

文章编号:1001-6880(2015)1-0067-07

LC-ESI-MS/MS 鉴定菥蓂中芥子油苷及有机酸类成分

于金英^{1,2},王云红²,刘国强³,王宾豪³,潘正⁴,杨荣平^{1,2*}¹成都中医药大学,成都 611137; ²重庆市中药研究院,重庆 400065; ³Thermo Fisher Scientific 上海示范中心,上海 201200; ⁴重庆邮电大学生物信息学院,重庆 400065

摘要:本文利用高效液相色谱-电喷雾质谱(LC-ESI-MS/MS)联用技术,对菥蓂中的主要化学成分进行了鉴定。采用 Thermo Scientific Syncronis C₁₈(150×2.1 mm,3 μm)色谱柱,以0.1%甲酸水(A)-乙腈(B)为流动相梯度洗脱,流速0.35 mL/min,检测波长为254 nm;电喷雾质谱在线检测,正离子和负离子模式下采集数据。共分析鉴定10个芥子油苷类成分和11种有机酸类成分,其中有6对同分异构体,9个芥子油苷类成分为该植物中首次发现。本方法准确、快速、有效,为菥蓂的后续研究奠定了基础。

关键词:菥蓂;LC-ESI-MS/MS;芥子油苷;有机酸

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

DOI:10.16333/j.1001-6880.2015.01.014

Identification of Glucosinolates and Organic Acids in *Thlaspi arvense* L. by LC-ESI-MS/MS

YU Jin-ying^{1,2}, WANG Yun-hong², LIU Guo-qiang³, WANG Bin-hao³, PAN Zheng⁴, YANG Rong-ping^{1,2*}¹Chengdu University of Traditional Chinese Medicine (TCM), Chengdu 611137, China; ²Chongqing Academy of Chinese Materia Medica, Chongqing 400065, China; ³Thermo Fisher Scientific Shanghai Demonstration Center, Shanghai 201200, China;⁴College of Bio-Information, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China

Abstract: The objective of this study was to identify the main components of *Thlaspi arvense* L. by LC-ESI-MS/MS. The separation was performed on Thermo Scientific Syncronis C₁₈ column (150mm × 2.1mm, 3 μm), with a mobile phase consisting of 0.1% formic acid in water (A) and acetonitrile (B) for gradient elution. The analysis was performed in positive and negative ion mode using full scan mode with ESI source. Ten glucosinolates and eleven organic acids were well separated and identified from the extracts of *T. arvense*. 9 glucosinolates were identified for the first time from *T. arvense* including six pairs of structural isomers. The new method was accurate, rapid and effective. It laid the foundation for further research of *T. arvense*.

Key words: *Thlaspi arvense* L.; LC-ESI-MS/MS; glucosinolates; organic acids

菥蓂 *Thlaspi arvense* L. 为十字花科菥蓂属 *Thlaspi* L. 一年生草本植物, 我国大部分地区均有分布^[1], 尤以川藏地区资源最为丰富^[2]。菥蓂始载于《神农本草经》, 列为上品, 历代本草多有记载。菥蓂味辛、微温、无毒, 入肝、脾、肾三经, 其全草和种子均可入药, 全草清热解毒、消肿排脓; 种子利肝明目; 嫩苗和中益气、利肝明目。另有文献报道菥蓂具有抗毒素、抗菌的作用^[6]。

目前国内外针对菥蓂展开的系统研究较少, 已知菥蓂全草主要含有黑芥子苷、芥子酶、吲哚等成

分, 种子中黑芥子苷含量较高, 脂肪油的含量大于34%, 是一种潜在的油料作物^[2,3]。近期有研究证实菥蓂中还含有黄酮及有机酸类成分^[4,5]等。前期研究表明, 蒥蓂提取物有较好的抗痛风作用, 但物质基础不明确。因此, 本实验采用高效液相色谱-电喷雾质谱(LC-ESI-MS/MS)联用技术, 快速简洁的鉴定了菥蓂提取物中的10个芥子苷油类成分及11个有机酸类成分, 为中药菥蓂药效物质基础和作用机制研究奠定了基础。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Thermo Q-Exactive 四级杆-静电场轨道阱高分辨质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司), 戴安

