

淡豆豉异黄酮苷及其苷元的电喷雾离子阱质谱分析

方 高^{1,3}, 张 鹏^{1,3}, 叶晓岚^{2,3}, 朱 霞^{1,3}, 赵 鑫^{3*}, 范国荣^{3*}

1. 安徽中医药大学药学院, 合肥 230038

2. 广东药学院药物分析学教研室, 广州 510006

3. 第二军医大学药学院药物分析学教研室, 上海市药物(中药)代谢产物研究重点实验室, 上海 200433

[摘要] **目的** 应用电喷雾离子阱质谱(ESI-MS)技术对3种淡豆豉异黄酮苷及其苷元进行质谱裂解分析, 通过主要特征碎片离子研究其裂解规律。**方法** 在正负离子检测模式下, 分别对3种淡豆豉异黄酮苷及其苷元采用离子阱质谱的多级离子(ESI-MSⁿ)碰撞裂解方式, 分析异黄酮苷和苷元的特征碎片离子。**结果** 正离子模式下从大豆苷和大豆素中获得了 m/z 417、255、227、199、137、119 等特征质谱峰, 从黄豆苷和黄豆素中获得了 m/z 447、285、270、229 等特征质谱峰, 从染料木素苷和染料木素中获得了 m/z 433、271、253、243、215、153 等特征质谱峰。负离子模式下从大豆苷和大豆素中获得了 m/z 461、415、253、225、209、197 等特征质谱峰, 从黄豆苷和黄豆素中获得了 m/z 491、445、283、268 等特征质谱峰, 从染料木素苷和染料木素中获得了 m/z 477、269、268、225 等特征质谱峰。**结论** 在正离子模式下, 大豆苷和大豆素主要通过丢失-Glu、-CO 裂解和 Retro Diels-Alder(RDA)裂解; 黄豆苷和黄豆素主要通过丢失-Glu、-CO、-CH₃ 而发生裂解; 染料木素苷和染料木素主要通过丢失-Glu、-CO、-H₂O 裂解和 RDA 裂解。在负离子模式下, 异黄酮苷生成加 HCOO⁻ 的加合离子峰, 大豆苷和大豆素主要通过丢失-Glu、-CO、-2CO、-CO₂ 裂解; 黄豆苷和黄豆素主要通过丢失-Glu、-H、-CH₃ 发生裂解; 染料木素苷和染料木素主要通过丢失-Glu、-H、-CO₂ 裂解。

[关键词] 淡豆豉; 异黄酮类; 电喷雾离子阱质谱; 离子碎片; 裂解途径

[中图分类号] R 284.1

[文献标志码] A

[文章编号] 0258-879X(2013)10-1108-08

Electron spray ion trap mass spectrometry of isoflavones and isoflavone aglycones of *Semen Sojae Praeparatum*

FANG Gao^{1,3}, ZHANG Peng^{1,3}, YE Xiao-lan^{2,3}, ZHU Xia^{1,3}, ZHAO Xin^{3*}, FAN Guo-rong^{3*}

1. School of Pharmacy, Anhui University of Traditional Chinese Medicine, Hefei 230038, Anhui, China

2. Department of Pharmaceutical Analysis, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, Guangdong, China

3. Department of Pharmaceutical Analysis, School of Pharmacy, Shanghai Key Laboratory for Pharmaceutical Metabolite Research, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China

[Abstract] **Objective** To analyze the fragments of 3 isoflavones and their isoflavone aglycones of *Semen Sojae Praeparatum* by electron spray ion trap mass spectrometry (ESI-MS), and to study the fragmentation pathway by major fragment ions. **Methods** Samples were fed into the instrument in the positive and negative modes, and the fragments of the samples were yielded by multi-stage ion trap mass spectrometry (ESI-MSⁿ). The fragment ions of isoflavones and their isoflavone aglycones were analyzed. **Results** In the positive mode, ion peaks m/z 417, 255, 227, 199, 137, and 119 were detected for daidzin and daidzein; m/z 447, 285, 270, and 229 for glycitin and glycitein; and m/z 433, 271, 253, 243, 215, and 153 for genistin and genistein. In negative mode, ion peaks m/z 461, 415, 253, 225, 209, and 197 were detected for daidzin and daidzein; m/z 491, 445, 283, and 268 for glycitin and glycitein; and m/z 477, 269, 268, and 225 for genistin and genistein. **Conclusion** In the positive mode, daidzin and daidzein are fragmented by losing -Glu and -CO and Retro Diels-Alder (RDA) reaction; glycitin and glycitein are fragmented by losing -Glu, -CO, and -CH₃; genistin and genistein are fragmented by losing -Glu, -CO, -H₂O and RDA reaction. In negative mode, ions fragment [M+HCOO]⁻ is produced by isoflavone glucosides, and daidzin and daidzein are fragmented by losing -Glu, -CO, -2CO and -CO₂; glycitin and glycitein are fragmented by losing -Glu, -H, and -CH₃; and genistin and genistein are fragmented by losing -Glu, -H, and -CO₂.

