

生漆漆酚类化合物的 HPLC-ESI-MSⁿ 分析

李 林, 魏朔南*

(西北大学 西部资源生物与现代生物技术教育部重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要:目的 为有效控制生漆药材质量提供依据。方法 应用液相色谱-离子阱质谱联用技术, 分析生漆中漆酚类化合物。结果 液相色谱共分离出 11 个组分, 经离子阱质谱分析确定 9 个漆酚类化合物。结论 该方法可以快速、准确分析鉴别生漆中漆酚类化合物。

关键词:生漆; 漆酚类化合物; 液相色谱-质谱联用法

中图分类号:R284.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0253-2670(2008)12-1786-02

干漆为漆树科植物漆树 *Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) F. A. Barkley 的树脂经加工后的干燥品, 又称为漆渣、漆底、漆脚、山漆、楂苗。干漆成不规则块状, 黑褐色或棕褐色, 表面粗糙, 有蜂窝状小孔洞或成颗粒状, 质坚硬, 不易折断, 断面不平整。具特殊臭气。干漆性辛, 温; 有毒。归肝、脾经。其有破瘀血、消积、杀虫功效。用于妇女闭经、瘀血癥瘕、虫积腹痛等^[1]。干漆质量的好坏直接受制于生漆质量好坏。目前已知生漆的主要成分是漆酚, 占 50%~80%, 是邻苯二酚衍生物的混合物, 由饱和漆酚、单烯漆酚、双烯漆酚和三烯漆酚等漆酚类化合物组成^[2]。因此将漆酚作为质量检测的主要成分对于控制干漆质量具有重要意义。

1980 年, Yamauchi 等^[3-5]首次利用 HPLC 配合 IR、UV 和 NMR 等方法, 将漆酚衍生化后进行分析, 从日本和中国生漆中分离出 14 个乙酰化漆酚, 并确定了其中 12 个化合物结构。与以往文献报道的用薄层和柱色谱分离结果相比, 不仅大大提高了分离效果, 而且缩短了分离时间。20 世纪 90 年代, 吴彩樱等^[6]采用气相色谱自制强极性 DEGS 毛细管柱从中国生漆中分离出硅醚化漆酚 21 个, 并用气相色谱-质谱 (GC-MS) 对漆酚进行鉴定。21 世纪初, Kim^[7]采用 LC/APCI-ITMS 不经衍生化直接从韩国生漆中分离了 21 个漆酚类化合物。本实验用甲醇萃取生漆, 采用 HPLC-ESI-MSⁿ 技术对甲醇萃取物中的漆酚类化合物进行分析, 以期为有效控制干漆药材质量提供依据。

1 仪器与材料

高效液相色谱-电喷雾-离子阱质谱 Finnigan

Surveyor-LCQ Advantage MAX(LC/MS)。

生漆样品采自陕西省安康市平利县。甲醇为色谱纯试剂; 0.45 μm 微孔滤膜; 水为二次重蒸水。

2 方法

2.1 HPLC 条件: Hypersil ODS2 色谱柱 (150 mm×2.0 mm, 5 μm)。体积流量为 0.2 mL/min; 流动相为甲醇-水 (88:12); 室温; 紫外检测器检测; 波长为 225 nm; 进样量为 10 μL。

2.2 质谱条件: ESI 电离源; 负离子模式; 干燥气体积流量: 5.0 L/min; 毛细管温度为 350 °C; 毛细管电压为 -47 V; 电源电压为 4.5 kV; 源电流为 80.00 μA; 扫描质荷比范围为 m/z 50~1 200。

2.3 样品制备: 精密称取生漆 0.500 g, 用甲醇溶解并滤过, 滤液蒸去甲醇得甲醇提取物。准确称取此提取物 20 mg, 加甲醇定容于 50 mL 量瓶中, 取 2 mL, 用 0.45 μm 微孔滤膜滤过, 取 10 μL 进样分析。

3 结果与讨论

3.1 图 1 为漆酚类化合物的液相色谱图, 结果显示分离出 11 个峰。多级离子阱质谱分析, 在一级质谱图中 (图 2), 漆酚类化合物以 $[M-H]^-$ 准分子离子形式存在, 几乎没有碎片离子, 从而得到相应化合物的相对分子质量信息。确定了液相色谱图中 1~11 号峰对应化合物的相对分子质量分别为 331、313、317、327、343、313、313、315、315、317、317。根据文献报道的漆酚类化合物分子式可以确定 2、6 和 7 为 C₁₅ 三烯漆酚, 8 和 9 为 C₁₅ 二烯漆酚, 3、10 和 11 为 C₁₅ 单烯漆酚, 5 为 C₁₇ 二烯漆酚, 1 和 4 为两个未知化合物。

3.2 总离子流色谱图还显示 m/z 331 和 m/z 327 两

收稿日期: 2008-04-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30870136); 陕西省自然科学基金项目 (SJ08-ZT01)

