

· 药学基础 ·

基于UPLC-Q-TOF-MS/MS技术的布渣叶化学成分分析

肖观林, 江洁怡, 李素梅, 陈伟韬, 陈昭, 张靖年, 毕晓黎*

(广东省中医药工程技术研究院, 广东省中医药研究开发重点实验室, 广州 510095)

[摘要] 目的:应用超高效液相色谱-四级杆-飞行时间高分辨质谱法(UPLC-Q-TOF-MS/MS)分析布渣叶中的化学成分。方法:色谱条件为Waters CORTECS UPLC C₁₈色谱柱(2.1 mm×150 mm, 1.6 μm),以甲醇(A)-0.1%甲酸水溶液(B)流动相进行梯度洗脱(0~4 min, 14%~30%A; 4~16 min, 30%~58%A; 16~25 min, 58%~78%A; 25~25.1 min, 78%~98%A; 25.1~29 min, 98%A),流速0.25 mL·min⁻¹,进样量1 μL;质谱条件为电喷雾离子源(ESI),在正、负离子模式下对色谱流出物进行检测,检测范围 m/z 100~1 500。结果:通过高分辨质谱数据分析、结合参考文献数据以及对对照品确认,从布渣叶中共鉴别出31个化学成分,包括28个黄酮类(9个黄酮碳苷类,10个黄酮醇及其苷类,8个原花青素类,1个苯骞色原酮类)和3个有机酸类(咖啡酸、阿魏酸和 p -香豆酸)。结论:UPLC-Q-TOF-MS/MS技术为鉴别布渣叶药材中化学成分提供简便、快速、准确的方法,其主要化学成分为黄酮碳苷类、黄酮醇氧苷类、原花青素类,7个原花青素类成分在该植物中属首次发现,可为布渣叶药材的质量评价及药效物质基础研究提供参考。

[关键词] 布渣叶;超高效液相色谱-四级杆-飞行时间高分辨质谱法(UPLC-Q-TOF-MS/MS);化学成分;黄酮碳苷类;黄酮醇氧苷类;原花青素类;有机酸类

[中图分类号] R22;R28;R931;O657 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2021)03-0138-11

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20201948

[网络出版地址] <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20200616.1306.004.html>

[网络出版日期] 2020-6-16 20:19

Analysis of Chemical Constituents in Microctis Folium by UPLC-Q-TOF-MS/MS

XIAO Guan-lin, JIANG Jie-yi, LI Su-mei, CHEN Wei-tao, CHEN Zhao, ZHANG Jing-nian, BI Xiao-li*

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Research and Development in

Traditional Chinese Medicine (TCM), Guangdong Province Engineering Technology Research Institute of TCM, Guangzhou 510095, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the chemical constituents in Microctis Folium by ultra performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight high resolution mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS/MS). **Method:** Waters CORTECS UPLC C₁₈ column (2.1 mm×150 mm, 1.6 μm) was used for chromatographic separation with the mobile phase of methanol (A) -0.1% formic acid solution (B) for gradient elution (0-4 min, 14%-30%A; 4-16 min, 30%-58%A; 16-25 min, 58%-78%A; 25-25.1 min, 78%-98%A; 25.1-29 min, 98%A), the flow rate was 0.25 mL·min⁻¹, the injection volume was 1 μL. The electrospray ionization (ESI) was adopted for determining the chromatographic effluent under positive and negative ion modes, the main chromatographic peaks were assigned and distinguished by Q-TOF, and the scanning range was m/z 100-1 500. **Result:** A total of 31 chemical constituents in Microctis Folium were identified by confirmation of reference substances, literature comparison and high resolution mass spectrometry data analysis. The chemical constituent cluster was composed of 28 flavonoids (9 flavone C-glycosides, 10 flavonols and their glycosides, 8

[收稿日期] 20200422(011)

[基金项目] 国家“重大新药创制”科技重大专项(2018ZX09301011-002);广东省科技计划项目(2017A070701017)

[第一作者] 肖观林, 硕士, 从事中药质量评价研究, Tel:020-83482098, E-mail: 164669079@qq.com

[通信作者] * 毕晓黎, 博士, 主任中药师, 硕士生导师, 从事中药质量评价研究, Tel:020-83482098, E-mail: 13770635223@163.com

proanthocyanidins, 1 xanthone) and 3 organic acids (caffeic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid). **Conclusion:** UPLC-Q-TOF-MS/MS technique provides a simple, rapid and accurate method for the identification of chemical constituents in *Microctis Folium*. Flavone C-glycosides, flavonol oxyglycosides and proanthocyanidins are the main chemical constituents. The 7 proanthocyanidins are reported for the first time in this herb. In conclusion, the chemical profile of *Microctis Folium* is characterized and the findings are meaningful for the in-depth quality assessment and material basis clarification of *Microctis Folium*.

[Key words] *Microctis Folium*; ultra performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight high resolution mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS/MS); chemical constituents; flavone C-glycosides; flavonol oxyglycosides; proanthocyanidins; organic acids

布渣叶又名破布叶、麻布叶、烂布渣等^[1-2];主要分布于我国广东、海南、广西等地,其中广东的阳西和湛江为主产地,属于广东道地药材,收录于2015年版《中华人民共和国药典》(简称《中国药典》)和中华人民共和国卫生部《新资源食品目录》,在中医临床和凉茶饮料行业应用广泛^[3-4],本品味微酸,性凉,无毒;具有清热利湿、消食化滞的功效,具有良好的药用和食用价值^[5]。

文献研究表明,布渣叶主要含有黄酮类、有机酸类、生物碱类、三萜类及挥发油等成分。有学者已从布渣叶中分离鉴定出了70余个化合物,其中黄酮类化合物为最主要的活性成分,具有保护心血管、调血脂、抗衰老及杀虫等作用^[6-8]。原花青素是植物中广泛存在的一大类多酚类化合物的总称,此类成分生物活性强、毒性较低,具有很强的抗氧化、抗衰老等生理活性,无论是在天然产物的抗氧化活性、保护血管方面,还是在抗菌、抗病毒方面都有很大的开发前景^[9-12]。本课题组前期研究发现布渣叶中存在原花青素类成分,为该药材的物质基础研究提供了重要依据。然而,目前关于布渣叶药材的质量控制多集中于牡荆苷、异牡荆苷、水仙苷、芹菜素-6,8-二-C-葡萄糖苷等几个黄酮苷类成分的含量测定和HPLC指纹图谱研究^[13-15],关于其原花青素类化合物尚未见报道。布渣叶化学成分种类繁多,对黄酮苷类中一个或者几个成分的定量分析难以完成对其质量的全面精准评价。因此,建立一种灵敏、可靠、快速的方法全面分析和鉴定布渣叶中的化学成分,对该药材的质量标准提升和物质基础研究具有重要的现实意义。

超高效液相色谱-四级杆-飞行时间高分辨质谱法(UPLC-Q-TOF-MS/MS)具有高分辨率、高灵敏度、高准确性等优点,已成为研究中药复杂体系中化学成分及其定性分析的重要工具^[16-18],可根据高分辨质谱获得的化合物精确相对分子质量、碎片离

子峰、色谱保留时间及对照品信息,并结合相关文献数据,鉴定天然药物中的化学成分。为了实现对布渣叶药材的全面质量分析,本研究采用UPLC-Q-TOF-MS/MS技术对布渣叶50%甲醇提取物中的化学成分进行快速定性分析,从中初步鉴定了31个化学成分,并首次发现了布渣叶中的7个原花青素类成分,为研究布渣叶药材的药效物质基础、质量变化规律及质量标准提升提供了实验依据。

