

# 基于 UPLC-Q-TOF-MS 结合 UNIFI 及数据库 快速表征鉴定广藿香中非挥发性成分

魏朝法<sup>1</sup>, 朱利婉<sup>1,2</sup>, 兰晓燕<sup>1</sup>, 周利<sup>1</sup>, 李翔<sup>1</sup>, 郝庆秀<sup>1</sup>, 邱子栋<sup>1</sup>, 康利平<sup>1\*</sup>

(1. 中国中医科学院 中药资源中心 道地药材国家重点实验室培育基地, 北京 100700;

2. 天津中医药大学, 天津 301617)

**摘要** 基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术结合 UNIFI 软件和自建数据库对广藿香中非挥发性成分进行整体表征和快速鉴定。广藿香 50% 甲醇提取液采用正、负离子 MS<sup>E</sup> 的 Continuum 扫描模式采集数据, 通过已有数据库和系统文献检索构建广藿香化合物库, 利用 UNIFI 软件提取化合物信息并鉴定其结构, 基于加合分子离子、精确相对分子质量、特征碎片离子、色谱峰强度并结合对照品的质谱裂解途径和色谱保留行为对软件鉴定结果进行判别分析并对未鉴定化合物进行结构分析。正、负离子模式下共推测鉴定出 120 个化合物, 包括黄酮类、苯丙素类、酚酸类、萜类、脂肪酸类、生物碱类、苯乙醇苷类等, 其中 16 个经对照品准确鉴定, 53 个化合物可能为首次从广藿香中发现。该研究首次系统表征鉴定了广藿香中非挥发性化学成分, 研究结果为广藿香药效物质基础研究、质量控制体系建立及产品开发等提供了一定的科学依据。

**关键词** 广藿香; UPLC-Q-TOF-MS; 裂解规律; 苯乙醇苷类; 黄酮类

## Rapid characterization and identification of non-volatile constituents in Pogostemonis Herba by UPLC-Q-TOF-MS combined with UNIFI and an in-house library

WEI Chao-fa<sup>1</sup>, ZHU Li-wan<sup>1,2</sup>, LAN Xiao-yan<sup>1</sup>, ZHOU Li<sup>1</sup>, LI Xiang<sup>1</sup>, HAO Qing-xiu<sup>1</sup>, QIU Zi-dong<sup>1</sup>, KANG Li-ping<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory Breeding Base of Dao-di Herbs, National Resource Center for Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China; 2. Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 301617, China)

**[Abstract]** This study aimed to characterize and identify the non-volatile components in Pogostemonis Herba by using ultra-performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight-mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS) combined with UNIFI and an in-house library. The chemical components in 50% methanol extract of Pogostemonis Herba were detected by UPLC-Q-TOF-MS in both positive and negative MS<sup>E</sup> continuum modes. Then, the MS data were processed in UNIFI combined with an in-house library to automatically characterize the metabolites. Based on the multiple adduct ions, exact mass, diagnostic fragment ions, and peak intensity of compounds and the fragmentation pathways and retention behaviors of reference substances, the structures identified by UNIFI were further verified and those of the unidentified compounds were tentatively elucidated. A total of 120 compound structures were identified or tentatively identified, including flavonoids, phenylpropanoids, phenolic acids, terpenes, fatty acids, alkaloids, and phenylethanoid glycosides. Sixteen of them were accurately identified by comparison with reference substances, and 53 compounds were reported the first time for Pogostemonis Herba. This study systematically characterized and identified the non-volatile compounds in Pogostemonis Herba for the first time. The findings provide a scientific basis for revealing the pharmacodynamic material basis, establishing a quality control system, and developing products of Pogostemonis Herba.

**[Key words]** Pogostemonis Herba; UPLC-Q-TOF-MS; fragmentation pathways; phenylethanoid glycosides; flavonoids

DOI: 10.19540/j.cnki.cjcm.20230413.201

**收稿日期** 2022-10-12

**基金项目** 中国中医科学院科技创新工程项目 (CI2021A05206, CI2021A04007); 国家重点研发计划项目 (2020YFC1712702); 中央本级重大增减支项目 (2060302)

**通信作者** \* 康利平, 研究员, 主要从事中药质量评价和新资源开发研究, Tel: (010) 64087964, E-mail: kang\_liping21@163.com

**作者简介** 魏朝法, 硕士研究生, E-mail: weicfy@126.com

3826

广藿香为唇形科植物广藿香 *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth. 的干燥地上部分, 又名南藿香、牌香、肇香、枝香、南香<sup>[1]</sup>。其味辛, 性微温; 归脾、胃、肺经, 可芳香化浊, 和中止呕, 发表解暑<sup>[2-4]</sup>, 古籍中多用其作为治疗气泻霍乱、山岚瘴疟、夏月霉湿、湿温初起等疾病的君药<sup>[5]</sup>, 也是化湿败毒方的君药。广藿香具有悠久的用药历史, 原产地为越南, 早期在我国多用作香料, 宋代以后逐步药用, 历代推崇的道地产区为广东, 现广东省广州、肇庆、湛江和海南省多有栽培, 以石牌所产最为知名, 为十大南药之一<sup>[1-3]</sup>。广藿香全草入药, 以茎粗、叶厚柔软、香气浓厚者为佳。目前对广藿香的化学成分研究多集中在挥发性成分, 其含有约 2% 的挥发油, 主要为广藿香醇、广藿香酮, 亦有苯甲醛、桂皮醛等芳香成分, 此外还含有倍半萜等成分<sup>[6-10]</sup>。广藿香中非挥发性成分研究较少<sup>[11]</sup>, 主要包括黄酮类、五环三萜类、甾体类<sup>[12]</sup>、酚类<sup>[13]</sup>、醌类<sup>[14]</sup>、苯丙素类<sup>[15]</sup>、萜类<sup>[16]</sup>及大豆苷 I 等化合物<sup>[17]</sup>, 未见对其非挥发性化学成分整体表征和系统结构鉴定的报道。广藿香中非挥发性成分也具有明显的药理活性<sup>[18-19]</sup>, 且临床使用以汤剂为主, 其非挥发性成分的研究十分必要。

超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱法 (UPLC-Q-TOF-MS) 因其分辨率高、选择性高、分离速度快、灵敏度高的特点使其在中药及其复方等复杂体系的表征和定性分析中具有明显优势<sup>[20-23]</sup>。因此, 本文采用 UPLC-Q-TOF-MS 技术对广藿香药材中的化学成分进行整体表征和系统分析, 在良好表征其整体成分的基础上, 基于高分辨质谱数据, 利用自建库、对照品质谱裂解途径和色谱行为、化合物特征离子和中性丢失等策略鉴定了其中 120 个化学成分的结构, 为其物质基础研究和质量控制体系建立提供了科学数据。

## 1 材料

### 1.1 仪器

Acquity UPLC-I-Class 超高效液相色谱串联 Synapt-XS Q-TOF 高分辨质谱仪 (MassLynx 4.2 质谱工作站, UNIFI 1.9 数据分析软件, 美国 Waters 公司); Acquity UPLC HSS T3 色谱柱 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); Retsch MM400 球磨机 (德国莱驰公司); 离心机 (德国 Eppendorf 公司); 万分之一分析天平 (瑞士梅特勒-托利多公司); SB-800DTD 超声波清洗器 (宁波新芝生物科技股份有限公司); 0.22

μm 注射器式滤膜 (美国 Pall 公司); 15 mL 离心管 (中国 NEST 公司)。

### 1.2 试剂及对照品

广藿香饮片购于中国中医科学院中医门诊部 (产地广东, 批号 19102403)。芹菜素 (批号 20040403)、木犀草素 (批号 20030619)、毛蕊花糖苷 (批号 20121102)、异毛蕊花糖苷 (批号 20050611)、柠檬酸 (批号 20082009)、腺苷 (批号 200507003)、原儿茶酸 (批号 210325011)、色氨酸 (批号 200506013)、绿原酸 (批号 20032007)、香草酸 (批号 21032105)、芹菜素-7-O-葡萄糖醛酸苷 (批号 20071109)、槲皮素 (批号 20051703)、毡毛美洲茶素 (批号 200512056)、商陆素 (批号 200507041)、藿香黄酮醇 (批号 201107021)、广藿香酮 (批号 200506009) 等 16 个对照品均购自北京倍特仁康生物医药科技有限公司, 纯度均 ≥ 98%。色谱级乙腈和甲醇购自德国默克公司; 超纯水由 Milli-Q 纯水系统制备 (电阻 ≥ 18.2 MΩ, 美国 Millipore 公司)。

## 2 方法

### 2.1 样品制备

2.1.1 对照品溶液的配制 取各对照品, 精密称定 1 mg, 置于 2 mL EP 管中, 加入纯甲醇 1 mL, 涡旋混匀, 超声溶解, 配制成 1 mg·mL<sup>-1</sup> 的对照品母液, 分别取各对照品等量混合稀释配制成混合对照品溶液, 经 0.22 μm 有机微孔滤膜过滤, 取续滤液待用。

2.1.2 供试品溶液的配制 将 5 g 饮片用粉碎机粉碎, 过筛。精密称取 100 mg, 置 15 mL 离心管中, 加入 50% 甲醇溶液 5 mL, 涡旋混匀, 超声提取 30 min, 8 000 r·min<sup>-1</sup> 离心 5 min, 取上清液经 0.22 μm 有机微孔滤膜过滤, 取续滤液作为供试品溶液待用。

### 2.2 色谱条件

Acquity UPLC HSS T3 色谱柱 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); 流动相为 0.1% 甲酸-水 (A)-0.1% 甲酸-乙腈 (B), 梯度洗脱 (0~0.2 min, 5% B; 0.2~2 min, 5%~8% B; 2~9 min, 8%~13% B; 9~16 min, 13%~20% B; 16~16.5 min, 20%~21% B; 16.5~22 min, 21%~30% B; 22~23 min, 30%~35% B; 23~28 min, 35%~42% B; 28~33 min, 42%~60% B; 33~35 min, 60%~98% B; 35~38 min, 98% B); 流速 0.5 mL·min<sup>-1</sup>; 进样量 1.0 μL; 柱温 40 °C。

### 2.3 质谱条件

离子化模式为 ESI 正、负离子, MS<sup>E</sup> Continuum

采集模式。毛细管电压 2.5 kV(-) / 0.5 kV(+); 锥孔电压 40 V; 离子源温度 100 °C; 脱溶剂温度 450 °C; 脱溶剂气体为氮气, 流速 900 L·h<sup>-1</sup>。质量扫描范围  $m/z$  50~1 500, 碰撞气体为氩气, 低能量扫描时 trap 电压 6 eV, 高能量扫描时 trap 电压: 正离子 30~50 eV, 负离子 50~70 eV。准确质量数用 leucine enkephalin 作校正液(负离子 554. 262 0, 正离子 556. 276 6)。MassLynx 4. 2 软件进行数据采集。

