

# 飞蛾藤属植物成分分析及其化学模式识别研究

叶晨昱<sup>1</sup>, 胡静<sup>2</sup>, 任慧<sup>2</sup>, 鲁文静<sup>2</sup>, 崔小敏<sup>2</sup>, 曲彤<sup>2</sup>, 李宁<sup>2</sup>, 陈志永<sup>2\*</sup>, 房敏峰<sup>1\*</sup>

(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 C<sub>18</sub> 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<sup>[1]</sup>。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<sup>[2]</sup>; 《中药大辞典》<sup>[3]</sup>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<sup>[4]</sup>。目前, 关于飞蛾藤属植物化学成分的研究报道较少<sup>[5]</sup>, 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 Hiplot、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) 对照品均购自上海坼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: fff885@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  $\mu\text{m}$ 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-对香豆酰酪胺、N-反式阿魏酰酪胺、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  $^{\circ}\text{C}$ 保存。

### 2.2 分析条件

2.2.1 色谱条件 Thermo Accucore aQ C<sub>18</sub>色谱柱(150 mm×2.1 mm, 2.6  $\mu\text{m}$ );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  $^{\circ}\text{C}$ ;进样量3  $\mu\text{L}$ 。

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  $^{\circ}\text{C}$ ;雾化室温度320  $^{\circ}\text{C}$ ;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 $<5.0 \times 10^{-6}$

