

基于 UHPLC-Q-Orbitrap-HRMS 技术的 司卡摩尼亚脂化学成分分析

古丽米热·卡哈尔^{1,2},热依木古丽·阿布都拉¹, 罗玉琴¹, 吴涛¹, 阿吉艾克拜尔·艾萨^{1,2*}¹中国科学院新疆理化技术研究所干旱区植物资源化学重点实验室, 乌鲁木齐 830011; ²中国科学院大学, 北京 100049

摘要:采用 UHPLC-Q-Orbitrap-HRMS 技术建立司卡摩尼亚脂中化学成分的快速分析方法。采用 Full MS/dd-MS 扫描模式采集质谱数据, 根据获得的精确分子量、二级碎片信息, 归纳总结裂解途径, 结合文献报道和 Compound Discover 数据库预测, 从司卡摩尼亚脂甲醇提取物中共鉴定出 92 个化合物, 包括 72 个醚溶性树脂糖苷和树脂酸类成分、12 个羟基肉桂酰基奎宁酸类和 8 个醚不溶性树脂酸类。其中, 8 个醚不溶性树脂酸类(化合物 **10**、**12**、**13**、**16**、**17**、**18**、**19**、**20**) 和 2 个三聚体奎宁酸类(化合物 **14**、**15**) 为本药材中首次发现的化合物。研究结果为今后司卡摩尼亚脂药材及其产品质量标准的建立提供科学依据。

关键词:司卡摩尼亚脂; 羟基肉桂酰基奎宁酸类; 树脂糖苷类; UHPLC-Q-Orbitrap-HRMS

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2023)3-0427-17

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2023.3.009

Chemical composition analysis of scammony resin by UHPLC-Q-Orbitrap-HRMS

KAHAR Gulmira^{1,2}, ABDULA Rahima¹, LUO Yu-qin¹, WU Tao¹, AISA Hajiakber^{1,2*}¹Key Laboratory of Plant Resources and Chemistry in Arid Regions, Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China;²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The rapid analysis method for the chemical compositions in scammony methanol extract was established by UHPLC-Q-Orbitrap HRMS. The mass data were acquired by Full MS/dd-MS scan mode, and data analysis were performed by the information of accuracy molecular weight, fragment ion, summarized fragmentation pathway, combined with previous references and Compound Discovery (CD) software. Totally, 92 compounds were identified from scammony methanol extract, including 72 resin glycosides, 12 hydroxyl cinnamoyl quinic acids, eight ether insoluble resin glycoside acids. Among them, eight ether insoluble resin glycoside acids (compounds **10**, **12**, **13**, **16**, **17**, **18**, **19** and **20**) and two tricaffeoylquinic acids (compounds **14** and **15**) were detected first in scammony. The results provide a scientific basis for the future research on the improvement of the quality standard for scammony and its relative products.

Key words: scammony resin; hydroxyl cinnamoyl quinic acid; resin glycosides; UHPLC-Q-Orbitrap-HRMS

司卡摩尼亚脂是旋花科植物胶旋花 (*Convovulus scammonia* L.) 的根部乳状渗出物, 经干燥加工而成。收载于《中华人民共和国卫生部部颁药品标准》-维吾尔药分册, 生于生热, 清除异常黏液质和异

常胆液质, 燥湿退肿, 祛寒止痛, 驱虫健胃, 用于湿寒性或黏液质性疾, 全身水肿, 关节疼痛, 肠道生虫, 胃脘虚弱^[1]。该药材作为醒脑库克亚片、通滞苏润江片等几十余种制剂的处方药材, 已被广泛应用^[2]。但其现有质量标准较为简单^[3,4], 未见对照药材或对照品的薄层鉴别项和含量测定项。制药企业普遍反映, 市场上司卡摩尼亚脂质量参差不齐, 现有的标准已无法对其进行质量控制。基于该药材缺

收稿日期: 2022-08-11 接受日期: 2022-12-21

基金项目: 中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(2020-gz014); 中国科学院王宽诚率先人才计划“产研人才扶持项目”; 中国科学院青年创新促进会项目(2019)

* 通信作者 Tel: 86-991-3835679; E-mail: haji@ms.xjb.ac.cn

乏系统深入的化学成分研究,迄今为止未能解决指标成分的鉴别项和定量方法的建立等药材标准的提升。

通过文献检索发现司卡摩尼亚的化学成分研究报道很少,已有研究表明,司卡摩尼亚脂含有树脂糖苷类化合物具有抗炎、抗病毒、对癌细胞的抑制作用等生物活性^[5,6]。液相色谱-串联高分辨质谱(LC-HRMS)近几年来在中药分析领域展现出了极大的应用前景,如鉴定天然产物中已知化合物和未知化合物,尤其是高分辨质谱检测器(Q-TOF、Q-Orbitrap等)能够提供精确分子量和预测分子式,为未知化合物和代谢产物的鉴定提供了更多的信息^[7-9]。因此,本研究利用超高效液相色谱-四级杆-轨道阱高分辨质谱(UHPLC-Q-Orbitrap-HRMS)技术建立了司卡摩尼亚脂化学成分的快速分析方法,为药材及其相关产品的质量标准研究提供科学数据。

1 材料与方法

1.1 仪器

美国赛默飞世尔科技公司 Q-Exactive 型四级杆-静电轨道阱高分辨质谱系统,包括 U3000 型超高效液相色谱仪,ESI 离子源;SQP 型电子分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司);ZNHW-II 型电热套(210 W 功率,上海兴创科学仪器设备有限公司);EYELA 冷却水循环装置(上海爱郎仪器有限公司)。

1.2 试剂与材料

对照品:3-*O*-咖啡酰基奎宁酸(批号:GSB 11-3796-2020)、3,4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸(批号:GSB 11-3792-2020)、3,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸(批号:GSB 11-3793-2020)、4,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸(批号:GSB 11-3796-2020)、5-*O*-咖啡酰基奎宁酸(批号:20190432)均由中国科学院新疆理化技术研究所研制,纯度均达到 98% 以上。

甲醇、乙腈、甲酸为质谱纯(美国赛默飞世尔科技公司),水为屈臣氏蒸馏水,其他试剂均为分析纯。

司卡摩尼亚脂药材(批号:20181129)由新疆银朵兰药业股份有限公司提供,经新疆维吾尔药物研究所希尔艾力·吐尔逊研究员鉴定为旋花科植物胶旋花(*Convovulus scammonia* L.)的根部乳状渗出物,即司卡摩尼亚脂。

1.3 实验方法

1.3.1 色谱条件

色谱柱:Waters ACQUITY UPLC BEH Shield RP

C₁₈ 色谱柱(2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm);流动相为 0.1% 甲酸水溶液(A)-乙腈(B);流速:0.2 mL/min;柱温:30 °C;进样量:4 μL;紫外检测波长为 PDA 全波长(190 ~ 850 nm)扫描;流动相最佳梯度洗脱如下:0 ~ 6 min, 10% → 17% B;6 ~ 10 min, 17% → 22% B;10 ~ 20 min, 22% → 28% B;20 ~ 110 min, 22% → 73% B;110 ~ 120 min, 73% → 100% B。

1.3.2 质谱条件

采用电喷雾离子源(ESI),辅助气和离子传输管温度分别为 300、350 °C;辅助气体积流量 10 μL/min;正离子模式下喷雾电压 3.5 kV,鞘气体积流量 40 μL/min;负离子模式下喷雾电压 2.8 kV,鞘气体积流量 38 μL/min;采用正、负离子同时扫描的 Full MS/dd-MS² 模式,其中包括 Full MS 分辨率 70 000, dd-MS² 分辨率 17 500,碰撞能量 35 eV,扫描范围 *m/z* 200 ~ 3 000。

1.3.3 供试液的制备

称取药材粉末(100 目)3 份,各 0.2 g,精密称定,分别加入甲醇、水、50% 甲醇溶液 25 mL 并称重,回流提取 40 min,放冷,称重并补足矢量,用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,即得。

1.3.4 质谱数据分析

根据司卡摩尼亚脂甲醇提取液的高分辨质谱数据提供的准分子离子及加合离子信息,推测一级质谱的精确相对分子质量,选择误差(δ)在 5×10^{-6} 以内的化合物,二级质谱特征碎片,经 Xcalibur 4.0 软件拟合计算相应的分子式,初步对各化学成分分子式进行推测,再结合相关文献碎片离子信息和相关标准品验证对色谱峰进行指认。

2 结果与分析

经过 UHPLC-PDA 全波长扫描发现,在 254 nm 波长采集司卡摩尼亚脂甲醇提取物,结果表明,树脂糖苷类特征峰的紫外响应度和化合物种类比水提取物和 50% 甲醇提取物更为丰富。因此,本研究选择司卡摩尼亚脂甲醇提取,采用 UHPLC-Q-Orbitrap-HRMS 技术,进行其化成成分分析。

基于 UHPLC-Q-Orbitrap-HRMS 技术,以正负离子模式扫描采集,扫描方式为全扫描/数据依赖二级扫描(Full MS/dd-MS),选择负离子模式下司卡摩尼亚脂甲醇提取物总离子流图(total ion chromatogram, TIC),如图 1 所示。

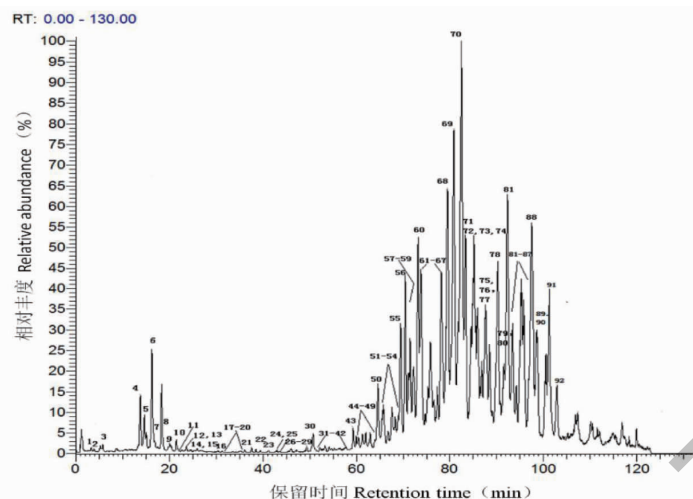


图1 司卡摩尼亚脂甲醇提取物在负离子模式下总离子流图

Fig. 1 TIC in negative ion mode for scammony resin methanol extract

根据质谱提供的准分子离子峰和二级特征碎片信息,归纳总结其裂解规律,并结合文献报道和 Compound Discover 软件提供的预测结果,从司卡摩尼亚脂甲醇提取物鉴定出 92 个化合物,包括醚溶性树脂糖苷和树脂酸类成分 72 个、羟基肉桂酰基奎宁

酸类 12 个、醚不溶性树脂酸类 8 个。其中,8 个醚不溶性树脂酸类(化合物 **10**、**12**、**13**、**16**、**17**、**18**、**19** 和 **20**)和 2 个三聚体奎宁酸类(化合物 **14** 和 **15**)为该药材中首次发现。结果见表 1。

