

不同方法提取樟树落叶挥发油的比较

黎 莉,吕 萌,方继德,巨修练,刘 恋,顾 芸,胡云飞,邓 斌

[武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室,
环境与化工清洁生产实验教学中心(国家级),湖北 武汉 430074]

摘 要:采用水蒸气蒸馏法(HD)、微波辅助-水蒸气蒸馏法(MAHD)和微波无溶剂提取法(SFME)提取樟树落叶挥发油,用气相色谱-质谱及峰面积归一化法对挥发油成分进行分析鉴定.实验结果表明,3种方法提取的挥发油提取率接近,水蒸气蒸馏法为 0.98%,微波辅助-水蒸气蒸馏法为 1.12%,微波无溶剂提取法则为 1.04%.3种方法提取的挥发油共鉴定出 29 种化合物,单萜类氧化物和倍半萜氧化物为挥发油的主要成分;HD 所得挥发油中香樟醇、桉树叶醇、樟脑和 α -松油醇的质量分数分别为 25.58%、21.26%、16.79% 和 11.19%,MAHD 为 26.29%、28.72%、15.64% 和 10.16%,SFM 为 17.74%、17.74%、17.74% 和 12.46%.不同方法提取的樟树落叶挥发油提取率及成分总体相近,但也存在一定差异,这为进一步开发利用樟树落叶提供了一定的实验依据.

关键词:微波辅助水蒸气蒸馏;微波无溶剂提取;气相色谱-质谱法;樟树;挥发油

中图分类号:TQ460.6

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.12.008

0 引 言

樟树 [*Cinnamomum camphora* (L.) Presl] 系樟科樟属常绿乔木植物,在我国资源丰富,主要分布在长江以南及西南各省区;全株各部分均可供药用,具有祛风散寒,消肿止痛,强心镇痉,杀虫等作用^[1].樟树的根、茎、叶、枝和果均富含挥发油,挥发油的化学成分是重要的化工原料,被广泛应用于医药、轻工、食品和香料等行业.

溶液萃取法^[2]、水蒸气蒸馏^[3]、同时蒸馏萃取法^[4]是目前最常用的提取精油的方法,而传统方法从植物中提取精油面临的主要问题是最终产品的品质不高和质量不稳定.较低的提取效率、热不稳定性成分的损失、不饱和成分的热分解和水解反应以及溶剂的残留都是这些传统方法难以避免的.另外,传统方法都消耗大量的能源并耗时巨大.所以,一些新技术引入植物精油提取行业.

微波具有良好的选择加热性和穿透性,已广泛应用于精油的分离和分析.微波辅助提取是指使用适合的溶剂在微波反应器中从天然药用植物^[5]、矿物^[6]、动物组织^[7]中提取各种化学成分.与传统的方式相比,保持热效应的同时引入微波能,利用微波的穿透性加快提取速率.而微波无溶剂提取法这种新技术,则是在大气条件下利用微

波干燥新鲜的原料(如果材料干燥则需要浸泡一段时间),加热植物原料本身所含的水分从而达到提取的目的.微波无溶剂提取已经应用于多种香料^[8]、中草药^[9].

本研究以樟树落叶为原料,分别采用传统水蒸气蒸馏(HD)、微波辅助-水蒸气蒸馏法(MAHD)、无溶剂微波提取法(SFME)提取挥发油,通过气相色谱-质谱法(GC-MS)分析测定其化学成分,考察了不同方法提取的挥发油的品质和提取率,分析了主要成分变化及其可能的原因,为微波技术进一步应用于植物挥发油的提取奠定了一定的基础.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

NJL07-3 型实验专用微波炉(南京杰金微波设备有限公司),Finnigan Trace GC-MS 气相色谱-质谱联用仪(美国热电菲尼根质谱公司).挥发油提取器(天津玻璃仪器厂,符合 2010 年版中华人民共和国药典有关标准).樟树落叶于 2010 年 10 月采自武汉工程大学校园内(含水质量分数约 60%),产地为湖北武汉,经中南民族大学万定荣教授鉴定,樟树叶为樟科樟属常绿大乔木樟树 *Cinnamomum camphora* (L.) Presl 的落叶.无水

Na_2SO_4 (分析纯,天津博迪化工有限公司生产). 蒸馏水为武汉工程大学化工与制药学院自制.

