

基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 结合分子网络技术的浙江红山茶花成分分析及其抗炎活性评价

孙嘉文¹, 李广涛², 陈斌³, 张睿¹, 吕祁¹, 万静³, 孙永娣¹, 曹义苗², 胡立宏¹, 王吓长^{1*}, 高宏旗^{2*}

1. 南京中医药大学 江苏省中药功效物质重点实验室, 江苏 南京 210023

2. 上海林清轩生物科技有限公司, 上海 201612

3. 中华全国供销合作总社南京野生植物综合利用研究所, 江苏 南京 211111

摘要: **目的** 建立超高效液相色谱-四级杆-飞行质谱 (UPLC-Q-TOF-MS/MS) 方法, 结合 GNPS 分子网络技术, 对浙江红山茶花 *Camellia chekiangoleosa* 中化学成分进行快速解析, 并对其抗炎活性进行初步评价。**方法** 采用 ACQUITY UPLC®HSS T₃ 色谱柱 (150 mm×3 mm, 1.8 μm), 流动相为乙腈-0.1%甲酸水, 梯度洗脱, 电喷雾离子源 (ESI) 采用正离子模式扫描。通过对浙江红山茶花 70%乙醇提取物进行质谱数据采集, 依据分子裂解特征的相似性创建分子网络, 总结各类型化合物裂解规律; 并采用脂多糖 (lipopolysaccharide, LPS) 诱导的 RAW264.7 巨噬细胞炎症模型, 考察浙江红山茶花对一氧化氮 (nitric oxide, NO) 和白细胞介素-6 (interleukin-6, IL-6) 释放的抑制能力, 评价其抗炎效果。**结果** 从浙江红山茶花 70%乙醇提取物中快速表征化合物 166 个, 包括黄酮类、酚类、三萜类、有机酸及其他类型化合物等。抗炎活性结果表明, 浙江红山茶花具有较强的抑制 LPS 诱导的巨噬细胞 RAW264.7 细胞释放 NO 和 IL-6 的作用。**结论** UPLC-Q-TOF-MS/MS 联合分子网络技术可以系统、高效、全面的鉴定浙江红山茶中的化学成分, 包括黄酮、酚类和三萜等, 浙江红山茶具有明显抗炎活性, 值得进一步的开发利用。

关键词: 浙江红山茶; 液质联用; 化学成分; 分子网络; 抗炎活性; 黄酮类; 三萜类

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2025)12-4187-19

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.12.004

Rapid identification of chemical constituents in *Camellia chekiangoleosa* flower and its anti-inflammatory activity evaluation using UPLC-Q-TOF-MS/MS and molecular network technologies

SUN Jiawen¹, LI Guangtao², CHEN Bin³, ZHANG Rui¹, LV Qi¹, WAN Jing³, SUN Yongdi¹, CAO Yimiao², HU Lihong¹, WANG Xiachang¹, GAO Hongqi²

1. Jiangsu Key Laboratory for Functional Substances of Chinese Medicine, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

2. Shanghai Forest Cabin Bio-tech Co., Ltd., Shanghai 201612, China

3. Nanjing Institute of Comprehensive Utilization of Wild Plants, China CO-OP, Nanjing 211111, China

Abstract: Objective To establish an ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS/MS) method, combined with GNPS molecular network technology, for the rapid identification of chemical constituents in *Camellia chekiangoleosa* flower, and then evaluating its anti-inflammatory activity. **Methods** ACQUITY UPLC®HSS T₃ column (150 mm×3 mm, 1.8 μm) was used. The mobile phases were acetonitrile and 0.1% formic acid water with gradient elution.

收稿日期: 2025-01-08

基金项目: 山茶花抗老修护领域综合利用研究项目 (HX20241218)

作者简介: 孙嘉文, 男, 硕士研究生, 主要从事中药化学与分析研究。E-mail: 20230867@njucm.edu.cn

*通信作者: 王吓长, 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药化学与质量标准研究。E-mail: xiachangwang@njucm.edu.cn

高宏旗, 男, 高级工程师, 研究方向为山茶花在化妆品领域的综合利用及原料和产品的开发。E-mail: gaohongqi@lqxgroup.com

Electrospray ion source (ESI) scanning in positive ion mode was used. The mass spectrum data of 70% ethanol extract of *C. chekiangoleosa* flower was collected. The molecular network was established according to the similarity of molecular cracking characteristics, and their cracking laws of various compounds were summarized. Using lipopolysaccharide (LPS) induced inflammation model of RAW264.7 macrophages, the inhibitory ability of *C. chekiangoleosa* flower on nitric oxide (NO) and interleukin-6 (IL-6) release were investigated to evaluate its anti-inflammatory effect. **Results** A total of 166 compounds, including flavonoids, phenols, triterpenes, organic acids and other compounds, were rapidly characterized from 70% ethanol extract of *C. chekiangoleosa* flower. The results of anti-inflammatory activity showed that *C. chekiangoleosa* flower had a strong effect on inhibiting the release of NO and IL-6 from RAW264.7 macrophages induced by LPS. **Conclusion** UPLC-Q-TOF-MS/MS combined with molecular network technology can systematically, efficiently and comprehensively identify the chemical constituents of *C. chekiangoleosa* flower, including flavonoids, phenols and triterpenes, *C. chekiangoleosa* flower has obvious anti-inflammatory activities and is worth further development and utilization.

Key words: *Camellia chekiangoleosa* Hu; liquid chromatography-mass spectrometry; chemical constituents; molecular network; anti-inflammatory activity; flavonoids; triterpenes

山茶属 *Camellia* Linn. 植物属于山茶科 (Theaceae), 是山茶科中最大的 1 个属, 主要分布于热带和亚热带; 我国有 238 种, 主要分布于西南至东南部^[1]。山茶属植物中的化学成分主要为黄酮类、皂苷类、多酚类、植物甾醇类、脂肪酸类和生物碱类等, 以黄酮类及皂苷类成分研究较多^[2-3]。现代药理学研究表明, 山茶属植物具有抗氧化、抗炎、抗肿瘤、抗衰老、抗菌以及调血脂等作用^[4-7]。茶油被誉为“东方橄榄油”, 同时其药用价值也不可小觑, 具有调节血脂、调节血糖、抗衰老、抗氧化等功能, 还能护肤、润肤和护发, 可用来精炼制作天然护肤化妆品^[8-9]。

浙江红山茶 *Camellia chekiangoleosa* Hu 为山茶科山茶属植物, 是中国山茶属中的特有种^[10], 具有很高的经济价值, 其出籽率、含油率及油质都比普通油茶要高^[11]。目前对于浙江红山茶花化学成分的研究较少, 曹义苗等^[4]通过测定浙江红山茶不同组织 (花朵、叶片、籽壳、籽仁) 的活性成分含量, 发现其花朵和叶片的总黄酮和总酚含量相对较高, 总三萜含量在花朵、叶片和籽仁之间差异不大; 4 种不同组织均展现出一定的抗氧化性。药用植物化学成分的表征与鉴定对于进一步研究其药理作用与机理至关重要, 浙江红山茶作为一种具有高经济价值的植物, 目前未见系统的文献研究其主要成分, 需要建立一个全面、系统的化学成分表征方法, 进一步挖掘浙江红山茶花中的有效成分。

超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱联用仪 (UPLC-Q-TOF-MS), 具有较高分辨率与灵敏度, 已被广泛用于复杂天然产物成分的鉴别与归属^[12-13], 但其庞大且复杂的数据往往需要耗费大量时间处理, 且容易出错。全球天然产物分子网络集群数据

库 (global natural products social molecular networking, GNPS) 是基于化合物二级质谱数据, 将已知化合物结构与所提交质谱数据进行比对, 计算其相似度, 结构相似的化合物凝集成簇, 进而形成分子网络, 并可以推测未知化合物结构的公共数据库^[14]。高分辨质谱与 GNPS 分子网络的联合使用已经广泛应用于植物化学成分的快速系统表征, 如大花红景天^[15]、远志^[16]、黑果腺肋花楸^[17]等植物。本研究拟采用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 结合分子网络技术, 对浙江红山茶花的化学成分进行快速分析, 并采用脂多糖诱导的巨噬细胞炎症模型, 考察浙江红山茶花提取物对一氧化氮 (nitric oxide, NO) 和白细胞介素-6 (interleukin-6, IL-6) 释放的抑制能力, 评价其抗炎效果; 为后期活性成分分离纯化与药理活性的研究奠定基础。

1 仪器与材料

1.1 仪器与设备

SCIEX Zeno TOF 7600 型液相色谱质谱联用仪 (美国爱博才思公司), 万分之一天平 (常州万泰天平仪器有限公司)、MSA225P-0CE-DU 型离心机 (德国艾本德公司)、TECAN Infinite M Nano 酶标仪 (瑞士帝肯公司)、Thermo 型恒温培养箱 (美国赛默飞公司)、METTLER TOLEDO MS150 型十万分之一电子天平 (美国梅特勒-赛多利斯公司)。

1.2 材料与试剂

浙江红山茶花产自浙江省青田县大垟山, 由上海林清轩生物科技有限公司提供, 经南京中医药大学胡杨副教授鉴定为山茶科山茶属植物浙江红山茶 *C. chekiangoleosa* Hu 的干燥花, 样品标本 (FSCM-20231003) 储存于江苏省中药功效物质重

点实验室。

色谱级乙腈购自 Honeywell 公司, 甲醇、无水乙醇(分析纯)购自南京巨优公司, Milli-Q 纯净水。RAW264.7 巨噬细胞购自中国科学院典型培养物保藏委员会细胞库, Thermo 96 孔板, YOBIBIO 胎牛血清, KeyGEN KGB5001 PBS, KeyGEN DMSO, Gibco 6123064 RPMI Medium 1640 培养基, Beyotime S0021S NO 检测试剂盒, Sigma L2880 LPS, NCM Biotech 青霉素-链霉素溶液(100×)。

2 方法

2.1 UPLC-Q-TOF-MS/MS 分析

2.1.1 供试品溶液的制备 将浙江红山茶花干燥花 20 g 粉碎, 加入 20 倍 70%乙醇(400 mL), 回流提取 3 次, 合并提取液, 回收溶剂后得到浙江红山茶花提取物 1.2 g。称取提取物约 10 mg, 加 50 mL 甲醇溶解, 滤过, 得供试品溶液(0.2 mg/mL)。

2.1.2 液相色谱条件 ACQUITY UPLC®HSS T3 色谱柱(150 mm×3 mm, 1.8 μm); 以水(A)-乙腈(B)为流动相, 柱温为 30 °C; 体积流量为 0.3 mL/min; 检测波长为 210 nm; 进样量 2 μL。梯度洗脱: 0~25 min, 5%~100% B; 25~30 min, 100% B; 30~31 min, 100%~5% B; 31~35 min, 5% B。

2.1.3 质谱条件 采用 TOF MS-IDA-MS/MS 模式, 电喷雾离子源(ESI), 正离子模式下扫描, 质量扫描范围 m/z 100~1 500。正离子检测: 气帘气(CUR) 241.3 kPa(35 psi), 雾化气(GS1) 379.2 kPa(55 psi), 辅助气(GS2) 379.2 kPa(55 psi), 电喷雾电压(ISVF) 5 500 V, 离子源温度(TEM) 550 °C, 去簇电压(DP) 80 V; TOF-MS 模式下设置碰撞电压 10 V, IDA-MS/MS 条件下设置碰撞电压 35 V, 碰撞电压差 15 V。

2.2 GNPS 分子网络解析

浙江红山茶花样品溶液经正离子模式采集质谱信号, 生成后缀为 wiff2 的质谱数据文件, 使用 MS Convert 软件将文件格式转换为 mzML 质谱文件格式, 采用 WinSCP 软件将 mzML 质谱文件上传至 GNPS (<https://gnps.ucsd.edu/>) 网站中的 Data Analysis 项下的 Create Molecular Network, 设置 Precursor Ion Mass Tolerance 以及 Fragment Ion Mass Tolerance 的误差值为 0.02, 同时设置余弦分数阈值为 0.7, 最小匹配碎片离子为 6, 其余参数为默认值。构建分子网络系统(任务 ID: <https://gnps.ucsd.edu/ProteoSAFe/status.jsp?task=6ecd63466a05414b8c>

