

分子蒸馏技术拆分细辛油及 GC-MS 分析

宋庆武¹, 范开田¹, 林 静², 侯召华^{3*}

(1. 日照职业技术学院, 日照 276826; 2. 日照市食品药品检验检测中心, 日照 276826;

3. 中国农业科学院特产研究所, 长春 130112)

摘 要: 水蒸气蒸馏法得到细辛油, 利用分子蒸馏技术对细辛油进行拆分, 得到不同馏分物, 并进行气相色谱-质谱 (GC-MS) 分析。分子蒸馏条件分为二级, 一级蒸发温度为 30℃, 真空度 5.0 mbar; 二级蒸发温度为 60℃, 真空度 5.0 mbar, 二级进料温度均为 30℃, 冷凝水温度为 10℃, 刮膜转速 150~160 r·min⁻¹。结果表明, 经过二级分离后, 得到 2 部分轻组分 (distillate fraction, DF) 和 1 部分重组分 (residue fraction, RF); 一级轻组分 (DF₁)、二级轻组分 (DF₂) 和二级重组分 (RF₂) 所占质量比分别为 68.30%、13.27% 和 15.95%。对原油和各级馏分物分别进行 GC-MS 分析, 共检测出 35 个化合物, 主要成分为右旋萜二烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、4-萜烯醇、桉叶油醇、萜品油烯和 L-香芹醇等; 3 部分馏分物 DF₁、DF₂ 和 RF₂ 及原油中组分数目分别为 6、16、28 和 14 种; 且各部分中成分相对含量差别显著。以上结果表明分子蒸馏技术能有效对原油成分进行拆分, 为挥发油充分利用提供新的理论基础。

关键词: 细辛油; 分子蒸馏技术; 拆分; 气相色谱-质谱法

中图分类号: Q946.8

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2015)04-0586-05

Gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) analysis of the essential oil from *Asarum* by molecular distillation (MD) separation

SONG Qingwu¹, FAN Kaitian¹, LIN Jing², HOU Zhaohua³

(1. Rizhao Polytechnic, Rizhao 276826;

2. Rizhao Institute for Food and Drug Control, Rizhao 276826;

3. Institute of Special Wild Economic Animals and Plants, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Changchun 130112)

Abstract: The essential oil extracted from *Asarum* through steam distillation was fractionated using molecular distillation (MD). The crude essential oil was used for two molecular distillation processes. One residue (RF₂) and two distillate fractions (DF₁ and DF₂) were prepared by MD. Three fractions were obtained under the operation parameters of 30°C and 5.0 mbar for the first process and 60°C and 5.0 mbar for the second process. The chemical components of different fractions were analyzed using gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the yields of DF₁, DF₂, and RF₂ were 68.30%, 13.27%, and 15.95% (w/w), respectively. GC-MS results revealed that 35 ingredients were detected in the essential oil, including (+)-Limonene, α -Pinene, β -Pinene, Terpinen-4-ol, Eucalyptol, Terpinolene, and (-)-Carveol et al. Concentrations and compositions of these chemical components in different fractions were significantly different. In conclusion, molecular distillation is a feasible separation method for essential oil.

Key words: essential oil; molecular distillation; separation; gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS)

细辛为马兜铃科植物北细辛 [*Asarum heterotropoides* Fr. Var. *mandshuricum* (Maxim.) Kitag.]、汉城细辛 (*A. sieboldii* Miq. var. *seoulense* Nakai) 或华细辛 (*A. sieboldii* Miq.) 的干燥全草, 其主产于辽宁、吉林、黑龙江、陕西、甘肃、四川、山东、山

西、河南及湖北等地。细辛具有祛风散寒、通窍止痛、温肺化饮等功效, 用于治疗风寒感冒、头痛、风湿痹痛、痰饮喘咳等症。现代研究表明细辛有解热镇痛、抗惊厥、局部麻醉、抗炎和镇咳祛痰等作用^[1-3]。细辛主要有效成分为挥发油, 其中主要成分

