

萨如拉,陈建兴,春花,等. 高压水蒸气蒸馏法提取厚朴有效精油成分[J]. 江苏农业科学,2018,46(4):176-179.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.04.045

高压水蒸气蒸馏法提取厚朴有效精油成分

萨如拉¹, 陈建兴¹, 春花², 棚桥光彦⁴, 张卯堂³, 赵雪梅¹

[1. 赤峰学院生命科学学院, 内蒙古赤峰 024000; 2. 内蒙古蒙牛乳业(集团)股份有限公司, 内蒙古呼和浩特 010000;
3. 甘肃省岷县丰茂中药材有限责任公司, 甘肃定西 748400; 4. 日本岐阜大学应用生物科学部, 岐阜 501-1193]

摘要:为提高中药材厚朴有效成分的提取率及残渣的有效利用率,采用高压水蒸气蒸馏法对厚朴进行蒸馏,该方法提取时间短、提取效率高,能提取材料中的难挥发性成分,并且能把残渣挤压成型为高密度板材等。在常压、0.9、1.2、1.5、1.7、2.1 MPa 等不同压强条件下对厚朴进行高压水蒸气蒸馏,对蒸馏液和废液进行气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析,比较不同压力条件下各成分的收率及含量;并以有机溶剂提取出的厚朴酚、和厚朴酚作为厚朴的全部提取量,比较不同压力条件下各成分的转移率。结果表明,厚朴在 2.1 MPa 高压水蒸气蒸馏下收率已经达到常压水蒸气蒸馏收率的 70 倍,厚朴酚、和厚朴酚的转移率分别达到 22.86%、10.85%;虽然 2.1 MPa 条件废液的精油收率为 0.9%,但不包含厚朴酚、和厚朴酚,说明目的成分完全被蒸馏。厚朴的蒸馏压强越高,各成分的提取率越高,但随着压强的增加,提取成分有可能发生化学变化。通过 GC-MS 分析提取液可知,在高温高压条件下短时间内可得到高提取率的厚朴酚、和厚朴酚,同时提取到难挥发性的成分。该方法只使用水蒸气,确保把提取残渣压缩成型为不含任何化学药品的高密度压缩板。

关键词:厚朴;高压水蒸气蒸馏法;精油;厚朴酚;和厚朴酚;高密度压缩板;气相色谱-质谱联用仪;转移率

中图分类号: R284.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)04-0176-04

日本厚朴为木兰科木兰属落叶乔木,高达 15~20 m,分

布于日本千岛群岛以南及中国大陆的东北、广州、青岛、北京等地^[1]。日本厚朴树皮叫作厚朴(和厚朴),是珍贵的中草药^[2]。厚朴具有消除胸腹满闷、止痛、健胃、下气降逆、止咳、抗病毒、抗过敏、抗菌、肌肉松弛和中枢抑制等作用^[3-4]。厚朴的主要成分为 α 、 β 、 γ -桉叶油醇等精油,厚朴箭毒碱等生物碱成分与厚朴酚、和厚朴酚等^[5-6]。

2010年版《中国药典》将厚朴酚及和厚朴酚的含量作为厚朴的质量控制指标^[7]。通常使用常压水蒸气蒸馏法提取厚朴的有效成分,但常压水蒸气蒸馏温度低、大多数有效成分的提取不完全、大量的药用成分残留在残渣中被浪费,而且处

收稿日期:2016-09-12

基金项目:内蒙古教育厅高校资助项目(编号:NJ10238);内蒙古自治区高等学校科学研究项目(编号:NJZC16258);赤峰学院科研项目(编号:ZRYB200605)。

作者简介:萨如拉(1976—),女,内蒙古通辽人,博士,讲师,从事生物质资源有效利用技术开发与应用。E-mail:sarula20081212@sohu.com。

