基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 的裸花紫珠水提物化学成分分析

徐萌伶,王云云,郁　萌,侯文成,刘洋洋*

中国医学科学院 & 北京协和医学院 药用植物研究所海南分所 海南省南药资源保护与开发重点实验室,海口 570311

摘　要:为了对裸花紫珠水提物的化学成分进行分析鉴定,本研究以加热回流提取法制备裸花紫珠水提物,并采用超高效液相色谱串联四级杆飞行时间质谱法(UPLC-Q-TOF-MS/MS)通过高分辨质谱数据并结合相关文献,分析鉴定水提物的化学成分。最终从裸花紫珠药材水提物中共鉴定出 37 个化学成分,包括 5 个黄酮类化合物,16 个苯乙醇苷类化合物及 16 个环烯醚萜类化合物。其中,京尼平苷酸、连翘脂苷 E、肉苁蓉苷 F 为首次从裸花紫珠中报道。并推测木犀草苷、连翘酯苷 B、毛蕊花糖苷和异毛蕊花糖苷为裸花紫珠的标志性成分,可为裸花紫珠后续药效物质基础研究及中成药二次开发和质量控制提供参考。

关键词:裸花紫珠;水提物;化学成分;UPLC-Q-TOF-MS/MS

中图分类号:R282.5　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1001-6880(2022)1-0042-08

DOI:10.16333/j.1001-6880.2022.1.006

Study on chemical components of aqueous extract from *Callicarpa nudiflora* by UPLC-Q-TOF-MS/MS

XU Meng-ling, WANG Yun-yun, YU Meng, HOU Wen-cheng, LIU Yang-yang*

Hainan Provincial Key Laboratory of Resources Conservation and Development of Southern Medicine, Hainan Branch of the Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Haikou 570311, China

Abstract: In order to analyze and identify the chemical composition of *Callicarpa nudiflora* aqueous extract, the aqueous extracts were prepared by heating reflux extraction and analyzed and identified by ultra-performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight-mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS/MS) through high-resolution mass spectrometry data and relevant literature. Finally, a total of 37 chemical constituents were identified from the aqueous extract of *C. nudiflora*, including 5 flavonoids, 16 phenylethanoid glycosides and 16 iridoids. Among them, three compounds were reported for the first time from *C. nudiflora*, named geniposidic acid, forsythoside E and cistanoside F. Simultaneously, it was hypothesized that luteoloside, forsythiaside B, verbascoside and isoverbasin glycosides are the potential Q-markers, which can provide references for the subsequent study of medicinal material basis, secondary development, and quality control of *C. nudiflora*.

Key words: *Callicarpa nudiflora*; aqueous extract; chemical composition; UPLC-Q-TOF-MS/MS

裸花紫珠药材为马鞭草科紫珠属植物裸花紫珠(*Callicarpa nudiflora* Hook. et Arn)的干燥叶,又名赶风柴、节节红等,药用历史悠久,具有消炎,解肿毒,化湿浊,止血等功效,主治细菌性感染引起炎症肿毒,急性传染性肝炎,外伤出血等症[1,2],收载于《中国药典》2020 年版一部。裸花紫珠主要分布于我国广东和海南以及马来西亚等地,为海南道地药材,海南黎族民间常以水煎煮液治疗细菌感染引起的炎症、急性传染性肝炎、呼吸道和消化道出血等症。

裸花紫珠的主要成分为黄酮类[2]、苯乙醇苷类[3]、环烯醚萜类[4]等。由于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术集 UPLC 高效的分离能力、检测灵敏度高和质谱丰富的结构信息采集优势为一体,可以快速高效鉴定天然药物中的化合物,能有效避免复杂的中药提取物样品仅依靠保留时间定性而可靠性差的问题[5]。Li 等[6]采用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 从裸花紫珠不同溶剂提取物中鉴定出 17 个化合物[6];Yi 等[7]采用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 分析比较了裸花紫珠的绿叶、黄叶、枝条、种子不同部位的化学成分。

收稿日期:2021-05-06　　接受日期:2021-12-16

基金项目:海南省重大科技计划(ZDKJ2021034);海南省自然科学基金创新研究团队项目(2017CXTD022)

*通信作者 Tel:86-898-31589007;E-mail:eadchris@163.com

天然产物研究与开发

已有研究主要集中于对裸花紫珠乙醇提取物进行分析,然而裸花紫珠在黎族民间常以水煎煮后服用,提示裸花紫珠水溶性成分中可能含有诸多生物活性成分。因此,本研究采用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术对裸花紫珠药材水提物的化学成分进行分析鉴定,为裸花紫珠药材水提物的化学成分及其后续的开发提供科学依据。

1　材料与方法

1.1　实验仪器与试剂

超高效液相色谱质谱联用仪:主要包括 Acquity UPLC® I-Class 系统,Xevo G2-XS Q-TOF 质谱系统,自动进样器,二元溶剂管理器(Waters 公司,美国);ACQUITY UPLC BEH C_{18}(2.1 mm × 50 mm,2.2 μm)色谱柱(Waters 公司,美国);PL203 千分之一电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);R-210 旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司)。

