

基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 的芒果核化学成分分析

武俊颖¹, 张武岗², 郎一帆¹, 黄智超¹, 杨武亮¹, 杨 婕^{2*}, 陈海芳^{1*}¹江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室;²江西中医药大学中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 南昌 330004

摘要: 为了对芒果核中的化学成分进行系统全面地分析, 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/MS)对芒果核中的化学成分进行了分析和鉴定。采用电喷雾离子源(ESI), 于负离子模式下采集数据; 结合对照品质谱数据及相关文献, 对样品中成分的二级质谱数据进行分析, 共鉴定出 135 个化合物, 主要包括没食子酸鞣质类 47 个、黄酮类 47 个、有机酸类 30 个、香豆素类 3 个、环烯醚萜苷类 8 个, 其中 17 个化合物首次在芒果核中鉴定得出。本实验运用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术对芒果核的化学成分进行了较为全面系统地解析, 可为其后续的药效物质基础研究及临床应用奠定基础。

关键词: UPLC-Q-TOF-MS/MS; 芒果核; 化学成分; 质谱分析

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2023)6-0949-17

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2023.6.004

Chemical composition analysis of mango kernels by UPLC-Q-TOF-MS/MS

WU Jun-ying¹, ZHANG Wu-gang², LANG Yi-fan¹,
HUANG Zhi-chao¹, YANG Wu-liang¹, YANG Jie^{2*}, CHEN Hai-fang^{1*}¹Engineering Center for Solid Preparation in Chinese Herbal Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine;²Key Laboratory of Modern Preparation of Traditional Chinese Medicine, Ministry of Education, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine National Pharmaceutical, Nanchang 330004, China

Abstract: To systematically investigate the chemical constituents of mango kernels, ultra performance liquid chromatography tandem quadrupole time of flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS/MS) was analyzed in this study. Electrospray ion source (ESI) was adopted to collect the data in negative ion mode. A total 135 compounds were identified according to analyze the mass data from the references and related literatures, including 47 berberine-type alkaloids, 47 flavonoids, 30 organic acids and three coumarins, eight iridoid glycosides. Seventeen compounds were identified in this genus for the first time. Using UPLC-Q-TOF-MS/MS technology to analyze the chemical constituents of mango kernels, which will provide a significant basis for the subsequent study of material basis and clinical application.

Key words: UPLC-Q-TOF-MS/MS; mango kernels; chemical constituents; mass spectrometry analysis

芒果(*Mangifera indica* L.)为漆树科芒果属植物,其果实芒果是全球贸易、出口和消费量最高的热带水果^[1]。占芒果总重 20%~60%的芒果核常作为废弃物丢弃,然而芒果核是藏、蒙医等习用药之一,《中华本草·蒙药卷》中记载其具有健胃消食,化痰行气之功效,用于饮食积滞、食欲不振、咳嗽、疝气、

睾丸炎等^[2]。《卫生部药品标准·藏药》记载其具有滋阴、补肾之功效,常用于肾虚^[3]。研究表明,芒果核化学成分以多酚和类黄酮、生物碱、皂苷为主,具有显著的抗氧化活性,可作为可可脂的替代品用于化妆品、食品、制药等领域^[4-11]。然而对于芒果核在藏、蒙医中用于治疗饮食积滞,肾虚等疾病的药效物质基础尚不明确,因此需要进一步对芒果核化学成分进行全面系统的定性分析。

传统的化学分析方法,从化学成分的提取、分离再到结构鉴定,往往耗时耗力,得到的成分结构解析也十分困难。超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质

收稿日期: 2022-10-31 接受日期: 2023-04-12

基金项目: 江西省自然科学基金重点项目(20224ACB206045); 江西民族传统药现代科技与产业发展协同创新中心开放基金(JXXT201402008); 江西省中医药管理局科技计划(2022Z023); 博士科研启动基金(2018WBZR002)

* 通信作者 Tel: 86-015350004308; E-mail: chenhf88@126.com

谱(UPLC-Q-TOF-MS/MS)技术则具有高效分离能力,以及高灵敏度、高分辨率等优点,可快速实现药物化学成分的分析,在天然药物化学成分定性分析的领域运用越来越广泛^[12]。为进一步阐明芒果核药效物质基础,本研究拟利用UPLC-Q-TOF-MS/MS对芒果核化学成分进行快速定性分析,以期对芒果核的后续研究以及资源的合理开发和应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

Tripie TOF 5600 Plus 高分辨质谱仪(美国Sciex公司);Analyst TF1.6和Peakview 1.6数据处理系统(美国Sciex公司);LC-30A超高效液相色谱仪(日本岛津公司),包括LC-30AD高压输液泵、CBM-20A系统控制器、SIL-30AC自动进样器、DUG-20A5在线脱气机、CTO-30A柱温箱。

1.2 试剂和对照品

甲醇、乙腈(色谱纯,Fisher Scientific, Fairlawn, NJ, USA);蒸馏水(屈臣氏集团),其余试剂为分析纯。没食子酸、1,2,3,6-四没食子酰葡萄糖、木犀草素、漆黄素、芒果苷(HPLC均>98%,购自成都曼斯特生物科技公司)。

1.3 混合对照品溶液的制备

分别取没食子酸、1,2,3,6-四没食子酰葡萄糖、木犀草素、漆黄素、芒果苷对照品5 mg,用70%甲醇溶解定容,制备成质量浓度为1 mg/mL的对照品储备液,然后4倍稀释质量浓度为0.25 mg/mL即得混合对照品溶液。

1.4 供试品溶液的制备

称量芒果核15 g置于圆底烧瓶中,加入10倍(150 mL)70%乙醇,加热回流提取2次,每次1 h,合并两次所得的提取液,利用旋转蒸发仪进行浓缩,把浓缩之后的提取液进行冷冻干燥,得到固体粉末。精密称定0.10 g的固体粉末,加入5 mL 70%甲醇超声溶解30 min,放冷至室温,过0.22 μm微孔膜,续滤液备用。

1.5 液相条件

采用Waters UPLC C₁₈色谱柱(2.1 × 100 mm, 1.7 μm),流动相:A相0.1%甲酸水,B相乙腈;梯度洗脱条件:0.01 ~ 5 min,2% → 4% B;5 ~ 7 min,4% → 6% B;7 ~ 15 min,6% B;15 ~ 16 min,6% → 11% B;16 ~ 25 min,11% → 17% B;25 ~ 32 min,

17% → 30% B;32 ~ 35 min,30% → 95% B;35 ~ 36 min,95% → 2% B;40 min。流速0.3 mL/min,柱温40 °C,进样量3 μL。

1.6 质谱条件

使用电离子喷雾源(ESI),负离子模式,质量扫描范围为 m/z 50 ~ 1 250;喷雾电压(ISVF)4 500 V;离子化温度(TEM)500 °C;碰撞能量(CE)-10 eV;气帘气(CUR)30 psi;雾化器(GS1)和辅助气(GS2)均为50 psi;去簇电压(DP)-100 V;数据采集时间40 min。

1.7 数据处理

采用AB Sciex公司的软件Peakview 1.6中的XIC Manager、Mass Calculators和Formula Finder功能,对UPLC-Q-TOF-MS/MS采集的数据进行处理。

2 结果与分析

2.1 基于UPLC-Q-TOF-MS/MS方法对芒果核中化学成分的分析鉴别

为了便于对芒果核的化学成分进行分析,首先基于CNKI、Google Scholar、SciFinder等数据库检索芒果核化学成分,再通过ChemSpider、ChemBook、MassBank、PubMed等获取对应成分的化学成分信息,包括化合物的名称、分子式、精确分子量等信息,以此建立芒果核的化学成分数据库。在此基础上,通过与对照品比对,并结合UPLC-Q-TOF-MS/MS负离子模式下准分子离子峰和二级碎片信息,共鉴定出135个化合物(见表1),其中没食子酸鞣质类化合物47个,黄酮类化合物47个,有机酸类化合物30个,香豆素类化合物3个,环烯醚萜苷类化合物8个。芒果核提取液总离子流图如图1所示。

2.2 没食子酸鞣质类

本文共鉴定出47种没食子酸鞣质类化合物,该类化合物在负离子质谱裂解过程中常丢失离子碎片C₇H₅O₄、C₇H₆O₅和中性碎片C₂H₂O、CH₂O、CO₂和OH^[28]。化合物11在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 169.014 6 [M-H]⁻,分子式为C₇H₆O₅。在质谱二级裂解图中可以观察到[M-H]⁻离子峰丢失一分子CO₂后生成的 m/z 125.024 9 [M-H-CO₂]⁻离子信号峰,经与对照品比对确定化合物11为没食子酸。

化合物40在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 495.080 6 [M-H]⁻,分子式为C₂₁H₂₀O₁₄。在质谱二级裂解图中可观察到 m/z 495.080 6、43.068 1、