高效液相色谱仪(Dionex ULtiMate 3000, 美国), Millipore Milli-Q 纯水器(美国 Millipore 公司), AB204-N 电子天平(美国 Mettler Toledo 公司)。

1.2 材料与试剂

黑芥子苷对照品(美国 SIGMA 公司, 批号为 101016464); 荸荠提取物: 荸荠全草水提醇沉处理, 由重庆市中药研究院中药制剂所提供。水为超纯水, 乙腈为色谱纯, 其他试剂皆为分析纯。

2 实验方法

2.1 液相色谱条件

色谱柱: Thermo Scientific Syncronis C₁₈ (150 × 2.1 mm, 3 μm), 流动相: 0.1% 甲酸水(A)/乙腈(B); 梯度洗脱程序如下: 0 ~ 28 min, 95% ~ 40% A; 28 ~ 40 min, 40% ~ 10% A; 40 ~ 45 min, 10% A; 45 ~ 45.1 min, 10% ~ 95% A; 45.1 ~ 50 min, 95% A。流速 0.35 mL/min, 进样量: 5 μL, 检测波长为 254 nm, 柱温为 30 °C。

2.2 质谱条件

离子源: ESI, 喷雾电压: +3.0 KV/-2.8 KV(正负切换同时扫描); 鞘气压力: 40 arb; 辅助气压力: 10 arb; 离子传输管温度: 300 °C; 加热器温度: 350 °C; 扫描模式: Full MS(分辨率 70,000) 和 dd-MS²(分辨率 17,500, NCE35, Stepped NCE50%); 扫描范围: *m/z* 100 ~ 1000。正离子模式每月用正丁胺(n-Butylamine)、咖啡因(Caffeine)、MRFA 和 Ultramark 1621 混合溶液进行校正, 负离子模式每月用十二烷基硫酸钠(Sodium dodecyl sulfate)、牛黄胆酸钠(Sodium taurocholate)和 Ultramark 1621 混合溶液进行

校正, 结束后质量偏差均小于 1 ppm。

2.3 对照品溶液的制备

精密称取经五氧化二磷减压干燥 24 h 的黑芥子苷对照品 10.32 mg, 置 25 mL 量瓶中, 加甲醇溶解并稀释至刻度, 摆匀, 即得每 1 mL 含 0.4128 mg 的溶液。

2.4 样品处理

称取荸荠药材 100 g, 以 15 倍量水加热回流提取 3 次, 每次 1 h, 提取液过滤合并, 浓缩至 1 g/mL, 放置至室温, 50% 乙醇除杂, 冷藏静置, 过滤得上清液, 减压回收溶剂得浸膏, 浸膏用 100 mL 甲醇超声溶解, 作为供试品溶液。

2.5 测定方法

取对照品及供试品溶液, 按照上述液相和质谱条件分别进行 LC-MS 分析, 记录总离子流色谱图。

3 结果与分析

采用 LC-MS 技术, 可以获得每一个色谱峰所对应化合物在正负离了模式下的质谱信息, 以 C、H、O、N 和 S 在 1 ppm 偏差范围内, 利用软件 Xcalibur 从一级质谱图拟合元素组成可获知该化合物的相对分子质量信息, 接着对各准分子离子进行 MS² 裂解分析, 再结合网络数据库 Chemspider, 利用 Mass Frontier7.0 软件, 分析质谱裂解规律, 可推测出各化合物的结构, 本研究共分析鉴定了荸荠水提醇沉液中的 21 个化学成分。

