

文章编号:1006-3080(2012)04-0191-04

洋葱精油的多次精馏耦合提取及其 GC-MS 分析

倪力军, 盖群, 张立国, 王媛媛

(华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要:采用多次精馏耦合提取新工艺提取了红皮洋葱精油,并用气相色谱-质谱联用法结合计算机检索对红皮洋葱精油的化学成分进行分析和鉴定。结果表明:该工艺下可制得洋葱精油,得率为 0.033 mL/kg。在洋葱精油中鉴定出 14 种化合物,占精油总量的 70.2%。所制备的洋葱精油中主要物质为含硫化合物($w=62.1\%$),含硫化合物相对干物质的含量大于 0.189 g/kg,此外还有少量的酮类和醛类化合物。对洋葱精油提取工艺的评价应从精油得率及其特征风味物质硫化物的含量两个方面考察。实验所用洋葱品种在单次精馏工艺下无法提取出洋葱精油,表明提取工艺及洋葱品种对二者有显著影响。

关键词:洋葱精油;多次精馏耦合提取;气相色谱-质谱法(GC-MS)

中图分类号:TQ028.1⁺3

文献标志码:A

Multi-rectification Coupling Extraction and GC-MS Analysis of Onion Essential Oils

NI Li-jun, GAI Qun, ZHANG Li-guo, WANG Yuan-yuan

(School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of
Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A new technology of multi-rectification coupling extraction was applied to prepare essential oils of red onion. The chemical components in the oils were separated and identified by gas chromatography-mass spectrometry hyphenated method (GC-MS) combined with computer search system. The yield of onion essential oils obtained by the new technology was 0.033 mL/kg. Fourteen compounds were determined, representing 70.2% of the total oil. Sulfides were the main flavor components in the prepared onion essential oils ($w=62.1\%$). And the content of the sulfide compounds in the dry substances was higher than 0.189 g/kg. In addition, small amounts of ketone and aldehydes were found in the onion essential oils. The yield and content of sulfide compounds of onion essential oils are two factors which should be considered when a technology is evaluated. In this paper, essential oils in red onion can not be obtained by single rectification. The results showed that different onion varieties and extraction methods would significantly influence the yield and content of volatiles flavor components of onion essential oils.

Key words: onion essential oils; multi-rectification coupling extraction; gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)

收稿日期:2011-04-28

基金项目:国家科技部十一五支撑项目(2006BAI09B07-10)

作者简介:倪力军(1963-),女,湖南益阳人,教授,博士,研究方向为中药、天然产物质量分析与控制。E-mail:nljfyt@sina.com

通讯联系人:张立国, E-mail:zlgfyt@sina.com

医学研究表明,洋葱精油中的含硫化合物能预防心血管疾病、有较强的抑菌抗癌及降血糖等作用^[1-5],洋葱精油作为食品添加剂在国际市场深受欢迎。但由于洋葱精油含量很低(仅为洋葱鲜重的0.04%~0.05%)^[6],提取非常困难。目前报道的主要方法有水蒸气蒸馏法^[7]、溶剂提取与同时蒸馏-萃取^[8-9]和超临界二氧化碳萃取法^[10-11]等。

水蒸气蒸馏法工业化生产耗能较大^[12];溶剂萃取常使精油得率偏差较大并有溶剂残留导致的安全隐患;蒸馏-萃取法可以减少有机溶剂使用量,但仍未能克服蒸馏工艺能耗高、产率低及溶剂残留的不足。超临界二氧化碳萃取虽然能够保持洋葱原有的新鲜风味特征,但所用设备复杂、投资较高,操作要求苛刻,该法主要在用于实验室研究,工业上尚未广泛应用。

本实验室前期的研究^[13-14]表明精馏工艺在提取川芎(挥发油质量分数0.5%)、柴胡(挥发油质量分数0.05%~0.06%)等挥发油含量偏低的药材和植物时具有显著优势。而多次精馏耦合工艺在化工领域被广泛用于提高分离效率^[15],本文针对洋葱精油含量极低、难以分离的特点,采用多次精馏耦合工艺提取洋葱精油并对其产物进行气相色谱-质谱分析。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

红皮洋葱(购于上海市徐汇区梅陇菜市场);NaCl和CHCl₃购于国药集团化学试剂有限公司;CH₃OH(Merk, German);挥发油测定器(由上海玻璃仪器厂根据中国药典附录XD制作);Clarus 500GC-MS(PerkinElmer Company, USA), 2.0版本MS软件。