98f4f59ab9d2db), 后缀为 graphml 的结果导出后使用 Cytoscape 软件进行可视化分析鉴定。

2.3 浙江红山茶花提取物体外抗炎活性评价

2.3.1 样品溶液的制备 浙江红山茶花提取物用 DMSO 溶解, 配制成 50 mg/mL 储备液, 4 °C 保存, 使用时用 DMEM 细胞培养液稀释成工作质量浓度(依次为 50、25、10、5、2.5 μg/mL)。

2.3.2 细胞培养与处理 RAW264.7 细胞用含有 10%胎牛血清的 DMEM 培养基在 37 °C、5%CO₂ 培养箱中培养。待细胞密度超过 90%时, 用 DMEM 培养基清洗细胞 1 次, 然后加入无血清培养基, 缓慢吹打细胞, 使细胞脱落成单个细胞。使用细胞计数器计数, 最后稀释至细胞浓度为 2×10^5 个/mL。

2.3.3 CCK-8 法测定细胞毒性 RAW264.7 细胞培养和处理方法同“2.3.2”项, 接种于 96 孔板($n=6$)。设置空白组、对照组(0.1% DMSO)和样品组(浙江红山茶花提取物 10、50 μg/mL)。除空白组不加细胞外, 其他组待细胞培养贴壁后, 以换液的方式进行给药。24 h 后, 吸弃培养基, 加入 100 μL DMEM 单培(含 10% CCK-8)继续培养 0.5 h 后, 立即在 450 nm 下检测各孔吸光度(A)值, 按公式计算细胞存活率。

$$\text{细胞存活率} = (A_{\text{样品}} - A_{\text{空白}}) / (A_{\text{对照}} - A_{\text{空白}})$$

2.3.4 Griess 法检测 NO 释放抑制率 RAW264.7 细胞培养和处理方法同“2.3.2”项, 每孔 600 μL 接种于 24 孔板。设置对照组、模型组和样品组($n=3$)。置 37 °C、5% CO₂ 细胞培养箱中培育 24 h, 待细胞贴壁后弃去上清, 对照组和模型组加入 600 μL 含 0.1% DMSO 的培养基, 样品组加入 600 μL 工作浓度的药物。在 37 °C、5% CO₂ 条件下培养 1 h 后, 模型组和样品组分别加入 0.6 μL 1 mg/mL 的 LPS。在 37 °C、5% CO₂ 条件下培养 24 h 后, 吸取细胞培养液于离心管中, 5 000 r/min 10 min 离心取上清。按照一氧化氮试剂盒说明书检测 NO 含量。于 540 nm 处测定各孔 A 值, 按公式计算 NO 释放抑制率。

$$\text{NO 释放抑制率} = (A_{\text{模型}} - A_{\text{样品}}) / (A_{\text{模型}} - A_{\text{对照}})$$

2.3.5 ELISA 法检测 IL-6 释放抑制率 RAW264.7 细胞培养和处理方法同“2.3.2”和“2.3.4”项, 按照 IL-6 检测试剂盒说明书检测 IL-6 含量。于 450 nm 处(参比波长 570 nm)测定各孔 A 值, 计算 IL-6 释放抑制率。

$$\text{IL-6 释放抑制率} = (A_{\text{模型}} - A_{\text{样品}}) / (A_{\text{模型}} - A_{\text{空白}})$$

2.3.6 统计方法 使用 GraphPad Prism 8 处理数

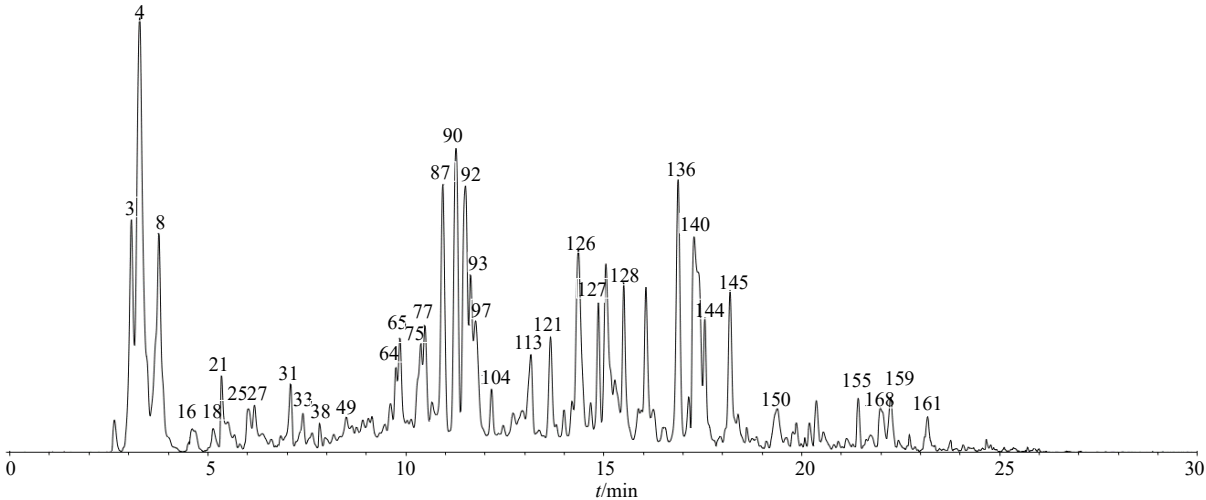
据，应用 One-way ANOVA 方法进行单因素方差分析组间差异，统计数据用 $\bar{x} \pm s$ 表示， $P < 0.05$ 表示有统计学意义。

3 结果

3.1 质谱表征与成分鉴定

UPLC-Q-TOF-MS/MS 得到的浙江红山茶花正离子质谱总离子流图见图 1。得到的 MS/MS 数据上

传至 GNPS 分子网络平台，结合 GNPS 自建库，初步鉴定出浙江红山茶花中 176 个成分（表 1），包括酚类 34 个、黄酮类 31 个、氨基酸类 31 个、糖类 15 个、脂肪酸类 15 个、有机酸类 14 个、萜类 12 个、生物碱类 11 个、核苷类 7 个、香豆素类 3 个、醌类 3 个和甾体类 1 个；其中氨基酸类、酚类和黄酮类为主要的化学成分，按种类计算占比为 55%，见图 2。



主要色谱峰编号对应表 1 中的化合物编号。

Main chromatographic peak numbers correspond to compound numbers in table 1.

图 1 浙江红山茶花正离子模式质谱总离子流图

Fig. 1 Total ion flow mass spectrometry of *C. chekiangoleosa* flower in positive ion mode

表 1 UPLC-Q-TOF-MS/MS 结合分子网络 GNPS 鉴定的浙江红山茶花成分

Table 1 Chemical constituents of *C. chekiangoleosa* flower identified by UPLC-Q-TOF-MS/MS combined with GNPS molecular network

峰号	t_R /min	加合方式	准分子离子 (m/z)	化合物名称	偏差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	特征碎片 (m/z)	分类
1	2.90	$[M+H]^+$	309.165 8	fructoselysine	-3.2	$C_{12}H_{24}N_2O_7$	291.153 8, 273.144 6, 225.133 2, 128.070 4	A
2	3.02	$[M+Na]^+$	380.118 0	2-(9-ethyl-6-oxohydropurin-8-ylthio)-N-(3-ethylphenyl)acetamide	6.0	$C_{17}H_{19}N_5O_2S$	253.916 4, 146.082 1	B
3	3.02	$[M+H]^+$	175.119 2	L-(+)-精氨酸	-0.8	$C_6H_{14}N_4O_2$	158.091 0, 130.097 3, 116.070 4	C
4	3.36	$[M+H-H_2O]^+$	325.113 4	D-(+)-纤维二糖	-0.3	$C_{12}H_{22}O_{11}$	145.049 4, 127.039 2, 85.030 4	A
5	3.40	$[M+H]^+$	266.123 4	D-1-[(3-carboxypropyl)amino]-1-deoxyfructose	-2.2	$C_{10}H_{19}NO_7$	248.122 2, 212.092 3, 164.071 2	A
6	3.44	$[M+NH_4]^+$	360.150 0	D-(+)-海藻糖	-2.7	$C_{12}H_{22}O_{11}$	163.060 5, 127.039 0, 85.028 7	A
7	3.62	$[M+H]^+$	343.123 5	4-O- β -galactopyranosyl-D-mannopyranose	-2.9	$C_{12}H_{22}O_{11}$	307.121 4, 163.059 9, 127.038 8	A
8	3.69	$[M+H]^+$	193.070 7	奎宁酸	-1.0	$C_7H_{12}O_6$	175.060 9, 111.044 9	D
9	3.87	$[M+H-H_2O]^+$	259.128 4	L-酵母氨酸	-3.8	$C_{11}H_{20}N_2O_6$	213.122 8, 195.113 2, 84.080 8	C
10	3.91	$[M+H]^+$	130.086 0	L-哌啶-2-甲酸	-6.1	$C_6H_{11}NO_2$	112.075 9, 84.080 7	D
11	3.93	$[M+Na]^+$	605.179 4	桑黄酮 Y	0.9	$C_{34}H_{30}O_9$	314.084 3, 296.072 8	E

表 1 (续)

编号	tr/min	加合方式	准分子离子 (<i>m/z</i>)	化合物名称	偏差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	特征碎片 <i>m/z</i>	分类
12	4.14	$[M+H]^+$	335.095 1	methoxyhaemoventosine	5.6	C ₁₆ H ₁₄ O ₈	317.082 6, 269.113 3, 207.067 9, 189.018 3	F
13	4.27	$[M+Na]^+$	527.158 3	1-蔗果三糖	-0.9	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	437.126 3, 347.095 0, 185.041 9	A
14	4.31	$[M+H]^+$	229.154 5	<i>N,N,N</i> -trimethyl- <i>L</i> -alanine- <i>L</i> -proline-betaine	-3.0	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₃	211.068 5, 183.075 4, 142.085 9	C
15	4.55	$[M+H]^+$	305.133 9	脱氧果糖嗉	-3.2	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₇	287.123 9, 227.102 5, 191.081 2, 149.070 7	A
16	4.71	$[M+H]^+$	245.084 2	三唑核苷	-1.9	C ₈ H ₁₂ N ₄ O ₅	180.960 1, 113.032 5, 96.012 2	B
17	4.81	$[M+NH_4]^+$	522.203 1	松三糖	-0.5	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	418.031 5, 325.113 4, 145.048 0, 127.038 9	A
18	5.18	$[M+H]^+$	305.084 2	3,4-dihydroxy- α -naphthoflavone	8.5	C ₁₉ H ₁₂ O ₄	231.081 2, 171.023 6, 115.036 3	E
19	5.24	$[M+H]^+$	136.061 9	腺嘌呤	-2.9	C ₅ H ₅ N ₅	119.037 0, 92.024 6	B
20	5.32	$[M+H]^+$	146.091 8	4-guanidinobutanoate	-8.2	C ₅ H ₁₁ N ₃ O ₂	128.082 0, 104.070 5, 86.059 9	C
21	5.33	$[M+H]^+$	268.104 0	腺苷酸	-2.2	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄	204.090 1, 162.095 0, 136.071 3	B
22	5.47	$[M+H]^+$	182.081 0	酪氨酸	-5.5	C ₉ H ₁₁ NO ₃	136.077 6, 119.049 2, 91.057 4	C
23	5.50	$[M+H]^+$	124.039 1	烟酸	-7.2	C ₆ H ₅ NO ₂	106.029 6, 96.043 3, 80.050 1	D
24	5.51	$[M+H]^+$	233.149 0	Ile-Thr	-4.7	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₄	187.143 5, 169.132 2, 115.959 7, 86.102 3	C
25	6.05	$[M+H]^+$	132.102 3	亮氨酸	-1.5	C ₆ H ₁₃ NO ₂	86.096 6	C
26	6.10	$[M+H]^+$	284.098 8	鸟苷	-2.4	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₅	152.056 3, 135.030 0, 110.034 7	B
27	6.21	$[M+Na]^+$	365.105 5	蜜二糖	-1.3	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	347.094 3, 305.063 9, 203.052 8	A
28	6.38	$[M+H-H_2O]^+$	204.071 0	<i>N</i> -乙酰基- <i>D</i> -葡萄糖胺	-7.4	C ₈ H ₁₅ NO ₆	186.071 2, 146.059 8, 138.054 7, 96.063 1	A
29	6.40	$[M+H]^+$	261.144 0	Ile-Glu	-3.8	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₅	197.127 8, 148.936 9, 86.095 5	C
30	6.87	$[M+H]^+$	143.033 8	曲酸	-4.1	C ₆ H ₆ O ₄	125.023 0, 113.028 3, 97.028 4	D
31	7.03	$[M+H]^+$	179.069 9	4-羟基-3-甲氧基肉桂醛	-5.0	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	151.075 4, 125.060 5	E
32	7.24	$[M+H]^+$	384.114 7	丁二腈腺苷酸	-2.0	C ₁₄ H ₁₇ N ₅ O ₈	252.073 1, 188.057 0, 162.077 1	B
33	7.40	$[M+H]^+$	189.124 0	Gly-Leu	0.5	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₃	143.117 6, 132.102 4, 86.096 0	C
34	7.48	$[M+H]^+$	220.118 0	泛酸	-2.2	C ₉ H ₁₇ NO ₅	202.107 5, 184.095 8, 142.085 8, 124.075 4	D
35	7.60	$[M+H]^+$	110.059 9	2-氨基苯酚	-6.3	C ₆ H ₇ NO	92.048 4, 81.937 2	E
36	7.61	$[M+H]^+$	156.077 1	<i>L</i> -组氨酸	-1.2	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	110.071 2, 93.044 5	C
37	7.69	$[M+H]^+$	180.101 8	去甲猪毛菜碱	-3.8	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	145.067 3, 117.055 8, 91.055 5	E

