

中药挥发油分离纯化技术的研究进展

郭园园¹, 李慧婷^{1,2}, 杨明², 叶玉祯¹, 张学浩¹, 黄小英^{1,2*}

1. 江西古香今韵大健康产业有限公司, 中药精油关键技术及中医香疗产品开发 新区级重点实验室、中医香疗大健康工程技术博士协同创新中心, 江西 南昌 330029
2. 江西中医药大学 现代中药制剂教育部重点实验室, 江西 南昌 330004

摘要: 中药挥发油又称中药精油, 是中药材中一类重要的活性组分, 具有抗氧化、抗菌、抗炎、抗肿瘤等多元生物活性, 其化学组成以单萜、倍半萜及其衍生物为主。分离纯化精油中的活性成分, 去除毒性、光敏性等有害物质, 对于阐明挥发油药效物质基础、筛选活性成分、质量控制及进一步开发利用都具有重要意义。目前精油的分离纯化主要依靠液-液萃取技术、分子蒸馏技术、精馏技术、色谱技术、结晶技术, 基于 PubMed、CNKI 等数据库近 10 年文献, 就精油分离纯化技术的工作原理、应用进展以及存在的局限性进行系统的总结和分析, 以期 of 中药精油的高效分离纯化及安全应用提供科学参考, 促进中药精油产业进一步发展。

关键词: 中药挥发油; 分离纯化; 液-液萃取技术; 分子蒸馏技术; 精馏技术; 色谱技术; 结晶技术

中图分类号: R284 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2025)14-5311-13

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.14.033

Research progress on separation and purification technologies of essential oils in traditional Chinese medicine

GUO Yuanyuan¹, LI Huiting^{1,2}, YANG Ming², YE Yuzhen¹, ZHANG Xuehao¹, HUANG Xiaoying^{1,2}

1. Jiangxi Guxiang Jinyun Health Industry Co., Ltd., Key Technologies of Traditional Chinese Medicine Essential Oils and Development of Traditional Chinese Medicine Aromatherapy Products – District-level Key Laboratory, Doctoral Collaborative Innovation Center for Traditional Chinese Medicine Aromatherapy and Health Engineering Technology, Nanchang 330029, China
2. Key Laboratory of Modern Preparation of Traditional Chinese Medicine (TCM), Ministry of Education, Jiangxi University of TCM, Nanchang 330004, China

Abstract: Volatile oils of traditional Chinese medicine (TCM), also known as TCM essential oils, represent a crucial category of bioactive components in Chinese herbal medicines. They exhibit diverse biological activities such as antioxidant, antibacterial, anti-inflammatory, and antitumor effects. Their chemical composition primarily consists of monoterpenes, sesquiterpenes, and their derivatives. The separation and purification of active components in essential oils, along with the removal of harmful substances like toxic and photosensitive compounds, are of great significance for elucidating the pharmacodynamic material basis of volatile oils, screening bioactive components, quality control, and further development and utilization. Currently, the separation and purification of essential oils mainly rely on liquid-liquid extraction technology, molecular distillation technology, fractional distillation technology, chromatography technology, and crystallization technology. Based on literature from the past decade in databases such as PubMed and CNKI, this article systematically summarizes and analyzes the working principles, application advances, and existing limitations of essential oil separation and purification technologies. The aim is to provide scientific references for the efficient separation and purification as well as safe application of TCM essential oils, thereby promoting the further development of the TCM essential oil industry.

收稿日期: 2025-03-31

基金项目: 江西省赣江新区重点研发计划项目 (20230007); 国家自然科学基金资助项目 (82404878); 江西省自然科学基金资助项目 (20242BAB20456); 江西省“赣鄱英才”创新领军人才项目 (S2024LQCQ0477)

作者简介: 郭园园, 硕士, 从事中药新制剂与新技术研究。E-mail: 2949665189@qq.com

*通信作者: 黄小英, 硕士, 副研究员, 研究方向为中西医结合临床基础。E-mail: 1092921699@qq.com

Keywords: traditional Chinese medicine essential oils; separation and purification; liquid-liquid extraction technology; molecular distillation technology; distillation technology; chromatography technology; crystallization technology

挥发油，又称精油，是一类由具有挥发性的小分子活性化合物组成的次生代谢物^[1]，主要成分类型为萜类化合物、芳香族类化合物、脂肪族类化合物及其他含氮、硫类化合物^[2-3]，结构见图 1。这些类型化合物，因其抗氧化、神经保护、抗菌、镇痛、抗焦虑、抗肿瘤等多种药理活性^[4-5]，在药品领域，可作为局部防腐剂和麻醉剂^[6]，抗癌、抗病毒^[7]、防治特应性皮炎^[8]、治疗氧化应激相关疾病^[9]及防治神经退行性疾病^[10]药物的开发；在食品领域，用作食品添加剂、抗氧化剂及防腐剂^[11-13]；化妆品领域，作为抗氧化活性、抗炎、美白抗衰等功效组分或香味成分添加到化妆品中^[14-19]；在农业领域，可作为天然的杀虫剂或植物保护剂^[20]。此外，在化工领域，作为环保型溶剂^[21]。然而，中药精油的成分复杂性和生物活性多样性在赋予其极高的药用及商业价值时，其安全性问题也日益被关注。例如，柑橘类精油中的呋喃香豆素类化合物具有光敏毒性^[22]，石菖蒲精油中的 β -细辛醚可能诱发胃肠道肿瘤^[23]。

分离纯化精油中具有经济或医疗价值的活性成分，有效去除有害物质，提升中药精油纯度和品质，是其产业化应用的关键科学问题之一。研究表明，通过制备气相色谱、分子蒸馏等分离纯化技术，

不仅可以提高精油中特定成分（如含氧化合物、异构体、对映体等）的纯度，满足科研和工业对高纯度物质的需求^[24-26]；还能根据不同行业需求，调整精油组分，例如纯化具有镇痛、抗菌活性的成分（如 1,8-桉叶素、 α -蒎烯）^[27]，应用到医药领域。其次，通过分离纯化技术，将精油中易降解或氧化的挥发性成分（如柠檬醛、蒎烯等）分离出来，通过封装技术延长其稳定性，便于作为化学原料或药物使用^[28]。再者，采用分离纯化技术，脱除精油中的毒性成分（如黄樟素、甲基丁香酚、 β -细辛醚等）^[29]、塑化剂等有害物质，使其更安全可靠，避免对人体造成潜在伤害。此外，通过分离纯化，能为中药精油的质量控制和标准化提供基础，便于准确鉴定和评价其质量，推动中药精油产业的规范化发展，促进中药现代化和国际化进程。因此，本文基于 Pubmed、CNKI 等数据库，对液-液萃取技术、分子蒸馏技术、精馏技术、色谱技术、结晶技术的应用机理、进展及局限性进行全面综述，旨在为中药挥发油的高效分离纯化及安全应用提供理论依据和技术参考，推动中药精油产业发展。