[收稿日期] 2013-04-17

[接受日期] 2013-06-06

[作者简介] 方 高, 硕士. E-mail: 18817302406@163.com

* 通信作者(Corresponding authors). Tel: 021-81871263, E-mail: yoyo0132@163.com; Tel: 021-81871260, E-mail: guofan@yahoo.com.cn

[Key words] *Semen Sojae Praeparatum*; isoflavones; electron spray ion trap mass spectrometry; fragment ion; fragmentation pathway

[Acad J Sec Mil Med Univ, 2013, 34(10): 1108-1115]

淡豆豉 (*Semen Sojae Praeparatum*) 是由大豆的成熟种子和青蒿、桑叶等中药经发酵加工而成的制品, 始载于《名医别录》, 历版《中华人民共和国药典》均有记载。淡豆豉异黄酮是淡豆豉中的主要活性成分, 主要包括大豆苷、黄豆苷和染料木素苷及其苷元大豆素、黄豆素和染料木素^[1-2]。6 种淡豆豉异黄酮的化学结构式见图 1。现代药理学研究表明, 淡豆豉异黄酮具有抗心肌缺血、抗动脉粥样硬化、降血糖、抗癌等广泛的生物活性^[3-7], 一些豆科植物中药材如葛根、红车轴草等均含有此类异黄酮成分^[8-9]。

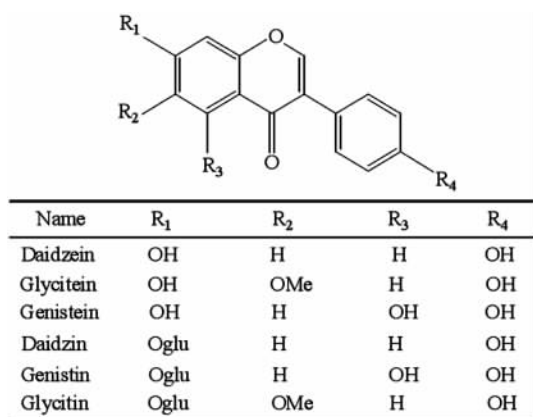


图 1 6 种淡豆豉异黄酮的化学结构式

Fig 1 Chemical structures of six isoflavones of *Semen Sojae Praeparatum*

电喷雾离子阱质谱 (ESI-MS) 技术作为应用最广泛的“软电离”质谱技术之一, 具有灵敏度高、专属性强、操作简便等优点, 在绝大多数情况下可得到相应分子离子峰及其多级 (ESI-MSⁿ) 碰撞裂解离子峰, 且谱图解析相对简单, 可以提供大量的结构信息, 是推测药物特别是中药活性成分相对分子质量、分子式、裂解规律及阐明结构的重要手段^[10-12]。目前, 针对大豆中异黄酮成分的液相色谱-质谱法分析已有报道^[13-14], 但有关淡豆豉异黄酮的质谱裂解规律尚未见报道。本研究通过电喷雾离子阱质谱和 Mass Frontier 6.0 软件对 6 种淡豆豉异黄酮的裂解规律进行研究, 分析讨论各自的主要特征碎片离子、质谱特征与结构信息, 为进一步研究淡豆豉中药材体外指纹谱与体内代谢谱以及相关化合物的结构修饰提供重要质谱信息。

1 材料和方法

1.1 仪器 美国 Thermo Fisher Scientific 公司 LCQ Fleet 离子阱质谱仪, 包括 ESI 离子源、离子阱质量分析器、Xcalibur™ 2.0.7 SP1 数据处理软件等。梅特勒-托利多 XS205DU 电子天平 (梅特勒-托利多仪器上海有限公司)。S0200-230V-EU 涡旋混合器 (美国 Labnet 公司)。

1.2 药品及试剂 大豆苷、黄豆苷和染料木素苷及其苷元大豆素、黄豆素和染料木素, 按文献^[1-2]自制, NMR 确证结构, 纯度经高效液相色谱法 (HPLC) 分析均大于 98%。乙腈、甲醇为色谱纯 (德国 Merck 公司); 甲酸 (美国 ROE Scientific INC.), 实验用水为 Milli-Q 纯水系统 (美国 Millipore 公司) 制备并经微孔滤膜过滤。

1.3 样品溶液的制备 精密称取大豆苷、黄豆苷和染料木素苷及其苷元大豆素、黄豆素和染料木素各 10 mg, 分别置于 10 mL 棕色量瓶中, 用甲醇 (含 0.05% 甲酸) 溶解并定容至刻度, 摇匀, 得相应的 6 个标准储备液。精密量取各标准储备液适量, 用甲醇 (含 0.05% 甲酸) 逐级稀释至 1 μg/mL 的 6 个标准样品溶液待用。

1.4 质谱条件 采用正负离子模式扫描模式; 离子源电喷雾电压 4.0 kV, 毛细管电压 35 V, 毛细管温度 350℃, 鞘气流速为 35 arb; 辅助气流速为 8 arb, 碰撞诱导解离能量 35 V。

1.5 ESI-MSⁿ 分析 取上述 1 μg/mL 的 6 个标准样品溶液, 注射泵分别直接进样导入 ESI 离子源, 采用一级全扫描质谱方式获得待测物的准分子离子峰, 然后选择准分子离子峰或碎片离子峰进行 ESI-MSⁿ 分析, 获得相应的多级质谱图。

2 结果

2.1 大豆苷和黄豆素的质谱解析 大豆苷和黄豆素正离子模式下的 ESI-MS 质谱如图 2 所示。图 2A 为大豆苷准分子离子峰 m/z 417 [M+H]⁺, 图 2B 为准分子离子峰 m/z 417 [M+H]⁺ 丢失-Glu 得到的二级碎片峰 m/z 255, 图 2C 是对 m/z 255 进一步作三级质谱扫描, 结果出现丢失-CO 的碎片峰 m/z 227、丢失-2CO 的碎片峰 m/z 199 和 Retro Diels-

Alder (RDA) 裂解生成的碎片峰 m/z 137。由图 2D、2E 可见,大豆素的一级和二级 ESI-MS 质谱图与大豆苷的二级和三级质谱基本一致,苷元三级质谱无响应。文献^[15]报道,大豆素结构类似物 3',7-二羟基-4'-甲氧基异黄酮在正离子模式下二级

