

气相色谱-质谱法分析冠心苏合丸中挥发性组分

丁旭光, 回瑞华, 侯冬岩, 李铁纯, 刘晓媛

(鞍山师范学院化学系, 辽宁鞍山 114005)

摘要: 采用了水蒸气蒸馏-萃取法提取冠心苏合丸中的挥发性组分, 测得冠心苏合丸中的挥发性组分含量为 $w = 11\%$ 。利用气相色谱-质谱法 (GC/MS) 对所获得的挥发性组分进行分析, 通过 GI701BA 化学工作站检索 NIST98 谱图库, 并结合标准谱图库和有关文献, 从冠心苏合丸中的挥发性组分中确定出 19 种化学成分, 占冠心苏合丸中挥发性组分总检出量的 95.89%。用峰面积归一化法通过化学工作站数据处理系统, 得出各化学成分在挥发性组分中的相对含量。主要挥发性组分是冰片、异冰片和苯甲酸苄酯。并采用气相色谱法对冠心苏合丸中冰片的含量进行了测定。结果表明: 冰片质量浓度在 1.0~5.0 g/L 范围内与冰片对内标物的色谱峰面积比值成良好的线性关系, 冰片的平均回收率为 98%~106%。

关键词: 水蒸气蒸馏-萃取法; 气相色谱-质谱 (GC/MS); 冠心苏合丸; 挥发性组分; 冰片

中图分类号: O657.63; R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2005)03-160-04

Analysis of Volatile Components from Guanxin Suhe Wan by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

DING Xu-guang, HUI Rui-hua, HOU Dong-yan, LI Tie-chun, LIU Xiao-yuan

(Department of Chemistry, Anshan Normal University, Anshan 114005, China)

Abstract: The distillation extraction method was used for extracting the volatile components from Guanxin Suhe Wan. The average yield of the oil was 11%, and 19 chemical components were identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). The contents of the identified compounds make up 95.89% of the total volatile substances detected; the major volatile compounds were borneol, isborneol and benzyl benzoate. The contents of borneol in Guanxin Suhe Wan were determined by gas chromatography. A good linear relationship between 1.0-5.0 g/L of mass concentrations with peak area ratios was found. The average recoveries of borneol were 98%-106%.

Key words: distillation extraction method; gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); Guanxin Suhe Wan; volatile components; borneol

收稿日期: 2004-11-26; 修回日期: 2004-12-16

基金项目: 辽宁省教育厅科学技术基金资助课题(2024201050)

作者简介: 丁旭光(1964~), 男(汉族), 副教授, 从事有机分析研究。E-mail: assfxydxg8830@sina.com

冠心苏合丸为深棕色至棕褐色的大蜜丸,气芳香,味苦,凉。它是由冰片(borneol)、乳香(*Resona Boswellia*)、檀香(*Lignum Santali Albi*)、苏合香(*Styrax*)、青木香(*Radix Aristolochiae*)五味药材组方而成,其中主要有效成分为冰片和苯甲酸苄酯。具有理气宽胸,止痛之功效,临床用于治疗心绞痛、胸闷、憋气等病症^[1]。该制剂的五味药材均含挥发性成分,对该药挥发性成分的研究有气相色谱-傅立叶变换红外光谱(GC-FTIR)法、气相色谱-质谱(GC/MS)法,但样品的前处理采用索氏提取法存在一定缺陷,这种方法提取冠心苏合丸的挥发性组分不完全、不充分,失去了五味药材各自的特征信息^[2,3]。本工作拟采用水蒸气蒸馏方法^[4~7]提取冠心苏合丸的挥发性组分,用GC/MS法对挥发性组分进行分离,通过检索NIST98谱图库,并且结合标准质谱谱图和有关文献^[8~10]确认挥发性组分中的化学成分,检验是否涵盖五味中药材的代表性成分,为质量监控和真伪鉴别提供科学依据。

1 挥发性组分分析

1.1 主要仪器与试剂

HP 6890-5973 型气相色谱-质谱仪:美国惠普(Hewlett-Packard)公司产品;GC-14B 型气相色谱仪:日本岛津(Shimadzu)公司产品;水蒸气蒸馏-萃取装置;R2-201 型旋转蒸发器:上海中科机械研究所产品;冠心苏合丸 A:某中药制药有限公司产品,冠心苏合丸 B:某制药集团有限责任公司产品;内标:正十五烷,色谱纯;无水硫酸钠:分析纯;所用其它试剂均为分析纯。

1.2 挥发性组分的提取

取切薄片的冠心苏合丸 A 100 g,加适量去离子水浸泡 24 h。然后将其移入圆底烧瓶中,用水蒸气蒸馏法提取 6 h,馏出液用乙醚萃取,加入无水硫酸钠干燥过夜,然后用旋转蒸发器除去乙醚,获得具有特殊芳香气味的透明液体,收率 $w = 11\%$ 。

