

冰片的鉴定分析研究

中国药科大学(南京210009)

王 强*

香港中文大学中药研究中心

杨显荣

英国利物浦约翰·穆尔斯大学药学院 陈金泉

摘要 采用性状鉴定、显微鉴定和气相色谱法研究了3种不同来源的冰片即龙脑香冰片(从*Dryobalanops aromatica*中提得)、艾纳香冰片(从*Blumea balsamifera*中提得)及合成冰片,找出它们之间的区别点,并测定了其中龙脑或异龙脑的含量。

关键词 冰片 显微鉴定 气相色谱法 龙脑香冰片 艾纳香冰片 合成冰片

冰片是常用中药,应用历史悠久,具有开窍醒神、清热止痛之功效。有不少名贵中成药也将冰片作为主要组成药物之一,如冰硼散、喉症丸、六神丸、六应丸、安宫牛黄丸、牛黄解毒丸、牛黄上清丸、苏合香丸等。根据有关文献报道^[1~4],冰片的来源有以下3种:①龙脑香科*Dipterocar*植物龙脑香*Dryobalanops aromatica* Gaertn.f.的树干经水蒸汽蒸馏、冷却而得的结晶,俗称梅花脑、老梅片、梅花冰片、龙脑、冰片脑,始载于唐·《新修本草》。龙脑香主产于印度尼西亚、马来西亚,我国台湾曾有引种。②菊科*Compositae*植物艾纳香*Blumea balsamifera* DC.的叶经水蒸汽蒸馏、冷却而得的结晶称为艾粉,将艾粉精制得冰片,又称为艾片、梅片,始载于宋·《开宝本草》。艾纳香产于贵州、广西、广东及台湾等地。③合成冰片,亦称人造冰片、机片、机梅片,系用松节油为主要原料人工合成的冰片,中华人民共和国药典收载的冰片即为此种,学名为*Borneolum Syntheticum*。3种不同来源的冰片,不论从外观性状或所含的化学成分都不尽相同,对个别品种的鉴定分析研究已有一些报道^[5~6],但尚缺乏较详细的研究资料。本文拟从外观性状、显微鉴定和质量分析等几方面对3种来源的冰片(分别称为龙脑香冰片、艾纳香冰片和合成冰片),进行研究。

1 实验材料

龙脑香冰片:购于香港市场,商品规格又分为以下几种:顶梅;二梅;三梅;小三梅。

艾纳香冰片(艾片):贵州罗甸产,由贵州省中心血站李华提供。

合成冰片:合成冰片购于香港市场;梅花冰片:购于香港市场;合成龙脑:由香港中文大学化学系提供;花牌冰片:由中国药科大学提供,购自上海市场。

2 性状鉴定

2.1 顶梅:为灰白色或类白色半透明状结晶,少数呈透明状,块状或片状,多角形或不规则形,边缘棱角多圆钝,直径6~18mm,少数更大或更小,厚1.5~7mm。表面不平整,有的可见多层叠合,具裂纹。常附着有木组织的碎片或木屑,有的嵌入结晶中。质地较紧密而脆,手捻可粉碎。气芳香,清凉味较弱。

2.2 二梅:与顶梅外形类似,块状或片状,直径3~7mm,厚1~3mm。裂纹少见。质地气味同顶梅。

2.3 三梅:小块片状、长条状或粗砂粒状,直径1~4.5mm,厚0.5~2mm。裂纹少见。杂有较多木屑。质地、气味同顶梅。

2.4 小三梅:粗砂粒状、小块片状或细颗粒状,直径在1.5mm以下,厚在1.2mm以下,的

* Address: Wang Qiang, China Pharmaceutical University, Nanjing

甚有细小，呈粉末状。

2.5 艾片：为透明状结晶，无色或白色，块状，小碎块呈砂粒状，多面体形或不规则形，棱角多圆钝，直径2~15mm，有的可达25mm，厚1~7mm，有的可达17mm。表面较平滑，纹理细少量，一般少见附着物。质地紧密而脆，手捻可粉碎。气芳香，清凉味较浓烈。

