

骆驼蓬碱和去氢骆驼蓬碱的质谱裂解途径研究

张洪亮^{1,2} 谭 鹏¹ 郭瑞光¹ 罗玲娟² 韩 静¹ 王春国¹ 邓昕祺¹ 刘永刚¹

(1 北京中医药大学中药学院, 北京, 100102; 2 新疆医科大学中医院, 乌鲁木齐, 830028)

摘要 目的: 研究去氢骆驼蓬碱和骆驼蓬碱的质谱裂解机制。方法: 两者用 HPLC 进行分离后, 在正离子模式下, 得到去氢骆驼蓬碱和骆驼蓬碱的质谱图。结果: 解析了去氢骆驼蓬碱和骆驼蓬碱多级质谱碎片, 主要发生 RDA 裂解、 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{OH}$ 等自由基丢失, 吡啶环稳定。结论: 本研究丰富了去氢骆驼蓬碱和骆驼蓬碱的质谱裂解机制, 为 β -吡啶类生物碱的成分研究提供依据。

关键词 骆驼蓬碱; ESI-MS/MS; 裂解途径; 去氢骆驼蓬碱

The ESI/MS Study on the Fragmentation Pathways of the Harmaline and Harmine

Zhang Hongliang^{1,2}, Tan Peng¹, Wu Ruiguang¹, Luo Lingjuan², Han Jing¹, Wang Chunguo¹, Deng Xinqi¹, Liu Yonggang¹

(1 Beijing University of Traditional Chinese Medicine, Beijing, Post code: 100102; 2 Xinjiang Medical University, Urumqi, Post code: 830011)

Abstract Objective: To study the fragmentation pathways of harmaline and harmine by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MSn). **Methods:** Harmaline and harmine were analyzed by ESI-MSn in positive ion mode. The first and multi-stage mass spectrum diagrams were obtained. **Results:** To analyze mass spectrometry fragments of the harmaline and harmine, under the positive mode, RDA decomposition occurred mainly, and $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$ were lost. **Conclusion:** The results enriched the mass spectrum decomposition, and provided the basis for the chemical constituents research of β -carboline alkaloid.

Key Words Harmaline; ESI-MS/MS; Fragmentation pathways; Harmine

doi:10.3969/j.issn.1673-7202.2013.01.034

骆驼蓬为蒺藜科植物骆驼蓬 (*Peganum harmala* L.) 及多裂骆驼蓬 [*Peganum multisectum* (Maxim.) Bo-br.] 的全草^[1]。具有止咳平喘, 祛风湿, 消肿毒之功效, 其研究及临床应用已有 20 多年历史^[2]。骆驼蓬主要成分为生物碱类, 而骆驼蓬碱和去氢骆驼蓬碱为其主要生物碱^[3-4], 它们属于 β -吡啶类生物碱, 结构式见图 1。ESI-MS 作为一种软电离方法, 已成为研究物质结构与生物分子间弱相互作用的重要手段并得到广泛的应用^[5-6]。我们采用电喷雾质谱仪, 优化参数对去氢骆驼蓬碱和骆驼蓬碱的裂解机制进行了研究, 对其碎片进行解析, 总结其裂解规律, 丰富去氢骆驼蓬碱和骆驼蓬碱的质谱数据, 以期为 β -吡啶类生物碱的结构鉴定提供可靠的依据。

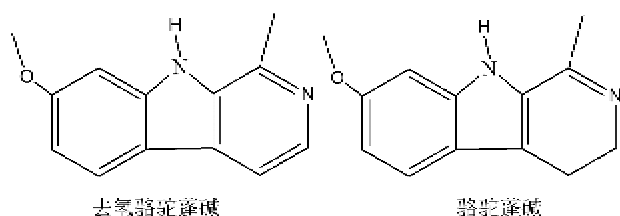


图 1 去氢骆驼蓬碱和骆驼蓬碱的结构式

1 试验部分

1.1 主要仪器与装置 美国 Thermo 公司生产的 TSQ

Quantum Access Max 液相质谱联用仪, ESI 源, 三重四极杆分析器, Xcalibur 工作站, 骆驼蓬碱和去氢骆驼蓬碱由实验室自制 (经 HPLC 检测, 含量 > 98%), 甲醇 (色谱纯, 美国 Fisher 公司), 水为双蒸水并经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤。