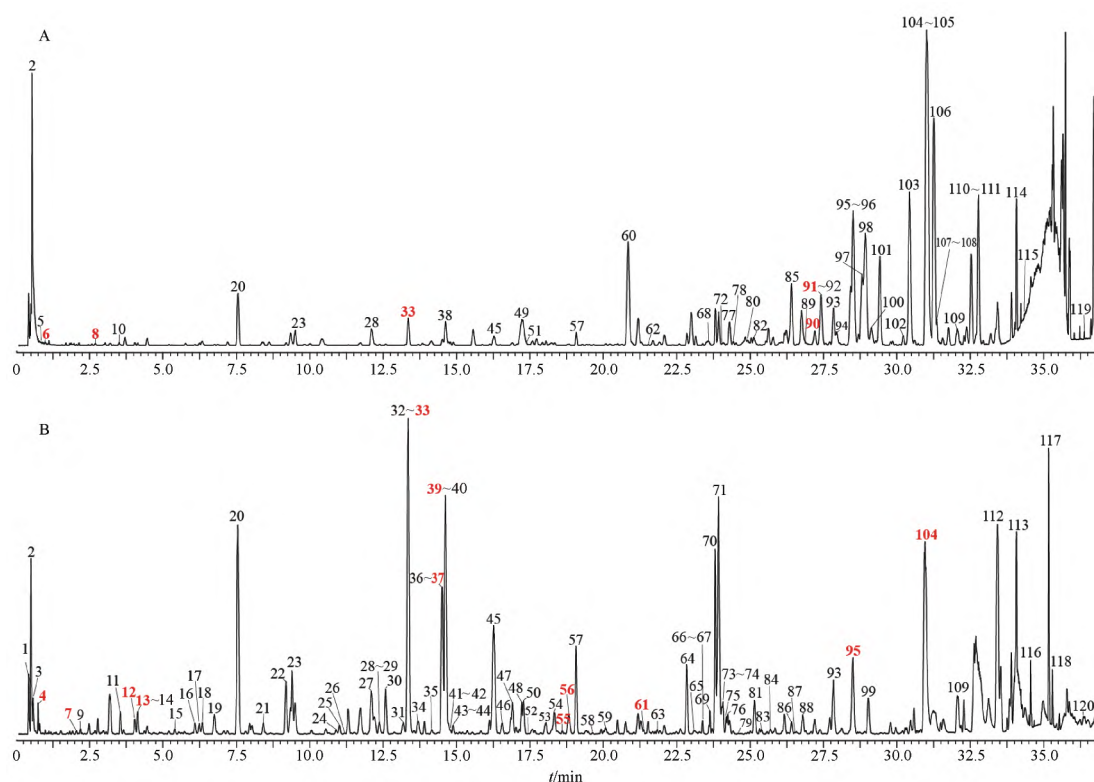
## 2.4 数据处理

通过 TCMIP v2. 0 中 ETCM 入口下载广藿香的化学成分信息, 并通过系统文献检索进行补充完善, 整理获得广藿香 152 个化学成分的数据库, 包括化合物的英文名、中文名、分子式以及对应的摩尔质量( $M$ )。将化学成分数据库按照 UNIFI 软件所需的格式整理后导入软件建立软件自动分析鉴定的数据库。将 UPLC-Q-TOF-MS 采集的 MS<sup>E</sup> Continuum 数据导入 UNIFI 1. 9 软件中, 设置正离子模式下加合离子为  $[M+H]^+$ 、 $[M+NH_4]^+$ 、 $[M+K]^+$ 、 $[M+Na]^+$ ,

负离子模式为  $[M-H]^-$ 、 $[M+Cl]^-$ 、 $[M+HCOO]^-$ 。UNIFI 将化合物的多个加合离子合并为同一化合物, 并根据自建库中化合物的信息, 自动检索并匹配鉴定, 形成鉴定化合物和未鉴定化合物。筛选 UNIFI 鉴定结果中误差小于  $10 \times 10^{-6}$ , 且碎片离子相对明显的成分进行复核, 剔除重新判断后仍只有 1 种加合离子峰( $[M+H]^+$  /  $[M-H]^-$  除外) 的假阳性结果以及重复结果。通过总结对照品及文献报道的裂解规律、色谱保留行为及相对含量等信息对鉴定结果进行人工核对, 并对未鉴定化合物进行结构推测。

## 3 结果

为了更全面地获得广藿香所含化合物信息, 通过色谱条件和质谱参数的优化, 减少共流出色谱峰并增加化合物的质谱响应以及高能量扫描模式下碎片离子的数目, 从而确定了 UPLC-Q-TOF-MS<sup>E</sup> 的分析条件, 其正、负离子模式下的基峰离子流色谱图(BPI) 见图 1。



A. 正离子模式; B. 负离子模式。

图 1 广藿香 UPLC-Q-TOF-MS 分析的基峰离子流(BPI) 图

Fig.1 Base peak ion (BPI) chromatograms of Pogostemonis Herba in UPLC-Q-TOF-MS

利用 2.4 项方法,正、负离子模式下通过 UNIFI 共获取 13 494 个化合物信息,筛选误差小于  $10 \times 10^{-6}$ ,响应值大于 3 000 的化合物,重新判断只有 1 种加合离子峰(  $[M+H]^+$  /  $[M-H]^-$  除外) 的假阳性结果,然后剔除单加合离子峰信息及重复结果,正离子结果剩余 498 个,负离子 158 个。对筛选结果进行人工核查其分子式和碎片离子,从 UNIFI 鉴定结

果中确定了 67 个化合物结构; 进一步通过系统研究,从未鉴定化合物中推测鉴定了 53 个化合物的结构。最终从广藿香中共鉴定 120 个化合物,包括黄酮类 35 个,苯丙素类 24 个,酚酸类 6 个,萜类 8 个,脂肪酸类 13 个及包含生物碱类、氨基酸类、醌类等在内的其他化合物 34 个,见表 1。对于正、负离子模式下均有响应的化合物,以负离子信息为主。

表 1 广藿香 UPLC-Q-TOF-MS 正、负离子鉴定结果

Table 1 UPLC-Q-TOF-MS data of Pogostemonis Herba in positive and negative ion modes

| No. | $t_R$<br>/min | 相对分子<br>质量 | 检测值       | 误差<br>/ $\times 10^{-6}$ | 离子<br>模式     | 分子式                  | 主要碎片离子                                                           | 化合物                                                                                                   | 结构<br>类型 |
|-----|---------------|------------|-----------|--------------------------|--------------|----------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 1   | 0.50          | 342.116 2  | 377.086 5 | 2.4                      | $[M+Cl]^-$   | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | 179.056 6, 161.042 6, 101.021 7                                  | sucrose                                                                                               | 寡糖       |
| 2   | 0.51          | 196.058 3  | 195.051 2 | 3.6                      | $[M-H]^-$    | $C_6H_{12}O_7$       | 131.035 8, 119.034 5, 101.023 7                                  | gluconic acid <sup>2)</sup>                                                                           | 醛糖糖酸     |
| 3   | 0.59          | 192.027 0  | 191.020 0 | 4.2                      | $[M-H]^-$    | $C_6H_8O_7$          | 111.008 6, 87.007 6                                              | isocitric acid <sup>2)</sup>                                                                          | 有机酸      |
| 4   | 0.76          | 192.027 0  | 191.020 0 | 4.2                      | $[M-H]^-$    | $C_6H_8O_7$          | 111.008 6, 87.007 6                                              | citric acid <sup>1,2)</sup>                                                                           | 有机酸      |
| 5   | 0.76          | 121.110 3  | 144.100 5 | 3.5                      | $[M+Na]^+$   | $C_5H_{15}NO_2$      | 72.080 7, 58.065 2                                               | choline hydroxide <sup>2)</sup>                                                                       | 生物碱      |
| 6   | 0.85          | 267.096 8  | 268.104 0 | -0.3                     | $[M+H]^+$    | $C_{10}H_{13}N_5O_4$ | 182.083 4, 136.062 0, 119.035 2                                  | adenosine <sup>1,2)</sup>                                                                             | 核苷       |
| 7   | 2.13          | 154.026 6  | 153.019 9 | 3.9                      | $[M-H]^-$    | $C_7H_6O_4$          | 108.021 2, 93.034 5                                              | 3,4-dihydroxybenzoic acid <sup>1)</sup>                                                               | 酚酸       |
| 8   | 2.68          | 204.089 9  | 205.096 8 | -1.6                     | $[M+H]^+$    | $C_{11}H_{12}N_2O_2$ | 188.070 5, 159.091 5, 146.060 0, 115.054 1                       | tryptophan <sup>1,2)</sup>                                                                            | 氨基酸      |
| 9   | 2.78          | 462.173 7  | 461.165 0 | -2.0                     | $[M-H]^-$    | $C_{20}H_{30}O_{12}$ | 315.109 5, 281.066 9, 137.024 4, 101.024 2                       | decaffeoylacteoside                                                                                   | 苯乙醇苷     |
| 10  | 3.52          | 168.042 3  | 167.034 6 | 0.2                      | $[M-H]^-$    | $C_8H_8O_4$          | 152.010 0, 139.037 2                                             | vanillic acid isomer <sup>2)</sup>                                                                    | 酚酸       |
| 11  | 3.56          | 460.158 1  | 459.151 7 | 2.0                      | $[M-H]^-$    | $C_{20}H_{28}O_{12}$ | 337.089 7, 315.105 4, 161.025 6, 133.029 3, 123.044 8, 93.033 9  | decaffeoylsocrenatose                                                                                 | 其他       |
| 12  | 4.05          | 354.095 1  | 353.088 1 | 0.9                      | $[M-H]^-$    | $C_{16}H_{18}O_9$    | 191.054 2, 179.036 6, 161.025 3, 153.056 0, 133.029 1, 111.043 4 | chlorogenic acid <sup>1)</sup>                                                                        | 苯丙素      |
| 13  | 4.15          | 168.042 3  | 167.036 1 | 7.0                      | $[M-H]^-$    | $C_8H_8O_4$          | 152.010 0, 139.041 4, 124.016 7, 109.028 7                       | vanillic acid <sup>1)</sup>                                                                           | 酚酸       |
| 14  | 4.16          | 346.090 0  | 347.097 4 | 2.9                      | $[M+H]^+$    | $C_{14}H_{18}O_{10}$ | 185.042 9, 167.036 0, 139.040 6                                  | methyl 3-O-beta-glucopyranosyl-gallate <sup>2)</sup>                                                  | 酚酸       |
| 15  | 5.37          | 402.152 6  | 401.145 7 | 1.0                      | $[M-H]^-$    | $C_{18}H_{26}O_{10}$ | 269.103 3, 161.045 6, 101.024 3                                  | phenethyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6) - $\beta$ -D-glucopyranoside <sup>2)</sup> | 其他       |
| 16  | 6.10          | 388.173 3  | 387.166 8 | 3.4                      | $[M-H]^-$    | $C_{18}H_{28}O_9$    | 163.113 1, 113.024 6, 101.024 5                                  | 12-hydroxyjasmonic acid glucoside                                                                     | 其他       |
| 17  | 6.23          | 386.194 1  | 431.193 5 | 3.0                      | $[M+HCOO]^-$ | $C_{19}H_{30}O_8$    | 179.056 4, 119.035 0, 101.024 5, 89.024 3                        | roseoside isomer <sup>2)</sup>                                                                        | 其他       |
| 18  | 6.36          | 386.194 1  | 431.193 4 | 3.9                      | $[M+HCOO]^-$ | $C_{19}H_{30}O_8$    | 179.056 4, 119.035 0, 101.024 5, 89.024 3                        | corchoionoside C                                                                                      | 其他       |
| 19  | 6.77          | 372.105 6  | 371.098 7 | 2.4                      | $[M-H]^-$    | $C_{16}H_{20}O_{10}$ | 373.118 5, 355.107 0, 197.079 2, 179.070 3                       | dihydroisoferulic acid- $\beta$ -D-glucuronide <sup>2)</sup>                                          | 苯丙素      |
| 20  | 7.56          | 594.158 5  | 593.150 8 | -0.7                     | $[M-H]^-$    | $C_{27}H_{30}O_{15}$ | 503.118 6, 473.108 5, 383.074 5, 353.065 8, 297.077 9            | vicenin-2                                                                                             | 黄酮苷      |
| 21  | 8.43          | 622.189 8  | 621.183 3 | 1.3                      | $[M-H]^-$    | $C_{29}H_{34}O_{15}$ | 475.125 7, 437.147 3, 317.104 5, 231.066 9, 135.046 1            | xanthoside isomer                                                                                     | 苯丙素      |