1 液-液萃取技术

液-液萃取法（liquid-liquid extraction, LLE）又

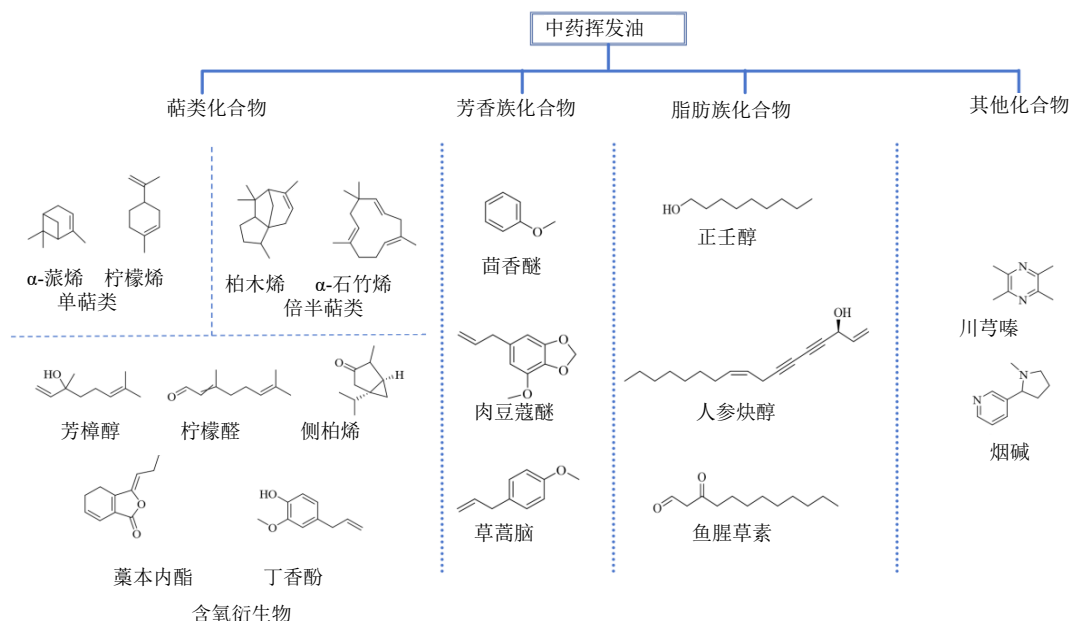


图 1 中药挥发油主要成分类型

Fig. 1 Main components types of TCM essential oils

称溶剂萃取或抽提,利用待分离组分在溶剂中的不同溶解度而达到分离的目的^[30]。Elbestawy 等^[31]以二氯甲烷为萃取剂分离丁香精油粗提物,经过多次萃取,分离得到含丁香酚的浅黄色油,提高了其对耐药幽门螺杆菌的抗菌能力。传统的液-液萃取技术操作简单,适合初步分离,存在分离时间长、效率低,溶剂残留等问题,且一般只用于精油成分的初步分离,很难分离得到高纯度的单体化合物。因此用于中药精油成分的分离纯化得到报道极少,已逐渐被其他更省时、高效的方法替代。

相转移催化分离法是一种新型的“萃取技术”,相对于传统的液-液萃取技术,相转移技术可以减少有害有机溶剂的使用,缩短萃取时间,提高萃取率等优点。付红军等^[32]采用相转移技术分离山苍子精油,利用甲基化 β -环糊精(RM- β -CD)作为相转移催化剂, RM- β -CD 的用量为柠檬醛物质的量的 0.65%,反应时间为 3.33 h,反应温度为 15.0 °C 时,柠檬醛纯度为 96.50%,平均得率为 86.60%。同时,他们也利用二甲基亚砜(DMSO)作为相转移催化剂,亚硫酸钠化学加成法分离纯化柠檬醛,催化剂量为柠檬醛物质的量的 5%,反应时间 3.5 h,反应温度 10 °C,此时柠檬醛得率为 73.47%,纯度为 85.49%^[33]。相转移技术虽然在一定程度上提高了分离纯化的效率,能分离得到较高纯度的单体化合物,但催化剂的选择及价格制约了其发展。

2 分子蒸馏技术

分子蒸馏(molecular distillation)又称短程蒸馏(short path distillation),利用不同物质分子平均自由程及挥发性的差别实现高效分离^[34],其分离过程是在高真空度、低温度、高蒸发速度下进行的,分离原理如图 2 所示。

大量研究表明,分子蒸馏能够有效脱除精油中杂质或毒性成分,富集功效成分,其分离过程物料受热时间短,可以有效避免热敏物质被破坏^[35-36],是精制精油的一种有效方法,研究实例见表 1。吴梦琪^[47]采用分子蒸馏技术对石菖蒲精油进行纯化,当蒸发温度为 60 °C、真空度为 100 Pa 时,石菖蒲精油的药效成分 β -细辛醚主要富集在重馏份中,毒性成分甲基丁香酚含量相对于原油下降了 10.63%。于泓鹏等^[48]采用分子蒸馏技术分离超临界 CO₂ 萃取的丁香粗油,可以得到丁香油中与精油物质的平均自由程差别较大的高分子质量杂质、色素等重组分,轻组分呈无色透明油状物,具有浓郁的

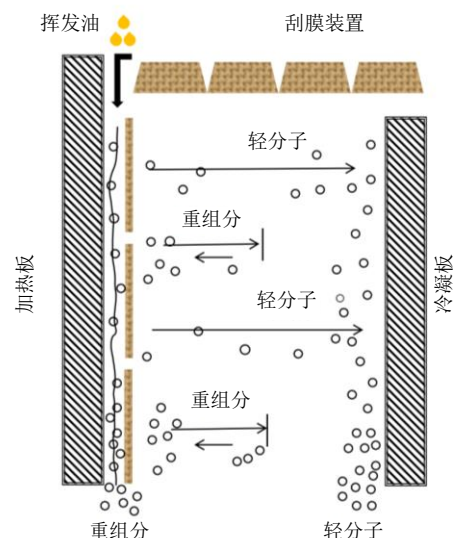


图 2 分子蒸馏技术分离原理

Fig. 2 Separation schematic of molecular distillation technology

丁香气味。

分子蒸馏技术分离纯化得到的馏份,通过与结晶、皂化等技术联用,可进一步提高分离程度。Lv 等^[49]采用超临界流体萃取-四级分子蒸馏技术分离姜黄挥发性馏份,主要挥发性成分馏份总回收率和纯度分别为 97.3%和 90.3%。陈金明等^[50]利用分子蒸馏和皂化反应 2 种方法联用,纯化小球藻精油,在最佳反应条件下,叶黄素质量分数最高可达到 (230.56 ± 0.23) mg/g,与单纯的分子蒸馏技术相比,分子蒸馏-皂化反应联用技术具有分子蒸馏技术优点的同时,使得叶黄素质量分数得到了提高,并最终获得叶黄素晶体。

与普通的蒸馏比较,分子蒸馏技术是在远低于沸点的温度(通常 40~80 °C)下进行操作,对热敏性的物质破坏非常小,适合分离纯化热敏性成分。虽然,分子蒸馏技术操作工艺简单、设备少、无毒无害、无污染、无溶剂残留,可以得到安全且较纯净的产物,但其设备复杂、维护成本高、处理量小,难以大规模应用。

3 精馏技术

精馏法是利用混合物母液中的目标物质与杂质的挥发能力不同,通过液相和气相的回流,气液两相多级接触,使易挥发组分不断向气相中转移,难挥发组分不断向液相转移,从而将混合物分离出来^[51],各组分间挥发性差异越显著越容易将目标物质分离出来,分离原理如图 3 所示。

表 1 分子蒸馏技术分离提纯中药精油的研究实例

Table 1 Research examples of separation and purification of TCM essential oils using molecular distillation technology

分离操作	精油种类	分离条件	结果	文献
减压蒸馏	柑橘精油	温度 90 ℃，压力 30 hPa	柠檬烯百分含量比橘皮粗油高 31.96%，柑橘精油稳定性提高	37
单级分子蒸馏	脐橙皮精油	蒸发温度 60 ℃，操作压力 1.33 kPa，进料速率 2.5 mL·min ⁻¹ ，刮水器的速度为 350 r·min ⁻¹	提高抗氧化和抗癌活性	38
单级分子蒸馏	滁菊精油	蒸馏温度 120 ℃、蒸馏压力 100 Pa、进料速度 2 mL·min ⁻¹	萜类物质、单萜类物质、倍半萜类物质含量显著提高	39
单级分子蒸馏	葡萄柚精油	蒸馏温度 55 ℃，操作压力 798 Pa，补料速率 3.0 mL·min ⁻¹ ，滚筒刮水器转速为 325 r·min ⁻¹ ，冷凝器温度 0 ℃	轻相出口葡萄柚 EO 的收率为 86%，且具有较好的抗氧化及抗癌活性	40
单级分子蒸馏	广藿香精油	蒸发温度 85 ℃，冷凝器温度 10 ℃，搅拌速度 600 r·min ⁻¹	广藿香醇的浓度为 62.344%，达到 74.22% 的回收率	41
二级分子蒸馏	陈皮精油	一级：蒸发温度 (30±0.2) ℃，真空度 (0.5±0.1) kPa，刮膜器转速 150~160 r·min ⁻¹ ；二级：蒸发温度 (60±0.2) ℃，真空度 (0.5±0.1) kPa，刮膜器转速 200~210 r·min ⁻¹ ；2 次进料温度 25 ℃，冷凝管温度 10 ℃	纯化挥发油中组分，右旋萜二烯的相对含量达到了 91.26%	42
单级分子蒸馏	花椒精油	蒸馏温度 160 ℃，蒸馏压力 180 Pa，物料流量 90 mL·min ⁻¹ ，刮膜转速 60 r·min ⁻¹	花椒精油净油得率可达 31.1%	43
二级分子蒸馏	香樟精油	一级：蒸发温度 60 ℃，系统压力 100 Pa，冷凝管温度 20 ℃；二级：蒸发温度 40 ℃，系统压力 150 Pa，冷凝管温度 -20 ℃	香樟精油中的抗氧化活性成分得到有效富集，抗氧化活性显著提高	44
三级分子蒸馏	玫瑰精油	一级：蒸发温度 60 ℃，真空度 45 hPa，刮膜转速 350~360 r·min ⁻¹ ；二级：蒸发温度 80 ℃，真空度 0.50 hPa，刮膜转速 350~360 r·min ⁻¹ ；三级：蒸发温度 80 ℃，真空度 0.03 hPa，刮膜转速 350~360 r·min ⁻¹ ；后 2 次进料温度 60 ℃、冷凝水温度为 10 ℃	有效对玫瑰原油成分进行拆分	45
二级分子蒸馏	黄檗果实精油	物料流量 0.4 L/h、刮板转速 260 r/min、加热温度 40 ℃、操作压力 0.5 kPa	月桂烯平均含量增加了 0.25 倍；香芹稀平均含量增加了 1 倍	46

