

• 药剂与工艺 •

丁香挥发油理化性质、提取工艺参数与其芳香水稳定性的相关性研究

张小飞^{1,2}, 万娜³, 王学成³, 冯玲玲¹, 曾丽华³, 伍振峰^{3*}, 杨明^{3*}, 曹远东⁴, 罗云³

1. 成都中医药大学, 四川 成都 610075

2. 陕西中医药大学, 陕西 咸阳 712000

3. 江西中医药大学, 江西 南昌 330004

4. 四川九渊医药科技有限公司, 四川 绵阳 622650

摘要: **目的** 采用改进的挥发油提取器提取丁香乳化石香水, 研究不同冷凝温度与不同收集温度下所得乳化石香水的稳定性及不同温度下丁香挥发油的理化参数与乳化石香水稳定性的相关性, 为丁香挥发油的提取工艺参数的优化提供指导。 **方法** 应用表面张力测定仪、乌氏黏度计等测定不同温度下的丁香挥发油的密度、黏度、表面张力、界面张力, 并应用稳定性分析仪测定不同提取温度、收集温度下提取所得的乳化石香水 1 h 内的稳定性及其粒径, 应用多元数据分析分别研究挥发油提取工艺参数、理化性质与乳化石香水稳定性之间的关系。 **结果** 随温度的升高丁香挥发油的相对密度、黏度、表面张力逐渐降低, 界面张力呈现先升高后下降的趋势。丁香香水的稳定性动力学指数 (TSI) 与界面张力及冷凝温度呈负相关, 与收集温度、密度、黏度、表面张力呈正相关。 **结论** 提取过程中收集温度、界面张力及冷凝温度对丁香挥发油与芳香水的稳定性有一定的相关性, 可通过控制收集温度、冷凝温度、界面张力来改变挥发油乳化石香水的油水分离速度, 对其提取工艺提供指导。

关键词: 挥发油; 丁香; 表面张力; 密度; 黏度; 界面张力; 相关性; 稳定性动力学指数; 冷凝温度; 收集温度; 稳定性; 多元数据分析; 理化性质; 提取工艺

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)22-3975-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.22.008

Correlation of parameters of technology and physicochemistry with fragrance water stability in volatile oil of *Caryophylli Flos*

ZHANG Xiao-fei^{1,2}, WAN Na³, WANG Xue-cheng³, FENG Ling-ling¹, ZENG Li-hua³, WU Zhen-feng³, YANG Ming³, CAO Yuan-dong⁴, LUO Yun³

1. Chengdu University of TCM, Chengdu 610075, China

2. Shaanxi University of Chinese Medicine, Xianyang 712000, China

3. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

4. Sichuan Nine Medical Technology Co., Ltd., Mianyang 622650, China

Abstract: Objective Using the improved volatile oil extractor to extract the essential oil of *Caryophylli Flos* and emulsified fragrance water. To research the correlations of the emulsified fragrance water from different condensing temperature and different temperature with the physicochemical parameters under the different temperature of essential oil in *Caryophylli Flos*; The results help a lot for the optimization of extraction process parameters of essential oil in *Caryophylli Flos*. **Methods** Using surface tension tester, determination of viscometer to measure viscosity, surface tension, interfacial tension under different temperature of essential oil density in *Caryophylli Flos*, using stability analyzer to determine the emulsified fragrance water stability within 1 h and particle size under

收稿日期: 2016-07-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (81560657); 江西省卫生计生厅中医药科研计划 (2014A011); 江西省青年科学基金项目 (20161BAB215211)

作者简介: 张小飞, 在读博士, 讲师, 主要从事中药新技术与新剂型研究。Tel: (029)38185175 E-mail: zhangxiaofei830@163.com

*通信作者 杨明, 博士, 教授, 主要从事中药新制剂研究。Tel: (0791)87119032 E-mail: yangming16@126.com

伍振峰, 博士, 讲师, 研究方向为中药新制剂研究。Tel: (0791)87119032 E-mail: zfwu527@163.com

different extraction temperature and different collecting temperature. Using multivariate data analysis to research the relationship between the essential physical and chemical parameters with emulsified fragrance water stability. **Results** Relative density, viscosity, and surface tension reduced as the temperature of essential oil in *Caryophylli Flos* increased gradually, interfacial tension with increased first and then decreased as temperature increased. Turbiscan Stability Index (TSI) of the volatile oil emulsified fragrance water was negative correlation with the condensation temperature and interfacial tension, and was positive correlation with collecting temperature, density, viscosity, and surface tension. **Conclusion** During the extraction process, temperature, interfacial tension, and condensation temperature of volatile oil in *Caryophylli Flos* were collected with aromatic water, and TSI has certain relevance. Through controlling the collected temperature, condensation temperature, interfacial tension, and oil/water separation speed of volatile oil emulsified fragrance water have been changed and the guidance to the extraction process has been provided.

