

# 基于 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 的羌药中甸灯台报春化学成分分析

蔡汶甫<sup>1,2</sup>, 王月<sup>1,2</sup>, 金文芳<sup>1,2</sup>, 杨丽<sup>1,2</sup>, 王洁雪<sup>3</sup>, 张志锋<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>西南民族大学药学院; <sup>2</sup>四川省羌彝药用资源保护与利用技术工程实验室, 成都 610225;

<sup>3</sup>成都师范学院化学与生命科学学院, 成都 611130

**摘要:** 为了明确羌药中甸灯台报春的化学成分, 本研究采用超高效液相色谱-四级杆-静电场轨道阱联用 (UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS) 技术对羌药中甸灯台报春化学成分进行快速鉴别, 在电喷雾正、负离子模式下采集数据, 根据化合物的精确分子质量和碎片离子信息, 结合对照品比对以及文献数据对化合物进行鉴别。从中甸灯台报春中鉴定推断出 92 个化合物, 主要包括 39 个黄酮类、13 个有机酸类、18 个脂肪酸类、8 个氨基酸类、4 个苯丙素类、3 个环烯醚萜类和其他类化合物。通过 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 首次对中甸灯台报春化学成分进行了较为系统而全面的分析, 为其质量控制及药效物质基础提供科学依据。

**关键词:** 羌药; 中甸灯台报春; 化学成分; 超高效液相色谱-四级杆-静电场轨道阱; 黄酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2023)6-0986-11

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2023.6.008

## Chemical constituents of Qiang medicine *Primula chungensis* by UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS

CAI Wen-fu<sup>1,2</sup>, WANG Yue<sup>1,2</sup>, JIN Wen-fang<sup>1,2</sup>, YANG Li<sup>1,2</sup>, WANG Jie-xue<sup>3</sup>, ZHANG Zhi-feng<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>College of Pharmacy, Southwest Minzu University; <sup>2</sup>Sichuan Provincial Qiang-Yi Medicinal Resources Protection and Utilization Technology Engineering Laboratory, Chengdu 610225, China;

<sup>3</sup>College of Chemistry and Life Science, Chengdu Normal University, Chengdu 611130, China

**Abstract:** To clarify the chemical components of the Qiang medicine *Primula chungensis* Balf. f. et Ward., ultra performance liquid chromatography-quadrupole/orbitrap high resolution mass spectrometry (UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS) was analyzed in this work. Electron spray ionization (ESI) source was adopted with both positive and negative ions. The chemical components were analyzed and identified according to the precise mass, fragment ions, retention time combined with the references. A total of ninety-two compounds were identified in the *P. chungensis*, and the main chemical components included thirty-nine flavonoids, thirteen organic acids, eighteen fatty acids, eight amino acids, four phenylpropanoids, three iridoids and other compounds. Using UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS technology can provide a fast and accurate method for the identification of chemical constituents in *P. chungensis* for the first time, which lays a foundation for further research on the pharmacology substance basis and quality control.

**Key words:** Qiang medicine; *Primula chungensis*; chemical constituents; UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS; flavonoid

中甸灯台报春为报春花科植物中甸灯台报春 *Primula chungensis* Balf. f. et Ward. 的干燥全草, 是羌

医临床常用的一味清热药。中甸灯台报春在书籍《羌族医药》<sup>[1]</sup>和《中国民族药辞典》<sup>[2]</sup>中记载: 中甸灯台报春, 羌药名也叫那西、普本达石博, 全草治腹痛、根泡酒内服解酒毒。目前有关中甸灯台报春的研究较少, 李庆军研究了其系统分化及演化过程, 对其引种及资源保护具有重要意义<sup>[3]</sup>, 然而有关中甸灯台报春的化学成分的研究并未见报道。传统的天

收稿日期: 2022-06-10 接受日期: 2023-05-17

基金项目: 四川省科技厅区域创新合作项目 (2023YFQ0084); 中央高校基本科研业务费专项资金研究类项目 (2021NYYXS24); 成都师范学院校级重点项目 (CS19ZA04)

\* 通信作者 E-mail: zfzhang@swun.edu.cn

然产物分离纯化方法存在工作量大而繁琐、分离效率低、活性成分分析不全面和微量化合物易丢失等缺点。超高效液相色谱-四级杆-静电场轨道阱质谱(UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS)技术已成为天然药物中活性成分快速分离和鉴定的主要手段,具有分析速度快、灵敏度高、分辨率高和质量精度高等特点,已被广泛用于中草药、处方制剂等化学成分的分析<sup>[4,5]</sup>。因此,本实验选用 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 技术,通过对比对照品保留时间信息、精确分子质量、碎片离子信息和 PDA 光谱以及相关文献,对羌药中甸灯台报春中各化学成分进行快速、准确、全面的鉴别,以期为其后续药效物质基础及质量控制研究奠定基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器

Ulti-Mate 3000 RS 型超高效液相色谱仪(美国赛默飞世尔科技公司);ThermoFisher Scientific Q Exactive Focus 超高分辨质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)。

### 1.2 药物与试剂

甲醇(色谱级,德国默克);甲酸为分析纯;芦丁(批号:wkq21020402,四川省维克奇生物科技有限公司);没食子酸(批号:wkq20010905,四川省维克奇生物科技有限公司);芹菜素(批号:wkq-00433,四川省维克奇生物科技有限公司);绿原酸(批号18071907,成都普菲德生物技术有限公司),对照品质量分数均大于98%;中甸灯台报春药材样品为本课题组野外采摘,经西南民族大学青藏高原研究院张志锋教授鉴定为报春花科植物中甸灯台报春 *Primula chungensis* Balf. f. et Ward. 的干燥全草。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 供试品溶液的配制

取中甸灯台报春样品,切断后打粉,过三号筛。取粉末约0.5 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密加入50%甲醇25 mL,称定重量,超声(功率:300 W,频率:40 kHz)处理1 h,放冷,再称定重量,用50%甲醇补足减失重量,摇匀,用0.22 μm 微孔滤膜滤过,取续滤液,即得。

#### 1.3.2 对照品溶液的制备

取芦丁、没食子酸、芹菜素、绿原酸对照品适量,加入一定量甲醇制成浓度为2 mg/mL的对照品溶液,置于4℃冰箱保存,使用前用0.22 μm 微孔滤膜滤过。

#### 1.3.3 色谱条件

色谱柱:ThermoHypersil GOLD C<sub>18</sub>反相色谱柱(100 mm × 2.1 mm, 3 μm);流动相:0.1% 甲酸水(A)-甲醇(B),梯度洗脱:0~1 min, 2% B;1~5 min, 2% → 20% B;5~10 min, 20% → 50% B;10~15 min, 50% → 80% B;15~20 min, 80% → 95% B;20~25 min, 95% B;25~26 min, 95% → 2% B;26~30 min, 2% B。检测波长210~410 nm;流速:0.8 mL/min;柱温:35℃;进样体积:5 μL。

