

麻黄汤中化学成分的 GC-MS 分析

罗佳波, 李吉来, 陈飞龙, 巩芳
(第一军医大学中医系, 广州 510515)

摘要: 用气相色谱-质谱联用法分析了麻黄汤水提液中脂溶性化学成分, 并与麻黄汤中各单味药进行了比较分析研究。麻黄汤水提液中分离了 50 个色谱峰, 鉴定了麻黄碱、伪麻黄碱等共 42 个化学成分。分析结果表明麻黄汤水提液中伪麻黄碱 [(+)-Pseudoephedrine] 成分的含量比单味麻黄水提液中伪麻黄碱成分明显增高, 且伪麻黄碱成分与麻黄碱成分的比例也明显发生改变。为麻黄汤的配伍规律研究提供了一定参考依据。

关键词: 麻黄汤; 麻黄; 气相色谱-质谱联用; 分析

中图分类号: R284.2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1005-9903(2001)01-0001-03

麻黄汤为著名的中药传统方剂, 由麻黄、桂枝、杏仁、炙甘草四味中药组成^[1]。具有发汗解表, 宣肺平喘的功能, 主治太阳伤寒表实证, 恶寒发热, 头痛身痛腰痛, 无汗而喘, 口不渴, 苔薄白, 脉浮紧^[2]。方中的主药(君药)为麻黄, 为了探讨麻黄汤的配伍规律, 我们用气相色谱-质谱联用法对传统的麻黄汤水提液中麻黄碱、伪麻黄碱、桂皮醛等多种成分进行了分析研究, 并模拟相同条件对各单味药进行了与麻黄汤的比较分析研究, 为麻黄汤的配伍提供了一定的方法和依据。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

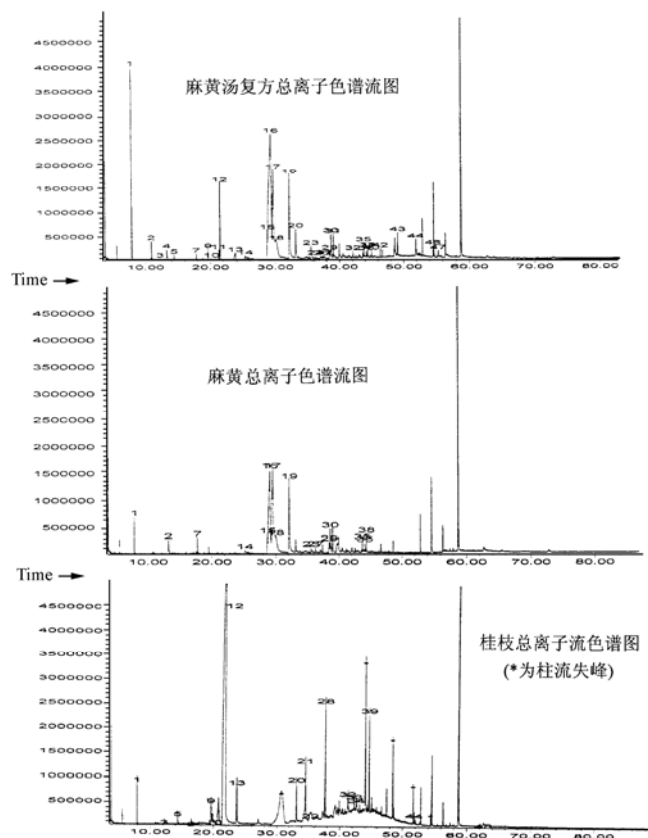
1.1.1 仪器 HP-6890 型气相色谱与 HP-5973 型质量选择器联用; HP-Chemstation System 工作站。

1.1.2 试剂 99.9999% 氦气, 美国出口; 密理博超纯水; 醋酸乙酯, 分析纯, 汕头市光华化学厂出口; 麻黄汤复方及麻黄汤各单味药, 由广州南方医院中药房提供。

1.2 条件

1.2.1 色谱条件 HP-5MS 柱, 30m × 250μm, 镀膜厚度 0.25μm, 载气 He, 不分流模式进样, 柱流量 1.5ml/min, 线速度 45cm/sec, 进样品温度 250℃, 自动进样, 进样量 1μl。柱温起始温度 50℃, 保持 3min, 以 3℃/min 升至 100℃, 保持 10min, 然后以 5℃/min 升至 250℃, 保持 30min。

