

无患子皂苷的串联质谱分析

徐凯节, 梁 健, 何芝洲, 白冰如, 丁立生

(中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

Tandem Mass Spectrometry Analysis of Total Saponins of *Sapindus mukurossi*

XU Kai-jie, LIANG Jian, HE Zhi-zhou, BAI Bing-ru, DING Li-sheng

(Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: The total saponins of *Sapindus mukurossi* were analyzed by tandem mass spectrometry. According to the reference, the molecular weights of 11 saponins were determined by positive and negative ions. Furthermore, seven acyclic sesquiterpene saponins were detected. On the basis of the known compounds, the possible structures of the seven acyclic sesquiterpene saponins were speculated by tandem mass spectrometry.

Key words: *Sapindus mukurossi*; saponin; tandem mass spectrometry

中图分类号: O 657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0046-03

无患子 (*Sapindus mukurossi* Gaertn.) 又名木患子和肥皂树, 主要生长于东南亚地区, 在我国的长江流域以及南部各省和海南岛均有栽培^[1]。无患子假种皮中含有大量皂苷成分, 具有良好的去污及洗涤性能, 并具有抗菌、止痒和杀虫的功效。无患子皂苷的分离纯化和结构鉴定已有一些报道^[2-5]。李锐等对无患子皂苷的质谱裂解规律进行了探索^[6]。为了进一步了解无患子皂苷的结构多样性, 本工作采用电喷雾串联质谱对无患子总皂苷中皂苷成分进行了进一步的分析和鉴定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Finnigan LCQ^{DECA} 离子阱质谱仪; 甲醇, 乙醇均为分析纯。

1.2 样品处理

取无患子皂苷喷雾干粉少量, 水溶后过D101大孔树脂柱, 以水充分洗净后用乙醇洗脱, 回收乙醇并蒸干后得无患子总皂苷样品。取适量样品溶解于甲醇, 直接进样进行质谱分析。

1.3 仪器测量

ESI 离子源喷射电压 5 kV, 毛细管温度 250 °C, 毛细管电压 ±5 V, 壳气 (氮气) 流速 50 arb, 离子阱压力 3.2×10^{-3} Pa, 注射泵进样速度 $5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 正、负离子模式同时采集; 串联质谱 (ESI-MSⁿ) 为正离子模式, 碰撞能量为 40%, 采用 Qual Browser 数据处理系统。

2 结果与讨论

2.1 确定皂苷成分的分子式

通过正、负离子准分子离子峰的相互印证, 确定了18种化合物的相对分子质量, 并参考文献报

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30572254) 资助

作者简介: 徐凯节 (1984~), 男 (汉族), 江西人, 博士研究生, 从事天然产物化学研究。E-mail: xukaijie@163.com

道^[2-6]，初步鉴定了无患子中存在的11种化合物，列于表1，并对其他7种未见报道的化合物进行了初步的结构推测，列于表2。

表1 无患子皂苷中鉴定出的已知化合物

编号	化合物	分子式	[M+Na] ⁺	[M-H] ⁻	化合物类型
1	Sapindoside C	C ₄₆ H ₇₄ O ₁₆	905	881	三萜皂苷
2	Pyishiauoside II b	C ₃₂ H ₅₄ O ₁₅	701		倍半萜苷
3	Mukurozioside I b	C ₄₅ H ₇₆ O ₂₄	1 023	999	倍半萜苷
4	Mukurozioside I a	C ₄₅ H ₇₈ O ₂₄	1 025	1 001	倍半萜苷
5	Pyishiauoside IIIb	C ₅₀ H ₈₄ O ₂₈	1 155	1 131	倍半萜苷
6	Pyishiauoside IIIa	C ₅₀ H ₈₆ O ₂₈	1 157	1 133	倍半萜苷
7	Mukurozioside II b	C ₅₁ H ₈₆ O ₂₈	1 169	1 145	倍半萜苷
8	Mukurozioside II a	C ₅₁ H ₈₈ O ₂₈	1 171	1 147	倍半萜苷
9	Pyishiauoside IVb	C ₄₉ H ₈₂ O ₂₈	1 141	1 117	倍半萜苷
10	Pyishiauoside IVa	C ₄₉ H ₈₄ O ₂₈	1 143	1 119	倍半萜苷
11	Mukurozioside A	C ₅₅ H ₉₂ O ₃₀		1 231	倍半萜苷

