

基于 3 种色谱质谱联用技术的南葶苈子和北葶苈子脂质成分分析

李 萍^{1,2}, 姚长良², 张建青², 姚 帅², 果德安^{1,2*}

1. 南京中医药大学新中药学院, 江苏 南京 210023

2. 中国科学院上海药物研究所中药标准化技术国家工程研究中心, 上海 201200

摘 要: 目的 阐明南葶苈子 *Descurainiae Semen* 和北葶苈子 *Lepidii Semen* 中脂质成分的物质基础, 并比较基于反相色谱串联四极杆飞行时间质谱 (reverse phase liquid chromatography tandem quadrupole time of flight mass spectrometry, RPLC-Q-TOF-MS)、超高效合相色谱串联四极杆飞行时间质谱 (ultra performance convergence chromatography-Q-TOF-MS, UPCC-Q-TOF-MS) 与亲水相互作用色谱串联四极杆飞行时间质谱 (hydrophilic interaction liquid chromatography-Q-TOF-MS, HILIC-Q-TOF-MS) 3 种技术对脂质成分的鉴定效果。方法 采用 RPLC、UPCC 与 HILIC 3 种分离模式分别串联 Q-TOF-MS 深入解析种子类中药南葶苈子和北葶苈子中的脂质成分。以 Waters Acquity HSS T3 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm) 为反相色谱柱, Waters ACQUITY UPCC®TORUS 2-PIC (100 mm×3.0 mm, 1.7 μm) 为合相色谱柱, Waters BEH HILIC (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 为亲水相互作用色谱柱, 在正离子模式下采集南葶苈子和北葶苈子中脂质成分的质谱数据。通过 MS Dial 软件 Lipidomics 数据库自动匹配并进行人工确认, 实现对南葶苈子和北葶苈子中脂质成分的分析 and 鉴定。结果 共鉴定出 191 个脂质成分, 包括三酰甘油、甘油二酯、磷脂酰乙醇胺、溶血磷脂酰乙醇胺、磷脂酰胆碱、溶血磷脂酰胆碱和磷脂酰肌醇。结论 阐明了南葶苈子和北葶苈子中脂质成分的物质基础, 为南葶苈子和北葶苈子的临床应用、质量控制及制剂开发提供实验依据, 也为种子类中药中脂质成分的分析提供参考。

关键词: 南葶苈子; 北葶苈子; 脂质成分; 四极杆飞行时间质谱; 三酰甘油; 甘油二酯; 磷脂酰乙醇胺; 溶血磷脂酰乙醇胺; 磷脂酰胆碱; 溶血磷脂酰胆碱; 磷脂酰肌醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2023)02-0484-14

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.02.016

Analysis of the lipids of *Descurainiae Semen* and *Lepidii Semen* based on three chromatography tandem mass spectrometry techniques

LI Ping^{1,2}, YAO Chang-liang², ZHANG Jian-qing², YAO Shuai², GUO De-an^{1,2}

1. School of Chinese Materia Medica, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

2. National Engineering Research Center of Traditional Chinese Medicine Standardization Technology, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201200, China

Abstract: Objective To elucidate the material basis of lipids in Nantinglizi (*Descurainiae Semen*) and Beitinglizi (*Lepidii Semen*), and compare the identification effects of lipids based on reverse phase liquid chromatography tandem quadrupole time of flight mass spectrometry (RPLC-Q-TOF-MS), ultra performance convergence chromatography-Q-TOF-MS (UPCC-Q-TOF-MS) and hydrophilic interaction liquid chromatography-Q-TOF-MS (HILIC-Q-TOF-MS) techniques. **Methods** The lipids of *Descurainiae Semen* and *Lepidii Semen* were analyzed by RPLC, UPCC and HILIC coupled with Q-TOF-MS. RPLC separations of *Descurainiae Semen* and *Lepidii Semen* were performed on Waters Acquity HSS T3 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm). UPCC separations were on Waters ACQUITY UPCC®TORUS 2-PIC (100 mm×3.0 mm, 1.7 μm). HILIC separations were on Waters BEH HILIC (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) and the data was acquired in positive ESI mode. The lipids were analyzed and identified by automatically matching the Lipidomics database of MS Dial software and manual confirmation. **Results** A total of 191 lipids were characterized, including triacylglycerols, diacylglycerols, phosphatidylethanolamines, lysophosphatidylethanolamines, phosphatidylcholines, lysophosphatidylcholines and

收稿日期: 2022-04-15

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (82130111); 岐黄工程首席科学家项目 (2020)

作者简介: 李 萍, 女, 硕士研究生, 从事中药质量研究。E-mail: 20190891@njucm.edu.cn

*通信作者: 果德安, 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事中药分析与现代质量标准研究。Tel: (021)50271516 E-mail: daguo@simma.ac.cn

phosphatidylinositols. **Conclusions** The results provided experimental evidences for the clinical application, quality control and preparation development of *Descurainiae Semen* and *Lepidii Semen*, along with a reference for the analysis of lipids in the Chinese medicines of seeds.

Key words: *Descurainiae Semen*; *Lepidii Semen*; lipids; quadrupole time of flight mass spectrometry; triacylglycerols; diacylglycerols; phosphatidylethanolamines; lysophosphatidylethanolamines; phosphatidylcholines; lysophosphatidylcholines; phosphatidylinositols

葶苈子是常用种子类中药, 包括南葶苈子和北葶苈子 2 种。南葶苈子为十字花科植物播娘蒿 *Descurainia sophia* (L.) Webb. ex Prantl. 的干燥成熟种子, 北葶苈子为十字花科植物独行菜 *Lepidium apetalum* Willd. 的干燥成熟种子, 二者均作为葶苈子入药^[1]。但二者在基原、性状及所含化学成分上均有所不同^[1-3]。《中国药典》2020 年版中选择槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖-7-O- β -D-龙胆双糖苷作为南葶苈子薄层鉴别和含量测定的指标性成分, 而对北葶苈子未做规定^[1]。

种子类中药的一大特性是富含脂质成分。研究表明种子类中药中的脂质成分与其药用功效密切相关。如薏苡仁油具有抗癌和免疫调节作用^[4-8]; 鸦胆子油具有抗癌作用^[9-14]; 葶苈子油具有调血脂、止咳、祛痰和抗哮喘的功效^[15-17]。阐明南葶苈子和北葶苈子中的脂质成分物质基础, 可为南葶苈子和北葶苈子的临床应用、质量控制及制剂开发提供实验依据。种子类中药中含大量的甘油酯类和磷脂类成分^[18-19]。甘油酯类成分包括三酰甘油(triacylglycerol, TG)、甘油二酯(diacylglycerol, DG)和甘油单酯(monoacylglycerol, MG)^[18,20-21]。磷脂类成分包括含有 2 条脂肪酸侧链的磷脂酸(phosphatidic acid, PA)、磷脂酰丝氨酸(phosphatidylserine, PS)、磷脂酰甘油(phosphatidylglycerol, PG)、磷脂酰乙醇胺(phosphatidylethanolamine, PE)、磷脂酰胆碱(phosphatidylcholine, PC)和磷脂酰肌醇(phosphatidylinositol, PI)及含有 1 条脂肪酸侧链的溶血磷脂酸(lysophosphatidic acid, LPA)、溶血磷脂酰丝氨酸(lysophosphatidylserine, LPS)、溶血磷脂酰甘油(lysophosphatidylglycerol, LPG)、溶血磷脂酰乙醇胺(lysophosphatidylethanolamine, LPE)、溶血磷脂酰胆碱(lysophosphatidylcholine, LPC)和溶血磷脂酰肌醇(lysophosphatidylinositol, LPI)等^[19,21-24]。

目前对脂质的研究中, 利用最多的是具有高灵敏度和适用性的质谱方法^[25]。包括液相色谱质谱联用(liquid chromatograph tandem mass spectrometry, LC-MS)、气相色谱质谱联用、超高效合相色谱质谱

联用(ultra performance convergence chromatography-MS, UPCC-MS)、解吸电喷雾电离质谱成像和基质辅助激光解析质谱成像等^[19-20,26-30]。其中 LC-MS 应用最为广泛, 包括反相色谱(reverse phase liquid chromatography, RPLC)与亲水相互作用色谱(hydrophilic interaction liquid chromatography, HILIC) 2 种分离模式。UPCC 是近年来受到广泛关注的绿色色谱分离方法, 文献报道其适用于脂质成分的分离^[18,20]。

本研究采用 RPLC、UPCC 与 HILIC 3 种分离模式分别串联四极杆飞行时间质谱(quadrupole time of flight-MS, Q-TOF-MS), 深入解析种子类中药南葶苈子和北葶苈子中的脂质成分。基于二级质谱碎片离子信息, 通过 MS Dial 软件 Lipidomics 数据库自动匹配并进行人工确认, 实现对南葶苈子和北葶苈子中脂质成分的分析 and 鉴定。对所含脂质成分的种类和脂肪酸侧链的组成进行鉴定, 并比较基于 RPLC-Q-TOF-MS、UPCC-Q-TOF-MS 及 HILIC-Q-TOF-MS 3 种技术对脂质成分鉴定效果。

1 仪器与材料

1.1 仪器

ACQUITY I-Class 型超高效液相色谱仪、ACQUITY 型超高效合相色谱仪、Xevo G2-S 型四级杆飞行时间质谱仪和 515 HPLC 型高压泵(美国 Waters 公司); VIBRAX VXR 型振荡器(德国 IKA 公司); Secura 125-1CN 型电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司); P180H 型超声波水浴(德国 Elma 公司); Milli-Q 型制水机(德国 Merck 公司); Centrifuge 5804R 型离心机(德国 Eppendorf 公司)。

1.2 材料

质谱纯乙腈(批号 20211116)、甲醇(批号 20211009)购自国药集团化学试剂有限公司; 乙酸铵(批号 BCCD8947)购自 Sigma-Aldrich 公司, 色谱纯异丙醇(批号 V5MG1H)购自 Honeywell 公司; 甲醇(批号 20210916, 高效液相色谱淋洗剂)、分析纯甲基叔丁基醚(methyl tert-butyl ether, MTBE, 批号 20210104)购自国药集团化学试剂有限公司; 对

照品甘油三油酸酯 (glycerol trioleate, OOO, 批号 10609)、甘油三亚油酸酯 (glycerol trilinoleate, LLL, 批号 9517), 质量分数均 $\geq 98.0\%$, 购自上海诗丹德标准技术服务有限公司。

本实验所用饮片均采购于市场, 其中南葶苈子 (批号 191101, 产地河北) 购自广东天诚中药饮片有限公司, 北葶苈子 (批号 20191001, 产地甘肃) 购自广东汇群中药饮片股份有限公司。饮片经中国科学院上海药物研究所中药标准化技术国家工程研究中心姚帅高级实验师鉴定, 确定为十字花科植物播娘蒿 *D. sophia* (L.) Webb. ex Prantl. 和十字花科植物独行菜 *L. apetalum* Willd. 的干燥成熟种子。

