

正骨水化学成分气相-质谱分析

何翠薇

(广西中医学院, 南宁 530001)

[摘要] 目的:采用气相色谱-质谱(GC-MS)分析正骨水的成分。方法:采用 HP-5MS 弹性石英毛细管柱,程序升温,以 EI 离子源和四极杆质量分析器进行分析,质谱图用 NIST2002 谱库检索,结合人工谱图解析,鉴定各种成分,并用色谱峰面积归一化法测定其相对百分含量。结果:分离出 30 个色谱峰,鉴定出 29 种成分,占已分离组分中含量的 97% 以上。其中左旋樟脑、薄荷脑等是相对含量较高的成分。结论:该方法简便、快速、灵敏度高。

[关键词] 气相色谱-质谱; 正骨水; 成分分析

[中图分类号] R 284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)06-0093-04

Determination of Zhenggushui by GC-MS

HE Cui-wei

(Guangxi college of Traditional Chinese Medical, Nanning 530001, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the chemical composition and their relative contents of Zhenggushui. **Method:** A capillary column HP-5MS was used. The column temperature was controlled by a program and the MS analysis was performed with EI and quadrupole mass analyzer. The chemical composition was identified by NIST2002 searching and mass spectra comparing and their relative contents were determined by using normalization method of chromatographic peak areas. **Result:** There were 30 components were found and 29 of them (more than 97%) were identified. **Conclusion:** The GC-MS is a simple, rapid and sensitive method for the chemical composition analysis of Zhenggushui.

[Key words] GC-MS; Zhenggushui; components analysis

正骨水为外用中成药制剂,是由九龙川、木香、海风藤、土鳖虫、豆豉姜、猪牙皂、香加皮、莪术、买麻藤、过江龙、香樟、徐长卿、樟脑等成分组成,具有活血祛瘀、舒筋活络、消肿止痛的作用。药效学研究表明,正骨水对骨折有促进愈合作用,对骨折处的抗折力有提高作用的趋势;可扩张局部血管、显著促进局部瘀血的吸收;对水肿有明显的治疗作用;对炎症有明显的抗炎作用;能显著提高痛阈值。经临床证明,正骨水对跌打扭伤、各种骨折、脱臼、软组织损伤、瘀血、肌肉酸痛、痉挛、四肢麻木等症状具有良好疗效。运动前后用正骨水喷擦,能防止抽筋,消除疲劳^[1]。正骨水功效显著,但目前少见有关于正骨水化学成

分的相关文章报道,为进一步系统地研究其化学成分,为其质量控制提供依据,本实验采用气相-质谱(GC-MS)方法对正骨水中的化学成分进行分析,鉴定了其中 29 种化学成分^[2]。

1 材料

美国 HP6890/5973N 气相色谱-质谱联用仪; HP-5MS 弹性石英毛细管柱(250 μm \times 30 m, 0.25 μm); G1701DA MSD 化学工作站。正骨水(广西玉林制药有限责任公司,批号 210458)。

2 GC-MS 条件

柱温升温程序 60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $\xrightarrow{1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 80 $^{\circ}\text{C}$ (3 min) $\xrightarrow{4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 140 $^{\circ}\text{C}$ (3 min) $\xrightarrow{4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 230 $^{\circ}\text{C}$ (3 min); 载气氦气; 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 载气流量 0.8 mL \cdot min⁻¹; 分流比 1:80; 进样量 0.5 μL 。

[收稿日期] 2009-11-30

[通讯作者] 何翠薇, Tel: (0771) 2219877

质谱条件 EI 电离方式;离子源温度 230 ℃;四极杆温度:150 ℃;倍增电压 1 341 V;发射电流 34.6 μA;接口温度 250 ℃;质量范围 m/z 20 ~ 550;电离能量 70 eV。

3 方法

3.1 供试液处理方法的选择

分别试验了乙酸乙

酯、丙酮为溶剂溶解及直接取样品溶液进样的方法,结果显示,取样品溶液直接进样的方法测得总离子流图谱分辨率较好,杂质峰较少,因此本次实验采取直接取样品溶液进样的方法进行分析。