续表 I

| No. | $t_R$<br>/min | 相对分子<br>质量 | 检测值       | 误差<br>/ $\times 10^{-6}$ | 离子<br>模式     | 分子式                  | 主要碎片离子                                                                                                                                         | 化合物 | 结构<br>类型 |
|-----|---------------|------------|-----------|--------------------------|--------------|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----------|
| 22  | 9.20          | 640.200 3  | 639.193 6 | 1.7                      | $[M-H]^-$    | $C_{29}H_{36}O_{16}$ | 459.149 0, 179.034 9, 161.024 4, campneoside II<br>133.029 5                                                                                   |     | 苯丙素      |
| 23  | 9.41          | 640.200 3  | 639.193 6 | 1.7                      | $[M-H]^-$    | $C_{29}H_{36}O_{16}$ | 459.149 0, 179.034 9, 161.024 5, isocampneoside II <sup>2)</sup><br>133.029 5                                                                  |     | 苯丙素      |
| 24  | 10.90         | 640.200 3  | 639.193 6 | 1.7                      | $[M-H]^-$    | $C_{29}H_{36}O_{16}$ | 179.034 9, 161.024 5, 135.047 1, campneoside II<br>133.029 5 isomer <sup>2)</sup>                                                              |     | 苯丙素      |
| 25  | 11.02         | 640.200 3  | 639.193 6 | 1.7                      | $[M-H]^-$    | $C_{29}H_{36}O_{16}$ | 179.034 9, 161.024 5, 135.047 1, isocampneoside II<br>133.029 5 isomer <sup>2)</sup>                                                           |     | 苯丙素      |
| 26  | 11.19         | 432.105 7  | 431.100 2 | 4.2                      | $[M-H]^-$    | $C_{21}H_{20}O_{10}$ | 311.058 1, 283.057 5, 255.065 3, vitexin <sup>2)</sup><br>117.032 0                                                                            |     | 黄酮苷      |
| 27  | 12.12         | 462.079 8  | 461.073 3 | 1.7                      | $[M-H]^-$    | $C_{21}H_{18}O_{12}$ | 285.039 7, 151.001 1, 133.029 1 luteolin-7-O- $\beta$ -D-<br>glycuronide <sup>2)</sup>                                                         |     | 黄酮苷      |
| 28  | 12.39         | 448.100 6  | 447.090 9 | -4.0                     | $[M-H]^-$    | $C_{21}H_{20}O_{11}$ | 285.039 7, 151.005 4, 133.029 1 luteolin-7-O- $\beta$ -D-<br>glucoside <sup>2)</sup>                                                           |     | 黄酮苷      |
| 29  | 12.40         | 178.063 0  | 177.056 1 | 2.2                      | $[M-H]^-$    | $C_{10}H_{10}O_3$    | 145.030 5, 132.023 0, 107.015 2 3-hydroxy-4-metho-<br>xy cinnamaldehyde                                                                        |     | 其他       |
| 30  | 12.59         | 654.216 0  | 653.209 1 | 0.6                      | $[M-H]^-$    | $C_{30}H_{38}O_{16}$ | 459.152 0, 179.035 9, 161.025 3, campneoside I<br>133.029 9, 123.045 7                                                                         |     | 苯丙素      |
| 31  | 13.20         | 188.104 9  | 187.097 9 | 4.8                      | $[M-H]^-$    | $C_9H_{16}O_4$       | 169.087 1, 125.097 2, 97.065 9 azelaic acid <sup>2)</sup>                                                                                      |     | 脂肪酸      |
| 32  | 13.36         | 622.189 8  | 621.183 7 | 2.0                      | $[M-H]^-$    | $C_{29}H_{34}O_{15}$ | 437.147 3, 317.104 5, 231.066 9, xanthoside isomer<br>135.046 1                                                                                |     | 苯丙素      |
| 33  | 13.37         | 624.205 4  | 623.193 2 | -1.3                     | $[M-H]^-$    | $C_{29}H_{36}O_{15}$ | 461.167 8, 315.107 9, 179.034 1, verbascoside <sup>1)</sup><br>161.023 3, 133.029 1                                                            |     | 苯丙素      |
| 34  | 13.75         | 654.216 0  | 653.209 9 | 1.9                      | $[M-H]^-$    | $C_{30}H_{38}O_{16}$ | 251.072 7, 135.046 0 isocampneoside I <sup>2)</sup>                                                                                            |     | 苯丙素      |
| 35  | 14.16         | 564.147 9  | 563.141 4 | 1.3                      | $[M-H]^-$    | $C_{26}H_{28}O_{14}$ | 431.098 4, 269.046 4, 151.003 2, APIIN <sup>2)</sup><br>117.033 7                                                                              |     | 黄酮苷      |
| 36  | 14.49         | 564.184 3  | 563.177 4 | 0.6                      | $[M-H]^-$    | $C_{27}H_{32}O_{13}$ | 499.118 3, 319.081 1, 279.067 9, ramnoisoliquiritin <sup>2)</sup><br>161.024 7, 133.029 4                                                      |     | 黄酮苷      |
| 37  | 14.52         | 624.205 4  | 623.193 2 | -1.3                     | $[M-H]^-$    | $C_{29}H_{36}O_{15}$ | 461.167 8, 315.107 9, 179.034 1, isoverbascoside <sup>1)</sup><br>161.023 3, 133.029 1                                                         |     | 苯丙素      |
| 38  | 14.64         | 622.189 8  | 621.181 8 | -0.2                     | $[M-H]^-$    | $C_{29}H_{34}O_{15}$ | 459.150 9, 179.034 1, 161.023 3, xanthoside<br>133.029 1                                                                                       |     | 苯丙素      |
| 39  | 14.64         | 446.084 9  | 445.078 0 | 0.9                      | $[M-H]^-$    | $C_{21}H_{18}O_{11}$ | 269.046 4, 151.004 2, 117.033 3 apigenin-7-O-D-<br>glycuronide <sup>1,2)</sup>                                                                 |     | 黄酮苷      |
| 40  | 14.69         | 432.105 6  | 431.099 2 | 3.2                      | $[M-H]^-$    | $C_{21}H_{20}O_{10}$ | 283.061 3, 269.046 4, 151.003 2, apigenin 7-O-glu-<br>coside                                                                                   |     | 黄酮苷      |
| 41  | 14.73         | 402.152 6  | 401.145 4 | 0.2                      | $[M-H]^-$    | $C_{18}H_{26}O_{10}$ | 283.098 0, 252.043 3 phenethyl- $\alpha$ -L-rh-<br>amnopyranosyl ( 1 $\rightarrow$<br>6 ) $\beta$ -D-glucopyrano-<br>side isomer <sup>2)</sup> |     | 其他       |
| 42  | 14.78         | 340.131 1  | 339.123 5 | -0.9                     | $[M-H]^-$    | $C_{20}H_{20}O_5$    | 325.105 8, 161.023 3 agarose quinone or<br>its isomer <sup>2)</sup>                                                                            |     | 菲醌       |
| 43  | 14.89         | 418.162 8  | 417.155 3 | -0.5                     | $[M-H]^-$    | $C_{22}H_{26}O_8$    | 387.109 9, 181.051 7, 166.028 4, lirioreosinol A <sup>2)</sup><br>151.004 5, 137.025 1                                                         |     | 苯丙素      |
| 44  | 14.91         | 580.215 6  | 579.208 6 | 0.4                      | $[M-H]^-$    | $C_{28}H_{36}O_{13}$ | 417.151 3, 387.108 2, 329.093 8, acanthoside B<br>199.039 5, 151.003 5, 123.008 5                                                              |     | 苯丙素      |
| 45  | 16.24         | 434.157 7  | 433.151 4 | 2.2                      | $[M-H]^-$    | $C_{22}H_{26}O_9$    | 418.127 5, 373.130 5, 358.106 8, lepidiumlignan A <sup>2)</sup><br>343.082 6, 315.087 2, 138.032 2                                             |     | 其他       |
| 46  | 16.56         | 400.246 1  | 445.245 0 | 1.4                      | $[M+HCOO]^-$ | $C_{21}H_{36}O_7$    | 178.051 1, 161.023 3 atractyloside C <sup>2)</sup>                                                                                             |     | 砧        |
| 47  | 16.92         | 622.189 8  | 621.181 8 | -0.2                     | $[M-H]^-$    | $C_{29}H_{34}O_{15}$ | 459.150 9, 179.034 1, 161.023 3, isoxanthoside<br>133.029 1                                                                                    |     | 苯丙素      |

