

# 基于UPLC-Q-TOF-MS的柑普茶外果皮、 鲜陈皮和鲜砂糖橘皮的全成分对比分析\*

张琪, 胡安琪, 范倩, 陈胜, 肖细姬, 张翠仙

广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510006

**摘要:** 柑普茶是由新会陈皮和云南普洱结合晒制而成的一种新型茶, 兼具新会陈皮与普洱茶的功效, 风味独特, 为上好的保健养生佳品。茶作为人们日常主要饮品, 以热水冲泡为主。为全面分析柑普茶外皮 (PGT) 与鲜新会陈皮 (CRC)、鲜砂糖橘皮 (CT) 水溶性成分是否存在差异, 本研究通过超高效液相色谱结合四级杆飞行时间质谱 (UPLC-Q-TOF-MS) 分析方法对三者水溶性物质成分进行全成分分析, 以期从整体角度了解三者水溶性成分的差异。从 PGT、CRC 和 CT 中依次鉴定 47、72 和 56 个化学成分, 结构类型涉及黄酮类 (44 个、63 个、50 个)、柠檬苦素类 (PGT 中 1 个、后二者均 4 个)、生物碱类 (1 个、2 个、1 个)、香豆素类 (仅 CRC 中 2 个) 和环肽类成分 (各 1 个)。该研究丰富了柑普茶外果皮与广陈皮的化学成分, 并为柑普茶药用价值和保健功效的进一步开发提供了化学物质基础。

**关键词:** 柑普茶; 新会陈皮; 砂糖橘皮; 成分分析; UPLC-Q-TOF-MS

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579 (2021) 06-0128-14

## Comprehensive chemical analysis of peels of Ganpu Tea, *Citrus reticulata* cv. *Chachiensis* and *Citrus tachibana* based on UPLC-Q-TOF-MS

ZHANG Qi, HU Anqi, FAN Qian, CHEN Sheng, XIAO Xiji, ZHANG Cuixian

School of Pharmaceutical Sciences, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

**Abstract:** Ganpu Tea is black tea, and made of Citri Reticulatae Pericarpium and Pu'er Tea. It not only has a unique flavor and taste, but also has the effects of Pericarpium Citri Reticulatae and Pu'er Tea. It is a superior healthful product. Tea, as the main drinking in the daily life, was mainly brewed with water. In order to comprehensively analyzed the water-soluble constituents of peel of Ganpu Tea (PGT), *Citrus reticulata* cv. *Chachiensis* (CRC), and *Citrus tachibana* (CT), the water extracts of PGT, CRC, and CT were detected by Ultra High Performance Liquid Chromatography combined with four pole time of flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS). 47, 72 and 56 chemical components were identified from PGT, CRC and CT, respectively, including flavonoids (44, 63, 50), limonoids (1, 4, 4), alkaloids (1, 2, 1), coumarins (2 only in CRC) and cyclic peptide (each 1). All results together enriched the chemical constituents of Ganpu Tea and Citri Reticulatae Pericarpium, and provided effective chemical information to further study the medicinal value and health care effect of Ganpu Tea.

**Key words:** Ganpu Tea; peel of *Citrus reticulata* cv. *Chachiensis*; peel of *Citrus tachibana*; component analysis; UPLC-Q-TOF-MS

\* 收稿日期: 2020-08-07

录用日期: 2020-10-11

网络首发日期: 2021-04-22

基金项目: 广州中医药大学“高水平大学建设”项目 (No. 81); 广州中医药大学“薪火计划”项目 (XH20170110)

作者简介: 张琪 (1991年生), 女; 研究方向: 中药及其复方药效物质基础研究; E-mail: 021329@gzucm.edu.cn

通信作者: 张翠仙 (1975年生), 女; 研究方向: 天然药物化学; E-mail: zhangcuixian@gzucm.edu.cn

柑普茶是将云南普洱茶填入新鲜新会柑中,然后经低温烘干收缩贮存而成的一种新型茶品。因其味醇甘香,口感甚佳,得到众多爱茶人士的青睐<sup>[1-2]</sup>。同时其兼具新会陈皮和云南普洱茶的功效<sup>[3]</sup>,具有保健养生的作用。新会陈皮作为国家地理标志产品,拥有几百年的使用历史<sup>[4-5]</sup>。陈皮有广泛的药理活性<sup>[6]</sup>,最被人们熟知的就是理肺健脾、化痰生津的功效<sup>[7]</sup>,一般被用来治疗咳嗽多痰、滞食和消化不良等疾病<sup>[8]</sup>。但随着对陈皮研究的逐渐深入,人们发现陈皮还具有防止心血管疾病<sup>[9-11]</sup>、抗血小板聚集<sup>[12]</sup>、抗衰老和抗氧化作用<sup>[13]</sup>。近年来随着大家养生保健意识的加强,柑普茶更是深受人们喜爱。但柑普茶作为茶品,多以煎煮冲泡为主,尽管目前关于柑普茶溶出成分已有一些报道,但大多围绕陈皮中橙皮苷、挥发性成分或黄酮类成分展开<sup>[1,14-15]</sup>。该研究旨在对陈皮的水溶性化学成分进行综合分析,以期从整体的角度为后续柑普茶全成分研究提供理论数据支持。

## 1 仪器与材料

TripleTOF™ 5600+型三重四级杆飞行时间质谱(美国AB SCIEX公司)。超高效液相系统:LC-30AD高效液相色谱仪、SIL-30AC自动进样器(日本Shimadzu公司);煎煮锅(广州文新电器有限公司);Milli-Q超纯水系统(美国Millipore公司);卢湘仪DD-5M低速离心机(上海卢湘仪离心机仪器有限公司);Sartorius赛多利斯十万分之一天平(季尔国际贸易有限公司)。甲醇(色谱纯,德国Merck公司),超纯水(广州中医药大学中药学院实验平台自制),乙腈(色谱纯,德国默克Merck公司)。柑普茶为市售新会产柑普茶(批号2016-1,3年品)和鲜新会陈皮(批号2019-X1)均购自广州靳宝堂茶叶有限公司,鲜砂糖橘皮(购自市场,批号2019-1)。

## 2 方法与结果

### 2.1 实验条件

**2.1.1 色谱条件** ACE C<sub>18</sub>色谱柱(150 mm×2.1 mm, 3 μm);流动相:φ=0.1%甲酸水溶液(A)-乙腈(B);梯度洗脱:0~2.5 min, 90%~70% A;2.5~11.5 min, 70%~10% A;11.5~16 min, 0% A;PDA全波长扫

描;柱温30℃;体积流量0.7 mL/min;进样量4 μL。

**2.1.2 质谱条件** 采用电喷雾离子化源(ESI),采用正离子扫描模式,扫描范围 $m/z$  100~1 500,用脑啡肽作校正液,进行实时校正。正离子模式离子喷雾电压(ISVF):+5 500 eV;涡轮喷雾温度(TEM):550℃;气帘气压力(GUR):35 psi;雾化气(Gas1):55 psi;辅助气(Gas2):55 psi;解簇电位(DP):100 V;碰撞能量(CE):30 eV;碰撞能散布(CES):15 eV;离子释放延迟(IRD):67 eV;离子释放宽度(IRW):25 eV;一级质谱母离子扫描范围100~1 500;IDA设置响应值超过100 cps的8个最高峰进行二级质谱扫描,子离子扫描范围:100~1 500。

### 2.2 供试品溶液的配制

分别取适量干燥的柑普茶外果皮药材(PGT)、鲜新会陈皮(CRC)和鲜砂糖橘皮(CT),粉碎后过2号筛。精密称定3种样品粉末各15.0 g置于圆底烧瓶中,加入蒸馏水1 500 mL并加热回流提取5 h,静置冷却后用双层纱布过滤,再浓缩并配置成10 mg/mL的样品溶液。取1 mL溶液过0.45 μm微孔滤膜,取续滤液作为供试品溶液备用,等待进行LC-MS检测。

### 2.3 数据分析

**2.3.1 数据库建立** 使用Peak View™软件(版本1.2, AB SCIEX)对陈皮中水溶性成分进行定性鉴别。首先,通过检索相关文献和化学数据库网站(CNKI、Chemspider、Web of Science、PubMed和SciFinder等),建立了一个属于陈皮的化合物数据库,包括名称、分子式和化学结构式文件。

**2.3.2 数据分析** 将数据库导入到Peak View™软件的XIC Manager模块对目标化合物进行峰提取和匹配。提取参数设置如下: XIC intensity > 50 counts, S/N > 10, isotope ratio% difference < 20, mass error < 10×10<sup>-6</sup>。经计算筛选后,软件将各化合物的实测数据与软件理论的数据进行匹配,将匹配度大于75%且质谱碎片裂解过程合理的结果作为陈皮中最终鉴别出来的化合物。

## 3 结果与结论

将供试品溶液按2.1项下检测条件注入UPLC-Q-TOF-MS系统进行分析,得到PGT、CRC和CT提取物正离子模式下的基峰图(图1)。对CRC的目标化合物色谱峰进行提取和匹配,共有94个色谱峰具有较完备的质谱数据。通过与相关参考文

