

同时测定乳香中杂质和挥发油含量

宋志前¹, 夏磊², 曹玉娜³, 曾林燕¹, 张琳琳¹, 魏征³, 刘振丽^{1*} (1.中国中医科学院中医基础理论研究所, 北京 100700; 2.天津药业研究院有限公司, 天津 300384; 3.天津中医药大学中药学院, 天津 300193)

摘要: 目的 建立同时测定乳香中挥发油和杂质含量的方法。方法 以能将乳香中杂质以外的部分全部溶解为目标, 对提取溶剂数量和种类进行考察。同时, 以杂质以外的部分全部溶解所需时间为指标, 对比超声提取和回流提取, 确定最佳溶剂、溶剂用量和回流时间。结果 单纯一种溶剂不能将乳香中杂质以外的部分全部溶解。建立的挥发油和杂质测定方法为: 取一定量乳香, 加入水, 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油, 滤过, 药渣再加入乳香量 1.25 倍的丙酮, 回流提取 5 min, 滤过, 不溶残渣即为杂质。收集的 11 个批次乳香及制乳香中挥发油含量范围为 1.25%~4.24%, 杂质为 0.75%~2.4%。乳香挥发油含量比制乳香高, 杂质含量无明显差异。结论 建立了一种同时测定乳香与制乳香中挥发油和杂质含量的方法, 为质量标准的制订提供了参考。

关键词: 乳香; 制乳香; 杂质; 挥发油; 测定方法

中图分类号: R927.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-7693(2013)04-0388-03

Determination of Essential Oil and Impurities in Olibanum

SONG Zhiqian¹, XIA Lei², CAO Yu'na³, ZENG Linyan¹, ZHANG Linlin¹, WEI Zheng³, LIU Zhenli^{1*} (1.The Institute of Basic Theory, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China; 2.Tianjin Pharmaceuticals Research Organization Co. Ltd., Tianjin 300384, China; 3.School of Traditional Chinese Medicine, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To establish an effective method for simultaneously determining the contents of essential oil and impurities in Olibanum. **METHODS** The amount and species of extraction solution were investigated with a goal of dissolving all the components except impurities in Olibanum. Meanwhile, supersonic extraction and reflux extraction were compared with a goal of the time to dissolve all the part except impurities, finally, the optimal solution, amount and reflux time were determined. **RESULTS** All the part except impurities in Olibanum could not be dissolved in only one solution. The method for determining the essential oils and impurities was as follow: a certain amount of Olibanum were extracted with water by steam distillation to obtain essential oils, filter, then the residue were refluxed with 1.25 times actone for 5 min, filter, and the residue were impurities. The content ranges of essential oil in eleven batches of Olibanum were from 1.25% to 4.24%, and those of impurities were from 0.75% to 2.4%. The contents of essential oil in Olibanum were higher than that in processed products, and there was no obvious difference in the contents of impurities. **CONCLUSION** A method was established to simultaneously determine the contents of essential oils and impurities both in Olibanum and their processed products, and a reference was provided for the establishment of quality standard.

KEY WORDS: Olibanum; processed Olibanum; impurities; essential oil; determination

乳香来源于橄榄科植物乳香树 *Boswellia carterii* Birdw.及同属植物 *Boswellia bhaw-dajiana* Birdw.树皮渗出的树脂, 具有活血定痛、消肿生肌的功效^[1-2]。中国药典 2010 年版一部乳香质量标准中, 检查项下规定了杂质的限量标准, 含量测定项下规定了挥发油限量标准^[1]。其杂质的检查方法是按常规中药杂质的检测方法进行, 即用放大镜观察并将杂质完全检出。由于树皮等杂质夹杂在乳香及其炮制品内部, 不可能将杂质检出, 所以

常规的杂质检查方法并不适用于乳香。本实验通过研究, 建立了经过一次取样, 同时测定有效成分挥发油含量和杂质含量的方法。采用建立的方法, 测定了市售 11 个批次乳香及其炮制品制乳香中挥发油和杂质含量, 为质量标准的制订提供了参考。

1 仪器、材料与试剂

1.1 仪器

TCQ-250 超声波清洗器(北京医疗设备二

基金项目: 国家重大科技专项课题(2009ZX09103-314)

作者简介: 宋志前, 男, 主管技师 Tel: (010)64014411-2503
研究员 Tel: (010)64014411-2503 E-mail: zhenli_liu@sina.com

E-mail: xialei1986527@163.com

*通信作者: 刘振丽, 女, 博士, 研

厂); CP 225D 电子天平(德国 Sartorius); 恒温电热套(北京中兴伟业仪器有限公司); 挥发油提取器(北京玻璃仪器厂)。

1.2 材料与试剂

所收集到市售乳香样品包括生品与炮制品, 经北京中医药大学刘春生教授鉴定均为橄榄科植物乳香树 *Boswellia carterii* Birdw. 或同属植物 *Boswellia bhaw-dajiana* Birdw. 树皮渗出的树脂。乙醇、甲醇、正丁醇、丙酮、乙酸乙酯、乙醚、石油醚(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 水为超纯水。