表 1 司卡摩尼亚脂甲醇提取物 UHPLC-Q-Orbitrap-HRMS 分析

Table 1 UHPLC-Q-Orbitrap-HRMS analysis for scammony resin methanol extract

序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Molecular formula	误差 Error ($\times 10^{-6}$)	分子离子 Molecular ion	二级碎片离子 Fragmentation ion (MS ²)	鉴定的化合物 Identified compound	类型 Classification
1	3.36	C ₁₆ H ₁₇ O ₉	2.05	353.088 3	353.086 7(10)、191.056 1(100)、 179.035 0(60)、173.045 5(10)、 135.045 3(80)	3- <i>O</i> -咖啡酰基奎宁酸 3- <i>O</i> -Caffeoylquinic acid	绿原酸类 Chlorogenic acids
2	5.31	C ₁₆ H ₁₇ O ₉	1.01	353.087 2	335.082 5(10)、191.056 2(100)、 179.034 9(25)、173.045 5(5)、 135.045 3(10)	5- <i>O</i> -咖啡酰基奎宁酸 5- <i>O</i> -Caffeoylquinic acid	绿原酸类 Chlorogenic acids
3	8.68	C ₁₇ H ₁₉ O ₉	2.56	367.103 3	193.050 1(10)、191.056 2(100)、 173.045 5(20)、135.041 0(10) 515.119 6(40)、353.088 0(80)、 335.076 2(20)、191.056 2(40)、 179.035 0(80)、173.045 5(100)、 135.045 3(80)	阿魏酰基奎宁酸 Feruloylquinic acid	绿原酸类 Chlorogenic acids
4	13.81	C ₂₅ H ₂₃ O ₁₂	1.78	515.118 9	353.088 0(80)、191.056 2(100)、 179.035 1(50)、135.045 2(60) 515.121 0(10)、353.087 9(90)、 191.056 1(45)、179.035 0(60)、 173.045 5(100)、135.045 2(50)	3,4- <i>Di-O</i> -咖啡酰基奎宁酸 3,4- <i>Di-O</i> -caffeoylquinic acid	绿原酸类 Chlorogenic acids
5	14.68	C ₂₅ H ₂₃ O ₁₂	1.31	515.119 0	353.088 0(80)、191.056 2(100)、 179.035 1(50)、135.045 2(60) 515.121 0(10)、353.087 9(90)、 191.056 1(45)、179.035 0(60)、 173.045 5(100)、135.045 2(50)	3,5- <i>Di-O</i> -咖啡酰基奎宁酸 3,5- <i>Di-O</i> -caffeoylquinic acid	绿原酸类 Chlorogenic acids
6	16.31	C ₂₅ H ₂₃ O ₁₂	1.66	515.119 2	515.121 0(10)、353.087 9(90)、 191.056 1(45)、179.035 0(60)、 173.045 5(100)、135.045 2(50) 529.136 1(10)、367.103 8(40)、 335.077 6(20)、193.050 6(25)、 173.045 5(100)、161.024 3(15)、 134.037 4(20)	4,5- <i>Di-O</i> -咖啡酰基奎宁酸 4,5- <i>Di-O</i> -caffeoylquinic acid	绿原酸类 Chlorogenic acids
7	16.95	C ₂₆ H ₂₅ O ₁₂	2.73	529.135 5	529.136 1(10)、367.103 8(40)、 335.077 6(20)、193.050 6(25)、 173.045 5(100)、161.024 3(15)、 134.037 4(20) 559.138 5(10)、397.114 7(40)、 353.086 9(25)、223.061 4(25)、 191.056 1(25)、173.045 5(100)、 135.045 4(10)	咖啡酰基-阿魏酰基奎宁酸 Caffeoyl-feruloylquinic acid	绿原酸类 Chlorogenic acids
8	18.54	C ₂₇ H ₂₇ O ₁₃	2.57	559.146 1	559.138 5(10)、397.114 7(40)、 353.086 9(25)、223.061 4(25)、 191.056 1(25)、173.045 5(100)、 135.045 4(10)	咖啡酰基-芥子酰基奎宁酸 Caffeoyl-sinapoylquinic acid	绿原酸类 Chlorogenic acids

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Molecular formula	误差 Error ($\times 10^{-6}$)	分子离子 Molecular ion	二级碎片离子 Fragmentation ion (MS^2)	鉴定的化合物 Identified compound	类型 Classification
9	20.16	$C_{26}H_{25}O_{12}$	2.62	529.135 3	367.103 8(20), 353.089 7(80), 191.056 2(50), 179.035 0(60), 173.044 5(100), 135.045 3(50)	咖啡酰基-阿魏酰奎宁酸 Caffeoyl-feruloylquinic acid	绿原酸类 Chlorogenic acids
10	21.59	$C_{34}H_{61}O_{17}$	2.46	741.392 1	741.392 3(100), 595.335 3(20), 433.280 3(20), 287.222 4(10)	双羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + 鼠李糖基 Dihydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + Rha	醚不溶性树脂酸 Convulvin
11	22.27	$C_{27}H_{27}O_{12}$	4.30	543.152 0	543.150 3(60), 381.119 5(20), 179.035 0(30), 161.024 4(100), 135.045 2(60)	咖啡酰基-二甲氧肉桂酰奎宁酸 Caffeoyl-dimethoxycinnamoyl quinic acid	绿原酸类 Chlorogenic acids
12	23.70	$C_{40}H_{71}O_{21}$	1.86	887.449 9	887.450 0(10), 595.332 8(20), 433.280 3(30), 287.223 2(10)	双羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + 鼠李糖基 + 鼠李糖基 Dihydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + Rha + Rha	醚不溶性树脂酸 Convulvin
13	24.58	$C_{35}H_{61}O_{18}$	2.79	769.387 4	723.382 0(100), 595.331 8(10), 433.281 3(40), 287.222 3(20)	双羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + (鼠李糖基- H_2O) Dihydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + (Rha- H_2O)	醚不溶性树脂酸 Convulvin
14	25.95	$C_{34}H_{29}O_{15}$	2.05	677.151 0	677.150 9(40), 515.119 4(90), 353.087 8(60), 335.077 7(20), 191.056 1(30), 179.035 0(70), 173.045 5(90), 135.045 2(20)	三咖啡酰奎宁酸 Tri-caffeoylquinic acid	绿原酸类 Chlorogenic acids
15	29.34	$C_{36}H_{33}O_{16}$	3.93	721.179 3	721.178 0(80), 559.145 4(70), 515.119 8(50), 397.114 7(10), 353.088 3(70), 223.061 3(20), 191.056 1(60), 173.045 5(100)	芥子酰基-二- <i>O</i> -咖啡酰基 奎宁酸 Sinapoyl-di- <i>O</i> -caffeoylquinic acid	绿原酸类 Chlorogenic acids
16	31.27	$C_{35}H_{61}O_{18}$	2.79	769.387 4	769.386 6(20), 723.381 5(100), 595.333 3(40), 433.281 0(45), 287.223 9(20)	双羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + (鼠李糖基- H_2O) Dihydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + (Rha- H_2O)	醚不溶性树脂酸 Convulvin
17	32.22	$C_{35}H_{61}O_{18}$	3.90	769.388 2	769.403 4(100), 723.380 3(40), 595.333 2(40), 433.283 5(25)	双羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + (鼠李糖基- H_2O) Dihydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + (Rha- H_2O)	醚不溶性树脂酸 Convulvin
18	33.59	$C_{40}H_{67}O_{20}$	2.85	869.424 0	869.422 5(20), 741.387 3(25), 595.318 4(60), 433.266 9(40), 287.207 6(10)	双羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + 鼠李糖基 + (鼠李糖基- H_2O) Dihydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + Rha + (Rha- H_2O)	醚不溶性树脂酸 Convulvin
19	36.32	$C_{45}H_{77}O_{22}$	2.34	969.492 3	969.492 2(100), 887.450 0(30), 741.387 4(10), 595.334 6(35), 433.281 7(15), 287.223 2(10)	双羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + 鼠李糖基 + 鼠李糖基 + 惕格酰基 Dihydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + Rha + Rha + Tga	醚不溶性树脂酸 Convulvin
20	36.57	$C_{50}H_{85}O_{24}$	3.95	1 069.546 0	1 069.545 5(100), 1 025.517 2 (40), 887.438 5(5), 595.335 8 (20), 433.278 6(20)	双羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + 鼠李糖基 + 鼠李糖基 + 惕格酰基 + 3-羟基-2-甲基丁酰基 Dihydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + Rha + Rha + Tga + Nia	醚不溶性树脂酸 Convulvin
21	37.56	$C_{34}H_{61}O_{16}$	1.98	725.396 9	725.397 5(100), 579.339 4(20), 417.285 9(30), 271.228 2(20)	羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + 鼠李糖基 Hydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + Rha	醚溶性树脂酸 Jalapinic acid
22	38.46	$C_{40}H_{71}O_{20}$	1.73	871.454 5	871.456 2(100), 579.337 8(15), 417.286 0(20), 271.227 5(10)	司卡摩宁酸 A Scammonic acid A	醚溶性树脂酸 Jalapinic acid

