

文章编号: 0254 - 5357( 2011) 01 - 0059 - 04

## 气相色谱 - 质谱法初步鉴定不同品质的麝香

汪 雨, 刘 聪, 陈舜琮, 武彦文

( 北京市理化分析测试中心, 国产科学仪器应用示范中心, 北京 100089)

**摘要:** 通过气相色谱 - 质谱法对不同麝香样品乙醇提取物进行初步定性分析, 以判断不同麝香样品的品质。结果表明, 天然麝香样品中除含有效成分麝香酮外, 还含有多种甾类化合物; 而几种市售麝香样品中有些仅麝香酮含量较为显著, 几乎不含甾类化合物, 其他物质为高级脂肪酸( 酯)。通过乙醇提取气相色谱 - 质谱法可简单、快速、有效鉴定不同麝香的品质。

**关键词:** 麝香; 麝香酮; 气相色谱 - 质谱法; 乙醇提取

**中图分类号:** R927; O657. 63 **文献标识码:** B

## Preliminary Identification for Different Quality of Musks by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WANG Yu, LIU Cong, CHEN Shun-cong, WU Yan-wen

( Beijing Center for Physical & Chemical Analysis, Application & Demonstration Center for Homegrown Scientific Instruments, Beijing 100089, China)

**Abstract:** A study for the preliminary quality identification of different musk samples by gas chromatography-mass spectrometry ( GC-MS) is presented. The musk samples were extracted using ethanol, and then qualitative analysis by GC-MS was carried out for the musk extracts. The results showed that besides active ingredients, muscone in natural musk, there were various steroids in natural musk which could be used as indicators to identify the quality of musk. In some musk samples without steroids, the higher fatty acid-ester was detected. The experiment has proved that GC-MS was an easy, effective and rapid method for quality identification of different musks.

**Key words:** musk; muscone; gas chromatography-mass spectrometry; ethanol extraction

麝香( Musk) 为鹿科动物麝的雄性香腺囊中的分泌物经干燥制成, 是一种传统的名贵中药材和高级香料。由于天然麝香市场价格高昂, 且药材来源极其有限, 因此目前各种市售麝香商品中既有人工合成麝香, 也有各种掺假伪劣“麝香”。通常鉴定麝香的方法主要有物理性状的判断( 如显微鉴定等) 和测定主要活性成分麝香酮( Muscone) 含量的方法<sup>[1-5]</sup>, 这些方法都存在一定的片面性, 如显微鉴定方式不能有效判断麝香的具体成分; 而麝香酮可人工合成后添加<sup>[6]</sup>。

本文对几种不同麝香样品的乙醇 - 超声波萃取物, 利用气相色谱 - 质谱法( GC - MS) 鉴定不同麝香样品中的多种组分, 并据此对不同麝香的品质进行初步鉴定。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及工作条件

GC - MS 3100 型气相色谱 - 质谱仪( 北京东西分析仪器有限公司); GDYQ - 721S 型超声波辅助快速提取仪( 长春吉大小天鹅仪器有限公司)。

收稿日期: 2010-02-40; 修订日期: 2010-07-01

基金项目: 科技部创新方法工作项目资助( 2009IM033200)

作者简介: 汪雨( 1979 - ), 男, 浙江湖州人, 博士, 主要从事仪器分析研究。E-mail: wuyrain68@163.com。

色谱分析条件: DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 进样口温度 250℃; 柱箱温度: 初始温度 60℃, 保持 10 min, 以 5℃/min 升温至 160℃, 保持 5 min, 以 10℃/min 升温至 290℃, 保持 10 min; 不分流进样, 进样量 1 μL, 1 min 后开分流阀; 载气为高纯氮气。

质谱分析条件: 电子轰击(EI)离子源, 能量 70 eV, 接口温度 250℃, 离子源温度 150℃, 四极杆质量分析器, 溶剂延迟 2 min, 数据采集时间 58 min; 扫描质量范围 30~500 u。

## 1.2 主要试剂

无水乙醇(分析纯, 北京化工厂); 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

天然麝香(全军中药研究所提供)。

## 1.3 实验方法

准确称取 50 mg(精确至 0.0001 g) 麝香样品, 置于具塞刻度试管中。试管中加入 4.0 mL 无水乙醇和 1 g 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 加盖浸泡过夜后用超声波萃取 30 min(萃取温度 25℃, 功率 400 W)。待萃取液静置澄清, 吸取上层清液经 0.45 μm 玻璃纤维微孔滤膜过滤后, 在 1.1 节仪器工作条件下用 GC-MS 进行测定。

