

飞蛾藤属植物成分分析及其化学模式识别研究

叶晨昱¹, 胡 静², 任 慧², 鲁文静², 崔小敏², 曲 彤², 李 宁², 陈志永^{2*},
房敏峰^{1*}

(1. 西北大学生命科学学院, 陕西 西安 710069; 2. 陕西省中医药研究院, 陕西 西安 710003)

摘要: **目的** 对飞蛾藤属植物化学成分进行分析, 并作化学模式识别。**方法** UPLC-Q-Exactive Focus-MS/MS 分析采用 Thermo Accucore aQ C₁₈ 色谱柱 (150 mm×2.1 mm, 2.6 μm); 流动相甲醇-水 (含 0.1% 甲酸), 梯度洗脱; 体积流量 0.3 mL/min; 柱温 30 °C; 加热电喷雾离子源; 正负离子扫描。采用聚类分析、主成分分析及正交偏最小二乘判别分析研究成分差异。**结果** 共鉴定出 124 种成分, 包括有机酸及其酯类 50 种、苯丙素类 19 种、黄酮类 16 种、酰胺类 3 种、糖苷类 16 种、生物碱类 3 种和其他类 17 种, 并筛选得到 35 种差异性成分。**结论** 本研究快速、全面地分析了飞蛾藤属植物化学成分, 可为其质量控制提供依据。

关键词: 飞蛾藤属植物; 化学成分; UPLC-Q-Exactive Focus-MS/MS; 化学模式识别

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1001-1528(2024)07-2451-10

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2024.07.054

全球有旋花科飞蛾藤属植物二十余种, 主要分布于亚洲亚热带及热带地区, 大洋洲、非洲等地区少有分布, 我国有 14 种、8 个变种, 大多分布于长江以南地区, 1 种延伸至陕西、甘肃^[1]。现代药理研究表明, 飞蛾藤属植物具有抗炎、镇痛、抗风湿等作用, 如大果飞蛾藤、近无毛飞蛾藤已成为丁公藤的主流替代品种, 在风湿性关节炎、跌打损伤等疾病治疗中发挥重要作用^[2]; 《中药大辞典》^[3]记载, 飞蛾藤可用于无名肿毒、劳伤疼痛及高烧的治疗, 也可用于风湿病^[4]。目前, 关于飞蛾藤属植物化学成分的研究报道较少^[5], 导致高分辨质谱解析工作受限, 未能明确其专属性、差异性成分。因此, 本研究建立旋花科化学成分库, 采用 UPLC-Q-Exactive Focus-MS/MS 技术对 5 种飞蛾藤属植物化学成分进行全面、快速的鉴定, 并采用 Hplot、Markerlynx XS 软件进行聚类分析、主成分分析及正交偏最小二乘判别分析, 以期明确该属植物成分组成, 为其质量控制奠定基础。

1 材料

1.1 仪器 UPLC-Q-Exactive Focus-MS/MS 高分辨质谱仪、UltiMate 3000 超高效液相色谱系统 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司); KQ-100 超声波清洗机 (昆山市超声仪器有限公司); BT25S 电子分析天平 (十万分之一)、BS210S 电子分析天平 (万分之一) [赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司]。

1.2 试剂与药物 东莨菪苷 (批号 wkq20021510)、隐绿原酸 (批号 wkq20082705)、异绿原酸 A (批号 wkq20020403)、异绿原酸 B (批号 wkq20021003)、异绿原酸 C (批号 wkq20031101)、琥珀酸 (批号 wkq20030203)、L-缬氨酸 (批号 wkq21102208)、L-苯丙氨酸 (批号 wkq21090704)、L-亮氨酸 (批号 wkq21100905)、L-谷氨酸 (批号 wkq22020910)、L-精氨酸 (批号 wkq22072609)、L-酪氨酸 (批号 wkq22072201)、苏氨酸 (批号 wkq22011707)、L-丙氨酸 (批号 wkq21100809)、丝氨酸 (批号 wkq21101209)、L-天冬氨酸 (批号 wkq22060311) 对照品均购自四川维克奇生物科技有限公司; 东莨菪内酯 (批号 161208)、绿原酸 (批号 1701904)、新绿原酸 (批号 17062003)、伞形花内酯 (批号 18010202)、秦皮乙素 (批号 18092803)、咖啡酸 (批号 17122804) 对照品均购自上海圻明生物科技有限公司; 对香豆酸对照品 (批号 18011605) 购自成都普菲德生物技术有限公司; 尿囊素对照品 (批号 MUST-22061307) 购自成都曼思特生物科技有限公司; *N*-反式-对香豆酰酪胺 (批号 Y30S11W126554)、*N*-反式阿魏酰酪胺 (批号 W01D9276497) 对照品均购自上海源叶生物科技有限公司; 肉桂酸对照品 (批号 CHB201212) 购自成都克洛玛生物科技有限公司, 纯度均 ≥98%。甲醇、甲酸均为色谱纯; 其余试剂均为分析纯; 水为超纯水。

收稿日期: 2024-01-24

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (81973419); 陕西省科技厅重点研发计划一般项目 (2022SF-301, 2022SF-315); 陕西省中医药管理局“双链融合”中青年科研创新团队项目 (2022-SLRH-YQ-003); 陕西省中医医院“苗圃培育计划”项目 (2021-12)

作者简介: 叶晨昱 (1998—), 女, 硕士生, 从事中药质量控制及其活性成分研究。E-mail: 2250540371@qq.com

* **通信作者:** 陈志永 (1987—), 男, 博士, 副研究员, 从事中药质量控制及其活性成分研究。E-mail: 18829014325@163.com

房敏峰 (1967—), 女, 博士, 教授, 从事中药资源及其炮制研究。E-mail: fmf885@126.com

12 批飞蛾藤属植物均由陕西省中医药研究院陈志永副研究员鉴定为正品,保存于陕西省中医药研究院中药所中药化学室,具体见表 1。

表 1 飞蛾藤属植物信息

编号	名称	来源	批号
S1	大果飞蛾藤	广西南宁	2013-01-20
S2	大果飞蛾藤	广东佛山	2011-08-29
S3	大果飞蛾藤	广西南宁	2013-09-16
S4	大果飞蛾藤	广西南宁	2003-07-17
S5	近无毛飞蛾藤	广西南宁	2014-08-25
S6	飞蛾藤	湖北恩施	2020-10-27
S7	飞蛾藤	云南昆明	2020-09-16
S8	蒙自飞蛾藤	云南文山	2020-08-01
S9	三裂飞蛾藤	广西南宁	2020-08-13
S10	飞蛾藤	云南文山	2020-07-11
S11	大果飞蛾藤	广西南宁	2021-07-26
S12	大果飞蛾藤	云南昆明	2021-09-01

2 方法与结果

2.1 溶液制备

2.1.1 供试品溶液 药材粉碎后过 40 目筛。精密称取 0.5 g 粉末,置于 100 mL 具塞锥形瓶中,精密加入 50 mL 40% 甲醇,常温下超声(频率 40 kHz,功率 100 W)处理 30 min,冷却至室温,40% 甲醇补足减失的质量,摇匀,过滤,取 5 mL 续滤液至 10 mL 量瓶中,40% 甲醇定容至刻度,0.22 μm 微孔滤膜过滤,即得。

2.1.2 对照品溶液制备 精密称取东莨菪苷、隐绿原酸、异绿原酸 A、异绿原酸 B、异绿原酸 C、琥珀酸、L-缬氨酸、L-苯丙氨酸、L-亮氨酸、L-谷氨酸、L-精氨酸、L-酪氨酸、苏氨酸、L-丙氨酸、丝氨酸、L-天冬氨酸、东莨菪内酯、绿原酸、新绿原酸、伞形花内酯、秦皮乙素、咖啡酸、对香豆酸、尿囊素、N-反式-对香豆酰酰胺、N-反式阿魏酰酰胺、肉桂酸对照品适量,置于 10 mL 量瓶中,甲醇溶解并定容至刻度,制成贮备液,混合后稀释,即得,4 ℃ 保存。

2.2 分析条件

2.2.1 色谱条件 Thermo Accucore aQ C₁₈ 色谱柱(150 mm×2.1 mm,2.6 μm);流动相甲醇(A)-水(含 0.1% 甲酸,B),梯度洗脱(0~12 min,3%~25% A;12~20 min,25%~30% A;20~28 min,30%~38% A;28~40 min,38%~50% A;40~55 min,50%~70% A);体积流量 0.3 mL/min;柱温 30 ℃;进样量 3 μL。

