

酸枣仁化学成分的 LC/MS 分析

白鹤龙, 王 晶, 刘春明, 刘志强

(长春师范学院, 吉林 长春 130032)

Analysis of Chemical Constituents from *Spinosa Ziziphphus Jujuba* by LC/MS

BAI He-long, WANG Jing, LIU Chun-ming, LIU Zhi-qiang

(Changchun Normal University, Changchun 130032, China)

Abstract: Study on Chemical Constituents of ammonia saturated with n-butanol from *Spinosa Ziziphphus Jujuba* by LC/MS, spinosin and 6^{'''}-feruloylspinosin was identified with information of mass spectrometry fragmentation, the structure of another flavonoid compounds was deduce initially.

Key words: LC/MS; *Spinosa Ziziphphus Jujuba*

中图分类号: O 657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0247-02

酸枣仁为鼠李科枣属植物酸枣[*ziziphphus jujuba* Mill var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H.F chou]的干燥成熟种仁。用于虚烦、失眠、心悸、体虚多汗诸症有显著疗效, 具有补肝宁心、敛汗、生津的作用。具有镇静催眠、镇痛、抗惊厥、降血脂、降压、抗缺氧、抗心肌缺血、抗心率失常、抗衰老、抗辐射等作用, 而且毒性很小。

利用LC/MS分析天然产物的成分, 与其他方法相比具有高效快速, 灵敏度高, 只需对样品进行简单预处理或衍生化, 尤其适用于含量少、不易分离得到或在分离过程中易丢失的组分, 因此在药用植物研究中具有重要意义。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Q-TRAP LC/MS/MS system: 美国Applied Biosystem/MDS Sciex公司产品; 1100高效液相色谱仪: 美国Agilent公司产品; 旋转蒸发器: 上海爱朗仪器有限公司产品; SHB-III循环水式多用真空泵: 郑州长城科工贸有限公司产品; BS-124S电子天平: 德国Sartorius AG公司产品; HS-Z11-II电热蒸馏水器: 上海跃进医疗器械厂产品。乙腈(色谱纯): 美国Fisher公司产品, 其他试剂(均为分析纯): 北京化工厂产品。

1.2 样品处理

称取 50 g 酸枣仁粉末, 加入一定量的石油醚, 回流至无色为止, 冷却药渣, 挥干石油醚, 烘干。在室温条件下, 用 500 mL 80%乙醇浸泡 12 h 后, 超声 1 h, 提取 3 次, 热过滤后, 将提取液蒸至无醇味, 合并液体, 用水饱和的正丁醇萃取 3 次, 每次 25 mL, 合并正丁醇层, 将正丁醇层用正丁醇饱和的氨水(取 40 mL 浓氨水溶液加水稀释至 100 mL, 再用 50 mL 正丁醇饱和, 分取下层液)洗涤 3 次, 每次 25 mL, 取氨水层, 旋转蒸发至 10 mL, 置于-75 °C 冰箱冷藏, 并于冻干机上冻干。得 0.429 g 红褐色粉末备用。

2 结果与讨论

2.1 LC条件

流动相为水(A)和乙腈(B)进行梯度洗脱, 0~2 min, 85%~85%A, 2~30 min, 85%~60%A; 检测波长: 360 nm; 流速: $0.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱温: 30°C 。

2.2 质谱条件

ESI离子源, 电离能量5 000 V, 离子源温度 190°C , 传输线温度 250°C , 雾化气207 kPa, 干燥气 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 干燥气温度 500°C , 质量扫描范围 m/z 100~1 000。

2.3 结果与讨论

采用LC/(一)ESI-MSⁿ对酸枣仁样品进行分析检测。酸枣仁正丁醇饱和氨水组分的总离子流色谱图示于图1, 主要检测到了保留时间为13.17、16.87和17.65 min的3个色谱峰。保留时间为13.17 min的化合物质谱图示于图2, 显示有 m/z 607[M-H]的准分子离子峰, m/z 607[M-H]的二级质谱图中显示有487[M-C₄H₈O₄]、445[M-Glc]、427[M-Glc-H₂O]、325[M-Glc-C₄H₈O₄]和307[M-Glc-C₄H₈O₄-H₂O]的主要碎片离子峰。该化合物的相对分子质量、二级质谱裂解规律与文献[4]完全一致, 因此确定该化合物为酸枣仁黄酮碳苷。保留时间为17.65 min的化合物质谱图显示有 m/z 783[M-H]的准分子离子峰, m/z 783[M-H]的二级质谱图中显示的碎片离子峰。该化合物的相对分子质量、二级质谱裂解规律与6'''-阿魏酰酸枣仁黄酮碳苷完全一致, 因此确定该化合物为6'''-阿魏酰酸枣仁黄酮碳苷。保留时间为16.87 min的化合物质谱图显示该化合物的相对分子质量为813, 且二级质谱裂解规律与6'''-阿魏酰酸枣仁黄酮碳苷相似, 因此推测该化合物为酸枣仁黄酮碳苷的同系物, 具体结构有待于进一步分析。

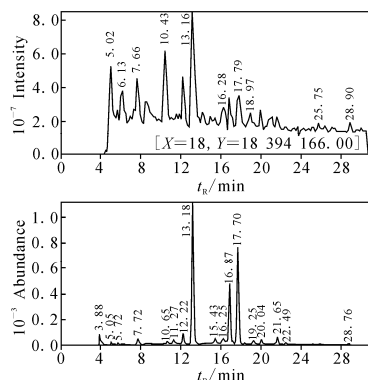


图1 酸枣仁正丁醇饱和氨水组分的总离子流色谱图

