

UPLC-Q-TOF-MS 法快速分析石楠叶中化学成分

马永霖^{1,2,3}, 王春龙⁴, 王凤霞^{1,2,3}, 王 梦^{1,2,3}, 田 伟^{1,2,3}, 吴玲芳^{1,2,3*}, 牛丽颖^{1,2,3*}

1. 河北中医学院, 河北 石家庄 050091

2. 河北省中药配方颗粒技术创新中心, 河北 石家庄 050091

3. 中药材品质评价与标准化河北省工程研究中心, 河北 石家庄 050091

4. 盈科瑞(天津)创新医药研究有限公司, 天津 300382

摘要: 目的 采用超高效液相色谱串联飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS)法快速分析石楠 *Photinia serrulata* 叶化学成分。方法 色谱柱为 Waters BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm), 流动相为乙腈(A)-0.1%甲酸水溶液(B), 梯度洗脱, 体积流量 0.3 mL/min。采用 peakview 1.2 软件解析样品和混合对照品质谱图, 得到化合物的精确相对分子质量、多级质谱数据、质谱碎片离子信息等, 结合文献报道进行成分鉴定。结果 共鉴定了 98 个化学成分, 主要包括 30 个黄酮类成分, 24 个有机酸类成分, 15 个苯丙素类成分, 14 个萜类成分和 15 个其他类成分, 其中 95 个化合物是首次从该植物中发现的化学成分。结论 建立的 UPLC-Q-TOF-MS 法能快速、准确、较全面地鉴定石楠叶药材化学成分, 为石楠叶药效物质基础研究提供依据。

关键词: UPLC-Q-TOF-MS; 石楠叶; 黄酮; 有机酸; 酚酸; 苯丙素; 三萜类

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)20-6401-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.20.012

Rapid identification of chemical components of *Folium Photinae* based on UPLC-Q-TOF-MS

MA Yong-ben^{1, 2, 3}, WANG Chun-long⁴, WANG Feng-xia^{1, 2, 3}, WANG Meng^{1, 2, 3}, TIAN Wei^{1, 2, 3}, WU Ling-fang^{1, 2, 3}, NIU Li-ying^{1, 2, 3}

1. Hebei University of Traditional Chinese Medicine, Shijiazhuang 050091, China

2. Hebei Traditional Chinese Medicine Formula Granule Engineering & Technology Innovate Center, Shijiazhuang 050091, China

3. Quality Evaluation & Standardization Engineering Research Center of Traditional Chinese Medicine, Shijiazhuang 050091, China

4. Yingkerui (Tianjin) Innovative Medicine Research Co., Ltd., Tianjin 300382, China

Abstract: Objective UPLC-Q-TOF-MS was used to quickly analyze the chemical components of *Folium Photinae*. **Methods** The chromatographic column was waters BEH C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm). The mobile phase was acetonitrile (A)-0.1% formic acid water (B). The flow rate was 0.3 mL/min. To obtain the accurate molecular weight, multi-stage mass spectrum data, and mass fragment ion information, etc., peak view 1.2 software was used to analyze the mass spectra. The components were identified in combination with literature reports. **Results** A total of 98 chemical components were identified, mainly including 30 flavonoids, 24 organic acids, 15 phenylpropanoids, 14 terpenoids and 15 other components, of which 95 components are first identified from of *Folium Photinae*. **Conclusion** The method established in this study can quickly, accurately and comprehensively identify the chemical constituents of *Folium Photinae*, and provide the basis for the research on the material basis of its medicinal effect.

Key words: UPLC-Q-TOF-MS; *Folium Photinae*; flavonoids; organic acid; phenolic acids; triterpenoids

石楠 *Photinia serrulata* Lindl. 是蔷薇科石楠属 *Photinia* Lindl. 植物, 石楠的药用部位为其干燥叶片, 称为石楠叶, 现收载于《卫生部药品标准中药材

第一册》(1992 年版)。石楠叶是彝族常用药材, 性平, 味辛、苦, 有小毒, 具有祛风补肾的功效, 用于腰背酸痛、肾虚脚弱、偏头痛、风疹、风痹、风湿筋骨痛、

收稿日期: 2022-02-16

基金项目: 河北省中医药管理局科研计划项目(2023114); 河北省自然科学基金资助项目(H2019423050); 河北省高等学校科学技术研究项目(QN2019119)

作者简介: 马永霖(1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为中药药效物质及作用机制研究。Tel: (0311)89926890 E-mail: Mayongben@hebcm.edu.cn

*通信作者: 牛丽颖, 博士生导师, 二级教授, 主要从事中药药效物质及作用机制研究。Tel: (0311)89926890 E-mail: niuliygyy@163.com

吴玲芳, 副教授, 博士, 主要从事中药药效物质及作用机制研究。Tel: (0311)89926890 E-mail: fanglingwu@126.com

阳痿遗精等症。石楠叶呈长椭圆形或长倒卵形,长 8~16 cm,宽 2.5~6.5 cm。广泛分布于长江流域及秦岭以南。石楠叶别称石眼树叶、老少年叶,因独特的树形和不断变幻颜色的叶子而常用作观赏树种。

石楠叶用药历史悠久,历代本草都有关于石楠叶的记载,功效均为祛风补肾。《本草择要纲目》记载石楠叶浸酒饮治头风,为治风痹肾弱要药。《本草纲目》记载,石南(通石楠),古方为治风痹肾弱要药,浸酒饮治头风。《本草从新》记载石楠利筋骨皮毛,逐诸风,疗风痹脚弱,浸酒饮,治头风。《本草备要》记载,石楠补内伤阴衰,利筋骨皮毛,为治肾虚、脚弱、风痹要药。《太平惠民和剂局方》中记载,石楠丸常服补益元气,令人筋骨壮健,耳目聪明,妇人血气亦可服之不拘候。

目前关于石楠叶的现代研究报道较少,现有的报道多倾向于临床研究,主要是治疗不孕症、妇科疾病和男性疾病的临床应用。关于石楠叶化学成分研究的仅有少量文献报道,崔俊凤等^[1]采用 HPLC 法测定不同产地石楠叶中熊果酸的含量。罗晓清等^[2]采用 RP-HPLC 法测定石楠叶中熊果酸和齐墩果酸的含量。周玉等^[3]采用超临界 CO₂ 流体萃取石楠叶中的挥发油,经 GC-MS 对挥发油成分进行分离和鉴定,共鉴定出 55 种化学成分,均为极性较小的脂溶性成分。本研究关注石楠叶中非挥发性成分,首次采用 UPLC-Q-TOF-MS 法对石楠叶化学成分进行指认,共鉴别了 98 个成分,除齐墩果酸、 α -石竹烯和 β -石竹烯为文献已经报道的,另外 95 个均是首次从石楠叶中发现的,本研究为石楠叶药效物质研究提供基础。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Waters 超高效液相色谱; ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μ m, 美国 Waters 公司); SCIEX Triple-TOF 6600+ 质谱系统 (美国 AB 公司); BSA224S-CW 电子天平 (德国赛多利斯); KQ-250 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 材料

石楠叶经楚雄彝族自治州中医院名余惠祥副主任医师鉴定为蔷薇科植物石楠 *P. serrulata* Lindl. 的干燥叶片。

对照品腺苷 (批号 110879-201703, 质量分数 99.7%)、苹果酸 (批号 190013-201702, 质量分数 99.7%)、表儿茶素 (批号 110878-201703, 质量分数 99.7%)、阿魏酸 (批号 110773-201915, 质量分数

99.4%)、芦丁 (批号 100080-201811, 质量分数 91.7%)、异槲皮苷 (批号 111809-201804, 质量分数 97.2%)、金丝桃苷 (批号 111521-201507, 质量分数 94.3%)、槲皮素 (批号 100081-201610, 质量分数 99.8%)、山柰酚 (批号 110861-202013, 质量分数 93.2%) 黄芩苷 (批号 110715-202122, 质量分数 94.2%), 购自中国食品药品检定研究院; 紫云英苷 (批号 MUST-16030810, 质量分数 98.81%) 购自成都曼思特生物科技有限公司。屈臣氏蒸馏水 (广州屈臣氏食品饮料有限公司)、甲醇、乙腈为色谱纯 (德国默克医药生物科技公司), 其余试剂均为分析纯。

