

基于UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS和HPLC-UV的石吊兰化学成分定性与定量研究

刘春花¹, 谢家丽^{1,3}, 付昌丽^{1,3}, 陆苑², 潘洁¹, 刘亭², 李勇军¹, 王永林², 黄勇², 孙佳^{2*}

(1. 贵州医科大学 民族药与中药开发应用教育部工程研究中心 省部共建药用植物功效与利用国家重点实验室, 贵州 贵阳 550004; 2. 贵州医科大学 药学院, 贵州 贵阳 550004; 3. 贵州医科大学 贵州省药物制剂重点实验室, 贵州 贵阳 550004)

[摘要] 应用超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱串联质谱(UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS)联用技术对石吊兰化学成分进行系统分析,并针对其主要化学成分进行HPLC-UV含量测定。采用SynergiTM Hydro-RP 100 Å色谱柱(2 mm×100 mm, 2.5 μm),以乙腈-0.1%甲酸水溶液为流动相进行梯度洗脱,流速0.2 mL·min⁻¹,柱温40℃,质谱分析采用电喷雾电离源(ESI),正、负离子模式下分别采集数据;结合对照品保留时间、质谱离子信息以及数据库和文献中相关质谱数据信息进行比较,识别石吊兰中的化学成分;进一步采用HPLC-UV同时测定不同批次石吊兰中5个成分(新绿原酸、绿原酸、连翘酯苷B、毛蕊花糖苷、石吊兰素)的含量,检测波长为330 nm。在石吊兰中共鉴定出了84个化合物,包括27个黄酮类、20个苯乙醇苷类、5个氨基酸类、18个有机酸类、1个生物碱类、6个核苷类和7个其他类化合物。新绿原酸、绿原酸、连翘酯苷B、毛蕊花糖苷、石吊兰素5个成分在一定浓度范围内与峰面积的线性关系良好($r>0.999$),各成分的线性范围分别为3.22~102.90、12.84~410.82、31.63~1 012.01、25.00~800.11、4.08~130.51 μg·mL⁻¹,仪器精密度、方法重复性和溶液稳定性均良好,平均加样回收率为97.31%~100.2%,RSD为0.95%~2.4%。贵州不同产地、不同批次石吊兰药材中5个成分的含量存在一定的差异,其中连翘酯苷B的平均含量最高。该研究建立的定性分析方法能快速、高效地鉴定石吊兰的化学成分,所建立的定量分析方法简便、快捷、准确,能同时测定石吊兰中5个成分含量,为石吊兰药材质量评价提供了科学依据。

[关键词] 石吊兰; UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS; HPLC-UV; 成分鉴定; 含量测定

Qualitative and quantitative study of constituents in Lysionoti Herba based on UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS and HPLC-UV

LIU Chun-hua¹, XIE Jia-li^{1,3}, FU Chang-li^{1,3}, LU Yuan², PAN Jie¹, LIU Ting², LI Yong-jun¹, WANG Yong-lin², HUANG Yong², SUN Jia^{2*}

(1. State Key Laboratory of Functions and Applications of Medicinal Plants, Engineering Research Center for the Development and Application of Ethnic Medicine and TCM (Ministry of Education), Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China;

2. School of Pharmacy, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China;

3. Guizhou Provincial Key Laboratory of Pharmaceuticals, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China)

[Abstract] Ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-Exactive Orbitrap high resolution mass spectrometry (UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS) was employed to systematically analyze the chemical constituents in Lysionoti Herba, and high performance liquid chromatography-ultraviolet (HPLC-UV) to determine the content of main compounds. A SynergiTM Hydro-RP 100 Å column (2 mm×100 mm, 2.5 μm) was used for gradient elution with acetonitrile-0.1% aqueous formic acid as the mobile phase at a flow rate of 0.2 mL·min⁻¹ and a column temperature of 40℃. MS and MS/MS were conducted with electrospray ionization (ESI) in both

[收稿日期] 2022-10-02

[基金项目] 国家自然科学基金项目(U1812403);中央引导地方科技发展专项(黔科中引地[2018]4006);贵州省高层次创新型人才项目(黔科合平台人才-GCC[2022]031-1)

[通信作者] * 孙佳,博士,副教授,主要从事中药质量标志物及药动学研究,Tel/Fax:(0851)86908468,E-mail:392828662@qq.com

[作者简介] 刘春花,博士,副教授,主要从事中药、民族药药效物质基础及作用机制研究,Tel/Fax:(0851)86908468,E-mail:liuch2016@gmc.edu.cn

positive and negative modes. The chemical components in Lysionoti Herba were identified by comparison with the retention time and mass spectra of reference compounds and the relevant mass spectral data reported in MS databases and relevant literature. Furthermore, the content of five constituents (neochlorogenic acid, chlorogenic acid, forsythoside B, acteoside, and nevadensin) in different Lysionoti Herba samples was simultaneously determined by HPLC-UV at the wavelength of 330 nm. A total of 84 compounds were identified in Lysionoti Herba, including 27 flavonoids, 20 phenylethanoid glycosides, 5 amino acids, 18 organic acids, 1 alkaloid, 6 nucleosides, and 7 others. The content of neochlorogenic acid, chlorogenic acid, forsythoside B, acteoside, and nevadensin showed good linear relationship ($r > 0.999$) with the peak area within certain concentration ranges, which were 3.22-102.90, 12.84-410.82, 31.63-1012.01, 25.00-800.11, and 4.08-130.51 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, respectively. The instrument precision, method repeatability, and solution stability all met requirement, and the average recovery rate was 97.31%-100.2%, with RSD ranging from 0.95% to 2.4%. The content of the five components varied among different Lysionoti Herba samples collected from different regions of Guizhou, and the average content of forsythoside B was the highest. The established qualitative method can rapidly and efficiently identify the chemical components of Lysionoti Herba, and the developed HPLC-UV method can simultaneously determine the content of five components in a simple, rapid, and accurate manner, providing a scientific basis for the quality evaluation of Lysionoti Herba.

[Key words] Lysionoti Herba; UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS; HPLC-UV; identification of chemical constituents; content determination

DOI:10.19540/j.cnki.cjcm.20230414.201

石吊兰为苦苣苔科植物吊石苣苔 *Lysionotus pauciflorus* Maxim. 的干燥地上部分,又称为石豇豆、石泽兰、岩豇豆、岩头三七等,始载于《植物名实图考》,具有化痰止咳、软坚散结的功效,常用于治疗咳嗽痰多、瘰癧痰核等^[1-2]。现代化学成分研究发现石吊兰主要含有黄酮类、有机酸类、苯乙醇苷类等成分^[3-8],药理学研究表明其具有抗菌、抗炎、降血压、抗结核和降血脂等药理作用^[9-10]。此外,有报道了石吊兰乙酸乙酯部位成分具有止咳化痰的作用,且乙酸乙酯部位的活性成分可能是黄酮及其苷类^[11];石吊兰总多酚具有抗氧化活性^[12]。由此可见,石吊兰不同类型化学成分可能具有不同的药理作用,因而亟需建立一种系统的分析方法对石吊兰的化学组成进行快速识别和全面表征。2020年版《中国药典》一部中以石吊兰素的含量作为其质量控制标准。此外,也有文献测定了石吊兰中总黄酮及石吊兰素的含量^[13-15],但石吊兰中化学成分复杂,具有多种类型的化学成分,单一成分或单类成分如总黄酮的测定不能反映该药材的整体质量特征,且中药药效是通过多成分、多靶点的复杂机制发挥协同作用以达到治疗疾病的目的。因此,目前关于石吊兰质量控制的方法存在一定的局限性,不能较全面地控制其内在质量。鉴于液质联用技术具有高分辨率、高质量精度、质量范围宽、动态范围广等优势,本研究拟采用 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 液质联用技术对石吊兰化学成分进行定性分析;并在此基础上,针对质谱鉴定出的不同类型的主要代

表成分,采用 HPLC-UV 在同一色谱条件下测定石吊兰中 5 个化学成分的含量,包括新绿原酸、绿原酸、连翘酯苷 B、毛蕊花糖苷、石吊兰素,以期快速、准确地定性、定量分析石吊兰中的主要化学成分,为石吊兰的药效物质基础及质量控制研究奠定基础。

1 材料

1.1 仪器

Vanquish UHPLC 超高效液相色谱仪联用 Q-Exactive Orbitrap 高分辨质谱仪、双三元高效液相色谱仪联用紫外检测器(美国 ThermoFisher Scientific 公司);KQ-300DE 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);EL-204/AE-240 电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司];超纯水机(四川沃特水处理设备有限公司);ALLEGRA X-30R 离心机(美国贝克曼库尔特公司);ZH-2 涡旋混合器(天津药典标准仪器厂);微量移液器(德国 Eppendorf 公司)。

1.2 药品与试剂

连翘酯苷 B(批号 MUST-20111105,纯度 98%)、石吊兰素(批号 MUST-20103005,纯度 99%)、木通苯乙醇苷 B(批号 MUST-20051807,纯度 95%)、大车前苷(批号 MUST-20081210,纯度 98%)、毛蕊花糖苷(批号 MUST-20092315,纯度 98%)均购自成都曼思特生物科技有限公司;绿原酸(批号 wkq19010201,纯度 98%)、新绿原酸(批号 wkq19021413,纯度 98%)均购自四川维克奇生物科技有限公司;甲醇、乙腈、甲酸均为色谱纯(德国默克公司);水为超纯水,其余试剂均为分析纯。

25 批石吊兰药材详细信息见表 1,所有药材经

贵州省药物制剂重点实验室刘春花副教授鉴定为吊石苣苔 *L. pauciflorus* 的干燥地上部分。

表 1 石吊兰药材信息

Table 1 Information of *Lysionoti Herba* samples

编号	产地	采集时间	编号	产地	采集时间
S1	贵州省赫章县	2020-07-01	S14	贵州省织金县	2021-05-04
S2	贵州省盘州市	2020-07-01	S15	贵州省织金县	2021-05-04
S3	贵州省盘州市	2020-07-01	S16	贵州省织金县	2021-05-04
S4	贵州省盘州市	2020-07-01	S17	贵州省织金县	2021-05-04
S5	贵州省盘州市	2020-07-01	S18	贵州省织金县	2021-05-04
S6	贵州省盘州市	2020-07-01	S19	贵州省织金县	2021-05-04
S7	贵州省盘州市	2020-07-01	S20	贵州省织金县	2021-05-04
S8	贵州省黔西县	2021-07-08	S21	贵州省织金县	2021-05-01
S9	贵州省织金县	2021-05-01	S22	贵州省安顺市	2021-07-22
S10	贵州省织金县	2021-05-02	S23	贵州省长顺县	2021-07-22
S11	贵州省织金县	2021-05-02	S24	贵州省贵阳市	2021-07-22
S12	贵州省织金县	2021-05-02	S25	贵州省金沙县	2021-09-25
S13	贵州省织金县	2021-05-04			

2 方法

2.1 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 定性分析

2.1.1 对照品溶液的配制

精密称取连翘酯苷 B、石吊兰素、木通苯乙醇苷 B、大车前苷、毛蕊花糖苷、绿原酸、新绿原酸对照品适量,置于 5 mL 量瓶中,加甲醇溶解并定容,得对照品储备液。分别精密吸取对照品储备液适量,置 10 mL 量瓶中,加入 50% 甲醇稀释成质量浓度分别为 422.20、32.63、201.12、21.09、31.63、100.00、20.58 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合对照品溶液。

2.1.2 供试品溶液的配制

精密称取石吊兰样品粉末约 0.5 g,置于具塞三角瓶中,加入 50% 甲醇水溶液 25 mL,称重,超声提取 40 min,放冷至室温,再称定质量,用 50% 甲醇水溶液补足减失的质量,摇匀,滤过,滤液以 12 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,取上清液,过 0.22 μm 微孔滤膜,取续滤液,即得供试品溶液。

2.1.3 色谱条件

SynergiTM Hydro-RP 100 Å 色谱柱(2 mm×100 mm,2.5 μm);流动相 A 为乙腈,B 为 0.1% 的甲酸水,梯度洗脱(0~1 min,5%~15% A;1~6 min,15% A;6~18 min,15%~18% A;18~20 min,18%~25% A;20~24 min,25%~28% A;24~27 min,28%~32% A;27~28 min,32%~95% A;28~34 min,95% A;34~35 min,95%~5% A;35~40 min,5% A);柱温 40 $^{\circ}\text{C}$;流速 0.2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样量 2 μL 。

3518

2.1.4 质谱条件

离子源为电喷雾电离源;正、负离子分别扫描;扫描模式为一级全扫描-数据依赖性二级质谱扫描模式,扫描范围 m/z 100~1 500;毛细管温度 320 $^{\circ}\text{C}$,喷雾电压 3.5 kV(正模式)、-2.5 kV(负模式);鞘气流速 35 arb;辅助气流速 10 arb;辅助气温度 350 $^{\circ}\text{C}$;MS/MS 模式时,正、负离子模式下的碰撞能均为 20、40、60 eV;一级质谱分辨率为 70 000,二级质谱分辨率为 17 500。

2.1.5 数据处理

质谱数据采用 Thermo Xcalibur 4.4 和 Compound DiscovererTM 3.2 进行处理。将质谱所采集的原始数据导入到 Compound DiscovererTM 3.2 软件进行初步计算,根据供试品溶液各主要色谱峰的保留时间、一级质谱的准分子离子和二级质谱的特征碎片离子信息,与对照品溶液的色谱保留时间、mzCloud 库、mzVault 库、ChemSpider 库等化合物数据库以及相关文献质谱信息进行比对,对各主要色谱峰进行定性分析。

2.2 HPLC 含量测定

2.2.1 对照品溶液的制备

精密称取新绿原酸、绿原酸、连翘酯苷 B、毛蕊花糖苷、石吊兰素适量,置于 5 mL 量瓶内,用甲醇溶解并定容,得各对照品储备液,质量浓度依次为 1.029 0、1.027 0、1.055 5、2.000 3、1.087 6 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。分别精密吸取对照品储备液适量于 5 mL 量瓶中,加入 20% 甲醇溶液稀释成质量浓度分别为 25.725、102.704、253.003、200.027、32.628 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合对照品溶液。