1.2 挥发油的提取

1.2.1 水蒸汽蒸馏 (Hydro-distillation, HD)

准确称取樟树落叶样品 20.00 g, 剪碎至 1 cm^2 后置于 500 mL 圆底烧瓶中, 再加入 300 mL 蒸馏水, 按常规水蒸汽蒸馏法提取至冷凝器中挥发油含量不再增加. 收集上层油相, 加入 Na_2SO_4 干燥后, $4\text{ }^\circ\text{C}$ 储藏备用.

1.2.2 微波辅助水蒸汽蒸馏 (Microwave assisted hydro-distillation, MAHD) 准确称取樟树落叶样品 20.00 g, 剪碎至 1 cm^2 后置于 500 mL 圆底烧瓶中, 再加入 300 mL 蒸馏水. 在微波功率为 500 W 的情况下, 连续进行微波辅助蒸馏, 直到冷凝器中挥发油含量不再增加为止. 收集上层油相, 加入 Na_2SO_4 干燥后, $4\text{ }^\circ\text{C}$ 储藏备用.

1.2.3 微波无溶剂提取 (Solvent-free microwave extraction, SFME) 准确称取樟树落叶样品 20.00 g, 剪碎至 1 cm^2 后置于 500 mL 圆底烧瓶中, 再加入 300 mL 蒸馏水. 在微波功率为 300 W 的情况下, 连续进行微波无溶剂蒸馏, 直到冷凝器中挥发油含量不再增加为止. 收集上层油相, 加入 Na_2SO_4 干燥后, $4\text{ }^\circ\text{C}$ 储藏备用.

1.3 气相色谱-质谱条件

1.3.1 气相色谱条件 Finnigan Trace GC-MS 气相色谱-质谱联用仪, 色谱柱为: DB-1 色谱柱 ($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}, 0.25\text{ }\mu\text{m}$); 柱温 $60\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$, 程序升温 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 恒温 3 min; 进样量为 $0.06\text{ }\mu\text{L}$, 分流比 25:1, 进样口温度 $220\text{ }^\circ\text{C}$, 接口温度为 $220\text{ }^\circ\text{C}$, 载气为高纯氦气 (99.999%), 流量: $0.9\text{ mL}/\text{min}$, 压力 0.4 MPa .

1.3.2 质谱条件: EI 离子源; 电子能量 70 eV; 分子量扫描范围 $35\sim 550\text{ amu}$. 用二氯甲烷分别稀释 HD, MAHD, SFME 三种方法所得的樟树落叶挥发油, 按照上述实验参数进行 GC-MS 分析.

2 结果与讨论

2.1 三种提取方法对挥发油提取率的比较

按上述实验条件对樟树叶挥发油进行提取和分析测定, 樟树叶挥发油的提取率及性状见表 1.

由表 1 可知, 三者的提取率接近, 无明显差异, 但由于微波技术的应用, 时间消耗明显降低, 挥发油品质也有所提高. 时间从 HD 6 h 缩短为 MAHD 40 min, 而 SFME 更短只需 20 min, 仅为 HD 法的 1/18. 提取时间的明显缩短能大幅度降低能耗, 同时挥发油的品质也有所改善, 由淡黄色

变成无色透明状.

表 1 不同提取方法对挥发油品质及提取率的影响

Table 1 Effects on quality and extraction yield of volatile oil of different methods

蒸馏方法	提取时间	挥发油香味及外观	挥发油提取率/%
HD	6 h	淡黄浓郁有特殊香味液体	0.98
MAHD	40 min	无色有浓郁特殊香味透明液体	1.12
SFME	20 min	无色有刺激香味透明液体	1.04

2.2 挥发油成分测定

经 GC-MS 分析鉴定, 通过谱库 NIST04 检索及文献查阅, 确认了 29 种化学成分, 用峰面积归一化法确定各化学成分的相对含量 (表 2).

2.3 挥发油成分分析和比较

由表 2 可知, HD, MAHD, SFME 三种不同的方法的樟树叶挥发油的主要成分基本相同, 其中以单萜类含氧化合物为主, 分别为 79.94% (HD), 84.23% (MAFD), 71.99% (SFME). HD 法所得的挥发油共鉴定出 21 种化合物, 主要为香樟醇 25.58%, 桉树叶醇 21.26%, 樟脑 16.79%, α -松油醇 11.19%. MAHD 法所得挥发油共鉴定出 19 种化合物, 主要为桉树叶醇 28.72%, 香樟醇 26.29%, 樟脑 15.64%, α -松油醇 10.16%. SFME 法所得挥发油共鉴定出 25 种化合物, 主要为桉树叶醇 17.74%, 香樟醇 17.74%, 樟脑 17.74%, α -松油醇 12.46%.

