

UPLC-QTOF/MS 法鉴定蕨麻中化学成分

张凌云, 刘匡一

南昌市第一医院, 江西 南昌 330008

摘要: 目的 采用超高效液相色谱-质谱 (UPLC-QTOF/MS) 鉴定蕨麻中化学成分。方法 Acquity UPLC HSS T3 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm); 流动相: 0.05% 甲酸水溶液 - 乙腈, 梯度洗脱; 体积流量: 0.3 mL/min; 柱温: 40 °C; 进样体积: 2 μL。ESI 电喷雾离子源正负离子扫描, 二级 IDA 扫描模式下采集碎片数据。通过 Sciex OS 2.0 数据处理软件结合数据库、对照品、部分文献和天然产物裂解规律对蕨麻水提液中化学成分进行鉴定。结果 共鉴定出 53 种化学成分, 其中氨基酸类 10 个, 酚酸类 8 个, 萜酸类 4 个, 黄酮类 7 个, 季胺类生物碱 1 个, 其他类 23 个。以野鸦椿酸、鞣花酸为例进行碎片离子裂解推测。结论 该方法准确稳定, 适用于蕨麻中化学成分的鉴定, 为后续的质量控制和物质基础研究提供参考。

关键词: 蕨麻; 化学成分; 野鸦椿酸; 鞣花酸; UPLC-QTOF/MS

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-5515(2024)08-1995-06

DOI: 10.7501/j.issn.1674-5515.2024.08.008

Identification on chemical constituents in *Potentillae Radix* by UPLC-QTOF/MS

ZHANG Lingyun, LIU Kuangyi

Nanchang First Hospital, Nanchang 330008, China

Abstract: Objective To identify the chemical constituents in *Potentillae Radix* by UPLC-QTOF/MS. **Methods** The separation was carried out on Acquity UPLC HSS T3 column (100 mm × 2.1 mm, 1.8 μm) with the mobile phase of 0.05% formic acid - acetonitrile by gradient elution. The flow rate was 0.3 mL/min, column temperature was 40 °C, and the volume of sample injection was 2 μL. Electrospray ionization (ESI) was used. Positive and negative ion scanning of ESI electric spray ion source was used, and fragmented data were collected under the second level IDA scanning mode. Identification of chemical components in *Potentillae Radix* water extract were speculated using Sciex OS 2.0 data processing software combined with databases, reference substances, some literature, and natural product cleavage pathways. **Results** A total of 53 chemical constituents were identified, including 10 amino acids, 8 phenolic acids, 4 terpene acids, 7 flavonoids, 1 quaternary amine alkaloid, and 23 others. The fragmentation process of fragment ions was speculated taking gallic acid and tannic acid as example. **Conclusion** The method is accurate, stable, and suitable for identification of chemical constituents in *Potentillae Radix*, and provides reference for subsequent quality control and material basis research.

Key words: *Potentillae Radix*; chemical constituent; gallic acid; tannic acid; UPLC-QTOF/MS

蕨麻 *Potentilla anserina* L. 为蔷薇科类植物, 主要分布在西藏、青海、新疆、云南等地, 始载于《西藏常用中药材》, 被《青海高原药物图鉴》收录, 誉为“常用上药”^[1-2]。蕨麻是一种常见于高寒草甸的多年生草本植物, 是一种民间食品和藏药, 素有“人参果”之称^[2]。根据现有文献报道, 蕨麻根中含有大量的多糖、酚类化合物、三萜、鞣花酸苷和氨基酸。蕨麻具有多种生物活性, 如抗肿瘤、肝保护、免疫调节、抗炎、抗氧化效果, 并能够改善急性低氧缺氧引起的脑损伤, 因此, 在青海、西藏等

高海拔地区常使用进行高原缺氧症状的治疗^[2-4]。2021 年青海省卫生健康委员会公布了蕨麻食品开发的地方标准。本实验利用超高效液相色谱-质谱联用 (UPLC-QTOF/MS) 技术中 IDA 采集技术, 结合数据库和文献资料解析蕨麻中化学成分, 该方法准确稳定, 适用于蕨麻中化学成分的鉴定, 为后续的质量控制和物质基础研究提供参考。