Key words: volatile oil; *Caryophylli Flos*; surface tension; density; viscosity; interfacial tension; correlation; turbiscan stability index; condensation temperature; collect temperature; stability; multivariate data analysis; physicochemical property; extraction process

丁香 *Caryophylli Flos* 为桃金娘科 (Myrtaceae) 植物丁香 *Eugenia caryophyllata* Thunb. 的干燥花蕾, 又称公丁香, 是我国重点开发研究的药材之一, 也是日常食品中常用的调味料之一, 为药食两用中药。其性温, 味辛, 具有补肾助阳、温中降逆的功效, 临床常用于治疗脾胃虚寒、肾虚阳痿、呃逆呕吐、心腹冷痛等症^[1-3]。丁香的主要化学成分是挥发油, 其挥发油是各种药理作用的物质基础。但目前对丁香挥发油的提取工艺优化及其质量控制还尚未进行系统、深入的研究。由于丁香挥发油在提取的过程中存在易发生乳化、提取速度慢、由于黏度大导致损失率大且难于收集等问题, 从而导致挥发油得率较低、成本高, 严重阻碍了丁香挥发油的市场应用。

本课题组前期研究表明丁香挥发油在提取过程中存在较严重的乳化现象, 油滴沉积及聚集速度较慢, 使得其得油率及工业生产中转移率较低。因此, 如何提高挥发油的提取率、降低其在提取过程中的乳化, 快速地实现油水的分离是面临的一大难题。目前, 挥发油提取工艺的研究主要针对药材粒度、提取时间、浸泡时间等参数^[4-6], 但对挥发油提取过程中油水分离环节部分的研究较少, 尤其是对于冷凝温度及收集温度对挥发油乳化芳香水稳定性的研究未见报道。

乳化芳香水的稳定性与乳滴的粒径、油的理化参数等有关, 但目前的研究未见对理化参数与乳化芳香水稳定性之间的关系进行研究。这使得在挥发油提取的工业生产中主要依靠经验对冷凝及收集的温度进行控制, 难以保证制剂工艺和产品的稳定。有较多的文献报道 Turbiscan LAB 稳定分析仪可用于油水及新剂型方面的稳定性的分析^[7-9], 但用于挥发油提取过程方面及其油水分离方面的研究未见报

道。因此, 本研究采用改进的挥发油提取器以不同冷凝温度以及不同收集温度所得的乳化芳香水为研究对象, 采用 Turbiscan LAB 稳定性分析仪分析研究不同冷凝温度及收集温度对乳化芳香水的稳定性的影响。主成分分析 (principal component analysis, PCA) 法^[10-11]是目前医药研究中常用的一种把多个指标通过降维转化为几个综合指标的统计方法。偏最小二乘回归 (partial least squares regression, PLSR) 法是目前应用较多的数据分析方法, 可以用于多因变量对多自变量的回归建模^[12-14]。本研究拟采用多元分析分别研究不同工艺参数、理化性质与乳化芳香水稳定性的相关性, 为丁香挥发油的工业提取提供理论依据。

1 仪器与材料

DCAT21 型表面张力仪, 德国 Dataphysics 公司; Turbiscan LAB 稳定性分析仪, 法国 Formulacion 公司; KDM 型控温电热套, 郾城华鲁电热仪器有限公司; Zetasizer Nano ZS 激光粒度测定仪, 英国马尔文仪器有限公司; 乌氏黏度计, 上海申谊玻璃制品有限公司; SZ93 双蒸水仪, 上海杰和科技公司; 改进型挥发油提取器、挥发油中试提取设备, 自制。

