

不同方法提取辛夷挥发油化学成分与热失重分析的比较

刘鹏飞, 魏跃伟, 魏鹏程, 赵铭钦

(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: 辛夷是一种传统的中药材, 且具有明显的香气特征, 可以作为香料使用。本文采用水蒸气蒸馏萃取、同时蒸馏萃取、超临界二氧化碳(CO₂)萃取和超声波辅助萃取法对辛夷挥发油进行了提取, 采用气相色谱-质谱联用(GCMS)技术对辛夷挥发油成分进行了鉴定和检测, 并对挥发油进行了热失重研究。结果显示, 4种不同提取方法的挥发性成分共有61种, 主要是萜烯类、醇类、醛酮类和酯类等; 通过对4种不同提取方法挥发油的热失重分析发现, 水蒸气蒸馏萃取、同时蒸馏萃取和超声波辅助萃取法提取的挥发油的热失重曲线类似, 均呈现四个失重阶段, 但略有差异; 超临界CO₂萃取法提取的挥发油热失重曲线为三个失重阶段。4种失重曲线的不同说明4种提取方法提取的挥发性成分存在差异。

关键词: 辛夷; 挥发油; 提取; 气质联用; 热失重; 分析

文章编号: 1673-9078(2014)2-170-176

Extractions and Thermogravimetry Analysis of Magnoliae Flos Volatile Oil

LIU Peng-fei, WEI Yue-wei, WEI Peng-cheng, ZHAP Ming-qin

(College of Tobacco Science, Henan Agriculture University/National Tobacco Physiology and Biochemistry Research Center, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Flos Magnolia is a traditional Chinese herbal medicine with distinct aroma characteristic, therefore can be used as flavor. Steam distillation extraction (SDE), simultaneous distillation extraction (STDE), ultrasonic assisted extraction (UAE) and supercritical carbon dioxide extraction (SPE CO₂) method were used to extract magnolia flos volatile oil (MFVO). Then it was identified and analyzed by GCMS and thermogravimetry (TG). Sixty-one volatile components were found through the four kinds of extractions; main of them were olefins, alcohols, aldehydes, ketones and esters. TG analysis showed that TG curves of SDE, STDE and UAE extracted volatile oils were similar with four weight loss stages, while SPE CO₂ extraction of volatile oil appeared three weight loss stages. Different weight loss curves illustrated that the volatile components by different extraction methods were different.

Key words: magnolia flos; volatile oil; extraction; gas chromatography-mass spectrography; thermogravimetry; analysis

辛夷为木兰科(*Magnoliaceae*)木兰属(*Magnolia Linn*)植物, 俗称望春花、玉兰花、武当玉兰, 其干燥花蕾^[1]是一种我国传统的中药材。辛夷不仅可用于鼻炎的治疗, 经现代研究发现还具有酪氨酸酶抑制活性、解热和消炎等作用^[2-4]。另外, 辛夷挥发油含有多种挥发性成分, 具有特殊的香气, 不仅具有医药价值还可以作为食品、化妆品和烟用香精香料等使用, 因此近年来对辛夷挥发油研究渐渐增多^[5-7]。目前植

收稿日期: 2013-09-12

作者简介: 刘鹏飞(1981-), 男, 博士, 讲师, 主要从事烟草化学与香精香料教研工作

通讯作者: 赵铭钦(1964-), 男, 教授, 博导, 主要从事烟草质量评价、烟草化学与香精香料、烟草生物发酵教研工作

物挥发油的提取方法主要水蒸气蒸馏法、同时蒸馏法等, 随着超声波仪器的发明和超临界技术的发展, 越来越多的研究者把两种技术用于植物挥发油的提取工作中^[8-11]。不同的提取方法均有各自的优缺点, 如水蒸气蒸馏法(SDE)操作简单, 但是操作温度高、时间长、挥发油损失较多, 热不稳定性物质容易发生挥发或物质之间可能会发生反应; 同时蒸馏萃取法(STDE)较水蒸气蒸馏法提取效率有所提高, 并且可以同时达到提取和分离的目的, 因此作为挥发油提取方式广泛使用, 但是同样存在温度高、时间长的缺点; 超声波辅助提取法(UAE)提取温度低(室温条件下)、时间短, 由于超声波的空化作用因而提取速率快、提取能力强, 选择性不好, 因此提取物的杂质较多; 超临界

二氧化碳萃取法具有(SPE CO₂)操作温度低(室温条件下)、时间短、无污染、CO₂可以循环式使用等优点,但是设备昂贵,操作压力大(大于7.3 MPa)。本文通过对4种不同提取方法提取的辛夷挥发油成分进行了比较,并对其进行了热失重分析,为将来辛夷挥发油的提取,热稳定性和热安全性研究,以及应用提供参考。

