

芹菜素的电喷雾萃取电离串联质谱

丁健桦^{1,2}, 王兴祥³, 张慧¹, 潘素素¹, 罗明标¹, 李建强¹, 陈焕文^{1,2}

(1. 东华理工大学化学生物与材料科学学院, 抚州 344000;

2. 吉林大学化学学院, 长春 130012; 3. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要 采用自制的电喷雾萃取电离源(EESI), 结合串联质谱(MSⁿ)技术, 对芹菜素这一典型的黄酮类化合物的质谱行为进行了研究. 实验结果表明, 在正、负离子检测模式下, 该化合物均能得到较好的 EESI-MS 信号, 且在负离子检测模式下灵敏度更高. 通过对比芹菜素的 EESI-MS 和电喷雾电离质谱(ESI-MS)谱图发现, 芹菜素在 EESI-MS 和 ESI-MS 中的裂解规律相似, 但是 EESI 是一种比 ESI 更软的电离模式. 根据对芹菜素 EESI-MS 特征碎片离子的分析提出了芹菜素在 EESI-MS 中的基本裂解规律, 为 EESI-MS 技术用于复杂基质中痕量芹菜素的快速直接分析提供了参考.

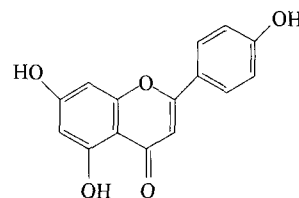
关键词 芹菜素; 串联质谱; 电喷雾萃取电离质谱; 电喷雾电离质谱; 裂解规律

中图分类号 O657

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2011)08-1714-06

芹菜素(Apigenin)是一种广泛存在于植物中的黄酮类化合物^[1], 结构如 Scheme 1 所示, 其对人体肿瘤、衰老及心血管等退行性疾病的治疗和预防有重要意义^[2-5]. 目前, 对芹菜素等植物活性成分的分析方法主要有电喷雾电离质谱(ESI-MS)法^[6-8]和液相/气相色谱-质谱联用(LC/GC-MS)法^[9,10]等, 这些方法通常需要提取、分离和富集等较繁琐的样品预处理过程, 不能直接反映样本的原始理化状态. 因此建立针对植物活性物



Scheme 1 Molecular structure of apigenin

质的快速、活体、在线的直接分析新方法具有重要的理论意义和实用价值. 近年发展起来的新兴质谱技术如电喷雾解吸电离(DESI)^[11,12]、介质阻挡放电(DBDI)^[13]、表面解吸化学电离(SDAPCI)^[14-17]和电喷雾萃取电离(EESI)^[18-24]等均可在常压和无需样品预处理的条件下实现对复杂样品的直接分析. 在这些技术中, 由于 EESI 离子源结构的特殊性, 使其具有不污染样本的优点, 特别适合于动植物体的活体分析^[23-26], 有望用于植物中芹菜素的直接测定. 目前, 对芹菜素的 EESI-MS 研究尚未见文献报道. 为了掌握芹菜素的 EESI-MS 碎片离子特征及基本裂解规律, 本文采用 EESI-MS 对芹菜素的质谱行为进行了研究, 并与芹菜素的 ESI-MS 谱图进行比较和验证, 为植物等复杂基体中痕量芹菜素的快速直接分析提供了前提和基础.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

芹菜素标准物(纯度 97%, A Johnson Matthey 公司); 甲醇(色谱纯, Fisher Scientific 公司); 乙酸和氨水(分析纯, 上海国药集团); 芹菜素用甲醇/水(体积比 1:1)溶解, 配成浓度为 10 ng/mL 的标准溶液.

LTQ-XL 线性离子阱质谱仪, 配有 Xcalibur 数据处理系统(美国 Finnigan 公司); EESI 离子源为自制, 其结构和原理如 Scheme 2 所示. KQ3200 超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司).

收稿日期: 2010-10-25.

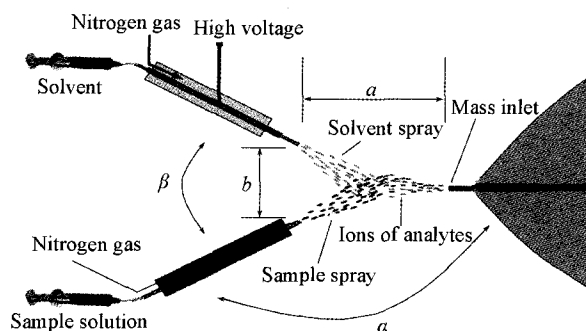
基金项目: 科技部国际科技合作项目(批准号: 2009DFA41880)和中国科学院知识创新工程重大项目(批准号: KSCX1-YW-09-08)资助.

