

基于 UPLC-Q-TOF-MS 的淫羊藿化学成分分析

王媛¹, 袁磊¹, 李遇伯^{1*}, 张艳军^{2*}

1. 天津中医药大学中药学院, 天津 300193

2. 天津市省部共建现代中药重点实验室, 天津 300193

摘要: 目的 建立超高效液相色谱-飞行时间质谱联用法(UPLC-Q-TOF-MS)快速鉴定淫羊藿饮片中的化学成分。方法 采用 Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 色谱柱, 以 0.1%甲酸水溶液(A)-0.1%甲酸乙腈溶液(B) 为流动相进行梯度洗脱, 体积流量 0.4 mL/min, 柱温 35 °C, 进样量 5 μL。质谱采用电喷雾(ESI)离子源, 在负离子模式下采集数据, 通过保留时间、精确相对分子质量和二级质谱碎片对检测到的化学成分进行鉴定。结果 检测到淫羊藿饮片中以脱水淫羊藿素为母核的黄酮类成分 17 个、以去甲基脱水淫羊藿素为母核的黄酮类成分 6 个、其他类型化合物 6 个。再通过分析 10 批样品中的化学成分, 确定了淫羊藿饮片中 16 个普遍存在的化学成分。结论 UPLC-Q-TOF-MS 方法能快速、准确、较全面地鉴定淫羊藿饮片中的化学成分; 淫羊藿化学成分的鉴定及普遍存在化学成分的确认为其药效物质基础和质量控制研究提供了实验依据。

关键词: 淫羊藿; 超高效液相色谱-飞行时间质谱; 黄酮类; 脱水淫羊藿素; 去甲基脱水淫羊藿素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)13-2625-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.13.007

Analysis on chemical constituents of *Epimedii Folium* by UPLC-Q-TOF-MS

WANG Yuan¹, YUAN Lei¹, LI Yu-bo¹, ZHANG Yan-jun²

1. School of Chinese Materia Medica, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

2. Tianjin state key laboratory of modern Chinese medicine, Tianjin 300193, China

Abstract: Objective To establish a quick method of ultra-performance liquid chromatography-quadruple time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS) for the identification of chemical constituents in *Epimedii Folium*. **Methods** The separation was performed on the chromatographic column of Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm). The mobile phase consisted of 0.1% formic acid-water (A) and 0.1% formic acid-acetonitrile (B) was used as gradient elute. The flow rate was 0.4 mL/min gradient elution and column temperature was 35 °C. The injection volume was 5 μL. The negative ion mode was used for TOF-MS scanning. The compounds were identified by retention time, accurate relative molecular mass, and fragment ions in mass spectrometry. **Results** Based on the MS/MS of standards and compared with reference results, 29 compounds were discovered. Then 10 batches of *Epimedii Folium* sample were analyzed, and compounds in them were also identified. Finally, 16 constituents existing in all samples were found. **Conclusion** The results demonstrate that UPLC-Q-TOF-MS method is quick, accurate, and efficient for the identification of the compounds in *Epimedii Folium*. The identification of chemical compositions and the definition of compositions generally existed in *Epimedii Folium* which provides some experiment foundation for study of its efficiency substances and quality control.

Key words: *Epimedii Folium*; UPLC-Q-TOF-MS; flavonoids; anhydroicaritin; demethylanhydroicaritin

淫羊藿 *Epimedii Folium* 为小檗科植物淫羊藿 *Epimedium brevicornu* Maxim.、箭叶淫羊藿 *Epimedium sagittatum* (Sieb. et Zucc.) Maxim.、柔毛

淫羊藿 *Epimedium pubescens* Maxim. 或朝鲜淫羊藿 *Epimedium koreanum* Nakai 的干燥叶^[1], 具有补肾阳、强筋骨、祛风湿的作用, 是最常用的补肾和抗

收稿日期: 2016-12-20

基金项目: 国家科技支撑计划(2011BAI07B00)

作者简介: 王媛(1994—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药分析及质量控制。E-mail: wangyuan0041@163.com

