

熊胆质量控制的场解吸质谱(FDMS)方法

武力民 卢涌泉

(军事医学科学院仪器测试中心)

[摘要]本文报道采用场解吸质谱法(FDMS)测定熊、牛、羊、猪、蛇、鸡等动物胆,结果表明FDMS可作为一种简便可行的熊胆质量控制方法。

关键词:场解吸质谱 熊胆 质量控制

中药是来自植物、动物或矿物的天然产物,一般成分复杂,因此,中药的质量控制是一个重要的研究课题。熊胆是名贵的中药材,市售熊胆常有掺假及伪劣商品出现。如何鉴别熊胆真伪,中国药典及日本药典均无满意的检验方法。场解吸电离是质谱中一种软电离技术,特别适用于不挥发及热不稳定极性化合物的分析。此技术的特点是在场阳极的最佳阳极温度(BAT)时,产生最大的分子离子电流和最少的裂解。熊胆是由结合的(牛磺胆酸或甘氨酸)或游离的胆酸、熊脱氧胆酸、鹅脱氧胆酸等及其钠盐组成的混合物。用FDMS法测定了熊、牛、羊、猪、蛇、鸡等胆,发现熊胆的FD质谱与上述其余各种动物胆的谱图有明显的区别,可作为一个简便的熊胆质量控制方法。

实 验 部 分

仪器与试剂

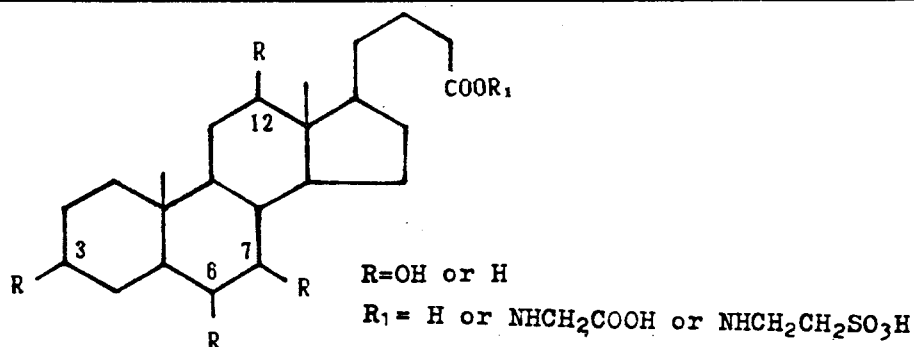
仪器:Varian MAT 711 型双聚焦质谱仪,EI/FI/FD 复合离子源。自制苯基钨高温活化丝为发射丝。PDP11/34A 型电子计算机,MAT200 数据系统。源温 30~35℃。

熊胆为干燥的黑熊胆,购自中药店。牛、猪、羊等家畜及家禽胆粉,由分别取新鲜胆汁,经冰冻干燥后制得。

结 果 与 讨 论

胆汁酸是动物胆的主要成分。胆汁酸是一类基本结构相似的类固醇酸,其基本结构如下图所示。

1992 年 4 月 17 日收



各种胆酸的主要差别在于—OH基的数目及其所在位置不同。胆汁酸的名称与结构参见表1。

Table 1 Chemical Structure of cholic Acids

Name of cholic acids		Hydroxy group position	
Cholic acid (CA)	胆酸 3(α)	7(α)	12(α)
Deoxycholic acid (DCA)	脱氧胆酸 3(α)		12(α)
Chenodeoxycholic acid (CDCA)	鹅脱氧胆酸 3(α)	7(α)	
Ursodeoxycholic acid (UDCA)	熊脱氧胆酸 3(α)	7(β)	
Hyocholic acid (HCA)	猪胆酸 3(α)	6(α)	7(α)
Hyodeoxycholic acid (HDCA)	猪脱氧胆酸 3(α)	6(α)	
Lithocholic acid (LCA)	石胆酸 3(α)		

在体内胆酸和牛磺酸(Taurine $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$)结合生成相应的各种牛磺胆酸类,如TCA,TCDCA等以及和甘氨酸(Glycine $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$)结合生成的相应的甘氨胆酸类(Glycocholic acids)如GCA,GDCA,GCDCA,GUDCA等。

熊胆及牛、羊、猪胆等用场解吸质谱测定的结果表明:

