

干姜油中姜酚类成分的 UPLC/Q-TOFMS 分析

芮 雯¹, 冯毅凡¹, 吴 妍¹, 薛元臻²

(1. 广东药学院 中心实验室, 广东 广州 510006; 2. Waters 科技有限公司, 广东 广州 510015)

摘要:目的 采用超高效液相色谱与串联四级杆飞行时间质谱仪联用技术(UPLC/Q-TOFMS)对干姜油中姜酚类成分进行分析,并对主要成分进行鉴别。方法 用 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱,以水(A)-乙腈(B)梯度洗脱,检测波长 280 nm,使用 APCI 离子源,正离子与负离子模式下采集数据。结果 鉴定出干姜油中姜酚类化合物 8 个,分别为:6-姜酚、8-姜酚、6-姜烯酚、12-姜二醇、10-姜酚、8-姜烯酚、10-姜烯酚和 10-姜二酮。结论 经过超高效液相色谱的分离,借助 Q-TOFMS 测定的相对分子质量及正负离子信息可以鉴定干姜油中的主要姜酚类成分,为干姜油姜酚类成分的鉴定提供了一种准确有效的方法。

关键词:干姜油;姜酚;超高效液相色谱与串联四级杆飞行时间质谱仪联用技术

中图分类号:R284.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0253-2670(2008)05-0667-02

姜系姜科植物姜 *Zingiber officinale* Rosc. 的根茎,是一种广泛应用的药食两用植物。干姜是姜的干燥品,味辛、性热,归脾、胃、肾、心、肺经,温中散寒,回阳通脉,燥湿消痰,主治脘腹冷痛、呕吐泄泻、肢冷脉微、痰饮喘咳^[1]。有关干姜的相关研究及报道有很多,已知的化学成分有:挥发油、总酚类、二萜化合物等。姜酚(gingerol)是姜中的辣味物质,也是姜的主要生物活性成分,包括 6-姜酚、8-姜酚、10-姜酚、12-姜酚等十余种成分^[2~4],这些成分的性质、结构类似,其分子结构中都有 C₃-羰基和 C₅-羟基,这使得姜酚的化学性质极不稳定,例如在酸性条件下,C₄ 的活泼氢极易与 C₅ 的羟基一起脱水形成姜烯酚(shogaol);在加热或碱性条件下,C₄ 和 C₅ 间的碳碳键断裂形成姜酮(zingerone)和相应的醛^[5],由于姜中姜酚稳定性差、种类多、量少,因此不易于测定。

干姜油是干姜经 CO₂ 超临界提取所得到的油状液体,可以有效提取干姜中的姜酚类成分。液质技术是目前科学研究中应用较好的定性测定方法。根据姜酚类物质稳定性差、种类多的特点,采用液质联用技术分析干姜油中的姜酚类成分。

1 仪器、试剂和药品

ACQUITY UPLC/Q-TOFMS 系统(美国 Waters 公司),采用大气压化学电离(APCI),二元高压泵、在线脱气装置、自动进样器、柱温箱和 TUV 检测器。数据采集与处理采用 Masslynx 软件。乙腈(色谱纯, TEDIA 公司, 美国),甲酸(分析纯),水为屈臣氏蒸馏水。

2 实验方法

2.1 供试品溶液制备:取干姜、粉碎成 40 目粗粉,置超临界 CO₂ 萃取釜中提取,调整萃取压力在 25~29 MPa;萃取温度在 33~38 °C;解析压力在 12~14 MPa;解析温度在 38~42 °C 时,保持恒温恒压,体积流量为 20 L/h,循环萃取 4 h,从解析釜放料,得桔红色油状萃取物,即得干姜油。用甲醇稀释至 10 ng/mL,过 0.2 μm 微孔滤膜。

2.2 液相色谱条件:色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm×50 mm, 1.7 μm) Waters 公司,柱温 30 °C。0.1% 甲酸水溶液(A)-乙腈(B)梯度洗脱,洗脱程序如下:0~1 min, 45% B; 1~6 min, 45%~65% B; 6~7 min, 65%~70% B; 7~13 min, 70%~90% B; 13~14 min, 90% B; 14~15 min, 90%~45% B。进样量为 5 μL,体积流量为 0.3 mL/min,检测波长 280 nm。