*通信作者 张艳军, 男, 教授, 博士生导师。E-mail: zyjsunye@163.com

李遇伯, 女, 副教授, 硕士生导师。E-mail: yuboli1@163.com

风湿药之一^[2]。研究显示,淫羊藿中含有大量的黄酮类成分,主要为异戊烯基类黄酮,一般认为异戊烯基黄酮及其苷类为淫羊藿的主要活性成分,如淫羊藿苷、朝藿定 A、朝藿定 B 和朝藿定 C 等^[2-5]。中药所含的化学成分是其发挥临床疗效的物质基础,明确淫羊藿药材中化学成分对其临床疗效的保证以及质量控制非常重要。

超高效液相色谱-质谱联用技术(UPLC-MS)已被广泛应用于中药化学成分的快速鉴定、药物质量控制等多个研究领域^[6-7],可通过将 LC-MS 扫描的碎片离子信息和化合物裂解规律与对照品或文献比对来快速、准确地分析中药中所含化学成分^[8-9]。淫羊藿中不同母核结构的化学成分在 ESI-MS 中有不同的特征碎片,可根据碎片离子特征和裂解规律鉴定其所含的化学成分。本实验采用 UPLC-Q-TOF-MS 技术对淫羊藿饮片进行检测,通过与对照品或文献报道比对鉴定其中的化学成分;并通过 10 批样品化学成分的鉴定结果,确定其中普遍存在的化学成分,为阐明淫羊藿药效物质基础、提高其质量控制水平奠定了实验基础。

1 仪器与材料

Waters AcquityTM 超高效液相系统、Waters XevoTM QTOF MS 系统(美国 Waters 公司);KDM 型电热套(山东省鄞城县新华电热仪器厂);RE-52AA 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);Sartorius BT25S 型十万分之一电子分析天平(赛多利斯公司,德国)。

色谱纯乙腈、甲酸购于 Acros 公司(比利时);纯净水为屈臣氏蒸馏水;其他分析纯试剂购于天津康科德科技有限公司。对照品金丝桃苷(批号 PCM-LBM-001)购于天津士兰科技有限公司;朝藿定 A(批号 110623-150105)、淫羊藿苷 I(批号 56725-141019)和脱水淫羊藿素(批号 38226-141120)购于南京春秋生物工程有限公司;淫羊藿苷(批号 MUST-13120510)、朝藿定 B(批号 MUST-14062312)、朝藿定 C(批号 MUST-14022312)和宝藿苷 I(批号 MUST-14042211)购于成都曼斯特生物科技有限公司;新绿原酸(批号 140322)和隐绿原酸(批号 140921)购于上海融禾医药科技有限公司;各对照品质量分数均大于 98%。10 批淫羊藿饮片均购于原产地,其药材来源及产地信息见表 1,饮片标本保存于天津中医药大学科研实验室。

表 1 10 批淫羊藿饮片产地信息

Table 1 Producing areas of 10 batches of *Epimedium Folium* decoction pieces

样品编号	产地	药材来源
S-1	吉林	朝鲜淫羊藿
S-2	辽宁	朝鲜淫羊藿
S-3	陕西	朝鲜淫羊藿
S-4	四川	柔毛淫羊藿
S-5	甘肃	淫羊藿
S-6	四川	柔毛淫羊藿
S-7	陕西	淫羊藿
S-8	辽宁	朝鲜淫羊藿
S-9	云南	箭叶淫羊藿
S-10	黑龙江	朝鲜淫羊藿

2 方法

2.1 供试品溶液的制备

称取淫羊藿饮片粗粉 10 g,加入 100 mL 50%乙醇回流提取 1 h,滤过,滤渣再加入 80 mL 50%乙醇回流提取 0.5 h,滤过,合并 2 次滤液,定容至 200 mL,4 °C 保存,备用。进样前用 50%乙醇稀释成生药质量浓度为 0.01 g/mL 的样品溶液,用 0.22 μm 微孔滤膜滤过,取续滤液,即得。

