

基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术的广地龙化学成分分析

张 玉, 董文婷, 霍金海, 王伟明*

黑龙江省中医药科学院, 黑龙江 哈尔滨 150036

摘 要: 目的 建立广地龙药材中化学成分的超高压液相色谱-质谱联用 (UPLC-Q-TOF-MS) 分析方法。方法 采用 Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 色谱柱, 以 0.1% 甲酸水-0.1% 甲酸乙腈为流动相梯度洗脱, 体积流量 0.3 mL/min, 柱温 35 °C, 正负离子模式扫描。结果 共鉴定出广地龙药材中 84 个化学成分, 包括 11 种游离氨基酸、26 种有机酸类、11 种核苷类、5 种二肽及环二肽类、21 种含氮类物质和 10 种其他类。结论 该法准确、快速、灵敏, 为进一步阐明其药效物质基础和后期质量控制指标的选择提供科学依据。

关键词: 广地龙; 超高压液相色谱-串联四级杆飞行时间质谱; 氨基酸; 有机酸类; 核苷类

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)02-0252-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.02.006

Analysis on chemical constituents of *Pheretima aspergillum* by UPLC-Q-TOF-MS

ZHANG Yu, DONG Wen-ting, HUO Jin-hai, WANG Wei-ming

Heilongjiang Academy of Chinese Medical Sciences, Harbin 150036, China

Abstract: Objective To establish a method for the analysis of constituents of *Pheretima aspergillum* by UPLC-Q-TOF-MS. **Methods** The analysis was performed on an Acquity UPLC BEH C₁₈ column (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) by gradient elution. The mobile phase consist of 0.1% formic acid-acetonitrile and 0.1% formic acid-water at a flow rate of 0.3 mL/min. The column temperature was at 35 °C. The information of the compounds was acquired in positive and negative mode. **Results** Total 83 compounds were inferred, contains 11 free amino acids, 26 organic acids, 11 nucleosides, 5 dipeptides and cyclic dipeptides and other 21 nitrogen-containing substances, the rest on a total of 10. **Conclusion** The method is accurate, rapid, and sensitive, and provide a basis for further clarifying the material basis of its efficacy and the selection of quality control indicators.

Key words: *Pheretima aspergillum* E. Perrier; UPLC-Q-TOF-MS; amino acids; organic acids; nucleosides

地龙为钜蚓科 (Megascleidae) 动物参环毛蚓 *Pheretima aspergillum* (E. Perrier)、通俗环毛蚓 *Pheretima vulgaris* Chen、威廉环毛蚓 *Pheretima guillelmi* (Michaelsen) 或栉盲环毛蚓 *Pheretima pectinifera* Michaelsen 的干燥体。前者习称“广地龙”, 具有清热定惊、通络、平喘、利尿之功效^[1], 临床广泛用于癫痫、高血压、血栓性疾病、微循环障碍、支气管哮喘等疾病的治疗^[2], 目前, 有关广地龙成分研究已有相关文献报道^[3-4], 包括氨基酸、有机酸、核苷酸、微量元素等。质量控制多集中于氨基酸的定量测定。单一的氨基酸难以有效控制药材质量, 因此, 明确广地龙主要化学成分组成对于

有效评价及控制药材质量具有重要意义。另一方面, 地龙作为一类动物药, 区别于大多数以糖类、黄酮类、皂苷类等^[5]为主要化学成分的植物药, 明确广地龙药材主要化学成分对进一步研究其药效物质基础具有重要意义。

近年来, 具高效分离能力的色谱和高分辨、高灵敏质谱串联技术已在多组分中药及复方成分快速定性分析中逐渐凸显出独特优势^[6]。本实验采用超高压液相色谱-质谱联用 (UPLC-Q-TOF-MS) 技术首次对广地龙药材全成分进行分析, 根据各色谱峰的一级、二级质谱数据及相关数据库匹配和参考文献、对照品比对, 明确各大类成分, 以期阐明其药效物

收稿日期: 2016-07-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (81377405); 黑龙江省青年基金项目 (QC2011C114)

作者简介: 张 玉 (1993—), 男, 研究生, 研究方向为中药质量评价及药效物质基础研究。Tel: (0451)55665478 E-mail: 1552274127@qq.com

*通信作者 王伟明 (1966—), 女, 硕士生导师, 研究员, 研究方向为中药新产品研发。Tel: (0451)55665478 E-mail: zyyjy@163.com

质基础, 为其质量控制指标的选择提供科学依据。

1 仪器与试药

BP211D 型电子天平(德国 Sartorius 公司); BSAZ24S-CW 型电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司); KQ-300DB 型数控超声仪(昆山市超声仪器有限公司); 超高效液相色谱仪(Waters 公司); AB SCIEX Triple-TOFTM5600⁺ 高分辨质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); 色谱甲醇、乙腈(Merck 公司); 蒸馏水(广州屈臣氏公司)。

广地龙饮片(批号 20141001)购自河北祁新中药颗粒饮片有限公司, 经黑龙江省中医药科学院王伟明研究员鉴定为钜蚓科环毛属参环毛蚓 *Pheretima aspergillum* E. Perrier 的干燥体。对照品腺嘌呤(批号 879-200001)、次黄嘌呤(批号 140661-200903)、琥珀酸(批号 110896-200001)均购自中国食品药品检定研究院。

2 方法

2.1 对照品溶液制备

分别精密称取各对照品 2.5 mg, 分别置于 25 mL 量瓶中, 加甲醇溶解稀释至刻度, 0.22 μm 微孔滤膜滤过, 即得。

2.2 供试品溶液制备

取广地龙药材 2.0 g, 精密称定, 加 80% 甲醇 50 mL 超声处理 40 min(功率 100 W, 频率 40 KHz), 放冷至室温, 补足甲醇, 摇匀取上清离心 12 000 r/min, 10 min, 取上清, 0.22 μm 滤膜滤过, 即得。

2.3 色谱条件和质谱条件

色谱条件: Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm), 0.1% 甲酸水(A)-0.1% 甲酸乙腈(B)梯度洗脱, 洗脱程序: 0~6 min, 95%~

70% A; 6~10 min, 70%~50% A; 10~13 min, 50%~30% A; 13~14 min, 30% A; 14~20 min, 30%~0 A; 柱温 35 °C, 体积流量 0.3 mL/min, 进样量 3 μL。