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Molecular formula	误差 Error ($\times 10^{-6}$)	分子离子 Molecular ion	二级碎片离子 Fragmentation ion (MS^2)	鉴定的化合物 Identified compound	类型 Classification
23	42.95	$C_{35}H_{61}O_{17}$	2.17	753.392 0	707.386 2 (100)、579.338 1 (20)、 417.286 3 (30)、271.228 5 (20)	羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + (鼠李糖基- H_2O) Hydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + (Rha- H_2O)	醚溶性树脂酸 Jalapinolic acid
24	45.78	$C_{39}H_{69}O_{18}$	0.41	825.449 7	825.450 0 (100)、781.424 8 (20)、 725.400 9 (20)、579.339 2 (20)、 417.286 8 (30)、271.227 6 (10)	羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + 鼠李糖基 + 3-羟基- 2-甲基丁酰基 Hydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + Rha + Nia	醚溶性树脂酸 Jalapinolic acid
25	46.01	$C_{45}H_{79}O_{22}$	-0.39	971.506 9	971.507 9 (100)、953.501 3 (5)、 871.455 0 (10)、707.385 4 (10)、 579.339 6 (10)、417.286 9 (10)、 271.227 8 (10)	司卡摩宁酸 A + 惕格酰基 + H_2O Scammonic acid A + Tga + H_2O	醚溶性树脂酸 Jalapinolic acid
26	47.16	$C_{45}H_{79}O_{22}$	2.05	971.507 6	971.508 5 (100)、871.455 7 (20)、 853.445 4 (20)、579.339 8 (20)、 417.286 4 (10)、271.228 9 (20)	司卡摩宁酸 A + 惕格酰基 + H_2O Scammonic acid A + Tga + H_2O	醚溶性树脂酸 Jalapinolic acid
27	47.37	$C_{35}H_{61}O_{17}$	2.50	753.392 2	707.386 1 (100)、579.339 7 (40)、 417.287 4 (30)、271.228 0 (20)	羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + (鼠李糖基- H_2O) Hydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + (Rha- H_2O)	醚溶性树脂酸 Jalapinolic acid
28	48.92	$C_{39}H_{67}O_{17}$	2.24	807.439 4	807.439 5 (100)、725.396 2 (25)、 579.338 7 (25)、417.286 1 (30)、 271.228 4 (15)	羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + 鼠李糖基 + 惕格酰基 Hydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + Rha + Tga	醚溶性树脂酸 Jalapinolic acid
29	49.37	$C_{33}H_{59}O_{14}$	1.91	679.391 2	679.391 6 (100)、579.340 0 (15)、 561.328 9 (20)、417.286 3 (25)、 271.227 7 (10)	羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + 3-羟基-2-甲基丁酰基 Hydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + Nia	醚溶性树脂酸 Jalapinolic acid
30	50.73	$C_{35}H_{61}O_{17}$	1.69	753.391 6	753.388 7 (10)、707.387 1 (100)、 579.339 1 (40)、561.329 3 (10)、 417.286 7 (30)、271.227 1 (20)	羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + (鼠李糖基- H_2O) Hydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + (Rha- H_2O)	醚溶性树脂酸 Jalapinolic acid
31	51.13	$C_{40}H_{69}O_{19}$	2.35	853.444 7	853.444 0 (20)、807.436 4 (30)、 763.413 0 (100)、707.387 5 (40)、 579.339 4 (20)、561.330 2 (20)、 417.285 4 (20)、271.227 4 (10)	司卡摩宁酸 A- H_2O Scammonic acid A- H_2O	醚溶性树脂酸 Jalapinolic acid
32	52.21	$C_{46}H_{79}O_{23}$	1.83	999.502 5	999.499 8 (10)、953.498 1 (100)、 935.483 0 (10)、909.472 1 (60)、 853.443 4 (20)、679.391 5 (15)、 635.365 5 (60)、579.338 6 (30)、 417.288 3 (15)、271.228 5 (10)	司卡摩宁酸 A- H_2O + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + HCOOH Scammonic acid A- H_2O + Nia + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
33	52.51	$C_{45}H_{77}O_{21}$	2.42	953.497 5	953.497 5 (100)、871.455 3 (30)、 853.444 6 (10)、725.403 0 (10)、 579.338 7 (20)、417.286 6 (15)、 271.228 5 (10)	司卡摩宁酸 A + 惕格酰基 Scammonic acid A + Tga	醚溶性树脂酸 Jalapinolic acid
34	53.22	$C_{50}H_{85}O_{23}$	1.38	1 053.549 1	1 053.549 8 (100)、1 035.538 2 (5)、 1 009.525 1 (10)、927.480 7 (15)、 871.458 6 (15)、853.447 0 (10)、 679.394 3 (10)、579.339 8 (10)、 417.285 2 (10)、271.228 0 (10)	司卡摩宁酸 A + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + 惕格酰基 Scammonic acid A + Nia + Tga	醚溶性树脂酸 Jalapinolic acid

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Molecular formula	误差 Error ($\times 10^{-6}$)	分子离子 Molecular ion	二级碎片离子 Fragmentation ion (MS ²)	鉴定的化合物 Identified compound	类型 Classification
35	54.17	C ₅₀ H ₈₅ O ₂₃	1.49	1 053.549 2	1 053.549 7(100)、1 035.540 5(5)、 1 009.523 9(30)、927.508 9(20)、 871.456 9(10)、853.445 7(20)、 835.435 1(10)、679.391 5(5)、 579.339 2(10)、561.329 0(10)、 417.285 7(10)、271.229 2(10)	司卡摩宁酸 A + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + 惕格酰基 Scammonic acid A + Nia + Tga	醚溶性树脂酸 Jalapinic acid
36	54.62	C ₃₉ H ₆₉ O ₁₇	2.58	809.455 0	809.455 0(100)、725.395 6(10)、 707.387 0(20)、579.338 8(20)、 417.286 2(25)、271.228 0(20)	羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + 鼠李糖基 + 2- 甲基丁酰基 Hydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + Rha + 2-Mba	醚溶性树脂酸 Jalapinic acid
37	55.20	C ₅₀ H ₈₇ O ₂₃	2.16	1 055.565 5	1 055.565 3(100)、1 037.566 8(5)、 1 011.534 8(20)、871.447 8(10)、 853.434 6(20)、835.444 6(10)、 635.364 6(10)、617.356 0(10)、 579.339 5(15)、417.286 4(20)、 271.226 9(10)	司卡摩宁酸 A + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + 2-甲基丁酰基 Scammonic acid A + Nia + 2-Mba	醚溶性树脂酸 Jalapinic acid
38	55.72	C ₅₅ H ₉₃ O ₂₆	1.78	1 169.597 1	1 169.596 6(100)、1 125.571 9(20)、 969.487 7(20)、869.446 9(10)、 851.425 0(15)、635.365 6(20)、 579.337 3(15)、561.328 1(10)、 417.286 3(10)、271.227 2(10)	司卡摩宁酸 B + 2 个 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + 惕格酰基 Scammonic acid B + 2 \times Nia + Tga	醚溶性树脂酸 Jalapinic acid
39	56.07	C ₅₀ H ₈₇ O ₂₄	2.55	1 071.560 9	1 071.559 8(100)、1 053.548 7(5)、 1 027.535 2(20)、953.495 7(10)、 871.454 2(10)、853.444 8(10)、 835.432 7(10)、707.386 7(10)、 635.364 9(10)、579.338 3(10)、 561.326 2(10)、417.286 4(10)、 271.227 9(10)	司卡摩宁酸 A + 2 个 3-羟基-2- 甲基丁酰基 Scammonic acid A + 2 \times Nia	醚溶性树脂酸 Jalapinic acid
40	56.56	C ₅₁ H ₈₅ O ₂₄	2.32	1 081.545 0	1 081.545 5(20)、1 035.540 8(100)、 991.514 0(60)、935.487 8(40)、 853.451 7(10)、835.433 7(30)、 717.406 3(20)、635.366 8(20)、 579.339 9(20)、561.327 8(40)、 417.286 7(20)、271.227 8(20)	司卡摩宁 VI + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + HCOOH Scammonin VI + Nia + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
41	57.56	C ₄₆ H ₇₇ O ₂₂	3.02	981.492 2	935.487 1(100)、853.446 5(30)、 835.435 1(20)、579.339 2(20)、 561.328 3(20)、417.286 4(25)、 271.227 7(10)	司卡摩宁 VI + HCOOH Scammonin VI + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
42	58.15	C ₅₀ H ₈₅ O ₂₃	2.77	1 053.550 4	1 053.549 8(100)、1 035.540 2(5)、 1 009.525 5(20)、871.455 1(10)、 853.445 6(10)、725.399 5(10)、 579.338 6(20)、417.285 9(10)、 271.229 4(5)	司卡摩宁酸 A + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + 惕格酰基 Scammonic acid A + Nia + Tga	醚溶性树脂酸 Jalapinic acid
43	59.26	C ₅₀ H ₈₅ O ₂₃	1.38	1 053.549 1	1 053.549 7(100)、1 035.534 9(5)、 1 009.523 4(10)、871.458 9(10)、 853.448 8(10)、835.437 4(10)、 679.395 6(10)、579.339 9(10)、 417.286 6(10)、271.227 7(5)	司卡摩宁酸 A + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + 惕格酰基 Scammonic acid A + Nia + Tga	醚溶性树脂酸 Jalapinic acid
44	59.94	C ₅₀ H ₈₅ O ₂₃	1.61	1 053.549 3	1 053.549 6(100)、1 035.542 8(5)、 1 009.522 9(10)、871.453 1(10)、 853.447 4(10)、835.435 1(10)、 679.393 5(10)、579.341 0(10)、 417.286 5(10)、271.227 9(10)	司卡摩宁酸 A + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + 惕格酰基 Scammonic acid A + Nia + Tga	醚溶性树脂酸 Jalapinic acid

