

[24] 孙 甜, 吕业超, 唐小牛, 等. 草乌甲素对 LPS 诱导的 RAW264.7 细胞抗炎作用及相关机制研究[J]. 泰山医学院学报, 2020, 41(5): 321-327.

[25] 隆艳艳, 焦顺昌. mTOR 抑制剂对炎症相关细胞因子分泌的影响[J]. 解放军医学院学报, 2015, 36(12): 1252-1254; 1265.

[26] Burke J E, Williams R L. Synergy in activating class I PI3Ks [J]. *Trends Biochem Sci*, 2015, 40(2): 88-100.

基于 UPLC-Q-TOF-MS 结合分子网络技术快速表征大花红景天的化学成分

骆前飞¹, 王 瑞^{1*}, 王峥涛², 吕 智³, 程 康³, 石燕红^{4,5*}

(1. 上海中医药大学中药学院, 上海 201203; 2. 上海中医药大学中药研究所, 上海 201203; 3. 上海相宜本草化妆品股份有限公司研发创新中心, 上海 200444; 4. 上海中医药大学中医药国际标准化研究所, 上海 201203; 5. 上海市中医药国际标准化研究院, 上海 201203)

摘要: **目的** 对大花红景天的化学成分进行全面表征分析, 为其药效物质基础研究提供参考。**方法** 采用 UPLC-Q-TOF-MS 结合分子网络技术, 并与文献报道数据比较, 结合质谱裂解特征规律分析, 以及分子网络中对已知和未知化合物节点的关联分析, 对大花红景天的化学成分进行快速表征。**结果** 从大花红景天中共鉴定 118 个化合物, 包括有机酸 53 个, 黄酮类 33 个, 醇苷类 19 个, 其他类 13 个, 其中 8 个化合物为首次在大花红景天中发现。**结论** UPLC-Q-TOF-MS 联合分子网络策略能够快速、全面、系统地分析鉴定大花红景天中的化学成分, 为今后进一步阐明其药效、质量标准及资源开发利用提供科学依据。

关键词: 大花红景天; UPLC-Q-TOF-MS; 分子网络; 裂解规律; 成分表征与鉴定

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1001-1528(2024)06-2101-14

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2024.06.055

红景天为景天科植物大花红景天 *Rhodiola crenulate* (Hook. f. et Thoms.) H. Ohba 的干燥根及根茎^[1], 所含化学成分复杂多样, 主要包含醇苷类、黄酮类、有机酸类、苯丙素类、挥发性成分和多酚类^[2-10], 具有抗氧化、美白、抗衰老、抗炎和心血管调节等多种活性^[11]。中药化学成分的系统表征与鉴定是阐明其作用机理的前提和基础, 目前, 国内外学者对大花红景天化学成分做了相关研究, 王云美、皮立等^[12-13]采用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术分别从红景天中鉴定出了 45 和 31 个挥发油成分; 倪付勇等^[14]采用电喷雾电离质谱、核磁共振氢谱 (¹H-NMR)、核磁共振碳谱 (¹³C-NMR) 等技术从红景天中分离确定 14 个黄酮化合物; 俞文胜等^[15]鉴定了红景天中 12 个多元酚类化合物, 霍佳丽等^[16]采用 HPLC-MS 技术确定了红景天中 12 个化学成分。针对以上情况, 有必要建立一个系统、全面的化学成分表征方法, 深度挖掘红景天中的有效成分。

基于 LC-MS/MS 数据的分子网络 (molecular networking, MN) 技术已广泛应用于中药化学成分定性表征和天然生物活性分子发现, 可鉴定已知化合物、类似物及新化合物^[17-21]。目前, LC-MS/MS 结合分子网络技术已经运用到多种药用植物的快速分析和鉴定中, 如夏天无^[22]、炮附片^[18]、龙葵叶^[23]等。本研究拟采用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱联用仪 (UPLC-Q-TOF-MS) 联合分子网络技术对红景天中的化学成分进行快速分析, 为后期分离纯化和阐明药效物质基础提供依据。

1 材料

1.1 仪器 Agilent 1290 infinity II 超高效液相色谱仪、Agilent 6546 Q-TOF 质谱仪, 配置 Agilent MassHunter 工作站 (美国 Agilent 公司); Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm) (美国 Waters 公司); AE200S 电子分析天平 [梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限

收稿日期: 2024-01-18
基金项目: 上海市进一步加快中医药传承创新发展三年行动计划—中医药国际标准化高地建设项目 [ZY (2021-2023) -0212]; 相宜本草高校联合项目 (SZY2021-912)
作者简介: 骆前飞 (1998—), 女 (仡佬族), 硕士生, 从事中药活性成分与质量评价研究。E-mail: 2746984101@qq.com
***通信作者:** 王 瑞 (1973—), 博士, 教授, 从事中药药效物质基础与质量评价研究。Tel: (21) 51322181, E-mail: ellewang@163.com
石燕红 (1986—), 博士, 副研究员, 从事中药活性成分与国际标准研究。Tel: (21) 51322249, E-mail: yhs_lucky@163.com

公司]; BT25S 电子分析天平 [赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司]; KH-500E 超声波清洗器 (昆山禾创超声仪器有限公司); SF-TGL-16M 离心机 (上海菲哈尔分析仪器有限公司); MILLI-Q 超纯水制备仪 (美国 Millipore 公司)。

1.2 试剂与药物 红景天苷 (批号 9316)、1, 2, 3, 4, 6-*O*-五没食子酰葡萄糖 (批号 9676) 和没食子酸 (批号 5946) 对照品均购自上海诗丹德标准技术服务有限公司; 红景天素 (批号 SR8400)、没食子酸乙酯 (批号 IE0500) 和表儿茶素没食子酸酯 (批号 IE0310) 对照品均购自北京索莱宝科技有限公司; 草质素苷 (批号 O29HB199678)、1, 3, 6-*O*-三没食子酰葡萄糖 (批号 A24IB213567)、1, 2, 3, 6-*O*-四没食子酰葡萄糖 (批号 O11HB196964) 和表儿茶素 (批号 K19J9R66088) 对照品均购自上海源叶生物科技有限公司; 对照品纯度均 $\geq 98\%$ 。乙腈、甲酸 (色谱纯), 乙醇 (分析纯), 均购自国药集团化学试剂有限公司; 水为超纯水。

大花红景天药材由上海相宜本草化妆品股份有限公司提供, 经上海中药标准化研究中心吴立宏研究员和石燕红副研究员鉴定为大花红景天 *Rhodiola crenulate* (Hook. f. et Thoms.) H. Ohba 的干燥根及根茎, 凭证标本现保存于上海中医药大学中医药国际标准化研究所。

2 方法

2.1 色谱条件 Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱 (2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.8 μ m); 流动相水 (含 0.1% 甲酸, A) -乙腈 (B) 溶液, 梯度洗脱 (0~3 min, 3%~10% B; 3~7 min, 10%~12% B; 7~10 min, 12%~13% B; 10~15 min, 13%~25% B; 15~20 min, 25%~40% B; 20~29 min, 40%~98% B; 29~30 min, 98%~3% B); 体积流量 0.4 mL/min; 柱温 35 $^{\circ}$ C; 检测波长 275 nm; 进样量 5 μ L。

2.2 质谱条件 电喷雾离子源 (ESI); 负离子模式; 喷雾电压 3 500 V; 雾化气 (GS1) 压力 35 psi (1 psi=6.895 kPa); 干燥气 (GS2) 温度 320 $^{\circ}$ C; 干燥气体积流量 8 L/min; 鞘气温度 350 $^{\circ}$ C; 鞘气体积流量 11 L/min; 裂解电压 150 V; 碰

撞电压 65 V; MS¹ 扫描范围 m/z 50~1 200; MS² 扫描范围 m/z 50~1 200; auto 采集模式; 碰撞能量 8、15、21、28、35 eV。

2.3 溶液制备

2.3.1 供试品溶液制备 将大花红景天药材粉碎, 过 4 号筛, 精密称取粉末 1.0 g, 置于具塞锥形瓶中, 加入 50 mL 30% 乙醇, 称定质量, 超声提取 45 min 后, 放冷至室温, 用 30% 乙醇补足减失的质量, 摇匀, 取上清液, 10 000 r/min 离心 10 min, 0.22 μ m 微孔滤膜过滤, 即得。

2.3.2 对照品溶液制备 称取适量的红景天苷、1, 2, 3, 4, 6-*O*-五没食子酰葡萄糖、表儿茶素、没食子酸、红景天素、没食子酸乙酯、表儿茶素没食子酸酯、草质素苷、1, 3, 6-*O*-三没食子酰葡萄糖和 1, 2, 3, 6-*O*-四没食子酰葡萄糖对照品, 甲醇溶解, 使质量浓度均为 1 mg/mL, 于 4 $^{\circ}$ C 避光保存, 临用前用甲醇稀释 10 倍。

2.4 GNPS 分子网络分析条件 负离子模式下大花红景天样品的 UPLC-Q-TOF MS/MS 质谱数据文件, 先通过 MS Convert 软件将质谱数据文件格式转换为 mzML 文件格式, 再登陆 FileZilla 软件将 mzML 文件上传至 GNPS (<http://gnps.ucsd.edu>) 生成分子网络, Precursor Ion Mass Tolerance 和 Fragment Ion Mass Tolerance 的质量误差设置为 0.02 Da, 余弦分数阈值设置为 0.7, 最小匹配碎片离子为 6, 其余参数均选择默认值, 运用 Cytoscape 软件使分析结果可视化。

3 结果

3.1 质谱表征与成分鉴定 大花红景天 30% 乙醇提取物的总离子流图见图 1, 构建的分子网络图见图 2, 基于分子网络中已匹配的化合物, 形成了黄烷醇和没食子酸衍生物类、黄酮类和苯乙醇苷类、有机酸类的分子网络簇, 最终共检测到 132 个化合物, 鉴定出 118 个化合物, 包括有机酸 53 个, 黄酮类 33 个, 醇苷类 19 个, 其他类 13 个, 推测出 8 个化合物在大花红景天中首次被报道 (图 4), 其特征性二级质谱数据见表 1^[24-33]。

