

香港市售活絡油揮發性成分的氣質聯用 (GC-MS) 分析研究

莊玲玲, 易濤, 趙中振, 陳虎彪*

(香港浸會大學中醫藥學院)

【摘要】 為了進一步加深對香港市售活絡油化學組成的瞭解, 本論文採用氣相色譜——質譜聯用技術 (GC-MS) 測定香港市售9個不同品牌的活絡油, 對其揮發性化學成分進行定量分析, 以比較同類產品的化學成分差異。利用標準品及系統質譜圖庫檢索, 從9個樣品的檢測結果中鑒定出11個主要特徵峰, 並通過峰面積歸一化法計算各化合物的峰面積相對含量。結果表明本研究方法能有效鑒定活絡油中的揮發性成分。經統計分析, 本研究所測活絡油產品均含有薄荷腦、水楊酸甲酯及桉油精。89%的活絡油產品含有 β -蒎烯以及樟腦。另外少量的產品中含有丁香酚及桂皮醛。多數香港市售活絡油的主要揮發性成分為薄荷腦、水楊酸甲酯與樟腦。

【關鍵詞】 活絡油 揮發性成分 水楊酸甲酯 薄荷腦 氣相色譜——質譜聯用技術

活絡油具有舒筋活絡、活血化瘀、祛風除濕、消腫止痛的功效, 其適用的病症主要有以下三方面:

(1) 風濕類疼痛, 如風寒濕性關節痛、風濕性關節炎、類風濕性肌筋膜炎等; (2) 勞損退變類疼痛, 如肌肉、肌腱、韌帶等軟組織勞損及頸、肩、腰、膝關節退變; (3) 外傷類疼痛, 如軟組織、關節的跌打損傷。據報導, 活絡油的有效物質基礎主要是揮發性成分, 包括肉桂油、松節油、樟腦粉、麝香草酚、桉葉油等。^[1]目前市場上活絡油品牌眾多, 其應用也越來越廣泛, 為保證其療效, 必需建立一套準確可靠的品質控制方法。本論文採用氣相色譜——質譜聯用技術 (GC-MS) 測定香港市面上的9個不同品牌活絡油, 對其化學成分進行定性和定量分析, 並比較同類產品的化學成分差異, 以進一步加深對活絡油化學組成的瞭解。

1 樣品與試藥

9個品牌的活絡油樣品為香港市面購買。標準品水楊酸甲酯 (Methylsalicylate)、薄荷腦 (Menthol)、樟腦 (Camphor)、桉油精 (Eucalyptol) 購於中國藥品生物製品檢定所, α -蒎烯 (α -pinene)、桂皮醛 (2-Propenal)、丁香酚 (Eugenol) 購於天津馬尅生生物技術有限公司。

2 標準品與樣品溶液製備

取各標準品適量, 用乙酸乙酯 (Ethyl acetate) 配製成5 μ g/ml的標準品溶液。精密取供試品 (9種市售活絡油) 15ul, 用乙酸乙酯 (Ethyl acetate) 溶解並稀釋10000倍, 搖勻。

3 儀器與測定條件

GC-MS-QP2010氣相色譜儀 (Shimadzu, Kyoto, Japan) 配備DB-5毛細管柱 (0.25mm \times 30mm \times 0.25 μ m), 初始溫度60 $^{\circ}$ C, 保持1 min; 以3 $^{\circ}$ C/min升溫至120 $^{\circ}$ C, 再以6 $^{\circ}$ C/min升至180 $^{\circ}$ C, 再以25 $^{\circ}$ C/min升至250 $^{\circ}$ C, 保持5min; 進樣口溫度為220 $^{\circ}$ C; 進樣量1 μ l; 分流比10:1。EI離子源, 離子源溫度為200 $^{\circ}$ C, 電子能量為70eV, 掃描質量範圍為50~400amu。標準品與樣品溶液分別注入色譜儀, 結果如下。

4 結果與討論

一般測試會以樣本的色譜峰保留時間與標準品的保留時間互相比較^[2], 以作為定性分析, 但以保留時間作比較會有機會出現假陽性測試結果, 因此, 本實驗除了以保留時間作為鑒定樣品的主要有效成分的方法外, 更會利用質譜圖確認各樣品中的成份, 以確認測試結果。根據所得到的質譜資訊、相對保

留時間，經電腦用標準質譜庫（NIST147譜庫）檢索與標準圖譜對照分析鑒定了9個樣品中其中的11個主要特徵峰，按照保留時間的先後順序分別是： β -蒎烯（ β -pinene）、桉油精（Eucalyptol）、樟腦（Camphor）、薄荷酮（Cyclohexanone）、薄荷腦（Menthol）、水楊酸甲酯（Methylsalicylate）、桂皮醛（2-Propenal）、丁香酚（Eugenol）、麝香草酚（Phenol）、薄荷醇（Cyclohexanol）、石竹烯（Caryophyllene），分別見（圖1）。

