

## 基于UPLC-Q-TOF-MS的多花黄精酒制前后化学成分分析

任洪民, 张金莲\*, 邓亚玲, 叶先文, 夏澜婷, 刘敏敏, 刘颖, 陈媛, 张琪, 王婷  
(江西中医药大学药学院, 南昌 330004)

**[摘要]** 目的:采用超高效液相色谱-四级杆-飞行时间串联质谱法(UPLC-Q-TOF-MS)对多花黄精生品及酒制品的成分进行快速分析及鉴定,找出炮制前后差异成分。方法:运用ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub>色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm),流动相0.1%甲酸水溶液-乙腈梯度洗脱,流速0.25 mL·min<sup>-1</sup>,选择电喷雾离子源在正、负离子模式下进行采集检测,利用PeakView 1.2.0.3软件进行数据分析。根据质谱所提供的成分保留时间、精确相对分子质量以及裂解碎片离子信息,并结合对照品及文献信息进行成分鉴定。各样品质谱数据经归一化处理后进行主成分分析(PCA)及正交偏最小二乘法-判别分析(OPLS-DA),根据变量重要性投影(VIP)值>1的原则筛选得到多花黄精炮制前后差异成分。结果:从多花黄精生品及酒制品中共鉴定得到38个成分,包括甾体皂苷类15个、生物碱类6个、黄酮类3个、氨基酸类2个、有机酸类2个、其他类10个。PCA及OPLS-DA结果表明多花黄精炮制前后化学成分含量存在明显差异,共筛选得到kingianoside Z, disporopsin, 亚油酸等16个炮制差异成分。结论:UPLC-Q-TOF-MS技术可准确、全面地鉴定多花黄精中的化学成分,多花黄精中主要含有甾体皂苷类、黄酮类及生物碱类成分。其炮制前后成分含量差异较大,同类成分间的转化是造成该差异的主要原因,可为多花黄精的物质基础研究及炮制化学研究提供参考。

**[关键词]** 多花黄精; 中药; 炮制; 化学成分; 生品; 酒制品; 超高效液相色谱-四级杆-飞行时间串联质谱法(UPLC-Q-TOF-MS)

[中图分类号] R22;R943.1;R28;O657 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2021)04-0110-12

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20202147

[网络出版地址] <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20200817.1036.002.html>

[网络出版日期] 2020-8-17 13:58

### Analysis of Chemical Constitutions of *Polygonatum cyrtoneura* Dried Rhizomes Before and After Processing with Wine Based on UPLC-Q-TOF-MS

REN Hong-min, ZHANG Jin-lian\*, DENG Ya-ling, YE Xian-wen, XIA Lan-ting, LIU Min-min,  
LIU Ying, CHEN Yuan, ZHANG Qi, WANG Ting

(School of Pharmacy, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

**[Abstract]** **Objective:** To quickly analyze and identify the components in raw and wine-processed products of *Polygonatum cyrtoneura* (PC) dried rhizomes by ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS), and then find out the differential components before and after processing. **Method:** The ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> column (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm) was used with 0.1% formic acid aqueous solution-acetonitrile as the mobile phase for gradient elution at a flow rate of 0.25 mL·min<sup>-1</sup>. Electrospray ionization was selected for collection and detection in positive and negative ion modes, and the data were analyzed by PeakView 1.2.0.3. According to the retention time, accurate relative

[收稿日期] 20200505(018)

[基金项目] 江西省重点研发计划项目(20192BBG70073);江西中医药大学博士科研启动基金项目(2018WBZR009);江西省中药学一流学科专项科研基金项目(JXSYLXK-ZHYAO039/141);2019年国家级大学生创新创业训练计划项目(2020010412007);江西省教育厅教改重点课题(JXJG-17-12-3);2019年江西中医药大学教改招标专项课题(2)

[第一作者] 任洪民, 硕士, 从事中药炮制研究, E-mail: 2276906669@qq.com

[通信作者] \* 张金莲, 博士, 教授, 博士生导师, 从事中药学及中药炮制学教学研究, Tel: 0791-87118995, E-mail: jxjzzjl@163.com

molecular weight and fragmentation ion information provided by MS, and combined with the reference substance and literature, the components were identified. After normalized treatment, the MS data of each sample were analyzed with principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), and then the differential components before and after processing were screened according to the principle that variable importance in the projection (VIP) value was >1. **Result:** A total of 38 components were identified from raw and wine-processed products of PC dried rhizomes, including 15 steroidal saponins, 6 alkaloids, 3 flavonoids, 2 amino acids, 2 organic acids and 10 others. The results of PCA and OPLS-DA showed that there were significant differences in the contents of components in PC dried rhizomes before and after processing, and 16 differential components such as kingianoside Z, disporopsin and linoleic acid were screened. **Conclusion:** UPLC-Q-TOF-MS technique can accurately and comprehensively identify the components in PC dried rhizomes, these components are mainly steroidal saponins, flavonoids and alkaloids. It takes a great difference in the contents of components before and after processing, and transformation of the same category components is the main reason for the differences of raw and wine-processed products, which will provide reference for the researches on material basis and processing chemistry of PC dried rhizomes.

**[Key words]** *Polygonatum cyrtonema*; traditional Chinese medicine; processing; chemical compositions; raw products; wine-processed products; ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS)

多花黄精为百合科黄精属植物,是2020年版《中华人民共和国药典》(以下简称《中国药典》)所收录的3种黄精之一,以其干燥根茎入药。多花黄精的根状茎肥厚,通常连珠状或结节成块,广泛生长于江西、湖南等广大南方地区,具有补气养阴、健脾益肾之功效,可用于治疗脾肺气虚、精血不足、内热消渴等证<sup>[1]</sup>。《本草纲目》载黄精“如此九蒸九曝,若生则刺人咽喉”,故黄精常炮制后入药或食用。从古至今,黄精已有多种炮制方法记载,其中记载最多、应用最广泛的就是蒸制法<sup>[2]</sup>,且酒蒸法是2020年版《中国药典》收录的黄精2种炮制方法之一。传统认为黄精经过炮制可增强其药效,目前已有研究表明黄精经炮制后抗氧化<sup>[3-4]</sup>、抗疲劳<sup>[5-6]</sup>及提高免疫力<sup>[7]</sup>等作用有所提高。成分是影响药效的物质基础,虽然目前已从多花黄精中分离鉴定出甾体皂苷类、高异黄酮类等成分<sup>[2]</sup>,但鉴定过程操作程序复杂,且鉴别得到的成分数量有限,无法全面反映多花黄精的物质特性。由于当前对多花黄精炮制前后成分变化的研究还不够全面,导致炮制药效物质基础不明确,炮制的科学内涵不清,不利于多花黄精的产品研发与推广。

超高效液相色谱-四级杆-飞行时间串联质谱法(UPLC-Q-TOF-MS)技术具有高灵敏度、高分辨率、高质量精度及扫描范围广等优点,目前已被广泛用于中药成分分析,其结合对照品裂解碎片离子和相

关文献可实现同时对大量不同种类成分进行快速有效鉴别<sup>[8-9]</sup>。本研究拟利用UPLC-Q-TOF-MS技术对多花黄精炮制前后成分进行快速分析与鉴定,并结合化学模式识别方法对多花黄精炮制前后成分进行比较,以期对多花黄精炮制科学内涵的阐明及其产品的推广应用提供一定的研究支撑。

## 1 材料

Nexera X2 LC-30A型超高效液相色谱仪(日本岛津公司),TripleTOF 5600+型高分辨质谱(美国AB SCIEX公司,配备电喷雾离子源及Analyst 1.6数据处理软件),Milli-Q型超纯水净化系统(美国Millipore公司),CP214型1/1万电子天平(美国OHAUS公司),AE240型1/10万电子天平(美国Mettler-Toledo公司)。

多花黄精药材(批号20181014)购于江西省吉安市安福县绿野药材专业合作社,经江西中医药大学中药资源教研室刘勇副教授鉴定为百合科黄精属植物多花黄精*Polygonatum cyrtonema*的干燥根茎;黄酒(三年陈,批号20181026)购于浙江古越龙山绍兴酒股份有限公司,5-羟甲基糠醛、腺苷、亚硫酸对照品(四川省维克奇生物科技有限公司,批号分别为wkq19010805,wkq19022111,wkq18100803,纯度均≥98%),水为自制超纯水,甲醇、乙腈为质谱纯,其他试剂均为分析纯。