#### 1.3.4 质谱条件

ESI 离子源,正负离子检测模式离子,离子源为加热电喷雾离子化源(HESI),载气为氮气,鞘气压力3.5 MPa,辅助气压力1.0 MPa,喷雾电压3.80 kV,毛细管温度为350℃,扫描范围60~900 m/z;Full Mass 分辨率为70 000, dd-MS<sup>2</sup> 分辨率为217 500,碰撞能为20、40、60 eV。

#### 1.3.5 质谱数据处理

根据高分辨质谱数据提供的准分子离子及加合信息,经过 Xcalibur4.0 软件拟合计算出分子式,通过查阅中甸灯台报春化学成分相关文献,结合 SciFinder、PubChem 等数据库及碎片离子信息,推测确定其结构及分子式。

## 2 结果与分析

### 2.1 色谱-质谱条件优化

为了得到良好分离度,本文考察了甲醇-0.05% 甲酸水、乙腈-水、乙腈-0.1% 甲酸水等不同的流动相,发现在甲醇-0.1% 甲酸水的条件下,中甸灯台报春的分度度较好,色谱峰数目多。此外,考虑到中药化学成分复杂,且响应模式不同,因此,选择正、负离子两种扫描模式对中甸灯台报春进行定性分析。

### 2.2 中甸灯台报春 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 分析

根据已设定的色谱、质谱条件下获得正、负离子模式下基峰色谱图(base peak chromatograms, BPCs)见图1。采用已知对照品比对、特征碎片离子、质谱裂解规律推测、文献报道,比对以及 SciFinder、PubChem 等数据库查找的方式来确定其结构及分子式,从羌药中甸灯台报春中推导和鉴定出92个化合物,包括黄酮类39个,有机酸类13个,脂肪酸类18个,氨基酸类8个,苯丙素类4个,环烯醚萜类3个,寡糖类1个,其他类6个。羌药中甸灯台报春中指认的化合物的质谱数据见表1。

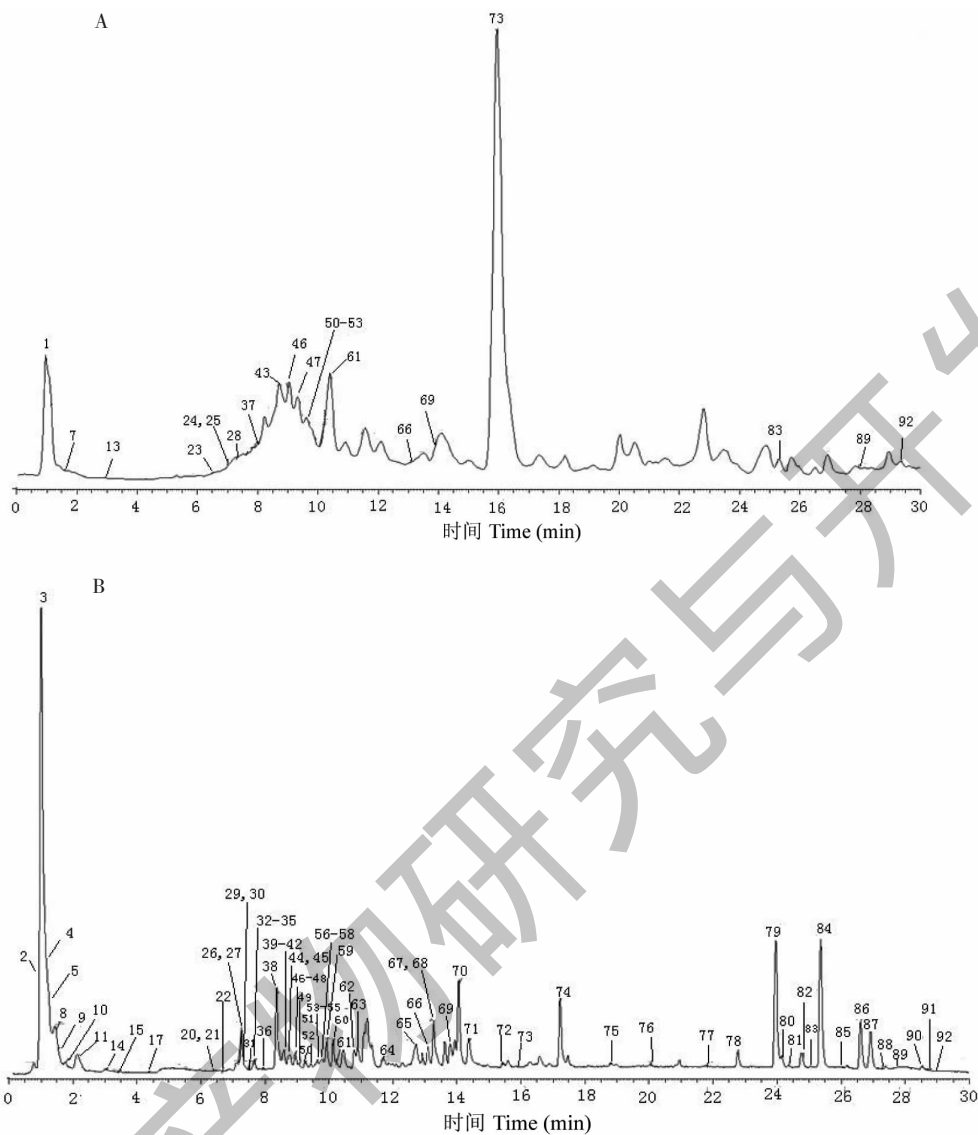


图1 中甸灯台报春 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 的基峰离子流图

Fig. 1 Base peak ion chromatograms of *P. chungensis* by UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS

注:A:正离子模式;B:负离子模式。Note:A:Positive ion mode;B:Negative ion mode.