2.2.2 质谱条件 加热电喷雾离子源(HESI);正负离子扫描;鞘气体积流量 45 arb;辅助气体积流量 15 arb;喷雾电压 3.5 kV;毛细管温度 350 ℃;雾化室温度 320 ℃;扫描模式 Full MS/dd-MS;Full MS 分辨率 70 000,dd-MS 分辨率 17 500;扫描范围 m/z 80~1 200;MS/MS 模式下碰撞能量 20、40 eV。

2.3 数据处理 采用 Xcalibur 4.0 软件计算高分辨率和精确的质量数,并与自建旋花科化学成分数据库(包括中英文名称、CAS 号和分子式)进行匹配,按照误差<5.0×10⁻⁶ 2452

的原则对化合物进行初步快速鉴定,推断色谱峰对应化合物的分子式,根据二级碎片、相关文献及对照品推测化合物结构及裂解规律。

2.4 成分分析 共鉴定出 124 种成分,S1~S12 分别鉴定出 56、64、72、64、59、60、76、67、65、65、58 种,包括有机酸及其酯类 50 种(化合物 10~13、54、112、116、120、123 为简单有机酸类,1~4、6、8~9、27、29、31 为氨基酸类,20、22、26、32~39、41、43、50、62、69、75~77、82、96、109、119 为酚酸类,18、52 为脂肪酸类,47、58、68、70、110、117 为有机酸酯类)、苯丙素类 19 种(化合物 49、71、107、118 为简单苯丙素类,44~45、55、63、79~81、87~88、97、104、106 为香豆素类,72、74、100 为木脂素类)、生物碱类 3 种(化合物 14、17、25)、黄酮类 16 种(化合物 42、57、61、66、78、83~84、86、89、91~92、95、99、102~103、124)、糖苷类 16 种(化合物 30、40、46、53、59~60、64~65、67、73、85、90、93、101、105、115)、酰胺类 3 种(化合物 94、98、111)、其他类 17 种(化合物 5、7、15~16、19、21、23~24、28、48、51、56、108、113~114、121~122),通过与对照品比对,有 27 种被鉴定出,具体见表 2。

2.5 化合物裂解规律及特征

2.5.1 有机酸及其酯类 共鉴定出 50 个,包括 10 个氨基酸类,其中化合物 9、27、29、31 在 12 批植物中均存在。氨基酸类成分因含有氨基和羧基而易丢失 NH₃、HCOOH、CO₂、H₂O 等中性分子,产生一系列特征碎片离子^[6-7]。以化合物 27 为例,可观察到准分子离子峰 m/z 182.081 3 [M+H]⁺,二级碎片离子有 m/z 136.075 9 [M+H-HCOOH]⁺、119.049 2 [M+H-HCOOH-NH₃]⁺、165.054 7 [M+H-NH₃]⁺、147.044 1 [M+H-NH₃-H₂O]⁺,根据裂解规律及文献[8]报道,推测为 L-酪氨酸。

以化合物 31 为例,在正离子模式下其准分子离子峰为 m/z 166.086 4 [M+H]⁺,二级质谱产生的碎片离子有 m/z 149.060 0 [M+H-NH₃]⁺、120.080 8 [M+H-HCOOH]⁺、103.054 2 [M+H-NH₃-HCOOH]⁺,参考文献[9]报道并与对照品比对,推测为 L-苯丙氨酸。

以化合物 39 为例,负离子模式下其准分子离子峰为 m/z 197.045 6 [M-H]⁻,脱去 COOH 和 CH₃O 形成特征碎片离子 m/z 153.056 1 [M-H-COOH]⁻、121.029 4 [M-H-COOH-CH₃O]⁻,裂解规律与文献[10]报道一致,推测为丁香酸。

新绿原酸、绿原酸准分子离子峰分别为 m/z 353.088 0 [M-H]⁻、353.088 1 [M-H]⁻,两者是同分异构体。以新绿原酸为例,准分子离子在二级质谱中分别失去咖啡酸、奎宁酸,得到特征碎片离子 m/z 179.035 0 [M-H-C₇H₁₀O₅]⁻、191.056 2 [M-H-C₉H₆O₃]⁻,前者脱掉一分子 CO₂ 得到特征碎片离子 m/z 135.045 2 [M-H-C₇H₁₀O₅-CO₂]⁻。通过与对照品比对结合文献[11]报道,化合物 36、43 分别鉴定为新绿原酸、绿原酸。负离子模式下化合物 50 有 m/z

表 2 飞蛾藤属植物中化学成分鉴定结果

序号	保留时间/min	化合物	分子式	理论值 m/z	实测值 m/z	误差($\times 10^{-6}$)	模式	碎片离子 m/z	归属
1 ^{##}	1.19	丝氨酸	C ₃ H ₇ NO ₃	104.035 3	104.035 3	0	[M-H] ⁻	75.008 7, 72.993 1	ACDE
2 ^{##}	1.20	L-天冬氨酸	C ₄ H ₇ NO ₄	132.030 2	132.030 3	0.76	[M-H] ⁻	114.019 7, 88.040 4, 70.029 8	ABDE
3 ^{##}	1.21	L-丙氨酸	C ₃ H ₇ NO ₂	88.040 4	88.040 5	1.14	[M-H] ⁻	71.031 9, 60.993 1	ADE
4 ^{##}	1.22	苏氨酸	C ₄ H ₉ NO ₃	118.051 0	118.051 0	0	[M-H] ⁻	74.024 8, 71.013 9	ACDE
5 ^{##}	1.25	尿囊素	C ₄ H ₆ N ₄ O ₃	157.036 7	157.036 9	1.27	[M-H] ⁻	114.030 9, 97.004 3	A
6 ^{##}	1.27	L-精氨酸	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	175.119 0	175.119 1	0.57	[M+H] ⁺	130.097 8, 116.070 7, 70.065 2	ACDE
7 [#]	1.28	蔗糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	341.108 9	341.108 9	0	[M-H] ⁻	179.056 1, 119.034 9, 101.024 4, 89.024 4, 71.013 8	ABCDE
8 ^{##}	1.29	L-谷氨酸	C ₅ H ₉ NO ₄	146.045 9	146.046 4	3.42	[M-H] ⁻	118.966 3, 61.988 4	ABE
9 ^{##}	1.30	L-缬氨酸	C ₅ H ₁₁ NO ₂	118.086 3	118.086 3	0	[M+H] ⁺	105.003 3, 86.992 7, 68.982 2	ABCDE
10 [#]	1.31	富马酸或马来酸	C ₄ H ₄ O ₄	115.003 7	115.003 7	0	[M-H] ⁻	114.030 9, 71.013 9	ACDE
11 [#]	1.31	草酸	C ₂ H ₂ O ₄	88.988 0	88.988 0	0	[M-H] ⁻	71.014 0, 60.993 1	ABCDE
12 [#]	1.32	酒石酸	C ₄ H ₆ O ₆	149.009 2	149.009 2	0	[M-H] ⁻	89.024 4, 87.008 7, 72.993 1	ACD
13 [#]	1.33	苹果酸	C ₄ H ₆ O ₅	133.014 2	133.014 3	0.75	[M-H] ⁻	115.003 7, 71.013 8	ABCDE
14 [#]	1.34	假托品或古豆碱	C ₈ H ₁₅ NO	142.122 6	142.122 8	1.41	[M+H] ⁺	124.112 2, 96.080 8	AGE
15 [#]	1.34	L(+)-抗坏血酸	C ₆ H ₈ O ₆	175.024 8	175.024 6	-1.14	[M-H] ⁻	146.961 3, 118.966 3	ABC
16 [#]	1.35	麦芽酚	C ₆ H ₆ O ₃	127.039 0	127.039 2	1.57	[M+H] ⁺	109.028 6, 81.033 6, 69.033 6	ACDE
17	1.36	包公藤丙素或凹脉丁公藤碱	C ₇ H ₁₃ NO ₂	144.101 9	144.102 1	1.39	[M+H] ⁺	126.091 3, 108.080 9, 98.096 4, 82.056 1	ABCDE
18 [#]	1.37	亚麻酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	315.229 5	315.228 1	-4.44	[M+Na] ⁺	219.134 8, 158.117 6	CE
19 [#]	1.72	烟酸	C ₆ H ₅ NO ₂	124.039 3	124.039 5	1.61	[M+H] ⁺	105.003 4, 86.992 8	ABCDE
20 [#]	1.85	柠檬酸	C ₆ H ₈ O ₇	191.019 7	191.019 8	0.52	[M-H] ⁻	111.008 8, 87.008 7, 82.029 5	ABCDE
21 [#]	2.17	尿苷	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₆	243.062 3	243.062 2	-0.41	[M-H] ⁻	200.056 5, 152.035 5, 140.035 4, 110.024 8	ACDE
22 ^{##}	2.23	琥珀酸	C ₄ H ₆ O ₄	117.019 3	117.019 3	0	[M-H] ⁻	99.008 8, 73.029 5	ABCDE
23 [#]	2.24	pharilatis A 或 pharilatis B	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₄	267.133 9	267.133 4	-1.87	[M+H] ⁺	161.012 2, 143.001 7	A
24 [#]	2.28	尿嘧啶	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	113.034 6	113.034 7	0.88	[M+H] ⁺	96.008 0, 70.038 8	ACDE
25	2.29	包公藤甲素	C ₉ H ₁₅ NO ₃	186.112 5	186.112 1	-2.15	[M+H] ⁺	142.050 0, 128.070 7, 105.003 4	DE
26 ^{##}	2.34	对香豆酸	C ₉ H ₈ O ₃	165.054 6	165.055 1	3.03	[M+H] ⁺	123.044 1, 119.049 2, 95.049 2	ACDE
27 ^{##}	2.34	L-酪氨酸	C ₉ H ₁₁ NO ₃	182.081 2	182.081 3	0.55	[M+H] ⁺	165.054 7, 147.044 1, 136.0759, 123.044 1, 119.049 2	ABCDE
28 [#]	2.35	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	121.064 8	121.064 9	0.83	[M+H] ⁺	107.000 7, 84.959 7	ABCDE
29 ^{##}	2.54	L-亮氨酸	C ₆ H ₁₃ NO ₂	132.101 9	132.102 3	3.03	[M+H] ⁺	119.019 0, 105.003 3, 86.096 4	ABCDE
30 [#]	4.25	tachioside	C ₁₃ H ₁₈ O ₈	325.089 4	325.089 3	-0.31	[M+Na] ⁺	192.910 3, 174.899 3, 84.959 8	CD
31 ^{##}	4.42	L-苯丙氨酸	C ₉ H ₁₁ NO ₂	166.086 3	166.086 4	0.60	[M+H] ⁺	149.060 0, 120.080 8, 103.054 2	ABCDE
32	5.24	原儿茶酸或龙胆酸	C ₇ H ₆ O ₄	153.019 3	153.019 3	0	[M-H] ⁻	109.029 5	ABCDE
33 [#]	5.46	没食子酸	C ₇ H ₆ O ₅	169.014 2	169.014 1	-0.59	[M-H] ⁻	151.003 6, 134.865 5	A
34	6.57	3-甲氧基-4-羟基苯甲酸	C ₈ H ₈ O ₄	167.035 0	167.035 5	2.99	[M-H] ⁻	152.011 5, 108.021 8	ACDE
35	7.40	原儿茶醛或对羟基苯甲酸或水杨酸	C ₇ H ₆ O ₃	137.024 4	137.024 4	0	[M-H] ⁻	108.937 4, 93.034 6	ABCDE
36 [*]	7.44	新绿原酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.087 8	353.088 0	0.57	[M-H] ⁻	191.056 2, 179.035 0, 135.045 2	ABCDE
37 [#]	7.97	(E)- <i>p</i> -ethyl coumarate	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	215.067 9	215.067 6	-1.39	[M+Na] ⁺	182.903 3, 92.617 7, 84.959 8	C
38	7.97	原儿茶酸或龙胆酸	C ₇ H ₆ O ₄	153.019 3	153.019 5	1.31	[M-H] ⁻	109.029 5	A