1.2 HPLC 色谱条件 流动相为 0.1% 的三乙胺溶液: 乙腈 = (38: 62); 以 0.8 mL/min 的流速进行梯度洗脱。其色谱图见图 2。

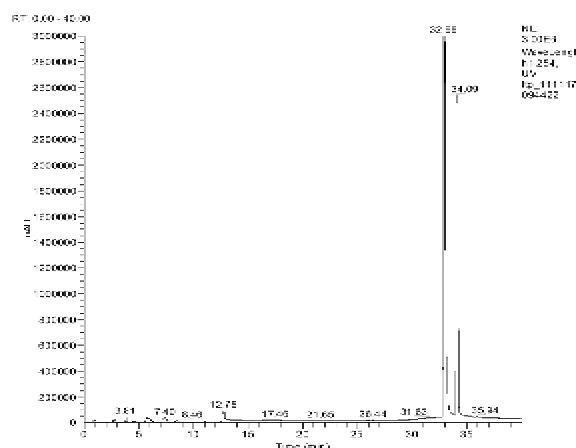


图 2 去氢骆驼蓬碱和骆驼蓬碱的 HPLC 图

1.3 质谱条件 对骆驼蓬碱的质谱条件进行了优化处理。其质谱条件如下。检测方式: 正; 干燥气流速:

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 30901959)