甲醇(分析纯,西陇科学股份有限公司);甲酸(质谱级,美国霍尼韦尔);乙腈(质谱级,美国 Fisher 公司);实验用水(Mili-Q 超纯水);裸花紫珠干燥叶(批号 J001190702)由海南九芝堂药业有限公司提供,经中国医学科学院药用植物研究所海南分所李榕涛鉴定为马鞭草科紫珠属植物裸花紫珠(*Callicarpa nudiflora* Hook. et Arn)的干燥叶。

1.2　供试品溶液的配制

取自然风干的裸花紫珠叶,粉碎,过 4 号筛。精密称取 5 g 药材粉末,加水 75 mL,加热回流 2 h,过滤,浓缩至干。取浸膏约 0.1 g,精密称定,加 10% 甲醇水溶液溶解,并定容至 50 mL,即得供试品溶液。

1.3　UPLC-Q-TOF-MS 检测条件

1.3.1　色谱条件

采用 ACQUITY UPLC BEH C_{18}(2.1 mm × 50 mm,2.2 μm)色谱柱,流速 0.25 mL/min,进样量 5 μL,柱温 30 ℃;流动相为 0.1% 甲酸溶液(A)-乙腈溶液(B),梯度洗脱:0 ~ 6 min,8% →15% A;6 ~ 16 min,15% →25% A。

1.3.2　质谱条件

离子源为电喷雾离子源 ESI,采用正负离子模式两种扫描方式,扫描范围为 *m/z* 50 ~ 1 500,扫描时间为 1.5 s,检测时间 16 min,低能量碰撞电压 6 V,高能量碰撞电压 20 ~ 60 V,雾化气和干燥气均为氮气。

2　结果与分析

采用“1.3.1”与“1.3.2”项下的色谱和质谱条件,对供试品溶液进样分析,得到正、负离子模式下的总离子流图(total ions current,TIC),通过比较正负离子模式下主要化合物的质荷比,分离度、响应等因素后,选用负离子模式下总离子流图响应较高。因此,选用负离子模式下的总离子流图(TIC)进行成分解析。首先根据国内外裸花紫珠相关文献,收集裸花紫珠中的化学成分,自行建立数据库,与质谱中得到的准分子离子、特征碎片离子进行比对。其次,根据裸花紫珠水提物在负离子模式下的总离子流图获得的准分子离子峰所提供的化合物相对分子质量信息,选择目标离子扫描进行二级质谱研究,得到化合物的特征碎片离子信息,进而对裸花紫珠水提物分离出的主要峰进行分析,推测其可能存在的裂解方式,共得到 37 个可能的化合物。裸花紫珠水提物在正负离子模式下的总离子流图见图 1 及图 2,鉴定出化合物的名称、准确分子离子信息见表 1。

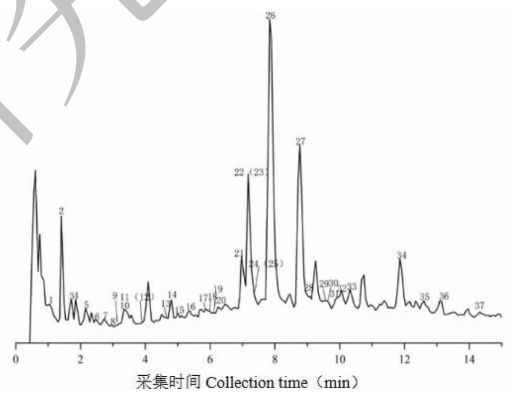

图 1　裸花紫珠水提物供试品负离子模式 TIC 图

Fig. 1　Negative ion mode TIC of the aqueous extract from raw *C. nudiflora*

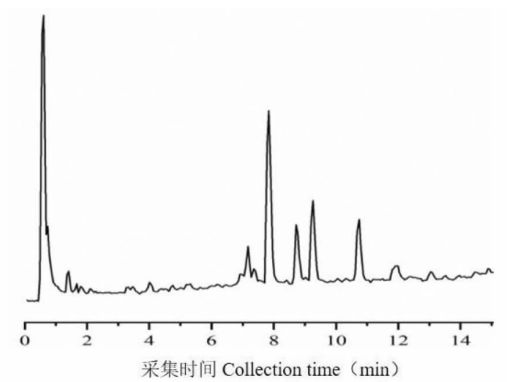

图 2　裸花紫珠水提物供试品正离子模式 TIC 图

Fig. 2　Positive ion mode TIC of the aqueous extract from raw *C. nudiflora*

天然产物研究与开发

表 1 裸花紫珠水提物中化学成分鉴定结果

Table 1 Identification of chemical constituents of aqueous extract of raw *C. nudiflora*