从实验结果可知, 在单萜类含氧化合物方面 HD 法与 MAHD 法得到的成分接近, 桉树叶醇和香樟醇得率 MAHD 法略大于 HD 法, 而在樟脑和蒎醇方面 HD 法优于 MAHD 法. 另外 SFME 法所得挥发油与另外两种方法所得挥发油成分有较大差异, 除樟脑得率相近外, 其余成分得率均低于其他两种方法所得挥发油. 在单萜类化合物方面, SFME 法 (14.24%) 明显优于 HD 法 (4.97%) 与 MAHD 法 (5.91%), 不仅质量分数上 SFME 法有优势, 而且种类上 SFME 法也有明显的优势, SFME 法有 9 种单萜类化合物, 而其他两种方法只有 5 种. 在倍半萜类化合物方面, SFME 法也同样优势明显, 种类和质量分数均多于其他两种方法. 值得注意的是质量上 MAHD 法 (1.39%) 所得比 HD 法 (0.75%) 所到接近大了一倍. 在倍半萜类含氧化合物方面, HD 法得率最高 (14.53%), SFME 法次之 (11.12%), MAHD 法最低 (8.49%).

表 2 不同方法对挥发油化学成分的影响
Table 2 Effects on chemical constituents of volatile oil of different methods

编号	保留时间/min	化合物	分子式	相对分子质量	HD 法 /%	MAHD 法/%	SFME 法/%
1	6.022	3-崖柏烯 3-Thujene	C ₁₀ H ₁₆	136			0.63
2	6.216	α-蒎烯 Alpha-pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.54	0.72	2.51
3	6.673	莰烯 camphene	C ₁₀ H ₁₆	136			1.18
4	7.499	侧柏烯 pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	2.91	3.46	3.81
5	7.519	β-蒎烯 β-pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.68	0.75	
6	7.976	月桂烯 Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.48	0.48	1.49
7	8.831	2-萜烯 3-carene	C ₁₀ H ₁₆	136			1.33
8	9.356	萜品烯 terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.36	0.5	0.65
9	10.192	3-萜烯 3-carene	C ₁₀ H ₁₆	136			1.83
10	10.26	萜品油烯 terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	136			0.81
11	10.494	顺式-β-萜品醇 Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.65		0.65
12	11.194	桉树叶醇 Eudesmol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	21.26	28.72	17.74
13	11.592	香樟醇 Camphor alcohol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	25.58	26.29	17.74
14	11.758	3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇 3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154		0.32	
15	13.099	樟脑 camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	152	16.79	15.64	17.74
16	13.731	(+)-莰醇 d-borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.41	1.08	
17	14.071	(-)-4-萜品醇 (-)-4-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.86	2.02	5.66
18	14.557	α-松油醇 Alpha-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	11.19	10.16	12.46
19	20.702	甲基丁香酚 Methyl eugenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178	1.01	0.54	0.79
20	21.198	1-石竹烯 1-caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.41	0.97	1.21
21	22.111	α-石竹烯 α-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.34	0.42	0.78
22	22.85	大根香叶烯 Germacrene	C ₁₅ H ₂₄	204			0.35
23	22.996	b-桉叶烯 selinene	C ₁₅ H ₂₄	204			0.31
24	23.2	异丁香酚甲醚 MMethyl isoeugenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178	3.03	2	3.16
25	24.561	榄香醇 elemol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.5		
26	24.882	反式-橙花叔醇 Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	4.7	2.73	3.67
27	25.329	匙桉醇 spastulenol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.19	0.67	0.9
28	27.186	匙叶桉油烯醇 Spathulenol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.35		0.34
29	28.917	蛇床-6-烯-4-醇 selina-6-en-4-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	3.75	2.55	2.26

因此实际应用时可以根据不同要求采用不同工艺. MAHD 法更适合于提取富含单萜类含氧化合物的挥发油. SFME 法对单萜类物质提取具有独特的效果,与其他两种方法相比,提取率最高,萜类种类也最多,SFME 法有 13 种,MAHD 法和 HD 法各有 7 种. 对于倍半萜类氧化物而言,HD 法有一定优势. 当 MAHD 法和 HD 法提取的挥发油成分和得率比较接近时,考虑到 MAHD 法大幅

减少了反应时间,大大降低了能耗,MAHD 法无疑明显优于 HD 法.