联系人简介: 陈焕文, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事有机质谱分析和仪器研究. E-mail: chw8868@gmail.com

1.2 质谱条件

EESI-MS: 设置为正(或负)离子检测模式, 质谱扫描范围 m/z : 50 ~ 500; 喷雾电压为 ± 4.0 kV; 离子传输管温度为 180 $^{\circ}\text{C}$; 喷雾气压为 1.4 MPa; 萃取剂是体积比为 1:9 的乙酸(或氨水)-甲醇溶液, 流速为 5 $\mu\text{L}/\text{min}$; 样品溶液的流速为 5 $\mu\text{L}/\text{min}$. Scheme 2 中的 α 为 155° , β 为 60° ; 距离 a 为 1.0 cm, b 为 0.2 cm. 其它参数由 LTQ-MS 系统自动优化产生.

ESI-MS: 设置为正(或负)离子检测模式, 质谱扫描范围 m/z : 50 ~ 500; 喷雾电压为 ± 4.0 kV; 离子传输管温度为 180 $^{\circ}\text{C}$; 氮气为鞘气, 流速为 25 arb(arbitrary unit), 样品溶液流速为 5 $\mu\text{L}/\text{min}$. 其它参数由 LTQ-MS 系统自动优化产生.



Scheme 2 Schematic diagram of an EESI source

2 结果与讨论

2.1 芹菜素的 EESI-MS 检测

2.1.1 负离子检测模式 在负离子检测模式下得到的芹菜素标准溶液的质谱图如图 1 所示. 图 1 中基峰 m/z 269 是芹菜素去质子化后形成的准分子离子峰, 说明芹菜素具有较强的酸性, 易失去氢质子形成负离子而被检测. 质谱峰 m/z 241, 227, 225 和 201 等可能是 m/z 269 的碎片离子, 另一些相对丰度较低的峰则可能来自溶液中电喷雾溶剂和样品溶剂或芹菜素标准品所含的杂质.

