

# 乳香炮制后挥发性成分的变化及含量测定<sup>△</sup>

汪莹\*, 张玉珊, 孙丽平, 陈昊媛, 王庆, 闫凯莉, 齐滨, 刘莉<sup>#</sup>(长春中医药大学药学院, 长春 130117)

中图分类号 R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2022)10-1172-05

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2022.10.04



**摘要** 目的 分析乳香及其炮制品中挥发性成分的变化,并测定乙酸辛酯等4个成分的含量。方法 提取乳香及炒乳香、醋乳香的挥发油,采用气相色谱-质谱(GC-MS)法鉴定其成分,并利用Xcalibur 4.0软件及NIST 2.0质谱数据库对相似度 $\geq 80\%$ 的成分进行结构鉴定和数据分析,采用峰面积归一化法计算各成分的相对含量;采用GC法同时测定乳香及其炮制品中挥发性成分中柠檬烯、乙酸辛酯、芳樟醇、正辛醇的含量并进行比较。结果 从乳香、炒乳香、醋乳香挥发性成分中均鉴定出13个成分,主要为醇类、烯烃类和酯类等,均以乙酸辛酯的相对含量较高,分别为23.86%、37.80%、53.86%。柠檬烯、乙酸辛酯、芳樟醇、正辛醇检测质量浓度的线性范围分别为0.006 6~0.066 4、0.179 2~1.792 0、0.003 7~0.037 0、0.032 8~0.328 0( $r$ 均大于0.999 5);精密性、重复性、稳定性(24 h)试验的RSD均小于2%;平均加样回收率分别为98.56%、100.02%、99.13%、98.66%( $RSD \leq 2.16, n=6$ )。乳香中4个成分的平均含量分别为0.15%、16.27%、0.36%、2.26%,炒乳香中分别为0.85%、17.58%、0.66%、3.47%,醋乳香中分别为0.50%、19.75%、0.58%、3.34%。与乳香比较,炒乳香和醋乳香挥发性成分中乙酸辛酯、芳樟醇、正辛醇、柠檬烯的平均含量均显著升高( $P < 0.05$ 或 $P < 0.01$ );与炒乳香比较,醋乳香中柠檬烯、芳樟醇、正辛醇的平均含量均显著降低,乙酸辛酯的平均含量显著升高( $P < 0.05$ 或 $P < 0.01$ )。结论 乳香经炒制和醋制后,所含挥发性成分相似但相对含量有所不同,乙酸辛酯等成分的含量有所增加。

**关键词** 乳香;炒乳香;醋乳香;挥发性成分;含量测定;气相色谱-质谱法;气相色谱法

## Changes of volatile components and their content determination of Olibanum after processing

WANG Ying, ZHANG Yushan, SUN Liping, CHEN Haoyuan, WANG Qing, YAN Kaili, QI Bin, LIU Li (College of Pharmacy, Changchun University of Chinese Medicine, Changchun 130117, China)

**ABSTRACT** **OBJECTIVE** To analyze the changes of volatile components in Olibanum and its processed products, and to determine the contents of 4 components as octyl acetate. **METHODS** The volatile oil of Olibanum, fried Olibanum and Olibanum stir-baked with vinegar were extracted. The components of volatile components were identified by GC-MS. The structure identification and data analysis of the chemical components with similarity  $\geq 80\%$  were performed by using Xcalibur 4.0 software and NIST 2.0 mass spectrum database. The peak area normalization method was used to calculate the relative content of each component. GC method was adopted to simultaneously determine and compare the contents of limonene, octyl acetate, linalool and *n*-octanol in volatile components of Olibanum and its processed products. **RESULTS** Thirteen components were identified from volatile components of Olibanum, fried Olibanum and Olibanum stir-baked with vinegar, mainly including alcohols, olefins and esters; among them, relative contents of octyl acetate in Olibanum, fried Olibanum and Olibanum stir-baked with vinegar were higher, which were 23.86%, 37.80% and 53.86% respectively. The linear ranges of limonene, octyl acetate, linalool and *n*-octanol were 0.006 6-0.066 4, 0.179 2-1.792 0, 0.003 7-0.037 0 and 0.032 8-0.328 0 ( $r > 0.999 5$ ) respectively; RSDs of precision, repeatability and stability (24 h) tests were all less than 2%; average recoveries were 98.56%, 100.02%, 99.13% and 98.66%, respectively ( $RSD \leq 2.16, n=6$ ). Average contents of 4 components in Olibanum were 0.15%, 16.27%, 0.36% and 2.26%, while those of fried Olibanum were 0.85%, 17.58%, 0.66% and 3.47%, respectively; those of Olibanum stir-baked with vinegar were 0.50%, 19.75%, 0.58% and 3.34%, respectively. Compared with Olibanum, average contents of octyl acetate, linalool, *n*-octanol and limonene in volatile components of fried Olibanum and Olibanum stir-baked with vinegar were increased significantly ( $P < 0.05$  or  $P < 0.01$ ). Compared with fried Olibanum, average contents of limonene, linalool and *n*-octanol were decreased significantly, while those of octyl acetate were increased significantly ( $P < 0.05$  or  $P < 0.01$ ). **CONCLUSIONS** After fried and stir-baked with vinegar, the volatile components in Olibanum are similar, but the relative contents are different, and the contents of octyl acetate and other components are increased.