3.1 对照品质谱行为分析

黑芥子苷是芥子油苷类化合物, 芥子油苷由一个 β-D-硫代葡萄糖基、一个碘酸肟基和一个侧链 R

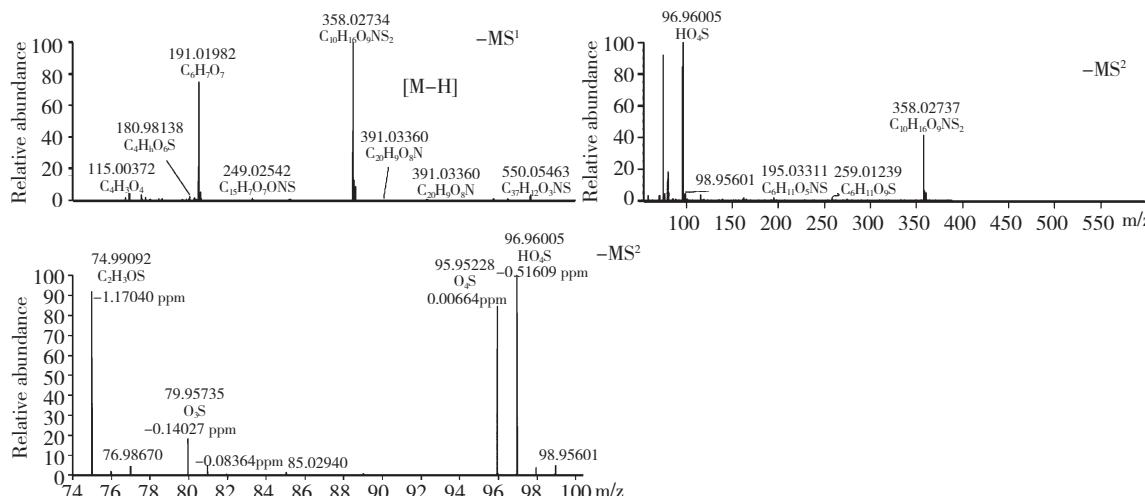


图 1 黑芥子苷的负离子质谱

Fig. 1 Negative ion MS spectra of sinigrin

基团组成,不同的 R 基团侧链形成不同种类的芥子油苷。在碰撞能的作用下,芥子油苷发生裂解得到碎片离子。目前正离子电喷雾模式是分析芥子油苷的常用手段,本实验在负离子模式下分析芥子油苷的质谱特征。黑芥子苷质谱图及低质量端的质谱放大图如图 1 所示。