峰号 No.	保留时间 t_R(min)	分子式 Molecular formula	化合物 Compound	实测值 Measured value (*m/z*)	理论值 Theoretical value(*m/z*)	误差 Error (ppm)	二级质谱碎片 Secondary mass spectrometry fragment (*m/z*)
1	1.047	$C_{16}H_{22}O_{10}$	京尼平苷酸 Geniposidic acid[c]	373.112 9	373.113 5	1.54	211.059 4、137.021 1、123.043 6
2	1.406	$C_{20}H_{30}O_{12}$	连翘酯苷 E Forsythoside E[a]	461.163 8	461.165 9	4.50	315.108 0、135.043 2、113.021 8
3	1.715	$C_{21}H_{28}O_{13}$	1-*O*-咖啡酰-(6-*O*-*L* 吡喃鼠李糖基)-吡喃葡萄糖苷 1-*O*-Caffeioyl-(6-*O*-*L* rhamnopyranosyl)-glucopyranoside[a]	487.143 9	487.145 2	2.61	179.033 3、161.021 0、135.043 2
4	1.844	$C_{15}H_{18}O_9$	咖啡酸葡萄糖苷 Caffeic acid glucoside[a]	341.086 5	341.087 3	2.23	215.050 3、179.033 3、161.021 0
5	2.153	$C_{15}H_{18}O_9$	6-*O*-咖啡酰葡萄糖苷 6-*O*-Caffeoyl glucoside	341.086 5	341.087 3	2.23	179.033 3、161.021 0
6	2.462	$C_{24}H_{30}O_{14}$	5′-Mthoxy-ampicoside[c]	541.153 9	541.155 7	3.39	197.044 7、179.033 3、161.021 0、133.027 8
7	2.850	$C_9H_8O_4$	咖啡酸 Caffeic acid[a]	179.034 6	179.034 5	-0.70	161.021 0、135.043 2
8	2.951	$C_{21}H_{28}O_{13}$	肉苁蓉苷 F Cistanoside F[a]	487.143 9	487.145 2	2.61	325.093 3、179.033 3、161.021 0、135.043 2
9	3.209	$C_{24}H_{28}O_{13}$	6′-*O*-咖啡酰梓醇 6′-*O*-caffeoylcatalpol[c]	523.144 3	523.145 2	1.66	323.076 2、179.033 3、161.023 6、133.027 8
10	3.389	$C_{17}H_{26}O_{11}$	8-乙酰哈帕苷 8-Acetyl harpagide[c]	405.140 4	405.139 7	-1.75	387.164 5、179.033 3、161.021 0、146.964 8
11	3.877	$C_{27}H_{30}O_{15}$	木犀草素-7-*O*-新橙皮苷 Luteolin-7-*O*-neohesperidoside[b]	593.149 5	593.150 7	1.94	285.035 4
12	3.956	$C_{24}H_{28}O_{13}$	6-*O*-咖啡酰梓醇 6-*O*-Caffeoylcatalpol[c]	523.144 3	523.145 2	1.66	179.033 3、161.021 0
13	4.624	$C_{24}H_{28}O_{12}$	10-*O*-香豆酰梓醇 10-*O*-Coumaroylcatalpol[c]	507.149 2	507.150 3	2.08	215.050 3、179.033 3、161.021 0
14	4.804	$C_{29}H_{34}O_{15}$	3′,4′-二甲氧基木犀草素-7-*O*-新橙皮苷 3′, 4′-Dimethoxyluteolin-7-*O*-neohesperidin[b]	621.181 8	621.182 0	0.24	475.122 3、269.079 2、179.033 3、161.023 6
15	5.112	$C_{29}H_{36}O_{16}$	*β*-羟基毛蕊花糖苷 *β*-Hydroxymullein glycoside[a]	639.191 8	639.192 5	1.12	621.181 8、487.143 9、179.033 3、161.021 0、151.037 2
16	5.371	$C_{21}H_{20}O_{12}$	6-羟基木犀草素-7-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷 Luteolin-6-hydroxy-7-*O*-*β*-*D*-glucoside[b]	463.087 9	463.087 7	-0.53	301.031 7、299.016 7、167.030 2、161.0210
17	5.859	$C_{25}H_{28}O_{13}$	6′-*O*-香豆酰鸡屎藤次苷 6′-*O*-Coumarinyl Jishiteng[c]	535.143 7	535.145 2	2.75	495.187 0、215.030 3、179.033 3、161.023 6、135.043 2
18	6.039	$C_{29}H_{36}O_{16}$	大车前苷 Plantamajoside[a]	639.191 8	639.192 5	1.12	621.181 8、161.023 6、133.027 8

天然产物研究与开发

续表 1(Continued Tab. 1)