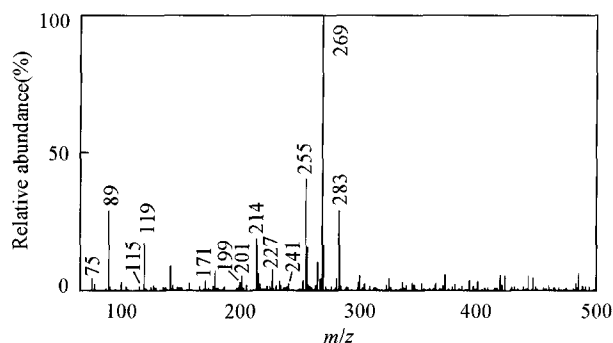


Fig. 1 EESI-MS spectrum of apigenin in negative ion mode

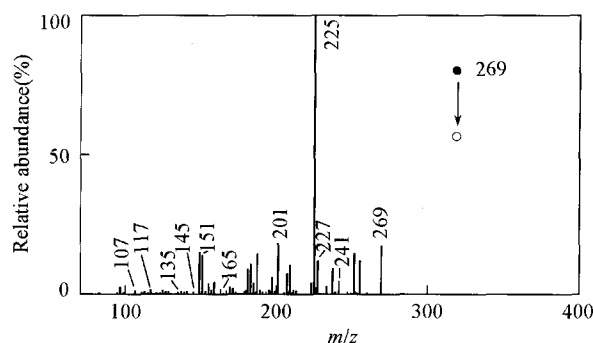
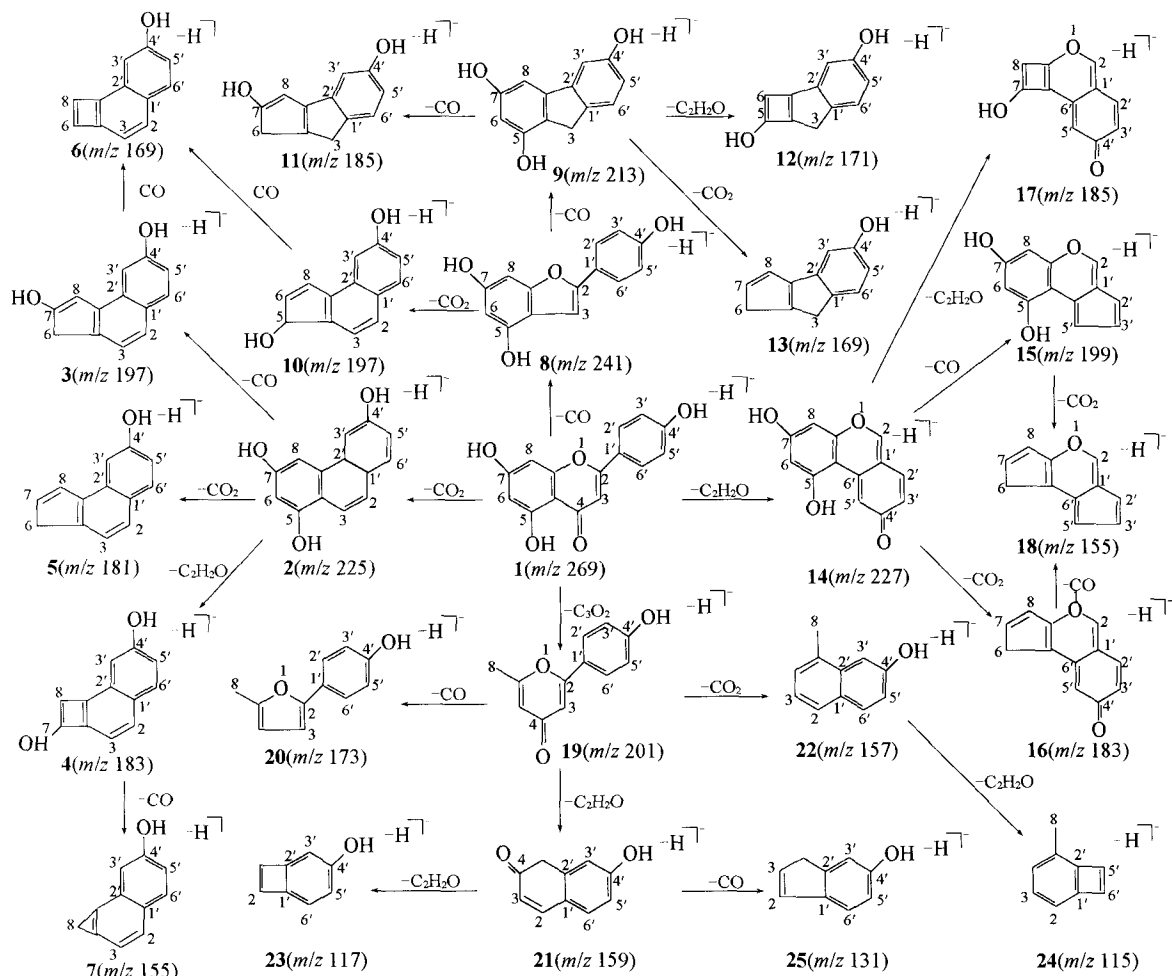


Fig. 2 EESI-MS² spectrum of m/z 269 in negative ion mode

为了考察芹菜素在碰撞诱导解离(CID)中的裂解规律, 实验选择去质子化的芹菜素(m/z 269)进行多级串联质谱研究. 芹菜素的二级质谱如图 2 所示, 当碰撞能量(CE)为 25% 时, 母离子 m/z 269 主要分别丢失 H_2O , CO , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, CO_2 和 C_3O_2 , 产生 m/z 251, 241, 227, 225 和 201 等碎片离子(芹菜素失水的机理在 2.1.2 节讨论; 其余离子可能的裂解机理见 Scheme 3), 而其它碎片离子如 m/z 183 和 181 等则可能是来自 m/z 225(与下文中 m/z 225 的三级质谱一致). 根据 RDA 理论, 带双键的六元环化合物在离子源作用下可分解成双烯和亲双烯的碎片离子. 因此芹菜素作为六元环上带双键的黄酮类化合物, 还可发生 C 环开环反应^[8], 其中的碎片离子 m/z 165, 151, 145, 135, 117 和 107 分别是由 Scheme 4 所示断裂得到的^{1,2} A^- , ^{1,3} A^- , ^{1,4} B^- , ^{0,3} A^- , ^{1,3} B^- 和 ^{0,4} A^- 离子, 而^{1,3} A^- (即 m/z 151) 丰度较大, 本实验对其进行了三级质谱分析, 结果表明, ^{1,3} A^- 离子还可进一步失去 CO_2 得到碎片离子 m/z 107.

