

蒸汽渗透技术用于细辛挥发油含油水体分离的可行性研究

张 浅¹, 朱华旭^{1*}, 唐志书^{2*}, 李 博¹, 潘永兰¹, 姚薇薇¹, 刘红波², 付廷明¹, 郭立玮¹

1. 南京中医药大学 江苏省中药资源产业化过程协同创新中心, 江苏 南京 210023

2. 陕西中医药大学 陕西省中药资源产业化协同创新中心, 陕西 咸阳 712046

摘 要: **目的** 验证蒸汽渗透技术分离细辛挥发油含油水体的可行性, 进而将蒸汽渗透技术应用于更多中药挥发油含油水体的分离。**方法** 以聚二甲基硅氧烷/聚偏氟乙烯(PDMS/PVDF)复合平板膜和PVDF平板膜为膜材料, 采用蒸汽渗透技术分离细辛挥发油含油水体, 计算2种膜的透油率, 同时通过气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术分析比较过膜前后挥发油成分种类和含量的变化。**结果** 以PVDF膜为膜材料进行蒸汽渗透实验时, 其挥发油的透油率明显高于PDMS/PVDF膜, GC-MS定性分析结果显示, 2种膜的渗透液中挥发油的成分与传统水蒸气蒸馏法得到的挥发油中的成分基本一致, 以双内标法对其中的 α -蒎烯、 β -蒎烯、3,5-二甲氧基甲苯和甲基丁香酚4种成分进行含量测定, 结果发现PVDF膜渗透液中各成分的含量明显高于PDMS/PVDF膜渗透液。**结论** 蒸汽渗透膜技术分离细辛挥发油含油水体是可行的, 且与PDMS/PVDF膜相比, PVDF膜更适用于分离细辛挥发油含油水体。

关键词: 细辛挥发油; 含油水体; 蒸汽渗透技术; GC-MS分析; α -蒎烯; β -蒎烯; 3,5-二甲氧基甲苯; 甲基丁香酚

中图分类号: R284.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)08-1795-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.08.006

Feasibility of vapor permeation technology for separating of *Asari Radix et Rhizoma* essential oil-bearing water

ZHANG Qian¹, ZHU Hua-xu¹, TANG Zhi-shu², LI Bo¹, PAN Yong-lan¹, YAO Wei-wei¹, LIU Hong-bo², FU Ting-ming¹, GUO Li-wei¹

1. Chinese Medicine Resources Industrialization Process Collaborative Innovation Center of Jiangsu Province, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

2. Shaanxi Province, Chinese Medicine Resources Industrialization Collaborative Innovation Center, Shaanxi University of Traditional Chinese Medicine, Xianyang 712046, China

Abstract: Objective To verify the feasibility of vapor-permeable membrane technology for the separation of water bodies containing essential oil of *Asari Radix et Rhizoma* (ARR) essential oil, and then to apply vapor permeate technology to the separation of more essential oils of traditional Chinese medicine. **Methods** The polydimethylsiloxane/polyvinylidene fluoride (PDMS/PVDF) composite flat membrane and polyvinylidene fluoride (PVDF) flat membrane were collected as the membrane material. The oil-bearing water body of ARR volatile oil was separated by vapor permeate technology, and the oil penetration rate of two kinds of membranes was calculated. At the same time, the changes of the composition and content of the essential oil before and after the membrane were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Results** The results showed that the essential oil penetration rate was significantly higher than that of PDMS/PVDF membrane when PVDF membrane was used as membrane material. GC-MS qualitative analysis results showed that the composition of the essential oil in the penetrants of the two membranes was basically the same as that of the essential oil obtained by the traditional steam distillation method. The content of α -pinene, β -pinene, 3,5-dimethoxytoluene, and

收稿日期: 2018-06-21

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(81673610); 国家自然科学基金面上项目(81773919); 国家自然科学基金面上项目(81773912); 国家“十二五”重大新药创制专项(2011ZX09401-308-037); 中国工程院重点咨询研究项目(2017-XZ-08); 江苏省科技厅重点研发计划——社会发展面上项目(BE2016754); 江苏省六大大人才高峰项目(2014-YY-014); 江苏省“青蓝工程”资助; 江苏省优势学科资助; 2018年江苏省研究生科研创新计划(KYCX18_1632)

作者简介: 张 浅, 在读硕士研究生, 研究方向为中药绿色分离技术及其工程化研究。Tel: 15895865168 E-mail: zq1969658505@126.com

***通信作者** 朱华旭 E-mail: Huaxu72@126.com

唐志书 E-mail: tzs6565@163.com

methyl eugenol were determined by double internal standard method. The results showed that the content of each component in the PVDF membrane permeation was significantly higher than that of the PDMS/PVDF membrane permeation solution. **Conclusion** It is feasible to separate the oil containing water from the essential oil of ARR by vapor permeation membrane technology. Compared with the PDMS/PVDF membrane, the PVDF membrane is more suitable for separating the oil containing water of the essential oil of ARR.

Key words: *Asari Radix et Rhizoma* essential oil; oil-bearing water body; vapor permeation technology; GC-MS analysis; α -pinene; β -pinene; 3,5-dimethoxytoluene; methyl eugenol

细辛 *Asari Radix et Rhizoma* 首载于《神农本草经》，入药历史悠久，是一味常用的治疗风寒感冒、牙痛、头痛、痰饮咳喘等症的中药。其用药部位选自马兜铃科植物北细辛 *Asarum heterotopoids* Fr. Schmidt var. *mandshuricum* (Maxim.) Kitag.、汉城细辛 *A. sieboldii* Miq. var. *seoulense* Nakai 或华细辛 *A. sieboldii* Miq. 的干燥根和根茎^[1]。细辛的主要活性部位为挥发油类成分^[2]，现代研究发现，细辛挥发油具有解痉、抗炎、抗真菌、解热镇痛、中枢抑制、催眠镇静、抗过敏反应等药理作用^[3-6]。细辛挥发油的主要成分有甲基丁香酚、3,5-二甲氧基甲苯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、黄樟素、榄香素、龙脑等^[7-8]，其中，甲基丁香酚是细辛挥发油中活性最高也是含量较高的成分，具有降血压、抗过敏、抗组胺、镇咳、镇痛等多种功能^[9-10]。