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4 h, 30 °C,干燥后粉碎成40目粉末作为试验样品。

二氯甲烷、正己烷(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

挥发油提取器,上海禾汽玻璃仪器有限公司。Agilent 7890型气相色谱-5975型质谱联用仪,美国Agilent公司。同步热分析仪,STA 409 PC/PG,德国耐驰公司。

1.3 实验方法

1.3.1 水蒸气蒸馏法辛夷挥发油的提取

称取100 g辛夷样品,置于2000 mL圆底烧瓶中,加入700 mL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2 h,待回流提取液冷却后,用石油醚10 mL萃取提取液3次,萃取液置于50 mL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 °C减压蒸馏浓缩,得辛夷挥发油,平行试验进行3次,合并3次实验所得样品。加入无水硫酸钠存于冰箱中脱水处理24 h,抽滤,减压浓缩,将得到的水蒸气蒸馏萃取法辛夷挥发油样品存于冰箱中备用。

1.3.2 同时蒸馏萃取法辛夷挥发油的提取

蒸馏萃取装置的一端连接盛有100 g样品、700 mL蒸馏水和2000 mL圆底烧瓶,使用恒温电热套进行加热;装置的另一端接盛有80 mL二氯甲烷的500 mL圆底烧瓶,该端烧瓶置于恒温水浴锅中加热,水浴温度为60 °C,同时蒸馏萃取2 h。萃取完成后过滤,滤液在40 °C减压蒸馏浓缩,得到辛夷挥发油,平行试验进行3次,合并3次实验所得样品。加入无水硫酸钠存于冰箱中脱水处理24 h,抽滤,减压浓缩,将得到的同时蒸馏萃取法辛夷挥发油样品存于冰箱中备用。

1.3.3 超声波辅助萃取法辛夷挥发油的提取

称取样品100 g置入具塞500 mL三角烧瓶中,加入正己烷溶液350 mL,在60 W、30 °C下提取40 min。提取液减压过滤,残渣再加50 mL正己烷溶液洗涤,合并滤液,减压浓缩,得到挥发油。平行试验进行3次,合并3次实验所得样品。加入无水硫酸钠存于冰箱中脱水处理24 h,抽滤,减压浓缩,将得到的超声波辅助萃取法辛夷挥发油样品存于冰箱中备用。

1.3.4 超临界二氧化碳萃取法辛夷挥发油的提取

称取100 g样品放入1000 mL萃取器中,用超临界CO₂萃取。萃取条件是压力14.0 MPa,温度35 °C。萃取40 min后,分出萃取物,再继续萃取40 min,分出第二次所得物,合并两次萃取物。平行试验进行3次,合并3次实验所得样品,将得到的超临界CO₂萃取法辛夷挥发油样品存于冰箱中备用。

1.3.5 挥发油提取率的计算

挥发油提取率/%=挥发油重量/原料总重量×100%。

1.3.6 气相色谱-质谱联用(GC/MS)条件

(1) 色谱条件

色谱柱:DB-5(60 m×0.25 mm×0.25 μm),载气:He,进样量:1.0 mL,分流比:20:1,柱流速:0.8 mL/min,程序升温:初始温度50 °C,保持3 min,每分钟10 °C升温至260 °C,保持10 min。

(2) 质谱条件

EI 电离能量:70 eV,离子源温度:230 °C,溶剂延迟:5 min,扫描离子质量范围:35~550 amu,质谱库:Nist 98,传输线温度:280 °C,进样口温度:260 °C。用色谱峰面积归一化法计算各色谱峰的相对含量。利用Nist 98谱库对采集到的质谱图进行检索。

1.3.7 热重分析

取5.0 mg样品,光谱纯Al₂O₃为参考物质,静态空气气氛,流速为60 mL/min,加热速率为10.0 K/min,Al₂O₃坩埚,温度范围是30 °C到900 °C,测定样品的热重分析(TG)曲线,微分热重分析曲线(DTG)和差示扫描量热分析曲线(DSC)。

2 结果与分析

2.1 4种不同提取方法辛夷挥发油的状态比较

从表1可以看出,4种方法提取辛夷挥发油在提取率和挥发油状态上有所差异。水蒸气蒸馏法挥发油呈现淡黄色油状,提取率为1.31%,相比较其他3种方法偏低。同时蒸馏法提取的挥发油同样呈现淡黄色

