

# 常压 SO<sub>3</sub> 微热爆技术在丹皮酚提取中的应用

吴欢,汪水玲,姚日生\*,邓胜松,朱慧霞

(合肥工业大学食品与生物工程学院,安徽合肥 230601)

**摘要:**采用常压 SO<sub>3</sub> 微热爆技术对丹皮进行预处理,再经过水蒸气蒸馏提取丹皮酚,相比于仅水蒸气蒸馏提取丹皮酚的提取率提高了 13% 左右。利用元素分析和 HNMR 对提取的产物进行表征,证明该技术对丹皮酚的质量没有负效应;同时通过 SEM 对预处理前后的丹皮进行组织结构观察发现,微热爆技术使丹皮表皮结构脱落甚至内部的筛管破裂,从而有助于溶剂进入提取丹皮酚。对工艺参数进行优化得到最佳提取工艺:浸泡时间为 1 h、颗粒粒径为 0.85 mm、蒸馏时间为 2.5 h,此时,丹皮酚提取产率达到近 99%。

**关键词:**SO<sub>3</sub> 微热爆;丹皮;丹皮酚;水蒸气蒸馏;提取产率;优化

中图分类号:Q94

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)05-0182-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.05.037

## Application of SO<sub>3</sub> micro-thermal explosion technology in extraction of paeonol

WU Huan, WANG Shui-ling, YAO Ri-sheng\*, DENG Sheng-song, ZHU Hui-xia

(School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230601, China)

**Abstract:** Bark of peony tree is pretreated by atmospheric pressure SO<sub>3</sub> micro-thermal explosion technique, from which paeonol is obtained by steam distillation. The extraction yield of paeonol is about 13% higher than that by steam distillation without pretreatment. Characterization of the extracted products by means of elemental analysis and HNMR confirms that this technique has no negative effect on the quality of paeonol. The microstructure of peony tree bark before and after pretreatment is observed by SEM, and it is found that micro-thermal explosion technology causes the epidermal structure of peony tree bark to fall off and even breaks its inner screen, which is helpful for the solvent to enter the bark to extract paeonol. The process parameters are optimized as follows: the soaking time is 1 hour, the particle size is 0.85 mm, and the distillation time is 2.5 hours. Under optimal conditions, the extraction yield of paeonol approaches 99%.

**Key words:** SO<sub>3</sub> micro-thermal explosion; bark of peony tree; paeonol; steam distillation; extraction yield; optimization

丹皮酚具有镇静、降温、解热、镇痛、解痉等中枢抑制作用及抗动脉粥样硬化、利尿、抗溃疡等作用<sup>[1]</sup>,其分子式为 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>,按来源可分为化学合成和天然丹皮酚。天然丹皮酚多来自毛茛科植物牡丹干燥根皮,其主要分布在皮层纤维内侧,结构致密的细胞壁以及牡丹皮的表皮、纤维素层均是丹皮酚提取的主要障碍,致使其提取率不高<sup>[2]</sup>。

为了提高中药有效成分的收率,一些新技术、新方法应用于中药的提取。Rostami 等<sup>[3]</sup>利用纤维素酶等降解中药组织,以降低有效成分的扩散阻力,从而加速提取过程;但是,因酶的使用成本较高而未获得广泛应用。Dean 等<sup>[4]</sup>利用 CO<sub>2</sub> 超临界流体萃取技术有效提取了中药的成分且无溶剂残留,具有产率高、纯化高、速度快,物耗能耗低等优点,但是其只适用于提取亲脂性、分子质量小的物质,对分子质量

