

基于 ESI-Q-TOF MS/MS 技术的 姜辣素类成分质谱裂解规律研究

李曼倩¹, 张晓娟¹, 胡雪雨¹, 王彦志^{1,2}, 李建朋¹, 郭燕¹, 冯卫生^{1,2}

(1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046;

2. 呼吸疾病诊疗与新药研发河南省协同创新中心, 河南 郑州 450046)

摘要:采用电喷雾-四极杆-飞行时间串联质谱(ESI-Q-TOF MS/MS)技术,选择直接进样法,在正、负离子模式下对6种类型共13个姜辣素类化合物进行碰撞诱导解离反应(CID),通过二级碎片解析,探究质谱裂解规律。结果表明,一级质谱中,13个姜辣素类化合物在正、负离子模式下均可产生 $[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ 准分子离子峰;通过分析二级质谱,发现同一类型姜辣素类化合物具有相似的裂解途径,正离子模式下主要特征碎片离子为 m/z 179、163、137,负离子模式下主要特征碎片离子为 m/z 135、121。本研究确立了姜辣素类化合物的主要裂解规律,为该类化合物的快速检测提供了方法。

关键词:干姜;电喷雾-四极杆-飞行时间串联质谱(ESI-Q-TOF MS/MS);姜辣素;裂解途径

中图分类号:O657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2021)03-0218-10

doi:10.7538/zpxb.2020.0059

Fragmentation Pathway of Gingerol Using Electrospray Ionization with Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry

LI Man-qian¹, ZHANG Xiao-juan¹, HU Xue-yu¹, WANG Yan-zhi^{1,2},

LI Jian-peng¹, GUO Yan¹, FENG Wei-sheng^{1,2}

(1. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China;

2. Respiratory Disease Diagnosis and Treatment and

New Drug Development Henan Collaborative Innovation Center, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: A method of electrospray ionization with quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry (ESI-Q-TOF MS/MS) was used to detect 13 gingerol compounds of 6 types at positive and negative ion modes, then analysis of the secondary fragments was carried out, and the fragmentation pathway of gingerol compounds was speculated. The results showed that 13 gingerol compounds in the ESI-MS can produce $[M+H]^+$ and $[M-H]^-$ quasi-molecular ion peaks at positive and negative ion modes. By analyzing the MS/MS data of gingerol compounds, it was found that the same type of gingerol

收稿日期:2020-05-22;修回日期:2020-08-15

基金项目:河南省高等学校重点科研项目计划(19A360012);河南中医药大学科技创新团队项目(2015XCXTD02)资助

作者简介:李曼倩(1995—),女(汉族),河南焦作人,硕士研究生,药物化学专业。E-mail: 2269335063@qq.com

通信作者:王彦志(1976—),女(汉族),河南洛阳人,教授,从事中药药效物质基础研究。E-mail: wangyzlb@126.com

冯卫生(1960—),男(汉族),河南安阳人,教授,从事中药药效物质基础研究。E-mail: fwsh@hactcm.edu.cn

compounds have similar fragmentation pathways. Acetoxy-6-gingerol and acetoxy-8-gingerol had two fragmentation pathways at positive ion mode. One fragmentation pathway was to remove the hydroxyl group on the benzene ring to produce fragment loss of H_2O , and then the side chain was broken. Another fragmentation pathway was the loss of the substituent on C_5 , and then the side chain was broken and provided characteristic fragment ions m/z 179, m/z 137. Acetoxy-6-gingerol and acetoxy-8-gingerol had three fragmentation pathways at negative ion mode. One fragmentation pathway was brokenness of $\text{O}-\text{CH}_3$ on the benzene ring, losing a CH_3 , and then the side chain was broken to provide characteristic fragment ions m/z 135, m/z 121. The second fragmentation pathway was the loss of substituents on C_5 , and then the side chain was broken. The other fragmentation pathway was brokenness of C_1-C_2 bond on the side chain to provide high abundance of fragment ions. At positive ion mode, 6-shogaol and 10-shogaol only provided fragment ions of m/z 137. At negative ion mode, one of the fragmentation pathways was that the brokenness of $\text{O}-\text{CH}_3$ on the benzene ring, losing a CH_3 , and then the side chain was broken, another fragmentation pathway was the brokenness of C_1-C_2 bond, losing 136 u ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$) to provide high abundance of fragment ions m/z 139, m/z 195. (4E, 6Z)-4-paradoldiene, (4E, 6E)-6-paradoldiene, (4E, 6E)-8-paradoldiene could provide high abundance of fragment ion m/z 137 at positive ion mode, C_1-C_2 bond was broken at negative ion mode, losing $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ to provide high abundance of fragment ions m/z 137, 165, 193, other gingerol compounds also had similar fragmentation pathways. These fragmentation behaviors are helpful to analyze and identify the structure of other gingerol compounds in *Zingiberis Rhizoma*, and will also provide a basis for the rapid analysis and identification of Chinese medicines which contain gingerol components.