挥发油是中药发挥疗效的重要物质基础之一，水蒸气蒸馏法目前是国内中药研发和生产单位最常用、最广泛的中药挥发油提取技术。中药大生产最常用的水蒸气蒸馏工艺在收集部分挥发油的同时，收集到大量的含油水混合物，挥发油收率低。传统的方法有有机溶剂萃取，如醋酸乙酯等萃取，加盐冷藏使油水分离、重蒸馏等。但是，这些方法的工艺过程较复杂，再处理后挥发油的收率仍较低，并且还还存在其他问题如有机溶剂残留、挥发油组分减少或发生改变等^[11-15]。目前普遍用于收集挥发油的多功能提取罐，其挥发油提取率低、提取出来的物质多为含有挥发油的含油水体（芳香水），提取率低与油水分离技术滞后一直严重制约着中药挥发油的发展。因此，如何寻找一种高效绿色安全的技术用于分离含油水体成为了亟待解决的问题。

膜技术是以先进分离材料为载体的新型分离技术，在外力的作用下对多组分混合物或溶液进行分离、浓缩或提纯的过程，具有高效、无污染、无相变、能耗低，特别适合于热敏性物质的分离；工艺简单、可连续在线自动化操作等优点^[16-19]。蒸汽渗透技术是用于液（气）体混合物分离的一种新型膜技术，是混合物在各组分蒸气分压差的推动下，利

用各组分通过致密膜溶解和扩散速度的不同实现分离过程。本实验以细辛为例，引入蒸汽渗透膜技术对含挥发油的水提液（简称含油水体）中的挥发油进行分离富集。为了验证蒸汽渗透膜分离技术分离的可行性，通过参考相关文献，建立了同时测定 α -蒎烯、 β -蒎烯、3,5-二甲氧基甲苯和甲基丁香酚 4 种成分含量的方法，对传统水蒸气蒸馏技术所得挥发油与不同膜材料蒸汽渗透所得挥发油进行 GC-MS 分析，为蒸汽渗透膜分离技术应用于更多中药挥发油含油水体的分离奠定基础。

1 材料

1.1 仪器

Thermo Trace 1300-ISQ QD 气相色谱-质谱联用仪，赛默飞世尔科技（中国）有限公司；蒸汽渗透膜分离装置，江苏省植物药深加工工程研究中心设计，南京工业大学化工实验室加工生产；MS-H280-Pro 型 BlueSpin LED 数显加热型磁力搅拌器，北京大龙兴创实验仪器有限公司；Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜（SEM），日本日立公司；KQ5200DA 数控超声波清洗器，昆山市超声仪器有限公司；SHB-III 循环水式多用真空泵，南京文尔仪器设备有限公司；Sartorius CPA225D 电子分析天平，德国赛多利斯集团；AUY 120 电子分析天平，日本岛津公司。

1.2 试剂

对照品 α -蒎烯（批号 110897-200502，质量分数 100.00%）、 β -蒎烯（批号 111827-201202，质量分数 100.00%）、环己酮（批号 111674-200401，质量分数 100.00%）、甲基丁香酚（批号 111642-200301，质量分数 100.00%）均购自中国食品药品检定研究院；对照品 3,5-二甲氧基甲苯，批号 A14O8L45909，质量分数 100.00%，购自上海源叶生物科技有限公司；正十三烷（批号 A0369805，质量分数 99.50%）购自北京伊诺凯科技有限公司；无水硫酸钠和醋酸乙酯均为分析纯。

1.3 药材

细辛饮片，批号 20160401，购自安徽汇中州中

药饮片有限公司, 经南京中医药大学药学院吴启南教授鉴定为马兜铃科植物北细辛 *Asarum heterotopoids* Fr. Schmidt var. *mandshuricum* (Maxim.) Kitag. 的干燥根和根茎。

2 方法

2.1 水蒸气蒸馏技术提取挥发油

准确称取 500 g 粉碎成粗粉的北细辛药材于 10 L 圆底烧瓶中, 加 12 倍量的水。参照《中国药典》2015 年版四部“挥发油测定法”甲法提取挥发油^[20], 直至没有油状液体流出, 待冷却后收集挥发油 (以下简称细辛挥发油原液), 收油率为 2.30%, 用无水硫酸钠脱水后, 置于棕色瓶中低温保存, 备用。

2.2 蒸汽渗透技术富集挥发油

蒸汽渗透装置如图 1 所示^[21], 以聚二甲基硅氧烷/聚偏氟乙烯 (PDMS/PVDF) 复合平板膜和 PVDF 平板膜为膜材料 (清华大学李继定教授提供)。将细辛挥发油含油水体置于上述膜分离装置 (图 1) 的料液罐中, 加热, 使细辛挥发油含油水体汽化产生的蒸汽透过 PVDF 膜和 PDMS/PVDF 复合膜, 膜渗透侧由真空泵提供驱动力, 以 30% 的乙醇为冷凝液, 直至没有液体流出, 渗透侧的气体经冷却后由渗透液收集器收集, 收集 2 种膜的渗透液 (主要为挥发油) 并称定质量, 渗透侧含水较少, 且油水明显分层, 比较通过 2 种膜进行分离后渗透液的质量并计算挥发油的透过率 (以下简称透油率)。

