

# 五种方法提取的牡丹皮挥发油成分比较

张淑雅<sup>1</sup>, 李勇慧<sup>2</sup>, 李佳<sup>2</sup>, 申绯翡<sup>1</sup>, 张淼丹<sup>1</sup>

(1. 洛阳职业技术学院医学技术学院, 河南洛阳 471022) (2. 洛阳师范学院生命科学学院, 河南洛阳 471934)

**摘要:** 本研究通过采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)法结合保留指数(RI)对牡丹皮蒸馏法、水蒸气蒸馏法、水蒸气加酒精灯加热蒸馏法、乙醚超声波萃取法和超临界CO<sub>2</sub>萃取法这五种提取方法所制备的挥发油进行分析, 通过比较挥发油得油率、化合物成分和丹皮酚提取率, 选出最佳提取方法。五种方法的得油率分别为: 1.03%、2.97%、4.45%、2.85%、0.63%, 确定所得化合物的种类依次为21、22、22、23和22种, 主要包括酚、烷烃、酸、酯、酮、醇和醛类等成分。五种方法获得的丹皮酚含量分别为: 76.34%、72.49%、91.54%、60.04%和75.90%。以得油率和丹皮酚提取率为指标, 水蒸气加酒精灯加热蒸馏法提取牡丹皮挥发油的提取率最高, 可用于牡丹皮挥发油的提取; 以化合物成分为指标, 则超临界CO<sub>2</sub>萃取法和乙醚超声波萃取法, 鉴别出的成分更全面。

**关键词:** 牡丹皮; 挥发油; 水蒸气蒸馏; 乙醚超声波; 超临界CO<sub>2</sub>萃取

文章编号: 1673-9078(2020)12-103-110

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.12.0514

## Comparison of Components in the Volatile Oil Extracted from Cortex Moutan by Five Methods

ZHANG Shu-ya<sup>1</sup>, LI Yong-hui<sup>2</sup>, LI Jia<sup>2</sup>, SHENG Fei-fei<sup>1</sup>, ZHANG Miao-dan<sup>1</sup>

(1. College of medical technology, Luoyang Vocational and Technical College, Luoyang 471022, China)

(2. Life Science College, Luoyang Normal University, Luoyang 471934, China)

**Abstract:** In this study, a gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with retention index (RI) method was developed for the analysis of volatile oil extracted from cortex moutan by the following five extraction methods: water distillation, steam distillation, steam-alcohol lamp heating distillation, ether ultrasonic extraction, and supercritical CO<sub>2</sub> extraction. The best method was selected through comparing the yield of the volatile oil, composition and extraction rate of paeonol. The oil yields obtained by the five methods were 1.03%, 2.97%, 4.45%, 2.85%, and 0.63%, respectively, with the types of extracted compounds as 21, 22, 22, 23, and 22, respectively (mainly phenols, alkanes, acids, esters, ketones, alcohols and aldehydes). The contents of paeonol obtained by the five methods were 76.34%, 72.49%, 91.54%, 60.04% and 75.9%, respectively. Taking the oil yield and paeonol extraction rate as the indices, the steam-alcohol lamp heating distillation method resulted in the highest extraction rate of volatile oil from cortex moutan, which could be used for the extraction of volatile oil from cortex moutan. Taking the extracted compounds as indices, a more comprehensive profile of the identified components was obtained by the supercritical CO<sub>2</sub> extraction and the ether ultrasonic extraction.

**Key words:** cortex moutan; volatile oil; steam steaming; ether ultrasonic extraction; supercritical CO<sub>2</sub> extraction

引文格式:

张淑雅, 李勇慧, 李佳, 等. 五种方法提取的牡丹皮挥发油成分比较[J]. 现代食品科技, 2020, 36(12): 103-110

ZHANG Shu-ya, LI Yong-hui, LI Jia, et al. Comparison of components in the volatile oil extracted from cortex moutan by five methods [J].

Modern Food Science and Technology, 2020, 36(12): 103-110

牡丹皮是毛茛科芍药属植物牡丹 (*Paeonia suffruticosa* Andr.) 的干燥根皮, 又名丹皮, 主要产地

收稿日期: 2020-06-02

基金项目: 河南省自然科学基金项目 (182300410047); 河南省科技攻关项目 (202102110046)

作者简介: 张淑雅 (1979-), 女, 实验师, 研究方向: 药学

通讯作者: 李勇慧 (1977-), 女, 副教授, 研究方向: 药用植物有效成分提取

为山东、河南、四川、甘肃、湖南等, 味苦、辛, 性微寒, 归心肝肾经, 具有凉血解毒、活血化瘀、退虚热等作用<sup>[1]</sup>。从牡丹皮中分离鉴定出来的化合物大体可分为萜类、甾醇、酚类、黄酮类等<sup>[2]</sup>。牡丹皮挥发油具有较强的抗氧化作用, 可以减缓皮肤衰老、抑制色素沉淀, 其中最主要的成分是丹皮酚 (Paeonol)。丹皮酚具有抗肿瘤; 抑菌、镇痛和消炎; 提高免疫力; 保护组织缺血; 抗心律失常; 改变机体微循环; 抗动