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Molecular formula	误差 Error ($\times 10^{-6}$)	分子离子 Molecular ion	二级碎片离子 Fragmentation ion (MS^2)	鉴定的化合物 Identified compound	类型 Classification
45	60.34	$C_{44}H_{75}O_{19}$	1.72	907.491 2	907.492 0 (100)、825.447 3 (10)、 807.435 4 (10)、707.386 5 (20)、 635.365 2 (20)、579.336 6 (20)、 417.286 7 (30)、271.227 8 (10)	羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + (鼠李糖基- H_2O) + 2 个 3-羟基-2-甲基丁酰基 Hydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + (Rha- H_2O) + 2 \times Nia	醚溶性树脂酸 Jalapinic acid
46	61.28	$C_{46}H_{77}O_{22}$	3.02	981.492 2	981.495 1 (10)、935.486 1 (90)、 853.444 0 (30)、835.434 1 (10)、 661.380 6 (40)、579.339 2 (20)、 561.328 5 (100)、417.286 7 (25)、 271.228 5 (10)	司卡摩宁 VI + HCOOH Scammonin VI + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
47	61.94	$C_{46}H_{79}O_{22}$	2.61	983.506 2	983.508 7 (20)、937.503 1 (80)、 853.444 5 (15)、835.433 7 (80)、 579.338 7 (30)、561.328 0 (100)、 417.285 5 (25)、271.229 2 (10)	司卡摩宁 II + HCOOH Scammonin II + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
48	62.87	$C_{46}H_{79}O_{22}$	3.08	983.508 8	983.505 3 (10)、937.503 1 (100)、 853.447 2 (15)、835.434 5 (60)、 579.339 2 (20)、561.328 1 (100)、 417.286 9 (30)、271.228 6 (10)	司卡摩宁 II + HCOOH Scammonin II + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
49	64.28	$C_{55}H_{93}O_{25}$	0.89	1 153.601 6	1 153.601 9 (100)、1 109.576 7 (10)、 1 053.551 3 (10)、1 035.543 9 (10)、 983.511 2 (20)、909.470 3 (10)、 853.444 6 (10)、835.439 2 (15)、 579.338 1 (10)、561.328 9 (10)、 417.286 8 (10)、271.227 8 (10)	司卡摩宁 II + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + 异丁酰基 + HCOOH Scammonin II + Nia + Iba + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
50	64.52	$C_{51}H_{85}O_{24}$	1.85	1 081.544 0	1 081.536 9 (15)、1 035.539 4 (100)、 991.511 7 (20)、909.472 2 (10)、 853.447 5 (10)、835.435 8 (10)、 717.403 9 (10)、635.360 3 (20)、 579.336 9 (20)、561.327 1 (20)、 417.286 4 (10)、271.228 4 (5)	司卡摩宁 VI + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + HCOOH Scammonin VI + Nia + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
51	65.63	$C_{46}H_{77}O_{22}$	2.06	981.492 3	981.486 0 (10)、935.487 0 (100)、 853.446 0 (30)、835.436 6 (20)、 579.338 6 (35)、561.328 1 (20)、 417.286 1 (15)、271.228 0 (10)	司卡摩宁 VI + HCOOH Scammonin VI + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
52	66.69	$C_{40}H_{67}O_{18}$	-1.20	835.434 8	835.436 7 (10)、789.424 6 (20)、 707.385 0 (20)、689.376 8 (100)、 671.365 1 (10)、579.338 7 (10)、 561.326 0 (15)、417.285 7 (10)、 271.228 0 (10)	羟基十六烷酸 + 鼠李糖基 + 葡萄糖基 + 2 个 (鼠李糖基- H_2O) Hydroxy-hexadecanoic acid + Rha + Glu + 2 \times (Rha- H_2O)	醚溶性树脂酸 Jalapinic acid
53	67.50	$C_{55}H_{93}O_{25}$	1.95	1 153.602 1	1 153.601 7 (100)、1 109.575 9 (20)、 1 053.548 6 (10)、1 035.540 5 (10)、 1 009.519 9 (15)、983.507 4 (15)、 909.468 3 (15)、853.444 8 (10)、 835.436 1 (10)、561.331 8 (15)、 417.286 5 (10)、271.227 5 (10)	司卡摩宁 II + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + 异丁酰基 + HCOOH Scammonin II + Nia + Iba + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
54	68.23	$C_{46}H_{79}O_{22}$	3.08	983.508 8	937.502 9 (100)、853.449 3 (15)、 835.433 1 (60)、579.338 7 (20)、 561.327 6 (50)、417.286 8 (30)、 271.228 7 (10)	司卡摩宁 II + HCOOH Scammonin II + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
55	69.36	$C_{51}H_{85}O_{24}$	2.43	1 081.545 2	1 081.543 6 (70)、1 035.539 7 (70)、 991.514 6 (40)、935.487 7 (70)、 891.460 5 (40)、853.450 8 (15)、 835.433 5 (25)、679.393 7 (10)、 617.354 4 (100)、561.328 1 (50)、 417.287 8 (10)、271.227 8 (20)	司卡摩宁 VI + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + HCOOH Scammonin VI + Nia + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Molecular formula	误差 Error ($\times 10^{-6}$)	分子离子 Molecular ion	二级碎片离子 Fragmentation ion (MS^2)	鉴定的化合物 Identified compound	类型 Classification
56	70.41	$C_{51}H_{85}O_{24}$	2.77	1 081.545 8	1 081.545 5(80)、1 035.541 3(100)、 991.512 0(80)、935.486 6(100)、 891.462 8(30)、853.447 2(15)、 835.429 9(15)、679.392 7(10)、 617.354 9(90)、561.329 0(70)、 417.287 1(20)、271.227 4(10)	司卡摩宁 VI + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + HCOOH Scammonin VI + Nia + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
57	71.32	$C_{55}H_{93}O_{25}$	3.23	1 153.603 6	1 153.602 1(100)、1 135.592 2(10)、 1 109.576 4(20)、1 053.541 9(10)、 1 035.543 2(10)、983.509 0(10)、 909.471 3(10)、853.448 7(10)、 635.364 2(10)、561.327 3(10)、 417.285 9(10)、271.227 5(10)	司卡摩宁 II + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + 异丁酰基 + HCOOH Scammonin II + Nia + Iba + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
58	72.16	$C_{51}H_{87}O_{24}$	1.51	1 083.559 3	1 083.561 3(60)、1 037.554 8(90)、 993.529 7(90)、935.486 8(90)、 853.446 5(10)、835.433 8(20)、 617.355 0(100)、579.338 9(10)、 561.328 3(100)、417.285 6(5)、 271.228 0(5)	司卡摩宁酸 A-H ₂ O + 2- 甲基丁酰基 + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + HCOOH Scammonic acid A-H ₂ O + 2-Mba + Nia + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
59	72.87	$C_{51}H_{85}O_{24}$	3.56	1 081.545 7	1 081.539 3(20)、1 035.539 3(100)、 991.514 1(40)、935.490 1(20)、 909.470 3(30)、853.445 7(10)、 835.435 2(15)、635.365 7(20)、 561.327 7(10)、417.287 7(10)、 271.288 0(20)	司卡摩宁 VI + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + HCOOH Scammonin VI + Nia + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
60	73.69	$C_{51}H_{85}O_{24}$	2.55	1 081.545 2	1 081.545 3(20)、1 035.539 2(50)、 991.512 4(80)、935.490 2(50)、 909.470 4(40)、835.433 5(25)、 617.354 5(20)、561.328 1(70)、 417.287 0(20)、271.227 8(20)	司卡摩宁 VI + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + HCOOH Scammonin VI + Nia + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
61	74.63	$C_{51}H_{87}O_{24}$	3.19	1 083.561 7	1 083.562 6(20)、1 037.553 6(100)、 993.528 8(40)、935.485 8(35)、 891.461 9(50)、835.434 9(30)、 561.328 4(100)、417.286 0(25)、 271.228 6(20)	司卡摩宁酸 A-H ₂ O + 2- 甲基丁酰基 + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + HCOOH Scammonic acid A-H ₂ O + 2- Mba + Nia + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
62	75.24	$C_{55}H_{91}O_{26}$	3.27	1 167.582 8	1 167.582 3(50)、1 121.573 2(30)、 1 077.552 6(100)、1 021.523 6(20)、 977.496 5(20)、933.470 1(20)、 859.436 0(15)、603.339 3(100)、 561.325 6(50)	司卡摩宁酸 A-H ₂ O + 2 个 2- 甲基丁酰基 + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + HCOOH Scammonic acid A-H ₂ O + 2 \times 2-Mba + Nia + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
63	75.67	$C_{51}H_{87}O_{24}$	2.29	1 083.560 7	1 083.561 9(20)、1 037.554 7(100)、 993.531 5(40)、891.457 0(50)、 853.443 1(30)、561.328 4(40)、 417.289 1(25)、271.227 0(20)	司卡摩宁酸 A-H ₂ O + 2- 甲基丁酰基 + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + HCOOH Scammonic acid A-H ₂ O + 2- Mba + Nia + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
64	76.53	$C_{51}H_{87}O_{24}$	2.63	1 083.561 0	1 083.552 2(20)、1 037.555 8(100)、 993.526 7(40)、935.480 6(35)、 891.460 9(50)、835.432 0(30)、 561.326 7(100)、417.286 9(25)、 271.227 1(20)	司卡摩宁酸 A-H ₂ O + 2- 甲基丁酰基 + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + HCOOH Scammonic acid A-H ₂ O + 2- Mba + Nia + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
65	77.24	$C_{55}H_{91}O_{26}$	3.27	1 167.582 8	1 167.584 8(50)、1 121.576 3(30)、 1 077.550 0(100)、1 021.522 7(20)、 977.496 7(20)、933.483 4(20)、 859.446 3(15)、603.339 1(100)	司卡摩宁酸 A-H ₂ O + 2 个 2- 甲基丁酰基 + 3-羟基-2- 甲基丁酰基 + HCOOH Scammonic acid A-H ₂ O + 2 \times 2-Mba + Nia + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Molecular formula	误差 Error ($\times 10^{-6}$)	分子离子 Molecular ion	二级碎片离子 Fragmentation ion (MS ²)	鉴定的化合物 Identified compound	类型 Classification
66	77.51	C ₅₆ H ₉₃ O ₂₆	1.45	1 181.596 9	1 181.594 4(20), 1 135.584 4(30), 1 091.563 0(50), 1 047.539 1(100), 1 035.546 4(30), 991.513 9(70), 891.458 1(20), 835.430 3(20), 617.353 5(80), 561.327 1(20), 417.289 7(10), 271.227 4(10)	Orizabin III + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
67	78.21	C ₅₆ H ₉₃ O ₂₆	2.48	1 181.598 5	1 181.592 0(100), 1 135.592 5(30), 1 091.565 3(100), 1 035.537 1(30), 991.512 0(70), 891.459 2(20), 617.354 9(80), 561.328 2(20), 417.286 8(10)	Orizabin III + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
68	79.56	C ₅₆ H ₉₃ O ₂₆	2.59	1 181.598 1	1 181.593 3(20), 1 135.589 1(30), 1 091.566 8(100), 1 035.538 5(10), 991.513 7(80), 835.443 5(10), 617.354 2(80), 561.326 0(40), 417.287 1(10), 271.228 5(10)	Orizabin III + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
69	80.91	C ₅₆ H ₉₃ O ₂₆	3.62	1 181.598 8	1 181.598 3(80), 1 135.587 0(30), 1 091.568 0(80), 1 035.535 4(70), 991.512 5(50), 835.435 5(10), 617.354 1(100), 561.328 6(40), 417.285 2(10), 271.227 7(10)	Orizabin III + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
70	82.48	C ₅₆ H ₉₃ O ₂₆	3.72	1 181.598 4	1 181.600 1(100), 1 135.599 6(60), 1 091.565 2(100), 991.515 0(50), 891.462 8(20), 835.430 7(10), 617.355 3(90), 561.327 3(40), 417.284 4(10), 271.227 8(10)	Orizabin III + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
71	83.29	C ₅₆ H ₉₅ O ₂₆	2.46	1 183.613 5	1 183.610 8(90), 1 137.606 2(30), 1 093.581 7(100), 1 035.536 9(50), 947.483 5(20), 891.464 2(20), 617.354 1(100), 561.328 5(40), 417.286 9(10), 271.229 2(10)	司卡摩宁酸 A-2H ₂ O + 2 个 3 羟基-2-甲基丁酰基 + 2-甲基丁酰基 + HCOOH Scammonic acid A-2H ₂ O + 2 \times Nia + 2-Mba + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
72	84.57	C ₅₅ H ₉₁ O ₂₅	1.55	1 151.586 2	1 151.587 5(100), 1 105.578 7(40), 1 061.556 5(40), 1 005.529 2(100), 891.454 0(10), 617.354 9(90), 561.328 4(30), 417.285 9(10), 271.228 5(10)	Orizabin X III + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
73	85.12	C ₅₆ H ₉₅ O ₂₆	2.97	1 183.614 1	1 183.609 6(90), 1 137.608 3(50), 1 093.581 2(100), 1 049.555 1(50), 1 035.537 2(50), 973.503 0(40), 891.458 7(20), 617.354 7(100), 561.329 2(40), 417.286 4(10), 271.228 9(15)	司卡摩宁酸 A-2H ₂ O + 2 个 3 羟基-2-甲基丁酰基 + 2-甲基丁酰基 + HCOOH Scammonic acid A-2H ₂ O + 2 \times Nia + 2-Mba + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
74	86.00	C ₅₅ H ₉₁ O ₂₅	-2.06	1 151.587 9	1 151.586 3(90), 1 105.580 8(40), 1 061.554 1(40), 1 005.522 9(100), 961.505 1(20), 891.471 4(10), 617.355 1(90), 561.328 9(30), 417.287 0(10), 271.227 9(10)	Orizabin X III + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
75	86.83	C ₅₄ H ₈₉ O ₂₅	-2.06	1 137.572 3	1 137.571 8(80), 1 091.566 9(90), 1 047.540 3(40), 991.514 2(100), 947.488 9(10), 891.457 5(10), 617.354 7(40), 561.330 0(20), 417.287 3(10), 271.225 6(10)	orizabin III + HCOOH-3-羟基-2-甲基丁酰基 Orizabin III + HCOOH-Nia	树脂糖苷 Resin glycoside
76	87.69	C ₅₆ H ₉₃ O ₂₆	2.28	1 181.597 7	1 181.592 8(10), 1 135.590 6(40), 1 091.565 7(100), 1 047.535 0(30), 1 035.537 0(10), 991.499 5(20), 891.454 8(10), 617.352 1(30), 561.331 4(20), 417.287 9(10), 271.227 2(10)	Orizabin III + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Molecular formula	误差 Error ($\times 10^{-6}$)	分子离子 Molecular ion	二级碎片离子 Fragmentation ion (MS ²)	鉴定的化合物 Identified compound	类型 Classification
77	88.45	C ₅₁ H ₈₅ O ₂₃	-2.31	1 065.551 0	1 065.551 6(20)、1 019.545 0(90)、 919.492 0(80)、835.436 8(10)、 579.339 2(30)、561.328 0(100)、 417.286 6(20)、271.228 5(15)	司卡摩宁 I + HCOOH Scammonin I + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
78	90.22	C ₅₅ H ₉₁ O ₂₅	-2.17	1 151.587 8	1 151.586 7(60)、1 105.580 4(80)、 1 061.555 5(30)、1 005.528 7(100)、 891.459 1(10)、617.354 8(100)、 561.328 5(40)、417.287 0(15)、 271.229 0(10)	Orizabin X III + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
79	90.91	C ₅₅ H ₂₄ O ₂₅	1.52	1 084.061 8	1 037.556 5(80)、993.529 2(30)、 835.434 9(20)、635.365 6(20)、 579.339 1(15)、561.327 6(20)、 417.287 1(10)、271.228 0(10)	司卡摩宁酸 A-H ₂ O + 2-甲基- 丁酰基 + 3-羟基-2-甲基丁酰 基 + HCOOH Scammonic acid A-H ₂ O + 2- Mba + Nia + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
80	91.52	C ₅₄ H ₉₁ O ₂₅	-2.19	1 139.587 8	1 139.588 6(80)、1 093.581 1(100)、 1 049.557 3(40)、1 005.528 0(100)、 661.379 1(10)、617.354 4(80)、 561.327 8(40)、417.288 1(20)、 271.228 5(10)	司卡摩宁酸 A-H ₂ O + 2 个异 丁酰基 + 3-羟基-2-甲基丁酰 基 + HCOOH Scammonic acid A-H ₂ O + 2 × Iba + Nia + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
81	92.38	C ₅₅ H ₉₁ O ₂₅	-1.95	1 151.588 0	1 151.587 5(70)、1 105.581 8(80)、 1 061.553 1(40)、1 005.527 8(100)、 961.502 0(20)、661.379 5(30)、 617.355 6(90)、561.328 5(40)、 417.286 1(10)、271.228 5(10)	Orizabin X III + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
82	93.45	C ₅₅ H ₉₃ O ₂₅	2.05	1 153.602 4	1 153.601 0(70)、1 107.594 0(90)、 1 063.572 6(25)、1 005.529 4(90)、 869.457 1(10)、617.354 1(100)、 561.328 4(35)、417.287 8(15)、 271.227 9(10)	司卡摩宁酸 A-H ₂ O + 异丁酰 基 + 3-羟基-2-甲基丁酰基 + 2-甲基丁酰基 + HCOOH Scammonic acid A-H ₂ O + Iba + Nia + 2-Mba + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
83	94.19	C ₅₆ H ₉₁ O ₂₅	1.32	1 163.585 9	1 163.585 3(100)、1 117.580 2(80)、 1 073.553 6(40)、1 017.528 0(100)、 973.494 3(20)、835.435 7(10)、 617.354 2(80)、561.328 1(10)、 417.284 8(20)、271.227 8(10)	司卡摩宁酸 A-H ₂ O + 异丁酰基 + 2 个 3-羟基-2-甲基丁酰基 + 2-甲基丁酰基 + HCOOH Scammonic acid A-H ₂ O + Iba + 2 × Nia + 2-Mba + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
84	95.30	C ₅₆ H ₉₃ O ₂₅	2.34	1 165.602 8	1 165.604 6(80)、1 119.598 3(80)、 1 075.569 7(50)、1 019.544 2(100)、 975.518 1(30)、891.461 5(30)、 617.354 9(100)、561.327 2(30)、 417.288 5(10)	Orizabin IX + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
85	95.55	C ₅₆ H ₉₃ O ₂₅	2.45	1 165.601 2	1 165.600 3(80)、1 119.595 3(100)、 1 075.574 1(30)、1019.544 4(100)、 975.520 1(30)、891.460 9(10)、 617.354 7(100)、561.328 6(30)	Orizabin IX + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
86	95.86	C ₅₅ H ₉₃ O ₂₅	3.22	1 153.603 8	1 153.600 2(80)、1 107.596 7(100)、 1 063.569 1(55)、1 005.529 3(100)、 961.504 5(20)、617.354 2(90)、 561.329 4(35)、417.286 3(15)、 271.227 9(10)	司卡摩宁酸 A-H ₂ O + 异丁酰 基 + 3-羟基-2-甲基丁酰基 + 2-甲基丁酰基 + HCOOH Scammonic acid A-H ₂ O + Iba + Nia + 2-Mba + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
87	96.92	C ₅₆ H ₉₃ O ₂₅	1.51	1 165.601 8	1 165.604 0(80)、1 119.594 8(80)、 1 075.570 7(30)、1 019.544 3(100)、 975.517 6(30)、919.485 0(10)、 835.437 2(10)、617.354 2(80)、 561.328 9(30)、417.288 4(10)、 271.228 6(10)	Orizabin IX + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Molecular formula	误差 Error ($\times 10^{-6}$)	分子离子 Molecular ion	二级碎片离子 Fragmentation ion (MS ²)	鉴定的化合物 Identified compound	类型 Classification
88	97.45	C ₅₆ H ₉₃ O ₂₅	2.14	1 165.602 5	1 165.601 6(80), 1 119.595 0(80), 1 075.572 3(30), 1 019.543 7(100), 993.535 7(30), 919.493 3(10), 891.460 4(10), 617.355 3(80), 561.327 3(30), 417.287 9(10), 271.227 6(10)	Orizabin IX + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
89	98.64	C ₅₆ H ₉₅ O ₂₅	1.80	1 167.617 8	1 167.616 5(50), 1 121.611 6(70), 1 021.549 8(10), 1 019.546 0(80), 975.519 9(20), 919.488 6(10), 891.451 7(10), 617.354 9(100), 561.328 5(40), 417.286 3(10), 271.228 3(10)	Orizabin X VIII + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
90	100.57	C ₅₆ H ₉₅ O ₂₅	2.01	1 167.618 0	1 167.618 5(50), 1 121.612 9(100), 1 077.586 7(40), 1 019.544 4(90), 975.520 9(20), 661.381 5(20), 617.355 2(80), 561.328 7(40), 417.287 3(10), 271.228 1(10)	Orizabin X VIII + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
91	101.29	C ₅₆ H ₉₅ O ₂₅	-2.07	1 167.619 1	1 167.618 0(100), 1 121.613 3 (100), 1 077.5863 (40), 1 019.544 4 (100), 975.517 8(20), 919.489 3 (10), 661.380 9(20), 617.355 0 (80), 561.329 6(30), 417.285 9 (10), 271.228 1(10)	Orizabin X VIII + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside
92	102.85	C ₅₆ H ₉₃ O ₂₅	2.97	1 165.603 5	1 165.601 7(10), 1 119.597 2(100), 1 075.567 9(30), 891.460 0(10), 617.356 0(30), 561.329 2(10), 417.286 1(10), 271.228 3(10)	Orizabin IX + HCOOH	树脂糖苷 Resin glycoside

