

高压水蒸气蒸馏法提取和厚朴树枝有效精油成分

萨如拉¹,陈建兴¹,春 花²,棚桥光彦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.日本岐阜大学 应用生物科学部,岐阜 岐阜 501-1193)

摘要:为了有效利用和厚朴的树枝,在1.5、1.7、2.1 MPa等不同压力条件下,对和厚朴树枝进行高压水蒸气蒸馏以提取有效成分厚朴酚与和厚朴酚。对蒸馏液和废液进行气相色谱-质谱(GC-MS)分析,并以有机溶剂提取出的厚朴酚与和厚朴酚作为全部提取量,计算厚朴酚与和厚朴酚的转移率。结果表明,1.5 MPa高压水蒸气蒸馏的精油收率为4.53%,厚朴酚与和厚朴酚的转移率分别为33.61%和30.59%。2.1 MPa高压水蒸气蒸馏的精油收率最高(9.05%),但是厚朴酚与和厚朴酚的转移率比1.5 MPa条件下的转移率降低。在高温高压条件下,短时间内从和厚朴树枝中得到了高提取率的厚朴酚与和厚朴酚。和厚朴的蒸馏压力越高,各成分的提取率越高,但随着压力的增加,提取成分有可能发生化学变化。

关键词:和厚朴树枝;高压水蒸气蒸馏法;厚朴酚;和厚朴酚

中图分类号:R284.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-3268(2017)05-0152-05

Extraction of Active Components of Essential Oil in *Magnolia obvata* Twigs by High Pressure Steam Processing

SA Rula¹, CHEN Jianxing¹, CHUN Hua², TANAHASHI Mitsuhiko³, ZHAO Xuemei^{1*}

(1. College of Life Science, Chifeng University, Chifeng 024000, China; 2. Inner Mongolia Mengniu Dairy (Group) Co., Ltd, Hohhot 010000, China; 3. Faculty of Applied Biological Sciences, Gifu University, Gifu 501-1193, Japan)

Abstract: In order to utilize the twigs of *Magnolia obvata* effectively, they were extracted with high pressure steam distillation method to get magnolol and honokiol under three different pressure conditions, 1.5, 1.7, 2.1 MPa. GC-MS was conducted to analyze the distillate and waste, and the yield of essential oil and the transfer rate of each component under different pressures were compared. The yield of essential oil under the high pressure of 1.5 MPa was 4.53%, and the transfer rates of magnolol and honokiol were 33.61% and 30.59%, respectively. The yield of essential oil under the high pressure of 2.1 MPa was 9.05%, but the transfer rates of magnolol and honokiol were decreased compared with the condition of 1.5 MPa. The results indicated that high extraction rate of magnolol and honokiol was obtained within a short period of time under the condition of high temperature and high pressure. The higher the pressure of steam processing extraction, the greater the yield of each component, but with the increase of pressure the extracted component may change chemically.

Key words: *Magnolia obvata* twig; high pressure steam processing; magnolol; honokiol

收稿日期:2017-02-16

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

作者简介:萨如拉(1976-),女,内蒙古通辽人,讲师,博士,主要从事生物质资源开发利用技术的开发与应用研究。

E-mail:sarula20081212@sohu.com

*通讯作者:赵雪梅(1973-),女,内蒙古赤峰人,副教授,硕士,主要从事园林植物与观赏园艺研究。

E-mail:zxm1133@126.com

和厚朴 (*Magnolia obvata*) 属于木兰科木兰属, 小枝紫色, 花白色, 芳香, 6—7月开花, 主要分布于日本千岛群岛以南以及中国大陆的东北、广州、青岛、北京等地。适应地区为山东半岛、辽东半岛和南部暖带落叶阔叶林区东部。和厚朴是优良的药材树种, 树皮(厚朴)药用^[1-2]。厚朴主要含酚类(厚朴酚、和厚朴酚)、生物碱类(木兰箭毒碱)和挥发油类, 油中主要为β-桉叶醇等成分。厚朴味苦、辛、性温, 主治湿阻脾胃, 气滞痞满, 胸脘闷胀, 食欲不香, 恶心、呕吐, 腹痛腹胀等病症^[3]。