2 方法

2.1 供试品溶液的制备

取石楠叶药材, 粉碎过 40 目筛, 精密称取药材粉末 0.1 g 置具塞三角瓶中, 加入 50% 甲醇 20 mL, 超声 (功率 500 W) 提取 10 min, 静置放凉至室温, 补足减失质量。样品用 12 000 r/min 离心 10 min 取上清液, 过 0.22 μ m 微孔滤膜备用。

2.2 对照品溶液的制备

精密称取对照品金丝桃苷 10.79 mg、黄芩苷 11.84 mg、表儿茶素 7.04 mg、阿魏酸 11.21 mg、苹果酸 10.55 mg、紫云英苷 11.06 mg、槲皮素 10.80 mg、芦丁 10.60 mg、异槲皮苷 12.20 mg、儿茶素 4.25 mg 和腺苷 9.91 mg 于 25 mL 量瓶中, 加入分析纯甲醇定容至 25 mL 并溶解制备成母液, 将母液稀释 1000 倍, 过 0.22 μ m 微孔滤膜, 供分析用。溶液中各对照品质量浓度分别为金丝桃苷 0.43 μ g/mL、黄芩苷 0.47 μ g/mL、表儿茶素 0.28 μ g/mL、阿魏酸 0.45 μ g/mL、苹果酸 0.42 μ g/mL、紫云英苷 0.44 μ g/mL、槲皮素 0.43 μ g/mL、芦丁 0.42 μ g/mL、异槲皮苷 0.49 μ g/mL、儿茶素 0.17 μ g/mL 和腺苷 0.40 μ g/mL。

2.3 色谱和质谱条件

2.3.1 液相色谱条件 采用梯度洗脱 (0~6 min, 10% A; 6~9 min, 10%~14% A; 9~18 min, 14%~18% A; 18~2 min, 18%~23% A; 22~26 min, 23%~29% A; 26~29 min, 29%~40% A; 29~31 min, 40%~90% A)。体积流量 0.3 mL/min, 柱温 25 $^{\circ}$ C, 进样体积 1 μ L。

2.3.2 质谱条件 SCIEX Triple-TOF 6600+ 质谱系统采用电喷雾离子源 (ESI), 正、负离子模式, 电压分别为 5500V/-4500V, 离子源温度为 550 $^{\circ}$ C, 雾化气 344.74 kPa, 辅助气 344.74 kPa, 气帘气 241.32 kPa, DP: $\pm$ 80 V, CE: (40 $\pm$ 20) V。一级

质谱母离子扫描范围为 m/z 100~1500, IDA 设置响应值超过 100 cps 的 15 个最高峰进行二级质谱扫描, 子离子扫描范围为 m/z 50~1000, 开启动态背景扣除。

2.4 分析方法

由于关于石楠叶化学成分的报道比较少, 为了更全面地对石楠叶中化学成分进行鉴定, 将化学成分检索范围扩大到蔷薇科, 建立了包括化合物的中、英文名称、分子式、精确相对分子质量等信息的本地数据库。将液质联用仪采集的数据导入 Peakview 1.2 软件中, 结合所建立的本地数据库、Chem spider (<http://www.chemspider.com/>) 和 Chem book (<https://www.chemicalbook.com/>) 数据库得到化合物可能的分子式。采用 Analyst TF 1.6 和 Peakview 1.2 (AB SCIEX) 软件对石楠叶的质谱数据进行解析, 按偏差小于 $5.0 \times$

10^{-6} 、同位素分布正确及含有二级质谱裂解碎片的原则, 确定化合物的分子式, 匹配可能的化合物。根据二级碎片信息和检索的化合物裂解过程中产生的碎片信息, 分析总结化合物的质谱裂解规律。

3 结果

3.1 化学成分的鉴定

通过查阅国内外文献以及相关的数据库, 建立蔷薇科 48 个属的 735 个化学成分的本地数据库。对提取溶剂、色谱条件、质谱条件等进行了优化, 选择最优的条件对石楠叶供试液进行 UPLC-Q-TOF-MS 分析。正离子模式下显示出更为丰富的信息, 因此本研究选择正离子模式所得的质谱数据进行解析, 正离子模式下样品和混合对照品的总离子流图见图 1、2。根据化合物相对分子质量、

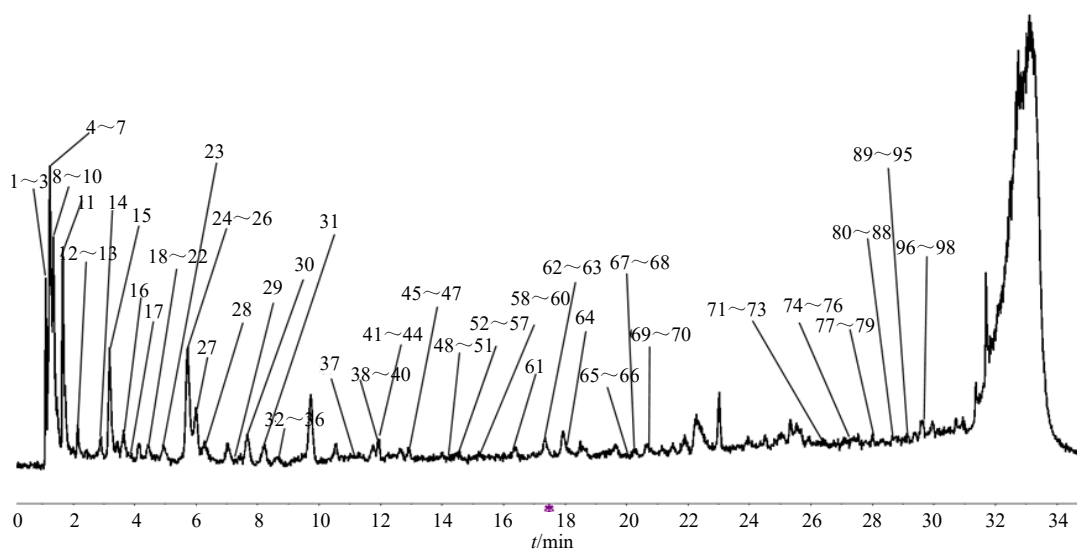
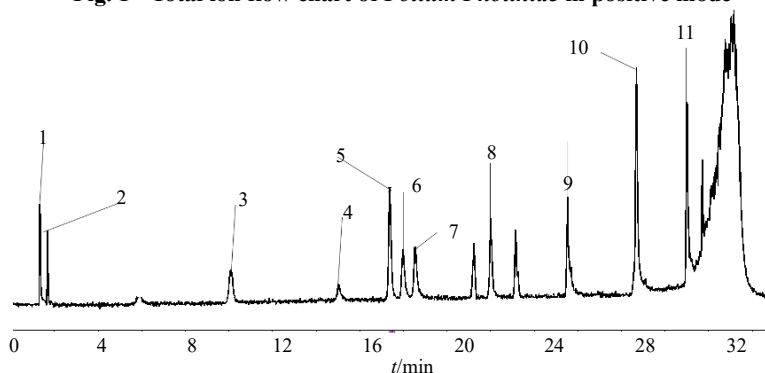


图 1 石楠叶样品总离子流图

Fig. 1 Total ion flow chart of *Folium Photiniae* in positive mode



1-腺苷 2-苹果酸 3-表儿茶素 4-阿魏酸 5-芦丁 6-异槲皮苷 7-金丝桃苷 8-紫云英苷 9-黄芩苷 10-槲皮素 11-山柰酚
1-adenosine 2-malic acid 3-epicatechin 4-ferulic acid 5-rutoside 6-isoquercitrin 7-hyperoside 8-astragalol 9-baicalin 10-quercetin 11-kaempferol