油状, 提取率为 1.49%, 较水蒸气蒸馏法稍高。这可能源于水蒸气蒸馏法挥发油通过冷凝管逸出, 而同时蒸馏萃取法在挥发性成分挥发后及时被有机溶剂吸收、溶解, 因而更好地保留下来。超声波辅助提取法挥发油呈现浅黄色, 提取率为 1.52%。这可能是由于本方法是采用了弱极性溶剂和辛夷直接接触的提取方法, 因此会将辛夷中的色素、胶质等提取出来, 造成挥发油颜色较水蒸气蒸馏法和同时蒸馏萃取法偏浓。超临界 CO₂ 萃取法挥发油呈现棕黄色膏状, 提取率为 1.82%。本方法的超临界状态下 CO₂ 具有极性弱、分子小、穿透性好的特点, 因此提取的辛夷挥发油色素、胶质也比较多, 色泽偏暗, 并且本方法没有后续的浓缩步骤, 因此挥发油损失少, 提取率在 4 种方法中最高。水蒸气蒸馏法和同时蒸馏法提取的挥发油具有浓郁、清凉的药草香, 稍有樟脑气味; 超声波提取法和超临界 CO₂ 萃取法提取的挥发油同样具有浓郁、清凉的药草香, 略带樟脑气味, 另有少许青杂气。

表 1 不同提取方法辛夷挥发油性状及提取率

Table 1 Four different extraction methods of MFVOs trait and extraction rate

方法	挥发油性状	提取率/%
水蒸气蒸馏	淡黄色油状	1.31±0.12
同时蒸馏	淡黄色油状	1.49±0.14
超声波提取	浅黄色油状	1.52±0.12
超临界 CO ₂ 萃取	棕黄色膏状	1.82±0.21

2.2 四种方法提取辛夷挥发油成分结果比较分析

四种提取方法挥发油均采用了 GC-MS 检测 (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 Nist 98 谱库对采集到的质谱图进行检索、鉴定, 表 2 中所列成分匹配度均为大于 85% 物质。由表 2 可知, 水蒸气蒸馏法所得挥发油主要成分为 43 种, 萜烯类和醇类占多数, 还有少量酯类和酸类成分, 另有 4 种萜。萜烯类化合物为 α -蒎烯、 β -蒎烯、松油烯、 β -金合欢烯、 α -蒎品烯、 α -石竹烯、 β -香叶烯、杜松油烯等; 醇类化合物主要有桉叶油醇、 α -松油醇、金合欢醇、芳樟醇、玫瑰醇、(-)-4-蒎品醇、 β -香茅醇、 α -毕橙茄醇等; 其他类主要有樟脑、环丙烷甲酸、乙酸冰片酯和四种萜。从本方法提取的挥发油成分可以看出, 水蒸气蒸馏法提取的挥发性较大的萜烯类和醇类化合物。

同时蒸馏法所得挥发油主要成分有 43 种, 萜烯类和醇类占多数, 还有少量酯类和酸类成分, 另有 4 种

萜。萜烯类化合物主要为 α -蒎烯、 β -蒎烯、松油烯、 γ -松油烯、 β -金合欢烯、 α -石竹烯、 β -金合欢烯、 δ -葑烯、 β -香叶烯、杜松油烯; 醇类化合物主要为桉叶油醇、芳樟醇、玫瑰醇、(-)-4-蒎品醇、金合欢醇、 α -毕橙茄醇; 其他化合物主要有环丙烷甲酸、樟脑、草蒿脑和 4 种萜。