**KEYWORDS** Olibanum; fried Olibanum; Olibanum stir-baked with vinegar; volatile component; content determination; gas chromatography-mass spectrometer; gas chromatography

<sup>△</sup> 基金项目:国家重点研发计划课题(No.2017YFC1703202);吉林省重大科技专项(No.20210304002YY);吉林省科技发展计划项目(No.20210204062YY)

\* 硕士研究生。研究方向:中药活性物质分析。E-mail:awang654@163.com

<sup>#</sup> 通信作者:副教授,硕士生导师,博士。研究方向:中药活性物质分析。E-mail:68734263@qq.com

乳香为橄榄科植物乳香树 *Boswellia carterii* Birdw. 及同属植物 *Boswellia bhaw-dajiana* Birdw. 树皮渗出的树脂,始载于《名医别录》,被列为木部上品,具有活血定痛、消肿生肌之功效<sup>[1]</sup>,用于治疗胸痹心痛、胃脘疼痛、痛经经闭、风湿痹痛和跌打扭伤等<sup>[2]</sup>。乳香的主要成分为

树脂、树胶和挥发性成分,其中挥发性成分占3%~8%,主要由醇类、酯类成分组成<sup>[3]</sup>。2020年版《中国药典》(一部)记载,乳香分为埃塞俄比亚乳香和索马里乳香<sup>[2]</sup>。通过查阅文献可知,乙酸辛酯为埃塞俄比亚乳香的主要化学成分,约占其挥发性成分的44.92%<sup>[2,4]</sup>,其余成分包括柠檬烯、正辛醇和芳樟醇等,其中柠檬烯具有抗肿瘤作用<sup>[5]</sup>,正辛醇和芳樟醇具有镇痛、抗焦虑和镇静等作用<sup>[6-7]</sup>。

古代乳香的炮制方法有“研”“炙”“炒”“蒸”“煮”“溶”“焙”等,现代乳香的炮制方法以“炒”“醋”为主<sup>[4]</sup>。有研究表明,乳香经炒制或醋制后,其抗炎、镇痛和消肿祛瘀等作用显著增强<sup>[8]</sup>,但具体作用机制尚不明确,因此有必要探究其炮制前后成分的变化,以进一步明确成分变化对药理作用的影响。目前,虽有采用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)法对乳香挥发性成分进行鉴定的研究<sup>[9-10]</sup>,但其并未对乳香及其炮制品中挥发性成分的变化及含量差异进行分析。基于此,本研究按照2020年版《中国药典》(四部)“挥发油测定法”项下“甲法”提取乳香及其炒制品、醋制品中的挥发性成分<sup>[11]</sup>,采用GC-MS法初步探讨乳香经炒制、醋制后挥发性成分的变化情况,同时采用GC法测定乳香、炒乳香和醋乳香中柠檬烯、乙酸辛酯、芳樟醇和正辛醇的含量并进行比较,旨在为乳香的质量评价及临床应用提供参考。

## 1 材料

### 1.1 主要仪器

本研究所用主要仪器有Trace 1310-TSQ8000型气相色谱-三重四极杆质谱联用仪(美国Thermo Fisher Scientific公司),7890B型GC仪(美国Agilent公司),CP214型电子天平[奥豪斯仪器(常州)有限公司],MS204S型分析天平(瑞士Mettler Toledo公司),AK-400A型粉碎机(温岭市奥力中药机械有限公司),KDM型恒温电热套(山东鄞城华鲁电热仪器有限公司)等。