1 材料

X500R QTOF型质谱仪和ExionLC AC型液相色谱仪(美国AB SCIEX公司),XS205型1/10万电子分析天平(瑞士Mettler-Toledo公司),Sorvall Legend Micro 17R型微量离心机(美国Thermo Scientific公司,半径8.6 cm)。夏佛塔苷、芒果苷、异鼠李素-3-O-新橙皮苷对照品(中国食品药品检定研究院,批号分别为111912-201703,111607-200402,111571-201205,纯度分别为95.6%, >98.0%, 93.2%),异夏佛塔苷、牡荆苷、香蒲新苷、原花青素B₂和原花青素A₂对照品(成都瑞芬思生物科技有限公司,批号分别为Y-153-190626, M-023-120429, X-020-120305, Y-079-190924, RES-Y16501906001,纯度均>98.0%),银椴苷对照品(成都普瑞法科技开发有限公司,批号PRF9101501,纯度>98.0%),异槲皮苷、佛莱心苷、异佛莱心苷对照品(成都埃法生物科技有限公司,批号分别为AF7070301, AF802612, AF802613,纯度均>98.0%),水为屈臣氏蒸馏水,甲醇、乙腈为质谱纯,甲酸为色谱纯,其余试剂均为分析纯。

布渣叶药材购自广东康美药业股份有限公司,经广东省中医药工程技术研究院刘法锦研究员鉴定为椴树科植物破布叶*Microcos paniculata*的干燥叶,符合2015年版《中国药典》(一部)的有关规定。

2 方法

2.1 供试品溶液的制备 称取布渣叶适量,粉碎过

50目筛,称取约0.5 g于50 mL具塞锥形瓶中,加入50%甲醇25 mL,常温下超声(频率40 KHz,功率300 W)提取30 min,放冷,摇匀,于13 000 r·min⁻¹离心10 min,取上清液适量,过0.45 μm微孔滤膜,置于样品瓶中,即得。

2.2 对照品溶液的制备 分别精密称取夏佛塔苷,异夏佛塔苷,芒果苷,异鼠李素-3-O-新橙皮苷,牡荆苷,香蒲新苷,原花青素B₂,原花青素A₂,银椴苷,异槲皮苷,佛莱心苷,异佛莱心苷对照品适量,置于同一10 mL量瓶中,加适量甲醇超声使溶解,室温放至澄清,取上清液适量,过0.45 μm微孔滤膜,置于样品瓶中,作为混合对照品溶液。

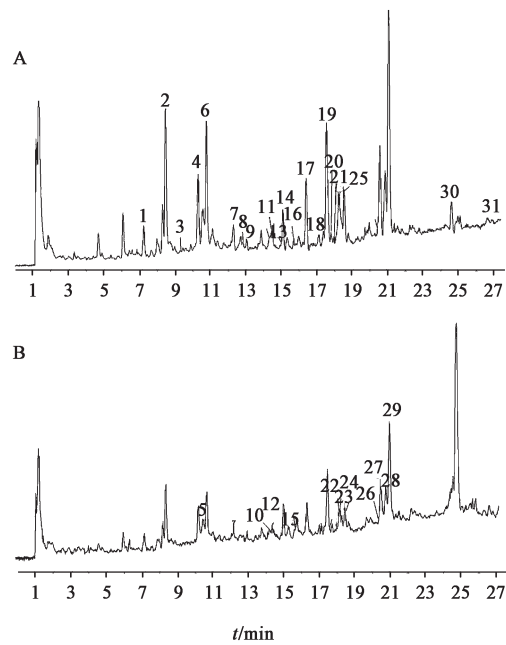
2.3 色谱条件 Waters CORTECS UPLC C₁₈色谱柱(2.1 mm×150 mm, 1.6 μm),流动相甲醇(A)-0.1%甲酸水溶液(B)梯度洗脱(0~4 min, 14%~30%A; 4~16 min, 30%~58%A; 16~25 min, 58%~78%A; 25~25.1 min, 78%~98%A; 25.1~29 min, 98%A),流速0.25 mL·min⁻¹,进样室温度15 °C,柱温40 °C,进样量1 μL。

2.4 质谱条件 正、负离子模式,扫描范围 *m/z* 100~1 500,雾化气压力379.2 kPa,辅助气压力379.2 kPa,气帘气压力241.3 kPa,雾化温度500 °C,电喷雾离子源(ESI);正离子模式下,毛细管电压5.5 kV,裂解电压100 V,碰撞能量35 eV,碰撞能量叠加15 eV;负离子模式下,毛细管电压4.5 kV,裂解电压-80 V,碰撞能量35 eV,碰撞能量叠加15 eV。

3 结果与分析

3.1 化学成分分析 根据高分辨质谱数据分析化

合物保留时间、准确相对分子质量、碎片离子信息并结合对照品和文献对比^[19-27],共鉴别出31个化学成分,包括9个黄酮碳苷类(化合物9, 11, 13, 15, 17~19, 24, 25), 10个黄酮醇及其苷类(化合物20~23, 26~31), 8个原花青素类(化合物1, 2, 4~6, 10, 14, 16), 1个苯骈色原酮类(化合物7)以及3个有机酸类(化合物3, 8, 12),其中12个化合物通过与对照品进行比对后得到明确识别。总离子流色谱图见图1,化合物的相关鉴定信息见表1。



A. 负离子模式; B. 正离子模式

图1 布渣叶50%甲醇提取物的UPLC-Q-TOF-MS/MS总离子流
Fig. 1 Total ion chromatograms of 50% methanol extract of *Microctis Folium* by UPLC-Q-TOF-MS/MS

表1 布渣叶化学成分的UPLC-Q-TOF-MS/MS鉴定与分析

Table 1 Qualitative analysis of chemical constituents in *Microctis Folium* by UPLC-Q-TOF-MS/MS

化合物	<i>t_R</i> /min	名称	分子式	<i>m/z</i> 实测值	δ/ppm	碎片离子 <i>m/z</i>
1 ²⁾	7.25	B型原花青素三聚体	C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈	865.195 0 [M-H] ⁻	-2.8	577.134 9 [M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁻ , 425.087 6 [M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -C ₈ H ₈ O ₃] ⁻ , 407.076 8 [M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁻ , 289.071 8 [M-H-2C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁻
				867.212 6 [M+H] ⁺	-0.6	579.150 2 [M+H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁺ , 409.092 6 [M+H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁺ , 291.087 0 [M+H-2C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁺
2 ^{1,2)}	8.47	原花青素B ₂	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	577.133 2 [M-H] ⁻	-3.4	559.124 3 [M-H-H ₂ O] ⁻ , 425.085 8 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁻ , 407.074 8 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁻ , 289.069 9 [M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁻ , 205.050 0 [M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -2C ₂ H ₂ O] ⁻
				579.149 3 [M+H] ⁺	-0.7	427.101 1 [M+H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁺ , 409.090 6 [M+H-C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁺ , 291.085 8 [M+H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁺
3	9.28	咖啡酸	C ₉ H ₈ O ₄	179.034 9 [M-H] ⁻	-0.7	135.044 8 [M-H-CO ₂] ⁻
4 ²⁾	10.30	B型原花青素三聚体	C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈	865.194 8 [M-H] ⁻	-3.0	577.133 1 [M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁻ , 425.086 8 [M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -C ₈ H ₈ O ₃] ⁻ , 407.077 4 [M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁻ , 289.070 6 [M-H-2C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁻
				867.212 2 [M+H] ⁺	-1.0	579.148 7 [M+H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁺ , 409.092 2 [M+H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁺ , 291.087 0 [M+H-2C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁺

续表 1

化合物	t_R /min	名称	分子式	m/z 实测值	δ /ppm	碎片离子 m/z
5 ²⁾	10.54	B型原花青素四聚体	C ₆₀ H ₅₀ O ₂₄	1 153.257 7 [M-H] ⁻	-2.7	865.200 2 [M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁻ , 577.135 9 [M-H-2C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁻ , 425.089 0 [M-H-2C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -C ₈ H ₈ O ₃] ⁻ , 407.078 6 [M-H-2C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁻ , 289.072 1 [M-H-3C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁻
				1 155.277 1 [M+H] ⁺	0.5	867.214 5 [M+H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁺ , 579.151 0 [M+H-2C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁺ , 409.094 0 [M+H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁺ , 291.087 0 [M+H-3C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁺
6	10.74	表儿茶素	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	289.070 9 [M-H] ⁻	-2.8	271.061 2 [M-H-H ₂ O] ⁻ , 245.081 3 [M-H-CO ₂] ⁻ , 229.050 0 [M-H-H ₂ O-C ₂ H ₂ O] ⁻ , 227.070 7 [M-H-CO ₂ -H ₂ O] ⁻ , 205.04 9 6 [M-H-2C ₂ H ₂ O] ⁻ , 203.070 3 [M-H-H ₂ O-C ₃ O ₂] ⁻ , 203.070 3 [M-H-CO ₂ -C ₂ H ₂ O] ⁻ , 187.039 3 [M-H-CO ₂ -C ₃ H ₆ O] ⁻ , 179.034 4 [M-H-C ₆ H ₆ O ₂] ⁻ , 161.024 3 [M-H-H ₂ O-C ₆ H ₆ O ₂] ⁻ , 161.060 2 [M-H-CO ₂ -2C ₂ H ₂ O] ⁻ , 137.023 8 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁻ , 125.023 5 [M-H-C ₉ H ₈ O ₃] ⁻
				291.086 1 [M+H] ⁺	-0.8	207.066 0 [M+H-2C ₂ H ₂ O] ⁺ , 139.038 7 [M+H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁺ , 127.039 3 [M+H-C ₉ H ₈ O ₃] ⁺
7 ¹⁾	12.31	芒果苷	C ₁₉ H ₁₈ O ₁₁	421.076 5 [M-H] ⁻	-2.7	403.067 9 [M-H-H ₂ O] ⁻ , 331.044 3 [M-H-C ₃ H ₆ O ₃] ⁻ , 301.033 1 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻
				423.091 8 [M+H] ⁺	-1.0	303.050 5 [M+H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁺
8	12.78	p-香豆酸	C ₉ H ₈ O ₃	163.040 0 [M-H] ⁻	-0.3	119.049 1 [M-H-CO ₂] ⁻
9	13.07	维采宁-2	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	593.149 8 [M-H] ⁻	-2.3	473.108 6 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 383.076 9 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄ -C ₃ H ₆ O ₃] ⁻ , 353.065 8 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄ -C ₃ H ₆ O ₃ -CH ₂ O] ⁻ , 353.065 8 [M-H-2C ₄ H ₈ O ₄] ⁻
10 ^{1,2)}	14.23	原花青素 A ₂	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₂	575.117 5 [M-H] ⁻	-3.5	423.072 1 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁻
				577.134 3 [M+H] ⁺	0.4	425.087 1 [M+H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁺
11	14.49	夏佛塔苷异构体	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	563.139 3 [M-H] ⁻	-2.3	473.108 9 [M-H-C ₃ H ₆ O ₃] ⁻ , 443.098 1 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 383.075 7 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄ -C ₂ H ₄ O ₂] ⁻ , 353.065 2 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄ -C ₃ H ₆ O ₃] ⁻
				565.154 7 [M+H] ⁺	-0.9	547.144 6 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 529.134 3 [M+H-2H ₂ O] ⁺ , 511.123 7 [M+H-3H ₂ O] ⁺ , 445.096 0 [M+H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁺
12	14.53	阿魏酸	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	193.050 6 [M-H] ⁻	-0.2	178.026 6 [M-H-CH ₃] ⁻ , 149.060 5 [M-H-CO ₂] ⁻ , 134.037 1 [M-H-CH ₃ -CO ₂] ⁻
				195.065 4 [M+H] ⁺	1.1	177.055 4 [M+H-H ₂ O] ⁺
13	14.98	夏佛塔苷异构体	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	563.139 6 [M-H] ⁻	-1.9	473.108 8 [M-H-C ₃ H ₆ O ₃] ⁻ , 443.098 3 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 383.076 2 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄ -C ₂ H ₄ O ₂] ⁻ , 353.066 6 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄ -C ₃ H ₆ O ₃] ⁻
				565.155 4 [M+H] ⁺	0.4	547.145 0 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 529.135 3 [M+H-2H ₂ O] ⁺ , 511.125 3 [M+H-3H ₂ O] ⁺ , 445.094 0 [M+H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁺
14 ²⁾	15.09	B型原花青素二聚体	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	577.132 8 [M-H] ⁻	-4.1	559.124 5 [M-H-H ₂ O] ⁻ , 425.086 6 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁻ , 407.076 5 [M-H-C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁻ , 289.070 8 [M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁻ , 205.050 5 [M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -2C ₂ H ₂ O] ⁻
				579.149 7 [M+H] ⁺	0	427.102 7 [M+H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁺ , 409.092 0 [M+H-C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁺ , 291.087 1 [M+H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁺
15 ¹⁾	15.38	夏佛塔苷	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	563.139 7 [M-H] ⁻	-1.6	473.108 5 [M-H-C ₃ H ₆ O ₃] ⁻ , 443.099 2 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 383.077 6 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄ -C ₂ H ₄ O ₂] ⁻ , 353.066 6 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄ -C ₃ H ₆ O ₃] ⁻
				565.155 6 [M+H] ⁺	0.7	547.145 4 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 529.136 2 [M+H-2H ₂ O] ⁺ , 511.124 3 [M+H-3H ₂ O] ⁺ , 445.102 4 [M+H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁺
16 ²⁾	15.73	B型原花青素三聚体	C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈	865.196 3 [M-H] ⁻	-1.3	577.135 5 [M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁻ , 425.087 9 [M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -C ₈ H ₈ O ₃] ⁻ , 407.077 3 [M-H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁻ , 289.072 0 [M-H-2C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁻
				867.213 4 [M+H] ⁺	0.3	579.149 3 [M+H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁺ , 409.092 0 [M+H-C ₁₅ H ₁₂ O ₆ -C ₈ H ₈ O ₃ -H ₂ O] ⁺ , 291.087 3 [M+H-2C ₁₅ H ₁₂ O ₆] ⁺
17 ¹⁾	16.40	牡荆苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	431.097 4 [M-H] ⁻	-2.2	311.053 6 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻
				433.112 7 [M+H] ⁺	-0.6	415.102 0 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 397.090 6 [M+H-2H ₂ O] ⁺ , 379.081 0 [M+H-3H ₂ O] ⁺ , 351.086 5 [M+H-3H ₂ O-CO] ⁺ , 323.090 8 [M+H-2H ₂ O-C ₃ H ₆ O ₂] ⁺ , 313.069 6 [M+H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁺ , 271.060 7 [M+H-Glc] ⁺