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NH<sub>3</sub>、HCOOH、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等中性分子,产生一系列特征碎片离子<sup>[6~7]</sup>。以化合物27为例,可观察到准分子离子峰 $m/z$  182.081 3 [M+H]<sup>+</sup>,二级碎片离子有 $m/z$  136.075 9 [M+H-HCOOH]<sup>+</sup>、119.049 2 [M+H-HCOOH-NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>、165.054 7 [M+H-NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>、147.044 1 [M+H-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>,根据裂解规律及文献<sup>[8]</sup>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]<sup>+</sup>,二级质谱产生的碎片离子有 $m/z$  149.060 0 [M+H-NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>、120.080 8 [M+H-HCOOH]<sup>+</sup>、103.054 2 [M+H-NH<sub>3</sub>-HCOOH]<sup>+</sup>,参考文献<sup>[9]</sup>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]<sup>-</sup>,脱去COOH和CH<sub>3</sub>O形成特征碎片离子 $m/z$  153.056 1 [M-H-COOH]<sup>-</sup>、121.029 4 [M-H-COOH-CH<sub>3</sub>O]<sup>-</sup>,裂解规律与文献<sup>[10]</sup>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]<sup>-</sup>、353.088 1 [M-H]<sup>-</sup>,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-C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>]<sup>-</sup>、191.056 2 [M-H-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>]<sup>-</sup>,前者脱掉一分子CO<sub>2</sub>得到特征碎片离子 $m/z$  135.045 2 [M-H-C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>。通过与对照品比对结合文献<sup>[11]</sup>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	实测值m/z			模式	归属
				理论值m/z	误差(×10 <sup>-6</sup> )	误差(m/z)		
1 <sup>*#</sup>	1.19	丝氨酸	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	104.0353	0	[M-H] <sup>-</sup>	75.0087, 72.9931	ACDE
2 <sup>*#</sup>	1.20	L-天冬氨酸	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	132.0302	0.76	[M-H] <sup>-</sup>	114.0197, 88.0404, 70.0298	ABDE
3 <sup>*#</sup>	1.21	L-丙氨酸	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	88.0404	1.14	[M-H] <sup>-</sup>	71.0319, 60.9931	ADE
4 <sup>*#</sup>	1.22	苏氨酸	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	118.0510	0	[M-H] <sup>-</sup>	74.0248, 71.0139	ACDE
5 <sup>*#</sup>	1.25	尿囊素	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	157.0367	1.27	[M-H] <sup>-</sup>	114.0309, 97.0043	A
6 <sup>*#</sup>	1.27	L-精氨酸	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	175.1190	0.57	[M+H] <sup>+</sup>	130.0978, 116.0707, 70.0652	ACDE
7 <sup>#</sup>	1.28	蔗糖	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	341.1089	0	[M-H] <sup>-</sup>	179.0561, 119.0349, 101.0244, 89.0244, 71.0138	ABCDE
8 <sup>*#</sup>	1.29	L-谷氨酰	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	146.0459	3.42	[M-H] <sup>-</sup>	118.9663, 61.9884	ABE
9 <sup>*#</sup>	1.30	L-缬氨酸	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	118.0863	0	[M+H] <sup>+</sup>	105.0033, 86.9927, 68.9822	ABCDE
10 <sup>#</sup>	1.31	富马酸或马来酸	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	115.0037	0	[M-H] <sup>-</sup>	114.0309, 71.0139	ACDE
11 <sup>#</sup>	1.31	草酸	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	88.9880	0	[M-H] <sup>-</sup>	71.0140, 60.9931	ABCDE
12 <sup>#</sup>	1.32	酒石酸	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	149.0092	0	[M-H] <sup>-</sup>	89.0244, 87.0087, 72.9931	ACD
13 <sup>#</sup>	1.33	苹果酸	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	133.0142	0.75	[M-H] <sup>-</sup>	115.0037, 71.0138	ABCDE
14 <sup>#</sup>	1.34	假托品或古豆碱	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NO	142.1226	1.41	[M+H] <sup>+</sup>	124.1122, 96.0808	AGE