和厚朴的树根可以作为板材、树皮作为中药材利用, 但树枝和树叶残留在林地没有被有效利用。林地残材和厚朴树枝及树叶含有厚朴酚、和厚朴酚等有生理活性的成分, 因此, 这些残材是未被利用的、可再生的生物质资源。为了缓解化石资源枯竭、地球变暖、资源浪费等问题, 有必要研发这些资源的有效利用技术^[4]。为了提高林地残材的附加价值, 高效提取和厚朴树枝中的有效成分, 在不同高压条件下对和厚朴树枝进行了水蒸气蒸馏, 分析提取液的各成分收率、含量以及随提取时间的变化, 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, 计算各高压水蒸气蒸馏的厚朴酚与和厚朴酚的转移率。

1 材料和方法

1.1 材料、试剂及仪器设备

材料: 将采于岐阜大学应用生物科学部附属实验林的和厚朴树枝干燥后使用。对照品: 厚朴酚(批号: 378-47992, 英文名: magnolol, 松浦药业)、和厚朴酚(批号: 378-37293, 英文名: honokiol, 松浦药业)。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、三浦贯穿蒸汽锅炉 FH-300、日本岛津 GCMS-QP5050A。

1.2 试验方法

1.2.1 和厚朴树枝的有机溶剂提取 为了测定和厚朴树枝(5.15 g, 干质量 4.82 g)的全提取成分, 进行了有机溶剂提取^[5]。在常压下使用索氏提取器, 将 150 mL 乙醇/甲苯的混合液(体积比 1:2)倒入平底烧瓶, 在油浴中[(115±3)℃]进行 24 h 回流浓缩。使用乙酸乙酯溶解提取物, 加水进行分液后去除水层。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分液、浓缩, 得到和厚朴树枝的目的提取成分, 将其作为全部提取成分(精油)。利用式(1)计算精油收率, 利用式(2)计算精油中各成分的含量。

$$\text{精油收率} = xo/Wo \times 100\% \quad (1)$$

其中, xo: 精油总质量(g), Wo: 原料干质量(g)。

$$\text{各成分含量} = x_1/W_1 \times 100\% \quad (2)$$

其中, x₁: 各成分的质量(g), W₁: 精油总质量(g)。

蒸馏成分中加乙苯($C = 0.1 \text{ mg/mL}$)作为内部标准进行 GC-MS 分析。使用设备以及测定条件如下, GC: SHIMADZU GC-17A; GC-MS: SHIMADZU GCMS-QP5050A; 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; 毛细管柱入口压力: 100 kPa; 电离方式: EI; 电压: 1.5 kV; 测定方式: 扫描。

和厚朴树枝有机溶剂提取成分分析条件如下, 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 速率升至 300 ℃, 保持 5 min; 分析时间: 5~34 min。

1.2.2 和厚朴树枝的高压水蒸气蒸馏 将 1.0 kg [干质量 935 g(2.1 MPa 条件下鲜质量 600 g, 干质量 561 g)] 的和厚朴树枝装进高压水蒸气蒸馏装置中^[6-8], 分别以 1.5 MPa(196 ℃)、1.7 MPa(200 ℃)、2.1 MPa(214 ℃)作为蒸馏压力, 上升到设定的压力后, 于 1.5 MPa、1.7 MPa 分别回收 0~20 min、20~30 min、30~40 min、40~50 min、50~60 min 时间段的蒸馏液, 于 2.1 MPa 分别回收 0~10 min、10~20 min、20~30 min、30~40 min 时间段的蒸馏液, 最后回收废液 5 min。蒸馏液和废液分别使用乙酸乙酯分液, 硫酸钠脱水有机层, 浓缩干燥得到精油。称量精油, 利用式(1)求精油收率, 并进行 GC-MS 分析, 分析测定条件同 1.2.1。

2 结果与分析

2.1 和厚朴树枝的有机溶剂提取结果

从和厚朴树枝得到的乙醇/甲苯提取物为 0.20 g, 精油收率为 4.15%。GC-MS 色谱图和主要峰值对应的化合物见图 1, 检测到了厚朴酚、和厚朴酚、β-桉叶油醇等。精油各组分含量由各化合物峰面积和内部标准峰面积比计算得到(以下相同)。厚朴酚为 0.028 68 g, 在精油中的含量为 14.43%; 和厚朴酚为 0.004 55 g, 含量为 2.28%; 倍半萜烯类为 0.006 81 g, 含量为 3.41%。将该结果当作和厚朴树枝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 和厚朴树枝的高压水蒸气蒸馏结果