### 1.2 主要药品与试剂

乙酸辛酯对照品(批号DST191121,纯度≥98%)、柠檬烯对照品(批号DSTDN003701,纯度≥97%)、正辛醇对照品(批号O815143,纯度>99.5%)、芳樟醇对照品(批号DST200618-041,纯度≥98%)均购自成都乐美天医药科技有限公司;9度纯粮米醋(批号20200726)购自佛山市海天调味食品有限公司;无水硫酸钠(批号910824,纯度≥99.0%)购自北京化工厂有限责任公司;正己烷、无水乙醇均为色谱纯,水为蒸馏水。

6批乳香药材(编号S1~S6)于2020年9月购自不同药材公司,经长春中医药大学药学院肖井雷副教授鉴定为橄榄科植物乳香树*B. carterii* Birdw.及同属植物*B. bhaw-dajiana* Birdw.树皮渗出的树脂。6批乳香药材的来源信息见表1。

## 2 方法与结果

### 2.1 乳香炮制品的制备

2.1.1 炒乳香 按本课题组前期所得最优炒制工艺制

表1 6批乳香药材的来源信息

编号	批号	来源	产地
S1	20200510	亳州市誉仁堂药业有限公司	埃塞俄比亚
S2	20200319	玉林市玉州区亿万原生中草药购销部	埃塞俄比亚
S3	200419	安徽省珍信堂药材铺	埃塞俄比亚
S4	2015406	安徽省好万家大药房	埃塞俄比亚
S5	202004025	河北省祁瑞芳商贸有限公司	埃塞俄比亚
S6	200512146	深圳市龙岗区久凯泰贸易商行	埃塞俄比亚

备炒乳香。称取乳香药材适量,于140℃不断翻炒,翻炒频率为40次/min,炒制3 min后,取出,晾凉。

2.1.2 醋乳香 按本课题组前期所得最优醋制工艺制备醋乳香。称取乳香药材适量,于140℃炒制3 min后,喷淋米醋(每100 g乳香加1 mL米醋),再继续翻炒1 min后取出,晾凉。

### 2.2 挥发油的提取

取乳香药材、炒乳香和醋乳香,粉碎,过三号筛,精密称取粉末20 g,置于500 mL圆底烧瓶中,加水300 mL,按2020年版《中国药典》(四部)通则“2204挥发油测定法”项下“甲法”提取挥发油,用适量无水硫酸钠干燥,备用。

### 2.3 GC-MS分析

2.3.1 色谱条件 色谱柱为HP-5MS石英毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);升温程序为初始温度70℃,保持5 min,以10℃/min升温至200℃并保持5 min;载气为高纯氦气(99.999%),载气流量为1.0 mL/min;进样口温度为260℃;气化室温度为250℃;分流进样,分流比为50:1;进样量为1.0 μL;溶剂延迟时间为3 min。

2.3.2 质谱条件 离子源为电子轰击离子源,离子源温度为230℃;电子能量为70 eV;四极杆温度为150℃;扫描范围为*m/z* 20~500。

2.3.3 挥发性成分分析 取“2.2”项下挥发油,加正己烷溶解,按“2.3.1”“2.3.2”项下条件进样分析,得到乳香药材、炒乳香、醋乳香挥发性成分的总离子流图(图1)。利用Xcalibur 4.0软件及NIST 2.0质谱数据库对相似度≥80%的成分进行结构鉴定和数据分析,并与文献[9,11]进行比对,利用峰面积归一化法计算各成分的相对含量。结果显示,从乳香药材中共鉴定出13个成分,主要为乙酸辛酯(23.86%)、乙酸葵酯(15.74%)和β-榄香烯(3.88%)等;从炒乳香中共鉴定出13个化学成分,主要为乙酸辛酯(37.80%)、乙酸葵酯(25.31%)和西柏烯(7.39%)等;从醋乳香中共鉴定出13个化学成分,主要为乙酸辛酯(53.86%)、乙酸葵酯(19.17%)和西柏烯(8.86%)。结果见表2。

### 2.4 含量测定

2.4.1 色谱条件 色谱柱为PEG-20M毛细管柱(30 m×0.32 mm,1.0 μm);检测器为氢火焰离子检测器,检测器温度为220℃;载气为高纯氮气(99.999%),载气流量为1.0 mL/min;升温程序为初始温度80℃,保持2 min,以10℃/min升温至200℃并保持15 min;进样口温度为200℃;分流进样,分流比为10:1;进样量为1.0 μL。