15 <sup>#</sup>	1.34	L(+)-抗坏血酸	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	175.0248	-1.14	[M-H] <sup>-</sup>	146.9613, 118.9663	ABC
16 <sup>#</sup>	1.35	麦芽酚	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	127.0390	1.57	[M+H] <sup>+</sup>	109.0286, 81.0336, 69.0336	ACDE
17	1.36	包公藤丙素或凹脉丁公藤碱	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	144.1019	1.39	[M+H] <sup>+</sup>	126.0913, 108.0809, 98.0964, 82.0561	ABCDE
18 <sup>#</sup>	1.37	亚麻酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	315.2295	-4.44	[M+Na] <sup>+</sup>	219.1348, 158.1176	CE
19 <sup>#</sup>	1.72	烟酸	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	124.0393	1.61	[M+H] <sup>+</sup>	105.0034, 86.9928	ABCDE
20 <sup>#</sup>	1.85	柠檬酸	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	191.0197	0.52	[M-H] <sup>-</sup>	111.0088, 87.0007, 82.0295	ABCDE
21 <sup>#</sup>	2.17	尿苷	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	243.0623	-0.41	[M-H] <sup>-</sup>	200.0565, 152.0355, 140.0354, 110.0248	ACDE
22 <sup>*#</sup>	2.23	琥珀酸	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	117.0193	0	[M-H] <sup>-</sup>	99.0088, 73.0295	ABCDE
23 <sup>#</sup>	2.24	phamlatinus A或phamlatin B	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	267.1339	-1.87	[M+H] <sup>+</sup>	161.0122, 143.0017	A
24 <sup>#</sup>	2.28	尿嘧啶	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	113.0346	0.88	[M+H] <sup>+</sup>	96.0080, 70.0388	ACDE
25	2.29	包公藤甲素	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	186.1125	-2.15	[M+H] <sup>+</sup>	142.0500, 128.0707, 105.0034	DE
26 <sup>#</sup>	2.34	对香豆酸	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	165.0546	3.03	[M+H] <sup>+</sup>	123.0441, 119.0492, 95.0492	ACDE
27 <sup>*#</sup>	2.34	L-酪氨酸	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	182.0812	0.55	[M+H] <sup>+</sup>	165.0547, 147.0441, 136.0759, 123.0441, 119.0492	ABCDE
28 <sup>#</sup>	2.35	苯乙醛	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	121.0648	0.83	[M+H] <sup>+</sup>	107.0007, 84.9597	ABCDE
29 <sup>*#</sup>	2.54	L-亮氨酸	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	132.1019	3.03	[M+H] <sup>+</sup>	119.0190, 105.0033, 86.0964	ABCDE
30 <sup>#</sup>	4.25	tachioside	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub>	325.0894	-0.31	[M+Na] <sup>+</sup>	192.9103, 174.8993, 84.9598	CD
31 <sup>*#</sup>	4.42	L-苯丙氨酸	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	166.0863	0.60	[M+H] <sup>+</sup>	149.0600, 120.0808, 103.0542	ABCDE
32	5.24	原儿茶酸或龙胆酸	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	153.0193	0	[M-H] <sup>-</sup>	109.0295	ABCDE
33 <sup>#</sup>	5.46	没食子酸	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	169.0142	-0.59	[M-H] <sup>-</sup>	151.0036, 134.8655	A
34	6.57	3-甲氧基-4-羟基苯甲酸	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	167.0350	2.99	[M-H] <sup>-</sup>	152.0115, 108.0218	ACDE
35	7.40	原儿茶醛或对羟基苯甲酸或水杨酸	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	137.0244	0	[M-H] <sup>-</sup>	108.9374, 93.0346	ABCDE
36 <sup>*</sup>	7.44	新绿原酸	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	353.0878	0.57	[M-H] <sup>-</sup>	191.0562, 179.0350, 135.0452	ABCDE
37 <sup>#</sup>	7.97	(E)-p-ethyl coumarate	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	215.0676	-1.39	[M+Na] <sup>+</sup>	182.9033, 92.6177, 84.9598	CD
38	7.97	原儿茶酸或龙胆酸	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	153.0193	1.31	[M-H] <sup>-</sup>	109.0295	A

