

基于 UHPLC Q-Exactive Orbitrap MS 结合特征分子网络技术的大承气汤化学成分快速分析

王艳敏, 江垚霓, 徐艳蕊, 张振鸿, 肖 瑶*, 王晶娟*

北京中医药大学中药学院, 北京 100029

摘要: **目的** 采用超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱 (UHPLC Q-Exactive Orbitrap MS) 结合特征分子网络 (feature-based molecular networking, FBMN) 技术, 对大承气汤水煎液中的化学成分进行快速分析。**方法** 采用 Waters Acquity UPLC® BEH C₁₈ 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm), 以乙腈-0.1%甲酸水为流动相进行梯度洗脱, 在正、负离子模式下采集质谱数据, 并上传至全球天然产物社会分子网络 (global natural products social molecular networking, GNPS) 平台创建 FBMN。根据对照品裂解规律、分子簇中节点之间的相关性以及 GNPS 数据库匹配结果, 结合化合物的保留时间、高分辨质谱精确相对分子质量及 MS/MS 碎片信息, 快速鉴定大承气汤水煎液中的化学成分。**结果** 从大承气汤水煎液中共鉴定出 304 个化学成分, 包括 17 个柠檬苦素类、19 个苯乙醇苷类、39 个蒽醌类、46 个黄酮类、21 个木脂素类、71 个生物碱类、14 个有机酸类、21 个酰基糖苷类和 56 个其他类化合物, 其中 9 个成分为潜在的新化合物。**结论** 采用 FBMN 可以实现大承气汤水煎液中化学成分的快速、准确鉴定, 并助力未知成分或者结构新颖化合物的发现, 为大承气汤水煎液的药效物质筛选和质量控制研究提供科学依据, 也为中药复方制剂中化学成分的快速鉴定提供参考。

关键词: 大承气汤; 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱; 特征分子网络; 生物碱; 木脂素; 柠檬苦素

中图分类号: R284.21 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2025)18-6531-27

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.18.005

Rapid analysis of chemical components in Dachengqi Decoction based on UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS and feature-based molecular network

WANG Yanmin, JIANG Yani, XU Yanrui, ZHANG Zhenhong, XIAO Yao, WANG Jingjuan

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

Abstract: **Objective** Ultra-high-performance liquid chromatography coupled with quadrupole-electrostatic field orbitrap mass spectrometry (UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS) combined with feature-based molecular networking (FBMN) was developed in this study to rapidly analyze the chemical constituents in Dachengqi Decoction (大承气汤). **Methods** Chromatographic separation was performed on a Waters Acquity UPLC® BEH C₁₈ column (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm). Acetonitrile and 0.1% formic acid aqueous solution were employed as the mobile phase for gradient elution. The mass spectrometry data of Dachengqi Decoction were collected in positive and negative ion modes, and then uploaded to the global natural products social molecular networking (GNPS) platform to create feature-based molecular networks (FBMN). According to the reference substance fragmentation patterns, correlation between nodes in the molecular clusters, and matching results of GNPS database, combined with the chromatographic retention time, accurate relative molecular weight of high-resolution mass spectrometry, and MS/MS fragmentation information, the chemical constituents in Dachengqi Decoction were rapidly identified. **Results** A total of 304 chemical constituents were identified in Dachengqi Decoction, including 17 limonoids, 19 phenylethanoid glycosides, 39 anthraquinones, 46 flavonoids, 21 lignans, 71 alkaloids, 14 organic acids, 21 acyl glycosides and 56 other compounds, among which nine compounds were potential new compounds. **Conclusion** The application of FBMN can achieve the rapid and accurate identification of chemical constituents in Dachengqi Decoction and facilitate the discovery of unknown constituents or novel structures. The results of this study provide a scientific basis for the pharmacodynamic substances screening and

收稿日期: 2025-03-24

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (81872995)

作者简介: 王艳敏 (1999—), 女, 博士研究生, 研究方向为复方药效物质基础与质量评价研究。E-mail: wangyanmin3@163.com

*通信作者: 王晶娟 (1977—), 女, 教授, 博士生导师, 从事中药及其复方药效物质基础与质量评价研究、民族药开发研究。

E-mail: wangjj@bucm.edu.cn

肖 瑶 (1976—), 女, 实验师, 从事中药鉴定学教学与研究。E-mail: xiaoyao9510@126.com

quality control research of Dachengqi Decoction, and also provide reference for the rapid identification of chemical constituents in traditional Chinese medicine compound preparations.

Key words: Dachengqi Decoction; ultra-high-performance liquid chromatography coupled with quadrupole-electrostatic field orbitrap mass spectrometry (UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS); feature-based molecular networking; alkaloids; lignans; limonoids

大承气汤始载于东汉张仲景的《伤寒论》，是通里攻下的代表方剂。全方由大黄（酒洗）四两、厚朴（炙，去皮）半斤、枳实（炙）五枚、芒硝三合组成，具有峻下热结的作用，主治阳明腑实证^[1]。现代已被广泛应用于恶性肠梗阻、重症急性胰腺炎、术后胃肠功能障碍等消化系统疾病的临床治疗，具有扎实的临床应用基础^[2-3]。

中药复方中复杂化学成分的全面表征对其药效物质基础阐明、质量控制研究及制备工艺开发具有重要意义。目前，大承气汤中大黄、厚朴、枳实单味药的化学成分报道较多，但基于整方的化学成分研究较少。陆杰等^[4]采用 UPLC-LTQ-Orbitrap-MS 法分析大承气汤的化学成分，共鉴定出 73 种成分，但主要为蒽醌类、黄酮类和木脂素类成分，尚缺乏系统的全面表征。Cao 等^[5]采用 UHPLC-LTQ-Orbitrap-MS 法从大承气汤中鉴定出 64 个成分，涉及蒽醌类、黄酮类、生物碱类、鞣质类、木脂素类、香豆素类等多种类型，但各类型化合物鉴定出的成分均较少，且缺乏对裂解规律的深入系统解析。

目前，庞大质谱数据的有效挖掘仍是一大挑战。分子网络（molecular networking, MN）是一种质谱数据可视化注释技术，由于结构类似的化合物在相同的质谱条件下会产生相似的特征碎片离子，MN 可根据 MS/MS 质谱的相似性将结构类似的化合物聚集在同一个分子簇，从而提高化合物的鉴定效率并助力结构类似物及新化合物的发现^[6-7]。基于特征的分子网络（feature-based molecular networking, FBMN）技术在 MN 的基础上进一步改进，可以提供准确的相对定量信息，并对同分异构体进行高效标注及可视化^[8]，目前已成功应用于中药等天然产物的物质基础研究^[9-11]。因此，本研究拟采用超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱（UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS）联合 FBMN 技术，对大承气汤水煎液中的化学成分进行快速鉴定和全面表征，为其药效物质基础和质量控制研究奠定基础。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Vanquish 型超高效液相色谱仪（美国 Thermo

Fisher Scientific 公司），配有自动进样器、二元梯度泵、柱温箱和二极阵列检测器；Q Exactive Plus 超高分辨率四极杆-静电场轨道阱质谱仪（美国 Thermo Fisher Scientific 公司），配有加热电喷雾离子源、Xcalibur 化学工作站；ME104E/02 型万分之一分析天平（瑞士 Mettler Toledo 有限公司）；Sorrall ST 8R 高速冷冻离心机（美国 Thermo Fisher Scientific 公司）；DZTW 型调温电热套（北京永光明医疗仪器有限公司）；KQ-500DE 数控超声波清洗器（昆山超声仪器有限公司）。

1.2 材料与试剂

酒大黄（批号 2108027）、姜炙厚朴（批号 2110017）、麸炒枳实（批号 2203009）、芒硝（批号 2203014）购自北京双桥燕京中药饮片厂，经北京中医药大学中药资源与鉴定系王晶娟教授鉴定分别为蓼科植物掌叶大黄 *Rheum palmatum* L. 的干燥根及根茎、木兰科植物厚朴 *Magnolia officinalis* Rehd. et Wils. 的干燥干皮及根皮、芸香科植物酸橙 *Citrus aurantium* L. 的干燥幼果、硫酸盐类矿物芒硝经加工精制而成的结晶体。

对照品番泻苷 A（**1**，批号 M10HB177710）、橙皮苷（**2**，批号 K09S11L123847）、（+）-儿茶素（**3**，批号 P21J11F118380）、大黄酸（**4**，批号 T06J10F92311）、大黄素（**5**，批号 T17O11F127680）、厚朴酚（**6**，批号 Y27J10C91584）、柚皮苷（**7**，批号 H24N9Z75896）、柠檬苦素（**8**，批号 H23J9K65962）、川陈皮素（**9**，批号 G13D11L134229）、绿原酸（**10**，批号 A22GB158496）、柚皮素（**11**，批号 YJ0603HA13）、阿魏酸（**12**，批号 ST04870120）、甜橙黄酮（**15**，批号 J27IS221137）、番泻苷 B（**16**，批号 J26HB186051）、新橙皮苷（**17**，批号 G10S11L123540）、表儿茶素（**18**，批号 K19J9R66088）、大黄素甲醚（**19**，批号 M15GB141118）、芦荟大黄素（**20**，批号 A17GB145379）、和厚朴酚（**21**，批号 T28O6B5149）、芸香柚皮苷（**22**，批号 J06HB172580）、大黄酸-8-*O*- β -D-葡萄糖苷（**23**，批号 S30GB163028）、橘皮素（**24**，批号 H24F11K108893）、橙皮素（**25**，批号

C03F6Y1)、芹菜素(26, 批号 M29GB150104)、没食子酸(27, 批号 C17D10C105977)、大黄酚(28, 批号 T29D10F107203)、辛弗林(30, 批号 M27GB149635)、木兰花碱(31, 批号 R21M9F61834)、异甜橙黄酮(32, 批号 JB241112)购自上海源叶生物科技有限公司。对照品木兰苷 A(13, 批号 PCS3621)、大黄素-8-*O*- β -D-葡萄糖苷(14, 批号 PCS0251)、芦荟大黄素-8-*O*- β -D-葡萄糖苷(29, 批号 PCS1543)、木兰箭毒碱(33, 批号 240510)购自成都植标化纯生物技术有限公司, 质量分数均 $\geq 98\%$ 。质谱级甲醇、乙腈、甲酸购自美国 Thermo Fisher 公司; 实验室用水来自 Milli-Q 超纯水净系统(美国 Millipore 公司)。

2 方法

2.1 供试品溶液的制备

称取酒大黄 12.00 g、芒硝 9.00 g、姜炙厚朴 24.00 g、麸炒枳实 12.00 g。首煎, 厚朴、枳实于 384 mL 去离子水中浸泡 30 min, 煎煮 30 min, 滤过, 滤液中投入大黄浸泡 20 min, 煎煮 10 min, 滤过。二煎, 操作同上, 加水量为 288 mL。合并 2 次滤液, 趁热加入芒硝搅拌溶解。药液加水稀释至 20 mg/mL, 12 000 r/min 离心 10 min(离心半径 8.5 cm), 取上清, 0.22 μ m 微孔滤膜过滤, 即得。

2.2 对照品溶液的制备

分别称取对照品 1~15、16~29、30~33 适量, 甲醇超声溶解, 配制得质量浓度为 10 μ g/mL 的混合对照品溶液 1、2、3、4 $^{\circ}$ C、12 000 r/min 离心 10 min(离心半径 8.5 cm), 0.22 μ m 微孔滤膜滤过, 即得。

2.3 分析条件

2.3.1 色谱条件 色谱柱: Waters Acquity UPLC[®] BEH C₁₈(100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μ m); 流动相: 0.1% 甲酸水(A)-乙腈(B), 梯度洗脱(0~0.75 min, 5%~7% B; 0.75~4.3 min, 7%~20% B; 4.3~11.5 min, 20%~40% B; 11.5~16 min, 40%~70% B; 16~16.5 min, 70%~95% B; 16.5~17 min, 95%~95% B; 17~17.1 min, 95%~5% B; 17.1~20 min, 5%~5% B); 体积流量 0.3 mL/min; 柱温 35 $^{\circ}$ C; 进样量 5 μ L。

2.3.2 质谱条件 加热电喷雾离子化源(HESI); 正、负离子检测模式; 质量扫描范围 m/z 100~1 500; 正喷雾电压 3.8 kV, 负喷雾电压 3.2 kV; 鞘气体积流量 35 arb; 辅助气体体积流量 15 arb; 辅助气温度 300 $^{\circ}$ C; 离子传输管温度 350 $^{\circ}$ C; 扫描模式 Full MS/dd-MS²,

Full MS 分辨率为 70 000, dd-MS²分辨率为 17 500; 碰撞诱导解离, 碰撞能为 20、40、60 eV。

2.4 化合物鉴定

2.4.1 GNPS 特征分子网络的构建 采用 MS Convert 软件将原始质谱数据转换为.mzML 格式, 使用 MS-DIAL 软件处理得到特征量化表(.txt 文件)和 MS/MS 光谱(.mgf 文件), 通过 Win SCP 客户端上传至 GNPS 平台, 生成特征分子网络。参数设置如下: 前体离子和碎片离子的质量偏差均设置为 0.02, 余弦分数阈值设置为 0.7, 最小匹配碎片离子设置为 6, Network top K 设置为 10, 其余参数默认。数据分析在 Cytoscape 3.9.1 软件中进行。

2.4.2 化合物的验证及拓展鉴定 基于 Xcalibur 4.0 质谱工作站中的 Qual Browser 软件对质谱数据进行处理, 根据化合物的精确相对分子质量、保留时间、MS² 二级碎片等信息, 结合对照品比对、PubChem 数据库、质谱裂解规律及相关文献, 验证 GNPS 数据库匹配的成分, 并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。

3 结果

3.1 大承气汤化学成分定性分析

按“2.3”项条件获得大承气汤水煎液的总离子流图见图 1。经“2.4.1”项工作流程处理获得大承气汤水煎液的特征分子网络图见图 2。正离子模式下构建的 FBMN 中共划分出柠檬苦素类、生物碱类、黄酮类 3 大类化合物分子簇, 其中黄酮类细分为多甲氧基黄酮、二氢黄酮类、黄酮及黄酮醇类 3 个亚类分子簇, 生物碱类细分为苯乙胺类、酰胺类、苄基异喹啉类及色胺吲哚类生物碱 3 个亚类分子簇。负离子模式下构建的 FBMN 中共划分出柠檬苦素类、苯乙醇苷类、蒽醌类、黄酮类、木脂素类、有机酸类、酰基糖苷类 7 大类化合物分子簇, 其中蒽醌类细分为二蒽酮类、蒽醌及蒽酮类 2 个亚类分子簇, 黄酮类细分为二氢黄酮类、黄酮及黄酮醇类 2 个亚类分子簇, 木脂素类细分为新木脂素类、氧新木脂素类 2 个亚类分子簇。结合分子簇中节点与节点之间的相关性以及 GNPS 数据库匹配, 共鉴定出大承气汤样品中 304 个化合物, 见表 1。其中, 9 个为潜在的新化合物(1 个木脂素类和 8 个生物碱类), 见图 3。

3.2 生物碱类化合物鉴定

正离子模式下, 从 FBMN 中划分出 3 个生物碱类相关的分子簇(a、b、c), 共解析出 71 个生物

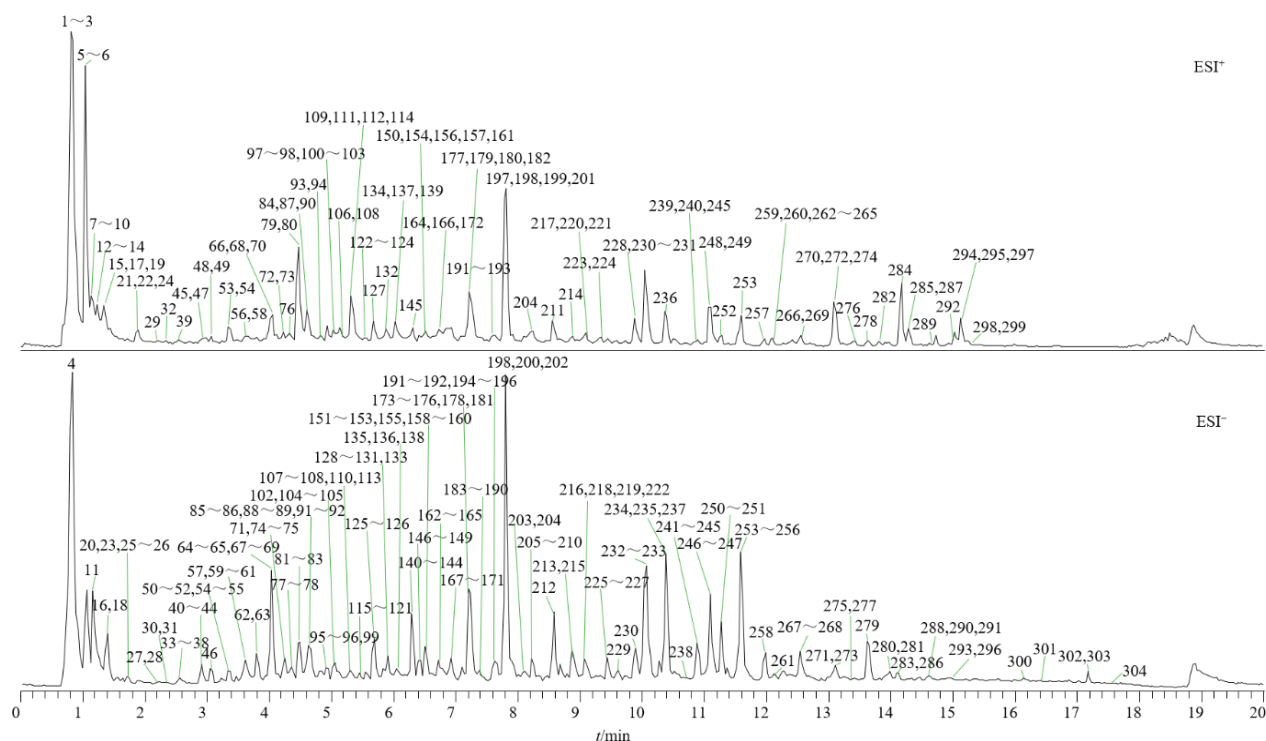


图 1 大承气汤水煎液的 UHPLC Q-Exactive Orbitrap MS 总离子流色谱图

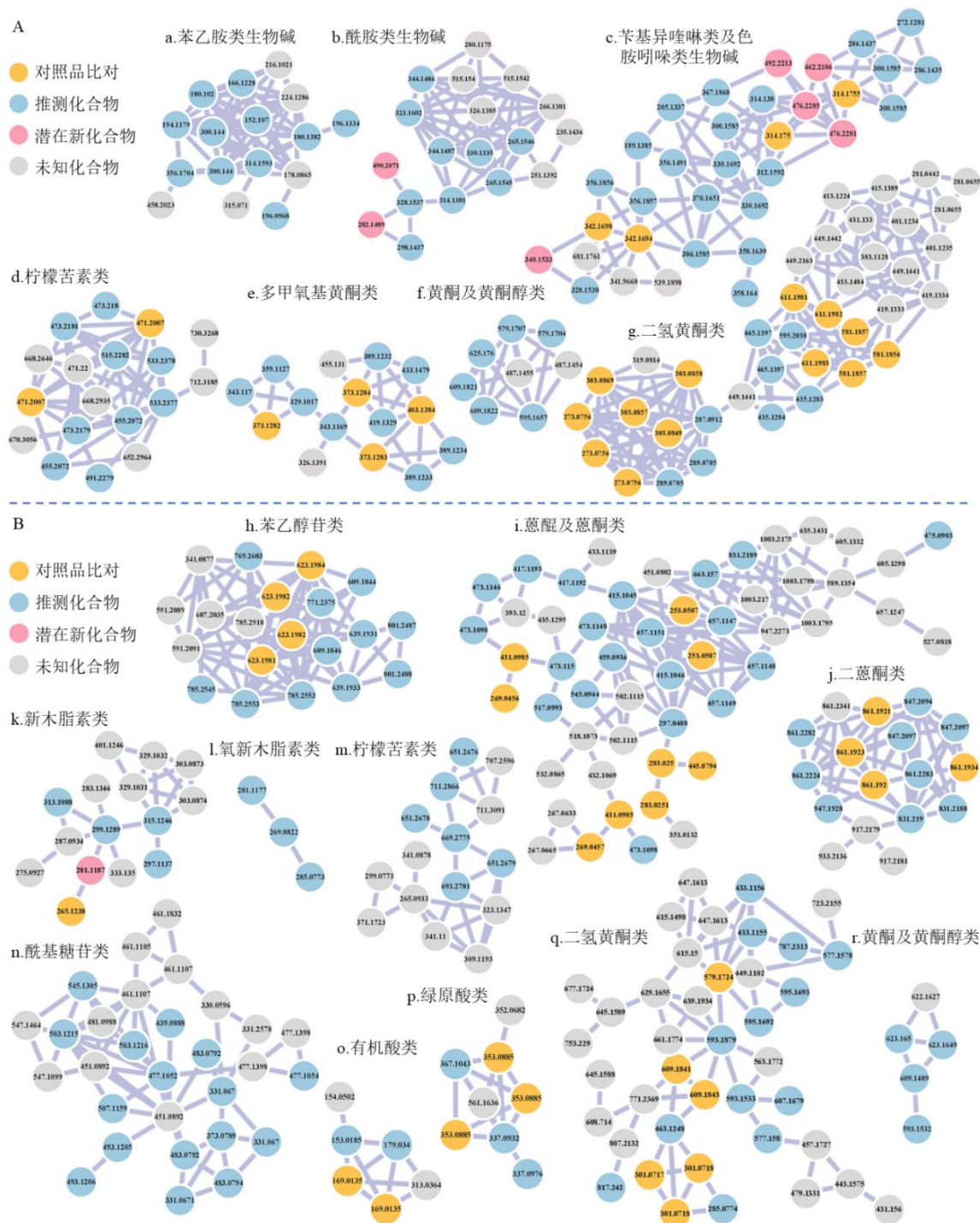
Fig. 1 Total ion chromatograms of Da-Cheng-Qi Decoction by UHPLC Q-Exactive Orbitrap MS