1 材料与材料

ExionLC AD 超高效液相色谱系统 (美国 SCIEX); SCIEX X500R 四极杆飞行时间质谱仪 (美

收稿日期: 2024-05-17

基金项目: 江西省中医药管理局科技计划项目 (2023B1357)

作者简介: 张凌云, 女, 副主任药师, 从事医院药学研究。E-mail: zhangly_2023@163.com

国 SCIEX); 高速离心机 (上海安亭科学仪器厂); 涡旋混合器 (海门市其林贝尔仪器制造有限公司); 分析天平 (梅特勒-托利多仪器有限公司); 恒温氮气吹干仪 (青岛海科仪器有限公司)。

咖啡酸 (批号 110885-200102; 质量分数 $\geq 98\%$)、槲皮素 (批号 100081-200907; 质量分数 $\geq 99.1\%$) 均购于中国食品药品检定研究院; 山柰酚-3-*O*-芸香糖苷 (批号 B21133, 质量分数 $\geq 98.0\%$) 购于上海源叶生物科技有限公司。甲醇、乙腈 (色谱级、Thermo Fisher 公司), 甲酸 (质谱级、美国 Sigma 公司)。屈臣氏蒸馏水。蕨麻购于南昌豆蔻生物科技有限公司, 批号 20231015, 产地西藏, 经江西中医药大学宋永贵副教授确认为蕨麻 *Potentilla anserina* L.。

2 方法与结果

2.1 药液样品的制备

取 200 g 蕨麻药材, 10 倍体积纯水加热回流提取 2 h, 制备水提物浸膏。吸取 1 mL 浸膏液, 50% 甲醇 10 mL 超声溶解 30 min, 16 000 r/min 离心 10 min, 取上清液, 即得。置 4 °C 冷藏保存。

2.2 对照品溶液的制备

取咖啡酸、槲皮素、山柰酚-3-*O*-芸香糖苷对照品各适量, 80% 乙腈稀释, 配制终质量浓度均为 1 mg/mL 对照品溶液, 4 °C 冷藏保存。

2.3 色谱条件

Acquity UPLC HSS T3 色谱柱 (100 mm \times 2.1 mm, 1.8 μ m); 流动相: 0.05% 甲酸水溶液 (A) - 乙腈 (B), 梯度洗脱 (0~1 min, 维持 5% B; 1~10 min, 5%~15% B; 10~35 min, 15%~65% B; 35~42 min, 65%~95% B; 42~45 min, 维持 95% B; 45~45.1 min, 95%~5% B, 45.1~50 min, 维持 5% B); 体积流量: 0.3 mL/min; 柱温: 40 °C; 进样体积: 2 μ L。

2.4 质谱条件

ESI 电喷雾离子源正负离子扫描, 喷雾电压 +5 500 V/-4 500 V。Gas 1/Gas 2 55 psi (1 psi=6 895 Pa); Cur Gas 35 psi; 一级 TOF MS 扫描范围 m/z 100~1 500, DP 65 V。二级 IDA 扫描模式下采集碎片数据, CE ± 40 V, MS/MS 范围 m/z 50~1 500。采样全程 DBS (动态背景扣除) 模式下运行。

2.5 数据处理

通过 Sciex OS 2.0 数据处理软件结合数据库、对照品、部分文献和天然产物裂解规律, 在 Mass Error < 5 鉴定样品中主要化学成分。

2.6 结果分析

色谱图见图 1, 共鉴定出 53 种化学成分, 其中氨基酸类 10 个、酚酸类 8 个、萜酸类 4 个、黄酮类 7 个、季胺类生物碱 1 个, 其他类 23 个, 见表 1。

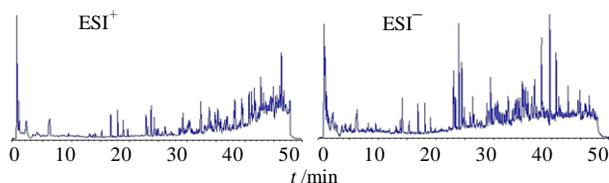


图 1 正、负离子模式下蕨麻的总离子流图

Fig. 1 Total ion flow chromatograms of *Potentillae Radix* under positive and negative ion modes