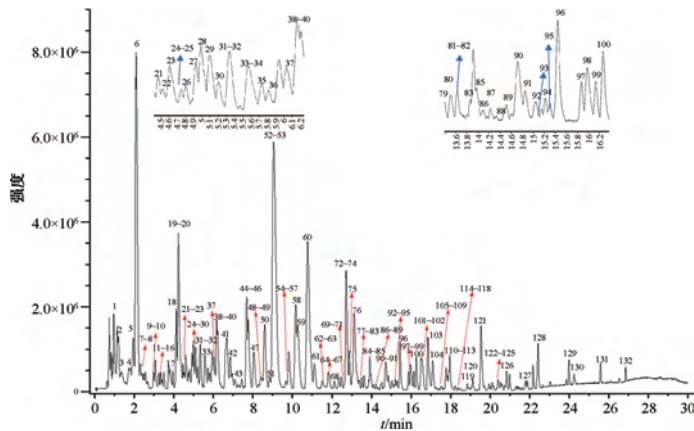


图 1 大花红景天 30% 乙醇提取物的总离子流图

3.1.1 有机酸类 有机酸是大花红景天中含量较多的一类成分^[24], 多为没食子及酸衍生物类。通过文献对比和质谱

裂解规律的分析, 鉴定出有机酸类化合物 53 个, 其中包括没食子酸及其衍生物 32 个, 以及其他类有机酸 21 个。

表 1 红景天化学成分二级质谱数据

编号	t_R / min	准分子离子 m/z	特征碎片 m/z	分子式	鉴定结果	文献	分类
1	0.956	191.020 0	191.020 0[M-H] ⁻ , 173.009 6[M-H-H ₂ O] ⁻ , 129.019 4[M-H-H ₂ O-CO ₂] ⁻ , 111.009 0[M-H-H ₂ O-CO ₂ -H ₂ O] ⁻	C ₆ H ₈ O ₇	citric acid	[28]	organic acids
2	1.156	191.019 8	191.019 8[M-H] ⁻ , 173.009 3[M-H-H ₂ O] ⁻ , 129.019 0[M-H-H ₂ O-CO ₂] ⁻ , 111.008 8[M-H-H ₂ O-CO ₂ -H ₂ O] ⁻	C ₆ H ₈ O ₇	citric acid/ isomer	[28]	organic acids
3	1.384	331.067 0	271.046 4[M-C ₂ H ₄ O ₂ -H] ⁻ , 211.025 1[M-C ₄ H ₈ O ₄ -H] ⁻ , 169.014 6[M-Glu-H] ⁻ , 125.024 9[M-Glu-CO ₂ -H] ⁻	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	β-glucogallin/ isomer	[31]	gallie acid glycosides
4	1.741	331.066 9	271.046 0[M-C ₂ H ₄ O ₂ -H] ⁻ , 211.025 1[M-C ₄ H ₈ O ₄ -H] ⁻ , 169.014 6[M-Glu-H] ⁻ , 125.024 5[M-Glu-CO ₂ -H] ⁻	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	β-glucogallin	[31]	gallie acid glycosides
5	1.941	331.067 8	271.046 0[M-C ₂ H ₄ O ₂ -H] ⁻ , 211.025 1[M-C ₄ H ₈ O ₄ -H] ⁻ , 169.014 6[M-Glu-H] ⁻ , 125.024 5[M-Glu-CO ₂ -H] ⁻	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	β-glucogallin/ isomer	[31]	gallie acid glycosides
6*	2.136	169.014 6	169.014 6[M-H] ⁻ , 125.024 5[M-H-COO] ⁻	C ₇ H ₆ O ₅	gallie acid	对照品	gallie acid glycosides
7	2.554	287.080 2	151.003 3[M-H-C ₈ H ₈ O ₂] ⁻ , 135.054 5[M-H-C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 107.013 4[M-H-C ₈ H ₈ O ₂ -CO] ⁻	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	eriodictyol	[29]	flavanols
8*	2.693	483.078 0	331.067 2[M-H-Glu] ⁻ , 271.046 1[M-H-C-Glu-C ₂ H ₄ O ₂] ⁻ , 169.014 4[M-H-Glu-Glu] ⁻ , 125.024 4[M-H-C-Glu-Glu-CO ₂] ⁻	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	digalloyl-β-D-glucopyranose	对照品	gallie acid glycosides
9	2.982	331.066 8	271.046 2[M-C ₂ H ₄ O ₂ -H] ⁻ , 211.025 1[M-C ₄ H ₈ O ₄ -H] ⁻ , 169.014 5[M-Glu-H] ⁻ , 125.024 5[M-Glu-CO ₂ -H] ⁻	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	β-glucogallin/ isomer	[31]	gallie acid glycosides
10	3.049	483.078 0	331.068 4[M-H-Glu] ⁻ , 313.055 6[M-H-Glu-H ₂ O] ⁻ , 271.045 7[M-H-Glu-C ₂ H ₄ O ₂] ⁻ , 211.025 4[M-H-C-Glu-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 169.014 2[M-H-Glu-Glu] ⁻ , 125.024 7[M-H-Glu-Glu-CO ₂] ⁻	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	digalloyl-β-D-glucopyranose/ isomer	[32]	gallie acid glycosides
11	3.177	167.036 3	52.013 1[M-H-CH3] ⁻ , 123.047 0[M-H-CO2] ⁻ , 108.023 3[M-H-CH3-CO] ⁻ , 91.020 7[M-H-CH3-CO-CO2] ⁻	C ₈ H ₈ O ₁₀	vanillic acid	[33]	organic acids
12	3.208	329.090 1	167.036 1[M-H-Glu] ⁻ , 137.026 3[M-H-Glu-CH3O] ⁻	C ₁₄ H ₁₈ O ₉	vanillic acid 4-β-D-glucoside	[33]	organic acids
13	3.239	345.119 5	321.156 9, 299.118 1, 191.021 1, 137.061 5		unknown		
14	3.333	483.079 1	313.055 6[M-H-Glu-H ₂ O] ⁻ , 271.045 7[M-H-Glu-C ₂ H ₄ O ₂] ⁻ , 211.025 4[M-H-Glu-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 169.014 2[M-H-Glu-Glu] ⁻ , 125.024 7[M-H-Glu-Glu-CO ₂] ⁻	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	digalloyl-β-D-glucopyranose/ isomer	[32]	gallie acid glycosides
15	3.389	325.057 1	163.042 2[M-H-Glu] ⁻ , 119.052 3[M-H-Glu-CO2] ⁻	C ₅ H ₁₈ O ₈	4-O-glucosylcoumaric acid	[33]	organic acids
16	3.500	313.092 7	161.046 0[M-Glu-H] ⁻ , 151.040 4[M-Glu-H] ⁻	C ₁₄ H ₁₈ O ₈	2-(β-D-glucopyranosyloxy)-1-(4-hydroxyphenyl) ethanone	[4]	others
17	3.734	483.077 4	331.067 9[M-H-Glu] ⁻ , 313.055 3[M-H-Glu-H ₂ O] ⁻ , 271.045 4[M-H-Glu-C ₂ H ₄ O ₂] ⁻ , 211.025 2[M-H-Glu-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 169.014 0[M-H-Glu-Glu] ⁻ , 125.024 5[M-H-Glu-Glu-CO ₂] ⁻	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	digalloyl-β-D-glucopyranose/ isomer	[32]	gallie acid glycosides
18	4.107	455.177 1	434.968 6, 415.017 4, 410.174 9, 409.171 3, 179.065 1		unknown		
19*	4.241	299.113 8	179.060 6[M-H-C ₈ H ₈ O] ⁻ , 119.049 4[M-H-Glu-H ₂ O] ⁻ , 89.024 1[M-H-Glu-H ₂ O-H ₂ O-C] ⁻	C ₁₄ H ₂₀ O ₇	salidroside	对照品	alcohols and their glycosides
20 ^a	4.371	293.124 3	247.124 3[M-H] ⁻ , 131.071 2[M-H-Glu] ⁻	C ₁₁ H ₂₀ O ₆	isopentenyl-3-O-β-D-glucopyranose	[10]	alcohols and their glycosides

续表 1

编号	t_R / min	准分子离子 m/z	特征碎片 m/z	分子式	鉴定结果	文献	分类
21	4.469	635.088 5	483.076 4 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 465.066 7 [M-H-C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 313.056 7 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -Glu] ⁻ , 295.044 3 [M-H-C ₇ H ₆ O ₅ -C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 169.014 3 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅ -Glu] ⁻ , 125.024 4 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅ -Glu-CO ₂] ⁻	C ₂₇ H ₂₄ O ₁₈	trigalloyl-β-D-glucopyranose/ isomer	[32]	gallic acid glycosides
22 [#]	4.503	137.024 8	93.028 2 [M-H-CO ₂] ⁻ , 65.004 6 [M-H-CO ₂ -CO] ⁻	C ₇ H ₆ O ₃	4- <i>O</i> -hydroxybenzoic acid	GNPS	organic acids
23	4.620	483.077 5	331.067 9 [M-H-Glu] ⁻ , 313.055 3 [M-H-Glu-H ₂ O] ⁻ , 271.045 4 [M-H-Glu-C ₂ H ₄ O ₂] ⁻ , 211.025 2 [M-H-Glu-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 169.014 0 [M-H-Glu-Glu] ⁻ , 125.024 5 [M-H-Glu-Glu-CO ₂] ⁻	C ₂₀ H ₃₀ O ₁₄	digalloyl-β-D-glucopyranose/ isomer	[32]	gallic acid glycosides
24	4.748	461.166 7	299.118 1 [M-H-Glu] ⁻ , 211.068 7 [M-H-unknown] ⁻ , 179.057 3 [M-H-Glu-C ₈ H ₈ O] ⁻ , 119.036 5 [M-H-Glu-Glu-H ₂ O] ⁻ , 101.025 7 [M-H-Glu-Glu-H ₂ O-H ₂ O] ⁻ , 89.025 8 [M-H-Glu-Glu-H ₂ O-H ₂ O-C] ⁻	C ₂₀ H ₃₀ O ₁₂	2-(4-hydroxyphenyl) ethyl-6- <i>O</i> -β-D-glucopyranosyl-β-D-glucopyranoside	[30]	alcohols and their glycosides
25	4.798	487.146 6	163.039 1 [M-H-Glu-Glu] ⁻ , 119.049 0 [M-H-Glu-Glu-CO ₂] ⁻	C ₂₁ H ₂₈ O ₁₃	<i>P</i> -coumaroyl- <i>O</i> -hexoside	[33]	organic acids
26 [#]	4.809	305.067 7	219.067 9, 137.025 4, 125.025 3	C ₁₅ H ₁₄ O ₇	2-(3, 4, 5-trihydroxyphenyl)-3, 4-dihydro-2H-chromene-3,5,7-triol	GNPS	flavanols
27 ^b	4.920	293.124 9	247.124 8 [M-H] ⁻ , 131.072 4 [M-H-Glu] ⁻	C ₁₁ H ₂₀ O ₆	isopentenyl-3- <i>O</i> -β-D-glucopyranose/ isomer	[10]	alcohols and their glycosides
28	5.012	247.120 5	101.024 7 [M-H-CH ₂ O] ⁻	C ₁₁ H ₂₀ O ₆	crenulatol	[31]	gallic acid glycosides
29	5.078	341.087 8	179.034 3 [M-H-Glu] ⁻ , 135.044 7 [M-H-Glu-CO ₂] ⁻	C ₁₅ H ₁₈ O ₉	3- <i>O</i> -β-D-glucopyranosyl caffeic acid	[27]	organic acids
30 ^b	5.204	293.124 8	247.124 8 [M-H] ⁻ , 131.072 1 [M-H-Glu] ⁻	C ₁₁ H ₂₀ O ₆	isopentenyl-3- <i>O</i> -β-D-glucopyranose/ isomer	[10]	alcohols and their glycosides
31	5.355	635.088 3	483.076 4 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 465.066 7 [M-H-C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 313.056 7 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -Glu] ⁻ , 295.044 3 [M-H-C ₇ H ₆ O ₅ -C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 169.014 3 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅ -Glu] ⁻ , 125.024 4 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅ -Glu-CO ₂] ⁻	C ₂₇ H ₂₄ O ₁₈	trigalloyl-β-D-glucopyranose/ isomer	[32]	gallic acid glycosides
32	5.464	151.041 0	108.021 8 [M-CO ₂ -H] ⁻ , 91.019 6 [M-C ₂ H ₄ O ₂ -H] ⁻	C ₈ H ₈ O ₃	4-hydroxyphenylacetic acid	[33]	organic acids
33 ^b	5.577	349.150 5	303.144 5 [M-H-CH ₂ O] ⁻ , 179.057 2 [M-H-Glu-C ₈ H ₁₂ O] ⁻	C ₁₄ H ₂₄ O ₇	creoside	[10]	acyclic alcohol glycosides
34	5.603	503.144 6	179.037 0 [M-H-Glu-Glu] ⁻ , 135.046 8 [M-H-Glu-Glu-CO ₂] ⁻	C ₂₁ H ₂₈ O ₁₄	6- <i>O</i> -caffeoyl sophorose	[33]	organic acids
35 [*]	5.728	635.090 8	483.076 4 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 465.066 7 [M-H-C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 313.056 7 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -Glu] ⁻ , 295.044 3 [M-H-C ₇ H ₆ O ₅ -C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 169.014 3 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅ -Glu] ⁻ , 125.024 4 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅ -Glu-CO ₂] ⁻	C ₂₇ H ₂₄ O ₁₈	trigalloyl-β-D-glucopyranose	对照品	gallic acid glycosides
36 ^b	5.822	351.166 6	305.146 4 [M-H] ⁻	C ₁₄ H ₂₆ O ₇	creoside II	[10]	acyclic alcohol glycosides
37 ^b	6.028	349.151 1	303.144 5 [M-H-CH ₂ O] ⁻ , 179.057 2 [M-H-Glu-C ₈ H ₁₂ O] ⁻	C ₁₄ H ₂₄ O ₇	creoside/ isomer	[10]	acyclic alcohol glycosides
38	6.147	253.071 9	195.079 8, 151.040 4, 123.045 5		unknown		
39	6.218	179.035 0	135.045 1 [M-H-CO ₂] ⁻ , 117.034 8 [M-H-CO ₂ -H ₂ O] ⁻	C ₉ H ₈ O ₄	caffeic acid	[33]	organic acids
40	6.368	451.165 9	313.056 0 [M-H-C ₈ H ₈ O-H ₂ O] ⁻ , 169.014 3 [M-H-C ₁₄ H ₁₈ O ₆] ⁻ , 124.016 7 [M-H-C ₁₄ H ₁₈ O ₆ -CO ₂] ⁻	C ₂₁ H ₂₄ O ₁₁	salidroside-6'-gallate/ isomer	[10]	gallic acid glycosides

