

药用鸡矢藤药材化学成分的UPLC-Q-TOF-MS分析

高天元^{1,2}, 雷雨恬¹, 唐国琳¹, 连艳¹, 马羚^{2*}, 蒋桂华^{3*}

(1. 成都中医药大学药学院, 成都 611137;

2. 重庆三峡医药高等专科学校药学院, 重庆 404120;

3. 成都中医药大学民族医药学院, 成都 611137)

[摘要] 目的:对民间使用的4种鸡矢藤类药材(即鸡矢藤 *Paederia scandens*, 毛鸡矢藤 *P. scandens* var. *tomentosa*, 狭叶鸡矢藤 *P. stenophylla* 及臭鸡矢藤 *P. foetida*)的醇提物化学成分结构进行鉴定,比较4种鸡矢藤醇提物中化学成分种类与含量间的差异。方法:采用超高效液相色谱-串联四极杆-飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS)技术对鸡矢藤药材的化学成分进行快速、全面的定性分析,对所得的数据进行人工解析并进行数据库匹配,进而确定4种鸡矢藤化学成分之间的差异。结果:从4种鸡矢藤中共鉴定出23个化合物,包括鸡矢藤苷、鸡矢藤苷酸、车叶草苷、车叶草苷酸、鸡矢藤苷酸甲酯、水晶兰苷等12个环烯醚萜苷类成分,1-O-咖啡酰奎宁酸、绿原酸、隐绿原酸等5个奎宁酸类衍生物,槲皮素-3-O-芸香糖-7-O-葡萄糖苷、槲皮素-3-O-葡萄糖-7-O-木糖苷、芦丁等5个黄酮苷类化合物及1个其他简单化合物金钱莲苷。结论:4种鸡矢藤类药材化学成分的UPLC-Q-TOF-MS分析中响应强度最高的4个峰为鸡矢藤苷、鸡矢藤苷酸、车叶草苷及车叶草苷酸,均为环烯醚萜苷类成分。

[关键词] 鸡矢藤; 毛鸡矢藤; 狭叶鸡矢藤; 臭鸡矢藤; 化学成分; 超高效液相色谱-串联四极杆-飞行时间质谱

[中图分类号] R284.2; R289; R22; R2-031 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2020)17-0134-08

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20201812

[网络出版地址] <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20200622.1142.001.html>

[网络出版日期] 2020-6-22 13:58

UPLC-Q-TOF-MS Analysis of Chemical Constituents of *Paederia* Herba for Folk Use

GAO Tian-yuan^{1,2}, LEI Yu-tian¹, TANG Guo-lin¹, LIAN Yan¹, MA Ling^{2*}, JIANG Gui-hua^{3*}

(1. School of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine (TCM), Chengdu 611137, China; 2. School of Pharmacy, Chongqing Three Gorges Medical College, Chongqing 404120, China;

3. School of Ethnic Medicine, Chengdu University of TCM, Chengdu 611137, China)

[Abstract] **Objective:** The chemical constituents of ethanol extracts from *Paederia scandens*, *P. scandens* var. *tomentosa*, *P. stenophylla* and *P. foetida* used in folk were identified. And the differences of chemical constituents among the four kinds of ethanol extracts were compared. **Method:** The chemical constituents of four species of *Paederia* were qualitatively and rapidly analyzed by UPLC-Q-TOF-MS. The data were analyzed manually and matched through databases to determine the differences among the chemical constituents of four species of *Paederia*. **Result:** Twenty-three compounds were identified from four species, including 12 iridoid glycosides, such as paederoside, paederosidic acid, asperuloside, asperulosidic acid, paederosidic acid methyl ester and monotropein. 5 quinic acid derivatives, such as 1-O-caffeoylquinic acid, chlorogenic acid, cryptochlorogenic acid, and 5 flavonoid glycosides, such as quercetin-3-O-rutinoside-7-O-

[收稿日期] 20200528(019)

[基金项目] 重庆市自然科学基金面上项目(cstc2019jcyj-msxmX0168);重庆市青年骨干教师资助计划项目(KJQNGG20160047);常用道地药材及其产区得特征、标准及数字化项目(2015FY111500-140)

[第一作者] 高天元,在读硕士,从事中药品种与质量研究工作,E-mail:1278017375@qq.com

[通信作者] *蒋桂华,博士,教授,从事中药品种与质量研究工作,Tel:028-61801059,E-mail:11469413@qq.com;

*马羚,博士,副教授,从事中药品种、质量及资源研究工作,E-mail:30365047@qq.com

glucoside, quercetin-3-O-rutinoside-7-O-xyloside, rutin and simple compoundkingsenoside. **Conclusion:** Based on the UPLC-Q-TOF-MS analysis of the chemical components of four kinds of *Paederia*, the four peaks with the highest response intensity were paederoside, paederosidic acid, asperuloside and asperulosidic acid, all of which were iridoid glycosides.