大、极性大的物质提取需大幅度提高萃取压力,且设备投资高,难以普及。Chen 等<sup>[5]</sup>利用超声波技术具有的提取时间短、温度较低、收率高等优点,以及超声波属于物理现象,整个提取过程不会发生任何化学反应,保持了中药原有的化学性质,常被作为一种辅助性的强化手段;但超声波的噪音较大,需要特殊的防护措施。原义涛等<sup>[6]</sup>通过秸秆预处理的蒸汽爆破技术使细胞破裂,形成多孔性,从而有利于中药或天然药物的后续提取,其应用领域有食品工业、生物基材料、化学品、环境保护、制药行业等,该技术设备易得、价格适中,但通常要在 160~180℃ 高温下进行,易致热敏性有效成分变性,其应用范围受到一定的限制。

常压 SO<sub>3</sub> 微热爆秸秆处理技术能够破坏秸秆细胞壁,从而有利于稀碱快速渗入稻秸秆内部,使得木

收稿日期:2020-06-22;修回日期:2021-03-17

作者简介:吴欢(1993-),女,硕士研究生,研究方向为中药提取以及中药渣的发酵应用,wuhuanmail@163.com;姚日生(1963-),男,博士,教授,研究方向为高分子药物化学与药物设计、生物酶工程及应用,通讯联系人,rishengyao@163.com。

质素的剥离效率显著提升。预处理是经空气稀释的 SO<sub>3</sub> 气体在常压和 50~75℃ 下与秸秆中的水反应生成硫酸放出的热原位破壁所致,植物表面形成了微孔或裂缝<sup>[8]</sup>。将其用于处理丹皮以提高丹皮酚的提取率和提取效率,并取得了预期的结果。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 材料

丹皮,购自安徽省亳州市中药材市场;硫酸、五氧化二磷等均为分析纯;甲醇为色谱级。

钨灯丝扫描电子显微镜, JSM-6490LV 型,日本电子制造生产;高效液相色谱仪, LC-16 型,岛津仪器(苏州)有限公司生产;元素分析仪, Vario EL c 型,德国 Elementar 生产;超导核磁共振波谱仪, VNMRS 600 型,美国安捷伦科技公司; SO<sub>3</sub> 微热爆设备;自制多功能罐<sup>[9]</sup>。

### 1.2 常压 SO<sub>3</sub> 微热爆预处理

将丹皮切成长度为 1~5 cm,称取 1 kg 丹皮原材料放入 50 L 中试加热反应罐中,通入五氧化二磷与浓硫酸反应得到经空气稀释后的 SO<sub>3</sub> 气体(质量分数为 0.5%),在常压、60℃ 下进行微热爆反应,反应罐转速为 5 r/min,整个微热爆反应持续 1 h。

经微热爆预处理后的丹皮与未经预处理的丹皮再进行粉碎处理。

### 1.3 丹皮酚的提取产率

取提取样品 0.01 g,用蒸馏水定容至 50 mL,按照文献[10]中所述的方法进行丹皮酚含量的测定并计算丹皮酚的提取收率。

### 1.4 丹皮酚的提取

#### 1.4.1 丹皮总丹皮酚含量测定

参照中国药典,精密称取丹皮粗粉 0.5 g,置具塞锥形瓶中,精密量取并加入甲醇 50 mL,密塞,称定质量,超声处理(功率为 300 W,频率为 50 kHz) 30 min,放冷,再称定质量,用甲醇补足减失的质量,摇匀,滤过,精密量取续滤液 1 mL,置于 10 mL 量瓶中,加甲醇稀释至刻度,摇匀,即得,进行液相检测。

#### 1.4.2 预处理前后丹皮的水蒸气蒸馏实验

参照文献[11]中报道的方法,分别称取未经处理的丹皮和微热爆预处理的丹皮各 10 g,放入 500 mL 三口烧瓶中,加蒸馏水 250 mL,浸泡 3 h,再进行水蒸气蒸馏 3 h,收集馏出物,放入 4℃ 冰箱静置过夜。用 0.45 μm 滤膜进行抽滤,在 30℃ 下干燥,得到样品称定质量,计算丹皮酚提取产率,每组

