



异硫氰酸烯丙酯



大蒜辣素

## 二、挥发油的性质

- 常温液态
- 具有香气或特异气味
- 具有挥发性
- 不溶于水，易溶于有机溶剂
- 密度一般比水小
- 易氧化变质

## 三、挥发油成分的提取

### （一）水蒸气馏法

- 是提取挥发油最常用的方法。还有共水蒸馏、隔水蒸馏等方法（后两种方法油受热温度较高，某些成分易被破坏分解）

### （二）浸取法

1. 油脂吸收法：该方法是利用油脂能够吸收挥发油的性质对挥发油进行提取的方法，一般用来提取贵重的挥发油，又可以分为冷吸收法和温浸吸收法。

## 2.溶剂萃取法

- 用石油醚（30~60℃）等有机溶剂采用回流浸出法或冷浸法进行浸提，减压蒸去溶剂得浸膏，浸膏再采用热乙醇溶解，冷却过滤，回收乙醇后得“净油”。

## 3.二氧化碳超临界流体萃取法

- 该方法具有防止氧化热解及提高品质的突出优点。



### （三）冷压法

- 是将原料撕裂、捣碎冷压后静置分层，或用离心机分出油分的方法。该方法可保持挥发油的原有新鲜香味，但可能溶出原料中的不挥发性物质。

## 四、挥发油成分的分离

### （一）冷冻处理

- 将挥发油 $0^{\circ}\text{C}$ 以下放置使析出结晶，若无结晶析出可将温度降至 $20^{\circ}\text{C}$ ，在经重结晶可得单体结晶。如薄荷油的分离。

## （二）分馏法

- 利用不同成分的挥发油沸点的差异进行分离的方法，由于挥发油的组成成分多对热及空气中的氧较敏感，因此分馏时宜在减压下进行。



## (三) 化学方法

### 1. 利用酸、碱性不同进行分离

(1) 碱性成分的分离：将挥发油溶于乙醚，加10%盐酸或硫酸萃取，分取酸水层，碱化，用乙醚萃取，蒸去乙醚可得碱性成分。

(2) 酚、酸性成分的分离：可采用碱溶液萃取，碱水层加稀酸酸化，再用乙醚萃取，蒸去乙醚后可得酸性成分，用5%的碳酸氢钠和2%的氢氧化钠萃取可以分别得到酸性和酚性成分。

