

要求($0.5 < K < 2$), 但叔丁基甲醚-乙腈-水体系在固定相中加入保留酸, 同时在流动相中加入洗脱碱, 利用 pH 值的突变来分离生物碱, 其收集液中目标组分成分盐, 后处理步骤繁琐, 且易引入其他杂质; 氯仿-甲醇-水体系用于分离马钱子生物碱易产生严重的乳化现象; 而正己烷-乙酸乙酯-甲醇-水体系为高速逆流色谱常用的溶剂体系, 国内外尚未见文献报道将其应用于马钱子生物碱的分离制备。本课题组经比较研究后选择该方法, 不仅所使用的有机溶剂均易挥发, 后处理简便, 且规模分离所得去土的宁马钱子生物碱组分适用于后续药效毒理实验及制剂的制备。

REFERENCES

- [1] XU L J, WEI S C, LU F E, et al. Comparison of effects of

several portions derived from Semen Strychni on experimental arthritis [J]. J Tongji Med Univ(同济医科大学学报), 2001, 30(6): 564-565.

- [2] ZOU J G, XU X L, LIU Y Y. Ultrasonic-assisted extraction of alkaloids from Semen Strychni by response surface analysis [J]. Sci Food(食品科学), 2009, 30(6): 111-114.
[3] ZOU J G, LIU F, XU X L, et al. Optimization of microwave-assisted extraction of total alkaloids from Semen Strychni [J]. Sci Food(食品科学), 2010, 31(8): 116-119.
[4] LI H, XU Z S, CHEN Z P, et al. Orthogonal test for optimizing the brucine extraction process [J]. J Nanjing Univ Tradit Chin Med(南京中医药大学学报), 2009, 25(6): 446-447.
[5] QI Y, CHEN J, CAI B C, et al. Strychnos alkaloid extraction and purification processes and study of anti-tumor [J]. Chin Tradit Pat Med(中成药), 2010, 32(3): 405-408.
[6] LI H, LIU X, CAI H, et al. Separation and purification of brucine and strychnine from *Strychnos nux-vomica* L. by pH-zone-refining counter-current chromatography [J]. Chin J Anal Chem(分析化学), 2010, 38(12): 1703-1707.

收稿日期: 2012-03-02

不同干燥方法对鸡蛋花挥发油化学成分的影响

张璐, 张斌, 陈飞龙* (南方医科大学中医药学院, 广州 510515)

摘要: 目的 对比鸡蛋花不同干燥方法对其挥发油成分的影响。方法 采用水蒸汽蒸馏法进行挥发油提取, 并用气相色谱质谱联用技术对挥发油进行了分离和鉴定, 采用面积归一化法确定各成分的相对百分含量。结果 挥发油提取率: 鲜品 0.15%、阴干 0.05%、晒干 0.02%。气相色谱鉴定出 58 种成分, 最后确定 28 种, 主要为橙花叔醇、金合欢醛、苯甲酸苄酯、水杨酸苯甲酯、苯甲酸香叶酯、橙花基芳樟醇异构体、 α -异戊酸松油酯等。结论 鸡蛋花的干燥方法阴干优于晒干, 既保存了挥发油的含量也降低了毒性成分。鸡蛋花挥发油易受日照、温度、放置时间的影响, 因此加工过程中应严格按照规范操作。

关键词: 鸡蛋花; 干燥; 挥发油; 气相色谱质谱联用

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1007-7693(2012)12-1097-04

Effects of Different Drying Methods on the Components of Essential Oil in *Plumeria Rubra* var. *Actifolia*

ZHANG Lu, ZHANG Bin, CHEN Feilong* (College of Traditional Chinese Medicine, Southern Medical University, Guangzhou 510515, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To evaluate the effects of different drying methods on the essential oil from *Plumeria rubra* L. var. *actifolia* Bailey. **METHODS** To extract the essential oil by steam distillation, separate and identify by GC-MS. The relative contents in percentage were calculated with area normalization method. **RESULTS** Essential oil extraction rates were 0.15%, 0.05% and 0.02% for fresh, drying in the shade and drying in the sun samples, respectively. In 58 substances, 28 were identified from *Plumeria rubra* L. var. *actifolia* Bailey, such as d-nerolidol, farnesol, benzyl benzoate, geranyl benzoate, neryl linalool isomer and α -terpinyl isovalerate. **CONCLUSION** The *Plumeria rubra* L. var. *actifolia* Bailey drying in the shade is better than drying in the sun. It is favorable to keep the content of the essential oil and reduce toxicity. The essential oil of *Plumeria rubra* L. var. *actifolia* Bailey is easily affected by sunshine, temperature and storage time. Standard operation is very important in production.

