

基于 HPLC-Q-Exactive Orbitrap MS 和特征分子网络技术快速鉴定滇白珠水提物化学成分

王 宇¹, 郑 媛¹, 任雪阳¹, 董 英¹, 马嘉慕¹, 邓清月¹, 和映玉¹, 李仙仙¹, 王秀环^{1,2*}, 折改梅^{1*}

1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100029

2. 北京大学回龙观临床医学院 北京回龙观医院, 北京 100096

摘要: 目的 采用高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱 (HPLC-Q-Exactive Orbitrap MS) 结合特征分子网络 (feature-based molecular networking, FBMN) 技术, 对滇白珠 *Gaultheria leucocarpa* var. *crenulata* 水提物化学成分进行快速分析。方法 采用 Agilent Zorbax Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 以乙腈-0.1%甲酸水为流动相进行梯度洗脱, 体积流量为 0.8 mL/min, 在正、负离子模式下, 采集滇白珠水提物 MS/MS 数据, 并在全球天然产物社会分子网络 (Global Natural Products Social Molecular Networking, GNPS) 网站 (<http://gnps.ucsd.edu>) 上创建 FBMN。根据 Compound Discoverer 软件及 GNPS 数据库匹配结果, 结合化合物的精确相对分子质量、特征碎片离子、色谱保留时间, 参考对照品、文献及 Pubchem、Massbank 数据库, 快速鉴定滇白珠水提物的化学成分。结果 共从滇白珠水提物中鉴定出 130 个成分, 并区分了同分异构体, 包括黄酮类 40 个、苯丙素类 22 个、糖苷类 19 个、有机酸类 10 个、生物碱类 10 个、酚类 7 个、萜类 6 个、酯类 5 个、氨基酸类 4 个、糖类 3 个、核苷酸类 2 个、醛类 2 个, 其中 5-O-咖啡酰奎宁酸、4-熊酰奎宁酸、邻苯二甲酸二丙酯这 3 个成分为根据 FBMN 结果推测解析。结论 FBMN 弥补了传统分子网络在鉴定同分异构体方面的不足, HPLC-Q-Exactive Orbitrap MS 结合 FBMN 能快速、准确、全面地鉴定滇白珠水提物化学成分, 可为其进一步开发与应用提供依据。

关键词: 滇白珠水提物; 高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱; 特征分子网络; 5-O-咖啡酰奎宁酸; 4-熊酰奎宁酸; 邻苯二甲酸二丙酯

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2024)11-3620-15

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.11.006

Rapid identification of chemical components in water extract of *Gaultheria leucocarpa* var. *crenulata* based on HPLC-Q-Exactive Orbitrap MS and feature-based molecular networking technology

WANG Yu¹, ZHENG Yuan¹, REN Xueyang¹, DONG Ying¹, MA Jiamu¹, DENG Qingyue¹, HE Yingyu¹, LI Xianxian¹, WANG Xiuhuan^{1,2}, SHE Gaimei¹

1. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China

2. Beijing Huilongguan Hospital, Peking University Huilongguan Clinical Medical School, Beijing 100096, China

Abstract: Objective To establish a method of high performance liquid chromatography-quadrupole-electrostatic field orbital trap high resolution mass spectrometry (HPLC-Q-Exactive Orbitrap MS) combined with feature-based molecular networking (FBMN) technology for rapidly analyzing chemical components in the water extract of *Gaultheria leucocarpa* var. *crenulata*. **Methods** Chromatographic separation was performed on an Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ column (250 mm × 4.6 mm, 5 μm). Acetonitrile and 0.1% (volume fraction) formic acid solution were used as the mobile phase for gradient elution with the flow rate of 0.8 mL/min. FBMN was established on the Global Natural Products Social Molecular Networking (GNPS) website (<http://gnps.ucsd.edu>) based on MS/MS data of the water extract of *G. leucocarpa* var. *crenulata*, which was collected in positive and negative

收稿日期: 2023-11-08

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (82104531); 国家自然科学基金面上项目 (82074121); 国家中医药管理局高水平中医药重点学科建设项目—中药化学

作者简介: 王 宇 (1997—), 女, 博士研究生, 研究方向为中药鉴定。E-mail: wangyu19970721@163.com。

*通信作者: 折改梅 (1976—), 女, 博士生导师, 研究员, 从事中 (民族) 药药效物质及新药创制研究。E-mail: shegaimei@126.com

王秀环 (1990—), 女, 副研究员, 从事中 (民族) 药药效物质及新药创制研究。E-mail: wangxiuhuan12340@163.com

ion modes, respectively. According to the results of Compound Discoverer software and GNPS database, combined with accurate molecular weight, characteristic fragment ions, chromatographic retention time, standard substances, literatures, Pubchem and Massbank databases, chemical components in the water extract of *G. leucocarpa* var. *crenulata* were identified. **Results** A total of 130 components in the water extract of *G. leucocarpa* var. *crenulata* were identified and isomers were distinguished. These compounds included 40 flavonoids, 22 phenylpropanoids, 19 glycosides, 10 organic acids, 10 alkaloids, seven phenols, six terpenoids, five esters, four amino acids, three saccharides, two nucleotides and two aldehydes. Among them, three components, 5-*O*-caffeoylquinic acid, 4-*p*-coumaroylquinic acid, dipropyl phthalate, were inferred from the results of FBMN. **Conclusion** FBMN makes up for the deficiency of traditional molecular networking in the identification of isomers, HPLC-Q-Exactive Orbitrap MS combined with FBMN can quickly, accurately and comprehensively identify the components of the water extract of *G. leucocarpa* var. *crenulata*, and provide theoretical reference for its further development and utilization.

Key words: water extract of *Gaultheria leucocarpa* Bl. var. *crenulata* (Kurz) T. Z. Hsu; HPLC-Q-Exactive Orbitrap MS; FBMN; 5-*O*-caffeoylquinic acid; 4-*p*-coumaroylquinic acid; dipropyl phthalate

滇白珠为杜鹃花科 (Ericaceae) 白珠树属 *Gaultheria* Kalm ex L. 植物滇白珠 *G. leucocarpa* Bl. var. *crenulata* (Kurz) T. Z. Hsu 的干燥根或全草, 又名透骨草, 其始载于《滇南本草》, 具有祛风除湿、清热解毒、活血化瘀、顺气平喘等作用^[1]。广泛分布于云南、贵州、广西、广东等地, 瑶族、彝族、苗族等少数民族常用其治疗类风湿性关节炎 (rheumatoid arthritis, RA)^[1]。《滇南本草》中记载, 其根、梗, 熬水洗, 能够暖筋透骨;《彝药植物学续集》及《彝药志》中记载, 其根或全株, 熬水服或水煮熏洗, 可用于治疗 RA^[2]。但是目前对于滇白珠水提物的物质组成未见相关报道。

基于 LC-MS/MS 数据的分子网络 (molecular networking, MN) 技术是一种快速鉴定已知化合物、类似物及发现新化合物的新兴技术, 其根据化合物 MS/MS 质谱碎片的相似性建立可视化分子网络, 不仅可在未知样品成分组成的情况下直观获得各成分之间的关系, 还可根据已知成分的质谱信息对其他相关成分进行快速解析, 从而发现类似物或新化合物^[3]。特征分子网络 (feature-based molecular networking, FBMN) 在运用 MS/MS 数据构建 MN 的基础上, 引入成分的保留时间, 解决了传统 MN 在鉴定同分异构体方面的局限性^[4]。如 Li 等^[5]利用 FBMN 及正、负离子模式的 MS/MS 质谱碎片区分了同分异构体, 从银杏叶中快速鉴定出 95 个化学成分。近年来, 基于 LC-MS/MS 数据的 MN 技术已广泛应用于化学成分的定性表征, 但是将 LC-MS/MS 与 FBMN 技术结合用于化学成分快速分析的相关报道较少。

本研究拟采用高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱 (HPLC-Q-Exactive Orbitrap MS)

和 FBMN 技术, 对滇白珠水提取物中化学成分进行全面表征, 以期快速鉴别滇白珠水提取物中不同类型的化学成分, 并总结其质谱裂解规律, 为滇白珠的进一步开发与应用提供理论参考。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Ultimate 3000 型超高效液相色谱仪: 含双三元梯度泵、自动进样器、柱温箱、DAD 检测器 (美国 Dionex 公司); Q Exactive Plus 型高分辨率质谱仪: 配有加热电喷雾离子化源 (HESI)、Xcalibur 4.1 化学工作站 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司); BT25S 型十万分之一分析天平 (北京赛多利斯仪器系统有限公司); KDM 型调温电热套 (天津赛得利斯实验分析仪器制造厂); BCD-215 KA GA 型 4 °C 冰箱 (青岛海尔股份有限公司); Sorvall ST 8R 高速离心机 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司); DK-98-11 型电热恒温水浴锅 (天津泰斯特仪器有限公司); Millipore Synergy UV 型超纯水机 (美国 Millipore 公司)。

1.2 材料与试剂

滇白珠药材采自云南楚雄, 经北京中医药大学中药资源系张媛教授鉴定为杜鹃花科白珠树属植物滇白珠 *G. leucocarpa* Bl. var. *crenulata* (Kurz) T. Z. Hsu 的干燥地上部分。

5-*O*-咖啡酰奎宁酸 (批号 B21396) 对照品购自上海源叶生物科技有限公司, 4-*O*-咖啡酰奎宁酸 (批号 DST221220-035)、咖啡酸 (批号 DST190517-013) 对照品购自成都德思特生物技术有限公司, 3-*O*-咖啡酰奎宁酸 (批号 110753-200413)、儿茶素 (批号 877200001)、表儿茶素 (批号 878-200102)、阿魏酸 (批号 0773-9910)、金丝桃苷 (批号 111521-

201708) 对照品购自中国食品药品检定研究院, 山柰酚-3-O-芸香糖苷(批号 AF8112493)、秦皮素(批号 AF20031651)、异嗪皮啶(批号 AF21080805)、迷迭香酸(批号 AF9092323) 对照品购自成都埃法生物科技有限公司, 质量分数均 $\geq 98\%$; 95%乙醇、无水乙醇、甲醇, 均为分析纯, 购自北京化工厂; 质谱级甲酸、质谱级乙腈, 购自赛默飞世尔科技(中国)有限公司; 超纯水通过 Milliq 系统(美国 Millipore 公司)净化。

2 方法

2.1 供试品溶液的制备

取滇白珠药材适量, 按料液比 1:20 加入 95%乙醇, 提取 4 h, 滤过, 滤渣室温放置, 挥至无醇味后按料液比 1:20 加入去离子水, 回流提取 2 次, 每次 3 h, 滤过, 合并滤液, 减压浓缩至小体积, 加 95%乙醇至醇浓度为 80%, 于 4 °C 冰箱醇沉 12 h, 4 000 r/min 离心 15 min, 上清液于水浴锅蒸干, 即得样品粉末。精密称定样品粉末 10 mg, 置于 1 mL 量瓶中, 加甲醇溶解并定容, 12 000 r/min 离心 10 min, 并用 0.22 μm 微孔滤膜滤过, 即得。