续表 2
2454

序号	保留时间/min	化合物	分子式	理论值 m/z	实测值 m/z	误差($\times 10^{-6}$)	模式	碎片离子 m/z	归属
39	7.99	丁香酸	$C_9H_{10}O_5$	197.045 5	197.045 6	0.51	$[M-H]^-$	153.056 1, 121.029 4	ABC
40	8.38	丁香酸葡萄糖苷	$C_{15}H_{20}O_{10}$	359.098 4	359.098 4	0	$[M-H]^-$	197.045 6, 182.021 9, 153.055 7, 138.032 3	ABCE
41	10.14	原儿茶醛或对羟基苯甲酸或水杨酸	$C_7H_6O_3$	137.024 4	137.024 6	1.46	$[M-H]^-$	108.937 5, 93.034 6	CD
42	10.31	表儿茶素	$C_{15}H_{14}O_6$	291.086 3	291.086 6	1.03	$[M+H]^+$	273.073 4, 207.064 8, 165.055 0, 139.039 1, 123.044 1	D
43 [*]	10.97	绿原酸	$C_{16}H_{18}O_9$	353.087 8	353.088 0	0.57	$[M-H]^-$	191.056 2, 179.035 3	ABCDE
44 [*]	10.98	秦皮乙素	$C_9H_6O_4$	177.019 3	177.019 3	0	$[M-H]^-$	149.029 6, 133.029 6, 105.034 5	ABCDE
45	11.49	异东莨菪内酯	$C_{10}H_8O_4$	193.049 5	193.049 8	1.55	$[M+H]^+$	248.900 5, 84.959 6	ABCDE
46 [#]	12.16	苜蓿- β -D-葡萄糖苷	$C_{13}H_{18}O_6$	293.099 6	293.099 7	0.34	$[M+Na]^+$	178.026 0, 133.028 6	DE
47	12.19	3-(2,4,5-三羟基苯基)丙酸甲酯或其同分异构体	$C_{10}H_{12}O_5$	211.061 2	211.061 4	0.95	$[M-H]^-$	196.037 8, 152.048 0, 137.024 4	ABE
48 [#]	12.35	尼泊金甲酯或胡椒醇或香草醛或 2-羟基-6-甲氧基苯甲醛	$C_8H_8O_3$	153.054 6	153.054 4	-1.31	$[M+H]^+$	135.117 0, 109.101 2, 97.064 8, 95.085 6, 69.070 0	A
49 [#]	12.38	osmanthuside H	$C_{19}H_{28}O_{11}$	431.155 9	431.157 7	4.17	$[M-H]^-$	299.114 3, 101.024 3, 89.024 4	AC
50 [*]	12.43	隐绿原酸	$C_{16}H_{18}O_9$	353.087 8	353.087 5	-0.85	$[M-H]^-$	191.056 2, 179.035 0, 173.045 4, 135.054 2	ABCDE
51 [#]	12.90	2-羟基-4,6-二甲氧基苯乙醇	$C_{10}H_{12}O_4$	197.080 8	197.080 7	-0.51	$[M+H]^+$	151.039 1, 105.934 8	AB
52 [#]	13.45	2-羟基月桂酸	$C_{10}H_{20}O_3$	211.130 5	211.130 6	0.47	$[M+Na]^+$	165.006 8, 146.996 5, 84.959 8	DE
53 [#]	14.61	玫瑰花苷	$C_{19}H_{30}O_8$	409.183 3	409.183 5	0.49	$[M+Na]^+$	250.254 3, 91.054 1	C
54 [#]	14.74	二氢菜豆酸	$C_{15}H_{22}O_5$	281.139 4	281.139 8	1.42	$[M-H]^-$	237.148 6, 171.118 1, 166.924 2, 150.947 0, 123.081 7	ABC
55 [*]	14.89	伞形花内酯	$C_9H_6O_3$	161.024 4	161.024 4	0	$[M-H]^-$	133.029 6, 117.034 4	ABCDE
56 [#]	14.91	2,4-二羟基-6-甲氧基苯乙醇	$C_9H_{10}O_4$	183.065 2	183.064 7	-2.73	$[M+H]^+$	155.070 5, 123.044 1, 95.049 2	ABCE
57 [#]	14.93	商陆黄素或鼠李毒素	$C_{17}H_{14}O_7$	353.063 2	353.064 1	2.55	$[M+Na]^+$	159.869 4, 106.428 6	CD
58	14.99	新绿原酸甲酯或绿原酸甲酯或隐绿原酸甲酯	$C_{17}H_{20}O_9$	367.103 5	367.103 8	0.82	$[M-H]^-$	191.056 1, 93.034 5	ABCDE
59 [#]	15.56	(3 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>S</i> ,7 <i>E</i> ,9 <i>S</i>)-tetramethyleclohexene type monoterpene-5,6-epoxy-7-ene-3,9-diol 或 ampelopsionoside	$C_{19}H_{32}O_8$	411.198 9	411.199 4	1.22	$[M+Na]^+$	329.721 4, 163.038 8, 126.150 9	CDE
60 [#]	15.82	2-phenylethyl- β -D-glucopyranoside	$C_{14}H_{20}O_6$	307.115 2	307.115 5	0.98	$[M+Na]^+$	228.012 6, 154.129 9, 84.959 7	E
61 [#]	15.82	secundiflorol I	$C_{17}H_{16}O_5$	323.089 0	323.090 1	3.40	$[M+Na]^+$	192.911 0, 174.900 0, 84.959 7	E
62	15.84	4-O-咖啡酰基-3-O-丁香酰基奎宁酸或 5-O-咖啡酰基-3-O-丁香酰基奎宁酸或 5-O-咖啡酰基-4-O-丁香酰基奎宁酸或 7-O-(6-O-syringyl- β -D-glucopyranosyl)-6-methoxycoumarin	$C_{25}H_{26}O_{13}$	533.130 1	533.129 3	-1.50	$[M-H]^-$	173.045 6, 135.045 3	D
63 [*]	15.99	东莨菪内酯	$C_{10}H_8O_4$	193.049 5	193.049 8	1.55	$[M+H]^+$	178.026 1, 133.028 6	ABCDE
64 [#]	16.59	lyoniresinol 3 α -O- β -D-glucopyranoside	$C_{28}H_{38}O_{13}$	581.224 0	581.224 0	0	$[M-H]^-$	419.170 3, 373.129 6	AB
65 [#]	17.21	eryciboside F 或菟丝子苷 A 或菟丝子苷 B	$C_{31}H_{36}O_{18}$	695.182 9	695.186 0	4.46	$[M-H]^-$	335.077 6, 197.045 7, 179.035 0	A
66	17.64	槲皮素-3-O- β -D-半乳糖苷-7-O- β -D-葡萄糖苷	$C_{27}H_{30}O_{17}$	625.141 0	625.141 5	0.80	$[M-H]^-$	300.027 9, 271.024 6, 255.030 0	C
67 [#]	17.67	4-hydroxy-3-methoxyphenyl-5-O-syringyl- β -D-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside	$C_{27}H_{34}O_{16}$	613.177 4	613.178 1	1.14	$[M-H]^-$	197.045 6, 153.005 8	B
68	17.99	4-羟基肉桂酸甲酯或蜂蜜曲菌素	$C_{10}H_{10}O_3$	179.070 3	179.070 9	3.35	$[M+H]^+$	161.059 7, 147.044 1	ABCDE
69	18.19	原儿茶醛或对羟基苯甲酸或水杨酸	$C_7H_6O_3$	137.024 4	137.024 5	0.73	$[M-H]^-$	93.034 5	ACDE