2 方法与结果

2.1 溶剂数量和种类考察

以能将乳香中杂质以外的部分全部溶解为目标, 考察提取溶剂数量和溶剂种类。

取乳香 5 g, 9 份, 称定重量, 置圆底烧瓶中, 分别加入水、乙醇、70%乙醇、甲醇、正丁醇、丙酮、乙酸乙酯、乙醚、石油醚 25 mL, 加热回流 2 h。

结果显示, 所有溶剂均不能将乳香或炮制品完全溶解。表明采用单一溶剂回流处理, 不能将乳香或乳香炮制品中杂质外的所有成分溶解。

值得注意的是, 采用水回流处理, 圆底烧瓶中剩余的是黄色不溶物质与树皮等杂质。而采用水以外的其他溶剂回流处理, 圆底烧瓶中剩余的是白色不溶物质与树皮等杂质混合在一起。说明乳香中成分包括水溶解部分和有机溶剂溶解部分。如果先采用水提取, 可以提取出挥发油, 测定其中有效成分的含量, 同时将水溶性成份溶解, 滤过后, 水不溶部分采用有机溶剂提取, 而树皮等杂质将残留在烧瓶中。

2.2 提取条件考察

2.2.1 溶剂种类及提取方式考察 以杂质以外的部分全部溶解所需时间为指标, 对比超声提取和回流提取效率。

取乳香 20 g, 数份, 称定重量, 加入适量水, 依中国药典 2010 年版一部附录 XD 挥发油测定法甲法操作, 提取挥发油; 提取液滤过, 残渣置圆底烧瓶中, 分别加入乙醇、70%乙醇、甲醇、正丁醇、丙酮、乙酸乙酯、乙醚、石油醚 25 mL, 水浴回流或超声处理, 观察溶解情况, 记录除杂质外成分全部溶解所需时间, 结果见表 1。

表 1 不同溶剂超声或回流提取所需时间

Tab 1 Sample dissolving time in different solvent by ultrasonic or reflux method

提取溶剂	回流提取时间/min	超声提取时间/min
70%乙醇	29	>30
乙醇	15	19
甲醇	12	17
正丁醇	9	10
丙酮	5	7
乙酸乙酯	5	8
乙醚	7	10
石油醚	27	>30

结果显示, 除 70%乙醇和石油醚采用超声提取法在 30 min 内不能将乳香全部溶解外, 其他溶剂采用超声或回流提取, 都可以将杂质外的全部成分溶解。表明采用水蒸汽蒸馏提取挥发油后, 再选择一种有机溶剂, 采用回流或超声提取, 都可以实现对乳香杂质的测定, 而回流提取所需时间更短。几种溶剂相比较, 丙酮和乙酸乙酯的溶解时间最短, 其次为正丁醇、乙醚等, 70%乙醇和石油醚最慢。因此采用丙酮回流处理。

2.2.2 溶剂用量和回流时间 取乳香约 20 g, 4 份, 称定重量, 分别置烧瓶中, 依中国药典 2010 年版一部附录 XD 挥发油测定法甲法操作, 滤过, 残渣置圆底烧瓶中, 分别加入丙酮 10, 25, 50, 100 mL, 加热回流, 观察溶解情况, 记录溶解时间。结果显示, 加入 10 mL 丙酮加热回流 30 min 依然有黄色不溶物, 加入 25 mL 丙酮回流 5 min 乳香全部溶解, 烧瓶底部只剩余树皮等杂质。加入 50, 100 mL 与加入 25 mL 丙酮无明显差异。表明乳香 20 g, 加入 25 mL 丙酮, 回流提取 5 min, 即可。

2.2 含量测定方法

根据上述结果, 确定了乳香及制乳香中挥发油及杂质同时测定的方法为: 取乳香或制乳香 20 g, 称定重量, 置圆底烧瓶中, 加水 300 mL, 振摇混合后, 连接挥发油测定器与回流冷凝管, 自冷凝管上端加水使充满挥发油测定器的刻度部分, 并溢流入烧瓶时为止; 缓缓加热至沸, 并保持微沸 6 h, 至测定器中油量不再增加, 停止加热, 放置片刻, 开启测定器下端的活塞, 将水缓缓放出, 至油层上端到达刻度 0 线上面 5 mm 处为止; 放置 1 h, 再开启活塞使油层下降至其上端恰与刻度 0 线平齐, 读取挥发油量, 并计算供试品中挥发油含量的百分比; 烧瓶中溶液与未溶解部趁热滤过, 残渣置圆底烧瓶中, 加入丙酮 25 mL, 加热