相对丰度为 100% 的二级质谱碎片离子 m/z 225(Scheme 3 中的 2) 为母离子 m/z 269(1) 丢失 CO_2 后形成的, 表明在实验条件下, 去质子化的芹菜素极易丢失 CO_2 . 黄酮类化合物一般在相同的环内丢失 CO_2 , 而且 2 个含氧官能团之间的距离不能超过 2 个碳原子, 因此芹菜素离子丢失 CO_2 只会发生在 A 或 C 环. 芹菜素的 C 环较 A 环活泼, 先从 C 环丢失 CO_2 , 离子重排后得到 $[\text{M} - \text{H} - \text{CO}_2]^-$ (m/z 225), 它具有稳定的菲骨架. 对其进行三级质谱分析, 主要碎片离子有 m/z 197(3), 183(4) 和 181

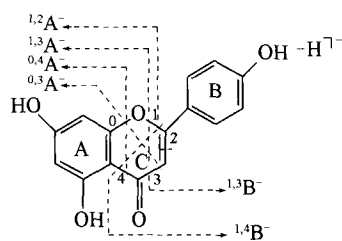


Scheme 3 Proposed fragmentation pathway for apigenin detected using negative ion detection mode

(5), 它们是从 m/z 225 (2) 离子的 A 环分别丢失 CO , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ 和 CO_2 等中性分子所得; 而丰度较低的碎片离子 m/z 169 (6) 和 155 (7) 则可能是由 m/z 197 (3) 和 183 (4) 离子分别再丢失一个 CO 分子所得. 继续对 m/z 197 (3) 和 183 (4) 离子进行四级质谱分析, 也分别得到了 m/z 169 (6) 和 m/z 155 (7) 碎片离子, 这与三级质谱中碎片离子 m/z 169 (6) 和 155 (7) 是来自自 m/z 197 (3) 和 183 (4) 离子的推测一致.

二级碎片离子 m/z 241 (8) 为母离子 m/z 269 (1) 失去 C 环 C_4 处的 CO 后得到的, 该离子 C 环变成呋喃环结构, 稳定性较差, 丰度低 (<5%). 对其进行三级质谱分析, 主要得到碎片离子 m/z 213 (9) 和 197 (10), 其中 m/z 213 (9) 离子是 C 环丢失 CO 所得; 而 m/z 197 (10) 离子则由 C 环上的 O 原子和与其相隔 2 个 C 原子的 A 环的 CO 以 CO_2 形式失去后再重排. 由于碎裂途径的不同, m/z 197 (10) 与 197 (3) 在结构上是不同的. 继续对 m/z 213 (9) 和 197 (10) 进行四级质谱分析, m/z 213 (9) 离子还可以分别继续丢失 CO , CO_2 和 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ 生成 m/z 185 (11), 171 (12) 和 169 (13) 离子; m/z 197 (10) 则可以丢失 CO 得到 m/z 169 (6) 离子.

研究表明, 黄酮类化合物在 C 环可能丢失 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ 碎片^[15]. 相应地, 本实验在母离子 m/z 269 (1) 的二级质谱中也得到了碎片离子 m/z 227 (14). 继续进行多级质谱分析发现, m/z 227 (14) 离子的 MS^3 分别丢掉 CO , CO_2 和 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ 得到 m/z 199 (15), 183 (16) 和 185 (17) 离子; m/z 183 离子的 MS^4 则丢失 CO 得到 m/z 155 (18) 离子.



Scheme 4 Principal fragmentations of apigenin

二级质谱中 m/z 201 (19) 离子为 A 环丢失 C_3O_2 后经氢重排所得, 其结构较不稳定, 在较低的碰撞能量(18%)下即可发生 C 环开环, 丢失 CO, CO_2 和 C_2H_2O 等形成稳定的具有共轭结构的离子 m/z 173 (20), 159 (21) 和 157 (22). 对 m/z 159 (21) 和 157 (22) 离子进行四级质谱分析发现, 二者均可丢失 C_2H_2O 分别生成碎片离子 m/z 117 (23) 和 115 (24), 其中 m/z 159 (21) 离子还能丢失 CO 而得到碎片离子 131 (25).

