

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

王 燕, 李晓波, 李俊杰, 熊海燕, 彭崇胜

(上海交通大学药学院, 上海 200240)

摘要:以 5,6,7,4'-四羟基黄酮和 5,6,7,4'-四甲氧基黄酮为例,运用高分辨电喷雾串联质谱在正离子模式下(HR-ESI-MS/MS)获得的碎片离子,根据一、二级质谱离子的精确质荷比,分别推导出两种黄酮可能的裂解途径,并比较多甲氧基、多羟基黄酮质谱裂解规律的异同。结果表明:在正离子模式下,5,6,7,4'-四羟基黄酮和 5,6,7,4'-四甲氧基黄酮的一级质谱均可获得稳定的准分子离子。5,6,7,4'-四羟基黄酮的二级质谱碎片离子由准分子离子 $[M+H]^+$ 经 RDA 裂解及进一步脱水(或)脱一氧化碳中性分子产生,直接由准分子离子脱水及一氧化碳中性分子获得的碎片离子丰度比较低;5,6,7,4'-四甲氧基黄酮二级质谱碎片即可由准分子离子 $[M+H]^+$ 直接经 RDA 裂解,还可先脱去乙烷或甲烷中性分子再经 RDA 裂解(1,3 断裂)获得。此外,该化合物还有大量的碎片离子是由准分子离子 $[M+H]^+$ 分别经脱水、甲烷、乙烷或进一步脱甲基、一氧化碳而获得。两个化合物质谱碎片的比较结果表明,多甲氧基黄酮的二级质谱碎片裂解机制更复杂,碎片信息更丰富。该方法可为黄酮类化合物成分的快速定性分析提供支持,也可为黄酮类化合物体内代谢产物的 LC-MS/MS 鉴定提供依据。

关键词:5,6,7,4'-四羟基黄酮;5,6,7,4'-四甲氧基黄酮;高分辨电喷雾串联质谱;质谱裂解途径

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2016)05-0385-08

doi:10.7538/zpxb.youxian.2016.0023

Fragmentation Pathway Comparison of 5,6,7,4'-Tetrahydroxy-Flavone and 5,6,7,4'-Tetramethoxy-Flavone by High Resolution Electrospray Ionization Tandem Mass Spectroscopy

WANG Yan, LI Xiao-bo, LI Jun-jie, XIONG Hai-yan, PENG Chong-sheng

(Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: 5,6,7,4'-Tetrahydroxy-flavone and 5,6,7,4'-tetramethoxy-flavone were subjected to high resolution electrospray ionization tandem mass spectrometry (HR-ESI-MS/MS) in positive ion mode to obtain their protonated molecules and subsequent product ions, which were further analyzed to give proposed fragmentation pathways for the two flavones of polyhydroxy and polymethoxy substitution according to the high resolu-

收稿日期:2015-11-02;修回日期:2015-12-09

基金项目:傣族药“肾茶”治疗慢性肾炎的物质基础及其研究方法课题(81173655)资助

作者简介:王 燕(1990—),女(汉族),江苏人,硕士研究生,药学专业。E-mail: sjtuywang@163.com

通信作者:彭崇胜(1966—),男(汉族),安徽人,副教授,从事民族药药效物质基础研究。E-mail: cspeng@sjtu.edu.cn

网络出版时间:2016-03-28;网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20160328.1443.006.html>

tion mass to charge of product ions. The results show that the two compounds give stable pseudo-molecular ions (protonated molecules) in positive ion mode. Product ions for 5, 6, 7, 4'-tetrahydroxy-flavone are mainly produced by Retro Diels-Alder (RDA) reaction from its protonated molecule $[M+H]^+$ and subsequent neutral loss of H_2O and (or) CO , while direct neutral loss of H_2O and (or) CO from $[M+H]^+$ give product ions with low relative abundance. Product ions for 5,6,7,4'-tetramethoxy-flavone are obtained both by direct RDA cleavage from protonated molecule $[M+H]^+$ and neutral loss of C_2H_6 and CH_4 with subsequent RDA cleavage. More product ions for 5,6,7,4'-tetramethoxy-flavone are produced by loss of CH_4 , C_2H_6 , CO and H_2O , even CH_3 . HR-ESI-MS/MS comparison of the two flavones shows very different MS fragmentation pathways, which leads to more special ion peaks for polymethoxy substitution than for polyhydroxy substitution.

