

育亨宾树皮中总生物碱的提取与化学成分的GC-MS分析

李开俊¹, 张 卓², 陈琴华¹, 李 鹏¹

(1. 鄯阳医学院附属东风总医院 药学部, 湖北 十堰 442008; 2. 西安交通大学医学院, 陕西 西安 710061)

育亨宾树皮产于西非, 为茜草科植物育亨宾树 *Pausinystalia yohimbe* [K. Schumann] 的干燥树皮, 树皮中总生物碱质量分数为6.1%, 主要用于治疗男性功能障碍, 同时还具有清风热、降肝火、消肿毒的功效^[1,2]。其中主要成分有育亨宾、β-育亨宾、异育亨宾以及萝巴新等生物碱, 这几种生物碱近几年在国内外鲜有研究报道, 在植物提取上有很大的开发前景^[3]。本实验用1%盐酸浸渍, 并采用D001树脂进行分离得到总生物碱, 而后用GC-MS联用技术对其成分进行了分离鉴定, 并对其中的12种化学成分进行了鉴定。其中生物碱类8种, 占总化合物的92.23%, 主要为育亨宾、β-育亨宾、异育亨宾以及萝巴新等生物碱。采用峰面积归一化法计算各成分质量分数, 所鉴定的成分占总流出峰面积的94.48%。为进一步开发利用育亨宾树皮资源提供科学的实验依据。

1 实验部分

1.1 实验仪器、试剂与材料: GC-MS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津); GC-MS Solution 色谱工作站和NIST 质谱数据库(日本岛津公司); DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm, 美国Agilent 公司); CO₂ 为医用级; 甲醇(色谱纯, 西安试剂厂); 无水乙醇(分析纯, 西安试剂厂); 其他试剂均为分析纯。

育亨宾树皮药材购于西安中药材市场(060801), 经西安交通大学医学院生药教研室鉴定。

1.2 总生物碱的提取: 取干燥的育亨宾树皮, 粉碎后过16目筛。称取500 g 育亨宾树皮, 用15倍量的1%盐酸浸渍24 h, 滤过, 滤液过D001 阳离子交换树脂, 用4倍量树脂体积的氨水-乙醇液(含3%氨水和80%无水乙醇)进行洗脱, 收集洗脱液, 浓缩烘干, 得样品15 g, 总提取率为3%。取样品100 mg, 置于50 mL 量瓶中, 用甲醇溶解并稀释至刻度, 摇匀, 滤过, 取续滤液作为供试液进行GC-MS 分析。

1.3 GC-MS 分析: 以DB-5MS(30 m×0.32 mm×

0.25 μm) 石英毛细管柱为分析柱, 高纯氦气为载气; 进样口温度300 ℃, 进样方式为分流进样, 分流比为20:1, 进样量为1 μL, 体积流量2.0 mL/min; 程序升温: 起始温度250 ℃, 保持2 min, 以2 ℃/min 速率升温至300 ℃, 保持6 min。质谱接口温度300 ℃, EI 源温度200 ℃, 电子轰击能量为70 eV, 扫描范围 m/z 40~500 amu, 全离子扫描, 采集延时3.0 min。归一化法计算相对质量分数。

2 结果与讨论

将供试品溶液不经任何化学处理, 进样1.0 μL, 直接进行GC-MS 分析得总离子流图, 通过对总离子流图中的各峰质谱扫描后得到质谱图, 再经过GC-MS Solution 色谱工作站和NIST 质谱数据库系统检索^[4]、人工图谱解析, 按各色谱峰的质谱裂片图结合保留时间与相关质谱文献资料^[5], 确定育亨宾树皮中总生物碱化学成分, 用峰面积归一化法确定各物质相对检出物质的质量分数, 主要化学成分分析结果见表1。

表1 育亨宾树皮中总生物碱的化学成分及质量分数

Table 1 Constituents and relative contents in yohimbine alkaloids in bark of *P. yohimbe*

