

## 辛夷挥发油不同提取方法的研究

赵 欧, 梁逸曾

(中南大学化学化工学院, 中药现代化研究中心, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 采用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取、微波萃取、微波提取、超声波提取、回流提取和水蒸气蒸馏 6 种方法提取辛夷挥发油, 用正交实验法研究各种方法的最佳提取条件, 并利用 GC/MS 分析了不同方法提取辛夷挥发油的化学成分。结果显示 6 种提取方法的收率分别是 4.38% (超临界 CO<sub>2</sub> 萃取)、3.10% (微波提取)、2.90% (微波萃取)、2.80% (超声提取)、2.60% (回流提取)、2.28% (水蒸气蒸馏), 共确认出 52 种化学成分, 同时确定了各组分的百分含量, 6 种方法共有的主要成分为桉油精、樟脑、 $\alpha, \alpha, 4$ -三甲基-3-环己烯基-1-甲醇、石竹烯、*s*-(*E, E*)-1-甲基-5-亚甲基-8-(甲基乙基)-1,6-环癸二烯。

**关键词:** 辛夷; 挥发油; GC/MS; 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取; 微波萃取

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2007)02-106-08

## Volatile Oil Obtained from *Yulan Magnolia* Flower Bud with Different Methods

ZHAO Ou, LIANG Yi-zeng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The paper reduced that the volatile oils was obtained from *Yulan Magnolia Flower Bud* with SFE, microwave, ultrasonic distillation, regurgitation distillation and steam distillation. The optimum condition was determined by the orthogonal experiments. The yields of volatile oils extracted with six methods are 4.38% (SFE)、3.10% (microwave distillation)、2.90% (microwave extraction)、2.80% (ultrasonic distillation)、2.60% (regurgitation distillation)、2.28% (steam distillation). And 52 chemical components and their relative contents were identified by GC/MS method. The common main components of six methods were camphor, 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol, caryophyllene,  $\alpha, \alpha, 4$ -trimethyl-3-cyclohexene-1-methanol and [*s*-(*E, E*)]-1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-1,6-cyclodecadiene. This offers us scientific base for researching active components and resource using of *Yulan Magnolia Flower Bud*.

**Key words:** *Yulan Magnolia Flower Bud*; volatile oils; GC/MS; supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction; microwave extraction

辛夷(*Yulan Magnolia Flower Bud*)为木兰科植物(*Magnoliaceae*)望春花、玉兰或武当玉兰的干燥花蕾,产于四川、湖北、湖南、河北、河南、陕西、甘肃等地。辛夷是名贵的中药材,具有散风寒、通鼻窍的功能,用于风寒头痛、鼻塞、鼻渊、鼻流浊涕等症,又是很好的香精原料,提取的精油能用于食用香精、烟用香精和日化香精的生产。辛夷的药用及香用的有效成分均为其所含的挥发油,因其易挥发的特性,通常传统的汤剂煎煮或水蒸气蒸馏工艺会导致其有效成分的损失。为了最大限度地保持原有的化学组分,提高挥发油的品质,本文比较了用水蒸气蒸馏、微波萃取、超临界 CO<sub>2</sub> 萃取等 6 种不同的提取方法对辛夷挥发油的提取结果,同时对辛夷挥发油进行了气相色谱-质谱分析。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

湖北辛夷药材购于湖南中华国药局。

### 1.2 仪器、试剂

Agilent 6890GC/MS 气相色谱-质谱联用仪;美国 Agilent 公司产品;HA-121-05-06 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取装置;江苏南通华安产品;微波发生器;用 wp650d 微波炉改装;B3 200S-T 超声波发生器;上海必信能超声有限公司产品;挥发油提取器,回流装置,旋转蒸发仪,电子天平等。

