

不同蒸馏方法提取辛夷挥发油的比较分析

魏鹏程, 赵铭钦, 刘鹏飞, 刘会杰, 张欢欢, 包晓容, 姬小明, 魏跃伟

(河南农业大学烟草学院/国家烟草栽培生理生化研究基地, 河南郑州 450002)

摘要: 采用水蒸气蒸馏法与同时蒸馏萃取辛夷挥发油, 用气相色谱-质谱(GC-MS)联用方法进行了化学组分的测定和分析比较, 水蒸气蒸馏法所得挥发油主要成分为 30 种, 独有成分为玫瑰醚、乙酸松油酯、乙酸冰片酯。同时蒸馏法所得挥发油主要成分为 30 种, 独有成分为萜品油烯、草蒿脑、1-羟基-1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-环癸二烯。两种方法共有成分 28 种, 含量较高的为蒎烯、 β -蒎烯、桉叶油醇、芳樟醇、左旋樟脑、 α -松油醇、 α -石竹烯、(E)- β -金合欢烯、香叶烯、杜松油烯、 α -毕橙茄醇、金合欢醇。水蒸气蒸馏法所得挥发油颜色浅黄, 平均出油率为 1.3%。同时蒸馏法所得挥发油颜色淡黄, 平均出油率为 1.5%。同时蒸馏萃取法无论从香气品质, 含量, 提取率均略高于水蒸气蒸馏法。

关键词: 辛夷; 挥发油; 同时蒸馏; GC-MS

文章编号: 1673-9078(2013)2-358-361

Comparative Analysis of Different Distillation Extraction of Flos Magnoliae Volatile Oil

WEI Peng-cheng, ZHAO Ming-qin, LIU Peng-fei, LIU Hui-jie, ZHANG Huan-huan,
BAO Xiao-rong, JI Xiao-ming, WEI Yue-wei

(College of Tobacco Science Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Flos magnoliae volatile oil was extracted by steam distillation and simultaneous distillation and extraction, and then analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with chemical component determination and comparative analysis. Results indicated that there were 30 volatile oils including rose oxide, terpinyl acetate, bomyl acetate extracted by steam distillation while 30 volatile oils including terpinolene, estragole, 1-hydroxy-1,7-dimethyl-4-isopropyl-2,7-ring decyl diene extracted by simultaneous distillation. There were 28 volatile oils were mutual and fipene, beta pinene, eucalyptol, linalool, 1-camphor, alpha terpineol, alpha caryophyllene, (E)-beta acacia ene, geraniolene, cadinene, alpha burt orange tomato alcohol, farnesol with high content. The color and average yield of volatile oil extracted by steam distillation and simultaneous distillation were pale yellow and 1.3% and 1.5% respectively. These results showed that distillation of volatile oil aroma quality and yield was better than those obtained by simultaneous distillation.

Key words: magnolia; volatile oil; simultaneous distillation; GC-MS

辛夷是指木兰科玉兰属树种花蕾入中药的通称, 主要指木兰科植物望春花^[1] (*Mogrida bindii* Pamp.)、玉兰(*Magnolia denuda* Desr.)或武当玉兰^[2] (*Magnolia sprengeri* Pamp.)的干燥花蕾^[3], 主产于河南、四川、陕西、湖北、安徽、浙江等省。辛夷作为中药材具有散风寒、通鼻窍之功效, 用于风寒头痛、鼻塞、鼻渊、鼻流浊涕^[4]。同时辛夷又是一种名贵的香料和化工原料, 辛夷挥发油香型优于其它植物, 除药用外可替代对人体有害的人工合成香精, 其既可用于高档卷烟、

收稿日期: 2012-08-04

作者简介: 魏鹏程 (1987-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 烟草化学与烟用香精香料

通讯作者: 赵铭钦 (1964-), 男, 博士, 教授, 硕士研究生导师, 主要从事烟草质量评价、烟草化学与香精香料、烟草生物发酵工程研究

食品加工, 又可用于日常生活及化妆品^[5]。

目前, 辛夷萃取方法主要采用水蒸气蒸馏法, 其提取温度较高, 挥发油中的某些具有热敏性的成分和化学性质不稳定的成分在提取过程中会遭到破坏, 使得挥发油香气与原植物相比在组成上有较大差异^[6-7]。而同时蒸馏萃取法所获得的挥发油存在于有机溶剂中, 体积较多, 便于操作, 避免了水蒸气蒸馏法提取挥发油时在器壁上吸附损失及转移微量挥发油时的操作困难。同时蒸馏法效率高, 仪器结构简单, 便于操作, 以及使用的萃取溶剂用量少, 污染样品机会少等优点^[8-9]。由于萃取溶剂的用量大幅度减少, 较好地解决了在去除溶剂的过程中失去致香成分的问题^[10], 弥补了水蒸气蒸馏方法的不足。为此本试验采用水蒸气蒸馏与辛夷挥发油对比方式, 采用GC-MS测定二者香