由图可以看出,负离子模式下可见 $[M-H]^- m/z 358.02734$, 对其进行 MS/MS 裂解分析, 得到 6 个主

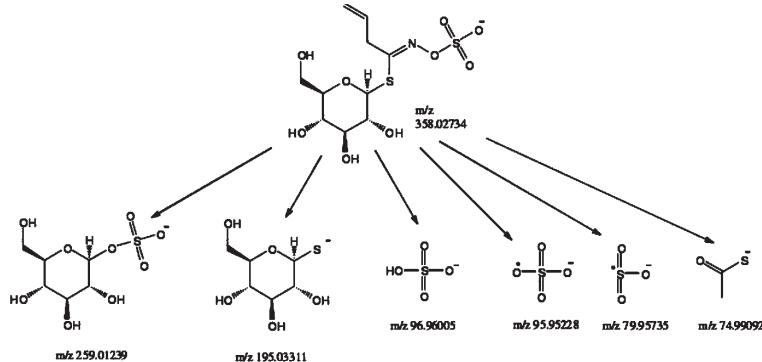


图 2 黑芥子苷负离子模式下质谱裂解特征

Fig. 2 MS^2 fragmentation characteristics of sinigrin under negative ion mode

3.2 样品中化学成分的质谱行为分析

对菥蓂提取物按照上述液相色谱和质谱条件进行 LC-MS 分析, 得到菥蓂提取物在 254 nm 检测波长下的液相色谱图, 及正负离子模式下的质谱总离

要碎片离子 $m/z 259.01239, 195.03311, 96.96005, 95.95228, 79.95735$ 及 74.99092 , 通过 Mass Frontier7.0 软件对黑芥子苷的二级质谱图进行质谱断裂规律分析, 这 6 个主要碎片离子分别对应 $[M-H-C_4H_6NS]^-$ 、 $[M-H-C_4H_5O_4NS]^-$ 、 $[M-H-C_4H_5O_4NS-C_6H_{10}O]^-$ 、 $[M-H-C_4H_5O_4NS-C_6H_{10}O-H]^-$ 和磺酸肟基裂解碎片。其 MS^2 裂解特征如图 2 所示。

流色谱图(TIC), 见图 3。可知样品中的化学成分在 ESI 正负离子模式条件下均具有较好的响应。表 1 列出了各化合物的 MS^2 碎片离子。

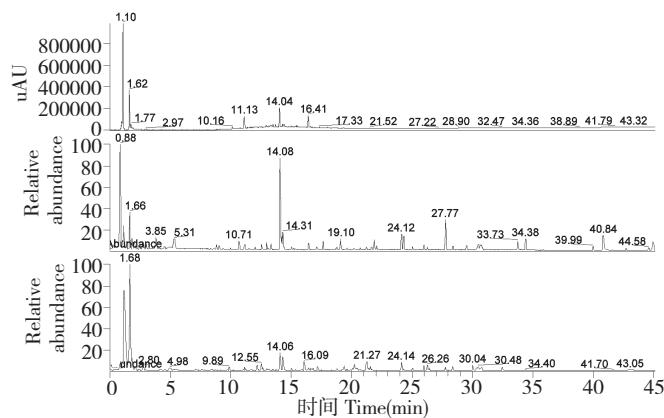


图 3 蒥蓂提取物 HPLC 色谱图及总离子流图

Fig. 3 HPLC and total ion current chromatograms of *T. arvense*

表 1 蒥蓂提取物的化学成分鉴定结果

Table 1 Identification of chemical constituents from *T. arvense*

编号 No.	保留时间 RT	$[M-H]^-$ (m/z)	$[M + NH_4]^+$ (m/z)	$[M + H]^+$ (m/z)	质谱碎片 MS^2 (m/z)	分子式 Formula	化合物 Compound
1	1.15	358.02734			259, 195, 96, 95, 79, 74	$C_{10}H_{17}O_9NS_2$	1-Propenyl glucosinolate

2	1.75	358.02734	259,195,96,95,79,74	C ₁₀ H ₁₇ O ₉ NS ₂	Sinigrin
3	3.15	372.01972	259,195,96,95,79,74	C ₁₁ H ₁₉ O ₉ NS ₂	4-Butenyl glucosinolate
4	4.22	374.01866	259,195,96,95,79,74	C ₁₁ H ₂₁ O ₉ NS ₂	n-Butyl glucosinolate
5	4.98	374.01866	259,195,96,95,79,74	C ₁₁ H ₂₁ O ₉ NS ₂	Isobutyl glucosinolate
6	8.12	400.04964	259,195,96,95,79,74	C ₁₂ H ₁₉ O ₁₀ NS ₂	2-keto-4-Pentenyl glucosinolate
7	8.45	408.04324	259,195,96,95,79,74	C ₁₄ H ₁₉ O ₉ NS ₂	Benzyl-glucosinolate
8	9.37	388.08624	259,195,96,95,79,74	C ₁₂ H ₂₃ O ₉ NS ₂	n-Pentyl glucosinolate
9	9.77	388.08624	259,195,96,95,79,74	C ₁₂ H ₂₃ O ₉ NS ₂	2-Methyl butyl glucosinolate
10	10.17	388.08624	259,195,96,95,79,74	C ₁₂ H ₂₃ O ₉ NS ₂	Isopentyl glucosinolate
11	1.15	133.01428	115,72,71	C ₄ H ₆ O ₅	D-(+)-Malic acid
12	1.61	133.01428	115,72,71	C ₄ H ₆ O ₅	L-(+)-Malic acid
13	1.23	191.01978	129,111,87,85	C ₆ H ₈ O ₇	Citric acid
14	1.68	191.01978	129,111,87,85	C ₆ H ₈ O ₇	Isocitric acid
15	21.25	348.27396	295,277,173,109,67	C ₁₈ H ₃₄ O ₅	Pinellie acid
16	24.12	309.20526	291,273,189,119,81	C ₁₈ H ₂₈ O ₄	Ostopyanic acid
17	25.97	307.18976	289,271,189,159,125,79	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	9,16-Dioxo-10,12, 14-octadecatrienoic acid
18	26.28	313.23691	295,277,259,135,107,81	C ₁₈ H ₃₂ O ₄	9-Octadecenedioic acid
19	28.37	315.25259	297,279,261,109,95,81	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	Octadecanedioic Acid
20	33.73	295.22635	277,295,241,151	C ₁₈ H ₃₀ O ₃	9-oxo-10,12- Octadecadienoic acid
21	34.38	295.22635	277,295,241,151	C ₁₈ H ₃₀ O ₃	13-oxo-9,11- Octadecadienoic acid

