基于 UPLC-LTQ-Orbitrap 高分辨质谱的 苦碟子不同部位化学成分分析

任一冉¹,赵媛媛¹,刘兆薇¹,刘珍清²,刘颖^{2,3*} (1.北京中医药大学中药学院,北京102488; 2.北京中医药大学北京中医药研究院,北京102488; 3.北京市科委中药生产过程控制与质量评价北京市重点实验室,北京100029)

[**摘要**] 基于超高效液相色谱-线性离子阱-串联静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC-LTQ-Orbitrap-MS^{*})技术分析苦碟子茎叶、 根、花的化学成分。采用 Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm,1.7 µm),以 0.1%甲酸-水溶液(A)-乙腈(B)为流动 相进行梯度洗脱;质谱条件为电喷雾离子源,正、负离子扫描模式,通过傅里叶变换高分辨全扫、数据依赖型扫描、母离子列表 扫描、选择离子监测扫描方式对苦碟子茎叶、根、花 70%甲醇提取液进行数据采集。结合精确相对分子质量、保留时间、碎片 离子、对照品比对、疏水常数(Clog P)及参考文献对化合物进行指认。苦碟子茎叶、根、花中分别鉴定出 119、110、126 个化学 成分,包括核苷类、黄酮类、有机酸类、萜类、苯丙素类等化学成分共 131 个,其中异鼠李素、异鼠李素-7-0-桑布双糖苷、咖啡酰 莽草酸首次从苦碟子中鉴定得到。该研究较全面地鉴定并比较了苦碟子茎叶、根、花的化学成分,表明苦碟子不同部位的化 学成分存在差异,为苦碟子药效物质基础及资源开发利用提供科学依据。

[关键词] 苦碟子;不同药材部位;超高效液相色谱-线性离子阱-串联静电场轨道阱质谱;化学成分;裂解规律

Chemical constituents in different parts of *Ixeris sonchifolia* based on UPLC-LTQ-Orbitrap-MSⁿ

REN Yi-ran¹, ZHAO Yuan-yuan¹, LIU Zhao-wei¹, LIU Zhen-qing², LIU Ying^{2,3*}

(1. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 102488, China;

2. Beijing Research Institute of Chinese Medicine, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 102488, China;

3. Beijing Key Laboratory for Production Process Control and Quality Evaluation of Traditional Chinese Medicine,

Beijing Municipal Science & Technology Commission, Beijing 100029, China)

[Abstract] The chemical constituents in stem leaf, root, and flower of *Ixeris sonchifolia* were identified by the ultra performance liquid chromatography coupled with linear ion trap quadrupole-orbitrap mass spectrometry (UPLC-LTQ-Orbitrap-MSⁿ). The separation was performed on an Acquity UPLC BEH C₁₈ column (2. 1 mm×100 mm, 1. 7 μ m) with a mobile phase of water (containing 0. 1% formic acid, A)-acetonitrile (B) with gradient elution. With electrospray ionization source, the data of 70% methanol extract from stem leaf, root and flower of *I. sonchifolia* were collected by high-resolution full-scan Fourier transform spectroscopy, data dependent acquisition, precursor ion scan, and selected ion monitoring in the negative and positive ion modes. The compounds were identified based on accurate molecular weight, retention time, fragment ions, comparison with reference standard, Clog *P* and references. A total of 131 compounds were identified from the 70% methanol extract of *I. sonchifolia*, including nucleosides, flavonoids, organic acids, terpenoids, and phenylpropanoids, and 119, 110, and 126 compounds were identified from the stem leaf, root and flower of *I. sonchifolia* for the first time. This study comprehensively analyzed and compared the chemical constituents in different parts of *I. sonchifolia*,

[收稿日期] 2022-01-29
 [基金项目] 国家自然科学基金青年基金项目(81503244);北京中医药大学纵向发展基金项目(2019-ZXFZJJ-052)
 [通信作者] *刘颖,博士,副研究员,主要从事中药质量控制与中药代谢研究,E-mail: liuyingmeta@163.com
 [作者简介] 任一冉,硕士研究生,E-mail:renyiran2020@163.com

which facilitated the discovery of effective substances and the development and application of medicinal material resources of *I. sonchifolia*. [Key words] *Ixeris sonchifolia*; different parts of Chinese medicinal materials; UPLC-LTQ-Orbitrap-MSⁿ; chemical constituent; fragmentation pattern

DOI:10. 19540/j. cnki. cjcmm. 20220506. 202

苦碟子为菊科植物抱茎苦荬菜 Ixeris sonchifolia (Bunge) Hance 的全草,具有止痛消肿、清热解毒的 功效^[1],以其制备的注射液临床上广泛用于冠心 病、心绞痛、缺血性脑卒中等心脑血管疾病的治 疗^[2-3]。苦碟子全草中含核苷类、黄酮类、有机酸类、 萜类等[4] 化学成分,种类多样,含量丰富[5-7],而药 材不同部位富有的化学成分种类及其含量是否有差 异,尚未见报道,因此,全面快速鉴定并比较其不同 部位化学成分对药材资源的开发利用十分重要。近 年来,具有高分辨率、高选择性、高灵敏度等优点的 LTQ-Orbitrap-MS 技术广泛应用于中药及其复方成 分鉴定[8-9]。因其具备采集多级质谱获得化合物的 碎片信息等优势,已经成为中药定性研究的有力工 具^[10-12]。因此,本研究采用 UPLC-LTQ-Orbitrap-MSⁿ 技术分析并比较苦碟子茎叶、根、花的化学成分,以 期为苦碟子不同部位的合理应用提供科学参考。

1 材料

 1.1 仪器 Ultimate 3000 超高效液相色谱仪、LTQ-Orbitrap XL 质谱仪(配有 HESI 源及 Xcalibur 2.1 化 学工作站,美国 ThermoFisher Scientific 公司);
 R200D 型十万分之一分析天平(德国 Satorius 公司);KQ-250DE 型数控超声清洗器(昆山市超声仪 器有限公司);YR-150 多功能粉碎机(永康市五瑞 工贸有限公司);Heraeus Fresco 21 冷冻型微量台式 离心机(美国 ThermoFisher Scientific 公司)。

1.2 试剂与药物 对照品鸟苷(批号 18031603)、 腺苷(批号 18022801)、3-咖啡酰奎宁酸(批号 18030620)、4-咖啡酰奎宁酸(批号 18031001)、5-咖 啡酰奎宁酸(批号 18032403)、原儿茶醛(批号 18031305)、3,4-二咖啡酰奎宁酸(批号 18031602)、 3,5-二咖啡酰奎宁酸(批号 18031610)、4,5-二咖啡 酰奎宁酸(批号 18031604)、咖啡酸(批号 18032003)、芹菜素(批号 18032605)、木犀草素(批 号 18012605)、芹菜素-7-*O*-β-D-吡喃葡萄糖苷(批号 18012505)、木犀草素-7-*O*-β-D-吡喃葡萄糖苷(批号 17121210)均购自成都曼斯特生物科技有限公司;木 犀草素-7-*O*-β-D-葡萄糖醛酸苷(批号 HN156300U) 购自广州绿百草生物科技有限公司;纯度均≥98%。 苦碟子采自北京市房山区,洗去泥沙后自然阴干,经 北京中医药大学北京中医药研究院刘颖副研究员鉴 定为菊科植物抱茎苦荬菜 *I. sonchifolia* 的全草。娃 哈哈纯净水(杭州娃哈哈集团有限公司),质谱级甲 醇、甲酸、乙腈(美国 ThermoFisher Scientific 公司)。 2 方法

2.1 色谱条件 Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ 色 ii柱(2.1 mm×100 mm,1.7 μm);流动相 A 为0.1% 甲酸-水,B 为乙腈,梯度洗脱(0~1 min,2% B;1~14 min,2%~12% B;14~37 min,12%~22% B;37~45 min,22%~28% B;45~50 min,28%~50% B;50~54 min,50%~90% B;54~56 min,90% B;56~57 min, 90%~2% B;57~60 min,2% B);柱温 35 ℃,流速 0.3 mL·min⁻¹,进样量 2 μL₀

2.2 质谱条件 ESI离子源,离子源温度 350 ℃; 正离子模式下:电离源电压 4.0 kV,毛细管电压 35 V,管透镜电压 110 V;负离子模式下:电离源电压 -3.0 kV,毛细管电压-35 V,管透镜电压-110 V;碰 撞电压 6~10 V;鞘气(N₂)流速 40 arb,辅助气(N₂) 流速 20 arb;干燥气流速 15 L·min⁻¹;样品一级质谱 图谱采用全扫描模式(质量扫描范围 m/z 100~ 1 200;检测分辨率 30 000);二级质谱数据采用数据 依赖型扫描(data-dependent scan, DDS)、母离子列 表扫描(parent list, PL)和选择离子监测(select ion monitoring, SIM),碰撞诱导解离(collision-induced dissociation, CID)碎裂方式。

