

亚临界萃取与分子蒸馏结合提取 艾叶精油及其成分分析

申艳红^{1a,b},李志祥²,赵占强^{1a},郑永军^{1a},张换平^{1a},祁鲲^{1b}

(1.安阳工学院 a.化学与环境工程学院;b.河南省亚临界高效萃取重点实验室,河南 安阳 455000;
2.河南省亚临界生物技术有限公司,河南 安阳 455000)

摘要:采用亚临界低温萃取与分子蒸馏相结合的方法(亚临界萃取-分子蒸馏法),对汤阴北艾艾叶精油进行提取,作为对比,对同一批艾叶采用水蒸气蒸馏法提取精油,以顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪对艾叶和所得精油进行定性和定量成分分析.实验结果表明,用亚临界萃取-分子蒸馏法制得精油的得率(0.25%)显著高于水蒸气蒸馏法(0.13%).艾叶直接进行顶空固相微萃取后测得其主要成分有 45 种,通过亚临界萃取-分子蒸馏所得精油含 42 种主要成分,水蒸气蒸馏所得精油含有 37 种主要成分.亚临界萃取-分子蒸馏所得精油与艾叶所包含主要成分接近,都有含量较高的水合桉烯,但水蒸气蒸馏所得精油高沸点组分及其含量明显少于艾叶或者亚临界萃取-分子蒸馏所得精油.该方法为艾叶及其他富含挥发油成分的植物精油提取分离提供了科学依据和可靠的工业化生产条件.

关键词:亚临界萃取;分子蒸馏;艾叶;精油;顶空固相微萃取(HS-SPME);气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)

中图分类号:R284.2

文献标志码:A

艾草,为菊科多年生草本药用植物,在我国医书古籍中多有记载,在民间也有广泛应用,目前在湖北蕲春、河南南阳、河南安阳汤阴等地都已形成规模化种植^[1].精油作为艾叶的主要活性成分,是近年来研究热点之一,具有抗菌、抗病毒、平喘镇咳、抗氧化以及驱杀蚊虫等功效^[2-3].艾叶精油成分复杂,主要包括单萜类化合物及其衍生物、倍半萜类及其衍生物,还有少量的醇、醛、酮等.

目前艾叶挥发油提取工艺研究较多的有水蒸气蒸馏法^[4]、有机溶剂萃取法^[5]、微波和超声波辅助萃取法^[6]、超临界 CO₂ 萃取法^[7]等.其中以水蒸气蒸馏法应用较多,但是该法温度较高,精油长时间与水共热中一些热敏性组分严重变性,产品味道变异,保健及药用功能减退.有机溶剂萃取法所需设备简单、投资小,精油提取率高,但是此法提取的植物精油纯度较低,主要是因为植物体中的树脂、蜡等杂质会同时被提出,并且产品中残留溶剂难以除去等.微波和超声波辅助萃取法存在着溶剂不易脱除、样品处理量小、难以实现工业化等缺点.超临界 CO₂ 萃取法优点较多,操作温度偏低,提取充分并能够避免精油中的组分分解或者流失,但是该方法所得精油同样含有较多的蜡质,并且需要高压操作,投资大,运行成本较高,并不适合工业化生产.因此,研究艾叶挥发油新的提取方法具有重要的产业化意义.

亚临界低温萃取技术是一种新型萃取与分离技术.该技术常用的几种溶剂常压沸点低于 0 °C,在一定压力和温度条件下以液化状态存在,称为亚临界流体.利用亚临界流体作为萃取剂,在密闭、无氧、低压的压力容器内,固体物料中可溶性成分转移到液态的萃取剂中,室温下减压脱除溶剂得到目标产物^[8].亚临界低温萃取技术可以最大限度地保留天然产物中的热敏性、易挥发性、易水解、易氧化组分,在天然产物,尤其是精油的提取方面具有独特的优势^[9].

分子蒸馏是一种在高真空、低于沸点条件下,利用分子热运动程度不同的特点完成的分离过程.分子蒸馏在高真空下进行,且被蒸馏物受热时间短,可确保一些热敏性、易氧化或易水解的组分不会发生变质.目前

收稿日期:2021-04-12;修回日期:2021-05-09.