续表 1

编号	t_R/min	准分子离子 m/z	特征碎片 m/z	分子式	鉴定结果	文献	分类
41	6.613	577.134 9	451.103 9[M-H-H ₂ O-C ₁₁ H ₁₇ O ₂] ⁻ , 425.089 1[M-H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁻ , 407.077 2[M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁻ , 289.071 6[M-H-C15H12O6] ⁻ , 245.082 2[M-H-C ₁₃ H ₁₂ O ₆ -CO ₂] ⁻ , 125.024 0[M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -C ₉ H ₈ O ₃] ⁻	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	procyanidin B1	[29]	flavonoids and their glycosides
42	6.858	635.088 2	483.076 4[M-H-C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 465.066 7[M-H-C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 313.056 7[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -Glu] ⁻ , 295.044 3[M-H-C ₇ H ₆ O ₅ -C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 169.014 3[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅ -Glu] ⁻ , 125.024 4[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅ -Glu-CO ₂] ⁻	C ₂₇ H ₂₄ O ₁₈	trigalloyl-β-D-glucopyranose/ isomer	[32]	gallic acid glycosides
43 ^b	7.109	351.166 6	305.146 4[M-H] ⁻	C ₁₄ H ₂₆ O ₇	croside II/ isomer	[10]	acyclic alcohol glycosides
44 [*]	7.693	289.071 8	245.082 2[M-H-CO ₂] ⁻ , 227.071 7[M-H-CO ₂ -H ₂ O] ⁻ , 205.050 7[M-H-C ₄ H ₄ O ₂] ⁻ , 203.071 3[M-H-CO ₂ -C ₂ H ₂ O] ⁻ , 125.024 6[M-H-C ₉ H ₈ O ₃] ⁻	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	epicatechin	对照品	flavanols
45	7.766	415.124 0	169.014 2[M-H-C ₆ H ₁₂ O ₆ -C ₈ H ₆] ⁻ , 124.016 8M-H-C ₁₄ H ₁₈ O ₆ -H-CO ₂] ⁻	C ₁₈ H ₂₄ O ₁₁	pharitenide	[29]	gallic acid glycosides
46	7.940	613.182 8	451.126 7[M-H-Glu] ⁻ , 313.058 7[M-H-Glu-H ₂ O-C ₈ H ₈ O] ⁻ , 169.016 6[M-H-C ₂₀ H ₂₈ O11] ⁻ , 151.005 6[M-H-C ₂₀ H ₂₈ O11-H ₂ O] ⁻ , 125.026 6[M-H-C ₂₀ H ₂₈ O ₁₁ -CO ₂] ⁻	C ₂₀ H ₃₈ O ₂₁	salidroside-3'-β-D-glucose-6'-gallate	[28]	flavonoids and their glycosides
47	8.066	457.077 7	305.065 1[M-H-C ₇ H ₅ O ₄] ⁻ , 169.014 2[M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁻ , 125.025 5[M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -CO ₂] ⁻	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₁	epigallocatechin 3-gallate	[30]	flavonole
48	8.311	521.207 5	359.151 3[M-H-Glu] ⁻ , 344.128 4[M-H-Glu-CH ₃] ⁻ , 329.101 8[M-H-Glu-CH ₃ -CH ₃] ⁻	C ₂₆ H ₃₄ O ₁₁	(+)-isolarisiresinol-4'-O-β-D-glucopyranoside or (+)-isolarisiresinol-4-O-β-D-glucopyranoside	[4]	lignans
49	8.423	585.218 0	479.081 5, 377.163 9, 329.141 6, 195.068 3	C ₃₈ H ₆₆ O ₄	octacosyl ferulate	[27]	organic acids
50	8.607	635.088 6	483.076 4[M-H-C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 465.066 7[M-H-C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 313.056 7[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -Glu] ⁻ , 295.044 3[M-H-C ₇ H ₆ O ₅ -C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 169.014 3[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅ -Glu] ⁻ , 125.024 4[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅ -Glu-CO ₂] ⁻	C ₂₇ H ₂₄ O ₁₈	trigalloyl-β-D-glucopyranose/ isomer	[32]	gallic acid glycosides
51	8.841	353.182 3	165.056 4		unknown		
52 [*]	9.074	197.045 6	169.014 5[M-H-2CH ₂] ⁻ , 124.016 7[M-H-2CH ₂ -COOH] ⁻	C ₉ H ₁₀ O ₅	ethyl gallate	对照品	gallic acid glycosides
53 [#]	9.214	163.014 5	119.049 6[M-H-CO ₂] ⁻ , 93.034 3[M-H-CO ₂ -CO] ⁻	C ₉ H ₈ O ₃	P-coumaric acid	GNPS	organic acids
54 [#]	9.275	121.051 3	121.051 3[M-H] ⁻ , 93.035 1, 51.023 9	C ₇ H ₆ O ₂	benzoic acid	GNPS	organic acids
55	9.336	865.199 8	739.175 0, 713.156 7, 577.138 9, 413.090 2, 125.026 1	C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈	procyanidin trimer	[4]	others
56 [*]	9.826	787.099 8	635.087 9[M-H-C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 617.078 0[M-H-C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 465.157 8[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 295.046 2[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅ -C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 169.013 5[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₄ O ₄ -Glu-Glu] ⁻	C ₃₄ H ₂₈ O ₂₂	tetragalloyl-β-D-glucopyranose	对照品	gallic acid glycosides
57	10.099	507.191 6	489.177 7[M-H ₂ O-H] ⁻ , 327.122 0[M-C ₁₀ H ₁₀ O ₃ -H] ⁻	C ₂₅ H ₃₂ O ₁₁	(7R, 8S)-dihydrodehydrodicoumarferyl-alcohol-3'-O-β-D-glucopyranoside or (7R, 8S)-dihydrodehydrodicoumarferyl-alcohol-4-O-β-D-glucopyranoside	[4]	lignans
58	10.155	451.124 2	313.055 7[M-H-C ₈ H ₈ O-H ₂ O] ⁻ , 169.013 8[M-H-C ₁₄ H ₁₈ O ₆] ⁻ , 124.016 0[M-H-C ₁₄ H ₁₈ O ₆ -CO ₂] ⁻	C ₂₁ H ₂₄ O ₁₁	salidroside-6'-gallate	[10]	gallic acid glycosides

续表 1

编号	t_R/min	准分子离子 m/z	特征碎片 m/z	分子式	鉴定结果	文献	分类
59	10.789	729.146 1	577.133 4 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁻ , 451.103 0 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O-C ₆ H ₄ O ₂] ⁻ , 407.076 8 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁻ , 289.071 1 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁻ , 169.014 2 [M-H-C ₃₀ H ₂₄ O ₁₁] ⁻ , 125.024 2 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -C ₉ H ₈ O ₃] ⁻	C ₃₇ H ₃₀ O ₁₆	catechin-(4α-8)-catechin-3'-O-gallate/epicatechin-(4β-8) epicatechingallate	[28]	flavanols
60	11.462	399.1301	169.014 1 [M-H-C ₁₁ H ₁₈ O ₅] ⁻ , 125.024 4 [M-H-C ₁₁ H ₁₈ O ₅ -CO ₂] ⁻	C ₁₈ H ₂₄ O ₁₀	3-O-galloyl quinic acid butyl ester	[27]	gallic acid glycosides
61	11.118	609.145 3	446.086 6 [M-H-Glu] ⁻ , 283.024 7 [M-H-Glu-Glu] ⁻	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	kaempferol 3,7-digalactoside	[32]	flavonoids and their glycosides
62 [#]	11.458	193.052 4	178.028 1 [M-H-CH ₃] ⁻ , 134.038 2 [M-H-CH ₃ -CO ₂] ⁻	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	ferulic acid	GNPS	organic acids
63	11.491	399.130 8	169.014 7 [M-H-C ₁₁ H ₁₈ O ₅] ⁻ , 125.024 3 [M-H-C ₁₁ H ₁₈ O ₅ -CO ₂] ⁻	C ₁₈ H ₂₄ O ₁₀	3-O-galloyl quinic acid butyl ester/Isomer	[27]	gallic acid glycosides
64	11.497	477.106 6	313.055 9 [M-H-C ₉ H ₈ O ₃] ⁻ , 169.014 5 [M-H-C ₁₅ H ₁₆ O ₇] ⁻ , 163.040 3 [M-H-C ₁₃ H ₁₄ O ₉] ⁻ , 119.049 6 [M-H-C ₁₃ H ₁₄ O ₉ -CO ₂] ⁻	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	3-(4-hydroxyphenyl) acryloyl 6-O-galloyl-β-D-glucopyranoside	[30]	gallic acid glycosides
65	11.797	237.077 5	193.091 6 [M-H-CO ₂] ⁻ , 178.064 5 [M-H-CO ₂ -CH ₃] ⁻ , 165.093 3 [M-H-CO ₂ -CH ₃ -CH ₂] ⁻ , 150.032 6 [M-H-CO ₂ -CH ₃ -CH ₂ -CH ₃] ⁻ , 138.032 5 [M-H-CO ₂ -CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ -C] ⁻ , 124.016 3 [M-H-CO ₂ -CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ -C-CH ₂] ⁻ , 109.029 6 [M-H-CO ₂ -CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ -C-CH ₂ -O] ⁻	C ₁₂ H ₁₄ O ₅	3,4,5-trimethoxycinnamic acid	[31]	organic acids
66	11.820	609.147 4	446.096 6 [M-H-Glu] ⁻ , 283.024 7 [M-H-Glu-Glu] ⁻	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	kaempferol 3,7-digalactoside/isomer	[32]	flavonoids and their glycosides
67	11.864	771.198 8	609.151 6 [M-H-Glu] ⁻ , 463.087 7 [M-H-Glu-Rha] ⁻	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₁	sachaloside IV	[30]	flavonoids and their glycosides
68	12.126	455.157 3	211.026 5, 169.016 0, 151.004 6, 124.017 3		unknown		
69	12.337	455.157 4	367.155 7, 313.055 8, 271.049 1, 211.026 5, 169.016 0, 151.004 6, 124.017 3		unknown		
70	12.499	609.147 2	446.096 9 [M-H-Glu] ⁻ , 283.027 1 [M-H-Glu-Glu] ⁻	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	kaempferol 3,7-digalactoside/ isomer	[32]	flavonoids and their glycosides
71	12.634	521.206 3	359.151 3 [M-H-Glu] ⁻ , 329.101 8 [M-H-Glu-CH ₃ -CH ₃] ⁻	C ₂₆ H ₃₄ O ₁₁	(+)-isolarisiresinol-4'-O-β-D-glucopyranoside or (+)-isolarisiresinol-4-O-β-D-glucopyranoside	[4]	lignans
72	12.733	787.100 0	635.087 3 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 617.077 2 [M-H-C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 465.067 6 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 295.044 8 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅ -C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 169.014 7 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₄ O ₄ -Glu-Glu] ⁻	C ₃₄ H ₂₈ O ₂₂	tetragalloyl-β-D-glucopyranose/ isomer	[32]	gallic acid glycosides
73 [#]	12.774	639.120 8	477.069 3 [M-H-C ₆ H ₁₀ O ₅] ⁻ , 463.091 3 [M-H-Glu] ⁻ , 300.0300 [M-H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -Glu] ⁻ , 271.026 8 [M-H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -Glu-CO] ⁻ , 255.032 8 [M-H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -Glu-CO ₂] ⁻	C ₂₇ H ₂₈ O ₁₈	3-(β-D-glucopyranuronosyloxy)-8-(β-D-glucopyranosyloxy)-4',7-trihydroxyflavone	[29]	flavanols
74	12.878	465.238 6	191.057 8 [M-Aglycone-C ₄ H ₈ O ₄ -H] ⁻ , 149.048 1 [Arabinose-H] ⁻ , 89.025 0 [Arabinose-C ₂ H ₄ O ₂ -H] ⁻	C ₂₁ H ₃₈ O ₁₁	rhodiostide E	[10]	alcohols and their glycosides
75 ^b	12.896	511.241 3	465.238 2 [M-H] ⁻ , 311.102 6 [M-unknown] ⁻ , 149.046 8 [M-H-C ₁₆ H ₃₈ O ₄] ⁻	C ₂₁ H ₃₈ O ₁₁	rhodiostide E/ isomer	[10]	acyclic alcohol glycosides
76 [*]	13.106	441.083 0	289.072 1 [M-H-C ₇ H ₅ O ₄] ⁻ , 245.082 7 [M-H-C ₇ H ₅ O ₄ -CO ₂] ⁻ , 169.014 4 [M-H-C ₇ H ₅ O ₄ -CO ₂ -2C ₂ H ₂ O] ⁻ , 125.024 6 [M-H-C ₁₃ H ₁₂ O ₅ -CO ₂] ⁻	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₀	epicatechin gallatea	对照品	flavanols
77	13.251	787.099 4	635.089 1 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 617.079 4 [M-H-C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 465.067 8 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 295.046 5 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅ -C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 169.014 4 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₄ O ₄ -Glu-Glu] ⁻	C ₃₄ H ₂₈ O ₂₂	tetragalloyl-β-D-glucopyranose/ isomer	[32]	gallic acid glycosides