注: Tga; 惕格酰基; 2-Mba; 2-甲基丁酰基; Nia; 3-羟基-2-甲基丁酰基; Iba; 异丁酰基; Glu; 葡萄糖基; Rha; 鼠李糖基;

Note: Tga; Tiglate; 2-Mba; 2-Methylbutyrate; Nia; 3-Hydroxy-2-methylbutyrate; Iba; Isobutyrate; Glu; Glucosyl; Rha; Rhamnosyl;

2.1 羟基肉桂酰基奎宁酸类

羟基肉桂酰基奎宁酸类是属于绿原酸类的缩合酯类化合物,通常是奎宁酸与肉桂酸、咖啡酸、香豆酸、芥子酸和阿魏酸缩合而成的^[10-12]。

2.1.1 一聚体奎宁酸类

化合物 **1** ($t_R = 3.36$ min), 准分子离子峰 m/z 353.088 3 [M-H]⁻, 软件预测分子式为 C₁₆H₁₇O₉。在二级质谱图中,发现失去 1 分子咖啡酰基而形成 m/z 191.056 1 [M-H-C₉H₆O₃]⁻,再失去 1 分子 H₂O 而形成的 m/z 173.045 5 [M-H-C₉H₆O₃-H₂O]⁻ 特征碎片。经保留时间与碎片离子与对照品对比,确认化合物 **1** 为 3-O-咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **2** ($t_R = 5.31$ min), 准分子离子峰 m/z 353.087 2 [M-H]⁻, 在二级质谱显示的 m/z 191.056 2 [M-H-C₉H₆O₃]⁻、179.034 9 [M-H-C₇H₉O₅]⁻、 m/z 173.045 5 [M-H-C₉H₆O₃-H₂O]⁻ 等咖啡酰基奎宁酸的特征性碎片离子。经保留时间与对照品对比,确认化合物 **2** 为 5-O-咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **3** ($t_R = 8.68$ min), 准分子离子峰 m/z 367.103 3 [M-H]⁻, 软件预测分子式为 C₁₇H₁₉O₉。

在二级质谱图中,发现失去 1 分子 C₇H₉O₅ 而形成的 m/z 193.050 1 [M-H-C₇H₉O₅]⁻ 特征碎片离子,以及分子离子失去 1 分子 C₁₀H₈O₃ 而形成 m/z 191.056 2 [M-H-C₁₀H₈O₃]⁻ 和再失去 1 分子 H₂O 而形成的 m/z 173.045 5 [M-H-C₁₀H₈O₃-H₂O]⁻ 等奎宁酸的特征离子,提示化合物 **3** 包含阿魏酸和奎宁酸等基团。根据以上质谱信息结合文献报道^[10-12],推测为阿魏酰基奎宁酸。

2.1.2 二聚体奎宁酸类

化合物 **4**、**5** 和 **6** 已与对照品比较,分别确认为 3,4-二-O-咖啡酰基奎宁酸、3,5-二-O-咖啡酰基奎宁酸和 4,5-二-O-咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **7** ($t_R = 16.95$ min), 准分子离子峰 m/z 为 529.135 4 [M-H]⁻, 软件预测分子式为 C₂₆H₂₅O₁₂。在二级质谱图中显示,失去 1 分子咖啡酰基而形成的 m/z 367.103 8 [M-H-C₉H₆O₃]⁻ 和 m/z 193.050 6、173.045 5 等阿魏酰基奎宁酸的特征碎片离子。以上质谱信息结合文献报道,推测为化合物 **7** 为咖啡酰基-阿魏酰基奎宁酸^[11,12]。另外,质谱图中检测到咖啡酰基-阿魏酰基奎宁酸的 1 个同分异构

