

色质联用法对两种中药独活的鉴别*

张仕斌 李华民

(北京师范大学分析测试中心 100875)

[摘要] 本文讨论了香独活和滇独活挥发油的提取分离过程和色质联用法(GC/MS)的分析条件,并报道了两种挥发油的组成,为独活鉴别提供了 1 种新方法。

关键词: 香独活 滇独活 挥发油 色质联用法

独活(*Angelica Tuhuo*)是目前我国中医临床常用的 1 种中草药,以其干燥根部分入药。据中国药典记载,独活性味微温,具有祛风、除湿、散寒、止痛之功效。在生药辨认中,常见的独活有 2 种,即香独活(又称川独活)和滇独活,均系伞形科植物,其干燥根也十分相似。但是,能作为药用的仅为香独活,而滇独活则用于香料工业。又因为在医药品种中有用于治疗风湿性关节炎的独活酊,而香料产品中同样也有独活酊的品种,这就使得二者在收购时更易被混淆。本文以 GC/MS 法对 2 种独活进行了挥发油部分的研究,为其鉴别提供了 1 种新方法。

1 样品来源

香独活购自四川省成都市药材仓库。外观:类人参状,黄白色,有香味。滇独活购自云南省昆明香料厂。外观:类人参状,黄白色,有香味。

2 样品处理

按照中国药典中测定药物挥发油含量的方法之规定,取 100mL 烧瓶 1 个,挥发油测定器 1 个,球形冷凝器 1 个,组成水蒸汽蒸馏装置。

将香独活和滇独活的干燥根粉碎,过 20 目筛。取香独活 80g 加到烧瓶中,加蒸馏水 500mL 和防爆沸玻璃珠 10 粒,振摇混合,静置 1h 让样品充分润湿。用油浴缓和加热至烧瓶内容物沸腾,保持微沸约 5h,直至测定器中油量不再增加时停止加热。待全部冷却后,取下挥发油测定器,分出水层,得挥发油约 0.7mL。将油层放到 25mL 的鸡心瓶中,用新蒸馏过的乙醚 20mL 分 3 次冲洗挥发油测定器,将冲洗过的乙醚也放到鸡心瓶中。加新干燥好的无水硫酸钠约 2g,静置过夜。将已干燥的乙醚溶液过滤到 25mL 的指形瓶中,用水泵减压除去乙醚,得到干燥的红棕色香独活挥发油。取滇独活 80g,按上述方法进行挥发

1994 年 7 月 20 日收

* 第 6 届全国 F 四极质谱学术会议论文

油提取,得到干燥的红棕色滇独活挥发油约 0.7mL。

3 仪器及条件

Finnigan MAT 4510 型 GC/MS/DS

电离方式 EI;电子能量 70eV;发射电流 0.25mA;电子倍增器电压 1000V;打拿极电压 3000V;扫描速度 2s;质量范围 35~500amu;离子源温度 140℃;采集方式:Centroid Positive Ion;扫描方式 MIS;色谱柱:SE-54 弹性石英毛细管柱 30m×0.25mm(液膜厚度 0.25μm);载气 He;柱前压 69kPa;分流比 40:1;进样器温度 200℃;传输线温度 170℃;进样量 0.3μL;柱温:30℃(4min)-3℃/min-100℃(2min)-2℃/min-170℃(2min)。

4 结果和讨论

在设定的条件下,进样 0.3μL,得到香独活和滇独活的 RIC 图(图 1、2)和质谱分析结果,经计算机(NES 库)谱库检索和有关文献的查对,两种独活的萜类化学组成如表 1 和 2。

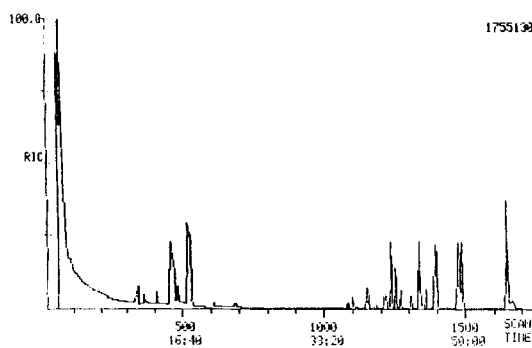


图 1 香独活 RIC 图

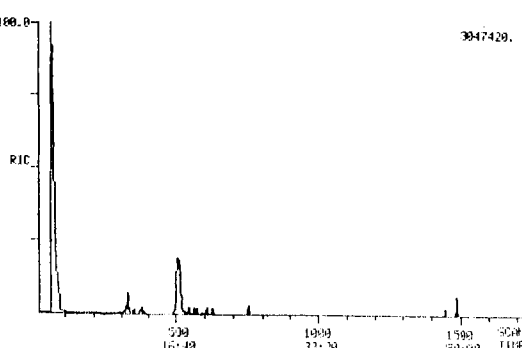


图 2 滇独活 RIC 图

4.1 从以上结果不难看出,2种独活挥发油的差别在于:香独活挥发油所含成分比较复杂,其中以枞油烯含量为最高,同时含有较多的倍半萜,而滇独活挥发油所含成分比较简单,月桂烯为其主要成分,倍半萜的含量很少,仅可见甜没药醇和β-金合欢烯。因此,用GC/MS法鉴别二者既简单又可靠。

