

· 药 学 基 础 ·

## 秦岭岩白菜根茎化学成分的 UHPLC-Q Exactive Focus MS/MS 分析

任慧<sup>1,2</sup>, 崔小敏<sup>1</sup>, 胡静<sup>1</sup>, 刘小妹<sup>1</sup>, 陈志永<sup>1\*</sup>

(1. 陕西省中医药研究院, 西安 710003; 2. 陕西省中医医院, 西安 710003)

**[摘要]** 目的:采用超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法(UHPLC-Q Exactive Focus MS/MS)对秦岭岩白菜药材的化学成分进行快速识别和鉴定。方法:选择秦岭岩白菜的75%甲醇提取液作为供试品溶液,采用 Thermo Accucore aQ RP18 色谱柱(2.1 mm×150 mm, 2.6 μm),流动相甲醇(A)-0.1%甲酸水溶液(B)梯度洗脱(0~40 min, 5%~95%A; 40~45 min, 95%A),流速 0.3 mL·min<sup>-1</sup>,柱温 30 °C;质谱分析采用加热电喷雾离子源(HESI),正、负离子模式扫描,扫描范围  $m/z$  80~1 200。结果:共鉴定出了66个成分,包括游离氨基酸2个、岩白菜素类7个、黄酮类15个、有机酸类15个、糖苷类25个及其他类2个。结论:该方法可系统、准确、快速地对秦岭岩白菜药材中化学成分进行定性分析,其中8个成分(琥珀酸、熊果苷、没食子酸、原儿茶酸、岩白菜素、儿茶素、绿原酸和咖啡酸)与对照品比对而准确鉴定,51个成分为首次在秦岭岩白菜中发现,28个成分为首次从岩白菜属植物中发现,可为秦岭岩白菜药效物质研究及质量评价提供重要依据。

**[关键词]** 秦岭岩白菜; 化学成分; 岩白菜素类; 黄酮类; 有机酸类; 糖苷类; 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法(UHPLC-Q Exactive Focus MS/MS)

[中图分类号] R22;R28;R914;O657 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2021)09-0118-11

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20210146

[网络出版地址] <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20201103.1137.002.html>

[网络出版日期] 2020-11-4 10:39

### Analysis on Chemical Constituents in Rhizomes of *Bergenia scopulosa* by UHPLC-Q Exactive Focus MS/MS

REN Hui<sup>1,2</sup>, CUI Xiao-min<sup>1</sup>, HU Jing<sup>1</sup>, LIU Xiao-mei<sup>1</sup>, CHEN Zhi-yong<sup>1\*</sup>

(1. Shaanxi Academy of Traditional Chinese Medicine, Xi'an 710003, China;

2. Shaanxi Hospital of Chinese Medicine, Xi'an 710003, China)

**[Abstract]** **Objective:** Ultra-high performance liquid chromatography coupled with quadrupole/electrostatic field orbital trap high resolution mass spectrometry (UHPLC-Q Exactive Focus MS/MS) was developed to rapidly analyze and identify the chemical components in the rhizomes of *Bergenia scopulosa*. **Method:** The 75% methanol extract of *B. scopulosa* rhizomes was analyzed on a Thermo Accucore aQ RP18 column (2.1 mm×150 mm, 2.6 μm) with the mobile phase of methanol (A) and 0.1% formic acid aqueous solution (B) for gradient elution (0-40 min 5%-95%A, 40-45 min 95%A), the flow rate was 0.3 mL·min<sup>-1</sup> and the column temperature was at 30 °C. The information of the chemical constituents was acquired in positive and negative ion modes by heated electrospray ion source (HESI), and the scanning range was  $m/z$  80-1 200. **Result:** A total of 66 chemical constituents were identified, including 2 free amino acids, 7 bergenin

[收稿日期] 20200903(002)

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(81973419);西安市科技计划项目[2019115613YX011SF044(13)];陕西省重点研发计划一般项目(2019SF-302,2019SF-280)

[第一作者] 任慧,博士,副研究员,从事中药质量控制与活性成分研究,Tel:029-85395696,E-mail:renhui1.cool@163.com

[通信作者] \* 陈志永,博士,副研究员,从事中药质量控制与活性成分研究,Tel:029-85395696,E-mail:18829014325@163.com

derivatives, 15 flavonoids, 15 organic acids, 25 glycosides, and 2 others. **Conclusion:** The chemical constituents in the rhizomes of *B. scopulosa* can be identified systematically, accurately and rapidly by this method. Among them, 8 compounds were unambiguously identified by comparing with reference substances (succinic acid, arbutin, gallic acid, protocatechuic acid, bergenin, catechin, chlorogenic acid and caffeic acid), 51 compounds were found from *B. scopulosa* for the first time and 28 compounds were found from the genus *Bergenia* for the first time. This paper can provide an important basis for the further material basis clarification and quality assessment of *B. scopulosa*.

**[Key words]** *Bergenia scopulosa* rhizomes; chemical constituents; bergenin derivatives; flavonoids; organic acids; glycosides; ultra-high performance liquid chromatography coupled with quadrupole/electrostatic field orbital trap high resolution mass spectrometry (UHPLC-Q Exactive Focus MS/MS)

秦岭岩白菜,别名石白菜、地白菜、盘龙七等<sup>[1]</sup>,为中国特有种、陕西省第一批地方重点保护植物、渐危物种,分布于陕西秦岭和祁连山地区,生于海拔2.5~2.8 km的林下阴湿处或峭壁石隙<sup>[2]</sup>。2015年版《陕西省药材标准》中规定秦岭岩白菜的副名为“大盘龙七”<sup>[1]</sup>,为太白“七药”之一,既保持了陕西太白一带的民间用药传统,又能与太白“七药”盘龙七相区分。其味涩,性平,归脾、肝、膀胱、肺经,具有收涩固肠、止血止带、止痢止泻、健脾渗湿之功,临床用于治疗泄泻、痢疾、崩漏、带下、脘腹胀痛、黄水疮、秃疮、疥癣等疾病<sup>[1]</sup>。

岩白菜属植物中主要含有香豆素、黄酮、蒽醌、有机酸、糖苷等成分<sup>[3]</sup>,但目前从秦岭岩白菜药材中仅分离鉴定了共约20余个化合物<sup>[2,4-8]</sup>。另外,陈玉龙等<sup>[9]</sup>对秦岭岩白菜根茎的挥发油进行了分析,鉴定出了40个组分;鲍和等<sup>[10]</sup>对其茎叶提取物的石油醚部位进行了分析,共鉴定出97个组分。针对秦岭岩白菜挥发油或石油醚部位成分较为明确,而中等极性成分研究较少的现状,本实验采用UHPLC-Q Exactive Focus MS/MS技术对秦岭岩白菜根茎的化学成分进行快速、全面的定性分析,以期为该药材的药效物质和质量控制研究提供实验依据。

## 1 材料

UltiMate 3000型超高效液相色谱系统和Q Exactive Focus型质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司),BT25S型1/10万电子分析天平和BS210S型1/1万电子分析天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司],TG-16WS型台式高速离心机(湖南迈克仪器有限公司)。

秦岭岩白菜药材购自陕西省宝鸡市眉县,经陕西省中医药研究院陈志永副研究员鉴定为虎耳草科岩白菜属植物秦岭岩白菜 *Bergenia scopulosa* 的根茎,符合2015年版《陕西省药材标准》中秦岭岩白

菜项下规定。咖啡酸、熊果苷、岩白菜素、绿原酸、琥珀酸、儿茶素、原儿茶酸、隐绿原酸对照品(上海圻明生物科技有限公司,批号分别为19011003,18061203,17061307,1701904,19012104,18061201,18082901,17061401,纯度均≥98%),没食子酸对照品(自制,经HPLC检测,纯度≥98%),水为超纯水,甲醇为色谱级,甲酸为质谱级,其他试剂均为分析纯。

## 2 方法

### 2.1 液质联用分析

**2.1.1 色谱条件** Thermo Accucore aQ RP18色谱柱(2.1 mm×150 mm,2.6 μm),柱温30℃,流速设定0.3 mL·min<sup>-1</sup>,进样量1 μL,流动相甲醇(A)-0.1%甲酸水溶液(B)梯度洗脱(0~40 min,5%~95%A;40~45 min,95%A)。

**2.1.2 质谱条件** 离子源为加热电喷雾离子源(HESI),正、负离子监测模式。正、负离子模式喷雾电压均为3.0 kV,鞘气体积流量为40个流量单位,辅助气流量为10个流量单位,毛细管温度320℃,雾化温度350℃,S-lens RF level为50。扫描模式Full MS/dd-MS<sup>2</sup>,Full MS分辨率7万,dd-MS<sup>2</sup>分辨率17 500,扫描范围 *m/z* 80~1 200;碰撞能量(CE)设定30 eV。数据分析采用Xcalibur 4.0软件。