收稿日期: 2015-03-09

作者简介: 宋庆武, 讲师。E-mail: songqingwu123@163.com

* 通信作者: 侯召华, 博士, 助理研究员。E-mail: kevin19820427@163.com

有甲基丁香酚、黄樟醚和 3, 5-二甲氧基甲苯等。

细辛挥发油具有多种功效, 国内针对细辛油的化学成分提取纯化方法主要是水蒸气蒸馏法 (steam distillation)、超声辅助提取法 (ultrasonic asisted extraction)^[4]、索氏提取法 (sochlet extraction)^[5]、超临界 CO₂ 流体提取法 (supercritical fluid extraction)、微波辅助提取法 (microwave-assisted extraction)^[3], 但是这些提取方式, 都存在化学物质残留或成分复杂等问题, 如何对成分进行拆分, 纯化浓缩有效成分研究较少。现有细辛油的分离提纯方式是采用常压蒸馏, 提纯率低, 能耗高, 很多中医药成分无法有效提纯, 导致提纯成本增加, 细辛挥发油价格昂贵, 实用性差, 特别对于药效作用明显, 含量较高的成分无法提取。

分子蒸馏技术 (molecular distillation, MD) 是利用分子运动自由程的差别, 将液体混合物分离, 可以在高真空度、低操作温度条件下快速地将混合物中轻分子和重分子分离, 能较好地保护高沸点和热敏性物料的有效成分^[6]。分子蒸馏技术被认为是远远优于传统加工加热的处理方法, 因为该技术在很大程度上减少了食品感官和物理特性的有害变化, 具有快速、常温、动态、低耗等特点。将给制药业, 食品加工业提高产品质量、提高生产效率、降低生产成本和开发新产品开辟一条新路。为此, 作者利用分子蒸馏技术对细辛油进行分离纯化, 并且利用 GC-MS 对各组分进行分析, 旨在为细辛油生产研究提供理论基础。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

细辛原油购买于江西森海香料公司; 氦气 (高纯度 99.9995%, 北京嘉世旺科技有限公司); 正己烷为色谱级。

短程分子蒸馏 VKL-70 型 (德国瑞达); BS224S 电子天平 (赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司); 气相色谱-质谱联用仪 (Agilent Technoliges 7890A-Agilent Technoliges 5975C)。

1.2 短程分子蒸馏装置与流程^[7]

试验所用分离装置见图 1, 操作系统绝对压力可以达到 0.1 Pa, 蒸发温度范围 30~350℃, 刮膜器转速 10~400 r·min⁻¹。

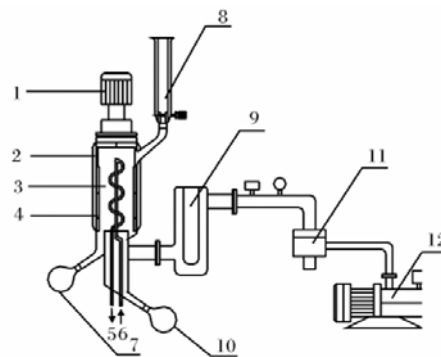
1.3 实验方法

本实验通过二级分子蒸馏方法对细辛挥发油进行拆分。

全面检查分子蒸馏系统, 安装轻组分收集瓶、

重组分收集瓶, 关闭各种阀门, 确保连接密闭性; 接通电源, 打开加热循环油泵、加热循环水浴泵、冷凝水循环泵; 并在冷阱中添加液氮, 然后启动旋转真空泵; 达到预设条件后, 打开进料瓶, 转子驱动马达, 然后进行挥发油分离。

1.3.1 一级分子蒸馏条件 工作压强即真空度要求为 (5.0±0.2) mbar, 一级蒸发温度即蒸发器设置为 (30.0±0.2)℃ (由热油机提供温度), 冷凝管温度为 10℃; 当条件达到后, 打开进料瓶阀门, 然后打开刮膜泵 (150~160 r·min⁻¹), 进行刮膜分子蒸馏, 收集轻组分和重组分。



1. 转子驱动马达; 2. 加热夹套; 3. 冷凝管; 4. 刮膜转子; 5. 冷凝水出口; 6. 冷凝水进口; 7. 重组分收集瓶; 8. 进料器; 9. 冷阱; 10. 轻组分收集瓶; 11. 油扩散泵; 12. 旋转真空泵

1. motor drive; 2. heating jacket; 3. condenser; 4. wiper rotor; 5. cooling water outlet; 6. cooling water inlet; 7. heavy component receiver; 8. feeder; 9. cold trap; 10. light component receiver; 11. diffusion pump; 12. rotary vane vacuum pump

