

基于 UPLC-Q-Orbitrap MS 研究炒苍耳子 化学成分及质谱裂解规律

崔新元, 冀钰洁, 丁兆奇, 刘博蕊, 韦艺苓, 王心怡, 刘媛媛

(山东第一医科大学(山东省医学科学院)药学院(药物研究所), 山东 济南 250117)

摘要: 本研究利用超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道离子阱高分辨质谱(UPLC-Q-Orbitrap MS)技术鉴定炒苍耳子的化学成分。以 75%乙醇为提取溶剂, 采用加热回流法提取炒苍耳子中的有效成分, 重复提取 3 次。随后, 使用 Waters Acquity UPLC HSS T3 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)分离, 流动相为 0.1%甲酸水-甲醇溶液, 流速 0.3 mL/min, 在正、负离子模式下分别进行全扫描和二级质谱扫描。将测定结果与对照品数据库、理论数据库进行对比, 鉴定出苯丙素类、有机酸类、黄酮类、倍半萜内酯类、水溶性苷类和其他类等共 26 种化学成分, 并对每类代表性化合物进行质谱裂解规律分析。本研究可为炒苍耳子的药理作用和体内代谢研究提供基础数据。

关键词: 炒苍耳子; 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道离子阱高分辨质谱(UPLC-Q-Orbitrap MS); 化学成分; 裂解规律

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2026)02-0187-10

DOI: 10.7538/zpxb.2025.0120

CSTR: 32365.14.zpxb.2025.0120

Study of Chemical Composition and Mass Spectrometry Fragmentation Pathways of Stir-Fried *Xanthii Fructus* by UPLC-Q-Orbitrap MS

CUI Xin-yuan, JI Yu-jie, DING Zhao-qi, LIU Bo-rui, WEI Yi-ling, WANG Xin-yi, LIU Yuan-yuan

(School of Pharmaceutical Sciences & Institute of Materia Medica, Shandong First Medical University & Shandong Academy of Medical Sciences, Ji'nan 250117, China)

Abstract: *Xanthii Fructus* is the dried mature fruit with involucre of *Xanthium sibiricum* Patr. It has multiple pharmacological effects, including anti-inflammatory and analgesic, antibacterial, antiallergic, antitumor activities. Compared with the raw herb, stir-fried *Xanthii Fructus* has lower toxicity while retaining equivalent pharmacological efficacy. In traditional Chinese medicine, it is primarily used for treating symptoms such as allergic rhinitis. Our preliminary studies have indicated that the ethanol extract of stir-fried *Xanthii Fructus* demonstrates positive therapeutic effects on rats with rheumatoid arthritis, which can effectively reduce the levels of inflammatory mediators such as TNF- α and IL-1 β . However, the precise chemical constituents responsible for its therapeutic effects remain to be elucidated. In this study, a method of ultra-performance liquid chromatography coupled with quadrupole-electrostatic field Orbitrap high-resolution mass spectrometry (UPLC-Q-Orbitrap MS) was established for the analysis of stir-fried *Xanthii Fructus*. Firstly, the components of stir-fried

Xanthii Fructus were extracted by the heated reflux extraction method using 75% ethanol as the extraction solvent, with the extraction process repeated three times. Subsequently, the ethanol extract was separated on a Waters Acquity UPLC HSS T3 column (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm). The mobile phase consisted 0.1% formic acid aqueous solution (A) and methanol (B) at a flow rate of 0.3 mL/min, with gradient elution applied. The electrospray ionization (ESI) source was utilized, which facilitated the execution of full scanning and secondary mass spectrometry scanning under both positive and negative ion modes, respectively. Finally, the acquired data were processed for peak extraction, peak alignment and deconvolution using Progenesis QI 3.0 software for comparison with reference substance databases and other theoretical databases, such as ChemSpider, PubChem, PubMed and Web of Science. A total of 26 chemical components were identified, including 15 phenylpropanoids, 4 organic acids, 2 flavones, 2 sesquiterpenes, 2 glycosides and 1 other component. Among them, phenylpropanoids and organic acids such as chlorogenic acid, caffeic acid, cynarin, ferulaldehyde, isochlorogenic acid A, isochlorogenic acid B, and isochlorogenic acid C were more abundant and response in the mass spectra. The mass spectrometry fragmentation pathways of representative compounds in each class were also analyzed. This study provides a basis for the further exploration of the pharmacological effects and *in vivo* metabolic processes of stir-fried Xanthii Fructus.