2.2.2 供试品溶液的制备

方法同 2.1.2 项。

2.2.3 色谱条件

检测波长为 330 nm,其余色谱条件同 2.1.3 项。

3 结果

3.1 质谱鉴定

从石吊兰中共鉴定出 84 个化合物,包括 27 个黄酮类、20 个苯乙醇苷类、5 个氨基酸类、18 个有机酸类、1 个生物碱类、6 个核苷类和 7 个其他类化合物,其中 7 个峰经与对照品比对确证,即 24、28、44、49、54、55、83 号峰分别为新绿原酸、绿原酸、大车前苷、连翘酯苷 B、毛蕊花糖苷、木通苯乙醇苷 B、石吊兰素,正、负离子模式下的供试品、对照品总离子流图见图 1、2,各化学成分的信息见表 2。

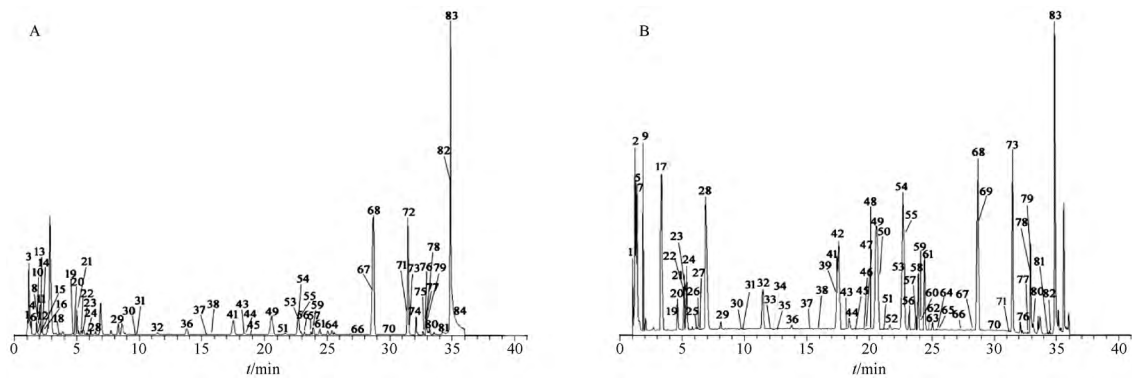


图 1 正离子模式(A)和负离子模式(B)下石吊兰的 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 总离子流图
Fig. 1 Total ion chromatograms of Lysionoti Herba under positive (A) and negative (B) modes using UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS

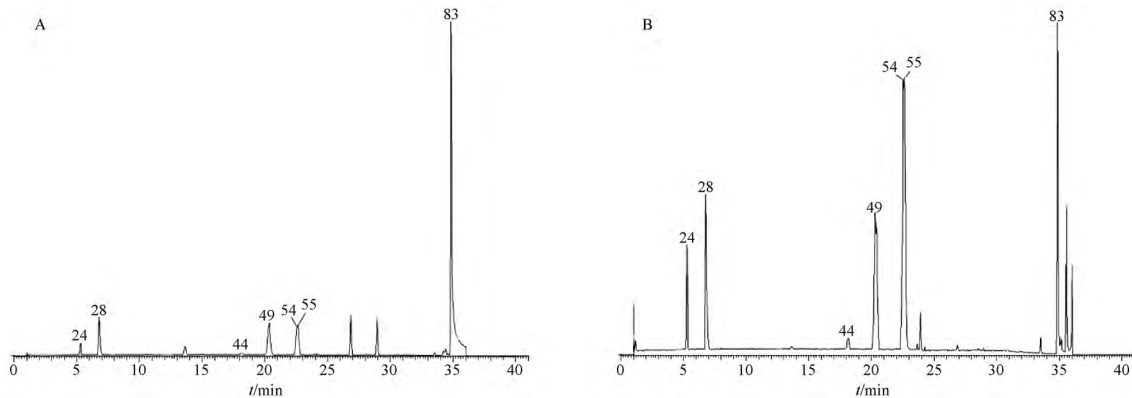


图 2 正离子模式(A)和负离子模式(B)下混合对照品的 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 总离子流图
Fig. 2 Total ion chromatogram of mixed reference substances under positive (A) and negative (B) modes using UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS

表 2 石吊兰中各化学成分的 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 质谱信息

No.	t_R /min	质荷比 (m/z)	误差 / $\times 10^{-6}$	分子式	MS ² 质谱碎片	相对分子质量	鉴定结果	结构类型
1	1.08	175.118 5[M+H] ⁺ 173.103 4[M-H] ⁻	-2.468 -5.713	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	158.092 1[M+H-NH ₃] ⁺ , 130.097 4[M+H-NH ₃ -CO] ⁺ , 116.070 6[M+H-NH ₃ -CH ₂ N ₂] ⁺ , 70.065 7[M+H-CH ₄ N ₃ -CO ₂ -H ₂ O] ⁺ , 60.056 4[M+H-NH ₃ -COOH-C ₄ H ₅] ⁺	174	arginine ^[16]	c
2	1.19	195.049 9[M-H] ⁻	-5.926	C ₆ H ₁₂ O ₇	177.039 4[M-H-H ₂ O] ⁻ , 159.028 7[M-H-2H ₂ O] ⁻ , 129.018 0[M-H-CH ₆ O ₃] ⁻ , 99.007 4[M-H-C ₂ H ₈ O ₄] ⁻ , 75.007 4[M-H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻	196	gluconic acid ^[17]	d
3	1.21	118.086 2[M+H] ⁺	-0.806	C ₅ H ₁₁ NO ₂	59.073 7[M+H-H ₂ O-C ₂ H ₅ O] ⁺ , 58.065 9[M+H-H ₂ O-C ₂ H ₅ O] ⁺	117	betaine ^[18]	e
4	1.26	116.070 7[M+H] ⁺	0.645	C ₅ H ₉ NO ₂	70.065 7[M+H-H ₂ O-CO] ⁺	115	proline ^[19]	c
5	1.28	191.055 0[M-H] ⁻	-5.869	C ₇ H ₁₂ O ₆	173.044 2[M-H-H ₂ O] ⁻ , 127.038 8[M-H-2H ₂ O-CO] ⁻ , 109.028 1[M-H-3H ₂ O-CO] ⁻	192	quinic acid ^[20]	d

续表2

No.	t_R /min	质荷比 (m/z)	误差 / $\times 10^{-6}$	分子式	MS ² 质谱碎片	相对分子质量	鉴定结果	结构类型
6	1.34	136.061 6[M+H] ⁺	-1.042	C ₅ H ₅ N ₅	119.035 2[M+H-NH ₃] ⁺ , 109.051 2[M+H-HCN] ⁺ , 94.040 3[M+H-HCN ₂] ⁺	135	adenine ^[16]	f
7	1.36	191.018 7[M-H] ⁻	-5.632	C ₆ H ₈ O ₇	173.008 1[M-H-H ₂ O] ⁻ , 154.997 4[M-H-2H ₂ O] ⁻ , 129.018 0[M-H-H ₂ O-CO ₂] ⁻ , 111.007 4[M-H-2H ₂ O-CO ₂] ⁻	192	citric acid ^[19]	d
8	1.83	124.039 3[M+H] ⁺	0.121	C ₆ H ₅ NO ₂	96.044 7[M+H-CO] ⁺ , 80.044 0[M+H-CO ₂] ⁺	123	nicotinic acid ^[16]	d
9	1.85	191.018 6[M-H] ⁻	-5.946	C ₆ H ₈ O ₇	173.008 4[M-H-H ₂ O] ⁻ , 129.018 0[M-H-H ₂ O-CO ₂] ⁻ , 111.007 4[M-H-2H ₂ O-CO ₂] ⁻	192	isocitric acid	d
10	1.85	123.055 4[M+H] ⁺	0.492	C ₆ H ₆ N ₂ O	96.044 7[M+H-CHN] ⁺ , 95.049 5[M+H-CO] ⁺ , 80.050 0[M+H-CONH] ⁺ , 79.054 8[M+H-NH ₃ -CO] ⁺	122	nicotinamide ^[21]	f
11	1.88	130.049 9[M+H] ⁺	0.080	C ₅ H ₇ NO ₃	84.044 8[M+H-HCOOH] ⁺	129	pyroglutamic acid ^[20]	c
12	1.92	221.092 1[M+H] ⁺	0.277	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₃	204.065 1[M+H-NH ₃] ⁺ , 162.054 6[M+H-CH ₃ COOH] ⁺ , 134.059 8[M+H-CH ₃ COOH-CO] ⁺	220	5-hydroxytryptophan ^[21]	c
13	2.12	138.091 3[M+H] ⁺	-0.149	C ₈ H ₁₁ NO	121.064 7[M+H-H ₂ O] ⁺ , 103.054 4[M+H-2H ₂ O] ⁺ , 93.070 1[M+H-H ₂ O-CO] ⁺	137	tyramine	f
14	2.12	268.103 9[M+H] ⁺	-0.561	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄	136.061 6[M+H-ribose] ⁺ , 119.035 4[M+H-ribose-NH ₃] ⁺	267	adenosine ^[20]	f
15	2.17	284.098 8[M+H] ⁺	-0.440	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₅	152.056 4[M+H-ribose] ⁺ , 135.029 8[M+H-ribose-NH ₃] ⁺	283	guanosine ^[20]	f
16	2.17	152.056 7[M+H] ⁺	-0.108	C ₅ H ₅ N ₅ O	135.029 9[M+H-NH ₃] ⁺ , 110.035 0[M+H-NHCNH] ⁺	283	guanine ^[18]	f
17	3.32	191.055 0[M-H] ⁻	-6.026	C ₇ H ₁₂ O ₆	173.044 3[M-H-H ₂ O] ⁻ , 145.049 4[M-H-H ₂ O-CO] ⁻ , 129.054 4[M-H-H ₂ O-CO ₂] ⁻ , 101.059 4[M-H-H ₂ O-CO-CO ₂] ⁻ , 85.064 5[M-H-H ₂ O-CO-CO ₂ -CH ₃] ⁻	192	quinic acid isomer ^[20]	d
18	3.60	166.086 2[M+H] ⁺	-0.332	C ₉ H ₁₁ NO ₂	149.059 1[M+H-H ₂ O] ⁺ , 131.048 9[M+H-H ₂ O-NH ₃] ⁺ , 120.080 7[M+H-HCOOH] ⁺ , 103.054 4[M+H-NH ₃ -HCOOH] ⁺	165	L-phenylalanine ^[18]	c
19	4.51	218.102 8[M-H] ⁻ 220.118 1[M+H] ⁺	-2.870 0.685	C ₉ H ₁₇ NO ₅	202.107 1[M+H-H ₂ O] ⁺ , 184.096 5[M+H-2H ₂ O] ⁺ , 116.034 2[M+H-2H ₂ O-C ₅ H ₈] ⁺ , 90.055 3[M+H-2H ₂ O-C ₅ H ₈ -CN] ⁺	219	pantothenic acid ^[22]	d
20	4.61	167.033 8[M-H] ⁻ 169.049 5[M+H] ⁺	-7.196 -0.031	C ₈ H ₈ O ₄	152.010 3[M-H-CH ₃] ⁻ , 139.039 1[M-H-CO] ⁻ , 123.043 8[M-H-CO ₂] ⁻ , 108.020 3[M-H-CH ₃ -CO ₂] ⁻	168	vanillic acid ^[20]	d
21	5.16	197.044 6[M-H] ⁻ 199.059 9[M+H] ⁺	-5.007 -0.904	C ₉ H ₁₀ O ₅	155.069 9[M+H-CO ₂] ⁺ , 140.046 5[M+H-CO ₂ -CH ₃] ⁺ , 125.023 2[M+H-CO ₂ -2CH ₃] ⁺	198	syringic acid ^[18]	d
22	5.31	461.165 9[M-H] ⁻ 923.339 1[2M-H] ⁻ 463.180 3[M+H] ⁺	-1.213 -1.219 -1.582	C ₂₀ H ₃₀ O ₁₂	315.108 2[M-H-Rha] ⁻ , 135.043 9[M-H-Rha-Glc-H ₂ O] ⁻	462	decaffeoyllacteoside ^[20]	b

