

水蒸馏与CO₂超临界法提取杠香挥发油成分对比分析

陈晓庆¹, 张丹雁², 范紫颖², 班梦梦², 曾业达², 杨丽²

(1. 广州中医药大学第一附属医院药学部, 广东广州 510405; 2. 广州中医药大学中药学院, 广东广州 510006)

摘要:【目的】对比分析杠香挥发油不同提取方式的优劣及其提取化学成分的异同, 为寻找不同应用途径的精油及相关副产品生产提供科学方法和依据。【方法】分别采取水蒸气蒸馏法、二氧化碳(CO₂)超临界流体萃取法提取杠香的挥发油, 测定提取率, 应用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术进行挥发油化学成分对比分析。【结果】CO₂超临界法提取时间短, 提取率高, 挥发油色泽稍深, 提取所剩粉渣仍存香气, 可用做熏香产品基础原料, 但经济成本高; 水蒸馏法经济成本低, 其提取所得挥发油色泽浅, 透明度好, 额外可获得纯露原料, 可作芳香露剂用途, 但水蒸馏法提取时间长, 提取率低。经GC-MS检测技术分析, 水蒸馏油检出39个组分, 超临界油检出25个组分。两者共有组分13个, 其相对百分含量有一定差异, 但主要成分类型均为醇类、酯类及烯类, 主成分均为橙花叔醇。【结论】应用水蒸气蒸馏法、CO₂超临界流体萃取法提取杠香挥发油各有优势。可根据杠香提取精油用途合理选择不同提取方法生产不同类型的挥发油产品及不同用途副产品。

关键词: 杠香; 水蒸气蒸馏法; CO₂超临界流体萃取法; 挥发油; 成分分析

中图分类号: R284.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-3213(2021)07-1462-05

DOI: 10.13359/j.cnki.gzxbtc.2021.07.028

Comparative Analysis of Volatile Oil Constituents from *Dalbergia yunnanensis* Franch. by Steam Distillation and Carbon Dioxide Supercritical Fluid Extraction methods

CHEN Xiao-Qing¹, ZHANG Dan-Yan², FAN Zi-Ying²,
BAN Meng-Meng², ZENG Ye-Da², YANG Li²

(1. Dept. of Pharmacy, the First Affiliated Hospital of Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510405 Guangdong, China; 2. School of Pharmaceutical Medicine, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006 Guangdong, China)

Abstract: Objective To compare and analyze the pros and cons of different extraction methods of volatile oil from *Dalbergia yunnanensis* Franch. and the similarities and differences of the extracted chemical constituents, so as to provide scientific methods and basis for the production of essential oils and related by-products for different usages.

Methods Steam distillation and carbon dioxide (CO₂) supercritical fluid extraction methods were used to extract the volatile oil from *Dalbergia yunnanensis* Franch., respectively, and the extraction rate was determined. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technology was used to compare and analyze the chemical constituents of the volatile oil. **Results** The CO₂ supercritical extraction time was shorter, and extraction rate was higher. The color of the volatile oil was slightly darker, and the remaining powder residue still had aroma, so it could be used as the basic raw material of incense products, but the economic cost was higher. The economic cost of steam distillation method was lower, and the volatile oil obtained by steam distillation had light color and good transparency. The pure dew raw material additionally obtained could be used as an aromatic dew agent, however, the time for steam distillation extraction was longer, and the extraction rate was lower. After analysis by GC-MS, 39 volatile oil constituents were found by steam distillation method, 25 volatile oil constituents were found by CO₂ supercritical extraction method. This showed 13 common volatile oil constituents, there being certain difference in

收稿日期: 2021-01-15

作者简介: 陈晓庆(1986-), 女, 硕士, 主管中药师; E-mail: chenxiaqing86@163.com

通讯作者: 张丹雁(1964-), 女, 硕士, 教授; E-mail: danyan64@gzucm.edu.cn

基金项目: 广东省中药材保护品种质量体系构建项目(编号: E2-6212-19-112-004)

relative percentage contents between the two volatile oils, but the main constituent types were alcohols, esters and alkenes, and the main constituent was nerolidol. **Conclusion** The steam distillation and CO₂ supercritical fluid extraction methods for volatile oil from *Dalbergia yunnanensis* Franch. have their own advantages, so which method is supposed to be reasonably selected to produce different types of volatile oil products and by-products according to the usages of essential oils from *Dalbergia yunnanensis* Franch..