Key words: stir-fried Xanthii Fructus; ultra-performance liquid chromatography-quadrupole-electrostatic field Orbitrap high-resolution mass spectrometry (UPLC-Q-Orbitrap MS); chemical component; fragmentation pathway

苍耳子(Xanthii Fructus)是菊科植物苍耳(*Xanthium sibiricum* Patr.)干燥成熟带总苞的果实,最早记载于《神农本草经》,广泛分布于黑龙江、辽宁、内蒙古和河北地区,具有散风寒、通鼻窍、祛风湿之功效^[1],用于治疗鼻炎、风寒等症状。现代药理学研究表明,苍耳子具有抗炎镇痛^[2]、抗过敏^[3]、抗肿瘤^[4]、降低血糖和血脂^[5]、抗菌抗病毒^[6]等药理作用。根据文献报道^[7],苍耳子主要含有挥发油类、倍半萜内酯类、酚酸类、水溶性苷类、黄酮类、脂肪酸类等化学成分,其中酚酸类是苍耳子发挥药效作用的主要成分,而水溶性苷类是主要毒性成分。苍耳子生品具有明显毒性,炒制后肝毒性降低^[8],故通常使用炮制减毒后的炒苍耳子(stir-fried Xanthii Fructus)作为临床用药。此外,本课题组前期研究发现^[9],炒苍耳子乙醇提取物能有效降低类风湿关节炎大鼠体内 TNF- α 、IL-1 β 等炎症因子水平,对于类风湿性关节炎大鼠具有较好的改善效果,但其发挥药效的具体化学成分尚不明确。

四极杆-静电场轨道离子阱高分辨质谱(Q-Orbitrap MS)具有高分辨率、高灵敏度和高稳定性的特点,通过将目标化合物一级、二级质谱信息与对照品和数据库信息比对,能够快速识别目标物信息,已广泛应用于中药成分鉴定^[10]。

本研究拟建立超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道离子阱高分辨质谱(UPLC-Q-Orbitrap MS)法分析炒苍耳子乙醇提取物,并归纳总结代表性化学成分的质谱裂解规律,以期炒苍耳子的药理作用和药用价值研究提供实验依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

Vanquish Flex UPLC 超高效液相色谱仪、Q Exactive 四极杆轨道离子阱质谱仪:美国 Thermo Fisher Scientific 公司产品,配有电喷雾电离(ESI)源及 Progenesis QI 3.0 数据处理软件;ES-E120A II 电子分析天平:天津市德安特传感技术有限公司产品;DRT-TW 型调温电热套、R-1001VN 型旋转蒸发仪、SHB-III 型循环水式多用真空泵:郑州长城科工贸有限公司产品;1000Y 型高速多功能粉碎机:武义海纳电器有限公司产品;TGL-16MC 医用离心机:湖南平凡科技有限公司产品。

1.2 主要材料与试剂

炒苍耳子(批号:20230223):由北京同仁堂提供,经山东第一医科大学药学院李珂副教授鉴定为菊科植物苍耳(*Xanthium sibiricum* Patr.)干燥成熟的果实;无水乙醇:分析纯,天津市凯通化

学试剂有限公司产品; 甲醇、乙腈、甲酸: 均为色谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司产品; 水: 娃哈哈集团有限公司产品。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 Waters Acquity UPLC HSS T3 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm); 流动相: A 相为 0.1% 甲酸水溶液, B 相为乙腈; 柱温 40 °C; 流速 0.3 mL/min; 梯度洗脱程序: 0~1 min(2%B), 1~14 min(2%~30%B), 14~25 min(30%~100%B), 25~28 min(100%B), 28~30 min(100%~2%B); 进样量 6 μL。