2.3 供试品溶液的制备 干燥的苦碟子分为茎叶、 根、花3个部位,粉碎,过40目筛,各称取2g粉末 置50mL具塞锥形瓶中,加入30mL70%甲醇,精密 称定,密塞,于室温下超声提取(40kHz,功率250 W)45min,放冷,再次称定质量,用70%甲醇补足减 失的质量,上清液4000r·min⁻¹离心10min,取离心 后的上清液过0.22μm 微孔滤膜,即得苦碟子茎 叶、根、花的供试品溶液。

2.4 混合对照品溶液的制备 精密称取上述各对 照品适量,分别加 70%甲醇溶液溶解并定容于 10 mL 量瓶,得对照品母液。分别吸取各对照品母液 0.5 mL 于 10 mL 量瓶中,加 70%甲醇溶液定容,得各成分质量浓度为 30 μg·mL⁻¹的混合对照品溶液,经 0.22 μm 微孔滤膜过滤,备用。

2.5 质谱数据分析 通过文献检索收集苦碟子的 化学成分信息,建立包括化合物的名称、分子式、结 构式、结构类型、相对分子质量的苦碟子化学成分数 据库。质谱数据通过 Xcalibur 2.1 (ThermoFisher Scientific)软件处理分析,结合对照品的保留时间、 相对分子质量、裂解碎片确认有对照品比对的化合 物;通过提取分析一二级谱图信息(质量误差为±5× 10⁻⁶),包括保留时间、裂解碎片、PL、SIM 数据采集 模式采集的二级碎片信息并参考文献,推测无对照 品对照化合物的裂解方式;结合 Clog P 值推断化合 物的同分异构体。

3 结果

苦碟子茎叶、根、花的70%甲醇提取液按2.1项和2.2项采集的负离子模式下和正离子模式下的总离子流图(TIC)见图1、2,按2.5项下质谱数据分析方法进行定性分析,共鉴定出131个化合物,苦碟子茎叶、根、花各部位中分别鉴定出119、110、126种化学成分,鉴定结果见表1^[13-43]。



A. 茎叶; B. 根; C. 花(图2同)。

图 1 苦碟子茎叶、根、花 70%甲醇提取物负离子模式下的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of 70% methanol extract from stem leaf, root and flower of Ixeris sonchifolia in negative ion mode

3.1 核苷类成分的结构鉴定 苦碟子中共鉴定出 6种核苷类成分,包括尿苷、鸟苷、腺苷、胸苷、鸟嘌 呤、腺嘌呤。核苷类成分裂解时易在准分子离子基 础上脱去1分子核糖(Rib,132)或脱氧核糖(Derib, 116),或进一步裂解,丢失 NH₃基团产生碎片离子。 化合物 10 的保留时间为 3.95 min,准分子离子为 m/z 241.082 3[M-H]⁻,丢失 1 分子核糖产生碎片 432 离子 m/z 124.901 5 [M-H-Derib]⁻,根据文献报 道^[22],推断为胸苷,其可能裂解途径见图 3。

在正离子模式下,化合物 6 准分子离子 m/z 136.0617 [M+H]⁺,保留时间为 1.94 min,碎片离 子为 118.891 1 [M+H-NH₃]⁺、93.736 5 [M-CHN₂]⁺,结合参考文献[40] 推断为腺嘌呤。

3.2 黄酮类成分的结构鉴定 苦碟子中共鉴定出



图 2 苦碟子茎叶、根、花 70%甲醇提取物正离子模式下的总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatogram of 70% methanol extract from stem leaf, root and flower of Ixeris sonchifolia in positive ion mode

表1 苦碟子茎叶、根、花化学成分鉴定

Table 1	Identification of	chemical	constituents	in stem	leaf.	root	and	flower	of	Ixeris	sonchif	olic

								-					
No.	t _R ∕min	离子 类型	实测值 (<i>m/z</i>)	理论值 (<i>m/z</i>)	误差 /×10 ⁻⁶	分子式	质谱碎片 MS/MS (m/z)	鉴定	类型	茎叶	根	花	参考 文献
1	0.88	[M−H] [−]	173.104 0	173.103 3	0.778	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	155.909 0, 126.838 9	精氨酸	其他	+	+	+	[13]
2	0.96	[M-H] ⁻	146.045 8	146.044 7	-0.272	C ₅ H ₉ NO ₄	127.819 6, 128.940 2, 99.948 6	谷氨酸	其他	+	+	+	[13]
3	0. 99	[M+H] ⁺	116.071 1	116.070 6	0. 515	$C_5H_9NO_2$	97.794 3, 86.831 4, 69.781 9	脯氨酸	其他	+	+	+	[13]
4	1.50	[М−Н]-	243.0617	243.061 1	0.557	$C_9H_{12}O_6N_2$	200.0204, 109.8067	尿苷	核苷	+	+	+	[14]
5 ¹⁾	1.92	[M-H] ⁻	266.088 9	266.088 3	0.550	$C_{10}H_{13}O_4N_5$	133.999 5	腺苷	核苷	+	+	+	[14]
6	1.94	[M+H] ⁺	136.0617	136.062 2	0.458	$C_5H_5N_5$	118.8911,93.7365	腺嘌呤	核苷	+	+	+	[40]
$7^{1)}$	2.09	[M-H] ⁻	282.083 9	282.083 2	0.625	$C_{10}H_{13}O_5N_5$	149.8999	鸟苷	核苷	+	+	+	[14]
8	2.10	$[M+H]^+$	152.056 6	152.057 1	0.484	$C_5H_5N_5O$	134.824 1, 109.941 3	鸟嘌呤	核苷	+	+	+	[40]
9	2.99	[M-H] ⁻	153.019 2	153.018 2	0.975	$C_7H_6O_4$	108.808 3	原儿茶酸	有机酸	+	+	+	[15]
10	3.95	[M-H] ⁻	241.082 3	241.081 8	0.422	$C_{10}H_{14}N_2O_5$	124.901 5	胸苷	核苷	-	-	+	[22]
11	4.68	[M-H] ⁻	181.0504	181.049 5	0.915	$C_9H_{10}O_4$	162.8904,134.9551	原儿茶酸乙酯	有机酸	+	+	+	[15]
12	5.18	$[M+H]^+$	355.101 5	355.102 3	-0. 829	$C_{16}H_{18}O_9$	192. 947 1	1-咖啡酰奎宁酸	有机酸	+	+	+	[41]
13	5.32	[M-H] ⁻	167. 034 9	167.033 8	1.055	$\mathrm{C_8H_8O_4}$	151.852 7, 122.830 6, 107.845 6	香草酸	有机酸	+	+	+	[25]
14	5.87	[М−Н]-	179.0347	179.033 8	0.905	$C_9H_8O_4$	134.954 5	(E)-2,5-二羟基桂皮酸	有机酸	+	+	+	[23]
15	5.99	[M-H] ⁻	311.040 1	311.0397	0.432	$C_{13}H_{12}O_9$	148.8497,178.8726	单咖啡酰基酒石酸	有机酸	+	+	+	[21]
16	6.40	[M-H] ⁻	153.019 0	153.018 2	0.805	$C_7H_6O_4$	108.836 0	原儿茶酸同分异构体	有机酸	+	+	+	[15]
17 ¹⁾	6.75	[M-H] ⁻	353.087 0	353.0867	0. 301	$C_{16}H_{18}O_9$	190. 973 7, 178. 976 6, 134. 983 7	3-咖啡酰奎宁酸	有机酸	+	+	+	[41]

