

使用LCMS-IT-TOF串联质谱 鉴别菊花中的黄酮类成分

No.LCMS-IT-TOF-002

摘要：菊花为菊科植物菊花（*Chrysanthemum morifolium* Ramat）的干燥头状花序，为常用中药，具有疏风、清热、明目、解毒的功效。目前，菊花化学成分的研究主要集中于挥发油、黄酮类、氨基酸、微量元素和绿原酸等成分。本实验采用LCMS-IT-TOF对川菊中的黄酮类成分进行分析。

关键词：川菊 黄酮 成分鉴定 离子阱飞行时间串联质谱 LCMS-IT-TOF

实验方法

对多个黄酮对照品，包括木犀草素、芹菜素、金合欢素、槲皮素、山奈酚、橙皮苷、柚皮苷进行多级质谱研究，获得其裂解规律，作为实际样品分析过程中化合物鉴别的质谱依据。

在冰浴中使用甲醇超声提取川菊样品。川菊提取物过滤后使用LCMS-IT-TOF系统直接进行液质联用分析。

1、HPLC条件

色谱柱：YMC C18 column (150 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm) 串联Diamonsil™ C18 column (250 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm)

检测波长范围：190–400nm；柱温：40℃；流速：0.8 mL/min；进样量：10 μL

洗脱条件：A 水+0.02%甲酸；B 乙腈+0.02%甲酸；梯度 0–15min 12%B–20%B；15–55min 20%B–21%B；55–60min 21%B–25%B；60–80min 25%B–34%B；80–100min 34%B–40%B；100–110min 40%B–60%B；110–120min 60%B–100%B。

2、MS条件

离子化模式：ESI源；分析模式：正离子模式；雾化气流速：1.5L/min；CDL温度：200℃；加热模块温度：200℃；检测器电压：1.70kV；碰撞能量：20%–50%；扫描范围：m/z200–1000；质量数校准方法：自动调谐优化质谱条件，外标法校正质量数。

实验结果

对多个黄酮对照品，包括木犀草素、芹菜素、金合欢素、槲皮素、山奈酚、橙皮苷、柚皮苷进行多级质谱研究，获得其裂解规律，作为实际样品分析过程中化合物鉴别的质谱依据。

在冰浴中使用甲醇超声提取川菊样品。川菊提取物过滤后使用LCMS-IT-TOF系统直接进行液质联用分析。

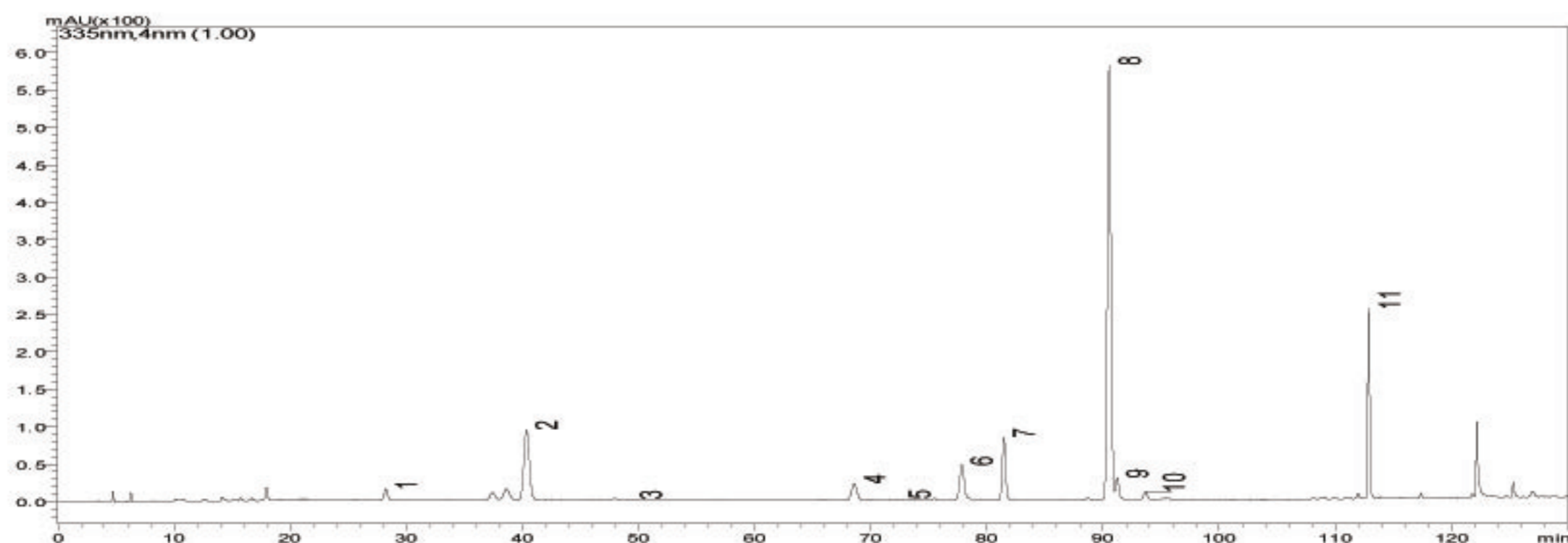
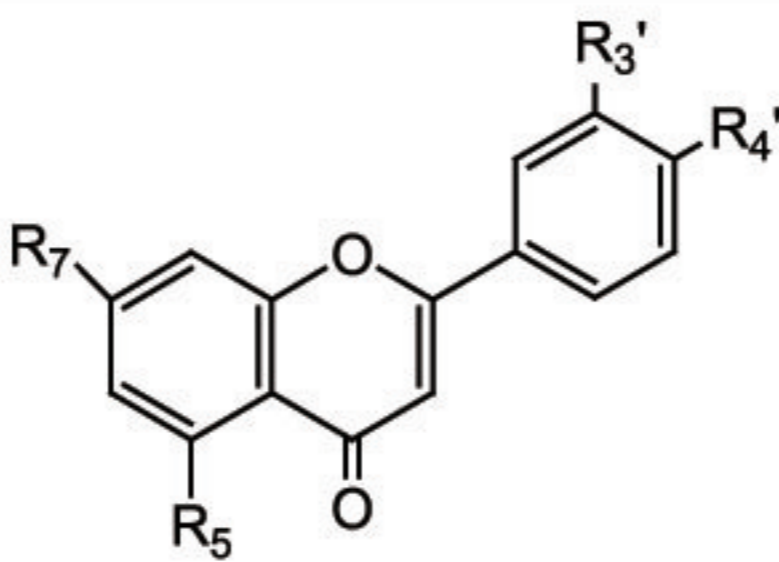