**2.2 样品溶液的制备** 取秦岭岩白菜根茎,粉碎,过60目筛。取秦岭岩白菜样品0.2 g,精密称定,加75%甲醇40 mL超声30 min(40 kHz,400 W),放至室温,用75%甲醇补足失重,5 000 r·min<sup>-1</sup>离心5 min(离心半径63 mm),过0.22 μm微孔滤膜,即得。

**2.3 对照品溶液的制备** 分别精密称取各对照品适量,置于5 mL量瓶中,加甲醇溶解并定容,制备咖啡酸、熊果苷、岩白菜素、绿原酸、琥珀酸、儿茶素、原儿茶酸、隐绿原酸、没食子酸质量浓度分别为540,216,174,140,200,124,174,130,166 mg·L<sup>-1</sup>的

单一对照品储备液;混合对照品溶液储备液由各对照品储备液混合并稀释得到,置于4℃冰箱保存。

**2.4 数据处理** 取秦岭岩白菜样品溶液,按上述液质联用分析条件操作,进样后根据一级质谱精确相对分子质量信息,采用Xcalibur 4.0软件拟合分子式,与自建的岩白菜属植物化学成分数据库信息进行匹配,初步推测分子信息,与ChemicalBook或ChemSpider数据库比对,对色谱峰进行解析,根据对照品、数据库及参考文献等提供的碎片离子信息进一步推测化合物结构及其裂解规律。通过ClogP值(C表示calculated, P为油水分配系数, logP的底数为10,即lgP)判断极性,区分同分异构体。

### 3 结果与分析

秦岭岩白菜药材的基峰色谱图(BPI)见图1。按照上述数据处理方法对秦岭岩白菜药材中的化学成分进行结构推测和确证。目标物存在较多的同分异构体,主要通过质谱裂解方式的不同进行区分;裂解方式相同的化合物通过ClogP值判断极性大小,并结合文献推测化合物在色谱柱的出峰顺序。依据化合物的高分辨质谱数据,结合自建数据库、参考相关文献及对照品比对,最终从秦岭岩白菜药材中共解析出66个化学成分,其中有8个

成分与对照品比对后得到确认,具体鉴定结果见表1。

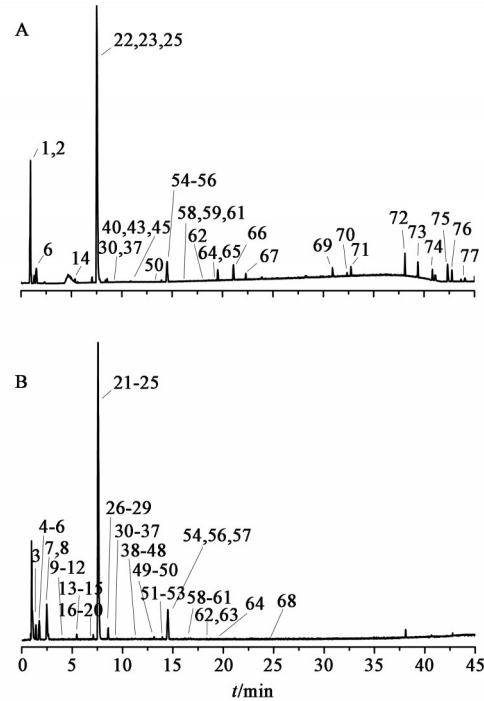


图1 秦岭岩白菜药材在正离子(A)和负离子(B)模式下的BPI  
Fig. 1 Base peak chromatograms of *Bergenia scopulosa* rhizomes in positive (A) and negative (B) ion modes

表1 秦岭岩白菜药材化学成分的UHPLC-Q Exactive Focus MS/MS鉴定

Table 1 Identification of chemical constituents in *Bergenia scopulosa* rhizomes by UHPLC-Q Exactive Focus MS/MS

化合物	名称	分子式	$t_R$ /min	$m/z$		$\delta$ /ppm	离子模式	碎片离子
				理论值	实测值			
1	精氨酸 <sup>2,3)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> <sup>[11]</sup>	0.94	175.119 0	175.118 4	-3.4	[M+H] <sup>+</sup>	70.064 9, 60.055 6
2	缬氨酸 <sup>2,3)</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> <sup>[11]</sup>	0.97	118.086 2	118.085 8	-3.4	[M+H] <sup>+</sup>	59.073 0, 58.065 2
3	奎宁酸 <sup>2)</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> <sup>[11]</sup>	1.00	191.056 1	191.055 8	-1.6	[M-H] <sup>-</sup>	93.034 3, 85.029 3
4	5-O-没食子酰奎宁酸 <sup>2)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>10</sub> <sup>[12]</sup>	1.60	343.067 1	343.066 2	-2.6	[M-H] <sup>-</sup>	191.055 8, 169.013 8, 125.024 1
5	琥珀酸 <sup>1)</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> <sup>[11]</sup>	1.67	117.019 3	117.019 1	-1.7	[M-H] <sup>-</sup>	73.029 2
6	熊果苷 <sup>1)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> <sup>[13]</sup>	1.52	295.078 8	295.077 8	-3.4	[M+Na] <sup>+</sup>	142.978 2, 86.096 1, 76.363 3, 54.614 7
			1.76	271.082 3	-	-	[M-H] <sup>-</sup>	108.021 4
7	没食子酸 <sup>1)</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> <sup>[14]</sup>	2.48	169.014 2	169.013 8	-2.4	[M-H] <sup>-</sup>	125.024 2, 124.016 3, 97.029 4, 81.034 3, 79.018 7, 69.034 4
8	mallonoside A <sup>2)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>10</sub> <sup>[3]</sup>	2.88	345.082 7	345.082 1	-1.7	[M-H] <sup>-</sup>	330.057 6, 225.039 7, 210.016 2, 194.993 0, 180.006 0, 166.026 7, 138.032 0, 124.016 3
9	3-O-没食子酰奎宁酸 <sup>2,3)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>10</sub> <sup>[12]</sup>	3.20	343.067 1	343.066 2	-2.6	[M-H] <sup>-</sup>	191.055 8
10	4-O-没食子酰奎宁酸 <sup>2,3)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>10</sub> <sup>[12]</sup>	3.66	343.067 1	343.066 2	-2.6	[M-H] <sup>-</sup>	191.055 8, 173.044 9, 169.013 8, 125.024 0
11	原儿茶酸 <sup>1)</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> <sup>[14]</sup>	4.41	153.019 3	153.019 0	-2.0	[M-H] <sup>-</sup>	108.021 4, 109.029 5
12	异岩白菜素 <sup>2)</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>9</sub> <sup>[3]</sup>	4.84	313.056 5	313.055 9	-1.9	[M-H] <sup>-</sup>	207.029 3, 193.013 7
13	4'-O-没食子酰熊果苷 <sup>2,3)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub> <sup>[3]</sup>	5.44	423.093 3	423.092 5	-1.9	[M-H] <sup>-</sup>	313.055 8, 169.013 9, 151.003 4, 125.024 0, 109.029 3
			5.37	453.139 1	-	-	[M+H] <sup>+</sup>	291.084 9, 165.054 1, 139.038 5, 123.043 6
14	儿茶素-7-O-葡萄糖苷	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>11</sub> <sup>[5]</sup>	5.46	451.124 6	451.123 7	-2.0	[M-H] <sup>-</sup>	289.071 4, 245.081 4, 137.024 2