质谱图主要出现丢失-CO、-2CO 的碎片峰,同时存在特征性 RDA 裂解,进一步佐证了大豆苷和大豆素的质谱解析结果。大豆苷和大豆素正离子模式下的裂解途径见图 3。

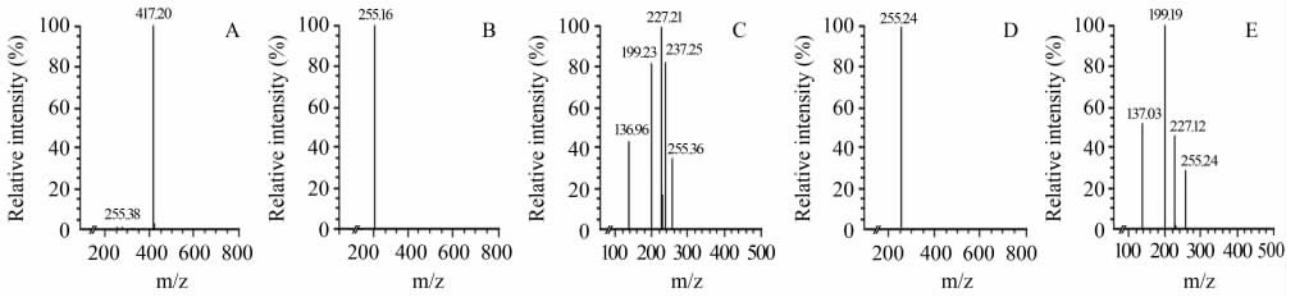


图 2 大豆苷和大豆素正离子模式下的 ESI-MSⁿ 质谱图

Fig 2 Mass spectra of daidzin and daidzein in positive mode ESI-MSⁿ

A: MS¹ of daidzin; B: MS² of daidzin (parenion m/z 417[M+H]⁺, collision energy 35 V); C: MS³ of daidzin (precursor ion m/z 255, collision energy 35 V); D: MS¹ of daidzein; E: MS² of daidzein (parenion m/z 255[M+H]⁺, collision energy 35 V)

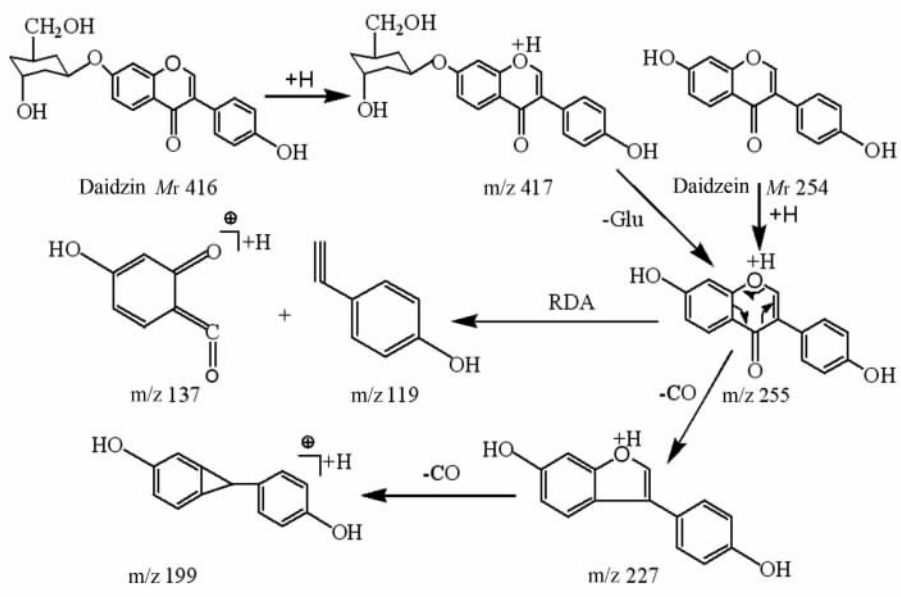


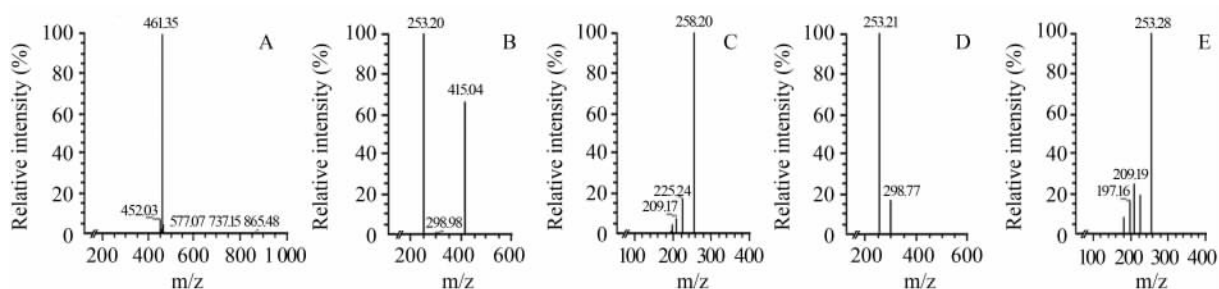
图 3 大豆苷和大豆素正离子模式下的裂解途径

Fig 3 Fragmentation pathways of daidzin and daidzein in positive mode ESI-MSⁿ

RDA: Retro Diels-Alder

大豆苷和大豆素负离子模式下的 ESI-MS 质谱如图 4 所示。图 4A 为大豆苷甲酸加合离子峰 m/z 461[M+HCOO]⁻, 图 4B 为甲酸加合离子峰 m/z 461[M+HCOO]⁻ 丢失-Glu-HCOOH 和-HCOOH 的二级碎片峰 m/z 253、 m/z 415, 对 m/z 253 作三级质谱扫描, 可得图 4C 丢失-CO 的碎片峰 m/z 225 和丢失-CO₂ 的碎片峰 m/z 209。由图 4D、4E 可见, 大豆素丢失-H 的准分子离子峰 m/z 253, 二级质谱丢