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	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
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
41	10.14	原儿茶酸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
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
43 <sup>*</sup>	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
44 <sup>*</sup>	10.98	秦皮乙素	$C_9H_{10}O_4$	177.019 3	177.019 3	0	$[M-H]^-$	149.029 6, 133.029 6, 105.034 5
45	11.49	异东莨菪内酯	$C_{10}H_8O_4$	193.049 5	193.049 8	1.55	$[M+H]^+$	178.026 0, 133.028 6
46 <sup>#</sup>	12.16	苯基- $\beta$ -D-葡萄糖苷	$C_{13}H_{18}O_6$	293.099 6	293.099 7	0.34	$[M+Na]^+$	248.900 5, 84.939 6
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
48 <sup>#</sup>	12.35	尼泊金甲酯或胡椒碱或香草醛或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
49 <sup>#</sup>	12.38	osmanthusic 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
50 <sup>*</sup>	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
51 <sup>#</sup>	12.90	2-羟基-4,6-二甲氧基苯乙酮	$C_{10}H_{12}O_4$	197.080 8	197.080 7	-0.51	$[M+H]^+$	151.039 1, 105.934 8
52 <sup>#</sup>	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
53 <sup>#</sup>	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
54 <sup>#</sup>	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
55 <sup>*</sup>	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
56 <sup>#</sup>	14.91	2,4-二羟基-6-甲氧基苯乙酮	$C_9H_{10}O_4$	183.065 2	183.064 7	-2.73	$[M+H]^+$	155.070 5, 123.044 1, 95.049 2
57 <sup>#</sup>	14.93	商陆黄素或鼠李素	$C_{17}H_{14}O_7$	353.063 2	353.064 1	2.55	$[M+Na]^+$	159.869 4, 106.428 6
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
59 <sup>#</sup>	15.56	(3R,5R,6S,7E,9S)-tetramethylcyclohexene type monoterpen-5,6- $\alpha$ -epoxy-7-ene-3,9-diol或ampelopsinonoside	$C_{19}H_{32}O_8$	411.198 9	411.199 4	1.22	$[M+Na]^+$	329.721 4, 163.038 8, 126.150 9
60 <sup>#</sup>	15.82	2-phenylethyl- $\beta$ -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
61 <sup>#</sup>	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
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-4-O-丁香酰基奎宁酸或7-O-(6-O-syringoyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-6-methoxycomarin	$C_{25}H_{26}O_{13}$	533.130 1	533.129 3	-1.50	$[M-H]^-$	173.045 6, 135.045 3
63 <sup>*</sup>	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
64 <sup>#</sup>	16.59	lyonresinol 3 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-glucopyranoside	$C_{28}H_{38}O_{13}$	581.224 0	581.224 0	0	$[M-H]^-$	419.170 3, 373.129 6
65 <sup>#</sup>	17.21	erythoside 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
66	17.64	槲皮素-3-O- $\beta$ -D-半乳糖苷-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷	$C_{27}H_{30}O_7$	625.141 0	625.141 5	0.80	$[M-H]^-$	300.027 9, 271.024 6, 255.030 0
67 <sup>#</sup>	17.67	4-hydroxy-3-methoxyphenyl-5-O-syringoyl- $\beta$ -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside	$C_{27}H_{34}O_6$	613.177 4	613.178 1	1.14	$[M-H]^-$	197.045 6, 153.005 8
68	17.99	4-羟基肉桂酸甲酯或蜂蜜曲菌素	$C_{10}H_8O_3$	179.070 3	179.070 9	3.35	$[M+H]^+$	161.059 7, 147.044 1
69	18.19	原儿茶酸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