气成分和含量,从数据比较更好的展现同时蒸馏萃取法的优势,为研究辛夷提供较好的提取方法参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

辛夷:产于河南省南召,取一定量放入真空干燥箱中干燥4h,30℃,经干燥处理后作为试验样品。

二氯甲烷(AR,天津市德恩化学试剂有限公司);无水硫酸钠(AR,天津市恒兴化学试剂制造有限公司)。

1.2 仪器与设备

真空干燥箱,江苏镇江仪器制造厂;挥发油提取器,上海禾汽玻璃仪器有限公司;JA2003N型电子分析天平(感量0.001g,上海精密科学仪器有限公司);KBF240恒温恒湿箱,香港路易企业有限公司;98-1-B型电子调温电热套,天津市泰斯特仪器有限公司;RE-52AA旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;Agilent 7890型气相色谱-5975型质谱联用仪,美国Agilent公司。

1.3 实验方法

1.3.1 水蒸气蒸馏法辛夷挥发油的提取

准确称取100.0g辛夷样品,置于2000mL圆底烧瓶中,加入700mL蒸馏水与数粒玻璃珠,振荡混匀后,连接挥发油提取器,用电热套加热,回流2h,待回流提取液冷却后,用石油醚10mL萃取提取液3次,萃取液置于50mL的圆底烧瓶中,再用无水硫酸钠干燥冷藏过夜。过滤,滤液在40℃减压蒸馏浓缩,得淡黄色挥发油,平行试验进行3次,合并3次实验所得样品。出油率平均值为 1.3×10^{-2} mL/g,标为1号样。

1.3.2 同时蒸馏萃取法辛夷挥发油的提取

水蒸气蒸馏-二氯甲烷溶剂同时蒸馏萃取法:蒸馏萃取装置的一端连接盛有50.000g样品、350mL蒸馏水和500mL圆底烧瓶,使用恒温电热套进行加热;装置的另一端接盛有40mL二氯甲烷的250mL圆底烧瓶,该端烧瓶置于恒温水浴锅中加热,水浴温度为60℃,同时蒸馏萃取2.5h。萃取完成后,向250mL圆底烧瓶中加入无水硫酸钠干燥有机相,过滤,滤液在40℃减压蒸馏浓缩,得淡黄色挥发油,平行试验进行3次,合并3次实验所得样品。出油率平均值为 1.2×10^{-2} mL/g。标为2号样。

1.3.3 GC/MS条件

(1) 色谱条件:色谱柱:DB-5(60m×0.25mm×0.25μm),载气:He,进样量:1.0μL,分流比:20:1,柱流速:0.8mL/min,程序升温:初始温度50℃,

保持3min,升温每分钟10℃至260℃,保持10min。

(2) 质谱条件:EI电离能量:70eV,离子源温度:230℃,溶剂延迟:5min,扫描离子质量范围:35~550amu,质谱库:NIST06,传输线温度:280℃,进样口温度:260℃。用色谱峰面积归一化法计算各色谱峰的相对含量。利用Nist98谱库对采集到的质谱图进行检索。

1.4 提取率的计算

1.4.1 挥发油的称量

水、有机溶剂提取的挥发油,经蒸馏后回收溶剂后,得到的油状液体用无水硫酸钠干燥,再减压蒸馏回收溶剂,收集得到的浅黄色油状液体,称重。

1.4.2 挥发油提取率的计算

挥发油提取率=提取得到的挥发油重量/辛夷样品的重量×100%

2 结果与分析

2.1 水蒸气蒸馏法与同时蒸馏法提取率

水蒸气蒸馏法与同时蒸馏法分别提取辛夷挥发油,其颜色,香气,杂气,平均出油率分析结果见表1。水蒸气蒸馏法和同时蒸馏法所得挥发油颜色均为浅黄。平均出油率分别为1.3%和1.5%。