表1 中甸灯台报春的成分鉴定结果

Table 1 Identification of chemical constituents in *P. chungensis*

序号 No.	化合物 Compound	$t_R$ (min)	离子模式 Ion mode	$m/z$	误差 Error ( $\times 10^{-6}$ )	分子式 Molecular formula	碎片离子 Fragment ion (MS/MS)	参考文献 Ref.
1	谷氨酸 Glutamic acid	0.96	$[M+H]^+$	148.059 9	-5.38	$C_5H_9NO_4$	130.049 8, 102.058 4	6
2	葡萄糖二酸 Saccharic acid	0.97	$[M-H]^-$	209.029 6	-3.28	$C_6H_{10}O_8$	191.019 3, 133.013 4, 85.028 4, 71.012 7	7
3	海藻糖 Trehalose dihydrate	1.00	$[M-H]^-$	341.108 7	-0.47	$C_{12}H_{22}O_{11}$	119.034 1, 89.023 4, 71.012 7, 59.012 7	
4	富马酸 Fumaric acid	1.07	$[M-H]^-$	115.002 6	-9.04	$C_4H_4O_4$	71.012 7	

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	化合物 Compound	$t_R$ (min)	离子模式 Ion mode	$m/z$	误差 Error ( $\times 10^{-6}$ )	分子式 Molecular formula	碎片离子 Fragment ion (MS/MS)	参考文献 Ref.
5	苹果酸 Malic acid	1.07	[M-H] <sup>-</sup>	133.013 3	-7.02	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	115.002 7、71.012 7	
6	枸橼酸 Citric acid	1.12	[M-H] <sup>-</sup>	191.019 0	-3.56	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	87.007 7、85.028 4	8
7	亮氨酸 Leucine	1.23	[M+H] <sup>+</sup>	132.101 4	-6.83	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	86.096 7	9
8	琥珀酸 Succinic acid	1.44	[M-H] <sup>-</sup>	117.018 3	-8.72	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	73.028 4	10
9	没食子酸 Gallic acid*	1.49	[M-H] <sup>-</sup>	169.013 4	-5.00	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	125.023 6、97.028 6	11
10	L-苯丙氨酸 L-Phenylalanine	1.76	[M-H] <sup>-</sup>	164.070 9	-4.63	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	147.044 4、103.053 7、72.008 0	
11	5-氧葡萄糖苷龙胆酸	2.12	[M-H] <sup>-</sup>	315.072 2	0.35	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>9</sub>	315.072 3、152.010 7、108.020 6	
12	2-甲基谷氨酸 2-Methylpentanedioic acid	2.57	[M-H] <sup>-</sup>	145.049 8	-5.46	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>6</sub>	127.039 1、101.059 8、83.049 1	
13	L-谷氨酰基-L-亮氨酸 L-Glutamyl-L-leucine	2.89	[M+H] <sup>+</sup>	261.147 5	-0.17	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	146.078 9、115.076 3	
14	色氨酸 Tryptophan	3.02	[M-H] <sup>-</sup>	203.082 1	-2.64	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	159.092 0、142.065 4、 116.049 6、	12
15	龙胆酸 Gentisic acid	3.46	[M-H] <sup>-</sup>	153.018 5	-4.95	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	110.031 9、108.020 7、 95.012 8、85.028 4	
16	绿原酸 Chlorogenic acid*	4.24	[M-H] <sup>-</sup>	353.087 9	0.07	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	179.034 2、135.044 2	13
17	4-甲氧基水杨酸 4-Methoxysalicylic acid	4.36	[M-H] <sup>-</sup>	167.034 2	-4.5	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	152.010 6、123.044 2、 108.020 7、91.017 9	
18	儿茶酚 Catechol	4.99	[M-H] <sup>-</sup>	109.028 4	-9.22	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	91.017 9、81.033 5、 67.029 0	
19	儿茶素 Catechin	5.97	[M-H] <sup>-</sup>	289.071 9	0.58	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	245.081 8、109.028 5	14
20	京尼平龙胆双糖苷 Genipingentiobioside	6.42	[M-H] <sup>-</sup>	549.178 5	1.04	C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> O <sub>15</sub>	225.076 4、123.044 2	14
21	原花青素 B2 Proanthocyanidin B2	6.49	[M-H] <sup>-</sup>	577.135 6	0.92	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	407.078 9、289.072 3、 137.023 4、125.023 3	
22	Mulberroside E	6.59	[M-H] <sup>-</sup>	551.177 5	0.87	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>13</sub>	389.125 9、341.101 8、 195.065 7、165.055 3	
23	芥子酸 Sinapic acid	6.83	[M-H] <sup>-</sup>	223.060 8	-1.59	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	224.028 8、223.061 1、 193.013 9、164.047 2、149.023 4	15
24	表儿茶素 Epicatechin	7.08	[M-H] <sup>-</sup>	289.071 8	0.37	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	245.081 6、125.023 3、 112.984 4、109.028 3 101.023 4、123.044 2、 225.076 5、68.997 0、 207.065 7、124.047 7 301.035 4、137.027 9、 125.023 5	
25	京尼平苷 Geniposide	7.09	[M+HCOO] <sup>-</sup>	433.135 4	0.68	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>	225.076 5、68.997 0、 207.065 7、124.047 7 301.035 4、137.027 9、 125.023 5	16
26	二氢杨梅素 Dihydromyricetin	7.15	[M-H] <sup>-</sup>	319.045 9	-0.15	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub>	255.046 0、229.034 6、 175.003 0、125.023 6	17
27	草质素 Herbacetin	7.16	[M-H] <sup>-</sup>	301.035 4	0.08	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	255.046 0、229.034 6、 175.003 0、125.023 6	17
28	N-乙酰-L-苯丙氨酸 N-Acetyl-L-phenylalanine	7.20	[M+H] <sup>+</sup>	208.095 7	-2.61	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	166.081 8、121.085 3	
29	牡丹皮原甙 Paeonolide	7.26	[M-H] <sup>-</sup>	459.150 4	0.64	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>12</sub>	293.087 9、233.065 7、 165.054 7、150.031 4、89.023 3	
30	Eriodictyol-7-O-glucoside	7.31	[M-H] <sup>-</sup>	449.109 0	0.16	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	287.056 3、259.061 2、 151.007 1、125.023 3、61.987 2	