续表 1

编号	t_R/min	准分子离子 m/z	特征碎片 m/z	分子式	鉴定结果	文献	分类
78 ^a	13.279	463.088 4	301.034 4[M-H-Glu] ⁻ , 255.031 7[M-H-Glu-CO-H ₂ O] ⁻ , 151.003 6[M-H-C ₁₄ O ₈ H ₁₆] ⁻	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	isomer	[27]	flavonoids and their glycosides
79	13.368	567.209 2	415.129 2[M-H-C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 235.063 2[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₈ H ₄ O ₅] ⁻ , 169.015 5[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₁₁ H ₁₈ O ₆] ⁻ , 151.005 3[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₁₁ H ₁₈ O ₆ -H ₂ O] ⁻ , 124.017 5[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₁₁ H ₁₈ O ₆ -CO ₂] ⁻	C ₂₅ H ₂₈ O ₁₅	5'-methoxy-8'-hydroxyl-(isolaricresinol-4'-O-β-D-glucopyranoside	[27]	flavonoids and their glycosides
80	13.496	787.099 7	635.089 1[M-H-C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 617.0794[M-H-C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 465.067 8[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 295.046 5[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₆ O ₅ -C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 169.014 4[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₇ H ₄ O ₄ -Glu-Glu] ⁻	C ₃₄ H ₂₈ O ₂₂	tetragalloyl-β-D-glucopyranose/ isomer	[32]	gallic acid glycosides
81	13.624	745.143 6	593.133 3, 423.076 0, 305.086 9, 169.015 3, 125.025 4		unknown		
82	13.685	395.192 9	263.148 7[M-H-Ara] ⁻ , 131.034 5[M-H-Ara-Ara] ⁻	C ₁₇ H ₃₂ O ₁₀	creoside IV	[10]	acyelic alcohol glycosides
83	13.858	383.138 7	203.072 9[M-glucose-H] ⁻ , 137.024 5[M-C ₁₁ H ₁₉ O ₆ -H] ⁻ , 93.034 7[M-C ₁₁ H ₁₉ O ₆ -CO ₂ -H] ⁻	C ₁₈ H ₂₄ O ₉	creoside III	[10]	organic acid
84	13.930	449.202 5	317.1795[M-H-C ₃ H ₈ O ₄] ⁻ , 71.0191[M-H-Ara-Glu-C ₃ H ₇ -C ₂ H ₄] ⁻	C ₂₁ H ₃₈ O ₁₀	creoside V	[10]	acyelic alcohol glycosides
85	13.952	603.099 5	271.060 3[M-H-C ₇ H ₄ O ₄ -C ₆ H ₁₄ O ₇] ⁻ , 169.014 4[M-H-C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀] ⁻ , 125.023 6[M-H-C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀ -CO ₂] ⁻	C ₂₈ H ₂₈ O ₁₅	salidroside-3', 6'-gallate	[30]	gallic acid glycosides
86 ^a	14.092	939.109 9	769.086 3[M-H-C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 617.076 5[M-H-C ₇ H ₆ O ₅ -C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 447.051 6[M-H ₂ -C ₇ H ₆ O ₅ -C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 169.014 2[Galloy] ⁻	C ₄₁ H ₃₂ O ₂₆	1, 2, 3, 4, 6-pentagalloylglucose	对照品	gallic acid glycosides
87	14.209	549.201 1	503.255 1, 149.046 8, 131.035 3, 89.025 2		unknown		
88 ^b	14.353	511.240 7	465.237 9[M-H] ⁻ , 311.102 6[M-unknown] ⁻ , 149.046 8[M-H-C ₆ H ₁₆ O ₄] ⁻	C ₂₁ H ₃₈ O ₁₁	rhodioloside E/ isomer	[10]	acyelic alcohol glycosides
89	14.493	939.111 0	769.086 3[M-H-C ₇ H ₆ O ₅] ⁻ , 617.076 5[M-H-C ₇ H ₆ O ₅ -C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 447.051 6[M-H ₂ -C ₇ H ₆ O ₅ -C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 169.014 2[Galloy] ⁻	C ₄₁ H ₃₂ O ₂₆	1, 2, 3, 4, 6-pentagalloylglucose/ isomer	[30]	gallic acid glycosides
90	14.726	237.076 7	193.087 2[M-H-CO ₂] ⁻ , 178.063 3[M-H-CO ₂ -CH ₃] ⁻ , 165.093 3[M-H-CO ₂ -CH ₃ -CH ₂] ⁻ , 150.032 6[M-H-CO ₂ -CH ₃ -CH ₂ -CH ₃] ⁻ , 138.032 5[M-H-CO ₂ -CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ -C] ⁻ , 124.016 3[M-H-CO ₂ -CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ -C-CH ₂] ⁻ , 109.029 6[M-H-CO ₂ -CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ -C-CH ₂ -O] ⁻	C ₁₂ H ₁₄ O ₅	3, 4, 5-trimethoxycinnamic acid/ isomer	[31]	organic acid
91 [#]	14.866	187.098 2	125.098 2[M-H-CH ₃ -CO ₂] ⁻ , 97.066 4[M-H-CO ₂ -3CH ₂] ⁻ , 57.034 3[M-H-6CH ₂ -CO ₂] ⁻	C ₉ H ₁₆ O ₄	azelaic acid	[33]	organic acid
92 [*]	15.033	447.093 2	301.035 4[M-H-Rha] ⁻		rhodionin	对照品	flavonoids and their glycosides
93	15.127	287.056 2	151.003 3[M-H-C ₈ H ₈ O ₂] ⁻ , 135.054 5[M-H-C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 107.013 4[M-H-C ₈ H ₈ O ₂ -CO-O] ⁻	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	eriodictyol/bisomer	[29]	flavanols
94	15.216	625.140 7	463.089 2[M-H-Glu] ⁻ , 300.029 1[M-H-Glu-Glu] ⁻ , 271.024 7[M-H-Glu-Glu-CO] ⁻	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₇	rhodiogidin	[27]	flavonoids and their glycosides
95	15.311	755.111 0	609.147 6[M-H-Rha] ⁻ , 447.055 7[M-H-Rha-Glu] ⁻ , 301.035 4[M-H-Rha-Glu-Rha] ⁻	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₀	herbacetin-3-O-α-L-rhamnopyranosyl (1-2)-β-D-glucopyranosyl-7-O-α-L-rhamnopyranoside	31]	flavonoids and their glycosides
96	15.450	729.145 6	577.098 2[M-H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁻ , 451.103 7[M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O-C ₆ H ₄ O ₂] ⁻ , 407.078 0[M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁻ , 289.068 2[M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁻ , 169.013 4[M-H-C ₃₀ H ₂₄ O ₁₁] ⁻ , 125.024 7[M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -C ₉ H ₈ O ₃] ⁻	C ₃₇ H ₃₀ O ₁₆	catechin-(4α-8)-catechin-3'-O-gallate or epicatechin-(4β-8) epicatechingallate	[29]	flavanols

