

献报道一致^[3], 故鉴定为墙草碱。

化合物VIII: 无色针晶(甲醇), mp 135~136。碘化铋钾反应阳性。ESI-MS m/z : 170 $[M-H]^+$ 。¹H-NMR (DMF- d_6 , 400 MHz) δ 8.51 (1H, br. s, -COOH), 6.53 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-2), 7.01 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-3), 3.01 (2H, t, H-1), 1.74 (1H, m, H-2), 0.86 (6H, d, J = 6.6 Hz, H-3', 4')。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 166.4 (C-1), 129.4 (C-2), 137.1 (C-3), 163.0 (C-4), 46.3 (C-1'), 27.9 (C-2'), 20.0 (C-3', 4')。以上¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道一致^[4], 故鉴定为(E)-4-[(2-methylpropyl)amino]-4-oxo-2-butenoic acid。

化合物IX: 白色针晶(石油醚-丙酮 3:1), mp 125~127。碘化铋钾反应阳性。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道一致^[3], 故鉴定为piperonaline。

化合物X: 白色针晶(醋酸乙酯), mp 135~

138。易溶于氯仿、醋酸乙酯, 难溶于甲醇。与对照品 β -谷甾醇共薄层, R_f值与显色行为完全一致, 混合熔点不下降, 故鉴定为 β -谷甾醇。

参考文献:

- [1] 刘佑波, 徐新春. 葶苈的本草考证 [J]. 中草药, 2001, 32(12): 1127.
- [2] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国卫生部药品标准维吾尔药分册 [M]. 乌鲁木齐: 新疆科技卫生出版社, 1999.
- [3] Wu S H, Sun C R, Pei S F, et al. Preparative isolation and purification of amides from the fruits of *Piper longum* L. by upright counter-current chromatography and reversed-phase liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1040: 193-204.
- [4] Takao N, Mikinao T, Reiko I, et al. Studies on the constituents of *Piper hancei* of Spice Okinawa [J]. *J Nat Med*, 1995, 49(4): 438-441.
- [5] Jacobs H, Seeram N, Nair M, et al. Amides of *Piper amalago* var. *nigrinodum* [J]. *J Indian Chem Soc*, 1999, 76: 713.

高效液相色谱-电喷雾-质谱法分析山茱萸中的化学成分

赵新峰¹, 孙毓庆²

(1. 大连大学医学院, 辽宁 大连 116622; 2. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 目的 建立山茱萸中化学成分的高效液相色谱-电喷雾-质谱分析方法。方法 采用 Zorbax SB-C₁₈ 色谱柱, 乙腈-水二元梯度洗脱; Agilent 电喷雾离子阱多级质谱仪; 负离子检出模式。结果 在负离子检出模式下, 山茱萸的总离子流色谱图特征性很强, 通过质谱中的主要碎片对莫罗忍冬苷、山茱萸裂苷、没食子酸、1, 2, 3-*O*-没食子酰葡萄糖和 1, 2, 3, 6-四-*O*-没食子酰葡萄糖 5 种主要成分进行了结构解析。结论 在质谱负离子检出模式下, 多数化学成分响应较好, 为山茱萸药材质量控制提供了一种新的方法。

关键词: 高效液相色谱-电喷雾-质谱法; 山茱萸; 莫罗忍冬苷; 山茱萸裂苷; 没食子酸; 1, 2, 3-*O*-没食子酰葡萄糖; 1, 2, 3, 6-四-*O*-没食子酰葡萄糖

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)02-0180-03

山茱萸为山茱萸科植物山茱萸 *Cornus officinalis* Sieb et Zucc. 的干燥果肉, 有补益肝肾、收敛固脱的功效, 主治头晕目眩、耳聋耳鸣、腰膝酸软、遗精滑精、小便频数、虚汗不止、妇女崩漏。山茱萸中主要含有糖苷类、鞣质类、有机酸和挥发性成分。苷类成分主要有番木鳖苷(loganin)、莫罗忍冬苷(morroniside)、7-*O*-甲基莫罗苷(7-*O*-methylmorroniside)、山茱萸裂苷(cornuside)等, 有机酸类成分主要有熊果酸(ursolic acid)、没食子酸(gallic acid)等。目前, 对山茱萸的质量控制有高效液相色谱^[1, 2]、