2.2 混合对照品溶液的制备

称取适量的 5-O-咖啡酰奎宁酸、3-O-咖啡酰奎宁酸、4-O-咖啡酰奎宁酸、儿茶素、表儿茶素、咖啡酸、阿魏酸、山柰酚-3-O-芸香糖苷、秦皮素、异嗪皮啶、迷迭香酸、金丝桃苷对照品, 加入适量的甲醇, 超声溶解, 配制成质量浓度约为 0.02 mg/mL 的混合对照品溶液。12 000 r/min 离心 10 min, 并用 0.22 μm 微孔滤膜滤过, 即得。

2.3 分析条件

2.3.1 色谱条件 色谱柱: Agilent Zorbax Eclipse XDB-C₁₈ (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm); 流动相: 0.1% 甲酸水(A)-乙腈(B); 柱温 30 °C; 体积流量 0.8 mL/min; 进样量 5 μL ; 梯度洗脱程序: 0~10 min, 95%~90% A; 10~40 min, 90%~75% A; 40~60 min, 75%~10% A; 60~60.1 min, 10%~95% A; 60.1~65 min, 95% A。

2.3.2 质谱条件 离子源: 加热电喷雾离子化源(HESI); 扫描方式: 全扫描模式, 正、负离子模式分开检测; 质谱扫描范围 m/z 100~1 500; 鞘气流量 40 arb; 辅助气体流量 15 arb; 毛细管温度 320 °C; 辅助气体加热器温度 350 °C; 正喷雾电压 3.2 kV, 负喷雾电压 3.0 kV。一级全扫描与二级质谱扫描分辨率分别为 70 000 (Full Scan)、17 500 (MS/MS)。

2.4 化合物鉴定

2.4.1 基于 Compound Discoverer 软件的化合物初步鉴定 采用 Compound Discoverer 3.1 软件进行数据匹配, 基于 MS/MS 相似性搜索算法, 从在线 mzCloud 和 mzVault 数据库中获得最相似的谱图, 对化合物进行初步鉴定。

2.4.2 基于 FBMN 的化合物初步鉴定及分类 将原始的 LC-MS/MS 数据使用 Progenesis QI 软件处理后, 导出“Compound Measurement”及“Fragment database”2 个文件; 使用 WinSCP 软件将上述 2 个文件上传至 GNPS 账户; 在 Feature Networking 模块中, 选择待分析的文件, 并设置余弦分数阈值为 0.5, 最小匹配碎片离子为 5, topK 为 10, 母离子之间的最大质量偏差为 0.02; 使用 Cytoscape 3.9.1 软件可视化分析结果, 查看与 GNPS 数据库匹配的成分, 初步鉴定化合物; 再根据已鉴定化合物与其相邻节点的相似度, 结合质谱数据和相对分子质量差异, 推测其他节点的可能结构; 利用 FBMN 中的 MolNetEnhancer 功能实现化合物的初步分类。

2.4.3 化合物鉴定结果验证 采用 Xcalibur 4.1 软件进行质谱数据处理, 输入初步鉴定化合物的分子式, 进行峰提取, 允许的质量误差为 $\delta \leq 5 \times 10^{-6}$, 将质谱图中的实际碎片离子与对照品、Pubchem、Massbank 等以及文献中的碎片离子进行核对, 同时结合化合物的裂解规律、色谱保留时间等, 进一步验证, 排除假阳性结果。

3 结果

3.1 滇白珠水提物化学成分分析

通过 HPLC-Q-Exactive Orbitrap MS 高分辨质谱在正、负离子模式下分别采集滇白珠水提物的质谱数据, 基峰离子流图见图 1。构建的 FBMN 见图 2, 正离子模式下构建的 FBMN 包括 21 583 个节点, 其中节点 ≥ 2 的团簇 406 个, 负离子模式下构建的 FBMN 包括 7 117 个节点, 其中节点 ≥ 2 的团簇 516 个。利用 FBMN 中的 MolNetEnhancer 功能对化合物进行初步分类, 图 2 中不同颜色的节点代表不同的化合物类别, 主要包括黄酮类、有机氧化合物、苯及其取代衍生物等, 另外喜树碱类及有机氮化合物仅出现在正离子模式下构建的 FBMN 中, 说明此两类化合物在正离子模式下响应较好。采用 Compound Discoverer 软件和 FBMN 对化合物进行鉴定, 通过数据库匹配鉴定 127 个化合物, 根据 FBMN 结果推测出 3 个化合物, 共鉴定出 130 个化学成分, 结果见表 1。

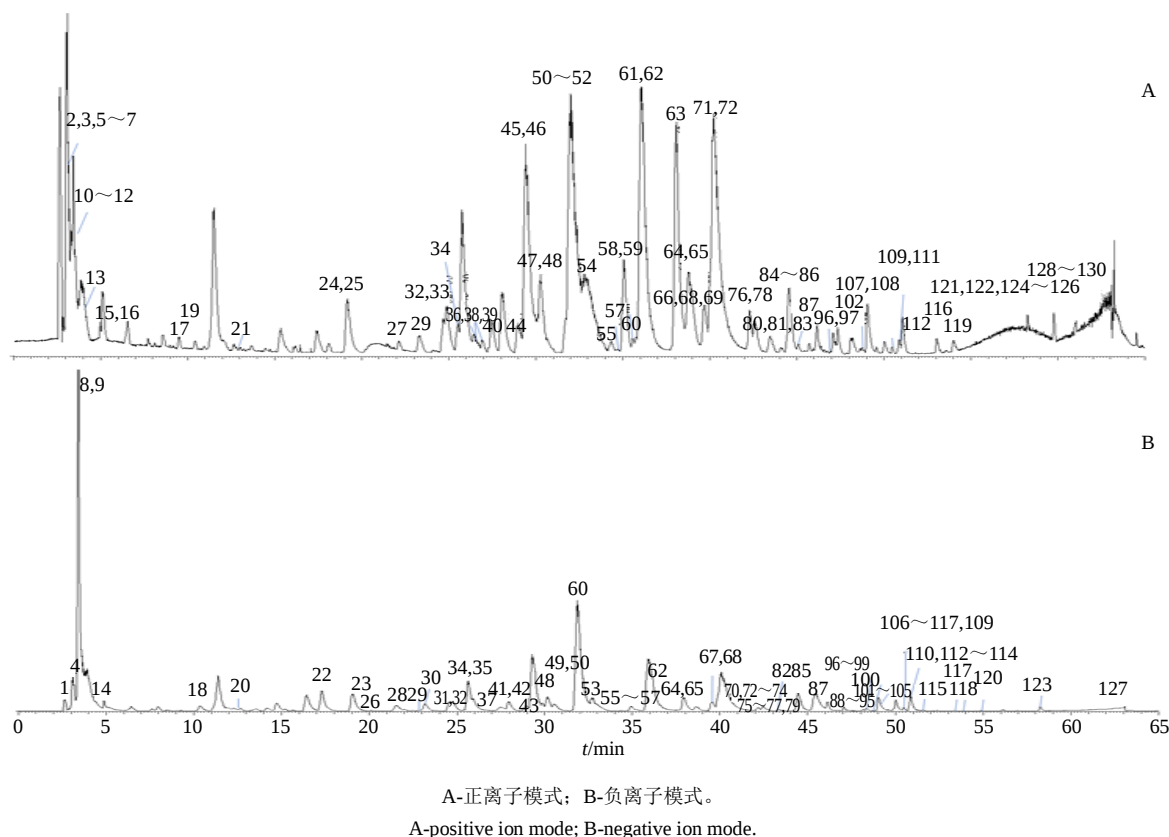


图 1 滇白珠水提取物基峰离子流图

Fig. 1 Base peak ion flow chart of water extract of *G. leucocarpa* var. *crenulata*

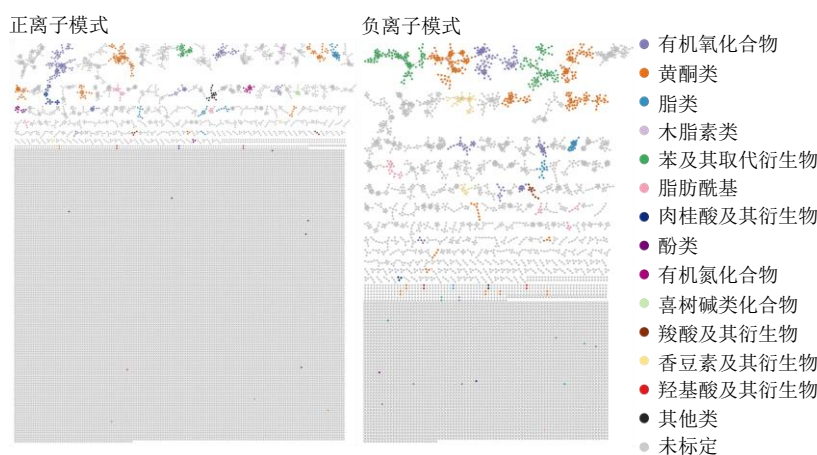


图 2 滇白珠水提取物 FBMN 图

Fig. 2 FBMN of water extract of *G. leucocarpa* var. *crenulata*

3.2 滇白珠水提取物各类化学成分的鉴定及裂解规律

3.2.1 黄酮类 黄酮类成分为滇白珠水提取物的主要化学成分类型之一，其在正、负离子模式下均有较好的响应，共从中鉴定出 40 个黄酮类成分，包括黄酮苷类 22 个及游离黄酮类 18 个。滇白珠水提取物中的黄酮苷类均为氧苷类黄酮，其基峰常为脱去糖基后的苷元碎片^[31]，可见各种糖基碎片离子的明显丢

失，如木糖基 ($C_5H_8O_4$, 132)、鼠李糖基 ($C_6H_{10}O_4$, 146)、葡萄糖基 ($C_6H_{10}O_5$, 162)、葡萄糖醛酸基 ($C_6H_8O_6$, 176)、芸香糖基 ($C_{12}H_{20}O_9$, 308) 等。滇白珠水提取物中多数氧苷类黄酮的糖基连接在 C 环的 3 位羟基上，少数氧苷类黄酮的糖基连接在 A 环的 7 位羟基上。在负离子模式下，由于糖基连接位置的差异，产生的二级碎片离子有一定差异。若黄酮

表 1 滇白珠水提取物中化学成分 HPLC-Q-Exactive Orbitrap MS 鉴定

Table 1 Identification of chemical constituents in water extract of *G. leucocarpa* var. *crenulata* by HPLC-Q-Exactive Orbitrap