1.2 多次精馏耦合原理及设备

精馏相当于多次蒸馏,其分离效率取决于精馏塔高度即理论塔板数。本文分别采用小试精馏设备(洋葱处理量300 g)及中试精馏设备(洋葱处理量15 kg)进行洋葱精油提取,均未能制得洋葱精油。结合小试设备结构小巧,提取过程中挥发油在设备上的粘附损失小,而中试设备具有处理量大、提取时间短的特点,本文将两套设备联合运用进行洋葱精油的多次精馏耦合提取:即先在中试精馏设备上提取洋葱,分批收集其精馏液,再分批投入小试精馏设备精馏2次,富集最后1次的精馏液制得洋葱精油。

小试精馏设备^[13-14]以玻璃材质为主,各部件均

采用玻璃磨口接口。提取罐采用玻璃材质的圆底烧瓶,体积可选用250~2 000 mL,药材处理量为50~300 g。精馏塔根据瓶胆保温原理,采用双层结构,内层抽真空,减少热量传递;内层外围镀有一层金属银,可以通过银镜反射补偿热量的流失。精馏塔高750 mm,内径25 mm,内装有 θ 环填料, $\Phi=2.5$ mm,其理论塔板数为7。冷凝器为实验室一般常用的球型冷凝管。挥发油测定器采用药典规定,挥发油收集器容积为5 mL,最小分度值为0.1 mL。加热装置采用电加热套,加热功率为650 W。

中试精馏设备结构与小试精馏设备相似,但以不锈钢材质316L为主,各部件主要通过法兰、垫片等联接,提取罐内径300 mm,高700 mm,容积约40 L,原料处理量1~15 kg,精馏塔塔高1 000 mm,内径80 mm,内部装有 θ 环($\Phi=2.5$ mm)填料,其理论塔板数为8。精馏塔外层采用石棉保温。冷凝器外部为圆柱形(高450 mm,内径20 mm),内部装有列管冷凝器(其冷凝面积为0.24 m²)。加热采用电热蒸汽发生器,加热功率3 000 W,蒸汽量控制在0.2~0.5 MPa。

1.3 实验方法

1.3.1 气相色谱-质谱法(GC-MS)条件 离子源:EI离子源,离子源温度250 °C,电子能量70 eV;载气及流速:选用氦气为载气,流速1 mL/min;色谱柱:HP-5 MS石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μ m);传输线温度:250 °C;进样条件:进样量0.2 μ L,分流进样,分流比50:1,进样温度250 °C。

程序升温条件:在60 °C时保持3 min,以16 °C/min的速率升温至300 °C,在300 °C时保持5 min;质谱扫描范围:33~600。

1.3.2 洋葱精油的多次精馏耦合提取 取15 kg洋葱粉碎至匀浆状态,粉碎过程中加入6 L水,将粉碎好的洋葱匀浆投入中试精馏设备提取釜中自然酶解过夜,第2天加热全回流提取。分批收集中试设备精馏液,每次1 500 mL,收集10批后停止。

将10批精馏液分批投入小试精馏设备提取,合并每批收集的精馏液。

将合并的2次精馏液再次投入小试精馏设备并加入 $w=10\%$ 的NaCl溶液,再次精馏收集最后的馏分制得洋葱精油。

2 结果和讨论

2.1 洋葱挥发性成分多次精馏耦合提取结果

第1次精馏:中试精馏设备上收集10批精馏液

(每批 1 500 mL)后,精馏液颜色透明,基本无味。

第2次精馏:采用小试精馏设备分10批提取第1次精馏的各批精馏液,根据精馏液颜色、气味确定后面批次的收集次数。第2次精馏时前4批每批收集5次,每次收集10 mL精馏液;后6批每批收集1次,每次收集10 mL精馏液,合计共收集精馏液260 mL。

第3次精馏:将260 mL第2次精馏液投入至

小试精馏设备中再次提取,弃去前期馏出的浅黄、透明(5 mL)和乳状浑浊(20 mL)精馏液,收集最后精馏出的金黄色、透明黏稠液体共0.50 mL。

2.2 洋葱挥发油的 GC-MS 分析结果

将第3次精馏收集的金黄色、透明精馏液按照1.3.1中所述 GC-MS 条件进样,经过面积归一化处理,得到其总离子流如图1所示。

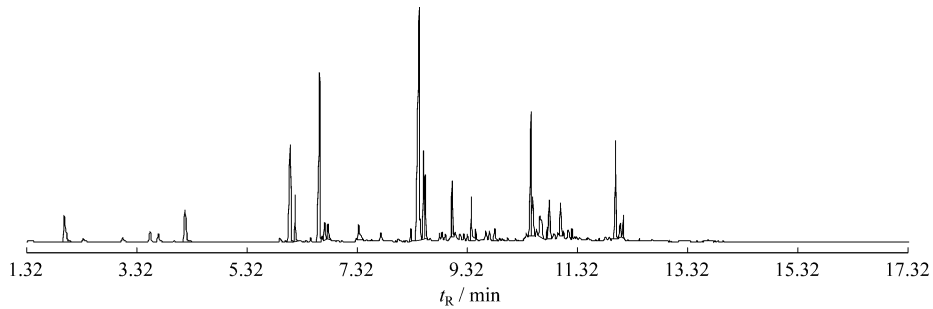


图1 洋葱精油的 GC-MS 总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of onion essential oils