2023年1月 | 第48卷第2期

续表1

No.	$t_{\rm R}$ /min	离子 类型	实测值 (<i>m/z</i>)	理论值 (<i>m/z</i>)	误差 /×10 ⁻⁶	分子式	质谱碎片 MS/MS (m/z)	鉴定	类型	茎叶	根	花	参考 文献
18 ¹⁾	6.77	[M-H] ⁻	137.024 4	137.023 3	1.089	$C_7H_6O_3$	92.8921,74.9097	原儿茶醛	其他	+	+	+	[15]
19	7.77	[M-H] ⁻	341.086 9	341.065 5	0.271	$C_{18}H_{14}O_7$	178.916 1, 135.003 3	咖啡酸酐	有机酸	+	+	+	[14]
20	8. 91	[M-H] ⁻	421. 149 7	421. 149 3	0. 471	$C_{21}H_{26}O_9$	259. 101 9, 215. 081 7, 241. 135 1, 197. 054 8, 377. 324 3, 257. 099 4	ixerin Z 同分异构体 1	萜类	+	+	+	[16]
21	8. 99	[M-H] ⁻	536. 213 0	536. 212 6	0. 433	C ₂₆ H ₃₅ O ₁₁ N	421.216 2, 377.104 2, 259.225 6	11,13-dihydro-13-prolyl-ixerin Z	萜类	+	+	+	[14]
22	9.08	$[M-H]^{-}$	151.040 0	151.038 9	1.079	$C_8H_8O_3$	135.8305, 122.9945	香草醛	其他	+	+	+	[25]
23	9. 91	[M-H] ⁻	177.019 3	177.018 2	1.065	$C_9H_6O_4$	132. 849 1, 148. 947 4, 159. 048 6	秦皮乙素	苯丙素	+	+	+	[19]
24 ¹⁾	9. 94	[M-H] ⁻	353.087 0	353.086 7	0.301	$C_{16}H_{18}O_9$	190.957 5, 179.071 8, 134.905 9	5-咖啡酰奎宁酸	有机酸	+	+	+	[41]
25 ¹⁾	10. 22	[M-H] ⁻	179.034 8	179.033 8	0.935	$\mathrm{C_9H_8O_4}$	134.828 2	咖啡酸	有机酸	+	+	+	[14]
26	10. 63	[M-H] ⁻	261.1127	261.112 1	0.654	$C_{15}H_{18}O_4$	189.065 8, 217.158 7, 233.083 6, 243.055 4	sonchifoliasolide D 同分异构体 1	萜类	-	-	+	[31]
27	10.78	[M-H] ⁻	163. 039 9	163.038 9	0. 989	$C_9H_8O_3$	118.8737,134.9026	4-羟基肉桂酸	有机酸	+	+	+	[23]
28 ¹⁾	11. 21	[M-H] ⁻	353.086 9	353.086 7	0. 231	$C_{16}H_{18}O_9$	172. 891 7, 178. 930 8, 190. 974 7, 134. 933 2	4-咖啡酰奎宁酸	有机酸	+	+	+	[41]
29	12. 85	[M-H] ⁻	181.086 6	181.085 9	0. 689	$C_{10}H_{14}O_3$	166.002 3, 137.017 0, 163.069 8	二氢松柏醇	苯丙素	+	+	+	[26]
30	12.96	[M−H] ⁻	337.092 2	337.0917	0.496	$C_{16}H_{18}O_8$	191.015 5, 162.989 8	3-0-对羟基肉桂酰奎宁酸	有机酸	+	+	+	[24]
31	13.40	[M-H] ⁻	425. 181 1	425.180 6	0.511	$C_{21}H_{30}O_9$	245.089 8, 357.043 7,	sonchifoliasolide L 同分异构体 1	萜类	+	-	-	[32]
							263.258 5, 201.668 3, 190.81 3, 381.153 0						
32	13. 55	[M-H] ⁻	335.0767	335.076 1	0.606	$C_{16}H_{16}O_8$	178.984 1, 160.871 2, 134.781 1, 154.971 8	咖啡酰莽草酸	有机酸	+	-	+	[18]
33	13.66	[M-H] ⁻	263.0922	263. 127 7	0. 820	$C_{15}H_{20}O_4$	219. 131 5, 201. 249 2, 245. 147 5, 118. 827 7	15-hydroxy-2-oxo-1α, 5α, 6β, 7α, 10α, 11βH-3-ene-12, 6-carbo- lactone 同分异构体 1	萜类	+	-	+	[33]
34	13. 87	[M-H] ⁻	439. 160 5	439. 159 8	0. 707	$C_{21}H_{28}O_{10}$	215.076 2, 277.093 8, 421.223 9, 259.036 5	sonchifolactone D 同分异构体 1	萜类	+	+	+	[28]
35	14.08	[M-H] ⁻	455. 153 0	455. 154 7	-1.708	$C_{21}H_{28}O_{11}$	409.249 1, 293.179 9, 231.141 0, 249.087 7	sonchifolactone C	萜类	+	+	+	[28]
36	14.99	[M-H] ⁻	367.102 9	367.102 3	0. 581	$C_{17}H_{20}O_9$	191.0003, 173.0361	5-阿魏酰奎宁酸	有机酸	+	+	+	[20]
37	15.20	[M-H] ⁻	277. 107 7	277.107 0	0.710	$C_{15}H_{18}O_5$	233. 124 3, 215. 072 1, 259. 166 6	sonchifolactone E 同分异构体 1	萜类	+	+	+	[36]
38	16.03	[M-H] ⁻	389. 180 9	389. 123 0	0. 361	$C_{18}H_{30}O_9$	209. 101 5, 371. 343 5, 341. 105 5, 374. 239 0	4,8-(3'-甲氧基,4'-羟基)-二 苯基-2,6-二羟基-双四氢呋喃木 脂素	苯丙素	+	+	+	[26]
39	16.20	[M-H] ⁻	337.092 2	337.0917	0.426	$C_{16}H_{18}O_8$	191.027 5, 162.989 6	5-0-对羟基肉桂酰奎宁酸	有机酸	+	+	+	[42]
40	16.33	[M-H] ⁻	439. 160 8	439. 159 8	0.927	${\rm C}_{21}{\rm H}_{28}{\rm O}_{10}$	277.110 7, 233.073 9, 259.060 8, 215.023 9	sonchifolactone D 同分异构体 2	萜类	+	+	+	[28]
41	16.36	[M-H] ⁻	277. 107 7	277.107 0	0.650	$C_{15}H_{18}O_5$	233. 023 2, 205. 161 8, 259. 012 3, 215. 075 3	sonchifolactone E 同分异构体 2	萜类	+	+	+	[36]
42	16. 43	[M-H] ⁻	609. 145 0	609. 145 0	0.069	$C_{27}H_{30}O_{16}$	447. 181 0, 285. 115 7	木 犀 草 素-7-吡 喃 葡 萄 糖- (1→2)-葡萄糖苷	黄酮	+	+	+	[43]
43 ¹⁾	17. 16	[M-H] ⁻	473.071 9	473.071 4	0. 538	$C_{22}H_{18}O_{12}$	311.009 6, 293.063 3, 148.160 8, 178.947 5	菊苣酸	有机酸	+	-	+	[14]
44	17.40	[M-H] ⁻	473.072 3	473.0714	0. 878	$C_{22}H_{18}O_{12}$	311.077 5, 293.091 8, 148.840 6, 179.024 8	菊苣酸同分异构体	有机酸	-	+	-	[14]

任一冉等:基于 UPLC-LTQ-Orbitrap	,高分辨质谱的苦碟子不同部位化学成分分析
---------------------------	----------------------