Key words: *Zingiberis Rhizoma*; electrospray ionization with quadrupole time-of-flight mass spectrometry (ESI-Q-TOF MS/MS); gingerol; fragmentation pathway

干姜(*Zingiberis Rhizoma*)为姜科姜属植物姜(*Zingiber officinale* Rosc.)的干燥根茎^[1],其主要辣味成分为姜辣素。姜辣素是含有 3-甲氧基-4-羟基苯基官能团的酚类化合物的统称,根据官能团所连脂肪链的不同,可分为姜酚类、姜烯酚类、姜酮类、姜醇类等^[2]。姜辣素类化合物具有镇痛消炎、抗氧化、抗癌、改善心血管功能、抗炎解热、降血糖、抑制血小板聚集等功效^[3-10]。目前,已有关于特定姜辣素类化合物裂解规律的报道^[11-13],但未见对各类型姜辣素类化合物裂解规律的探讨。

本研究拟采用具有高分辨率和高准确性的电喷雾-四极杆-飞行时间串联质谱(ESI-Q-TOF MS/MS)技术,在正、负离子模式下,对 6 个类型共 13 个姜辣素类化合物的电喷雾质谱

裂解机理进行解析,希望为其他天然药物中同类姜辣素的研究提供参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

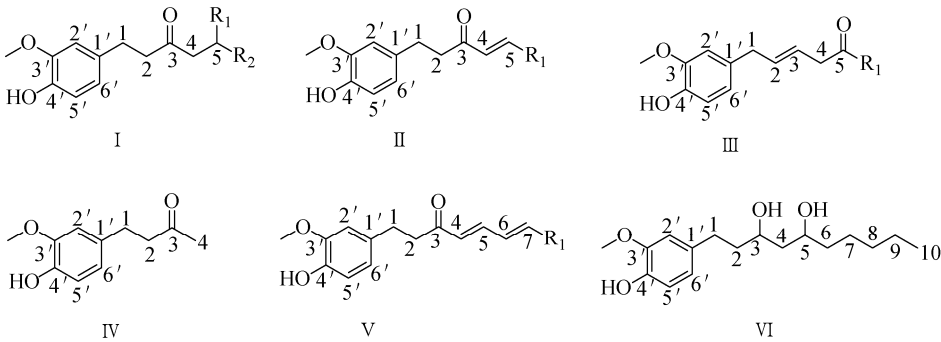
Triple TOF 6600 型电喷雾飞行时间高分辨质谱仪:美国 AB SCIEX 公司产品;BSA224S 型电子分析天平:北京赛多利斯科学仪器有限公司产品;5424R 型低温高速离心机:德国 Eppendorf 公司产品。

1.2 主要材料与试剂

甲氧基-6-姜酚、乙酰氧基-6-姜酚、乙酰氧基-8-姜酚、6-姜烯酚、10-姜烯酚、(E)-4-异姜烯酚、(E)-6-异姜烯酚、(Z)-6-氧代-8-姜烯酚、姜酮、(4E, 6Z)-4-二烯姜酮酚、(4E, 6E)-6-二烯姜酮酚、(4E, 6E)-8-二烯姜酮酚、6-姜二醇:由

本实验室从干姜中分离得到,经 HPLC 分析,纯度>95%。13 个标准品对应的 6 类姜辣素类结构示于图 1,各化合物的结构列于表 1,其中(*E*)-4-异姜烯酚、(*Z*)-6-氧代-8-姜烯酚、

(4*E*, 6*Z*)-4-二烯姜酮酚、(4*E*, 6*E*)-6-二烯姜酮酚、(4*E*, 6*E*)-8-二烯姜酮酚为本实验室首次从干姜中分离得到的化合物^[14]。甲醇:色谱纯,美国 Fisher Scientific 公司产品。



注: I. 姜酚类; II. 姜烯酚类; III. 异姜烯酚类; IV. 姜酮; V. 二烯姜酮酚; VI. 姜二醇

图 1 6 类姜辣素结构骨架类型

Fig. 1 Skeleton structures of 6 gingerol

表 1 13 个姜辣素类化合物的化学结构

Table 1 Chemical structures of 13 gingerol compounds

编号 No.	化合物 Compound	类型 Type	取代基 Substituent group	
			R ₁	R ₂
1	甲氧基-6-姜酚	I	—OCH ₃	—(CH ₂) ₄ CH ₃
2	乙酰氧基-6-姜酚	I	—OCOCH ₃	—(CH ₂) ₄ CH ₃
3	乙酰氧基-8-姜酚	I	—OCOCH ₃	—(CH ₂) ₆ CH ₃
4	6-姜烯酚	II	—(CH ₂) ₄ CH ₃	—
5	10-姜烯酚	II	—(CH ₂) ₈ CH ₃	—
6	(<i>E</i>)-4-异姜烯酚	III	—(CH ₂) ₂ CH ₃	—
7	(<i>E</i>)-6-异姜烯酚	III	—(CH ₂) ₄ CH ₃	—
8	(<i>Z</i>)-6-氧代-8-姜烯酚	II	—CO(CH ₂) ₅ CH ₃	—
9	姜酮	IV	—	—
10	(4 <i>E</i> , 6 <i>Z</i>)-4-二烯姜酮酚	V	—(CH ₂) ₂ CH ₃	—
11	(4 <i>E</i> , 6 <i>E</i>)-6-二烯姜酮酚	V	—(CH ₂) ₄ CH ₃	—
12	(4 <i>E</i> , 6 <i>E</i>)-8-二烯姜酮酚	V	—(CH ₂) ₆ CH ₃	—
13	6-姜二醇	VI	—	—

注: I. 姜酚类; II. 姜烯酚类; III. 异姜烯酚类; IV. 姜酮; V. 二烯姜酮酚; VI. 姜二醇

1.3 实验条件

ESI 电离源,正负离子模式扫描;喷雾气压强 3.1×10⁵ Pa;辅助加热气压强 3.5×10⁵ Pa;气帘气压强 2.4×10⁵ Pa;去簇电压 80 V(ESI⁺),

—80 V(ESI[−]);源温度 500 ℃;一级质谱扫描范围 *m/z* 100~1 000,二级质谱扫描范围 *m/z* 50~1 000;注射泵进样速度 10 μL/min;根据化合物结构选择合适的碰撞电压。

1.4 样品处理

精密称取 1 mg 各标准品于 10 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,摇匀,过 0.22 μm 微孔滤膜。实验前,分别使用对应的校正液对正、负离子模式进行校正,文中给出的每个离子都是校正值。使用进样针分别吸取约 200 μL 标准溶液,首先在正离子模式下进样分析,完成后切换至负离子模式进样分析。