毛细管电泳^[3]等方法, 尚未见有液质联用分析方法的报道。

与传统的紫外检测器、电化学检测器、激光诱导荧光检测器等相比, 质谱检测器具有信息量更丰富、应用范围更广等优势, 目前在中药分析中得到了广泛的认可和越来越多的应用^[4-7]。本实验对山茱萸进行了 HPLC-MS 分析, 对其中的 6 种化学成分进行了质谱解析。在质谱负离子检出模式下, 多数化学成分响应较好, 与传统的仅检测某一化学成分相比, 更能真实客观地反映山茱萸的内在质量, 为山茱萸

收稿日期: 2007-06-12

作者简介: 赵新峰(1976-), 男, 博士, 主要从事药品的质量控制分析方法研究。

Tel: (0539) 5030588 E-mail: zhaoxinfengwy@21cn.com

药材质量控制提供了一种新的方法。

1 仪器与用液

液质联用采用 Agilent 1100 高效液相色谱-SL 型离子阱质谱联用仪。山茱萸药材购于沈阳中街天益堂, 经沈阳药科大学药教研室孙启时教授鉴定。乙腈(色谱醇, 迪马公司), 水为超纯水(MilQ, 美国), 95% 乙醇(分析醇级, 山东)。

2 实验方法

2.1 液相色谱部分: Agilent 1100 型高效液相色谱仪, 低压四元梯度泵, 色谱柱: Zorbax SB-C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm); 流动相: 溶剂 A (乙腈), 溶剂 B (水), 梯度洗脱程序: 5% 溶剂 A 15 min 内线性升至 30%, 15 min 内线性升至 50%, 10 min 内线性升至 90%, 90% 溶剂 A 保持 20 min; 体积流量: 1 mL/min; 进样方式为自动进样 10 μL。

2.2 质谱部分: Agilent 电喷雾离子阱多级质谱仪, 离子源: API-ES; 扫描范围 100~ 1 200 (*m/z*); 干燥气为氮气, 体积流量: 10 L/min; 雾化气压力 245 kPa; 干燥气温度: 350 °C; 毛细管电压: 3 500 V; 质谱数据采集模式: 自动质谱/质谱。

2.3 液相/质谱的数据处理系统: 高效液相色谱仪和离子阱质谱的数据采集和分析采用化学工作站进行(Agilent, 美国)。

2.4 样品处理: 将山茱萸药材粉碎, 称取粉末 3 g, 95% 乙醇 50 mL 超声波振荡提取 3 次, 每次 15 min, 合并提取液, 滤过, 减压浓缩, 95% 乙醇定容至 50 mL, 0.45 μm 微孔滤膜滤过, 滤液作为 HPLC-MS 分析样品。

3 结果和分析

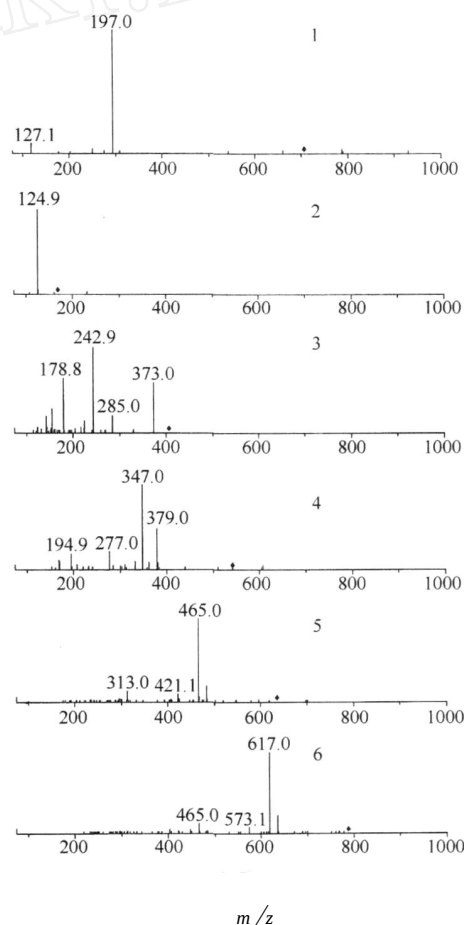
3.1 山茱萸提取物的总离子流色谱图: 山茱萸提取物的总离子流色谱图中, 正、负离子模式下的质谱响应均较好。但在正离子检出模式下, 山茱萸常见化学成分仅发现当药苷(*sweroside*); 在负离子检出模式下, 检出了莫罗忍冬苷、山茱萸裂苷、没食子酸、1, 2, 3-三-O-没食子酰葡萄糖(1, 2, 3-*tri*O-galloyl-glucose)和 1, 2, 3, 6-四-O-没食子酰葡萄糖(1, 2, 3, 6-*tetra*O-galloyl-glucose) 5 种常见化学成分, 本实验主要对负离子模式下的质谱图进行分析。