Key words: 5,6,7,4'-tetrahydroxy-flavone; 5,6,7,4'-tetramethoxy-flavone; high resolution electrospray ionization tandem mass spectrometry (HRESI-MS/MS); fragmentation pathways

黄酮是一类广泛分布于植物药和天然食物中的生物活性明确的天然有机成分^[1],以多羟基取代黄酮及其苷类较为常见,如槲皮素(3,5,7,3',4'-五羟基黄酮)、3-O-芸香糖苷(芦丁)等。近年来,相继分离鉴定的多甲氧基黄酮因被证实具有抗病毒、抗菌、抗肿瘤、抗氧化等多种药理作用而受到广泛关注^[2]。

液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)法已广泛应用于包括黄酮在内的天然化合物的鉴定与分析^[3-4]。但如何通过串联质谱法区别多羟基、多甲氧基取代的两类黄酮结构还未见报道。

本工作以 5,6,7,4'-四羟基黄酮和 5,6,7,4'-四甲氧基黄酮(结构示于图 1)为例,探讨正离子模式下,高分辨电喷雾串联质谱(ESI-MS/MS)分析多甲氧基黄酮和多羟基黄酮的质谱裂解规律,并比较两种黄酮生成碎片离子的差异性,旨在为黄酮类化合物以及其体内代谢产物的 LC-MS/MS 鉴定分析提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Acquity-QTOF Premier 四极杆串联飞行时间质谱仪:美国 Waters 公司产品,配有在线脱气四元泵、自动进样器和 Masslynx 4.1 工作站;Gradient A10 Mill-Q 超纯水器:美国 Millipore 公司产品;Sartorius 电子分析天平:赛多

利斯仪器(北京)系统有限公司产品。

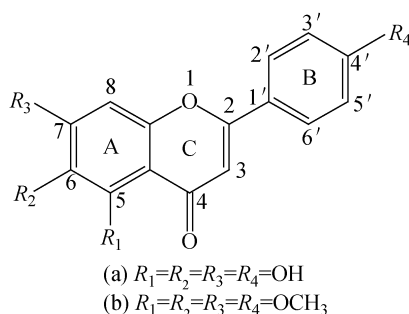


图 1 5,6,7,4'-四羟基黄酮(a)和 5,6,7,4'-四甲氧基黄酮(b)的结构式
Fig. 1 Chemical structures of 5,6,7,4'-tetrahydroxy-flavone (a) and 5,6,7,4'-tetramethoxy-flavone (b)

5,6,7,4'-四甲氧基黄酮:纯度>98%,本课题组自制;5,6,7,4'-四羟基黄酮:纯度>98%,四川省维克奇生物科技有限公司产品;乙腈、甲酸:均为 HPLC 级,德国 Merck 公司产品;实验用水:超纯水。

1.2 实验条件

用甲醇配制浓度为 100 mg/L 的样品溶液,直接进样,进样体积为 1 μ L。

质谱条件:电喷雾离子源(ESI)正离子模式;毛细管电压 3.0 kV;锥孔电压 35 V;碰撞能量 35 eV;离子源温度 115 $^{\circ}C$;脱溶剂温度 350 $^{\circ}C$;

锥孔气和脱溶剂气均为氮气,纯度为 99.99%;锥孔气流速 50 L/h;脱溶剂气流速 600 L/h;质量扫描范围 m/z 50~1 000;扫描时间 0.2 s;间隔时间 0.02 s;碰撞气为氦气,纯度为 99.99%。

2 结果与讨论

在软电离条件下,黄酮类化合物母核质谱裂解通常发生在 C 环上^[4],产生相应的 $^{1,3}A^+$, $^{1,3}B^+$ 和 $^{0,2}B^+$ 碎片离子,示于图 2。5,6,7,4'-四羟基黄酮的结构特征是:黄酮母核上 A 环有 3 个相邻羟基取代,B 环 4'位有 1 个羟基取代,黄酮母核是超共轭体系,结构比较稳定,在正离子模式下可获得稳定的准分子离子峰 m/z 287.055 0($[M+H]^+$);5,6,7,4'-四甲氧基黄酮在正离子模式下也可获得稳定的准分子离子峰 m/z 343.124 5($[M+H]^+$)。在 ESI 正离子模式下,5,6,7,4'-四羟基黄酮和 5,6,7,4'-四甲氧基黄酮的高分辨二级质谱图示于图 3,二者的二级质谱碎片离子元素组成的分析数据分别列于表 1、表 2。

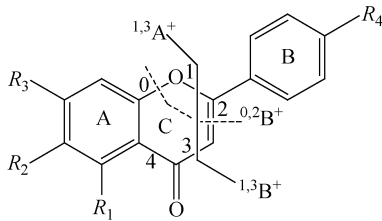


图 2 黄酮母核 C 环裂解
Fig. 2 Cleavage at C-ring for flavone

2.1 5,6,7,4'-四羟基黄酮可能的裂解途径及特征碎片

由图 3a 可见,在 5,6,7,4'-四羟基黄酮碎片离子中, $C_7H_5O_5$ (m/z 169.013 9)和 C_8H_7O (m/z 119.049 2)分别是 $[M+H]^+$ 直接经 RDA 裂解产生的 $^{1,3}A^+$ 、 $^{1,3}B^+$,丰度较高;而 C 环裂解产生的 $^{0,2}B^+$ 为 $C_7H_5O_2$ (m/z 121.029 1),丰度较低;碎片离子 $C_6H_3O_3$ (m/z 123.007 6)、 $C_5H_3O_2$ (m/z 95.013 2)只能由 RDA 碎片 $^{1,3}A^+$ 进一步裂解产生。5,6,7,4'-四羟基黄酮可能的裂解途径示于图 4。该化合物主要裂解