Keywords: *Dalbergia yunnanensis* Franch.; steam distillation; CO₂ supercritical fluid extraction; volatile oil; constituent analysis

杠香, 为豆科黄檀属植物滇黔黄檀(*Dalbergia yunnanensis* Franch.)含树脂的根、根茎及藤茎, 主产于云南、四川、贵州、湖南、湖北及广西等地, 缅甸等东南亚地区亦产^[1]。产区当地少数民族常用其治疗感冒, 咳嗽, 胃肠道、心血管疾病及外伤, 《四川常用中草药》^[2]、《西昌中草药》^[3]对此均有记载。此外, 因杠香富含芳香树脂, 自古以来当地民众习惯将其用于熏香及避秽抗疫, 具有药香两用的价值。近年来, 杠香所具有的药香两用价值逐渐引起人们的关注与研究。张丹雁、范紫颖等^[4-5]先后对其原植物品种及挥发油成分进行了鉴定分析研究。本研究采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术对水蒸气蒸馏法与二氧化碳(CO₂)超临界流体萃取法提取所得杠香挥发油成分进行对比分析, 寻找相应不同用途的杠香挥发油提取方法及适宜相关副产品, 以期为杠香的综合开发利用提供参考依据, 现将研究结果报道如下。

1 材料

1.1 药品 杠香采自云南省大理市, 经广州中医药大学张丹雁教授鉴定, 为豆科蝶形花亚科黄檀属植物滇黔黄檀(*Dalbergia yunnanensis* Franch.)含树脂的香材。

1.2 仪器 SFE-24x2 二氧化碳(CO₂)超临界萃取装置、7890B-5977A 型安捷伦 GC-MS 联用仪、7693 型自动进样器(美国安捷伦有限公司)。

1.3 试剂 石油醚(色谱级, 沸程 30 ~ 60 °C, 天津市科密欧化学试剂有限公司)。

2 方法

2.1 挥发油提取^[6] 水蒸气蒸馏法参照 2015 年版《中华人民共和国药典: 四部》“通则 2204”中挥发油测定法甲法^[7]提取。以杠香 50 g 粉末, 300 mL

蒸馏水, 提取 5 h, 获得杠香水蒸馏挥发油并计算得率; CO₂超临界萃取法委托广州绿生缘公司进行, 23 MPa, 55 °C, 萃取 3 h, 获得杠香超临界挥发油并计算得率, 4 °C 保存备用。

2.2 挥发油 GC-MS 成分分析

2.2.1 GC-MS 分析条件 色谱条件: 色谱柱为 HP-5ms UI 型毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。进样口温度: 250 °C。载气: 高纯度氮气。气体流速: 0.8 mL·min⁻¹。进样量: 1 μL。分流比: 10:1。升温程序: 柱初始温度为 80 °C, 以 10 °C·min⁻¹的速率升至 140 °C; 再以 1 °C·min⁻¹的速率升至 142 °C, 保持 10 min; 再以 2 °C·min⁻¹的速率升至 150 °C, 保持 3 min; 最后以 10 °C·min⁻¹的速率升至 230 °C, 平衡时间 3 min。质谱条件: 离子源 EI。离子源温度: 230 °C。四级杆温度: 150 °C。接口温度: 280 °C。扫描范围: 50~550 m/z。溶剂: 延迟 3 min。

2.2.2 供试品的制备及测定 吸取“2.1”项下挥发油 20 μL, 2 mL 石油醚溶解混匀, 经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后, 按照“2.2.1”项下 GC-MS 条件测定供试品溶液。利用计算机自动检索功能, 将质谱结果在 NIST14 标准谱库中进行检索对照, 对挥发油化学成分进行鉴定, 并应用色谱峰面积归一化法计算各组分的相对百分含量。

3 结果

3.1 杠香挥发油 2 种提取方式对比 如表 1 所示: 水蒸馏法提取的挥发油色泽为浅黄色, 透明, 提取率为 0.9%, 可获得芳香纯露作副产品, 经济成本低; CO₂超临界法提取的挥发油色泽为黄棕色, 略透明, 提取率为 1.5%, 其药渣可二次回收利用做熏香基础粉, 但经济成本高。

表1 杠香挥发油2种提取方法的对比

Table 1 Comparison of the two extraction methods for the volatile oil from *Dalbergia yunnanensis* Franch.