体(化合物9)。

化合物8($t_R = 18.54$ min),准分子离子峰 m/z 为 559.146 1 $[M-H]^-$,软件预测分子式为 $C_{27}H_{27}O_{13}$ 。在二级质谱图中显示,失去1分子咖啡酰基而形成的 m/z 397.114 5 $[M-H-C_9H_6O_3]^-$,是芥子酰基奎宁酸的特征碎片。同时显示的 m/z 353.087 8、191.056 1、173.045 5 等咖啡酰基奎宁酸的特征碎片,以上质谱信息结合文献报道,推测为咖啡酰基-芥子酰基奎宁酸^[10-12]。

化合物11($t_R = 22.27$ min),准分子离子峰 m/z 为 543.152 0 $[M-H]^-$,软件预测分子式为 $C_{27}H_{27}O_{12}$ 。在二级质谱图中显示,失去1分子咖啡酰基而形成的 m/z 381.120 4 $[M-H-C_9H_6O_3]^-$,是二甲氧肉

桂酰基奎宁酸的特征碎片。同时有 m/z 179.035 0、173.054 5 等咖啡酰基奎宁酸的碎片,以上质谱信息结合文献报道,推测为咖啡酰基-二甲氧肉桂酰基奎宁酸^[10-12]。

2.1.3 三聚体奎宁酸类

化合物14($t_R = 25.95$ min)显示准分子离子峰 m/z 677.151 0 $[M-H]^-$,软件预测分子式为 $C_{34}H_{29}O_{15}$ 。在二级质谱中,显示失去1分子咖啡酰基而形成的 m/z 515.119 4 $[M-H-C_9H_6O_3]^-$,和 m/z 353.087 8、335.077 7、191.056 1、179.035 0 等二-O-咖啡酰基奎宁酸的特征碎片离子。以上碎片信息结合文献报道^[10-12],化合物14推测为三咖啡酰奎宁酸,裂解形式如图2所示。

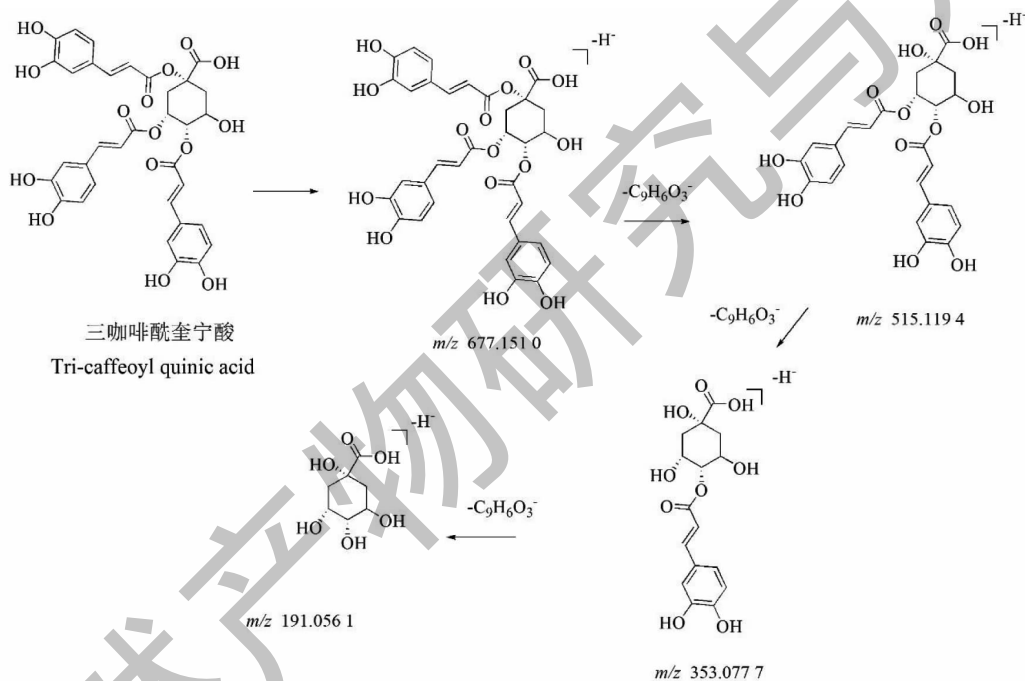


图2 三咖啡酰奎宁酸的裂解途径

Fig. 2 The fragmentation path way for tri-caffeoylquinic acid

化合物15($t_R = 29.34$ min)显示准分子离子峰 m/z 721.179 3 $[M-H]^-$,软件预测分子式为 $C_{36}H_{33}O_{16}$,在二级质谱中,显示失去1分子咖啡酰基而形成的 m/z 559.145 4 $[M-H-C_9H_6O_3]^-$ 和再失去1分子咖啡酰基而形成的 m/z 397.114 7 $[M-H-C_9H_6O_3-C_9H_6O_3]^-$,是芥子酰基奎宁酸的特征碎片,还有 m/z 515.119 4、353.087 8、191.056 1、173.045 5 等二-O-咖啡酰基奎宁酸的碎片。以上质谱信息结合文献报道,可以推测为芥子酰基-二-O-咖啡酰基奎宁酸^[10-12],是三聚体奎宁酸类化合物。化合物14和

15为该药材中首次报道。

2.2 树脂糖苷类

树脂糖苷类是一类结构复杂新颖的化合物,主要分布在旋花科植物中,是该科植物的特征性成分,最早在19世纪中,日本研究者对旋花植物进行分离研究,发现主要化学成分为树脂糖苷类。当时按照Mayer的分类法,树脂糖苷可以根据在乙醚中的溶解性被分为两大类:一类是易溶于醚溶剂,称为醚溶性树脂糖苷(jalapin),另一类则难溶于醚溶剂,称为醚不溶性树脂糖苷(convolvulin)^[5,13-16],其代表性裂

解途径见图3。

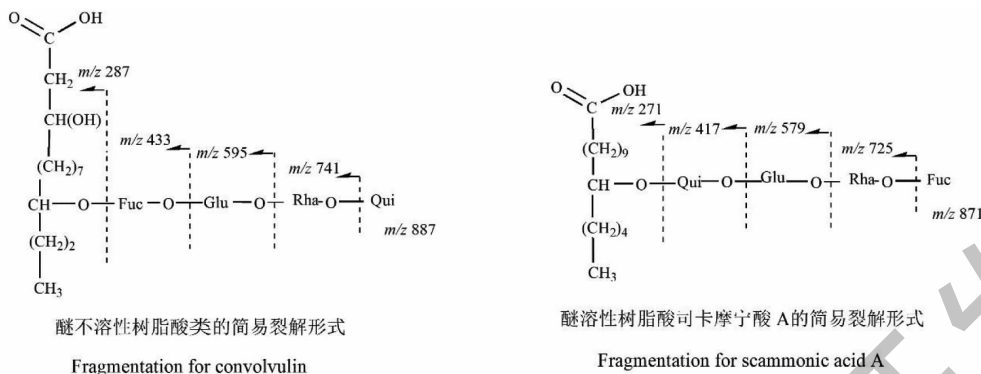


图3 树脂糖苷类裂解途径

Fig. 3 The fragmentation path way for resin glycosides

2.2.1 醚不溶性树脂酸和树脂糖苷类

化合物 **19** ($t_R = 36.32$ min) 显示准分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 969.492 2, 软件预测分子式为 $C_{45}H_{77}O_{22}$ 。在二级质谱图中发现依次失去 1 分子 Tga、五碳糖基、五碳糖基、六碳糖基和五碳糖基而产生的 m/z 887.455 0 $[M-H-C_5H_6O]^-$ 、 m/z 741.387 4 $[M-H-C_5H_6O-C_6H_{10}O_4]^-$ 、 m/z 595.334 6 $[M-H-C_5H_6O-2 \times C_6H_{10}O_4]^-$ 、 m/z 433.281 7 $[M-H-C_5H_6O-2 \times C_6H_{10}O_4-C_6H_{10}O_5]^-$ 、 m/z 287.223 2 $[M-H-C_5H_6O-2 \times C_6H_{10}O_4-C_6H_{10}O_5-C_6H_{10}O_4]^-$ 等特征碎片离子, 提示化合物结构为苷元 + [五碳-六碳-五碳-五碳] 四聚糖链 + Tga 而组成的树脂酸类。根据以上质谱信息与醚不溶性树脂糖苷裂解规律(见图3)一致性, 结合文献报道^[17,18], 推断化合物 **19** 为醚不溶性树脂酸类, 此类成分从司卡摩尼亚脂药材中首次发现。同时, 可以检测到含有上述特征碎片的醚不溶性树脂酸的 1 个失去 1 分子 Tga 而形成的(化合物 **12**)、5 个分别失去 1 分子 Tga 和鼠李糖基而形成的化合物 **10**、**13**、**16**、**17**、**18**, 1 个引入 1 分子 Nia 的化合物 **20**, 结果见表 1。

2.2.2 醚溶性树脂糖苷及树脂酸类

根据文献报道^[13-15,20-22]的 scammonin I ~ VIII 和 orizabin I ~ XXI 类化合物相关信息, 推测鉴定了 72 个醚溶性树脂糖苷类化合物(见表 1)。

化合物 **22** ($t_R = 38.46$ min) 在一级质谱中, 显示准分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 871.454 5 以及丰度比较高的 m/z 725.396 9 $[M-H-C_6H_{10}O_4]^-$, 软件预测分子式分别为 $C_{40}H_{71}O_{20}$ 和 $C_{34}H_{61}O_{16}$, 说明在源内裂解, 失去 1 分子五碳糖基。在二级质谱图中, 检

测到在准分子离子基础上, 依次失去 2 分子五碳糖基、六碳糖基和五碳糖基而形成的碎片离子 m/z 579.337 8 $[M-H-2 \times C_6H_{10}O_4]^-$ 、 m/z 417.286 0 $[M-H-2 \times C_6H_{10}O_4-C_6H_{10}O_5]^-$ 和 m/z 271.227 5 $[M-H-2 \times C_6H_{10}O_4-C_6H_{10}O_5-C_6H_{10}O_4]^-$, 表明化合物结构包含 1 个六碳糖基 + 3 个五碳糖基。根据以上碎片信息与文献报道^[13-16,19]的醚溶性树脂糖苷结构相似, 该化合物鉴定为司卡摩宁酸 A, 其推测的裂解途径见图 4。此外, 该提取物的总离子流图中, 还检测到包含司卡摩宁酸 A 的特征碎片离子的化合物 **21**、**23**、**24**, 结果见表 1。

化合物 **25** ($t_R = 46.29$ min) 在一级质谱中, 显示准分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 971.506 9, 软件预测分子式为 $C_{45}H_{79}O_{22}$ 。在裂解时, 发现准分子离子失去 1 分子 H_2O 而形成的碎片 m/z 953.501 3 $[M-H-H_2O]^-$, 继续失去 1 分子 Tga 而形成的碎片 m/z 871.455 0 $[M-H-H_2O-C_5H_6O]^-$, 接着分别失去 2 分子五碳糖基、六碳糖基和五碳糖基而形成的 m/z 579.339 6、417.286 9、271.227 8 等碎片离子, 以上质谱信息与文献结合^[13-16], 推测为司卡摩宁酸 A + Tga + H_2O 组成的树脂酸类成分。另外, 在质谱图中检测到 1 个同分异构体(化合物 **26**)、2 个失去 1 分子 Tga 而形成的化合物 **27**、**28**, 2 个失去 1 分子 H_2O 而形成的化合物 **30**、**31**, 结果见表 1。

