

基于 UPLC-Q-TOF-MS 的苦水玫瑰醇提物化学成分分析

杜少波^{1,2,3}, 陈晓文^{1,2,3}, 董志强^{1,2,3}, 谢惠春^{1,2,3*}

¹青海师范大学生命科学学院; ²青海省青藏高原药用动植物资源重点实验室;

³青藏高原生物资源形成机制与综合利用重点实验室,西宁 810008

摘要:为了对苦水玫瑰醇提物的化学成分进行快速分析鉴定,本研究采用超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS)技术,选用Waters ACQUITY UPLC HSS T3(100 mm×2.1 mm,1.8 μm)色谱柱,流动相为0.1%甲酸水溶液(A)-0.01%甲酸乙腈溶液(B),梯度洗脱。在电喷雾离子源(ESI)负离子条件下,采集MS^F数据。根据精确相对分子质量、质谱碎片信息,结合相关文献及对照品比对,共检测出63个主要成分,包括26个黄酮类、11个多酚类(4个酚酸类及7个鞣质类)、7个三萜类、4个苯丙素类、8个有机酸类、1个环烯醚萜类、1个挥发油类化合物和5个未鉴定成分,其中柳穿鱼叶苷、草木樨苷、积雪草酸等28个化合物首次在该属得到鉴定。通过UPLC-Q-TOF-MS方法进一步完善了苦水玫瑰的化学成分,为药效物质基础研究提供了参考依据。

关键词:超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱;苦水玫瑰;醇提物;化学成分

中图分类号:O657.7

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2022)7-1129-14

DOI:10.16333/j.1001-6880.2022.7.005

Analysis of chemical components in alcohol extract of *Rosa sertata* × *Rosa rugosa* based on UPLC-Q-TOF-MS

DU Shao-bo^{1,2,3}, CHEN Xiao-wen^{1,2,3}, DONG Zhi-qiang^{1,2,3}, XIE Hui-chun^{1,2,3*}

¹Academy of Life Science, Qinghai Normal University; ²Qinghai Province Key Laboratory of Medicinal Animal and Plant Resources of Qinghai-Tibetan Plateau; ³Qinghai Province Key Laboratory of Biodiversity Formation Mechanism and Comprehensive Utilization of Qinghai-Tibetan Plateau, Xining 810008, China

Abstract: In order to quickly analyze and identify the chemical components of the alcohol extract of *Rosa sertata* × *Rosa rugosa*, ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS) was used in this study, Waters ACQUITY UPLC HSS T3 column (100 mm×2.1 mm,1.8 μm) was used with The mobile phase is 0.1% formic acid aqueous solution (A) and 0.01% formic acid acetonitrile solution (B) and gradient elution. The MS^F data were collected under the negative ion condition of electrospray ion source (ESI). Sixty-three main components were detected according to the exact relative molecular mass, mass spectrometry fragmentation information, and related literature and reference materials, including 26 flavonoids, 11 polyphenols(4 phenolic acids and 7 tannins), 7 triterpenoids, 4 phenylpropanoids, 8 organic acids, 1 iridoid terpene, 1 volatile oil and 5 unidentified components. Twenty-eight compounds such as pectolinarin, melilotoside and asiatic acid were identified in this genus for the first time. UPLC-Q-TOF-MS method was used to further improve the chemical constituents of *Rosa sertata* × *Rosa rugosa*, which provided a reference basis for the basic study of pharmacodynamic substances.

Key words: UPLC-Q-TOF-MS; *Rosa sertata* × *Rosa rugosa*; alcohol extract; chemical composition

玫瑰(*Rosa rugosa* Thunb)为蔷薇科蔷薇属常绿或落叶灌木,全国各地均有种植,著名品种有山东平阴玫瑰、甘肃苦水玫瑰、北京妙峰山玫瑰等^[1,2]。其

中,苦水玫瑰(*Rosa sertata* × *Rosa rugosa*)是中国玫瑰和钝齿蔷薇的自然杂交种,具有助眠、抗焦虑等作用,且花瓣中提取的玫瑰油还能作为高级香精、香料、香水及化妆品的重要原料,这都与其化学成分密切相关^[3-5]。已有研究证明,玫瑰花中的化学成分高达百余种^[6],主要有挥发油类、黄酮类、多酚类、多

糖类等化合物。其中挥发油是玫瑰精油的主要类化合物,主要含有香茅醇、香叶醇等化学成分^[7]。多酚和黄酮类化合物是玫瑰的主要活性成分,具有清除自由基、清除色素沉着的作用,是重要的抗氧化物质^[8]。

目前对于玫瑰精油挥发油类的化学成分研究较多,但玫瑰的黄酮类、多酚类和其他类化合物的成分分析还不够完善,对于苦水玫瑰品种的化学成分的研究更是鲜有报道。因此,本研究采用灵敏度高、选择性高、稳定性高、分辨率高、扫描范围广的超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS)技术^[9],从苦水玫瑰醇提物中分析鉴定出63个主要化学成分。与前人研究相比,本研究进一步完善了苦水玫瑰中黄酮类和多酚类化合物的化学成分鉴定,并且首次在该属鉴定得到的化合物达到28个,为苦水玫瑰的质量控制及药效物质基础研究提供了参考和理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试样品

苦水玫瑰样品来自青海省互助县塘川镇黄家湾村苦水玫瑰种植基地(经度101°57'06",纬度36°50'15",海拔2 750 m),并由青海省药用动植物资源重点实验室主任陈志教授鉴定,标本保存于青海师范大学城西校区617实验室,标本号为2021-X-06。样品经过自然风干,粉碎过筛(过50目筛)分装后,在-20℃冷冻保存备用。

1.2 试剂

甲醇、异丙醇(色谱级LC,德国Merck公司);乙腈、甲酸(质谱级LC/MS,德国Merck公司);氢氧化钠(ACS级,ACS reagent≥97%,美国Sigma公司);亮氨酸脑啡肽(Standards Kit for Tof G2-S,美国Waters公司);蒸馏水(广州屈臣氏食品饮料有限公司);超纯水由Milli-Q超纯水仪制备,其他试剂均为分析纯。

没食子苷(CAS:58511-73-2);槲皮素-3-O-葡萄糖苷-7-O-鼠李糖苷(CAS:18016-58-5);紫云英苷(CAS:480-10-4);羟基积雪草酸(CAS:18449-41-7);没食子酸(CAS:149-91-7);芦丁(CAS:153-18-4);异槲皮苷(CAS:21637-25-2);山奈酚(CAS:520-18-3);槲皮素(CAS:117-39-5);对照品纯度均≥98%,均购自成都植标化纯生物技术有限公司。甲酸钠溶液为实验室配制。

1.3 耗材

0.2 μm、13 mm Pall GHPAcrodisc® Syringe 滤膜(美国Pall公司);1 mL一次性无菌注射器带针(丰临医疗器械有限公司);Labmed 移液枪头1 000、200、20 μL(美国Labmed Biotech公司);KG2 211W 1.5 mL离心管(美国KiRCEN公司);2 mL透明螺口盖样品瓶(美国Waters公司)。

1.4 仪器与设备

Xevo G2-XS QToF 液质联用仪(美国Waters公司);Secura513-1CN 精密天平(德国Sartorius公司);KQ3200DE型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),Milli-Q 超纯水仪(美国Millipore公司);5810R 台式高速冷冻离心机(德国Eppendorf Centrifuge公司);Masslynx V4.1 质谱软件(美国Waters公司);UNIFI® 科学信息系统(美国Waters公司)。

1.5 方法

1.5.1 测试样品的配制

所有液质上机样品均现配现用,4℃冰箱保存,无长时间放置。

1.5.1.1 对照品溶液的配制

分别取没食子苷、没食子酸、槲皮素-3-O-葡萄糖苷-7-O-鼠李糖苷、芦丁、异槲皮苷、紫云英苷、山奈酚、槲皮素、羟基积雪草酸9个对照品适量置于量瓶中,加甲醇溶解,配置成浓度为0.25 mg/mL溶液,上机前依据化合物的溶解情况,用适量75%乙腈稀释后,冷冻离心10 min(12 000 r/min,10℃),离心管取出后轻放,取上清液,分别存储2 mL的透明样品瓶中。

1.5.1.2 供试品溶液的配制

准确称取自然风干的苦水玫瑰样品0.5 g,置于具塞玻璃试管,加入5 mL色谱甲醇浸没,50℃水浴,超声提取1 h,摇匀后静置5 min。取提取液上清200 μL,加入75%乙腈1 000 μL稀释,充分混匀后冷冻离心10 min(12 000 r/min,10℃),离心管取出后轻放,取上清液过0.2 μm微孔滤膜,存储在2 mL透明样品瓶,标记为Rose,即得供试样品溶液。

1.5.2 UPLC-Q-TOF-MS 检测及分析方法

1.5.2.1 色谱条件

Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱(100 mm×2.1 mm,1.8 μm),体积流量0.3 mL/min,进样量1 μL,柱温40℃;流动相为0.1%甲酸水溶液(A)-0.01%甲酸乙腈溶液(B),梯度洗脱,程序设置见表1。

