

路边青药材不同部位的化学成分研究

张淑芳¹, 位阳光¹, 陈灵丽², 蒲靖哲², 陈壮壮², 张亚中^{1, 2*}

1. 安徽中医药大学药学院, 安徽 合肥 230012

2. 安徽省食品药品检验研究院, 安徽 合肥 230051

摘要: 目的 系统阐明路边青 *Clerodendron cyrtophyllum* 植物根、茎、叶、枝等不同药用部位的化学成分差异, 深入挖掘其潜在资源利用价值, 为规范路边青药用部位提供理论依据。方法 采用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱联用仪 (ultra performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry, UPLC-Q-TOF-MS) 技术, 采集高分辨质谱数据, 阐明路边青各部位物质基础; 运用主成分分析 (principal component analysis, PCA)、偏最小二乘判别分析 (partial least squares discriminatory analysis, PLS-DA) 等多元统计分析鉴定差异化学成分并筛选特征化学标志物。结果 共鉴定 40 个特征性化学成分, 涵盖黄酮类 (17 个)、苯乙醇苷类 (11 个) 等结构类型。差异分析显示, 根部代谢物整体表达水平显著低于地上部分, 且下调代谢物占主导; 筛选出圣草酚、5,8-二羟基-6,7-二甲氧基黄酮、木犀草苷、柚皮苷、薁醇-4'-*O*-β-D-吡喃葡萄糖苷、薁黄素及泽兰黄素等根与地上部分的差异化合物。结论 系统揭示了路边青不同药用部位间显著的化学成分差异。基于根部化合物含量普遍偏低的结果, 建议药材采收与应用优先采用地上部分, 以减少根部使用, 利于资源可持续利用。该结果不仅为路边青药材的质量标准制定、资源合理利用提供了重要的化学依据, 也为深入探究其不同部位药效物质基础及后续开发研究奠定了坚实基础。

关键词: 路边青; 代谢组学; UPLC-Q-TOF-MS; 圣草酚; 5,8-二羟基-6,7-二甲氧基黄酮; 木犀草苷; 柚皮苷; 薁醇-4'-*O*-β-D-吡喃葡萄糖苷; 薁黄素; 泽兰黄素

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2025)24-8896-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.24.004

Chemical constituents of different parts in *Clerodendron cyrtophyllum* herbal material

ZHANG Shufang¹, WEI Yangguang¹, CHEN Lingli², PU Jingzhe², CHEN Zhuangzhuang², ZHANG Yazhong^{1, 2}

1. School of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230012, China

2. Anhui Institute for Food and Drug Control, Hefei 230051, China

Abstract: Objective To systematically elucidate the differences in chemical constituents among the roots, stems, leaves, and branches of *Clerodendron cyrtophyllum* and deeply explore its potential resource utilization value, providing a theoretical basis for standardizing its medicinal parts. **Methods** Ultra performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS) was employed to acquire high-resolution mass spectrometry data, elucidating the chemical basis of different parts from *C. cyrtophyllum*. Multivariate statistical analyses, including principal component analysis (PCA) and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA), were applied to identify differential chemical components and screen characteristic chemical markers. **Results** A total of 40 characteristic chemical components were identified, encompassing structural types such as flavonoids (17) and phenylethanoid glycosides (11). Differential analysis revealed that the overall expression level of metabolites in the roots was significantly lower than that in the aerial parts, with down-regulated metabolites predominating. Differential compounds between roots and aerial parts were screened, including eriodictyol, 5,8-dihydroxy-6,7-dimethoxyflavone, luteoloside, naringin, cirsimaritin-4'-*O*-β-D-glucopyranoside, cirsimaritin, and eupatorin. **Conclusion** This study systematically reveals significant differences in chemical

收稿日期: 2025-09-26

基金项目: 2024 年安徽省华佗中医药研究院科技重大专项项目 (BZKZ2424); 安徽省药品监督管理局监管科学研究重点项目 (AHYJ-KJ-202422)

作者简介: 张淑芳, 硕士研究生, 研究方向为药物分析新技术和新方法研究及中药、天然药物质量控制。E-mail: zhangshufang0529@163.com

*通信作者: 张亚中, 主任中药师, 主要从事药物分析新技术和新方法研究及中药、天然药物质量控制研究。E-mail: 282483507@qq.com

composition among the different medicinal parts of *C. cyrtophyllum*. Based on the generally lower compound content in the roots, it is recommended to prioritize the use of aerial parts for medicinal harvesting and application to minimize root utilization and promote sustainable resource use. These results not only provide important chemical evidence for establishing quality standards and rational resource utilization of *C. cyrtophyllum* materials but also lay a solid foundation for in-depth research into the pharmacodynamic material basis of its different parts and subsequent development studies.

Key words: *Clerodendron cyrtophyllum* Turcz.; metabolomics; UPLC-Q-TOF-MS; eriodictyol, 5,8-dihydroxy-6,7-dimethoxyflavone; luteoloside; naringin; cirsimaritin-4'-O- β -D-glucopyranoside; cirsimaritin; eupatorin

路边青来源于马鞭草科植物大青木 *Clerodendron cyrtophyllum* Turcz., 属于落叶灌木, 又名大青、山靛、淡婆婆^[1], 性味苦寒, 具清热利湿、凉血解毒之效, 主治范围涵盖温病高热、疫毒发斑、咽喉肿毒、肠炎痢疾、鼻衄齿痛等症^[2]。路边青作为我国两广地区(广东、广西)特色常用药材, 常用于防治烈性传染病如流行性脑脊髓膜炎、流行性乙型脑炎, 也是治疗常见温热病症的关键药物, 如感冒发热、头痛以及麻疹等出疹性疾病并发肺炎时的辅助治疗, 是复方穿心莲片^[3]、贯黄感冒颗粒^[4]等中成药中不可或缺的关键药味。

目前, 关于路边青的药用部位选择, 不同地方标准存在分歧: 如《广东省中药材标准》第三册^[5]及《重庆市中药饮片炮制规范》2023 年版等地方标准规定其药用部位为干燥地上部分; 而广西^[6]、湖南等省(区、市)的地方标准或习用则普遍采用全株入药的模式, 这种基于地方用药习惯的标准差异, 极易导致药材商品在流通环节出现基原混淆, 并进一步影响基于该药材的药效物质基础研究的可重复性与可比性。此外, 目前针对路边青的系统性研究文献相对匮乏, 路边青长期缺乏科学、合理且具有专属性的质量控制指标, 致使药材本身及其相关制剂的质量可控性较差, 难以保证其安全性与有效性。因此, 系统性地比较路边青不同药用部位(根、茎、枝、叶)的物质差异, 不仅是为其药用部位的选择提供科学依据和理论支撑, 更是推动了该药材产业的长期健康发展以及相关制剂质量的稳定性与可控性。