2.6 合成冰片：为透明或近透明状结晶，无色或白色，多为片状，多角形或不规则形，边缘多具棱角，棱角常较钝尖，为多层薄片叠合而成，细小者呈细粉状，直径0.5~19mm，厚0.5~3mm。表面多不平整，可见众多裂纹，如冰裂状。无附着物存在。质地疏松而脆，可剥成薄片，手捻即粉碎。气芳香，清凉味浓烈。

2.7 梅花冰片：近透明状结晶，颜色稍灰暗，直径0.5~2mm，厚在1.3mm以下；尚有不少呈粉末状。混杂有少量木屑。其余特征同合成冰片。

2.8 合成龙脑：呈小块片或细颗粒状。质地气味与合成冰片类同。

2.9 花牌冰片：呈块片状，直径1~12mm，厚0.3~2.5mm，其余特征同合成冰片。

3 显微鉴定

3.1 龙脑香冰片

3.1.1 甘油-水装置观察：块片为不规则形，大小不一，有的呈颗粒状，边缘多不平整，棱角较圆钝。表面极不平整，常有多数小块片叠积，并具碎断的裂痕，具多数裂纹，裂纹多较零乱。块片无色或灰白色，表面常附着有浅黄色或棕黄色物。

3.1.2 水合氯醛装置不加热观察：放置1h以上，可见块片逐渐溶解，变松散，分裂成众多小的多角形结晶状物。另外有浅黄色或棕黄色色素块物残留。

3.1.3 水合氯醛装置加热后观察：结晶状块片全部溶解，可见下列木组织显微特征：①木纤维淡黄色或黄棕色，多见，长条形或长棱形，常多条平行紧密排列，平直或稍弯曲。多数壁厚，胞腔呈细长条形，少数壁较薄，胞腔较宽，可见圆形或椭圆形小纹孔。②木薄壁细胞近无色、淡黄色或黄棕色，类圆形、长方形或类多角形，排列整齐，壁稍增厚，可见孔沟和小圆纹孔。有的细胞腔内可见黄色、黄棕色或棕红色分泌物，并常含有众多近无色或淡黄色油滴。③分泌物团块不规则形，黄色或黄棕色。

3.2 艾纳香冰片：粉末白色。

3.2.1 甘油-水装置观察：块片无色或白色，呈不规则形或类多角形。边缘多圆钝，有的边缘不平整，具棱角。表面多不平整，纹理多见，较纤细，裂纹少见。

3.2.2 水合氯醛装置不加热观察：除无色素块物残留外，其余特征同龙脑香冰片。

3.3 合成冰片：粉末白色，少数品种灰白色。

3.3.1 甘油-水装置观察：块片无色或白色，呈不规则形或类多角形，可见片层结构，为多层薄片叠合而成，边缘多具棱角。表面多平滑，有的附着有白色颗粒状物，可见较大的裂隙，并有众多裂纹，裂纹多较平直。

3.3.2 水合氯醛装置不加热观察：与艾纳香冰片类同。

4 气相色谱分析

4.1 仪器、药品及色谱条件：仪器：气相色谱仪为Varian公司的VISTA6000型；积分记录仪为Hewlett Packard公司的HP3396A型；微量注射器为Hamilton公司的0.5μl注射器。

药品：对照标准品龙脑由中国药科大学金蓉鸾教授提供，异龙脑（DL-isob-

orneol) 购自美国Aldrich公司, 内标物正辛醇购自德国Merck公司。

色谱条件: 色谱柱为30%OV-17 Gas Chrom., 柱温75℃, 进样口温度180℃, 离子化室温度200℃, 氢火焰离子化检测器(FID), 氮气压力180kPa, 气相色谱仪衰减(ATTN)为128; 积分仪纸速0.2cm/min。

4.2 实验方法

4.2.1 样品液制备: 将样品研成细粉, 精密称取一定量, 以乙酸乙酯为溶剂溶解, 过滤, 取滤液供测定用。

4.2.2 龙脑与异龙脑回归方程的计算: 选取正辛醇为内标物, 在以上色谱条件下, 正辛醇的保留时间为6.0min左右, 异龙脑的保留时间为10.6min左右, 龙脑的保留时间为11.7min左右, 见图。

精密称取异龙脑标准品153.1mg, 龙脑标准品113.8mg, 内标物正辛醇798.6mg, 分别置于50ml容量瓶中, 加乙酸乙酯溶解至刻度, 备用。

分别精密吸取龙脑、异龙脑标准品溶液一定量, 置于5ml容量瓶中, 加入定量的内标溶液, 分别补充乙酸乙酯至刻度, 混合均匀后, 进样分析, 各进样5次, 每次0.5μl。