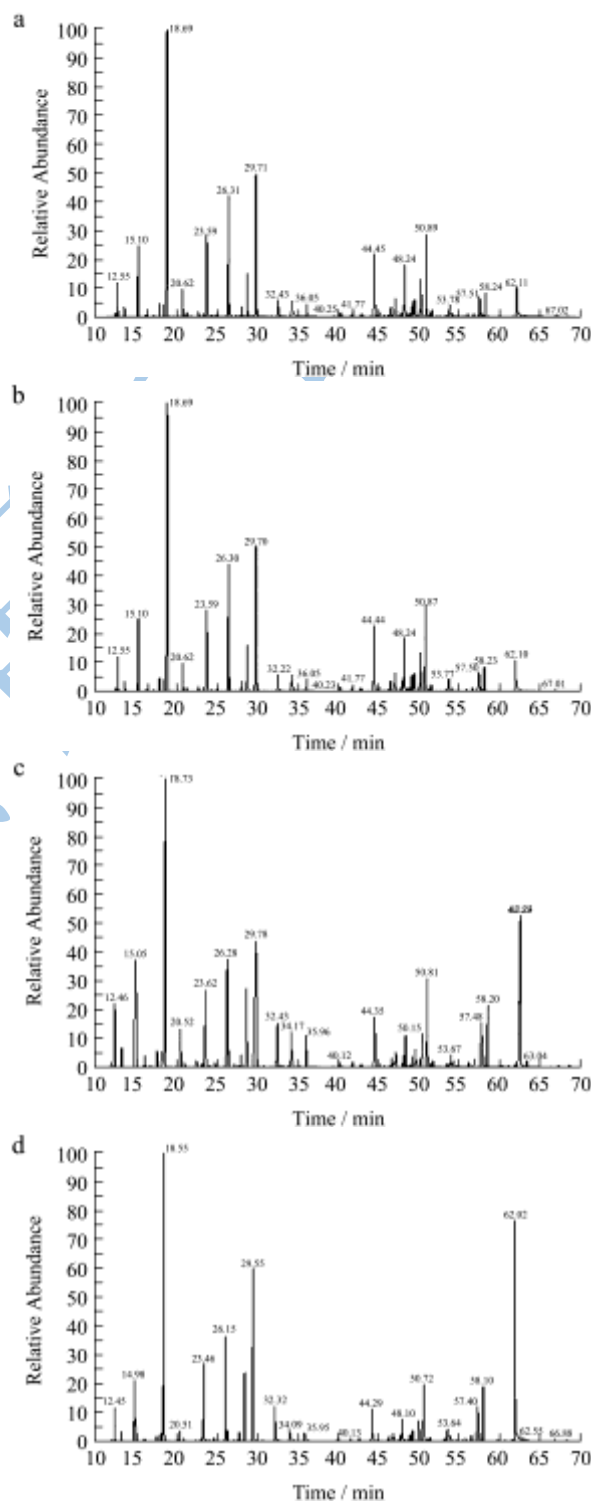


图 1 四种提取法提取的辛夷挥发油 GC/MS 总离子流图

Fig.1 GC/MS of volatile oil extracted with different methods

注: a, 水蒸气蒸馏法; b, 同时蒸馏萃取法; c, 超声波

辅助萃取法; d, 超临界 CO₂ 萃取法。

超声波辅助提取法所得挥发油主要成分有水蒸气蒸馏法所得挥发油主要成分为 45 种, 主要有萜烯类、醇类、酯类、醛酮类等。萜烯类主要有 α -蒎烯、 β -蒎烯、香桉烯、松油烯、 γ -松油烯、 α -石竹烯、 β -榄香烯、 β -金合欢烯、 β -香叶烯、杜松油烯、 α -依兰油烯; 醇类主要有桉叶油醇、芳樟醇、玫瑰醇、(-)-4-萜品醇、 α -松油醇、 β -香茅醇、薪醇、月桂烯醇、库贝醇、金合欢醇、法尼醇、喇叭醇、榄香醇等; 酯类和醛酮类主要有乙酸冰片酯、丙酸芳樟酯、E- β -金合欢醛、法呢醛、樟脑、草蒿脑; 其他化合物主要有环丙烷甲酸和四种萘。

超临界 CO₂ 提取法所得挥发油主要成分有 46 种, 主要有萜烯类、醇类、酯类、醛酮类等。萜烯类主要有 α -蒎烯、 β -蒎烯、香桉烯、松油烯、 α -石竹烯、 β -金合欢烯、 β -香叶烯、杜松油烯、 α -依兰油烯、 α -葎草烯、樟烯; 醇类主要有桉叶油醇、芳樟醇、玫瑰醇、(-)-4-萜品醇、 α -松油醇、 β -香茅醇、薪醇、月桂烯醇、库贝醇、金合欢醇、 α -毕橙茄醇、法尼醇、喇叭醇、榄香醇; 酯类和醛酮类主要有丙酸芳樟酯、乙酸龙脑酯、E- β -金合欢醛、樟脑、草蒿脑; 其他化合物主要

有环丙烷甲酸、和 4 种萘。

通过对 4 种提取方法提取的辛夷挥发油成分的比较可以发现, 辛夷挥发油主要成分为萜烯类、醇类和酯类, 另有少量的醛酮类、有机酸类等。水蒸气蒸馏法提取的挥发油种类相对较少, 主要原因是因为挥发性成分在高温下挥发损失, 特别是含量较少的酯类、醛酮类损失较大。同时蒸馏法较水蒸气蒸馏法与水蒸气蒸馏法原理相同, 但多了一步弱极性有机溶剂的萃取、吸收, 因此这两种方法提取的挥发性成分重叠的较多。超声波辅助提取法所得挥发性成分有 45 种, 较前两种方法多, 主要原因一是本方法在室温下进行, 挥发性成分损失较少, 二是有机溶剂直接与辛夷接触, 萃取效果较好。前面三种方法提取的挥发性成分都含有 4 种萘, 萘是溶剂制备时的副产物, 属于杂质。超临界 CO₂ 提取了 46 种挥发性成分, 多于其他 3 种方法。这是因为, 一是 CO₂ 分子小, 容易穿透辛夷外部组织, 与挥发性物质接触, 二是 CO₂ 分子具有良好的对称性, 因此极性弱, 对挥发性弱极性物质具有良好的溶解能力, 且由于本方法无后续的溶剂溶解和浓缩过程, 因此没有将杂质萘带入。

