

麻黄 上沫 成分的热分析 TG-DTG-DSC 及 热解-GC-MS 研究*

俞励平^{1,2}, 梁晓亮^{3,4}, 曾永长¹, 罗佳波¹

(1 南方医科大学中医药学院, 广东 广州 510515

2 中山大学药物开发中心, 广东 广州 510080

3. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640

4 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以热重-微分热重法 (TG-DTG) 和差示扫描量热法 (DSC) 对麻黄 上沫 进行热分析研究, 并进一步通过热解-GC-MS 技术解析麻黄 上沫 的化学组分。结果表明, 麻黄 上沫 质量丢失的主要温度范围在 250~560 , 以 305 和 506.3 时的质量丢失速率最大, 在 364.8 和 508.2 各有一个明显的放热峰。麻黄 上沫 为有机化合物, 在 450 条件下, 热解-GC-MS 检测, 初步鉴定出 28 种化学物质。首次为麻黄入药需先煎去 上沫 的制法提供了实验数据支持。

关键词: 麻黄 上沫 ; 热分析; 热解-GC-MS

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2011) 03-0094-04

Ephedra Scum Components by Thermal TG-DTG-DSC Analysis and Pyrolytic GC-MS Analysis

YU Leping^{1,2}, LIANG Xiaoliang^{3,4}, ZENG Yongchang¹, LUO Jiabo¹

(1. School of Traditional Chinese Medicine, Southern Medical University, Guangzhou 510515, China

2. Drug Development Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510080, China

3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

4. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract The thermal properties of *Ephedra scum* was studied by TG-DTG and DSC methods while the components of *Ephedra scum* are further detected by pyrolytic GC-MS method. For *Ephedra scum*, the main temperature range of mass loss was 250~560 . The fastest rate of mass loss was shown at 305 and 506.3 . Two endothermic peaks were quite obvious respectively at 364.8 and 508.2 . *Ephedra scum* is organic compound. The thermal decomposition product at 450 was analyzed by pyrolytic GC-MS, and twenty-eight chemical compounds were detected.

Key words *Ephedra scum*; TG-DTG-DSC; pyrolytic GC-MS

麻黄为麻黄科植物草麻黄 *Ephedra sinica* Stapf 中麻黄 *Ephedra intermedia* Schrenk et C. A. Mey. 或木贼麻黄 *Ephedra equisetina* Bge. 的干燥草质茎, 性温, 味辛、微苦, 具发汗解表、宣肺平喘、利水消肿之功效。汉代张仲景《伤寒论》中麻黄入药

均要求麻黄去节, 先煮麻黄, 去上沫, 本草经集注、备集千金药方等古医书均认为麻黄应除上沫, 沫令人烦, 去上沫能减轻麻黄悍烈之性。自古至近代, 医者大都强调按仲景所述煎药, 但目前对于麻黄是否需先煎及去上沫

* 收稿日期: 2011-01-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30772756)

作者简介: 俞励平 (1971年生), 男, 博士; 通讯作者: 罗佳波, E-mail: lj@fimmu.com

还没有统一认识^[1], 有认为去 上沫 是因为油沫令人恶心^[2]; 有认为去沫与否, 影响不大^[3-4]; 也有认为 上沫 是麻黄碱溢出所致, 去沫会导致功效降低^[5-6]。迄今为止, 尚未见对麻黄 上沫 为何种物质提出确实的证据, 前人解析麻黄化学成分的主要分析手段是 GC-MS^[7], 需经过前处理, 提取分离有效部位, 再进行检测。由于麻黄 上沫 收集不易, 样品量较少, 且采取何种前处理方法尚无法确定, 故本文探讨采用热分析手段及热解-GC-MS对麻黄 上沫 组分直接进行解析, 为麻黄入药时是否 去上沫 提供参考依据。

1 材料与仪器

1.1 材料

麻黄样品 2009年 9月采自内蒙古通辽市库伦旗, 经广州中医药大学谭树辉教授鉴定为麻黄科植物草麻黄 *Ephedra sinica* Stapf的干燥草质茎。

1.2 仪器

Netsch STA 409PC 同步热分析仪, 德国耐驰仪器制造有限公司生产。HP 6890GC/5973MSD 气相色谱/质谱联用仪, 美国安捷伦公司生产。PYR-2A 管式裂解器, 日本岛津公司生产。NIST 08.1 标准质谱图库。