续表 1

化合物	t_R /min	名称	分子式	m/z 实测值	δ /ppm	碎片离子 m/z
18 ¹⁾	17.12	异夏佛塔昔	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	563.139 0 [M-H] ⁻	-3.0	473.108 5 [M-H-C ₃ H ₆ O ₃] ⁻ , 443.096 7 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 383.076 2 [M-H-2C ₃ H ₆ O ₃] ⁻ , 353.065 3 [M-H-C ₃ H ₆ O ₃ -C ₄ H ₈ O ₄] ⁻
				565.154 8 [M+H] ⁺	-0.7	547.143 5 [M+H-H ₂ O] ⁺
19	17.54	异牡荆昔	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	431.097 3 [M-H] ⁻	-2.5	311.052 6 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻
				433.112 5 [M+H] ⁺	-1.0	415.101 2 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 397.090 5 [M+H-2H ₂ O] ⁺ , 379.080 9 [M+H-3H ₂ O] ⁺ , 323.091 3 [M+H-2H ₂ O-C ₃ H ₆ O ₂] ⁺ , 313.069 1 [M+H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁺ , 271.060 9 [M+H-Glc] ⁺
20 ¹⁾	17.62	香蒲新昔	C ₃₄ H ₄₂ O ₂₀	769.218 9 [M-H] ⁻	-1.0	315.051 0 [M-H-2Rha-Glc] ⁻
				771.234 9 [M+H] ⁺	0.8	479.120 2 [M+H-2Rha] ⁺ , 317.065 9 [M+H-2Rha-Glc] ⁺
21 ¹⁾	18.00	异鼠李素-3-O-新橙皮昔	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	623.160 7 [M-H] ⁻	-1.8	315.050 4 [M-H-Rha-Glc] ⁻
				625.176 0 [M+H] ⁺	-0.5	479.118 2 [M+H-Rha] ⁺ , 317.066 0 [M+H-Rha-Glc] ⁺
22 ¹⁾	18.24	异槲皮昔	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	463.087 6 [M-H] ⁻	-1.3	301.034 3 [M-H-Glc] ⁻
				465.103 2 [M+H] ⁺	1.0	303.050 0 [M+H-Glc] ⁺
23	18.25	芦丁	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	609.145 1 [M-H] ⁻	-1.7	301.034 4 [M-H-Rha-Glc] ⁻
				611.161 1 [M+H] ⁺	0.7	465.104 0 [M+H-Rha] ⁺ , 303.050 4 [M+H-Rha-Glc] ⁺
24 ¹⁾	18.35	异佛莱心昔	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	577.154 9 [M-H] ⁻	-2.4	503.118 9 [M-H-C ₃ H ₆ O ₂] ⁻ , 487.124 7 [M-H-C ₃ H ₆ O ₃] ⁻ , 473.108 2 [M-H-C ₄ H ₈ O ₃] ⁻ , 457.113 1 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 413.087 4 [M-H-C ₃ H ₆ O ₂ -C ₃ H ₆ O ₃] ⁻ , 383.075 4 [M-H-C ₃ H ₆ O ₂ -C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 353.065 4 [M-H-C ₄ H ₈ O ₃ -C ₄ H ₈ O ₄] ⁻
				579.170 0 [M+H] ⁺	-1.4	561.159 9 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 543.148 5 [M+H-2H ₂ O] ⁺ , 525.138 1 [M+H-3H ₂ O] ⁺ , 355.081 5 [M+H-C ₄ H ₈ O ₃ -C ₄ H ₈ O ₄] ⁺
25 ¹⁾	18.53	佛莱心昔	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	577.154 9 [M-H] ⁻	-2.4	503.119 4 [M-H-C ₃ H ₆ O ₂] ⁻ , 487.123 7 [M-H-C ₃ H ₆ O ₃] ⁻ , 473.108 4 [M-H-C ₄ H ₈ O ₃] ⁻ , 457.112 5 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 413.087 2 [M-H-C ₃ H ₆ O ₂ -C ₃ H ₆ O ₃] ⁻ , 383.075 4 [M-H-C ₃ H ₆ O ₂ -C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 353.065 1 [M-H-C ₄ H ₈ O ₃ -C ₄ H ₈ O ₄] ⁻
				579.170 3 [M+H] ⁺	-0.8	561.158 9 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 543.149 2 [M+H-2H ₂ O] ⁺ , 525.138 9 [M+H-3H ₂ O] ⁺ , 355.081 9 [M+H-C ₄ H ₈ O ₃ -C ₄ H ₈ O ₄] ⁺
26	20.49	紫云英昔	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447.092 8 [M-H] ⁻	-1.0	285.040 1 [M-H-Glc] ⁻
				449.108 0 [M+H] ⁺	0.3	287.054 6 [M+H-Glc] ⁺
27	20.56	山柰酚-3-O-芸香糖昔	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	593.149 5 [M-H] ⁻	-2.8	285.038 2 [M-H-Rha-Glc] ⁻
				595.165 2 [M+H] ⁺	-0.9	449.107 4 [M+H-Rha] ⁺ , 287.053 4 [M+H-Rha-Glc] ⁺
28	20.84	异鼠李素-3-O-葡萄糖昔	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	479.118 6 [M+H] ⁺	0.4	317.064 4 [M+H-Glc] ⁺ , 302.042 3 [M+H-Glc-CH ₃] ⁺
29	21.05	水仙昔	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	623.159 6 [M-H] ⁻	-3.4	315.048 5 [M-H-Rha-Glc] ⁻ , 300.026 0 [M-H-Rha-Glc-CH ₃] ⁻
				625.176 0 [M+H] ⁺	-0.5	479.117 3 [M+H-Rha] ⁺ , 317.064 1 [M+H-Rha-Glc] ⁺ , 302.042 4 [M+H-Rha-Glc-CH ₃] ⁺
30 ¹⁾	24.59	银椴昔	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₃	593.128 9 [M-H] ⁻	-2.0	447.092 9 [M-H-Rha] ⁻
				595.144 8 [M+H] ⁺	0.4	287.054 8 [M+H-C ₁₅ H ₁₆ O ₇] ⁺
31	26.63	异鼠李素	C ₁₆ H ₁₂ O ₇	315.050 9 [M-H] ⁻	-0.5	300.026 5 [M-H-CH ₃] ⁻ , 151.003 9 [M-H-C ₉ H ₈ O ₃] ⁻

注: ¹⁾通过对照品对比确认; ²⁾首次在布渣叶中报道; Glc. 葡萄糖基; Rha. 鼠李糖基。

3.2 黄酮碳苷类 从布渣叶提取物中共鉴定9个黄酮碳苷类成分,其中包括7个双糖碳苷(化合物9, 11, 13, 15, 18, 24, 25)和2个单糖碳苷(化合物17, 19)。黄酮碳苷类化合物一般在正、负离子模式下均出现准分子离子峰,正离子模式以连续中性丢失H₂O为主,负离子模式下可见糖环的开环裂解及后

续糖残基中性丢失CO及苷元丢失CH₃等的碎片离子峰。糖环的开环裂解是黄酮碳苷的特征裂解形式,常表现为己糖中性丢失C₄H₈O₄或C₃H₆O₃,戊糖中性丢失C₃H₆O₃或C₂H₄O₂,此类裂解规律可为黄酮碳苷的识别和结构鉴定提供重要证据。布渣叶中黄酮双糖碳苷主要分为三类。

第 I 类: 该类化合物苷元 C-6 位六碳糖取代, C-8 位五碳糖取代。在负离子模式下, 化合物 **15** 的准分子离子峰为 m/z 563.139 7 $[M-H]^-$, 其二级碎片离子有 m/z 473.108 5 $[M-H-C_3H_6O_3]^-$ 和 m/z 443.099 2 $[M-H-C_4H_8O_4]^-$ 是六碳糖基碎裂特征峰, 六碳糖环碎裂后, 五碳糖环再碎裂得 m/z 383.077 6 $[M-H-C_4H_8O_4-C_2H_4O_2]^-$ 和 m/z 353.066 6 $[M-H-C_4H_8O_4-C_3H_6O_3]^-$ 碎片峰, 结合质谱裂解规律、文献 [20, 26] 和对照品比对, 推测其为夏佛塔苷。化合物 **11, 13** 在负离子和正离子模式下, 其准分子离子峰、碎片离子与夏佛塔苷质谱裂解规律一致, 结合文献 [20, 26] 比对, 推测均为夏佛塔苷同分异构体。化合物 **25** 的准分子离子峰为 m/z 577.154 9 $[M-H]^-$, 其二级碎片离子有 m/z 503.119 4 $[M-H-C_3H_6O_2]^-$, 487.123 7 $[M-H-C_3H_6O_3]^-$, 473.108 4 $[M-H-C_4H_8O_3]^-$ 等, 结合裂解规律、文献 [24] 和对照品比对, 推测其为佛莱心苷。