图 2 混合对照品总离子流图

Fig. 2 Total ion flow chart of mixed reference solution

二级质谱碎片信息及在线数据库的检索, 共鉴定 酸类成分, 16 个苯丙素类成分, 14 个萜类成分和定了 98 个成分, 包括 30 个黄酮类成分, 24 个有机 15 个其他类成分, 如表 1 所示。

表 1 石楠叶中鉴定出的 98 个化合物
Table 1 98 compounds identified in *Folium Photiniae*

峰号	t_R/min	分子式	实验值	理论值	偏差 ($\times 10^{-6}$)	碎片离子 (MS)	化合物名称
1 ^b	0.59	C ₆ H ₁₀ O ₄	147.065 2 [M+H] ⁺	146.057 9	-2.7	101.017 1 [M+H-C ₂ H ₆ O] ⁺	琥珀酸单乙酯
2 ^c	0.59	C ₇ H ₆ O ₃	139.039 0 [M+H] ⁺	138.031 7	-3.5	111.042 8 [M+H-C ₂ H ₄] ⁺ , 121.033 0 [M+H-H ₂ O] ⁺	原儿茶醛
3 ^b	0.60	C ₇ H ₆ O ₃	139.039 0 [M+H] ⁺	138.031 7	-3.5	111.042 8 [M+H-C ₂ H ₄] ⁺ , 121.033 0 [M+H-H ₂ O] ⁺	水杨酸
4 ^b	0.61	C ₇ H ₆ O ₃	139.039 0 [M+H] ⁺	138.031 7	-3.5	111.042 8 [M+H-C ₂ H ₄] ⁺ , 121.033 0 [M+H-H ₂ O] ⁺	对羟基苯甲酸
5 ^c	0.79	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄	268.104 0 [M+H] ⁺	267.096 8	-1.4	136.061 1 [M+H-C ₃ H ₉ O ₄] ⁺ , 119.034 3 [M+H-C ₃ H ₁₁ NO ₄] ⁺	腺苷
6 ^c	0.80	C ₉ H ₈ O ₃	182.081 2 [M+NH ₄] ⁺	164.047 3	-3.7	119.047 2 [M+NH ₄ -CH ₃ O ₂ N] ⁺ , 123.046 9 [M+NH ₄ -C ₂ H ₅ ON] ⁺	对香豆酸
7 ^b	0.84	C ₄ H ₆ O ₅	152.055 4 [M+NH ₄] ⁺	134.021 5	2.5	135.032 9 [M+NH ₄ -NH ₃] ⁺	苹果酸
8 ^c	1.16	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	209.080 8 [M+H] ⁺	208.073 6	-1.9	132.901 9 [M+H-C ₂ H ₄ O ₃] ⁺ , 193.084 8 [M+H-O] ⁺	甲基阿魏酸
9 ^b	1.66	C ₇ H ₆ O ₄	155.033 6 [M+H] ⁺	154.026 6	-0.7	137.027 3 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 109.027 4 [M+H-CH ₂ O ₂] ⁺	龙胆酸
10 ^b	1.66	C ₇ H ₆ O ₄	155.033 6 [M+H] ⁺	154.026 6	-0.7	137.027 3 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 109.027 4 [M+H-CH ₂ O ₂] ⁺	原儿茶酸
11 ^b	1.73	C ₈ H ₈ O ₄	169.049 5 [M+H] ⁺	168.042 3	-3.4	115.056 2 [M+H-C ₃ H ₂ O] ⁺ , 139.056 4 [M+H-CH ₂ O] ⁺	香草酸
12 ^b	2.13	C ₉ H ₁₀ O ₃	167.070 3 [M+H] ⁺	166.063 0	-2.9	123.046 6 [M+H-C ₂ H ₄ O] ⁺ , 105.040 4 [M+H-C ₂ H ₆ O ₂] ⁺ , 121.028 9 [M+H-C ₂ H ₆ O] ⁺ , 151.040 7 [M+H-CH ₄] ⁺	罗布麻宁
13 ^c	2.13	C ₁₅ H ₂₂ O ₉	369.115 6 [M+Na] ⁺	346.126 4	-0.9	185.041 3 [M+Na-C ₆ H ₉ O ₅ Na] ⁺ , 167.069 9 [M+Na-4-(羟基甲基)-2,6-二甲氧基苯基-β-D-吡喃葡萄糖苷] ⁺	4-(羟基甲基)-2,6-二甲氧基苯基-β-D-吡喃葡萄糖苷
14 ^c	3.79	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	195.065 2 [M+H] ⁺	194.057 9	-4.3	135.043 4 [M+H-C ₂ H ₄ O ₂] ⁺ , 105.030 2 [M+H-C ₃ H ₆ O ₃] ⁺ , 163.031 2 [M+H-CH ₄ O] ⁺	异阿魏酸
15 ^c	3.79	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	195.065 2 [M+H] ⁺	194.057 9	-4.3	135.043 4 [M+H-C ₂ H ₄ O ₂] ⁺ , 105.030 2 [M+H-C ₃ H ₆ O ₃] ⁺ , 133.022 7 [M+H-CH ₂ O ₃] ⁺ , 163.031 2 [M+H-CH ₄ O] ⁺	反式阿魏酸
16 ^c	3.79	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	195.065 2 [M+H] ⁺	194.057 9	-4.3	135.043 4 [M+H-C ₂ H ₄ O ₂] ⁺ , 105.030 2 [M+H-C ₃ H ₆ O ₃] ⁺ , 163.031 2 [M+H-CH ₄ O] ⁺	顺式阿魏酸
17 ^c	4.20	C ₉ H ₆ O ₄	179.033 8 [M+H] ⁺	178.026 6	-4.2	133.031 4 [M+H-CH ₂ O ₂] ⁺ , 123.045 6 [M+H-C ₂ O ₂] ⁺ , 135.015 4 [M+H-CO ₂] ⁺	7,8-二羟基香豆素
18 ^c	4.21	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	372.129 0 [M+NH ₄] ⁺	354.095 1	-2.4	163.038 8 [M+NH ₄ -C ₇ H ₁₅ O ₆ N] ⁺ , 145.027 6 [M+NH ₄ -C ₇ H ₁₇ O ₇ N] ⁺ , 135.043 1 [M+NH ₄ -C ₈ H ₁₅ O ₇ N] ⁺ , 117.032 2 [M+NH ₄ -C ₈ H ₁₇ O ₈ N] ⁺	绿原酸
19 ^c	4.21	C ₁₈ H ₂₂ O ₉	400.160 2 [M+NH ₄] ⁺	382.126 4	-1.8	163.038 3 [M+NH ₄ -C ₉ H ₁₉ O ₆ N] ⁺ , 145.027 3 [M+NH ₄ -C ₉ H ₂₁ O ₇ N] ⁺ , 117.029 7 [M+NH ₄ -C ₁₃ H ₁₇ O ₆ N] ⁺ , 135.044 5 [M+NH ₄ -C ₁₀ H ₁₉ O ₇ N] ⁺	绿原酸乙酯
20 ^c	4.21	C ₉ H ₆ O ₄	179.033 9 [M+H] ⁺	178.026 6	-4.2	133.031 4 [M+H-CH ₂ O ₂] ⁺ , 109.034 1 [M+H-C ₃ H ₂ O ₂] ⁺ , 123.045 6 [M+H-C ₂ O ₂] ⁺ , 135.015 4 [M+H-CO ₂] ⁺	七叶内酯
21 ^a	4.26	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	485.105 4 [M+Na] ⁺	462.116 2	-2.1	265.044 1 [M+Na-C ₆ H ₁₂ O ₆ -OH] ⁺	当药黄素
22 ^b	4.71	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	197.080 8 [M+H] ⁺	196.073 6	-4.3	151.039 3 [M+H-C ₂ H ₆ O] ⁺ , 123.042 3 [M+H-C ₃ H ₆ O ₂] ⁺	短叶苏木酚
23 ^c	5.13	C ₂₀ H ₂₇ NO ₁₁	475.192 2 [M+NH ₄] ⁺	457.158 4	-0.9	145.049 1 [M+NH ₄ -C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₇] ⁺ , 163.058 9 [M+NH ₄ -C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₆] ⁺	1H-吡啶-3-基-4-O-β-D-吡喃葡萄糖基-β-D-吡喃葡萄糖苷
24 ^a	5.40	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	579.149 7 [M+H] ⁺	578.142 4	-0.7	127.038 4 [M+H-C ₂₃ H ₁₆ O ₁₀] ⁺ , 123.045 4 [M+H-C ₂₃ H ₂₀ O ₁₀] ⁺ , 163.040 5 [M+H-C ₂₁ H ₂₀ O ₉] ⁺ , 135.043 1 [M+H-C ₂₂ H ₂₀ O ₁₀] ⁺	原花青素 B1

