40 目筛)。

1.2 F-90 粉碎机, 台州微型电机厂

1.3 DHG-9123A 型 1 L 超临界 CO₂ 萃取装置, 广州轻工研究所研制。

1.4 气相色谱-质谱联用仪

GCMS-QP2010 (日本 SHIMADU 公司)。

GC 条件: 色谱柱 CP-SIL8CBLOW-Bleed/MS, 30 m×0.25 mm (内径), 0.25 μm (膜厚), 柱前压 65.2 kPa, 分流比 100:1, 进样量 1 μL, 柱温 40.0 °C, 保持 2 min 后, 以 10 °C/min 升到 280 °C, 保持 8 min, 再 10 °C/min 的速率升到 320 °C, 进样温度 280 °C, 载气氮

收稿日期: 2007-05-16

基金项目: 国家十一五科技支撑计划项目 (2006BAD27B03)

作者简介: 张文焕 (1983-), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然产物分离

通讯作者: 黄惠华, 男, 教授, 研究方向为天然产物的分离, 农产品加工新技术

气。

MS 条件: 离子源温度 280 °C, 电离方式 EI, 电子能量 70 eV, 扫描范围 40.00~800.00 m/z。

1.5 实验方法

1.5.1 水蒸汽蒸馏法

将益智 400.0 g 装入挥发油提取器中, 加蒸馏水蒸馏 6 h, 所得挥发油用无水硫酸钠干燥, 得到的挥发油为黄色, 具有浓郁香味, 得率为 0.86%。

1.5.2 超临界 CO₂ 萃取法

将 400.0 g 益智原料 (40 目) 投入超临界萃取釜中, 萃取温度为 50 °C, 萃取压力为 25 MPa, 萃取时间为 2.0 h, 得到的挥发油为橙黄色, 具有浓郁香味, 得率为 3.64%。

2 结果与分析

2.1 两种萃取技术品质和得率的比较

两种萃取技术提取益智挥发油的结果见表 1。

表 1 两种萃取技术提取挥发油的品质与得率的比较

萃取技术	外观性状	时间/h	分子蒸馏(MD)
超临界(SFE-CO ₂)	橙黄色	2.0	3.64
水蒸气蒸馏(SD)	黄色	6	0.86

从表 1 可看出, 超临界 CO₂ 萃取法得到的挥发油在萃取率和时间上均比水蒸汽蒸馏法具有优势, 采用超临界 CO₂ 萃取法不仅萃取时间短, 萃取率也大为提高, 达到 3.64%, 且不存在有机溶剂残留等问题, 在提取中药的挥发性成分上具有巨大的优势。

2.2 两种萃取技术所得挥发油成分的分析与比较

结果见表 2(见下页)。经过质谱数据系统检索(质谱数据库 NTST) 与人工谱图解析, 并查对有关质谱资料^[4-5], 从超临界 CO₂ 萃取和水蒸汽蒸馏得挥发油中分别分离出的成分均为 45 种, 其中有 19 种组分为两种方法中均检出的成分, 这些相同的化合物分别占超临界萃取法和水蒸汽蒸馏法挥发油总量的 63.03% 和 69.40%。含量较高的有(相对含量在 5% 以上) α -萜澄茄烯, [1aR-(1a^a, 4a^a, 7a^b, 7b^a)]-十氢 1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1H-环丙烷 [e] 甘菊环, [1S-(1^a, 7^a, 8a^a)]-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-4,4a-二甲基-7-异丙基-萘, 喇叭茶醇, 4-乙酰氧基桉叶-11,(14)-二烯, [4R-(4^a, 4a^a, 6^b)]-4,4a,5,6,7,8-六氢-4,4a-二甲基-6-(1-甲基乙基)-2(3H)-萘, 1,2-苯甲酸-单(2-乙基己基)-酯, [4R-(4^a, 4a^a, 6^b)]-4,4a,5,6,7,8-六氢-4,4a-二甲基-6-(1-甲基乙基)-2(3H)-萘。

