

川乌炮制品的电喷雾质谱指纹图谱鉴别研究

孙莉佳^{1,2}, 皮子凤¹, 宋凤瑞¹, 王秀全², 刘志强¹

(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. 吉林农业大学, 吉林 长春 130118)

Identification of the Different Processed *Radix Aconiti* by the Fingerprint of ESI-MS

SUN Li-jia^{1,2}, PI Zi-feng¹, SONG Feng-rui¹, WANG Xiu-quan², LIU Zhi-qiang¹

(1. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun Center of Mass Spectrometry, Changchun 130022, China; 2. Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: The fingerprint of the different processed *Radix Aconiti* were established using ESI-MS. The purpose is to identify the processing methods of *Radix Aconiti* purchased from the market by comparing the differences of fingerprint of *Radix Aconiti*, boiled parent root of *Aconitum* and steamed parent root of *Aconitum*. The method of ESI-MS fingerprint is simple, fast, sensitive, stable and accurate. So the ESI-MS fingerprint has wider practical value.

Key words: *Radix Aconiti*; processed; ESI-MS

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2008) 增刊-88-02

川乌 (*Radix Aconiti*) 是毛茛科乌头属植物乌头 (*Aconitum Camichaeli* Debx.) 的母根, 主产于四川、陕西。川乌中其中有效及有毒的成分主要为乌头原碱类双酯型生物碱, 而以乌头碱、次乌头碱和中乌头碱为主^[1]。制川乌 (*Radix Aconiti Preparata*) 为川乌的炮制加工品, 川乌等有毒药材的炮制其目的是降低或消除药物的毒性或副作用。关于川乌的毒性, 历代名医典籍和本草中都有深入的记载, 如《神农本草经》、《本草纲目》等, 均强调川乌必须炮制后使用。川乌的炮制方法主要有蒸制和煮制两种, 其炮制与毒性作用关系十分密切。为此, 正确区别和鉴别川乌的不同炮制品是药用植物充分发挥其疗效, 保证用药安全有效的关键^[2-3]。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

LCQ™ 离子阱质谱仪 (ESI-MS/MSⁿ): 美国 Thermo-Finnigan 公司产品; 生川乌、市售制川乌: 购于四川江油中坝附子有限公司; 甲醇 (色谱纯): 美国 Fisher 公司产品; 氨水、乙醚 (分析纯): 北京化工厂产品。

1.2 质谱条件

电喷雾离子源, 正离子电离模式, 喷雾电压为 4.5 kV, 毛细管温度设为 200 °C, 壳气是氮气为 40 arb, 碰撞气为氦气, 多级串联质谱的分离宽度为 2 Da, 相对碰撞能量为 25%~42%。

1.3 样品制备

根据 2005 版药典规定方法自制蒸制川乌, 煮制川乌^[4]。分别精密称取 2 g 生川乌、煮制川乌、

蒸制川乌、市售制川乌,加入 0.25 mL 10%氨水润湿,加入 50 mL 乙醚,超声提取 30 min 两次,取乙醚层,药渣用 5 mL 乙醚洗 2 次,合并乙醚层,蒸干。加甲醇定容至 10 mL,再用甲醇稀释 100 倍后以电喷雾质谱仪测定,平行制备 3 份。

2 结果与讨论

图 1 分别为生川乌(a)、煮制川乌(b)、蒸制川乌(c)、市售制川乌(d)的电喷雾质谱分析结果,由图可见,生川乌中相对含量最高的为中乌头碱 (m/z 632);煮制川乌中脂型生物碱的水溶性远远弱于双酯型和单酯型生物碱,因而在炮制后的川乌中相对含量最高;蒸制川乌中脂型生物碱和单酯型生物碱的相对含量相似,是由于蒸制法通过置换反应生成的脂型生物碱较少,且单酯型生物碱随着水溶液流失也较少;市售制川乌的单酯型生物碱的相对含量最高,脂型生物碱次之,双酯型生物碱最次。另外,还可以观察到双酯型生物碱的最终水解产物胺类生物碱乌头胺 (m/z 500)和中乌头胺 (m/z 486),这是由于炮制条件比较剧烈产生的,此类化合物活性较弱。

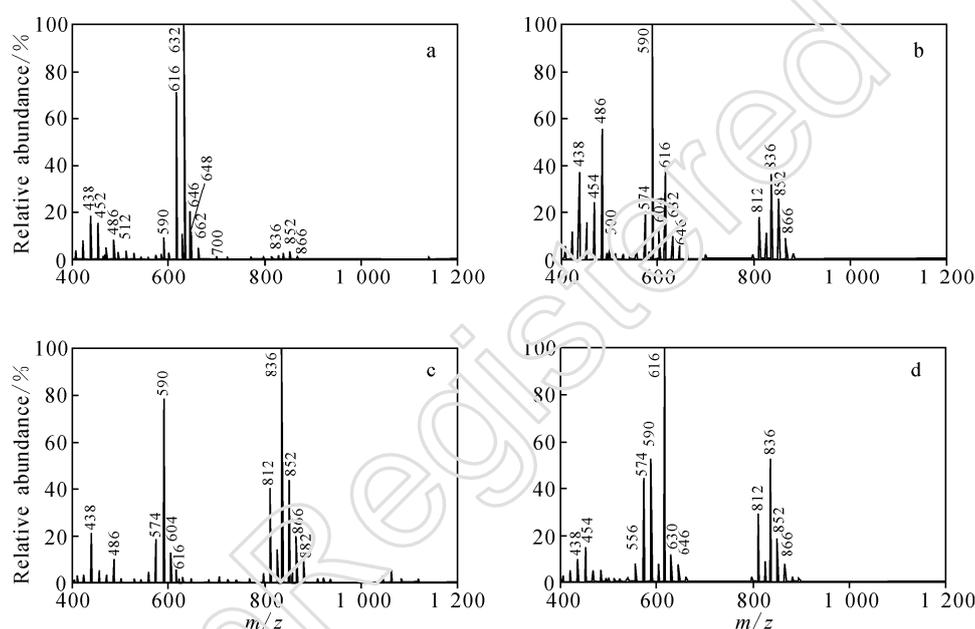


图 1 川乌及其不同炮制品的质谱指纹图谱

a. 生川乌; b. 煮制川乌; c. 蒸制川乌; d. 市售制川乌

Fig. 1 Mass spectral fingerprint of *Radix Aconiti* and different processed products

3 结论

通过比较不同炮制品的质谱指纹图谱,可以看出市售制川乌是蒸制工艺而非水煮工艺炮制的,该结果也充分体现了质谱指纹图谱在中药炮制方法鉴别中的优越性。

建立了不同炮制品的质谱指纹图谱,不仅能够用于药材间的鉴别,而且可以区别同一药材的不同炮制品,在中药材分析中具有不可比拟的优越性,应用前景十分广阔。

参考文献:

- [1] 中国药典一部[S]. 2000: 28-29.
- [2] Pharmacopoeia Committee of the Ministry of Public Health The Chinese Pharmacopoeia [M]. Beijing: Chemical Engineering Press, 2000: 28-29.
- [3] QU J H, YANG X H, FAN L L. Identification on *Radix Aconiti* and *Radix Aconiti Kusnezoffii* [J]. Direct Determination of Raw Plant Drugs by FTIR, 1997, 2: 15-16.
- [4] 中国药典一部[S]. 2005: 27.