各进行 3 次平行实验。

## 2 实验结果与讨论

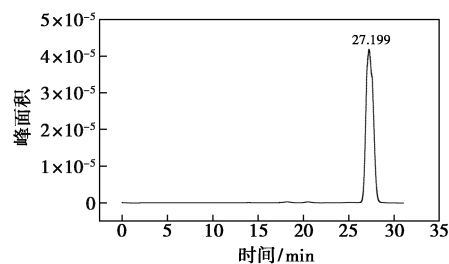
### 2.1 丹皮酚提取产率

微热爆预处理丹皮和丹皮直接蒸馏提取的丹皮酚的产率如表 1 所示。由表 1 中可以看出,微热爆预处理丹皮的丹皮酚提取产率达到 84.27%,比丹皮直接提取提高了 13%,说明常压 SO<sub>3</sub> 微热爆预处理有利于提高丹皮酚的提取产率。原位反应爆破使得扩散由曲变直,路径大幅度缩短,扩散速度显著增加。

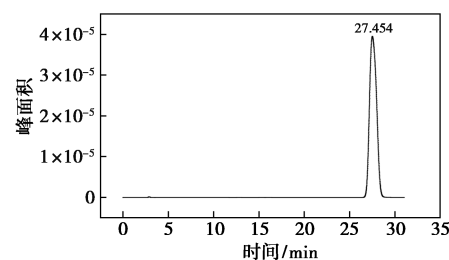
表 1 丹皮酚样品的纯度和提取产率

样品	液相纯度/%	提取产率/%
原丹皮提取的丹皮酚	(99.12±0.21)	(71.60±0.39)
微热爆丹皮提取的丹皮酚	(99.32±0.36)	(84.27±0.47)

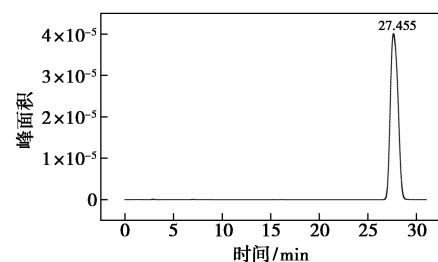
处理前后提取的丹皮酚与标准品的液相色谱图如图 1 所示,由图 1 中可以看出,其保留时间一致,且无其他杂峰,说明提取产物丹皮酚纯度较好。



(a) 丹皮酚标准品



(b) 原丹皮提取的丹皮酚



(c) SO<sub>3</sub> 微热爆预处理提取的丹皮酚

图 1 丹皮酚的液相色谱图

## 2.2 提取样品的表征

### 2.2.1 提取样品的元素分析

经  $\text{SO}_3$  微热爆反应后的丹皮中会残留少量硫酸,存在  $\text{SO}_3$  与丹皮酚发生磺化反应的可能。利用元素分析仪检测了样品的 C、H、N 和 S 4 种元素的质量分数,结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,样品各元素质量分数与丹皮酚标准品质量分数基本一致,其中微热爆后提取样品的 S 元素并未高于丹皮酚标准品,表明微热爆处理几乎不会对提取丹皮酚的质量有负面影响。

表 2 丹皮酚样品的元素质量分数

名称	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{H})/\%$	$w(\text{N})/\%$	$w(\text{S})/\%$
丹皮酚标准品	65.34	5.637	0.06	0.050
微热爆后提取的样品	64.87	5.641	0.10	0.039