表 1 (续)

编号	tr/min	加合方式	准分子离子 (m/z)	化合物名称	偏差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	特征碎片 m/z	分类
38	7.77	$[M+H]^+$	303.059 5	鞣花酸	-2.6	C ₁₄ H ₆ O ₈	257.044 0, 229.049 3	E
39	7.90	$[M+H]^+$	199.061 2	丁香酸	-2.0	C ₉ H ₁₀ O ₅	155.069 7, 140.046 7, 125.022 8	E
40	8.13	$[M+H]^+$	474.173 3	亚叶酸	-0.8	C ₂₀ H ₂₃ N ₇ O ₇	327.120 0, 284.113 8, 259.116 8	D
41	8.24	$[M+H]^+$	171.148 6	没食子酸	-3.5	C ₇ H ₆ O ₅	153.017 7, 125.024 8	E
42	8.26	$[M+H]^+$	237.123 2	Ala-Phe	-2.9	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₃	166.049 8, 120.080 7, 109.101 0	C
43	8.28	$[M+H]^+$	367.150 2	1-β-D-glucopyranosyl-L-tryptophan	-0.8	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₇	332.112 4, 229.096 8, 188.070 3, 146.059 9	A
44	8.32	$[M+H]^+$	247.129 2	Asp-Leu	-0.8	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₅	229.190 3, 201.074 7, 166.090 2, 132.042 8	C
45	8.34	$[M+H]^+$	345.143 8	Tyr-Tyr	-3.4	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₅	309.113 5, 222.082 2, 136.075 3	C
46	8.40	$[M+H]^+$	413.141 4	N ⁶ -threonylcarbamoyladenine	-1.6	C ₁₅ H ₂₀ N ₆ O ₈	281.098 8, 162.041 0, 136.061 5	B
47	8.44	$[M+H]^+$	139.039 0	尿刊酸	-6.2	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	121.038 2, 111.044 3, 95.050 2	D
48	8.46	$[M+H]^+$	485.093 1	[3,4,5-trihydroxy-6-(3,4,5-trihydroxy-benzoyl)oxyoxan-2-yl]methyl 3,4,5-trihydroxybenzoate	-0.2	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	467.082 5, 297.061 4, 171.028 1	E
49	8.52	$[M+H]^+$	166.086 8	L-(-)-phenylalanine	-1.3	C ₉ H ₁₁ NO ₂	148.076 4, 120.080 4, 103.054 8	C
50	8.86	$[M+H]^+$	213.074 5	C-veratroylglycol	-8.4	C ₁₀ H ₁₂ O ₅	125.060 5, 110.035 5	E
51	8.87	$[M+H-CH_3NH_2]^+$	188.070 5	红豆碱	-3.7	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂	146.973 6, 118.063 0, 91.052 5	C
52	8.88	$[M+NH_4]^+$	502.118 2	1,6-di-O-galloyl-β-D-glucose	-1.9	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	316.103 6, 154.024 1	E
53	8.93	$[M+H]^+$	205.096 4	L-色氨酸	-4.9	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	188.070 3, 146.060 9, 118.065 3	C
54	8.93	$[M+Na]^+$	395.131 0	刺五加苷 B	-2.0	C ₁₇ H ₂₄ O ₉	364.121 7, 232.069 8, 185.041 2	E
55	8.98	$[M+H]^+$	295.165 3	Ile-Tyr	-1.6	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₄	182.081 1, 136.075 4, 85.096 5	C
56	9.03	$[M+H]^+$	281.112 6	Asp-Phe	-2.4	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₅	200.070 2, 175.086 3, 120.080 6	C
57	9.08	$[M+H]^+$	231.170 3	Leu-Val	-2.5	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O ₃	185.131 6, 153.014 9, 118.086 2, 86.096 2	C
58	9.15	$[M+H]^+$	265.154 1	Phe-Val	-4.1	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₃	219.097 5, 120.080 9	C
59	9.18	$[M+H]^+$	190.049 5	犬尿酸	-4.7	C ₁₀ H ₇ NO ₃	144.037 4, 116.042 0	D
60	9.30	$[M+H]^+$	465.102 7	螺旋藻苷	1.5	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	303.049 8, 277.032 1	H
61	9.34	$[M+H]^+$	263.138 7	Phe-Pro	-2.2	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₃	217.056 0, 120.080 1, 103.054 1	C
62	9.47	$[M+H]^+$	579.150 4	原花青素 B ₂	0.1	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	427.1095 4, 287.048 2	E
63	9.68	$[M+H]^+$	245.186 2	Ile-Leu	-1.2	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	217.048 9, 199.060 2, 167.106 9, 86.096 1	C
64	9.80	$[M+H]^+$	177.055 0	7-羟基-4-甲基香豆素	-1.1	C ₁₀ H ₈ O ₃	131.001 1, 121.029 1, 107.043 9	I

表 1 (续)

编号	tr/min	加合方式	准分子离子(m/z)	化合物名称	偏差($\times 10^{-6}$)	分子式	特征碎片 m/z	分类
65	9.85	$[M+H]^+$	127.039 0	邻苯三酚	-3.9	$C_6H_6O_3$	109.029 1, 81.034 2	E
66	9.99	$[M+H]^+$	302.207 3	Leu-Gly-Leu	-5.9	$C_{14}H_{27}N_3O_4$	189.121 6, 171.112 5, 143.117 0	C
67	10.06	$[M+NH_4]^+$	540.246 4	β -D-glucopyranoside, [1,2,3,4-tetrahydro-7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-3-(hydroxymethyl)-6-methoxy-2-naphthalenyl]methyl	3.5	$C_{26}H_{34}O_{11}$	381.141 3, 219.102 3, 201.090 2	E
68	10.07	$[M+Na]^+$	469.169 0	2-phenylethyl 2-O- β -D-glucopyranosyl- β -D-glucopyranoside	0.8	$C_{20}H_{30}O_{11}$	307.109 4, 153.017 1	A
69	10.12	$[M+H]^+$	501.160 1	6-methoxy-7-[3,4,5-trihydroxy-6-[(3,4,5-trihydroxy-6-methyloxan-2-yl)oxymethyl]oxan-2-yl]oxychromen-2-one	-1.4	$C_{22}H_{28}O_{13}$	415.030 4, 249.036 2, 193.050 3	I
70	10.15	$[M+Na]^+$	351.104 8	4-acetyl-3-hydroxy-5-methylphenyl- β -D-glucopyranoside	-2.2	$C_{15}H_{20}O_8$	189.016 9, 101.001 2	E
71	10.23	$[M+H]^+$	741.223 7	山柰酚-3-O- β -L-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 3)- β -L-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-半乳糖苷	-0.6	$C_{33}H_{40}O_{19}$	595.163 4, 449.107 7, 287.055 5	H
72	10.29	$[M+H]^+$	773.211 4	槲皮素-3-O- β -半乳糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- α -鼠李糖基-7-O- β -半乳糖苷	-0.6	$C_{33}H_{40}O_{21}$	611.157 7, 465.101 8, 303.054 9	H
73	10.30	$[M+H]^+$	289.071 4	2,4,6-trihydroxy-2-[(4-hydroxyphenyl)methyl]-3(2H)-benzofuranone	0.6	$C_{15}H_{12}O_6$	243.065 5, 149.020 3	E
74	10.31	$[M+H]^+$	180.101 9	N-乙酰基酪胺	-3.3	$C_{10}H_{13}NO_2$	121.051 9, 103.054 2, 91.054 1	E
75	10.39	$[M+H]^+$	355.102 5	雪花苷 A	-1.1	$C_{16}H_{18}O_9$	193.013 5, 175.003 4	H
76	10.41	$[M+H]^+$	641.171 3	2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3-[(6-O- β -D-glucopyranosyl- β -D-glucopyranosyl)oxy]-5-hydroxy-7-methoxy-4H-1-benzopyran-4-one	-0.7	$C_{28}H_{32}O_{17}$	479.102 6, 317.071 1	H
77	10.44	$[M+H]^+$	449.108 2	木犀草素-4'-O-葡萄糖苷	-0.4	$C_{21}H_{20}O_{11}$	287.055 5, 179.022 9	H
78	10.53	$[M+H]^+$	611.160 5	芦丁	-1.1	$C_{27}H_{30}O_{16}$	465.102 4, 303.050 1	H
79	10.63	$[M+H]^+$	289.070 5	圣草酚	-2.4	$C_{15}H_{12}O_6$	179.033 2, 151.040 1	H
80	10.64	$[M+H]^+$	479.118 8	异鼠李素-3-O-半乳糖苷	-2.1	$C_{22}H_{22}O_{12}$	317.070 1, 302.044 3	H
81	10.70	$[M+H]^+$	194.117 3	苯基丙氨酸乙酯	-4.1	$C_{10}H_{13}NO_2$	166.088 2, 120.080 4, 103.054 6	C
82	10.73	$[M+Na]^+$	779.200 1	山柰酚-3-O- α -D-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 3)- α -L-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖苷	-1.4	$C_{33}H_{40}O_{20}$	617.111 4, 471.053 4	H
83	10.74	$[M+Na]^+$	647.158 6	水仙苷	-1.2	$C_{28}H_{32}O_{16}$	501.100 6, 339.011 2	H
84	10.76	$[M+H]^+$	625.176 5	桉柳黄素-3-芸香糖苷	-1.8	$C_{28}H_{32}O_{16}$	479.118 0, 317.065 4, 302.046 3	H
85	10.84	$[M+H]^+$	305.065 7	花旗松素	-1.3	$C_{15}H_{12}O_7$	259.059 8, 231.065 5, 151.036 9	H
86	10.85	$[M+H]^+$	130.049 8	5-oxo-proline	-4.6	$C_5H_7NO_3$	103.053 6, 84.080 6	C
87	10.95	$[M+H]^+$	305.065 7	花旗松素	-1.3	$C_{15}H_{12}O_7$	151.041 2	H
88	10.99	$[M+H]^+$	479.081 8	异鼠李素-3-O-葡萄糖苷	-1.2	$C_{22}H_{22}O_{12}$	317.063 9, 302.041 3	H
89	11.16	$[M+H]^+$	495.115 1	万寿菊苷	-0.8	$C_{22}H_{22}O_{13}$	333.060 8, 318.001 5	H
90	11.25	$[M+H]^+$	465.102 9	异槲皮素	-1.7	$C_{21}H_{20}O_{12}$	303.015 6, 149.020 5	H
91	11.47	$[M+H]^+$	449.072 5	紫云英苷	-2.1	$C_{28}H_{24}O_{15}$	287.020 3	E
92	11.50	$[M+H]^+$	295.128 2	Phe-Glu	-4.0	$C_{14}H_{18}N_2O_5$	267.033 8, 149.021 3, 120.081 2	C