本研究基于超高效液相色谱-四级杆-飞行时间串联质谱(ultra performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry, UPLC-Q-TOF-MS)技术, 结合植物代谢组学, 系统分析路边青根、茎、枝、叶等不同药用部位间的代谢产物差异。通过运用聚类分析、主成分分析(principal component analysis, PCA)和偏最小二乘判别分析(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)

等多元统计分析方法, 挖掘并鉴定导致部位间差异的关键标志性代谢产物。该研究结果将为路边青的入药部位提供科学的化学依据, 进而推动该药材在市场上的合理应用与规范化发展。

1 仪器与材料

1.1 仪器

ACQUITY UPLCTM 串联 Xevo G2 Q-TOF 质谱联用仪(美国 Waters 公司), METTLER TOLEDO 万分之一电子天平、METTLER TOLEDO 十万分之一电子天平(托利多仪器上海有限公司), Millipore Simplicity-185 型超纯水仪(美国 Millipore 公司), 点动涡旋混匀仪(艾卡仪器设备有限公司), LC-4012 型低速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司), DTC-15J 型静音型超声波清洗机(鼎泰恒胜有限公司)。

1.2 试药

路边青样本采集信息见表 1。对采集的样本进行预处理, 使用清水清洗样本, 以去除表面附着的泥沙、灰尘确保样品洁净。样品经安徽省食品药品检验研究院主任中药师张亚中鉴定均为马鞭草科植物大青木 *C. cyrtophyllum* Turcz.

对照品泽兰黄素(批号 A08HB190644, 质量分数 $\geq 98\%$)、蓟黄素(批号 M31HB183416, 质量分数 $\geq 98\%$)购自上海源叶生物科技有限公司; 毛蕊花糖苷(批号 111530-201914, 质量分数 $\geq 95.2\%$)、异类叶升麻苷(批号 104053-240802, 质量分数 $\geq 99\%$)购自中国食品药品检定研究院; 柯伊利素-7-O-葡萄糖苷(批号 DSTDK005001, 质量分数 $\geq 98\%$)购自德思特生物有限公司; 棕矢车菊素(批号 RDD-Z05802003009, 质量分数 $\geq 98\%$)购自成都瑞芬思德丹生物科技有限公司。甲醇、乙腈(色谱级)购自 Fisher 公司, 甲酸(色谱级)购自 Sigma 公司。

2 方法

2.1 样品制备

2.1.1 供试品溶液的制备 将清洗后样本置于恒温

表 1 路边青样品收集信息

Table 1 *C. cyrtophyllum* samples collection information

植物编号	采收日期	采收地	样品编号
1	2025-06-22	广东省徐闻县	根-1、茎-1、枝-1、叶-1
2	2025-06-22	广东省徐闻县	根-2、茎-2、枝-2、叶-2
3	2025-06-23	广东省遂溪县	根-3、茎-3、枝-3、叶-3
4	2025-06-23	广东省遂溪县	根-4、茎-4、枝-4、叶-4
5	2025-06-25	广西壮族自治区象州县	根-5、茎-5、枝-5、叶-5
6	2025-06-25	广西壮族自治区象州县	根-6、茎-6、枝-6、叶-6
7	2025-06-26	广西壮族自治区贵港市	根-7、茎-7、枝-7、叶-7

鼓风干燥箱中，在 60 °C 条件下烘干；将干燥完全的样品用高速万能粉碎机充分粉碎，所得粉末通过 200 目标准筛，确保细度均一；将过筛后的粉末分装于洁净干燥的塑封袋中，并置于避光环境中妥善保存，以备后续分析使用。

将处理后的路边青不同部位进行打粉，分别精密称定细粉（过 6 号筛）约 0.3 g，置 15 mL 离心管中，加入 10 mL 70% 甲醇溶液，置于点动涡旋混匀仪上进行混匀，密封，室温下超声提取 30 min（300 W、40 kHz），然后补足减失质量，以 5 000 r/min 离心 10 min，用 0.22 μm 聚四氟乙烯过滤器滤过后，取续滤液转入 2 mL 质谱进样瓶中，放入 4 °C 保存。

2.1.2 对照品溶液的制备 分别精密称定泽兰黄素、黄酮素、毛蕊花糖苷、异类叶升麻苷、棕矢车菊素、柯伊利素-7-*O*-葡萄糖苷对照品约 4 mg，转移至 25 mL 量瓶中，加质谱级甲醇定容至刻度，各对照品的质量浓度为 0.16 mg/mL，转移溶液至 2 mL 质谱进样瓶中，放入 4 °C 保存。

2.2 UPLC-Q-TOF-MS 检测条件

2.2.1 色谱条件 色谱柱：Hypersil GOLD aQ（100 mm×2.1 mm，1.9 μm）；流动相：0.1% 甲酸水溶液（A）-乙腈（B）；梯度洗脱：0~0.01 min，10% B；0.01~8 min，10%~25% B；8~13 min，25%~32% B；13~20 min，32%~45% B；20~25 min，45%~55% B；25~27 min，55% B，27~30 min，55%~10% B，30~33 min，10% B，体积流量 0.3 mL/min；柱温 35 °C；进样量 1 μL。

2.2.2 质谱条件 采用电喷雾离子化负离子模式（ESI⁻）进行。扫描范围设定为 m/z 50~1 500。具体参数设置如下：毛细管电压为 2.2 kV，锥孔电压为 40 V；脱溶剂气温度为 350 °C，体积流量为 500 L/h，锥孔气流量为 50 L/h。为获取化合物的结构信息，采用阶梯碰撞能量（20~50 eV）采集 MS/MS 碎片

谱图。为确保质量精度，在数据采集过程中使用 Leucine enkephalin 进行实时质量校准。

2.2.3 数据处理 对于 UPLC-Q-TOF-MS 的分析，利用 MSConvert 软件将原始质谱数据转换为通用的 .mzML 格式，以确保数据的兼容性与后续处理的便利性；导入 MSDIAL 软件（版本 V5.1.230807）进行全面的代谢物定性与多元统计分析。该软件执行关键的数据前处理步骤，包括峰检测、保留时间校正、峰对齐、基于高分辨质谱数据的化合物初步鉴定、峰面积归一化以及数据滤过。经此流程处理后，获得结构化的数据矩阵，其中包含每个特征峰的详细信息；本实验将初始质量误差窗口设定为 1×10^{-5} 为进一步解析数据，将处理后的数据矩阵上传至迈维云在线分析平台（<https://cloud.metware.cn/>）。在此平台上，首先应用 PCA，可视化展示样本间的整体差异与分组趋势，实现数据的初步特征提取。在此基础上，进一步采用 PLS-DA^[7]，作为一种有监督的多元统计方法，PLS-DA 能有效最大化提取不同组别间差异信息，筛选并分析不同组别间具有显著贡献的差异代谢物。