MS										
峰号	化合物名称	分子式	<i>t_R</i> /min	离子模式	理论值 (<i>m/z</i>)	测定值 (<i>m/z</i>)	误差 ($\times 10^{-6}$)	MS ² 数据	参考文献或 数据库	化合物类别
1	海藻糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	2.92	[M+FA-H] ⁻	387.113 32	387.114 78	3.779	89.024 4, 71.013 8, 59.013 9	Massbank	糖类
2	甜菜碱	C ₅ H ₁₁ NO ₂	3.13	[M+H] ⁺	118.086 26	118.086 24	-0.128	59.073 3, 58.065 5	Pubchem	生物碱类
3	左旋肉碱	C ₇ H ₁₅ NO ₃	3.19	[M+H] ⁺	162.112 47	162.112 49	0.124	103.039 1, 85.028 5	Pubchem	生物碱类
4	蔗糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	3.29	[M+FA-H] ⁻	387.113 32	387.114 44	2.901	341.108 7, 7179.056 2, 119.034 9, 89.024 4, 71.013 8	Pubchem	糖类
5	胞嘧啶	C ₄ H ₅ N ₃ O	3.32	[M+H] ⁺	112.050 54	112.050 51	-0.253	95.024 1, 69.044 9	Pubchem	核苷酸类
6	L-脯氨酸	C ₅ H ₉ NO ₂	3.35	[M+H] ⁺	116.070 61	116.070 60	-0.044	70.065 3	Pubchem	氨基酸类
7	1,4-苯二酚	C ₆ H ₆ O ₂	3.36	[M+H ₂ O+H] ⁺	129.054 62	129.054 63	0.072	111.044 2, 83.060 5	Pubchem	酚类
8	3-dehydroshikimate	C ₇ H ₉ O ₅	3.41	[M-H] ⁻	171.028 80	171.029 60	4.679	127.040 1, 109.029 5, 81.034 6, 65.039 7	Pubchem	有机酸类
9	棉子糖	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	3.51	[M+FA-H] ⁻	549.166 14	549.167 48	2.439	503.161 9, 179.056 2	Pubchem	糖类
10	5-羟甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₃	3.59	[M+H] ⁺	127.038 97	127.038 98	0.074	109.028 5, 97.028 6, 81.033 6, 69.033 7, 6 53.039 0		醛类
11	水苏碱	C ₇ H ₁₃ NO ₂	3.64	[M+H] ⁺	144.101 91	144.101 94	0.241	84.080 9, 58.065 5	Pubchem	生物碱类
12	腺嘌呤	C ₅ H ₅ N ₅	3.80	[M+H] ⁺	136.061 77	136.061 87	0.722	119.035 3	Pubchem	核苷酸类
13	4-胍基丁酸	C ₅ H ₁₁ N ₃ O ₂	4.35	[M+H] ⁺	146.092 40	146.092 50	0.663	86.060 1, 69.033 6, 60.056 0	Pubchem	生物碱类
14	莽草酸	C ₇ H ₁₀ O ₅	4.90	[M-H] ⁻	173.044 45	173.045 27	4.739	154.998 7, 137.024 5, 129.019 4, 111.008 7	7	有机酸类
15	烟酸	C ₆ H ₅ NO ₂	5.45	[M+H] ⁺	124.039 31	124.039 44	1.089	80.049 6, 78.034 0	Pubchem	生物碱类
16	烟酰胺	C ₆ H ₆ N ₂ O	5.98	[M+H] ⁺	123.055 29	123.055 30	0.086	80.049 5	8	生物碱类
17	腺苷	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄	9.60	[M+H] ⁺	268.104 03	268.104 06	0.110	136.062 0, 119.035 4, 94.040 0	9	生物碱类
18	巴豆苷	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₅	10.13	[M-H] ⁻	282.083 30	282.084 50	4.272	150.042 1	10	生物碱类
19	鸟苷	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₅	10.30	[M+H] ⁺	284.098 95	284.099 00	0.194	152.056 9, 135.030 4, 110.034 9	Pubchem	生物碱类
20	草夹竹桃苷	C ₁₅ H ₂₀ O ₈	12.55	[M-H] ⁻	327.107 44	327.108 67	3.748	165.055 7	11	糖苷类
21	L-苯丙氨酸	C ₉ H ₁₁ NO ₂	12.78	[M+H] ⁺	166.086 26	166.086 33	0.451	120.080 9, 79.054 3	Pubchem	氨基酸类
22	京尼平苷酸	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₀	17.95	[M-H] ⁻	373.112 92	373.114 11	3.181	211.062 1, 193.050 6	12	萜类
23 [#]	5-O-咖啡酰奎宁酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	19.09	[M-H] ⁻	353.086 71	353.087 77	3.006	191.056 2, 179.035 1, 173.045 2, 161.024 5, 135.045 2	/	苯丙素类
24	NCGC00384991-01	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	19.15	[M+H] ⁺	355.102 36	355.102 42	0.173	163.039 2, 135.044 3, 117.033 5, 89.038 7	Pubchem	苯丙素类
25	L-色氨酸	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	19.86	[M+H-NH ₃] ⁺	188.070 61	188.070 74	0.717	146.060 3, 144.081 1, 118.065 3	Pubchem	氨基酸类
26	红景天苷	C ₁₄ H ₂₀ O ₇	20.45	[M+FA-H] ⁻	345.118 01	345.119 29	3.713	299.114 2, 119.050 0, 59.013 9	Pubchem	糖苷类
27	junipediol A 8-glucoside	C ₁₆ H ₂₄ O ₉	20.93	[M+NH ₄] ⁺	378.175 86	378.175 99	0.349	181.086 4, 137.059 9	Pubchem	糖苷类
28	秦皮甲素	C ₁₅ H ₁₆ O ₉	21.24	[M-H] ⁻	339.071 06	339.072 24	3.485	177.019 4, 133.029 6	Pubchem	苯丙素类
29	表没食子儿茶素	C ₁₅ H ₁₄ O ₇	22.75	[M-H] ⁻	305.065 58	305.066 80	4.002	179.035 1, 125.024 4, 287.054 9, 261.077 2, 13-14 219.066 6		黄酮类
	表没食子儿茶素	C ₁₅ H ₁₄ O ₇	22.93	[M+H] ⁺	307.081 23	307.081 30	0.230	289.070 6, 181.049 8, 163.039 1, 151.039 2, 139.039 2	Pubchem	黄酮类
30	3-对香豆酰基奎宁酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	23.13	[M-H] ⁻	337.091 79	337.093 02	3.637	191.056 3, 163.040 2, 119.050 2	Pubchem	苯丙素类
31 [#]	3-O-咖啡酰奎宁酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	24.59	[M-H] ⁻	353.086 71	353.087 80	3.091	191.056 2	/	苯丙素类
32 [#]	儿茶素	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	24.82	[M-H] ⁻	289.070 66	289.071 78	3.859	271.061 4, 245.081 9, 227.070 1, 203.071 4, / 179.035 0, 161.060 8, 151.040 0, 137.024 4, 109.029 5		黄酮类
	儿茶素	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	24.96	[M+H] ⁺	291.086 31	291.086 30	-0.050	139.039 2, 123.044 2	/	黄酮类

表 1 (续)

峰号	化合物名称	分子式	t_R/min	离子模式	理论值 (m/z)	测定值 (m/z)	误差 ($\times 10^{-6}$)	MS ² 数据	参考文献或 数据库	化合物类别
33	coumaric acid 4-O-glucoside	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	25.03	[M+NH ₄] ⁺	344.133 99	344.134 00	0.020	165.054 9, 147.044 2, 119.049 3	Pubchem	苯丙素类
34	芥子酸	C ₁₁ H ₁₂ O ₅	25.16	[M-H] ⁻	223.060 10	223.061 20	4.932	208.037 7, 193.014 3, 179.071 6, 164.048 0, 149.024 4	Massbank	苯丙素类
	芥子酸	C ₁₁ H ₁₂ O ₅	25.27	[M+H] ⁺	225.075 75	225.075 85	0.444	207.065 8, 175.039 3, 147.044 3	Pubchem	苯丙素类
35 [#]	4-O-咖啡酰奎宁酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	25.86	[M-H] ⁻	353.086 71	353.087 80	3.091	191.056 3, 179.035 1, 173.045 5, 135.045 2	/	苯丙素类
36 [#]	咖啡酸	C ₉ H ₈ O ₄	26.07	[M+H] ⁺	181.049 54	181.049 59	0.302	163.039 2, 145.028 6, 135.044 2, 117.033 6, 89.038 7	/	苯丙素类
37	梔子苷	C ₁₇ H ₂₄ O ₁₀	26.48	[M-H] ⁻	387.128 57	387.129 91	3.453	207.066 3	15	萜类
38	肉桂醛	C ₉ H ₈ O	26.55	[M+H] ⁺	133.064 79	133.064 85	0.440	105.070 1, 90.903 3	Pubchem	醛类
39	七叶内酯	C ₉ H ₆ O ₄	26.78	[M+H] ⁺	179.033 89	179.034 07	1.032	151.039 2, 133.028 6, 123.044 2	Pubchem	苯丙素类
40	benzyl 2-O-β-D-glucopyranosyl-6-O-β-D-xylopyranosyl-β-D-glucopyranoside	C ₂₄ H ₃₆ O ₁₅	27.12	[M+NH ₄] ⁺	582.239 25	582.240 23	1.690	145.049 8, 133.049 8, 85.028 5	Pubchem	糖苷类
41	秦皮苷	C ₁₆ H ₁₈ O ₁₀	27.30	[M-H] ⁻	369.081 62	369.082 86	3.351	354.059 9, 207.029 9, 192.006 5	Pubchem	苯丙素类
42	1-(4-hydroxyphenyl)-3-(2R,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxypropan-1-one	C ₁₅ H ₂₀ O ₈	27.98	[M-H] ⁻	327.107 44	327.108 55	3.381	101.024 4, 71.013 8	Pubchem	糖苷类
43	(-)-erythro-anethole-glycol 2-glucoside	C ₁₆ H ₂₄ O ₈	28.25	[M+FA-H] ⁻	389.144 22	389.145 54	3.383	343.140 0, 113.024 5, 101.024 4	Pubchem	糖苷类
44	丁香酸	C ₉ H ₁₀ O ₅	28.69	[M+H] ⁺	199.060 10	199.060 21	0.553	155.070 5, 140.047 0, 125.023 5, 123.044 2, 95.049 3	Pubchem	有机酸类
45	樱草苷	C ₂₀ H ₂₈ O ₁₃	29.63	[M+NH ₄] ⁺	494.186 82	494.187 16	0.695	183.065 5, 151.039 2, 73.028 5	Pubchem	糖苷类
46	hydrangeifolin I	C ₁₉ H ₂₈ O ₁₀	29.94	[M+NH ₄] ⁺	434.202 07	434.202 36	0.662	129.054 8, 85.028 5, 71.049 3	Pubchem	糖苷类
47	嗉皮啶	C ₁₁ H ₁₀ O ₅	30.07	[M+H] ⁺	223.060 10	223.060 04	-0.269	208.036 7, 190.026 2	Pubchem	苯丙素类
48 [#]	表儿茶素	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	30.08	[M-H] ⁻	289.070 66	289.071 81	3.962	179.034 9, 151.040 1, 137.024 3, 125.024 4, 109.029 4	/	黄酮类
	表儿茶素	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	30.36	[M+H] ⁺	291.086 31	291.086 21	-0.360	139.039 1, 123.044 1		黄酮类
49 [*]	4-熊酰奎宁酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	30.50	[M-H] ⁻	337.091 79	337.093 02	3.637	173.045 5, 163.040 1	Pubchem	苯丙素类
50 [#]	秦皮素	C ₁₀ H ₈ O ₅	31.53	[M-H] ⁻	207.028 80	207.029 82	4.928	192.006 5, 164.011 4, 136.016 7	/	苯丙素类
	秦皮素	C ₁₀ H ₈ O ₅	31.69	[M+H] ⁺	209.044 45	209.044 53	0.383	163.039 1, 149.023 5		苯丙素类
51	gaultherin	C ₁₉ H ₂₆ O ₁₂	31.83	[M-H] ⁻	445.134 05	445.134 58	1.185	413.107 9, 151.040 1	16	糖苷类
	gaultherin	C ₁₉ H ₂₆ O ₁₂	31.85	[M+Na] ⁺	469.131 65	469.131 68	0.070	317.084 5, 337.090 2	Pubchem	糖苷类
52	尼泊金甲	C ₈ H ₈ O ₃	32.04	[M+H] ⁺	153.054 62	153.054 63	0.061	121.028 5	Pubchem	酚类
53	3-O-阿魏酰奎宁酸	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	32.77	[M-H] ⁻	367.102 36	367.103 24	2.401	191.056 2, 173.045 5	Pubchem	苯丙素类
54	phenethyl 2-O-(β-D-xylopyranosyl)-β-D-glucopyranoside	C ₁₉ H ₂₈ O ₁₀	32.83	[M+NH ₄] ⁺	434.202 07	434.202 15	0.178	145.049 7, 127.039 2, 115.039 0, 97.028 6, 85.028 5, 73.028 6	Pubchem	糖苷类