献 MS<sup>2</sup> 数据进行比对, 并结合质谱碎片离子信息及根据其推导出的质谱裂解规律, 对图谱 PGT 中 47 个、CRC 中 72 个和 CT 中 56 个色谱峰的化学结构进行鉴定。鉴定结果为黄酮类 (PGT: 44 个、CRC: 63 个、CT: 50 个)、柠檬苦素类 (PGT: 1 个、后二者均 4 个)、香豆素类 (仅 CRC: 2 个)、生物碱类 (PGT: 1 个、CRC: 2 个、CT: 1 个) 及环肽类化合物 (均 1 个) (见表 1)。三者差异性成分主要体现在多甲氧基黄酮类成分和香豆素类成分上。

### 3.1 黄酮(苷)类成分鉴定

PGT 的水提液中共鉴定到 44 个黄酮类成分, 包括 4 个黄酮苷类和 40 个多甲氧基黄酮类成分; CRC 的水提液中共鉴定到 63 个黄酮类成分, 包括 17 个黄酮苷类与 46 个多甲氧基黄酮类成分, 其中黄酮苷类成分含量相对较高, 而多甲氧基黄酮类成分的化学结构更多样。CT 中则鉴定 50 个黄酮类成分包括 33 个多甲氧基黄酮类成分和 17 个黄酮苷类成分。而 CRC 和 CT 二者鉴定的黄酮苷类化合物主要为氧苷和碳苷两大类, 且一般链接 1~2 个糖基。黄酮氧苷类化合物包括 1 个 7 位单糖基黄酮氧苷类 (16)、8 个双糖基黄酮氧苷类化合物 (7、8、9、12、13、20、22 和 27), 而黄酮碳苷类化合物则包括 2 个单糖黄酮碳苷类 (11 和 19) 与 4 个双糖黄酮碳苷类化合物 (2、5、6 和 10)。以橙皮苷 (Hesperidin 13) 与 Lucenin-2 (2) 为例分别阐述黄酮氧苷和黄酮碳苷类化合物的裂解途径。

化合物 13 为典型的 7 位黄酮氧苷类化合物, 在正离子模式下的准分子离子峰为  $[M+H]^+ m/z$  611.197 6, 分子式  $C_{28}H_{34}O_{15}$ 。MS<sup>2</sup> 图谱中出现糖苷键断裂产生的标志性碎片离子峰  $[M+H-Rha]^+ m/z$  465.138 6 (图 2-Y 裂解, 即脱去糖基而保留羟基),  $[M+H-Rha-O]^+ m/z$  449.144 4 (图 2-Z 裂解, 即同时脱去糖基和羟基) 与  $[M+H-Rha-Glc]^+ m/z$  303.085 7。由此可推断该化合物为双糖黄酮氧苷类化合物。MS<sup>2</sup> 图谱中的碎片离子峰  $[M+H-Rha-O-18]^+ m/z$  431.134 0 与  $[M+H-Rha-O-54]^+ m/z$  395.112 5 推测为  $[M+H-Rha-O]^+$  碎片离子峰进一步裂解丢失  $H_2O$  (18) 所产生的。此外, MS<sup>2</sup> 图谱中还存在大量由于黄酮苷元母核 C 环 1, 3 键发生 RDA 裂解产生的  $^{1,3}A$  碎片离子峰  $[M+H-Rha-C_9H_{10}O_2]^+ m/z$  315.086 0,  $[M+H-Rha-Glc-C_9H_{10}O_2]^+ m/z$  153.017 8 等及其后续连续丢失  $H_2O$  (18) 所产生

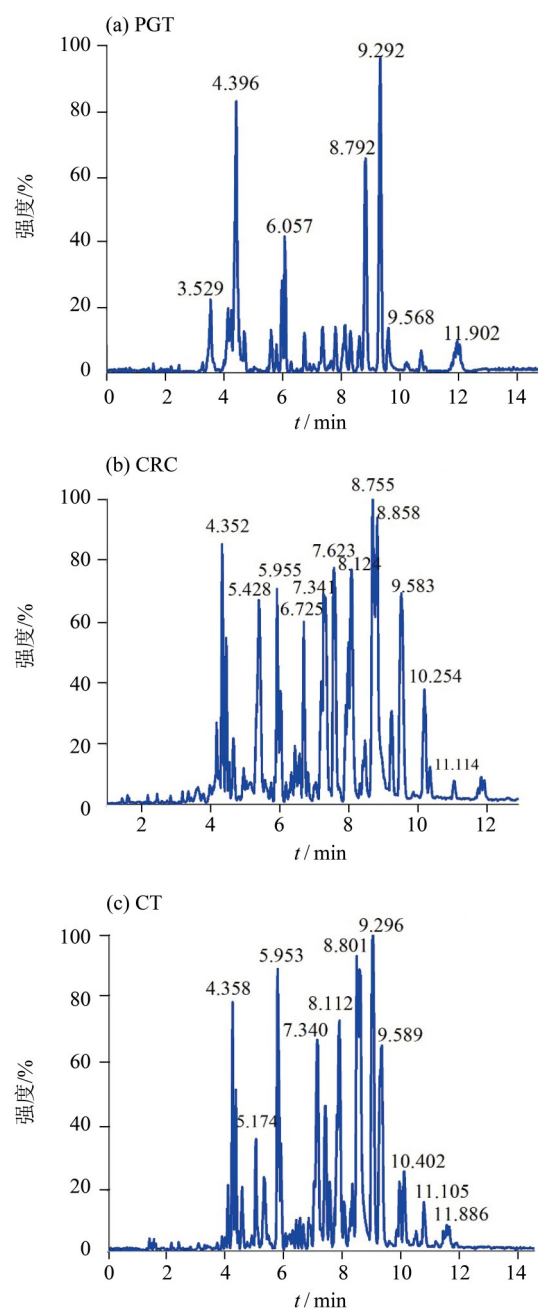


图 1 PGT、CRC 和 CT 提取物在正离子模式下的基峰图  
Fig. 1 Base Peak Chromatogram (BPC) of extracts of PGT, CRC and CT in positive ion mode

的碎片离子峰  $[M+H-Rha-O-C_9H_{10}O_2-H_2O]^+ m/z$  281.065 8、 $[M+H-Rha-O-C_9H_{10}O_2-2H_2O]^+ m/z$  263.054 8 和  $[M+H-Rha-O-C_9H_{10}O_2-3H_2O]^+ m/z$  245.044 1 等进一步证明 13 推断无误。碎片离子信息与文献 [16-18] 研究一致, 推断其为橙皮苷 (图 2)。

表1 PGT、CRC和CT的UPLC-Q-TOF-MS化学成分分析<sup>1)</sup>  
Table 1 Chemical Constituents of PGT, CRC and CT by UPLC-Q-TOF-MS

峰号	$t_R$ /min	分子式	测定值 ( $m/z[M+H]^+$ )	二级质谱数据		名称	PGT	CRC	CT		
				测定值 ( $m/z[M+H]^+$ )	相对强度						
1	1.358	$C_{11}H_6O_4$	203.035 0	143.055 4		Bergaptol	—	+	—		
2	3.106	$C_{27}H_{30}O_{16}$	611.161 6	593.156 4,	575.142 2,	557.128 3,	539.119 1,	521.109 1,	+	+	
				497.110 3,	491.107 9,	473.107 8,	455.097 4,	437.086 3,			419.074 0,
3	3.201	$C_{10}H_{13}NO_3$	196.096 6	176.069 0,	150.066 6,	135.069 6,	121.066 8,	108.044 8	+	+	—
4	3.329	$C_9H_{13}NO_2$	168.101 8	150.092 3,	135.069 4,	121.065 1,	109.065 5		—	+	+
5	3.475	$C_{28}H_{32}O_{16}$	625.176 7	607.170 4,	589.157 5,	571.145 5,	553.136 1,	529.136 2,	+	+	
				511.123 7,	487.122 8,	439.103 5,	433.091 0,	421.093 5,			409.092 2,
6	3.634	$C_{27}H_{30}O_{15}$	595.166 5	559.148 5,	541.140 9,	523.124 3,	499.127 6,	481.107 5,	±	+	+
				439.105 8,	421.092 0,	403.083 9,	355.083 9,	337.070 3,			
7	4.098	$C_{27}H_{30}O_{15}$	595.166 5	449.107 7,	313.070 1,	287.054 5			+	+	+
8	4.101	$C_{27}H_{30}O_{16}$	611.205 4	303.050 2,	257.045 6				+	+	+
9	4.132	$C_{27}H_{32}O_{15}$	597.181 0	465.128 4,	447.118 2,	429.107 6,	289.070 4,	195.029 6,	±	+	+
				153.018 7							
10	4.373	$C_{28}H_{32}O_{16}$	625.176 7	477.122 5,	463.125 6,	427.108 7,	409.089 7,	367.081 2,	±	+	+
				137.039 0							
11	4.391	$C_{22}H_{22}O_{11}$	463.123 9	445.112 5,	427.103 7,	409.092 3,	391.082 3,	379.080 8,	+	+	+
				367.081 4,	353.101 8,	343.080 9,	313.069 6				
12	4.495	$C_{28}H_{32}O_{15}$	609.181 8	463.123 3,	301.070 3,	286.047 9,	258.052 3		—	+	+
13	4.691	$C_{28}H_{34}O_{15}$	611.197 6	465.138 6,	449.144 4,	431.134 7,	395.112 5,	315.086 0,	+	+	+
				303.085 7,	281.065 8,	263.054 8,	245.044 1,	153.017 8			