表 2 4 种提取方法辛夷挥发油主要化学成分 (%)

Table 2 Chemical components of the volatile oil extracted with different methods

序号	化合物名称	水蒸气蒸馏法	同时蒸馏法	超声波辅助法	超临界 CO ₂ 法
1	α -蒎烯	3.84±0.21	4.82±0.22	3.64±0.23	1.62±0.15
2	β -侧柏烯	0.48±0.01	0.58±0.01	0.17±0.01	0.23±0.01
3	β -蒎烯	10.70±0.57	11.06±0.55	4.35±0.18	4.25±0.21
4	α -萜品烯	0.20±0.01	0.22±0.01	-	0.20±0.01
5	β -菲兰烯	0.23±0.01	-	-	-
6	香桉烯	-	-	3.77±0.17	3.87±0.24
7	松油烯	4.98±0.21	5.12±0.25	1.26±0.14	5.14±0.28
8	α -松油烯	0.53±0.02	0.62±0.03	0.56±0.03	0.44±0.02
9	β -水芹烯	0.55±0.01	0.32±0.02	-	-
10	蒎烯	0.43±0.02	0.33±0.01	-	0.66±0.02
11	γ -松油烯	0.96±0.08	1.00±0.08	0.88±0.07	-
12	桉叶油醇	16.60±0.64	17.13±0.66	9.38±0.58	8.10±0.52
13	β -萜烯	0.12±0.01	0.21±0.01	-	0.24±0.01
14	二-(1-甲基乙烯基)-环己醇	0.11±0.01	0.11±0.01	-	0.13±0.01
15	萜品油烯	-	0.12±0.01	-	0.14±0.01
16	芳樟醇	4.59±0.27	4.65±0.25	4.83±0.24	4.54±0.24
17	玫瑰醇	0.22±0.01	1.65±0.11	1.69±0.08	1.18±0.07
18	樟脑	7.44±0.55	8.14±0.56	8.46±0.56	5.12±0.41
19	(-)-4-萜品醇	1.59±0.08	1.79±0.10	1.73±0.07	1.66±0.11
20	α -松油醇	8.64±0.53	9.24±0.62	5.65±0.32	6.75±0.40
21	β -香茅醇	1.81±0.15	1.94±0.15	1.55±0.14	1.85±0.14

转下页

接上页					
22	环丙烷甲酸	1.27±0.08	1.17±0.08	1.28±0.07	1.57±0.08
23	草蒿脑	-	1.30±0.10	1.25±0.08	1.88±0.09
24	乙酸冰片酯	0.39±0.01	-	2.14±0.14	0.37±0.01
25	乙酸松油酯	0.31±0.01	-	-	-
26	石竹烯	0.41±0.02	0.52±0.01	0.85±0.02	0.72±0.02
27	α -石竹烯	4.02±0.33	3.58±0.32	3.78±0.33	3.64±0.28
28	α -可巴烯	0.44±0.01	-	-	0.77±0.03
29	β -榄香烯	0.21±0.01	-	1.49±0.11	0.85±0.08
30	α -姜黄烯	-	-	0.74±0.03	0.68±0.03
31	β -金合欢烯	2.22±0.21	2.76±0.20	1.38±0.14	3.01±0.23
32	δ -葑澄茄烯	0.63±0.04	0.69±0.04	0.88±0.05	-
33	α -葑澄茄烯	0.65±0.02	0.14±0.01	0.62±0.02	0.44±0.02
34	β -香叶烯	4.02±0.28	3.24±0.25	3.23±0.05	3.38±0.24
35	薪醇	-	0.45±0.01	1.62±0.12	1.23±0.11
36	月桂烯醇	-	0.27±0.01	1.34±0.11	1.55±0.12
37	杜松油烯	4.98±0.32	5.02±0.35	2.57±0.23	3.68±0.28
38	α -依兰油烯	0.24±0.01	0.42±0.01	1.45±0.12	1.61±0.14
39	大叶香根烯	0.40±0.01	0.33±0.01	-	-

40	1-羟基-1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-环葵二烯	-	0.34±0.01	0.66±0.03	0.35±0.01

41	异香橙烯	0.43±0.01	0.44±0.01	-	-
42	E- β -金合欢醛	-	-	1.21±0.10	-
43	β -依兰油烯	-	0.53±0.01	0.61±0.03	-
44	古巴烯	-	-	0.40±0.01	-
45	α -葑草烯	0.52±0.01	0.30±0.01	-	1.32±0.10
46	法呢醛	0.21±0.01	0.21±0.01	0.73±0.02	-
47	库贝醇	0.32±0.01	-	1.65±0.13	1.77±0.12
48	金合欢醇	1.69±0.13	1.85±0.13	2.46±0.23	2.78±0.25

