

## 水蒸气蒸馏与乙醚超声萃取牡丹皮挥发油的比较研究

刘职瑞<sup>1</sup>, 刘文庸<sup>1</sup>, 吴豪<sup>2</sup>, 朱臻宇<sup>1</sup>, 柴逸峰<sup>1</sup> (1. 第二军医大学药学院药物分析教研室, 上海 200433; 2. 药明康德新药开发有限公司, 上海 200131)

[摘要] 目的 比较通过不同的提取方法得到的牡丹皮挥发油成分上的差异。方法 分别用水蒸气蒸馏法和乙醚超声萃取法提取牡丹皮挥发油, 进行气相-质谱 (GC-MS) 分析。结果 采用水蒸气蒸馏法挥发油得率为 1.2%, 被鉴定的成分有 17 个; 乙醚超声萃取法挥发油得率为 2.5%, 被鉴定的成分有 20 个。两者共有成分 5 个。结论 两种提取方法所得牡丹皮挥发油成分存在差异但也有共同特征, 乙醚超声萃取法挥发油得率更高, 成分更加全面。

[关键词] 牡丹皮; 挥发油; 水蒸气蒸馏法; 乙醚超声萃取法; 气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R 284 [文献标志码] A [文章编号] 1006-0111(2010)04-0265-03

## Comparative study on extraction of essential oil from *Cortex Moutan* by steam distillation and ethyl ether ultrasonic

LIU Zhi-rui<sup>1</sup>, LIU Wen-yong<sup>1</sup>, WU Hao<sup>2</sup>, Zhu Zhen-yu<sup>1</sup>, CHAI Yi-feng<sup>1</sup> (1. Department of Pharmaceutical Analysis School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China; 2. WuXi Pharmaceutical Co., Ltd., Shanghai 200131, China)

[Abstract] **Objective** To compare the difference of essential oil from *Cortex Moutan* extracted by different method. **Methods** Steam distillation and ethyl ether ultrasonic were used to extract the essential oil from *Cortex Moutan* which were analyzed by GC-MS. **Results** The extraction rate of essential oil by steam distillation was 1.2%, and 17 compounds were identified. The extraction rate of essential oil by ethyl ether ultrasonic was 2.5%, and 20 compounds were identified. There were 5 compounds were extracted by both method. **Conclusion** The essential oil extracted by two methods have differences but common characteristics in some way. The ethyl ether ultrasonic had higher extraction rate with more chemical constituents.

[Key words] *Cortex Moutan*; essential oil; steam distillation; ethyl ether ultrasonic extraction; GC-MS

牡丹皮系毛茛科芍药属植物牡丹 *Paeonia suffruticosa* Andr. 的干燥根皮, 有清热凉血, 活血散瘀之功效, 是我国传统常用中药材。牡丹皮资源丰富, 药理活性显著, 具有抗心律失常、抗动脉粥样硬化、改善微循环、保护缺血组织、抑制皮肤色素合成、增强免疫力、抗肿瘤等作用<sup>[1,2]</sup>, 因而具有良好的开发前景。其主要生物活性成分为没食子酸、芍药苷衍生物、没食子酰糖苷等, 另外还含有包括丹皮酚在内的挥发油成分<sup>[3]</sup>。目前关于其挥发油成分的研究尚未见报道。

中药挥发油的传统提取方法为水蒸气蒸馏法<sup>[4]</sup>。作为较简易的提取方法, 有机溶剂超声萃取法以其操作简便、选择性强、溶剂消耗量少, 近年来应用越来越普遍。本实验首次利用气相-质谱 (GC-MS) 联用技术, 比较了两种方法提取的牡丹

皮挥发油组分差异, 为选择适用于牡丹皮挥发油的提取方法及进一步研究其化学物质基础提供实验依据。

### 1 仪器和材料

**1.1 仪器** THERMO Trace Ultra/DSQ II 气相色谱-质谱联用仪 (美国 FNNIGAN 公司); DJ-04 药材粉碎机 (上海淀久中药机械制造有限公司); KUDOS SK220CH 型超声仪 (上海科导超声仪器公司); METTLER AE240 型十万分之一电子天平 (瑞士梅特勒托利多公司)。

**1.2 材料** 牡丹皮 (批号: 090811, 产地: 安徽南陵) 购自上海雷上允药店, 经第二军医大学药学院生药教研室孙莲娜副教授鉴定为毛茛科芍药属植物牡丹 *Paeonia suffruticosa* Andr. 的干燥根皮的加工品。所有试剂均为分析纯, 水为去离子水。

### 2 方法与结果

#### 2.1 牡丹皮挥发油的制备

**2.1.1 水蒸气蒸馏提取** 称取粉碎后过 20 目筛的

[基金项目] 国家科技支撑计划 (2006BAI08B03-07), 上海市自然科学基金 (09dZ1975100)。

[作者简介] 刘职瑞 (1986-), 男, 硕士研究生。E-mail: zhiruiliu2008@yahoo.com.cn。

[通讯作者] 柴逸峰。Tel (021) 81871201, E-mail: yfchai@snnu.edu.cn

牡丹皮粗粉 10 g 置 1 000 ml 量瓶中,加水 800 ml 电热套加热至回流,进行水蒸气蒸馏 5 h 将所得馏出物用无水硫酸钠干燥,得到具有浓郁香味的黄色挥发油,计算得率为 1.2%。