碱成分, 包括 38 个异喹啉类生物碱 (20 个苄基四氢异喹啉类和 18 个阿朴菲类)、11 个苯乙胺类生物碱、6 个色胺吲哚类生物碱、12 个酰胺类生物碱、4 个简单生物碱, 主要来源于厚朴和枳实。其中, 化合物 39、45、48、72、94、123、182、269 为潜在的新化合物, 色胺吲哚类为枳实及大承气汤中首次报道的生物碱类型。

3.2.1 异喹啉类生物碱 异喹啉类生物碱来源于厚朴, 根据结构特征可细分为苄基四氢异喹啉类和阿朴菲类。前者为四氢异喹啉母核的 1 位连有苄基的一类生物碱; 后者为苄基四氢异喹啉生物碱的苄基部分苯环和四氢异喹啉部分 8 位脱去 1 分子氢形成的四环化合物^[12]。二级质谱中, 苄基四氢异喹啉类和阿朴菲类均可见含氮杂环开裂、取代基团丢失; 且前者因无大 π 共轭系统, 还可见母核骨架断裂。①季铵碱、叔胺碱和仲胺碱含氮杂环开裂, 可分别产生 $[M+H-17]^+$ 、 $[M+H-31]^+$ 、 $[M+H-45]^+$ 特征碎片离子, 反映了 N 位甲基化程度^[11]。季铵碱还可见特征碎片离子 m/z 58.07 $[CH_2=N-2CH_3]^+$ 。②根据取代基团 (羟基、甲氧基、亚甲二氧环桥) 的类型及数目不同, 可产生 CH_3OH 、 CH_3O 、 H_2O 、 CH_3 、 CO 和 CH_2O 等中性丢失^[12]。③苄基四氢异喹啉类因无大 π 共轭系统, 母核骨架易发生 α

裂解和 β 裂解产生 m/z 值较小、丰度较大的碎片离子; 阿朴菲类则因含有联苯型四环结构, 骨架不易断裂, 可据此区分 2 类生物碱^[13]。以化合物 80、134、156 和 111、132 为例, 分别阐述苄基四氢异喹啉类和阿朴菲类生物碱的鉴定过程, 并阐述潜在的新化合物 39、45、48、72、94、123 的推导过程。

化合物 80、134、156 互为同分异构体, 保留时间分别为 4.47、6.00、6.64 min, 准分子离子峰分别为 m/z 314.174 99 $[M]^+$ 、314.175 11 $[M]^+$ 、314.174 56 $[M]^+$, 分子式 $C_{19}H_{24}NO_3^+$ 。二级质谱图中可见一系列 m/z 值较小、丰度较大的碎片离子, 提示其为苄基四氢异喹啉类生物碱。准分子离子峰含氮杂环开裂脱去二甲氨基形成 m/z 269.12 $[M-(CH_3)_2NH]^+$, 结合 m/z 58.07 $[C_3H_8N]^+$ 确认其为季铵碱。准分子离子峰 α 裂解生成 m/z 107.05 $[C_7H_7O]^+$, 提示苄基上有 1 个羟基取代。 m/z 269.12 发生 β 裂解并重排得到 m/z 175.08 $[M-(CH_3)_2NH-C_6H_5O]^+$, m/z 175.08 进一步依次丢失 CH_3OH 、 CO 形成 m/z 143.05 $[M-(CH_3)_2NH-C_6H_5O-CH_3OH-CO]^+$ 、115.05 $[M-(CH_3)_2NH-C_6H_5O-CH_3OH-CO]^+$, 提示四氢异喹啉上存在相邻的甲氧基和羟基取代。 m/z 269.12 也可直接依次丢失 CH_3OH 、 CO 生成 m/z 237.09 $[M-(CH_3)_2NH-CH_3OH-CO]^+$ 、209.10 $[M-(CH_3)_2NH-CH_3OH-CO]^+$ 。



A-正离子模式; B-负离子模式。

A-positive ion mode; B-negative ion mode.

图 2 大承气汤水煎液的特征分子网络图

Fig. 2 Feature-based molecular networking of Dachengqi Decoction

经对照品比对, 确定化合物 **80** 为木兰箭毒碱。根据保留时间及文献报道^[12], 推测化合物 **134**、**156** 分别为莲心季铵碱、oblongine。

化合物 **111**、**132** 互为同分异构体, 保留时间分别为 5.32、5.89 min, 准分子离子峰分别为 m/z

342.170 07 $[M]^+$ 、342.170 20 $[M]^+$, 分子式 $C_{20}H_{24}NO_4^+$ 。二级质谱图中未见 m/z 值较小、丰度较大的碎片离子, 提示其为阿朴菲类生物碱。准分子离子峰含氮杂环开裂脱去二甲氨基形成 m/z 297.11 $[M-(CH_3)_2NH]^+$, 结合 m/z 58.07 $[C_3H_8N]^+$ 确

表 1 基于UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS的大承气汤水煎液中化学成分定性分析

Table 1 Qualitative analysis of chemical components in Da-Cheng-Qi Decoction by UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS

峰号	t _R /min	分子式	加合离子	理论值 (m/z)	实测值 (m/z)	误差 (×10 ⁻⁶)	MS/MS 碎片	化合物名称	来源	化合物类型
1	0.78	C ₅ H ₁₄ NO ⁺	[M] ⁺	104.107 5	104.107 4	-0.95	60.08	胆碱 ³	D, H, Z	生物碱类
2	0.81	C ₅ H ₁₁ NO ₂	[M+H] ⁺	118.086 8	118.086 6	-1.98	72.08, 58.07	甜菜碱 ³	H	生物碱类
3	0.81	C ₅ H ₉ NO ₂	[M+H] ⁺	116.071 2	116.071 0	-1.75	116.07, 70.07	脯氨酸 ³	D, H, Z	氨基酸类
4	0.84	C ₇ H ₁₂ O ₆	[M-H] ⁻	191.055 6	191.055 6	-0.02	173.05, 127.04	奎宁酸 ³	H, Z	有机酸类
5	1.04	C ₁₅ H ₂₃ NO ₆	[M+H] ⁺	314.160 4	314.159 9	-1.63	296.15, 152.11, 121.06, 103.05, 93.07	N-甲基酪胺-4-O-β-D-葡萄糖苷 ³	Z	生物碱类
6	1.08	C ₉ H ₁₃ NO ₂	[M+H] ⁺	168.102 5	168.101 9	-3.12	150.09, 135.07, 121.06, 119.05	辛弗林 [*]	Z	生物碱类
7	1.11	C ₁₁ H ₁₈ NO ₂ ⁺	[M] ⁺	196.133 8	196.133 4	-2.01	137.06, 119.05, 91.05, 60.08	棍掌碱 ³	H	生物碱类
8	1.11	C ₉ H ₁₁ NO ₃	[M+H] ⁺	182.081 7	182.081 0	-4.22	165.05, 147.04, 136.08, 123.04	L-酪氨酸 ³	D, H, Z	氨基酸类
9	1.11	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄	[M+H] ⁺	268.104 6	268.103 8	-2.83	136.06, 119.04	腺苷	D, H, Z	含氮类
10	1.16	C ₁₄ H ₂₁ NO ₆	[M+H] ⁺	300.144 7	300.145 2	1.72	282.13, 121.06, 103.05, 93.07	酪胺-4-O-β-D-葡萄糖苷 ³	D, H, Z	生物碱类
11	1.16	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	[M-H] ⁻	331.066 5	331.067 6	3.26	271.05, 211.02, 169.01, 151.00, 125.02	1-O-没食子酰基葡萄糖或其同分异构体	D	酰基糖苷类
12	1.21	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ O ₆	[M+H] ⁺	353.171 3	353.171 0	-0.77	322.13, 310.13, 191.12, 160.08, 148.08, 132.08	N-甲基-血清素-5-O-β-D-葡萄糖苷 ³	Z	生物碱类
13	1.23	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₆	[M+H] ⁺	367.186 9	367.187 0	0.35	322.13, 205.13, 160.08, 132.08, 58.07	蟾毒色胺-5-O-β-D-葡萄糖苷 ³	Z	生物碱类
14	1.24	C ₈ H ₁₁ NO	[M+H] ⁺	138.091 9	138.091 4	-3.69	121.06, 103.05, 93.07, 91.05	酪胺 ³	D, H, Z	生物碱类
15	1.34	C ₉ H ₁₃ NO	[M+H] ⁺	152.107 5	152.107 2	-2.30	121.06, 103.05, 93.07, 91.05	N-甲基酪胺	Z	生物碱类
16	1.36	C ₁₉ H ₂₆ O ₁₅	[M-H] ⁻	493.119 3	493.119 1	-0.42	331.07, 313.06, 283.05, 271.05, 169.01, 151.00, 125.02	6-O-没食子酰基-蔗糖 ³	D	酰基糖苷类
17	1.38	C ₁₁ H ₁₈ NO ⁺	[M] ⁺	180.138 8	180.138 3	-2.94	121.06, 103.05, 93.07, 60.08	N-甲基大麦芽碱 ³	H	生物碱类
18	1.40	C ₇ H ₆ O ₅	[M-H] ⁻	169.013 7	169.013 5	-1.23	151.00, 125.02	没食子酸 [*]	D, H, Z	有机酸类
19	1.42	C ₁₀ H ₁₅ NO	[M+H] ⁺	166.123 2	166.122 7	-2.95	121.06, 103.05, 93.07, 91.05	大麦芽碱 ³	Z	生物碱类
20	1.74	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	[M-H] ⁻	331.066 5	331.067 6	3.17	271.05, 211.02, 169.01, 151.00, 125.02	1-O-没食子酰基葡萄糖或其同分异构体	D	酰基糖苷类
21	1.82	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O	[M+H] ⁺	205.134 1	205.133 7	-1.84	160.08, 132.08, 58.07	蟾毒色胺 ³	Z	生物碱类
22	1.87	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	[M+H] ⁺	194.118 1	194.117 6	-2.54	177.09, 151.08, 145.06, 117.07	isosalsoline ³	H	生物碱类
23	1.88	C ₁₀ H ₁₂ O ₇	[M-H] ⁻	243.050 5	243.051 1	2.52	169.01, 151.00, 125.02	1-O-没食子酰丙三醇	D	酯类
24	1.89	C ₉ H ₁₁ NO ₂	[M+H] ⁺	166.086 8	166.086 4	-2.55	120.08, 103.05, 93.07, 91.05	苯丙氨酸 ³	D, H, Z	氨基酸类
25	1.92	C ₂₀ H ₂₈ O ₁₃	[M-H] ⁻	475.145 2	475.146 2	2.26	329.09, 307.10, 167.03, 152.01, 123.05, 109.03	香草酸-4-O-α-L-鼠李糖基-(1→6)-β-D-葡萄糖苷 ³	H	酚苷类
26	1.96	C ₁₃ H ₁₆ O ₉	[M-H] ⁻	315.071 6	315.072 9	4.13	152.01, 108.02	1-O-原儿茶酰基-β-D-葡萄糖	H, Z	酰基糖苷类
27	2.19	C ₈ H ₆ O ₄	[M-H] ⁻	167.034 4	167.034 1	-2.06	167.03, 123.05	香草酸 ³	H	有机酸类
28	2.20	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	[M-H] ⁻	483.077 5	483.079 0	3.23	331.07, 313.06, 211.02, 169.01, 151.00, 125.02, 107.01	1,2-二-O-没食子酰基-β-D-葡萄糖 ³	D	酰基糖苷类
29	2.26	C ₁₂ H ₂₀ NO ₂ ⁺	[M] ⁺	210.149 4	210.148 7	-3.49	151.08, 119.05, 91.05	柳叶木兰碱 ³	H	生物碱类
30	2.33	C ₂₀ H ₃₀ O ₁₃	[M-H] ⁻	477.160 8	477.162 2	2.90	345.12, 183.07, 123.05	木兰苷 S ³	H	酚苷类
31	2.36	C ₁₅ H ₁₈ O ₁₁	[M-H] ⁻	373.077 1	373.078 3	3.20	331.07, 331.07, 313.06, 169.01, 125.02	1-O-没食子酰基-6-O-乙酰基-β-D-葡萄糖	D	酰基糖苷类
32	2.42	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O	[M+H] ⁺	191.118 4	191.117 9	-2.87	160.08, 132.08	N-甲基血清素 ³	Z	生物碱类
33	2.53	C ₂₆ H ₄₀ O ₁₇	[M-H] ⁻	623.218 7	623.220 8	3.38	477.16, 461.17, 315.11, 135.05	PG+Rha+Glc ³	H	苯乙醇苷类

表 1 (续)

峰号	t _R /min	分子式	加合离子	理论值 (<i>m/z</i>)	实测值 (<i>m/z</i>)	误差 ($\times 10^{-6}$)	MS/MS 碎片	化合物名称	来源	化合物类型
34	2.53	C ₁₆ H ₁₈ O ₁₃	[M-H] ⁻	417.066 9	417.068 6	4.11	373.08, 331.07, 313.06, 169.01, 125.02	1-O-没食子酰基-6-O-丙二酰基-β-D-葡萄糖 ³	D	酰基糖苷类
35	2.54	C ₁₃ H ₁₆ O ₈	[M-H] ⁻	299.076 7	299.077 4	2.23	239.06, 209.05, 179.03, 137.02, 93.03	1-O-对羟基苯甲酰基-β-D-葡萄糖 ³	D	酰基糖苷类
36	2.57	C ₂₁ H ₂₄ O ₁₁	[M-H] ⁻	451.124 0	451.124 7	1.38	289.07, 245.08, 203.07, 179.03, 151.04, 137.02, 125.02, 109.03	儿茶素-7-O-β-D-葡萄糖苷或其同分异构体	D	黄烷-3-醇类
37	2.57	C ₇ H ₆ O ₄	[M-H] ⁻	153.018 8	153.018 4	-2.38	153.02, 109.03	原儿茶酸 ³	D, H, Z	有机酸类
38	2.65	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	[M-H] ⁻	483.077 5	483.078 5	2.09	331.07, 313.06, 271.05, 241.04, 211.02, 169.01, 151.00, 125.02	1,6-二-O-没食子酰基-β-D-葡萄糖 ³	D	酰基糖苷类
39	2.66	C ₂₅ H ₃₄ NO ₉ ⁺	[M] ⁺	492.223 4	492.222 2	-2.29	330.07, 285.11, 253.09, 235.07, 225.09, 192.10, 175.08, 161.06, 143.05, 137.06, 123.04, 58.07	3'-羟基-木兰箭毒碱-O-β-D-葡萄糖苷 [#]	H	生物碱类
40	2.88	C ₈ H ₁₀ O ₃	[M-H] ⁻	153.055 2	153.055 1	-0.39	135.05, 123.05, 109.03	羟基酪醇 ³	H	苯乙醇类
41	2.91	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	[M-H] ⁻	353.087 3	353.088 4	3.18	191.06, 179.03, 173.04, 161.02, 135.05, 127.04	隐绿原酸 ³	H, Z	有机酸类
42	2.91	C ₁₉ H ₂₈ O ₁₂	[M-H] ⁻	447.150 3	447.151 6	3.04	315.11, 135.05, 119.03, 101.02	PG+Api ³	H	苯乙醇苷类
43	2.98	C ₂₁ H ₂₄ O ₁₁	[M-H] ⁻	451.124 0	451.124 8	1.60	289.07, 245.08, 203.07, 179.03, 151.04, 137.02, 125.02, 109.03	儿茶素-7-O-β-D-葡萄糖苷或其同分异构体	D	黄烷-3-醇类
44	2.99	C ₁₉ H ₂₈ O ₁₁	[M-H] ⁻	431.155 3	431.157 2	4.39	299.11, 161.05, 137.06	LG+Api ³	H	苯乙醇苷类
45	3.00	C ₂₅ H ₃₄ NO ₈ ⁺	[M] ⁺	476.228 4	476.228 2	-0.43	314.17, 269.12, 254.09, 237.09, 219.08, 209.10, 192.10, 175.08, 137.06, 115.05, 107.05, 58.07	木兰箭毒碱-O-β-D-葡萄糖苷 [#]	H	生物碱类
46	3.00	C ₁₅ H ₂₀ O ₁₀	[M-H] ⁻	359.097 8	359.099 0	3.36	197.05, 182.02, 167.00, 153.06, 138.03, 123.01, 107.05	丁香酸-4-O-β-D-葡萄糖苷 ³	H	酚苷类
47	3.00	C ₁₀ H ₁₃ NO ₃	[M+H] ⁺	196.097 4	196.096 5	-4.53	178.09, 150.09, 135.07, 121.06, 119.05, 103.05, 91.05	N-甲基-L-酪氨酸 ³	Z	氨基酸类
48	3.13	C ₂₄ H ₃₁ NO ₈	[M+H] ⁺	462.212 8	462.212 7	-0.24	300.16, 269.12, 237.09, 209.10, 192.10, 175.08, 160.05, 143.05, 137.06, 115.06, 107.05	N-甲基乌药碱-O-β-D-葡萄糖苷 [#]	H	生物碱类
49	3.14	C ₁₈ H ₂₂ NO ₃ ⁺	[M] ⁺	300.160 0	300.159 5	-1.63	255.10, 237.09, 209.10, 193.11, 161.06, 145.06, 107.05, 58.07	去甲基木兰箭毒碱 ³	H	生物碱类
50	3.30	C ₁₉ H ₂₀ O ₁₂	[M-H] ⁻	439.087 7	439.088 9	2.84	313.06, 169.01, 125.02	3,5-二羟基苯基-1-O-β-D-(6'-O-没食子酰基)-葡萄糖苷 ³	D	酰基糖苷类
51	3.30	C ₁₅ H ₁₈ O ₉	[M-H] ⁻	341.087 3	341.087 9	1.85	179.03, 135.04	1-O-咖啡酰基-β-D-葡萄糖 ³	D	酰基糖苷类
52	3.33	C ₂₁ H ₂₄ O ₁₁	[M-H] ⁻	451.124 0	451.124 6	1.25	289.07, 245.08, 203.07, 179.03, 151.04, 137.02, 125.02, 109.03	儿茶素-7-O-β-D-葡萄糖苷或其同分异构体	D	黄烷-3-醇类
53	3.35	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	[M+H] ⁺	205.097 7	205.097 3	-2.11	188.07, 170.06, 159.09, 146.06, 144.08, 132.08, 118.07	色氨酸 ³	D, H, Z	氨基酸类
54	3.37	C ₁₅ H ₁₆ O ₉	[M-H] ⁻ [M+H] ⁺	339.071 6 341.087 3	339.071 4 341.086 7	-0.58 -1.55	177.02, 133.03 179.03, 151.04, 135.04, 123.04	7-羟基香豆素-5-O-β-D-葡萄糖苷 ³	Z	香豆素类
55	3.47	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	[M-H] ⁻	577.134 6	577.133 5	-1.94	451.10, 425.09, 407.08, 289.07, 245.08, 227.07, 203.07, 187.04, 151.04, 137.02, 109.03	原花青素 B1 或其同分异构体	D	鞣质类