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	化合物 Compound	$t_R$ (min)	离子模式 Ion mode	$m/z$	误差 Error ( $\times 10^{-6}$ )	分子式 Molecular formula	碎片离子 Fragment ion (MS/MS)	参考文献 Ref.
31	Spherobioside	7.45	[M-H] <sup>-</sup>	577.156 6	0.58	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>14</sub>	270.048 6, 269.045 5, 268.037 3, 133.028 6	
32	芹菜素 Apigenin *	7.64	[M-H] <sup>-</sup>	269.045 5	-0.05	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	241.050 3, 213.055 2, 151.001 5, 133.028 6	18
33	木蝴蝶苷 A Oroxin A	7.65	[M-H] <sup>-</sup>	431.098 4	0.18	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	269.045 6, 253.049 0, 241.050 2, 133.028 3	19
34	槲皮素-3-O-芸香糖- (1→2)-O-鼠李糖苷 Quercetin-3-O-rutinoside- (1→2)-O-rhamnoside	7.70	[M-H] <sup>-</sup>	755.204 1	0.16	C <sub>33</sub> H <sub>40</sub> O <sub>20</sub>	301.031 3, 300.027 5, 271.024 4, 179.005 3	
35	杨梅素-3-O-半乳糖吡喃糖苷 Myricetin-3-O-galactoside	7.74	[M-H] <sup>-</sup>	479.083 4	0.73	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>13</sub>	317.029 4, 316.022 4, 178.998 3	
36	Eleutheroside E	7.91	[M + HCOO] <sup>-</sup>	787.266 7	0.37	C <sub>34</sub> H <sub>46</sub> O <sub>18</sub>	741.259 2, 579.208 8, 418.160 8, 417.155 8, 181.049 9, 166.026 3	
37	洋槐苷 Robinin	8.09	[M-H] <sup>-</sup>	739.209 3	0.21	C <sub>33</sub> H <sub>40</sub> O <sub>19</sub>	595.153 2, 285.039 7, 284.032 6, 255.029 9, 227.034 6	
38	芦丁 Rutinum *	8.36	[M-H] <sup>-</sup>	609.146 3	0.32	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>16</sub>	301.034 6, 300.027 6, 271.024 9, 151.002 9	20
39	异槲皮苷 Isoquercitrin	8.54	[M-H] <sup>-</sup>	463.088 4	0.52	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub>	301.034 6, 300.027 7, 271.024 7, 255.029 9	21
40	柚皮素-7-O-葡萄糖苷 Naringenin-7-O-glucoside	8.55	[M-H] <sup>-</sup>	433.114 1	0.2	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub>	271.061 4, 151.002 9, 119.049 2	
41	Apigenin-4'-O-glucoside	8.59	[M-H] <sup>-</sup>	431.098 4	-0.03	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	269.045 8, 151.002 9, 119.049 3	22
42	金丝桃苷 Hyperoside	8.63	[M-H] <sup>-</sup>	463.088 6	0.78	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub>	301.035 4, 271.024 8, 255.030 1, 151.002 9	23
43	N-乙酰-DL-色氨酸 Acetyltryptophan	8.68	[M + H] <sup>+</sup>	247.107 9	-0.79	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	203.082 1, 116.034 3	
44	花旗松素 Taxifolin	8.77	[M-H] <sup>-</sup>	303.051 0	0.32	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	285.040 4, 177.018 4, 125.023 4	
45	柳皮苷 Salicortin	8.79	[M-H] <sup>-</sup>	423.128 8	0.48	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>	155.034 2, 123.044 3	
46	山柰酚-3-O-芸香糖苷 Kaempferol-3-O-rutinoside	8.98	[M-H] <sup>-</sup>	593.151 6	0.69	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>15</sub>	285.040 3, 284.032 7, 257.045 6, 255.029 9	
47	三叶豆苷 Kaempferol-3-O-galactoside	9.03	[M-H] <sup>-</sup>	447.093 5	0.63	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	285.039 7, 284.033 0, 174.955 3, 59.012 8	
48	水仙苷 Narcissoside	9.05	[M-H] <sup>-</sup>	623.161 8	-0.68	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> O <sub>16</sub>	314.043 3, 300.027 3, 299.019 9	
49	未知 Unknown	9.11	[M-H] <sup>-</sup>	261.134 4	0.26	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	187.097 0, 125.059 6, 122.824 1	
50	紫云英苷 Astragaln	9.28	[M-H] <sup>-</sup>	447.093 4	0.36	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	285.039 0, 284.032 6, 255.029 8, 227.034 4	25
51	异鼠李素-3-O-葡萄糖苷 Isorhamnetin-3-O-glucoside	9.37	[M-H] <sup>-</sup>	477.104 1	0.52	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>12</sub>	315.051 5, 314.043 3, 285.041 9, 271.026 6	
52	香叶木甙 Diosmin	9.40	[M-H] <sup>-</sup>	607.167 0	0.35	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> O <sub>15</sub>	299.056 2, 284.032 4	
53	山柰酚-3-O-阿拉伯糖苷 Kaempferol-3-O-arabinoside	9.56	[M-H] <sup>-</sup>	417.082 9	0.54	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>10</sub>	284.032 8, 255.029 5, 4, 227.033 7	
54	槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷 Quercetin-3-O-glucuronide	9.56	[M-H] <sup>-</sup>	477.067 6	0.22	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>13</sub>	301.035 4, 178.998 0, 151.003 1	
55	Genistein	9.56	[M-H] <sup>-</sup>	269.045 6	0.51	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	241.050 5, 213.054 8, 134.031 8, 133.028 6	

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	化合物 Compound	$t_R$ (min)	离子模式 Ion mode	$m/z$	误差 Error ( $\times 10^{-6}$ )	分子式 Molecular formula	碎片离子 Fragment ion (MS/MS)	参考文献 Ref.
56	9-羟基壬酸 9-Hydroxynonanoic acid	9.76	[M-H] <sup>-</sup>	173.117 5	-4.39	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	155.107 0, 127.111 9, 104.953 0	
57	6''-O-对-香豆酰基都斛 子素龙胆双糖苷 6''-O-p- Coumaroylgenipingentiobioside	9.77	[M-H] <sup>-</sup>	695.219 2	-0.17	C <sub>32</sub> H <sub>40</sub> O <sub>17</sub>	225.077 3, 163.039 5, 145.028 4, 123.044 2, 101.023 4	
58	15-酮前列腺素 F1 $\alpha$ 15-Keto Prostaglandin F1 $\alpha$	9.81	[M-H] <sup>-</sup>	399.238 9	0.41	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	354.236 6, 148.956 7, 73.028 4, 71.012 7	
59	Grandidentatin	9.99	[M-H] <sup>-</sup>	423.166 3	0.55	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> O <sub>9</sub>	163.039 4, 145.028 7, 119.049 3	
60	黄豆苷 Daidzin	10.12	[M-H] <sup>-</sup>	415.103 7	0.73	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub>	254.054 0, 253.050 6, 133.028 2	
61	Choerospondin	10.48	[M-H] <sup>-</sup>	433.114 2	0.42	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub>	271.061 5, 151.002 9, 119.049 3, 107.013 0	
62	5,7-Dihydroxyflavone	10.89	[M-H] <sup>-</sup>	253.050 5	-0.54	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	253.050 6, 225.055 5, 209.060 2, 117.033 5	
63	Byzantionoside B	10.98	[M-H] <sup>-</sup>	371.207 7	0.31	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>7</sub>	161.044 8, 113.023 4, 101.023 4, 85.028 5	
64	6''-O-乙酰黄豆黄苷 6''-O-Acetylglycitin	11.63	[M-H] <sup>-</sup>	487.125 1	-1.85	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> O <sub>11</sub>	283.061 3, 59.012 7	
65	芥苧黄酮 Mosloflavone	12.84	[M-H] <sup>-</sup>	297.076 8	-0.01	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	282.053 6, 267.030 1	
66	刺芒柄花素 Formononetin	13.08	[M-H] <sup>-</sup>	267.066 3	0.12	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	252.042 7, 224.047 6	26
67	4'-Hydroxyflavone	13.26	[M-H] <sup>-</sup>	237.055 4	-1.31	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	193.065 3, 117.033 6	
68	(9Z)-9-十八烯酸十三烷基酯 Tridecyl oleate	13.41	[M-H] <sup>-</sup>	329.233 4	0.15	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	229.144 2, 211.133 8, 183.138 6, 171.102 1	
69	Isoformononetin	13.79	[M-H] <sup>-</sup>	267.066 3	0.01	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	252.042 8, 151.007 2	27
70	2'-羟基黄酮 2'-Hydroxyflavanone	14.04	[M-H] <sup>-</sup>	237.055 4	-1.31	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	209.060 4, 117.033 7	
71	白杨素 Chrysin	14.36	[M-H] <sup>-</sup>	253.0505	-0.3	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	209.053 0, 181.065 4, 153.070 3	
72	樱花素 Sakuranetin	15.47	[M-H] <sup>-</sup>	285.077 1	0.84	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	165.018 6, 119.049 3, 93.033 5	28
73	6-姜酚 6-Gingerol	15.97	[M-H] <sup>-</sup>	293.175 9	0.55	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	193.085 2, 175.038 7, 99.080 7	
74	2,2-二羟基查尔酮 2,2-Dihydroxychalcone	17.22	[M-H] <sup>-</sup>	239.071 0	-1.41	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	119.049 2, 93.033 5	
75	9-HOTE	18.82	[M-H] <sup>-</sup>	293.212 4	0.65	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	275.201 8, 235.170 1, 183.138 4, 171.101 9	
76	9-HODE	20.06	[M-H] <sup>-</sup>	295.227 9	0.23	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	277.217 5, 171.102 0, 158.978 0	
77	月桂酸 Lauric acid	21.78	[M-H] <sup>-</sup>	199.169 8	-2.61	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	145.758 2	29
78	亚麻油酸 Linolenic acid	22.77	[M-H] <sup>-</sup>	275.201 6	-0.09	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	231.211 5, 177.164 0, 59.012 7	
79	松油素 Pinolenic acid	23.95	[M-H] <sup>-</sup>	277.217 3	0.04	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	259.207 5, 233.229 4, 59.012 6	
80	Dodecylhydrogen sulfate	24.04	[M-H] <sup>-</sup>	265.147 9	0.29	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> S	129.974 9, 96.959 1, 61.987 3	
81	肉豆蔻酸 Myristic acid	24.36	[M-H] <sup>-</sup>	227.201 3	-1.24	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	158.115 2, 96.169 4	30
82	棕榈油酸 Palmitoleic acid	24.79	[M-H] <sup>-</sup>	253.217 2	-0.37	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	209.060 6, 133.028 7	31

