

梅片树叶挥发油/ β -环糊精包合物的制备研究

郭艳云, 蔡莹, 曹国轩, 陈建平, 赵玲, 苏健裕

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 采用饱和水溶液法、超声法、研磨法对梅片树叶挥发油进行包合, 以综合评分为指标, 筛选最佳包合方法。采用 $L_9(3^4)$ 正交试验设计, 考察了投料比、包合时间以及包合温度对包合物的得率和包合率的影响, 筛选出饱和水溶液法制备包合物的最佳工艺参数。结果表明, 制备包合物的最佳工艺条件为: 梅片树叶挥发油与 β -环糊精投料比为1:8, 包合温度为30℃, 包合时间为50 min, 在此条件下, 得到包合物的得率和包合率分别是75.64%和88.42%, 说明本工艺具有良好的得率和包合率, 这对于开发梅片树叶挥发油的药用价值提供了研究思路和理论基础。

关键词: 梅片树; 挥发油; β -环糊精; 包合物

文章编号: 1673-9078(2013)1-138-140

Preparation of Volatile oil from Leaves of Mei Pian Tree/ β -cyclodextrin Inclusion Complex

GUO Yan-yun, CAI Ying, CAO Guo-xuan, CHEN Jian-ping, ZHAO Ling, SU Jian-yu

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The inclusion complex was prepared by the methods of saturated solution method, ultrasonic method, and grinding method with composite grade. In order to obtain the best preparation conditions of inclusion complex, $L_9(3^4)$ orthogonal experimental designs were done. We considered three factors including the ratio of volatile oil and β -cyclodextrin, inclusion temperature and inclusion time on influencing composite grade. The results showed that the optimal inclusion conditions were as follows: ratio of volatile oil and β -cyclodextrin was 1:8 (g/g), inclusion temperature was 30℃ and inclusion time was 50 min. Under the optimum conditions, the inclusion complex yield was 75.64% and the inclusion efficiency was 88.42%. This result exhibited that the technology had a good inclusion efficiency and yield. Meanwhile, it provided theoretical basis and research ideas for developing medical value of volatile oil from Mei Pian tree.

Key words: Mei Pian tree (*Cinnamomun burmannii* physiological type); volatile oil; β -cyclodextrin; inclusion complex

梅片树是樟科常绿乔木, 多数在南亚热带常绿阔叶林中或林缘混生^[1]。在我国, 梅片树主要分部在云南及广东东部地区^[2]。梅片树叶挥发油是通过水蒸气蒸馏法从梅片树叶中提取得到。经过GC-MS分析得到, 梅片树叶挥发油主要由右旋龙脑、桉叶油素、乙酸龙脑酯等有机化合物成分组成, 其中右旋龙脑含量可高达80%^[3]。现代药理研究证实梅片树叶挥发油具有广泛的药理特性, 包括抗菌、通窍、散郁火、消肿止痛等功效。然而, 因为其有较强的挥发性, 强烈的异味, 低水溶性以及较低的物理化学稳定性, 梅片树叶挥发油在医药和食品工业中的进一步开发应用受到了很大限

制。环糊精是淀粉经酶解环合后得到的由 α -1,4糖苷键连接而成的环状低聚糖化合物, 是良好的包合材料^[4]。其主要成分是6、7、8个葡萄糖环合, 分别称为 α -、 β -、 γ -环糊精^[5]。国内工业生产和应用的主要为 β -环糊精。为了更好地发挥梅片树叶挥发油的药效, 本文考虑采用环糊精包合技术, 在单因素的基础上采用 $L_9(3^4)$ 正交设计方法来筛选制备包合物的最佳工艺参数。本研究旨在探求梅片树叶挥发油包合物的最佳制备方法和条件, 弥补梅片树叶挥发油在实际应用中的缺陷, 提高梅片树叶挥发油的应用价值, 同时为进一步扩宽梅片树叶挥发油的市场价值提供数据参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