表 1 (续)

峰号	t _R /min	分子式	加合离子	理论值 (m/z)	实测值 (m/z)	误差 (×10 ⁻⁶)	MS/MS 碎片	化合物名称	来源	化合物类型
56	3.56	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃	[M+H] ⁺	272.128 7	272.128 1	-2.27	255.10, 237.09, 219.08, 209.10, 161.06, 143.05, 123.04, 107.05	去甲乌药碱 ³	H	生物碱类
57	3.62	C ₁₄ H ₁₈ O ₉	[M-H] ⁻	329.087 3	329.088 4	3.41	239.06, 209.05, 167.03, 123.05	1-O-香草酰基-β-D-葡萄糖 ³	D	酰基糖苷类
59	3.65	C ₇ H ₆ O ₃	[M-H] ⁻	137.023 9	137.023 5	-2.84	137.02, 93.03	对羟基苯甲酸 ³	D, H, Z	有机酸类
60	3.68	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	[M-H] ⁻	577.134 6	577.134 3	-0.56	451.10, 425.09, 407.08, 289.07, 245.08, 227.07, 203.07, 187.04, 151.04, 137.02, 109.03	原花青素 B1 或其同分异构体	D	鞣质类
61	3.68	C ₂₁ H ₂₄ O ₁₁	[M-H] ⁻	451.124 0	451.125 3	2.73	289.07, 245.08, 203.07, 179.03, 151.04, 137.02, 125.02, 109.03	儿茶素-7-O-β-D-葡萄糖苷或其同分异构体	D	黄烷-3-醇类
62	3.79	C ₃₅ H ₄₆ O ₂₁	[M-H] ⁻	801.245 3	801.247 9	3.15	783.24, 639.21, 621.20, 477.16, 459.16, 315.11, 179.03, 161.02, 135.05, 133.03	PG+Caff+Glc+Glc ³	H	苯乙醇苷类
63	3.79	C ₇ H ₆ O ₃	[M-H] ⁻	137.023 9	137.023 7	-1.02	137.02, 93.03	间羟基苯甲酸 ³	D, H, Z	有机酸类
64	3.92	C ₂₀ H ₂₈ O ₁₃	[M-H] ⁻	475.145 2	475.144 7	-1.02	329.09, 307.10, 167.03, 152.01, 123.05, 109.03	香草酸-4-O-α-L-鼠李糖基-(1→2)-β-D-葡萄糖苷 ³	H	酚苷类
65	3.98	C ₁₄ H ₁₈ O ₈	[M-H] ⁻	313.092 3	313.093 4	3.31	269.10, 167.03, 152.01, 123.05, 108.02	香草酸-4-O-α-L-鼠李糖苷 ³	H	酚苷类
66	3.99	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₃	[M+H] ⁺	265.155 2	265.154 7	-1.88	248.13, 177.05, 145.03, 117.03, 89.11, 72.08	N-阿魏酰基-1,4-丁二胺 ³	H, Z	生物碱类
67	4.00	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	[M-H] ⁻	353.087 3	353.088 3	3.01	191.06, 179.03, 173.04, 161.02, 135.05, 127.04	绿原酸 [*]	H, Z	有机酸类
68	4.04	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	[M-H] ⁻	289.071 2	289.072 3	3.76	245.08, 221.08, 205.05, 203.07, 187.04, 179.04, 151.04, 137.02, 123.05, 109.03	儿茶素 [*]	D	黄烷-3-醇类
			[M+H] ⁺	291.086 9	291.086 1	-2.55	207.07, 165.05, 161.06, 147.04, 139.04, 123.04			
69	4.11	C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈	[M-H] ⁻	865.198 0	865.202 0	4.60	847.18, 739.17, 713.15, 695.14, 577.14, 575.12, 451.10, 425.09, 407.08, 289.07, 287.06, 243.03, 151.04, 137.02, 109.03	原花青素 C1 或其同分异构体 ³	D	鞣质类
70	4.12	C ₁₉ H ₂₂ NO ₄ ⁺	[M] ⁺	328.154 9	328.154 3	-1.87	283.10, 268.07, 251.07, 233.06, 223.08, 205.06, 195.08, 177.07, 58.07	1,9,10-trihydroxy-2-methoxy-6,6-dimethylporphinium ³	H	生物碱类
71	4.18	C ₂₄ H ₂₆ O ₁₄	[M-H] ⁻	537.124 4	537.125 9	2.77	493.14, 451.12, 289.07, 245.08, 221.08, 203.07, 179.03, 151.04, 137.02, 109.03	儿茶素-7-O-β-D-(6'-O-丙二酰基)-葡萄糖苷	D	黄烷-3-醇类
72	4.23	C ₂₅ H ₃₃ NO ₉	[M+H] ⁺	492.223 4	492.223 0	-0.68	330.17, 299.13, 267.10, 235.08, 192.10, 177.08, 175.08, 151.08, 143.05, 137.06	瑞枯灵-O-β-D-葡萄糖苷 [#]	H	生物碱类
73	4.23	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₅	[M+H] ⁺	323.160 7	323.160 0	-2.16	177.05, 147.11, 145.03, 130.09, 117.03	N-阿魏酰赖氨酸 ³	H, Z	生物碱类
74	4.25	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	[M-H] ⁻	483.077 5	483.078 9	2.86	439.09, 331.07, 313.06, 169.01, 151.00, 125.02, 107.01	没食子酸-3-O-β-D-(6'-O-没食子酰基)-葡萄糖苷或没食子酸-4-O-β-D-(6'-O-没食子酰基)-葡萄糖苷 ³	D	酰基糖苷类

表 1 (续)

峰号	t _R /min	分子式	加合离子	理论值 (<i>m/z</i>)	实测值 (<i>m/z</i>)	误差 ($\times 10^{-6}$)	MS/MS 碎片	化合物名称	来源	化合物类型
75	4.28	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	[M-H] ⁻	353.087 3	353.088 2	2.67	191.06, 179.03, 173.04, 161.02, 135.05, 127.04	新绿原酸 ³	H, Z	有机酸类
76	4.31	C ₁₉ H ₂₂ NO ₄ ⁺	[M] ⁺	328.154 9	328.154 4	-1.50	283.10, 268.07, 265.09, 251.07, 233.06, 223.08, 205.06, 195.08, 177.07, 58.07	1,10,11-trihydroxy-2-methoxy-6,6-dimethylaporphinium ³	H	生物碱类
77	4.32	C ₁₅ H ₂₂ O ₉	[M+COOH] ⁻	391.124 0	391.125 6	4.02	345.12, 183.07, 168.04, 161.05, 153.02	3,4,5-三甲氧基苯基-1-O-β-D-葡萄糖苷 ³	H	酚苷类
78	4.42	C ₉ H ₆ O ₄	[M-H] ⁻	177.018 8	177.018 6	-1.32	149.02, 133.03, 105.03, 89.04	5,7-二羟基香豆素	Z	香豆素类
79	4.45	C ₁₀ H ₁₁ NO ₃	[M+H] ⁺	194.081 7	194.081 0	-3.75	177.05, 145.03, 117.03, 89.04	阿魏酸酰胺 ³	Z	生物碱类
80	4.47	C ₁₉ H ₂₄ NO ₃ ⁺	[M] ⁺	314.175 6	314.175 0	-2.00	269.12, 237.09, 209.10, 192.10, 175.08, 143.05, 107.05, 58.07	木兰箭毒碱 [*]	H	生物碱类
81	4.48	C ₂₁ H ₃₀ O ₁₄	[M-H] ⁻	505.155 7	505.153 7	-4.10	359.10, 197.05, 182.02, 167.00, 153.06, 138.03, 123.01	丁香酸-4-O-β-D-葡萄糖基-(1→4)-α-L-鼠李糖苷 ³	H	酚苷类
82	4.54	C ₁₅ H ₂₀ O ₉	[M-H] ⁻	343.102 9	343.104 3	3.91	197.05, 182.02, 167.00, 153.06, 138.03, 123.01	丁香酸-4-O-α-L-鼠李糖苷 ³	H	酚苷类
83	4.56	C ₉ H ₈ O ₄	[M-H] ⁻	179.034 4	179.034 3	-0.64	161.02, 135.05	咖啡酸 ³	D, H, Z	有机酸类
84	4.58	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	[M+H] ⁺	611.161 2	611.160 8	-0.72	593.15, 575.14, 557.13, 527.12, 497.11, 491.12, 473.11, 455.10, 443.10, 425.09, 407.08, 395.08, 365.07, 353.07, 341.07, 323.05, 311.05, 137.02	木犀草素-6,8-二-C-葡萄糖苷 ³	Z	黄酮类
85	4.60	C ₁₉ H ₂₂ O ₉	[M-H] ⁻	393.118 6	393.119 9	3.41	231.07, 189.06, 175.04, 147.04	aloesone-7-O-β-D-glucopyranoside ³	D	色原酮类
86	4.60	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	[M-H] ⁻	325.092 3	325.092 6	0.85	163.04, 145.03, 117.03	1-O-对香豆酰基-β-D-葡萄糖 ³	D	酰基糖苷类
87	4.61	C ₁₁ H ₁₄ N ₂	[M+H] ⁺	175.123 5	175.123 1	-2.53	144.08, 132.08	N-甲基色胺 ³	Z	生物碱类
88	4.63	C ₂₀ H ₃₀ O ₁₃	[M-H] ⁻	477.160 8	477.160 4	-0.87	345.12, 183.07, 168.04, 161.05, 153.02	木兰苷 T ³	H	酚苷类
89	4.63	C ₁₉ H ₂₄ O ₉	[M+COOH] ⁻	441.139 7	441.141 1	3.29	233.08, 189.06	2-(2-羟丙基)-5-甲基-色原酮-7-O-β-D-葡萄糖苷 ³	D	色原酮类
90	4.63	C ₁₂ H ₁₈ NO ₂ ⁺	[M] ⁺	208.133 8	208.132 9	-4.10	149.06, 105.03	苯甲酰胺碱 ³	Z	生物碱类
91	4.70	C ₃₅ H ₄₆ O ₂₁	[M-H] ⁻	801.245 3	801.246 0	0.79	639.21, 477.16, 315.11, 161.02, 135.05, 133.03	PG+Caff+Glc+Glc ³	H	苯乙醇苷类
92	4.74	C ₁₆ H ₂₀ O ₉	[M-H] ⁻	355.102 9	355.104 2	3.61	193.05, 175.04, 160.02, 149.06, 134.04	1-O-阿魏酰基-β-D-葡萄糖 ³	D	酰基糖苷类
93	4.82	C ₁₂ H ₁₆ N ₂	[M+H] ⁺	189.139 2	189.138 7	-2.56	144.08, 58.07	N,N-二甲基色胺 ³	Z	生物碱类
94	4.83	C ₁₉ H ₂₂ NO ₄ ⁺	[M] ⁺	328.154 9	328.154 6	-0.86	283.10, 251.07, 223.08, 221.11, 206.08, 195.08, 107.05, 58.07	4-酮基-木兰箭毒碱 ³	H	生物碱类
95	4.84	C ₂₁ H ₃₂ O ₁₃	[M+COOH] ⁻	537.181 9	537.183 2	2.39	491.18, 345.12, 183.07, 168.04, 153.02	3,4,5-三甲氧基苯基-1-O-α-L-鼠李糖基-(1→6)-β-D-葡萄糖苷 ³	H	酚苷类
96	4.89	C ₇ H ₆ O ₂	[M-H] ⁻	121.029 0	121.028 4	-4.75	93.03, 91.02	对羟基苯甲醛 ³	H	醛类
97	4.91	C ₁₀ H ₁₁ NO ₂	[M+H] ⁺	178.086 8	178.086 2	-3.67	147.04, 121.06, 119.05	3-(4-hydroxyphenyl)-N-methylacrylamide ³	Z	生物碱类
98	4.93	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	[M+H] ⁺	286.144 3	286.143 7	-2.34	269.12, 237.09, 209.10, 175.08, 143.05, 137.06, 115.05, 107.05	乌药碱 ³	H	生物碱类

表 1 (续)

峰号	tr/min	分子式	加合离子	理论值 (m/z)	实测值 (m/z)	误差 ($\times 10^{-6}$)	MS/MS 碎片	化合物名称	来源	化合物类型
99	4.95	C ₃₅ H ₄₆ O ₂₀	[M-H] ⁻	785.250 4	785.252 0	1.95	623.22, 477.16, 461.16, 315.11, 161.02, 135.05, 133.03	木兰苷 B	H	苯乙醇苷类
100	4.97	C ₂₀ H ₂₄ NO ₅ ⁺	[M] ⁺	358.165 4	358.164 9	-1.56	340.15, 313.11, 295.10, 285.11, 263.07, 253.09, 235.07, 220.05, 207.08, 189.07, 58.07	3-羟基木防己宁碱 ³	H	生物碱类
101	4.97	C ₁₉ H ₂₂ NO ₃ ⁺	[M] ⁺	312.160 0	312.159 5	-1.44	280.13, 205.11, 190.09, 174.09, 162.09, 137.06, 107.05	3,4-去氢木兰箭毒碱 ²	H	生物碱类
102	5.02	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	[M-H] ⁻	289.071 2	289.072 4	3.97	245.08, 221.08, 205.05, 203.07, 187.04, 179.04, 151.04, 137.02, 123.05, 109.03	表儿茶素*	D	黄烷-3-醇类
			[M+H] ⁺	291.086 9	291.086 2	-2.14	207.07, 165.05, 161.06, 147.04, 139.04, 123.04			
103	5.04	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	[M+H] ⁺	300.160 0	300.159 3	-2.23	269.12, 237.09, 209.10, 175.08, 160.05, 143.05, 137.06, 107.05	N-甲基异乌药碱 ³	H	生物碱类
104	5.05	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	[M-H] ⁻	593.150 6	593.152 7	3.48	575.14, 503.12, 473.11, 383.08, 353.07, 325.07, 297.08, 268.07, 161.02, 135.04, 117.03	芹菜素-3,8-二-C-葡萄糖苷	Z	黄酮类
105	5.09	C ₃₄ H ₄₄ O ₂₀	[M-H] ⁻	771.234 8	771.237 4	3.45	609.20, 477.16, 447.16, 315.11, 161.02, 135.05, 133.03	木兰苷 H ³	H	苯乙醇苷类
106	5.18	C ₁₀ H ₁₁ NO ₃	[M+H] ⁺	194.081 7	194.081 4	-1.85	150.09, 135.07, 119.05, 91.05	苯乙酰胺氨酸 ³	Z	氨基酸类
107	5.23	C ₃₄ H ₄₄ O ₂₀	[M-H] ⁻	771.234 8	771.237 6	3.68	609.20, 477.16, 161.02, 135.04, 133.03	木兰苷 G ³	H	苯乙醇苷类
108	5.24	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	[M-H] ⁻	623.161 2	623.163 1	3.02	533.13, 503.12, 413.09, 383.08, 312.06	香叶木素-3,8-二-C-葡萄糖苷 ³	Z	黄酮类
			[M+H] ⁺	625.176 9	625.176 6	-0.35	607.17, 589.15, 571.14, 541.13, 529.13, 505.13, 487.12, 469.11, 439.10, 409.09, 379.08, 367.08, 355.08, 325.07, 151.04			
109	5.29	C ₂₀ H ₂₆ NO ₄ ⁺	[M] ⁺	344.186 2	344.185 7	-1.49	299.13, 267.10, 239.11, 175.08, 151.08, 143.05, 137.06, 58.07	藤泊它碱 ³	H	生物碱类
110	5.30	C ₃₅ H ₄₆ O ₂₀	[M-H] ⁻	785.250 4	785.252 3	2.34	623.22, 477.16, 461.16, 315.11, 161.02, 135.05, 133.03	木兰苷 F ³	H	苯乙醇苷类
111	5.32	C ₂₀ H ₂₄ NO ₄ ⁺	[M] ⁺	342.170 5	342.170 1	-1.35	297.11, 282.09, 265.09, 237.09, 222.07, 207.08, 191.09, 58.07	木兰花碱*	H	生物碱类
112	5.32	C ₁₉ H ₂₄ NO ₄ ⁺	[M] ⁺	330.170 5	330.170 0	-1.68	285.11, 253.09, 235.07, 207.08, 192.10, 177.09, 175.08, 161.06, 143.05, 137.06, 123.04, 58.07	3'-羟基-莲心季铵碱 ³	H	生物碱类
113	5.33	C ₃₇ H ₃₀ O ₁₆	[M-H] ⁻	729.145 6	729.145 6	0.10	577.14, 559.12, 451.10, 425.09, 407.08, 289.07, 169.01, 125.02	原花青素 B1-3-O-没食子酸酯或其同分异构体	D	鞣质类
114	5.36	C ₂₀ H ₂₆ NO ₃ ⁺	[M] ⁺	328.191 3	328.191 0	-0.70	283.13, 268.11, 252.11, 237.09, 206.12, 189.09, 174.07, 151.08, 145.06, 121.07, 107.05, 58.07	7-O-甲基-木兰箭毒碱 ²	H	生物碱类
115	5.37	C ₃₅ H ₄₆ O ₁₉	[M-H] ⁻	769.255 5	769.256 7	3.56	607.22, 461.17, 443.16, 299.12, 161.02, 133.03	LG+Caff+Glc+Rha ³	H	苯乙醇苷类
116	5.44	C ₃₃ H ₄₂ O ₁₉	[M+COOH] ⁻	787.229 7	787.232 8	3.95	741.22, 579.17, 433.11, 271.06, 151.00, 119.05, 107.01, 93.03	柚皮苷-4'-O-β-D-葡萄糖苷或芸香柚皮苷-4'-O-β-D-葡萄糖苷	Z	黄酮类

表 1 (续)