49	1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1(1-甲基乙基)萜	0.76±0.04	0.85±0.03	0.83±0.05	-

50	α -毕橙茄醇	1.34±0.10	1.30±0.10	-	1.22±0.09
51	樟烯	-	-	-	0.96±0.06
52	橙花醇	-	-	0.75±0.04	0.84±0.05
53	喇叭醇	-	-	1.93±0.18	2.05±0.17
54	榄香醇	-	-	1.13±0.16	1.16±0.10

55	1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)萜	1.25±0.10	1.36±0.11	1.51±0.14	-

56	1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-亚甲蓝-1(1-甲基乙基)萜	1.64±0.12	1.71±0.14	1.77±0.21	-

57	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	1.18±0.11	1.31±0.11	1.47±0.14	-

58	法尼醇	-	-	1.55±0.14	2.33±0.27
59	丙酸芳樟酯	-	-	2.15±0.22	3.62±0.46
60	乙酸龙脑酯	-	-	-	0.45±0.01
61	乙酸金合欢酯	-	-	-	0.22±0.01

注：“-”表示未检出。

2.3 辛夷挥发油热重分析

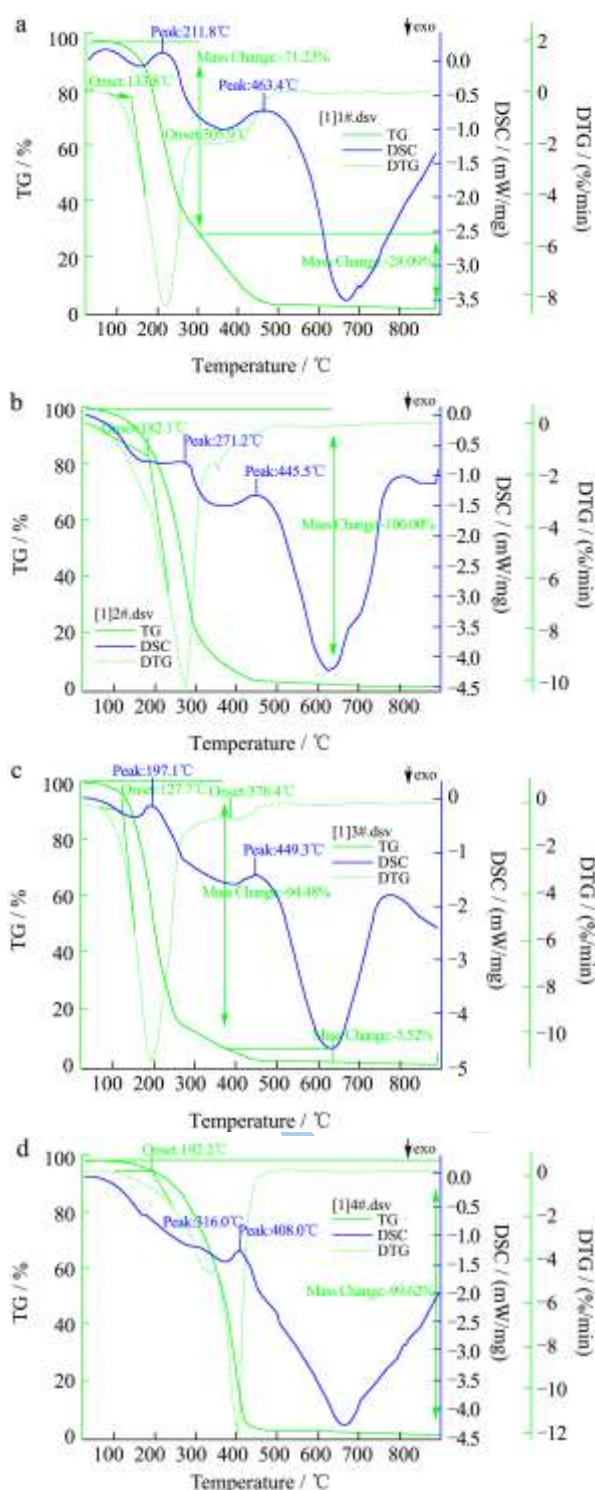


图2 四种提取法提取的辛夷挥发油热失重

Fig.2 TG of volatile oil extracted with different methods

注：a，水蒸气蒸馏法；b，同时蒸馏萃取法；c，超声波辅助萃取法；d，超临界CO₂萃取法。

水蒸气蒸馏法提取的辛夷挥发油热失重分析。由图2中TG和DTG曲线可知，SDE热失重分四个阶

段：第一阶段为挥发油预热和少量组分挥发阶段，从初始温度到133.8℃，此阶段挥发油逐渐受热，沸点较低的挥发性物质开始挥发，挥发油的质量开始减少。DSC曲线变化平缓，挥发油吸热较为均匀。第二阶段为挥发油大量挥发阶段，从133.8℃到约260℃，TG和DTG曲线急剧下降，说明这个阶段挥发油的失重较大，挥发速率也最快。由DSC曲线可知，在211.8℃时有个吸收峰，说明此时大量的挥发油发生了相态变化，由液态变为气态。第三阶段为组分挥发和分解并存阶段，从约260℃至约460℃，TG和DTG曲线明显下降但斜率小于第二阶段，此阶段部分沸点较高的组分如萘等开始吸热挥发，部分组分进行热解反应，产生大量挥发性物质，此阶段吸热比较明显。前三个阶段为辛夷挥发油失重最多阶段，失重多达95.68%。第四阶段为组分分解阶段，从大约460℃至900℃部分，前面三个阶段在高温状态下可能会生成部分大分子的聚合物，该聚合物在此阶段慢慢发生分解。直到900℃实验结束，四个阶段物质总共失重达99.32%，仍有小部分物质没有分解完全，可能由于提取物中的含有杂质或聚合物。