质谱条件: 电喷雾离子源, 正、负离子模式下, 正负离子源电压分别为 5 500 V/-4 500 V; 离子源温度为 550 °C; 雾化气为 N₂, 压力 379.2 kPa, 脱溶剂压力 379.2 kPa, 气帘气 241.3 kPa; 解簇电压分别为 80 V/-80 V; 碰撞能量 CE 分别为 35 eV/-35 eV; TOF MS 扫描范围为 *m/z* 70~1 000; IDA 设置响应值超过 100 cps 的 8 个最高峰进行二级质谱扫描; Product Ion 扫描范围为 *m/z* 45~1 000, 开启动态背景扣除(DBS); 采集软件为 Analyst TF 1.6 software。

2.4 数据分析

根据 Peakview 2.0 工作站给出的高分辨精确质量数, 依据实际测得的相对分子质量与理论相对分子质量二者偏差小于 5×10^{-6} 的原则及同位素丰度比, 确定各色谱峰对应化合物的分子式; 前期根据国内外相关文献资料, 查找并建立地龙药材包括英文名称、分子式、精确相对分子质量、CAS 号在内的成分数据库, 通过与文献比对, 快速确证可能的化学成分。与部分对照品的二级质谱数据对比, 确认推断结果。对于一些无法获得对照品的化合物, 依据 MS/MS 碎片信息以及文献报道, 进一步推断。

3 结果

正、负离子模式下采集的总离子流图(TIC)见图 1, 各峰获得了良好的分离效果及离子化效率, 从广地龙药材中推断出 84 种成分, 见表 1, 包括游离氨基酸 11 种, 有机酸类 26 种(饱和脂肪酸 8 种、不饱和脂肪酸 15 种、其他 3 种), 核苷类 11 种, 二肽及环二肽 5 种和其他含氮类 21 种, 其他类化合物 10 种。

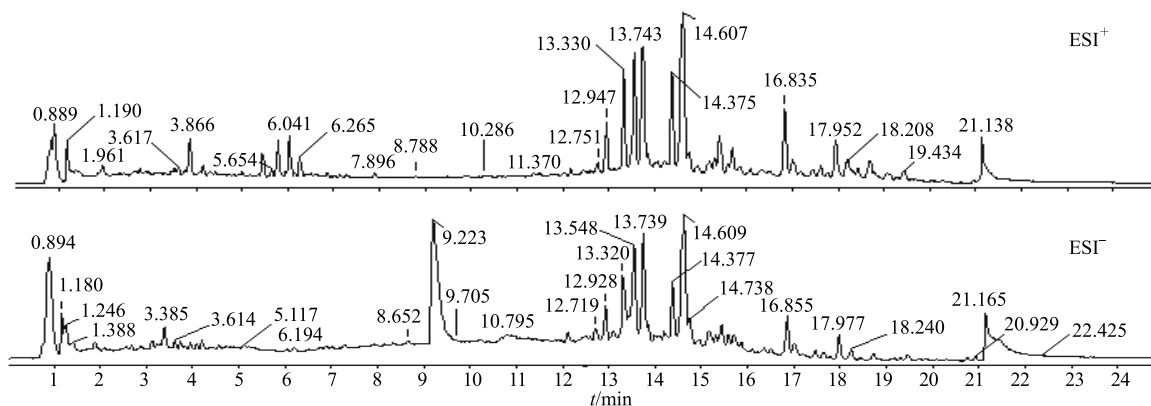


图 1 广地龙药材总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatograms of *P. aspergillum*

表 1 广地龙药材成分分析结果

Table 1 Results of analysis of constituents of *P. aspergillum*

峰号	t_R/min	化合物	相对分子质量		误差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	碎片离子 (m/z)
			测定值	理论值			
1	0.77	赖氨酸	146.105 3	146.105 5	-1.1	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	147 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 130 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3]^+$, 84 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{NH}_3]^+$, 56 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{COOH}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$
2	0.78	精氨酸	174.111 3	174.111 7	-1.9	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$	175 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 116 $[\text{M}-\text{CH}_4\text{N}_3]^+$, 71 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{CH}_4\text{N}_3]^+$, 70 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{O}_2-\text{CH}_4\text{N}_3]^+$, 60 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{COOH}-\text{C}_4\text{H}_5]^+$
3	0.86	γ -氨基丁酸	103.063 3	103.063 3	-4.9	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$	104 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 87 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3]^+$, 86 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 58 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 45 $[\text{M}+\text{H}-\text{COOH}-\text{CH}_2]^+$
4	0.88	缬氨酸	117.078 8	117.079 0	-1.5	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$	118 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 72 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 59 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_2-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 58 $[\text{M}+\text{H}-\text{COOH}-\text{NH}_3]^+$
5	0.90	脯氨酸	115.063 1	115.063 3	-1.0	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$	116 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 102 $[\text{M}-\text{CH}_2]^+$, 98 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 88 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 87 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{NH}]^+$, 74 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6]^+$
6	0.91	谷氨酸	147.052 9	147.053 2	-1.9	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$	148 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 130 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 114 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{OH}]^+$, 102 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 90 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{CH}_2]^+$, 86 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{COOH}]^+$, 57 $[\text{M}-2\text{COOH}]^+$
7	0.95	丙氨酸	89.047 7	89.047 7	0.4	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	90 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 75 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 74 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3]^+$, 72 $[\text{M}-\text{OH}]^+$, 59 $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3-\text{NH}_2]^+$, 44 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$
8	1.19	烟酸	123.031 6	123.032 0	-3.3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	124 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 106 $[\text{M}-\text{OH}]^+$, 80 $[\text{M}+\text{H}-\text{CO}_2]^+$, 78 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 52 $[\text{M}+\text{H}-\text{COOH}-\text{C}_2\text{H}_3]^+$
9	1.19	腺苷	267.097 0	267.096 8	0.7	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$	268 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 136 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4]^+$, 119 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4]^+$
10	1.20	蛋氨酸	149.051 0	149.051 1	-0.4	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$	150 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 132 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 134 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 102 $[\text{M}-\text{S}-\text{CH}_3]^+$, 88 $[\text{M}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$, 87 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{NH}_3]^+$, 74 $[\text{M}-\text{S}-\text{CH}_3-2\text{CH}_2]^+$
11	1.22	腺嘌呤	135.054 2	135.054 5	-2.3	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$	136 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 119 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3]^+$, 109 $[\text{M}-\text{CN}]^+$, 94 $[\text{M}-\text{CHN}_2]^+$, 92 $[\text{M}-\text{CH}_3\text{N}_2]^+$
12	1.23	酪氨酸	181.073 8	181.073 9	-0.3	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$	182 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 165 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3]^+$, 136 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 119 $[\text{M}+\text{H}-\text{COOH}-\text{NH}_3]^+$, 107 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{COOH}-\text{NH}]^+$, 95 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_2]^+$
13	1.25	鸟嘌呤	151.048 9	151.049 4	-3.3	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$	152 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 135 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3]^+$, 110 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{CN}]^+$, 80 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2]^+$, 55 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3]^+$
14	1.26	鸟苷	283.091 4	283.091 7	-1.0	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_5$	284 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 152 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4]^+$, 135 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5\text{N}]^+$, 110 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2]^+$
15	1.28	肌苷	268.080 9	268.080 8	0.2	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5$	269 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 137 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4]^+$
16	1.29	次黄嘌呤	136.038 3	136.038 5	-1.5	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$	137 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 120 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3]^+$, 119 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 110 $[\text{M}+\text{H}-\text{HCN}]^+$
17	1.33	琥珀酸	118.026 8	118.026 6	2.1	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	117 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 99 $[\text{M}-\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^-$, 73 $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}_2]^-$, 55 $[\text{M}-\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2]^-$