### 2.2.2 提取样品的核磁共振分析

将微热爆后提取的样品进行核磁共振氢谱分析,如图 2 所示。由图 2 中可以看出,氘代 DMSO 溶解样品的核磁共振氢谱中共有 6 种不同化学位移的氢质子。其中  $\delta$  为 3.30 ppm 处是样品中残留水的特征峰, $\delta$  为 2.50 ppm 是氘代 DMSO 的峰。除此以外,通过图谱中的峰面积比值可以得出各氢质子数目比为:3:3:2:1:1。所以  $\delta$  为 12.76 ppm 处的单峰对应的是丹皮酚的酚羟基的氢, $\delta$  为 6~8.5 ppm 处对应苯环上的氢, $\delta$  为 3.84 ppm 处则为甲氧基的氢, $\delta$  为 2.56 ppm 处的峰对应的是与羰基相连的甲基的 3 个氢。将此化学位移值与丹皮酚标准品的各类质子的化学位移值范围(Ar—OH: $\delta$  10~16 ppm、Ar—H: $\delta$  6~8.5 ppm、O=C—CH<sub>3</sub>: $\delta$  1.5~3 ppm、—O—CH<sub>3</sub>: $\delta$  3~4 ppm)比对发现<sup>[12]</sup>,其与丹皮酚标准品相同,即  $\text{SO}_3$  微热爆预处理对丹皮酚的分子结构无影响,或者说  $\text{SO}_3$  几乎不与丹皮酚发生化学反应。可见  $\text{SO}_3$  微热爆预处理技术可以用于丹皮的前处理。

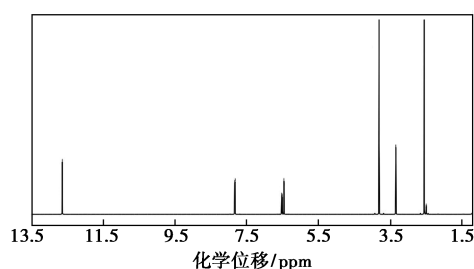


图 2 丹皮酚的核磁氢谱图

## 2.3 丹皮微热爆前后组织结构的研究

丹皮经微热爆处理后,其外观显得粗糙,并有一部分蓬松且粉末颜色较浅。微热爆前后丹皮组织结构变化情况如图 3 所示。

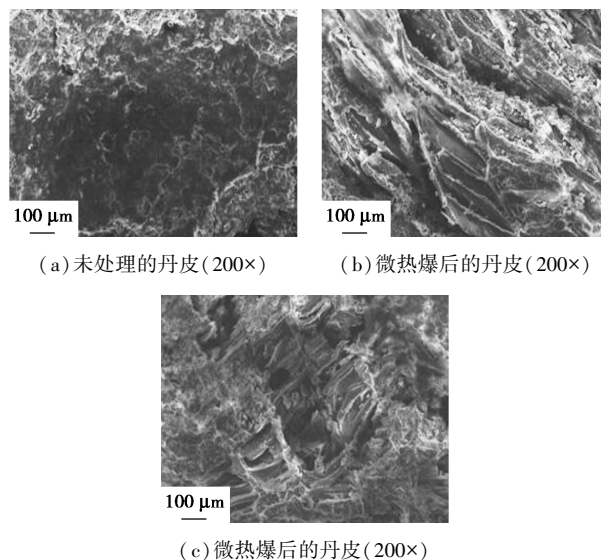


图 3 丹皮微热爆前后的电镜图

由图 3(a)中可以看出,未经微热爆处理的丹皮表面比较平滑致密。而由图 3(b)各图 3(c)中可以看出,经过微热爆处理的丹皮酚表面致密纤维结构被爆破甚至脱落,表面的孔增多,裸露出里面的筛管,甚至有的部分细胞壁被破坏,细胞明显破裂。表明  $\text{SO}_3$  能够扩散进入丹皮组织并能使细胞壁破裂,这与经微热爆处理的秸秆物理结构变化相似<sup>[6]</sup>。在后续提取过程中,由于微热爆后的丹皮组织结构遭到破坏,作为提取的主要障碍细胞壁破裂,传质阻力大大减少,使得丹皮酚与溶剂充分迅速接触、溶解、扩散,加快其传质速率,不仅提取产率得以提高,而且在较短时间内完成,提取产率增高。