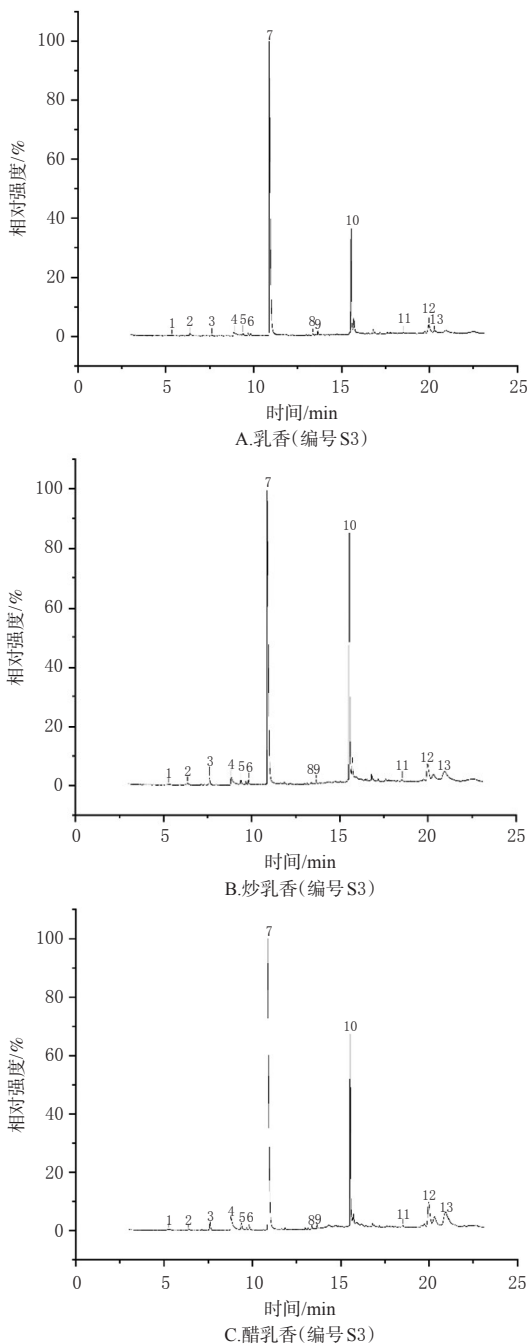


图1 乳香及其炮制品中挥发性成分的总离子流图

表2 乳香及其炮制品的挥发性成分鉴定结果

峰号	保留时间/min	分子量	分子式	CAS编号	化合物	相对含量/%		
						乳香药材	炒乳香	醋乳香
1	5.22	136.23	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	99-85-4	γ-蒎烯	0.47	0.64	0.86
2	6.36	136.23	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	13877-91-3	β-罗勒烯	0.78	0.54	0.49
3	7.59	136.23	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	5989-54-8	柠檬烯	0.35	1.42	1.56
4	8.74	130.23	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	111-87-5	正辛醇	2.08	3.19	4.78
5	9.35	154.25	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	78-70-6	芳樟醇	0.45	0.66	1.10
6	9.80	154.25	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	98-55-5	α-蒎烯醇	0.48	0.71	0.79
7	10.83	172.27	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	112-14-1	乙酸辛酯	23.86	37.80	53.86
8	13.36	196.29	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	141-12-8	乙酸橙花酯	0.37	0.20	0.37
9	13.64	158.28	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	112-30-1	1-癸醇	0.72	0.43	0.37
10	15.54	200.32	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	112-17-4	乙酸癸酯	15.74	25.31	19.17
11	18.51	284.44	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O	116-31-4	视黄醇	0.25	0.25	0.24
12	19.96	204.35	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	515-13-9	β-榄香烯	3.88	5.44	7.56
13	20.89	272.74	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	1898-13-1	西柏烯	3.43	7.39	8.86

2.4.2 混合对照品溶液的制备 分别精密称取柠檬烯、乙酸辛酯、芳樟醇、正辛醇对照品适量,加无水乙醇定容至10 mL,摇匀,制成柠檬烯、乙酸辛酯、芳樟醇、正辛醇质量浓度分别为0.066 4、1.792 0、0.037 0、0.328 0 mg/mL的混合对照品溶液。

2.4.3 供试品溶液和空白对照溶液的制备 取“2.2”项下挥发油20 mg,加无水乙醇定容至5 mL,摇匀,经0.45 μm微孔滤膜滤过,即得供试品溶液。以无水乙醇作为空白对照溶液。