1. 虽然熊胆由各种胆酸组成,但在低发射丝加热电流时,FD质谱图上只显示熊胆中含量最高的主要成分牛磺熊脱氧胆酸钠盐的谱图。根据文献^[1-3]报道熊胆中含的胆汁酸以牛磺熊脱氧胆酸为主,含量为44.26~74.50%,熊胆中只含有微量的脱氧胆酸、鹅脱氧胆酸、熊脱氧胆酸及甘氨熊脱氧胆酸钠。

2. 熊胆中牛磺熊脱氧胆酸是以钠盐的 $(M+\text{Na})^+$ 及 $(M+2\text{Na})^{++}$ 离子出现,与文献^[4]报道相符。

3. 牛、猪、羊胆等的FD质谱图所显示的离子也是相应于各种胆的主要化学成分。参见表2,及图1、图2。

4. 表2中各种胆的主要成分与我们的薄层色谱(TLC)结果相一致。

5. 图1及图2为熊、牛、猪、羊、蛇、鸡胆的FD质谱图。由图1、图2及表2数据可以看出熊胆的 $(M+\text{Na})^+$ 及 $(M+2\text{Na})^{++}$ 与上述牛、猪等胆的 m/z 值不相同,故可以作为区分及质量控制用。各种胆中只有猪和羊胆之间没有差别。

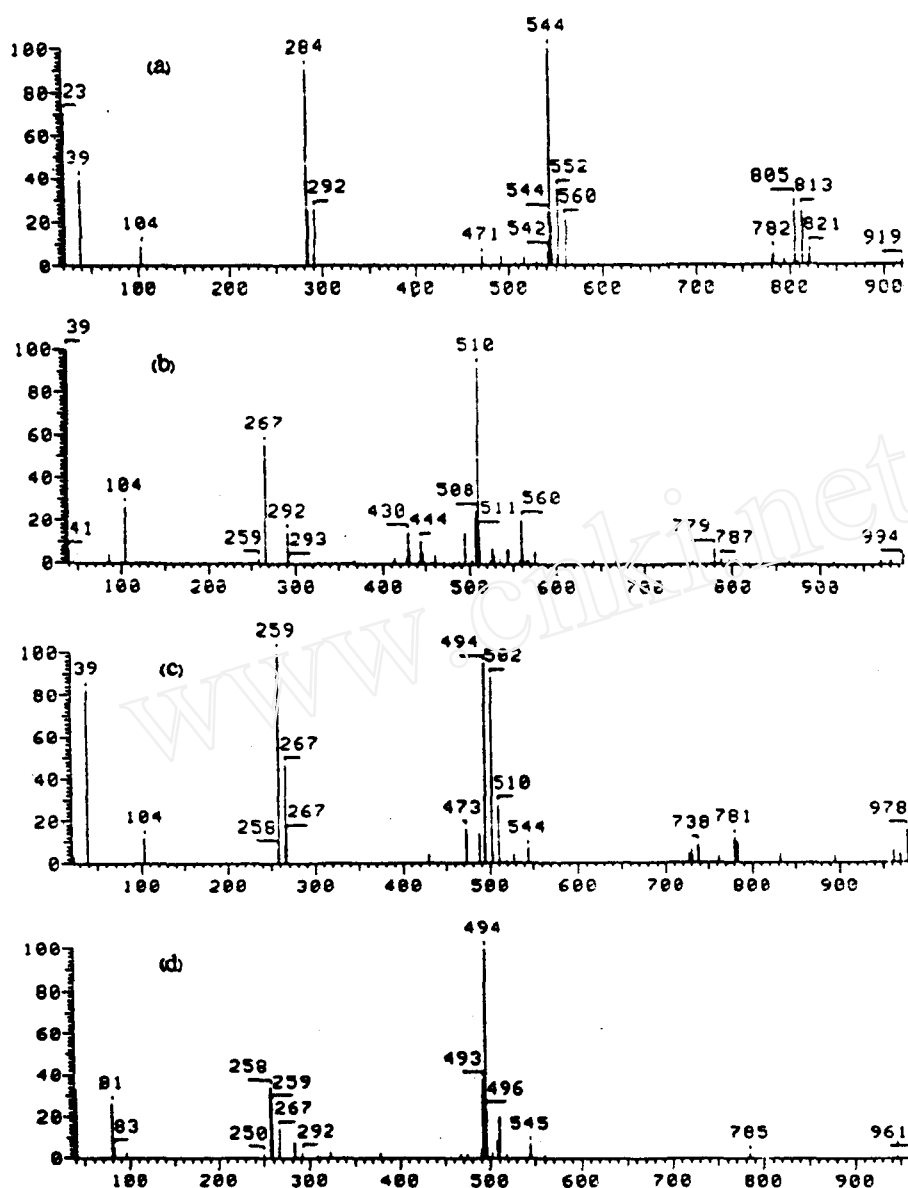


Fig. 1 FD spectra of bear and domestic animal galls (a) bear (b) ox (c) pig (d) sheep