续表 1

化合物	名称	分子式	$t_R$ /min	$m/z$		$\delta$ /ppm	离子模式	碎片离子
				理论值	实测值			
15	1,4-bis-O-galloylglucose <sup>2,3)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>14</sub> <sup>[15]</sup>	5.69	483.078 0	483.078 6	1.2	[M-H] <sup>-</sup>	313.056 4, 271.045 2, 211.024 5, 169.013 8
16	没食子酸甲酯	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> <sup>[16]</sup>	6.45	183.029 9	183.029 5	-2.2	[M-H] <sup>-</sup>	124.026 3, 123.008 5, 95.013 4, 61.988 2
17	原花青素 B <sub>3</sub> <sup>2)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub> <sup>[17]</sup>	6.65	577.135 1	577.133 7	-2.4	[M-H] <sup>-</sup>	425.087 0, 407.076 2, 289.071 3, 245.081 1, 161.024 0, 137.024 2, 125.024 1
18	对羟基苯甲酸 <sup>2)</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> <sup>[18]</sup>	6.66	137.024 4	137.024 1	-2.2	[M-H] <sup>-</sup>	93.034 3, 65.039 4
19	2'-O-没食子酰熊果苷 <sup>2,3)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub> <sup>[3]</sup>	6.78	423.093 3	423.091 9	-3.3	[M-H] <sup>-</sup>	313.056 2, 169.013 8, 151.003 3, 125.024 1, 109.029 4
20	原花青素 B <sub>1</sub> <sup>2,3)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub> <sup>[17]</sup>	6.90	577.135 1	577.133 2	-3.3	[M-H] <sup>-</sup>	425.085 9, 407.075 9, 289.071 2, 245.081 2, 161.023 9, 137.024 1, 125.024 0
21	3,4-bis-O-galloylglucose <sup>2,3)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>14</sub> <sup>[16]</sup>	7.36	483.078 0	483.076 2	-3.7	[M-H] <sup>-</sup>	423.055 8, 313.055 7, 271.045 2, 241.034 7, 211.024 2, 169.013 7
22	ardimerin <sup>2)</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> O <sub>18</sub> <sup>[3]</sup>	7.54	679.148 1	679.145 3	-4.1	[M+Na] <sup>+</sup>	351.067 2
			7.52	657.166 1	657.163 4	-4.1	[M+H] <sup>+</sup>	329.085 1, 311.074 6, 293.064 2, 275.053 6, 263.053 8, 251.053 8, 247.059 0, 209.043 6
			7.57	655.151 6	655.150 5	-1.7	[M-H] <sup>-</sup>	327.071 4, 312.048 1, 249.039 7, 237.039 7, 207.029 4
23	岩白菜素 <sup>1)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>9</sub> <sup>[19]</sup>	7.52	329.086 7	329.085 1	-4.9	[M+H] <sup>+</sup>	209.043 1, 205.048 7, 195.027 7, 193.048 7, 181.048 8, 177.017 7, 133.028 1
			7.57	327.072 2	327.071 4	-2.4	[M-H] <sup>-</sup>	312.048 7, 234.016 2, 207.029 1, 193.013 5, 192.006 1
24	原儿茶醛 <sup>2,3)</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> <sup>[20]</sup>	7.58	137.024 4	137.024 1	-2.2	[M-H] <sup>-</sup>	109.029 0, 93.034 3, 83.013 6, 69.034 4, 65.039 4
25	儿茶素 <sup>1)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> <sup>[17]</sup>	7.56	291.086 3	291.085 1	-4.1	[M+H] <sup>+</sup>	139.038 5, 123.043 5
			7.61	289.071 8	289.071 2	-2.1	[M-H] <sup>-</sup>	245.082 1, 203.070 6, 161.060 1, 151.039 8, 137.024 1, 123.044 9, 109.029 3
26	2,6-bis-O-galloylglucose <sup>2,3)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>14</sub> <sup>[16]</sup>	8.38	483.078 0	483.076 4	-3.3	[M-H] <sup>-</sup>	423.055 9, 271.045 2, 211.024 0, 169.013 8
27	6'-O-没食子酰熊果苷	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub> <sup>[4]</sup>	8.57	423.093 3	423.092 6	-1.7	[M-H] <sup>-</sup>	313.056 2, 169.013 8, 151.003 4, 125.024 1, 109.029 2
28	2,3-bis-O-galloylglucose <sup>2,3)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>14</sub> <sup>[16]</sup>	8.62	483.078 0	483.076 0	-4.1	[M-H] <sup>-</sup>	313.055 9, 271.045 3, 211.024 4, 169.013 8
29	1,2,6-tri-O-galloylglucose <sup>2)</sup>	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> O <sub>18</sub> <sup>[3]</sup>	8.77	635.089 0	635.087 3	-2.7	[M-H] <sup>-</sup>	483.077 2, 465.065 9, 313.056 6, 271.046 2, 211.025 3, 169.013 8
30	绿原酸 <sup>1,2)</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub> <sup>[21]</sup>	8.98	355.102 4	-	-	[M+H] <sup>+</sup>	163.038 3, 145.027 9, 117.032 8
			9.01	353.087 8	353.087 0	-2.3	[M-H] <sup>-</sup>	191.055 6
31	1,6-bis-O-galloylglucose <sup>2,3)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>14</sub> <sup>[22]</sup>	9.11	483.078 0	483.075 4	-5.4	[M-H] <sup>-</sup>	313.055 6, 271.045 2, 169.013 8
32	咖啡酸 <sup>1,2,3)</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> <sup>[21]</sup>	9.18	179.035 0	-	-	[M-H] <sup>-</sup>	135.045 1, 134.037 1, 107.049 8, 61.988 2
33	4-O-没食子酰熊果苷 <sup>2,3)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub> <sup>[3]</sup>	9.22	423.093 3	423.092 0	-3.1	[M-H] <sup>-</sup>	313.056 8, 169.013 8, 151.003 3, 123.008 4, 108.021 4
34	原花青素 B <sub>4</sub> <sup>2,3)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub> <sup>[17]</sup>	9.28	577.135 1	577.133 9	-2.1	[M-H] <sup>-</sup>	425.087 2, 407.076 1, 289.071 2, 245.081 2, 161.024 0, 137.024 0, 125.024 0
35	3,6-bis-O-galloylglucose <sup>2,3)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>14</sub> <sup>[23]</sup>	9.44	483.078 0	483.076 8	-2.5	[M-H] <sup>-</sup>	313.055 6, 271.045 9, 241.035 3, 211.024 6, 169.013 8
36	1,4,6-tri-O-galloylglucose <sup>2,3)</sup>	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> O <sub>18</sub> <sup>[15]</sup>	9.58	635.089 0	635.088 1	-1.4	[M-H] <sup>-</sup>	617.078 7, 483.076 8, 465.066 5, 423.056 0, 331.064 6, 313.056 2, 271.045 4, 211.024 1, 169.013 8
37	阿夫儿茶精 <sup>2)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> <sup>[3]</sup>	9.79	275.091 4	-	-	[M+H] <sup>+</sup>	139.038 5, 107.048 7
			9.82	273.076 8	273.076 4	-1.5	[M-H] <sup>-</sup>	179.840 3, 144.871 2, 97.029 2, 93.034 3
38	1-O-咖啡酰奎宁酸 <sup>2,3)</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub> <sup>[12]</sup>	10.23	353.087 8	353.087 0	-2.3	[M-H] <sup>-</sup>	191.055 7

