

超临界 CO₂ 萃取- 分子蒸馏对大蒜化学成分的提取与分离

张忠义¹, 雷正杰¹, 王鹏¹, 吴惠勤²

(1. 第一军医大学 珠江医院, 广东 广州 510282; 2. 中国广州分析测试中心, 广东 广州 510070)

摘要: 采用超临界 CO₂ 流体萃取技术和分子蒸馏对大蒜化学成分进行萃取与分离, 用气相色谱- 质谱联用技术测定其化学成分; 从超临界 CO₂ 萃取物中鉴定出 16 种成分, 经分子蒸馏后, 得到 4 种主要成分: 二烯丙基二硫、3_乙烯基_1,2_二硫代环己_5_烯、2_乙烯基_1,3_二硫代环己_5_烯及二烯丙基三硫。

关键词: 大蒜; 超临界流体萃取; 分子蒸馏

中图分类号: Q 949.718.23; R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2002)01-0065-03

大蒜为百合科植物 *Allium sativum L.* 的鳞茎, 具有行滞气、暖脾胃、消症积、解毒、杀虫等功效。主要用于治疗饮食积滞、脘腹冷痛、水肿胀痛等疾病。现代研究表明大蒜具有抗菌消炎、抗病毒、降血脂、抑制血小板聚集、减少冠状动脉粥样硬化、抑制体内 N-亚硝胺合成、抗癌防癌等药理作用^[1,2]。大蒜化学成分的研究始于 20 世纪 40 年代, 其主要成分为大蒜精油中的含硫化合物, 如大蒜素、大蒜辣素等, 提取分离方法多为水蒸气蒸馏^[3]。而大蒜的有效成分热稳定性差, 当提取温度高, 受热时间长时, 不稳定的挥发性成分发生变化, 其抑菌作用明显下降^[4]。本研究采用超临界 CO₂ 萃取与分子蒸馏技术对大蒜有效成分进行萃取与分离, 对提取和分离得到的化学成分应用气相色谱- 质谱联用仪进行检测。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

大蒜购于广州农贸市场, 产品来自山东苍山, 经本院周本杰博士鉴定为百合科植物大蒜 *Allium sativum L.* 的新鲜地下鳞茎; HA121_32_24 型超临界萃取装置(江苏南通华安超临界萃取实业公司); MD_S80 分子蒸馏装置(广州汉维机电有限公司); HP5973 型 GC- MS 气相色谱- 质谱联用仪。

收稿日期: 2001-03-15; 修回日期: 2001-08-30

基金项目: 广东省 2000 年科技攻关项目(2KBO1202S)

作者简介: 张忠义(1954-), 男, 湖南湘乡人, 主任药师。

(上接 64 页)

Analysis of Constituents of Isomaltoligosaccharide by High Performance Liquid Chromatography

WU Hong-jing¹, TANG Gen-yuan¹, HUANG Zhi-tong², LI Zhi-da²

(1. Center of Technology and Testing, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China; 2. Qiaoxing College of Light Industry, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: An analytical method for the determination of constituents of isomaltoligosaccharide is reported by high performance liquid chromatography using Zorbax C₁₈ as a stationary phase, water as a mobile phase and differential refractometer as a detector. Glucose, isomaltose, isomaltotriose and panose, isomaltotetraose etc can be simultaneously determined in a run. The quantity of the constituents was determined by external standard method. The method has been satisfactorily used to determine isomaltoligosaccharides in oligosaccharide production with RSD of 0.28% ~ 1.7% (n=5), linear correlation coefficients of 0.999 6~1.000 and lowest detectable limits of microgram level.

Key words: High performance liquid chromatography; Isomaltoligosaccharide; Isomaltose; Isomaltotriose; Panose; Isomaltotetraose

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1.2 超临界 CO₂萃取

将市售独蒜去皮, 切碎为不规则状, 称取 15 kg, 置于 24 L 超临界 CO₂ 萃取釜内, 按表 1 设定的工艺参数进行萃取, 时间为 4 h, 从解析釜 I 、 II 出料, 收集萃取物约 3 000 mL。

1.3 分子蒸馏

取 500 mL 超临界 CO₂ 萃取物按进料速度 1.8~2 mL/min、真空度 100~150 Pa、加热温度 50~55 °C、冷却温度 1~4 °C、转速 250~280 r/min 进行分子蒸馏, 收集蒸馏液 200 mL, 进行 GC-MS 分析。

1.4 GC-MS 测定

GC 条件: 选用 HP-1 的 30 m × 0.25 mm 弹性石英毛细管柱, 初始柱温 60 °C, 以 10 °C/min 升至 240 °C, 运行时间 25 min, 进样口温度 250 °C, 载气 He, 柱前压 20 kPa。