续表 2

序号	保留时间/min	化合物	分子式	理论值 <i>m/z</i>	实测值 <i>m/z</i>	误差(×10 ⁻⁶)	模式	碎片离子 <i>m/z</i>	归属
70	18.82	咖啡酸乙酯	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	209.080 8	209.080 7	-0.48	[M+H] ⁺	191.070 4, 177.054 8, 149.059 7, 121.064 9	ABCDE
71 [#]	18.97	osmanthuside J	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₄	607.203 2	607.204 8	2.64	[M-H] ⁻	223.061 2, 205.050 6, 190.027 1	A
72 [#]	19.09	无梗五加苷 D	C ₃₄ H ₄₆ O ₁₈	765.257 6	765.259 7	2.74	[M+Na] ⁺	603.208 1, 440.148 9	A
73 [#]	20.01	(3 <i>Z</i> ,7 <i>S</i>)-7-hydroxy-3,7-dimethyl-3,8-octadienyl-β- <i>D</i> -glucopyranoside	C ₁₀ H ₂₈ O ₇	355.172 7	355.172 8	0.28	[M+Na] ⁺	341.071 5, 231.845 7, 84.959 8	D
74	20.93	aketriginoside B	C ₂₈ H ₃₆ O ₁₄	595.203 2	595.204 2	1.68	[M-H] ⁻	433.150 5, 373.130 2	A
75	21.02	4- <i>O</i> -咖啡酰基-3- <i>O</i> -丁香酰基奎宁酸或 5- <i>O</i> -咖啡酰基-3- <i>O</i> -丁香酰基奎宁酸或 5- <i>O</i> -咖啡酰基-4- <i>O</i> -丁香酰基奎宁酸或 7- <i>O</i> -(6- <i>O</i> -syngoyl-β- <i>D</i> -glucopyranosyl)-6-methoxycoumarin	C ₂₅ H ₂₆ O ₁₃	533.130 1	533.130 9	1.50	[M-H] ⁻	197.045 7, 173.045 5	AC
76	21.30	咖啡酸甲酯或阿魏酸	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	193.050 6	193.050 7	0.52	[M-H] ⁻	161.024 4, 134.037 5	ABCDE
77 [*]	21.31	咖啡酸	C ₉ H ₈ O ₄	181.049 5	181.049 0	-2.76	[M+H] ⁺	116.985 9, 102.970 2	ABCD
78 [#]	21.72	4',5',7-三甲氧基异黄酮	C ₁₈ H ₁₆ O ₅	311.092 5	311.092 6	0.32	[M-H] ⁻	296.068 8, 281.046 0, 254.880 6, 181.917 5	A
79	22.51	eryciboside G	C ₂₃ H ₃₄ O ₁₄	533.187 6	533.188 0	0.75	[M-H] ⁻	197.045 6, 153.005 8	B
80	22.88	khaephuside B 或 eryciboside N	C ₂₈ H ₃₆ O ₁₆	627.193 1	627.192 4	-1.12	[M-H] ⁻	167.034 9, 123.045 2	B
81	22.90	东莨菪苷或 6-甲氧基香豆素-7- <i>O</i> -α- <i>D</i> -吡喃葡萄糖苷	C ₁₀ H ₁₈ O ₉	353.087 8	353.087 8	0	[M+H] ⁻	191.056 2, 179.035 0, 135.045 2	ABDE
82	22.99	7- <i>O</i> -(4'- <i>O</i> -(3'', 4''-dihydroxycinnamyl)-β- <i>D</i> -glucopyranosyl)-6-methoxycoumarin 或异绿原酸 A 或异绿原酸 B 或异绿原酸 C	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₂	515.119 5	515.119 4	-0.19	[M-H] ⁻	353.088 0, 191.056 1, 179.035 0	ABCD
83	23.05	异槲皮苷或槲皮素-7- <i>O</i> -β- <i>D</i> -葡萄糖苷或金丝桃苷或高山金粉藤乙苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	463.088 2	463.088 5	0.65	[M-H] ⁻	300.027 6	CD
84 [#]	23.48	kaempferol-3, 7-diglucoiside 或 kaempferol-4'- <i>O</i> -β- <i>D</i> -glucopyranosyl-(1→2)-β- <i>D</i> -glucopyranoside 或芦丁	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	609.146 1	609.146 5	0.66	[M-H] ⁻	300.027 7, 271.024 9	CD
85 [#]	23.64	(+)-syringaresinol-4- <i>O</i> -β- <i>D</i> -glucopyranoside	C ₂₈ H ₃₆ O ₁₃	603.204 8	603.205 7	1.49	[M+Na] ⁺	425.120 9, 336.055 5, 185.041 5	A
86	23.69	2',3,5,5',7-pentahydroxyflavone 或异鼠李醇或槲皮素	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	303.049 9	303.050 0	0.33	[M+H] ⁺	257.044 4, 229.049 7, 137.023 5, 84.959 7	CD
87	23.70	obtusifoside A	C ₃₃ H ₄₄ O ₁₇	711.250 6	711.250 3	-0.42	[M-H] ⁻	417.155 7, 181.050 5	A
88	24.28	eryciboside H	C ₂₈ H ₃₆ O ₁₅	611.198 1	611.195 1	-4.91	[M-H] ⁻	197.045 6, 153.005 8	B
89 [#]	25.04	山柰苷	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	577.156 3	577.156 3	0	[M-H] ⁻	163.040 1, 137.024 5, 119.050 1	C
90	25.09	alibrisinaside A 或 1- <i>O</i> -[6- <i>O</i> -(5- <i>O</i> -syngoyl-β- <i>D</i> -apiofuranosyl)-β- <i>D</i> -glucopyranosyl]-3,4,5-trimethoxybenzene	C ₂₉ H ₃₈ O ₁₇	657.203 6	657.202 6	-1.52	[M-H] ⁻	197.045 6, 153.055 8, 121.029 5	AB
91	25.26	槲皮素-3- <i>O</i> -乙酰半乳糖苷	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₃	505.098 8	505.099 1	0.59	[M-H] ⁻	300.027 6, 271.024 7	D
92	26.00	圣草酚	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	287.056 1	287.056 7	2.09	[M-H] ⁻	243.066 1, 177.055 5, 145.029 6, 119.050 2	A
93 [#]	26.34	kaempferol-4'- <i>O</i> -α-1-rhamnopyranosyl-(1→6)-β- <i>D</i> -glucopyranoside	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	593.151 2	593.151 7	0.84	[M-H] ⁻	284.032 8, 255.029 9	CD
94 [*]	26.77	N-反式-对香豆酰酯酸	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	282.113 6	282.113 4	-0.71	[M-H] ⁻	162.056 0, 145.029 9, 119.050 2	ACE
95 [#]	27.60	三叶豆苷或山柰酚-7-葡萄糖苷或木犀草素-4'- <i>O</i> -β- <i>D</i> -葡萄糖苷或木犀草苷或槲皮苷或紫云英苷或山柰酚-3- <i>O</i> -卢丁糖苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447.093 3	447.093 4	0.22	[M-H] ⁻	284.032 7, 255.029 8, 227.034 8	D

