

短瓣金莲花化学成分的 UPLC-Q-TOF-MS 分析

任晓蕾¹, 霍金海¹, 孙国东¹, 魏文峰¹, 王伟明^{1,2*}

1. 黑龙江省中医药科学院 中药研究所, 黑龙江 哈尔滨 150036

2. 黑龙江省林下经济资源研发与利用协同创新中心, 黑龙江 哈尔滨 150040

摘要: **目的** 应用超高效液相色谱仪联用四级杆串联飞行时间质谱仪 (UPLC-Q-TOF-MS) 在正负离子模式下分离分析短瓣金莲花药材甲醇提取物成分。**方法** 采用 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm), 以 0.1% 甲酸水 (A)-0.1% 甲酸甲醇 (B) 溶液为流动相, 梯度洗脱 0~5 min, 95%~60% A; 5~13 min, 60%~45% A; 13~20 min, 45%~0% A; 20.1~25 min, 95% A; 体积流量 0.3 mL/min, 进样量 2 μL。通过正、负离子质谱信息及元素组成, 与相关文献数据对照, 分析化合物信息。**结果** 结合 UPLC-Q-TOF-MS 提供的化合物准确相对分子质量, 鉴定短瓣金莲花提取物中 14 个化合物, 分别为藜芦酸、香草酸、荭草苷、荭草素-2"-O-β-L-半乳糖苷、荭草素-2"-O-β-D-吡喃木糖苷、槲皮素、金丝桃苷、牡荆苷、芹菜素、木犀草素、刺槐素-7-O-新橙皮糖苷、刺槐素、柳穿鱼黄素、鼠尾草素。**结论** 该法为短瓣金莲花饮片的质量控制、后期临床应用提供技术支持, 并为阐明其药效物质基础提供参考。

关键词: 短瓣金莲花; 化学成分; UPLC-Q-TOF-MS; 黄酮; 藜芦酸; 香草酸; 荭草苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2015)23-3475-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.23.006

Analysis on chemical constituents from flowers of *Trollius ledebouri* by UPLC-Q-TOF-MS

REN Xiao-lei¹, HUO Jin-hai¹, SUN Guo-dong¹, WEI Wen-feng¹, WANG Wei-ming^{1,2}

1. Institute of Chinese Materia Medica, Heilongjiang Academy of Traditional Chinese Medicine, Harbin 150036, China

2. Center of Forest Resources Research and Development of Heilongjiang, Harbin 150040, China

Abstract: Objective The chemical constituents in the methanol extract from the flowers of *Trollius ledebouri* were rapidly identified using UPLC-Q-TOF-MS in positive and negative ion modes. **Methods** The analysis was performed on an ACQUITY UPLC BEH C₁₈ reverse phase column (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm). The mobile phase consisted of methanol and 0.1% formic acid was used for gradient elution, 0—5 min, 95%—60% A; 5—13 min, 60%—45% A; 13—20 min, 45%—0% A; 20.1—25 min, 95% A. The flow rate was 0.3 mL/min, the injection volume was 2 μL. The information of the compounds was analyzed by the positive and negative ion mass spectra and elements composition. **Results** The results indicated that 14 compounds in the extract from the flowers of *T. ledebouri* had been identified by direct comparison in both positive and negative ion mass data, they were vevatric acid, vanillic acid, orietin, orietin-2"-O-β-L-galactopyranoside, orietin-2"-O-β-D-xylopyranoside, quercetin, hyperoside, vitexin, apigenin, luteolin, acacetin-7- O-neohesperidoside, acacetin, pectolinarigenin, and salvigenin. **Conclusion** UPLC-Q-TOF-MS could be used to analyze the constituents in the extract from flowers of *T. ledebouri* and to provide the protection for the quality control of the pieces as well as the stability and efficacy in the late stage clinical application, and to provide a reference for clarifying the material basis of its efficacy. **Key words:** flowers of *Trollius ledebouri*; chemical constituents; UPLC-Q-TOF-MS; flavone; vevatric acid; vanillic acid; orietin

短瓣金莲花 *Trollius ledebouri* Reichb. 为毛茛科 (Ranunculaceae) 金莲花属 *Trollius* L. 植物的干燥花, 属野生的多年生草本植物, 主要分布于黑龙江及内蒙古东北部等地区^[1-3]。现代研究表明, 金莲花

属植物主要含有黄酮类、挥发油、生物碱、鞣质、黄色素及有机酸等化学成分, 具有抗菌、抗病毒、抗氧化及抗癌等活性, 其中黄酮及有机酸为其主要有效成分^[4-6]。

收稿日期: 2015-06-23

作者简介: 任晓蕾 (1983—), 女, 硕士, 助理研究员, 主要从事中药制剂分析研究。Tel: (0451)55665478 E-mail: paopao-009@163.com