## 2 方法与结果

### 2.1 试样的制备

**2.1.1 生品** 称取干燥多花黄精药材 1.2 kg, 洗净, 润软, 切厚片, 干燥。粉碎, 过四号筛, 即得。

**2.1.2 酒制品** 取干燥多花黄精药材 1.2 kg, 洗净, 润软, 按 2020 年版《中国药典》(四部) 酒蒸法(通则 0213) 蒸透, 稍晾, 切厚片, 干燥。粉碎, 过四号筛, 即得。

**2.2 对照品溶液的制备** 分别精密称取适量 5-羟甲基糠醛、腺苷、亚油酸对照品置于量瓶中, 加甲醇稀释并定容至刻度, 配制质量浓度分别为 1.0, 0.4, 1.0 g·L<sup>-1</sup> 的对照品储备液。分别精密吸取各对照品储备液 100 μL 于 5 mL 量瓶中, 加甲醇定容至刻度, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 待分析。

**2.3 供试品溶液的制备** 精密称取多花黄精生品及酒制品样品细粉各 0.5 g, 置于 50 mL 具塞锥形瓶中, 加 20 倍量 70% 乙醇, 称定质量, 浸泡 30 min, 超声提取 30 min, 再称定质量, 加 70% 乙醇补足减失的质量, 过滤; 向滤渣中加入 10 倍量 70% 乙醇, 称定质量, 超声提取 20 min, 再称定质量, 加 70% 乙醇补足减失的质量, 过滤; 第 3 次向滤渣中加入 5 倍量 70% 乙醇, 称定质量, 超声提取 10 min, 再称定质量, 加 70% 乙醇补足减失的质量, 过滤。合并 3 次滤液, 减压回收至干, 加 50% 甲醇溶解并定容至 5 mL, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 待分析。

### 2.4 LC-MS 检测条件

**2.4.1 色谱条件** 采用 ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm), 进样量 2 μL, 流速设定 0.25 mL·min<sup>-1</sup>, 流动相 0.1% 甲酸水溶液(A)-乙腈(B) 梯度洗脱(负离子模式: 0~0.01 min, 5%B; 0.01~6.5 min, 5%~20%B; 6.5~13 min, 20%~28%B; 13~23 min, 28%~50%B; 23~33 min, 50%~65%B; 33~38 min, 65%~95%B; 38~40 min, 95%B。正离子模式: 0~0.01 min, 5%B; 0.01~15 min, 5%~30%B; 15~32 min, 30%~95%B; 32~34 min, 95%B)。

**2.4.2 色谱条件** 采用电喷雾离子源(ESI)。负离子模式: 质量扫描范围 *m/z* 100~2 000, 离子源喷雾电压 4.5 kV, 离子源温度 500 °C, 去簇电压 -100 V, 碰撞能量 -45 eV, 碰撞能量叠加 (-45±15) eV, 气帘气压力(CUR) 40 kPa, 雾化气 GS1 和辅助气 GS2 压力均为 50 kPa, 数据采集时间 40 min。正离子模式: 质量扫描范围 *m/z* 100~1 250, 喷雾电压 5.5 kV, 离子源温度 500 °C, 去簇电压 100 V, 碰撞能量 45 eV, 碰撞能量叠加 (45±15) eV, 气帘气压力 40 kPa, 雾化气 GS1 和辅助气 GS2 压力均为 50 kPa, 数据采集时间 34 min。触发二级的方法为信息依赖扫描性获取模式(IDA), 多重质量亏损过滤(MMDF) 和动态背景扣除(DBS) 为触发二级的条件, 满足该条件的优先进行二级扫描。

**2.5 化学成分鉴定** 通过在 CNKI, SciFinder, GeenMedical, 中药系统药理学数据库与分析平台(TCMSP) 等查询并汇总关于黄精、多花黄精、滇黄精所含化学成分, 建立黄精成分的一级质谱数据库, 包含化合物名称、分子式、相对分子质量等信息。用 PeakView 1.2.0.3 软件, 选择 XIC Manager, 从数据库导入各化合物的名称及分子式, 进行无目标筛查, 保留筛查得到的化合物有关信息(分子离子、保留时间等)。再导入筛查得到的化合物的 mol 式, 进行二级碎片离子与成分结构的匹配, 根据匹配度 >80% 并结合成分碎片离子断裂规律来鉴定成分。其中 5-羟甲基糠醛、腺苷、亚油酸通过对照品进行了比对。在正、负离子模式下, 从黄精生品、酒制品中共鉴定出 38 个成分, 包括甾体皂苷类 15 个、生物碱类 6 个、黄酮类 3 个、有机酸 2 个、氨基酸 2 个及其他类成分 10 个。在这些成分中, 有 29 个成分来自生品, 27 个成分来自酒制品, 两者共有的成分有 18 个, 主要为甾体皂苷类、黄酮类及生物碱类等; 仅从生品中鉴定得到的 11 个成分主要为甾体皂苷类成分, 而仅从酒制品中鉴定得到的 9 个成分则主要为甾体皂苷及生物碱类成分。见表 1 和图 1。

表 1 多花黄精生品与酒制品醇提物的化学成分鉴定

Table 1 Identification of components in ethanol extracts of raw and wine-processed products of *Polygonatum cyrtoneura* dried rhizomes

化合物	<i>t<sub>r</sub></i> /min	模式	准分子 离子峰	理论分子 离子峰	化学式	二级碎片离子峰	$\delta$ /ppm	名称	类别	来源	参考文献
1	1.83	[M+H] <sup>+</sup>	130.049 8	130.049 9	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	130.044 7	0.7	L-焦谷氨酸	a	1	[10]
2	1.95	[M+H] <sup>+</sup>	165.054 1	165.054 6	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	147.045 3, 137.064 0, 123.046 1, 121.065 2, 119.050 4, 109.068 8, 107.052 8	-3.5	8-hydroxychromogen	f	1	[11]
3	1.95	[M+H] <sup>+</sup>	268.103 2	268.104 0	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	136.062 1, 119.033 9	-2.9	腺苷 adenosine	f	1, 2	[12]