表 1 (续)

编号	t _R /min	加合方式	准分子离子 (m/z)	化合物名称	偏差 (×10 ⁻⁶)	分子式	特征碎片 m/z	分类
93	11.61	[M+H] ⁺	451.123 7	芒花苷	-0.6	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₁	289.072 1, 163.039 2, 153.018 6	H
94	11.69	[M+H] ⁺	543.183 0	(2,4-dimethoxyphenyl)(2-{4-[4-(4-fluoro-phenyl)(1,3-thiazol-2-yl)]piperazinyl}quinazolin-4-yl)amine	-5.8	C ₂₉ H ₂₇ FN ₆ O ₂ S	343.151 8, 325.076 4, 309.095 1	G
95	11.71	[M+Na] ⁺	355.172 6	(3R,4S,5S,6R)-2-(6-hydroxy-2,6-dimethyl-octa-2,7-dienoxy)-6-(hydroxymethyl)oxane-3,4,5-triol	-1.9	C ₁₆ H ₂₈ O ₇	355.172 7, 266.996 4, 193.049 7, 175.114 3	A
96	11.72	[M+H] ⁺	443.096 5	表儿茶素没食子酸酯	-2.9	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₀	291.086 1, 139.039 1	E
97	11.84	[M+H-2H ₂ O] ⁺	327.158 6	2,3-bis[(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)methyl]butane-1,4-diol	-3.0	C ₂₀ H ₂₆ O ₆	295.130 1, 263.105 6, 163.075 5, 137.059 1	E
98	11.85	[M+H] ⁺	435.092 4	扁蓄苷	-0.6	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	303.049 8, 153.018 6	H
99	11.93	[M+H] ⁺	209.044 2	白蜡树内酯	-3.8	C ₁₀ H ₈ O ₅	191.034 5, 163.039 1	I
100	12.03	[M+H] ⁺	595.162 5	[6-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)-8-hydroxy-4-oxochromen-7-yl]oxy-3,4,5-trihydroxy-oxan-2-yl]methyl(E)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-enoate	-6.8	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₃	449.071 8, 287.015 2	H
101	12.08	[M+H] ⁺	433.113 0	芹苷元-7-葡萄糖苷	-1.1	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	271.024 6	H
102	12.11	[M+H] ⁺	199.090 6	没食子酸乙酯	-3.0	C ₉ H ₁₀ O ₅	127.039 9, 91.040 2	E
103	12.12	[M+H] ⁺	435.128 6	柚皮素-7-O-葡萄糖苷	-1.1	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀	273.038 7, 153.974 2	H
104	12.20	[M+H] ⁺	498.101 9	芍药素 3-O-葡萄糖苷	8.0	C ₂₂ H ₂₃ ClO ₁₁	301.041 2	H
105	12.29	[M+H-H ₂ O] ⁺	165.078 3	L-酪氨酸	-4.2	C ₉ H ₁₁ NO ₃	147.065 5, 123.118 0, 95.010 5	C
106	12.30	[M+H] ⁺	208.096 6	N-乙酰基-L-苯基丙氨酸	-3.8	C ₁₁ H ₁₃ NO ₃	166.049 8, 120.043 7, 103.050 5	G
107	12.30	[M+H-H ₂ O] ⁺	245.128 2	L-苯丙氨酸	-1.2	C ₉ H ₁₁ NO ₂	217.136 5, 172.112 3, 154.071 2	C
108	12.35	[M+H] ⁺	419.097 0	山柰酚-3-O-α-L-阿拉伯糖苷	-1.9	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₀	383.069 6, 287.055 3	H
109	12.48	[M+H] ⁺	287.055 4	山柰酚	-2.4	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	213.054 5, 153.017 6	H
110	12.55	[M+H] ⁺	359.149 2	罗汉松树脂酚	-0.8	C ₂₀ H ₂₂ O ₆	323.127 3, 263.106 1, 137.059 4	E
111	12.59	[M+H] ⁺	291.086 4	(2R,3R)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2H-chromene-3,5,7-triol	-1.7	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	147.044 2	H
112	12.66	[M+H] ⁺	275.091 2	根皮素	-2.5	C ₁₅ H ₁₄ O ₅	169.050 1, 127.039 6	E
113	13.17	[M+H] ⁺	317.065 4	3-甲基槲皮素	-2.2	C ₁₆ H ₁₂ O ₇	302.042 3, 228.041 6	H
114	13.19	[M+H] ⁺	243.087 1	光色素	-4.0	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂	216.074 5, 198.066 4, 172.086 4, 130.064 5	G
115	13.20	[M+H] ⁺	227.127 7	{(1R,2R)-2-[(2Z)-5-hydroxy-2-penten-1-yl]-3-oxocyclopentyl} acetic acid	-2.6	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	209.116 7, 181.122 8, 149.095 7	D
116	13.23	[M+H] ⁺	211.096 2	3-methyl-1-(2,4,6-trihydroxyphenyl) butan-1-one	-3.7	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	183.065 4, 155.033 9, 127.039 4	E
117	13.26	[M+H] ⁺	303.050 4	槲皮素	-2.3	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	195.028 2, 149.023 2	H
118	13.40	[M+H-H ₂ O] ⁺	309.096 9	β-D-glucopyranose,1-[(2E)-3-(2-hydroxyphenyl)-2-propenoate]	-1.6	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	147.048 2, 119.013 5	E

表 1 (续)

编号	t_R/min	加合方式	准分子离子 (m/z)	化合物名称	偏差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	特征碎片 m/z	分类
119	13.45	$[\text{M}+\text{H}]^+$	381.180 4	(Z)-3-(4-hydroxyphenyl)-N-[4-[[[(E)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-enoyl]amino]butyl]prop-2-enamide	-2.6	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$	235.143 9, 147.044 2	E
120	13.60	$[\text{M}+\text{H}]^+$	285.075 4	虎刺醇	-3.1	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$	267.193 2, 239.108 1, 133.099 8	F
121	13.64	$[\text{M}+\text{H}]^+$	273.075 4	柚皮素	-3.2	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$	153.055 2	H
124	14.18	$[\text{M}+\text{H}]^+$	261.160 5	Phe-Leu	0.7	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	188.142 6, 120.080 5, 86.096 5	C
125	14.26	$[\text{M}+\text{H}]^+$	198.127 6	二苄胺	-3.5	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$	181.100 7, 129.064 4, 91.054 4	G
126	14.37	$[\text{M}+\text{H}]^+$	191.069 9	7-hydroxy-3,5-dimethylisochromen-1-one	-4.7	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$	176.047 4, 107.084 6	E
127	14.39	$[\text{M}+\text{H}]^+$	211.132 3	茉莉酸	-4.6	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$	193.121 1, 147.116 2, 133.101 2, 105.069 7	D
128	15.51	$[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$	487.166 6	麦芽三糖	6.7	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$	341.247 0, 163.059 7, 127.038 5, 85.028 2	A
129	15.56	$[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$	247.132 6	脱落酸	-1.6	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$	229.122 5, 201.128 1, 187.113 5	D
130	15.97	$[\text{M}+\text{H}]^+$	471.347 2	异甘草次酸	-0.4	$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$	453.336 5, 425.345 6, 263.164 5	J
131	16.05	$[\text{M}+\text{H}]^+$	441.372 4	22-hydroxy-2-hopen-1-one	-2.0	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$	405.349 6, 235.179 3, 177.115 9	J
132	16.23	$[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$	421.346 4	白桦脂醛	-1.4	$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$	403.329 8, 189.164 6, 213.164 5	J
133	16.56	$[\text{M}+\text{H}]^+$	301.070 9	香叶木素	-3.3	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$	286.048 1, 258.053 1	H
134	16.69	$[\text{M}+\text{H}]^+$	333.263 3	3-花生四烯酸乙酯	-9.2	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2$	279.232 1, 149.132 0, 109.101 2	K
135	16.87	$[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$	439.346 7	熊果酸	-2.0	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$	249.190 2, 207.179 6	J
136	16.89	$[\text{M}+\text{H}]^+$	289.236 9	9,10-二羟基十六烷酸	-3.1	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4$	253.215 9, 161.131 9, 121.101 1, 95.085 3	K
137	16.97	$[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$	135.116 7	香芹醇	-5.1	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	107.084 8, 91.053 8	J
138	17.17	$[\text{M}+\text{H}]^+$	256.263 1	棕榈酰胺	-3.5	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NO}$	212.103 5, 167.074 7, 131.083 9	K
139	17.22	$[\text{M}+\text{H}]^+$	300.141 0	鞘氨醇	1.9	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NO}_2$	256.126 4, 212.124 9	K
140	17.30	$[\text{M}+\text{H}]^+$	216.101 2	3-phenyl-2-pyrrolylpropanoic acid	-4.1	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	170.091 2, 131.047 6, 107.048 9	D
141	17.38	$[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$	455.346 7	苏门树脂酸	1.9	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$	419.331 2, 249.150 302	J
142	17.42	$[\text{M}+\text{H}]^+$	279.157 0	邻苯二甲酸二丁酯	-9.3	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	149.061 1	E
143	17.45	$[\text{M}+\text{H}]^+$	277.127 2	柠檬酸三乙酯	-3.5	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7$	213.240 1, 157.049 9, 115.038 8	D
144	17.50	$[\text{M}+\text{H}]^+$	423.362 0	算盘子酮	-1.6	$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}$	405.352 3, 209.189 6, 177.164 2	J
145	17.96	$[\text{M}+\text{H}]^+$	271.060 5	三羟基异黄酮	-0.3	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$	243.083 2, 215.083 8, 169.065 2, 153.015 5	H
146	18.51	$[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$	231.138 7	6-hydroxy-5a-methyl-3,9-bis (methylene) decahydronaphtho[1,2- β]furan-2(3H)-one	0.8	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$	185.131 6, 157.099 6, 131.084 2, 105.068 0	J
147	18.65	$[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$	359.293 9	石胆酸	-3.0	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3$	277.219 5, 247.204 9, 199.150 2, 147.116 0	L

表 1 (续)

编号	tr/min	加合方式	准分子离子 (m/z)	化合物名称	偏差 (× 10 ⁻⁶)	分子式	特征碎片 m/z	分类
148	18.78	[M+H] ⁺	192.138 0	避蚊胺	-4.1	C ₁₂ H ₁₇ NO	119.049 5, 91.054 5	G
149	19.06	[M+H] ⁺	307.154 1	密花美登木素	-1.3	C ₁₇ H ₂₂ O ₅	247.132 5, 201.126 8, 159.115 8, 143.085 1	J
150	19.32	[M+H] ⁺	489.344 2	蔷薇酸	-6.1	C ₃₀ H ₄₈ O ₅	451.319 6, 217.196 3, 194.089 1	J
151	19.75	[M+H] ⁺	233.153 6	木香烃内酯	-2.5	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	187.146 1, 145.102 6, 105.069 4	J
152	19.82	[M+H-H ₂ O] ⁺	311.221 8	(10E,15E)-9,12,13-trihydroxy-octadeca-10,15-dienoic acid	-1.2	C ₁₈ H ₃₂ O ₅	293.208 7, 275.189 9, 247.163 2	K
153	20.93	[M+H] ⁺	295.226 4	9-oxo-10E,12Z-亚油酸	-3.0	C ₁₈ H ₃₀ O ₃	277.215 6, 179.144 6, 121.101 1, 135.117 0	K
154	21.15	[M+H] ⁺	445.212 1	金色酰胺醇酯	-1.3	C ₂₇ H ₂₈ N ₂ O ₄	341.017 5, 224.107 3, 194.117 4, 105.033 8	G
155	21.43	[M+H] ⁺	235.169 0	vachanic acid	-3.4	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	191.179 6, 151.148 8, 85.059 7	E
156	21.69	[M+H] ⁺	288.253 1	月桂基二乙醇酰胺	-2.7	C ₁₆ H ₃₃ NO ₃	227.199 6, 106.089 5	K
157	21.97	[M+H-H ₂ O] ⁺	277.216 2	13S-羟基-9Z,11E,15Z-十八碳三烯酸	-2.1	C ₁₈ H ₃₀ O ₃	121.101 0, 93.069 6	K
158	21.98	[M+H] ⁺	353.268 7	一亚麻酸甘油酯	-1.4	C ₂₁ H ₃₆ O ₄	335.256 0, 261.220 3, 149.132 1	K
159	22.63	[M+H-H ₂ O] ⁺	237.185 4	5-hydroxyculmorin	-0.4	C ₁₅ H ₂₆ O ₃	201.161 7, 159.118 6, 109.101 0	J
160	23.08	[M+H] ⁺	507.227 6	asperphenamate	-2.7	C ₃₂ H ₃₀ N ₂ O ₄	238.121 6, 224.105 3, 105.033 0	G
161	23.20	[M+H-H ₂ O] ⁺	145.064 3	对甲基肉桂酸	-6.8	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	115.053 8, 103.051 1, 91.054 0	D
162	23.68	[M+H-H ₂ O] ⁺	263.236 9	亚油酸	-1.8	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	245.223 4, 207.067 3, 109.100 6	K
163	23.94	[M+H] ⁺	305.247 5	硬脂四烯酸乙酯	-1.9	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	259.204 1, 199.144 3, 149.131 3, 121.100 9	K
164	24.15	[M+H] ⁺	331.284 0	1-十六酰基单甘油酯	-2.4	C ₁₉ H ₃₈ O ₄	257.243 2, 239.229 5, 123.115 0, 95.085 1	K
165	24.40	[M+H] ⁺	307.263 3	亚麻酸乙酯	-1.3	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	261.220 5, 173.133 2, 95.085 2	K
166	24.55	[M+H] ⁺	245.173 7	壬二酸二乙酯	-3.2	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	217.142 1, 153.091 0, 125.095 8	K