续表	1												
No.	$t_{\rm R}$	离子 类型	实测值 (<i>m/z</i>)	理论值 (<i>m/z</i>)	误差 /×10 ⁻⁶	分子式	质谱碎片 MS/MS (m/z)	鉴定	类型	茎叶	根	花	参考 文献
45	17.60	[M-H] ⁻	261. 112 4	261. 112 1	0. 294	$C_{15}H_{18}O_4$	217.055 7, 187.021 5, 199.135 9, 188.953 3, 243.123 6	sonchifoliasolide D 同分异构体 2	萜类	-	+	+	[31]
46	17.60	[M-H] ⁻	539. 212 5	539. 212 3	0.217	$C_{26}H_{36}O_{12}$	377. 173 6	苦荬菜木脂素 A	苯丙素	+	+	+	[26]
47	18.14	[M-H] ⁻	609.1451	609.145 0	0.129	${\rm C}_{27}{\rm H}_{30}{\rm O}_{16}$	285.0754,447.2469	木犀草素-7-0-龙胆二糖苷	黄酮	+	+	+	[43]
48	18. 43	[M-H] ⁻	425. 181 2	425.180 6	0. 631	C ₂₁ H ₃₀ O ₉	201. 037 5, 245. 097 9, 381. 045 8, 263. 030 4, 407. 334 9	sonchifoliasolide L 同分异构体 2	萜类	+	+	+	[32]
49	18.44	[M-H] ⁻	539. 212 5	539. 212 3	0.287	$C_{26}H_{36}O_{12}$	377. 399 7	苦荬菜木脂素 B	苯丙素	+	+	+	[26]
50	18.95	[M-H] ⁻	277. 107 6	277.107 0	0. 550	$C_{15}H_{18}O_5$	215.045 0, 259.101 4, 233.122 5, 203.030 2	sonchifolactone E 同分异构体 3	萜类	-	+	-	[36]
51	19. 15	[M-H] ⁻	609. 145 2	609. 145 0	0. 189	$C_{27}H_{30}O_{16}$	447. 185 6, 285. 029 6	木 犀 草 素-7-吡 喃 葡 萄 糖- (1→6)-葡萄糖苷	黄酮	+	+	+	[43]
52	19. 21	[M-H] ⁻	473.072 2	473.0714	0. 748	$C_{22}H_{18}O_{12}$	311.076 5, 293.117 4, 178.942 7	(-)3,4-二羟基咖啡酰基酒 石酸	有机酸	+	+	+	[24]
53	19. 70	[M-H] ⁻	439. 160 7	439. 159 8	0. 867	${\rm C}_{21}{\rm H}_{28}{\rm O}_{10}$	421.265 5, 259.047 0, 277.023 9, 214.987 1	sonchifolactone D 同分异构体 3	萜类	+	+	+	[28]
54	19. 90	[M-H] ⁻	439. 160 5	439. 159 8	0. 677	${\rm C}_{21}{\rm H}_{28}{\rm O}_{10}$	277.020 4, 215.043 8, 259.051 1, 421.315 2	sonchifolactone D 同分异构体 4	萜类	+	+	+	[28]
55	20. 19	[M-H] ⁻	423. 165 6	423. 164 9	0. 691	$C_{21}H_{28}O_9$	243.067 1, 261.004 0, 199.108 1	ixerinoside	萜类	+	+	+	[14]
56	20. 31	[M-H] ⁻	263. 128 4	263. 127 7	0. 694	$C_{15}H_{20}O_4$	219.041 6, 201.145 8, 204.217 1	15-hydroxy-2-oxo-1α, 5α, 6β, 7α, 10α, 11βH-3-ene-12, 6-carbo- lactone 同分异构体 2	萜类	+	-	+	[33]
57	20. 49	[M-H] ⁻	609. 144 9	609. 145 0	-0. 111	$C_{27}H_{30}O_{16}$	315.067 6, 314.001 1, 459.290 4, 299.077 2, 300.061 7	异鼠李素-3-0-桑布双糖苷同 分异构体 1	黄酮	-	-	+	[17]
58	20.67	[M-H] ⁻	423. 165 6	423. 164 9	0.721	$\mathrm{C}_{21}\mathrm{H}_{28}\mathrm{O}_9$	243.1114,199.0225	sonchifoliasolide A	萜类	+	+	+	[14]
59 ¹⁾	21.03	[M-H] ⁻	461.0724	461.0714	0. 968	$C_{21}H_{18}O_{12}$	285.081 3, 357.157 0	木犀草素-7-0-β-D-葡萄糖醛 酸苷	黄酮	+	+	+	[43]
60 ¹⁾	21.36	[M-H] ⁻	447. 092 5	447.0921	0.372	$C_{21}H_{20}O_{11}$	285.044 9	木犀草素-7-0-β-D-吡喃葡萄 糖苷	黄酮	+	+	+	[43]
61	21.66	[M-H] ⁻	425. 181 4	425. 180 6	0. 881	$C_{21}H_{30}O_9$	263.111 5, 201.060 3, 161.024 7, 381.113 6	sonchifoliasolide L 同分异构体 3	萜类	+	+	+	[32]
62	21.85	[M-H] ⁻	261. 112 8	261.1121	0.714	$C_{15}H_{18}O_4$	217.092 7, 243.143 3, 189.120 7, 199.081 4	sonchifoliasolide D 同分异构体 3	萜类	+	+	+	[31]
63	21.95	[M-H] ⁻	609. 145 1	609. 145 0	0. 129	$C_{27}H_{30}O_{16}$	315. 113 4, 314. 060 2, 459. 252 9, 299. 162 2, 300. 125 9	异鼠李素-3-0-桑布双糖苷同 分异构体 2	黄酮	+	-	+	[17]
64	22.37	[M-H] ⁻	670. 249 3	670. 249 4	-0.087	${\rm C}_{34}{\rm H}_{41}{\rm O}_{13}{\rm N}$	555.226 8, 511.237 6	11,13-dihydro-13-prolyl-ixerin Z1	萜类	+	+	+	[34]
65	22. 87	[M-H] ⁻	421. 150 0	421. 149 3	0. 741	$C_{21}H_{26}O_9$	241.099 4, 215.075 0, 197.090 3	ixerin Z 同分异构体 2	萜类	+	+	+	[16]
66	23.05	$[M-H]^{-}$	193.0504	193.049 5	0.955	$C_{10}H_{10}O_4$	177.8922,149.9365	阿魏酸	有机酸	+	+	+	[14]
67	23. 62	[M-H] ⁻	477. 103 6	477. 102 7	0. 858	$C_{22}H_{22}O_{12}$	315.111 2, 300.105 9	异鼠李素-3-0-β-D-吡喃葡萄 糖苷	黄酮	+	+	+	[19]
68 ¹⁾	24. 15	[M-H] ⁻	515. 119 2	515. 118 4	0. 858	$C_{25}H_{24}O_{12}$	353. 189 7, 172. 996 4, 179. 010 1, 335. 181 9	3,4-二咖啡酰奎宁酸	有机酸	+	+	+	[14]
69	24. 21	[M-H] ⁻	423. 165 4	423. 164 9	0. 481	$C_{21}H_{28}O_9$	261.059 3, 199.057 0, 217.139 6, 189.092 5, 187.061 2	ixerin X	萜类	+	+	+	[14]
70	24. 27	[M-H] ⁻	425. 180 8	425. 180 6	0.271	$C_{21}H_{30}O_9$	263.1837,201.0651	sonchifoliasolide L 同分异构体 4	萜类	+	+	+	[32]