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution procedure

洗脱时间 Elution time (min)	流动量 Flow rate (mL/min)	A (%)	B (%)
初始 Initial	0.3	99.0	1.0
1.00	0.3	90.0	10.0
6.00	0.3	80.0	20.0
12.00	0.3	40.0	60.0
15.00	0.3	1.0	99.0
18.00	0.3	1.0	99.0
19.00	0.3	99.0	1.0
20.00	0.3	99.0	1.0

1.5.2.2 质谱方法

电喷雾离子源(ESI)在负离子条件下, Continuum 模式, 采集 MS^E 数据。校正液为 200 pg/μL 亮氨酸脑啡肽, 0.5 mmol/L 甲酸钠。

扫描范围 m/z 50 ~ 1 200, 扫描时间 0.2 s, 检测时间 20 min。

低能量碰撞电压(CE)6 V, 高能量碰撞电压为 20 ~ 60 V; 负离子模式的毛细管电压为 2.0 kV, 锥孔电压为 60 V, 离子源温度为 100 ℃, 辅助喷雾电离与去溶剂气体为高纯度 N₂, 去溶剂化温度 450 ℃, 锥孔气体流量 50 L/hr, 去溶剂化气体流量 600 L/hr。

1.5.3 数据处理

Masslynx V4.1 软件, 采集、管理和处理 UPLC-Q-TOF-MS 数据。UNIFI 科学信息系统, 进行数据的浏览、存储和综合分析等。通过提取 MS 质谱图和相关碎片信息, 基于其内置的质谱分析平台, 包括 ChemSpider 在线数据库(PubMed、PubChem、MassBank 等)和中药数据库(TCM Chiese[UNIFI1.7]),

结合文献报道和 Scifinder 数据进行成分判别分析。

2 结果与分析

2.1 苦水玫瑰醇提物分析

基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术, 在色谱条件优化的前提下, 检测供试样品, 得到负离子模式下玫瑰花醇提物的总离子色谱图(total ions chromatograph, TIC), 如图 1 所示。得到没食子苷、没食子酸、槲皮素-3-O-葡萄糖苷-7-O-鼠李糖苷、芦丁、异槲皮苷、紫云英苷、山奈酚、槲皮素及羟基积雪草酸 9 个对照品负离子模式下总离子色谱图, 如图 2 所示。综合出峰情况, 根据质谱给出的精确相对分子质量, 结合质谱特征碎片离子信息, 对玫瑰花醇提物的化学成分进行定性分析, 并结合相关文献及数据库推断, 共检测出 63 个成分。其中, 包含 26 个黄酮类、11 个多酚类(4 个酚酸类及 7 个鞣质类)、7 个三萜类、4 个苯丙素类, 1 个环烯醚萜类、1 个挥发油类、8 个有机酸类和 5 个未鉴定成分, 鉴定结果见表 2。柳穿鱼叶苷、草木樨苷、积雪草酸等 28 个化合物首次在该属得到鉴定, 其化合物结构式如图 3 所示。

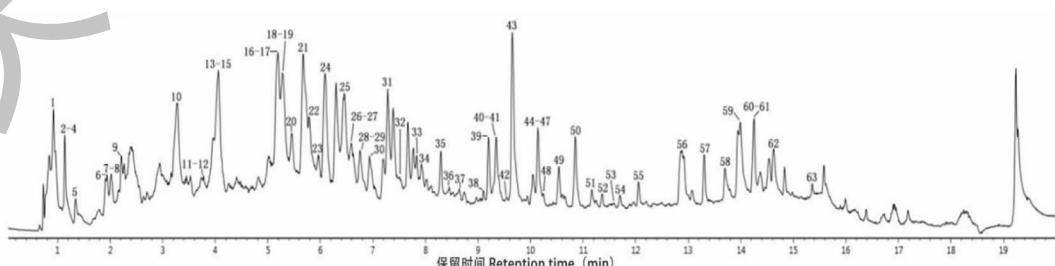


图 1 苦水玫瑰负离子模式 TIC

Fig. 1 TIC of *Rosa sertata* × *Rosa rugosa* under negative ion mode

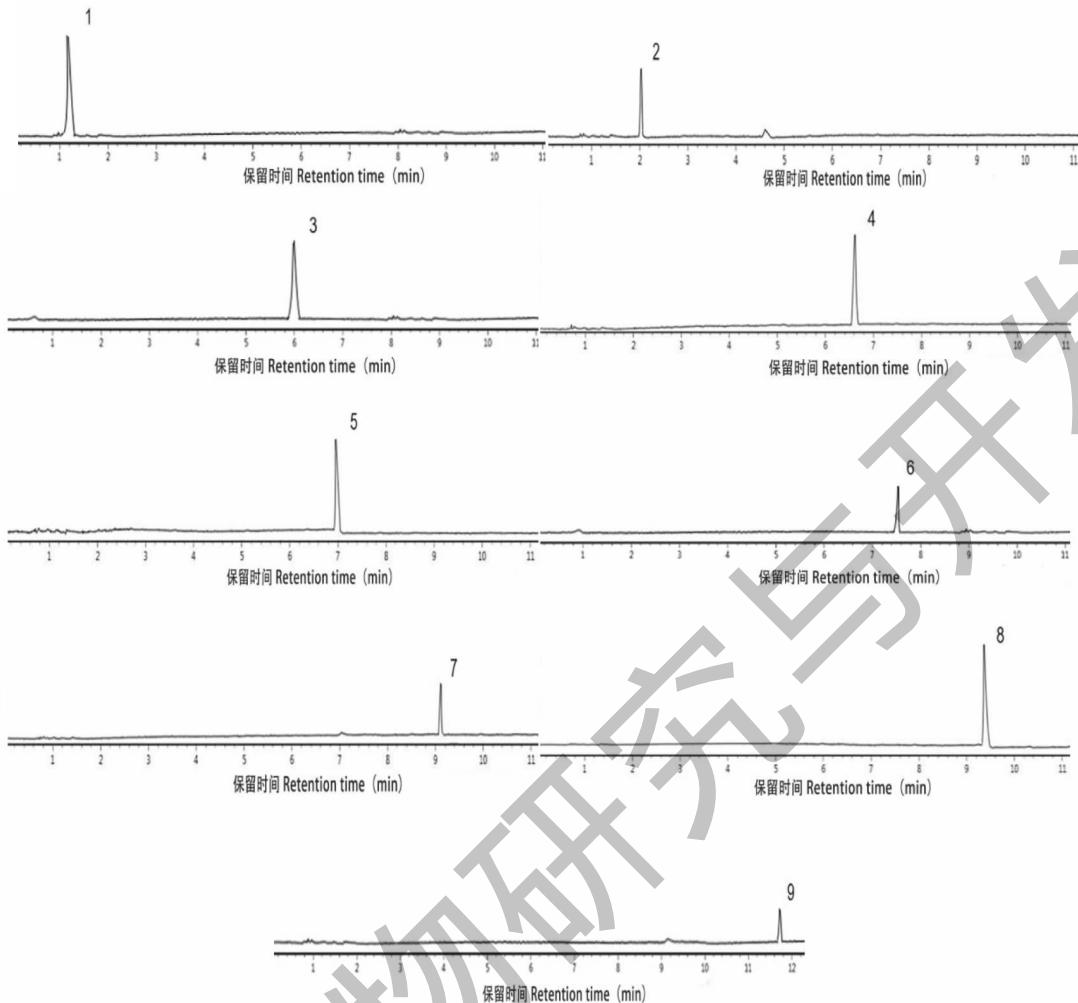


图 2 对照品负离子模式 TIC 图

Fig. 2 The TIC of standards under negative ion mode

注:1~9 分别为没食子苷、没食子酸、槲皮素-3-O-葡萄糖苷-7-O-鼠李糖苷、芦丁、异槲皮苷、紫云英苷、山奈酚、槲皮素、羟基积雪草酸。

Note: 1~9 are glucogallin, gallic acid, quercetin-3-O-Glucoside-7-O-rhamnoside, rutin, isoquercitrin, kaempferol-3-O-glucoside, kaempferol, quercetin, madecassic acid.