续表

峰号	$t_R/\text{min}$	分子式	测定值 ( $m/z[M+H]^+$ )	二级质谱数据	名称	PGT	CRC	CT
14	4.692	$C_{16}H_{14}O_6$	303.0887	287.0560, 269.0469, 253.0511, 243.0675, 225.1071, 195.0357, 177.0564, 167.0606, 153.0189	Hesperetin	+	+	+
15	5.043	$C_{17}H_{14}O_6$	315.0867	300.0617, 299.0548, 285.0380, 282.0516, 271.0594, 270.0516, 269.0444, 257.0429, 254.0561, 252.0407, 229.0485, 226.0616, 182.0193, 136.0141, 133.9991, 121.0275	5, 6-Dihydroxy-7, 4'-dimethoxyflavone	+	+	—
16	5.114	$C_{22}H_{24}O_{11}$	465.1573	447.1105, 429.1022, 411.1031, 403.1247, 315.0873, 303.0950, 195.0292, 177.0548, 152.0185, 137.0597	Hesperetin-7-O- $\beta$ -D-glucoside	$\pm$	+	+
17	5.134	$C_{10}H_8O_4$	193.0496	178.0271, 165.0547, 150.0317, 149.0233, 134.0371, 122.0367	Scopoletin	+	+	—
18	5.311	$C_{19}H_{20}O_7$	361.1284	346.0709, 331.0483, 303.0406, 287.1092, 271.0599, 243.0883, 211.0593, 136.0127	5-Hydroxy-3, 7, 3', 4'-tetramethoxyflavanone	—	+	—
19	5.313	$C_{22}H_{22}O_{11}$	463.1239	445.1100, 427.1015, 409.0918, 391.0825, 343.0817, 313.0710, 217.0478, 151.0386, 137.0251, 109.0292	Diosmetin-6-C-glucoside	—	+	+
20	5.415	$C_{27}H_{32}O_{14}$	581.1869	563.2605, 419.1340, 389.0862, 371.0753, 361.0928, 343.0824, 273.0788, 151.0410	Naringin	—	+	+
21	5.533	$C_{20}H_{22}O_8$	391.1392	361.0809, 343.0662, 333.0588, 315.0511, 287.0590, 241.0714, 226.0473, 211.0239, 165.0193	5-Hydroxy-6, 7, 8, 3', 4'-pentamethoxyflavanone	+	+	+
22	5.600	$C_{28}H_{34}O_{14}$	595.2026	329.1026, 311.0917, 287.0911, 219.0285, 153.0179	Poncirin	+	+	+
23	5.603	$C_{18}H_{14}O_5$	287.0915	269.0884, 254.0654, 226.0633, 209.0741, 153.0190	Isosakuranin	+	+	+
24	5.692	$C_{18}H_{16}O_7$	345.0972	330.0739, 315.0490, 312.0621, 297.0384, 287.0533, 284.0667, 269.0420, 168.0550, 139.0542	3, 5-Dihydroxy-6, 7, 4'-trimethoxyflavone	—	+	—
25	5.954	$C_{36}H_{53}N_7O_9$	728.3979	684.4076	CitrusinIII	+	+	+
26	6.061	$C_{21}H_{22}O_9$	419.1335	404.1137, 389.0891, 374.0645, 371.0794, 361.0941, 346.0699, 331.0467, 313.0358, 303.0499, 285.0329, 165.0552, 137.0615	5-Hydroxy-3, 6, 7, 8, 3', 4'-hexamethoxyflavone	+	+	+

续表

峰号	$t_R$ /min	分子式	测定值 ( $m/z[M+H]^+$ )	二级质谱数据	名称	PGT	CRC	CT
27	6.062	$C_{27}H_{32}O_{14}$	581.1869	419.1313, 328.0573 360.0827, 345.0599, 342.0719, 330.0371, 327.0500, 317.0655, 312.0260, 302.0415, 299.0556, 284.0334, 197.0079, 169.0127	Narirutin	+	+	+
28	6.232	$C_{19}H_{18}O_8$	375.1079		5, 3'-Dihydroxy-4', 5', 7, 8-tetramethoxyflavone	—	+	+
29	6.567	$C_{19}H_{20}O_7$	361.1284	346.0958, 328.0845, 300.0891, 2, 840594, 272.0946, 211.0601, 137.0207, 121.0282	5-Hydroxy-6, 7, 8, 4'- tetramethoxyflavanone	—	+	+
30	6.656	$C_{19}H_{18}O_8$	375.1079	360.0853, 345.0614, 330.0374, 317.0669, 302.0431, 273.0398, 257.0465, 211.0245, 183.0291, 168.0059	3, 5-Dihydroxy-4', 6, 7, 8-tetra-methoxyflavone	+	+	+
31	6.693	$C_{20}H_{22}O_8$	391.1392	343.1250, 333.0572, 315.0853, 287.0654, 241.1016, 226.0690, 211.0594, 165.0453	5-Hydroxy-3, 6, 7, 8, 4'-pentamethoxyflavanone	—	+	—
32	6.847	$C_{20}H_{20}O_8$	389.1235	374.0982, 359.0741, 341.0638, 331.0791, 316.0561, 313.0690, 298.0474, 288.0623, 285.0750, 270.0516, 260.0675, 197.0070	5-Hydroxy-3, 7, 8, 3', 4'-Penta-methoxyflavone	+	+	+
33	7.243	$C_{20}H_{20}O_8$	389.1235	374.0968, 359.0732, 344.0505, 343.0426, 341.0626, 331.0788, 326.0408, 316.0553, 310.0822, 298.0463, 285.0743, 270.0518, 197.0058, 163.0734	5-Hydroxy-6, 7, 8, 3', 4'-pentamethoxyflavone	+	+	+
34	7.256	$C_{28}H_{36}O_{10}$	533.2385	455.2127, 161.0589	Nomilinicacid	—	+	+
35	7.275	$C_{21}H_{22}O_9$	419.1335	404.1099, 389.0864, 374.0629, 371.0726, 361.0915, 346.0676, 343.0799, 331.0437, 315.0491, 303.0489, 273.0755, 257.0403, 241.0493, 165.0537	7-Dydroxy-5, 6, 8, 3', 4', 5'-hexamethoxyflavone	+	+	+
36	7.280	$C_{20}H_{20}O_9$	405.1183	390.0956, 375.0719, 360.0482, 347.0777, 332.0543, 329.0647, 317.0274, 314.0422, 303.0512, 286.0476, 276.0717, 261.0415, 233.0422, 233.0422, 193.0124, 183.0286, 165.0544, 150.0300, 193.0135, 183.0278, 165.0176	3, 5-Dihydroxy-6, 7, 8, 3', 4'-pentamethoxyflavone	—	+	—

续表

峰号	$t_R/\text{min}$	分子式	测定值 ( $m/z[M+H]^+$ )	二级质谱数据	名称	PGT	CRC	CT
37	7.340	$C_{20}H_{20}O_7$	373.128 8	357.094 1, 34.0787 3, 327.041 7, 315.083 2, 299.052 3, 287.088 8, 165.052 2	5, 7, 8, 3', 4'-Pentamethoxyflavone	+	+	+
38	7.517	$C_{21}H_{22}O_{10}$	435.128 7	403.102 7, 388.080 7, 375.108 7, 360.084 9, 332.089 7, 317.066 3, 289.071 2	5, 3'-Dihydroxy-3, 6, 7, 8, 4', 5'-hexa-methoxyflavone	+	+	+
39	7.539	$C_{21}H_{22}O_9$	419.133 5	404.110 4, 389.085 9, 374.063 6, 371.076 9, 359.039 4, 343.080 6, 328.057 5, 315.050 8, 300.062 9, 285.038 5, 275.055 3, 257.045 2, 247.060 6, 229.048 7, 219.063 9, 165.054 1	8-Hydroxy-5, 6, 7, 3', 4', 5'-hexamethoxyflavone	+	+	—
40	7.594	$C_{21}H_{22}O_9$	419.134 1	389.085 9, 371.076 9, 359.039 4, 315.050 8, 300.062 9, 211.023 3, 183.027 8, 165.054 1	3-Hydroxy-5, 6, 7, 8, 3', 4'-hexamethoxyflavone	+	+	+
41	7.626	$C_{20}H_{20}O_8$	389.122 4	374.099 2, 359.074 4, 344.050 8, 331.079 1, 316.055 9, 313.079 1, 298.046 7, 285.074 3, 270.052 5, 260.067 6, 244.036 4, 230.056 4, 211.022 6	3-Hydroxy-5, 7, 8, 3', 4'-Pentamethoxyflavone	+	+	+
42	7.654	$C_{19}H_{20}O_7$	361.130 6	331.081 0, 313.071 4, 285.074 6, 211.060 4, 196.037 1, 181.013 7, 168.042 2, 121.029 3	3-Hydroxy-5, 6, 7, 4'-tetramethoxy-flavanone	+	+	+
43	7.782	$C_{21}H_{22}O_8$	403.139 4	387.106 2, 373.090 3, 358.068 7, 345.096 1, 342.108 7, 330.072 7, 327.082 1, 317.101 8, 315.055 8, 301.069 7, 287.054 8, 195.029 4, 165.053 3	3, 5, 7, 8, 3', 4'-Hexamethoxyflavone	—	+	+
44	7.901	$C_{20}H_{20}O_9$	405.118 3	390.093 6, 375.070 9, 357.059 2, 347.075 6, 332.052 2, 317.029 0, 304.057 1, 289.032 3, 273.073 6	5, 4'-Dihydroxy-3, 6, 7, 8, 3'-pentamethoxyflavone	+	+	+