2.3 膜结构表征

将 PVDF 膜和 PDMS/PVDF 复合膜置于液氮中脆断后, 使用 SEM 观察 2 种膜的表面和断面结构,

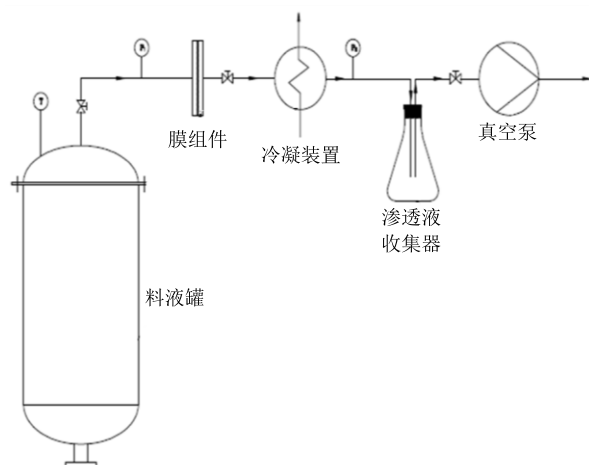


图 1 蒸汽渗透膜分离装置

Fig. 1 Schematic diagram of steam osmosis membrane separation device

分析比较过膜前后膜结构的变化。

2.4 GC-MS 条件

TG-5MS 毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度为 250 °C, 采用程序升温, 升温梯度见表 1; 载气为氦气 (纯度为 99.999%), 体积流量为 1.2 mL/min; 分流进样, 分流比为 100, 进样量为 1 μL; 电离方式 EI, 离子源温度为 280 °C, 电子能量 70 eV, 传输线温度为 280 °C, 溶剂延迟 3 min, 扫描范围 m/z 40~500。

表 1 程序升温梯度

Table 1 Gradient of temperature programming

升温速率/(°C·min ⁻¹)	温度/°C	保持时间/min
0	50	5
5	130	2
15	250	2

2.5 溶液的制备

2.5.1 蒸汽渗透膜分离料液的制备 准确称取细辛挥发油 20.00 g, 加入适量的水于磁力搅拌器上搅拌 2 h 后使乳化均匀, 即得到均匀混合的细辛挥发油含油水体 (乳状液), 以期模拟在实际工业化生产中所生产出的含油水体 (芳香水), 将乳化均匀的芳香水溶液立即进行蒸汽渗透实验以达到油水分离的目的, 过膜工艺经前期考察确定为原料液挥发油质量分数为 5%, 料液温度 120 °C, 膜下游侧压力为 0.3 kPa, 冷却液温度为 1 °C^[22]。

2.5.2 内标储备液的制备 选用环己酮为 α-蒎烯和 β-蒎烯的内标物^[23], 经实验研究确定正十三烷为甲基丁香酚和 3,5-二甲氧基甲苯的内标物。精密量取适量环己酮和正十三烷对照品, 用醋酸乙酯制成体积分数分别为 0.05%、0.08% 的内标储备液, 摇匀, 备用。

2.5.3 对照品溶液的制备 取 α-蒎烯、β-蒎烯、甲基丁香酚、3,5-二甲氧基甲苯对照品适量, 精密称定, 加醋酸乙酯定容制成 α-蒎烯 225.3 μg/mL、β-蒎烯 158.0 μg/mL、甲基丁香酚 1 905.0 μg/mL、3,5-二甲氧基甲苯 400.0 μg/mL 的单一对照品溶液。精密量取适量的单一对照品溶液, 置于 10 mL 量瓶中, 用醋酸乙酯稀释定容至刻度, 摇匀, 制成含 α-蒎烯 22.5 μg/mL、β-蒎烯 47.4 μg/mL、甲基丁香酚 114.3 μg/mL、3,5-二甲氧基甲苯 40.0 μg/mL 的混合对照品溶液。

2.5.4 供试品溶液的制备 分别精密称取细辛挥发油原液、PVDF 膜渗透液和 PDMS/PVDF 复合膜渗

透液各 15.20 mg 于 10 mL 量瓶中,加入体积分数为 0.05%的环己酮和 0.08%的正十三烷各 1 mL,用醋酸乙酯稀释定容至刻度,摇匀,即得。

2.5.5 线性关系考察 分别精密量取“2.5.3”项下的混合对照品溶液 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL 置于 10 mL 量瓶中,加入体积分数为 0.05%的环己酮和 0.08%的正十三烷各 1 mL,用醋酸乙酯定容至刻度线,摇匀。按照上述色谱条件测定各对照品的峰面积,以 α -蒎烯或 β -蒎烯与环己酮峰面积的比值及甲基丁香酚或 3,5-二甲氧基甲苯与正十三烷峰面积的比值为纵坐标 (Y),以各成分的质量浓度为横坐标 (X),绘制标准曲线,结果分别为 α -蒎烯 $Y=47.829\ 9X+0.118\ 8$, $r^2=0.999\ 4$, 线性范围 9.012~56.330 $\mu\text{g/mL}$; β -蒎烯 $Y=50.378\ 4X-0.172\ 8$, $r^2=0.999\ 8$, 线性范围 15.80~63.20 $\mu\text{g/mL}$; 甲基丁香酚 $Y=7.142\ 8X-0.170\ 8$, $r^2=0.999\ 3$, 线性范围 95.25~285.80 $\mu\text{g/mL}$; 3,5-二甲氧基甲苯 $Y=6.503\ 1X-0.006\ 0$, $r^2=0.999\ 5$, 线性范围 28.00~200.00 $\mu\text{g/mL}$; 表明各成分在各自范围内均呈良好的线性关系。

3 结果与讨论

3.1 蒸汽渗透膜分离过程

按照“2.1”项下蒸汽渗透技术富集挥发油的方法进行蒸汽渗透实验富集细辛挥发油,结果见表 2。分析可知,相同量的细辛挥发油采用不同的膜材料进行膜分离后,收集得到的渗透液的质量 PVDF 膜明显高于 PDMS/PVDF 复合膜,同样地, PVDF 膜的透油率高达 63.94%,而 PDMS/PVDF 复合膜的透油率仅为 36.70%,即使用 PVDF 膜时透油率更高。在实际生产应用中,在保证挥发油透过蒸汽渗透膜时有较高的透油率的前提下,尽量缩短过膜时间,提高过膜效率,可考虑选择 PVDF 膜进行蒸汽渗透实验。