将总离子流图中各个峰的质谱图进行检索,并提供标准质谱库(NIST)中质谱图比对,在匹配度高于85%时认为可以采用软件给出的化合物结构,同时结合专业知识、样品特征组分等对谱库鉴定出的化合物结构进行分析、确认,剔除不合理及有悖常识的结果。最终鉴定出14个峰及其对应的物质结构,其面积分数为70.2%,详细结果见表1。

由表1中数据可知含硫化合物为洋葱精油的主要成分,约占总质量的62.1%。根据硫原子个数不同可以分为3类。(1)含2个硫原子的化合物:二丙基二硫醚(7.5%)及烯丙基丙基二硫醚(2.8%);(2)含3个硫原子的化合物:一是链烃如二丙基三硫醚(21.0%)和二乙基三硫醚(14.9%),另一类是环状化合物如3,5-二甲基-1,2,4-三硫戊环(1.9%)、3,5-二乙基-1,2,4-三硫戊环(9.5%);(3)含4个硫原子的化合物:只检测到二甲基四硫醚。除含硫化合物外,还有少量的醛类化合物以及酮类化合物如呋喃酮和癸酮。这与文献[16]报道的洋葱精油中含硫化合物质量分数为69.36%~76.74%的结果相似,但本文鉴定出的洋葱精油中的已知化合物中不含文献[16]报道的烷烃类、硫醇类化合物。这些差异可能与洋葱品种、产地及样品富集方法的不同有关。

提取工艺的效率应从精油得率和洋葱精油特征风味成分含硫化合物两个方面来考察,不同文献报道的洋葱挥发油得率和成分分析结果差异巨大。由

表1 洋葱精油的组成及相对质量分数

Table 1 Components and relative mass fraction of onion essential oils

No.	t_R /min	Compound name	Relative mass fraction/(%)
1	2.012	<i>trans</i> -2-Ethyl-2-butenic aldehyde	2.6
2	4.201	Dimethyl trisulfide	3.1
3	6.107	Dipropyl disulfide	7.5
4	6.198	Allyl propyl disulfide	2.8
5	6.647	Diethyl trisulphide	14.9
6	6.733	<i>trans</i> -3,5-Dimethyl-1,2,4-cyclopentane trisulfide	0.9
7	6.798	<i>cis</i> -3,5-Dimethyl-1,2,4-cyclopentane trisulfide	1.0
8	7.348	Dimethyl tetrasulfide	1.4
9	8.447	Dipropyl trisulfide	21.0
10	8.528	<i>trans</i> -3,5-Diethyl-1,2,4-cyclopentane trisulfide	5.8
11	8.558	<i>cis</i> -3,5 - Diethyl-1,2,4-cyclopentane trisulfide	3.7
12	9.395	2-Ethyl-5-methyl-furanone	2.9
13	9.819	2-Decanone	0.8
14	11.020	5-Methyl-2-octyl-furanone	1.8

于条件限制,本文所用原料为市售食用红皮洋葱,预实验采用单次精馏工艺只得到白色浑浊的馏分,未能制得洋葱精油。采用多次精馏耦合工艺提取,所得洋葱精油得率 $Y = \frac{V(\text{Essential oil})}{m(\text{Onion})} = 0.033 \text{ mL/kg}$,远低于文献[17](得率 17.8~32.4 mL/kg)与文献[18](得率 0.1 mL/kg)的结果。但文献[17]中 2 种国产洋葱挥发油产物中含硫化物质量分数均不足 2%,表明其产物中含有的洋葱特征挥发性风味成分很少。文献[18]未报道所提取精油中含硫化物的质量分数,无法与本文结果进行比较。此外其原料产自捷克斯洛伐克,洋葱品种可能与本文不同,二者干物质含量差异较大可能是其洋葱精油得率较高的原因。国产洋葱干物质含量占其鲜重比例小于 10%^[19]且洋葱精油相对密度在 1.050~1.135 g/mL 之间。经检测,本实验所用红皮洋葱干物质质量分数为 11.4%,所提取洋葱挥发油含硫化物为 62.1%。取洋葱精油最小密度值,若以干物质计算硫得率 $Y_s = 0.033 \times 1.050 \times 0.621 / 0.114$,可推算本文所提洋葱精油中含硫化物相对干物质的含量至少为 0.189 g/kg,与文献[20]中采用不同超临界条件制备的洋葱精油中含硫化物相对干物质的含量(0.024~0.523 g/kg)结果相近。