2023年1月 | 第48卷第2期

续表1

	t _R	离子	实测值	理论值	误差				N/41				参考
No.	/min	类型	(m/z)	(m/z)	/×10 ⁻⁶	分子式	质谱碎片 MS/MS (m/z)	鉴定	类型	茎叶	根	花	文献
71 ¹⁾	24.44	[M-H] ⁻	515. 119 0	515. 118 4	0. 678	$C_{25}H_{24}O_{12}$	353. 140 7, 191. 003 0, 179. 018 4	3,5-二咖啡酰奎宁酸	有机酸	+	+	+	[14]
72	24. 63	[M-H] ⁻	421. 150 1	421. 149 3	0. 841	$C_{21}H_{26}O_9$	259. 129 3, 215. 053 4, 241. 157 8, 197. 114 2, 377. 165 2, 257. 174 2	ixerin Z 同分异构体 3	萜类	+	+	+	[16]
73	24. 69	[M-H] ⁻	259.097 1	259.0964	0. 685	$C_{15}H_{16}O_4$	215.132 1, 187.015 4, 200.096 3, 197.059 2	3-hydroxydehydroleucodin 同分 异构体 1	萜类	+	+	+	[35]
74 ¹⁾	25.47	[M-H] ⁻	431.098 2	431.097 2	0. 931	${\rm C}_{21}{\rm H}_{20}{\rm O}_{10}$	269.058 7	芹菜素-7-0-β-D-吡喃葡萄糖苷	黄酮	+	+	+	[14]
75	25.59	[M-H] ⁻	445.077 2	445.076 5	0.672	$C_{21}H_{18}O_{11}$	269.057 1, 175.033 3	芹菜素-7-0-β-D-葡萄糖醛酸苷	黄酮	+	+	+	[14]
76	26. 13	[M-H] ⁻	277. 107 8	277.107 0	0.830	$C_{15}H_{18}O_5$	233. 178 2, 215. 137 2, 259. 191 7	sonchifolactone E 同分异构体 4	帖奕	+	+	+	[36]
77	26. 16	[M-H]	417. 154 8	417. 154 3	0. 486	$C_{22}H_{26}O_8$	180. 924 4, 402. 199 8, 165. 990 0, 371. 218 5	(+)-丁香脂素	苯丙素	+	+	+	[27]
78	26. 33	[M-H] ⁻	425. 181 3	425. 180 6	0. 761	$C_{21}H_{30}O_9$	201.088 3, 245.191 0, 407.327 3, 263.181 0	sonchifoliasolide L 同分异构体 5	萜类	+	+	+	[32]
79	26. 89	[M-H] ⁻	261. 112 7	261.1121	0. 594	$C_{15}H_{18}O_4$	217.057 2, 187.005 9, 199.075 0	sonchifoliasolide D 同分异构体 4	萜类	+	+	+	[31]
80	26.92	$[M-H]^{-}$	423. 165 7	423.164 9	0.811	$C_{21}H_{28}O_9$	261.078 9, 217.067 1	sonchifoliasolide M	萜类	+	+	+	[32]
81	27. 24	[M-H]	423. 165 6	423. 164 9	0. 721	$C_{21}H_{28}O_9$	243. 071 5, 199. 028 3, 261. 097 6, 217. 060 3	11,13α-dibydroixerin Z	萜类	+	+	+	[14]
82	27.48	[M-H] ⁻	423. 165 7	423. 164 9	0. 811	$C_{21}H_{28}O_9$	243.021 9, 261.035 8, 217.166 8, 199.166 1	11,13 β -dibydroixerin Z	萜类	+	+	+	[14]
83	27. 92	[M-H] ⁻	263. 128 6	263. 127 7	0. 814	$C_{15}H_{20}O_4$	219.0921, 201.1046	15-hydroxy-2-oxo-1α, 5α, 6β, 7α, 10α, 11βH-3-ene-12, 6-carbo- lactone 同分异构体 3	萜类	+	+	+	[33]
84	28.02	[M-H] ⁻	489. 103 4	489.1027	0. 668	$C_{23}H_{22}O_{12}$	285.040 8, 313.262 5	木犀草素-7-0-β-D-葡萄糖酸 苷乙酯	黄酮	+	+	+	[43]
85 ¹⁾	28.10	[M-H] ⁻	515.118 6	515.1184	0.248	${\rm C}_{25}{\rm H}_{24}{\rm O}_{12}$	353.0993, 173.0308	4,5-二咖啡酰奎宁酸	有机酸	+	+	+	[14]
86	29. 25	[M-H] ⁻	425. 181 2	425. 180 6	0. 661	$C_{21}H_{30}O_9$	263. 102 4, 201. 128 8, 235. 099 5	sonchifoliasolide L 同分异构体 6	萜类	+	+	+	[32]
87	29.73	[M-H] ⁻	261. 112 9	261.1121	0. 784	$C_{15}H_{18}O_4$	188.984 5, 217.026 9, 233.006 8, 243.145 1, 199.136 6	sonchifoliasolide D 同分异构体 5	萜类	+	-	+	[31]
88	30. 01	[M-H] ⁻	417. 154 4	417. 154 3	0.056	$C_{22}H_{26}O_8$	181.040 0, 402.234 6, 165.859 4	鹅掌揪树脂醇 A	苯丙素	+	+	+	[26]
89	30.70	[M-H] ⁻	367.102 6	367.102 3	0.301	${\rm C}_{17}{\rm H}_{20}{\rm O}_9$	192. 910 3	3-阿魏酰奎宁酸	有机酸	+	+	+	[20]
90	31. 11	[M-H] ⁻	263. 128 1	263. 127 7	0. 354	$C_{15}H_{20}O_4$	153.0380, 219.1188	15-hydroxy-2-oxo-1α, 5α, 6β, 7α, 10α, 11βH-3-ene-12, 6-carbo- lactone 同分异构体 4	萜类	+	-	+	[33]
91	31. 26	[M-H] ⁻	261. 112 8	261.1121	0.714	$C_{15}H_{18}O_4$	217.041 5, 186.991 6, 199.072 8	sonchifoliasolide D 同分异构体 6	萜类	+	+	+	[31]
92	31.41	[M-H] ⁻	475.088 0	475.087 1	0. 908	${\rm C}_{22}{\rm H}_{20}{\rm O}_{12}$	285.0807, 299.0521	木犀草素-7-0-β-D-葡萄糖酸 苷甲酯	黄酮	+	-	+	[43]
93	31. 93	[M-H] ⁻	249. 148 8	249.148 5	0.358	$C_{15}H_{22}O_3$	205. 137 2, 112. 812 2, 187. 024 8, 231. 154 8	11 β ,13-dihydrosantamarine	萜类	+	+	+	[37]
94	33. 32	[M-H] ⁻	301.035 1	301.034 2	0. 821	$C_{15}H_{10}O_7$	150.825 5, 257.072 2, 273.105 5, 255.024 0	槲皮素	黄酮	-	-	+	[15]
95	33.40	[M-H] ⁻	261. 113 1	261.1121	0.964	${\rm C}_{15}{\rm H}_{18}{\rm O}_4$	217.033 9, 186.970 3, 199.114 3	sonchifoliasolide D 同分异构体 7	萜类	+	+	+	[31]
96	33. 54	[M-H] ⁻	585. 197 0	585. 196 6	0. 367	$C_{30}H_{34}O_{12}$	325. 101 5, 180. 941 5, 259. 103 3, 215. 032 9	ixerin Z2 同分异构体 1	萜类	+	+	+	[30]

任一冉等:基于 UPLC-	LTQ-Orbitrap	高分辨质谱的苦碟子	·不同部位伯	化学成分分析
---------------	--------------	-----------	--------	--------

续表	1												
No.	$t_{\rm R}$ /min	离子 类型	实测值 (<i>m/z</i>)	理论值 (<i>m/z</i>)	误差 /×10 ⁻⁶	分子式	质谱碎片 MS/MS (m/z)	鉴定	类型	茎叶	根	花	参考 文献
97	33. 55	[M-H] ⁻	259.097 2	259.0964	0.715	$C_{15}H_{16}O_4$	215.064 5, 187.141 9, 200.047 0, 186.052 1	3-hydroxydehydroleucodin 同分 异构体 2	萜类	+	+	+	[35]
98 ¹⁾	33. 76	[M-H] ⁻	285. 040 1	285.039 3	0. 766	$C_{15}H_{10}O_6$	241.012 0, 199.031 0, 217.036 9, 242.988 9, 257.065 6, 150.855 6, 267.055 2, 132.870 8	木犀草素	黄酮	+	+	+	[43]
99	33.77	[M-H] ⁻	367.102 8	367.102 3	0. 511	$C_{17}H_{20}O_9$	172.8983,190.9226	4-阿魏酰奎宁酸	有机酸	+	+	+	[20]
100	35.00	[M-H] ⁻	395. 149 5	395. 148 9	0. 595	$C_{23}H_{24}O_6$	275. 101 6, 132. 758 3, 150. 987 9	sonchifoliasolide B 同分异构体 1	萜类	+	+	+	[29]
101	35.03	[M-H] ⁻	557.202 3	557.2017	0. 592	$C_{29}H_{34}O_{11}$	395.047 6, 243.064 8	sonchifoliasolide C 同分异构体 1	萜类	-	+	-	[29]
102	35.66	[M-H] ⁻	557.202 5	557.2017	0. 772	C ₂₉ H ₃₄ O ₁₁	423. 217 4, 395. 366 9, 261. 121 0, 217. 155 1, 243. 098 9	sonchifoliasolide C 同分异构体 2	萜类	+	+	+	[29]
103	36. 61	[M-H] ⁻	261. 112 8	261.1121	0. 684	$C_{15}H_{18}O_4$	217.099 0, 243.098 8, 187.064 0, 199.027 2	sonchifoliasolide D 同分异构体 8	萜类	+	+	+	[31]
104	36. 69	[M-H] ⁻	459.092 5	459.092 1	0.372	$C_{22}H_{20}O_{11}$	268.995 5	芹菜素-7-0-β-D-葡萄糖酸苷 甲酯	黄酮	+	-	+	[14]
105	38.20	[M-H] ⁻	557.202 2	557.2017	0.472	$C_{29}H_{34}O_{11}$	243.047 8, 423.225 7	sonchifoliasolide C 同分异构体 3	萜类	+	+	+	[29]
106	38. 82	[M-H] ⁻	553. 207 2	553.206 8	0. 386	$C_{30}H_{34}O_{10}$	505. 314 3, 357. 214 2, 327. 248 7, 195. 114 0	ixerin Z1	萜类	+	-	+	[28]
107	39. 35	[M-H] ⁻	585. 197 0	585. 196 6	0. 427	$C_{30}H_{34}O_{12}$	259.002 0, 180.909 8, 215.012 3, 325.125 2	ixerin Z2 同分异构体 2	萜类	+	+	+	[30]
108 ¹⁾	40. 24	[M-H] ⁻	269.0452	269.044 4	0. 810	$C_{15}H_{10}O_5$	225.015 7, 148.824 7, 150.980 9, 200.953 1, 227.037 4	芹菜素	黄酮	+	+	+	[14]
109	40.66	[M-H] ⁻	585. 196 9	585. 196 6	0.307	$C_{30}H_{34}O_{12}$	259. 138 9, 214. 989 0, 325. 112 0, 180. 935 1	ixerin Z2 同分异构体 3	萜类	+	+	+	[30]
110	41.86	[M-H] ⁻	395. 149 4	395.148 9	0. 525	$C_{23}H_{24}O_6$	275.082 0, 150.960 3, 132.920 1	sonchifoliasolide B 同分异构体 2	萜类	+	+	+	[29]
111	42. 50	[M-H] ⁻	249. 149 2	249.148 5	0. 769	$C_{15}H_{22}O_3$	112.768 1, 205.252 1, 187.174 9, 231.078 6	sonchifoliasolide O	萜类	+	-	+	[32]
112	43.09	[M-H] ⁻	315.0504	315.049 9	0. 551	$C_{16}H_{12}O_7$	300.030 2, 271.061 4, 255.182 1	异鼠李素	黄酮	-	-	+	[15]
113	43. 11	[M-H] ⁻	261.112 8	261.1121	0. 744	$C_{15}H_{18}O_4$	217.032 4, 243.149 0, 199.088 2	sonchifoliasolide D 同分异构体 9	萜类	+	-	+	[31]
114	43. 45	[M-H] ⁻	557.202 5	557.2017	0. 772	$C_{29}H_{34}O_{11}$	243.006 9, 174.975 5, 199.063 9, 423.256 3	sonchifoliasolide C 同分异构体 4	萜类	-	+	-	[29]
115	43. 87	[M-H] ⁻	263. 128 2	263. 127 7	0. 484	$C_{15}H_{20}O_4$	219.146 0, 245.185 1, 201.172 6	15-hydroxy-2-oxo-1α, 5α, 6β, 7α, 10α, 11βH-3-ene-12, 6-carbo- lactone 同分异构体 5	萜类	-	-	+	[33]
116	44. 05	[M-H] ⁻	259.0970	259.0964	0. 565	$C_{15}H_{16}O_4$	215.042 1, 186.957 4, 200.099 7, 197.113 7	3-hydroxydehydroleucodin 同分 异构体 3	萜类	+	+	+	[35]
117	44. 08	[M-H] ⁻	555. 186 6	555. 186 0	0.562	$C_{29}H_{32}O_{11}$	215.047 8, 295.086 9, 511.305 9	sonchifolactone B	萜类	+	+	+	[28]
118	45. 89	[M-H] ⁻	569. 202 0	569.2017	0. 292	$C_{30}H_{34}O_{11}$	273. 175 0, 259. 153 3, 215. 140 0, 525. 130 1	ixerin ZA 同分异构体 1	萜类	+	+	+	[30]
119	45. 93	[M-H] ⁻	557. 202 1	557.2017	0. 441	$C_{29}H_{34}O_{11}$	174.910 2, 423.352 1, 199.101 8,	sonchifoliasolide C 同分异构体 5	萜类	+	+	+	[29]
120	46. 56	[M-H] ⁻	261. 112 7	261.1121	0.654	$C_{15}H_{18}O_4$	217.021 6, 187.080 5, 199.076 1	sonchifoliasolide D 同分异构体 10	萜类	+	+	+	[31]