试剂:正己烷,乙醇,石油醚,无水硫酸钠等,均为分析纯。

### 1.3 气相色谱条件

色谱柱:HP-5 MS 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);升温程序:50 °C 保持 1 min,以 5 °C · min<sup>-1</sup>升至 80 °C 保持 3 min,以 5 °C · min<sup>-1</sup>升至 170 °C,保持 3 min,以 8 °C · min<sup>-1</sup>升至 280 °C 保持 10 min;载气:He;柱前压:80 kPa;柱流量:1 mL · min<sup>-1</sup>;进样量:0.2 μL;进样口温度:270 °C;分流比 50 : 1。

### 1.4 质谱条件

离子源为 EI;电离电压:70 eV;离子源温度:270 °C;质量扫描范围:*m/z* 30~400;扫描周期:1 s。

### 1.5 提取方法

#### 1.5.1 水蒸气蒸馏法 选定 3 因素(粉碎粒度、

浸泡时间、提取时间)、3 水平做正交实验,以挥发油的相对含量为考察指标。将 100 g 辛夷磨碎后,用挥发油提取器进行提取,收集挥发油并称重,挥发油为淡黄色,具有特殊香味,最高收率为 2.28%(见表 1)。

#### 1.5.2 水回流法 选定 3 因素(粉碎粒度、提取时间、浸泡时间)、2 水平做正交实验,以挥发油的相对含量为考察指标。将 100 g 辛夷磨碎后进行提取,收集挥发油并称重,挥发油为淡黄色,具有特殊香味,最高收率为 2.60%(见表 2)。

#### 1.5.3 超声波提取法 选定 3 因素(超声频率、超声处理时间、提取时间)、3 水平做正交实验,以挥发油的相对含量为考察指标。将 100 g 辛夷磨碎后置于烧杯中,加入 7 倍量的水,用超声波振荡处理,冷却至室温,用 45 °C 加热待完全浸取出有效成分后,过滤收集挥发油并称重,挥发油为淡黄色,具有特殊香味,最高收率为 2.80%(见表 3)。

#### 1.5.4 微波萃取法 选定 3 因素(浸泡时间、萃取剂、辐照时间)、3 水平做正交实验,以挥发油的相对含量为考察指标。将 100 g 辛夷磨碎置于烧瓶中,加 8 倍量溶剂,辐照、抽滤,用旋转蒸发仪除去溶剂,离心干燥,收集挥发油并称重,挥发油为黄褐色,具有浓郁的香味,最高收率为 2.90%(见表 4)。

#### 1.5.5 微波法提取 选定 3 因素(粉碎粒度、浸泡时间、提取时间)、2 水平做正交实验,以挥发油的相对含量为考察指标。将 50 g 辛夷磨碎,连接微波提取装置进行提取,提取完成后收集挥发油称重,挥发油为淡黄色,具有特殊香味,最高收率为 3.10%(见表 5)。

#### 1.5.6 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取 选定 3 因素(萃取压力、分离温度、萃取时间)、3 水平做正交实验,以挥发油的相对含量为考察指标。将辛夷磨碎后过筛(20 目),将过筛后的 100 g 辛夷装入 1 L 的萃取罐内,超临界 CO<sub>2</sub> 萃取,实验操作中 CO<sub>2</sub> 流量为 25 kg · h<sup>-1</sup>,解析釜 I 压力 7~8 MPa,温度 65 °C;解析釜 II 压力 4~6 MPa,温度 35 °C,完成后收集称重,挥发油为黄褐色,具有特殊香味,最高收率为 4.38%(见表 6)。最佳实验参数为:萃取压力 18 MPa,萃取温度 35 °C,萃取时间为 90 min。

表 1 正交实验结果(1.5.1)

Table 1 Results of orthogonal test (1.5.1)

No.	粒度 Granularity	浸泡时间 Dunker time/h	提取时间 Distillation time/h	收率 Yield /%
1	粉末	6	4	2.03
2	粉末	12	6	2.28
3	粉末	24	8	2.17
4	20	6	6	1.87
5	20	12	8	1.99
6	20	24	4	1.82
7	40	6	8	1.76
8	40	12	4	1.64
9	40	24	6	1.72
$K_1$	2.16	1.89	1.83	
$K_2$	1.89	1.97	1.96	
$K_3$	1.70	1.90	1.97	
$R$	0.45	0.08	0.14	