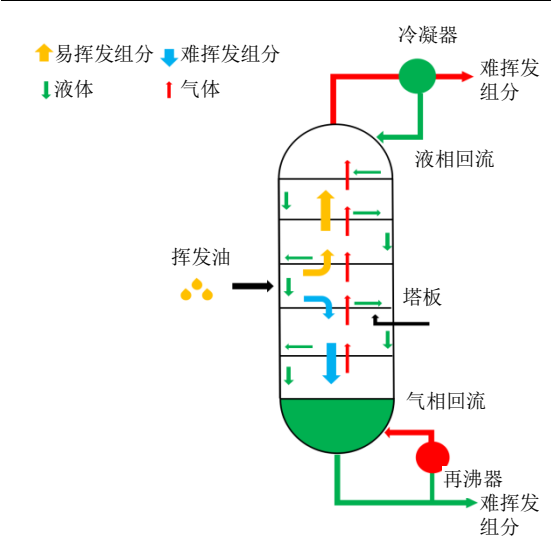


图 3 精馏技术分离原理图

Fig. 3 Schematic diagram of distillation technology separation

精馏技术根据操作方式分为连续精馏和间歇精馏，根据操作设备分为板式精馏、填料精馏和隔板精馏，根据操作条件分为耦合精馏和添加剂精馏^[52]，研究实例见表 2。间歇精馏法是目前分离纯化精油常用的一种精馏技术，是一种非稳态的精馏过程^[58]。间歇精馏根据物质沸点的不同不断调节采出和回流，实现在单塔内分离多组分物料，操作灵活，具有分离效率高、技术成熟的特点^[59-60]。Eden 等^[61]采用真空间歇精馏对爪哇香茅油分离提纯，经过真空间歇精馏后，香茅油中的香茅醛、香茅醇和香叶醇的纯度分别从 21.59%、7.43%和 34.27%提升到 95.10%、80.65%和 76.63%。应安国等^[62]运用真空间歇精馏法分离纯化桉叶油原料，采用变回流比，操作压力不超过 5.0 kPa，釜温低于 120 ℃，不仅得到纯度大于 99% 的桉叶油素馏份，同时还避免了原料聚合现象的出现。

表 2 精馏技术分离提纯中药精油的研究实例

分离操作	精油种类	分离条件	结果	文献
间歇真空精馏	香茅油	塔压力 1 kPa; 回流比 1 : 1	香茅精油获得了良好的分馏结果, 可以完全去除柠檬烯	53
间歇真空精馏	杜松油	回流比 1 : 5	α -蒎烯、桉烯和月桂烯的分离	54
间歇减压精馏	桉叶油	温度 24~62 ℃; 压力 2 666~5 200 Pa	1,8-桉叶素质量分数>95%	52
填料精馏	松轻油	SM-250 型孔板波纹填料塔 (300 mm、高 10.1 m)	松轻油中的蒎烯、茨烯、苧烯 (或双戊烯)、蒎烯醇等得到较好的分离	55
真空间歇催促精馏	桉叶油	催促剂未知	1,8-桉叶素从 53.4%提高到 93.4%左右	56
真空间歇精馏	丁香叶油	真空-76 cmHg; 回流比 5 : 1	提高丁香叶油的品质, 丁香酚和石竹烯含量分别为 80.58%和 10%, 油达到国际标准	57

当分离要求高时, 一次精馏可能达不到分离要求, 这时可采用多次精馏, 或者联合其他提纯技术, 提高待分离化合物纯度。袁科^[63]通过两次减压间歇精馏分离纯化油樟叶油中的香桉烯、1,8-桉叶素和 α -松油醇, 香桉烯纯度由初始的 16.3%增大到 95.3%, 1,8-桉叶素纯度由原料的 55.5%最高可以纯化到 96%左右, 而 α -松油醇其沸点附近存在 4-松油醇、 β -松油醇等沸点相近的同分异构, 通过两次精馏后, 其纯度最高只能达到 80%, 最后联合柱色谱对 α -松油醇进一步纯化, 制备得到纯度为 95.5%的高纯 α -松油醇, 柱色谱的收率高达 76.8%。

精馏技术是工业级分离的支柱技术, 但是在制备高纯度的某组分时, 可能因为存在大量的与待分离组分沸点接近甚至共沸的情况, 其分离能力会严重受限; 此外, 精馏技术在分离纯化精油过程中需要较高的温度并一直需要加热, 耗能非常高, 且会

导致部分成分分解或香气损失, 不适合热敏性物质分离。

4 色谱技术

4.1 吸附色谱法

4.1.1 硅胶柱色谱法 硅胶柱色谱法是依据各组分在硅胶柱中的吸附力不同而进行分离, 具有工艺操作简单、分离速度快、上样量大、分离效率高等特点, 分离过程如图 4 所示。赵华杰等^[64]采用硅胶柱色谱法对红桔油中的挥发性组分进行分离, 用正戊烷为洗脱液, 将含氧化合物从萜烯类化合物中分离出来。孙亚青^[65]将 100~200 目硅胶作为填充料, 选择正己烷作为洗脱剂, 对超临界流体萃取得到的生姜精油进行纯化, 得到了多种单萜和倍半萜类化合物, 其中姜烯、金合欢烯、 β -倍半水芹烯、 β -水芹烯 4 种烯类化合物的相对百分含量达到了 88.05%。但这种方法得到的烯类成分的含量并不高, 为了尽

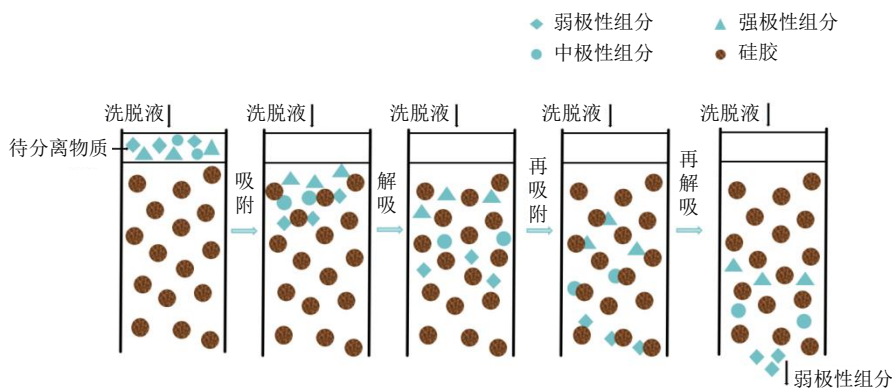


图 4 硅胶柱色谱技术分离原理

Fig. 4 Separation schematic of silica gel column chromatography technology

可能将烯类成分分开并提高其纯度,王艳等^[66]在此基础上首先采用普通的硅胶柱色谱法将姜油树脂中的 2 种倍半萜烯类成分——姜烯和 β -倍半水芹烯分离出来,再通过制备硝酸银硅胶柱,将这 2 种倍半萜烯混合液分离得到相对百分含量超过 95% 的 β -倍半水芹烯。该研究证明这种方法具有较高的收率与纯度,为分离纯化精油中的倍半萜烯类化合物提供了方法依据。