[Key words] *Paederia scandens*; *P. scandens* var. *tomentosa*; *P. stenophylla*; *P. foetida*; chemical constituents; UPLC-Q-TOF-MS

《中国植物志》载:鸡矢藤属植物多为柔弱缠绕灌木或藤本,全球约有20~30种,大部产于亚洲热带地区,其他热带地区亦有少量分布;我国有11种,1变种,分布于西南、中南至东部,而以西南部为多^[1]。课题组前期资源调研发现鸡矢藤属多种植物在民间作鸡矢藤药用,多用于小儿疳积、消化不良等,称之为“鸡屎藤”或“臭藤”^[2]。鸡矢藤在临床使用广泛,丘惠连^[3]用鸡矢藤煎水擦洗法治疗疥疮82例发现不论病情轻重和病程长短其疗效颇佳,王元樑等^[4]以鸡矢藤为主药在治疗消化系统疾病及清洁肠道应用中均取得较好效果,傅冬梅^[5]研究发现鸡矢藤汤在促进剖宫产术后胃肠功能恢复方面效果较好;2015年版《中国药典》^[6]中收载含“鸡矢藤”的中成药如达立通颗粒、复方夏天无片、消眩止晕片亦在临床使用较广。

课题组就产地和药材市场大量调研后,厘清了目前作鸡矢藤药用的基原有4种,分别为茜草科植物鸡矢藤、毛鸡矢藤、狭叶鸡矢藤及臭鸡矢藤。文献考证发现这4种植物的功效却不尽相同,《中华人民共和国药典临床用药须知》(2015年版)^[7]中载鸡矢藤功能消食、止痛、解毒、祛湿,可用于食积不化、胸胁脘腹疼痛、湿疹、疮疡肿痛等症;《中国药用植物》载:毛鸡矢藤功能长于清热解毒、祛痰止咳、理气化积、活血化瘀,可用于治疗偏正头痛、湿热黄疸、肝炎、痢疾、食积饱胀及中暑等症^[8];臭鸡矢藤功能为祛风利湿、消食化积、止咳、止痛,可用于治疗风湿筋骨痛,黄疸型肝炎,痢疾,消化不良,小儿疳积等症^[8]。而狭叶鸡矢藤亦可药用^[9]。鸡矢藤类药材具有具有抗炎镇痛、抗风湿、抗肿瘤、抑菌、抗痛风和调节胃肠道功能等多种药理作用^[10-11];在临床上用于治疗多种疼痛、类风湿性关节炎及消化系统疾病等症,取得了良好的疗效且未发现明显毒性作用^[11];但鸡矢藤类药材的化学成分报道多集中在鸡矢藤和毛鸡矢藤的鸡矢藤苷、鸡矢藤苷酸等环烯醚萜苷类,山柰酚、槲皮素等黄酮类,齐敦果酸、熊果酸等三萜类,咖啡酸、香豆酸等苯丙素类,二甲基三硫、棕榈酸等挥发油成分上^[10-13];而未见鸡矢藤属多

种植物化学成分间差异比较的相关报道。

近年来,超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱联用技术(UPLC-Q-TOF-MS)可在缺少对照品的情况下对成分进行结构预测分析,具有快速、高效、灵敏度高的特点^[14],在中药研究方面已经得到广泛应用。因此,本研究拟采用UPLC-Q-TOF-MS技术对民间所用鸡矢藤药材中主流品种鸡矢藤、毛鸡矢藤、狭叶鸡矢藤及臭鸡矢藤化学成分进行快速分析;根据色谱峰在质谱中的精确相对分子质量、碎片离子信息、质谱裂解规律及色谱保留规律,并结合对照品的质谱信息和参考文献,鉴定化合物结构并对鸡矢藤属不同植物间的成分差异进行比较分析;旨在为鸡矢藤药材成分鉴定提供一种快速、简便、可靠的手段,进而为鸡矢藤药材不同功效与其药效物质基础研究方面提供参考。

1 材料

4种鸡矢藤药材S1~S4信息详见表1,经成都中医药大学民族医药学院蒋桂华教授鉴定分别为茜草科植物鸡矢藤 *Paederia scandens*, 毛鸡矢藤 *P. scandens* var. *tomentosa*, 狭叶鸡矢藤 *P. stenophylla* 及臭鸡矢藤 *P. foetida*。

表1 鸡矢藤药材样品信息

Table1 Samples information of *Paederiae* Herba

序号	品种	产地	采收时间
S1	鸡矢藤	四川省乐山市峨眉山	2018-07
S2	毛鸡矢藤	四川省广元县苍溪县	2018-08
S3	狭叶鸡矢藤	重庆市云阳县人和街道	2018-10
S4	臭鸡矢藤	四川省凉山州普格县	2018-04

乙醇(分析纯,成都市科龙化工试剂厂);乙腈(色谱纯,美国Fisher公司),水为怡宝纯净水。对照品鸡矢藤苷、鸡矢藤苷酸、车叶草苷及车叶草苷酸(成都克洛玛生物科技有限公司,批号分别为CHB180320, CHB180522, CHB180522, CHB180620,纯度均>98%)。

SQP型1/1万分析天平,T125D型1/10万分析天平(北京赛多利斯科学仪器有限公司);1290

Infinity LC型超高效液相色谱仪, Xevo G2-XS QTof型飞行时间质谱仪(美国Agilent公司)。

2 方法

2.1 样品的制备 取S1~S4样品粉末(过三号筛)各10 g,加10倍量75%乙醇加热回流3次,每次1 h。合并3次煎出液,过滤,滤液减压旋转蒸发至成流浸膏状,用75%乙醇将流浸膏稀释为含原生粉末质量浓度 $0.05\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的样品溶液。

2.2 色谱条件^[6] Waters Acquity BEH-C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm);流动相乙腈(A)-0.1%甲酸溶液(B);梯度洗脱(0~2 min, 5%~14%A, 流速 $0.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 2~4 min, 14%~17%A, 流速 $0.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 4~6 min, 17%~20%A, 流速 $0.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 6~10 min, 20%~26%A, 流速 $0.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 10~12 min, 26%~90%A, 流速 $0.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 12~13 min, 90%~5%A, 流速 $0.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 13~15 min, 5%A, 流速 $0.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)。柱温35℃;检测波长254 nm;进样体积1 μL。