表 1 芒果核化学成分鉴定表

Table 1 Identification of constituents in mango kernels

| 序号 No. | 保留时间 t_R (min) | 误差 Error ($\times 10^{-6}$) | 离子模式 Ion mode | 实测值 Measured value | 二级碎片离子 MS ² fragmentation ion | 鉴定的化合物 Identified compound | 分子式 Molecular formula | 类别 Classification | 参考文献 Ref. |
|-----------|------------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------------|--|--|---|----------------------|--------------|
| 1 | 1.02 | 1 | [M-H] ⁻ | 191.056 1 | 191.057 3, 73.045 9, 155.0357, 137.0254, 93.036 0 | 奎宁酸 Quinic acid | C ₇ H ₁₂ O ₆ | C | 6,10,13 |
| 2 | 1.08 | 2.1 | [M-H] ⁻ | 205.035 4 | 205.034 2, 169.013 5, 125.025 0, 101.025 6 | 柠檬酸甲酯 Methylcitrate [#] | C ₇ H ₁₀ O ₇ | A | |
| 3 | 1.14 | 9.1 | [M-H] ⁻ | 133.014 3 | 133.015 3, 115.005 7, 71.015 9 | 苹果酸 Malic acid | C ₄ H ₆ O ₅ | C | 14 |
| 4 | 1.16 | 1.5 | [M-H] ⁻ | 173.045 6 | 173.046 4, 154.998 4, 137.025 2, 93.036 0 | 莽草酸 Shikimic acid | C ₇ H ₁₀ O ₅ | C | 13 |
| 5 | 1.38 | 1.6 | [M-H] ⁻ | 331.067 1 | 331.068 8, 169.014 5, 125.024 6 | 单没食子酰葡萄糖 Monogalactyl glucose | C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀ | A | 5-7, 15, 16 |
| 6 | 1.48 | 5.3 | [M-H] ⁻ | 147.029 9 | 147.029 7, 129.019 5, 87.008 5, 57.036 0 | 柠苹果酸 Citramalic acid [#] | C ₈ H ₈ O ₅ | C | 6 |
| 7 | 1.51 | 3.5 | [M-H] ⁻ | 191.019 7 | 191.019 8, 111.009 6, 87.010 5 | 异柠檬酸盐 Isocitrate [#] | C ₆ H ₈ O ₇ | C | |
| 8 | 1.76 | 2 | [M-H] ⁻ | 331.067 1 | 331.068 4, 271.046 4, 211.024 9, 169.014 1, 125.024 8 | 单没食子酰葡萄糖同 分异构体 I Monoga- lactyl glucose isomer I | C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀ | A | 5-7, 15, 16 |
| 9 | 2.09 | 2.7 | [M-H] ⁻ | 331.067 1 | 331.069 3, 169.015 1, 125.025 2 | 单没食子酰葡萄糖同 分异构体 II Monogalac- tyl glucose isomer II | C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀ | A | 5-7, 15, 16 |
| 10 | 2.20 | 6.7 | [M-H] ⁻ | 161.045 6 | 161.047 0, 115.038 0, 101.025 4, 99.045 5 | 3-羟基-3-甲基谷氨酸 Meglutol [#] | C ₆ H ₁₀ O ₅ | C | |
| 11 | 2.26 | 6.7 | [M-H] ⁻ | 169.014 3 | 169.014 6, 125.024 9 | 没食子酸 Gallic acid [*] | C ₇ H ₆ O ₅ | A | 5, 7, 10, 15 |
| 12 | 2.72 | 3.8 | [M-H] ⁻ | 343.067 1 | 343.069 6, 191.057 2, 169.014 5 | 没食子酰奎宁酸 Galloylquinic acid | C ₁₄ H ₁₆ O ₁₀ | A | 4, 6 |
| 13 | 2.80 | 1.8 | [M-H] ⁻ | 483.078 0 | 483.083 5, 331.068 8, 313.058 0, 169.015 0, 125.025 1 | 二没食子酰葡萄糖 Digalactyl glucose | C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄ | A | 6, 15 |
| 14 | 2.90 | 6.3 | [M-H] ⁻ | 145.050 6 | 145.051 4, 101.063 0, 83.053 7, 59.032 8 | 己二酸 Hexanedioic acid [#] | C ₆ H ₁₀ O ₄ | C | |
| 15 | 3.05 | 3.7 | [M-H] ⁻ | 331.067 1 | 331.069 2, 271.047 5, 169.015 2, 125.025 0 | 单没食子酰葡萄糖同 分异构 III Monogalactyl glucose isomer III | C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀ | A | 5-7, 15, 16 |
| 16 | 3.49 | 3.4 | [M-H] ⁻ | 299.077 2 | 299.254 8, 253.215 2, 151.054 4, 93.035 9 | 苯甲酸 + 1O Benzoic acid + 1O | C ₁₃ H ₁₆ O ₈ | C | |
| 17 | 3.54 | 4.3 | [M-H] ⁻ | 167.035 0 | 167.035 0, 123.045 1, 108.020 8 | 尿黑酸 Homogentisic acid | C ₈ H ₈ O ₄ | C | 6, 10, 17 |
| 18 | 3.58 | 6.7 | [M-H] ⁻ | 153.019 3 | 153.019 6, 136.014 6, 124.017 0, 108.020 4, 93.038 1 | 原儿茶酸 Protocatechuic acid | C ₇ H ₆ O ₄ | C | 6, 18, 19 |
| 19 | 3.83 | 2.6 | [M-H] ⁻ | 493.119 9 | 493.124 7, 331.068 9, 313.059 0, 283.047 9, 241.035 6, 169.015 0, 125.025 5 | β -D-Glucopyranosyl-(6' → 1'')- β -D-glucopyra- nosyl gallic acid isomer | C ₁₉ H ₂₆ O ₁₅ | A | |
| 20 | 4.15 | 0.3 | [M-H] ⁻ | 337.056 5 | 337.056 2, 237.040 3, 193.051 1, 167.035 2, 137.020 6, 111.008 3 | 二氢槲皮素 Quercetin dihydro | C ₁₅ H ₁₄ O ₉ | B | 19 |
| 21 | 4.21 | 1.6 | [M-H] ⁻ | 299.077 2 | 299.226 0, 253.216 6, 179.032 9, 136.017 4, 119.035 1, 93.036 9, 89.025 0 | 苯甲酸 + 1O 同分异构 体 I Benzoic acid + 1O iso- mer I | C ₁₃ H ₁₆ O ₈ | C | |

续表 1 (Continued Tab. 1)

| 序号 No. | 保留时间 t_R (min) | 误差 Error ($\times 10^{-6}$) | 离子模式 Ion mode | 实测值 Measured value | 二级碎片离子 MS ² fragmentation ion | 鉴定的化合物 Identified compound | 分子式 Molecular formula | 类别 Classification | 参考文献 Ref. |
|-----------|------------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------------|--|---|---|----------------------|--------------|
| 22 | 4.30 | 8.1 | [M-H] ⁻ | 153.019 3 | 153.020 1, 109.030 8, 108.022 6, 91.020 1 | 原儿茶酸同分异构体 Protocatechuic isomer | C ₇ H ₆ O ₄ | C | 6, 18, 19 |
| 23 | 4.46 | 0.4 | [M-H] ⁻ | 315.072 2 | 315.073 2, 153.019 4, 109.028 9, 108.022 6 | 原儿茶酸葡萄糖苷 Protocatechuic glucoside | C ₁₃ H ₁₆ O ₉ | C | 10, 18 |
| 24 | 4.60 | 3.9 | [M-H] ⁻ | 493.119 9 | 493.124 8, 313.058 6, 169.014 9, 125.024 9 | β -D-Gucopyranosyl-(6' → 1'')- β -D-glucopyranosyl gallic acid | C ₁₉ H ₂₆ O ₁₅ | A | |
| 25 | 4.70 | 2.4 | [M-H] ⁻ | 243.051 0 | 243.051 7, 124.071 3 | 没食子酸甘油酯 Glycerol gallate | C ₁₀ H ₁₂ O ₇ | A | |
| 26 | 4.75 | 0.7 | [M-H] ⁻ | 483.078 0 | 483.081 7, 331.067 8, 313.057 0, 211.023 5, 169.014 4, 125.025 5 | 二没食子酰葡萄糖同 分异构体 I Digalactyl glucose iso- mer I | C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄ | A | 6, 15 |
| 27 | 5.50 | -1.5 | [M-H] ⁻ | 299.077 2 | 299.077 9, 253.217 5, 137.024 6, 125.024 7 | 苯甲酸葡萄糖苷 Benzoic acid glucoside | C ₁₃ H ₁₆ O ₈ | C | 6 |
| 28 | 5.56 | 2.1 | [M-H] ⁻ | 483.078 0 | 483.082 0, 331.068 7, 211.024 3, 169.014 1, 125.025 0 | 二没食子酰葡萄糖同 分异构体 II Digalactyl glucose isomer II | C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄ | A | 6, 15 |
| 29 | 5.76 | 0.5 | [M-H] ⁻ | 299.077 2 | 299.225 0, 253.217 4, 239.055 9, 179.034 7, 137.024 0 | 苯甲酸葡萄糖苷同分 异构体 I Benzoic acid glucoside isomer I | C ₁₃ H ₁₆ O ₈ | C | 6 |
| 30 | 6.21 | 2.4 | [M-H] ⁻ | 483.078 0 | 483.082 0, 331.068 7, 313.057 5, 169.014 4, 125.024 8 | 二没食子酰葡萄糖同 分异构体 III Digalactyl glucose isomer III | C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄ | A | 6, 15 |
| 31 | 6.29 | 0.5 | [M-H] ⁻ | 285.061 6 | 285.063 4, 267.051 3, 211.025 5, 168.006 5, 124.016 9, 125.024 0 | 苯甲酸 + 2O Benzoic acid + 2O | C ₁₂ H ₁₄ O ₈ | A | |
| 32 | 6.6 | 4.7 | [M-H] ⁻ | 137.024 4 | 137.024 6, 109.030 0, 108.023 2 | 苯甲酸同分异构体 Benzoic acid isomer | C ₇ H ₆ O ₃ | C | 6 |
| 33 | 6.89 | 6.4 | [M-H] ⁻ | 137.024 4 | 137.022 8, 93.035 6, 75.025 1 | 苯甲酸 Benzoic acid | C ₇ H ₆ O ₃ | C | 6, 7, 14, 16 |
| 34 | 6.90 | 1.7 | [M-H] ⁻ | 483.078 0 | 483.081 5, 331.068 2, 313.057 0, 271.046 0, 211.024 7, 125.024 0 | 二没食子酰葡萄糖同 分异构体 IV Digalactyl glucose isomer IV | C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄ | A | 6, 15 |
| 35 | 7.26 | 0.4 | [M-H] ⁻ | 299.077 2 | 299.040 3, 253.215 3, 239.058 5, 137.024 9 | 苯甲酸葡萄糖苷同分 异构体 II Benzoic acid glucoside isomer II | C ₁₃ H ₁₆ O ₈ | C | 6 |
| 36 | 7.42 | -0.9 | [M-H] ⁻ | 403.124 6 | 403.125 1, 313.052 4, 193.014 7, 169.013 6, 124.016 3 | 去乙酰车叶草苷甲酸 酯 Deacetyl asperulosid- ic acid methyl ester [#] | C ₁₇ H ₂₄ O ₁₁ | E | 20, 21 |
| 37 | 8.47 | 6 | [M-H] ⁻ | 183.029 9 | 183.030 4, 124.071 6 | 没食子酸甲酯 Methylgallate | C ₈ H ₈ O ₅ | A | 4-6, 10, 15 |
| 38 | 8.59 | 4.8 | [M-H] ⁻ | 175.061 2 | 175.061 6, 131.075 3, 115.041 3, 85.067 7 | 异丙基苹果酸 Isoprop- ylmalic acid | C ₇ H ₁₂ O ₅ | C | |
| 39 | 8.82 | 2.4 | [M-H] ⁻ | 635.089 0 | 635.095 6, 483.080 3, 465.069 6, 313.058 6, 169.014 3, 125.025 2 | 三没食子酰葡萄糖 Trigalloyl glucoside | C ₁₇ H ₂₄ O ₁₈ | A | 4, 6 |
| 40 | 8.86 | 1.4 | [M-H] ⁻ | 495.078 0 | 495.080 6, 343.068 1, 191.056 0, 169.013 6, 125.026 2 | 二没食子酰奎宁酸 Digalloylquinic acid | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₄ | A | 4, 6, 16 |
| 41 | 9.44 | 3.5 | [M-H] ⁻ | 165.019 3 | 165.025 8, 147.892 7, 121.027 8, 77.039 9 | 邻苯二甲酸 Phthalic acid [#] | C ₈ H ₆ O ₄ | C | |
| 42 | 9.51 | 0.8 | [M-H] ⁻ | 403.124 6 | 403.127 1, 313.056 6, 169.014 9, 168.004 7, 124.017 2 | 山梔子苷 B 同分异构 体 Gardenoside isomer I [#] | C ₁₇ H ₂₄ O ₁₁ | E | 22 |

续表 1 (Continued Tab. 1)