2.7 氨基酸、核苷类化合物结构解析鉴定

蕨麻中含有大量氨基酸、核苷类物质, 从化合物峰面积响应来看, 氨基酸类物质以人体必需氨基酸 *L*-异亮氨酸、*L*-苯丙氨酸为主, 核苷类化合物以腺苷为首。以 *L*-异亮氨酸为例, $t_R=1.57$ min 存在 m/z 132.101 6 $[M+H]^+$ 的一级信号强度, 二级碎片中 m/z 86.096 2 为 $[M-HCOOH+H]^+$ 碎片离子, m/z 69.069 7 为 $[M-HCOOH-NH_3+H]^+$ 碎片离子。 $t_R=2.36$ min 存在 m/z 286.104 2 $[M+H]^+$ 腺苷的一级分子离子峰, N-糖苷键断裂脱去 1 个分子核糖所得 m/z 136.062 6 $[M-C_5H_{10}O_4+H]^+$, 再脱去 1 个分子 NH_3 , 得二级碎片 m/z 119.035 2

2.8 酚苷类化合物结构解析鉴定

鉴定结果中酚苷类化合物为根皮苷, 正离子模式下, $t_R=10.83$ min 出现一级母离子 m/z 437.143 8 的 $[M+H]^+$ 峰, 脱去 1 个分子糖基 m/z 275.088 7 的 $[M-C_6H_{11}O_5+H]^+$ 的二级碎片离子, 以及 m/z 437.143 8 经脱去 1 个分子糖基后, CO 双键发生 α 裂解反应断裂产生 m/z 127.039 6 的 $[M-C_6H_{11}O_5-C_9H_7O_2+H]^+$ 碎片离子^[5]。

2.9 萜酸类化合物结构解析鉴定

54 种化合物中共鉴定出 4 种萜酸类成分, 分别是 $t_R=23.93$ 、26.35、39.71、40.82 min 的野鸦椿酸、三羟基齐墩果酸、齐墩果酸、熊果酸。齐墩果酸、熊果酸断键方式较简单, 以脱羧基、脱水分子为主; 野鸦椿酸在抗氧化、抗炎方面具有显著活性^[1], 其裂解方式存在催化脱氢等特殊过程, 因此以野鸦椿酸为例进行碎片离子裂解推测。在负离子模式下, $t_R=23.93$ min 出现 m/z 487.343 6 的 $[M-H]^-$ 分子离子峰, 一级母离子脱 1 个分子水后得 m/z 469.332 1 的二级碎片离子, 推测 m/z 467.317 3 为羧基阴离子

表1 正、负离子模式下蕨麻中主要化学成分

Table 1 Main chemical constituents in *Potentilla Radix* under positive and negative ion modes