2 方法

2.1 对照品溶液的制备

取 OOO 及 LLL 各 1 μL , 置于 1 mL 甲醇中, 超声 10 min, 14 000 r/min 离心 10 min, 取上层清液, 即得。

2.2 供试品溶液的制备

参考 Matyash 法^[20,31]进行供试品提取: 取药材粉末 10 mg, 加 MTBE 1 mL、甲醇 0.3 mL 于 2 mL 离心管中, 1000 r/min 振摇 60 min, 加超纯水 0.25 mL, 振摇 2 min, 14 000 r/min 离心 10 min, 取上层清液 1 mL 于新的离心管中。下层样品中加入 MTBE 1 mL、甲醇 0.3 mL, 1000 r/min 振摇 30 min, 加超纯水 0.25 mL, 振摇 2 min, 14 000 r/min 离心 10 min, 取上层清液 1 mL 于新的离心管中。合并 2 次上层清液, 混匀, 即得。

2.3 色谱条件

2.3.1 RPLC 色谱条件 Waters ACQUITY HSS T3 色谱柱 (100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.8 μm), 流动相为含有 10 mmol/L 乙酸铵的 40% 乙腈与水混合溶剂 (A)-含有 10 mmol/L 乙酸铵的 90% 异丙醇与乙腈混合溶剂 (B)。梯度洗脱: 0~3 min, 50%~73% B; 3~30 min, 73%~91% B, 体积流量为 0.3 mL/min, 柱温为 50 $^{\circ}\text{C}$, 样品室温度为 10 $^{\circ}\text{C}$, 进样量为 2 μL 。

2.3.2 UPCC 色谱条件 Waters ACQUITY UPCC[®] TORUS 2-PIC 色谱柱 (100 mm $\times$ 3.0 mm, 1.7 μm)。流动相为 CO_2 (A)-异丙醇 (B), 梯度洗脱: 0~12 min, 1% B; 12~15 min, 1%~4% B; 15~20 min, 4%~24% B。体积流量为 0.8 mL/min, 柱温为 45 $^{\circ}\text{C}$, 背压为 13.79 mPa, 样品室温度为 10 $^{\circ}\text{C}$, 进样量为 2 μL 。

辅助泵溶剂为含 1 mmol/L 乙酸铵的甲醇溶液,

体积流量为 0.4 mL/min。

2.3.3 HILIC 色谱条件 Waters BEH HILIC 色谱柱 (100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm), 流动相为含有 10 mmol/L 乙酸铵的水溶液 (A)-乙腈 (B), 梯度洗脱: 0~1.5 min, 90%~85% B; 1.5~2.5 min, 85% B; 2.5~5.0 min, 85%~84% B。体积流量为 0.4 mL/min, 柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$, 样品室温度为 10 $^{\circ}\text{C}$, 进样量为 2 μL 。

2.4 质谱参数

离子源为 ESI 源, 检测模式为正离子模式, 采集方法为 Fast DDA, 质量扫描范围为 m/z 100~1200, 扫描时间为 0.1 s, 毛细管电压为 3.0 kV, 锥孔电压为 40 V, Source Offset 为 60 V, 离子源温度为 100 $^{\circ}\text{C}$, 脱溶剂气温度为 450 $^{\circ}\text{C}$, 锥孔气体积流量为 50 L/h, 脱溶剂气体积流量为 800 L/h, 高质量端与低质量端的碰撞能均为 20~40 V。

3 结果

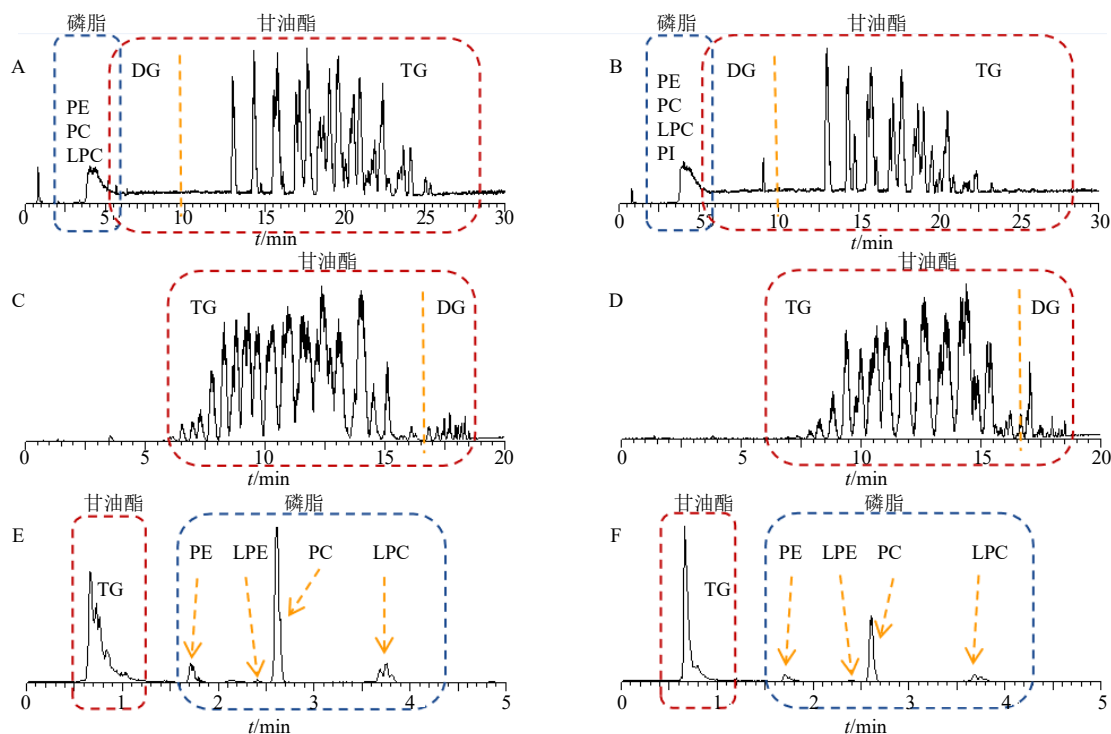
3.1 3 种色谱质谱联用技术对脂质成分分析比较

基于 RPLC-Q-TOF-MS、UPCC-Q-TOF-MS 及 HILIC-Q-TOF-MS 3 种技术获得南葶苈子和北葶苈子脂质成分的高分辨质谱数据。基于 3 种技术的南葶苈子和北葶苈子脂质成分 BPI 图如图 1 所示。

如图 1-A~B 所示, 在 RPLC-Q-TOF-MS 的 BPI 图中, 极性较弱的甘油酯类成分保留强于磷脂类成分。磷脂类成分包括 PE、PC、LPC 和 PI 4 种, 在 1~6 min 位置处出峰; 甘油酯类成分包括 DG 和 TG 2 种, DG 类成分出峰顺序先于 TG 类成分。在 RPLC-Q-TOF-MS 中, 色谱峰峰容量高, 各色谱峰峰形较好、各峰之间分离较好。相比于 UPCC-Q-TOF-MS 和 HILIC-Q-TOF-MS 2 种技术, RPLC-Q-TOF-MS 由于洗脱梯度变化较大导致在 3.5~6.0 min 处出现鼓包现象, 且异丙醇比例较大导致 6 min 后的基线高于 0~3.5 min 处的基线。

如图 1-C~D 所示, 在 UPCC-Q-TOF-MS 的 BPI 图中, 极性较弱的成分保留较弱。基于此技术仅洗脱出包括 TG 和 DG 在内的甘油酯类成分, TG 类成分先于 DG 类成分出峰。在 UPCC-Q-TOF-MS 中, 各色谱峰峰形与各峰之间分离效果不及 RPLC-Q-TOF-MS, 且 UPCC-Q-TOF-MS 未检测到磷脂类成分。

如图 1-E~F 所示, 在 HILIC-Q-TOF-MS 的 BPI 图中, 极性较弱的甘油酯类成分保留弱于磷脂类成分。磷脂类成分包括 PE、LPE、PC、LPC 4 种, 甘



A-南葶苈子 RPLC-Q-TOF-MS BPI 图 B-北葶苈子 RPLC-Q-TOF-MS BPI 图 C-南葶苈子 UPCC-Q-TOF-MS BPI 图 D-北葶苈子 UPCC-Q-TOF-MS BPI 图 E-南葶苈子 HILIC-Q-TOF-MS BPI 图 F-北葶苈子 HILIC-Q-TOF-MS BPI 图
A-BPI chromatogram of *Descurainiae Semen* by RPLC-Q-TOF-MS B-BPI chromatogram of *Lepidii Semen* by RPLC-Q-TOF-MS C-BPI chromatogram of *Descurainiae Semen* by UPCC-Q-TOF-MS D-BPI chromatogram of *Lepidii Semen* by UPCC-Q-TOF-MS E-BPI chromatogram of *Descurainiae Semen* by HILIC-Q-TOF-MS F-BPI chromatogram of *Lepidii Semen* by HILIC-Q-TOF-MS

图 1 基于 3 种技术的南葶苈子和北葶苈子脂质成分 BPI 图

Fig. 1 BPI chromatograms of lipids in *Descurainiae Semen* and *Lepidii Semen* based on three techniques