续表 1

化合物	名称	分子式	$t_R$ /min	$m/z$		$\delta$ /ppm	离子模式	碎片离子
				理论值	实测值			
39	1,3- <i>bis</i> - <i>O</i> -galloylglucose <sup>2,3)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>14</sub> <sup>[16]</sup>	10.4	483.078 0	483.077 1	-1.9	[M-H] <sup>-</sup>	331.066 2, 313.055 1, 287.075 9, 169.013 7, 125.024 0
40	表儿茶素 <sup>2)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> <sup>[17]</sup>	10.58	291.086 3	291.085 1	-4.1	[M+H] <sup>+</sup>	139.038 5, 123.043 6
			10.60	289.071 8	289.071 2	-2.1	[M-H] <sup>-</sup>	245.080 9, 203.071 1, 161.060 3, 151.039 7, 137.024 1, 123.044 8, 109.029 2
41	原花青素 B <sub>2</sub> <sup>2,3)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub> <sup>[17]</sup>	10.86	577.135 1	577.133 9	-2.1	[M-H] <sup>-</sup>	425.086 0, 407.075 9, 289.071 1, 245.081 5, 161.023 7, 137.024 2, 125.024 0
42	2,4,6- <i>tri</i> - <i>O</i> -galloylglucose <sup>2)</sup>	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> O <sub>18</sub> <sup>[3]</sup>	11.24	635.089 0	635.087 8	-1.9	[M-H] <sup>-</sup>	483.077 3, 465.066 4, 423.056 9, 313.056 2, 271.046 4, 211.025 1, 169.013 7
43	3- <i>O</i> -没食子酰岩白菜素 <sup>2,3)</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>13</sub> <sup>[3]</sup>	11.29	481.097 7	481.095 9	-3.7	[M+H] <sup>+</sup>	263.054 0, 233.043 5, 153.017 6
			11.30	479.083 1	479.081 6	-3.1	[M-H] <sup>-</sup>	327.071 6, 249.039 6, 234.016 2, 207.029 4, 192.005 9, 169.013 8, 125.024 1
44	3,4,6- <i>tri</i> - <i>O</i> -galloylglucose <sup>2,3)</sup>	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> O <sub>18</sub> <sup>[15]</sup>	11.64	635.089 0	635.088 0	-1.6	[M-H] <sup>-</sup>	617.077 1, 483.077 7, 465.066 2, 423.056 1, 331.065 8, 313.056 1, 271.045 3, 211.024 5, 169.013 8
45	11- <i>O</i> -没食子酰岩白菜素	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>13</sub> <sup>[5]</sup>	11.64	481.097 7	481.095 9	-3.7	[M+H] <sup>+</sup>	263.053 9, 153.017 7
			11.64	479.083 1	479.081 8	-2.7	[M-H] <sup>-</sup>	327.071 1, 312.048 0, 249.039 6, 207.029 3, 193.013 7, 169.013 8, 125.013 9
46	6'- <i>O</i> -(4"- <i>O</i> -甲基没食子酰)熊果苷 <sup>2,3)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> <sup>[3]</sup>	11.74	437.108 9	437.107 5	-3.2	[M-H] <sup>-</sup>	422.084 4, 327.071 8, 183.029 3, 168.006 0, 109.029 3
47	6'- <i>O</i> -(3"- <i>O</i> -甲基没食子酰)熊果苷 <sup>2)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> <sup>[3]</sup>	11.96	437.108 9	437.107 8	-2.5	[M-H] <sup>-</sup>	422.085 4, 327.071 0, 183.029 4, 168.006 1, 109.029 4
48	2,6- <i>O</i> -二没食子酰熊果苷 <sup>2,3)</sup>	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> O <sub>15</sub>	12.08	575.104 2	575.103 0	-2.1	[M-H] <sup>-</sup>	423.092 5, 405.081 7, 169.013 7
49	4,6- <i>O</i> -二没食子酰熊果苷 <sup>2)</sup>	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> O <sub>15</sub> <sup>[3]</sup>	13.13	575.104 2	575.103 0	-2.1	[M-H] <sup>-</sup>	423.092 6, 169.013 8
50	7- <i>O</i> -没食子酰儿茶素	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>10</sub> <sup>[2]</sup>	13.34	443.097 3	443.095 7	-3.6	[M+H] <sup>+</sup>	153.017 7, 139.038 5, 123.043 6
			13.31	441.082 7	441.081 9	-1.8	[M-H] <sup>-</sup>	289.071 0, 245.081 2, 169.013 7, 137.024 1, 125.024 0
51	水杨酸 <sup>2,3)</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> <sup>[18]</sup>	13.91	137.024 4	137.024 1	-2.2	[M-H] <sup>-</sup>	93.034 3, 65.039 4
52	breynioside A <sup>2)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub> <sup>[3]</sup>	13.95	391.103 4	391.103 0	-1.0	[M-H] <sup>-</sup>	281.065 9, 137.024 1, 109.029 3
53	1,3,6- <i>tri</i> - <i>O</i> -galloylglucose <sup>2,3)</sup>	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> O <sub>18</sub> <sup>[15]</sup>	14.06	635.089 0	635.088 1	-1.4	[M-H] <sup>-</sup>	483.076 7, 465.066 7, 313.054 9, 169.014 1
54	3- <i>O</i> -没食子酰儿茶素或 5- <i>O</i> -没食子酰儿茶素 <sup>2)</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>10</sub> <sup>[3]</sup>	14.45	443.097 3	443.095 7	-3.6	[M+H] <sup>+</sup>	153.017 7, 139.038 5, 123.043 5
			14.44	441.082 7	441.081 9	-1.8	[M-H] <sup>-</sup>	289.071 2, 245.081 2, 169.013 8, 137.024 0, 125.024 1
55	柚皮素 <sup>2)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> <sup>[3]</sup>	14.46	273.075 8	273.074 8	-3.7	[M+H] <sup>+</sup>	123.043 6
56	4- <i>O</i> -没食子酰岩白菜素	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>13</sub> <sup>[2]</sup>	14.50	481.097 7	481.095 9	-3.7	[M+H] <sup>+</sup>	153.017 7
			14.49	479.083 1	479.081 7	-2.9	[M-H] <sup>-</sup>	327.071 5, 313.055 6, 249.040 2, 207.029 3, 193.013 7, 169.013 5
57	1,2,4,6- <i>tetra</i> - <i>O</i> -galloylglucose 或其同分异构体 <sup>2)</sup>	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> O <sub>22</sub> <sup>[3]</sup>	14.73	787.099 9	787.096 4	-4.4	[M-H] <sup>-</sup>	617.077 0
58	2"- <i>O</i> -没食子酰金丝桃苷 <sup>2,3)</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> O <sub>16</sub> <sup>[24]</sup>	16.10	617.113 7	-	-	[M+H] <sup>+</sup>	303.048 8, 153.017 7
			16.10	615.099 2	615.097 5	-2.8	[M-H] <sup>-</sup>	463.087 4, 301.034 7, 300.026 2
59	4,11- <i>O</i> -二没食子酰岩白菜素或 3,11- <i>O</i> -二没食子酰岩白菜素 <sup>2)</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> O <sub>17</sub> <sup>[3]</sup>	16.56	633.108 6	633.106 6	-3.2	[M+H] <sup>+</sup>	153.017 7
			16.54	631.094 1	631.092 8	-2.1	[M-H] <sup>-</sup>	479.082 1, 169.013 8
60	3,5- <i>O</i> -二没食子酰儿茶素或 3,7- <i>O</i> -二没食子酰儿茶素 <sup>2)</sup>	C <sub>29</sub> H <sub>22</sub> O <sub>14</sub> <sup>[3]</sup>	17.11	593.093 7	593.092 2	-2.5	[M-H] <sup>-</sup>	441.081 6, 423.071 5, 289.071 1, 271.060 5, 169.013 8, 125.024 0

续表 1

化合物	名称	分子式	$t_R$ /min	$m/z$		$\delta$ /ppm	离子模式	碎片离子
				理论值	实测值			
61	金丝桃苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$ <sup>[25]</sup>	17.26	465.102 8	-	-	[M+H] <sup>+</sup>	303.048 8
			17.28	463.088 2	463.087 5	-1.5	[M-H] <sup>-</sup>	301.033 3, 300.026 8
62	11-O-对羟基苯甲酰岩白菜素 <sup>2)</sup>	$C_{21}H_{20}O_{11}$ <sup>[3]</sup>	18.02	449.107 8	-	-	[M+H] <sup>+</sup>	121.027 9
			18.02	447.093 3	-	-	[M-H] <sup>-</sup>	234.016 3, 207.029 4, 192.006 0, 137.024 1
63	鞣花酸 <sup>2)</sup>	$C_{14}H_6O_8$ <sup>[20]</sup>	18.09	300.999 0	300.998 3	-2.3	[M-H] <sup>-</sup>	283.995 5, 257.008 6, 229.013 6, 201.018 6, 185.023 8, 173.024 0, 145.029 0
64	鼠李秦素 <sup>2)</sup>	$C_{17}H_{14}O_7$ <sup>[3]</sup>	19.34	331.081 2	331.079 8	-4.2	[M+H] <sup>+</sup>	298.045 6, 270.051 1
			19.32	329.066 7	329.066 1	-1.8	[M-H] <sup>-</sup>	271.024 0, 61.988 2
65	-	-	19.53	-	679.509 0	-	[M+H] <sup>+</sup>	661.498 5, 548.413 8
66	-	-	21.06	-	814.573 9	-	[M+H] <sup>+</sup>	-
67	-	-	22.32	-	927.657 8	-	[M+H] <sup>+</sup>	-
68	anisyl isobutyrate	$C_{12}H_{16}O_3$ <sup>[2]</sup>	24.68	207.102 7	207.102 3	-1.9	[M-H] <sup>-</sup>	192.079 0, 177.055 2, 149.060 4
69	-	-	30.87	-	331.186 6	-	[M+H] <sup>+</sup>	-
70	-	-	32.36	-	301.139 8	-	[M+H] <sup>+</sup>	-
71	-	-	32.74	-	301.139 7	-	[M+H] <sup>+</sup>	-
72	-	-	38.09	-	357.223 7	-	[M+H] <sup>+</sup>	-
73	-	-	39.37	-	353.264 7	-	[M+H] <sup>+</sup>	338.205 8
74	-	-	40.82	-	803.540 1	-	[M+H] <sup>+</sup>	413.264 5
75	-	-	42.34	-	647.456 2	-	[M+H] <sup>+</sup>	441.290 2
76	-	-	42.69	-	587.546 1	-	[M+H] <sup>+</sup>	-
77	胡萝卜苷	$C_{35}H_{60}O_6$ <sup>[2]</sup>	44.05	599.428 2	599.425 7	-4.2	[M+Na] <sup>+</sup>	-

注: <sup>1)</sup>通过对照品对比确认; <sup>2)</sup>秦岭岩白菜未报道的化学成分; <sup>3)</sup>岩白菜属未报道的化学成分。

**3.1 岩白菜素类** 从秦岭岩白菜药材中解析出的岩白菜素类化合物有7个,分别为异岩白菜素,岩白菜素,3-O-没食子酰岩白菜素,11-O-没食子酰岩白菜素,4-O-没食子酰岩白菜素,11-O-对羟基苯甲酰岩白菜素,4,11-O-二没食子酰岩白菜素或3,11-O-二没食子酰岩白菜素。此类成分在正、负离子模式下均有较好的响应。