2.3 质谱条件 电离模式电喷雾电离,正离子模式/负离子模式;毛细管电压2.5 kV;锥孔电压25 V;离子源温度120℃;脱溶剂温度400℃;脱溶剂气流速度 $1\ 000\text{ L}\cdot\text{hr}^{-1}$;扫描范围 m/z 100~1 200;扫描模式MSe。

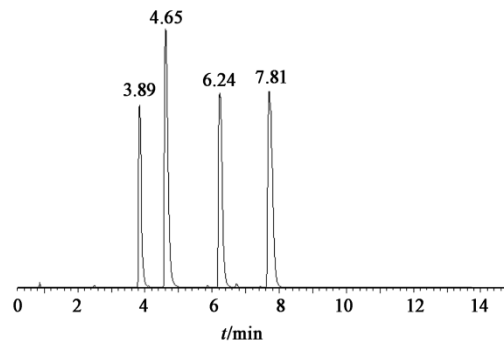
2.4 数据处理 在分析检测方面,在色谱分离方面4种鸡矢藤提取液样品均得到了比较好的总离子流色谱图,各峰的分度均比较好,4种鸡矢藤提取液样品在色谱图上直观的差异均能清晰看到;在质谱数据方面,总离子流图中主成分均在负离子扫描模式下响应值好于正离子模式(负离子模式下响应强度约为正离子模式下的5倍),同时正负离子模式下总离子流图对应良好,因此结构鉴定主要在负离子模式下进行,以正离子模式数据进行复核。

对经UPLC-Q-TOF-MS技术获得的数据采用人工解析加数据库匹配的方式进行处理:①根据准分子离子、二级碎片等信息鉴定的4种鸡矢藤中化学成分,结合文献报道的部分化合物进行自建鸡矢藤化合物数据库。②将自建化合物数据库结构导入UNIFY软件。③再通过软件进行匹配并比较4种鸡矢藤中各化合物的选择离子响应强度,对4种鸡矢藤中化学成分进行结构鉴定及比较其成分差异。

3 结果

从鸡矢藤提取液的总离子流图中观察到主要色谱峰29个,鉴定出其中23个化合物,包括12个环烯醚萜苷类成分,5个奎宁酸类衍生物(绿原酸及其类似物),5个黄酮苷类化合物及1个其他简单化合

物。对响应强度最高的4个峰进行对照品溶液比验证(混合对照品溶液配制:取车叶草苷酸、车叶草苷、鸡矢藤苷酸、鸡矢藤苷对照品各1 mg,精密称定,加50%甲醇水20 mL制成),发现相应强度最高的4个成分依次为车叶草苷酸、车叶草苷、鸡矢藤苷酸、鸡矢藤苷,均为环烯醚萜苷类成分。见图1。



从左到右依次为车叶草苷酸、车叶草苷、鸡矢藤苷、鸡矢藤苷酸
图1 混合对照品的UPLC-Q-TOF-MS

Fig. 1 UPLC-Q-TOF-MS map of mixed control substance

图2中自上而下依次为鸡矢藤、毛鸡矢藤、狭叶鸡矢藤和臭鸡矢藤75%乙醇提取物的UPLC-Q-TOF-MS总离子流色谱图,从图2中看出UPLC分离条件可以有效地将鸡矢藤中的主要成分分开,在UPLC-Q-TOF-MS条件下得到质谱图,化学成分在ESI离子源负离子谱中黄酮类、奎宁酸类衍生物主要出现 $[M-H]^{-}$ 准分子离子峰,而环烯醚萜苷类在ESI离子源负离子谱中除了出现 $[M-H]^{-}$ 准分子离子峰外,还存在部分 $[M+HCOO]^{-}$ 准分子离子峰。

3.1 环烯醚萜苷类化合物 比较出峰时间及分析质谱裂解规律,结合参考文献等数据信息,在负离子模式下从4种鸡矢藤药材中共鉴定出包括京尼平苷酸、车叶草苷酸、车叶草苷、车叶草苷酸甲酯等12种环烯醚萜类化合物,详见表2。水晶兰苷、去乙酰车叶草苷酸、京尼平苷酸等均为环烯醚萜结构单元与糖形成的苷类化合物,主要裂解途径就是苷键断裂(脱糖基);由于环烯醚萜结构单元中,还含有羟基、羧基等基团,所以还存在次要的脱水、脱羧等次要裂解途径。车叶草苷、车叶草苷酸、鸡矢藤苷、鸡矢藤苷酸在结构上进一步有酯键等取代,所以在上述苷键断裂(脱糖基)的主要裂解途径之外,还有脱甲基、脱乙酰基、脱水、脱羧等次要裂解途径^[21]。

如化合物6在负离子模式下准分子离子峰 m/z 431.118 9 $[M-H]^{-}$,确定化合物相对分子质量为432,根据元素组成分析分子式为C₁₈H₂₄O₁₂,失去1个分子甲酸(HCOOH, m/z 46),参照文献[17, 19-