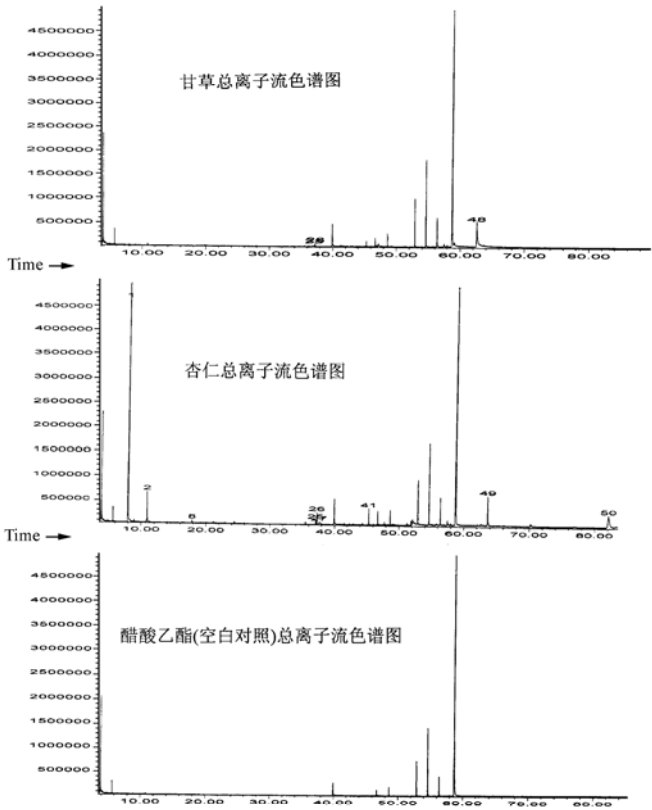
1.2.2 质谱条件 离子源温度 230℃, 电离方式



EI, 电子能量 70eV, 质量扫描范围 29~ 500。

1.3 供试品溶液的制备

1.3.1 麻黄汤供试品溶液的制备 按麻黄汤的传统配方, 取麻黄 10g, 桂枝 6g, 杏仁(去皮尖) 10g, 甘草(炙) 3g。混匀, 置研钵中捣碎, 置 500ml 圆底烧瓶中, 准确加水 100ml, 浸泡 30min, 水浴回流 30min, 滤过, 药渣及滤纸加开水洗二次, 每次 20ml, 与滤液合并, 再加水调整至 150ml, 加 10% KOH 溶液调 pH 值至 12~ 13, 精确加醋酸乙酯 30ml 提取, 分层, 分取醋酸乙酯溶液, 加无水硫酸钠 6g 脱水, 100Syrinen



滤过器滤取 5ml, 作为供试品溶液。

1.3.2 对比药材溶液的制备 分别取麻黄 10g、桂枝 6g、杏仁(去皮尖) 10g、甘草(炙) 3g, 按麻黄汤供试品溶液的方法制备各对比药材溶液。

2 结果

麻黄汤供试品溶液和各对比药材溶液, 在以上相同条件下进行了气相色谱-质谱联机分析, 共测

得了 50 个总离子流色谱峰, 鉴定了 42 个成分, 并将麻黄汤总离子流色谱峰的面积值与对应的对比药材总离子流色谱峰面积值进行了比较, 结果发现麻黄汤中的生物碱成分多有所增加, 特别是伪麻黄碱增加了约 1.5 倍, 其增幅明显。有 13 个色谱峰在单味中存在而在麻黄汤中未发现; 有 8 个色谱峰在麻黄汤中存在, 而在各单味药中未发现, 结果见附表。

3 讨论

3.1 麻黄汤各药味在一起配伍后, 其水提液中的化学成分与各单味药水提液比较, 不仅量有一定的变化, 其化学成分亦有所改变, 提示麻黄汤在煎煮过程中, 可能存在一定的化学反应。

3.2 在复方中, 水提液中的伪麻黄碱的含量较单味麻黄水提液中的含量增高, 且生物碱的比例亦发生了变化。伪麻黄碱等生物碱成分的增高, 可能是由于复方中其它药味中含有的有机酸如甘草酸、桂皮酸等酸性成分的存在, 与麻黄中生物碱成分结合成盐, 增加了麻黄中生物碱在水中的溶出度。

3.3 麻黄汤水提液在非碱化条件下用醋酸乙酯提取后, 进行气相色谱-质谱联用分析, 未能发现生物碱成分, 这说明麻黄生物碱成分在汤液中可能是以结合态(盐)形式存在。