化合物 **34** ($t_R = 53.16$ min) 在一级质谱中, 显示准分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 1 053.549 1, 软件预测分子式为 $C_{50}H_{85}O_{23}$ 。在二级质谱图中, 发现分子离子失去 1 分子 C_2H_4O 而形成的 m/z 1 009.525 1 $[M-H-C_2H_4O]^-$, 接着失去 1 分子 Tga 而形成的 m/z

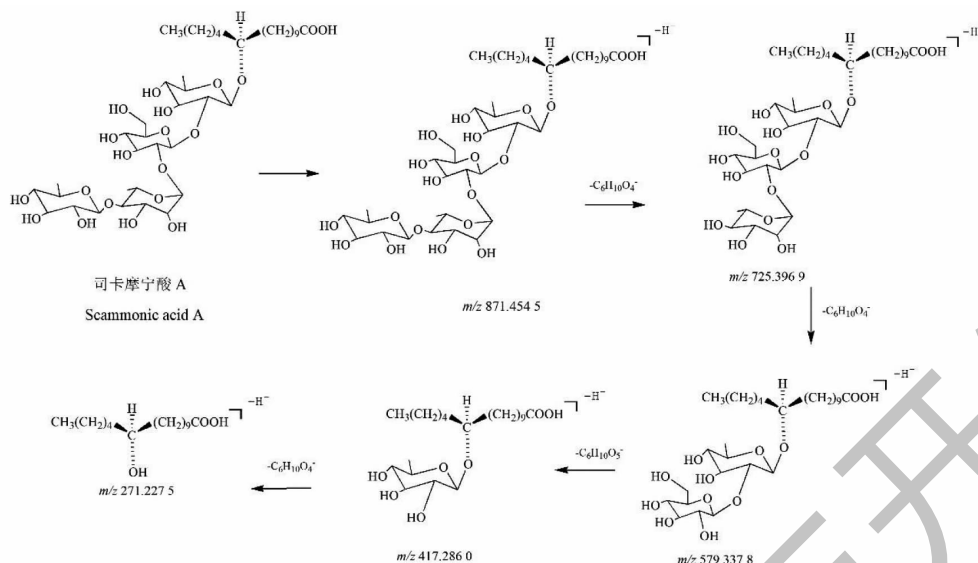


图4 司卡摩宁酸 A 的裂解途径

Fig. 4 Fragmentation path ways for scammonic acid A

m/z 927.480 7 [M-H-C₂H₄O-C₅H₆O]⁻, 还有分子离子分别失去 1 分子 Tga 和 1 分子 Nia 而形成的 m/z 871.458 6 [M-H-C₅H₆O-C₅H₈O₂]⁻, 再连续失去 2 分子五碳糖基、六碳糖基、五碳糖基而形成的 m/z 579.339 8、 m/z 417.285 2、 m/z 271.228 0。以上质谱信息与文献结合^[14,15,20], 鉴定为司卡摩宁酸 A + Tga + Nia 组成的树脂酸类。另外, 质谱图中检测到 4 个同分异构体 (化合物 **35**、**42**、**43**、**44**)、2 个引入 1 分子 2-Mba 的化合物 **37**、**39**, 1 个失去 1 分子 Tga 而形成的化合物 **32**, 1 个失去 1 分子 Nia 而形成的化合物 **33**, 详见表 1。

化合物 **38** ($t_R = 55.72$ min) 在一级质谱中, 显示准分子离子峰 [M-H]⁻ 为 m/z 1 169.597 1, 分子式为 C₅₅H₉₃O₂₆。在裂解时, 分子离子失去 1 分子 C₂H₄O 而形成的碎片 m/z 1 125.579 1 [M-H-C₂H₄O]⁻。还有分子离子连续失去 2 分子 Nia 而形成的碎片 m/z 969.487 7 [M-H-2 × C₅H₈O₂]⁻, 可以预测为结构中含有两个 Nia。另外, m/z 969.487 7 分别失去 1 分子 Tga 和 1 分子 H₂O 而形成的主要碎片 m/z 869.446 9 [M-H-2 × C₅H₈O₂-C₅H₆O-H₂O]⁻ 和再失去 1 分子 H₂O 而形成的 m/z 851.425 0 [M-H-2 × C₅H₈O₂-C₅H₆O-2H₂O]⁻, 与其余的依次失去糖基组分而形成的碎片 m/z 579.337 3、417.286 3、271.227 2 结合, 是本植物中已分离的 [五碳-六碳-五碳-六碳] 四聚糖链组合的司卡摩宁酸 B 基本一致^[14,15,19], 因此化合物 **38** 推测为司卡摩宁酸 B + 2

× Nia + Tga 组成的树脂酸类, 其裂解途径见图 5。

化合物 **41** ($t_R = 61.28$ min) 在一级质谱中, 显示丰度高的加和离子峰 [M-H + HCOOH]⁻ 为 m/z 981.492 2, 其软件预测分子式为 C₄₆H₇₇O₂₂, 还有丰度低的准分子离子峰 [M-H]⁻ 为 m/z 935.487 1, 其软件预测分子式为 C₄₅H₇₅O₂₀。在二级质谱图中, 发现分子离子失去 1 分子 Tga 而产生的 m/z 853.446 5 [M-H-C₅H₆O]⁻、再失去 1 分子 H₂O 形成的 m/z 835.435 1 [M-H-C₅H₆O-H₂O]⁻, 以及 m/z 853.446 5 分别依次失去 2 分子五碳糖基、六碳糖基、五碳糖基而形成的 m/z 561.328 3、417.286 4、271.222 7 的特征碎片离子结合, 可知 m/z 935.487 1 由 m/z 853.446 5 + Tga 而组成, 与本植物中已分离的司卡摩宁 VI (scammonin VI) 的信息基本一致^[13,14,19], 因此, 该化合物推测为司卡摩宁 VI。另外, 质谱图中检测到相同碎片离子基础上, 再引入 1 分子 Nia 的化合物 **40**、**50**、**55**、**56**、**59**、**60**, 2 个同分异构体, 化合物 **46**、**51**, 详见表 1。

化合物 **47** ($t_R = 61.94$ min) 在一级质谱中, 显示丰度高的加和离子峰 [M-H + HCOOH]⁻ 为 m/z 983.506 2, 其软件预测分子式为 C₄₆H₇₉O₂₂, 还有丰度低的准分子离子峰 [M-H]⁻ 为 m/z 937.503 1, 其软件预测分子式为 C₄₅H₇₇O₂₀。在二级质谱图中, 发现分子离子失去 1 分子 2-Mba 而产生的 m/z 853.447 2 [M-H-C₅H₈O]⁻ 的主要碎片, 其余的分别失去糖基组分而形成的 m/z 561.328 1、417.286 9、271.228 6 等

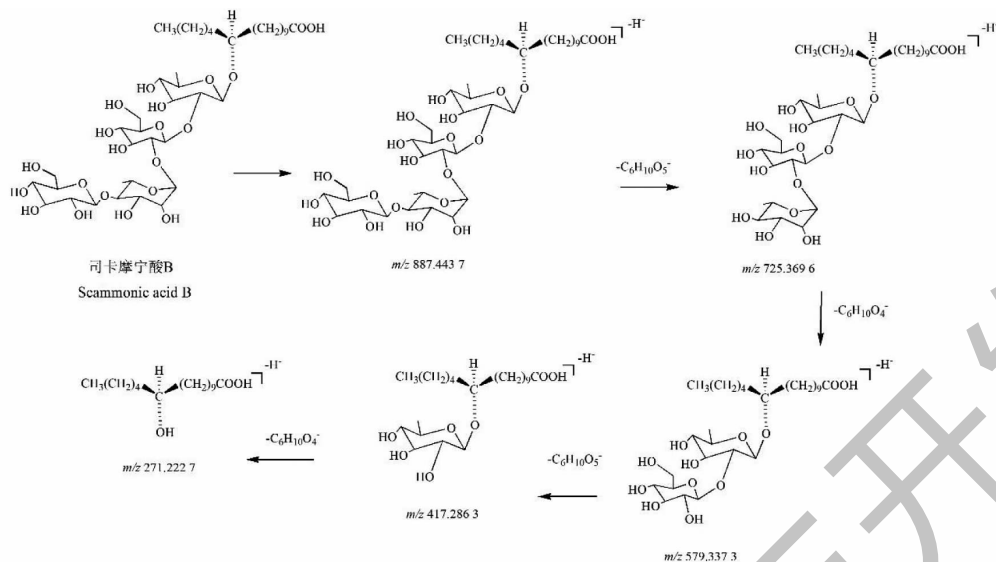


图5 司卡摩宁酸B的裂解途径

Fig. 51 Fragmentation path ways for scammonic acid B

特征碎片离子结合,可知 m/z 937.503 1 由 m/z 853.447 2 + 2-Mba 组成的,与本植物中已分离的司卡摩宁 II (scammonin II) 的信息基本一致^[13-15,19],因此,该化合物推测为司卡摩宁 II。另外,质谱图中检测到 2 个同分异构体(化合物 48、54)。化合物 49 是化合物 47 多 1 分 Nia 和 Iba,其他特征碎片相似,因此化合物 49 推测为司卡摩宁 II + Nia + Iba 而组成的树脂糖苷。另外,质谱图中检测到该化合物的 2 个同分异构体,化合物 53、57,详见表 1。

化合物 58 ($t_R = 72.16$ min) 在一级质谱中,显示丰度高的加和离子峰 $[M-H + HCOOH]^-$ 为 m/z 1 083.560 4,其软件预测分子式为 $C_{51}H_{87}O_{24}$,还有丰度低的准分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 1 037.554 8,其软件预测分子式为 $C_{50}H_{85}O_{22}$ 。在二级质谱图中,发现分子离子失去 1 分子 C_2H_4O 形成的 m/z 993.529 7 $[M-H-C_2H_4O]^-$,还有分子离子失去 1 分子 2-Mba 和 1 分子 H_2O 形成的 m/z 935.486 8 $[M-H-C_5H_8O-H_2O]^-$,其余的连续失去糖基组分而形成的特征碎片 m/z 579.338 9、417.285 6、271.228 0,以上质谱信息与文献结合^[15,20-22],该化合物推测为司卡摩宁酸 A- H_2O + Nia + 2-Mba + HCOOH 而组成的树脂糖苷类。另外,质谱图中还发现该化合物再引入 1 分子 2-Mba 的化合物 62、65,详见表 1。

化合物 66 ($t_R = 77.51$ min) 在一级质谱中,显示丰度高的加和离子峰 $[M-H + HCOOH]^-$ 为 m/z 1 181.596 9,其软件预测分子式为 $C_{56}H_{93}O_{26}$,还有