通信作者: 刘永刚, 副教授, E-mail: liuyg0228@163.com

40 L · min⁻¹;雾化室压强:40psi;雾化温度:320℃。毛细管电压:2 000eV;扫描范围:100~1 000u。其总离子流图见图3,骆驼蓬碱的质谱图见图4,去氢骆驼蓬碱的质谱图见图5。

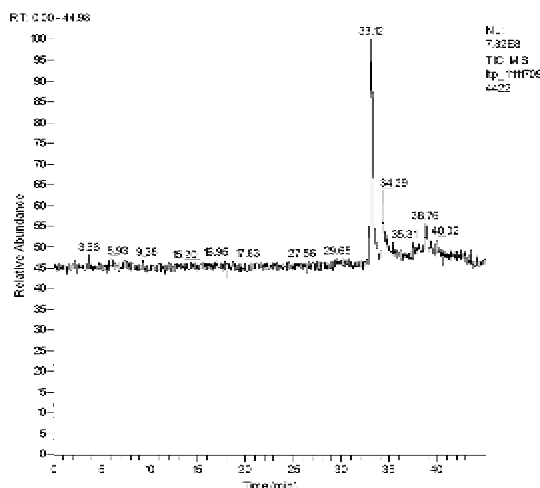


图3 去氢骆驼蓬碱和骆驼蓬碱的总离子流图

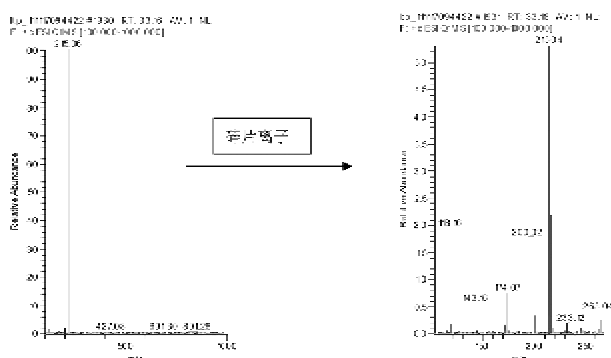


图4 骆驼蓬碱质谱及其碎片离子

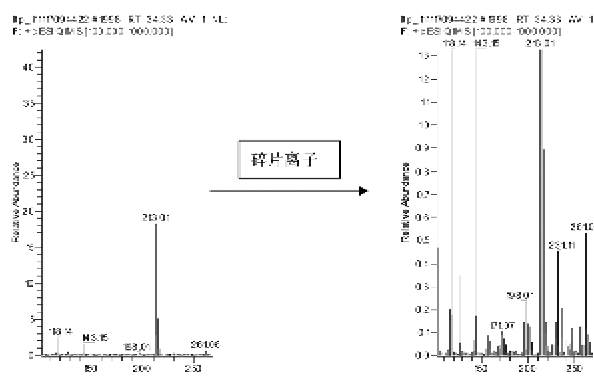


图5 去氢骆驼蓬碱质谱及其碎片离子

2 方法与结果

2.1 正离子下的骆驼蓬碱裂解途径 在正离子模式下,准分子离子为215.04,为[M+H]⁺的离子,选中母离子对其进行碰撞诱导解离(Collision Induced dissociation)分析,得到一系列碎片离子200.02,174.07,143.16,118.14。通过分析其碎片离子。推测在正离子模式下,骆驼蓬碱可能的裂解途径如图6所示。

2.2 正离子下的去氢骆驼蓬碱裂解途径 在正离子模式下,准分子离子为213.01,为[M+H]⁺的离子,选中母离子对其进行碰撞诱导解离(Collision Induced dissociation)分析,得到一系列碎片离子198.01,171.07,143.15,118.14。该化合物的质谱裂解途径与骆驼蓬碱一致。

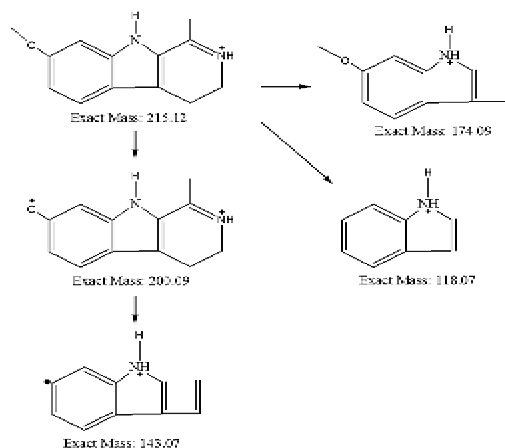


图6 正离子模式下骆驼蓬碱的裂解机理

3 讨论

虽然骆驼蓬碱和去氢骆驼蓬碱是首次报道的β-咔啉类生物碱,但关于β-非啉类生物碱的质谱裂解机制的报道较少,以前文献报道主要为电子轰击源(electron ionization, EI)谱。而我们在实验过程中发现,ESI-MS与EI-MS谱有较大的不同,因此,选择用骆驼蓬碱和去氢骆驼蓬碱为代表产物研究β-非啉类生物碱的质谱裂解机制具有较大的研究意义。

骆驼蓬碱和去氢骆驼蓬碱极性相近,我们在参考文献的基础上^[7]采用了新的流动相对两者进行了很好的分离,这为骆驼蓬药材和含有骆驼蓬药材的制剂的质量标准的建立提供了数据支持。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国卫生部药品标准维吾尔药分册[S]. 乌鲁木齐:新疆科技卫生出版社,1998:801.
- [2] 李春杰,刘德毅,买买提依力,等. 骆驼蓬抗癌化学成分分离鉴定和药理实验研究[J]. 新疆医学院学报,1987,10(1):27.
- [3] The Merck Index[S]. USA,1977:601.
- [4] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 下册. 上海:上海科学技术出版社,1977:1757.
- [5] Scalbert, A., Brennan, L., Feihn, O., et al. Mass - spectrometry - Based Metabolomics and Recommendations for Future Progress with Particular Focus on nutrition Research[J]. Metabolomics,2009,5:435 - 458.
- [6] BAO Yi, SONG Feng - rui, LIU Zhi - qiang, LIU Shu - ying, YIN Jun. Analysis on Hydrolyzation of Aconitum Diester Diterpenoid Alkaloids by Electrospray Ionization Mass Spectrometry[J]. JOURNAL OF CHINESE MASS SPECTROMETRY SOCIETY,2009,30(1):5.
- [7] 王长虹,刘平,林伊梅. 反相高效液相色谱法测定骆驼蓬总碱片中去氢骆驼蓬碱和骆驼蓬碱的含量[J]. 中国中医药药理学杂志,2002,22(3):139 - 141.

(2012-08-30 收稿)