2.4.4 系统适用性试验 取“2.4.2”项下混合对照品溶液、“2.4.3”项下供试品溶液和空白对照溶液各适量,按“2.4.1”项下色谱条件进样测定,记录色谱图,详见图2。由图2可知,各色谱峰的分度良好,空白对照溶液对测定无干扰。

2.4.5 线性关系考察 精密量取“2.4.2”项下混合对照品溶液0.5、1.0、2.0、2.5、5 mL,分别置于5 mL量瓶中,加无水乙醇定容,摇匀,按“2.4.1”项下色谱条件进样测定,记录峰面积。以各待测成分质量浓度(x)为横坐标、峰面积(y)为纵坐标进行线性回归,结果见表3。

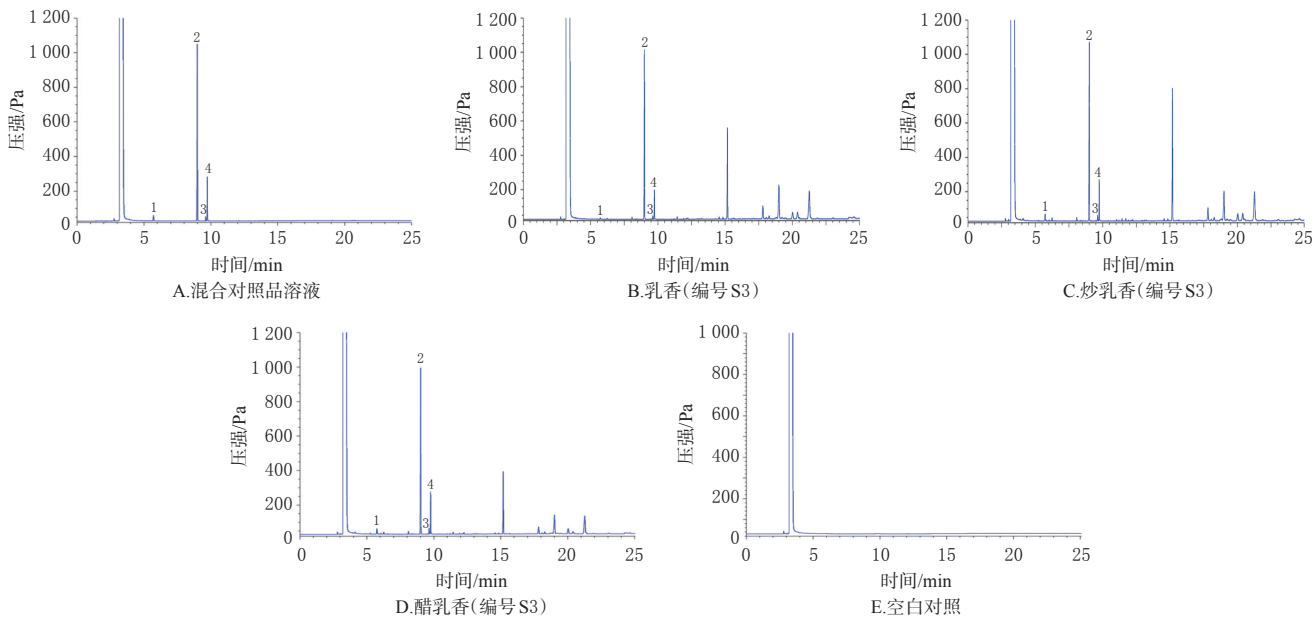
2.4.6 精密度试验 精密吸取“2.4.2”项下混合对照品溶液5 mL,加无水乙醇定容至10 mL,摇匀,按“2.4.1”项下色谱条件连续进样测定6次,记录峰面积。结果显示,柠檬烯、乙酸辛酯、芳樟醇、正辛醇峰面积的RSD分别为0.37%、0.21%、0.19%、0.48%(n=6),表明仪器精密度良好。

2.4.7 稳定性试验 取“2.4.3”项下供试品溶液(编号S3),分别于室温下放置0、2、4、8、12、24 h时按“2.4.1”项下色谱条件进样测定,记录峰面积。结果显示,柠檬烯、乙酸辛酯、芳樟醇、正辛醇峰面积的RSD分别为0.15%、0.36%、0.16%、0.29%(n=6),表明供试品溶液于室温下放置24 h内稳定性良好。