基金项目:河南省科技攻关计划项目(182102310686)

作者简介(通信作者):申艳红(1971—),女,河南安阳人,安阳工学院教授,博士,研究方向为天然产物提取,E-mail:827896520@qq.com.

分子蒸馏在精油的分离纯化方面已有较多的应用.例如香樟精油、洋甘菊精油的分离纯化等^[10].

因此,将亚临界低温萃取与分子蒸馏相结合,可确保整个提取分离过程在无氧、无水及较低温度下进行,从而实现精油的高效保质提取.本文重点采用亚临界低温萃取与分子蒸馏相结合的方法,对四大名艾之一的汤阴北艾艾叶精油进行提取分离.作为对比,对同一批艾叶采用水蒸气蒸馏提取精油.并采用顶空固相微萃取(headspace solid-phase micro extraction, HS-SPME)与气质联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)结合的方法,对艾叶和所得精油分别进行成分分析.通过谱库检索加人工解析、保留指数和标准品比对3种方法,对以上艾叶和两种提取方法所得精油成分进行定性和定量分析,并对两种提取方法所得精油成分与艾叶顶空固相微萃取所得成分进行对比,以判断它们与艾叶原有成分的接近程度,为艾叶精油的工业提取提供参考依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

北艾:产地为河南安阳汤阴,端午后10 d收割,由汤阴县医药办提供.正构烷烃(C_6-C_{30})、1,8-桉油精和水合桉烯(纯度 $>98\%$, sigma-aldrich公司).丁香酚、石竹烯、石竹素(纯度 $>97\%$, 玛雅试剂有限公司).樟脑、4-萜烯醇(纯度 $>97\%$, 上海麦克林生物有限公司).vCBE-5L型亚临界流体萃取实验室成套装置(河南省亚临界生物技术有限公司).VTA VKL 70-5型分子蒸馏设备(德国瑞达有限公司).挥发油提取器(北京博美玻璃有限公司).Agilent 7980A-5975C GC-MS联用仪(美国安捷伦公司),50/30 μm 碳分子筛/聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯萃取纤维头(CAR/PDMS/DVB, 美国SUPELCO公司).

1.2 方法

1.2.1 亚临界萃取-分子蒸馏法提取精油

亚临界萃取:取阴干艾叶5 000 g,粉碎至20~30目,装入萃取罐内,采用丁烷为萃取溶剂,利用压力差将溶剂罐内丁烷约15 L注入萃取罐内,萃取温度为40 $^{\circ}\text{C}$,萃取压强为0.45 MPa,萃取时间为20 min.萃取液从萃取罐进入分离罐.分离罐内进行减压蒸发.时间为20~30 min.汽化后的溶剂经压缩机重回溶剂罐.分离罐底部有液体富集,从分离罐底部排出,室温下放置得艾叶浸膏145 g.

分子蒸馏:取艾叶浸膏145 g,加入进料瓶中,进料瓶温度为70 $^{\circ}\text{C}$.关闭进料阀,打开排气阀,运行真空泵,直至压强降至100 Pa,开始加料.蒸馏温度为70 $^{\circ}\text{C}$,刮膜速度为200 r/min,进料速度为2 mL/min,冷却水温度为3 $^{\circ}\text{C}$.进料完毕后,停止刮膜电机.随后关闭真空泵.静置2 h,在轻组分瓶中,有浅黄色液体富集,将其取出,液体具有特殊清香气味.测量其约为12.71 g.

1.2.2 水蒸气蒸馏法提取精油

将阴干的艾叶500 g,粉碎后加入挥发油提取器中,加入约1 500 mL蒸馏水,浸泡过夜后进行水蒸气蒸馏6 h,得到有特殊气味的蓝绿色液体约0.66 g.

1.2.3 艾叶精油得率的计算

艾叶精油得率=(提取精油质量/艾叶质量) $\times 100\%$.