4.1.2 大孔吸附树脂柱色谱法 大孔吸附树脂是一种不溶于水、酸、碱以及大多数有机溶剂的聚合物,它的吸附性原理是利用分子间的范德华力以及产生的氢键进行物理性吸附。大孔吸附树脂法可以有有效的富集生物活性成分,显著提高被吸附成分的浓度,在分离纯化不同种类的生物活性成分中具有广泛的应用。王艳等^[67]用 D4020 大孔吸附树脂柱色谱法分离纯化超临界 CO_2 提取的姜油树脂中的姜酚,经两次柱色谱,姜酚的浓度达到 96.27%,纯度大幅度提高。谷成燕等^[68]选用 $\text{A}\beta_8$ 大孔吸附树脂柱色谱法分离纯化超临界 CO_2 提取的姜油树脂中的姜酚,姜酚的峰面积百分数由姜油树脂原样中的 1.27% 提高到 55.68%,分离效果明显,富集率达 70.88%。

与硅胶柱色谱法相比较,大孔吸附树脂柱色谱法具有选择性好、易于解吸附、机械强度高、再生处理简单、吸附速度快、富集效率高以及不污染环境等优点,适用于工业化分离。贾雁高等^[69]对比了采用 $\text{A}\beta_8$ 大孔吸附树脂柱色谱法和硅胶柱色谱法分离姜油树脂中的姜酚,大孔吸附树脂分离后所含物质种类减少至 11 种,姜酚的含量达到 55.68%,分离物中的姜酚富集率达到 70.88%,而经硅胶干柱色谱法分离后,所含物质种类减少至 19 种,姜酚的含量达到 14.34%,分离物中的姜酚富集率达到 59.01%。

4.2 分配色谱法

4.2.1 制备气相色谱技术 制备气相色谱仪 (PrepGC) 是由分析型气相色谱仪改装而来,由进样系统、分离系统、检测系统、馏份收集系统 4 大部分组成^[24]。PrepGC 多采用自动进样器,毛细管柱实现对精油样品中成分的分离制备。对于成分较为复杂的精油样品,需采用硅胶柱色谱、逆流色谱或分馏等方法对精油进行粗分,收集馏份经减压浓缩后,引入 Prep GC 后获得单体化合物。Tissandié 等^[70]以香根草油为研究对象,利用硅胶色谱柱色谱法,先初步得到香根草油不同极性部位

份;再用硝酸银硅胶柱色谱对弱极性馏份进行二次富集,所得馏份引入制备气相色谱仪分离,最终分离得到 14 个酯。Niebler 等^[71]用分子短程蒸馏对乳香精油进行预分离,收集沸程在 125~170 °C 的含氧倍半萜类化合物馏份,将该馏份经逆流色谱预分离后上制备气相色谱分离纯化,最终分离得到莫斯德酮和莎草奥酮 2 个含氧倍半萜化合物。Sciarrone 等^[72]直接用二维制备型 GC (prep-MDGC) 对马鞭草精油进行分离纯化,得到 2 种成分 (*E*)- α -santalal 和 (*E*)- α -bergamotenal, 纯度均在 90% 以上。

虽然随着多维 PrepGC 技术的产生,省去庞杂的精油预分离过程,简化了 PrepGC 分离纯化流程。但受制于进样口的高温,精油中的热敏性化合物无法使用 PrepGC 进行分离纯化,存在分离成本高、易引入外源性污染等问题,且毛细管柱不适用于工业应用。

4.2.2 逆流色谱技术 逆流色谱 (countercurrent chromatography, CCC) 是近年来兴起的高效分配色谱技术,其主要特征为流动相与固定相均为液体,运行与维护成本相对较低,且容易实现样品的制备性分离,研究实例见表 3。与传统色谱相比,具有以下几个优势^[79,83]: ①不存在固体支撑体,可避免样品组分因不可逆吸附造成的损失、失活、变性;②对进样样品要求低,无需复杂预处理;③样品进样量大,常规进样量可达数百毫克至克级,分离效率高、分离时间短。Gan 等^[84]使用正己烷-醋酸乙酯-甲醇-水 (10:2:5:7) 为两相溶剂系统,成功在半制备规模上使用高速逆流色谱 (high speed countercurrent chromatography, HSCCC) 技术从分子蒸馏残渣中分离纯化 6-姜酚,从 600 mg 分子蒸馏残渣中获得了 (90.38 $\pm$ 0.53) mg 6-姜酚,纯度达 99.6%。王晨旭^[85]采用高效逆流色谱技术分离纯化生姜精油,分得到 6-姜酚、姜酮和倍半萜烯化合物,并解决了因其黏度高容易在分离过程中不可逆地吸附在固相载体上的问题。Marques 等^[86]采用己烷-乙腈 (1:1) 组成的两相溶剂系统,使用高速逆流色谱 (high-speed countercurrent chromatography, HSCCC) 技术分离纯化出胡椒科花序精油中单萜烯芳樟醇和倍半萜烯 (*E*)-橙花醇,纯度分别达 96.0% 和 92.0%,证明是一种有效且有用的快速分离纯化胡椒科花序精油中疏水性和结构相似的生物活性成分的方法,为中药精油中结构相似的萜烯醇的快速、高效分离提供高价值参考。

表 3 HSCCC 分离提纯中药精油的研究实例

Table 3 Examples of HSCCC for separation and purification of TCM essential oils

分离操作	精油种类	选择性试剂	溶剂系统	结果	文献
HSCCC	胡椒叶精油	-	己烷-正丁醇-甲醇-水 (12:4:4:3)	丁香酚纯度 98%, 质量回收率 94.4%	73
HSCCC	薄荷挥发油	-	正己烷-乙腈 (13:7)	薄荷醇纯度 85.1%, 乙酸薄荷酯纯度 94.2%	74
HSCCC	益智果实精油	-	正己烷-甲醇-水 (5:4:1)	诺卡酮纯度 92.30%	75
HSCCC	黄顶菊精油	-	正己烷-乙腈-乙醇 (5:4:3)	石竹烯氧化物纯度 92.6%, 金合欢烯纯度 99.1%, 石竹烯纯度 98.8%	76
HSCCC	茴香精油	-	正庚烷-甲醇-醋酸乙酯-水 (5:2:5:2): 分离芳樟醇、萜品烯-4-醇、 α -松油醇、茴香醛; 正庚烷-甲醇 (1:1): 分离茴香脑和茴香素	芳樟醇、萜品烯-4-醇、 α -松油醇、茴香醛、茴香脑和茴香素纯度分别为 99%、98%、94%、93.54%、93%和 93.6%	77
HSCCC	大马士革黑种草精油	-	石油醚-乙腈-丙酮 (2:1.5:0.5)	大马士革碱纯度高达 99.47%	78
甲基- β -环糊精 CCC	当归精油	RM- β -CD	正己烷-0.1 mol/L 甲基- β -环糊精 (1:1)	蒿苯内酯组分	79
银离子 CCC	姜黄挥发油	硝酸银	正己烷-甲醇-水 (2:1.5:0.5)	纯度大于 99%的 β -榄香烯, 回收率约为 63.6%	80
HSCCC	温郁金精油	-	正己烷-乙腈-乙醇 (5:3:2); 正己烷-乙腈-丙酮 (4:3:1)	桉树油醇、樟脑、榄香烯、榄香烯和姜黄烯	81
HSCCC	胡椒科叶精油	-	正己烷-乙腈-醋酸乙酯 (1:1:0.4)	蒎烯、樟脑、乙酸冰片酯、(E)-橙花醇纯度分别为 82.0%、98.5%、91.2%和 92.8%	82

但是, 逆流色谱理论塔板数较低, 很难有效分离成分复杂的物质, 故很少报道用逆流色谱分离挥发油有较好的分离度。通过在逆流色谱中加入金属离子、多糖、阴离子表面活性剂、离子对、手性试剂、pH-区带逆流色谱中酸碱试剂等选择性试剂, 可改善目标化合物的分配情况, 用于一些复杂成分的分离纯化, 提高分离效率^[87]。Han 等^[88]通过优化溶剂系统正庚烷-甲醇-水-醋酸 (10:9:1:0.04, 成功实现了 α -亚麻酸的常规逆流色谱分离, 得到纯度为 98.98%的 α -亚麻酸, 放大分离在 45 倍时效率高, 分辨率没有损失, 分离时间没有延长。同时, 也通过优化溶剂系统正己烷-甲醇-水 (10:5:5) 和三氟乙酸, 使用 pH 区域精制逆流色谱法分离 α -亚麻酸, 也取得了令人满意的结果, 放大分离在 180 倍时, 得到纯度为 92.79%的 α -亚麻酸。pH 区域精制逆流色谱法在相同柱上具有比传统逆流色谱法 20 倍的样品负载能力的优势, 在样本装载容量方面显示出比传统 CCC 更大的优势。