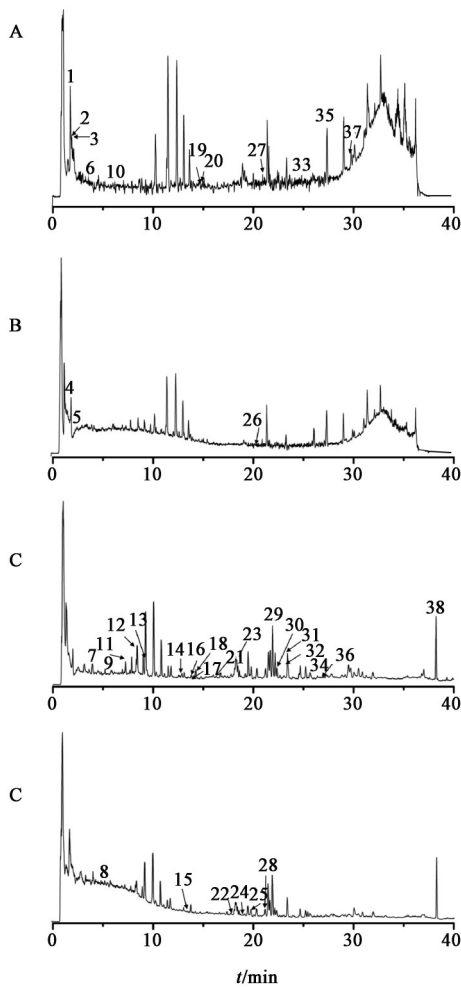
续表 1

化合物	$t_R$ /min	模式	准分子 离子峰	理论分子 离子峰	化学式	二级碎片离子峰	$\delta$ /ppm	名称	类别	来源	参考文献
4	2.09	[M+H] <sup>+</sup>	145.049 6	145.049 5	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	115.069 0	0.3	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮	f	2	[13]
5	2.60	[M+H] <sup>+</sup>	127.039 4	127.039 0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	109.029 7	0.6	5-羟甲基糠醛	f	2	[11]
6	3.85	[M+H] <sup>+</sup>	227.174 7	227.175 4	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	211.027 4, 195.002 6, 114.092 4, 113.109 1	-3.3	环(L-亮-L-异亮)二肽 cyclic(L-leu-L-isobright) dipeptide	f	1	[11]
7	3.98	[M-H] <sup>-</sup>	203.083 1	203.082 6	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	186.091 9, 142.096 1, 130.095 4, 116.077 4	2.6	L-色氨酸 L-tryptophan	a	1, 2	[14]
8	5.56	[M-H] <sup>-</sup>	215.083 0	215.082 6	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	171.130 0, 142.094 7, 116.077 8	4.2	2,3,4,6-tetrahydro-1H- $\beta$ -carboline-3-carboxylic acid	b	2	[15]
9	6.36	[M-H] <sup>-</sup>	285.124 3	285.124 5	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	225.140 8, 223.140 0, 207.133 8, 195.094 3, 167.095 6, 140.078 2	1.0	5-(9H- $\beta$ -carbolin-1-yl)-pentane-1,2,5-triol	b	1, 2	[15]
10	7.15	[M+H] <sup>+</sup>	387.200 7	387.201 3	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub>	297.116 2, 207.142 5, 189.127 7, 179.142 2, 165.127 2, 123.081 9, 121.101 9	-1.6	(6R, 9R)-长寿花糖苷 (6R, 9R)-roseoside	f	1	[14]
11	7.88	[M-H] <sup>-</sup>	298.108 3	298.108 5	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub>	280.149 5, 160.074 2, 145.060 8, 134.090 7, 119.077 7, 117.061 6	0.1	coumaroyloctopamine 或其同分异构体	b	1, 2	[16]
	9.37	[M+H] <sup>+</sup>	300.122 3	300.123 0	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub>	282.068 3, 266.0134, 147.044 4, 136.073 1, 119.050 3	-2.3				
12	8.41	[M-H] <sup>-</sup>	328.118 8	328.119 1	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>5</sub>	310.163 4, 190.087 5, 175.073 7, 161.057 1, 160.048 7, 135.073 4, 134.065 7, 132.050 1, 117.061 6	0.3	N-阿魏酰真蛸胺 N-feruloyloctopamine 或其同分异构体	b	1, 2	[16]
	10.09	[M+H] <sup>+</sup>	330.133 0	330.133 6	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>5</sub>	177.054 3, 149.059 6, 145.028 6, 134.036 8, 117.034 4	-1.7				
13	9.16	[M-H] <sup>-</sup>	1 093.507 5	1 093.507 0	C <sub>51</sub> H <sub>82</sub> O <sub>25</sub>	931.601 9, 913.584 8, 769.523 8, 751.506 5	0.2	kingianoside E 或其同分异构体	c	1	[17]
14	12.89	[M-H] <sup>-</sup>	1 241.580 7	1 241.581 0	C <sub>57</sub> H <sub>90</sub> O <sub>29</sub>	1 079.698 5, 917.618 9, 755.541 3	-0.1	26-( $\beta$ -glucopyranosyl)-22-methylfurost-5-ene-3 $\beta$ , 14 $\alpha$ , 26-triol 3-O- $\beta$ -lycotetraoside 或其同分异构体	c	1, 2	[18]
15	13.70	[M-H] <sup>-</sup>	1 063.532 0	1 063.533 0	C <sub>51</sub> H <sub>84</sub> O <sub>23</sub>	901.619 9, 739.540 5	-0.8	原纤细薯蓣皂苷	c	2	[19]
16	13.81	[M-H] <sup>-</sup>	1 237.558 0	1 237.550 0	C <sub>57</sub> H <sub>90</sub> O <sub>29</sub>	913.583 9, 751.511 7, 571.421 8, 1 075.664 5	-1.1	kingianoside Z	c	1, 2	[20]
17	13.97	[M-H] <sup>-</sup>	917.475 0	917.475 2	C <sub>45</sub> H <sub>74</sub> O <sub>19</sub>	755.548 7, 593.476 9	-1.0	(3 $\beta$ , 25R)-26-( $\beta$ -D-glucopyranosyloxy)-22-hydroxyfurost-5-en-3-yl 4-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl- $\beta$ -D-galactopyranoside	c	1, 2	[21]
18	14.25	[M-H] <sup>-</sup>	301.071 3	301.071 8	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	191.072 2, 179.070 7, 175.075 8, 149.092 3, 135.073 3, 125.052 6, 121.056 4, 109.054 6, 107.038 3	0.2	disporopsin	d	1, 2	[12]
	15.80	[M+H] <sup>+</sup>	303.085 7	303.086 3	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	285.075 0, 193.050 0, 181.050 6, 165.060 3, 153.019 3, 151.039 8, 123.045 7	-2.0				
19	14.41	[M+H] <sup>+</sup>	593.366 4	593.368 4	C <sub>33</sub> H <sub>52</sub> O <sub>9</sub>	431.315 0, 287.200 1, 269.189 1, 251.175 2, 225.165 9, 181.097 7, 145.103 7	-3.3	huangjinoside D	c	1	[12]
20	16.85	[M+H] <sup>+</sup>	737.409 2	737.410 7	C <sub>39</sub> H <sub>60</sub> O <sub>13</sub>	719.339 8, 575.355 6, 557.358 1, 539.345 7, 429.302 9, 411.286 3, 297.218 8, 279.207 4, 183.139 1	-2.0	kingianoside B	c	1, 2	[12]