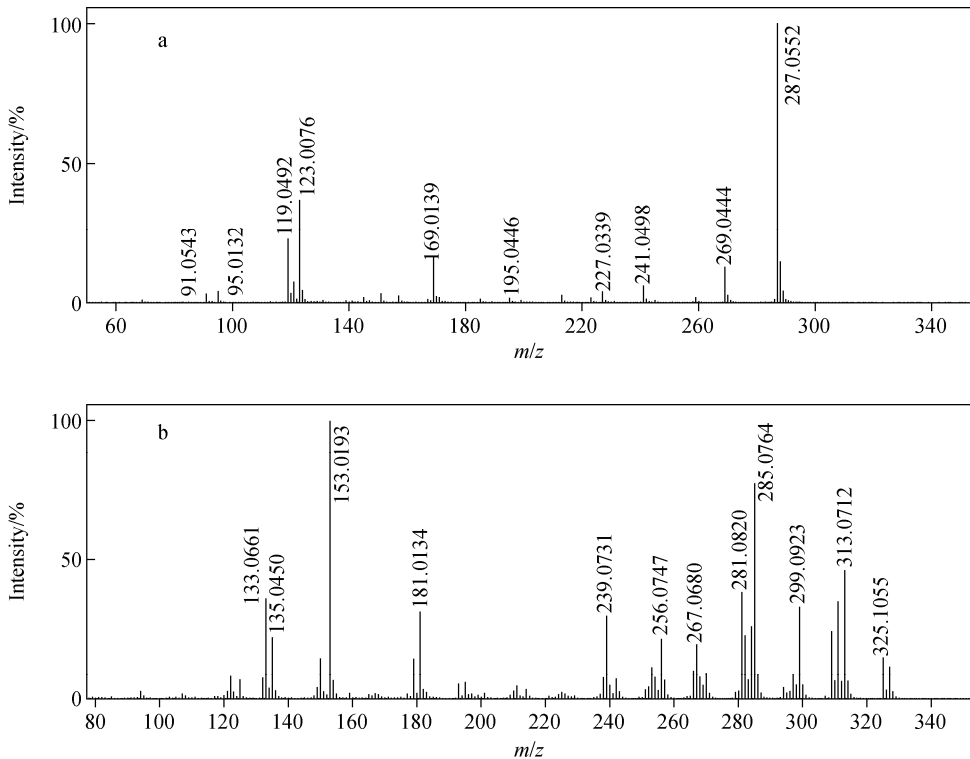


图 3 ESI 正离子模式下,5,6,7,4'-四羟基黄酮(a)和 5,6,7,4'-四甲氧基黄酮(b)的高分辨二级质谱图
Fig. 3 High resolution mass spectrometry of 5,6,7,4'-tetrahydroxy-flavone (a) and 5,6,7,4'-tetramethoxy-flavone (b) in ESI positive ion mode

表 1 ESI 正离子模式下,5,6,7,4'-四羟基黄酮的质谱碎片离子

Table 1 Mass fragment ions of 5,6,7,4'-tetrahydroxy-flavone in ESI positive ion mode

元素组成	理论值 m/z	实测值 m/z	质量误差/mDa	碎片离子来源	相对丰度/%
C ₁₅ H ₉ O ₅	269.0450	269.0444	-0.6	[M+H] ⁺ -H ₂ O	12.61
C ₁₄ H ₁₁ O ₅	259.0606	259.0611	+0.5	[M+H] ⁺ -CO	1.73
C ₁₄ H ₉ O ₄	241.0501	241.0498	-0.3	[M+H] ⁺ -H ₂ O-CO	5.85
C ₁₃ H ₇ O ₄	227.0344	227.0339	-0.5	[M+H] ⁺ -C ₂ H ₄ O ₂	3.78
C ₁₃ H ₉ O ₃	213.0552	213.0555	+0.3	[M+H] ⁺ -H ₂ O-2CO	2.57
C ₁₃ H ₇ O ₂	195.0446	195.0446	0	[M+H] ⁺ -2H ₂ O-2CO	1.50
C ₇ H ₅ O ₅	169.0137	169.0139	+0.2	[M+H] ⁺ -C ₈ H ₆ O	16.20
C ₁₁ H ₉ O	157.0653	157.0655	+0.2	[M+H] ⁺ -H ₂ O-3CO	2.38
C ₇ H ₃ O ₄	151.0031	151.0037	+0.6	[M+H] ⁺ -C ₈ H ₆ O-H ₂ O	3.18
C ₆ H ₃ O ₃	123.0082	123.0076	-0.6	[M+H] ⁺ -C ₈ H ₆ O-H ₂ O-CO	36.80
C ₇ H ₅ O ₂	121.0290	121.0291	+0.1	[M+H] ⁺ -C ₈ H ₆ O ₄	7.23
C ₈ H ₇ O	119.0497	119.0492	-0.5	[M+H] ⁺ -C ₇ H ₄ O ₅	22.59
C ₅ H ₃ O ₂	95.0133	95.0132	-0.1	[M+H] ⁺ -C ₈ H ₆ O-H ₂ O-2CO	3.95
C ₇ H ₇	91.0548	91.0543	-0.5	[M+H] ⁺ -C ₇ H ₄ O ₅ -CO	3.00