**3.1.1 岩白菜素** 岩白菜素在负离子模式的一级质谱信息得到准分子离子峰  $m/z$  327.071 4 [M-H]<sup>-</sup>,拟合其分子式为  $C_{14}H_{15}O_9$ ,二级质谱中可见  $m/z$  312.048 7 [M-H-CH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>,  $m/z$  234.016 2 [M-H-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>,  $m/z$  207.029 1 [M-H-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>,  $m/z$  193.013 5 [M-H-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>,  $m/z$  192.006 1 [M-H-CH<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>;正离子模式的一级质谱信息得到准分子离子峰  $m/z$  329.085 1 [M+H]<sup>+</sup>,拟合其分子式为  $C_{14}H_{17}O_9$ ,二级质谱中可见  $m/z$  209.043 1 [M+H-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>,  $m/z$  195.027 7 [M+H-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>,  $m/z$  193.048 7 [M+H-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>]<sup>+</sup>,  $m/z$  181.048 8 [M+H-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>-CO]<sup>+</sup>,与对照品的保留时间和质谱行为比

较,并参考文献鉴定该化合物为岩白菜素<sup>[19]</sup>。

**3.1.2 单没食子酰岩白菜素** 单没食子酰岩白菜素具有较多的同分异构体,如化合物 **43**, **45** 和 **56**。化合物 **45** 在正、负离子模式下的准分子离子峰分别为  $m/z$  481.095 9 [M+H]<sup>+</sup>,  $m/z$  479.081 8 [M-H]<sup>-</sup>,对应化合物分子式为  $C_{21}H_{20}O_{13}$ 。在负离子模式下酯键开裂生成没食子酸特征离子  $m/z$  169.013 8 [C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>]<sup>-</sup>,  $m/z$  125.013 9 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>]<sup>-</sup>和岩白菜素特征离子  $m/z$  327.071 1 [M-H-galloyl]<sup>-</sup>(galloyl为没食子酰基),  $m/z$  312.048 0 [M-H-galloyl-CH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>,  $m/z$  249.039 6 [M-H-galloyl-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>]<sup>-</sup>,  $m/z$  207.029 3 [M-H-galloyl-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>,  $m/z$  193.013 7 [M-H-galloyl-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>;在正离子模式下酯键开裂主要形成没食子酰基特征离子  $m/z$  153.017 7 [C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>,推测该化合物为单没食子酰岩白菜素,结合文献中秦岭岩白菜和岩白菜属植物化学成分特征推测可能为3,4或11位没食子酰基取代<sup>[3-5]</sup>。由于化合物的ClogP值越大,在反相色谱柱的保留时间越大<sup>[15]</sup>。因此,没食子酰基取代位置不同会造成化合物存在

极性差异,根据  $ClogP$  值推测化合物 **43**, **45**, **56** 依次为 3-*O*-没食子酰岩白菜素, 11-*O*-没食子酰岩白菜素, 4-*O*-没食子酰岩白菜素。同理, 化合物 **62** 在负离子模式下酯键开裂生成对羟基苯甲酸特征离子  $m/z$  137.024 1  $[C_7H_5O_3]^-$  和岩白菜素特征离子  $m/z$  234.016 3  $[M-H-hydroxybenzoyl-C_2H_6O_3-CH_3]^-$  (hydroxybenzoyl 表示对羟基苯甲酰基),  $m/z$  207.029 4  $[M-H-hydroxybenzoyl-C_4H_8O_4]^-$ ,  $m/z$  192.006 0  $[M-H-hydroxybenzoyl-CH_3-C_4H_8O_4]^-$ ; 在正离子模式下酯键开裂主要形成对羟基苯甲酰基特征离子  $m/z$  121.027 9  $[C_7H_5O_2]^+$ , 结合文献推测该化合物为 11-*O*-对羟基苯甲酰岩白菜素<sup>[3]</sup>。

**3.1.3 二没食子酰岩白菜素** 二没食子酰岩白菜素在正离子模式的一级质谱信息得到准分子离子峰  $m/z$  633.106 6  $[M+H]^+$ , 拟合其分子式为  $C_{28}H_{25}O_{17}$ , 二级质谱中主要裂解方式为酯键断裂生成没食子酰基正离子  $m/z$  153.017 7  $[C_7H_5O_4]^+$ ; 负离子模式的一级质谱信息得到准分子离子峰  $m/z$  631.092 8  $[M-H]^-$ , 拟合其分子式为  $C_{28}H_{23}O_{17}$ , 二级质谱中可断裂其中 1 个酯键生成没食子酸特征离子  $m/z$  169.013 8  $[C_7H_5O_5]^-$  和单没食子酰岩白菜素特征离子  $m/z$  479.082 1  $[M-H-galloyl]^-$ , 结合文献中岩白菜属植物化学成分特征推测化合物 **59** 为 4, 11-*O*-二没食子酰岩白菜素或 3, 11-*O*-二没食子酰岩白菜素<sup>[3]</sup>。

**3.2 黄酮类** 从秦岭岩白菜药材中解析出的黄酮类化合物共 15 个, 包括黄烷-3-醇类、原花青素类、黄酮醇类和二氢黄酮类。

**3.2.1 黄烷-3-醇类** 从秦岭岩白菜药材中解析出的黄烷-3-醇类化合物有阿夫儿茶精、表儿茶素、儿茶素、儿茶素葡萄糖苷、单没食子酰儿茶素和二没食子酰儿茶素。以化合物 **25** 为例, 在正、负离子下的准分子离子峰分别为  $m/z$  291.085 1  $[M+H]^+$ ,  $m/z$  289.071 2  $[M-H]^-$ , 对应化合物分子式为  $C_{15}H_{14}O_6$ 。在正离子模式下 C 环开裂主要形成特征碎片离子  $m/z$  139.038 5  $[C_7H_7O_3]^+$ ,  $m/z$  123.043 5  $[C_7H_7O_2]^+$ ; 在负离子模式下 C 环逆狄尔斯-阿德尔反应(RDA)裂解生成特征碎片离子  $m/z$  151.039 8  $[C_8H_7O_3]^-$  和  $m/z$  137.024 1  $[C_7H_5O_3]^-$ , 碎片离子  $m/z$  151.039 8  $[C_8H_7O_3]^-$  分别丢失 CO 或  $C_2H_2O$  生成  $m/z$  123.044 9  $[C_7H_7O_2]^-$  和  $m/z$  109.029 3  $[C_6H_5O_2]^-$ , 准分子离子峰  $m/z$  289.071 2  $[M-H]^-$  也可丢失  $CO_2$  生成碎片离子  $m/z$  245.082 1  $[M-H-CO_2]^-$ , 再连续丢失  $C_2H_2O$  分别生成  $m/z$  203.070 6  $[M-H-CO_2-C_2H_2O]^-$  和  $m/z$

161.060 1  $[M-H-CO_2-2C_2H_2O]^-$ , 根据文献推测该化合物可能为儿茶素或表儿茶素<sup>[17,26]</sup>, 进一步经对照品比对确认为儿茶素。化合物 **40** 与 **25** 为同分异构体, 根据二者的  $ClogP$  值大小和文献信息推测化合物 **40** 为表儿茶素。依据黄烷-3-醇类化合物正离子模式下的裂解碎片可区分出 B 环的取代基团, 例如, 阿夫儿茶精在正离子模式下可在 C 环开裂主要生成特征碎片离子  $m/z$  139.038 5  $[C_7H_7O_3]^+$ ,  $m/z$  107.048 7  $[C_7H_7O]^+$ 。儿茶素-7-*O*-葡萄糖苷在负离子模式下的准分子离子峰  $m/z$  451.123 7  $[M-H]^-$  丢失 1 个分子葡萄糖生成特征碎片离子  $m/z$  289.071 4  $[M-H-Glu]^-$ , 继续丢失  $CO_2$  或 C 环进行 RDA 裂解生成特征碎片离子  $m/z$  245.081 4  $[M-H-Glu-CO_2]^-$ ,  $m/z$  137.024 2  $[C_7H_5O_3]^-$ 。化合物 **50** 和 **54** 均为单没食子酰儿茶素, 化合物 **50** 在正、负离子下的准分子离子峰分别为  $m/z$  443.095 7  $[M+H]^+$  和  $m/z$  441.081 9  $[M-H]^-$ , 对应化合物分子式为  $C_{22}H_{18}O_{10}$ , 正、负离子模式下均包含没食子酸特征离子  $m/z$  153.017 7  $[C_7H_5O_4]^+$ ,  $m/z$  169.013 7  $[C_7H_5O_5]^-$ ,  $m/z$  125.024 0  $[C_6H_5O_3]^-$  和儿茶素特征离子  $m/z$  139.038 5  $[C_7H_7O_3]^+$ ,  $m/z$  123.043 6  $[C_7H_7O_2]^+$ ,  $m/z$  289.071 0  $[C_{15}H_{13}O_6]^-$ ,  $m/z$  245.081 2  $[C_{14}H_{13}O_4]^-$ ,  $m/z$  137.024 1  $[C_7H_5O_3]^-$ , 参考文献后确定秦岭岩白菜中含有 7-*O*-没食子酰儿茶素<sup>[2]</sup>, 再结合岩白菜属中化学成分还存在 3 位和 5 位取代的没食子酰儿茶素<sup>[3]</sup>, 依据  $ClogP$  值进一步推测化合物 **50** 为 7-*O*-没食子酰儿茶素, 化合物 **54** 为 3-*O*-没食子酰儿茶素或 5-*O*-没食子酰儿茶素。