峰号 No.	保留时间 t_R(min)	分子式 Molecular Formula	化合物 Compound	实测值 Measured value (m/z)	理论值 Theoretical value(m/z)	误差 Error (ppm)	二级质谱碎片 Secondary mass spectrometry fragment (m/z)
19	6.118	$C_{24}H_{30}O_{12}$	6-*O*-香豆酰筋骨草醇 6-*O*-Vanilloylajugol[c]	509.166 8	509.165 9	-1.76	461.163 8、179.033 3、161.021 0、135.043 2
20	6.247	$C_{25}H_{30}O_{13}$	6-*O*-阿魏酰梓醇 6-Feruloylcatalpol[c]	537.159 2	537.160 8	3.02	337.088 7、193.048 8、179.033 3、175.038 41、161.021 0
21	6.965	$C_{24}H_{28}O_{13}$	Nudifloside	523.144 3	523.145 2	1.66	361.089 8、161.021 0、133.027 8
22	7.095	$C_{21}H_{20}O_{11}$	木犀草苷 Luteoloside[b]	447.092 9	447.092 7	-0.36	285.040 1、151.003 3、133.029 4
23	7.173	$C_{34}H_{44}O_{19}$	连翘脂苷 B Forsythoside B[a]	755.238 0	755.239 9	2.46	461.163 8、447.149 2、179.033 3、161.021 0、135.043 2
24	7.274	$C_{25}H_{30}O_{13}$	6′-*O*-阿魏酰梓醇 6′-Feruloylcatalpol[c]	537.159 2	537.160 8	3.02	447.092 9、179.033 3、163.038 9、145.027 1、135.043 2
25	7.353	$C_{25}H_{30}O_{13}$	3′-甲氧基-6-*O*-咖啡酰-梓醇 3′-methoxy-6-*O*-caffeioyl-catalpol[c]	537.160 4	537.160 8	0.78	285.038 8、179.033 3、161.021 0、133.027 8
26	7.892	$C_{29}H_{36}O_{15}$	毛蕊花糖苷 Verbascoside[a]	623.199 8	623.197 6	-3.53	315.104 4、161.021 0、135.043 2、133.027 8、113.021 8
27	8.768	$C_{29}H_{36}O_{15}$	异毛蕊花糖苷 Isoacteoside[a]	623.199 8	623.197 6	-3.53	461.163 8、285.038 8、215.053 3、179.033 3、161.023 6
28	8.897	$C_{29}H_{36}O_{15}$	Parvifloroside B[a]	623.199 8	623.197 6	-3.53	461.163 8、179.033 3,161.021 0、133.027 8
29	9.565	$C_{29}H_{36}O_{14}$	Syringalide A-3′-*α*-*L*-rhamnopyranoside[a]	607.203 3	607.202 7	-1.01	461.106 7、446.084 5、255.026 2、179.033 3、161.021 0
30	9.644	$C_{22}H_{22}O_{11}$	金圣草黄素-7-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷 Chrysoeriol-7- *O*-*β*-*D*-glucoside[b]	461.106 7	461.108 4	3.67	446.084 5、283.023 0、255.031 3
31	9.953	$C_{25}H_{30}O_{13}$	3′-甲氧基-6-*O*-咖啡酰-梓醇 3′-Methoxy-6-*O*-caffeioyl-catalpol[c]	537.159 2	537.160 8	3.02	179.023 3、133.027 8
32	10.054	$C_{30}H_{38}O_{15}$	肉苁蓉苷 C Cistanoside C[a]	637.215 4	637.213 3	-3.37	461.163 8、193.048 8、175.038 4,135.043 2
33	10.312	$C_{25}H_{28}O_{12}$	10-*O*-香豆酰京尼平酸 10-*O*-Coumarinyl genipic acid[c]	519.151 4	519.150 3	-2.21	339.084 7、313.108 0、175.038 4、163.038 9、146.964 8
34	11.856	$C_{25}H_{30}O_{12}$	6-*O*-香豆酰-8-表番木鳖酸 6-*O*-coumarinyl-8-epigenic acid[c]	521.164 7	521.165 9	2.31	315.122 6、297.110 8、271.097 2、195.063 1、163.042 0
35	12.603	$C_{26}H_{32}O_{13}$	Alboside I[c]	551.176 6	551.176 5	-0.24	357.119 4、195.063 1、193.048 8
36	13.117	$C_{31}H_{40}O_{15}$	角胡麻苷 Martynoside[a]	651.230 0	651.228 9	-1.69	475.175 9、193.048 8、175.038 4、160.016 8
37	14.327	$C_{31}H_{40}O_{15}$	异角胡麻苷 Isomartynoside[a]	651.230 0	651.228 9	-1.69	475.175 9、175.038 4、160.016 8

注:[a]苯乙醇苷类化合物;[b]黄酮类化合物;[c]环烯醚萜类化合物。
Note:[a]Phenylethanol Glycosides;[b]Flavonoids;[c]Iridoids.

天然产物研究与开发

2.1 裸花紫珠水提物中的苯乙醇苷类化合物

裸花紫珠水提物中主要成分是苯乙醇苷类化合物,在负离子模式下,以[M-H]⁻的形式存在。苯乙醇苷类是以β-葡萄糖为母核,由苯乙醇和苯丙烯酸通过酯键或糖苷键连接形成的天然糖苷类化合物,苯乙醇典型碎片为 *m/z* 153,苯丙烯酸主要以咖啡酸为主,其典型的裂解碎片 *m/z* 179 和 *m/z* 161。另外,葡萄糖上还会有鼠李糖基、芹菜基等取代,形成多糖苷。根据文献参考,以其代表性成分毛蕊花糖苷和连翘脂苷为例,峰 26 毛蕊花糖苷在负离子模式下经一级质谱扫描得到其准分子离子 *m/z* 623.1998 [M-H]⁻(见图3),脱去咖啡酰基得到 *m/z* 461.1638 的碎片离子,脱去葡萄糖基、鼠李糖基和 phA 得到咖啡酸碎片 *m/z* 179,进而脱去 1 分子水得到 161.0210 的碎片离子峰,与文献[8]对应一致,因此鉴定该成分为毛蕊花糖苷。