三种方法得到的主要成分相似,但是在其他成分上却差异明显. 原因可能有两点:一个原因是由于 HD 的提取时间最长(6 h),能更好的提取高沸点的化合物;二是微波对提取过程的影响. HD 法中挥发油是在热效应的影响下在原料中从内向外扩散,再扩散进水中,再由水蒸气携带出来,因

此挥发油中就偏向于极性大的成分,即高沸点的化合物。而 MAHD 法不仅利用了热效应,同时利用微波的穿透性使挥发油从物料内向外扩散的速率大大加快,因而 MAHD 法提取效率明显高于 HD 法,大大减少了时间,同时可以得到更多极性稍小的成分。SFME 则是直接加热物料内部的水分,直接使细胞产生裂纹或者孔洞,挥发油直接随水分子气化,一起进入冷凝器,因此效率更高,耗时更短,同时极性小的成分远远多于另外两种。

3 结 语

微波技术应用于樟树挥发油提取工艺使提取时间大幅缩短,大大提高了提取效率,并降低了能源。并且提取率相对于传统技术略微上升,挥发油品质有所提高。通过 GC-MS 分析,笔者发现水蒸气蒸馏法,微波辅助-水蒸气蒸馏法,微波无溶剂提取法三者所得挥发油的主要成分相近,但是其他成分差距明显。水蒸气蒸馏法更适合于提取沸点高,极性大的物质,微波辅助-水蒸气蒸馏法适合于单萜类氧化物,微波无溶剂提取法更适合于提取不含氧萜类物质。

致 谢

感谢武汉工程大学化工与制药学院提供的实验平台。

参考文献:

- [1] 詹亚华. 药用植物学[M]. 北京:中国医药科技出版社,1998:184.
ZHAN Ya-hua. Medicinal botany [M] Beijing: The medicine science and technology press of China, 1998:184. (in Chinese)
- [2] 张艳,全其根. 桂皮精油的提取及其化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中国农学通报. 2012,28(9):264-269.
ZHANG Yan, TONG Qi-gen. Extraction and chemical composition GC-MS analysis of cinnamon essential oil [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2012,28(9):264-269. (in Chinese)
- [3] 杨靖,黎莉,戴立珍,等. 白玉兰种子挥发油成分的 GC-MS 分析[J]. 武汉工程大学学报, 2010,32(3): 47-48.
YANG Jing, LI Li, DAI Li-zhen, et al. Study on constituents of volatile oils from the seeds of

- Magnolia denudate Desr [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2010, 32(3): 47-48. (in Chinese)
- [4] 刘亚州,李茂昌,张承聪,等. 香樟树叶挥发油的化学成分研究[J]. 分析试验室, 2008,27(1):88-92.
LIU Ya-zhou, LI Mao-chang, ZHANG Cheng-cong, et al. Study on the chemical constituents of the volatile oil from cinamomum camphor leaves [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(1):88-92. (in Chinese)
- [5] 凤兰,杨东旭,许维国,等. 水蒸气蒸馏法与微波辅助萃取法提取菱角挥发油的比较研究[J]. 时珍国医国药, 2010,21(4):927-928.
- [6] 李亮星,黄茜琳. 微波辅助硫酸浸出红土镍矿的研究[J]. 中固有色冶金, 2012(2):83-84.
LI Liang-xing, HUANG Xi-li. Study on microwave-assisted sulfuric acid leaching of laterite nickel ore [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, (2): 83-84. (in Chinese)
- [7] 李雅晶,胡福良,陆旋,等. 蜂胶中挥发性成分的微波辅助提取工艺研究及中国蜂胶、巴西蜂胶挥发性成分比较[J]. 中国食品学报. 2011,11(5):93-97.
LI Ya-jing, HU Fu-liang, LU Xuan, et al. Study on microwave-assistant extraction technology of volatiles from propolis and comparison of volatile composition of Chinese and brazilian propolis [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2011,11(5):93-97. (in Chinese)
- [8] 邹小兵,陶进转,喻彦林,等. 微波辅助提取花椒挥发油的动力学及成分分析[J]. 高校化学工程学报, 2011,25(4):70-706.
ZOU Xiao-bing, TAO Jin-zhuan, YU Yan-lin, et al. The kinetic and composition analysis for microwave assisted extraction of essential oil from zanthoxylum bungeanum maxim [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2011,25(4):70-706. (in Chinese)
- [9] 王平,柯敏,王妙冬,等. 微波提取温莪术挥发油及其成分分析[J]. 高校化学工程学报, 2008,22(2): 299-233.
WANG Ping, KE Min, WANG Miao-dong, et al. Microwave-assistant extraction and composition analysis of essential oil from rhizoma curcuma [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2008,22(2):299-233. (in Chinese)

(下转第 57 页)