第 II 类: 该类化合物苷元 C-6 位五碳糖取代, C-

8 位六碳糖取代。在负离子模式下, 化合物 **18** 准分子离子峰为 m/z 563.139 0 $[M-H]^-$, 其二级碎片离子有 m/z 473.108 5 $[M-H-C_3H_6O_3]^-$, 443.096 7 $[M-H-C_4H_8O_4]^-$, 383.076 2 $[M-H-2C_3H_6O_3]^-$ 等碎片峰, 结合质谱裂解规律、文献 [20, 26] 和对照品比对, 推测其为异夏佛塔苷。化合物 **24** 的准分子离子峰为 m/z 577.154 9 $[M-H]^-$, 其二级碎片离子有 m/z 503.118 9 $[M-H-C_3H_6O_2]^-$, 487.124 7 $[M-H-C_3H_6O_3]^-$, 473.108 2 $[M-H-C_4H_8O_3]^-$, 457.113 1 $[M-H-C_4H_8O_4]^-$ 等, 结合质谱裂解规律、文献 [24] 和对照品比对, 推测其为异佛莱心苷。

第 III 类: 该类化合物苷元 C-6 位和 C-8 位均六碳糖取代。在负离子模式下, 化合物 **9** 的准分子离子峰为 m/z 593.149 8 $[M-H]^-$, 其二级碎片离子有 m/z 473.108 6 $[M-H-C_4H_8O_4]^-$, 383.076 9 $[M-H-C_4H_8O_4-C_3H_6O_3]^-$, 353.065 8 $[M-H-2C_4H_8O_4]^-$ 等碎片峰, 结合质谱裂解规律和文献 [20, 23] 比对, 推测其为维采宁-2, 可能的裂解方式见图 2。

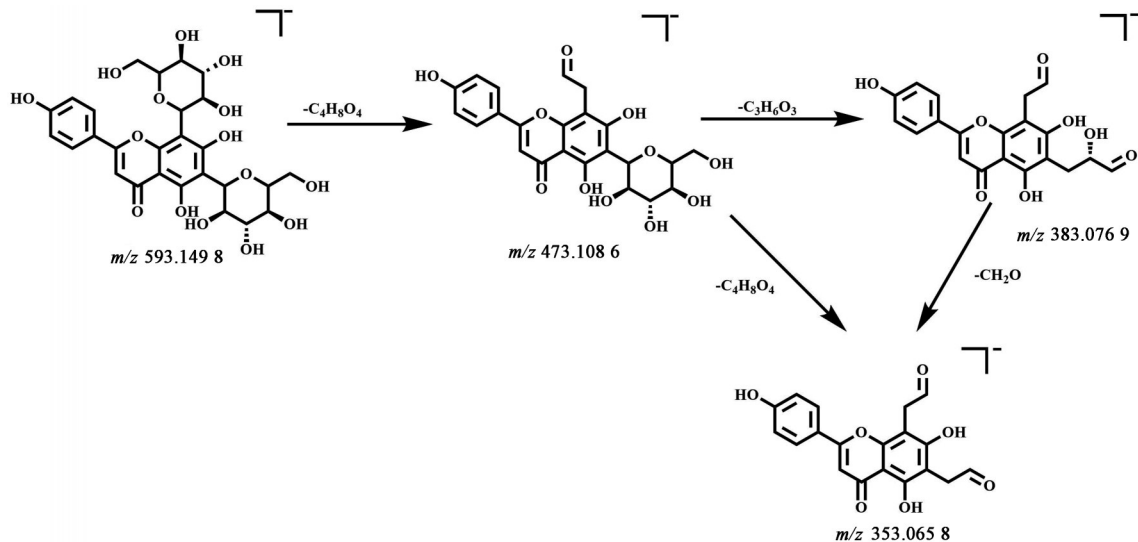


图2 维采宁-2可能的质谱裂解途径

Fig. 2 Possible fragment pathways of vicenin-2

布渣叶中黄酮单糖碳苷以牡荆苷为例, 阐述黄酮单糖碳苷的裂解规律。在正离子模式下, 化合物 **17** 准分子离子峰为 m/z 433.112 7 $[M+H]^+$, 其二级碎片离子有 m/z 415.102 0 $[M+H-H_2O]^+$, 397.090 6 $[M+H-2H_2O]^+$, 379.081 0 $[M+H-3H_2O]^+$ 等碎片, 结合裂解规律、文献 [23] 和对照品比对, 推测其为牡荆苷, 可能的裂解方式见图 3。同样, 正离子模式下化合物 **19** 准分子离子峰为 m/z 433.112 5 $[M+H]^+$, 其碎片离子与牡荆苷质谱裂解规律相同, 结合文献 [20] 报道, 推断其为异牡荆苷。

3.3 黄酮醇及其氧苷类 从布渣叶提取物中鉴定 10 个黄酮醇氧苷类成分 (化合物 **20~23, 26~31**), 黄酮醇氧苷类化合物易发生糖苷键裂解, 中性丢失葡萄糖基 $C_6H_{10}O_5$ (162 Da), 鼠李糖基 $C_6H_{10}O_4$ (146 Da) 或木糖基 $C_5H_8O_4$ (132 Da) 等特征碎片, 其苷元结构可继续丢失 CH_3 , CO_2 或黄酮苷元 C 环发生逆狄尔斯-阿尔德 (RDA) 裂解。黄酮醇氧苷类化合物以山柰酚-3-O-芸香糖苷和水仙苷为例, 阐述此类化合物的质谱行为。在正离子模式下, 化合物 **27** 的准分子离子峰为 m/z 595.165 2 $[M+H]^+$, 其碎片离子有 m/z