续表 I

| No. | $t_R$<br>/min | 相对分子<br>质量 | 检测值       | 误差<br>/ $\times 10^{-6}$ | 离子<br>模式     | 分子式                  | 主要碎片离子                                                                      | 化合物                                                                                  | 结构<br>类型 |
|-----|---------------|------------|-----------|--------------------------|--------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 48  | 17.23         | 636.205 4  | 635.198 8 | 1.1                      | $[M-H]^-$    | $C_{30}H_{36}O_{15}$ | 459.153 5, 387.109 9, 193.062 1, 132.022 4, 123.046 3                       | 3-methoxyxanthoside                                                                  | 苯丙素      |
| 49  | 17.24         | 215.167 4  | 216.174 2 | -2.2                     | $[M+H]^+$    | $C_{15}H_{21}N$      | 156.081 9, 143.076 3, 134.096 4                                             | epiguaipyridine                                                                      | 生物碱      |
| 50  | 17.28         | 338.115 4  | 337.108 2 | 0.1                      | $[M-H]^-$    | $C_{20}H_{18}O_5$    | 279.067 1, 251.071 8, 235.076 0, 207.079 5, 117.035 6                       | glepidotin A <sup>2)</sup>                                                           | 黄酮苷元     |
| 51  | 17.29         | 340.131 1  | 341.137 6 | -2.2                     | $[M+H]^+$    | $C_{20}H_{20}O_5$    | 327.120 5                                                                   | agarose quinone or its isomer <sup>2)</sup>                                          | 菲醌       |
| 52  | 17.37         | 462.116 2  | 461.110 2 | 2.8                      | $[M-H]^-$    | $C_{22}H_{22}O_{11}$ | 313.057 4, 253.035 9, 211.025 1, 169.014 6, 125.024 5                       | diosmetin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside                                            | 黄酮苷      |
| 53  | 18.01         | 252.099 8  | 251.093 2 | 5.2                      | $[M-H]^-$    | $C_{13}H_{16}O_5$    | 233.082 7, 223.082 7, 109.029 4                                             | cytosporone V                                                                        | 酚酸       |
| 54  | 18.35         | 388.136 9  | 387.130 6 | 3.9                      | $[M-H]^-$    | $C_{17}H_{24}O_{10}$ | 193.053 7, 175.039 4, 161.024 9, 132.021 5                                  | phenyl-O- $\beta$ -xylopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)-O-glucopyranoside <sup>2)</sup> | 其他       |
| 55  | 18.62         | 302.042 7  | 301.036 4 | 3.3                      | $[M-H]^-$    | $C_{15}H_{10}O_7$    | 151.003 9, 121.029 8, 107.013 7                                             | quercetin <sup>1)</sup>                                                              | 黄酮苷元     |
| 56  | 18.82         | 286.047 7  | 285.039 7 | -0.7                     | $[M-H]^-$    | $C_{15}H_{10}O_6$    | 151.005 4, 133.029 1, 115.018 0                                             | luteolin <sup>1,2)</sup>                                                             | 黄酮苷元     |
| 57  | 19.09         | 652.236 7  | 651.230 9 | 3.1                      | $[M-H]^-$    | $C_{31}H_{40}O_{15}$ | 475.180 6, 329.125 7, 193.050 5, 175.040 2, 113.024 5                       | martynoside <sup>2)</sup>                                                            | 苯丙素      |
| 58  | 19.65         | 636.205 4  | 635.198 2 | 0.1                      | $[M-H]^-$    | $C_{30}H_{36}O_{15}$ | 483.149 9, 459.153 2, 337.093 3, 265.071 7, 235.061 4, 193.050 8, 151.040 3 | 3-methoxyxantho-side isomer                                                          | 苯丙素      |
| 59  | 20.04         | 652.236 7  | 651.229 7 | 1.2                      | $[M-H]^-$    | $C_{31}H_{40}O_{15}$ | 475.183 5, 193.050 8, 175.040 1, 113.024 5                                  | isomartynoside <sup>2)</sup>                                                         | 苯丙素      |
| 60  | 20.85         | 223.120 8  | 224.128 2 | 0.5                      | $[M+H]^+$    | $C_{12}H_{17}NO_3$   | 207.101 3, 179.106 5, 165.091 0, 139.038 7, 123.080 3                       | amino (4-butoxy-phenyl) acetic acid <sup>2)</sup>                                    | 酚酸       |
| 61  | 21.30         | 270.052 8  | 269.046 8 | 6.7                      | $[M-H]^-$    | $C_{15}H_{10}O_5$    | 151.005 4, 133.029 1, 117.032 0                                             | apigenin <sup>1)</sup>                                                               | 黄酮苷元     |
| 62  | 21.52         | 300.063 4  | 301.072 6 | 6.3                      | $[M+H]^+$    | $C_{16}H_{12}O_6$    | 271.060 7, 243.066 5, 145.059 7                                             | 3,5,4'-trihydroxy-7-methoxy flavonoids or its isomer                                 | 黄酮苷元     |
| 63  | 21.86         | 578.142 4  | 577.136 3 | 2.0                      | $[M-H]^-$    | $C_{30}H_{26}O_{12}$ | 431.096 8, 269.046 0, 163.040 2, 145.029 5, 117.034 5                       | apigenin-7-O- $\beta$ -D-(6"-coumarinyl)-glucoside                                   | 黄酮苷      |
| 64  | 22.88         | 328.225 0  | 327.218 4 | 4.0                      | $[M-H]^-$    | $C_{18}H_{32}O_5$    | 238.108 7, 238.108 7, 211.134 2, 197.119 0, 171.103 1                       | (10E, 15Z)-9, 12,13-trihydroxy-10, 15-octadecadienoic acid isomer <sup>2)</sup>      | 脂肪酸      |
| 65  | 23.11         | 328.225 0  | 327.218 0 | 2.8                      | $[M-H]^-$    | $C_{18}H_{32}O_5$    | 291.197 3, 229.144 7, 211.134 2, 183.138 8, 171.102 8                       | (10E, 15Z)-9, 12,13-trihydroxy-10, 15-octadecadienoic acid <sup>2)</sup>             | 脂肪酸      |
| 66  | 23.32         | 578.142 4  | 577.137 1 | 3.3                      | $[M-H]^-$    | $C_{30}H_{26}O_{12}$ | 269.046 3, 145.030 7, 107.014 7                                             | apigenin-7-O- $\beta$ -D-(6"-coumarinyl)-glucoside isomer                            | 黄酮苷      |
| 67  | 23.38         | 736.257 8  | 735.249 9 | -0.1                     | $[M-H]^-$    | $C_{35}H_{44}O_{17}$ | 505.166 3, 193.051 3, 175.037 7                                             | clerodenoside isomer <sup>2)</sup>                                                   | A 苯丙素    |
| 68  | 23.60         | 650.403 0  | 695.401 9 | 1.0                      | $[M+HCOO]^-$ | $C_{36}H_{58}O_{10}$ | 487.344 8, 409.312 8                                                        | lucoside N <sup>2)</sup>                                                             | 萜        |
| 69  | 23.63         | 736.257 8  | 735.249 9 | -0.1                     | $[M-H]^-$    | $C_{35}H_{44}O_{17}$ | 505.166 3, 193.051 3, 175.037 7                                             | clerodenoside isomer <sup>2)</sup>                                                   | A 苯丙素    |
| 70  | 23.81         | 736.257 8  | 735.249 9 | -0.1                     | $[M-H]^-$    | $C_{35}H_{44}O_{17}$ | 505.166 3, 193.051 3, 175.037 7                                             | clerodenoside A <sup>2)</sup>                                                        | 苯丙素      |
| 71  | 23.93         | 330.240 6  | 329.233 3 | -0.1                     | $[M-H]^-$    | $C_{18}H_{34}O_5$    | 311.223 0, 293.212 1, 229.144 7, 211.134 1, 171.103 0, 139.112 9            | tianshic acid or its isomer                                                          | 脂肪酸      |
| 72  | 24.00         | 446.121 3  | 469.111 6 | 2.2                      | $[M+Na]^+$   | $C_{22}H_{22}O_{10}$ | 285.078 3, 175.040 3, 109.029 1                                             | acacetin-7-glucoside                                                                 | 黄酮苷      |