表2 无患子皂苷中检测出的未知化合物

编号	分子式	[M+Na] ⁺	[M-H] ⁻	MS ²	MS ³	MS ⁴	MS ⁵
12	C ₅₀ H ₈₆ O ₃₀	1 173		1 027*, 1 041	881*, 879, 895	749*, 701	603, 569, 555, 539, 423
13	C ₅₀ H ₈₈ O ₃₀	1 175		1 029*, 1 043	897*, 881, 883	751*, 735, 719, 717	585, 571, 425, 409
14	C ₅₀ H ₈₆ O ₃₁	1 189	1 165	1 043*, 1 057	911, 897*	765*, 751, 735, 717	619, 603, 589, 571, 457, 439, 311
15	C ₅₀ H ₈₈ O ₃₁	1 191	1 167	1 045*, 1 059	913, 899*	767*, 753, 737, 719	621, 605, 591, 573, 459, 441, 313
16	C ₅₄ H ₉₀ O ₃₀	1 239	1 215	1 107, 1 093*	961*, 947	815*, 801	611, 597, 407, 393
17	C ₅₄ H ₉₂ O ₃₀	1 241	1 217	1 109, 1 095*	963*, 949	817*, 803	613, 599, 409, 395
18	C ₅₅ H ₉₀ O ₃₀	1 253	1 229	1 107*	961*, 815	669*	465

注：*表示下一级质谱测试所选定的母离子峰

2.2 推测未知皂苷成分的结构

通过串联质谱的子离子信息分析，得知化合物 12、13、14 和 15 为 pyishiauoside IIIb (5) 和 pyishiauoside IIIa (6) 的衍生物。这 4 种化合物都能明显观察到依次失去 3 个鼠李糖基、1 个阿拉伯糖基和 2 个葡萄糖基的子离子。化合物 12 和 13 分别是 5 和 6 的加水产物。化合物 14 和 15 分别是 12 和 13 的羟基加成产物。然而被饱和的双键和加成的羟基位置还不能确定。

化合物 16、17 和 18 为 mukurozioside A (11) 的类似物。化合物 18 与 11 的不同在于苷元上 10 (11) 位多 1 个双键。而化合物 16 和 17 分别是化合物 18 和 11 糖链上的 1 个鼠李糖基被阿拉伯糖基替代所得皂苷。

参考文献:

- [1] 林启寿. 中草药成分化学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1977.
- [2] NAKAYAMA K, FUJINO H, KASAI R, et al. Saponins of pericarps of Chinese *Sapindus delavayi* (Pyi-shiau-tzu), a source of natural surfactants[J]. Chem Pharm Bull, 1986, 34(9): 2 209-2 213.
- [3] NAKAYAMA K, FUJINO H, KASAI R, et al. Solubilizing properties of saponins from *Sapindus mukurossi* Gaertn[J]. Chem Pharm Bull, 1986, 34(8): 3 279-3 283.
- [4] WONG W, KASAI R, CHOSHI W, et al. Acyclic sesquiterpene oligoglycosides from pericarps of *Sapindus delavayi*[J]. Phytochemistry, 1991, 30(8): 2 699-2 702.
- [5] SUN J, CHENG K, PAN T, et al. A new acyclicsesquiterpene oligoglycoside from pericarps of *Sapindus mukurossi*[J]. Chinese Chemical Letters, 2002, 13(6): 555-556.
- [6] 李 锐, 周 燕, 杨永成, 等. 无患子皂苷成分的串联质谱分析[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(1): 52-54.

(上接第 26 页)

参考文献:

- [1] 许国旺. 代谢组学: 方法和应用[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [2] CHEN J, ZHAO X J, FRITSCHKE J, et al. Practical approach for the identification and isomer elucidation of biomarkers detected in a metabonomic study for the discovery of individuals at risk for diabetes by integrating the chromatographic and mass spectrometric information[J]. Anal Chem, 2008, 80(4): 1 280-1 289.
- [3] WANG Y, LU X, XU G W. Development of a comprehensive two-dimensional hydrophilic interaction chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry system and its application in separation and identification of saponins from *Quillaja saponaria*[J]. J Chromatogr A, 2008, 1 181(1/2): 51-59.
- [4] WANG Y, LU X, XU G W. Simultaneous separation of hydrophilic and hydrophobic compounds by using an on-line HILIC-RPLC system with two detectors[J]. J Sep Sci, 2008, 31(9): 1 564-1 572.
- [5] WANG Y, WANG J S, YAO M, et al. Metabonomics study on the effects of the Ginsenoside Rg3 in a β -cyclodextrin-based formulation on tumor-bearing rats by a fully automatic hydrophilic interaction/reversed-phase column-switching HPLC-ESI-MS approach[J]. Anal Chem, 2008, 80: 4 680-4 688.
- [6] WANG Y, LEHMANN R, LU X, et al. A novel, fully-automatic hydrophilic interaction/reversed-phase column-switching HPLC system for the complementary analysis of polar and apolar compounds in complex samples[J]. J Chromatogr A, 2008, 1 204: 28-34.