1.3 GC/MS 实验条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱:HP-5 (30 m × 250 μm × 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱;程序升温:60 (5 / min) 200 ;进样口温度 230 ;载气(He)流量 1 mL/min;进样量 0.2 μL;分流比 80 : 1。

1.3.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源;离子源温度 200 ;接口温度 230 ;四极杆温度 150 ;电子能量 70 eV;电子倍增器电压 1 345 V;发射电流 34.6 μA;质量扫描范围 m/z 20 ~ 500;溶剂延迟 3 min。

1.4 实验步骤

1.4.1 定性分析 取冠心苏合丸的挥发性组分 0.2 μL,用 GC/MS 进行分析鉴定。通过 G1701BA 化学工作站数据处理系统,检索 NIST98 谱图库,并且与美国《EPA/NIH》质谱图集的标准谱图进行对照,再结合有关文献进行人工谱图解析,确认冠心苏合丸的挥发性组分的化学成分。

1.4.2 相对含量的测定 通过 G1701BA 化学工作站数据处理系统按峰面积归一化法进行定量分析,求得各化学成分在挥发性组分中的相对含量。

1.5 测定结果

按前述实验步骤进行实验,所得冠心苏合丸挥发性组分的总离子流图(TIC)示于图 1。

确认冠心苏合丸挥发性组分中的化学成分,求得各化学成分在挥发油中相对含量,结果列于表 1。

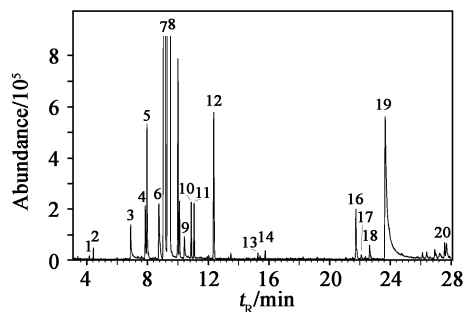


图 1 冠心苏合丸的挥发性组分的总离子流图

Fig. 1 TIC of volatile oil from Guanxin Suhe Wan

表 1 冠心苏合丸挥发性化学成分分析结果

Table 1 Identified components of volatile substances from Guanxin Suhe Wan

No.	t_R /min	Compound	Content/ %	Similarity/ %
1	4.17	2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene	0.02	95
2	4.43	camphene	0.07	97
3	6.89	octan-1-ol	0.42	90
4	7.85	1,5,5-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol	0.52	80
5	7.96	1,3,3-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol	1.26	97
6	8.75	1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	0.97	98
7	9.18,9.20	isoborneol	33.18	95
8	9.50,9.56	borneol	52.14	90
9	10.43	octyl acetate *1 *2	0.30	87
10	10.88, 10.89	1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol	0.48	91
11	11.07,11.08	isobornyl formate *1 *2	0.46	91
12	12.36,12.37	bornyl acetate *1 *2	1.51	91
13	15.42	decahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylene-1,4-methanoazulene	0.03	93
14	15.76	caryophyllene	0.08	99
15	21.73	<i>cis</i> -santalol *1	0.51	91
16	22.06	santalol	0.08	83
17	22.64	<i>trans</i> -santalol *1	0.20	87
18	23.67,23.71	benzyl benzoate *1 *2	3.49	98
19	27.58	1,5,9-trimethyl-12-(1-methylethenyl)-1,5,9-cyclotetradecatriene	0.17	84

2 冰片定量分析^[11,12]

2.1 对照品溶液和内标溶液的制备

2.1.1 对照品溶液的制备 精密称取冰片对照品 0.252 4 g,置于 25 mL 容量瓶中,加乙酸乙酯至刻度,配成 10 g/L 冰片的溶液,备用。

2.1.2 内标溶液的制备 精密称取正十五烷 0.181 4 g,置于 25 mL 容量瓶中,加乙酸乙酯至刻度,摇匀。

2.2 气相色谱条件

色谱柱 DB-WAX (30 m × 0.53 mm × 1 μm),柱温 100 ;进样口温度 150 ;氢火焰离子化检测器 (FID) 温度为 140 ;载气 (高纯 N₂) 流速 2 mL/min;氢气压力 55 kPa;空气压力 50 kPa;灵敏度 102;衰减 0。

2.3 标准曲线绘制

精密量取上述对照品溶液 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL,分别置于 10 mL 容量瓶中,各加内标 2.0 mL,加乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀。取 1 μL 进行气相色谱分析,以冰片质量浓度 x 为横坐标,冰片与内标物的色谱峰面积比为纵坐标

y ,得回归方程:

$$y = 0.743 4x - 4.631 \times 10^{-2}, r = 0.999 6$$

测定的结果表明,冰片在 1.0 ~ 5.0 g/L 范围内其质量浓度与冰片对内标物的色谱峰面积比值成良好的线性关系。

2.4 精密度实验

精密量取上述对照品溶液 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL,分别置于 10 mL 容量瓶中,各加内标 2.0 mL,加乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀。取 1 μL 进行气相色谱分析,重复进样 9 次,结果 $RSD < 0.81$ 。