提取方法	挥发油色泽	提取时间(h)	提取率(%)	相关副产品	经济成本
水蒸馏法	浅黄色, 透明	5	0.9	纯露	低
CO ₂ 超临界法	黄棕色, 略透明	3	1.5	药渣回收做香薰产品	高

3.2 2种提取方式杠香挥发油主要成分类型分析 水蒸馏法和CO₂超临界法得到的杠香挥发油GC-MS总离子流图见图1。通过计算机对色谱图进行分析:从水蒸馏挥发油中鉴定出39个成分,占其挥发油总面积的99.81%;从超临界挥发油中鉴

定出25个成分,占其挥发油总面积的100%。两者主要化学成分类型均为醇类、酯类及烯类,其中,水蒸馏挥发油中醇类成分相对百分含量达87.96%,超临界挥发油中醇类成分相对百分含量达85.00%。具体结果见表2。

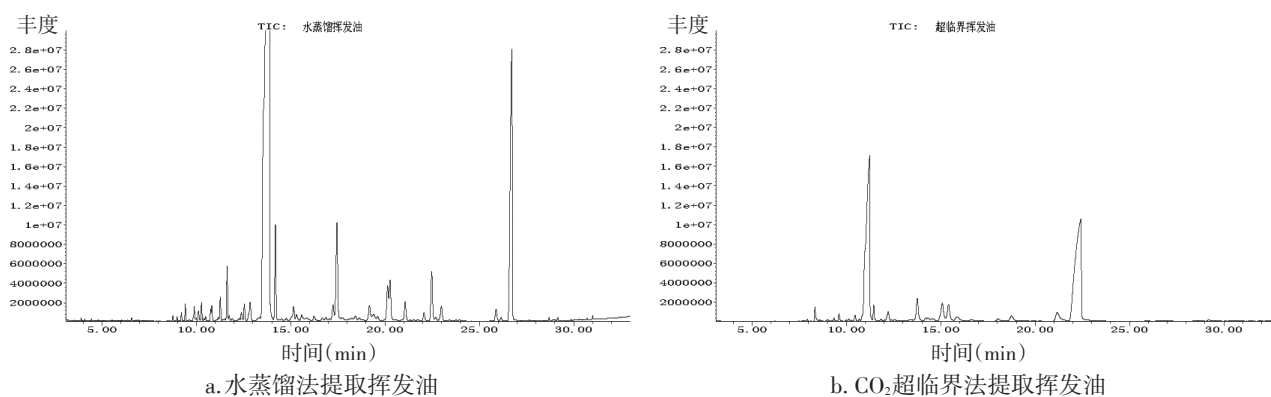


图1 2种提取方式杠香挥发油GC-MS总离子流图

Figure 1 Comparison of GC-MS total ion chromatogram of the volatile oil from *Dalbergia yunnanensis* Franch. by two extraction methods

表2 2种提方式杠香挥发油中主要成分类型分析
Table 2 Comparison of analysis of the main constituent types of the volatile oil from *Dalbergia yunnanensis* Franch. by two extraction methods

化学成分类型	水蒸馏法		CO ₂ 超临界法	
	化学成分数目(个)	相对百分含量(%)	化学成分数目(个)	相对百分含量(%)
醇类	15	87.96	15	85.00
酯类	7	3.14	2	3.57
烯类	4	5.12	3	4.63
酮类	1	0.08	—	—
其他类	12	3.71	5	6.80

3.3 不同提取方式杠香挥发油成分对比分析 化学成分分析结果显示:水蒸馏挥发油的主要成分为橙花叔醇(63.20%)、2-亚甲基-(3 β , 5 α)-胆甾烷-3-醇(12.77%)、环氧化蛇麻烯II(4.38%)、红没药醇(3.03%)、金合欢醇(2.63%)、(1RS, 4SR)-p-Menth-2-ene-1,4-diol(2.43%)、韦得醇(1.83%)、4,7,10,13-六癸烯酸甲酯(1.55%)等;超临界挥发