油脂类成分仅包含 TG 类成分。在 HILIC-Q-TOF-MS 中，同类成分共流出较为严重，但是不同类别成分区分明显，直观地展现出了所含脂质成分的种类。

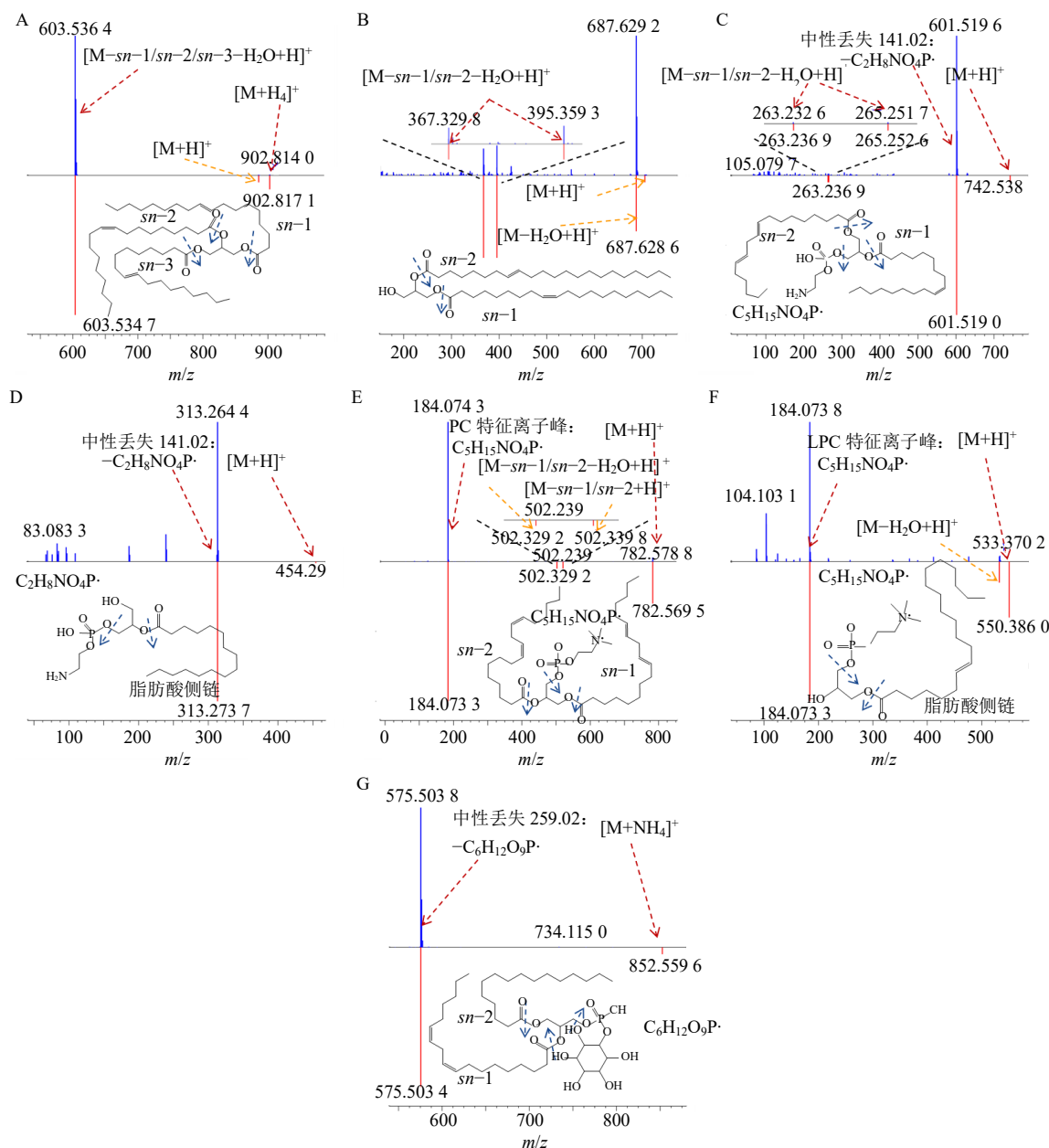
3.2 脂质成分的裂解规律及鉴定过程

利用 Abf Converter 软件将高分辨质谱数据转化为 abf 格式，将 abf 格式文件导入 MS Dial 软件进行 Lipidomics 数据库自动匹配，并进行人工确认。以化合物 96、36、41、1、47、9 和 61 为例分别阐明 TG、DG、PE、LPE、PC、LPC 和 PI 类成分的裂解规律及鉴定过程，7 个代表性脂质成分 MS² 图谱如图 2 所示。

TG 类成分为含有 3 条脂肪酸侧链的甘油酯类成分，在以乙酸铵作为添加剂的流动相中，主要以 $[M+NH_4]^+$ 加合离子形式存在^[20]。由图 2-A 可知，化合物 96 的 $[M+NH_4]^+$ 离子 m/z 902.814 0 脱去铵根离子、水分子和单个脂肪酸侧链生成 $[M-sn-1/sn-2/sn-3-H_2O+H]^+$ 离子 m/z 603.536 4。根据 $[M+NH_4]^+$ 离子的质荷比推测化合物 96 的分子式

为 $C_{57}H_{104}O_6$ ，对应为 TG 54：3。进一步根据 $[M+NH_4]^+$ 离子与 $[M-sn-1/sn-2/sn-3-H_2O+H]^+$ 离子之间的中性丢失 299.28 推测脂肪酸侧链为 C18：1（ $C_m：n$ 表示链长为 m ， $C=C$ 数目为 n 的脂肪酸侧链）。经 MS Dial 软件自动匹配，化合物 96 图谱与化合物 TG 18：1_18：1_18：1 对照图谱一致，因此化合物 96 鉴定为 TG 18：1_18：1_18：1。且化合物 96 与对照品 OOO 图谱一致，因此化合物 96 鉴定为 OOO。基于此规律，根据 $[M+NH_4]^+$ 离子的质荷比及其与 $[M-sn-1/sn-2/sn-3-H_2O+H]^+$ 离子之间的中性丢失，并经 MS Dial 软件自动匹配，共鉴定出 139 个 TG 类成分，鉴定结果见表 1。

DG 类成分为含有 2 条脂肪酸侧链的甘油酯类成分，在以乙酸铵作为添加剂的流动相中，以 $[M+NH_4]^+$ 、 $[M+Na]^+$ 和 $[M-H_2O+H]^+$ 等加合离子形式存在^[18]。由图 2-B 可知，化合物 36 的 $[M+NH_4]^+$ 离子 m/z 722.663 7 完全碎裂，脱去铵根离子、水分子和单个脂肪酸侧链生成 $[M-sn-1/sn-2-H_2O+H]^+$ 离子 m/z 423.214 0。根据 $[M+NH_4]^+$ 离子的质荷比推测化合物 36 的分子式

图 2 7 个代表性脂质成分的 MS² 图谱Fig. 2 MS² spectra of seven representative lipids

H]⁺ 离子 m/z 395.359 3 和 367.329 8。根据 $[M + \text{NH}_4]^+$ 离子的质荷比推测化合物 36 的分子式为 $\text{C}_{45}\text{H}_{84}\text{O}_5$ ，对应为 DG 42 : 2。进一步根据 $[M + \text{NH}_4]^+$ 、 $[M - \text{sn}-1/\text{sn}-2 - \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ 离子之间的中性丢失 327.30、355.33 推测脂肪酸侧链分别为 C20 : 1、C22 : 1。经 MS Dial 软件自动匹配，化合物 36 图谱与化合物 DG 20 : 1_22 : 1 对照图谱一致，因此化合物 36 鉴定为 DG 20 : 1_22 : 1。基于

此规律，根据 $[M + \text{NH}_4]^+$ 离子的质荷比及其与 $[M - \text{sn}-1/\text{sn}-2 - \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ 离子之间的中性丢失，并经 MS Dial 软件自动匹配，共鉴定出 25 个 DG 类成分，鉴定结果见表 1。

PE 类成分为含有 2 条脂肪酸侧链的磷脂酰乙醇胺类成分，在以乙酸铵作为添加剂的流动相中，主要以 $[M + \text{H}]^+$ 加合离子形式存在^[23]。由图 2-C 可知，化合物 41 的 $[M + \text{H}]^+$ 离子 m/z 742.536 2 中

表 1 南葶苈子和北葶苈子中脂质成分鉴定结果

Table 1 Identification results of lipids in *Descurainiae Semen* and *Lepidii Semen*

编号	离子模式	<i>m/z</i>	碎片离子 (<i>m/z</i>)	分子式	化合物	来源	鉴定方法
1	[M+H] ⁺	454.293 7	313.264 4	C ₂₁ H ₄₄ NO ₇ P	LPE 16 : 0	N	3
2	[M+H] ⁺	476.279 5	335.257 5	C ₂₃ H ₄₂ NO ₇ P	LPE 18 : 3	N, B	3
3	[M+H] ⁺	478.290 1	337.273 8	C ₂₃ H ₄₄ NO ₇ P	LPE 18 : 2	N	3
4	[M+H] ⁺	480.305 0	339.283 1	C ₂₃ H ₄₆ NO ₇ P	LPE 18 : 1	B	3
5	[M+H] ⁺	496.339 5	184.074 4	C ₂₄ H ₅₀ NO ₇ P	LPC 16 : 0	N, B	1, 3
6	[M+H] ⁺	518.320 9	184.073 3	C ₂₆ H ₄₈ NO ₇ P	LPC 18 : 3	N, B	3
7	[M+H] ⁺	520.339 0	184.072 2	C ₂₆ H ₅₀ NO ₇ P	LPC 18 : 2	N, B	1, 3
8	[M+H] ⁺	522.351 7	184.071 9	C ₂₆ H ₅₂ NO ₇ P	LPC 18 : 1	N, B	1, 3
9	[M+H] ⁺	550.390 0	184.073 3	C ₂₈ H ₅₆ NO ₇ P	LPC 20 : 1	N, B	3
10	[M+NH ₄] ⁺	608.524 0	313.273 7, 335.253 5	C ₃₇ H ₆₆ O ₅	DG 16 : 0_18 : 3	N, B	1, 2
11	[M+NH ₄] ⁺	610.538 8	313.275 4, 337.276 6	C ₃₇ H ₆₈ O ₅	DG 16 : 0_18 : 2	N, B	1, 2
12	[M+NH ₄] ⁺	612.551 7	339.287 3, 313.272 0	C ₃₇ H ₇₀ O ₅	DG 16 : 0_18 : 1	N	2
13	[M+NH ₄] ⁺	630.509 1	335.259 7	C ₃₉ H ₆₄ O ₅	DG 18 : 3_18 : 3	N, B	1, 2
14	[M+NH ₄] ⁺	632.523 8	335.260 7, 337.274 1	C ₃₉ H ₆₆ O ₅	DG 18 : 2_18 : 3	N, B	1, 2
15	[M+NH ₄] ⁺	634.541 7	335.259 2, 339.289 6	C ₃₉ H ₆₈ O ₅	DG 18 : 1_18 : 3	N, B	1, 2
16	[M+NH ₄] ⁺	634.536 6	337.272 9	C ₃₉ H ₆₈ O ₅	DG 18 : 2_18 : 2	N, B	1
17	[M+NH ₄] ⁺	636.557 7	335.255 8, 341.301 2	C ₃₉ H ₇₀ O ₅	DG 18 : 0_18 : 3	N, B	1
18	[M+NH ₄] ⁺	636.552 6	339.292 3, 337.280 2	C ₃₉ H ₇₀ O ₅	DG 18 : 1_18 : 2	N, B	1, 2
19	[M+NH ₄] ⁺	638.566 5	339.290 0	C ₃₉ H ₇₂ O ₅	DG 18 : 1_18 : 1	N	1
20	[M+NH ₄] ⁺	642.515 9	321.249 7, 361.277 8	C ₄₀ H ₆₄ O ₅	DG 17 : 3_20 : 4	B	1
21	[M+NH ₄] ⁺	658.535 0	335.266 7, 363.293 0	C ₄₁ H ₆₈ O ₅	DG 18 : 3_20 : 3	N, B	1, 2
22	[M+NH ₄] ⁺	660.551 9	335.256 9, 365.299 8	C ₄₁ H ₇₀ O ₅	DG 20 : 2_18 : 3	N, B	1, 2
23	[M+NH ₄] ⁺	662.571 9	335.259 2, 367.321 7	C ₄₁ H ₇₂ O ₅	DG 20 : 1_18 : 3	N, B	1, 2
24	[M+NH ₄] ⁺	664.584 5	335.251 6, 369.336 9	C ₄₁ H ₇₄ O ₅	DG 20 : 0_18 : 3	N, B	1
25	[M+NH ₄] ⁺	664.584 5	367.318 2, 337.270 0	C ₄₁ H ₇₄ O ₅	DG 20 : 1_18 : 2	N	1, 2
26	[M+NH ₄] ⁺	666.600 0	339.290 7, 367.325 7	C ₄₁ H ₇₆ O ₅	DG 18 : 1_20 : 1	N, B	2
27	[M+NH ₄] ⁺	668.613 4	395.355 4, 313.268 6	C ₄₁ H ₇₈ O ₅	DG 16 : 0_22 : 1	N	2
28	[M+NH ₄] ⁺	688.586 4	393.338 1, 335.254 9	C ₄₃ H ₇₄ O ₅	DG 22 : 2_18 : 3	N	2
29	[M+NH ₄] ⁺	690.600 5	335.257 5, 395.352 0	C ₄₃ H ₇₆ O ₅	DG 22 : 1_18 : 3	N, B	1, 2
30	[M+NH ₄] ⁺	692.617 4	337.277 5, 395.353 9	C ₄₃ H ₇₈ O ₅	DG 22 : 1_18 : 2	N, B	1, 2
31	[M+NH ₄] ⁺	694.631 9	339.289 5, 395.350 5	C ₄₃ H ₈₀ O ₅	DG 18 : 1_22 : 1	N	2
32	[M+H] ⁺	714.505 9	573.481 6, 239.242 0, 261.212 2	C ₃₉ H ₇₂ NO ₈ P	PE 16 : 0_18 : 3	N	1
33	[M+H] ⁺	716.519 1	575.506 0, 239.237 5, 263.232 9	C ₃₉ H ₇₄ NO ₈ P	PE 16 : 0_18 : 2	N, B	1, 3
34	[M+NH ₄] ⁺	718.628 4	335.257 8, 423.384 7	C ₄₅ H ₈₀ O ₅	DG 24 : 1_18 : 3	N	2
35	[M+NH ₄] ⁺	720.647 3	337.281 7, 423.374 4	C ₄₅ H ₈₂ O ₅	DG 24 : 1_18 : 2	N	2
36	[M+NH ₄] ⁺	722.663 7	367.329 8, 395.359 3	C ₄₅ H ₈₄ O ₅	DG 20 : 1_22 : 1	N	2
37	[M+H] ⁺	738.506 8	597.490 8, 261.223 5, 263.235 6	C ₄₁ H ₇₂ NO ₈ P	PE 18 : 2_18 : 3	N	1
38	[M+H] ⁺	740.514 5	599.507 6	C ₄₁ H ₇₄ NO ₈ P	PE 36 : 4	N	1, 3
39	[M+H] ⁺	740.520 1	599.498 3, 263.236 9	C ₄₁ H ₇₄ NO ₈ P	PE 18 : 2_18 : 2	B	1, 3
40	[M+H] ⁺	742.536 2	601.519 7	C ₄₁ H ₇₆ NO ₈ P	PE 36 : 3	B	1, 3