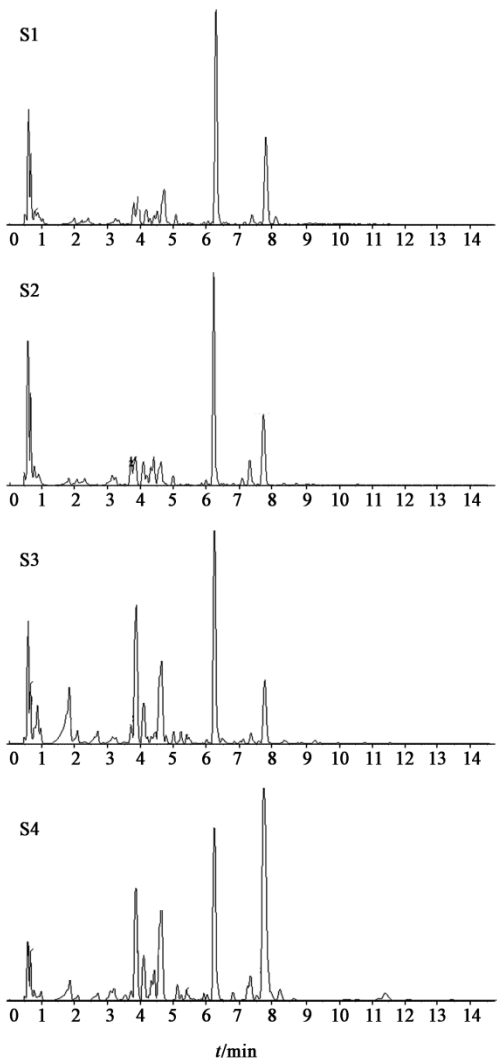


图2 鸡矢藤(S1),毛鸡矢藤(S2),狭叶鸡矢藤(S3)及臭鸡矢藤(S4)醇提取物负离子模式下的UPLC-Q-TOF-MS总离子流
Fig. 2 Total ion chromatograms in negative ion mode of alcohol extracts from *P. scandens*, *P. scandens* var. *tomentosa*, *P. stenophylla* and *P. foetida* folium using UPLC-Q-TOF-MS

20]并结合出峰时间推测化合物6为车叶草苷酸。化合物7在负离子模式下准分子离子峰 m/z 459.117 3 $[M+HCOO]^-$, 2倍相对分子质量 m/z 873.231 9 $[2M+HCOO]^-$, 失去1个分子甲酸($HCOOH$, m/z 46)产生碎片为413.114 6, 确定化合物相对分子质量为414, 根据元素组成分析分子式为 $C_{18}H_{22}O_{11}$, 参照文献[15, 21]并结合出峰时间推测化合物7为车叶草苷。化合物11在负离子模式下准分子离子峰 m/z 491.086 3 $[M+HCOO]^-$, 2倍分子量 m/z 937.167 6 $[2M+HCOO]^-$, 确定化合物相对分子质量为446, 失去1分子甲酸($HCOOH$, m/z 46)产生碎片为445.085 8, 根据元素组成分析分子式为 $C_{18}H_{22}O_{11}S$, 参照文献[23]并结合出峰时间推测化合物11为鸡矢藤苷。现以化合物5(京尼平苷酸)为例说明环烯

醚萜苷类化合物的质谱裂解途径, 见图3。

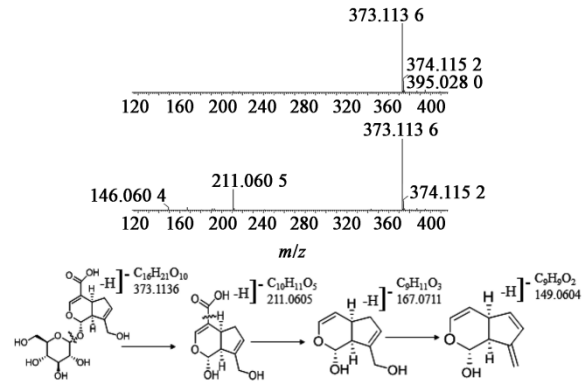


图3 京尼平苷酸在负离子模式下的一、二级质谱及裂解规律

Fig. 3 Mass spectra and possible fragment pathways of geniposidic

3.2 奎宁酸类化合物 本实验从4种鸡矢藤药材中共鉴定了1-O-咖啡酰奎宁酸、新绿原酸、绿原酸等5个奎宁酸类衍生物, 详见表3。绿原酸、新绿原酸及隐绿原酸等咖啡酰基奎宁酸类化合物易先失去咖啡酰残基, 得到碎片离子 $[M-H-caffeoyl]^-$ 或 $[M+H-caffeoyl]^+$, 而绿原酸在负离子模式下易失去1个分子 H_2O , 同时咖啡酰基碎片易失去1个分子 CO 得到 $[caffeoyl-H-CO]^-$ 碎片离子。

化合物13在负离子模式下准分子离子峰 m/z 217.032 9 $[M-H]^-$, 确定化合物相对分子质量为217, 根据元素组成分析分子式为 $C_8H_{10}O_7$, 失去1分子水(H_2O , m/z 18), 失去2分子水($2H_2O$, m/z 36), 并结合出峰时间推测化合物13为3, 5, 6-三羟基环己-1-烯-1, 3-二羧酸。

化合物16在负离子模式下准分子离子峰 m/z 353.092 7 $[M-H]^-$, 确定化合物相对分子质量为354, 根据元素组成分析分子式为 $C_{16}H_{18}O_9$, 参照文献[18, 26-27]并结合出峰时间推测化合物16为绿原酸。现以绿原酸为例说明该类化合物的质谱裂解途径, 见图4。

3.3 黄酮类化合物 从4种鸡矢藤药材中共鉴定了5个黄酮类化合物, 详见表4。黄酮苷类化合物的结构特点主要是与葡萄糖或鼠李糖等形成氧苷, 在质谱高能碰撞下连续苷键的断裂, 丢失糖基, 生成高强度的黄酮苷元碎片^[29], 二级黄酮苷元质谱主要裂解方式有 $-CO$, $-CO_2$, C_2H_2O , H_2O 等中性离子的丢失以及黄酮C环开环断裂模式。

