

金银花精油及其与  $\beta$ -环糊精包合物的制备工艺研究

林玉环, 高昆, 况鹏群\*, 井文华, 王敏敏, 赵玉萍 (山东省鲁南中药材工程技术研究中心, 临沂大学, 山东临沂 276000)

**摘要** [目的] 优选金银花精油及其与  $\beta$ -环糊精包合物的制备工艺。[方法] 采用水蒸气蒸馏法制备金银花精油, 用 GC-MS 分析金银花精油的主体呈香成分及含量; 采用饱和水溶液法, 通过正交试验设计, 以金银花精油的包合率为指标, 考察金银花精油与  $\beta$ -环糊精的包合比例、包合温度、搅拌时间和烘干温度对金银花精油- $\beta$ -环糊精包合物制备工艺的影响。[结果] 水蒸气蒸馏法制备金银花精油的得率为 0.12%, 经 GC-MS 分析, 金银花精油的主体呈香成分为单萜和倍半萜类化合物, 占金银花精油含量的 75.30%, 其中, 金银花精油中芳樟醇及其衍生物含量大于 25.60%; 最佳金银花精油- $\beta$ -环糊精包合物制备工艺条件为金银花精油与  $\beta$ -环糊精的包合比例 1:10 (mL: g)、包合温度 60  $^{\circ}$ C、搅拌时间 3 h、烘干温度 45  $^{\circ}$ C, 在此最优条件下, 金银花精油的包合率为 68.95%。[结论] 水蒸气蒸馏法和饱和水溶液法可分别用于金银花精油及其与  $\beta$ -环糊精包合物的制备。

**关键词** 金银花精油; 水蒸气蒸馏法;  $\beta$ -环糊精; 包合物; 正交试验

**中图分类号** TQ461 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)05-0067-03

Study on the Preparation Processes of Honeysuckle Essential Oil and Its Inclusion Compound with  $\beta$ -cyclodextrin

LIN Yu-huan, GAO Kun, KUANG Peng-qun\* et al (Shandong Provincial Engineering Technology Research Center for Lunan Chinese Herbal Medicine, Linyi University, Linyi, Shandong 276000)

**Abstract** [Objective] To optimize the preparation processes for honeysuckle essential oil and its inclusion compound with  $\beta$ -cyclodextrin. [Method] Honeysuckle essential oil was prepared with steam distillation method, the composition and content of principal aroma components of the honeysuckle essential oil were analyzed with GC-MS. Honeysuckle essential oil- $\beta$ -cyclodextrin inclusion compound was prepared with saturated water solution method, and the inclusion rate of honeysuckle essential oil was used as evaluation index to investigate the influences of the proportion of honeysuckle essential oil and  $\beta$ -cyclodextrin, the inclusion temperature, the stirring time and the drying temperature on the preparation process of the inclusion compound with orthogonal test. [Result] The yield of honeysuckle essential oil prepared by steam distillation method was 0.12%, after analysis with GC-MS, the principal aroma components of the honeysuckle essential oil were monoterpenoids and sesquiterpenoids, and the total content of these two kinds of compounds was 75.30%. Among them, the content of linalool and its derivatives in honeysuckle essential oil was more than 25.60%. The optimum preparation process conditions for honeysuckle essential oil- $\beta$ -cyclodextrin inclusion compound were as follows: the proportion of honeysuckle essential oil and  $\beta$ -cyclodextrin was 1:10 (mL: g), the inclusion temperature was 60  $^{\circ}$ C, the stirring time was 3 h and the drying temperature was 45  $^{\circ}$ C. Under the optimum conditions, the inclusion rate of honeysuckle essential oil was 68.95%. [Conclusion] The steam distillation method and the saturated water solution method can be respectively used for the preparation of honeysuckle essential oil and its inclusion compound with  $\beta$ -cyclodextrin.

**Key words** Honeysuckle essential oil; Steam distillation method;  $\beta$ -cyclodextrin; Inclusion compound; Orthogonal test