1.2.4 艾叶及精油成分GC-MS分析条件

固相微萃取.艾叶:将艾叶粉碎后,取5 g置于20 mL顶空瓶中,拧紧瓶盖.60 $^{\circ}\text{C}$ 下平衡5 min后,用固相微萃取头60 $^{\circ}\text{C}$ 下萃取30 min,然后于进样口解吸5 min.精油:将亚临界萃取-分子蒸馏所得精油和水蒸气蒸馏所得精油分别置于20 mL顶空瓶中,拧紧瓶盖.60 $^{\circ}\text{C}$ 下平衡5 min后,用固相微萃取头60 $^{\circ}\text{C}$ 下萃取30 min,然后于进样口解吸5 min.

GC条件:色谱柱为HP-5MS毛细管柱子(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);载气为He,流速1 mL/min,进样方式为分流进样,分流比20:1;进样温度为250 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:初始温度50 $^{\circ}\text{C}$,10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至70 $^{\circ}\text{C}$,保持2 min,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至125 $^{\circ}\text{C}$,保持2 min,10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至210 $^{\circ}\text{C}$,保持2 min,10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至280 $^{\circ}\text{C}$,保持5 min.

MS条件:EI电离源,能量70 eV;离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度150 $^{\circ}\text{C}$,接口温度250 $^{\circ}\text{C}$,扫描范围

30~400 m/z.

1.2.5 数据分析

按上述 GC 条件和 MS 条件进行气质联用分析^[11],获得艾叶精油的总离子流图,采用峰面积归一化法计算各组分的相对质量分数.

采用 NIST 谱库检索、保留指数(retention index, RI)和标准品比对 3 种方法进行定性分析.质谱定性是通过人工解析并使用计算机标准质谱库 NIST 08 进行对照确定.保留指数定性是将正构烷烃混标溶液,在与艾草成分分析相同的气相色谱-质谱条件下条件进行检测,测得相应的保留时间,根据(1)式计算挥发性成分的保留指数,并与保留指数库中的数据对比从而确定物质成分.程序升温分析保留指数计算:

$$RI = 100n + 100 \times \frac{t - t_n}{t_{n+1} - t_n}, \quad (1)$$

式中:RI 为保留指数, n 和 $n+1$ 分别为未知化合物流出前后正构烷烃的碳原子数; t 为未知化合物保留时间, t_n 和 t_{n+1} 为相应正构烷烃的保留时间.计算得到各化合物的 RI,并与文献值对照,绝对值相差 30 以内的确定为同一化合物.

2 结果与讨论

2.1 两种提取方法所得艾叶挥发油得率

上述水蒸气蒸馏精油得率为 0.13%,亚临界萃取-分子蒸馏结合提取精油得率为 0.25%.用亚临界萃取-分子蒸馏法制得精油的得率远高于水蒸气蒸馏法的得率.采用亚临界萃取-分子蒸馏方法,在萃取过程和脱溶过程,温度低于 40 °C,分子蒸馏过程,温度为 70 °C,均低于水蒸气蒸馏温度 100 °C.并且整个操作过程保持了无水、无氧的密闭条件.

2.2 挥发油成分对比及分析

按上述 HS-SPME-GCMS 方法分别对艾叶、亚临界萃取-分子蒸馏提取精油和水蒸气蒸馏提取的精油进行测试,采用 NIST 谱库检索加人工解析、保留指数(retention index, RI)和标准品比对进行定性或者定量分析.其总离子流色谱图如图 1 所示,成分分析结果见表 1.