2.2 对照品溶液的制备

精密称取金丝桃苷 1.03 mg、淫羊藿苷 1.01 mg、朝藿定 A 1.01 mg、朝藿定 B 1.00 mg、朝藿定 C 0.99 mg、宝藿苷 I 1.02 mg、淫羊藿苷 I 1.01 mg、脱水淫羊藿素 0.98 mg、新绿原酸 1.03 mg 和隐绿原酸 0.99 mg 置于 10 mL 量瓶中,加入 50%乙腈溶解定容至刻度,配制成对照品储备溶液。随后取 1 mL 该储备溶液稀释定容至 10 mL,配制成含金丝桃苷 10.3 μg/mL、淫羊藿苷 10.1 μg/mL、朝藿定 A 10.1 μg/mL、朝藿定 B 10.0 μg/mL、朝藿定 C 9.9 μg/mL、宝藿苷 I 10.2 μg/mL、淫羊藿苷 I 10.1 μg/mL、脱水淫羊藿素 9.8 μg/mL、新绿原酸 10.3 μg/mL 和隐绿原酸 9.9 μg/mL 的混合对照品溶液,0.22 μm 微孔滤膜滤过,取续滤液,即得。

2.3 色谱条件

色谱柱为 Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm; Waters, 美国);流动相 A 为 0.1%甲酸-水溶液,流动相 B 为 0.1%甲酸-乙腈溶液,洗脱梯度:0~0.5 min, 2% B; 0.5~1.5 min, 2%~10% B; 1.5~3.5 min, 10%~20% B; 3.5~6.5 min, 20%~35% B; 6.5~12 min, 35%~40% B; 12~

13 min, 40%~50% B; 13~15 min, 50%~75% B; 15~16 min, 75%~95%; 16~17 min, 95% B; 体积流量 0.4 mL/min, 柱温 35 °C, 进样量 5 μ L。

2.4 质谱条件

采用电喷雾电离源 (ESI) 在负离子模式下采集数据, 扫描范围 m/z 50~1 000; 喷雾电压 3.0 kV, 干燥气体积流量 800 L/h, 温度 350 °C; 雾化气压力 2 413 kPa; 雾化气为高纯氮气, 碰撞气为高纯氩气, 选取 $[M-H]^-$ m/z 554.261 5 的亮氨酸-脑啡肽进行精确质量数校正, 数据由 MassLynx v4.1 (Waters Corporation, MA, USA) 工作站采集。

2.5 数据处理

查阅国内外淫羊藿及其同科属植物化学成分研

究相关文献, 收集整理了淫羊藿中化学成分信息, 建立包括化合物中文名、英文名称、结构式、分子式、精确相对分子质量以及特征碎片的淫羊藿化学成分文献信息。通过与对照品和整理的化学成分文献信息比对, 分析化学成分的质谱信息, 从而对检测到的化合物进行鉴定。

3 结果

3.1 化学成分鉴定

按照“2.1”项下方法制备供试品溶液, 按“2.3”和“2.4”项下的色谱和质谱条件对淫羊藿饮片进行 UPLC-Q-TOF-MS 分析, 所得样品的原始基峰离子 (BPI) 色谱图见图 1, 对图中所示的 29 个成分进行了指认。