表 2 正交实验结果(1.5.2)

Table 2 Results of orthogonal test (1.5.2)

No.	粒度 Granularity	提取时间 Distillation time/h	浸泡时间 Dunker time/h	收率 Yield /%
1	粉碎	3	6	2.04
2	粉碎	4	12	2.60
3	20	3	12	2.23
4	20	4	6	2.21
$K_1$	2.32	2.14	2.13	
$K_2$	2.22	2.41	2.42	
$R$	0.10	0.27	0.29	

表 3 正交实验结果(1.5.3)

Table 3 Results of orthogonal test (1.5.3)

No.	频率 Frequency /kHz	超声时间 Ultrasonic time/min	提取时间 Distillation time/h	收率 Yield /%
1	40	15	3	2.40
2	40	25	4	2.80
3	40	35	5	2.68
4	30	15	4	2.43
5	30	25	5	2.51
6	30	35	3	2.36
7	20	15	5	2.12
8	20	25	3	2.18
9	20	35	4	2.07
$K_1$	2.63	2.32	2.31	
$K_2$	2.43	2.50	2.43	
$K_3$	2.12	2.37	2.44	
$R$	0.50	0.18	0.13	

表 4 正交实验结果(1.5.4)

Table 4 Results of orthogonal test (1.5.4)

No.	萃取剂 Solvent	浸泡时间 Dunker time/h	辐照时间 Radicalization time/s	收率 Yield /%
1	石油醚	4	50	0.63
2	石油醚	6	60	1.07
3	石油醚	12	70	0.90
4	正己烷	6	50	2.13
5	正己烷	12	60	2.90
6	正己烷	4	70	2.30
7	异丙醇	12	50	1.31
8	异丙醇	4	60	1.52
9	异丙醇	6	70	1.09
$K_1$	0.87	1.36	1.48	
$K_2$	2.44	1.83	1.43	
$K_3$	1.31	1.43	1.70	
$R$	1.58	0.47	0.27	

表 5 正交实验结果(1.5.5)

Table 5 Results of orthogonal test (1.5.5)

No.	粒度 Granularity	浸泡时间 Dunker time/h	辐照时间 Radicalization time/s	收率 Yield /%
1	粉碎	12	1200	2.41
2	粉碎	24	1800	2.86
3	20	12	1800	3.10
4	20	24	1200	2.58
$K_1$	2.64	2.75	2.76	
$K_2$	2.84	2.72	2.72	
$R$	0.20	0.02	0.04	

表 6 正交实验结果(1.5.6)

Table 6 Results of orthogonal test (1.5.6)

No.	萃取压力 Extraction pressure /MPa	萃取温度 Extraction temperature /°C	萃取时间 Extraction time/min	收率 Yield /%
1	16	35	60	2.24
2	16	40	90	2.29
3	16	45	120	3.08
4	18	35	90	4.38
5	18	40	120	3.37
6	18	45	60	3.36
7	20	35	120	4.12
8	20	40	60	3.29
9	20	45	90	3.35
$K_1$	2.54	3.58	2.96	
$K_2$	3.70	2.98	3.34	
$K_3$	3.59	3.26	3.52	
$R$	1.16	0.60	0.56	

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交实验的结果

正交实验结果可参看表 1~6。表中的  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  为相应水平的萃取率总和,  $R$  为极差, 即  $R = K_{\max} - K_{\min}$ , 根据这两项数据可得到各方法的最佳实验参数。方法 1 的最佳实验参数为: 粉末(未过筛)、浸泡 12 h、提取时间为 6 h; 方法 2 的最佳实验参数为: 提取时间 4 h, 浸泡时间 12 h; 方法 3 的最佳实验参数为: 超声频率 40 kHz、超声处理时间 25 min、粉碎、提取时间 4 h; 方法 4 的最佳实验参数为: 浸泡时间 12 h、萃取剂为正己烷、微波辐射时间 60 s; 方法 5 的最佳实验参数为: 粉碎浸泡时间 12 h、微波提取时间 30 min; 方法 6 的最佳实验参数为: 萃取压力 18 MPa, 萃取温度 35 °C, 萃取时间为 90 min。在最佳实验条件下, 各种方法提取辛夷挥发油的得油率及性状列于 7。