2.2.1 1.5 MPa 的高压水蒸气蒸馏 在 1.5 MPa 的和厚朴树枝高压水蒸气蒸馏中, 回收了 28.56 L 的蒸馏液, 得到了 42.39 g 精油成分, 精油收率为 4.53%。各蒸馏时间段的 GC-MS 色谱图和主要峰值对应的化合物见图 2, 检测出厚朴酚、和厚朴酚、

倍半萜烯等成分。厚朴酚为 1.87 g, 在精油中的含量为 4.41%; 和厚朴酚为 0.27 g, 含量为 0.64%; 倍半萜烯类 1.78 g, 含量为 4.20%。把有机溶剂提取值作为理论值, 计算转移率, 厚朴酚、和厚朴酚的转移率分别为 33.61%、30.59%。从排水管中回收了 1.9 L 废液, 得到了 1.07 g 精油成分, 精油收率为 0.12%, 厚朴酚、和厚朴酚的转移率分别为 1.53%、

2.18%。各蒸馏时间的和厚朴树枝蒸馏精油量和收率见表 1。从表 1 可以看出, 各蒸馏时间段中没有明显的成分变化, 随着时间的延长收率越来越少, 0~20 min 的收率最高。因为和厚朴树枝的树皮部分跟水蒸气接触的面积广, 在短时间内高温高压的水蒸气中, 有效成分比较容易溶解并被蒸馏。