油的主要成分为橙花叔醇(39.30%)、(-)-异长叶醇(39.04%)、环氧化蛇麻烯II(4.45%)、5,5-dimethyl-4-(3-oxobutyl)-Spiro[2.5]octane(3.28%)、石竹素(2.72%)、Methyl-3-cis, 9-cis, 12-cis-octadecatrienoate(2.49%)、红没药醇(1.09%)、(E, E, E)-12-acetoxy-2,6,10-trimethyl-2,6,10-Dodecatrien-1-ol(1.12%)、丙酮香叶酯(1.08%)、(-)-愈创醇(1.07%)、韦得醇(0.82%)等。两者共有成分13个,主成分均为橙花叔醇,详见表3。

4 讨论

杠香富含芳香树脂,实地调研发现,杠香在民间具有较长的药香两用历史,除作内服及外用外,香业市场及民间分别用杠香粉末及其水蒸馏油、超临界油制作熏香产品用于文玩熏香、芳疗及抗疫。本团队前期研究发现,杠香水蒸馏挥发油及超临界挥发油对金黄色葡萄球菌、耐甲氧西林金黄色葡萄球菌(MRSA)、粪肠球菌均具有抑菌活性(待发表)。可见杠香挥发油开发利用前景十

表3 2种提取方式的杠香挥发油GC-MS成分分析表

Table 3 Comparison of GC-MS analysis of the volatile oil constituents from *Dalbergia yunnanensis* Franch. by two extraction methods