3 结果

3.1 不同部位的 UPLC-Q-TOF-MS 色谱图

利用 UPLC-Q-TOF-MS 在负离子模式下，获取了路边青叶片、枝条、茎及根部提取物的基峰离子流色谱图如图 1 所示。初步色谱行为分析表明，不同营养器官的次生代谢物谱存在显著差异。叶片色谱图显示出最为复杂的代谢轮廓，在保留时间 2.0~32.0 min 内，可观察到密集且丰度较高的色谱峰群，提示其可能是多类生物活性物质的主要合成与储存部位。根部色谱图同样呈现丰富的峰信息，部分色谱峰表现出独特的保留时间或显著的峰强度，提示根部可能富含特定的次生代谢产物^[8]。相比之下，枝条和茎的色谱图相对简化，检测到的色谱峰数量

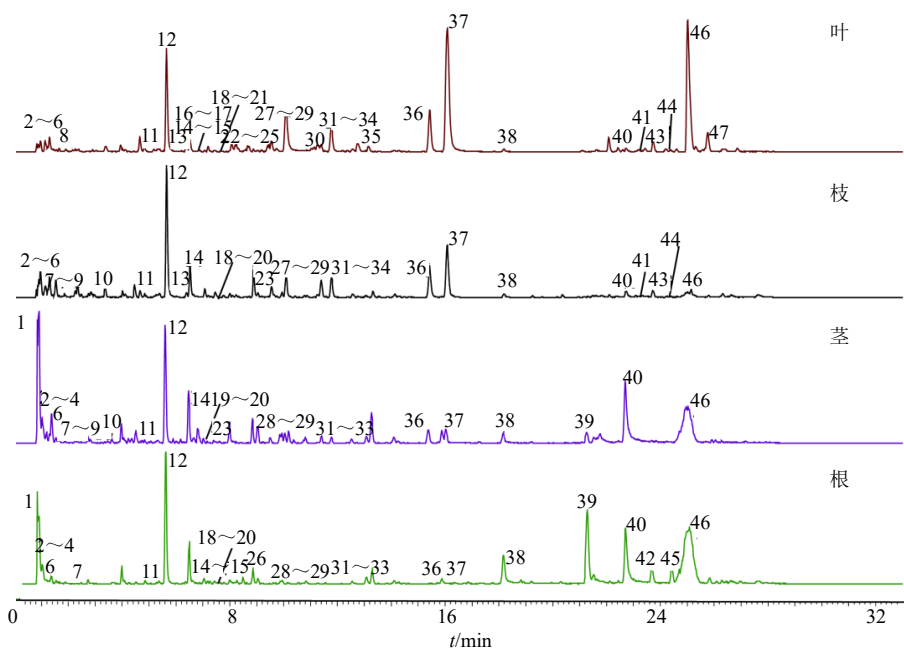


图 1 路边青药材不同部位的基峰离子流色谱图

Fig. 1 Base peak ion current chromatograms of different parts of *C. cyrtophyllum*

较少且整体信号强度普遍低于叶片和根部，反映出次生代谢物在这 2 个部位的积累水平相对较低。基于色谱图的初步观察结果，清晰地揭示了路边青次生代谢产物在其不同器官中的非均匀分布模式，为后续针对特定部位或特征性化合物的分离鉴定、定量比较及其生物学功能研究提供了重要的色谱学依据。

3.2 化学成分鉴定结果

进一步结合路边青基峰离子流图，经分析共确定了 47 个化合物，并鉴定出其中 40 个成分。所鉴定物质的基本信息，包括保留时间 (t_R)、分子离子 ($[M-H]^-$)、质量电荷比 (m/z)、分子式、碎片离子 (MS/MS)、以及化合物类别等，如表 2 所示。

首先结合文献检索构建了路边青的化合物数据库^[9-12]；进一步利用 SciFinder 学术检索平台以及 MS-DIAL 软件自带数据库进行系统检索与比对分析^[13-20]，指认出的化学成分包括 22 个黄酮类化合物，12 个苯乙醇苷类化合物，3 个有机酸类化合物，2 个甘油酯类化合物，2 个环烯醚萜苷类化合物，2 个酚酸苷类化合物，1 个脂质类化合物，3 个其他类化合物。

3.3 匹配化合物的鉴定

化合物 11：一级质谱的准分子离子峰为 m/z 653 $[M-H]^-$ ，推测相对分子质量为 654，其二级质谱图

出现碎片离子峰 m/z 621 $[M-H-32]^-$ ，即为负离子模式下，甲氧基 (-OCH₃) 与邻位 H 重排，失去 CH₃OH (甲醇) 后的苷元碎片离子峰。根据样品来源及与文献对比，判断化合物 11 为紫葳新苷。

化合物 12：一级质谱的准分子离子峰为 m/z 623 $[M-H]^-$ ，推测相对分子质量为 624，其二级质谱图出现碎片离子峰 m/z 531 $[M-H-92]^-$ ，即为负离子模式下，咖啡酸部分 (C₉H₈O₄) 经历脱羧 (失去 CO₂, 44) 和后续裂解，失去 1 个不稳定的 C₃H₄O 或类似单元，最终导致约 92 的丢失。根据对照品比对，判断化合物 12 为毛蕊花糖苷。

化合物 13：一级质谱的准分子离子峰为 m/z 285 $[M-H]^-$ ，推测相对分子质量为 286，其二级质谱图出现碎片离子峰 m/z 257 $[M-H-28]^-$ ，即为负离子模式下，C 环发生 Retro-Diels-Alder (RDA) 裂解，失去 CO 后的苷元碎片离子峰。根据样品来源及与文献对比，推测化合物 13 为木犀草素。

化合物 21：一级质谱的准分子离子峰为 m/z 461 $[M-H]^-$ ，推测相对分子质量为 462，其二级质谱图出现碎片离子峰 m/z 299 $[M-H-162]^-$ ，即为负离子模式下，发生脱羧反应，先丢失 CO₂ (44)，生成脱羧中间体，脱羧后的中间体进一步丢失脱羧糖基 (C₃H₈O₄, 120)，二级谱中常直接观测到表观丢失 162 后的苷元碎片离子峰。根据文献检索^[21]及对照