2 方法

2.1 麻黄 上沫 的制备

取上述草麻黄药材 4 kg, 以药材 10倍量水将麻黄浸泡 30 min, 煎煮至微沸开始出现 上沫, 以定量滤纸刮出 上沫, 煎煮麻黄 50 min, 收集 上沫, 在 0 条件下真空干燥, 以玛瑙研钵研磨至颗粒大致相同的细粉, 备用。

2.2 TG-DTG-DSC 热分析

2.2.1 方法 称取麻黄 上沫 约 5 mg 置于 Al₂O₃ 坩埚中。按实验条件程序升温, 对样品进行 TG-DSC 测试。

2.2.2 实验条件 测量范围: 30~1000 ; 升温速率: 10 min⁻¹; 空气气氛; 以 Al₂O₃ 坩埚做基线, 消除坩埚影响。对 TG 曲线作一阶微分, 得到 DTG 曲线。

2.3 热解-GC-MS 分析

2.3.1 实验方法 取麻黄 上沫 粉末置进样器, 进入热解器中, 热解后通过 GC-MS 检测。

2.3.2 实验条件 热解条件: 热解温度 450 , 热解时间为 10 s, 进样量为约 10 mg。GC 条件: 色谱柱 HP-5MS (30 m, 0.25 mm, 0.25 μm), 起

始柱温 50 , 程序升温 8 min⁻¹, 至 240 , 保持 10 min, 进样口温度 250 , 载气 He, 柱前压 60 kPa, 进样模式: 不分流进样。MS 条件: EI 离子源, 电子能量 70 eV, 扫描范围 29~550 u, 四极杆温度 150 , 离子源温度 230 , 电子倍增器电压 1500 V, GC/MS 接口温度 280 。

3 结果

3.1 热分析结果

图 1 为麻黄 上沫 的热重 (TG) 与微分热重 (DTG) 曲线。TG 曲线显示: 在 250~560 , 麻黄 上沫 的质量丢失率为 94.77%, 是主要热分解阶段。DTG 曲线显示 上沫 在 87.4 开始失去水分及一些低挥发性组分, 质量丢失率为 4.25%; 在主要质量丢失温度段, 出现两个质量丢失速率最大的温度, 分别是 305 和 506.3 , 质量丢失速率分别达到 5.64% min⁻¹ 和 4.18% min⁻¹。

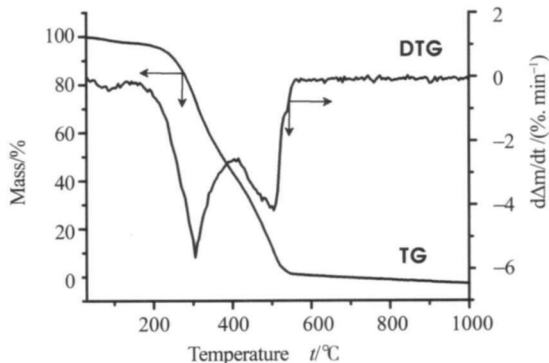


图 1 麻黄 上沫 TG-DTG 曲线
Fig 1 TG-DTG curve of Ephedra scam

图 2 为麻黄 上沫 的 DSC 曲线, 显示 上沫 在 364.8 及 508.2 有两个明显的放热峰。在空气气氛的加热条件下, 上沫 最后未见有残渣, 坩埚质量与进样前一致。

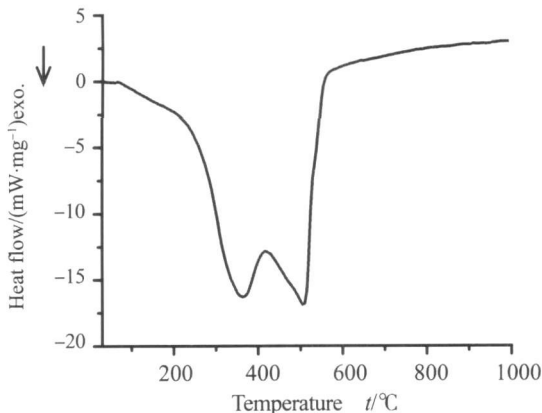


图 2 麻黄 上沫 DSC 曲线

Fig 2. DSC curve of Ephedra scam

3.2 热解-GC-MS检测结果

麻黄 上沫 的热解-GC-MS总离子流图见图

3. 检索 NIST 08 1标准质谱图库, 对分离的化合物进行图谱解析, 确认了 28种化学成分, 鉴定出的化合物及相对峰面积见表 1。从表 1可见, 450

条件下, 麻黄 上沫 主要的热解产物包括苯甲醛、2,6-二氢苯并呋喃、4-甲基苯甲醛、苯乙腈等, 其中苯甲醛所占比例最高, 达 45.28%, 4-甲基苯甲醛的相对峰面积也达到 14.60%。