表 1 (续)

序号	化合物名称	分子式	tr/min	离子模式	理论值 (m/z)	测定值 (m/z)	误差 ($\times 10^{-6}$)	MS ² 数据	参考文献或 数据库	化合物类别
55	quercetin 3-(2R-apiosylrutinoside)	C ₃₂ H ₃₈ O ₂₀	34.02	[M-H] ⁻	741.187 27	741.188 96	2.281	300.027 4, 271.024 8, 255.029 9	Pubchem	黄酮类
	quercetin 3-(2R-apiosylrutinoside)	C ₃₂ H ₃₈ O ₂₀	34.14	[M+H] ⁺	743.202 92	743.203 13	0.283	465.102 1, 303.050 0, 85.028 5	Pubchem	黄酮类
56	没食子酸乙酯	C ₉ H ₁₀ O ₅	34.58	[M-H] ⁻	197.044 45	197.045 41	4.873	169.014 2, 140.011 6, 125.024 4	17-18	酚类
57	杨梅素-3-O-半乳糖苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₃	34.79	[M-H] ⁻	479.082 02	479.083 16	2.386	316.022 4, 287.019 8, 271.024 9	Pubchem	黄酮类
	杨梅素-3-O-半乳糖苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₃	34.98	[M+H] ⁺	481.097 67	481.097 84	0.360	319.045 2, 85.028 5, 61.028 8	Pubchem	黄酮类
58	NCGC00180706-01	C ₂₈ H ₃₈ O ₁₃	35.03	[M+NH ₄] ⁺	600.265 07	600.265 38	0.522	267.122 9, 249.112 3, 219.101 8, 187.075 6	Pubchem	苯丙素类
59	对羟基肉桂酸	C ₉ H ₈ O ₃	35.13	[M+H] ⁺	165.054 62	165.054 67	0.299	147.044 2, 119.049 3, 91.054 3	Pubchem	苯丙素类
60	2-phenylethyl D-rutinoside	C ₂₀ H ₃₀ O ₁₀	35.64	[M+NH ₄] ⁺	448.217 72	448.217 71	-0.028	147.065 1, 145.049 7, 129.054 7, 85.028 5, 71.049 3	Pubchem	糖苷类
61	丁香醛	C ₉ H ₁₀ O ₄	35.91	[M+H] ⁺	183.065 19	183.065 20	0.080	155.070 5, 123.044 2, 95.049 2	6,19	酚类
62	3,4',5,7-tetrahydroxy-3-[(6-O-β-D-xylopyranosyl-β-D-glucopyranosyl)oxy]flavone	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₆	35.96	[M-H] ⁻	595.129 36	595.130 55	1.998	300.027 5, 271.024 8, 255.030 0, 178.999 0	Pubchem	黄酮类
	3,4',5,7-tetrahydroxy-3-[(6-O-β-D-xylopyranosyl-β-D-glucopyranosyl)oxy]flavone	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₆	36.14	[M+H] ⁺	597.145 01	597.145 26	0.417	303.050 2	Pubchem	黄酮类
63	东莨菪内酯	C ₁₀ H ₈ O ₄	37.93	[M+H] ⁺	193.049 54	193.049 70	0.853	178.026 3, 165.054 7, 161.059 6, 150.031 3, 137.059 8, 133.028 5, 122.036 3, 105.070 0	20	苯丙素类
64	芦丁	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	38.54	[M-H] ⁻	609.145 01	609.146 12	1.820	301.035 0, 178.998 7, 151.003 7, 107.013 8	9	黄酮类
	芦丁	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	38.66	[M+H] ⁺	611.160 66	611.160 95	0.473	303.050 2	Pubchem	黄酮类
65 [#]	阿魏酸	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	38.54	[M + H - H ₂ O] ⁺	177.054 62	177.054 75	0.730	145.028 6, 117.033 6, 89.038 6	/	苯丙素类
	阿魏酸	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	38.56	[M-H] ⁻	193.049 54	193.050 48	4.894	178.027 2, 149.060 8, 134.037 4		苯丙素类
66 [#]	异嗪皮啶	C ₁₁ H ₁₀ O ₅	39.37	[M+H] ⁺	223.060 10	223.060 13	0.135	208.036 7, 190.026 3, 162.031 3	/	苯丙素类
67	圣草酚-7-O-葡萄糖苷	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₁	39.49	[M-H] ⁻	449.107 84	449.109 19	1.352	287.056 1, 175.003 4, 151.003 6, 135.045 2, 125.024 0, 107.013 8	Massbank	黄酮类
68 [#]	金丝桃苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	39.64	[M-H] ⁻	463.087 10	463.088 38	2.759	300.027 5, 271.024 9, 255.029 9, 243.029 9, 178.998 8, 151.003 7	/	黄酮类
	金丝桃苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	39.75	[M+H] ⁺	465.102 75	465.103 18	0.919	303.050 2		黄酮类
69	vaccinoside	C ₂₅ H ₂₈ O ₁₃	39.69	[M+H - H ₂ O] ⁺	519.149 70	519.150 15	0.447	91.054 3	Pubchem	萜类
70	山柰酚-3-O-桑布双糖苷	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₅	39.86	[M-H] ⁻	579.134 45	579.135 19	1.284	284.032 8, 255.029 9, 227.035 0	Pubchem	黄酮类
71	山柰酚-3-葡萄糖醛酸苷	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₂	40.14	[M+H] ⁺	463.087 10	463.087 10	-0.005	287.055 2, 258.052 5, 213.055 2, 153.018 5, 113.023 4, 85.028 5, 73.028 6	Massbank	黄酮类
72	槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₃	40.16	[M-H] ⁻	477.066 37	477.067 26	1.872	301.035 3, 255.029 8, 178.998 6, 151.003 7	21	黄酮类
	槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₃	40.17	[M+H] ⁺	479.082 02	479.082 03	0.027	303.050 1, 257.044 4, 153.018 4	21	黄酮类
73	二氢槲皮素	C ₁₅ H ₁₂ O ₇	40.58	[M-H] ⁻	303.049 93	303.050 99	3.501	285.040 5, 125.024 4	Pubchem	黄酮类
74	avicularin	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	41.87	[M-H] ⁻	433.076 54	433.077 82	1.282	300.027 4, 271.024 4, 255.029 9, 227.071 9, 151.003 8	Pubchem	黄酮类

表 1 (续)

