

丹参水溶性成分的 HPLC-ESI-MSⁿ 研究

徐云^{1,2}, 李惠琳¹, 王淑敏², 宋凤瑞¹, 刘志强¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春质谱中心, 吉林 长春 130022; 2. 长春中医药大学, 吉林 长春 130117)

Studies on Water-Soluble Constituents in *Radix Salvia miltiorrhizae* by HPLC-ESI-MSⁿ

XU Yun^{1,2}, LI Hui-lin¹, WANG Shu-min², SONG Feng-rui¹, LIU Zhi-qiang¹

(1. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. Changchun University of Traditional Chinese Medicine, Changchun 130117, China)

Abstract: The water-soluble constituents in *Radix salvia miltiorrhizae* were studied by HPLC-MSⁿ. Seven compounds were identified comparing on retention time, *m/z* and MSⁿ data. They are Salvianolic acid H or Salvianolic acid I, Salvianolic and J, Salvianolic acid E, Salvianolic acid B, Salvianolic acid L, Salvianolic acid A and α -[[[(2E)-3-[(2R)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-2,3-dihydro-7-hydroxy-4-benzofuranyl]-1-oxo-2-propenyl]oxy]-3,4-dihydroxy-benzenepropanoic acid.

Key words: *Radix Salvia miltiorrhizae*; water-soluble constituents; HPLC-ESI-MSⁿ

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0061-02

丹参为唇形科鼠尾草属植物丹参 (*Salvia miltiorrhiza Bunge*) 的干燥根及根茎。具有祛瘀止痛, 活血通经, 清心除烦之功效。用于月经不调, 经闭痛经, 癥瘕积聚, 胸腹刺痛, 热痹疼痛, 疮疡肿痛, 心烦不眠, 肝脾肿大, 心绞痛^[1]。本工作利用 HPLC-ESI-MSⁿ 技术, 对丹参水提取物中的 7 种化学成分进行快速分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

离子阱质谱仪: 美国 Finnigan 公司产品; 2695-996 高效液相色谱仪: 美国 Waters 公司产品。丹参药材: 购自长春市宏检大药房; 乙腈、甲酸 (色谱纯): Fisher 公司产品; 水为超纯水; 其他试剂均为分析纯。

1.2 样品制备

取 10 g 丹参药材, 加入 120 mL 水, 回流提取 2 次, 每次 1.5 h, 过滤, 合并滤液, 浓缩至适量, 加正丁醇萃取, 合并萃取液, 浓缩并干燥。加入 50% 甲醇使其溶解, 定容至 25 mL, 过 0.45 μm 滤膜, 取续滤液, 即得。

1.3 仪器条件

1.3.1 色谱条件 Diamonsil C₁₈ 色谱柱 (250 mm \times 4.6 mm \times 5 μm); 流动相: 0.5% 甲酸 (A), 乙腈 (B); 线性梯度洗脱: 0—5—10—20—40 min, B: 10%—10%—20%—35%; 流速 1.0 mL \cdot min⁻¹, 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$; 检测波长 287 nm。

基金项目: 吉林省科技厅国际合作项目 (No.20080736) 资助

作者简介: 徐云 (1984-), 女, 硕士研究生。E-mail: xuyun19847180@163.com

通信作者: 王淑敏, 女, 博士。E-mail: minshuw@sina.com

1.3.2 质谱条件 电喷雾电离离子源 (ESI), 负离子模式, 质量扫描范围 m/z 50~1 000, 喷雾电压 -4.0 kV, 毛细管电压 -40.0 V, 毛细管温度 230 °C, 壳气 (N_2) 流速 $20 L \cdot min^{-1}$; 辅助气 (N_2) 流速 $3.3 L \cdot min^{-1}$ 。

2 结果与讨论

丹参水提取物的质谱总离子流图示于图 1, 将各化合物的保留时间、质荷比以及多级串联质谱数据与文献[2]对照, 鉴别出丹参水提取物中的 7 种化合物, 列于表 1。

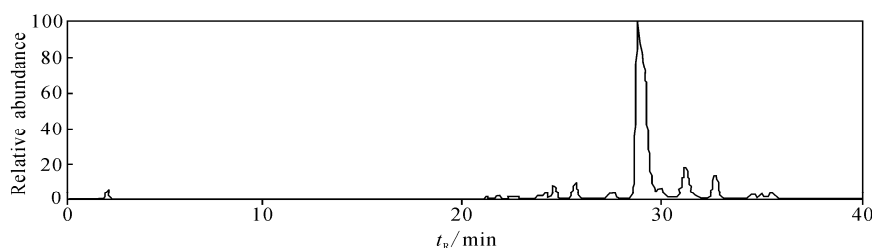


图 1 丹参水提取物的质谱总离子流图

表 1 各化合物的 LC-ESI-MSⁿ 数据

No.	t_R/min	MS ¹	MS ²	MS ³	MS ⁴	Compounds
1	21.76	537	537:339,295,493	339:295,321	295:280,277,267, 185,253	Salvianolic acid H or Salvianolic acid I
2	22.61	537	537:493	493:295		Salvianolic acid J
3	24.13	717	717:519,321,537,339,295	519:321;279,277,293	279:251	Salvianolic acid E
4	25.60	493	493:295,313,203,383,159,185	295:159,109,251,267,277		Salvianolic acid A
5	28.79	717	717:519,339,537,321,279,	519:321,339,295,279	321:279,293,249,277	Salvianolic acid B
6	31.21	717	717:519,321,537,279,339	519:321,339,295,279,457	321:279,293,249,303	Salvianolic acid L
7	32.63	493	493:295	295:267,277,239,280		α -[[[(2E)-3-[(2R)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-2,3-dihydro-7-hydroxy-4-benzofuran-1-ylidene]-2-phenyl]oxy]-3,4-dihydroxy-benzenepropanoic acid

综上, 在丹参水提取物中鉴别了 7 种化合物, 其中化合物 1 与 2, 化合物 3、5 与 6 和化合物 4 与 7 互为同分异构体, 在多级串联质谱中具有不同的质谱断裂规律, 参照相关文献可以进行鉴别。

3 小结

HPLC-ESI-MSⁿ 技术是中药化学成分研究, 特别是中药中同分异构体鉴别的一种非常有效的分析方法。本研究利用 HPLC-ESI-MSⁿ 技术, 对丹参水提取物中的化学成分进行了分析, 得到了各化合物的准分子离子及多级串联碎片离子, 建立了丹参化学成分分析的快捷方法。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 52-53.
- [2] LIU A H, GUO H, YE M, et al. Detection, characterization and identification of phenolic acids in Danshen using high-performance liquid chromatography with diode array detection and electrospray ionization mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1 161(1/2): 170-182.