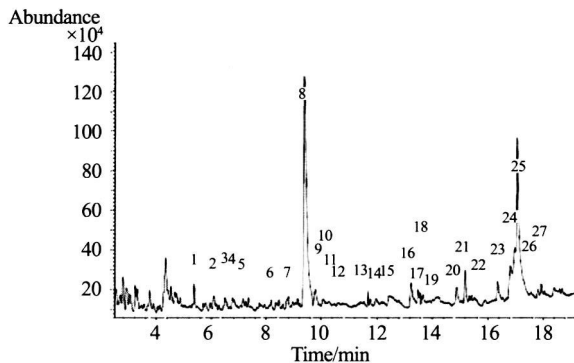


图 3 麻黄 上沫 质谱总离子流图 (450 热解)

Fig 3 MS total ion current of *Ephedra scum* (pyrolysis in 450 °C)

表 1 不同温度下麻黄 上沫 的热解产物

Table 1 Different temperature Pyrolysis products of *Ephedra scum*

序号	450		500		600	
	化合物名称	相对含量 %	化合物名称	相对含量 %	化合物名称	相对含量 %
1	己醛	1.54	苯乙烯	0.65	吡啶	3.35
2	乙苯	1.33	丙基苯	1.02	3-甲基丁烯腈	2.51
3	未鉴定	1.98	乙烯基甲苯	6.10	2-己酮	0.95
4	苯乙烯	1.78	苯甲醛	37.97	己醛	1.23
5	庚醛	0.86	柠檬烯	1.06	二甲苯	3.54
6	丙基苯	0.74	甲基环戊烯醇酮	0.46	吡咯	8.29
7	乙烯基甲苯	1.86	苯乙酮	0.31	未鉴定	0.89
8	苯甲醛	45.28	- 松油烯	0.60	苯乙烯	2.99
9	柠檬烯	0.87	2-甲氧基苯酚	0.87	3-甲基-2-环戊酮	1.47
10	甲基环戊烯醇酮	0.48	2,4-二甲氧基苯酚	0.37	丙基苯	0.36
11	苯乙酮	0.28	萜品油烯	0.44	苯甲醛	19.04
12	- 松油烯	0.61	苯基丙酮	3.33	柠檬烯	0.35
13	2-甲氧基苯酚	0.37	苯乙腈	0.52	丙烯基苯	1.94
14	萜品油烯	1.16	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇	0.46	未鉴定	1.44
15	苯基丙酮	2.93	4-甲氧基苯乙烯	0.35	未鉴定	0.52
16	苯乙腈	3.47	- 松油烯	0.89	苯基丙酮	0.90
17	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇	0.95	- 松油烯	0.42	苯酚	7.16
18	4-甲氧基苯乙烯	0.26	- 松油醇	0.25	2-甲基苯酚	0.78
19	- 松油烯	0.31	4-甲基苯甲醛	21.56	4-乙烯基愈创木酚	1.47
20	- 松油烯	2.40	2-十一酮	9.06	4-甲基苯甲醛	6.21
21	4-甲基苯甲醛	3.43	4-乙烯基愈创木酚	2.35	2-吡咯烷酮	0.63
22	2-十一酮	1.17	萜品	6.08	苯甲腈	1.40
23	4-乙烯基愈创木酚	2.18	2,6-二甲氧基苯酚	1.15	2-十一酮	8.06
24	萜品	2.80	2,2-二甲基色胺	0.73	未鉴定	1.77
25	2,6-二氢苯并呋喃	14.60	肉桂酸甲酯	1.42	吡啶	5.19
26	2,2-二甲基色胺	0.63	4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚	0.87	甲基吡啶	2.56
27	肉桂酸甲酯	0.91	甲胺苯丙酮	0.71	未鉴定	3.11
28	4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚	0.89			肉桂酸甲酯	3.25
29	甲胺苯丙酮	3.92			未鉴定	2.21
30					未鉴定	2.97
31					未鉴定	3.46

4 讨 论

1) 热分析及热解-GC-MS 方法在国外用于一些植物样品中的生物油类成分的分析^[8-9], 热分析方法在国内也有用于药材鉴别^[10-11], 文献^[12]用热解-GC-MS 分析药材中的化学成分。热解-GC-MS 法直接对中药样品进行分析, 不需经过分离、萃取等前处理步骤, 比较简便, 是一个值得探讨的方法。