序号	时间 (min)	CAS	化学式	化合物名称	相对百分含量(%)	
					水蒸馏 挥发油	超临界 挥发油
1	8.34	3879-26-3	C ₁₃ H ₂₂ O	丙酮香叶酯	—	1.08
2	8.59	1000333-80-8	C ₁₆ H ₂₈ O	(-)-Isolongifolol, methyl ether	—	0.09
3	8.76	56691-74-8	C ₁₆ H ₂₂ O ₂ S	(2,6,6-三甲基环己烯-1-基)甲基磺酰苯	0.09	—
4	9.01	698365-10-5	C ₁₅ H ₂₄ O	(R,Z)-2-Methyl-6-(4-methylcyclohexa-1,4-dien-1-yl)hept-2-en-1-ol	—	0.17
5	9.22	469-61-4	C ₁₅ H ₂₄	(-)- α -雪松烯	0.15	0.07
6	9.42	546-28-1	C ₁₅ H ₂₄	(+)- β -雪松烯	0.28	0.12
7	9.64	1000336-80-3	C ₂₆ H ₄₀ O ₂	Butyl 4,7,10,13,16,19-docosahexaenoate	0.04	—
8	9.90	1000352-67-3	C ₁₆ H ₂₈ O	Farnesol (E), methyl ether	0.32	—
9	9.99	135118-51-3	C ₁₅ H ₂₄ O	[(4aS, 8S, 8aR) - 8- Isopropyl- 5- methyl- 3, 4, 4a, 7, 8, 8a-hexahydronaphthalen-2-yl]methanol	—	0.12
10	10.12	1000193-60-8	C ₁₅ H ₂₄	1,1,4a-Trimethyl-5,6-dimethylene decahydronaphthalene	0.27	—
11	10.29	107602-53-9	C ₁₅ H ₂₄ O	(3S,4aS,8aR)-1,1,3,6-Tetramethyl-3-vinyl-3,4,4a,7,8,8a-hexahydro-1H-isochromene	0.38	—
12	10.41	1000191-00-4	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	5-Hydroxymethyl-1,1,4a-trimethyl-6-methylenedecahydronaphthalen-2-ol	0.06	—
13	10.50	5956-09-2	C ₁₅ H ₂₆ O	(3R)-2,2,5a β ,9 β -Tetramethyl-3 β ,9a β -methanodecahydro-1-benzoxepin	0.09	—
14	10.68	639-99-6	C ₁₅ H ₂₆ O	(1S,2S,4R)-(-)- α , α -二甲基-1-乙炔基邻薄荷-8-烯-4-甲醇	—	0.17
15	10.77	107602-52-8	C ₁₅ H ₂₄ O	(3S,4aR,8aS)-1,1,3,6-Tetramethyl-3-vinyl-3,4,4a,7,8,8a-hexahydro-1H-isochromene	0.25	—
16	10.83	644-30-4	C ₁₅ H ₂₂	α -姜黄烯	0.31	—
17	11.17	10425-87-3	C ₁₄ H ₂₂ O	3-甲基-1-(2,4,5-三甲基-苯基)-丁醇	0.06	—
18	11.64	6892-80-4	C ₁₅ H ₂₆ O	韦得醇	1.83	0.82
19	11.75	19431-80-2	C ₁₅ H ₂₄ O	1R,5R,9S-11,11-二甲基-4,8-二亚甲基双环[7.2.0]十一烷-5-醇	0.11	—
20	11.84	35727-45-8	C ₁₅ H ₂₆ O	[1R-(1 α ,2 α ,3 β ,6 α)]-3-ethenyl-3-methyl-2-(1-methylethenyl)-6-(1-methylethyl)-Cyclohexanol	—	0.13
21	12.39	108533-24-0	C ₁₈ H ₃₀ O ₅	2-Butyloxycarbonyloxy-1,1,10-trimethyl-6,9-epidioxydecalin	0.26	0.19
22	12.55	6750-60-3	C ₁₅ H ₂₄ O	桉油烯醇	0.45	—
23	12.86	22567-36-8	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	红没药醇氧化物 A	0.80	0.53
24	13.37	1000132-11-0	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	Formic acid,3,7,11-trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-yl ester	0.22	—
25	13.88	7212-44-4	C ₁₅ H ₂₆ O	橙花叔醇	63.20	39.30
26	14.19	21473-37-0	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	(1R,4SR)-p-Menth-2-ene-1,4-diol	2.43	—
27	14.22	194607-96-0	C ₁₅ H ₂₆ O	2-((4aS,8R,8aR)-4a,8-二甲基-3,4,4a,5,6,7,8,8a-十八氢萘-2-基)丙-2-醇	—	0.39
28	14.34	552-02-3	C ₁₅ H ₂₆ O	绿花白千层醇	—	0.41
29	15.09	77143-32-9	C ₁₄ H ₂₄ O	5,5-dimethyl-4-(3-oxobutyl)-Spiro[2.5]octane	—	3.28
30	15.31	489-86-1	C ₁₅ H ₂₆ O	(-)-愈创醇	0.22	1.07
31	15.42	1139-30-6	C ₁₅ H ₂₄ O	石竹素	—	2.72
32	15.58	77-53-2	C ₁₅ H ₂₆ O	(+)-雪松醇	0.25	—
33	15.85	515-20-8	C ₁₅ H ₂₄ O	木香醇	0.23	—
34	16.24	1139-17-9	C ₁₅ H ₂₆ O	(-)-异长叶醇	0.38	39.04
35	16.68	1000374-18-0	C ₁₅ H ₂₆ O	α -acorenol	0.31	0.33
36	17.45	19888-34-7	C ₁₅ H ₂₄ O	环氧化蛇麻烯 II	4.38	4.45
37	18.03	24034-73-9	C ₂₀ H ₃₄ O	香叶基香叶醇	—	0.52
38	18.42	1000412-41-4	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	Bisabolol oxide B	0.17	—

(续表3)

序号	时间 (min)	CAS	化学式	化合物名称	相对百分含量(%)	
					水蒸馏 挥发油	超临界 挥发油
39	18.65	1000197-43-8	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	2-Naphthalenol, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 7-octahydro-1, 4a-dimethyl-7-(2-hydroxy-1-methylethyl)	0.09	—
40	18.75	93787-91-8	C ₁₇ H ₂₈ O ₃	(E,E,E)-12-acetoxy-2,6,10-trimethyl-2,6,10-Dodecatrien-1-ol	—	1.12
41	19.18	1000336-36-7	C ₁₇ H ₂₆ O ₂	4,7,10,13-六癸烯酸甲酯	1.55	—
42	19.40	1000374-17-9	C ₁₅ H ₂₆ O	7-epi-cis-sesquisabinene hydrate	0.41	—
43	19.61	1000333-59-4	C ₂₄ H ₄₀ O ₂	10,12-Tricosadiynoic acid, methyl ester	0.33	—
44	20.27	515-69-5	C ₁₅ H ₂₆ O	红没药醇	3.03	1.09
45	22.48	4602-84-0	C ₁₅ H ₂₆ O	金合欢醇	2.63	0.32
46	22.68	86917-79-5	C ₁₅ H ₂₂ O	Eudesma-3,11-二烯-2-酮	0.08	—
47	22.99	56192-70-2	C ₁₅ H ₂₂ O	(Z)- α -Atlantone	0.59	—
48	23.43	1000336-72-2	C ₂₃ H ₃₆ O ₂	i-Propyl-5,8,11,14,17-eicosapentaenoate	0.04	—
49	25.88	1000336-38-4	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	Methyl-3-cis,9-cis,12-cis-octadecatrienoate	0.90	2.49
50	26.72	22599-96-8	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	2-亚甲基-(3 β ,5 α)-胆甾烷-3-醇	12.77	—
51	31.00	1000415-51-8	C ₁₉ H ₂₇ BrO ₄	Phthalic acid,7-bromoheptyl butyl ester	0.05	—