新鲜梅片树叶, 广东嘉应制药股份有限公司馈赠; 梅片树叶挥发油 (实验室自制); β -环糊精, 食品级, 山东新大精细化工有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 国

收稿日期: 2012-08-17

基金项目: 广东省大学生创新实验项目 (1056111057); 国家级大学生创新创业训练计划 (111056142)

作者简介: 郭艳云(1992-), 女, 本科生, 专业为食品科学与工程(糖工程)

通讯作者: 苏健裕 (1979-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为病原微生物及功能抗菌剂制备与生物利用

药集团化学试剂有限公司；乙酸乙酯，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

BS224S 电子天平，德国 Sartorius 公司；DZKW-S-4 恒温水浴锅，北京市永光明医疗仪器厂；SB3200 超声波清洗机，宁波新芝生物科技股份有限公司；Advantage 真空冷冻干燥机。

1.2 实验方法

1.2.1 包合物中挥发油含量的测定方法

按《中国药典》(2005 版)附录 XD 的水蒸气蒸馏法提取包合物中的梅片树叶挥发油^[6]。收集蒸馏的馏出物，向其中投入过量无水硫酸钠并充分振荡。使用循环水式真空泵抽滤此混合物得到挥发油，从而得出梅片树叶挥发油的体积。

1.2.2 包合溶媒的筛选

选取无水乙醇和乙酸乙酯两种溶媒溶解梅片树叶挥发油。

根据梅片树叶挥发油： β -环糊精 (β -CD)=1:8 的比例，称取 β -CD 4.8424 g 溶于 100 mL 蒸馏水中制得 β -CD 饱和水溶液。另量取两份 0.65 mL 梅片树叶挥发油，分别溶于 20 mL 无水乙醇和乙酸乙酯中。并将其缓慢滴入 β -CD 饱和水溶液中，固定摇床转速 100 rpm，45 °C，搅拌反应 1 h。反应完成后，将其放入冰箱冷藏 24 h，随后真空抽滤，乙酸乙酯洗涤 3 次(每次 5 mL)，放入真空冷冻干燥器中 24 h，所得样品研碎，再过 80 目筛得粉末状白色包合物。按照上述的方法，分别测定以乙醇和乙酸乙酯作为有机溶媒的包合物的得率及包合率。

1.2.3 包合方法的筛选

梅片树叶挥发油乙醇溶液的制备：量取梅片树叶挥发油 0.65 mL，溶于 20 mL 无水乙醇中，所得即为梅片树叶挥发油乙醇溶液。

β -环糊精饱和水溶液的制备：按照梅片树叶挥发油： β -环糊精 (β -CD)=1:8 的比例，称取 β -CD 4.8424 g，溶于 100 mL 蒸馏水中，即得 β -环糊精饱和水溶液。

饱和水溶液法包合：将梅片树叶挥发油乙醇溶液缓慢滴入 β -CD 饱和水溶液中，固定摇床转速 100 rpm，45 °C，搅拌反应 1 h。反应完成后，将其放入冰箱冷藏 24 h，随后真空抽滤，乙酸乙酯洗涤 3 次(每次 5 mL)，放入真空冷冻干燥器中 24 h，所得样品研碎，再过 80 目筛得粉末状白色包合物。

超声法包合：将梅片树叶挥发油乙醇溶液缓慢滴入 β -CD 饱和水溶液中，45 °C，超声处理反应 1 h。反应完成后，将其放入冰箱冷藏 24 h，随后真空抽滤，乙酸乙酯洗涤 3 次(每次 5 mL)，放入真空冷冻干燥器中 24 h，所得样品研碎，再过 80 目筛得粉末状白色包

合物。

胶体磨法包合：将梅片树叶挥发油乙醇溶液缓慢滴入 β -CD 饱和水溶液中，慢慢手动研磨反应 1 h。取出放入冰箱冷藏 24 h，真空抽滤，并以 5 mL 乙酸乙酯洗涤 3 次，真空冷冻干燥 24 h，研碎，过 80 目筛得白色粉末状包合物。