1.3.2 质谱条件 ESI 源, 正、负离子模式, 离子源电压分别为 +3.7、-3.5 kV; 毛细管温度 320 °C, 辅助气温度 300 °C; 鞘气压强 0.206 7 MPa, 辅助气压强 0.068 9 MPa; 鞘气、辅助气和碰撞气均为氮气。采用 Full scan/dd-MS² 模式采集数据。全扫描参数: 分辨率 70 000, 质量扫描范围 m/z 100~1 500; 二级质谱扫描参数: 分辨率 17 500, 分离窗口 m/z 2.0, 碰撞能 10、30 和 60 V。

1.4 对照品溶液制备

精密称取适量新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、1-咖啡酰奎宁酸、原儿茶酸、原儿茶醛、阿魏酸和阿魏醛对照品分别置于 5 mL 容量瓶中, 用 50% 甲醇定容至 5 mL, 超声溶解后过 0.22 μm 微孔滤膜, 即得对照品溶液。

1.5 供试品溶液制备

依据前期报道^[9]的方法提取炒苍耳子。称取 30 g 炒苍耳子粉末, 以 75% 乙醇作为提取溶剂, 料液比 1:8, 加热回流提取 2 h, 放凉至室温后过滤, 得滤液 1; 向滤渣中加 8 倍量提取溶剂继续提取 2 h, 过滤, 得滤液 2; 向滤渣中加 6 倍量提取溶剂

再次提取 1 h, 过滤, 得滤液 3。合并滤液 1、2、3, 旋转蒸发浓缩, 得 37 mL 炒苍耳子浓缩提取液, 相当于 0.81 g 中药/mL。随后, 精密称取 2 g 炒苍耳子浓缩提取液, 用 50% 甲醇稀释至 0.1 g/mL, 充分混匀后过 0.22 μm 微孔滤膜, 即得供试品溶液。

1.6 数据处理

采用 Progenesis QI 3.0 软件对采集的质谱数据进行峰提取、峰对齐、去卷积, 将处理后的数据与对照品数据库和 ChemSpider、PubChem、PubMed、Web of Science 等理论数据库对比, 根据对照品保留时间误差、母离子质量误差、二级质谱碎片匹配、同位素分布、峰强度等对炒苍耳子乙醇提取物中化学成分进行鉴定分析。

2 结果与讨论

2.1 炒苍耳子化学成分鉴定

炒苍耳子乙醇提取物的总离子流色谱图示于图 1, 将采集到的色谱峰保留时间、一级和二级质谱数据与数据库和对照品信息进行对比。结果表明, 在正、负离子模式下共鉴定出 26 种化学成分, 包括 15 种苯丙素类、4 种有机酸类、2 种黄酮类、2 种倍半萜内酯类、2 种水溶性苷类以及 1 种其他类化合物, 详细信息列于表 1。

2.2 炒苍耳子化学成分的质谱裂解规律

2.2.1 苯丙素类 根据结构特点, 苯丙素类化合物可分为简单苯丙素类、香豆素类和木脂素类等。简单苯丙素类化合物是中药的重要活性成分, 具有抗炎、抗菌、抗氧化和抗病毒等多种药理作用, 能够通过 NF-κB 通路调节炎症相关细胞因子水平, 减轻机体内炎症反应^[11]; 其化学结构中通常含有 1 个或多个 C6~C3 单元, 根据 C3