3.2 膜表面及断面结构表征及分离机制初探

将 PDMS/PVDF 复合膜和 PVDF 膜经过“2.3”项下的方法处理后,置于 SEM 下观察其表面和断

表 2 细辛挥发油透过 PVDF 膜和 PDMS/PVDF 复合膜透油率的比较

Table 2 Comparison of oil permeability of ARR essential oil through PVDF and PDMS/PVDF composite membrane

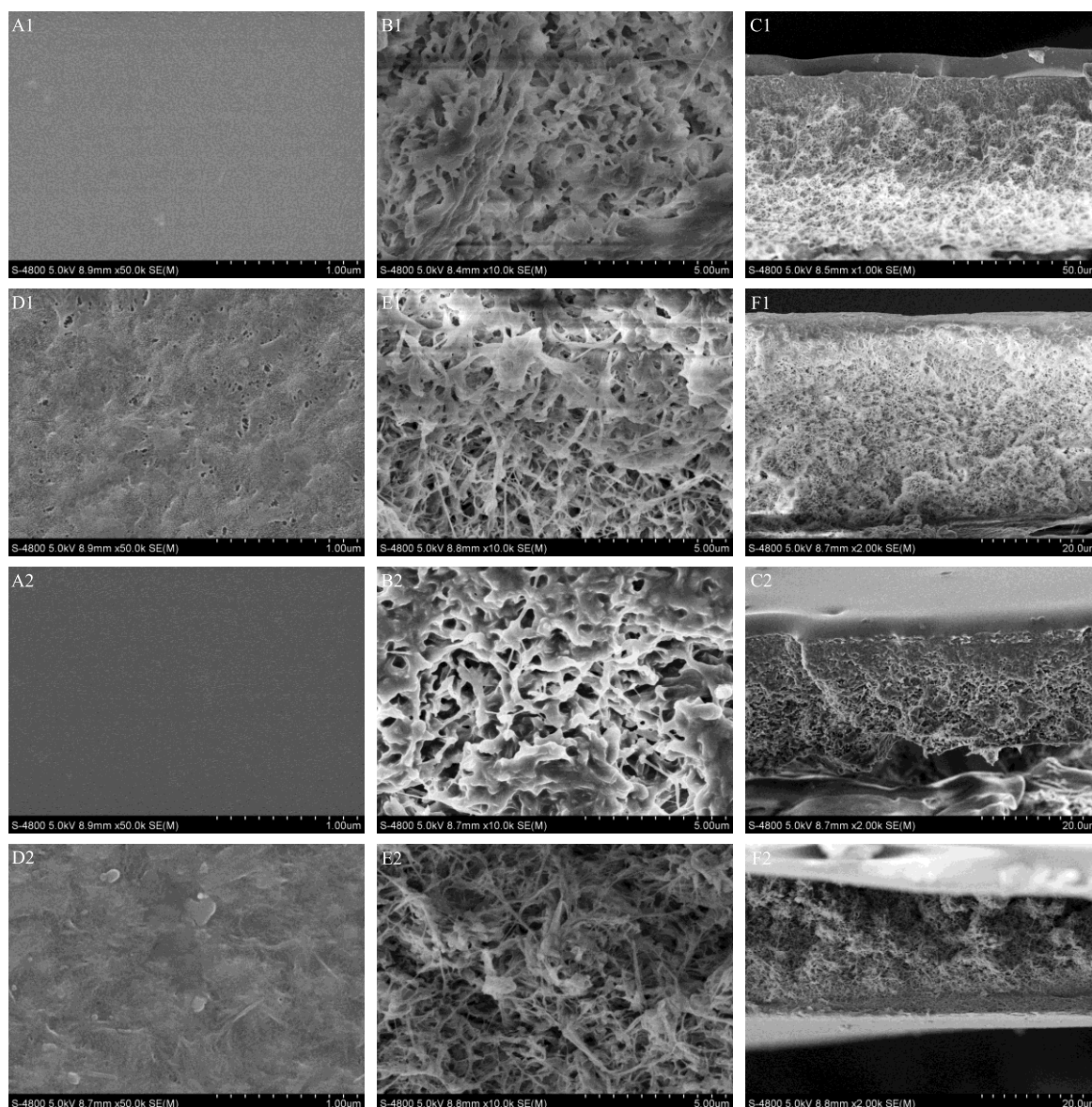
膜材料	原液/g	渗透液/g	透油率/%
PVDF 膜	20.00	12.78	63.94
PDMS/PVDF 复合膜	20.00	7.34	36.70

面结构,结果见图 2。图 2-A1~F1 为未经过蒸汽渗透膜分离实验的干净膜的扫描电镜图,图 2-A2~F2 为进行蒸汽渗透膜分离实验的膜的 SEM 图。图 2-A~C 为 PDMS/PVDF 膜的表面和断面结构, PDMS/PVDF 复合平板膜由最上层(表层)的 PDMS 层、中间层的 PVDF 层和最下面一层支撑层 3 部分组成,形成致密膜,膜厚约 50 μm 。图 2-A1 为放大 50 000 倍的膜表面,可见膜表面致密,无孔和裂纹;图 2-B1 为放大 10 000 倍的膜断面局部放大图,可见断面内部为交联的网状结构,该网状结构可使挥发油中的成分选择性透过,达到富集挥发油的目的。图 2-C1 为放大 2 000 倍的膜断面结构,可见支撑层为疏松的海绵结构,膜内部结构较为均一。

图 2-D1~F1 为 PVDF 膜的表面和断面结构的 SEM 图,由图 2-D1 (放大 50 000 倍)发现 PVDF 膜表面质地较为均一,且有众多小孔,为非致密膜;图 2-E1 为放大 10 000 倍的膜断面内部结构,可见内部为疏松的网状交联结构;图 2-F1 为放大 2 000 倍的断面结构,膜的断面是海绵结构,且其表面有许多小孔样结构,该结构能提供挥发油快速传递的通道,使待测成分快速到达膜的另一侧,缩短分离时间,提高分离效率。