### 2.2 GC/MS 分析

取 0.2  $\mu$ L 辛夷挥发油, 用气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定。6 种方法提取辛夷挥发油的总离子流图示于图 1。所得组分质谱图通过计算机数据库检索, 并与标准图谱核对, 6 种方

法提取的辛夷挥发油共鉴定出 52 种组分。用峰面积归一法分别对其进行定量分析, 测得各化学组分在挥发油中的相对百分含量, 将结果列于表 8。

### 2.3 讨论

2.3.1 利用了 6 种方法提取辛夷挥发油, 其他 5 种方法提取的挥发油从外观性状上优于微波萃取的。超临界  $\text{CO}_2$  萃取具有操作接近于室温、无毒、无溶剂残留等优点, 因此也更能保持挥发油的天然性, 最高收率达 4.38%; 微波萃取法

表 7 6 种方法的得油率及性状

Table 7 Yields and characters of volatile oil extracted with different methods

方法 Method	性状 Character	时间 time	收率 Yield/%
1	乳白	6 h	2.28
2	淡黄	4 h	2.60
3	浅黄	4 h	2.80
4	黄褐	90 s	2.90
5	浅黄	30 min	3.10
6	黄褐	90 min	4.38

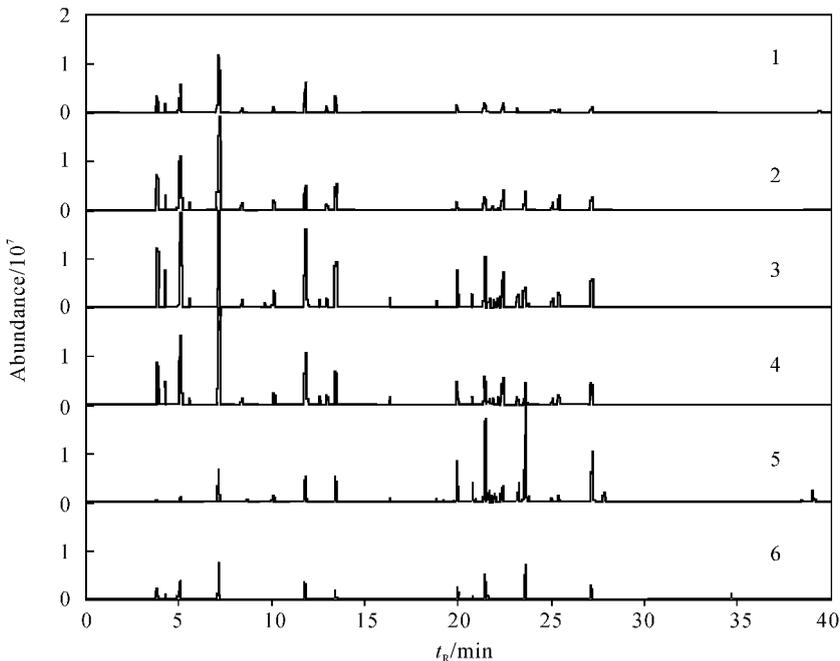


图 1 6 种方法提取辛夷挥发油的总离子流图

1—水蒸气蒸馏; 2—回流提取; 3—超声提取; 4—微波提取; 5—超临界  $\text{CO}_2$  萃取; 6—微波萃取

Fig. 1 TIC of the volatile oil from Yulan Magnolia Flower Bud with 6 methods

1—Steam distillation; 2—Regurgitation distillation; 3—Ultrasonic distillation;