3.3 芥子油苷类成分结构鉴定

峰1和峰2保留时间分别为1.15 min和1.75 min,正离子模式下未见准分子离子峰,负离子模式下均可见[M-H]⁻ m/z 358.02734,二者为一对异构体。由一级质谱图拟合元素组成,得分子式为C₁₀H₁₇O₉NS₂。对[M-H]⁻ m/z 358.02734进行MS/MS裂解分析,得到6个主要碎片离子m/z 259.01239、195.03311、96.96005、95.95228、79.95735及74.99092,通过Mass Frontier7.0软件对1、2号峰的二级质谱图进行质谱断裂规律分析,这6个主要碎片离子分别对应[M-H-C₄H₆NS]⁻、[M-H-C₄H₅O₄NS]⁻、[M-H-C₄H₅O₄NS-C₆H₁₀O]⁻、[M-H-C₄H₅O₄NS-C₆H₁₀O-H]⁻和磺酸肟基裂解碎片。通过与对照品的保留时间和离子峰质谱图进行对比分析,并结合参考文献^[7,8]及网络数据库Chemspider,确定峰1和峰2分别为芥子油苷类化合物为1-propanoyl glucosinolate和黑介子苷(Sinigrin)。

峰3~峰10保留时间分别为3.15、4.22、4.98、8.12、9.37、9.77、10.17 min,在负离子模式下,由

级质谱图拟合元素组成,得这些化合物的分子式分别为C₁₁H₁₉O₉NS₂、C₁₁H₂₁O₉NS₂、C₁₁H₂₁O₉NS₂、C₁₂H₁₉O₁₀NS₂、C₁₂H₂₃O₉NS₂、C₁₂H₂₃O₉NS₂。其中化合物4与5为一对异构体,8、9和10为同分异构体。峰3~峰10的MS²均给出与峰1和峰2相同的碎片离子m/z 259.01239、195.03311、96.96005、95.95228、79.95735及74.99092,利用Mass Frontier7.0软件对3~10号峰的二级质谱图进行质谱断裂规律分析,这些碎片离子分别对应[M-H-C₄H₆NS]⁻、[M-H-C₄H₅O₄NS]⁻、[M-H-C₄H₅O₄NS-C₆H₁₀O]⁻、[M-H-C₄H₅O₄NS-C₆H₁₀O-H]⁻和磺酸肟基裂解碎片。通过与对照品的离子峰质谱图进行对比分析,并结合参考文献^[7,8]及网络数据库Chemspider,确定这7个峰分别为4-butetyl glucosinolate, n-butyl glucosinolate, isobutyl glucosinolate, 2-keto-4-pentenyl glucosinolate, benzyl-glucosinolate, n-pentyl glucosinolate, 2-methyl butyl glucosinolate, isopentyl glucosinolate。各化合物的结构式及如表2所示。