峰号	t_R /min	化合物	分类	分子式	加和方式	母离子 m/z	碎片离子 m/z	偏差
1	0.64	L-精氨酸	氨基酸类	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	[M+H] ⁺	175.119 7	116.070 8,70.065 8,60.056 1	3.8
2	0.66	D-果糖	糖类	C ₆ H ₁₂ O ₆	[M-H] ⁻	179.056 3	71.014 4,59.014 2	1.3
3	0.66	L-脯氨酸	氨基酸类	C ₅ H ₉ NO ₂	[M+H] ⁺	116.070 5	70.063 5,68.049 5	1.3
4	0.66	L-苹果酸	氨基酸类	C ₄ H ₆ O ₅	[M-H] ⁻	133.014 3	115.004 2,72.993 3	1.3
5	0.68	2-甲基丙氨酸	氨基酸类	C ₄ H ₉ NO ₂	[M+H] ⁺	104.070 5	60.082 5,58.066 4	-4.3
6	1.05	N-乙酰-L-赖氨酸	氨基酸类	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₃	[M+H] ⁺	189.123 0	130.049 5,84.044 4	-1.9
7	1.06	胞嘧啶	嘧啶类	C ₄ H ₅ N ₃ O	[M+H] ⁺	112.050 5	95.028 2,70.066 7	-1.0
8	1.19	次黄嘌呤	嘌呤类	C ₅ H ₄ N ₄ O	[M+H] ⁺	137.045 5	119.035 5,110.036 9,94.042 4	-1.7
9	1.24	环磷酸腺苷	核苷类	C ₁₀ H ₁₂ N ₅ O ₆ P	[M+H] ⁺	330.059 4	167.070 4,136.062 0	-3.9
10	1.31	维生素 B6	醇胺类	C ₈ H ₁₁ NO ₃	[M+H] ⁺	170.080 9	134.058 8,124.075 0,106.067 4	-0.7
11	1.39	腺嘌呤	嘌呤类	C ₅ H ₅ N ₅	[M+H] ⁺	136.061 7	91.054 2,77.038 1,65.041 1	0.8
12	1.41	DL-高脯氨酸	氨基酸类	C ₆ H ₁₁ NO ₂	[M+H] ⁺	130.086 6	84.044 9,56.049 6	0.8
13	1.42	尿苷	核苷类	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₆	[M+H] ⁺	245.076 4	113.034 4,96.008 0,70.029 0	3.2
14	1.55	L-酪氨酸	氨基酸类	C ₉ H ₁₁ NO ₃	[M+H] ⁺	182.081 1	136.074 4,119.049 2,91.053 6	-2.1
15	1.57	L-异亮氨酸	氨基酸类	C ₆ H ₁₃ NO ₂	[M+H] ⁺	132.101 6	86.096 4,69.070 0,57.058 1	5.1
16	1.65	环庚三烯酚酮	酮类	C ₇ H ₆ O ₂	[M+H] ⁺	123.043 6	79.054 7,77.040 6	-4.3
17	1.82	腺苷	核苷类	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄	[M+H] ⁺	268.104 2	136.061 6,119.035 3	-2.5
18	2.11	甜菜碱	生物碱类	C ₅ H ₁₁ NO ₂	[M+H] ⁺	118.086 2	59.073 2,58.065 8	-1.6
19	2.33	鸟苷	核苷类	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₅	[M+H] ⁺	284.098 8	152.056 6,135.030 2,110.034 9	-0.4
20	2.63	鸟嘌呤	嘌呤类	C ₅ H ₅ N ₅ O	[M+H] ⁺	152.056 8	135.030 2,110.034 0,82.038 6	-1.0
21	2.69	没食子酸	酚酸类	C ₇ H ₆ O ₅	[M-H] ⁻	169.014 3	125.025 1,81.034 9	-0.6
22	2.82	原儿茶酸	酚酸类	C ₇ H ₆ O ₄	[M-H] ⁻	153.019 3	108.023 4,62.982 2	-0.1
23	3.11	儿茶素	酚类	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	[M+H] ⁺	291.087 7	147.043 7,139.039 1,123.042 9	2.5
24	3.54	L-苯丙氨酸	氨基酸类	C ₉ H ₁₁ NO ₂	[M+H] ⁺	166.086 3	120.080 9,103.054 1,91.053 9	-4.2
25	4.89	香草酸	酚酸类	C ₈ H ₈ O ₄	[M-H] ⁻	167.034 9	152.013 9,108.021 5,68.996 0	-0.7
26	5.01	N-乙酰-D-半乳糖胺	糖类	C ₉ H ₁₇ NO ₅	[M-H] ⁻	218.103 5	146.080 7,99.045 3,88.040 8	0.5
27	6.33	吡啶	吡啶类	C ₈ H ₇ N	[M+H] ⁺	118.064 6	91.054 7,65.039 2,58.066 0	0.7
28	6.79	L-色氨酸	氨基酸类	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	[M+H] ⁺	205.097 3	188.070 4,146.060 5,118.065 4	0.7
29	7.16	5-脱氧-5-甲硫腺苷	核苷类	C ₁₁ H ₁₅ N ₅ O ₃ S	[M+H] ⁺	298.096 4	136.061 1,119.035 1	-2.1
30	8.34	咖啡酸 [#]	酚酸类	C ₉ H ₈ O ₄	[M-H] ⁻	179.035 1	135.045 1,134.037 4,89.039 0	0.5
31	10.21	丁香苷	醇苷类	C ₁₇ H ₂₄ O ₉	[M+FA-H] ⁻	417.139 9	209.082 0,164.060 4,161.023 4	-0.8
32	10.83	根皮苷	酚苷类	C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀	[M+H] ⁺	437.143 8	275.088 7,127.039 6	2.6
33	11.43	大蒜吡喃酮	酮类	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	[M-H] ⁻	225.113 2	160.927 2,59.013 9	-0.2
34	13.12	3-吡啶丙烯酸	有机酸类	C ₁₁ H ₉ NO ₂	[M+H] ⁺	188.071 1	118.064 9,91.054 0	-1.5
35	13.12	肌苷	核苷类	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₅	[M+H] ⁺	269.088 9	136.031 2,109.021 1	-0.9
36	13.15	山柰酚-3-O-芸香糖苷 [#]	黄酮类	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	[M+H] ⁺	595.166 0	433.113 5,287.055 4	0.4
37	13.82	槲皮素-3-O- α -L-阿拉伯糖苷	黄酮类	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	[M-H] ⁻	433.076 8	301.034 5,178.993 7,151.022 3	-1.8
38	14.16	鞣花酸	酚酸类	C ₁₄ H ₆ O ₈	[M-H] ⁻	301.001 3	283.997 4,257.009 7,245.009 8	2.1