图 1 VKL70 分子蒸馏装置简图

Figure 1 Apparatus diagram of the VKL 70 molecular distillation

1.3.2 二级分子蒸馏条件 将一级蒸馏得到的重组分进行二级蒸馏, 蒸发器温度设置为 (60.0±0.2)℃, 真空度要求为 (5.0±0.2) mbar, 冷凝管温度为 10℃, 刮膜泵 (150~160 r·min⁻¹)。通过二级分子蒸馏, 得到 2 部分轻组分和 1 部分重组分。对 3 部分重量、化学成分进行分析。

$$\text{得率} = (FW/TW) \times 100\%$$

式中: FW 为各组分重量 (g); TW 为样品初始总重量 (g)。

1.4 挥发油气相色谱-质谱 (GC-MS) 分析

色谱条件参考文献 [8-9], 进行相应调整。气相色谱条件: DB-23 石英毛细管色谱柱 (60 mm×0.25 mm×0.25 μm); 载气为高纯度氦气 (99.9995%), 恒定流量为 1.0 mL·min⁻¹; 进样量为 1 μL; 分流比为 20:1; 程序升温: 从 40℃开始 (保持 3 min), 以 50℃·min⁻¹ 升温到 200℃, 接着 10℃·min⁻¹ 升温到 280

℃ (保持 5 min); 进样口温度为 250℃, 气相色谱-质谱接口温度 280℃。

质谱条件: EI 离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度为 280℃, 全扫描方式, 质量扫描范围为 20~500 amu。

2 结果与分析

2.1 不同分子蒸馏条件下的结果分析

称取细辛原油 434.14 g 进行上样, 一级分子蒸馏得到一级重组分 (RF₁) 和一级轻组分 (DF₁);

表 1 不同分子蒸馏条件下馏分物结果

分子蒸馏 Molecular distillation		进样量 Sample size	重组分(RF)	轻组分(DF)
一级分子蒸馏	重量/g Weight	434.14	130.62 (RF ₁)	296.52 (DF ₁)
First-stage molecular distillation	得率/% (w/w) Yield			68.30
二级分子蒸馏	重量/g Weight	130.62 (RF ₁)	69.23 (RF ₂)	57.63 (DF ₂)
Second-stage molecular distillation	得率/% (w/w) Yield		15.95	13.27
3 组分总重/g Total weight of three components			423.38	
得率/% (w/w) Yield			97.52	