表1 两种方法所得挥发油提取率比较

Table 1 Two methods for the volatile oil extraction rate comparative analysis

样品	颜色	香气	杂气	平均出油率(g/100g)
1	浅黄色	浓	蒸煮味	1.3
2	淡黄色	较浓	萃取剂杂味	1.5

2.2 水蒸气蒸馏法提取辛夷挥发油产物结果分析

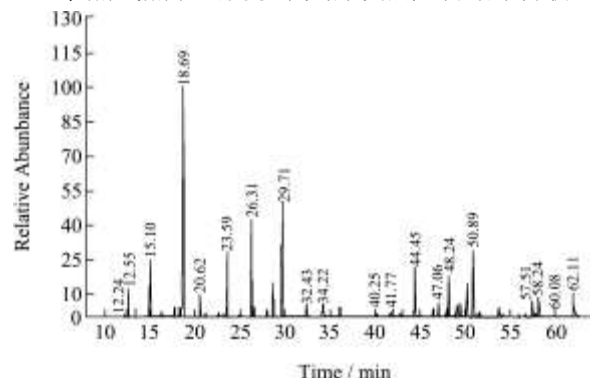


图1 水蒸气蒸馏法萃取辛夷挥发油GC-MS总流离子图

Fig.1 Steam distillation extraction of Flos Magnoliae volatile oil by GC-MS

水蒸气蒸馏法提取辛夷挥发油经GC-MS分析总流离子图见图1,用色谱峰面积归一化法计算各色谱峰的相对含量,并利用Nist98谱库对采集到的质谱图进行检索结果见表2。由图表可知水蒸气蒸馏法所得挥发油主

要成分为30种, 萜烯类化合物为蒎烯侧柏烯β-蒎烯; α-蒎品烯; g-蒎烯, 蒎烯水合物, 石竹烯, α-石竹烯, (E)-β-金合欢烯, 香叶烯, 杜松油烯, α-衣兰油烯, 1-羟基-1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-环癸二烯; 醇醚类化合物为桉叶油醇, 二-(1-甲基乙烯基)-环己醇, 芳樟醇, (-)-4-蒎品醇, α-松油醇, (R)-(+)-β-香茅醇, α-毕橙茄醇, 金合欢醇, 玫瑰醚;其他化合物为邻异丙基甲苯, 环丙烷甲酸, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-1-甲基乙基) 萘, 1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基) 萘, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-亚甲蓝-1-(1-甲基乙基)-萘。

2.3 同时蒸馏法提取辛夷挥发油产物结果分析

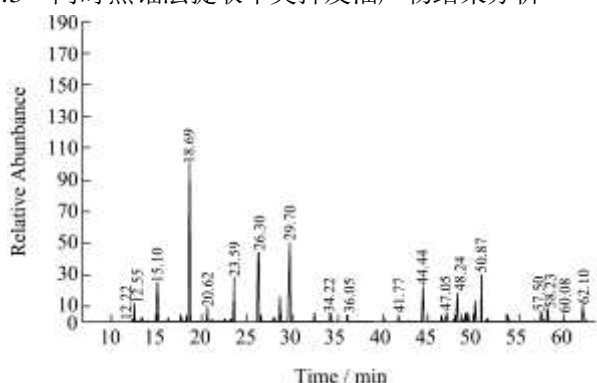


图2 同时蒸馏法萃取辛夷挥发油GC-MS总流离子图

Fig.2 Simultaneous distillation and extraction of Flos Magnoliae volatile oil by GC-MS

同时蒸馏法萃取辛夷挥发油经GC-MS分析总流离子图见图2, 用色谱峰面积归一化法计算各色谱峰的相对含量, 并利用Nist98谱库对采集到的质谱图进行检索结果见表2。由图表可知同时蒸馏法所得挥发油主要成分为30种, 萜烯类化合物为蒎烯侧柏烯β-蒎烯; α-蒎品烯, g-蒎烯, 蒎品油烯, 蒎烯水合物, 石竹烯, α-石竹烯, (E)-β-金合欢烯, 香叶烯, 杜松油烯, α-衣兰油烯, 1-羟基-1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-环癸二烯; 醇醚类化合物为桉叶油醇, 二-(1-甲基乙烯基)-环己醇, 芳樟醇, (-)-4-蒎品醇, α-松油醇, (R)-(+)-β-香茅醇, α-毕橙茄醇, 金合欢醇; 其他化合物为邻异丙基甲苯, 环丙烷甲酸, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-1-甲基乙基) 萘, 1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基) 萘, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-亚甲蓝-1-(1-甲基乙基)-萘, 草蒿脑, 1-羟基-1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-环癸二烯。

2.4 两种蒸馏法提取辛夷挥发油成分结果比较分析

两种方法共有成分28种, 水蒸气蒸馏法所得挥发油独有成分为玫瑰醚, 乙酸松油酯, 乙酸冰片酯。同时蒸馏法所得挥发油独有成分为蒎品油烯, 草蒿脑, 1-羟基-1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-环癸二烯。

表2 两种方法萃取辛夷挥发油化学成分GC-MS比较分析

Table 2 GC-MS comparative analysis of the chemical composition of the extracts from Flos Magnoliae volatile oil obtained by two methods

