

- the seeds of Japanese yew, *Taxus cuspidata* [J]. *Planta Med*, 2000, 66: 294-299.
- [11] Shi Q W, Francoise S, Orval M, et al. New minor taxanes analogues from the needles of *Taxus canadensis* [J]. *Bioorg Med Chem*, 2003, 11: 293-303.
- [12] Shen Y C, Chen C Y. Taxanes from the roots of *Taxus mairei* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44: 1527-1533.
- [13] Shigemori H, Sakurai C A, Hosoyama H, et al. Taxezopindines J, K and L, new taxoids from *Taxus cuspidata* inhibiting Ca^{2+} -induced depolymerization of microtubules [J]. *Tetrahedron*, 1999, 559: 2553-2558.
- [14] Shi Q W, Francoise S, Orval M, et al. New taxanes from the needles of *Taxus canadensis* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66: 470-476.
- [15] Shi Q W, Francoise S, Orval M, et al. New minor taxane derivatives from the needles of *Taxus canadensis* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66: 1480-1486.
- [16] 李力更, 张嫚丽, 赵永明, 等. 加拿大产东北红豆杉化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(1): 18-23.
- [17] Chauviere G, Guenard D, Pascard C, et al. Taxagifine: new taxane derivative from *Taxus baccata* L. (Taxaceae) [J]. *Chem Commun*, 1982, 9: 495-496.
- [18] Rao K V, Bhakuni R S, Hanuman J B, et al. Taxanes from the bark of *Taxus brevifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41: 863-866.
- [19] 陈未名, 张佩玲, 吴 斌, 等. 云南红豆杉抗肿瘤活性成分研究 [J]. 药学学报, 1991, 26(10): 747-754.
- [20] Senilh V, Blechert S, Colin M, et al. New analogs of taxol extracts from *Taxus baccata* [J]. *J Nat Prod*, 1984, 47: 131-137.

荭草苷、牡荆苷和葛根素碳苷类化合物的电喷雾质谱裂解规律及解析

白玉静¹, 卢建秋², 张宏桂^{1*}

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102; 2. 北京中医药大学科技发展中心, 北京 100102)

摘要:目的 利用电喷雾电离技术对荭草苷、牡荆苷及葛根素结构和质谱裂解规律进行研究。方法 用电喷雾串联质谱 (ESI/MS) 对该类化合物进行研究, 并分别在正离子和负离子扫描模式下对其主要特征碎片离子进行解析。结果 正离子扫描模式下, 主要通过糖苷键断裂而发生裂解; 负离子扫描模式下, 主要产生脱去 m/z 120、149 的碎片峰。结论 确立了碳苷类化合物的主要裂解规律, 为该类化合物的快速检测提供一种有效的质谱学方法。

关键词: 荭草苷; 牡荆苷; 葛根素; 电喷雾电离质谱; 碳苷类化合物

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)03-0361-04

荭草苷和牡荆苷是金莲花 *Trollius chinensis* Bunge 中的主要药效成分, 具有明显的抑菌活性, 结构均为黄酮单糖碳苷类化合物^[1]。葛根素是野葛 *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi 中的主要活性成分, 具有扩张外周血管, 改善微循环, 扩张冠状动脉, 增加冠脉血流量的作用, 结构为异黄酮单糖碳苷类化合物^[2]。电喷雾质谱 (ESI/MS) 作为一种先进的软电离质谱技术, 在天然产物的分析中有着极为广泛的应用, 具有离子化条件温和、谱图简单、分辨力好、准确度高等特点。本实验应用电喷雾电离技术对荭草苷、牡荆苷和葛根素所代表的碳苷类化合物的电喷雾电离规律进行总结, 不仅是建立药材电喷雾质谱指纹图谱的基础, 而且也为碳苷类化合物的生物代谢转化研究提供了参考。

1 实验部分

1.1 仪器与装置: Agilent 1100 系列液质联用仪; Agilent LC/MSD Trap XCT Plus 型质谱仪、高压二元梯度泵、二极管阵列检测器、自动进样器、柱温箱、ChemStations 化学工作站等。

1.2 材料与试剂: 荭草苷、牡荆苷、葛根素均购自中国药品生物制品检定所; 甲醇: 色谱级 (美国 Fisher 公司); 水为双蒸水并经 0.45 μm 滤膜滤过。