脉粥样硬化等重要的药理作用<sup>[3]</sup>。

当前挥发油的提取方法主要有蒸馏法、溶剂提取法、超声波辅助萃取法、微波萃取法和超临界流体萃取法<sup>[4]</sup>等。姚琰<sup>[5]</sup>采取水蒸气蒸馏法和超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法提取牡丹皮挥发油, 刘职瑞<sup>[6]</sup>采用水蒸气蒸馏法和乙醚超声波萃取提取牡丹皮挥发油, 对不同的提取方法进行了比较研究。但目前对提取方法进行比较研究的报导较少, 也没有全面的进行比较研究。且目前国内文献尚未见采用乙醚超声波萃取法和超临界二氧化碳萃取法提取牡丹挥发油进行比较的相关报道。因此, 本文首次采用蒸馏法、水蒸气蒸馏法、水蒸气加酒精灯加热蒸馏法、乙醚超声波萃取法和超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法这五种提取方法对山东产地的牡丹皮挥发油进行提取, 然后采用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 结合保留指数进行辅助分析, 通过比较这五种不同提取方法的得油率、丹皮酚提取率和化合物种类, 来优选出最佳的提取方法, 从而为丹皮挥发油提取方法的选择和其化学成分的深入研究提供较好的理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器

SYU-22-600T 超声波清洗器, 郑州生元仪器有限公司; FW-400A 倾斜式高速万能粉碎机, 北京中兴伟业仪器有限公司; BPG-9070A 精密鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; RE3000A 旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂; DL-1 万能电炉, 上海中兴伟业仪器有限公司; Sep-edSFE 型 CO<sub>2</sub> 超临界萃取仪, 美国 ASI 公司; JA2003 电子天平, 上海精天电子仪器有限公司; 安捷伦气相色谱-质谱联用仪, Agilent5977B-7890B; 水蒸气蒸馏装置。

### 1.2 材料

山东牡丹皮 (来源于洛阳市药材市场, 经洛阳师范学院植物分类教研室鉴定为山东牡丹干燥根); 试剂乙醚 (分析纯) 和正己烷 (色谱纯); 正构烷烃 C7-C40, 购自美国 o2si 公司 (货号: ZOS-110219-06)。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 牡丹皮挥发油的提取

##### 1.3.1.1 蒸馏法

取上述药材, 用粉碎机磨成粉末, 称取牡丹皮粗粉 20 g, 过 40 目筛 3 遍, 在 50 °C 条件下烘烤 3 h<sup>[7]</sup>, 加入 8 倍蒸馏水、加热, 沸腾后开始计时, 至溶液明显变澄清, 停止加热, 共计 2 h。提取出待测液后, 用

5 mL 的乙醚分别萃取 3 次, 合并三次滤液, 再用无水硫酸钠干燥<sup>[8,9]</sup>, 脱去水分, 置于旋转蒸发仪 (转速 70 r/min, 温度 70 °C, 下同) 中去除乙醚, 获得挥发油。

##### 1.3.1.2 水蒸气蒸馏法

取上述药材, 研磨成粉末, 称取牡丹皮粗粉 20 g, 过 40 目筛 3 遍, 在 50 °C 条件下烘烤 3 h, 加入 8 倍蒸馏水, 通入水蒸气加热, 沸腾后开始计时, 直至提取液明显变澄清后, 停止加热, 共计 1 h 20 min。提取出待测液后, 用 5 mL 的乙醚分别萃取 3 次, 合并三次滤液, 再用无水硫酸钠干燥, 置于旋转蒸发仪中去除乙醚, 获得淡黄色挥发油。

##### 1.3.1.3 水蒸气-酒精灯加热蒸馏法

取上述药材, 用粉碎机磨成粉末, 称取牡丹皮粗粉 20 g, 过 40 目筛 3 遍, 在 50 °C 条件下烘烤 3 h<sup>[7]</sup>, 加入 8 倍蒸馏水, 电炉加热蒸出水蒸气, 通入发生装置, 再用酒精灯加热发生装置, 沸腾后开始计时, 直至提取液明显变澄清后停止加热, 共计 1 h 20 min。提取出待测液后, 用 5 mL 的乙醚分别萃取 3 次, 合并三次滤液, 再用无水硫酸钠干燥, 置于旋转蒸发仪中去除乙醚, 获得淡黄色挥发油。

##### 1.3.1.4 乙醚超声波萃取法

取上述药材, 用粉碎机磨成粉末, 称取牡丹皮粗粉 2 g, 过 40 目筛 3 遍, 在 50 °C 条件下烘烤 3 h<sup>[7]</sup>, 加入 16 mL 乙醚溶解, 用保鲜膜密封, 超声提取 30 min, 期间不断加入冰块, 保持水温为 0 °C, 以防止挥发油和乙醚挥发<sup>[10]</sup>, 过滤后所得溶液用无水硫酸钠干燥, 置于旋转蒸发仪中蒸去乙醚, 获得淡黄色挥发油。

##### 1.3.1.5 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法

称取 15 g 牡丹皮, 在 50 °C 条件下烘烤 3 h, 研磨成小块状, 放入萃取釜中, 在 30 MPa, 50 °C 条件下, 先静态萃取 2 h, 再动态萃取 1 h, 得到挥发油。

### 1.3.2 GC-MS 分析条件

#### 1.3.2.1 色谱-质谱条件

色谱条件: 色谱柱: HP-5MS UI (30 m×0.250 mm×0.25 μm); 程序升温: 起始温度 60 °C, 保持 3 min, 以 10 °C/min 升至 220 °C, 保持 8 min, 进样温度 250 °C<sup>[11]</sup>, 柱前压 50 kPa, 载气 He, 分流比 20:1。