作者简介: 张璐, 女, 实验师 Tel: (020)61648264
(020)62789112 E-mail: 11195719@163.com

E-mail: ulgnahz@163.com

*通信作者: 陈飞龙, 男, 硕士, 实验师 Tel:

KEY WORDS: *Plumeria rubra* L. var. *actifolia* Bailey; drying methods; essential oil; GC-MS

南北朝时期的《雷公炮炙论》是我国第一部炮制专著。书中记载各种炮制方法，其中对药材干燥方法有详细的规定^[1]。阴干是将药材放置或悬挂在通风的室内或荫棚下，避免阳光直射，使水分在空气中自然蒸发而干燥，主要适用于含挥发性成分的花类、叶类及草类药材。晒干是利用阳光直接照射至干。日光中含有大量热能和光能，药物吸收后不仅挥发油逸散、分解，还可引起变色等异变现象。含挥发油的花类药材、受日光照射后色泽和有效成分易变色变质，疗效也因此下降。鸡蛋花是夹竹桃科鸡蛋花属鸡蛋花(*Plumeria rubra* L. var. *actifolia* Bailey)的干燥花朵，鸡蛋花的挥发油极其芳香，芳香醇、香叶醇、苦橙油醇、香叶酯是香气的主要成分^[2-3]，可提取香精作高级化妆品、香皂和食品添加剂。鸡蛋花有清热利湿、润肺止咳、消暑解毒的功效，可治湿热下痢、里急后重。鸡蛋花香气袭人，市场上鸡蛋花药材均以晒干入药，但对其鲜品及阴干品挥发油含量比较没有报道。本实验采用 GC-MS，对鸡蛋花不同干燥品中挥发油进行测定，明确了鸡蛋花的炮制方法，为临床合理用药提供了理论依据。

1 仪器与试药

HP6890/5973 GC-MS 联用仪(美国 Agilent 公司); BP-110S 电子分析天平(德国赛多利斯); 水蒸气挥发油测定器(天津玻璃仪器厂); 乙醚、乙酸乙酯试剂为分析纯; 鸡蛋花于 2011 年 10 月采自广州南方医科大学内鸡蛋花树，经南方医科大学中医药学院中药鉴定教研室陈兴兴副教授鉴定为夹竹桃科鸡蛋花属植物鸡蛋花(*Plumeria rubra* L. var. *actifolia* Bailey)的花。

2 方法与结果

2.1 供试品的制备

取鸡蛋花鲜品 3 份，每份 100 g，分别按《中药饮片炮制规范》要求将鸡蛋花阴干和晒干，鲜品：取鲜品 100 g 存于冰箱 5℃ 下备用。阴干品：将鲜品 100 g 放置于室内阴凉处，温度在 20℃ 为宜，利用送风设备吹去水分时时翻动使其干燥，约 1 d，即得，存于冰箱 5℃ 下备用。晒干品：将鲜品 100 g 放置在日光下照射时时翻动，待太阳下山收集筛去沙土，即得，存于冰箱 5℃ 下备用。将鲜品、阴干品、晒干品分别按照中国药典 2010

年版药典一部附录 XD 挥发油测定法甲法提取挥发油，提取时间均为 5 h。所得黄色油状挥发油至蒸发皿中加入适量无水硫酸钠干燥后加入乙酸乙酯 10 mL 拌匀，倾出乙酸乙酯液挥干，测得率。分别取 100 μL 挥发油，用乙酸乙酯稀释至 1 mL，待测^[4]。结果见表 1。

表 1 鸡蛋花挥发油含量

Tab 1 The content of *Plumeria rubra* var. *actifolia* essential oil

样 品	提取总量/g	挥发油量/g	挥发油含量/%
鲜 品	100.27	0.150 4	0.15
阴干品	100.13	0.052 4	0.05
晒干品	100.07	0.021 6	0.02

2.2 挥发油的 GC-MS 定性分析^[5]

2.2.1 色谱条件 进样量：1.0 μL；进样口温度：250℃；进样口分流比：50：1；载气：氦气。色谱柱：DB-5MS 毛细石英管柱(30 m×250 μm×0.25 μm)；柱流速：1.0 mL·min⁻¹，平均线速 37 cm·s⁻¹；升温程序：初始温度 80℃，以 10℃·min⁻¹升至 150℃，再以 2.5℃·min⁻¹升至 250℃，保持 8 min，共计 55 min。

2.2.2 质谱条件 MS 电离能量：70 eV；电子倍增管电压：1 847 V；离子源温度：230℃；四极杆温度 150℃；质量扫描范围：30~550。样品 TIC 质谱图见图 1。