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	化合物 Compound	$t_R$ (min)	离子模式 Ion mode	$m/z$	误差 Error ( $\times 10^{-6}$ )	分子式 Molecular formula	碎片离子 Fragment ion (MS/MS)	参考文献 Ref.
83	花生四烯酸 Arachidonic acid	25.03	[M-H] <sup>-</sup>	303.233 1	0.46	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	259.243 1、	32
84	亚油酸 Linoleic acid	25.36	[M-H] <sup>-</sup>	279.232 9	-0.15	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	261.222 6、135.022 5、 59.012 7	
85	二高亚麻酸 Dihomo-linolenic acid	25.98	[M-H] <sup>-</sup>	305.248 7	0.27	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	129.975 6	
86	棕榈酸 Palmitic acid	26.60	[M-H] <sup>-</sup>	255.232 8	-0.41	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	255.233 0、237.223 3	31
87	油酸 Oleic acid	26.92	[M-H] <sup>-</sup>	281.248 6	-0.03	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	281.248 6	33
88	Eicosadienoic acid	27.28	[M-H] <sup>-</sup>	307.264 3	0.19	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	289.210 3	
89	山嵛酸 Docosanoic acid	27.80	[M-H] <sup>-</sup>	339.326 8	-0.12	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	339.326 7、146.965 1、 61.987 2	
90	硬脂酸 Stearic acid	28.52	[M-H] <sup>-</sup>	283.264 2	-0.01	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	283.264 3	34
91	花生烯酸 <i>cis</i> -11-Eicosenoic acid	28.68	[M-H] <sup>-</sup>	309.279 9	0.11	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	291.480 6、273.548 8	
92	二十烷酸 Arachidic acid	29.01	[M-H] <sup>-</sup>	311.295 6	0.22	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	183.011 0、61.987 1	35

注: \* 经对照品比对确认。

Note: \* Identified by comparison with the reference substance.

## 2.3 各类化合物的质谱解析

### 2.3.1 黄酮类化合物的分析

在中甸灯台报春中共鉴定出 39 个黄酮类化合物,包括化合物 19、21、24、26、27、30、31、32、33、34、35、37、38、39、40、41、42、44、46、47、48、50、51、52、53、54、55、60、61、62、64、65、66、67、69、70、71、72、74。对于黄酮类化合物而言,它的 A、B 环上常有甲氧基、甲基等官能团,且常与糖结合成苷类,故在质谱的高能碰撞中,糖苷键的断裂、RDA 裂解、CO、CO<sub>2</sub> 等中性离子的丢失是黄酮类化合物的主要裂解

方式。以化合物 42 为例,保留时间为 8.63 min,在负离子模式下得到准分子离子峰为  $m/z$  463.088 6 [M-H]<sup>-</sup>,准分子离子峰脱去一个葡萄糖分子得到  $m/z$  301.034 7 碎片离子,接着脱去一分子 CH<sub>2</sub>O 形成  $m/z$  271.024 5 碎片离子,继续脱去一分子 O 的得到  $m/z$  255.030 5 碎片离子,黄酮结构中的 A 环发生 RDA 裂解反应得到  $m/z$  151.002 5 碎片离子,这与文献<sup>[23]</sup>报道的一致,因此鉴定化合物 42 为金丝桃苷。推测金丝桃苷的裂解途径见图 2。