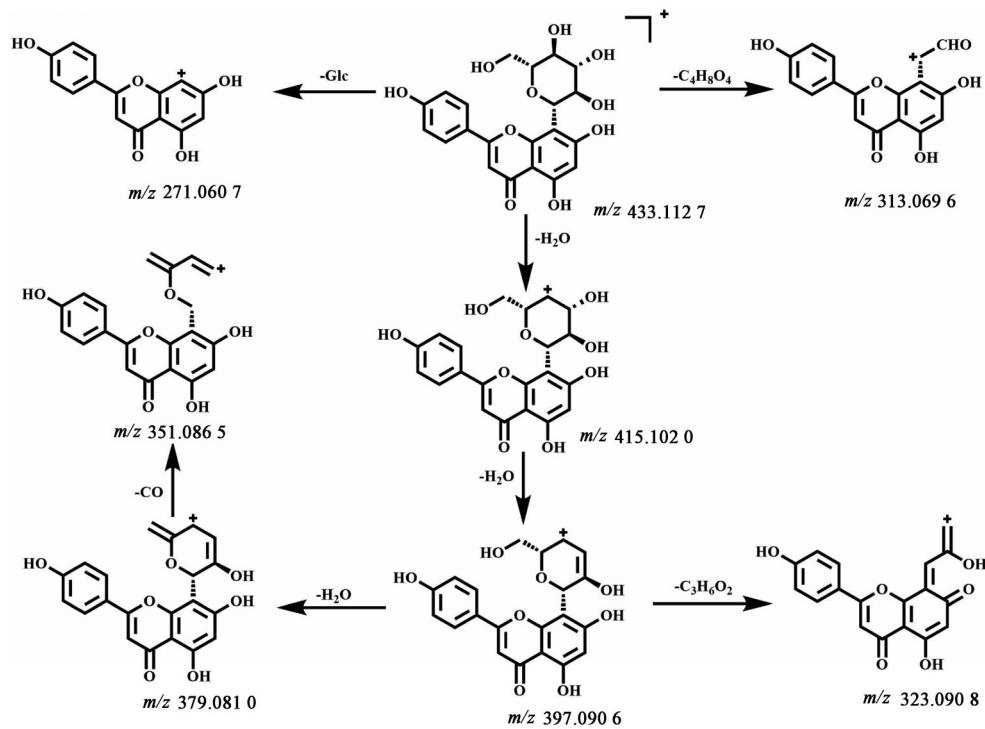


图3 牡荆苷可能的质谱裂解途径

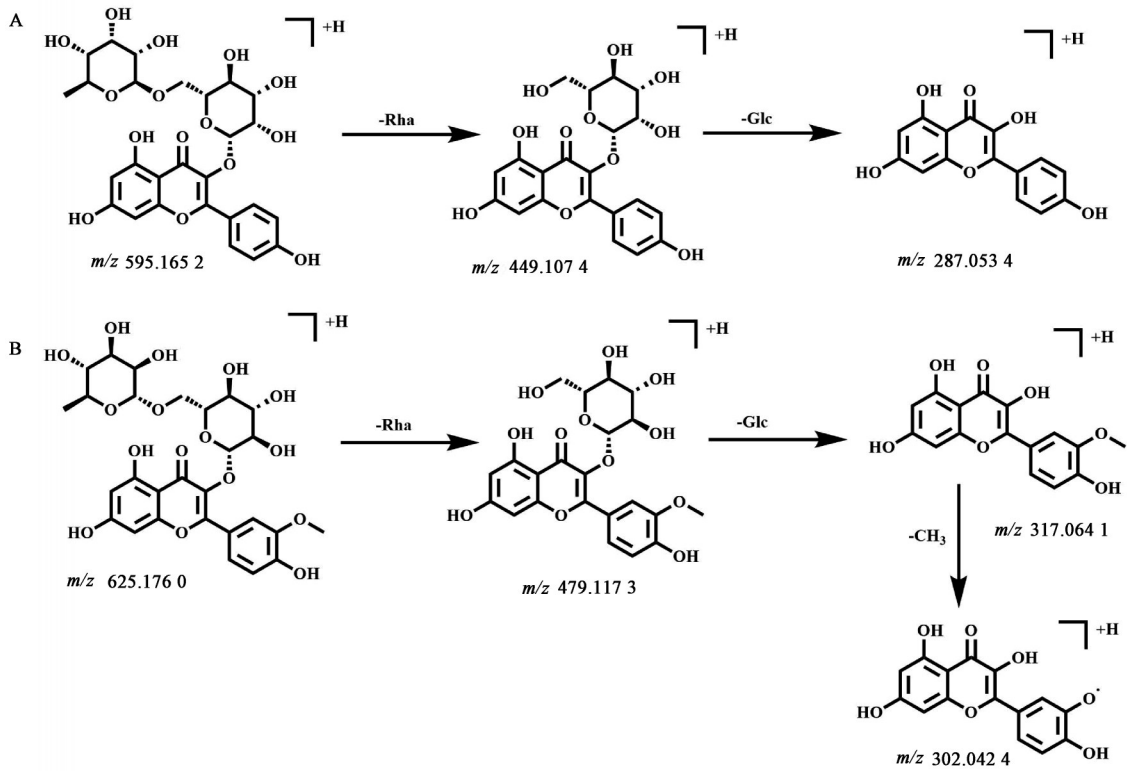
Fig. 3 Possible fragmentation pathways of vitexin

449.107 4 $[M+H-Rha]^+$, 表现为脱去一分子鼠李糖, 碎片 m/z 287.053 4 $[M+H-Rha-Glc]^+$ 为碎片 m/z 449.107 4 再脱去一分子葡萄糖生成, 结合裂解规律及文献[23]对比, 推测其为山柰酚-3-*O*-芸香糖苷, 可能的裂解途径见图4(A)。化合物29的准分子离子峰为 m/z 625.176 0 $[M+H]^+$, 其碎片离子有 m/z 479.117 3 $[M+H-Rha]^+$, 表现为脱去一分子鼠李糖, 碎片 m/z 317.064 1 $[M+H-Rha-Glc]^+$ 为碎片 m/z 479.117 3 再脱去一分子葡萄糖生成, 碎片 m/z 302.042 4 $[M+H-Rha-Glc-CH_3]^+$ 为碎片 m/z 317.064 1 再脱去 CH_3 生成, 根据裂解规律及文献[23]对比, 推测其为水仙苷, 可能的裂解途径见图4(B)。

3.4 原花青素类 从布渣叶提取物中共鉴定8个原花青素类成分(化合物1, 2, 4~6, 10, 14, 16), 原花青素类化合物是以黄烷-3-醇为基本单位构成的一类聚合物, 分为低聚物和多聚体, 其结构单元一般是儿茶素和表儿茶素, 根据连接方式的不同还可分为A型和B型2种, 其一为单倍体通过C2-*O*-C7的醚键和C4-C8或C4-C6两键连接在一起, 称为A型; 其二为单倍体通过C4-C8或C4-C6连接在一起, 称之为B型。聚合体的主要质谱裂解方式为结构单元间的共价键断裂。

在负离子模式下, 化合物6的准分子离子峰为

m/z 289.070 9 $[M-H]^-$, 其二级碎片离子有 m/z 271.061 2 $[M-H-H_2O]^-$, 245.081 3 $[M-H-CO_2]^-$, 229.050 0 $[M-H-H_2O-C_2H_2O]^-$ 等, 结合裂解规律和文献[21, 25]对比, 推断其为表儿茶素, 可能的裂解方式见图5。在负离子模式下, 化合物2的准分子离子峰为 m/z 577.133 2 $[M-H]^-$, 其二级碎片离子有 m/z 559.124 3 $[M-H-H_2O]^-$, 425.085 8 $[M-H-C_8H_8O_3]^-$, 407.074 8 $[M-H-C_8H_8O_3-H_2O]^-$ 等, 结合裂解规律、文献[19, 25]和对照品比对, 推断化合物2为原花青素B₂, 可能的裂解方式见图6。同样, 在负离子模式下, 化合物14的准分子离子峰为 m/z 577.132 8 $[M-H]^-$, 其碎片离子与原花青素B₂质谱裂解规律相同, 结合裂解规律和文献[19, 25]比对, 推断化合物14为B型原花青素二聚体。化合物1, 4, 16的质谱行为非常相似, 在负离子模式下一级质谱信息均显示 m/z 865 $[M-H]^-$ 的准分子离子峰。对 m/z 865 $[M-H]^-$ 进行二级质谱分析, 得到 m/z 577 $[M-H-C_{15}H_{12}O_6]^-$, 425 $[M-H-C_{15}H_{12}O_6-C_8H_8O_3]^-$, 407 $[M-H-C_{15}H_{12}O_6-C_8H_8O_3-H_2O]^-$ 等B型原花青素类聚合物的特征碎片, 结合裂解规律和文献[19, 25]比对, 推测这3个化合物为同分异构体, 均为B型原花青素三聚体。同理, 化合物5准分子离子峰为 m/z 1 153.257 7 $[M-H]^-$, 其二级碎片离子有 m/z 865.200 2 $[M-H-C_{15}H_{12}O_6]^-$, 577.135 9 $[M-H-$