质谱条件: 电子轰击 (EI) 离子源; 离子源温度 230 °C; 电子能量 70 eV, 四级杆温度 150 °C, 质量扫描范围 *m/z* 29~230; 倍增器电压为 1500 V, 接口温度 280 °C<sup>[12]</sup>, 扫描速度每 0.2 s 1 次。

#### 1.3.2.2 RI 值的测定

取 C7-C40 正构烷烃标准品, 以正己烷为溶剂配制浓度为 0.1% 的溶液, 测定所有烷烃的保留时间 (依据 2.3.1 条件), 根据下面的线性程序升温公式, 进行

保留指数的计算:

$$RI=100n+100(t_x-t_n)/(t_{n+1}-t_n)$$

式中:  $RI$ : 被分析组分的保留指数;  $t_x$ : 被分析组分流出的保留时间 (min);  $t_n$ : 碳原子数为  $n$  的正构烷烃流出峰的保留时间 (min);  $t_{n+1}$ : 碳原子数为  $n+1$  的正烷烃流出峰的保留时间 (min), 并且  $t_n < t_x < t_{n+1}$ 。

### 1.3.2.3 样品处理

将提取的挥发油溶于 5 mL 正己烷(分析纯)中<sup>[13]</sup>, 用 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤, 通过微量进样器进样, 即可得到样品的化学成分总离子流图。

## 1.4 数据处理

进行质谱扫描所有色谱峰后得到质谱图, 通过检索 NIST14.L 标准数据库谱库来确定化学成分, 利用所计算出的保留指数值比对数据库中保留指数辅助精确确定化学成分, 然后用面积归一化法进行计算各组分的相对百分含量, 并对五种方法提取的牡丹皮的挥发油成分的种类和含量进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结果分析

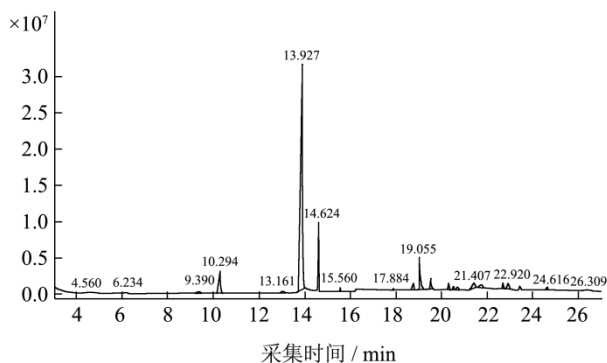


图1 蒸馏法提取丹皮挥发油

Fig.1 Extraction of essential oil from peony peel by distillation

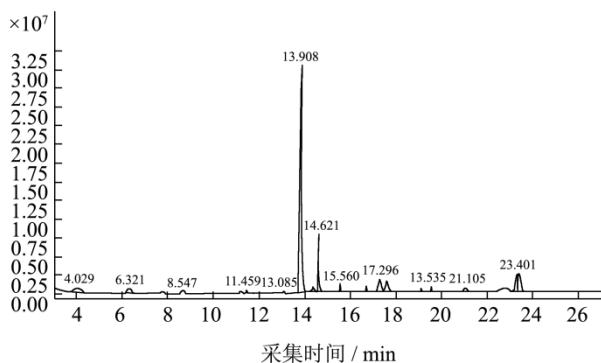


图2 水蒸气蒸馏法提取丹皮挥发油

Fig.2 Extraction of essential oil from peony peel by steam distillation

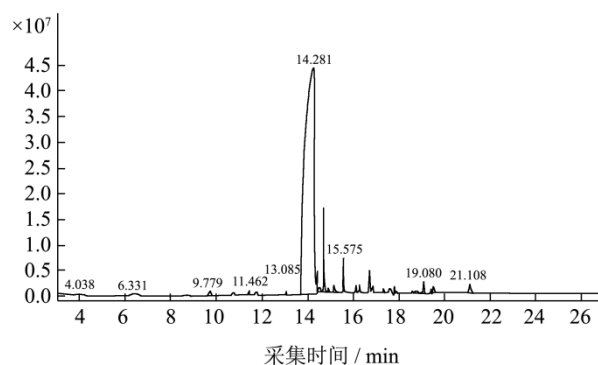


图3 水蒸气-酒精灯加热蒸馏法提取丹皮挥发油

Fig.3 Extraction of essential oil from peony peel by heating distillation with steam-alcohol lamp

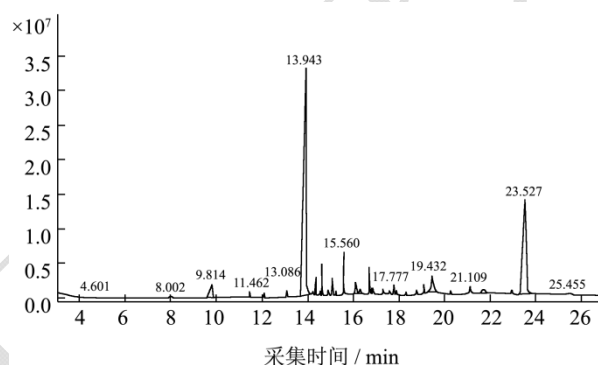


图4 乙醚超声波萃取法提取丹皮挥发油

Fig.4 Extraction of essential oil from peony peel by ultrasonic extraction with ether