## 2.4 微热爆丹皮蒸馏提取工艺的优化

### 2.4.1 浸泡时间的考察

大部分中药材都会经过干燥处理失去大量水分,细胞皱缩在一起,而有效成分在细胞内,因此需要通过溶剂浸泡使细胞恢复原来的形态,方便溶剂进入,从而提高提取产率。基于此对微热爆预处理后丹皮浸泡时间进行优化<sup>[14]</sup>,每次各进行 3 组平行实验,结果如图 4 所示。

由图 4 中可以看出,微热爆丹皮浸泡的最佳时间为 1 h,此时,丹皮酚产率为 88.33%。但是随着浸泡时间延长,丹皮酚产率随之下降,原因是水溶性丹皮多糖更多地溶出所致,随着水浸泡时间的延长,从丹皮细胞内释放出的多糖增多,颗粒表面及通道

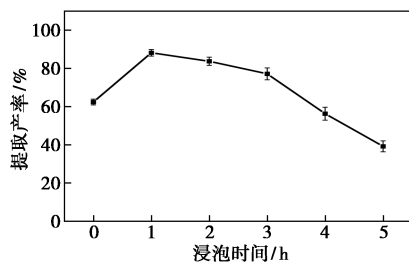


图4 浸泡时间对丹皮酚提取产率的影响

被多糖占据,从而阻碍丹皮酚扩散通道的堵塞,阻碍丹皮酚的提取。故提取丹皮酚的最佳浸泡时间为1 h。

#### 2.4.2 颗粒粒径的考察

丹皮的颗粒粒径会影响丹皮酚的提取产率<sup>[15]</sup>,因此对颗粒粒径进行考察,选用颗粒粒径分别为10、5、1.40、0.85、0.425、0.250、0.150 mm的丹皮先浸泡1 h,再进行水蒸气蒸馏提取,其他操作同1.4.2,测定丹皮酚提取产率,每次各进行3组平行实验,结果如表3所示。

表3 颗粒粒径对丹皮酚提取产率的影响

颗粒粒径/mm	10.00	5.00	1.40	0.85	0.43	0.25	0.15
提取产率/%	43.72	72.12	84.69	99.72	63.12	44.85	29.05

由表3中可以看出,随着颗粒粒径的减小,丹皮酚提取产率随之增加,当颗粒粒径为0.85 mm时,丹皮酚的提取产率最大,达到99.72%。随着颗粒粒径的变小,扩散路径缩短,比表面积同时增大,由Fick扩散定律可知,其扩散通量随之增大。在丹皮酚溶解扩散通道进入水相的同时,丹皮多糖也会溶胀溶解通过相同的通道进入水相。随着颗粒粒径进一步变小,丹皮酚的提取产率反而下降,原因是因为丹皮多糖溶胀进入扩散通道致使丹皮酚扩散受阻,从而降低了丹皮酚的提取产率。故选择最佳颗粒粒径为0.85 mm。

#### 2.4.3 蒸馏时间考察

水蒸气蒸馏时间不足会造成提取不完全,过长又浪费资源,因此对蒸馏时间进行优化,每次进行3组平行实验,结果如图5所示。

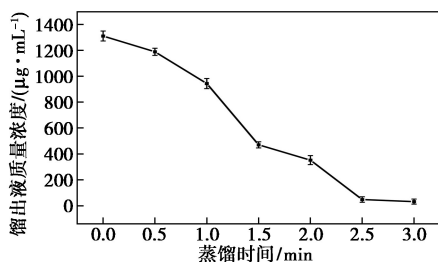


图5 不同蒸馏时间下馏出液的丹皮酚质量浓度

由图5中可以看出,随着蒸馏时间的延长,馏出液质量浓度随之下降。蒸馏时间为2.5 h之后馏出液的质量浓度保持不变,说明蒸馏提取基本完全,达到提取终点。故选取最优蒸馏时间为2.5 h。

### 3 结论

(1)常压SO<sub>3</sub>微热爆技术适用于植物的根、茎、皮、叶等多纤维植物,目前主要应用于对秸秆生物质的综合利用,取得了显著的成效。但在中草药有效成分的提取方面尚未见报道。试验证明丹皮经过微热爆处理比未经微热爆处理提取收率明显提高。

