

引用本文:陆静金,夏泉.气相色谱—质谱联用技术分析制痂酊中挥发性成分[J].安徽医药,2021,25(5):868-869.
DOI:10.3969/j.issn.1009-6469.2021.05.005.



◇ 药物分析 ◇

气相色谱—质谱联用技术分析制痂酊中挥发性成分

陆静金¹,夏泉^{1,2}

作者单位:¹安徽医科大学第一附属医院药剂科,安徽合肥 230022;²国家中医药管理局中药化学三级实验室,安徽合肥 230022

通信作者:夏泉,男,主任药师,硕士生导师,研究方向为天然药物活性成分筛选研究,Email:xiaquan2010@163.com

摘要: 目的 分析制痂酊中挥发性成分。方法 采用气相色谱—质谱联用(GC-MS)技术分析制痂酊中的挥发性成分,通过wiley7n.1标准谱库检索和文献对比鉴定各挥发性成分,采用面积归一化法计算各挥发性成分的相对百分含量。结果 制痂酊中鉴定了13个挥发性成分,主要为异龙脑(40.99%)、龙脑(55.18%)、1,3,3-三甲基-二环[2.2.1]庚烷-2-醇(1.01%)、外型-1,7,7-三甲基-二环[2.2.1]庚-2-醇(1.01%)。结论 运用GC-MS技术全面地分析了制痂酊中挥发性成分,为制痂酊质量控制提供科学依据。

关键词: 中草药; 主成分分析; 气相-质谱联用技术; 制痂酊; 挥发性成分

Identification of the volatile components in *ZhiJia* tincture by GC - MS

LU jingjin¹,XIA Quan^{1,2}

Author Affiliation:¹Department of Pharmacy, The First Affiliated Hospital of Anhui Medical University,Hefei, Anhui 230022, China;²The Grade 3 Pharmaceutical Chemistry Laboratory of State Administration of Traditional Chinese Medicine,Hefei, Anhui 230022, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituent of the volatile components of *ZhiJia* tincture.**Methods** The volatile components of *ZhiJia* tincture were analyzed by gas chromatography mass spectrometry (GC - MS). The volatile components were identified by wiley7n.1 library and literature comparison, the relative percentage contents of which were calculated by area normalization method.**Results** A total of 13 volatile components were identified from *ZhiJia* Tincture, including isoborneol (40.99%), borneol (55.18%), 1,3,3-trimethyl-bicyclo [2,2,1] heptan-2-ol (1.01%) and exo-1,7,7-trimethyl-bicyclo [2,2,1] heptan-2-ol (1.01%).**Conclusion** Volatile components in the *ZhiJia* tincture are analyzed by GC - MS, which provides scientific references for quality control of *ZhiJia* tincture.

Key words: Drugs,Chinese herbal; Principal component analysis; GC - MS; *ZhiJia* tincture; volatile components

制痂酊为安徽医科大学附属医院制剂,由黄柏、黄芩、儿茶和冰片四味中药,经乙醇浸提制成的中药复方酊剂,具有清热燥湿、敛疮、收敛止痛、抗菌等之功效。临床用于I度、II度烧伤、烫伤等,使创面形成药痂,保持干燥,防止细菌污染和焦痂溶解,其临床效果确切而收录入安徽省医院制剂规范^[1]。该院内制剂的前期研究主要集中在以主成分龙脑和异龙脑的质量控制上^[2],此复方中黄柏、黄芩和儿茶也含有挥发性成分^[3-8]。关于这些中药材的挥发性成分已有一些报道,但各中药材在制痂酊中组方后其挥发性成分的研究却鲜见报道。故本研究自2019年3-9月采用GC-MS方法分析制痂酊中挥发性成分的组成,并用面积归一化法计算各成分的相对百分含量,为其质量控制提供充分依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器 美国 Agilent Technologies 公司 HP6890GC/5973MS 气相色谱—质谱联用仪。