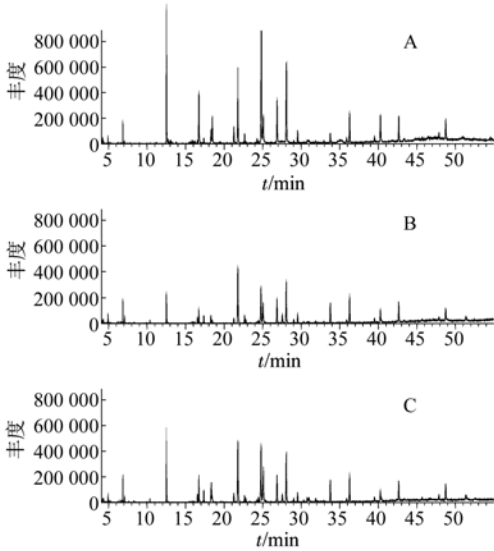


图 1 鸡蛋花不同干燥方法挥发油的总离子流色谱图
A-鲜品; B-晒干品; C-阴干品

Fig 1 The total ion chromatogram of essential oil in *Plumeria rubra* var. *actifolia* dried by different methods
A-fresh products; B-dried products; C-shade products

2.3 结果

不同鸡蛋花炮制品挥发油的含量为 0.02%~0.15%，挥发油含量随日照、温度及放置时间的影响而发生了变化。仪器根据峰面积归一化法计算生成各化合物的相对百分含量。使用 Wiley275、NIST05 数据库对积分的色谱峰进行自动及人工检索，并参考相关文献资料，最后鉴定了 28 种化学成分。其主要成分分别为橙花叔醇、金合欢醛、苯甲酸苄酯、水杨酸苯甲酯、苯甲酸香叶酯、橙花基芳樟醇异构体、 α -异戊酸松油酯等。不同干燥方法鸡蛋花挥发油含量及主要成分相对百分含量见表 2 和表 3。

表 3 不同干燥方法鸡蛋花挥发油化学成分比较

Tab 3 Comparison of essential oil components in *Plumeria rubravar actifolia* dried by different methods

编号	化合物名称	分子式	分子量	保留时间/ min	相对百分含量/%		
					鲜品	阴干品	晒干品
1	苯甲醇	C ₇ H ₈ O	108	4.242	0.21	0.11	0.28
2	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	4.920	1.38	0.69	0.43
3	反式香叶醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	6.848	1.06	1.61	2.06
4	橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	12.522	8.32	5.78	4.45
5	(2Z, 6E)-金合欢醛	C ₁₅ H ₂₄ O	220	16.529	0.30	1.03	0.89
6	金合欢醛	C ₁₅ H ₂₆ O	222	16.720	6.68	4.65	2.55
7	E,E-金合欢醛	C ₁₅ H ₂₄ O	220	17.353	0.59	1.76	1.51
8	十四烷酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	18.385	1.99	3.98	1.76
9	苯甲酸苄酯	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212	18.451	3.63	1.05	0.81
10	苯甲酸苯乙酯	C ₁₅ H ₁₄ O ₂	226	21.253	2.07	1.60	1.14
11	水杨酸苯甲酯	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	228	21.776	6.91	12.57	14.67
12	十九烷	C ₁₉ H ₄₀	268	22.651	1.04	0.95	1.50
13	异植醇	C ₂₀ H ₄₀ O	296	24.264	0.60	0.40	
14	苯甲酸香叶酯	C ₁₇ H ₂₂ O ₂	258	24.831	17.49	11.28	9.46
15	十六酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	25.145	5.13	7.78	6.46
16	橙花基芳樟醇异构体	C ₂₀ H ₃₄ O	290	26.864	6.10	5.29	6.10
17	α -异戊酸松油酯	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238	28.083	12.15	9.22	10.32
18	二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	296	29.538	1.62	1.58	1.92
19	亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	30.812	0.59	1.03	
20	油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	31.048	0.55	1.32	
21	顺式二环[10.8.0]二十烷	C ₂₀ H ₃₈	278	33.781	1.31	3.86	4.84
22	(E)-3-二十烯	C ₂₀ H ₄₀	280	35.886	0.73	0.85	0.93
23	二十三烷	C ₂₃ H ₄₈	324	36.292	3.98	4.28	6.01
24	二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	338	39.506	0.75	0.75	1.07
25	苯甲酸[(E,E)-3,7,11-三甲基-2,6,10-十二烷三烯基]酯	C ₂₂ H ₃₀ O ₂	326	40.263	4.40	1.96	2.55
26	二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	352	42.659	3.67	3.57	4.78
27	二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	366	45.675	0.43	0.41	
28	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	380	48.740	2.95	3.34	4.17

表 2 不同干燥方法鸡蛋花挥发油含量及主要成分相对百分含量

Tab 2 Essential oil content and relative contents of main component in *Plumeria rubravar actifolia* dried by different methods