2.1.2 正离子检测模式 在正离子检测模式下, 芹菜素标准样品的电喷雾萃取电离质谱图如图 3 所示. 可以看出, 其谱图比负离子模式下的谱图更复杂, 且芹菜素的准分子离子峰 (m/z 271) 相对丰度较低(小于 30%), 表明芹菜素得到质子的能力较弱, 如果选择正离子模式下进行芹菜素的检测, 其灵敏度较低. 但是作为参考, 本实验仍研究了芹菜素在正离子模式下的质谱行为. 选择离子 m/z 271 进行多级质谱分析, 其主要的多级质谱碎片离子数据见表 1. 由表 1 可见, 与负离子检测模式相比, 在正离子模式下, 二级质谱中芹菜素母离子更易失去一分子 H_2O 得到丰度较高(76%)的 m/z 253 离子, 该离子具有较稳定的大 π 键体系; 继续对 m/z 253 离子进行三级质谱分析, 主要分别丢失 H_2O , CO, C_2H_2O 和 $C_3H_2O_2$, 产生 m/z 235, 225, 211 和 183 等碎片离子(可能的裂解机理见 Scheme 5). 其它离子如 m/z 243, 229 和 227 为 m/z 271 分别丢失 CO, C_2H_2O 和 CO_2 得到的碎片离子, 其裂解机理与负离子模式下 m/z 241, 227 和 225 的裂解类似. 表 1 中从 m/z 163 到 109 则为 C 环断裂得到的一系列碎片离子, 其 C 环断裂方式与负离子模式下相似.

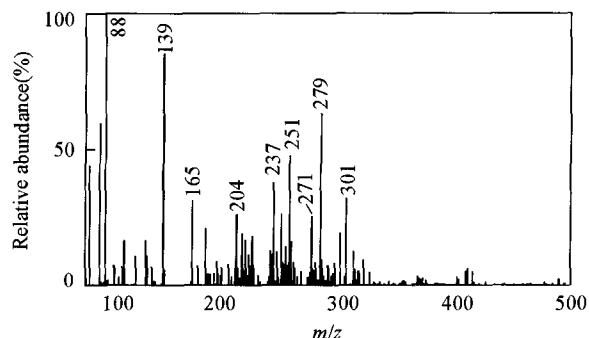


Fig. 3 EESI-MS spectrum of apigenin in positive ion mode

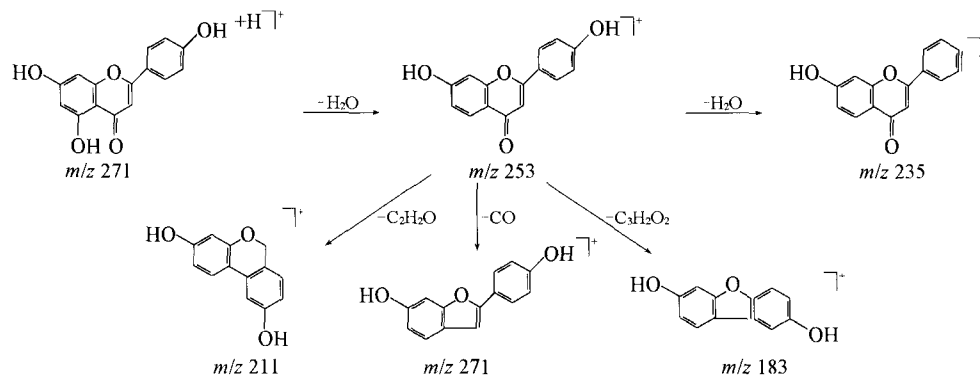
Table 1 Product ions obtained from m/z 271 in ion trap MSⁿ spectra for apigenin in positive ion mode*