**3.2.2 原花青素类** 从秦岭岩白菜中发现 4 个 B 型原花青素类化合物, 其是由儿茶素、表儿茶素以  $C_4-C_8$  或  $C_4-C_6$  连接形成的二聚体, 该类化合物的主要质谱裂解方式为结构单元间的共价键断裂或 C 环开裂。化合物 **17**, **20**, **34** 和 **41** 互为同分异构体, 以化合物 **17** 为例, 在负离子模式的一级质谱信息均可得到准分子离子峰  $m/z$  577.133 7  $[M-H]^-$ , 拟合其分子式为  $C_{30}H_{25}O_{12}$ 。二级质谱中 C 环 RDA 裂解生成特征碎片离子  $m/z$  425.087 0  $[C_{22}H_{17}O_9]^-$ , 继而脱去一分子水生成  $m/z$  407.076 2  $[C_{22}H_{15}O_8]^-$ ;  $m/z$  577.133 7  $[M-H]^-$  还可裂解成儿茶素特征离子  $m/z$  289.071 3  $[C_{15}H_{13}O_6]^-$ , 并生成特征碎片离子  $m/z$  245.081 1  $[C_{14}H_{13}O_4]^-$ ,  $m/z$  161.024 0  $[C_9H_5O_3]^-$ ,  $m/z$  137.024 2  $[C_7H_5O_3]^-$ ;  $m/z$  577.133 7  $[M-H]^-$  还可 C 环开裂生成特征碎片离子  $m/z$  125.024 1  $[C_6H_5O_3]^-$ , 推测这 4 个成分依次为原花青素  $B_3, B_1, B_4, B_2$ <sup>[17,26]</sup>。

**3.2.3 黄酮醇类** 从秦岭岩白菜中发现3个黄酮醇类化合物,分别为2"-*O*-没食子酰金丝桃苷、金丝桃苷和鼠李秦素。以2"-*O*-没食子酰金丝桃苷为例,分子式为 $C_{28}H_{24}O_{16}$ ,在正离子模式下二级质谱中有丢失1个分子没食子酰基和1个分子半乳糖生成槲皮素特征离子 $m/z$  303.048 8  $[M+H-galloyl-Gal]^+$ 和没食子酰基特征离子 $m/z$  153.017 7  $[C_7H_5O_4]^+$ ;负离子模式的一级质谱信息得到准分子离子峰 $m/z$  615.097 5  $[M-H]^-$ ,二级质谱中有丢失1个分子没食子酰基特征碎片离子 $m/z$  463.087 4  $[M-H-galloyl]^-$ ,继续丢失1个分子半乳糖生成槲皮素特征离子 $m/z$  301.034 7  $[C_{15}H_9O_7]^-$ 和 $m/z$  300.026 2  $[C_{15}H_8O_7]^-$ ,结合秦岭岩白菜植物化学成分及数据库比较,推测该成分为2"-*O*-没食子酰金丝桃苷<sup>[24]</sup>。

**3.2.4 二氢黄酮类** 从秦岭岩白菜鉴定了1个二氢黄酮类化合物,化合物**55**在正离子模式的一级质谱信息得到准分子离子峰 $m/z$  273.074 8  $[M+H]^+$ ,拟合分子式为 $C_{15}H_{12}O_5$ ,二级质谱中C环开裂生成对羟基苯甲酰基特征离子 $m/z$  123.043 6  $[C_7H_7O_2]^+$ ,推测该化合物为柚皮素<sup>[3]</sup>。

**3.3 有机酸类** 有机酸类化合物一般在负离子模式下响应好,易失去 $CO_2$ , $H_2O$ 等中性碎片。从秦岭岩白菜药材中解析出15个有机酸类化合物,分别为琥珀酸、没食子酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、没食子酸甲酯、原儿茶醛、咖啡酸、水杨酸、鞣花酸、奎宁酸、绿原酸,1-*O*-咖啡酰奎宁酸,3-*O*-没食子酰奎宁酸,4-*O*-没食子酰奎宁酸和5-*O*-没食子酰奎宁酸。

**3.3.1 简单有机酸** 化合物**7**在负离子模式的一级质谱信息为准分子离子峰 $m/z$  169.013 8  $[M-H]^-$ ,MS/MS有特征碎片离子 $m/z$  125.024 2  $[M-H-CO_2]^-$ , $m/z$  124.016 3  $[M-H-CHO_2]^-$ , $m/z$  97.029 4  $[M-H-CO_2-CO]^-$ , $m/z$  81.034 3  $[M-H-CO_2-CO_2]^-$ , $m/z$  79.018 7  $[M-H-CO_2-CO-H_2O]^-$ , $m/z$  69.034 4  $[M-H-CO_2-2CO]^-$ ,通过文献参考及对照品比对鉴定该成分为没食子酸<sup>[14]</sup>。峰**18**,**24**和**51**在负离子模式下的一级质谱信息得到准分子离子峰 $m/z$  137.024 1  $[M-H]^-$ ,二级质谱中均有特征碎片离子 $m/z$  93.034 3  $[M-H-CO_2]^-$ , $m/z$  65.039 4  $[M-H-CO_2-CO]^-$ ,峰**24**还存在碎片离子 $m/z$  109.029 0  $[M-H-CO]^-$ , $m/z$  83.013 6  $[C_4H_3O_2]^-$ 和 $m/z$  69.034 4  $[C_4H_3O]^-$ ,结合相关文献推测这3个化合物依次为对羟基苯甲酸、原儿茶醛、水杨酸<sup>[14,18,20]</sup>。化合物**3**在负离子模式下的一级质谱信息得到准分子离子峰 $m/z$  191.055 8  $[M-H]^-$ ,二级质谱中有特征碎片

离子 $m/z$  93.034 3  $[M-H-CO_2-3H_2O]^-$ 和 $m/z$  85.029 3  $[M-H-H_2O-C_3H_4O_3]^-$ ,参考文献<sup>[11]</sup>确定该成分为奎宁酸。化合物**32**的二级质谱中有特征碎片离子 $m/z$  135.045 1  $[M-H-CO_2]^-$ 和 $m/z$  134.037 1  $[M-H-CHO_2]^-$ ,通过文献参考及对照品比对鉴定该成分为咖啡酸<sup>[21]</sup>。化合物**63**在负离子模式下的一级质谱信息得到准分子离子峰 $m/z$  300.998 3  $[M-H]^-$ ,二级质谱中有 $m/z$  283.995 5, 257.008 6, 229.013 6, 201.018 6, 185.023 8, 173.024 0, 145.029 0等碎片离子,分别对应 $[M-H-OH]^-$ , $[M-H-CO_2]^-$ , $[M-H-CO_2-CO]^-$ , $[M-H-CO_2-2CO]^-$ , $[M-H-2CO_2-CO]^-$ , $[M-H-CO_2-3CO]^-$ , $[M-H-CO_2-4CO]^-$ 等碎片离子峰,参考文献<sup>[20]</sup>鉴定该成分为鞣花酸。

**3.3.2 奎宁酸衍生物** 秦岭岩白菜中还存在一类由咖啡酸、没食子酸与奎宁酸通过酯化缩合而成的奎宁酸类化合物。峰**30**和**38**均为单咖啡酰奎宁酸,峰**30**在负离子模式下的一级质谱信息得到准分子离子峰 $m/z$  353.087 0  $[M-H]^-$ ,二级质谱中有奎宁酸特征碎片离子 $m/z$  191.055 6  $[M-H-caffeoyl]^-$ (caffeoyl表示咖啡酰基),与绿原酸、隐绿原酸对照品比对后确认化合物**30**为绿原酸。结合前期本课题组在相同色谱柱测得的不同位置取代的咖啡酰奎宁酸的保留时间及 $ClogP$ 值,将化合物**38**与隐绿原酸对照品比对发现二者保留时间及碎片离子不一致,因而推测其为1-*O*-咖啡酰奎宁酸<sup>[12]</sup>。峰**4**,**9**和**10**在负离子模式下的一级质谱信息均得到准分子离子峰 $m/z$  343.066 2  $[M-H]^-$ ,二级质谱中均有奎宁酸特征碎片离子 $m/z$  191.055 8  $[M-H-galloyl]^-$ ,峰**4**和**10**二级质谱中还有没食子酸特征离子 $m/z$  169.013 8  $[C_7H_5O_5]^-$ ,推测其为单没食子酰奎宁酸。通过比较相同质谱条件下绿原酸和隐绿原酸对照品的质谱裂解行为,发现隐绿原酸比绿原酸多了特征碎片离子 $m/z$  173.045 3  $[M-H-caffeoyl-H_2O]^-$ 和咖啡酸特征离子 $m/z$  179.034 9  $[C_7H_7O_4]^-$ 。结合前期在相同色谱柱上对单咖啡酰奎宁酸同分异构体的色谱行为分析,其保留时间为隐绿原酸>绿原酸>新绿原酸,且峰**10**与隐绿原酸存在相同特征碎片离子 $m/z$  173.044 9  $[M-H-galloyl-H_2O]^-$ ,因此推测峰**4**,**9**和**10**分别为5-*O*-没食子酰奎宁酸,3-*O*-没食子酰奎宁酸,4-*O*-没食子酰奎宁酸<sup>[12,21]</sup>。