| 序号 No. | 保留时间 t_R (min) | 误差 Error ($\times 10^{-6}$) | 离子模式 Ion mode | 实测值 Measured value | 二级碎片离子 MS ² fragmentation ion | 鉴定的化合物 Identified compound | 分子式 Molecular formula | 类别 Classification | 参考文献 Ref. |
|-----------|------------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------------|---|---|---|----------------------|--------------|
| 43 | 9.54 | 1.2 | [M-H] ⁻ | 289.071 8 | 289.069 4, 245.007 9, 205.051 1, 161.059 8, 151.040 8, 137.023 6, 107.989 4 | 儿茶素 Catechin* | C ₁₅ H ₁₄ O ₆ | B | 7 |
| 44 | 9.61 | 4.5 | [M-H] ⁻ | 195.029 9 | 195.029 9, 151.040 5, 136.017 5, 108.021 5 | 3-甲酰基-2,4-二羟基- 6-甲基苯甲酸 Haema- tommic acid [#] | C ₉ H ₈ O ₅ | C | |
| 45 | 9.82 | 2.9 | [M-H] ⁻ | 177.019 3 | 177.019 5, 149.020 4, 141.873 6, 133.030 4, 105.036 7 | 6,7-二羟基香豆素同 分异构体 I 6,7-Di- hydroxycoumarin isomer I | C ₉ H ₆ O ₄ | D | 16 |
| 46 | 9.88 | -0.6 | [M-H] ⁻ | 311.040 9 | 311.041 8, 193.012 7, 149.022 1, 125.026 6 | 咖啡酰基酒石酸 Caftaric acid [#] | C ₁₃ H ₁₂ O ₉ | C | 18 |
| 47 | 9.91 | 3.7 | [M-H] ⁻ | 495.078 0 | 495.081 2, 343.068 5, 169.014 4, 125.025 7 | 二没食子酰奎宁酸同 分异构体 I Digal- loylquinic acid isomer I | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₄ | A | 4,6,16 |
| 48 | 10.03 | 3.8 | [M-H] ⁻ | 483.078 0 | 483.080 5, 331.068 6, 313.057 4, 271.046 0, 169.014 6, 125.024 9 | 二没食子酰葡萄糖同 分异构体 V Digalactyl glucose isomer V | C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄ | A | 6,15 |
| 49 | 10.17 | 0.6 | [M-H] ⁻ | 473.036 2 | 473.045 8, 383.003 6, 355.013 9, 311.017 8, 265.015 7, 234.987 6, 209,009 8, 178.999 2 | 三没食子酸同分异构 体 I Trigallic acid isomer I | C ₂₁ H ₁₄ O ₁₃ | A | |
| 50 | 10.25 | 0.8 | [M-H] ⁻ | 311.040 9 | 311.0412, 221.0085, 161.0236 | 咖啡酰基酒石酸同分 异构体 Caftaric acid i- somer | C ₁₃ H ₁₂ O ₉ | C | 18 |
| 51 | 10.32 | 0.6 | [M-H] ⁻ | 403.124 6 | 403.127 3, 313.056 0, 241.117 6, 169.014 0, 124.018 0 | 山梔子苷 B 同分异构 体 II Gardenoside isom- er II [#] | C ₁₇ H ₂₄ O ₁₁ | E | 22 |
| 52 | 10.39 | 1.3 | [M-H] ⁻ | 575.104 2 | 575.110 7, 439.092 1, 423.094 6, 333.063 2, 303.052 0, 285.041 4, 261.041 7, 193.014 5, 125.025 7 | Maclurin-3-C-(2-O-gal- loyl)-β-D-glucoside | C ₂₆ H ₂₄ O ₁₅ | A | 23 |
| 53 | 10.60 | 1.4 | [M-H] ⁻ | 337.056 5 | 293.067 0, 275.055 4, 257.048 9, 193.015 4, 169.014 7, 125.025 4 | 二氢槲皮素同分异构 体 Quercetin dihydro i- somer | C ₁₅ H ₁₄ O ₉ | B | 19 |
| 54 | 10.91 | 4.7 | [M-H] ⁻ | 177.019 3 | 177.020 0, 132.025 6, 121.031 2, 105.032 9, 103.022 6 | 6,7-二羟基香豆素同 分异构体 II 6,7-Di- hydroxycoumarin isomer II | C ₉ H ₆ O ₄ | D | 16 |
| 55 | 11.07 | 1.3 | [M-H] ⁻ | 403.124 6 | 403.126 7, 169.014 9, 151.004 8 | 去乙酰车叶草苷酸甲 酯同分异构体 I Deacetyl asperulosidic acid methyl ester isomer I [#] | C ₁₇ H ₂₄ O ₁₁ | E | 20,21 |
| 56 | 11.09 | 4.5 | [M-H] ⁻ | 635.089 0 | 635.095 6, 483.080 7, 465.070 6, 313.057 1, 169.014 7, 125.024 8 | 三没食子酰葡萄糖同 分异构体 II Trigalloyl glucoside isomer II | C ₁₇ H ₂₄ O ₁₈ | A | 4,6 |
| 57 | 11.89 | 2 | [M-H] ⁻ | 483.078 0 | 483.082 8, 313.057 5, 271.047 0, 169.014 4, 125.024 6 | 二没食子酰葡萄糖同 分异构体 VI Digalac- tyl glucose isomer VI | C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄ | A | 6,15 |
| 58 | 13.02 | 0 | [M-H] ⁻ | 403.124 6 | 403.125 2, 357.122 2, 313.058 7, 243.123 4, 195.066 6, 169.014 9, 136.054 7, 123.011 8 | 去乙酰车叶草苷酸甲 酯同分异构体 II Deacetyl asperulosidic acid methyl ester isomerII [#] | C ₁₇ H ₂₄ O ₁₁ | E | 20,21 |

续表 1 (Continued Tab. 1)

| 序号 No. | 保留时间 t_R (min) | 误差 Error ($\times 10^{-6}$) | 离子模式 Ion mode | 实测值 Measured value | 二级碎片离子 MS ² fragmentation ion | 鉴定的化合物 Identified compound | 分子式 Molecular formula | 类别 Classification | 参考文献 Ref. |
|-----------|------------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------------|---|--|---|----------------------|--------------|
| 59 | 13.81 | 2.8 | [M-H] ⁻ | 201.076 9 | 201.811 4, 183.069 1, 166.832 3, 139.077 4, 127.078 8, 113.0214 | 莽草酸乙酯 Shikimic acid ethyl ester | C ₉ H ₁₄ O ₅ | C | |
| 60 | 14.17 | 4.5 | [M-H] ⁻ | 635.089 0 | 635.097 4, 483.082 6, 465.071 3, 313.058 1, 295.047 5, 169.014 7 | 三没食子酰葡萄糖同 分异构体 III Trigalloyl glucoside isomer III | C ₁₇ H ₂₄ O ₁₈ | A | 4, 6 |
| 61 | 14.72 | 1.1 | [M-H] ⁻ | 403.124 6 | 403.126 4, 271.045 4, 247.023 9, 169.014 4, 167.001 8, 151.006 2, 125.022 1 | 去乙酰车叶草苷酸甲 酯同分异构体 III Deacetyl asperulosidic acid methyl ester isomer III # | C ₁₇ H ₂₄ O ₁₁ | E | 20, 21 |
| 62 | 15.07 | 5.8 | [M-H] ⁻ | 635.089 0 | 635.096 7, 617.083 9, 483.081 5, 271.046 1, 211.025 3, 169.014 7 | 三没食子酰葡萄糖同 分异构体 IV Trigalloyl glucoside isomer IV | C ₁₇ H ₂₄ O ₁₈ | A | 4, 6 |
| 63 | 15.52 | 4.2 | [M-H] ⁻ | 163.040 1 | 162.835 5, 145.891 2, 119.050 7, 93.035 4 | 氢化肉桂酸 Hydroxycinnamic acid | C ₉ H ₈ O ₃ | C | 16 |
| 64 | 16.94 | 3.4 | [M-H] ⁻ | 559.109 3 | 559.113 0, 407.099 7, 389.091 7, 317.066 0, 287.056 5, 269.044 3, 245.046 0, 169.013 9, 125.022 3 | Iriflophenone-3-C-(2-O- galloyl)-β-D-glucoside | C ₂₆ H ₂₄ O ₁₄ | A | 5, 15 |
| 65 | 17.42 | 3.6 | [M-H] ⁻ | 197.045 6 | 197.046 3, 169.015 1, 125.024 6, 124.017 1 | 没食子酸乙酯 Ethyl gallate* | C ₉ H ₁₀ O ₅ | A | 10, 15 |
| 66 | 17.59 | 1.7 | [M-H] ⁻ | 421.077 6 | 421.078 0, 331.047 7, 301.036 8, 272.034 2, 259.026 1 | 芒果苷 Mangiferin* | C ₁₉ H ₁₈ O ₁₁ | B | 4-7, 10, 15 |
| 67 | 17.69 | 4 | [M-H] ⁻ | 447.150 8 | 402.146 6, 269.102 8, 161.044 8 | 去乙酰山栀子苷甲酯 Acetyl-shanzhiside methyl ester# | C ₁₉ H ₂₈ O ₁₂ | E | 20, 21 |
| 68 | 17.87 | 2.8 | [M-H] ⁻ | 727.115 2 | 727.121 7, 575.107 9, 465.068 7, 405.084 8, 315.053 5, 169.010 2 | Maclurin-3-C-(2, 3-di- O-galloyl)-β-D-glucoside | C ₃₃ H ₂₈ O ₁₉ | A | 23 |
| 69 | 18.00 | 4.6 | [M-H] ⁻ | 635.089 0 | 635.094 9, 617.083 5, 483.080 4, 313.057 6, 169.014 6 | 三没食子酰葡萄糖同 分异构体 V Trigalloyl glucoside isomer V | C ₂₇ H ₂₄ O ₁₈ | A | 4, 6 |
| 70 | 18.25 | 5.1 | [M-H] ⁻ | 635.089 0 | 635.096 1, 483.080 7, 465.071 0, 313.057 6, 169.014 3 | 三没食子酰葡萄糖同 分异构体 VI Trigalloyl glucoside isomer VI | C ₂₇ H ₂₄ O ₁₈ | A | 4, 6 |
| 71 | 18.32 | 0.2 | [M-H] ⁻ | 285.061 6 | 285.061 4, 169.014 4, 125.024 3 | 苯甲酸 + 2O 同分异构 体 Benzoic acid + 2O isomer | C ₁₂ H ₁₄ O ₈ | A | |
| 72 | 18.44 | -0.2 | [M-H] ⁻ | 287.056 1 | 287.056 3, 269.046 8, 225.055 1, 163.004 2, 149.024 7, 135.008 8, 109.029 8 | 圣草酚 Eriodictyol | C ₁₅ H ₁₂ O ₆ | B | 6, 10 |
| 73 | 18.45 | 0.3 | [M-H] ⁻ | 269.045 6 | 269.214 6, 224.048 2, 196.050 0, 79.032 2, 155.051 5 | 7,3',4'-三羟基黄酮同 分异构体 I 7,3',4'- trihydroxyflavone isomer I | C ₁₅ H ₁₀ O ₅ | B | |
| 74 | 19.22 | 3 | [M-H] ⁻ | 435.093 3 | 435.096 4, 345.061 2, 315.051 9, 272.033 4 | 甲基芒果苷 Methyl- mangiferin | C ₂₀ H ₂₀ O ₁₁ | B | 6 |
| 75 | 19.44 | 4.3 | [M-H] ⁻ | 177.019 3 | 177.019 0, 133.031 3, 89.039 2 | 6,7-二羟基香豆素 6, 7-Dihydroxycoumarin | C ₉ H ₆ O ₄ | D | 16 |
| 76 | 19.45 | -0.4 | [M-H] ⁻ | 447.093 3 | 447.089 1, 285.041 1, 284.027 8, 135.010 2, 121.030 5 | 山柰酚半乳糖苷 Kaempferol galactoside | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ | B | 10 |