表2 路边青样品中 UPLC-Q-TOF-MS 鉴定结果

Table 2 Identification results of compounds in *C. cyrtophyllum* samples by UPLC-Q-TOF-MS

编号	t_R /min	化合物	m/z		偏差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	离子碎片	分类	根	茎	枝	叶
			实测值	理论值								
1	0.84	2'-乙酰基毛蕊花糖苷	665.205 8	666.216 0	-3.43	C ₃₁ H ₃₈ O ₁₆	503.154 9, 383.107 8, 179.035 1	苯乙醇苷类	+	+	-	-
2	0.96	奎宁酸	191.054 3	192.063 4	-6.16	C ₇ H ₁₂ O ₆	128.999 6, 114.984 3, 110.989 8	有机酸类	+	+	+	+
3	1.28	樱花素	285.074 7	286.084 1	-5.33	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	267.008 4, 239.035 1, 211.221 0, 165.016 9	黄酮类	+	+	+	+
4	1.34	圣草酚	287.077 7	288.063 4	7.32	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	151.053 1, 135.023 7, 125.041 5, 107.036 5	黄酮类	+	+	+	+
5	1.39	毛果一枝黄花素	279.121 7	280.131 1	-5.26	C ₁₅ H ₂₀ O ₅	169.066 4, 150.021 9, 126.9 837, 108.004 8	其他类	-	-	+	+
6	1.58	木犀草苷	447.105 1	448.115 8	-6.29	C ₂₅ H ₂₀ O ₈	284.085 3, 271.057 3, 269.111 2, 151.991 3, 113.006 4	黄酮类	+	+	+	+
7	2.17	甘草苷	417.118 1	418.126 4	-0.91	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	383.042 3, 255.064 2, 207.721 0, 153.025 0, 135.025 0	黄酮类	+	+	+	-
8	2.65	对香豆酸戊糖基己糖苷	457.136 1	458.142 4	-3.44	C ₂₀ H ₂₆ O ₁₂	163.019 9, 119.030 6	酚酸苷类	-	+	+	+
9	2.90	咖啡酸戊糖基己糖苷	473.127 9	474.137 3	-3.25	C ₂₀ H ₂₆ O ₁₃	179.013 7, 161.006 5, 135.026 2	酚酸苷类	-	+	+	-
10	3.43	2,4,4'-三羟基二氢查耳酮	257.079 7	258.089 2	-6.23	C ₁₅ H ₁₄ O ₄	161.001 7, 147.012 9, 135.024 0, 121.011 6	黄酮类	-	+	+	-
11	5.35	紫葳新苷	653.212 3	654.216 0	6.44	C ₃₀ H ₃₈ O ₁₆	621.189 0, 179.009 7, 161.006 8, 135.022 3	苯乙醇苷类	+	+	+	+
12	5.64	毛蕊花糖苷*	623.202 3	624.205 4	7.66	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₅	531.053 0, 461.153 9, 161.005 1, 113.006 5	苯乙醇苷类	+	+	+	+
13	6.09	木犀草素	285.038 2	286.047 7	-5.73	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	257.024 9, 241.037 7, 217.118 8, 175.010 3, 132.995 0	黄酮类	-	-	+	+
14	6.51	异麦角甾苷*	623.200 2	624.205 4	4.29	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₅	531.053 0, 461.153 9, 161.005 1, 113.006 5	苯乙醇苷类	+	+	+	+
15	6.62	丁香醛 A-3'- α -L-吡喃鼠李糖苷	606.200 0	607.202 7	8.60	C ₂₉ H ₃₅ O ₁₄	445.144 0, 179.014 6, 161.004 7	苯乙醇苷类	+	-	-	+
16	6.75	异丁香醛-3'- α -L-吡喃鼠李糖苷或其异构体	606.199 2	607.202 7	7.28	C ₂₉ H ₃₅ O ₁₄	461.149 1, 163.017 7, 145.009 6	苯乙醇苷类	-	-	-	+
17	6.88	9,10,13-三羟基十八碳烯酸	329.234 7	330.240 6	5.98	C ₁₈ H ₃₄ O ₅	249.097 5, 229.115 4, 161.079 3	苯乙醇苷类	-	-	-	+
18	6.88	落叶松脂醇-4-O- β -D-葡萄糖苷	521.205 7	522.210 1	6.68	C ₂₆ H ₃₄ O ₁₁	359.138 1, 329.059 3, 249.101 5, 161.004 8	其他类	+	-	+	+
19	7.05	车前苷 C 或其异构体	636.208 0	637.213 3	4.17	C ₃₀ H ₃₇ O ₁₅	461.171 2, 193.029 7, 175.016 6, 161.005 4	苯乙醇苷类	+	+	+	+
20	7.45	车前苷 C	637.217 4	638.221 1	6.63	C ₃₀ H ₃₈ O ₁₅	329.054 2, 179.020 1, 161.006 2, 135.025 3	苯乙醇苷类	+	+	+	+

表2 (续)