3.2 气相色谱实验条件的选择

分别进行了 6 个升温程序,结果见表 1。

表 1 气相色谱实验条件

No.	进样量/μL	流速/mL · min ⁻¹	分流比	程序升温
1	0.2	1	1:20	80 ℃ (3 min) $\xrightarrow{3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 150 ℃ (3 min) \rightarrow 230 ℃ (3 min)
2	0.1	1	1:40	60 ℃ (1 min) $\xrightarrow{2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 80 ℃ (1 min) $\xrightarrow{3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 150 ℃ (3 min) \rightarrow 230 ℃ (3 min)
3	0.1	1	1:40	65 ℃ (1 min) $\xrightarrow{1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 80 ℃ (3 min) $\xrightarrow{4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 140 ℃ (3 min) \rightarrow 230 ℃ (3 min)
4	0.5	0.8	1:80	65 ℃ (1 min) $\xrightarrow{1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 80 ℃ (3 min) $\xrightarrow{4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 140 ℃ (3 min) \rightarrow 230 ℃ (3 min)
5	0.1	0.8	1:40	65 ℃ (1 min) $\xrightarrow{1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 80 ℃ (3 min) $\xrightarrow{4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 140 ℃ (3 min) \rightarrow 230 ℃ (3 min)
6	0.5	0.8	1:40	65 ℃ (1 min) $\xrightarrow{1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 75 ℃ (3 min) $\xrightarrow{4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180 ℃ (3 min) \rightarrow 230 ℃ (3 min)

经对照发现方法 4 分离效果和方法重复性都好,从而确定上述分析条件。

4 结果

在上述 GC-MS 条件下,从正骨水中分离出 30 个峰,采用 GC-MS 中数据处理系统,用归一化法算出各成分的相对百分含量。其总离子流图如图 1 所示。

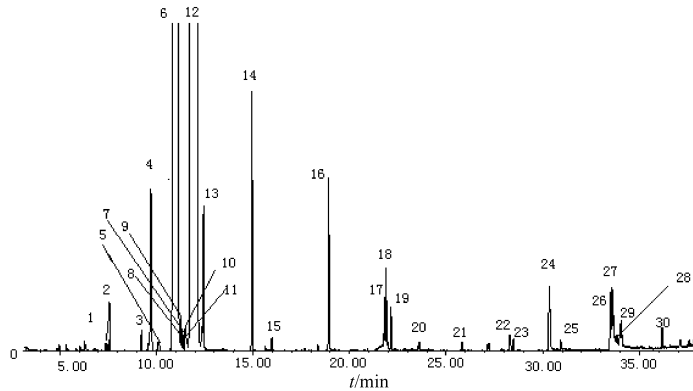


图 1 正骨水的总离子流图

对总离子流图中各峰经质谱扫描后得到质谱图,经过 NIST2002 质谱计算机数据系统检索,结合人工图谱解析,按照各色谱峰的质谱图查对有关文

献,对质谱图中基峰、质荷比和相对丰度等方面信息进行解析,确认正骨水中的化学成分 29 个,占已分离总组分含量的 97%,结果见表 2。

表 2 正骨水 GC-MS 分析

No.	保留时间/min	化学成分	分子式	相对分子质量	质量分数/%
1	6.288	2-pentanone,3-methyl 3-亚甲基-2-戊酮	C ₆ H ₁₀ O	98	0.025
2	7.569	eucalyptol 桉树脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.081
3	9.220	fenchone 茴香酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.041
4	9.711	ethanone,1-(1,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-1-(1,4-二甲基-3-环己烯-1-基)乙酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.520

续表 2

No.	保留时间/min	化学成分	分子式	相对分子质量	质量分数/%
5	10.111	methoxy (methyl) chlorosilane 甲基一氯硅烷	(CH ₃) ₂ SiCl	80	0.034
6	11.134	(-)-camphor 左旋樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	152	47.48
7	11.283	camphor 樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.054
8	11.368	cyclodecene, 1-methyl-1-甲基-环癸烯	C ₁₁ H ₂₀	154	0.025
9	11.500	neoisomenthol 新异薄荷醇	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.098
10	12.134	menthol, (̄n)-薄荷脑	C ₁₀ H ₂₀ O	156	49.39
11	12.334	(1S,2R,5R)-(+) -Isomenthol 异薄荷醇	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.028
12	12.374	̄-terpieol 松油脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.033
13	12.443	2-norbornanone, 5,5,6-trimethyl-, endo- 三甲基绛冰片烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.283
14	14.946	isofavone 异黄樟素	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162	0.450
15	15.981	4-methoxys alicyaldehyde4- 甲氧基水杨醛-	C ₈ H ₈ O ₃	152	0.023
16	18.924	1,2-benzenediol, 4-(1,1-dimethylethyl)- 对叔丁基儿茶酚	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	180	0.323
17	21.810	tricyclo[4.3.1.13,8]undecane, 1-methoxy 1-甲氧基-三环[4.3.1.13,8]十一烷	C ₁₂ H ₂₀ O	180	0.083
18	21.890	nerolidol 橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.126
19	22.147	2-norbornane carboxaldehyde, 3-methyl-, 2-endo-3-exo- 3-甲基绛冰片烯吡啶甲醛	C ₉ H ₁₄ O	138	0.075
20	23.57	citronellol acetate 乙酸香草酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198	0.009
21	14.946	2-butanone, 3-(phenylthio) 3-(苯硫基)2-丁酮	C ₁₀ H ₁₂ OS	180	0.020
22	28.314	silane, trimethyl(4-methyl-3-penten-1-ynyl)-	C ₉ H ₁₆ Si	152	0.052
23	28.486	3-Octyne, 2,2,7-trimethyl 2,2,7-三甲基-3-辛炔	C ₁₁ H ₂₀	152	0.025
24	30.355	n-hexadecanoic acid 棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O	256	0.219
25	30.932	4-ethoxy-2,5-dimethoxybenzaldehyde 4-乙氧基-2,5-二甲氧基苯甲醛	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	210	0.017
26	33.532	linoleic acid 亚油酸-	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	0.188
27	33.635	linoleic acid 亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	0.174
28	33.847	cyclohexane, 1-methylene-3-(1-methylethenyl)-, (R)- 1-亚甲基-3-(1-甲基烯基)-环己烷	C ₁₀ H ₁₆	136	0.033
29	34.041	octadecanoic acid 硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.043
30	36.184	dimethyl dodecanedioate 十二烷二酸二甲酯	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	258	0.038