续表 1

峰号	t_R/min	分子式	实验值	理论值	偏差 ($\times 10^{-6}$)	碎片离子 (MS)	化合物名称
25 ^a	5.41	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$	579.149 7 $[\text{M}+\text{H}]^+$	578.142 4	-0.7	135.043 1 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{10}]^+$, 151.043 1 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_9]^+$	原花青素 B2
26 ^a	6.24	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$	291.086 3 $[\text{M}+\text{H}]^+$	290.079 0	-1.6	139.039 7 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3]^+$, 123.042 7 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4]^+$, (+)-儿茶素 207.061 6 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2]^+$	(+)-儿茶素
27 ^a	6.25	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$	291.086 3 $[\text{M}+\text{H}]^+$	290.079 0	-1.6	139.039 7 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3]^+$, 123.042 7 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4]^+$, (-)-表儿茶素 207.061 6 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2]^+$	(-)-表儿茶素
28 ^b	7.40	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	153.054 6 $[\text{M}+\text{H}]^+$	152.047 3	-4.3	121.026 5 $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_4\text{O}]^+$	水杨酸甲酯
29 ^b	7.41	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	153.054 6 $[\text{M}+\text{H}]^+$	152.047 3	-4.3	121.026 5 $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_4\text{O}]^+$	对羟基苯乙酸
30 ^b	7.43	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	153.054 6 $[\text{M}+\text{H}]^+$	152.047 3	-4.3	121.026 5 $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_4\text{O}]^+$	茴香酸
31 ^a	8.17	$\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{O}_{18}$	867.213 1 $[\text{M}+\text{H}]^+$	866.205 8	1.0	245.052 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_{13}]^+$, 287.061 7 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_{12}]^+$	原花青素 C1
32 ^c	8.40	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$	179.070 3 $[\text{M}+\text{H}]^+$	178.063 0	-4.0	105.067 5 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}-\text{OH}]^+$	松柏醛
33 ^c	8.49	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$	179.070 3 $[\text{M}+\text{H}]^+$	178.063 0	-4.0	105.067 5 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}-\text{OH}]^+$	阿魏醛
34 ^a	8.50	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$	301.107 1 $[\text{M}+\text{H}]^+$	300.100 0	-1.8	120.992 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4]^+$, 123.011 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3]^+$, 杜鹃素 135.107 8 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3]^+$	杜鹃素
35 ^c	8.51	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$	179.070 3 $[\text{M}+\text{H}]^+$	178.063 0	-4.0	105.067 5 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2-\text{OH}]^+$	对香豆酸甲酯
36 ^c	11.13	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_7$	355.172 3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$	332.183 5	-0.6	163.045 7 $[\text{M}+\text{Na}-\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2]^+$, 250.984 6 $[\text{M}+\text{Na}-\text{CH}_3-\text{C}_5\text{H}_6]^+$	罗喉啉
37 ^a	12.29	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$	303.0548 $[\text{M}+\text{H}]^+$	302.042 7	-3.4	153.018 3 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3]^+$, 137.023 5 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4]^+$, 槲皮素 165.020 3 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3]^+$, 285.047 7 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 123.041 6 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4]^+$	槲皮素
38 ^a	12.29	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$	303.049 9 $[\text{M}+\text{H}]^+$	302.042 7	-3.4	153.018 3 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3]^+$, 137.023 5 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4]^+$, 草质素 165.020 3 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3]^+$, 285.047 7 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$	草质素
39 ^a	12.29	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$	465.102 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$	464.095 5	-4.7	303.050 4 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]^+$	槲皮素-4'-O-葡萄糖苷
40 ^a	12.29	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$	465.102 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$	464.095 5	-4.7	303.050 4 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]^+$	异槲皮苷
41 ^a	12.29	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$	465.102 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$	464.095 5	-4.7	303.050 4 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]^+$	金丝桃苷
42 ^c	12.30	$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$	439.157 5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$	416.168 3	0.4	147.042 6 $[\text{M}+\text{Na}-\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{Na}]^+$, 291.069 8 $[\text{M}+\text{Na}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}-\text{C}_5\text{H}_6\text{ONa}]^+$, 356.973 8 $[\text{M}+\text{Na}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}]^+$, 388.965 8 $[\text{M}+\text{Na}-\text{C}_2\text{H}_3\text{Na}]^+$	戊-4-烯基-2,3,4,6-四-O-乙酰基-D-甘露吡喃糖苷
43 ^a	12.50	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$	611.160 7 $[\text{M}+\text{H}]^+$	610.153 4	-0.3	303.049 1 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_9]^+$	芦丁
44 ^a	13.60	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$	287.055 0 $[\text{M}+\text{H}]^+$	286.047 7	-1.4	153.020 3 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2]^+$, 137.022 9 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3]^+$	山柰酚
45 ^a	13.98	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$	595.165 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$	594.158 5	-2.5	287.055 7 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_7]^+$	烟花苷
46 ^a	13.98	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$	595.165 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$	594.158 5	-2.5	287.055 7 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_7]^+$	3,6-二葡萄糖基芹菜素
47 ^c	14.06	$\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{O}_{26}$	958.152 0 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$	940.118 2	-0.3	153.017 6 $[\text{M}+\text{NH}_4-\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{O}_{22}\text{N}]^+$, 771.101 7 $[\text{M}+\text{NH}_4-\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N}]^+$	1,2,3,4,6-五没食子酰葡萄糖
48 ^a	14.13	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$	449.107 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$	448.100 6	-1.4	287.055 4 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]^+$	槲皮苷
49 ^a	14.14	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$	287.055 0 $[\text{M}+\text{H}]^+$	286.047 7	-1.4	153.020 3 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2]^+$, 137.022 9 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3]^+$, 163.045 1 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3]^+$	木犀草素
50 ^a	14.15	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$	287.055 0 $[\text{M}+\text{H}]^+$	286.047 7	-2.6	153.020 3 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2]^+$, 147.045 9 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4]^+$	野黄芩素
51 ^a	14.16	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$	449.107 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$	448.100 6	-2.6	287.055 4 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]^+$	山柰酚-4'-葡萄糖苷
52 ^a	14.17	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$	449.107 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$	448.100 6	-2.6	287.055 4 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]^+$	木犀草素-7-O-葡萄糖苷
53 ^a	14.18	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$	449.107 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$	448.100 6	-2.6	287.055 4 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]^+$	山柰酚-3-O-半乳糖苷
54 ^a	14.19	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$	449.107 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$	448.100 6	-2.6	287.055 4 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]^+$	紫云英苷
55 ^a	14.20	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$	449.107 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$	448.100 6	-2.6	287.055 4 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]^+$	木犀草素-5-O-葡萄糖苷
56 ^c	14.25	$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$	517.134 1 $[\text{M}+\text{H}]^+$	516.126 8	-2.4	163.038 8 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9]^+$	异绿原酸 C