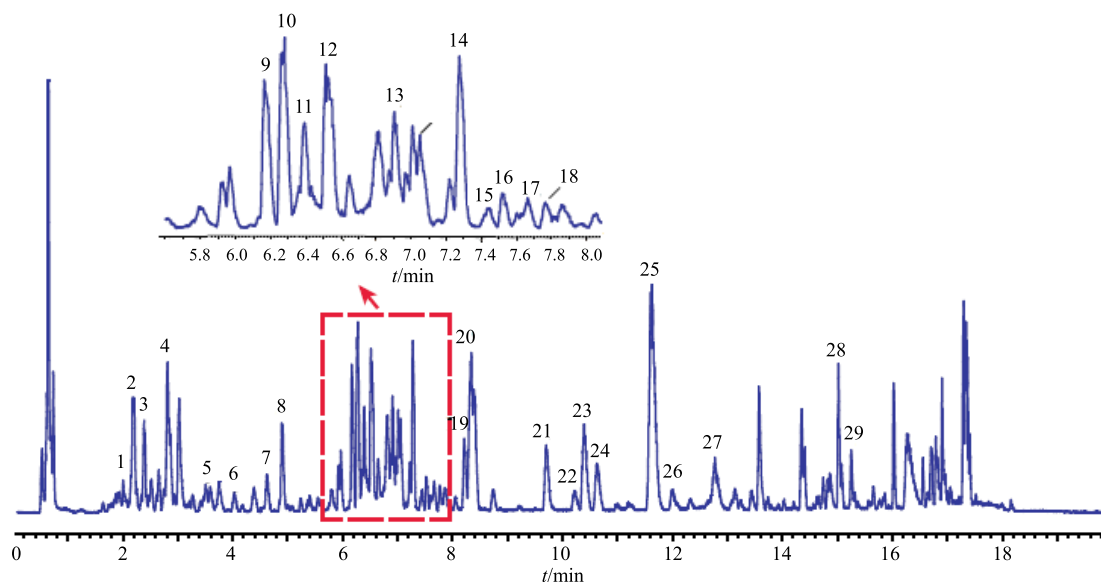


图 1 淫羊藿饮片 UPLC-Q-TOF-MS 的 BPI 色谱图

Fig. 1 Base peak ion chromatogram of *Epimedium Folium* decoction pieces by UPLC-Q-TOF-MS

3.1.1 脱水淫羊藿素母核结构的黄酮类化合物 淫羊藿中该类黄酮化合物 (类型 A) B 环的 C-4'位由 -OCH₃ 取代, 糖基取代发生在 C-3 位或 C-7 位^[10]。在 ESI-MS 裂解过程中主要发生脱糖基、脱水等中性分子丢失; 在负离子模式下, 更容易失去 7-位糖基产生基峰离子, 而苷元离子较难进一步裂解^[11]。因此, 将苷元离子 m/z 367 作为鉴别该类化合物的特征离子。据此规律鉴定出该类化合物 23 个, 以化合物 9 为例说明鉴定过程, 其他化合物的鉴定结果如表 2 所示。

化合物 9 ($t_R=6.18$ min) 在一级质谱中裂解产生的基峰离子为 m/z 675, 此外还存在明显的 m/z 837 离子, 在二级质谱中产生碎片离子 m/z 367。可

发现该化合物的质谱行为与朝藿定 A 对照品一致, 故将其鉴定为朝藿定 A。推测化合物 9 在质谱中的裂解过程: $[M-H]^-$ 离子 m/z 837, 分子式为 C₃₉H₅₀O₂₀, 失去 1 分子葡萄糖形成基峰离子 m/z 675 $[M-H-glu]^-$ 离子, 离子 m/z 675 同时失去 1 分子葡萄糖和鼠李糖后产生母核离子 m/z 367 $[M-H-glu-glu-rha]^-$, 这也与文献报道一致^[3], 故化合物 9 确定为朝藿定 A。

3.1.2 去甲基脱水淫羊藿素母核结构的黄酮类化合物 淫羊藿中该类黄酮化合物 (类型 B) B 环 C-4' 由 -OH 取代, 该类化合物间的主要差异也是糖基取代的不同, 取代方式主要为 3-O-、7-O-或 3,7-O-双取代^[3,11]。在 ESI-MS 中主要发生脱糖基、脱水等中

表 2 淫羊藿饮片中化学成分鉴定结果

Table 2 Identification of chemical constituents from *Epimedium Folium* decoction pieces