2.3 质谱条件:LC/MS 系统使用 APCI 离子源,在正离子模式与负离子模式下分别采集数据。数据采集范围 m/z 200~800。离子源参数:APCI+: Sample cone: 15V, Probe Temp: 300 °C, Source Temp: 130 °C, 雾化气(N₂)体积流量 50 L/h, 脱溶剂气(N₂)体积流量 500 L/h; APCI-: Sample cone: 35 V, Probe Temp: 350 °C, Source Temp: 130 °C, 雾化气(N₂)体积流量 50 L/h, 脱溶剂气(N₂)体积流量 500 L/h。

3 结果与讨论

以乙腈-0.1% 甲酸水溶液为流动相进行线性梯

收稿日期:2007-08-07

作者简介:芮 雯(1981-),女,硕士,助教,主要从事中药新药开发及质量控制工作。

Tel: (020)39352525 E-mail: r_wing@163.com

度洗脱可得到较好的色谱分离效果,见图 1。由于干姜油中主要的化学成分是姜酚类化合物,选择 280 nm 为检测波长。此类化合物极性相对较低,使用 APCI 离子源,其分子中的羟基容易形成稳定的氧负离子,故用负离子模式检测所得总离子流图有较好的信噪比。质谱正、负离子模式的总离子流图(图 1-b 和图 1-c)与紫外波长 280 nm 吸收所得色谱图(图 1-a)基本吻合,但总离子流图的基线噪声较大。

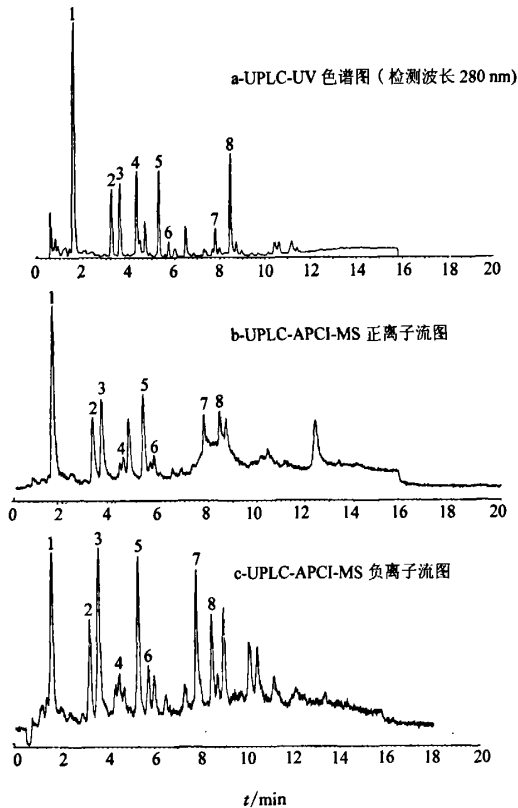


图 1 紫外波长检测的色谱图和质谱总离子流图

Fig. 1 HPLC Chromatogram of *Z. officinale* by ultra-violet (UV) and electrospray ionization mass spectrometric (APCI-MS) detectors

根据质谱正、负离子模式分析,并结合文献,对干姜油 UPLC 分离出的 10 余个主要峰进行分析,大致确定了 8 个主要成分的可能结构,结果见表 1。这些成分均在干姜化学成分分析中曾有报道^[6,7]。