丁香, 批号 20150828, 经陕西中医药大学学生药教研室王继涛副教授鉴定为桃金娘科丁香属植物丁香 *Eugenia caryophyllata* Thunb. 的干燥花蕾, 购自江西樟树天齐堂中药饮片有限公司。

2 方法与结果

2.1 丁香芳香水的制备、挥发油的提取及软件分析

2.1.1 丁香芳香水的制备 取丁香药材多份, 每份 20 g, 置于 1 000 mL 烧瓶中, 加入 400 mL 蒸馏水, 接入冷凝管及改进的挥发油提取器 (改进的挥发油提取器如图 1 所示)。为考察不同冷凝温度及收集温度对丁香乳化芳香水稳定性的影响, 分别向冷凝管

(或收集器)中通入 10、20、30、40、50、60、70 ℃ 的冷凝水,同时向收集器(或冷凝管)中通入 20 ℃ 冷凝水,进行提取,在沸腾 10 min 后在图 1 支管处收集一定体积的乳化芳香水,即得丁香芳香水。

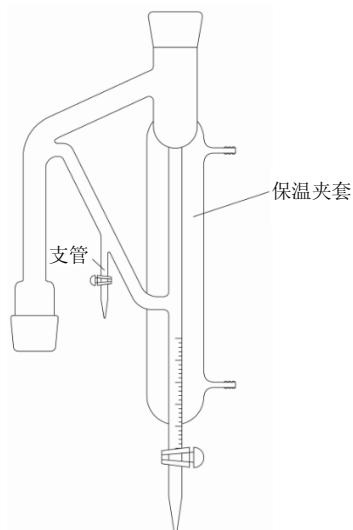


图 1 自制挥发油提取器

Fig. 1 Homemade volatile oil extractor

2.1.2 丁香挥发油的提取 取丁香 5 kg,加入到挥发油中试提取设备中,控制冷凝水及收集器的温度为 20 ℃,通入水蒸气进行蒸馏提取 6 h,所得挥发油及芳香水放冷静置过夜后收集挥发油,得丁香挥发油 600 mL。

2.1.3 软件分析 应用 SIMCA-P+ 软件对所测定的挥发油的理化参数进行 PCA,将工艺参数及理化参数分别对稳定性动力学指数 (turbiscan stability index, TSI) 进行 PLSR。

2.2 不同工艺参数下的丁香乳化芳香水稳定性

Turbiscan LAB 分散稳定性分析仪在近红外区域 ($\lambda=880$ nm, 说明书写明采用此波长) 电发光二极管对样品进行扫描。2 个同步光学传感器接收通过样品的透射光 (在入射光方向 180°位置的透射光传感器), 被反射的背散射光 (在入射光方向 45°位置的背散射检测器), 通过测定样品不同部位的透射光及背散射光的强度, 从而分析乳状液、混悬液等不稳定体系的乳化、絮凝、沉淀和分相等现象。Turbiscan LAB 分散稳定性分析仪通过测定体系的 TSI 来反映体系的稳定性的强弱。其测定原理为在选定的高度, 比较每 1 次扫描测量对前 1 次扫描测量的光强度的变化, 并将结果累计至样品总高度而获得一个结果, TSI 越大稳定性越差, 越易进行油水分离。

$$TSI = \sum_i \left(\sum_h |scan_i(h) - scan_{i-1}(h)| / H \right)$$

H 为样品高度, $scan_i$ 本次扫描的光强度, $scan_{i-1}$ 为前 1 次扫描的光强度, h 为扫描的高度

2.2.1 不同冷凝温度下的丁香乳化芳香水稳定性 将“2.1.1”项所得不同冷凝温度下的丁香乳化芳香水放入到稳定性分析仪中监测其 1 h 内的 TSI, 结果如图 2 所示。从图 2 可知, 各冷凝温度的 TSI 由大到小的顺序为 10、50、40、30、20、70、60 ℃, 随着冷凝温度的升高, 丁香乳化芳香水的 TSI 出现一个先下降后升高再下降的过程。