序号	化合物名称	分子式	<i>t_R</i> /min	离子模式	理论值 (<i>m/z</i>)	测定值 (<i>m/z</i>)	误差 ($\times 10^{-6}$)	MS ² 数据	参考文献或 数据库	化合物类别
75	NCGC00380271-01	C ₂₄ H ₄₀ O ₁₁	42.14	[M+FA-H] ⁻	549.254 17	549.255 49	2.408	503.250 0, 371.207 8, 161.045 7, 149.045 4	Pubchem	糖苷类
76 [#]	山奈酚-3-O-芸香糖苷	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	42.43	[M-H] ⁻	593.150 10	593.151 43	2.248	285.040 4, 255.030 1, 227.035 1	/	黄酮类
	山奈酚-3-O-芸香糖苷	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	42.59	[M+H] ⁺	595.165 75	595.165 89	0.241	449.108 4, 287.055 2, 85.028 5, 71.049 3		黄酮类
77	guajavarin	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	42.58	[M-H] ⁻	433.076 54	433.077 76	2.822	300.027 5, 255.029 9, 227.034 1, 178.998 4, 151.003 7	Pubchem	黄酮类
78	槲皮素-3-D-木糖苷	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	42.80	[M+H] ⁺	435.092 19	435.092 32	0.304	303.050 0, 229.049 6, 153.018 1,	Massbank	黄酮类
79	9-(2,3-二羟基丙氧基)-9-氧壬酸	C ₁₂ H ₂₂ O ₆	42.93	[M-H] ⁻	261.133 26	261.134 31	4.002	187.097 6, 169.086 9	Pubchem	有机酸类
80	NCGC00169315-01	C ₂₆ H ₃₄ O ₁₁	43.04	[M+NH ₄] ⁺	540.243 94	540.244 45	0.949	331.154 2, 313.143 8, 151.075 6	Pubchem	糖苷类
81	6-[5,7-dihydroxy-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-4-oxo-chromen-3-yl]oxy-3,4,5-trihydroxyoxane-2-carboxylic acid	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₃	43.22	[M+H] ⁺	493.097 67	493.098 21	0.543	317.065 9, 113.023 5, 85.028 5	Pubchem	黄酮类
82	acanthoside B	C ₂₈ H ₃₆ O ₁₃	43.30	[M-H] ⁻	579.207 22	579.208 56	2.318	417.155 9, 402.131 2, 181.050 7, 166.027 2	Pubchem	糖苷类
83	NCGC00385320-01	C ₂₆ H ₃₆ O ₁₁	43.43	[M+Na] ⁺	547.214 98	547.215 58	1.091	350.133 3, 159.042 0	Pubchem	糖苷类
84	松柏醛	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	44.45	[M+H] ⁺	179.070 27	179.070 39	0.666	161.059 9, 147.044 3	Pubchem	苯丙素类
85	槲皮苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	44.53	[M-H] ⁻	447.092 19	447.093 14	2.130	300.027 5, 271.024 8, 255.029 9	Pubchem	黄酮类
	槲皮苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	44.54	[M+H] ⁺	449.107 84	449.108 00	0.361	303.050 2, 85.028 5	Pubchem	黄酮类
86	桑黄素	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	44.61	[M+H] ⁺	303.049 93	303.049 87	-0.195	257.044 6, 229.049 7, 153.018 4	Pubchem	黄酮类
87	柚皮素-7-O-葡萄糖苷	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀	45.02	[M-H] ⁻	433.112 92	433.113 95	2.371	271.061 3, 151.003 7, 119.050 2	Massbank	黄酮类
	柚皮素-7-O-葡萄糖苷	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀	45.06	[M+H] ⁺	435.128 57	435.128 91	0.774	273.076 1, 153.018 5	Massbank	黄酮类
88 [#]	迷迭香酸	C ₁₈ H ₁₆ O ₈	46.03	[M-H] ⁻	359.076 14	359.077 33	3.303	197.045 5, 179.035 0, 161.024 4, 135.045 2, 123.045 6, 72.993 0	/	苯丙素类
89	根皮苷	C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀	46.20	[M-H] ⁻	435.128 57	435.129 55	2.245	273.076 9, 167.035 0	22	糖苷类
90	开环异落叶松树脂酚	C ₂₀ H ₂₆ O ₆	46.27	[M-H] ⁻	361.164 57	361.165 80	3.420	135.045 1	Massbank	酚类
91	杨梅素	C ₁₅ H ₁₀ O ₈	46.41	[M-H] ⁻	317.029 19	317.030 21	3.206	178.998 6, 151.003 6, 137.024 4	10	黄酮类
92	香橙素	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	46.47	[M-H] ⁻	287.055 01	287.056 15	3.956	259.061 1, 201.055 9, 177.055 8, 151.003 7, 125.024 4	Pubchem	黄酮类
93	阿福豆苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	46.61	[M-H] ⁻	431.097 27	431.098 33	2.451	285.040 1, 255.029 8, 227.035 0	Massbank	黄酮类
94	quercetin-3-O-glucose-6"-acetate	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₃	46.68	[M-H] ⁻	505.097 67	505.098 97	2.580	300.027 5, 271.024 8, 255.029 9, 151.003 6	Pubchem	黄酮类
95	NCGC00380479-01	C ₃₆ H ₅₈ O ₁₁	46.77	[M+FA-H] ⁻	711.395 02	711.396 48	2.055	503.338 0, 485.326 4	Pubchem	糖苷类
96	geranyl 6-O- α -L-arabino furanosyl- β -D-glucopyranoside	C ₂₁ H ₃₆ O ₁₀	46.79	[M+NH ₄] ⁺	466.264 67	466.264 71	0.080	137.132 7, 97.028 6, 85.028 5, 81.070 0	Pubchem	糖苷类
97	黄芩苷	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₁	46.90	[M+H] ⁺	447.092 19	447.092 16	-0.062	271.060 3, 253.049 6, 225.055 4, 169.013 4, 123.007 8	23-24	黄酮类
	黄芩苷	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₁	47.02	[M-H] ⁻	445.076 54	445.077 67	2.544	269.045 5	Pubchem	黄酮类
98	异樱花苷	C ₂₂ H ₂₄ O ₁₀	47.32	[M-H] ⁻	447.128 57	447.129 70	2.520	285.076 8	Pubchem	黄酮类
99	芹菜素-7-葡萄糖醛酸	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₁	47.83	[M-H] ⁻	445.076 54	445.077 55	1.012	269.045 7, 175.024 9, 113.024 4, 85.029 6	Pubchem	黄酮类
100	脱落酸	C ₁₅ H ₂₀ O ₄	48.28	[M-H] ⁻	263.127 79	263.128 78	3.779	219.139 0, 204.115 5, 201.128 6, 111.045 1	Pubchem	萜类
101	(+/-)-eriodictyol	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	48.67	[M-H] ⁻	287.055 01	287.056 09	3.747	151.003 7, 135.045 2	Pubchem	黄酮类
102	汉黄芩苷	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₁	48.72	[M-H] ⁻	459.092 19	459.093 35	2.532	283.061 2, 268.037 7, 175.024 5, 113.024 4	25	黄酮类
	汉黄芩苷	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₁	48.77	[M+H] ⁺	461.107 84	461.107 39	-0.971	285.075 9, 270.052 4	Pubchem	黄酮类

表 1 (续)

序号	化合物名称	分子式	t_R/min	离子模式	理论值 (m/z)	测定值 (m/z)	误差 ($\times 10^{-6}$)	MS ² 数据	参考文献或 数据库	化合物类别
103	木犀草素	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	48.78	[M-H] ⁻	285.039 36	285.040 44	1.076	151.003 7, 133.029 6	Pubchem	黄酮类
104	槲皮素	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	49.11	[M-H] ⁻	301.034 28	301.035 25	3.225	273.040 5, 229.050 6, 178.998 6, 151.003 6, 26 121.029 4, 107.013 8		黄酮类
105	9,12,13-trihydroxy-10- 15-octadeca-dienoic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₅	49.99	[M-H] ⁻	327.216 60	327.217 65	3.207	309.207 1, 229.144 4, 211.133 9, 197.117 8	Pubchem	有机酸类
106	去甲基雏菊叶龙胆酮	C ₁₃ H ₆ O ₆	50.41	[M-H] ⁻	259.023 71	259.024 69	3.766	199.001 1, 171.045 2	27	黄酮类
107	根皮素	C ₁₅ H ₁₄ O ₅	50.43	[M+H] ⁺	275.091 40	275.091 06	-1.236	107.049 2	Pubchem	酚类
	根皮素	C ₁₅ H ₁₄ O ₅	50.53	[M-H] ⁻	273.075 75	273.076 90	4.211	167.034 9, 123.045 2, 81.034 5	10	酚类
108	α -亚麻酸	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	50.47	[M+H] ⁺	279.231 86	279.231 66	-0.705	149.023 5, 95.085 6, 81.070 0, 67.054 4	10	有机酸类
109	柚皮素查耳酮	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	50.80	[M-H] ⁻	271.060 10	271.061 19	4.021	177.019 4, 151.003 7, 119.050 2	Pubchem	黄酮类
	柚皮素查耳酮	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	50.85	[M+H] ⁺	273.075 75	273.075 44	-1.135	153.018 5, 147.044 3, 119.049 3	Pubchem	黄酮类
110	9,12,13-trihydroxy-10- octadecenoic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₅	50.86	[M-H] ⁻	329.232 25	329.233 22	2.944	183.139 2	Pubchem	有机酸类
111	9-oxo-10E,12Z-octade cadienoic acid	C ₁₈ H ₃₀ O ₃	50.88	[M+H-H ₂ O] ⁺	277.216 21	277.216 09	-0.421	277.216 5	Pubchem	有机酸类
112	山柰酚	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	51.04	[M-H] ⁻	285.039 36	285.040 41	3.668	257.045 6, 239.035 1, 211.039 7, 185.060 9, 6 151.003 5		黄酮类
	山柰酚	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	51.13	[M+H] ⁺	287.055 01	287.054 84	-0.608	258.052 6, 241.050 0, 213.054 8, 165.018 5, Pubchem 153.018 4		黄酮类
113	NCGC00180591-01	C ₃₆ H ₅₈ O ₁₀	51.27	[M+FA-H] ⁻	695.400 10	695.401 73	2.339	649.396 9, 487.343 2	Pubchem	糖苷类
114	柚皮素	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	51.34	[M-H] ⁻	271.060 10	271.061 31	4.464	151.003 7, 119.050 1, 107.013 9, 93.034 6	Pubchem	黄酮类
115	pinoquercetin	C ₁₆ H ₁₂ O ₇	51.43	[M-H] ⁻	315.049 93	315.051 15	3.875	193.014 2, 165.019 3, 121.029 5, 79.018 9	Pubchem	黄酮类
116	N-十二烷基乙醇胺	C ₁₆ H ₃₅ NO ₂	53.11	[M+H] ⁺	274.274 06	274.273 80	-0.933	256.263 7, 106.086 4, 88.075 8	Massbank	生物碱类
117	FA 18:4+20	C ₁₈ H ₂₈ O ₄	53.35	[M-H] ⁻	307.190 39	307.191 56	3.822	235.133 9, 185.118 4, 121.065 8	Massbank	有机酸类
118	杜鹃素	C ₁₇ H ₁₆ O ₅	53.82	[M-H] ⁻	299.091 40	299.092 35	3.176	205.050 5, 179.035 0, 119.050 2	28	黄酮类
119	6-姜烯酚	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	54.10	[M+H] ⁺	277.179 82	277.179 72	-0.365	137.059 9	Pubchem	酚类
120	芫花素	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	54.68	[M-H] ⁻	283.060 10	283.061 07	3.427	268.037 7	Pubchem	黄酮类
121	邻苯二甲酸二乙酯	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	55.84	[M + H - C ₂ H ₆ O] ⁺	177.054 62	177.054 66	0.222	149.023 6, 121.101 4	Pubchem	酯类
122	积雪草酸	C ₃₀ H ₄₈ O ₅	56.20	[M+H] ⁺	489.357 45	489.357 64	0.386	453.336 4, 407.330 4, 133.101 3	Pubchem	萜类
123	sideroxylin	C ₁₈ H ₁₆ O ₅	58.25	[M-H] ⁻	311.091 40	311.092 47	3.439	296.068 8, 267.066 4	29	黄酮类
124	N-十二烷酰基肌氨酸	C ₁₅ H ₂₉ NO ₃	59.18	[M+H] ⁺	272.222 02	272.222 05	0.109	254.247 9, 95.085 7, 90.055 1, 71.085 7, Pubchem 57.070 3		氨基酸类
125	乙酰柠檬酸三丁酯	C ₂₀ H ₃₄ O ₈	59.50	[M+H] ⁺	403.232 64	403.233 03	0.956	185.081 0, 157.013 4, 139.002 6, 129.018 4	Massbank	酯类
126	NCGC00347651-02	C ₂₀ H ₂₆ O ₃	59.60	[M+H] ⁺	315.195 47	315.195 40	-0.226	213.127 0, 199.111 7, 187.112 1, 171.080 4	Pubchem	有机酸类
127	甘草次酸	C ₃₀ H ₄₆ O ₄	60.95	[M-H] ⁻	469.331 24	469.332 28	2.224	423.327 1	30	萜类
128*	dipropyl phthalate	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	62.63	[M + H - C ₂ H ₆ O] ⁺	205.085 92	205.086 07	0.728	191.143 7, 151.028 7, 150.026 9, 149.023 6, Pubchem 121.028 6		酯类
129	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	62.64	[M+H] ⁺	279.159 09	279.159 18	0.338	205.085 8, 149.023 6, 121.028 8	Pubchem	酯类
130	邻苯二甲酸二(2-乙基 己)酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	63.01	[M+H] ⁺	391.284 29	391.284 30	0.035	167.034 1, 149.023 5, 71.085 7, 57.070 3	Pubchem	酯类

*为根据 FBMN 推测出的化合物, #为已与对照品比对的化合物, /表示特征碎片离子已与对照品比对, 未参考数据库和文献。

* is the components inferred from FBMN, # is the components that have been compared with standard substances, and / indicates that characteristic fragment ions have been compared with standard substances, without reference to the database and literatures.