**2.1.2 乙醚超声提取** 称取粉碎后过 20 目筛的牡丹皮粗粉 2 g 置 50 ml 锥形瓶中,加入 16 ml 乙醚浸没,超声提取 40 min。提取时加入冰块,以保持中水温在 0℃左右。最后得到具有香味的橙黄色挥发油,计算得率为 2.5%。

**2.2 挥发油成分的分析**

**2.2.1 气相色谱条件** 色谱柱为 HP-1 弹性石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm), 采用程序升温,起始温度 60℃,保持 3 min 后,以 10℃/min 升温至 220℃,保持 8 min。进样口温度为 250

℃,载气为高纯 He,载气流量: 0.7 ml/min,分流比 20:1。

**2.2.2 质谱条件** 离子源为 EI 源;离子源温度 230℃;四极杆温度 150℃;电子能量 70 eV;扫描范围 29~550 u,倍增器电压 1 500 V,GC-MS 接口温度 280℃;扫描速 0.2 s/次。

**2.2.3 样品处理及结果分析** 将制备所得挥发油经 0.22 μm 微孔滤膜过滤之后,用微量进样器进样 1 μl 得到化学成分总离子流图,见图 1。经过质谱数据系统检索(质谱数据库 NIST)与人工谱图解析,从水蒸气蒸馏法提取得到挥发油鉴定出 17 个成分,乙醚超声法提取得到挥发油鉴定出 20 个成分,两者共有成分 5 个。结果见表 1 和表 2。

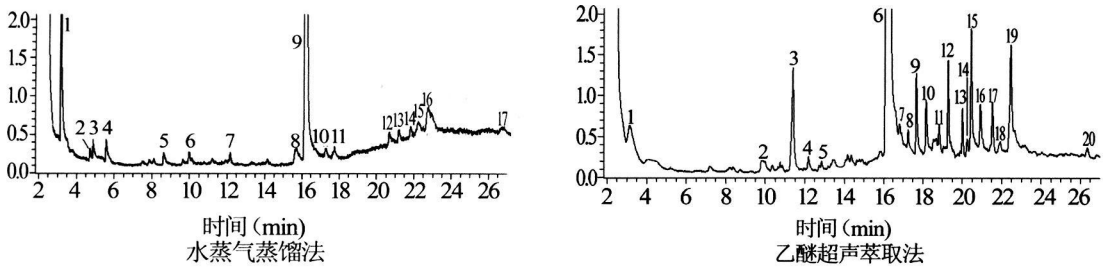


图 1 两种不同提取方法得到的牡丹皮挥发油 GC-MS 总离子流图

表 1 牡丹皮水蒸气蒸馏法得到的挥发油成分分析结果

编号	保留时间	分子式	相对分子量	化合物名称	SI
1	3.59	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Si	92	Silanediol dimethyl	816
2	5.05	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	45	Dimethylamine	571
3	5.26	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90	2,3-Butanediol	669
4	5.92	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	224	3-[3-(E)-Hydroxyiminoethyl-4-hydroxyphenyl]-Alanine	585
5	8.93	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92	Glycerin	644
▲ 6	10.09	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>2</sub>	444	Cyclohexasiloxane dodecamethyl	728
▲ 7	12.22	C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>2</sub>	518	Cyclheptasiloxane tetradecamethyl	625
8	15.69	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO	165	Phenol 4-amino-2-isopropyl-5-methyl	597
▲ 9	16.11	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166	Ethanone 1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-(paeonol)	810
▲ 10	17.28	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	224	9-Ethoxy-10-oxatricyclo[7.2.1(1,6)]dodecal-1-one	565
▲ 11	17.70	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166	Ethanone 1-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)-	724
12	20.45	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> BrO <sub>2</sub>	334	Hexadecanoic acid 2-bromo	799
13	20.93	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub>	346	1H-2-Benzoxacyclotetradecin-1,7(8H)-dione 3,4,5,6,9,10-hexahydro-14,16-dimethoxy-3-methyl, [S(E)]-	880
14	21.64	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	Ethanol 2-(9-octadecyloxy)-; (E)-	648
15	22.04	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O	302	Methanone [1,4-dimethyl-7-(1-methyl-ethyl)-2-azulenyl]phenyl	897
16	22.48	C <sub>32</sub> H <sub>54</sub> O <sub>4</sub>	502	7,8-Epoxy-lanostan-11-ol 3-acetoxy-	615
17	26.91	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	452	1,8,15,22-Tetraaza-2,7,16,21-cyclooctacosanetetrone	641