续表	1												
No.	$t_{\rm R}$ /min	离子 类型	实测值 (<i>m/z</i>)	理论值 (<i>m/z</i>)	误差 /×10 ⁻⁶	分子式	质谱碎片 MS/MS (m/z)	鉴定	类型	茎叶	根	花	参考 文献
121	46.57	[M-H] ⁻	221. 117 7	221.117 2	0. 549	$C_{13}H_{18}O_3$	177.065 6, 203.021 5, 193.124 1, 122.958 5	dehydrovomifoliol	其他	+	+	+	[39]
122	47.38	[M-H] ⁻	585. 197 1	585. 196 6	0. 487	$C_{30}H_{34}O_{12}$	325.096 0, 181.009 7, 258.995 2, 215.114 2	ixerin Z2 同分异构体 3	萜类	+	+	+	[30]
123	48.65	[M-H] ⁻	569. 201 7	569.2017	0.042	$C_{30}H_{34}O_{11}$	178.881 6, 160.929 1, 525.309 2, 281.222 6	ixerin ZA 同分异构体 2	萜类	+	+	+	[30]
124	48. 91	[M-H] ⁻	415. 213 2	415. 211 5	1.775	$C_{24}H_{32}O_6$	329.297 7, 330.379 7, 351.243 8	1β,2α,3β,4α-1,2-二甲基-3, 4-二苯基-(2,4,5-三甲氧基苯)- 环丁烷	苯丙素	+	+	+	[26]
125	49. 49	[M-H] ⁻	569. 201 9	569.2017	0. 232	$C_{30}H_{34}O_{11}$	179.001 9, 160.942 0, 525.390 2	ixerin ZA 同分异构体 3	萜类	+	+	+	[30]
126	49.60	[M-H] ⁻	261. 110 2	261.1121	-1.906	$C_{15}H_{18}O_4$	217. 146 7, 187. 048 4, 243. 193 1	sonchifoliasolide D 同分异构体 11	萜类	+	-	+	[31]
127	51. 57	[M-H] ⁻	249. 149 1	249. 148 5	0. 589	$C_{15}H_{22}O_3$	205.053 8, 112.850 9, 231.041 0	sonchifoliasolide P	萜类	+	+	+	[32]
128	52. 14	[M-H] ⁻	394. 147 8	394. 150 9	-3. 151	$C_{20}H_{21}O_4N_5$	376. 221 7, 309. 280 5, 350. 434 8, 219. 088 0	sonchifoliactone A2	萜类	+	+	+	[38]
129	52. 18	[M-H] ⁻	195. 138 7	195. 101 5	0. 744	$C_{11}H_{16}O_3$	166.978 6, 164.969 4, 151.021 7	黑麦草内酯	其他	+	+	+	[27]
130	52.49	[M-H] ⁻	765.443 2	765.441 9	1.272	$C_{41}H_{66}O_{13}$	603.4613,471.3962	苦荬菜皂苷 A	萜类	-	-	+	[28]
131	55.29	[M-H] ⁻	279. 232 1	279.231 8	0. 283	$C_{18}H_{32}O_2$	261.3593, 162.7777	亚油酸	有机酸	+	+	+	[23]

注:12经过对照品验证;+.鉴定出该成分;-.未鉴定出该成分;正、负离子模式均鉴定出的成分在表中以负离子模式的裂解呈现。



图 3 负离子模式下胸苷可能的裂解途径

Fig. 3 Possible fragmentation pathways of thymidine in negative ion mode

17 种黄酮类成分,主要为木犀草素、芹菜素及以其 为苷元的黄酮苷类等成分。黄酮糖苷类化合物裂解 规律为糖苷键的断裂、糖-糖键的断裂,糖苷键断裂 易丢失葡萄糖基(Glc,162)、葡萄糖醛酸取代基(GlcA,176)、鼠李糖基(Rha,146)、端基脱氧六碳糖基 (146)等基团,产生丰度最大的苷元碎片离子,黄酮 苷元 C 环易发生逆狄尔斯-阿尔德(RDA)裂解开 环,或易丢失甲基自由基(15)和中性碎片 CO(28)、 CO₂(44)、H₂O(18)产生特征碎片离子。

化合物 98 的保留时间为 33.76 min,准分子离 子为 m/z 285.040 1 [M-H]⁻,丢失中性碎片产生碎 438 片离子 m/z 267.055 2 [M-H-H₂O]⁻、257.065 6 [M-H-CO]⁻、241.012 0 [M-H-CO₂]⁻、242.988 9 [M-H-C₂H₂O]⁻、199.031 0 [M-H-C₂H₂O-CO₂]⁻、 217.036 9 [M-H-C₂O₃]⁻,母核 C 环开环发生 RDA 裂解产生碎片离子 m/z 150.855 6^{1,3} A⁻、132.870 8^{1,3} B⁻, 经与对照品比对后,确定为木犀草素。化合物 42、 47、51、59、60、74、75、84、92、104、108 均有 m/z 285、 269 的碎片离子,推断其为以木犀草素、芹菜素为苷 元的黄酮苷类化合物。

化合物 67 的准分子离子为 m/z 477.103 6 [M-H]⁻,产生碎片离子 m/z 315.111 2 [M-H-Gle⁻]、300.105 9 [M-H-Gle-CH₃]⁻,根据参考文献 [19] 推断为异鼠李素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷,其可 能的裂解途径见图 4。化合物 57、63 产生丰度最大 的碎片离子为 m/z 315,表明其应为以异鼠李素为 苷元的苷类成分,根据文献报道^[17] 推断为异鼠李 素-7-O-桑布双糖苷及其同分异构体。

3.3 有机酸类化合物的结构鉴定 苦碟子中共鉴 定出 27 种有机酸类成分,主要为酰化有机酸,以单 酯类、二酯类绿原酸类化合物居多。该类成分发生 裂解时易脱去咖啡酰基(caffeoyl,162)、奎宁酸



图 4 负离子模式下异鼠李素-3-*0-β*-D-葡萄糖苷可能的裂解途径 Fig. 4 Possible fragmentation pathways of isorhamnetin-3-*0-β*-D-glucoside in negative ion mode

(quinic acid, 174)、阿魏酰基(feruloyl, 176)、肉桂酰 基(cinnamoyl, 146)、酒石酸(tartaric acid, 132)等基 团,或丢失中性基团 CO、CO₂、H₂O 等产生碎片离子。