续表 1

编号	离子模式	m/z	碎片离子 (m/z)	分子式	化合物	来源	鉴定方法
41	$[M+H]^+$	742.536 2	601.519 6, 263.232 6, 265.251 7	$C_{41}H_{76}NO_8P$	PE 18 : 1_18 : 2	N	1, 3
42	$[M+H]^+$	756.551 0	184.074 1	$C_{42}H_{78}NO_8P$	PC 34 : 3	N, B	1, 3
43	$[M+H]^+$	758.566 2	184.073 3	$C_{42}H_{80}NO_8P$	PC 34 : 2	N, B	3
44	$[M+H]^+$	760.578 6	184.073 1	$C_{42}H_{82}NO_8P$	PC 34 : 1	N, B	1, 3
45	$[M+H]^+$	778.535 0	184.072 6	$C_{44}H_{76}NO_8P$	PC 36 : 6	N, B	1, 3
46	$[M+H]^+$	780.550 7	184.073 4	$C_{44}H_{78}NO_8P$	PC 36 : 5	N, B	1, 3
47	$[M+H]^+$	782.569 0	184.074 3	$C_{44}H_{80}NO_8P$	PC 36 : 4	N, B	1, 3
48	$[M+H]^+$	784.578 5	184.072 5	$C_{44}H_{82}NO_8P$	PC 36 : 3	N, B	1, 3
49	$[M+H]^+$	786.602 0	184.073 6	$C_{44}H_{84}NO_8P$	PC 36 : 2	N, B	1, 3
50	$[M+H]^+$	810.598 3	184.073 0	$C_{46}H_{84}NO_8P$	PC 38 : 4	N	3
51	$[M+NH_4]^+$	840.703 2	545.453 2, 595.471 3	$C_{53}H_{90}O_6$	TG 14 : 0_18 : 3_18 : 3	N, B	1, 2
52	$[M+NH_4]^+$	842.720 6	547.478 0, 545.459 0, 597.497 3	$C_{53}H_{92}O_6$	TG 14 : 0_18 : 2_18 : 3	N	2
53	$[M+NH_4]^+$	844.734 6	549.485 8, 571.470 5, 573.483 9	$C_{53}H_{94}O_6$	TG 16 : 0_16 : 1_18 : 3	N, B	1, 2
54	$[M+NH_4]^+$	844.734 6	545.456 4, 577.518 1, 571.480 9	$C_{53}H_{94}O_6$	TG 16 : 0_18 : 1_16 : 3	N	2
55	$[M+NH_4]^+$	846.750 9	551.501 4, 573.484 9	$C_{53}H_{96}O_6$	TG 16 : 0_16 : 0_18 : 3	N, B	1, 2
56	$[M+NH_4]^+$	846.756 8	549.497 0, 573.494 3, 575.493 8	$C_{53}H_{96}O_6$	TG 16 : 0_16 : 1_18 : 2	N, B	1
57	$[M+NH_4]^+$	848.769 5	551.505 3, 575.504 1	$C_{53}H_{98}O_6$	TG 16 : 0_16 : 0_18 : 2	N, B	1
58	$[M+NH_4]^+$	848.769 5	549.494 3, 575.504 9, 577.514 2	$C_{53}H_{98}O_6$	TG 16 : 0_16 : 1_18 : 1	N	2
59	$[M+NH_4]^+$	850.534 1	573.483 5	$C_{43}H_{77}O_{13}P$	PI 34 : 3	N	1
60	$[M+NH_4]^+$	850.784 7	551.503 6, 577.518 7	$C_{53}H_{100}O_6$	TG 16 : 0_16 : 0_18 : 1	N, B	1, 2
61	$[M+NH_4]^+$	852.557 3	575.503 8	$C_{43}H_{79}O_{13}P$	PI 34 : 2	N	1
62	$[M+NH_4]^+$	854.720 5	559.465 3, 595.477 2	$C_{54}H_{92}O_6$	TG 15 : 0_18 : 3_18 : 3	N, B	1
63	$[M+NH_4]^+$	856.736 6	597.482 5, 561.489 1, 559.473 6	$C_{54}H_{94}O_6$	TG 15 : 0_18 : 2_18 : 3	N	2
64	$[M+NH_4]^+$	862.685 3	567.439 5, 595.471 7	$C_{55}H_{88}O_6$	TG 16 : 3_18 : 3_18 : 3	N	1
65	$[M+NH_4]^+$	866.720 8	571.473 4, 595.475 0	$C_{55}H_{92}O_6$	TG 16 : 1_18 : 3_18 : 3	N, B	1, 2
66	$[M+NH_4]^+$	868.739 0	573.486 7, 595.471 0	$C_{55}H_{94}O_6$	TG 16 : 0_18 : 3_18 : 3	N, B	1, 2, 3
67	$[M+NH_4]^+$	868.739 0	571.478 6, 573.486 6, 597.482 8	$C_{55}H_{94}O_6$	TG 16 : 1_18 : 2_18 : 3	N	1, 2
68	$[M+NH_4]^+$	870.753 5	573.487 5, 575.502 8, 597.487 2	$C_{55}H_{96}O_6$	TG 16 : 0_18 : 2_18 : 3	N	1, 2
69	$[M+NH_4]^+$	870.747 5	573.486 1, 599.504 2	$C_{55}H_{96}O_6$	TG 16 : 1_18 : 2_18 : 2	N, B	1
70	$[M+NH_4]^+$	872.770 4	573.486 9, 577.517 8, 599.502 1	$C_{55}H_{98}O_6$	TG 16 : 0_18 : 1_18 : 3	N	1, 2
71	$[M+NH_4]^+$	872.764 3	575.501 5, 599.501 3	$C_{55}H_{98}O_6$	TG 16 : 0_18 : 2_18 : 2	N, B	1
72	$[M+NH_4]^+$	874.777 5	573.483 8, 579.532 3, 601.517 6	$C_{55}H_{100}O_6$	TG 16 : 0_18 : 0_18 : 3	B	1
73	$[M+NH_4]^+$	874.777 5	575.501 8, 577.516 4, 601.517 4	$C_{55}H_{100}O_6$	TG 16 : 0_18 : 1_18 : 2	N, B	1, 2, 3
74	$[M+NH_4]^+$	876.793 0	575.500 3, 579.534 8, 603.534 5	$C_{55}H_{102}O_6$	TG 16 : 0_18 : 0_18 : 2	B	1
75	$[M+NH_4]^+$	876.799 0	577.520 3, 603.535 1	$C_{55}H_{102}O_6$	TG 16 : 0_18 : 1_18 : 1	N, B	1, 2
76	$[M+NH_4]^+$	878.816 8	577.515 0, 579.532 7, 605.549 4	$C_{55}H_{104}O_6$	TG 16 : 0_18 : 0_18 : 1	N, B	1, 2
77	$[M+NH_4]^+$	880.733 8	585.481 2, 595.470 3	$C_{56}H_{94}O_6$	TG 17 : 1_18 : 3_18 : 3	B	1
78	$[M+NH_4]^+$	882.750 0	585.487 9, 587.508 7, 597.479 0	$C_{56}H_{96}O_6$	TG 17 : 1_18 : 2_18 : 3	N	1
79	$[M+NH_4]^+$	884.762 5	587.510 3, 589.514 6, 597.478 3	$C_{56}H_{98}O_6$	TG 17 : 0_18 : 2_18 : 3	N, B	1, 2
80	$[M+NH_4]^+$	886.783 3	587.506 2, 591.537 7, 599.506 2	$C_{56}H_{100}O_6$	TG 17 : 0_18 : 1_18 : 3	N	1, 2
81	$[M+NH_4]^+$	886.777 2	589.523 5, 599.509 6	$C_{56}H_{100}O_6$	TG 17 : 0_18 : 2_18 : 2	N	1
82	$[M+NH_4]^+$	886.783 3	589.518 6, 587.514 0, 601.515 0	$C_{56}H_{100}O_6$	TG 17 : 1_18 : 1_18 : 2	N	2