A-糖类; B-核苷类; C-氨基酸类; D-有机酸类; E-酚类; F-醌类; G-生物碱类; H-黄酮类; I-香豆素类; J-萜类; K-脂肪酸类; L-甾体类。
A-sugar; B-nucleoside; C-amino acid; D-organic acid; E-phenol; F-quinone; G-alkaloid; H-flavonoid; I-coumarin; J-terpene; K-fatty acid; L-steroid.

3.2 浙江红山茶花中代表性化合物的解析

3.2.1 黄酮类 黄酮类化合物是浙江山茶花中的主要活性成分, 将二级质谱数据与黄酮类化合物裂解规律进行比对, 形成黄酮类化合物分子网络簇(图 3), 并检测到 3 种不同黄酮苷元骨架, 分别为槲皮素(质谱特征碎片 m/z 303.050 1)、山柰酚(质谱特征碎片 m/z 287.055 5)和 B 环发生羟基甲基化

的槲皮素(质谱特征碎片 m/z 317.065 4)。黄酮类化合物在浙江山茶花中大多以黄酮苷形式存在, 其主要裂解规律为先脱去苷中糖的部分, 即常见的葡萄糖(Glc)、鼠李糖(Rha)、芹菜糖(Api)等, 即损失 162、146、132、308 (Glc+Rha)、294 (Glc+Api)等碎片离子, 生成黄酮苷元, 进而发生 RDA 裂解, 产生损失 m/z 153.018 0 和 m/z 150.063 1 等碎

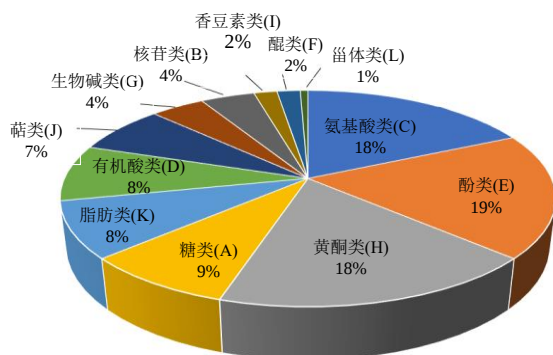
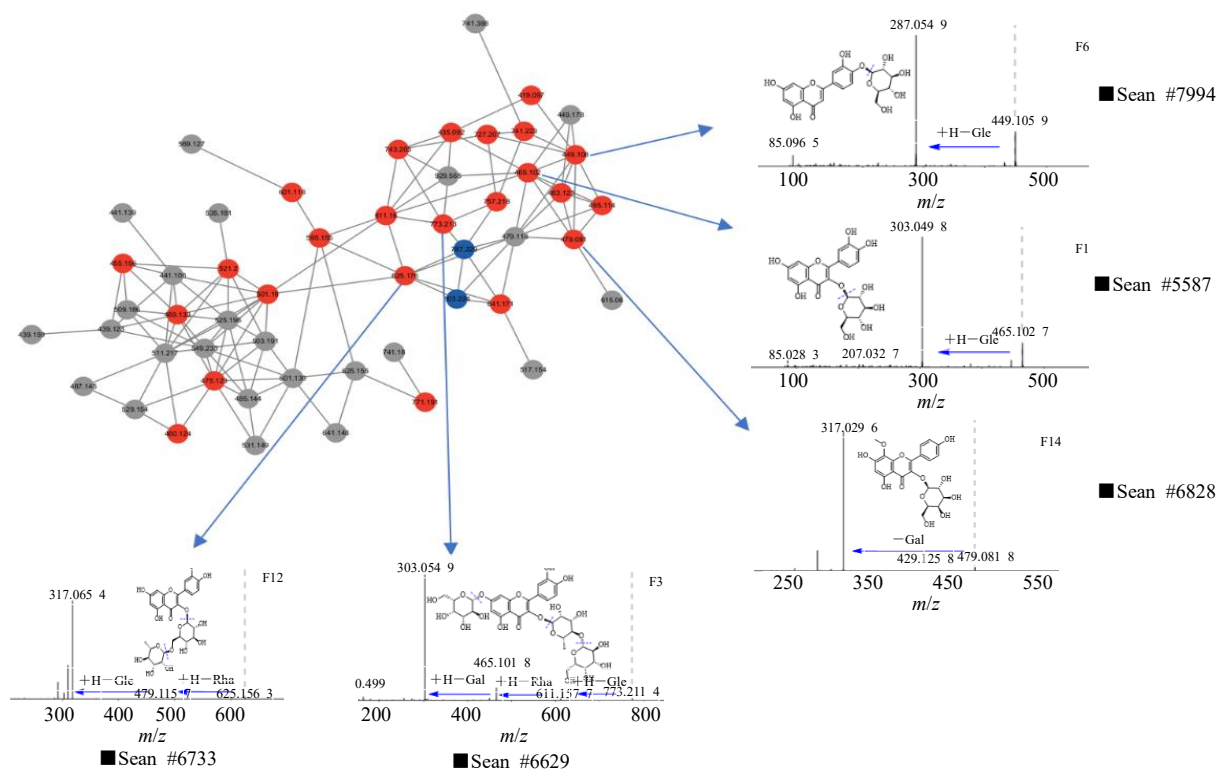


图 2 浙江红山茶花各类化学成分种类占比图

Fig. 2 Proportion of different chemical constituents of *C. chekiangoleosa* flower

片；山茶花的部分黄酮以黄酮醇或二氢黄酮苷的形式存在，黄酮醇类化合物在质谱的裂解行为与黄酮类化合物相同。二氢黄酮的裂解行为与黄酮苷类似，先脱去苷中糖部分，但由于 C 环中 C2-C3 结构被氢化还原，得到碎片为 m/z 289.072 1 与 m/z 273.038 7 等的苷元离子，后发生 RDA 裂解，产生损失 m/z 153.018 2 与 119.049 0 等碎片。

黄酮化合物簇中，化合物 F7 的准分子离子峰为 m/z 611.160 5 [$M+H$] $^{+}$ ，碎片离子 m/z 465.102 4 为其失去 1 分子鼠李糖产生， m/z 303.050 1 为其失去 1 分子鼠李糖和 1 分子葡萄糖产生，经对照品比对确认，可鉴定为芦丁（图 4）。F7 与附近准分子离子为 m/z 773.213 的化合物 F3，二者有相同碎片 303，



红色为已鉴定化合物，蓝色为预测化合物，灰色为未鉴别化合物。

red for identified compounds, blue for predicted compounds, gray for unknown compounds.

图 3 浙江红山茶中黄酮类化合物 GNPS 分子网络分析

Fig. 3 GNPS molecular network analysis of flavonoids in *C. chekiangoleosa* flower

提示为同槲皮素苷元，其相对分子质量相差 162，推测 F3 比芦丁多 1 个半乳糖，从质谱中提取该化合物的二级质谱信息，确定 F3 的裂解途径为 m/z 773.214 4 $\rightarrow$ m/z 611.157 7 $\rightarrow$ m/z 465.101 8 $\rightarrow$ m/z 303.054 9，质量数依次相差 162.056 7、146.055 9、162.050 9，结合文献分析^[18]，推断化合物 F3 为 quercetin 3-O- β -galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)- α -rhamnopyranoside-7-O-

β -galactopyranoside；为比芦丁多 1 个半乳糖的化合物。同样，该分子网络簇中找到准分子离子为 m/z 465.102 7 的化合物 F1，同样有碎片 303.051 5，分子质量与芦丁差 146，从质谱图中提取该化合物的二级质谱信息，正离子模式下，化合物 F1 的裂解途径为 m/z 465.102 7 $\rightarrow$ m/z 303.049 8，质量数相差 162.050 3，化合物 F1 为比芦丁少 1 个鼠李糖的化合

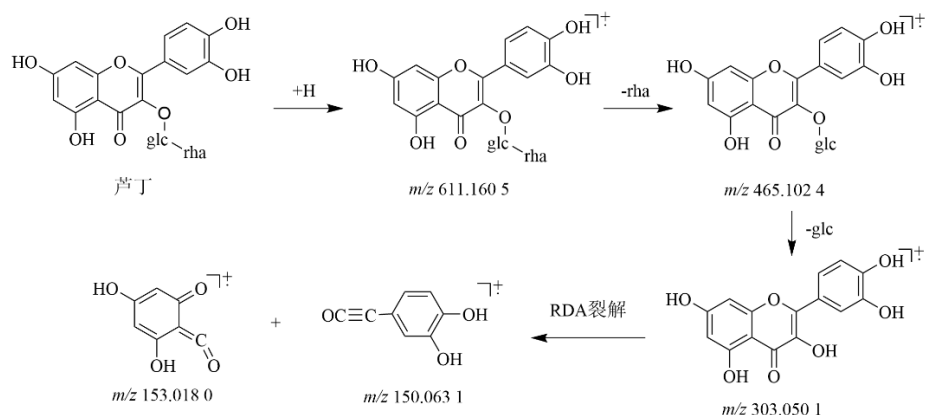


图 4 黄酮化合物芦丁 (F7) 的质谱裂解过程

Fig. 4 Mass spectroscopic cleavage process of flavonoid compound rutin (F7)

物, 结合文献进行数据分析^[19], 推断 F1 为螺旋藻苷。

分子簇中找到准分子离子峰为 m/z 625.1765 与 479.1188 的化合物 (F12 和 F9), 二者相对分子质量差 146, 具有相同碎片离子 317, 从质谱图中提取二级质谱信息, 正离子模式下, 化合物 F12 裂解途径为 m/z 625.1765 $\rightarrow$ m/z 479.1180 $\rightarrow$ m/z 317.0654 $\rightarrow$

m/z 302.0463、F9 裂解途径为 m/z 479.1188 $\rightarrow$ m/z 317.0701 $\rightarrow$ m/z 302.0443, 化合物 F9 是化合物 F12 脱落 1 个鼠李糖的产物, 结合文献进行数据分析, 推断化合物为 F12 和 F9 为 tamarixetin 3-rutinoside^[20] 和 isorhamnetin 3-galactoside^[21]。以此裂解规律鉴定山茶花中黄酮类化合物 28 个, 见表 2。