3.4 本实验进行了多次重复, 均得到了相同的结果。麻黄汤中麻黄与其它各成分之间的相互影响及其原理有待进一步研究。

附表

序号	化合物名称	总离子流色谱峰面积值				
		麻黄汤	麻黄	桂枝	甘草	杏仁
1	苯甲醛 Benzaldehyde	130, 103, 267	18, 408, 553	26, 693, 690	—	303, 293, 590
2	苯甲醇 Benzyl Alcohol	15, 390, 747	—	—	—	22, 731, 445
3	苯乙酮 Acetophenone	1, 096, 294	—	3, 622, 666	—	—
4	四甲基吡嗪 Tetramethylpyrazine	12, 519, 001	13, 140, 390	—	—	—
5	苯乙醇 Phenylethyl Alcohol	4, 215, 072	—	12, 810, 565	—	—
6	苯丙醛 Benzenepropanal	—	—	3, 786, 301	—	—
7	α-松油醇(-)-. alpha.-Terpineol	5, 152, 763	10, 823, 840	—	—	—
8	肟苯甲醛 Benzaldehyde, oxime	—	—	—	—	3, 077, 910
9	γ-苯丙醇 gamma.-Phenylpropanol	13, 591, 056	—	36, 468, 932	—	—
10	2-甲氧基-苯甲醛 2-methoxy-benzaldehyde	2, 134, 446	—	4, 332, 492	—	—
11	N-苯亚甲基丙胺 N-benzylidenε propylamine	8, 962, 781	—	—	—	—
12	桂皮醛 3-phenyl 2-Propenal	78, 547, 512	—	1, 389, 512, 149	—	—
13	肉桂醇 Cinnamyl alcohol	19, 349, 168	—	57, 573, 396	—	—
14	去甲麻黄碱 Phenylpropanolamine	3, 292, 300	2, 912, 160	—	—	—
15	苯甲吗啉 Phenmetrazine	42, 415, 230	25, 080, 482	—	—	—
16	伪麻黄碱(+)-Pseudoephedrine	639, 970, 831	266, 361, 498	—	—	—
17	麻黄素(.+.)-Ephedrine	271, 159, 749	275, 781, 968	—	—	—

序号	化合物名称	总离子流色谱峰面积值				
		麻黄汤	麻黄	桂枝	甘草	杏仁
18	噻唑 Thiazole	98, 874, 529	53, 213, 896	—	—	—
19	甲基麻黄碱(1R, 2S)-(-)-N-Methylephedrine	143, 668, 579	111, 012, 172	—	—	—
20	Coumarin 香豆素	40, 148, 485	—	54, 880, 804	—	—
21	未鉴定	—	—	91, 055, 919	—	—
22	2, 6, 10-三甲基-十二烷 2, 6, 10-trimethyl dodecane	—	—	50, 976, 589	—	—
23	对二甲氨基乙基苯酚 Anhaline	13, 309, 180	5, 445, 620	—	—	—
24	羟甲基色烯 Hymecromone	2, 272, 983	3, 476, 053	—	—	—
25	丁羟甲苯 Butylated hydroxytoluene	—	—	—	1, 260, 495	3, 635, 173
26	3, 5-二(1, 1-二甲基乙基)-苯酚 3, 5-bis(1, 1-dimethylethyl)-phenol,	4, 376, 973	—	—	2, 502, 821,	8, 896, 571
27	Mandelamide	4, 799, 073	—	—	—	5, 567, 428
28	2-甲氧基桂皮醛 3-(2-methoxyphenyl)-2-Propenal	—	—	134, 259, 069	—	—
29	1-Methyl 1-(m-methylphenyl)-1-sila	12, 340, 859	16, 017, 176	—	—	—
30	4-(1-羟苯基)-2-丁酮 4-(1-hydroxyphenyl)-2-Butanone	30. 280. 668	19. 785. 589	—	—	—
31	杜鹃醇 Rhododendrol	19, 617, 269	—	—	—	—
32	未鉴定	7, 567, 292	—	—	—	—
33	十五烷 Pentadecane	—	—	25, 439, 490	—	—
34	未鉴定	—	—	38, 847, 763	—	—
35	未鉴定	11, 145, 033	9, 200, 663	—	—	—
36	未鉴定	4, 410, 219	6, 416, 986	—	—	—
37	乙酸麻黄碱 Ephedrine acetate	5, 076, 094	—	—	—	—
38	未鉴定	6, 267, 360	14, 697, 165	—	—	—
39	邻苯二甲酸异丁酯 Diisobutyl phthalate	—	—	21, 971, 723	—	—
40	4-hydroxy-3, 5, 5-trimethyl 4(3-oxo-1-butenyl)-2-Cyclohexen-1-one	6, 760, 507	—	—	—	—
41	5, 6, 7, 8-tetrahydror 2, 5-dimethyl 8(-methylethyl)-1-Naphthalenol	—	—	—	—	10, 059, 320
42	未鉴定	6, 548, 971	—	—	—	—
43	cis-2, 5-diphenyl 4-methyl 1, 3-Oxazolidine	24, 271, 220	—	—	—	—
44	马来酸二辛酯 Dioctyl maleate	13, 148, 653	—	7, 780, 917	—	—
45	硬脂酸 Octadecanoic acid	—	—	—	8, 810, 280	—
46	未鉴定	6, 643, 508	—	—	—	—
47	2, 3, 7-三甲基吲哚 2, 3, 7-Trimethylindole	9, 397, 985	—	—	—	—
48	Erucylamide	—	—	6, 754, 819	51, 249, 182	—
49	角鲨烯 Squalene	—	—	—	—	32, 321, 380
50	β-谷固醇. beta.-Sitosterol	—	—	—	—	40, 876, 196

参考文献:

1990. 625.

[2] 王云凯. 中国名医名著名方[M]. 石家庄: 河北科学技术出版社, 1993. 705.

[1] 彭怀仁. 中华名医方剂大全[M]. 北京: 金盾出版社,