续表 1

编号	离子模式	m/z	碎片离子 (m/z)	分子式	化合物	来源	鉴定方法
83	$[M+NH_4]^+$	890.709 8	595.471 6	$C_{57}H_{92}O_6$	TG 18 : 3_18 : 3_18 : 3	N, B	1, 2, 3
84	$[M+NH_4]^+$	892.737 5	595.472 1, 597.487 2	$C_{57}H_{94}O_6$	TG 18 : 2_18 : 3_18 : 3	N, B	1, 2
85	$[M+NH_4]^+$	894.755 2	595.471 4, 599.503 1	$C_{57}H_{96}O_6$	TG 18 : 1_18 : 3_18 : 3	B	1
86	$[M+NH_4]^+$	894.755 2	597.487 5, 599.502 1	$C_{57}H_{96}O_6$	TG 18 : 2_18 : 2_18 : 3	N, B	1, 2
87	$[M+NH_4]^+$	896.769 0	595.471 4, 601.518 2	$C_{57}H_{98}O_6$	TG 18 : 0_18 : 3_18 : 3	N, B	2
88	$[M+NH_4]^+$	896.762 9	599.501 6, 597.484 3, 601.511 0	$C_{57}H_{98}O_6$	TG 18 : 1_18 : 2_18 : 3	B	1, 2
89	$[M+NH_4]^+$	898.785 1	599.503 4, 603.533 8	$C_{57}H_{100}O_6$	TG 18 : 1_18 : 1_18 : 3	B	2
90	$[M+NH_4]^+$	898.785 1	599.503 1, 601.518 5	$C_{57}H_{100}O_6$	TG 18 : 1_18 : 2_18 : 2	B	1
91	$[M+NH_4]^+$	900.797 4	573.486 7, 605.548 8, 627.533 7	$C_{57}H_{102}O_6$	TG 16 : 0_20 : 1_18 : 3	N	1, 2
92	$[M+NH_4]^+$	900.797 4	599.502 7, 601.517 3, 605.549 0	$C_{57}H_{102}O_6$	TG 18 : 0_18 : 1_18 : 3	N, B	1
93	$[M+NH_4]^+$	900.785 1	601.513 3, 603.521 2	$C_{57}H_{102}O_6$	TG 18 : 1_18 : 1_18 : 2	N	1, 2
94	$[M+NH_4]^+$	902.811 8	573.487 7, 607.565 4, 629.549 1	$C_{57}H_{104}O_6$	TG 16 : 0_20 : 0_18 : 3	B	1
95	$[M+NH_4]^+$	902.818 0	603.533 8, 605.548 2, 601.519 2	$C_{57}H_{104}O_6$	TG 18 : 0_18 : 1_18 : 2	N, B	2
96*	$[M+NH_4]^+$	902.811 8	603.533 6	$C_{57}H_{104}O_6$	TG 18 : 1_18 : 1_18 : 1	N	1, 2
97	$[M+NH_4]^+$	904.828 6	577.517 8, 605.548 5, 631.564 0	$C_{57}H_{106}O_6$	TG 16 : 0_18 : 1_20 : 1	B	1, 2
98	$[M+NH_4]^+$	904.828 6	577.512 0, 633.582 5, 603.532 4	$C_{57}H_{106}O_6$	TG 18 : 0_16 : 1_20 : 1	N, B	2
99	$[M+NH_4]^+$	904.822 4	603.533 1, 605.548 0	$C_{57}H_{106}O_6$	TG 18 : 0_18 : 1_18 : 1	N	1
100	$[M+NH_4]^+$	906.841 4	577.521 8, 607.563 4, 633.579 1	$C_{57}H_{108}O_6$	TG 16 : 0_20 : 0_18 : 1	N, B	1, 2
101	$[M+NH_4]^+$	908.764 0	595.468 0, 611.492 9, 615.525 0	$C_{58}H_{98}O_6$	TG 19 : 1_18 : 2_18 : 4	N	1
102	$[M+NH_4]^+$	910.775 0	595.460 0, 615.540 8	$C_{58}H_{100}O_6$	TG 19 : 0_18 : 3_18 : 3	N	1
103	$[M+NH_4]^+$	910.787 4	583.466 9, 615.534 7, 627.544 7	$C_{58}H_{100}O_6$	TG 20 : 1_17 : 2_18 : 3	N	1
104	$[M+NH_4]^+$	914.816 1	587.507 5, 619.566 7, 627.535 7	$C_{58}H_{104}O_6$	TG 17 : 0_20 : 1_18 : 3	N	1
105	$[M+NH_4]^+$	914.809 9	587.509 9, 615.528 8, 631.562 3	$C_{58}H_{104}O_6$	TG 18 : 1_20 : 1_17 : 2	N	2
106	$[M+NH_4]^+$	914.809 9	599.502 8, 615.543 4, 619.566 8	$C_{58}H_{104}O_6$	TG 19 : 0_18 : 1_18 : 3	N	1
107	$[M+NH_4]^+$	916.833 8	617.555 3, 619.563 2, 601.518 4	$C_{58}H_{106}O_6$	TG 19 : 0_18 : 1_18 : 2	N	2
108	$[M+NH_4]^+$	918.748 4	595.466 4, 623.498 4	$C_{59}H_{96}O_6$	TG 18 : 3_18 : 3_20 : 3	N, B	1, 2, 3
109	$[M+NH_4]^+$	920.757 9	597.477 0, 623.505 3, 625.514 2	$C_{59}H_{98}O_6$	TG 18 : 2_18 : 3_20 : 3	N, B	1, 2
110	$[M+NH_4]^+$	920.764 2	595.472 0, 625.518 4	$C_{59}H_{98}O_6$	TG 20 : 2_18 : 3_18 : 3	N, B	1, 2
111	$[M+NH_4]^+$	922.782 2	599.503 2, 623.501 6, 627.532 7	$C_{59}H_{100}O_6$	TG 18 : 1_18 : 3_20 : 3	B	1
112	$[M+NH_4]^+$	922.782 2	595.470 8, 627.533 0	$C_{59}H_{100}O_6$	TG 20 : 1_18 : 3_18 : 3	N, B	2, 3
113	$[M+NH_4]^+$	924.808 7	595.470 3, 629.549 4	$C_{59}H_{102}O_6$	TG 20 : 0_18 : 3_18 : 3	N, B	1
114	$[M+NH_4]^+$	924.802 4	597.486 1, 627.532 6, 629.547 4	$C_{59}H_{102}O_6$	TG 20 : 1_18 : 2_18 : 3	N, B	1, 2
115	$[M+NH_4]^+$	926.800 0	599.501 2, 627.532 1, 631.561 0	$C_{59}H_{104}O_6$	TG 18 : 1_20 : 1_18 : 3	N, B	1, 2
116	$[M+NH_4]^+$	926.818 7	597.486 5, 629.548 8, 631.563 7	$C_{59}H_{104}O_6$	TG 20 : 0_18 : 2_18 : 3	N	1
117	$[M+NH_4]^+$	926.800 0	599.501 4, 629.547 5	$C_{59}H_{104}O_6$	TG 20 : 1_18 : 2_18 : 2	N, B	1
118	$[M+NH_4]^+$	928.824 6	601.516 7, 629.547 7, 631.562 3	$C_{59}H_{106}O_6$	TG 18 : 1_20 : 1_18 : 2	N, B	1, 2, 3
119	$[M+NH_4]^+$	930.839 0	573.484 4, 635.595 8, 657.577 1	$C_{59}H_{108}O_6$	TG 16 : 0_22 : 0_18 : 3	N	1
120	$[M+NH_4]^+$	930.832 8	575.495 2, 633.579 0, 657.572 5	$C_{59}H_{108}O_6$	TG 16 : 0_22 : 1_18 : 2	B	1, 2
121	$[M+NH_4]^+$	930.839 0	601.521 1, 629.549 6, 635.604 5	$C_{59}H_{108}O_6$	TG 18 : 0_20 : 0_18 : 3	N	1
122	$[M+NH_4]^+$	930.845 2	603.532 5, 631.562 9	$C_{59}H_{108}O_6$	TG 18 : 1_18 : 1_20 : 1	N, B	1, 2
123	$[M+NH_4]^+$	932.861 8	577.519 6, 633.584 5, 659.588 4	$C_{59}H_{110}O_6$	TG 16 : 0_18 : 1_22 : 1	B	1, 2
124	$[M+NH_4]^+$	932.861 8	605.550 6, 631.567 6, 633.580 5	$C_{59}H_{110}O_6$	TG 18 : 0_18 : 1_20 : 1	N, B	1, 2

续表 1

编号	离子模式	m/z	碎片离子 (m/z)	分子式	化合物	来源	鉴定方法
125	$[M+NH_4]^+$	932.861 8	603.533 4, 633.580 1	$C_{59}H_{110}O_6$	TG 20 : 0_18 : 1_18 : 1	N, B	1, 2
126	$[M+NH_4]^+$	934.874 3	635.594 5, 633.576 2, 605.551 0	$C_{59}H_{112}O_6$	TG 18 : 0_20 : 0_18 : 1	N	2
127	$[M+NH_4]^+$	936.801 3	595.464 4, 641.553 2	$C_{60}H_{102}O_6$	TG 21 : 1_18 : 3_18 : 3	N	1
128	$[M+NH_4]^+$	940.843 2	585.491 1, 645.583 9, 655.571 9	$C_{60}H_{106}O_6$	TG 17 : 1_22 : 1_18 : 3	N	1
129	$[M+NH_4]^+$	940.830 6	585.482 1, 643.565 9, 657.589 6	$C_{60}H_{106}O_6$	TG 22 : 1_17 : 2_18 : 2	N	1
130	$[M+NH_4]^+$	946.780 8	595.471 5, 651.532 3	$C_{61}H_{100}O_6$	TG 18 : 3_18 : 3_22 : 3	N, B	1, 2
131	$[M+NH_4]^+$	946.780 8	623.501 2, 651.525 6	$C_{61}H_{100}O_6$	TG 18 : 3_20 : 3_20 : 3	N	1, 2
132	$[M+NH_4]^+$	948.795 6	623.493 7, 625.523 1, 653.546 3	$C_{61}H_{102}O_6$	TG 20 : 2_18 : 3_20 : 3	B	1, 2
133	$[M+NH_4]^+$	948.795 6	595.470 4, 653.547 1	$C_{61}H_{102}O_6$	TG 22 : 2_18 : 3_18 : 3	N	1, 2
134	$[M+NH_4]^+$	950.812 6	655.562 4, 627.536 1, 623.494 9	$C_{61}H_{104}O_6$	TG 20 : 1_18 : 3_20 : 3	N, B	1, 3
135	$[M+NH_4]^+$	950.812 6	595.473 0, 655.566 3	$C_{61}H_{104}O_6$	TG 22 : 1_18 : 3_18 : 3	N, B	1, 2, 3
136	$[M+NH_4]^+$	952.831 7	625.518 4, 629.554 1, 655.571 4	$C_{61}H_{106}O_6$	TG 20 : 1_18 : 2_20 : 3	N, B	1
137	$[M+NH_4]^+$	952.831 7	625.518 4, 627.532 9, 657.580 8	$C_{61}H_{106}O_6$	TG 20 : 1_20 : 2_18 : 3	B	1
138	$[M+NH_4]^+$	952.831 7	595.471 4, 657.581 2	$C_{61}H_{106}O_6$	TG 22 : 0_18 : 3_18 : 3	B	1
139	$[M+NH_4]^+$	952.819 0	597.480 2, 655.565 8, 657.572 9	$C_{61}H_{106}O_6$	TG 22 : 1_18 : 2_18 : 3	N, B	1, 2
140	$[M+NH_4]^+$	954.846 6	599.503 4, 655.565 6, 659.596 2	$C_{61}H_{108}O_6$	TG 18 : 1_22 : 1_18 : 3	B	2
141	$[M+NH_4]^+$	954.846 6	627.536 2, 629.548 2, 657.584 4	$C_{61}H_{108}O_6$	TG 20 : 1_18 : 2_20 : 2	B	1
142	$[M+NH_4]^+$	954.846 6	627.534 7, 659.596 8	$C_{61}H_{108}O_6$	TG 20 : 1_20 : 1_18 : 3	N, B	2
143	$[M+NH_4]^+$	954.846 6	597.487 0, 657.580 3, 659.595 9	$C_{61}H_{108}O_6$	TG 22 : 0_18 : 2_18 : 3	N	1
144	$[M+NH_4]^+$	954.846 6	599.502 3, 657.579 5	$C_{61}H_{108}O_6$	TG 22 : 1_18 : 2_18 : 2	N	1
145	$[M+NH_4]^+$	956.857 4	629.548 1, 631.561 6, 657.580 7	$C_{61}H_{110}O_6$	TG 18 : 1_20 : 1_20 : 2	B	1
146	$[M+NH_4]^+$	956.857 4	601.517 0, 659.597 3, 657.579 3	$C_{61}H_{110}O_6$	TG 18 : 1_22 : 1_18 : 2	B	1, 2
147	$[M+NH_4]^+$	956.857 4	627.535 2, 629.546 7, 661.610 3	$C_{61}H_{110}O_6$	TG 20 : 0_20 : 1_18 : 3	B	1
148	$[M+NH_4]^+$	956.857 4	629.548 3, 659.593 7	$C_{61}H_{110}O_6$	TG 20 : 1_20 : 1_18 : 2	N	1
149	$[M+NH_4]^+$	958.870 2	573.487 1, 663.632 8, 685.603 8	$C_{61}H_{112}O_6$	TG 16 : 0_24 : 0_18 : 3	N, B	1
150	$[M+NH_4]^+$	958.870 2	659.595 2, 603.527 2	$C_{61}H_{112}O_6$	TG 18 : 1_18 : 1_22 : 1	N	2, 3
151	$[M+NH_4]^+$	958.876 5	631.564 4, 659.595 8	$C_{61}H_{112}O_6$	TG 18 : 1_20 : 1_20 : 1	N, B	1, 2
152	$[M+NH_4]^+$	958.876 5	601.520 3, 659.595 9, 661.611 2	$C_{61}H_{112}O_6$	TG 22 : 0_18 : 1_18 : 2	N	1
153	$[M+NH_4]^+$	960.891 5	605.549 4, 659.600 7, 661.619 4	$C_{61}H_{114}O_6$	TG 18 : 0_18 : 1_22 : 1	B	1, 2
154	$[M+NH_4]^+$	960.891 5	603.534 6, 663.635 5, 659.592 2	$C_{61}H_{114}O_6$	TG 18 : 0_22 : 0_18 : 2	N	2
155	$[M+NH_4]^+$	960.891 5	631.567 1, 633.579 7, 661.604 5	$C_{61}H_{114}O_6$	TG 20 : 0_18 : 1_20 : 1	N	1, 2
156	$[M+NH_4]^+$	964.832 5	595.465 9, 669.581 6	$C_{62}H_{106}O_6$	TG 23 : 1_18 : 3_18 : 3	N	1
157	$[M+NH_4]^+$	966.847 4	595.480 4, 671.601 2	$C_{62}H_{108}O_6$	TG 23 : 0_18 : 3_18 : 3	B	1
158	$[M+NH_4]^+$	966.847 4	597.490 8, 669.583 6, 671.598 7	$C_{62}H_{108}O_6$	TG 23 : 1_18 : 2_18 : 3	N, B	2
159	$[M+NH_4]^+$	968.864 4	599.499 7, 669.586 1, 673.609 0	$C_{62}H_{110}O_6$	TG 18 : 1_23 : 1_18 : 3	N	1
160	$[M+NH_4]^+$	968.858 0	597.478 7, 671.598 6, 673.622 2	$C_{62}H_{110}O_6$	TG 23 : 0_18 : 2_18 : 3	N	2
161	$[M+NH_4]^+$	968.858 0	599.497 6, 671.595 1	$C_{62}H_{110}O_6$	TG 23 : 1_18 : 2_18 : 2	N	1
162	$[M+NH_4]^+$	974.812 9	623.512 2, 651.535 3, 679.566 3	$C_{63}H_{104}O_6$	TG 18 : 3_20 : 3_22 : 3	N	1, 2
163	$[M+NH_4]^+$	976.831 8	625.516 2, 651.531 7, 681.582 1	$C_{63}H_{106}O_6$	TG 20 : 2_18 : 3_22 : 3	N	1
164	$[M+NH_4]^+$	978.846 4	623.503 4, 655.566 2, 683.596 6	$C_{63}H_{108}O_6$	TG 22 : 1_18 : 3_20 : 3	B	1, 2
165	$[M+NH_4]^+$	978.846 4	595.472 5, 683.596 7	$C_{63}H_{108}O_6$	TG 24 : 1_18 : 3_18 : 3	N	2
166	$[M+NH_4]^+$	980.856 6	623.504 6, 657.576 8, 685.612 9	$C_{63}H_{110}O_6$	TG 22 : 0_18 : 3_20 : 3	B	1