表 2 苦水玫瑰的 UPLC-Q-TOF-MS 质谱数据

Table 2 The mass spectrometry data of *Rosa sertata* × *Rosa rugosa*

序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Molecular formula	准分子 离子峰 Quasi- molecular ion peaks (m/z)	相对分子质量 Relative molecular mass (m/z)				碎片离子 Fragmentat ion (m/z)	化合物 Compound	类型 Classify	文献 Ref.
				Addition ion	Deviation (ppm)	Measured value	Observed value				
1	0.96	C ₇ H ₁₂ O ₆	191.055 6	[M-H] ⁻	-2.8	192.062 9	192.063 4	173.012 4	奎宁酸 Quinic acid	有机酸	10
2	1.07	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	329.066 4	[M + HCOO] ⁻	-0.8	284.068 2	284.068 5	268.032 1	樱黄素 Prunetin	黄酮	11
3	1.09	C ₇ H ₁₀ O ₅	173.045 2	[M-H] ⁻	-1.8	174.052 5	174.052 8	155.032 2、 111.044 2	莽草酸 Shikimic acid	有机酸	12
4	1.15	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	331.064 7	[M-H] ⁻	-7.3	332.071 9	332.074 3	169.011 6、 125.006 4	没食子苷 Glucogallin *	鞣质	10

续表2(Continued Tab. 2)

序号 No.	保留时间 <i>t</i> _R (min)	分子式 Molecular formula	准分子 离子峰 Quasi- molecular ion peaks (<i>m/z</i>)	相对分子质量 Relative molecular mass				化合物 Compound	类型 Classify	文献 Ref.	
				加合离 子 Addition ion	误差 Deviation (ppm)	实测值 Measured value	理论值 Observed value	碎片离 子 Fragmental ion (<i>m/z</i>)			
5	1.34	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	331.065 2	[M-H] ⁻	-5.7	332.072 5	332.074 3	169.032 1、 125.011 2	4-葡萄糖没食子酸 4-(<i>β</i> -D-glucopyranosyloxy)-3, 5-dihydroxybenzoic acid [#]	酚酸	13
6	1.95	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	483.078 0	[M-H] ⁻	0.0	484.085 3	484.085 3	331.042 5、 169.022 4、 125.064 8	双-O-没食子酰基葡萄糖 1,6-Bis-O-galloyl- <i>β</i> -D-glucose	鞣质	10
7	2.01	C ₇ H ₆ O ₅	169.013 2	[M-H] ⁻	-5.9	170.020 5	170.021 5	125.027 3	没食子酸 Gallic acid*	酚酸	10
8	2.05	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	483.077 6	[M-H] ⁻	-1.0	484.084 8	484.085 3	179.012 2	金缕梅单宁 Hamamelitin [#]	鞣质	14
9	2.18	C ₂₇ H ₂₂ O ₁₈	633.072 3	[M-H] ⁻	-1.6	634.079 6	634.080 6	463.059 8、 301.001 4	诃拉里京 Corilagin	鞣质	10
10	3.33	C ₃₄ H ₂₀ O ₁₃	635.082 4	[M-H] ⁻	-1.1	636.089 7	636.090 4	-	-	未鉴定	-
11	3.63	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	289.069 8	[M-H] ⁻	-6.9	290.077 0	290.079 0	245.076 9、 203.068 7	表儿茶素 Epicatechin	黄酮	15
12	3.78	C ₈ H ₈ O ₅	183.028 1	[M-H] ⁻	-9.9	184.035 4	184.037 2	125.007 1、 483.0169、 465.0746、 125.0814	没食子酸甲酯 Methyl gallate	酚酸	16
13	3.93	C ₂₇ H ₂₄ O ₁₈	635.087 7	[M-H] ⁻	-2.0	636.095 0	636.096 3	313.0461、 169.1896、 561.112 4、 289.007 1、 245.174 3、 203.412 7	1,3,6-三没食子酰葡萄糖 1,3,6-Trigalloyl glucose [#]	鞣质	16
14	4.05	C ₅₂ H ₁₈ O ₉	785.083 3	[M-H] ⁻	-5.7	786.090 6	786.095 1	-	-	未鉴定	-
15	4.15	C ₁₅ H ₂₀ O ₈	327.107 0	[M-H] ⁻	-4.6	328.114 3	328.115 8	165.033 1、 465.0746、 125.0814	4-乙酰基-2-甲氧基苯基- <i>β</i> -D-吡喃葡萄糖苷 4-Acetyl-2-methoxyphenyl- <i>β</i> -D-glucopyranoside [#]	苯丙素	17
16	5.14	C ₃₀ H ₂₈ O ₁₂	625.155 3	[M+HCOO] ⁻	-1.6	580.157 1	580.158 1	561.110 7、 289.006 4、 245.169 7、 203.409 6	Gambiriin A2 或同分异构体 Gambiriin A2 or isomer [#]	鞣质	18
17	5.24	C ₃₀ H ₂₈ O ₁₂	625.156 6	[M+HCOO] ⁻	0.5	580.158 4	580.158 1	561.110 7、 289.006 4、 245.169 7、 203.409 6	Gambiriin A2 或同分异构体 Gambiriin A2 or isomer [#]	鞣质	18
18	5.32	C ₂₉ H ₃₄ O ₁₅	657.163 7	[M+Cl] ⁻	6.9	622.194 3	622.189 8	475.015 9、 313.023 9	柳穿鱼叶苷 Pectolinarin [#]	黄酮	19
19	5.35	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₇	625.141 3	[M-H] ⁻ , [M+Cl] ⁻	0.5	626.148 6	626.148 3	301.042 8、 179.146 7、 151.275 8	槲皮素-3,7-2-O-葡萄糖苷 Quercetin-3,7-Di-O-glucoside	黄酮	20
20	5.57	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	325.092 5	[M-H] ⁻	-1.3	326.099 7	326.100 2	163.072 0、 145.015 3	草木樨苷 Melilotoside [#]	苯丙素	21
21	5.67	C ₃₄ H ₃₄ O ₃₁	937.104 3	[M-H] ⁻	3.4	938.111 6	938.108 4	-	-	未鉴定	-
22	5.85	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	639.154 0	[M+HCOO] ⁻	-4.2	594.155 8	594.158 5	285.149 7	山奈酚-3-芸香苷 Kaempferol-3-rutinoside	黄酮	15
23	5.96	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	609.143 1	[M-H] ⁻	-4.9	610.150 4	610.153 4	463.053 4、 301.074 8	槲皮素-3-O-葡萄糖苷-7-O-鼠李糖苷 Quercetin-3-O-glucoside-7-O-rhamnoside*	黄酮	11
24	6.08	C ₃₄ H ₂₆ O ₁₁	609.139 2	[M-H] ⁻	-1.6	610.146 5	610.147 5	-	-	未鉴定	-
25	6.42	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	609.140 2	[M-H] ⁻	-9.7	610.147 5	610.153 4	463.034 6、 301.167 5	槲皮素-2-O-葡萄糖苷-鼠李糖苷 Quercetin-Di-O-glucoside-rhamnoside [#]	黄酮	22

续表2(Continued Tab. 2)

序号 No.	保留时间 <i>t_R</i> (min)	分子式 Molecular formula	准分子 离子峰 Quasi- molecular ion peaks (<i>m/z</i>)	相对分子质量 Relative molecular mass (<i>m/z</i>)				化合物 Compound	类型 Classify	文献 Ref.	
				加合离 子 Addition ion	误差 Deviation (ppm)	实测值 Measured value	理论值 Observed value	碎片离 子 Fragmental ion (<i>m/z</i>)			
26	6.55	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	609.142 3	[M-H] ⁻	-6.3	610.149 6	610.153 4	463.278 5、 301.042 2	芦丁 Rutin *	黄酮	10
27	6.57	C ₂₀ H ₂₂ O ₁₀	421.110 4	[M-H] ⁻	-8.5	422.117 7	422.121 3	289.016 5、 271.155 1	(+)-儿茶素 7-O-β-D-木糖苷或 同分异构体 (+)-Catechin 7-O-β-D-xyloside or isomer [#]	黄酮	23
28	6.75	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	463.088 1	[M-H] ⁻	-0.1	464.095 4	464.095 5	301.125 1、 179.138 6	槲皮素 4'-O-β-D-葡萄糖苷 Quercetin-4'-O-β-D-glucoside	黄酮	24
29	6.76	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₆	595.131 6	[M-H] ⁻	1.9	596.138 9	596.137 7	301.126 5	槲皮素 3-阿拉伯糖苷 Quercetin-3-arabinoglucoside	黄酮	11
30	6.93	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	463.090 4	[M-H] ⁻ 、 [M+Cl] ⁻	4.7	464.097 6	464.095 5	301.024 8	异槲皮苷 Isoquercitrinide *	黄酮	15
31	7.29	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₅	579.136 2	[M-H] ⁻	1.2	580.143 5	580.142 8	301.214 3	刺苞菊甙 Carlinoside [#]	黄酮	25
32	7.53	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447.089 0	[M-H] ⁻	-9.6	448.096 3	448.100 6	285.032 8、 284.027 8、 255.026 4	紫云英苷 Kaempferol-3-O-glucoside *	黄酮	10
33	7.80	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447.096 5	[M-H] ⁻	7.3	448.103 8	448.100 6	301.262 4	槲皮素 3-O-α-L-鼠李糖苷 Quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside	黄酮	11
34	7.93	C ₂₈ H ₂₄ O ₁₅	599.105 3	[M-H] ⁻	1.8	600.112 6	600.111 5	429.153 5、 301.156 8	2'-O-没食子酸槲皮素 2'-O-Galloylquercitrin [#]	黄酮	26
35	8.30	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₀	417.081 5	[M-H] ⁻	-2.8	418.088 8	418.090 0	285.125 9	山奈酚 3-O-阿拉伯糖苷 Kaempferol-3-O-arabinoside	黄酮	20
36	8.46	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	431.099 6	[M-H] ⁻	3.0	432.106 9	432.105 6	285.046 5、 284.040 2、 257.039 4	山奈酚 3-O-α-L-鼠李糖苷 Kaempferol-3-O-α-L-rhamnopyranoside	黄酮	14
37	8.60	C ₂₀ H ₂₂ O ₁₀	421.116 3	[M-H] ⁻	5.3	422.123 5	422.121 3	289.068 1、 271.003 3	(+)-儿茶素 7-O-β-D-木糖苷或 同分异构体 (+)-Catechin 7-O-β-D-xyloside or isomer [#]	黄酮	23
38	9.10	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	285.040 4	[M-H] ⁻	-0.1	286.047 7	286.047 7	257.363 2	山奈酚 Kaempferol *	黄酮	10
39	9.21	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₃	593.130 6	[M-H] ⁻	0.9	594.137 9	594.137 3	447.145 2、 285.124 5	山奈酚 3-葡萄糖苷 2'-P-香豆酰 Kaempferol-3-glucoside-2'-p-coumaroyl	黄酮	10
40	9.31	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	301.034 6	[M-H] ⁻	-2.5	302.041 9	302.042 7	179.001 1、 151.002 4	槲皮素 Quercetin *	黄酮	10
41	9.37	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₃	593.131 3	[M-H] ⁻	2.0	594.138 5	594.137 3	447.145 3、 285.154 4	银eldan Tiliroside	黄酮	15
42	9.55	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	463.123 7	[M+HCOO] ⁻	-2.0	418.125 5	418.126 4	255.132 2	乔松素 7-O-β-D-葡萄糖苷 Pinocembrin-7-O-β-D-glucopyranoside	黄酮	12
43	9.66	-	582.253 8	-	-	-	-	-	-	未鉴定	-
44	10.12	C ₁₇ H ₃₀ O ₃	327.216 3	[M+HCOO] ⁻	-4.3	282.218 1	282.219 5	263.032 1 443.003 8、	12-羟基-8,10-十七碳二烯酸 12-Hydroxy-8, 10-heptadecadienoic acid [#]	有机酸	27
45	10.15	C ₃₀ H ₄₈ O ₅	487.342 0	[M-H] ⁻	-1.8	488.349 3	488.350 2	425.100 3、 409.003 7	积雪草酸 Asiatic acid [#]	三萜	28
46	10.19	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	285.039 6	[M-H] ⁻	-3.0	286.046 9	286.047 7	241.0022	木犀草素 Luteolin	黄酮	28
47	10.20	C ₁₆ H ₁₂ O ₇	315.050 3	[M-H] ⁻	-2.3	316.057 6	316.058 3	300.002 4、 272.048 6、 227.374 9	3,4',5,7-四羟基-8-甲氧基-黄酮 Sexangularetin [#]	黄酮	29