失-CO₂ 的碎片峰 m/z 209 和丢失-2CO 的碎片峰 m/z 197, 苷元三级质谱无响应。对于大豆素负离子模式下二级质谱丢失-CO₂ 的裂解现象, 文献^[16]报道大豆素结构类似物染料木素存在相同的裂解规律, 即在负离子模式下二级质谱图出现丢失-CO₂ 的碎片峰 m/z 225, 且丰度达到 100%, 有力地佐证了本实验大豆苷和大豆素的质谱解析结果。大豆苷和大豆素负离子模式下的裂解途径见图 5。

图 4 大豆苷和大豆素负离子模式下的 ESI-MSⁿ 质谱图Fig 4 Mass spectra of daidzin and daidzein in negative mode ESI-MSⁿ

A: MS¹ of daidzin; B: MS² of daidzin (parenion m/z 461[M+HCOO]⁻, collision energy 35 V); C: MS³ of daidzin (precursor ion m/z 253, collision energy 35 V); D: MS¹ of daidzein; E: MS² of daidzein (parenion m/z 253[M-H]⁻, collision energy 35 V)

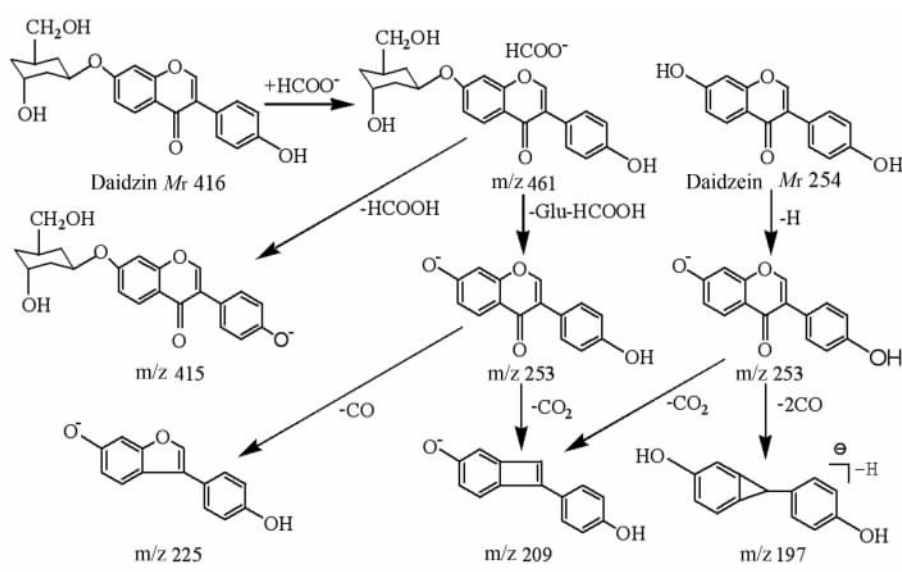


图 5 大豆苷和大豆素负离子模式下的裂解途径

Fig 5 Fragmentation pathways of daidzin and daidzein in negative mode ESI-MSⁿ

2.2 黄豆苷和黄豆素的质谱解析 黄豆苷和黄豆素正离子模式下的 ESI-MS 质谱如图 6 所示。图 6A 为黄豆苷准分子离子峰 m/z 447[M+H]⁺, 图 6B 为准分子离子峰 m/z 447[M+H]⁺ 丢失-Glu 的二级碎片峰 m/z 285, 图 6C 是对 m/z 285 作三级质谱扫描, 获得的丢失-2CO 的碎片峰 m/z 229、丢失-CH₃的碎片峰 m/z 270。由图 6D、6E 可见, 黄豆素的一级和二级 ESI-MS 质谱图谱与黄豆苷的二级和三级质谱基本一致, 苷元三级质谱无响应。文献^[17]报道, 黄豆素结构类似物鹰嘴豆芽素 A 在正离子模式下的二级质谱图主要出现了丢失-CO、-CH₃的碎片峰, 佐证了本实验黄豆苷和黄豆素的质谱解析结果。黄豆苷及其苷元正离子模式下的裂解途径见图 7。

黄豆苷和黄豆素负离子模式下的 ESI-MS 质谱如图 8 所示。图 8A 为黄豆苷甲酸加合离子峰 m/z 491[M+HCOO]⁻, 图 8B 为甲酸加合离子峰 m/z 491[M+HCOO]⁻ 丢失-Glu-HCOOH 和-HCOOH 的二级碎片峰 m/z 283、m/z 445, 对 m/z 283 作三级质谱扫描, 可得图 8C 丢失-CH₃的碎片峰 m/z 268。由图 8D、8E 可见, 黄豆素一级质谱丢失-H 的准分子离子峰 m/z 283, 二级质谱丢失常见的-CH₃碎片峰 m/z 268, 苷元三级质谱无响应。黄豆苷及其苷元负离子模式下的裂解途径见图 9。

2.3 染料木素苷和染料木素的质谱解析 染料木素苷和染料木素正离子模式下的 ESI-MS 质谱如图 10 所示。图 10A 为染料木素苷准分子离子峰 m/z 433 [M+H]⁺, 图 10B 为准分子离子峰 m/z 433