表 1 (续)

峰号	t_R /min	化合物	分类	分子式	加和方式	母离子 m/z	碎片离子 m/z	偏差
39	14.18	反式阿魏酸	有机酸类	$C_{10}H_{10}O_4$	$[M-H]^-$	193.050 4	178.025 8, 134.037 6	-1.2
40	14.99	异鼠李素-3- <i>O</i> -葡萄糖苷	黄酮类	$C_{22}H_{22}O_{12}$	$[M-H]^-$	477.102 0	315.058 1, 300.034 9, 271.029 0	-3.8
41	15.37	3-甲基鞣花酸	酚酸类	$C_{15}H_8O_8$	$[M+H]^+$	317.030 5	227.035 6, 160.991 5, 111.116 2	-0.8
42	16.96	槲皮素 [#]	黄酮类	$C_{15}H_{10}O_7$	$[M-H]^-$	301.035 0	273.039 6, 151.003 9	-1.0
43	18.12	3,4'- <i>O</i> -二甲基鞣花酸	酚酸类	$C_{16}H_{10}O_8$	$[M-H]^-$	329.029 7	298.983 3, 285.002 9	-1.7
44	19.25	7-羟基香豆素	黄酮类	$C_9H_6O_3$	$[M-H]^-$	161.024 2	133.029 5, 77.039 8	-0.5
45	19.89	3,3',4'- <i>O</i> -三甲基鞣花酸	酚酸类	$C_{17}H_{12}O_8$	$[M-H]^-$	343.045 4	328.023 1, 312.999 1, 297.975 2	-1.7
46	21.32	对羟基苯甲酸	有机酸类	$C_7H_6O_3$	$[M-H]^-$	137.024 3	93.034 7, 65.039 7	-1.2
47	23.07	芹菜素-7- <i>O</i> - β -D-葡萄糖醛酸苷	黄酮类	$C_{21}H_{18}O_{11}$	$[M+H]^+$	447.092 4	271.060 4, 153.019 5	0.4
48	23.93	野鸦椿酸	萜酸类	$C_{30}H_{48}O_5$	$[M-H]^-$	487.343 6	467.316 7, 425.334 1, 407.332 9	1.5
49	24.48	癸二酸	有机酸类	$C_{10}H_{18}O_4$	$[M-H]^-$	201.112 9	183.101 9, 139.112 4	-1.4
50	26.35	三羟基齐墩果酸	萜酸类	$C_{30}H_{48}O_6$	$[M-H]^-$	503.336 3	427.321 8, 425.306 3	1.2
51	38.28	熊果苷	醇苷类	$C_{12}H_{16}O_7$	$[M+H]^+$	273.096 7	226.077 8, 110.975 8	-0.7
52	39.71	齐墩果酸	萜酸类	$C_{30}H_{48}O_3$	$[M-H]^-$	455.354 3	299.010 2	-0.7
53	40.82	熊果酸	萜酸类	$C_{30}H_{48}O_3$	$[M-H]^-$	455.353 0	391.290 7, 290.986 9	-0.1

#对照品验证。

standard reference substance verification.