表 2 芥子油苷类成分化学结构
Table 2 Chemical structure of glucosinolate

化合物 Compound	芥子油苷类成分化学结构 General chemical structure of glucosinolate	R 侧链 R side-chain structure
1-Propenyl glucosinolate Sinigrin		丙烯基 烯丙基
4-Butenyl glucosinolate		烯丁基
n-Butyl glucosinolate		丁基
Isobutyl glucosinolate		2-丁基
2-keto-4-Pentenyl glucosinolate		2-酮基-4-戊烯基
Benzyl-glucosinolate		苯甲基
n-Pentyl glucosinolate		戊基
2-Methyl butyl glucosinolate		2-甲基丁基
Isopentyl glucosinolate		异戊基

3.4 有机酸类成分结构鉴定

峰 11 和 12 的保留时间分别为 1.15 min 和 1.61 min, 负离子模式下均给出 $[M-H]^- m/z 133.01428$, 二者为一对异构体。由一级质谱图拟合元素组成, 可得分子式为 $C_4H_6O_5$ 。对 $[M-H]^- m/z 133.01408$ 进行 MS/MS 裂解分析, 得到 3 个主要碎片离子 $m/z 115.00362$ 、 72.99298 及 71.01369 , 通过 Mass Frontier7.0 软件对 26、27 号峰的二级质谱图进行质谱断裂规律分析, 这 3 个碎片离子分别对应 $[M-H-H_2O]^-$ 、 $[M-H-C_2H_4O_2]^-$ 及 $[M-H-H_2O-CO_2]^-$ 。结合网络数据库 Chemspider, 确定峰 11 和峰 12 分别为 D-(+)-苹果酸 [D-(+)-Malic acid] 和 L-(-)-苹果酸 [L-(-)-Malic acid]。

峰 13 和 14 的保留时间分别为 1.23 min 和 1.68 min, 负离子模式下均给出 $[M-H]^- m/z 191.01978$, 二者为一对异构体。由一级质谱图拟合元素组成, 可得分子式为 $C_6H_8O_7$ 。对 $[M-H]^- m/z 191.01978$ 进行 MS/MS 裂解分析, 得到 4 个主要碎片离子 $m/z 129.01936$ 、 111.00872 、 87.00872 及 85.02947 , 通过 Mass Frontier7.0 软件分别对 13、14 号峰的二级质谱图进行质谱断裂规律分析, 这 4 个碎片离子分别对应 $[M-H-H_2O-CO_2]^-$ 、 $[M-H-H_2O-CO_2-H_2O]^-$ 及裂解碎片。结合网络数据库 Chemspider, 确定二者分别为柠檬酸 (Citric acid) 和异柠檬酸 (Isocitric acid)。

峰 15 的保留时间为 21.25 min, 正离子模式下可见 $[M+NH_4]^+ m/z 348.27396$ 。由一级质谱图拟合元素组成, 可得分子式 $C_{18}H_{34}O_5$ 。对 $[M+NH_4]^+ m/z 348.27396$ 进行 MS/MS 裂解分析, 得到 5 个主要的碎片离子 $m/z 295.22650$ 、 277.21625 、 173.11734 、 109.10124 及 67.05436 , 通过 Mass Frontier7.0 软件, 对 15 号峰的二级质谱图进行质谱断裂规律分析, 这 5 个碎片离子分别对应 $[M+H-H_2O]^+$ 、 $[M+H-2H_2O]^+$ 及长链裂解碎片。