[M+H]⁺ 丢失-Glu 的二级碎片峰 m/z 271, 图 10C 是对 m/z 271 作三级质谱扫描, 获得丢失-CO 的碎片峰 m/z 243、丢失-2CO 的碎片峰 m/z 215、丢失-H₂O 的碎片峰 m/z 253 和 RDA 裂解生成的碎片峰 m/z 153。由图 10D、10E 可见, 染料木素的一级

和二级 ESI-MS 质谱图谱与染料木素苷的二级和三级质谱基本一致, 苷元三级质谱无响应。染料木素苷和染料木素正离子模式下的 ESI-MS 主要裂解规律与大豆苷和大豆素基本一致。染料木素苷和染料木素正离子模式下的裂解途径见图 11。

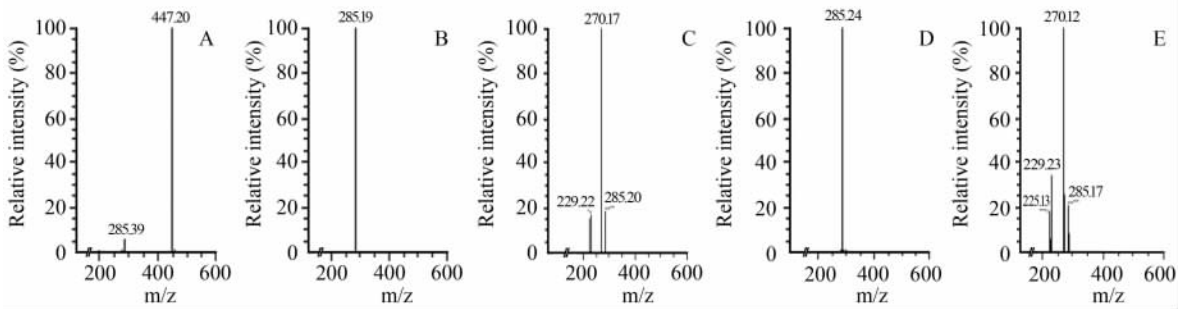


图 6 黄豆苷和黄豆素正离子模式下的 ESI-MSⁿ 质谱图

Fig 6 Mass spectra of glycitin and glycitein in positive mode ESI-MSⁿ

A: MS¹ of glycitin; B: MS² of glycitin (parent ion m/z 447[M+H]⁺, collision energy 35 V); C: MS³ of glycitin (precursor ion m/z 285, collision energy 35 V); D: MS¹ of glycitein; E: MS² of glycitein (parent ion m/z 285[M+H]⁺, collision energy 35 V)

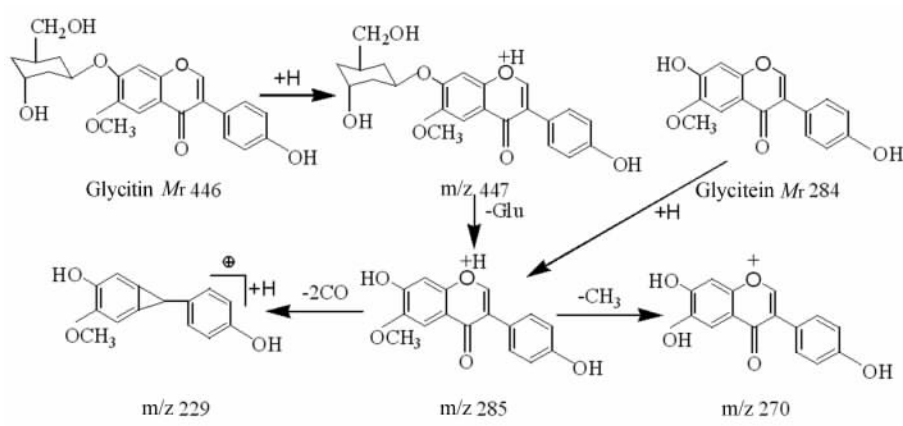


图 7 黄豆苷和黄豆素正离子模式下的裂解途径

Fig 7 Fragmentation pathways of glycitin and glycitein in positive mode ESI-MSⁿ

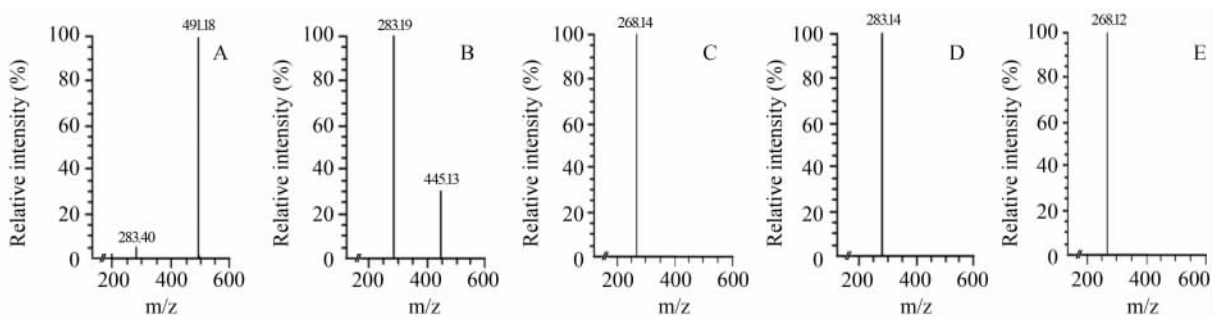


图 8 黄豆苷和黄豆素负离子模式下的 ESI-MSⁿ 质谱图

Fig 8 Mass spectra of glycitin and glycitein in negative mode ESI-MSⁿ

A: MS¹ of glycitin; B: MS² of glycitin (parent ion m/z 491[M+HCOO]⁻, collision energy 35 V); C: MS³ of glycitin (precursor ion m/z 283, collision energy 35 V); D: MS¹ of glycitein; E: MS² of glycitein (parent ion m/z 283[M-H]⁻, collision energy 35 V)