峰号	t _R /min	分子式	加合离子	理论值 (<i>m/z</i>)	实测值 (<i>m/z</i>)	误差 ($\times 10^{-6}$)	MS/MS 碎片	化合物名称	来源	化合物类型
117	5.44	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	[M-H] ⁻	593.150 6	593.152 9	3.78	575.14, 503.12, 473.11, 383.08, 353.07, 325.07, 297.08, 268.07, 161.02, 135.04, 117.03	维采宁 II	Z	黄酮类
118	5.45	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	[M-H] ⁻	623.161 2	623.163 2	3.21	533.13, 503.12, 413.09, 383.08, 312.06	香叶木素-6,8-二-C-葡萄糖苷 ³	Z	黄酮类
			[M+H] ⁺	625.176 9	625.176 3	-0.85	607.17, 589.15, 571.14, 541.13, 529.13, 505.13, 487.12, 469.11, 439.10, 409.09, 379.08, 367.08, 355.08, 337.07, 325.07, 151.04			
119	5.48	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₆	[M-H] ⁻	639.192 5	639.194 6	3.24	477.16, 315.11, 161.02, 135.05, 133.03	PG+Caff+Glc ³	H	苯乙醇苷类
120	5.52	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	[M-H] ⁻	367.102 9	367.103 2	0.66	193.05, 191.06, 173.05, 155.03, 149.06, 134.04	3-O-阿魏酰基奎宁酸 ³	H, Z	有机酸类
121	5.55	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₁	[M-H] ⁻	459.092 7	459.094 2	3.08	415.10, 297.04, 253.05, 237.06, 225.06, 209.06	6-甲基大黄酒-8-O-β-D-葡萄糖苷	D	蒽醌类
122	5.57	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	[M+H] ⁺	180.102 5	180.102 0	-2.58	121.07, 103.05, 93.07, 91.05	N-乙酰基酪胺 ³	Z	生物碱类
123	5.60	C ₂₀ H ₂₂ NO ₄ ⁺	[M] ⁺	340.154 9	340.154 2	-1.98	325.13, 308.13, 295.10, 263.07, 235.07, 220.05, 217.06, 189.07	4,5-去氢-木兰花碱 ⁴	H	生物碱类
124	5.63	C ₁₁ H ₁₃ NO ₃	[M+H] ⁺	208.097 4	208.096 6	-3.55	177.05, 145.03, 117.03, 89.04	N-甲基-阿魏酸酰胺 ³	Z	生物碱类
125	5.67	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	[M-H] ⁻	477.103 3	477.104 4	2.37	313.06, 169.01, 163.04, 145.03, 125.02, 119.05, 107.01	1-O-没食子酰基-2-O-对香豆酰基-β-D-葡萄糖	D	酰基糖苷类
126	5.69	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₅	[M-H] ⁻	623.197 6	623.199 5	3.09	487.14, 461.17, 315.11, 179.03, 161.02, 135.05, 133.03	木兰苷 A [*]	H	苯乙醇苷类
127	5.71	C ₁₉ H ₂₃ NO ₄	[M+H] ⁺	330.170 5	330.169 9	-1.95	299.13, 284.10, 267.10, 239.11, 192.10, 175.08, 143.05, 137.06	瑞枯灵	H	生物碱类
128	5.73	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₅	[M-H] ⁻	609.181 9	609.184 6	4.41	473.13, 447.15, 315.11, 161.02, 135.05, 133.03	木兰苷 L ³	H	苯乙醇苷类
129	5.82	C ₃₇ H ₃₀ O ₁₆	[M-H] ⁻	729.145 6	729.146 9	1.77	577.14, 559.12, 451.10, 425.09, 407.08, 289.07, 169.01, 125.02	原花青素 B1-3-O-没食子酸酯或其同分异构体	D	鞣质类
130	5.85	C ₂₃ H ₂₆ O ₁₁	[M-H] ⁻	477.139 7	477.141 6	3.95	341.09, 315.11, 161.02, 135.05, 133.03	PG+Caff ³	H	苯乙醇苷类
131	5.87	C ₉ H ₈ O ₃	[M-H] ⁻	163.039 5	163.039 2	-1.84	145.03, 119.05	对香豆酸 ³	D, H, Z	有机酸类
132	5.89	C ₂₀ H ₂₄ NO ₄ ⁺	[M] ⁺	342.170 5	342.170 2	-0.97	297.11, 265.09, 250.06, 237.09, 233.06, 222.07, 205.06, 58.07	樟叶木防己碱 ³	H	生物碱类
133	5.97	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₃	[M-H] ⁻	507.113 9	507.114 4	1.01	313.06, 193.05, 169.01, 151.00, 125.02, 107.01	1-O-没食子酰基-6-O-阿魏酰基-β-D-葡萄糖 ³	D	酰基糖苷类
134	6.00	C ₁₉ H ₂₄ NO ₃ ⁺	[M] ⁺	314.175 6	314.175 1	-1.62	269.12, 237.09, 209.10, 192.10, 175.08, 143.05, 107.05, 58.07	莲心季铵碱 ³	H	生物碱类
135	6.01	C ₉ H ₁₀ O ₅	[M-H] ⁻	197.045 0	197.045 1	0.36	169.01, 125.02	没食子酸乙酯 ³	D	酯类
136	6.02	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	[M-H] ⁻	477.103 3	477.104 3	2.11	313.06, 169.01, 163.04, 151.00, 145.03, 125.02, 119.05, 107.01	1-O-没食子酰基-6-O-对香豆酰基-β-D-葡萄糖	D	酰基糖苷类
137	6.03	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄	[M+H] ⁺	328.154 9	328.153 6	-3.94	297.11, 265.09, 237.09, 233.06, 222.07, 205.06	N-methylindcarpine ³	H	生物碱类
138	6.11	C ₃₄ H ₄₄ O ₂₀	[M+COOH] ⁻	817.240 2	817.244 1	4.76	771.24, 609.18, 463.12, 301.07, 151.00, 107.01, 83.01	橙皮苷-3'-O-β-D-葡萄糖苷	Z	黄酮类

表 1 (续)

峰号	tr/min	分子式	加合离子	理论值 (m/z)	实测值 (m/z)	误差 ($\times 10^{-6}$)	MS/MS 碎片	化合物名称	来源	化合物类型
139	6.13	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	[M+H] ⁺	194.118 1	194.117 9	-1.05	152.11, 121.06, 103.05, 93.07	N-(4-hydroxyphenethyl)-N-methylacetamide ³	Z	生物碱类
140	6.19	C ₁₂ H ₁₀ O ₅	[M-H] ⁻	233.045 0	233.044 9	-0.64	189.06, 174.03, 161.06, 147.05	2-甲基-5-羧甲基-7-羟基色原酮 ³	D	色原酮类
141	6.26	C ₄₂ H ₃₈ O ₂₀	[M-H] ⁻	861.187 8	861.191 2	3.95	817.20, 699.14, 655.15, 537.08, 493.09, 269.04, 224.05	番泻苷 B [*]	D	蒽醌类
142	6.29	C ₄₂ H ₄₀ O ₁₉	[M-H] ⁻	847.208 6	847.210 9	2.82	685.16, 641.17, 523.09, 479.11, 431.10, 269.05, 253.05, 227.04, 224.05, 195.04	番泻苷 D	D	蒽醌类
143	6.29	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	[M-H] ⁻	431.097 8	431.098 9	2.52	269.05, 240.04, 211.04, 183.04	芦荟大黄素-8-O-β-D-葡萄糖苷 [*]	D	蒽醌类
144	6.33	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₅	[M-H] ⁻	623.197 6	623.198 9	2.11	487.14, 461.17, 315.11, 179.04, 161.02, 135.05, 133.03	木兰苷 M ³	H	苯乙醇苷类
145	6.38	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	[M+H] ⁺	433.113 5	433.111 9	-3.75	415.10, 397.09, 379.08, 367.08, 337.07, 313.07, 295.06, 283.06, 121.03	牡荆素或异牡荆素	Z	黄酮类
146	6.40	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₅	[M-H] ⁻	595.166 3	595.168 8	4.14	287.06, 151.00, 135.05, 107.01	圣草次苷	Z	黄酮类
147	6.40	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₁	[M-H] ⁻	445.077 1	445.078 6	3.29	446.09, 283.03, 239.04, 211.04	大黄酸-8-O-β-D-葡萄糖苷 [*]	D	蒽醌类
148	6.43	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	[M-H] ⁻	593.150 6	593.152 5	3.18	285.04, 267.03, 256.04, 241.05, 151.00, 133.03, 107.01	忍冬苦苷或木犀草素-7-O-芸香糖苷	Z	黄酮类
			[M+H] ⁺	595.202 7	595.166 0	-0.58	449.11, 287.05, 269.04, 241.05, 153.02			
149	6.44	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	[M-H] ⁻	193.050 1	193.050 1	0.29	178.03, 149.06, 134.04	阿魏酸 [*]	Z	有机酸类
150	6.45	C ₂₀ H ₂₂ NO ₅ ⁺	[M] ⁺	356.149 8	356.149 3	-1.43	311.09, 296.07, 279.07, 268.07, 251.07, 223.08, 208.05, 58.07	4-酮基木兰花碱 ³	H	生物碱类
151	6.50	C ₃₂ H ₄₂ O ₁₄	[M-H] ⁻	649.249 6	649.251 7	3.11	605.26, 443.21, 347.19, 227.14, 199.11, 161.05, 119.03, 113.02, 101.02, 89.02, 71.01, 59.01	柠檬苦素-17-O-β-D-葡萄糖苷 ³	Z	柠檬苦素类
152	6.50	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₅	[M-H] ⁻	609.181 9	609.184 4	4.01	473.13, 447.15, 315.11, 161.02, 135.05, 133.03	PG+Caff+Api ³	H	苯乙醇苷类
153	6.54	C ₂₃ H ₂₆ O ₁₁	[M-H] ⁻	477.139 7	477.142 1	4.97	313.06, 169.01, 163.08, 151.00, 125.02, 107.01	异莲花掌苷	D	苯丁酮类
154	6.56	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	[M+H] ⁺	286.144 3	286.143 6	-2.55	269.12, 237.09, 209.10, 175.08, 143.05, 137.06, 115.05, 107.05	异乌药碱 ³	H	生物碱类
155	6.61	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₀	[M-H] ⁻	441.082 2	441.084 3	4.80	289.07, 245.08, 169.01, 125.02	表儿茶素-3-O-没食子酸酯	D	黄烷-3-醇类
156	6.64	C ₁₉ H ₂₄ NO ₃ ⁺	[M] ⁺	314.175 6	314.174 6	-3.37	269.12, 237.09, 209.10, 192.10, 175.08, 151.08, 143.05, 137.06, 115.05, 107.05, 58.07	oblongine ³	H	生物碱类
157	6.66	C ₂₁ H ₂₆ NO ₄ ⁺	[M] ⁺	356.186 2	356.185 4	-2.14	311.13, 296.10, 279.10, 264.08, 248.08, 236.08, 219.08, 58.07	N-甲基紫堇定碱 ³	H	生物碱类
158	6.68	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₅	[M-H] ⁻	595.166 3	595.167 4	1.89	287.06, 151.00, 135.05, 107.01	新北美圣草苷	Z	黄酮类
159	6.69	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₂	[M-H] ⁻	475.087 7	475.088 8	2.44	431.10, 269.04, 240.04	羧基芦荟大黄素-8-O-β-D-葡萄糖苷 ³	D	蒽醌类
160	6.72	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₅	[M-H] ⁻	623.197 6	623.200 0	3.78	487.15, 461.17, 315.11, 179.03, 161.02, 135.05, 133.03	木兰苷 D ³	H	苯乙醇苷类
161	6.76	C ₁₁ H ₁₃ NO ₃	[M+H] ⁺	208.097 4	208.096 8	-2.92	166.09, 162.09, 120.08, 103.05	N-乙酰苯丙氨酸 ³	Z	氨基酸类
162	6.79	C ₂₇ H ₄₀ O ₁₆	[M-H] ⁻	619.223 8	619.226 3	3.96	469.16, 307.10, 179.06, 161.05, 149.06	木兰苷 Q 或其同分异构体 ³	H	酚苷类
163	6.79	C ₂₅ H ₂₂ O ₁₄	[M-H] ⁻	545.093 1	545.094 7	2.82	457.11, 415.10, 253.05, 237.06, 225.06, 209.06	6-甲基-大黄酸-8-O-β-D-(6'-O-丙二酰基)-葡萄糖苷 ³	D	蒽醌类

表 1 (续)

峰号	t _R /min	分子式	加合离子	理论值 (<i>m/z</i>)	实测值 (<i>m/z</i>)	误差 ($\times 10^{-6}$)	MS/MS 碎片	化合物名称	来源	化合物类型
164	6.81	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	[M+H] ⁺	463.124 0	463.123 3	-1.68	445.11, 427.10, 409.09, 397.09, 379.08, 367.08, 353.10, 343.08, 328.06, 313.07, 298.05, 151.04	香叶木素-6-C-葡萄糖苷 ³	Z	黄酮类
			[M-H] ⁻	461.108 4	461.109 9	3.19	341.07, 298.05			
165	6.82	C ₁₈ H ₂₀ O ₅	[M-H] ⁻	315.123 2	315.124 5	4.00	297.12, 267.10, 239.11, 226.06, 197.06, 133.06	三羟基梔子醇 ³	H	木脂素类
166	6.87	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂	[M+H] ⁺	268.133 8	268.133 3	-1.69	251.11, 236.08, 219.08, 191.09	阿西米洛宾	H	生物碱类
167	6.87	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	[M-H] ⁻	477.103 3	477.104 6	2.81	313.06, 331.07, 169.01, 145.03, 125.02	6-O-没食子酰基-1-O-对香豆酰基-β-D-葡萄糖	D	酰基糖苷类
168	6.92	C ₄₂ H ₄₀ O ₁₉	[M-H] ⁻	847.208 6	847.211 9	3.89	685.15, 641.17, 479.11, 431.10, 269.05, 253.05, 227.04, 195.04	番泻苷 C	D	蒽醌类
169	6.92	C ₃₂ H ₄₆ O ₁₅	[M-H] ⁻	669.275 8	669.278 3	3.70	625.28, 609.26, 161.05, 119.03, 113.02, 101.02, 89.02, 71.01, 59.01	去乙酰闹米林酸-17-O-β-D-葡萄糖苷 ³	Z	柠檬苦素类
170	6.92	C ₁₈ H ₁₈ O ₅	[M-H] ⁻	313.107 6	313.108 7	3.61	295.10, 253.09, 235.08, 225.09, 207.08, 147.05	厚朴醛 C ³	H	木脂素类
171	6.97	C ₃₂ H ₄₄ O ₁₅	[M-H] ⁻	667.260 2	667.262 5	3.47	623.27, 607.24, 401.20, 305.18, 161.05, 119.03, 113.02, 101.02, 89.02, 71.01, 59.01	异柠檬苦素酸-17-O-β-D-葡萄糖苷 ³	Z	柠檬苦素类
172	6.98	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	[M+H] ⁺	300.160 0	300.158 8	-3.76	269.12, 237.09, 209.10, 175.08, 160.05, 143.05, 137.06, 107.05	N-甲基乌药碱 ³	H	生物碱类
173	7.07	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₅	[M-H] ⁻	609.181 9	609.184 6	4.41	477.14, 447.15, 315.11, 161.02, 135.05, 133.03	木兰苷 E	H	苯乙醇苷类
174	7.08	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	[M-H] ⁻	623.161 2	623.161 9	2.61	315.05, 300.03, 299.02, 285.04, 271.02, 255.03, 243.03, 227.04, 151.00, 107.01	异鼠李素-3-O-新橙皮糖苷或异鼠李素-3-O-芸香糖苷	Z	黄酮类
			[M+H] ⁺	625.176 9	625.176 5	-0.56	317.07, 302.04, 274.05, 257.04, 229.05, 153.02			
175	7.10	C ₄₂ H ₃₈ O ₂₀	[M-H] ⁻	861.187 8	861.191 5	4.24	699.14, 655.15, 537.08, 493.09, 269.04, 224.05	番泻苷 A [*]	D	蒽醌类
176	7.14	C ₁₃ H ₁₄ O ₄	[M-H] ⁻	233.081 4	233.081 9	2.17	189.06, 174.03, 161.06, 147.05	2-(2-羟丙基)-5-甲基-7-羟基色原酮 ³	D	色原酮类
177	7.19	C ₂₀ H ₂₃ NO ₄	[M+H] ⁺	342.170 5	342.170 0	-1.71	311.13, 296.10, 281.08, 280.11, 265.09, 253.09, 237.09	异紫堇定碱 ³	H	生物碱类
178	7.21	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	[M-H] ⁻	431.097 8	431.098 4	1.34	269.05, 225.06, 211.04	大黄酸蒽酮-O-β-D-葡萄糖苷 ³	D	蒽醌类
179	7.22	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₄	[M+H] ⁺	581.187 0	581.186 7	-0.55	435.13, 273.08, 153.02, 147.04	芸香柚皮苷 [*]	Z	黄酮类
			[M-H] ⁻	579.171 4	579.172 9	2.64	271.06, 151.00, 119.05, 107.01			
180	7.26	C ₂₁ H ₂₆ NO ₄ ⁺	[M] ⁺	356.186 2	356.185 7	-1.27	311.13, 296.10, 281.08, 280.11, 265.09, 253.09, 237.09, 58.07	蝙蝠葛任碱 ³	H	生物碱类
181	7.27	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₅	[M-H] ⁻	623.197 6	623.199 8	3.58	477.14, 461.17, 315.11, 179.03, 161.02, 135.05, 133.03	PG+Caff+Rha	H	苯乙醇苷类
182	7.30	C ₂₅ H ₃₁ NO ₉	[M+H] ⁺	490.207 7	490.207 2	-1.14	328.15, 177.05, 145.03, 121.06, 117.03, 103.05, 93.07	N-阿魏酰基-N-甲基酪胺-O-β-D-葡萄糖苷 [#]	Z	生物碱类
183	7.34	C ₂₄ H ₂₂ O ₁₃	[M-H] ⁻	517.098 2	517.099 2	1.98	473.11, 431.10, 269.05, 240.04, 223.04	芦荟大黄素-8-O-β-D-(6'-O-丙二酰基)-葡萄糖苷	D	蒽醌类
184	7.38	C ₂₈ H ₃₆ O ₁₃	[M-H] ⁻	579.207 8	579.209 5	3.04	417.16, 402.13, 387.11, 181.05, 166.03, 151.00, 137.02	丁香树脂酚-4'-O-β-D-葡萄糖苷 ³	H	酚苷类
185	7.38	C ₂₁ H ₃₀ O ₁₁	[M-H] ⁻	457.171 0	457.173 3	4.95	307.10, 311.11, 149.06	4-烯丙基-2-羟基苯基-1-O-α-L-鼠李糖基-(1→6)-β-D-葡萄糖苷 ³	H	酚苷类

表 1 (续)

峰号	t_R/min	分子式	加合离子	理论值 (m/z)	实测值 (m/z)	误差 ($\times 10^{-6}$)	MS/MS 碎片	化合物名称	来源	化合物类型
186	7.40	$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{15}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	607.166 3	607.167 4	1.75	299.06, 284.03, 151.00	香叶木苷	Z	黄酮类
			$[\text{M}+\text{H}]^+$	609.181 9	609.181 5	-0.70	463.12, 301.07, 286.05			
187	7.41	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	231.065 7	231.066 3	2.36	189.05, 188.05, 147.05	aloesone ³	D	色原酮类
188	7.42	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	475.087 7	475.089 0	2.75	431.09, 269.05, 241.05, 225.06	羧基大黄素-8-O- β -D-葡萄糖 ³	D	蒽醌类
189	7.45	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	577.155 7	577.157 2	2.60	269.05, 241.05, 225.06, 151.00, 117.03, 107.01	野漆树苷或异野漆树苷	Z	黄酮类
190	7.46	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	311.113 1	311.114 2	3.51	149.06	4-烯丙基-2-羟基苯基-1-O- β -D-葡萄糖苷 ³	H	酚苷类
191	7.54	$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	581.187 0	581.186 7	-0.66	435.13, 273.08, 153.02, 147.04	柚皮苷 [*]	Z	黄酮类
			$[\text{M}-\text{H}]^-$	579.171 4	579.173 4	3.49	271.06, 151.00, 119.05, 107.01			
192	7.60	$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{15}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	607.166 3	607.167 1	1.24	299.06, 284.03, 151.00	新香叶木苷	Z	黄酮类
			$[\text{M}+\text{H}]^+$	609.181 9	609.181 8	-0.31	463.12, 301.07, 286.05			
193	7.61	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_8$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	473.217 5	473.218 1	1.20	427.21, 413.20, 369.21, 341.21, 161.06, 133.06, 105.07, 95.01	黄柏酮酸 ³	Z	柠檬苦素类
194	7.63	$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_{14}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	651.265 3	651.265 2	-0.13	565.27, 395.18, 161.05, 119.03, 113.02, 101.02, 89.02, 71.01, 59.01	去乙酰闹米林-17-O- β -D-葡萄糖苷 ³	Z	柠檬苦素类
195	7.63	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	473.108 4	473.109 8	3.05	269.05, 240.04, 211.04, 183.05	芦荟大黄素-8-O- β -D-(6'-O-乙酰基)-葡萄糖苷	D	蒽醌类
196	7.67	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	433.113 5	433.113 1	-0.86	271.06, 151.00, 119.05, 107.01, 93.03, 83.01	柚皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷 ³	Z	黄酮类
197	7.75	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	282.149 4	282.148 9	-1.93	251.11, 236.08, 219.08, 191.09	聚花罂粟碱 ³	H	生物碱类
198	7.82	$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_{15}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	611.197 6	611.197 1	-0.84	465.14, 303.09, 177.05, 153.02	橙皮苷 [*]	Z	黄酮类
			$[\text{M}-\text{H}]^-$	609.181 9	609.183 7	2.91	301.07, 286.05, 164.01, 151.00, 107.01			
199	7.82	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	465.139 7	465.139 2	-1.00	303.09, 177.05, 153.02	橙皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷	Z	黄酮类
200	7.90	$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_{14}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	651.265 3	651.266 2	1.36	607.28, 401.23, 275.17, 161.05, 119.03, 113.02, 101.02, 89.02, 71.01, 59.01	异黄柏酮酸-17-O- β -D-葡萄糖苷 ³	Z	柠檬苦素类
201	7.96	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_5$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	330.134 1	330.134 2	0.04	177.05, 145.03, 137.06, 117.03, 91.05	N-阿魏酰基多巴胺 ³	D	生物碱类
202	7.97	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	137.023 9	137.023 5	-2.91	137.02, 93.03	邻羟基苯甲酸 ³	D, H, Z	有机酸类
203	8.08	$\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{O}_{23}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	947.188 2	947.191 6	3.56	903.20, 861.19, 699.14, 655.14, 537.08, 493.09, 269.05, 253.05, 227.04, 224.05, 195.05, 167.05	6'-O-丙二酰基-番泻苷 A ³	D	蒽醌类
204	8.13	$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_{15}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	611.197 6	611.197 1	-0.84	303.09, 177.05, 153.02	新橙皮苷 [*]	Z	黄酮类
			$[\text{M}-\text{H}]^-$	609.181 9	609.184 2	3.70	301.07, 286.05, 164.01, 151.00, 107.01			
205	8.22	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	431.097 8	431.099 2	3.22	269.05, 240.04, 225.06, 197.06, 181.06	大黄素-1-O- β -D-葡萄糖苷	D	蒽醌类
206	8.22	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_9$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	393.118 6	393.119 3	1.79	231.07, 215.04, 189.06, 187.08	6-羟基酸模素-8-O- β -D-葡萄糖苷 ³	D	萜苷类
207	8.22	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	189.055 2	189.055 1	-0.37	174.03, 147.05, 133.07, 119.05, 105.03	2,5-二甲基-7-羟基色原酮 ³	D	色原酮类
208	8.29	$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{O}_{18}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	831.213 6	831.217 7	4.82	669.16, 625.17, 463.12, 227.04, 195.05	大黄二蒽酮 B-1,1'-二-O- β -D-葡萄糖苷或其同分异构体 ³	D	蒽醌类
209	8.30	$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_{17}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	663.156 1	663.158 1	3.04	457.11, 295.06, 277.05, 253.05, 225.06	6'-O-丙二酰基-大黄酚-1,8-二-O- β -D-葡萄糖苷 ³	D	蒽醌类
210	8.47	$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{O}_{15}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	693.275 8	693.278 9	4.36	589.26, 565.26, 395.17, 367.19, 161.05, 119.03, 113.02, 101.02, 89.02, 71.01, 59.01	闹米林-17-O- β -D-葡萄糖苷 ³	Z	柠檬苦素类