分析结果, 以龙脑量/正辛醇量 (W_{sb}/W_o) 与龙脑峰面积/正辛醇峰面积 (A_{sb}/A_o) 之比, 以及异龙脑量/正辛醇量 (W_{si}/W_o) 与异龙脑峰面积/正辛醇峰面积 (A_{si}/A_o) 之比进行计算, 求出各自的回归方程, 结果如下:

异龙脑: $Y = 1.3052X + 0.0635, r = 0.9993$

龙脑: $Y = 1.3548X + 0.0408, r = 0.9989$

4.3 回收率试验: 分别称取顶梅、合成冰片粉末一定量, 先按上述方法测定其中龙脑和异龙脑含量。另取同样量样品分别加入一定量的

龙脑和异龙脑的标准品, 也按上述方法制备、分析, 根据分析结果计算回收率, 结果, 顶梅中龙脑的回收率分别为97.8%、96.9%、96.8%、98.9%, 平均回收率为67.6%, CV = 1.02%。

合成冰片中龙脑回收率分别为98.0%、101.5%、98.1%、97.3%, 平均回收率为98.7%, CV = 1.90%。

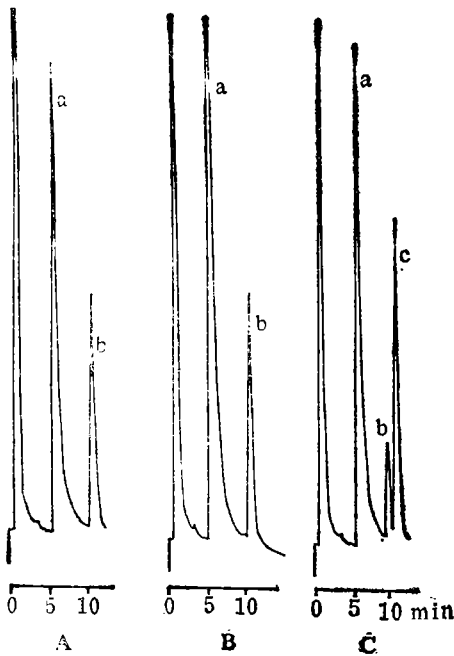


图 冰片GC色谱图

A-龙脑香冰片 a-正辛醇 b-龙脑 B-艾片 a-正辛醇 b-龙脑 C-合成冰片 a-正辛醇 b-异龙脑 c-龙脑

表 冰片中龙脑与异龙脑的测定

样品	异龙脑(%)	龙脑(%)	龙脑与异龙脑总量(%)	龙脑/异龙脑
项梅	—	91.65	91.65	
二梅	—	92.83	92.83	
三梅	—	90.27	90.27	
小三梅	—	88.46	88.46	
艾片	—	96.86	96.86	
合成冰片	35.98	59.46	95.44	1.65/1
梅花冰片	37.27	60.37	97.64	1.62/1
合成龙脑	24.89	74.92	99.81	3.01/1
花牌冰片	18.64	80.46	99.10	4.32/1

合成冰片中异龙脑回收率分别为98.5%、96.2%、95.3%、97.3%，平均回收率为96.8%， $CV=1.43\%$ 。

4.4 含量测定：将样品研碎，取一定量，精密称定，按上述样品提取方法提取，并依法测定，各样品均进样5次，每次0.5 μ l。根据分析结果计算各样品中龙脑或异龙脑的含量。含量测定结果见表。

5 讨论

5.1 通过研究表明，3种不同来源的冰片在性状和显微特征方面存在着差异，因此可以通过性状鉴定和显微鉴定的方法将它们加以区别，能够为保证药材来源和品质真伪提供依据。

5.2 气相色谱分析结果也为3种不同来源品种的鉴定分析提供了可靠的信息。从分析结果可以看出，龙脑香冰片和艾纳香冰片仅含有龙脑，而不含异龙脑；而合成冰片虽样品来自不同地区，但均含有龙脑和异龙脑。另外据文献报道^[5, 6]，龙脑香冰片中的龙脑为右旋龙脑(d-borneol)，艾纳香冰片含左旋龙脑(l-borneol)，而合成冰片则含消旋龙脑(dl-borneol)，但在本实验条件下，未能检测出3种龙脑的区别，待进一步研究。