**3.4 糖苷类** 从秦岭岩白菜药材中解析出的糖苷类化合物共25个,大多为没食子酰糖苷和熊果苷类成分。

**3.4.1 没食子酰糖苷** 仅含有没食子酰基取代的葡萄糖有二没食子酰葡萄糖、三没食子酰葡萄糖、四没食子酰葡萄糖,这类化合物同分异构体多,均易形成 $[M-H-galloyl-H_2O]^-$ 特征碎片离子。以三没食子酰葡萄糖为例,峰**29, 36, 42, 44**和**53**互为同分异构体,峰**36**在负离子模式下的一级质谱信息有准分子离子峰  $m/z$  635.088 1  $[M-H]^-$ ,二级质谱中有特征碎片离子  $m/z$  483.076 8  $[M-H-galloyl]^-$ ,  $m/z$  465.066 5  $[M-H-galloyl-H_2O]^-$ ,  $m/z$  313.056 2  $[M-H-2galloyl-H_2O]^-$ 和没食子酸特征离子  $m/z$  169.013 8  $[C_7H_5O_3]^-$ 。由于没食子酰基取代位置的不同,化合物存在极性差异。根据可能存在的结构,结合文献信息及ClogP值推测这5个化合物依次为1,2,6-*tri-O-galloyl*glucose, 1,4,6-*tri-O-galloyl*glucose, 2,4,6-*tri-O-galloyl*glucose, 3,4,6-*tri-O-galloyl*glucose, 1,3,6-*tri-O-galloyl*glucose<sup>[3,15]</sup>。

**3.4.2 熊果苷类** 熊果苷是由一分子对苯二酚与一分子葡萄糖缩合而成的糖苷,秦岭岩白菜中可鉴定到单没食子酰熊果苷、甲基没食子酰熊果苷、二没食子酰熊果苷、对羟基苯甲酰熊果苷,这类化合物和多元没食子酰葡萄糖具有类似的裂解规律,常常易丢失没食子酸、对苯二酚单元、脱水并伴随葡萄糖环的开裂,还能形成没食子酸、甲基没食子酸、对苯二酚或对羟基苯甲酸的特征碎片离子峰。以单没食子酰熊果苷为例,峰**13, 19, 27**和**33**互为同分异构体,峰**27**在负离子模式下的一级质谱信息得到准分子离子峰  $m/z$  423.092 6  $[M-H]^-$ ,二级质谱中有特征碎片离子  $m/z$  313.056 2  $[M-H-hydroquinone]^-$ (hydroquinone为对羟基苯酚),  $m/z$  151.003 4  $[M-H-galloyl-C_4H_8O_4]^-$ ,没食子酸特征离子  $m/z$  169.013 8  $[C_7H_5O_3]^-$ ,  $m/z$  125.024 1  $[C_6H_5O_3]^-$ 和对苯二酚特征离子  $m/z$  109.029 2  $[C_6H_5O_2]^-$ 。根据可能存在的结构,结合文献及ClogP值推测这4个化合物依次为4'-*O*-没食子酰熊果苷,2'-*O*-没食子酰熊果苷,6'-*O*-没食子酰熊果苷,4-*O*-没食子酰熊果苷<sup>[3,4]</sup>。峰**47**在负离子模式下的一级质谱信息有准分子离子峰  $m/z$  437.107 8  $[M-H]^-$ ,二级质谱有碎片离子  $m/z$  422.085 4  $[M-H-CH_3]^-$ 和  $m/z$  327.071 0  $[M-H-hydroquinone]^-$ ,甲基没食子酸特征离子  $m/z$  183.029 4  $[C_8H_7O_5]^-$ ,  $m/z$  168.006 1  $[C_7H_4O_5]^-$ 和对苯二酚特征离子  $m/z$  109.029 4  $[C_6H_5O_2]^-$ ,结合文献推测该化合物为甲基没食子酰熊果苷<sup>[3]</sup>。峰**46**和**47**为同分异构体,根据可能存在的结构,依据ClogP值推测这2个化合物

分别为6'-*O*-(4''-*O*-甲基没食子酰)熊果苷和6'-*O*-(3''-*O*-甲基没食子酰)熊果苷。峰**52**在负离子模式下的一级质谱信息得准分子离子峰  $m/z$  391.103 0  $[M-H]^-$ ,二级质谱中有碎片离子  $m/z$  281.065 9  $[M-H-hydroquinone]^-$ ,对羟基苯甲酸特征离子  $m/z$  137.024 1  $[C_7H_5O_3]^-$ 和对苯二酚特征离子  $m/z$  109.029 3  $[C_6H_5O_2]^-$ ,结合文献推测该成分为breynioside A<sup>[3]</sup>。

**3.4.3 碳苷类** 秦岭岩白菜药材中还鉴定出2个碳苷类成分,分别为mallonoside A和ardimerin。化合物**8**在负离子模式下的一级质谱信息得到准分子离子峰  $m/z$  345.082 1  $[M-H]^-$ ,二级质谱中有碎片离子  $m/z$  330.057 6  $[M-H-CH_3]^-$ ,  $m/z$  225.039 7  $[M-H-C_4H_8O_4]^-$ ,  $m/z$  210.016 2  $[M-H-CH_3-C_4H_8O_4]^-$ ,  $m/z$  194.993 0  $[M-H-CH_3-C_3H_{11}O_4]^-$ ,  $m/z$  180.006 0  $[M-H-CH_3-C_4H_8O_4-CH_2O]^-$ ,  $m/z$  166.026 7  $[M-H-C_5H_{10}O_4-COOH]^-$ ,  $m/z$  138.032 0  $[M-H-C_3H_7O_4-COOH-CO]^-$ ,  $m/z$  124.016 3  $[M-H-CH_3-C_4H_8O_4-C_2H_5O-CO_2]^-$ ,结合文献分析确定该化合物为mallonoside A<sup>[3]</sup>。化合物**22**是由2个碳苷通过酯基缩合成环而成的,在正、负离子下的典型裂解特征为内酯环开裂形成的邻羟基苯甲酰再次缩合成环。该化合物正离子模式的准分子离子峰为  $m/z$  657.163 4  $[M+H]^+$ ,其内酯环开裂形成特征碎片离子  $m/z$  329.085 1  $[C_{14}H_{17}O_9]^+$ ,二级质谱中还有碎片离子  $m/z$  311.074 6  $[C_{14}H_{15}O_8]^+$ ,  $m/z$  293.064 2  $[C_{14}H_{13}O_7]^+$ ,  $m/z$  275.053 6  $[C_{14}H_{11}O_6]^+$ ,  $m/z$  263.053 8  $[C_{13}H_{11}O_6]^+$ ,  $m/z$  251.053 8  $[C_{12}H_{11}O_6]^+$ ,  $m/z$  247.059 0  $[C_{13}H_{11}O_5]^+$ ,  $m/z$  209.043 6  $[C_{10}H_9O_5]^+$ ;负离子模式下的一级质谱信息得到准分子离子峰  $m/z$  655.150 5  $[M-H]^-$ ,其内酯环开裂形成特征碎片离子  $m/z$  327.071 4  $[C_{14}H_{15}O_9]^-$ ,二级质谱还有碎片离子  $m/z$  312.048 1  $[C_{13}H_{12}O_9]^-$ ,  $m/z$  249.039 7  $[C_{12}H_9O_6]^-$ ,  $m/z$  237.039 7  $[C_{11}H_9O_6]^-$ ,  $m/z$  207.029 4  $[C_{10}H_7O_5]^-$ ,结合文献分析确定该化合物为ardimerin<sup>[3]</sup>。

**3.5 其他类** 除以上化合物外,从秦岭岩白菜根茎中还检测到氨基酸类成分,如精氨酸、缬氨酸,甾类成分如胡萝卜苷,以及其他类成分如anisyl isobutyrate,具体结果见表1。

## 4 讨论

UHPLC-Q Exactive Focus MS/MS技术主要是针对小分子化合物,具有高分辨率、高灵敏度、快速分析数据等优点,近年来已成为中药等复杂成分分析的重要手段。鉴于秦岭岩白菜药材富含酚酸类