续表 I

| No. | $t_R$<br>/min | 相对分子<br>质量 | 检测值       | 误差<br>/ $\times 10^{-6}$ | 离子<br>模式  | 分子式                  | 主要碎片离子                                                              | 化合物                                                                         | 结构<br>类型 |
|-----|---------------|------------|-----------|--------------------------|-----------|----------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------|
| 73  | 24.08         | 330.240 6  | 329.233 5 | 0.6                      | $[M-H]^-$ | $C_{18}H_{34}O_5$    | 311.223 4, 293.213 3, 229.145 1,<br>211.134 3, 171.102 9, 139.113 0 | tianshic acid or its<br>isomer <sup>2)</sup>                                | 脂肪酸      |
| 74  | 24.10         | 736.257 8  | 735.249 9 | -0.1                     | $[M-H]^-$ | $C_{35}H_{44}O_{17}$ | 505.166 3, 193.051 3, 175.037 7                                     | clerodenoside<br>isomer <sup>2)</sup>                                       | A 苯丙素    |
| 75  | 24.20         | 330.240 6  | 329.233 4 | 0.2                      | $[M-H]^-$ | $C_{18}H_{34}O_5$    | 311.223 6, 293.212 3, 229.145 0,<br>211.134 3, 199.134 3, 129.092 2 | tianshic acid or its<br>isomer <sup>2)</sup>                                | 脂肪酸      |
| 76  | 24.24         | 316.058 3  | 315.051 0 | 0                        | $[M-H]^-$ | $C_{16}H_{12}O_7$    | 299.056 3, 285.077 1, 251.092 8,<br>165.020 4                       | rhamnetin                                                                   | 黄酮苷元     |
| 77  | 24.31         | 300.063 4  | 299.056 6 | 1.5                      | $[M-H]^-$ | $C_{16}H_{12}O_6$    | 284.033 0, 271.061 5, 165.019 6,<br>151.004 0, 93.034 5             | 3,5,4'-trihydroxy-<br>7-methoxy flavonoids<br>or its isomer                 | 黄酮苷元     |
| 78  | 24.35         | 220.182 7  | 221.189 9 | -0.6                     | $[M+H]^+$ | $C_{15}H_{24}O$      | 203.179 4, 171.149 1, 144.102 9                                     | 2,6-ditertbutyl-4-<br>methyl phenol                                         | 其他       |
| 79  | 24.61         | 288.230 1  | 287.223 3 | 3.8                      | $[M-H]^-$ | $C_{16}H_{32}O_4$    | 269.046 8, 253.056 0                                                | 9,10-dihydroxy-<br>palmitic acid                                            | 脂肪酸      |
| 80  | 24.93         | 330.240 6  | 329.233 4 | 0.2                      | $[M-H]^-$ | $C_{18}H_{34}O_5$    | 311.223 9, 293.213 1, 211.134 3,<br>199.134 2, 169.123 8, 129.093 1 | tianshic acid or its<br>isomer <sup>2)</sup>                                | 脂肪酸      |
| 81  | 25.12         | 330.240 6  | 329.233 6 | 0.8                      | $[M-H]^-$ | $C_{18}H_{34}O_5$    | 311.222 1, 293.215 8, 211.134 6,<br>201.113 5, 171.103 0, 139.112 9 | tianshic acid or its<br>isomer <sup>2)</sup>                                | 脂肪酸      |
| 82  | 25.16         | 330.074 0  | 331.081 2 | 0                        | $[M+H]^+$ | $C_{17}H_{14}O_7$    | 316.057 3, 273.039 2, 167.034 2,<br>137.022 9, 115.054 0            | 4',7-dimethoxy-3,<br>3',5-trihydroxyflavone                                 | 黄酮苷元     |
| 83  | 25.41         | 330.240 6  | 329.233 5 | 0.4                      | $[M-H]^-$ | $C_{18}H_{34}O_5$    | 311.223 9, 293.212 8, 201.113 2,<br>171.102 9, 127.113 0            | tianshic acid or its<br>isomer <sup>2)</sup>                                | 脂肪酸      |
| 84  | 25.70         | 330.240 6  | 329.233 6 | 0.9                      | $[M-H]^-$ | $C_{18}H_{34}O_5$    | 311.222 1, 293.213 6, 201.113 5,<br>171.103 0, 139.113 3, 127.112 8 | tianshic acid or its<br>isomer <sup>2)</sup>                                | 脂肪酸      |
| 85  | 26.41         | 316.094 7  | 317.101 9 | -0.1                     | $[M+H]^+$ | $C_{17}H_{16}O_6$    | 177.054 5, 167.035 0, 145.028 4                                     | 7,4'-dimethoxy sa-<br>cred erodecyol                                        | 黄酮苷元     |
| 86  | 26.43         | 330.240 6  | 329.233 4 | 0.1                      | $[M-H]^-$ | $C_{18}H_{34}O_5$    | 311.223 9, 293.213 8, 211.134 2,<br>201.113 5, 171.102 7, 139.113 1 | tianshic acid or its<br>isomer <sup>2)</sup>                                | 脂肪酸      |
| 87  | 26.53         | 284.068 5  | 283.062 0 | 2.7                      | $[M-H]^-$ | $C_{16}H_{12}O_5$    | 269.046 8, 161.023 3                                                | 5,4'-dihydroxy-7-<br>methoxy flavonoids                                     | 黄酮苷元     |
| 88  | 26.81         | 300.063 4  | 299.056 5 | 1.4                      | $[M-H]^-$ | $C_{16}H_{12}O_6$    | 284.033 1, 256.038 1, 133.029 5                                     | 3,5,4'-trihydroxy-<br>7-methoxy flavonoids<br>or its isomer                 | 黄酮苷元     |
| 89  | 26.98         | 316.094 7  | 317.102 2 | 0.6                      | $[M+H]^+$ | $C_{17}H_{16}O_6$    | 167.036 0                                                           | 5,7-dihydroxy-3',<br>4'-dimethoxydihydro-<br>flavone                        | 黄酮苷元     |
| 90  | 27.21         | 314.079 0  | 315.086 4 | 0.2                      | $[M+H]^+$ | $C_{17}H_{14}O_6$    | 300.062 8, 272.067 8, 167.034 1,<br>123.007 6, 115.054 1            | velutin <sup>1)</sup>                                                       | 黄酮苷元     |
| 91  | 27.39         | 330.074 0  | 331.081 1 | -0.4                     | $[M+H]^+$ | $C_{17}H_{14}O_7$    | 316.057 6, 271.059 9, 243.050 3,<br>167.033 6, 115.054 1            | ombuin <sup>1)</sup>                                                        | 黄酮苷元     |
| 92  | 27.40         | 236.177 6  | 237.184 7 | -0.9                     | $[M+H]^+$ | $C_{15}H_{24}O_2$    | 217.157 6, 201.165 9, 159.116 5                                     | corymbolone or its<br>isomer                                                | 其他       |
| 93  | 27.85         | 314.079 0  | 315.086 3 | -0.1                     | $[M+H]^+$ | $C_{17}H_{14}O_6$    | 299.057 6, 284.035 6, 271.061 6,<br>256.038 7, 121.028 9            | irisolidone                                                                 | 黄酮苷元     |
| 94  | 27.94         | 210.089 2  | 211.096 1 | -1.9                     | $[M+H]^+$ | $C_{11}H_{14}O_4$    | 193.086 2, 165.090 1                                                | 3-(4-methylpen-<br>tanoyl)-3,4-dihydro-<br>6-methyl-1,2-pyran-<br>2,4-dione | 其他       |
| 95  | 28.52         | 344.089 6  | 345.096 7 | -0.5                     | $[M+H]^+$ | $C_{18}H_{16}O_7$    | 329.063 9, 314.042 0, 287.054 8,<br>259.063 7, 151.038 4, 115.054 8 | pachypodol <sup>1)</sup>                                                    | 黄酮苷元     |



续表 I

| No. | $t_R$<br>/min | 相对分子<br>质量 | 检测值       | 误差<br>/ $\times 10^{-6}$ | 离子<br>模式   | 分子式               | 主要碎片离子                                                | 化合物                                                                                     | 结构<br>类型 |
|-----|---------------|------------|-----------|--------------------------|------------|-------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 96  | 28.53         | 236.177 6  | 259.167 0 | 0.6                      | $[M+Na]^+$ | $C_{15}H_{24}O_2$ | 219.174 8, 201.165 9, 159.116 5                       | corymbolone or its isomer                                                               | 其他       |
| 97  | 28.82         | 236.177 6  | 259.166 6 | -0.8                     | $[M+Na]^+$ | $C_{15}H_{24}O_2$ | 219.174 8, 201.165 9, 159.116 5                       | corymbolone or its isomer                                                               | 其他       |
| 98  | 28.93         | 236.177 6  | 259.166 6 | -0.8                     | $[M+Na]^+$ | $C_{15}H_{24}O_2$ | 219.174 8, 201.165 9, 159.116 5                       | corymbolone or its isomer                                                               | 其他       |
| 99  | 29.05         | 488.350 2  | 487.345 3 | 6.2                      | $[M-H]^-$  | $C_{30}H_{48}O_5$ | 407.328 6, 391.294 6, 379.296 9                       | 3 $\beta$ , 23, 29-dihydroxy-12-oleanen-28-oic acid                                     | 萜        |
| 100 | 29.35         | 236.177 6  | 259.166 7 | -0.5                     | $[M+Na]^+$ | $C_{15}H_{24}O_2$ | 219.174 8, 201.165 9, 159.116 5                       | corymbolone or its isomer                                                               | 其他       |
| 101 | 29.42         | 330.110 3  | 331.117 5 | -0.4                     | $[M+H]^+$  | $C_{18}H_{18}O_6$ | 317.101 7, 303.084 0, 167.035 9                       | 7,3',4'-trimethoxysacred erodicyol                                                      | 黄酮苷元     |
| 102 | 30.22         | 328.094 7  | 329.101 8 | -0.5                     | $[M+H]^+$  | $C_{18}H_{16}O_6$ | 313.071 5, 283.062 0, 267.068 2, 131.049 2            | 3,7,4'-trimethoxykaempferol or its isomer                                               | 黄酮苷元     |
| 103 | 30.36         | 344.089 6  | 345.096 6 | -0.7                     | $[M+H]^+$  | $C_{18}H_{16}O_7$ | 329.061 9, 314.044 1, 287.054 8, 151.038 4, 115.054 8 | pachypodol isomer <sup>2)</sup>                                                         | 黄酮苷元     |
| 104 | 31.02         | 224.104 9  | 223.097 7 | 0.4                      | $[M-H]^-$  | $C_{12}H_{16}O_4$ | 179.108 7, 139.076 8, 125.025 7                       | pogostone <sup>1)</sup>                                                                 | 其他       |
| 105 | 31.04         | 218.167 1  | 219.174 0 | -1.6                     | $[M+H]^+$  | $C_{15}H_{22}O$   | 81.070 3                                              | caryophyllum ketone                                                                     | 其他       |
| 106 | 31.27         | 358.105 3  | 359.111 9 | -1.8                     | $[M+H]^+$  | $C_{19}H_{18}O_7$ | 343.083 1, 329.067 8, 301.071 3, 187.039 4, 167.035 5 | retusin                                                                                 | 黄酮苷元     |
| 107 | 31.36         | 300.099 8  | 301.106 9 | -0.6                     | $[M+H]^+$  | $C_{17}H_{16}O_5$ | 167.033 6, 161.059 7, 133.064 4, 121.064 6            | apigenin 7,4'-dimethyl ether                                                            | 黄酮苷元     |
| 108 | 31.42         | 224.104 9  | 225.111 8 | -1.6                     | $[M+H]^+$  | $C_{12}H_{16}O_4$ | 97.028 4, 69.034 1                                    | pogostone isomer                                                                        | 其他       |
| 109 | 32.03         | 314.079 0  | 315.086 3 | -0.1                     | $[M+H]^+$  | $C_{17}H_{14}O_6$ | 243.064 7, 167.036 6, 93.033 5                        | kumatakenin                                                                             | 黄酮苷元     |
| 110 | 32.76         | 218.167 1  | 219.174 1 | -1.2                     | $[M+H]^+$  | $C_{15}H_{22}O$   | 118.041 7, 107.049 7, 91.054 6                        | dendrolasin                                                                             | 其他       |
| 111 | 32.78         | 328.094 7  | 329.101 8 | -0.6                     | $[M+H]^+$  | $C_{18}H_{16}O_6$ | 313.072 9, 285.078 2, 271.060 8, 243.066 4            | 3,7,4'-trimethoxykaempferol or its isomer                                               | 黄酮苷元     |
| 112 | 33.37         | 472.355 3  | 471.348 9 | 2.0                      | $[M-H]^-$  | $C_{30}H_{48}O_4$ | 393.318 0, 195.140 7, 95.051 6                        | oplopanaxogenin C                                                                       | 萜        |
| 113 | 34.01         | 472.355 3  | 471.349 5 | 3.3                      | $[M-H]^-$  | $C_{30}H_{48}O_4$ | 439.325 7, 393.320 5                                  | 3,23-dihydroxy-12-oleanen-28-oic acid                                                   | 萜        |
| 114 | 34.08         | 294.219 5  | 295.228 7 | 4.7                      | $[M+H]^+$  | $C_{18}H_{30}O_3$ | 277.217 2, 259.205 6, 241.197 2                       | 12-hydroxylinolenic acid isomer <sup>2)</sup>                                           | 其他       |
| 115 | 34.35         | 278.151 8  | 301.140 6 | -1.3                     | $[M+Na]^+$ | $C_{16}H_{22}O_4$ | 223.095 2, 167.031 4                                  | dibutyl phthalate                                                                       | 其他       |
| 116 | 34.56         | 270.219 5  | 269.212 5 | 1.1                      | $[M-H]^-$  | $C_{16}H_{30}O_3$ | 223.208 1, 125.098 3, 119.051 0                       | 7 $\alpha$ , 10 $\alpha$ -epoxyguaiane-4 $\alpha$ ,11-diol <sup>2)</sup>                | 萜        |
| 117 | 35.18         | 272.235 1  | 271.228 1 | 0.9                      | $[M-H]^-$  | $C_{16}H_{32}O_3$ | 253.218 4, 225.222 9, 139.077 5, 109.066 8            | 2-hydroxy-hexadecanoic acid <sup>2)</sup>                                               | 脂肪酸      |
| 118 | 35.30         | 474.334 5  | 473.330 7 | 0.9                      | $[M-H]^-$  | $C_{29}H_{46}O_5$ | 429.334 6, 411.323 7, 393.314 5                       | 11 $\alpha$ ,12 $\alpha$ -epoxy-3 $\beta$ ,4 $\beta$ -dihydroxy-24-norolean-28-oic acid | 萜        |
| 119 | 36.39         | 390.277 0  | 413.266 3 | 0.1                      | $[M+Na]^+$ | $C_{24}H_{38}O_4$ | 149.024 1, 121.028 4                                  | diisobutyl phthalate                                                                    | 其他       |
| 120 | 36.43         | 472.355 3  | 471.350 3 | 5.0                      | $[M-H]^-$  | $C_{30}H_{48}O_4$ | 425.260 7, 381.233 9                                  | oplopanaxogenin C isomer                                                                | 萜        |