A. 山柰酚-3-O-芸香糖苷; B. 水仙苷

图4 山柰酚-3-O-芸香糖苷和水仙苷可能的质谱裂解途径

Fig. 4 Possible fragment pathways of kaempferol-3-O-rutinose and narcissoside

$2C_{15}H_{12}O_6]^-$, 425.0890 [M-H-2C₁₅H₁₂O₆-C₈H₈O₃]等
B型原花青素类聚合物的特征碎片, 结合裂解规律,

并经过与文献[19]比对, 推断其为B型原花青素四聚体。

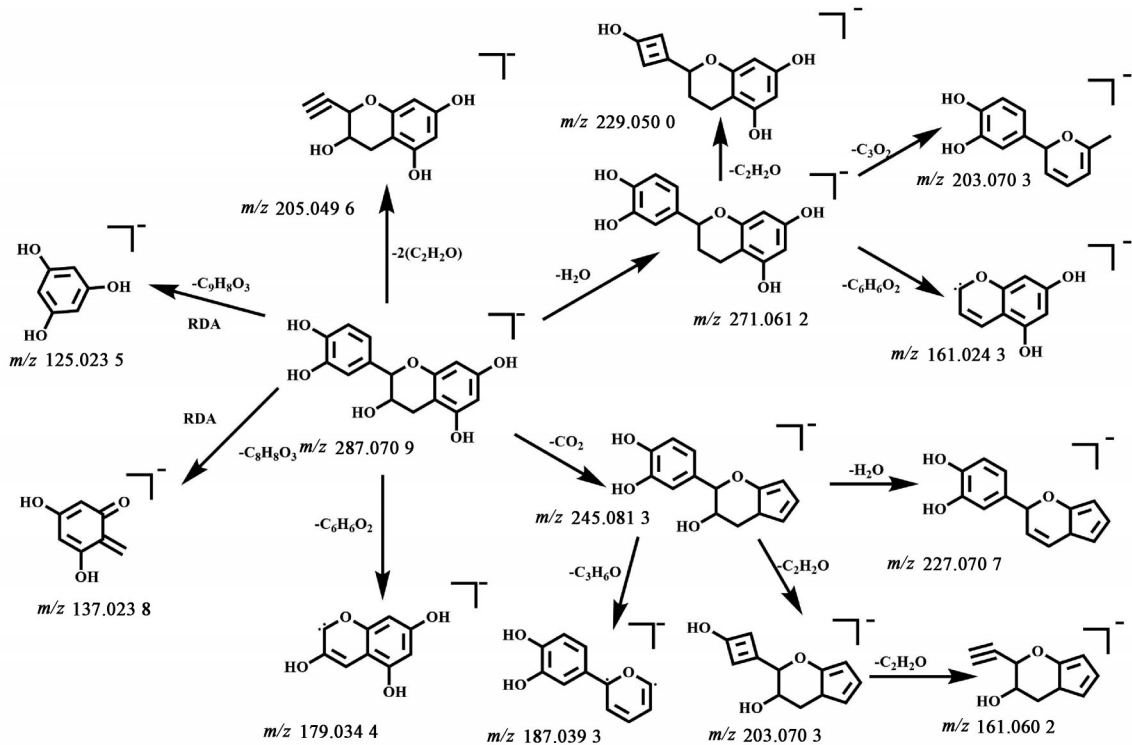


图5 表儿茶素可能的质谱裂解途径

Fig. 5 Possible fragment pathways of epicatechin

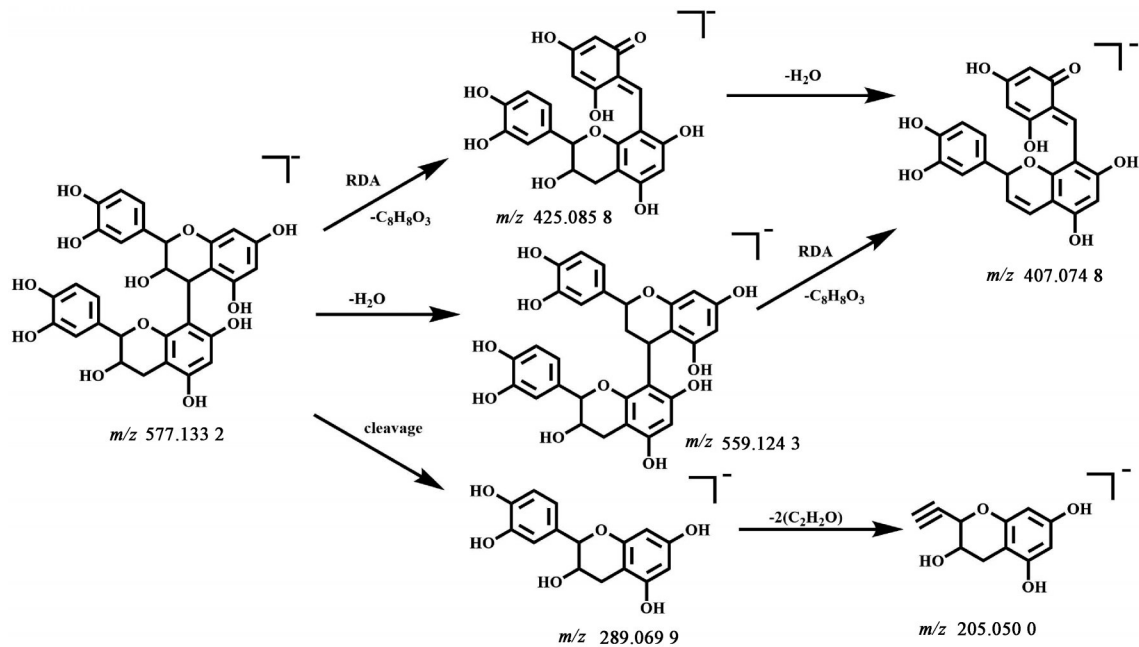


图6 原花青素 B₂可能的质谱裂解途径

Fig. 6 Possible fragment pathways of procyanidin B₂

A型原花青素类化合物以原花青素 A₂为例。在负离子模式下,化合物 10 的准分子离子峰为 m/z 575.117 5 [M-H]⁻,对 m/z 575.117 5 [M-H]⁻进行二级质谱分析,得到 m/z 423.072 1 [M-H-C₈H₈O₃]⁻碎片,即原花青素的 C 环发生 RDA 裂解,失去 1 个中性的 C₈H₈O₃,结合裂解规律、文献[19]和对照品比对,推测其为原花青素 A₂。

3.5 有机酸类 有机酸是一类具有羧基、酚羟基、磺酸基、亚磺酸基和硫酸基等酸性基团的有机化合物。该类化合物在负离子模式的响应好于正离子模式,主要以[M-H]⁻的准分子离子峰形式存在,在 高能碰撞下易发生 H₂O, COOH, CO₂ 等中性分子丢失,从而产生相应的特征碎片离子峰,当化合物结构中含有阿魏酸或咖啡酸时,易发生阿魏酰基或咖啡酰基的丢失。以对香豆酸和阿魏酸为例,负离子模式下,化合物 8 准分子离子峰为 m/z 163.040 0 [M-H]⁻,其二级碎片离子为 m/z 119.049 1 [M-H-CO₂]⁻,根据裂解规律及与文献[27]比对,推测其为 *p*-香豆酸,可能的裂解方式见图 7(A)。化合物 12 的准分子离子峰为 m/z 193.050 6 [M-H]⁻,其二级碎片离子为 m/z 178.026 6 [M-H-CH₃]⁻, 149.060 5 [M-H-CO₂]⁻, 134.037 1 [M-H-CH₃-CO₂]⁻,结合裂解规律及文献[20,23]比对,推测其为阿魏酸,可能的裂解方式见图 7(B)。

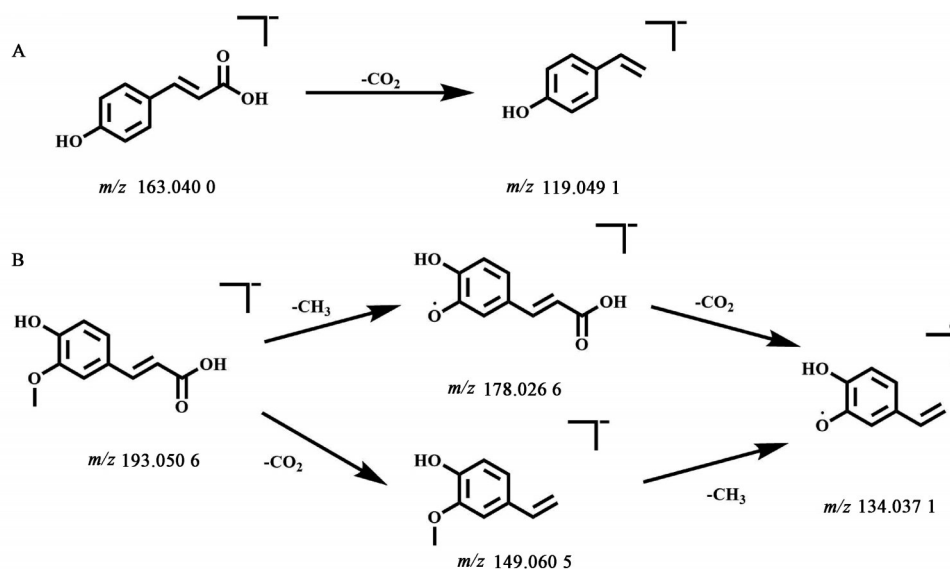
4 讨论

本实验前期进行了分析条件的多重优化,考察

不同比例的提取溶剂,发现 50% 甲醇作为供试品溶液的提取溶剂效果最优,各分析物的质谱响应最好;考察流动相时比较了 2 种溶剂系统,结果显示甲醇-水的洗脱效果优于乙腈-水,且加入 0.1% 甲酸可以更有效地提高负离子模式的质谱响应,故采用甲醇-0.1% 甲酸水溶液作为流动相。同时,考虑到布渣叶药材中所含多种化合物响应模式各有不同,为了更大程度地推测样品中的化合物,实验采用正、负 2 种离子模式进行检测,实现了大多数化合物的鉴定。