表 1 (续)

峰号	t _R /min	分子式	加合离子	理论值 (<i>m/z</i>)	实测值 (<i>m/z</i>)	误差 (×10 ⁻⁶)	MS/MS 碎片	化合物名称	来源	化合物类型
211	8.56	C ₁₅ H ₁₆ O ₄	[M+H] ⁺	261.112 7	261.112 1	-2.28	243.10, 189.05, 159.04, 131.05, 103.05	异橙皮内酯	Z	香豆素类
212	8.58	C ₃₄ H ₄₈ O ₁₆	[M-H] ⁻	711.286 4	711.289 5	4.33	669.27, 651.27, 607.28, 275.16, 161.05, 119.03, 113.02, 101.02, 89.02, 71.01, 59.01	闹米林酸-17-O-β-D-葡萄糖苷 ³	Z	柠檬苦素类
213	8.80	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₁	[M-H] ⁻	459.092 7	459.094 3	3.47	253.05, 237.06, 225.06, 209.06	6-甲基大黄酮-1-O-β-D-葡萄糖苷	D	蒽醌类
214	8.82	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₅	[M+H] ⁺	625.213 2	625.212 8	-0.76	317.10, 191.07, 153.02	甲基橙皮苷	Z	黄酮类
215	8.86	C ₁₈ H ₂₀ O ₅	[M-H] ⁻	315.123 2	315.124 3	3.43	297.11, 267.10, 249.09, 239.11, 221.10, 133.07	厚朴木脂体 B	H	木脂素类
216	9.01	C ₄₂ H ₄₀ O ₁₈	[M-H] ⁻	831.213 6	831.216 3	3.21	669.16, 651.15, 625.17, 507.11, 463.12, 227.04, 195.05	大黄二蒽酮 B-1,1'-二-O-β-D-葡萄糖苷或其同分异构体 ³	D	蒽醌类
217	9.02	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	[M+H] ⁺	314.139 2	314.138 7	-1.79	177.05, 145.03, 121.06, 117.03, 103.05, 93.07, 91.05	N-阿魏酰酰胺 ³	D	生物碱类
218	9.08	C ₃₂ H ₄₂ O ₁₃	[M-H] ⁻	633.254 7	633.256 5	2.77	589.27, 427.21, 331.19, 205.12, 161.05, 119.03, 113.02, 101.02, 89.02, 71.01, 59.01	黄柏酮-17-O-β-D-葡萄糖苷 ³	Z	柠檬苦素类
219	9.11	C ₁₈ H ₂₀ O ₄	[M-H] ⁻	299.128 3	299.129 4	3.43	281.12, 258.09, 239.11, 223.08, 197.06	厚朴木脂体 C	H	木脂素类
220	9.13	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂	[M+H] ⁺	282.149 4	282.148 9	-1.93	265.12, 250.10, 235.08, 219.08, 207.08, 191.09, 179.09	N-去甲荷叶碱	H	生物碱类
221	9.13	C ₁₇ H ₁₅ NO ₂	[M+H] ⁺	266.118 1	266.117 6	-1.86	249.09, 219.08, 191.09	番荔枝碱	H	生物碱类
222	9.15	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	[M-H] ⁻	285.076 3	285.077 3	3.62	152.01, 124.02	2-hydroxy-obovaaldehyde ³	H	木脂素类
223	9.27	C ₁₈ H ₁₇ NO ₂	[M+H] ⁺	280.133 8	280.133 2	-1.94	249.09, 219.08, 191.09	N-甲基番荔枝碱	H	生物碱类
224	9.31	C ₁₉ H ₂₁ NO ₅	[M+H] ⁺	344.149 8	344.149 4	-1.30	177.05, 151.08, 145.03, 117.03, 91.05	N-阿魏酰基-4-O-甲基多巴胺或 N-阿魏酰基-3-O-甲基多巴胺 ³	D	生物碱类
225	9.46	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	[M-H] ⁻	287.055 6	287.056 4	2.91	151.00, 135.05, 107.01	圣草酚 ³	Z	黄酮类
226	9.48	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₁	[M-H] ⁻	473.108 4	473.109 4	2.23	269.05, 240.04, 225.06, 197.06, 181.07	大黄素-1-O-β-D-(6'-O-乙酰基)-葡萄糖苷	D	蒽醌类
227	9.53	C ₂₄ H ₂₂ O ₁₃	[M-H] ⁻	517.098 2	517.100 4	4.22	473.11, 269.05, 241.05, 225.06, 197.06, 181.07	大黄素-1-O-β-D-(6'-O-丙二酰基)-葡萄糖苷	D	蒽醌类
228	9.70	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃	[M+H] ⁺	298.144 3	298.143 7	-2.24	152.11, 147.04, 121.06, 103.05, 93.07, 91.05	N-对香豆酰基-N-甲基酰胺 ³	Z	生物碱类
229	9.72	C ₂₉ H ₂₆ O ₁₅	[M-H] ⁻	613.119 3	613.122 3	4.83	465.07, 461.11, 443.10, 313.06, 295.05, 271.05, 211.02, 169.01, 151.00, 125.02, 107.01	1,2-二-O-没食子酰基-6-O-肉桂酰基-β-D-葡萄糖	D	酰基糖苷类
230	9.90	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₄	[M-H] ⁻	593.187 0	593.188 9	3.15	285.08, 270.05, 164.01, 151.00, 107.01, 83.01	香风草苷或枸橼苷	Z	黄酮类
			[M+H] ⁺	595.202 7	595.202 3	-0.69	449.15, 287.09, 161.06, 153.02, 133.06			
231	9.91	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄	[M+H] ⁺	328.154 9	328.154 2	-2.05	177.05, 145.03, 121.06, 117.03, 103.05, 93.07, 91.05	N-阿魏酰基-N-甲基酰胺 ³	Z	生物碱类
232	10.03	C ₂₁ H ₂₀ O ₉	[M-H] ⁻	415.102 9	415.104 0	2.63	253.05, 225.06	大黄酚-1-O-β-D-葡萄糖苷	D	蒽醌类
233	10.07	C ₂₀ H ₂₄ O ₉	[M-H] ⁻	407.134 2	407.135 2	2.41	245.08, 230.06, 215.03	决明酮-8-O-β-D-葡萄糖苷	D	萜苷类
234	10.28	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	[M-H] ⁻	431.097 8	431.099 2	3.29	269.05, 240.04, 225.06, 197.06, 181.06	大黄素-8-O-β-D-葡萄糖苷 ³	D	蒽醌类
235	10.38	C ₂₁ H ₂₀ O ₉	[M-H] ⁻	415.102 9	415.104 0	2.70	253.05, 225.06	大黄酚-8-O-β-D-葡萄糖苷	D	蒽醌类
236	10.50	C ₃₆ H ₅₃ N ₇ O ₉	[M+H] ⁺	728.398 3	728.397 2	-1.49	700.40, 615.31, 587.32, 502.23, 474.23, 377.18, 339.17	citrusin IIP ³	Z	环肽类
237	10.53	C ₁₆ H ₁₀ O ₇	[M-H] ⁻	313.034 8	313.036 2	4.26	269.05, 241.05, 225.06	羧基大黄酮 ³	D	蒽醌类

表 1 (续)

峰号	t _R /min	分子式	加合离子	理论值 (m/z)	实测值 (m/z)	误差 (×10 ⁻⁶)	MS/MS 碎片	化合物名称	来源	化合物类型
238	10.73	C ₂₉ H ₂₆ O ₁₅	[M-H] ⁻	613.119 3	613.121 5	3.45	465.07, 461.11, 443.10, 313.06, 295.05, 211.02, 169.01, 151.00, 125.02, 107.01	1,6-二-O-没食子酰基-2-O-肉桂酰基-β-D-葡萄糖	D	酰基糖苷类
239	10.80	C ₁₉ H ₁₈ O ₇	[M+H] ⁺	359.113 1	359.112 6	-1.39	344.09, 326.08, 298.08, 282.05, 270.09, 254.06, 211.08, 183.03, 163.08, 154.03	5-羟基-6,7,3',4'-四甲氧基黄酮或其同分异构体 ³	Z	黄酮类
240	10.83	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₄	[M+H] ⁺	581.187 0	581.186 7	-0.66	419.13, 404.11, 389.09, 386.10, 371.08, 361.09, 346.07, 328.06	柚皮黄素-3-O-β-D-葡萄糖苷 ³	Z	黄酮类
241	10.83	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	[M-H] ⁻	269.045 0	269.045 9	3.35	241.05, 225.06, 151.00, 117.03, 107.01	芹菜素 [*]	Z	黄酮类
242	10.88	C ₁₈ H ₂₀ O ₄	[M-H] ⁻	299.128 3	299.129 3	3.33	281.12, 239.11, 221.10, 133.07	厚朴木脂体 A	H	木脂素类
243	10.89	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₁	[M-H] ⁻	473.108 4	473.109 0	2.73	269.05, 240.04, 225.06, 197.06, 181.07	大黄素-8-O-β-D-(6'-O-乙酰基)-葡萄糖苷	D	蒽醌类
244	10.92	C ₂₄ H ₂₂ O ₁₃	[M-H] ⁻	517.098 2	517.100 0	3.53	473.11, 431.10, 269.05, 241.05, 225.06, 197.06, 181.07	大黄素-8-O-β-D-(6'-O-丙二酰基)-葡萄糖苷	D	蒽醌类
245	10.93	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	[M+H] ⁺	273.076 3	273.075 7	-2.27	153.02, 147.04	柚皮素 [*]	Z	黄酮类
			[M-H] ⁻	271.060 6	271.061 6	3.55	151.00, 145.03, 119.05, 107.01, 93.03			
246	10.97	C ₂₂ H ₂₆ O ₁₀	[M-H] ⁻	449.144 8	449.146 6	4.09	245.08, 230.06, 215.04	决明酮-8-O-β-D-(6'-O-乙酰基)-葡萄糖苷	D	萘苷类
247	11.09	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	[M-H] ⁻	245.081 4	245.082 0	2.51	230.06, 215.04	决明酮 ³	D	萘苷类
248	11.11	C ₃₃ H ₄₀ O ₁₈	[M+H] ⁺	725.229 3	725.228 5	-1.06	419.13, 404.11, 389.09, 371.08, 361.09, 346.07, 328.06, 313.03, 165.05	柚皮黄素-3-O-β-D-(6'-O-3-羟基-3-甲基戊二酸单酯)-葡萄糖苷 ³	Z	黄酮类
249	11.14	C ₁₈ H ₁₆ O ₆	[M+H] ⁺	329.102 5	329.101 9	-1.86	314.08, 299.05, 285.08, 268.07, 181.01, 168.04, 153.02, 121.03	4'-羟基-5,6,7-三甲氧基黄酮 ³	Z	黄酮类
250	11.16	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	[M-H] ⁻	445.113 5	445.114 7	2.80	283.06, 269.05, 240.04	大黄素甲醚-8-O-β-D-葡萄糖苷	D	蒽醌类
251	11.27	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₀	[M-H] ⁻	457.113 5	457.114 9	3.19	277.05, 253.05, 225.06	大黄酚-1-O-β-D-(6'-O-乙酰基)-葡萄糖苷 ³	D	蒽醌类
252	11.39	C ₁₉ H ₁₈ O ₇	[M+H] ⁺	359.113 1	359.112 4	-1.81	344.09, 329.07, 315.09, 301.07, 298.08, 283.06, 269.08, 255.06, 181.01, 168.04, 153.02, 149.06	3'-羟基-4',5,6,7-四甲氧基黄酮或 4'-羟基-3',5,6,7-四甲氧基黄酮 ³	Z	黄酮类
253	11.50	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	[M+H] ⁺	303.086 9	303.086 4	-1.66	177.05, 153.02	橙皮素 [*]	Z	黄酮类
			[M-H] ⁻	301.071 2	301.072 2	3.41	286.05, 164.01, 151.00, 107.01, 83.01			
254	11.55	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	[M-H] ⁻	445.113 5	445.114 8	2.94	283.06, 269.05, 240.04	大黄素甲醚-1-O-β-D-葡萄糖苷	D	蒽醌类
255	11.59	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₀	[M-H] ⁻	457.113 5	457.114 8	2.80	277.05, 253.05, 225.06	大黄酚-8-O-β-D-(6'-O-乙酰基)-葡萄糖苷 ³	D	蒽醌类
256	11.75	C ₁₈ H ₁₈ O ₄	[M-H] ⁻	297.112 7	297.113 5	2.61	279.10, 267.10, 249.09, 225.09	厚朴木脂体 E	H	木脂素类
257	11.97	C ₁₉ H ₁₉ NO ₃	[M+H] ⁺	310.144 3	310.143 0	-4.35	278.12, 268.13, 251.11, 236.11, 219.08, 191.09	N-乙酰基阿西米洛宾 ³	H	生物碱类
258	11.99	C ₁₅ H ₁₄ O ₃	[M-H] ⁻	241.086 5	241.087 0	2.12	223.08, 213.09, 197.10	厚朴三酚	H	木脂素类
259	12.10	C ₃₄ H ₅₃ N ₇ O ₉	[M+H] ⁺	704.398 3	704.397 8	-0.76	686.39, 668.38, 591.31, 573.30, 555.29, 514.30, 419.23, 401.22	citrusin I ³	Z	环肽类
260	12.10	C ₂₀ H ₂₀ O ₇	[M+H] ⁺	373.128 7	373.128 0	-1.98	357.10, 343.08, 327.05, 315.09, 299.05, 181.01, 163.08, 153.02	异甜橙黄酮 [*]	Z	黄酮类
261	12.12	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	[M-H] ⁻	269.081 4	269.082 2	3.18	251.07, 225.09, 207.08	tzumin A ³	H	木脂素类
262	12.14	C ₁₈ H ₁₆ O ₆	[M+H] ⁺	329.102 5	329.102 0	-1.50	314.08, 296.07, 285.08, 268.07, 240.08, 183.03, 154.03, 133.06	5-羟基-4',6,7-三甲氧基黄酮或其同分异构体 ³	Z	黄酮类

表 1 (续)

峰号	t _R /min	分子式	加合离子	理论值 (m/z)	实测值 (m/z)	误差 (×10 ⁻⁶)	MS/MS 碎片	化合物名称	来源	化合物类型
263	12.15	C ₂₆ H ₃₂ O ₉	[M+H] ⁺	489.212 5	489.212 6	0.33	471.20, 453.19, 443.21, 427.21, 161.06, 133.06, 105.07, 95.01	异柠檬苦素酸 ³	Z	柠檬苦素类
264	12.17	C ₁₉ H ₁₈ O ₇	[M+H] ⁺	359.113 1	359.112 6	-1.47	344.09, 329.07, 314.04, 311.06, 283.06, 257.04, 211.02, 183.03	4'-羟基-5,6,7,8-二甲氧基黄酮 ³	Z	黄酮类
265	12.24	C ₂₆ H ₃₄ O ₉	[M+H] ⁺	491.228 1	491.227 9	-0.40	473.22, 455.21, 429.23, 411.22, 385.20, 369.21, 341.21, 161.06, 133.06, 105.07, 95.01	去乙酰闹米林酸 ³	Z	柠檬苦素类
266	12.42	C ₂₀ H ₂₀ O ₈	[M+H] ⁺	389.123 6	389.123 0	-1.60	374.10, 359.08, 344.05, 341.07, 331.08, 316.06, 313.07, 301.03, 287.05, 211.02, 183.03, 149.06	3'-羟基-4',5,6,7,8-五甲氧基黄酮或 4'-羟基-3',5,6,7,8-五甲氧基黄酮	Z	黄酮类
267	12.51	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	[M-H] ⁻	283.060 6	283.061 6	3.18	240.04	大黄素甲醚同分异构体	D	蒽醌类
268	12.55	C ₂₄ H ₂₄ O ₁₁	[M-H] ⁻	487.124 0	487.125 6	3.23	283.06, 240.04	大黄素甲醚-8-O-β-D-(6'-O-乙酰基)-葡萄糖 ³	D	蒽醌类
269	12.59	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂	[M+H] ⁺	282.149 4	282.149 0	-1.57	152.11, 131.05, 121.06, 103.05, 93.07, 91.05	N-桂皮酰基-N-甲基酪胺 [#]	Z	生物碱类
270	13.02	C ₁₅ H ₁₆ O ₄	[M+H] ⁺	261.112 7	261.112 2	-2.05	243.10, 189.05, 159.04, 131.05	橙皮内酯	Z	香豆素类
271	13.07	C ₁₅ H ₁₄ O ₃	[M-H] ⁻	241.086 5	241.086 9	1.79	223.08, 213.09, 200.05, 185.10	厚朴三醇 B	H	木脂素类
272	13.09	C ₂₀ H ₂₀ O ₇	[M+H] ⁺	373.128 7	373.128 1	-1.74	358.10, 343.08, 329.10, 315.09, 312.10, 181.01, 163.08, 153.02	甜橙黄酮 [*]	Z	黄酮类
273	13.11	C ₁₆ H ₁₀ O ₆	[M-H] ⁻	297.039 9	297.041 0	3.63	253.05, 225.06	6-甲基大黄酸	D	蒽醌类
274	13.12	C ₂₆ H ₃₂ O ₈	[M+H] ⁺	473.217 5	473.218 9	2.93	455.21, 427.21, 413.20, 369.21, 341.21, 161.06, 133.06, 105.07	去乙酰闹米林 ³	Z	柠檬苦素类
275	13.30	C ₁₈ H ₁₈ O ₃	[M-H] ⁻	281.117 8	281.118 7	3.13	263.11, 245.10, 235.11, 133.07	randainol ³	H	木脂素类
276	13.33	C ₁₉ H ₁₈ O ₆	[M+H] ⁺	343.118 2	343.117 6	-1.79	328.09, 313.07, 285.08, 181.01, 153.02, 133.06	4',5,7,8-二甲氧基黄酮	Z	黄酮类
277	13.39	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	[M-H] ⁻	269.045 0	269.046 0	3.57	240.04, 223.04, 211.04, 183.05	芦荟大黄素 [*]	D	蒽醌类
278	13.64	C ₂₆ H ₃₀ O ₈	[M+H] ⁺	471.201 9	471.201 8	-0.24	453.19, 425.20, 367.19, 339.20, 213.09, 161.06, 133.06, 105.07	柠檬苦素 [*]	Z	柠檬苦素类
279	13.64	C ₁₈ H ₁₈ O ₃	[M-H] ⁻	281.117 8	281.118 4	2.28	263.11, 245.10, 237.09, 225.09, 133.07	(E)-5-allyl-3'-(3-hydroxyprop-1-en-1-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,4'-diol [#]	H	木脂素类
280	13.90	C ₁₇ H ₁₂ O ₆	[M-H] ⁻	311.055 6	311.056 9	4.36	268.04, 240.04	乙酰基芦荟大黄素 ³	D	蒽醌类
281	13.92	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	[M-H] ⁻	253.086 5	253.087 2	2.77	235.08, 225.09, 207.08	厚朴醛 D	H	木脂素类
282	13.97	C ₂₈ H ₃₆ O ₁₀	[M+H] ⁺	533.238 7	533.238 4	-0.51	515.23, 469.22, 411.22, 369.21, 341.21, 161.06, 133.06, 105.07	闹米林酸 ³	Z	柠檬苦素类
283	14.07	C ₁₅ H ₈ O ₆	[M-H] ⁻	283.024 3	283.025 2	3.45	239.04, 211.04, 183.05	大黄酸 [*]	D	蒽醌类
284	14.17	C ₂₁ H ₂₂ O ₈	[M+H] ⁺	403.139 3	403.138 8	-1.32	388.11, 373.09, 358.07, 345.10, 327.09, 301.07, 211.02, 183.03	川陈皮素 [*]	Z	黄酮类
285	14.25	C ₁₉ H ₁₈ O ₆	[M+H] ⁺	343.118 2	343.117 5	-1.96	327.09, 313.07, 299.09, 282.09, 181.01, 168.04, 153.02, 133.06	4',5,6,7-二甲氧基黄酮	Z	黄酮类
286	14.26	C ₂₄ H ₂₈ O ₇	[M-H] ⁻	427.175 7	427.176 7	2.32	265.12, 247.11, 245.10	厚朴酚-4-O-β-D-葡萄糖 ³	H	木脂素类
287	14.31	C ₂₆ H ₃₂ O ₈	[M+H] ⁺	473.217 5	473.216 2	-2.80	455.21, 427.21, 413.20, 369.21, 341.21, 161.06, 133.06, 105.07	异黄柏酮酸 ³	Z	柠檬苦素类
288	14.50	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	[M-H] ⁻	285.076 3	285.077 2	2.99	270.05, 243.07, 164.01, 151.00, 107.01	异樱花素 ³	Z	黄酮类