续表2(Continued Tab. 2)

序号 No.	保留时间 <i>t_R</i> (min)	分子式 Molecular formula	准分子 离子峰 Quasi- molecular ion peaks (<i>m/z</i>)	相对分子质量 Relative molecular mass (<i>m/z</i>)				化合物 Compound	类型 Classify	文献 Ref.
				加合离子 Addition ion	误差 Deviation (ppm)	实测值 Measured value	理论值 Observed value	碎片离子 Fragmental ion (<i>m/z</i>)		
48	10.25	C ₂₂ H ₃₀ O ₈	467.192 0 [M + HCOO] ⁺	-0.7	422.193 8 422.194 1	407.074 2、 259.046 3、	175.021 6、 147.040 1、 119.014 9	异缬草素 Isovaltrate [#]	环烯醚萜	30
49	10.54	C ₁₈ H ₃₄ O ₅	329.230 1 [M-H] ⁺	-9.8	330.237 4 330.240 6	313.146 5、 287.243 6、 224.102 4、 171.034 2	Pinelic acid [#]	有机酸	31	
50	10.86	C ₁₆ H ₃₂ O ₄	287.224 1 [M-H] ⁺	4.7	288.231 4 288.230 1	269.132 5	10,16-二羟基十六酸 10, 16-Dihydroxyhexadecanoic acid [#]	有机酸	32	
51	11.18	C ₁₈ H ₃₄ O ₅	329.233 0 [M-H] ⁺	-1.1	330.240 3 330.240 6	311.263 2、 293.164 7	9,10,13-三羟基-11-十八烯酸 9,10,13-Trihydroxy-11-octadece- noic acid [#]	有机酸	33	
52	11.36	C ₁₅ H ₂₂ O ₅	281.141 8 [M-H] ⁺	8.2	282.149 0 282.146 7	125.256 5	没食子酸辛酯 Octyl gallate [#]	酚酸	34	
53	11.60	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	243.161 0 [M + HCOO] ⁺	3.3	198.162 8 198.162 0	139.006 4	香茅醇乙酸酯 Citronellyl acetate	挥发油	35	
54	11.70	C ₃₀ H ₄₈ O ₆	503.342 5 [M-H] ⁺	9.4	504.349 8 504.345 1	485.126 4 457.003 4	羟基积雪草酸 Madecassic acid * [#]	三萜	28	
55	12.06	C ₃₀ H ₄₈ O ₆	503.334 1 [M-H] ⁺	-7.3	504.341 4 504.345 1	-	Sericie acid	三萜	36	
56	12.88	C ₃₀ H ₄₈ O ₅	487.340 5 [M-H] ⁺	-4.9	488.347 8 488.350 2	443.337 6、 469.310 8、 425.342 6	蔷薇酸 Euscaphic acid	三萜	24	
57	13.30	C ₃₀ H ₄₆ O ₆	501.324 9 [M-H] ⁺	5.4	502.332 1 502.329 4	-	苜蓿酸 Medicagenic acid [#]	三萜	37	
58	13.70	C ₁₈ H ₃₀ O ₃	293.213 4 [M-H] ⁺	3.9	294.220 7 294.219 5	-	9-Kode [#]	有机酸	38	
59	13.97	C ₃₀ H ₄₆ O ₅	485.322 9 [M-H] ⁺	-9.0	486.330 1 486.334 5	-	皂皮酸 Quillaic acid [#]	三萜	31	
60	14.23	C ₁₈ H ₃₂ O ₃	295.227 5 [M-H] ⁺	-1.4	296.234 7 296.235 1	277.168 6	13-羟基十八碳二烯酸 13-Hydroxyoctadecadienoic acid [#]	有机酸	39	
61	14.26	C ₃₉ H ₅₄ O ₇	633.376 3 [M-H] ⁺	-5.3	634.383 6 634.387 0	-	3-O-香豆酰基乳酸 3-O-Cou- maroylasiatic acid [#]	苯丙素	40	
62	14.63	C ₃₀ H ₄₈ O ₄	471.343 9 [M-H] ⁺	-8.7	472.351 2 472.355 3	-	常春藤皂苷元 Hederagenin	三萜	24	
63	15.36	C ₃₉ H ₅₄ O ₆	617.380 7 [M-H] ⁺	-6.6	618.388 0 618.392 0	-	27-对香豆酰氧基熊果酸 27-p- Coumaroyloxyursolic acid [#]	苯丙素	41	

注: * 经对照品比对后的结果; #从该属首次鉴定; “-”表示无相关信息。

Note: * Identification by comparison with the reference substance; # First identification from this genus; “-” indicates no relevant information.