*通信作者 王伟明 Tel: (0451)55665478 E-mail: zyyjy@163.com

目前针对短瓣金莲花的化学成分研究仅见于植化分离,随着药理作用的深入研究,其化学成分的全面快速鉴定成为亟待解决的问题。液质联用技术在化学成分研究中的应用已显优势,是中药物质基础研究的有力手段,超高效液相联用四级杆串联飞行时间质谱仪(UPLC-Q-TOF-MS)具有高分辨率、高灵敏度、高选择性、用时短、扫描范围广等特点,是一种在定性分析中具有独特优势的液质联用仪^[7-8]。本实验采用UPLC-Q-TOF-MS技术对短瓣金莲花药材提取物中化学成分进行分析,根据化学成分的质谱信息及与对照品、相关文献数据对比,鉴定其醇提物中14个化合物,为其饮片的质量控制提供快速鉴定方法,并为进一步阐明其药效物质基础提供有力证据。

1 仪器与试剂

AB SCIEX Triple TOF 质谱仪(美国AB公司);超高效液相色谱仪(Waters公司);色谱柱ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm);分析软件:ChempSpider;KQ-300DB 型数控超声仪(昆山市超声仪器有限公司);BSAZ24S-CW 型电子天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司];BP211D 型电子天平(德国Sartorius公司);ATC2-5-U 超纯水机(美国艾科浦国际有限公司);色谱甲醇和甲酸(Merck公司);超纯水(自制)。

短瓣金莲花于2014年8月采自黑龙江省加格达奇市林区,经黑龙江省中医药科学院王伟明研究员鉴定为毛茛科植物短瓣金莲花 *Trollius ledebouri* Reichb. 的全花。

2 方法

2.1 UPLC 检测条件

Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm);流动相为0.1%甲酸水(A)-0.1%甲酸甲醇(B);梯度洗脱0~5 min, 95%~60% A; 5~13 min, 60%~45% A; 13~20 min, 45%~

0 A; 20~25 min, 95% A; 体积流量 0.3 mL/min, 进样量 2 μL。

2.2 MS 检测条件

电喷雾离子源(ESI),正/负离子模式,IDA扫描,离子喷雾电压分别为(ESI⁺) 5 500 V、(ESI⁻) 4 500 V;去簇电压(DP)分别为 80 V/-80 V;碰撞电压(CE)为 35 eV;雾化气(gas1) 379.23 kPa;辅助加热气(gas2) 379.23 kPa;气帘气(CUR)为 241.33 kPa。去溶剂温度(TEM)为 550 °C;扫描范围(TOF MASSES): 60~1 500;碰撞活化扫描(CES)为 15 eV。

2.3 样品溶液制备

称取 5 g 金莲花粉末,加入甲醇 40 mL,超声提取 30 min,室温放置,取续滤液,用 0.22 μm 微孔滤膜滤过,即得。

3 结果

3.1 短瓣金莲花化学成分分析

采用 UPLC-ESI-MS 对短瓣金莲花药材醇提成分进行定性分析,(+) ESI-MS、(-) ESI-MS 的质谱总离子流图(TIC)见图1。通过 UPLC-ESI-Q-TOF-MS 检测得到短瓣金莲花中各化学成分的保留时间和质谱信息,结合提取离子流图及相关文献数据对比进行化学成分确认,结果见表1。

3.2 化合物的质谱裂解特征

3.2.1 藜芦酸 t_R 为 4.65 min, 正离子模式下准分子离子峰为 m/z 183 $[2M+H]^+$, 脱去 1 分子水后形成特征碎片 m/z 165 $[M+H-H_2O]^+$, 脱去羧基形成特征碎片 m/z 139 $[M+H-COO]^+$, 再脱去甲基形成 124 $[M+H-COO-CH_3]^+$ 等碎片离子峰, 见图2。根据元素组成分析, 该化合物分子式为 C₉H₁₀O₄, 相对分子质量理论值为 183.065 19, 实测值为 183.064 87, 误差为 0.174%, 据文献报道^[9]金莲花中存在藜芦酸, 其相对分子质量为 182, 相同质谱条件下藜芦酸对照品与其裂解规律一致, 因此判断