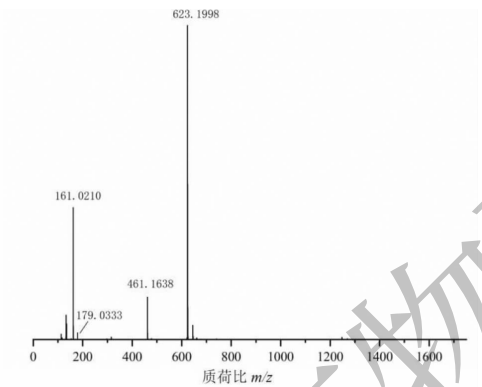

图 3 毛蕊花糖苷二级质谱

Fig. 3 Product ion spectrum of acteoside

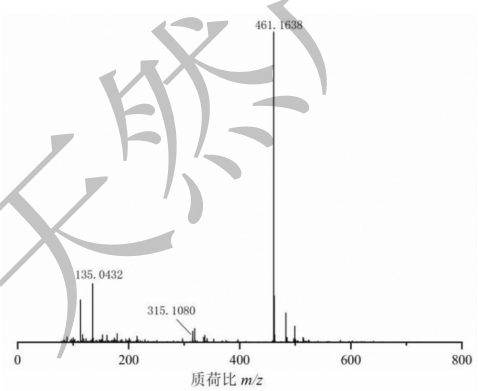

图 4 连翘脂苷 E 二级质谱

Fig. 4 Product ion spectrum of forsythoside E

峰 2 的分子式为 $C_{20}H_{30}O_{12}$,保留时间为 1.406 min,准分子离子峰 *m/z* 461.1638 [M-H]⁻,表明其极性较大,二级质谱图见图 4,*m/z* 461 的准分子离子峰发生中性丢失鼠李糖基的裂解反应,得到 *m/z* 315 的碎片离子,这是二羟基苯乙醇苷的母核碎片离子,该离子继续裂解,丢失 1 分子葡萄糖和水 *m/z* 180,产生 *m/z* 135 的碎片离子。由裂解途径可知该化合物其中含有鼠李糖基和二羟基苯乙醇苷,与文献[9]比对后,因此鉴定为连翘脂苷 E。

峰 23 的准分子离子峰为 *m/z* 755.2380(见图5),分子式为 $C_{34}H_{44}O_{19}$,可见丢失咖啡酰基 *m/z* 162 后产生 *m/z* 593 的碎片离子,继续发生裂解反应,丢失鼠李糖基后产生 *m/z* 447 的碎片离子和丢失芹菜基后产生的 *m/z* 461 的碎片离子,丢失葡萄糖基后产生 *m/z* 285 的碎片离子,后可见 *m/z* 161 和 *m/z* 179 的咖啡酰基的典型裂解碎片,比化合物连翘脂苷 E 多了一分子的芹菜基和一分子咖啡酰基,通过与文献[10,11]数据比对,鉴定该化合物为连翘脂苷 B。

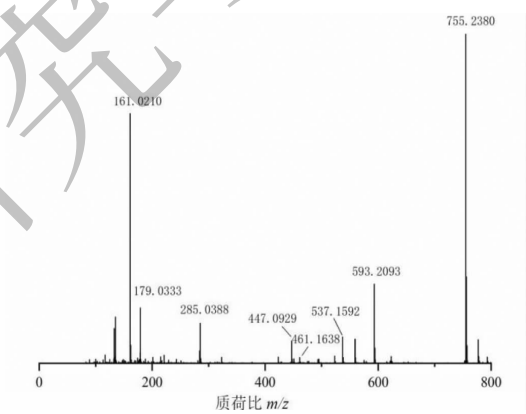

图 5 连翘脂苷 B 二级质谱

Fig. 5 Product ion spectrum of forsythoside B

2.2 裸花紫珠水提物中的黄酮类化合物

黄酮类化合物是裸花紫珠中的另一主要化合物,木犀草素是其基本母核。研究表明,黄酮类化合物均发生系列以 C 环为中心的断裂、丢失与重排反应黄酮类化合物,易丢失 H_2O、CO_2 等碎片离子[12]。在负离子模式下,以[M-H]⁻的形式存在。

峰 14 的分子式为 $C_{29}H_{34}O_{15}$,在化合物 **12** 的基础上增加了两个二甲氧基,在二级质谱中可见丢失 Glc 之后的 *m/z* 475 [M-H-Glc]⁻的碎片离子(见图6),以及木犀草素典型碎片离子 *m/z* 285。经过与文献[13,14]比对,鉴定该化合物为 3′,4′-二甲氧基木犀草素-7-*O*-新橙皮苷。

