

吴茱萸生物碱的串联质谱分析

周 燕¹, 蔡 敏¹, 刘 鑫¹, 李 锐¹, 毕培曦², 邵鹏柱²

(1. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041; 2. 香港中文大学, 香港沙田)

Multistage Electrospray Ionization Mass Spectrometry Analysis of Alkaloids from *Fructus Evodiae*

ZHOU Yan¹, CAI Min¹, LIU Xin¹, LI Rui¹, BI Pei-xi², SHAO Peng-zhu²

(1. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;

2. The Chinese University of Hong Kong, Shatin, New Territories, Hong Kong)

Abstract: The fragmentation behavior of five alkaloids isolated from *Fructus Evodiae* by ion trap electrospray ionization tandem mass spectrometry (ESI-MSⁿ) is investigated. Major and diagnostic fragment ions were identified and their origins are proposed. Their fragmentation patterns and products were useful for their characterization. Known or unknown alkaloids could be analyzed in the crude extracts of *Fructus Evodiae* using the summarized fragmentation rules.

Key words: *Fructus Evodiae*; alkaloid; tandem mass spectrometry; fragmentation

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-125-02

中药吴茱萸(*Fructus Evodiae*)为芸香科植物吴茱萸(*Evodia rutaecarpa* (Juss.) Benth.)的未成熟干燥果实,为我国传统药物,收录于中国药典中,可用于治疗胃疼、头疼、痢疾、产后出血和停经等疾病^[1-4],而吴茱萸类生物碱是该药材主要和特征的活性成分。我们曾对不同产地的吴茱萸进行了指纹图谱的研究,并对其中的 6 个主要成分用质谱 SRM 方法进行了定量分析¹²,本文报道对该药材中 5 个主要的吴茱萸生物碱的串联质谱分析。由 MS-MS 给出特征碎片离子峰,进而获得一系列结构信息。通过归纳其质谱裂解规律,结合文献报道的数据,可以快速

鉴定吴茱萸药材中的已知成分和推测未知化合物的可能结构。

1 实验方法

1.1 仪器和材料

美国 Finnigan 公司 LCQ^{DECA} 型质谱仪, TSP 高效液相色谱包括 AS3000 自动进样器, P4000 四元梯度泵, 带 PDA 的 UV6000LP 型紫外检测器。

1.2 试剂与样品

色谱纯甲醇和乙腈; 美国 Tedia 产品, 蒸馏水为二次重蒸水, 12 个吴茱萸样品购于不同地

方, 凭证标本由香港中文大学毕培曦教授鉴定。将粉碎干燥的吴茱萸 0.3 g 用甲醇超声提取 1 h, 以 0.22 μm PITTE 过滤, 减压蒸馏至干得浸膏, 配制成 10 mL 的 MeOH 溶液。Rutaecarpine (1) evodiamine (2) evodiamide (3) 14-formyldihydro-rutaecarpine (4) dehydroevodiamine (5) 为本实验室从 *E. rutaecarpa* 的果实中分离得到, 并通过波谱分析 (NMR, MS 等) 进行鉴定。

1.3 色谱、质谱条件

色谱条件: 色谱柱使用 Alltech, USA 不锈钢柱 (150 \times 2.1 mm \times 3 μm); 流动相为 $v(\text{CH}_3\text{CN}) : v(\text{water}) : v(\text{THF}) : v(\text{acetic acid}) = 45 : 54 : 1 : 0.1$, 流速 0.2 mL/min, UV 检测波长 270 nm。柱温: 室温。进样量: 2 μL 。

质谱条件: 美国 Finnigan 公司 LCQ^{DECA} 型质谱仪, ESI 离子源正、负离子检测; 源电压: 3.5 kV; 鞘气 (N_2) 流速: 80 a. u.; 辅助气 (N_2) 流速: 15 a. u.; 碰撞气体为氦气; 毛细管温度: 350 $^\circ\text{C}$;

毛细管电压: ± 15 V。采用全扫描方式, 扫描范围 m/z 100 \sim 2 000。MSⁿ 碰撞能量: 30% \sim 60%。

2 结果与讨论

5 个吴茱萸生物碱 rutaecarpine (1)、evodiamine (2)、evodiamide (3)、14-formyldihydro-rutaecarpine (4) 和 dehydroevodiamine (5) 的质谱裂解方式有相同的规律, 讨论如下:

1) 吴茱萸生物碱在 (+)ESI 质谱中均出现丰度很高的 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 准分子离子峰, (-)ESI 质谱图中不出现相应的 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 信号。

2) 串联质谱中出现中性丢失后形成的碎片离子 $[\text{M} + \text{H} - \text{CH}_4]^+$, $[\text{M} + \text{H} - \text{NH}]^+$, $[\text{M} + \text{H} - \text{CO}]^+$ 和 $[\text{M} + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 以及 RDA 断裂形成的碎片。这些碎片离子为检测吴茱萸样品中未知生物碱提供了详实的结构信息。

3) 以化合物 2 为上述生物碱代表, 其质谱裂解见图 1。

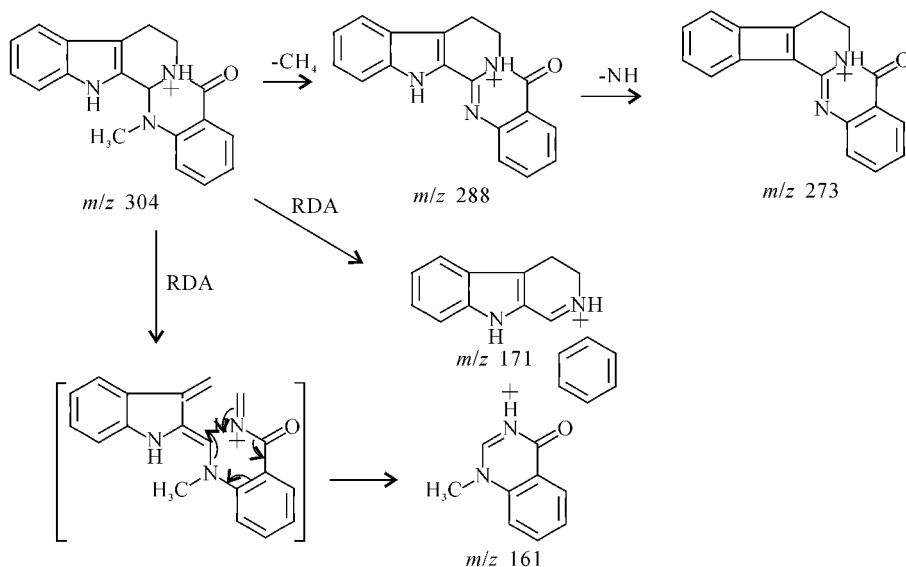


图 1 化合物的质谱裂解图

Fig. 1 Fragmentation pathway of evodiamine (2)

参考文献:

- [1] 中国药典委员会. 中国药典(第一卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 118.
- [2] W Tang, Eisenbrand G, Tang W, et al. Chinese Drugs of Plant Origin[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1992: 509.
- [3] Liao JF, Chen CF, Chow SY. J. Formosan Med. Assoc, 1981, 80: 30.
- [4] Zhou Y, Li SH, Jiang RW, et al. J. Mass Spectrom, 2006, submitted.