通信作者:赵雪梅,硕士,副教授,从事园林植物与观赏园艺研究。E-mail:zxm1133@126.com。

3 结论

通过试验可知,油菜花完全可以使用微波进行干燥,且干燥效果良好,速度快,效率高,并能够保持油菜花干燥后的色泽、品相;油菜花的微波干燥功率密度远远大于牡丹花花瓣的微波干燥,这是由油菜花花瓣小、堆积密度大所致。所以,在干燥过程中要尤其注意翻动频率不能过低,一方面有利于油菜花受热均匀,另一方面也提高了油菜花吸收微波能的效率。实际生产中应当采用中等功率密度、长时间加热的方法,在保证油菜花干燥速度的同时降低油菜花的温度,以保持花瓣中的有效营养成分,并且可以利用缓苏工艺,降低能耗,节约成本。微波干燥油菜花时,最大功率密度不应超过 31.4 W/g,否则,会出现花瓣焦糊现象。

参考文献:

[1]孙汉巨,潘丽军,靳锁. 油菜花多糖的提取及纯化研究[J]. 食品科学,2006,27(12):432-436.

- [2]佟屏亚. 油菜花开遍地金[J]. 森林与人类,2010(4):64-81.
[3]董文滨,吴小波,刘锋,等. 不同产地油菜花粉、茶花粉中氨基酸、脂肪酸和矿物质成分[J]. 中国蜂业,2013,64(4):50-54.
[4]杨寒冰,殷客卿,陈晶,等. 四种花粉的营养成分分析[J]. 中国蜂业,2010,61(6):11-14.
[5]韦清涛. 油菜花的种植技术与油菜花旅游项目开发研究[J]. 大观周刊,2012(37):174,215.
[6]孙汉巨,钟昔阳,许慧华,等. 油菜花冷冻干燥工艺研究[J]. 食品科学,2005,26(9):356-358.
[7]董铁有. 微波干燥室内的能量分布研究[J]. 干燥技术与设备,2015,13(4):35-39.
[8]董铁有,贾淞,邓桂扬. 高粒度矿粉的微波干燥工艺特性研究[J]. 干燥技术与设备,2015,13(4):29-34.
[9]Schuber H, Mare R. 食品微波加工技术[M]. 徐树来,郑先哲,译. 北京:中国轻工业出版社,2008:109-116.
[10]潘永康,王喜忠,刘相东. 现代干燥技术[M]. 2版. 北京:化学工业出版社,2007:34.

理残渣也需要很大的人力物力^[8]。为快速高效地提取厚朴中的厚朴酚、和厚朴酚,本研究采用高压水蒸气蒸馏法,在不同高压条件下对厚朴进行水蒸气蒸馏,分析蒸馏液和废液中各成分的收率、含量,并以有机溶剂提取出的厚朴酚与和厚朴酚作为厚朴的全部提取量,计算各压强水蒸气蒸馏的厚朴酚与和厚朴酚的转移率。

1 材料与方法

1.1 材料试剂及仪器设备

材料:日本大峰堂药品工业株式会社提供的中药药材厚朴。对照品:厚朴酚(批号为378-47992,松浦药业株式会社);和厚朴酚(批号为378-37293,松浦药业株式会社)。试剂:乙醇、甲苯、乙酸乙酯、碳酸氢钠、氢氧化钠、盐酸。仪器设备:索氏提取器、油浴锅、旋转蒸发仪、日阪高温高压成型设备HTP-40/58、三浦贯流蒸汽锅炉FH-300、日本岛津GCMS-QP5050A。

1.2 试验方法

1.2.1 厚朴的有机溶剂提取 为测定厚朴(5.16 g,干质量4.74 g)的全提取成分,进行有机溶剂提取。在常压下使用索氏提取器,将150 mL乙醇与甲苯的混合液(体积比1:2)倒入平底烧瓶,在油浴(115±3)℃中进行24 h回流浓缩。使用乙酸乙酯溶解提取物,用水进行分液成有机层和水层后去除水层。有机层里加NaHCO₃溶液分液,回收水层。得到的有机层里再加NaOH溶液分液,同样回收水层。回收的NaOH水溶液和NaHCO₃水溶液里分别加盐酸,将溶液变成酸性。再把酸性溶液用乙酸乙酯来分液、浓缩,得到厚朴的目的提取成分,把它当作全部提取成分。原料干质量的精油收率由公式(1)来计算,并进行GC-MS分析。

$$\text{精油收率} = \frac{m}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m 表示精油量(g); m_0 表示原料干质量(g)。