编号	t _R /min	化合物	m/z		偏差 (×10 ⁻⁶)	分子式	离子碎片	分类	根	茎	枝	叶
			实测值	理论值								
21	7.70	柯伊利素-7-O-葡萄糖苷*	461.143 0	462.152 6	-3.67	C ₂₃ H ₂₆ O ₁₀	299.033 5, 284.032 4, 241.051 2	黄酮类	-	-	-	+
22	7.74	高黄芩素-8-葡萄糖醛酸苷/野黄芩苷甲酯	475.083 3	476.095 5	-8.98	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₂	299.043 0, 284.016 4	黄酮类	-	-	-	+
23	7.90	肉苁蓉苷 F	487.141 4	488.153 0	-7.56	C ₂₁ H ₂₈ O ₁₃	179.009 4, 135.024 8, 161.001 2	苯乙醇苷类	-	+	+	+
24	8.08	橙黄决明素-6-O-葡萄糖苷/鸢尾素 A	491.115 6	492.126 8	-6.66	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₂	476.089 6, 329.052 9, 313.019 0, 161.001 4	其他类	-	-	-	+
25	8.11	吉奥诺苷 C	591.212 2	592.215 6	7.61	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₃	343.068 4, 179.012 4, 161.005 3,	苯乙醇苷类	-	-	-	+
26	8.49	安格洛苷 C	783.277 3	784.279 0	7.93	C ₃₆ H ₄₈ O ₁₉	349.188 0, 193.031 7, 175.021 9,	环烯醚萜苷类	+	-	-	-
27	8.72	藜醇-4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷	505.137 5	506.142 4	5.88	C ₂₄ H ₂₆ O ₁₂	448.101 8, 368.141 8, 257.033 7, 207.048 0	环烯醚萜苷类	-	-	+	+
28	8.87	角胡麻苷	651.233 7	652.236 7	7.48	C ₃₁ H ₄₀ O ₁₅	475.180 4, 329.103 2, 193.032 1, 175.021 1	苯乙醇苷类	+	+	+	+
29	9.53	未知	521.128 3	522.137 3	-2.19	C ₂₄ H ₂₆ O ₁₃	475.121 1, 313.057 5, 283.009 2	黄酮类	+	+	+	+
30	10.07	未知	551.139 3	552.147 9	-1.28	C ₂₅ H ₂₈ O ₁₄	343.069 6, 328.044 7, 313.021 1	黄酮类	-	-	-	+
31	11.40	藜黄素同分异构体	313.073 4	314.079 0	7.20	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	300.042 9, 295.224 9, 277.196 3, 298.029 3, 283.006 8	黄酮类	+	+	+	+
32	11.78	泽兰黄素同分异构体	343.083 1	344.089 6	4.06	C ₁₈ H ₁₆ O ₇	298.031 6, 283.006 5, 269.026 0	黄酮类	+	+	+	+
33	12.56	9,12,13-三羟基十八碳-10,15-二烯酸	327.216 6	328.225 0	-1.44	C ₁₈ H ₃₂ O ₅	229.113 8, 211.124 5, 177.033 4, 145.005 3	有机酸类	+	+	+	+
34	12.74	5,8,2'-三羟基-6,7-二甲氧基黄酮	329.065 4	330.074 0	-1.98	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	314.026 5, 299.006 1, 284.014 9, 256.019 3, 199.019 8	黄酮类	-	-	+	+
35	13.16	棕矢车菊素*	329.052 7	330.058 7	5.77	C ₁₃ H ₁₄ O ₁₀	299.006 1, 284.011 7, 271.004 2, 199.018 4, 133.010 5	黄酮类	+	+	+	+
36	15.42	藜黄素*	313.070 5	314.079 0	-2.03	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	298.034 1, 283.008 3, 255.011 1, 162.983 7, 117.013 9	黄酮类	+	+	+	+
37	16.06	泽兰黄素*	343.083 6	344.089 6	5.51	C ₁₈ H ₁₆ O ₇	328.043 9, 313.019 6, 297.995 0, 269.999 3, 132.001 7	黄酮类	+	+	+	+
38	18.18	未知	331.235 7				313.252 2, 215.105 0, 185.098 3	黄酮类	+	+	+	+
39	21.28	未知	331.178 8	332.183 5	9.62	C ₁₆ H ₂₈ O ₇	313.168 0, 301.165 6, 215.052 7	黄酮类	+	+	-	-

表 2 (续)

编号	t_R/min	化合物	m/z		偏差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	离子碎片	分类	根	茎	枝	叶
			实测值	理论值								
40	22.71	未知	313.227 0				277.204 2, 185.098 8, 127.094 9	脂质类	+	+	+	+
41	23.42	羟基十八碳三烯 酸	293.212 7	294.219 5	3.76	$C_{18}H_{30}O_3$	249.051 7, 191.010 8	有机酸类	+	-	-	-
42	23.69	5,7-二羟基-2',4'- 二甲氧基二氢 异黄酮	315.085 3	316.094 7	-4.71	$C_{17}H_{16}O_6$	297.143 1, 182.991 6, 166.850 6, 152.975 3	黄酮类	+	+	-	-
43	23.78	柚皮苷	579.174 9	580.179 2	6.20	$C_{27}H_{32}O_{14}$	459.339 1, 313.222 0, 271.211 0, 235.087 1, 182.992 2	黄酮类	-	-	+	+
44	24.43	甲基尼索林	299.089 8	300.099 8	-6.91	$C_{17}H_{16}O_5$	301.029 99, 284.014 8, 261.023 1, 167.016 1, 152.557 9, 134.041 7, 120.022 3	黄酮类	+	+	-	-
45	24.58	1-O-棕榈酰-2-O, 3-O-二硬脂酰 甘油	555.286 5	556.291 7	4.86	$C_{25}H_{48}O_{11}S$	311.155 6, 299.028 7, 224.998 3, 164.966 5, 152.976 1	甘油酯类	+	-	-	-
46	25.04	未知	455.174 3	456.184 3	-4.58	$C_{18}H_{32}O_{13}$		其他类	+	+	+	+
47	25.73	未知	581.131 5	582.137 3	3.54	$C_{29}H_{26}O_{13}$	279.215 5, 224.988 4, 164.966 7, 148.967 3	黄酮类	-	-	-	+

*经对照品比对。+ (高) 和- (低/未检出), 基于相对峰面积判定。

*Confirmed by comparison with reference standards. + (high) and - (low/not detected) based on relative peak area.

品比对, 推测化合物 **21** 为柯伊利素-7-O-葡萄糖苷。

化合物 **25**: 一级质谱的准分子离子峰为 m/z 591 $[M-H]^-$, 推测相对分子质量为 592, 其二级质谱图出现碎片离子峰 m/z 343 $[M-H-248]^-$, 即为负离子模式下, 发生糖苷键断裂和酰基重排, 失去 $C_{14}H_{16}O_6$ (对香豆酰基-戊糖单元) 后的苷元碎片离子峰。根据样品来源及与文献对比, 判断化合物 **25** 为吉奥诺昔 C。

化合物 **35**: 一级质谱的准分子离子峰为 m/z 329 $[M-H]^-$, 推测相对分子质量为 330, 其二级质谱图出现碎片离子峰 m/z 299 $[M-H-30]^-$, 即为负离子模式下, 邻位甲氧基易通过逆电子需求 Diels-Alder 反应或重排裂解, 丢失 CH_2O (30)。根据文献对比及对照品比对^[22], 判断化合物 **35** 为棕矢车菊素。

化合物 **36**: 一级质谱的准分子离子峰为 m/z 313 $[M-H]^-$, 推测相对分子质量为 314, 其二级质谱图出现碎片离子峰 m/z 298 $[M-H-15]^-$, 即为负离子模式下, 丢失 1 个甲基自由基 (CH_3 , 15)。根据文献对比及对照品比对^[23], 判断化合物 **36** 为蓟黄素。