续表2

No.	t_R /min	质荷比 (m/z)	误差 / $\times 10^{-6}$	分子式	MS ² 质谱碎片	相对分子质量	鉴定结果	结构类型
23	5.31	461.165 9[M-H] ⁻ 463.180 3[M+H] ⁺	-1.213 -1.582	C ₂₀ H ₃₀ O ₁₂	315.108 2[M-H-Rha] ⁻ , 297.097 0[M-H-Rha-H ₂ O] ⁻ , 135.043 9[M-H-Rha-Glc-H ₂ O] ⁻	462	forsythoside E ^[20]	b
24 ¹⁾	5.36	353.087 3[M-H] ⁻ 707.182 1[2M-H] ⁻ 355.101 6[M+H] ⁺	-1.403 -1.156 -2.080	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	191.055 1[M-H-C ₉ H ₆ O ₃] ⁻ , 179.033 9[M-H-C ₇ H ₁₀ O ₅] ⁻ , 173.044 3[M-H-C ₉ H ₆ O ₃ -H ₂ O] ⁻ , 161.023 3[M-H-C ₇ H ₁₀ O ₅ -H ₂ O] ⁻ , 135.043 9[M-H-C ₇ H ₁₀ O ₅ -CO ₂] ⁻	354	neochlorogenic acid ^[23]	d
25	6.22	137.023 2[M-H] ⁻	-8.738	C ₇ H ₆ O ₃	119.012 7[M-H-H ₂ O] ⁻ , 109.028 3[M-H-CO] ⁻	138	salicylic acid ^[18]	d
26	6.32	337.092 9[M-H] ⁻	0.117	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	191.055 0[M-H-coumaroyl] ⁻ , 173.044 6[M-H-coumaroyl-H ₂ O] ⁻ , 163.038 9[p-CoA-H-H ₂ O] ⁻ (100%), 119.048 9[p-CoA-H-H ₂ O-CO ₂] ⁻	338	3-pCoQA ^[20]	d
27	6.38	549.182 5[M-H] ⁻	0.012	C ₂₃ H ₃₄ O ₁₅	225.076 1[M-H-2Glc] ⁻ , 207.066 0[M-H-2Glc-H ₂ O] ⁻	550	genipin 1-O-β-D-gentiobioside ^[24]	g
28 ¹⁾	6.88	353.087 2[M-H] ⁻ 707.181 5[2M-H] ⁻ 355.101 3[M+H] ⁺	-1.828 -1.933 -3.009	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	191.055 0[M-H-C ₉ H ₆ O ₃] ⁻ , 179.034 0[M-H-C ₇ H ₁₀ O ₅] ⁻ , 173.044 7[M-H-C ₉ H ₆ O ₃ -H ₂ O] ⁻ , 161.023 7[M-H-C ₇ H ₁₀ O ₅ -H ₂ O] ⁻ , 135.043 8[M-H-C ₇ H ₁₀ O ₅ -CO ₂] ⁻	354	chlorogenic acid ^[23]	d
29	8.11	179.034 0[M-H] ⁻ 181.049 4[M+H] ⁺	-5.653 -0.637	C ₉ H ₈ O ₄	135.043 8[M-H-CO ₂] ⁻	180	caffeic acid ^[20]	d
30	9.75	337.092 8[M-H] ⁻ 339.107 3[M+H] ⁺	-0.180 -0.336	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	191.055 1[M-H-coumaroyl] ⁻ (100%), 173.044 5[M-H-coumaroyl-H ₂ O] ⁻ , 163.038 9[p-CoA-H-H ₂ O] ⁻ , 119.048 8[p-CoA-H-H ₂ O-CO ₂] ⁻	338	trans-5-pCoQA ^[20]	d
31	9.80	593.150 9[M-H] ⁻ 595.165 4[M+H] ⁺	-0.528 -0.565	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	503.118 6[M-H-C ₃ H ₆ O ₃] ⁻ , 473.108 0[M-H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 383.077 1[M-H-C ₄ H ₈ O ₄ -C ₃ H ₆ O ₃] ⁻ , 353.066 3[M-H-2C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 325.071 2[M-H-2C ₄ H ₈ O ₄ -CO] ⁻ , 297.076 4[M-H-2C ₄ H ₈ O ₄ -2CO] ⁻	594	vicenin II ^[25]	a
32	11.60	367.103 1[M-H] ⁻ 369.117 9[M+H] ⁺	-0.995 -0.321	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	193.049 5[FA-H] ⁻ , 191.055 1[M-H-feruloyl] ⁻ , 173.044 5[M-H-feruloyl-H ₂ O] ⁻ , 134.036 0[FA-CH ₃ -CO ₂] ⁻	368	5-FQA ^[20]	d
33	11.97	337.092 9[M-H] ⁻	-0.091	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	191.055 1[M-H-coumaroyl] ⁻ (100%), 173.044 6[M-H-coumaroyl-H ₂ O] ⁻ , 163.039 3[p-CoA-H-H ₂ O] ⁻ , 119.048 8[p-CoA-H-H ₂ O-CO ₂] ⁻	338	cis-5-pCoQA ^[20]	d
34	12.28	639.192 6[M-H] ⁻	-0.670	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₆	621.182 5[M-H-H ₂ O] ⁻ , 487.145 8[M-H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁻ , 459.149 9[M-H-H ₂ O-cafeoyl] ⁻ , 179.033 9[CA-H] ⁻ , 161.023 3[CA-H ₂ O] ⁻	640	suspensaside ^[20]	b
35	12.74	639.192 5[M-H] ⁻	-0.873	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₆	621.181 6[M-H-H ₂ O] ⁻ , 487.145 4[M-H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁻ , 469.129 1[M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁻ , 459.151 1[M-H-H ₂ O-cafeoyl] ⁻ , 179.033 9[CA-H] ⁻ , 161.023 3[CA-H ₂ O] ⁻	640	isocampneoside II ^[20]	b

续表2

No.	t_R /min	质荷比 (m/z)	误差 / $\times 10^{-6}$	分子式	MS ² 质谱碎片	相对分子质量	鉴定结果	结构类型
36	14.44	447.093 0[M-H] ⁻ 449.107 4[M+H] ⁺	-0.592 -0.930	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	357.061 3[M-H-C ₃ H ₆ O ₃] ⁻ , 327.050 6[M-H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 299.055 6[M-H-C ₅ H ₈ O ₅] ⁻ , 284.032 2[M-H-C ₆ H ₁₁ O ₅] ⁻	448	orientin ^[26]	a
37	15.14	579.135 3[M-H] ⁻ 581.149 8[M+H] ⁺	-0.403 -0.545	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₅	449.106 9[M+H-Api] ⁺ , 431.096 1[M+H-Api-H ₂ O] ⁺ , 413.085 9[M+H-Api-2H ₂ O] ⁺ , 287.054 4[M+H-Api-Glc] ⁺	580	orientin 2''-O-beta-L-arabino-furanoside ^[26]	a
38	15.74	463.088 0[M-H] ⁻ 465.102 4[M+H] ⁺	-0.473 -0.715	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	301.034 7[M-H-C ₆ H ₁₀ O ₅] ⁻ , 300.027 2[M-H-C ₆ H ₁₁ O ₅] ⁻	464	isoquercitrin ^[18]	a
39	17.29	609.181 9[M-H] ⁻	-1.007	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₅	447.150 7[M-H-caffeoyl] ⁻ , 315.110 6[M-H-caffeoyl-132] ⁻ , 179.034 0[CA-H] ⁻ , 161.023 3[CA-H ₂ O] ⁻ , 135.043 9[M-H-caffeoyl-132-Glc-H ₂ O] ⁻	610	2-(3,4-dihydroxyphenyl) ethyl-2-O-beta-D-xylopyranosyl-4-[(2E)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-propenoate]-beta-D-glucopyranoside ^[8]	b
40	17.39	741.223 6[M-H] ⁻	-1.595	C ₃₃ H ₄₂ O ₁₉	579.192 4[M-H-caffeoyl] ⁻ , 447.150 7[M-H-caffeoyl-Api] ⁻ , 315.107 2[M-H-caffeoyl-2Api] ⁻ , 179.033 8[CA-H] ⁻ , 161.023 3[CA-H ₂ O] ⁻ , 135.043 9[M-H-caffeoyl-Api-Glc-H ₂ O] ⁻ , 133.028 2[CA-H ₂ O-CO] ⁻	742	paucifloside ^[27]	b
41	17.51	325.090 9[M+H] ⁺	-2.719	C ₁₅ H ₁₆ O ₈	163.038 6[M+H-Glc] ⁺ , 145.028 1[M+H-Glc-H ₂ O] ⁺ , 135.043 8[M+H-Glc-CO] ⁺ , 117.033 5[M+H-Glc-CO-H ₂ O] ⁺ , 107.049 0[M+H-Glc-2CO] ⁺	324	skimmin or isomers ^[28]	g
42	17.53	741.223 5[M-H] ⁻	-1.676	C ₃₃ H ₄₂ O ₁₉	579.193 4[M-H-caffeoyl] ⁻ , 179.034 0[CA-H] ⁻ , 161.023 3[CA-H ₂ O] ⁻ , 133.028 2[CA-H ₂ O-CO] ⁻	742	paraboside B ^[29]	b
43	18.25	431.098 1[M-H] ⁻ 433.112 6[M+H] ⁺	-0.742 -0.723	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	415.101 0[M+H-H ₂ O] ⁺ , 397.090 5[M+H-2H ₂ O] ⁺ , 313.069 7[M+H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁺ , 283.059 3[M+H-C ₅ H ₁₀ O ₅] ⁺	432	vitexin ^[26]	a
44 ¹⁾	18.40	639.192 3[M-H] ⁻ 1 279.390 8[2M-H] ⁻	-1.249 -2.066	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₆	477.160 5[M-H-caffeoyl] ⁻ , 315.108 5[M-H-caffeoyl-Glc] ⁻ , 179.034 2[CA-H] ⁻ , 161.023 2[CA-H ₂ O] ⁻ , 135.043 8[M-H-caffeoyl-2Glc-H ₂ O] ⁻	640	plantamajoside ^[30]	b
45	18.81	563.140 3[M-H] ⁻ 565.155 2[M+H] ⁺	-0.548 -0.056	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	413.087 5[M-H-Ara] ⁻ , 293.045 3[M-H-Ara-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻	564	isovitexin 2''-O-arabinoside ^[31]	a
46	19.64	477.139 8[M-H] ⁻	-0.911	C ₂₃ H ₂₆ O ₁₁	315.107 5[M-H-caffeoyl] ⁻ , 179.034 0[CA-H] ⁻ , 161.023 3[CA-H ₂ O] ⁻ , 135.043 8[M-H-caffeoyl-Glc-H ₂ O] ⁻ , 133.028 3[CA-H ₂ O-CO] ⁻	478	calceolarioside A ^[20]	b
47	19.69	609.182 0[M-H] ⁻	-0.892	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₅	447.150 6[M-H-caffeoyl] ⁻ , 315.108 5[M-H-caffeoyl-132] ⁻ , 179.034 2[CA-H] ⁻ , 161.023 3[CA-H ₂ O] ⁻ , 135.043 9[M-H-caffeoyl-132-Glc-H ₂ O] ⁻	610	calceolarioside C ^[8]	b
48	20.36	873.265 8[M-H] ⁻	-1.375	C ₃₈ H ₅₀ O ₂₃	711.234 1[M-H-caffeoyl] ⁻ , 579.189 8[M-H-caffeoyl-Api] ⁻ , 447.150 4[M-H-caffeoyl-Api-Xyl] ⁻ , 179.033 6[CA-H] ⁻ , 161.023 3[CA-H ₂ O] ⁻ , 133.028 2[CA-H ₂ O-CO] ⁻	874	raduloside ^[8]	b

续表2

No.	t_R /min	质荷比 (m/z)	误差 / $\times 10^{-6}$	分子式	MS ² 质谱碎片	相对分子质量	鉴定结果	结构类型
49 ¹⁾	20.56	755.238 9[M-H] ⁻ 757.251 2[M+H] ⁺ 774.278 9[M+NH ₄] ⁺	-2.002 -4.933 -3.402	C ₃₄ H ₄₄ O ₁₉	593.208 3[M-H-caffeoyl] ⁻ , 447.150 2[M-H-caffeoyl-Rha] ⁻ , 429.147 6[M-H-caffeoyl-Rha-H ₂ O] ⁻ , 179.034 3[CA-H] ⁻ , 161.023 3[CA-H ₂ O] ⁻	756	forsythoside B ^[8]	b
50	20.58	325.090 8[M+H] ⁺	-3.180	C ₁₅ H ₁₆ O ₈	163.038 6[M+H-Glc] ⁺ , 145.028 0[M+H-Glc-H ₂ O] ⁺ , 135.043 8[M+H-Glc-CO] ⁺ , 117.033 4[M+H-Glc-CO-H ₂ O] ⁺ , 107.049 0[M+H-Glc-2CO] ⁺	324	skimmin or isomers ^[28]	g
51	21.11	609.145 9[M-H] ⁻ 611.160 4[M+H] ⁺	-0.276 -0.427	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	300.027 1[M-H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -C ₆ H ₁₀ O ₄ -H] ⁻ , 271.024 7[M-H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -C ₆ H ₁₀ O ₄ -CO] ⁻ , 255.029 7[M-H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -C ₆ H ₁₀ O ₄ -H ₂ O-CO] ⁻ , 227.034 0[M-H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -C ₆ H ₁₀ O ₄ -H ₂ O-2CO] ⁻ , 151.002 5[M-H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -C ₆ H ₁₀ O ₄ -C ₈ H ₆ O ₃] ⁻	610	rutin ^[18]	a
52	21.63	755.239 4[M-H] ⁻	-1.353	C ₃₄ H ₄₄ O ₁₉	593.209 8[M-H-caffeoyl] ⁻ , 447.146 5[M-H-caffeoyl-Rha] ⁻ , 179.034 2[CA-H] ⁻ , 161.023 2[CA-H ₂ O] ⁻ , 135.043 8[M-H-caffeoyl-Rha-Api-Glc-H ₂ O] ⁻ , 133.028 2[CA-H ₂ O-CO] ⁻	756	lysionotoside or isomers ^[8]	b
53	22.68	325.091 0[M+H] ⁺	-2.534	C ₁₅ H ₁₆ O ₈	163.038 6[M+H-Glc] ⁺ , 145.028 1[M+H-Glc-H ₂ O] ⁺ , 135.043 9[M+H-Glc-CO] ⁺ , 107.049 1[M+H-Glc-2CO] ⁺	324	skimmin or isomers ^[28]	g
54 ¹⁾	22.70	623.197 1[M-H] ⁻ 625.211 4[M+H] ⁺	-1.610 -2.138	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₅	461.166 1[M-H-caffeoyl] ⁻ , 179.034 2[CA-H] ⁻ , 161.023 3[CA-H ₂ O] ⁻ , 135.043 9[M-H-caffeoyl-Rha-Glc-H ₂ O] ⁻ , 133.028 2[CA-H ₂ O-CO] ⁻	624	acteoside ^[8]	b
55 ¹⁾	22.79	477.139 6[M-H] ⁻ 479.153 7[M+H] ⁺	-1.351 -2.229	C ₂₃ H ₂₆ O ₁₁	315.108 1[M-H-caffeoyl] ⁻ , 179.034 1[CA-H] ⁻ , 161.023 3[CA-H ₂ O] ⁻ , 133.028 2[CA-H ₂ O-CO] ⁻	478	calceolarioside B ^[8]	b
56	23.20	491.119 1[M-H] ⁻ 493.133 5[M+H] ⁺	-0.793 -1.161	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₂	475.124 1[M+H-CH ₃] ⁺ , 373.091 0[M+H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁺ , 331.080 5[M+H-Glc] ⁺	492	aurantio-obtusin β -D-glucoside ^[32]	g
57	23.61	639.192 8[M-H] ⁻ 641.207 4[M+H] ⁺	-0.388 -0.330	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₆	477.160 8[M-H-caffeoyl] ⁻ , 315.108 1[M-H-caffeoyl-Glc] ⁻ , 179.034 2[CA-H] ⁻ , 161.023 3[CA-H ₂ O] ⁻ , 135.043 9[M-H-caffeoyl-2Glc-H ₂ O] ⁻	640	plantainoside D ^[30]	b
58	23.91	755.239 1[M-H] ⁻	-1.764	C ₃₄ H ₄₄ O ₁₉	593.209 5[M-H-caffeoyl] ⁻ , 179.033 4[CA-H] ⁻ , 161.023 3[CA-H ₂ O] ⁻ , 133.028 2[CA-H ₂ O-CO] ⁻	756	lysionotoside or isomers ^[8]	b
59	24.01	477.103 7[M-H] ⁻ 479.118 0[M+H] ⁺	-0.376 -0.757	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	357.061 6[M-H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 315.050 6[M-H-C ₆ H ₁₀ O ₅] ⁻ , 299.019 3[M-H-C ₇ H ₁₄ O ₅] ⁻	478	5, 7-dihydroxy-2-(4-hydroxy-3-((2S, 3R, 4S, 5S, 6R)-3, 4, 5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl)oxy)phenyl)-3-methoxy-4H-chromen-4-one	a
60	24.06	187.096 8[M-H] ⁻	-4.341	C ₉ H ₁₆ O ₄	169.086 0[M-H-H ₂ O] ⁻ , 125.095 9[M-H-CO ₂ -H ₂ O] ⁻ , 97.064 5[M-H-CO ₂ -H ₂ O-C ₂ H ₄] ⁻	188	azelaic acid ^[18]	d