续表 1

编号	t_{R}/min	准分子离子 m/z	特征碎片 m/z	分子式	鉴定结果	文献	分类
97	15.874	593, 154 8	431, 101 4 [M-H-Glu] ⁻ , 285, 039 7 [M-H-Glu-Rha] ⁻	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	crenuloside	[27]	flavonoids and their glycosides
98	15.990	289, 072 0	169, 014 5 [M-H-C ₈ H ₈ O] ⁻ , 125, 030 5 [M-H-C ₈ H ₈ OCO ₂] ⁻ , 107, 013 8 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁻	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	2-(4-hydroxyphenyl) ethyl 5-trihydroxybenzoate	[32] [32]	gallic acid glycosides
99	16.141	881, 157 0	729, 146 6 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁻ , 711, 140 0 [M-H-C ₈ H ₁₀ O ₄] ⁻ , 577, 128 7 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -C ₈ H ₈ O ₃] ⁻ , 559, 086 0 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁻ , 433, 091 8 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O-C ₆ H ₄ O ₂ -H ₂ O] ⁻ , 407, 076 6 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -C ₈ H ₈ O ₃ -C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁻ , 289, 069 8 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -C ₈ H ₈ O ₃ -C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁻ , 169, 013 6 [M-H-C ₃₇ H ₂₈ O ₁₅] ⁻	C ₄₄ H ₃₄ O ₂₀	epicatechingallate-(4β-8)- epicatechingallate	[32]	flavanols
100	16.258	431, 098 8	285, 040 2 [M-H-Rha] ⁻ , 255, 029 0 [M-H-Rha-CO] ⁻ , 227, 034 6 [M-H-Rha-CO-CO] ⁻	C ₂₁ H ₃₀ O ₁₀	kaempferol-7- <i>O</i> -α- <i>L</i> -rhamnoside kaempferol-3- <i>O</i> -α- <i>L</i> -rhamnoside	[32] or [32]	flavonoids and their glycosides
101	16.508	609, 144 4	301, 035 4 [M-H-Glu-Rha] ⁻	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	rhodiosin	[30]	flavonoids and their glycosides
102 ^b	16.794	491, 218 1	445, 210 6 [M-H] ⁻ , 313, 168 5 [M-H-C ₅ H ₈ O ₄] ⁻	C ₂₁ H ₃₄ O ₁₀	sachaloside II	[10]	acyclic alcohol glycosides
103	16.859	447, 092 4	301, 035 3 [M-H-Rha] ⁻	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	rhodionin/ isomer	[10]	flavonoids and their glycosides
104	17.048	301, 035 6	255, 032 2, 211, 040 6, 183, 046 1, 157, 0305, 133, 030 0	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	herbacetin or quercetin		flavonole
105	17.199	445, 208 1	313, 164 7 [M-Ara-H] ⁻ , 161, 046 3 [Glu-H] ⁻	C ₂₁ H ₃₄ O ₁₀	sachaloside II	[10]	alcohols and their glycosides
106	17.282	287, 056 9	151, 003 3 [M-H-C ₈ H ₈ O ₂] ⁻ , 135, 054 5 [M-H-C ₇ H ₄ O ₄] ⁻ , 107, 013 4 [M-H-C ₈ H ₈ O ₂ -CO-O] ⁻	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	eriodictyol/ isomer	[29]	flavanols
107	17.516	797, 215 9	671, 183 8, 577, 139 0, 451, 139 0, 407, 081 4, 289, 074 4		unknown		
108	17.633	525, 140 4	363, 157 7 [M-H-Glu] ⁻ , 315, 123 4 [M-H-Glu-H ₂ O-H ₂ O-C] ⁻ , 179, 071 3 [M-H-C ₉ H ₁₂ O ₄] ⁻ , 167, 070 8 [M-H-C ₁₀ H ₁₂ O ₄] ⁻	C ₂₅ H ₃₄ O ₁₂	4, 7, 9, 3', 9'-pentahydroxy-3-methoxyl-8- 4'-oxyneolignan-3'- <i>O</i> -β- <i>D</i> - glucopyranoside/ isomer	[4]	lignans
109	17.678	703, 155 7	533, 131 6, 313, 059 2, 237, 078 5, 169, 016 1, 125, 026 0		unknown		
110	17.750	285, 040 5	151, 003 4 [M-H-C ₈ H ₆ O ₂] ⁻ , 107, 014 5 [M-H-C ₈ H ₆ O ₂ -CO ₂] ⁻	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	kaempferol	[31]	flavonoids and their glycosides
111	17.845	431, 099 5	285, 040 2 [M-H-Rha] ⁻ , 255, 029 0 [M-H-Rha-CO] ⁻ , 227, 034 6 [M-H-Rha-CO-CO] ⁻	C ₂₁ H ₃₀ O ₁₀	kaempferol-7- <i>O</i> -α- <i>L</i> -rhamnoside kaempferol-3- <i>O</i> -α- <i>L</i> -rhamnoside	[31] or [31]	flavonoids and their glycosides
112	17.912	447, 093 2	301, 035 4 [M-H-Rha] ⁻	C ₂₁ H ₃₀ O ₁₁	rhodionin/ isomer	[10]	flavonoids and their glycosides
113 ^b	17.984	493, 228 7	447, 222 8 [M-H] ⁻ , 149, 045 5 [M-H-C ₆ H ₁₂ O ₆ -Glu] ⁻	C ₂₂ H ₃₈ O ₁₂	rhodioloside B	[10]	acyclic alcohol glycosides
114	18.079	797, 208 4	671, 183 8, 577, 139 0, 451, 139 0, 407, 081 4, 289, 074 4,		unknown		
115	18.240	357, 134 1	313, 145 1, 289, 144 8, 246, 020 1, 165, 020 5	C ₁₅ H ₂₀ O ₇	triandrin	[4]	others
116	18.309	423, 227 7	291, 182 4 [M-Ara-H] ⁻ , 161, 045 2 [Glu-H] ⁻ , 101, 024 7 [Glu-C ₄ H ₄ O ₂ -H] ⁻	C ₁₉ H ₃₆ O ₁₀	rhodioxatanoside	[10]	acyclic alcohol glycosides
117	18.385	297, 134 4	145, 130 5 [M-H-glu] ⁻	C ₁₄ H ₁₈ O ₇	picein	[4]	others
118	18.502	237, 076 9	193, 087 2 [M-H-CO ₂] ⁻ , 178, 063 3 [M-H-CO ₂ -CH ₃] ⁻ , 165, 093 3 [M-H-CO ₂ -CH ₃ -CH ₂] ⁻ , 150, 032 6 [M-H-CO ₂ -CH ₃ -CH ₂ -CH ₃] ⁻ , 138, 032 5 [M-H-CO ₂ -CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ -C] ⁻ , 124, 016 3 [M-H-CO ₂ -CH ₃ -CH ₂ -C-CH ₂] ⁻ , 109, 029 6 [M-H-CO ₂ -CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ -C-CH ₂ -O] ⁻	C ₁₂ H ₁₄ O ₅	3, 4, 5-trimethoxyvinamic acid/ isomer	[31]	organic acids

续表 1

编号	t_R / min	准分子离子 m/z	特征碎片 m/z	分子式	鉴定结果	文献	分类
119	18.836	509.145 0	289.074 6, 237.978 6, 193.088 3, 169.015 7, 125.024 9	$C_{15}H_{10}O_6$ $C_{16}H_{20}O_6$	unknown	[31] [30]	flavonoids and their glycosides organic acids
120	19.131	509.146 3	169.015 9, 125.025 3		unknown		
121	19.554	285.041 0	151.003 6[$M-H-C_8H_6O_2$] ⁻ , 107.014 2[$M-H-C_8H_6O_2-CO_2$] ⁻		kaempferol/ isomer		
122	20.156	307.118 8	193.053 0[$M-C_6H_{10}O_2-H$] ⁻ , 175.039 5[$M-C_6H_{10}O_2-H_2O-H$] ⁻ , 134.037 2[$M-C_7H_{10}O_4-CH_3-H$] ⁻		6-feruloyloxyhexanoic acid		
123	20.423	1 077.585 2	945.562 2[$M-H-Rha$] ⁻ , 915.530 5[$M-H-glu$] ⁻ , 783.493 8[$M-H-glu-Rha$] ⁻	$C_{54}H_{78}O_{22}$	(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i> , 4 <i>S</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>R</i>)-2-[(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i> , 4 <i>S</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>R</i>)-4, 5-dihydroxy-6-(hydroxymethyl)-2-[[[(3 <i>S</i> , 8 <i>R</i> , 10 <i>R</i> , 12 <i>R</i> , 14 <i>R</i> , 17 <i>S</i>)-12-hydroxy-4, 4, 8, 10, 14-pentamethyl-17-[(2 <i>S</i>)-6-methyl-2-[(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i> , 4 <i>S</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>R</i>)-3, 4, 5-trihydroxy-6-[[[(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i> , 4 <i>S</i> , 5 <i>S</i>)-3, 4, 5-trihydroxyoxan-2-yl] oxymethyl] oxan-2-yl] oxyhept-5-en-2-yl]-2, 3, 5, 6, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 17-dodecahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>a</i>] phenanthren-3-yl] oxy] oxan-3-yl] oxy-6-(hydroxymethyl) oxane-3, 4, 5-triol	[4]	others
124	20.529	329.234 1	229.146 1, 211.136 2, 171.104 8, 139.114 9, 99.080 5	$C_{18}H_{34}O_5$	massbank; pr309108 FA 18 : 1+30	GNPS	organic acids
125	20.746	1 123.601 5	1 077.594 4	$C_{52}H_{78}O_{22}$	massbank; pr308489 ginsenoside Rb3	GNPS	others
126	20.829	561.293 3	399.131 9[$M-H-Glu$] ⁻ , 237.078 9[$M-H-Glu-Glu$] ⁻ , 193.089 4[$M-H-Glu-Glu-CO_2$] ⁻ , 137.025 9[$M-H-Glu-Glu-C_4H_9$] ⁻	$C_{24}H_{34}O_{15}$	3-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl) propenoic acid β- <i>D</i> -glucopyranosyl β- <i>D</i> -glucopyra nosyl ester	[32]	organic acids
127	21.921	479.098 2	299.022 7[$M-H-C_{10}H_{12}O_3$] ⁻ , 271.027 1[$M-H-C_{10}H_{12}O_3-CO$] ⁻ , 255.029 7[$M-H-C_{10}H_{12}O_3-CO_2$] ⁻	$C_{25}H_{30}O_{10}$	crenulatins A / crenulatins B / rhodiolsin	[27]	flavonole
128	22.188	961.539 9	915.539 5, 783.498 3, 621.444 7, 191.0577, 89.024 9	$C_{15}H_{22}O_5$ $C_{26}H_{28}O_{16}$	unknown	[33] [27]	gallic acid glycosides flavonole
129	23.987	281.139 6	169.015 3, 124.017 7		octyl gallate		
130	24.243	595.288 9	300.029 8[$M-H-Glu-C_5H_8O_4$] ⁻ , 271.026 0[$M-H-Glu-C_3H_8O_4-CO$] ⁻ , 255.031 4[$M-H-Glu-C_3H_8O_4-CO_2$] ⁻		rhodalidin		
131	25.624	295.228 0	277.220 4, 195.140 4, 171.104 4, 96.961 2	$C_{15}H_{20}O_6$	rosin	[30]	cinnamic alcohol glycoside
132	26.866	311.202 5	149.098 7	unknown	unknown		

