

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

俞励平<sup>1,2</sup>, 梁晓亮<sup>3,4</sup>, 曾永长<sup>1</sup>, 罗佳波<sup>1</sup>

(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 °C, 以 305 °C 和 506.3 °C 时的质量丢失速率最大, 在 364.8 °C 和 508.2 °C 各有一个明显的放热峰。麻黄 上沫 为有机化合物, 在 450 °C 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<sup>1,2</sup>, LIANG Xiaoliang<sup>3,4</sup>, ZENG Yongchang<sup>1</sup>, LUO Jiabo<sup>1</sup>

(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 °C. The fastest rate of mass loss was shown at 305 °C and 506.3 °C. Two endothermic peaks were quite obvious respectively at 364.8 °C and 508.2 °C. *Ephedra scum* is organic compound. The thermal decomposition product at 450 °C 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<sup>[1]</sup>, 有认为去 上沫 是因为油沫令人恶心<sup>[2]</sup>; 有认为去沫与否, 影响不大<sup>[3-4]</sup>; 也有认为 上沫 是麻黄碱溢出所致, 去沫会导致功效降低<sup>[5-6]</sup>。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<sup>[7]</sup>, 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  $Al_2O_3$  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:  $10\text{ min}^{-1}$ ; 空气气氛; 以  $Al_2O_3$  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  $\mu$ m), 起

始柱温 50, 程序升温  $8\text{ min}^{-1}$ , 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  $5.64\%\text{ min}^{-1}$  和  $4.18\%\text{ min}^{-1}$ 。

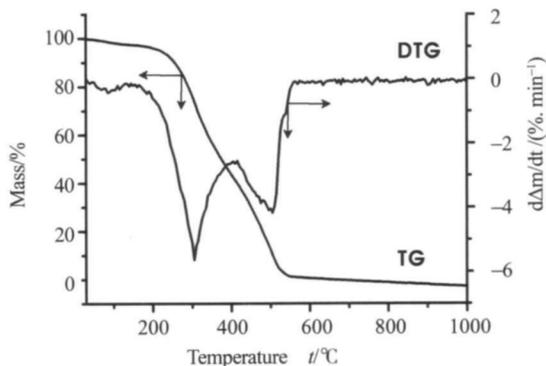


图 1 麻黄 上沫 TG-DTG 曲线

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。

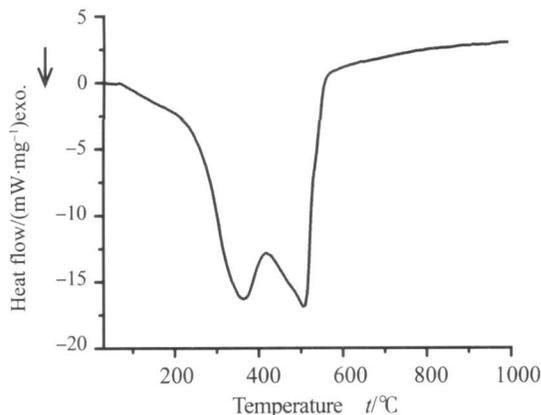


图 2 麻黄 上沫 DSC 曲线

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%。

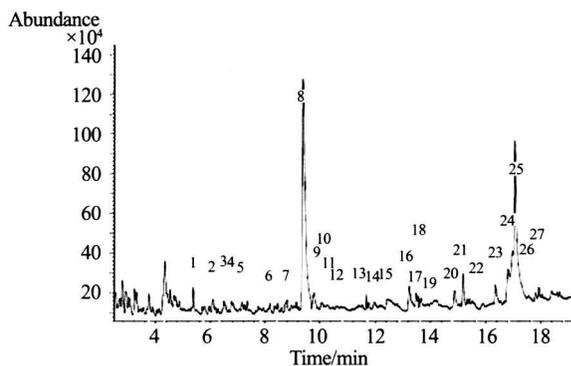


图 3 麻黄 上沫 质谱总离子流图 (450 热解)

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<sup>[8-9]</sup>, 热分析方法在国内也有用于药材鉴别<sup>[10-11]</sup>, 文献<sup>[12]</sup>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<sup>[9-10]</sup>, 本文对样品的升温速率进行了预实验, 选择了 5、10 和 20  $\text{m in}^{-1}$  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  $\text{m in}^{-1}$  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<sup>[12]</sup>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