续表

峰号	$t_R$ /min	分子式	测定值 ( $m/z[M+H]^+$ )	二级质谱数据	名称	PGT	CRC	CT																																																																								
45	7.978	$C_{21}H_{22}O_6$	419.133 5	403.102 8, 389.085 6, 374.062 5, 373.055 3, 359.040 0,	7-Hydroxy-3, 5, 6, 8, 3', 4'-Hexamethoxyflavone	+	+	—																																																																								
				346.068 2, 331.044 3, 328.056 9, 315.085 6, 303.048 9, 275.054 0, 257.043 1, 229.049 3, 211.023 7, 183.027 8, 165.045 7, 151.038 2					46	8.034	$C_{19}H_{18}O_6$	343.116 0	328.092 9, 327.084 3, 313.067 7, 312.063 6, 299.089 8,	5, 7, 8, 4'-Tetramethoxy- flavone	+	+	+	285.072 7, 284.065 5, 283.058 2, 270.049 8, 242.054 6, 214.060 4, 211.073 1, 181.010 5, 153.016 1, 135.041 8, 133.063 0	47	8.116	$C_{20}H_{20}O_7$	373.127 1	357.095 0, 355.080 3, 343.079 1, 329.100 3, 315.083 5,	5, 6, 7, 3', 4'-Pentame- thoxyflavone	+	+	+	285.072 1, 269.078 2, 242.057 3, 241.084 2, 195.028 8, 163.074 6	48	8.239	$C_{19}H_{18}O_8$	375.107 9	359.097 8, 345.067 1, 342.074 1, 331.108 3, 327.045 2,	3', 3-Dihydroxy-4', 5, 7, 8-tetramethoxyflavone	—	+	+	317.089 5, 314.104 7, 298.075 5, 284.060 3, 270.087 5	49	8.383	$C_{20}H_{20}O_9$	405.118 3	390.095 2, 375.071 0, 357.060 7, 347.076 7, 342.037 1,	3, 3'-Dihydroxy-4', 5, 6, 7, 8-pentamethoxyflavone	+	+	+	332.052 0, 317.028 8, 314.042 2, 301.069 3, 299.020 3, 289.034 2, 271.023 0, 151.039 3	50	8.384	$C_{18}H_{16}O_7$	345.095 9	330.072 8, 329.066 4, 315.051 6, 312.062 0, 301.070 5,	4', 8-Dihydroxy-3, 5, 6- trimethoxyflavone	+	+	+	297.039 6, 287.055 4, 285.040 2, 284.066 8, 269.044 2, 259.060 0, 256.073 1, 244.036 2, 241.049 5, 213.054 3, 197.059 3	51	8.397	$C_{20}H_{20}O_8$	389.123 5	374.099 3, 359.075 2, 344.052 6, 331.081 5, 316.057 9,	3-Hydroxy-5, 6, 7, 3', 4'-pentamethoxyflavone	+	+	—	287.054 4, 211.023 2, 183.028 1, 165.054 0, 151.038 2	52	8.448	$C_{26}H_{30}O_8$	471.201 8	453.190 0, 425.196 5, 407.185 6, 367.189 6, 365.174 3, 339.198 4, 161.059 8	Limonin	+	+	+	345.074 1, 327.085 7, 299.090 7, 181.012 1, 167.032 6	54	8.566
46	8.034	$C_{19}H_{18}O_6$	343.116 0	328.092 9, 327.084 3, 313.067 7, 312.063 6, 299.089 8,	5, 7, 8, 4'-Tetramethoxy- flavone	+	+	+																																																																								
				285.072 7, 284.065 5, 283.058 2, 270.049 8, 242.054 6, 214.060 4, 211.073 1, 181.010 5, 153.016 1, 135.041 8, 133.063 0					47	8.116	$C_{20}H_{20}O_7$	373.127 1	357.095 0, 355.080 3, 343.079 1, 329.100 3, 315.083 5,	5, 6, 7, 3', 4'-Pentame- thoxyflavone	+	+	+	285.072 1, 269.078 2, 242.057 3, 241.084 2, 195.028 8, 163.074 6	48	8.239	$C_{19}H_{18}O_8$	375.107 9	359.097 8, 345.067 1, 342.074 1, 331.108 3, 327.045 2,	3', 3-Dihydroxy-4', 5, 7, 8-tetramethoxyflavone	—	+	+	317.089 5, 314.104 7, 298.075 5, 284.060 3, 270.087 5	49	8.383	$C_{20}H_{20}O_9$	405.118 3	390.095 2, 375.071 0, 357.060 7, 347.076 7, 342.037 1,	3, 3'-Dihydroxy-4', 5, 6, 7, 8-pentamethoxyflavone	+	+	+	332.052 0, 317.028 8, 314.042 2, 301.069 3, 299.020 3, 289.034 2, 271.023 0, 151.039 3	50	8.384	$C_{18}H_{16}O_7$	345.095 9	330.072 8, 329.066 4, 315.051 6, 312.062 0, 301.070 5,	4', 8-Dihydroxy-3, 5, 6- trimethoxyflavone	+	+	+	297.039 6, 287.055 4, 285.040 2, 284.066 8, 269.044 2, 259.060 0, 256.073 1, 244.036 2, 241.049 5, 213.054 3, 197.059 3	51	8.397	$C_{20}H_{20}O_8$	389.123 5	374.099 3, 359.075 2, 344.052 6, 331.081 5, 316.057 9,	3-Hydroxy-5, 6, 7, 3', 4'-pentamethoxyflavone	+	+	—	287.054 4, 211.023 2, 183.028 1, 165.054 0, 151.038 2	52	8.448	$C_{26}H_{30}O_8$	471.201 8	453.190 0, 425.196 5, 407.185 6, 367.189 6, 365.174 3, 339.198 4, 161.059 8	Limonin	+	+	+	345.074 1, 327.085 7, 299.090 7, 181.012 1, 167.032 6	54	8.566	$C_{21}H_{22}O_9$	419.133 5	404.109 7, 389.086 2, 374.063 3, 371.076 2, 241.068 9, 225.036 3, 211.022 9, 193.011 2, 183.027 3	4'-Hydroxy-3, 4, 5, 3', 5'-pentamethoxychalcone	+	+	+	404.109 7, 389.086 2, 374.063 3, 371.076 2, 241.068 9, 225.036 3, 211.022 9, 193.011 2, 183.027 3		
47	8.116	$C_{20}H_{20}O_7$	373.127 1	357.095 0, 355.080 3, 343.079 1, 329.100 3, 315.083 5,	5, 6, 7, 3', 4'-Pentame- thoxyflavone	+	+	+																																																																								
				285.072 1, 269.078 2, 242.057 3, 241.084 2, 195.028 8, 163.074 6					48	8.239	$C_{19}H_{18}O_8$	375.107 9	359.097 8, 345.067 1, 342.074 1, 331.108 3, 327.045 2,	3', 3-Dihydroxy-4', 5, 7, 8-tetramethoxyflavone	—	+	+	317.089 5, 314.104 7, 298.075 5, 284.060 3, 270.087 5	49	8.383	$C_{20}H_{20}O_9$	405.118 3	390.095 2, 375.071 0, 357.060 7, 347.076 7, 342.037 1,	3, 3'-Dihydroxy-4', 5, 6, 7, 8-pentamethoxyflavone	+	+	+	332.052 0, 317.028 8, 314.042 2, 301.069 3, 299.020 3, 289.034 2, 271.023 0, 151.039 3	50	8.384	$C_{18}H_{16}O_7$	345.095 9	330.072 8, 329.066 4, 315.051 6, 312.062 0, 301.070 5,	4', 8-Dihydroxy-3, 5, 6- trimethoxyflavone	+	+	+	297.039 6, 287.055 4, 285.040 2, 284.066 8, 269.044 2, 259.060 0, 256.073 1, 244.036 2, 241.049 5, 213.054 3, 197.059 3	51	8.397	$C_{20}H_{20}O_8$	389.123 5	374.099 3, 359.075 2, 344.052 6, 331.081 5, 316.057 9,	3-Hydroxy-5, 6, 7, 3', 4'-pentamethoxyflavone	+	+	—	287.054 4, 211.023 2, 183.028 1, 165.054 0, 151.038 2	52	8.448	$C_{26}H_{30}O_8$	471.201 8	453.190 0, 425.196 5, 407.185 6, 367.189 6, 365.174 3, 339.198 4, 161.059 8	Limonin	+	+	+	345.074 1, 327.085 7, 299.090 7, 181.012 1, 167.032 6	54	8.566	$C_{21}H_{22}O_9$	419.133 5	404.109 7, 389.086 2, 374.063 3, 371.076 2, 241.068 9, 225.036 3, 211.022 9, 193.011 2, 183.027 3	4'-Hydroxy-3, 4, 5, 3', 5'-pentamethoxychalcone	+	+	+	404.109 7, 389.086 2, 374.063 3, 371.076 2, 241.068 9, 225.036 3, 211.022 9, 193.011 2, 183.027 3												
48	8.239	$C_{19}H_{18}O_8$	375.107 9	359.097 8, 345.067 1, 342.074 1, 331.108 3, 327.045 2,	3', 3-Dihydroxy-4', 5, 7, 8-tetramethoxyflavone	—	+	+																																																																								
				317.089 5, 314.104 7, 298.075 5, 284.060 3, 270.087 5					49	8.383	$C_{20}H_{20}O_9$	405.118 3	390.095 2, 375.071 0, 357.060 7, 347.076 7, 342.037 1,	3, 3'-Dihydroxy-4', 5, 6, 7, 8-pentamethoxyflavone	+	+	+	332.052 0, 317.028 8, 314.042 2, 301.069 3, 299.020 3, 289.034 2, 271.023 0, 151.039 3	50	8.384	$C_{18}H_{16}O_7$	345.095 9	330.072 8, 329.066 4, 315.051 6, 312.062 0, 301.070 5,	4', 8-Dihydroxy-3, 5, 6- trimethoxyflavone	+	+	+	297.039 6, 287.055 4, 285.040 2, 284.066 8, 269.044 2, 259.060 0, 256.073 1, 244.036 2, 241.049 5, 213.054 3, 197.059 3	51	8.397	$C_{20}H_{20}O_8$	389.123 5	374.099 3, 359.075 2, 344.052 6, 331.081 5, 316.057 9,	3-Hydroxy-5, 6, 7, 3', 4'-pentamethoxyflavone	+	+	—	287.054 4, 211.023 2, 183.028 1, 165.054 0, 151.038 2	52	8.448	$C_{26}H_{30}O_8$	471.201 8	453.190 0, 425.196 5, 407.185 6, 367.189 6, 365.174 3, 339.198 4, 161.059 8	Limonin	+	+	+	345.074 1, 327.085 7, 299.090 7, 181.012 1, 167.032 6	54	8.566	$C_{21}H_{22}O_9$	419.133 5	404.109 7, 389.086 2, 374.063 3, 371.076 2, 241.068 9, 225.036 3, 211.022 9, 193.011 2, 183.027 3	4'-Hydroxy-3, 4, 5, 3', 5'-pentamethoxychalcone	+	+	+	404.109 7, 389.086 2, 374.063 3, 371.076 2, 241.068 9, 225.036 3, 211.022 9, 193.011 2, 183.027 3																						
49	8.383	$C_{20}H_{20}O_9$	405.118 3	390.095 2, 375.071 0, 357.060 7, 347.076 7, 342.037 1,	3, 3'-Dihydroxy-4', 5, 6, 7, 8-pentamethoxyflavone	+	+	+																																																																								
				332.052 0, 317.028 8, 314.042 2, 301.069 3, 299.020 3, 289.034 2, 271.023 0, 151.039 3					50	8.384	$C_{18}H_{16}O_7$	345.095 9	330.072 8, 329.066 4, 315.051 6, 312.062 0, 301.070 5,	4', 8-Dihydroxy-3, 5, 6- trimethoxyflavone	+	+	+	297.039 6, 287.055 4, 285.040 2, 284.066 8, 269.044 2, 259.060 0, 256.073 1, 244.036 2, 241.049 5, 213.054 3, 197.059 3	51	8.397	$C_{20}H_{20}O_8$	389.123 5	374.099 3, 359.075 2, 344.052 6, 331.081 5, 316.057 9,	3-Hydroxy-5, 6, 7, 3', 4'-pentamethoxyflavone	+	+	—	287.054 4, 211.023 2, 183.028 1, 165.054 0, 151.038 2	52	8.448	$C_{26}H_{30}O_8$	471.201 8	453.190 0, 425.196 5, 407.185 6, 367.189 6, 365.174 3, 339.198 4, 161.059 8	Limonin	+	+	+	345.074 1, 327.085 7, 299.090 7, 181.012 1, 167.032 6	54	8.566	$C_{21}H_{22}O_9$	419.133 5	404.109 7, 389.086 2, 374.063 3, 371.076 2, 241.068 9, 225.036 3, 211.022 9, 193.011 2, 183.027 3	4'-Hydroxy-3, 4, 5, 3', 5'-pentamethoxychalcone	+	+	+	404.109 7, 389.086 2, 374.063 3, 371.076 2, 241.068 9, 225.036 3, 211.022 9, 193.011 2, 183.027 3																																
50	8.384	$C_{18}H_{16}O_7$	345.095 9	330.072 8, 329.066 4, 315.051 6, 312.062 0, 301.070 5,	4', 8-Dihydroxy-3, 5, 6- trimethoxyflavone	+	+	+																																																																								
				297.039 6, 287.055 4, 285.040 2, 284.066 8, 269.044 2, 259.060 0, 256.073 1, 244.036 2, 241.049 5, 213.054 3, 197.059 3					51	8.397	$C_{20}H_{20}O_8$	389.123 5	374.099 3, 359.075 2, 344.052 6, 331.081 5, 316.057 9,	3-Hydroxy-5, 6, 7, 3', 4'-pentamethoxyflavone	+	+	—	287.054 4, 211.023 2, 183.028 1, 165.054 0, 151.038 2	52	8.448	$C_{26}H_{30}O_8$	471.201 8	453.190 0, 425.196 5, 407.185 6, 367.189 6, 365.174 3, 339.198 4, 161.059 8	Limonin	+	+	+	345.074 1, 327.085 7, 299.090 7, 181.012 1, 167.032 6	54	8.566	$C_{21}H_{22}O_9$	419.133 5	404.109 7, 389.086 2, 374.063 3, 371.076 2, 241.068 9, 225.036 3, 211.022 9, 193.011 2, 183.027 3	4'-Hydroxy-3, 4, 5, 3', 5'-pentamethoxychalcone	+	+	+	404.109 7, 389.086 2, 374.063 3, 371.076 2, 241.068 9, 225.036 3, 211.022 9, 193.011 2, 183.027 3																																										
51	8.397	$C_{20}H_{20}O_8$	389.123 5	374.099 3, 359.075 2, 344.052 6, 331.081 5, 316.057 9,	3-Hydroxy-5, 6, 7, 3', 4'-pentamethoxyflavone	+	+	—																																																																								
				287.054 4, 211.023 2, 183.028 1, 165.054 0, 151.038 2					52	8.448	$C_{26}H_{30}O_8$	471.201 8	453.190 0, 425.196 5, 407.185 6, 367.189 6, 365.174 3, 339.198 4, 161.059 8	Limonin	+	+	+	345.074 1, 327.085 7, 299.090 7, 181.012 1, 167.032 6	54	8.566	$C_{21}H_{22}O_9$	419.133 5	404.109 7, 389.086 2, 374.063 3, 371.076 2, 241.068 9, 225.036 3, 211.022 9, 193.011 2, 183.027 3	4'-Hydroxy-3, 4, 5, 3', 5'-pentamethoxychalcone	+	+	+	404.109 7, 389.086 2, 374.063 3, 371.076 2, 241.068 9, 225.036 3, 211.022 9, 193.011 2, 183.027 3																																																				
52	8.448	$C_{26}H_{30}O_8$	471.201 8	453.190 0, 425.196 5, 407.185 6, 367.189 6, 365.174 3, 339.198 4, 161.059 8	Limonin	+	+	+																																																																								
				345.074 1, 327.085 7, 299.090 7, 181.012 1, 167.032 6					54	8.566	$C_{21}H_{22}O_9$	419.133 5	404.109 7, 389.086 2, 374.063 3, 371.076 2, 241.068 9, 225.036 3, 211.022 9, 193.011 2, 183.027 3	4'-Hydroxy-3, 4, 5, 3', 5'-pentamethoxychalcone	+	+	+	404.109 7, 389.086 2, 374.063 3, 371.076 2, 241.068 9, 225.036 3, 211.022 9, 193.011 2, 183.027 3																																																														
54	8.566	$C_{21}H_{22}O_9$	419.133 5	404.109 7, 389.086 2, 374.063 3, 371.076 2, 241.068 9, 225.036 3, 211.022 9, 193.011 2, 183.027 3	4'-Hydroxy-3, 4, 5, 3', 5'-pentamethoxychalcone	+	+	+																																																																								
				404.109 7, 389.086 2, 374.063 3, 371.076 2, 241.068 9, 225.036 3, 211.022 9, 193.011 2, 183.027 3																																																																												

