

图 7 HPD300树脂对黄芩水提取液的解吸曲线

Fig. 7 Elution curve in water extraction of *S. baicalensis* with HPD300 macroporous resin

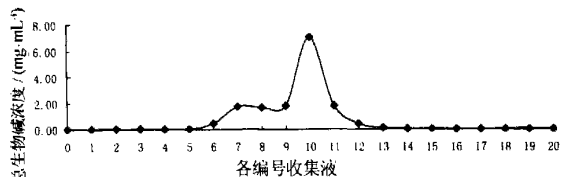


图 8 HPD100树脂对黄柏水提取液的解吸曲线

Fig. 8 Elution curve in water extraction of *P. chinense* with HPD100 macroporous resin

吸液中的黄芩苷解吸量最高,总固体中黄芩苷含量比原液提高了约 4.1倍。10%、30%和 50%乙醇解吸液中都有较高的黄芩苷含量,提示在黄芩提取工

表 2 不同浓度的乙醇溶液解吸物的比较

Table 2 Comparison of eluted components on different alcohol concentrations

样 品	总固体中苦玄参		总固体中总生
	苷I A 含量 %	芩苷含量 %	物碱含量 %
上柱样品液	2.77	19.33	10.09
吸附流出液	0.00	6.42	0.00
10%乙醇解吸液	0.35	60.18	0.79
30%乙醇解吸液	1.62	79.53	17.13
50%乙醇解吸液	11.52	35.56	42.08
70%乙醇解吸液	11.40	2.59	12.42
90%乙醇解吸液	0.00	0.00	2.39

艺中可以考虑使用 10%、30%、50%乙醇进行梯度洗脱。黄柏水提取液的适用解吸乙醇浓度为 50%，其解吸液中的总生物碱浓度达到最高值,解吸产物的总固体中总生物碱含量最高,比原液提高了约 4.2倍。

3 讨论

3.1 不同中药有效部位的提取精制对大孔吸附树脂型号有不同要求,不同型号的大孔吸附树脂对其的吸附与解吸能力存在较大差别,应从先进性、适用性、生产性以及经济性等方面予以综合评价,选择吸附与解吸效果均较好的适用树脂型号。

3.2 选用 HPD500 HPD300 HPD100树脂,采用单柱单洗脱剂的方法,分别对主要有效部位为皂苷类的苦玄参、黄酮类的黄芩、总生物碱类的黄柏水提取液有较好的精制效果,其产物中有效成分含量可提高 4倍以上。

3.3 大孔吸附树脂应用于中药提取物的精制,若单柱吸附,上柱液含生药量以在泄漏点附近为宜;若多柱串联吸附,上柱液含生药量以接近饱和点为宜。

3.4 乙醇是大孔吸附树脂处理技术用于中药精制的常用经济解吸剂,不同类型、性质的中药有效部位或成分都可通过试验寻找最佳解吸效果的乙醇浓度或最佳的梯度洗脱组合。

References

- [1] Chen Y Q. Study on application of seven kinds of macroporous adsorption resin to refine Lemai Capsule [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2001, 23(8): 553-555.
- [2] Mi J Y, Song C Q. Advances of application of macroporous resin in study of traditional Chinese herbs [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2001, 23(12): 914-917.
- [3] *Ch P* (中国药典), 2000 ed. Vol I .

气相色谱法测定进口沉香中苜基丙酮的含量

王 凌,季 申*

(上海市药品检验所,上海 200233)

进口沉香为瑞香科植物沉香 *Aquilaria agallocha* Roxb. 含有树脂的木材,是传统的进口中药。文献报道^[1]其主要含有倍半萜类、芳香族成分和 2-(2-苜基)色酮衍生物等成分,其中芳香族成分苜基丙酮具止咳作用,并与沉香中树脂的形成有关,

黄白色木材(未形成树脂的组织)中没有苜基丙酮^[2],因此本实验建立了气相色谱法测定苜基丙酮含量的方法。结果证明本方法灵敏、准确、可靠,可作为控制沉香质量的有效方法。

1 仪器与试剂

HP-6890 Plus 气相色谱仪, FID 检测器。苜基丙酮 (Fluka AG, CH-9470 Butchs), 丙酮、乙醚、石油醚均为分析纯。沉香均为上海市药品检验所进口留样。

2 色谱条件与系统适用性

用 5% 苜基 95% 甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱

(30 m × 530 μm, 1.5 μm); 柱温起始温度 150 °C, 以 5 °C /min 升至 230 °C, 再以 50 °C /min 升至 280 °C, 维持 23 min。进样口温度 300 °C, 检测器温度 310 °C; 载气 1.0 mL/min; 进样量 1 μL; 分流比 0.1:1。理论板数按苜基丙酮峰计算不低于 100 000。色谱图见图 1。