3.2 山茱萸化学成分的分析: 正离子检出模式下, 当药苷的主要碎片有 359.1 (*M*⁺ + *H*) 和 197.0 (*M*⁺ - *Gl*)。在负离子检出模式下, 发现 5 种常见化学成分, 并对 2 级质谱中的主要碎片进行了解析, 质谱数据及归属见表 1, 2 级质谱图见图 1。

表 1 山茱萸中 5 种化合物的质谱数据及归属

Table 1 MS Fragment data and assignment of five compounds in *C. officinalis* sample

相对分子质量	归 属	分子离子峰 [<i>M</i> - <i>H</i>] ⁻	二级质谱峰 <i>M</i> S ²	丢失碎片
170	没食子酸	169	125	44
406	莫罗忍冬苷	405	373, 243	32, 162
542	山茱萸裂苷	541	379, 347	162, 194
636	1, 2, 3-三-O-没食子酰葡萄糖	635	465	170
788	1, 2, 3, 6-四-O-没食子酰葡萄糖	787	617	170



1-当药苷 2-没食子酸 3-莫罗忍冬苷 4-山茱萸裂苷
5-1, 2, 3-三-O-没食子酰葡萄糖 6-1, 2, 3, 6-四-O-没食子酰葡萄糖
1-*sweroside* 2-*gallic acid* 3-*morroneiside* 4-*cornuside*
5-1, 2, 3-*tri*O-galloyl-glucose 6-1, 2, 3, 6-*tetra*O-galloyl-glucose

图 1 6 种化合物的 2 级质谱图

Fig. 1 MS² Spectra of six compounds

参考文献

- [1] 徐德然, 丁 晴, 王峰涛. HPLC 法测定山茱萸及知柏地黄丸中齐墩果酸、熊果酸的含量 [J]. 中草药, 2002, 33(11): 996-997.
- [2] 赵永席, 马国营, 梁 恒. RP-HPLC-ELSD 测定山茱萸中齐墩果酸与熊果酸的含量 [J]. 中成药, 2005, 27(11): 1314-1316.

- [3] 赵新峰, 王伟, 孙毓庆. 毛细管区带电泳测定山茱萸及六味地黄丸中没食子酸含量 [J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(1): 32-34.
- [4] 赵新峰, 孙毓庆. 六味地黄丸的高效液相色谱/电喷雾电离-质谱分析 [J]. 色谱, 2003, 21(5): 500-502.
- [5] 王颖, 盛龙生, 楼凤昌. 银杏内酯提取物中微量成分的 LC/DAD/ESI/MS 分析及结构鉴定 [J]. 药学报, 2001, 36(8): 606-608.
- [6] 卢定强, 欧阳平凯, 陈钧. 银杏叶中银杏萜内酯的高效液相色谱-电喷雾电离-质谱分析 [J]. 药物分析杂志, 2002, 22(1): 9-11.
- [7] 项赞, 李立军, 再帕尔·阿不力孜. 液相色谱-质谱联用方法在药用植物成分分析中的作用 [J]. 药学报, 2002, 37(5): 389-395.