续表 1

编号	离子模式	m/z	碎片离子 (m/z)	分子式	化合物	来源	鉴定方法
167	$[M+NH_4]^+$	980.863 0	625.517 8, 655.563 8, 685.610 1	$C_{63}H_{110}O_6$	TG 22 : 1_20 : 2_18 : 3	N, B	1, 2
168	$[M+NH_4]^+$	980.856 6	595.471 5, 685.609 3	$C_{63}H_{110}O_6$	TG 24 : 0_18 : 3_18 : 3	N, B	1
169	$[M+NH_4]^+$	980.856 6	597.496 0, 683.591 5, 685.615 7	$C_{63}H_{110}O_6$	TG 24 : 1_18 : 2_18 : 3	N, B	1, 2
170	$[M+NH_4]^+$	982.875 2	627.533 9, 655.565 6, 687.626 6	$C_{63}H_{112}O_6$	TG 20 : 1_22 : 1_18 : 3	N, B	1, 2, 3
171	$[M+NH_4]^+$	982.894 5	627.534 5, 657.572 3, 685.606 3	$C_{63}H_{112}O_6$	TG 22 : 1_18 : 2_20 : 2	N, B	1
172	$[M+NH_4]^+$	982.881 7	597.488 3, 685.614 5, 687.629 0	$C_{63}H_{112}O_6$	TG 24 : 0_18 : 2_18 : 3	N	1
173	$[M+NH_4]^+$	984.876 8	601.524 3, 685.615 8, 687.620 2	$C_{63}H_{114}O_6$	TG 18 : 1_24 : 1_18 : 2	B	2
174	$[M+NH_4]^+$	984.889 6	629.550 2, 657.580 9, 687.628 0	$C_{63}H_{114}O_6$	TG 20 : 1_22 : 1_18 : 2	N, B	1, 2
175	$[M+NH_4]^+$	986.906 0	631.565 4, 659.596 7, 687.630 9	$C_{63}H_{116}O_6$	TG 18 : 1_20 : 1_22 : 1	N, B	1, 2
176	$[M+NH_4]^+$	988.924 5	633.579 8, 659.598 6, 689.638 7	$C_{63}H_{118}O_6$	TG 20 : 0_18 : 1_22 : 1	N	1
177	$[M+NH_4]^+$	988.924 5	691.657 2, 631.567 9, 659.601 5	$C_{63}H_{118}O_6$	TG 20 : 0_22 : 0_18 : 2	N	2
178	$[M+NH_4]^+$	994.882 6	595.481 6, 699.628 5	$C_{64}H_{112}O_6$	TG 25 : 0_18 : 3_18 : 3	B	2
179	$[M+NH_4]^+$	994.882 6	597.500 8, 697.615 5, 699.635 0	$C_{64}H_{112}O_6$	TG 25 : 1_18 : 2_18 : 3	N	2
180	$[M+NH_4]^+$	996.883 4	599.492 9, 699.627 5	$C_{64}H_{114}O_6$	TG 25 : 1_18 : 2_18 : 2	N	1
181	$[M+NH_4]^+$	1 006.879 0	623.498 0, 683.597 3, 711.635 1	$C_{65}H_{112}O_6$	TG 24 : 1_18 : 3_20 : 3	N	2
182	$[M+NH_4]^+$	1 008.891 0	625.520 1, 683.592 9, 713.644 1	$C_{65}H_{114}O_6$	TG 24 : 1_20 : 2_18 : 3	N	1, 2
183	$[M+NH_4]^+$	1 008.898 0	597.488 6, 711.632 8, 713.643 7	$C_{65}H_{114}O_6$	TG 26 : 1_18 : 2_18 : 3	N	1
184	$[M+NH_4]^+$	1 010.913 0	627.526 4, 683.592 1, 715.667 1	$C_{65}H_{116}O_6$	TG 20 : 1_24 : 1_18 : 3	N	1, 2
185	$[M+NH_4]^+$	1 010.906 0	655.560 4, 657.582 3, 713.644 9	$C_{65}H_{116}O_6$	TG 22 : 1_18 : 2_22 : 2	N	1
186	$[M+NH_4]^+$	1 010.906 0	655.564 7, 715.659 0	$C_{65}H_{116}O_6$	TG 22 : 1_22 : 1_18 : 3	N	1, 2
187	$[M+NH_4]^+$	1 010.906 0	597.491 5, 713.644 6, 715.663 4	$C_{65}H_{116}O_6$	TG 26 : 0_18 : 2_18 : 3	B	2
188	$[M+NH_4]^+$	1 012.923 0	629.548 6, 685.610 6, 715.655 8	$C_{65}H_{118}O_6$	TG 20 : 1_24 : 1_18 : 2	N	2
189	$[M+NH_4]^+$	1 012.923 0	657.581 2, 715.661 3	$C_{65}H_{118}O_6$	TG 22 : 1_22 : 1_18 : 2	N	1
190	$[M+NH_4]^+$	1 012.923 0	627.536 7, 685.607 2, 717.676 9	$C_{65}H_{118}O_6$	TG 24 : 0_20 : 1_18 : 3	N	1
191	$[M+NH_4]^+$	1 014.942 0	631.567 0, 687.631 3, 715.655 9	$C_{65}H_{120}O_6$	TG 18 : 1_20 : 1_24 : 1	N	1

“*” 与对照品比对 N-南葶苈子 B-北葶苈子 1-RPLC-Q-TOF-MS 2-UPCC-Q-TOF-MS 3-HILIC-Q-TOF-MS

“**” Compared with standards N-*Descurainiae Semen* B-*Lepidii Semen* 1-RPLC-Q-TOF-MS 2-UPCC-Q-TOF-MS 3-HILIC-Q-TOF-MS

性丢失 141.02 生成离子 m/z 601.519 6, 同时碎裂生成 $[sn-1/sn-2-H_2O+H]^+$ 离子 m/z 265.251 7 和 263.232 6。中性丢失 141.02 为 PE 或 LPE 端基脱落 $C_2H_8NO_4P$ 产生。根据 $[M+H]^+$ 离子的质荷比推测化合物 **41** 的分子式为 $C_{41}H_{76}NO_8P$, 对应为 PE 36 : 3。进一步根据 $[sn-1/sn-2-H_2O+H]^+$ 离子 m/z 265.251 7 和 263.232 6, 推测脂肪酸侧链分别为 C18 : 1 和 C18 : 2。经 MS Dial 软件自动匹配, 化合物 **41** 图谱与化合物 PE 18 : 1_18 : 2 对照图谱一致, 因此化合物 **41** 鉴定为 PE 18 : 1_18 : 2。基于此规律, 根据 $[M+H]^+$ 离子的质荷比、中性丢失 141.02 的特征和 $[sn-1/sn-2-H_2O+H]^+$ 离子质荷比, 并经 MS Dial 软件自动匹配, 共鉴定出 7 个 PE 类成分。其中, 化合物 **38** 和 **40** 的 $[sn-1/sn-2-$

$H_2O+H]^+$ 离子碎片响应较低, 根据 $[M+H]^+$ 离子的质荷比和中性丢失 141.02 的特征, 并经 MS Dial 软件自动匹配, 鉴定化合物 **38** 和 **40** 分别为 PE 36 : 4 和 PE 36 : 3, 鉴定结果见表 1。