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

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 $m/z$	
								353.088 0, 191.056 1, 179.034 9, 173.045 4	ABD
96	27.65	7-0-[4'-0-(3"-4"-dihydroxycinnamyl)-β-D- glucopyranosyl]-6-methoxycoumarin 或异绿原酸 A 或异 绿原酸 B 或异绿原酸 C	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	515.119 5	515.119 8	0.58	[M-H] <sup>-</sup>	191.056 0, 179.034 8, 173.045 2, 135.045 2	ABD
97	27.67	东莨菪苷 或 6-甲基香豆素-7-O-α-D-吡喃葡萄糖苷	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	353.087 8	353.088 1	0.85	[M-H] <sup>-</sup>	177.054 7, 145.028 5, 121.064 9, 117.033 8	ABCDF
98 <sup>*</sup>	28.53	N-反式阿魏酰胺或N-顺式阿魏酰胺	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub>	314.138 7	314.138 9	0.64	[M+H] <sup>+</sup>	314.043 6, 271.025 0, 243.029 8	CD
99 <sup>#</sup>	28.54	假荆芥属苷 或 异鼠李素-3-O-葡萄糖苷	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>12</sub>	477.103 8	477.104 1	0.63	[M-H] <sup>-</sup>	328.242 3, 197.774 5, 172.253 5, 90.818 6, 70.732 2	AD
100 <sup>#</sup>	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 <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub>	441.152 0	441.153 4	3.17	[M+Na] <sup>+</sup>	223.061 3, 164.047 9	B
101 <sup>#</sup>	29.45	3, 4, 5-trimethoxyphenyl-5-O-sinapoyl-β-D-apiofuranosyl- (1→6)-β-D-glucopyranoside	C <sub>31</sub> H <sub>40</sub> O <sub>17</sub>	683.219 3	683.216 8	-3.66	[M-H] <sup>-</sup>	322.084 3, 307.061 9, 292.075 0, 279.066 4	A
102 <sup>#</sup>	29.47	erythrinin B	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	337.108 1	337.108 7	1.78	[M-H] <sup>-</sup>	323.077 5, 161.024 5, 137.024 5, 93.034 7	A
103 <sup>#</sup>	29.75	香叶木素-7-O-β-D-葡萄糖苷或高车前苷	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	461.108 9	461.109 8	1.95	[M-H] <sup>-</sup>	197.045 7, 153.055 9	B
104	30.14	obtusifolide H	C <sub>33</sub> H <sub>48</sub> O <sub>16</sub>	699.287 0	699.288 0	1.43	[M-H] <sup>-</sup>	273.101 6, 255.090 6, 84.959 8	E
105 <sup>#</sup>	32.48	2-(phydroxyphenyl)-ethanol-1-O-β-D-glucopyranoside 或 红景天苷	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	301.128 2	301.128 3	0.33	[M+H] <sup>+</sup>	223.061 3, 164.048 0, 149.024 4	ABCDF
106	35.27	obtusifolide C 或 obtusifolide E	C <sub>44</sub> H <sub>54</sub> O <sub>21</sub>	917.308 5	917.308 3	-0.22	[M-H] <sup>-</sup>	545.166 9, 173.045 5	A
107 <sup>#</sup>	37.31	3-O-(7"S, 8"R)-glycosimoyl-4-O-caffeoylequic acid	C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> O <sub>15</sub>	707.198 1	707.200 4	3.25	[M-H] <sup>-</sup>	218.982 8, 158.927 5, 84.959 8	A
108 <sup>#</sup>	41.64	(6S,9R)- <i>o</i> -mifolol	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	247.130 5	247.130 6	0.40	[M+Na] <sup>+</sup>	279.039 8, 264.068 3, 219.018 2, 85.028 4	ABCDF
109 <sup>#</sup>	44.74	phanibiligan A 或 phanibiligan B	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub>	385.091 8	385.093 0	3.12	[M+H] <sup>+</sup>	273.100 7, 255.089 9, 84.959 6	C, E
110 <sup>#</sup>	46.36	邻苯二甲酸-1-丁酯或邻苯二甲酸二丁酯或邻 苯二甲酸二异丁酯	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	301.141 0	301.141 2	0.66	[M+Na] <sup>+</sup>	146.061 2, 120.045 4	ABCDF
111 <sup>#</sup>	46.88	橙黄胡椒酰胺	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	401.187 1	401.187 0	-0.25	[M-H] <sup>-</sup>	229.144 6, 211.134 1	ABCDF
112 <sup>#</sup>	48.90	(8R,9R,10S,6Z)-trihydroxyoctadec-6-enoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	329.233 3	329.233 6	0.91	[M-H] <sup>-</sup>	151.148 2, 109.101 2	ABCDF
113 <sup>#</sup>	49.25	乙酸龙脑酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	197.153 6	197.153 7	0.51	[M+H] <sup>+</sup>	121.016 4, 84.959 7	ABCDF
114 <sup>#</sup>	49.41	咖啡醇	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	167.070 3	167.070 0	-1.80	[M+H] <sup>+</sup>	345.227 9, 113.024 5, 101.024 4	CE
115 <sup>#</sup>	50.42	cuscutic acid A3	C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> O <sub>17</sub>	713.360 1	713.361 0	1.26	[M-H] <sup>-</sup>	269.211 9, 174.956 0	CDE
116 <sup>#</sup>	50.52	3, 12-dihydroxy palmitic acid 或 4, 12-dihydroxy palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	287.222 8	287.223 0	0.70	[M-H] <sup>-</sup>	273.101 3, 255.091 1, 84.959 6	ABCDF
117 <sup>#</sup>	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 <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	301.141 0	301.141 3	1.00	[M+Na] <sup>+</sup>	103.051 2	ABCDF
118 <sup>*</sup>	51.11	肉桂酸	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	149.059 7	149.059 6	-0.67	[M+H] <sup>+</sup>	267.929 2, 102.970 4, 84.959 8	ABCDF
119 <sup>#</sup>	52.15	4, 12-dihydroxy pentadecanoic acid	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	297.203 6	297.204 1	1.68	[M+Na] <sup>+</sup>	277.217 3, 164.927 2, 136.932 4	ABCDF
120 <sup>#</sup>	52.37	13-hydroxy-9Z,11E-octadecadienoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	295.227 9	295.228 0	0.34	[M-H] <sup>-</sup>	301.132 4, 206.965 1, 128.629 0	ABCDF
121 <sup>#</sup>	52.59	lasioidiploidin	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	315.156 7	315.156 5	-0.63	[M+Na] <sup>+</sup>	102.970 2, 84.959 7	ABCDF
122 <sup>#</sup>	53.09	茴香脑	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	149.096 1	149.096 3	1.34	[M+H] <sup>+</sup>	275.200 7, 209.155 4, 164.927 1, 96.960 0	ABCDF
123 <sup>#</sup>	54.13	香茶菜酸 A	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	293.212 0	293.212 0	-0.68	[M-H] <sup>-</sup>	209.045 7, 121.029 5	ABCDF
124 <sup>#</sup>	54.80	木犀草素-7-O-(6"-O-对羟基肉桂酰)-β-D-葡萄糖苷或 银根苷	C <sub>30</sub> H <sub>56</sub> O <sub>13</sub>	593.130 1	593.132 3	3.71	[M-H] <sup>-</sup>		
		芹菜素-7-O-(6"-O-咖啡酰)-β-D-葡萄糖苷 或 银根苷							