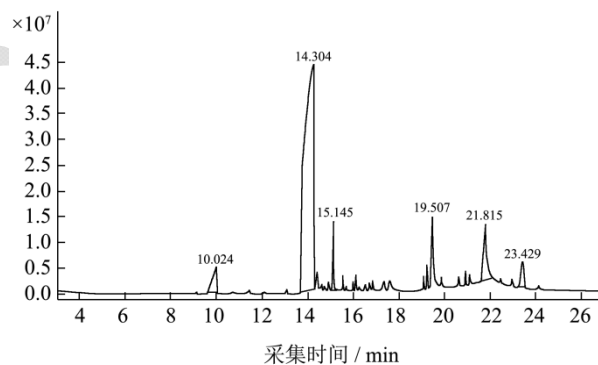


图5 CO<sub>2</sub>超临界流体萃取法提取丹皮挥发油

Fig.5 Extraction of essential oil from peony peel by CO<sub>2</sub> supercritical fluid emthod

按照 GC-MS 分析条件对牡丹皮挥发油样品进行分析, 获得样品的总离子流色谱图 (如图 1~5 五种提取法的色谱图)。然后用质谱数据库进行检索, 并借助保留指数辅助确定各化学成分, 用峰面积归一法算出各组分的相对百比含量, 结果如表 1。表中 A 为蒸馏法、B 为水蒸气蒸馏法、C 为水蒸气-酒精灯加热蒸馏法、D 为乙醚超声波萃取法、E 为 CO<sub>2</sub> 超临界流体萃取法。

表1 不同提取方法提取牡丹皮挥发油 GC-MS 成分分析

Table 1 Analysis of GC-MS constituents of volatile oil from peony peel by different extraction methods

保留时间/min	化合物	分子式	保留指数		相对含量/%				
			RI	RI*	A	B	C	D	E
3.39	正庚烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	804	700	-	0.10	-	-	-
4.03	呋喃甲醛	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	842	833	-	2.70	0.36	-	-
5.40	二环己烷	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	920	--	-	1.38	0.11	-	-
6.64	2-正庚基呋喃	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	987	--	0.20	0.24	-	-	-
8.54	对羟基苯甲醚	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1094	1090	-	0.11	-	-	0.13
8.73	十一烷	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	1105	1100	-	-	-	1.40	-
9.39	喇叭茶醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	1146	--	0.13	-	-	-	-
9.91	水杨醛	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1178	1170	-	-	0.48	-	3.71
10.00	瑞香[草]氫醌	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1183	1259	-	-	0.30	-	-
10.27	十二烷	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	1201	1200	-	-	0.11	-	-
10.75	苯并噻唑	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS	1234	1229	0.20	-	0.13	-	-
11.28	2,6,11-三甲基十二烷	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	1269	1275	-	0.84	0.4	1.95	0.28
11.79	3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醇	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	1305	--	-	-	0.14	-	-
12.60	acid,7-hydroxy-1,3,4,5,6,7-hexahydro-2H-naphthalen-4a-ylmethyl ester	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	1364	--	-	-	0.13	-	-
13.07	十二烯基丁二酸酐	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	1399	--	0.53	-	-	-	-
13.08	十四烷	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	1399	1400	-	-	0.11	0.21	-
14.07	丹皮酚	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	1464	1438	76.34	72.49	91.54	60.04	75.90
14.35	丙烯酸异冰片酯	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	1499	--	0.28	0.12	1.12	-	0.43
14.44	韦得醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	1506	1505	0.10	-	-	-	-
14.54	2,6-二叔丁基苯酚	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	1514	1519	0.11	0.16	-	0.21	-
14.62	二丁基羟基甲苯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	1521	1513	8.10	3.23	2.09	1.23	-
14.70	4-甲氧基-1-萘酚	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1528	--	-	0.46	-	-	-
14.88	二叔十二烷基二硫化物	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> S <sub>2</sub>	1542	--	-	0.12	-	0.21	-
14.91	1-溴二十二烷	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub> Br	1545	--	-	-	-	-	0.14
15.11	磁麻脂	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	1558	1489	-	-	-	0.82	2.03
15.29	镰叶芹醇	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O	1517	--	-	0.12	-	-	-
15.38	n-十六烷基硫醇	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> S	1584	--	0.13	0.40	-	0.41	-
15.56	十六烷	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	1599	1600	-	0.40	0.73	1.56	0.26
15.97	1,2-二氢茛-5-胺	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N	1635	--	-	-	-	-	0.16
15.99	棕榈油酸甲酯	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	1636	--	0.21	-	-	0.29	0.27
16.11	5-叔-丁基焦酚	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	1647	1526	-	-	-	-	0.41
16.13	十五醇	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O	1649	--	-	-	0.31	-	-
16.23	2-十六醇	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	1658	1702	-	-	-	0.13	-
16.24	瑞香[草]氫醌	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1659	1641	1.96	-	-	-	-
16.27	壬基琥珀酸酐	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	1662	--	-	-	0.24	-	-
16.52	5-乙氧基-2-羟基苯甲酸乙酯	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	1683	--	-	-	-	-	0.11
16.70	十七烷	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	1699	1700	-	-	0.41	0.99	-
17.38	1-十七醇	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O	1762	--	-	-	-	0.12	-
17.51	防老剂 2246	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	1774	2256	-	5.67	-	0.37	0.52