2) 在热分析中, 升温速率对热谱曲线的形状及相邻峰的分离有着直接的影响^[9-10], 本文对样品的升温速率进行了预实验, 选择了 5、10 和 20 m in^{-1} 三个条件, 通过比较峰形及相邻峰的分离效果, 并考虑分析时间, 最终选定 10 m in^{-1} 作为最终测试的升温速率。为全面考察麻黄 上沫 的热谱变化, 且考察是否含无机物质成分, 本研究把升温范围设为 30~1 000 。

3) 在氮气加热条件下, 上沫 组分最后残渣为碳物质; 空气加热条件下, 上沫 组分发生氧化反应, 最后未见有残渣, 坩埚重量与进样前一致。表明 上沫 基本不含有无机组分, 为有机化合物。

364.8 的谱峰可能是 上沫 一些挥发性成分, 而 508.2 的谱峰可能是 上沫 发生热解产生的。

4) 文献^[12]认为, 一般化合物的裂解发生在 400 以上, 温度越高, 裂解和再化合越严重, 在对麻黄 上沫 的热分析研究中, 发现 400 质量丢失大约在 56% 左右, 在 500 , 质量几乎达到丢失, 因此本实验选取 450、500 及 600 作为样品的热解温度筛选最佳分析条件。结果表明, 450 条件下, 分离检测出 29 种组分, 鉴定出 28 种; 500 条件下, 分离鉴定出 27 种组分; 600 条件下, 分离检测出 31 种组分, 鉴定出 23 种。在 450、500 条件的热解产物大致相同, 而 600

条件下的热解产物有较大差别, 除有些化合物可能在此温度条件下可于样品中裂解出来外, 也可能有化合物在此条件下发生了裂解或组成一些新的化合物。笔者在另一文的实验中, 通过对麻黄水提浸膏在各温度下的热解-GC-MS 分析, 浸膏在 500 条件以下 (含 500) 不同温度的热解产物可找

到麻黄碱及伪麻黄碱峰, 而 600 条件下则未发现, 由此推论, 认为 450 或 500 热解-GC-MS 解析的结果更能反映样品的化学成分。

5 小 结

本文以热分析对麻黄 上沫 的热性质进行了研究, 并以热解-GC-MS 对其化学成分进行了解析。麻黄 上沫 为有机化合物, 热解结果初步解析出 28 种化学成分, 首次为麻黄入药需先煎去 上沫 的制法提供了实验数据支持。

参考文献:

- [1] 张苗海. 对麻黄 去节 先煮 去 上沫 的认识与研究 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2008, 10(11): 11-12
- [2] 李心机, 李桂芳. 麻黄先煮去沫与 沫令人烦 考释 [J]. 山东中医药大学学报, 1998, 22(5): 339-340
- [3] 张锁庆. 麻黄的临床应用经验 [J]. 甘肃中医, 2006, 19(12): 34
- [4] 李锦成. 麻黄运用之我见 [J]. 四川中医, 2003, 21(3): 22
- [5] 陆继承. 麻黄入药须先煎 [J]. 吉林中医药, 1997(1): 39
- [6] 李广胜, 孟杰, 胡兆祥. 小议 伤寒杂病论 中麻黄之用法 [J]. 河南中医药学刊, 1995, 10(1): 12-13
- [7] 罗佳波, 李吉来, 陈飞龙, 等. 麻黄汤中化学成分的 GC-MS 分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2001, 7(1): 1~3
- [8] IVANOV I A, BANDUR G, RUSNAC L M. Thermal analysis of biodiesel from soybean and sunflower oils [J]. Revista de Chimie, 2010, 61(9): 872-876
- [9] MURADOV N, FIADLGO B, GUJAR A C, et al. Pyrolysis of fast-growing aquatic biomass *Lemna minor* (duckweed): Characterization of pyrolysis products [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(21): 8424-8428
- [10] 宋爱新, 张经纬, 李明静, 等. 热分析方法对几种不同产地山药的鉴别 [J]. 中草药, 2003, 34(2): 169-171
- [11] 李维峰, 王玉蓉, 杜守颖. 热分析法鉴别丹参药材及其提取物 [J]. 北京中医药大学学报, 2007, 30(11): 778-779
- [12] 李明静, 王勇, 赵东保, 等. 怀山药成分的热解气相色谱-质谱分析 [J]. 化学研究, 2008, 19(1): 77-79