本研究建立了布渣叶药材的 50% 甲醇提取物的 UPLC-Q-TOF-MS/MS 快速分析方法,通过精确相对分子质量筛选与分析,比较一级精确质荷比和二级碎片信息数据,结合质谱裂解规律、化学对照品质谱信息、相关文献资料和质谱数据库(MassBank, ChemSpider 等),从布渣叶药材的 50% 甲醇提取物中分离和鉴定了 31 个化合物,其中存在 2 个夏佛塔苷同分异构体和 5 个 B 型原花青素类聚合物未明确其具体结构。同分异构体类化合物的质谱鉴定是质谱结构解析的难点,在对照品不足的情况下,仅依靠 UPLC-Q-TOF-MS/MS 对化合物同分异构体进行结构鉴别与区分存在一定局限性,还有待于下一步深入研究。

UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术以其灵敏、快速、准确的特点,为中药成分的有效鉴定提供了有效便捷途径,在中药深入研究中发挥着至关重要的作用。



A. *p*-香豆酸; B. 阿魏酸

图7 *p*-香豆酸和阿魏酸可能的质谱裂解途径

Fig. 7 Possible fragment pathways of *p*-coumaric acid and ferulic acid

本研究采用UPLC-Q-TOF-MS/MS技术对布渣叶药材中的化学成分进行了系统定性分析,全面阐明了其化学物质基础,丰富了该药材的成分信息,可为布渣叶药材质量的评价以及含布渣叶的复方制剂研究奠定基础,其中7个原花青素类化合物首次在布渣叶中被发现。原花青素类化合物是一类具有很强的抗氧化、抗衰老等生理活性的特征成分,为深入研究布渣叶药材的药效物质基础及质量控制提供了方法学参考和理论依据,对布渣叶资源的进一步开发与利用具有指导意义。

[参考文献]

[1] 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,2015:95.
[2] 曾聪彦,田素英,梅全喜,等. 布渣叶的性状与显微鉴别[J]. 中药材,2009,32(8):1211-1212.
[3] 汤欢,师玉华,屠鹏飞,等. 凉茶药材布渣叶及其混伪品的DNA条形码鉴定[J]. 中国药学杂志,2015,50(17):1479-1484.
[4] 杨琳. 仙草爽凉茶的研制[J]. 饮料工业,1999(6):29-32.
[5] 何蓉蓉,栗原博,宝丽,等. 王老吉凉茶对氧化应激负荷小鼠脂代谢的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2008,14(10):31-33.
[6] 孙冬梅,汪梦霞. 布渣叶化学成分和药理作用研究进展[J]. 世界中医药,2015,10(1):143-147.
[7] 张敏,李世涛,王婷婷,等. 布渣叶化学成分及功能活性研究进展[J]. 中国果菜,2016,36(12):20-23.
[8] 宋伟峰,罗淑媛,李瑞明,等. 布渣叶挥发油的气相色谱

谱-质谱联用分析[J]. 现代医院,2012,12(9):12-14.

[9] BAGCHI D, BAGCHI M, STOHS S J, et al. Free radicals and grape seed proanthocyanidin extract: importance in human health and disease prevention[J]. Toxicology,2000,148(2/3):187-197.
[10] BAGCHI D, SWAROOP A, PREUSS H G, et al. Free radical scavenging, antioxidant and cancer chemoprevention by grape seed proanthocyanidin: an overview[J]. Mutat Res,2014,768:69-73.
[11] BAGCHI D, GARG A, KROHN R L, et al. Oxygen free radical scavenging abilities of vitamin C and E, and a grape seed proanthocyanidin extract *in vitro*[J]. Res Commun Mol Pathol Pharmacol,1997,95(2):179-189.
[12] ZHANG H W, YE R G, YANG Y M, et al. Structures and antioxidant and intestinal disaccharidase inhibitory activities of A-type proanthocyanidins from peanut skin [J]. J Arg Food Chem,2013,61(37):8814-8820.
[13] 刘昌乐,林爽,何卓儒,等. 一测多评法测定布渣叶总黄酮部位中8种黄酮苷成分[J]. 中草药,2017,48(9):1872-1877.
[14] 江洁怡,李养学,李素梅,等. HPLC同时测定布渣叶总黄酮提取物中6种黄酮类成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2016,22(9):40-43.
[15] 孙冬梅,谭志灿,罗文汇,等. 布渣叶药材HPLC指纹图谱研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(12):84-87.
[16] 沈晓,郑华珠,孟英姣,等. 补阳还五汤吸收入脑及入血成分的UPLC-Q-TOF-MS/MS分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2019,25(2):8-13.

- [17] 孟晓伟,蔡定吉,朱清,等. 基于UPLC-Q-TOF-MS/MS技术快速鉴定交趾黄檀心材中化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2020,26(9):143-156.
- [18] 崔琳琳,包永睿,王帅,等. UPLC-Q-TOF-MS/MS快速鉴定补肺健脾方的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2020,26(9):184-193.
- [19] MULLEN W, BORGES G, LEAN M E J, et al. Identification of metabolites in human plasma and urine after consumption of a polyphenol-rich juice drink[J]. Agric Food Chem,2010,58(4):2586-2595.
- [20] 赖丽嫦,林裕英,陈丰连,等. 基于HPLC-Q-TOF-MS和HPLC-DAD的广金钱草主要活性成分分析[J]. 中草药,2016,47(20):3578-3585.
- [21] 李伟,张春燕,李凤,等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定茶叶中儿茶素和茶黄素[J]. 现代预防医学,2019,46(22):4179-4184.
- [22] PENG Y, ZHAO L L, LIN D J, et al. Determination of the chemical constituents of the different processed products of *Anemarrhena asphodeloides* Rhizomes by high performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. Biomed Chromatogr,2016,30(4):508-519.
- [23] 胡瀚文,赵永艳,杨天龙,等. 基于UPLC-Q-Orbitrap HRMS的川佛手化学成分分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2020,26(7):148-155.
- [24] 张小凤,周春花,张龙开,等. 丹霞种、云南广南种铁皮石斛中主要黄酮苷的分离鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志,2019,25(1):29-34.
- [25] 王晴,卢志威,刘月红,等. UPLC-Q-TOF/MS^E结合诊断离子过滤方法快速分析大黄中酚类成分[J]. 中国中药杂志,2017,42(10):1922-1931.
- [26] 梁玉婷,王静宇,苏薇薇,等. 基于UFLC-Triple TOF-MS/MS的壮药战骨化学成分分析[J]. 中南药学,2018,16(10):1369-1373.
- [27] 沈菲,邹立思,文红梅,等. HPLC-PDA指纹图谱结合UFLC-Q-TOF-MS定性鉴别评价连翘药材质量[J]. 中国中药杂志,2019,44(20):4495-4503.

[责任编辑 刘德文]