回流 5 min, 用布氏漏斗趁热滤过, 烧瓶用丙酮洗涤 3 次, 每次 5 mL, 滤过, 布氏漏斗上残渣转移至预先恒重的蒸发皿中, 挥干溶剂, 称定重量即为杂质质量, 计算杂质含量的百分比。11 个批次市售乳香或制乳香中挥发油和杂质的含量结果见表 2。

表 2 市售乳香、制乳香中挥发油和杂质含量

Tab 2 The contents of essential oil and impurities in Olibanum and processed Olibanum

序号	生、制品	购买地	挥发油/%	杂质/%
1	乳香	北京崇光药业有限公司-1	4.24	2.4
2	乳香	中国中医科学院门诊部	3.98	0.75
3	乳香	河北安国	2.87	1.4
4	乳香	北京雍和宫药店	2.99	2.4
5	乳香	北京崇光药业有限公司-2	2.64	2.6
6	制乳香	北京双桥燕京中药饮片厂	1.78	0.92
7	制乳香	北京医保全新大药房-1	2.04	2.2
8	制乳香	北京仟草中药饮片厂	2.48	1.3
9	制乳香	北京永安堂药店	1.25	2.0
10	制乳香	北京京芝堂大药房	2.14	3.8
11	制乳香	北京同仁堂药店	2.08	1.9

3 讨论

实验中对乳香中挥发油和杂质的测定方法进行了考察, 比较了不同的单一溶剂回流处理, 表明采用一种溶剂不能实现杂质的检测。通过水与有机溶剂先后 2 次回流处理, 既可以实现挥发油的含量测定, 也可以测定杂质的含量。所选溶剂以丙酮和乙酸乙酯最好, 且回流优于超声。当以丙

酮为溶剂时, 料液比为 1:1.25, 回流时间为 5 min。

中国药典 2010 年版一部乳香含量测定项下, 规定索马里乳香挥发油不得少于 6.0%, 埃塞俄比亚乳香不得少于 2.0%。目前我国乳香基本为埃塞俄比亚乳香^[3]。本实验收集的 5 个批次乳香都符合要求。对制乳香挥发油含量, 药典没有明确规定。本实验收集的 6 个批次制乳香挥发油含量为 1.25%~2.48%, 稍低于生品。可能是由于炮制时高温加热低沸点挥发油成分挥发所致。

中国药典 2010 年版一部乳香检查项下, 规定乳香珠杂质不得过 2.0%, 原乳香不得过 10.0%^[1]。本实验收集的 11 个批次乳香及制乳香中, 杂质范围 0.75%~2.4%。

本实验建立了同时测定乳香与制乳香中杂质和挥发油含量测定的方法, 杂质测定方法合理, 对于控制和评价质量具有实际应用价值。

REFERENCES

- [1] Ch.P(2010)Vol I (中国药典 2010 年版. 一部) [S]. 2010: 207.
- [2] ZHONG M C, RAO W W, XIAO C. Study on determination methods and investigate on the commercial samples for Olibanum [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药学), 2012, 29(5): 409-414.
- [3] SUN L, XU J M, JIN H Y, et al. Herbalism, botany and components analysis study on original plants of frankincense [J]. Chin J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2011, 36(2): 112-116.

收稿日期: 2012-8-10

铁皮枫斗 HPLC 特征图谱研究

刘东辉¹, 杨丽娥¹, 黄月纯², 魏刚^{1*} (1.广州中医药大学, 广州 510006; 2.广州中医药大学第一附属医院, 广州 510405)

摘要: 目的 建立铁皮枫斗 HPLC 特征图谱。方法 采用 Zorbax SB C₁₈ 色谱柱; 流动相为乙腈-0.2%的甲酸溶液, 梯度洗脱; 检测波长为 270 nm; 柱温为 35 °C; 流速为 1.0 mL·min⁻¹。结果 铁皮枫斗标示出 36 个特征共有峰, 10 批样品的相似度为 0.898~0.969。结论 本方法准确可靠, 重复性好, 为铁皮枫斗的质量控制提供了一定的方法依据。

关键词: 铁皮枫斗; 特征图谱; 高效液相色谱法

中图分类号: R284.1; R917.101

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2013)04-0390-05

Analysis of HPLC Characteristic Spectrum on *Dendrobium Officinale* of Fengdous

LIU Donghui¹, YANG Li'e¹, HUANG Yuechun², WEI Gang^{1*} (1.Guangzhou University of TCM, Guangzhou 510006,

基金项目: 广东省产学研合作项目(2009B090300333); 广东省产学研结合项目(2011B090400319)

作者简介: 刘东辉, 男, 硕士, 研究员, 博导 Tel: (020)39358157 E-mail: ldh2v006@yahoo.com.cn *通信作者: 魏刚, 男, 研究员, 博导 Tel: (020)39358166 E-mail: weigang021@163.com