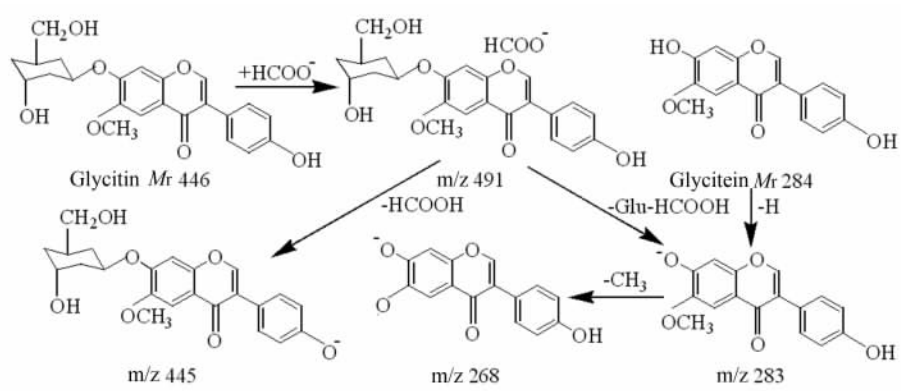


图 9 黄豆苷和黄豆素负离子模式下的裂解途径

Fig 9 Fragmentation pathways of glycitin and glycitein in negative mode ESI-MSⁿ

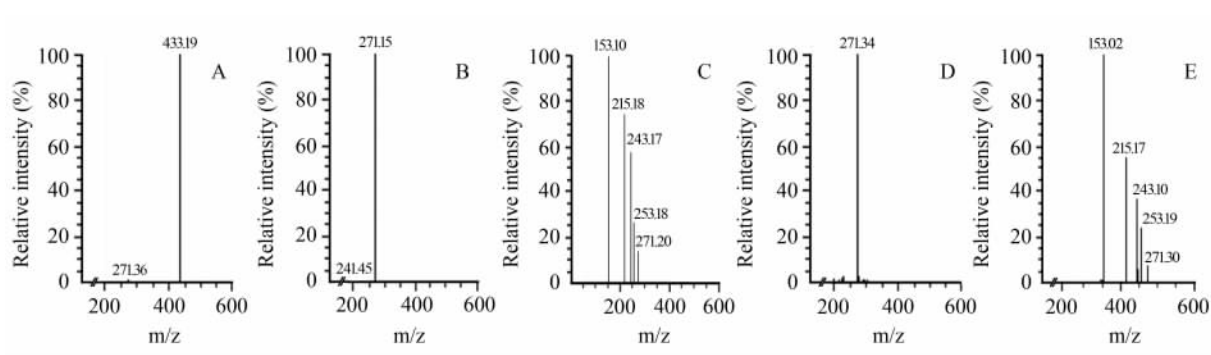


图 10 染料木素苷和染料木素正离子模式下的 ESI-MSⁿ 质谱图

Fig 10 Mass spectra of genistin and genistein in positive mode ESI-MSⁿ

A: MS¹ of genistin; B: MS² of genistin (parent ion m/z 433[M+H]⁺, collision energy 35 V); C: MS³ of genistin (precursor ion m/z 271, collision energy 35 V); D: MS¹ of genistein; E: MS² of genistein (parent ion m/z 271[M+H]⁺, collision energy 35 V)

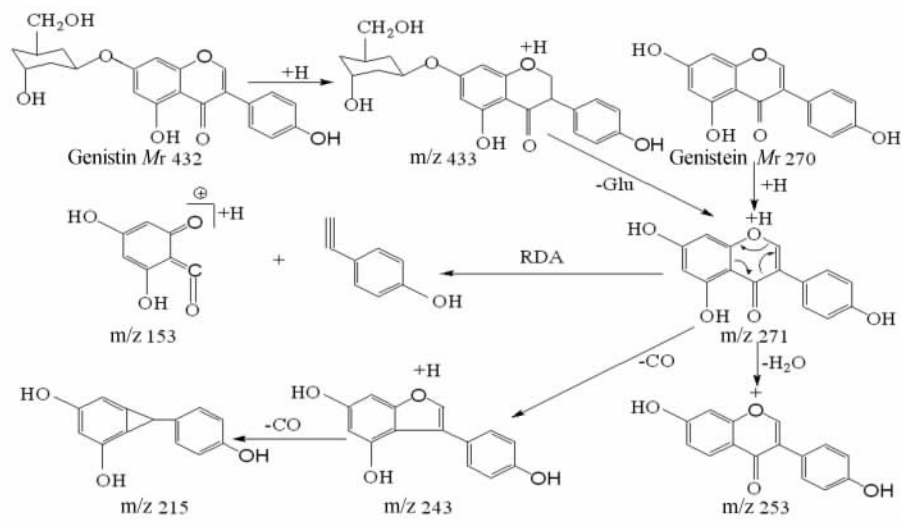


图 11 染料木素苷和染料木素正离子模式下的裂解途径

Fig 11 Fragmentation pathways of genistin and genistein in positive mode ESI-MSⁿ

染料木素苷和染料木素负离子模式下的 ESI-MS 质谱如图 12 所示。图 12A 为染料木素苷甲酸

加合离子峰 m/z 477[M+HCOO]⁻, 图 12B 为准分子离子峰 m/z 477[M+HCOO]⁻ 丢失-Glu-

HCOOH 和-HCOOH 的二级碎片峰 m/z 269、 m/z 431,对 m/z 269 作三级质谱扫描,可得图 12C 丢失-H的碎片峰 m/z 268。由图 12D、12E 可见,染料木素一级质谱丢失-H 的准分子离子峰 m/z 269,二级质谱丢失- CO_2 的碎片峰 m/z 225,苷元三级质谱