峰号	t_R /min	[M-H] ⁻		误差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	碎片离子	化合物	分类	鉴定依据
		实测值	理论值						
1	2.00	353.088 7	353.087 3	4.0	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353, 191, 179	新绿原酸	有机酸	对照品
2	2.18	353.086 5	353.087 3	-2.3	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353, 191, 179, 173	隐绿原酸	有机酸	对照品
3	2.38	340.156 1	340.154 9	3.5	C ₂₀ H ₂₃ O ₄ N	340, 191	木兰碱	生物碱	12-13
4	2.79	463.088 9	463.087 7	-2.6	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	463, 301	金丝桃苷	简单黄酮	对照品
5	3.51	447.094 1	447.092 7	-3.1	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447	astragalin	简单黄酮	14
6	4.02	677.202 1	677.202 3	0.3	C ₃₉ H ₃₃ O ₁₁	677, 515	hexandraside E	B 型母核黄酮	15-16
7	4.61	793.260 3	793.261 4	1.4	C ₃₀ H ₄₉ O ₂₄	793, 631	epimedeside E	B 型母核黄酮	3
8	4.89	661.213 6	661.213 2	-0.6	C ₃₂ H ₃₈ O ₁₅	661, 515, 353	大花淫羊藿苷 B	B 型母核黄酮	12,17
9	6.18	837.281 4	837.281 7	-0.4	C ₃₉ H ₅₀ O ₂₀	883, 837, 675, 529, 367	朝藿定 A	A 型母核黄酮	对照品
10	6.27	807.272 4	807.271 2	1.5	C ₃₈ H ₄₈ O ₁₉	853, 807, 645, 513, 366	朝藿定 B	A 型母核黄酮	对照品
11	6.39	821.284 8	821.286 8	-2.4	C ₃₉ H ₅₀ O ₁₉	867, 821, 659, 513, 367	朝藿定 C	A 型母核黄酮	对照品
12	6.53	721.235 5	721.234 4	1.5	C ₃₄ H ₄₂ O ₁₇	721, 659, 529, 513, 367	淫羊藿苷	A 型母核黄酮	对照品
13	6.91	821.248 4	821.250 4	-2.4	C ₃₈ H ₄₅ O ₂₀	821, 717, 659, 513, 367	宝藿苷 VI	A 型母核黄酮	13
14	7.29	921.303 8	921.302 8	1.1	C ₄₃ H ₅₄ O ₂₂	967, 921, 759	epimedokoreanoside 或其异构体	A 型母核黄酮	3
15	7.44	661.212 8	661.213 2	0.6	C ₃₂ H ₃₇ O ₁₅	661, 515, 513, 353	icarisoside B 或其异构体	B 型母核黄酮	11
16	7.53	921.303 0	921.302 8	0.2	C ₄₃ H ₅₄ O ₂₂	967, 921, 759, 661	epimedokoreanoside 或其异构体	A 型母核黄酮	3
17	7.68	921.300 7	921.302 8	-2.3	C ₄₃ H ₅₄ O ₂₂	967, 921, 759, 529	epimedokoreanoside 或其异构体	A 型母核黄酮	3
18	7.77	631.201 5	631.202 7	1.9	C ₃₁ H ₃₆ O ₁₄	631, 529, 453, 353, 329	icarisoside F	B 型母核黄酮	18
19	8.21	499.160 4	499.160 4	0.0	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₀	499, 353	宝藿苷 II (大花淫羊藿苷 A)	B 型母核黄酮	11,19
20	8.35	963.313 5	963.313 4	0.1	C ₄₅ H ₅₆ O ₂₃	963, 801, 367	epemedin L 或其同分异构体	A 型母核黄酮	11
21	9.72	675.229 2	675.228 9	0.4	C ₃₃ H ₄₀ O ₁₅	675, 367	箭藿苷 A (宝藿苷 VII)	A 型母核黄酮	11,13
22	10.22	529.172 2	529.171 0	-2.3	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₁	529, 367, 116	淫羊藿苷 I	A 型母核黄酮	对照品
23	10.40	645.216 1	645.218 3	-3.4	C ₃₂ H ₃₈ O ₁₄	645, 646, 367	箭藿苷 B	A 型母核黄酮	11,20
24	10.64	659.230 9	659.234 0	-4.7	C ₃₃ H ₃₉ O ₁₄	659, 513, 367	2"-O-rhamnosylikariside II	A 型母核黄酮	18
25	11.62	513.176 0	513.176 1	-0.2	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₀	513, 367, 366	宝藿苷 I	A 型母核黄酮	对照品
36	12.00	717.236 5	717.239 5	-4.2	C ₃₅ H ₄₁ O ₁₆	717, 657, 513, 367	箭藿苷 C	A 型母核黄酮	20
27	12.76	657.213 2	657.212 5	1.1	C ₄₀ H ₃₃ O ₉	657, 513, 367	2"-鼠李糖基淫羊藿次苷 II	A 型母核黄酮	3,17
28	15.01	421.165 8	421.165 1	-1.7	C ₂₅ H ₂₆ O ₆	421, 265	淫羊藿 B	其他	21
29	15.24	367.118 4	367.008 2	0.5	C ₂₁ H ₂₀ O ₆	367, 295, 271, 116	脱水淫羊藿素	A 型母核黄酮	对照品