表 2 ESI 正离子模式下,5,6,7,4'-四甲氧基黄酮的质谱碎片离子

Table 2 Mass fragment ions of 5,6,7,4'-tetramethoxy-flavone in ESI positive ion mode

元素组成	理论值 m/z	实测值 m/z	质量误差/mDa	碎片离子来源	相对丰度/%
C ₁₈ H ₁₅ O ₆	327.0869	327.0874	+0.5	[M+H] ⁺ -CH ₄	11.22
C ₁₉ H ₁₇ O ₅	325.1075	325.1055	-2.0	[M+H] ⁺ -H ₂ O	14.49
C ₁₇ H ₁₃ O ₆	313.0712	313.0712	0	[M+H] ⁺ -C ₂ H ₆	46.31
C ₁₇ H ₁₁ O ₆	311.0556	311.0587	+3.1	[M+H] ⁺ -2CH ₄	35.37
C ₁₈ H ₁₃ O ₅	309.0763	309.0770	+0.7	[M+H] ⁺ -CH ₄ -H ₂ O	24.62
C ₁₇ H ₁₅ O ₅	299.0919	299.0923	+0.4	[M+H] ⁺ -CH ₄ -CO	33.44
C ₁₆ H ₁₃ O ₅	285.0763	285.0764	+0.1	[M+H] ⁺ -C ₂ H ₆ -CO	77.58
C ₁₆ H ₁₂ O ₅	284.0685	284.0706	+2.1	[M+H] ⁺ -CH ₄ -CO- $\cdot$ CH ₃	26.47
C ₁₇ H ₁₄ O ₄	282.0892	282.0884	-0.8	[M+H] ⁺ -CO-H ₂ O- $\cdot$ CH ₃	22.94
C ₁₇ H ₁₃ O ₄	281.0814	281.0820	+0.6	[M+H] ⁺ -2 $\cdot$ OCH ₃	38.51
C ₁₅ H ₁₀ O ₅	270.0528	270.0572	+4.4	[M+H] ⁺ -C ₂ H ₆ - $\cdot$ CH ₃ -CO	8.96
C ₁₆ H ₁₁ O ₄	267.0657	267.0680	+2.3	[M+H] ⁺ -C ₂ H ₆ -CO-H ₂ O	19.58
C ₁₆ H ₁₀ O ₄	266.0579	266.0592	+1.3	[M+H] ⁺ -CH ₄ - $\cdot$ CH ₃ -H ₂ O-CO	9.85
C ₁₅ H ₁₂ O ₄	256.0736	256.0747	+1.1	[M+H] ⁺ -CH ₄ -CO- $\cdot$ CH ₃ -CO	21.70
C ₁₆ H ₁₃ O ₃	253.0865	253.0860	-0.5	[M+H] ⁺ -2 $\cdot$ OCH ₃ -CO	11.11
C ₁₅ H ₁₁ O ₃	239.0708	239.0731	+2.3	[M+H] ⁺ -2 $\cdot$ CH ₃ -CO-H ₂ O-CO	30.62
C ₁₀ H ₁₁ O ₅	211.0606	211.0630	+2.4	[M+H] ⁺ -C ₉ H ₈ O	4.51
C ₉ H ₇ O ₅	195.0293	195.0314	-2.1	[M+H] ⁺ -CH ₄ -C ₉ H ₈ O	5.76
C ₈ H ₅ O ₅	181.0137	181.0134	+0.3	[M+H] ⁺ -2 $\cdot$ CH ₃ -C ₉ H ₈ O	31.48
C ₈ H ₃ O ₅	178.9980	178.9992	+1.2	[M+H] ⁺ -C ₁₁ H ₁₆ O	14.07
C ₇ H ₅ O ₄	153.0188	153.0193	+0.5	[M+H] ⁺ -2 $\cdot$ CH ₃ -C ₉ H ₈ O-CO	100
C ₈ H ₆ O ₃	150.0317	150.0331	+1.4	[M+H] ⁺ -C ₂ H ₅ O ₂ -C ₉ H ₈ O	14.19
C ₈ H ₇ O ₂	135.0446	135.0450	+0.4	[M+H] ⁺ - $\cdot$ OCH ₃ -C ₁₀ H ₉ O ₃	22.29
C ₉ H ₉ O	133.0653	133.0661	+0.8	[M+H] ⁺ -C ₁₀ H ₁₀ O ₅	36.42