注: <sup>1)</sup> 经对照品比对; <sup>2)</sup> 首次从广藿香中发现。

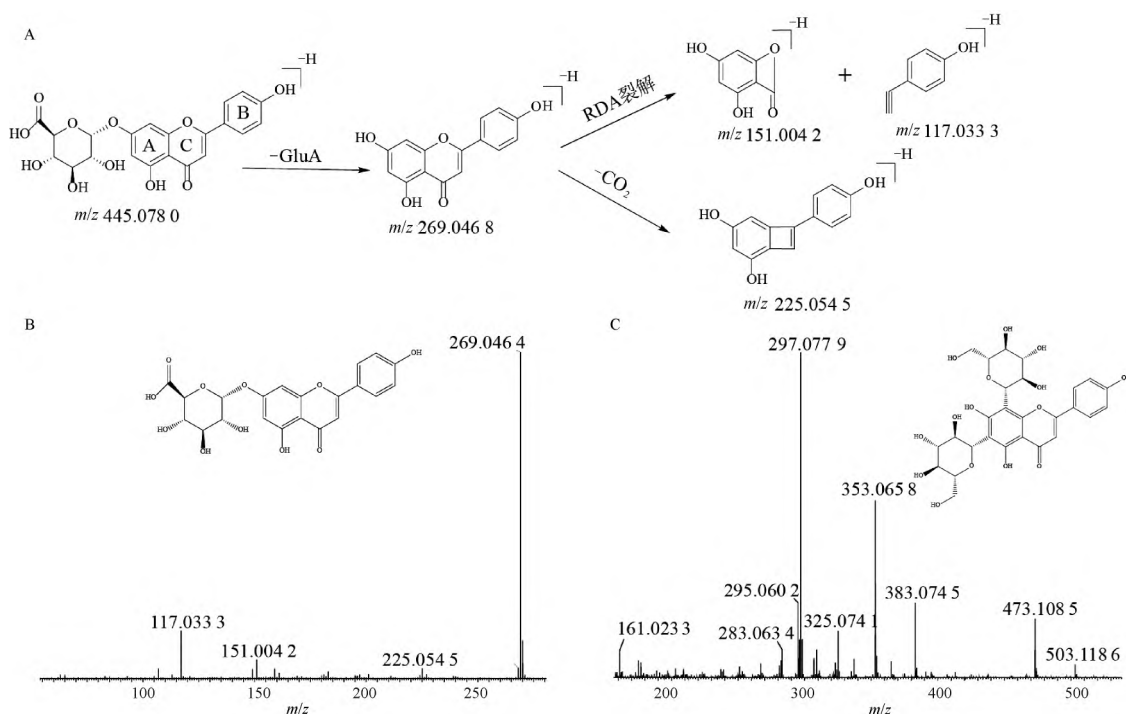
3.1 黄酮类  
通过 7 个黄酮类对照品( 39、55、56、61、90、91、95) 研究并结合文献可知<sup>[26-29]</sup>, 此类化合物在正、负离子下易形成  $[M+H]^+$  和  $[M-H]^-$  的准分子



离子峰,正、负离子均有较好的响应,负离子模式下的特征信号更明显:黄酮氧苷的断裂以糖苷键断裂为主,碳苷以糖环的交叉环切为主,黄酮类苷元容易发生 C 环的断裂、丢失及重排反应<sup>[27]</sup>。根据 2.4 项下流程并结合以上质谱裂解规律确定 35 个黄酮化合物(12 个黄酮苷和 23 个黄酮苷元),其中 26~28、35、36、39、50、56、103 为首次在广藿香中发现,见表 1。

氧苷以芹菜素-7-O-葡萄糖醛酸苷(39)为例,负离子模式下显示其分子离子峰  $m/z$  445.078 0  $[M-H]^-$ ,脱去葡萄糖醛酸基团形成  $m/z$  269.046 4 的离子,然后芹菜素苷元 RDA 裂解形成  $m/z$  151.004 2、117.033 3 的特征离子信号,这 2 个特征离子可以提

示 A、B 环上的取代基情况,其裂解途径及高能质谱图见图 2A、2B。碳苷以化合物 20(7.56 min)为例,负离子模式下 UNIFI 给出其分子离子峰  $m/z$  593.150 8  $[M-H]^-$ ,分子式为  $C_{27}H_{30}O_{15}$ ,数据库匹配仅有新西兰牡荆苷 2。进一步核对碎片离子  $m/z$  503.118 6  $[M-H-C_3H_6O_3]^-$ 、473.108 5  $[M-H-C_4H_8O_4]^-$ 、383.074 5  $[M-H-C_4H_8O_4-C_3H_6O_3]^-$ 、353.065 8  $[M-H-2C_4H_8O_4]^-$  为碳苷类化合物中糖环断裂脱去 90 ( $C_3H_6O_3$ )、120 ( $C_4H_8O_4$ ) 中性基团的特征信号,提示该化合物为双六碳糖碳苷<sup>[28]</sup>。 $m/z$  297.077 9 为  $m/z$  353.065 8 连续丢失 2 个 CO 形成的特征碎片离子,见图 2C。以上信息与化合物结构相符,因此确定 20 为新西兰牡荆苷 2<sup>[29]</sup>。



A. 芹菜素-7-O-葡萄糖醛酸苷裂解途径; B. 芹菜素-7-O-葡萄糖醛酸苷; C. 新西兰牡荆苷 2。

图 2 负离子模式下黄酮氧苷裂解途径及 2 个黄酮类化合物高能扫描的质谱图

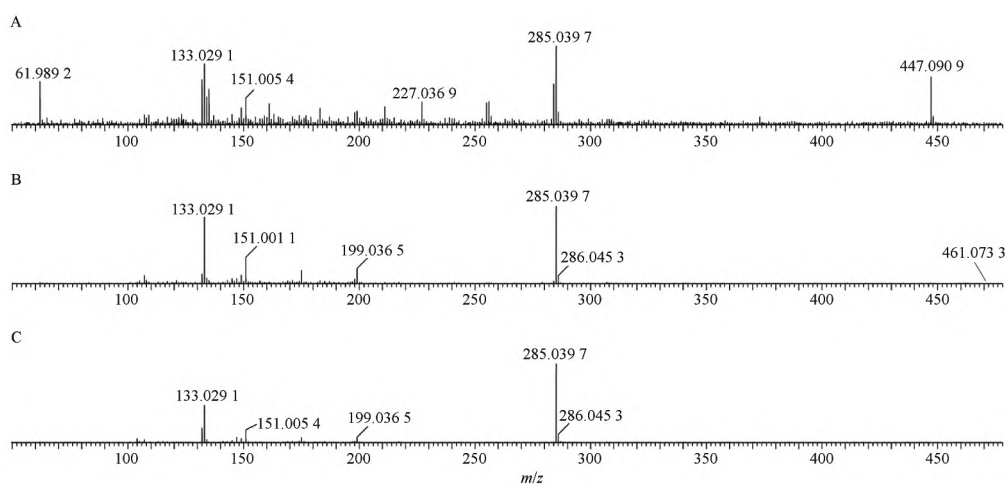
Fig.2 Flavonoid glycoside fragmentation pathway and high-energy scanning mass spectra of two flavonoids in negative ion mode

化合物 40(14.69 min)、35(14.16 min) 的准分子离子峰分别为  $m/z$  431.099 2、563.141 4,两者均观察到  $m/z$  269.046 4、151.003 2、117.033 7 的碎片离子。化合物 40 与库中芹菜素-7-O-葡萄糖苷匹配,结合保留时间,确定化合物 40 为芹菜素-7-O-葡萄糖苷;化合物 35 还显示  $m/z$  431.098 4 碎片,根据相对分子质量推测芹菜素连接 1 个六碳糖和五碳糖,查阅 PubChem 等在线

数据库,推测该化合物为芹菜苷。化合物 26(11.19 min,  $m/z$  431.100 2) 也与库中芹菜素-7-O-葡萄糖苷相匹配,但其二级碎片显示了  $m/z$  311.058 1  $[M-H-C_3H_6O_3]^-$  脱 120 的碳苷特征碎片,  $m/z$  283.057 5、255.065 3 的连续丢 CO 信号以及 RDA 裂解产生的  $m/z$  117.032 0 的碎片,结合其保留时间小于芹菜素-7-O-葡萄糖醛酸苷,推测该化合物为牡荆苷。