4—Microwave distillation; 5—SFE- $\text{CO}_2$ ; 6—Microwave extraction

的提取效率最高,提取时间仅需 90 s,但此法需要使用有机试剂,生产成本会高于其他 5 种方法;微波提取法收率也较水蒸气蒸馏有了很大提高,并且操作方便,装置简单;超声提取可以不需要浸泡步骤,设备简单并且价格便宜,同水蒸气和回流法相比也更加省时高效;回流法比水蒸气提取收率略高,而传统的水蒸气蒸馏法,因其加热时间长,提取温度高,易使对热不稳定的挥发油成分发生分解,收率为 6 种方法中最低的,仅为 2.28%。

2.3.2 通过 GC/MS 分析,6 种方法提取的辛夷挥发油共鉴定出 52 种组分,列于表 8。其中水蒸气蒸馏所得辛夷挥发油共分离出 53 个峰,

所得组分质谱图经计算机检索并参照标准谱图,鉴定出 34 种成分,占挥发油总含量的 95.25%;回流法所得辛夷挥发油共分离出 49 个峰,鉴定出 35 种成分,占挥发油总含量的 94.90%;超声提取所得辛夷挥发油共分离出 72 个峰,鉴定出 47 种成分,占挥发油总含量的 95.47%;微波萃取所得辛夷挥发油共分离出 81 个峰,鉴定出 49 种成分,占挥发油总含量的 94.96%;微波提取所得辛夷挥发油共分离出 61 个峰,鉴定出 45 种成分,占挥发油总含量的 95.85%;超临界萃取所得辛夷挥发油共分离出 74 个峰,鉴定出 42 种成分,占挥发油总含量的 91.69%。

表 8 不同方法提取的辛夷挥发油化学成分分析结果

Table 8 Analytical results of chemical components of the volatile oil extracted with different methods from the Yulan Magnolia Flower Bud

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	保留时间 $t_R$ /min	相对百分含量 Relative content/%						相似度 Similarity /%
				1	2	3	4	5	6	
1	2-甲基-5-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]-六碳-2-烯 2-Methyl-5-(1-methylethyl)-bicyclo[3.1.0]hex-2-ene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	6.44	0.29	0.29	0.20	0.12	0.25	—	98
2	$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	6.61	4.24	4.79	4.15	2.68	4.42	0.25	97
3	蒎烯 Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	7.00	2.74	3.00	2.67	1.57	2.58	0.20	98
4	$\beta$ -水芹烯 $\beta$ -Phellandrene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	7.67	4.73	6.65	6.33	5.44	5.98	0.59	94
5	$\beta$ -蒎烯 $\beta$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	7.77	9.28	9.45	8.70	6.27	9.19	0.92	97
6	$\beta$ -月桂烯 $\beta$ -Myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	8.18	0.86	1.13	0.87	0.70	0.94	—	93
7	(+)-4-萜烯 (+)-4-Carene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	9.08	0.74	0.54	0.36	0.11	0.51	—	96
8	1-甲基-2-(1-甲基乙基)-苯 1-Methyl-2-(1-methylethyl)-benzene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	9.38	0.69	0.63	0.53	0.42	0.57	—	94
9	$\delta$ -柠檬油精 $\delta$ -Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	9.54	3.39	—	—	2.55	3.09	0.29	95
10	桉油精 Eucalyptol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	9.64	27.70	25.65	25.19	16.15	23.10	6.52	99
11	顺式-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯 (Z)-3,7-Dimethyl-1,3,6-octatriene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	10.35	—	—	0.07	0.07	0.08	—	92
12	1-甲基-4-(甲基乙基)-1,4-环己二烯 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	10.79	1.34	1.07	0.77	0.38	0.99	0.10	96
13	顺式- $\beta$ -松油醇 <i>cis</i> - $\beta$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	11.13	0.29	0.34	0.52	0.66	0.35	0.50	94
14	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-环己烯 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-cyclohexene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	11.94	0.70	0.59	0.48	0.31	0.54	0.09	89
15	反式- $\beta$ -松油醇 <i>trans</i> - $\beta$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	12.29	—	0.21	0.34	0.37	0.23	0.35	95
16	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇 3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	12.37	2.54	1.86	1.85	1.27	1.99	1.07	95
17	樟脑 Camphor	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	13.92	11.46	8.85	9.02	6.51	8.21	4.31	98