作者简介: 李 林 (1981-), 女, 陕西西安人, 在读硕士, 研究方向为植物资源学与资源化学。

Tel: 13519150013 E-mail: li21053@163.com

* 通讯作者 魏朔南 Tel: 13619293790 E-mail: wsn0505@nwu.edu.cn

种相对分子质量的化合物,这在以往文献中未见报道。根据相对分子质量和源内诱导解离信息,推测这两种化合物可能是侧链为 16 个碳的漆酚,化合物 1 也可能是羟基 C₁₅二烯漆酚。侧链为 C₁₆组成的漆酚曾有人提出,但还未得到确证^[2],有待进一步研究:

3.3 从 LC-MS 分析结果显示,漆酚类化合物同分异构体均得到有效分离,如化合物 2、6 和 7 均为 C₁₅三烯漆酚的同分异构体,在总离子流图上可看出它们有相同的相对分子质量和不同的保留时间,同样 8 和 9、3、10 和 11 分别是 C₁₅二烯漆酚和 C₁₅单烯漆酚的同分异构体。尽管实验结果显示他们可能为同

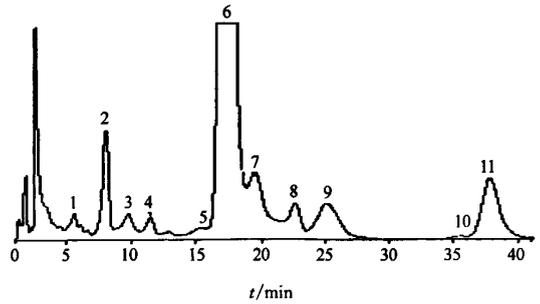
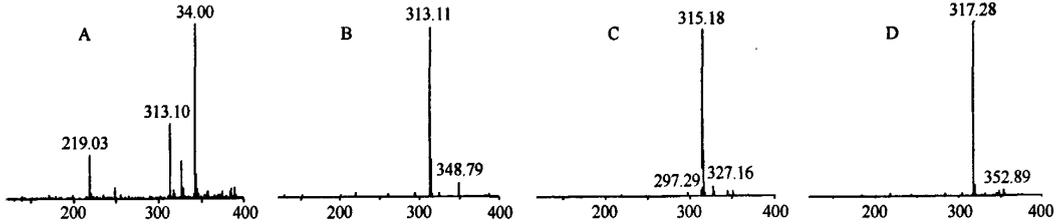


图 1 生漆提取物的液相色谱图

Fig. 1 HPLC Chromatogram of Resina Toxicodendri extract



A-峰 5 B-峰 6 C-峰 9 D-峰 11

A-peak 5 B-peak 6 C-peak 9 D-peak 11

图 2 液相色谱源分的一级质谱图

Fig. 2 Mass spectrogram of LC eluate in negative ion mode

分异构体,但结构有待进一步确定。

3.4 HPLC-ESI-MSⁿ 能对药材总提取物中各特征峰所对应的物质的化学成分进行快速和多级质谱分析,可从 Rt、TIC 和 EIC 三方面进行定性,不仅可以获得化合物的一级结构信息(相对分子质量),还可利用多级质谱技术,获得各一级结构的多级碎片信息,从而可得出一级碎片较为准确的结构,并且液相色谱不能分开的物质,在质谱中还可根据 m/z 的不同,进行进一步的分离,可同时获得多个组分的上述信息,故该方法比一般应用单一组分作为质量控制指标的方法更科学、更准确。

参考文献:

[1] 中国药典[S]. 一部. 2005.
 [2] 廉 鹏. 生漆的化学组成及成膜机理[J]. 陕西师范大学学报:自然科学版, 2004, 32: 99-101.

[3] Yamauchi Y, Oshima R, Kumanotani J. Separation of Japanese lac urushiol diacetate on silver nitrate coated silica gel columns by high-performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 1980, 198: 49-56.
 [4] Yamauchi Y, Oshima R, Kumanotani J. Configuration of the olefinic bonds in the heteroolefinic side chains of Japanese lacquer urushiol; separation and identification of components of dimethylurushiol by means of reductive ozonolysis and highperformance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 1982, 243: 71-84.
 [5] Du Y R, Oshima R, Kumanotani J. Reversed-phase liquid chromatographic separation and identification of constituents of urosiol in the sap of the lac tree, *Rhus verniciifera* J. Chromatani [J]. *J Chromatogr A*, 1984, 284(2): 463-473.
 [6] 吴彩樱, 曾昭睿. 用毛细管柱分离鉴定中国生漆中漆酚的组成结构 [J]. 中国生漆, 1992, 11(4): 3-5.
 [7] Kim D H, Choi J O, Yang J S. Analysis of urushiols by liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization-ion trap mass spectrometry [J]. *J Liq Chromatogr Relat Technol*, 2003, 26(1): 17-28.

《中草药》杂志参考文献撰写要求

从 2008 年第 1 期开始本刊所刊用文章文后的参考文献使用原语种撰写,按照国家标准《文后参考文献著录规则》(GB/T7714-2005)书写。具体参考文献书写示范例见本刊 2008 年第 39 卷第 1 期上刊登的“《中草药》杂志 2008 年投稿须知”。