

川乌与贝母配伍禁忌的电喷雾质谱研究

刘文龙^{1,2}, 宋凤瑞¹, 刘志强¹, 刘淑莹¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

Study on Combination Taboo of *Radix aconiti* with *Bulbus Fritillariae Thunbergii* or *Bulbus Fritillariae Cirrhosae* by Electrospray Ionization Mass Spectrometry

LIU Wen-long^{1,2}, SONG Feng-rui¹, LIU Zhi-qiang¹, LIU Shu-ying¹

(1. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun Center of Mass Spectrometry, Changchun 130022, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The ESI-MS analytical method was established for studying the alkaloids content in the decoctions of *Radix aconiti* combined with *Bulbus Fritillariae Thunbergii* or *Bulbus Fritillariae Cirrhosae*. For the co-decoctions of *Radix aconiti* combined with *Thunberg Fritillary Bulb* contains more diester-alkaloids than that of co-decoctions of *Radix aconiti* combined with *Bulbus Fritillariae Cirrhosae*. When *Radix aconiti* was combined with *Thunberg Fritillary Bulb*, diester-alkaloids were mainly dissolved in water. But diester-alkaloids were mainly converted into lipo-alkaloids when *Radix aconiti* was combined with *Bulbus Fritillariae Cirrhosae*.

Key words: *radix aconite*; *Bulbus Fritillariae Thunbergii*; *Bulbus Fritillariae Cirrhosae*; ESI-MS

中图分类号: O 657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0057-02

中医的“十八反”理论认为川乌贝母（浙贝母或川贝母）两药不可同用，而临床上也常有因两药合用而中毒的病例报道。而该药对中，只有川乌含有毒性较大的乌头类双酯型生物碱成分，因此利用电喷雾串联质谱，对配伍前后川乌中生物碱成分的变化进行考察，从生物碱类剧毒成分的含量和转化角度对川乌与川贝母或浙贝母的配伍进行比较研究。

1 实验部分

Finnigan LCQTM 离子阱质谱仪。川乌：购自四川江油饮片厂；浙贝母、川贝母：购自长春市同仁堂药店；乌头碱、中乌头碱及次乌头碱对照品：购自中国药品生物制品检定所；利血平：购自 Sigma 公司。生川乌单煎液及其与贝母的共煎液的提取液用 1.64 mmol 的利血平稀释 100 倍后，流动注射泵直接进样，注射泵流速 3 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 川乌单煎及与贝母共煎液的 ESI-MS 研究

本研究以目标生物碱与内标物利血平相对丰度的比值作为对生物碱相对含量的考察。根据串联质谱数据和文献报道，对川乌与贝母（浙贝母或川贝母）共煎液中生物碱成分进行归属，并给出了主要生物碱与内标物的相对比值。从表 1 可以看出，川乌与浙贝母共煎液中双酯型生物碱次乌头碱、

基金项目：“973”计划（批准号：2006CB504706），国家自然科学基金（批准号：30672600）资助

作者简介：刘文龙，男，博士研究生。E-mail: mslab13@ciac.jl.cn

通信作者：刘淑莹，女，研究员。E-mail: sylu19@yahoo.com.cn

表 1 川乌分别与浙贝母和川贝母共煎液中生物碱的相对丰度

Table 1 Relative abundance of alkaloids in co-decoction of *Radix aconiti* combined with *Bulbus Fritillariae Thunbergii*(a) or *Bulbus Fritillariae Cirrhosae*(b)

生物碱名称	去乙酸 中乌头 碱	苯甲酰- 中乌头 原碱	苯甲酰- 乌头原 碱	利血平	次乌头 碱	去氧乌 头碱	中乌 头碱	乌头 碱	10-OH- 中乌头 碱	10-OH- 乌头碱
<i>m/z</i>	572	590	604	609	616	630	632	646	648	662
生川乌单煎	0.209	5.524	1.055	1	3.475	0.839	0.171	0.071	0.215	0.265
生川乌+浙贝母	0.368	3.151	0.546	1	6.579	1.355	3.059	1.25	1.566	0.895
生川乌+川贝母	0.17	3.401	0.659	1	1.966	0.398	0.095	0.037	0.177	0.17

2.2 川乌与贝母共煎后药渣的 ESI-MS 研究

将川乌与贝母（浙贝母或川贝母）共煎后的药渣自然晾干后乙醇超声提取，用甲醇稀释后直接进样电喷雾质谱分析，结果如图 1。可以看出在川乌与浙贝母共煎后药渣提取液中脂型生物碱(LDA)的相对丰度最高，DDA 仍有一定的丰度，单酯型生物碱（MDA）的相对丰度为最低（如苯甲酰中乌头原碱 *m/z* 590 的相对丰度低于 20%），结合其水煎液中 DDA 的相对丰度较高，其他生物碱丰度较低，说明 DDA 成分以溶出为主，分解较少。川乌与川贝母共煎后的药渣中 LDA 的相对丰度最高，MDA 及 DDA 的相对丰度物均较低（如苯甲酰中乌头原碱 *m/z* 590 和次乌头碱 *m/z* 616 的相对丰度均低于 20%），而其水煎液中的 MDA 含量与浙贝母组的含量相近，DDA 含量又远低于浙贝母组，说明川乌与川贝母共煎后 DDA 以转化为 LDA 为主，另有少部分溶出和分解。

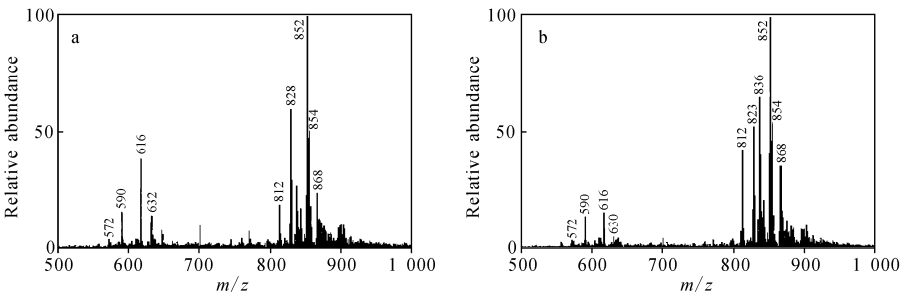


图 1 川乌与浙贝母或川贝母共煎后药渣提取物的质谱图

Fig.1 Mass spectra of extracting of residue from *Radix aconiti* combined with *Bulbus Fritillariae Thunbergii*(a) or *Bulbus Fritillariae Cirrhosae*(b)

3 结论

川乌与浙贝母共煎后药液中双酯型生物碱含量高于其单煎液，预示着川乌与浙贝母共煎液的毒性增强，并且共煎后剧毒的双酯型生物碱以溶出为主，分解较少，而川乌与川贝母共煎后，双酯型生物碱含量降低，并且主要转化为脂型生物碱，分解溶出相对较少。

参考文献:

[1] 许庆轩, 王 勇, 刘志强. 草乌中二萜类生物碱的电喷雾串联质谱研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(4): 638-641.

[2] 王 勇, 宋凤瑞, 金东明. 电喷雾串联质谱分析附子炮制中的化学成分变化[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(1): 85-89.