表 1 (续)

峰号	tr/min	分子式	加合离子	理论值 (<i>m/z</i>)	实测值 (<i>m/z</i>)	误差 ($\times 10^{-6}$)	MS/MS 碎片	化合物名称	来源	化合物类型
289	14.55	C ₂₈ H ₃₄ O ₉	[M+H] ⁺	515.228 1	515.227 8	-0.64	469.22, 411.22, 231.07, 205.05, 161.06, 133.06, 105.07, 95.01	闹米林 ³	Z	柠檬苦素类
290	14.57	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	[M-H] ⁻	279.102 1	279.102 9	2.69	261.09, 233.10, 207.08	台湾檫木醛 ³	H	木脂素类
291	14.68	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	[M-H] ⁻	269.081 4	269.082 4	3.89	152.01, 124.02	obovaaldehyde ³	H	木脂素类
292	14.73	C ₂₂ H ₂₄ O ₉	[M+H] ⁺	433.149 9	433.149 3	-1.38	418.12, 403.10, 373.05, 360.08, 345.06, 211.02, 183.03, 165.05	3',4',3,5,6,7,8-七甲氧基黄酮	Z	黄酮类
293	14.91	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	[M-H] ⁻	269.081 4	269.082 3	3.55	225.09, 184.05	3'-allyl-4',6-dihydroxy-[1,1'-biphenyl]-3-carboxylic acid ³	H	木脂素类
294	15.06	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	[M+H] ⁺	419.134 2	419.133 7	-1.28	404.11, 389.09, 371.08, 361.09, 346.07, 328.06, 313.03, 303.05	柚皮黄素	Z	黄酮类
295	15.09	C ₁₉ H ₁₇ NO ₃	[M+H] ⁺	308.128 7	308.128 1	-2.01	266.12, 249.09, 219.08, 191.09	N-乙酰基番荔枝碱 ³	H	生物碱类
296	15.11	C ₁₈ H ₁₆ O ₄	[M-H] ⁻	295.097 0	295.097 8	2.53	178.03, 150.03, 133.07	obovatal ³	H	木脂素类
297	15.13	C ₂₀ H ₂₀ O ₇	[M+H] ⁺	373.128 7	373.128 1	-1.82	358.10, 343.08, 328.06, 325.07, 315.08, 300.06, 297.08, 271.06, 211.02, 183.03, 135.04	橘皮素 [*]	Z	黄酮类
298	15.37	C ₂₆ H ₃₀ O ₇	[M+H] ⁺	455.207 0	455.209 1	4.62	437.20, 409.20, 391.19, 161.06, 133.06, 105.07, 95.01	黄柏酮 ³	Z	柠檬苦素类
299	15.68	C ₂₀ H ₂₀ O ₈	[M+H] ⁺	389.123 6	389.122 8	-2.17	374.10, 359.08, 341.07, 316.06, 215.02, 197.01, 169.01, 163.08	5-O-去甲基川陈皮素	Z	黄酮类
300	16.11	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	[M-H] ⁻	269.045 0	269.046 1	3.91	241.05, 225.06, 210.03, 197.06	大黄素 [*]	D	蒽醌类
301	16.42	C ₁₈ H ₁₈ O ₂	[M-H] ⁻	265.122 9	265.123 9	3.94	250.10, 224.08, 223.08, 209.06	和厚朴酚 [*]	H	木脂素类
302	17.08	C ₁₈ H ₁₈ O ₃	[M-H] ⁻	281.117 8	281.118 7	3.13	164.05, 147.05, 133.07	和厚朴新酚	H	木脂素类
303	17.17	C ₁₈ H ₁₈ O ₂	[M-H] ⁻	265.122 9	265.123 8	3.38	247.11, 245.10, 223.08	厚朴酚 [*]	H	木脂素类
304	17.57	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	[M-H] ⁻	253.050 1	253.050 8	2.83	254.06, 253.05, 225.06	大黄酚 [*]	D	蒽醌类

*为与对照品比对确认；³为大承气汤中首次报道；[#]为潜在的新化合物。D-大黄，H-厚朴，Z-枳实；Caff-咖啡酰基，Glc-葡萄糖基，Rha-鼠李糖基，Api-芹菜糖基，PG-羟基酪醇结合葡萄糖或阿洛糖，LG-酪醇结合葡萄糖或阿洛糖。

*components confirmed by comparison with the reference standards; ³components first reported in Dachengqi Decoction; [#]potential novel compounds identified by feature-based molecular networks. D-*Radix et Rhizoma Rhei*, H-*Cortex Magnoliae Officinalis*, Z-*Fructus Aurantii Immaturus*; Caff-caffeoyl, Glc-glucopyranosyl, Rha-rhamnopyranosyl, Api-apiofuranosyl, PG-hydroxytyrosol plus glucopyranosyl or allopopyranosyl, LG-*p*-tyrosol plus glucopyranosyl or allopopyranosyl.

认其为季铵碱。*m/z* 297.11 丢失 CH₃ 形成 *m/z* 282.09 [M-(CH₃)₂NH-CH₃]⁺ 及依次丢失 CH₃OH、CO 形成 *m/z* 265.09 [M-(CH₃)₂NH-CH₃OH]⁺、237.09 [M-(CH₃)₂NH-CH₃OH-CO]⁺，提示存在相邻的羟基和甲氧基取代。经对照品比对，确定化合物 **111** 为木兰花碱，推测化合物 **132** 为樟叶木防己碱。

化合物 **94**，准分子离子峰 *m/z* 328.154 60 [M]⁺，分子式 C₁₉H₂₂NO₄⁺。二级质谱图中可见 *m/z* 值较小、丰度较大的碎片离子，表明其为苜蓿基四氢异喹啉类生物碱。碎片 *m/z* 283.10 [M-(CH₃)₂NH]⁺ 及 *m/z* 58.07 [C₃H₈N]⁺，提示其为季铵碱。由分子式知其结构母核上存在 4 个含氧官能团取代，*m/z* 107.05 提示苜蓿基上有 1 个羟基取代，则另外 3 个含氧官能团取代在四氢异喹啉上。*m/z* 251.07 [M-(CH₃)₂NH-

CH₃OH]⁺、223.08 [M-(CH₃)₂NH-CH₃OH-CO]⁺、195.08 [M-(CH₃)₂NH-CH₃OH-2CO]⁺ 为 *m/z* 283.10 依次丢失 CH₃OH、CO、CO 所得，连续的 CH₃OH、CO 丢失提示四氢异喹啉的 C-6、C-7 位有相邻的羟基和甲氧基取代，而在此基础上再次发生 CO 丢失，提示可能存在羰基取代。综上，推测化合物 **94** 可能为 4-酮基-木兰花箭毒碱，二级质谱图及裂解途径见图 4。

化合物 **123**，准分子离子峰 *m/z* 340.154 21 [M]⁺，分子式 C₂₀H₂₂NO₄⁺。二级质谱图中可见 *m/z* 295.10 [M-(CH₃)₂NH]⁺、280.07 [M-(CH₃)₂NH-CH₃]⁺、263.07 [M-(CH₃)₂NH-CH₃OH]⁺、235.07 [M-(CH₃)₂NH-CH₃OH-CO]⁺、220.05 [M-(CH₃)₂NH-CH₃OH-CO-CH₃]⁺。其准分子离子峰及二级碎片

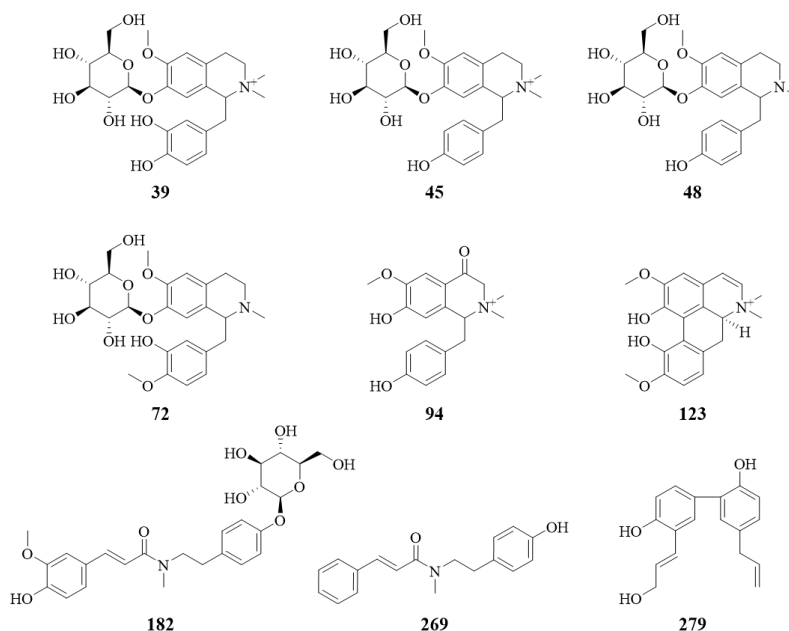


图 3 大承气汤水提物中鉴定的 9 个潜在新化合物的化学结构

Fig. 3 Chemical structures of nine potential novel compounds identified in Dachengqi Decoction

较木兰花碱均少 2, 推测为木兰花碱的脱氢化合物, 可能为 4,5-去氢木兰花碱, 二级质谱图及裂解途径见图 5。

化合物 39、45、48、72 的准分子离子峰较 3'-羟基-木兰花碱、木兰花碱、*N*-甲基乌药碱、瑞枯灵分别多 162, 且二级碎片分别对应一致, 推测多 1 分子葡萄糖基取代, 化合物 39、45、48、72 可能分别为 3'-羟基-木兰花碱-*O*-β-*D*-葡萄糖苷、木兰花碱-*O*-β-*D*-葡萄糖苷、*N*-甲基乌药碱-*O*-β-*D*-葡萄糖苷、瑞枯灵-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。化合物 39、45、48、72、94、123 的结构在 PubChem、ChemSpider、SciFinder 数据库中均未检索到, 可能为潜在的新化合物。

3.2.2 苯乙胺类生物碱 苯乙胺类生物碱以苯乙胺为核心结构, 常见羟基、甲基等取代, 来源于枳实。二级质谱中常见侧链含氮基团丢失, 季铵碱还可观察到特征碎片离子 m/z 60.08 $[(CH_3)_3N + H]^+$ ^[14]。以化合物 15 为例, 阐述苯乙胺类生物碱的鉴定过程。

化合物 15, 准分子离子峰 m/z 152.107 19 $[M + H]^+$, 分子式 $C_9H_{13}NO$ 。准分子离子峰依次丢失甲基、羟基产生 m/z 121.06 $[M + H - CH_3NH_2]^+$ 、103.05 $[M + H - CH_3NH_2 - H_2O]^+$, 结合文献报道^[14], 推测化合物 15 为 *N*-甲基酪胺。

3.2.3 色胺吲哚类生物碱 色胺吲哚类生物碱含

有色胺部分 (1 个吲哚环和乙胺基侧链), 来源于枳实。二级质谱中, 常见侧链含氮基团丢失和吲哚环上取代基团丢失^[15]。以化合物 13、21 为例, 阐述色胺吲哚类生物碱的鉴定过程。

化合物 21, 准分子离子峰 m/z 205.133 71 $[M + H]^+$, 分子式 $C_{12}H_{16}N_2O$ 。二级质谱图中, 准分子离子峰丢失侧链二甲氨基产生 m/z 160.08 $[M + H - (CH_3)_2NH]^+$, 并进一步丢失吲哚环上羟基及其所连碳原子产生 m/z 132.08 $[M + H - (CH_3)_2NH - CO]^+$, 结合文献报道^[15], 推测化合物 21 为蟾毒色胺。化合物 13, 准分子离子峰 m/z 367.187 04 $[M + H]^+$, 分子式 $C_{18}H_{26}N_2O_6$ 。较蟾毒色胺多 162, 主要二级碎片为 m/z 322.13 $[M + H - (CH_3)_2NH]^+$ 、160.08 $[M + H - Glc - (CH_3)_2NH]^+$ 、58.07 $[C_3H_8N]^+$ 。结合文献报道^[16], 推测化合物 13 为蟾毒色胺-5-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

3.2.4 酰胺类生物碱 酰胺类化合物为有机酸与胺类经脱水缩合反应形成。二级质谱中, 其酰胺键易断裂, 产生酰基特征碎片离子, 如阿魏酰基 m/z 177.05、145.03、117.03、对香豆酰基 m/z 147.04、桂皮酰基 m/z 131.05。以化合物 231 为例, 阐述酰胺类生物碱的鉴定过程, 并阐述潜在的新化合物 182、269 的推导过程。

化合物 231, 准分子离子峰 m/z 328.154 21 $[M + H]^+$, 分子式 $C_{19}H_{21}NO_4$ 。二级质谱图中可见酰胺键

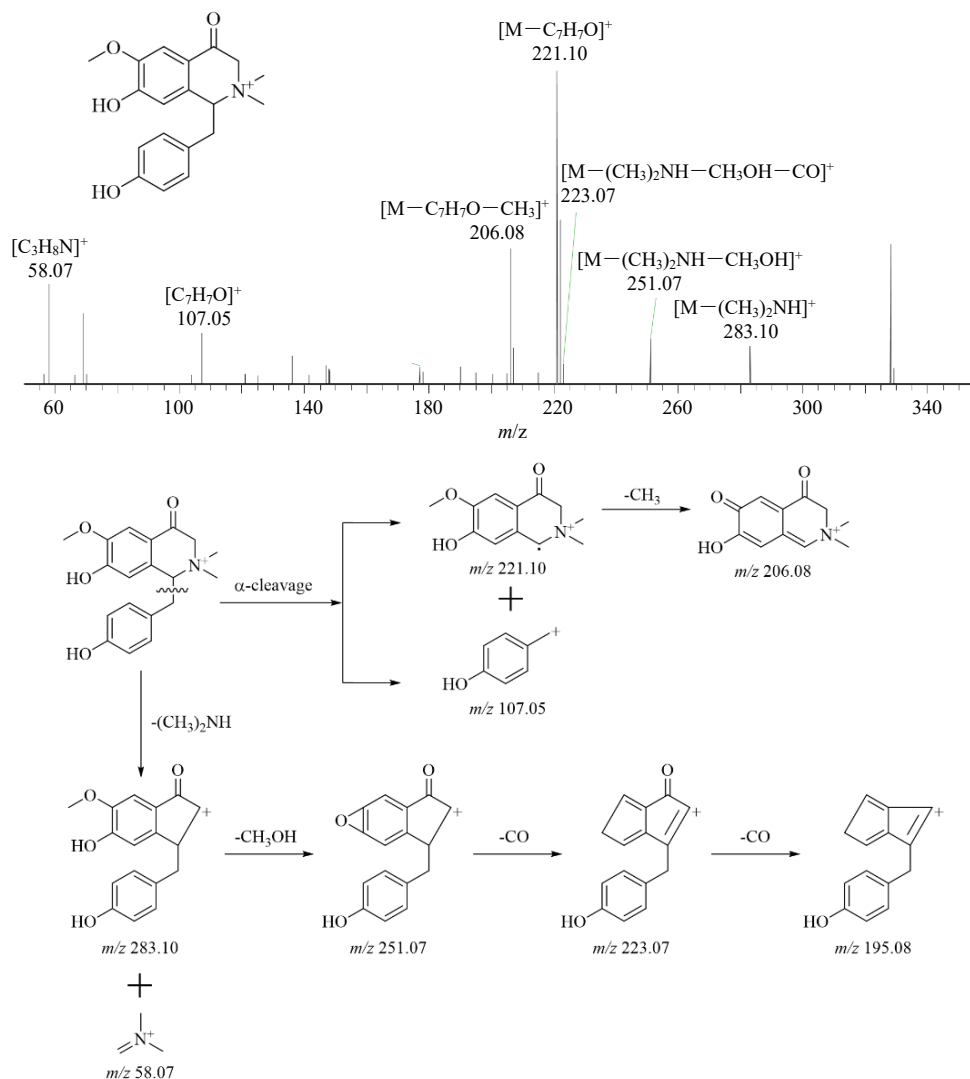


图 4 4-酮基-木兰箭毒碱的二级质谱图及推测裂解途径

Fig. 4 MS² spectrum and proposed fragmentation pathways of 4-keto-magnocurarine

断裂产生的阿魏酰基特征碎片离子 m/z 177.05、145.03、117.03 以及酪胺类特征碎片离子 m/z 121.06、103.05、93.07、91.05，结合文献报道，推测化合物 **231** 为 *N*-阿魏酰基-*N*-甲基酪胺。化合物 **182** 的准分子离子峰为 m/z 490.207 15 $[M+H]^+$ ，较 *N*-阿魏酰基-*N*-甲基酪胺多 162，且二级碎片与之一致，推测多 1 分子葡萄糖基取代，可能为 *N*-阿魏酰基-*N*-甲基酪胺-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **269**，准分子离子峰 m/z 282.148 96 $[M+H]^+$ ，分子式 $C_{18}H_{19}NO_2$ 。二级质谱图中可见酪胺类特征碎片离子 m/z 121.06、103.05、93.07、91.05 及桂皮酰基特征碎片离子 m/z 131.05，推测可能为 *N*-桂皮酰基-*N*-甲基酪胺。化合物 **182**、**269** 所推测结构在 PubChem、ChemSpider、SciFinder 数据库均

无显示，可能为潜在的新化合物。

3.3 木脂素类化合物鉴定

负离子模式下，从 FBMN 中划分出 2 个木脂素类相关的分子簇 (k、l)，共解析出 21 个木脂素类成分，包括 17 个联苯型新木脂素及 4 个氧新木脂素，均来源于厚朴，其中，化合物 **279** 为潜在的新化合物。

