

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 Liping^{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 Yet-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: ljb@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 °C 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 ~ 1 000 °C; 升温速率: 10 °C · 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 °C, 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 °C, 程序升温 8 °C · min⁻¹, 至 240 °C, 保持 10 min, 进样口温度 250 °C, 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 °C, 离子源温度 230 °C, 电子倍增器电压 1 500 V, GC/MS 接口温度 280 °C。

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 °C, 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 °C 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 °C 和 506.3 °C, 质量丢失速率分别达到 5.64 % · min⁻¹ 和 4.18 % · min⁻¹。

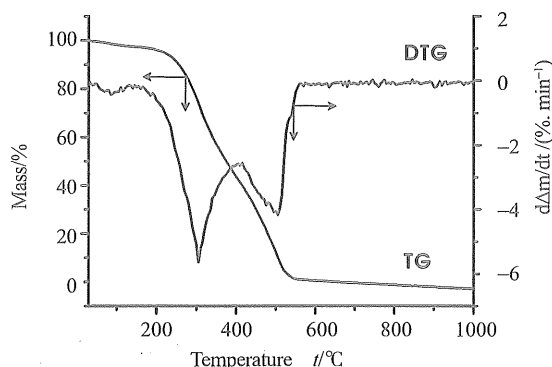


图 1 麻黄“上沫”TG-DTG 曲线

Fig. 1 TG-DTG curve of Ephedra scum

图 2 为麻黄“上沫”的 DSC 曲线, 显示“上沫”在 364.8 °C 及 508.2 °C 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。

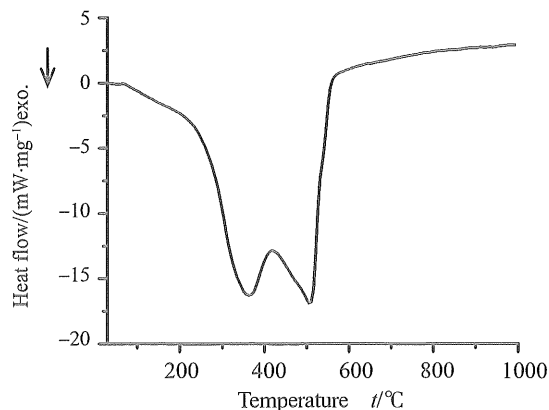


图 2 麻黄“上沫”DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of Ephedra scum

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 °C 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 %。

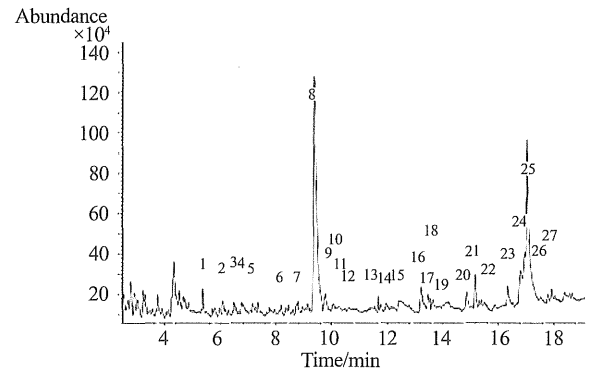


图 3 麻黄“上沫”质谱总离子流图 (450 °C 热解)

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 °C		500 °C		600 °C	
	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	γ -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	γ -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	α -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	β -松油烯	0.42	苯酚	7.16
18	4-甲氧基苯乙烯	0.26	α -松油醇	0.25	2-甲基苯酚	0.78
19	α -松油烯	0.31	4-甲基苯甲醛	21.56	4-乙烯基愈创木酚	1.47
20	β -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 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 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 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 。

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 $^{\circ}\text{C}$ 的谱峰可能是“上沫”一些挥发性成分, 而 508.2 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 质量丢失大约在 56 % 左右, 在 500 $^{\circ}\text{C}$, 质量几乎达到丢失, 因此本实验选取 450、500 及 600 $^{\circ}\text{C}$ 作为样品的热解温度筛选最佳分析条件。结果表明, 450 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 分离检测出 29 种组分, 鉴定出 28 种; 500 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 分离鉴定出 27 种组分; 600 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 分离检测出 31 种组分, 鉴定出 23 种。在 450 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ 条件的热解产物大致相同, 而 600 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 条件以下 (含 500 $^{\circ}\text{C}$) 不同温度的热解产物可找

到麻黄碱及伪麻黄碱峰, 而 600 $^{\circ}\text{C}$ 条件下则未发现, 由此推论, 认为 450 $^{\circ}\text{C}$ 或 500 $^{\circ}\text{C}$ 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. 麻黄的临症应用经验 [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] 陆维承. 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] IVANOIU 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.