一枝黄花化学成分的研究

薛晓霞, 仲浩, 姚庆强*

(山东省医学科学院药物研究所, 山东 济南 250062)

摘要:目的 研究一枝黄花 *Solidago decurrens* 的化学成分, 为阐明其有效成分提供依据。方法 采用硅胶柱色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质、光谱数据进行结构鉴定。结果 分离得到三萜类、黄酮类等 11 个化合物, 分别为 β -乙酰香树脂醇乙酸酯(I)、2, 6-二甲氧基苯甲酸苄酯(II)、 α -菠菜甾醇(III)、 β -谷甾醇(IV)、高根二醇(V)、熊果醇(VI)、邻甲氧基苯甲酸(VII)、反式桂皮酸(VIII)、水杨酸(IX)、山柰酚(X)、槲皮素(XI)。结论 化合物 I、III、V~X 均为首次从该种植物中分离得到。

关键词: 一枝黄花; 三萜; 黄酮

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)02-0182-03

一枝黄花 *Solidago decurrens* Lour. 别名满山黄、一支枪、一支箭、黄花草等, 为菊科一枝黄花属植物, 我国南方各省区皆有分布。一枝黄花以全草入药, 味辛、苦, 性微温。具有疏风解毒、退热行血、消肿止痛等功效^[1]。迄今, 有关该植物化学成分研究较少, 文献仅报道从该植物中分离得到 2-顺, 8-顺-母菊酯、2-反, 8-顺-母菊酯及 5 个苯甲酸苄酯衍生物和 4 个当归酸肉桂酯衍生物^[2]。本实验对一枝黄花化学成分进行了系统的研究, 通过硅胶柱色谱技术分离得到 11 个化合物, 并利用 NMR、MS 等波谱技术鉴定其结构, 分别为 β -乙酰香树脂醇乙酸酯(I)、2, 6-二甲氧基苯甲酸苄酯(II)、 α -菠菜甾醇(III)、 β -谷甾醇(IV)、高根二醇(V)、熊果醇(VI)、邻甲氧基苯甲酸(VII)、反式桂皮酸(VIII)、水杨酸(IX)、山柰酚(X)、槲皮素(XI)。

1 仪器、试剂与材料

X4 型显微熔点测定仪; Nicolet 670 型红外光谱仪, KBr 压片; Agilent Trap VL 型质谱仪; Bruker Avance 600 型核磁共振仪; 柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂生产; 色谱用试剂均为分析纯。柱色谱硅胶 (100~200 目, 200~300 目), 薄层色谱硅胶 G、GF₂₅₄、H (400 目) 均为青岛海洋化工厂生产。一枝黄

花由重庆市药物种植研究所提供, 产地重庆南川市, 经易思荣老师鉴定为一枝黄花 *S. decurrens* Lour. 的全草。

2 提取与分离

一枝黄花干燥全草 30 kg, 粉碎, 95% 乙醇回流提取 3 次, 减压回收乙醇, 得浸膏, 水混悬后依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得到 4 个不同极性部分。石油醚部分经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0~0:100) 梯度洗脱, 薄层色谱监控, 分离得到 6 个化合物 (I~VI)。其中, 石油醚-醋酸乙酯 (99:1) 洗脱得到化合物 I; 石油醚-醋酸乙酯 (95:5) 洗脱得到化合物 II~IV; 石油醚-醋酸乙酯 (9:1) 洗脱得到化合物 V、VI。氯仿部分经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (100:0~0:100) 梯度洗脱, 薄层色谱监控, 分离得到化合物 VII 和 VIII。其中, 氯仿-甲醇 (100:0) 洗脱得到化合物 VII; 氯仿-甲醇 (99:1) 洗脱得到化合物 VIII。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (100:0~0:100) 梯度洗脱, 薄层色谱监控, 分离得到化合物 IX~XI。其中, 氯仿-甲醇 (100:0) 洗脱得到化合物 IX; 氯仿-甲醇 (98:2) 洗脱得到化合物 X; 氯仿-甲醇 (97:3) 洗脱得到化合物 XI。

3 结构鉴定

收稿日期: 2007-08-11

作者简介: 薛晓霞, 女, 硕士。E-mail: xuexx1981@sina.com

* 通讯作者: 姚庆强 E-mail: yqingqiang@yahoo.com