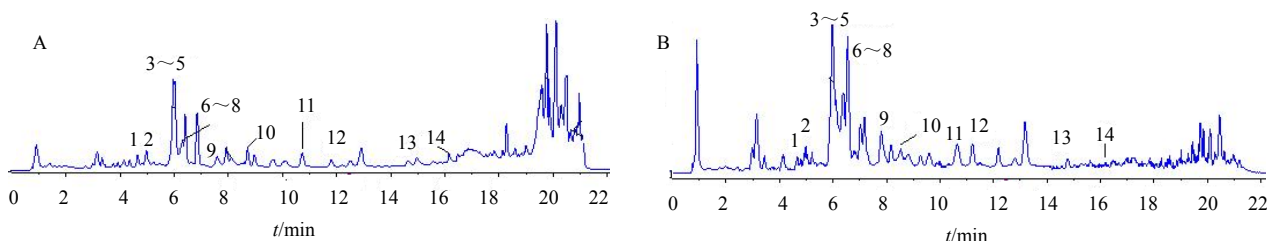


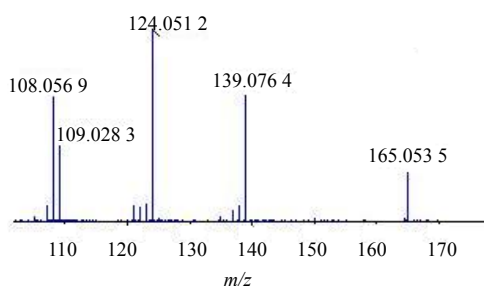
图1 短瓣金莲花正(A)、负(B)离子模式下TIC流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram in positive (A) and negative (B) ion modes for extract from flowers of *T. ledebouri*

表 1 短瓣金莲花化学成分的上PLC-ESI-Q-TOF-MS 鉴定结果

Table 1 Identification of chemical constituents from flowers of *T. ledebouri* by UPLC-ESI-Q-TOF-MS

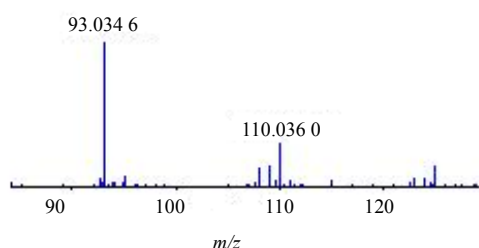
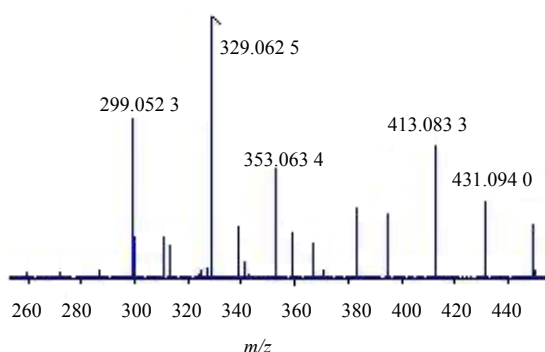
峰号	t_R /min	正离子模式		负离子模式		特征碎片	分子式	化合物	碎片离子归属
		理论相对 分子质量	实测相对 分子质量	理论相对 分子质量	实测相对 分子质量				
1	4.65	183.065 2	183.064 9	181.050 6	181.051 4	(+) 165, 139, 124	C ₉ H ₁₀ O ₄	藜芦酸	183 [M+H] ⁺ , 165 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 139 [M+H-COO] ⁺ , 124 [M+H-COO-CH ₃] ⁺
2	3.43	169.049 5	169.049 3	167.035 0	167.036 0	(+) 110	C ₈ H ₈ O ₄	香草酸	169 [M+H] ⁺ , 110 [M+H-CH ₃ -COO] ⁺
3	5.81	449.107 8	449.107 5	447.093 3	447.094 1	(+) 431, 413	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	荭草苷	449 [M+H] ⁺ , 431 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 413 [M+H-2H ₂ O] ⁺
4	5.93	611.160 7	611.160 1	609.146 1	609.148 0	(+) 449, 431, 413	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	荭草素-2"-O-β-L-半乳糖苷	611 [M+H] ⁺ , 449 [M+H-gal] ⁺ , 431 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 413 [M+H-2H ₂ O] ⁺
5	5.98	581.150 1	581.149 1	579.135 5	579.138 2	(+) 449, 431, 413	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₅	荭草苷-2"-O-β-D-吡喃木糖苷	611 [M+H] ⁺ , 449 [M+H-xy] ⁺ , 431 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 413 [M+H-2H ₂ O] ⁺
6	6.24	303.049 9	303.049 6	301.035 4	301.036 0	(+) 285, 257, 247, 229	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	槲皮素	303 [M+H] ⁺ , 285 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 257 [M+H-H ₂ O-CO] ⁺ , 247 [M+H-2CO] ⁺ , 229 [M+H-2CO-H ₂ O] ⁺
7	6.25	465.102 8	465.101 8	463.088 2	463.089 7	(+) 303	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	金丝桃苷	465 [M+H] ⁺ , 303 [M+H-gal] ⁺
8	6.29	433.112 9	433.112 6	431.098 4	431.100 0	(+) 415, 397, 379	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	牡荆苷	433 [M+H] ⁺ , 415 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 397 [M+H-2H ₂ O] ⁺ , 367 [M+H-2H ₂ O-CH ₂ O] ⁺
9	7.81	271.060 1	271.059 9	269.045 6	269.045 8	(+) 243, 229	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	芹菜素	271 [M+H] ⁺ , 243 [M+H-CO] ⁺
10	8.26	287.055 0	287.055 2	285.040 5	285.040 8	(+) 269, 241, 213	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	木犀草素	287 [M+H] ⁺ , 269 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 241 [M+H-H ₂ O-CO] ⁺ , 213 [M+H-H ₂ O-2CO] ⁺
11	10.73	593.186 5	593.186 7	591.171 9	591.174 0	(+) 285	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₄	刺槐素-7-O-新橙皮糖苷	593 [M+H] ⁺ , 285 [M+H-neo] ⁺
12	11.09	285.075 8	285.075 5	283.061 2	283.062 2	(+) 270, 242	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	刺槐素	285 [M+H] ⁺ , 270 [M+H-CH ₃] ⁺ , 242 [M+H-CH ₃ -CO] ⁺
13	14.75	315.086 3	315.086 4	313.071 8	313.073 1	(+) 300, 282, 271, 254	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	柳穿鱼黄素	315 [M+H] ⁺ , 300 [M+H-CH ₃] ⁺ , 282 [M+H-CH ₃ -H ₂ O] ⁺ , 271 [M+H-CO ₂] ⁺ , 254 [M+H-CH ₃ -H ₂ O-CO] ⁺
14	16.76	329.102 0	329.101 8	327.087 4	327.090 0	(+) 314, 296	C ₁₈ H ₁₆ O ₆	鼠尾草素	329 [M+H] ⁺ , 314 [M+H-CH ₃] ⁺ , 296 [M+H-CH ₃ -H ₂ O] ⁺