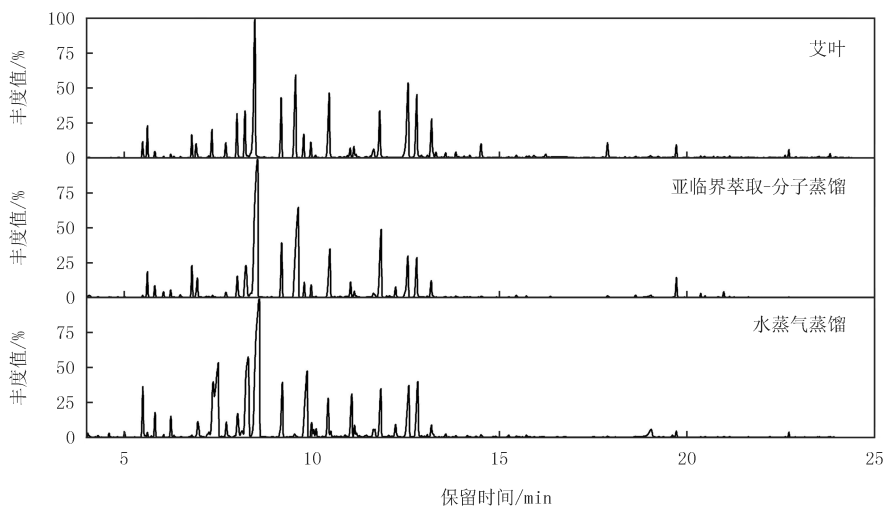


图1 艾叶、亚临界萃取-分子蒸馏提取精油和水蒸气蒸馏精油的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatography of *Artemisia argyi* leaves and the oils obtained by subcritical extraction combined with molecular distillation and steam distillation

从图 1 可以看出,以上采用亚临界萃取-分子蒸馏和水蒸气蒸馏法所得精油化学成分有明显差别,其中亚临界萃取-分子蒸馏得到的艾叶精油成分与艾叶直接进行顶空固相微萃取-气质联用检测得到的挥发性成分及组成很接近,而用水蒸气蒸馏法所得精油成分与艾叶顶空固相微萃取测试所得成分差别较大.

表 1 艾叶和精油成分的 HS-SPME-GCMS 分析结果

Tab. 1 HS-SPME-GCMS analysis results of the components in *Artemisia argyi* and essential oils

序号	化合物名称	保留时间	RI 文献值	RI 计算值	相对质量分数/%			定性方式
					艾草粉末	亚临界萃取-分子蒸馏	水蒸气蒸馏	
酯类								
1	乙酸龙脑酯	15.721	1 289	1 291	0.15	0.11	0.10	MS/RI
2	水杨酸甲酯	13.076	1 198	1 199	0.21	0.10	0.14	MS/RI
醛类								
3	己醛	3.230	801	807	0.10	0.17	0.13	MS/RI
4	2-己烯醛	4.032	850	854	—	—	0.22	MS/RI
5	苯甲醛	6.495	964	967	0.12	0.21	—	MS/RI/S
6	正壬醛	10.505	1 105	1 111	—	—	0.33	MS/RI
7	小茴香醛	14.511	1 247	1 249	1.37	0.12	0.18	MS/RI
8	紫苏醛	15.447	1 285	1 281	0.30	0.20	0.07	MS/RI
烃类								
9	棉杉菊三烯	5.008	907	908	—	—	0.25	MS/RI
10	艾蒿三烯	5.489	929	927	1.23	0.15	2.65	MS/RI
11	侧柏烯	5.619	929	933	2.21	1.74	0.22	MS/RI
12	α -蒎烯	5.819	934	941	0.50	0.78	1.15	MS/RI/S
13	脱氢桉烯	6.048	957	950	0.10	0.41	0.13	MS/RI
14	茨烯	6.239	954	957	0.28	0.51	1.01	MS/RI/S
15	桉烯	6.803	975	980	1.63	2.31	0.14	MS/RI/S
16	β -蒎烯	6.963	977	986	—	—	1.30	MS/RI
17	α -水芹烯	7.705	1 003	1 014	1.26	0.45	1.03	MS/RI
18	萹烯	8.008	1 018	1 024	3.6	1.95	1.93	MS/RI
19	γ -蒎品烯	9.183	1 059	1 065	4.99	4.63	3.58	MS/RI
20	伞花烃	8.220	1 020	1 032	4.13	4.42	11.04	MS/RI
21	1-甲基-4-异丙烯基苯	10.098	1 088	1 097	0.26	0.11	0.47	MS/RI
22	波斯菊萜	10.770	1 132	1 120	—	—	0.10	MS/RI
23	反式-水合桉烯	9.564	1 072	1 078	9.09	16.54	0.28	MS/RI/S
24	异松油烯	9.976	1 088	1 093	1.30	0.96	0.79	MS/RI
25	顺式-水合桉烯	10.462	1 098	1 110	7.07	5.43	—	MS/RI/S
26	古巴烯	18.630	1 376	1 387	0.16	0.19	0.08	MS/RI
27	β -石竹烯	19.713	1 417	1 432	1.05	1.57	0.33	MS/RI
28	金合欢烯	20.364	1 443	1 463	0.12	0.26	—	MS/RI
29	α -石竹烯	20.468	1 456	1 468	0.12	0.11	—	MS/RI/S
30	α -蛇床烯	21.135	1 598	1 500	0.13	0.06	—	MS/RI
酮类								
31	脱氢桉酮	10.956	1 128	1 126	0.21	0.18	—	MS/RI
32	松香芹酮	12.231	1 164	1 170	0.83	0.87	—	MS/RI
33	樟脑	11.810	1 145	1 156	4.68	7.98	3.36	MS/RI/S