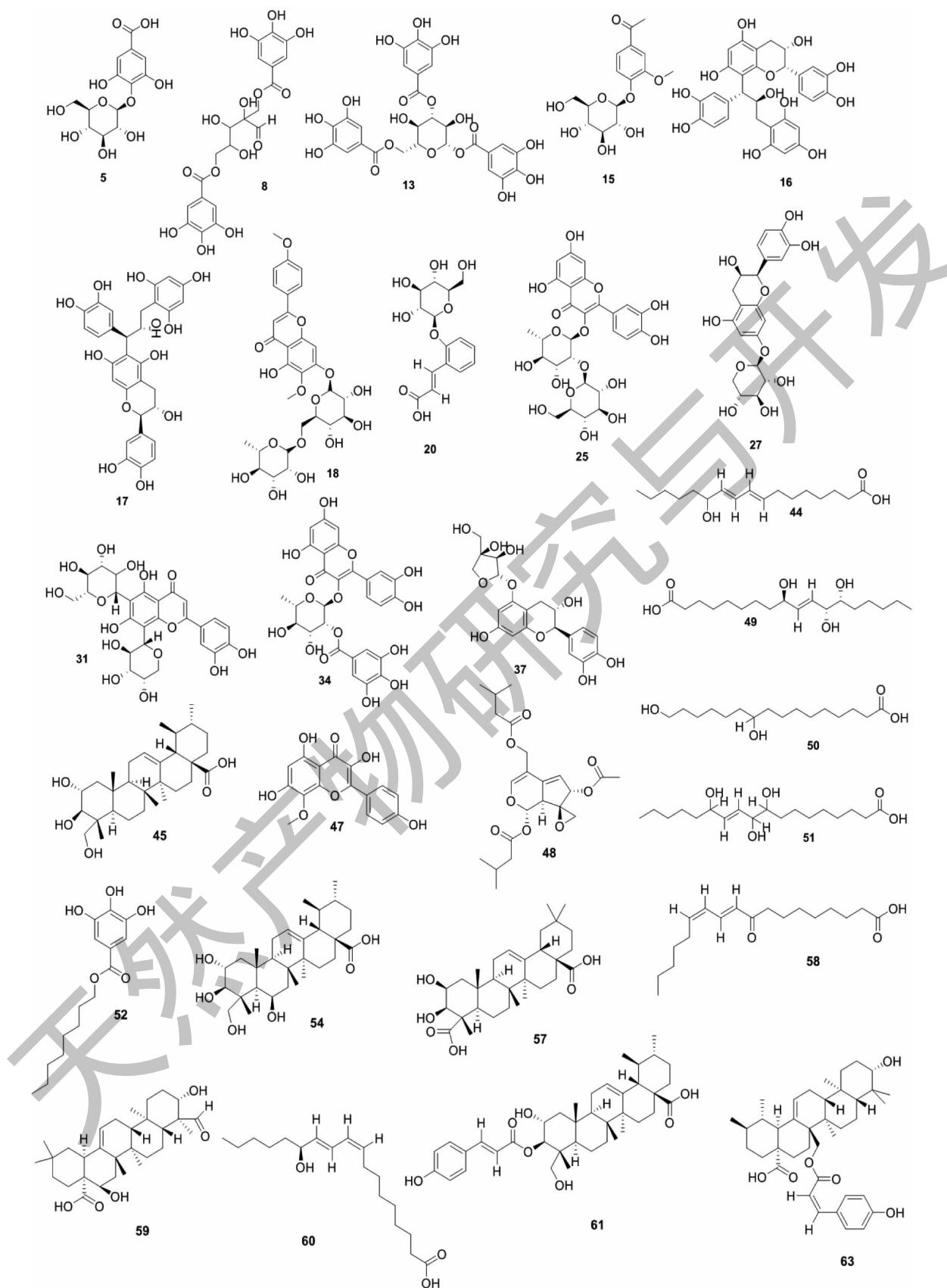


图3 首次从蔷薇属中鉴定的28个化合物结构式

Fig. 3 Structures of 28 compounds identified from genus *Rosa* for the first time

2.2 主要化合物的鉴定与归属

2.2.1 黄酮类化合物

黄酮类化合物主要由苷元和糖基组成,发生裂解时首先脱去其糖基部分形成苷元结构,然后苷元离子进一步发生 RDA 裂解反应或者脱羰基反应^[42]。本研究中化合物 2、11、18、19、22、23、25~42、46、47 为该类化合物。

化合物 2: 准分子离子峰为 m/z 329.066 4 [M + HCOO]⁻, 推断分子式为 $C_{16}H_{12}O_5$, 在裂解过程中, 失去一分子 CH_3 , 形成 m/z 269.032 1 [M-H-CH₃]⁻ 特征性碎片离子, 参考文献^[11]确定化合物 2 为樱黄素。

化合物 11: 准分子离子峰为 m/z 289.069 8 [M-H]⁻, 推断分子式为 $C_{15}H_{14}O_6$, 在裂解过程中, 首先失去一分子 CO_2 , 形成 m/z 245.076 9 [M-H-CO₂]⁻ 特征性碎片离子, 再失去一个 C_2H_2O 形成 m/z 203.068 7 [M-H-CO₂-C₂H₂O]⁻ 特征性碎片离子, 参考文献^[15]确定化合物 11 为表儿茶素。

化合物 18: 准分子离子峰为 m/z 657.163 7 [M + Cl]⁻, 推断分子式为 $C_{29}H_{34}O_{15}$, 在裂解过程中首先失去一分子鼠李糖基分子形成 m/z 475.015 9 [M-H-C₆H₁₀O₄]⁻ 特征性碎片离子, 再失去一分子葡萄糖基形成 m/z 313.023 9 [M-H-C₁₂H₂₀O₉-Glc]⁻ 特征性碎片离子, 参考文献^[19]确定化合物 18 为柳穿鱼叶苷。

化合物 26: 准分子离子峰为 m/z 609.142 3 [M-H]⁻, 推断分子式为 $C_{27}H_{30}O_{16}$, 在裂解过程中首先失去一分子 $C_6H_{10}O_4$, 形成 m/z 463.278 5 [M-H-C₆H₁₀O₄]⁻ 特征性碎片离子, 进一步再失去一个葡萄糖基分子形成 m/z 301.042 2 [M-H-C₆H₁₀O₄-Glc]⁻ 特征性碎片离子, 经过对照品对比和参考文献^[10]确定化合物 26 为芦丁, 其一、二级质谱图为图 4。

化合物 27 和 37: 准分子离子峰分别为 m/z 421.110 4 [M-H]⁻ 和 m/z 421.116 3 [M-H]⁻, 推断分子式都为 $C_{20}H_{22}O_{10}$, 其碎片离子基本相似, 确定化合物可能互为同分异构体, 其裂解过程可能先失去一分子 $C_5H_8O_4$, 形成 m/z 289 [M-H-C₅H₈O₄]⁻ 特征性碎片离子, 再失去一分子 H_2O 形成 m/z 271 [M-H-C₅H₈O₄-H₂O]⁻ 特征性碎片离子, 参考文献^[23]推断化合物 27 和 37 为 (+)-儿茶素 7-O-β-D-木糖苷或其同分异构体。

化合物 41: 准分子离子峰为 m/z 593.131 3 [M-

$H]$ ⁻, 推断分子式为 $C_{30}H_{26}O_{13}$, 在裂解过程中首先失去一分子 $C_9H_6O_2$ 形成 m/z 447.145 3 [M-H-C₉H₆O₂]⁻ 特征性碎片离子, 再失去一分子葡萄糖基形成 m/z 285.1544 [M-H-C₉H₆O₂-Glc]⁻ 特征性碎片离子, 参考文献^[15]确认化合物 41 为银锻苷。

化合物 46: 准分子离子峰为 m/z 285.039 6 [M-H]⁻, 推断分子式为 $C_{15}H_{10}O_6$, 在裂解过程中失去一分子 CO_2 形成 m/z 241.002 2 [M-H-CO₂]⁻ 特征性碎片离子, 参考文献^[28]确认化合物 46 为木犀草素。

化合物 19、22、23、25、28~30、32~36、38~40 都为槲皮素类或山奈酚类化合物, 主要丢失糖基部分。如化合物 23: 准分子离子峰为 m/z 609.143 1 [M-H]⁻, 推断分子式为 $C_{27}H_{30}O_{16}$, 在裂解过程中首先失去一分子鼠李糖基, 形成 m/z 463.053 4 [M-H-C₆H₁₀O₄]⁻ 特征性碎片离子, 再脱去一个葡萄糖基分子得 m/z 301.074 8 [M-H-C₆H₁₀O₄-Glc]⁻ 特征性碎片离子, 经过对照品比对和参考文献^[11]确定化合物 23 为槲皮素-3-O-葡萄糖苷-7-O-鼠李糖苷。化合物 35: 准分子离子峰为 m/z 417.081 5 [M-H]⁻, 推断分子式为 $C_{20}H_{18}O_{10}$, 在裂解过程中首先失去一分子阿拉伯糖基, 形成 m/z 285.125 9 [M-H-C₅H₈O₄]⁻ 特征性碎片离子, 参考文献^[20]确定化合物 35 为山奈酚-3-O-阿拉伯糖苷。

化合物 31、42 及 47: 根据分子式和碎片离子信息并结合参考文献^[25]、文献^[12]和文献^[29], 推断其为刺苞菊甙、乔松素-7-O-β-D-葡萄糖苷、3,4',5,7-四羟基-8-甲氧基-黄酮。

2.2.2 多酚类化合物

2.2.2.1 酚酸类化合物

酚酸是一类含有酚环的有机酸, 易脱去 H_2O 和 CO 等部分^[43]。本研究中化合物 5、7、12、52 为该类化合物。

化合物 5、7、12、52: 其准分子离子峰分别为 m/z 331.065 2 [M-H]⁻、 m/z 169.0132 [M-H]⁻、 m/z 183.028 1 [M-H]⁻、 m/z 281.141 8 [M-H]⁻, 推断其分子式分别为 $C_{13}H_{16}O_{10}$ 、 $C_7H_6O_5$ 、 $C_8H_8O_5$ 、 $C_{15}H_{22}O_5$, 并且碎片离子中都具有 m/z 125, 结合对照品比对及参照文献^[13]、文献^[10]、文献^[16]和文献^[34]确定化合物分别为 4-葡萄糖没食子酸、没食子酸、没食子酸甲酯、没食子酸辛酯, 其中没食子酸的一、二级质谱图为图 5。