图2 藜芦酸的 MS² 图 (ESI⁺)Fig. 2 MS² spectra (ESI⁺) of veratric acid

该化合物为藜芦酸。

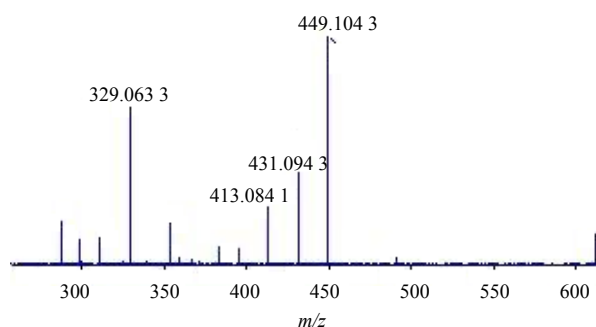
3.2.2 香草酸 t_R 为 4.89 min, 正离子模式下准分子离子峰为 m/z 169 $[2M+H]^+$, 脱去甲基和羧基形成特征碎片 m/z 110 $[M+H-CH_3-COO]^+$, 见图 3, 根据元素组成分析, 该化合物分子式为 $C_8H_8O_4$, 相对分子质量理论值为 169.049 54, 实测值为 169.049 27, 误差为 0.160%, 据文献报道^[10]金莲花中存在香草酸, 其相对分子质量为 168, 因此推测该化合物可能为香草酸。

3.2.3 荭草苷 t_R 为 5.81 min, 正离子模式下准分子离子峰为 m/z 449 $[2M+H]^+$, 脱去 1 分子水后形成特征碎片 m/z 431 $[M+H-H_2O]^+$, 再脱去 1 分子水形成特征碎片 m/z 413 $[M+H-2H_2O]^+$, 见图 4,

图3 香草酸的 MS² 图 (ESI⁺)Fig. 3 MS² spectra (ESI⁺) of vanillic acid图4 荭草苷的 MS² 图 (ESI⁺)Fig. 4 MS² spectra (ESI⁺) of orientin

根据元素组成分析, 该化合物分子式为 $C_{21}H_{20}O_{11}$, 相对分子质量理论值为 449.107 84, 实测值为 449.107 53, 误差为 0.069%, 据文献报道^[11]金莲花中主要成分为荭草苷, 其相对分子质量为 448, 相同质谱条件下荭草苷对照品与其裂解规律一致, 因此判断该化合物为荭草苷。

3.2.4 荭草素-2''-O-β-L-半乳糖苷 t_R 为 5.93 min 正离子模式下准分子离子峰为 m/z 611 $[2M+H]^+$, 脱去半乳糖后形成荭草苷特征碎片 m/z 449 $[M+H-gal]^+$, 脱去 1 分子水形成特征碎片 m/z 431 $[M+H-gal-H_2O]^+$, 再脱去 1 分子水形成特征碎片 m/z 413 $[M+H-gal-2H_2O]^+$, 见图 5。根据元素组成分析, 该化合物分子式为 $C_{27}H_{30}O_{16}$, 相对分子质量理论值为 611.160 66, 实测值为 611.160 08, 误差为 0.095%, 据文献报道^[11]金莲花中含有荭草素-2''-O-β-L-半乳糖苷, 其相对分子质量为 610, 因此推测该化合物可能为荭草素-2''-O-β-L-半乳糖苷。