注: * 为对照品比对, # 为预测化合物, b 表示准分子离子为 [M+COOH]⁻。

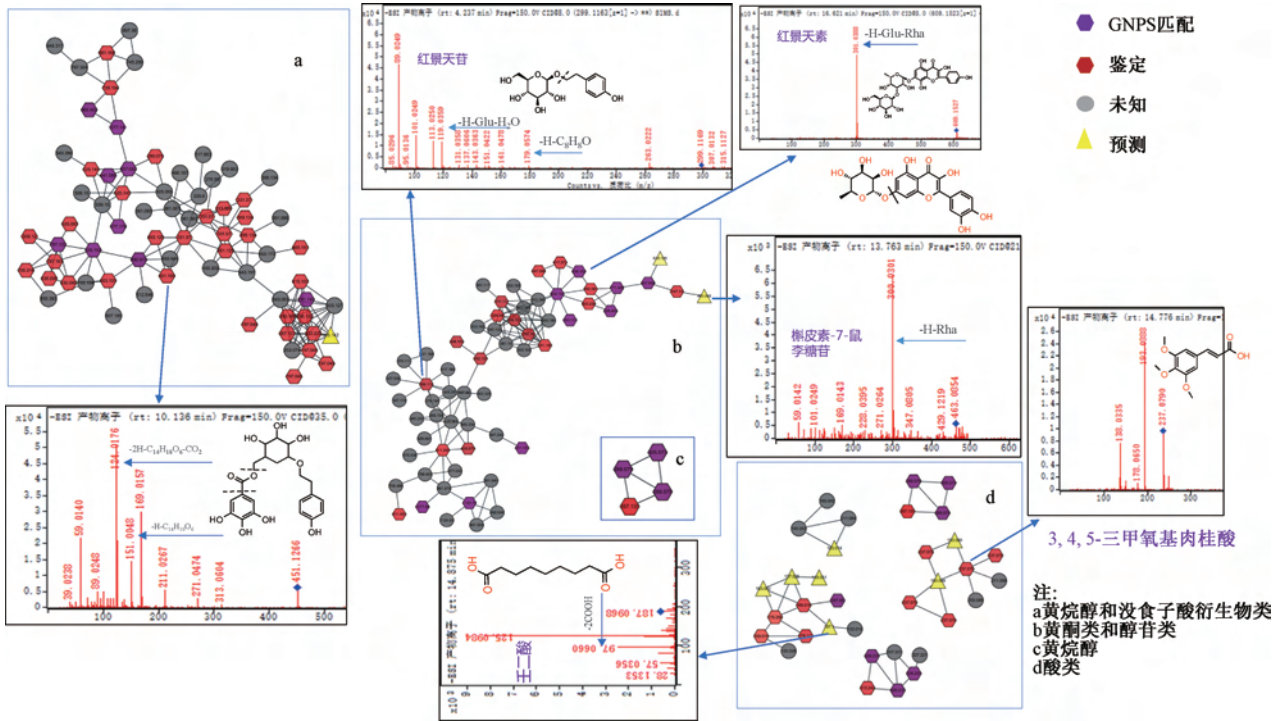


图2 分子网络可视化图谱

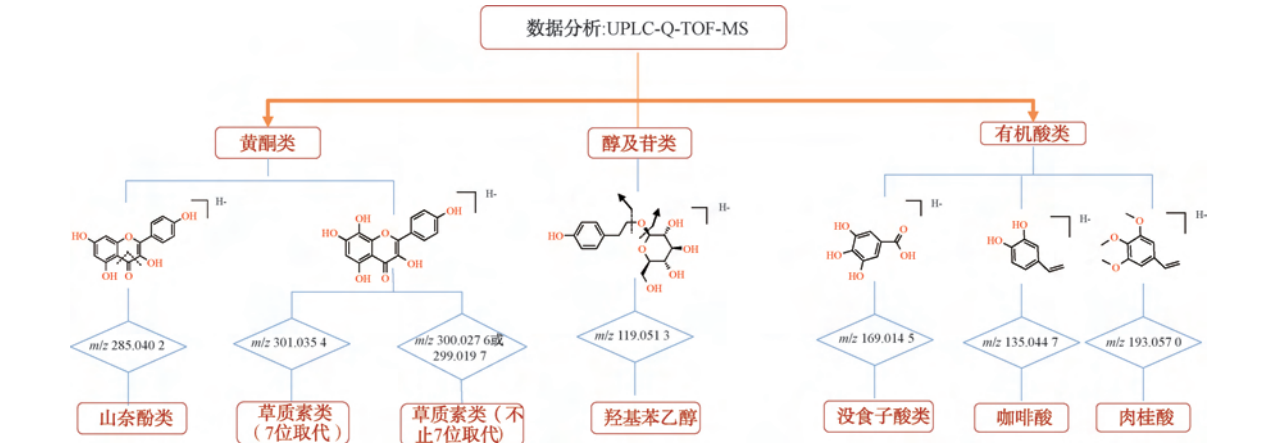


图3 大花红景天化学成分关键碎片

没食子酸类化合物的主要裂解特征为容易脱去取代基，如羧基、没食子酸基，而丢失 CO、H₂O、OH 等中性分子，检测到 m/z 169.014 4 [C₇H₆O₅]⁻ 和 125.024 5 [C₆H₅O₃]⁻ 的特征碎片。根据对照品对比，化合物 **9**、**42**、**52** 和 **56** 分别被鉴定为没食子酸、1, 3, 6-*O*-三没食子酰葡萄糖、没食子酸乙酯和 1, 2, 3, 6-*O*-四没食子酰葡萄糖。为了进一步鉴定和证实其他没食子酸及衍生物类化合物，对 1, 3, 6-*O*-三没食子酰葡萄糖对照品的碎片裂解途径进行分析，在负离子模式下，其准分子离子峰为 m/z 635.088 2 [M-H]⁻，碎片离子为 m/z 483.076 4 [M-H-C₇H₄O₄]⁻，465.066 7 [M-H-C₇H₆O₅]⁻，313.056 7 [M-H-C₇H₄O₄-Glu]⁻，295.044 3 [M-H-C₇H₆O₅-C₇H₆O₅]⁻，169.014 3 [M-H-C₇H₄O₄-C₇H₆O₅-Glu]⁻，125.024 4 [M-H-C₇H₄O₄-

C₇H₆O₅-Glu-CO₂]⁻ (图 5)，其他没食子酸类 (化合物 **56** 和 **86**) 均呈现出类似的质谱裂解规律，根据质谱数据结合对照品对比，化合物 **56** 和 **86** 分别被鉴定为 1, 2, 3, 6-*O*-四没食子酰葡萄糖和 1, 2, 3, 4, 6-*O*-五没食子酰葡萄糖。其他有机酸类化合物，结合文献 [25] 和二级质谱数据发现，多存在 m/z 191 [M-caffeoyl]⁻ 和 m/z 179 [caffeic acid-H]⁻ 2 个特征碎片离子，其中 m/z 191 进一步裂解形成 m/z 173 [M-caffeoyl-H₂O-H]⁻ 的碎片离子，其裂解规律主要是失去 CO₂、CH₃ 和 H₂O 等中性分子。峰 **39** 准分子离子为 m/z 179.035 0 [M-H]⁻，失去羧基、H₂O 等中性分子产生 135.045 1 [M-H-CO₂]⁻ 和 117.034 8 [M-H-CO₂-H₂O]⁻ 的碎片离子，被鉴定为咖啡酸 (图 6)。在此裂解规律特点的基础上，根据质谱数据和文献报道，其他有机酸被逐一鉴定，其相关信息详见表 1。

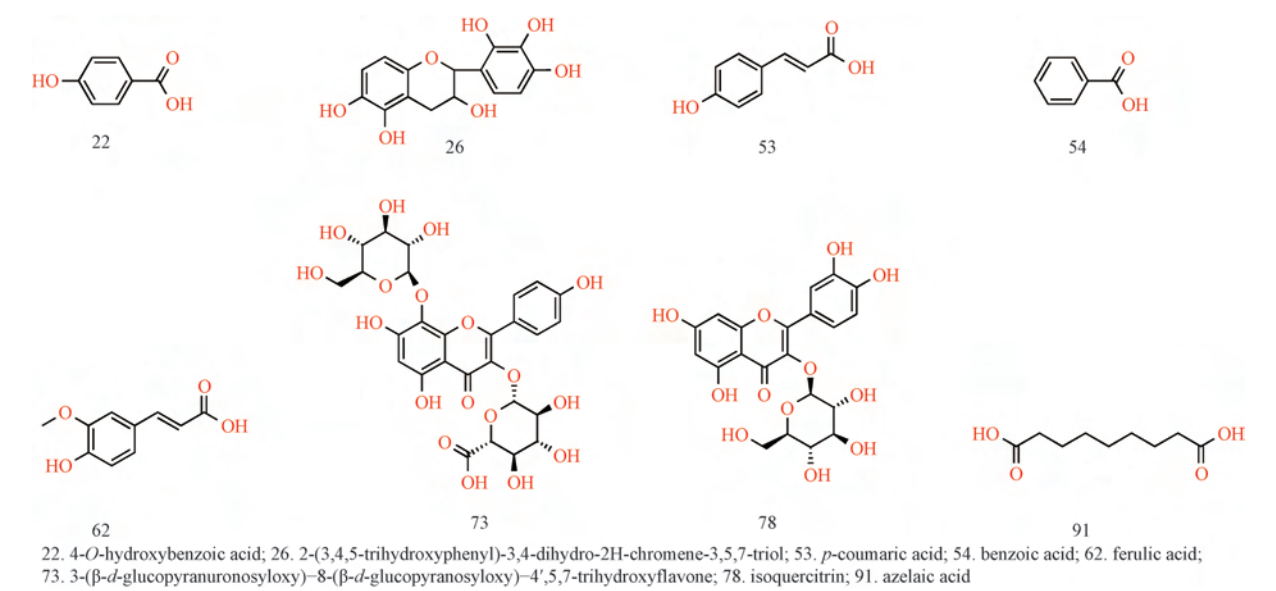


图 4 大花红景天首次发现的 8 个化合物化学结构图

3.1.2 黄酮类 黄酮类化合物是大花红景天中主要生物活性成分，该类化合物多以黄酮苷类形式存在，主要质谱裂解特征为先失去糖，得到黄酮苷元，苷元再经过 RDA 裂解^[26]丢失 CO、CHO 和 CO₂ 等小分子碎片，基于此裂解规律特点，根据黄酮母核的不同，又分为山柰酚类和草质素类。通过文献对比和质谱裂解规律分析，从大花红景天中鉴定出黄酮类化合物共 33 个，其中以山柰酚为母核的 5 个，以草质素为母核的 8 个，黄烷醇类 9 个，其他类 11 个。

根据对照品对比，峰 **101** 被鉴定为红景天素（图 7），具有 m/z 609.144 4 [M-H]⁻ 准分子离子峰，产生的碎片离子为 m/z 301.035 4 [M-H-Glu-Rha]⁻。峰 **92** 与草质素苷对照品具有相同的准分子离子 m/z 447.093 2 [M-H]⁻ 及特征碎片 m/z 301.035 4 [M-H-Rha]⁻，被鉴定为草质素苷。峰 **97** 准分子离子为 m/z 593.154 8 [M-H]⁻，产生的碎片离子为 m/z 431.101 4 [M-H-Glu]⁻ 和 285.039 7 [M-H-Glu-Rha]⁻，与文献 [27] 报道的质谱数据一致，推断该化合物为山柰酚-7（3-葡萄糖鼠李糖苷）。通过质谱数据对比发现，化合物 **100**、**110~111** 和 **121** 均有 m/z 285.040 5 特征碎片（图 3），其质谱裂解特征与化合物 **97** 类似，推测均为以山柰酚为基本母核的黄酮类成分。峰 **95**、**101**、**103~104** 均有 m/z 301.035 4 的特征碎片（图 3），且与峰 **92** 具有相似的质谱裂解特点，推测均为以草质素 7 位取代为基本母核的黄酮类成分。此外，发现当以不止 7 位取代的草质素为基本母核的时候，会产生 m/z 300.027 6 或 299.019 7 的特征碎片离子（图 3），如峰 **94**、**127** 和 **130**，其准分子离子为 m/z 625.140 7 [M-H]⁻，特征碎片有 m/z 463.089 2 [M-H-Glu]⁻，300.029 1 [M-H-Glu-Glu]⁻，271.024 7 [M-H-Glu-Glu-CO]⁻，与文献 [27] 报道一致，因此被分别推测和鉴定为 rhodiogidin、crenulatins A/crenulatins B/rhodiolin 和 rhodalidin。