续表 1

峰号	t_R/min	分子式	实验值	理论值	偏差 ($\times 10^{-6}$)	碎片离子 (MS)	化合物名称
57 ^a	14.38	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$	273.075 8	272.068 5	-1.0	$153.015\ 5\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_8\text{O}]^+$, $147.047\ 5\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3]^+$	柚皮素
58 ^c	14.93	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$	193.158 7	192.151 4	-3.9	$123.079\ 6\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}]^+$	β -紫罗兰酮
59 ^b	15.11	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	218.211 5	200.177 6	-0.2	$113.058\ 5\ [\text{M}+\text{NH}_4-\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}]^+$, $111.043\ 3\ [\text{M}+\text{NH}_4-\text{C}_5\text{H}_{17}\text{ON}]^+$	月桂酸
60 ^c	15.30	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	165.091 0	164.083 7	-5.0	$109.028\ 5\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, $105.064\ 7\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5-\text{OCH}_3]^+$	丁香酚
61 ^a	16.17	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$	301.070 7	300.063 4	-4.0	$137.024\ 1\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3]^+$, $163.044\ 0\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3]^+$, $166.999\ 5\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2]^+$, $259.055\ 9\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}]^+$	鼠李柠檬素
62 ^a	17.50	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$	595.144 6	594.137 3	-0.6	$287.055\ 2\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_7]^+$	原花青素
63 ^a	17.50	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$	595.144 2	594.137 3	-0.6	$287.055\ 2\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_7]^+$, $147.044\ 0\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}]^+$	翻白叶苷 A
64 ^c	18.60	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$	170.117 6	152.083 7	-3.6	$153.066\ 0\ [\text{M}+\text{NH}_4-\text{NH}_3]^+$	2-苯氧基-1-丙醇
65 ^c	20.32	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$	181.122 3	180.115 0	-3.3	$135.115\ 3\ [\text{M}+\text{H}-\text{CH}_2\text{O}_2]^+$, $155.060\ 3\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_2]^+$, $163.113\ 8\ [\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, $139.078\ 1\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_3\text{H}_6]^+$, $151.057\ 7\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_6]^+$, $165.065\ 3\ [\text{M}+\text{H}-\text{CH}_4]^+$	二氢猕猴桃内酯
66 ^d	21.34	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$	489.357 5	488.350 2	-2.9	$107.084\ 6\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{O}_4]^+$, $213.158\ 5\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_3]^+$	2,24-二羟基熊果酸
67 ^d	22.54	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_5$	485.326 2	484.318 9	-3.2	$155.088\ 4\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3]^+$, $169.097\ 7\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2]^+$, $173.137\ 5\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2]^+$, $187.151\ 5\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2]^+$, $199.158\ 3\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2]^+$	覆盆子酸
68 ^c	22.98	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$	193.049 5	192.042 3	-2.0	$149.029\ 9\ [\text{M}+\text{H}-\text{CO}_2]^+$	东莪若内酯
69 ^d	23.54	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$	489.357 5	488.350 2	-2.9	$119.078\ 9\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_3]^+$, $187.144\ 4\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2]^+$	铁冬青酸
70 ^d	24.85	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_6$	522.378 9	504.345 1	-0.2	$451.330\ 4\ [\text{M}+\text{NH}_4-\text{C}_4\text{H}_5-\text{NH}_4]^+$, $121.098\ 9\ [\text{M}+\text{NH}_4-2\alpha,19\alpha,23\text{-三羟基}-\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_3-\text{NH}_4]^+$, $469.329\ 4\ [\text{M}+\text{NH}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3]^+$, $423.338\ 0\ [\text{M}+\text{NH}_4-\text{C}_6\text{H}_9-\text{NH}_4]^+$	墩果酸
71 ^d	26.92	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$	333.206 0	332.198 8	-1.8	$183.121\ 3\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2]^+$	夏至草素
72 ^b	27.60	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	257.247 5	256.240 2	-0.1	$187.107\ 8\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_5\text{H}_{10}]^+$, $141.067\ 2\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2]^+$, $145.098\ 7\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_8\text{H}_{16}]^+$	棕榈酸
73 ^b	27.82	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}$	256.299 9	238.266 1	-3.1	$140.918\ 7\ [\text{M}+\text{NH}_4-\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}]^+$	十七烷酸
74 ^b	27.82	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}$	256.299 9	238.266 1	-3.1	$140.918\ 7\ [\text{M}+\text{NH}_4-\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}]^+$	棕榈酸甲酯
75 ^d	27.94	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$	489.357 5	488.350 2	-3.3	$201.104\ 2\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2]^+$, $187.149\ 5\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2]^+$, $453.341\ 8\ [\text{M}+\text{H}-2\text{H}_2\text{O}]^+$, $117.076\ 4\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_3]^+$, $119.083\ 6\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_3]^+$, $159.114\ 3\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3]^+$, $171.121\ 2\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3]^+$	委陵菜酸
76 ^d	27.95	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$	489.357 5	488.350 2	-3.3	$201.164\ 2\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2]^+$, $187.149\ 5\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2]^+$, $407.327\ 8\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$, $453.341\ 8\ [\text{M}+\text{H}-\text{H}_4\text{O}_2]^+$, $131.083\ 6\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_2]^+$, $117.076\ 4\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3]^+$	积雪草酸
77 ^c	28.10	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_3$	301.177 4	278.188 2	-1.1	$127.004\ 4\ [\text{M}+\text{Na}-\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Na}]^+$, $109.101\ 5\ [\text{M}+\text{Na}-\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ONa}]^+$, $133.062\ 4\ [\text{M}+\text{Na}-\text{C}_8\text{C}_{17}\text{O}_2\text{Na}]^+$	姜酮酚
78 ^d	28.11	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$	489.357 5	488.350 2	-2.9	$201.164\ 2\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2]^+$, $187.149\ 5\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2]^+$, $407.327\ 8\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$, $131.083\ 6\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_2]^+$	野鸦椿酸
79 ^d	28.20	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$	489.357 5	488.350 2	-2.9	$201.164\ 2\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2]^+$, $187.149\ 5\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2]^+$, $407.327\ 8\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$, $131.083\ 6\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_2]^+$, $119.083\ 6\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_3]^+$, $453.341\ 8\ [\text{M}+\text{H}-2\text{H}_2\text{O}]^+$, $117.076\ 4\ [\text{M}+\text{H}-\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3]^+$	阿江榄仁酸