图5 荭草素-2''-O-β-L-半乳糖苷的 MS² 图 (ESI⁺)Fig. 5 MS² spectra (ESI⁺) of orietin-2''-O-β-L-galactopyranoside

3.2.5 荭草素-2''-O-β-D-吡喃木糖苷 t_R 为 5.98 min, 正离子模式下准分子离子峰为 m/z 581 $[2M+H]^+$, 脱去木糖后形成荭草苷特征碎片 m/z 449 $[M+H-xyl]^+$, 脱去 1 分子水形成特征碎片 m/z 431 $[M+H-xyl-H_2O]^+$, 再脱去 1 分子水形成特征碎片 m/z 413 $[M+H-xyl-2H_2O]^+$, 见图 6, 根据元素组成分析, 该化合物分子式为 $C_{26}H_{28}O_{15}$, 相对分子质量理论值为 581.150 1, 实测值为 581.149 12, 误差为 0.169%, 据文献报道^[12]金莲花中含有荭草素-2''-O-β-D-吡喃木糖苷, 其相对分子质量为 580, 因此推测该化合物可能为荭草素-2''-O-β-D-吡喃木糖苷。

3.2.6 槲皮素 t_R 为 6.29 min, 正离子模式下准分子离子峰为 m/z 303 $[2M+H]^+$, 脱去 1 分子水后形成特征碎片 m/z 285 $[M+H-H_2O]^+$, 再脱去 1 分子

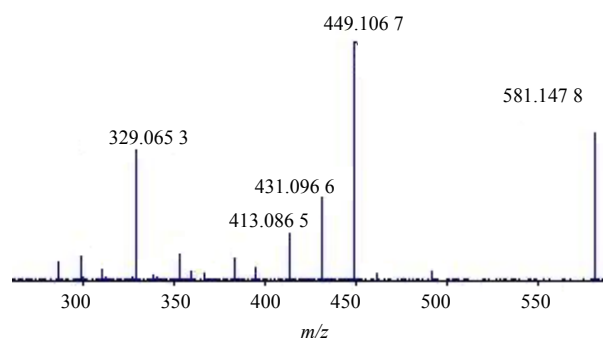


图6 荭草素-2''-O-β-D-吡喃木糖苷的MS²图 (ESI⁺)

Fig. 6 MS² spectra (ESI⁺) of orietin-2''-O-β-D-xylopyranoside

CO 形成特征碎片 m/z 257 $[M+H-H_2O-CO]^+$; 脱去2分子CO形成特征碎片 m/z 247 $[M+H-2CO]^+$, 再脱去1分子水形成特征碎片 m/z 229 $[M+H-2CO-H_2O]^+$, 见图7。根据元素组成分析, 该化合物分子式为 $C_{15}H_{10}O_7$, 相对分子质量理论值为 303.049 93, 实测值为 303.049 58, 误差为 0.115%, 据文献报道^[13]金莲花中含有槲皮素, 其相对分子质量为 302, 相同质谱条件下槲皮素对照品与其裂解规律一致, 因此判断该化合物为槲皮素。

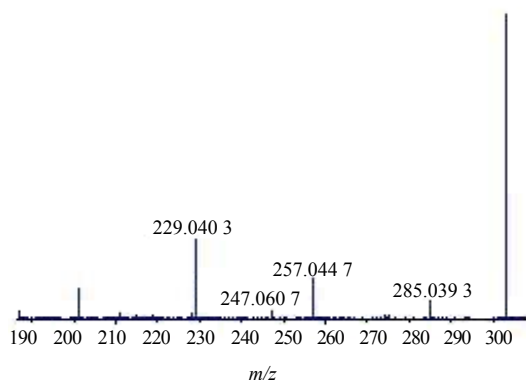


图7 槲皮素的MS²图 (ESI⁺)

Fig. 7 MS² spectra (ESI⁺) of quercetin

3.2.7 金丝桃苷 t_R 为 7.06 min, 正离子模式下准分子离子峰为 m/z 465 $[2M+H]^+$, 脱去1分子gal后形成槲皮素特征碎片 m/z 303 $[M+H-gal]^+$, 见图8。根据元素组成分析, 该化合物分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$, 相对分子质量理论值为 465.102 75, 误差为 0.202%, 实测值为 465.101 81, 据文献报道^[11]金莲花中含有金丝桃苷, 其相对分子质量为 464, 因此推测该化合物可能为金丝桃苷。

3.2.8 牡荆苷 t_R 为 7.07 min, 正离子模式下准分子离子峰为 m/z 433 $[2M+H]^+$, 脱去1分子水后形

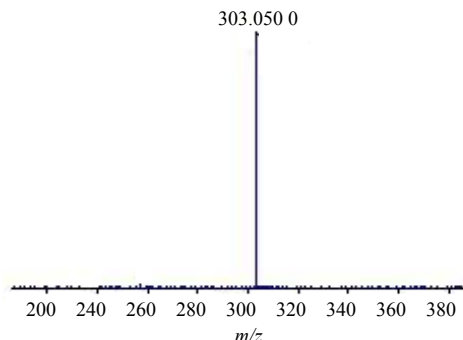


图8 金丝桃苷的MS²图 (ESI⁺)