苷为单糖苷，苷键位于 A 环酚羟基时，脱糖基常以异裂方式为主，生成质荷比为奇数的奇电子离子峰；当苷键位于 C 环醇羟基时，脱糖基常以均裂方式为主，生成质荷比为偶数的偶电子离子峰^[31]。如圣草酚-7-O-葡萄糖苷，其葡萄糖基位于 A 环的 7 位羟基上，负离子模式下， m/z 287.056 12 为葡萄糖以异裂方式脱去葡萄糖后的碎片离子，丰度最高；金丝桃苷，其葡萄糖基位于 C 环的 3 位羟基上，负离子模式下，葡萄糖以均裂方式脱去葡萄糖后产生碎片离子 m/z 300.027 53，为基峰（图 3）。这一特征可作判断黄酮苷（单糖苷）中糖基位置的重要依据，

但当黄酮苷为双糖苷及多糖苷时，情况较复杂。黄酮苷元质谱裂解中 C 环易发生逆狄尔斯-阿尔德反应（RDA），产生 ${}^1,2A^{+/-}$ 和 ${}^1,3B^{+/-}$ 等碎片离子，其常见裂解位置见图 4，另外，还常丢失 CO（28）、CO₂（44）、CHO（29）、C₃O₂（68）、C₂H₂O（42）等中性碎片^[22]。本研究中，黄酮苷类在正、负离子模式下，均先脱去糖基生成苷元碎片。负离子模式下，黄酮苷元发生 RDA 裂解多产生 ${}^1,2A^-$ 、 ${}^1,3A^-$ 、 ${}^0,4A^-$ 的特征碎片，正离子模式下则多产生 ${}^0,2A^+$ 、 ${}^1,3A^+$ 、 ${}^0,3A^+$ 的特征碎片。以负离子模式下化合物 32、48、64 为例，简述黄酮类成分的解析过程。

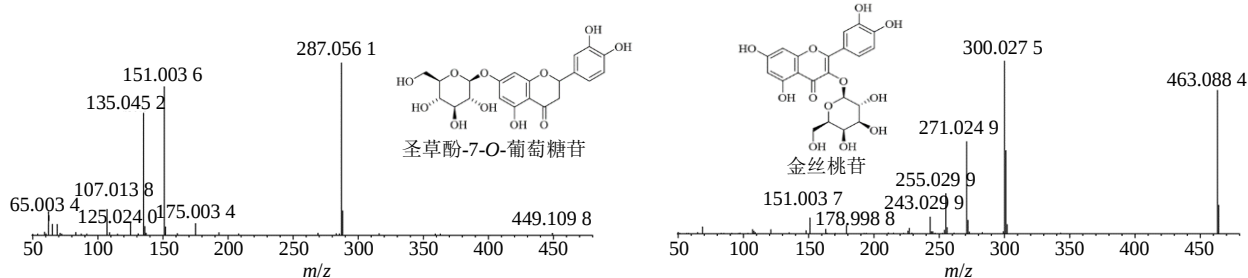


图 3 负离子模式下圣草酚-7-O-葡萄糖苷和金丝桃苷的二级质谱图

Fig. 3 Secondary mass spectra of eriodictyol-7-O-glucoside and hyperoside in negative ion mode

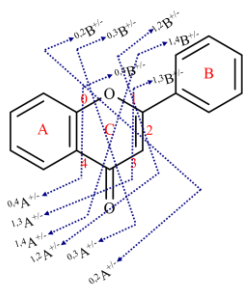


图 4 黄酮类化合物 RDA 裂解图

Fig. 4 RDA cleavage diagram of flavonoids

化合物 32 与 48 为 1 对同分异构体，分子式为 C₁₅H₁₄O₆，负离子模式下，化合物 32、48 的准分子离子峰分别为 m/z 289.071 78 [M-H]⁻ 和 m/z 289.071 81 [M-H]⁻，保留时间分别为 24.82 min 和 30.08 min。二者的特征碎片相似，C 环发生 RDA 裂解可产生特征碎片 m/z 151 [C₈H₇O₃]⁻、137 [C₇H₅O₃]⁻，前者可再失去 1 分子 C₂H₂O 生成碎片 m/z 109 [C₆H₅O₂]⁻；分子离子脱去 1 分子 H₂O 产生碎片 m/z 271 [M-H-H₂O]⁻，然后丢失 A 环或 B 环生成碎片 m/z 203 [M-H-H₂O-C₃O₂]⁻ 和 m/z 161 [M-H-H₂O-C₆H₆O₂]⁻；分子离子直接失去 B 环可得到碎片 m/z

179 [M-H-C₆H₆O₂]⁻；此外，分子离子还可先丢失 1 分子 CO₂ 得到碎片 m/z 245 [M-H-CO₂]⁻，然后再失去 1 分子 H₂O 产生碎片 m/z 227 [M-H-CO₂-H₂O]⁻，或者连续失去 C₂H₂O 生成碎片 m/z 203 [M-H-CO₂-C₂H₂O]⁻ 和 m/z 161 [M-H-CO₂-2C₂H₂O]⁻。经与对照品比对，推测化合物 32、48 分别为儿茶素及表儿茶素。

化合物 64，准分子离子峰 m/z 609.146 12 [M-H]⁻，分子式为 C₂₇H₃₀O₁₆。准分子离子脱去一分子芸香糖基后生成特征碎片 m/z 301.035 03 [M-H-C₁₂H₂₀O₉]⁻，其继续发生 C 环的 RDA 裂解，得到碎片 m/z 178.998 70、151.003 71、107.013 75；此外，碎片 m/z 178.998 70 还可再丢失 1 分子 CO 产生碎片 m/z 151.003 71，继而再脱去 1 分子 CO₂ 生成碎片 m/z 107.013 75，结合文献报道^[9]，推测化合物 64 可能为芦丁。

图 5 显示，负离子模式下，已鉴定的黄酮苷类成分主要分布在 5 个不同的分子笼中。化合物 55、62、64、68、74、77、85、93、94 均为 3-O-黄酮苷，共同聚集在分子笼 1 中，除化合物 93 外，其他化合物均为以槲皮素为母核的黄酮苷类，均含有 m/z

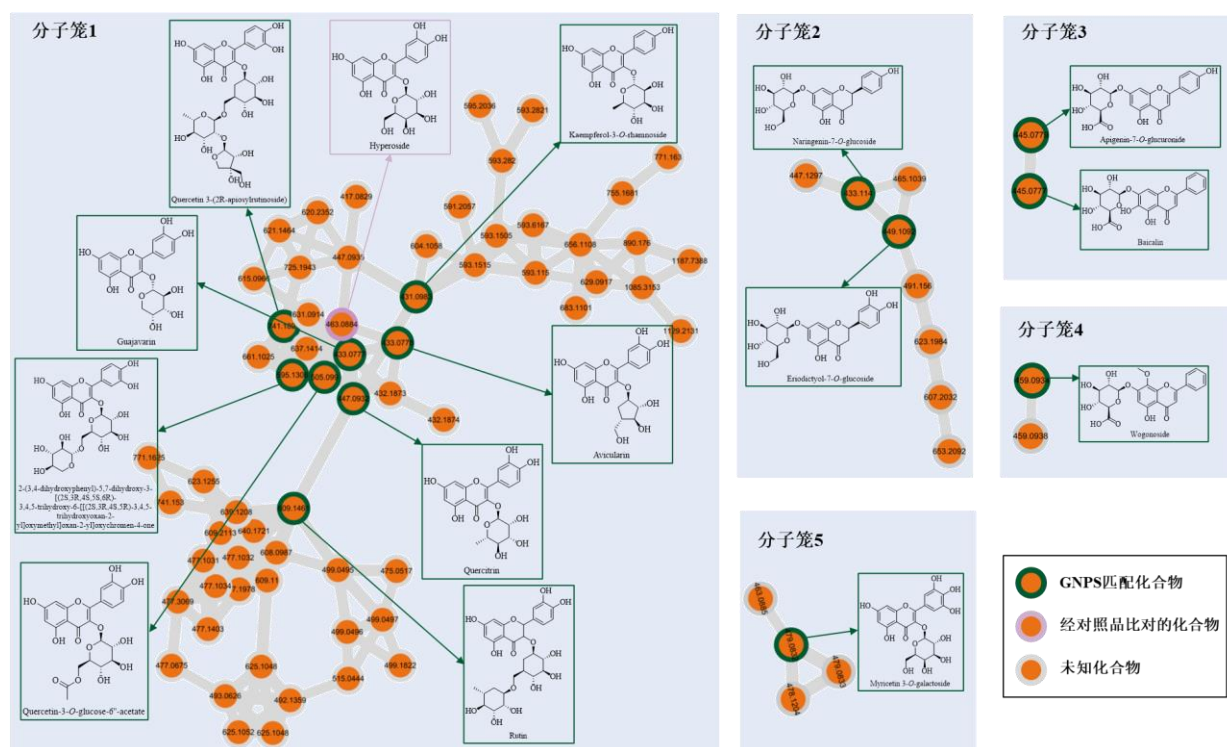


图 5 负离子模式下黄酮苷类化合物的分子网络及其化学结构

Fig. 5 Molecular network and chemical structures of flavonoid glycosides in negative ion mode

301、300 的碎片离子，其为黄酮苷脱去糖基后的苷元母核离子，另外还含有 m/z 271 [(quercetin-H)-(H₂+CO)]⁻、255 [(quercetin-H)-(CO+H₂O)]⁻、227 [(quercetin-H)-(2CO+H₂O)]⁻、179 (^{1,2}A⁻)、 m/z 151 (^{1,3}A⁻)、107 (^{0,4}A⁻) 的特征碎片离子，化合物 **93** 是以山柰酚为母核的黄酮苷类，其同样含有 m/z 255 [(kaempferol-H)-(CO+H)]⁻、227 [(kaempferol-H)-(2CO+H)]⁻、151 (^{1,3}A⁻)、107 (^{0,4}A⁻) 的碎片离子。化合物 **67** 及 **87** 同处于分子笼 2 中，二者均为 7-O-黄酮苷，苷元为二氢黄酮类。化合物 **97** 及 **99** 均为 7-O-黄酮苷，共同处于分子笼 3 中。化合物 **102** 处于分子笼 4 中，为 7-O-黄酮苷，苷元为甲氧基取代的黄酮类，该类成分常发生 CH₃ 的丢失，且丢失 CH₃ 后产生的碎片丰度较大^[32]。图 6 显示，正离子模式下，已鉴定的黄酮苷类成分主要分布在 2 个分子笼中。化合物 **55**、**62**、**64**、**68**、**72**、**76**、**78**、**81**、**85** 均为 3-O-黄酮苷，均含有 m/z 165 (^{0,2}A⁺) 及 m/z 153 (^{1,3}A⁺) 的特征碎片，共同聚集在分子笼 1 中。化合物 **87** 为 7-O-黄酮苷，处于分子笼 2 中。

3.2.2 苯丙素类 从滇白珠水提取物中鉴定出 22 个苯丙素类化合物，包括苯丙酸类 13 个，香豆素类 7 个，苯丙醛类 1 个，木脂素类 1 个。滇白珠水提取物