2.4.8 重复性试验 精密称取乳香挥发油(编号S3)适量,共6份,按“2.4.3”项下方法制备供试品溶液,再按“2.4.1”项下色谱条件进样测定,记录峰面积并按外标法计算样品含量。结果显示,柠檬烯、乙酸辛酯、芳樟醇、正辛醇含量的RSD分别为0.20%、0.39%、0.42%、0.17%(n=6),表明方法重复性良好。

2.4.9 加样回收率试验 精密称取已知含量的乳香挥发油(编号S3),每份约10 mg,共6份,分别加入与已知量相等的混合对照品溶液(按“2.4.2”项下方法制备柠檬烯等4个成分质量浓度分别为0.025 4、2.885 7、0.032 5、0.043 6 mg/mL的混合对照品溶液),按“2.4.3”项下方法制备供试品溶液,再按“2.4.1”项下色谱条件进样测定,记录峰面积并计算加样回收率,结果见表4。

2.4.10 样品含量测定 分别取乳香、炒乳香、醋乳香挥发油,按“2.4.3”项下方法制备供试品溶液,再按“2.4.1”项下色谱条件进样测定,记录峰面积并按外标法计算样品含量,每样品测定6次。利用Graphpad Prism 9.0软件进行t检验,检验水准α=0.05。结果显示,乳香及其炮制



1. 柠檬烯; 2. 乙酸辛酯; 3. 芳樟醇; 4. 正辛醇

图2 乳香及其炮制品定量分析的GC图

表3 柠檬烯等4种成分的回归方程和线性范围

待测成分	回归方程	r	线性范围/(mg/mL)
柠檬烯	$y=3\ 270.9x+3.157\ 7$	0.999 6	0.006 6~0.066 4
乙酸辛酯	$y=2\ 570.9x+41.224\ 0$	0.999 7	0.179 2~1.792 0
芳樟醇	$y=2\ 661.3x+0.894\ 3$	0.999 6	0.003 7~0.037 0
正辛醇	$y=2\ 936.5x+9.028\ 5$	0.999 6	0.032 8~0.328 0

表4 柠檬烯等4种成分的加样回收率试验结果(n=6)

待测成分	已知量/mg	加入量/mg	测得量/mg	加样回收率/%	平均加样回收率/%	RSD/%
柠檬烯	0.025 3	0.025 4	0.050 1	97.64	98.56	1.57
	0.025 4	0.025 4	0.050 4	98.43		
	0.025 3	0.025 4	0.050 0	97.24		
	0.025 3	0.025 4	0.051 1	101.57		
	0.025 3	0.025 4	0.050 3	98.43		
乙酸辛酯	0.025 0	0.025 4	0.049 9	98.03	100.02	1.61
	2.886 8	2.885 7	5.686 6	97.02		
	2.889 2	2.885 7	5.805 7	101.07		
	2.880 1	2.885 7	5.796 0	101.05		
	2.880 8	2.885 7	5.794 4	100.97		
芳樟醇	2.884 1	2.885 7	5.789 0	100.67	99.13	1.82
	2.853 4	2.885 7	5.720 1	99.34		
	0.031 4	0.032 5	0.063 1	97.54		
	0.031 4	0.032 5	0.064 4	101.54		
	0.031 3	0.032 5	0.063 9	100.31		
正辛醇	0.031 4	0.032 5	0.063 2	97.85	98.66	2.16
	0.031 4	0.032 5	0.063 0	97.23		
	0.031 1	0.032 5	0.063 7	100.31		
	0.461 2	0.033 6	0.494 7	99.70		
	0.461 6	0.033 6	0.493 9	96.13		
正辛醇	0.460 1	0.033 6	0.494 2	101.49	98.66	2.16
	0.460 2	0.033 6	0.492 9	97.32		
	0.460 8	0.033 6	0.493 4	97.02		
	0.455 9	0.033 6	0.489 6	100.30		

品中均以乙酸辛酯的含量最高,柠檬烯的含量相对较低。*t*检验结果显示,与乳香比较,炒乳香和醋乳香中乙酸辛酯、芳樟醇、正辛醇、柠檬烯的平均含量均显著升高

( $P<0.05$ 或 $P<0.01$ );与炒乳香比较,醋乳香中柠檬烯、芳樟醇、正辛醇的平均含量均显著降低,乙酸辛酯的平均含量显著升高( $P<0.05$ 或 $P<0.01$ )。柠檬烯、芳樟醇、正辛醇的平均含量由高到低依次均为炒乳香>醋乳香>乳香,乙酸辛酯的平均含量由高到低依次为醋乳香>炒乳香>乳香,表明乳香炮制前后化学成分含量发生了改变。结果见表5。