续表 1

峰号	t_R/min	分子式	实验值	理论值	偏差 ($\times 10^{-6}$)	碎片离子 (MS)	化合物名称
80 ^a	28.32	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₂	594.160 6	576.126 8	-0.2	533.115 8 [M+NH ₄ -C ₂ H ₇ ON] ⁺	原花青素 A6
81 ^d	28.34	C ₁₅ H ₂₄	205.195 0	204.187 8	-1.4	149.022 6 [M+H-C ₄ H ₈] ⁺ , 121.026 0 [M+H-C ₆ H ₁₂] ⁺ , β -石竹烯 107.077 9 [M+H-C ₇ H ₁₄] ⁺	
82 ^a	28.34	C ₁₅ H ₁₂ O ₂	225.091 0	224.083 7	-2.6	105.033 2 [M+H-C ₈ H ₈ O] ⁺ , 197.093 0 [M+H-CO] ⁺ , 黄烷酮 181.064 5 [M+H-C ₇ H ₄ O] ⁺	
83 ^c	28.51	C ₁₈ H ₃₉ N	270.315 5	269.308 3	0.5	144.076 8 [M+H-C ₉ H ₁₈] ⁺ , 102.130 2 [M+H-C ₁₂ H ₂₄] ⁺ , N,N-二甲基-1-十六烷 155.060 7 [M+H-C ₇ H ₁₇ N] ⁺ , 158.094 1 [M+H-C ₈ H ₁₆] ⁺ , 基胺 184.204 2 [M+H-C ₆ H ₁₄] ⁺	
84 ^c	28.67	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	197.117 2	196.109 9	-2.9	151.118 0 [M+H-CH ₂ O ₂] ⁺ , 179.102 6 [M+H-H ₂ O] ⁺	黑麦草内酯
85 ^c	28.91	C ₁₈ H ₃₄ O	284.294 8	266.261 0	-4.5	149.055 8 [M+NH ₄ -C ₇ H ₂₁ ON] ⁺	亚麻醇
86 ^b	28.93	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	391.284 3	390.277 0	-0.8	149.022 4 [M+Na-C ₁₆ H ₃₄ O] ⁺ , 333.202 9 [M+Na-C ₄ H ₁₀] ⁺ , 邻苯二甲酸二辛酯 361.220 9 [M+Na-C ₂ H ₆] ⁺	
87 ^b	28.94	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	391.284 3	390.277 0	-0.8	149.022 4 [M+H-C ₁₆ H ₃₄ O] ⁺ , 333.202 9 [M+H-C ₄ H ₁₀] ⁺ , 邻苯二甲酸二(2-乙基) 361.220 9 [M+H-C ₂ H ₆] ⁺	己酯
88 ^c	28.98	C ₁₈ H ₃₀ O	263.236 9	262.229 7	-4.0	233.105 6 [M+H-C ₂ H ₆] ⁺	2,6-二叔丁基-4-仲丁基苯酚
89 ^d	29.00	C ₁₅ H ₂₄	205.195 1	204.187 8	-1.4	121.029 9 [M+H-C ₆ H ₁₂] ⁺ , 149.027 0 [M+H-C ₄ H ₈] ⁺	α -石竹烯
90 ^d	29.01	C ₁₅ H ₂₄	205.195 1	204.187 8	-1.4	149.022 6 [M+H-C ₄ H ₈] ⁺ , 121.026 0 [M+H-C ₆ H ₁₂] ⁺ , α -金合欢烯 105.078 2 [M+H-C ₇ H ₁₆] ⁺ , 107.077 9 [M+H-C ₇ H ₁₄] ⁺ , 109.101 2 [M+H-C ₇ H ₁₂] ⁺ , 119.082 3 [M+H-C ₆ H ₁₄] ⁺ , 149.128 6 [M+H-C ₄ H ₈] ⁺	
91 ^b	29.10	C ₂₁ H ₃₆ O ₄	353.268 6	352.261 4	-1.3	121.100 8 [M+H-C ₁₂ H ₂₄ O ₄] ⁺ , 105.069 7 [M+H-C ₁₃ H ₂₈ O ₄] ⁺ , 261.223 8 [M+H-C ₃ H ₈ O ₃] ⁺ , 107.084 1 [M+H-C ₁₃ H ₂₆ O ₄] ⁺ , 131.087 0 [M+H-C ₁₄ H ₂₂ O ₂] ⁺ , 135.114 1 [M+H-C ₁₁ H ₂₂ O ₄] ⁺	亚麻酸甘油酯
92 ^b	29.12	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	279.231 9	278.224 6	-1.7	149.022 5 [M+H-C ₇ H ₁₄ O ₂] ⁺ , 121.028 6 [M+H-C ₉ H ₁₈ O ₂] ⁺	亚麻酸
93 ^d	29.21	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	252.195 8	234.162 0	0.6	211.107 0 [M+NH ₄ -C ₂ H ₃ N] ⁺	蜂斗菜内酯 A
94 ^d	29.27	C ₃₀ H ₄₆ O ₅	487.341 2	486.334 5	-2.3	159.115 4 [M+H-C ₂₁ H ₂₈ O ₃] ⁺ , 173.131 3 [M+H-C ₂₀ H ₂₆ O ₃] ⁺ , 199.149 8 [M+H-C ₁₉ H ₂₈ O ₂] ⁺ , 187.144 5 [M+H-C ₁₉ H ₂₄ O ₃] ⁺ , 249.153 7 [M+H-C ₁₅ H ₂₆ O ₂] ⁺ , 265.196 5 [M+H-C ₁₄ H ₂₂ O ₂] ⁺	葛兰素 A
95 ^b	29.36	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	281.247 5	280.240 2	-0.4	145.097 9 [M+H-C ₁₀ H ₁₆] ⁺ , 151.032 0 [M+H-C ₇ H ₁₄ O ₂] ⁺ , 亚油酸 248.985 6 [M+H-CH ₄ O] ⁺ , 109.101 2 [M+H-C ₁₀ H ₂₀ O ₂] ⁺ , 111.117 6 [M+H-C ₁₀ H ₁₈ O ₂] ⁺ , 149.024 8 [M+H-C ₇ H ₁₆ O ₂] ⁺ , 151.023 1 [M+H-C ₇ H ₁₄ O ₂] ⁺	
96 ^b	29.43	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	223.096 5	222.089 2	-2.3	149.022 0 [M+H-C ₃ H ₆ O ₂] ⁺ , 121.028 6 [M+H-C ₃ H ₉ O ₂] ⁺	邻苯二甲酸二乙酯
97 ^b	29.83	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	279.158 9	278.151 8	-0.4	149.026 5 [M+H-C ₈ H ₁₈ O] ⁺ , 121.029 1 [M+H-C ₉ H ₁₈ O ₂] ⁺	邻苯二甲酸二正丁酯
98 ^b	29.84	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	279.159 1	278.151 8	-0.4	149.026 5 [M+H-C ₈ H ₁₈ O] ⁺ , 121.029 1 [M+H-C ₉ H ₁₈ O ₂] ⁺	邻苯二甲酸二异丁酯

a-黄酮类 b-有机酸类 c-苯丙素类 d-萜类 e-其他类

a-flavonoids b-organic acids c-phenylpropanoids d-terpenoids e-others

3.2 质谱裂解规律总结

根据文献报道的蔷薇科植物中含有的化学成分建立本地数据库,从石楠叶总离子流图中选择较明显的峰,结合对照品质谱图,推测其化学结构,共匹配 98 种化合物。分别对每类化学成分质谱裂解规

律进行总结。

3.2.1 黄酮类化合物 黄酮类化合物的基本母核为 2-苯基色原酮,以游离或糖苷的形式存在于自然界^[4],黄酮类化合物具有相同的母核,在进行质谱解析过程中具有相似的裂解规律,黄酮及其苷类在

裂解过程中容易发生糖苷键断裂、C 环的逆狄尔斯-阿尔德 (RDA) 裂解以及一氧化碳 (CO)、二氧化碳 (CO₂)、水 (H₂O) 等一些中性分子的丢失^[5-6]。本实验共鉴定出 33 种黄酮类成分。以化合物槲皮素和翻白叶苷 A 为例, 简述黄酮类化合物的鉴定过程。化合物 **37** 的保留时间为 12.29 min, 在正离子模式下准分子离子峰 $[M+H]^+$ m/z 303.054 8, 分子式为 C₁₅H₁₀O₇, 在二级质谱中, 主要进行 2 种方式的裂解, 裂解方式 1 为 C 环的 RDA 裂解, 产生特征碎片离子 m/z 153.018 3 $[M+H-C_8H_6O_3]^+$, 裂解方式 2 为丢失 C₇H₆O₃ 形成离子碎片 m/z 165.020 3 $[M+H-C_7H_6O_3]^+$, 与文献报道裂解方式一致^[7]。故推测其为槲皮素, 二级碎片和裂解方式如图 3 所示。化合物 **63** 的保留时间为 17.50 min, 在正离子模式下形成准分子离子 $[M+H]^+$ m/z 595.144 2, 分子式为 C₃₀H₂₆O₁₃, 在二级质谱图主要发生糖苷键的断裂, 产生黄酮苷元 m/z 287.055 2 和苯丙素苷元 m/z

147.044 0, 见图 4, 与文献报道裂解方式一致^[8], 推测其为翻白叶苷 A。

3.2.2 有机酸类成分 本研究共检测到有机酸类成分 (包括脂肪酸和酚酸类成分) 有 24 个, 在 MS 扫描过程中均以 $[M+H]^+$ 的准分子离子峰形式存在。现以化合物邻苯二甲酸二正丁酯为例进行裂解规律分析。在正离子模式下, 化合物 **97** 的保留时间为 29.83 min 形成准分子离子 m/z 279.158 9 $[M+H]^+$, 分子式为 C₁₆H₂₂O₄, 在二级质谱中, 主要离子碎片有 m/z 149.026 5 $[M+H-C_8H_{18}O]^+$, m/z 121.029 1 $[M+H-C_9H_{18}O_2]^+$, 见图 5, 该化合物的质谱裂解方式与文献报道一致^[9], 推测该化合物为邻苯二甲酸二正丁酯。有机酸中酚酸类物质成分极性较强, 故出峰时间靠前, 共鉴定出 14 种酚酸类化合物, 化合物 **22** 在正离子模式下保留时间为 4.71 min 形成准分子离子 m/z 197.080 8 $[M+H]^+$, 分子式为 C₁₀H₁₂O₄, 在二级质谱中, 主要离子碎片有 m/z