MS ²	MS ³	MS ⁴
$[M + H - H_2O]^+$ (m/z 253, 76%)	$[M + H - H_2O - H_2O]^+$ (m/z 235, 50%) $[M + H - H_2O - CO]^+$ (m/z 225, 90%) $[M + H - H_2O - C_2H_2O]^+$ (m/z 211, 100%) $[M + H - H_2O - C_3H_2O_2]^+$ (m/z 183, 25%)	
$[M + H - CO]^+$ (m/z 243, 36%)	$[M + H - CO - CO]^+$ (m/z 215, 100%) $[M + H - CO - CO_2]^+$ (m/z 199, 40%)	
$[M + H - C_2H_2O]^+$ (m/z 229, 100%)	$[M + H - C_2H_2O - CO]^+$ (m/z 201, 100%) $[M + H - C_2H_2O - 2CO]^+$ (m/z 173, 26%) $[M + H - C_2H_2O - C_4H_4O_2]^+$ (m/z 145, 24%) $[M + H - C_2H_2O - C_2H_2O]^+$ (m/z 187, 38%) $[M + H - C_2H_2O - CO_2]^+$ (m/z 185, 21%)	$[M + H - C_2H_2O - CO - CO]^+$ (m/z 173) $[M + H - C_2H_2O - 2CO - C_2H_4]^+$ (m/z 145) $[M + H - C_2H_2O - C_2H_2O - CO]^+$ (m/z 159)
$[M + H - CO_2]^+$ (m/z 227, 40%)	$[M + H - CO_2 - CO]^+$ (m/z 199, 100%) $[M + H - CO_2 - 2CO]^+$ (m/z 171, 15%)	
$^{0,4}B^+$ (m/z 163, 8%)		
$^{1,3}A^+$ (m/z 153, 52%)	$^{1,3}A^+ - CO$ (m/z 125), $^{1,3}A^+ - CO_2$ (m/z 109)	
$^{1,4}B^+$ (m/z 147, 24%)	$^{1,4}B^+ - CO$ (m/z 119), $^{1,4}B^+ - C_2H_2O$ (m/z 105)	
$^{1,4}B^+ - C_2H_2O$ (m/z 105)		
$^{0,3}A^+$ (m/z 137, 6%)		
$^{0,3}B^+$ (m/z 135, 64%)	$^{0,3}B^+ - O$ (m/z 119), $^{0,3}B^+ - C_2H_2O$ (m/z 93)	
$^{1,3}B^+$ (m/z 119, 8%)		
$^{0,4}A^+$ (m/z 109, 10%)		

* Percentages in the parentheses represent the relative abundance of the ions in the mass spectrum.

2.2 芹菜素的 ESI-MS 检测

由于芹菜素在负离子模式下检测的灵敏度更高, 本文仅在 ESI-MS 负离子模式下对芹菜素的质谱行为进行了研究. 如图 4 所示, 从芹菜素的一级质谱图中可观察到, 相对丰度为 100% 的芹菜素准分子离子 m/z 269 $[M - H]^-$ 以及 m/z 241, 227, 225 和 201 等来自 m/z 269 的主要碎片离子. 对 m/z 269 离



子进行二级质谱分析, 在碰撞能量为 25% 时, 也可以获得 m/z 251, 241, 227, 225 和 201 等主要碎片离子, 以及 m/z 165, 151, 145, 135, 117 和 107 等 C 环断裂得到的相应碎片离子 (见图 5). 这些结果与芹菜素的 EESI-MS (图 1 和图 2) 是一致的. 继续对上述二级碎片离子进行多级质谱分析, 所得的结果与 EESI-MSⁿ 的结果也是相吻合的. 但是对比图 4 和图 1 可以发现, 在 ESI-MS 中, m/z 251, 241, 227, 225 和 201 等碎片离子的相对丰度 (分别约为 16%, 35%, 46%, 63% 和 8%) 明显较 EESI-MS 中这些碎片离子的相对丰度 (分别约为 0.2%, 2%, 7%, 12% 和 5%) 高, 其它碎片离子的相对丰度也更高, 碎片离子信号也更丰富, 说明采用 ESI 对芹菜素进行电离比采用 EESI 电离其准分子离子峰 m/z 269 有更多的裂解, 从而证明 EESI 是一种比 ESI 更软的电离方式, 此结果与文献^[18,27,28] 报道一致.