同时蒸馏萃取法和超声波辅助萃取法提取的辛夷挥发油热失重分析。这两种提取方法的挥发油热失重曲线与水蒸气蒸馏法提取的挥发油类似，均有四个阶段，分别为挥发油预热和少量组分挥发阶段、挥发油大量挥发阶段、组分挥发和分解并存阶段以及组分分解阶段。不同的是，同时蒸馏萃取法和超声波辅助萃取法的第二阶段均较水蒸气蒸馏法结束早，这是由于后两种方法含有较多的大分子挥发性相对较弱的醇类和酯类。

超临界CO₂萃取法提取的辛夷挥发油热失重分析。由图中TG和DTG曲线可知，SDE热失重分三个阶段：第一阶段为挥发油预热和少量组分挥发阶段，从初始温度延伸到192.2℃，此阶段挥发油逐渐受热，沸点较低的挥发性物质挥发明显，挥发油的质量开始损失。第二阶段为大量组分挥发和分解并存阶段，从192.2℃至约423℃，TG和DTG曲线急剧下降，DSC曲线下降过程中出现316℃和408℃两个小的峰值。这个阶段与前面三种方法是不一样的，超临界CO₂萃取法的这个阶段包括了前面三种方法的第二和第三阶段，但是本方法并没有出现TG曲线明显的拐点，说明超临界CO₂萃取法的提取挥发油失重较为均匀。究其原因，一是超临界CO₂萃取法提取的挥发油不仅含有较容易挥发的萜烯类和醇类化合物，也有较多的较难挥发的醇类和酯类，多种成分次第挥发、分解，没

有突跃；二是超临界 CO₂ 萃取法提取的挥发油不含杂质萘，萘的分子量较大且具有较稳定的苯环结构，因此沸点高难挥发。第三阶段为组分分解阶段，从大约 423 °C 至 900 °C 部分，前面两个阶段在高温状态下可能会生成部分大分子的聚合物，该聚合物在此阶段慢慢发生分解。直到 900 °C 实验结束，四个阶段物质总共失重达 99.62%，物质基本完全损失，剩余部分可能是杂质或聚合物。

3 结论

3.1 4 种提取方法得到的辛夷挥发油具有浓郁、清凉的药草香，稍有樟脑气味，超声波提取法和超临界 CO₂ 萃取法提取的挥发油有些许青杂气。樟脑气味和青杂气会影响辛夷挥发油作为香料的使用，后续分离工艺需要将樟脑、草蒿脑等去除。李晓^[7]通过超临界 CO₂ 提取得到淡黄色澄清辛夷挥发油的收率达到 4.15%，GC/MS 分析后共鉴定出 55 种成分；陈连邦^[12]利用超声波来提取辛夷挥发油，收率为 2.25%，GC/MS 分析后共鉴定出 31 种成分；赵欧等^[13]采用多种提取方法对辛夷挥发油进行了对比，发现超临界 CO₂ 收率最高为 4.38%，超声波次之为 2.80%，水蒸汽蒸馏最低为 2.28%，GC/MS 分析后共鉴定出 52 种成分。前述文献辛夷挥发油收率均高于本研究的最高收率 1.82%，可能是购置的辛夷花产地不一样也可能是原料放置时间差异导致了挥发性成分的损失；4 种方法平均得率超临界二氧化碳最高达 1.82%，同时蒸馏法和超声波提取次之分别为 1.49% 和 1.52%，水蒸气蒸馏得率最少为 1.31%，不同方法辛夷挥发油提取率差异趋势与赵欧等研究一致。