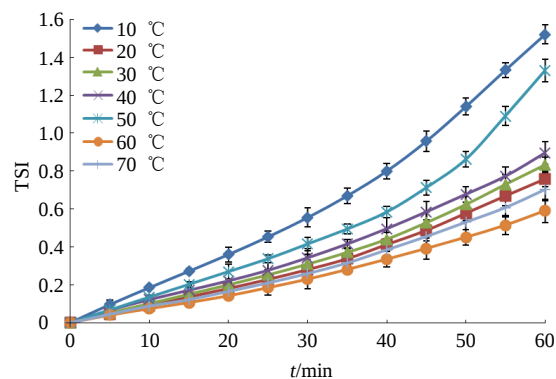


图 2 冷凝温度对丁香乳化芳香水稳定性影响 ($\bar{x} \pm s, n=3$)
Fig. 2 Condensation temperature effect on emulsified fragrance water stability of *Caryophylli Flos* ($\bar{x} \pm s, n=3$)

2.2.2 不同收集温度下的丁香乳化芳香水稳定性 将“2.1.1”项所得不同收集温度下的丁香乳化芳香水放入到稳定性分析仪中监测其 1 h 内的 TSI, 结果如图 3 所示。从图 3 可知, 各收集温度的稳定性由大到小的顺序为 70、60、10、50、40、30、20 ℃, 随着冷凝温度的升高, 丁香乳化芳香水的稳定性出现一个先下降后升高的过程。TSI 最大的为 70 ℃, 从结果可知, 在收集温度为 20 ℃ 以上随着温度的逐渐升高芳香水的稳定性逐渐下降。因此, 在收集

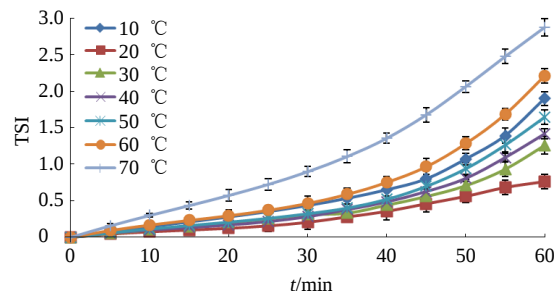


图 3 收集温度对丁香乳化芳香水稳定性影响 ($\bar{x} \pm s, n=3$)
Fig. 3 Collection temperature effect on emulsified fragrance water stability of *Caryophylli Flos* ($\bar{x} \pm s, n=3$)

丁香挥发油乳化芳香水的过程中在一定温度范围内应尽量提高收集温度,可加速油水分离速度。

2.2.3 不同冷凝、收集温度下的丁香乳化芳香水的粒径 芳香水的粒径决定其稳定性的大小,粒径越大则其稳定性越差。由于不同的提取工艺所得的芳香水中的挥发油浓度不同(浓度无法测定),导致本研究无法应用 Turbiscan LAB 稳定性分析仪准确计算其粒径。而激光粒度测定仪无法准确测定芳香水沉降后的粒径。因此,本研究最终选用马尔文激光粒度测定仪测得各工艺参数条件下乳化芳香水的起始粒径与芳香水测定 1 h 后的 TSI 进行比较,考察不同工艺参数对粒径及 TSI 的影响,结果如表 1 所示。从表 1 中可知,各乳化芳香水的起始粒径与各工艺参数下的乳化芳香水的 TSI 趋势一致。

表 1 不同工艺参数下芳香水的粒径及 TSI

Table 1 Relationship between initial grain size of fragrance water and TIS under various process parameters

温度/ ℃	温控收集		温控冷凝	
	TSI	粒径/ μm	TSI	粒径/ μm
10	1.897 $\pm$ 0.112	4.168 $\pm$ 0.159	1.521 $\pm$ 0.110	4.137 $\pm$ 0.241
20	0.758 $\pm$ 0.184	3.779 $\pm$ 0.277	0.758 $\pm$ 0.079	3.745 $\pm$ 0.221
30	1.258 $\pm$ 0.089	3.847 $\pm$ 0.210	0.833 $\pm$ 0.057	3.784 $\pm$ 0.178
40	1.415 $\pm$ 0.192	3.902 $\pm$ 0.105	0.895 $\pm$ 0.092	3.846 $\pm$ 0.156
50	1.646 $\pm$ 0.187	4.113 $\pm$ 0.303	1.329 $\pm$ 0.105	3.914 $\pm$ 0.211
60	2.211 $\pm$ 0.119	4.247 $\pm$ 0.197	0.591 $\pm$ 0.044	3.568 $\pm$ 0.231
70	2.872 $\pm$ 0.135	4.304 $\pm$ 0.293	0.702 $\pm$ 0.083	3.714 $\pm$ 0.266