2 结果与讨论

正、负离子模式下,各成分的母离子及碎片离子的数据信息分别列于表 2 和表 3。

2.1 姜酚类化合物的裂解规律

在正离子模式下,甲氧基-6-姜酚的准分子离子峰为[M+H]⁺ *m/z* 309,其二级质谱图示

于图 2。推测其裂解途径为母离子 *m/z* 309 分别丢失 1 分子 H₂O 和 CH₄O 生成 *m/z* 291 和 *m/z* 277 碎片离子,*m/z* 277 丢失 C₇H₁₄ 形成 *m/z* 179 碎片离子,*m/z* 179 进一步丢失 C₂H₂O(42 u)生成 *m/z* 137 碎片离子。*m/z* 291 失去 CH₄O(32 u)生成 *m/z* 259 碎片离子,*m/z* 115 是 *m/z* 291 的 C₁—C₂ 键和 C₆—C₇ 键断裂产生的碎片离子,*m/z* 259 的 C₃—C₄ 键和 C₉—C₁₀ 键断裂生成 *m/z* 83 碎片离子,*m/z* 83 再失去 C₂H₄(28 u)生成 *m/z* 55 碎片离子,其可能的裂解途径示于图 2。乙酰氧基-6-姜酚的准分子离子峰为[M+H]⁺ *m/z* 337,推测其裂解途径为母离子 *m/z* 337 分别丢失 1 分子 H₂O 和 C₂H₄O₂ (60 u)生成 *m/z* 319 和 *m/z* 277 碎片离子,*m/z* 319 失去 C₂H₄O₂ (60 u)生

表 2 正离子模式下,各成分的母离子及主要碎片离子

Table 2 Parent ions and major fragment ions of compounds at positive ion mode				
编号	化合物	分子式	相对分子质量	MS ² 主要峰(相对强度)
No.	Compound	Molecular formulas	Relative molecular mass	Main peak of MS ² (relative intensity/%)
1	甲氧基-6-姜酚	C ₁₈ H ₂₈ O ₄	309.2072	291.1985(42), 277.1829(13), 259.1719(6), 179.0718(14), 137.0608(100), 115.1126(48), 83.0860(41), 55.0548(27)
2	乙酰氧基-6-姜酚	C ₁₉ H ₂₈ O ₅	337.2003	319.2245(7), 277.1802(100), 259.1681(9), 137.0583(11)
3	乙酰氧基-8-姜酚	C ₂₁ H ₃₂ O ₅	365.2331	347.2241(6), 305.2121(100), 287.2002(9), 179.0703(6), 137.0599(13)
4	6-姜烯酚	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	277.1797	137.0597(100)
5	10-姜烯酚	C ₂₁ H ₃₂ O ₃	333.2424	137.0600(100)
6	(E)-4-异姜烯酚	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	249.1496	163.0764(100), 137.0603(39), 131.0492(7)
7	(E)-6-异姜烯酚	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	277.1777	259.1653(7), 177.0891(9), 163.0745(100), 137.0589(73), 131.0475(11)
8	(Z)-6-氧代-8-姜烯酚	C ₁₉ H ₂₆ O ₄	319.1899	301.1804(18), 259.1688(13), 191.0961(62), 189.0910(34), 165.1278(7), 163.0745(11), 151.0748(32), 137.0597(100)
9	姜酮	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	195.1021	137.0598(100)
10	(4E, 6Z)-4-二烯姜酮酚	C ₁₇ H ₂₂ O ₃	275.1642	257.1527(6), 179.0698(9), 137.0596(100)
11	(4E, 6E)-6-二烯姜酮酚	C ₁₉ H ₂₆ O ₃	303.1955	285.1857(5), 179.0712(10), 137.0604(100)
12	(4E, 6E)-8-二烯姜酮酚	C ₂₁ H ₃₀ O ₃	331.2276	313.2172(6), 179.0709(8), 137.0607(100)
13	6-姜二醇	C ₁₇ H ₂₈ O ₄	297.2061	261.1853(13), 177.0910(21), 163.0754(26), 137.0597(100)

表 3 负离子模式下,各成分的母离子及主要碎片离子

Table 3 Parent ions and major fragment ions of compounds at negative ion mode

编号	化合物	分子式	相对分子质量	MS ² 主要峰(相对强度)
No.	Compound	Molecular formulas	Relative molecular mass	Main peak of MS ² (relative intensity/%)
1	甲氧基-6-姜酚	C ₁₈ H ₂₈ O ₄	307.1913	292.1701(7), 171.1386(32), 139.1127(100), 135.0430(6), 121.0292(11), 57.0342(12)
2	乙酰氧基-6-姜酚	C ₁₉ H ₂₈ O ₅	335.1868	320.1622(4), 293.1760(7), 275.1656(22), 199.1344(19), 193.0868(8), 139.1129(12), 135.0455(4), 121.0296(5), 99.0461(71), 57.0354(100)
3	乙酰氧基-8-姜酚	C ₂₁ H ₃₂ O ₅	363.2192	348.1834(5), 321.2177(7), 303.2021(14), 227.1667(23), 193.0887(14), 167.1428(11), 135.0428(8), 121.0294(7), 99.0465(73), 57.0356(100)
4	6-姜烯酚	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	275.1653	260.1412(5), 139.1133(100), 135.0442(8), 121.0295(7)
5	10-姜烯酚	C ₂₁ H ₃₂ O ₃	331.2283	316.2045(4), 195.1758(100), 135.0449(9), 121.0296(8), 83.0502(8)
6	(E)-4-异姜烯酚	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	247.1336	232.1102(6), 135.0437(5), 121.0297(4), 111.0821(100), 83.0499(7)
7	(E)-6-异姜烯酚	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	275.1656	260.1414(4), 139.1132(100), 135.0439(5), 121.0293(6), 97.0658(8), 83.0504(6)
8	(Z)-6-氧代-8-姜烯酚	C ₁₉ H ₂₆ O ₄	317.1757	302.1478(6), 181.1237(100), 153.1288(21), 135.0451(7), 121.0293(6), 95.0123(5)
9	姜酮	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	193.0876	178.0637(42), 121.0295(17), 57.0350(100)
10	(4E, 6Z)-4-二烯姜酮酚	C ₁₇ H ₂₂ O ₃	273.1500	258.1270(4), 137.0975(100), 135.0450(5), 121.0299(4)
11	(4E, 6E)-6-二烯姜酮酚	C ₁₉ H ₂₆ O ₃	301.1806	286.1604(5), 165.1287(100), 135.0455(8), 121.0307(7)
12	(4E, 6E)-8-二烯姜酮酚	C ₂₁ H ₃₀ O ₃	329.2127	314.1883(4), 193.1597(100), 135.0450(6), 121.0289(5)
13	6-姜二醇	C ₁₇ H ₂₈ O ₄	295.1908	280.1796(6), 165.0643(13), 159.1374(100), 135.0451(7), 121.0306(6)