1.2 材料 制痂酊(批次 180625)由安徽医科大学

附属医院制剂室提供;环己烷等试剂均为分析纯。

2 实验方法与结果

2.1 挥发油的制备 制痂酊摇匀,精密量取 4 mL 于 10 mL 容量瓶,加入环己烷定容至 10 mL,充分混匀后放置,待分层后取上层环己烷液,即得供试样品。

2.2 GC 条件 色谱柱:石英毛细管柱 HP-5MS (30 mm × 0.25 mm × 0.25 μm);柱温:起始温度为 40 °C,程序升温,升温速率 3 °C/min,升温至 80 °C,再 5 °C/min 的升温速率,升温至 280 °C,保持 20 min;柱流量为 1.0 mL/min;进样口温度 250 °C;柱前压 100 kPa;分流比为 5:1;载气为高纯 He;进样量 2 μL。

2.3 MS 条件 采用 EI 电离模式;电子轰击能量为 70 eV;接口温度 250 °C;离子源温度 230 °C;四极杆温度 150 °C;质量扫描范围 m/z 35~500 amU;采用 wiley7n.1 和 NIST98.L 标准谱库进行计算机检索定性。

2.4 实验结果 按照 2.2 色谱实验条件进行分析测定,得到挥发性成分的总离子流的色图谱,对总离子流图中的各峰一级质谱图经计算机检索以并

表1 制痲酊挥发性成分的主要成分鉴定结果

编号	保留时间/min	化合物	分子式	相对百分含量/%
1	9.67	莰烯 (camphene)	C ₁₀ H ₁₆	0.05
2	16.51	1,5,5-三甲基-二环[2.2.1]庚烷-2-醇 (1,5,5-trimethyl-bicyclo[2,2,1]heptan-2-ol)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.58
3	16.69	1,3,3-三甲基-二环[2.2.1]庚烷-2-醇 (1,3,3-trimethyl-bicyclo[2,2,1]heptan-2-ol)	C ₁₀ H ₁₈ O	1.01
4	16.83	1,3,3-三甲基-二环[2.2.1]庚烷-2-酮 (1,3,3-trimethyl-bicyclo[2,2,1]heptan-2-one)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.07
5	17.80	樟脑 (camphor)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.49
6	17.96	外甲基茨尼醇 (exo-methyl- camphenilol)	C ₉ H ₁₆ O	0.08
7	18.42	异龙脑 (isoborneol)	C ₁₀ H ₁₈ O	40.99
8	18.83	龙脑 (borneol)	C ₁₀ H ₁₈ O	55.18
9	19.58	外型-1,7,7-三甲基-二环[2.2.1]庚-2-醇 (exo-1,7,7-trimethyl-bicyclo[2,2,1]heptan-2-ol)	C ₁₀ H ₁₈ O	1.01
10	38.28	棕榈酸 (palmitic acid)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.06
11	38.90	棕榈酸乙酯 (ethyl palmitate)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.03
12	41.48	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸 (9,12-Octadecadienoic acid, Z, Z)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.04
13	41.59	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸甲酯 (9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester)	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.04

结合 wiley7n.1 和 NIST98.L 标准谱库数据系统进行匹配,同时查阅文献数据鉴定^[3-4,9-13],采用峰面积归一化法得到各挥发性成分的相对百分含量,结果见表1。

从制痲酊中共得到17个峰,鉴定出13种化合物,占其挥发性成分总量的99.59%。制痲酊中挥发性成分由单帖类、酸类、酯类组成,主要成分为龙脑(55.18%)、异龙脑(40.99%)、1,3,3-三甲基-二环[2.2.1]庚烷-2-醇(1.01%)和外型-1,7,7-三甲基-二环[2.2.1]庚-2-醇(1.01%)。其中,龙脑和异龙脑的相对百分含量之和达到96.17%。

3 讨论

本研究采用GC-MS法对制痲酊的挥发性成分进行测定,研究结果表明制痲酊主要的挥发性成分为异龙脑和龙脑。异龙脑和龙脑是组方冰片(合成龙脑)的主要成分,而天然冰片主要含右旋龙脑。由于资源的限制,天然冰片(右旋龙脑)现较少使用。GC-MS灵敏,操作简便^[14],可以有效区分冰片(合成龙脑)与天然冰片(右旋龙脑)。传统中医认为冰片有开窍醒神、清热止痛、生肌之效,现代医学研究表明冰片有抗炎镇痛、抗菌等^[15]功效。这与制痲酊临床治疗烧伤、烫伤的功效密切相关。