续 表

序号	化合物名称	保留时间	RI 文献值	RI 计算值	相对质量分数/%			定性方式
					艾草粉末	亚临界萃取-分子蒸馏	水蒸气蒸馏	
醇和酚类								
34	蘑菇醇	6.916	978	984	1.21	1.67	—	MS/RI
35	艾醇	7.336	996	1 001	2.22	0.23	14.28	MS/RI
36	苯乙醇	10.735	1 116	1 119	0.13	0.11	—	MS/RI
37	蒿醇	9.786	1 079	1 086	1.89	1.09	7.00	MS/RI
38	(E)-薄荷醇	11.121	1 135	1 132	1.13	0.54	0.84	MS/RI
39	1-萜烯醇	11.446	1 141	1 144	0.18	—	—	MS/RI
40	松香芹醇	11.650	1 141	1 150	1.35	0.63	—	MS/RI
41	4-萜烯醇	12.794	1 173	1 189	6.43	3.84	4.42	MS/RI/S
42	对伞花烃-8-醇	12.920	1 182	1 194	0.33	—	—	MS/RI
43	α -萜品醇	13.193	1 187	1 203	4.07	1.50	0.92	MS/RI/S
44	薄荷烯醇	13.566	1 203	1 216	0.42	0.10	0.21	MS/RI
45	香芹醇	13.839	1 229	1 226	0.76	0.20	0.10	MS/RI
46	桉油烯醇	22.614	1 585	1 591	0.15	—	—	MS/RI
47	丁香酚	17.880	1 136	1 362	1.49	0.28	—	MS/RI/S
48	龙脑	12.564	1 169	1 181	9.71	4.63	4.67	MS/RI/S
其他								
49	1,8-桉油精	8.481	1 031	1 041	16.48	29.2	23.57	MS/RI/S
50	氧化石竹烯	22.713	1 583	1 597	0.56	0.20	0.11	MS/RI/S