3 结 论

联合中试、小试设备多次精馏耦合提取可获得金黄色透明黏稠状洋葱精油,其主要成分是含硫化物($\omega = 62.1\%$,其中含 3 个硫原子的化合物含量最高,此外还有少量的酮类和醛类化合物)。洋葱精油的得率为 0.033 mL/kg、含硫化物含量大于 0.189 g/kg。这一结果与超临界工艺提取洋葱精油的报道接近。说明无论采用何种工艺提取洋葱精油,其主要风味特征成分是含硫化物,精馏工艺下洋葱精油的特征成分损失不大。但洋葱品种的差异及提取工艺和条件的变化会造成洋葱精油中组分及含量的较大差异。评价提取工艺的优劣应综合考虑精油得率、风味特征成分及操作成本等因素。

参考文献:

[1] Chen Jiahuey, Chen Hsiuning, Wang Jongshtyan, *et al.* Effects of welsh onion extracts on human platelet function in

vitro [J]. *Life Sciences*, 2000, **66**(17):1571-1579.

[2] Maidment D C, Dembnay Z, Watts D T. The antibacterial activity of 12 allium against *Escherichia coli* [J]. *Journal of Nutrition and Food Science*, 2001, **31**(5):238-241.

[3] Zohri A N, Abdel G K, Saber S. Antibacterial, antidermatophytic and antitoxigenic activities of onion (*Allium cepa* L.) oil [J]. *Microbiological Research*, 1995, **150**(2):167-172.

[4] Bianchini F, Vainio H. Allium vegetables and organosulfur compounds: Do they help prevent cancer [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2001, **109**(9):893-901.

[5] Sheela C G, Kumari K, Augusti K T, *et al.* Anti-diabetic effects of onion and garlic sulfoxide amino acids in rats [J]. *Planta Medica*, 1995, **61**(4):356-357.

[6] 李丽梅,李景明,孙亚青,等.不同因素对同时蒸馏-萃取法(SDE)提取洋葱精油的影响[J]. *食品科学*, 2006, **27**(2):212-214.

[7] Guenther E. *The Essential Oils* [M]. New York: Van Nostrand, 1948:1972-1976.

[8] 王建军,孙智华,侯喜林.洋葱油提取工艺的研究[J]. *南京农业大学学报*, 2006, **23**(2):20-23.

[9] 王强,曹爱丽,王萍.洋葱油的提取价值及其技术研究[J]. *食品科学*, 2001, **22**(8):56-58.

[10] 李丽梅,倪元颖.超临界 CO₂ 流体萃取洋葱油研究[J]. *河北农业科学*, 2006, **10**(4):5-8.

[11] 叶春林,毛建卫,杨志祥.超临界 CO₂ 流体萃取洋葱油的工艺研究[J]. *食品研究与开发*, 2010, **31**(2):119-111.

[12] 孙君杜,高空荣.大蒜和洋葱风味物及其萃取[J]. *中国调味品*, 1995, **10**:9-13.

[13] Zhang Liguang, Zhang Chao, Ni Lijun, *et al.* Rectification extraction of Chinese herbs' volatile oils and comparison with conventional steam distillation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, **77**(7):261-268.

[14] 王晓影,杨宇杰,张立国,等.提取-共沸精馏耦合工艺提取川芎挥发油的研究[J]. *中国中药杂志*, 2009, **34**(21):31-34.

[15] 周雪松,张吕冯,张丹,等.真空间歇精馏提纯莜术油的实验研究[J]. *化学工程与工艺*, 2005, **23**(6):499-501.

[16] 王依春,王锡昌.同时蒸馏萃取和固相萃取与气相色谱-质谱法分析洋葱的挥发性风味成分[J]. *现代食品科技*, 2007, **23**(1):87-90.

[17] 孙小媛.黄皮洋葱和紫皮洋葱挥发油化学成分分析[J]. *食品科学*, 2008, **29**(10):474-476.

[18] Farkas P, Hradsky P, Kovac M. Novel flavour components identified in the steam distillate of onion (*Allium cepa* L.) [J]. *Z Lebensm Unters Forsch*, 1992, **195**:459-462.

[19] 杨绵竹,刘银燕.紫皮洋葱和黄皮洋葱水分的测定[J]. *人参研究*, 2003, **15**(4):29-30.

[20] Simandi B, Kiss A S, Czukur B, *et al.* Pilot-scale extraction and fractional separation of onion oleoresin using supercritical carbon dioxide [J]. *Journal of Engineering*, 2000, **46**:183-188.