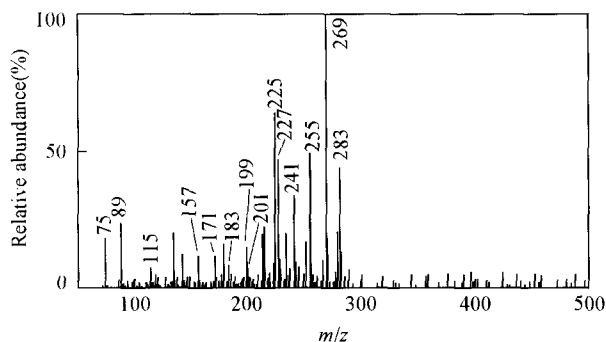


Fig. 4 ESI-MS spectrum of apigenin in negative ion mode

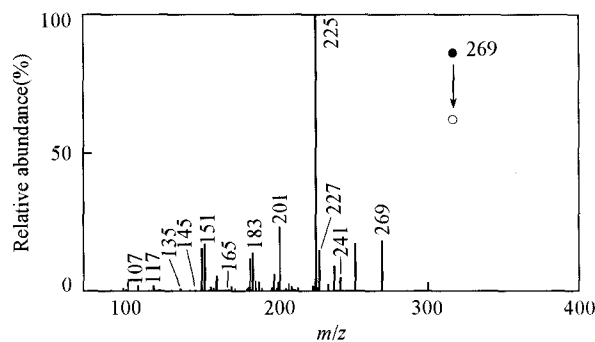


Fig. 5 ESI-MS² spectrum of m/z 269 in negative ion mode

参 考 文 献

- [1] SHI Xin-Hong (石心红), WANG Yu-Xing (王宇行), KONG Ling-Yi (孔令义). Chinese Pharmaceutical J. (中国药学杂志)[J], 2006, **41**(20): 1538—1540
- [2] CHEN Mao-Lian (陈貌莲), SONG Feng-Rui (宋凤瑞), GUO Ming-Quan (郭明全), LIU Zhi-Qiang (刘志强), LIU Shu-Ying (刘淑莹). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(5): 805—808
- [3] Romanova D., Vachalkova A., Cipak L., Ovesna Z., Rauko P.. Neoplasma[J], 2001, **48**(2): 104—107
- [4] Tsi D., Tan B. K.. Clin. Exp. Pharmacol. Physiol. [J], 1996, **23**(3): 214—217
- [5] Hessenauer A., Montenarh M., Gotz C.. Int. J. Oncol. [J], 2003, **22**(6): 1263—1270
- [6] XU Qing-Xuan (许庆轩), WANG Yong (王勇), LIU Zhi-Qiang (刘志强), LIU Shu-Ying (刘淑莹), TIAN Cheng (田成). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(4): 638—641
- [7] DOU Jian-Peng (窦建鹏), LIU Zhi-Qiang (刘志强), LIU Shu-Ying (刘淑莹). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(5): 837—840
- [8] WANG Yan-Ping (王艳萍), XUE Xing-Ya (薛兴亚), ZHANG Xiu-Li (张秀莉), JIN Yu (金郁), ZHANG Fei-Fang (章飞芳), LIANG Xin-Miao (梁鑫淼). J. Chinese Mass Spectrom. Soc. (质谱学报)[J], 2009, **30**(3): 129—138
- [9] Mizukami Y., Kohata K., Yamaguchi Y., Hayashi N., Sawai Y., Chuda Y., Ono H., Yada H., Yoshida M.. J. Agric. Food Chem. [J], 2006, **54**(19): 7370—7377
- [10] Yu Y., Yi Z. B., Liang Y. Z.. Biorg. Med. Chem. Lett. [J], 2007, **17**: 1855—1859