# 2 结果与讨论

## 2.1 麝香酮的判定

麝香中主要的活性物质为麝香酮(3-甲基环十五烷酮), 麝香酮目前可由人工合成, 这也是解决天然麝香来源匮乏的主要途径之一。如果只通过麝香酮的含量判断麝香的品质, 方法虽然简单但显然是不全面的。因为天然麝香是麝的分泌物, 不仅仅含有麝香酮, 还含有其他复杂的生物组分。本实验的结果也说明了这一点, 实验的三类样品中, 天然麝香和人工麝香中都含有麝香酮, 麝香酮的标准质谱图如图 1 所示。

## 2.2 天然麝香样品中多组分的判定

实验获得天然麝香样品乙醇提取物的总离子流图(见图 2), 并利用 NIST 数据库对每种组分的质谱图进行结构检索、匹配。天然麝香中除了主要成分麝香酮(保留时间为 36.61 min) 含量较为显著外, 还含有多种甾类化合物等其他物质, 这与文献[7-16]报道相一致。将实验获得的质谱图与 NIST 数据库进行匹配, 大致可以确定 10 多种甾类化合物, 如去氧异雄甾酮-3-乙酸酯、3-羟基-雄甾-17-酮、表雄(甾)酮、雄甾-3,17-二醇、胆固醇等; 还有其他的物质, 如环十五烷酮等。图 3~图 7 比较了部分目标物质谱图与 NIST 数据库中的标准谱图。

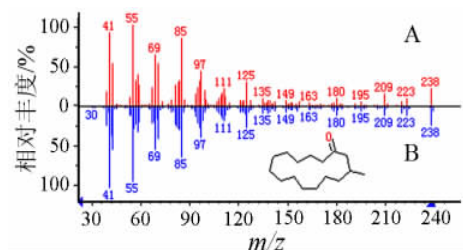


图 1 样品中麝香酮(A)与数据库标准质谱图(B)的比较

Fig. 1 Comparison of the mass spectra of muscone in samples (A) with standard references (B)

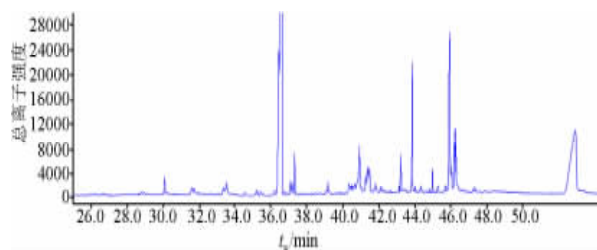


图 2 天然麝香样品的质谱总离子流图(TIC)

Fig. 2 The total ion chromatogram (TIC) of muscone by full scan in natural musk

1—麝香酮; 2—去氧异雄甾酮-3-乙酸酯; 3—3-羟基-雄甾-17-酮; 4—表雄(甾)酮; 5—雄甾-3,17-二醇; 6—胆固醇。

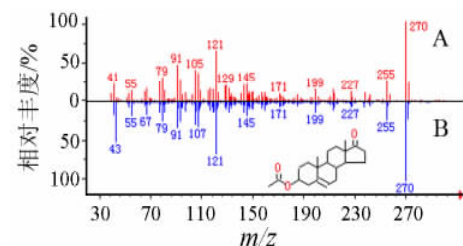


图 3 样品中去氧异雄甾酮-3-乙酸酯(A)与数据库标准质谱图(B)的比较

Fig. 3 Comparison of the mass spectra of prasterone acetate in samples (A) with standard references (B)

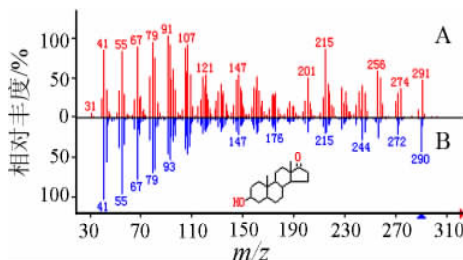


图 4 样品中 3-羟基-雄甾-17-酮(A)与数据库标准质谱图(B)的比较

Fig. 4 Comparison of the mass spectra of 3-hydroxy-androstan-17-one in samples (A) with standard references (B)

