

草乌与诃子配伍前后醚提液中生物碱类成分的质谱研究

辛 杨^{1,2}, 王淑敏², 宋凤瑞¹, 刘志强¹

(1.中国科学院长春应用化学研究所, 长春质谱中心, 吉林 长春 130022; 2.长春中医药大学, 吉林 长春 130117)

Study of the Alkaloids in the Compatibility of Root of *Kusnezoffii* Monkshood and Fructus *Chebulae* by ESI-MS

XIN Yang^{1,2}, WANG Shu-min², SONG Feng-rui¹, LIU Zhi-qiang¹

(1.Changchun Center of Mass Spectrometry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; 2. Changchun University of Traditional Chinese Medicine, Changchun 130117, China)

Abstract: ESI-MS was adopted to detect the difference of alkaloids compounds between root of *Kusnezoffii* Monkshood(RKM) and the compatibility of RKM and Fructus *Chebulae*(FC). Contrast to the diethyl ether extract of RKM, the relative abundance of diester-alkaloids decreased significantly when Fructus *Chebulae* was added, whereas it of lipo-alkaloids increased markedly. The results indicated that the acid components of Fructus *Chebulae* reduced the dissolvability of diester-alkaloids in diethyl ether.

Key words: Root of *Kusnezoffii* Monkshood; alkaloids; electrospray ionization mass spectrometry

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2008) 增刊-90-02

草乌为毛茛科乌头属植物北乌头 (*Aconitum kusnezoffii* Reichb.) 的干燥块根^[1-2], 乌头类生物碱是其主要药效成分, 按结构分为 5 类: 双酯型、三酯型、单酯型、胺醇型和脂型, 其中双酯型和三酯型毒性最强。诃子为使君子科植物诃子 (*Terminalia chebula* Retz.) 或绒毛诃子 (*Terminalia chebula* Retz.var.tomentella Kurt.) 的干燥成熟果实, 诃子中含有大量酸性成分, 蒙医理论认为诃子有解草乌毒的作用^[3-4]。蒙药那如三味丸由制草乌、诃子和荜茇三味药的粉末制成, 为直观考察诃子酸性成分对制草乌中生物碱类成分的影响。本工作选择含有双酯型生物碱含量较高的生草乌与诃子药对为研究对象, 利用电喷雾质谱分析草乌与诃子配伍前后乙醚提取液中生物碱成分的变化。

1 仪器与试剂

LCQ 质谱仪: 美国 Finnigan 公司产品; 电喷雾离子源(ESI); 草乌: 购于呼和浩特市药店, 经长春中医药大学王淑敏教授鉴定; 试剂均为色谱纯。

2 方法与结果

2.1 草乌与诃子配伍前后乙醚提取液的制备

精密称取 6 份等质量生草乌, 其中 5 份按生草乌诃子质量比为 1:0.5、1:1、1:2、1:3、1:5 的比例加入诃子, 将称定后的药材置于具塞锥形瓶中, 用 10%氨水润湿 15 min 后, 加入 10 倍体积乙醚, 超声提取 30 min, 过滤, 滤液挥干溶剂后用 V (甲醇): V (乙醚) = 1:1 的混合溶液定容至 2 mL 容量瓶中, 即可。

基金项目: 973 计划(批准号: 2006CB504706)、国家自然科学基金(批准号: 30672600)和吉林省科技发展计划项目(批准号: 20050912, 20080105)

作者简介: 辛 杨 (1983~), 女, 硕士研究生。E-mail: cc.xinyang@163.com

通信作者: 王淑敏, 女, 博士, 教授, 硕士研究生导师。E-mail: minshuw@sina.com.cn

2.2 草乌与诃子配伍前后乙醚提取液中生物碱的电喷雾质谱检测

分别吸取相同体积上述提取液,用甲醇稀释 100 倍后进行质谱检测,结果示于图 1 中 a、b、c。

2.3 草乌酸性乙醚提取液的制备

精密称取 1 g 草乌,用 10%氨水润湿 15 min 后,加入 10 倍量乙醚,少量乙酸,使溶液呈酸性,超声提取 30 min,过滤,滤液挥干后用 V(甲醇):V(乙醚)=1:1 的溶液定容至 2 mL 容量瓶中。