Fig. 8 MS² spectra (ESI⁺) of hyperoside

成特征碎片 m/z 415 $[M+H-H_2O]^+$, 脱去第2分子水形成特征碎片 m/z 397 $[M+H-2H_2O]^+$, 再脱去1分子 CH_2O 形成特征碎片 m/z 367 $[M+H-2H_2O-CH_2O]^+$, 见图9。根据元素组成分析, 该化合物分子式为 $C_{21}H_{20}O_{10}$, 相对分子质量理论值为 433.112 92, 实测值为 433.112 61, 误差为 0.072%, 据文献报道^[11]牡荆苷为金莲花中主要黄酮类成分, 其相对分子质量为 432, 因此推测该化合物可能为牡荆苷。

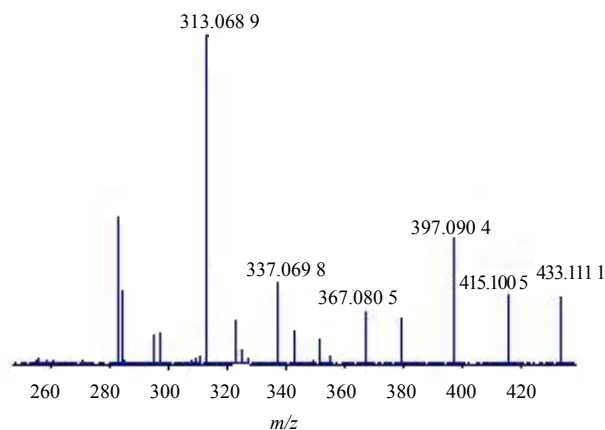
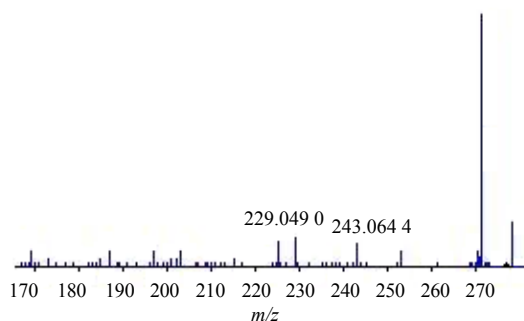


图9 牡荆苷的MS²图 (ESI⁺)

Fig. 9 MS² spectra (ESI⁺) of vitexin

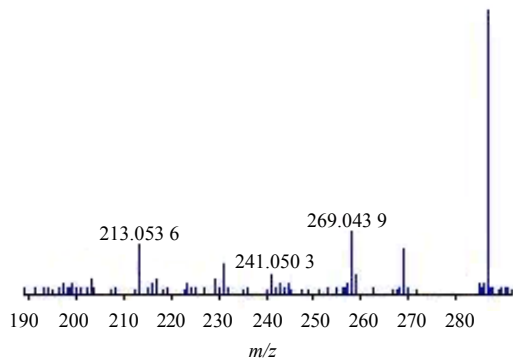
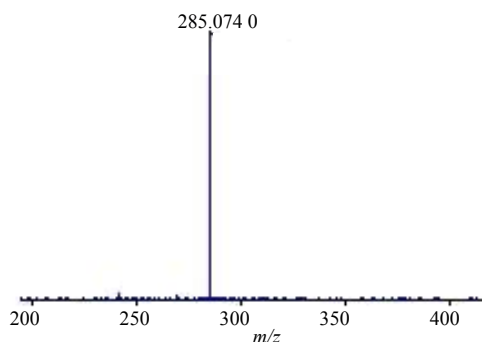
3.2.9 芹菜素 t_R 为 7.81 min, 正离子模式下准分子离子峰为 m/z 271 $[2M+H]^+$, 脱去1分子CO后形成特征碎片 m/z 243 $[M+H-CO]^+$, 见图10, 根据元素组成分析, 该化合物分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$, 相对分子质量理论值为 271.060 1, 实测值为 271.059 88, 误差为 0.081%, 据文献报道^[14]金莲花中含有芹菜素, 其相对分子质量为 270, 因此推测该化合物可能为芹菜素。

3.2.10 木犀草素 t_R 为 8.26 min, 正离子模式下准分子离子峰为 m/z 287 $[2M+H]^+$, 脱去1分子水后形成特征碎片 m/z 269 $[M+H-H_2O]^+$, 脱去1分子