化合物 **68** 的保留时间为 24.15 min,准分子离 子为 *m/z* 515.119 2 [M-H]⁻,脱去咖啡酰基、奎宁 酸、1 分子 H₂O 生成碎片离子 *m/z* 353.189 7 [M-H-caffeoyl]⁻、335.181 9 [M-H-caffeoyl-H₂O]⁻、 179.010 1 [M-H-caffeoyl-quinic acid]⁻、172.996 4 [M-H-2caffeoyl-H₂O]⁻,经与对照品比对后,确定 为 3,4-二咖啡酰奎宁酸。

化合物 30、39 具有相同的准分子离子 m/z 337.09[M-H]⁻,二级基峰离子分别为 m/z 191.015 5 [M-H-cinnamoyl]⁻、162.989 6[M-H-quinic acid]⁻,结合参考文献信息^[24]和碎片离子的相对丰 度,推断化合物 30、39 分别为 3-0-对羟基肉桂酰奎 宁酸、5-0-对羟基肉桂酰奎宁酸。化合物 39 可能的 裂解途径见图 5。



图 5 负离子模式下 5-0-对羟基肉桂酰奎宁酸可能的裂解 途径

Fig. 5 Possible fragmentation pathways of 5-O-coumaroylquinic acid in negative ion mode

3.4 萜类化合物的结构鉴定 苦碟子中共鉴定出 66 种萜类成分,包括 65 种倍半萜内酯类成分和 1

种三萜类成分。萜类化合物主要发生狄尔斯-阿尔 德反应(Diels-Alder reaction, DA)和中性丢失产生 碎片离子。

该研究鉴定出的倍半萜内酯类成分多具有愈创 木烷型骨架结构^[28]。愈创木烷型倍半萜内酯的质 谱裂解主要围绕内酯结构和侧链(包括酯侧链、糖 链等)的断裂进行,内酯结构易丢失中性碎片 CO2 产生 γ-内酯环特征碎片或易丢失中性碎片 CO 后再 丢失1分子H,0发生内酯环开环,开环后继续丢失 CO、H,O、CH,·等形成二级碎片离子。化合物 55、58、 69、80~82 具有相同的准分子离子 m/z 423.16 [M-H]⁻,二级碎片均有 m/z 261 [M-H-Glc]⁻、243 [M-H-Glc-H₂O]⁻,217[M-H-Glc-CO₂]⁻,199[M-H-Glc-H₂O-CO₂]⁻,它们的 Clog P 依次为-1.600 9、 -1.600 9, -1.154 8, -0.654 9, -0.571 1, -0.571 1, 根据 Clog P 越大,在反向色谱柱上的保留时间越长 的原则,化合物 55、58 推断为 ixerinoside 或 sonchifoliasolide A, 化合物 69 推断为 ixerin X, 化合物 80 推 断为 sonchifoliasolide M, 化合物 81、82 推断为 11, 13 α -dibydroixerin Z 或 11,13 β -dibydroixerin Z₀ 化合 物82可能的裂解途径见图6。



图 6 负离子模式下 11,13 β -dihydroixerin Z 可能的裂解途径 Fig. 6 Possible fragmentation pathways of 11,13 β -dihydroixerin Z in negative ion mode

3.5 苯丙素类化合物的结构鉴定 苦碟子中鉴定 出 8 种苯丙素类成分。化合物 **23** 为香豆素类化合 物,保 留 时 间 为 9.91 min,准分子离子为 m/z 177.019 3[M-H]⁻,二级碎片离子为 m/z 132.849 1 [M-H-CO₂]⁻、148.947 4[M-H-CO]⁻、159.048 6 [M-H-H₂O]⁻、根据文献报道^[19],推断为秦皮乙素。 化合物 **38**、46、49、77、88、124 均为木脂素类化合物, 此类化合物分子结构较为对称,含有苄基基团,易发 生苄基裂解,且易丢失葡萄糖基(Glc,162)、甲基自 由基、甲氧基(31)等基团生成碎片离子。例如,化 合物 77 的保留时间为 26.16 min,准分子离子为 m/z 417.154 8[M-H]⁻,二级碎片离子为 m/z 402.199 8 [M-H-CH₃]⁻、371.218 5[M-H-CH₃-OCH₃]⁻、 180.924 4[M-H-C₁₁H₁₀O₄]⁻、165.990 0[M-H-C₁₁H₁₀O₄-CH₃]⁻,质谱信息与文献报道^[27]一致,推断为 (+)-丁香脂素。化合物 46 可能的裂解途径见图 7。



图 7 负离子模式下苦荬菜木脂素 A 可能的裂解途径

Fig. 7 Possible fragmentation pathways of sonchifolignan A in negative ion mode

3.6 其他类化合物的结构鉴定 苦碟子中鉴定出 7种其他类成分,包括氨基酸类成分、原儿茶醛、黑 麦菜内酯等化学成分。化合物1~3是氨基酸类成 分,此类成分含有氨基、羧基官能团,易发生α-裂解 丢失氨基或羧基基团产生碎片离子。例如,化合物 1的保留时间为 0.88 min, 准分子离子为 m/z 173.104 0 [M-H]⁻, 二级碎片离子为 m/z 155.909 0 「M-H-NH₃]⁻、126.8389「M-H-HCOOH]⁻,根据文 献报道[13]推断为精氨酸。除氨基酸类的成分外,其 他类化合物均易丢失中性碎片 CO、CO,、H,O 产生 碎片离子,例如,化合物 18 的保留时间为 6.77 min, 准分子离子为 m/z 137.024 4 [M-H]⁻, 二级碎片离 子为 m/z 92.892 1 [M-H-CO,]⁻、74.909 7 [M-H-CO,-H,O]⁻,经与对照品比对后,确定为原儿茶醛。 3.7 苦碟子茎叶、根、花的化学成分比较 苦碟子 茎叶、根、花中分别鉴定出 119、110、126 个成分,包 括核苷类、黄酮类、有机酸类、萜类和苯丙素类等成 分。苦碟子药材3个部分共有成分110个,茎叶中 鉴定出的 sonchifoliasolide L 同分异构体 1.花中鉴定 出的苦荬菜皂苷 A、槲皮素、异鼠李素、胸苷,根中的 sonchifoliasolide C 同分异构体 4 等化学成分分别为 该部位的特有成分。苦碟子根中未检测到 ixerin Z1、sonchifoliasolide O、木犀草素-7-0-β-D-葡萄糖酸 苷甲酯等12种成分。

根据质谱响应初步判断,苦碟子根中倍半萜内 酯类化学成分含量相对较高,尤其化合物 ixerin Z2、 3-hydroxydehydroleucodin 响应明显高于其他部位, 苦碟子茎叶和花中的有机酸如菊苣酸等含量相较于 根更高。上述在苦碟子茎叶、根、花中含量差异明显 的化合物的峰面积对比见图 8。



图 8 化合物 43/44、73、96 在苦碟子茎叶、根、花中的峰面积 比较

Fig. 8 Peak areas of compounds 43/44, 73, and 96 in stem leaf, root and flower of *Ixeris sonchifolia*

4 讨论

本实验采用 UPLC-LTQ-Orbitrap-MS[#] 技术首次 对苦碟子茎叶、根、花 70% 甲醇提取液进行快速分 析,共鉴定出 131 个化学成分,异鼠李素、异鼠李素-7-0-桑布双糖苷、咖啡酰莽草酸首次在苦碟子中鉴 定出来。为获得更多化合物信息,实验前期对苦碟 子样品的处理方法及色谱分离条件均进行了优化,

发现 70%甲醇超声 45 min 按优化后的梯度进样得 到的质谱图响应更强,色谱峰的分离度更好。在鉴 定出的各类化学成分中,倍半萜内酯类成分同分异 构体多,最为复杂,但在市面上能购买到的对照品 少、相关研究较少,因此,其倍半萜内酯类成分亟需 深入研究。同时,研究中发现苦碟子根中倍半萜内 酯类化学成分含量相对较高,而现代研究表明,倍半 萜内酯类化合物具有显著的抗肿瘤作用^[44],值得进 一步开发利用。本研究较为全面地鉴定、比较了苦 碟子茎叶、根、花中的化学成分,为阐明苦碟子不同 部位的化学成分提供数据支持,同时为苦碟子资源 的开发利用提供科学参考。

[参考文献]