序号	保留时间/min	化合物名称	符合度/%	质量分数/%
1	12.84	3-甲基-3-氧-1,2,3,5,6,11-六氢-11-氢-吡咯并[2,1α]-11-基丙酸盐	60	0.93
2	13.79	5-十四酰-3-乌洛托品	62	3.02
3	14.20	萝巴新	82	2.16
4	14.53	aspidofractine	38	1.11
5	14.83	二-4-2,5-二甲基-1-吡咯基-苯基氧化物	55	1.92
6	14.99	1α-正丁基-1β-2-甲氧酰基-, 乙基-1,2,3,4,6,7,12,12β-八氢吡啶-[2,3-a]喹啉	62	3.74
7	15.22	N,N'-二氟-9-亚基-胍	19	0.37
8	15.77	柯楠醇碱	61	0.30
9	16.77	育亨宾	90	61.06
10	17.16	β-育亨宾	82	8.31
11	17.83	α-育亨宾	84	9.31
12	18.27	异育亨宾	83	6.24

收稿日期: 2007-11-16

基金项目: 鄯阳医学院附属东风总医院基金项目(2007ZY039)

作者简介: 李开俊, 硕士, 副主任药师, 研究方向为天然药物研究与开发。 Tel: (0719)8272217 E-mail: kklkj@126.com

实验结果表明,育亨宾树皮中总生物碱总提取率为3%。从总生物碱中鉴定出12种化合物,占提取物总量的94.48%。相对质量分数在5%以上的有4种,占总生物碱的84.92%。其中分别为育亨宾、 α -育亨宾、 β -育亨宾以及异育亨宾,占提取物的质量分数分别为61.06%、9.31%、8.31%和6.24%。同时鉴别出萝巴新和柯楠碱分别占1.11%和0.30%。由结果可以看出在育亨宾提取物中大多为生物碱类化合物,并分离鉴定出8种生物碱。实验结果为建立育亨宾树皮的指纹图谱、质量标准以及合理开发育亨宾资源奠定了一定的基础。

本实验采用1%酸水提取,运用D001离子交换树脂进行分离,得到的总生物碱达到60%以上,该方法适合于育亨宾树皮中总生物碱的提取。气相色谱过程中毛细管柱固定相对挥发性成分分离的出峰数目、出峰时间及峰重叠程度影响较大^[6]。本实验采用DB-5MS色谱柱为非极性柱,对生物碱类有很好的

分离效果,可以将育亨宾树皮中总生物碱中易挥发且热稳定性成分有效分离,与质谱联用得到药材组分结构信息,结合标准色谱图和谱库中化合物质谱图,分析并确定出育亨宾药材脂溶性部分的化合物组成。此方法简便易行,结果分析准确可靠,可为育亨宾树皮的研究提供参考。

参考文献:

- [1] Morales A. Yohimbine in erectile dysfunction; the facts [J]. *Int J Impot Res*, 2000.
- [2] Lang W J, Gershon S. Effects of psychoactive drugs on yohimbine induced responses in conscious dogs [J]. *Arch Int Pharmacodyn Ther*, 1963, 142: 457-472.
- [3] Leboeuf M, Cave A, Mangeney P, et al. Alkaloids of *Pausinystalia macroceras* [J]. *Planta Med*, 1981, 41(4): 374-378.
- [4] 吴玖涵, 聂凌. 气相色谱-质谱联用技术在我国中药研究中的应用 [J]. *解放军药学报*, 2002, 18(2): 95-97.
- [5] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [6] Adams R P. Identification of essential oils components by gas chromatography/quadrupole mass spectroscopy [M]. Illinois: Global Cosmetic Industry, 2001.

降香中黄酮类化学成分研究

郭丽冰, 王 蕾*

(广东药学院中药学院, 广东 广州 510006)

降香是豆科植物降香檀 *Dalbergia odorifera* T. Chen 的树干和根的干燥心材, 为我国传统中药。具行气活血、止痛、止血之功效, 多用于脘腹疼痛, 肝郁胁痛, 胸痹刺痛, 跌扑损伤, 外伤出血, 常与其他活血化瘀药配伍用于心血管疾病的治疗。降香中主要含有挥发油和黄酮类成分, 降香檀药材中总黄酮的质量分数为2.51%~5.82%。日本学者对降香中的黄酮类成分进行了较为深入地研究。国内目前对降香的化学成分研究大多集中在挥发油, 对其黄酮类成分的研究报道不多。为了阐明其药效物质基础, 笔者对降香行气止痛、活血止血有效部位进行了药理筛选, 发现醋酸乙酯部位为有效部位^[1], 本实验对该部位进行了化学成分研究, 从中分离得到8个化合物, 经理化常数与波谱数据鉴定, 并与文献对照, 确定为异甘草素(I)、洪都拉斯黄檀素乙(II)、柚皮素(III)、山姜素(IV)、北美圣草素(V)、甘草素(VI)、芒