续表 1 (Continued Tab. 1)

| 序号 No. | 保留时间 t_R (min) | 误差 Error ($\times 10^{-6}$) | 离子模式 Ion mode | 实测值 Measured value | 二级碎片离子 MS ² fragmentation ion | 鉴定的化合物 Identified compound | 分子式 Molecular formula | 类别 Classification | 参考文献 Ref. |
|-----------|------------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------------|---|--|---|----------------------|--------------|
| 77 | 19.63 | 1 | [M-H] ⁻ | 473.036 2 | 473.144 7, 321.025 2, 169.014 1, 125.024 4 | 三没食子酸 Trigallic acid | C ₂₁ H ₁₄ O ₁₃ | A | |
| 78 | 19.93 | 3.9 | [M-H] ⁻ | 635.089 0 | 635.096 8, 483.082 6, 465.070 4, 313.058 0, 295.046 8, 169.013 9, 125.024 1 | 三没食子酰葡萄糖同 分异构体 VII Trigalloyl glucoside isomer VII | C ₂₇ H ₂₄ O ₁₈ | A | 4, 6 |
| 79 | 20.15 | 0.8 | [M-H] ⁻ | 447.093 3 | 447.095 9, 327.051 2, 284.034 1, 285.041 1, 256.037 4, 239.034 3 | 山柰酚半乳糖苷同分 异构体 I Kaempferol galactoside isomer I | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ | B | 10 |
| 80 | 20.19 | 2.9 | [M-H] ⁻ | 573.008 6 | 573.094 8, 421.080 0, 331.046 7, 301.036 0, 273.037 9, 169.014 5 | 没食子酰芒果苷 Man- giferin gallate | C ₂₆ H ₂₂ O ₁₅ | B | 7, 17 |
| 81 | 20.24 | 7.3 | [M-H] ⁻ | 787.100 0 | 787.111 8, 635.094 8, 617.086 3, 465.070 9, 169.015 2 | 四没食子酰葡萄糖同 分异构体 I Tetragal- loyl glucose isomer I | C ₃₄ H ₂₈ O ₂₂ | A | 4, 6, 7 |
| 82 | 20.42 | 0.8 | [M-H] ⁻ | 299.077 2 | 299.078 9, 253.217 9, 211.025 2, 169.015 3, 125.023 9, 124.017 1 | 苯甲酸 + 1O 同分异 构体 II Benzoic acid + 1O isomer II | C ₁₃ H ₁₆ O ₈ | A | |
| 83 | 20.57 | 1.7 | [M-H] ⁻ | 303.051 0 | 303.052 0, 285.041 0, 175.040 2, 125.024 7 | 二氢槲皮素 Dihydro- quercetin | C ₁₅ H ₁₂ O ₇ | B | |
| 84 | 20.58 | 0 | [M-H] ⁻ | 447.093 3 | 447.095 9, 327.049 2, 285.040 4, 284.033 6, 255.030 0, 239.030 9, 227.037 1, 229.054 5, 191.0380 6, 125.023 3 | 山柰酚半乳糖苷同分 异构体 II Kaempferol galactoside isomer II | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ | B | 10 |
| 85 | 21.11 | 1.7 | [M-H] ⁻ | 441.082 7 | 441.083 4, 315.063 9, 289.071 7, 245.081 8, 137.024 5, 135.043 8, 105.050 1 | 左旋表儿茶素-3-O-没 食子酸酯 Epicatechin- 3-O-gallate | C ₂₂ H ₁₈ O ₁₀ | B | 19 |
| 86 | 21.18 | 2.7 | [M-H] ⁻ | 300.999 0 | 301.001 5, 283.997 2, 229.014 6, 185.025 2 | 鞣花酸 Ellagic acid | C ₁₄ H ₆ O ₈ | C | 6 |
| 87 | 21.41 | 0.4 | [M-H] ⁻ | 337.056 5 | 337.058 9, 319.043 9, 291.051 0, 249.040 3, 197.045 5, 169.014 4, 124.016 3 | 二氢槲皮素同分异 构体 I Dihydroquercetin isomer I | C ₁₅ H ₁₄ O ₉ | B | 19 |
| 88 | 21.71 | -0.6 | [M-H] ⁻ | 447.093 3 | 447.095 2, 327.053 1, 285.041 1, 284.033 8, 241.051 6, 164.010 6, 151.003 4 | 木犀草素-C-葡萄糖苷 Luteolin-C-glucoside | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ | B | 10, 20 |
| 89 | 21.72 | 4.9 | [M-H] ⁻ | 787.100 0 | 787.110 6, 635.097 6, 617.086 5, 465.071 7, 295.047 3, 169.015 1 | 四没食子酰葡萄糖同 分异构体 II Tetragal- loyl glucose isomer II | C ₃₄ H ₂₈ O ₂₂ | A | 4, 6, 7 |
| 90 | 21.79 | 3.9 | [M-H] ⁻ | 593.151 2 | 593.1566, 547.2775, 557.1910, 473.0727, 427.0615, 353.0297, 313.0350 | 山柰酚芸香糖苷 Kaempferol rutinoideside | C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅ | B | 20 |
| 91 | 22.09 | 0.2 | [M-H] ⁻ | 447.093 3 | 447.095 5, 285.0411, 284.031 2, 263.020 3, 257.043 0, 229.047 5, 191.034 9, 135.007 9, 109.032 2 | 紫云英苷 Astragalinn | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ | B | 12 |
| 92 | 22.25 | 0.4 | [M-H] ⁻ | 463.088 2 | 463.090 3, 301.036 6, 271.023 8, 255.030 1, 151.002 4 | 金丝桃苷 Hyperoside | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂ | B | 13 |
| 93 | 22.25 | 6.1 | [M-H] ⁻ | 787.100 0 | 787.111 2, 635.097 9, 617.086 8, 465.072 6, 447.060 9, 169.015 3 | 1,2,3,6-四没食子酰 葡萄糖 1,2,3,6-Tetra- galloyl glucose * | C ₃₄ H ₂₈ O ₂₂ | A | 4-7, 10, 16 |

续表 1 (Continued Tab. 1)

| 序号 No. | 保留时间 t_R (min) | 误差 Error ($\times 10^{-6}$) | 离子模式 Ion mode | 实测值 Measured value | 二级碎片离子 MS ² fragmentation ion | 鉴定的化合物 Identified compound | 分子式 Molecular formula | 类别 Classification | 参考文献 Ref. |
|-----------|------------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------------|---|---|---|----------------------|--------------|
| 94 | 22.32 | -0.6 | [M-H] ⁻ | 431.098 4 | 431.100 1, 341.063 9, 311.056 9, 283.061 4, 281.043 2 | 异牡荆素 Isovitexin | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀ | B | 10 |
| 95 | 22.48 | 0.7 | [M-H] ⁻ | 441.082 7 | 441.085 4, 289.073 5, 271.066 9, 245.082 7, 203.072 1 | 左旋表儿茶素没食子 酸酯 Epicatechin gallate | C ₂₂ H ₁₈ O ₁₀ | B | 19 |
| 96 | 22.64 | 1.6 | [M-H] ⁻ | 431.098 4 | 431.101 2, 341.068 7, 311.057 4, 283.062 1, 269.046 5 | 牡荆素 Vitexin | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀ | B | 10 |
| 97 | 22.71 | 3.4 | [M-H] ⁻ | 463.088 2 | 463.093 8, 301.036 6, 151.004 0 | 异槲皮苷 Isoquercitrin | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂ | B | 5 |
| 98 | 22.84 | 0.9 | [M-H] ⁻ | 319.045 9 | 319.047 6, 273.005 2, 245.009 5, 189.020 7 | 槲皮素一水合物 Quercetin monohydrate | C ₁₅ H ₁₂ O ₈ | B | |
| 99 | 22.91 | 5.4 | [M-H] ⁻ | 787.100 0 | 787.112 4, 617.086 3, 465.071 7 | 四没食子酰葡萄糖同 分异构体 III Tetragal- loyl glucose III | C ₃₄ H ₂₈ O ₂₂ | A | 4, 6, 7 |
| 100 | 23.01 | -0.6 | [M-H] ⁻ | 337.056 5 | 337.057 3, 309.062 4, 190.026 8, 161.023 9 | 二氢槲皮素同分异构 体 II Dihydroquercetin isomer II | C ₁₅ H ₁₄ O ₉ | B | 19 |
| 101 | 23.19 | 6.1 | [M-H] ⁻ | 787.100 0 | 787.111 9, 617.085 9, 465.071 8, 169.015 3 | 四没食子酰葡萄糖同 分异构体 IV Tetragal- loyl glucose IV | C ₃₄ H ₂₈ O ₂₂ | A | 4, 6, 7 |
| 102 | 23.21 | 9.9 | [M-H] ⁻ | 305.066 7 | 183.065 1, 139.076 9, 120.997 4 | (-)-表没食子儿茶素 (-)-Epigallocatechin | C ₁₅ H ₁₄ O ₇ | B | 10 |
| 103 | 23.53 | 0 | [M-H] ⁻ | 447.093 3 | 447.096 0, 285.040 8, 284.033 3 | 山柰酚葡萄糖苷 Kaempferol glucosylide | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ | B | 12 |
| 104 | 23.63 | 0.1 | [M-H] ⁻ | 433.077 6 | 433.083 5, 301.039 0, 271.026 0, 253.051 1, 207.101 8, 163.112 4, 151.001 6, 119.034 6 | 槲皮素阿拉伯糖苷 Quercetin arabinoside | C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁ | B | 16, 19 |
| 105 | 24.14 | -0.1 | [M-H] ⁻ | 477.103 9 | 477.107 1, 313.063 7, 265.071 2, 235.059 9, 169.012 3, 125.026 8 | 鼠李素己糖苷 Rhamnetin hexoside | C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂ | B | 6, 15 |
| 106 | 24.38 | 2.3 | [M-H] ⁻ | 541.098 8 | 541.102 9, 497.207 0, 421.078 7, 403.068 2, 331.047 4, 301.035 4, 283.025 5 | Muraxanthone | C ₂₆ H ₂₂ O ₁₃ | B | 24 |
| 107 | 25.32 | 7.3 | [M-H] ⁻ | 939.110 9 | 939.125 9, 769.101 0, 617.086 9, 447.060 9, 169.014 8 | 五没食子酰葡萄糖 Penta-O-galloyl-gluco- side | C ₄₁ H ₃₂ O ₂₆ | A | 4-7 |
| 108 | 25.60 | 0 | [M-H] ⁻ | 285.040 5 | 285.041 3, 241.052 2, 229.049 7, 217.050 2, 199.041 6, 175.041 1, 151.004 1, 133.029 6 | 木犀草素 Luteolin* | C ₁₅ H ₁₀ O ₆ | B | 10, 25 |
| 109 | 25.79 | 2.2 | [M-H] ⁻ | 187.097 6 | 187.097 5, 169.085 7, 125.097 4, 97.066 5 | 壬二酸 Azelaic acid | C ₉ H ₁₆ O ₄ | C | 26 |
| 110 | 26.03 | -0.8 | [M-H] ⁻ | 433.114 0 | 433.119 0, 271.061 8, 177.020 7, 151.004 3, 119.051 4 | 柚皮素-7-O-葡萄糖苷 Naringenin-7-O-gluco- side | C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀ | B | 10, 13 |
| 111 | 26.17 | 0.6 | [M-H] ⁻ | 447.093 3 | 447.096 3, 371.082 2, 298.049 1, 285.041 0, 284.033 8, 257.046 2, 213.060 8, 164.011 5, 151.003 4 | 山柰酚半乳糖苷同分 异构体 III Kaempferol galactoside isomer III | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ | B | 10 |

续表 1 (Continued Tab. 1)