2.3 丁香挥发油不同温度下的理化参数测定

2.3.1 黏度测定 取丁香挥发油 60 mL,采用乌氏黏度计分别测定其在 10、20、30、40、50、60、70 ℃ 下的相对黏度值(相对黏度为挥发油的动力黏度与同温度下水的动力黏度之比),结果分别为 10.431 $\pm$ 0.128、8.398 $\pm$ 0.102、6.679 $\pm$ 0.077、5.765 $\pm$ 0.064、4.911 $\pm$ 0.084、4.387 $\pm$ 0.088、4.095 $\pm$ 0.102 ($n=3$)。可见随着温度的升高,黏度值逐渐降低。因此,在提取过程中冷凝温度的逐渐升高可以降低其黏度,减少黏壁现象的发生,加快油滴的滴落速度,但相应的会引起油滴的粒径较小,使得乳滴粒径变小,增加了乳化芳香水的稳定性。同时随着收集温度的提高,可以降低油滴的黏度,加快乳滴的聚结速度。

2.3.2 相对密度的测定 取丁香挥发油 60 mL,以表面张力仪测定样品 10、20、30、40、50、60、70 ℃ 时的相对密度(相对密度为挥发油的密度与同温度

下水的密度之比),结果分别为 1.067 2 $\pm$ 0.002 1、1.064 6 $\pm$ 0.002 8、1.059 6 $\pm$ 0.001 9、1.056 2 $\pm$ 0.003 2、1.050 5 $\pm$ 0.002 4、1.047 2 $\pm$ 0.001 1、1.043 9 $\pm$ 0.003 5 ($n=3$)。可见丁香挥发油的相对密度随着温度的升高逐渐降低,说明丁香挥发油的密度是随着温度而变化的。理论上为了增加丁香挥发油的油水分离速度、提高其收油率,需要在丁香挥发油的收集过程中降低其收集温度,增加其相对密度,从而增加其收油速度及分离速度,使得收集的挥发油的量更高。

2.3.3 表面张力的测定 取丁香挥发油样品 60 mL,以表面张力测定仪器测定丁香挥发油 10、20、30、40、50、60、70 ℃ 时的表面张力,结果分别为(32.836 $\pm$ 0.128)、(31.351 $\pm$ 0.216)、(30.768 $\pm$ 0.111)、(29.519 $\pm$ 0.211)、(28.411 $\pm$ 0.067)、(27.345 $\pm$ 0.029)、(27.345 $\pm$ 0.131) N/m ($n=3$)。由以上结果可知随着温度的升高,丁香挥发油表面张力逐渐下降,而且其表面自由能也随温度的升高逐渐降低,其随着温度的升高其表面自由能逐渐降低,使得其更容易发生乳化。因此推测,在丁香挥发油的提取过程中,为了更好地减少乳化,挥发油提取工艺中应尽可能的采用低冷凝温度和低收集温度,这样可以减少挥发油的乳化。

2.3.4 界面张力的测定 取丁香挥发油 60 mL,采用表面张力仪测定样品分别在 10、20、30、40、50、60、70 ℃ 时的界面张力,结果分别为(3.483 $\pm$ 0.103)、(6.425 $\pm$ 0.057)、(4.957 $\pm$ 0.028)、(3.338 $\pm$ 0.054)、(1.228 $\pm$ 0.008)、(-1.134 $\pm$ 0.023)、(-1.347 $\pm$ 0.012) N/m ($n=3$)。由以上结果可知丁香挥发油的界面张力在 10~70 ℃ 随着温度的升高出现先升高后下降的过程,且在温度高于 60 ℃ 时界面张力为负值。乳化液的稳定性主要由界面张力及界面膜的稳定性两者决定,其中界面膜强度为决定性因素。乳化液的稳定性随着界面张力的降低而升高,但随着界面张力的降低界面膜的强度也逐渐降低,即界面张力越大乳化液的稳定性越好。因此,从界面张力-温度曲线可以推测,为了更好地实现油水的分离,减少丁香乳化芳香水的稳定性,应在提取的过程中尽量提高挥发油提取装置收集部位的温度,这样可以加快丁香乳化芳香水的油水分离,这与“2.2.2”项的结论一致。