续表 1

化合物	$t_R$ /min	模式	准分子 离子峰	理论分子 离子峰	化学式	二级碎片离子峰	$\delta$ /ppm	名称	类别	来源	参考文献
21	17.14	[M-H] <sup>-</sup>	285.076 5	285.076 9	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	179.070 9, 177.054 6, 151.035 1, 135.075 4	0.6	5,7-dihydroxy-3-(4'-hydroxybenzyl)-chroman-4-one	d	1, 2	[16]
	19.56	[M+H] <sup>+</sup>	287.090 8	287.091 4	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	169.096 7, 167.035 0, 165.056 8, 147.045 1, 123.042 0, 119.048 2, 107.049 2	-2.2				
22	17.89	[M-H] <sup>-</sup>	929.474 5	929.475 2	C <sub>46</sub> H <sub>74</sub> O <sub>19</sub>	883.612 1, 737.530 3	-1.8	(3 $\beta$ ,25R)-furost-5-en-12-one,3-[(6-deoxy-4-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)oxy]-26-( $\beta$ -D-glucopyranosyloxy)-22-methoxy	c	2	[21]
23	18.23	[M-H] <sup>-</sup>	329.233 1	329.233 4	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	293.266 7, 229.187 7, 211.174 6, 183.175 6, 171.138 1, 139.143 3, 127.141 1	-0.6	天师酸 tianshie acid	e	1, 2	[14]
24	19.02	[M-H] <sup>-</sup>	192.103 1	192.103 0	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	148.077 0	4.9	polygonatine B	b	2	[22]
25	19.72	[M-H] <sup>-</sup>	883.469 2	883.469 7	C <sub>45</sub> H <sub>72</sub> O <sub>17</sub>	721.532 3, 557.433 8, 145.079 7, 101.045 9	-0.6	纤细薯蓣皂苷 gracillin	c	2	[12]
26	20.20	[M+H] <sup>+</sup>	281.092 1	281.092 1	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	249.064 3, 221.070 5, 207.034 7, 205.020 5, 195.052 9, 168.066 0, 167.060 7	-3.2	4-(9H- $\beta$ -carbolin-1-yl)-4-oxo-but-2-enoic acid methyl ester	b	2	[15]
27	20.35	[M+H] <sup>+</sup>	195.064 5	195.065 2	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	167.077 0, 149.058 9	-2.0	silvaticol	f	1, 2	[10]
	20.36	[M-H] <sup>-</sup>	193.050 8	193.050 6	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	165.056 5, 137.051 5	2.6				
28	21.25	[M-H] <sup>-</sup>	371.112 5	371.113 6	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	191.072 5, 179.069 6, 137.054 3, 125.050 9	-0.2	balanophonin B	f	2	[23]
29	21.91	[M-H] <sup>-</sup>	1 075.495 7	1 075.497 0	C <sub>51</sub> H <sub>80</sub> O <sub>24</sub>	913.587 7, 751.511 0, 589.435 1, 179.091 1, 116.062 9	-1.0	cyrtoneoside A 或其同分异构体	c	1, 2	[24]
30	22.35	[M-H] <sup>-</sup>	913.443 6	913.443 9	C <sub>45</sub> H <sub>70</sub> O <sub>19</sub>	751.511 5, 589.435 6, 383.181 7, 221.110 1	-0.3	pratoside D <sub>1</sub> 或其同分异构体	c	1, 2	[12]
31	23.39	[M-H] <sup>-</sup>	1 095.518 3	1 095.523 0	C <sub>51</sub> H <sub>84</sub> O <sub>25</sub>	343.178 9, 219.105 4, 207.106 1	-4.2	kingianoside F 或其同分异构体	c	1	[17]
32	23.41	[M-H] <sup>-</sup>	751.391 6	751.391 0	C <sub>39</sub> H <sub>60</sub> O <sub>14</sub>	589.418 1, 179.093 4, 161.078 9, 131.064 9, 113.050 2, 101.049 5	0.8	kingianoside A 或其同分异构体	c	1	[12]
33	24.51	[M+H] <sup>+</sup>	329.137 6	329.138 4	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	223.096 1, 207.064 2, 121.066 1, 107.050 9	-2.2	甲基麦冬黄烷酮 B 5,7-dihydroxy-6,8-dimethyl-3-(4'-methoxybenzyl)-chroman-4-one	d	1	[25]
34	26.70	[M-H] <sup>-</sup>	1 031.504 6	1 031.507 0	C <sub>50</sub> H <sub>80</sub> O <sub>22</sub>	899.606 2, 869.591 7, 737.530 3, 575.453 3	-2.2	(25S)-aspidistrin	c	1	[18]
35	26.94	[M+H] <sup>+</sup>	279.158 2	279.159 1	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	149.023 9, 121.029 4, 105.034 9	-0.4	邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalate	f	1, 2	[13]
36	27.06	[M-H] <sup>-</sup>	945.469 3	945.470 1	C <sub>46</sub> H <sub>74</sub> O <sub>20</sub>	899.604 3, 737.528 5, 575.450 3, 441.393 2, 221.107 4, 161.076 9, 101.049 6	-0.8	(3 $\beta$ ,25R)-furost-5-en-12-one,3-[(4-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)oxy]-26-( $\beta$ -D-glucopyranosyloxy)-22-methoxy	c	1, 2	[21]
37	29.31	[M+H] <sup>+</sup>	355.283 6	355.284 3	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	221.187 1, 147.116 8, 135.116 7, 121.102 7, 113.097 9, 109.102 5, 105.071 9	-2.0	3-(9,12)-十八碳二烯酰基甘油	f	1	[11]
38	38.26	[M-H] <sup>-</sup>	279.233 1	279.233 0	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	261.268 5, 205.190 1	0.4	亚油酸 linoleic acid	e	1, 2	[26]

注:1.生品;2.酒制品;a.氨基酸;b.生物碱;c.甾体皂苷;d.黄酮;e.有机酸;f.其他。



A, B. 生品; C, D. 酒制品

图1 多花黄精酒制前后样品在正离子(A, C)和负离子(B, D)模式下的UPLC-Q-TOF-MS总离子流

Fig. 1 Total ion chromatograms of raw products and wine-processed products of *Polygonatum cyrtoneura* dried rhizomes under positive ion mode(A, C) and negative (B, D) ion mode of UPLC-Q-TOF-MS

## 2.6 化学成分分析

**2.6.1 甾体皂苷类** 甾体皂苷为多花黄精生品及酒制品中被鉴定出数量最多的一类成分,其主要可分为呋甾烷醇和螺甾烷醇两大类。甾体皂苷在经过高能轰击时,多发生糖基的连续脱离而形成特征碎片离子。kingianoside Z为螺甾烷醇类甾体皂苷,负离子模式下产生分子离子峰  $m/z$  1 237.558 0  $[M-H]^-$ 。在高能轰击下连续脱离  $C_6H_{10}O_5$ ,得到碎片离子  $m/z$  1 075.664 5, 913.583 9, 751.511 7,在此基础上进一步脱离一分子  $C_6H_{12}O_6$ 得到碎片离子  $m/z$  571.421 8。此外,还有糖链内部发生裂解得到断裂的糖基碎片离子,其裂解途径见图2。pratoside D<sub>1</sub>为呋甾烷醇类甾体皂苷,在负离子模式下,产生分子离子峰  $m/z$  913.443 6  $[M-H]^-$ 。其连

续脱掉两分子  $C_6H_{10}O_5$ ,分别得到碎片离子  $m/z$  751.511 5, 589.435 6;糖链内部断裂得到碎片离子  $m/z$  383.181 7, 221.110 1。其具体裂解途径见图3。

**2.6.2 黄酮类** 经鉴定得到的3个黄酮类成分均为高异黄酮,同时,目前在药用黄精中分离鉴定出的黄酮类成分几乎均为高异黄酮。黄酮类成分在高能碰撞下通常容易在C环发生逆狄尔斯-阿尔德反应(RDA)裂解和氢重排而产生特征碎片离子<sup>[27-28]</sup>。而高异黄酮还会断裂连接B环与C环的亚甲基两边的键而形成其独有的特征碎片离子。以disporopsin为例,其在正离子模式下产生分子离子峰  $m/z$  303.085 7  $[M+H]^+$ 。在a, c键发生RDA裂解,产生特征碎片离子  $m/z$  153.019 3, 151.039 8,在f键发生 $\alpha$ 裂解,得特征碎片离子  $m/z$  181.050 6, 123.045 7,在g键发生 $\alpha$ 裂解,得特征碎片离子  $m/z$  193.050 0。此外,亦有其他键的断裂而产生碎片离子  $m/z$  165.060 3,详细裂解途径见图4。

**2.6.3 生物碱类** 从多花黄精的醇提取物中鉴定出的6个生物碱类成分可分为酰胺类生物碱(2个), $\beta$ -咪啉类生物碱(3个)和吡啶啉酮类生物碱(1个)。由于酰胺类生物碱在支链上含有羰基等不饱和双键,易发生麦氏重排断裂,得到相应特征碎片离子。*N*-阿魏酰真蛸胺为酪胺类生物碱,在负离子模式下,其产生分子离子峰  $m/z$  328.118 8  $[M-H]^-$ 。其裂解路径可以归纳为4种:①先脱去一分子  $H_2O$ ,得到碎片离子  $m/z$  310.163 4,再分别在a, b键断开发生麦氏重排裂解,分别得到碎片离子  $m/z$  132.050 1, 117.061 6;②碎片离子  $m/z$  310.163 4在a键断开发生 $\alpha$ 裂解得碎片离子  $m/z$  134.065 7;③直接在b键处断开发生麦氏重排裂解,得碎片离子  $m/z$  190.087 5, 135.073 4,碎片离子  $m/z$  190.087 5再脱去一分子  $CHO$ ,得到碎片离子  $m/z$  161.057 1;④在a键断开发生 $\alpha$ 裂解,得碎片离子  $m/z$  175.073 7,其再脱去一分子  $CH_3$ 得到碎片离子  $m/z$  160.048 7。其具体裂解途径见图5。

5-(9H- $\beta$ -carbolin-1-yl)-pentane-1, 2, 5-triol属于 $\beta$ -咪啉类生物碱,在负离子模式下产生分子离子峰  $m/z$  285.124 3  $[M-H]^-$ 。在高能碰撞下,主要发生的是 $\alpha$ 裂解,在d键发生 $\alpha$ 裂解得2种碎片离子,分别为  $m/z$  225.140 8, 223.140 0,其中  $m/z$  225.140 8进一步脱去一分子  $H_2O$ ,得到碎片离子  $m/z$  207.133 8,  $m/z$  223.140 0在b键进一步断裂可得碎片离子  $m/z$  195.094 3; a键断裂可得到 $\beta$ -咪啉基团碎片离子  $m/z$  167.095 6;吡啶开环得到碎片离子  $m/z$  140.078 2。