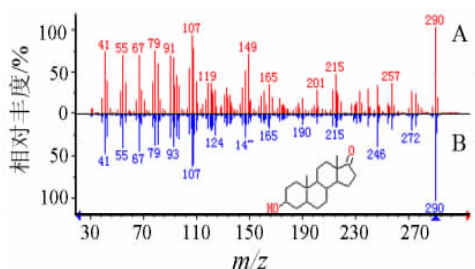


图 5 样品中表雄(甾)酮(A)与数据库标准质谱图(B)的比较  
Fig. 5 Comparison of the mass spectra of epiandrosterone in samples (A) with standard references (B)

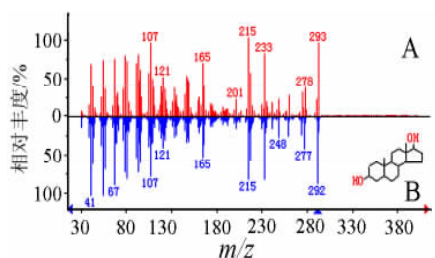


图 6 样品中雄甾-3,17-二醇(A)与数据库标准质谱图(B)的比较  
Fig. 6 Comparison of the mass spectra of androstane-3,17-diol in samples (A) with standard references (B)

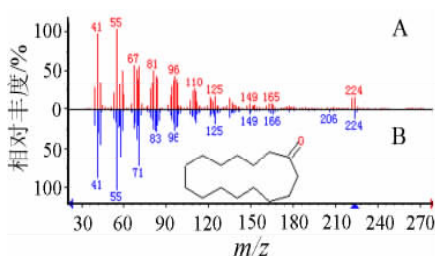


图 7 样品中环十五烷酮(A)与数据库中质谱图(B)的比较  
Fig. 7 Comparison of the mass spectra of cyclopentadecanone in samples (A) with standard references (B)

### 2.3 市售麝香样品中组分的判定

本实验对 3 种市售麝香样品中多组分进行测定, 结果表明, 市售麝香中有些仅仅含有麝香酮; 而有些不含麝香酮。实验的 2 种市售麝香样品中几乎不含甾类化合物, 经获得的质谱图与 NIST 数据库匹配确定样品中含饱和、不饱和高级脂肪酸(酯)类物质比较显著, 如硬脂酸、亚油酸、亚油酸甲酯、棕榈酸乙酯、油酸乙酯和亚油酸乙酯等。图 8 ~ 图 10 比较了部分目标物质谱图与 NIST 数据库中的标准谱图。

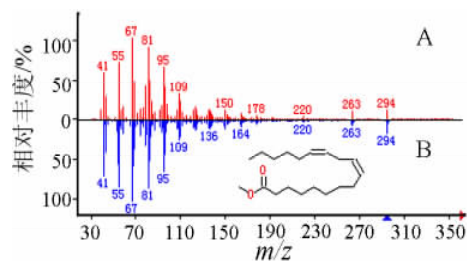


图 8 样品中亚油酸甲酯(A)与数据库标准质谱图(B)的比较  
Fig. 8 Comparison of the mass spectra of methyl linoleate in samples (A) with standard references (B)

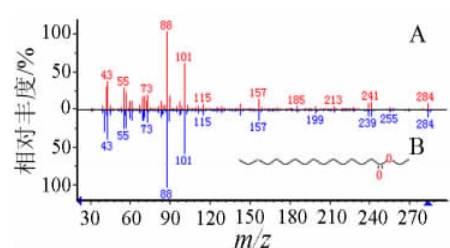


图 9 样品中棕榈酸乙酯(A)与数据库标准质谱图(B)的比较  
Fig. 9 Comparison of the mass spectra of ethyl palmitate in samples (A) with standard references (B)

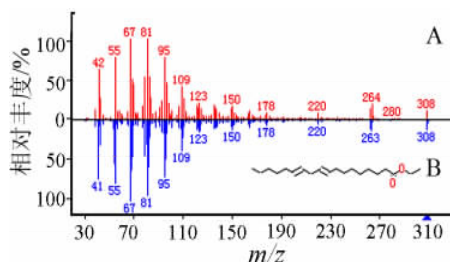


图 10 样品中亚油酸乙酯(A)与数据库标准质谱图(B)比较  
Fig. 10 Comparison of the mass spectra of ethyl linoleate in samples (A) with standard references (B)

### 2.4 市售麝香样品的测定结果

通过对天然麝香样品和 3 种市售麝香样品乙醇提取物的 GC-MS 分析, 表 1 结果表明, 不同市售的麝香品质存在很大差异, 有些样品中仅含有效(活性)成分麝香酮; 有些样品中虽含麝香酮, 但是无天然麝香中所含的甾类物质, 仅仅含高级脂肪酸/酯类化合物; 而有些市售“麝香”中甚至没有麝香酮, 只含有高级脂肪酸/酯类物质。从表 1 也可以看出, 麝香酮不能作为鉴定天然麝香的唯一标准, 甾类物质是一个重要的判断依据。