表 2 浙江红山茶花中黄酮类化合物及其二级质谱数据

Table 2 Flavonoids from *C. chekiangoleosa* flower and their MS/MS data

编号	鉴定结果	t_R/min	分子式	准分子离子 (m/z)	理论值	偏差 ($\times 10^{-6}$)	特征碎片 m/z	类型	参考文献
F1	螺旋藻苷	9.30	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$	465.1027	465.1033	-2.1	303.0498 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}]^+$	黄酮	19
F2	山柰酚-3-O- β -L-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 3)- β -L-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-半乳糖苷	10.23	$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_{19}$	741.2216	741.2242	-0.6	595.1634 $[\text{M}+\text{H}-\text{Rha}]^+$, 449.107 $[\text{M}+\text{H}-2\text{Rha}]^+$, 287.0555 $[\text{M}+\text{H}-2\text{Rha}-\text{Glc}]^+$	黄酮	21
F3	槲皮素-3-O- β -半乳糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- α -鼠李糖基-7-O- β -半乳糖苷	10.29	$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_{21}$	773.2114	773.2140	-0.6	611.1577 $[\text{M}+\text{H}-\text{Gal}]^+$, 465.1018 $[\text{M}+\text{H}-\text{Gal}-\text{Rha}]^+$, 303.0549 $[\text{M}+\text{H}-\text{Gal}-\text{Rha}-\text{Glc}]^+$	黄酮	18
F4	2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3-[(2-O- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosyl oxy]-5-hydroxy-7-methoxy-4H-1-benzopyran-4-one	10.37	$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{17}$	663.1536	663.1537	-0.4	501.0932 $[\text{M}+\text{Na}-\text{Glc}]^+$, 339.0151 $[\text{M}+\text{Na}-2\text{Glc}]^+$	黄酮醇	21
F5	3,4'-diglucoside-isorhamnetin	10.41	$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{17}$	641.1714	641.1718	-0.7	479.1026 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}]^+$, 317.0651 $[\text{M}+\text{H}-2\text{Glc}]^+$	黄酮醇	21
F6	木犀草素-4'-O-葡萄糖苷	10.44	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$	449.1059	449.1084	-0.4	287.0549 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}]^+$, 179.0301 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]^+$	黄酮	22
F7	芦丁	10.53	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$	611.1605	611.1612	-1.1	465.1024 $[\text{M}+\text{H}-\text{Rha}]^+$, 303.0501 $[\text{M}+\text{H}-\text{Rha}-\text{Glc}]^+$	黄酮醇	23

表 2 (续)

编号	鉴定结果	t_R/min	分子式	准分子离子 (m/z)	理论值	偏差 ($\times 10^{-6}$)	特征碎片 m/z	类型	参考文献
F8	圣草酚	10.63	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$	289.071 4	289.071 2	-2.4	179.033 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2]^+$, 151.040 1 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3]^+$	二氢黄酮	24
F9	异鼠李素-3- <i>O</i> -半乳糖苷	10.64	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$	479.118 8	479.119 0	-2.1	317.070 1 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}]^+$, 302.044 3 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}-\text{CH}_3]^+$	黄酮醇	21
F10	山柰酚-3- <i>O</i> - α - <i>D</i> -葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 3)- α - <i>L</i> -鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β - <i>D</i> -葡萄糖苷	10.73	$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_{20}$	779.200 1	779.207 7	-1.4	617.111 4 $[\text{M}+\text{Na}-\text{Glc}]^+$, 471.053 4 $[\text{M}+\text{Na}-\text{Glc}-\text{Rha}]^+$	黄酮	18
F11	水仙苷	10.74	$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$	647.158 6	647.158 8	-1.2	501.100 6 $[\text{M}+\text{Na}-\text{Rha}]^+$, 339.011 2 $[\text{M}+\text{Na}-\text{Rha}-\text{Glc}]^+$	黄酮醇	25
F12	桉柳黄素-3-芸香糖苷	10.76	$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$	625.176 5	625.176 9	-0.6	479.118 0 $[\text{M}+\text{H}-\text{Rha}]^+$, 317.065 4 $[\text{M}+\text{H}-\text{Rha}-\text{Glc}]^+$, 302.046 3 $[\text{M}+\text{H}-\text{Rha}-\text{Glc}-\text{CH}_3]^+$	黄酮醇	20
F13	花旗松素	10.95	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7$	305.065 9	305.066 1	-1.3	151.041 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4]^+$	二氢黄酮	20
F14	万寿菊苷	11.16	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$	495.114 1	495.113 9	-0.8	333.024 9 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}]^+$, 317.065 1 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}-\text{CH}_3]^+$	黄酮醇	20
F15	异槲皮素	11.25	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$	465.102 9	465.103 3	-1.7	303.015 6 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}]^+$, 149.020 5 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}-\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4]^+$	黄酮	21
F16	紫云英苷	11.47	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$	449.105 5	449.108 4	6.4	287.020 3 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}]^+$	黄酮醇	25
F17	芒花苷	11.61	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	451.123 8	451.124 0	-2.2	289.072 1 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}]^+$	二氢黄酮	25
F18	扁蓄苷	11.85	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$	435.092 5	435.092 7	-0.6	303.049 8 $[\text{M}+\text{H}-\text{Ara}]^+$	黄酮醇	23
F19	[6-[2-(3,4-dihydroxy-phenyl)-8-hydroxy-4-oxochromen-7-yl]oxy-3,4,5-trihydroxyoxan-2-yl)methyl (<i>E</i>)-3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-enoate	12.03	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$	595.145 5	595.145 2	-6.8	449.071 8 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}]^+$, 287.015 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}-\text{Glc}]^+$	黄酮	26
F20	芹苷元-7-葡萄糖苷	12.08	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$	433.113 7	433.113 5	-1.1	271.024 6 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}]^+$	黄酮	25
F21	柚皮素-7- <i>O</i> -葡萄糖苷	12.12	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$	435.128 8	435.129 1	-1.1	273.038 7 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}]^+$, 153.974 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}-\text{C}_8\text{H}_8\text{O}]^+$	二氢黄酮	21
F22	芍药素 3- <i>O</i> -葡萄糖苷	12.20	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	463.123 8	463.124 0	8.0	301.041 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}]^+$	花色素	23
F23	山柰酚-3- <i>O</i> - α - <i>L</i> -阿拉伯糖苷	12.35	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$	419.097 6	419.097 8	-1.9	287.055 3 $[\text{M}+\text{H}-\text{Ara}]^+$	黄酮	25
F24	山柰酚	12.48	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$	287.055 4	287.055 6	-2.4	179.034 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]^+$, 151.040 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2-\text{CO}]^+$	黄酮	23
F25	3-甲基槲皮素	13.17	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7$	317.065 9	317.066 1	-2.2	302.042 3 $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3]^+$	黄酮	27
F26	槲皮素	13.26	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$	303.050 4	303.050 5	-2.4	195.028 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]^+$, 149.023 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4]^+$	黄酮	23
F27	柚皮素	13.64	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$	273.075 9	273.076 3	-3.2	153.0182 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2]^+$	二氢黄酮	25
F28	香叶木素	16.56	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$	301.070 9	301.071 2	-3.3	286.048 1 $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3]^+$, 258.053 1 $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3-\text{CO}]^+$	黄酮	28

3.2.2 酚类化合物的鉴定 酚类化合物的主要裂解规律是脱去取代基, 如常见的羧基、酚羟基、没食子酸基, 进而丢失中性分子如 CO、H₂O 等。

以没食子酸(化合物 P5)为例, 分析其裂解过程, 具有 m/z 171.148 6 [M+H]⁺ 准分子离子峰, 产生的碎片 m/z 153.017 7 [M+H-H₂O]⁺, 125.024 8 [M+H-H₂O-CO]⁺, 推测为没食子酸, 并通过与对照品比对确证。化合物 P4, 具有 m/z 199.0612 [M+H]⁺ 分子离子峰, 产生的碎片 m/z 155.069 7 [M+H-COO]⁺ 和 m/z 140.047 6 [M+H-COO-

CH₃]⁺, 比对文献数据分析^[25], 推测为化合物丁香酸。

化合物 P17, 准分子离子峰 m/z 199.090 6, 碎片离子 m/z 127.039 9 [M+H-COOCH₂CH₂]⁺ 和 91.040 2 [M+H-COOCH₂CH₂-2H₂O]⁺, 经比对文献数据分析^[18], 推测化合物为没食子酸乙酯。化合物 P3, 准分子离子峰 m/z 303.059 5 [M+H]⁺, 碎片离子 m/z 257.044 0 [M+H-H₂O-CO]⁺, m/z 229.049 3 [M+H-H₂O-2CO]⁺, 比对文献数据分析^[25], 推断化合物为鞣花酸。通过总结的裂解规律, 解析了浙江红山茶花中酚类化合物 24 个, 见表 3。

表 3 浙江红山茶花中酚类化合物及其二级质谱数据
Table 3 Phenols from *C. chekiangoleosa* flower and their MS/MS data

编号	鉴定结果	t _R /min	分子式	准分子离子 (<i>m/z</i>)	理论值	偏差 (×10 ⁻⁶)	特征碎片 <i>m/z</i>	参考 文献
P1	奎宁酸	3.69	C ₇ H ₁₂ O ₆	193.071 4	193.071 2	1.0	175.060 9 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 111.044 9 [M+H-3H ₂ O-CO] ⁺	29
P2	4-羟基-3-甲氧基肉桂醛	7.03	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	179.069 9	179.070 8	5.0	151.075 4 [M+H-CO] ⁺ , 125.060 5 [M+H-CO-C ₂ H ₂] ⁺	30
P3	鞣花酸	7.77	C ₁₄ H ₆ O ₈	303.015 5	303.014 1	4.6	257.044 0 [M+H-H ₂ O-CO] ⁺ , 229.049 3 [M+H-H ₂ O-2CO] ⁺	25
P4	丁香酸	7.90	C ₉ H ₁₀ O ₅	199.061 2	199.060 6	2.0	155.069 7 [M+H-COO] ⁺ , 140.047 6 [M+H-COO-CH ₃] ⁺ , 125.022 8 [M+H-COO-2CH ₃] ⁺	25
P5	没食子酸	8.24	C ₇ H ₆ O ₅	171.030 6	171.029 3	7.6	153.017 7 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 125.024 8 [M+H-H ₂ O-CO] ⁺	23
P6	C-veratroylglycol	8.86	C ₁₀ H ₁₂ O ₅	213.074 9	213.076 3	-6.5	125.060 5 [M+H-COCHOHCHOH] ⁺	31
P7	1,6-di-O-galloyl-β-D-glucose	8.88	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	502.118 6	502.119 7	-2.2	316.103 6 [M+NH ₄ -C ₇ H ₆ O ₆] ⁺ , 154.024 1 [M+NH ₄ -C ₇ H ₆ O ₆ -Glc] ⁺	32
P8	犬尿酸	9.18	C ₁₀ H ₇ NO ₃	190.049 4	190.050 4	-5.1	144.037 4 [M+H-H ₂ O-CO] ⁺ , 116.042 0 [M+H-H ₂ O-2CO] ⁺	18
P9	原花青素 B2	9.47	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	579.150 2	579.150 3	-0.1	427.095 4 [M+H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁺ , 287.048 2 [M+H-C ₁₅ H ₁₆ O ₆] ⁺	33
P10	邻苯三酚	9.85	C ₆ H ₆ O ₃	127.039 2	127.039 5	-2.4	109.029 1 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 81.034 2 [M+H-H ₂ O-CO] ⁺	25
P11	β-D-glucopyranoside, [1,2,3,4-tetrahydro-7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(hydroxymethyl)-6-methoxy-2-naphthalenyl]methyl	10.06	C ₂₆ H ₃₄ O ₁₁	540.244 7	540.244 5	-3.7	381.141 3 [M+NH ₄ -C ₆ H ₇ O ₅] ⁺ , 219.102 3 [M+NH ₄ -C ₆ H ₄ O ₄ -Glc] ⁺ , 201.090 2 [M+NH ₄ -C ₆ H ₄ O ₄ -Glc-H ₂ O] ⁺	34
P12	2-phenylethyl 2-O-β-D-glucopyranosyl-β-D-glucopyranoside	10.07	C ₂₀ H ₃₀ O ₁₁	469.169 2	469.168 6	0.8	307.109 4 [M+Na-Glc] ⁺	35

表 3 (续)

