

五味子中木脂素类化合物的电喷雾质谱分析

黄 鑫, 宋凤瑞, 刘志强, 刘淑莹*

(中国科学院长春应用化学研究所质谱中心, 吉林 长春 130022)

Analysis of Lignan Constituents from *Schisandra Chinensis* by ESI-MSⁿ

HUANG Xin, SONG Feng-rui, LIU Zhi-qiang, LIU Shu-ying*

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: lignan constituents in *Schisandra Chinensis* (Turcz.) Baill. were investigated using electrospray ionization multi-stage tandem mass spectrometry (ESI-MSⁿ). Four compounds in *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. were observed in the positive mode. The experimental results demonstrate that the ESI-MSⁿ can provide the information of the relative molecular mass and chemical structure of the compounds.

Key words: Lignan; *Schisandra Chinensis*; ESI-MSⁿ

中图分类号: O657.63; O629.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-51-02

五味子为木兰科植物五味子 *Schisandra Chinensis* (Turcz.) Baill. 的成熟干燥果实, 习称“北五味子”。五味子为敛肺止咳药, 酸、甘、温, 归肺、心、肾经。具有敛肺滋肾、生津敛汗、涩精止泻、宁心安神的功效。临床主要用于久咳虚喘、津伤口渴、阴虚消渴、自汗、盗汗、遗精、滑精、久泻不止、心悸、失眠、多梦等, 是我国中医应用最广泛的滋补中药之一^[1]。现代科学研究证明, 五味子中含有挥发油、木脂素、有机酸、维生素、三萜、倍半萜及多糖等多种化学成分^[2]。木脂素类化合物以联苯环辛二烯为母核, 具有保肝、抗 HIV 病毒、抗氧化、保护中枢神经系统以及安定等作用^[3], 为五味子中最主要的药理活性成分。本实验利用电喷雾串联质谱 (ESI-MSⁿ) 技术分

析了五味子中的四种木脂素类化合物: 五味子醇甲, 五味子酯甲, 五味子甲素, 五味子乙素。其结构见图 1^[4]。

1 实验部分

1.1 主要仪器、材料与试剂

LCQ 质谱仪; 美国 Finnigan 公司产品, 配有电喷雾离子源 (ESI) 及 Xcalibur1.2 数据处理系统; 五味子购于宏检药材公司; 甲醇为色谱纯。

1.2 实验条件与方法

1.2.1 样品制备 取五味子药材粉末 (过 60 目筛) 约 125 mg, 精密称定, 置 10 mL 容量瓶中, 加甲醇约 9 mL, 超声处理 20 min 后取出, 加甲醇

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20173057); 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KGCX2-SW-213-06)

作者简介: 黄 鑫 (1981~), 女 (汉族), 吉林人, 博士研究生, 从事天然药物化学与有机质谱学研究, E-mail: mslab23@ciac.jl.cn

* 通讯作者: 刘淑莹 (1943~), 女 (汉族), 黑龙江人, 研究员, 博士生导师, 从事天然药物化学和有机质谱学研究。

E-mail: mslab@ciac.jl.cn

表 1 五味子样品的多级串联质谱数据

Table 1 The ESI-MSⁿ data of the extract of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Ball.

Compounds	MS	MS ²	MS ³
五味子乙素	401	386,371,331,300	
五味子甲素	417	402,386,370,347,316	
五味子醇甲	433	415,400,384	415→400,384,373,359
五味子酯甲	537	453,415,371	4155→397,385,371
	415	400,397,385,384,373,371,359	

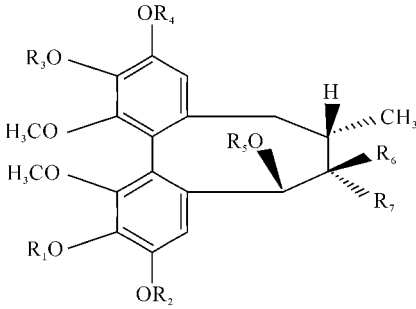


图 1 五味子中四种木脂素类化合物的结构

Fig. 1 The structural geology of four lignan

compounds in *Schisandra chinensis* (Turcz.) Ball.

五味子醇甲 C₂₄H₃₂O₇ MW = 432, R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = CH₃, R₅ = H, R₆ = OH, R₇ = CH₃

五味子酯甲 C₃₀H₃₂O₉ MW = 536, R₁ = R₂ = R₆ = CH₃, R₃ + R₄ = CH₂, R₅ = OBen, R₇ = OH

五味子甲素 C₂₄H₃₂O₆ MW = 416, R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = R₇ = CH₃, R₅ = R₆ = H

五味子乙素 C₂₃H₂₈O₆ MW = 400, R¹ + R₂ = CH₂, R₃ = R₄ = R₇ = CH₃, R₅ = R₆ = H

至刻度,摇匀,滤过。样品进样前经 0.45 μm 微孔滤膜滤过(2005 版药典)。

1.2.2 质谱条件 毛细管温度 200 ℃,喷雾电压 4.5 kV,注射泵进样流速 8 μL/min,质量范围 50~2 000 u,所有实验均采集正离子谱。

2 结果与讨论

2.1 五味子样品的 ESI-MSⁿ 分析

经电喷雾离子阱质谱分析,在正离子模式下得到五味子样品的一级质谱图(图略)。可以观察到 m/z 401、415、417、433、537 的质子化分子离子峰,通过将质谱数据与相关文献数据参照,

对各分子离子峰进行了初步归属,其中 m/z 401、417、433、537 的分子离子峰分别对应于五味子乙素、五味子甲素、五味子醇甲、五味子酯甲。 m/z 415 的分子离子峰的归属需经多级串联质谱分析。

2.2 五味子样品的 ESI-MSⁿ 分析

在正离子模式下,对五味子样品一级质谱图中得到的分子离子峰进行多级串联质谱分析。五味子醇甲和五味子酯甲在二级谱中都可以得到 m/z 415 的碎片,而它们在三级谱中的碎片与 m/z 415 的分子离子峰在二级谱中的碎片相一致。可知 m/z 415 的分子离子峰是一混合峰。碎裂机理正在进一步研究中。

3 结论

利用电喷雾串联质谱(ESI-MSⁿ)软电离技术,对五味子中的木脂素类化合物进行了快速分析,得到其中四种木脂素类化合物的部分碎片离子,为进一步碎裂机理的研究奠定了一定的基础。

参考文献:

- [1] 王 森,张建国. 五味子的研究概况及开发前景[J]. 经济林研究,2003,21(4):126-127.
- [2] 郑占虎,董泽宏,余 靖. 中药现代研究与临床应用(第一卷)[M]. 北京:学苑出版社,1997,148-156.
- [3] 应国清,俞志明,单剑峰,等. 北五味子有效组分的研究进展[J]. 河南中医,2005,25(6):84-87.
- [4] 陈业高,秦国伟,谢毓元. 五味子科植物的木脂素成分[J]. 武汉植物学研究,2001,19(2):158-168.