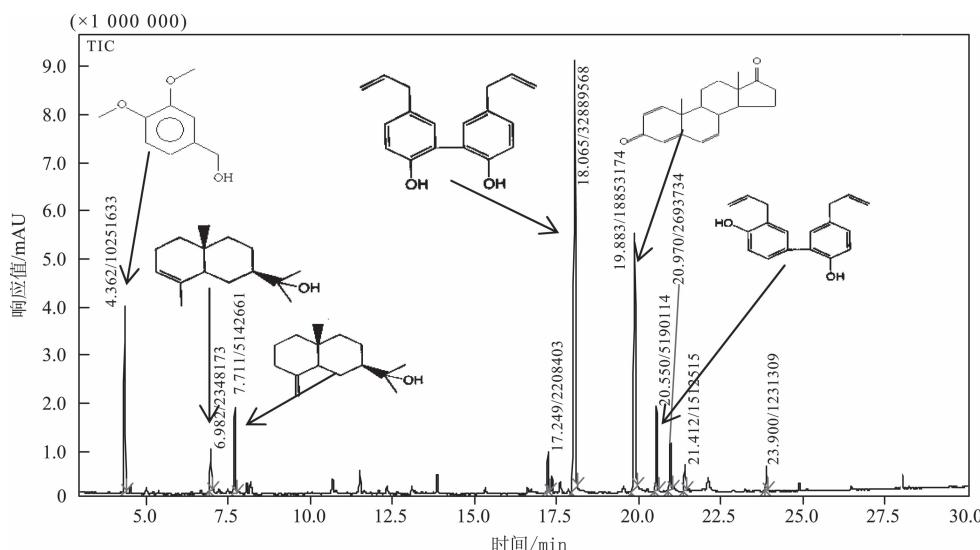


图 1 和厚朴树枝有机溶剂提取成分的色谱图和主要峰值对应的化合物

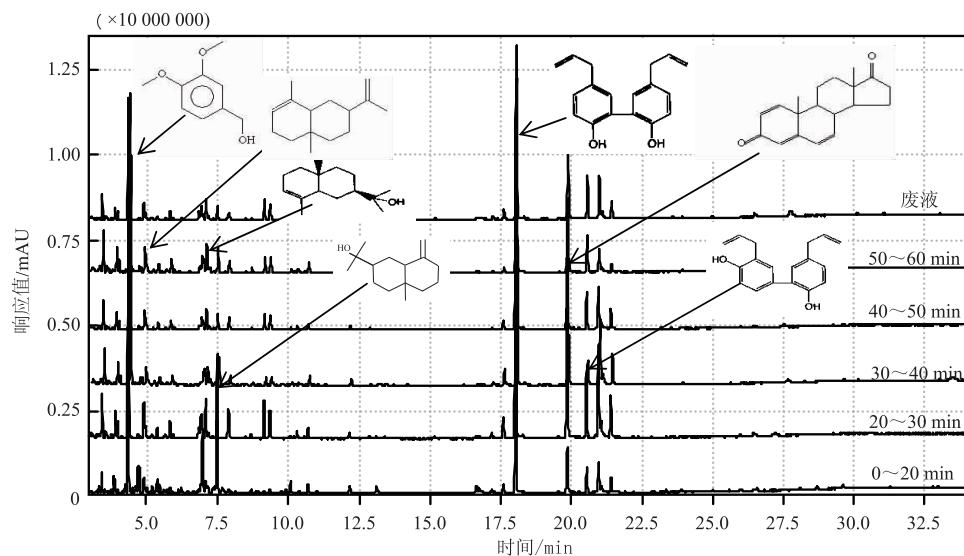


图 2 和厚朴树枝 1.5 MPa 水蒸气蒸馏各时间段的蒸馏成分色谱图和主要峰值对应的化合物

表 1 和厚朴树枝各高压水蒸气蒸馏随时间变化的精油量和收率变化

蒸馏压力/MPa	项目	0~20 min	20~30 min	30~40 min	40~50 min	50~60 min
1.5	精油量/g	22.93	7.11	5.11	3.78	3.46
	收率/%	2.45	0.76	0.55	0.40	0.37
1.7	精油量/g	25.60	6.62	4.59	2.72	2.74
	收率/%	2.74	0.71	0.49	0.29	0.29
2.1	精油量/g	35.83	8.41	6.55		
	收率/%	6.38	1.50	1.17		

2.2.2 1.7 MPa 的高压水蒸气蒸馏 1.7 MPa 和厚朴树枝的高压水蒸气蒸馏中回收了 32.74 L 蒸馏

液, 得到了 42.27 g 精油成分, 精油收率为 4.52%。各蒸馏时间段的 GC-MS 色谱图和主要峰值对应的

化合物见图3,检测到了厚朴酚、和厚朴酚、倍半萜烯等。与1.5 MPa蒸馏成分几乎相同,各蒸馏时间段中没有明显的成分变化。主要成分及含量为:厚朴酚1.76 g,在精油中的含量为4.06%;和厚朴酚0.26 g,含量为0.60%;倍半萜烯类1.32 g,含量为3.04%。厚朴酚的转移率为31.64%,和厚朴酚的转移率为29.46%。虽然跟1.5 MPa蒸馏的精油收率几乎相同,但是厚朴酚、和厚朴酚的转移率比1.5 MPa蒸馏降低,在高温高压条件下厚朴酚与和

厚朴酚等精油成分有可能发生了化学变化。从废液中得到了1.24 g精油成分,精油收率为0.13%;厚朴酚的转移率为1.87%,和厚朴酚的转移率为2.56%,虽然低于各时间段的收率和转移率,但有效成分还少量残留于废液中。与1.5 MPa蒸馏相同,0~20 min的时间段得到了最高的收率,并随时间的延长收率减少。由于废液里的精油成分含量很少,可以认为高压条件下精油成分几乎全部溶解并且被蒸馏。