转下页

接上页									
17.67	2,N-二甲基-N-(3,3-二苯基丙基)-1-氨基-2-丙醇	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> NO	1789	--	0.25	-	-	-	-
17.77	正十八烷	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	1798	1800	-	-	-	0.28	-
18.07	2-枯基-4-特辛基酚	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O	1824	--	0.50	-	-	-	-
18.73	邻苯二甲酸二丁酯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	1960	1965	0.10	0.29	-	-	-
19.01	邻苯二甲酸二戊酯	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	1922	2064	3.63	-	-	-	-
19.07	甲基 4,6-O-(苯基亚甲基)-ALPHA-D-吡喃半乳糖苷二乙酸酯	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>	1923	--	1.26	-	-	-	0.11
19.08	蓖麻油酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>3</sub>	1924	--	-	0.22	-	0.40	0.36
19.08	十六酸甲酯	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1924	1926	-	-	0.30	-	-
19.25	防老剂 BLE	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N	1940	1906	-	-	-	-	0.59
19.43	芥酸酰胺	C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> NO	1957	--	-	-	-	1.93	-
19.51	棕榈酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	1965	1968	-	-	-	-	3.83
19.53	油酸正丁酯	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O	1967	--	-	-	-	0.48	-
19.53	邻苯二甲酸二壬酯	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	1967	--	-	-	0.22	-	-
19.54	邻苯二甲酸二庚酯	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	1967	--	0.69	-	-	-	-
20.25	7,9-二叔丁基-1-氧杂螺(4,5)癸烷-6,9-二烯-2,8-二酮	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	2019	1923	-	-	-	0.12	-
20.63	补骨脂酚	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O	2058	2259	0.74	-	0.20	-	0.48
20.67	油酸	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	2062	2141	4.17	-	-	1.47	0.97
21.08	亚油酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	2094	--	-	0.41	0.33	0.49	-
21.18	十六烷基乳酸酯	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub>	2101	--	-	-	0.23	-	-
21.18	植物醇	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	2101	2114	-	0.12	-	-	-
21.81	亚油酸	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	2141	2133	-	-	-	-	6.79
23.27	邻苯二甲酸二庚酯	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	2223	2306	-	0.41	-	-	-
23.45	邻苯二甲酸二异辛酯	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	2232	2529	-	9.70	-	24.40	2.35
24.13	蓖麻油酸	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	2264	--	-	-	-	-	0.17
25.02	冬凌草甲素	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>	2306	--	0.26	-	-	-	-

注: RI 为测定值, RI\*为 NIST 14 的检索值, “-”表示未检出或低于检测限。

### 2.1.1 蒸馏法结果分析

蒸馏法提取的牡丹皮挥发油的得油率为 1.03%, 与姚琰的提取结果 1.07 一致<sup>[5]</sup>。由表 1 可知共鉴定出 21 种化学成分, 其中酚类成分 4 种, 占 77.69%; 酯类成分 6 种, 占 6.17%; 醇类成分 4 种, 占 0.61%; 不饱和脂肪酸 1 种成分, 占 4.17%; 酮类 1 种成分, 占 1.96%; 其他 5 种成分, 占 9.29%。主要化学成分为丹皮酚 (76.34%)、二丁基羟基甲苯 (8.10%)、油酸 (4.17%) 和邻苯二甲酸二戊酯 (3.63%) 等, 丹皮酚的相对含量高于蒋丽丽等人的分析结果 57.19%<sup>[14]</sup>。

### 2.1.2 水蒸气蒸馏法结果分析

水蒸气蒸馏法提取出的牡丹皮挥发油得油率为 2.97%, 高于姚琰 (1.21%) 和刘职瑞等人 (1.20%) 的提取结果<sup>[5,6]</sup>。由表 1 可知分离鉴定出 22 种成分, 其中酚类成分有 3 种, 占 73.11%; 酯类有 6 种, 占

11.15%; 醛类有 1 种, 占 2.70%; 烷烃类有 4 种, 占 2.72%; 醇类有 3 种, 占 0.64%; 其他成分有 5 种, 占 9.37%。主要化学成分为丹皮酚 (72.49%)、邻苯二甲酸二异辛酯 (9.70%)、防老剂 2246 (5.67%)、二丁基羟基甲苯 (3.23%) 和呋喃甲醛 (2.70%)。

### 2.1.3 水蒸气-酒精灯加热蒸馏法结果分析

水蒸气-酒精灯加热蒸馏法提取的牡丹皮挥发油得油率为 4.45%, 由表 1 可知共鉴定出 22 种化学成分, 其中酚类有 2 种, 占 91.75%; 酯类有 6 种, 占 2.33%; 烷烃类有 6 种, 占 1.87%; 醛类有 2 种, 占 0.84%; 醇类有 2 种, 占 0.45%; 其他成分有 4 种, 占 2.76%。主要化学成分有丹皮酚 (91.54%)、二丁基羟基甲苯 (2.09%)、丙烯酸异冰片酯 (1.12%)、十六烷 (0.73%) 和水杨醛 (0.48%)。

### 2.1.4 乙醚超声波萃取结果分析

乙醚超声波萃取法提取的牡丹皮挥发油得油率为2.85%，稍高于刘职瑞等人的提取结果(2.50%)<sup>[6]</sup>。由表1可知共鉴定出23种化学成分，其中酚类有2种，占60.25%；酯类有6种，占26.88%；烷烃类有6种，占6.39%；醇类有3种，占0.66%；酮类有1种，占0.12%；不饱和脂肪酸有1种，占1.47%；其他成分有4种，占3.74%。主要化学成分为丹皮酚(60.04%)、邻苯二甲酸二异辛酯(24.40%)、芥酸酰胺(1.93%)、十六烷(1.56%)和油酸(1.47%)。