5 结晶技术

5.1 冷冻结晶法

冷冻结晶的原理是通过降低系统的温度, 使得

精油中待分离组分达到溶解饱和而从混合液中结晶析出, 适用高熔点或热敏性挥发油的分离。刘雄民等^[89]采用冷却结晶分离法对八角茴香油进行分离研究, 得到高纯度的反式茴脑 (含量>98%), 但其分离过程中多次重结晶, 耗时长。庞承新^[90]采用精馏—冷冻结晶技术从薄荷原油分离薄荷醇, 先通过精馏技术, 初步获得含量高的薄荷醇馏份, 在利用冷冻结晶进一步纯化高含量的薄荷醇馏份, 使薄荷醇结晶从馏份中分离。鉴于薄荷油的成分特性及结晶提纯的目标, 考察了精馏条件对薄荷油中薄荷醇含量, 冷冻结晶条件对薄荷醇纯度的影响, 形成了薄荷醇的较好分离纯化工序。

5.2 熔融结晶法

近年来, 熔融结晶法在国内外用于规模化纯化制备有机物已十分常见。熔融结晶法基于待分离的混合物里组分间凝固点的差异, 通过降低温度使液态混合物里的部分化合物结晶, 析出的晶体与剩余液的化学组成不同, 进而实现目标物的分离提纯。刘再枝^[91]采用熔融结晶法分离樟精油中的桉叶素, 当降温速度为 4 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, 结晶终止温度为-30 $^{\circ}\text{C}$, 发汗速度为 4 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, 发汗终止温度为-19 $^{\circ}\text{C}$, 桉叶

油素得率为 $(22.21 \pm 1.02)\%$ ，纯度为 $(84.78 \pm 3.23)\%$ 。对多数待分离混合物来说，在熔融过程中析出的晶体是纯物质，杂质则滞留在剩余的熔融物残渣中。该法具有无需加入任何溶剂，产物纯度高，操作工艺简单，设备要求较低，仅需要熔解热的优点。但制备高纯产品，往往需经多次重结晶，且制备周期长，收率低，进而使产品成本上升，不利于工业推广应用。

5.3 包结物结晶法

包结物结晶法利用挥发油中化学成分的分子形状、官能团数量、几何拓扑性质和键力性质的不同，选定主体分子对挥发油中某一成分进行分子识别，并以结晶的形式从挥发油体系中离析出来，达到选择分离单一挥发油化学成分的目的。宿主和客体分子之间是通过分子间的相互作用力（例如氢键、范德华力和 π - π 相互作用）实现的，被包结的客体分子可以很容易地从宿主分子中分离出来，其分离原理如图 5 所示。Tong 等^[92]制备主体分子 1,1,6,6-四苯基己-2,4-二炔-1,6-二醇，主体分子通过两个强氢键选择性识别客体分子广藿香精油中的百里秋醇，得到纯度为 100% 的百里秋醇。鲁娜等^[93]采用 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 为第一配体，质子化的 N,N,N',N'-四（对甲基苄基）乙二胺为第二配体，构筑二次球形配位主体框架，选择性地将蒿本挥发油中的肉豆蔻醚作为客体，与其形成超分子包结物晶体，再利用 Kugelrohr 真空蒸馏技术将肉豆蔻醚从包结物晶体中分离出来，分离的肉豆蔻醚气相色谱纯度为 100%。郭文生等^[94]利用 1,1,6,6-四苯基-2,4-己二炔-1,6-二醇作为主体分子，以辛夷挥发油主要成分 1,8-桉叶素为分子识别的客体分子，与主体分子形成稳定的包结物晶体，并从辛夷挥发油中析出，得到纯度为 100% 的 1,8-桉叶素。夏传海等^[95]采用螯形主体分子 *trans*-1,2-二苯基-1,2-萘二醇作为主体分子，小茴香挥发油的化学成分作为客体分子，螯形主体分子可与其中有互补性的化学成分形成包结化合物晶体，再用 Kugelrohr 真空蒸馏技术将反式茴香醚从包结物晶体中分离出来，反式茴香醚含量由 75.88% 提高到 96.38%，说明主体分子对茴香醚有很好的识别性能。但需要指出的是主体分子对茴香醚的同分异构体对烯丙基茴香醚也有选择包结性能，可能由于两种客体分子都含有甲氧基的缘故，都能与主体分子的羟基形成氢键，被主体分子识别，最终导致未能获得纯度为 100% 的反式茴香醚。此外，



图 5 包结物结晶技术分离原理

Fig. 5 Schematic diagram of crystallization technology separation of inclusions

从分离效果分析，对烯丙基茴香醚的含量由粗提物的 2.21% 提高到 2.52%，其提高幅度（14.03%）不如茴香醚（27.02%），说明主体分子对其进行了选择包结，但其选择性不如茴香醚，这可能是由于烯丙基和丙烯基的差别。

6 其他技术

6.1 离子液体

离子液体（ionic liquids, ILs）作为一种绿色、无毒的溶剂，因其可设计性和高萃取容量，被用于从植物原料中提取分离精油中活性成分。Mehta 等^[96]通过使用质子离子液体硝酸乙铵，从肉桂皮中提取分离出富含香豆素的肉桂精油。Salami 等^[97]采用自己制备的 ILs，提取分离牛至中的香芹酚，香芹酚含量为 69%。该研究显示，用合成的 ILs 提取牛至中的香芹酚比使用常规溶剂更具选择性，乙醇提取物不仅含有香芹酚，还含有其他化合物，如百里香酚、芳樟醇和蒎烯。这种高选择性可能是因为离子液体中的阴离子和香芹酚之间的强烈非共价相互作用。

6.2 分子印迹技术

分子印迹技术是新兴发展起来的一种基于仿生识别原理的高选择性分离技术，其分离原理是通过模板分子、功能单体和交联剂的定向聚合，形成具有特定三维空穴结构的聚合物——分子印迹聚合物（molecularly imprinted polymer, MIP），MIP 的空穴在去除模板分子后可实现对目标分子的特异性识别，其作用机制类似于“锁-钥”匹配模型，具有高选择性、高稳定性及可重复使用等优点^[98]，能够针对精油中特定活性成分行高效分离与富集。孙蕾等^[99]通过制备以樟脑为模板、甲基丙烯酸为功能单体、乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂的分子印迹聚合物整体柱，对整体柱性能进行性能评价，利用其专一吸附性，实现对迷迭香精油中特征成分樟脑的快速富集与检测，为今后精油产品质量控制提供

技术手段。殷超等^[100]以樟脑为模板，Fe₃O₄为磁性粒子，P(St-co-MAA)为功能单体，制备了对樟脑具有特异选择性的磁性分子印迹聚合物微球(magnetic molecularly imprinted polymer microspheres, MMIPs)及不加模板的磁性非印迹聚合物(MNIPs)，能有快速去除薰衣草精油中微量的有害成分樟脑，提高薰衣草精油质量。

将磁性分子、金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)、石墨烯等材料与分子印迹技术相结合，能利用后者的高比表面积、孔隙度和多功能位点，提升MIPs的吸附能力和选择性。这种结合在精油成分的高效识别和分离纯化有很大

的潜力，未来可扩展到工业规模化应用。

7 结语与展望

中药挥发油是中药中一类活性显著的组分，因其多元性生物活性，广泛应用于食品、药品、化妆品等行业。分离纯化中药精油，对阐明挥发油药效物质基础、筛选活性成分、质量控制及进一步开发利用都具有重要意义。目前，液-液萃取技术、分子蒸馏技术、精馏技术、色谱技术、结晶技术是分离纯化中药挥发油常用技术，其适用范围及优缺点见表4。为达到最佳的分离纯化效果，研究者需在实际操作过程中需要根据目标成分的理化性质及其它成分的干扰等因素，选择合适的技术。