3.3.1 新木脂素类 新木脂素类为 2 分子苯丙素单元之间通过 C_3 - C_3' 直接相连，其裂解特征主要为母核侧链结构的丢失和苯环上取代基团的丢失。所鉴定的新木脂素类化合物可划分为厚朴酚型与和厚朴酚型 2 大类：①厚朴酚型的 C_4 、 C_4' 位均存在羟基取代，易脱去 H_2O 形成具有大 π 共轭体系的碎片；②和厚朴酚型在 C_6' 位连有羟基，与 C_1' 位的烯丙基处于邻位，易发生环合反应脱去 CH_3 、 CH_4 、

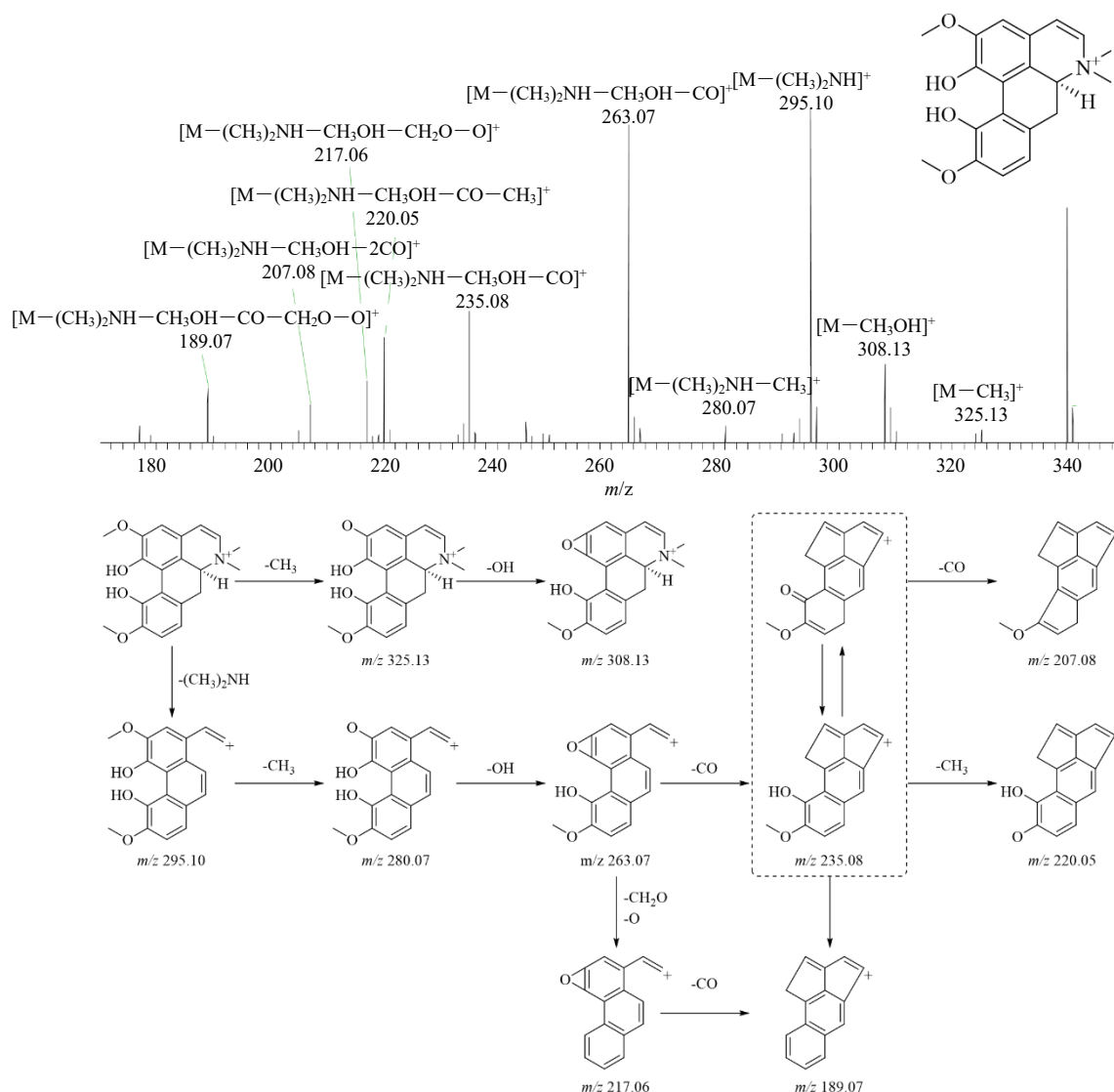


图 5 4,5-去氢木兰花碱的二级质谱图及推测裂解途径

Fig. 5 MS² spectrum and proposed fragmentation pathways of 4,5-dehydro-magnoflorine

C₂H₄、C₃H₅ 等^[12]。以化合物 **261**、**293**、**301**、**303** 为例，阐述新木脂素的鉴定过程，并详细阐述潜在的新化合物 **279** 的推导过程。

化合物 **301**、**303** 互为同分异构体，保留时间分别为 16.42、17.17 min，准分子离子峰分别为 *m/z* 265.123 90 [M-H]⁻、*m/z* 265.123 75 [M-H]⁻，分子式为 C₁₈H₁₈O₂。二级质谱图中，均可见准分子离子峰丢失侧链烯丙基形成的碎片 *m/z* 223.08 [M-H-C₃H₆]⁻。其中，化合物 **303** 可见准分子离子峰脱去 H₂O 形成的具有大 π 共轭体系的碎片 *m/z* 247.11 [M-H-H₂O]⁻；化合物 **301** 则见 C-6'位羟基与邻位的烯丙基发生环合反应，脱去 CH₃、C₃H₅ 产生的 *m/z* 250.10 [M-H-CH₃]⁻、224.08 [M-H-C₃H₅]⁻。经对照品比对，

确定化合物 **301**、**303** 分别为和厚朴酚、厚朴酚。

化合物 **261**、**293** 互为同分异构体，保留时间分别为 12.12、14.91 min，准分子离子峰分别为 *m/z* 269.082 24 [M-H]⁻、*m/z* 269.082 34 [M-H]⁻，分子式为 C₁₆H₁₄O₄。二级质谱图中，均可见准分子离子峰丢失侧链羧基形成 *m/z* 225.09 [M-H-CO₂]⁻。其中，化合物 **261** 可见准分子离子峰以及 *m/z* 225.09 脱去 H₂O 分别形成 *m/z* 251.07 [M-H-H₂O]⁻、207.08 [M-H-CO₂-H₂O]⁻，提示 C-4、C-4'位均存在羟基取代；化合物 **293** 则见 *m/z* 225.09 进一步脱去 C₃H₅ 形成 *m/z* 184.05 [M-H-CO₂-C₃H₅]⁻，提示有羟基取代在 C-6'位，与烯丙基处于邻位，可以发生环合反应。结合文献报道^[17]，推测化合物

261、293 分别为 tzumin A、3'-allyl-4',6-dihydroxy-[1,1'-biphenyl]-3-carboxylic acid, 均为大承气汤及厚朴中首次报道。

化合物 **279**, 保留时间为 13.64 min, 准分子离子峰 m/z 281.118 41 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{18}H_{18}O_3$, 为 randainol 的同分异构体, 由于二级质谱中可见准分子离子峰连续丢失 H_2O 、 C_2H_2 至全部丢失 C_3H_4O 所产生的碎片 m/z 263.11 $[M-H-H_2O]^-$ 、237.09 $[M-H-H_2O-C_2H_2]^-$ 、225.09 $[M-H-C_3H_4O]^-$ 、209.09 $[M-H-C_3H_4O-O]^-$, 推测

$C-6'$ 位以及烯丙基上均取代有羟基, 可发生环合反应逐步脱去全部基团结构。推测化合物 **279** 可能为 (*E*)-5-allyl-3'-(3-hydroxyprop-1-en-1-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,4'-diol, 其二级质谱图及裂解途径见图 6。所推测结构在 PubChem、ChemSpider、SciFinder 数据库中并没有显示, 可能为潜在的新化合物。

3.3.2 氧新木脂素类 氧新木脂素类为 2 分子苯丙

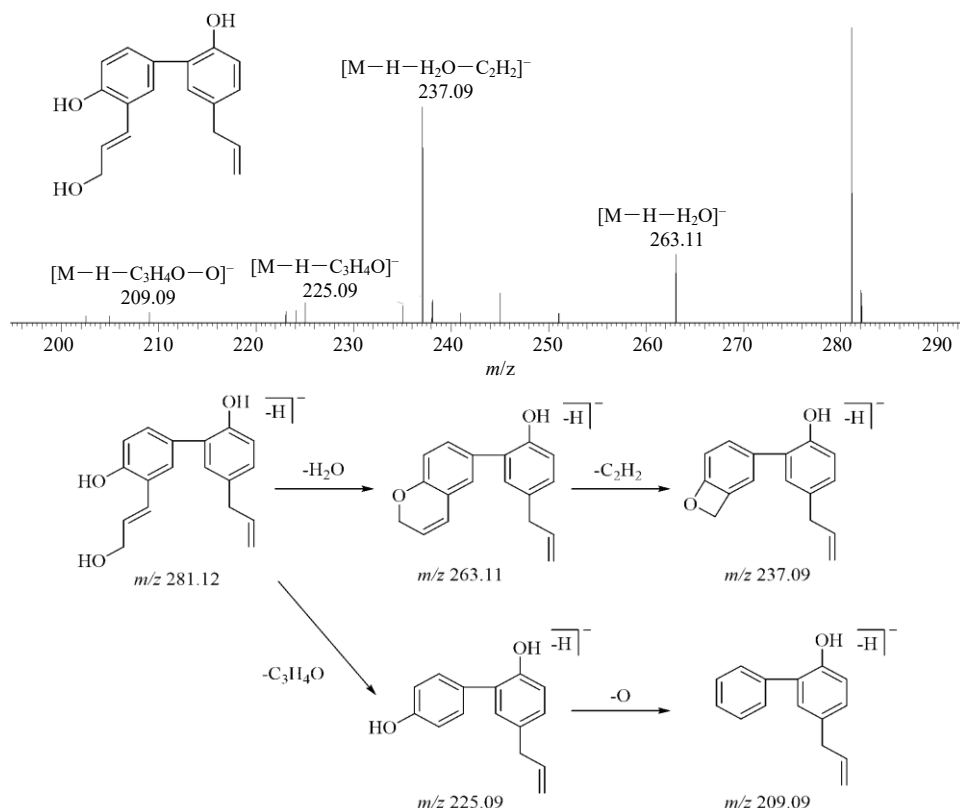


图 6 (*E*)-5-allyl-3'-(3-hydroxyprop-1-en-1-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,4'-diol 的二级质谱图及推测裂解途径

Fig. 6 MS² spectrum and proposed fragmentation pathways of (*E*)-5-allyl-3'-(3-hydroxyprop-1-en-1-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,4'-diol

素单元之间以氧原子连接。二级质谱中, 其 C-O 键易断裂形成相应的苯丙素结构碎片^[12]。以化合物 **296** 为例, 阐述氧新木脂素的鉴定过程。

化合物 **296**, 准分子离子峰 m/z 295.097 78 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{18}H_{16}O_4$ 。二级质谱图中, 准分子离子峰的 C-O 键断裂产生 m/z 178.03 $[M-H-C_9H_9]^-$, 并进一步丢失侧链末端醛基形成 m/z 150.03 $[M-H-C_9H_9-CO]^-$, 结合文献报道^[18], 推测化合物 **296** 为 obovatal。

3.4 苯乙醇苷类化合物鉴定

负离子模式下, 从 FBMN 中划分出 1 个苯乙醇苷类相关的分子簇 (h), 解析出 19 个苯乙醇苷类

成分, 均来自厚朴, 为大承气汤中首次报道的化合物类型。苯乙醇苷类的中央结构为苯乙醇苷元 (如酪醇、羟基酪醇) 与中心糖 (β -D-葡萄糖或 β -D-阿洛糖) 通过糖苷键相连, 中心糖又可通过酯键、糖苷键分别与芳香酸和糖相连。其裂解特征主要为酯键和糖苷键断裂, 产生芳香酰基和糖基的中性丢失, 如咖啡酰基 (162.03, Caff)、对香豆酰基 (146.04, *p*-Coum)、阿魏酰基 (176.05, Feru)、葡萄糖基 (162.05, Glc)、鼠李糖基 (146.06, Rha)、芹菜糖基 (132.04, Api)^[19]。若中央结构为羟基酪醇与中心糖相连, 二级质谱中可见特征碎片离子 m/z 315.11、135.05; 酪醇则可见 m/z 299.11, 可用于判断苯乙醇

昔元的类型^[20]。以化合物 **99**、**110**、**126**、**144**、**160** 为例, 阐述苯乙醇苷类化合物的鉴定过程。

化合物 **126**、**144**、**160** 互为同分异构体, 保留时间分别为 5.69、6.33、6.72 min, 准分子离子峰分别为 m/z 623.199 52 $[M-H]^-$ 、623.198 91 $[M-H]^-$ 、623.199 95 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{29}H_{36}O_{15}$ 。负离子模式下, 准分子离子峰的酯键和糖苷键断裂产生 m/z 477.14 $[M-H-Rha]^-$ 、461.17 $[M-H-Caff]^-$ 、315.11 $[M-H-Caff-Rha]^-$, 结合咖啡酰基特征碎片离子 m/z 179.03、161.02、133.03, 确认存在鼠李糖基和咖啡酰基取代。 m/z 315.11、135.05 提示其中央结构为羟基酚醇与中央糖通过糖苷键相连。经对照品比对, 确定化合物 **126** 为木兰昔 A。根据保留时间及文献报道^[20], 推测化合物 **144**、**160** 分别为木兰昔 M、D。化合物 **99**、**110** 互为同分异构体, 保留时间分别为 4.95、5.30 min, 准分子离子峰分别为 m/z 785.251 95 $[M-H]^-$ 、785.252 26 $[M-H]^-$, 较化合物 **126**、**144**、**160** 多 162, 且二级碎片基本一致, 提示多 1 分子葡萄糖基取代, 结合文献报道^[20]及 $Clog P$ 值, 推测化合物 **99**、**110** 分别为木兰昔 B、F。

3.5 柠檬苦素类化合物鉴定

正、负离子模式下, 分别从 FBMN 中划分出 1 个 (d) 和 1 个 (m) 柠檬苦素类相关的分子簇, 共解析出 17 个柠檬苦素类成分, 均来源于枳实。柠檬苦素类化合物是一类高度含氧的四环三萜类化合物, A、D 环为内酯环, B 环为环己酮, C 环为环己烷, 在 D-环的 C-17 位上连有 1 个呋喃环 (E 环)^[21]。主要以游离昔元和苷 2 种形式存在, 苷类化合物一般为柠檬苦素类昔元的 D 环开环后, 其 C-17 位羟基与 1 分子 β -D-葡萄糖以糖苷键结合^[21-22]。昔元型在正离子模式下有较好响应, 二级质谱中易脱去 A、B、D 环上的含氧官能团, 产生 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 CH_2O_2 、 C_2H_2O 、 $C_2H_2O_2$ 等中性丢失。糖苷型则主要在负离子模式下检测到, 已开环的 D 环易依次脱去羧基、C-17 位葡萄糖基及 C-17 位呋喃环, 依次产生 CO_2 、Glc、 $C_5H_4O_2$ 中性丢失, A 环则根据是否打开及成环方式不同产生 CO_2 、 $C_2H_4O_2$ 、 C_2H_2O 等中性丢失。此外, 本研究中, 所有昔元型柠檬苦素类化合物的二级质谱图中均可观察到 m/z 161.06、133.06、105.07、95.01 等一系列 m/z 值较小、丰度较大的碎片离子, 糖苷型则可观察到 m/z 113.02、101.02、85.03、71.01、59.01 等, 可分别用

于昔元型和糖苷型柠檬苦素类化合物的辅助诊断。以化合物 **278**、**151** 为例, 分别阐述昔元型和糖苷型柠檬苦素类化合物的鉴定过程。

化合物 **278**, 准分子离子峰 m/z 471.201 78 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{26}H_{30}O_8$ 。正离子模式下, 准分子离子峰的 D 内酯环开裂生成碎片 m/z 425.20 $[M+H-CH_2O_2]^+$, m/z 425.20 进一步 A 环开裂丢失氧原子生成 m/z 409.20 $[M+H-CH_2O_2-O]^+$ 以及 A 内酯环开裂生成 m/z 367.19 $[M+H-CH_2O_2-C_2H_2O_2]^+$, m/z 367.19 进一步 B 环环己酮开裂生成碎片 m/z 339.20 $[M+H-CH_2O_2-C_2H_2O_2-CO]^+$ 。经对照品比对, 确定化合物 **278** 为柠檬苦素, 裂解途径见图 7-A。

化合物 **151**, 准分子离子峰 m/z 649.251 65 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{32}H_{42}O_{14}$ 。负离子模式下, 准分子离子峰脱去已开环 D 环上的羧基产生 m/z 605.26 $[M-H-CO_2]^-$, 进一步依次丢失 C-17 位葡萄糖基及呋喃环产生 m/z 443.21 $[M-H-CO_2-Glc]^-$ 、347.19 $[M-H-CO_2-Glc-C_5H_4O_2]^-$ 。结合文献报道^[23], 推测化合物 **151** 为柠檬苦素-17-O- β -D-葡萄糖苷, 裂解途径见图 7-B。

3.6 蒽醌类化合物鉴定

负离子模式下, 从 FBMN 中划分出 2 个蒽醌类相关的分子簇 (i、j), 共解析出 39 个蒽醌类成分, 包括 31 个蒽醌、1 个蒽酮、7 个二蒽酮, 均来源于大黄。二级质谱中, 苷类化合物易丢失糖基取代, 产生葡萄糖基 (162.05, Glc) 等中性丢失; 游离的蒽醌及蒽酮易丢失取代基团及不饱和环开裂产生 O 、 CH_3 、 H_2O 、 CO_2 、 CHO 、 CO 等中性丢失^[24]。二蒽酮的 C_{10} - C_{10} 键易断裂, 生成相应的蒽酮^[25], 其余裂解过程与蒽酮类似。以化合物 **283** 和 **141**、**175** 为例, 分别阐述蒽醌及二蒽酮的鉴定过程。

化合物 **283**, 准分子离子峰 m/z 283.025 24 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{15}H_8O_6$ 。二级质谱图中可见准分子离子峰丢失羧基产生 m/z 239.04 $[M-H-CO_2]^-$, 并进一步不饱和环二酮结构开裂连续丢失羧基得到 m/z 211.04 $[M-H-CO_2-CO]^-$ 、183.05 $[M-H-CO_2-2CO]^-$ 。此外, 还可见准分子离子峰直接不饱和环二酮结构开裂, 连续丢失羧基产生 m/z 257.05 $[M-H-CO]^-$ 、229.05 $[M-H-2CO]^-$ 。经对照品比对, 确定化合物 **283** 为大黄酸。