催化烯丙位脱氢反应所得，由于烯丙位氢的活泼性，同时由于羧酸根离子的催化作用，促进脱氢反应^[6]。 m/z 441.337 2 是母离子脱去 1 个分子羧基后的最终产物 $[M-HCOOH-H]^-$ ， m/z 423.327 2 为 m/z 441.337 2 再脱去 1 个分子水的碎片离子，二级质谱图、裂解途径见图 2。

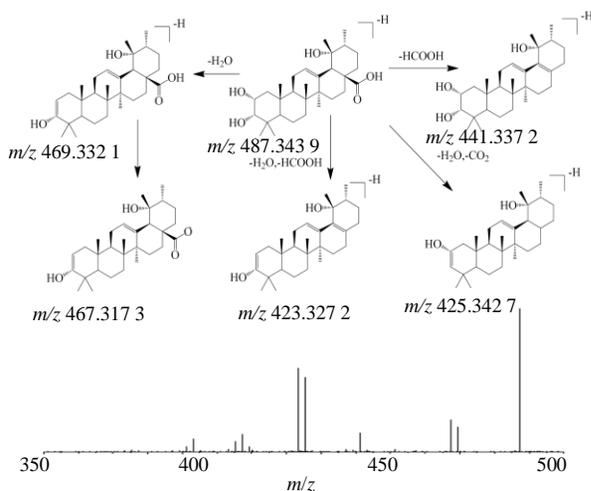


图 2 野鸦椿酸的二级质谱图和裂解规律

Fig. 2 MS/MS spectrum of euscaphic acid and possible cleavage pathways

2.10 酚酸类化合物结构解析鉴定

酚酸类化合物是蕨麻中重要组成部分，实验结果中主要为原儿茶酸、咖啡酸、鞣花酸类成分居多，其中鞣花酸类成分响应强度最大，并同时存在 3,4'-*O*-二甲基鞣花酸、3,3',4'-*O*-三甲基鞣花酸^[7-8]。

$t_R=8.34$ min 存在 m/z 179.035 1 的 $[M-H]^-$ 一级母离子峰、 m/z 135.045 1 的二级碎片离子，结合天然产物裂解规律和对照品信息确证该化合物为咖啡酸， m/z 135.045 1 二级碎片为 $[M-CO-H]^-$ 的裂解产物。

咖啡酸和儿茶酚酸类化合物裂解方式报道较多，规律较明显，鞣花酸类成分作为蕨麻中重要酚酸类有效物质^[1-2]，因此本实验对其裂解方式进行说明。 $t_R=18.12$ 、19.89 min 存在 m/z 329.029 7 $[M-H]^-$ 、 m/z 343.045 4 $[M-H]^-$ 一级母离子峰，两个成分分别脱去 2 个分子甲基后产生二级 m/z 298.983 3 $[M-2CH_3-H]^-$ 、 m/z 312.999 1 $[M-2CH_3]^-$ 碎片离子，同时 $t_R=18.12$ min 二级碎片 m/z 285.002 9 为 $[M-CO_2-H]^-$ ， $t_R=19.89$ min 二级碎片 m/z 297.975 2 为 $[M-3CH_3-H]^-$ 的碎片离子，推测该两个化合物为 3,4'-*O*-二甲基鞣花酸、3,3',4'-*O*-三甲基鞣花酸。

m/z 300.999 8 在 $t_R=14.15$ min 存在最大一级信号强度, 碰撞能量给予, 产生 m/z 283.997 5、245.009 7、229.015 2 的 MS/MS 碎片离子, 结合天然产物裂解规律, m/z 283.997 5 为脱去 1 个分子水所得, m/z 245.009 7 为 $[M-2CO-H]^-$ 碎片离子, 结合化合物信息推测该化合物为鞣花酸, 二级质谱图和裂解途径见图 3。