表4 挥发油分离纯化技术的特点

Table 4 Characteristics of separation and purification technologies for essential oils

技术	原理	适用范围	规模	热敏性兼容	成本	纯度水平
液-液萃取技术	溶解度差异	溶解度差异大的组分	大/中	是	低	低-中
分子蒸馏技术	分子平均自由程及挥发性差异	高沸点、热敏性组分	小/中	是	高	高
精馏技术	挥发性差异	沸点差异大的组分	大	否	中-高	中-高
色谱技术	分配/吸附差异	复杂混合物、异构体	小	是	极高	极高
冷冻结晶技术	溶解度差异	可结晶组分	小/中	是	中	高
熔融结晶技术	凝固点差异	沸点相近物料、同分异构体、手性物质等	小/中	否	中-高	高
包合物结晶技术	主-客体分子包合作用	特定空间结构组分	小/中	是	中-高	高

目前精油分离纯化技术，存在以下3个技术难点：(1)性质相似组分的干扰，造成分离效率低，例如精油中同分异构体(如 α/β -蒎烯)沸点差异小($<2\text{ }^{\circ}\text{C}$)，常规分馏难以分离；水溶性杂质(如植物胶体、鞣质)易与精油形成共沸物，导致分离纯度下降；(2)选择性低，造成分离纯度不足，例如广藿香中的关键药效成分广藿香醇，采用常规的硅胶柱色谱法分离纯化，因其选择性低，无法获得高纯度的广藿香醇；(3)高成本是工业化分离纯化的瓶颈。

针对目前中药精油分离纯化纯在的技术瓶颈，未来我们可以从以下几个方面发展：(1)多技术联用，多项研究已证实，多技术联用分离纯化中药精油，表现出更省时、节约溶剂、降低能耗、效率高于单一技术等优势。(2)开发新材料/新溶剂，如开发耐高温/耐腐蚀膜材料，推动蒸馏技术与精馏技术结合，降低分离成本，促进其规模化应用；开发新的高吸附性材料，提高吸附性色谱技术分离效率，

助力其工业化应用；开发新的高选择性材料，助力分离纯化精油中性质相近成分，提高分离效率；开发新的绿色溶剂(离子液体、低共熔溶剂等)，实现绿色化、高效分离。(3)智能化，通过人工智能(artificial intelligence, AI)，整合历史数据，优化分离条件，提高目标成分的纯度和回收率；其次，AI通过分析历史实验数据，根据待分离化合物的性质，推荐最佳工艺路线；此外，基于AI的机器学习，预测精油中是否存在待分离化合物性质相似的成分，辅助设计高效分离方案，避免传统试错法的资源消耗，实现高效分离；再者，在分离纯化设备中引入AI算法，通过传感器数据实时调整工艺参数，确保工艺过程稳定，实现中药精油分离纯化、鉴定的全链条自动化操作。综上，AI有望成为中药精油分离纯化的核心驱动力，基于大数据分析、智能算法优化技术路线、设计分离方案，推动精油分离纯化向精准化、智能化发展。

中药精油成分复杂性及理化特性不稳定性给

其分离纯化带来了诸多挑战。未来,通过多技术联用、新材料、新方法的开发应用和智能化升级,有望突破现有局限,使挥发油成分得到更好的分离纯化,推动其在各行业的开发及应用,推动中药精油产业的发展。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 张一飞,程露,任明诗,等. 中药挥发油化学成分和抗抑郁作用机制研究进展 [J]. 中国药科大学学报, 2025, 56(1): 22-30.
- [2] 林杨. 金樱子精油香气成分分析及黄酮类物质的分离工艺研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
- [3] 李燕,刘军海. 分子蒸馏技术在天然产物分离纯化中应用进展 [J]. 粮食与油脂, 2011, 24(3): 7-11.
- [4] Liao M, Peng Y, Zhao X P, *et al.* Identification of odorant receptors of *Tribolium confusum* in response to limonene repellent activity [J]. *Pestic Biochem Physiol*, 2023, 195: 105555.
- [5] Rahimi K, Zalaghi M, Shehnizad E G, *et al.* The effects of alpha-pinene on inflammatory responses and oxidative stress in the formalin test [J]. *Brain Res Bull*, 2023, 203: 110774.
- [6] Mohammadi Nejad S, Özgüneş H, Başaran N. Pharmacological and toxicological properties of eugenol [J]. *Turk J Pharm Sci*, 2017, 14(2): 201-206.
- [7] Soleman D M, Eldahshan O A, Ibrahim M H, *et al.* GC/MS analysis, cytotoxicity, and antiviral activities of *Annona glabra* hexane extract supported by in silico study [J]. *Molecules*, 2023, 28(4): 1628.
- [8] Chu T W, Ho C C, Chiu H P, *et al.* D-Limonene inhibits cytokines and chemokines expression by regulating NF-kappaB and STAT in HaCat cells and DNCB-induced atopic dermatitis in BALB/c mice [J]. *Int Immunopharmacol*, 2025, 148: 114082.
- [9] Ma T F, Zong H, Lu X Y, *et al.* *Candida glycerinogenes*-promoted α -pinene and squalene co-production strategy based on α -pinene stress [J]. *J Agric Food Chem*, 2023, 71(13): 5250-5260.
- [10] Hajizadeh M A, Malekzadeh E F, Khanjani Jr S, *et al.* Neuroprotective effects of alpha-pinene against behavioral deficits in ketamine-induced mice model of schizophrenia: Focusing on oxidative stress status [J]. *IBRO Neurosci Rep*, 2024, 16: 182-189.
- [11] Hou C Y, Hazeena S H, Hsieh S L, *et al.* Effect of D-limonene nanoemulsion edible film on banana (*Musa sapientum* Linn.) post-harvest preservation [J]. *Molecules*, 2022, 27(19): 6157.
- [12] Kumari A, Rashmi K G, Aparna S V, *et al.* Unveiling the health benefits of prebiotics: A comprehensive review [J]. *Indian J Microbiol*, 2024, 64(2): 376-388.
- [13] Xue Q, Xiang Z D, Wang S G, *et al.* Recent advances in nutritional composition, phytochemistry, bioactive, and potential applications of *Syzygium aromaticum* L. (Myrtaceae) [J]. *Front Nutr*, 2022, 9: 1002147.
- [14] Makuch E, Nowak A, Günther A, *et al.* Enhancement of the antioxidant and skin permeation properties of eugenol by the esterification of eugenol to new derivatives [J]. *AMB Express*, 2020, 10(1): 187.
- [15] Liu Y. Integrative network pharmacology and in silico analyses identify the anti-Omicron SARS-CoV-2 potential of eugenol [J]. *Heliyon*, 2023, 9(3): e13853.
- [16] Qiu Y F, Wang Y, Li Y. Solvent-free microwave extraction of essential oils from *Litsea cubeba* (lour.) pers. at different harvesting times and their skin-whitening cosmetic potential [J]. *Antioxidants*, 2022, 11(12): 2389.
- [17] El Hachlafi N, Elbouzidi A, Batbat A, *et al.* Chemical composition and assessment of the anti-inflammatory, antioxidant, cytotoxic and skin enzyme inhibitory activities of *Citrus sinensis* (L.) osbeck essential oil and its major compound limonene [J]. *Pharmaceuticals*, 2024, 17(12): 1652.
- [18] Kamatou G P, Vermaak I, Viljoen A M. Eugenol: From the remote Maluku Islands to the international market place: A review of a remarkable and versatile molecule [J]. *Molecules*, 2012, 17(6): 6953-6981.
- [19] Tsai M J, Chang W Y, Chiu I H, *et al.* Improvement in skin penetration capacity of linalool by using microemulsion as a delivery carrier: Formulation optimization and in vitro evaluation [J]. *Pharmaceutics*, 2023, 15(5): 1446.
- [20] Thakur N, Singh S P, Zhang C Y. Microorganisms under extreme environments and their applications [J]. *Curr Res Microb Sci*, 2022, 3: 100141.
- [21] D'Orazio G, Ragone R, Rizzuti A, *et al.* DL-limonene as an alternative sustainable solvent to xylenes for the industrial preparation of release formulations [J]. *ChemistryOpen*, 2025, 14(5): e202400259.
- [22] 金雯芳,沈丽红,任加惠,等. 佛手精油及相关产品开 发的研究进展 [J]. 中草药, 2016, 47(5): 857-861.
- [23] 吴梦琪,徐焕华,胡鹏翼,等. 中药挥发油安全性研究 进展 [J]. 中草药, 2022, 53(20): 6626-6635.
- [24] Zuo H L, Yang F Q, Huang W H, *et al.* Preparative gas chromatography and its applications [J]. *J Chromatogr Sci*, 2013, 51(7): 704-715.
- [25] Ben Salha G, Herrera Díaz R, Lengliz O, *et al.* Effect of the chemical composition of free-terpene hydrocarbons