5.3 从分析结果看，合成冰片的样品中均含有龙脑与异龙脑，且龙脑含量高于异龙脑含量，龙脑与异龙脑之比从1.62:1到4.32:1，此结果可供合成冰片质量控制时参考。

5.4 通过性状、显微和气相色谱鉴定分析，可以达到区分、检测3种不同来源冰片的目的。

致谢：毕开顺参加GC分析部分工作，金蓉鸾教授、李华同志提取龙脑标准品和艾纳香冰片。

参 考 文 献

- 1 南京药学院. 药材学. 北京：人民卫生出版社，1959. 1162
- 2 南京药学院. 中草药学. 中册. 南京：江苏人民出版社，1976. 672
- 3 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编. 上册. 北京：人民卫生出版社，1983 319
- 4 任仁安，等. 中药鉴定学. 上海：上海科学技术出版社，1986. 544
- 5 程式之，等. 药物分析杂志，1982，2(2)：111
- 6 刘国声，等. 中草药，1987，18(11)：13
(1993-05-31收稿)

(上接第237页)

F-4-2酸水解：F-4-2 5mg依前文^[1]之法水解得貳元，mp309~311℃，其UV、IR和TLC的 R_f 值均与槲皮素标准品一致。糖液纸层析检出D-葡萄糖和L-鼠李糖。

致谢：四川省中药研究所代静同志代测紫外和红外光谱；中国医学科学院药物研究所、北京军事医学科学院仪器测试中心、中国药品生物制品检定所代测核磁共振谱和质谱。

参 考 文 献

- 1 梁 龙，等. 中草药，1990，21(11)：2 1389
- 2 梁 龙，等. 中草药，1991，22(1)：6
- 3 王宪楷. 天然药物化学. 北京：人民卫生出版社，1988. 330、309
- 4 Markham K R. Tetrahedron, 1978, 34, 244.
- 5 Markham K R. Tetrahedron, 1976, 32, 2607
(1992-11-05收稿)

Wang Qiang, Yang Xianrong and Chen Jinquan

Three species of borneol from different origins, namely Borneol Camphor (extracted from *Dryobalanops aromatica* Gaerth. f.), Balsamiferous Blumea Borneol (extracted from *Blumea balsamifera* DC.) and synthetic borneol, were studied by macroscopic and microscopic identification and GC method. Their differences were revealed. The amount of borneol and isoborneol in the samples were determined.

(Original article on page 241)

Quantitative Determination of Tetrandrine in "Zhitong Ruanjiaonang" —An Analgesic Soft Gelatine Capsule Preparation

Ni Long, Zeng Xiaoying, et al

A method for the quantitative determination of tetrandrine in "Zhitong Ruanjiaonang" was developed by means of TLC densitometry. The method is easy, rapid, accurate, and reproducible. The average recovery was 99.98%.

(Original article on page 245)

Effect of "Gusuibu" on Healing of Experimental Rat Bone-Injury

Zhou Tongshui, Liu Xiaodong and Zhou Ronghan

Fracture healing activity of aqueous extracts of rhizome of *Drynaria fortunei* (Kunze) J. Sm., *D. sinica* Diels ("Gusuibu"), and its main constituent naringin were examined and confirmed with an experimental bone-injury model rat femur inferior. Results showed that they were effective for healing of experimental rat bone-injury.

(Original article on page 249)

Effects of Fatty Oil of Acute Common Perilla (*Perilla frutescens*) on the Learning and Memory of Mice

Zhou Dan, Han Daqing, and Wang Yongqi

Different doses of fatty oil of *Perilla frutescens* var. *arguta* (Benth.) Hand. -Mazz. (ig) to mice for 15 days can decrease errors in step-down test, improve percentage of accuracy and shorten the time to reach their goal in water maze experiments. It also facilitate the synthesis of RNA, DNA and proteins in brain and regulates the level of monoamine-like neurotransmitters. The above results indicated that fatty oil of *P. frutescens* var. *arguta* can improve learning and memory in mice related to the synthesis of RNA, DNA, proteins and neurotransmitters in brain.

(Original article on page 251)