续表 2

序号	保留时间/min	化合物	分子式	理论值 m/z	实测值 m/z	误差 ($\times 10^{-6}$)	模式	碎片离子 m/z	归属
96	27.65	7- <i>O</i> -[4'- <i>O</i> -(3'', 4''-dihydroxycinnamyl)- β - <i>D</i> -glucopyranosyl]-6-methoxycoumarin 或异绿原酸 A 或异绿原酸 B 或异绿原酸 C	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	515.119 5	515.119 8	0.58	[M-H] ⁻	353.088 0, 191.056 1, 179.034 9, 173.045 4	ABD
97	27.67	东莨菪苷或 6-甲氧基香豆素-7- <i>O</i> - α - <i>D</i> -吡喃葡萄糖苷	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.087 8	353.088 1	0.85	[M-H] ⁻	191.056 0, 179.034 8, 173.045 2, 135.045 2	ABD
98*	28.53	<i>N</i> -反式阿魏酰酪胺或 <i>N</i> -顺式阿魏酰酪胺	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	314.138 7	314.138 9	0.64	[M+H] ⁺	177.054 7, 145.028 5, 121.064 9, 117.033 8	ABCDE
99*	28.54	假荆芥属苷或异鼠李素-3- <i>O</i> -葡萄糖苷	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	477.103 8	477.104 1	0.63	[M-H] ⁻	314.043 6, 271.025 0, 243.029 8	CD
100*	29.45	(-)-episyringaresinol 或 (-)-丁香树脂酚或 2,6,2',6'-tetraethoxy-4, 4' -bis (2, 3-exoxy-1-hydroxypropyl)biphenyl	C ₂₂ H ₂₆ O ₈	441.152 0	441.153 4	3.17	[M+Na] ⁺	328.242 3, 197.774 5, 172.253 5, 90.818 6, 70.732 2	AD
101*	29.45	3, 4, 5-trimethoxyphenyl-5- <i>O</i> -sinapoyl- β - <i>D</i> -apiofuranosyl-(1 \rightarrow 6)- β - <i>D</i> -glucopyranoside	C ₃₁ H ₄₀ O ₁₇	683.219 3	683.216 8	-3.66	[M-H] ⁻	223.061 3, 164.047 9	B
102*	29.47	erythrinin B	C ₂₀ H ₁₈ O ₅	337.108 1	337.108 7	1.78	[M-H] ⁻	322.084 3, 307.061 9, 292.075 0, 279.066 4	A
103*	29.75	香叶木素-7- <i>O</i> - β - <i>D</i> -葡萄糖苷或高车前苷	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	461.108 9	461.109 8	1.95	[M-H] ⁻	323.077 5, 161.024 5, 137.024 5, 93.034 7	A
104	30.14	obtusifoside H	C ₃₃ H ₄₈ O ₁₆	699.287 0	699.288 0	1.43	[M-H] ⁻	197.045 7, 153.055 9	B
105*	32.48	2-(phlydroxyphenyl)-ethanol-1- <i>O</i> - β - <i>D</i> -glucopyranoside 或红景天苷	C ₁₄ H ₂₀ O ₇	301.128 2	301.128 3	0.33	[M+H] ⁺	273.101 6, 255.090 6, 84.959 8	E
106	35.27	obtusifoside C 或 obtusifoside E	C ₄₄ H ₅₄ O ₂₁	917.308 5	917.308 3	-0.22	[M-H] ⁻	223.061 3, 164.048 0, 149.024 4	A
107*	37.31	3- <i>O</i> -(7''S, 8''R)-glycosmisoyl-4- <i>O</i> -caffeoylquinic acid	C ₃₆ H ₃₆ O ₁₅	707.198 1	707.200 4	3.25	[M-H] ⁻	545.166 9, 173.045 5	A
108*	41.64	(6S, 9R)-vomifolol	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	247.130 5	247.130 6	0.40	[M+Na] ⁺	218.982 8, 158.927 5, 84.959 8	ABCD
109*	44.74	pharbilignan A 或 pharbilignan B	C ₂₀ H ₁₆ O ₈	385.091 8	385.093 0	3.12	[M+H] ⁺	279.039 8, 264.068 3, 219.018 2, 85.028 4	C, E
110*	46.36	邻苯二甲酸-1-丁酯-2-异丁酯或邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	301.141 0	301.141 2	0.66	[M+Na] ⁺	273.100 7, 255.089 9, 84.959 6	ABCDE
111*	46.88	橙黄胡椒酰胺	C ₂₅ H ₃₆ N ₂ O ₃	401.187 1	401.187 0	-0.25	[M-H] ⁻	146.061 2, 120.045 4	A
112*	48.90	(8R, 9R, 10S, 6Z)-trihydroxyoctadec-6-enoic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₅	329.233 3	329.233 6	0.91	[M-H] ⁻	229.144 6, 211.134 1	ABCDE
113*	49.25	乙酸龙脑酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	197.153 6	197.153 7	0.51	[M+H] ⁺	151.148 2, 109.101 2	ABCDE
114*	49.41	咖啡醇	C ₉ H ₁₀ O ₃	167.070 3	167.070 0	-1.80	[M+H] ⁺	121.016 4, 84.959 7	ABCDE
115*	50.42	cuscutic acid A3	C ₃₂ H ₅₈ O ₁₇	713.360 1	713.361 0	1.26	[M-H] ⁻	345.227 9, 113.024 5, 101.024 4	CE
116*	50.52	3, 12-dihydroxy palmitic acid 或 4, 12-dihydroxy palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₄	287.222 8	287.223 0	0.70	[M-H] ⁻	269.211 9, 174.956 0	CDE
117*	50.65	邻苯二甲酸-1-丁酯-2-异丁酯或邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	301.141 0	301.141 3	1.00	[M+Na] ⁺	273.101 3, 255.091 1, 84.959 6	ABCDE
118*	51.11	肉桂酸	C ₉ H ₈ O ₂	149.059 7	149.059 6	-0.67	[M+H] ⁺	103.051 2	ABCDE
119*	52.15	4,12-dihydroxy pentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₄	297.203 6	297.204 1	1.68	[M+Na] ⁺	267.929 2, 102.970 4, 84.959 8	DE
120*	52.37	13-hydroxy-9Z,11E-octadecadienoic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₃	295.227 9	295.228 0	0.34	[M-H] ⁻	277.217 3, 164.927 2, 136.932 4	ABCDE
121*	52.59	lasiodiplodin	C ₁₇ H ₂₄ O ₄	315.156 7	315.156 5	-0.63	[M+Na] ⁺	301.132 4, 206.965 1, 128.629 0	ABCD
122*	53.09	茴香脑	C ₁₀ H ₁₂ O	149.096 1	149.096 3	1.34	[M+H] ⁺	102.970 2, 84.959 7	ABCDE
123*	54.13	香茶菜酸 A	C ₁₈ H ₃₀ O ₃	293.212 2	293.212 0	-0.68	[M-H] ⁻	275.200 7, 209.155 4, 164.927 1, 96.960 0	ABCD
124*	54.80	芹菜素-7- <i>O</i> -(6''- <i>O</i> -咖啡酰)- β - <i>D</i> -葡萄糖苷或银假苷	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₃	593.130 1	593.132 3	3.71	[M-H] ⁻	209.045 7, 121.029 5	ABCDE

注: * 表示与对照品比对, #表示首次鉴定出。A 为大果飞蛾藤, B 为近无毛飞蛾藤, C 为飞蛾藤, D 为蒙自飞蛾藤, E 为三裂飞蛾藤。

173.045 4、179.035 0 的特征碎片离子，推测为绿原酸的同分异构体隐绿原酸^[11]。

以化合物 **70** 为例，其准分子离子峰为 m/z 209.080 7 $[M+H]^+$ 。在二级质谱中，准分子离子先后脱去一分子 CH_3 和 $COOH$ ，得到特征碎片离子 m/z 149.059 7 $[M+H-CH_3-COOH]^+$ ，结合文献^[12]报道，推测为咖啡酸乙酯。