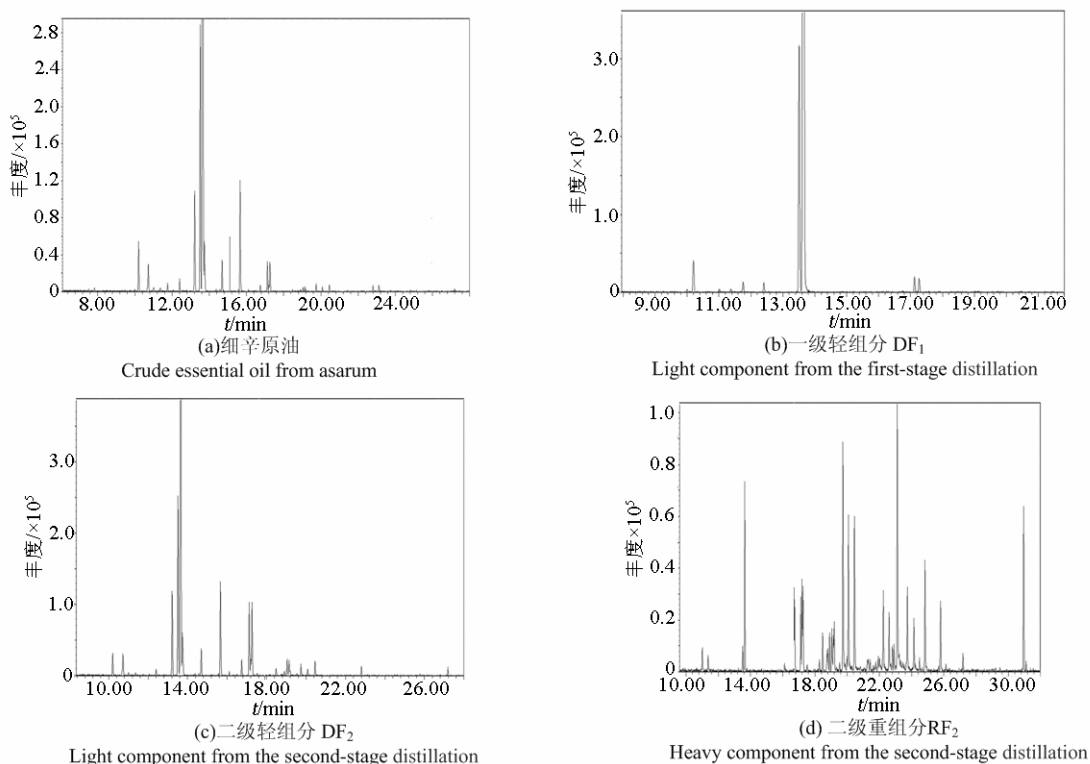


图 2 细辛原油及 3 部分馏分物 (DF₁, DF₂ 和 RF₂) 总离子流图

Figure 2 GC-MS total ion chromatograms of crude essential oil and three fractions (DF₁, DF₂ and RF₂) of *Asarum* obtained by molecular distillation

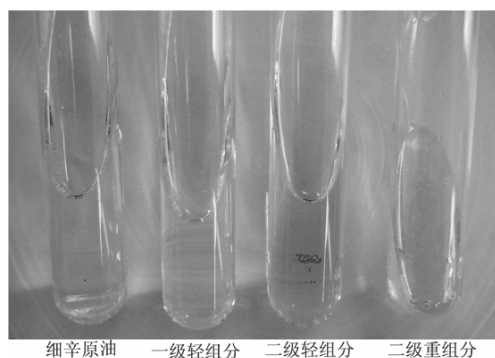


图 3 细辛油各组分外观

Figure 3 Appearance of different fractions

然后对一级重组分 (RF₁) 进行二级分子蒸馏, 结果如表 1 所示。

经过二级分子蒸馏共得到 3 部分 (DF₁, DF₂ 和 RF₂), 得率分别为 68.30%、13.27%和 15.95%; 3 组分馏分物总计 423.38 g, 占总上样量的 97.52%, 分子蒸馏技术损失率极其低。

2.2 分子蒸馏各组分质谱分析结果

采用气相色谱-质谱联用仪测定细辛原油 (crude essential oil) 和 3 部分馏分物 (DF₁, DF₂ 和 RF₂), 然后利用 NIST 谱图库自动检索, 并查阅相关标准

图谱对照分析, 得出相应的化学成分, 经观察、测定和分析得到的各部分的具体成分如下面的图 2、图 3 和表 2 所示。

图 2 为细辛原油及 3 部分馏分物的质谱图。通

过该离子流图可以看出, 各部分成分的数量及含量差异显著。二级重组分中成分数量明显多于原油和一级轻组分、二级轻组分, 尤其是一级轻组分中成分数量较少。

表 2 细辛原油及 3 馏分物成分

Table 2 The contents of volatile components in three fractions and crude essential oil