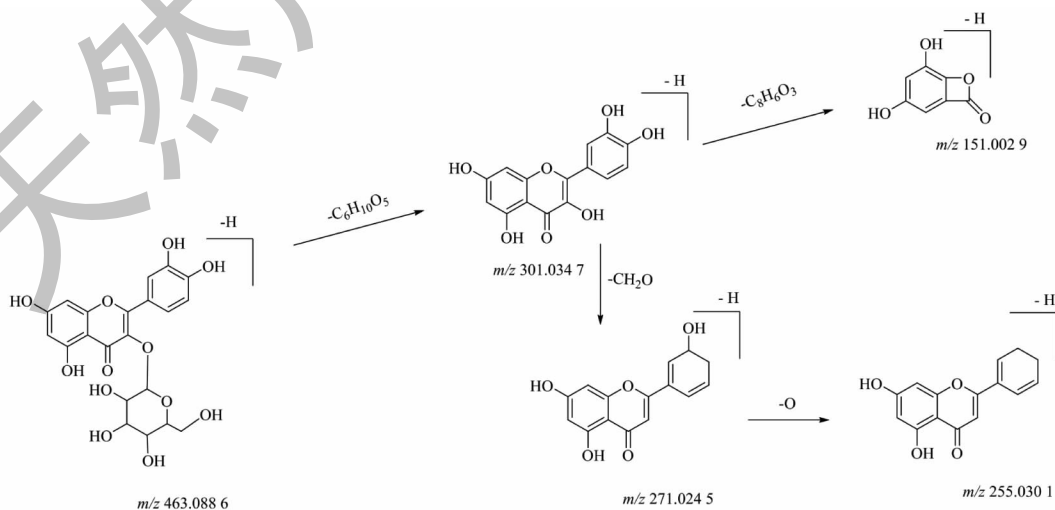


图 2 金丝桃苷的裂解途径

Fig. 2 Fragmentation pathway of hyperoside

### 2.3.2 苯丙素类化合物解析

在中甸灯台报春中共鉴定出4个苯丙素化合物,包括化合物**16**、**22**、**36**、**59**。以化合物**16**为例,保留时间为4.24 min,在负离子模式下形成准分子离子峰  $m/z$  353.087 9 [M-H]<sup>-</sup>, 准分子离子峰脱去

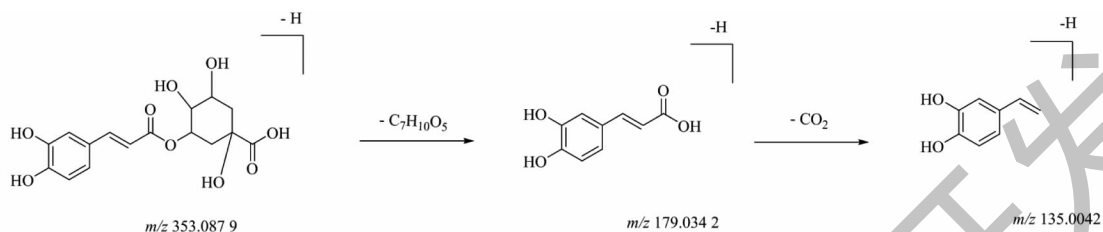


图3 绿原酸的裂解途径

Fig. 3 Fragmentation pathway of chlorogenic acid

### 2.3.3 环烯醚萜类化合物解析

在中甸灯台报春中共鉴定出3个环烯醚萜类化合物,包括化合物**20**、**25**、**57**。在质谱的高能碰撞中,主要丢失  $CH_2O$  和  $H_2O$  分子及糖基离子,在裂解过程中容易受到基团种类影响,常失去质量数为121的苯甲酸离子碎片。以化合物**20**为例,保留时

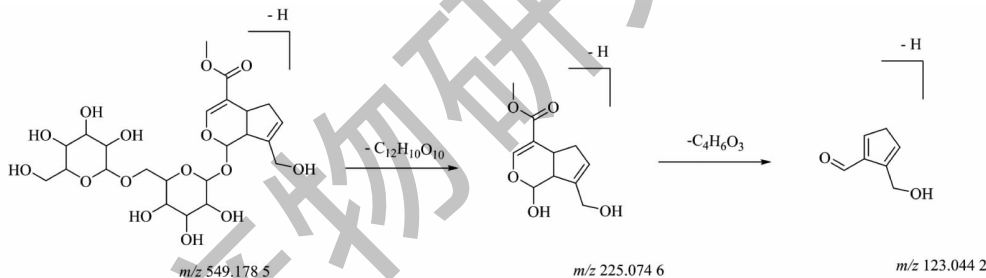


图4 京尼平龙胆双糖苷的裂解途径

Fig. 4 Fragmentation pathway of genipingentiobioside

### 2.3.4 脂肪酸类化合物解析

在中甸灯台报春中共鉴定出18个脂肪酸类化合物,包括化合物**56**、**58**、**68**、**75**、**76**、**77**、**78**、**79**、**81**、**83**、**84**、**85**、**87**、**88**、**89**、**90**、**91**、**92**。此类化合物是一类具有酚羟基、磺酸基、亚磺酸基等有机基团的有机化合物,在质谱裂解中易发生  $H_2O$ 、 $COOH$ 、 $CO_2$  等中

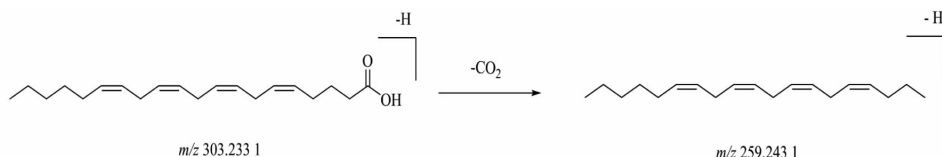


图5 花生四烯酸的裂解途径

Fig. 5 Fragmentation pathway of arachidonic acid

一个莽草酸分子 ( $C_7H_{10}O_5$ ) 得到碎片离子  $m/z$  179.034 2,接着脱去一分子  $CO_2$  形成  $m/z$  135.004 2 碎片离子,通过查阅文献<sup>[13]</sup>,鉴定化合物**16**为绿原酸。推测绿原酸的裂解途径见图3。

间为6.42 min,在负离子模式下形成准分子离子峰  $m/z$  549.178 5 [M-H]<sup>-</sup>, 准分子离子峰脱去  $C_{12}H_{10}O_{10}$  分子得到  $m/z$  225.074 6 碎片离子,接着脱去一分子  $C_4H_6O_3$  形成  $m/z$  123.044 2 碎片离子。通过查阅文献<sup>[14]</sup>,鉴定化合物**20**为京尼平龙胆双糖苷。推测京尼平龙胆双糖苷的裂解途径见图4。

性分子丢失,从而产生相应的特征碎片离子峰。以化合物**83**为例,保留时间25.03 min,在负离子模式下得到准分子离子峰  $m/z$  303.233 1 [M-H]<sup>-</sup>, 准分子离子峰脱去一个  $CO_2$  中性分子形成的  $m/z$  259.243 1 峰碎片离子。查阅文献<sup>[32]</sup>,确定化合物**83**为花生四烯酸,推测其裂解途径见图5。



### 2.3.5 氨基酸类化合物解析

在中甸灯台报春中共鉴定出 8 个氨基酸类化合物,包括化合物 **1**、**5**、**7**、**10**、**13**、**14**、**28**、**43**。氨基酸是含有氨基和羧基的一类化合物,是蛋白质分子的基本单元,因此在质谱裂解中,易丢失  $\text{NH}_2$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  等中性分子而形成特征碎片离子。以化合物 **14** 为例,保留时间 3.02 min,在负离子模式