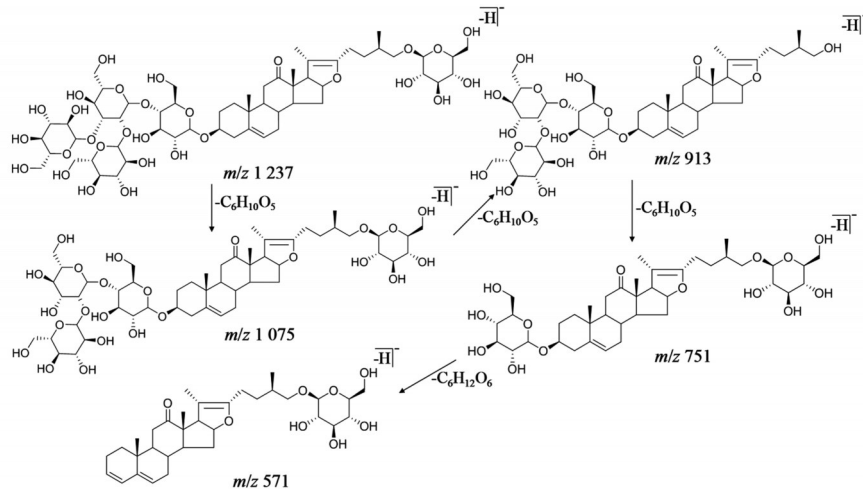


图2 kingianoside Z的质谱裂解途径

Fig. 2 Fragmentation pathways of kingianoside Z

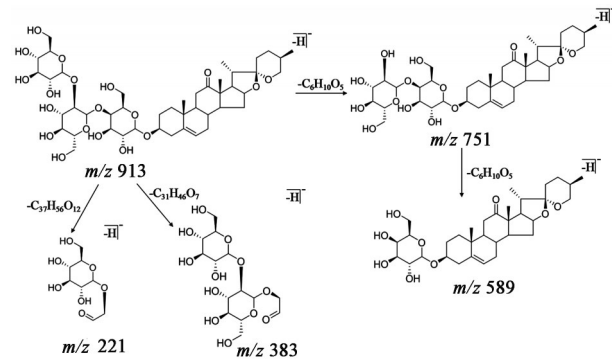


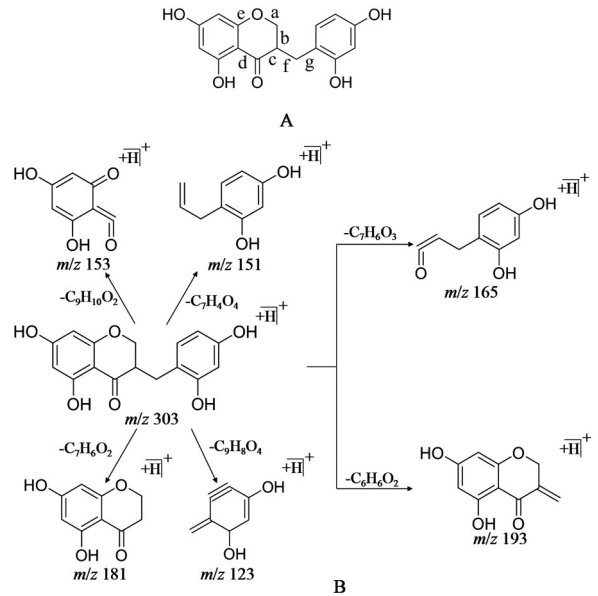
图3 多花黄精中pratioideside D<sub>1</sub>的质谱裂解途径

Fig. 3 Fragmentation pathways of pratioideside D<sub>1</sub> in *Polygonatum cyrtoneuma* dried rhizomes

其裂解途径详见图6。polygonatine B为吡啶喹啉酮类生物碱,其主要在侧链发生断裂从而形成特征碎片离子。在负离子模式下会产生分子离子峰  $m/z$  192.103 1  $[M-H]^-$ 。在 a 键处断裂得到特征碎片离子  $m/z$  148.077 0。其详细裂解途径见图7。

**2.6.4 氨基酸类** 氨基酸在高能量轰击下,其易掉中性分子  $NH_3$  及  $CO_2$  而形成特征碎片离子。以 *L*-色氨酸为例,在负离子模式下会产生分子离子峰  $m/z$  203.083 1  $[M-H]^-$ 。其脱离一分子  $NH_3$ , 得碎片离子  $m/z$  186.091 9, 再进一步脱去一分子  $CO_2$ , 得到碎片离子  $m/z$  142.096 1; 此外, a, b 键发生  $\alpha$  裂解断裂, 分别得到碎片离子  $m/z$  130.095 4, 116.077 4。详细裂解途径见图8。

**2.6.5 有机酸类** 在多花黄精的生品及酒制品中鉴定得到了2个有机酸,分别为亚油酸和天师酸,这2个有机酸均为带有羧基具有长碳链的有机酸,易在羧基处断裂得到特征碎片离子,加之有多个不饱和键,则易发生麦氏重排断裂,得到相应特征碎片



A. 结构式; B. 质谱裂解途径(图5, 6, 8同)

图4 多花黄精中disporopsin的结构式及质谱裂解途径

Fig. 4 Structure formula and fragmentation pathways of disporopsin in *Polygonatum cyrtoneuma* dried rhizomes before and after processing

离子。以亚油酸为例,其在负离子模式下产生分子离子峰  $m/z$  279.233 1  $[M-H]^-$ 。高能轰击分子断裂得到碎片离子  $m/z$  261.268 5, 205.190 1, 与对照品所得的碎片离子一致。  $m/z$  279.233 1  $[M-H]^-$  在羧基处脱去一分子  $H_2O$  得到碎片离子  $m/z$  261.268 5, 再进一步发生麦氏重排断裂得到碎片离子  $m/z$  205.190 1。具体裂解途径详见图9。

**2.6.6 其他** 10个化合物来自多种不同成分类别,如核苷类、糖醛类、苯丙素类等。腺苷为一常见的核苷类成分,在多花黄精的生品及酒制品中均有存在。在正离子模式下产生分子碎片离子  $m/z$

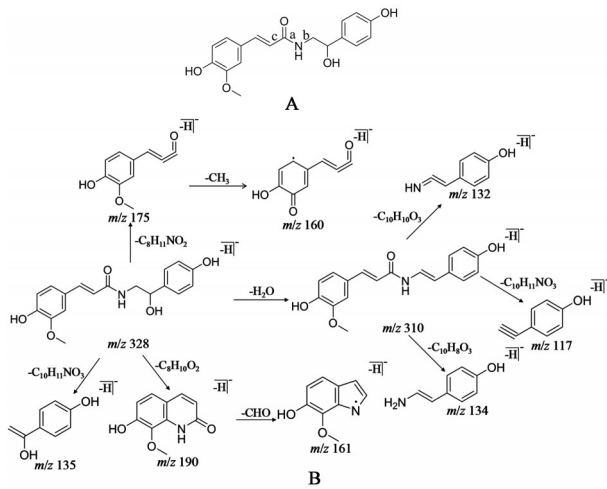


图5 *N*-阿魏酰真蛎胺的结构式及质谱裂解途径  
Fig. 5 Structure formula and possible fragmentation pathways of *N*-feruloyloctopamine

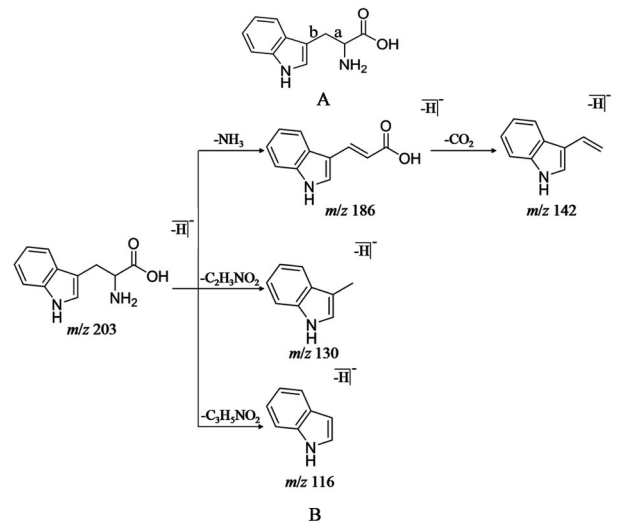


图8 *L*-色氨酸的结构式及质谱裂解途径  
Fig. 8 Structure formula and possible fragmentation pathways of *L*-tryptophan