成 m/z 259 碎片离子, m/z 277 丢失 C₉H₁₆O (140 u)形成 m/z 137 碎片离子。对乙酰氧基-8-姜酚的二级碎片离子进行解析,推测其裂解途径与乙酰氧基-6-姜酚的一致,二者的裂解途径与甲氧基-6-姜酚的相似。

在负离子模式下,乙酰氧基-6-姜酚的准分子离子峰为[M-H]⁻ m/z 335,推测其裂解途

径为母离子 m/z 335 分别丢失 1 分子 CH₃ 和 C₂H₄O₂ (60 u)生成 m/z 320、275 碎片离子, m/z 275 再丢失 C₆H₁₀ (82 u)生成 m/z 193 碎片离子,母离子 m/z 335 丢失 C₈H₈O₂ (136 u)形成 m/z 199 碎片离子, m/z 199 再丢失 C₂H₄O₂ (60 u)生成 m/z 139 碎片离子, m/z 199 失去 C₄H₄O₃ (100 u)形成 m/z 99 碎片离子, m/z

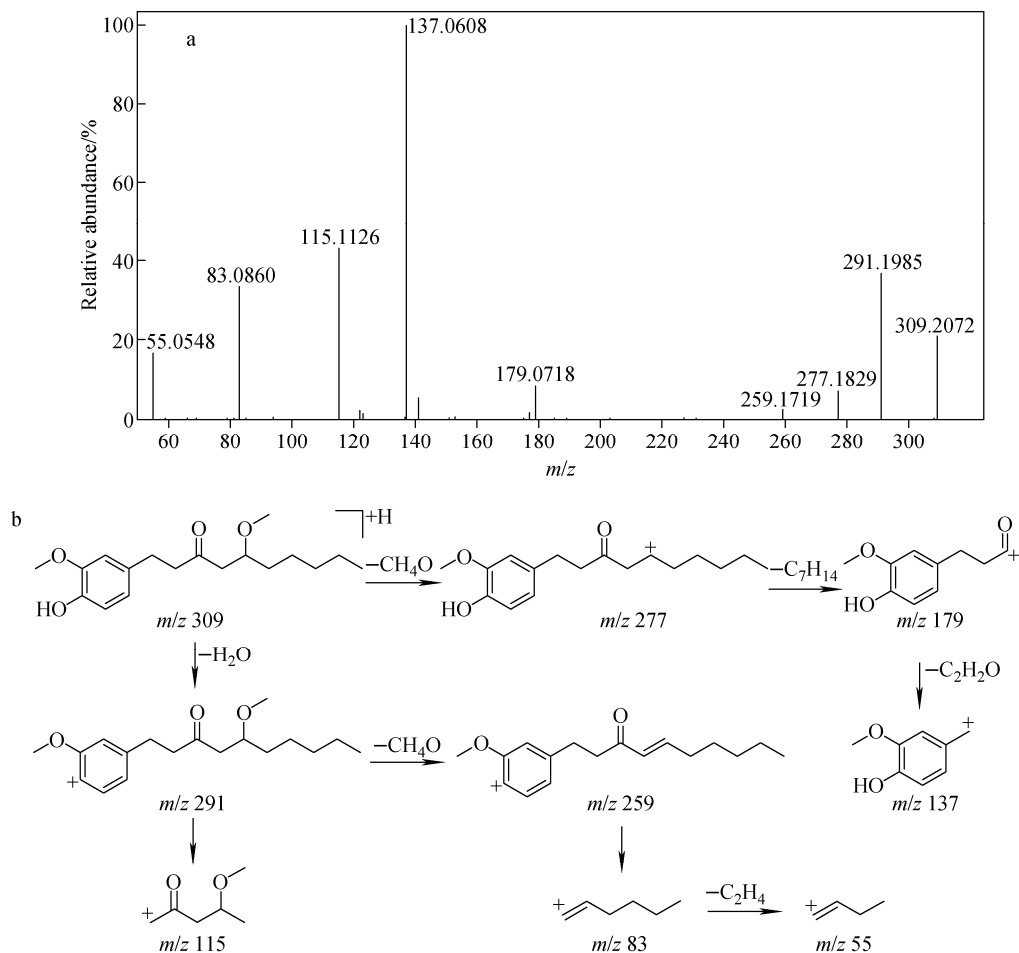


图2 正离子模式下,甲氧基-6-姜酚的二级质谱图(a)和可能的裂解途径(b)