化合物18在负离子模式下准分子离子峰 m/z 771.197 0 $[M-H]^-$, 确定化合物相对分子质量为772, 根据元素组成分析分子式为 $C_{33}H_{40}O_{21}$, 失去

表2 UPLC-Q-TOF-MS鉴定鸡矢藤属4种植物环醚萜苷类成分

Table 2 UPLC-Q-TOF-MS identification of iridoid glycosides from four species of *Paederia*

No.	t_R /min	分子式	选择离子	计算值 (m/z)	实测值 (m/z)	δ /ppm	二级碎片(负离子模式)	化合物	参考文献
1	0.67	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₁	[M-H] ⁻	390.116 2	389.110 8	4.5	389.106 9, 235.046 7, 217.035 6, 191.019 5	水晶兰苷异构体	[15]
2	1.00	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₁	[M-H] ⁻	390.116 2	389.110 8	4.5	389.106 9, 227.055 0, 209.044 9, 183.064 5	水晶兰苷	[16]
3	1.87	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₁	[M-H] ⁻	390.116 2	389.110 8	4.5	389.110 9, 227.055 0, 183.064 5, 165.054 6	去乙酰车叶草苷酸	[16-17]
4	2.11	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₂	[M-H] ⁻	406.111 1	405.104 9	4.5	405.105 9, 371.098 5, 165.054 6	羟基去乙酰车叶草苷酸	[16-17]
5	2.70	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₀	[M-H] ⁻	374.121 3	373.118 4	4.8	373.113 6, 211.060 5, 167.071 1, 149.060 4	京尼平苷酸	[18-19]
6	3.86	C ₁₈ H ₂₄ O ₁₂	[M-H] ⁻	432.126 8	431.118 9	-0.1	431.123 9, 371.098 5, 281.064 8, 165.054 6	车叶草苷酸	[17, 19-20]
7	4.63	C ₁₈ H ₂₂ O ₁₁	[M+ HCOO] ⁻	414.116 2	459.117 3	3.2	459.113 8, 413.109 7, 371.098 5, 191.033 6	车叶草苷	[15, 21]
8	5.39	C ₁₉ H ₂₆ O ₁₂	[M-H] ⁻	446.142 4	445.137 6	2.8	445.134 1, 341.107 9, 265.070 7	车叶草苷酸甲酯	[18-20]
9	6.23	C ₁₈ H ₂₄ O ₁₂ S	[M-H] ⁻	464.098 8	463.092 0	1.0	463.194 2, 283.028 9	鸡矢藤苷酸	[22]
10	6.80	C ₁₉ H ₂₆ O ₁₁	[M-H] ⁻	430.147 5	429.140 0	0.9	429.140 1, 359.150 1	脱氧车叶草苷酸甲酯	[17, 19-20]
11	7.74	C ₁₈ H ₂₂ O ₁₁ S	[M+ HCOO] ⁻	446.088 3	491.086 3	-1.3	491.088 2, 445.082 2, 371.098 5, 191.033 6	鸡矢藤苷	[23]
12	8.05	C ₁₉ H ₂₆ O ₁₂ S	[M-H] ⁻	478.114 5	477.116 7	-0.1	481.054 4, 445.082 2, 359.150 1, 269.043 8	鸡矢藤苷酸甲酯	[22]

表3 UPLC-Q-TOF-MS鉴定鸡矢藤属4种植物奎宁酸类化合物

Table 3 UPLC-Q-TOF-MS identification of quinic acid compounds from four species of *Paederia*

No.	t_R /min	分子式	选择离子	计算值 (m/z)	实测值 (m/z)	δ /ppm	二级碎片(负离子模式)	化合物	参考文献
13	0.77	C ₈ H ₁₀ O ₇	[M-H] ⁻	217.032 9	217.032 9	4.4	217.035 6, 199.025 1, 155.025 1	3,5,6-三羟基环己-1-烯-1,3-二羧酸	[24]
14	3.09	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	[M-H] ⁻	354.095 1	353.092 7	4.5	353.089 5, 191.056 2	1-O-咖啡酰奎宁酸	[24]
15	3.19	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	[M-H] ⁻	354.095 1	353.092 7	4.5	353.085 7, 191.056 2	新绿原酸	[21-22]
16	4.10	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	[M-H] ⁻	354.095 1	353.092 7	4.5	353.085 7, 191.056 2	绿原酸	[18, 25-27]
17	5.24	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	[M-H] ⁻	354.310 0	353.092 7	4.5	353.085 7, 191.056 2	隐绿原酸	[18, 26-27]

表4 UPLC-Q-TOF-MS鉴定鸡矢藤属4种植物黄酮类化合物

Table 4 UPLC-Q-TOF-MS identification of flavonoids compounds from four species of *Paederia*

No.	t_R /min	分子式	选择离子	计算值 (m/z)	实测值 (m/z)	δ /ppm	二级碎片(负离子模式)	化合物	参考文献
18	4.33	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₁	[M-H] ⁻	772.206 4	771.197 0	-1.1	711.211 1, 625.146 4, 462.081 0, 302.038 3	槲皮素-3-O-芸香糖-7-O-葡萄糖苷	[24]
19	4.43	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₁	[M-H] ⁻	772.206 4	771.197 0	-1.1	771.199 7, 609.144 1, 462.081 0	葡萄糖基芦丁	[28]
20	5.92	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₇	[M-H] ⁻	625.148 3	625.146 1	5.4	625.141 3, 463.085 4	槲皮素二葡萄糖苷	[21]
21	7.11	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	[M-H] ⁻	610.153 4	609.148 7	0.9	609.144 1, 301.035 3	槲皮素-3-O-葡萄糖-7-O-木糖苷	[24]
22	7.35	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	[M-H] ⁻	610.153 4	609.143 7	-1.8	609.144 1, 301.035 3	芦丁	[28]

