

2种不同方法提取艾叶挥发油的效果比较

李 静^{1*},熊维政^{2#},李 磊²,江开勇²(1.河南中医学院药学院,郑州 450008;2.河南羚锐制药股份有限公司,河南信阳 465550)

中图分类号 R284.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2016)28-3982-03
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2016.28.29

摘 要 目的:比较2种不同方法提取艾叶挥发油的效果。方法:以挥发油得率和挥发油中桉油精含量为考察指标,以不同产地的艾叶(河南汤阴、安徽霍山、湖北蕲春,采集日期均为5—6月)及不同采集日期(5、6、7、8月)的湖北蕲春艾叶为对象,比较水蒸气蒸馏法和超临界CO₂萃取法提取艾叶挥发油的效果。结果:在水蒸气蒸馏法和超临界CO₂萃取法中以后者提取的挥发油得率较高,但桉油精含量结果相近;各样品中,2种方法下均以湖北蕲春6月采集的艾叶挥发油得率(0.585%、2.42%)和桉油精含量最高(0.591、0.548 mg/g)。结论:建议选择上述2种方法提取中药材的挥发油时,应综合考虑挥发油得率、有效成分含量及相应的提取操作和工业成本等因素选择适合的提取方法。

关键词 水蒸气蒸馏法;超临界CO₂萃取法;艾叶;挥发油;得率;桉油精;含量;气相色谱法

Comparative Study on the Effects of Two Extraction Methods of Volatile Oil from *Artemisia argyi*

LI Jing¹, XIONG Weizheng², LI Lei², JIANG Kaiyong² (1.College of Pharmacy, Henan College of Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China; 2.Henan Lingrui Pharmaceutical Co., Ltd., Henan Xinyang 465550, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To compare the effects of two extraction methods of volatile oil from *A. argyi*. METHODS: With the yield rate of volatile oil and the content of eucalyptol in the volatile oil as the observed indexes, using the *A. argyi* grown in different places (Tangyin, Henan; Huoshan, Anhui; Qichun, Hubei; picked during May and June) and the *A. argyi* picked on different dates (in May, June, July and August) in Qichun, Hubei. Steam distillation and supercritical CO₂ extraction method were compared with respect to the effect of extraction of volatile oil from *A. argyi*. RESULTS: Compared to steam distillation, the yield rate of volatile oil obtained by supercritical CO₂ extraction method was higher, but the contents of eucalyptol obtained by the two methods were similar. Among all samples processed by the two methods, the *A. argyi* picked in Qichun, Hubei in June had the highest yield rates of volatile oil (0.585% and 2.42%) and contents of eucalyptol (0.591 and 0.548 mg/g). CONCLUSIONS: It is suggested that the yield rate, the content of active ingredient, corresponding extraction procedures, industrial cost and other factors should be considered when choosing a more suitable extraction method from the two methods mentioned above to extract the volatile oil from traditional Chinese medicinal materials.

KEYWORDS Steam distillation; Supercritical CO₂ extraction; *Artemisiae argyi*; Volatile oil; Yield rate; Eucalyptol; Content; Gas chromatography

艾叶(*Artemisia argyi* Lévl. et Vant.)为菊科蒿属多年生草本植物,性温,味辛、苦,具有温经止血、散寒止痛等功效,是常用中药,也是艾灸灸材。艾叶全国各地均有分布,并以湖北蕲春产为最佳,习称“蕲艾”,其挥发油得率高、质量优^[1]。市场上较有名的还有北艾(河南汤阴)、海艾(浙江宁波)、祁艾(河北安国)、川艾(四川资阳)以及安徽霍山与江西樟树等地品种^[2]。

艾叶含挥发油,油中有桉油精、 β -石竹烯、 α -蒎烯醇、芳樟醇等,并含多糖类物质。大量的药理研究证明,艾叶具有抗菌、抗病毒,平喘、镇咳、祛痰、止血与抗凝血、免疫调节、抗过敏、镇静、护肝利胆等作用^[3]。由于挥发油是艾叶的主要药效成分之一,有效的提取方法和工艺是挥发油质量和临床疗效的保证,对于艾叶资源的开发利用也具有重要意义。水蒸气蒸馏法是传统的挥发油提取方法,而超临界流体萃取技术也