峰 16 在负离子模式下经一级质谱扫描得到准分子离子峰为 *m/z* 463.0879 [M-H]⁻(见图7),在

天然产物研究与开发

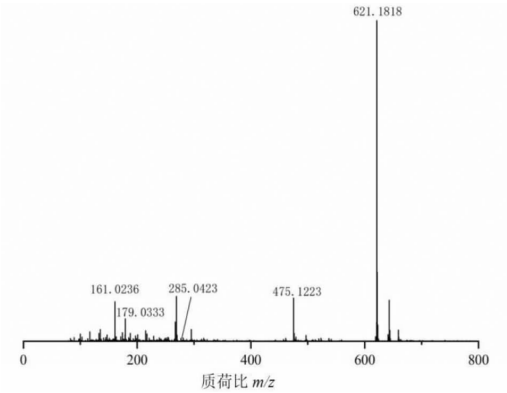

图 6　3′,4′-二甲氧基木犀草素-7-*O*-新橙皮苷二级质谱

Fig. 6　Product ion spectrum of 3′,4′-dimethoxyluteolin-7-*O*-neohesperidoside

二级质谱中脱去 1 分子 Glu 之后得到 *m/z* 301 的碎片离子,及木犀草素典型碎片离子 *m/z* 285,根据文献[15]比对,鉴定该化合物为 6-羟基木犀草素-7-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷。

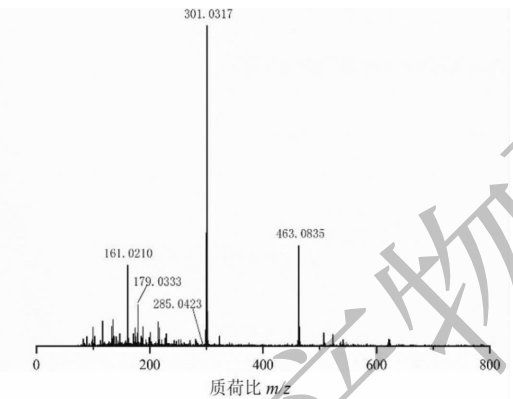

图 7　6-羟基木犀草素-7-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷二级质谱

Fig. 7　Product ion spectrum of 6-hydroxyluteolin 7-*O*-*β*-*D*-glucoside

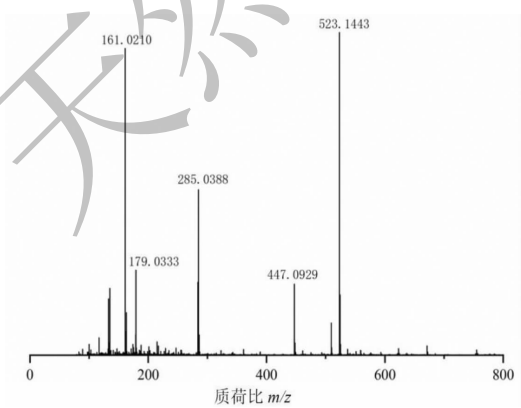

图 8　木犀草苷二级质谱

Fig. 8　Product ion spectrum of cynaroside

峰 22 的分子式为 $C_{21}H_{20}O_{11}$,准分子离子峰为 *m/z* 447.092 9(见图 8),在二级质谱中可见其加合离子 *m/z* 523.144 3 [M + HCOOH-H]⁻,丢失 Glu 后剩余的典型 *m/z* 285 木犀草素的苷元碎片离子,以及木犀草素发生黄酮类经典 RDA 裂解产生的 *m/z* 133 碎片离子,通过比对文献[16]数据,鉴定该化合物为木犀草苷。

2.3　裸花紫珠水提物中的环烯醚萜类化合物

环烯醚萜类化合物是裸花紫珠的另一化合物,目前对该类化合物的研究发现,其主要集中在以梓醇为母核,连接以咖啡酰、香豆酰和阿魏酰等形成衍生物。在负离子模式下,易失去中性 H_2O、CO_2、CH_3OH 等形成[M-H]⁻。

峰 9 在负离子模式下形成准分子离子峰 *m/z* 523.144 3 [M-H]⁻(见图 9),二级质谱下可见 *m/z* 361 的碎片离子,在母离子 *m/z* 523.144 3 的基础上减少了 *m/z* 162,说明是在母离子的基础上丢失了 1 分子的葡萄糖苷形成的梓醇的典型碎片,同时还观察到 *m/z* 179 和 *m/z* 161 的咖啡酸典型碎片,通过与相关文献[5,17]比对,鉴定该化合物是 6′-*O*-咖啡酰梓醇。

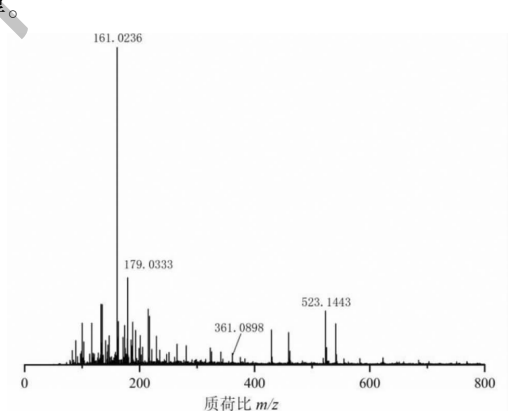

图 9　6′-*O*-咖啡酰梓醇二级质谱

Fig. 9　Product ion spectrum of 6′-*O*- caffeoylcatalpol

峰 20 在负离子模式下形成准分子离子峰 *m/z* 537.159 2 [M-H]⁻(见图 10),二级质谱下可见阿魏酸 *m/z* 193 和阿魏酰 *m/z* 175 的关键碎片离子,以及代表梓醇的 *m/z* 361 碎片离子,通过与相关文献[5,17]比对,鉴定该化合物是 6-*O*-阿魏酰梓醇。