注:—表示相对质量分数小于 0.1%。定性方式中,MS 表示谱库检索定性,RI 表示保留指数定性,S 表示标准品定性。

从表 1 分析结果可以看出,艾叶、亚临界萃取-分子蒸馏精油和水蒸气蒸馏精油中能够确定结构且质量分数 $>0.1\%$ 的组分共 50 种,三者共有成分 32 种,其中艾叶直接进行顶空固相微萃取后测得其主要成分有 45 种,质量分数较高的 5 种成分是:1,8-桉油精(16.48%)、龙脑(9.71%)、反式水合桉烯(9.09%)、顺式水合桉烯(7.07%)、4-萜烯醇(6.43%)。通过亚临界萃取-分子蒸馏所得精油含 42 种主要成分,质量分数较高的 5 种成分是:1,8-桉油精(29.2%)、反式水合桉烯(16.54%)、樟脑(7.98%)、顺式水合桉烯(5.43%)、龙脑(4.63%)。水蒸气蒸馏所得精油含有 37 种主要成分,质量分数较高的 5 种成分是:1,8-桉油精(23.57%)、艾醇(14.28%)、伞花烃(11.04%)、蒿醇(7.00%)、龙脑(4.67%)。从以上测试结果看出,亚临界萃取-分子蒸馏所得精油与艾叶所包含主要成分接近,而水蒸气蒸馏所得精油组分与艾叶所含主要组分差别较大,并且水蒸气蒸馏所得精油高沸点组分及其含量明显少于艾叶或者亚临界萃取-分子蒸馏提取精油,如紫苏醛、丁香酚、古巴烯和 β -石竹烯在水蒸气蒸馏法所得精油中含量远小于艾叶和亚临界萃取-分子蒸馏提取精油,而沸点更高的金合欢烯、 α -石竹烯、 α -蛇床烯、桉油烯醇等未检出或质量分数小于 0.1%。高沸点组分精油主要包含倍半萜类,如倍半萜烯,倍半萜醇等,目前认为这些分子往往具备抗肿瘤、抗病毒、抗菌等方面的药理作用^[12]。

采用两种提取方法所得精油和艾叶中,都含有桉油精、樟脑、龙脑、石竹烯等成分。但是在艾草和亚临界萃取-分子蒸馏所得精油中,都有含量较高的水合桉烯,反式水合桉烯的质量分数分别为 9.09% 和 16.54%,顺式水合桉烯的质量分数分别为 7.07% 和 5.43%,而水蒸气蒸馏所得精油中,顺式水合桉烯的质量分数仅为 0.28%,反式水合桉烯未检测到。两者明显差别的原因推测是由于水蒸气蒸馏过程中,由于高温条件下长时间水煮导致水合桉烯发生了水解重排等反应^[13],而水合桉烯被应用于化妆品、香水、洗发剂、香皂以及各种洗涤剂等,且已经被实验证明具有较高的抗炎活性,可使促炎细胞因子的释放减少^[14]。水合桉烯还具有抗焦虑作用,改善癌症化疗导致的毒副作用等^[15-16]。艾叶中含有大量的反式水合桉烯和顺式水合桉烯为首次通过实验证实,在文献中未见相关报道,另外一些组分在水蒸气蒸馏精油中的含量也明显低于艾叶或者亚临界

提取所得精油的含量.例如, β -石竹烯在艾叶和亚临界萃取-分子蒸馏所得精油中,质量分数分别为 1.05%和 1.57%,而在水蒸气蒸馏所得精油中仅含 0.33%.麝香醇在艾叶和亚临界萃取-分子蒸馏所得精油中,质量分数分别为 1.21%和 1.67%,而在水蒸气蒸馏所得精油中质量分数 $<0.1\%$.松香芹醇在艾叶和亚临界萃取-分子蒸馏所得精油中,质量分数分别为 1.35%和 0.63%,而在水蒸气蒸馏所得精油中质量分数 $<0.1\%$.丁香酚在艾叶和亚临界萃取-分子蒸馏所得精油中,质量分数分别为 1.49%和 0.28%,而在水蒸气蒸馏所得精油中质量分数 $<0.1\%$.采用亚临界萃取-分子蒸馏的方法得到的艾叶精油,更好地保留艾叶的原有成分,避免了水蒸气蒸馏过程中由于高温和水煮使精油组分发生水解、氧化和重排等反应.

从以上检测分析结果还可看出,所用的汤阴北艾不含侧柏酮.而侧柏酮是已知的具有肝、肾、神经系统毒性的成分,国外从 20 世纪 60 年代开始对食品中侧柏酮含量进行限制^[17].汤阴北艾不含侧柏酮,可以避免艾叶使用过程中带来的神经毒性等毒副作用.

3 结 论

本研究首次通过亚临界萃取-分子蒸馏法相结合提取艾叶精油,可以实现精油在无水条件下的低温提取和分离,不会影响热敏性物质的天然活性,实现了精油的保质、高效提取.所得精油香气纯正,与天然艾叶较为接近.并且亚临界萃取-分子蒸馏法精油得率显著高于水蒸气蒸馏法.该方法为艾叶和其他富含挥发油的植物精油高效提取分离提供了科学依据和可靠的工业化生产条件.

