

基于岛津三重四极杆型LC/MS/MS的杜仲茶分析（1）

以杜仲 (*Eucommia ulmoides*) 叶制作的杜仲茶为人们所熟知。杜仲茶中富含环烯醚萜类的京尼平苷酸、绿原酸 (3-咖啡酰奎宁酸)，特别是京尼平苷酸具有降血压的作用。近年来，这些植物萃取液中的多酚类的分析常使用LC/MS。本文介绍使用三重四极杆型质谱仪分析杜仲茶中京尼平苷酸、绿原酸的分析实例。

京尼平苷酸、绿原酸 (trans体) 标准品的MS/MS质谱如图1所示。在ESI负离子方式下，分别以脱质子化分子[M-H]⁻ m/z 373和353做为母离子。在基于MRM (Multiple Reaction Monitoring) 的定量分析中，对于京尼平苷酸，监测子离子m/z 123，对于绿原酸，监测子离子m/z 191。 Fig. 2表示标准品的MRM色谱图和MRM的各种参数。

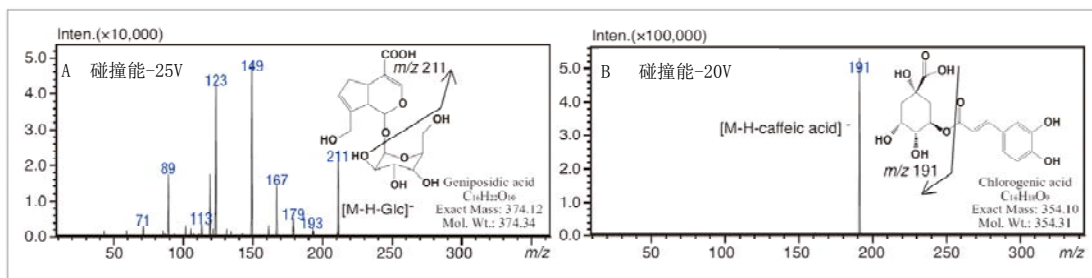


Fig. 1 标准品的MS/MS谱图 (A: 京尼平苷酸, B: 绿原酸)

MS/MS Spectra of the Standard Solution (A: Geniposidic Acid, B: Chlorogenic Acid)