金银花为忍冬科植物忍冬 (*Lonicera japonica* Thunb.) 的花蕾, 含有绿原酸、木樨草苷和金银花精油等多种天然活性成分, 具有清热解毒、凉散风热、抗菌、抗病毒、增强免疫及抗氧化等功效<sup>[1-2]</sup>, 是银黄颗粒、银黄口服液和柴黄口服液等多种制剂的主要配方成分<sup>[3-5]</sup>。金银花精油为金银花花蕾经亲脂性有机溶剂萃取、水蒸气蒸馏、超临界流体萃取或分子蒸馏等技术制备的淡黄色油状液体, 具有特异花香气味和抗真菌等功效<sup>[6]</sup>, 在中药制剂、食品、卷烟、香氛和日用化妆品中应用广泛。金银花精油极易挥发, 稳定性差, 严重限制了其应用。 $\beta$ -环糊精是由 7 个葡萄糖基以 1, 4-糖苷键连接而成的筒状分子, 具有环状中空圆筒形结构, 能够通过分子间的非共价键将客体分子包嵌在其空穴结构内形成包合物, 从而增加客体分子的稳定性、改善客体分子的溶解性, 并使液态的客体分子固态化<sup>[7-10]</sup>。因此, 将金银花精油制成  $\beta$ -环糊精包合物能够防止有效成分的快速挥发, 并使其固态化以便于广泛应用。笔者采用水蒸气蒸馏法制备金银花精油, 用 GC-MS 分析金银花精油成分和含量; 采用饱和水

溶液法制备金银花精油- $\beta$ -环糊精包合物, 并通过正交试验设计优化制备工艺。

## 1 材料与方法

## 1.1 材料

**1.1.1 原料与主要试剂。**金银花, 忍冬的鲜花蕾, 采摘自山东平邑县; 无水乙醇、 $\beta$ -环糊精、无水乙醚、无水硫酸钠, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甲醇, 色谱纯, 北京迪马科技有限公司; 去离子水; 其他所用试剂均为分析纯。

**1.1.2 主要仪器设备。**GZX-G KDM 型可调控温加热套, 山东鄞城华鲁电热器有限公司; 挥发油提取器, 泰兴市三爱思实验仪器厂; RE-200A 型旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂; GC6890-MSD5973 型气相色谱质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; CL-2 型恒温磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限公司; BCD-218L 低温冷藏冰箱, 中科美菱低温科技有限责任公司; SHZ-D 型循环水式多用真空泵, 巩义市英峪予华仪器厂; FC.101-2-S 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海博泰实验设备有限公司; ME-T 电子天平, Mettler Toledo 公司。

## 1.2 方法

**1.2.1 金银花精油的制备。**取 500 g 金银花新鲜花蕾置于 10 L 圆底烧瓶中, 加入 5 L 去离子水, 用水蒸气蒸馏法, 收集馏出液, 约 1 L; 将 35 g/L NaCl 加至馏出液中, 溶解, 静置 1 h,

**基金项目** 大学生创新创业训练计划项目 (201510452026); 山东省重点研发计划项目 (2015GNC110036)。

**作者简介** 林玉环 (1993—), 女, 山东平邑人, 本科生, 专业: 制药工程。  
\* 通讯作者, 博士, 从事天然活性成分的分离精制与微胶囊化技术研究。

**收稿日期** 2017-01-15

用等体积无水乙醚萃取,萃取液用无水硫酸钠干燥处理后,减压蒸馏得到淡黄色金银花精油,称重后置于5℃冰箱待用。

**1.2.2 金银花精油成分的测定。**色谱条件:色谱柱为HP-5 MS(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);初始温度为80℃,停留1 min,以5℃/min的升温速率升温至200℃;载气为氦气,流速为1.0 mL/min,进样口温度为250℃;分流比为50:1,进样量为0.1 μL。质谱条件:EI离子源,离子源温度230℃,电子能量为70 eV;质量扫描范围25~500 m/z,检索谱库为NIST05, Wiley。

**1.2.3 金银花精油-β-环糊精包合物的制备。**称取一定量金银花精油,溶解于少量无水乙醇中,在一定温度下慢速滴至100 mL相同温度的β-环糊精饱和溶液中,300 r/min恒温搅拌一定时间后,取出冷却至室温,5℃冰箱中静置12 h,过滤,用少量无水乙醇快速洗涤沉淀,收集滤饼。将β-环糊精包合金银花精油形成的滤饼经一定温度烘干至恒重,得到金银花精油-β-环糊精包合物的干燥粉末,保存于5℃冰箱待用。

**1.2.4 金银花精油包合率的测定。**准确称取5 g的金银花精油-β-环糊精包合物,置于250 mL的圆底烧瓶中,加入150 mL去离子水,连接挥发油提取器,水蒸气蒸馏法提取2 h以上至金银花精油油量不再增加,停止蒸馏。冷却至室温后,读取金银花精油回收量,计算金银花精油的包合率:金银花精油包合率=包合物中金银花精油回收量(mL)/金银花精油加入量(mL) × 100%。