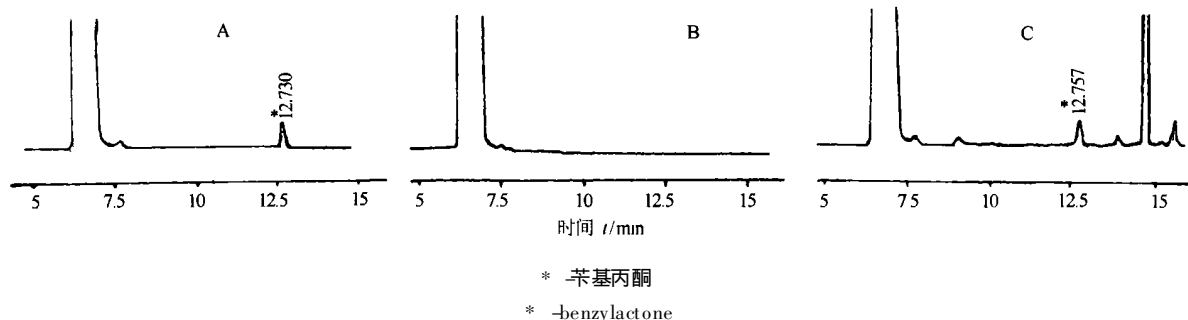


图 1 苜基丙酮对照品 (A)、空白溶剂 (B) 和沉香样品 (C) 的气相色谱图

Fig. 1 GC chromatograms of benzylactone reference substance (A), blank solution (B) and *A. gallocha* sample (C)

3 方法与结果

3.1 溶液的制备: 精密称取苜基丙酮对照品适量, 加丙酮制成 20 μg/mL 的溶液, 作为对照品溶液。取沉香粉末 (过 3 号筛) 约 1 g, 精密称定, 精密加入丙酮 10 mL, 称定质量, 超声处理 40 min, 放冷至室温, 再称定质量, 用丙酮补足减失的质量, 摇匀, 放置, 取上层液, 离心 (3 000 r/min) 5 min, 取上清液, 作为供试品溶液。

3.2 线性关系考察: 精密称取一定量的苜基丙酮对照品, 加丙酮配制成一系列浓度的溶液, 进样分析。以进样量为纵坐标, 峰面积为横坐标, 进行回归分析, 得到标准曲线方程: $Y = 0.176036X + 0.899985$, $r = 0.9997$, 苜基丙酮进样量在 0.32208~100.65 ng 与峰面积线性良好。

3.3 精密度试验

3.3.1 日内精密度: 精密吸取苜基丙酮对照品溶液 (20.13 μg/mL) 1 μL, 一日内重复进样 7 次, 测得峰面积, 计算日内精密度, RSD 为 3.8% ($n = 7$)。

3.3.2 日间精密度: 取苜基丙酮对照品溶液 (20.13 μg/mL) 1 μL, 于 5 日内进样。测得峰面积, 计算日间精密度, RSD 为 3.3% ($n = 10$)。

3.4 最小检出量: 经试验计算得到最低检测限为 0.2 μg/mL (以 3 倍的信噪比计)。

3.5 重现性试验: 取同批样品 (8 号) 5 份, 按以上方法进行含量测定, 结果平均含量 0.186 mg/g, $RSD = 2.8\%$ 。

3.6 加样回收率试验: 精密称取已知含量 (0.186 mg/g) 的沉香样品粉末 (8 号) 适量, 置碘量瓶中, 精

密加入高、中、低浓度对照品溶液, 再同样品方法处理, 进样分析测定, 计算加样回收率, 结果平均回收率为 99.5%, $RSD = 1.8\%$ 。

3.7 样品测定: 取 10 批样品按以上方法处理, 进行含量测定, 结果见表 1。

表 1 10 批进口沉香中苜基丙酮测定结果 ($n = 2$)

Table 1 Benzylactone content in 10 batches of imported *A. gallocha* ($n = 2$)

批次	苜基丙酮含量 / (mg · g ⁻¹)	浸出物含量 / %
1	0.68	21
2	0.28	17
3	0.12	21
4	0.16	18
5	0.39	23
6	0.78	20
7	0.53	23
8	0.18	10
9	0.44	14
10	0.07	15

4 讨论

4.1 色谱柱的选择: 试用 Shimadzu CBP5 (SE-54) (25 m × 330 μm, 0.5 μm) 毛细管柱、HP1 (methyl siloxane) (30 m × 250 μm, 0.5 μm) 毛细管柱、Supelco SPB-5 (5% phenyl-95% methyl polysiloxane) 毛细管柱, 即 5% 苜基 95% 甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱 (30 m × 530 μm, 1.5 μm), 结果以 5% 苜基 95% 甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱 (30 m × 530 μm, 1.5 μm) 分离效果最佳。在本实验色谱条件下, 根据对照品色谱图, 理论板数以苜基丙酮峰计算为 121 987。由于苜基丙酮在沉香中的含量低, 其他成分较多, 如柱效低影响苜基丙酮的分析, 故理论板数以苜基丙