蒸馏成分中加乙苯($d = 0.1 \text{ mg/mL}$)作为内部标准进行GC-MS分析。使用设备及测定条件为:GC, SHIMADZU GC-17A;GC-MS, SHIMADZU GCMS-QP5050;毛细管柱, J&W Scientific DB-5MS;0.25 mm(I. D.)×30 m(L)×0.5 μm;载气He;控制方式分裂;毛细管柱入口压强100 kPa;电离方式EI;电压1.5 kV;测定方式扫描。厚朴有机溶剂提取成分分析条件为:进样温度250℃;气化室温度300℃;升温程序,初始温度180℃保持5 min,以5℃/min的速率升至300℃,保持5 min;分析时间5~34 min。

1.2.2 厚朴的常压水蒸气蒸馏 使用500 mL圆底蒸馏瓶、冷却管等构成常压水蒸气蒸馏装置。产生水蒸气的烧瓶里,加沸石和300 mL水、蒸馏用烧瓶里加厚朴30 g(干质量27.4 g)和200 mL水。乙醇灯加热开始蒸馏,蒸馏进行150 min,回收蒸馏液。蒸馏液使用乙酸乙酯分液,硫酸钠脱水有机层,浓缩干燥得到蒸馏精油。称量蒸馏精油,由公式(1)求原料干质量相对应的精油收率,并进行GC-MS分析,测定条件同“1.2.1”。

1.2.3 厚朴的高压水蒸气蒸馏 各1.0 kg(干质量914 g)厚朴装入高压水蒸气蒸馏装置^[8]中,锅炉的常用压力为30 kg/cm²、蒸发量30 kg/h,分别以0.9 MPa(175℃)、

1.2 MPa(185℃)、1.5 MPa(196℃)、1.7 MPa(200℃)、2.1 MPa(214℃)作为蒸馏压强,压强上升到所定的压强后,回收蒸馏液40 min,最后回收废液5 min。蒸馏液和废液分析同“1.2.1”。

2 结果与分析

2.1 厚朴的有机溶剂提取

厚朴有机溶剂提取得到的乙醇·甲苯提取物为0.32 g,即干质量对应的收率为6.80%。根据厚朴酚、和厚朴酚标准品的光谱,分析GC-MS以及MS光谱,确定厚朴的主要成分厚朴酚、和厚朴酚。厚朴酚色谱图面积比为49%、和厚朴酚为18%。根据面积比定量的结果可知,厚朴酚为0.14 g,对厚朴干质量的收率为2.98%;和厚朴酚0.05 g,对厚朴干质量的收率为1.07%;倍半萜烯0.03 g,对厚朴干质量的收率为0.58%。将这一结果当作干厚朴中包含的全部厚朴酚、和厚朴酚,作为计算转移率的指标。

2.2 厚朴的常压水蒸气蒸馏

厚朴常压水蒸气蒸馏的主要成分为倍半萜烯类,有微量的厚朴酚,但没有和厚朴酚的峰值,蒸馏液的GC-MS色谱图和主要峰值对应的化合物见图1。精油成分化合物的组成是由内部标准和峰值面积比计算得到的(以下相同)。各蒸馏条件的蒸馏液回收量、各成分含量以及转移率见表1,废液回收量、各成分含量以及转移率见表2。厚朴酚几乎没有被蒸馏,和厚朴酚没有被蒸馏,倍半萜烯类是挥发性比较高的化合物,在常压条件下也可以少量蒸馏,但厚朴酚与和厚朴酚是难挥发性化合物,在常压蒸馏中很难被蒸馏。试验结果说明常压条件下厚朴酚、和厚朴酚很难被蒸馏,有必要在更高压强条件下进行蒸馏。