- [1] 内蒙古自治区革命委员会卫生局.内蒙古中草药[M].呼和 浩特:内蒙古自治区人民出版社,1972:118.
- [2] 于丹丹,谢雁鸣,张允岭,等. 苦碟子注射液治疗冠心病心绞 痛的有效性和安全性研究:随机对照试验的系统评价和 Meta 分析[J]. 中国中药杂志,2018,43(20):4138.
- [3] 贾飞凡,刘子馨,胥淑娟,等.中药注射液辅助治疗不稳定性 心绞痛临床疗效的网状 Meta 分析[J].中国中药杂志,2021, 46(13):3429.
- [4] LI K W, LIANG Y Y, XIE S M, et al. *Ixeris sonchifolia*: a review of its traditional uses, chemical constituents, pharmacology and modern applications [J]. Biomed Pharmacother, 2020, 125: 109869.
- [5] 刘颖,王青,王放,等. 苦碟子注射液 HPLC 指纹图谱与化学 模式识别分析[J]. 中国药学杂志,2013,48(24):2097.
- [6] LIU Y, LU J Q, ZHANG J Y, et al. Rapid determination of ten polyphenols in Kudiezi Injection using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry in multiple reaction monitoring mode [J]. Anal Methods, 2012, 4(12): 4230.
- [7] WANG X, LI Y, CHEN M L, et al. Stepwise rapid tracking strategy to identify active molecules from *Ixeris sonchifolia* Hance based on "affinity mass spectrometry-atomic force microscopy imaging" technology [J]. Talanta, 2020, 217: 121031.
- YU Y, YAO C L, GUO D A. Insight into chemical basis of traditional Chinese medicine based on the state-of-the-art techniques of liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Acta Pharm Sin B, 2021, 11(6): 1469.
- [9] LIU T, TIAN X M, LI Z Q, et al. Metabolic profiling of Gegenqinlian Decoction in rat plasma, urine, bile and feces after oral administration by ultra high performance liquid chromatography coupled with Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci, 2018, 1079: 65.
- [10] LIU Z H, WANG Y Q, MEI X D, et al. Comprehensive analysis of the chemical constituents in sulfur-fumigated Lonicerae Japoni-

cae Flos using UHPLC-LTQ-Orbitrap mass spectrometry [J]. Chin J Nat Med, 2020, 18(2): 148.

- [11] YU L, HU X L, XU R R, et al. Amide alkaloids characterization and neuroprotective properties of *Piper nigrum* L. : a comparative study with fruits, pericarp, stalks and leaves [J]. Food Chem, 2022, 368: 130832.
- [12] LUO J Y, CHEN G S, LIU D H, et al. Study on the material basis of Houpo Wenzhong Decoction by HPLC fingerprint, UHPLC-ESI-LTQ-Orbitrap-MS, and network pharmacology [J]. Molecules, 2019, 24(14): 2561.
- [13] 张玉,董文婷,霍金海,等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术的广地 龙化学成分分析[J]. 中草药,2017,48(2):252.
- [14] 刘颖,卢建秋,张加余,等. 苦碟子药材及其注射液中化学成 分的 HPLC-ESI-MSⁿ 分析[J]. 中国中药杂志, 2013, 38(16): 2675.
- [15] 周严严,高文雅,顾欣如,等. 基于 UHPLC-LTQ-Orbitrap-MS 技术的清肺排毒汤化学成分鉴定及归属研究[J]. 中国中药杂志,2020,45(13):3035.
- [16] 张秀平,蔡伟,姚泓,等. 基于 UHPLC-LTQ/Orbitrap MS 法的 苦荬菜内酯 Z 和 11,13α-二氢苦荬菜内酯 Z 的大鼠肝微粒体 体外代谢产物鉴定[J].质谱学报,2018,39(3):257.
- [17] 赵晓梅,程宇欣,梁彩霞,等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术的吴茱萸化学成分分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2021,27
 (6):113.
- [18] 龚兴成,刘文静,曹丽波,等. DI-MS/MS^{ALL} 法快速定性分析 金银花的化学成分[J].中国中药杂志,2021,46(9):2220.
- [19] 王艺,冯丽萍,黄李璐,等. UPLC-Q-Orbitrap HRMS 技术快速 鉴定木芙蓉花化学成分[J]. 天然产物研究与开发,2021,33 (12):2042.
- [20] 王征, CLIFFORD M N. LC-MSⁿ 分析比较三种传统中草药中 绿原酸及其衍生物组分[J]. 药学学报, 2008, 43(2):185.
- [21] 邓皓月,武媛媛,袁磊,等.基于 UPLC-Q-TOF-MS 分析不同产 地抱茎苦荬菜化学成分的差异[J].中国实验方剂学杂志, 2016,22(17):37.
- [22] 马阳,侯娅,邹立思,等.不同产地加工方法太子参核苷类成分 Q-TRAP-LC-MS/MS 分析[J].中草药,2015,46(1):43.
- [23] 王小萍,徐冠玲,闫昕,等."莪术-三棱"药对及其单味药水煎 液的酚类和有机酸类化学成分分析[J].中国实验方剂学杂 志,2020,26(23):171.
- [24] 叶馨源,吴建明,杨杰,等.白背三七化学成分及代表性成分 质谱裂解特征的研究进展[J].中草药,2021,52(21):6687.
- [25] GAO X X, LI Y, MENG M D, et al. Exploration of chemical composition and absorption characteristics of Chaigui Granules based on UHPLC-Q-Orbitrap-MS/MS [J]. J Pharm Biomed Anal, 2020, 187: 113293.
- [26] 马永青,王璐,刘颖,等. 基于 UPLC-LTQ-Orbitrap-MS 技术快速解析杜仲颗粒化学成分[J].分析测试学报,2019,38(7):81.
- [27] 李洁,陈全成,林挺,等. 刺苋的化学成分研究[J]. 中草药, 2013,44(3):272.

- [28] 封锡志. 抱茎苦荬菜的化学成分和生物活性的研究[D]. 沈阳:沈阳药科大学,2001.
- [29] ZHANG W Z, LI X L, WANG M J, et al. Sesquiterpene lactones from *Ixeris sonchifolia* (Bge.) Hance [J]. J Asian Nat Prod Res, 2008, 10(8): 753.
- [30] HE W F, XU B B, PAN J C, et al. A new sesquiterpene lactone glucoside with inhibitory effect on K562 cells from *Ixeris sonchifolia* (Bge.) Hance [J]. J Asian Nat Prod Res, 2006, 8(6): 81.
- [31] ZHANG W Z, LI X L, SHI L G, et al. Sesquiterpene lactones from *Ixeris sonchifolia* (Bge.) Hance II [J]. J Asian Nat Prod Res, 2008, 10(11): 1087.
- [32] 张文治. 苦碟子和苍耳化学成分及生物活性研究[D]. 大连: 大连理工大学,2010.
- [33] ZIDORN C, STURM S, STUPPNER S, et al. New taxonomically significant sesquiterpenoids from *Leontodon autumnalis* [J]. Nat Prod, 2000, 63(6): 812.
- [34] SHI P Y, ZHANG Y F, QU H B, et al. Systematic characterisation of secondary metabolites from *Ixeris sonchifolia* by the combined use of HPLC-TOFMS and HPLC-ITMS [J]. Phytochem Anal, 2011, 22(1): 66.
- [35] ZHANG Y C, ZHOU L. Sesquiterpene lactones from *Ixeris son-chifolia* Hance and their cytotoxicities on A549 human non-small cell lung cancer cells [J]. J Asian Nat Prod Res, 2009, 11 (4): 294.
- [36] ZHANG N, ZHENG Z, ZENG Y M, et al. Two new compounds

from Ixeris sonchifolia [J]. J Asian Nat Prod Res, 2008, 10
(3): 211.

- [37] 叶冠,范明松,黄成钢,等.抱茎苦荬菜化学成分研究[J].中 国药学杂志,2005,40(21):17.
- [38] 蔡伟. 苦碟子倍半萜内酯类似物靶向分离及体内代谢研究 [D]. 北京:北京中医药大学,2015.
- [39] 胡姱,李军,屠鹏飞. 布渣叶的化学成分研究[J]. 中草药, 2012,43(5):844.
- [40] 渠琛玲,张寒琦,张华蓉,等. 电喷雾质谱法研究氨基酸的质 谱碎裂及其与人参皂苷 Rb₃ 的相互作用[J]. 高等学校化学 学报,2008,29(9):1721.
- [41] 田晨煦,徐小平,廖丽云,等.高效液相色谱-串联质谱法分离 鉴定绿原酸及其相关杂质[J].色谱,2007,25(4):496.
- [42] ZHANG J Y, ZHANG Q, LI N, et al. Diagnostic fragment-ionbased and extension strategy coupled to DFIs intensity analysis for identification of chlorogenic acids isomers in Flos Lonicerae Japonicae by HPLC-ESI-MSⁿ[J]. Talanta, 2013, 104: 1.
- [43] 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(6): 707.
- [44] SHOAIB M, SHAH I, ALI N, et al. Sesquiterpene lactone! A promising antioxidant, anticancer and moderate antinociceptive agent from Artemisia macrocephala Jacquem [J]. BMC Complement Altern Med, 2017, 17(1): 27.

[责任编辑 张宁宁]