2.5.2 苯丙素类 共鉴定出 19 个，包括 4 个简单苯丙素类、12 个香豆素类和 3 个木脂素类。以化合物 **118** 为例，在正离子模式下其准分子离子峰为 m/z 149.059 6 $[M+H]^+$ ，在二级质谱中准分子离子先后脱去 H_2O 和 CO ，得到碎片离子 m/z 103.051 2 $[M+H-H_2O-CO]^+$ ，其保留时间、碎片离子与对照品一致，推测为肉桂酸^[13]。

以化合物 **44** 为例，其准分子离子峰为 m/z 177.019 3 $[M-H]^-$ 。在二级质谱中，准分子离子可脱去一分子 CO 或 COO ，形成特征碎片离子 m/z 149.029 6 $[M-H-CO]^-$ 、

133.029 6 $[M-H-COO]^-$ ，与对照品比对结合文献^[14]报道，推测为秦皮乙素。

以化合物 **55** 为例，其准分子离子为 m/z 161.024 4 $[M-H]^-$ ，其二级碎片离子有 m/z 133.029 6 $[M-H-CO]^-$ 、117.034 4 $[M-H-CO_2]^-$ ，与对照品和文献^[15]报道的二级碎片信息一致，推测为伞形花内酯。

以化合物 **45**、**63** 为例，两者为同分异构体，主要区别在羟基及甲氧基于 C-6、C-7 的位置异构^[5]。在一级质谱中，2 个化合物的准分子离子峰均为 m/z 193.049 8 $[M+H]^+$ ，裂解方式基本相同，均丢失一分子 CH_3 或 CO_3 ，分别得到特征碎片离子 m/z 178.026 1 $[M+H-CH_3]^+$ 、133.028 6 $[M+H-CO_3]^+$ ，结合文献^[16]报道和数据库匹配结果，推测化合物 **45** 为异东莨菪内酯；与对照品和文献中的二级碎片离子比对，推测化合物 **63** 为东莨菪内酯。质谱裂解规律见图 1。

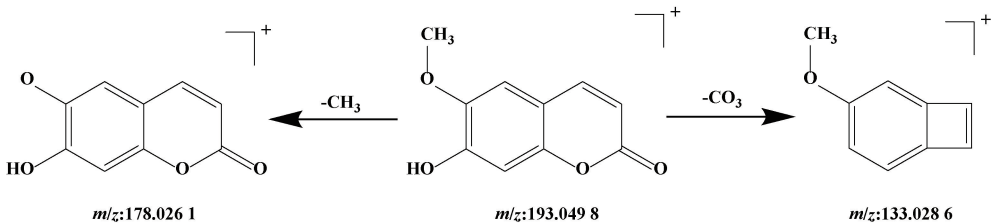


图 1 东莨菪内酯质谱裂解规律

2.5.3 黄酮类 该类化合物基本母核为 2-苯基色原酮，主要以游离态或与糖结合成苷的形式存在，因具有相同的基本骨架而表现出相似的质谱裂解途径，在裂解过程中容易发生糖苷键断裂、C 环的 RDA 裂解以及 CO 、 CO_2 、 H_2O 等中性分子的丢失^[17]。共鉴定出 16 个。

以化合物 **42** 为例，其准分子离子峰为 m/z 291.086 6 $[M+H]^+$ ，丢失一分子 H_2O 得到特征碎片离子 m/z 273.073 4 $[M+H-H_2O]^+$ ；或失去二分子 C_2H_2O ，形成特征碎片离子 m/z 207.064 8 $[M+H-2C_2H_2O]^+$ ，裂解规律与文献^[18-19]

报道一致，推测为表儿茶素。

以化合物 **92** 为例，其准分子离子峰为 m/z 287.056 7 $[M-H]^-$ ，丢失一分子 CO_2 形成特征碎片离子 m/z 243.066 1 $[M-H-CO_2]^-$ ；或准分子离子峰 C 环断裂，得到特征碎片离子 m/z 177.055 5 $[M-H-C_6H_6O_2]^-$ ；或准分子离子峰通过 RDA 裂解，产生碎片离子 m/z 151.031 7，结合质谱裂解规律和文献^[20]报道，推测为圣草酚。质谱裂解规律见图 2。

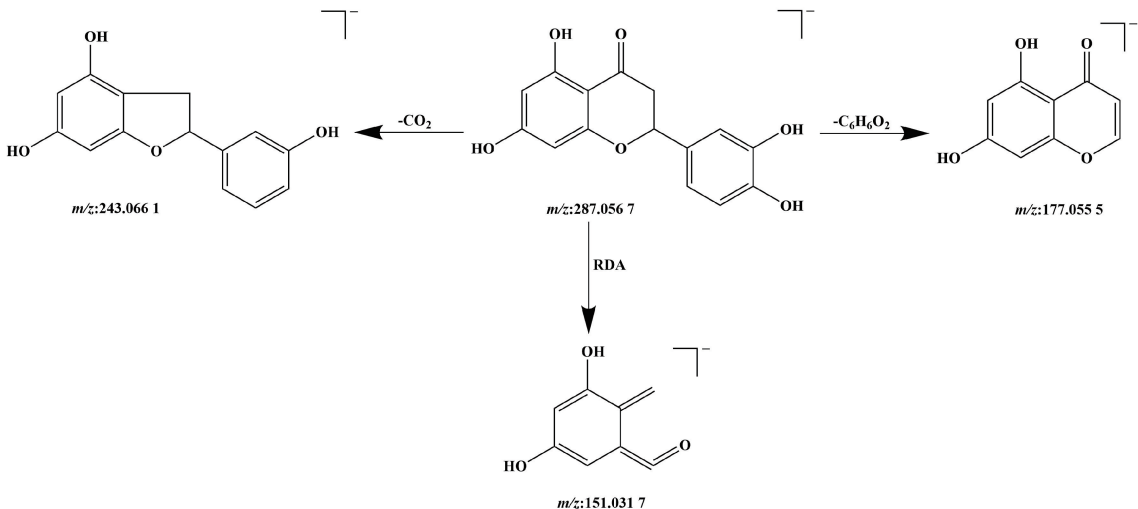


图 2 圣草酚质谱裂解规律

2.5.4 酰胺类 共鉴定出 3 个, 分别为化合物 **94**、**98**、**111**。以化合物 **94** 为例, 在负离子模式下其准分子离子峰为 m/z 282.113 4 $[M-H]^-$, 二级质谱中准分子离子先丢失一分子 C_8H_8O 再丢失 1 个酰胺基团, 形成特征碎片离子 m/z

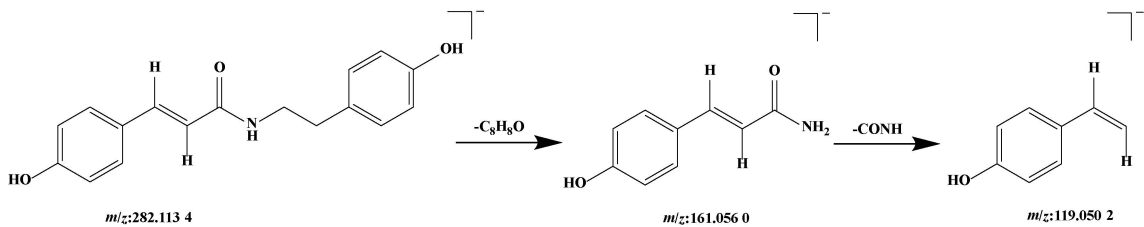


图 3 *N*-反式-对香豆酰酪胺质谱裂解规律

以化合物 **98** 为例, 在正离子模式下其准分子离子峰为 m/z 314.138 9 $[M+H]^+$, 二级碎片离子有 m/z 177.054 7 $[M+H-C_8H_{11}NO]^+$ 、145.028 5 $[M+H-C_8H_{11}NO-CH_3OH]^+$, 根据以上裂解信息, 推测为 *N*-反式阿魏酰酪胺或 *N*-顺式阿魏酰酪胺^[22]。

2.5.5 糖苷类 以糖苷键断裂丢失一分子葡萄糖残基 (162 Da), 继续苷元裂解是该类化合物裂解规律的主要体现, 共鉴定出 16 个。以化合物 **40** 为例, 其准分子离子峰为 m/z 359.098 4 $[M-H]^-$, 二级质谱中准分子离子峰丢失一分子葡萄糖残基 (Glc), 得到相应的二级碎片离子 m/z 197.045 6 $[M-H-Glc]^-$, 再依次丢失一分子 CH_3 、 CO_2 , 形成特征碎片离子 m/z 182.021 9 $[M-H-Glc-CH_3]^-$ 、138.032 3 $[M-H-Glc-CH_3-CO_2]^-$, 结合文献 [23] 报道, 推测为丁香酸葡萄糖苷。

2.5.6 生物碱类 生物碱是存在于自然界中的一类含氮有机化合物, 大多数含有复杂的环状结构, 具有显著的生物活性^[24], 化合物 **14**、**17**、**25** 为本实验鉴定出的 3 个。其