分广阔。

本研究结果显示,水蒸馏法与CO₂超临界法提取杠香挥发油在提取时间、提取率、提取成本及挥发油特征等方面存在一定的差异。就提取效率而言,CO₂超临界法提取所需时间短,提取率高,超临界法萃取温度低、无溶剂残留,提取完毕后药材粉渣尚含有芳香小分子成分,可二次回收作为线香、塔香等香薰产品的基础原料,使得香材可多重利用,但超临界法提取经济成本高;水蒸馏挥发油提取效率虽不高,但经济成本较低,且蒸馏过程中所获得的芳香纯露及水提液可再次回收开发利用,此外,水蒸馏挥发油色泽浅,透明度高。就挥发油化学成分而言,水蒸馏挥发油鉴定出的组分数目更多,但两者成分类型基本一致,主要为醇类、酯类及烯类,挥发油主成分均为橙花叔醇,此外,两者共有成分13个,分别是橙花叔醇、环氧化蛇麻烯II、金合欢醇、红没药醇、韦得醇、红没药醇氧化物A、(+)- β -雪松烯、Methyl-3-cis,9-cis,12-cis-octadecatrienoate、(-)-愈创醇、(-)-异长叶醇、(-)- α -雪松烯、2-Butyloxycarbonyloxy-1,1,10-trimethyl-6,9-epidioxycalinalin、 α -acorenol。2种挥发油中各化学组分的相对百分含量有一定的差异,如(-)-异长叶醇在水蒸馏挥发油中相对百分含量不到1%,但却为超临界挥发油中的主成分,相对百分含量达到39.04%。此外,两者挥发油的组成亦存在一定的差异,如水蒸馏挥发油中主要成分2-亚甲

基-(3 β ,5 α)-胆甾烷-3-醇(12.77%)在超临界挥发油中未检测到。

综上所述,水蒸气蒸馏法和CO₂超临界法提取杠香挥发油各有优势,企业可根据具体所需的挥发油特征、用途及经济核算成本,选用适宜的提取工艺生产杠香精油及相关产品。本研究可为杠香的挥发油提取研究、相关产品的生产及杠香开发利用提供科学依据。

参考文献:

- [1] 中国植物志编委会. 中国植物志: 40卷[M]. 北京: 科学出版社, 1994: 112-113.
- [2] 四川省中药研究所. 四川常用中草药[M]. 四川: 四川人民出版社, 1971: 1054-1055.
- [3] 四川省西昌地革委卫生局. 西昌中草药[M]. 四川: 四川省西昌地革委卫生局, 1972: 656-657.
- [4] 张丹雁, 范紫颖, 马换换, 等. 西南地区民族习用药香龙肝香(杠香)的品种鉴定[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(16): 11-13, 43.
- [5] 范紫颖, 林如意, 张丹雁, 等. 杠香挥发油成分及其抗氧化活性研究[J]. 中药新药与临床药理, 2019, 30(9): 1118-1122.
- [6] 黄小安, 蓝云英, 李莎莎, 等. 气相色谱质谱联用技术分析皂角刺挥发油成分[J]. 广州中医药大学学报, 2020, 37(6): 1147-1151.
- [7] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 四部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015.

【责任编辑: 侯丽颖】