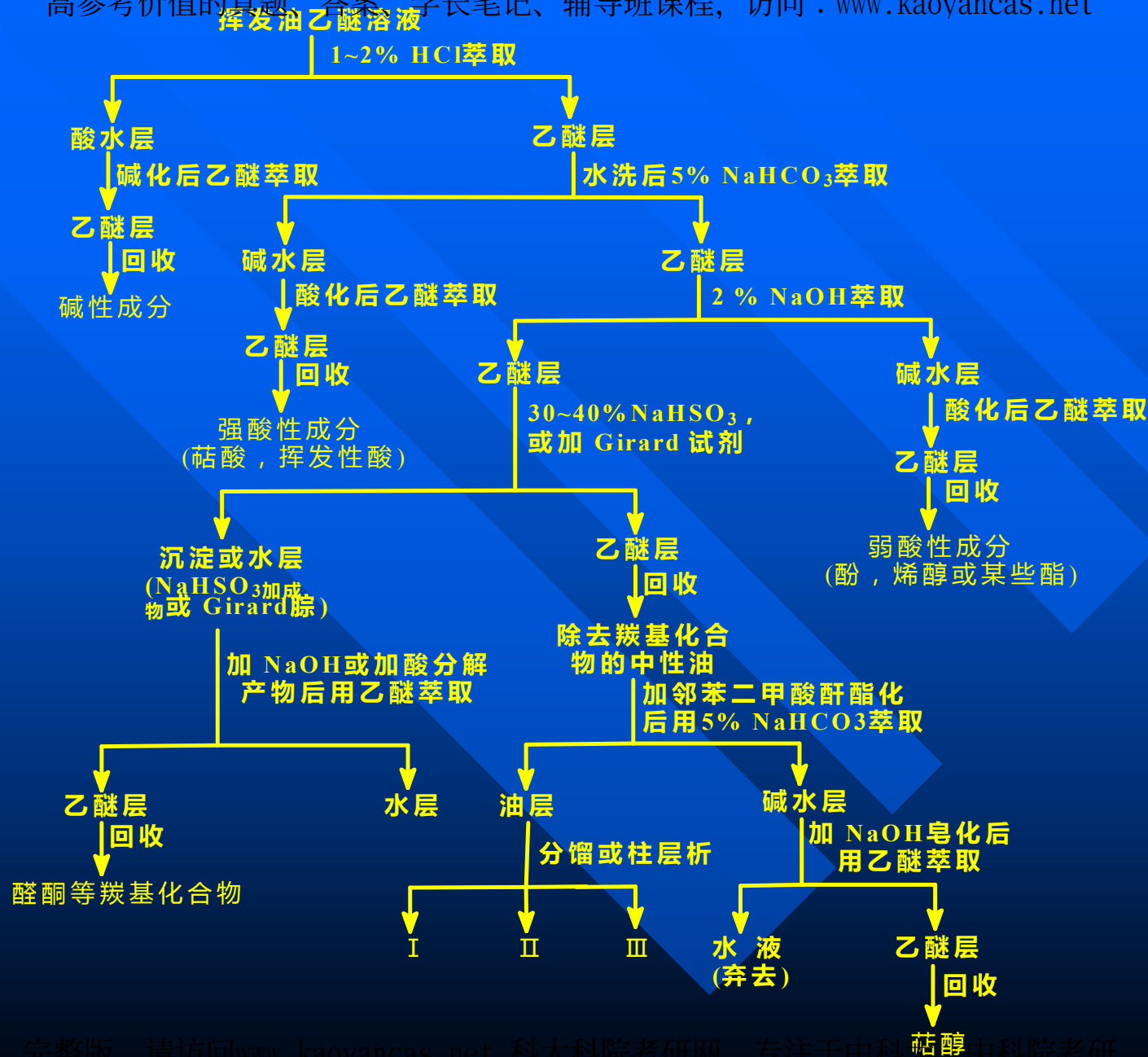




(2) 醛、酮化合物的分离：挥发油经处理除去酚、酸类成分后，水洗至中性，以无水硫酸钠干燥后，加亚硫酸氢钠饱和溶液振摇，分出水层或加成物结晶，加入酸或碱，使加成物分解，以乙醚萃取，可得醛或酮类化合物。也可以用与吉拉德试剂作用，来分离挥发油中的羰基化合物。

### (3) 其它成分的分离

- 挥发油中的酯类成分，多使用精馏或层析分离；醚萜成分可利用醚类与浓酸形成（金羊）盐易于结晶的性质从挥发油中分离出来。或利用 $\text{Br}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 等试剂与双键加成生成结晶，可借以分离和纯化。





## （四）色谱分离法

- 硅胶和氧化铝吸附柱层析应用最广泛，可用石油醚、己烷、乙酸乙酯等进行洗脱。
- 还可采用硝酸银柱层析或硝酸银TLC进行分离。这是根据挥发油成分中双键的多少和位置不同，与硝酸银形成 $\pi$ 络合物难易程度和稳定性的差别，而进行层析分离的。一般硝酸银浓度2~2.5%较为适宜。

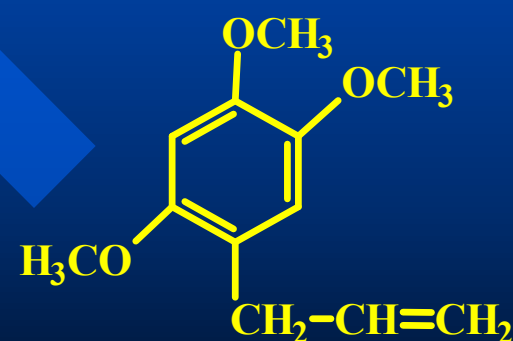
- 例如： $\alpha$ -细辛醚( $\alpha$ -asarone)、 $\beta$ -细辛醚( $\beta$ -asarone) 和欧细辛醚(eduasarone)的混合物，通过用2%AgNO<sub>3</sub>处理的硅胶柱。
- 洗脱先后顺序： $\alpha$ -细辛醚（反式双键）、 $\beta$ -细辛醚（顺式双键）、欧细辛醚（末端双键）。



$\beta$ -细辛醚



$\alpha$ -细辛醚



欧细辛醚

- 此外，还有制备性气—液层析、制备性薄层层析等方法。

## 五、挥发油成分的鉴定

### （一）物理常数的测定

#### ■ 相对密度、比旋度、折光率、凝固点



## (二) 化学常数的测定

1. **酸值**：酸值是代表挥发油中游离羧酸和酚类成分的含量。以中和1克挥发油中含有游离的羧酸和酚类所需要**氢氧化钾**毫克数来表示。
2. **酯值**：代表挥发油中酯类成分含量，以水解1g挥发油所需氢氧化钾毫克数来表示。
3. **皂化值**：以皂化1g挥发油所需氢氧化钾毫克数来表示。皂化值等于酸值和酯值之和。

## (三) 功能团的鉴定

1. 酚类：将挥发油少许溶于乙醇中，加入三氯化铁的乙醇溶液，如产生蓝色，蓝紫或绿色反应，表示挥发油中有酚类物质存在。
2. 羰基化合物：
  - 1) 与硝酸银的氨溶液发生银镜反应，表示有醛类等还原性物质存在；
  - 2) 挥发油的乙醇溶液加2,4-二硝基苯肼，氨基脲，羟胺等试剂，如产生结晶形衍生物沉淀，表明有醛或酮类化合物存在。



3. 不饱和化合物和萘类衍生物：于挥发油的氯仿溶液中滴加溴的氯仿溶液根据颜色变化来判断是否含有不饱和化合物，或萘类化合物。此外，可通过在挥发油的无水甲醇溶液中加入浓硫酸时颜色的变化来判断是否含有萘类衍生物。

4. 内酯类化合物：于挥发油的吡啶溶液中，加入亚硝酰氰化钠试剂及氢氧化钠溶液，如出现红色并逐渐消失，表示油中含有 $\alpha$ 、 $\beta$ 不饱和内酯类化合物。