性分子丢失,特征离子为母核离子 m/z 353 离子。据此规律,共鉴定出该类化合物 6 个,以化合物 **19** 为例简述鉴定过程,其他该类化合物的鉴定结果见表 2。

化合物 **19** ($t_R=8.21$ min) 在 ESI-MS 中裂解主要产生 m/z 499 和 m/z 353 离子,离子 m/z 499.160 8 为 [M-H]⁻ 离子,可能的分子式为 C₂₆H₂₈O₁₀, 通过 MassLynx v4.1 软件计算出精确相对分子质量为 499.160 4, 其精确相对分子质量偏差在 5×10^{-6} 之内,初步推断该化合物为宝藿苷 II (大花淫羊藿苷

A), 化合物 **19** 在二级质谱中给出碎片离子 m/z 353, 离子 m/z 353 与 m/z 499 相差 146, 推测离子 m/z 499 [M-H]⁻ 失去 1 分子鼠李糖产生离子 m/z 353 [M-H-rha]⁻, 根据文献给出的精确相对分子质量和裂解过程,推测化合物 **19** 为宝藿苷 II^[11,19]。

3.1.3 其他类型的化学成分 除了上述两大类异戊烯基取代的黄酮类成分外,淫羊藿中还有简单黄酮、有机酸、木脂素、生物碱等其他成分^[19,23-24]。这些成分的鉴定方法与上述两类成分相同,即对照品色谱质谱信息和文献信息进行比对,鉴定结果见表 2。

3.2 不同批次淫羊藿饮片中共有成分分析

按照“2.3”和“2.4”项下的色谱和质谱条件进一步对 10 批淫羊藿饮片进行 UPLC-Q-TOF-MS 分析, 检测的 BPI 色谱图如图 2 所示; 按照“3.1”项下的方法鉴定 10 批淫羊藿饮片中的化学成分, 结果如表 3 所示。由表 3 可看出, 不同批次淫羊藿饮片的化学成分存在较大差异, 这与饮片的来源、产地有很大关系。为了更好地控制饮片质量, 本实验确定了

10 批样品中的共有成分, 分别为木兰碱、金丝桃苷、epimedoside E、淫羊藿属苷 A、大花淫羊藿苷 B、朝藿定 A、朝藿定 B、朝藿定 C、淫羊藿苷、icarisoside F、宝藿苷 II、箭藿苷 A、箭藿苷 B、2''-O-rhamnosylikariside II、宝藿苷 I、淫羊藿 B 和脱水淫羊藿素, 共 16 个成分。确定不同来源饮片中的共有化学成分, 有利于饮片药效物质基础研究和质量控制。

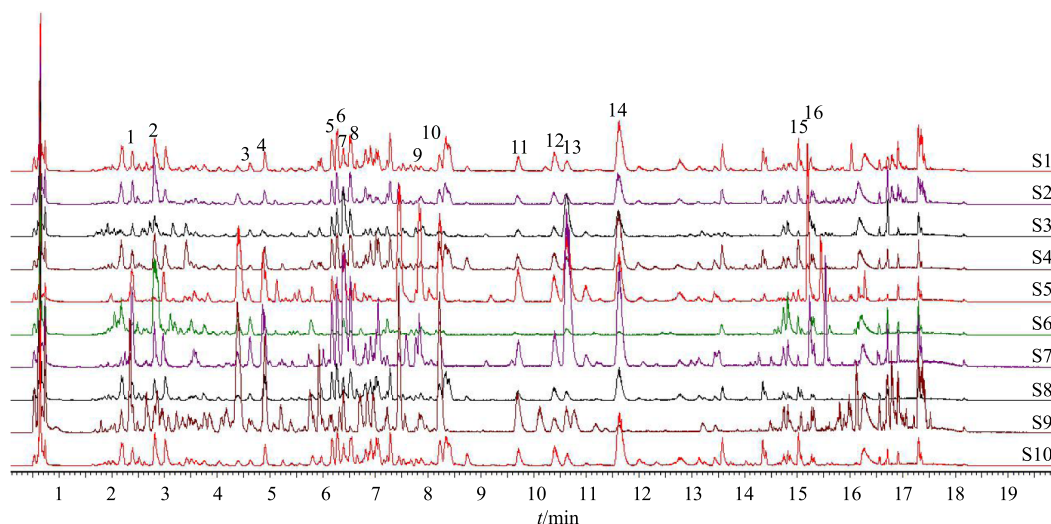


图 2 10 批淫羊藿饮片 BPI 色谱图

Fig. 2 Base peak ion chromatogram of 10 batches of *Epimedium Folium* decoction pieces by UPLC-Q-TOF-MS