续表

峰号	$t_R/\text{min}$	分子式	测定值 ( $m/z[M+H]^+$ )	二级质谱数据	名称	PGT	CRC	CT
55	8.585	$C_{21}H_{22}O_8$	403.139 4	387.104 4, 373.089 0, 369.094 3, 345.094 6, 327.082 9, 241.056 3, 165.053 8	Nobiletin	+	+	—
56	8.683	$C_{18}H_{16}O_7$	345.097 2	329.066 3, 301.072 1, 286.047 6, 258.051 9	4', 7-Dihydroxy-3, 5, 6-trimethoxyflavone	+	+	+
57	8.690	$C_{19}H_{20}O_8$	377.123 3	329.066 7, 303.091 7, 259.059 6, 227.054 0, 197.007 6, 169.012 1	5, 7-Dihydroxy-6, 8, 3', 4'-tetrametone	—	+	+
58	8.802	$C_{21}H_{22}O_8$	403.136 1	373.087 4, 358.064 8, 345.092 6, 330.069 7, 312.060 9, 327.081 0, 211.020 8, 183.026 9	3, 5, 6, 7, 3', 4'-Hexamethoxyflavone	+	+	+
59	8.902	$C_{19}H_{18}O_6$	343.118 1	327.084 3, 325.069 0, 313.068 3, 309.073 6, 299.089 1, 285.073 3, 267.063 8, 211.074 3, 181.012 3, 153.016 8, 135.043 4	Tetramethyl-o-scutellarein	+	+	+
60	8.953	$C_{23}H_{34}O_9$	515.228 8	469.228 5, 437.193 6, 419.191 7, 391.195 5, 161.060 9	Nomilin	—	+	+
61	9.003	$C_{19}H_{18}O_8$	375.107 9	345.059 5, 327.049 1, 317.065 9, 299.055 3, 271.061 0, 197.997 6, 169.013 3	3, 8-Dihydroxy-4', 5, 6, 7-tetramethoxyflavone	+	+	+
62	9.051	$C_{20}H_{20}O_8$	389.123 5	373.092 8, 359.076 5, 355.082 0, 341.065 7, 331.081 1, 313.070 6, 299.091 4, 285.076 1, 267.065 6, 257.081 1, 239.071 5, 225.075 7	3'-Hydroxy-5, 6, 7, 8, 4'-pentamethoxyflavone	+	+	—
63	9.295	$C_{22}H_{24}O_9$	433.147 7	417.116 1, 403.099 8, 388.077 9, 360.083 0, 345.059 1, 327.051 2, 317.064 1, 299.054 6, 289.069 9, 271.059 5, 243.064 4, 211.023 9, 183.028 8, 165.053 7, 137.059 0	3, 5, 6, 7, 8, 3', 4'-Heptemethoxyflavone	+	+	+
64	9.447	$C_{20}H_{22}O_8$	391.139 2	361.085 3, 343.080 8, 333.090 9, 325.075 3, 315.087 5, 241.071 5, 226.047 7, 211.024 0, 208.036 6, 198.052 9, 180.042 0, 165.018 5, 137.022 5	3-Hydroxy-5, 6, 7, 8, 4'-pentamethoxyflavanone	—	+	+