UPLC 是世界上最先进的液相色谱技术,具有超高压,超高灵敏度,超高分离度的特点,它是 LC-MS 成功分析的前提和基础,承担着样品分离和输

表 1 干姜油中姜酚类成分的 UPLC/MS 分析

Table 1 Analysis of gingerols in dried ginger oil with UPLC/MS

峰号	t_R/min	$[M+H]^+$ (m/z)	$[M-H]^-$ (m/z)	分子式	化学成分
1	1.62	—	293.452 7	$C_{17}H_{26}O_4$	6-姜酚
2	3.24	—	321.674 1	$C_{19}H_{30}O_4$	8-姜酚
3	3.60	277.253 7	275.358 0	$C_{17}H_{24}O_3$	6-姜烯酚
4	4.33	381.316 1	—	$C_{23}H_{40}O_4$	12-姜二醇
5	5.3	—	349.641 4	$C_{21}H_{34}O_4$	10-姜酚
6	5.73	305.535 5	303.461 5	$C_{19}H_{28}O_3$	8-姜烯酚
7	7.8	333.255 1	331.631 9	$C_{21}H_{32}O_3$	10-姜烯酚
8	8.46	349.380 6	347.413 5	$C_{21}H_{32}O_4$	10-姜二酮

“—”表示未检出

“—” not tested

送的功能。Q-TOF 质谱是高分辨串联质谱,显著特点是灵敏度高和选择性强,得到的质谱谱图数据完整并且品质高,可以测得化合物准确分子量,由此计算得到的元素组成、不饱和度和同位素丰度比。因而在天然产物,新药开发,药代研究和蛋白质组学等领域占有重要地位。本实验通过 UPLC/Q-TOFMS 对干姜油中姜酚类成分进行分析,该法可常温测定,能够最大限度地减少姜酚在测定过程中的变化,是相对较好的测定方法。该法在 16 min 内快速分离出十几个主要成分,并鉴定了其中 8 个姜酚类化合物,分别为 6-姜酚、8-姜酚、6-姜烯酚、12-姜二醇、10-姜酚、8-姜烯酚、10-姜烯酚和 10-姜二酮。由此可见,液质联用技术是一种准确高效的分析干姜油中有效活性成分的方法。

参考文献:

[1] 李计萍,王跃生,马 华,等. 干姜与生姜主要化学成分的比较研究 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(11): 748.
[2] 张雪红,甘春芳,洪艳艳. 6-姜酚的有机波谱分析 [J]. 化工技术与开发, 2005, 34(6): 40-42.
[3] 郭振德,张相年,张镜澄. 超临界 CO₂ 萃取姜油的组成研究 [J]. 色谱, 1995, 13(3): 156-160.
[4] 黄雪松. 10-姜酚的质谱分析 [J]. 质谱学报, 1999, 20(2): 49-52.
[5] 黄雪松. 姜酚测定方法研究 [J]. 中国调味品, 2004, 2(2): 31-34.
[6] He X G, Matthew W B, Lian L Z, et al. High-performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometric analysis of pungent constituents of ginger [J]. J Chromatography A, 1998, 796: 327-334.
[7] 王发松,胡海燕,黄世亮,等. 姜油的分子蒸馏纯化与化学成分分析 [J]. 中国医药工业杂志, 2003 (3): 125-127.

干姜油中姜酚类成分的UPLC/Q-TOFMS分析

作者: 芮雯, 冯毅凡, 吴妍, 薛元臻
作者单位: 芮雯, 冯毅凡, 吴妍 (广东药学院中心实验室, 广东, 广州, 510006), 薛元臻 (Waters科技有限公司, 广东, 广州, 510015)
刊名: 中草药 **ISTIC** **PKU**
英文刊名: CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS
年, 卷(期): 2008, 39 (5)
被引用次数: 7次

参考文献(7条)

1. 李计萍;王跃生;马华 干姜与生姜主要化学成分的比较研究[期刊论文]-中国中药杂志 2001 (11)
2. 张雪红;甘春芳;洪艳艳 6-姜酚的有机波谱分析[期刊论文]-化工技术与开发 2005 (06)
3. 郭振德;张相年;张镜澄 超临界CO₂萃取姜油的组成研究[期刊论文]-色谱 1995 (03)
4. 黄雪松 10-姜酚的质谱分析[期刊论文]-质谱学报 1999 (02)
5. 黄雪松 姜酚测定方法研究[期刊论文]-中国调味品 2004 (02)
6. He X G;Matthew W B;Lian L Z High-performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometric analysis of pungent constituents of ginger[外文期刊] 1998
7. 王发松;胡海燕;黄世亮 姜油的分子蒸馏纯化与化学成分分析[期刊论文]-中国医药工业杂志 2003 (03)