1个分子C₆H₁₂O₅(m/z 146),参照文献[24]并结合出峰时间推测化合物18为槲皮素-3-O-芸香糖-7-O-葡萄糖苷。

化合物22在负离子模式下准分子离子峰 m/z 609.143 7 [M-H]⁻,确定化合物相对分子质量为

610,根据元素组成分析分子式为C₂₇H₃₀O₁₆,二级、三级质谱碎片中有碳苷的常见碎片丢失,参照文献[28]并结合出峰时间推测化合物22为芦丁。其裂解过程见图5。

3.4 其他化合物 本实验从鸡矢藤、毛鸡矢藤、狭

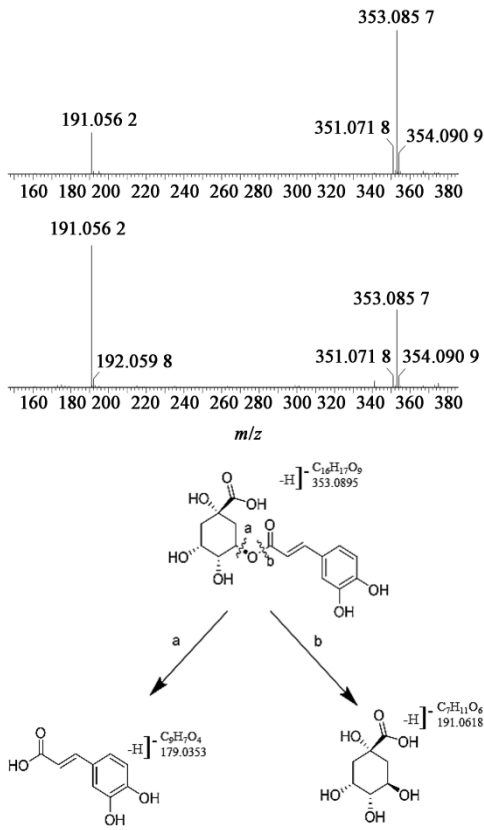


图4 绿原酸在负离子模式下的一、二级质谱及裂解规律
Fig. 4 Mass spectra and possible fragment pathways of chlorogenic acid

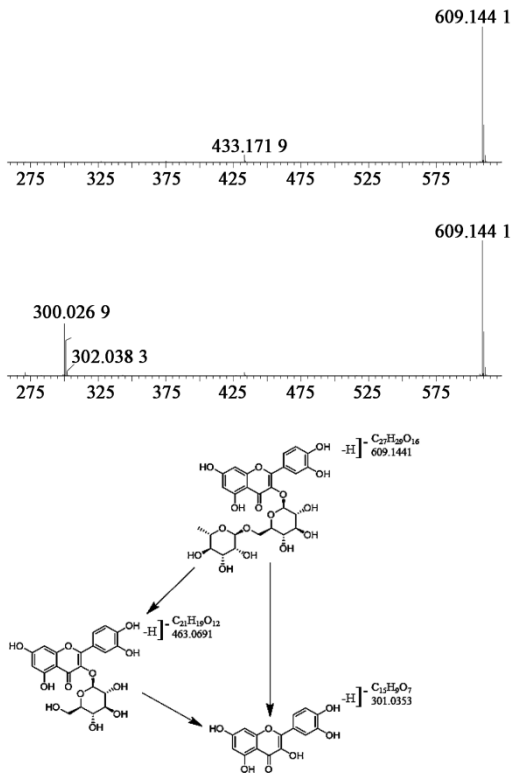


图5 芦丁在负离子模式下的一、二级质谱及裂解规律
Fig. 5 Mass spectra and possible fragment pathways of rutin

叶鸡矢藤及臭鸡矢藤中还鉴定出1个其他类化合物,即金线莲苷。化合物23在负离子模式下准分子离子峰 m/z 263.082 1 $[M-H]^-$, 确定化合物相对分子质量为264, 根据元素组成分析分子式为 $C_{10}H_{16}O_8$, 失去1个分子甲酸($HCOOH, m/z$ 46), 参照文献[30]并结合出峰时间($t_R=3.72$ min)推测化合物23为金线莲苷。

3.5 4种鸡矢藤中成分差异 通过对鸡矢藤、毛鸡矢藤、狭叶鸡矢藤及臭鸡矢藤中主要成分选择离子响应强度的对比, 进而比对同一个化合物在S1~S4中的相对含量高低。

由表5可知, 除脱氧车叶草苷酸甲酯及3,5,6-三羟基环己-1-烯-1,3-二羧酸在4种植物中主要成分选择离子响应强度太低而无法比较其含量高低外, 环烯醚萜苷类成分中, 水晶兰苷、去乙酰车叶草苷酸、车叶草苷酸、车叶草苷、车叶草苷酸甲酯、鸡矢藤苷酸、鸡矢藤苷及鸡矢藤苷酸甲酯在臭鸡矢藤(S4)中的含量高于S1~S3; 京尼平苷酸、羟基去乙酰车叶草苷酸及水晶兰苷异构体在狭叶鸡矢藤(S3)中的含量高于S1, S2及S4; 水晶兰苷、去乙酰车叶草苷酸、水晶兰苷异构体、羟基去乙酰车叶草苷酸及京尼平苷酸在鸡矢藤(S1)中的含量低于S2~S4; 车叶草苷酸、车叶草苷、车叶草苷酸甲酯、鸡矢藤苷酸及鸡矢藤苷在毛鸡矢藤(S2)中的含量低于S1, S3及S4。奎宁酸类成分中, 1-O-咖啡酰奎宁酸、新绿原酸、绿原酸及隐绿原酸均在S4中含量最高, 在S1中含量最低。黄酮类成分中, 槲皮素-3-O-芸香糖-7-O-葡萄糖苷、葡萄糖基芦丁、槲皮素二葡萄糖苷及芦丁在S4中含量最高, 槲皮素-3-O-葡萄糖-7-O-木糖苷在S3中含量最高、在S4中最低; 而槲皮素-3-O-芸香糖-7-O-葡萄糖苷及葡萄糖基芦丁在S1中含量最低, 槲皮素二葡萄糖苷及芦丁在S1中含量最低。此外, 金线莲苷在S3中含量最高, 在S4中含量最低。