续表 1

峰号	t_R/min	化合物	相对分子质量		误差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	碎片离子 (m/z)
			测定值	理论值			
18	1.40	9-氨基-1,3,9-壬烷二羧酸	275.137 2	275.136 9	1.0	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_6$	276 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 258 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 230 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 212 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 161 $[\text{M}+\text{H}-\text{COOH}-\text{NH}_3-\text{C}_4\text{H}_5]^+$, 144 $[\text{M}-2\text{COOH}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$, 132 $[\text{M}-2\text{COOH}-\text{C}_4\text{H}_5]^+$
19	1.40	glutaryl carnitine	275.137 0	275.136 9	0.2	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_6$	276 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 258 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 230 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 212 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 170 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]^+$, 161 $[\text{M}-\text{NC}_3\text{H}_6-\text{COO}-\text{CH}_2]^+$, 144 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4]^+$, 143 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2]^+$
20	1.45	亮氨酸	131.094 4	131.094 6	-1.4	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$	132 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 86 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 69 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{NH}_3]^+$, 57 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{CH}]^+$
21	1.89	果糖苯丙氨酸	327.132 0	327.131 8	0.5	$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_7$	328 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 310 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 292 $[\text{M}+\text{H}-2\text{H}_2\text{O}]^+$, 282 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 264 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{COOH}]^+$, 178 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5]^+$, 166 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5]^+$, 132 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6]^+$
22	1.89	(S)-2-[(benzyloxy) carbonyl] amino-5-ethoxy-5-oxopentanoic acid	309.121 4	309.121 2	0.7	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_6$	310 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 292 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 264 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 246 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$, 178 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2]^+$, 166 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4]^+$, 144 $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2]^+$, 120 $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2]^+$
23	1.91	2-哌啶酮	99.068 3	99.068 4	-0.9	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	100 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 72 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 59 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2\text{N}]^+$, 58 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$, 56 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$, 55 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{NO}]^+$
24	1.96	苯丙氨酸	165.078 8	165.079 0	-1.5	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$	166 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 120 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 103 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{NH}_3]^+$, 91 $[\text{M}+\text{H}-\text{COOH}-\text{CH}-\text{NH}_3]^+$, 77 $[\text{M}+\text{H}-\text{COOH}-\text{NH}_3-\text{C}_2\text{H}_3]^+$
25	2.09	腺苷酸琥珀酸核苷	383.108 0	383.107 7	0.9	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_8$	384 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 252 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4]^+$, 234 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{O}]^+$, 206 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6]^+$, 192 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6]^+$, 136 $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_8]^+$
26	2.13	3-腺嘌呤-9-基-2-羟基丙酸	223.070 3	223.070 5	-1.1	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_3$	224 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 208 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_2]^+$, 192 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}]^+$, 178 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 161 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{COOH}]^+$, 135 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_3]^+$, 110 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_3]^+$
27	2.78	色氨酸	204.090 0	204.089 9	0.4	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	205 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 188 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3]^+$, 170 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{OH}]^+$, 159 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 142 $[\text{M}+\text{H}-\text{COOH}-\text{NH}_3]^+$, 132 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_2]^+$, 130 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2]^+$, 118 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_2]^+$
28	2.85	丙氨酸苯丙氨酸	236.116 2	236.116 1	0.6	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$	237 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 166 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}]^+$, 120 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}]^+$, 103 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{CONH}-\text{COOH}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$
29	3.13	3-甲基-2,6-二氧代-4-己烯酸	156.042 0	156.042 3	-1.9	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$	157 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 141 $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_4]^+$, 113 $[\text{M}+\text{H}-\text{CO}_2]^+$, 85 $[\text{M}+\text{H}-\text{CO}_2-\text{CO}]^+$, 71 $[\text{M}+\text{H}-\text{CO}_2-\text{CO}-\text{CH}_2]^+$, 55 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$
30	3.18	N-(2-甲氧基苯基) 丝氨酸	253.095 3	253.095 0	1.2	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_5$	254 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 208 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 136 $[\text{M}+\text{H}-\text{COOH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 119 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}]^+$, 91 $[\text{M}+\text{H}-\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CON}-\text{C}_6\text{H}_4]^+$