化合物 **30**、**37**: 一级质谱的准分子离子峰为 m/z 343 $[M-H]^-$, 推测相对分子质量为 344, 其二级质

谱图均出现碎片离子峰 m/z 328 $[M-H-15]^-$, 即为负离子模式下, 甲氧基 ($-OCH_3$) 易通过均裂丢失 CH_3 , 生成稳定的氧自由基阴离子 $[M-H-CH_3]^-$ 。根据文献对比^[22]及对照品比对, 判断化合物 **37** 为泽兰黄素; 推测化合物 **30** 母核与 **37** 相似, 但无法判断其名称。

3.4 多元统计分析

3.4.1 PCA 本研究对负离子模式下不同部位路边青样品的代谢组成分进行 PCA, 结果见图 2。PC1 和 PC2 分别方差贡献率为 11.05% 和 14.57%。PCA 得分图清晰呈现了不同部位样本的分离趋势, 表明其代谢谱存在明显差异, 其中根部样本在 PC1 负向区域独立成簇, 表明其代谢物组成与地上器官存在本质差异; 茎部样本则主要分布于 PC1 正向区域且 PC2 负轴区域, 呈现独特代谢特征。值得注意的是, 茎与根样本点存在部分重叠区域, 一方面, 这可能是由于采样过程中对茎与根的区别界定存在交叉所致; 另一方面, 也表明茎与根在化学成分层面上的差异相对较小。这种空间异质性揭示了器官特异的代谢模式, 为解析其功能分化及药用部位筛选提供了重要的科学依据。

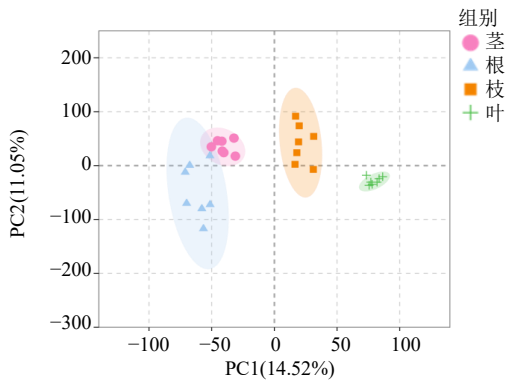


图 2 路边青不同部位的 PCA 得分图

Fig. 2 PCA score plot of different parts of *C. cyrtophyllum*

3.4.2 PLS-DA 为进一步识别影响不同部位路边青样品质量差异的关键成分,对负离子条件下的不同部位路边青构建 PLS-DA 模型(图 3)。置换检验(图 4)证表明,路边青不同部位代谢组的 PLS-DA 模型具有高度可靠性:原始模型解释率($R^2_Y=0.99$)与预测能力($Q^2=0.602$)显著优于所有置换模型($Q^2_{perm}<0.602, P<0.01$),且置换回归线呈负截距,证实模型无过拟合风险($Q^2>0.5$),可解析部位间代谢差异。通过建立的 PLS-DA 模型导出负离子模式下不同部位路边青样品对比组中各代谢物的变量投影重要度(variable influence on projection, VIP)值,用于评价变量解释模型的重要性。

基于 $VIP>1$ 的差异代谢物集合,采用韦恩图可视化茎、根、枝、叶四器官代谢物分布特征进行了可视化分析(图 5),旨在阐明各器官的特有成分及其共有代谢物之间的层级关联模式。结果显示,茎与叶之间的差异代谢物数量最为显著,达 6 612 个;根与叶次之,为 6 530 个。这反映出叶片与茎/

根组织在代谢基础上存在显著差异,提示在叶盛期进行采收可能更有利于获取其特有的活性成分。在器官间的两两比较中,根与叶的独有差异代谢物最多(1 033 个),根与枝次之(597 个),而根与茎的独有差异代谢物最少(470 个),表明根与茎之间的

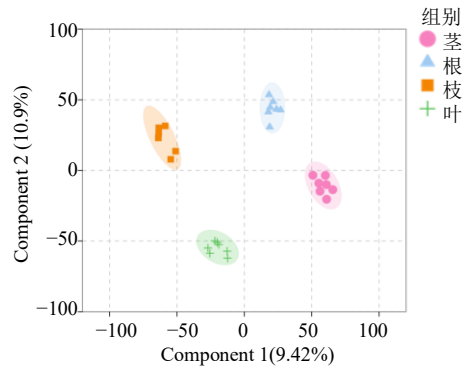


图 3 不同部位的 PLS-DA 得分图

Fig. 3 PLS-DA score plot of different parts

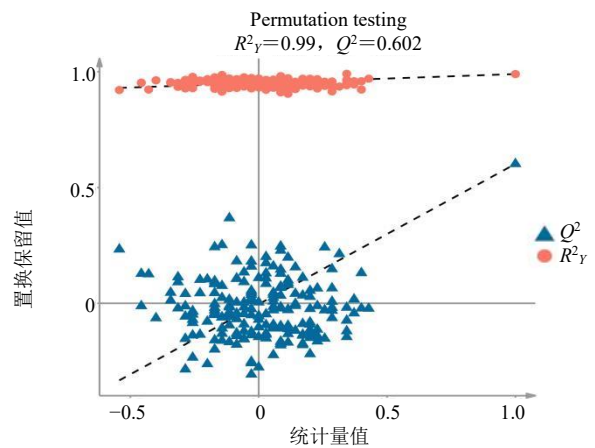


图 4 不同部位的 PLS-DA 模型的置换检验结果图

Fig. 4 Permutation test validation plot of PLS-DA model for different parts

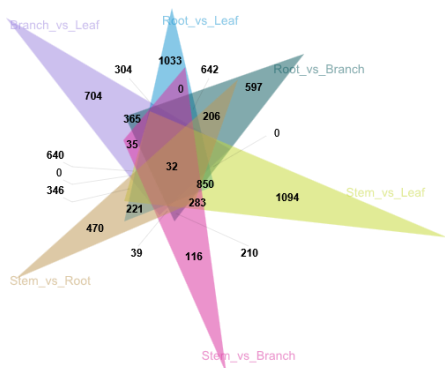
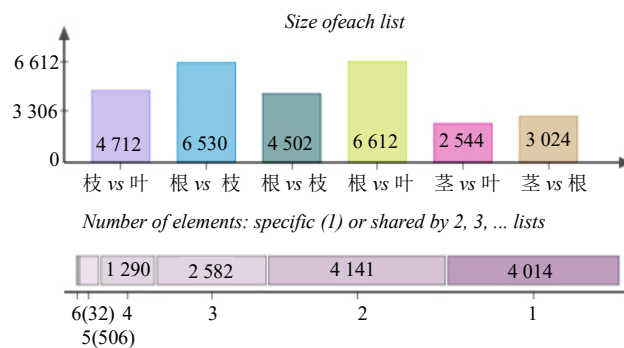