本研究采用蒸汽渗透技术进行油-水分离,以 PVDF 膜和 PDMS/PVDF 复合膜为膜材料,其中 PDMS/PVDF 膜为致密膜,而 PVDF 膜为有孔膜,其进行分离时的机制也不相同。PDMS/PVDF 膜分离的机制为“溶解-扩散”机制,即待分离组分在膜表面被吸附并溶入膜内,在膜内扩散以及在渗透侧被解吸,达到分离的目的。

通过比较图 2 中的 B1 和 B2、C1 和 C2 发现,未使用过的干净膜断面为疏松的网状交联结构,而进行蒸汽渗透膜分离实验后网状结构被待测组分填充,提示可能组分溶解于膜表面和内部并在膜内扩散,即“溶解-扩散”机制中溶解过程和扩散过程。而 PVDF 膜为有孔膜,观察比较图 2-D1 和 D2,图 2-E1 和 E2 发现干净膜表面小孔样结构清晰可见,断面为疏松的网状结构,进行蒸汽渗透膜分离实验后,膜表面模糊不清,小孔样结构被覆盖,断面的网状结构有了一定填充。基于上述观察,结合膜通量数据,推测 PVDF 膜表面的小孔样结构可为蒸汽提供“快速传递的通道”,使组分快速透过膜组件,所以可选择提供快速通道的 PVDF 膜进行蒸汽渗透实验,以达到快速分离的目的。



A-PDMS/PVDF 复合膜表面 B-PDMS/PVDF 复合膜断面局部放大 C-PDMS/PVDF 复合膜断面 D-PVDF 膜表面
E-PVDF 膜断面局部放大 F-PVDF 膜断面 1-过膜前 2-过膜后
A-PDMS/PVDF composite film surface B-partial magnification of PDMS/PVDF composite membrane section
C-PDMS/PVDF composite membrane section D-PVDF membrane surface E-partial magnification of PVDF membrane
section F-PVDF membrane section 1-before transmembrane 2-after transmembrane

图 2 PDMS/PVDF 复合膜及 PVDF 膜表面和断面 SEM 图

Fig. 2 Scheme SEM of surface and section of PDMS/PVDF composite membrane and PVDF membrane

由于中药挥发油水分离一直是难以解决的难题，通过采用蒸汽渗透技术达到油水分离的效果，观察膜表面和断面结构的显微变化，同时也要保证透过的挥发油的成分并未发生改变，所以仍需要进行 GC-MS 定性分析比较过膜前后挥发油成分的种类发生何种变化，以及定量分析比较过膜前后挥发油中的主要药效成分含量的变化。

3.3 GC-MS 分析

将水蒸气蒸馏法提取得到的挥发油原液、蒸汽

渗透膜分离得到的 PVDF 膜渗透液和 PDMS/PVDF 复合膜渗透液按照“2.5.4”项下方法制备供试液，分别进样 1 μL ，按照上述色谱方法进行分析，得 GC-MS 图谱，见图 3。

3.3.1 GC-MS 定性分析 按上述 GC-MS 条件对 PVDF 膜和 PDMS/PVDF 复合膜蒸汽渗透分离前后细辛挥发油的成分进行分析，得其总离子流图（图 3）。细辛挥发油原液和 2 种膜渗透液中的成分及相对百分含量见表 3。用 Nist MS Search 2.2 数据系统

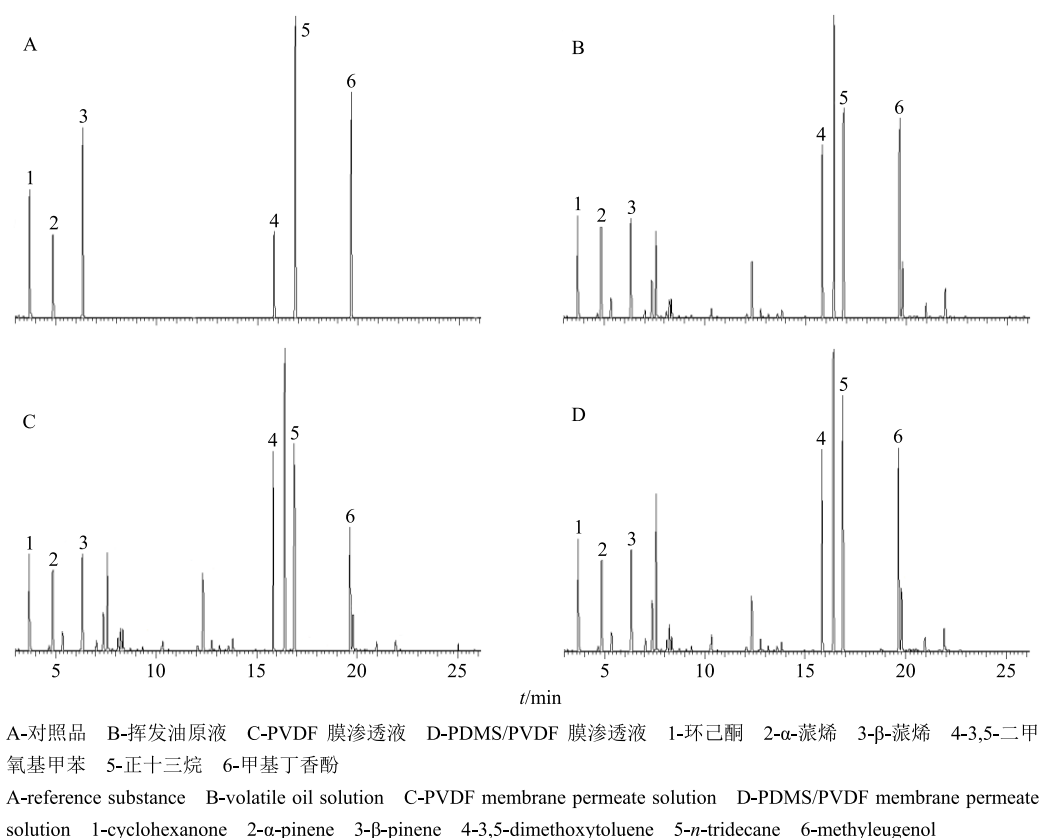


图 3 细辛挥发油原液、PVDF 膜渗透液和 PDMS/PVDF 膜渗透液及其对照品的 GC-MS 色谱图

Fig. 3 GC-MS chromatograms of essential oil ARR with steam distillation, PVDF membrane penetrants, PDMS/PVDF membrane penetrants, and mixed control