Fig. 2 ESI-MS/MS spectrum (a) and proposed fragmentation pathways (b) of methoxy-6-gingerol at positive ion mode

99 进一步丢失 C_3H_6 (42 u) 生成 m/z 57。 m/z 320 再失去 C_2H_3 生成 m/z 293 碎片离子, m/z 293 丢失 $C_8H_{14}O_3$ (158 u) 生成 m/z 135 碎片离子, m/z 135 进一步失去 1 分子 CH_2 生成 m/z 121 碎片离子,其二级质谱图和可能的裂解途径示于图 3。对乙酰氧基-8-姜酚、甲氧基-6-姜酚的二级碎片离子进行解析,推测其裂解途径与乙酰氧基-6-姜酚的相似,示于图 3。

2.2 姜烯酚类化合物的裂解规律

在正离子模式下,6-姜烯酚的准分子离子峰为 $[M+H]^+$ m/z 277,推测其裂解途径为母离子 m/z 277 发生 C_1-C_2 键断裂失去 $C_9H_{16}O$ (140 u) 生成 m/z 137 特征碎片离子。10-姜烯酚的准分子离子峰为 $[M+H]^+$ m/z 333,二级碎片离子只有 m/z 137,推测其裂解途径与 6-姜烯酚的一致。(E)-6-异姜烯酚的准分子离

子峰为 $[M+H]^+$ m/z 277,推测其裂解途径为母离子 m/z 277 分别丢失 1 分子 H_2O 和 $C_6H_{12}O$ (100 u) 生成 m/z 259 和 m/z 177 碎片离子, m/z 259 进一步丢失 C_6H_8O (96 u) 生成 m/z 163 碎片离子, m/z 177 失去 C_3H_4 (40 u) 形成 m/z 137 碎片离子。对(E)-4-异姜烯酚的二级碎片离子进行解析,推测其裂解途径与(E)-6-异姜烯酚的一致。

(Z)-6-氧代-8-姜烯酚的准分子离子峰为 $[M+H]^+$ m/z 319,其二级质谱图和可能的裂解途径示于图 4。推测其裂解途径为母离子 m/z 319 分别丢失 1 分子 H_2O 和 $C_9H_{14}O_2$ (154 u) 生成 m/z 301 和 m/z 165 碎片离子, m/z 301 进一步丢失 C_2H_2O (42 u) 生成 m/z 259 碎片离子, m/z 259 继续丢失 C_5H_8 (68 u) 生成 m/z 191 碎片离子, m/z 259 也可失去