编号	鉴定结果	t_R/min	分子式	准分子离子 m/z	理论值	偏差 $(\times 10^{-6})$	特征碎片 m/z	参考文献
P13	acetophenone,2,4-dihydroxy-6-methyl, 4-glucoside	10.15	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$	351.105 0	351.105 6	-1.7	189.016 9 $[\text{M}+\text{Na}-\text{Glc}]^+$, 148.949 6 $[\text{M}+\text{Na}-\text{Glc}-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}]^+$, 101.001 2 $[\text{M}+\text{Na}-\text{Glc}-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{O}_2]^+$	36
P14	2,4,6-trihydroxy-2-[(4-hydroxyphenyl) methyl]-3(2H)-benzofuranone	10.30	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$	289.071 5	289.071 2	0.6	243.065 5 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}]^+$, 149.020 3 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4]^+$	34
P15	雪花苷 A	10.39	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9$	355.102 6	355.102 9	-1.1	193.013 5 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}]^+$, 175.003 4 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}-\text{H}_2\text{O}]^+$	37
P16	白蜡树内酯	11.93	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$	209.044 9	209.045 0	-0.5	191.034 5 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 163.039 1 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}]^+$	28
P17	没食子酸乙酯	12.11	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$	199.059 6	199.060 6	-5.0	127.039 9 $[\text{M}+\text{H}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2]^+$, 91.040 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-2\text{H}_2\text{O}]^+$	18
P18	根皮素	12.66	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$	275.091 4	275.091 9	-2.5	169.050 1 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_7\text{H}_6\text{O}]^+$, 127.039 6 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_7\text{H}_6\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}]^+$	19
P19	3-methyl-1-(2,4,6-trihydroxyphenyl)-1-butanone	13.23	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$	211.096 8	211.097 0	-0.9	183.065 4 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 155.033 9 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 127.039 4 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CO}]^+$	38
P20	β -D-glucopyranose,1-[(2E)-3-(4-hydroxyphenyl)-2-propenoate]	13.40	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_8$	309.097 4	309.079 4	0	147.048 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{Glc}]^+$, 119.013 5 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{Glc}-\text{CO}]^+$	28
P21	脱落酸	15.56	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$	247.133 6	247.133 4	0.8	229.122 6 $[\text{M}+\text{H}-2\text{H}_2\text{O}]^+$, 201.128 1 $[\text{M}+\text{H}-2\text{H}_2\text{O}-\text{CO}]^+$, 173.133 4 $[\text{M}+\text{H}-2\text{H}_2\text{O}-2\text{CO}]^+$, 119.086 5 $[\text{M}+\text{H}-2\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2]^+$	25
P22	邻苯二甲酸二丁酯	17.42	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	279.157 0	279.159 6	2.1	149.061 1 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2]^+$	20
P23	vachanic acid	21.43	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$	235.170 1	235.169 8	1.3	191.179 6 $[\text{M}+\text{H}-\text{COO}]^+$, 151.148 8 $[\text{M}+\text{H}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_4]^+$, 85.059 7 $[\text{M}+\text{H}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_6]^+$	39
P24	对甲基肉桂酸	23.20	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$	145.064 6	145.065 3	-4.8	101.016 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{COO}]^+$	25

3.2.3 三萜类化合物的鉴定 除黄酮和酚类化合物外,还鉴定出 7 个三萜类化合物(表 4)。其中包括齐墩果烷型 4 个,熊果烷型 3 个。以齐墩果烷型化合物苏门树脂酸(T5)为例,分析其裂解规律。T5 的准分子离子峰 m/z 455.346 7 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 分子中存在 C12 双键,具有环己烯结构,易发生 RDA 裂解,具有 m/z 249.150 3 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}]^+$ 和 m/z 207.167 3 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}]^+$ 的碎片离子峰出现,进而发生脱羧开环、脱水等局部结构的变化,即 m/z 191.139 6 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2]^+$, m/z 189.156 8 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}-\text{H}_2\text{O}]^+$ 的碎片离子出现,比对文献数据分析^[40]为苏门树脂酸,具体裂解过程见图 5。

化合物 T4: 有着同样的裂解规律,准分子离子峰 m/z 439.346 7 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$, C 环发生 RDA 裂解,碎片离子 m/z 249.190 2 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_{14}\text{H}_{24}]^+$, m/z 207.179 6 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2]^+$, 比对文献数据分析^[28],鉴定为熊果酸。

3.3 抗炎活性结果

采用 CCK-8 法、Griess 法和 ELISA 法^[40,44]分别检测浙江红山茶花提取物对 RAW264.7 细胞活力的影响以及 NO 和 IL-6 释放抑制率。结果表明,低、高质量浓度(10、50 $\mu\text{g/mL}$)的山茶花提取物(SCH-10、SCH-50)对细胞无显著毒性(图 6-A)。LPS(1 $\mu\text{g/mL}$)刺激后,巨噬细胞产生大量促炎因子,显著提高了 NO 和 IL-6 的释放量,浙江红山茶

表 4 浙江红山茶花中三萜类化合物及其二级质谱数据

Table 4 Triterpenes from *C. chekiangoleosa* flower and their MS/MS data

编号	鉴定结果	tr/min	分子式	准分子离子 (<i>m/z</i>)	理论值	偏差 ($\times 10^{-6}$)	特征碎片 <i>m/z</i>	参考 文献
T1	异甘草次酸	15.97	C ₃₀ H ₄₆ O ₄	471.338 2	471.347 4	1.7	453.336 5 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 425.345 6 [M+H-H ₂ O-CO] ⁺ , 263.164 5 [M+H-C ₁₄ H ₂₄ O] ⁺ , 235.169 5 [M+H-C ₁₄ H ₂₄ O-CO] ⁺	40
T2	22-hydroxy-2-hopen-1-one	16.05	C ₃₀ H ₄₈ O ₂	441.372 9	441.373 3	-2.0	405.349 6 [M+H-2H ₂ O] ⁺ , 235.179 3 [M+H-C ₁₄ H ₂₂ O] ⁺ , 177.115 9 [M+H-C ₁₄ H ₂₂ O-C ₃ H ₆ O] ⁺ , 205.186 2 [M+H-C ₁₆ H ₂₄ O] ⁺	41
T3	白桦脂醛	16.23	C ₃₀ H ₄₆ O ₂	421.346 0	421.347 0	-1.4	403.329 8 [M+H-2H ₂ O] ⁺ , 189.164 6 [M+H-H ₂ O-C ₁₆ H ₂₄ O] ⁺ , 213.164 5 [M+H-H ₂ O-C ₁₄ H ₂₄ O] ⁺ , 145.102 1 [M+H-H ₂ O-C ₁₄ H ₂₄ O-C ₅ H ₈] ⁺	42
T4	熊果酸	16.87	C ₃₀ H ₄₈ O ₃	439.356 9	439.357 6	-2.0	249.190 2 [M+H-H ₂ O-C ₁₄ H ₂₄] ⁺ , 207.179 6 [M+H-H ₂ O-C ₁₆ H ₂₄ O ₂] ⁺	28
T5	苏门树脂酸	17.38	C ₃₀ H ₄₈ O ₄	455.353 7	455.352 5	2.6	419.331 2 [M+H-H ₂ O-2H ₂ O] ⁺ , 249.150 3 [M+H-C ₁₄ H ₂₄ O ₂] ⁺ , 207.167 3 [M+H-C ₁₆ H ₂₄ O ₂] ⁺ , 189.156 8 [M+H-C ₁₄ H ₂₄ O ₂ -H ₂ O] ⁺ , 191.139 6 [M+H-C ₁₆ H ₂₄ O ₂ -C ₂ H ₂ O ₂] ⁺	40
T6	算盘子酮	17.50	C ₃₀ H ₄₆ O	423.361 7	423.362 7	-2.4	405.352 3 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 209.189 6 [M+H-C ₁₆ H ₂₂] ⁺ , 177.164 2 [M+H-C ₁₇ H ₂₆ O] ⁺	43
T7	蔷薇酸	19.32	C ₃₀ H ₄₈ O ₅	489.357 2	489.358 0	-1.6	453.337 6 [M-H-2H ₂ O] ⁺ , 219.212 3 [M-H-C ₁₄ H ₂₂ O ₅] ⁺ , 195.175 1 [M-H-C ₁₇ H ₂₆ O ₄] ⁺	27

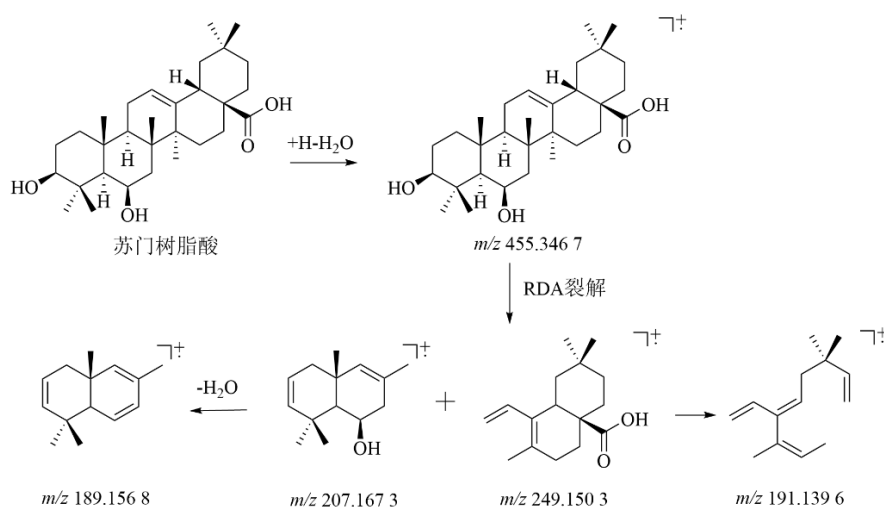


图 5 三萜化合物苏门树脂酸 (T5) 的质谱裂解过程

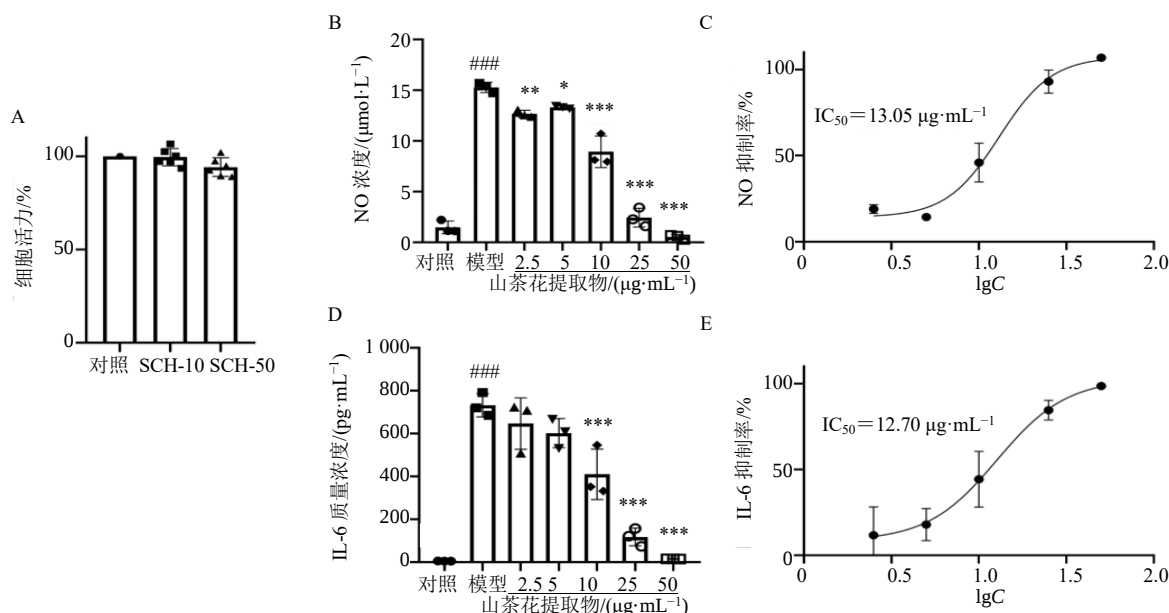
Fig. 5 Mass spectroscopic cleavage process of triterpene compound sumaresinolic acid (T5)

花提取物处理后各组别能不同程度降低 LPS 引起的 NO 和 IL-6 的释放, 并成剂量相关关系, 其抑制 NO 和 IL-6 的 IC₅₀ 值分别为 13.05、12.70 μg/mL (图 6-B~E), 抗炎效果显著。

4 讨论

本实验基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 结合 GNPS

分子网络技术, 首次系统分析浙江红山茶花中的化学成分, 依据成分特征碎片离子及不同类型化合物裂解规律, 共鉴定出浙江山茶花中 166 种成分, 包括酚类 31 个、黄酮类 30 个、三萜类 7 个以及其他化合物。体外细胞活性结果表明, 浙江红山茶花提取物抗炎效果显著, 为后续开展浙江红山茶花活性



A-浙江红山茶花提取物对 RAW264.7 细胞活力的影响; B-对 NO 释放的抑制作用; C-抑制 NO 释放的 IC₅₀; D-抑制 IL-6 释放的 IC₅₀。与对照组比较: ###*P*<0.001; 与模型组比较: **P*<0.05 ***P*<0.01 ****P*<0.001。

A-The effect of *C. chekiangoleosa* flower extract on RAW264.7 cell viability; B-Inhibition of NO release; C-IC₅₀ value for NO release inhibition; D-Inhibition of IL-6 release; E-IC₅₀ value for IL-6 release inhibition. ###*P*<0.001 vs control group; **P*<0.05 ***P*<0.01 ****P*<0.001 vs model group.