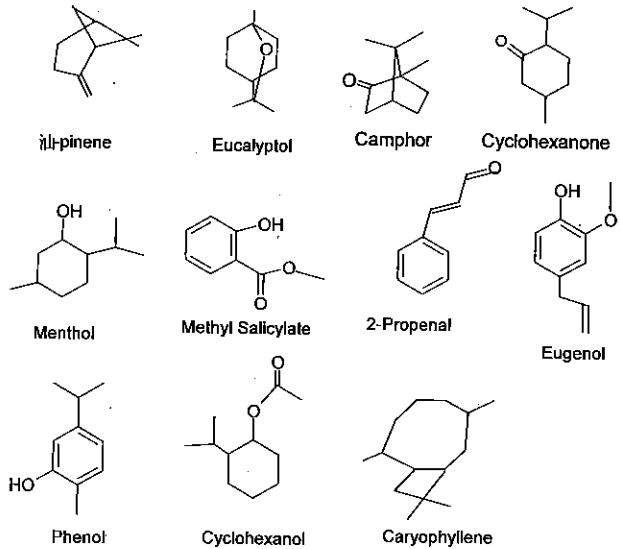


圖1在活絡油樣品中被鑒定揮發性成分的化學結構
因樣品主要含有揮發油成分，故結合樣品的實際情況分別試用了無水乙醇（文獻報導）^[9]及乙酸乙脂作為溶劑。試驗結果表明，無水乙醇導致部份成分不能被測定，且分離不完全，故改用乙酸乙脂作為溶劑，獲得了較滿意的測定效果。為了縮短分析時間，並確保所分析的各物質有較好的分離度，本文採用程式升溫法^[9]確定初始溫度為60℃，最終達到250℃。採用程式升溫法更有利於各成分同時實現分離。由結果可見，各有效成分的色譜峰與其他組分色譜峰均能達到基線分離。典型的活絡油樣品GC-MS總離子流（TIC）圖如下所示（圖2）。

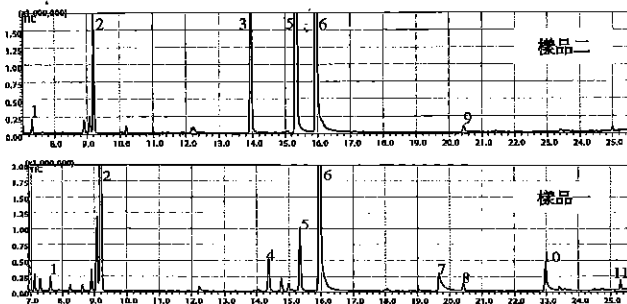
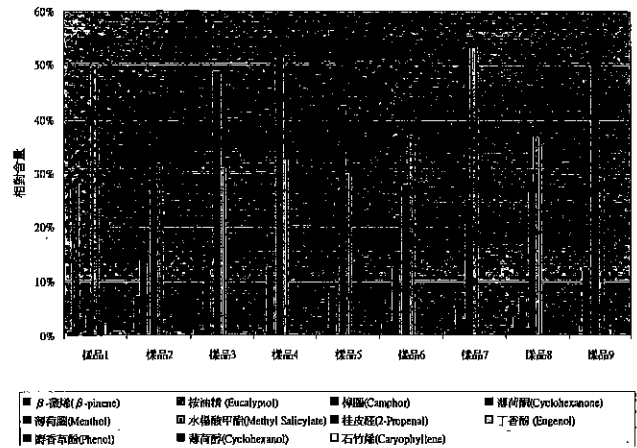


圖2 典型的活絡油樣品總離子流（TIC）圖譜

通過峰面積歸一化法計算揮發性成分在各樣品中的相對含量（圖3）。結果表明在活絡油樣品1中，含量最高的成分為水楊酸甲酯及桉油精。在樣品2、樣品3、樣品4、樣品6及樣品9中，含量最高的成分為薄荷腦、水楊酸甲酯及樟腦。在樣品5中，含量最高的成分為薄荷腦、水楊酸甲酯。在樣品6中，含量最高的成分為水楊酸甲酯、薄荷腦及樟腦。在樣品7及樣品8中，含量最高的成分為水楊酸甲酯及薄荷腦。

Fig3 9個樣品中揮發性成分相對含量比較



5 結論

實驗結果表明，本研究方法能有效鑒定樣品中的揮發性成分，經統計分析，本研究所測活絡油產品均含有薄荷腦、水楊酸甲酯及桉油精。89%的活絡油產品含有 β -蒎烯以及樟腦。另外少量的產品中含有丁香酚及桂皮醛。

即使為不同的廠家生產，但多數香港市售活絡油的主要揮發性成分仍為薄荷腦、水楊酸甲酯與樟腦。

參考文獻

[1] 黃鳳婷, 林春穎, 範藍冰. 活絡油品質標準研究. 中藥新藥與臨床藥理, 2010, 21(3): 301-303, 315.
[2] 李吉進, 張青, 鄒國元, 楊慶花, 李楠, 黃德明. 施肥對番茄風味成分影響的GC-MS分析. 中國農學報, 2009, 25(24): 244-248.
[3] 劉吉金, 黃服喜, 熊英. 毛細管氣相色譜法同時測定活絡油中7種成分的含量. 中國實驗方劑學雜誌, 2006, 12(10): 16-18.

(編委：馮奕斌審校2011.9.26)