2.3 厚朴的高压水蒸气蒸馏

2.3.1 0.9 MPa厚朴水蒸气蒸馏 由图1可知,厚朴在0.9 MPa水蒸气蒸馏下,主要峰值为厚朴酚,和厚朴酚,α-桉叶油醇等。蒸馏成分中含量最多的化合物是β-桉叶油醇与厚朴酚。把有机溶剂提取值作为理论值,计算转移率(以下相同),结果见表1。废液的GC-MS色谱图和主要峰值对应的化合物如图2所示。随蒸馏时间的延长,各成分的收率和厚朴酚、和厚朴酚的转移率有了增加,但全蒸馏过程中的收率和转移率很低。这是由蒸馏压强低、导入的水蒸气少、蒸馏温度低、原料成分的溶解不完全导致的。说明在0.9 MPa压强条件下厚朴精油成分的蒸馏不完全,有必要在更高压强条件下进行蒸馏。

2.3.2 1.2 MPa厚朴水蒸气蒸馏 在1.2 MPa厚朴高压水蒸气蒸馏的GC-MS的色谱图中主要峰值对应的化合物是厚朴酚、和厚朴酚、倍半萜烯类,检测出了与0.9 MPa高压水蒸气蒸馏几乎相同的成分。全蒸馏油分中倍半萜烯类的含量最多,厚朴酚、和厚朴酚的含量和转移率比较低,也就是1.2 MPa高压水蒸气蒸馏没有有效蒸馏出厚朴酚、和厚朴酚。同时分析废液,根据表2可知,1.2 MPa水蒸气中溶解的成分没有被蒸馏,残留在废液当中。总结以上,1.2 MPa的水蒸气蒸馏中压强、温度都较低,蒸馏液的回收量少,目的成分的收率较低,有必要研讨更高压强下的蒸馏。