续表

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	保留时间 $t_R$ /min	相对百分含量 Relative content/%						相似度 Similarity /%
				1	2	3	4	5	6	
18	R-4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇 R-4-Methyl-1-(1-methylethyl)-3-cyclohexene-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	15.00	2.23	1.42	0.97	0.17	1.40	0.14	96
19	$\alpha,\alpha,4$ -三甲基-3-环己烯基-1-甲醇 $\alpha,\alpha,4$ -Trimethyl-3-cyclohexene-1-methanol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	15.42	5.90	4.35	4.46	3.22	4.84	3.97	93
20	3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇 3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	16.52	—	0.22	0.16	0.05	0.21	—	94
21	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇 3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	17.25	0.23	0.23	0.15	0.12	0.23	—	87
22	醋酸冰片酯 Bornyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	18.11	0.86	0.80	0.74	0.67	0.97	0.55	99
23	2-十一酮 2-Undecanone	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O	18.28	—	—	0.05	0.04	—	—	96
24	4-乙烯基-4-甲基-3-(1-甲基乙烯基)-1-(1-甲基乙基)-环己烯 4-Ethenyl-4-methyl-3-(1-methylethenyl)-1-(1-methylethyl)-cyclohexene	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	19.43	—	—	—	—	—	0.13	99
25	$\alpha$ -蒾澄茄油烯 $\alpha$ -Cubebene <sub>98</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	19.72	—	—	0.13	0.13	0.14	0.15	95
26	咕巴 Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	20.71	0.34	0.28	0.42	0.40	0.40	0.53	96
27	石竹烯 Caryophyllene <sub>93</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	21.42	2.27	2.22	3.21	4.26	3.12	5.67	98
28	$\gamma$ -榄香烯 $\gamma$ -Elemene <sub>93</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	21.57	—	—	0.10	0.08	0.10	0.17	96
29	反式- $\alpha$ -香柠檬烯 <i>trans</i> - $\alpha$ -Bergamotene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	21.73	—	—	0.12	0.18	0.12	0.24	96
30	反式-7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯 ( <i>E</i> )-7,11-Dimethyl-3-methylene-1,6,10-dodecatriene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	22.17	0.87	0.95	1.32	1.90	1.21	3.05	93
31	香橙烯 Aromadendrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	22.43	—	0.23	0.32	0.36	0.30	0.73	98
32	1,2,3,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1, $\alpha$ , 4a, $\alpha$ , 8a, $\alpha$ )-萘 1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-(1, $\alpha$ , 4a, $\alpha$ , 8a, $\alpha$ )-naphthalene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	22.67	0.37	0.37	0.44	0.39	0.46	0.75	97
33	<i>s</i> -( <i>E,E</i> )-1-甲基-5-亚甲基-8-(甲基乙基)-1,6-环癸二烯 [ <i>s</i> -( <i>E,E</i> )]-1-Methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-1,6-cyclodecadiene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	22.79	2.28	2.77	4.38	7.99	3.47	11.87	96
34	2,6-二甲基-6(4-甲基-3-戊烯基)-双环[3.1.1]-七碳-2-烯 2,6-Dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	22.98	0.49	0.52	0.79	1.16	0.74	1.68	97
35	双环大根香叶烯 Bicyclgermacrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	23.12	—	0.21	0.28	0.39	0.23	0.81	94
36	1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-(1, $\alpha$ , 4a, $\alpha$ , 8a, $\alpha$ )-萘 1,2,4a,5,6,8a-Hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-(1, $\alpha$ , 4a, $\alpha$ , 8a, $\alpha$ )-naphthalen	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	23.17	0.53	0.58	0.64	0.34	0.68	0.62	98
37	$\alpha$ -金合欢烯 $\alpha$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	23.27	—	—	0.42	0.60	0.33	1.13	97
38	2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基-双环[4.4.0]-十碳-1-烯 2-Isopropyl-5-methyl-9-methylene-bicyclo[4.4.0]dec-1-ene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	23.48	0.73	0.84	1.16	1.20	1.18	2.20	97