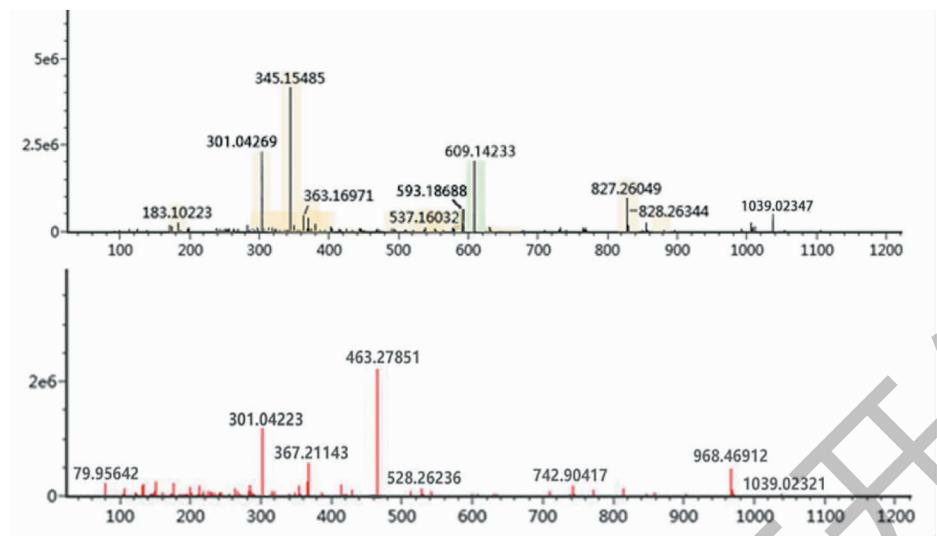


图 4 芦丁的一、二级质谱图

Fig. 4 Primary and secondary mass spectra of rutin

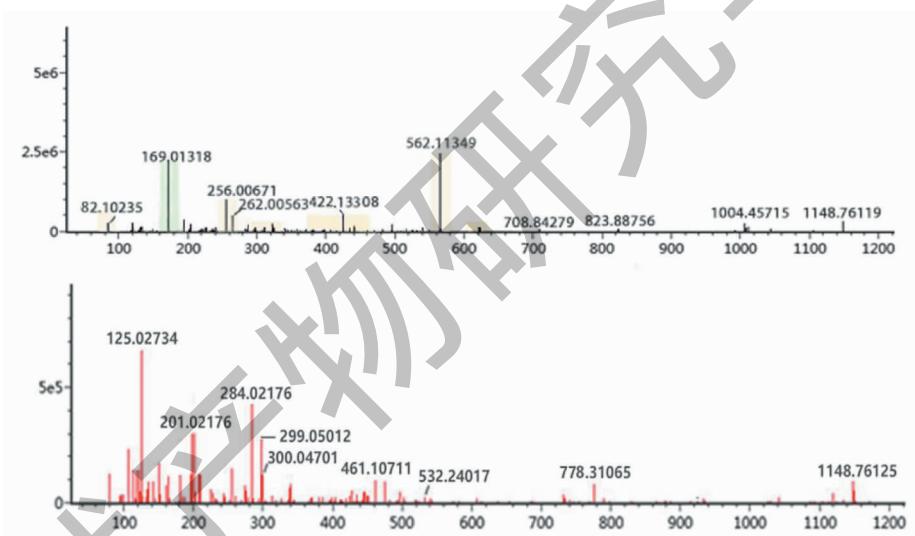


图 5 没食子酸的一、二级质谱图

Fig. 5 Primary and secondary mass spectra of gallic acid

2.2.2.2 鞣质类化合物

鞣质是由没食子酸葡萄糖(多元醇)酯或其衍生物聚合物组成的多元酚,易失去 H_2O 、 CO_2 、 CO 和 Glc 等碎片峰,没食子酸也是鞣质的特征碎片^[44]。本研究中化合物**4**、**6**、**8**、**9**、**13**、**16**、**17**为该类化合物。

化合物**4**:准分子离子峰为 m/z 331.0647 [M-H^-],推断其分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$,在裂解过程中首先脱去一分子葡萄糖基形成 m/z 169.0116 [M-H-Glc^-]特征性碎片离子,然后再脱去1分子 CO_2 形成 m/z 125.0064 [M-H-Glc-COOH^-]特征性碎片离子,通过对对照品比对和参照文献^[10]确定化合物**4**为没

食子苷。

化合物**6**和**8**:化合物**6**和**8**的准分子离子峰分别为 m/z 483.0780 [M-H^-]和 m/z 483.0776 [M-H^-],推断其分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{14}$,确定化合物互为同分异构体,但其碎片离子存在较大差异。化合物**6**在裂解过程中先失去一分子没食子酰基,形成 m/z 331.0425 [$\text{M-H-C}_7\text{H}_4\text{O}_4^-$]特征性碎片离子,再失去一分子葡萄糖基形成 m/z 169.0224 [$\text{M-H-C}_7\text{H}_4\text{O}_4-\text{Glc}^-$]特征性碎片离子,最后失去一分子 CO_2 ,形成 m/z 125.0648 [$\text{M-H-C}_7\text{H}_4\text{O}_4-\text{Glc-CO}_2^-$]特征性碎片离子,参考文献^[10]确定化合物**6**为双-O-没食子酰

基葡萄糖。而化合物 **8** 的碎片离子是 m/z 179.0122, 可能是由 m/z 483.0776 [M-H]⁻ 失去两分子没食子酰基形成的, 参考文献^[14] 推断化合物 **8** 为金缕梅单宁。

化合物 **9**: 准分子离子峰为 m/z 633.0723 [M-H]⁻, 推断分子式为 $C_{27}H_{22}O_{18}$, 在裂解过程中首先失去一分子没食子酸得到 m/z 463.0598 [M-H-C₇H₆O₅]⁻ 特征性碎片离子, 再失去一分子葡萄糖基, 得到 m/z 301.0014 [M-H-C₇H₆O₅-Glc]⁻ 特征性碎片离子, 经过对照品比对和参照文献^[10] 确认化合物 **9** 为诃拉里京。

化合物 **13**: 准分子离子峰为 m/z 635.0877 [M-H]⁻, 推断分子式为 $C_{27}H_{24}O_{18}$, 在裂解过程失去一分子没食子酰基形成 m/z 483.0169 [M-H-C₇H₄O₄]⁻ 特征性碎片离子, 再失去一分子 H₂O 形成 m/z 465.0746 [M-H-C₇H₄O₄-H₂O]⁻ 特征性碎片离子, 又失去一分子没食子酰基形成 m/z 313.0461 [M-H-C₇H₄O₄-H₂O-C₇H₄O₄]⁻ 特征性碎片离子, 继而失去

糖基部分, 形成 m/z 169.1896 [M-H-C₇H₄O₄-H₂O-C₇H₄O₄-C₆H₈O₄]⁻ 特征性碎片离子, 最后失去一分子 CO₂, 形成 m/z 125.0814 [M-H-C₇H₄O₄-H₂O-C₇H₄O₄-C₆H₈O₄-CO₂]⁻, 参考文献^[16] 确定化合物 **13** 为 1,3,6-三没食子酰葡萄糖, 其一、二级质谱图为图 6。

化合物 **16** 和 **17**: 准粒子峰为 m/z 625.1553 [M+HCOO]⁻ 和 m/z 625.1566 [M+HCOO]⁻, 推断其分子式为 $C_{30}H_{28}O_{12}$, 其碎片离子基本相似, 确定化合物可能互为同分异构体, 其裂解规律可能先失去一分子 H₂O, 形成 m/z 561 [M-H-H₂O]⁻ 特征性碎片离子, 再失去一分子 C₁₅H₁₂O₅, 形成 m/z 289 [M-H-H₂O-C₁₅H₁₂O₅]⁻ 特征性碎片离子, 继而失去一分子 CO₂, 形成 m/z 245 [M-H-H₂O-C₁₅H₁₂O₅-CO₂]⁻ 特征性碎片离子, 最后失去一分子 C₂H₂O 形成 m/z 203 [M-H-H₂O-C₁₅H₁₂O₅-CO₂-C₂H₂O]⁻, 参考文献^[18] 推断化合物 **16** 和 **17** 可能为 gambiriin A2 和其同分异构体。