1.3 色谱条件: Agilent XDB-C₁₈ (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm), 流动相: 水-甲醇 (35:65), 体积流量 0.6 mL/min。

1.4 质谱条件: ESI 离子源, 离子源温度 350 $^{\circ}\text{C}$, 毛细管电压 3.5 kV, 雾化压力 275.8 kPa, 干燥氮气流速 10 L/min, 质谱扫描范围 m/z 50~750, 正、负离子检出模式。

2 结果

2.1 负离子扫描模式: 在负离子扫描方式下, 荭草苷、牡荆苷及葛根素的共同特征是产生 2 个主要的特征碎片, 产生脱去 120 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$)、149 ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5$) 质量单位的碎片峰。荭草苷产生 m/z 327、299 碎片离子, 牡荆苷产生 m/z 311、283 碎片离子, 葛根素产生 m/z 295、267 碎片离子。

2.2 正离子扫描模式: 荭草苷形成的碎片图见图 1, m/z 449. 2 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 是其准分子离子峰, m/z

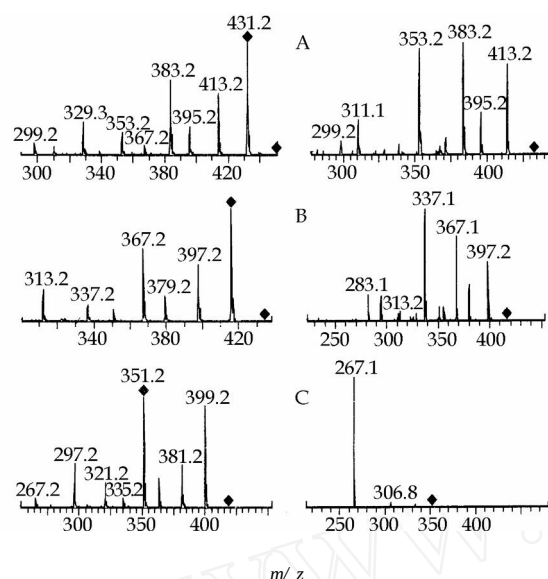


图 1 荭草苷(A)、牡荆苷(B)和葛根素(C)的碎片离子图

Fig 1 Ion chromatograms of orientin (A), vitexin (B), and puerarin (C)

431. 2、413. 2、395. 2、383. 2、366. 3、352. 3、329. 3、299. 2 是其裂解产生的碎片。推测荭草苷的裂解途径为首先丢失一分子 H_2O 生成最主要的特征碎片 m/z 431, 该碎片再丢失一分子 H_2O 生成碎片 m/z 413, 碎片 m/z 329 由碎片 m/z 431 丢失 102 ($C_4H_6O_3$) 形成, 碎片 m/z 413 分别丢失一分子 H_2O 和 $-CH_2O$ 裂解成其 2 个主要碎片 m/z 395、383, 另外一个碎片 m/z 353 由碎片 m/z 413 丢失 60 ($C_2H_4O_2$) 形成。碎片 m/z 395 丢失中性碎片 CO 裂解成碎片 m/z 367, 碎片 m/z 395 又可丢失 68 (C_4H_4O) 形成碎片 m/z 327, 碎片 m/z 383 裂解成 3 个碎片 m/z 339、299、287, 分别是丢失 $-C_2H_4O$ 、 $-C_4H_4O_2$ 和整个糖苷环形成。荭草苷主要是糖苷环发生裂解, A、B 和 C 环之间形成很稳定的共轭, 不易断裂。荭草苷的裂解途径见图 2。