进行谱库检索，并采用面积归一化法测得这些成分的相对百分含量，从细辛挥发油原液中检测出 50 个峰，鉴定了其中 42 个成分，占挥发油总量的 98.74%，其主要成分黄樟素占 21.39%、甲基丁香酚占 15.36%、3,5-二甲氧基甲苯占 12.66%、 β -蒎烯占 8.94%、 α -蒎烯占 7.59%。质量分数在 1.00% 以上的还有 3-萜烯占 7.34%、3,4,5-三甲氧基甲苯占 4.24%、优葛缕酮占 4.09%、 α -水芹烯占 3.10%、肉豆蔻醚占 2.40%、茨烯占 1.71%、桉油精占 1.63%、柠檬烯占 1.35%。从细辛挥发油 PVDF 膜渗透液中检测出 51 个峰，鉴定了其中 42 个成分，占挥发油总量的 99.02%，其主要成分黄樟素占 23.41%、甲基丁香酚占 9.98%、3,5-二甲氧基甲苯占 15.18%、 β -蒎烯占 9.04%、 α -蒎烯占 7.04%。质量分数在 1.00% 以上的还有 3-萜烯占 8.37%、优葛缕酮占 5.78%、 α -水芹烯占 3.20%、3,4,5-三甲氧基甲苯占 2.78%、柠檬烯占 1.96%、桉油精占 1.88%、茨烯占 1.64%、肉豆蔻醚占 0.82%。从细辛挥发油 PDMS/PVDF 复合膜渗透液中检测出 50 个峰，鉴定了其中 42 个成分，占挥发油总量的 98.45%，其主要成分黄樟素占

19.50%、甲基丁香酚占 14.40%、3,5-二甲氧基甲苯占 14.10%、 β -蒎烯占 7.91%、 α -蒎烯占 6.77%。质量分数在 1.00% 以上的还有 3-萜烯占 11.30%、3,4,5-三甲氧基甲苯占 4.15%、优葛缕酮占 3.41%、 α -水芹烯占 3.58%、柠檬烯占 1.91%、肉豆蔻醚占 1.59%、茨烯占 1.44%、桉油精占 1.01%。化合物类型以萜烯类、酮类和醚类成分为主。

通过比较细辛挥发油原液、PVDF 膜渗透液和 PDMS/PVDF 复合膜渗透液的 GC-MS 定性分析结果发现，挥发油的成分在蒸汽渗透膜过程后可以比较完整的保留，即挥发油中的成分可以顺利透过膜组件而不发生变化，达到油水分离的目的。因此，证明了采用蒸汽渗透膜技术分离细辛挥发油含水体系后，挥发油成分的种类并未减少，但是其中主要成分的含量发生何种变化，需要通过 GC-MS 定量分析来确定。

3.3.2 GC-MS 定量分析 本实验采用水蒸气蒸馏法提取细辛挥发油，通过查阅相关文献报道^[18]建立了双内标法同时测定 α -蒎烯、 β -蒎烯、甲基丁香酚、3,5-二甲氧基甲苯 4 种成分含量的 GC-MS 方法，比

表 3 细辛挥发油原液、PVDF 膜渗透液和 PDMS/PVDF 膜渗透液中鉴定的成分及其相对百分含量

Table 3 Essential composition and their relative percentage of crude essential oil, PVDF membrane penetrants, and PDMS/PVDF membrane penetrants obtained from ARR

t_R /min	化合物	分子式	相对分子质量	相对百分含量/%		
				原液	PVDF 膜渗透液	PDMS/PVDF 复合膜渗透液
3.17	邻二甲苯	C ₈ H ₁₀	106	0.10	0.09	0.09
3.68	间二甲苯	C ₈ H ₁₀	106	0.04	0.03	0.04
3.76	环己酮	C ₆ H ₁₀ O	152	0.19	0.18	0.17
4.47	三环萜	C ₁₀ H ₁₆	136	0.03	0.02	0.02
4.69	α -侧柏烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.40	0.39	0.39
4.87	α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	7.59	7.04	6.77
5.36	蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	1.71	1.64	1.44
6.36	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	8.94	9.04	7.91
7.04	β -月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.67	0.80	0.88
7.39	α -水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	136	3.10	3.20	3.58
7.59	3-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	136	7.34	8.37	11.30
8.12	邻伞花烃	C ₁₀ H ₁₆	136	0.52	1.11	0.83
8.26	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136	1.57	1.96	1.91
8.36	桉油精	C ₁₀ H ₁₆	136	1.63	1.88	1.01
8.74	β -罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.18	0.18	0.19
9.08	α -罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.07	0.09	0.11
9.35	γ -松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.26	0.29	0.36
10.33	萜品油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.98	1.13	1.49
10.64	顺式-马鞭草醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.05	0.04	0.04
12.09	(-)-樟脑	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.30	0.38	0.24
12.36	优葛缕酮	C ₁₀ H ₁₈ O	154	4.09	5.78	3.41
12.79	(-)-冰片	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.80	0.80	0.79
12.90	反式-马鞭草醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.05	0.05	0.06
13.18	萜品烯-4-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.30	0.38	0.31
13.48	对-伞花烃-8-醇	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.02	0.03	0.03
13.62	α -萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.25	0.31	0.32
13.85	草蒿脑	C ₁₀ H ₁₂ O	148	0.61	0.89	0.53
14.98	甲基麝香草酚	C ₁₁ H ₁₆ O	164	0.09	0.08	0.08
15.85	3,5-二甲氧基甲苯	C ₉ H ₁₂ O ₂	152	12.66	15.18	14.10
16.42	黄樟素	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162	21.39	23.41	19.50
19.67	甲基丁香酚	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178	15.36	9.98	14.40
19.82	3,4,5-三甲氧基甲苯	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182	4.24	2.78	4.15
20.19	菖蒲烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.11	0.03	0.17
20.40	β -萹苈烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.10	0.06	0.15
20.53	α -古芸烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.10	0.03	0.16
21.16	萹苈茄醇	C ₁₅ H ₂₆ O	238	0.10	0.05	0.13
21.68	二氢沉香呋喃	C ₁₅ H ₂₆ O	238	0.17	0.02	0.12
21.94	肉豆蔻醚	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	192	2.40	0.82	1.59
22.18	(Z)-七肽-9-烯-4,6-二炔-(3S)-醇	C ₁₇ H ₂₆ O	262	0.06	0.09	0.07
22.93	3,4-亚甲基二氧基丙酮	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	208	0.07	0.03	0.03
23.80	榄香素	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208	0.05	0.02	0.02
24.18	γ -细辛脑	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208	0.01	0.03	0.01
25.44	百秋李醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.04	0.02	0.02