同理负离子模式下, 化合物 27( 12. 12 min,  $m/z$  461. 073 3  $[M-H]^-$  )、28( 12. 39 min,  $m/z$  447. 090 9  $[M-H]^-$  ) 均显示  $m/z$  285. 04、151. 00、133. 03 的碎片离子, 见图 3, 并结合其分子离子峰推测两者可能为具有相同黄酮苷元的黄酮苷, 两者精确相对分子质量与苷元分别相差 176. 033 6、162. 051 2, 可能为六碳糖醛酸苷和六碳糖苷, 且黄酮苷元 A 环上有 2 个羟基, 可能为木犀草素( C-3' 位羟基) 或山柰酚( C-3 位羟基) 等, 进一步根据  $m/z$  133. 029 1 特征离子( 和木犀草素碎片一致) 以及苷元离子没有发现明

显  $[Agllyon-H]^-$  的自由基离子( C-3 位羟基黄酮醇苷的特征离子) <sup>[28,34]</sup>, 并结合广藿香含有木犀草素而未发现山柰酚及其他相同分子式的黄酮苷元, 推测化合物 27 和 28 分别为木犀草素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸苷和木犀草素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。正离子模式下, 化合物 103 在显示  $m/z$  345. 096 6 的准分子离子, 推测其分子式为  $C_{18}H_{16}O_7$ , 为藿香黄酮醇( 95) 的同分异构体, 其碎片显示有连续脱  $CH_3$  的碎片离子, 和藿香黄酮醇也相似, 故推测化合物 103 可能为甲氧基取代位置不同的藿香黄酮醇异构体。



A. 木犀草素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷; B. 木犀草素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸苷; C. 木犀草素。

图 3 3 个黄酮类化合物负离子高能扫描的质谱图

Fig.3 High-energy scanning mass spectra of three flavonoids in negative ion mode

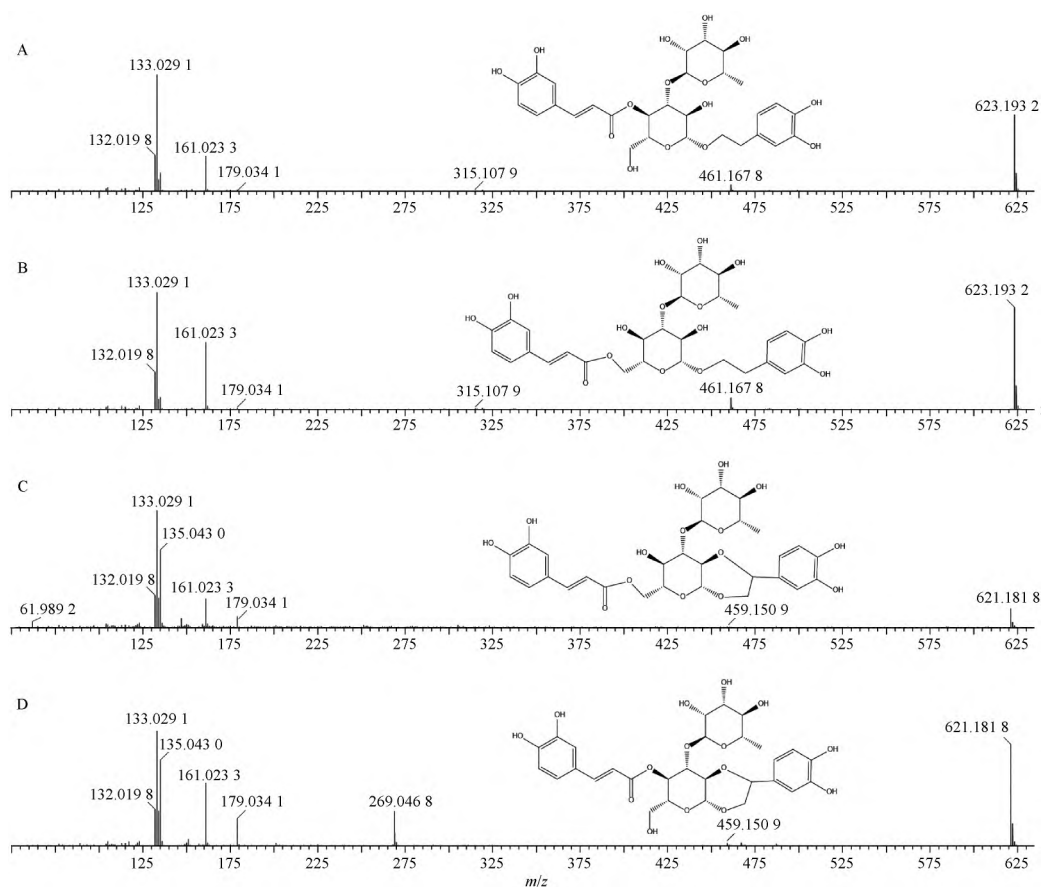
### 3.2 苯丙素类

藿香中苯丙素类化合物多为中心糖和咖啡酰基( 或阿魏酰基和对香豆酰基)、苯乙醇基及糖基等基团通过不同位置连接而成, 质谱下容易发生酯键的断裂, 产生相应的信号 <sup>[31-33]</sup>。根据对照品( 12、33、37) 质谱裂解规律以及文献报道确定 24 个苯丙素类化合物, 其中 19、23~25、34、43、57、59、67、69、70、74 为首次在广藿香中发现, 见表 1。

毛蕊花糖苷( 33) 和异毛蕊花糖苷( 37) 在负离子模式下显示分子离子峰  $m/z$  623. 193 2  $[M-H]^-$ , 碎片离子  $m/z$  461. 167 8、315. 107 9 为分子离子峰连续脱咖啡酰基和鼠李糖基的信号,  $m/z$  179. 034 1、161. 023 3、133. 029 1 为咖啡酰基的特征离子信号, 见图 4A、4B, 两者的碎片离子及其丰度基本相同, 只能通过保留时间进行区别。化合物 38( 14. 64 min)

和 47( 16. 92 min) 在负离子模式下均显示  $m/z$  621. 181 8  $[M-H]^-$  的准分子离子峰, UNIFI 鉴定为黄药苷和异黄药苷 2 个同分异构体, 两者较毛蕊花糖苷少 2 个氢原子, 和其结构中多 1 个环对应, 见图 4C、4D。负离子高能扫描中均显示  $m/z$  459. 150 9  $[M-H-C_9H_6O_3]^-$ 、179. 034 1、161. 023 3、133. 029 1 的碎片离子( 化合物 38 和芹菜素-7-O-葡萄糖醛酸苷共流出,  $m/z$  269. 046 8 为后者的离子信号), 其信号丰度相似, 无法有效区分 2 个同分异构体。参考同分异构体中咖啡酰基连接在中心糖 C-2、C-4、C-6 位后对应化合物的保留时间逐渐变长的现象 <sup>[32]</sup>, 并基于毛蕊花糖苷和异毛蕊花糖苷对照品、化合物 38 和 47 的保留时间和含量情况, 推测化合物 38 为黄药苷, 化合物 47 为异黄药苷。

化合物 22( 9. 20 min) 、23( 9. 41 min) 、24( 10. 90 min) 、



A. 毛蕊花糖苷; B. 异毛蕊花糖苷; C. 异黄药苷; D. 黄药苷。

图 4 4 个苯丙素类化合物负离子高能扫描的质谱图

Fig.4 High-energy scanning mass spectra of four phenylpropanoids in negative ion mode

25( 11.02 min) 相对分子质量均为 639.193 6, 碎片均有  $m/z$  179.034 9、161.024 5、133.029 5 咖啡酰基信号。化合物 22 和 23 可以观察到 459.149 0 的脱糖信号, 均与库中紫葳新苷 II 匹配, 又查阅在线数据库得其异构体异紫葳新苷 II, 结构差异为咖啡酰基连接在中心糖 C-2、C-4 不同位置, 根据保留时间<sup>[3]</sup>推测化合物 22 为紫葳新苷 II, 化合物 23 为异紫葳新苷 II。而化合物 24、25 无 459.149 0 碎片及其他明显碎片, 根据相对分子质量和在线数据库, 推测为咖啡酰基连接在其他位置的紫葳新苷 II 异构体。同理, 推测化合物 30 为紫葳新苷 I, 化合物 34 为异紫葳新苷 I; 化合物 57 为地黄苷, 化合物 59 为异地黄苷, 见表 1。

化合物 67( 23.38 min)、69( 23.63 min)、70( 23.81 min)、74( 24.10 min) 相对分子质量均为 735.249 9, 碎片均有  $m/z$  193.051 3、175.037 7 阿魏酰基信号, 同时可观察到  $m/z$  505.166 3 的脱二乙

酰基葡萄糖信号, 以化合物 70 最为明显。查阅在线数据库, 发现贞桐苷 A 符合该碎片信息, 参考含量信息推测化合物 70 为贞桐苷 A; 又根据保留时间推测化合物 74 为阿魏酰基连接在中心糖 C-6 位的异构体, 化合物 67、69 则推测为阿魏酰基连接在其他位点的异构体。化合物 19( 6.77 min,  $m/z$  371.098 7) 中显示  $m/z$  195.067 3、177.056 1、149.060 2 的碎片离子, 提示有中性丢失葡萄糖醛酸( 176), 且可能含有二氢阿魏酰基, 查阅在线数据库, 推测为二氢异阿魏酸  $\beta$ -D-葡萄糖醛酸苷。

### 3.3 萜类

萜类化合物结构比较复杂, 母核一般不易断裂, 多表现为取代基团( 如糖基、羧基、乙酰基、羟甲基等) 的丢失<sup>[3]</sup>。根据 2.4 项下流程并结合文献确定 8 个萜类化合物, 其中 46、68、116 为首次在广藿香中发现, 见表 1。

化合物 118( 35.30 min) 负离子模式下显示准

分子离子峰  $m/z$  473.330 7  $[M-H]^-$ , 以及连续脱  $CO_2$  和 2 个水分子的碎片  $m/z$  429.334 6、411.323 7、393.314 5, 结构碎片与自建数据库中 11 $\alpha$ , 12 $\alpha$ -epoxy- $\beta$ , 4 $\beta$ -dihydroxy-24-nor-olean-28-oic acid 的结构相符。化合物 68(23.60 min) 在负离子模式下显示  $m/z$  649.396 2  $[M-H]^-$  和 695.401 9  $[M+HCOO]^-$ , 说明其分子式为  $C_{36}H_{58}O_{10}$ , 二级有非常明显的  $m/z$  487.344 8  $[M-H-Glc]^-$  信号, 由于其母核不易裂解, 因此推测其为化合物 99(29.05 min) 或其异构体链接 1 个六碳糖。查阅在线库, 推测该化合物为 lucyoside N。