2.4 丁香挥发油提取工艺及理化参数的 PCA

采用 SIMCA-P+ 软件对丁香挥发油理化参数进行 PCA,最终拟合得 2 个主成分,结果见表 2,

前 2 个主成分累计解释能力为 99.4%。对各个参数对 2 个主成分解释的荷载大小进行分析, 结果见表 3。由表 3 可知, 代表挥发油理化性质的相对密度、黏度、表面张力对主成分 1 的贡献值较大, 因此主成分 1 主要反映的是挥发油理化参数; 界面张力对主成分 2 的贡献值较大, 因此主成分 2 主要反映的是界面张力。

表 2 PCA 分析结果
Table 2 PCA analysis

主成分	解释能力	累计解释能力	交叉有效性
1	0.914 93	0.914 93	0.814 69
2	0.079 31	0.994 24	0.779 25

表 3 各变量对 PCA 第 1、2 主成分的贡献

Table 3 Load picture of 1 and 2 principal component analysis on each variable

理化性质	主成分 1 贡献值	主成分 2 贡献值
密度	0.515±0.073	-0.257±0.093
黏度	0.506±0.115	-0.443±0.031
表面张力	0.519±0.029	-0.068±0.141
界面张力	0.458±0.225	0.856±0.031

2.5 丁香挥发油提取工艺及理化参数与芳香水稳定性之间的相关性

为了考察工艺参数及挥发油理化性质与丁香乳化芳香水稳定性之间的关系, 参照文献方法^[15-16], 采用 SIMCA-P+ 软件分别对丁香乳化芳香水的稳定性与提取工艺参数及挥发油的理化参数进行 PLSR, 得出挥发油提取工艺参数及理化参数对乳化芳香水稳定性的响应值 (VIP, 表 4), 对乳化芳香水稳定性影响较大 (VIP 值大于 1, 说明该自变量对因变量影响显著) 的提取工艺参数为收集温度, 对芳香水稳定性影响较大的挥发油理化参数为挥发油的界面张力。说明提取过程中收集温度可显著影响乳化芳香水的稳定性, 且可以通过改变挥发油的

表 4 模型工艺参数和理化性质的 VIP 分布

Table 4 VIP distribution of technological parameters and physicochemical property of models

理化性质	响应值	工艺参数	响应值
界面张力	1.289±0.269	收集温度	1.172±0.216
黏度	1.034±0.327	冷凝温度	0.791±0.310
密度	0.837±0.204		
表面张力	0.753±0.434		

界面张力来改变乳化芳香水的稳定性, 从而加速挥发油的分离速度。

分别对丁香乳化芳香水的稳定性与提取工艺参数及挥发油的理化性质进行 PLSR, 所得提取工艺参数、挥发油理化性质与乳化芳香水的 TSI 响应值见表 5。从表 5 结果可知, 工艺参数中丁香芳香水 TSI 与收集温度呈正相关, 与冷凝温度呈负相关。在挥发油理化性质中, 丁香芳香水的 TSI 与黏度、密度、表面张力均呈正相关, 与界面张力呈负相关。丁香芳香水 TSI 与工艺参数的 PLSR 模型为 $TSI = 2.023 7 - 0.383 6 \times \text{冷凝温度} + 0.578 0 \times \text{收集温度}$ 。丁香芳香水 TSI 与理化性质的 PLSR 模型为 $TSI = 2.023 7 + 0.122 1 \times \text{密度} + 0.271 8 \times \text{黏度} + 0.036 9 \times \text{表面张力} - 0.727 5 \times \text{界面张力}$ 。这与理化参数-温度曲线的结论一致。对挥发油稳定性影响因素最大的为理化参数界面张力。

表 5 模型的工艺参数和理化参数与 TSI 的相关系数

Table 5 Technological and physicochemical parameters of model with correlation coefficient of TSI

理化性质	相关性	工艺参数	相关性
密度	0.122±0.276	冷凝温度	-0.281±0.623
黏度	0.272±0.384	收集温度	0.662±0.744
表面张力	0.037±0.223		
界面张力	-0.728±0.476		