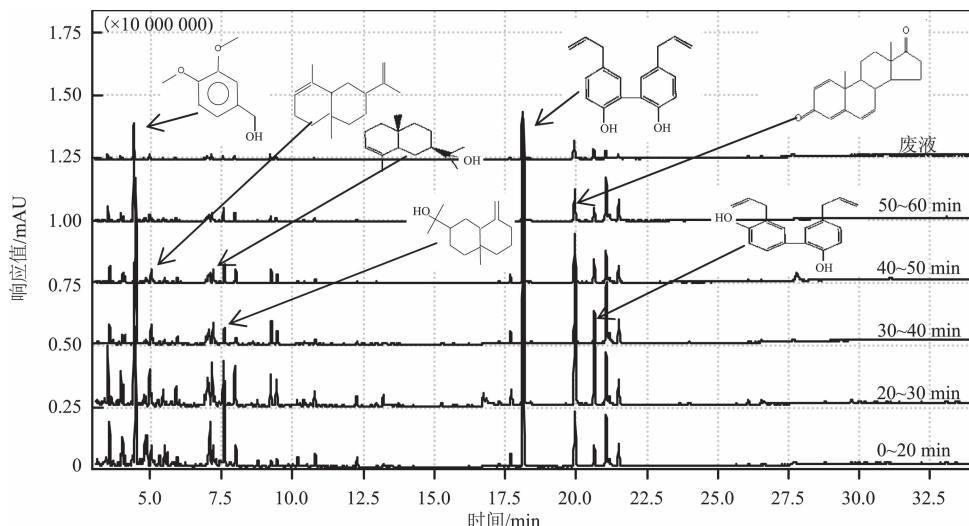


图3 和厚朴树枝1.7 MPa水蒸气蒸馏各时间段的蒸馏成分色谱图和主要峰值对应的化合物

2.2.3 2.1 MPa的高压水蒸气蒸馏 在2.1 MPa和厚朴树枝的高压水蒸气蒸馏中,回收了13.66 L蒸馏液,得到了50.79 g精油成分,精油收率为9.05%,得到了各条件中最大的收率。在高温高压条件下部分木材组织被破坏,蒸气比较容易与精油接触,提高了溶解度。各蒸馏时间段的GC-MS色谱图和主要峰值对应的化合物见图4,主要成分还是厚朴酚、和厚朴酚、倍半萜烯等。比1.5、1.7 MPa的蒸馏检测出了更多的峰值,并且各时间段的组成

成分也有了很多变化。0~20 min时间段内有 $C_{10}H_{10}O_4$ 、 $C_{10}H_{12}O$ 、 $C_{15}H_{24}$ 等单帖化合物、倍半萜烯等的峰值和 $C_{30}H_{50}O_2$ 等三萜类化合物的峰值。较早的时间段内低分子量的化合物被蒸馏,随着蒸馏时间的延长,高沸点的物质也被蒸馏。厚朴酚为0.95 g,在精油中的含量为1.87%;和厚朴酚为0.08 g,含量为0.16%;倍半萜烯类为1.24 g,含量为2.43%。厚朴酚的转移率为28.46%,和厚朴酚的转移率为15.11%。2.1 MPa蒸馏的收率约为1.5 MPa

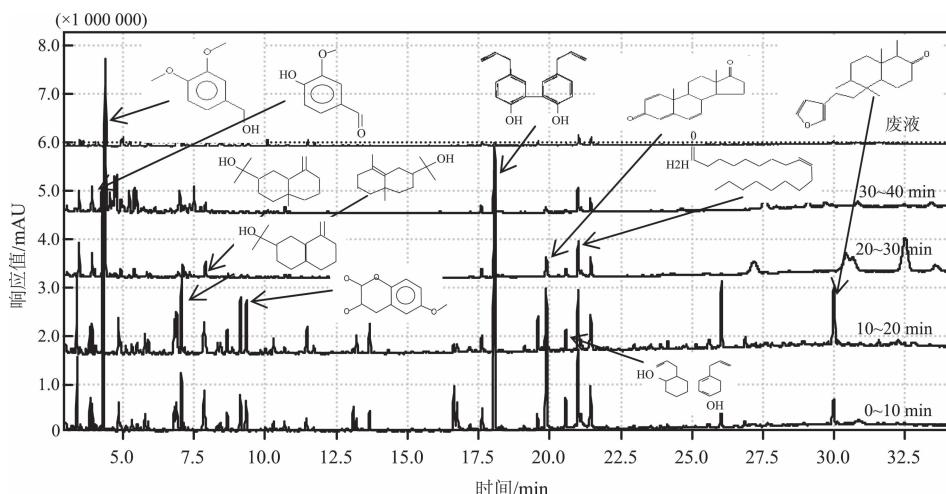


图4 和厚朴树枝2.1 MPa水蒸气蒸馏各时间段的蒸馏成分色谱图和主要峰值对应的化合物

(40 min)、1.7 MPa(40 min)的 2 倍,但厚朴酚与和厚朴酚的转移率减少。0~10 min 时间段得到了最高的转移率及最高收率(4.61%),随着时间的延长收率和转移率逐渐减少。2.1 MPa 的高温高压水蒸气蒸馏条件下,短时间内促进了和厚朴树枝有效成分的溶解,并被蒸馏,但随着蒸馏时间的延长,一些溶解的化合物,包括厚朴酚与和厚朴酚有可能发生了化学变化而降低了转移率。图 4 显示,在 2.1 MPa 和厚朴树枝的蒸馏废液中没有检测到厚朴酚、和厚朴酚,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,并得到了高收率。