本文读者也读过(10条)

1. 范婧娟. 刘友平. 李旻. 李惠勇. 张玲. FAN Jing-xian. LIU You-ping. LI Ming. LI Hui-yong. ZHANG Ling 大孔吸附树脂纯化干姜姜酚类成分工艺研究[期刊论文]-时珍国医国药2009, 20 (11)
2. 孔维军. 赵艳玲. 山丽梅. 肖小河. 郭伟英 正交法优选干姜挥发油提取工艺[期刊论文]-中国实验方剂学杂志 2009, 15 (3)
3. 黄雪松. 陈雅雪. Huang Xuesong. Chen Yaxue GC-MS法比较鲜姜与干姜的风味物质[期刊论文]-中国食品学报 2007, 7 (5)
4. 闫金奎. 王洋. 黄雪松. YAN Jin-kui. WANG Yang. HUANG Xue-song 萃取6-姜酚工艺条件的研究[期刊论文]-食品工业科技2008 (6)
5. 李翔. 吴豪. 朱东亮. 柴逸峰. 娄子洋. LI Xiang. WU Hao. ZHU Dong-liang. CHAI Yi-feng. LOU Zi-yang 干姜挥发油提取优化及GC-MS图谱研究[期刊论文]-药学实践杂志2009, 27 (1)
6. 张忠义. 雷正杰. 王鹏. 葛发欢 超临界CO₂-分子蒸馏对干姜有效成分的萃取与分离[期刊论文]-中药材2001, 24 (8)
7. 卫莹芳. 汪晓辉. 周元雳. 龙飞. 张盈娇. 代琪 HPLC法测定干姜中辛辣成分的含量[会议论文]-
8. 黄雪松. 汪建民. 王兆升. Huang Xuesong. Wang Jianhua. Zhang Xiaofan 干姜、姜皮、炮姜中辣味成分的HPLC测定[期刊论文]-中草药1999, 30 (6)
9. 邱琴. 张国英. 刘欣欣. 丁玉萍. 刘廷礼. QIU Qin. ZHANG Guo-ying. LIU Xin-xin. DING Yu-ping. LIU Ting-li 超临界 CO₂流体萃取法与水蒸气蒸馏法提取干姜片挥发油化学成分的比较[期刊论文]-上海中医药杂志2005, 39 (3)
10. 陈艳. 何苒. 曾明. 闫荟. Chen Yan. He Ran. Zeng Ming. Yan Hui 正交设计优化超临界CO₂萃取姜油工艺[期刊论文]-中国药师2009, 12 (9)

引证文献(7条)

1. 韩燕全. 夏伦祝. 洪燕. 左冬. 姜蕾. 罗欢 干姜和炮姜的质量比较及提高研究[期刊论文]-中国民族民间医药 2011 (4)
2. 惠秋沙 干姜的有效成分与药理研究进展[期刊论文]-健康必读 (下旬刊) 2011 (8)

3. 郑振佳, 王晓, 王明林, 王珊珊, 赵先恩. 固相萃取-快速分离液相-四级杆串联飞行时间质谱联用分析荷叶中的生物碱[期刊论文]-中草药 2011(6)
4. 李丽, 舒刚. 姜的研究现状[期刊论文]-畜牧与饲料科学 2011(11)
5. 邵峰, 俞瑜, 任刚, 黄慧莲, 刘荣华, 谷丽菲, 刘科兰. HPLC同时测定附子理中丸中3种单酯型生物碱含量[期刊论文]-中国实验方剂学杂志 2012(16)
6. 韩燕全, 洪燕, 姜蕾, 左冬, 夏伦祝. 姜的炮制、质控和药理研究进展[期刊论文]-中国现代中药 2011(4)
7. JIA Yong-liang, ZHAO Jun-ming, ZHANG Lin-hui, SUN Bao-shan, BAO Meng-jing, LI Fen-fen, SHEN Jian, SHEN Hui-jun, ZHAO Yu-qing, XIE Qiang-min. Analgesic and Anti-inflammatory Effects of Ginger Oil[期刊论文]-中草药(英文版) 2011(2)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200805009.aspx