续表 1

峰号	t_R/min	化合物	相对分子质量		误差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	碎片离子 (m/z)
			测定值	理论值			
31	3.29	<i>N</i> -{8-[(3-aminopropyl) amino] octyl}- <i>N</i> - α -propionyl- <i>L</i> -tyrosinamide	420.310 0	420.310 0	0	$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_3$	421 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 249 $[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}_2]^+$, 227 $[\text{M} - \text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}]^+$, 178 $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}]^+$, 156 $[\text{M} - \text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_2]^+$, 121 $[\text{M} - \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2]^+$, 112 $[\text{M} - \text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_3]^+$
32	3.30	谷氨酰苯丙氨酸	294.121 6	294.121 6	0	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$	295 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 232 $[\text{M} - \text{COOH} - \text{NH}_3]^+$, 186 $[\text{M} + \text{H} - \text{NH}_3 - \text{C}_7\text{H}_8]^+$, 166 $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_6\text{NO}_3]^+$, 120 $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_5]^+$, 103 $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_5]^+$
33	3.51	desomedine	354.206 0	354.205 6	1.2	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$	355 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 267 $[\text{M} + \text{H} - 2\text{CH}_3\text{N}_2]^+$, 177 $[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}]^+$, 176 $[\text{M} - \text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}]^+$, 163 $[\text{M} - \text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}]^+$, 162 $[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}]^+$, 106 $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2]^+$
34	4.44	2-[4-(2-ethoxyphenyl)-1-piperazinyl]- <i>N</i> -(3-methoxyphenyl)acetamide	369.205 2	369.205 2	0	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$	370 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 250 $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_7\text{O}]^+$, 233 $[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{OCH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4\text{N}]^+$, 192 $[\text{M} - \text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 178 $[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 162 $[\text{M} - \text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 121 $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2]^+$
35	4.63	<i>N</i> -methyl- <i>L</i> -alanyl-3-methyl- <i>N</i> -{(3 <i>S</i>)-1-[2-(4-methylphenyl)ethyl]-3-piperidinyl}- <i>L</i> -valinamide	416.315 1	416.315 1	0	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_2$	417 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 239 $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{21}]^+$, 233 $[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}]^+$, 231 $[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}]^+$, 225 $[\text{M} - \text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}]^+$, 168 $[\text{M} - \text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_3]^+$, 162 $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_2]^+$, 156 $[\text{M} - \text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}]^+$, 110 $[\text{M} - \text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_2]^+$, 105 $[\text{M} - \text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2]^+$
36	4.73	亮氨酸苯丙氨酸	278.163 0	278.163 0	-0.1	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$	279 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 201 $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5]^+$, 149 $[\text{M} + \text{H} - \text{NH}_3 - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}]^+$, 120 $[\text{M} + \text{H} - \text{NH}_3 - \text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_9\text{O}]^+$, 103 $[\text{M} + \text{H} - \text{NH}_3 - \text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}]^+$
37	4.8	2-[4-(2-ethoxyphenyl)-1-piperazinyl]- <i>N</i> -(2-furyl-methyl)acetamide	343.190 2	343.189 6	1.7	$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$	344 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 176 $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 162 $[\text{M} - \text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 152 $[\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 124 $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}]^+$, 105 $[\text{M} - \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2]^+$, 95 $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2]^+$
38	5.07	<i>N</i> -乙酰基苯甲酸乙酯	207.089 9	207.089 5	1.7	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$	208 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 120 $[\text{M} + \text{H} - \text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3]^+$, 103 $[\text{M} - \text{CONH} - \text{OC}_2\text{H}_5 - \text{CH}_4]^+$
39	5.29	组氨酸天冬酰胺	237.099 2	237.098 8	1.7	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_3$	238 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 192 $[\text{M} + \text{H} - \text{CO} - \text{NH}_3]^+$, 120 $[\text{M} - \text{CONH} - \text{C}_3\text{H}_8\text{NO}]^+$, 103 $[\text{M} - \text{CONH} - \text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2]^+$
40	5.53	<i>N</i> -(甲氧羰基)- <i>L</i> -苯丙氨酸	237.100 2	237.100 1	0.5	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4$	238 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 120 $[\text{M} + \text{H} - \text{COOH} - \text{COOC}_2\text{H}_5]^+$, 103 $[\text{M} + \text{H} - \text{COOH} - \text{NH} - \text{COOC}_2\text{H}_5]^+$
41	5.63	<i>N</i> -bicyclo [2.2.1] hept-2-yl-2-[4-(2-methoxyphenyl)-1-piperazinyl]acetamide	343.226 1	343.226 0	0.2	$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2$	344 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 176 $[\text{M} - \text{CONH} - \text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}]^+$, 152 $[\text{M} + \text{H} - \text{OCH}_3 - \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2 - \text{C}_6\text{H}_5]^+$, 95 $[\text{M} + \text{H} - \text{OCH}_3 - \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{CONH}]^+$
42	5.72	3-(7-butyl-2,6-dioxo-3-propyl-2,3,6,7-tetrahydro-1 <i>H</i> -purin-8-yl)- <i>N</i> -[2-(2-methyl-2-propenyl)phenyl]propanamide	453.274 0	453.274 0	0	$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_3$	454 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 411 $[\text{M} + \text{H} - \text{CONH}]^+$, 233 $[\text{M} - \text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2]^+$, 162 $[\text{M} - \text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2]^+$, 134 $[\text{M} - \text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_2]^+$

续表 1

峰号	t_R/min	化合物	相对分子质量		误差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	碎片离子 (m/z)
			测定值	理论值			
43	5.73	3,5,5-trimethyl-2-cyclopenten-1-one	124.088 9	124.088 8	0.8	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$	125 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 109 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 95 $[\text{M}-2\text{CH}_3]^+$, 83 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$, 81 $[\text{M}-\text{CH}-2\text{CH}_3]^+$, 69 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7]^+$
44	5.87	7,8-二甲基苯并蝶啶-2,4-二酮	242.080 3	242.080 4	-0.6	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	243 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 200 $[\text{M}+\text{H}-\text{CONH}]^+$, 198 $[\text{M}-\text{CONH}_2]^+$, 170 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_2]^+$, 172 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{HNO}_2]^+$, 157 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 103 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2]^+$
45	6.06	3-苜基黄嘌呤	242.080 4	242.080 4	0.2	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	243 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 216 $[\text{M}+\text{H}-\text{CHN}]^+$, 200 $[\text{M}+\text{H}-\text{CONH}]^+$, 198 $[\text{M}-\text{CONH}_2]^+$, 172 $[\text{M}+\text{H}-2\text{CO}-\text{NH}]^+$, 170 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_2]^+$
46	6.87	环缩二亮氨酸	226.168 0	226.168 1	-0.5	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	227 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 211 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 199 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3]^+$, 184 $[\text{M}-\text{CON}]^+$, 182 $[\text{M}-\text{CHO}-\text{NH}]^+$, 169 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 167 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_{11}]^+$, 154 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{12}]^+$, 114 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9-\text{CONH}]^+$
47	7.41	3-乙氧基-4-甲氧基苯酚	168.078 5	168.078 6	-0.6	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$	169 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 137 $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$, 111 $[\text{M}-\text{OCH}_3-\text{C}_2\text{H}_2]^+$, 109 $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{OC}_2\text{H}_4]^+$, 107 $[\text{M}-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{OH}]^+$, 94 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2]^+$
48	7.88	二氢辣椒素	307.214 6	307.214 7	-0.1	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_3$	308 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 290 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 262 $[\text{M}+\text{H}-\text{OCH}_3-\text{CH}_3]^+$, 192 $[\text{M}+\text{H}-\text{OCH}_3-\text{C}_6\text{H}_{12}]^+$, 136 $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2]^+$, 122 $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2]^+$
49	8.51	3-甲基-4-丙基-2-羟基环戊-2-烯-1-酮	154.099 2	154.099 4	-1.2	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$	155 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 109 $[\text{M}+\text{H}-\text{CO}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 95 $[\text{M}-\text{CHO}-2\text{CH}_3]^+$, 93 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{H}_2\text{O}]^+$, 81 $[\text{M}-\text{CHO}-\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_3]^+$, 72 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_6\text{O}]^+$, 67 $[\text{M}-\text{CHO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_6]^+$
50	9.23	尿昔	244.070 6	244.069 5	4.6	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$	245 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 215 $[\text{M}-\text{CHO}]^+$, 202 $[\text{M}+\text{H}-\text{CONH}]^+$, 185 $[\text{M}-\text{CHO}]^+$, 132 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 131 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2]^+$
51	11.51	N-二扁桃酸乙酯	208.109 9	208.109 9	0.1	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$	209 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 181 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3]^+$, 179 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 177 $[\text{M}+\text{H}-\text{OH}-\text{CH}_3]^+$, 163 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 161 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_7\text{O}]^+$, 151 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$
52	12.36	18-羟基-二十碳五烯酸	318.219 7	318.219 5	0.5	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3$	319 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 301 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 283 $[\text{M}+2\text{H}-2\text{H}_2\text{O}]^+$, 255 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{COOH}]^+$, 235 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7\text{O}]^+$, 203 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2]^+$, 189 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3]^+$, 177 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2]^+$
53	13.13	5,8,11-二十碳三烯酸	300.208 8	300.208 9	-0.2	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$	301 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 283 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 259 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$, 255 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 245 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 241 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$, 231 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9]^+$, 213 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2]^+$, 201 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$
54	13.35	methyl-4,8,12-trimethyl-3,7,11-tridecatrienoate	264.208 8	264.208 9	-0.4	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$	265 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 209 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 205 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$, 195 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9]^+$, 181 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$
55	15.12	十二烷酸	200.177 3	200.177 6	-1.4	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	201 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 169 $[\text{M}-\text{OH}-\text{CH}_2]^+$, 159 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$, 145 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 141 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{CH}_2]^+$, 103 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$
56	15.35	十三烷酸	214.193 3	214.193 3	0	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$	215 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 145 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9]^+$, 131 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$, 117 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$, 103 $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{15}]^+$