| 序号 No. | 保留时间 t_R (min) | 误差 Error ($\times 10^{-6}$) | 离子模式 Ion mode | 实测值 Measured value | 二级碎片离子 MS ² fragmentation ion | 鉴定的化合物 Identified compound | 分子式 Molecular formula | 类别 Classification | 参考文献 Ref. |
|-----------|------------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------------|--|--|---|----------------------|--------------|
| 112 | 26.46 | 0.1 | [M-H] ⁻ | 285.040 5 | 285.042 0, 257.045 8, 241.052 2, 229.049 7, 213.052 5, 163.003 7, 135.009 1, 121.029 9, 91.020 0 | 漆黄素 Fisetin* | C ₁₅ H ₁₀ O ₆ | B | 25 |
| 113 | 27.17 | 3.9 | [M-H] ⁻ | 579.208 3 | 417.158 3, 402.136 5, 235.025 3, 197.047 5, 169.016 2 | 丁香脂素葡萄糖苷 Syringaresin glucoside | C ₂₈ H ₃₆ O ₁₃ | B | |
| 114 | 27.17 | 2.1 | [M-H] ⁻ | 299.056 1 | 299.057 2, 284.034 8, 239.036 3, 227.035 0, 148.016 2, 108.021 7 | 山柰酚甲醚同分异构 体 Kaempferol methyl e- ther isomer | C ₁₆ H ₁₂ O ₆ | B | |
| 115 | 27.20 | -0.4 | [M-H] ⁻ | 289.071 8 | 289.007 4, 181.088 1, 124.017 0 | 儿茶素同分异构体 I Catechin isomer I | C ₁₅ H ₁₄ O ₆ | B | 7 |
| 116 | 27.36 | 7.1 | [M-H] ⁻ | 1 091.121 9 | 1 091.141 5, 940.130 4, 939.127 7, 770.103 6, 769.102 0 | 6-O-没食子酰基-芒果 苷 6-O-Galloyl-man- giferin | C ₄₈ H ₃₆ O ₃₀ | A | 4-6, 17 |
| 117 | 27.54 | 1.4 | [M-H] ⁻ | 359.077 2 | 359.078 7, 197.045 7, 179.035 1, 161.024 8 | 迷迭香酸 Rosmarinic acid | C ₁₈ H ₁₆ O ₈ | C | 7 |
| 118 | 27.59 | -8.5 | [M-H] ⁻ | 287.098 4 | 287.098 8, 241.217 5, 96.961 1 | (1S)-1, 5-Anhydro-1- [2, 4, 6-trihydroxy-3- (4-hydroxybenzoyl) phenyl]-D-glucitol | C ₉ H ₂₀ O ₁₀ | B | 7 |
| 119 | 27.80 | 0.4 | [M-H] ⁻ | 289.071 8 | 289.071 6, 169.014 6, 125.024 8, 107.016 4 | 儿茶素同分异构体 II Catechin isomer II | C ₁₅ H ₁₄ O ₆ | B | 7 |
| 120 | 27.92 | -0.9 | [M-H] ⁻ | 403.124 6 | 403.127 2, 385.099 0, 359.127 7, 229.096 2, 177.094 0 | 山梔子苷 B Gardenoside [#] | C ₁₇ H ₂₄ O ₁₁ | E | 22 |
| 121 | 28.72 | 0.7 | [M-H] ⁻ | 415.103 5 | 415.1032, 387.1075, 281.0451, 271.0635, 266.0538 | 葛根素 Puerarin | C ₂₁ H ₂₀ O ₉ | B | 27 |
| 122 | 29.15 | 3.2 | [M-H] ⁻ | 349.056 5 | 197.046 7, 169.015 1 | Ethyl 2, 4-dihydroxy-3- (3, 4, 5-trihydroxy- benzoyl)oxybenzoate | C ₁₆ H ₁₄ O ₉ | A | 23 |
| 123 | 29.22 | -0.5 | [M-H] ⁻ | 269.045 6 | 269.046 8, 241.051 2, 227.037 1, 211.040 1, 135.011 3 | 7, 3', 4'-三羟基黄酮 7, 3', 4'-Trihydroxyfla- vone | C ₁₅ H ₁₀ O ₅ | B | |
| 124 | 29.28 | -0.8 | [M-H] ⁻ | 377.124 2 | 377.126 5, 317.105 6, 255.114 5, 169.014 9, 125.025 0 | 橄榄苦苷苷元 Oleuropein aglycone | C ₁₉ H ₂₂ O ₈ | A | |
| 125 | 29.55 | 3 | [M-H] ⁻ | 1 24 3.132 8 | 1 24 3.1504, 1 24 2. 136 4, 1 09 2.136 0, 940.130 8, 770.116 5, 769.099 1, 599.069 3 | 七没食子酰葡萄糖 Heptagalloyl glucose | C ₅₅ H ₄₀ O ₃₄ | A | 4-6 |
| 126 | 29.57 | 2.8 | [M-H] ⁻ | 287.056 1 | 287.056 2, 165.018 3, 151.003 7, 135.045 5 | 圣草酚同分异构体 Eriodictyol iaomer | C ₁₅ H ₁₂ O ₆ | B | 6, 10 |
| 127 | 30.31 | 2.1 | [M-H] ⁻ | 301.035 4 | 301.037 2, 273.040 6, 245.045 8, 178.998 9, 151.004 2, 121.029 9, 107.014 4 | 槲皮素 Quercetin* | C ₁₅ H ₁₀ O ₇ | B | 19 |
| 128 | 30.64 | 1 | [M-H] ⁻ | 337.056 5 | 337.056 5, 309.068 8, 265.039 8, 234.988 4, 207.998 5, 162.998 5 | 二氢槲皮素同分异构 体 III Dihydroquercetin isomer III | C ₁₅ H ₁₄ O ₉ | B | 19 |
| 129 | 30.91 | 0.5 | [M-H] ⁻ | 431.098 4 | 431.099 7, 341.064 4, 221.046 9, 140.009 9 | 山柰酚葡萄糖苷同分 异构体 I Kaempferol glucosylide isomer I | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀ | B | 12 |

续表 1 (Continued Tab. 1)

| 序号 No. | 保留时间 t_R (min) | 误差 Error ($\times 10^{-6}$) | 离子模式 Ion mode | 实测值 Measured value | 二级碎片离子 MS ² fragmentation ion | 鉴定的化合物 Identified compound | 分子式 Molecular formula | 类别 Classification | 参考文献 Ref. |
|-----------|------------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------------|--|---|---|----------------------|--------------|
| 130 | 31.91 | 3 | [M-H] ⁻ | 501.067 5 | 501.079 2, 349.057 9, 197.045 8, 169.013 7, 125.025 4 | 三没食子酸乙酯 Ethyl trigallate | C ₂₃ H ₁₈ O ₁₃ | A | |
| 131 | 34.07 | 2.6 | [M-H] ⁻ | 285.040 5 | 285.041 0, 241.051 2, 226.026 1, 195.102 7, 179.072 7, 151.113 3 | 山奈酚 Kaempferol | C ₁₅ H ₁₀ O ₆ | B | 10 |
| 132 | 34.08 | 5.3 | [M-H] ⁻ | 327.217 7 | 327.220 5, 291.197 7, 211.134 0, 171.103 0, 85.030 6 | 三羟基十八碳二烯 Trihydroxyoctadecadienoic acid | C ₁₈ H ₃₂ O ₅ | C | |
| 133 | 34.37 | 4.6 | [M-H] ⁻ | 329.233 4 | 329.236 9, 211.134 5, 171.103 6, 139.113 9 | 松萝酸 Pinelliacid [#] | C ₁₈ H ₃₄ O ₅ | C | |
| 134 | 34.77 | 2.7 | [M-H] ⁻ | 299.056 1 | 299.226 2, 283.046 1, 253.217 7, 240.043 7, 212.049 2, 197.024 8, 156.058 6 | 山奈酚甲醚 Kaempferol methyl ether | C ₁₆ H ₁₂ O ₆ | B | |
| 135 | 35.18 | 9.8 | [M-H] ⁻ | 431.098 4 | 431.193 2, 325.113 3, 281.122 3, 265.181 5, 195.177 5 | 山奈酚葡萄糖苷同分 异构体 III Kaempferol glucosylide isomer III | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀ | B | 12 |

注: * 通过对照品鉴定, # 为首次鉴定。A: 没食子酸鞣质类; B: 黄酮类; C: 有机酸类; D: 香豆素类; E: 环烯醚萜苷类。

Note: * Identified by comparison with the reference; # Identified from mango kernels for the first time. A: Gallic acid tannins; B: Flavonoids; C: Organic acids; D: Coumarins; E: Iridoid glycosides.

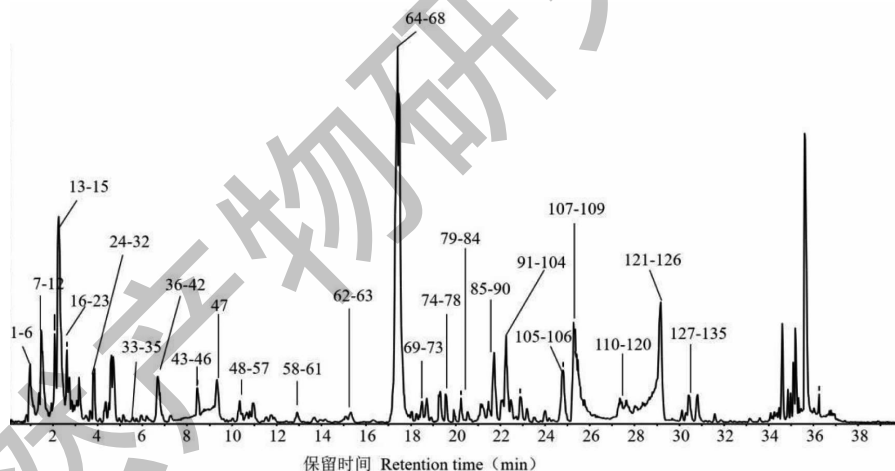


图 1 芒果核提取液总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of the mango kernels extracts in negative mode

191.056 0, 169.013 6, 125.026 2 信号峰。[M-H]⁻ 离子峰丢失一分子没食子酰基离子 (C₇H₅O₄) 后产生 m/z 343.068 1 [M-H-C₇H₅O₄]⁻ 离子信号峰, 继续丢失一分子 C₇H₅O₄ 产生 m/z 191.056 0 [M-H-2C₇H₅O₄]⁻ 离子信号峰。质谱二级裂解图中同时出现 m/z 169.013 6 和 m/z 125.026 2 信号峰表明该化合物可能含有没食子酸结构单元, 结合参考文献^[4,6,16] 推测该化合物为二没食子酰奎宁酸。

化合物 93 在负离子模式下的准分子离子峰为

m/z 787.111 2 [M-H]⁻, 分子式为 C₃₄H₂₈O₂₂。在质谱二级裂解图中可观察到 m/z 635.097 9, 617.086 8, 465.072 6, 447.060 9, 169.015 3 信号峰。[M-H]⁻ 离子峰丢失一分子 C₇H₅O₄ 或 C₇H₆O₅ 后分别产生 m/z 635.097 9 和 m/z 617.086 6 信号峰。 m/z 617.086 6 丢失一分子 C₇H₅O₄ 和 OH 后形成 m/z 465.072 2 离子信号峰, m/z 465.072 2 离子信号峰继续丢失一分子 C₇H₅O₄ 和 C₆H₈O₄ 后生成 m/z 169.015 3 离子信号峰。 m/z 465.072 2 丢失一分子 OH 后产生 m/z 447.060 9 离子信号峰。通过对照

品比对确定化合物 **93** 为 1,2,3,6-四没食子酰葡萄糖。化合物 **93** 可能的裂解途径见图 2。

通过与对照品比对,并结合没食子酸鞣质类化合物裂解规律,以及参考文献确定化合物 **5**、**8**、**9**、**15** 分别为单没食子酰葡萄糖及其同分异构体,化合物

13、**26**、**28**、**30**、**34**、**48**、**57** 为二没食子酰葡萄糖及其同分异构体,化合物 **39**、**56**、**60**、**62**、**69**、**70**、**78** 为三没食子酰葡萄糖及其同分异构体,化合物 **81**、**89**、**93**、**99** 为四没食子酰葡萄糖及其同分异构体,化合物 **107** 为五没食子酰葡萄糖。