续表

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	保留时间 $t_R$ /min	相对百分含量 Relative content/%						相似度 Similarity /%
				1	2	3	4	5	6	
39	1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-(1S-顺式)-萘 1,2,3,5,6,8a-Hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-(1S-cis)-naphthalene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	23.66	2.26	2.73	2.78	0.92	2.97	1.98	97
40	白菖油枯氧化物 Calarene epoxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	24.28	—	—	0.05	0.06	—	—	86
41	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇 3,7,11-Trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	24.41	0.81	1.17	1.02	1.03	0.96	2.56	92
42	1a,2,3,5,6,7,7a,7b-八氢-1,1,7,7a-四甲基-[1aR-(1a,α,7,α,7a,α,7b,α)]-1H-环丙烷基[a]萘 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-Octahydro-1,1,7,7a-tetramethyl-[1aR-(1a,α,7,α,7a,α,7b,α)]-1H-cyclopropa[a]naphthalene	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>	24.69	—	—	0.11	0.48	0.07	0.89	95
43	1-羟基-1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-环癸二烯 1-Hydroxy-1,7-dimethyl-4-isopropyl-2,7-cyclodecadiene	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	24.76	0.44	1.06	1.73	11.11	0.91	19.79	95
44	(-)-斯巴醇 (-)-Spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	24.80	—	0.17	0.16	—	0.15	—	95
45	石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	24.93	0.26	0.36	0.39	0.45	0.39	0.79	96
46	ε-杜松醇 ε-Cadinol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	26.13	0.86	1.35	1.34	0.49	1.33	1.06	90
47	α-杜松醇 α-Cadinol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	26.44	0.83	1.53	1.54	0.49	1.47	0.79	98
48	3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇 3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	27.87	—	—	0.06	0.35	—	0.23	91
49	金合欢醇 Farnesol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	28.05	1.70	5.25	3.79	6.58	4.27	11.72	94
50	(E,E)-3,7,11-三甲基-乙酸-2,6,10-十二碳三烯-1-醇 (E,E)-3,7,11-Trimethyl-acetate, 2,6,10-dodecatrien-1-ol	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	31.83	—	—	—	0.29	—	0.28	94
51	棕榈酸 Hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	34.93	—	—	—	1.98	—	0.16	96
52	9,12-十碳二烯酸乙酯 9,12-Octadecadienoic acid ethyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	38.94	—	—	—	—	—	1.25	99

2.3.3 辛夷挥发油的化学成分较复杂,不同方法所得挥发油的化学成分不尽相同,而且即使相同的成分含量也存在差别。其中超临界 CO<sub>2</sub> 萃取与微波萃取的辛夷挥发油化学成分较为接近,色谱峰主要集中在 20~30 min 之间,但相对含量有些差异;超声波提取与微波提取的辛夷挥发油化学成分较为接近,色谱峰主要集中在 15 min 之前,其相对含量也有一定差异;水蒸气蒸馏与回流提取的辛夷挥发油化学成分较为接近,色谱峰也主要集中在 15 min 之前,相对含量也

有一定差异。例如桉油精的含量在 1.5.1 方法中最大达到 27.70%,在 1.5.4 方法中只有 16.15%;而金合欢醇的含量在 1.5.1 方法只有 1.70%,但在 1.5.6 方法中金合欢醇的含量有 11.72%。将几种方法提取的挥发油主要化学成分列于表 9,6 种方法提取的辛夷挥发油中共有的成分为桉油精、樟脑、α,α,4-三甲基-3-环己烯基-1-甲醇、石竹烯、s-(E,E)-1-甲基-5-亚甲基-8-(甲基乙基)-1,6-环癸二烯。

表 9 几种方法提取的挥发油主要化学成分

Table 9 The major components of the volatile oil in the Yulan Magnolia Flower Bud