化合物 **141**、**175** 互为同分异构体, 保留时间分别为 6.26、7.10 min, 准分子离子峰分别为 m/z

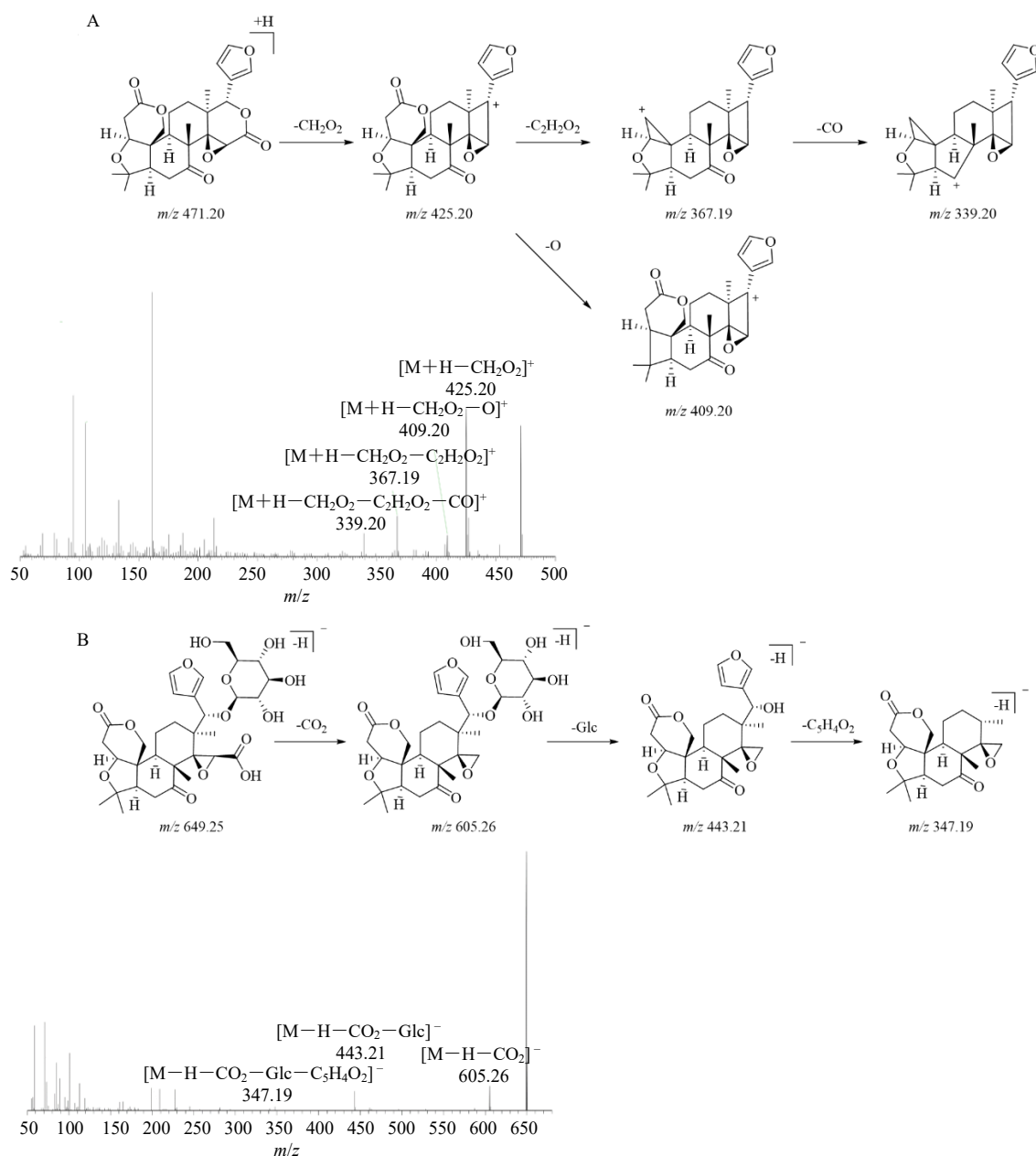


图 7 柠檬苦素 (A) 和柠檬苦素-17-O-β-D-葡萄糖苷 (B) 的二级质谱图及推测裂解途径

Fig. 7 MS² spectrum and proposed fragmentation pathways of limonin (A) and limonin-17-O-β-D-glucopyranoside (B)

861.191 22 [M-H]⁻、861.191 47 [M-H]⁻，分子式为 C₄₂H₃₈O₂₀。二级质谱图中，准分子离子峰依次丢失葡萄糖基产生 m/z 699.14 [M-H-Glc]⁻、537.08 [M-H-2Glc]⁻，并分别进一步丢失羧基生成 m/z 655.15 [M-H-Glc-CO₂]⁻、493.09 [M-H-2Glc-CO₂]⁻；另一个裂解特征是 m/z 537.08 [M-H-2Glc]⁻ 的 C₁₀-C₁₀ 键断裂，产生 m/z 269.05 [M-H-Glc-C₂₁H₁₈O₁₀]⁻，并进一步丢失羧基生成 m/z 224.05 [M-H-Glc-C₂₁H₁₈O₁₀-COOH]⁻。经对照品比对，确定化合物 **141**、**175** 分别为番泻苷 B、A。

3.7 黄酮类化合物鉴定

正、负离子模式下，分别从 FBMN 中划分出 3 个 (e、f、g) 和 2 个 (q、r) 黄酮类相关的分子簇，共解析出 46 个黄酮类成分，包括 24 个黄酮苷类 (17 个黄酮氧苷和 7 个黄酮碳苷)、5 个游离黄酮以及 17 个多甲氧基黄酮，均来源于枳实。游离黄酮的 C 环易发生 RDA 裂解^[9]。正离子模式下，C 环常见 1,3 键、1,4 断裂；负离子模式下，则常见 1,2 键、1,3 键和 0,4 键断裂。由于羟基、甲氧基等取代，还可见 O、H₂O、CH₃、CO 等中性丢失^[26]。根据苷键原子的不

同, 黄酮苷类化合物可分为黄酮氧苷和黄酮碳苷:

① 黄酮氧苷的糖苷键易断裂, 产生芸香糖基 (308.11, Rut)、新橙皮糖基 (308.11, Neo)、葡萄糖基 (162.05, Glc)、鼠李糖基 (146.06, Rha) 等中性丢失^[27]。② 黄酮碳苷在正离子模式下易丢失 H_2O 产生系列特征碎片离子 $[M+H-18]^+$ 、 $[M+H-36]^+$ 、 $[M+H-54]^+$; 负离子模式下, 则易糖基开环裂解产生 $[M-H-60(^{0.4}X)]^-$ 、 $[M-H-90(^{0.3}X)]^-$ 、 $[M-H-120(^{0.2}X)]^-$ ^[27-28]。多甲氧基黄酮为柑橘属特有成分, 结构特征为在黄酮母核上存在多个甲氧基取代, 有时伴有羟基取代^[29]。其仅在正离子模式下被检测到, 可见丢失 1 个或多个甲基所产生的特征碎片离子 $[M+H-15]^+$ 、 $[M+H-30]^+$ 、 $[M+H-45]^+$ ^[30]。以化合物 **253**、**108**、**118**、**198**、**204**、**284** 为例, 分别阐述游离黄酮、黄酮碳苷、黄酮氧苷、多甲氧基黄酮的鉴定过程。

化合物 **253**, 准分子离子峰 m/z 303.086 36 $[M+H]^+$ 、 m/z 301.072 24 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{16}H_{14}O_6$ 。负离子模式下, 可见准分子离子峰丢失甲基产生 m/z 286.05 $[M-H-CH_3]^-$ 以及 C 环 RDA 裂解产生 $^{1.2}A^-$ m/z 164.01 $[M-H-C_8H_9O_2]^-$ 、 $^{1.3}A^-$ m/z 151.00 $[M-H-C_9H_{10}O_2]^-$ 、 $^{0.4}A^-$ m/z 107.01 $[M-H-C_{10}H_{10}O_4]^-$ 。正离子模式下, 可见 RDA 裂解碎片 $^{1.4}B^+$ m/z 177.05 $[M+H-C_6H_6O_3]^+$ 、 $^{1.3}A^+$ m/z 153.02 $[M+H-C_9H_{10}O_2]^+$ 。经对照品比对, 确定化合物 **253** 为橙皮素。

化合物 **108**、**118** 互为同分异构体, 保留时间分别为 5.24、5.45 min, 正、负离子模式下的准分子离子峰分别为 m/z 625.176 64 $[M+H]^+$ 、625.176 33 $[M+H]^+$ 和 m/z 623.163 09 $[M-H]^-$ 、623.163 21 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{28}H_{32}O_{16}$ 。正离子模式下, 可见准分子离子峰 m/z 625.176 64 $[M+H]^+$ 丢失一系列 H_2O 产生 m/z 607.17 $[M+H-H_2O]^+$ 、589.15 $[M+H-2H_2O]^+$ 、571.14 $[M+H-3H_2O]^+$ 、553.13 $[M+H-4H_2O]^+$ 。负离子模式下, 可见葡萄糖基开环裂解产生 m/z 503.12 $[M-H-C_4H_8O_4]^-$ 、413.09 $[M-H-C_3H_6O_3-C_4H_8O_4]^-$ 、383.08 $[M-H-C_4H_8O_4-C_4H_8O_4]^-$ 、312.06 $[M-H-C_5H_9O_5-Glc]^-$ 。结合文献报道和 $ClogP$ 值, 推测化合物 **108**、**118** 分别为香叶木素-3,8-二-C-葡萄糖苷、香叶木素-6,8-二-C-葡萄糖苷。

化合物 **198**、**204** 互为同分异构体, 保留时间分别为 7.82、8.13 min, 正、负离子模式下的准分子离子峰分别为 m/z 611.197 08 $[M+H]^+$ 、611.197 08

$[M+H]^+$ 和 m/z 609.183 72 $[M-H]^-$ 、609.184 20 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{28}H_{34}O_{15}$ 。在正、负离子模式下, 分别可见准分子离子峰丢失 308 产生 m/z 303.09 $[M+H-Rut/Neo]^+$ 和 m/z 301.07 $[M-H-Rut/Neo]^-$, 其余碎片离子与橙皮素的一致, 提示多 1 分子芸香糖基或新橙皮糖基取代。经对照品比对, 确定化合物 **198**、**204** 分别为橙皮苷、新橙皮苷。

化合物 **284**, 准分子离子峰 m/z 403.138 76 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{21}H_{22}O_8$ 。二级质谱图中, 准分子离子峰连续丢失 CH_3 产生 m/z 388.11 $[M+H-CH_3]^+$ 、373.09 $[M+H-2CH_3]^+$ 、358.07 $[M+H-3CH_3]^+$ 以及进一步丢失 CO 产生 m/z 345.10 $[M+H-CO-2CH_3]^+$ 、330.07 $[M+H-CO-3CH_3]^+$ 。经对照品比对, 确定化合物 **284** 为川陈皮素。

3.8 其他类

除上述成分外, 还从大承气汤水煎液中鉴定出 21 个酰基糖苷类、14 个酚苷类、14 个有机酸类、6 个色原酮类、4 个香豆素类、4 个萘苷类、7 个氨基酸类、1 个苯丁酮类、2 个环肽、8 个黄烷-3-醇类、1 个醛类、5 个鞣质类、2 个酯类、1 个含氮类、1 个苯乙醇类成分。各类化合物裂解方式各异, 如酰基糖苷类以中心糖与芳香酸之间的酯键断裂为主^[31]; 有机酸类易失去 CO_2 、 H_2O 等; 绿原酸类易酯键断裂产生相应的芳香酸特征碎片离子; 色原酮类易丢失取代基团及 γ -吡喃酮环裂解产生 C_2H_2O 、 CH_3 、 CO_2 、 CO 等中性丢失。

4 讨论

本研究采用 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS 技术结合 FBMN 方法快速分析大承气汤水煎液中的化学成分, 参考 GNPS 数据库匹配结果, 根据化合物的保留时间、精确相对分子质量、二级碎片, 结合对照品比对、相关文献报道及裂解规律分析, 共鉴定出 304 个化学成分, 包括 17 个柠檬苦素类、19 个苯乙醇苷类、39 个蒽醌类、46 个黄酮类、21 个木脂素类、71 个生物碱类、14 个有机酸类、21 个酰基糖苷类与 56 个其他类成分。其中, 181 个成分为大承气汤中首次报道, 9 个成分为潜在的新化合物。通过回溯化合物的药材来源, 上述 304 个化学成分中有 103 个来源于大黄, 123 个来源于厚朴, 116 个来源于枳实。

本研究首次从大承气汤中解析出苯乙醇苷类、酚苷类、酰基糖苷类和色原酮类 4 类化合物, 并将生物碱类化合物细分为苜蓿四氢异喹啉类、阿朴菲

类、苯乙胺类、酰胺类、色胺吲哚类 5 个亚型进行了深入研究,其中色胺吲哚类生物碱为大承气汤及枳实中首次报道,进一步完善了大承气汤的化学物质基础。此外,柑橘属中柠檬素类化合物的裂解规律目前尚未得到系统研究^[32],本研究将其划分为苷元型和糖苷型两类进行了初步探讨,可为柑橘属其他植物中柠檬苦素化合物的鉴定及解析提供参考。

运用 FBMN 技术处理复杂的 MS/MS 质谱数据,可以极大地提高质谱数据的解析效率,减少对未知化合物挖掘和解析的盲目性,助力发现结构类似物及新颖化合物。本研究根据已知化合物(基于对照品及文献报道)快速定位分子簇,从 FBMN 中划分出柠檬苦素类、苯乙醇苷类、蒽醌类、黄酮类、木脂素类、有机酸类、酰基糖苷类共 7 大类化合物分子簇;进一步根据分子簇中各节点之间的关联关系,参考已知节点的质谱信息及裂解特征对与其关联的未知节点的质谱信息进行快速解析,快速鉴定化合物。其中,成分 39、45、48、72、94、123、182、269、279 在 PubChem、ChemSpider、SciFinder 数据库中均未检索到,推测为潜在的新化合物。FBMN 在低丰度化合物的检测方面存在一定局限性,在进行网络构建时,部分低丰度化合物可能会因 MS/MS 谱图质量差(碎片离子信号弱、噪声高),或缺乏 MS/MS 谱图(如 DDA 模式下母离子信号强度低未能触发 MS/MS 采集),无法满足相关参数设定而被算法过滤,被排除在网络分析之外。

综上,联合 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS 与 FBMN 技术,能够快速、精准且全面地鉴定大承气汤水煎液中的化学成分,为大承气汤的药效物质基础和质量控制研究提供化学成分依据,也为中药复方制剂化学成分的快速鉴定提供方法借鉴。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] Wan J B, Bai X, Cai X J, *et al.* Chemical differentiation of Da-Cheng-Qi-Tang, a Chinese medicine formula, prepared by traditional and modern decoction methods using UPLC/Q-TOFMS-based metabolomics approach [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2013, 83: 34-42.
- [2] Xiang Q, Yang S M, Wu Y. The effect of compound Da-Cheng-Qi Decoction on the treatment of malignant bowel obstruction with transnasal ileus tube [J]. *Complementary Ther Clin Pract*, 2021, 43: 101316.
- [3] Tian A P, Yin Y K, Yu L, *et al.* Topical delivery of modified Da-Cheng-Qi Decoction (加味大承气汤) using low-frequency ultrasound sonophoresis for refractory metastatic malignant bowel obstruction: An open-label single-arm clinical trial [J]. *Chin J Integr Med*, 2020, 26(5): 382-387.
- [4] 陆杰, 王婷婷, 梁琨, 等. UPLC-LTQ-Orbitrap-MS 法分析大承气汤化学成分 [J]. *中成药*, 2020, 42(12): 3275-3280.
- [5] Cao G, Chen X C, Wu X, *et al.* Rapid identification and comparative analysis of chemical constituents in herbal medicine Fufang decoction by ultra-high-pressure liquid chromatography coupled with a hybrid linear ion trap-high-resolution mass spectrometry [J]. *Biomed Chromatogr*, 2015, 29(5): 698-708.
- [6] 程桃芳, 金慧子, 刘昌孝, 等. LC-MS/MS 分子网络及其对中药研究的启发 [J]. *中草药*, 2018, 49(2): 265-273.
- [7] Watrous J, Roach P, Alexandrov T, *et al.* Mass spectral molecular networking of living microbial colonies [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109(26): E1743-E1752.
- [8] 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.
- [9] 王宇, 郑媛, 任雪阳, 等. 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 [J]. *中草药*, 2024, 55(11): 3620-3634.
- [10] 郭健. 厚朴中生物碱成分及炮制地厚朴化学成分影响的研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2012.
- [11] Yan R Y, Wang W H, Guo J, *et al.* Studies on the alkaloids of the bark of *Magnolia officinalis*: Isolation and on-line analysis by HPLC-ESI-MS(n) [J]. *Molecules*, 2013, 18(7): 7739-7750.
- [12] 李家奇, 薛珍珍, 杨滨. 不同产地和树龄厚朴样本姜炙前后化学成分的定性定量分析 [J]. *中国中药杂志*, 2023, 48(9): 2435-2454.
- [13] 黄飞飞, 王荣, 陈玥, 等. 基于 HPLC-Q-TOF-MS/MS 的分子网络技术快速分析夏天无生物碱 [J]. *质谱学报*, 2021, 42(3): 228-240.
- [14] Servillo L, Castaldo D, Giovane A, *et al.* Tyramine pathways in *Citrus* plant defense: Glycoconjugates of tyramine and its *N*-methylated derivatives [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65(4): 892-899.
- [15] Servillo L, Giovane A, Balestrieri M L, *et al.* *Citrus* genus plants contain *N*-methylated tryptamine derivatives and their 5-hydroxylated forms [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(21): 5156-5162.
- [16] Servillo L, Giovane A, Casale R, *et al.* Serotonin 5-*O*- β -glucoside and its *N*-methylated forms in *Citrus* genus plants [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(16): 4220-4227.

- [17] Lu H X, Wu F Y, Jiang M X, *et al.* Tzumin A and B, two new lignan derivatives from the barks of *Sassafras tzumu* [J]. *Nat Prod Res*, 2017, 31(7): 829-834.
- [18] Guo K K, Tong C Y, Fu Q C, *et al.* Identification of minor lignans, alkaloids, and phenylpropanoid glycosides in *Magnolia officinalis* by HPLC-DAD-QTOF-MS/MS [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2019, 170: 153-160.
- [19] 薛珍珍. 基于次生代谢产物分析的厚朴道地性研究 [D]. 北京: 中国中医科学院, 2019.
- [20] Xue Z Z, Lai C, Kang L P, *et al.* Profiling and isomer recognition of phenylethanoid glycosides from *Magnolia officinalis* based on diagnostic/holistic fragment ions analysis coupled with chemometrics [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1611: 460583.
- [21] Gualdani R, Cavalluzzi M M, Lentini G, *et al.* The chemistry and pharmacology of *Citrus* limonoids [J]. *Molecules*, 2016, 21(11): 1530.
- [22] Indriyani N N, Anshori J A, Permadi N, *et al.* Bioactive components and their activities from different parts of *Citrus aurantifolia* (Christm.) Swingle for food development [J]. *Foods*, 2023, 12(10): 2036.
- [23] Liu Y, Zhao F M, Zhang Z, *et al.* Structural diversity and distribution of limonoids in pummelo (*Citrus grandis*) fruit revealed by comprehensive UHPLC-MS/MS analysis [J]. *Sci Hortic*, 2021, 282: 109996.
- [24] 罗思妮, 彭致铖, 范倩, 等. 经典名方小承气汤中化学成分的分析 UPLC-Q-Orbitrap-MS 分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(23): 1-10.
- [25] Huang Z H, Xu Y, Wang Q, *et al.* Metabolism and mutual biotransformations of anthraquinones and anthrones in rhubarb by human intestinal flora using UPLC-Q-TOF/MS [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2019, 1104: 59-66.
- [26] 秦艳, 赵希娟, 郭鹏妹, 等. 基于超高效液相色谱-四极杆-飞行时间高分辨质谱分析酸橙果实中的生物活性成分 [J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(5): 268-280.
- [27] Hassan W H B, Abdelaziz S, Al Yousef H M. Chemical composition and biological activities of the aqueous fraction of *Parkinsonia aculeata* L. growing in Saudi Arabia [J]. *Arab J Chem*, 2019, 12(3): 377-387.
- [28] 张珂, 许霞, 李婷, 等. 利用 UHPLC-IT-TOF-MS 分析陈皮的化学成分组 [J]. 中国中药杂志, 2020, 45(4): 899-909.
- [29] 杨思雨, 史汶龙, 路平, 等. 枳实化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中成药, 2023, 45(7): 2292-2299.
- [30] Afifi S M, Gök R, Eikenberg I, *et al.* Comparative flavonoid profile of orange (*Citrus sinensis*) flavedo and albedo extracted by conventional and emerging techniques using UPLC-IMS-MS, chemometrics and antioxidant effects [J]. *Front Nutr*, 2023, 10: 1158473.
- [31] 王晴, 卢志威, 刘月红, 等. UPLC-Q-TOF/MSE 结合诊断离子过滤方法快速分析大黄中酚类成分 [J]. 中国中药杂志, 2017, 42(10): 1922-1931.
- [32] 赵希娟, 刘青桥, 邢天天. 柑橘种子类柠檬苦素的分析及质谱裂解途径——基于 UPLC-Q-TOF-MS 的新方法 [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2018, 40(11): 20-29.

[责任编辑 王文倩]