在超临界 CO₂ 萃取技术中所得的挥发油共 40 种, 已鉴定的化合物组分占色谱总馏出峰面积的 97.85%,

以非极性或弱极性成分为主, 主要的成分有 [1S-(1^a, 7^a, 8a^a)]-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-4,4a-二甲基-7-异丙基-萘 (17.82%), [4R-(4^a, 4a^a, 6^b)]-4,4a,5,6,7,8-六氢-4,4a-二甲基-6-(1-甲基乙基)-2(3H)-萘 (14.0%), [1aR-(1a^a, 4a^a, 7a^b, 7b^a)]-十氢 1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1H-环丙烷 [e] 甘菊环 (8.98%), 4-乙酰氧基桉叶-11,(14)-二烯 (5.28%), 1,2-苯甲酸, 单(2-乙基己基)-酯(5.94%), 1-甲基-2-异丙基-苯(4.93%)等。

在水蒸汽蒸馏萃取技术中所得的挥发油共 33 种, 已鉴定的化合物组分占色谱总馏出峰面积的 91.09%, 主要的成分有 [1S-(1^a, 7^a, 8a^a)]-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-4,4a-二甲基-7-异丙基-萘 (13.62%), [1aR-(1a^a, 4a^a, 7a^b, 7b^a)]-十氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1H-环丙烷 [e] 甘菊环 (10.55%), α -萜澄茄烯 (9.14%), 蛇麻烷-1,6-二亚乙基三胺-3-酯 (6.73%) 喇叭茶醇 (5.77%), 桃金娘烯醛 (4.27%) 等。

参考益智挥发油化学成分的相关报道^[6], 并与益智同属姜科的郁今和姜黄的挥发油成分相比较, 可以认为, 郁今和姜黄的挥发油中含烯类、芳香族化合物及其衍生物、环氧化物、醛酮类、烷烃类、脂肪酸等物质, 与表 2 的分析结果接近。且表 2 中部分化学成分与郁今和姜黄相同, 如郁今含有坎烯, D-萜二烯, 丁香烯, 丁香烯环氧化物等; 姜黄也含有 α -萜澄茄烯等。两种不同方法的提取物的主要化学成分组成基本一致, 都含有约 20% 的烯类; 约 35% 的芳香族化合物及其衍生物; 约 30% 的酯类、烷类、醛酮类与环氧化物类; 不同的是水蒸汽提取物中含有约 10% 的醇类物质, 脂肪酸含量极少, 而超临界萃取物中含有约 10% 的脂肪酸, 几乎不含醇类物质。

参考文献

- [1] 国家药典委员会编. 中华人民共和国药典. 北京: 化学工业出版社, 2005, 附录 57-58
- [2] 林敬明. 益智挥发油的 GC-MS 分析[J]. 中药材, 2000, 23(8): 448-453
- [3] 陈晓蕾, 袁劲松. 水蒸汽蒸馏法提取挥发油后新收油工艺的探讨[J]. 湖南中医学院学报, 1999, 19(3): 13
- [4] 中国质谱学会有机专业委员会. 香料质谱图集. 1992: 89
- [5] Masada Y.. Analysis of Essential oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. New York: John Wiley and sons Inc. 1976: 157
- [6] 罗秀珍. 中药益智挥发油化学成分[J]. 中国中药杂志, 2001, 26(4): 261-263

