

腺叶蔷薇果实化学成分的 HPLC – MS 分析

周 燕, 李 锐, 黄胜雄, 丁立生

(中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

蔷薇属植物广泛分布于世界各地, 在我国有 80 余种, 其中许多具有药用价值^[1,2]。该属植物的叶片和果实中含有槲皮素、山奈酚、芦丁等多种黄酮类化合物和齐墩果酸、乌苏酸等三萜化合物^[2]。腺叶蔷薇(*Rosa kokanica* Regel ex Juzep)主要分布于新疆, 生长在海拔 1 500 ~ 2 500 m 的山坡及林缘, 其果实具有活血化淤、去风除湿和解毒收敛的功效^[1]。由于该植物果实的化学成分还未见报道, 我们利用高效液相色谱 – 电喷雾串联质谱对其提取物进行分析, 从所获得的紫外和质谱信息, 并参考与之生源相近的同属其它植物化学成分研究的结果, 初步鉴定出 5 个主要的化学成分。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

Finnigan LCQ^{DECA} 型液 – 质联用仪, 采用 LCQ 1.2 数据处理系统。腺叶蔷薇果实采集自四川茂县, 凭证标本由中国科学院成都生物研究所何永华副研究员鉴定。

1.2 试剂与样品

HPLC 流动相所用色谱纯乙腈为美国 Tedia 产品, 蒸馏水为二次重蒸水, 其它试剂均为分析纯。将干燥粉碎的腺叶蔷薇果实 10 g 用甲醇 – H₂O (体积比 50 : 50; 10 mL) 于 40 °C 提取 3 h, 蒸去甲醇后用乙酸乙酯萃取得浸膏, 将其配制成 5 mL 的 90% MeOH – H₂O 溶液, 以膜(0.45 μm, Autoscience)过滤, 待测。

1.3 色谱及质谱条件

色谱柱使用 Hypersil BDS C₁₈ (150 × 2.1 mm; 5 μm) 不锈钢柱; 乙腈 – 水 (CH₃CN – H₂O) 梯度洗脱, 0 ~ 10 min 时段乙腈由 20% 增至 30%, 10 ~ 60 min 时段由 30% 增至 100%; 流速为 0.4 mL/min; 柱温: 室温; 进样量: 20 μL; UV 检测波长范围: 190 ~ 400 nm。

ESI 离子源正、负离子检测; 源电压: 3.5 kV; 鞘气 (N₂) 流速: 80 a.u.; 辅助气 (N₂) 流速: 15 a.u.; 碰撞气体为氦气; 毛细管温度: 350 °C; 毛细管电压: ± 15 V。质谱扫描范围 m/z 100 ~ 1 000。多级质谱 (MSⁿ, $n = 2 \sim 3$) 碰撞能量: 40%。

2 结果与讨论

在所给色谱条件下, 腺叶蔷薇果实提取物得到较好的分离。每个色谱峰除 UV 谱外, 均采集了 ESI (+) 和 ESI (-) 电离方式的质谱图, 有的还进行了二级质谱和三级质谱分析。各主要成分的 ESI (-) MS 谱图中均可得到准分子离子峰 $[M - H]^-$, ESI (+) MS 谱图中相应为 $[M + Na]^+$, 通过正、负离子同时检测的质谱图可以确定色谱保留时间为 6.0、6.6、21.6、34.7、48.0 和 52.8 min 的各成分其相对分子质量分别为: 240、464、302、594、456 和 488。表 1 中列出各主要成分的分析数据。根据 HPLC 保留时间, 紫外吸收和质谱给出的相对分子质量及二级和三级质谱提供的一些结构信息, 结合文献报道我们推测出 6 个主要化学成分的可能结构。1 号峰的质谱和紫外分析说明它是一个单羟基取代的黄烷酮, 但是羟基取代的位置还不能确定。2 ~ 6 号峰经分析可能是金丝桃苷、槲皮素、tiliroside、齐墩果酸和 epi-arjunic acid, 这 5 个化合物曾从蔷薇科其它植物的果实中分离得到, 故它们在腺叶蔷薇果实中存在也是可能的。这些成分或是其类似物大都具有一定的生理活性^[3], 它们应是腺叶蔷薇果实中的重要活性物质基础。