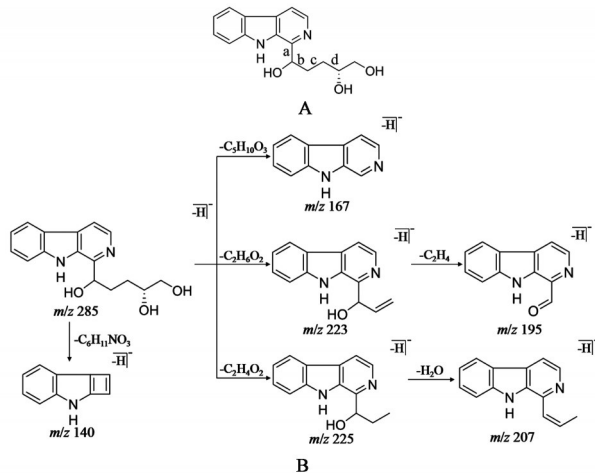


图6 5-(9H-β-羧啉-1-基)-戊烷-1,2,5-三醇的结构式及质谱裂解途径  
Fig. 6 Structure formula and possible fragmentation pathways of 5-(9H-β-carboline-1-yl)-pentane-1,2,5-triol

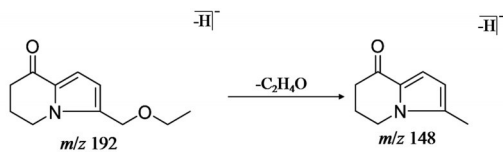


图7 polygonatine B的质谱裂解途径  
Fig. 7 Fragmentation pathway of polygonatine B

268.103 2 [M+H]<sup>+</sup>, 高能轰击后得到碎片离子 *m/z* 136.062 1, 119.033 9, 与对照品所产生二级碎片离子一致。*m/z* 268.103 2 [M+H]<sup>+</sup>发生α裂解得到碎片离子 *m/z* 136.062 1, 该碎片离子再脱去一分子NH<sub>3</sub>, 得到 *m/z* 119.033 9。具体裂解途径详见图10。5-羟甲基糠醛是果糖或葡萄糖经加热处理降解得到的产物, 多数中药经过加热的炮制过程后均会产生该化合物。5-羟甲基糠醛在正离子模式下会产生分

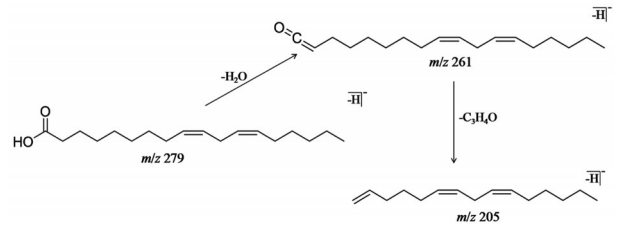


图9 亚油酸的质谱裂解途径  
Fig. 9 Fragmentation pathways of linoleic acid

子碎片离子 *m/z* 127.039 4 [M+H]<sup>+</sup>。其脱去一分子H<sub>2</sub>O, 得到碎片离子 *m/z* 109.029 7, 与对照品所产生二级碎片离子一致。具体裂解途径详见图11。

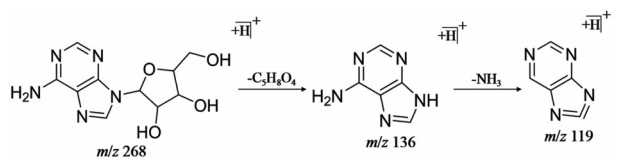


图10 腺苷的质谱裂解途径  
Fig. 10 Fragmentation pathways of adenosine

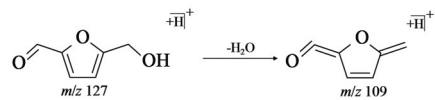
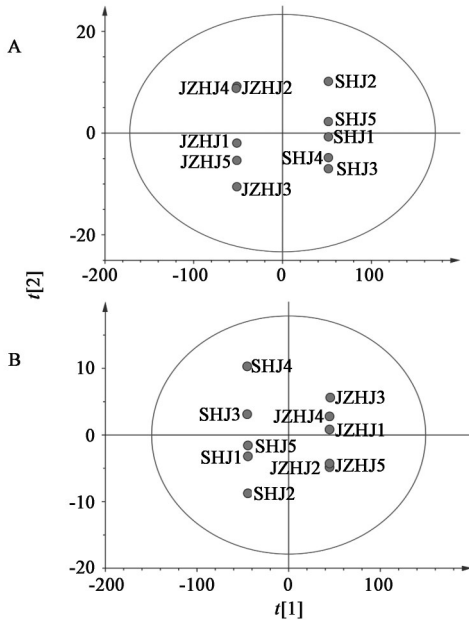


图11 5-羟甲基糠醛的质谱裂解途径  
Fig. 11 Fragmentation pathway of 5-hydroxymethylfurfural

2.7 PCA<sup>[29]</sup>和OPLS-DA<sup>[30]</sup> 将经过UPLC-Q-TOF-MS分析所得多花黄精生品、酒制品的MS数据导入MarkerView™ 1.2.1.1软件中, 设置相应的参数, 去除同位素离子峰, 导出数据。再将处理过的数据导入SIMCA 14.1软件中进行PCA及OPLS-DA处理。  
2.7.1 PCA 在正、负离子模式下, 其R<sup>2</sup>X(模型的

主成分对X变量的解释程度)分别为0.967和0.966,说明该模型稳定性良好。在2种模式下,多花黄精生品、酒制品各样品在图中均分别分散在一个区域,具有明显的区分,说明炮制前后多花黄精化学成分有着明显差异。见图12。



A. 正离子模式; B. 负离子模式; SHJ. 生品; JZHJ. 酒制品

图12 多花黄精生品与酒制品的PCA散点

Fig. 12 PCA scatter plots of raw and wine-processed products of *Polygonatum cyrtoneura* dried rhizomes