## 2 结果与分析

**2.1 金银花精油的制备** 采用水蒸气蒸馏法结合无水乙醚萃取制备金银花精油,所得金银花精油为具有金银花特异香气的浅黄色油状液体,金银花精油的提取率为0.12%。所得金银花精油保存于低温(5℃)冰箱中,经金银花精油储存稳定性考察,发现随着储存时间的延长,金银花精油颜色逐渐变深,因此,制备得到的金银花精油应尽快使用或制备成金银花精油-β-环糊精包合物,以提高金银花精油的储存稳定性。王国亮等<sup>[11]</sup>采用水蒸气蒸馏法从豫北平原栽培的金银花新鲜花蕾中提取获得了金银花精油,该精油为气味芬芳的浅黄色油状液体,且存放后颜色逐渐变深。狄留庆等<sup>[12]</sup>分别采用水蒸气蒸馏法和超临界CO<sub>2</sub>萃取法从金银花干燥花蕾中提取获得了金银花精油,提取率分别为0.82%和1.92%。张军等<sup>[13]</sup>采用超临界CO<sub>2</sub>萃取法结合分子蒸馏法从金银花花蕾中提取并精制获得了金银花精油,总提取率为0.56%。因此,水蒸气蒸馏法和超临界CO<sub>2</sub>萃取法均可应用于金银花精油的提取,虽然水蒸气蒸馏法金银花精油提取率较低,但超临界CO<sub>2</sub>萃取法对提取设备要求较高,且制备成本较高。因此,水蒸气蒸馏法较常用于金银花精油的制备,且较适合工业化生产。

**2.2 金银花精油成分的测定** 从GC-MS分析数据可知,金银花精油中的主要成分按照含量高低依次为芳樟醇、环氧芳樟醇、香叶醇、α-萜品醇、乙基环己烷、α-可巴烯、芳樟醇

丙酯、丁香酚、橙花醇、香橙烯、香茅醇、橙花醇乙酯、薄荷醇、香叶醇乙酯、α-月桂烯、δ-杜松烯等化合物,主要为单萜和倍半萜类化合物,且该2类化合物占金银花精油含量的75.30%,其中,金银花精油中芳樟醇及其衍生物含量大于25.60%。王国亮等<sup>[11]</sup>采用GC-MS分析豫北平原栽培的金银花新鲜花蕾中提取获得的金银花精油成分,发现金银花精油中的主要成分为单萜和倍半萜类化合物,且该2类成分占金银花精油含量的81.66%,其中,金银花精油中芳樟醇及其衍生物含量大于45.50%。张军等<sup>[13]</sup>采用GC-MS分析山东平邑栽培的金银花花蕾中提取获得的金银花精油成分,发现金银花精油中的主要成分为芳樟醇、环氧芳樟醇、顺-3-己烯醇、α-萜品醇、戊二酸二丁酯、香叶醇、金合欢醇和对甲氧羰基苯甲醛等化合物,其中,金银花精油中芳樟醇及其衍生物含量大于27.4%。张玲等<sup>[14]</sup>采用GC-MS分析山东平邑县郑城乡栽培的金银花新鲜花蕾中提取获得的金银花精油成分,发现金银花精油中的主要成分为α-可巴烯、芳樟醇、芳樟醇丙酯、乙基环己烷、香叶醇、δ-杜松烯、香茅醇、香橙烯、橙花醇乙酯等化合物,其中,金银花精油中芳樟醇及其衍生物含量大于25.40%。

**2.3 金银花精油-β-环糊精包合物的制备** 植物精油-β-环糊精包合物的制备方法主要有研磨法、液-液法、饱和水溶液法等,其中饱和水溶液法应用较多,且比较适合工业化生产,该研究采用该方法制备金银花精油-β-环糊精包合物。通过分析预试验结果,以金银花精油包合率为考察指标,选择金银花精油与β-环糊精的包合比例、包合温度、搅拌时间和烘干温度为考察因素,通过L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交表设计正交试验优化金银花精油-β-环糊精包合物的制备工艺。因素水平设计见表1。

表1 β-环糊精包合金银花精油正交试验因素水平

Table 1 Factor and level of orthogonal test for honeysuckle essential oil and its inclusion compound with β-cyclodextrin

| 水平<br>Level | 因素 Factor                                           |                                       |                               |                                    |
|-------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
|             | 包合比例(精油:β-环糊精)(A)<br>Inclusion proportion<br>(mL:g) | 包合温度(B)<br>Inclusion temperature<br>℃ | 搅拌时间(C)<br>Stirring time<br>h | 烘干温度(D)<br>Drying temperature<br>℃ |
| 1           | 1:8                                                 | 50                                    | 1                             | 45                                 |
| 2           | 1:10                                                | 60                                    | 2                             | 55                                 |
| 3           | 1:12                                                | 70                                    | 3                             | 65                                 |