表 3 10 批淫羊藿饮片中化学成分分析

Table 3 Analysis of chemical constituents in 10 batches of *Epimedium Folium* decoction pieces

峰号	t_R/min	$[M-H]^-$	化学成分	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10
1	2.00	353.088 7	新绿原酸	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-
2	2.18	353.086 5	隐绿原酸	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+
3	2.38	340.156 1	木兰碱	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4	2.79	463.088 9	金丝桃苷	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	3.51	447.094 1	astragalín	+	+	+	-	+	-	+	+	+	+
6	4.02	677.202 1	hexandraside E	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+
7	4.61	793.260 3	epimedoside E	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8	4.89	661.213 6	淫羊藿属苷 A	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9	6.18	837.281 4	朝藿定 A	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
10	6.27	807.272 4	朝藿定 B	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
11	6.39	821.284 8	朝藿定 C	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
12	6.53	721.235 5	淫羊藿苷	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
13	6.91	821.248 4	宝藿苷 VI	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+
14	7.29	921.303 8	epimedokoreanoside 或其异构体	+	-	+	-	-	-	+	-	+	+
15	7.44	661.212 8	icarisoside B 或其异构体	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+
16	7.53	921.303 0	epimedokoreanosid 或其异构体	+	-	+	-	-	-	+	-	+	+

续表 3

峰号	t_R /min	[M-H] ⁻	化学成分	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10
17	7.68	921.300 7	epimedokoreanosid 或其异构体	+	-	+	-	-	-	+	-	+	+
18	7.77	631.201 5	icarisoside F	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
19	8.21	499.160 4	宝藜苷 II (大花淫羊藜苷 A)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
20	8.35	963.313 5	epemedin L 或其异构体	+	-	+	-	-	-	+	-	+	+
21	9.72	675.229 2	箭藜苷 A (宝藜苷 VII)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
22	10.22	529.172 2	淫羊藜苷 I	+	+	+	+	-	-	-	-	+	-
23	10.40	645.216 1	箭藜苷 B	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
24	10.64	659.230 9	2"-O-rhamnosylikariside II	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
25	11.62	513.176 0	宝藜苷 I	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
26	12.00	717.236 5	箭藜苷 C	+	+	+	+	-	-	+	-	+	+
27	12.76	657.213 2	2"-鼠李糖基淫羊藜次苷 II	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+
28	15.01	421.165 8	淫羊藜 B	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
29	15.24	367.118 4	脱水淫羊藜素	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

“+”表示该批淫羊藜饮片中具有相应的化合物，“-”表示该批淫羊藜饮片中不含相应的化合物

“+” indicates that the corresponding compound was contained in this branch of *Epimedii Folium* decoction pieces, “-” indicates that there is no corresponding compound in this branch of *Epimedii Folium* decoction pieces

4 讨论

本实验采用 UPLC-Q-TOF-MS 技术对淫羊藜中的化学成分进行快速分析,共鉴定了 29 个化合物,其中以脱水淫羊藜素为母核的黄酮类成分 17 个、以去甲基脱水淫羊藜素为母核的黄酮类成分 6 个、其他化学成分 6 个,实现了对淫羊藜饮片中化学成分的快速分类及鉴定。此外,本实验还鉴定了 10 批淫羊藜饮片中的化学成分,确定了 10 批样品中的共有成分 16 个,为淫羊藜药效物质基础和质量控制研究提供了实验基础。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] Ma H P, He X R, Yang Y, *et al.* The genus *Epimedium*: An ethnopharmacological and phytochemical review [J]. *J Ethnopharmacol*, 2011, 134(3): 519-541.
- [3] Zhao H Y, Sun J H, Fan M X, *et al.* Analysis of phenolic compounds in *Epimedium* plants using liquid chromatography coupled with electrospray ionization mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1190(1/2): 157-181.
- [4] 蒋俊,崔莉,孙娥,等. 基于淫羊藜黄酮类化合物的体内代谢阐述其抗骨质疏松药效物质基础 [J]. *中草药*, 2014, 45(5): 721-729.
- [5] 吴彩胜. 淫羊藜有效成分分析及其体内代谢的研究 [D]. 北京: 北京协和医学院, 2011.
- [6] Liu M H, Tong X, Wang J X, *et al.* Rapid separation and