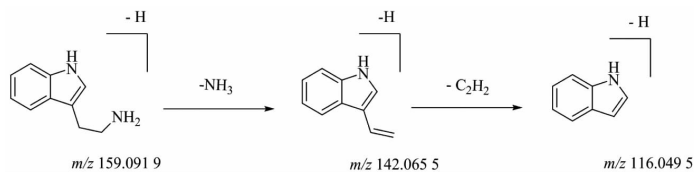


图 6 色氨酸的裂解途径

Fig. 6 Fragmentation pathway of tryptophan

### 2.3.6 有机酸类化合物解析

从中甸灯台报春中共鉴定出 13 个有机酸类化合物,包括化合物 **2**、**4**、**6**、**8**、**9**、**12**、**15**、**17**、**23**、**49**、**80**、**82**、**86**。此类化合物是一类具有酚羟基、磺酸基、亚磺酸基等有机基团的有机化合物,在质谱裂解中易发生  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{CO}_2$  等中性分子丢失,从而产生

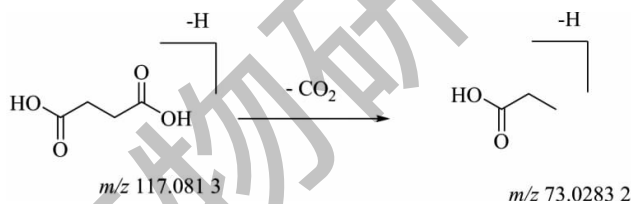


图 7 琥珀酸的裂解途径

Fig. 7 Fragmentation pathway of succinic acid

## 3 讨论与结论

本研究首次建立了基于 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 技术的中甸灯台报春化学成分的分析方法,相较于低分辨率色谱,该方法具有灵敏度高、分离度好等优点。质谱采用的 ESI 离子源,在正、负离子模式下均可采集数据,可获得较全的质谱数据。同时通过辅助数据库对质谱碎片进行分析,并结合对照品数据及相关文献报道,共鉴别出中甸灯台报春中 92 种化学成分,主要包括黄酮类、有机酸类、脂肪酸类、苯丙素类、环烯醚萜类、氨基酸类等。大部分类化合物在负离子模式下有良好的响应值,但部分氨基酸化合物在正离子模式下同样有良好的响应值,例如化合物 **1** 在正离子模式下,准分子离子峰  $m/z$  148.0599  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ,二级质谱主要离子碎片峰分别为 130.0498、102.0584,分别为  $[\text{M} + \text{H}]^+$  失去

下,得到准分子离子峰  $m/z$  203.0821  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ,准分子离子峰脱去一个  $\text{CO}_2$  中性分子形成  $m/z$  159.0919 碎片离子,接着脱去一分子  $\text{NH}_3$  形成  $m/z$  142.0655 碎片离子,继续脱去一分子  $\text{C}_2\text{H}_2$  得到  $m/z$  116.0495 碎片离子。查阅文献<sup>[12]</sup>,确认化合物 **14** 为色氨酸,推测其裂解途径见图 6。

相应的特征碎片离子峰。以化合物 **8** 为例,保留时间 1.44 min,在负离子模式下,得到准分子离子峰  $m/z$  117.0813  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ,准分子离子峰脱去一个  $\text{CO}_2$  分子形成的  $m/z$  73.0283 碎片离子。查阅文献<sup>[10]</sup>,确认化合物 **8** 为琥珀酸,推测其裂解途径见图 7。

$\text{NH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  中性分子形成的,根据文献<sup>[4]</sup>,确认化合物 **1** 为谷氨酸。依次类似,在正离子模式下,化合物 **7**、**13**、**28** 和 **43** 分别推断为亮氨酸、*L*-谷氨酰基-*L*-亮氨酸、*N*-乙酰-*L*-苯丙氨酸和 *N*-乙酰-*DL*-色氨酸。

本方法可实现快速、准确地鉴定中甸灯台报春的化学成分,结果较为全面地阐明了该植物的化学成分组成,进一步阐明了药效基础,为临床应用及对于羌药中甸灯台报春的质量控制及资源开发提供理论依据。

### 参考文献

- Zhang Y, Zhong GY. The Qiang Medicine(羌族医药)[M]. Beijing: China Medical Science Press, 2016: 11.
- Jia MR, Zhang Y. Dictionary of Chinese Ethnic Medicine(中国民族药辞典)[M]. Beijing: China Medical Science Press,