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<sup>[11]</sup>。

以化合物 **70** 为例, 其准分子离子峰为  $m/z$  209.080 7 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>。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 [ $M+H-CH_3-COOH$ ]<sup>+</sup>, 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 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>, 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 [ $M+H-H_2O-CO$ ]<sup>+</sup>, 其保留时间、碎片离子与对照品一致, 推测为肉桂酸<sup>[13]</sup>。

以化合物 **44** 为例, 其准分子离子峰为  $m/z$  177.019 3 [ $M-H$ ]<sup>+</sup>。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 [ $M-H-CO$ ]<sup>+</sup>、

133.029 6 [ $M-H-COO$ ]<sup>+</sup>, 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 [ $M-H$ ]<sup>+</sup>, 其二级碎片离子有  $m/z$  133.029 6 [ $M-H-CO$ ]<sup>+</sup>、117.034 4 [ $M-H-CO_2$ ]<sup>+</sup>, 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在 C-6、C-7 的位置异构<sup>[5]</sup>。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 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>, 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 [ $M+H-CH_3$ ]<sup>+</sup>、133.028 6 [ $M+H-CO_3$ ]<sup>+</sup>, 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。

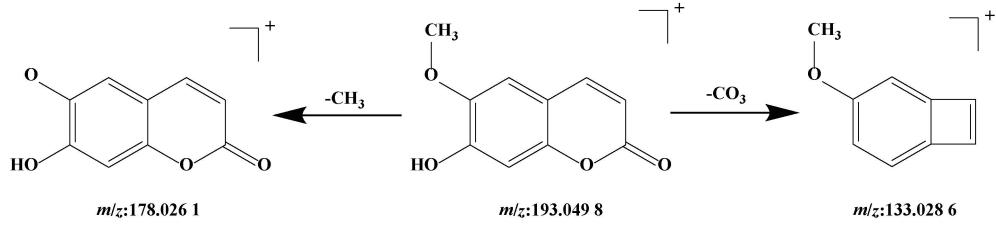


图 1 东莨菪内酯质谱裂解规律

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<sup>[17]</sup>。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 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>, 丢失一分子  $H_2O$  得到特征碎片离子  $m/z$  273.073 4 [ $M+H-H_2O$ ]<sup>+</sup>; 或失去二分子  $C_2H_2O$ , 形成特征碎片离子  $m/z$  207.064 8 [ $M+H-2C_2H_2O$ ]<sup>+</sup>, 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 [ $M-H$ ]<sup>+</sup>, 丢失一分子  $CO_2$  形成特征碎片离子  $m/z$  243.066 1 [ $M-H-CO_2$ ]<sup>+</sup>; 或准分子离子峰 C 环断裂, 得到特征碎片离子  $m/z$  177.055 5 [ $M-H-C_6H_6O_2$ ]<sup>+</sup>; 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。

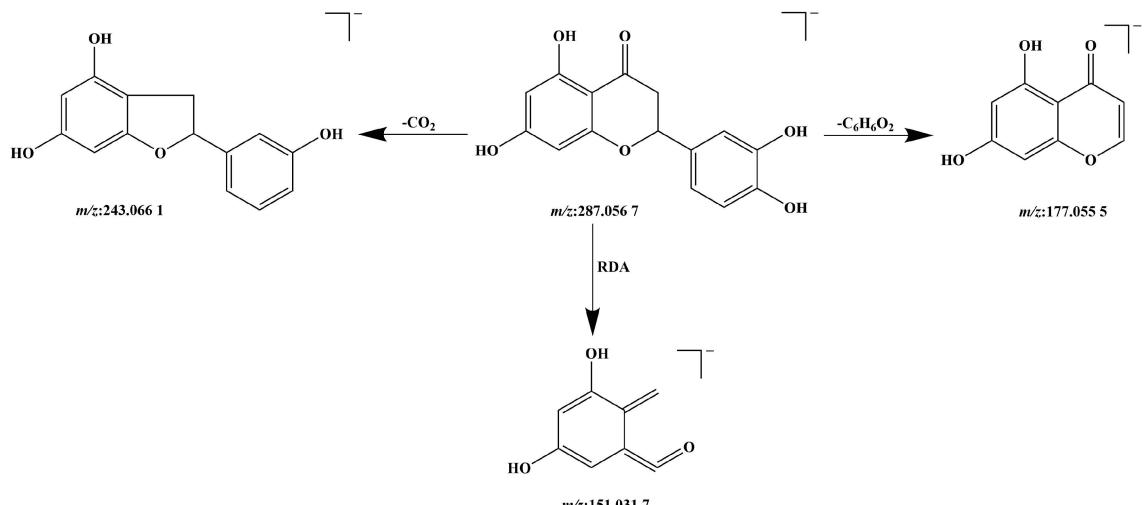


图 2 圣草酚质谱裂解规律

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 [ $M-H$ ]<sup>-</sup>, 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 $m/z$