峰 34 在负离子模式下形成准分子离子峰 *m/z* 521.164 7 [M-H]⁻(见图 11),二级质谱下可见 *m/z* 297、*m/z* 195 和 *m/z* 163 的关键碎片离子,通过与相关文献[18]比对,鉴定该化合物是 6-*O*-香豆酰-8-表番木鳖酸。

天然产物研究与开发

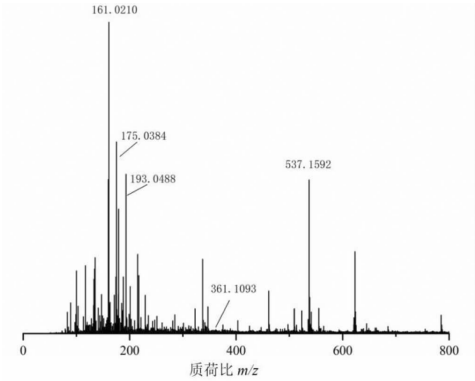

图 10　6-*O*-阿魏酰梓醇二级质谱

Fig. 10　Product ion spectrum of 6-*O*-feruloylcatalpol

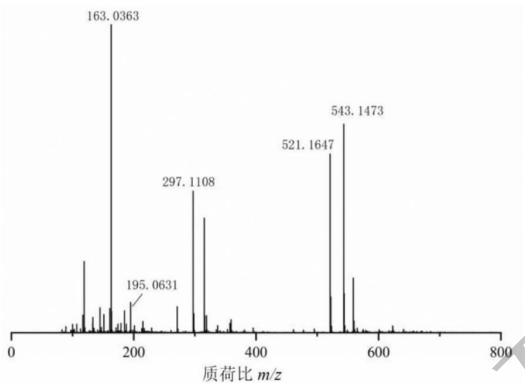

图 11　6-*O*-香豆酰-8-表番木鳖酸二级质谱

Fig. 11　Product ion spectrum of 6-*O*-coumaroyl-8-epi-loganic acid

3　讨论与结论

本研究从裸花紫珠水提物中共鉴定出 37 个化学成分，包括毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷和连翘酯苷 B 等 16 个苯乙醇苷类化合物，木犀草苷等 5 个黄酮类化合物和 16 个环烯醚萜类化合物。而 Li 等[6]从裸花紫珠水提物中仅鉴定出 15 个化合物。此外，本研究首次从裸花紫珠中发现并鉴定出京尼平苷酸、连翘脂苷 E 和肉苁蓉苷 F 等 3 个化合物。

裸花紫珠水煎液在民间常用于治疗细菌感染引起的炎症、急性传染性肝炎、呼吸道和消化道出血等症，国内外学者从现代化学与药理研究角度已有报道。Guan 等[19]发现木犀草苷具有较强的杀菌消炎、解热镇痛的功效，表现出良好的抗病毒和抗肿瘤作用；Jiang 等[20]发现连翘酯苷 B 具有抗炎、抗氧化作用，从而改善心肌缺血-再灌注（I/R）模型造成的大鼠心脏功能损伤；Zhang 等[21]发现毛蕊花糖苷可显著缩短活化部分凝血活酶时间（APTT），通过影响内源性凝血途径发挥止血作用；Nam 和 Chae 等[22,23]发现异毛蕊花糖苷具有显著的抗炎活性和抗氧化活性，而 Tang 等[24]则发现毛蕊花糖苷和异毛蕊花糖苷均可促进小鼠骨髓来源树突状细胞的增殖，表现出一定的神经保护作用。可见，木犀草苷、毛蕊花糖和异毛蕊花糖苷的生物活性与裸花紫珠传统功效相关，其实毛蕊花糖苷和连翘酯苷 B 等化合物也常作为含量测定指标用于评价裸花紫珠质量优劣[25]。因此，木犀草苷、毛蕊花糖和异毛蕊花糖苷可作为裸花紫珠指标性成分。

本文采用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术对裸花紫珠水提物中的化学成分进行鉴定，并结合其药理活性，推测了裸花紫珠的指标性成分，可为裸花紫珠后续药效物质基础研究及中成药二次开发和质量控制提供参考。

参考文献

1　Liu Y, Yang HY, Chen YC, et al. Optimization of ethanol reflux extraction of phenylethanoid glycosides from the leaves of *Callicarpa nudiflora* by response surface methodology[J]. Nat Prod Res Dev（天然产物研究与开发）, 2018, 30: 495-500.

2　Luo YC, Liu CP, Hang MH, et al. Study on the screening and functional mechanism of active parts from *Callicarpa nudiflora* in the treatment of burns in rats[J]. Nat Prod Res Dev（天然产物研究与开发）, 2019, 31: 711-716.

3　Huang B, Fu HZ, Chen WK, et al. Hepatoprotective triterpenoid saponins from *Callicarpa nudiflora*[J]. Chem Pharm Bull（Tokyo）, 2014, 62: 695-699.