**2.3.1 正交试验结果。**正交试验结果见表2,从表2中数据可知, $R_D > R_A > R_C > R_B$ ,表明影响金银花精油包合率的因素依次为D、A、C、B,即烘干温度对金银花精油包合率影响最大,其次为金银花精油与β-环糊精的包合比例、搅拌时间,而包合温度影响最小。从表2中数据还可知,因素A, $k_2 > k_1 > k_3$ ;因素B, $k_2 > k_3 > k_1$ ;因素C, $k_3 > k_2 > k_1$ ;因素D, $k_1 > k_2 > k_3$ ;表明最佳金银花精油-β-环糊精包合物制备工艺条件为A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>1</sub>,即金银花精油与β-环糊精的包合比例为1:10、包合温度为60℃、搅拌时间为3 h、烘干温度为45℃,在此最优条件下,金银花精油的包合率为68.95%。

表 2  $\beta$ -环糊精包合金银花精油的正交试验设计及结果Table 2 The orthogonal test design and results of honeysuckle essential oil and its inclusion compound with  $\beta$ -cyclodextrin

| 试验号<br>Test<br>No. | 因素 Factor |       |       |       | 包合率<br>Inclusion<br>rate//% |
|--------------------|-----------|-------|-------|-------|-----------------------------|
|                    | A         | B     | C     | D     |                             |
| 1                  | 1         | 1     | 1     | 1     | 60.15                       |
| 2                  | 1         | 2     | 2     | 2     | 56.36                       |
| 3                  | 1         | 3     | 3     | 3     | 51.32                       |
| 4                  | 2         | 1     | 2     | 3     | 48.35                       |
| 5                  | 2         | 2     | 3     | 1     | 68.95                       |
| 6                  | 2         | 3     | 1     | 2     | 55.80                       |
| 7                  | 3         | 1     | 3     | 2     | 52.17                       |
| 8                  | 3         | 2     | 1     | 3     | 45.76                       |
| 9                  | 3         | 3     | 2     | 1     | 58.38                       |
| $k_1$              | 55.94     | 53.56 | 53.90 | 62.49 |                             |
| $k_2$              | 57.70     | 57.02 | 54.36 | 54.78 |                             |
| $k_3$              | 52.10     | 55.17 | 57.48 | 48.48 |                             |
| R                  | 5.60      | 3.46  | 3.58  | 14.01 |                             |

2.3.2 验证性试验结果。按照“2.3.1”中的最佳金银花精油- $\beta$ -环糊精包合物制备工艺条件进行验证性试验,制备得到3批金银花精油- $\beta$ -环糊精包合物。通过测定,3批产品的金银花精油包合率分别为67.45%、68.02%、69.15%,均与正交设计试验中的金银花精油包合率最大值68.95%相当,且该3批产品的金银花精油包合率RSD值仅为1.27%,表明该最佳金银花精油- $\beta$ -环糊精包合物制备工艺稳定性较高。

### 3 结论

该研究采用水蒸气蒸馏法和饱和水溶液法分别制备了金银花精油和金银花精油- $\beta$ -环糊精包合物。水蒸气蒸馏法制备金银花精油的得率为0.12%,经GC-MS分析,金银花精油的主体呈香成分为芳樟醇、环氧芳樟醇、香叶醇、 $\alpha$ -萜品醇、乙基环己烷、 $\alpha$ -可巴烯、芳樟醇丙酯、丁香酚、橙花醇、香橙烯、香茅醇、橙花醇乙酯、薄荷醇、香叶醇乙酯、 $\alpha$ -月桂烯、 $\delta$ -杜松烯等单萜和倍半萜类化合物,且该2类化合物占金银花精油含量的75.30%,其中,金银花精油中芳樟醇及其衍生物含量大于25.60%。以金银花精油的包合率为考察指标,对制备过程中的主要影响因素进行了考察,结果表明,

最佳金银花精油- $\beta$ -环糊精包合物制备工艺条件为金银花精油与 $\beta$ -环糊精的包合比例1:10(mL:g)、包合温度60℃、搅拌时间3h、烘干温度45℃,影响最大的因素为金银花精油- $\beta$ -环糊精包合物烘干温度;最优条件下,金银花精油的包合率为68.95%。