序号 No.	时间 Time	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对含量% Relative amount			
				细辛原油 Crude essential oil	细辛 一级轻 DF1	细辛 二级轻 DF2	细辛 二级重 RF2
1	10.204	(1R)-(+)- α 蒎烯 Pinene	C ₁₀ H ₁₆	1.71	1.12	1.12	
2	10.724	莜烯 Camphene	C ₁₀ H ₁₆	1.06		1.31	
3	11.014	3-丁烯酸甲酯 3- Methyl crotonate	C ₅ H ₈ O ₂				0.95
4	11.370	2-己醇 2- hexyl alcohol	C ₆ H ₁₂ O		0.12		0.74
5	11.757	β -蒎烯 β -pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.29	0.34		
6	13.213	4-萜烯醇 4-terpene alcohol	C ₁₀ H ₁₈ O	3.86		4.68	
7	13.509	邻异丙基甲苯 1-methyl-2-isopropylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	9.09	8.93	8.85	0.93
8	13.642	右旋萜二烯 α -Limonene	C ₁₀ H ₁₆	74.22	88.97	63.44	7.71
9	13.739	桉叶油醇 Eudesmol	C ₁₀ H ₁₈ O	2.03		2.39	
10	14.694	α -水芹烯 α -phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	1.07		1.29	
11	15.660	萜品油烯 Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	3.72		4.67	
12	16.736	1,3-环庚二烯 1,3- cycloheptadiene	C ₇ H ₁₀			0.77	2.94
13	17.116	(R)-氧化柠檬烯(R)-oxidized limonene	C ₁₀ H ₁₆ O	0.97		3.73	3.13
14	17.201	1,3-二甲基-4-乙基苯 1,3-dimethyl-4-ethylbenzene	C ₁₀ H ₁₄				3.73
15	17.261	3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯-4-酮 3,3,6-trimethyl-1,5-heptadiene-4-ketone	C ₁₀ H ₁₆ O	1.23	0.51	4.74	3.89
16	18.476	3,4-二甲基-1-戊炔-3-醇 3,4-dimethyl-1-pentyne-3-alcohol	C ₇ H ₁₂ O			0.35	1.66
17	18.748	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇 2-(4- methylphenyl) propyl-2-glycol	C ₁₀ H ₁₄ O				0.97
18	18.808	1,1-二环戊烯 1,1-dicyclopentadiene	C ₁₀ H ₁₄				0.94
19	18.911	异松油烯 Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆				1.75
20	19.140	α -松油烯 α -terpinene	C ₁₀ H ₁₆			0.95	1.53
21	19.189	3-甲基-2-丁烯醛 3-methyl-2- butenal	C ₅ H ₈ O				2.21
22	19.733	α -松油醇 α -terpilenol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.25		0.57	10.13
23	20.077	L-香芹醇 L-carveol	C ₁₀ H ₁₆ O			0.34	7.25
24	20.452	左旋香芹酮 L(-)-carvone	C ₁₀ H ₁₄ O	0.24		0.74	7.09
25	21.267	3,5-二甲基-2-环己烯-1-酮 3,5-dimethyl-2-cyclohexene-1-ketone	C ₈ H ₁₂ O				0.66
26	21.316	右旋香芹酮 D(-)-carvone	C ₁₀ H ₁₄ O				0.44
27	22.240	(S)-顺马鞭草烯醇(S)-verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O				3.91
28	22.603		C ₁₀ H ₁₆				2.59
29	22.899	3,7,11-三甲基-2,6,10-十二烷三烯-1-醇 3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrien-12-ol	C ₁₅ H ₂₆ O				1.16
30	23.110	叶绿醇 Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	0.24			12.58
31	23.732		C ₁₀ H ₁₆ O				4.34
32	24.826	(R)-氧化柠檬烯(R)-oxidized limonene	C ₁₀ H ₁₆ O				5.25
33	25.799	小茴香酮 Fenchone	C ₁₀ H ₁₆ O				3.67
34	26.131	石竹烯 Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄				0.29
35	30.953	百秋李醇 Patehouli aleoha	C ₁₅ H ₂₆ O				7.55

图 3 为细辛各组分外观图。由图 3 可直观看到一级轻组分和二级轻组分基本为无色, 细辛原油具有轻微黄色, 而二级重组分颜色较深。这可能是由

于一级轻组分和二级轻组分成分多为无色挥发性成分, 而二级重组分含有较多的脂肪酸、蜡质, 以及脂溶性色素等成分。韩亚明等^[10]研究肉桂油得出相

似结论,肉桂油精制前为深黄色,精制后为浅黄色、透明,而三级馏分物颜色为深红棕色。翁少伟等^[11]利用分子蒸馏精制杭白菊精油,100℃精制后,残留物为棕色蜡块。

由表2可知,根据质谱结果,以面积归一法测得挥发油各组分峰面积及相对百分含量,相对含量在2%以上成分共确定35种,3部分馏分物(一级轻组分、二级轻组分和二级重组分)和原油中组分数量分别为6、16、28和14种;而且不同组分中成分数量及浓度差异显著。利用分子蒸馏对原油进行拆分,可以纯化挥发油中组分,一级轻组分只检测到6种物质,右旋萜二烯的相对含量达到了88.97%;而二级重组分中却检测到28种物质,其中多为含量较低的物质。陈燕奎等^[12]利用水蒸气蒸馏法、超临界二氧化碳萃取法提取北细辛的挥发油,初步鉴定出36个成分,其中水蒸气蒸馏法29个,超临界二氧化碳萃取法23个,相同的成分有16个,其主要成分及相对含量存在一定差异。陈巍等^[13]研究北细辛油进行减压分馏,低沸程(80℃以下)的馏分(1号油);中沸程馏分(80~140℃)(2号油);高沸程馏分(140℃以上)(3号油)。从GC-MS分析结果发现,1号油与2号油所含化合物种类基本相同,1号油 α -蒎烯、 β -蒎烯、3-萜烯等轻组分含量比较大,2号油这3种成分含量减少,但3,5-二甲氧基甲苯、黄樟醚、1,2-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯(甲基丁香酚)含量增加,3号油与1、2号油所含化合物种类有较大区别,3,5-二甲氧基甲苯含量比2号油略有减少,黄樟醚含量略有增加,1,2-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯(甲基丁香酚)增加明显。曾虹燕等^[3]通过GC-MS分析水蒸气蒸馏所得的辽细辛挥发油共分离出29个峰,鉴定出20种成分,占其挥发油总相对含量的92.96%(以峰面积计);挥发油中有10种相同成分(其主要成分甲基丁香酚(Methyl eugenol)、黄樟醚(Satrole)、爱草醚(Estragole)和3,5-二甲氧基甲苯(3,5-Dimethoxy toluene))。