续表 1

峰号	t_R/min	化合物	相对分子质量		误差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	碎片离子 (m/z)
			测定值	理论值			
57	16.24	9-十四碳烯酸	226.193 2	226.193 3	-0.4	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$	227 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 209 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 167 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{CH}_2]^+$, 153 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 139 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_3\text{H}_6]^+$, 111 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_5\text{H}_{10}]^+$, 97 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_6\text{H}_{12}]^+$
58	16.45	花生四烯酰胺	303.256 2	303.256 2	0.1	$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{NO}$	304 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 287 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3]^+$, 259 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{NO}]^+$, 245 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}]^+$, 203 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}]^+$, 191 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}]^+$, 177 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}]^+$
59	16.45	麦角甾-1,3,5,7-四烯-1-醇	394.323 8	394.323 6	0.7	$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}$	395 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 377 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 353 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$, 337 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 311 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$, 297 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$, 269 $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{17}]^+$, 251 $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{19}]^+$
60	16.50	肉豆蔻酸	228.208 8	228.208 9	-0.5	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	229 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 145 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$, 131 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$, 117 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{15}]^+$, 103 $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{17}]^+$
61	16.61	5,8,11,14-二十碳四烯酰胺	242.224 7	242.224 6	0.3	$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{NO}$	304 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 287 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3]^+$, 259 $[\text{M}-\text{CONH}_2]^+$, 245 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}]^+$, 243 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}]^+$, 203 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}]^+$, 189 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}]^+$, 175 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}]^+$
62	16.96	二十碳五烯酸 (EPA)	302.225 1	302.224 6	1.8	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$	303 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 285 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 257 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 233 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_9]^+$, 207 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{11}]^+$, 189 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_3\text{H}_8]^+$, 175 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$, 161 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_7\text{H}_{12}]^+$, 147 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_8\text{H}_{14}]^+$
63	17.04	亚麻酸	278.224 5	278.224 6	-0.2	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$	279 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 149 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_6\text{H}_{12}]^+$, 137 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_7\text{H}_{12}]^+$, 135 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_7\text{H}_{14}]^+$, 123 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_8\text{H}_{14}]^+$, 121 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_8\text{H}_{16}]^+$, 109 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_9\text{H}_{13}]^+$
64	17.56	十五烷酸	242.224 6	242.224 6	0.1	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	243 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 131 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{15}]^+$, 125 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{16}]^+$, 117 $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{17}]^+$, 103 $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{19}]^+$
65	17.70	4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸	328.240 6	328.240 2	1.1	$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2$	329 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 311 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 283 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 269 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{CH}_2]^+$, 233 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{11}]^+$, 219 $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{13}]^+$, 215 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_5\text{H}_8]^+$
66	17.87	棕榈烯酸	254.224 6	254.224 6	0.1	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$	255 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 237 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 219 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 181 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 167 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_3\text{H}_6]^+$, 153 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$
67	17.87	7,10,13,16-二十二碳四稀酰胺	331.287 5	331.287 5	0.1	$\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NO}$	332 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 315 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3]^+$, 287 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{CO}]^+$, 273 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CONH}_2]^+$, 243 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CONH}_2-\text{C}_2\text{H}_6]^+$, 231 $[\text{M}-\text{CONH}_2-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 217 $[\text{M}-\text{CONH}_2-\text{C}_5\text{H}_{10}]^+$, 205 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3-\text{C}_8\text{H}_{14}]^+$
68	17.94	二氢麦角甾醇 1	382.323 8	382.323 6	0.6	$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}$	383 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 365 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 323 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6]^+$, 309 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 285 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$, 257 $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{17}]^+$, 239 $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}]^+$, 225 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_{11}\text{H}_8]^+$
69	17.95	脱氢枞醇	286.229 9	286.229 7	0.7	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$	287 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 269 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 243 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 227 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 213 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}]^+$, 203 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7\text{O}]^+$, 201 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{O}]^+$
70	18.03	花生四烯酸	304.240 9	304.240 2	2.2	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$	305 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 287 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 259 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 249 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 235 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9]^+$, 207 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$, 205 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_4\text{H}_6]^+$, 147 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_8\text{H}_{16}]^+$, 121 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_{10}\text{H}_{18}]^+$