表1 不同麝香样品乙醇提取物中的主要成分

Table 1 The main components in ethanol extracts from different musk samples

样品	乙醇提取物中主要物质
天然麝香样品	麝香酮、甾类化合物(胆固醇)、环十五烷酮等
市售麝香 1 <sup>#</sup>	麝香酮、甾类化合物(胆固醇)
市售麝香 2 <sup>#</sup>	棕榈酸乙酯、亚油酸乙酯、油酸乙酯等
市售麝香 3 <sup>#</sup>	麝香酮、亚油酸甲酯、硬脂酸、亚油酸等

### 3 结语

本文通过超声波辅助萃取-气相色谱-质谱法定性分析不同麝香样品的乙醇提取物中的多种组分,对不同麝香样品的品质进行了初步的鉴定。结果表明该方法可快速、有效地鉴定不同品质的麝香。由于实验使用天然麝香的样品量及种类来源所限(不能进行不同溶剂的提取物组分比较),加之仪器灵敏度及质谱数据库容量有限,本实验目前只能作为一项可行性研究的基础工作。

天然麝香组分复杂,麝香酮的含量已不能作为鉴定的唯一依据,而气相色谱-质谱法具有较强的分离、定性能力,适合于麝香样品的品质鉴定。通过本实验,也为进一步建立天然麝香的气相色谱-质谱指纹谱图库研究提供了必要的研究基础。

### 4 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 361-362.
- [2] 陈琴华, 李鹏, 张卓, 郑芳, 何婧. 气相色谱/质谱联用法测定麝香中麝香酮含量[J]. 医药导报, 2009, 28(5): 647-648.
- [3] 唐洪梅, 黄樱华, 李得堂, 刘亚敏. 气相色谱法测定人工麝香中麝香酮的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2007,

13(9): 4-5.

- [4] 吴启端, 魏刚, 方永奇. 麝香酮的 GC-MS 联用定量分析方法研究[J]. 中国新药与临床原理, 2001, 12(5): 368-369.
- [5] 蔡春, 周克元, 蔡康荣, 黄荣林. 麝香风湿油中麝香酮含量的 GC-MS 分析[J]. 中国现代应用药学杂志, 2003, 20(4): 292-293.
- [6] 李茹. 麝香酮的合成[J]. 合成化学, 2004, 12(3): 222-224.
- [7] 刘艳南, 吴立军, 李锐, 何思煌, 王中成, 刘建明, 宋安全. 麝香和麝香注射剂中麝香酮和雄甾烷的含量测定[J]. 沈阳药学院学报, 1989(1): 45-47.
- [8] 张皓冰, 陶奕, 洪筱坤, 王智华. 气相色谱/质谱(GC/MS)联用测定麝香中甾体成分的研究[J]. 中成药, 2005, 27(1): 79-83.
- [9] 吕建国, 韩恩硕. 天然麝香香气成分的研究[J]. 甘肃科技情报, 1994, 10(3): 38-39.
- [10] 苏国义, 吴艾林, 甘小妮, 岳碧松, 李静. 利用气相色谱/质谱联用分析林麝麝香中麝香酮和甾类成分[J]. 四川动物, 2009, 28(4): 507-512.
- [11] 梁颖, 汪小根. GC-MS 法初步分析天然麝香与人工麝香[J]. 中药新药与临床药理, 2005, 16(3): 204-205.
- [12] 魏宁漪, 段天璇, 杜首颖, 武继红, 马长华. 顶空进样和固相微萃取进样鉴别掺伪麝香[J]. 中药材, 2004, 27(1): 8-10.
- [13] 魏刚, 方永奇, 方春亮, 柯雪红. 麝香不同溶剂提取物成分比较[J]. 中药材, 2000, 23(6): 316-317.
- [14] 孙菊影. 天然麝香与合成麝香[J]. 中国民族民间医药杂志, 2006, 83: 360-363.
- [15] 朱炳辉, 陆惠文, 莫金垣, 余锦雄. 野生麝香与家养麝香成分的 GC-MS 测定[J]. 分析测试学报, 2001, 20(Z1): 81-82.
- [16] 张皓冰, 何昱, 贾国惠, 洪筱坤, 王智华, 叶愈青. 气相色谱/质谱(GC/MS)联用技术对麝香的多成分含量分析[J]. 中药材, 2002, 24(11): 868-871.