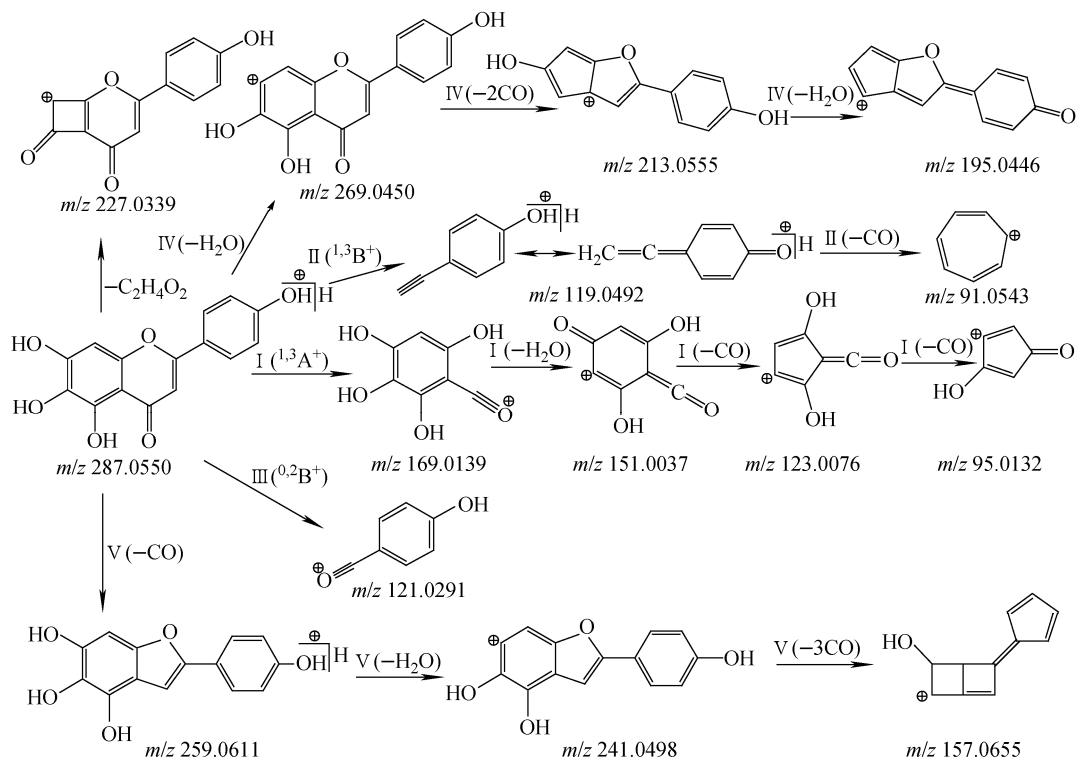


图 4 ESI 正离子模式下,5,6,7,4'-四羟基黄酮可能的裂解途径

Fig. 4 Proposed fragmentation pathway of 5,6,7,4'-tetrahydroxy-flavone in ESI positive ion mode

途径 I 是通过 RDA 裂解产生 $C_7H_5O_5$, 该离子进一步脱水生成碎片离子 $C_7H_3O_4$, 再脱去 1 分子 CO, 得到基峰 $C_6H_3O_3$ (m/z 123.0076), 继续脱去 1 个 CO, 得到五元芳环的碎片离子 $C_5H_3O_2$ 。该化合物的另一个主要裂解途径 II 是先进行 RDA 裂解(1,3)产生 C_8H_7O , 然后脱去 1 分子 CO, 得到较稳定的环庚三烯正离子 C_7H_7 。该化合物的裂解途径 III 产生 $C_7H_5O_2$ (m/z 121.0291)。除了 RDA 裂解及进一步丢失 CO、 H_2O 等中性分子产生的特征离子外, 还观察到多次脱去 H_2O 、CO 产生的多个碎片离子, 如裂解途径 IV、V。另一个碎片离子峰 m/z 227.0339 比准分子离子少 $C_2H_4O_2$, 可能是 A 环脱去 2 个甲醛中性分子得到的离子 $C_{13}H_7O_4$ 。

2.2 5,6,7,4'-四甲氧基黄酮可能的裂解途径及特征碎片

5,6,7,4'-四甲氧基黄酮可能的裂解途径及特征碎片示于图 5。该化合物二级质谱基峰 (m/z 153.0193, $C_7H_5O_4$) 是通过裂解路径 I 得到的, 即首先由准分子离子 $[M+H]^+$ 在 A 环脱去 1 分子乙烷 (C_2H_6), 得到二酞结构碎片