4 讨论

本文采用UPLC-Q-TOF-MS技术对4种鸡矢藤药材的化学成分进行快速、全面的定性分析, 对所得的数据进行人工解析并进行数据库及文献匹配, 进而鉴定出含鸡矢藤苷等12种环烯醚萜苷类成分、芦丁等5种黄酮类化合物、绿原酸等5种奎宁酸及其衍生物以及其他类成分金线莲苷, 共23种成分; 该方法能够快速准确地鉴定鸡矢藤药材中的多种化学成分, 为鸡矢藤属其他植物成分的全面定性分析提供了参考。鸡矢藤属资源广布于我国西南、中

表5 4种鸡矢藤中主要成分选择离子响应强度

Table 5 Comparison of response intensity of selective ions of main components in four species of *Paederia*

化合物种类	成分	鸡矢藤	毛鸡矢藤	狭叶鸡矢藤	臭鸡矢藤
环烯醚萜苷	水晶兰苷异构体	25 390	27 390	140 692	60 308
	水晶兰苷	24 426	15 558	52 538	81 871
	去乙酰车叶草苷酸	52 989	54 002	575 366	327 188
	羟基去乙酰车叶草苷酸	35 083	38 402	124 500	82 129
	京尼平苷酸	-	12 822	136 104	116 327
	车叶草苷酸	136 486	83 451	723 949	808 882
	车叶草苷	199 563	123 507	615 841	886 613
	车叶草苷酸甲酯	9 094	6 254	40 873	68 203
	鸡矢藤苷酸	658 103	472 981	950 238	1 203 549
	脱氧车叶草苷酸甲酯	-	-	-	-
	鸡矢藤苷	402 176	273 988	402 750	2 071 299
	鸡矢藤苷酸甲酯	-	-	-	2 361
	奎宁酸	3,5,6-三羟基环己-1-烯-1,3-二羧酸	-	-	-
1-O-咖啡酰奎宁酸		18 645	21 211	28 575	86 031
新绿原酸		21 145	32 402	36 451	118 805
绿原酸		82 384	85 741	243 762	335 831
隐绿原酸		6 573	7 108	21 761	43 930
黄酮	槲皮素-3-O-芸香糖-7-O-葡萄糖苷	37 576	56 853	36 668	138 157
	葡萄糖基芦丁	57 699	75 814	57 328	225 414
	槲皮素二葡萄糖苷	-	2 262	2 261	5 722
	槲皮素-3-O-葡萄糖-7-O-木糖苷	16 008	28 903	33 315	15 334
	芦丁	52 238	94 535	71 564	214 554
其他	金线莲苷	107 773	107 313	117 287	106 287

注：“-”表示选择离子的响应强度响应值过低，未能准确积分出具体的响应值。

南至东部，而以西南部为多；通过4种鸡矢藤中主要成分选择离子响应强度的对比进而对4种鸡矢藤化学成分之间的差异进行了比较分析，同时也为鸡矢藤药材资源的深度开发和利用奠定一定的理论基础。研究发现：鸡矢藤环烯醚萜总苷具有明显的镇痛作用且连续用药无成瘾性^[31]、对多种肿瘤细胞具有一定的体外抗肿瘤作用^[32]、对腺嘌呤和氧嗪酸钾所致尿酸性肾病大鼠具有明确的保护作用^[33]、对酵母膏和氧嗪酸钾所致尿酸性肾病大鼠具有较好的防治作用^[34]，芦丁具有抗自由基活性、抗脂质过氧化、抗病毒、抗急性胰腺炎等药理作用^[35]，绿原酸具有保护心血管、降脂、抗菌、降糖、抗病毒、抗诱变、抗白血病、抗癌等药理作用^[36]，金线莲苷具有降血糖、降血脂、保肝护肝和改善骨质疏松等的作用^[37]；但所鉴定成分在鸡矢藤、毛鸡矢藤、狭叶鸡矢藤及臭鸡矢藤4种植物间存在含量差异，所以在临床使用时应注意区分；但4种鸡矢藤间的化学成分差异

与其药理作用间的关系，有待进一步研究。

[参考文献]

- [1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志：第七十一卷：第二分册[M]. 北京：科学出版社，1999：110-119.
- [2] 陈绍成，谭君，戴传云. 长江三峡天然药用植物志[M]. 重庆：重庆大学出版社，2016：566-567.
- [3] 丘惠连. 鸡矢藤治疗疥疮82例[J]. 右江民族医学院学报，2000，22(6)：960.
- [4] 王元樑，赖剑锋. 鸡屎藤在消化系统治疗中的应用[J]. 中医药信息，2007，24(3)：43-44.
- [5] 傅冬梅. 口服鸡矢藤汤促进剖宫产术后胃肠功能恢复的效果观察[J]. 护理学报，2009，16(108)：62.
- [6] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：一部[M]. 北京：中国医药科技出版社，2015：838, 1239, 1424.
- [7] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典临床用药须知：中药饮片卷[M]. 2015. 北京：中国医药科技出版