以上结果表明,利用分子蒸馏能有效的对细辛原油中不同组分进行拆分,已达到不同组分纯化的目的,为不同组分的利用提供保证。

3 结论

利用分子蒸馏技术对细辛原油进行拆分,共分为二级,一级蒸发温度为(30±0.2)℃,真空度(5.0±0.2)mbar;二级蒸发温度为(60±0.2)℃,真空度(5.0±0.2)mbar。2级进样温度均为30℃,冷凝水温度为10

℃,刮膜转速150 r·min⁻¹。

样品总量434.14 g;一级轻组分296.52 g,所占质量比为68.30%;二级轻组分57.63 g,所占质量比为13.27%;二级重组分69.23 g,所占质量比为15.95%。3组分馏分物总回收率达到了97.52%,分子蒸馏技术损失率极低。

对原油和3部分馏分物分别进行GC-MS分析,共检测出35个化合物,主要成分为右旋萜二烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、4-萜烯醇、桉叶油醇、萜品油烯、L-香芹醇等;3部分馏分物(一级轻组分、二级轻组分和二级重组分)和原油中组分数量分别为6、16、28和14种,由此可知,通过分子蒸馏能提高一些成分的浓度,有利于成分的分析;而且不同组分中成分数量及浓度差异显著。以上结果表明分子蒸馏技术能有效对原油成分进行拆分,为挥发油的充分利用提供新的理论基础。

参考文献:

- [1] 杜成智,陈玉萍,覃洁萍,等.不同产地细辛挥发油的GC-MS分析[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(7):57-59.
- [2] 杨厚玲,邱琴,陈婷婷,等.不同方法提取的北细辛挥发油的气质联用成分分析[J].中国药学杂志,2007,42(13):1031-1033.
- [3] 曾虹燕,金永钟,包罗涛,等.不同方法提取的辽细辛挥发油指纹图谱分析[J].测试技术学报,2004,18(3):232-236.
- [4] 潘红亮,欧阳天贽.水蒸气蒸馏法和超声辅助提取法提取华细辛挥发油的比较[J].食品科学,2011,32(10):190-193.
- [5] 张峰,付绍平,徐青,等.细辛GC指纹图谱的初步研究[J].中国中药杂志,2004,29(5):411-413.
- [6] 于泓鹏,吴克刚,吴彤锐,等.超临界CO₂流体萃取-分子蒸馏提取丁香精油的研究[J].林产化学与工业,2009,29(5):74-78.
- [7] 谢静,阚建全.分子蒸馏技术纯化花椒籽油中 α -亚麻酸的研究[J].食品工业科技,2010(10):294-299.
- [8] 张峰,付绍平,徐青,等.细辛GC指纹图谱的初步研究[J].中国中药杂志,2004,29(5):411-413.
- [9] 段鹤君,付朝晖.细辛挥发油化学成分研究[J].中药材,2010,33(4):562-565.
- [10] 韩亚明,蒋林,黄正恩,等.广西、云南产肉桂油化学成分及分子蒸馏技术纯化研究[J].中南药学,2005,3(4):215-218.
- [11] 翁少伟,陈建华,黄少烈,等.超临界CO₂萃取及分子蒸馏技术联用提取分离杭白菊精油[J].广东化工,2008,35(4):68-71.
- [12] 陈燕奎,刘秋琼,王建壮,等.三种不同方法提取北细辛挥发油的成分分析[J].中药材,2013,36(9):1447-1451.
- [13] 陈巍,武州,樊晖,等.北细辛挥发油不同馏分的GC-MS分析研究及急性毒性评价[J].亚太传统医药,2012,8(5):21-23.