

# ZenoTOF™ 7600系统Zeno IDA技术快速鉴定中药手参中成份

高扫描速度和高二级灵敏度对中药成份鉴定的意义

## Impact of Increased MS/MS sensitivity on Natural Products Identification of Tradition Chinese Medicine *Gymnadenia conopsea* using Zeno IDA on the ZenoTOF™ 7600 System

张元媛, 司丹丹

Yuanyuan Zhang, Dandan Si

SCIEX应用支持中心, 中国

SCIEX, China

**Key words:** ZenoTOF™ 7600, Zeno™ trap, natural products identification

### 引言

手参 (拉丁学名: *Gymnadenia conopsea* (L.) R. Br.) 单子叶植物纲, 兰科手参属地生草本植物。分布于东北、华北及陕西、宁夏、新疆、山西、内蒙古、四川等省区; 手参为蒙、藏药, 其性味甘, 微苦、凉, 有补肾益精, 理气止痛之功效。文献报道, 其成份包括黄酮、萜类、琥珀酸酯、生物碱等。

IDA是中药成份鉴定实验的一种常用数据采集方法。一次数据采集, 同时获得一级和二级质谱信息, 结合相关数据库, 实现化合物的有效鉴定。高效的IDA流程, 需要尽可能多的触发采集二级信息, 然而, 过高的采集速率可能会降低二级信息的数据质量, 从而影响数据库匹配结果。理想状态下, 即使在非常高速率进行二级信息采集时, 也能够保持良好的数据质量。

当四极杆端连续的离子流被脉冲进入垂直的TOF区域时, 会存在占空比损失 (占空比通常为5%-25%)。在ZenoTOF™ 7600系统中, Zeno™ trap的使用, 可以实现在133 Hz的采集频率下, 提升全质荷比范围的占空比至90%, 在保证高扫描速度的同时显著提高二级灵敏度。

本文以中药手参为例, 采用ZenoTOF™ 7600系统Zeno IDA技术

快速鉴定中药手参中成份, 并比较了不同IDA方法设置对二级质量及手参成份鉴定数目的影响。

### ZenoTOF™ 7600 系统用于中药成份鉴定的主要特点

1. 在Zeno IDA模式下, Zeno™ trap可以显著提高二级灵敏度和二级谱图质量: quality大于80的二级谱图数目显著提高; 从而提高 (15%) 数据库匹配数目。
2. ZenoTOF™ 7600 系统扫描速度快 (133Hz), 同时保证高通量和高质量的质谱数据; 可显著压缩运行时间, 提高采集通量。

### 实验方案

#### 1. 仪器设备

##### 液相方法

色谱柱: T3 (100 × 2.1mm, 1.7 μm)

流动相: A: 水 (含0.03%甲酸);

B: 甲醇-乙腈(1/1, v/v; 含0.03%甲酸)

流速: 0.3 mL/min;

梯度洗脱

进样体积: 1 μL

## 质谱方法

离子源：ESI源，正/负离子模式；

采集方式：TOF MS -IDA -20 TOF MS/MS

TOF MS范围：100-1000；

TOF MSMS范围：30-1000；

自动校正系统（CDS）开启；

动态背景扣除（DBS）开启；

离子源参数：

IS: 5500/-4500 V      TEM: 500 °C  
 GAS 1: 50 psi      GAS 2: 50 psi  
 CUR: 40 psi      CAD: 7 psi  
 DP: 60/-60 V      CE ± CES: 40 ± 20 V

## 2. 实验设计

1. 建立TOF MS -IDA -20TOF MS/MS数据采集方法，一针进样，获取一级和二级质谱信息，运用SCIEX OS软件，结合文献和中药数据库，对手参中成份进行鉴定。
2. 设置TOF MSMS个数为20，液相有效运行时间16 min，对比Zeno™ trap开启和关闭状态下，二级质量及灵敏度的变化，对应中药鉴定结果的影响；
3. Zeno™ trap开启，比较不同液相运行时间、不同TOF MSMS个数，对于中药成份鉴定结果的影响。具体分组为：