2.5 回收率实验

精称某中药制药有限公司样品 0.210 6 g、0.201 8 g,均加入 16.8 mg 冰片对照品和 2.0 mL 内标溶液,做加标回收率实验,各重复进样 5 次,回收率为 98% ~ 106%。

2.6 样品测定

分别取样品 (某中药制药有限公司 A、某制药集团有限责任公司 B) 0.2 g,精密称量,置于 10 mL 容量瓶中,加乙酸乙酯适量振摇,精密加

入内标溶液 2 mL,加乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀,静置,取上清液 1 μ L 进行气相色谱分析,重复进样 9 次,以内标法计算结果。各测 2 个批号:A1、A2、B1、B2 样品,测得冰片含量分别为 88.5、90.1、12.6、11.7 mg/丸。

3 结论

由分析结果可知在冠心苏合丸挥发性组分中,除冰片外,还检测到了乳香(*Resona Boswellia*)的代表成分乙酸辛酯(octyl acetate),辛-1-醇(octan-1-ol);檀香(*Lignum Santali Albi*)的代表成分顺式-檀香醇(*cis*-santalol),反式-檀香醇(*trans*-santalol);苏合香(*Styrax*)的代表成分苯甲酸苄酯(benzyl benzoate);青木香(*Radix Aristolochiae*)的代表成分茨烯(camphene),乙酸冰片酯(bornyl acetate),甲酸异冰片酯(isobornyl formate),与文献[13~15]相符。从提取的挥发性组分中确认的化学成分是否涵盖五味中药材具有代表性成分,可以很方便地对冠心苏合丸进行质量监控和真伪鉴别。

由冰片定量分析结果可知,某中药制药有限公司和某制药集团有限责任公司两个厂家生产的冠心苏合丸中冰片的平均含量分别为 89.3 mg/丸、12.15 mg/丸。药典中规定冠心苏合丸中冰片含量应在 80~120 mg/丸。可见,两个厂家生产的冠心苏合丸质量相差甚远,后者不符合药典中的规定,我国药品质量检测工作尚需加强。本实验为检测冠心苏合丸的质量和真伪鉴别提供了有益的参考。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京:化学工业出版社,2000. 544~545.
[2] 邱宁婴,何华,陈玉书,陈莹. 气相色谱-傅立变

换红外光谱技术应用于冠心苏合丸中挥发性成分分析[J]. 分析化学,1995,23(3):273~275.

- [3] 有机质谱专业委员会. 现代有机质谱技术及应用[M]. 北京:中国公安大学出版社,1999. 404~406.
[4] 回瑞华,高博静,侯冬岩,等. 油松松针挥发油成分分析[J]. 吉林大学自然科学学报,1993,(4):114~118.
[5] 回瑞华,魏倩,孟泽广. 辽细辛挥发油化学成分的研究[J]. 辽宁大学学报(自然科学版),1993,20(2):87~93.
[6] 回瑞华,魏倩,肇虹岩. 辽宁紫丁香挥发油化学成分的研究[J]. 辽宁大学学报(自然科学版),1993,20(2):94~96.
[7] 侯冬岩,回瑞华,杨梅,等. 酸枣仁中挥发性化学成分的分析[J]. 分析实验室,2003,22(3):84~86.
[8] Heller SR, Milne GWA. EPA/NIH Mas Spectral Database [M]. Washington: US Government Printing Office, 1978. Vol. 1~4.
[9] 江苏新医学院. 中药大辞典(附编)[M]. 上海:上海科学技术出版社,1979. 395~587.
[10] 施钧慧,汪聪慧. 香料质谱图集[Z]. 北京:中国质谱学会,1992.
[11] 汤玮珉. 冠心苏合丸含量测定方法的研究[J]. 中草药,2001,32(7):610~611.
[12] 何华,邱宁婴,王敏,等. 毛细管气相色谱法测定冠心苏合丸中有效成分的含量[J]. 药学进展,2002,26(5):290~292.
[13] 孙秀燕,吴建兵,王素娟. 气相色谱-质谱联用分析冠心苏合丸中的挥发性组分[J]. 色谱,2002,20(4):378~380.
[14] 刘应泉,谭洪根. 天仙藤与青木香挥发油的 GC-MS 分析[J]. 中国中药杂志,1994,19(1):34~36.
[15] 卢宛伟,王琪,李胜群,等. 气质联用法分析炮制对乳香挥发油的影响[J]. 中成药,1996,18(11):20~22.