通过文献检索分析,雷华平等^[3]采用超临界二氧化碳萃取合并GC-MS联用技术对川黄柏中挥发性成分进行分析,鉴定其含有庚醇、棕榈酸和十八烯酸甲酯;黄芩挥发性成分的GC-MS分析^[4,16]结果表明黄芩中检测出庚酮、棕榈酸和(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸等成分。可推测本实验中编号2、3、9、10、11及13可能是制痲酊中黄柏的挥发性成分。而编号4、10、11和12则可能为制痲酊中黄芩的成分。但关于儿茶挥发油成分的相关文献报道较少,故实验结果中莰烯、外甲基茨尼醇并不能确定是否为儿茶挥发性成分或是制剂产物,有待进一步的实验验证。

参考文献

- [1] 安徽省卫生厅.安徽省医院制剂规范[S].合肥:安徽科技出版社,1999:73-74.
- [2] 白娟,刘增辉,周秀红,等.气相色谱法测定制痲酊中龙脑、异龙脑的含量[J].安徽医药,2015,19(3):461-463.
- [3] 雷华平,卜晓英,田向荣,等.超临界二氧化碳萃取川黄柏挥发性成分及其GC-MS分析[J].中国野生植物资源,2009,28(2):61-65.
- [4] 黄琪,吴德玲,王云,等.黄芩炒炭前后挥发性成分的GC-MS分析[J].中国实验方剂学杂志,2016,22(24):9-12.
- [5] 巩江,倪士峰,刘阳子,等.黄芩地上部分挥发性物质气相色谱-质谱研究[J].安徽农业科学,2009,37(32):15844-15845.
- [6] LI HH, LUO LY, MA MJ, et al.Characterization of volatile compounds and sensory analysis of jasmine scented black tea produced by different scenting processes [J]. Journal of Food Science, 2018, 83(11): 2718-2732.
- [7] YANG YQ, YIN HX, YUAN HB, et al.Characterization of the volatile components in green tea by IRAE-HS-SPME/GC-MS combined with multivariate analysis [J/OL]. PLoS One, 2018, 13(3): e0193393. DOI: 10.1371/journal.pone.0193393.
- [8] CHANG TL, LIU PS, CHENG PY, et al. Borneol and Luteolin from chrysanthemum morifolium regulate ubiquitin signal degradation[J]. J Agric Food Chem, 2018, 66(31):8280-8290.
- [9] 孟雪,王志英,孟庆敏,等.吊金钱和鸭跖草挥发物主要成分的抑菌作用[J].河南农业科学,2015,44(8):87-91.
- [10] 刘宝全,钟美玲,李柏龙,等.龙脑樟枝叶的龙脑组成特点研究[J].大连民族大学学报,2017,19(1):28-31.
- [11] 庞颖,刘汉伟,高峰,等.丹七软胶囊脂溶性成分的GC-MS指纹图谱研究[J].中国药房,2018,29(6):766-768.
- [12] 霍昕,杨遇嘉,刘文炜,等.秦芪挥发性成分研究[J].生物技术,2008,18(1):58-59.
- [13] 魏刚,林双峰,方永奇,等.GC-MS法检测冰片的质量[J].中成药,2005,27(3):353-354.
- [14] 于卉娟,杨帆,江振作,等.血府逐瘀方不同制剂中挥发性成分的GC-MS分析[J].天津中医药,2016,33(2):107-110.
- [15] 魏楚蓉,伍赶球.冰片的药理作用及其机制研究进展[J].国际病理科学与临床杂志,2010,30(5):447-451.
- [16] 陆静金,夏泉,刘守金,等.黄芩地上和地下部分中挥发性成分的GC-MS对比分析[J].安徽农业科学,2017,45(31):137-138.

(收稿日期:2019-11-22,修回日期:2020-02-15)