3.2 通过挥发油的热失重分析，4 种方法水蒸气蒸馏法、同时蒸馏萃取法和超声波提取法的挥发油热失重曲线呈现 4 个阶段，分别为挥发油预热和少量组分挥发阶段、挥发油大量挥发阶段、组分挥发和分解并存阶段以及组分分解阶段。而超流界 CO₂ 提取的挥发油热失重曲线为三个阶段，其中第二阶段包括前面三种方法的第二和第三阶段，这是因为一是超临界 CO₂ 萃取法提取的挥发油不仅含有较容易挥发的萜烯类和醇类化合物，也有较多的较难挥发的醇类和酯类，多种成分次第挥发、分解，没有突跃；二是超临界 CO₂ 萃取法提取的挥发油不含杂质萘，萘的分子量较大且具有较稳定的苯环结构，因此沸点高难挥发。

参考文献

[1] 国家药典委员会.中国药典(一部)[M].北京:中国医药科技出版社,2010

Chinese Pharmacopoeia commission. Chinese Pharmacopoeia (I) (M). Beijing: Chinese Medical Science and Technology Press, 2010

[2] 张涛.复方辛夷滴鼻剂的研制及应用[J].中国医院药学杂志,1996,16(1):37-37

ZHANG Tao. Compound Xinyi of nasal drops development and application [J]. Chinese Journal of Hospital Pharmacy, 1996, 16(1): 37-37

[3] YU Sheng-xian, YAN Ren-yi, LIANG Ri-xin, et al. Bioactive polar compounds from stem bark of *Magnolia officinalis* [J]. Fitoterapia, 2012, 83(2): 356-361

[4] Young Hong Jo, Go Un Seo, Hyun Gyun Yuk, et al. Antioxidant and tyrosinase inhibitory activities of methanol extracts from *Magnolia denudata* and *Magnolia denudata* var. *pupurascens* flowers [J]. Food Research International, 2012, 47(2): 197-200

[5] 王建新.化妆品植物原料大全[M].北京:中国纺织出版社, 2012

WANG Jian xin. Cosmetics plant material [M]. Beijing: China Textile and Apparel Press, 2012

[6] 魏鹏程,赵铭钦,刘鹏飞,等.不同蒸馏方法提取辛夷挥发油的比较分析[J].现代食品科技,2013,29(2):358-361

WEI Peng-cheng, ZHAO Ming-qin, LIU Peng-fei, et al. Comparative analysis of different distillation extraction of *Flos Magnoliae* volatile oil [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(2): 358-361

[7] 李晓,姚光明,郭亚萍,等.辛夷挥发油化学组分的 GC/MS 分析及在卷烟加香中的应用[J].烟草科技,2002,177:6-8

LI Xiao, YAO Guang-ming, WU Ya-ping, et al. Analysis of components in volatile oil from lily magnolia with GC/MS and its application in tobacco flavoring [J]. Tobacco Science and Technology, 2002, 177: 6-8

[8] Zeinab Solati, Badlishah Sham Baharin, Hossein Bagheri. Supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) extraction of *Nigella sativa* L. oil using fullfactorial design [J]. Industrial Crops and Products, 2012, 36(1): 519-523

[9] ZHANG Jun-ping, HOU Xi-lin, et al. Response surface optimization of *nigella glandulifera* freyn seed oil yield by supercritical carbon dioxide extraction [J]. Journal of Integrative Agriculture, 2012, 11(1): 151-158

[10] 舒俊生,黄兰,牛勇,等.同时蒸馏萃取法和超临界提取法制备款冬花精油成分的研究[J].现代食品科技,2013, 29(3): 591-595

SHU Jun-sheng, HUANG Lan, NIU Yong, et al. Preparation of the components of essential oil from *Tussilago Farfarae* L.

- by the method of simultaneous distillation extraction and supercritical fluid extraction [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, 29(3): 591-595
- [11] WANG Hong-wu, LIU Yan-qing, WEI Shou-lian, et al. Application of response surface methodology to optimise supercritical carbon dioxide extraction of essential oil from *Cyperus rotundus* Linn [J]. *Food Chemistry*, 2012, 132 (1): 582-587
- [12] 陈连邦. 辛夷挥发油不同提取工艺的优化及成分比较[D]. 长春: 吉林大学, 2007
- Chen Lian-bang. Comparison of different optimization and composition of volatile oil extraction process [D]. Jilin University, 2007
- [13] 赵欧, 梁逸曾. 辛夷挥发油不同提取方法的研究[J]. *质谱学报*, 2007, 28(2): 106-113
- ZHAO Ou, LIANG Yi-zeng. Volatile oil obtained from *Yulan Magnolia* flower bud with different methods [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2007, 28(2): 106-113

现代食品科技