中的苯丙酸类成分多数是由 1 分子咖啡酸、阿魏酸等与 1 分子奎宁酸通过酯化缩合而成的奎宁酸衍生物，该类成分在负离子模式下，常产生奎宁酸特征碎片离子 m/z 191。香豆素类成分中一般具有多个和芳环连接的氧原子、羟基，故其质谱裂解规律常连续失去 CO (28)、OH (17)、H₂O (18)、CH₃ (15) 或 OCH₃ (31) 的碎片离子峰^[30]。以化合物 **23**、**31**、**35**、**63** 为例，简述该类成分的解析过程。

化合物 **23**、**31**、**35** 互为同分异构体，分子式为 C₁₆H₁₈O₉，负离子模式下，其准分子离子峰分别为 m/z 353.087 77 [M-H]⁻、353.087 80 [M-H]⁻、353.087 80 [M-H]⁻，保留时间分别为 19.09、24.59、25.86 min。二级质谱图中均含有奎宁酸特征碎片 m/z 191 [M-caffeoyl-H]⁻ 及咖啡酸特征碎片 m/z 179 [M-quinic-H]⁻，故推测其为单咖啡酰奎宁酸类化合物。研究表明，咖啡酰基在奎宁酸上的取代位置不同，其碎片离子稍有差异，且丰度差异显著，奎宁酸 4 位有咖啡酰基取代时， m/z 173 的碎片离子丰度高于碎片离子 m/z 161、179、191；3 位取代时，基本只有 m/z 191 的离子碎片；5 位取代时， m/z 179、191 的离子碎片丰度均较高^[33]。碎片离子 m/z 173 [quinate-H₂O-H]⁻、161 [caffeoyl-H-H₂O]⁻、135 [caffeoyl-H-COO]⁻ 分别为奎宁酸碎

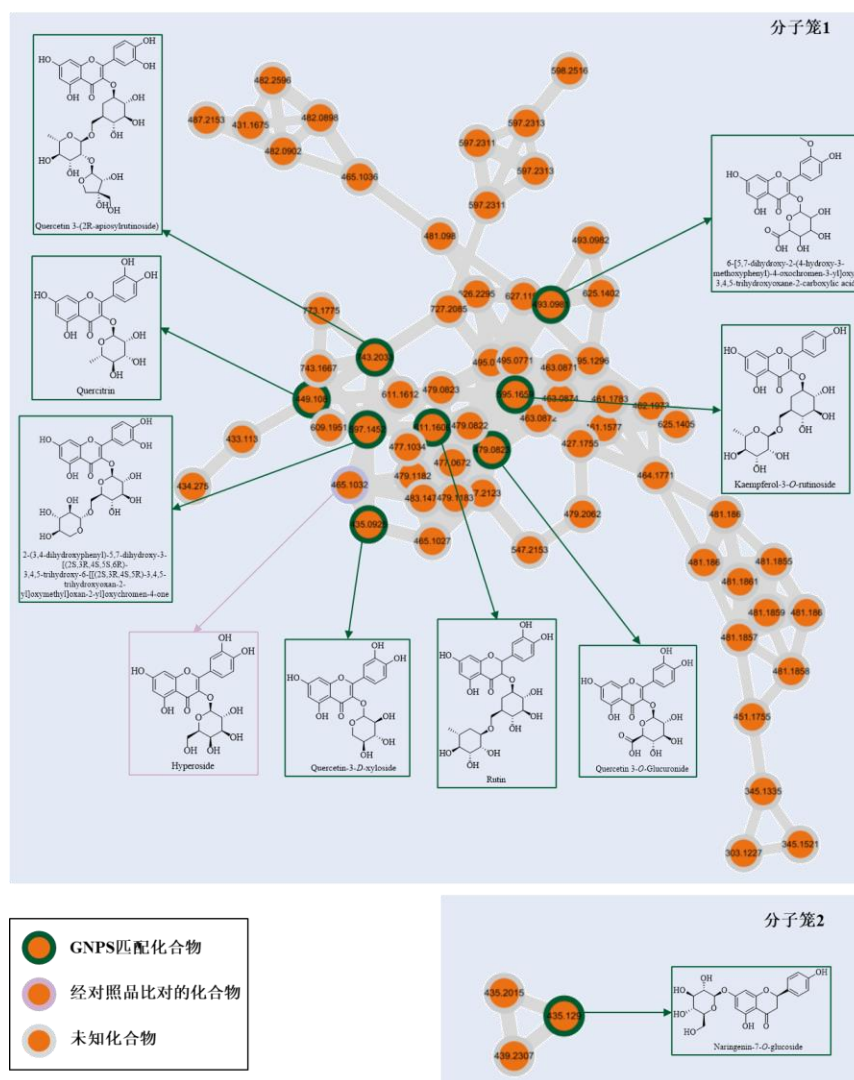


图 6 正离子模式下黄酮苷类化合物的分子网络及其化学结构

Fig. 6 Molecular network and chemical structures of flavonoid glycosides in positive ion mode

片脱 H_2O 、咖啡酸碎片脱 H_2O 及咖啡酸碎片脱 CO_2 产生。FBMN 结果显示, 根据 GNPS 匹配结果, 化合物 **31**、**35** 分别为 3-*O*-咖啡酰奎宁酸、4-*O*-咖啡酰奎宁酸, 化合物 **35** 与 **23** 在同 1 个分子笼中 (图 7), 结合三者的保留时间及特征碎片, 推测化合物 **23** 为 5-*O*-咖啡酰奎宁酸。三者均与对照品进行比对, 证实了化合物 **23**、**31**、**35** 分别 5-*O*-咖啡酰奎宁酸、3-*O*-咖啡酰奎宁酸、4-*O*-咖啡酰奎宁酸。

化合物 **63**, 正离子模式下, 准分子离子峰为 m/z 193.049 70 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ 。分子离子连续脱去 2 分子 CO 可生成碎片 m/z 165.054 70 $[\text{M}+\text{H}-\text{CO}]^+$ 和 m/z 137.059 83 $[\text{M}+\text{H}-2\text{CO}]^+$, 或者失去 1 分子 CH_3 或 CH_4O 得到碎片 m/z 178.026 26 $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3]^+$ 和 m/z 161.059 56 $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_4\text{O}]^+$, 二者又可连续脱去 2 分子 CO 产生碎片 m/z 150.031 34

$[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3-\text{CO}]^+$ 、122.036 33 $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3-2\text{CO}]^+$ 、133.028 53 $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_4\text{O}-\text{CO}]^+$ 、105.069 95 $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_4\text{O}-2\text{CO}]^+$ 。结合文献报道^[20], 推测化合物 **63** 可能为东莨菪内酯。

3.2.3 生物碱类 滇白珠水提取物中的生物碱类成分结构较简单, 共从中鉴定出 10 个生物碱类成分, 常发生 NH_3 (17)、 CONH (43) 等碎片的丢失, 昔型生物碱则先脱去糖基。以化合物 **16**、**17** 为例, 简述该类成分的解析过程。化合物 **16**, 正离子模式下, 准分子离子峰 m/z 123.055 30 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$, 可见碎片 m/z 80.049 54 $[\text{M}+\text{H}-\text{CONH}]^+$, 结合文献报道^[8], 推测该成分可能为烟酰胺。化合物 **17**, 正离子模式下, 准分子离子峰 m/z 268.104 06 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$, 分子离子失去 1 分子核糖后得到碎片 m/z 136.062 00 $[\text{M}+$

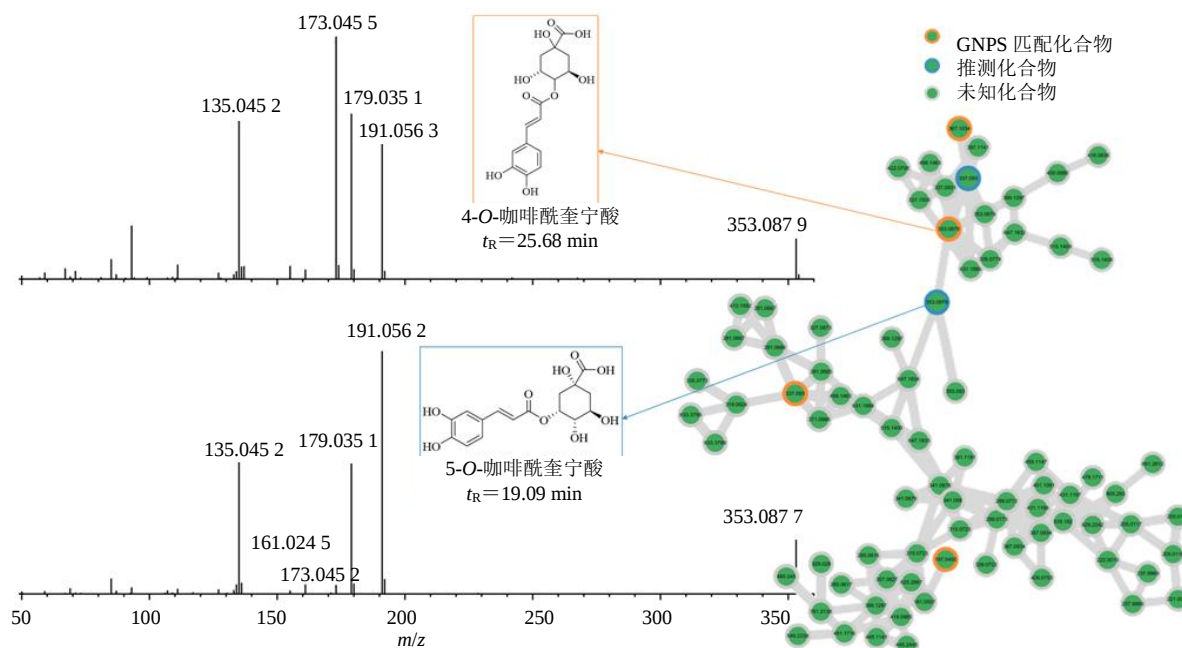


图 7 4-O-咖啡酰奎宁酸所在的分子网络

Fig. 7 Molecular network of 4-O-caffeoylquinic acid

$\text{H}-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4]^+$, 继而再分别丢失 1 分子 NH_3 和 1 分子 NH_2CN 可得到碎片 m/z 119.035 41 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4-\text{NH}_3]^+$ 和 m/z 94.039 98 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4-\text{NH}_2\text{CN}]^+$, 通过与文献进行比对并结合裂解规律^[9], 推测该成分可能为腺苷。

3.2.4 萜类 从滇白珠水提取物中鉴定出 6 个萜类成分, 包括 3 个环烯醚萜苷类、2 个三萜类及 1 个倍半萜烯类成分。环烯醚萜苷类的糖苷键易断裂, 可得到脱去糖基的碎片离子, 由于该类成分的结构中常含有羧基、羟基, 故常发生中性碎片 H_2O (18) 和 CO_2 (44) 的丢失^[34]。以化合物 **22** 为例, 负离子模式下, 其准分子离子峰为 m/z 373.114 11 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$, 分子离子脱去 1 分子葡萄糖后形成碎片 m/z 211.062 09 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]^-$, 继而再脱去 1 分子 H_2O , 生成碎片 m/z 193.050 61 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}]^-$, 结合文献报道^[12], 推测该成分可能为京尼平苷酸。