LPE 类成分为含有 1 条脂肪酸侧链的溶血磷脂酰乙醇胺类成分, 在以乙酸铵作为添加剂的流动相中, 主要以 $[M+H]^+$ 加合离子形式存在^[23]。由图 2-D 可知, 化合物 **1** 的 $[M+H]^+$ 离子 m/z 454.293 7 中性丢失 141.02 生成离子 m/z 313.264 4。中性丢失 141.02 为 PE 或 LPE 端基脱落 $C_2H_8NO_4P$ 产生。根据 $[M+H]^+$ 离子的质荷比推测化合物 **1** 的分子式为 $C_{21}H_{44}NO_7P$, 对应为 LPE 16 : 0。经 MS Dial 软件自动匹配, 化合物 **1** 图谱与化合物 LPE 16 : 0 对照图谱一致, 因此化合物 **1** 鉴定为 LPE 16 : 0。基

于此规律,根据 $[M+H]^+$ 离子的质荷比和中性丢失 141.02 的特征,并经 MS Dial 软件自动匹配,共鉴定出 4 个 LPE 类成分,鉴定结果见表 1。

PC 类成分为含有 2 条脂肪酸侧链的磷脂酰胆碱类成分,在以乙酸铵作为添加剂的流动相中,主要以 $[M+H]^+$ 加合离子形式存在^[23]。由图 2-E 可知,化合物 47 的 $[M+H]^+$ 离子 m/z 782.569 0 碎裂产生碎片 m/z 184.074 3。 m/z 184.07 为 PC 或 LPC 端基 $C_5H_{15}NO_4P^+$ 。根据 $[M+H]^+$ 离子的质荷比推测化合物 47 的分子式为 $C_{44}H_{80}NO_8P$,对应为 PC 36:4。经 MS Dial 软件自动匹配,化合物 47 图谱与化合物 PC 18:2_18:2 对照图谱不完全一致,在化合物 47 图谱中未找到 $[M-sn-1/sn-2+H]^+$ 离子 m/z 520.339 8 和 $[M-sn-1/sn-2-H_2O+H]^+$ 离子 m/z 502.329 2 所对应的信息,可能是由于碎片响应较低导致。因此,仅可根据 $[M+H]^+$ 离子的质荷比和特征碎片 m/z 184.074 3 鉴定化合物 47 为 PC 36:4。基于此规律,根据 $[M+H]^+$ 离子的质荷比和特征碎片 m/z 184.07,并经 MS Dial 软件自动匹配,共鉴定出 9 个 PC 类成分,鉴定结果见表 1。

LPC 类成分为含有 1 条脂肪酸侧链的溶血磷脂酰胆碱类成分,在以乙酸铵作为添加剂的流动相中,主要以 $[M+H]^+$ 加合离子形式存在^[23]。由图 2-F 可知,化合物 9 的 $[M+H]^+$ 离子 m/z 550.390 0 碎裂产生碎片 m/z 184.073 8。 m/z 184.07 为 PC 或 LPC 端基 $C_5H_{15}NO_4P^+$ 。根据 $[M+H]^+$ 离子的质荷比推测化合物 9 的分子式为 $C_{28}H_{56}NO_7P$,对应为 LPC 20:1。经 MS Dial 软件自动匹配,化合物 9 图谱与化合物 LPC 20:1 对照图谱一致,因此化合物 9 鉴定为 LPC 20:1。基于此规律,根据 $[M+H]^+$ 离子的质荷比和特征碎片 m/z 184.07,并经 MS Dial 软件自动匹配,共鉴定出 5 个 LPC 类成分,鉴定结果见表 1。

PI 类成分为含有 2 条脂肪酸侧链的磷脂酰肌醇,在以乙酸铵作为添加剂的流动相中,主要以 $[M+NH_4]^+$ 加合离子形式存在。由图 2-G 可知,化合物 61 的 $[M+NH_4]^+$ 离子 m/z 852.557 3 中性丢失 259.02^[24] 生成离子 m/z 575.503 8。中性丢失 259.02 为 PI 端基脱落 $C_6H_{12}O_9P^+$ 产生。根据 $[M+NH_4]^+$ 离子的质荷比推测化合物 61 分子式为 $C_{43}H_{79}O_{13}P$,对应为 PI 34:2。经 MS Dial 软件自动匹配,化合物 61 图谱与化合物 PI 34:2 对照图谱一致,因此化合物 61 鉴定为 PI 34:2。基于此规律,根据 $[M+NH_4]^+$ 离

子的质荷比和中性丢失 259.02,并经 MS Dial 软件自动匹配,共鉴定出 2 个 PI 类成分,见表 1。

3.3 脂质成分鉴定结果分析

基于上述裂解规律及鉴定过程,共鉴定出 164 个甘油酯类成分和 27 个磷脂类成分。其中,甘油酯类成分包括 139 个 TG 和 25 个 DG,磷脂类成分包括 7 个 PE、4 个 LPE、9 个 PC、5 个 LPC 和 2 个 PI。南葶苈子和北葶苈子中脂质成分鉴定结果见表 1。

3.3.1 南葶苈子和北葶苈子脂质成分整体比较 对南葶苈子和北葶苈子中的脂质成分进行整体比较,结果如图 3 所示。

在南葶苈子中共鉴别出 160 个脂质成分,在北葶苈子中共鉴别出 112 个脂质成分。如图 3-A 所示,南葶苈子和北葶苈子所含脂质类别基本一致,均含丰富的甘油酯类成分,磷脂类成分较少。但南葶苈子和北葶苈子中所含具体脂质成分存在部分差异,如图 3-B 所示,在已鉴定出的 191 个成分中,南葶苈子和北葶苈子共有的脂质成分仅有 81 个,南葶苈子中特有的脂质成分有 79 个,北葶苈子中特有脂质成分有 31 个。

对鉴定出的 191 个脂质成分的脂肪酸侧链鉴定结果进行分析,发现脂质成分中含不同的脂肪酸侧链,链长为 14~26,含 C=C 数目为 0~4。如图 3-C 所示, TG 和 DG 类成分脂肪酸侧链主要为 C18:3、C18:2 和 C18:1, LPC 类成分脂肪酸侧链为 C16:0、C18:1、C18:2、C18:3 和 C20:1, PE 和 LPE 类成分脂肪酸侧链为 C16:0、C18:1、C18:2 和 C18:3, PC 和 PI 类成分均未鉴定出脂肪酸侧链。

3.3.2 南葶苈子和北葶苈子特有脂质成分比较 对南葶苈子和北葶苈子中特有的脂质成分进行比较,结果如图 4 所示。

对南葶苈子和北葶苈子中特有脂质成分种类进行分析,发现 PI 类成分为南葶苈子中特有的脂质成分,如图 3-A 和 4-A 所示。对南葶苈子和北葶苈子中特有脂质成分脂肪酸侧链组成进行分析,发现二者所含脂质成分脂肪酸侧链组成存在差异,如图 4-B~C 所示。南葶苈子特有成分中 TG 类成分脂肪酸侧链主要为 C18:3、C22:1 和 C20:1, DG 类成分脂肪酸侧链主要为 C22:1、C24:1 和 C18:3, PE 类成分脂肪酸侧链为 C18:3, LPE 类成分脂肪酸侧链为 C16:0 和 C18:2; 北葶苈子特有成分中 TG 类成分脂肪酸侧链主要为 C18:3、C20:1、C20:2

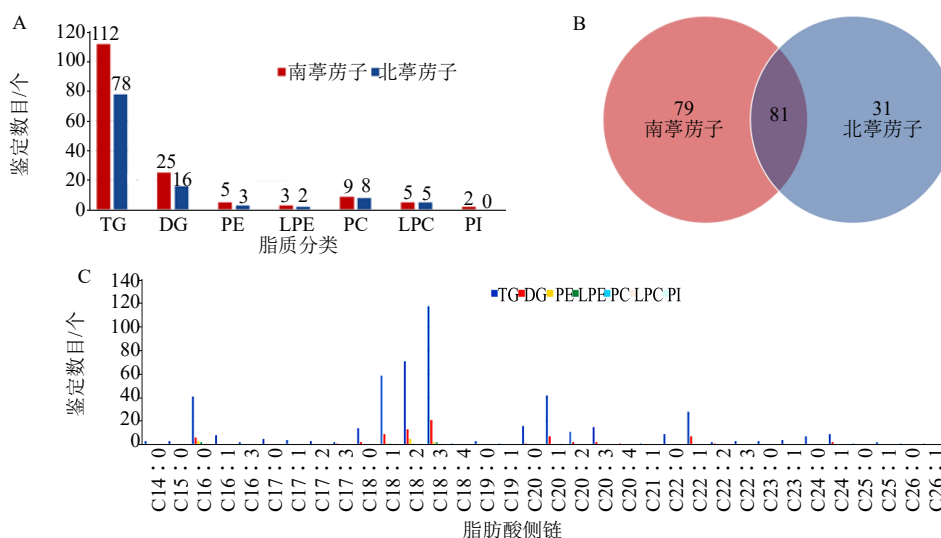


图 3 南葶苈子和北葶苈子脂质成分比较
A-comparison of lipid species B-comparison by venn diagram C-comparison of fatty acid chains

图 3 南葶苈子和北葶苈子脂质成分比较
Fig. 3 Comparison of lipids in *Descurainiae Semen* and *Lepidii Semen*

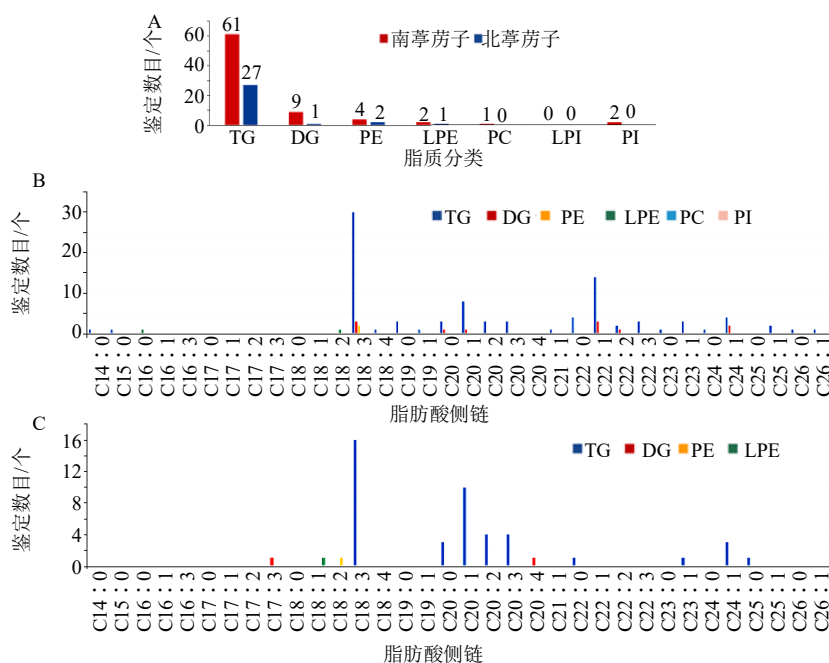


图 4 南葶苈子和北葶苈子特有脂质成分比较
A-histogram of identification results of lipid species of specific lipids in *Descurainiae Semen* and *Lepidii Semen* B-histogram of fatty acid chains of specific lipids in *Descurainiae Semen* C-histogram of fatty acid chains of specific lipids in *Lepidii Semen*

图 4 南葶苈子和北葶苈子特有脂质成分比较
Fig. 4 Comparison of specific lipid components in *Descurainiae Semen* and *Lepidii Semen*