3 讨论

3.1 改进的挥发油提取器

本实验对传统的挥发油提取器进行改进, 主要是目的是对挥发油提取过程中的收集温度这一工艺参数进行选择和优化。由于传统的挥发油提取器并未对收集温度进行相应的控制, 导致不同的室温、不同的加热功率下会出现不同的收集温度, 且普通挥发油提取器的收集温度往往较高 (可达 70 °C 以上)。这对于某些热不稳定性的挥发油 (如川芎、当归) 的提取会出现成分损失, 同时对于某些需要低温收集的挥发油延长了其油水分离速度, 最终导致挥发油的提取过程中即使同一批药材也出现成分含量差异较大的现象。

因此, 本课题组基于加快挥发油提取速率, 减少挥发油提取批间差异的角度出发, 在原挥发油提取器的基础上在收集部位增加了保温夹层, 从而控制其温度, 来考察不同收集温度对挥发油提取速率的影响。

3.2 冷凝温度与挥发油芳香水 TSI 之间的关系

冷凝过程中不同的冷凝温度会产生不同粒径大小的乳化芳香水,从而改变了其稳定性,由于乳化芳香水属于热力学不稳定体系,则根据 Ostwald 熟化理论^[17](在溶剂中小粒子越来越小,大粒子越来越大)可知乳滴粒径越大则其稳定性越差,这一结果与“2.2.3”项的结论一致。从“2.5”项下的 PLSR 结果可知,冷凝温度与界面张力呈正相关,故冷凝温度在 10~50 ℃存在一个与界面张力相一致的先降低后增加的过程,但随着温度得继续增高,60~70 ℃时界面张力为负值,界面张力为负值时,此时丁香挥发油的乳化过程属于自发过程既热力学稳定体系,即此时的粒径会在 60 ℃出现最小值(也是各冷凝温度条件下的最小值),随着温度继续升高至 70 ℃时,随着温度的升高乳滴的稳定性逐渐降低,此时所得乳滴的粒径又出现了增大的现象。故随着冷凝温度的升高丁香乳化芳香水的稳定性出现一个先下降后升高再下降再升高的过程。

3.3 收集温度与挥发油芳香水 TSI 之间的关系

丁香挥发油提取过程中的收集器与冷凝器所起的作用不同,由于冷凝过程中乳滴与冷凝器的接触时间较少,故而其主要影响的是乳滴的起始粒径。而收集器中所得的乳滴会在收集器中存留较长时间,故不同的收集温度对乳化芳香水的稳定性尤其是其聚集速度起决定性作用。从“2.5”项下的 PLSR 结果可知,挥发油提取工艺参数对乳化芳香水稳定性的 VIP 值最大的为收集温度,这与本实验的推测所一致。故收集温度对挥发油提取过程中的油水分离起到了决定性的作用,而在实验室的提取过程中此步骤往往忽略,因此,挥发油的提取过程中的收集器的温度这一重要参数需引起重视。

3.4 挥发油的理化性质与挥发油芳香水 TSI 之间的关系

从“2.5”项下的 PLSR 结果可知,丁香乳化芳香水 TSI 与界面张力呈负相关,与黏度、密度、表面张力均呈正相关。有研究表明^[18],降低界面张力可以增加乳化液的稳定性,但不是决定性因素,乳剂稳定性的决定因素为界面膜强度。界面张力降低的同时,界面膜的强度也随之减弱,故其体系的稳定性也会下降,即界面张力越大则乳化芳香水的稳定性越好,这与本研究所得的结果相一致,因此决定乳化芳香水的理化参数的最重要参数为界面张力,这也是在很多提起挥发油的过程中需要向乳化

芳香水中加入一定量的盐来改变其界面张力,从而加快油水分离速度。

丁香乳化芳香水 TSI 与黏度、相对密度呈一定的正相关性,既黏度、相对密度越大 TSI 越大。这主要是在一定的压力和温度下,油水两相在分离器内流动过程中,由于油、水二相的密度差异,油滴在设备内上浮,水相则由于重力作用在设备内下沉。油滴的浮升速度符合 Stokes 公式^[19]。