采用顶空固相微萃取-气质联用,对以上两种方法所得样品进行测试分析,并与艾叶进行比对,结果表明,亚临界萃取-分子蒸馏所得艾草精油,更好地保留艾草挥发性成分,并且该法所得精油中,高沸点组分高于水蒸气蒸馏所得精油.通过艾叶、亚临界萃取-分子蒸馏精油和水蒸气蒸馏法提取精油的比较,首次发现了在艾叶中存在较多的水合桉烯,并且可通过亚临界萃取-分子蒸馏结合的方法,在精油中得以保留.亚临界萃取-分子蒸馏技术为艾叶精油的高效保真提取提供了一种新方法,对艾叶等资源的开发利用具有重要意义.

参 考 文 献

- [1] 黄璐琦,邱功.有关《本草纲目》中北艾产地修订[J].中国中药杂志,2014,39(24):4887-4890.
HUANG L Q, QIU L. Revision to origin of northern *Artemisia argyi* in compendium of materia Medica (Bencao Gangmu) [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2014, 39(24): 4887-4890.
- [2] 赵秀玲,党亚丽.艾叶挥发油化学成分和药理作用研究进展[J].天然产物研究与开发,2019,31(12):2182-2188.
ZHAO X L, DANG Y L. Advance on chemical constituents and pharmacological effects of *Artemisia argyi* volatile oils [J]. Natural Product Research and Development, 2019, 31(12): 2182-2188.
- [3] 兰晓燕,张元,朱龙波,等.艾叶化学成分、药理作用及质量研究进展[J].中国中药杂志,2020,45(17):4017-4030.
LAN X Y, ZHANG Y, ZHU L B, et al. Research progress on chemical constituents from *Artemisia Argyi* Folium and their pharmacological activities and quality control [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2020, 45(17): 4017-4030.
- [4] 忻晓东,张秀芳,王舒琪,等.艾叶挥发油提取工艺研究[J].中药材,2020,43(1):150-154.
XIN X D, ZHANG X F, WANG S Q, et al. Extraction Technology of Volatile Oil from *Artemisia Argyi* [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2020, 43(1): 150-154.
- [5] 李玲,吕磊,董昕,等.运用 GC-MS 对三种不同方法提取的艾叶挥发油成分的比较分析[J].药学实践杂志,2012,30(4):279-282.
LI L, LYU L, DONG X, et al. Analysis of volatile oil from *Artemisia argyi* Levi. et Vant extracted by three different methods by GC-MS [J]. Journal of Pharmaceutical Practice, 2012, 30(4): 279-282.
- [6] 武露,刘红霞,董璐元,等.微波辅助提取艾叶挥发油的工艺优化[J].齐齐哈尔大学学报(自然科学版),2019,35(6):67-68.
WU L, LIU H X, DONG L Y, et al. Process optimization of Microwave-assisted extraction for essential oil from *Artemisia argyi* [J]. Journal of Qiqihar University (Natural Science Edition), 2019, 35(6): 67-68.
- [7] 李静,熊维政,李磊,等.2种不同方法提取艾叶挥发油的效果比较[J].中国药房,2016,27(28):3982-3984.
LI J, XIONG W Z, LI L, et al. Comparative study on the effects of two extraction methods of volatile oil from *Artemisia argyi* [J]. China Pharmacy, 2016, 27(28): 3982-3984.
- [8] 祁鲲.亚临界溶剂生物萃取技术的发展及现状[J].粮食与食品工业,2012,19(5):5-8.
QI K. Development and present situation of sub-critical solvent organisms extraction technology [J]. Cereal & Food Industry, 2012, 19(5): 5-8.