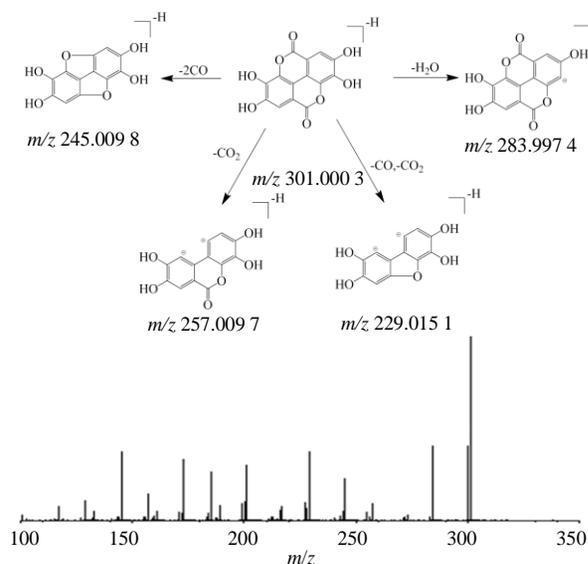


图 3 鞣花酸的二级质谱图和裂解规律

Fig. 3 MS/MS spectrum of ellagic acid and possible cleavage pathways

2.11 黄酮类化合物结构解析鉴定

本实验共鉴定出 7 种黄酮类成分, 通过对照品确证了负离子模式下 $t_R=16.96$ min 的槲皮素, m/z 273.039 6 为 $[M-CO-H]^-$, m/z 151.003 9 为 RDA 裂解的最终产物^[8]。

$t_R=14.99$ min 存在 m/z 477.102 0 的 $[M-H]^-$ 一级母离子峰, m/z 315.058 1 为掉糖的碎片 $[M-C_6H_{11}O_5-H]^-$, m/z 300.034 9 为 $[M-C_6H_{11}O_5-CH_3-H]^-$ 的碎片离子, 综合一级、二级碎片离子信息推测该化合物为异鼠李素-3-*O*-葡萄糖苷^[9]。

$t_R=19.25$ min 存在 m/z 161.023 2 的 $[M-H]^-$ 一级分子离子峰, 相对应的二级碎片分别为 m/z 133.029 5、117.033 6, 结合香豆素类天然产物裂解规律, 含 O 原子和相邻 CO 双键闭合环易发生断键重排反应, 推测 m/z 133.029 5 为 $[M-CO-H]^-$ 的碎片离子, m/z 177.033 6 为 $[M-CO_2-H]^-$ 的碎片离子, 综合一、二级碎片离子信息推测该化合物为 7-羟基香豆素^[10]。

天然产物中, 黄酮类化合物多数以糖苷类结合存在, 因此, 对应的二级碎片离子除了特征性的 RDA 裂解反应外, 还会出现失去 1 个分子糖基的碎片离子峰。以 $t_R=23.07$ min 的芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷^[11]为例, m/z 447.092 4 为 $[M+H]^+$ 的母离子特征离子峰, 二级 m/z 271.060 4、153.019 5 分别为母离子脱去 1 个分子糖基和母核发生 RDA 裂解反应所得。

3 讨论

本实验采用 UPLC-QTOF/MS 分析技术对蕨麻水提物中化学成分进行鉴定分析, 与阎莹莹等^[12]研究结果不同的是, 前者鉴定出 27 个化合物, 黄酮类化合物 21 个、三萜类化合物 6 个; 本实验结果共鉴定出 53 种主要化学成分, 其中氨基酸类 10 个, 酚酸类 8 个, 萜酸类 4 个, 黄酮类 7 个, 季胺类生物碱 1 个, 其他类 23 个, 考虑结果不同可能为蕨麻类种属、生长环境不同所致, 文献报道中鉴定较多为黄酮苷类的同分异构体, 本实验则鉴定出较多具有显著抗氧化作用的酚酸类化合物, 两者实验鉴定结果可结合, 进一步丰富蕨麻药材中成分的基础信息, 为其后续抗氧化、抗炎等研究提供物质基础。