续表2

No.	t_R /min	质荷比 (m/z)	误差 / $\times 10^{-6}$	分子式	MS ² 质谱碎片	相对分子质量	鉴定结果	结构类型
61	24.41	623.197 2[M-H] ⁻ 625.211 7[M+H] ⁺	-1.514 -1.642	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₅	461.165 7[M-H-caffeoyl] ⁻ , 315.108 8[M-H-caffeoyl-Rha] ⁻ , 179.033 9[CA-H] ⁻ , 161.023 3[CA-H ₂ O] ⁻ , 133.028 2[CA-H ₂ O-CO] ⁻	624	isoacteoside ^[30]	b
62	24.96	609.182 1[M-H] ⁻	-0.597	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₅	447.149 9[M-H-caffeoyl] ⁻ , 315.108 5[M-H-caffeoyl-132] ⁻ , 179.034 3[CA-H] ⁻ , 161.023 3[CA-H ₂ O] ⁻ , 135.049 0[M-H-caffeoyl-132-Glc-H ₂ O] ⁻	610	calceolarioside E ^[8]	b
63	25.09	755.239 5[M-H] ⁻	-1.194	C ₃₄ H ₄₄ O ₁₉	593.208 6[M-H-caffeoyl] ⁻ , 461.165 6[M-H-caffeoyl-Api] ⁻ , 315.107 5[M-H-caffeoyl-Api-Rha] ⁻ , 135.044 0[M-H-caffeoyl-Api-Rha-Glc-H ₂ O] ⁻	756	myricoside ^[8]	b
64	25.37	361.091 1[M+H] ⁺	-1.949	C ₁₈ H ₁₆ O ₈	346.067 3[M+H-CH ₃] ⁺ , 331.043 7[M+H-2CH ₃] ⁺ , 316.020 8[M+H-3CH ₃] ⁺ , 303.049 0[M+H-2CH ₃ -CO] ⁺ , 288.024 7[M+H-3CH ₃ -CO] ⁺	360	sudachitin ^[33]	a
65	25.39	521.129 8[M-H] ⁻	-0.583	C ₂₄ H ₂₆ O ₁₃	506.105 9[M-H-CH ₃] ⁻ , 491.083 2[M-H-2CH ₃] ⁻ , 343.045 5[M-H-Glc-H] ⁻ , 328.022 1[M-H-Glc-H-CH ₃] ⁻ , 285.003 7[M-H-Glc-H-CH ₃ -CO ₂] ⁻	522	indin ^[34]	a
66	27.41	461.108 9[M-H] ⁻ 463.122 8[M+H] ⁺	-0.162 -1.485	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	301.069 7[M+H-Glc] ⁺ , 286.046 4[M+H-Glc-CH ₃] ⁺ , 258.051 7[M+H-Glc-CH ₃ -CO] ⁺	462	homoplantagin ^[35]	a
67	28.44	461.072 5[M-H] ⁻ 463.086 5[M+H] ⁺	-0.150 -1.387	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₂	285.040 1[M-H-GlcA] ⁻	462	scutellarin ^[20]	a
68	28.69	667.186 5[M-H] ⁻ 669.200 0[M+H] ⁺	-2.177 -3.760	C ₃₀ H ₃₆ O ₁₇	652.165 8[M-H-CH ₃] ⁻ , 343.081 2[M-H-C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀] ⁻ , 327.050 6[M-H-C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀ -CH ₃] ⁻ , 312.027 2[M-H-C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀ -2CH ₃] ⁻	668	nevadensin 5-gentiobioside ^[36]	a
69	28.79	577.192 0[M-H] ⁻	-1.116	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₃	415.161 0[M-H-caffeoyl] ⁻ , 269.102 4[M-H-caffeoyl-Rha] ⁻ , 179.034 2[CA-H] ⁻ , 161.023 3[CA-H ₂ O] ⁻ , 133.028 2[CA-H ₂ O-CO] ⁻	578	salsaside B ^[8]	g
70	30.24	653.172 1[M-H] ⁻ 655.186 3[M+H] ⁺	-0.402 -0.818	C ₂₉ H ₃₄ O ₁₇	329.064 7[M-H-2Glc] ⁻ , 314.042 9[M-H-2Glc-CH ₃] ⁻ , 299.020 4[M-H-2Glc-2CH ₃] ⁻ , 271.025 1[M-H-2Glc-2CH ₃ -CO] ⁻	654	6-hydroxy-3-[3-hydroxy-4-[3,4,5-trihydroxy-6-[[3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxymethyl]oxan-2-yl]oxyphenyl]-5,7-dimethoxychromen-4-one	a
71	31.32	285.040 5[M-H] ⁻ 287.054 9[M+H] ⁺	0.136 -0.399	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	257.044 4[M-H-CO] ⁻ , 151.002 8[M-H-C ₈ H ₆ O ₂] ⁻ , 133.028 2[M-H-C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 107.012 5[M-H-C ₈ H ₆ O ₂ -CO ₂] ⁻	286	luteolin ^[23]	a
72	31.45	507.148 4[M+H] ⁺	-2.549	C ₂₄ H ₂₆ O ₁₂	345.095 9[M+H-Glc] ⁺ , 330.073 2[M+H-Glc-CH ₃] ⁺ , 315.049 0[M+H-Glc-2CH ₃] ⁺ , 287.053 2[M+H-Glc-2CH ₃ -CO] ⁺	506	nevadensin 5-O-β-D-glucopyranoside or nevadensin 7-O-β-D-glucopyranoside ^[36-37]	a
73	31.67	315.051 2[M-H] ⁻ 317.065 8[M+H] ⁺	0.679 0.602	C ₁₆ H ₁₂ O ₇	300.027 1[M-H-CH ₃] ⁻ , 272.032 7[M-H-CH ₃ -CO] ⁻ , 136.986 8[M-H-C ₁₀ H ₁₀ O ₃] ⁻	316	3-O-methylquercetin	a

续表2

No.	t_R /min	质荷比 (m/z)	误差 / $\times 10^{-6}$	分子式	MS ² 质谱碎片	相对分子质量	鉴定结果	结构类型
74	32.11	651.192 4[M-H] ⁻ 653.205 6[M+H] ⁺	-1.041 -3.033	C ₃₀ H ₃₆ O ₁₆	507.151 0[M+H-Rha] ⁺ , 345.096 1[M+H-Rha-Glc] ⁺ , 330.072 3[M+H-Rha-Glc-CH ₃] ⁺ , 315.049 2[M+H-Rha-Glc-2CH ₃] ⁺ , 300.059 6[M+H-Rha-Glc-3CH ₃] ⁺ , 287.054 4[M+H-Rha-Glc-2CH ₃ -CO] ⁺	652	nevadensin 7-rutinoside ^[37]	a
75	32.68	507.149 2[M+H] ⁺	-0.991	C ₂₄ H ₂₆ O ₁₂	345.095 9[M+H-Glc] ⁺ , 330.072 4[M+H-Glc-CH ₃] ⁺ , 315.049 0[M+H-Glc-2CH ₃] ⁺ , 287.054 5[M+H-Glc-2CH ₃ -CO] ⁺	506	nevadensin 5-O-β-D-glucopyranoside or nevadensin 7-O-β-D-glucopyranoside ^[36-37]	a
76	32.81	299.056 2[M-H] ⁻ 301.070 9[M+H] ⁺	0.230 0.749	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	284.032 3[M-H-CH ₃] ⁻ , 270.776 3[M-H-CO] ⁻ , 227.034 4[M-H-C ₃ H ₄ O ₂] ⁻ , 136.986 7[M-H-C ₁₀ H ₁₀ O ₂] ⁻ , 87.008 9[M-H-C ₃ H ₃ O ₃] ⁻	300	hispidulin ^[38]	a
77	32.86	269.045 5[M-H] ⁻ 329.066 6[M-CH ₃ COOH] ⁻ 271.060 0[M+H] ⁺	-0.062 -0.352 -0.258	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	225.054 6[M-H-CO ₂] ⁻ , 151.002 4[M-H-C ₇ H ₆ O ₂] ⁻ , 117.033 2[M-H-C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 153.017 9[M+H-C ₈ H ₆ O] ⁺ , 119.049 1[M+H-C ₇ H ₄ O ₄] ⁺	270	apigenin ^[35]	a
78	32.91	329.066 4[M-H] ⁻ 331.080 4[M+H] ⁺	-0.899 -2.474	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	315.046 2[M-H-CH ₂] ⁻ , 314.043 0[M-H-CH ₃] ⁻ , 299.019 3[M-H-2CH ₃] ⁻ , 271.024 4[M-H-2CH ₃ -CO] ⁻	330	aurantio-obtusin ^[32]	g
79	32.91	329.066 4[M-H] ⁻ 331.080 4[M+H] ⁺	-0.899 -2.474	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	314.043 0[M-H-CH ₃] ⁻ , 299.019 3[M-H-2CH ₃] ⁻ , 271.024 4[M-H-2CH ₃ -CO] ⁻ , 178.997 5[M-H-C ₉ H ₁₀ O ₂] ⁻ , 151.002 5[M-H-C ₉ H ₁₀ O ₂ -CO] ⁻	330	demethoxysudachitin ^[7]	a
80	33.16	359.077 3[M-H] ⁻ 361.090 9[M+H] ⁺	0.165 -2.531	C ₁₈ H ₁₆ O ₈	344.053 4[M-H-CH ₃] ⁻ , 329.029 9[M-H-2CH ₃] ⁻ , 314.006 7[M-H-3CH ₃] ⁻ , 301.035 4[M-H-2CH ₃ -CO] ⁻ , 286.011 1[M-H-3CH ₃ -CO] ⁻	360	acerosin ^[7]	a
81	34.31	373.093 1[M-H] ⁻ 375.107 2[M+H] ⁺	0.507 -0.784	C ₁₉ H ₁₈ O ₈	360.082 6[M+H-CH ₃] ⁺ , 345.059 6[M+H-2CH ₃] ⁺ , 330.036 3[M+H-3CH ₃] ⁺ , 317.065 0[M+H-2CH ₃ -CO] ⁺ , 301.034 4[M+H-2CH ₃ -CO-CH ₂] ⁺ , 201.002 6[M+H-C ₁₂ H ₁₄ O] ⁺ , 182.992 1[M+H-C ₁₂ H ₁₄ O-CO] ⁺	374	5, 2'-dihydroxy-6, 7, 8, 6'-tetramethoxyflavone	a
82	34.75	313.071 9[M-H] ⁻ 315.085 5[M+H] ⁺	0.443 -2.459	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	298.047 9[M-H-CH ₃] ⁻ , 283.024 5[M-H-2CH ₃] ⁻ , 255.029 5[M-H-2CH ₃ -CO] ⁻	314	pectolarigenin ^[35]	a
83 ¹⁾	34.87	343.081 8[M-H] ⁻ 345.095 4[M+H] ⁺	-1.562 -4.374	C ₁₈ H ₁₆ O ₇	328.058 5[M-H-CH ₃] ⁻ , 313.035 1[M-H-2CH ₃] ⁻ , 298.011 3[M-H-3CH ₃] ⁻ , 270.016 6[M-H-3CH ₃ -CO] ⁻ , 254.021 6[M-H-3CH ₃ -CO-O] ⁻ , 241.050 2[M-H-2CH ₂ O-CH ₂ -CO] ⁻	344	nevadensin ^[39]	a
84	35.51	373.127 7[M+H] ⁺	-1.392	C ₂₀ H ₂₀ O ₇	358.103 6[M+H-CH ₃] ⁺ , 343.080 2[M+H-2CH ₃] ⁺ , 328.057 1[M+H-3CH ₃] ⁺ , 300.061 9[M+H-3CH ₃ -CO] ⁺ , 183.028 5[M+H-C ₁₂ H ₁₄ O ₂] ⁺	372	tangeritin ^[35]	a

注:CA. 咖啡酸;FA. 阿魏酸;*p*-CoA. 对香豆酸;Glc. 葡萄糖;GlcA. 葡萄糖醛酸;Gal. 半乳糖;Ara. 阿拉伯糖;Api. 芹糖;Xyl. 木糖;a. 黄酮类;b. 苯乙醇苷类;c. 氨基酸类;d. 有机酸类;e. 生物碱类;f. 核苷类;g. 其他类;¹⁾ 经对照品比对确认。