黄烷醇类均为表儿茶素没食子酸酯的同系物，以儿茶素、表儿茶素和没食子酸为基本组成单元。此类化合物主要裂解特征为容易脱去没食子酸取代基，产生 m/z 289.072 1 [C₁₅H₁₄O₆]⁻ 的儿茶素母核特征碎片和 m/z 169.014 4 [C₇H₆O₅]⁻ 的没食子酸特征碎片。化合物 **59** 和 **96** 具有相同分子式 C₃₇H₃₀O₁₆，互为同分异构体，二级质谱图中具有相同的准分子离子峰 m/z 729.146 1 [M-H]⁻，具有相同的碎片离子 m/z 577.133 4 [M-H-C₈H₈O₃]⁻，451.103 0 [M-H-C₈H₈O₃-H₂O-C₆H₄O₂]⁻，407.076 8 [M-H-C₈H₈O₃-C₈H₈O₃-H₂O]⁻，289.071 1 [M-H-C₈H₈O₃-C₁₅H₁₂O₆]⁻，169.014 2 [M-H-C₃₀H₂₄O₁₁]⁻，125.024 2 [M-H-C₈H₈O₃-C₁₅H₁₂O₆-C₉H₈O₃]⁻，通过文献对比和质谱数据分析，分别鉴定为儿茶素-(4α-8)-儿茶素没食子酸酯和表儿茶素-(4β-8)-表儿茶素没食子酸酯^[28-29]。

3.1.3 醇苷类 酪醇、红景天苷等醇苷类化合物是大花红景天中的主要指标性成分，通过建立的 LC-MS 方法，在大花红景天 30% 乙醇提取液中鉴别了 19 个醇苷类化合物，其裂解规律为容易失去 H₂O 和 CH₂O 等中性分子。通过对照品对比，峰 **19** 被鉴定为红景天苷，为了更为清晰地指导鉴定大花红景天中其他醇苷类化合物，对 **19** 的质谱裂解途径进行了分析，在负离子模式下，准分子离子峰为 m/z 299.113 8 [M-H]⁻，产生 m/z 179.060 6 [M-H-C₈H₈O]⁻、119.049 4 [M-H-Glu-H₂O]⁻ 和 89.024 1 [M-H-Glu-H₂O-H₂O-C]⁻ 的碎片离子（图 8）。峰 **24** 存在 461.166 7 [M-H]⁻ 的准分子离子峰，产生了 m/z 299.118 1 [M-H-Glu]⁻，211.068 7 [M-H-unknown]⁻，179.057 3 [M-H-Glu-C₈H₈O]⁻，119.036 5 [M-H-Glu-Glu-H₂O]⁻，101.025 7 [M-H-Glu-Glu-H₂O-H₂O]⁻，89.025 8 [M-H-Glu-Glu-H₂O-H₂O-C]⁻ 的碎片离子峰，结合文献，被鉴定为 2-(4-hydroxyphenyl)ethyl 6-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-β-*D*-glucopyranoside。根据上述质谱碎片信息，并结合文献 [10, 27, 30] 报道，峰 **20**、**33**、

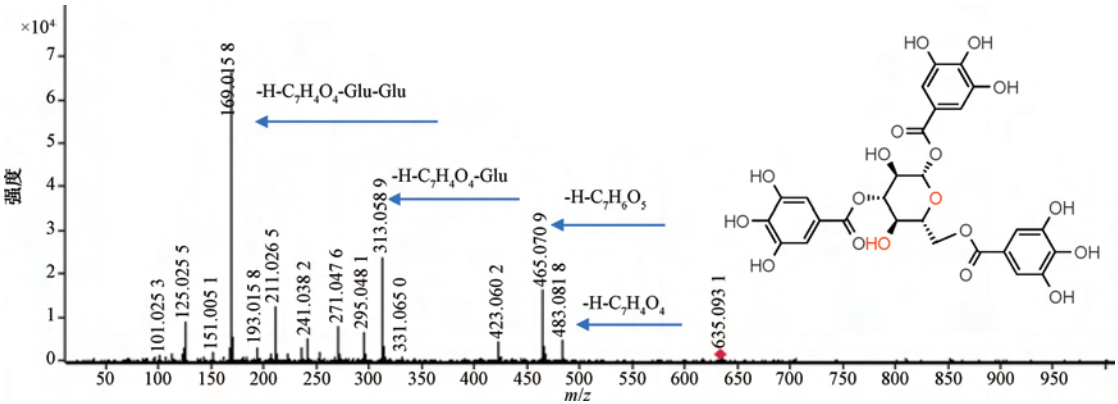


图 5 1, 3, 6-*O*-三没食子酰葡萄糖可能的裂解途径

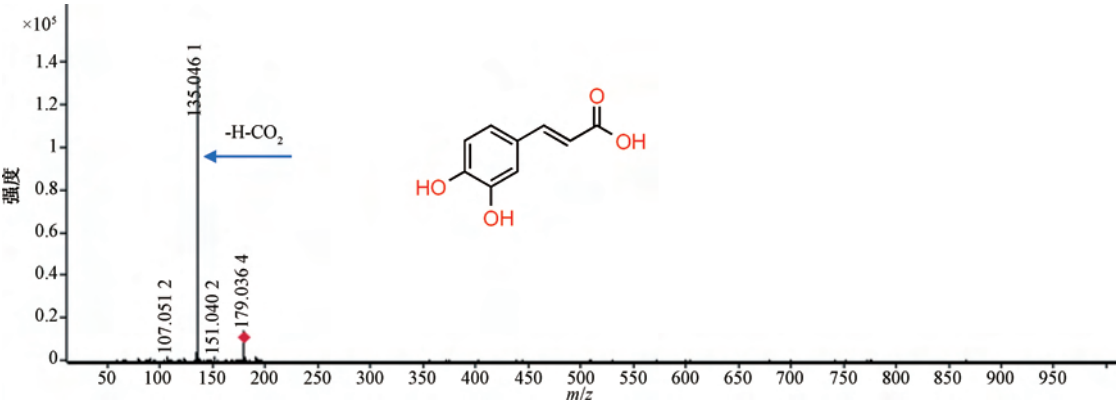


图 6 咖啡酸可能的裂解途径

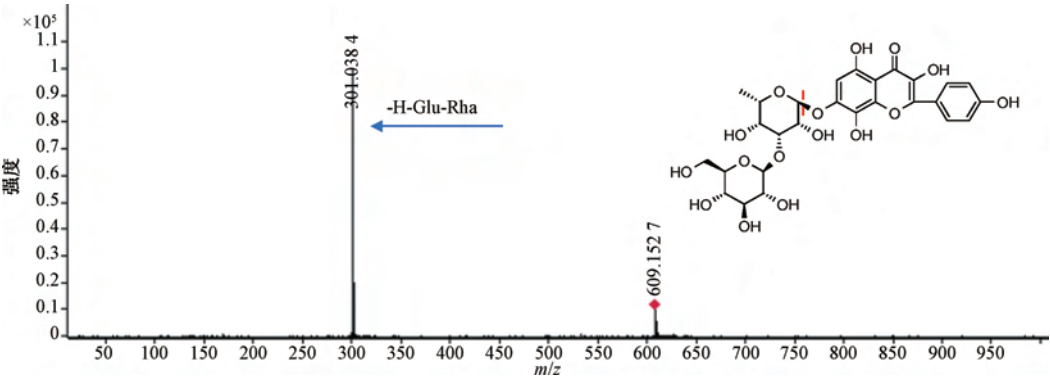


图 7 红景天素可能的裂解途径

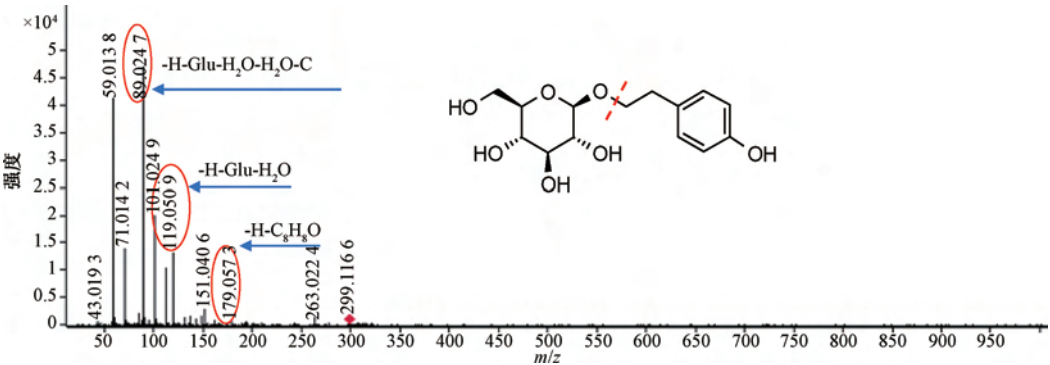


图 8 红景天苷可能的裂解途径

36、43、74、75、82、84、88、102、105、113 和 116 均被鉴定为醇苷类化合物，其质谱及化合物信息详见表 1。

3.2 GNPS 分子网络分析 由于大花红景天的高纯度对照品难以获取且文献研究相对薄弱，尚不足以对检测到的未

知成分峰提供有效信息。2012 年, Pieter 教授首次提出分子网络技术, 这是一种基于串联质谱分析方法, 其目的是快速识别已知化合物和确定未知的天然产物。该方法通过收集串联质谱数据, 并基于片段相似性来构建网络。该技术已广泛应用于天然产物、代谢组学和药物发现等领域^[19]。因此, 将分子网络技术应用用于大花红景天的成分鉴定中, 首先, 通过总结化合物质谱裂解规律, 根据关键碎片信息建立了一个包含 3 类化合物 7 个关键质谱碎片的总结图 (图 3), 以期为后续分子网络技术用于大花红景天成分的全面表征与鉴定分析提供基础。

按“2.4”项下方法创建的分子网络, 在 GNPS 数据平台 (<http://gnps.ucsd.edu>) 中匹配 22 个化合物。结合质谱数据信息, 提取已知化合物, 匹配化合物的结构需通过标准品或文献报道进行验证, 排除假阳性结果, 再根据每个化合物簇中节点与节点之间的相关性, 通过文献信息与质谱裂解规律, 推测与已知化合物结构相似的类似物或其他未知化合物, 与 GNPS 没有匹配到的化合物类型根据文献信息手动解析。

在分子网络分析中, 黄烷醇和没食子酸衍生物类会聚集成簇 (图 2a), 该网络簇中也包含了其他一些化合物, 如化合物 **3** (β -glucogallin)、**4** (ethyl gallate)、**40** (salidroside-6'-gallate) 和 **21** (3-没食子酰葡萄糖苷) 等, 这类化合物属于没食子酸衍生物, 共鉴定出 32 个, 都包含 1 个 m/z 169.014 4 [$C_7H_6O_5$]⁻ 的特征碎片, 因此他们能在分子网络中聚集成簇。

黄酮类和醇苷类在分子网络分析中也能较好聚集成簇 (图 2b), 该簇中还包含了其他一些像红景天苷 (化合物 **17**) 的醇苷类化合物。化合物 **78** 在分子网络中的准分子离子为 m/z 463.088 4 [$M-H$]⁻, 与 rhodionin (化合物 **92**, 分子离子为 m/z 447.093 2 [$M-H$]⁻, 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{11}$) 之间具有相同碎片 m/z 301.035 4, 分子质量相差 16, 故推测峰 **78** 的分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$ 。从质谱图中提取该化合物的二级碎片信息, 在负离子模式下, 二级质谱图中峰 **78** 呈现的裂解途径为 m/z 463.088 4 $\rightarrow$ m/z 301.034 4 $\rightarrow$ m/z 255.031 7 $\rightarrow$ m/z 151.003 6, 质量数依次相差 162.054 0、46.002 7, 提示峰 **78** 可能与 rhodiogidin 具有相同苷元, 以 glu 为糖基取代基, 推测 **78** 为 isoquercitrin 或其同分异构体, 结构见图 4。少数的黄烷醇类化合物单独成簇, 没有和黄酮类化合物聚集成簇 (图 2c)。根据分子网络簇节点之间的信息推断出 3 个新的黄酮类化合物 2- (3, 4, 5-trihydroxyphenyl) -3, 4-dihydro-2H-chromene-3, 5, 7-triol、3- (β -d-glucopyranuronosyloxy) -8- (β -d-glucopyranosyloxy) -4', 5, 7-trihydroxyflavone 和 isoquercitrin 或者为他们的同分异构体, 结构见图 4。