### 2.1.5 CO<sub>2</sub>超临界流体萃取法结果分析

CO<sub>2</sub>超临界流体萃取法提取的牡丹皮挥发油得率为0.63%，低于了姚琰的提取结果1.88<sup>[5]</sup>。从中可分离鉴定出22种化学成分，其中酚类有3种，占76.79%；醛类有1种，占3.71%；酯类有7种，占5.66%；烷烃类有3种，占0.68%；不饱和脂肪酸有3种，占7.93%；饱和脂肪酸有1种，占3.83%；其他成分有4种，占1.40%。主要化学成分是丹皮酚(75.90%)、亚油酸(6.79%)、棕榈酸(3.83%)、水杨醛(3.71%)和邻苯二甲酸二异辛酯(2.35%)。

实验结果表明水蒸气-酒精灯加热蒸馏法的得油率和丹皮酚的提取率最高，分别为4.45%和91.54%，若考虑得油率和丹皮酚的含量，则最佳提取方法为水蒸气-酒精灯加热蒸馏法。但若是为了研究挥发油的化学成分种类，可选取超临界CO<sub>2</sub>萃取法和乙醚超声波萃取法，这两种方法提取的化学成分种类多，成分也较为全面。

## 2.2 讨论

### 2.2.1 不同提取方法的比较

在做乙醚超声波萃取时，选择性地做了两组对照实验，一组是常温与加冰，另一组是超声时间20 min、30 min与40 min，结果证明，加冰和超声时间为30 min的效果较好，实验中将乙醚和牡丹皮粗粉放入50 mL锥形瓶封口比较合适。乙醚超声法可能会出现些许实验误差，原因是在超声过程中水温的不断升高，虽然不断加入冰块，但加入的冰块不足以使水温一直保持0℃。但乙醚超声波萃取法作为一种新型技术，其所需时间短、溶剂需求少、提取率高的优势是无法忽略的<sup>[15]</sup>。

蒸馏法、水蒸气蒸馏法和水蒸气-酒精灯加热蒸馏法的提取方法在借鉴他人实验的基础上<sup>[6,7]</sup>，又通过单因素实验，确定了最佳液料比和最佳提取时间。蒸馏法的优势在于成本较低、操作简单、设备单一<sup>[16]</sup>，因此，即使现在有许多新型技术不断出现，仍然有许多人采用该方法，但直接加热装置可能会造成样品焦化，

一些热敏成分氧化，导致少部分挥发性成分无法提取<sup>[17]</sup>。本研究结果也证实了这点，直接加热的蒸馏法化学成分较少，得油率也较低，未进行直接加热的水蒸气蒸馏法提取出来的挥发油的化学成分相对较多，但水蒸气-酒精灯加热蒸馏法的得油率和丹皮酚的提取效率更高一些。

在考察超临界CO<sub>2</sub>萃取法的条件时，用单因素试验和正交试验比较了不同的萃取温度和萃取压力，以及动静态萃取的时间分配。在45~65℃，萃取效率与温度成正比，产品质量受影响不大，因此通过实验比较了45℃，50℃，55℃，60℃，65℃时的得油率，从而得出50℃为最佳提取温度。研究表明，萃取压力增大，超临界CO<sub>2</sub>的溶解度会增大，挥发油提取率增高，萃取时间减少，但溶解的杂质也会相对增大，所得的有效成分含量就会偏低<sup>[18]</sup>。因此本文通过对15~30 MPa压力比较，选择萃取压力为30 MPa。动态萃取和静态萃取结合，有利于增高挥发油的提取率，通过试验发现丹皮挥发油的提取先静态萃取2 h再动态萃取1 h，萃取效果最好，得油率最高。超临界CO<sub>2</sub>萃取法兼有气体和液体的特征，具有节能、环保、灵敏度高和操作简单、安全可靠、提取的化学成分相对比较全面等优点，但得油率较低，可能是因为该法提取过程比较繁琐而导致挥发油有所损失。

### 2.2.2 挥发油的有效成分

五种提取方法的共有成分为丹皮酚。B、C、D、E四种提取方法的共有成分为十六烷和2,6,11-三甲基十二烷，A、B、C、D四种方法的共有成分为二丁基羟基甲苯，A、B、C、E四种方法的共有成分为丙烯酸异冰片酯；B、D、E三种方法的共有成分有防老剂2246、蓖麻油酸甲酯和邻苯二甲酸二异辛酯，A、D、E三种方法的共有成分为棕榈油酸甲酯和油酸，A、B、D三种方法的共有成分为2,6-二叔丁基苯酚和n-十六烷基硫醇，A、C、E三种方法的共有成分为补骨脂酚，B、C、D三种方法的共有成分为亚油酸甲酯。经研究表明牡丹皮中主要有单萜及苷类、酚及酚类、三萜及三萜类和挥发油等成分<sup>[19]</sup>。而牡丹皮挥发油的最主要成分为丹皮酚，又被称为芍药醇，药理活性范围广，临床多用于心脑血管、肿瘤、炎症、变态反应及免疫系统等疾病<sup>[20]</sup>。据研究表明丹皮挥发油拥有较强的清除自由基能力<sup>[21]</sup>，在护肤品研制方面有较好的发展前景。