4.2 在样品处理方面,水蒸汽蒸馏装置是按中国药典所规定的方法安装的。因香独活和滇独活挥发油均比水轻,故选用较水轻的挥发油测定器,容量为1mL,刻度精度为0.1mL。粉碎后的样品加到烧瓶中,要先加蒸馏水使样品充分润湿,然后再进行水蒸汽蒸馏操作,这样既有利于挥发油成分的蒸出,也可缩短蒸馏操作的时间。在蒸馏操作开始前,应从冷凝管上端加2mL蒸馏水使挥发油测定器充满水,当样品一加热至沸,即可自动进行油水分离,而不致使油随水进入回流管中,再返回烧瓶。通过水蒸汽蒸馏得到的挥发油应进行脱水干燥,但是由于实验室中制备的量较少,无法直接用脱水剂进行脱水,所以采用添加乙醚制成溶液的方法进行脱水干燥。为避免由于乙醚的加入而引进新的杂质组分到挥发油中,所使用的乙醚应为在乙醚沸点下(b. p34.5℃)重蒸的新鲜乙醚。干燥剂无水硫

酸钠在使用前应进行烘干,本实验中,无水硫酸钠在 200℃下烘干 2h,待其冷却后置于无水氯化钙干燥器中保存待用。无水硫酸钠的脱水速度较慢,在干燥样品时需较长时间,一般以静置过夜为佳。

表 1 香独活主要化学组分

扫描数	分子式	分子量	化合物名称		相对含量%
343	C ₁₀ H ₁₆	136	α-蒎烯	α-Pinene	8.62
365	C ₁₀ H ₁₆	136	β-蒎烯	β-Pinene	0.19
409	C ₁₀ H ₁₆	136	α-萜品烯	α-Terpinene	0.65
451	C ₁₀ H ₂₀	140	对-薄荷烷	p-Menthane	17.50
472	C ₁₀ H ₁₆	136	α-水芹烯	α-Phellandrene	8.04
479	C ₁₀ H ₁₆	136	α-薷烯-3	Carene-3	0.81
519	C ₁₀ H ₁₆	136	枞油烯	Sylvestrene	31.46
614	C ₁₀ H ₁₆	136	薷烯-4	Carene-4	0.19
696	C ₁₀ H ₁₆ O	152	桃金娘醇	Myrtenol	0.50
1091	C ₁₀ H ₁₆	204	异长叶烯	Isolongifolene	0.27
1103	C ₁₁ H ₂₄	204	β-榄香烯	β-Elemene	0.08
1143	C ₁₁ H ₂₄	204	α-胡椒烯	α-Copaene	0.62
1171	C ₁₁ H ₂₄	204	异毕澄茄烯	Isocadinene	0.12
1208	C ₁₁ H ₂₄	204	γ-丁香烯	γ-Caryophyllene	0.65
1221	C ₁₁ H ₂₄	204	α-丁香烯	α-Caryophyllene	1.35
1236	C ₁₁ H ₂₄	204	β-金合欢烯	β-Farnesene	5.23
1259	C ₁₁ H ₂₄	204	檀香烯	Santalene	0.46
1309	C ₁₁ H ₂₄	204	异苏布油烯	Isosumbulene	0.88
1327	C ₁₁ H ₂₄	204	α-甜没药烯	α-Bisabolene	1.65
1339	C ₁₁ H ₁₆ O	222	橙花叔醇	Nerolidol	0.38
1388	C ₁₁ H ₂₄	204	β-芹子烯	β-Seliene	2.62
1476	C ₁₁ H ₁₆ O	222	金合欢醇	Farnesol	2.46
1485	C ₁₁ H ₁₆ O	222	愈创木醇	Guaiol	1.15
1641	C ₁₁ H ₂₄	204	γ-甜没药烯	γ-Bisabolene	5.62

表 2 滇独活主要化学组分

扫描数	分子式	分子量	化合物名称		相对含量%
323	H ₁₀ H ₁₆	138	3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯		9.23
			3,3,6-Trimethyl-1,5-heptadiene		
372	C ₁₀ H ₁₆	136	α-蒎烯	α-Pinene	4.72
499	C ₁₀ H ₁₆	136	月桂烯	Myrcene	40.28
545	C ₁₀ H ₁₆	138	3,4-二氢萜品烯		2.55
			3,4-Dihydroterpinene		
565	C ₁₀ H ₁₆	136	γ-萜品烯	γ-Terpinen	6.75
604	C ₁₀ H ₁₆	136	罗勒烯	Ocimene	5.30
620	C ₁₀ H ₁₆	136	别罗勒烯	Alloocimene	1.24
752	C ₁₀ H ₁₆	136	α-萜品烯	α-Terpinen	5.37
1450	C ₁₁ H ₂₆ O	222	甜没药醇	Bisabolanol	1.70
1487	C ₁₁ H ₂₄	204	β-金合欢烯	β-Farnesene	6.35

参 考 文 献

- 1 Sydow E V. Acta Chem Scand,1963,17·2025
- 2 西野隆雄. 药学杂志(日),1987,101(1),67
- 3 Waller G R *et al.* Biochemical Application,Wiley Interscience Press,1972
- 4 日本香料协会. テルペンスベフトル集成,广川书店,1973
- 5 Yu Ka Way *et al.* Spectral Atlas of Terpene and the Related Compounds ,Hirorawe Publishing,INC 1973
- 6 S Arctander. Perfume and Flavor Materials of Natural Origin,Elizabeth. N J. 1960
- 7 Girard *et al.* Helv Chem Acta,1936,19:1095
- 8 Frank *et al.* J Amer Chem Soc 1949,71,3889

Identifying the Two Kinds of *Angelica Tuhuo* by GC/MS

Zhang Shibin, Li Huamin

(Analytical and Testing Center, Beijing Normal
University, Beijing 100875, China)

Received 1994-07-20

Abstract

A new method for identifying the two kinds of *Angelica Tuhuo* is reported. The conditions of steam distillation and GC/MS, the components of volatile oils of the two kinds of *Tuhuo* are described.

Key Words: *Angelica Tuhuo*, volatile oil, GC/MS