续表 1

峰号	t_R/min	化合物	相对分子质量		误差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	碎片离子 (m/z)
			测定值	理论值			
71	18.17	二十二碳五烯酸 (DPA)	330.255 9	330.255 9	0	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2$	331 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 313 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 285 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 275 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 247 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7\text{O}]^+$, 237 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_9]^+$, 235 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{11}]^+$, 221 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{13}]^+$, 189 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2]^+$,
72	18.31	亚油酸	280.240 4	280.240 2	0.7	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	281 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 263 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 221 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{CH}_2]^+$, 219 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{CH}_4]^+$, 179 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 165 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_5\text{H}_{10}]^+$
73	18.34	花生三烯酸	312.302 7	312.302 8	-0.3	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	313 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 295 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 285 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 229 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$, 215 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$, 213 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{15}]^+$, 201 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{15}]^+$
74	18.50	棕榈酸	256.240 1	256.240 2	-0.3	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	257 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 239 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 199 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 155 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 117 $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{19}]^+$, 103 $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{21}]^+$
75	18.76	8,11,14-二十碳三烯酸	306.256 2	306.255 9	1.1	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$	307 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 289 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 261 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 209 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$, 121 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_{10}\text{H}_{20}]^+$, 109 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_{11}\text{H}_{20}]^+$
76	18.79	硬脂酸	284.271 3	284.271 5	-0.6	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	285 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 268 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 257 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 253 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2]^+$, 241 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 187 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$, 173 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{15}]^+$
77	18.85	5,8,11-十七碳三烯-1-醇	250.229 6	250.229 7	-0.4	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}$	251 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 233 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 177 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 163 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_5\text{H}_{10}]^+$, 149 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{12}]^+$, 135 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{14}]^+$, 121 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{16}]^+$
78	19.45	胆甾-1,4-二烯-3-酮,20-羟基	398.318 5	398.318 5	0.1	$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_2$	399 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 381 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 241 $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}]^+$, 227 $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}]^+$, 213 $[\text{M}-\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}]^+$, 191 $[\text{M}-\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}]^+$, 175 $[\text{M}-\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}]^+$, 173 $[\text{M}-\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}]^+$, 145 $[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}]^+$
79	19.47	油酸	282.255 9	282.255 9	0.1	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	283 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 267 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 265 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 222 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 171 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{15}]^+$, 167 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_5\text{H}_{10}]^+$, 153 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_6\text{H}_{12}]^+$
80	19.88	十七酸	270.256 7	270.255 9	3.1	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	269 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 225 $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}_2]^-$
81	20.06	10,13,16,19,22,25-十二碳六烯酸	412.334 2	412.334 1	0.3	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_2$	413 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 395 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 241 $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2]^+$, 213 $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2]^+$, 201 $[\text{M}-\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_2]^+$, 191 $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2]^+$, 187 $[\text{M}-\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_2]^+$, 173 $[\text{M}-\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_2]^+$
82	20.28	17-甲基-6-十八碳烯酸	296.271 2	296.271 5	-1.0	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$	297 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 281 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 279 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 265 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2]^+$, 223 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 207 $[\text{M}-\text{COOH}-\text{C}_3\text{H}_8]^+$, 205 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_7\text{H}_8]^+$
83	20.31	neoergostatriene	366.328 7	366.328 7	0.1	$\text{C}_{27}\text{H}_{42}$	367 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 259 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{11}]^+$, 255 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{15}]^+$, 241 $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{17}]^+$, 227 $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{19}]^+$, 213 $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{21}]^+$, 201 $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{21}]^+$
84	20.45	2-[(9Z)-9-octadecenoyloxy]ethanesulfonic acid	390.244 2	390.244 0	0.4	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_5\text{S}$	391 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 277 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$, 221 $[\text{M}-\text{SO}_3\text{H}-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_8]^+$, 180 $[\text{M}-\text{C}_{15}\text{H}_{29}]^+$, 164 $[\text{M}-\text{SO}_3\text{H}-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{C}_7\text{H}_{16}]^+$, 150 $[\text{M}-\text{SO}_3\text{H}-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{C}_8\text{H}_{18}]^+$

3.1 氨基酸类

保留时间在 0.77~2.78 min, 正离子模式下, 氨基酸的准分子离子峰 $[M+H]^+$ 相对丰度较低, 实验发现正离子模式下大多数氨基酸 (除 Arg 外) 失去 NH_3 和 $COOH$ 或 OH , 与文献报道^[7]相符合, 结合数据库搜索, 共推断出 11 种氨基酸, 分别为赖氨酸、精氨酸、缬氨酸、脯氨酸、谷氨酸、丙氨酸、蛋氨酸、酪氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、色氨酸。

以 20 号峰对应的化合物为例, 准分子离子峰 132 $[M+H]^+$ 丰度较低, 易失去 $COOH$ 和 NH_3 形成较稳定的 86 $[M+H-COOH]^+$ 、69 $[M+H-COOH-NH_3]^+$ 碎片离子, m/z 69 离子可在高能碰撞下产生一系列丰度比较低的子离子。综上信息, 与文献报道^[8]相结合, 推断 20 号峰对应的化合物为亮氨酸, 其二级质谱、可能的裂解途径见图 2 和 3。

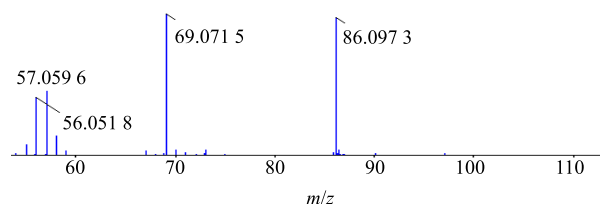


图 2 化合物 20 二级质谱图

Fig. 2 MS/MS spectrum for compound 20

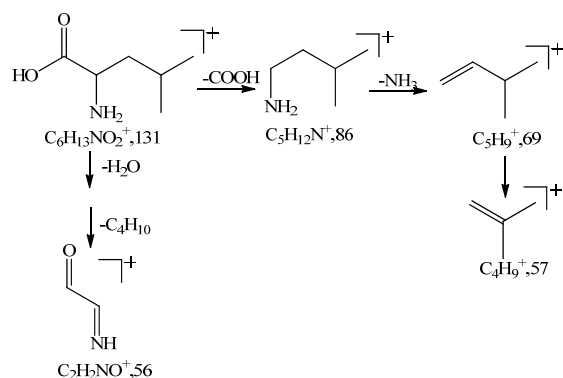


图 3 亮氨酸的裂解途径

Fig. 3 ESI-MS² fragmentation pathway of leucine

3.2 核苷类

核苷类是具有多样生理活性的一类水溶性物质, 关于此类化合物质谱裂解规律的报道较少, 本实验在正离子模式下共推测出 11 种核苷类化合物, 以化合物 9 和 16 为例, 化合物 9 的准分子离子 268 $[M+H]^+$ 丰度较低, 易丢失 1 个呋喃糖 $C_5H_7O_4$, 形成 136 的碎片离子, 继续高能碰撞裂解失去 NH_3 获得碎片离子 m/z 119, 与文献报道^[9]符合, 二级质谱图及可能的断裂方式见图 4、5。化合物 16 准分子离子 137 $[M+H]^+$ 丰度较高, 二级碎片 m/z 120、119、110 分别失去 1 个 NH_3 、 H_2O 和 HCN , 进一步与对照品比对, 二者相符, 故推断化合物 16 为次黄嘌呤, 可能的裂解方式见图 6、7。