## 3 结论

本文用了五种方法来提取牡丹皮挥发油，主要以得油率、丹皮酚的含量和化学成分种类为依据，研究

了五种提取方法的主要成分和共有成分, 将为牡丹皮挥发油的综合开发提供科学依据。牡丹皮挥发油的主要成分丹皮酚可用于制作抗衰老类的高档护肤品, 但牡丹中的酚类物质在加工中可能会造成产品褐变, 所以提取出来的丹皮酚后续该如何加工, 才能更好地应用于市场, 这个问题还有待进一步探讨, 希望未来能有相关的研究可以解决该问题, 为广大女性带来福音。

## 参考文献

- [1] 赵晓广. 自拟换肤汤治疗激素依赖性皮炎临床观察[D]. 成都: 成都中医药大学, 2008  
ZHAO Xiao-guang. Clinical observation on treating hormone-dependent dermatitis with self-made huanfu decoction [D]. Chengdu: Chengdu University of TCM, 2008
- [2] 胡红宇. 牡丹皮化学成分及其抗 AGEs 生成活性研究[D]. 北京: 中国人民解放军军事医学科学院, 2007  
HU Hong-yu. Study on the chemical composition of peony bark and its anti-AGEs generating activity [D]. Beijing: Academy of Military Medical Sciences, 2007
- [3] 王云. 牡丹皮有效成分药理及分析方法研究进展[J]. 亚太传统医药, 2016, 12(16): 63-64  
WANG Yun. Advances in research on pharmacology and analytical methods of active ingredients in cortex moutan [J]. Asia-Pacific Traditional Medicine, 2016, 12(16): 63-64
- [4] 何颖. 中药挥发油提取方法分析[J]. 天津药学, 2015, 27(1): 47-50  
HE Ying. Analysis of extraction methods of volatile oil from Chinese medicine [J]. Tianjin Pharmacy, 2015, 27 (1): 47-50
- [5] 姚琰. 牡丹皮挥发油提取方法的研究[J]. 中国药师, 2012, 15(10): 1411-1413  
YAO Yan. Study on extraction process of volatile oil in cortex moutan [J]. China Pharmacist, 2012, 15(10): 1411-1413
- [6] 刘职瑞, 刘文庸, 吴豪, 等. 水蒸气蒸馏与乙酰超声萃取牡丹皮挥发油的比较研究[J]. 药学实践杂志, 2010, 28(4): 265-266, 270  
LIU Zhi-rui, LIU Wen-yong, WU Hao, et al. Comparative study on extraction of essential oil from cortex moutan by steam distillation and ethyl ether ultrasonic [J]. Journal of Pharmaceutical Practice, 2010, 28(4): 265-266, 270
- [7] 段晓颖, 高卫芳, 周淑娟, 等. 牡丹皮中丹皮酚的提取工艺研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2009, 15(7): 41-42  
DUAN Xiao-ying, GAO Wei-fang, ZHOU Shu-juan, et al. Study on the extraction technology of paeonol from peony bark [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2009, 15(7): 41-42
- [8] 李利红, 梁月丽, 杜晓丽, 等. 水蒸气蒸馏法提取丹皮酚的研究[J]. 郑州牧业工程高等专科学校学报, 2004(1): 1-2  
LI Li-hong, LIANG Yue-li, DU Xiao-li, et al. Study on extraction of paeonol by steam distillation [J]. Zhengzhou College of Animal Husbandry Engineering earned Journal. 2004(1): 1-2
- [9] 林燕, 王科军, 罗国添, 等. 赣南脐橙花挥发油的化学成分分析[J]. 精细化工, 2006, 9: 900-902, 906  
LIN Yan, WANG Ke-jun, LUO Guo-tian, et al. Chemical components of volatile oil from orange blossom [J]. Fine Chemicals, 2006, 9: 900-902, 906
- [10] 杨月云, 王小光, 周娟, 等. 超声波辅助萃取油菜花挥发油及其化学成分的气质联用分析[J]. 食品科学, 2013, 34(18): 98-102  
YANG Yue-yun, WANG Xiao-guang, ZHOU Juan, et al. Ultrasound-assisted extraction and GC-MS analysis of volatile oil from rape flowers [J]. Food Science, 2013, 34(18): 98-102
- [11] 邹海洋, 陈再洁, 郑建明. GC-MS 在中药研究中的应用[J]. 现代商贸工业, 2010, 22(9): 362-364  
ZOU Hai-yang, CHEN Zai-jie, ZHENG Jian-ming. Application of GC-MS in the research of traditional Chinese medicine [J]. Modern Business Trade Industry, 2010, 22(9): 362-364
- [12] 武子敬, 兰兰. 牡丹皮挥发油成分分析[J]. 通化师范学院学报, 2011, 32(10): 42-43  
WU Zi-jing, LAN Lan. Component analysis on volatile oil of cortex moutan [J]. Journal of Tonghua Normal University, 2011, 32(10): 42-43
- [13] 陈晓水, 侯宏卫, 边照阳, 等. 气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)的应用研究进展[J]. 质谱学报, 2013, 34(5): 308-320  
CHEN Xiao-shui, HOU Hong-wei, BIAN Zhao-yang, et al. Research progress on application of GC-MS/MS [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2013, 34(5): 308-320
- [14] 蒋丽丽, 李鹏飞, 蒋帅. 藏药大花黄牡丹根皮挥发油的提取和成分分析[J]. 黑龙江大学工程学报, 2016, 7(3): 63-67  
JIANG Li-li, LI Peng-fei, JIANG Shuai, et al. Extraction and chemical constituents analysis of essential oil from cortical root of Tibetan medicinal herb *Paeonia ludlowii* [J]. Journal of Engineering of Heilongjiang University, 2016, 7(3): 63-67
- [15] 柴俊雯, 刘玉, 郭玫, 等. 超声技术在中药挥发油提取中的应用[J]. 中兽医医药杂志, 2017, 36(2): 32-35  
CHAI Jun-wen, LIU Yu, GUO Mei, et al. Application of ultrasonic technology in the extraction of essential oil from traditional Chinese medicine [J]. Journal of Traditional