和 C20:3, DG 类成分脂肪酸侧链为 C17:3 和 C20:4, PE 类成分脂肪酸侧链为 C18:2, LPE 类成分脂肪酸侧链为 C18:1。

3.3.3 3 种技术脂质成分鉴定结果比较 对基于 3 种

技术的脂质成分鉴定结果进行比较,结果如图 5 所示。

基于鉴别种类和鉴定结果对 3 种色谱质谱串联技术对脂质成分的鉴定效果进行分析,发现 RPLC-Q-TOF-MS 鉴定效果最好。如图 5-A 所示, RPLC-Q-

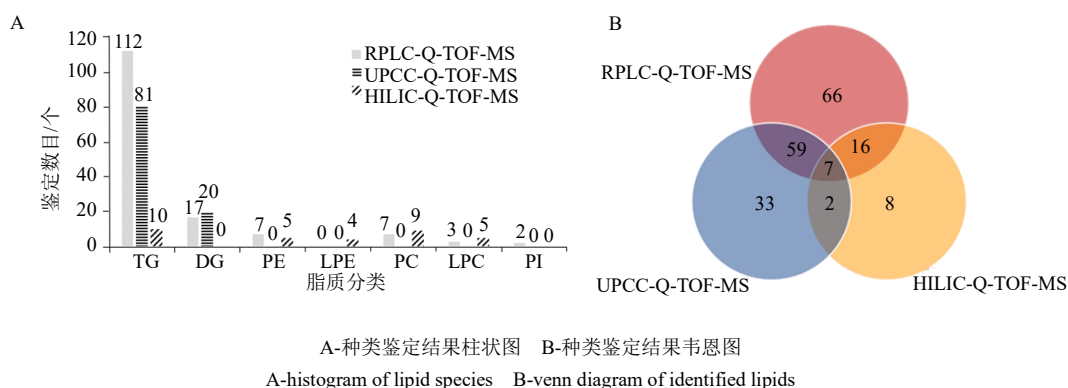


图 5 3 种技术的脂质成分鉴定结果比较

Fig. 5 Comparison of identified lipids based on three techniques

TOF-MS 共鉴定出 148 个脂质成分, 包括 129 个甘油酯类成分和 19 个磷脂类成分; UPCC-Q-TOF-MS 共鉴定出 101 个脂质成分, 均为甘油酯类成分; HILIC-Q-TOF-MS 共鉴定出 33 个脂质成分, 包括 10 个甘油酯类成分和 23 个磷脂类成分。

相比于 RPLC-Q-TOF-MS、UPCC-Q-TOF-MS 及 HILIC-Q-TOF-MS 因为不同色谱分离原理可以特异性地鉴定出部分脂质成分。如图 5-B 所示, UPCC-Q-TOF-MS 和 HILIC-Q-TOF-MS 共特异性地鉴定出 43 个脂质, UPCC-Q-TOF-MS 特异性地鉴定出 35 个脂质、HILIC-Q-TOF-MS 特异性地鉴定出 10 个脂质, 其中 2 个脂质 UPCC-Q-TOF-MS 和 HILIC-Q-TOF-MS 均可特异性地鉴定。

4 讨论

基于本研究实验条件, 共鉴定出南葶苈子中 160 个脂质、北葶苈子中 112 个脂质, 阐明了南葶苈子和北葶苈子的脂质成分化学物质基础。研究发现 PI 类成分为南葶苈子特有脂质成分, 且通过对南葶苈子和北葶苈子中特有脂质成分脂肪酸侧链组成进行分析, 发现二者中 TG、DG、PE 和 LPE 类成分脂肪酸侧链组成存在显著差异。此部分数据可为南葶苈子和北葶苈子的临床应用、质量控制及制剂开发提供实验依据, 也可为种仁类中药中脂质成分分析提供参考。

本研究基于 RPLC-Q-TOF-MS、UPCC-Q-TOF-MS 及 HILIC-Q-TOF-MS 3 种技术, 较为全面地对南葶苈子和北葶苈子中不同类型、不同极性成分的脂质成分进行分析和鉴定。从鉴定种类和鉴定数目进行分析, RPLC-Q-TOF-MS 技术鉴别效果最好, 但 3 种技术鉴定的脂质成分又有所差别, 考虑可能是由于脂质同分异构体较多, 在正交的分离机制下,

可以分离出更多的脂质成分。可以基于 RPLC-Q-TOF-MS 技术对南葶苈子和北葶苈子中的脂质成分进行鉴定, 同时基于 UPCC-Q-TOF-MS 和 HILIC-Q-TOF-MS 技术对其结果进行补充。此部分数据可为种仁类中药中脂质成分分析提供参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 348.
- [2] 周喜丹, 唐力英, 周国洪, 等. 南北葶苈子的最新研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(24): 4699-4708.
- [3] 李红伟, 郑晓珂, 弓建红, 等. 独行菜和播娘蒿化学成分及药理作用研究进展 [J]. 药物评价研究, 2013, 36(3): 235-240.
- [4] Huang X L, Qin J J, Lu S. Kanglaite stimulates anticancer immune responses and inhibits HepG2 cell transplantation-induced tumor growth [J]. *Mol Med Rep*, 2014, 10(4): 2153-2159.
- [5] 王韬, 费建东, 聂双发, 等. 薏苡仁油对人结肠癌细胞增殖及凋亡的影响和机制 [J]. 西部中医药, 2021, 34(8): 11-15.
- [6] 孙燕, 张露蓉, 朱阳. 薏苡仁油抗肝癌作用机制研究及应用概况 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2020, 22(1): 170-173.
- [7] 方婷, 蒋义鑫, 陈龙, 等. 薏苡仁油抑制三阴性乳腺癌生长的代谢组学研究 [J]. 上海中医药杂志, 2020, 54(2): 78-84.
- [8] 吕鹏, 赵欢, 李蕊白, 等. 薏苡仁油注射液用于 32 例老年急性髓系白血病诱导化疗期患者疗效观察 [J]. 北京中医药, 2019, 38(6): 541-545.
- [9] 李彬, 白辉辉, 张一. 鸦胆子油乳注射液与吉非替尼联合治疗非小细胞肺癌的疗效及血清指标观察 [J]. 癌症进展, 2021, 19(10): 1011-1014.
- [10] 李传贵, 刘晓城, 张新慧, 等. CT 灌注评估 NP 化疗联合鸦胆子油乳治疗非小细胞肺癌的疗效 [J]. 河北医

- 学, 2021, 27(9): 1508-1512.
- [11] 黄炎, 穆海风, 张倩影, 等. 鸦胆子油对三阴性乳腺癌细胞 Wnt/ β -catenin 通路及上皮间质转化的影响 [J]. 中国优生与遗传杂志, 2021, 29(11): 1563-1568.
- [12] 安红娟. 鸦胆子油联合奥沙利铂、替吉奥对 III~IV 期胃癌患者血清肿瘤标志物水平及生存质量的影响 [J]. 包头医学, 2021, 45(3): 42-43.
- [13] 裴东明, 冀叶, 李震. 鸦胆子油乳联合卡培他滨、奥沙利铂对老年晚期结直肠癌患者免疫功能及肿瘤转移浸润的影响 [J]. 世界临床药物, 2021, 42(5): 369-374.
- [14] 张亚平, 张欢乐, 郑杨秀. 鸦胆子油乳辅助 NP 方案化疗在非小细胞肺癌患者治疗中的应用 [J]. 黑龙江医药科学, 2022, 45(1): 160-161.
- [15] Cai Y, Zhao M, Guan Z B, *et al.* Metabolomics analysis of the therapeutic mechanism of *Semen Descurainiae* oil on hyperlipidemia rats using ^1H -NMR and LC-MS [J]. *Biomed Chromatogr*, 2019, 33(10): e4536.
- [16] Gong J H, Zhang Y L, He J L, *et al.* Extractions of oil from *Descurainia sophia* seed using supercritical CO_2 , chemical compositions by GC-MS and evaluation of the anti-tussive, expectorant and anti-asthmatic activities [J]. *Molecules*, 2015, 20(7): 13296-13312.
- [17] 袁培培, 侯颖, 李潘营, 等. 基于痰饮停聚哮喘模型及主成分分析的葶苈子化学拆分组分沉降药性归属研究 [J]. 中草药, 2022, 53(2): 449-460.
- [18] Hou J J, Cao C M, Xu Y W, *et al.* Exploring lipid markers of the quality of *Coix* seeds with different geographical origins using supercritical fluid chromatography mass spectrometry and chemometrics [J]. *Phytomedicine*, 2018, 45: 1-7.
- [19] Song S, Cheong L Z, Wang H, *et al.* Characterization of phospholipid profiles in six kinds of nut using HILIC-ESI-IT-TOF-MS system [J]. *Food Chem*, 2018, 240: 1171-1178.
- [20] Shi X J, Yang W Z, Qiu S, *et al.* Systematic profiling and comparison of the lipidomes from *Panax ginseng*, *P. quinquefolius*, and *P. notoginseng* by ultrahigh performance supercritical fluid chromatography/high-resolution mass spectrometry and ion mobility-derived collision cross section measurement [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1548: 64-75.
- [21] Fahy E, Subramaniam S, Brown H A, *et al.* A comprehensive classification system for lipids [J]. *J Lipid Res*, 2005, 46(5): 839-861.
- [22] Zhang W P, Zhang D H, Chen Q H, *et al.* Online photochemical derivatization enables comprehensive mass spectrometric analysis of unsaturated phospholipid isomers [J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 79.
- [23] Huang W Z, Zhou H, Yuan M, *et al.* Comprehensive characterization of the chemical constituents in *Platycodon grandiflorum* by an integrated liquid chromatography-mass spectrometry strategy [J]. *J Chromatogr A*, 2021, 1654: 462477.
- [24] Cao W B, Cheng S M, Yang J, *et al.* Large-scale lipid analysis with C=C location and sn-position isomer resolving power [J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 375.
- [25] Dettmer K, Aronov P A, Hammock B D. Mass spectrometry-based metabolomics [J]. *Mass Spectrom Rev*, 2007, 26(1): 51-78.
- [26] Hou J J, Zhang Z J, Zhang L L, *et al.* Spatial lipidomics of eight edible nuts by desorption electrospray ionization with ion mobility mass spectrometry imaging [J]. *Food Chem*, 2022, 371: 130893.
- [27] Li L L, Lu X, Zhao J Y, *et al.* Lipidome and metabolome analysis of fresh tobacco leaves in different geographical regions using liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2015, 407(17): 5009-5020.
- [28] Yamada T, Uchikata T, Sakamoto S, *et al.* Supercritical fluid chromatography/Orbitrap mass spectrometry based lipidomics platform coupled with automated lipid identification software for accurate lipid profiling [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1301: 237-242.
- [29] Woodfield H K, Sturtevant D, Borisjuk L, *et al.* Spatial and temporal mapping of key lipid species in *Brassica napus* seeds [J]. *Plant Physiol*, 2017, 173(4): 1998-2009.
- [30] Topkafa M, Kara H, Sherazi S T H. Evaluation of the triglyceride composition of pomegranate seed oil by RP-HPLC followed by GC-MS [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2015, 92(6): 791-800.
- [31] Matyash V, Liebisch G, Kurzchalia T V, *et al.* Lipid extraction by methyl-tert-butyl ether for high-throughput lipidomics [J]. *J Lipid Res*, 2008, 49(5): 1137-1146.

[责任编辑 王文倩]