- 社, 2017: 734-735.
- [8] 叶华谷. 中国药用植物: 十九卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 270-275.
- [9] 杨加文, 李鹤, 安明态, 等. 贵州新分布的植物[J]. 种子, 2015, 34(2): 54-56.
- [10] 胡明勋. 几种川产鸡矢藤的生药学研究[D]. 成都: 成都中医药大学, 2017.
- [11] 熊中奎, 郎娟. 鸡矢藤的药理学作用及临床应用[J]. 中国现代医生, 2012, 50(20): 27-29.
- [12] 田晓芳. 鸡矢藤和毛鸡矢藤药效成分研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2008.
- [13] 张伟, 尹震花. HS-SPME-GC/MS分析鸡矢藤挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(23): 55-57.
- [14] 易博, 张旻, 胡引明, 等. 基于UPLC-Q-TOF-MS/MS技术的裸花紫珠不同部位化学成分分析[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(21): 4661-4669.
- [15] 赵祥升, 弓宝, 周亚奎, 等. UPLC-MS/MS同时测定巴戟天中4个环烯醚萜苷的含量[J]. 药物分析杂志, 2018, 38(9): 1490-1495.
- [16] 于莉. 白花蛇舌草抗肿瘤活性成分的研究[D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2009.
- [17] ÖZGEN, UFUK, KAZAZ C, et al. A novel naphthoquinone glycoside from *Rubia peregrine* L[J]. Turkish J Chem, 2009, 33(4): 561-568.
- [18] 何峰, 王永林, 郑林, 等. UPLC-PDA-ESI-MS分析杜仲中化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(3): 59-62.
- [19] 李存满, 骆亚薇, 田宝勇. 环烯醚萜类化合物的质谱裂解规律研究进展[J]. 河北师范大学学报: 自然科学版, 2015, 39(6): 522-526.
- [20] 范姣姣. 基于液质联用技术的消癌解毒方药效物质基础研究[D]. 南京: 南京中医药大学, 2014.
- [21] 马永青, 王璐, 刘颖, 等. 基于UPLC-LTQ-Orbitrap-MS技术快速解析杜仲颗粒化学成分[J]. 分析测试学报, 2019, 38(7): 817-822.
- [22] 谢艳香, 姜二岗, 戴天明, 等. LC-MS/MS同时测定鸡矢藤提取物中4个主要有效成分的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(18): 57-62.
- [23] 王林, 王文兰, 吴昊, 等. 鸡矢藤化学成分研究[J]. 西南民族大学学报: 自然科学版, 2010, 36(5): 780-783.
- [24] 李泮霖, 李楚源, 刘孟华, 等. 基于UF LC-Triple-Q-TOF-MS/MS技术的金银花、山银花化学成分比较[J]. 中南药学, 2016, 14(4): 363-369.
- [25] 严颖, 赵慧, 邹立思, 等. 杜仲化学成分的LC-Triple-Q-TOF-MS/MS分析[J]. 质谱学报, 2017, 38(1): 146-156.
- [26] 田晨煦, 徐小平, 廖丽云, 等. 高效液相色谱-串联质谱法分离鉴定绿原酸及其相关杂质[J]. 色谱, 2007, 25(4): 496-500.
- [27] QI L, CHEN Y, LI P. Structural characterization and identification of iridod glycosides, saponins, phenolic acids and flavonoids in Flos Lonicerae Japonicae by a fast liquid chromatography method with diode-array detection and time-of-flight mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass SP, 2009, 23(19): 3227-3242.
- [28] 李自红, 魏悦, 范毅, 等. 芦丁的电喷雾离子阱质谱分析[J]. 分析试验室, 2015, 34(2): 186-189.
- [29] 龙红萍, 李欣, 王婷婷, 等. 基于UPLC-LTQ-Orbitrap-MS的小儿扶脾颗粒的化学成分研究[J]. 中草药, 2018, 49(23): 5522-5531.
- [30] 杨彬彬. 金线莲的水溶性化学成分及质量控制研究[D]. 福州: 福建中医药大学, 2018.
- [31] 刘梅, 周兰兰, 王璐, 等. 鸡矢藤环烯醚萜总苷的镇痛作用及其机制初探[J]. 中药药理与临床, 2008, 24(6): 43-45.
- [32] 李红霞, 杨磊, 陈小丽, 等. 鸡矢藤环烯醚萜苷体外抗肿瘤活性研究[J]. 中国药师, 2017, 20(12): 2117-2122.
- [33] 庞明群. 鸡矢藤环烯醚萜苷对尿酸性肾病大鼠的保护作用及机制研究[D]. 合肥: 安徽医科大学, 2010.
- [34] 朱文靖. 鸡矢藤环烯醚萜苷对大鼠尿酸性肾病的防治作用及机制研究[D]. 合肥: 安徽医科大学, 2013.
- [35] 臧志和, 曹丽萍, 钟铃. 芦丁药理作用及制剂的研究进展[J]. 医药导报, 2007(7): 758-760.
- [36] 严永旺, 肖兰, 周旭, 等. 绿原酸的药理作用及药用研发对策[J]. 中国药房, 2017, 28(19): 2729-2732.
- [37] 王建栋, 王红珍, 张爱莲, 等. 金线莲苷研究进展[J]. 中国医院药学杂志, 2015, 35(19): 1795-1798.

[责任编辑 顾雪竹]