牡荆苷形成的碎片图见图 1, m/z 433. 5[M +

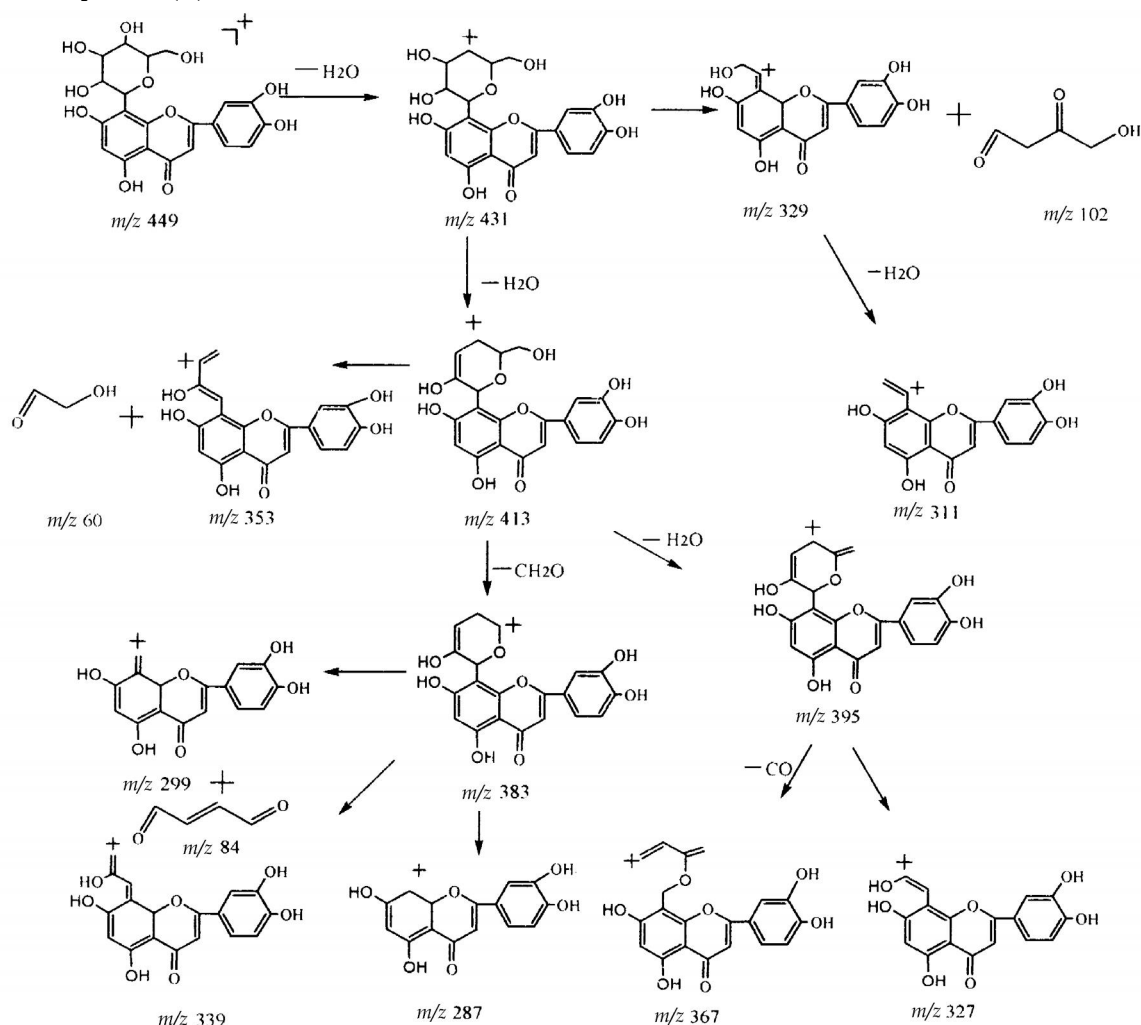


图 2 荭草苷的裂解途径

Fig 2 Fragmentation of orientin

碎片 m/z 307、267、255, 分别是丢失 $-C_2H_4O$ 、 $-C_4H_4O_2$ 和整个糖苷环形成。葛根素的裂解同样主要发生在

糖苷环, A、B 和 C 环之间形成很稳定的共轭, 不易断裂^[3]。葛根素的裂解途径见图 4。

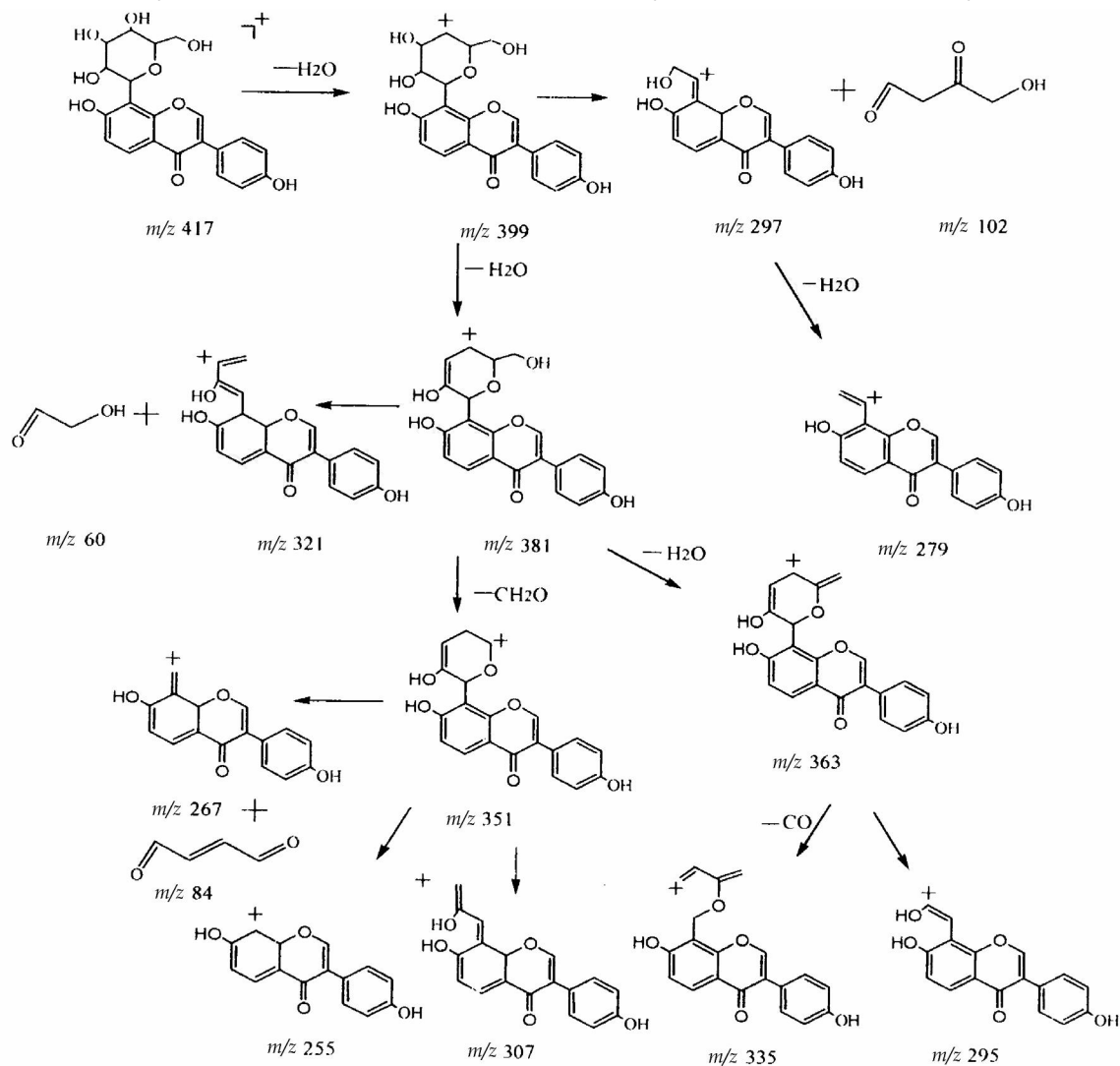


图 4 葛根素的裂解途径

Fig 4 Fragmentation of puerarin

3 讨论

荭草苷和牡荆苷为黄酮单糖碳苷类化合物, 葛根素为异黄酮单糖碳苷类化合物, 虽然苷元结构有差异, 但质谱的裂解规律相同, 均是主要在糖苷环发生裂解, A、B 和 C 环之间不易断裂。本研究初步总结了碳苷类化合物的质谱裂解规律, 可为该类化合物的快速检测提供参考。

参考文献:

- [1] 范新田, 傅强, 李凤丽, 等. 金莲花研究现状与展望 [J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2006, 7(2): 131-134.
- [2] 李宇航, 戴海学, 李晓蓉, 等. 葛根素的电喷雾电离裂解规律解析 [J]. 质谱学报, 2007, 28(4): 224-228.
- [3] Eddine N, Safi E S, Kerhoas L, et al. Fragmentation study of iridoid glucosides through positive and negative electrospray ionization collision-induced dissociation and tandem mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectr, 2007, 21: 1165-1175.