结合网络数据库 Chemspider, 可知此峰为半夏酸 (Pinellie acid)。

峰 16 的保留时间为 24.12 min, 正离子模式下可见 $[M+H]^+ m/z 309.20526$ 、 $[M+H-H_2O]^+ m/z 291.19537$, 和 $[M+Na]^+ m/z 331.18729$ 。由一级质谱图拟合元素组成, 可得分子式为 $C_{18}H_{28}O_4$ 。对 $[M+H]^+ m/z 309.20526$ 进行 MS/MS 裂解分析, 得到 5 个主要碎片离子 $m/z 291.19537$ 、 273.18478 、 189.11226 、 119.08559 及 81.06992 , 通过 Mass Frontier7.0 软件, 对 16 号峰的二级质谱图进行质谱断裂规律分析, 分别对应 $[M+H-H_2O]^+$ 、 $[M+H-2H_2O]^+$ 及长链裂解碎片。结合网络数据库 Chemspider, 可知此峰为 Ostopanic acid。

峰 17 的保留时间为 25.97 min, 正离子模式下可见 $[M+H]^+ m/z 307.18976$ 、 $[M+H-H_2O]^+ m/z 289.17929$, 和 $[M+Na]^+ m/z 329.17178$ 。由一级质谱图拟合元素组成, 可得分子式为 $C_{18}H_{26}O_4$ 。对 $[M+H]^+ m/z 307.18976$ 进行 MS/MS 裂解分析, 得到 6 个主要碎片离子 $m/z 289.18002$ 、 271.16949 、 189.11243 、 159.08057 、 125.09622 及 79.05431 。通过 Mass Frontier7.0 软件, 对 17 号峰的二级质谱图进行质谱断裂规律分析, 这 6 个碎片离子分别对应 $[M+H-H_2O]^+$ 、 $[M+H-2H_2O]^+$ 及长链裂解碎片。

结合网络数据库 Chemspider, 可知此峰为 9,16-Di-oxo-10,12,14-octadecatrienoic acid。

化合物 18 的保留时间为 26.28 min, 正离子模式下可见 $[M+H]^+ m/z 313.23691$ 、 $[M+H-H_2O]^+ m/z 295.22705$ 和 $[M+Na]^+ m/z 335.21893$ 。由一

级质谱图拟合元素组成,可得分子式为 $C_{18}H_{32}O_4$ 。对 $[M + H]^+ m/z 313.23691$ 进行 MS/MS 裂解分析,得到 6 个主要碎片离子 $m/z 295.22705$ 、 277.21619 、 259.20554 、 135.11687 、 107.08559 及 81.06993 ,通过 Mass Frontier7.0 软件,对 18 号峰的二级质谱图进行质谱断裂规律分析,这 6 个碎片离子分别对应 $[M + H-H_2O]^+$ 、 $[M + H-2H_2O]^+$ 及长链裂解碎片。结合网络数据库 Chemspider,可知此峰为 9-十八烯二酸(9-Octadecenedioic acid)。

化合物 19 的保留时间为 28.37 min,正离子模式下可见 $[M + H]^+ m/z 315.25259$, $[M + H-H_2O]^+ m/z 297.20584$,和 $[M + Na]^+ m/z 337.23456$ 。由一级质谱图拟合元素组成,可得分子式为 $C_{18}H_{34}O_4$ 。对 $[M + H]^+ m/z 315.25259$ 进行 MS/MS 裂解分析,得到 7 个主要碎片离子 $m/z 297.24188$ 、 279.23172 、 261.22174 、 135.11697 、 109.10129 、 95.08560 及 81.06995 ,通过 Mass Frontier7.0 软件,对 19 号峰的二级质谱图进行质谱断裂规律分析,这 7 个碎片离子分别对应 $[M + H-H_2O]^+$ 、 $[M + H-2H_2O]^+$ 、 $[M + H-3H_2O]^+$ 及长链裂解碎片。结合网络数据库 Chemspider,可知此峰为十八烷二酸(Octadecanedioic acid)。