### 3.4 酚酸类

根据对照品(7、13) 质谱研究可知, 酚酸类化合物在正、负离子下显示  $[M+H]^+$  和  $[M-H]^-$  的准分子离子峰, 容易形成脱水、丢失 CO 基团的碎片离子, 并以此确定了 6 个酚酸类化合物, 其中化合物 10、14、60 为首次在广藿香中发现, 见表 1。

香草酸(13, 4.15 min) 在负离子模式下显示分别脱去甲基( $m/z$  152.011 0) 和脱去 CO( $m/z$  139.041 4) 的离子以及脱去 2 个基团( $m/z$  124.016 7) 的离子。化合物 10(3.52 min) 显示  $m/z$  169.049 6  $[M+H]^+$  和 167.034 6  $[M-H]^-$ , 提示其分子式为  $C_8H_8O_4$ , 是香草酸的同分异构体, 其含有香草酸相似的  $m/z$  152.010 0、139.037 2 碎片, 因此推测为甲基取代位置不同的香草酸异构体。化合物 14(4.16 min) 正离子模式下显示  $m/z$  347.097 4  $[M+H]^+$  和 369.078 8  $[M+Na]^+$ , 说明其分子式为  $C_{14}H_{18}O_{10}$ ,  $m/z$  185.042 9、167.036 0、139.040 6 为分子离子峰连续脱去 1 分子六碳糖、1 分子水和 CO 的信号, 与在线库比对后推测该化合物为 3-O- $\beta$ -吡喃葡萄糖基没食子酸甲酯。

### 3.5 其他

通过上述人工核对 UNIFI 软件与自建数据库自动匹配结果的策略, 并辅以人工核对和未鉴定化合物的结构推测, 鉴定了脂肪酸类 13 个、生物碱类 2 个、有机酸类 2 个(包含对照品 4)、醌类 2 个、醛糖醛酸类 1 个、苯乙醇苷类 1 个、核苷类 1 个(对照品 6)、寡糖类 1 个、氨基酸类 1 个(对照品 8) 及其他类 23 个(包含对照品 104), 见表 1。

## 4 讨论

广藿香中不但具有丰富的挥发性活性成分, 其非挥发性成分也十分重要<sup>[18-19]</sup>。本文首先利用 UP-

LC-Q-TOF-MS 的 Continuum 技术良好表征了广藿香的整体成分; 接着通过 UNIFI 和自建化合物数据库快速获取色谱峰信息并给出化合物的候选结构; 然后根据正、负离子中化合物的准分子离子类型、精确质量等信息结合对照品及文献中同类化合物的质谱规律确证已知化合物的分子式和结构式; 最后依据精确质量数、特征离子及丰度、中性丢失并结合保留时间及色谱峰强度等信息推测软件鉴定错误的结构和未给出候选结构的化合物, 最终快速鉴定了广藿香中 120 个化合物, 其中 53 个首次从该植物中发现。根据此表征鉴定策略, 一是可以良好地整体表征中药复杂体系, 二是可以快速地给出所有色谱峰的信息并较为准确地给出候选的化合物, 提高了鉴定效率, 三是通过进一步核对大大提高了化合物鉴定的准确度, 提高了研究水平。基于数据非依赖型的  $MS^E$  采集模式虽然二级信息丰富, 但还是存在共流出化合物之间具有一定干扰的情况, 给化合物的准确鉴定带来了一定的困难, 可通过进一步重点化合物的  $MS/MS$  采集模式给出更为准确的碎片离子信息。虽然本鉴定策略提高了化合物鉴定的准确度, 但对未通过对照品确证的化合物, 尤其是首次从广藿香中发现的化合物还需要对照品或植物化学分离鉴定来确认。综上, 本文提供了一种快速分析表征中药复杂体系的策略, 快速全面地表征了广藿香的整体化学成分, 弥补了广藿香非挥发性成分研究不深入不系统的不足, 为广藿香后续药效物质基础研究、质量标准提升等提供了很好的基础和技术支持。

### 参考文献

- [1] 任琦琦, 刘洋洋, 冯剑, 等. 经典名方中藿香类药材的本草考证 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2023, 29(6): 1.
- [2] 彭玉德. 芳香化湿中药广藿香 [J]. 生命世界, 2021, 383(9): 51.
- [3] 常怡雪, 甘君妍, 王玮哲, 等. 广藿香功效及应用进展 [J]. 热带农业科学, 2019, 39(12): 68.
- [4] 许家其, 张海红. 广藿香作用的研究进展 [J]. 神经药理学报, 2020, 10(3): 27.
- [5] 曾方兴, 曾庆明, 朱瑞雪, 等. 广藿香的临床应用及其用量 [J]. 长春中医药大学学报, 2020, 36(6): 1119.
- [6] 马川, 彭成, 李馨蕊, 等. 广藿香化学成分及其药理活性研究进展 [J]. 成都中医药大学学报, 2020, 43(1): 72.
- [7] 齐乐辉, 王知斌, 孟永海, 等. 中药广藿香有效成分及药理作用研究进展 [J]. 化学工程师, 2018, 32(2): 49.
- [8] 陈瑜珍, 焦豪妍, 朱祺如, 等. 广东各地广藿香挥发油质量分析

- 与研究[J]. 海峡药学, 2020, 32(2): 32.
- [9] 张伟, 张娟娟, 郭庆丰, 等. 广藿香醇药理作用研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(3): 213.
- [10] 马敬勇. 广藿香和苦参的化学成分及生物活性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
- [11] 吴卓娜, 吴卫刚, 张彤, 等. 不同产地广藿香化学成分及药理作用研究进展[J]. 世界科学技术(中医药现代化), 2019, 21(6): 1227.
- [12] 陈嘉颖, 马钢华, 钱菲, 等. 广藿香中非挥发性化学成分研究[J]. 中草药, 2021, 52(5): 1240.
- [13] JANG S, HWANG Y H, KIM T, et al. Water extract of *Agastache rugosa* prevents ovariectomy-induced bone loss by inhibiting osteo-clastogenesis[J]. Foods, 2020, 9(9): 1181.
- [14] LEE H K, OH S R, KIM J I, et al. Agastaquinone, a new cytotoxic diterpenoid quinone from *Agastache rugosa*[J]. J Nat Prod, 1995, 58(11): 1718.
- [15] FARALDOS J A, WU S, CHAPPELL J, et al. Doubly deuterium-labeled patchouli alcohol from cyclization of singly labeled farnesyl diphosphate catalyzed by recombinant patchoulol synthase[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(9): 2998.
- [16] LEE H K, BYON S J, OH S R, et al. Diterpenoids from the roots of *Agastache rugosa* and their cytotoxic activities[J]. Saengyak Hakhoechi, 1994, 25(4): 319.
- [17] MIYAZAWA M, OKUNO Y, NAKAMURA S I, et al. Antimutagenic activity of flavonoids from *Pogostemon cablin*[J]. J Agric Food Chem, 2000, 48(3): 642.
- [18] 李媚, 陈盛君, 王协和, 等. 广藿香 UPLC 指纹图谱研究及基于网络药理学的广藿香潜在质量标志物预测[J]. 中草药, 2021, 52(9): 2665.
- [19] 荆文光, 郭晓晗, 李楚, 等. 基于质量源于生产的广藿香质量标志物的确立[J]. 中草药, 2021, 52(15): 4496.
- [20] JOHNSON A R, CARLSON E E. Collision-induced dissociation mass spectrometry: a powerful tool for natural product structure elucidation[J]. Anal Chem, 2015, 87(21): 10668.
- [21] PANG C H, XU Y, MA X H, et al. Chemical constituents of Hainan *Syzygium myrsinifolium*(Hance) Merr. et Perry based on ultra-high performance liquid chromatography-time-of-flight tandem mass spectrometry[J]. J Chin Pharm Sci, 2022, 31(7): 507.
- [22] 何潇, 伍慧敏, 熊乐乐, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术的赤芍单萜类成分研究[J]. 中国中药杂志, 2023, 48(4): 1005.
- [23] 王莉婷, 李颜伶, 徐广, 等. 基于 UPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS 技术的车前子不同溶剂提取物成分分析[J]. 中国药师, 2022, 25(8): 1341.
- [24] 黄华靖, 江洁怡, 肖观林, 等. UPLC-Q-TOF-MS 法分析猫爪草化学成分[J]. 中成药, 2022, 44(7): 2405.
- [25] 杨爽, 杜倩倩, 岳倩侠, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 和 HPLC 的不同品种白芍主要化学成分分析[J]. 中国中药杂志, 2023, 48(3): 715.
- [26] 牛江涛, 曹瑞, 司昕蕾, 等. LC-MS 技术在天然产物黄酮类成分分析中的应用[J]. 中国现代中药, 2020, 22(9): 1576.
- [27] 唐瑰宝, 陈楠, 潘馨. 液质联用技术在黄酮类化合物研究中的应用[J]. 海峡药学, 2011, 23(12): 7.
- [28] QIAO X, LI R, SONG W, et al. A targeted strategy to analyze untargeted mass spectral data: rapid chemical profiling of *Scutellaria baicalensis* using ultra-high performance liquid chromatography coupled with hybrid quadrupole orbitrap mass spectrometry and key ion filtering[J]. J Chromatogr A, 2016, 1441: 83.
- [29] 刘建群, 舒积成, 张锐, 等. 新西兰牡荊苷等 4 种碳苷黄酮的电喷雾质谱裂解规律研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(8): 72.
- [30] QIN Y, GAO B, SHI H, et al. Characterization of flavonol mono-, di-, tri- and tetra-O-glycosides by ultra-performance liquid chromatography-electrospray ionization-quadrupole time-of-flight mass spectrometry and its application for identification of flavonol glycosides in *Viola tianschanica*[J]. J Pharm Biomed Anal, 2017, 142: 113.
- [31] 叶馨源, 吴建明, 杨杰, 等. 白背三七化学成分及代表性成分质谱裂解特征的研究进展[J]. 中草药, 2021, 52(21): 6687.
- [32] XUE Z Z, LAI C J S, KANG L P, et al. Profiling and isomer recognition of phenylethanoid glycosides from *Magnolia officinalis* based on diagnostic/holistic fragment ions analysis coupled with chemometrics[J]. J Chromatogr A, 2020, 1611: 460583.
- [33] 冯薇, 周玲玉, 刘明亮, 等. 阿里红中羊毛甾烷三萜类成分的 ESI-LTQ-Orbitrap-MS 高分辨质谱裂解规律研究[J]. 中国药理学杂志, 2021, 56(4): 314.

责任编辑 张宁宁