(2)采用微热爆预处理配合水蒸气蒸馏方法进行提取,整个预处理在常压、非高温下进行,不影响中药有效成分的结构及原水蒸气蒸馏提取工艺。

(3)针对预处理的丹皮的提取工艺进行条件优化,得到了最佳提取工艺和最高提取产率,即预处理丹皮粉碎过0.85 mm的筛子后浸泡1 h,再水蒸气蒸馏提取2.5 h,得到丹皮酚提取产率99%左右。

(4)常压SO<sub>3</sub>微热爆预处理技术投资少、操作简单。该技术在中草药有效成分提取的工业生产中有良好的发展前景。

### 参考文献

- [1] 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.
- [2] 张炎强,李湘洲,王贵武,等.细胞壁破碎技术对天然有效成分传质过程的强化[J].中成药,2008,30(4):585-587.
- [3] Rostami H, Gharibzadeh S M T. Cellulase-assisted extraction of polysaccharides from *Malva sylvestris*: Process optimization and potential functionalities[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 101: 196-206.
- [4] Dean J R, Liu B. Supercritical fluid extraction of Chinese herbal medicines: Investigation of extraction kinetics [J]. Phytochemical Analysis, 2015, 11(1): 1-6.
- [5] Chen T Q, Wu Y B, Wu J G, et al. Efficient extraction technology of antioxidant crude polysaccharides from *Ganoderma lucidum* (Lingzhi), ultrasonic-circulating extraction integrating with superfine-pulverization[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(1): 57-62.
- [6] 原义涛,陈洪章.蒸汽爆破技术在麻黄碱提取中的应用[J].中国药科大学学报,2005,36(5):33-36.
- [7] 姚日生,胡华佳,邓胜松,等.三氧化硫气体处理秸秆的方法. ZL200910116615.X[P]. 2009-04-22.

(下转第190页)

粒径,且粒径大小不均匀。随着不断向体系中加水,颗粒大、形状不规整的水滴不断地发生破碎,多重乳液中内部油相开始被排出,出现乳化剂分子与树脂界面张力大于乳化剂与水界面张力、曲率大于 0 的现象<sup>[14]</sup>。最终完全相反转,形成稳定的水包油相(O/W),即形成水性乳液。因此在相反转过程中,随着不断向体系中加入水,其转相过程:油包水相(W/O)→油包水包油(o/W/O)→水包油相(O/W)<sup>[15-17]</sup>,如图 5 所示。乳液的形成经历 2 次相界面的变换,最终形成稳定的乳液。

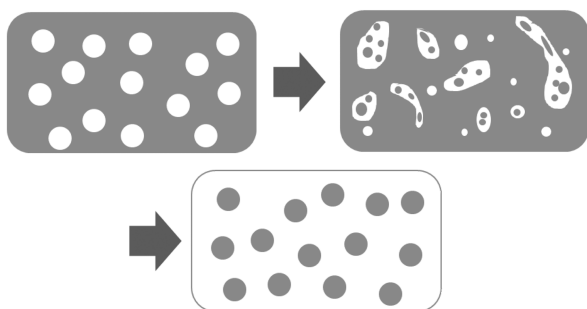


图 5 相反转机理图

## 4 结论

相反转法制备丙烯酸改性醇酸树脂乳液的适宜的乳化工艺为:乳化剂质量分数为 6%、DMF 加量为 5.3 g/(400 g 树脂)、乳化温度为 85℃、剪切速率为 5 000~7 000 r/min,此时,制备的乳液粒径小、稳定性好、乳液性能优良,且漆膜的性能超过国家标准。