【参考文献】

[1] 俞益丰,周文天. FK506缓释系统在角膜移植中的应用 [J]. 江西医学院学报, 2003, 43(3): 119.  
 [2] 费文雷,陈家祺,庞志清,等. FK506纳米粒制备及在兔眼组织中的分布 [J]. 眼科研究, 2004, 22(2): 164.  
 [3] 周文天,俞益丰,邓青,等. FK506胶原药膜抑制兔角膜移植的免疫排斥反应 [J]. 眼科新进展, 2004, 24(4): 254.  
 [4] 王玮,周建平,任逢晓. 双氯芬酸钠泊洛沙姆凝胶体外释放的影响因素研究 [J]. 中国新药杂志, 2007, 16(5): 1195.  
 [5] Felt O, Furrer P, Mayer M, *et al*. Topical use of chitosan in ophthalmology: tolerance assessment and evaluation of premeal

retention [J]. *Int J Pharm*, 1999, 180: 185.  
 [6] Utti A, Salmi L. Minimizing systemic absorption of topically administered ophthalmic drugs [J]. *Surv Ophthalmol* 1993; 37(6): 435.  
 [7] Srivilya B, Cardoza RM, Amin PD. Sustained ophthalmic delivery of ofloxacin from a pH triggered in situ gelling system [J]. *J Control Release* 2001, 73(2): 205.  
 [8] Lin HR, Sung KC. Carbopol/pluronic phase change solutions for ophthalmic drug delivery [J]. *J Control Release* 2000, 69: 379.

[收稿日期] 2009-12-27  
 [修回日期] 2010-04-15

(上接第 266 页)

表 2 牡丹皮乙醚超声萃取法得到的挥发油成分分析结果

编号	保留时间	分子式	相对分子量	化合物名称	SI
1	3.15	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	1,3-Dioxolane, 2,4,5-trimethyl	693
▲ 2	9.98	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	444	Cyclhexasiloxane, dodecamethyl	599
3	11.41	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	398	Hepanediamide, N,N'-dibenzoyloxy-	823
▲ 4	12.29	C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	518	Cyclheptasiloxane, tetradecamethyl	753
5	12.78	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282	Hexadecane, 2,6,11,15-tetramethyl	769
▲ 6	16.22	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166	Ethanone, 1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-(paeonol)	765
7	16.85	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166	Ethanone, 1-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)-	778
▲ 8	17.36	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	224	9-Ethoxy-10-oxatricyclo[7.2.1.0(1,6)]dodecan-11-one	565
▲ 9	17.78	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166	Ethanone, 1-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)-	724
10	18.27	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166	2-(6-Dihydroxy-3-methylacetophenone	718
11	18.94	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NOSi	181	3-Trimethylsilyloxy-6-methylpyridine	626
12	19.35	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	178	Phenol, 2-ethoxy-4-(2-propenyl)-	706
13	20.12	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	175	Isoquinolin-6,7-diol, 1-methyl	755
14	20.35	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S	194	4H-1-Benzothioapyran-4-one, 2,3-dihydro-8-methyl, 1-oxide	738
15	20.51	C <sub>38</sub> H <sub>68</sub> O <sub>8</sub>	652	l-(+)-Ascorbic acid, 2,6-dihexadecanoate	689
16	20.98	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	276	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene, 2,8-dione	704
17	21.59	C <sub>52</sub> H <sub>72</sub> MgN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	840	Bacteriorhophyll ester	610
18	21.97	C <sub>36</sub> H <sub>69</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub>	695	Glycine, N-[(3α,5α,7α,12α)-24-oxo-3,7,12-tris[(trimethylsilyloxy)cholestan-24-yl]-, methyl ester	629
19	22.516	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	709
20	26.39	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OSi	254	11-Oxo-5,5-dimethyl-5-silol-1H-5,10-dihydrobenzo[b]pyrido[4,3-e]azepine	868

▲-两种提取方法共有成分

3 讨论

3.1 在考察提取溶剂时,曾比较了乙醚、正己烷、丙酮等不同溶剂,发现其中使用乙醚提取所得牡丹皮挥发油含量最高,成分最全面,且仅需一次即可充分提取。另外在提取过程中,向超声仪内加入一定量的冰块,以保持水温在 0℃左右,防止乙醚挥发。

3.2 用不同的方法提取牡丹皮挥发油的效果不一样,传统的水蒸气蒸馏操作所需时间较长,而且在水长时间共沸时,一些热敏物质易发生氧化、聚合等反应导致变性,此外,部分挥发性成分未能提取出来,导致挥发油收率较低。与之相比,乙醚超声萃取法极大地缩短了操作时间,且具有选择性高、溶剂消耗量少,成本低廉的优点,挥发油收率也明显提高,

适用于大规模推广应用。

【参考文献】

[1] 黄泰康.常用中药成分与药理手册 [M].北京:中国医药科技出版社,1998:1040~1045.  
 [2] 江苏新医学院.中药大辞典 [M].上海:上海科学技术出版社,1998:1127~1130.  
 [3] XU SJ, Yang L, Zeng X, *et al*. Characterization of compounds in the Chinese herbal drug *Murdarrpi* by liquid chromatography coupled to electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Rapid Commun in Mass Spectrom*, 2006, 20: 3275  
 [4] 陈晓蕾,袁劲松.水蒸气蒸馏法提取挥发油后新收油工艺的探讨 [J].湖南中医学院学报,1999,19(3):13.

[收稿日期] 2009-12-31  
 [修回日期] 2010-04-05