	TOF MSMS个数	液相有效时间
A	20	16
B	30	10
C	50	6.5

## 实验结果

### 1. 成份鉴定

SCIEX中药MS/MS高分辨质谱数据库基于《中国药典》一部中的中药品种的有效成分为基础，包含有皂苷类、黄酮类、黄酮苷类、三萜类、苯乙醇苷、有机酸等近1300种化合物。在SCIEX OS软件中导入中药MS/MS高分辨质谱数据库中化合物列表进行峰提取和数据库匹配，根据化合物的质量准确度、同位素分布和TOF MS/

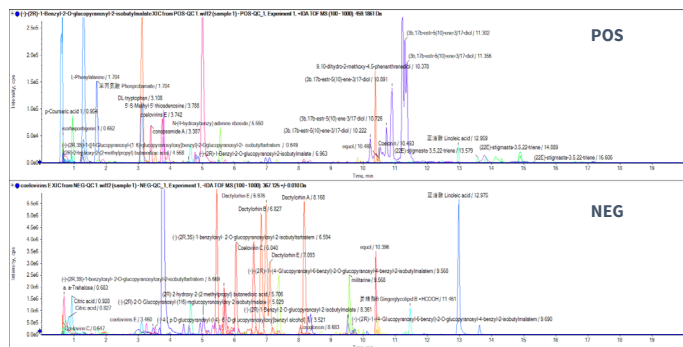


图1. 正负离子模式下鉴定到化合物的提取离子流图。

MS的匹配度，综合评判得分，共计鉴定天然产物181种，其中正离子模式78，负离子模式148种。主要包括：琥珀酸酯糖苷、酚酸、生物碱、黄酮等成份。典型提取离子流图如下。

### 2. Zeno™ trap开启和关闭对实验结果的影响

TOF MS/MS数据质量是数据库匹配的关键指标。当Zeno™ trap开启时，84%的MS/MS数据质量quality > 80，而Zeno™ trap关闭时，quality >80的MS/MS数据占比仅为39%（图2）。以巴利森苷C为例，展示低含量化合物（Height 3500）在Zeno™ trap开启和关闭时的二级谱图质量。结果表明，Zeno™ trap开启时会显著提高低含量化合物的二级匹配得分（图3）。整体二级数据库匹配数目较Zeno™ trap关闭时提升约15%（purity > 60）。