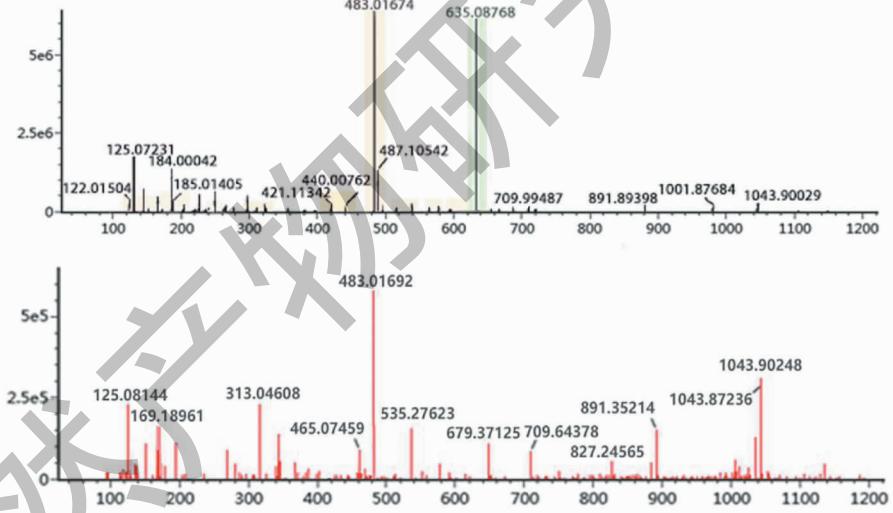


图 6 1,3,6-三没食子酰葡萄糖的一、二级质谱图

Fig. 6 Primary and secondary mass spectrums of 1,3,6-trigalloyl glucose

2.2.3 三萜类化合物

三萜类化合物裂解方式多见为丢失 H₂O、CO 等基团, 并且糖苷键也容易发生断裂, 中性丢失葡萄糖、鼠李糖等糖基^[45]。本研究中化合物 **45**、**54~57**、**59**、**62** 为该类化合物。以化合物 **56** 为例, 准分子离子峰为 m/z 487.3405 [M-H]⁻, 推断分子式为 $C_{30}H_{48}O_5$, 在裂解过程中直接丢失一分子 CO₂ 形成 m/z 443.3376 [M-H-CO₂]⁻ 特征性碎片离子, 或首先脱去一分子 H₂O 形成 m/z 469.3108 [M-H-H₂O]⁻ 特征

性碎片离子, 再丢失一分子 CO₂ 形成 m/z 425.3426 [M-H-H₂O-CO₂]⁻ 特征性碎片离子, 参考文献^[24] 确定化合物 **56** 为蔷薇酸。

2.2.4 苯丙素类化合物

苯丙素类化合物是指母核含一个或几个 C₆-C₃ 单元的天然有机化合物类型, 质谱裂解主要发生糖基、酰基等结构部分的丢失^[46]。本研究中化合物 **15**、**20**、**61**、**63** 为该类化合物。以化合物 **20** 为例, 准分子离子峰为 m/z 325.0925 [M-H]⁻, 推断分子式

为 $C_{15}H_{18}O_8$ 在裂解过程中,首先失去一分子葡萄糖基得到 m/z 163.072 0 [M-H-Glc]⁻ 特征性碎片离子,再脱去一分子 H_2O 形成 m/z 145.015 3 [M-H-Glc- H_2O]⁻ 特征性碎片离子,通过参照文献^[21]确认化合物**20**为草木樨苷。

2.2.5 有机酸类化合物

从苦水玫瑰干花醇提物中还鉴定出化合物**1**、**3**、**44**、**49**、**50**、**51**、**58**、**60**为该类化合物。以化合物**3**为例,其准分子离子峰为 m/z 173.045 5 [M-H]⁻,推断其分子式为 $C_7H_{10}O_5$,在裂解过程中首先失去一分子 H_2O 形成 m/z 155.032 2 [M-H- H_2O]⁻ 特征性碎片离子,随后失去一分子 CO_2 形成 m/z 111.0442 [M-H- H_2O - CO_2]⁻ 特征性碎片离子,再失去一分子 CO 形成 m/z 83.038 2 [M-H- H_2O - CO_2 - CO]⁻ 特征性碎片离子,通过参照文献^[12]鉴定化合物**3**为莽草酸。

2.2.6 环烯醚萜类及挥发类化合物

本文在苦水玫瑰中还鉴定出1个环烯醚萜类和1个挥发油类化合物,分别为异缬草素(化合物**48**)和香茅醇乙酸酯(化合物**53**)。

3 讨论与结论

本研究采用UPLC-Q-TOF-MS技术具有高灵敏度、高精度、高分辨率等特点,可以更全面、更快速的完成对苦水玫瑰化学成分鉴定。本课题组在研究之前考察了负离子模式下玫瑰花水提物和醇提物的质谱出峰情况和离子响应,综合出峰情况,发现苦水玫瑰醇提物在(-)ESI-MS质谱离子流图的分离度较好,响应较高,所以采用UPLC-Q-TOF-MS对苦水玫瑰醇提取物中的化学成分进行系统分析,进一步完善苦水玫瑰化学成分的鉴定。

本研究从苦水玫瑰醇提物中鉴定出26个黄酮类、11个多酚类(包含4个酚酸类及7个鞣质类)、7个三萜类、4个苯丙素类、1个环烯醚萜类、1个挥发油类和8个有机酸类化合物。其中,酚酸类、鞣质类和黄酮类化合物是其主要有效成分。结果可见,鉴定出的黄酮类化合物主要以槲皮素和山奈酚为苷元的化合物,这与前人鉴定结果^[47,48]的相似。所鉴定出的4个酚酸类化合物都属于没食子酸类,具有燥湿收敛、清热消炎、凉血止血等功效^[49]。鞣质类化合物除化合物**16**和**17**外,也都为没食子酸类鞣质,与黄酮类化合物都具有抗肿瘤和抗氧化等药理活性^[50,51]。且多酚类化合物在质谱中具有较高响应

值,再次证明了苦水玫瑰具有很好的抗氧化和抗肿瘤功效。据文献报道,玫瑰中还含有色素类化合物,如矢车菊素-3,5-双葡萄糖苷、飞燕草花色素-3-葡萄糖鼠李糖苷等^[52,53],但在本研究结果中并未鉴定出,这可能与苦水玫瑰的处理或液质条件有关,还有待进一步研究。并且从苦水玫瑰负离子模式TIC图中也发现,还有些响应峰值较高的化合物由于在线数据库所匹配的结构式不合理,都未能鉴定出其准确结构信息,如峰10、14、21、24和43,表明苦水玫瑰还有一些未知化合物,且可能是苦水玫瑰的主要成分,还需进一步研究分析。

本研究建立了苦水玫瑰的UPLC-Q-TOF-MS技术的快速分析方法,根据精确相对分子质量,质谱碎片信息,结合相关文献及数据库,更全面地分析和鉴定了苦水玫瑰的化学成分,鉴定出58个化合物,其中28个化合物为首次从该属得到鉴定。为苦水玫瑰的药理作用及药效活性成分等基础研究提供了参考和科学依据。

参考文献

- Wu ZB, Luo QL, Luo YC. Study on dyeing properties of wool fabric with rose pigment[J]. Prog Tex Sci Technol(纺织科技进步), 2017, (12):26-29.
- Lu LZ, Jia ZW, Feng CL, et al. Review of biologically active substances in rose plants and their function [J]. Food Res Dev(食品研究与开发), 2021, 42(20):206-213.
- Luo KD. Research on hypnotic effect of *Rose sertata* × *Rose rugosa* essential oil[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University(上海交通大学), 2018.
- Ding M, Ma XH, Zhang N, et al. Anxiolytic efficacy of two kinds of rose essential oil on mice[J]. J Shanghai Jiaotong Univ: Agr Sci(上海交通大学学报:农科版), 2019, 37(6): 25-29.
- Wang XY. *Rosa sertata* × *Rosa rugosa*: the little rose is in full bloom[J]. China Flowers Hortic(中国花卉园艺), 2014, (19):29-30.
- Tang Y, Zhu ZY, Liu Y, et al. The chemical structure and anti-aging bioactivity of an acid polysaccharide obtained from rose buds[J]. Food Funct, 2018, 9:2300-2312.
- Chang JW, Cao S, Chang JY, et al. Analysis of constituents of Ku-shui rose oil extracted with subcritical 4[#] solvent by GC/MS[J]. Flavour Frag Cosmet(香料香精化妆品), 2013, (4):7-9.
- Li YZ, Zhao Y. Nutritional value and health care function of rose[J]. Food Nutr China(中国食物与营养), 2008, (4):

54-55.