162.056 0 [ $M-H-C_8H_8O$ ]<sup>-</sup>、119.050 2 [ $M-H-C_8H_9O_2-CONH$ ]<sup>-</sup>, 结合文献[5, 21]报道, 推测为N-反式-对香豆酰酷胺。质谱裂解规律见图3。

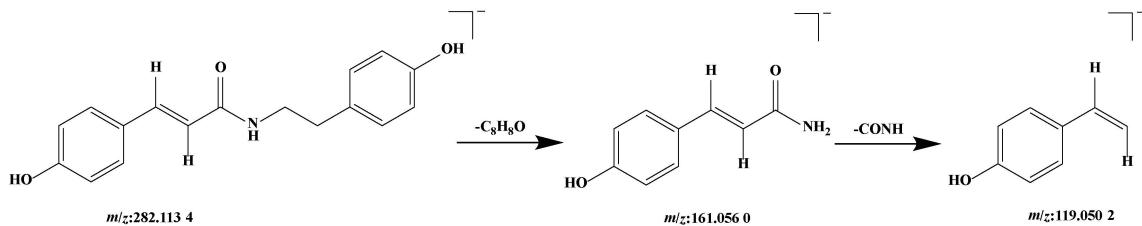


图3 N-反式-对香豆酰酷胺质谱裂解规律

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 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>, 二级碎片离子有 $m/z$  177.054 7 [ $M+H-C_8H_{11}NO$ ]<sup>+</sup>、145.028 5 [ $M+H-C_8H_{11}NO-CH_3OH$ ]<sup>+</sup>, 根据以上裂解信息, 推测为N-反式阿魏酰酷胺或N-顺式阿魏酰酷胺<sup>[22]</sup>。

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 [ $M-H$ ]<sup>-</sup>, 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 [ $M-H-Glc$ ]<sup>-</sup>, 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 [ $M-H-Glc-CH_3$ ]<sup>-</sup>、138.032 3 [ $M-H-Glc-CH_3-CO_2$ ]<sup>-</sup>, 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<sup>[24]</sup>, 化合物14、17、25为本实验鉴定出的3个。其

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 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>, 丢失二分子 $H_2O$ , 形成特征碎片离子 $m/z$  108.080 9 [ $M+H-2H_2O$ ]<sup>+</sup>; 或直接丢失一分子 $C_2H_6O$ , 形成特征碎片离子 $m/z$  98.096 4 [ $M+H-C_2H_6O$ ]<sup>+</sup>, 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 [ $M-H$ ]<sup>-</sup>, 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 [ $M-H-CONH$ ]<sup>-</sup>、140.035 4 [ $M-H-CONH-C_2H_4O_2$ ]<sup>-</sup>; 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 [ $M-H-C_5H_9O_4$ ]<sup>-</sup>。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。

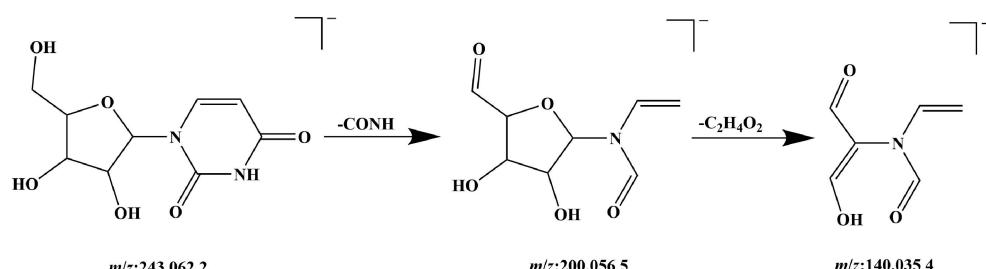


图4 尿苷质谱裂解规律

以化合物24为例, 其准分子离子峰为 $m/z$  113.034 7 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>, 主要碎片离子为 $m/z$  96.008 0 [ $M+H-NH_3$ ]<sup>+</sup>, 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