图 5 路边青不同部位差异代谢物韦恩图

Fig. 5 Wayne diagram of differential metabolites in different parts of *C. cyrtophyllum*



代谢物组成相对更为接近。跨组比较发现, 6 个比较组共有的核心代谢物为 32 种, 4 个及以上组共有的代谢物达 4 141 种, 这种差异分布可能与其器官功能分化及环境适应密切相关。

关于路边青药用部位的争议焦点在于根部是否具有药用价值, 将茎、叶、枝整合为“地上部分”作为一个整体, 并与根部进行比较分析(图 6)。根与地上部分共鉴定出显著差异代谢物 5 791 个, 其中, 根部相对于地上部分显著下调的代谢物数量高达 5 247 个(占总差异代谢物的 90.6%), 在根部相对于地上部分显著上调(表达量更高)的代谢物数量仅 544 个(占总差异代谢物的 9.4%)。这表明地上部分(茎、叶、枝等)在整体代谢物丰度上远高于根部, 或根部特异性代谢通路受到更严格的调控, 导致大量基础代谢物或地上部分富集代谢物在根部表达水平较低。其中鉴定出数种具有潜在药用价值的化合物, 其在地上部分的含量均显著高于根部($P < 0.05$), 且平均差异倍数超过 5 倍, 这些化合物包括圣草酚、5,8-二羟基-6,7-二甲氧基黄酮、木犀草苷、柚皮苷、藜醇-4'- O - β - D -吡喃葡萄糖苷、藜黄素。这些发现提示路边青的地上部分(尤其是茎、叶、枝)可能富集了更高水平的、与药用活性密切相关的特定次生代谢产物。

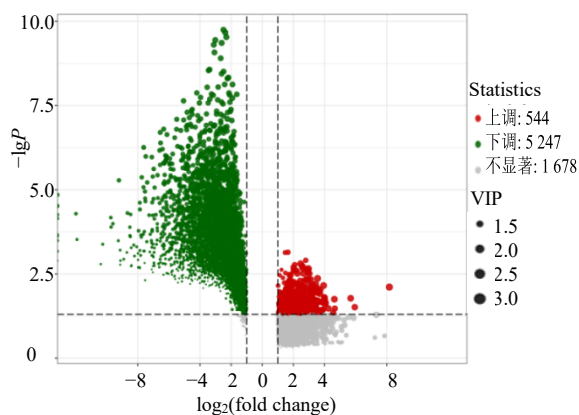


图 6 路边青根与地上部分差异代谢物筛选火山图

Fig. 6 Volcano plot for screening differential metabolites between root and aerial parts of *C. cyrtophyllum*

综上所述, 本研究揭示根与叶、枝之间显著的代谢物差异, 主要源于根、叶等器官在植物生理功能上的分化(如根部以营养吸收与贮藏为主, 而叶部主导光合作用与次生代谢产物的合成), 基于 PCA 与韦恩图结果, 根部与茎部的代谢物谱系表现出较高的相

似性, 二者差异相对较小。代谢组学整体分析进一步表明, 地上部分组织(茎、叶、枝)在整体代谢物丰度上显著高于根部。此外, 在采集的样本中, 根的干质量占比最低约为 10%。综合以上代谢组学特征及生物量分布数据, 本研究认为, 路边青的地上部分可能为富含特定药用活性成分的关键部位。因此, 从资源利用效率和潜在药用物质基础的角度考量, 建议在传统用药或开发中优先考虑地上部分(茎、叶、枝)作为药用部位。

4 讨论

本研究共鉴定出 40 种化学成分, 其中, 毛蕊花糖苷、5,8-二羟基-6,7-二甲氧基黄酮、藜黄素、泽兰黄素等成分相对含量较高, 这些成分可能是潜在控制路边青含量的指标性成分。此外, 在质谱解析过程中, 观察到 2 组特征性离子碎片。第 1 组化合物(如化合物 29、31、36)均产生 m/z 313.05、298.03、283.01 和 255.01 的碎片, 其中化合物 36 经对照品比对为藜黄素, 化合物 31 推测为其同分异构体, 而化合物 29 (m/z 521.1283) 根据其裂解行为, 推断可能是以藜黄素为苷元的黄酮苷类化合物, 经 SciFinder 数据库检索, 未发现与该精确相对分子质量及碎片信息完全匹配的已知结构, 故初步推测其可能为新化合物; 另一组化合物(如化合物 30、32、37)则主要产生 343.07、328.04、313.02、297.99 的离子碎片, 其中化合物 37 经对照品比对为泽兰黄素, 化合物 30 (m/z 551.1393) 同样经 SciFinder 数据库检索, 未发现匹配结构, 推测其可能为新化合物。值得注意的是, 经计算化合物 29 和 36, 化合物 30 和 37, 相对分子质量差值约为 208, 结合碎片信息分析, 化合物 29 和 30 的结构可能分别是在藜黄素和泽兰黄素苷元基础上, 经过葡萄糖醛酸及双甲基化修饰后形成的衍生物。化合物 45 被鉴定为 1- O -棕榈酰-2- O ,3- O -二硬脂酰甘油, 作为一种脂质, 其在根茎中特异性存在。因此, 该化合物可作为区分路边青地下与地上部位的关键化学标志物。

本研究采用 UPLC-Q-TOF-MS 技术, 系统性地揭示了路边青不同部位的代谢物分布规律。在针对根与地上部分的差异代谢物筛选中, 结果显示下调表达的代谢物数量显著多于上调表达者, 表明根部组织中相关化合物的整体表达水平相对较低。基于上述代谢物分布特征, 特别是根部化合物表达量普遍较低且包含多个显著下调成分, 出于对路边青资