3.1.1 黄酮类化合物的裂解特征

黄酮类化合物是一类基本母核为 2-苯基色原酮的化合物,大部分黄酮类成分在植物中以游离或与糖结合成氧苷类或碳苷类形式存在。从石吊兰中共鉴定出了 27 个黄酮类化合物,包括化合物 **31**、**36**~**38**、**43**、**45**、**51**、**59**、**64**~**68**、**70**~**77**、**79**~**84**,以化合物 **31**、**71**、**74** 和 **83** 为例进行裂解规律解析。黄酮苷元类化合物的质谱裂解规律主要是失去 C 环中的羰基 CO、CO₂、中性水分子 H₂O 及侧链取代基,易发生逆狄尔斯-阿尔德(RDA)裂解。例如,化合物 **71** 在负离子模式下得到准分子离子 m/z 285.040 5 [M-H]⁻,预测其分子式为 C₁₅H₁₀O₆。在 MS/MS 中,丢失 CO,裂解为 m/z 257.044 4 [M-H-CO]⁻,同时发生 RDA 裂解形成碎片离子 m/z 151.002 8 [M-H-C₈H₆O₂]⁻、133.028 2 [M-H-C₇H₄O₄]⁻, m/z 151.002 8 继续丢失 CO₂,最终裂解为 m/z 107.012 5 [M-H-C₈H₆O₂-CO₂]⁻。根据化合物的二级质谱裂解特征,经过数据库检索及参考文献鉴定^[23],确认该化合物为木犀草素。

黄酮氧苷类化合物主要的裂解方式是先失去糖,得到较强的苷元离子峰,然后根据苷元所属类型进行裂解,苷的分子离子峰多不出现。以化合物 **74** 为例,化合物 **74** 的保留时间为 32.11 min,在正离子模式下,其准分子离子峰为 m/z 653.205 6 [M+H]⁺,预测其分子式为 C₃₀H₃₆O₁₆。二级质谱碎片离子有 507.151 0 [M+H-Rha]⁺、345.096 1 [M+H-Rha-Glc]⁺、330.072 3 [M+H-Rha-Glc-CH₃]⁺、315.049 2 [M+H-Rha-Glc-2CH₃]⁺、300.059 6 [M+H-Rha-Glc-3CH₃]⁺、287.054 4 [M+H-Rha-Glc-2CH₃-CO]⁺。结合参考文献及质谱数据库信息^[37],鉴定该化合物为 nevadensin 7-rutinoside。黄酮碳苷类化合物 **31** 保留时间为 9.80 min,在负离子模式下其准分子离子峰为 m/z 593.150 9 [M-H]⁻,推测其分子式为 C₂₇H₃₀O₁₅。二级质谱中可见碎片离子 m/z 503.118 6、473.108 0,提示为六碳糖 O-3 键断裂丢失 C₃H₆O₃ (90)、六碳糖 O-2 键断裂丢失 C₄H₈O₄ (120) 而生成。同时,二级质谱中可见碎片离子 m/z 383.077 1 [M-H-C₄H₈O₄-C₃H₆O₃]⁻ 和 m/z 353.066 3 [M-H-C₄H₈O₄-C₄H₈O₄]⁻,推测该化合物为双糖碳苷。 m/z 353.066 3 连续失去 2 分子羰基 CO (28) 生成碎片峰 m/z 325.071 2 [M-H-2C₄H₈O₄-CO]⁻、

297.076 4 [M-H-2C₄H₈O₄-2CO]⁻,质谱数据与文献报道一致^[25],推断该化合物为维采宁-2。多甲氧基取代的黄酮类化合物质谱裂解特征明显,能强烈地失去各取代基上的-CH₃,C 环的 RDA 裂解不明显。以化合物 **83** 为例,化合物 **83** 的保留时间为 34.87 min,在负离子模式下,其准分子离子峰为 m/z 343.081 8 [M-H]⁻,预测其分子式为 C₁₈H₁₆O₇。二级质谱碎片离子有 m/z 328.058 5 [M-H-CH₃]⁻、313.035 1 [M-H-2CH₃]⁻、298.011 3 [M-H-3CH₃]⁻、270.016 6 [M-H-3CH₃-CO]⁻、254.021 6 [M-H-3CH₃-CO-O]⁻、241.050 2 [M-H-2CH₂O-CH₂-CO]⁻。结合参考文献报道^[39]、对照品图谱及质谱数据库信息,鉴定该化合物为石吊兰素,其二级质谱图及可能裂解规律见图 3。其余黄酮类均有类似的裂解规律,根据一级、二级质谱碎片信息逐一进行鉴定,见表 2。

3.1.2 苯乙醇苷类化合物的裂解特征

苯乙醇苷类化合物是一类以 β-葡萄糖为母核,与 α-羟基苯乙基苷化或同时再与苯丙烯酸酯化;中心葡萄糖基上常连有乙酰基、咖啡酰基、阿魏酰基、香豆酰基或鼠李糖、阿拉伯糖、芹糖、木糖、葡萄糖等糖基。糖核上连接的糖种类、位置和支链顺序的差异,以及苯丙烯酸基和苯乙基上取代基团的差异,造成了苯乙醇苷化合物结构的多样性。本研究通过正离子及负离子模式的数据信息对苯乙醇苷类成分进行结构鉴定,最终通过对照品裂解规律的研究,结合吊石苣苔属已分离出成分及相关质谱文献报道,鉴定了 20 个苯乙醇苷类成分。这 20 个苯乙醇苷类化合物二级质谱的裂解规律非常相似,多表现为苯丙素部分 162 的咖啡酰基的基团极易丢失;糖基部分丢失掉 132、146、162 的中性碎片离子,对应的糖为戊糖 (C₅H₈O₄) 如阿拉伯糖、芹菜糖和木糖等,脱氧己糖如鼠李糖 (C₆H₁₀O₄) 和己糖如葡萄糖 (C₆H₁₀O₅) 等。以毛蕊花糖苷 (峰 54)、大车前苷 (峰 44) 和杨梅常山苷 (峰 63) 为例,毛蕊花糖苷在负离子模式下的准分子离子为 m/z 623.197 1 [M-H]⁻,得到分子式为 C₂₉H₃₆O₁₅,二级质谱中主要碎片离子为 m/z 461.166 1 [M-H-caffeoyl]⁻、179.034 2 [CA-H]⁻、161.023 3 [CA-H₂O]⁻、135.043 9 [M-H-caffeoyl-Rha-Glc-H₂O]⁻、133.028 2 [CA-H₂O-CO]⁻,与对照品所产生二级碎片离子一致,因此推

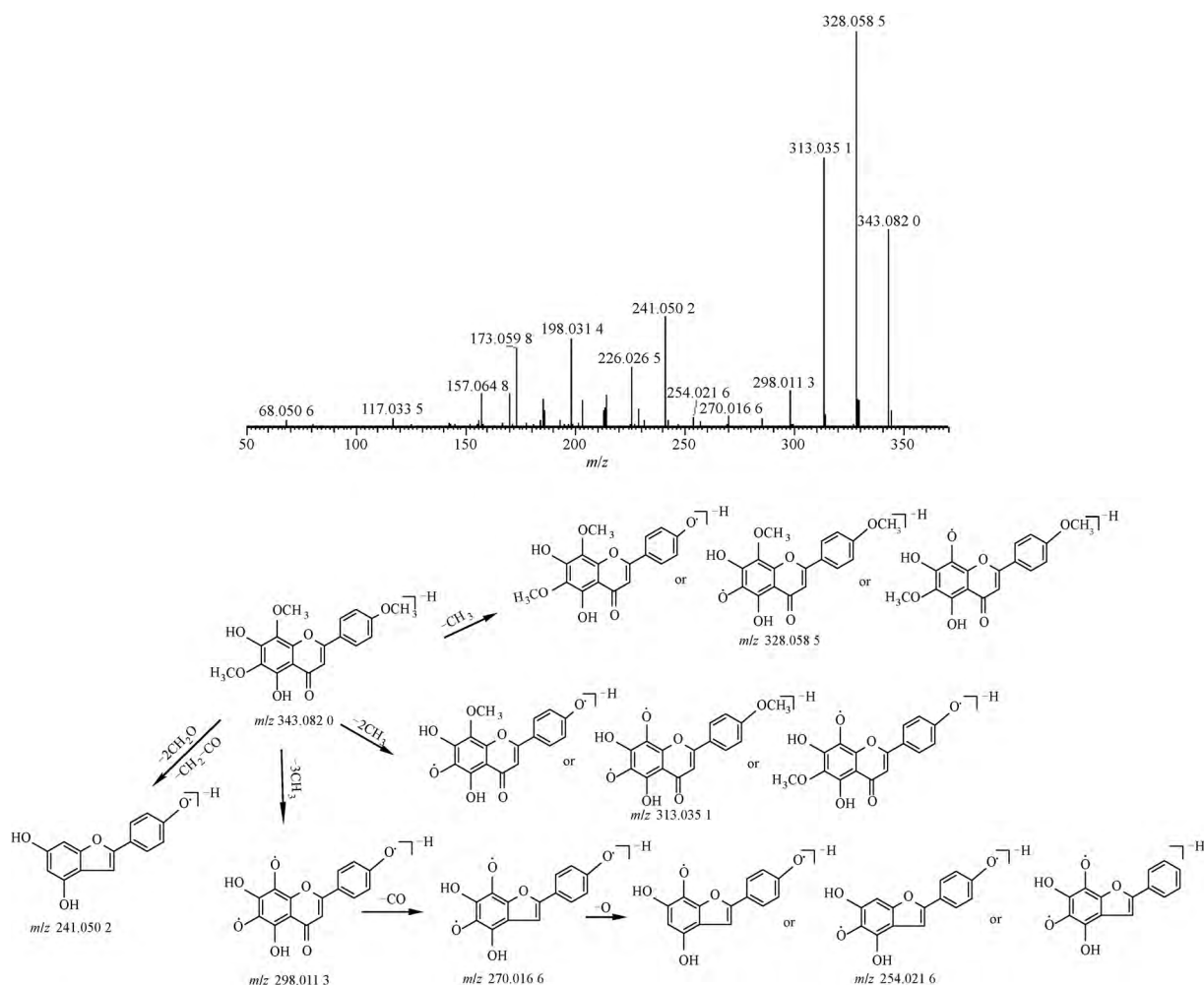


图3 石吊兰素 MS/MS 图谱及其质谱裂解途径

Fig. 3 MS/MS spectrum and proposed mass fragmentation pathways of nevadensin

断此化合物为毛蕊花糖苷。类似的,大车前苷在负离子模式下的准分子离子为 m/z 639.1923 $[M-H]^-$,得到分子式为 $C_{29}H_{36}O_{16}$,二级质谱中主要碎片离子为 m/z 477.1605 $[M-H-\text{caffeoyl}]^-$ 、315.1085 $[M-H-\text{caffeoyl}-\text{Glc}]^-$ 、179.0342 $[CA-H]^-$ 、161.0232 $[CA-H_2O]^-$ 、135.0438 $[M-H-\text{caffeoyl}-2\text{Glc}-H_2O]^-$,结合文献及对照品图谱,推测该化合物为大车前苷,其裂解规律和二级质谱图见图4。杨梅常山苷的准分子离子 m/z 755.2395 $[M-H]^-$,得到分子式为 $C_{34}H_{44}O_{19}$,与大车前苷的主要差异为多了1个芹菜糖,二级质谱中产生的主要碎片离子为 m/z 593.2086 $[M-H-\text{caffeoyl}]^-$ 、461.1656 $[M-H-\text{caffeoyl}-\text{Api}]^-$ 、315.1075 $[M-H-\text{caffeoyl}-\text{Api}-\text{Rha}]^-$ 、135.0440 $[M-H-\text{caffeoyl}-\text{Api}-\text{Rha}-\text{Glc}-H_2O]^-$,与文献数据基本一致^[8],据此推测该化合物

为杨梅常山苷。

从表2的结果可以看出,石吊兰中含有较多的同分异构体,如化合物46、55的准分子离子峰均为 m/z 477 $[M-H]^-$,预测其分子式为 $C_{23}H_{26}O_{11}$,推测两者为同分异构体,二级质谱可见 m/z 315 $[M-H-\text{caffeoyl}]^-$ 、179 $[CA-H]^-$ 、161 $[CA-H_2O]^-$ 、133 $[CA-H_2O-CO]^-$ 碎片离子,根据文献推测两者化合物为 calceolarioside A 或 calceolarioside B^[20,8],其中化合物55经对照品对照为 calceolarioside B,可知化合物46为 calceolarioside A。

化合物39、47、62准分子离子峰均为 m/z 609 $[M-H]^-$,预测其分子式为 $C_{28}H_{34}O_{15}$,推测三者为同分异构体,二级质谱中均可见 m/z 447 $[M-H-\text{caffeoyl}]^-$ 、315 $[M-H-\text{caffeoyl}-132]^-$ 、179 $[CA-H]^-$ 、161 $[CA-H_2O]^-$ 、135 $[M-H-\text{caffeoyl}-132-\text{Glc}-H_2O]^-$