是目前较先进的一种提取分离工艺^[4]。笔者在本文中以挥发油的得率和桉油精含量为指标对这2种方法提取艾叶挥发油的效果进行比较,为相关研究提供参考。

1 材料

1.1 仪器

挥发油提取器(天津市德固特科技发展有限公司,相对密度小于1型);MS304S电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司);HA221-50-60超临界萃取装置(江苏南通华安超临界萃取有限公司);GC-7820A气相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司)。

1.2 药材、药品与试剂

湖北蕲春(蕲艾,2015年6月采集)、河南汤阴、安徽霍山3个产地艾叶(均为2015年5—6月采集)和蕲艾2015年5、6、7、8月4个采集日期的艾叶(样品依次编号a、b、c、d、e、f、g),经河南中医学院药学院生药学科董诚明教授鉴定均为菊科植物艾的干燥叶,使用时粉碎使通过二号至三号筛,混合均匀。

桉油精对照品(中国食品药品检定研究院,批号:110788-

* 硕士研究生。研究方向:经皮给药新剂型。E-mail:307153611@qq.com

通信作者:主任药师,硕士生导师。研究方向:药品生产管理、经皮给药新剂型。E-mail:sqlz121@163.com

201105,纯度:99.9%);环己酮及其实剂均为分析纯。

2 方法

2.1 艾叶挥发油的提取及得率测定

2.1.1 水蒸气蒸馏法 参照2015年版《中国药典》(四部)挥发油测定法(甲法)^[9]。取粉碎后的艾叶约100 g,精密称定,置于2 000 ml圆底烧瓶中,加入1 200 ml蒸馏水,浸泡4 h后按水蒸气蒸馏法加热提取。回流3 h后,分出挥发油,加入少量无水硫酸钠干燥,即得到挥发油产品,称质量,计算得率(挥发油质量/艾叶质量×100%,g/g,%)。按照上述方法分别提取艾叶样品a~g的挥发油,计算得率。

2.1.2 超临界CO₂萃取法 取粉碎后的艾叶约400 g,精密称定,装入超临界萃取装置中;打开水浴,使萃取装置达到设定的温度(31℃);通入CO₂,将系统中的空气置换干净;打开压缩机,调节萃取器内压力达到要求的压力(16 MPa);调节萃取器出口阀,使CO₂流量达到要求的稳定值(24 kg/h);维持体系在此状态100 min,打开分离器,取出萃取物,称质量;待萃取完毕,关闭压缩机、钢瓶,放空CO₂,取出挥发油粗产品^[9]。将萃取的艾叶挥发油加入至适量的无水乙醇中,搅拌后放置过夜,真空抽滤,除去沉淀的蜡质成分,滤液于40℃减压回收乙醇,得到脱蜡质艾叶挥发油,称质量,计算得率。按照上述方法分别提取艾叶样品a~g的挥发油,计算得率。

2.2 气相色谱法测定挥发油中桉油精含量

参照2015年版《中国药典》(四部)桉油精含量测定法^[10]。

2.2.1 色谱条件与系统适用性试验 以聚乙二醇20000(PEG-20M)和硅酮(OV-17)为固定液,涂布浓度分别为10%和2%;涂布后的载体以7:3的比例(质量比)装入同一柱内(PEG在进样口端);柱温为(110±5)℃;载气为N₂,流速为1.5 ml/min;分流比为20:1;进样口温度为180℃,检测器温度为230℃。理论板数按桉油精峰计应不低于2 500;桉油精与相邻杂质峰的分度应符合要求。

2.2.2 校正因子的测定 取环己酮适量,精密称定,加正己烷溶解并稀释成每1 ml含50 mg的溶液作为内标溶液。另取桉油精对照品约100 mg,精密称定,置于10 ml量瓶中,精密加入内标溶液2 ml,用正己烷稀释至刻度,摇匀。取1 μl注入气相色谱仪,连续进样3~5次,测定峰面积,计算校正因子。

2.2.3 测定法 取供试品约100 mg,精密称定,置于10 ml量瓶中,精密加入内标溶液2 ml,用正己烷溶解并稀释至刻度,摇匀,作为供试品溶液。取1 μl注入气相色谱仪,测定,即得。