成分及质谱的高分辨率,本实验选择流动相甲醇-0.1%甲酸水溶液梯度洗脱对秦岭岩白菜根茎的化学成分进行分析。通过比较秦岭岩白菜中化学成分在正、负离子模式下的基峰离子流图,发现正、负离子模式下均有较好的响应,为最大程度地获取药材成分丰富的质谱信息,本实验采用正、负离子2种模式分别进样扫描、采集数据。在对秦岭岩白菜化学成分解析的过程中,发现岩白菜素类、黄酮-3-醇类、黄酮醇类及碳苷类成分在正、负离子模式下均具有较好的响应,而原花青素类、简单有机酸、奎宁酸衍生物、没食子酰氧苷及熊果苷类成分仅在负离子模式下有较好的响应,这对于后期解析同类型成分具有一定指导意义。另外,分析后发现秦岭岩白菜中化学成分的主要结构单元为没食子酸、对羟基苯甲酸、儿茶素、咖啡酸、奎宁酸等,在体内发生酯化、聚合、糖基化等生物合成反应形成结构类型丰富的次级代谢产物,可为秦岭岩白菜发挥收涩固肠、止血止带、止痢止泻、健脾渗湿的功效奠定物质基础。

本实验通过对秦岭岩白菜药材的质谱信息鉴定,推测出了66个化学成分,其中有51个成分为首次在秦岭岩白菜中发现,28个成分为首次从岩白菜属植物中发现,进一步丰富、完善了秦岭岩白菜的化学成分库。查阅文献,发现有些从秦岭岩白菜中分离得到的成分并未在质谱图中找到,可能是通过分离富集得到的成分在秦岭岩白菜中含量很低,或有些成分在本实验的质谱条件下难以离子化;也可能是与秦岭岩白菜药材产地、生长时间、采收时间、药材处理及液质条件等因素有关,后续将进行不同来源药材化学成分的比较研究。

岩白菜素及其没食子酰衍生物具有镇痛、抗炎、抗氧化等活性<sup>[27-28]</sup>,儿茶素及其衍生物具有抗菌、抗肿瘤、脂质调节、抗氧化等作用<sup>[29-30]</sup>,原花青素类化合物具有很强的抗氧化、抗衰老等作用<sup>[26]</sup>,熊果苷具有促进成骨细胞增殖和分化、抗肝纤维化、美白、抗炎、抗氧化应激等活性<sup>[31-32]</sup>,这些成分的确可为深入研究秦岭岩白菜药材的药效物质基础及质量控制提供理论依据。同时,目前与秦岭岩白菜临床功效直接相关的止泻止血、健脾渗湿等药效的物质基础尚不明确,后期可结合多维谱效学、代谢组学、网络药理学等技术深入研究秦岭岩白菜的药效物质,以期提升该药材的质量控制水平,促进陕产特色药材及太白“七药”的深度开发及应用。

[利益冲突] 本文不存在任何利益冲突。

#### [参考文献]

- [1] 陕西省食品药品监督管理局. 陕西省药材标准[M]. 西安:陕西科学技术出版社,2016:109-110.
- [2] 毛少利,李倩,李阳,等. 珍稀濒危植物秦岭岩白菜的研究进展[J]. 广西林业科学,2017,46(4):396-399.
- [3] 张剑,蔡函青,武垒全,等. 岩白菜属植物化学成分及药理活性研究进展[J]. 中成药,2020,42(4):1005-1012.
- [4] 崔莹. 盘龙七化学成分的研究(I)[J]. 中成药,2011,33(9):1546-1549.
- [5] 崔莹. 盘龙七化学成分研究(II)[J]. 中草药,2012,43(9):1704-1707.
- [6] 吕修梅,王军宪. 秦岭岩白菜化学成分研究(I)[J]. 中药材,2003,26(11):791-792.
- [7] 王军宪,吕修梅. 秦岭岩白菜化学成分研究(II)[J]. 中药材,2005,28(1):23-24.
- [8] 尉耀元. 秦岭岩白菜的化学成分(I)[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(9):154-156.
- [9] 陈玉龙,贾晓妮,张元媛,等. 秦岭岩白菜化学成分研究(III)[J]. 中药材,2008,31(7):1006-1007.
- [10] 鲍和,朱宇红,卡米拉·艾克拜尔,等. 秦岭岩白菜地上部分化学成分研究[J]. 西北药学杂志,2013,28(2):125-129.
- [11] 盛节英,周洪雷,周倩,等. 基于UPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS分析宣木瓜饮片化学成分[J]. 中草药,2018,49(20):4773-4779.
- [12] CLIFFORD M N, STOUPI S, KUHNERT N. Profiling and characterization by LC-MS<sup>n</sup> of the galloylquinic acids of green tea, tara tannin, and tannic acid[J]. J Agric Food Chem,2007,55(8):2797-2807.
- [13] 任艳平,曹亮,常路,等. 液相色谱-质谱联用法同时测定岩白菜中熊果苷等9种成分的含量[J]. 中国药理学杂志,2013,48(6):477-481.
- [14] 刘香易,曾锐,杨长传,等. 基于UPLC-ESI-HRMS<sup>n</sup>技术的三草保肝汤化学成分分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2020,26(7):141-147.
- [15] 周坤,简平,梁文仪,等. 基于UPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS分析藏药诃子与毛诃子化学成分[J]. 质谱学报,2020,41(3):254-267.
- [16] 雍潘,刘圆,吕露阳,等. 基于UPLC-ESI-HRMS<sup>n</sup>技术的藏药塔黄的化学成分分析[J]. 中草药,2019,50(5):1066-1074.
- [17] 任强. 苦荞麦化学成分及其代谢产物分析和鉴定方法研究[D]. 北京:北京协和医学院,2013.
- [18] 赵珊,仲伶俐,周虹,等. 超高效液相色谱-串联质谱法鉴定和分析稻米中酚酸类化合物的组成及分布[J]. 中国农业科学,2020,53(3):612-631.
- [19] LI B H, WU J D, LI X L. LC-MS/MS determination

- and pharmacokinetic study of bergenin, the main bioactive component of *Bergenia purpurascens* after oral administration in rats [J]. *J Pharm Anal*, 2013, 3(4):229-234.
- [20] 杨杰,李卓伦,孟海阳,等. UHPLC-Q-Orbitrap HRMS 法分析精制冠心软胶囊化学成分[J]. *中草药*, 2020, 51(13):3406-3415.
- [21] 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.
- [22] PFUNDSTEIN B, EL DESOUKY S K, HULL W E, et al. Polyphenolic compounds in the fruits of Egyptian medicinal plants (*Terminalia bellerica*, *Terminalia chebula* and *Terminalia horrida*): characterization, quantitation and determination of antioxidant capacities [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(10):1132-1148.
- [23] TAN H P, LING S K, CHUAH C H. Characterisation of galloylated cyanogenic glucosides and hydrolysable tannins from Leaves of *Phyllagathis rotundifolia* by LC-ESI-MS/MS [J]. *Phytochem Anal*, 2011, 22(6):516-525.
- [24] 夏良萍,孙惠芳,王丹,等. 2"-O-没食子酰基金丝桃苷的抗炎和神经保护活性研究[J]. *亚太传统医药*, 2019, 15(11):54-56.
- [25] 林志燕,杨荣富,唐跃年. 8种黄酮类成分的LC-MS/MS分析[J]. *中国药师*, 2014, 17(8):1292-1297.
- [26] 肖观林,江洁怡,李素梅,等. 基于UPLC-Q-TOF-MS/MS技术的布渣叶化学成分分析[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2021, 27(3):138-148.
- [27] ARFAN M, AMIN H, KHAN N, et al. Analgesic and anti-inflammatory activities of 11-O-galloylbergenin [J]. *J Ethnopharmacol*, 2010, 131(2):502-504.
- [28] SADAT A, UDDIN G, ALAM M, et al. Structure activity relationship of bergenin, *p*-hydroxybenzoyl bergenin, 11-O-galloylbergenin as potent antioxidant and urease inhibitor isolated from *Bergenia ligulata* [J]. *Nat Prod Res*, 2015, 29(24):2291-2294.
- [29] 徐先祥. 儿茶素的药理作用研究综述[J]. *郑州轻工业学院学报:自然科学版*, 2012, 27(4):60-64.
- [30] 孟凡佳,刘磊,张文妮,等. 儿茶的研究进展[J]. *科学技术创新*, 2020(3):45-46.
- [31] 满相吉. 熊果苷通过Wnt/ $\beta$ -catenin信号通路促进成骨细胞增殖和分化的研究[D]. 沈阳:中国医科大学, 2019.
- [32] 孙跃. 熊果苷治疗肝纤维化作用及机制研究[D]. 广州:广东药科大学, 2019.
- [责任编辑 刘德文]

### 更正声明

2021年2月第27卷第3期发表的《经典名方清金化痰汤的研究进展》中摘要和正文中出现的“川贝母”均更正为“贝母”,英文摘要中“*Fritillariae Cirrhosae Bulbus*”更正为“*Fritillariae Thunbergii Bulbus*”。

特此更正

张琼玲