包合方法比较：分别测定上述 3 种包合方法所制得包合物的得率和包合率。计算方法如下：

$$\text{综合评分} = (\text{得率} \times 0.3 + \text{包合率} \times 0.7) \times 100$$

$$\text{得率} = \frac{\text{包合物收入量}}{(\beta\text{-环糊精投入量} + \text{挥发油投入量})} \times 100\%$$

$$\text{包合率} = \frac{\text{包合物中梅片树叶挥发油的体积}}{\text{梅片树叶挥发油投入体积}} \times 100\%$$

1.2.4 梅片树叶挥发油的饱和水溶液法包合条件的正交设计优化

综合考虑多个因素间的互相作用，及其对梅片树叶挥发油包合物得率和包合率的影响，在预试验的基础上，采用 $L_9(3^4)$ 正交设计对梅片树叶挥发油包合物的制备条件进行优化，因素水平表如下。

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels table of orthogonal test

水平	A(投料比)	B(反应时间/min)	C(反应温度/°C)
1	1:6	40	30
2	1:8	50	40
3	1:10	60	50

2 结果与分析

2.1 溶媒筛选结果讨论

通过表 2 可以看出，乙醇和乙酸乙酯两种溶媒包合方法中，得率相差不大，而乙醇溶媒制得包合物的包合率高于乙酸乙酯溶媒制得的包合物。根据综合评分的公式，得出较优的梅片树叶挥发油的溶媒是乙醇。

表 2 两种不同溶媒的综合评分

Table 2 Composite scores of two different inclusion materials

溶媒材料	乙醇/%	乙酸乙酯/%
包合率	80.77	74.78
得率	81.37	81.56
综合评分	80.93	79.42

2.2 包合方法筛选结果讨论

通过表 3 可以看出，比较三种包合方法，饱和水溶液法的包合率和得率均相对于其他两种方法较高；超声法能得到较为理想的包合率，但得率较低；而研磨法的包合率过低，致使综合水平较低。综上所述，选用饱和水溶液法作为包合方法。

表3 三种不同包含方法的综合评分

Table 3 Composite scores of three different inclusion methods

包含方法	饱和水溶液法/%	超声法/%	研磨法/%
包含率	80.77	76.15	67.69
得率	81.37	76.55	80.45
综合评分	80.93	76.27	71.52

2.3 正交设计优化结果分析

表4 梅片树叶挥发油包合物制备正交设计试验结果

Table 4 Orthogonal design of the preparation of Plum leaf volatile oil inclusion

试验号	A	B	C	空白	包含率/%	得率/%	综合评分
1	1(1:6)	1(40)	1(30)	1	80.10	73.86	78.23
2	1	2(50)	2(40)	2	77.53	72.45	76.01
3	1	3(60)	3(50)	3	73.85	73.56	73.76
4	2(1:8)	1	2	3	83.69	76.20	81.44
5	2	2	3	1	87.38	72.71	83.00
6	2	3	1	2	86.15	71.97	81.90
7	3(1:10)	1	3	2	78.77	67.52	75.40
8	3	2	1	3	83.69	72.99	80.48
9	3	3	2	1	73.84	70.34	72.79
K ₁	223.70	221.68	225.95	224.86			
K ₂	230.64	222.05	227.14	222.25			
K ₃	218.86	226.47	220.10	226.09			
k ₁	76.00	78.36	80.20	78.01			
k ₂	82.11	79.83	76.75	77.77			
k ₃	76.23	76.15	77.39	78.56			
R	6.113	3.677	3.453	0.79			
主次		A>B>C					
优水平	A ₂	B ₂	C ₁				
优组合	A ₂ B ₂ C ₁						

由表4和表5分析结果可知,投料比、反应时间、

表5 梅片树叶挥发油包合物制备方差分析表

Table 5 Variance analysis of the preparation of Plum leaf volatile oil inclusion

因素	偏差平方和	自由度	均方	F值	Fa	显著水平
投料比	144.154	2	72.077	73.249	19.00	显著
反应时间	41.086	2	20.543	20.877	19.00	显著
反应温度	40.528	2	20.264	20.59	19.00	显著
空白(误差)	1.968	2	0.984	1.00	19.00	不显著