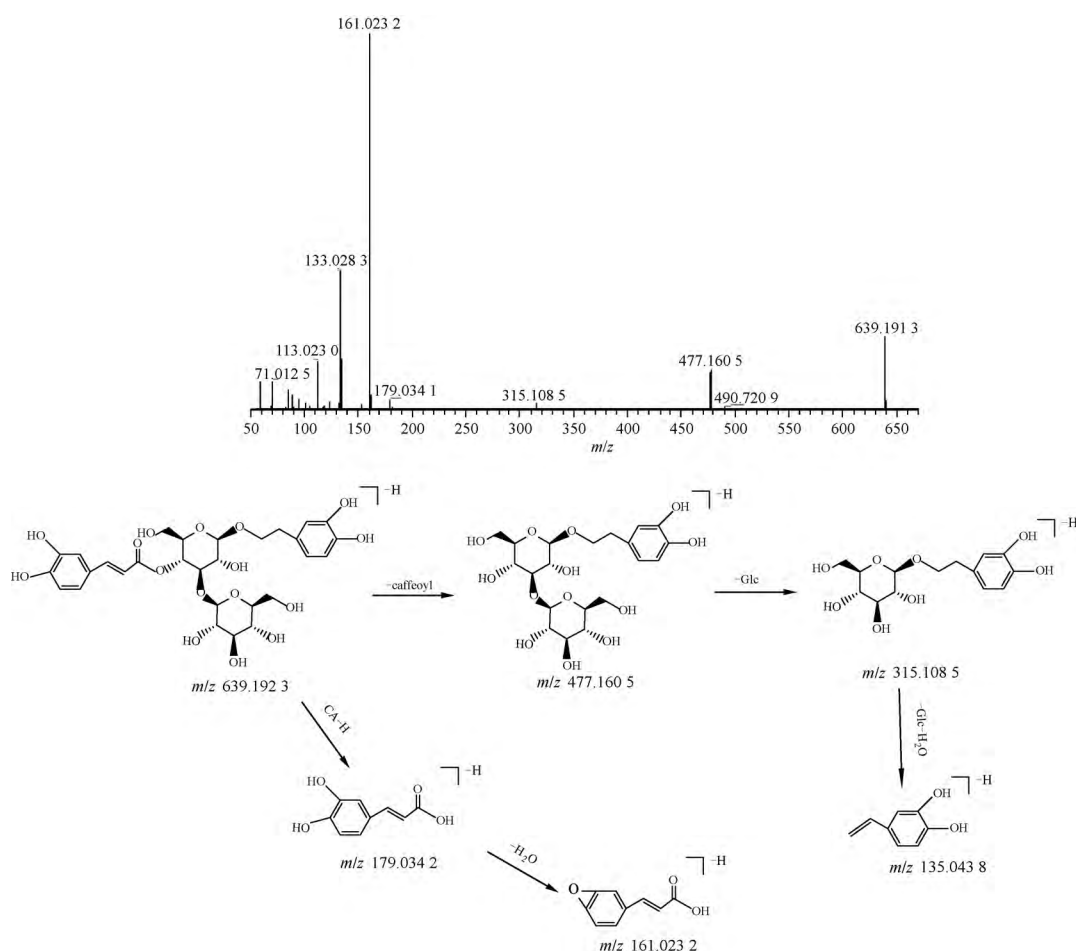


图4 大车前苷 MS/MS 图谱及其质谱裂解途径

Fig. 4 MS/MS spectrum and proposed mass fragmentation pathways of plantamajoside

的碎片离子,根据文献出峰顺序推测化合物 **39** 为 2-(3,4-dihydroxyphenyl) ethyl-2-*O*- β -D-xylopyranosyl-4-[(2*E*)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-propenoate]- β -D-glucopyranoside^[8], 化合物 **47** 为 calceolarioside C, 化合物 **62** 为 calceolarioside E。

3.1.3 氨基酸类化合物的裂解特征

氨基酸是含有氨基和羧基的一类化合物,是蛋白质分子的基本单元,因此在二级质谱裂解特征通常为连续丢失 NH_3 、 H_2O 、 HCOOH 等碎片。化合物 **1** 在正离子模式下产生准分子离子峰 m/z 175.118 5 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 二级碎片有 m/z 158.092 1 $[\text{M} + \text{H} - \text{NH}_3]^+$ 、130.097 4 $[\text{M} + \text{H} - \text{NH}_3 - \text{CO}]^+$ 、116.070 6 $[\text{M} + \text{H} - \text{NH}_3 - \text{CH}_2\text{N}_2]^+$ 、70.065 7 $[\text{M} + \text{H} - \text{CH}_4\text{N}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}]^+$ 、60.056 4 $[\text{M} + \text{H} - \text{NH}_3 - \text{COOH} - \text{C}_4\text{H}_5]^+$, 通过文献对照确定为精氨酸^[16]。化合物 **18** 在正离子模式下的准分子离子峰为 m/z 166.086 2 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 二

级质谱产生的碎片离子有 m/z 149.059 1 $[M+H-H_2O]^+$ 、131.048 9 $[M+H-H_2O-NH_3]^+$ 、120.080 7 $[M+H-HCOOH]^+$ 、103.054 4 $[M+H-NH_3-HCOOH]^+$, 经过数据库及文献检索^[18]进行比对, 确定该化合物为 L-苯丙氨酸。最终, 从石吊兰中共鉴定了 5 个氨基酸类成分。

3.1.4 有机酸类化合物的裂解特征

有机酸类化合物是一种广泛存在于自然界植物中的酸性有机化合物,具有很强的抗氧化和抗菌、消炎等药理作用,其在质谱中容易丢失 CO 、 CO_2 、 $-\text{COOH}$ 、 H_2O 等而产生碎片离子峰。从石吊兰提取物中共鉴定出 18 个有机酸类化合物,包括水杨酸、奎宁酸、柠檬酸和绿原酸等。化合物 **5** 的保留时间为 1.28 min,在负离子模式下,一级全扫描获得准分子离子峰为 m/z 191.055 0 $[\text{M}-\text{H}]^-$,用 Xcalibur 4.1.31 软件拟合分子式为 $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_6$,二级碎片离子

可见 m/z 173.044 2 $[M-H-H_2O]^-$ 、127.038 8 $[M-H-2H_2O-CO]^-$ 、109.028 1 $[M-H-3H_2O-CO]^-$, 再结合相关文献, 推测其可能为奎宁酸(QA)^[20]。化合物 **29** 的准分子离子峰为 m/z 179.034 0 $[M-H]^-$, 推断最可能的分子式为 $C_9H_8O_4$ 。在其二级碎片离子中出现了碎片离子 m/z 135.043 8 $[M-H-CO_2]^-$, 经查阅文献对照^[20], 确认其为咖啡酸(CA)。绿原酸类化合物是由 1 个或多个咖啡酸、阿魏酸、香豆酸和奎宁酸及其衍生物缩合而成的酯类, 具有抗炎、抗氧化、抗病毒、抗肿瘤等多种功效^[40]。绿原酸类化合物的 HESI-MS² 具有明显的特征, 产生 m/z 193、191、179、173、135、134 等特征离子可作为此类化合物的诊断离子。其中 m/z 179 $[CA-H]^-$ 或 m/z 135 $[CA-H-CO_2]^-$ 表明存在咖啡酰基团, m/z 191 $[QA-$

$H]^-$ 或 m/z 173 $[QA-H-H_2O]^-$ 表明存在奎宁酸基团, m/z 193 $[FA-H]^-$ 、134 $[FA-H-CH_3-CO_2]^-$ 表明存在阿魏酰基团。同时根据母离子与子离子的质量数差值可推断与奎宁酸成酯的有机酸类型, 母离子与子离子相差 162、146、176 表明结构中分别存在 1 个咖啡酰基、香豆酰基和阿魏酰基。化合物 **24**、**28** 准分子离子峰均为 m/z 353 $[M-H]^-$, 推断其分子式可能为 $C_{16}H_{18}O_9$, MS² 裂解产生了 m/z 191 $[M-H-C_9H_6O_3]^-$ 、179 $[M-H-C_7H_{10}O_5]^-$ 、173 $[M-H-C_9H_6O_3-H_2O]^-$ 等特征碎片离子, 表明这 2 个化合物为单咖啡酰奎宁酸类化合物, 且互为同分异构体, 经与对照品比对, 化合物 **24**、**28** 分别鉴定为新绿原酸(5-CQA)、绿原酸(3-CQA), 现以新绿原酸为例阐明裂解规律, 见图 5。

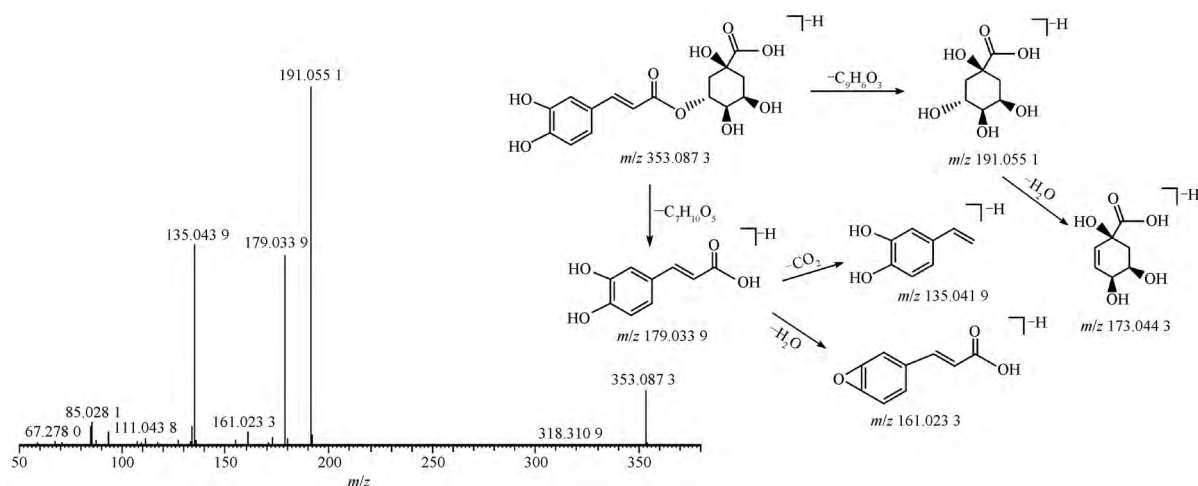


图 5 新绿原酸 MS/MS 图谱及其质谱裂解途径

Fig. 5 MS/MS spectrum and proposed mass fragmentation pathways of neochlorogenic acid

负离子模式下, 保留时间分别为 6.32、9.75、11.97 min 的化合物 **26**、**30**、**33**, 三者一级质谱中可见相同准分子离子峰 m/z 337.092 8 $[M-H]^-$, 互为同分异构体, 经计算分子式为 $C_{16}H_{18}O_8$, 且二级碎片相似。其中三者二级质谱中母离子(m/z 337)和子离子(m/z 191)相差 146, 提示丢失 1 分子香豆酰基, 以及出现奎宁酸的特征离子 m/z 191、173, 表明这几个化合物是香豆酰奎宁酸类化合物。其化合物 **26** 二级图谱中基峰离子是 m/z 163.038 9, 表明化合物是 3 位取代的奎宁酸酯类, 结合文献推测其为 3-*p*CoQA^[20]。化合物 **30**、**33** 二级图谱中基峰离子是 m/z 191.055 1, 表明化合物是 5 位取代的奎宁酸酯类, 根据其保留时间和参

考文献报道^[20], 反式比顺式化合物先被洗脱下来, 所以化合物 **30** 和 **33** 推测为 *trans*-5-*p*CoQA 和 *cis*-5-*p*CoQA。化合物 **32** 准分子离子峰为 m/z 367.103 1 $[M-H]^-$, 其分子式可能为 $C_{17}H_{20}O_9$, 二级质谱图中生成 m/z 193.049 5 $[FA-H]^-$ 、134.036 0 $[FA-CH_3-CO_2]^-$ 和 m/z 191.055 1 $[M-H-feruloyl]^-$ 、173.044 5 $[M-H-feruloyl-H_2O]^-$ 的碎片离子, 故推测其为阿魏酰奎宁酸类化合物, 根据文献报道^[20], 二级质谱中, 5-FQA 的基峰离子是 m/z 191.055 1, 伴随着相对强度很弱的 m/z 173.044 5, 因此化合物 **32** 推断为 5-FQA。

3.1.5 核苷类化合物的裂解特征

核苷类化合物是一类易丢失 NH_3 、HCN 或核糖的

化合物,结合数据库搜索,在石吊兰中共鉴定出 6 个核苷类化合物,以化合物 **14** 为例对其裂解规律进行解析,化合物 **14** 的准分子离子峰为 m/z 268.103 9 [$M+H$]⁺,推测其分子式为 C₁₀H₁₃N₅O₄,在二级质谱中易见

丢失 1 个核糖形成 m/z 136.061 6 [$M+H$ -ribose]⁺ 的碎片离子,继续高能碰撞裂解失去 NH₃ 获得碎片离子 m/z 119.035 4 [$M+H$ -ribose-NH₃]⁺,根据文献报道^[20],推测其为腺苷,二级质谱图及可能的断裂方式见图 6。

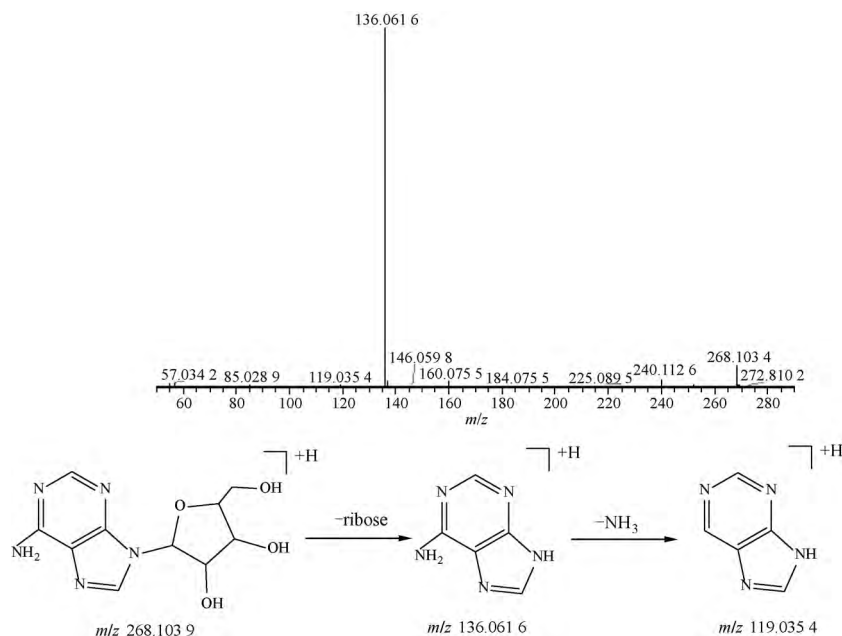


图 6 腺苷 MS/MS 图谱及其质谱裂解途径

Fig. 6 MS/MS spectrum and proposed mass fragmentation pathways of adenosine

3.1.6 其他类化合物的裂解特征

在石吊兰中还鉴定出了其他类化合物,包括环烯醚萜类、蒽醌类、苯甲醇苷类及香豆素类化合物。其中环烯醚萜类化合物是特殊的单萜类化合物,通常会与糖基连接成环烯醚萜苷,在石吊兰中共解析出 1 个环烯醚萜类化合物(峰 27)。化合物 **27** 在负离子模式下,其保留时间为 6.38 min,准分子离子峰为 m/z 549.182 5 [$M-H$]⁻,根据元素组成分析分子式为 C₂₃H₃₄O₁₅。二级质谱信息中发现准分子离子峰连续脱去 2 个葡萄糖基产生碎片离子 m/z 225.076 1 [$M-H-2Glc$]⁻,再丢失 1 个水分子产生碎片离子 m/z 207.066 0 [$M-H-2Glc-H_2O$]⁻,结合准分子离子峰、二级碎片离子和相对保留时间,与参考文献基本保持一致^[24],可确定化合物 **27** 为京尼平-1- O - β -D-龙胆双糖苷,见图 7。