- essential oils on antifungal activity [J]. *Molecules*, 2019, 24(19): 3532.
- [26] Stojanović-Radić Z, Comić L, Radulović N, *et al.* Antistaphylococcal activity of in *ula Helenium* L. root essential oil: Eudesmane sesquiterpene lactones induce cell membrane damage [J]. *Eur J Clin Microbiol Infect Dis*, 2012, 31(6): 1015-1025.
- [27] Pereira S F, Barroso A, Mourão R H V, *et al.* A low energy approach for the preparation of nano-emulsions with a high citral-content essential oil [J]. *Molecules*, 2021, 26(12): 3666.
- [28] Chaib F, Allali H, Bennaceur M, *et al.* Chemical composition and antimicrobial activity of essential oils from the aerial parts of *Asteriscus graveolens* (forssk.) less. and *Pulicaria incisa* (lam.) DC.: Two Asteraceae herbs growing wild in the Hoggar [J]. *Chem Biodivers*, 2017, 14(8). DOI:10.1002/cbdv.201700092.
- [29] Liu Y, Wang F, Guo H W, *et al.* Effect of molecular distillation on the anti-inflammatory activity and neurotoxicity of *Asarum* essential oil [J]. *Front Pharmacol*, 2023, 14: 1196137.
- [30] 高家政, 尹营, 霍思宇, 等. 牛奶中四环素类药物残留检测技术研究进展 [J]. 黑龙江畜牧兽医, 2024(8): 19-25.
- [31] Elbestawy M K M, El-Sherbiny G M, Moghannem S A. Antibacterial, antibiofilm and anti-inflammatory activities of eugenol clove essential oil against resistant *Helicobacter pylori* [J]. *Molecules*, 2023, 28(6): 2448.
- [32] 付红军, 彭湘莲, 旷春桃, 等. 相转移催化分离山苍子油中柠檬醛的研究 [J]. 食品与机械, 2016, 32(9): 161-165.
- [33] 彭湘莲, 蔡报林, 付红军. 山苍子精油中柠檬醛的分离纯化研究 [J]. 林产工业, 2018, 55(8): 17-22.
- [34] 左青, 左晖. 分子蒸馏技术在油脂深加工中的应用 [J]. 中国油脂, 2022, 47(3): 143-147.
- [35] 颀东妹, 代云云, 郭亚菲, 等. 分子蒸馏技术及其在多领域中的应用 [J]. 中兽医医药杂志, 2021, 40(5): 92-96.
- [36] 郭家刚, 杨松, 伍玉菡, 等. 超临界萃取结合分子蒸馏纯化生姜精油及其挥发性成分分析 [J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(3): 224-231.
- [37] 张斌. 柑橘精油纯化柠檬烯及其制剂与皮肤抗炎研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
- [38] Yang C, Chen H, Chen H L, *et al.* Antioxidant and anticancer activities of essential oil from Gannan navel orange peel [J]. *Molecules*, 2017, 22(8): 1391.
- [39] 黄贵凤. 滁菊精油化学成分的分离分析新技术研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
- [40] Deng W H, Liu K, Cao S, *et al.* Chemical composition, antimicrobial, antioxidant, and antiproliferative properties of grapefruit essential oil prepared by molecular distillation [J]. *Molecules*, 2020, 25(1): 217.
- [41] Dantas T N C, Cabral T J O, Dantas Neto A A, *et al.* Enrichment of patchoulol extracted from patchouli (*Pogostemon cablin*) oil by molecular distillation using response surface and artificial neural network models [J]. *J Ind Eng Chem*, 2020, 81: 219-227.
- [42] 代守鑫. 分子蒸馏技术拆分陈皮挥发油及其 GC-MS 分析 [J]. 保鲜与加工, 2017, 17(1): 94-98.
- [43] 梁世康, 陆龙发, 王黔林, 等. 分子蒸馏技术纯化花椒精油工艺研究 [J]. 农产品加工, 2023(19): 40-41.
- [44] 林洁茹. 香樟精油的提取及分子蒸馏精制工艺的研究 [D]. 金华: 浙江师范大学, 2020.
- [45] 赵国建, 赵悦菡, 卢龙啸, 等. 分子蒸馏技术提取玫瑰精油及其成分分析 [J]. 特产研究, 2020, 42(3): 53-58.
- [46] 何文兵. 黄檗果实精油提取分离和生物活性研究 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2016.
- [47] 吴梦琪. 石菖蒲精油吸入毒性、机制预测及纯化和控释研究 [D]. 南昌: 江西中医药大学, 2023.
- [48] 于泓鹏, 吴克刚, 吴彤锐, 等. 超临界 CO₂ 流体萃取-分子蒸馏提取丁香精油的研究 [J]. 林产化学与工业, 2009, 29(5): 74-78.
- [49] Lv G P, Hu D J, Zhou Y Q, *et al.* Preparation and application of standardized typical volatile components fraction from turmeric (*Curcuma longa* L.) by supercritical fluid extraction and step molecular distillation [J]. *Molecules*, 2018, 23(7): 1831.
- [50] 陈金明, 张文焕, 罗苏芹, 等. 利用分子蒸馏-皂化反应纯化亚临界萃取小球藻精油的研究 [J]. 包装与食品机械, 2018, 36(3): 16-20.
- [51] 赵文博, 申峻, 王玉高, 等. 洗油中茛的分离和精制研究进展 [J]. 应用化工, 2023, 52(11): 3214-20.
- [52] 王健英. 1,8-桉叶油素的提取与提纯 [D]. 天津: 天津大学, 2004.
- [53] Beneti S C, Rosset E, Corazza M L, *et al.* Fractionation of *Citronella* (*Cymbopogon winterianus*) essential oil and concentrated orange oil phase by batch vacuum distillation [J]. *J Food Eng*, 2011, 102(4): 348-354.
- [54] Milojevic S, Glisic S, Skala D. The batch fractionation of *Juniperus communis* L. essential oil: Experimental study, mathematical simulation and process economy [J]. *Chem Ind Chem Eng Q*, 2010, 16(2): 183-191.
- [55] 陈清松. 工业填料塔真空精馏分离松轻油 [J]. 林产化学与工业, 2007, 27(3): 6-10.
- [56] 吴志民. 真空催促精馏提纯 1,8-桉叶油素研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.