水蒸气蒸馏法和饱和水溶液法均简便易行,适合工业化生产。水蒸气蒸馏法制备得到的金银花精油颜色为微黄色,澄清、透亮,具有金银花特异的花香气味,适用于中药制剂、食品、卷烟、香氛和日用化妆品中。饱和水溶液法可有效制备金银花精油- $\beta$ -环糊精包合物,该包合物具有淡淡的金银花精油香气,金银花精油的包合率可达68.95%,通过该制备工艺,显著降低了金银花精油的挥发速率,提高了金银花精油的稳定性,并使液态的金银花精油实现了固态化,从而便于其广泛应用。

### 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:第1部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:221.
- [2] 张小娜,董杰,周衍晶,等. 忍冬属药材药效成分及药理作用研究进展[J]. 中国药理学通报,2014,30(8):1049-1054.
- [3] 汪艳. 含金银花成分中成药临床应用调查[J]. 浙江中西医结合杂志,2009,19(3):179.
- [4] 刘嘉坤,尹传贵. 金银花研究应用新进展[M]. 北京:人民卫生出版社,2012.
- [5] 李琳,王俊英,曹广才. 药用植物金银花[M]. 北京:中国农业科学技术出版社,2012.
- [6] RAHMAN A, AL-REZA S M, SIDDIQUI S A, et al. Antifungal potential of essential oil and ethanol extracts of *Lonicera japonica* Thunb. against dermatophytes[J]. Excli journal, 2014, 13:427-436.
- [7] 何仲贵. 环糊精包合物技术[M]. 北京:人民卫生出版社,2008.
- [8] 李姝静,胡杰. 环糊精构筑超分子体系基础及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2014.
- [9] 何媛,王四旺,吴红. 桉油 $\beta$ -环糊精包合物的制备与鉴定[J]. 中国药房,2006,17(4):255-258.
- [10] 杨波,杨光,李代禧,等. 苯乙醇香精与 $\beta$ -环糊精包合物的制备工艺研究[J]. 食品工业科技,2007,28(1):210-212.
- [11] 王国亮,朱信强,王金凤,等. 豫北平原栽培金银花精油化学成分分析[J]. 中国中药杂志,1992,17(5):268-269.
- [12] 狄留庆,蔡宝昌,李伟东,等. 金银花挥发性成分的GC-MS分析[J]. 中药材,2003,26(7):491-492.
- [13] 张军,赵光莉,庄桂东,等. SFE-MD技术分离提纯金银花挥发油及其成分分析[J]. 精细化工,2008,25(1):49-53.
- [14] 张玲,彭广芳,时延增,等. 山东金银花鲜花挥发油化学成分的研究[J]. 中国现代应用药学,1998,15(1):18-19.
- [15] 王新惠,刘达玉,肖龙泉,等. 竹笋香辣酱护色保脆工艺的研究[J]. 食品科技,2016,41(9):117-119.
- [16] 尹爽,王修俊,刘佳慧,等. 复合保脆剂对腌制大白菜脆度的影响研究[J]. 食品科技,2016,41(7):266-270.
- [17] 范民,吴玉琼,洪志方,等. 即食型调味裙带菜的保脆工艺研究[J]. 食品科学技术学报,2013,31(5):71-75.
- [18] 董刚,干信,姚晓玲,等. 海藻酸钠-氯化钙复合蔬菜罐头保脆剂的研究[J]. 食品科学,1992,13(12):1-4.
- [19] SALDANA G, MEYER R. Effects of added calcium on texture and quality of canned *Jalapeno* peppers[J]. Journal of food science, 1981, 46(5):1518-1520.
- [20] 贾利容,谭敏,赵志峰,等. 黑木耳软化机理及护脆方法研究[J]. 食品科学,2008,29(2):120-125.
- [21] 周鹏,俞中. 应用果胶甲基酯酶改善番茄酱的粘度[J]. 食品工业科技,2003,24(5):29-30.
- [22] 张晓. 芹菜泡菜的盐渍及发酵新技术研究[D]. 长沙:湖南农业大学,2013.
- [23] 张慧娟,潘见,惠爱玲,等. 高压浸渍果胶酶与 $\text{Ca}^{2+}$ 的软灌装油桃保脆研究[J]. 食品工业科技,2014(9):316-323.
- [24] DEKKER M, DEKKERS E, JASPER A, et al. Predictive modelling of vegetable firmness after thermal pre-treatments and steaming[J]. Innovative food science and emerging technologies, 2014, 25:14-18.
- [25] 乐毅,刘学文. 白萝卜泡菜的保脆工艺研究[J]. 食品与发酵科技, 2010, 47(2):79-81.
- [26] 汪欣,汪立平,吴正钧,等. 前处理方式对预腌萝卜果胶酶活性和脆度的影响[J]. 食品工业科技,2012,33(20):219-222.

(上接第66页)