identification of multiple constituents in traditional Chinese medicine formula Shenqi Fuzheng Injection by ultra-fast liquid chromatography combined with quadrupole-time-of flight mass spectrometry [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2013, 74(4): 141-155.

- [7] Zhang X X, Liang J R, Zhao Y, *et al.* Quality control and identification of steroid saponins from *Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright by fingerprint with HPLC-ELSD and HPLC-ESI-quadrupole/time-of-flight tandem mass spectrometry [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2014, 91(1): 46-59.
- [8] 杨岱琳,佟玲,李晓稳,等. UPLC-Q-TOF/MS^E 方法分析养血血清脑颗粒的化学成分 [J]. *药学学报*, 2016, 51(5): 797-805.
- [9] Zhang A H, Zou D, Yan G L, *et al.* Identification and characterization of the chemical constituents of Simiao Wan by ultra high performance liquid chromatography with mass spectrometry coupled to an automated multiple data processing method [J]. *J Separat Sci*, 2014, 37(14): 1742-1747.
- [10] 王斌. 朝鲜淫羊藜化学成分研究 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2007.
- [11] Wang Y Q, Guo Z M, Jin Y, *et al.* Identification of prenyl flavonoid glycosides and phenolic acids in *Epimedium koreanum* Nakai by Q-TOF-MS combined with selective enrichment on “click oligo (ethylene glycol)” column [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2010, 51(3): 606-616.
- [12] 张红飞,闫利华,张启伟,等. 柔毛淫羊藜叶黄酮类成

- 分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(12): 1942-1945.
- [13] Ding X P, Wang X T, Chen L L, *et al.* On-line high-performance liquid chromatography-diode array detection-electrospray ionization-mass spectrometry-chemiluminescence assay of radical scavengers in *Epimedium* [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(9): 1227-1235.
- [14] Li H Z, Luo G J, Li H M, *et al.* A new aryltetrahydronaphthalene lignan from *Epimedium brevicornum* [J]. *Chin Chem Lett*, 2011, 22(1): 85-87.
- [15] Zhang X D, Oh M, Kim S, *et al.* Epimediphine, a novel alkaloid from *Epimedium koreanum* inhibits acetylcholinesterase [J]. *Nat Prod Res*, 2013, 27(12): 1067-1074.
- [16] 甘井山, 马 艳, 王宗艳, 等. 淫羊藿中化学成分的 UPLC/Q-TOF-MS 分析 [J]. 现代药物与临床, 2014, 29(4): 349-352.
- [17] 袁 航, 曹树萍, 陈抒云, 等. RRLC-DAD-ESI-MS² 分析天平山淫羊藿中的 11 个化学成分 [J]. 药物分析杂志, 2014, 34(7): 1156-1160.
- [18] 程 岩, 王乃利, 王新峦, 等. 朝鲜淫羊藿的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(10): 644-657.
- [19] 李 英, 张小龙, 杨 晶, 等. 淫羊藿中黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(14): 2057-2061.
- [20] 阎文玫, 符 颖, 马 艳, 等. 心叶淫羊藿黄酮类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(12): 735-736.
- [21] 贾宪生, 吴家其, 茅 青. 粗毛淫羊藿根的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(3): 162-164.
- [22] 吕 磊, 张 海, 赵 亮, 等. RRLC-TOF/MS 快速鉴别中药淫羊藿中 43 种化学成分 [J]. 第二军医大学学报, 2011, 32(3): 306-310.
- [23] Mizuo M, Norio S, Sakura H, *et al.* Flavonol glycosides from *Epimedium Sagittatum* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(11): 3641-3643.
- [24] 李文魁. 朝鲜淫羊藿和万山淫羊藿化学成分的研究 [D]. 北京: 中国协和医科大学, 1995.