- 9 He TY, Wang L, Li L, et al. Identification of chemical constituents and network pharmacology of Zhuru Decoction based on UPLC-Q-TOF-MS/MS technology [J]. *China J Chin Mater Med (中国中药杂志)*, 2022, 15(4): 1-15. DOI: 10.19540/j.cnki.cjcm.20210401.302.
- 10 Zan LF, Yang XY, Guo HY, et al. Characterzation of chemical constituents from fruits of *Rose xanthina* by UPLC-Q-TOF-MS [J]. *Sci Technol Food Ind (食品工业科技)*, 2021, 42(23): 251-258.
- 11 Wang FF, Kang Y, Zhang Q, et al. Analysis of flavonoids in rose dregs of miaofeng mountain in Beijing by UPLC/Q-TOF-MS [J]. *Mod Chin Med (中国现代中药)*, 2017, 19(10): 1550-1554.
- 12 Zhao Q, Liu F, Li QJ, et al. Chmical constituents from of *Rosa chinensis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs (中草药)*, 2012, 43(12): 1484-1488.
- 13 Schuster B, Herrmann K. Hydroxybenzoic and hydroxycinnamic acid derivatives in soft fruits [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(24): 2761-2764.
- 14 Duckstein SM, Stintzing FC. Investigation on the phenolic constituents in *Hamamelis virginiana* leaves by HPLC-DAD and LC-MS/MS [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2011, 401(6): 677-688.
- 15 Cui XM, Wan ZX, Ren H, et al. Chemical constituents of *Potentilla glabra* var. *mandshurica* based on UPLC-Q-Orbitrap HRMS [J]. *J Chin Med Mater (中药材)*, 2020, 43(10): 1901-1906.
- 16 Ren H, Cui XM, Hu J, et al. Analysis on chemical constituents in rhizomes of *Bergenia scopolosa* by UHPLC-Q exactive focus MS/MS [J]. *Chin Exp Tradit Med Form (中国实验方剂学杂志)*, 2021, 27(9): 118-128.
- 17 Yu YL, Ling BB, Wang GK, et al. Study on the study on the constituents in the underground parts of *Iris dichotoma* Pall [J]. *Pharm Clin Res (药学与临床研究)*, 2011, 19(10): 238-240.
- 18 Taniguchi S, Kuroda K, Doi KI, et al. Revised structures of gambiriins A1, A2, B1, and B2, chalcan-flavan dimers from gambir (*Uncaria gambir* extract) [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(5): 268-272.
- 19 Zhang X. The Study of Metabolism of main flavonoids of traditional chinese medicine ingredients *in vitro* and *in vivo* and qualitative and quantitative analysis of chemical composition for *Commelina communis* L. based on LC-MS technology [D]. Shijiazhuang: Hebei Medical University (河北医科大学), 2018.
- 20 Xiao ZP, Wu HK, Wu T, et al. Kaempferol and quercetin flava-
- vonoids from *Rosa rugosa* [J]. *Chem Nat Comp*, 2006, 42(7): 736-737.
- 21 Pan FL, Han X, Ji YH, et al. Selection of quality control components from *fructus lycii* based on multicomponent metabolism [J]. *World Chin Med (世界中医药)*, 2020, 15(15): 1865-1871.
- 22 Yu J, Zhang H H, Yu Q, et al. Prenylated phenols from *Sabia japonica* [J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92(12): 1880-1888.
- 23 Lee GY, Jang DS, Kim J, et al. Flavan-3-ols from *Ulmus davidiana* var. *japonica* with inhibitory activity on protein glycation [J]. *Planta Medica*, 2008, 74(12): 1800-1802.
- 24 Li R, Han HY, Sun Q, et al. Study on the chemical composition of *Vampsis radicans* and *Gnaphalium hypoleucum* by UPLC/Q-TOF-MS [J]. *J Med Pharm Chin Minorities (中国民族医药杂志)*, 2018, 24(6): 44-47.
- 25 Gallo M, Rocha WC, Cunha U, et al. Bioactivity of extracts and isolated compounds from *Vitex polygama* (Verbenaceae) and *Siphoneugena densiflora* (Myrtaceae) against *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae) [J]. *Pest Manag Sci*, 2010, 62(10): 1072-1081.
- 26 Lin LC, Chou CJ. Flavonoids and phenolics from *Limonium sinense* [J]. *Planta Med*, 2000, 66(5): 382-383.
- 27 Włodawer P, Hammarström S. Conversions of prostaglandin endoperoxides by prostacyclin synthase from pig aorta [J]. *Prostaglandins*, 1980, 19(10): 969-976.
- 28 Chen FC, Gao SH, Wang ZP, et al. Identification of chemical components in *Actinidia chinensis* root by UHPLC-Q-TOF-MS/MS [J]. *Chin Pharm (中国药房)*, 2020, 31(15): 1725-1731.
- 29 Stevens JF, Hart H, Elema ET, et al. Flavonoid variation in Eurasian *Sedum* and *Sempervivum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(4): 503-512.
- 30 Liu H, Wu JH, Liu D, et al. Iridoids from *Valeriana jatamansi* and their related anti-influenza virus activity [J]. *Chin Tradit Herb Drugs (中草药)*, 2020, 51(10): 2886-2894.
- 31 Liang XP, Ji S, Du SB, et al. Analysis of chemical constituents in different parts of *Gentiana straminea* based on UPLC-Q-TOF-MS/MS [J]. *Chin Exp Tradit Med Form (中国实验方剂学杂志)*, 2022, 28(8): 139-148.
- 32 Ulubelen A, Brieskorn CH. Pentacyclic triterpenic acids; micromeric acid from *Salvia horminum* [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14(14): 820-821.
- 33 Tao Y, Cai H, Li W, et al. Ultrafiltration coupled with high-performance liquid chromatography and quadrupole-time-of-flight mass spectrometry for screening lipase binders from different extracts of *Dendrobium officinale* [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2015, 407(15): 6081-6093.
- 34 Wu XQ, Zou H, Tan GS, et al. Chemical constituents of *Sela-*

- ginella uncinata* (Desv.) Spring [J]. Cent South Pharm (中南药学), 2016, 14: 817-819.
- 35 Li M, Peng YL, Han L. GC-MS analysis of chemical constituents of volatile oils from different rose varieties [J]. Chin Tradit Pat Med (中成药), 2008, (5): 726-730.
- 36 Yeo H, Park SY, Kim J. A-ring contracted triterpenoid from *Rosa multiflora* [J]. Phytochemistry, 1998, 48: 1399-1401.
- 37 El-Shanawany MA, Hassanean HA, Mohamed MH, et al. A new oleanene triterpene from *Gladiolus segetum* Ker-Gawl [J]. Nat Prod Res, 2009, 23: 613-616.
- 38 Feng S, Saw CL, Lee YK, et al. Novel process of fermenting black soybean [*Glycine max* (L.) Merrill] yogurt with dramatically reduced flatulence-causing oligosaccharides but enriched soy phytoalexins [J]. J Agr Food Chem, 2008, 56: 10078-10084.
- 39 Chen T, Tian F, Tang YN, et al. Quick separation and identification of 24 chemical constituents in *Radix Astragali* by HPLC-ESI-TOF/MS [J]. China Pharm (中国药师), 2014, 17: 593-596.
- 40 Sashida Y, Ogawa K, Yamanouchi T, et al. Triterpenoids from callus tissue of *Actinidia polygama* [J]. Phytochemistry, 1994, 35: 377-380.
- 41 Wang ML. Chemical constituents of the stem of *Iles cornuta* Lindl. et Paxt < II > [D]. Suzhou: Suzhou University (苏州大学), 2015.
- 42 Zhou F, Lin MS, LI R. Analysis of chemical constituents in Baihe Dihuangtang by UPLC-Q-TOF-MS [J]. Chin Exp Tradit Med Form (中国实验方剂学杂志), 2020, 26 (7): 15-22.
- 43 Xu LL, Jiao QS, Yang JY, et al. Rapid Identification of four groups chemical constituents of aqueous extracts from *Menthae Haplocalycis Herba* by UHPLC-LTQ-Orbitrap HRMS combined with cleavage pathways [J]. J Chin Mass Spectr Soc (质谱学报), 2018, 39: 424-438.
- 44 Cao D, Zhao CJ, Wang HY, et al. Chemical constituents in She medicine *Melastoma dodecandrum* Lour. by UPLC-Q-TOF-MS [J]. Cent South Pharm (中南药学), 2021, 19: 1806-1810.
- 45 Zhou YY, Gao WY, Gu XR, et al. Identification and attribution of chemical constituents of *Qingfei Paidu Decoction* based on UHPLC-LTQ-Orbitrap-MS technology [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2020, 45: 3035-3044.
- 46 Ye XY, Wu JM, Yang J, et al. Research progress on chemical constituents of *Gynura divaricata* and mass spectrometry-based fragmentation rules of representative components [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2021, 52: 6687-6700.
- 47 Liu GY, Li LM, Lou J, et al. Flavonoids from flower buds of *Rosa rugosa* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2015, 46: 1867-1871.
- 48 Hou SP, Hou MN. Research progress in chemical constituents of *Rosa* L. plants [J]. Chem Bioeng (化学与生物工程), 2021, 38 (1): 11-16.
- 49 Ou LD, A L, Sai K, et al. Simultaneous determination of gallic acid, methyl gallate and ellagic acid in gall of *Quercus infectoria* Olivier by HPLC [J]. J Int Pharm (国际药学研究杂志), 2015, 42: 637-641.
- 50 Meng FH, Li JJ, Dong XT, et al. Experimental on extraction, separation and identification of tannins from *Agrimonia pilos* [J]. Shandong Chem Ind (山东化工), 2019, 48 (13): 10-13.
- 51 Sun CF, Li SF, Zhao Y, et al. Chemical constituents from the fruits of *Rosa xanthina* Lindl and their effects on prothrombin time in vitro [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2016, 28: 228-231.
- 52 Xiao KJ, Zhong XK, Wang J, et al. Extraction of brown pigment from *Rosa laevigata* and its antioxidant activities [J]. Pharm Biol, 2011, 49: 734-740.
- 53 Jin HL, Lee HJ, Choung MG. Anthocyanin compositions and biological activities from the red petals of Korean edible rose (*Rosa hybrida* cv. Noblered) [J]. Food Chem, 2011, 129: 272-278.