- Chinese Veterinary Medicine, 2017, 36(2): 32-35
- [16] 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  
WU Zhen-feng, WANG Sai-jun, YANG Ming, et al. Analysis of current situation and problems of extraction technology and equipment for volatile oil of Chinese medicine [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2014, 20(14): 224-228
- [17] 李丽敏,许志娇,瞿伟伟,等.水蒸气蒸馏法与超声辅助提取法提取山刺玫果实挥发油的比较研究[J].吉林农业科技学院学报,2017,26(2):8-11  
LI Li-ming, XU Zhi-jiao, ZI Wei-wei, et al. A comparative study on extraction of essential oil from fruit of *Rosa davunica* by steam distillation and ultrasound-assisted extraction [J]. Journal of Jilin Agricultural Science and Technology University, 2017, 26(2): 8-11
- [18] 曹春泉.牡丹皮的化学成分研究进展[J].广州化工,2013, 41(12):44-45,51  
CAO Chun-quan, Advances on chemical constituents of Chinese moutan cortex [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(12): 44-45,51
- [19] 徐象华,卢涛,胡旭腾,等.瓯柑果皮挥发油成分的提取及GC/MS分析[J].浙江林业科技,2009,29(5):55-58  
XU Xiang-hua, LU Tao, HU Xu-teng, et al. Extraction of essential oil in skin of *Citrus suavisissima* and analysis by GC/MS [J]. Journal of Zhejiang Forestry Science and Technology, 2009, 29(5): 55-58
- [20] 郭齐,李贻奎,王志国,等.丹皮酚药理研究进展[J].中医药信息,2009,26(1):20-22  
GUO Qi, LI Yi-kui, WANG Zhi-guo, et al. Progress in pharmacological research of paeonol [J]. Information on Traditional Chinese Medicine, 2009, 26(1): 20-22
- [21] 刘俊民,吴震生,朱宗磊,等.牡丹鲜花精油的工业化提取及挥发性组分的GC-MS分析[J].中国食物与营养,2014,20(6): 57-60  
LIU Jun-min, WU Zhen-sheng, ZHU Zong-lei, et al. The GC-MS analysis on industrial production and volatile compounds of peony essential Oil [J]. Food and Nutrition in China, 2014, 20(6): 57-60

(上接第91页)

- [20] 渠琛玲,玉崧成,罗莉,等.羧甲基化修饰对大枣多糖抗氧化活性的影响[J].河南工业大学学报,2012,33(6):18-21  
QU Chen-ling, YU Song-cheng, LUO Li, et al. Influences of carboxymethylation modification on antioxidant activity of Jujube polysaccharides [J]. Journal of Henan University of Technology, 2012, 33(6): 18-21
- [21] 陈义勇,张阳.杏鲍菇多糖羧甲基化修饰工艺及其抗氧化活性[J].食品与发酵工业,2016,42(7):119-127  
CHEN Yi-yong, ZHANG Yang. Carboxymethylation modification process and antioxidant activity of polysaccharides from *Pleurotus eryngii* [J]. Food and Fermentation Industry, 2016, 42 (7): 119-127
- [22] 徐兵,陆灏钰,徐倩,等.银耳多糖乙酰化修饰及其抗氧化活性[J].食品研究与开发,2019,40(18):18-24  
XU Bing, LU Hao-yu, XU Qian, et al. Acetylation modification and antioxidant activity of polysaccharide from *Tremella fuciformis* [J]. Food Research and Development, 2019, 40(18): 18-24
- [23] 陈义勇.猴头菇多糖的乙酰化修饰及其抗氧化活性研究[J].食品工业科技,2018,39(8):50-55  
CHEN Yi-yong. Acetylation Modification of polysaccharides from *Hericium erinaceus* and its antioxidant activity [J]. Food Technology, 2018, 39(8): 50-55
- [24] 徐田甜,陈义勇.松树蕈多糖乙酰化修饰工艺及其抗氧化活性[J].食品与发酵工业,2017,43(4):164-170  
XU Tian-tian, CHEN Yi-yong. Acetylated modification and antioxidant activity of polysaccharides from *Tricholoma matsutake* [J]. Food and Fermentation Industry, 2017, 43(4): 164-170
- [25] 宋道,辛亚洲,赵鹏,等.响应面法优化金银花多糖乙酰化工艺[J].食品工业科技,2014,35(17):262-265  
SONG Xiao, XIN Ya-zhou, ZHAO Peng, et al. Acetylation derivatives synthesis of polysaccharides from *Lonicera japonica* [J]. Food Industry Technology, 2014, 35(17): 262-265
- [26] 邵珠领,吴艳丽,张宇,等.桦褐孔菌多糖的乙酰化修饰及其抗氧化活性[J].食品工业科技,2019,40(9):73-77  
SHAO Zhu-ling, WU Yan-li, ZHANG Yu, et al. Acetylation modification and antioxidant activity of polysaccharides from *Inonotus obliquus* [J]. Food Industry Technology, 2019, 40(9): 73-77