MS 条件: EI 离子源, 电子能量 70 eV, 扫描范围 29~400 u, 离子源温度 230 °C, 接口温度 280 °C, 电子倍增电压 2 400 V。

样品处理: 取超临界萃取物和分子蒸馏液各 200 mL, 分别加 100 mL 乙醚振荡提取, 连续 3 次, 合并提取液, 加无水硫酸钠干燥, 回收乙醚至 1 mL, 进行 GC-MS 分析。

2 结果与讨论

按以上条件对大蒜超临界 CO₂ 萃取物和分子蒸馏液进行 GC-MS 分离与测定, 其总离子流图见图 1、2。经计算机检索及人工解析质谱与标准谱图^[5]核对, 从超临界 CO₂ 萃取物中共鉴定出 16 种化学成分, 经分子蒸馏后, 鉴定出 4 种主要成分: 二烯丙基二硫、3_乙烯基_1,2_二硫代环己_5_烯、2_乙烯基_1,3_二硫代环己_5_烯及二烯丙基三硫。结果见表 2、3。

表 2 超临界萃取大蒜的化学成分

Table 2 Chemical components of garlic extractive by supercritical CO₂ fluid extraction

| No | Component | Formula | Relative content | Similar degree |
|----|--|---|------------------|----------------|
| | | | % | % |
| 1 | Vinyl acetic acid(丁烯酸) | C ₄ H ₆ O ₂ | 1.57 | 95 |
| 2 | Caproaldehyde(己醛) | C ₆ H ₁₂ O | 0.95 | 93 |
| 3 | Diallyl sulfide(二烯丙基一硫) | C ₆ H ₁₀ S | 0.99 | 97 |
| 4 | Methylallyl disulfide(甲基烯丙基二硫) | C ₆ H ₈ S ₂ | 1.18 | 95 |
| 5 | N,N'-Dimethylthiourea(N,N'-二甲基_硫脲) | C ₃ H ₈ N ₂ S | 1.96 | 89 |
| 6 | Diallyl disulfide(二烯丙基二硫) | C ₆ H ₁₀ S ₂ | 9.29 | 98 |
| 7 | Methylallyl trisulfide(甲基烯丙基三硫) | C ₆ H ₈ S ₃ | 2.07 | 94 |
| 8 | 3_Ethenyl_1,2_dithia_cyclohex_5_ene(3_乙烯基_1,2_二硫代环己_5_烯) | C ₆ H ₈ S ₂ | 4.61 | 97 |
| 9 | 2_Ethenyl_1,3_dithia_cyclohex_5_ene(2_乙烯基_1,3_二硫代环己_5_烯) | C ₆ H ₈ S ₂ | 15.49 | 95 |
| 10 | 5,6_Dihydro_2_hydroxymethyl_3_methyl_1,4_disulfide(5,6_二氢_2_羟甲基_3_甲基_1,4_二硫) | C ₆ H ₁₀ OS ₂ | 3.58 | 93 |
| 11 | Diallyl trisulfide(二烯丙基三硫) | C ₆ H ₁₀ S ₃ | 34.91 | 96 |
| 12 | 2_Isopropyl_1,3_dioxolane(2_异丙基_1,3_二氧戊环) | C ₆ H ₁₂ O ₂ | 0.90 | 91 |
| 13 | 3_Phenyl_1,2,3_oxadiazonium_5_thiolate(3_苯基_5_硫代_1,2,3_氧二氮杂茂) | C ₈ H ₆ N ₂ OS | 6.68 | 92 |
| 14 | 1,2,4,6_Tetrathiepane(1,2,4,6_四硫环庚烷) | C ₆ H ₈ S ₄ | 2.35 | 92 |
| 15 | Aminoacetaldehyde dimethyl acetal(氨基乙醛二甲基缩醛) | C ₄ H ₁₁ NO ₂ | 2.35 | 97 |
| 16 | Diallyl tetrasulfide(二烯丙基四硫) | C ₆ H ₁₀ S ₄ | 9.53 | 93 |

表 3 大蒜超临界 CO₂ 萃取物经分子蒸馏后的化学成分

Table 3 Chemical components of distillate from the garlic extractive

| No | Component | Formula | Relative content | Similar degree |
|----|--|---|------------------|----------------|
| | | | % | % |
| 1 | Diallyl disulfide(二烯丙基二硫) | C ₆ H ₁₀ S ₂ | 11.9 | 96 |
| 2 | 3_Ethenyl_1,2_dithia_cyclohex_5_ene(3_乙烯基_1,2_二硫代环己_5_烯) | C ₆ H ₈ S ₂ | 15.0 | 98 |
| 3 | 2_Ethenyl_1,3_dithia_cyclohex_5_ene(2_乙烯基_1,3_二硫代环己_5_烯) | C ₆ H ₈ S ₂ | 59.6 | 96 |
| 4 | Diallyl trisulfide(二烯丙基三硫) | C ₆ H ₁₀ S ₃ | 13.5 | 99 |