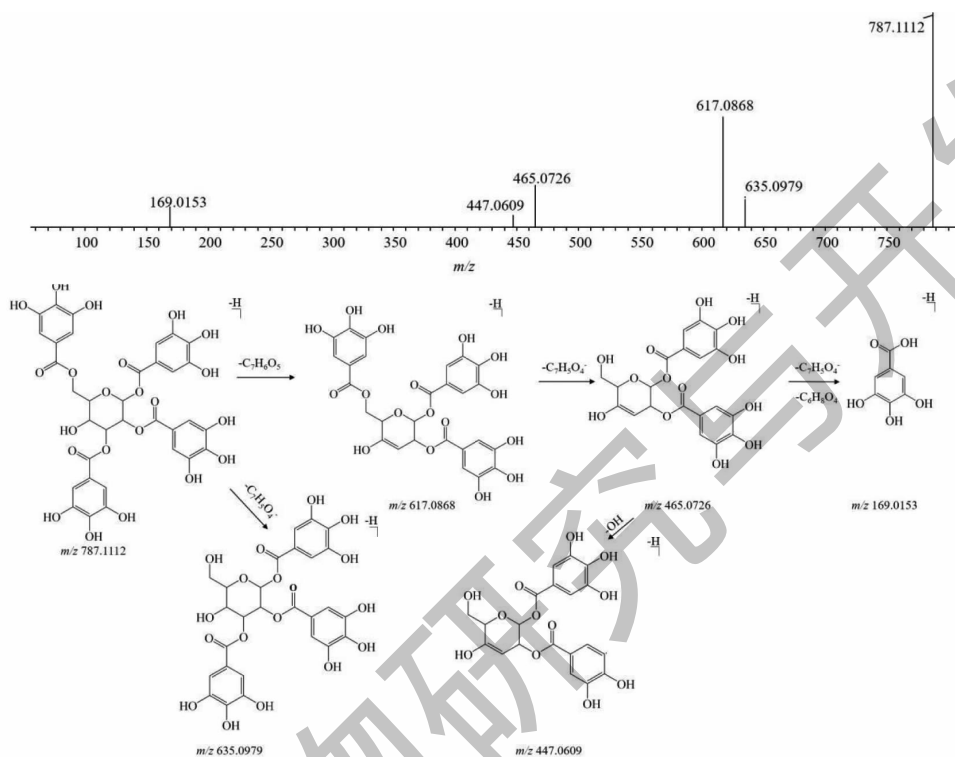


图 2 1,2,3,6-四没食子酰葡萄糖 MS/MS 图与裂解途径

Fig. 2 The MS/MS spectrum and fragmentation pathway of 1,2,3,6-tetragalloyl glucose

2.3 黄酮类物质

在芒果核中共鉴定出黄酮类化合物 47 种,其中黄酮苷元类 23 种,糖苷类 24 种。鉴定的苷元类型主要为黄酮、黄酮醇和二氢黄酮。不同类型的黄酮苷元其特征裂解方式如图 3 所示。苷元 C 环发生 RDA 裂解是黄酮类化合物最常见的裂解方式,易产生 $A^{1,3}$ 信号峰;A 环和 B 环上的取代基也会对 RDA 裂解方式产生影响,如黄酮醇苷元 B 环含有两个或两个以上羟基取代时 RDA 裂解产生的对应离子为 $A^{1,2}$ 、 $B^{1,2}$ ^[29]。除发生 RDA 裂解外,小分子碎片特别是 CO 、 C_3O_2 、 CO_2 、 C_2H_2O 等的丢失占主导地位^[30]。在 A 环没有羟基取代时黄酮苷元 C_2H_2O 碎片的丢失只能发生在 C 环,C 环经过翻转后可形成有利于丢失该碎片的结构,A 环存在羟基取代时该碎片的丢失也可由 A 环上的羟基基团产生,黄酮醇苷元则不会产生丢失 C_2H_2O 的离子信号峰,该裂解规律可

用于区分黄酮苷元和黄酮醇苷元。黄酮、黄酮醇共同的裂解方式是都会丢失小分子碎片 C_3O_2 ,但二者均只有在 A 环上有 5,7-二 OH 取代,且 B 环无 OCH_3 取代时才会丢失此碎片^[30]。二氢黄酮类化合物的裂解方式还是以中性碎片 H_2O 、 CO 、 CO_2 等的丢失为主,特征裂解方式是二氢黄酮苷元 C 环 RDA 裂解主要发生在 1,3 和 0,4 位^[31]。

化合物 **108** 在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 285.041 3 $[M-H]^-$,分子式为 $C_{15}H_{10}O_6$ 。在质谱二级裂解图中可以观察到 m/z 285.041 3、241.052 2、229.049 7、217.050 2、199.041 6、175.041 1、151.004 1、133.029 6 信号峰。 $[M-H]^-$ 离子峰丢失一分子 CO 和一分子 O 后产生 m/z 241.052 2 $[M-H-CO_2]^-$ 离子信号峰,丢失一分子 C_3O_2 后产生 m/z 217.050 2 $[M-H-C_3O_2]^-$ 离子信号峰,丢失一分子 C_2H_2O 和一分子 CO_2 后产生 m/z

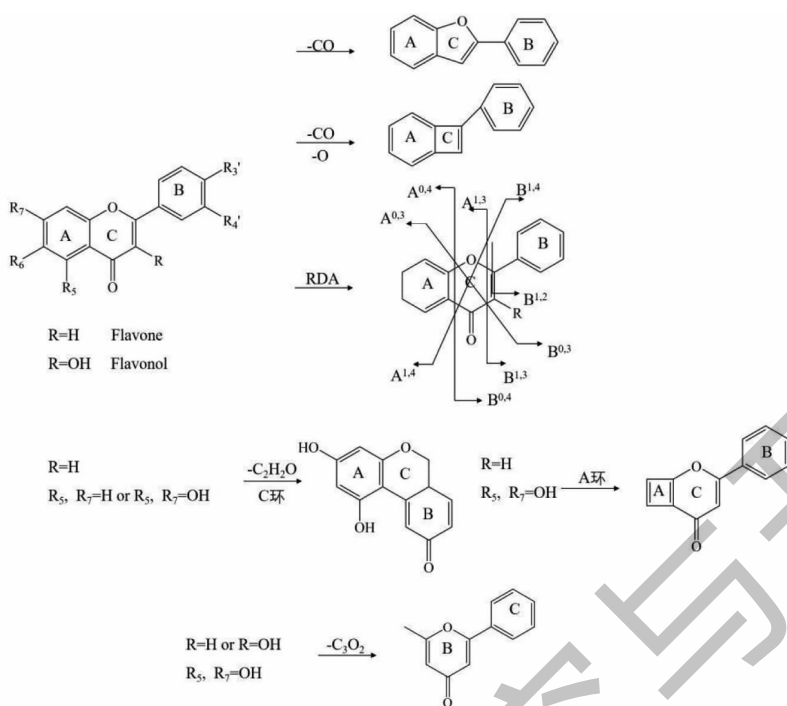


图3 黄酮苷元裂解途径

Fig. 3 The fragmentation pathway of flavonoid aglycones

199.0416 [M-H-C₂H₂O-CO₂]⁻离子信号峰。C环发生RDA裂解产生A^{1,3}信号峰 m/z 151.0041和B^{1,3}信号峰 m/z 133.0296。化合物**108**符合黄酮苷元的裂解特征,且质谱二级裂解图中可以观察到[M-

H]⁻离子峰丢失C₃O₂以及C₂H₂O的离子信号峰,说明该化合物A环存在5,7-二OH取代,且B环无-OCH₃取代,经与对照品比对确定该化合物为木犀草素,木犀草素可能的裂解途径见图4。

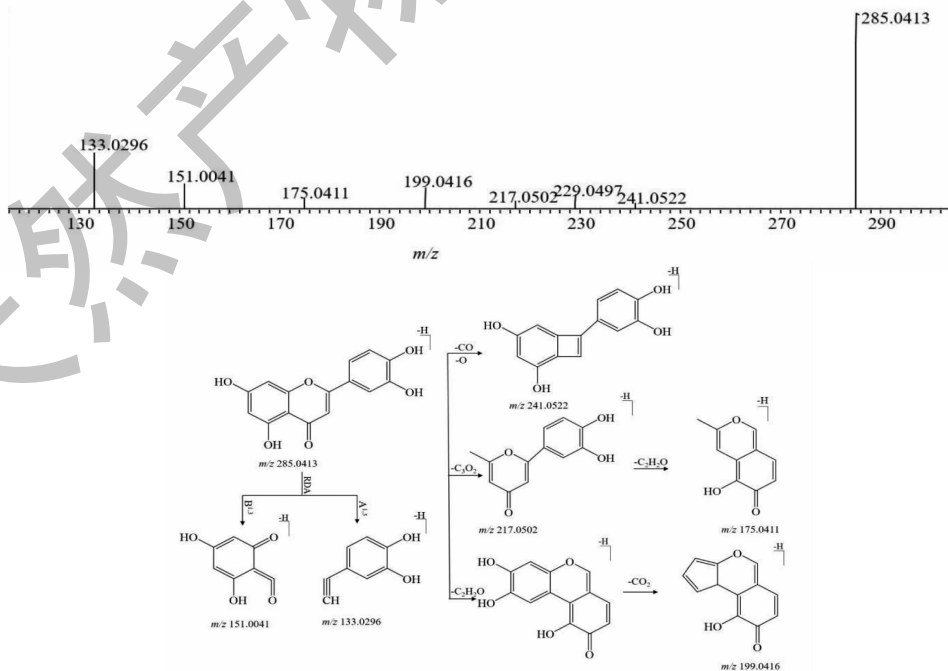


图4 木犀草素 MS/MS 图与裂解途径

Fig. 4 The MS/MS spectrum and fragmentation pathway of luteolin

化合物 **112** 与化合物 **108** 为同分异构体。在负离子模式下,准分子离子峰为 m/z 285.042 0 $[M-H]^-$,在质谱二级裂解图中可以观察到 m/z 285.042 0、257.045 8、241.051 9、229.051 2、213.052 5、163.003 8、135.009 6、121.029 9、91.020 0 信号峰。 $[M-H]^-$ 离子峰丢失一分子 CO 后产生离子信号峰 m/z 257.045 8 $[M-H-CO]^-$,丢失一分子 CO 和一分子 O 产生 m/z 241.051 9 $[M-H-CO_2]^-$ 离子信号峰,继续丢失一分子 CO 产生 m/z 213.053 5 $[M-H-CO_2-CO]^-$ 离子信号峰。 $[M-H]^-$ 离子峰丢失两分子 CO 后产生 m/z 229.051 2 $[M-H-2CO]^-$ 离子信号峰。C 环 RDA 裂解产生 $B^{1,2}$ 信号峰 m/z 121.029 9 以及 $A^{1,2}$ 信号峰 m/z 163.003 8, m/z 163.003 8 依次丢失一分子 CO、一分子 CO 以及 CO_2 后产生 m/z 135.009 6 和 m/z 91.020 0 离子信号峰,与对照品比

对确定化合物 **112** 为漆黄素,化合物 **112** 可能的裂解途径见图 5。

化合物 **72** 在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 287.056 3 $[M-H]^-$,分子式为 $C_{15}H_{12}O_6$ 。在质谱二级裂解图中可以观察到 m/z 287.056 3、269.046 8、225.055 1、163.004 2、149.024 7、135.008 8、109.029 8 信号峰。 $[M-H]^-$ 离子峰依次丢失一分子 H_2O 和一分子 CO_2 后产生 m/z 269.046 8 $[M-H-H_2O]^-$ 和 m/z 225.055 1 $[M-H-H_2O-CO_2]^-$ 离子信号峰。C 环发生 RDA 裂解产生 $A^{0,4}$ 信号峰 m/z 109.029 8、 $A^{1,3}$ 信号峰 m/z 149.024 7、 $B^{1,3}$ 信号峰 m/z 135.008 8,以及 $B^{0,4}$ 信号峰丢失一分子 OH 后产生的 m/z 163.004 2 离子信号峰。根据参考文献^[6,10] 确定化合物 **72** 为圣草酚。