- 2016;11.
- 3 Zhang HJ, Li QJ. Phylogenetic analysis of *Primula chungensis* and *P. cockburniana* [J]. *Guihaia* (广西植物), 2017, 37: 153-161.
  - 4 Zhang JG, Wang JJ, Wang Y, et al. Phytochemistry and antioxidant activities of the rhizome and radix of *Millettia speciosa* based on UHPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS [J]. *Molecule*, 2022, 27: 7398.
  - 5 He L, Peng W, Zhang XJ, et al. Exploration of the potential mechanism of *Panax quinquefolii* Radix on treating atherosclerosis based on network pharmacology, molecular docking and experimental verification *in vitro* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2022, 34: 1400-1414.
  - 6 Wang YY, Cheng W, Hong DY, et al. Analysis of glutamine and glutamine in dry blood spots with electrospray ionization-tandem mass spectrometry and its clinical application [J]. *Chin J Clin Lab Sci* (临床检验杂志), 2021, 39: 481-484.
  - 7 Zhen ZP, Gao YF, Li SC, et al. Determination of xylose and 5 xylo-oligosaccharides in yogurt by HPLC-MS/MS [J]. *Food Res Dev* (食品研究与开发), 2020, 41: 157-161.
  - 8 Wang J, Qiu RY, Guo Y, et al. Qualitative analysis of impurities in mosapride citrate by UPLC-Q-TOF-MS [J]. *Cent South Pharm* (中南药学), 2022, 20: 410-415.
  - 9 Peng ML, Hu WY, Wang JH, et al. Liquid chromatography-mass spectrometry-based analysis of change of serum metabolite during development of chick embryo [J]. *Chin J Biol* (中国生物制品学杂志), 2020, 33: 934-939.
  - 10 Chen QH, Zhu J, Li P, et al. Fragmentation pathway of armillaricin acid ester detected by electrospray ion trap mass spectrometry in negative ion mode [J]. *China Pharmaceuticals* (中国药业), 2012, 21: 42-44.
  - 11 Zheng JM, Wang HB, Zheng ML, et al. Qualitative analysis of compound Fufangteng mixture by UPLC-Q-Orbitrap HRMS mass spectrometry [J]. *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 2020, 40: 889-899.
  - 12 Li Hui, Cui LC, Zhang GL, et al. Quantitative analysis of tryptophan and its metabolites in urine by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr* (色谱), 2021, 39: 518-525.
  - 13 Su YP, Li H, Cu KD, et al. UPLC-MS/MS method was used for simultaneous determination of five flavonoids in *Herba Roxburghii* [J]. *Fujian Med J* (福建中医药), 2021, 52: 38-41.
  - 14 Li W, Zhang CY, Li F, et al. Simultaneous determination of catechins and theaflavins in tea by UPLC-MS/MS [J]. *Mod Prevent Med* (现代预防医学), 2019, 46: 4179-4184.
  - 15 Zhang JJ, Xia HL, Fang RY. Determination of 8 phenolic acids in hongmeiren by UPLC-MS/MS [J]. *Food Res Dev* (食品研究与开发), 2022, 43: 169-175.
  - 16 Ren FJ. Optimization of refining process of geniposide and preparation of its derivatives [D]. *Hanzhou: Zhejiang University Of Technology* (浙江工业大学), 2019.
  - 17 Zhao L, Qi T, Ge BK, et al. Quantification of six active ingredients in *Rhodiola* extract by UPLC-MS/MS [J]. *J Int Pharm Res* (国际药学研究杂志), 2016, 43: 975-979.
  - 18 Guan PW, Song QQ, Zhang K, et al. Online energy resolved mass spectrometry combined with quantum chemical calculation to analyze the multistage mass spectrometry behavior of kaonetin [J]. *Chin J Anal Chem* (分析化学), 2020, 48: 1428-1433.
  - 19 Yin JT. The Study of *in vivo* and *in vitro* metabolism of four flavonoids based on LC-MS technology [D]. *Shijiazhuang: Hebei Medical University* (河北医科大学), 2020.
  - 20 Chen XY. Content determination of rutin in Xiakucao Tablets by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin Mod Med* (中国当代医药), 2020, 27: 30-33.
  - 21 Ji SB, Liu WC, Zhan WL, et al. Determination of thirteen flavonoids in *Ginkgo* leaves preparations by HPLC-QQQ [J]. *Drugs Clin* (现代药物与临床), 2020, 35: 2137-2143.
  - 22 Deng XF, Chen H, Wang S, et al. Analysis of Q-markers of *Arisaema Cum Bile* acting on stroke based on UPLC-QTOF-MS/MS and TCMIP v2.0 [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form* (中国实验方剂学杂志), 2022, 28: 174-182.
  - 23 Lin ZY, Yang RG, Tang YN. LC-MS/MS analysis of eight kinds of flavonoids [J]. *China Pharm* (中国药师), 2014, 17: 1292-1296.
  - 24 Gao YJ, Liu QG, Zhao CJ, et al. Isolation and identification of flavonoids from *Bupleurum bupleurum* in Qinling Mountains [J]. *J Shaanxi Norm Univ: Nat Sci* (陕西师大学报: 自然科学版), 1991, 1: 50-52.
  - 25 Pang B, Meng X, Bian XY, et al. The interaction between flavonols and amylin was studied by spray ionization mass spectrometry combined with ion mobility spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem* (分析化学), 2021, 49: 1881-1892.
  - 26 Wang XS, Wei WQ, Han DQ, et al. Preliminary study on serum pharmacokinetics of Tangerine Zhuru Decoction based on UPLC-Q-TOF/MS technology [J]. *J Tianjin Univ Tradit Chin Med* (天津中医药大学学报), 2022, 41: 108-117.
  - 27 Liu W, Jiang JS, Wei YJ. Metabolites analysis of chrysin in rat by high performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry [J]. *Chin Med Herald* (中国医药导报), 2016, 13: 28-31.
  - 28 He GY, Hou X, Han M, et al. Analysis of thirteen polyphenol

- isomers by UPLC-QTOF mass spectrometry [J]. *Chin J Syn Chem(合成化学)*, 2020, 28:896-904.
- 29 Zhang D, Zhu L, Xue YL, et al. Determination of coconut oil triglycerides by reverse phase high performance liquid chromatography and time-of-flight mass spectrometry [J]. *China Oils Fats(中国油脂)*, 2016, 41:93-96.
- 30 He XM, Zang ZH, Chen Q, et al. Determination of phospholipids contents in bell pepper by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Food Sci(食品科学)*, 2019, 40:263-269.
- 31 Qiu RF. Study on fatty acid composition analysis of food and on-line pyrolysis methylation spectrometric analysis of drugs by gas chromatography/mass spectrometry [D]. Hengzhou: Zhejiang University of Technology(浙江工业大学), 2018.
- 32 Hong YZ, Shen MY, Yu Q, et al. UPLC-Q-TOF/MS-based metabolomics reveals modulatory effects of *Mesona chinensis* Benth polysaccharide in liver injury mice induced by cyclophosphamide [J]. *Food Sci Human Well(食品科学与人类健康:英文)*, 2023, 12:584-595.
- 33 Lou QM, Li LH, Chen SJ, et al. Analysis of acid and linoleic acid isomers by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol(中国食品学报)*, 2017, 17:241-247.
- 34 Yu QL, Zhang Q, LU JL, et al. Determination of extractable amount and migration amount of stearic acid and palmitic acid in medicinal brominated butyl rubber plug by non-derivative GC-MS [J]. *Chin J Anal Lab(分析实验室)*, 2021, 40:469-473.
- 35 Yang C, Mai DT, Pan ZM, et al. Recent advances in the methods and applications used to analyze eicosanoids [J]. *Chin J Chromatogr(色谱)*, 2016, 34:449-455.
- 
- (上接第 1026 页)
- 10 Wang ZQ, Zhao SL, YU JL, et al. Composition differences of volatile oil from different parts of pogostemon cablin and its correlation with anti-fungus activity against *Candida albicans* [J]. *Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发)*, 2017, 29:774-782.
- 11 Qiao R, Zhou L, Zhong M, et al. Spectrum-effect relationship between UHPLC-Q-TOF/MS fingerprint and promoting gastrointestinal motility activity of Fructus Aurantii based on multivariate statistical analysis [J]. *J Ethnopharmacol*, 2021, 279:114366.
- 12 Chang YQ, Xue ZJ, Yang GY, et al. Dynamic changes of volatile components of Qiai from different harvest time based on GC-MS and chemometrics analysis [J]. *China J Chin Mater Med(中国中药杂志)*, 2020, 45:2417-2424.
- 13 Zhang XY, Xue C, Li R, et al. The variation rule of volatile components in drying, storage and processing of *Artemisia argyi* [J]. *J Chin Med Mater(中药材)*, 2020, 43:1349-1352.
- 14 Dong J. Antibacterial mechanism of camphor essential oil on *Escherichia coli* [D]. Nanchang: Nanchang University(南昌大学), 2020.
- 15 Xiao SS. The prediction and verification of anti-inflammation, analgesic, anti-blood stasis and anti-acne functions of borneol essential oil [D]. Wuxi: Jiangnan University(江南大学), 2021.
- 16 Wang YH. Studies of preparation of *L*-borneol and essential oil from the leaves of *Blumea balsamifera* and their antioxidant and antimicrobial activities [D]. Wuxi: Jiangnan University(江南大学), 2013.