柄花素(VII)和 β -谷甾醇(VIII), 其中化合物III~V均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

核磁共振谱用AVANCE AV 400 超导核磁共振谱仪测定(TMS内标); FAB-MS用ZAB-HS双聚焦磁质谱仪测定; 紫外光谱用UV-2450紫外可见分光光度计测定(日本岛津); 柱色谱硅胶(100~200目, 200~300目)及薄层色谱硅胶G均为青岛海洋化工厂产品。降香药材购于广州致信中药饮片有限公司, 经广东药学院中药学院李淑渊教授鉴定为豆科植物降香檀 *Dalbergia odorifera* T. Chen 的树干干燥心材。除药材提取用工业乙醇外, 其他试剂均为分析纯。

2 提取与分离

降香药材4 kg, 用70%乙醇5倍量回流提取3次, 合并提取液, 减压回收乙醇, 浓缩液加少量水分

收稿日期: 2008-02-23

基金项目: 广东省中医药局资助项目(1060038)

作者简介: 郭丽冰(1965-), 女, 广东汕头人, 副教授, 硕士生导师, 主要从事中药化学成分研究与开发。

Tel: (020)39352179 E-mail: xiaobing_12@yahoo.com.cn

* 通讯作者 王 蕾 广东药学院2005级药物化学硕士研究生

育亨宾树皮中总生物碱的提取与化学成分的GC-MS分析

作者: [李开俊](#), [张卓](#), [陈琴华](#), [李鹏](#)
作者单位: [李开俊, 陈琴华, 李鹏 \(鄢阳医学院附属东风总医院药学部, 湖北十堰, 442008\)](#), [张卓 \(西安交通大学医学院, 陕西西安, 710061\)](#)
刊名: [中草药](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名: [CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年, 卷(期): 2008, 39 (8)
被引用次数: 1次

参考文献(6条)

1. [Morales A](#) [Yohimbine in erectile dysfunction:the facts](#) 2000
2. [Lang W J](#); [Gershon S](#) [Effects of psychoactive drugs on yohimbine induced responses in conscious dogs](#) 1963
3. [Leboeuf M](#); [Cave A](#); [Mangeney P](#) [Alkaloids of Pausinystalia macroceras](#) 1981(04)
4. [吴攻涵](#); [聂凌](#) [气相色谱-质谱联用技术在我国中药研究中的应用](#) [期刊论文] - [解放军药学报](#) 2002 (02)
5. [丛浦珠](#) [质谱学在天然有机化学中的应用](#) 1987
6. [Adams R P](#) [Identification of essential oils components by gas chromatography/quadrupole mass spectroscopy](#) 2001

本文读者也读过(2条)

1. [肖恒军](#), [刘继红](#) [阴茎勃起功能障碍的药物治疗进展](#) [期刊论文] - [医学研究生学报](#) 2003, 16 (11)
2. [李勇](#), [李生虎](#), [张学礼](#), [赵晓瑞](#) [披针叶黄华中生物碱的GC-MS分析](#) [期刊论文] - [安徽农业科学](#) 2009, 37 (21)

引证文献(2条)

1. [李鹏](#), [陈琴华](#), [陈富超](#) [育亨宾碱的正离子电喷雾离子阱质谱研究](#) [期刊论文] - [中药材](#) 2011 (1)
2. [李鹏](#), [熊琳](#), [陈琴华](#), [陈富超](#), [朱军](#) [高效液相色谱法测定育亨宾树皮中多巴胺的含量](#) [期刊论文] - [华中科技大学学报 \(医学版\)](#) 2013 (4)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200808010.aspx