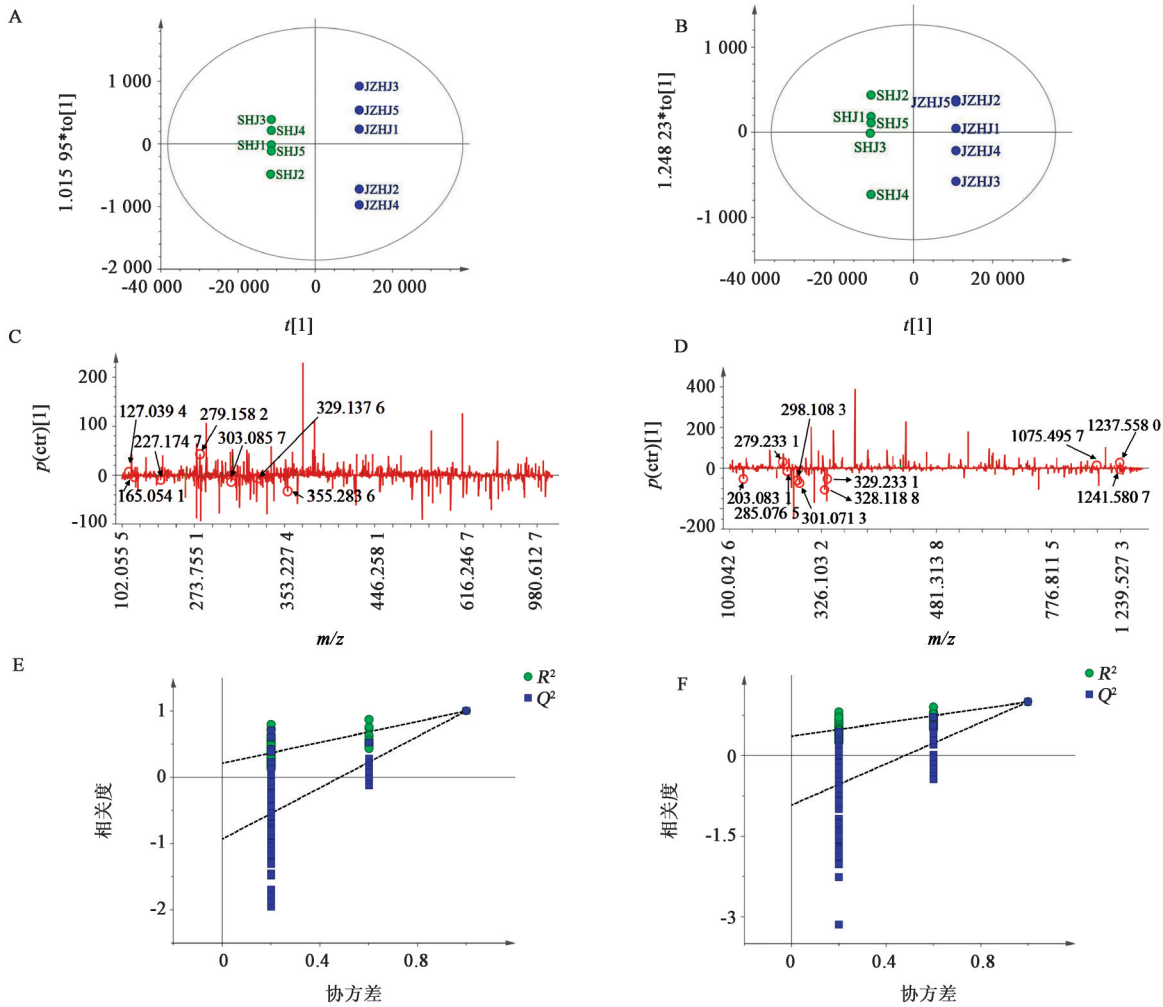
表2 多花黄精生品与酒制品的差异性成分

Table 2 Differential components of raw and wine-processed products of *Polygonatum cyrtoneura* dried rhizomes

化学成分	VIP值	趋势
8-羟基色原酮(8-hydroxychromogen)	1.06	-
L-色氨酸	3.25	-
环(L-亮-L-异亮)二肽	1.57	-
5,7-dihydroxy-3-(4'-hydroxybenzyl)-chroman-4-one	1.88	-
N-对-香豆酰基章鱼胺或其同分异构体	3.47	-
disporopsin	1.93	-
N-阿魏酰真蛸胺或其同分异构体	4.66	-
天师酸	3.24	-
甲基麦冬黄烷酮B	1.28	-
3-(9,12)-十八碳二烯酰基甘油	2.87	-
26-(β-glucopyranosyl)-22-methylfurost-5-ene-3β,14α,26-triol 3-O-β-lycotetraoside或其同分异构体	1.20	-
5-羟甲基糠醛	1.29	+
邻苯二甲酸二丁酯	3.29	+
亚油酸	2.44	+
cyrtoneoside A或其同分异构体	1.62	+
kingianoside Z	2.32	+

注:变化趋势为多花黄精酒制品较生品响应强度变化趋势,+表示增加,-表示减少。

2.7.2 OPLS-DA 在PCA基础上进行有监督的OPLS-DA,结果发现多花黄精生品、酒制品分别分布于Y轴的两侧,有着明显的分区,说明多花黄精生品、酒制品间化学成分有明显差异。多花黄精炮制前后的差异成分通过S-line图及变量重要性投影(VIP)值来表现。通过VIP值>1的规则可有效筛选出炮制差异性成分,而S-line图则可直观地表现差异成分。S-line图通过X轴可分为上下两部分,上部分表示为量的增加,下部分则表示为量的减少,而峰的高低则与VIP值大小一致,峰越高,VIP值越大。筛选得到的炮制差异成分见表2,在正、负离子模式下共得到16个差异成分,主要为黄酮类及甾体皂苷类成分。根据表2和图13可知,多花黄精经酒制后,各差异成分响应强度呈现出了不同程度的升高或降低趋势。在置换检验验证试验中, $R^2$ 和 $Q^2$ 分别表示在随机化Y变量模型下对数据的解释程度和对模型的预测能力<sup>[31]</sup>。根据结果可知在正、负离子模式下,其 $R^2$ 和 $Q^2$ 均与左侧纵轴相交(正离子: $R^2=0.210$ , $Q^2=-0.931$ ;负离子: $R^2=0.339$ , $Q^2=-0.903$ ),2条回归线斜率均较大,且左侧随机排列得到的 $R^2$ 和 $Q^2$ 均要小于右侧的原始值,说明原始模型的预测能力大于随机一次排列Y变量的预测能力,证明模型均有效、可靠,且未出现过拟合现象。



A, B. 散点图; C, D. S-line图; E, F. 置换检验模型; A, C, E. 正离子模式; B, D, F. 负离子模式; SHJ. 生品; JZJH. 酒制品

图13 多花黄精生品与酒制品的OPLS-DA

Fig. 13 OPLS-DA of raw and wine-processed products of *Polygonatum cyrtoneura* dried rhizomes

### 3 讨论

多花黄精中化学成分种类多样,在前期研究过程中发现其大多数成分含量均较低,通过常规检测方法鉴定费时费力。UPLC-Q-TOF-MS具有分辨率高、灵敏度高的优势,可实现对中药中低含量成分的快速检出及有效鉴定。故本研究采用UPLC-Q-TOF-MS技术对多花黄精生品、酒制品的化学成分进行分析,结果得到38个成分,包括甾体皂苷类、黄酮类及生物碱类等,与当前黄精研究中鉴别得到的主要成分种类基本一致,但亦有天师酸、silvaticol等成分系首次从多花黄精中鉴定得到。对比酒制前后多花黄精的化学成分可知,其在种类上基本一致,但在含量上却有明显差异,筛选得到kingianoside Z, disporopsin等16个炮制差异成分。此外,由于化学成分数据库的局限,部分成分并未得到最终鉴定,其中也包括一些响应强度较大的成

分,还有待进一步深入研究。

甾体皂苷类、黄酮类及生物碱类成分是多花黄精炮制前后的主要差异成分。在甾体皂苷类差异成分中,不同相对分子质量级别的成分炮制后响应强度均呈现出上升或下降的趋势,说明在炮制过程中多花黄精甾体皂苷类成分可能会发生相互转化。此外,甾体皂苷类成分亦可能随水蒸气回流液带走而流失。黄酮类差异成分经炮制后响应强度出现了下降的趋势,说明此类成分在炮制过程中可能会发生转化。同时,酪胺类生物碱在炮制后响应强度均呈下降趋势。综上所述,同类成分间的相互转化可能是多花黄精炮制导致成分变化的主要形式,但成分具体的变化规律目前尚不明确,有待进一步深入研究。在对这些主要差异成分进行更为深入的定性、定量研究前提下,甾体皂苷类、黄酮类及生物碱类成分中的某些成分将有可能作为多花黄精的

质量标志物。

成分的差异将会直接影响多花黄精炮制前后的药效。在多花黄精的炮制差异成分中,多数成分具有良好的生物活性。对于鉴定得到的甾体皂苷类差异成分,目前尚无相关药效研究报道,但甾体皂苷是一类有着多样生物活性的成分,如抗氧化,抗炎,抗肿瘤等<sup>[31-33]</sup>。在黄酮类差异成分中,5,7-dihydroxy-3-(4'-hydroxybenzyl)-chroman-4-one有抗氧化<sup>[34]</sup>及免疫抑制<sup>[35]</sup>等作用;disporopsin具有抗氧化<sup>[36]</sup>、抑制 $\alpha$ -糖苷酶活性<sup>[37]</sup>、对MCF7和HCT15等癌细胞系的细胞毒性作用<sup>[38]</sup>;甲基麦冬黄烷酮B则有抑制葡萄糖转运蛋白2(GLUT-2)的作用<sup>[39]</sup>。生物碱类差异成分则表现出有较高的抗氧化活性、抗肝癌作用及抑制 $\alpha$ -糖苷酶活性的作用<sup>[37,40-42]</sup>。酒制使得多花黄精中主要成分的含量发生了一定程度变化,同类成分间的转化可能是主导其药效变化的主要原因。综合分析本文研究结果,多花黄精炮制增效可能是由甾体皂苷类、黄酮类、生物碱类等具有显著生物活性物质的药效共同作用体现的,可初步认定其为除多糖之外的多花黄精可能的炮制增效主导成分。基于此,下一步将对多花黄精炮制前后差异成分进行相关药效研究,以期探明其炮制增效机制,并为阐明其炮制科学内涵提供一定参考依据。

#### [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,2020:319-320.

[2] 任洪民,邓亚玲,张金莲,等. 药用黄精炮制的历史沿革、化学成分及药理作用研究进展[J]. 中国中药杂志,2020,45(17):4163-4182.