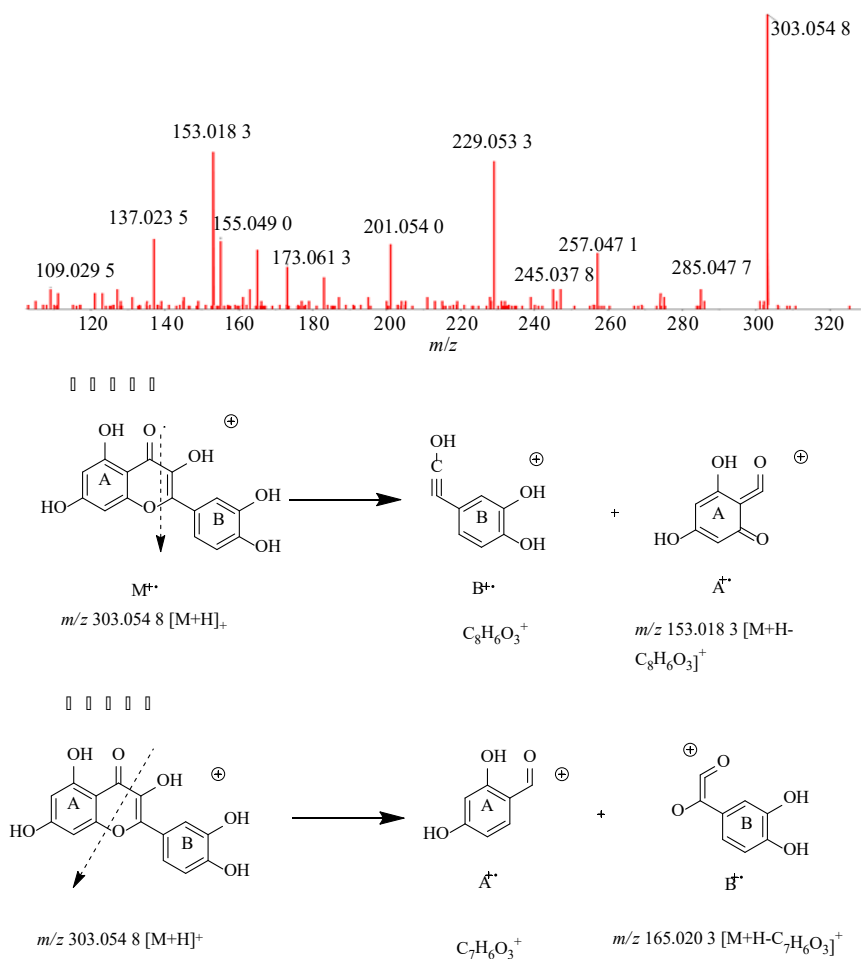


图 3 槲皮素的二级质谱图及裂解规律

Fig. 3 Secondary mass spectrometry of quercetin and its cracking regularity

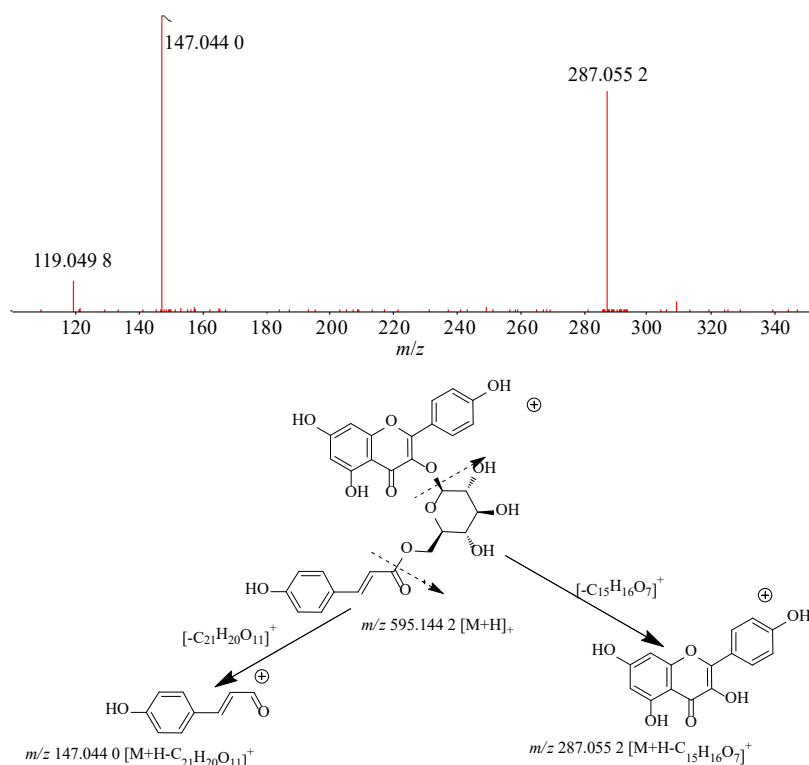


图 4 翻白叶苷 A 的二级质谱图及裂解规律

Fig. 4 Secondary mass spectrometry of potengriffioside A and its cracking regularity

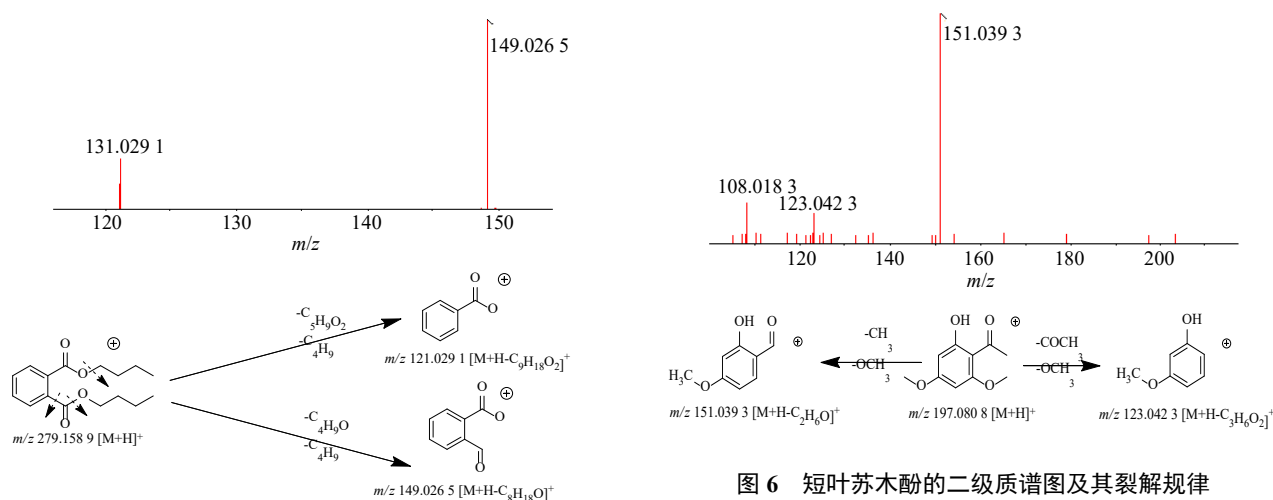


图 5 邻苯二甲酸二正丁酯二级质谱图及裂解规律

Fig. 5 Secondary mass spectrometry of dibutyl phthalate and its cracking regularity

151.039 3 [M+H-C₂H₆O]⁺、123.042 3 [M+H-C₃H₆O₂]⁺，根据文献数据^[10-11]对比可知此化合物为短叶苏木酚。图 6 为短叶苏木酚二级质谱图及裂解方式。