表 2 超临界 CO₂萃取法与水蒸汽蒸馏法所提取的益智挥发油成份分析及相对含量

序号	化合物名称	分子式	分子量	相对含量/%	
				SD	SFE-CO ₂
1	α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	2.02	0.19
2	蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.52	-
3	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	1.59	-
4	1-甲基-2-异丙基-苯	C ₁₀ H ₁₄	134	2.81	4.93
5	D-蒎二烯	C ₁₀ H ₁₆	136	-	0.19
6	芫荽醇	C ₁₀ H ₁₂	132	2.56	-
7	1-甲基-4-异丙基-1,4-环己二烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.87	0.20
8	6-甲基-5-己烯-2-酮	C ₈ H ₁₄ O	126	0.82	-
9	3-萹烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.57	0.33
10	4-甲基-1-异丙基-3-环乙烯基-1-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.74	0.31
11	6,6-二甲基-双环[3.1.1]-2-庚烯-2-甲醛	C ₁₀ H ₁₈ O	154	-	0.31
12	1,3,3-三甲基-双环[2.2.1]庚烷-2-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.37	-
13	[1S-(1 ^a ,3 ^a ,5 ^a)]-6,6-二甲基-2-亚甲基-二环[3.1.1]庚烷-3-酯	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	0.43	-
14	α -萜澄茄烯	C ₁₅ H ₂₄	204	9.14	1.09
15	桃金娘烯醛	C ₁₀ H ₁₄ O	150	4.27	0.33
16	β -月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.31	-
17	古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.53	0.83
18	[1aR-(1a ^a , 4a ^a , 7a ^b , 7b ^a)]十氢 1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1H-环丙烷 [e] 甘菊环	C ₁₅ H ₂₄	204	10.55	8.98
19	丁香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.25	2.67
20	[1S-(1 ^a ,7 ^a ,8a ^a)]-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-4,4a-二甲基-7-异丙基-萜	C ₁₅ H ₂₄	204	13.62	17.82
21	4-甲基-1-(1,5-二甲基-4-乙烯基)-萜	C ₁₅ H ₂₄	204	-	0.29
22	2-异丙基-4a,8-二甲基-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萜	C ₁₅ H ₂₄	204	-	2.62
23	7-异丙基-1,4a-二甲基-4,4a,5,6,7,8-六氢-3H-萜-2-炔	C ₁₅ H ₂₄	204	0.57	-
24	1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-乙烯基)-环己烯	C ₁₅ H ₂₄	204	-	0.39
25	(-)- α -Panasinsen	C ₁₅ H ₂₄	204	-	2.81
26	丁香烯环氧化物	C ₁₅ H ₂₄ O	220	3.34	1.36
27	冰片	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.34	-
28	喇叭茶醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	5.77	-
29	3-乙酰氧基桉叶-7,(11)-二烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.90	0.80
30	3,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛	C ₁₅ H ₂₄ O	220	1.76	1.55
31	环氧化异香橙烯	C ₁₅ H ₂₄	204	3.65	1.51
32	4-乙酰氧基桉叶-11,(14)-二烯	C ₁₅ H ₂₄	204	-	5.28
33	8,9-脱氢新长叶烯	C ₁₅ H ₂₄	204	-	2.85
34	3-Caren-10-al	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.54	-
35	蛇麻烷-1,6-二亚乙基三胺-3-酯	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	220	6.73	2.04
36	2,2,6-三甲基-1-(3-甲基-1,3-丁二烯基)-5-亚甲基-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷	C ₁₅ H ₂₄ O	220	-	1.57
37	4,6,6-三甲基-2-(3-甲基-1,3-环己二烯基)-3-氧杂三环[5.1.0.0(2,4)]辛烷	C ₁₅ H ₂₂ O	218	0.74	1.47
38	3,4-二羟甲基苯甲酰胺	C ₉ H ₁₁ O ₃ N	181	-	1.63
39	2,2,7,7-四甲基三环[6.2.1.0(1,6)]十一-4-烯-3-酮	C ₁₅ H ₂₂ O	218	-	0.33
40	长叶醛	C ₁₅ H ₂₄ O	220	-	1.00
41	库毕醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.80	3015
42	[4R-(4 ^a ,4a ^a ,6 ^b)]-4,4a,5,6,7,8-六氢-4,4a-二甲基-6-(1-甲基乙基)-2(3H)-萜	C ₁₅ H ₂₂ O	218	5.12	14.00
43	麝香草酚	C ₁₅ H ₁₄ O	150	0.37	-
44	β -榄烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.36	-
45	γ -雪松烯	C ₁₅ H ₂₄	204	2.13	-
46	Humulen-(v1)	C ₁₅ H ₂₄	204	-	0.16
47	十六烷酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	-	1.49
48	9,12-十八碳儿烯酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	-	1.67
49	9-十八碳烯醛	C ₁₆ H ₃₄ O ₂	266	-	0.36
50	正二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	338	-	0.48
51	1-氯代二十八烷	C ₁₆ H ₃₃ Cl	260	-	0.49
52	1,2-苯甲酸, 单 (2-乙基己基)-酯	C ₁₄ H ₂₃ O ₂	223	-	5.94
53	1,2-二羧基苯酸二异辛酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	-	2.51
54	3-吡啶乙酸	C ₇ H ₇ O ₂ N ₅	193	-	1.92
Total				91.09	97.85