保留时间/min	化合物名称	1号样	2号样
12.55	蒎烯	4.15	5.13
15.00	侧柏烯	0.510	0.598
15.09	β-蒎烯	11.58	12.35
17.76	α-蒎品烯	0.213	0.234
18.30	邻异丙基甲苯	0.12	0.15
18.69	桉叶油醇	18.11	19.12
20.62	g-蒎烯	0.13	0.22
21.14	二-(1-甲基乙烯基)-环己醇	0.12	0.11
22.61	蒎品油烯	-	0.134
23.59	芳樟醇	4.832	4.844
24.24	玫瑰醚	0.23	-
26.31	左旋樟脑	7.83	8.69
26.53	蒎烯水合物	0.45	0.34
28.67	(-)-4-蒎品醇	1.67	1.86
29.71	α-松油醇	9.31	9.87
32.43	(R)-(+)-β-香茅醇	1.9	2.02
34.22	环丙烷甲酸	1.34	1.43
36.05	草蒿脑	-	1.56
36.06	乙酸冰片酯	0.41	-
40.25	乙酸松油酯	0.33	-
44.45	石竹烯	0.43	0.54
46.52	α-石竹烯	4.23	3.73
47.06	(E)-β-金合欢烯	2.34	2.87
48.04	1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-1-甲基乙基) 萘	0.78	0.88
48.24	(-)-香叶烯	4.23	3.73
49.48	1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基) 萘	1.34	1.75
50.25	1,2,3,4,4a, 5,6,8a-八氢-7-甲基-亚甲蓝-1-(1-甲基乙基)-萘	1.89	1.95
50.89	杜松油烯	5.24	5.33
51.62	α-衣兰油烯	0.25	0.44
53.77	1-羟基-1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-环癸二烯	-	0.35

转下页

接上页

57.51	1-萜 1,2,3,4,4a,7,8,8a-八 氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基 乙基)-, (1S,4S,4aR,8aR)-1-萜	1.34	1.76
58.24	α -毕橙茄醇	1.41	1.35
62.11	金合欢醇	1.78	1.98

注：“-”表示未检出。

两种方法共有成分28种，含量较高的为蒎烯， β -蒎烯，桉叶油醇，芳樟醇，左旋樟脑； α -松油醇， α -石竹烯，(E)- β -金合欢烯，香叶烯，杜松油烯， α -毕橙茄醇，金合欢醇。

3 结论

同时蒸馏法所萃取挥发油最大限度的保留辛夷原有的化学成分，颜色淡黄，香气较同时蒸馏法浓，平均出油率为1.5%g，比水蒸气蒸馏法高出1.15倍；主要致香成分含量蒎烯、 β -蒎烯、桉叶油醇、芳樟醇、左旋樟脑； α -松油醇、 α -石竹烯、(E)- β -金合欢烯、香叶烯、杜松油烯、 α -毕橙茄醇、金合欢醇较水蒸气蒸馏法较高，充分发挥其特有香气品质。二者差异主要由于链状烯烃，酮醛醇酸易于在水蒸气蒸馏法高温条件下裂解，聚合，氧化等一系列副反应所致。所以同时蒸馏法所得挥发油无论从香气品质、含量、提取率

均优于水蒸气蒸馏法。

参考文献

- [1] 陈耕夫,冯毅凡,孟青.辛夷超临界CO₂提取物的GCMS分析[J].广东药学院学报,2003(02):99-101
- [2] 张鑫.超临界CO₂流萃取及与水蒸气蒸馏萃取[J].精细化工,1999,(16):10
- [3] 李玉昌.辛夷及栽培技术.中国林副特产[J].2005(05):342-345
- [4] 程朝晖,龚春晖,金波,等.辛夷超临界萃取物的气相色谱-质谱分析中国食品添加剂[J].2003(02):109-111
- [5] 赵铭钦.卷烟调香学[M].科学出版社,2008
- [6] 王依春,王锡昌.同时蒸馏萃取和固相微萃取与气相色谱-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
- [7] 肖燕清,白卫东,汪微,等.SDE-GC-MS分析奶香发酵风味物的致香成分[J].现代食品科技,2010,26(11):1276-1279
- [8] 尹献忠,李晓,李胜华.水蒸气蒸馏法提取辛夷精油及在卷烟加香中的应用研究[J].郑州轻工业学院学报(自然科学版),2003,(04):65-67
- [9] 及晓东,蔡贤坤,严国翔.炒芝麻的挥发性成分分析[J].现代食品科技,2012,28(5):593-597
- [10] 文冬梅,卓浩廉,赵谋明等.烟末中的主要成分及挥发性风味物质测定[J].现代食品科技,2011,27(8):1025-1028