2.3.3 1.5 MPa厚朴水蒸气蒸馏 分析厚朴1.5 MPa高压

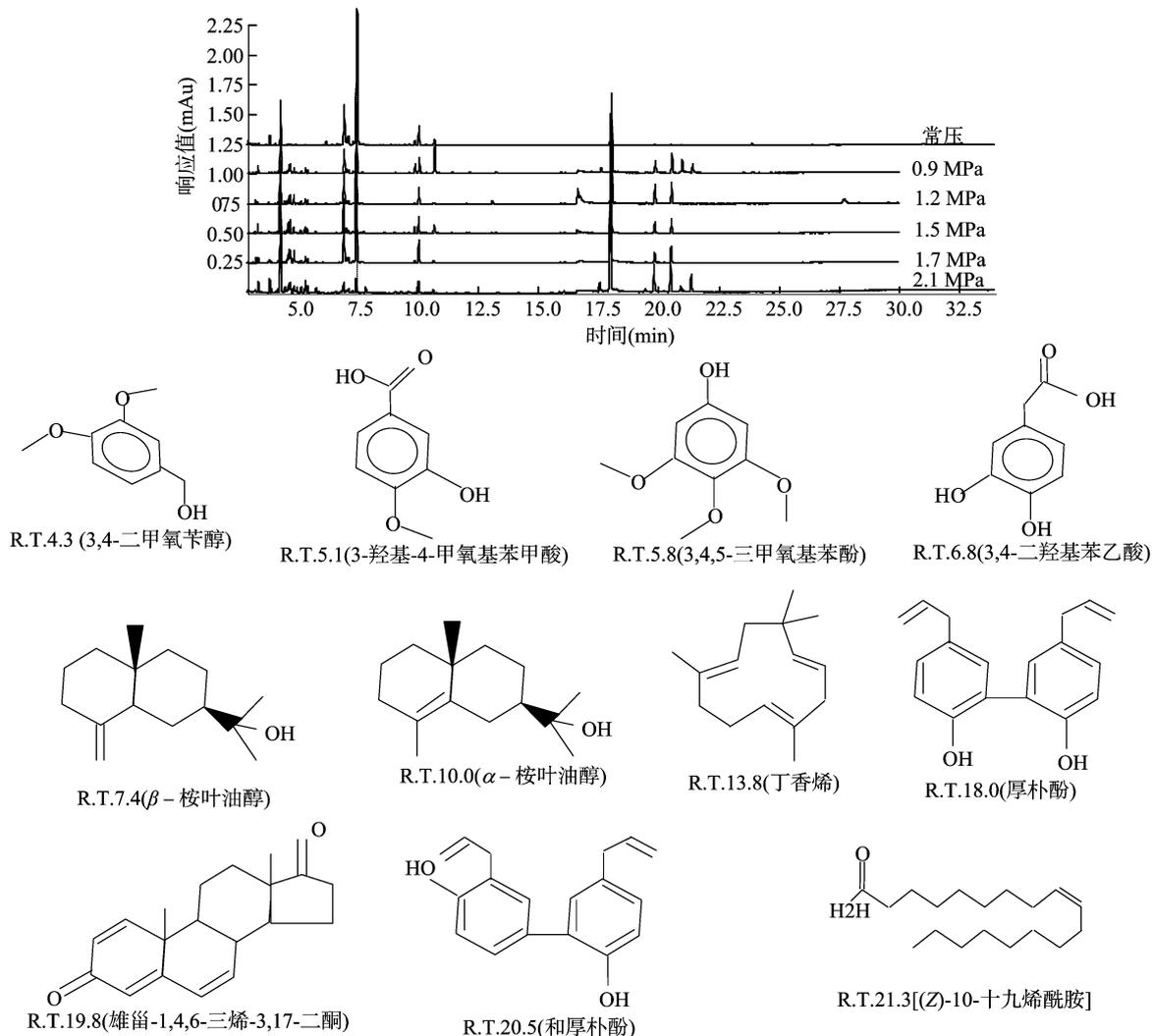


图1 厚朴各压力水蒸气蒸馏液成分的色谱图和主要峰值对应的化合物

表1 厚朴各压强水蒸气蒸馏的蒸馏液回收量和各成分含量以及转移率

| 压强 (MPa) | 提取液回收量 (L) | 精油提取量 (g) | 干质量对应的收率 (%) | 厚朴酚提取量 (g) | 厚朴酚精油中的含量 (%) | 和厚朴酚提取量 (g) | 和厚朴酚精油中的含量 (%) | 倍半萜类提取量 (g) | 倍半萜类精油中的含量 (%) | 厚朴酚转移率 (%) | 和厚朴酚转移率 (%) |
|----------|------------|-----------|--------------|------------|---------------|-------------|----------------|-------------|----------------|------------|-------------|
| 常压 | 0.12 | 0.04 | 0.16 | 0.000 2 | 0.48 | | | 0.007 | 16.60 | | |
| 0.9 | 5.50 | 2.73 | 0.29 | 0.340 0 | 12.44 | 0.06 | 2.20 | 0.410 | 14.91 | 1.24 | 0.61 |
| 1.2 | 4.80 | 10.94 | 1.19 | 0.480 0 | 4.36 | 0.08 | 0.76 | 1.270 | 11.65 | 1.75 | 0.85 |
| 1.5 | 5.90 | 31.21 | 3.40 | 3.310 0 | 10.60 | 0.69 | 2.21 | 2.430 | 7.80 | 12.11 | 7.01 |
| 1.7 | 21.50 | 31.20 | 3.40 | 2.570 0 | 8.23 | 0.58 | 1.87 | 1.830 | 5.87 | 9.39 | 5.93 |
| 2.1 | 26.30 | 102.20 | 11.18 | 6.220 0 | 6.09 | 1.06 | 1.03 | 4.660 | 5.87 | 22.86 | 10.85 |