图1 川菊提取物335nm液相色谱图

根据多级质谱数据、UV信息并综合以往报道的文献,在川菊中共鉴别了11种黄酮类物质,包括木犀草素、木犀草素-7-O-葡萄糖苷、5,7,4'-三羟基黄酮、5,7,4'-三羟基黄酮-7-O-葡萄糖苷、5,7,4'-三羟基黄酮-7-O-丙二酰基葡萄糖苷、香叶木素、香叶木素-7-O-葡萄糖苷、香叶木素-7-O-丙二酰基葡萄糖苷、金合欢素、金合欢素-7-O-葡萄糖苷和金合欢素-7-O-丙二酰基葡萄糖苷。其中,3个丙二酰基葡萄糖苷黄酮,为首次在菊花中发现。表1显示了鉴别得到的黄酮类化合物结构。

表1 川菊中鉴别得到的黄酮类成分

						
中文名	英文名	R ₅	R ₇	R _{3'}	R _{4'}	MW(Da)
木犀草素类	Luteolin type					
木犀草素	Luteolin	OH	OH	OH	OH	286.0447
木犀草素-7-O-葡萄糖苷	Luteolin-7-O-glucoside	OH	O-glucose	OH	OH	448.1006
5,7,4'-三羟基黄酮类	Apigenin type					
5,7,4'-三羟基黄酮	Apigenin	OH	OH	H	OH	270.0528
5,7,4'-三羟基黄酮-7-O-葡萄糖苷	Apigenin-7-O-glucoside	OH	O-glucose	H	OH	432.1056
5,7,4'-三羟基黄酮-7-O-丙二酰基葡萄糖苷	Apigenin-7-O-(Malonyl)glucoside	OH	O-(Malonyl)glucose	H	OH	518.1060
香叶木素	Diosmetin	OH	OH	OH	OCH ₃	300.0634
香叶木素-7-O-葡萄糖苷	Diosmetin-7-O-glucoside	OH	O-glucose	OH	OCH ₃	462.1162
香叶木素-7-O-丙二酰基葡萄糖苷	Diosmetin-7-O-(Malonyl)glucoside	OH	O-(Malonyl)glucose	OH	OCH ₃	548.1166
金合欢素类	Acacetin type					
金合欢素	Acacetin	OH	OH	H	OCH ₃	284.0658
金合欢素-7-O-葡萄糖苷	Acacetin-7-O-glucoside	OH	O-glucose	H	OCH ₃	446.1213
金合欢素-7-O-丙二酰基葡萄糖苷	Acacetin-7-O-(Malonyl)glucoside	OH	O-(Malonyl)glucose	H	OCH ₃	532.1217

研究意义

不同产地、不同加工炮制方法的药用品种菊花,其化学成分种类及含量存在较大差异,加强对菊花化学成分的研究,有利于控制、保证药材质量。

液相色谱质谱联用技术是一种快速准确分析复杂中药体系的方法。高分辨、高精度多级质谱的应用为化合物的鉴别提供更加可靠的依据。