表5 柠檬烯等4种成分的含量测定结果(n=6, %)

样品	编号	柠檬烯	乙酸辛酯	芳樟醇	正辛醇
乳香	S1	0.22	11.02	0.61	2.20
	S2	0.17	20.46	0.35	2.66
	S3	0.25	28.48	0.31	4.55
	S4	0.01	10.75	0.22	0.84
	S5	0.13	12.95	0.39	2.02
	S6	0.14	13.95	0.29	1.31
	平均值		0.15	16.27	0.36
炒乳香	S1	0.41	12.28	0.83	2.65
	S2	0.94	21.28	0.58	3.68
	S3	1.03	28.76	0.67	7.63
	S4	0.20	11.23	0.39	1.57
	S5	0.86	16.77	0.52	2.41
	S6	1.64	15.15	0.95	2.86
	平均值		0.85 <sup>a</sup>	17.58 <sup>b</sup>	0.66 <sup>b</sup>
醋乳香	S1	0.37	13.07	0.87	2.50
	S2	0.96	26.12	0.76	5.14
	S3	0.49	32.10	0.47	5.93
	S4	0.30	13.91	0.40	1.89
	S5	0.18	17.12	0.62	3.00
	S6	0.71	16.15	0.38	1.57
	平均值		0.50 <sup>bd</sup>	19.75 <sup>ac</sup>	0.58 <sup>ac</sup>

a: 与乳香比较,  $P<0.01$ ; b: 与乳香比较,  $P<0.05$ ; c: 与炒乳香比较,  $P<0.05$ ; d: 与炒乳香比较,  $P<0.01$

### 3 讨论

本研究采用GC-MS法从乳香及炒乳香、醋乳香挥

发性成分中均鉴定出13个成分,主要为醇类、烯烴类和酯类等成分,均以乙酸辛酯的相对含量较高,分别为23.86%、37.80%和53.86%,该结果与相关研究结果基本一致<sup>[10]</sup>。乳香经炒制后,其 $\gamma$ -蒎品烯、柠檬烯、正辛醇、芳樟醇、 $\alpha$ -蒎品醇、乙酸辛酯、乙酸葵酯、 $\beta$ -榄香烯和西柏烯的相对含量均有所增加, $\beta$ -罗勒烯、乙酸橙花酯和1-癸醇的相对含量则有所减少,视黄醛相对含量的变化不明显;乳香经醋制后,其 $\gamma$ -蒎品烯、柠檬烯、正辛醇、芳樟醇、 $\alpha$ -蒎品醇、乙酸辛酯、乙酸葵酯、 $\beta$ -榄香烯和西柏烯的相对含量均有所增加, $\beta$ -罗勒烯、1-癸醇和视黄醛的相对含量则有所减少,乙酸橙花酯相对含量的变化不明显。这表明乳香炮制后所得挥发性成分相似,但相对含量存在差异,其原因可能与成分挥发性、炮制温度、辅料等因素使挥发油中某些成分发生了转化有关,但具体的转化机制还需进一步探讨。根据GC-MS分析结果及查阅文献<sup>[12-15]</sup>后,最终选择柠檬烯、芳樟醇、正辛醇、乙酸辛酯作为定量分析的指标成分。

在参考文献<sup>[16-17]</sup>的基础上,本课题组前期考察了GC条件中的升温程序,发现当程序升温至220℃时,色谱图基线严重漂移,无法进行准确的定量分析;随后参照2020年版《中国药典》(一部)乳香“鉴别”项下乙酸辛酯含量测定的GC条件,发现正辛醇和芳樟醇无法分离。基于此,本研究将程序升温的温度控制在220℃以内,经反复调整,最终获得“2.4.1”项下的升温程序,系统适用性试验结果显示,各成分的分离度较好,基线平稳,且以分流比为10:1时的色谱峰峰形较好。

含量测定结果显示,乳香中柠檬烯、芳樟醇、正辛醇、乙酸辛酯的平均含量分别为0.15%、0.36%、2.26%、16.27%;炒乳香中分别为0.85%、0.66%、3.47%、17.58%;醋乳香中分别为0.50%、0.58%、3.34%、19.75%。与乳香比较,炒乳香、醋乳香中乙酸辛酯等4个成分含量变化均显著升高,其原因可能与受热过程中大分子物质转化成小分子物质有关,但具体转化机制尚需进一步确认。有研究表明,乳香炮制后抗炎镇痛作用明显增加,这可能与正辛醇、芳樟醇和乙酸辛酯等成分含量增加有关<sup>[6,18-19]</sup>。