(m/z 313.0712, $C_{17}H_{13}O_6$), 再经 RDA 裂解获得碎片离子 $^{1,3}A^+$ (m/z 181.0134, $C_8H_5O_5$), 进一步脱去 1 分子 CO 而得到的。二酞碎片离子 $C_{17}H_{13}O_6$ 直接脱 1 分子 CO, 得到丰度仅次于基峰的碎片离子 $C_{16}H_{13}O_5$ (m/z 285.0764), 再脱去甲基游离基, 获得碎片离子 $C_{15}H_{10}O_5$ (m/z 270.0572)。裂解途径 I 中出现的碎片离子 $C_8H_3O_5$ (m/z 178.9992) 可能是 RDA 裂解后脱去 H_2 获得的 6 位甲氧基与 4 位羰基正离子的成环产物。裂解途径 I 产生的二酞碎片离子 $C_{17}H_{13}O_6$ 还可脱去 1 分子 H_2O 和 1 分子 CO 生成稠环芳香醚类碎片离子 $C_{16}H_{11}O_4$ (m/z 267.0680)。裂解途径 II 中, 5,6,7,4'-四甲氧基黄酮直接经 RDA 裂解获得 $^{1,3}B^+$ (m/z 133.0661, C_9H_9O), 其离子丰度为 36.4%; 裂解途径 III 中, C 环裂解产生 $^{0,2}B^+$ (m/z 135.0450, $C_8H_7O_2$) 的离子丰度为 22.3%; 而裂解途径 IV 中, 直接经 RDA 裂解产生的 $^{1,3}A^+$ 离子 (m/z 211.0630, $C_{10}H_{11}O_5$) 丰度仅为 4.5%。

该化合物的另一条重要裂解途径 V 示于图 6。它是由准分子离子 $[M+H]^+$ 的 A 环邻

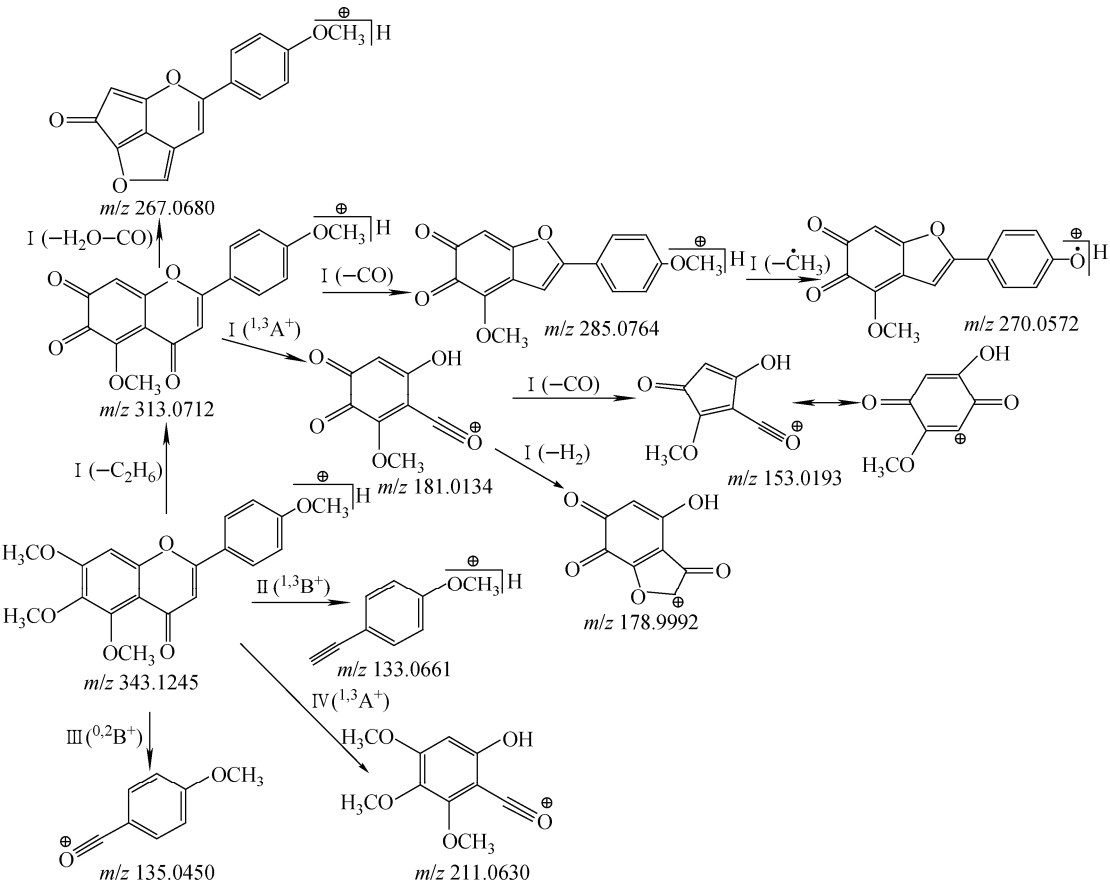


图 5 ESI 正离子模式下,5,6,7,4'-四甲氧基黄酮可能的裂解途径 I ~ IV

Fig. 5 Proposed fragmentation pathway I - IV of 5,6,7,4'-tetramethoxy-flavone in ESI positive ion mode