按照上述方法分别测定艾叶样品a~g的挥发油中桉油精含量。

3 结果

3.1 挥发油得率的比较

不同产地、不同采集时间的艾叶采用不同提取方法后挥发油得率测定结果见表1、表2。

由表1、表2结果可知,超临界CO₂萃取法的挥发油得率明显高于水蒸气蒸馏法;但均以蕲艾6月份(样品a、e)的挥发油得率最高。

3.2 挥发油中桉油精含量的比较

校正因子的测定结果为0.715。不同产地、不同采集时间

的艾叶采用不同提取方法后挥发油中桉油精含量的气相色谱图见图1;含量测定结果见表3、表4。

表1 不同产地艾叶经不同提取方法后的挥发油得率(n=3,%)

Tab 1 The yield rates of the volatile oil extracted by different extraction methods from the *A. argyi* grown in different places (n=3, %)

提取方法	样品a	样品b	样品c
水蒸气蒸馏法	0.567	0.387	0.235
CO ₂ 超临界萃取法	2.54	1.46	1.24

表2 不同采集时间的蕲艾经不同提取方法后的挥发油得率(n=3,%)

Tab 2 The yield rates of the volatile oil extracted by different extraction methods from the *A. argyi* picked in Qichun at different time (n=3, %)

提取方法	样品d	样品e	样品f	样品g
水蒸气蒸馏法	0.522	0.585	0.477	0.378
CO ₂ 超临界萃取法	1.58	2.42	1.90	1.12

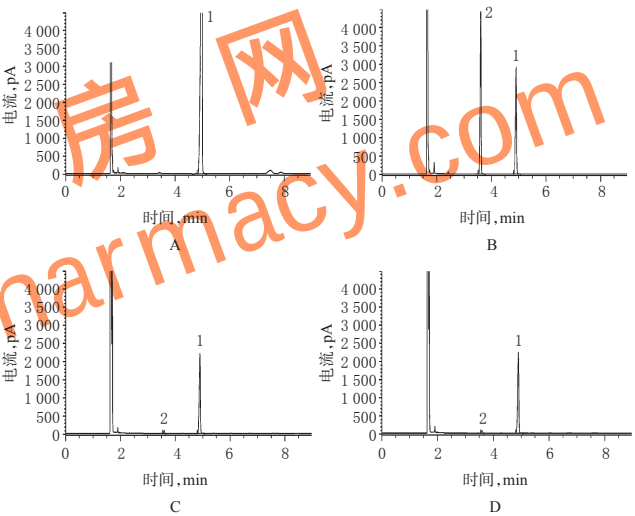


图1 不同样品桉油精的气相色谱图

A.溶剂;B.桉油精对照品;C.样品e(水蒸气蒸馏法);D.样品e(超临界CO₂萃取法);1.环己酮;2.桉油精

Fig 1 Gas chromatograms of the eucalyptol in different samples

A. solvent; B. eucalyptol as reference substance; C. sample e (steam distillation); D. sample e (supercritical CO₂ extraction method); 1. cyclohexanone; 2. eucalyptol

表3 不同产地艾叶经不同提取方法后的挥发油中桉油精含量(n=3,mg/g)

Tab 3 The contents of eucalyptol in the volatile oil extracted by different extraction methods from the *A. argyi* grown in different places (n=3, mg/g)

提取方法	样品a	样品b	样品c
水蒸气蒸馏法	0.534	0.267	0.153
超临界CO ₂ 萃取法	0.523	0.287	0.199

由表3、表4可知,水蒸气蒸馏法和超临界CO₂萃取法所得桉油精含量差异不明显;但均以蕲艾6月份(样品e)的桉油精含量最高。

表4 不同采集时间的蕲艾经不同提取方法后的挥发油中桉油精含量($n=3$,mg/g)

Tab 4 The contents of eucalyptol in the volatile oil extracted by different extraction methods from the *A. argyi* picked in Qichun at different time($n=3$,mg/g)

提取方法	样品d	样品e	样品f	样品g
水蒸气蒸馏法	0.442	0.591	0.342	0.312
CO ₂ 超临界萃取法	0.363	0.548	0.348	0.276