参考文献

[1] 郑文澄.观赏和经济树种-梅片树[J].生命世界,1992,3:24
 [2] 李毓敬,朱亮锋,陆碧瑶,等.天然右旋龙脑新资源-梅片树的研究[J].植物学报,1987,29(5):527-531
 [3] 苏健裕,陈玲,李冰,等.梅片树叶挥发油提取及成分分析[J].

反应温度均对梅片树叶挥发油包合物的得率和包含率的综合评分有显著影响,其中,投料比反应对综合评分的影响最大。影响梅片树叶挥发油包合物综合评分的各因素主次关系为:投料比>反应时间>反应温度。综上所述,得出梅片树叶挥发油包合物的最佳制备工艺参数为A₂B₂C₁即投料比1:8(g/g),反应时间50 min,反应温度30℃。在这个条件下包合物得率和包含率分别为75.64%和88.42%。

3 结论

3.1 梅片树叶挥发油水溶性较差,无法直接置于β-环糊精的饱和水溶液中进行包合,故应选择合适有机溶剂^[7]。通过实验筛选,可知乙醇对梅片树叶挥发油的溶解性更好。

3.2 采用饱和水溶液法制备梅片树叶挥发油包合物,操作过程简单,条件易实现,所得包合物的得率和包含率均较高,便于大批量生产^[8]。用饱和水溶液法将梅片树叶挥发油制成β-CD包合物,再与其他药物制成薄膜衣,在包衣过程中可减少挥发油的损失,并可防止片剂放置一段时间后出现返油现象,不影响片剂的外观,便于贮存^[8]。而采用超声法制备时,可能由于超声的作用,梅片树叶挥发油对其作用较为敏感,使得梅片树叶挥发油的挥发量增多。研磨法采用手动操作,费时费力,经济效益差,且包含结果不理想^[9]。同时,实验所采用冷冻干燥法,相比其他干燥法而言,包合物所受影响很小,冷冻干燥制备出的成品在外观疏松度、水溶性和收率方面更好^[10,11]。

3.3 梅片树叶挥发油的热稳定性差。温度过高造成梅片树叶挥发油热挥发损失,使得包和结果不理想,选择包和温度在30℃为宜;同理,反应时间过长,则挥发的量会相应增加,因而需要在充分反映的情况下,减少损耗的量,选择50 min为宜。

食品科学,2012,31(20):399-401

[4] 张元超,黄立新,徐正康.环糊精的改性和应用研究进展[J].现代食品科技,2008,24(9):947-951
 [5] 邹霞,徐睿来.饱和水溶液法制备冰片-β-环糊精包合物的工业研究[J].实用临床医学,2009,10(12):6-8
 [6] Li J F, Wei Y X, Ding L H, et al. Study on the inclusion

- complexes of cryptotanshinone with β -cyclodextrin and hydroxypropyl- β -cyclodextrin [J]. Spectrochim Acta Part A, 2003, 59: 2759-2766
- [7] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(2005年版1部)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [8] 胥新元, 彭艳梅. 饱和水溶液法制备香附挥发油 β -环糊精包合物的研究[J]. 湖南中医杂志, 2006, 22(3): 86-87
- [9] 陈建平, 苏健裕, 陈玲, 等. 右旋龙脑- β -环糊精包合物的制备及其结构表征[J]. 现代药物与临床, 2011, 26(6): 431-435
- [10] 乔晓玲, 闫祝炜, 张原飞, 等. 食品真空冷冻干燥技术研究进展[J]. 食品科学, 2008, 29(5): 469-474
- [11] 张美霞, 蒋和体, 张健. β -环糊精微胶囊姜油树脂加工工艺的研究[J]. 现代食品科技, 2006, 22(3): 35-38

现代食品科技