2.4 草乌在酸性乙醚提取液中的电喷雾质谱检测

吸取一定量上述提取液,用甲醇稀释 100 倍后进行质谱检测,结果示于图 1d。

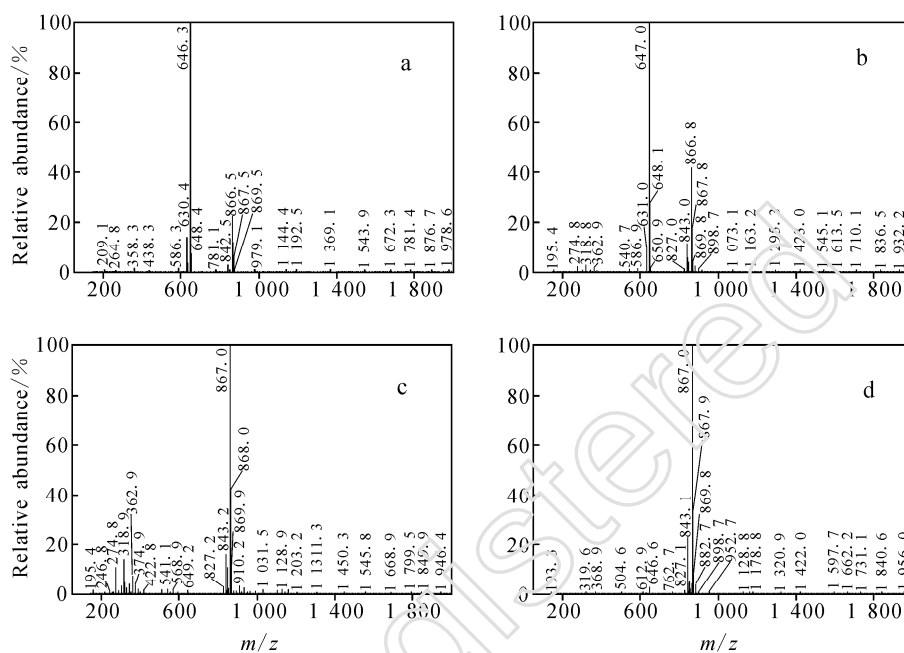


图 1 草乌及其与不同比例诃子配伍的电喷雾质谱图

a. 草乌乙醚提取液; b. 草乌:诃子 (1:0.5) 乙醚提取液; c. 草乌:诃子 (1:5) 乙醚提取液;
d. 草乌在酸性乙醚提取液

3 小结与讨论

图 1 a 表明,草乌生药中含有双酯型、脂型及少量热解型生物碱。各峰归属如下: m/z 646、630 分别为乌头碱, 3-去氧乌头碱的分子离子峰, m/z 586 为乌头碱热解产物的分子离子峰, 相对分子质量在 800~1 000 区域的为脂类生物碱, 其中 m/z 866 为 8-亚油酰-苯甲酰乌头原碱的分子离子峰, m/z 842 为 8-棕榈酰-苯甲酰乌头原碱的分子离子峰。

图 1 b 表明,加入少量诃子药材后,按同样方法得到的提取液中的生物碱在种类上没有变化,但相对丰度比却有所改变。其中双酯型生物碱仍为基峰被检测,而脂型生物碱相对丰度有所提高。

实验表明,随着加入诃子量的增加,提取液中双酯型生物碱相对丰度呈下降趋势(图略),当诃子质量达到草乌质量 5 倍时,已检测不到双酯类生物碱(图 1 c)。

以上结果说明,在低极性条件下,诃子中的酸性成分对双酯型生物碱的溶出起抑制作用该结论通过草乌在酸性乙醚提取液中化学成分的分析得以证实(图 1 d)。

参考文献:

- [1] 孙玉军, 陈彦, 吴佳静, 等. 草乌多糖的分离纯化和组成性质研究[J]. 中国药理学杂志, 2000, 35(11): 731-733.
- [2] 赵英永, 戴云, 崔秀明, 等. 草乌中挥发油化学成分的研究[J]. 中成药, 2007, 29(4): 588-590.
- [3] 马丽杰, 马渊, 张述禹, 等. 诃子醇提取物对离体豚鼠心房肌电生理特性的影响[J]. 中国民族医药杂志, 2006, (5): 55-56.
- [4] 潘燕, 张述禹, 侯金凤, 等. 诃子对大鼠心肌酶的影响[J]. 中国中药杂志, 2004, 29(4): 382.