

## 两种草乌炮制品中生物碱成分的电喷雾质谱比较

辛 杨<sup>1,2</sup>, 皮子凤<sup>1</sup>, 宋凤瑞<sup>1</sup>, 刘志强<sup>1</sup>, 刘淑莹<sup>1</sup>

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

### Comparison of Alkaloids in Two Kinds of Processed *Radix Aconiti Kusnezoffii* by ESI-MS

XIN Yang<sup>1,2</sup>, PI Zi-feng<sup>1</sup>, SONG Feng-rui<sup>1</sup>, LIU Zhi-qiang<sup>1</sup>, LIU Shu-ying<sup>1</sup>

(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:** Aconite alkaloids in two kinds of processed *Radix Aconiti Kusnezoffii*(RAK) were analyzed by ESI-MS. The results indicate that there are not diester-alkaloids detected in the two kinds of processed RAK by comparison with crude RAK, which show that both steaming process and boiling process decrease toxicity. As viewed from the loss of active components, steaming process is believed to be better than boiling process. At the same time, a simple, rapid and sensitive method is provided to analyze aconite alkaloids in different sorts of processed RAK using ESI-MS.

**Key words:** *Radix Aconiti Kusnezoffii*; ESI-MS; aconite alkaloids; processing

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0059-02

草乌*Radix Aconiti Kusnezoffii*为毛茛科乌头属植物北乌头*Aconitum kusnezoffii* Reichb.的干燥根<sup>[1]</sup>。具有祛风除湿、温经止痛之功效,为常用中药。草乌主要活性成分为生物碱<sup>[3]</sup>,其中双酯型生物碱又是毒性成分,但双酯型生物碱在湿热条件下不稳定,易分解成低毒的单酯型生物碱,同样具有药效,故草乌多是经过炮制减毒后应用于临床。草乌的炮制方法有很多种,其中蒸、煮制法是较为常见的方法。电喷雾质谱技术以其灵敏、直观、分析速度快、样品用量少等特点已广泛应用于天然药物化学成分的研究,因此本实验采用电喷雾质谱技术比较分析了蒸、煮两种炮制方法对草乌中生物碱成分的影响,为研究不同炮制方法对草乌中生物碱成分的影响提供检测方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

LCQ 质谱仪: 美国 Finnigan 公司产品,配有电喷雾离子源(ESI)及 Xcalibur1.2 数据处理系统。草乌生品: 购自呼和浩特市药店,由长春中医药大学王淑敏教授鉴定; 甲醇(色谱纯),其他试剂均为分析纯。

### 1.2 实验条件与方法

**1.2.1 质谱条件** 毛细管温度200 °C,喷雾电压4.5 kV,离子透镜补偿电压15 V,壳气(氮气)流

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

作者简介: 辛 杨(1983-), 博士研究生。E-mail: mslab26@ciac.jl.cn

通信作者: 刘淑莹, 研究员。E-mail: syliu19@yahoo.com.cn

速13.3单位,毛细管电压38 V,注射泵流速5  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,正离子模式。

**1.2.2 草乌的炮制** 1) 煮制草乌:将生草乌用水浸泡24 h后取出,置于清水中煮制6 h,取出,晾干,即得其炮制品<sup>[3]</sup>; 2) 蒸制草乌:将生草乌用水浸泡24 h后取出,置于高压锅内蒸制6 h,取出,晾干,即得其炮制品。

**1.2.3 生物碱的提取与检测** 分别取5 g生草乌及上述两种炮制品,用10%氨水润湿15 min,加入30 mL乙醚,超声提取3次,每次30 min,合并提取液,用甲醇稀释100倍后,进行电喷雾质谱检测。

## 2 结果与讨论

图1表明:生草乌中含有双酯型生物碱(乌头碱  $m/z$  646、3-去氧乌头碱  $m/z$  630),脂型生物碱(8-亚油酰-苯甲酰乌头原碱  $m/z$  866、8-棕榈酰-苯甲酰乌头原碱  $m/z$  842)及少量热解型生物碱(去乙酰乌头碱  $m/z$  586)。

图2(a)表明:煮制草乌中脂型生物碱( $m/z$  800~1 000)为基峰,还出现相对丰度较低的单酯型生物碱( $m/z$  500~610),检测不到双酯型生物碱,说明双酯型生物碱已完全分解为单酯型生物碱或是发生酯交换反应生成了脂型生物碱,根据相对丰度推断双酯型生物碱主要发生了酯交换反应。

图2(b)表明:蒸制草乌中热解型单酯类生物碱( $m/z$  586、572分别为去乙酰乌头碱和去乙酰中乌头碱的分子离子峰)为基峰,还有相对丰度较低的水解型单酯类生物碱( $m/z$  590为苯甲酰中乌头原碱的分子离子峰)和脂型生物碱,检测不到双酯型生物碱。

将图2(a)与图2(b)比较可知:煮制法较蒸制法更易使双酯型生物碱向脂型生物碱转化,推测水是酯交换反应发生的重要介质,有待于进一步研究。

将图2(a)和2(b)分别与图1比较可知:两种炮制方法均可使有毒的双酯型生物碱发生转化,生成大量低毒且有药效的单酯型生物碱和脂型生物碱。

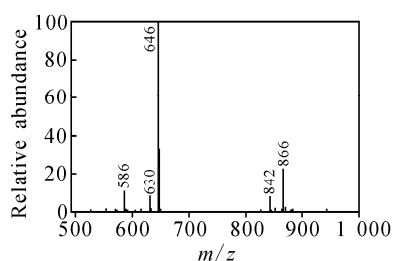


图1 生草乌中生物碱的电喷雾质谱图

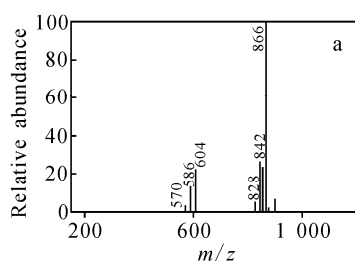
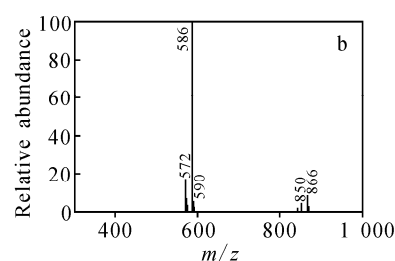


图2 煮、蒸制草乌中生物碱的电喷雾质谱图



## 3 小结

无论是煮制还是蒸制方法均可达到减毒增效的目的,但煮制法会存在部分药效成分流失的问题,因此相比较而言,蒸制法要优于煮制法。此外,本实验研究无需经过复杂的提取分离过程即可通过电喷雾质谱法对目标成分进行定性分析,充分体现了质谱检测方法快速、灵敏的特点。

### 参考文献:

- [1] 张贵君. 中药鉴定学[M]. 北京: 科学出版社, 2002, 9: 95.
- [2] 王 勇, 刘志强, 宋凤瑞, 等. 白山草乌中二萜生物碱的电喷雾串联质谱分析[J]. 质谱学报, 2002, 23(3): 160-163.
- [3] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[M]. 化学工业出版社, 2005: 164.