## 参考文献

- [1] 朱琴,易昌凤,徐祖顺,等.水性醇酸树脂的合成及改性研究进展[J].中国涂料,2015,30:11-16.
- [2] 强志华,程相林,赵建宏,等.相反转法制备醇酸树脂乳液[J].涂料工业,2019,49(5):22-27.
- [3] 金永香,连海兰.环氧树脂的相反转乳化技术研究进展[J].涂料工业,2018,48(9):70-76.
- [4] 周子鹤,涂伟萍,杨卓如,等.丙烯酸改性醇酸树脂的研制[J].化学工程师,2000,1:5-7.
- [5] 刘国杰.醇酸树脂涂料[M].北京:化学工业出版社,2015:600-601.
- [6] 朱洪洲,田春玲,何丽红,等.非离子型水性环氧树脂乳液的研制及性能研究[J].化工新型材料,2016,(11):226-228.
- [7] 陈强.水性环氧乳液与水性固化剂的制备研究[D].天津:天津大学,2007.
- [8] Yang Z Z, Xu Y Z, Zhao D L, et al. Preparation of waterborne dispersions of epoxy resin by the phase-inversion emulsification technique. 2. Theoretical consideration of the phase-inversion process [J]. Colloid & Polymer Science, 2000, 278(11): 1103-1108.
- [9] 王进,杜宗良,李瑞霞,等.环氧树脂水基分散体系的相反转乳化[J].功能高分子学报,2000,13(2):141-144.
- [10] Isabel M, Noelia Z, Eric T, et al. Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 2. effect of the stirring intensity on the dynamic inversion frontier [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42: 57-61.
- [11] Perazzo A, Preziosi V, Guido S. Phase inversion emulsification: Current understanding and applications [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015, 222: 581-599.
- [12] Noelia Z, Eric T, Isabel M, et al. Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 1. effect of the water-to-oil ratio rate of change on the dynamic inversion frontier [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42: 50-56.
- [13] 杨振忠,赵得禄,许元泽,等.环氧树脂相反转乳化过程相态发展研究[J].高等学校化学学报,1999,5:809-813.
- [14] Strey R. Phase behavior and interfacial curvature in water-oil-surfactant systems [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 1996, 1: 402-41.
- [15] Eric T, Isabel M, Noelia Z, et al. Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 3. conditions for triggering the dynamic inversion and application to industrial processes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42: 4311-4318.
- [16] 程文,王宇,鲁锦伟.相反转工艺对环氧乳液稳定性的影响[J].电镀与涂饰,2017,36(18):976-980.
- [17] 周立新,叶楚平,杨卓如.影响环氧树脂 E-44 相反转乳化的因素[J].应用化学,2009,26(8):939-943. ■
- [8] Yao R S, Hu H J, Deng S S, et al. Structure and saccharification of rice straw pretreated with sulfur trioxide micro-thermal explosion collaborative dilutes alkali [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(10): 6340-6343.
- [9] 李风和.基于三氧化硫微热爆法预处理稻草秸秆的过程和优化研究[D].合肥:合肥工业大学,2012.
- [10] 黄丽丹,徐长卿.中丹皮酚含量测定方法研究[J].安徽医药,2008,12(7):599-600.
- [11] 高丽丽,朱文娟,罗晓健.水蒸气蒸馏法提取丹皮酚工艺研究[J].中国医学创新,2009,6(14):18-19.
- [12] 邵作敏.牡丹皮中丹皮酚提取工艺优化及药理作用的研究[D].合肥:安徽农业大学,2014.
- [13] 朱传喜.基于 SO<sub>3</sub> 微热爆预处理小麦秸秆的工艺及机理研究[D].合肥:合肥工业大学,2014.
- [14] 邵作敏,修效友,汪维云.牡丹皮中丹皮酚提取工艺优化研究[J].安徽农业大学学报,2015,42(2):299-304.
- [15] Malaka M S, Naidoo K, Kabuba J. Extraction of siphonochilus aethiopicus essential oil by steam distillation [J]. Chemical Engineering Communications, 2017, 204(7): 1-7. ■

(上接第 185 页)