从 UV 检测的 HPLC 谱的峰面积可以大致计算了各成分的相对含量。但由于各化合物的紫外吸收强度是不一样的, 特别是黄酮化合物和三萜化合物的紫外吸收完全不同, 根据峰面积很难反映它们之间的相对含量。不过黄酮成分之间或是三萜成分之间的相对含量是可以用峰面积比来估计的。

表 1 腺叶蔷薇果实提取物中的化学成分

Peak No	t_R/min	$[M - H]^-$	$[M + Na]^+$	UV $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Area/%	Identification
		m/z	m/z			
1	6.0	239	263	245, 310	9	羟基黄烷酮 [*]
2	6.6	463		240 ~ 280	15	金丝桃苷
3	21.6	301	325	245, 304	17	槲皮素
4	34.7	593	617	210, 315, 340 ~ 396	24	Tiliroside
5	48.0	455		196, 256	3	齐墩果酸
6	52.8	487		198, 230	21	epi - arjunic acid

* 该化合物的结构未确定

参考文献:

- [1] 张惠源, 张志英. 中国中药资源志要. 北京: 科学出版社, 1994.
 [2] 陈封政. 蔷薇属植物化学成分的研究. 中国科学院成都生物研究所硕士学位论文, 1999.
 [3] 孙文基, 绳金房. 天然活性成分简明手册. 北京: 中国医药科技出版社, 1998.

HPLC - MS Analysis for the Fruits of *Rosa Kokanica*

ZHOU Yan, LI Rui, HUANG Sheng-xiong, DING Li-sheng

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

Abstract: The method of HPLC - MS is applied to analyze the extract from the fruits of *Rosa kokanica*. The information of the main chemical constituents are obtained from the HPLC and ESI - MSⁿ analysis and hyperoside, quercetin, tiliroside, oleanolic acid and epi - arjunic acid were identified.

Key words: *Rosa kokanica*; Chemical constituent; HPLC - MS

(上接第 90 页)

参考文献:

- [1] 方一苇, 赵家俊, 贺玉珍. 穿龙薯蓣中两种水难溶性甾体皂苷的结构研究. 药学学报, 1982, 17(5): 387 - 391.
 [2] 都述虎, 刘文英, 付铁军, 等. 穿龙薯蓣总皂苷中甾体皂苷的分离与鉴定. 药学学报, 2002, 37(4): 267 - 270.
 [2] 陈洪超. DP 活性部位化学成分的研究. 中国科学院成都生物所硕士学位论文. 2003.
 [3] DONG M, FENG X Z, WANG B X, *et al.* Two novel furostanol saponins from the rhizomes of *Dioscorea panthaica* Prain et Burkill and their cytotoxic activity. Tetrahedron, 2001, 57: 501 - 506.
 [4] 董梅, 吴立军, 陈贵, 等. 黄山药中甾体皂苷的分离与鉴定. 药学学报, 2001, 36(1): 42 - 45.
 [5] 唐世蓉, 庞自洁. 粉背薯蓣甾体皂甙的分离鉴定. 植物学报, 1984, 26(4): 419 - 424.
 [6] 刘承来, 陈延镛. 发毒叉蕊薯蓣中的甾体皂苷元. 药学学报, 1985, 20(2): 143 - 145.

HPLC - MS Analysis of Chemical Constituents from *Dioscorea Nipponica*

LI Rui, HUANG Sheng-xiong, ZHOU Yan, PENG Shu-lin, DING Li-sheng

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

Abstract: The chemical constituents from the roots of *Dioscorea nipponica* was analyzed by HPLC - MSⁿ. Four steroidal saponins and one steroidal sapogenin were investigated by sequential tandem mass spectrometry experiments.

Key words: *Dioscorea nipponica*; Chemical constituent; HPLC - MSⁿ