从分析结果可知, 大蒜超临界 CO₂萃取物的主要成分为含硫化合物, 且以二烯丙基三硫为主, 这与文献报道一致^[6]。

超临界 CO₂萃取物呈微黄色的粘稠液体, 经分子蒸馏后, 蒸馏物呈微白色浑浊液体, 从感官上判断, 二者均有浓郁的蒜香味。大蒜超临界 CO₂萃取物经分子蒸馏后, 二烯丙基三硫相对含量下降, 二烯丙基二硫相对含量上升, 可能是由于大蒜超临界 CO₂萃取物受热过程中, 二烯丙基三硫不断分解脱硫转化成二烯丙基二硫所致^[7]。

大蒜的有效成分热稳定性差, 而常见的提取方法为水蒸汽蒸馏, 因加热时间长、提取温度较高, 极易对有效成分造成分解破坏。超临界流体萃取的显著特点之一, 是可以在较低温度下进行萃取分离, 所以特别适合于萃取含热敏性组分的物质。分子蒸馏属于特殊的高真空蒸馏技术, 与普通蒸馏相比, 分子蒸馏温度低, 受热时间短, 故适合于热敏性有效成分分离^[8]。因此, 应用超临界 CO₂萃取与分子蒸馏联用技术, 对大蒜有效成分的萃取与分离是一种较为先进合理的方法。

参考文献:

- [1] 郑虎占, 董泽宏, 余 靖. 中药现代研究与应用: 第1卷[M]. 北京: 学苑出版社, 1997. 478- 533.
- [2] 王浴生, 邓文龙, 薛春生. 中药药理与应用[M]. 第2版. 北京: 人民出版社, 1998. 80- 92.
- [3] 黄泰康. 常用中药成分与药理手册[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1994. 328- 351.
- [4] 苏桂兰, 孟民杰, 石 磊, 等. 大蒜制剂工艺及质量研究[J]. 中国中药杂志, 1996, 21(1): 32- 33.
- [5] MCFLAFFERTY F W. The wiley/NBS registry of mass spectral date: v II [M]. America: A Wiley Interscience Publication, 1989. 49- 53.
- [6] 谭 尉. 不同地区大蒜中大蒜油组分分析[J]. 中国中药杂志, 2000, 25(6): 343- 344.
- [7] 刘丽梅, 陈 琳, 王瑞海, 等. 大蒜油中二烯丙基二硫与二烯丙基三硫的热稳定性实验研究[J]. 中国中药杂志, 2001, 26(7): 465- 466.
- [8] 张忠义, 雷正杰, 王 鹏, 等. 分子蒸馏及其应用[J]. 第一军医大学学报, 2000, 20(5): 413- 414.

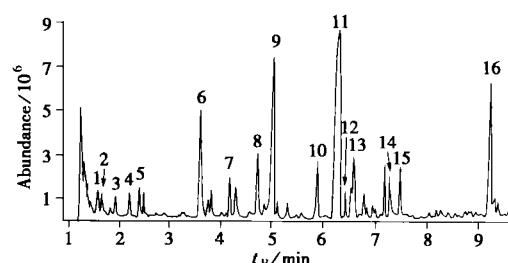


图1 大蒜超临界 CO₂萃取物的总离子流图
Fig. 1 TIC of extractive of garlic by supercritical CO₂ fluid extraction

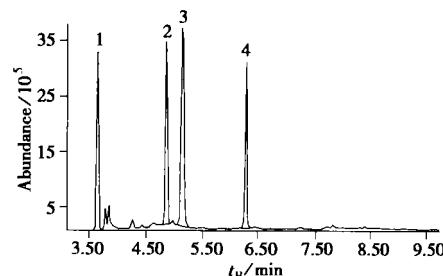


图2 大蒜分子蒸馏液的总离子流图
Fig. 2 TIC of distillate of garlic by molecular distillation

Studies on Chemical Composition of Garlic by Supercritical CO₂ Fluid Extraction and Molecular Distillation

ZHANG Zhong-yi¹, LEI Zheng-jie¹, WANG Peng¹, WU Hui-qin²

(1. Zhujiang Hospital, 1st Military Medical University, Guangzhou 510282, China;

2. Chinese National Analytical Center, Guangzhou 510070, China)

Abstract Chemical components of garlic were extracted by supercritical CO₂ fluid and separated by molecular distillation(MD). The extractive and distillate were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. 16 compounds in the extractive were identified, whereas 4 compounds are obtained by molecular distillation of the extractive. They are diallyl disulfide, 3_ethenyl_1,2_dithia_cyclohex_5_ene, 2_ethenyl_1,3_dithia_cyclohex_5_ene and diallyl trisulfide.

Key words: Garlic; Supercritical fluid extraction; Molecular distillation