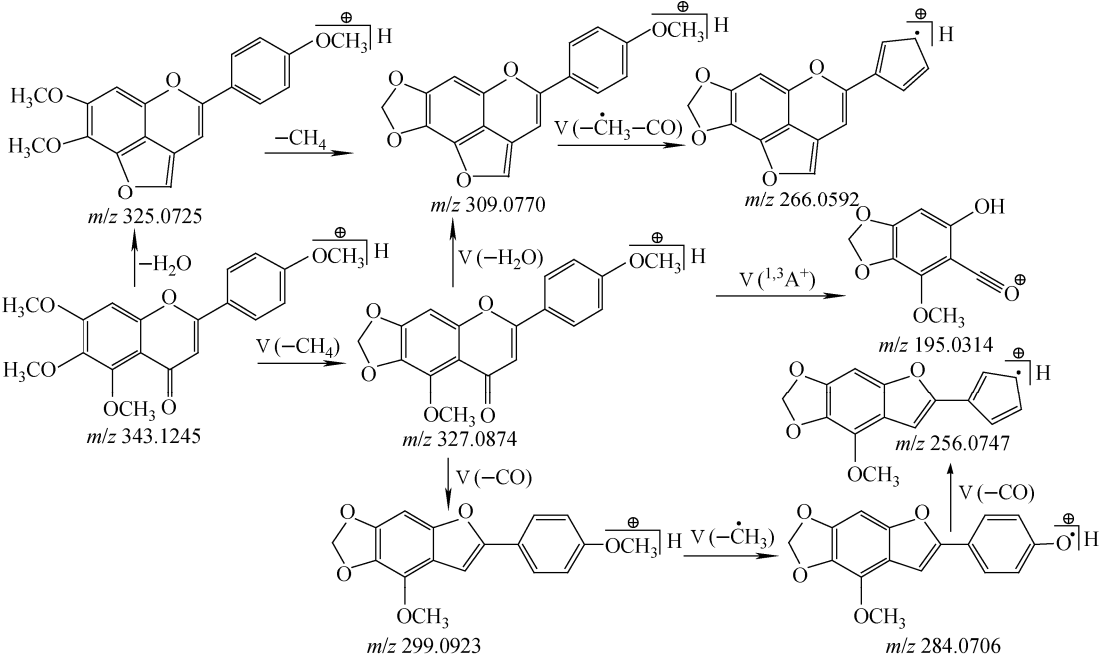


图 6 ESI 正离子模式下,5,6,7,4'-四甲氧基黄酮可能的裂解途径 V

Fig. 6 Proposed fragmentation pathway V of 5,6,7,4'-tetramethoxy-flavone in ESI positive ion mode

二甲氧基脱去 1 分子甲烷形成亚甲二氧结构的碎片离子 $C_{18}H_{15}O_6$ (m/z 327.087 4)。该碎片离子可进一步经 RDA 裂解得到 $^{1,3}A^+$ 离子 (m/z 195.031 4, $C_9H_7O_5$)；也可在 C 环脱 1 分子 CO, 生成 m/z 299.092 3 碎片离子 $C_{17}H_{15}O_5$ ；还可进一步在 B 环脱 CH_3 得 m/z 284.070 6 碎片离子 $C_{16}H_{12}O_5$ ，继续在 B 环脱 1 分子 CO 得到 m/z 256.074 7 碎片 $C_{15}H_{12}O_4$ 。此外,亚甲二氧碎片离子 $C_{18}H_{15}O_6$ 可先脱去 H_2O 生成稠合的芳香醚碎片离子 $C_{18}H_{13}O_5$ (m/z 309.077 0),并可在 B 环继续脱甲基、CO 获得 m/z 266.059 2 碎片离子 $C_{16}H_{10}O_4$ 。由于观察到 m/z 325.072 5 碎片离子,推测 m/z 309.077 0 碎片可能存在直接由准分子离子 $[M+H]^+$ 脱去 1 分子 H_2O 后,再脱去 1 分子

CH_4 的裂解途径。

5,6,7,4'-四甲氧基黄酮其他可能的裂解途径示于图 7。此途径中,该化合物通过准分子离子 $[M+H]^+$ 同时脱去 2 分子 CH_4 得到碎片离子 $C_{17}H_{11}O_6$ (m/z 311.058 7),或同时脱去 2 个甲氧基得到碎片离子 $C_{17}H_{13}O_4$ (m/z 281.082 0),并进一步脱去 1 分子 CO 得到碎片离子 $C_{16}H_{13}O_3$ (m/z 253.086 0)。也可在 A 环同时脱去 1 分子 H_2O ,1 分子 CO 和 1 个甲基得到碎片离子 $C_{17}H_{14}O_4$ (m/z 282.088 4),这与文献[5]报道的 5,6-二甲氧基取代黄酮的质谱裂解途径一致,该碎片离子还可进一步脱去 1 分子 CO 和 1 个甲基得到碎片离子 $C_{15}H_{11}O_3$ (m/z 239.073 1)。