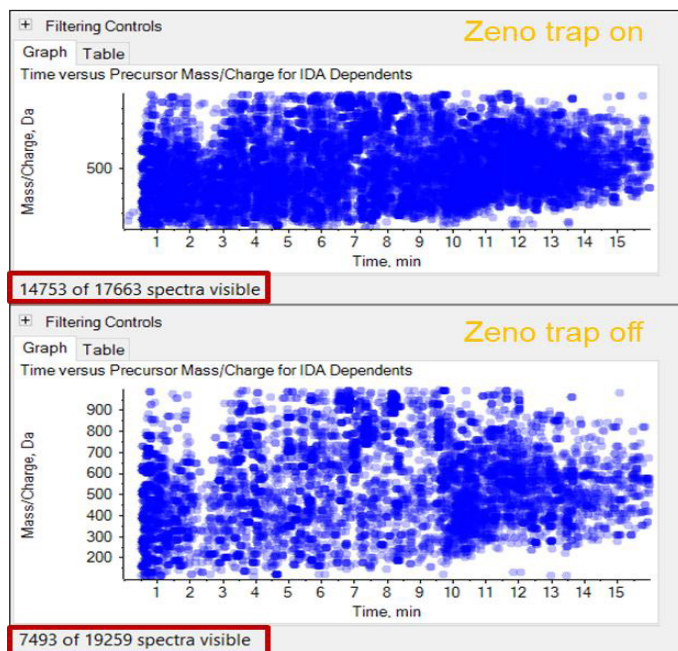
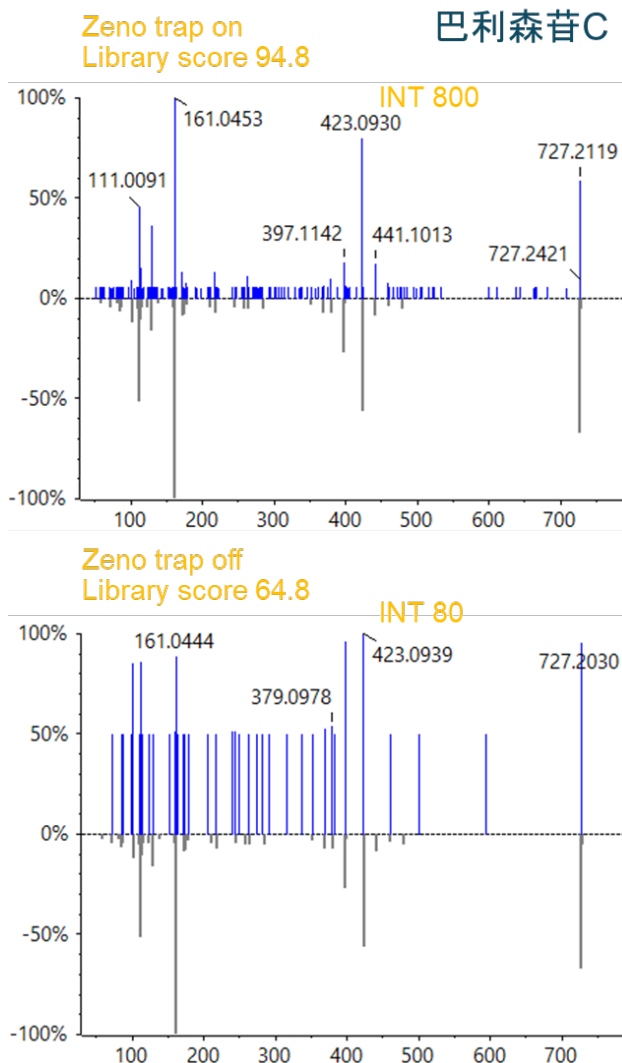


图2. Zeno™ trap开启和关闭时，quality > 80的二级个数。



### 3. Zeno™ trap开启模式下，缩短运行时间对实验结果的影响

按分组条件进样分析，运行时间缩短至1/3后，按质量准确度、同位素分布和TOF MS/MS的匹配度分别评估，鉴定个数维持在初始条件的90%左右。提示，ZenoTOF™ 7600 系统的快速扫描速度（133HZ），可进行高通量和高质量的数据采集（表1）。

表1. 不同采集方式下，手参中天然产物鉴定个数。

	MS error < 5ppm & isotope ratio difference < 20	Library Hit (purity > 60)
16min_20MSMS	181	149
10min_30MSMS	169 (93%)	128 (86%)
6.5min_50MSMS	169 (93%)	128 (86%)

### 小结

本文采用ZenoTOF™ 7600系统Zeno IDA技术快速鉴定中药手参中成份，共计鉴定天然产物181种。Zeno™ trap开启时，二级质量显著提升，数据库匹配率提升15%；缩短运行时间至1/3，鉴定个数维持在90%左右，可实现高通量和高质量的数据采集。

图3. Zeno™ trap开启和关闭时，巴利森苷C的二级数据匹配结果。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2021 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-14036-ZH-A



#### SCIEX中国

北京分公司  
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院  
1号楼5层  
电话: 010-5808-1388  
传真: 010-5808-1390  
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心  
上海市长宁区福泉北路518号  
1座502室  
电话: 021-2419-7200  
传真: 021-2419-7333  
官网: [sciex.com.cn](http://sciex.com.cn)

广州分公司  
广州市天河区珠江西路15号  
珠江城1907室  
电话: 020-8510-0200  
传真: 020-3876-0835  
官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)