- [9] 张育光,侯春,吴新星,等.亚临界流体萃取崖柏挥发油及其成分分析[J].食品工业科技,2015,36(21):210-213.
ZHANG Y G,HOU C,WU X X,et al.Extraction of the Thuja sutchuenensis essential oil by sub-critical fluid extraction technology and its component analysis[J].Science and Technology of Food Industry,2015,36(21):210-213.
- [10] 韩路,董振山,李国政,等.葫芦巴浸膏的分子蒸馏及成分分析研究[J].香料香精化妆品,2020(5):11-15.
HAN L,DONG Z S,LI G Z,et al.Separation and analysis of volatile components in fenugreek extract by molecular distillation[J].Flavour Fragrance Cosmetics,2020(5):11-15.
- [11] 李建军,连笑雅,任美玲,等.超临界 CO₂ 萃取金银花挥发油及其成分分析[J].河南师范大学学报(自然科学版),2017,45(6):65-71.
LI J J,LIAN X Y,REN M L,et al.Extraction of essential oil from lonicerae by supercritical CO₂ and its component analysis[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2017,45(6):65-71.
- [12] 温佑君.精油图鉴-300 种精油科研新知集成[M].北京:中信出版社,2018.
- [13] FISCHER N,NITZ S,DRAWERT F.Original composition of marjoram flavor and its changes during processing[J].Journal of Agricultural and Food Chemistry,1988,36(5):996-1003.
- [14] ARRANZ E,JAIME L,L ÓPEZ M C,et al.Supercritical fluid extraction as an alternative process to obtain essential oils with anti-inflammatory properties from marjoram and sweet basil[J].Industrial Crops and Products,2015,67:121-129.
- [15] KAMAL B S,KAMAL F,LANTELA D E.Cannabis and the anxiety of fragmentation:A systems approach for finding an anxiolytic *Cannabis* chemotype[J].Frontiers in Neuroscience,2018,12:730.
- [16] KOCAMAN A Y,ISTIFLI E S,BÜYÜKLEYLA M,et al.In vitro evaluation of the protective effects of 4-thujanol against mitomycin-C and cyclophosphamide-induced genotoxic damage in human peripheral lymphocytes[J].Toxicology and Industrial Health,2013,29(1):23-37.
- [17] FDA.Regulation 21 CFR 172.510-Food additives permitted for direct addition to food for human consumptions[S].[s.l.:s.n.].2003.

Essential oil extraction from *Artemisia argyi* by subcritical extraction combined with molecular distillation and analysis of its components

Shen Yanhong^{1a,b}, Li Zhixiang², Zhao Zhanqiang^{1a}, Zheng Yongjun^{1a}, Zhang Huanping^{1a}, Qi Kun^{1b}

(1. a. School of Chemical and Environmental Engineering; b. Henan Key Laboratory of Subcritical High-Efficiency Extraction, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China; 2. Henan Subcritical extraction Biotechnology Co., Ltd., Anyang 455000, China)

Abstract: The essential oil from the leaves of *Artemisia argyi* was obtained by subcritical extraction combined with molecular distillation (subcritical extraction-molecular distillation) at low temperature. As a contrast, the same batch of artemisia *argyi* leaves was extracted by steam distillation. The composition of the essential oils obtained by the two methods and *Artemisia argyi* were analyzed qualitatively and quantitatively by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. The results show that the yield of essential oil by subcritical extraction combined with molecular distillation (0.25%) is much higher than that by steam distillation (0.13%). A total of 45 components were identified from *Artemisia argyi* leaves, 42 components identified from essential oils obtained by subcritical extraction-molecular distillation, whereas 37 components were identified from essential oils obtained by steam distillation. The components of the essential oil obtained by subcritical extraction-molecular distillation were close to that of *Artemisia argyi* leaves, and both of them have high content of Sabinene hydrate, while high boiling component of the essential oil obtained by steam distillation are significantly less than that of *Artemisia argyi* leaves and the oil obtained by subcritical extraction-molecular distillation. This method provides a scientific and reliable industrial production condition for the extraction of essential oils from *Artemisia argyi* and other plants rich in volatile oil components.

Keywords: subcritical extraction; molecular distillation; *Artemisia argyi*; essential oils; headspace solid-phase microextraction(HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)