5 讨论

在已鉴定的组分中,相对含量较高的主要组分有左旋樟脑(47.48),薄荷脑(49.39),异黄樟素(0.450)等,亦为正骨水的主要有效成分,来源分别是樟树、薄荷、八角等原料。但樟脑涂于皮肤有温和的刺激及防腐作用,对樟脑过敏者涂抹含有樟脑的正骨水时就有可能引起皮肤出现红疹瘙痒等过敏症状;异黄樟素在体内可代谢生成致癌物质;其他成分如亚油酸对人皮肤有刺激作用,摄入可引起恶心和呕吐。这几种原料药材由于产地及采收季节的不同,其中的成分及含量具有较大差异。为保证成药正骨水的质量稳定,原料药的质量监控有待深入研

究,正骨水成分含量控制上亦需做进一步研究。

采用气相-质谱联用法测定正骨水的化学成分,方法简便、快速、灵敏度高,可以为进一步研究其化学成分及含量提供参考。

[参考文献]

- [1] 广西卫生厅编. 广西药品标准[S]. 南宁:广西人民出版社,1984:50.
- [2] 马聪,刘佳佳,杨栋梁,等. 湿地松树皮挥发油中的萜类化学成分分析[J]. 广东化工,2007(3):81,87.

[责任编辑 顾雪竹]

(上接第 92 页)

3 结果与讨论

由表 1、图 1 可见,水蒸气提取山藿香挥发油共分离得到 120 个峰,鉴定出 36 个,占挥发油总量的 85.06%。水蒸气提取山藿香挥发油的成分主要是萜类及其含氧化合物,其中倍半萜类及其含氧化合物分别占挥发油总量的 61.52% 和 2.25%、二萜类含氧化合物占挥发油总量的 17.47%、单萜类含氧化合物占挥发油总量 0.22%。含量较高的成分依次为植醇(17.38%)、 β -萜澄茄油烯(14.31%)、 δ -杜松烯(13.82%)、 β -桉叶烯(9.83%)、芹子烯(6.63%)、 α -香柠檬烯(4.06%)。

萜类及其含氧化合物是一类具有较强香气和生理活性的天然烃类化合物,具有免疫调节、抗肿瘤、抑菌消炎、镇痛、解热、祛痰、镇咳等作用。该文鉴定出的成分中 δ -杜松烯等成分具有很强的杀菌消炎、镇痛、解热、祛痰、止咳等功效;榄香烯具有诱发肿瘤

细胞凋亡,抑制肿瘤细胞生长的功效,对肺癌等多种实体肿瘤有疗效;植醇具有降低血清中总胆固醇以及低密度胆固醇的功效。这些功效与山藿香的民间传统药用疗效一致。该研究为民间常用中药山藿香的传统应用提供了理论参考依据,为进一步深入、系统开发利用山藿香拓宽了广阔的前景。

[参考文献]

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海:上海科学技术出版,1999:6239.
- [2] 潘崇明. 山藿香治疗病毒性传染性结合膜炎[J]. 福建医药杂志,1979(1):23.
- [3] 陈一平,李朝明,孙汉董. 血见愁的二萜类成分[J]. 云南植物研究,1990,12(01):110.
- [4] 刘蓉,杨国华,李广义. 血见愁化学成分的研究[J]. 中草药,1994,25(5):234.

[责任编辑 顾雪竹]