有文献研究表明, 鞣花酸类化合物可显著提高机体血浆中血红蛋白的浓度, 并能刺激和增加机体中肝脏、脑部、肾脏的超氧化物歧化酶 (SOD)、过氧化氢酶 (CAT) 和谷胱甘肽过氧化物酶 (GSH-Px) 活性, 提升抗氧化能力, 增强免疫力^[13]。黄酮类化合物为传统中药中较多的一类成分, 现代药理学表明, 黄酮类成分在调节免疫力、增强机体抗氧化能力具有显著效果^[14]。槲皮素、芹菜素、山柰酚等黄酮成分能增强内皮衍生一氧化氮的生物利用度, 达到扩充血管、增加血流量的效果, 同时能改善脑部神经信号的传递效率, 协同对抗缺氧环境中脑缺血的症状^[15]。咖啡酸为抗炎、抗氧化较强的化合物, 长期的临床用药经验表明, 定期适量服用咖啡酸类物质可显著提高自身免疫力^[16-17]。结合现有文献报道表明蕨麻作为青海、西藏“常用上药”, 藏族人民用其对抗高海拔缺氧、增强自身免疫力的说法是具有科学依据的。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 冯丽娟, 王兴亮, 王虎林, 等. 藏药蕨麻的化学成分及其药理作用研究进展 [J]. 甘肃科技纵横, 2019, 48(11): 7-9.

- [2] 黄亚红, 罗慧英. 藏药蕨麻的药理作用研究进展 [J]. 甘肃中医学院学报, 2014, 31(6): 80-83.
- [3] 张新全, 赵艳玲, 山丽梅, 等. 蕨麻素对化学性肝损伤保护作用机制的研究 [J]. 解放军药学学报, 2004, 20(4): 3.
- [4] Luan G, Yang M, Nan X, *et al.* Optimization and comparative study of different extraction methods of sixteen fatty acids of *Potentilla anserina* L. from twelve different producing areas of the Qinghai-Tibetan Plateau [J]. *Molecules*, 2022, 27(17): 5443.
- [5] 刘芳, 郭丝影, 柴士伟, 等. 肾康注射液化学成分的分析 [J]. 现代药物与临床, 2017, 32(6): 975-977.
- [6] 王永丽, 黄广建, 刘从进, 等. UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 分析黄连解毒汤的化学成分及大鼠组织分布 [J]. 中草药, 2022, 53(22): 6985-7000.
- [7] 许维桐, 霍志鹏, 雷磊, 等. HPLC-IT-TOF/MS 分析地榆水煎液的化学成分群 [J]. 中草药, 2018, 49(6): 1277-1288.
- [8] 吴嘉, 张在其, 余黄合, 等. 委陵菜属植物的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2022, 47(6): 1509-1538.
- [9] Dram D, Zhao C Z, Ma Q G, *et al.* Acute toxicity of *Potentilla anserina* L. extract in mice [J]. *Z Naturforsch C J Biosci*, 2020, 75(5/6): 129-134.
- [10] 张志红. 蔷薇科根类药材翻白草、蛇莓、蕨麻化学成分及药理作用研究进展 [J]. 亚太传统医药, 2017, 13(10): 46-47.
- [11] 刘匡一, 熊国营, 苏丹. 小绿叶止咳糖浆主要化合物鉴定及药物移行成分分析 [J]. 中成药, 2022, 44(5): 1385-1392.
- [12] 阎莹莹, 张陈, 张文会. 藏药蕨麻的化学成分 UHPLC-Q-TOF/MS 分析 [J]. 西藏农业科技, 2023, 45(2): 62-65.
- [13] Yonar S M. Growth performance, haematological changes, immune response, antioxidant activity and disease resistance in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fed diet supplemented with ellagic acid [J]. *Fish Shellfish Immunol*, 2019, 95: 391-398.
- [14] Machha A, Achike F I, Mustafa A M, *et al.* Quercetin, a flavonoid antioxidant, modulates endothelium-derived nitric oxide bioavailability in diabetic rat aortas [J]. *Nitric Oxide*, 2007, 16(4): 442-447.
- [15] Cta B, Xin L A, Yu C A, *et al.* Investigation of the anti-inflammatory and antioxidant activities of luteolin, kaempferol, apigenin and quercetin [J]. *S Afr J Bot*, 2021, 137: 257-264.
- [16] 范金波, 蔡茜彤, 冯叙桥, 等. 咖啡酸体外抗氧化活性的研究 [J]. 中国食品学报, 2015, 15(3): 65-73.
- [17] 刘梅, 夏鑫华, 张志敏, 等. 丹参素、原儿茶醛、咖啡酸和丹酚酸 B 体外抗氧化活性比较研究 [J]. 中药材, 2009, 32(2): 265-267.

[责任编辑 解学星]