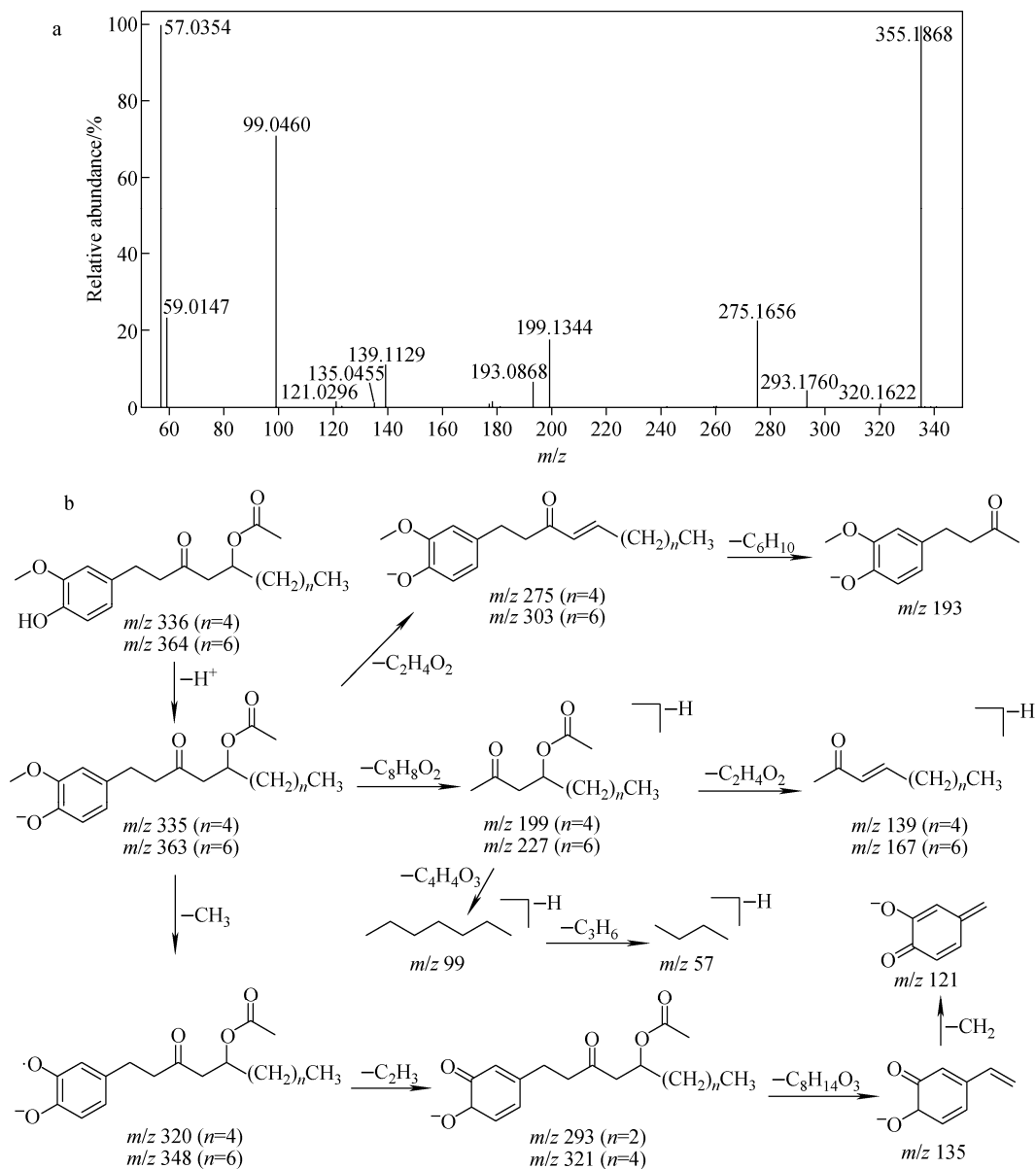


图3 负离子模式下,乙酰氧基-6-姜烯酚的二级质谱图(a)和乙酰氧基-6-姜烯酚、乙酰氧基-8-姜烯酚可能的裂解途径(b)

Fig. 3 ESI-MS/MS spectrum of acetoxylated gingerol (a) and proposed fragmentation pathways of acetoxylated gingerol and acetoxylated gingerol (b) at negative ion mode

C_5H_{10} (70 u) 生成 m/z 189 碎片离子, m/z 189 再丢失 C_2H_2 (26 u) 生成 m/z 163 碎片离子。 m/z 165 丢失 1 分子 CH_2 形成 m/z 151 碎片离子, 再失去 1 分子 CH_2 生成 m/z 137 碎片离子。

在负离子模式下, 6-姜烯酚的准分子离子峰为 $[\text{M}-\text{H}]^-$ m/z 275, 推测一种裂解途径为苯环上的 $\text{O}-\text{CH}_3$ 键断裂, 母离子 m/z 275 丢失 1 分子 CH_3 生成 m/z 260 碎片离子, m/z 260 再失去 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}$ (125 u) 生成 m/z 135 碎片离子, m/z 135 进一步失去 1 分子 CH_2 生成

m/z 121 碎片离子; 另一种裂解途径为 C_1-C_2 键断裂, 母离子 m/z 275 失去 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (136 u) 生成 m/z 139 碎片离子。分别对 10-姜烯酚、(E)-4-异姜烯酚、(E)-6-异姜烯酚、(Z)-6-氧代-8-姜烯酚的二级碎片离子进行全面解析, 推测其裂解途径均与 6-姜烯酚的一致。

2.3 姜酮类化合物的裂解规律

在正离子模式下, 姜酮的准分子离子峰为 $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 195, 推测其裂解途径为 C_1-C_2 键断裂, 母离子 m/z 195 失去 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (58 u) 生