序号 No.	主要成分 Main compounds	6	4	3	5	2	1
1	$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -Pinene	—	有	有	有	有	有
2	苈烯 Camphene	—	—	有	有	有	有
3	$\beta$ -水芹烯 $\beta$ -Phellandrene	—	有	有	有	有	有
4	$\beta$ -蒎烯 $\beta$ -Pinene	—	有	有	有	有	有
5	$\delta$ -柠檬油精 $\delta$ -Limonene	—	有	—	有	—	有
6	桉油精 Eucalyptol	有	有	有	有	有	有
7	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇 3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol	—	—	有	—	—	有
8	樟脑 Camphor	有	有	有	有	有	有
9	$\alpha, \alpha, 4$ -三甲基-3-环己烯基-1-甲醇 $\alpha, \alpha, 4$ -Trimethyl-3-cyclohexene-1-methanol	有	有	有	有	有	有
10	石竹烯 Caryophyllene	有	有	有	有	有	有
11	Z-7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯 (Z)-7,11-Dimethyl-3-methylene-1,6,10-dodecatriene	有	有	—	—	—	—
12	s-(E,E)-1-甲基-5-亚甲基-8-(甲基乙基)-1,6-环癸二烯 [s-(E,E)]-1-Methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-1,6-cyclodecadiene	有	有	有	有	有	有
13	2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基-双环[4.4.0]-十碳-1-烯 2-Isopropyl-5-methyl-9-methylene-bicyclo[4.4.0]dec-1-ene	有	—	—	—	—	—
14	1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-(1S-顺式)-萘 1,2,3,5,6,8a-Hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-(1S-cis)-naphthalene	有	—	有	有	有	有
15	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇 3,7,11-Trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol	有	—	—	—	—	—
16	1-羟基-1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-环癸二烯 1-Hydroxy-1,7-dimethyl-4-isopropyl-2,7-cyclodecadiene	有	有	—	—	—	—
17	金合欢醇 Farnesol	有	有	有	有	有	—

综合上述分析, 辛夷的化学组成很复杂, 提取的方法不同, 所得挥发油的成分、含量都有差异, 据此, 可以推测各种方法所提取挥发油的药效作用以及作用大小也应该有所不同。但是, 在体内到底是哪一些化合物有药效, 还有待进一步研究。本文通过 GC/MS 分析, 对 6 种方法提取的辛夷挥发油进行了定性、定量分析, 对各种方法进行了比较讨论, 为进一步合理开发利用辛夷提供了科学依据。

参考文献:

[1] 王淑敏, 刘春明, 邢俊鹏, 等. 玫瑰花中挥发油成分的超临界萃取及质谱分析[J]. 质谱学报, 2006, 27(1): 45-49.  
 [2] 曾虹燕. 不同方法提取的佩兰挥发油指纹图谱分析[J]. 食品科学, 2004, 25(1): 123-126.

[3] 陈纯馨, 陈 忻, 袁毅桦, 等. 微波辐射法提取柚皮、橙皮的挥发油[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(6): 863-864.  
 [4] 张代佳, 刘传斌, 修志龙, 等. 微波技术在植物胞内有效成分提取中的应用[J]. 中草药, 2003, 31(9): 附 5-6.  
 [5] 张文成, 潘 见, 谢慧明. 罗勒挥发油的中式开发工艺研究[J]. 食品科学, 2004, 25(6): 101-104.  
 [6] 李秀琴, 孙秀燕, 何仲贵, 等. 柴胡挥发油提取方法的研究[J]. 中国药学杂志, 2004, 39(2): 103-105.  
 [7] 杨 健, 徐植灵. 辛夷挥发油的成分分析[J]. 中国中药杂志, 1998, 23(5): 295-298.  
 [8] 张 鑫, 姚光明, 张峻松, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 流萃取及与水蒸气蒸馏萃取辛夷挥发油的化学组分分析[J]. 精细化工, 1999, 16(6): 10-13.  
 [9] 徐年军, 白海波, 严小军, 等. 山腊梅中会有成分分析[J]. 分析测试学报, 2006, 25(1): 90-93.