酮峰计算应不低于 100 000

4.2 供试品溶液制备方法的选择

4.2.1 溶剂的选择: 由于苜基丙酮在沉香中的含量低, 因此取 8号样品, 进行了提取溶剂、提取方法和提取时间的选择。取本品粉末 3份, 每份 2g, 分别用石油醚、乙醚和丙酮各 20 mL, 超声 15 min, 滤过, 滤液浓缩至 2 mL, 作为供试品溶液, 分别测定, 结果丙酮提取率高, 故选择丙酮作为提取溶剂

4.2.2 提取方法的选择: 超声 15 min与索氏提取约 5h(回流液无色), 均定容为 2 mL, 作为供试品溶液, 各进样 1 μ L, 含量基本一致。故选择超声提取的方法

4.2.3 超声时间的考察: 取本品 5g, 精密加入丙酮 50 mL, 分别超声 15, 20, 30, 40, 60 min, 滤过, 精密吸取滤液 20 mL, 回收溶剂, 残渣加丙酮溶解, 转移入 2 mL量瓶中, 至刻度, 作供试品溶液, 测得含量分别为 0.039%, 0.036%, 0.039%, 0.045%, 0.046%。可见超声 40 min时苜基丙酮基本提取完全

4.3 根据样品测定结果, 10批样品含苜基丙酮的量差异较大, 与浸出物含量不成正比关系, 因此认为

同时对浸出物含量与苜基丙酮含量加以控制, 可进一步加强对沉香质量的控制

4.4 经 GC-MS分析, 对供试品中苜基丙酮、对甲氧基苜基丙酮和茴香酸进行了结构确认, 由于后二种成分含量低, 未进行含量测定。沉香所含成分复杂, 在 GC-MS分析中发现有许多其他含量较大的成分, 如在苜基丙酮后有一大峰, 根据 GC-MS的结果可知其相对分子质量为 164, 对其检索匹配后的结果可能为芳香族成分, 根据现有文献资料未能与已知成分相匹配, 有待进一步研究。

感谢: 特此感谢本所钱大公老师与乐健同志在仪器测定上的帮助

References

- [1] Yang J S. Review of the chemical constituents isolated from Chenxiang [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1997, 10(1): 99-103.
- [2] Qi S Y, Lin L D, Ye Q F. Benzylactone in agarwood and its biotransformation by *Melanotus flavodivens* [J]. *Chin J Biotechnol* (生物工程学报), 1998, 14(4): 464-467.
- [3] Yang J S, Wang Y L, Su Y L, et al. Studies on the chemical constituents of *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg. IV. Isolation and characterization of 2-(2-phenylethyl) chromone derivatives [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1989, 4(4): 264-268.

安宫胶囊中香附油的包合工艺研究

刘艳菊, 李水清*

(湖北中医学院, 湖北 武汉 430061)

安宫胶囊为临床应用多年的经验方, 主要用于产后恢复、止血等症, 疗效确切。此方由香附、益母草等中药组成。为了充分利用其有效成分, 减少香附中挥发油的损失, 本实验将香附中的挥发油提取并用 β -环糊精(β -CD)包合, 再与其他药物一起混合制成胶囊^[1]。在制备工艺研究中, 采用正交设计试验法对香附挥发油 β -CD包合工艺进行了优选, 确定最佳工艺

1 药品与器材

香附购自武汉市药材公司, 经湖北中医学院鉴定教研室陈科力教授鉴定为莎草科香附子 *Cyperus rotundus* Linn. 的根茎, 香附油(自提), 挥发油含量不低于 0.5%, 密度为 0.869 6 g/mL。 β -CD(山东郁南县环状糊精厂生产), 乙醚、无水乙醇、石油醚、苯、乙酸乙酯均为 AR级。JB50-D型增力电动搅拌机(上海

标本模型厂), 超声波振荡器(上海金棋实业公司)

2 方法与结果

2.1 正交试验设计: 根据包合过程的影响因素, 选择挥发油与 β -CD的用量比、包合温度、包合时间及搅拌速度为主要因素, 进行正交设计, 见表 1

表 1 因素水平表

Table 1 Factors and levels

水平	因 素			
	β -CD: 挥发油 /(mL \cdot g $^{-1}$)	包合温度 /°C	包合时间 /h	搅拌速度 /(r \cdot min $^{-1}$)
1	4: 1	40	1	600
2	6: 1	50	2	700
3	8: 1	60	3	800

2.2 包合物制备方法: 精密称取 β -CD, 置 150 mL具塞三角烧瓶中, 加入蒸馏水 100 mL, 沸水浴加热溶解, 待降至规定温度(40°C, 50°C, 60°C), 转入