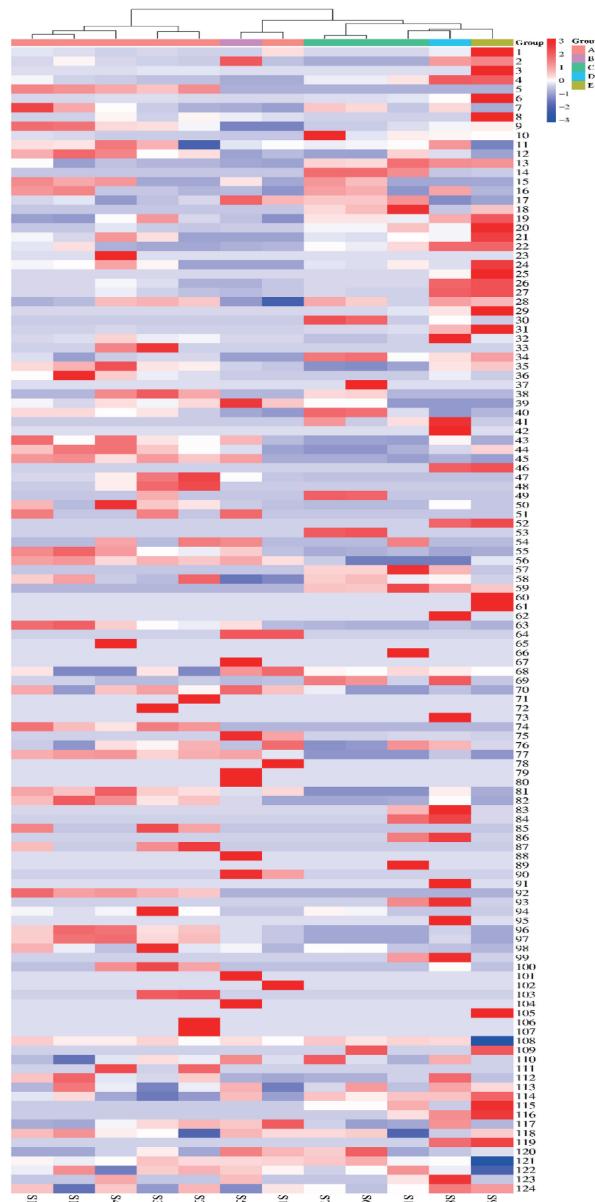


图 5 聚类分析热图

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。

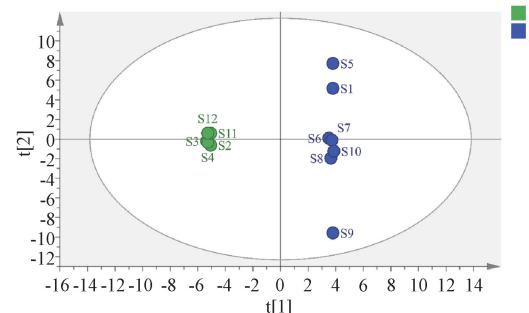


图 7 正交偏最小二乘判别分析得分图

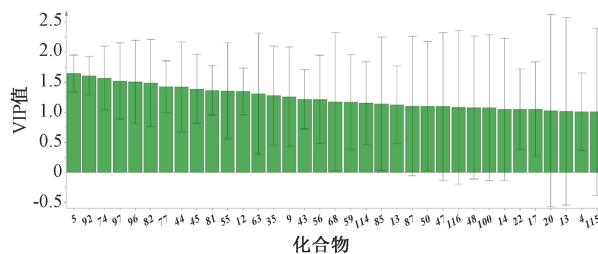


图 8 正交偏最小二乘判别分析 VIP 值图

### 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<sup>[29]</sup>。Pan 等<sup>[30]</sup>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-κB（NF-κB）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<sup>[31]</sup>。

综上所述，本研究所建立的高分辨质谱解析方法具有

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

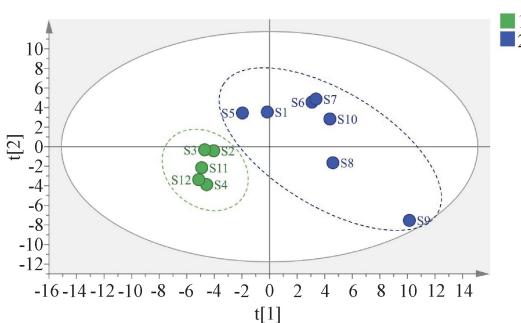


图 6 主成分分析得分图

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] 鲁文康,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,严曾豪,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技术的糖尿康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高分辨率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-arthritis 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.