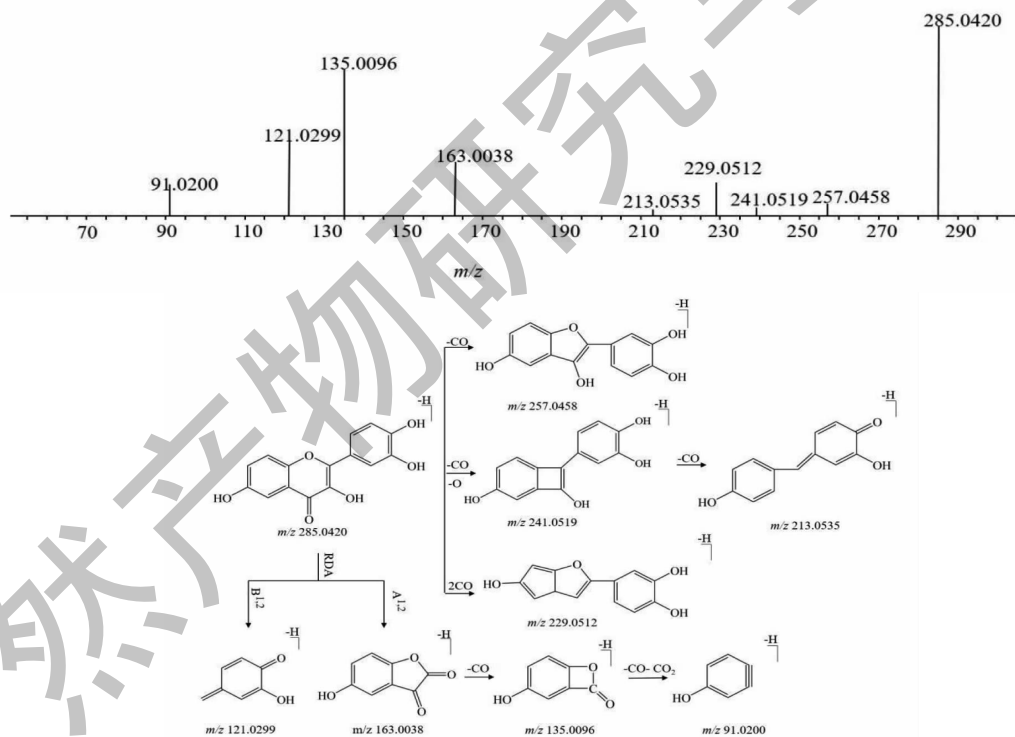


图 5 漆黄素 MS/MS 图与裂解途径

Fig. 5 The MS/MS spectrum and fragmentation pathway of fisetin

芒果核中的黄酮糖苷主要是 *O*-糖苷和 *C*-糖苷。本文共鉴定出 *O*-糖苷类化合物 17 种, *C*-糖苷类化合物 7 种。糖苷键断裂为黄酮氧苷类物质的特征性裂解方式。黄酮氧苷类物质发生裂解时主要脱去糖基部分,生成其苷元离子,裂解途径见图 6。常见的碎片丢失包括阿拉伯糖 ($C_5H_{10}O_5$)、葡萄糖 ($C_6H_{10}O_5$) 和芸香糖 ($C_{12}H_{22}O_{10}$) 等,此类裂解规律可作为

黄酮氧苷类化合物结构的重要鉴别途径。黄酮碳苷在负离子模式下不会直接产生脱糖的离子信号峰,而是产生交叉环切除现象,导致糖环裂解从而产生丢失中性碎片 $C_3H_{10}O_5$ 、 $C_4H_8O_4$ 、 $C_3H_6O_3$ 的信号峰,此类裂解规律可作为黄酮碳苷类化合物的重要鉴别途径^[18,29],裂解方式见图 6。

化合物 **110** 在负离子模式下的准分子离子峰为

m/z 433.119 0 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{21}H_{22}O_{10}$ 。在质谱二级裂解图中可观察到 m/z 433.1190、271.0618、

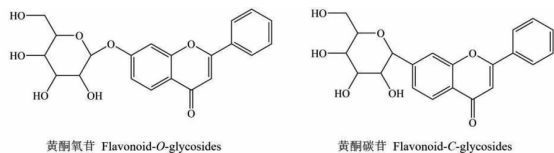


图 6 黄酮糖苷类裂解途径

Fig. 6 The fragmentation pathway of flavonoid glycoside

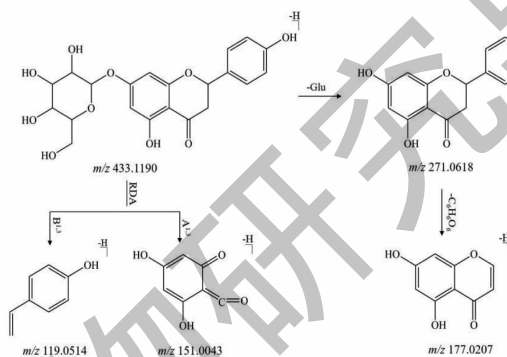
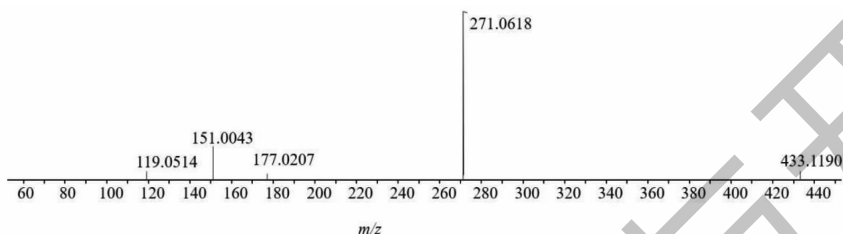


图 7 柚皮素-7-O-葡萄糖苷 MS/MS 图与裂解途径

Fig. 7 The MS/MS spectrum and fragmentation pathway of naringenin-7-O-glucoside

化合物 **66** 在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 421.078 0 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{19}H_{18}O_{11}$ 。在质谱二级裂解图中可观察到 m/z 331.047 7、301.036 8、272.034 2、259.026 1 信号峰。 $[M-H]^-$ 离子峰发生糖环裂解, 分别丢失 $C_3H_6O_3$ 、 $C_4H_8O_4$ 、 $C_5H_{10}O_5$ 后形成离子信号峰 m/z 331.047 7 $[M-H-C_3H_6O_3]^-$ 、301.036 8 $[M-H-C_4H_8O_4]^-$ 和 m/z 272.034 2 $[M-H-C_5H_{10}O_5]^-$ 。 m/z 272.034 2 继续丢失一分子 CH 后产生 m/z 259.026 1 $[M-H-C_5H_{10}O_5-CH]^-$ 离子信号峰, 经与对照品比对确定化合物 **66** 为芒果苷。化合物 **66** 可能的裂解途径见图 8。 m/z 421.078 0、331.047 7、301.036 8、272.034 2 可作为芒果苷的特征信号峰, 指示含有该结构单元的化合物。

化合物 **74** 在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 435.096 4 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{20}H_{20}O_{11}$ 。在质谱二级裂解图中可观察到 m/z 345.061 2、315.051 9

177.020 7、151.004 3、119.051 4 信号峰。 $[M-H]^-$ 离子峰丢失一分子 $C_6H_{10}O_5$ 后产生离子信号峰 m/z 271.061 8 $[M-H-C_6H_{10}O_5]^-$, 然后掉落 B 环产生离子信号峰 m/z 177.020 7 $[M-H-C_6H_{10}O_5-C_6H_6O_6]^-$ 。C 环发生 RDA 裂解产生 $A^{1,3}$ 信号峰 m/z 151.004 3 和 $B^{1,3}$ 信号峰 m/z 119.051 4。根据参考文献^[10,13]及裂解规律, 可确定化合物 **110** 为柚皮素-7-O-葡萄糖苷, 柚皮素-7-O-葡萄糖苷可能的裂解途径见图 7。

和 272.033 4 信号峰。 $[M-H]^-$ 离子峰丢失 $C_4H_8O_4$ 和 $C_3H_6O_3$ 后产生 m/z 345.061 2 $[M-H-C_3H_6O_3]^-$ 和 315.051 9 $[M-H-C_4H_8O_4]^-$ 离子信号峰。该化合物的裂解规律与芒果苷相同, 结合参考文献^[6] 确定该化合物为甲基芒果苷。化合物 **80** 在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 573.094 8 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{26}H_{22}O_{15}$ 。在质谱二级裂解图中观察到的信号峰 m/z 421.080 0、331.046 7 和 301.036 0, 表明该化合物含有芒果苷结构单元, 信号峰 m/z 169.014 5 的出现表明该化合物中含有没食子酸结构单元。结合参考文献^[7,17] 及裂解规律, 确定该化合物为没食子酰芒果苷。化合物 **106** 在负离子模式下准分子离子峰为 m/z 541.102 9 $[M-H]^-$, 在质谱二级裂解图中可以观察到信号峰 m/z 421.078 7、331.047 4、301.035 4, 表明该化合物也包含有芒果苷结构单元, 根据参考文献^[24] 及裂解规律推测该化合物为

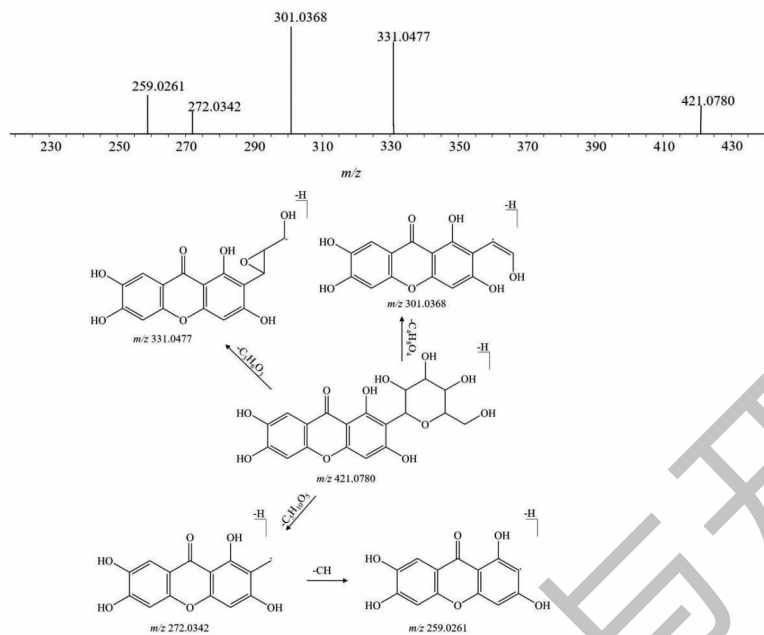


图 8 芒果苷 MS/MS 图与裂解途径

Fig. 8 The MS/MS spectrum and fragmentation pathway of mangiferin

muraxanthone。

2.4 有机酸类

该类化合物主要以丢失 COOH 、 CO_2 、 CHO 、 H_2O 等小分子碎片为主,有机酸苷则会先产生丢失一分子糖的离子碎片^[18]。

化合物 **1** 在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 191.057 3 $[\text{M}-\text{H}]^-$,分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。在质谱二级裂解图中可以观察到 m/z 191.057 3、173.045 9、155.035 7、137.025 4、93.036 0 信号峰。 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 离子峰丢失一分子 H_2O 可产生离子信号峰 m/z 173.045 9 $[\text{M}-\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^-$,丢失两分子及三分子 H_2O 后分别产生 m/z 155.035 7 $[\text{M}-\text{H}-2\text{H}_2\text{O}]^-$ 和 m/z 137.025 4 $[\text{M}-\text{H}-3\text{H}_2\text{O}]^-$ 离子信号峰。 m/z 137.025 4 继续丢失一分子 CO_2 生成离子信号峰 m/z 93.036 0 $[\text{M}-\text{H}-3\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2]^-$,根据参考文献^[6,10,13]及裂解规律,确定该化合物为奎宁酸。

化合物 **18** 在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 153.019 6 $[\text{M}-\text{H}]^-$,分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ 。在质谱二级裂解图中可以观察到, $[\text{M}-\text{H}]^-$ 离子峰丢失一分子 OH 和一分子 CHO 后产生 m/z 136.014 6 $[\text{M}-\text{H}-\text{OH}]^-$ 和 m/z 124.017 0 $[\text{M}-\text{H}-\text{CHO}]^-$ 离子信号峰。 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 离子峰丢失一分子 COOH 产生离子信号峰 m/z 108.020 4 $[\text{M}-\text{H}-\text{COOH}]^-$,根据参考文献^[6,18,19]和裂解规律推测该化合物为原儿茶酸。化合物 **23**