无响应。文献^[16]报道的染料木素在负离子模式下二级质谱图出现丢失- CO_2 的碎片峰 m/z 225,且丰度达到 100%,有力地佐证了本实验染料木素苷和染料木素的质谱解析结果。染料木素苷和染料木素负离子模式下的裂解途径见图 13。

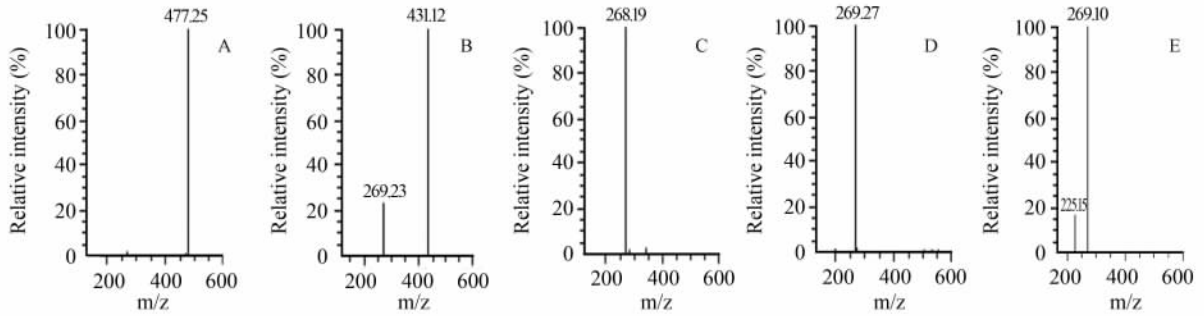


图 12 染料木素苷和染料木素负离子模式下的 ESI-MSⁿ 质谱图

Fig 12 Mass spectra of genistin and genistein in negative mode ESI-MSⁿ

A: MS¹ of genistin; B: MS² of genistin (parention m/z 477[M+HCOO]⁻, collision energy 35 V); C: MS³ of genistin (precursor ion m/z 269, collision energy 35 V); D: MS¹ of genistein; E: MS² of genistein (parention m/z 268[M-H]⁻, collision energy 35 V)

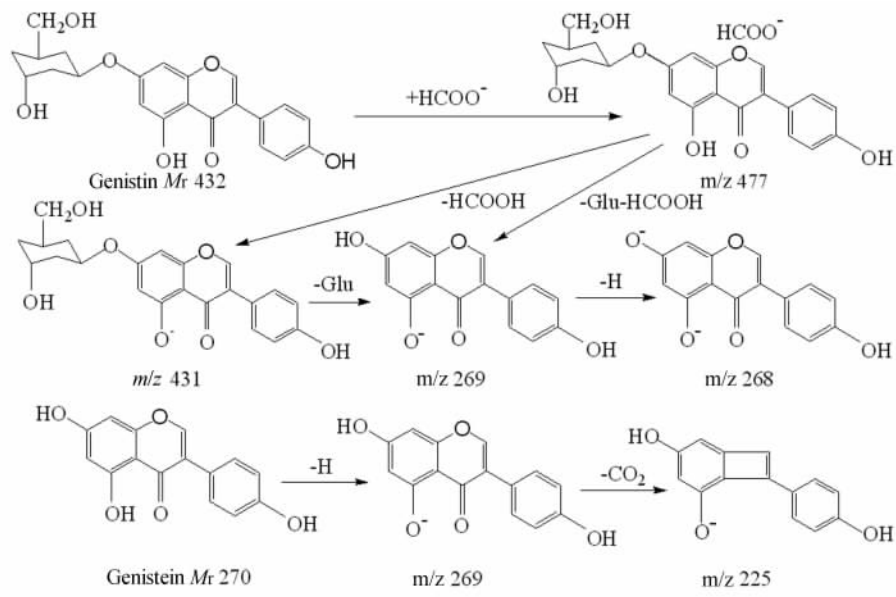


图 13 染料木素苷和染料木素负离子模式下的裂解途径

Fig 13 Fragmentation pathways of genistin and genistein in negative mode ESI-MSⁿ

3 讨论

本研究通过电喷雾离子阱质谱对 6 种淡豆豉异黄酮进行了裂解规律研究,根据 ESI-MSⁿ 正、负离子软电离模式下能产生多级离子碎片的特点,可以推测并比较淡豆豉异黄酮苷及其苷元的裂解方式和碎片离子结构。

在电喷雾离子阱质谱正离子模式下,3 种异黄酮苷一级质谱均加 H⁺ 形成准分子离子峰,二级质谱均丢失-Glu;三级质谱大豆苷分别脱去-CO、-2CO 和发生 RDA 裂解,黄豆苷分别脱去-2CO、-CH₃,染料木素苷分别脱去-CO、-2CO、-H₂O 和发生 RDA 裂解;3 种异黄酮苷的二、三级质谱碎片分别与其相应苷元的一、二级质谱碎片基本相同,苷元三级质谱