主要成分	鲜品/%	阴干品/%	晒干品/%
橙花叔醇	8.32	5.78	4.45
金合欢醛	6.68	4.65	2.55
苯甲酸苄酯	3.63	1.05	0.81
水杨酸苯甲酯	6.91	12.57	14.67
苯甲酸香叶酯	17.49	11.28	9.46
橙花基芳樟醇异构体	6.10	6.10	5.29
α -异戊酸松油酯	12.15	10.32	9.22

3 讨论

本实验不同干燥方法下挥发油含量与成分的比较,发现挥发油在不同温度、湿度及放置时间下,其挥发油主要成分变化很大,这为鸡蛋花炮制规范化提供了理论依据。芳樟醇、反式香叶醇、橙花叔醇、金合欢醛、苯甲酸香叶酯这些均为挥发油中的芳香成分^[6],在阳光照射和空气中暴露易导致损失,而橙花基芳樟醇异构体的变化则不明显。如果进行香精成分提取需用鲜品,可增加挥发油得率。

十六酸又叫棕榈酸,是一种饱和高级脂肪酸,无色、无味的蜡状固体,广泛存在于自然界中,用于制造蜡烛、肥皂、金属皂、润滑脂、合成洗涤剂、软化剂等^[7]。十六酸由棕榈油水解和分离不饱和脂肪酸后经重结晶而得^[8]。棕榈油是一类脂肪酸的混合物,大量存在于植物的皮部、叶部、花部中。本实验表明棕榈酸的含量随放置时间增长而增加。初步分析为鸡蛋花中存在棕榈油在光照、氧气影响下分解成棕榈酸所致。

苯甲醇是最简单的芳香醇之一,在自然界主要存在于香精油中,其不良反应大,有溶血作用并能引起中枢神经系统毒性,可导致头晕、头痛、软弱疲乏、视力模糊、恶心呕吐、记忆力减退、步态不稳和手足发麻。经过阴干的鸡蛋花可以大大减少苯甲醇的含量,消除毒性,保证了用药安全。

亚油酸在医药上可用于治疗血脂过高和动脉硬化等症,使用过量对人皮肤有刺激作用,摄入可引起恶心和呕吐。亚油酸在空气中易发生自氧化,阴干的鸡蛋花中没有测到亚油酸,说明阴干品可使鸡蛋花毒性成分降低。

REFERENCES

- [1] GONG Q F. Chinese Traditional Medicine Firing(中药炮制学) [M]. Beijing: China Press of Traditional Chinese Medicine, 2006: 4-5.
- [2] HUANG M Y, ZHOU G X, JIN Q X, et al. The constituents of volatile oil from *Plumeria rubra* L. var. *acutifolia* Bailey [J]. J Anhui Tradit Chin Med Coll(安徽中医学院学报), 2005, 24(4): 50-51.
- [3] SU Y P, ZHOU SH Y, ZHANG L X. Faint scent *Plumeria rubra* L. var *actifolia* Bailey [J]. Plants(植物杂志), 2003, 29(3): 25.
- [4] Ch.P(2010)Vol I(中国药典 2010 年版. 一部) [S]. 2010: Appendix VI E.
- [5] LI Y, LIU J J, YNAG M, et al. Studies on the constituents of essential oil from the flower of *Plumeria rubra* Linn. cv. *acutifolia* by GC-MS [J]. Tianjin Pharm(天津药学), 2006, 18(4): 2-3.
- [6] XIONG S S, ZHAO W B, CHEN H Y. Content determination of the essential oil from lavender with different extraction methods by GC [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药学), 2011, 28(10): 920-923
- [7] XIAO X Y, CUI L H, ZHOU X X, et al. Research of the essential oil of *Plumeria rubra* var *actifolia* from Laos by supercritical carbon dioxide extraction [J]. J Chin Med Mater(中药材), 2011, 34(5): 789-794.
- [8] LU W Z. Study on the synthesis of methyl palmitate by using palm-oil [J]. Mod Chem Ind(现代化工), 1995, 15(1): 26-27.

收稿日期: 2011-12-05

本刊 2013 年起不再收取稿件处理费

为简化投稿程序,提高编审效率,更好地为作者服务,本刊决定:自 2013 年 1 月 1 日起,对所有来稿不再收取 50 元稿件处理费。

请作者在投稿时注意以下几点:

- ①请在投稿系统上进行投稿。请登录本刊网站 www.chinjmap.com, 进入左侧“作者登录”,注册账号名和密码后(已注册用户直接登录即可),按照提示进行投稿。本刊不接收所有邮件来稿或纸质来稿;
- ②请不要重复投稿。进入“作者登录”后,在“稿件查询”处能够查到已投稿稿件,即为投稿成功;
- ③已经退稿的稿件,如无特殊说明,请不要再次投稿;
- ④请不要一稿多投。