图 6 浙江红山茶花提取物对 RAW264.7 细胞活力的影响以及 NO 和 IL-6 释放抑制率结果 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Fig. 6 Effects of *C. chekiangoleosa* flower extract on RAW264.7 cell viability and inhibitory rate of NO and IL-6 release ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

物质研究打下基础。UPLC-Q-TOF-MS/MS 结合分子网络系统,与传统分离鉴定化学成分不同,不需要经过提取、纯化、结构鉴定等复杂过程,可快速高效确定浙江红山茶花的化学成分,为其进一步开发利用奠定基础,同时也为药用植物化学定性分析提供参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 (上册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2006: 249-250.
- [2] 宋昱, 史丽颖, 卢轩, 等. 山茶属植物的化学成分及药理活性研究 [J]. 中国药房, 2018, 29(15): 2143-2148.
- [3] Liu H, Bi L S, Chen Q R, *et al.* Enrichment process, structural prediction, isolation, *in vitro* cytotoxic and anti-inflammatory effects of triterpenoid saponins in *Camellia japonica* L. leaves water extract through UPLC-Q-TOF based mass spectrometry similarity networking [J]. *Food Chem*, 2024, 441: 138360.
- [4] 曹义苗, 曲子越, 高聪, 等. 浙江红山茶不同组织活性成分及其抗氧化性研究 [J]. 中国野生植物资源, 2024, 43(8): 41-45.
- [5] Parish M, Massoud G, Hazimeh D, *et al.* Green tea in

reproductive cancers: Could treatment be as simple? [J]. *Cancers*, 2023, 15(3): 862.

- [6] Brimson J M, Prasanth M I, Kumaree K K, *et al.* Tea plant (*Camellia sinensis*): A current update on use in diabetes, obesity, and cardiovascular disease [J]. *Nutrients*, 2022, 15(1): 37.
- [7] 曹义苗, 高宏旗. 不同产地的山茶花提取液中活性成分及抗氧化能力的研究 [J]. 广东化工, 2020, 47(7): 65-66.
- [8] 刘运锋, 邱兆志, 申新刚, 等. 茶油的化学成分和药理作用研究进展 [J]. 南方农业, 2020, 14(9): 132-134.
- [9] 潘小吕. 茶油的营养成分与保健功效的探索 [J]. 食品安全导刊, 2024, 6: 116-118.
- [10] 闵天禄. 山茶属山茶组植物的分类, 分化和分布 [J]. 云南植物研究, 1998, 20(2): 127-148.
- [11] 王仲伟. 浙江红山茶花青素和脂肪酸合成相关基因克隆与表达分析 [D]. 南京: 南京林业大学, 2013.
- [12] Li Y N, Dong P P, Shang Z P, *et al.* Unveiling the chemical composition of sulfur-fumigated herbs: A triple synthesis approach using UHPLC-LTQ-orbitrap MS-a case study on steroidal saponins in *ophiopogonis Radix* [J]. *Molecules*, 2024, 29(3): 702.
- [13] Wang L X, Wu H W, Tang L Y, *et al.* Chemical composition and absorption characteristics of Angong Niu Huang Pill

- based on two-dimensional ultra-high-performance liquid chromatography-quadrupole Orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2023, 1712: 464488.
- [14] 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.
- [15] 骆前飞, 王瑞, 王峥涛, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 结合分子网络技术快速表征大花红景天的化学成分 [J]. *中成药*, 2024, 46(6): 2101-2114.
- [16] 李小英, 张志鹏, 田洪岭, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 和分子网络技术的远志木心成分定性分析 [J]. *中国药学杂志*, 2023, 58(21): 1916-1921.
- [17] 王雷, 董金旭, 王一凯, 等. 基于 UPLC-Orbitrap-MS/MS 技术联合 GNPS 分子网络快速分析黑果腺肋花楸果实成分 [J]. *质谱学报*, 2024, 45(6): 874-883.
- [18] Wang L L, Xie J L, Miao Y W, *et al.* Exploration of the effects of geographical regions on the volatile and non-volatile metabolites of black tea utilizing multiple intelligent sensory technologies and untargeted metabolomics analysis [J]. *Food Chem X*, 2024, 23: 101634.
- [19] Zhang Z Y, Ying Z H, He M L, *et al.* UPLC-Q-TOF-MS/MS combined with machine learning methods for screening quality indicators of *Hypericum perforatum* L [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2024, 248: 116313.
- [20] Qian G T, Wang M Y, Zhou J W, *et al.* Analysis of widely targeted metabolites of quinoa sprouts (*Chenopodium quinoa* Willd.) under saline-alkali stress provides new insights into nutritional value [J]. *Food Chem*, 2024, 448: 138575.
- [21] Bai Z Z, Li Y J, Yu R, *et al.* LC-MS-based metabolomics for the profiling of bioactive compounds in tree peony flower buds with multiple bioactive potentials [J]. *Ind Crops Prod*, 2024, 217: 118873.
- [22] Liu M, Jia Y, Xie H. Flavonoid glycosides from the leaves of *Michelia champaca* [J]. *Fitoterapia*, 2024, 175: 105900.
- [23] Zhang J X, Feng W Z, Xiong Z C, *et al.* Investigation of the effect of over-fired drying on the taste and aroma of Lu'an Guapian tea using metabolomics and sensory histology techniques [J]. *Food Chem*, 2024, 437(Pt 1): 137851.
- [24] Younis I Y, Sedeek M S, Essa A F, *et al.* Exploring geographic variations in quinoa grains: Unveiling anti-Alzheimer activity via GC-MS, LC-QTOF-MS/MS, molecular networking, and chemometric analysis [J]. *Food Chem*, 2025, 465(Pt 1): 141918.
- [25] Melk M M, El-Sayed A F. Phytochemical profiling, antiviral activities, molecular docking, and dynamic simulations of selected *Ruellia* species extracts [J]. *Sci Rep*, 2024, 14(1): 15381.
- [26] Le J M, Lu W Q, Xiong X J, *et al.* Anti-inflammatory constituents from *Bidens frondosa* [J]. *Molecules*, 2015, 20(10): 18496-18510.
- [27] Li J J, Li L, Su S S, *et al.* Anti-inflammatory properties and characterization of water extracts obtained from *Callicarpa kwangtungensis* Chun using *in vitro* and *in vivo* rat models [J]. *Sci Rep*, 2024, 14(1): 11047.
- [28] Guo K X, Li Y F, Tang H, *et al.* Comparative analysis and evaluation of wild and cultivated *Radix Fici Simplicissimae* using an UHPLC-Q-Orbitrap mass spectrometry-based metabolomics approach [J]. *Sci Rep*, 2024, 14(1): 7421.
- [29] Kostikova V A, Petrova N V, Chernonosov A A, *et al.* Chemical composition of methanol extracts from leaves and flowers of *Anemonopsis macrophylla* (Ranunculaceae) [J]. *Int J Mol Sci*, 2024, 25(2): 989.
- [30] WU Y, DUAN B, LIN Q, *et al.* Fermentation of waste water from agar processing with *Bacillus subtilis* by metabolomic analysis [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2024, 108(1): 15.
- [31] Lee H H, Cho J Y, Moon J H, *et al.* Isolation and identification of antioxidative phenolic acids and flavonoid glycosides from *Camellia japonica* flowers [J]. *Hortic Environ Biotechnol*, 2011, 52(3): 270-277.
- [32] Liu Z Y, Ran Q S, Luo J L, *et al.* Correlation analysis of secondary metabolites and disease resistance activity of different varieties of Congou black tea based on LC-MS/MS and TCMSP [J]. *Food Chem X*, 2024, 23: 101331.
- [33] Wang Y, Jiang W, Li C L, *et al.* Integrated transcriptomic and metabolomic analyses elucidate the mechanism of flavonoid biosynthesis in the regulation of mulberry seed germination under salt stress [J]. *BMC Plant Biol*, 2024, 24(1): 132.
- [34] Zhang S H, Xie H Z, Huang J, *et al.* Ultrasound-assisted extraction of polyphenols from pine needles (*Pinus elliottii*): Comprehensive insights from RSM optimization, antioxidant activity, UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS/MS analysis and kinetic model [J]. *Ultrason Sonochem*, 2024, 102: 106742.
- [35] Liu Y, Yang R, Zou H D, *et al.* Phenolic components from the fruits of *Solanum xanthocarpum* with anti-inflammatory activity [J]. *Nat Prod Res*, 2024, 38(6): 1007-1015.
- [36] Zong S, Yang L, Park H J, *et al.* Dietary intake of *Lycium ruthenicum* Murray ethanol extract inhibits colonic

- inflammation in dextran sulfate sodium-induced murine experimental colitis [J]. *Food Funct*, 2020, 11(4): 2924-2937.
- [37] Xu X J, Yan S, Zhang Y, *et al.* Comparison of the chemical constituents of *Saposhnikovia Radix* associated with three different growth patterns and its therapeutic effect against atopic dermatitis [J]. *J Ethnopharmacol*, 2024, 333: 118417.
- [38] Li Q, Feng H Z, Tian Q, *et al.* Discovery of antibacterial diketones against gram-positive bacteria [J]. *Cell Chem Biol*, 2024, 31(11): 1874-1884.
- [39] Zhang C, Wen R, Ma X L, *et al.* Nitric oxide inhibitory sesquiterpenoids and its dimers from *Artemisia freyniana* [J]. *J Nat Prod*, 2018, 81(4): 866-878.
- [40] García-Villegas A, Fernández-Ochoa Á, Alañón M E, *et al.* Bioactive compounds and potential health benefits through cosmetic applications of cherry stem extract [J]. *Int J Mol Sci*, 2024, 25(7): 3723.
- [41] Huneck S, Preiss A, Schmidt J, *et al.* 3 β -Acetoxypentacyclol, a triterpene from the lichen *Pseudoparmelia texana* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(9): 2027-2030.
- [42] Kahaer G, Abdulla R, Wu T, *et al.* Systematic qualitative analysis of terpenes in mastic (*Pistacia lentiscus* L.) extract and their fragmentations by UHPLC-Q-Orbitrap-HRMS [J]. *Phytochem Anal*, 2024, 35(5): 1072-1087.
- [43] Fan Y Q, Cao X N, Zhang M M, *et al.* Quantitative comparison and chemical profile analysis of different medicinal parts of *Perilla frutescens* (L.) britt. from different varieties and harvest periods [J]. *J Agric Food Chem*, 2022, 70(28): 8838-8853.
- [44] Zheng W T, Li Y F, Wang Y Z, *et al.* Identification of a novel peptide with anti-inflammatory activity from Binglangjiang buffalo fermented milk and its potential inhibitory mechanism in lipopolysaccharide-stimulated RAW264.7 cells [J]. *Food Chem*, 2025, 468: 142451.

[责任编辑 王文倩]