4　Zhang L, Liu MS, Huang J, et al. A new 3, 4-seco-labdane diterpenoid with inhibitory activity against the production of nitric oxide from the leaves of *Callicarpa nudiflora*[J]. J Asian Nat Prod Res, 2014, 16: 216-221.

5　Li D, Li AP, Li K, et al. Research progress on qualitative analysis of chemical composition of traditional Chinese medicine by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Drug Eval Res（药物评价研究）, 2020, 43: 2112-2119.

6　Li YM, Yang Y, Yang YF. Analysis of constituents from different solvent extraction of *Callicarpa nudiflora* by UPLC-Q-TOF-MS/MS[J]. J Chin Med Mater（中药材）, 2020, 43: 2707-2712.

7　Yi B, Zhang M, Hu YM, et al. Analysis of constituents from different parts of *Callicarpa nudiflora* by UPLC-Q-TOF-MS/MS[J]. China J Chin Mater Med（中国中药杂志）, 2019, 44: 4661-4669.

8　Shi Y, Wu C, Chen Y, et al. Comparative analysis of three *Callicarpa* herbs using high performance liquid chromatogra-

天然产物研究与开发

phy with diode array detector and electrospray ionization-trap mass spectrometry method[J]. J Pharm Biomed Anal,2013,75:239-247.

9 He HH,Yao JB,Chang WQ,et al. Analysis of chemical material basis of compound Yuxingcao mixture based on HPLC-LTQ-Orbitrap MS/MS technology[J]. Asia-Pac Tradit Med(亚太传统医药),2020,16:37-44.

10 Guo H,Liu AH,Ye M,et al. Characterization of phenolic compounds in the fruits of *Forsythia suspensa* by high-performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Rapid Commun Mass Spectrom,2007,21:715-729.

11 Bai XL. Study on the constituents of *Forsythia suspensa* (Thunb.) Vahl[J]. Heilongjiang Med J(黑龙江医药),2016,29:601-602.

12 Niu JT,Cao R,Si XL,et al. Application of LC-MS technology in analysis of flavonoids in natural products[J]. Mod Chin Med(中国现代中药),2020,22:1576-1579.

13 Ren XL,Huo JH,Sun GD,et al. Analysis on chemical constituents from flowers of *Trollius ledebouri* by UPLC-Q-TOF-MS[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药),2015,46:3475-3481.

14 Zhang QY,Wang XY,Ying HP,et al. Studies on the chemical constituents of *Carduus crispus* L.[J]. J Chin Med Mater(中国中药杂志),2001,26:41-43.

15 de Beer D,Joubert E,Malherbe CJ,et al. Use of countercurrent chromatography during isolation of 6-hydroxyluteolin-7-O-β-glucoside, a major antioxidant of *Athrixia phylicoides*[J]. J Chromatogr A,2011,1218:6179-6186.

16 Lai LE,Lin YY,Chen FL,et al. Analysis of main active components in Desmodii Styraciflii Herba by HPLC-Q-TOF-MS and HPLC-DAD[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药),2016,47:3578-3585.

17 Wang SN,Xu X,Liu XH. Analysis of differential chemical constituents in Scrophulariae Radix from different areas using UFLC-Triple TOF-MS/MS[J]. Chin Pharm J(中国药学杂志),2019,54:741-748.

18 Zhao XT,Cao D,Mao WL,et al. Analysis of chemical constituents of different polarity fractions from Liuwei Dihuang pills by HPLC-QTOF-MS[J]. Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol(中国新药与临床药理),2018,29:489-496.

19 Guan RW,Qu YS,Gu ZW,et al. Studies on pharmacological effects of luteoloside[J]. Chin Wild Plan Res(中国野生植物资源),2014,33:1-3.

20 Jiang WL,Fu FH,Xu BM,et al. Cardioprotection with forsythoside B in rat myocardial ischemia-reperfusion injury:relation to inflammation response[J]. Phytomedicine,2010,17:635-639.

21 Zhang J,Li BQ,Feng J,et al. Chemical constituents from *Callicarpa nudiflora* and their hemostatic acitivity[J]. J Chin Med Mater(中国中药杂志),2010,35:3297-3301.

22 Nam SY,Kim HY,Yoou MS,et al. Anti-inflammatory effects of isoacteoside from *Abeliophyllum distichum*[J]. Immunopharmacol Immunotoxicol,2015,37:258-264.

23 CHAE S,KIM JS,KANG KA,et al. Antioxidant activity of isoacteoside from *Clerodendron trichotomum*[J]. J Toxicol Environ Health A,2005,68:389-400.

24 Tang YF,Huang DF,Xie MY,et al. Effects of verbascoside and isoverbascoside on proliferation of dendritic cells[J]. Chin Pharm J(中国药学杂志),2008,43:1785-1787.

25 Li XM,Wang Y,Zhang JQ,et al. Simultaneous determination of three kinds of phenylethanoid glycosides in *Callicarpa nudiflora* by HPLC method[J]. Guangzhou Chem Ind(广州化工),2019,47:104-106.

天然产物研究与开发