图 10 芹菜素的 MS² 图 (ESI⁺)Fig. 10 MS² spectra (ESI⁺) of apigenin

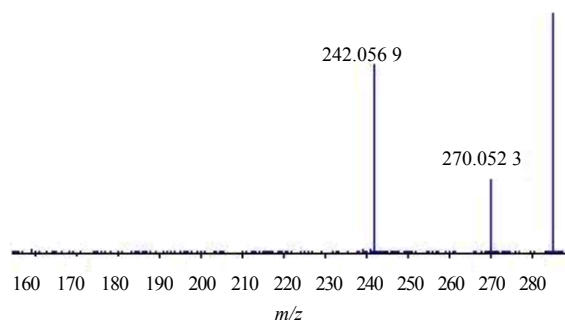
CO 后形成特征碎片 m/z 241 $[M+H-H_2O-CO]^+$, 再脱去 1 分子 CO 后形成特征碎片 m/z 213 $[M+H-H_2O-2CO]^+$, 见图 11。根据元素组成分析, 该化合物分子式为 $C_{15}H_{10}O_6$, 相对分子质量理论值为 287.055 01, 实测值为 287.055 17, 误差为 0.056%, 据文献报道^[14]金莲花中含有木犀草素, 其相对分子质量为 286, 因此推测该化合物可能为木犀草素。

3.2.11 刺槐素-7-*O*-新橙皮糖苷 t_R 为 10.73 min, 正离子模式下准分子离子峰为 m/z 593 $[2M+H]^+$, 脱去 1 分子新橙皮糖 (neo) 后形成刺槐素特征碎片 m/z 285 $[M+H-neo]^+$, 见图 12, 根据元素组成分

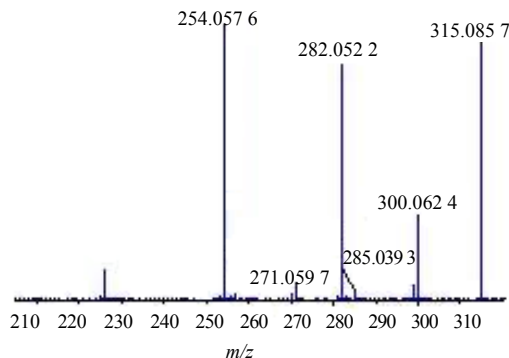
图 11 木犀草素的 MS² 图 (ESI⁺)Fig. 11 MS² spectra (ESI⁺) of luteolin图 12 刺槐素-7-*O*-新橙皮糖苷的 MS² 图 (ESI⁺)Fig. 12 MS² spectra (ESI⁺) of acacetin-7-*O*-neohesperidoside

析, 该化合物分子式为 $C_{28}H_{32}O_{14}$, 相对分子质量理论值为 593.186 48, 实测值为 593.186 68, 误差为 0.034%, 据文献报道^[11]金莲花中含有刺槐素-7-*O*-新橙皮糖苷, 其相对分子质量为 593, 因此推测该化合物可能为刺槐素-7-*O*-新橙皮糖苷。

3.2.12 刺槐素 t_R 为 11.09 min, 正离子模式下准分子离子峰为 m/z 285 $[2M+H]^+$, 脱去甲基后形成刺槐素特征碎片 m/z 270 $[M+H-CH_3]^+$, 再脱去 1 分子 CO 后形成特征碎片 m/z 270 $[M+H-CH_3+CO]^+$, 见图 13, 根据元素组成分析, 该化合物分子式为 $C_{16}H_{12}O_5$, 相对分子质量理论值为 285.075 75, 实测值为 285.075 47, 误差为 0.098%, 据文献报道^[15]金莲花中含有刺槐素, 其相对分子质量为 285, 因此推测该化合物可能为刺槐素。

图 13 刺槐素的 MS² 图 (ESI⁺)Fig. 13 MS² spectra (ESI⁺) of acacetin

3.2.13 柳穿鱼黄素 t_R 为 14.75 min, 正离子模式下准分子离子峰为 m/z 315 $[2M+H]^+$, 脱去甲基后形成特征碎片 m/z 300 $[M+H-CH_3]^+$, 再脱去 1 分子水形成特征碎片 m/z 282 $[M+H-CH_3-H_2O]^+$, 再脱去 1 分子 CO 形成特征碎片 m/z 254 $[M+H-CH_3-H_2O-CO]^+$; 脱去 1 分子 CO₂ 形成特征碎片 m/z 271 $[M+H-CO_2]^+$, 见图 14, 根据元素组成分析, 该

图 14 柳穿鱼黄素的 MS² 图 (ESI⁺)Fig. 14 MS² spectra (ESI⁺) of pectolarigenin

化合物分子式为 $C_{17}H_{14}O_6$ ，相对分子质量理论值为 315.086 31，实测值为 315.086 44，误差为 0.041%，据文献报道^[15]金莲花中含有柳穿鱼黄素，其相对分子质量为 314，因此推测该化合物可能为柳穿鱼黄素。