- [57] Alighiri D, Eden W T, Cahyono E, *et al.* Quality improvement by batch vacuum distillation and physicochemical characterization of clove leaf oil in Central Java, Indonesia [A] // Journal of Physics: Conference Series [C]. State University of Semarang: Journal of Physics: Conference Series, 2018:012163.
- [58] Fazlollahi F, Wankat P C. Novel solvent exchange distillation column [J]. *Chem Eng Sci*, 2018, 184: 216-228.
- [59] 王石, 谢建春, 靳林溪, 等. 从桉叶油副产品中间歇精馏纯化 α -松油醇 [J]. *精细化工*, 2012, 29(2): 134-138.
- [60] 李春利, 田昕, 李浩, 等. 高沸点热敏体系精馏过程的研究进展 [J]. *化工进展*, 2022, 41(4): 1704-1714.
- [61] Eden W T, Alighiri D, Cahyono E, *et al.* Fractionation of Java *Citronella* oil and citronellal purification by batch vacuum fractional distillation [J]. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*, 2018, 349: 012067.
- [62] 应安国, 许松林, 徐世民. 间歇真空精馏提纯桉叶油的研究 [J]. *林产工业*, 2005, 42(2): 29-31.
- [63] 袁科. 油樟叶挥发油中主要成分的分离和纯化研究 [D]. 成都: 四川大学, 2021.
- [64] 赵华杰, 钱明辉, 王根女, 等. 硅胶层析柱分离红桔油中的萜烯与含氧化合物 [J]. *香料香精化妆品*, 2018(4): 12-16.
- [65] 孙亚青. 姜精油的提取、分析及纯化研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2004.
- [66] 王艳, 周长远, 杜爱玲. 硅胶-硝酸银硅胶柱层析分离纯化 β -倍半水芹烯 [J]. *食品与机械*, 2016, 32(5): 165-167.
- [67] 王艳, 杜爱玲, 薛岩明, 等. D4020 大孔树脂分离姜油树脂中的姜酚 [J]. *山东大学学报 (工学版)*, 2011, 41(3): 148-53.
- [68] 谷成燕, 杜爱玲, 杜爱琴, 等. AB8 大孔吸附树脂分离姜油树脂中的姜酚 [J]. *精细化工*, 2009, 26(2): 153-156.
- [69] 贾雁高, 杜爱玲, 谷成燕, 等. A β 8 大孔树脂吸附与硅胶层析法分离姜酚的对比研究 [J]. *山东大学学报 (工学版)*, 2010, 40(2): 121-125.
- [70] Tissandié L, Brevard H, Belhassen E, *et al.* Integrated comprehensive two-dimensional gas-chromatographic and spectroscopic characterization of vetiveryl acetates: Molecular identifications, quantification of constituents, regulatory and olfactory considerations [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1573: 125-150.
- [71] Niebler J, Zhuravlova K, Minceva M, *et al.* Fragrant sesquiterpene ketones as trace constituents in frankincense volatile oil of *Boswellia sacra* [J]. *J Nat Prod*, 2016, 79(4): 1160-1164.
- [72] Sciarrone D, Giuffrida D, Rotondo A, *et al.* Qualitative characterization of the volatile constituents in *Cordia verbenacea* D.C. essential oil exploiting advanced chromatographic approaches and nuclear magnetic resonance analysis [J]. *J Chromatogr A*, 2017, 1524: 246-253.
- [73] dos Santos B C B, da Silva J C T, Guerrero P G Jr, *et al.* Isolation of chavibetol from essential oil of *Pimenta pseudocaryophyllus* leaf by high-speed counter-current chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(19): 4303-4306.
- [74] 曾加佳. 薄荷挥发性成分的分析分离方法研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [75] Xie J C, Wang S B, Sun B G, *et al.* Isolation and purification of nootkatone from the essential oil of fruits of *Alpinia oxyphylla* Miquel by high-speed counter-current chromatography [J]. *Food Chem*, 2009, 117(2): 375-380.
- [76] Wei Y, Du J L, Lu Y Y. Preparative separation of bioactive compounds from essential oil of *Flaveria bidentis* (L.) Kuntze using steam distillation extraction and one step high-speed counter-current chromatography [J]. *J Sep Sci*, 2012, 35(19): 2608-2614.
- [77] Skalicka-Woźniak K, Walasek M, Ludwiczuk A, *et al.* Isolation of terpenoids from *Pimpinella anisum* essential oil by high-performance counter-current chromatography [J]. *J Sep Sci*, 2013, 36(16): 2611-2614.
- [78] Sieniawska E, Michel P, Mroczek T, *et al.* *Nigella damascena* L. essential oil and its main constituents, damascenine and β -elemene modulate inflammatory response of human neutrophils *ex vivo* [J]. *Food Chem Toxicol*, 2019, 125: 161-169.
- [79] 鲁梦霞, 步知思, 童胜强. 逆流色谱选择性分离当归挥发油中的蒿苯内酯 [A] // 第 21 届全国色谱学术报告会及仪器展览会会议论文集 [C]. 兰州: 第 21 届全国色谱学术报告会及仪器展览会, 2017: 569.
- [80] Lu M X, Wang X P, Bu Z S, *et al.* Silver ion coordination countercurrent chromatography: Separation of β -elemene from the volatile oil of *Curcuma Rhizoma* [J]. *J Sep Sci*, 2017, 40(18): 3740-3747.
- [81] Wang X, Zuo G L, Wang C Y, *et al.* An off-line DPPH-GC-MS coupling countercurrent chromatography method for screening, identification, and separation of antioxidant compounds in essential oil [J]. *Antioxidants*, 2020, 9(8): 702.
- [82] Marques A M, Peixoto A C C, William Provance D Jr, *et al.* Separation of volatile metabolites from the leaf-derived essential oil of *Piper mollicomum* kunth (Piperaceae) by high-speed countercurrent chromatography [J]. *Molecules*, 2018, 23(12): 3064.

- [83] Yuan Y, He X P, Wang T T, *et al.* Efficient preparation of bafilomycin A1 from marine *Streptomyces lohii* fermentation using three-phase extraction and high-speed counter-current chromatography [J]. *Mar Drugs*, 2020, 18(6): 332.
- [84] Gan Z L, Liang Z, Chen X S, *et al.* Separation and preparation of 6-gingerol from molecular distillation residue of Yunnan ginger rhizomes by high-speed counter-current chromatography and the antioxidant activity of ginger oils *in vitro* [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2016, 1011: 99-107.
- [85] 王晨旭. 高速逆流色谱纯化生姜精油工艺及抗肿瘤活性 [D]. 天津: 天津科技大学, 2020.
- [86] Marques A M, Fingolo C E, Kaplan M A C. HSCCC separation and enantiomeric distribution of key volatile constituents of *Piper clausenianum* (Miq.) C. DC. (Piperaceae) [J]. *Food Chem Toxicol*, 2017, 109: 1111-1117.
- [87] 鲁梦霞, 熊晴, 王小平, 等. 逆流色谱分离中选择性试剂的应用研究进展 [J]. *分析测试学报*, 2015, 34(6): 744-748.
- [88] Han T, Yang G, Cao X L, *et al.* Preparative and scaled-up separation of high-purity α -linolenic acid from *Perilla* seed oil by conventional and pH-zone refining counter current chromatography [J]. *J Sep Sci*, 2019, 42(14): 2360-2370.
- [89] 刘雄民, 李飘英, 邹德正, 等. 结晶法分离八角茴香油的研究 [J]. *广西化工*, 1993, 22(2): 6-8.
- [90] 庞承新. 精馏-冷冻结晶技术分离天然薄荷脑的条件研究 [J]. *广西师范学院学报 (自然科学版)*, 2003(4): 61-63.
- [91] 刘再枝. 油樟精油的高效分离及剩余物多级利用的研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2017.
- [92] Tong J, Yuan L, Guo F, *et al.* Selective separation of patchouli alcohol from the essential oil of *Cablin patchouli* by inclusion crystalline method [J]. *Nat Prod Res*, 2013, 27(1): 32-36.
- [93] 鲁娜, 郭放, 赵丹, 等. 二次球形配位包结结晶法选择分离中草药蒿本的肉豆蔻醚 [J]. *应用化学*, 2010, 27(8): 939-943.
- [94] 郭文生, 郭放, 佟健, 等. 包结物晶析法选择分离辛夷挥发油中 1,8-桉叶素 [J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(5): 883-5.
- [95] 夏传海, 郭文生, 唐宪达, 等. 用螯形主体分子的识别功能选择分离小茴香挥发油中的茴香醚 [J]. *药学报*, 2001, 36(9): 672-5.
- [96] Mehta M J, Kumar A. Green and efficient processing of *Cinnamomum Cassia* bark by using ionic liquids: Extraction of essential oil and construction of UV-resistant composite films from residual biomass [J]. *Chem Asian J*, 2017, 12(24): 3150-3155.
- [97] Salami C, Mbakidi J P, Audonnet S, *et al.* Extraction of curcuminoids and carvacrol with biobased ionic liquids-evaluation of anti-cancer properties of curcuminoid extracts [J]. *Molecules*, 2025, 30(5): 1180.
- [98] 顾志荣, 刘菁, 郭燕, 等. 中药有机酸类成分的提取与分离纯化研究进展 [J]. *中草药*, 2025, 56(8): 2954-2968.
- [99] 孙蕾, 鹿毅, 杨涛, 等. 樟脑分子印迹整体柱的制备及性能评价 [J]. *分析试验室*, 2014, 33(7): 791-795.
- [100] 殷超, 鹿毅, 杨涛, 等. 磁性分子印迹聚合物萃取/气相色谱法分离检测薰衣草精油中的樟脑 [J]. *分析试验室*, 2014, 33(11): 1281-1285.

[责任编辑 王文倩]