较过膜前后细辛挥发油中 4 种成分含量的变化。将细辛挥发油原液、PVDF 膜渗透液和 PDMS/PVDF 复合膜渗透液按照“2.5.4”项下方法制备供试液,分别进样 1 μL ,计算原液和 2 种膜渗透液中 α -蒎烯、 β -蒎烯、甲基丁香酚、3,5-二甲氧基甲苯的含量,结果见表 4。如表 4 所示, α -蒎烯、 β -蒎烯、甲基丁香酚、3,5-二甲氧基甲苯的含量大小比较均是原液 > PVDF 膜渗透液 > PDMS/PVDF 复合膜渗透液,即细辛挥发油中的主要成分 α -蒎烯与 β -蒎烯(以环己酮为内标)、甲基丁香酚和 3,5-二甲氧基甲苯(以正十三烷为内标),经过 GC-MS 分析后,与原液相比,

PVDF 膜渗透液中 4 种成分的含量普遍高于 PDMS/PVDF 复合膜渗透液。

各成分透过 PVDF 膜和 PDMS/PVDF 膜的透过率的比较见表 5,由结果可知,以 PVDF 为膜材料进行蒸汽渗透实验时,各成分的透过率明显高于 PDMS/PVDF 膜。综合以上分析,与 PDMS/PVDF 膜相比,PVDF 膜更适用于蒸汽渗透分离细辛挥发油含油水体。由表 5 可知,同一种成分透过不同的膜材料其透过情况也表现出差异性,就其透过规律目前尚无解释,本课题组后期将对不同成分透过同一种膜材料的透过规律进行研究。

表 4 4 种成分在细辛挥发油原液、PVDF 膜渗透液和 PDMS/PVDF 膜渗透液中的含量比较 (20 g 细辛挥发油)

Table 4 Comparison of content of different components in crude essential oil, penetrants of PVDF membrane and PDMS/PVDF composite membrane of ARR (20 g essential oil of ARR)

样品	20 g 细辛挥发油中的质量/g			
	α -蒎烯	β -蒎烯	3,5-二甲氧基甲苯	甲基丁香酚
原液	0.305 6	0.416 9	1.484 7	1.957 0
PVDF 膜渗透液	0.180 1	0.274 3	1.118 2	0.864 1
PDMS/PVDF 复合膜渗透液	0.003 3	0.002 0	0.004 5	0.015 2

表 5 细辛挥发油中 4 种成分通过 PVDF 膜和 PDMS/PVDF 复合膜后透过率的比较

Table 5 Comparison of transmittances of four components in AAR volatile oil after passing through PVDF membrane and PDMS/PVDF composite membrane

膜材料	透过率/%			
	α -蒎烯	β -蒎烯	3,5-二甲氧基甲苯	甲基丁香酚
PVDF 膜	58.93	65.80	75.31	44.15
PDMS/PVDF 复合膜	31.38	33.45	39.45	33.11

4 讨论与结论

由上述实验结果分析可知:(1) PDMS/PVDF 复合膜表面致密光滑,而 PVDF 膜表面均匀且有众多膜孔,膜断面为海绵结构,这种结构可以提供给复合膜“快速传递通道”可以在一定程度上提高透油率,而蒸汽渗透膜分离细辛挥发油含油水体实验中通过比较 2 种膜的透油率发现,PVDF 膜的透油率明显高于 PDMS/PVDF 复合膜,也证实 PVDF 膜的快速传递通道使透油率升高。(2) 采用 GC-MS 进行定性和定量分析,由定性分析结果可知,通过传统水蒸气蒸馏法得到的细辛挥发油、PVDF 膜渗透液和 PDMS/PVDF 复合膜渗透液中的成分的种类发现,水蒸气蒸馏法提取得到挥发油中存在的成分在 2 种膜的渗透液中同样可被检测到,证实了经过蒸汽渗透膜分离后挥发油成分的种类没有减少;同时,通过查阅相关文献报道^[23],采用双内标法对细

辛挥发油中的 α -蒎烯、 β -蒎烯、甲基丁香酚、3,5-二甲氧基甲苯 4 中成分进行定量,由定量分析结果可知,PVDF 膜渗透液中 4 种成分的含量普遍高于 PDMS/PVDF 复合膜,即证明了蒸汽渗透膜(PVDF 膜)技术用于分离细辛挥发油含油水体后其挥发油成分的种类没有发生变化且其中主要药效成分 α -蒎烯、 β -蒎烯、甲基丁香酚和 3,5-二甲氧基甲苯的含量高于 PDMS/PVDF 复合膜渗透液。因此证实了采用蒸汽渗透膜分离技术用于分离细辛挥发油含水体的可行性,而蒸汽渗透膜分离技术用于更多中药挥发油含水体的分离尚待进一步研究。