- [11] CHEN Huan-Wen(陈焕文), LI Ming(李明), ZHOU Jian-Guang(周建光), FEI Qiang(费强), JIANG Jie(姜杰), JIN Qin-Han(金钦汉), ZHANG Tian-Mu(张天幕), ZHANG Xie(张燮). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2006, **27**(8): 1439—1442
- [12] Chen H. W., Talaty N., Takats Z., Cooks R. G.. *Anal. Chem.* [J], 2005, **77**(21): 6915—6927
- [13] Na N., Zhao M. X., Zhang S. C., Yang C. D., Zhang X. R.. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* [J], 2007, **18**: 1859—1862
- [14] WANG Jiang(王姜), YANG Shui-Ping(杨水平), YAN Fei-Yan(鄢飞燕), LIU Yan(刘艳), LI Ming(李明), SONG Yu-Hang(宋宇航), ZHAN Ye-Bing(占叶兵), CHEN Huan-Wen(陈焕文). *Chinese J. Anal. Chem.(分析化学)* [J], 2010, **38**(4): 453—457
- [15] Yang S. P., Ding J. H., Zheng J., Hu B., Li J. Q., Chen H. W., Zhou Z. Q., Qiao X. L.. *Anal. Chem.* [J], 2009, **81**(7): 2426—2436
- [16] Wu Z. C., Chen H. W., Wang W. L., Jia B., Yang T. L., Ding J. H., Xiao X. X.. *J. Agric. Food Chem.* [J], 2009, **57**(20): 9356—9364
- [17] Chen H. W., Zheng J., Zhang X., Luo M. B., Wang Z. C., Qiao X. L.. *J. Mass Spectrom.* [J], 2007, **42**(8): 1045—1056
- [18] Chen H. W., Yang S. P., Li M., Hu B., Li J. Q., Wang J.. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2010, **49**(17): 3053—3056
- [19] DING Jian-Hua(丁健桦), YANG Shui-Ping(杨水平), LIU Qing(刘清), WU Zhuan-Zhang(吴转璋), CHEN Huan-Wen(陈焕文), REN Yu-Lin(任玉林), ZHENG Jian(郑健), LIU Qing-Jun(刘清珺). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2009, **30**(8): 1533—1537
- [20] LI Jian-Qiang(李建强), ZHOU Yu-Fen(周瑜芬), DING Jian-Hua(丁健桦), YANG Shui-Ping(杨水平), CHEN Huan-Wen(陈焕文). *Chinese J. Anal. Chem.(分析化学)* [J], 2008, **36**(9): 1300—1304
- [21] Zhou Z. Q., Jin M., Ding J. H., Zhou Y. M., Chen H. W.. *Metabolomics* [J], 2007, **3**(2): 101—104
- [22] Chen H. W., Venter A., Cooks R. G.. *Chem. Commun.* [J], 2006: 2042—2044
- [23] Chen H. W., Wortmann A., Zhang W. H., Zenobi R.. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2007, **46**(4): 580—583
- [24] Ding J. H., Yang S. P., Liang D. P., Chen H. W., Wu Z. Z., Zhang L. L., Ren Y. L.. *Analyst* [J], 2009, **134**(10): 2040—2050
- [25] Gu H. W., Yang S. P., Li J. Q., Hu B., Chen H. W., Zhang L. L., Fei Q.. *Analyst* [J], 2010, **135**(4): 779—788
- [26] Chen H. W., Hu B., Hu Y., Huan Y. F., Zhou Z. Q., Qiao X. L.. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* [J], 2009, **20**(4): 719—722
- [27] Law W. S., Wang R., Hu B., Berchtold C., Meier L., Chen H. W., Zenobi R.. *Anal. Chem.* [J], 2010, **82**(11): 4494—4500
- [28] Zhou Y. M., Ding J. H., Zhang X., Chen H. W.. *Chinese Chem. Lett.* [J], 2007, **18**(1): 115—117

Extrative Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry of Apigenin

DING Jian-Hua^{1,2}, WANG Xing-Xiang³, ZHANG Hui¹, PAN Su-Su¹, LUO Ming-Biao¹,
LI Jian-Qiang¹, CHEN Huan-Wen^{1,2*}

(1. *College of Chemistry, Biology and Material Science, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China;*

2. *College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;*

3. *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)*

Abstract The extractive electrospray ionization tandem mass spectrometry (EESI-MSⁿ) of apigenin was studied using both positive and negative ion modes. The results showed that the detection of apigenin was more sensitive in negative ion mode than that in positive ion mode. By comparing EESI-MS spectra with electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) spectra of apigenin, we found that EESI mode is softer than ESI mode. The mechanism of the fragmentation of apigenin was also discussed in detail based on the experimental collision-induced dissociation (CID) data recorded in these experiments, and was confirmed by the ESI-MS. The study is useful for the rapid and direct determination of trace amount of apigenin in complex matrix by EESI-MS.

Keywords Apigenin; Tandem mass spectrometry; Extraction electrospray ionization mass spectrometry; Electrospray ionization mass spectrometry; Fragmentation mechanism

(Ed.: I, K)