本研究采用GC-MS技术从乳香、炒乳香和醋乳香中均鉴别出13个挥发性成分,并对乳香及其炮制品中各成分的相对含量进行比较,可为后续乳香炮制过程中化学成分的变化规律研究提供参考;同时,本研究采用GC法同时测定了柠檬烯、乙酸辛酯、芳樟醇、正辛醇的含量,初步探究了乳香炮制前后这4个成分含量的变化,可为乳香及炒乳香、醋乳香的质量评价、炮制规范完善及临床应用提供依据。

## 参考文献

[1] 黄子韩,吴孟华,罗思敏,等.乳香的本草考证[J].中国中药杂志,2020,45(21):5296-5303.  
[2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2020年版.北京:中国医药科技出版社,2020:233.

[3] 刘迪,张冰洋,姚铁,等.乳香化学成分及药理作用研究进展[J].中草药,2020,51(22):5900-5914.  
[4] 张贺,马传江,辛义周,等.乳香炮制研究进展[J].中南药学,2018,16(10):1396-1400.  
[5] HAFIDH R R, HUSSEIN S Z, MALALLAH M Q, et al. A high-throughput quantitative expression analysis of cancer-related genes in human HepG2 cells in response to limonene, a potential anticancer agent[J]. *Curr Cancer Drug Targets*, 2018, 18(8):807-815.  
[6] LI X J, YANG Y J, LI Y S, et al.  $\alpha$ -pinene, linalool, and 1-octanol contribute to the topical anti-inflammatory and analgesic activities of frankincense by inhibiting COX-2[J]. *J Ethnopharmacol*, 2016, 179:22-26.  
[7] 姜冬梅,朱源,余江南,等.芳樟醇药理作用及制剂研究进展[J].中国中药杂志,2015,40(18):3530-3533.  
[8] 胡素连,蒋晓煌,蒋孟良,等.用镇痛与刺激实验优选乳香最佳炮制工艺的研究[J].中成药,2013,35(7):1515-1517,1586.  
[9] 杨玲,林龙飞,刘宇灵,等.熏鲁香、乳香挥发油成分GC-MS分析及幽门螺杆菌抑菌活性研究[J].中国中药杂志,2021,46(5):1141-1147.  
[10] 张金龙,黄雨婷,严国俊,等.乳香挥发油成分的GC-MS分析[J].中南药学,2016,14(4):375-377.  
[11] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[S].2020年版.北京:中国医药科技出版社,2020:233.  
[12] YUN J. Limonene inhibits methamphetamine-induced locomotor activity via regulation of 5-HT neuronal function and dopamine release[J]. *Phytomedicine*, 2014, 21(6):883-887.  
[13] 吴嶸,孙颖,孙波,等.辛醇对大鼠脑缺血再灌注后星形胶质细胞和胶原纤维酸性蛋白的影响[J].中国医药,2019,14(5):706-709.  
[14] 郭俸钰,陈文学,陈海明,等.芳樟醇对大肠杆菌的抑菌作用机制[J].现代食品科技,2020,36(4):113-118.  
[15] 朱云. GC同时测定香薷中柠檬烯和芳樟醇的含量[J].中国处方药,2021,19(4):41-43.  
[16] 于新兰,李革,孙磊.气相指纹图谱结合化学计量学分析在中药鉴别中的应用:以3种乳香为例[J].中国药事,2019,33(4):460-465.  
[17] 郑玉丽.乳香炮制前后化学成分变化及质量标准研究[D].郑州:河南中医学院,2011.  
[18] YU L H, YAN J, SUN Z G. D-limonene exhibits anti-inflammatory and antioxidant properties in an ulcerative colitis rat model via regulation of iNOS, COX-2, PGE2 and ERK signaling pathways[J]. *Mol Med Rep*, 2017, 15(4):2339-2346.  
[19] SANTANA H S R, DE CARVALHO F O, SILVA E R, et al. Anti-inflammatory activity of limonene in the prevention and control of injuries in the respiratory system: a systematic review[J]. *Curr Pharm Des*, 2020, 26(18):2182-2191.

(收稿日期:2021-11-23 修回日期:2022-03-11)

(编辑:陈宏)