162.056 0 $[M-H-C_8H_8O]^-$ 、119.050 2 $[M-H-C_8H_9O_2-CONH]^-$, 结合文献 [5, 21] 报道, 推测为 *N*-反式-对香豆酰酪胺。质谱裂解规律见图 3。

中, 化合物 **17** 在 12 批药材中均有存在, 在正离子模式下其准分子离子峰为 m/z 144.101 9 $[M+H]^+$, 丢失二分子 H_2O , 形成特征碎片离子 m/z 108.080 9 $[M+H-2H_2O]^+$; 或直接丢失一分子 C_2H_6O , 形成特征碎片离子 m/z 98.096 4 $[M+H-C_2H_6O]^+$, 结合文献 [25-26] 报道, 推测为包公藤丙素或凹脉丁公藤碱 (由于两者是同分异构体, 保留时间和裂解方式相似, 仅靠现有信息无法完全区分)。

2.5.7 其他类 除上述类型化合物外, 还鉴定出萜类、核苷类等共 17 个。其中, 核苷类化合物的质谱裂解规律以丢失核糖及碱基母核为主, 以化合物 **21** 为例, 在负离子模式下其准分子离子峰为 m/z 243.062 2 $[M-H]^-$, 依次丢失一分子 $CONH$ 、 $C_2H_4O_2$, 形成特征碎片离子 m/z 200.056 5 $[M-H-CONH]^-$ 、140.035 4 $[M-H-CONH-C_2H_4O_2]^-$; 或直接丢失一分子 $C_5H_9O_4$, 形成特征碎片离子 m/z 110.024 8 $[M-H-C_5H_9O_4]^-$ 。结合质谱裂解规律和文献 [27] 报道, 推测为尿苷。质谱裂解规律见图 4。

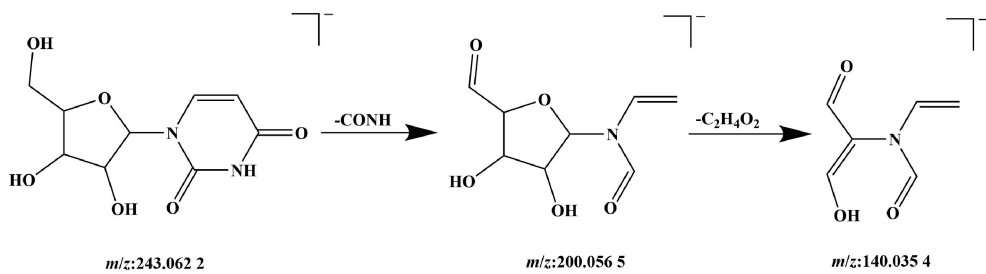


图 4 尿苷质谱裂解规律

以化合物 **24** 为例, 其准分子离子峰为 m/z 113.034 7 $[M+H]^+$, 主要碎片离子为 m/z 96.008 0 $[M+H-NH_3]^+$, 与文献 [28] 报道一致, 推测为尿嘧啶。

2.6 化学模式识别

2.6.1 聚类分析 (CA) 将 124 种成分的相对峰面积导入 Hiplot 科研绘图平台 (<https://hiplot.com.cn/>) 进行系统聚类, 热图见图 5。由此可知, 各批植物聚为 2 类, I 类包括 S2 大果飞蛾藤、S3 大果飞蛾藤、S4 大果飞蛾藤、S11 大果飞蛾藤、S12 大果飞蛾藤, II 类包括 S1 大果飞蛾藤、S5 近无毛飞蛾藤、S6 飞蛾藤、S7 飞蛾藤、S8 蒙自飞蛾藤、

S9 三裂飞蛾藤、S10 飞蛾藤。

2.6.2 主成分分析 (PCA) 采用 Markerlynx XS 软件绘制主成分得分图, 见图 6。由此可知, 各批植物分为 2 类, S2~S4、S11、S12 为一类, S1、S5~S10 为一类, 与聚类分析一致。

2.6.3 正交偏最小二乘判别分析 (OPLS-DA) 为进一步筛选出对上述样品分类贡献较大的变量, 本实验以 12 批飞蛾藤属植物为自变量, 124 种成分的相对峰面积为因变量, 采用 Markerlynx XS 软件进行 OPLS-DA 分析, 结果见图 7, 可知与聚类分析和主成分分析基本一致。另外, 累积解释

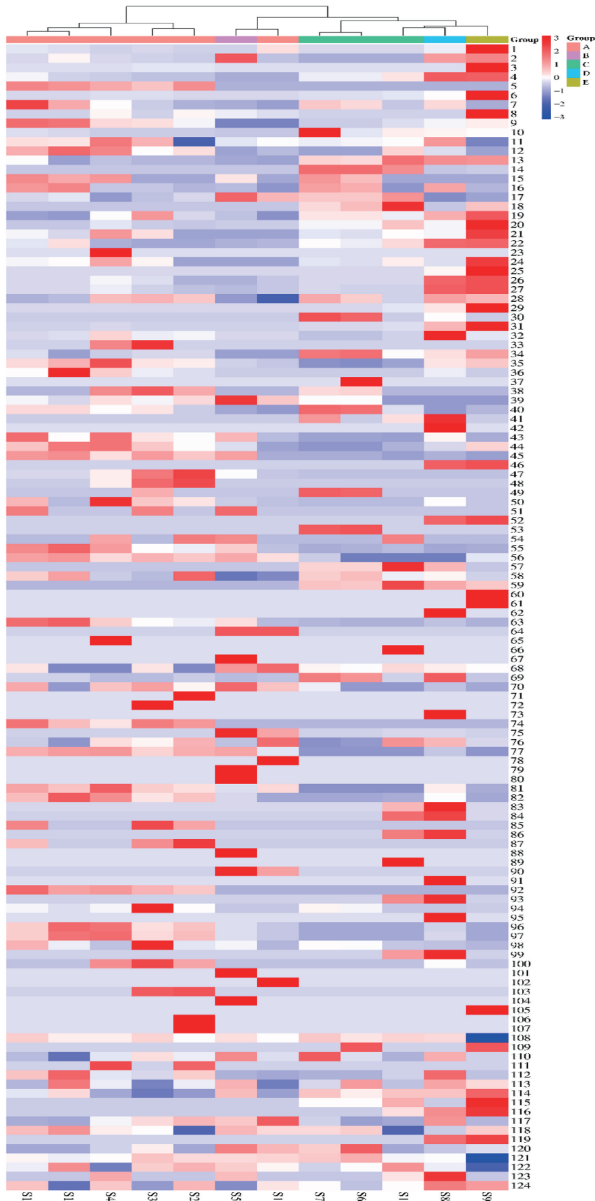


图 5 聚类分析热图

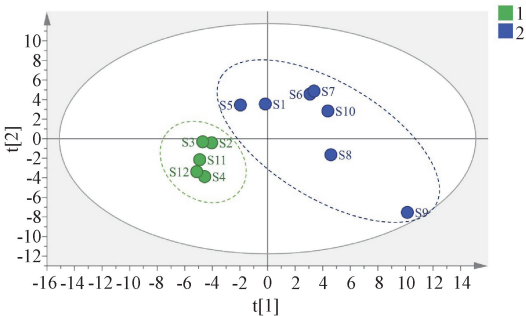


图 6 主成分分析得分图

能力参数 (RX^2 、 RY^2) 分别为 0.577、0.999, 预测能力参数 Q^2 为 0.933, 均大于 0.5, 表明模型稳定可靠, 具有较强的预测能力。再根据变量重要性投影值 (VIP) 筛选出差异性成分, 以 $VIP>1$ 为标准, 图 8 显示有 35 种, 分别为

4~5、9、12~14、17、20、22、31、35、43~45、47~48、50、55~56、59、63、68、74、77、81~82、85、87、92、96~97、100、114~116。

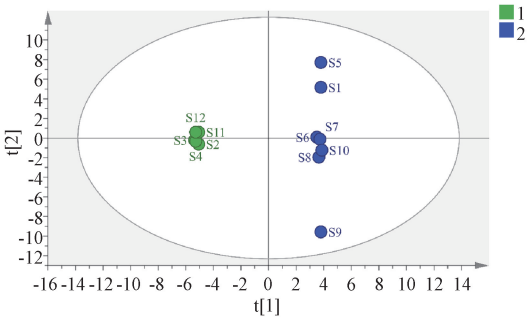


图 7 正交偏最小二乘判别分析得分图

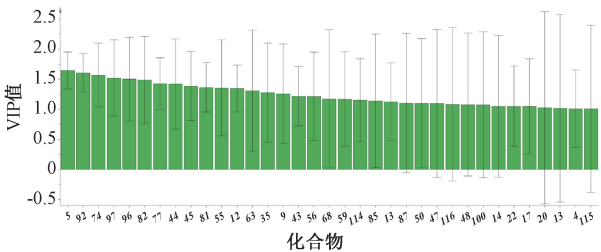


图 8 正交偏最小二乘判别分析 VIP 值图

3 讨论

3.1 分析条件优化 本实验考察了不同流动相 (甲醇、乙腈和水)、不同体积分数甲酸 (0.01%、0.1% 和 0.2%)、不同体积分数甲醇对样品提取的影响, 以及质谱扫描模式对实验结果的影响。结果, 以甲醇-水 (含 0.1% 甲酸) 为流动相、40% 甲醇提取及正负离子扫描模式获得的化合物信息较多, 峰面积较高, 峰形较好。