丰度低的准分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 1 135.584 4,其软件预测分子式为 $C_{55}H_{91}O_{24}$ 。在二级质谱图中,发现分子离子失去 1 分子 C_2H_4O 形成 m/z 1 091.563 0 $[M-H-C_2H_4O]^-$,以及再失去 1 分子 Nia 形成 m/z 991.513 7 $[M-H-C_2H_4O-C_5H_8O_2]^-$ 的碎片,以上信息表明结构中含有 2 个 Nia。主要碎片 m/z 835.430 3 与 m/z 1 135.584 4 的相差排除 2 个 Nia 后的是 $(C_5H_6O^- + H_2O)$ 组分,因此可以推测为 m/z 835.430 3 + 2 \times Nia + Tga + H_2O 而组成的树脂糖苷类。以上质谱信息与文献报道一致性^[20-22],化合物 66 推测为 orizabin III,其分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 1 135.584 4,分子式为 $C_{55}H_{91}O_{24}$ 。另外,质谱中检测到本化合物的 5 个同分异构体,分别为化合物 67、68、69、70、76。还有引入 1 分子 2-Mba 的化合物 71、73,以及失去 1 分子 Nia 的化合物 75,详见表 1。

化合物 72 ($t_R = 84.57$ min) 在一级质谱中,显示丰度高的加和离子峰 $[M-H + HCOOH]^-$ 为 m/z 1 151.586 2,其软件预测分子式为 $C_{55}H_{91}O_{25}$,还有丰度低的准分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 1 105.587 5,其软件预测分子式为 $C_{54}H_{89}O_{23}$ 。在二级质谱图中,发现分子离子失去 1 分子 Nia 形成的 m/z 1 005.529 2 $[M-H-C_5H_8O_2]^-$ 。另外,分子离子连续失去 1 分子 C_2H_4O 、1 分子 H_2O 、1 分子 Iba 形成的 m/z 973.503 0 $[M-H-C_2H_4O-H_2O-C_4H_6O]^-$ 主要碎片。以上质谱信息与文献报道的 orizabin X III 一致性^[15,20-22],因此,化合物 72 推测为是 orizabin X III,其分子离子峰

[M-H]⁻为 m/z 1 105. 587 5, 分子式为 C₅₄H₈₉O₂₃。另外, 质谱图中检测到 orizabin X III 的 3 个同分异构体, 化合物 **74**、**78**、**81**。还有引入 1 分子 2-Mba 的化合物 **82**、**86**, 详见表 1。

化合物 **84** ($t_R = 95.30$ min) 在一级质谱中, 显示丰度高的加和离子峰 [M-H + HCOOH]⁻ 为 m/z 1 165. 602 8, 其软件预测分子式为 C₅₆H₉₃O₂₅, 还有丰度低的准分子离子峰 [M-H]⁻ 为 m/z 1 119. 598 3, 其软件预测分子式为 C₅₅H₉₁O₂₃。在二级质谱图中, 发现分子离子失去 1 分子 C₂H₄O 形成的 m/z 1 075. 569 7 [M-H-C₂H₄O]⁻。另外, 还有分子离子失去 1 分子 Nia 形成的 m/z 1 019. 544 2 [M-H-C₅H₈O₂]⁻。以上质谱信息与文献报道 orizabin IX 一致性^[20-22], 因此, 化合物 **84** 推测为是 orizabin IX, 其分子离子峰 [M-H]⁻ 为 m/z 1 119. 598 3, 分子式为 C₅₅H₉₁O₂₃。另外, 质谱图中检测到 orizabin IX 的 4 个同分异构体, 分别为化合物 **85**、**87**、**88**、**92**, 详见表 1。

化合物 **89** ($t_R = 98.64$ min) 在一级质谱中, 显示丰度高的加和离子峰 [M-H + HCOOH]⁻ 为 m/z 1 167. 618 1, 其软件预测分子式为 C₅₆H₉₅O₂₅, 还有丰度低的准分子离子峰 [M-H]⁻ 为 m/z 1 121. 612 9, 其软件预测分子式为 C₅₅H₉₃O₂₃。在二级质谱图中, 发现分子离子失去 1 分子 Nia 形成的 m/z 1 021. 549 8 [M-H-C₅H₈O₂]⁻, 再失去 1 分子 C₂H₄ 和 1 分子 H₂O 而形成 m/z 975. 571 8 [M-H-C₅H₈O₂-C₂H₄-H₂O]⁻ 碎片离子。以上质谱信息与文献报道的 orizabin X VIII 一致性^[20-22], 因此, 化合物 **89** 推测为是 orizabin X VIII, 其分子离子峰 [M-H]⁻ 为 m/z 1 121. 612 9, 分子式为 C₅₅H₉₃O₂₃。另外, 质谱图中还检测到 orizabin X VIII 的 2 个同分异构体, 化合物 **90**、**91**, 详见表 1。

3 讨论与结论

本研究发现司卡摩尼亚脂甲醇提取物中主要含有羟基肉桂酰基奎宁酸类和树脂糖苷类的两大类成分。按保留时间看, 羟基肉桂酰基奎宁酸类集中在前 30 min 内, 并三种类型中二聚体(双酯类)的数量较多。在特征性成分树脂糖苷中, 醚溶性类以司卡摩宁酸 A 结构引入不同小分子有机酸而组成。也有司卡摩宁酸 B 结构的树脂酸类成分。对醚不溶性而言, 已有研究表明 C₁₄、C₁₆ 的旋花醇酸为苷元的有几种类型^[17,18], 本论文中检测到以 3S, 11S-双羟基十六烷酸(C₁₆H₃₁O₄)为苷元的类型, 特征碎片 m/z 741. 387 4、595. 318 4、433. 281 7、287. 223 2 也明显

不同于醚溶性类的特征碎片离子。

树脂糖苷的结构特殊, 国内外研究者对树脂糖苷的合成和药理作用研究有浓厚的兴趣^[23,24], 目前司卡摩尼亚脂中鉴定出的树脂糖苷类成分只有分离和结构确认相关研究报道, 未发现市售标准品。本研究将为今后药材标准品的发现和高纯度标准品的制备, 并提升司卡摩尼亚脂药材以及相关成药质量标准的提升提供科学依据。

参考文献

- 1 Pharmacopoeia Committee of the Ministry of Health of the People's Republic of China. Drug Standards of the Ministry of Health of the People's Republic of China, Uyghur Medicine Volume(中华人民共和国卫生部药品标准-维吾尔药分册)[S]. Urumqi: Xinjiang Science and Technology and Health Press, 1999: 28.
- 2 Silafu AB. Standard for Medical Organization Preparation in Xinjiang Uyghur Autonomous Region(新疆维吾尔自治区维吾尔医医疗机构制剂标准)[M]. Urumqi: Xinjiang Science and Technology Press, 2013, 4: 10-198.
- 3 Liu WX. Study on the identification of scammony resin from its counterfeits [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 1996, 27: 115-123.
- 4 Suleyman H, Bai Y, Eliqem T. Study on the improvement of the quality standard of imported medicinal materials scammony resin [J]. Chin Pharm Anal (药物分析杂志), 2022, 42: 352-360.
- 5 Masateru O. Resin glycosides from Convolvulaceae plants [J]. J Nat Med-Tokyo, 2017, 71: 591-604.
- 6 Zahid U, Kazmi MH, Siddiqui JI, et al. Saqmonia (*Convolvulus scammonia* Linn), an important medicinal plant of unani medicine: a comprehensive review [J]. Int J Sci Dev Res, 2020, 5: 51-56.
- 7 Wang Y, Feng LP, Huang LL, et al. Rapid identification on chemical constituents of *Hibiscus mutabilis* flowers by UPLC-Q-Orbitrap HRMS [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2021, 33: 2042-2052.
- 8 Gong ZP, Hou JY, Hou J, et al. Metabolism of active fractions of *Inula cappa* in rat bile [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2017, 29: 1700-1705.
- 9 Du SB, Chen XW, Dong ZQ, et al. Analysis of chemical components in alcohol extract of *Rosa sertata* × *Rosa rugosa* based on UPLC-Q-TOF-MS [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2022, 34: 1129-1142.
- 10 Adam N, Laszlo A. Profiling of hydroxycinnamoylquinic acids in plant extracts using in-source CID fragmentation [J]. J

- Mass Spectrum, 2016, 12: 1130-1145.
- 11 Zhang JY, Li Y, Cai W, et al. Rapid characterization of chlorogenic acids analogues in *Artemisia younghusbandii* using HPLC/LTQ-Orbitrap MS coupled with MDF data mining technology [J]. Chin Mass Spectr Soc (质谱学报), 2015, 7, 36: 323-327.
 - 12 Mariana CM, Adriana F. Chlorogenic acids in Brazilian *Coffea arabica* cultivars from various consecutive crops [J]. Food Chem, 2012, 9, 134: 611-614.
 - 13 Naoki N, Hirokuni K, Toshio K, et al. Scammonins I and II, the resin glycosides of Radix Scammoniae from *Convolvulus scammonia* [J]. Phytochemistry, 1990, 29: 3565-3569.
 - 14 Hirokuni K, Naoki N, Toshio K, et al. Scammonins III-VI, the resin glycosides of *Convolvulus scammonia* [J]. Phytochemistry, 1991, 30: 957-963.
 - 15 Naoki N, Hirokuni K, Toshio K, et al. Scammonins VII and VIII, two resin glycosides from *Convolvulus scammonia* [J]. Phytochem, 1992, 31: 2761-2766.
 - 16 Yin Q, Abdulla R, Kahar G, et al. Mass defect filtering-oriented identification of resin glycosides from root of *Convolvulus scammonia* based on quadrupole-orbitrap mass spectrometer [J]. Molecules, 2022, 27: 3638.
 - 17 Masateru O, Keiji N, Toshio K, et al. Resin glycosides XIX. Woodrosins I and II. Ether insoluble resin glycosides from the stems of *Ipomoea tuberosa* [J]. Chem Pharm Bull, 1993, 41: 1925-1932.
 - 18 Kousuke A, Kazutaka Y, Tomoko M, et al. Five new resin glycoside derivatives isolated from the convolvulin fraction of seeds of *Quamoclit pennata* after treatment with indium(III) chloride in methanol [J]. Chem Pharm Bull, 2014, 62: 125-133.
 - 19 National Administration of Traditional Chinese Herbal Editorial Board. Chinese Materia Medica: Uyghur Medicine Volume (中华本草: 维吾尔药卷) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2005: 128-129.
 - 20 Naoki N, Masateru O, Toshio K, et al. Resin glycosides I. Isolation and structure elucidation of orizabins I, II, III, IV. genuine resin glycosides from the root of *Ipomoea orizabensis* [J]. Tetrahedron, 1987, 43: 3889-3902.
 - 21 Beatriz HC, Robert B, Rogelio PM. Orizabins V-VIII, tetrasaccharide glycolipids from the Mexican scammony root (*Ipomoea orizabensis*) [J]. J Nat Prod, 1999, 62: 1096-1100.
 - 22 Rogelio PM, Beatriz HC. HPLC isolation and structural elucidation of diastereomeric nioyl ester tetra-saccharides from Mexican scammony root [J]. Tetrahedron, 2002, 58: 3145-3154.
 - 23 Sun YL, Liu WJ, Yu GL, et al. Synthesis of novel quinoside building blocks of resin glycoside albinoside III [J]. Chin Synth Chem (合成化学), 2016, 24: 849-855.
 - 24 Jing F, Jing Z, Jiu CS, et al. Total synthesis of resin glycosides murucoidins IV and V [J]. Org Lett, 2019, 21: 6213-6216.