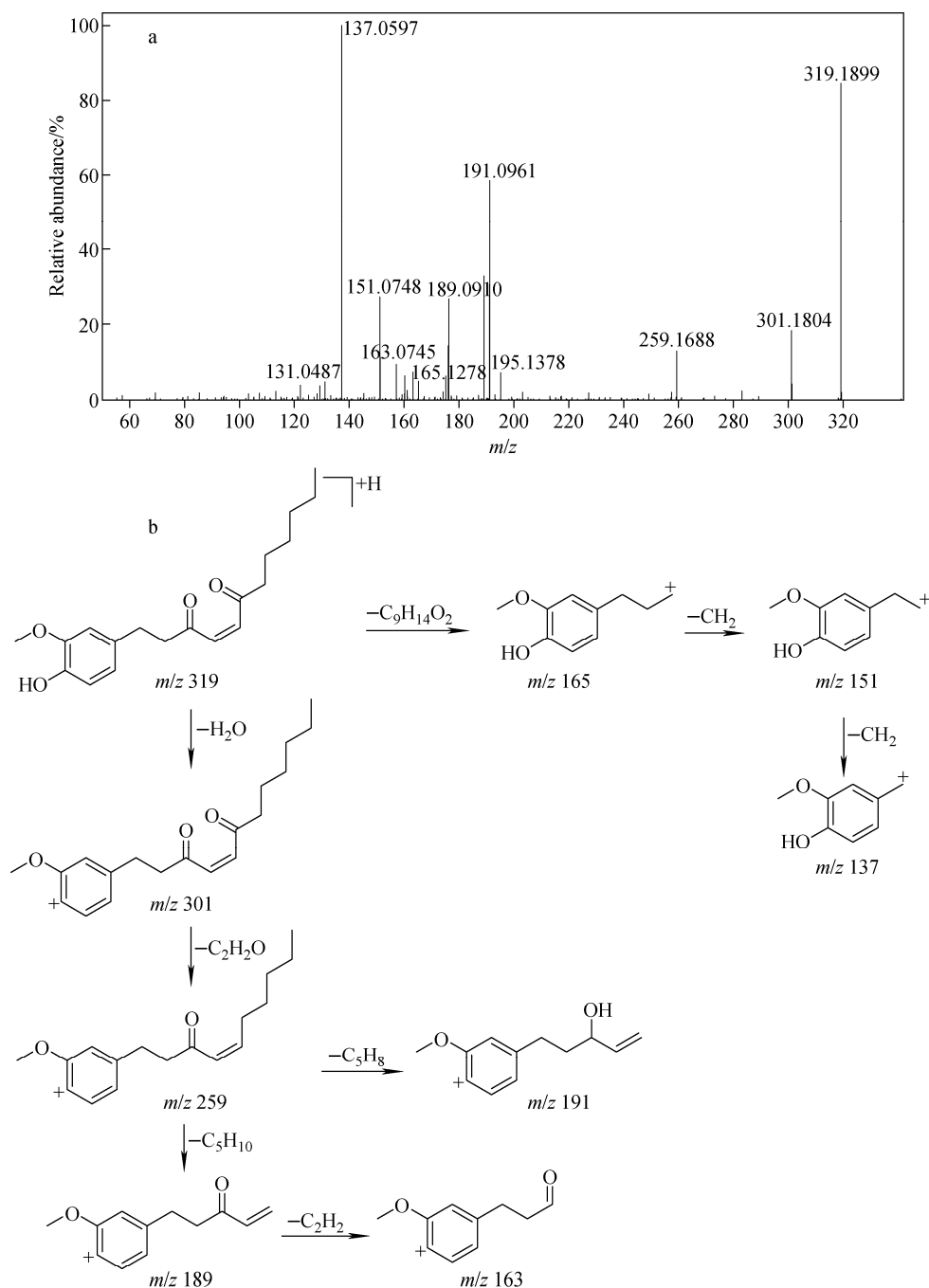


图 4 正离子模式下, (Z)-6-氧代-8-姜烯酚的二级质谱图(a)和可能的裂解途径(b)

Fig. 4 ESI-MS/MS spectrum (a) and proposed fragmentation pathways (b) of (Z)-6-oxo-8-shogaol at positive ion mode

成 m/z 137 特征碎片离子。(4E, 6Z)-4-二烯姜酮酚的准分子离子峰为 $[M+H]^+$ m/z 275, 推测其裂解途径为母离子 m/z 275 分别丢失 1 分子 H_2O 和 C_7H_{12} (96 u) 生成 m/z 257 和 m/z 179 碎片离子, m/z 179 进一步丢失 C_2H_2O (42 u) 生成 m/z 137 碎片离子。对 (4E, 6E)-6-二烯

姜酮酚、(4E, 6E)-8-二烯姜酮酚的二级碎片离子进行解析, 推测二者的裂解途径与 (4E, 6Z)-4-二烯姜酮酚的一致, 示于图 5。

在负离子模式下, 姜酮的准分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 193, 推测有两种裂解途径: 1) 苯环上的 $O-CH_3$ 键断裂, 母离子 m/z 193

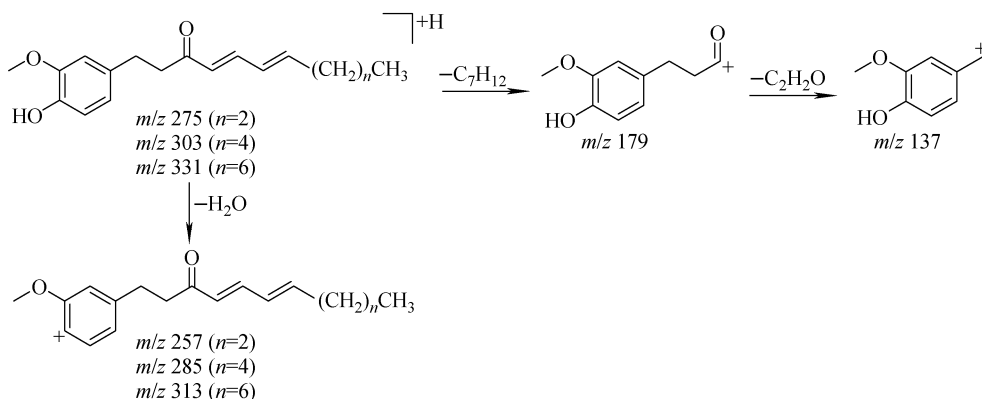


图5 正离子模式下, (4E, 6Z)-4-二烯姜酮酚、(4E, 6E)-6-二烯姜酮酚、(4E, 6E)-8-二烯姜酮酚可能的裂解途径

Fig. 5 Proposed fragmentation pathways of (4E, 6Z)-4-paradoldiene, (4E, 6E)-6-paradoldiene and (4E, 6E)-8-paradoldiene at positive ion mode

丢失 1 分子 CH_3 生成 m/z 178 碎片离子, m/z 178 再失去 C_3H_5O (57 u) 生成 m/z 121 碎片离子; 2) C_1-C_2 键断裂, 母离子 m/z 193 失去 $C_8H_8O_2$ (136 u) 生成 m/z 57 碎片离子。(4E, 6Z)-4-二烯姜酮酚的准分子离子峰为 $[M-H]^-$ m/z 273, 推测有两种裂解途径: 1) 苯环上的 $O-CH_3$ 键断裂, 母离子 m/z 273 丢失 1 分子 CH_3 生成 m/z 258 碎片离子, m/z 258 再失去 $C_8H_{11}O$ (123 u) 生成 m/z 135 碎片离子, m/z 135 进一步失去 1 分子 CH_2 生成 m/z 121 碎片离子; 2) C_1-C_2 键断裂, 母离子 m/z 273 失去 $C_8H_8O_2$ (136 u) 生成 m/z 137 碎片离子。对 (4E, 6E)-6-二烯姜酮酚、(4E, 6E)-8-二烯姜酮酚的二级碎片离子进行解析, 推测两者的裂解途径与 (4E, 6Z)-4-二烯姜酮酚的一致。

2.4 姜醇类化合物的裂解规律

在正离子模式下, 6-姜二醇的准分子离子峰为 $[M+H]^+$ m/z 297, 推测有两种裂解途径: 1) 苯环上的羟基和 C_5 上的羟基丢失, 生成 m/z 261 碎片离子, m/z 261 再失去 C_7H_{14} (98 u) 生成 m/z 163 碎片离子; 2) C_4-C_5 键断裂, 且 C_5 上的羟基丢失, 生成 m/z 177 碎片离子, m/z 177 再失去 C_3H_4 (40 u) 生成 m/z 137 碎片离子。