3 结论与讨论

为了有效利用林地残材,对和厚朴树枝进行了 1.5、1.7、2.1 MPa 的高压水蒸气蒸馏,以提取生理活性成分厚朴酚与和厚朴酚。各高压水蒸气蒸馏能够蒸馏出常压水蒸气蒸馏不能蒸馏到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。蒸馏压力越高,和厚朴树枝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。1.5、1.7、2.1 MPa 蒸馏的收率分别为 4.53%、4.52%、9.05%,1.5 MPa 的蒸馏中得到了厚朴酚(33.61%)、和厚朴酚(30.59%)的高转移率。在 2.1 MPa 蒸馏中虽然得到了最高的收率,并且废液中不含厚朴酚、和厚朴酚,但是厚朴酚与和厚朴酚的转移率低于其他 2 个条件的转移率,这是由于在高温高压条件下,溶解的精油成分发生了化学变化从而降低了转移率,具体的化学变化待进一步研究。根据以上结果,高压水蒸气蒸馏中,在一定

压力范围内,压力越高对成分的蒸馏越有效果,但有些成分会发生化学变化,所以必须根据被蒸馏的材料、提取成分而选择适合的压力范围。本试验中,和厚朴树枝在 1.5 MPa(196 °C) 条件下的水蒸气蒸馏中比较稳定,其是最适合的蒸馏压力。通过和厚朴树枝有效成分提取试验,为林地残材的进一步研究和开发提供了试验依据,并提高了林地残材的附加价值。

参考文献:

- [1] 坂井至通. 漢方薬として利用される「ホオノキ」[J]. 林業技術, 2002, 12(3): 729-736.
- [2] 日本公定書協会. 第 14 改正日本薬局方解説書 [M]. 东京: 広川書店, 2001; 310.
- [3] 田原正敏. 繁用生薬の成分定量 [G]. 东京: 広川書店, 1989; 145.
- [4] 浅井淳子. 高压水蒸气蒸馏によるスギおよびヒノキ叶部の精油成分の效率的提取 [D]. 岐阜: 岐阜大学, 2009.
- [5] 日本木材学会. 木質科学実験マニュアル [S]. 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叶精油成分の效率的提取 [D]. 岐阜: 岐阜大学, 1997.
- [7] 薩如拉, 中村晋平, 棚橋光彦, 等. 高压水蒸气処理による丸竹の新規平板展開法の開発 [J]. 木材学会, 2012, 58(4): 193-200.
- [8] 薩如拉, 中村晋平, 棚橋光彦, 等. 高压水蒸气処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.

(上接第 146 页)

参考文献:

- [1] 索勋, 李国清. 鸡球虫病学 [M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1998.
- [2] 葛凯, 李培英. 中草药防治鸡球虫病研究进展 [J]. 动物医学进展, 2006, 27(2): 17-21.
- [3] 郑寅. 中药肠血平颗粒对鸡球虫病的防治试验 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2013.
- [4] 郭莉, 顾小龙, 秦建华. 复方中草药免疫增强剂对鸡堆型艾美耳球虫早熟株免疫的影响研究 [J]. 中国家禽, 2006, 28(11): 21-23.
- [5] 王福传, 方昌阁, 张玉换, 等. 复方中草药免疫增强剂对蛋鸡免疫效果的研究 [J]. 畜牧兽医学报, 2006, 37(2): 187-192.
- [6] 黄占欣, 米同国, 赵达, 等. 中药抗球虫散防治鸡球虫病的

- 试验 [J]. 中国兽医杂志, 2016, 52(3): 71-73.
- [7] 葛凯, 李培英, 汪兴生. 中草药复方制剂对柔嫩艾美耳球虫感染鸡血液生化指标的影响 [J]. 畜牧与兽医, 2009, 41(6): 73-78.
- [8] 吴长德, 赵德明, 尹荣焕, 等. 中药煎剂提高肉仔鸡免疫功能的研究 [J]. 中国畜牧兽医, 2006, 33(6): 70-71.
- [9] 刘晶, 郑世民, 胡京友. 锥虫感染毒害艾美耳球虫后的体液免疫 [J]. 中国兽医学报, 2006, 26(4): 373-375.
- [10] 李群道, 单安山, 马得莹, 等. 女贞子、五味子与寡糖配伍对肉鸡生产性能和免疫功能的影响 [J]. 畜牧兽医学报, 2005, 36(4): 343-347.
- [11] 朴香淑, 史彬林, 李德发, 等. 保尔福对肉仔鸡生长、微生物菌群及免疫功能的影响 [J]. 中国饲料, 2004(11): 24-26.
- [12] 冯元璋, 古飞霞, 袁朝霞, 等. 芦荟多糖对肉鸡免疫器官指数和新城疫疫苗免疫效果的影响 [J]. 河南农业大学学报, 2011, 45(4): 132-136.