续表

峰号	$t_r$ /min	分子式	测定值 ( $m/z$ [M+H] <sup>+</sup> )	二级质谱数据	名称	PCT	CRC	CT
65	9.588	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	373.128 8	358.104 2, 343.079 7, 328.055 6, 325.068 8, 315.083 9, 300.060 9, 297.073 5, 283.059 7, 271.058 1, 150.031 6, 211.022 2, 193.012 6, 183.027 5, 181.013 2, 168.004 9, 135.043 1	5, 6, 7, 8, 4'-Pentamethoxyflavone	+	+	+
66	9.796	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub>	419.133 5	404.110 8, 403.104 3, 389.086 8, 371.076 2, 361.092 5, 343.082 1, 331.044 9, 303.049 8, 165.054 2	8-Hydroxy-3, 5, 6, 7, 3', 4'-hexamethoxyflavone	—	+	+
67	10.124	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub>	405.154 8	390.119 1, 375.096 3, 360.074 6, 357.074 2, 347.077 3, 332.053 7, 317.029 4, 314.070 0, 225.076 5, 210.051 8, 195.028 1, 167.033 7, 165.055 0, 137.060 0, 109.065 9	4-Hydroxy-3, 5, 3', 4', 5', 6'-hexamethoxychalcone	+	+	—
68	10.188	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub>	375.144 1	359.112 4, 345.088 6, 327.085 8, 317.094 8, 299.088 7, 195.029 2, 181.014 2, 167.034 8	4-Hydroxy-3, 5, 3', 4', 5'-Pentamethoxychalcone	+	+	+
69	10.254	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub>	389.123 5	373.090 6, 359.074 3, 355.081 0, 344.054 2, 343.044 1, 341.063 6, 331.080 0, 316.056 5, 313.068 9	4'-Hydroxy-3, 5, 6, 7, 8-pentamethoxyflavone	+	+	+
70	10.550	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub>	405.154 8	390.124 7, 375.098 7, 374.097 3, 347.099 9, 329.093 8, 226.047 2, 211.023 3, 208.036 8, 193.013 0	5-Hydroxy-3, 4, 3', 4', 5', 6'-hexamethoxychalcone	+	+	—
71	10.653	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>10</sub>	503.191 1	459.127 2, 441.122 3, 399.071 4, 371.076 1, 165.058 2	Limoneticacid	—	+	+
72	10.697	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub>	419.133 5	404.110 3, 389.085 9, 374.063 5, 371.075 9, 361.092 0, 356.053 1, 346.068 4, 331.045 6, 328.058 1, 313.034 6, 303.050 2, 285.039 5, 241.051 4, 197.008 9, 151.075 0	3'-Hydroxy-3, 5, 6, 7, 8, 4'-hexamethoxyflavone	+	+	—

1) “+”表示存在; “—”表示不存在; “±”表示待确定。

由鉴定结果分析可知: 黄酮氧苷类化合物在正离子模式下以发生糖苷键断裂 (图 2 中 Y 裂解或 Z 裂解) 为特征性裂解方式, 常见的碎片离子丢失包括  $C_6H_{10}O_4$  (146)、 $C_6H_{10}O_5$  (162) 和  $C_6H_{10}O_6$  (178) 等。其苷元结构可继续丢失  $CH_3^+$  (15) 和  $CO$  (28) 等碎片, 或在黄酮苷元 C 环 1, 3 键位置发生 RDA 裂解, 此类裂解规律可作为黄酮氧苷类化合物结构的重要鉴别途径。

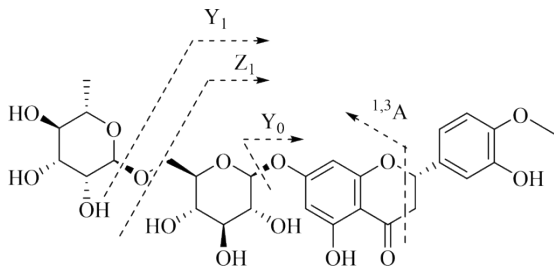


图 2 橙皮苷的质谱裂解途径

Fig. 2 Mass spectrometric cracking pathway of Hesperidin

化合物 2 为典型的 6,8-碳苷黄酮类化合物, 在正离子模式下  $[M+H]^+ m/z$  611.161 6, 分子式为  $C_{27}H_{30}O_{16}$ 。MS<sup>2</sup> 图谱中出现碎片离子峰  $[M+H-18]^+ m/z$  593.156 4,  $[M+H-36]^+ m/z$  575.142 2,  $[M+H-54]^+ m/z$  557.128 3,  $[M+H-72]^+ m/z$  539.119 1 和  $[M+H-90]^+ m/z$  521.109 1 推测由准分子离子峰连续丢失  $H_2O$  (18) 产生; 同时出现碎片离子峰  $[M+H-324]^+ m/z$  287.052 3, 推测由准分子离子峰丢失两分子葡萄糖基 ( $C_6H_{10}O_5$ , 162) 所得。此外, MS<sup>2</sup> 图谱中出现碎片离子峰  $[M+H-120]^+ m/z$  491.107 9, 符合黄酮碳苷己糖六元环 0, 2 键开环裂解, 丢失  $C_4H_8O_4$  (120) 的特点。碎片离子峰  $[M+H-2C_4H_8O_4]^+$  进一步裂解可得到连接于黄酮苷元上的糖残基丢失  $H_2O$  (18) 与  $CO$  (28) 产生的碎片离子峰  $[M+H-2C_4H_8O_4-H_2O]^+ m/z$  353.066 3 和  $[M+H-2C_4H_8O_4-H_2O-2CO]^+ m/z$  299.052 8, 由此可进一步确认该化合物为双糖黄酮碳苷类化合物, 碎片离子峰信息与文献 [16-18] 研究一致, 推断其为 Lucenin-2 (图 3)。

综合分析发现: 黄酮碳苷类化合物在正离子模式下以连续中性丢失  $H_2O$  碎片为主, 常见糖环的开环裂解 (图 3-X 裂解) 与其残留基团中性丢失  $H_2O$  (18) 与  $CO$  (28) 等碎片。糖环的 0, 2 键开环裂解是黄酮碳苷的特征裂解形式, 己糖中性丢失  $C_4H_8O_4$  (120), 戊糖中性丢失  $C_3H_6O_3$  (90), 此类裂解规律可作为黄酮碳苷类化合物结构的重要鉴别途径。