3.2.5 氨基酸类 氨基酸类化合物是一类含有氨基和羧基的化合物, 滇白珠水提取物中共鉴定出 4 个氨基酸类成分, 该类成分在正离子模式下响应较好, 常会丢失 COOH_2 (46)、 COOH (45)、 H_2O (18)、 NH_3 (17) 等碎片^[35-36]。以化合物 **6** 为例, 其准分子离子峰为 m/z 116.070 60 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$, 含有离子碎片 m/z 70.065 30 $[\text{M}+\text{H}-\text{COOH}_2]^+$, 结合

Pubchem 数据库, 推测其可能为 *L*-脯氨酸。

3.2.6 其他类 除上述化学成分类型外, 还从滇白珠水提取物中鉴定出 19 个糖苷类、10 个有机酸类、7 个酚类、5 个酯类、3 个糖类、2 个核苷酸类、2 个醛类成分。各类化合物裂解方式各有不同, 如糖苷类成分主要以糖苷键断裂为主, 苷元继续裂解; 有机酸类成分易失去 CO_2 、 H_2O 等中性碎片; 酚类成分则常脱去 H_2O 。

4 讨论

本研究采用 HPLC-Q-Exactive Orbitrap MS 结合 FBMN 技术快速分析滇白珠水提取物中的化学成分, 根据 Compound Discoverer 软件及 GNPS 数据库匹配结果, 结合化合物的精确相对分子质量、特征碎片离子、色谱保留时间, 并参考对照品、相关文献及 Pubchem 和 Massbank 数据库, 共鉴定出滇白珠水提取物中黄酮类、苯丙素类、生物碱类、萜类、氨基酸类与其他类成分 130 个, 并总结了各类化合物的质谱裂解规律。本研究中黄酮类成分在正、负离子模式下响应均较好, 但裂解方式略有不同, 负离子模式下发生 RDA 裂解多产生 $^{1,2}\text{A}^-$ 、 $^{1,3}\text{A}^-$ 、 $^{0,4}\text{A}^-$ 的特征碎片, 正离子模式下则多产生 $^{0,2}\text{A}^+$ 、 $^{1,3}\text{A}^+$ 、 $^{0,3}\text{A}^+$ 的特征碎片。Nicolas 等^[37]研究表明, 对于植物中黄酮类成分分析, 负离子模式较正离子模式灵敏度和选择性高, 而某些具有诊断性的特征离子常

只出现在正离子模式中。因此,在用质谱法研究黄酮类成分的结构时,正、负离子模式可以相互补充。含有羧基、羟基等酸性基团的化合物如有机酸类、酚类等成分,通常在负离子模式下响应较好,而含氮化合物如生物碱类、氨基酸类等,则在正离子模式下响应较好。本研究采用正、负离子2种模式采集质谱数据,对于不同类别化学成分的解析鉴定具有一定互补性。FBMN可解决传统MN在鉴定同分异构体方面的局限性。在本研究中,根据GNPS数据库匹配的化合物3-O-咖啡酰奎宁酸、4-O-咖啡酰奎宁酸,利用FBMN,基于保留时间及特征碎片信息,推测出其同分异构体5-O-咖啡酰奎宁酸。因此,将HPLC-Q-Exactive Orbitrap MS与FBMN技术联用,可快速、全面、准确地鉴定滇白珠水提物中的化学成分,为其进一步开发与应用提供依据,同时也为其他中药的化学成分快速表征特别是同分异构体的鉴定提供了思路。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 胡耶芳,李晓,刘子祯,等. 滇白珠的化学成分、药理活性及质量控制研究进展 [J]. 中成药, 2020, 42(1): 162-168.
- [2] 威则日沙. 基于多指标综合分析的彝药材臭节草和滇白珠质量研究 [D]. 成都: 西南民族大学, 2021.
- [3] 陈士林,刘洁,冯梦晗,等. 基于UHPLC-Q-TOF-MS/MS联合分子网络策略快速分析紫菀中肽类成分 [J]. 质谱学报: 2023, 44(3): 397-411.
- [4] Nothias L F, Petras D, Schmid R, et al. Feature-based molecular networking in the GNPS analysis environment [J]. *Nat Methods*, 2020, 17(9): 905-908.
- [5] Li Y Y, Cui Z R, Li Y, et al. Integrated molecular networking strategy enhance the accuracy and visualization of components identification: A case study of *Ginkgo biloba* leaf extract [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2022, 209: 114523.
- [6] 李偲,张东旭,刘羽康,等. 基于UPLC-Q-TOF-MS/MS法的耳聋胶囊化学成分辨识及归属 [J]. 中成药, 2022, 44(1): 132-141.
- [7] 刘布鸣,林霄. 莽草酸的质谱学研究 [J]. 广西科学院学报, 2006, 22(S1): 469-470.
- [8] 王宇卿,黄涵. UPLC-Q-TOF/MS法分析瓜蒌薤白半夏汤中主要化学成分 [J]. 中国医院药学杂志, 2018, 38(19): 2017-2021.
- [9] 叶馨源,吴建明,杨杰,等. 白背三七化学成分及代表性成分质谱裂解特征的研究进展 [J]. 中草药, 2021, 52(21): 6687-6700.
- [10] 孙燕,冯峰,黄特辉,等. 基于UPLC-Q-Exactive技术结合OTCML数据库快速分析沙棘的功效成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2019, 31(7): 1192-1202.
- [11] 刘时乔,张新鑫,单淇,等. 胡黄连中酚类化合物的分离及UPLC-ESI-MS分析 [J]. 天津中医药, 2012, 29(6): 583-587.
- [12] 雒晓梅,宿美凤,常晓燕,等. 基于LC-MS联用的杜仲主要化学成分定性及定量分析 [J]. 中国现代中药, 2019, 21(8): 1029-1040.
- [13] 汪丹,蔡甜,吴志军,等. 银黄清肺胶囊化学成分的LC-ESI-MS/MS分析 [J]. 中国测试, 2016, 42(3): 36-40.
- [14] 康莹,毛怡宁,王方方,等. UPLC-LTQ Orbitrap MS对沙棘叶化学成分的分析 [J]. 中国现代中药, 2018, 20(11): 1340-1346.
- [15] 梁琨,张倩芸,沈莉玲,等. 基于UPLC-LTQ-Orbitrap-MS技术分析黄芩清肺汤中黄芩、栀子单煎与合煎的成分变化 [J]. 中药新药与临床药理, 2021, 32(12): 1859-1864.
- [16] 王秀环. 基于PK-PD和网络药理学滇白珠抗类风湿关节炎药效成分及作用机制研究 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2021.
- [17] 王银洁,刘本臣,刘军,等. UPLC-Q-TOF-MS法鉴定消肿止痛液有效部位的化学成分 [J]. 中国药房, 2019, 30(23): 3232-3239.
- [18] 杨贤英,李金花,段宝忠,等. 五倍子抑制流感病毒神经氨酸酶活性及活性部位的UPLC-Q-TOF-MS分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(16): 68-72.
- [19] 韦玮,张萌,周江煜,等. UPLC-Q-Exactive四级杆-静电场轨道阱高分辨质谱联用快速分析瑶药黄红钻的成分 [J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2020, 22(11): 3928-3935.
- [20] 顿珠次仁,邓敏芝,朱根华,等. 基于UPLC-Q-TOF-MS技术快速分析裂叶独活中香豆素类成分 [J]. 中药新药与临床药理, 2022, 33(1): 105-114.
- [21] 丁丽娜. 青海特色食品资源沙棘、黑青稞、枸杞、黑枸杞中的黄酮类与脂肪酸类组分分析 [D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [22] 张兰,王云,张村,等. 傣肾宁化学成分的HPLC-Q-TOF-MS/MS分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(13): 137-145.
- [23] 褚衍涛,魏文峰,霍金海,等. UPLC-Q-TOF-MS法分析芩苈清肺浓缩丸中的化学成分 [J]. 中成药, 2016, 38(6): 1303-1310.
- [24] 魏婷婷,沈晨,韩园园,等. UPLC-Q-TOF-MS快速鉴定止动颗粒血浆及尿液中移行成分 [J]. 中草药, 2019, 50(17): 4244-4253.
- [25] 杨丽,袁丰瑞,曹岚,等. 基于UPLC-ESI-Q-TOF-MS/MS技术快速鉴定柴石退热颗粒的化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(17): 152-159.
- [26] 许文,傅志勤,林婧,等. HPLC-Q-TOF-MS和

- UPLC-QqQ-MS 的三叶青主要成分定性定量研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(22): 4365-4372.
- [27] 段吉平, 段琼, 王铁战, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术的当药化学成分分析 [J]. 中国现代中药, 2021, 23(7): 1182-1189.
- [28] 尹金妥. 基于液质联用技术的四种黄酮类成分的体内代谢研究 [D]. 石家庄: 河北医科大学, 2020.
- [29] 霍江燕. LC-MS 测定复方脑得生多元组合样品中有效成分含量研究 [D]. 广州: 广东药科大学, 2016.
- [30] 梁红宝, 姜宇珺, 袁晓梅, 等. 基于 GC-MS 和 UPLC-Q-Exactive MS 技术的荆防颗粒化学成分研究 [J]. 中草药, 2022, 53(6): 1697-1708.
- [31] 李伟, 冯育林, 黎田儿, 等. UPLC-Q-TOF/MS 技术结合诊断离子方法快速分析连钱草中黄酮类化合物 [J]. 质谱学报, 2016, 37(6): 504-516.
- [32] Yang W Z, Ye M, Qiao X, *et al.* Collision-induced dissociation of 40 flavonoid aglycones and differentiation of the common flavonoid subtypes using electrospray ionization ion-trap tandem mass spectrometry and quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Eur J Mass Spectrom*, 2012, 18(6): 493-503.
- [33] 兰晓燕, 朱龙波, 黄显章, 等. 艾叶中主要化学成分的鉴定及其含量测定研究 [J]. 中草药, 2021, 52(24): 7630-7637.
- [34] 刘文静, 曹妍, 宋青青, 等. 荒漠肉苁蓉花及木质化茎的化学成分定性分析 [J]. 中国中药杂志, 2018, 43(18): 3708-3714.
- [35] 王梦, 田伟, 甄亚钦, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术的彝族药姜味草化学成分分析 [J]. 中国药理学杂志, 2022, 57(20): 1717-1725.
- [36] 韩金美, 乌力吉, 王树梅, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 对蒙药苏格木勒-3 水提取物化学成分的研究 [J]. 中国医院药学杂志, 2020, 40(10): 1111-1115.
- [37] Nicolas F, Isabelle R. Determination of flavone, flavonol, and flavanone aglycones by negative ion liquid chromatography electrospray ion trap mass spectrometry [J]. *J Am Soc Mass Spectr*, 2001, 12(6): 707-715.

[责任编辑 王文倩]