3.2.14 鼠尾草素 t_R 为 16.76 min，正离子模式下准分子离子峰为 m/z 329 $[2M+H]^+$ ，脱去甲基后形成特征碎片 m/z 314 $[M+H-CH_3]^+$ ，再脱去 1 分子水形成特征碎片 m/z 296 $[M+H-CH_3-H_2O]^+$ ，见图 15，根据元素组成分析，该化合物分子式为 $C_{18}H_{16}O_6$ ，相对分子质量理论值为 329.101 96，实测值为 329.101 77，误差为 0.058%，据文献报道^[14]金莲花中含有鼠尾草素，其相对分子质量为 328，因此推测该化合物可能为鼠尾草素。

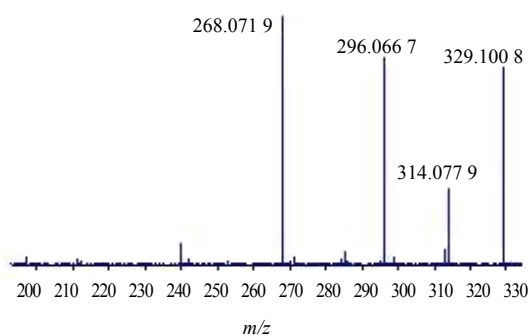


图 15 鼠尾草素的 MS^2 图 (ESI^+)

Fig. 15 MS^2 spectra (ESI^+) of salvigenin

4 讨论

本实验采用 UPLC-Q-TOF-MS，利用质谱的高分辨率优势全面地分析了短瓣金莲花药材醇提取物中存在的化学成分，根据色谱峰的准分子离子峰，再通过二级质谱扫描并根据碎片离子加以确定，在正负离子模式下检测化学成分，将标准品于相同质谱条件下比对，确定藜芦酸、荭草苷、槲皮素 3 种化合物；由准确相对分子质量（误差 $<0.3\%$ ）及元素组成分析根据文献报道推测出 11 个可能含有的化合物，这 11 个化合物分别为香草酸、荭草素-2''-O- β -L-半乳糖苷、荭草苷-2''-O- β -D-吡喃木糖苷、金丝桃苷、牡荆苷、芹菜素、木犀草素、刺槐素-7-O-新橙皮糖苷、刺槐素、柳穿鱼黄素、鼠尾草素。从总离子流图可以看出，色谱峰主要集中在正离子模式下，还有一些响应较好的色谱峰，可推测为有机

酸、生物碱及香豆素类成分，其具体裂解规律有待进一步研究。

本实验采用 UPLC-Q-TOF-MS 技术对短瓣金莲花药材提取物中化学成分进行分析，为其饮片的质量控制、后期临床应用提供保障，并为进一步阐明其药效物质基础提供有力证据。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [2] 中华人民共和国卫生部药品标准 (蒙药分册) [S]. 1998.
- [3] 冉先德. 中华药海 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨出版社, 1993.
- [4] 魏金霞, 李丹毅, 华会明, 等. 金莲花化学成分的分离与鉴定 (II) [J]. 沈阳药科大学学报, 2012, 29(1): 12-15.
- [5] Li H Y, Liu Y. Research progress on the extraction, purification and pharmacological action of flavonoids in *Trollius chinensis* Bunge [J]. *Appl Mech Mater*, 2013, 295/298: 283-286.
- [6] Wu L Z, Xu X D, Yang J S. Research progress on plants of the *Trollius* genus [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2010, 22(6): 236-239.
- [7] 李振华, 徐金娣, 鞠建明. 川楝子水提化学成分的 UPLC-ESI-Q-TOF-MS 分析 [J]. 中草药, 2015, 46(4): 496-501.
- [8] 蒋叶娟, 姚卫峰, 张 丽. 女贞子化学成分的 UPLC-ESI-Q-TOF-MS 分析 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(15): 2304-2308.
- [9] 李 镇. 金莲花中藜芦酸的分离与鉴定 [J]. 中草药, 1982, 13(3): 130.
- [10] 宋冬梅, 孙启时. 阿尔泰金莲花化学成分的研究 (I) [J]. 中国药物化学杂志, 2004, 8(14): 233-234.
- [11] 黄 睿, 张贵君, 潘艳丽. 金莲花化学成分的 HPLC-MS 表征分析与鉴定 [J]. 中草药, 2012, 43(4): 670-672.
- [12] 苏连杰, 李 滨, 曲凤春. 长瓣金莲花中牡荆素 2''-木糖甙和荭草素 2''-木糖甙的分离和结构测定 [J]. 中草药, 1997, 28(9): 525-526.
- [13] 任正博, 张振学, 周伟利. 金莲花化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2006, 8(2): 14-15.
- [14] 李占林, 李丹毅, 吴 瑛. 金莲花抗菌有效成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(8): 627-629.
- [15] 魏金霞, 李丹毅, 华会明. 金莲花化学成分的分离与鉴定 (II) [J]. 沈阳药科大学学报, 2012, 29(1): 12-15.