表2 厚朴各压力水蒸气蒸馏的废液回收量和各成分含量以及转移率

| 压强 (MPa) | 废液回收量 (L) | 精油提取量 (g) | 干质量对应的收率 (%) | 厚朴酚转移率 (%) | 和厚朴酚转移率 (%) |
|----------|-----------|-----------|--------------|------------|-------------|
| 常压 | | | | | |
| 0.9 | 0.98 | 0.36 | 0.04 | 0.14 | 0.08 |
| 1.2 | 1.10 | 2.10 | 0.23 | 0.47 | 0.26 |
| 1.5 | 0.83 | 2.24 | 0.24 | 1.21 | 0.73 |
| 1.7 | 1.67 | 2.99 | 0.33 | 1.74 | 1.18 |
| 2.1 | 4.00 | 8.26 | 0.07 | | |

水蒸气蒸馏的 GC-MS 色谱图,主要成分为厚朴酚,和厚朴酚,α,β 桉叶油醇等。由表 1 可知,全蒸馏油当中厚朴酚的含量最多,厚朴酚、和厚朴酚的转移率分别为 12.11%、7.01%,比 0.9、1.2 MPa 高压水蒸气蒸馏更高。全体收率是 1.2 MPa 蒸馏的 3 倍,厚朴酚、和厚朴酚的转移率分别约是 1.2 MPa 水蒸气蒸馏转移率的 7.8 倍。这是因为随着压强的提高,导入更多的水蒸气,蒸馏温度上升,促进了有效成分的溶解和蒸馏。根据表 2 可知,废液中残留着有效成分,判断 1.5 MPa 条件下 40 min 的蒸馏也是不充分的。

以上 3 种高压条件当中 1.5 MPa 得到了最高的收率和转

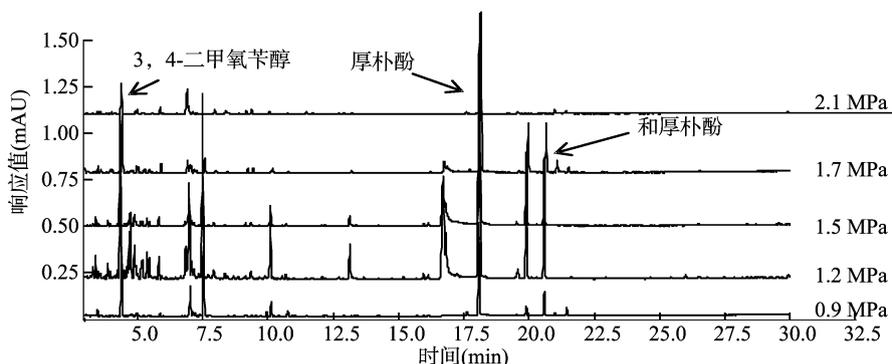


图2 厚朴各压力水蒸气蒸馏废液成分的色谱图和主要峰值对应的化合物

移率,证明压强越高提取率越高的事实,为了有效成分的全部提取,有必要增加压强或同压下延长蒸馏时间。

2.3.4 1.7 MPa 厚朴水蒸气蒸馏 1.7 MPa 厚朴水蒸气蒸馏 GC-MS 色谱图的主要峰值对应的化合物跟 0.9、1.2、1.5 MPa 水蒸气蒸馏几乎没有区别,主要成分依然是厚朴酚、和厚朴酚、倍半萜烯等。1.7 MPa 水蒸气的蒸馏收率与 1.5 MPa 水蒸气蒸馏收率相比没有明显的增加,反而厚朴酚、和厚朴酚的转移率比 1.5 MPa 降低了。这是因为高温、高压状态下进行长时间的蒸馏,厚朴中的精油成分以及厚朴酚、和厚朴酚有可能发生了化学变化,导致转移率减少。根据表 2 可知,在 1.7 MPa 下目的成分没有完全被蒸馏,废液里还有残留。总结以上结果,1.7 MPa 水蒸气蒸馏的收率提高幅度小,并且长时间的蒸馏影响了目的成分的转移率,也就是 1.7 MPa 条件下 40 min 蒸馏也对目的成分的蒸馏不够充分,有必要提高蒸馏压强。