3.3 二肽及环二肽类

从广地龙提取物中推断出包括丙氨酰苯丙氨酸、谷氨酰苯丙氨酸、亮氨酰苯丙氨酸、组氨酰天

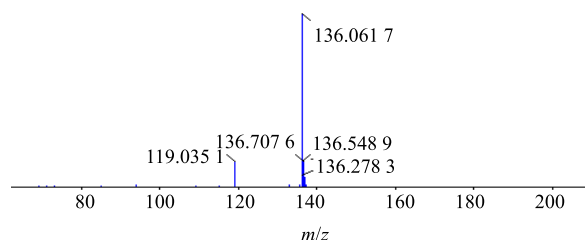


图 4 化合物 9 二级质谱图

Fig. 4 MS/MS spectrum for compound 9

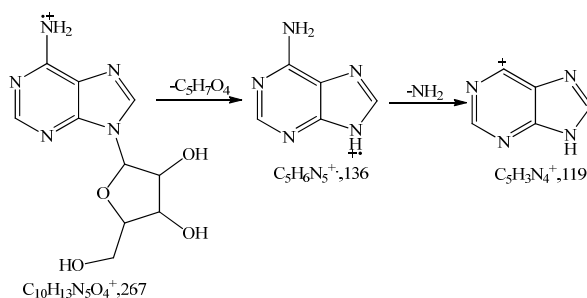


图 5 腺苷的裂解途径

Fig. 5 ESI-MS² fragmentation pathway of adenosine

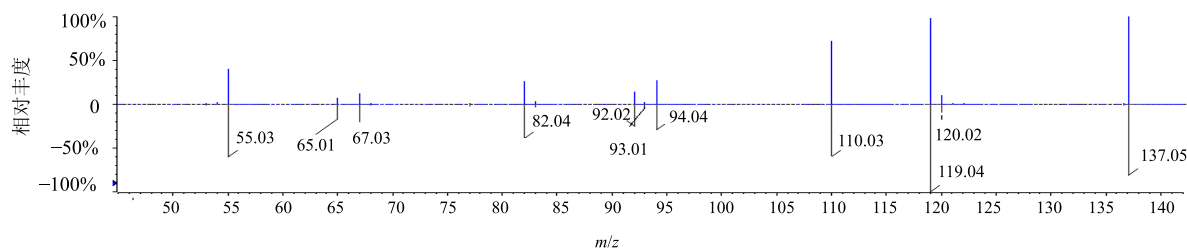


图 6 化合物 16 二级质谱图及对照品比对镜像图

Fig. 6 MS/MS spectrum for compound 16 and regiolone reference

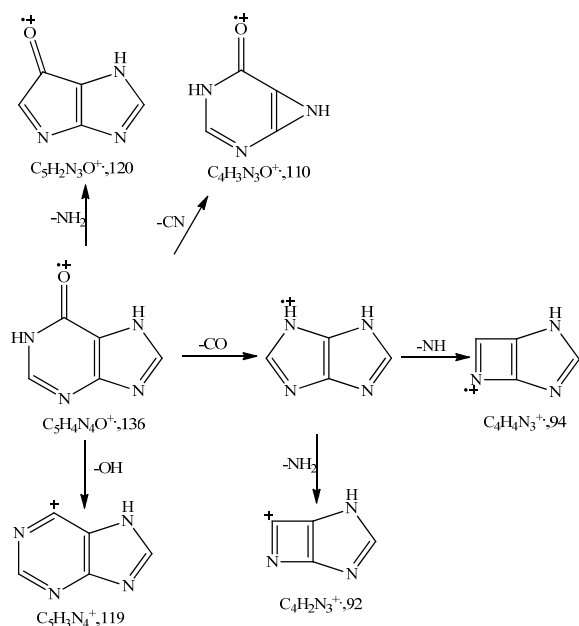


图7 次黄嘌呤的裂解途径

Fig. 7 ESI-MS² fragmentation pathway of hypoxanthine

冬酰胺、环缩二亮氨酸共5种二肽及环二肽类物质。结合文献报道^[10]并归纳总结了该类物质在ESI⁺下的质谱裂解途径：(1)游离的NH₃和COOH易丢失；(2)新形成的酰胺键易断裂或丢失CONH基团。如Ala-Phe、Glu-Phe、Leu-Phe三者均含有碎片离子 m/z 103，为丢失NH₃、COOH和CONH而形成，环缩二亮氨酸碎片离子 m/z 184为丢失CONH形成。

3.4 有机酸类

负离子模式下， t_R 1.33、19.88 min 分别得到 m/z 117、269的2个[M-H]⁻质谱信号，前者出现 m/z 99、73的碎片，分别为丢失1个H₂O和CO₂形成，与对照品谱图一致，推测其为琥珀酸，二级质谱图及可能的裂解方式见图8、9。后者碎片离子 m/z 225为丢失1个CO₂形成，结合文献报道^[11]，推测其为十七烷酸。正离子模式下， t_R 为17.87 min的峰得到 m/z 255 [M+H]⁺，二级碎片有 m/z 237，219，分别丢失1个H₂O和CO₂形成， m/z 219继续丢失1个C₂H₄基团形成 m/z 181，丢失1个C₃H₆形成 m/z 167，文献报道^[12]为典型的直链单烯的特征离子，故推测为棕榈烯酸。另外在 t_R 18.17 min，准分子离子峰[M+H]⁺的 m/z 331，碎片离子分别是 m/z 313 [M+H-H₂O]⁺、285 [M+H-COOH]⁺、275 [M-C₄H₇]⁺、247 [M-C₅H₇O]⁺，结合文献报道^[13]，推断所对应的化合物为DPA。结合质谱数据推断，直链烷酸分子离子峰的丰度随着相对分子质量的增加而增加，易丢失H₂O和COOH基团，且随着双