峰 **62** 在分子网络中的准分子离子为 m/z 193.052 4 [$M-H$]⁻, 与 3, 4, 5-trimethoxycinnamic acid (分子离子为 m/z 237.077 5 [$M-H$]⁻, 分子式为 $C_{12}H_{14}O_5$) 之间具有相同碎片 m/z 193.091 6, 分子质量相差 44.025 1, 故推测化合物

62 的分子式为 $C_{10}H_{10}O_4$ 。从质谱图中提取该化合物的二级碎片信息, 在负离子模式下, 二级质谱图中化合物 **62** 呈现的裂解途径为 m/z 193.052 4 $\rightarrow$ m/z 178.028 1 $\rightarrow$ m/z 134.038 2, 质量数依次相差 m/z 15.024 3、44.000 1, 提示化合物 **62** 可能与 3, 4, 5-trimethoxycinnamic acid 具有相同母核, 以 CH_3 、 OCH_3 为取代基, 推测化合物 **62** 为 ferulic acid 或其同分异构体 (图 4)。根据分子网络簇中节点之间的分子量信息推断化合物 **22** 为 4-羟基苯甲酸, 结合其分子离子峰为 m/z 137.024 8 [$M-H-CO_2-H_2O$]⁻, 产生的碎片离子为 m/z 93.028 2 [$M-H-CO_2$]⁻、65.004 6 [$M-H-CO_2-CO$]⁻, 可知该化合物确是 4-羟基苯甲酸; 结合分子网络簇推断化合物 **53** 为对香豆酸, 化合物 **54** 为苯甲酸, 化合物 **91** 为壬二酸, 这类化合物结构之间相关性不强, 因此没有很好地聚集成簇, 形成的酸类化合物分子簇中化合物较少 (图 2d)。

基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术结合分子网络可以提高化合物的筛查和鉴定效率。目前 GNPS 数据库收录的天然产物大多数来自于微生物和海洋生物, 为发现天然产物提供了很好的分析平台。但中药化学成分的收录相对较少, 在一定程度上阻碍了分子网络技术在中药研究方面的应用。

4 讨论与结论

UPLC-Q-TOF-MS 技术具有高灵敏度和高分辨率的特点, 繁杂的质谱数据可为成分鉴定提供数据支撑, 但如何对“类成分”信息进行聚焦和深层次挖掘, 却面临着巨大的挑战。分子网络技术可以对一个或多个质谱数据进行相似性聚类, 建立分子可视化网络图, 直观地获取各成分之间的关系和化学分类, 然后根据已知成分质谱图对其他相关成分进行解析, 从而发现类似物和新化合物。LC-MS/MS 结合分子网络技术已被证明是一种非常有效的工具, 广泛运用到多种药用植物的快速分析和鉴定中, 可以快速识别复杂混合物中的天然产物, 并且有助于新颖天然产物的发现^[34], 如杉叶^[35]、荷叶^[36]、茶叶^[37]等。

本实验建立了基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 的分子网络方法分析红景天中化学成分, 结合对照品、化合物精确相对分子质量、特征离子、中性丢失和参考文献等, 共鉴定了红景天中 118 种成分, 包括有机酸 53 个, 黄酮类 33 个, 醇苷类 19 个, 其他类型化合物 13 个; 并借助分子网络技术首次从大花红景天中发现了 8 个新化合物。UPLC-Q-TOF-MS/MS 联合分子网络策略能快速、准确、全面地鉴定大花红景天中的化学成分, 为红景天的进一步提取分离和药效物质基础研究提供了科学依据, 为中药中天然产物的鉴定提供了参考。传统的分析鉴定方法中, 多为对其中的成分进行提取分离纯化, 再结合核磁与红外等技术鉴定。与传统方法相比, 本分析方法具有更快、更高效的优点, 省去了对鉴定成分的提取、分离、纯化等步骤, 但是由于红景天所含成分结构复杂, 存在较多同分异构体, 分离鉴定难度较高, 难以从质谱中获得准确信息加以区分, 因此在后续的工作中需进一步结合核磁共振等方法确定化合物的准确结构。

参考文献：

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：2020 年版一部 [S]. 北京：中国医药科技出版社，2020.

[2] 高贝贝，鲁同所，张弘堯. 红景天属植物研究进展 [J]. 中华中医药杂志，2023，38 (8)：3740-3743.

[3] 梅 瑀. 红景天化学成分研究 [D]. 哈尔滨：黑龙江中医药大学，2024.

[4] Yang Y N, Liu Z Z, Feng Z M, *et al.* Lignans from the root of *Rhodiola crenulata* [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60 (4)：964-972.

[5] 胡 樱，甘禹鑫，贾慧萍，等. 红景天化学成分及药理活性研究进展 [J]. 青海草业，2021，30 (2)：53-56.

[6] 王爱玲，曲 玮，梁敬钰. 红景天属植物化学成分及药理作用研究进展 [J]. 海峡药学，2014，26 (1)：1-8.

[7] 张 晟. 红景天酚类提取物抗增殖、抗氧化应激机制及其生物利用度研究 [D]. 广州：华南理工大学，2022.

[8] 付佳乐，耿 直. 正交试验法优选红景天的纯化工艺 [J]. 河南中医，2015，35 (11)：2853-2855.

[9] 杨文婷，张 伟，杨一丁，等. 红景天化学成分研究 [J]. 首都食品与医药，2015，22 (22)：90-91.

[10] Tao H X, Wu X, Cao J L, *et al.* *Rhodiola* species: A comprehensive review of traditional use, phytochemistry, pharmacology, toxicity, and clinical study [J]. *Med Res Rev*, 2019, 39 (5)：1779-1850.

[11] 纪明江. 大花红景天提取工艺及质量标准研究 [D]. 成都：西华大学，2015.

[12] 王云美，王元忠，张仲凯. 大花红景天挥发油化学成分的研究 [J]. 安徽农业科学，2009，37 (12)：5494-5495.

[13] 皮 立，张春红，胡凤祖. GC-MS 分析藏药大花红景天挥发油的化学成分 [C]. // 西北地区第五届色谱学术报告会暨甘肃省第十届色谱年会论文集. 西宁：西北地区色谱年会，2008：101-105.

[14] 倪付勇，谢 雪，刘 露，等. 大花红景天黄酮类化学成分研究 [J]. 中草药，2016，47 (2)：214-218.

[15] 俞文胜，陈新民，杨 磊，等. 大花红景天多元酚类化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发，1992，4 (2)：23-28.

[16] 霍佳丽，王建华，吴志军，等. 新疆大花红景天化学成分的 HPLC-MS 研究 [J]. 天然产物研究与开发，2012，24 (10)：1405-1407.

[17] 卫 瑞，杨琳娇，秦雪梅，等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 和分子网络技术快速鉴定芦笋茎皮中的化学成分 [J]. 药学报，2022，57 (9)：2839-2850.

[18] 范 倩，陈雪冰，汪玉梅，等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 及 GNPS 技术的炮附片二萜类生物碱成分 [J]. 中山大学学报 (自然科学版)，2021，60 (3)：30-44.

[19] 覃舒然，刘海翠，李大山，等. 质谱分子网络在天然产物结构研究中的应用 [J]. 天然产物研究与开发，2022，34 (11)：1978-1987.

[20] 张雨婷，王春国，邓欣祺，等. 基于 UHPLC-LTQ-Orbitrap MSⁿ 和分子网络技术快速鉴定灯盏细辛注射液的化学成分 [J]. 质谱学报，2022，43 (3)：287-299.

[21] 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.

[22] 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.

[23] 董现龙，杨琳娇，秦雪梅，等. 基于 UHPLC-Q Exactive MS 的分子网络技术快速分析龙葵叶物质成分 [J]. 药学报，2023，58 (4)：1003-10013.

[24] 王金荣，徐怀利. 红景天药材有效成分没食子酸红景天苷及酪醇的含量测定 [J]. 四川中医，2016，34 (9)：145-147.

[25] 尹智慧. 咖啡酰奎宁酸类化合物 ESI-ITMSⁿ 裂解的量子化学研究 [D]. 佳木斯：佳木斯大学，2017.

[26] 徐 英，尹亮亮，王 弘，等. 采用负离子的 ESI-IT-TOF/MSⁿ 方法研究黄酮类苷元的裂解规律 (综述) [C]. // 第九届全国中药和天然药物学术研讨会大会报告及论文集. 南昌：第九届全国中药和天然药物学术研讨会，2007：46-50.

[27] Chen K K, Liu J, Ma Z C, *et al.* Rapid identification of chemical constituents of *Rhodiola crenulata* using liquid chromatography-mass spectrometry pseudotargeted analysis [J]. *J Sep Sci*, 2021，44 (20)：3747-3776.

[28] Svoboda P, Vlčková H, Nováková L. Development and validation of UHPLC-MS/MS method for determination of eight naturally occurring catechin derivatives in various tea samples and the role of matrix effects [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2015，114：62-70.

[29] Kuliev R Z, Akhmedov U, Khalmatov K K, *et al.* Dimeric proanthocyanidins from *Rhodiola semenovii* [J]. *Chem Nat Compd+*, 2004，40 (1)：94-95.

[30] Ma D D, Wang L J, Jin Y B, *et al.* Chemical characteristics of *Rhodiola crenulata* and its mechanism in acute mountain sickness using UHPLC-Q-TOF-MS/MS combined with network pharmacology analysis [J]. *J Ethnopharmacol*, 2022，294：115345.

[31] Chen D J, Fan J T, Wang P, *et al.* Isolation, identification and antioxidative capacity of water-soluble phenylpropanoid compounds from *Rhodiola crenulata* [J]. *Food Chem*, 2012，134 (4)：2126-2133.

[32] Han F, Li Y T, Ma L, *et al.* A rapid and sensitive UHPLC-FT-ICR MS/MS method for identification of chemical constituents in *Rhodiola crenulata* extract, rat plasma and rat brain after oral administration [J]. *Talanta*, 2016，160：183-193.

[33] 屈琬玥，魏小东，赛 曼，等. 大花红景天化学成分的研究 [J]. 中成药，2020，42 (12)：3199-3203.

[34] 覃舒然，刘海翠，李大山，等. 质谱分子网络在天然产物结构研究中的应用 [J]. 天然产物研究与开发，2022，34 (11)：1978-1987.

[35] 陆国寿，黄周锋，张赟赟，等. 利用液相色谱-质谱联用法结合分子网络技术分析杉叶的化学成分 [J]. 东北林业大学学报，2023，51 (10)：47-53；61.

[36] 郭忠会，覃春萍，梁 洁，等. 基于 UHPLC-Q-TOF MS 结合分子网络技术快速分析荷叶中生物碱类成分 [J]. 分析测试学报，2023，42 (8)：893-906.

[37] 田梦梦. 基于 LC-MS/MS 的分子网络可视化分析六大类茶样中的黄烷醇类生物碱 [D]. 合肥：安徽农业大学，2018.