6. 在高质量区 $m/z > 600$, 是 $(M + 2Na)^+$ 和 M , $M + Na$ 或 $M + 2Na$ 相互作用生成的加合离子, 但无一定的规律可循。

由于 FDMS 的测定方法十分简便, 只需取极少量 (μg 级) 样品, 用乙醇溶解后, 涂在发射丝上, 在几分钟内可得到一张 FD 质谱图, 因此, FDMS 是熊胆质量控制的极简便省时的可靠方法。

Table 2 m/z of Main Ions Found in FD Spectra

Gall Sample	M	$(M+Na)^-$	$(M+2Na)^{++}$
Bear	TUDCA-Na	544	284
Ox	GCA-Na	510	267
Pig	GHDCA-Na	494	259
Sheep	GDCA-Na	494	259
Snake	GDCA-Na	450*	—
Hen	GLCA-Na	479	—

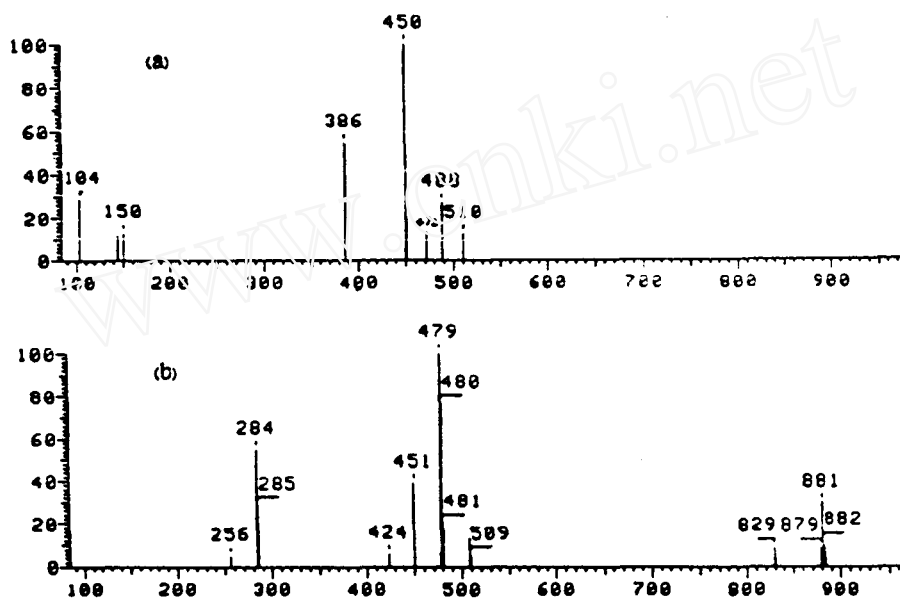
* $(M+Na+1)^+$ 

Fig. 2 FD spectra of snake (a) and hen (b)

参 考 文 献

- [1] 宇浩昭, 生药学杂志, 29(1), 22(1975)
- [2] 谢培山等, 药物分析杂志, 1(3), 137-43(1981)
- [3] 严修泉等, 中成药研究, (12), 34(1982)
- [4] H. R. Schulten, Methods Biochem. Anal., 24, 314(1977)

Quality Control of Bear Gall Using FDMS

Wu Limin Lu Yongquan

(Instrumental Analysis Center, Academy of Military Medical Sciences,
Beijing 100850, PRC)

Received 1992 04 17

Abstract

Field Desorption Mass Spectrometry (FDMS) is regarded as the method of choice for the analysis of non-volatile and thermally labile substances. At the best anode temperature (BAT) of the field anode, maximum molecular ion current and minimal fragmentation is generated. Bear gall is a famous and precious Chinese drug, no satisfactory identification method was found for the quality control of this drug. We have measured bear, ox, pig, sheep, snake and hen gall using FDMS at BAT to establish a quality control method for bear gall. The spectrum of bear gall differs obviously from the other FD spectra of the mentioned gall. The bear gall adulterated with other animal gall can be identified unequivocally. The FDMS method is simple, reliable and time-saving for the quality control of bear gall.

Keywords: FDMS, Bear Gall, Quality Control