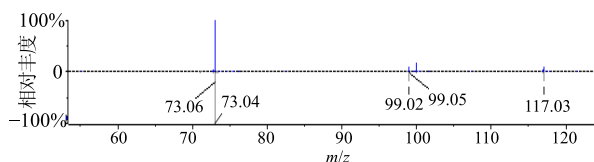


图8 化合物17二级质谱图及对照品比对镜像图

Fig. 8 MS/MS spectrum for compound 17 and regiolone reference

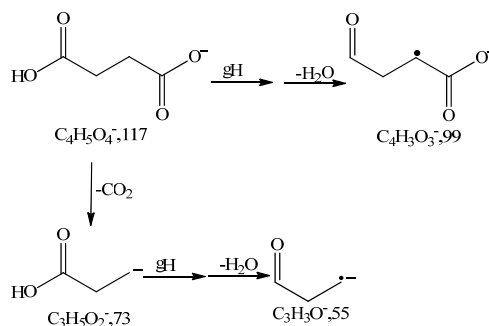


图9 琥珀酸的裂解途径

Fig. 9 ESI-MS² fragmentation pathway of succinic acid

键数目的增加不饱和脂肪酸的二级质谱碎片也逐渐复杂，双键位置不同的不饱和脂肪酸的质谱图差别不大。结合文献报道^[14-15]，在正、负离子模式下，共推断出26种有机酸类，包括琥珀酸等8种饱和脂肪酸，油酸、棕榈烯酸等4种单不饱和脂肪酸，DPA、EPA等11种多不饱和脂肪酸及3种其他有机酸。

3.5 其他类化合物

根据Peakview 2.0和中药成分数据库、chemspider匹配及参考文献，本研究还从广地龙提取物中推断出了甾烯醇类^[16]、环戊烯酮类^[17]等一些其他化合物。

4 讨论

实验考察了水、甲醇、80%甲醇、乙腈4种提取溶剂对提取效率的影响，结果表明80%甲醇最优。流动相考察了甲醇、乙腈、不同体积分数甲酸溶液的不同配比，结果发现用0.1%甲酸水-0.1%甲酸乙腈得到的各个峰之间分离度更好。实验还对解簇电压(60 V、80 V)、碰撞能量(10 eV、20 eV)等质谱参数进行了优化，IDA采集模式下得到样品丰富碎片信息。

地龙具有抗肿瘤、降血压、调血脂、抗炎平喘等广泛的药理作用，临床疗效显著，成分丰富，有必要对其成分进行系统研究，本实验采用UPLC-Q-TOF-MS技术首次对广地龙提取物全成分进行分析，共推断出84个成分。其中26种有机酸

类化合物,占30.95%,包括11种多不饱和脂肪酸(PUFAs),占13.09%;核苷类11种、二肽及环二肽5种和其他含氮类21种,其他类化合物10种。脂肪酸基本以酯的形式存在于生物体内,广地龙干品中存在大量的游离脂肪酸,可能是由于其中酶的分解作用导致,是细胞膜磷脂的主要成分,有预防和治疗心脑血管疾病作用。研究发现^[18]n-3脂肪酸摄入高与骨密度高相关,特别是DHA,与骨矿自然增长量呈正相关。核苷及核苷类似物是一类具有抗肿瘤、抗病毒、肝损伤修复等作用的一类活性物质,据文献报道^[19]嘌呤类具有舒张支气管平滑肌、抑制气道炎症、调节免疫作用。另外,二肽及环二肽类是具有抑菌、抗癌、抗凝、脑功能改善、调控食欲及能量改善等作用的自然界分布广泛的一类生物活性物质。

新型液质联用技术能快速、准确、较全面地分析中药及复方中的化学成分,大大缩短天然产物成分分析工作的研究周期,节约成本,为合理开发中药资源奠定基础。本实验运用UPLC-Q-TOF-MS技术,首次较全面地分析和确证了广地龙中小分子化学成分,为后续深入研究其药理作用及药效物质基础、更全面地开发应用该药提供了依据。

参考文献

- [1] 中国药典[S].一部.2015.
- [2] 张晓晨.地龙药理与临床研究进展[J].中成药,2011,33(9):1574-1578.
- [3] Chu X P, Zhao T, Jia W, *et al.* Determination of 13 free fatty acids in *Pheretima* using UPLC-ESI-MS [J]. *Chromatographia*, 2009, 69: 645-652.
- [4] 丁红梅,葛尔宁,许家栋,等.高效毛细管电泳测定中药地龙中氨基酸含量[J].中国实验方剂学杂志,2013,19(2):117-120.
- [5] Geng C A, Chen H, Chen X L, *et al.* Rapid characterization of chemical constituents in *Saniculiphyllum guangxiense* by UPLC-ESI-MS [J]. *International J Mass Spectrom*, 2014, 361(1): 9-22.
- [6] Yin Q W, Wu X H, Wang X J, *et al.* UPLC-ESI/Q-TOF MS for rapid analysis of chemical constituents of Shaoyao-Gancao decoction [J]. *J Sep Sci*, 2013, 36(7): 1238-1246.
- [7] 渠琛玲,张华蓉,温慧,等.电喷雾质谱法研究氨基酸的质谱碎裂及其与人参皂苷Rb的相互作用[J].高等学校化学学报,2008,29(9):1721-1726.
- [8] 曹书霞,杨晓丽,赵玉芬,等.氨基酸复合物的电喷雾质谱研究[J].分析测试学报,2004,23(3):64-66.
- [9] Stefan N, Michael S, Ariana R, *et al.* Mass spectrometry based analysis of nucleotides, nucleosides, and nucleobases-application to feed supplements [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2012, 404(3): 799-808.
- [10] Luo Z Z, Zeng C C, Hu L M, *et al.* Electrospray ionization mass spectra of dipeptide derivatives [J]. *Chin J Chem*, 2009, 27(7): 1333-1338.
- [11] 徐敏珍.高效液相色谱-质谱联用法测定脂肪酸[D].曲阜:曲阜师范大学,2012.
- [12] 王光辉,熊少祥.有机质谱解析[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [13] Hulda S J, Andreea I F, Martin G, *et al.* An advanced LC-MS/MS platform for the analysis of specialized pro-resolving lipid mediators [J]. *Chromatographia*, 2015, 78: 391-401.
- [14] 石瑛.三种海洋微生物次级代谢产物的研究[D].沈阳:沈阳药科大学,2005.
- [15] 邹雪,李平林,李国强,等.西沙短指软珊瑚 *Simularia* sp. 化学成分研究[J].中国海洋药物,2015,34(6):83-87.
- [16] 陈茂彬.植物甾醇酯的制备、生物活性及应用研究[D].武汉:华中农业大学,2005.
- [17] 单振,李平林,李国强,等.中国南海木棘软珊瑚化学成分研究[J].中国海洋药物杂志,2012,31(4):30-33.
- [18] Rousseau J H, Kleppinger A, Kenny A M. Self-reported dietary intake of omega-3 fatty acids and association with bone and lower extremity function [J]. *J Am Geriatr Soc*, 2009, 57(10): 1781-1788.
- [19] 侯国军.黄嘌呤类药物治疗支气管哮喘的疗效与安全性探讨[J].当代医学,2015,21(14):114-115.