4 讨论

水蒸气蒸馏法是一种传统的挥发油提取方法,其要求被提取物应在100℃左右具有一定的蒸气压(一般不小于13.33 kPa),满足这个条件的化学成分大多可被提取出来。由于艾叶中次生代谢产物结构类型的多样性,因此所得挥发油中化合物的类型非常多,并且以小分子化合物为主^[7]。由于中药材挥发油中化学成分的结构类型非常多,且水蒸气蒸馏法对工业生产设备要求不高,生产成本低,因此工业上大量采用该方法提取中药材的挥发油,但其得率较低^[8]。超临界流体萃取技术是近年发展起来的一种新的萃取技术,与传统的溶剂萃取相比,具有易分离、萃取速度快、产品无残留毒性、不损害活性物质的结构和性质等优点,特别适用于热敏、易氧化物质的分离提取^[9]。而超临界CO₂萃取法具有萃取过程短、操作温度低、有效成分不易被分解破坏、提取收率高、无溶剂残留等优点。由于烃类、酯类、部分醇类化合物在超临界CO₂流体中的溶解度较强^[10],而艾叶挥发油中又以长链的蜡质、酯、醇等化合物为主,化合物的类型比较有限,故采用此法提取得率较高^[11]。

水蒸气蒸馏法提取的挥发油呈浅绿色、透明,具有浓香的气味,并且工艺简单、操作简便、环保、经济,更适合工业生产推广。超临界CO₂萃取法萃取的艾叶挥发油得率较高,挥发油呈黄棕色、黏稠状,但由于其中含有较多的蜡质成分,后续处理烦琐,且以桉油精计与水蒸气蒸馏法比较并无较大的优势。

采用不同提取方法提取同一种植物中的挥发油,所得挥发油化学成分的种类及其含量可能会有较大差异^[12]。具体来说,水蒸气蒸馏法提取艾叶挥发油不会受提取溶剂的影响,提取所得挥发油中的化学成分种类较多,能特征性地反映艾叶的种属特性,但挥发油得率低。超临界CO₂萃取法提取艾叶挥发油的得率较高,所得挥发油中可能某类化学成分的含量较高,且不易被杂质污染^[13];但所得挥发油中同时会含有大量的蜡质类、糖类等成分,并不纯净,后续处理复杂,导致处理过程中挥发油易损失,故其中桉油精含量并不高。因此,超临界

CO₂萃取法在对挥发油含量高的中药材提取方面可能更有优势,但对挥发油含量相对较低的中药材是否适用,还应进一步探讨。建议应从挥发油得率和有效成分含量等多个指标综合考虑,再根据生产的具体情况选择合适的提取方法。

参考文献

[1] 洪宗国,魏海胜,张令令,等.不同采集期艾叶挥发油含量和化学成分的研究[J].中南民族大学学报:自然科学版,2013,32(2):32.

[2] 江丹,易筠,杨梅,等.不同品种艾叶挥发油的化学成分分析[J].中国医药生物技术,2009,4(5):339.

[3] 周英栋,费新应.艾叶的药理作用研究[J].湖北中医杂志,2010,32(11):75.

[4] 曾锁林,丁焕文.CO₂超临界流体萃取的新进展[J].医疗卫生装备,2009,30(2):31.

[5] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[S].2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:203-204.

[6] 范群红,刘芳,周丹,等.超临界流体萃取技术在中药挥发油提取中的应用[J].中国药房,2014,25(31):2964.

[7] 曾虹燕.不同方法提取的艾叶挥发油指纹图谱分析[J].广西植物,2005,25(6):587.

[8] 何正有,张艳红,魏东,等.三种不同提取方法制备的艾叶挥发油化学成分分析[J].中国医药生物技术,2008,3(4):284.

[9] 余希成,卢俊.超临界CO₂萃取海金沙中黄酮的研究[J].食品研究与开发,2007,28(12):33.

[10] 姜丽红,田汝芳,马宏伟,等.GC-MS法对比分析超临界CO₂萃取法与水蒸气蒸馏法提取佩兰挥发油化学成分的差异[J].中国药房,2009,20(24):1889.

[11] 徐新建,宋海,薛国庆,等.不同提取方法对艾叶挥发油成分的影响[J].河西学院学报,2008,24(5):42.

[12] 张小俊,赵志鸿,张壮丽,等.HS-SPME-GC-MS测定艾叶挥发性成分方法优化[J].中国实验方剂学杂志,2014,20(21):66.

[13] 姜欣欣,李跃金,陈维.CO₂超临界萃取技术在中药有效成分提取中的应用[J].广东化工,2015,42(1):53.

(收稿日期:2016-01-27 修回日期:2016-03-25)

(编辑:刘 萍)