$$V_{oi} = (\rho_o - \rho_w)gd_i / 18\mu$$

V_{oi} 为油滴浮升速度, d_i 为油滴粒径, ρ_o 为油的密度, ρ_w 为水的密度, μ 为水的黏度

从公式可知,影响乳化芳香水的关键参数为粒径、相对密度、黏度。其中黏度越大、相对密度越小则乳化芳香水的稳定性越好。随着提取过程中收集器温度的升高黏度逐渐降低,相对密度逐渐减少,而黏度的变化较相对密度的变化更大。因此随着温度的升高乳化芳香水的稳定性逐渐降低。不同温度下表面张力与乳化芳香水的 TSI 呈正相关,既表面张力越小乳化芳香水的稳定性越好,这与文献所得的结论相一致^[20],表面张力越小则越容易乳化。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 李英嘉, 刘洪章. 丁香挥发油的研究进展 [J]. 黑龙江农业科学, 2014(7): 148-151.
- [3] 朱金段, 袁德俊, 林新颖. 丁香的药理研究现状及临床应用 [J]. 中国药物经济学, 2013, 40(1): 32-35.
- [4] 伍振峰, 王赛君, 杨明, 等. 中药挥发油提取工艺与装备现状及问题分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(14): 224-228.
- [5] 韩胜男, 李妍, 张晓杭, 等. 花椒挥发油的提取工艺优化及抗肿瘤活性分析 [J]. 食品科学, 2014, 35(18): 13-16.
- [6] 公衍玲, 金宏, 王宏波. 侧柏叶挥发油提取工艺及其抑菌活性研究 [J]. 化学与生物工程, 2009, 26(2): 36-38.
- [7] Celia C, Trapasso E, Cosco D, et al. Turbiscan lab[®] expert analysis of the stability of ethosomes[®] and ultradeformable liposomes containing a bilayer fluidizing agent [J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2009, 72(1): 155-160.
- [8] Li P W, Yang D J, Lou H M, et al. Study on the stability of coal water slurry using dispersion-stability analyzer [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2008, 36(5): 524-529.
- [9] Fangueiro J F, Andreani T, Egea M A, et al. Design of cationic lipid nanoparticles for ocular delivery:

- Development, characterization and cytotoxicity [J]. *Int J Pharm*, 2014, 461(1): 64-73.
- [10] Nelson P R C, MacGregor J F, Taylor P A. The impact of missing measurements on PCA and PLS prediction and monitoring applications [J]. *Chemometr Intell Lab*, 2006, 80(1): 1-12.
- [11] 王元清, 韩彬, 向荣, 等. 总量统计矩结合聚类分析与主成分分析评价虎杖饮片一致性与差异性 [J]. *中草药*, 2015, 46(19): 2863-2869.
- [12] Chen Y. Reference-related component analysis: A new method inheriting the advantages of PLS and PCA for separating interesting information and reducing data dimension [J]. *Chemometr Intell Lab*, 2016, 156: 196-202.
- [13] Zhang C H, Yun Y H, Zhang Z M, *et al*, Simultaneous determination of neutral and uronic sugars based on UV-vis spectrometry combined with PLS [J]. *Int J Biol Macromol*, 2016, 87(6): 290-294.
- [14] Borràs E, Ferré J, Boqué R, *et al*. Prediction of olive oil sensory descriptors using instrumental data fusion and partial least squares (PLS) regression [J]. *Talanta*, 2016, 155: 116-123.
- [15] 王洁, 赵国巍, 蒋且英, 等. 基于多元数据分析研究肿节风颗粒粉体学性质及其与片剂成型性的相关性 [J]. *中草药*, 2014, 45(14): 1998-2004.
- [16] 罗云, 熊志伟, 张婧, 等. 三七总皂苷微丸的成型性与原料物性的相关性研究 [J]. *中草药*, 2015, 46(17): 2540-2548.
- [17] Ng J D, Lorber B, Witz J, *et al*. The crystallization of biological macromolecules from precipitates: evidence for Ostwald ripening [J]. *J Cryst Growth*, 1996, 168(1/4): 50-62.
- [18] 康万利, 李金环, 赵学乾. 界面张力和乳滴大小对乳状液稳定性的影响 [J]. *油气田地面工程*, 2005, 1(1): 11-12.
- [19] 陈文征, 张贵才, 尹海峰. 波纹板聚结油水分离技术研究进展 [J]. *石油矿场机械*, 2007, 215(5): 27-29.
- [20] 任文辉, 林智群, 彭道林. 液体表面张力系数与温度和浓度的关系 [J]. *湖南农业大学学报: 自然科学版*, 2004, 1(1): 77-79.