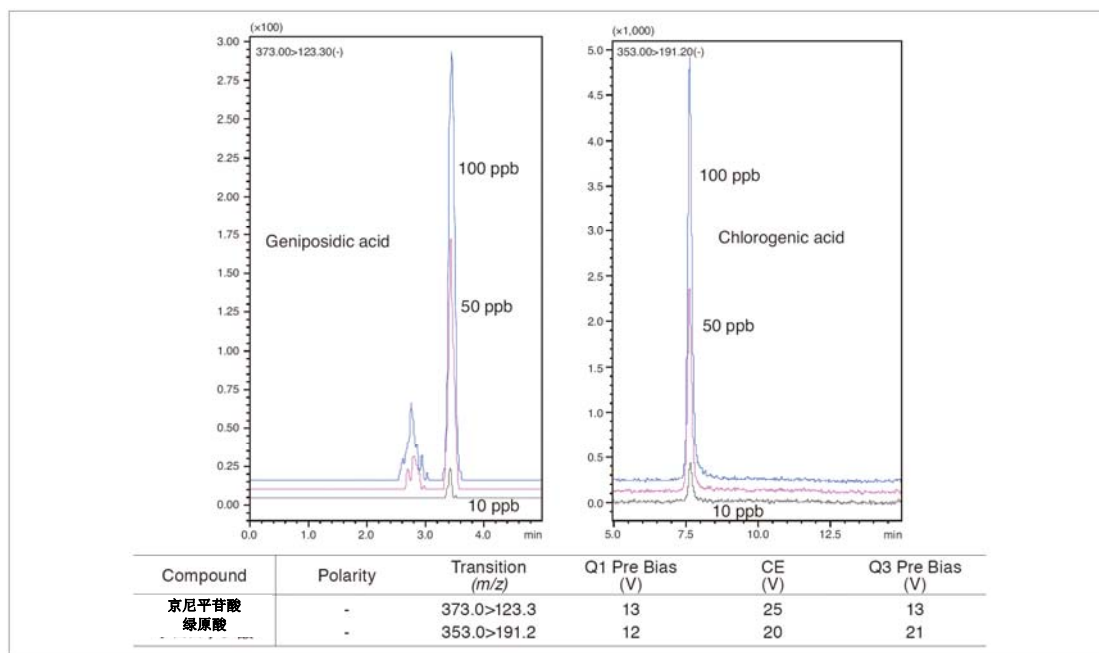


Fig. 2 标准混合溶液的MRM 色谱图和MRM 模式参数

MRM Chromatograms of the Standard Solution and List of MRM Mode Parameter

Fig. 3表示京尼平苷酸和绿原酸的工作曲线。工作曲线动态量程宽，线性良好，两成分的决定系数都在0.999以上 (n=5)。

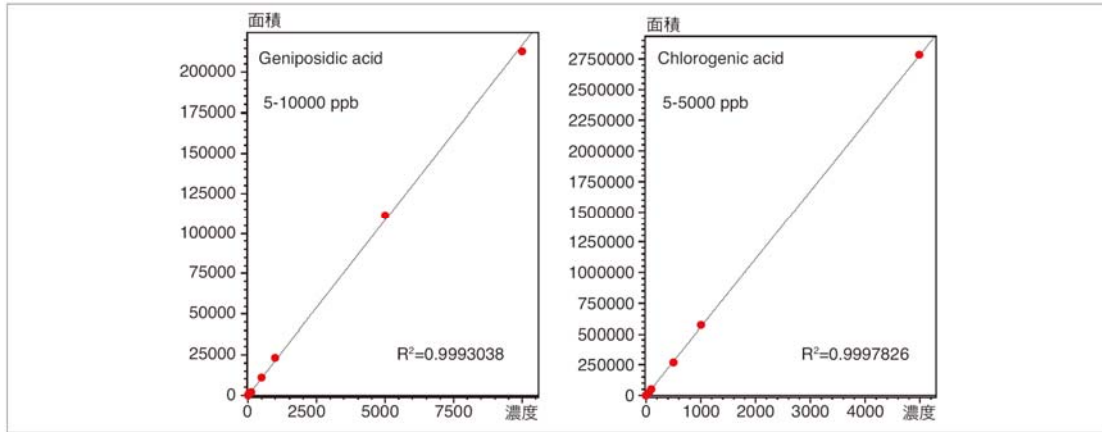


Fig. 3 京尼平昔酸和绿原酸的工作曲线 (n=5)

Calibration Curves (n=5)

以下表示杜仲茶的分析例。使用300mL热水萃取20g杜仲叶子10分钟，重复3次本操作，用水定容到1L，制成杜仲茶。将此杜仲茶用水稀释1000倍后，使用0.2 μ m的过滤器进行过滤，并进行LC/MS/MS分析。杜仲茶中京尼平昔酸和绿原酸的MRM色谱图表示在Fig. 4。未受到杂质较大影响地完成分析。1000倍稀释的杜仲茶中含京尼平昔酸和绿原酸约为600~700 ppb。可知杜仲茶原液中含有约600~700 ppm的京尼平昔酸和绿原酸。

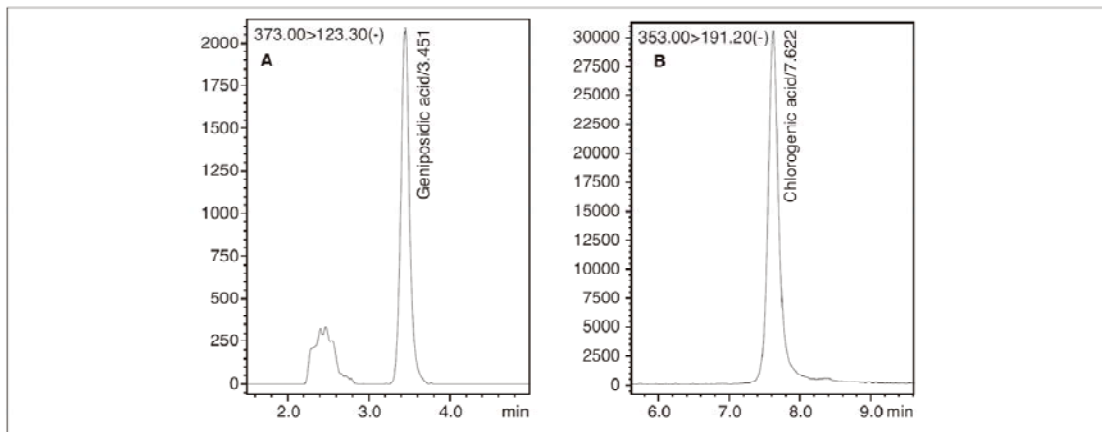


Fig. 4 杜仲茶中的京尼平昔酸 (A) 和绿原酸 (B) 的MRM色谱图

MRM Chromatograms of Geniposidic Acid (A) and Chlorogenic Acid (B) in Tochu Tea

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Column	: Shim-pack VP-ODS (150 mmL. \times 2.0 mmI.D., 5 μ m)	Column Temperature	: 40 $^{\circ}$ C
Mobile Phase A	: 0.1 % Formic acid-water	Nebulizing Gas Flow	: 1.5 L/min
Mobile Phase B	: Acetonitrile with 0.1 % formic acid	Block Heater Temperature	: 500 $^{\circ}$ C
Time Program	: 10 %B (0 min) \rightarrow 20 %B (10 min) \rightarrow 10 %B (10.01-20 min)	Drying Gas Flow	: 20 L/min
Flow Rate	: 0.2 mL/min		
Injection Volume	: 2 μ L		
Probe Voltage	: -3.5 kV (ESI-Negative mode)		
DL Temperature	: 300 $^{\circ}$ C		
DL Voltage/Q-array Voltage	: Using default values		