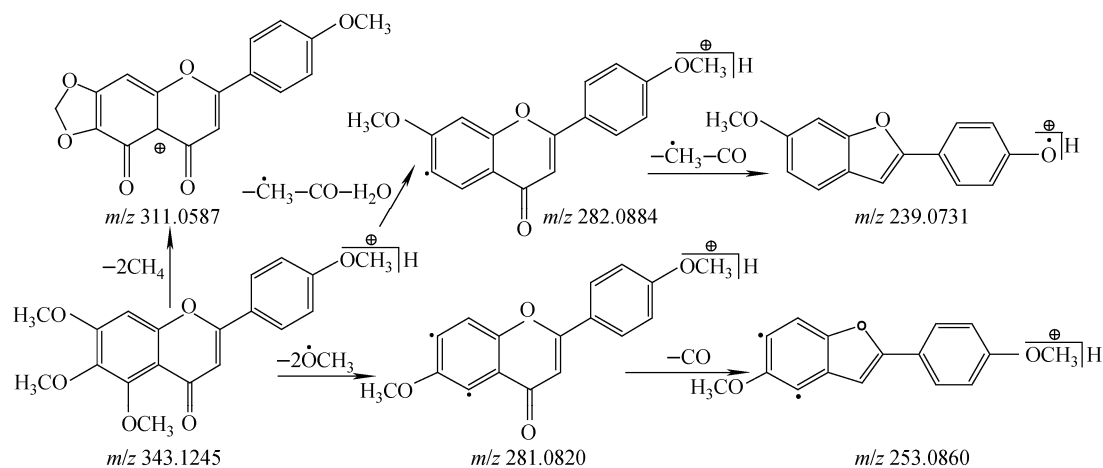


图 7 ESI 正离子模式下,5,6,7,4'-四甲氧基黄酮其他可能的裂解途径

Fig. 7 Other possible fragmentation pathway of 5,6,7,4'-tetramethoxy-flavone in ESI positive ion mode

2.3 讨论

黄酮类化合物在化学诱导碰撞解离(CID)中可见 C 环裂解模式,分别产生 $^{1,3}A^+$ 、 $^{1,3}B^+$ 和 $^{0,2}B^+$ 3 类碎片离子^[4]。在电喷雾条件下,C 环裂解模式的研究较少,一般出现于亚甲二氧基取代的黄酮,只提及到 $^{1,4}B^+$ 和 $^{0,3}A^+$ 的裂解途径,未见裂解产生 $^{0,2}B^+$ 碎片的报道^[5]。以往,多甲氧基黄酮较少被关注,虽有 ESI 质谱特征报道,但主要观察到准分子离子脱去 CH_4 、 H_2O 、CO、 CO_2 等中性碎片及甲基自由基,未见 C 环裂解的相关碎片^[6]。本研究较系

统地对比了多羟基、多甲氧基取代模式的两种黄酮母核裂解和(或)脱中性分子得到的碎片离子,并给出了可能的裂解途径。多甲氧基黄酮 EI 质谱的 C 环裂解规律已有文献报道^[7],但主要得到的是未质子化的碎片离子,与 ESI 质谱获得的质子化的碎片离子不同。

3 结论

本研究以 5,6,7,4'-四羟基黄酮和 5,6,7,4'-四甲氧基黄酮为例,比较了多羟基取代黄酮与多甲氧基取代黄酮在电喷雾质谱正离子模式下

的裂解规律,找到了各自的特征碎片离子。实验结果丰富了黄酮类,特别是多甲氧基黄酮的质谱裂解规律,可为黄酮类成分的快速定性分析提供支持。

参考文献:

- [1] 周传核. 植物生物活性物质[M]. 北京:化学工业出版社,2005:33-36.
- [2] LIN Y S, LI S, HO C T, et al. Simultaneous analysis of six polymethoxyflavones and six 5-hydroxy-polymethoxyflavones by high performance liquid chromatography combined with linear ion trap mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60 (49): 12 082-12 087.
- [3] SCORDINO M, SABATINO L, TRAULO P, et al. HPLC-PDA/ESI-MS/MS detection of polymethoxylated flavones in highly degraded citrus juice: A quality control case study[J]. European Food Research and Technology, 2011, 232 (2): 275-280.
- [4] MA Y L, LI Q M, van den HEUVEL H, et al. Characterization of flavone and flavonol gglycones by collision-induced dissociation tandem mass spectrometry[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1997, 11(12): 1 357-1 364.
- [5] MENEZES J C, CAVALEIRO J A S, KAMAT S P, et al. Electrospray tandem mass spectrometry analysis of methylenedioxy chalcones, flavanones and flavones[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2013, 27(12): 1 303-1 310.
- [6] WANG K W, ZHANG H. Positive electrospray ionization tandem mass spectrometry of polymethoxylated flavones[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2009, 23 (13): 2 107-2 111.
- [7] BERAHIA T, GAYDOU E M, CERRATI C, et al. Mass spectrometry of polymethoxylated flavones[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(8): 1 697-1 700.