同时 PGT、CRC 和 CT 的水提液中共鉴定到

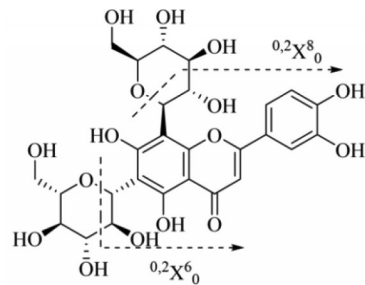


图 3 Lucenin-2 的质谱裂解途径

Fig. 3 Mass spectrometric cracking pathway of Lucenin-2

40、46 个和 33 个多甲氧基黄酮苷元类化合物。以 3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮 (3,5,6,7,8,3',4'-Heptemethoxyflavone, 63) 为例阐述多甲氧基黄酮类化合物的裂解途径。化合物 63 在正离子模式下的准分子离子峰为  $[M+H]^+ m/z$  433.147 7, 分子式  $C_{22}H_{24}O_9$ 。MS<sup>2</sup> 图谱中出现碎片离子峰  $[M+H-30]^+ m/z$  403.099 8 与  $[M+H-45]^+ m/z$  388.077 9, 推测由准分子离子峰连续丢失  $CH^+$  (15) 所产生; 同时出现碎片离子峰  $[M+H-16]^+ m/z$  417.116 1, 推测由准分子离子峰丢失  $CH_4$  (16) 得到。MS<sup>2</sup> 图谱中出现大量以  $[M+H-nCH_3]^+$  为基础进一步丢失  $CO$  (28) 及  $H_2O$  (18) 碎片离子峰如:  $[M+H-3CH_3-CO]^+ m/z$  360.083 0,  $[M+H-4CH_3-CO]^+ m/z$  345.059 1,  $[M+H-4CH_3-CO-H_2O]^+ m/z$  327.051 2,  $[M+H-4CH_3-2CO]^+ m/z$  317.064 1,  $[M+H-4CH_3-2CO-H_2O]^+ m/z$  299.054 6,  $[M+H-4CH_3-3CO]^+ m/z$  289.069 9,  $[M+H-4CH_3-3CO-H_2O]^+ m/z$  271.059 5 和  $[M+H-4CH_3-4CO-H_2O]^+ m/z$  243.064 4 等。由此可推断该化合物为多甲氧基黄酮类化合物。此外, MS<sup>2</sup> 图谱中还出现碎片离子峰  $[M+H-267]^+ m/z$  165.053 7 推测为多甲氧基黄酮 C 环 0, 2 键发生裂解, 丢失  $C_{13}H_{15}O_6$  (267) 生成的  $^{0,2}B$  碎片。 $^{0,2}B$  碎片丢失  $CO$  (28) 得到碎片离子峰  $[M+H-C_{13}H_{15}O_6-CO]^+ m/z$  137.059 0。而碎片离子峰  $[M+H-192]^+$  推测由于多甲氧基黄酮 C 环 1, 3 键发生 RDA 裂解导致  $^{1,3}B$  碎片 ( $C_{11}H_{12}O_3$ ) 丢失, 此后继续丢失  $CH_3^+$  (15) 与  $CO$  (28) 得到  $[M+H-C_{11}H_{12}O_3-2CH_3]^+ m/z$  211.023 9,  $[M+H-C_{11}H_{12}O_3-2CH_3-CO]^+ m/z$  183.028 8 等碎片离子峰。质谱信息与文献 [19-20] 研究一致, 推断其为 3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮。正离子模式下 3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮可能的质谱裂解途径见图 4。多甲氧基黄酮类化合物在正离子模式下以连续丢失  $CH_3^+$  碎片为特征裂解方式, 后续可见丢失  $H_2O$  和  $CO$ , 同时黄酮母核 C 环发生 1,3 键 RDA 裂解或 0,2 键开环裂解。

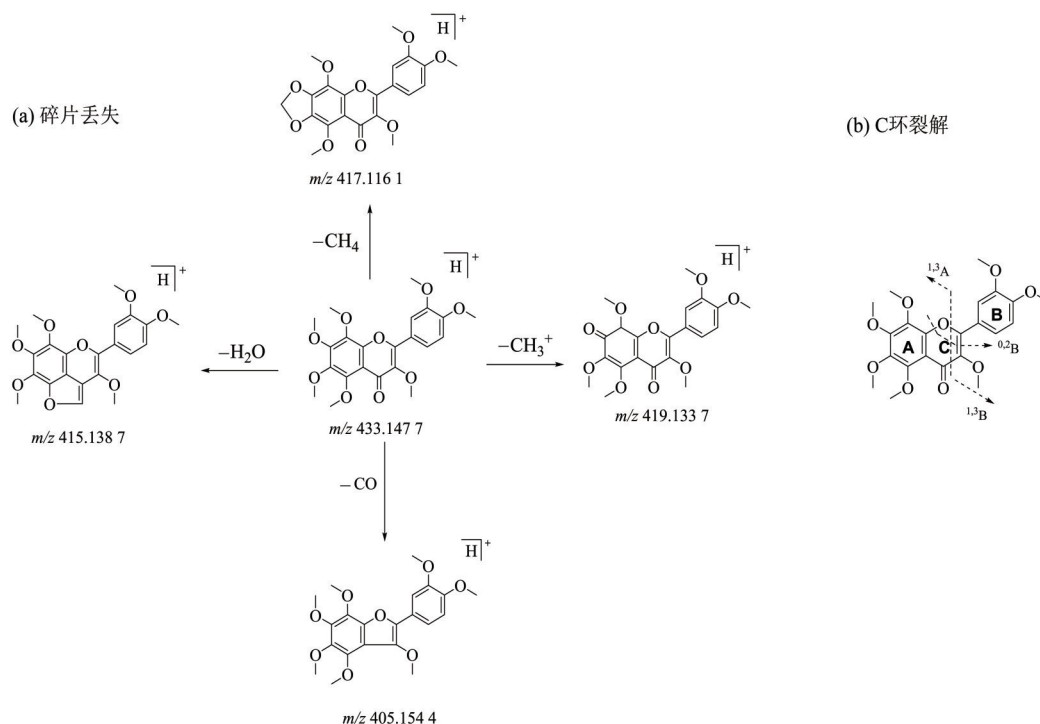


图4 3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮的质谱裂解途径

Fig. 4 Mass spectrometric cracking pathway of 3,5,6,7,8,3',4'-Heptemethoxyflavone

### 3.2 柠檬苦素类成分的鉴定

从PGT中仅检测到一个柠檬苦素类化合物(52), 而CRC和CT的水提取物中则均鉴定到4个柠檬苦素类成分, 包括诺米林酸(Nomilinic acid 34)、柠檬苦素(Limonin 52)、诺米林(Nomilin 60)和Limonexic acid(71)。以诺米林为例阐述柠檬苦素类化合物的裂解途径。

化合物60正离子模式下准分子离子峰为 $[M+H]^+$   $m/z$  515.228 8, 分子式为 $C_{28}H_{34}O_9$ 。MS<sup>2</sup>图谱中出现碎片离子峰 $[M+H-46]^+$   $m/z$  469.228 5, 暗示其由准分子离子峰同时脱去一分子 $H_2O$ (18)和CO(28)产生。同时 $[M+H-78]^+$   $m/z$  437.193 6和 $[M+H-$

96]<sup>+</sup>  $m/z$  419.191 7则由准分子离子峰丢失 $CH_3COOH$ (60)后连续丢失两分子 $H_2O$ (18)产生,  $[M+H-C_2H_4O_2-2H_2O]^+$ 进一步裂解产生碎片离子峰 $[M+H-124]^+$   $m/z$  391.195 5, 推测丢失CO(28)所得。此外, MS<sup>2</sup>图谱中出现高强度碎片离子峰  $m/z$  161.060 9, 推测由准分子离子峰在高压碰撞轰击下直接丢失 $C_{18}H_{26}O_7$ (354)所得。柠檬苦素类化合物<sup>[21]</sup>出现碎片离子峰  $m/z$  161.06是呋喃环连接内酯环断裂后留下的残基, 而 $CH_3COOH$ (60)的丢失可能是由于发生了McLafferty重排, 确定其为柠檬苦素类化合物, 推断其为诺米林<sup>[21]</sup>, 正离子模式下诺米林的质谱裂解途径见图5。

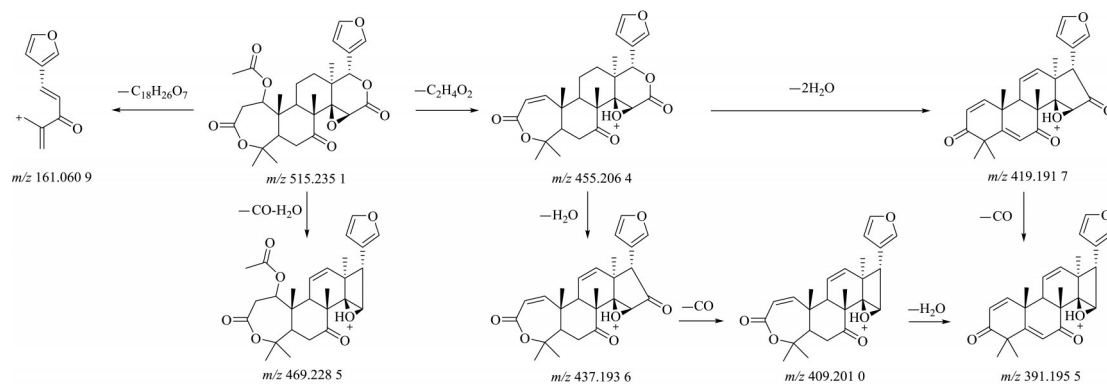


图5 诺米林的质谱裂解途径

Fig. 5 Mass spectrometric cracking pathway of Nomilin

### 3.3 生物碱类成分的鉴定

从 CRC 鉴定到 2 个苯乙胺生物碱类化合物, 分别为 *N*-乙酰章鱼胺 (*N*-acetyl octopamine, 3) 和辛弗林 (Synephrine, 4)。而 PGT 中仅检测到了 3, CT 中仅检测到了 4。以辛弗林 4 为例阐述生物碱类化合物的裂解途径。4 在正离子模式下的准分子离子峰为  $[M+H]^+$   $m/z$  168.101 8, 分子式为  $C_9H_{13}NO_2$ ,  $MS^2$  图谱中出现高丰度碎片离子峰  $[M+H-18]^+$   $m/z$  150.092 3, 推测由准分子离子峰丢失

一分子  $H_2O$  (18) 产生。同时  $MS^2$  图谱中可见碎片离子峰  $[M+H-33]^+$   $m/z$  135.069 4, 推测由准分子离子峰丢失一分子  $H_2O$  (18) 后发生  $\alpha$ -断裂脱去侧链  $CH_3^+$  (15) 所产生。此外还见碎片离子峰  $[M+H-H_2O-CH_3-14]^+$   $m/z$  121.065 1 与  $[M+H-H_2O-CH_3-26]^+$   $m/z$  109.065 5, 推测由碎片离子峰  $[M+H-H_2O-CH_3]^+$  分别脱去 N (14) 或 CN (26) 所产生。碎片离子信息与文献 [22] 研究一致, 由此可推断其为辛弗林, 其正离子模式下可能质谱裂解途径见图 6。