在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 315.073 2 $[\text{M}-\text{H}]^-$,分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_9$,在质谱二级裂解图中可以观察到 m/z 315.073 2、153.019 4、109.018 9、108.026 6 信号峰。 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 离子峰丢失一分子葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)后产生 m/z 153.019 4 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]^-$ 离子信号峰,继续丢失一分子 CO_2 和一分子 COOH 产生 m/z 109.018 9 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-\text{CO}_2]^-$ 和 m/z 108.026 6 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-\text{COOH}]^-$ 离子信号峰。化合物 **23** 在二级质谱中首先观察到 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 离子峰丢失一分子葡萄糖的离子信号峰,质谱图中 m/z 153.019 4 和 m/z 108.026 6 信号峰的出现表明该化合物含有原儿茶酸结构单元。结合参考文献^[10,18]及裂解规律,确定该化合物为原儿茶酸葡萄糖苷。

2.5 香豆素类物质

香豆素类物质的裂解特征是出现一系列丢失 CO 、 CO_2 、 CH_3 等中性分子的离子信号峰^[18]。根据参考文献鉴定出的香豆素类物质有 4 个,分别为化合物 **51**、**62**、**65**、**85**。以化合物 **85** 为例,在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 177.019 0 $[\text{M}-\text{H}]^-$,分子式为 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$, $[\text{M}-\text{H}]^-$ 离子峰丢失一分子 CO_2 后生成离子信号峰 m/z 133.031 3 $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}_2]^-$,丢失两分子 CO_2 生成离子信号峰 m/z 89.039 2 $[\text{M}-\text{H}-2\text{CO}_2]^-$ 。根据参考文献^[16]及裂解规律确定化合物 **75** 为 6,7-二羟基香豆素,化合物 **45**、**54** 为 6,7-二羟

基香豆素的同分异构体。

2.6 环烯醚萜苷类物质

环烯醚萜苷类化合物在质谱裂解过程中通常可以观察到糖基脱落现象,而且由于环烯醚萜结构单元含有-OH、-COOH等基团,还可以观察到掉落-OH、-COOH等的离子碎片。结合参考文献^[20-22]鉴定出的环烯醚萜苷类化合物有**36**、**42**、**51**、**58**、**61**、**120**。化合物**42**经鉴定为山栀子苷B,化合物**51**、**120**为山栀子苷B同分异构体。根据参考文献^[20,21]确定化合物**36**为去乙酰车叶草苷酸甲酯,化合物**55**、**58**、**61**为其同分异构体。

3 讨论与结论

在日常生活中,芒果核常作为芒果食用加工的副产品被丢弃,造成了资源的浪费,同时也带来了环境污染的问题。因此,为了提高芒果核的使用价值,本研究采用UPLC-Q-TOF-MS/MS技术对芒果核醇提取物中的化学成分进行系统全面的分析。为芒果核后续创新功能食品的开发以及医药等领域的深入研究提供依据。

为了更好地挖掘出芒果核的潜在药效物质,本研究在前人多酚类物质鉴定的基础上^[4],通过改变流动相和优化质谱参数深入分析芒果核中的化学成分。针对有机相:甲醇、乙腈,水相:水、0.1%甲酸水、0.2%甲酸水流动相进行考察,最终确定乙腈、0.1%甲酸水为流动相。以芒果核中已知的化合物没食子酸、1,2,3,6-四没食子酰葡萄糖、木犀草素、漆黄素、芒果苷为参照,进行参数优化,获取相应结构的最优碎片离子。同时结合保留时间、精确分子量、二级质谱的碎片离子、相关文献从芒果核中共鉴定出135个生物活性物质,其中没食子酸鞣质类化合物47个,黄酮类化合物47个,有机酸类化合物30个,香豆素类化合物3个,环烯醚萜苷类化合物8个,其中,香豆素类化合物以及环烯醚萜苷类化合物为首次从芒果核中鉴定出的化合物。目前的研究多集中于芒果核中的多酚类物质,对芒果核的生物活性物质研究还不够明确,因此本实验采用UPLC-Q-TOF-MS/MS对芒果核的化学成分进行系统全面的分析,为揭示芒果核复杂成分的作用机制以及后续的深入开发提供参考依据和基础。

参考文献

1 Oliver-Simancas R, Labrador-Fernandez L, Diaz-Maroto MC, et al. Comprehensive research on mango by-products applica-

tions in food industry [J]. Trends Food Sci Technol, 2021, 118:179-188.

2 Pharmacopoeia Committee of the Ministry of Health of the People's Republic of China. Drug Standard of the Ministry of Health of the People's Republic of China: Tibetan Medicine Volume 1 (中华人民共和国卫生部药品标准:藏药第一册) [M]. 1995.

3 Editorial Board of Chinese Herbal Medicine of the State Administration of Traditional Chinese Medicine. Chinese materia medica: Mongolian medicine volume (中华本草:蒙药卷) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers (上海科学技术出版), 2004.

4 Alanon ME, Pimentel-Moral S, Arraez-Roman D, et al. HPLC-DAD-Q-TOF-MS profiling of phenolic compounds from mango (*Mangifera indica* L.) seed kernel of different cultivars and maturation stages as a preliminary approach to determine functional and nutraceutical value [J]. Food Chem, 2021, 337:127764.

5 Barreto JC, Trevisan MTS, Hull WE, et al. Characterization and quantitation of polyphenolic compounds in bark, kernel, leaves, and peel of mango (*Mangifera indica* L.) [J]. J Agr Food Chem, 2008, 56:5599-5610.

6 Gomez-Caravaca, AM, Lopez-Cobo A, Verardo V, et al. HPLC-DAD-q-TOF-MS as a powerful platform for the determination of phenolic and other polar compounds in the edible part of mango and its by-products (peel, seed, and seed husk) [J]. Electrophoresis, 2016, 37:1072-1084.

7 Hu K, Dars AG, Liu QD, et al. Phytochemical profiling of the ripening of Chinese mango (*Mangifera indica* L.) cultivars by real-time monitoring using UPLC-ESI-QTOF-MS and its potential benefits as prebiotic ingredients [J]. Food Chem, 2018, 256:171-180.

8 Jahurul MHA, Zaidul ISM, Ghafoor K, et al. Mango (*Mangifera indica* L.) by-products and their valuable components: a review [J]. Food Chem, 2015, 183:173-180.

9 Lopez-Cobo A, Verardo V, Diaz-De-Cerio E, et al. Use of HPLC-and GC-QTOF to determine hydrophilic and lipophilic phenols in mango fruit (*Mangifera indica* L.) and its by-products [J]. Food Res Int, 2017, 100:423-434.

10 Tan L, Jin ZQ, Ge Y, et al. Comprehensive ESI-Q TRAP-MS/MS based characterization of metabolome of two mango (*Mangifera indica* L.) cultivars from China [J]. Sci Rep, 2020, 10:19.

11 Kaur G, Kaur D, Kansal SK, et al. Potential cocoa butter substitute derived from mango seed kernel [J]. Food Chem, 2022, 372:8.

12 Zhou SQ, Fang Y, Tan JT, et al. Analysis of chemical compo-

- nents of *Thesium chinense* Turcz. [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2022, 34: 1633-1646.
- 13 Xiao Y, Ma BJ, Li BT, et al. Analysis of chemical constituents in ethanol extract of *Cyclocarya paliurus* dried leaves by UH-PLC-Q-TOF/MS[J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志), 2022, 28: 196-204.
- 14 Yang LM, Yang LJ, Jia P, et al. HPLC-Q-TOF-MS/MS-based analysis of chemical constituents in *Choerospondiatis Fructus* [J]. Acad J Second Mil Med Univ(第二军医大学学报), 2016, 37: 159-166.
- 15 Dorta E, González M, Lobo MG, et al. Screening of phenolic compounds in by-product extracts from mangoes (*Mangifera indica* L.) by HPLC-ESI-QTOF-MS and multivariate analysis for use as a food ingredient [J]. Food Res Int, 2014, 57: 51-60.
- 16 Peng D, Zahid HF, Ajlouni S, et al. LC-ESI-QTOF/MS Profiling of Australian mango peel by-product polyphenols and their potential antioxidant activities [J]. Processes, 2019, 7: 764.
- 17 Kim H, Kim H, Mossdick A, et al. Induction of apoptosis by ethanolic extract of mango peel and comparative analysis of the chemical constituents of mango peel and flesh [J]. Food Chem, 2012, 133: 416-422.
- 18 Huang B, Hu YZ, Li X, et al. Analysis of chemical constituents in *Odontosoria chinensis* based on UPLC-Q-TOF-MS [J]. Pract Clin J Integr Tradit Chin West Med(实用中西医结合临床), 2021, 21: 155-159.
- 19 Pierson JT, Monteith GR, Roberts-Thomson SJ, et al. Phytochemical extraction, characterisation and comparative distribution across four mango (*Mangifera indica* L.) fruit varieties [J]. Food Chem, 2014, 149: 253-263.
- 20 Tan LW, Jin HH, Liu YX, et al. Main chemical constituents of Changyanning tablets based on HPLC-Q-TOF-MS/MS [J]. Chin Tradit Herb Drug(中草药), 2020, 51: 4124-4132.
- 21 Gao TY, Lei YT, Tang GL, et al. UPLC-Q-TOF-MS analysis of chemical constituents of *Paederiae Herba* for folk use [J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志), 2020, 26: 134-141.
- 22 Zhu JP, Chen YZ, Gao MM, et al. Fresh and dried Baihe Dihuang Decoction comparative study of chemical components based on UPLC-Q-TOF/MS Method [J]. Hunan J Tradit Chin Med(湖南中医药大学学报), 2021, 41: 1698-1704.
- 23 Dorta E, Lobo MG, Gonzalez M. Reutilization of mango by-products: study of the effect of extraction solvent and temperature on their antioxidant properties [J]. J Food Sci, 2012, 77: C80-C88.
- 24 Tang WY, Su RQ, Yang B, et al. Advances in pharmacological components and effectiveness on *Bombax malabaricum* flower [J]. Guangxi Med J(广西医学), 2020, 42: 2433-2436.
- 25 Fabre N, Rustan I, De Hoffmann E, et al. Determination of flavone, flavonol, and flavanone aglycones by negative ion liquid chromatography electrospray ion trap mass spectrometry [J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2001, 12: 707-715.
- 26 Zhang J, Wang YD, Xue QW, et al. The effect of ultra-high pretreatment on free, esterified and insoluble-bound phenolics from mango leaves and their antioxidant and cytoprotective activities [J]. Food Chem, 2022, 368: 130864.
- 27 Lin HY, Huang JM, Duan TX, et al. Study of different substituents in A-ring effect on fragmentation pathway of flavonoids using electrospray ion trap mass spectrometry [J]. Chin Measur Test(中国测试), 2013, 39: 59-61.
- 28 Zan LF, Yang XY, Guo HY, et al. Characterization of chemical constituents from fruits of *Rosa xanthina* by UPLC-Q-TOF-MS [J]. Sci Technol Food Ind(食品工业科技), 2021, 42: 251-258.
- 29 Justino GC, Borges CM, Florencio MH. Electrospray ionization tandem mass spectrometry fragmentation of protonated flavone and flavonol aglycones: a re-examination [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2009, 23: 237-248.
- 30 Xu Y, Yin LL, Wang H, et al. Fragmentation study of flavonoid aglycones with ESI-IT-TOF/MSⁿ in negative ion mode (reviews) [C]//Report and papers of the 9th National Symposium on Traditional Chinese Medicine and Natural Medicine(第九届全国中药和天然药物学术研讨会大会报告及论文集). Chinese Pharmaceutical Association, 2007: 5.
- 31 Ying LL, Dong J, Xu Y, et al. Fragmentation study of flavanoids in negative ion mode by electrospray ionization ion trap time-of-flight mass spectrometry [C]//Report and papers of the 9th National Symposium on Traditional Chinese Medicine and Natural Medicine(第九届全国中药和天然药物学术研讨会大会报告及论文集). Chinese Pharmaceutical Association, 2007: 10.