2.3.5 2.1 MPa 厚朴水蒸气蒸馏 2.1 MPa 水蒸气蒸馏液的主要成分有厚朴酚、和厚朴酚、倍半萜烯等。比 0.9 ~ 1.7 MPa 的蒸馏检测出了更多的峰值。根据表 1 可知,厚朴酚、和厚朴酚的转移率分别达到 22.86%、10.85%。2.1 MPa 的高温高压水蒸气蒸馏有效促进了精油成分的溶解及被蒸馏,但随着蒸馏时间的延长,一些溶解的化合物包括厚朴酚、和厚朴酚有可能发生了化学变化。根据图 2 可知,在蒸馏废液中没有检测到厚朴酚、和厚朴酚的存在,也就是说在 2.1 MPa 条件下进行 40 min 的水蒸气蒸馏,目的成分完全被蒸馏,并得到高提取率。

3 结论与讨论

本研究对厚朴进行了常压水蒸气蒸馏和 0.9 ~ 2.1 MPa 的高压水蒸气蒸馏,主要进行了蒸馏液和废液精油成分的提取率及成分分析研究。常压水蒸气蒸馏当中得到 0.2% 的精油收率,目的成分厚朴酚、和厚朴酚没有被蒸馏。0.9、1.2 MPa 的蒸馏中提取到了目的成分,但精油收率以及厚朴酚、和厚朴酚的转移率非常低。随着压强的增加,蒸馏液、精

油量、收率等逐渐增加,并且 1.5、1.7 MPa 时已经达到了常压水蒸气蒸馏收率的 20 倍,2.1 MPa 时达到了 70 倍的收率。厚朴酚、和厚朴酚也于 2.1 MPa 蒸馏中得到了较高的转移率。各高压水蒸气蒸馏已经蒸馏出常压水蒸气蒸馏不能蒸馏的难挥发性物质厚朴酚、和厚朴酚,高压水蒸气蒸馏的特点和优点体现得非常明显。蒸馏压强越高,细胞中的精油成分越容易接触水蒸气,提高了蒸馏效率,缩短了蒸馏时间。通过废液的定量定性分析,1.2 ~ 1.7 MPa 的废液中含有 0.2% 以上的精油收率,也就是各条件废水当中还残留着可以蒸馏的精油。2.1 MPa 条件下废液的精油收率为 0.9%,但不包含厚朴酚、和厚朴酚,说明目的成分完全被蒸馏。随着蒸馏压强的上升和蒸馏时间的延长,厚朴精油成分的有些化合物有可能发生了化学变化,具体的化学变化有待进一步研究。本方法为厚朴有效成分提取的进一步研究和开发提供了依据,使用本方法可以从中药中提取更多的有效成分,期望高压水蒸气蒸馏法作为一种新的中药成分提取方法被广泛采用。

参考文献:

- [1] 坂井至通. 汉方药として利用される「ホオノキ」[J]. 林业技术, 2002, 12(3): 729-736.
- [2] 日本公定书协会. 第 14 改正日本药局方解说书[M]. 东京: 广川书店, 2001: 310-315.
- [3] 田原正敏. 繁用生药の成分定量[M]. 东京: 广川书店, 1989: 145-151.
- [4] 浅井淳子. 高压水蒸气蒸馏によるスギおよびヒノキ葉部の精油成分の効率の採取[D]. 岐阜: 岐阜大学, 2009.
- [5] 日本木材学会. 木质科学实验マニュアル[M]. 东京: 文永堂出版社, 2000: 173-174.
- [6] 六反田 潤子. 高压水蒸气蒸馏によるタイム葉精油成分の効率の抽出[D]. 岐阜: 岐阜大学, 1997.
- [7] 萨如拉, 中村晋平, 棚桥光彦, 等. 高压水蒸气处理による圓竹の新規平板展開法の開発[J]. 木材学会, 2012, 58(4): 193-200.
- [8] 萨如拉, 中村晋平, 棚桥光彦, 等. 高压水蒸气处理による完全平板展開竹材の物性[J]. 木材学会, 2012, 58(4): 201-208.