均无响应。

在电喷雾离子阱质谱负离子模式下,3种异黄酮苷一级质谱加 HCOO^- 形成加合离子峰,二级质谱均丢失-Glu、- HCOOH ; 三级质谱大豆苷丢失-CO、- CO_2 , 黄豆苷脱去- CH_3 , 染料木苷脱去-H。大豆素一级质谱脱去-H, 二级质谱丢失- 2CO 、- CO_2 ; 黄豆素一级质谱脱去-H, 二级质谱丢失- CH_3 ; 染料木素一级质谱脱去-H, 二级质谱丢失- CO_2 。比较3种淡豆豉异黄酮苷及其苷元正负离子模式下的质谱裂解碎片发现,异黄酮在负离子模式下均不发生丢失-CO的C环裂解和RDA裂解。

4 利益冲突

所有作者声明本文不涉及任何利益冲突。

[参考文献]

- [1] 曲丽萍, 宓鹤鸣, 范国荣. RP-HPLC 制备色谱法分离淡豆豉中高纯度异黄酮苷元[J]. 中药材, 2005, 28: 1062-1063.
- [2] 曲丽萍, 范国荣, 宓鹤鸣, 孙亮. 反相高效液相制备色谱法分离淡豆豉中的大豆苷、黄豆苷、染料木苷[J]. 第二军医大学学报, 2006, 27: 325-326.
Qü L P, Fan G R, Mi H M, Sun L. Separation of soybean isoflavone glucosides from *Semen Sojae Preparatum* by preparative reversed-phase high-performance liquid chromatography[J]. Acad J Sec Mil Med Univ, 2006, 27: 325-326.
- [3] 高淑丽, 牛丽颖, 曹秀莲, 窦玉红, 刘娇, 白霞. 淡豆豉提取物抗心肌缺血作用的研究[J]. 河北医药, 2007, 29: 923-924.
- [4] 曹秀莲, 牛丽颖, 窦玉红, 李清, 刘娇, 崔力剑. 淡豆豉对心肌缺血小鼠心肌一氧化氮合酶表达的影响[J]. 河北中医药学报, 2007, 22: 3-4.
- [5] 白霞, 牛丽颖, 刘娇, 李清, 崔力剑, 窦玉红. 淡豆豉防治早期动脉粥样硬化大鼠血管损伤的机制研究[J]. 时珍国医国药, 2008, 19: 170-171.
- [6] 郭瑞华, 王和平, 焦丽艳, 劳风云, 武智宇, 胡艳. 豆豉中大豆异黄酮及苷元对四氧嘧啶糖尿病模型小鼠血糖及组织的活性作用[J]. 现代预防医学, 2009, 36: 3919-3923.
- [7] 谭颖颖, 张琪. 淡豆豉与黑豆提取物抗癌细胞增殖作用及4种异黄酮成分的含量测定[J]. 中华中医药杂志, 2012, 27: 1547-1549.
- [8] 田宏哲, 王华, 关亚风. 液质联用分析葛根提取物及中药片剂中异黄酮类化合物[J]. 色谱, 2005, 23: 477-481.
- [9] 马强, 张金兰, 周玉新, 雷海民, 王长海. 高效液相色谱-电喷雾质谱法测定红车轴草中异黄酮类化合物[J]. 分析化学, 2006, 34(特刊): S247-S250.
- [10] 吴吉洋, 高方圆, 叶晓岚, 刘桦, 范国荣, 何广卫. 创新药物川阿格雷及其拼合分子阿魏酸和川芎嗪的质谱裂解规律[J]. 第二军医大学学报, 2012, 33: 755-758.
Wu J Y, Gao F Y, Ye X L, Liu H, Fan G R, He G W. Chuan'agelei and its flatten structure ferulic acid and ligustrazine: mass fragmentation pathway[J]. Acad J Sec Mil Med Univ, 2012, 33: 755-758.
- [11] 徐英, 董静, 王弘, 万乐人, 端裕树, 陈世忠. 电喷雾-离子阱-飞行时间质谱联用研究黄酮和异黄酮苷元C环上的裂解规律[J]. 高等学校化学学报, 2009, 22: 46-50.
- [12] 李文兰, 胡杨, 季宇彬, 杜娟, 孙志, 白晶. 高效液相色谱-电喷雾离子阱质谱法鉴定金匱肾气丸总苷化学成分及代谢产物[J]. 分析化学, 2010, 38: 1765-1770.
- [13] 金米聪, 龚文杰, 马建明. 大豆及其制品中12种大豆异黄酮的HPLC及HPLC-MS法测定研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15: 900-903.
- [14] 郑振佳, 初玉圣, 迟炳海, 王晓. 快速分离液相-四级杆飞行时间串联质谱分析大豆中的异黄酮成分[J]. 食品科学, 2011, 32: 233-236.
- [15] Zhang L, Xu L, Xiao S S, Liao Q F, Li Q, Liang J. Characterization of flavonoids in the extract of *Sophora flavescens* Ait. by high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector and electrospray ionization mass spectrometry[J]. J Pharmaceut Biomed Anal, 2007, 44: 1023.
- [16] McNab H, Ferreira E S B, Hulme A N, Quye A. Negative ion ESI-MS analysis of natural yellow dye flavonoids—an isotopic labelling study[J]. Inter J Mass Spectr, 2009, 284: 57-65.
- [17] Wu Q, Wang M, Simon J E. Determination of isoflavones in red clover and related species by high-performance liquid chromatography combined with ultraviolet and mass spectrometric detection[J]. J Chromatogr A, 2003, 1016: 195-209.

[本文编辑] 尹茶