本研究通过采用 GC-MS 进行定量分析,由于 GC 进样量小(1 μL),采用外标法进行定量易引入较大误差,且由于不同成分之间性质差异大,出峰时间间隔较长,采用单一内标法误差较大,因此本实验采用双内标法(内标标准曲线法)进行定量,

在一定程度上能够消除仪器稳定性差, 操作条件的变化、进样量不一致等的变化引起的误差, 使定量结果更为准确、可靠。

本课题组率先将膜技术应用于中药含油水体的分离, 并取得了一系列的研究成果^[24-26]。本实验引入蒸汽渗透膜分离技术用于细辛挥发油含油水体的分离, 采用 PVDF 膜进行膜分离时细辛挥发油的透过率高达 60% 以上, 可有效回收得到挥发油, 实验结果证明 PVDF 平板膜简便易行, 避免了挥发油成分的变化和损失, 有效地达到了油水分离的目的。但对于采用蒸汽渗透膜技术分离挥发油的机制尚未研究, 课题组后期将对膜分离的机制进行探讨, 以期达到通过蒸汽渗透膜技术富集更多中药挥发油的目的, 提高挥发油的得率, 更好地服务于临床用药, 发挥挥发油的药效作用。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 覃梦瑶, 阮文懿, 翟苑好, 等. 三伏贴中芥子碱及细辛挥发油促进 HaCaT 细胞摄取延胡索乙素的作用及其机制研究 [J]. 中草药, 2018, 49(2): 400-405.
- [3] 刘海燕, 范婧, 高微微, 等. 细辛挥发油对植物病原真菌的抑制作用研究 [J]. 中草药, 2007, 38(12): 1878-1881.
- [4] Wang B, Yuan D. Comparative study of chemical composition, antinociceptive effect and acute toxicity of the essential oils of three Asarum drugs [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2014, 23(7): 480-489.
- [5] 费可, 胡瑜瑕, 周璐, 等. 细辛临床应用与药理作用研究进展 [J]. 上海中医药大学学报, 2010, 24(6): 87-90.
- [6] 唐锋, 梁少瑜, 田元新, 等. 细辛挥发油抗过敏性鼻炎有效成分及靶点预测的研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(24): 126-131.
- [7] 刘东吉, 刘春生. 不同产地栽培辽细辛的挥发油研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(9): 79-82.
- [8] 杜成智, 陈玉萍, 覃洁萍, 等. 不同产地细辛挥发油的 GC-MS 分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(7): 57-59.
- [9] 梁学清, 李丹丹. 细辛药理作用研究进展 [J]. 河南科技大学学报: 医学版, 2011, 29(4): 318-320.
- [10] 潘磊, 郑柳, 牛卉, 等. 细辛挥发油成分提取与甲基丁香酚含量测定的研究进展 [J]. 时珍国医国药, 2015, 26(4): 967-970.
- [11] Senatore F, Arnold N A, Bruno M. Essential components of *Centaurea eryngioides* Lam. and *Centaurea iberica* Trev. var. *hermonis* Bois. Lam., two Asteraceae growing wild in Lebanon [J]. *Nat Prod Res*, 2005, 19(8): 749-754.
- [12] 陆钊, 高凯, 潘淑霞, 等. 加速溶剂萃取/气相色谱-质谱法分析朝鲜淫羊藿挥发油成分 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2011, 43(8): 145-148.
- [13] Kim M R, El-Aty A M, Choi J H, et al. Identification of essential components in *Angelica* species using supercritical-CO₂ fluid extraction and solid phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Biomed Chromatogr*, 2006, 20(11): 1267-1273.
- [14] 何颖. 中药挥发油提取方法分析 [J]. 天津药学, 2015, 27(1): 47-50.
- [15] 伍振峰, 王赛君, 杨明, 等. 中药挥发油提取工艺与装备现状及问题分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(14): 224-228.
- [16] 郭立玮, 邢卫红, 朱华旭, 等. 中药膜技术的“绿色制造”特征、国家战略需求及其关键科学问题与应对策略 [J]. 中草药, 2017, 48(16): 3267-3279.
- [17] 陈翠仙, 韩宾兵, 朗宁·威. 渗透蒸发和蒸汽渗透 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [18] 伍利华, 黄英, 刘婷, 等. 陶瓷膜分离技术应用于中药口服液的研究进展 [J]. 药物评价研究, 2014, 37(2): 184-187.
- [19] 朱华旭, 李益群, 徐丽, 等. 陶瓷膜微滤过程中小碱碱与高分子物质相互作用的初步研究 [J]. 中草药, 2018, 49(18): 4250-4258.
- [20] 中国药典 [S]. 四部. 2015.
- [21] 朱华旭, 郭立玮, 潘永兰, 等. 一种提取柴胡挥发油的装置: 中国, 201520608397.2 [P]. 2015-08-13.
- [22] 龙观洪. 面向应用的中药挥发油的蒸汽渗透膜分离过程的初步研究 [D]. 南京: 南京中医药大学, 2016.
- [23] 张淑蓉, 裴晓丽, 王华阳. 不同采收期连翘挥发油中 α -蒎烯和 β -蒎烯含量的比较 [J]. 中国药房, 2013, 24(47): 4469-4471.
- [24] 樊文玲, 郭立玮, 林瑛, 等. 丁香等 8 种中药含油水体的溶液环境对体系通量和收油率影响的研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(19): 3277-3281.
- [25] 沈洁, 韩志峰, 郭立玮, 等. 超滤膜富集干姜挥发油的工艺优化研究 [J]. 中草药, 2012, 43(8): 1526-1530.
- [26] 龙观洪, 李博, 朱华旭, 等. 膜分离技术富集中药挥发油的可行性及其工艺过程初探—以中药青皮为例 [J]. 膜科学与技术, 2016, 36(3): 124-130.