3.2 含量测定

3.2.1 方法学考察

3.2.1.1 系统适应性试验 精密称取样品(S8) 0.5 g,参照 2.2.2 项下方法制备供试品溶液,取 3530

2.2.1 项下制备的混合对照品溶液,参照 2.2.3 项下色谱条件进样测定分析。新绿原酸、绿原酸、连翘酯苷 B、毛蕊花糖苷、石吊兰素与相邻峰的分度均大于 1.5,且保留时间与对照图谱基本一致,见图 8,表明该方法具有良好的专属性。

3.2.1.2 标准曲线绘制 取 2.2.1 项下对照品储备液,用 50% 甲醇稀释成系列浓度的混合对照品溶液。参照 2.2.3 项下色谱条件进样测定,以对照品溶液的浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,各成分的回归方程、相关系数、线性范围见表 3。

3.2.1.3 日内及日间精密度试验 精密称取样品(S8) 0.5 g,参照 2.2.2 项下方法制备供试品溶液,参照 2.2.3 项下色谱条件重复进样 6 针,连续 3 d,记录峰面积。测定新绿原酸、绿原酸、连翘酯苷 B、毛蕊花糖苷、石吊兰素的峰面积的 RSD 均小于 3.0%,表明仪器精密度良好。

3.2.1.4 重复性试验 精密称取样品(S8) 0.5 g,参照 2.2.2 项下方法平行制备 6 份供试品溶液,参照 2.2.3 项下色谱条件进样,记录峰面积。测定新

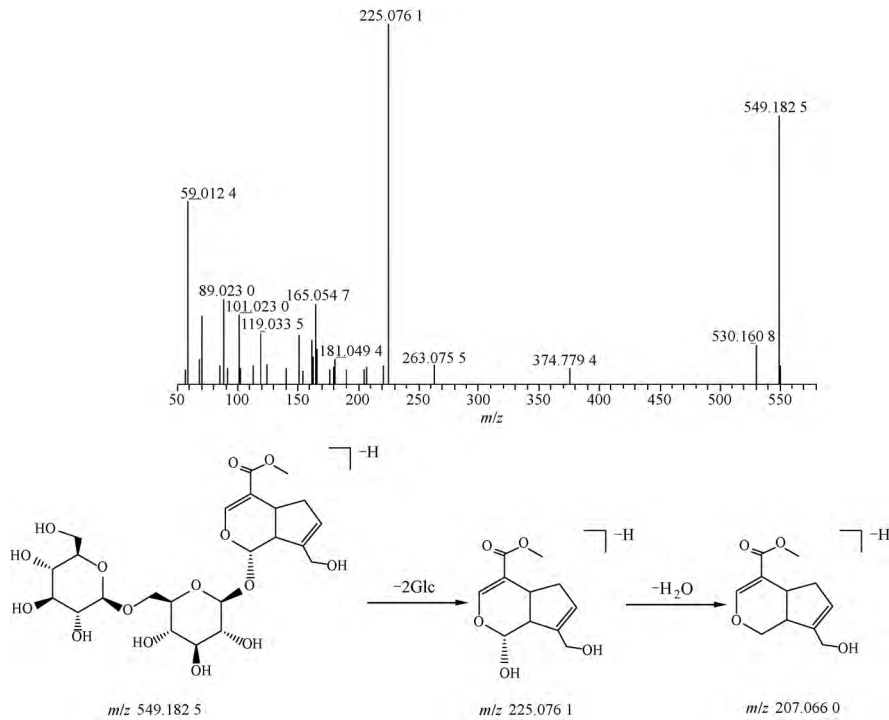
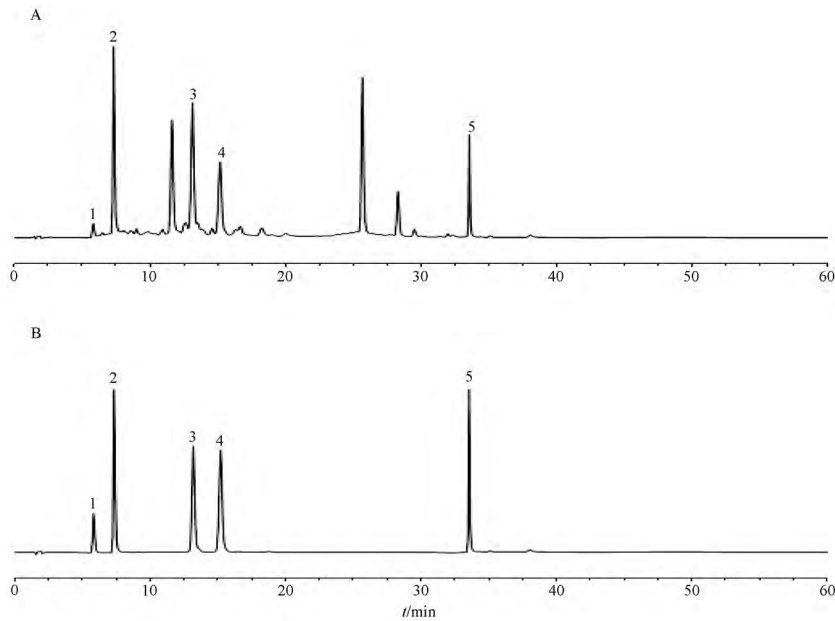


图 7 京尼平-1-*O*-β-*D*-龙胆双糖苷 MS/MS 图谱及其质谱裂解途径
Fig. 7 MS/MS spectrum and proposed mass fragmentation pathways of genipin-1-*O*-β-*D*-gentiobioside



1. 新绿原酸;2. 绿原酸;3. 连翘酯苷 B;4. 毛蕊花糖苷;5. 石吊兰素。
图 8 石吊兰样品溶液(A)和混合对照品溶液(B)的 HPLC 图
Fig. 8 HPLC diagram of sample solution of Lysionoti Herba (A) and mixed reference solution (B)

绿原酸、绿原酸、连翘酯苷 B、毛蕊花糖苷、石吊兰素的峰面积的 RSD 分别为 0.61%、1.8%、0.66%、0.27%、0.47%，表明该方法重复性良好。

3.2.1.5 稳定性试验 精密称取供试品(S8)0.5 g,

表 3 5 个成分的回归方程、相关系数及线性范围
Table 3 Regression equation, correlation coefficient and linear range of five components

化合物	线性方程	<i>r</i>	线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
新绿原酸	$y=0.5419x+0.0652$	1.000	3.22~102.90
绿原酸	$y=0.4821x+1.1524$	0.9999	12.84~410.82
连翘酯苷 B	$y=0.2094x+0.8030$	1.000	31.63~1012.01
毛蕊花糖苷	$y=0.3010x+0.6535$	1.000	25.00~800.11
石吊兰素	$y=0.7010x-0.4764$	0.9997	4.08~130.51

参照 2.2.2 项下方法制备供试品溶液,分别于 0、2、4、8、12、24 h 参照 2.2.3 项下色谱条件进样,记录峰面积。测定新绿原酸、绿原酸、连翘酯苷 B、毛蕊花糖苷、石吊兰素的峰面积的 RSD 分别为 0.76%、0.48%、0.13%、0.18%、0.35%,表明供试品溶液在 24 h 内稳定性良好。

3.2.1.6 加样回收率试验 精密称取已知含量的石吊兰供试品粉末约 0.25 g,共 9 份,分别加入 50%、100%、150%的对照品,参照 2.2.2 项下方法制

备供试品溶液,参照 2.2.3 项下色谱条件进样测定,记录峰面积,计算回收率。测得新绿原酸、绿原酸、连翘酯苷 B、毛蕊花糖苷、石吊兰素的平均加样回收率分别为 100.0%、99.65%、100.2%、97.53%、97.31%;峰面积的 RSD 分别为 1.5%、2.4%、2.1%、0.99%、0.95%,表明该方法准确性良好。

3.2.2 样品含量测定

分别精密称取表 1 项下各批次的石吊兰样品粉末 0.5 g,参照 2.2.2 项下方法制备供试品溶液,参照 2.2.3 项下色谱条件进样,记录峰面积,根据标准曲线计算含量,结果见表 4。25 批石吊兰药材中,上述 5 个成分的质量分数分别为新绿原酸 0.0007~0.4204 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,绿原酸 0.0841~13.1334 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,连翘酯苷 B 0.1375~48.2631 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,毛蕊花糖苷 0.1399~18.8918 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,石吊兰素 0.0161~4.7414 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,其中连翘酯苷 B 的平均含量最高,新绿原酸的平均含量最低。

表 4 25 批石吊兰样品中 5 个成分的含量($\bar{x}\pm s$, $n=2$)

Table 4 Determination results of 5 components in 25 batches of Lysionoti Herba($\bar{x}\pm s$, $n=2$)						$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
编号	新绿原酸	绿原酸	连翘酯苷 B	毛蕊花糖苷	石吊兰素	
S1	0.0502 $\pm$ 0.0001	1.0822 $\pm$ 0.0026	11.4847 $\pm$ 0.0335	3.1358 $\pm$ 0.0380	4.7414 $\pm$ 0	
S2	0.1019 $\pm$ 0.0003	1.3513 $\pm$ 0.0084	14.7372 $\pm$ 0.0501	1.8332 $\pm$ 0.0078	2.5903 $\pm$ 0.0002	
S3	0.0431 $\pm$ 0.0003	0.9690 $\pm$ 0.0043	23.4243 $\pm$ 0.0326	8.1322 $\pm$ 0.0394	2.3667 $\pm$ 0.0045	
S4	0.0808 $\pm$ 0.0001	1.0995 $\pm$ 0.0052	16.7808 $\pm$ 0.0060	4.1409 $\pm$ 0.0659	1.4741 $\pm$ 0.0142	
S5	0.1580 $\pm$ 0.0011	4.3522 $\pm$ 0.0525	35.2795 $\pm$ 0.0247	15.2659 $\pm$ 0.0346	2.1617 $\pm$ 0.0001	
S6	0.1056 $\pm$ 0.0022	4.6873 $\pm$ 0.0045	43.4012 $\pm$ 0.1937	12.1860 $\pm$ 0.0317	1.9484 $\pm$ 0.0037	
S7	0.1509 $\pm$ 0.0015	3.1349 $\pm$ 0.0241	26.2326 $\pm$ 0.0635	8.7385 $\pm$ 0.0211	2.2921 $\pm$ 0.0085	
S8	0.3910 $\pm$ 0.0010	5.4517 $\pm$ 0.0244	12.6589 $\pm$ 0.1342	7.1174 $\pm$ 0.0753	1.2310 $\pm$ 0.0001	
S9	0.0007 $\pm$ 0	0.0910 $\pm$ 0.0001	48.2631 $\pm$ 0.0104	11.7963 $\pm$ 0.0073	1.0093 $\pm$ 0.0058	
S10	0.0261 $\pm$ 0	0.4865 $\pm$ 0.0009	44.2256 $\pm$ 0.3720	9.9511 $\pm$ 0.0405	1.5014 $\pm$ 0.0018	
S11	0.0020 $\pm$ 0.0001	0.0841 $\pm$ 0.0069	31.4172 $\pm$ 0.0937	18.8918 $\pm$ 0.1533	2.1147 $\pm$ 0.0026	
S12	0.0051 $\pm$ 0.0003	0.1343 $\pm$ 0	13.0118 $\pm$ 0.0679	5.6929 $\pm$ 0.0279	1.6687 $\pm$ 0.0041	
S13	0.3225 $\pm$ 0.0059	6.6259 $\pm$ 0.1277	2.1136 $\pm$ 0.0825	1.7700 $\pm$ 0.0391	0.6452 $\pm$ 0.0471	
S14	0.3168 $\pm$ 0.0096	9.5912 $\pm$ 0.0129	1.4089 $\pm$ 0.0434	1.5666 $\pm$ 0.0198	0.2739 $\pm$ 0.0002	
S15	0.0635 $\pm$ 0.0009	1.7641 $\pm$ 0.0042	0.1992 $\pm$ 0.0118	0.7602 $\pm$ 0.0114	0.0161 $\pm$ 0.0004	
S16	0.2627 $\pm$ 0.0067	2.9357 $\pm$ 0.1046	1.8968 $\pm$ 0.0674	1.0470 $\pm$ 0.0543	0.1346 $\pm$ 0.0074	
S17	0.2575 $\pm$ 0.0036	7.6892 $\pm$ 0.0199	0.7380 $\pm$ 0.0499	0.8562 $\pm$ 0.0092	0.0566 $\pm$ 0.0003	
S18	0.4084 $\pm$ 0.0215	6.8051 $\pm$ 0.3925	1.3679 $\pm$ 0.1502	0.4180 $\pm$ 0.0204	0.1292 $\pm$ 0.0027	
S19	0.2283 $\pm$ 0.0001	6.1932 $\pm$ 0.0156	0.9947 $\pm$ 0.0359	0.5752 $\pm$ 0.0157	0.0670 $\pm$ 0.0002	
S20	0.2282 $\pm$ 0.0109	4.1474 $\pm$ 0.0147	0.1375 $\pm$ 0.0063	0.1399 $\pm$ 0.0006	0.6975 $\pm$ 0.0013	
S21	0.0365 $\pm$ 0.0001	0.4891 $\pm$ 0	2.7658 $\pm$ 0.0154	0.1456 $\pm$ 0.0019	1.2505 $\pm$ 0.0038	
S22	0.2863 $\pm$ 0.0043	2.6304 $\pm$ 0.0132	3.5281 $\pm$ 0.0027	0.2247 $\pm$ 0.0010	0.4802 $\pm$ 0.0014	
S23	0.0010 $\pm$ 0	0.4029 $\pm$ 0.0051	14.7237 $\pm$ 0.0274	4.9454 $\pm$ 0.0923	1.9462 $\pm$ 0.0169	
S24	0.4204 $\pm$ 0.0005	13.1334 $\pm$ 0.0235	7.1142 $\pm$ 0.0086	8.4867 $\pm$ 0.0511	1.4419 $\pm$ 0.0110	
S25	0.1405 $\pm$ 0.0006	3.0903 $\pm$ 0.0015	7.0786 $\pm$ 0.0542	7.8865 $\pm$ 0.0092	1.3501 $\pm$ 0.0017	
平均值	0.1635 $\pm$ 0.0029	3.5369 $\pm$ 0.0348	14.5994 $\pm$ 0.0655	5.4282 $\pm$ 0.0347	1.3436 $\pm$ 0.0056	