[3] 杨婧娟,张希,马雅鸽,等. 发酵对黄精主要活性成分及其抗氧化活性和刺激性的影响[J]. 食品工业科技,2020,41(2):52-58.

[4] 王淳,宋志前,宁张弛,等. 黄精炮制二氯甲烷组分Maillard反应产物及抗氧化活性研究[J]. 中草药,2019,50(3):604-610.

[5] 陈靛雯,柯晓燕. 古法炮制多花黄精提取物抗疲劳作用研究及其机制探讨[J]. 科学技术创新,2019(4):3-4.

[6] 杨华杰,龚千锋,于欢,等. 黄精不同炮制品抗疲劳及抗氧化作用比较研究[J]. 江西中医药,2018,49(2):64-67.

[7] 张莹,钟凌云. 黄精炮制前后对小鼠免疫功能的影响[J]. 江苏中医药,2010,42(10):78-79.

[8] 张敏,吴青青,李晨辉,等. 基于UPLC-Q-TOF-MS/

MS技术分析不同配伍比例雄黄对青黛入血成分的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2020,26(13):79-86.

[9] 彭芳芳,林桂梅,臧彬如. 基于UPLC-Q-TOF-MS<sup>E</sup>技术分析麸炒前后枳实及其辅料麦麸化学成分的差异[J]. 中国实验方剂学杂志,2020,26(24):144-152.

[10] 陈辉,顾念念,郝志友,等. 黄精乙酸乙酯部位的化学成分研究[J]. 中药材,2017,40(6):1345-1347.

[11] 海梅荣,达布希拉图,蔡金龙,等. 多花黄精“九蒸九制”后化学成分及生物活性研究[J]. 中南民族大学学报:自然科学版,2018,37(2):63.

[12] 李洁,王喻淇,梅晓丹,等. 固相萃取结合UHPLC-LTQ-Orbitrap MS分析黄精发酵前后的化学成分[J]. 中草药,2019,50(13):3029-3036,3043.

[13] 宁火华,袁铭铭,邬秋萍,等. 多花黄精化学成分分离鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(22):77-82.

[14] 高颖,戚楚露,张磊,等. 黄精新鲜药材的化学成分[J]. 药学与临床研究,2015,23(4):365-367.

[15] 王巧莲. 黄精根茎化学成分及其抗炎活性研究[D]. 北京:北京化工大学,2016.

[16] HU X, ZHAO H D, SHI S Y, et al. Sensitive characterization of polyphenolic antioxidants in *Polygonatum odoratum* by selective solid phase extraction and high performance liquid chromatography-diode array detector-quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry [J]. J Pharm Biomed Anal,2015,112:15-22.

[17] ZHANG J, MA B P, KANG L P, et al. Furostanol saponins from the fresh rhizomes of *Polygonatum kingianum* [J]. Chem Pharm Bull (Tokyo), 2006, 54(7):931-935.

[18] SON K H, DO J C, KANG S S. Steroidal saponins from the rhizomes of *Polygonatum sibiricum* [J]. J Nat Prod,1990,53(2):333-339.

[19] 王倩. 黄精炮制过程中甾体皂苷的变化研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2017.

[20] ZHANG H Y, HU W C, MA G X, et al. A new steroidal saponin from *Polygonatum sibiricum* [J]. J Asian Nat Prod Res,2018,20(6):586-592.

[21] LI X C, YANG C R, ICHIKAWA M, et al. Steroid saponins from *Polygonatum kingianum* [J]. Phytochemistry,1992,31(10):3559-3563.

[22] SUN L R, LI X, WANG S X. Two new alkaloids from the rhizome of *Polygonatum sibiricum* [J]. J Asian Nat Prod Res,2005,7(2):127-130.

[23] 徐景萱,刘力,杨胜祥,等. 多花黄精地上部分化学成分的研究[J]. 中草药,2016,47(20):3569-3572.

[24] MA K, HUANG X, KONG L. Steroidal saponins from *Polygonatum cyrtonema* [J]. Chem Nat Compd+,

- 2013,49(5):888-891.
- [25] WANG W X, DABU X, HE J, et al. Polygonatone H, a new homoisoflavanone with cytotoxicity from *Polygonatum cyrtonema* Hua [J]. Nat Prod Res, 2019, 33(12):1727-1733.
- [26] ZENG T, TANG Y R, LI B, et al. Chemical characterization of constituents from *Polygonatum cyrtonema* Hua and their cytotoxic and antioxidant evaluation [J]. Nat Prod Res, 2018, doi: 10.1080/14786419.2018.1543682.
- [27] 梁生旺, 万丽. 仪器分析[M]. 3版. 北京: 中国中医药出版社, 2012: 185-186.
- [28] 尹春园, 张聪, 孙明谦, 等. HPLC-Q-TOF MS法研究3种银杏双黄酮成分的质谱裂解途径[J]. 质谱学报, 2020, 41(1): 57-65.
- [29] SAURAV D, GOUTAM N, ASISH B, et al. Application of PCA-based hybrid Taguchi method for correlated multicriteria optimization of submerged arc weld: a case study [J]. Int J Adv Manuf Technol, 2009, 45(3/4): 276-286.
- [30] CHUNG I M, KIM J K, HAN J G, et al. Potential geodiscriminative tools to trace the origins of the dried slices of shiitake (*Lentinula edodes*) using stable isotope ratios and OPLS-DA [J]. Food Chem, 2019, 295: 505-513.
- [31] 郭焕杰. 玉竹甙体皂苷成分及其活性研究[D]. 济南: 济南大学, 2013.
- [32] 高淑怡, 李卫民, 帅颖, 等. 药用植物百合甙体皂苷研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(16): 337-343.
- [33] 白晶. 麦冬甙体皂苷和高异黄酮类成分的研究进展[J]. 北京联合大学学报, 2014, 28(2): 9-12.
- [34] CALVO M I. Homoisoflavanones from *Ledebouria floribunda* [J]. Fitoterapia, 2009, 80(2): 96-101.
- [35] CHEN P Y, KUO Y C, CHEN C H, et al. Isolation and immunomodulatory effect of homoisoflavones and flavones from *Agave sisalana* Perrine ex Engelm [J]. Molecules, 2009, 14(5): 1789-1795.
- [36] ZHOU X, YUPING Z, ZHAO H, et al. Antioxidant homoisoflavonoids from *Polygonatum odoratum* [J]. Food Chem, 2015, 186: 63-68.
- [37] ZHOU X L, LIANG J S, ZHANG Y, et al. Separation and purification of  $\alpha$ -glucosidase inhibitors from *Polygonatum odoratum* by stepwise high-speed counter-current chromatography combined with Sephadex LH-20 chromatography target-guided by ultrafiltration-HPLC screening [J]. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci, 2015, 985: 149-154.
- [38] NGUYEN A T, FONTAINE J, MALONNE H, et al. Homoisoflavanones from *Disporopsis aspera* [J]. Phytochemistry, 2006, 67(19): 2159-2163.
- [39] WANG H J, FOWLER M I, MESSENGER D J, et al. Homoisoflavonoids are potent glucose transporter 2 (GLUT2) inhibitors: a potential mechanism for the glucose-lowering properties of *Polygonatum odoratum* [J]. J Agric Food Chem, 2018, 66(12): 3137-3145.
- [40] SONG Y H, KIM D W, CURTIS-LONG M J, et al. Cinnamic acid amides from *Tribulus terrestris* displaying uncompetitive  $\alpha$ -glucosidase inhibition [J]. Eur J Med Chem, 2016, 114: 201-208.
- [41] BAI Z T, WU Z R, XI L L, et al. Inhibition of invasion by *N-trans*-feruloyloctopamine via AKT, p38MAPK and EMT related signals in hepatocellular carcinoma cells [J]. Bioorg Med Chem Lett, 2017, 27(4): 989-993.
- [42] WU Z R, PENG C, YANG L, et al. Two cinnamoyloctopamine antioxidants from garlic skin attenuates oxidative stress and liver pathology in rats with non-alcoholic steatohepatitis [J]. Phytomedicine, 2015, 22(1): 178-182.

[责任编辑 刘德文]