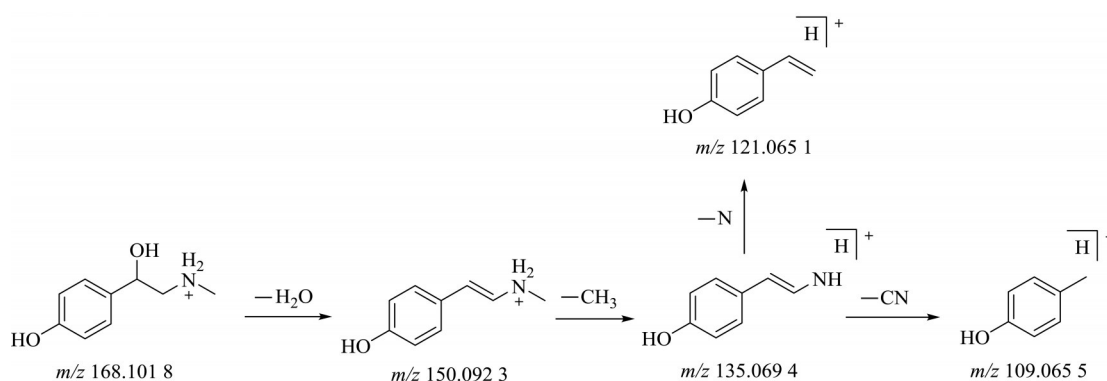


图 6 辛弗林的质谱裂解途径

Fig. 6 Mass spectrometric cracking pathway of Synephrine

### 3.4 其他类成分的鉴定

此外从三者中均初步鉴定了环肽类化合物 Citrusin III (25), PGT 和 CRC 中鉴定出简单香豆素类化合物东莨菪内酯 Scopoletin (17), CT 中鉴定出呋喃香豆素类化合物佛手酚 (Bergaptol 1)。

## 4 讨论

UPLC-Q-TOF-MS 可以在合适液相条件分离基础上, 通过分析质谱碎片信息快速鉴定物质中含有的低含量成分。同时 UPLC-Q-TOF-MS 的非数据依赖性采集技术 (IDA) 能够无遗漏、无差异地获得样本中所有成分的全部碎片信息而不会造成低丰度离子信息的丢失, 并且具有扫描点数均匀、定量准确、数据可回溯性等优点<sup>[23]</sup>, 为化合物准确鉴定提供了重要信息。柑普茶目前在市场上广泛流通, 不仅具有甘香浓郁的茶香更兼有陈皮药理保健作用。本实验采用 UPLC-Q-TOF-MS 技术对柑普茶外层陈皮和鲜新会陈皮的水煎煮液进行全成分分析, 从柑普茶外果皮水煎煮液中初步鉴定了 47 个成分、鲜陈皮中鉴定 72 个成分, 而从鲜砂糖橘皮水煎液中仅分析出 56 个成分。主要为多甲氧基黄酮类成分 (40 个、46 个和 33 个) 而黄酮

苷类成分三者明显存在差异, 在柑普茶外果皮中仅鉴定出 4 个黄酮苷类成分, 而二者鲜果皮中均鉴定出 17 个。鲜果皮中均首次检测到柠檬苦素类 (34、52、60 和 71), 但在柑普茶外果皮中仅检测到 1 个柠檬苦素类成分。同时也未在柑普茶外果皮中检测到香豆素类成分。Zheng 等<sup>[17]</sup> 采用相同方法对 42 批次陈皮鉴定的特征成分对比发现, 黄酮及其苷类化合物种类数量相似, 柑普茶外果皮检测到的多氧基黄酮苷元类成分与多批次陈皮中鉴定的成分种类和数量相似, 而鲜砂糖桔此类成分明显减少。对于生物碱类成分而言, 柑普茶外果皮检测到的生物碱成分仅为 1 个, 而鲜新会陈皮检测到 2 个, 而砂糖橘外果皮也检测到 1 个, 明显比 42 批次陈皮的生物碱种类数量 (4 个) 少。此现象是否与柑普茶的制作方式有关, 有待进一步研究。通过本研究也发现砂糖橘外果皮与柑普茶外果皮化学成分具有较大差异, 是否可以晒制成类似柑普茶一样的茶品值得进一步探讨。本研究为进一步深入研究柑普茶全成分分析提供理论数据, 对后续柑普茶的化学成分和药理活性研究的深入研究提供了理论支撑。

## 参考文献:

- [1] 何秋云,熊子成,冯晓斌,等. 柑普茶成分分析的研究进展[J]. 辽宁化工, 2018, 47(9): 107-109, 112.
- [2] 梅伟强. 良溪古村落非物质文化遗产谈[J]. 五邑大学学报(社会科学版), 2009, 11(3): 32-35.
- [3] 吕平,潘思轶. 陈皮与普洱茶总黄酮的协同抗氧化作用研究[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(3): 59-64.
- [4] 王智磊,张鑫,刘素娟,等. 陈皮“陈久者良”历史沿革和研究现状[J]. 中华中医药学刊, 2017, 35(10): 2580-2584.
- [5] 王其献,朱满洲,庞国兴,等. 陈皮炮制的历史沿革研究[J]. 中药材, 1998, 21(3): 127-129.
- [6] 张志海,王彩云,杨天鸣,等. 陈皮的化学成分及药理作用研究进展[J]. 西北药学杂志, 2005(1): 49-50.
- [7] 罗琥捷,罗美霞,杨宜婷,等. 不同产地广陈皮水提物的祛痰、理气功效比较研究[J]. 湖北中医药大学学报, 2018, 20(5): 48-50.
- [8] 曲苗,孙敏,常惟智. 浅析陈皮功效及配伍应用[J]. 中国中医药现代远程教育, 2013, 11(13): 123-123.
- [9] GALATI E M, MONFORTE M T, KIRJAVAINEN S, et al. Biological effects of hesperidin, a citrus flavonoid. (Note I): anti-inflammatory and analgesic activity [J]. *IL Farmaco*, 1994, 1994(11): 709-712.
- [10] MORAND C, DUBRAY C, MILENKOVIC D, et al. Hesperidin contributes to the vascular protective effects of orange juice: a randomized crossover study in healthy volunteers [J]. *American Journal of Clinical Nutrition*, 2010, 93(1): 73-80.
- [11] 张冬松,高慧媛,吴立军. 橙皮苷的药理活性研究进展[J]. 中国现代中药, 2006, 8(7): 25-27.
- [12] 吉中强,宋鲁卿,高晓昕,等. 11种中药对大鼠血小板聚集和红细胞流变性的影响[J]. 山东中医杂志, 2000, 19(2): 107-108.
- [13] 苏丹,鲁心安,秦德安. 陈皮提取液抗衰老作用的实验研究[J]. 上海铁道大学学报(医学辑), 1999, 20(9): 18-20.
- [14] 区棋铭,李振球,黄雨锟,等. 高效液相色谱法同时测定柑普茶中橙皮苷和6种儿茶素[J]. 化学分析计量, 2018(6): 51-55.
- [15] 张燕,余根益,高敏,等. 4种茶的多酚含量、抗氧化性及抑制 $\alpha$ -淀粉酶活性的比较[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2019, 40(1): 85-89.
- [16] 马琳,黄小方,欧阳辉,等. UHPLC/Q-TOF-MS/MS快速鉴定陈皮化学成分[J]. 亚太传统医药, 2015, 11(19): 33-37.
- [17] ZHENG Y Y, ZENG X, PENG W, et al. Characterization and classification of Citri Reticulatae Pericarpium varieties based on UHPLC-Q-TOF-MS/MS combined with multivariate statistical analyses [J]. *Phytochemical Analysis*, 2019, 30(3): 278-291.
- [18] ZHAO L H, ZHAO H Z, ZHAI X, et al. Simultaneous quantification of seven bioactive flavonoids in Citri Reticulatae Pericarpium by ultra-fast liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Phytochemical Analysis*, 2016, 27(3/4): 168-173.
- [19] 王燕,李晓波,李俊杰,等. 5,6,7,4'-四羟基黄酮和5,6,7,4'-四甲氧基黄酮高分辨电喷雾串联质谱裂解规律对比研究[J]. 质谱学报, 2016, 37(5): 385-392.
- [20] MA L, HUANG X F, OUYANG H, et al. Identification of chemical compositions in Pericarpium Citri Reticulatae by UPLC/Q-TOF-MS/MS [J]. *Asia-Pacific Traditional Medicine*, 2015, 11(19): 33-37.
- [21] 赵希娟,刘青桥,邢天天. 柑橘种子类柠檬苦素的分析及质谱裂解途径——基于UPLC-Q-TOF-MS的新方法[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2018, 40(11): 26-35.
- [22] 马微,马强,朱明达,等. 超高效液相色谱-串联质谱测定减肥保健食品中辛弗林及其电喷雾质谱裂解途径研究[J]. 分析科学学报, 2010(6): 21-25.
- [23] 林琳,陈文东,田瑞军. 基于数据非依赖性串联质谱技术的高通量血清蛋白质组学研究[C]//第三届全国质谱分析学术报告会摘要集——分会场2: 蛋白组学与代谢组学, 2017: 17.

(责任编辑 张冰)