峰 20 和 21 的保留时间分别为 33.73 min 和 34.38 min,正离子模式下均可见 $[M + H]^+ m/z 295.22635$, $[M + H-H_2O]^+ m/z 277.21582$ 和 $[M + Na]^+ m/z 317.20828$,二者为一对异构体。由一级质谱图拟合元素组成,可得分子式为 $C_{18}H_{30}O_3$ 。对 $[M + H]^+ m/z 295.22635$ 进行 MS/MS 裂解分析,分别得到 5 个主要碎片离子 $m/z 277.21616$ 、 259.20587 、 241.19485 、 99.08047 及 71.08560 , $m/z 277.21616$ 、 259.20587 、 241.19485 、 95.04914 及 81.03352 ,通过 Mass Frontier7.0 软件,对 20、21 号峰的二级质谱图进行质谱断裂规律分析,这 5 个碎片离子分别对应 $[M + H-H_2O]^+$ 、 $[M + H-2H_2O]^+$ 、 $[M + H-3H_2O]^+$ 及长链裂解碎片。结合网络数据库 Chemspider,可知分别为 9-oxo-10,12-octadecadienoic acid 和 13-oxo-9,11-octadecadienoic acid。

4 讨论

天然产物成分复杂,传统的分离分析方法步骤繁琐且耗时费力,液质联用技术将液相色谱的高效分离性能和质谱的强大定性功能相结合,通过 LC-

MS 分析给出准分子离子峰,得到化合物相应的相对分子质量信息。ESI-MSⁿ 能够得到化合物的多级裂解质谱,为化合物的结构解析提供丰富的信息。台式 Orbitrap 高分辨质谱 Q-Exactive 与其它常见的液相高分辨质谱联用仪相比,分辨率更高,质量稳定性更好,在复杂基质的分析中灵敏度更高,速度更快,在缺少标准品的情况下也可进行方法优化与成分分析,非常适合于对未知物的扫描和定量,对菥蓂未知成分的研究奠定了基础。

藏药菥蓂药用价值高,应用广泛,对其化学成分的研究也有一定的进展,但液质联用分析领域仍为空白。因此,在前人研究的基础上,本实验首次采用液质联用技术,对菥蓂提取物的化学成分进行分析研究。利用 Q-Exaetiv 四极杆静电场轨道阱高分辨质谱,探讨样品在电喷雾电离模式下的裂解情况,并对所得碎片数据进行结构解析,共鉴定出了 10 种芥子油苷类成分和 11 种有机酸类成分。芥子油苷类化合物除黑芥子苷外,其他成分均为首次从该植物中分析鉴定出。

本研究建立了菥蓂提取物中复杂成分的快速、准确的 LC-MSⁿ 分析方法,能够同时实现多组分的良好分离并提供各峰的组成和结构信息,在菥蓂药效物质基础研究及其作用机制研究方面具有非常广阔的应用前景。首次阐明了菥蓂提取物中的主要芥子油苷类及有机酸类成分的结构,为菥蓂的药效物质基础研究提供了科学依据。

参考文献

- 1 China flora Editorial Committee, Chinese Academy of Sciences(中国科学院中国植物志编辑委员会). Flora of China(52) 中国植物志(52 卷). Beijing: Science Press, 1999: 79-84.
- 2 Luo P(罗鹏), Zhang ZQ(张兆清), Yang Y(杨毅), et al. Study and utilization of the cruciferous oil plant resource of the grassland of west Sichuan. *J Nat Res*(自然资源学报), 1993, 8:281-285.
- 3 Tu J(涂杰), Zhang XS(张新申), Luo X(罗霞), et al. Study on the chemical constituents of the essential oil in *Thlaspi arvense* L. *Chem Res Appl* (化学研究与应用), 2006, 18:1340-1342.
- 4 Pang S(庞赛), Wang LS(王立升), Shi X(史新), et al. Isolation and purification of isovitexin and HPLC fingerprint of *Thlaspi arvense* Linn. *Guangdong Agric Sci*(广东农业科学), 2012, 01:105-106.

(下转第 49 页)