在负离子模式下, 6-姜二醇的准分子离子峰为 $[M-H]^-$ m/z 295, 推测有两种裂解途径: 1) 苯环上的 $O-CH_3$ 键断裂, 母离子 m/z 295 丢失 1 分子 CH_3 生成 m/z 280 碎片离子,

m/z 280 再失去 $C_7H_{15}O$ (115 u) 生成 m/z 165 碎片离子, m/z 165 再丢失 CH_2O 生成 m/z 135 碎片离子, m/z 135 进一步失去 1 分子 CH_2 生成 m/z 121 碎片离子; 2) C_1-C_2 键断裂, 母离子 m/z 295 失去 $C_8H_8O_2$ (136 u) 生成 m/z 159 碎片离子。

3 结论

采用电喷雾-四极杆-飞行时间质谱法研究干姜中 13 个姜辣素类化合物的质谱裂解规律, 发现各类型姜辣素类化合物的裂解途径相似, 正离子模式下均有两种可能的裂解途径: 1) 苯环上的羟基丢失, 然后侧链发生裂解; 2) 侧链直接发生裂解, 产生 m/z 179、163、137 特征碎片离子。在负离子模式下, 同样有两种可能的裂解途径: 1) 苯环取代甲氧基的 $O-CH_3$ 键断裂, 丢失 1 分子 CH_3 , 然后侧链发生裂解; 2) 侧链上 C_1-C_2 键断裂, 产生主要特征碎片离子。本研究总结了姜辣素类化合物的质谱裂解规律, 有助于对干姜中其他姜辣素类化合物的结构进行解析和推断, 也可为快速分析和鉴定含有姜辣素类成分的中药提供依据。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 2015 年版. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 14.
- [2] 孙凤娇, 李振麟, 钱士辉, 濮社班. 干姜化学成分

- 和药理作用研究进展[J]. 中国野生植物资源, 2015, 34(3): 34-37.
- SUN Fengjiao, LI Zhenlin, QIAN Shihui, PU Sheban. Research advances on the *Zingiberis rhizoma*[J]. Chinese Wild Plant Resources, 2015, 34(3): 34-37(in Chinese).
- [3] YOUNG H Y, LUO Y L, CHENG H Y, HSIEH W C, LIAO J C, PENG W H. Analgesic and anti-inflammatory activities of [6]-gingerol[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2005, 96(1/2): 207-210.
- [4] MASUDA Y, KIKUZAKI H, HISAMOTO M, NAKATANI N. Antioxidant properties of gingerol related compounds from ginger[J]. Biofactors, 2004, 21(1/2/3/4): 293-296.
- [5] 孙璐, 赵晓燕, 朱运平, 张晓伟, 刘红开, 朱海涛. 生姜中姜辣素的功能性及其应用研究进展[J]. 粮油食品科技, 2020, 28(4): 138-144.
- SUN Lu, ZHAO Xiaoyan, ZHU Yunping, ZHANG Xiaowei, LIU Hongkai, ZHU Haitao. Research progress on the function and application of gingerols[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2020, 28(4): 138-144(in Chinese).
- [6] 于杰滨, 邵明举. 6-姜辣素对人乳腺癌细胞增殖、凋亡的影响及机制[J]. 中国老年学杂志, 2019, 39(16): 4 072-4 075.
- YU Jiebin, SHAO Mingju. The effect and mechanism of 6-gingerol on the proliferation and apoptosis of human breast cancer cells[J]. Chinese Journal of Gerontology, 2019, 39(16): 4 072-4 075(in Chinese).
- [7] 亓雪, 张颖颖. 干姜的化学、药理研究进展[J]. 山东化工, 2018, 47(14): 41-42.
- QI Xue, ZHANG Yingying. Progress in chemical and pharmacological research of ginger[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(14): 41-42(in Chinese).
- [8] CHRUBASIK S, PITTLER M H, ROUFOGALIS B D. *Zingiberis rhizoma*: a comprehensive review on the ginger effect and efficacy profiles [J]. Phytomedicine, 2005, 12(9): 684-701.
- [9] 李跃华, 宁月宝. 黑姜姜辣素的提取及小鼠降血糖研究[J]. 吉林畜牧兽医, 2020, 41(3): 91-93.
- LI Yuehua, NING Yuebao. Extraction of gingerol in black ginger and study on lowering blood sugar in mice[J]. Jilin Animal Husbandry and Veterinary Medicine, 2020, 41(3): 91-93(in Chinese).
- [10] KOO K L K, AMMIT A J, TRAN V H, DUKE C C, ROUFOGALIS B D. Gingerols and related analogues inhibit arachidonic acid-induced human platelet serotonin release and aggregation[J]. Thrombosis Research, 2001, 103(5): 387-397.
- [11] 王丽, 方磊, 赵恒强, 王珊珊, 杜金华, 王晓. 高效液相色谱-电喷雾四极杆飞行时间质谱分析生姜中的姜辣素类化合物[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(24): 3 467-3 471.
- WANG Li, FANG Lei, ZHAO Hengqiang, WANG Shanshan, DU Jinhua, WANG Xiao. Analysis of gingerols in ginger by high performance liquid chromatography-electrospray quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2011, 36(24): 3 467-3 471(in Chinese).
- [12] JIANG H, ANIKO M S, TIMMERMAN B N, GANG D R. Characterization of gingerol-related compounds in ginger rhizome (*Zingiber officinale* Rosc.) by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2005, 19(20): 2 957-2 964.
- [13] JIANG H, SOMOGYI A, TIMMERMAN B N, GANG D R. Instrument dependence of electrospray ionization and tandem mass spectrometric fragmentation of the gingerols[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2006, 20(20): 3 089-3 100.
- [14] LI Z, WANG Y, GAO M, CUI W, ZENG M, CHENG Y, LI J. Nine new Gingerols from the Rhizoma of *Zingiber officinale* and their cytotoxic activities[J]. Molecules, 2018, 23(2): 315.