3.2.3 苯丙素类 苯丙素是一类由 C₆-C₃ 结构单元构成的一类化合物，从质谱中检测出 15 个苯丙素类

图 6 短叶苏木酚的二级质谱图及其裂解规律
Fig. 6 Secondary mass spectrometry of 2'-hydroxy-4',6'-dimethoxyacetophenone and its cracking regularity

成分，包含 3 个香豆素类成分：7,8-二羟基香豆素、七叶内酯、东莨菪内酯。12 个简单苯丙素类成分：对香豆酸、甲基阿魏酸、异阿魏酸、反式阿魏酸、顺式阿魏酸、绿原酸、绿原酸乙酯、松柏醛、阿魏醛、对香豆酸甲酯、异绿原酸 C、丁香酚。以东莨菪内酯为例，简述其鉴定过程。在正离子模式下保留时间为 22.98 min，准分子离子峰 m/z 193.049 5 [M+H]⁺，推测其分子式为 C₁₀H₈O₄。该碎片离子继

续失去 CO_2 中性分子得到产物离子 m/z 149.029 9 $[\text{M}+\text{H}-\text{CO}_2]^+$ 。结合文献报道^[12]对东莨菪素裂解的介绍,推测其为东莨菪内酯。

3.2.4 萜类成分 根据质谱数据结果分析,推测出 14 个萜类成分,其中包括 9 个三萜类成分和 3 个倍半萜类成分和 1 个二萜,其中 4 个倍半萜为 β -石竹烯、 α -石竹烯、蜂斗菜内酯 A 和 α -金合欢烯,根据其 $clogP$ 值区分其保留时间,其中 9 个三萜类成分为齐墩果烷型的五环三萜类成分,分别为葛兰素 A、委陵菜酸、阿江榄仁酸、铁冬青酸、积雪草酸、野鸦椿酸、2,24-二羟基熊果酸、覆盆子酸和 2 α ,19 α ,23-三羟基齐墩果酸。

3.2.5 其他类成分 从石楠叶提取液中鉴定出 15 个其他类成分。包括 1 个鞣质类化合物:1,2,3,4,6-五-*O*-没食子酰葡萄糖;1 个胺类成分 *N,N*-二甲基-1-十六烷基胺;2 个生物碱类成分腺苷和 1*H*-吡啶-3-基-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基- β -D-吡喃葡萄糖苷;1 个酮类成分 β -紫罗兰酮;1 个脂肪醇类亚麻醇;1 个苯甲醇类成分 2-苯氧基-1-丙醇;3 个苯酚类成分:4-(羟基甲基)-2,6-二甲氧基苯基- β -D-吡喃葡萄糖苷、罗布麻宁和原儿茶醛和 1 个脂肪醇类化合物亚麻醇,此外还有二氢猕猴桃内酯、姜酮酚、2,6-二叔丁基-4-仲丁基苯酚和罗哌啶。

4 讨论

本研究首次基于 UPLC-Q-TOF-MSⁿ 法对彝族药石楠叶中化学成分进行了分析,共鉴定了 98 种成分,其中黄酮类成分 30 个、有机酸类成分 24 个、苯丙素类成分 15 个、萜类成分 14 个和其他类化合物 15 个,除了齐墩果酸、 α -石竹烯和 β -石竹烯为文献已经报道的,另外 95 个均为首次从石楠叶中报道的化学成分。对结果进行分析发现石楠叶中黄酮和酚酸类成分种类最多,占比大于一半,推测这 2 类成分可能为石楠叶发挥药效的物质基础。黄酮类化合物具有抗氧化、抗菌、抗肿瘤以及保护心脑血管等药理作用,近年来备受关注^[13],酚酸类成分具有抗菌、抗癌、解热镇痛^[14-16]等药理作用。从石楠叶中鉴定出的化学成分可能为相关药理作用的活性成分,但是如何将化学成分与药效相关联,以确定石楠叶药效物质是今后的一个研究方向。

通过查阅文献发现目前关于石楠叶化学成分研究的报道比较少,石楠叶化学成分的相关研究还有很大空间。石楠叶生物多样性评价及其与化学成分种类及含量的相关性研究、石楠叶中活性成分的积

累规律和最佳采摘时间研究、影响石楠叶化学成分的环境条件研究等领域,都可以作为今后石楠叶的研究方向^[17]。

目前中医药市场需求量大,全国各地都在发展中药材种植,但石楠叶药效物质基础没有明确,活性成分的积累规律和最佳采摘时间、影响化学成分含量的环境条件等问题均有待解决,这些都是制约石楠叶种植业发展的瓶颈问题,而解决这些问题的基础都是化学成分研究。目前石楠叶的临床应用仅依靠中医基础理论,缺乏现代化研究,不利于中医药的现代化发展。另外石楠叶的研究可能涉及农学、园林、临床医学等不同学科,需要进行多学科的交叉融合研究。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 崔俊凤,张海霞,王春检. HPLC 法测定不同地区石楠叶中熊果酸的含量 [J]. 解放军药科学学报, 2012, 28(4): 350-352.
- [2] 罗晓清,祝玮,钱苏生. RP-HPLC 法测定石楠叶中熊果酸和齐墩果酸的含量 [J]. 现代中药研究与实践, 2003, 17(5): 14-15.
- [3] 周玉,任孝敏,吴雨真,等. 超临界 CO_2 流体萃取石楠叶挥发油化学成分的研究 [J]. 农产品加工: 学刊, 2011(6): 71-73.
- [4] 曹纬国,刘志勤,邵云,等. 黄酮类化合物药理作用的研究进展 [J]. 西北植物学报, 2003, 23(12): 2241-2247.
- [5] 叶文峰,陈新,刘秀娟,等. 树叶中具有生理活性的黄酮类化合物研究进展 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2000, 24(3): 278-282.
- [6] 周丹丹,邹秦文,林瑞超. 基于超高效液相色谱-四级杆-静电场轨道阱质谱的胃复春片化学成分研究 [J]. 世界中医药, 2020, 15(13): 1841-1848.
- [7] 冯阳,陈玉梅,辛华. 金樱子黄酮类成分的 UPLC-Q-TOF-MS 分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(12): 71-76.
- [8] 周洁,汤维维,陈君. 基于 UPLC-QTOF-MS/MS 法的茅苍术与北苍术化学成分分析 [J]. 药学与临床研究, 2020, 28(5): 321-328.
- [9] 邓桂明,向彪,肖小芹,等. 基于 GC-MS 和 UPLC-ESI-MS/MS 法研究乌药化学成分 [J]. 中药材, 2016, 39(10): 2229-2236.
- [10] 樊晓莹,付娟,胡军华,等. UPLC-Q-TOF-MS/MS 快速分析六味地黄苷糖片化学成分 [J]. 中草药, 2021, 52(21): 6473-6484.
- [11] 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.
- [12] 张纪红, 吴卫东, 刘建庭, 等. 基于 UPLC-Q-TOF/MS 技术活血止痛胶囊化学成分的快速分析 [J]. 中草药, 2020, 51(12): 3139-3146.
- [13] 韩秀萍, 田海燕, 付云芝, 等. 3 种天然产物中黄酮类化合物总含量的测定 [J]. 食品科技, 2012, 37(10): 264-266.
- [14] 杨悦, 刘颖, 刘晓谦, 等. 基于超高效液相色谱串联质谱技术的山楂核抗菌、抗氧化药效物质基础研究 [J]. 世界中医药, 2021, 16(17): 2527-2532.
- [15] 靳菊情, 丁东宁, 欧阳雪宇, 等. 松萝酸的提取和抗癌活性研究 [J]. 西北药学杂志, 1996, 11(5): 211-212.
- [16] Okuyama E, Umeyama K, Yamazaki M, *et al.* Usnic acid and diffractaic acid as analgesic and antipyretic components of *Usnea diffracta* [J]. *Planta Med*, 1995, 61(2): 113-115.
- [17] 郭莉, 王玉玺, 庄炜. 石楠叶中熊果酸的含量测定研究 [J]. 中草药, 1998, 29(5): 314-315.

[责任编辑 王文倩]

• 公益广告 •