4 讨论与结论

为了能较好地提取石吊兰中的多种化学成分,

实验中分别考察了不同提取溶剂(水、50% 甲醇、75% 甲醇及甲醇)、不同提取方式(索氏提取法、加

热回流法和超声提取法)、不同超声提取时间(30、40、50 min)对药材提取的影响,结果发现 50% 甲醇超声提取 40 min 的色谱峰信息量最丰富,响应高且基线相对平稳,故选择 2.1.2 项下的实验方法。同时还考察了色谱条件,包括不同色谱柱[ACQUITY UPLC & BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)、Synergi™ Hydro-RP 100 Å (2.0 mm×100 mm, 2.5 μm)]、流动相比比例和检测波长等,最终采用色谱柱 Synergi™ Hydro-RP 100 Å (2.0 mm×100 mm, 2.5 μm) 进行梯度洗脱,检测波长为 330 nm。UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 技术具有分辨率高、质量精度高、定性和定量能力强等特点,可以在没有对照品的情况下对复杂的中药化学组分进行快速地分离、检测和结构鉴定^[41-42]。本研究也对质谱的条件进行优化,主要包括毛细管温度、喷雾电压、鞘气流速、辅助气流速、辅助气温度、碰撞能等,最终选择上述 2.1.4 项下的方法。

本研究首次采用 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 技术对石吊兰中化学成分进行分析,为进一步研究其药效物质基础、作用机制和临床应用开发提供了依据。由于中药含有化学成分较多,不同化合物在不同模式下响应不同,因此分别采用正、负离子模式进行扫描,通过结构信息互补,结合对照品、mzCloud 库、mzVault 库、ChemSpider 库及参考文献等相关数据资料,从石吊兰中推测鉴定出 84 个化合物,包括 27 个黄酮类、20 个苯乙醇苷类、5 个氨基酸类、18 个有机酸类、1 个生物碱类、6 个核苷类和 7 个其他类化合物。其中,黄酮类在正、负离子扫描模式下均有较好的响应,苯乙醇苷类、有机酸类在负离子扫描模式下有较好的响应,生物碱类、香豆素类化合物在正离子模式下有较强的响应,在负离子模式下则响应较弱。在鉴定出的各类化学成分中,苯乙醇苷类化合物因 β-葡萄糖母核、苯丙烯酰基和苯乙基上取代基团的差异性,造成石吊兰中苯乙醇苷类成分结构较为复杂、同分异构体众多、二级碎片信息高度相似,但市面上对照品稀缺,且质谱方面可供参考的文献较少,因而仅靠 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 技术对其同分异构体准确定性分析较为困难。课题组后期的工作将致力于对这些化合物进行分离鉴定,为后续的药理活性研究提供数据基础,为该药材质量评价指标的选择提供参考依据。

目前关于石吊兰的含量测定^[13-15],多集中在主

要成分石吊兰素含量测定方法的建立上,或以一类成分作为指标成分进行质量研究,不能较为全面地评价其质量。从上述质谱鉴定结果可知,黄酮类、苯乙醇苷类和有机酸类化合物在石吊兰所含成分中占比较大,为石吊兰的主要成分,可能是石吊兰发挥药效的物质基础。同时,研究发现黄酮类成分具有抗氧化、抗炎和抗肿瘤等多种生物活性^[43];苯乙醇苷类成分具有抗氧化、抗炎、抗病毒、抗菌、免疫调节等作用^[8,44];有机酸类成分具有抗氧化、抗菌、抗病毒、抗肿瘤、降血脂、降血糖和免疫调节等多方面的药理作用^[40],且从色谱图中看出这几类成分的主要代表成分新绿原酸、绿原酸、连翘酯苷 B、毛蕊花糖苷和石吊兰素峰面积较大,可作为石吊兰质量控制的重要指标成分。因此本研究基于成分鉴定的色谱条件对上述 5 个成分进行含量测定,分别进行了方法学验证实验,结果表明该方法线性关系好,系统适用性、稳定性、重复性、精密度和回收率都能满足定量分析的要求,能用于石吊兰中上述 5 个化学成分的含量测定。多产地多批次样品检测结果表明,不同批次间各成分的含量差异相对较大,可能由于不同产地、生长环境、气候条件、采收时间等因素影响植物中化合物的积累,具体原因还有待进一步研究。

综上,本研究采用 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 技术对石吊兰化学成分进行了系统、快速、全面的定性研究,所鉴定出的多种化合物可能是石吊兰发挥药效的物质基础,但仍需进行进一步的药效学验证;同时含量测定结果可为进一步完善该药材的质量标准提供实验依据。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 92.
- [2] 贵州省药品监督管理局. 贵州省中药材、民族药材质量标准(2003 年版)[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2003: 120.
- [3] 龙毅, 刘趣, 徐文芬, 等. 贵州民族药石吊兰不同种质资源药材的品质评价研究[J]. 种子, 2022, 41(2): 87.
- [4] 周坤, 谢家丽, 李勇军, 等. 石吊兰化学成分和药理作用的研究进展及其质量标志物预测[J]. 中国药房, 2021, 32(11): 1391.
- [5] 吴涯, 陈小秀, 徐文芬, 等. 石吊兰 HPLC 指纹图谱的建立[J]. 中成药, 2020, 42(7): 1943.
- [6] ZHANG J Y, YI P, XIONG Y, et al. A new acorane sesquiterpenes of *Lysionotus pauciflorus* Maxim. from Guizhou province, China [J]. Biochem System Ecol, 2020, 93: 104165.
- [7] LUO W, WEN Y Y, TU Y B, et al. A new flavonoid glycoside

- from *Lysionotus pauciflorus* [J]. Nat Prod Commun, 2016, 11(5): 621.
- [8] 胡峻, 齐梦蝶, 张权, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术分析石吊兰全草化学成分[J]. 中国现代中药, 2016, 18(5): 547.
- [9] 杨安慧. 石吊兰素通过 caspase-3 介导肝癌细胞凋亡的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- [10] ZHANG Y F, LIU Q M, LIU B, et al. Dihydromyricetin inhibited ovalbumin-induced mice allergic responses by suppressing the activation of mast cells [J]. Food Fun, 2019, 10(11): 7131.
- [11] 孟雪飞, 李延芳. 石吊兰不同极性提取物的止咳化痰作用研究[J]. 华西药理学杂志, 2018, 33(5): 504.
- [12] 苟体忠, 唐文华, 任永权, 等. 石吊兰总多酚体外抗氧化活性研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(5): 73.
- [13] 李燕, 张丽艳, 杨玉琴, 等. 黔产苗药石吊兰黄酮类成分含量比较研究[J]. 中国现代中药, 2011, 13(3): 11.
- [14] 周慧, 罗微, 李延芳. HPLC 同时测定不同产地石吊兰中的 4 种黄酮类成分[J]. 华西药理学杂志, 2021, 36(3): 361.
- [15] 张万涛, 郑露, 涂星. 湖北恩施土家族药物豆板还阳中 3 种成分含量测定研究[J]. 中国药业, 2021, 30(19): 69.
- [16] 张玉, 董文婷, 霍金海, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术的广地龙化学成分分析[J]. 中草药, 2017, 48(2): 252.
- [17] 刘香易, 曾锐, 杨长传, 等. 基于 UPLC-ESI-HRMSⁿ 技术的三草保肝汤化学成分分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(7): 141.
- [18] 王艺, 冯丽萍, 黄李璐, 等. UPLC-Q-Orbitrap HRMS 技术快速鉴定木芙蓉花化学成分[J]. 天然产物研究与开发, 2021, 33(12): 2042.
- [19] 隋振宇, 侯朋艺, 王波. 基于 UPLC-Q-Orbitrap 联用技术对玉竹中化学成分进行快速鉴定[J]. 中国药师, 2022, 25(4): 626.
- [20] SUN H Y, LIU M X, LIN Z T, et al. Comprehensive identification of 125 multifarious constituents in Shuang-huang-lian powder injection by HPLC-DAD-ESI-IT-TOF-MS [J]. J Pharm Biomed Anal, 2015, 115: 86.
- [21] 韩鑫龙, 成欣, 孙颖超, 等. 基于 UHPLC-Orbitrap-MS/MS 法分析青蒿鳖甲汤化学成分[J]. 中成药, 2021, 43(12): 3531.
- [22] 杨璐萌, 杨凌鉴, 贾璞, 等. 基于 HPLC-Q-TOF-MS/MS 的广枣果肉化学成分分析[J]. 第二军医大学学报, 2016, 37(2): 159.
- [23] 向青, 王小花, 林慧, 等. HPLC-DAD-Q-TOF-MS/MS 法的银黄颗粒主要成分定性研究与定量研究[J]. 中成药, 2015, 37(1): 105.
- [24] 韩德恩, 岳中胜, 李红伟, 等. 基于 UPLC-Q-Orbitrap HRMS 结合网络药理学研究地黄抗抑郁成分及其作用机制[J]. 中国中药杂志, 2022, 47(4): 1051.
- [25] 肖观林, 江洁怡, 胥爱丽, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 结合多元统计分析不同产地布渣叶化学成分的差异[J]. 湖南中医杂志, 2021, 37(12): 171.
- [26] 任晓蕾, 霍金海, 孙国东, 等. 短瓣金莲花化学成分的 UPLC-Q-TOF-MS 分析[J]. 中草药, 2015, 46(23): 3475.
- [27] 胡峻, 张权, 齐梦蝶, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术的川西吊石苣苔中化学成分分析[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(9): 1658.
- [28] 肖起明, 余茜茜, 俞鑫伟, 等. 基于 UPLC-Q-TOF/MS 的大鼠体内茵芋苷代谢特征分析[J]. 温州医科大学学报, 2022, 52(6): 478.
- [29] 张瑜, 杨健, 詹志来, 等. UPLC-MS/MS 测定不同产地吊石苣苔中苯乙醇苷类成分含量[J]. 中国现代中药, 2017, 19(4): 504.
- [30] 孙钰婧, 霍志鹏, 王玉, 等. 结肠炎奇效颗粒中化学成分的 UPLC-Q-TOF/MS^E 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(9): 157.
- [31] ZHANG H J, YAO W, CHEN Y Y, et al. Simultaneous determination of four major constituents of Semen Vaccariae using HPLC-DAD [J]. Nat Prod Commun, 2012, 7: 1185.
- [32] 骆宜, 张乐, 王卫华, 等. 高效液相色谱-离子阱-飞行时间质谱鉴定决明子化学成分[J]. 药物分析杂志, 2015, 35(8): 1408.
- [33] GREENHAM J, VASSILIADIS D D, HARBORNE J B, et al. A distinctive flavonoid chemistry for the anomalous genus *Biebersteinia* [J]. Phytochemistry, 2001, 56: 87.
- [34] LIU M C, YANG S J, JIN L H, et al. Chemical constituents of the ethyl acetate extract of *Belamcanda chinensis* (L.) DC roots and their antitumor activities [J]. Molecules, 2012, 17: 6156.
- [35] 杨放晴, 何丽英, 杨丹, 等. 不同陈化时间广陈皮中黄酮类成分的 UPLC-Q-Orbitrap HRMS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(12): 125.
- [36] YONG L, HILDEBERT W, RUDOLF B. Nevadensin glycosides from *Lysionotus pauciflorus* [J]. Phytochemistry, 1996, 42(4): 1203.
- [37] YONG L, HILDEBERT W, RUDOLF B. Phenylpropanoids and flavonoid glycosides from *Lysionotus pauciflorus* [J]. Phytochemistry, 1998, 48(2): 339.
- [38] 杨丽, 袁丰瑞, 曹岚, 等. 基于 UPLC-ESI-Q-TOF-MS/MS 技术快速鉴定柴石退热颗粒的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(17): 152.
- [39] LIANG C J, ZHANG X, DIAO X P, et al. Metabolism profiling of nevadensin *in vitro* and *in vivo* by UHPLC-Q-TOF-MS/MS [J]. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci, 2018, 1084: 69.
- [40] 席利莎, 木泰华, 孙红男. 绿原酸类物质的国内外研究进展[J]. 核农学报, 2014, 28(2): 292.
- [41] 曾彬, 刘红梅, 刘晓梅, 等. UPLC-Q-Exactive Orbitrap MS 技术在中药分析中的应用[J]. 中药材, 2020, 43(9): 2313.
- [42] 戴胜占, 崔议方, 徐静, 等. 草乌、川乌及附子中生物碱类成分的 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS/MS 对比分析[J]. 中国中药杂志, 2023, 48(1): 126.
- [43] 夏海梅, 周志宏, 刘因华, 等. 青刺尖中黄酮类成分调节脂代谢作用研究进展[J]. 云南中医中药杂志, 2020, 41(9): 87.
- [44] 聂承冬, 邓斌, 刘圆, 等. 连翘的苯乙醇苷类化学成分及其抗肿瘤活性研究[J]. 中国中药杂志, 2022, 47(24): 6641.

[责任编辑 张宁宁]