源可持续利用的考量,建议在药材采收时减少或不使用根部。

此外,本研究通过差异代谢物的分析与鉴定,筛选出多种在地上部分显著上调的化合物,主要包括圣草酚、5,8-二羟基-6,7-二甲氧基黄酮、木犀草苷、柚皮苷、葡萄糖-4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷、黄酮素、泽兰黄素。已有研究表明,圣草酚在抗氧化、抗炎、镇痛及改善糖尿病及其并发症等方面具有重要药理作用^[24];木犀草苷、柚皮苷和葡萄糖则表现出显著的抗氧化、抗炎及抗肿瘤活性^[25-27];而5,8-二羟基-6,7-二甲氧基黄酮亦具备类似的多重生物活性^[28]。而路边青药材具有具清热利湿、凉血解毒之效,与抗炎、抗氧化、抗菌抗病毒等活性作用相关。这些结果提示,上调的差异成分可能在路边青地上部分的药效作用中发挥关键作用,从而为地上部分作为潜在药用部位提供了科学依据,且为解决路边青不同药用部位间的混淆使用提供了鉴定依据,也为资源的高效利用开辟了新的可能性。针对这些筛选出的特异成分,后续研究的重点可以聚焦于探究其量效关系,明确其是否确为该药用部位核心生物活性的物质基础。通过阐明这些成分的功效贡献度及其作用机制,可进一步验证并明确该药用部位选择的科学性与合理性,为后续药材质量控制及资源开发利用提供关键依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草(第六册)[M]. 上海: 上海科学出版社, 1999: 566-567
- [2] 张建宏, 苏艳仙, 谢婧娜, 等. 丝瓜叶、半枝莲、路边青外敷治疗湿热痹阻型痛风性关节炎急性发作的效果[J]. 中外医学研究, 2021, 19(8): 4-6.
- [3] 滕云霞, 张飞宇, 毛鑫, 等. 复方穿心莲片 HPLC 含量测定方法研究 [J]. 广东化工, 2023, 50(13): 201-204.
- [4] 徐冰钰. 贯黄感冒颗粒含量测定方法研究 [J]. 云南中医中药杂志, 2014, 35(3): 54-55.
- [5] 广东省药品监督管理局. 广东省中药材标准(第三册)[M]. 广州: 广东科技出版社, 2018: 436-437.
- [6] 广西壮族自治区食品药品监督管理局. 广西壮族自治区瑶药材质量标准-第一卷(2014年版)[M]. 南宁: 广西科学技术出版社, 2014: 298.
- [7] Wiklund S, Johansson E, Sjöström L, et al. Visualization of GC/TOF-MS-based metabolomics data for identification of biochemically interesting compounds using OPLS class models [J]. *Anal Chem*, 2008, 80(1): 115-122.
- [8] 赵庆春, 李艳, 蔡海敏, 等. 大青根化学成分的研究(II) [J]. 中国药物化学杂志, 2009, 19(4): 280-283.
- [9] 冉坚强. 苗药大青木在黔东南地区的应用及化学成分研究 [D]. 贵阳: 贵州民族大学, 2017.
- [10] 黄晓蝶, 邵进明, 刘会, 等. 大青木本草考证及苯丙素类成分临床应用现代研究进展 [J]. 中国中医药现代远程教育, 2025, 23(10): 190-193.
- [11] 田雯. 大青木化学成分及类叶升麻苷纯化工工艺研究 [D]. 贵阳: 贵州民族大学, 2021.
- [12] 胡士现, 赵庆. 大青木中黄酮苷的分离与结构鉴定 [J]. 云南化工, 2014, 41(4): 40-41.
- [13] 韩苏日古嘎, 乌日拉嘎, 杨立国. UPLC-Q-TOF-MS 法分析大青叶入血成分及其代谢产物 [J]. 中成药, 2025, 47(2): 487-496.
- [14] 严曾豪, 李雯珊, 梁冰宜, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术比较板蓝根和大青叶的化学成分 [J]. 中草药, 2024, 55(12): 3956-3965.
- [15] 严心尉, 高文雅, 刘玉洋, 等. 天山雪莲药材不同部位化学成分比较研究 [J]. 中国中药杂志, 2025, 50(19): 5422-5433.
- [16] 杨琼梁, 孔祥柏, 张小娟, 等. UHPLC-Q-Orbitrap HRMS 法分析健脾扶正颗粒化学成分及入血成分 [J]. 中成药, 2025, 47(6): 2078-2089.
- [17] 宁书怡, 戴召媛, 冯心池. 基于 UPLC-QE-Orbitrap-MS 技术的龙血竭成分定性定量分析 [J]. 山东大学学报: 理学版, 2025, 60(9): 10-23.
- [18] 林逸凡, 李沁, 金鸣, 等. 基于 UPLC-Q/Exactive Orbitrap MS 技术的七叶莲化学成分分析 [J]. 中国药理学杂志, 2025, 60(15): 1608-1619.
- [19] Youssef F S, Sobeh M, Dmirieh M, et al. Metabolomics-based profiling of *Clerodendrum speciosum* (Lamiaceae) leaves using LC/ESI/MS-MS and *in vivo* evaluation of its antioxidant activity using *Caenorhabditis elegans* model [J]. *Antioxidants*, 2022, 11(2): 330.
- [20] Atef F, Abdelkawy M A, Eltanany B M, et al. A comprehensive investigation of *Clerodendrum infortunatum* Linn. using LC-QTOF-MS/MS metabolomics as a promising anti-alzheimer candidate [J]. *Sci Rep*, 2025, 15(1): 859.
- [21] 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.
- [22] 邓瑜, 吕俊良. 超高效液相色谱-串联四极杆静电场轨道阱质谱法快速鉴定沃柑果皮的化学成分 [J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(13): 162-169.
- [23] 陈馨, 张欣然, 牟立婷, 等. 基于 UHPLC-Q-Orbitrap-

- MS 鉴定黄芩的化学成分及血中移行成分 [J]. 中草药, 2023, 54(9): 2722-2732.
- [24] Deng Z R, Hassan S, Rafiq M, *et al.* Pharmacological activity of eriodictyol: The major natural polyphenolic flavanone [J]. *Evid Based Complementary Altern Med*, 2020, 2020(1): 6681352.
- [25] Slika H, Mansour H, Wehbe N, *et al.* Therapeutic potential of flavonoids in cancer: ROS-mediated mechanisms [J]. *Biomed Pharmacother*, 2022, 146: 112442.
- [26] Salehi B, Fokou P V T, Sharifi-Rad M, *et al.* The therapeutic potential of naringenin: A review of clinical trials [J]. *Pharmaceuticals*, 2019, 12(1): 11.
- [27] Jaffar H M, Al-Asmari F, Khan F A, *et al.* Silymarin: Unveiling its pharmacological spectrum and therapeutic potential in liver diseases-a comprehensive narrative review [J]. *Food Sci Nutr*, 2024, 12(5): 3097-3111.
- [28] Al-Saeedi F, Rajendran P. Anti-metastasis activity of 5, 4'-dihydroxy 6, 8-dimethoxy 7-O-rhamnosyl flavone from *Indigofera aspalathoides* Vahl on breast cancer cells [J]. *Sci Rep*, 2024, 14(1): 12349.

[责任编辑 王文倩]