3.2 成分归属 本研究共鉴定出 124 种成分, 其中 78 种为飞蛾藤属植物中首次发现, 再采用化学模式识别鉴定出 35 种差异性成分。其中, 化合物 6、23、33、38、48、65、71~72、74、78、85、87、92、102~103、106~107、111 为大果飞蛾藤专属成分, 67、79~80、88、101、104 为近无毛飞蛾藤专属成分, 37、53、66、89 为飞蛾藤专属成分, 42、62、73、91、95 为蒙自飞蛾藤专属成分, 60~61、105 为三裂飞蛾藤专属成分。由聚类分析和主成分分析可知, 大果飞蛾藤与飞蛾藤属其他植物化学成分的差异较明显。

3.3 差异性成分药理作用研究 秦皮乙素 (44) 在巴豆油所致小鼠耳部肿胀实验中, 表现出显著的抗炎活性和外周镇痛作用^[29]。Pan 等^[30]发现, 东莨菪内酯 (63) 通过下调佐剂诱导型关节炎大鼠滑膜组织中血管内皮生长因子、碱性纤维细胞生长因子和 IL-6 表达发挥抗炎作用。圣草酚 (92) 主要通过调节丝裂原活化蛋白激酶 (MAPKs)、蛋白激酶 B (PKB/Akt)、核因子- κ B (NF- κ B) 等相关信号通路减少促炎细胞因子和炎症介质产生, 从而发挥抗炎作用^[31]。

综上所述, 本研究所建立的高分辨质谱解析方法具有

高灵敏度、高分辨率等特点，可用于飞蛾藤属植物化学成分的快速鉴定，结合化学模式识别能较好地得出专属性、差异性成分，可为该属植物的质量评价和药用开发提供依据。

参考文献：

[1] 李 斌,陈钰妍,李顺祥. 飞蛾藤属植物化学成分和药理作用研究进展[J]. 科技导报, 2013, 31(11): 74-79.

[2] Peng Y, Li Y, Yang Y Y, *et al.* The genus *Porana* (Convolvulaceae) - a phytochemical and pharmacological review [J]. *Front Pharmacol*, 2022, 13: 998965.

[3] 南京中医药大学. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2006.

[4] 吴向莉,陈宏宇,徐可成. 旋花科飞蛾藤属飞蛾藤的显微鉴别研究[J]. 贵州医药, 2022, 46(10): 1517-1519.

[5] 王小彤,胡 静,任 慧,等. 基于 UPLC-Q-Exactive Focus-MS/MS 技术分析飞蛾藤中的化学成分[J]. 中南药学, 2022, 20(1): 52-59.

[6] 陈 剑,吴 昊,刘润花,等. 基于 UPLC-QE-Orbitrap-MS 技术分析乌灵胶囊的化学成分[J]. 中药材, 2022, 45(3): 639-646.

[7] 杨 欢,曾 利,郑振兴,等. 基于 UHPLC-Q/Orbitrap HRMS 技术的民族药青刺尖化学成分分析[J]. 中药材, 2022, 45(9): 2144-2150.

[8] 亢倩丽,李壮壮,范珊珊,等. 基于 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 的紫苏叶与紫苏梗化学成分分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(13): 156-162.

[9] 王宇卿,黄 涵. UPLC-Q-TOF/MS 法分析瓜蒌薤白半夏汤中主要化学成分[J]. 中国医院药学杂志, 2018, 38(19): 2017-2021.

[10] 鲁文庚,曹立明,许美花,等. 基于 LC-MS/MS 分析酒炙车前子治疗奶牛胎衣不下活性组分的化学成分[J]. 中国兽医学报, 2020, 40(8): 1590-1597.

[11] 张 倩,张加余,隋丞琳,等. HPLC-DAD-ESI-MS/MS 研究金银花水提工艺中绿原酸类成分的变化规律[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(23): 3564-3568.

[12] 张峻颖,冯 超,徐 雪,等. HPLC 同时测定香蜂花药材中的 3 种有效成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(24): 78-81.

[13] 郭敏群,曾晋豪,吴 灏,等. 基于 UFLC-Triple-TOF-MS/MS 技术的白虎加桂枝汤化学物质基础[J]. 中国实验方剂学杂志, 2019, 25(10): 134-141.

[14] 胡 静,许建秦,陈志永,等. 基于 UHPLC-Q-Orbitrap HRMS 技术的糖尿病胶囊的化学成分分析[J]. 中南药学, 2023, 21(7): 1800-1808.

[15] 王佳月,高广慧,朱嘉琪,等. UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术研究了哥王水提物中的化学成分[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(14): 3055-3063.

[16] Zhao M M, Ding W J, Wang S, *et al.* Simultaneous determination of nine coumarins in rat plasma by HPLC-MS/MS for pharmacokinetics studies following oral administration of *Fraxini Cortex* extract [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2016, 1025: 25-32.

[17] 孟 祎,赵伊君,薛志鹏,等. 基于 HPLC-Q-TOF-MS 技术的柳叶鼠李化学成分分析[J]. 中南药学, 2024, 22(1): 78-85.

[18] 罗 媛,王昌权,巩仔鹏,等. UPLC-Q-TOF-MS/MS 分析苗药云实皮的化学成分[J]. 中国药房, 2020, 31(20): 2481-2486.

[19] 任 慧,崔小敏,胡 静,等. 秦岭岩白菜根茎化学成分的 UHPLC-Q Exactive Focus MS/MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(9): 118-128.

[20] 梁红宝,孙建之,姜宇珺,等. 基于 GC-MS 和 UPLC-Q-Exactive MS 技术的首荟通便胶囊质量标志物研究[J]. 中草药, 2022, 53(21): 6674-6685.

[21] Hyo H Y, Kyung E O, Yang H J, *et al.* Characterization of tyrosinase inhibitory constituents from the aerial parts of *Humulus japonicus* using LC-MS/MS coupled online assay [J]. *Bioorg Med Chem*, 2018, 26(2): 509-515.

[22] 陈晓鹤,苏 磊,蒋丽娟,等. 基于 UPLC-LTQ-Orbitrap 高分辨质谱的地骨皮化学成分分析[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(20): 4486-4494.

[23] 张 兰,王 云,张 村,等. 傣肾宁化学成分的 HPLC-Q-TOF-MS/MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(13): 137-145.

[24] 黄 豪,邵青森,朱泽林,等. 锦灯笼化学成分及生物活性研究进展[J]. 宜春学院学报, 2023, 45(6): 22-35.

[25] 陆 阳,姚天荣,陈泽乃. 凹脉丁公藤化学成分的研究[J]. 药学报, 1986(11): 829-835.

[26] 胡 静,杨媛媛,任 慧,等. 光叶丁公藤中化学成分的 UPLC-Q-Exactive Focus-MS/MS 鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(18): 124-132.

[27] 刘海波,冉俊枫,任 艳,等. 基于 UHPLC-Q-TOF-MS/MS 的爬沙虫不同部位化学成分分析[J]. 现代食品科技, 2022, 38(8): 127-137.

[28] 李 欣. 基于 UPLC-ESI-LTQ-Orbitrap-MS 技术的瓜蒌薤白半夏汤物质基础研究[D]. 太原: 山西医科大学, 2020.

[29] Tubaro A, Del Negro P, Ragazzi E, *et al.* Anti-inflammatory and peripheral analgesic activity of esculetin *in vivo* [J]. *Pharmacol Res Commun*, 1988, 20(5): 83-85.

[30] Pan R, Gao X H, Li Y, *et al.* Anti-arthritic effect of scopoletin, a coumarin compound occurring in *Erycibe obtusifolia* Benth stems, is associated with decreased angiogenesis in synovium [J]. *Fundam Clin Pharmacol*, 2010, 24(4): 477-490.

[31] 吕 凤,杜 倩,奚 鑫,等. 圣草酚药理作用研究进展[J]. 中草药, 2019, 50(23): 5907-5912.