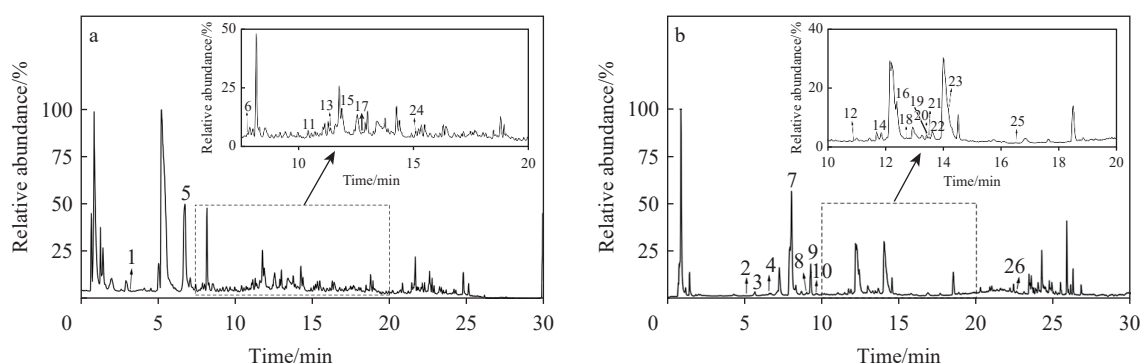


图 1 正(a)、负(b)离子模式下, 炒苍耳子提取液的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatograms (TIC) of the extract of stir-fried Xanthii Fructus under positive (a) and negative (b) ion modes

表 1 炒苍耳子提取液中 26 种化学成分鉴定信息
Table 1 Identification information of 26 chemical components in the extract of stir-fried Xanthii Fructus

序号 No.	保留时间 t_R /min	分子式 Formula	化合物 Compound	CAS号	实测质荷比 Measured m/z	理论质荷比 Theoretical m/z	加合离子 Addition ion	质量误差 Mass error/ $\times 10^{-6}$	碎片离子 Fragment ion (m/z)	综合得分 Comprehensive score	类别 Category
1	3.18	$C_6H_6O_3$	5-羟甲基糠醛	67-47-0	109.0290	109.0284	$[M+H-H_2O]^+$	4.17	95.0500, 87.0050, 81.0346, 96.0101	87.03	其他
2	5.13	$C_{10}H_{18}O_9$	新绿原酸*	906-33-2	353.0880	353.0878	$[M-H]^-$	0.67	191.0548, 135.0435, 179.0341	90.47	简单苯丙素
3	5.51	$C_7H_6O_4$	原儿茶酸*	99-50-3	153.0172	153.0188	$[M-H]^-$	2.29	109.0270, 110.0303, 108.0193, 91.0163	88.91	有机酸
4	6.54	$C_7H_6O_3$	原儿茶醛*	139-85-5	137.0222	137.0237	$[M-H]^-$	1.52	93.0319, 135.0430, 108.0194	90.16	有机酸
5	6.74	$C_9H_8O_4$	咖啡酸	331-39-5	163.0386	163.0390	$[M+H-H_2O]^+$	-2.24	144.0808, 117.034, 89.0395, 99.0448	71.88	简单苯丙素
6	7.67	$C_8H_8O_4$	异香草酸	645-08-9	151.0388	151.0390	$[M+H-H_2O]^+$	-1.01	149.0234, 91.0551, 107.0862	80.31	有机酸
7	8.01	$C_{10}H_{18}O_9$	绿原酸*	327-97-9	353.0880	353.0878	$[M-H]^-$	-0.27	191.0547, 173.0438, 135.0428, 179.0331	88.75	简单苯丙素
8	9.17	$C_{17}H_{20}O_9$	绿原酸甲酯	29708-87-0	367.1035	367.1034	$[M-H]^-$	0.22	191.0548, 93.0321, 173.0440	68.13	简单苯丙素
9	9.39	$C_{25}H_{24}O_{12}$	洋蓟素	30964-13-7	515.1197	515.1195	$[M-H]^-$	-0.10	191.0545, 179.0332, 135.0428, 353.0872	71.41	简单苯丙素
10	9.50	$C_{16}H_{18}O_9$	隐绿原酸*	905-99-7	353.0878	353.0878	$[M-H]^-$	-0.699	191.0546, 85.0269, 173.0433, 135.0430	80.94	简单苯丙素
11	10.32	$C_{10}H_8O_4$	东莨菪内酯	51-34-3	193.0492	193.0496	$[M+H]^+$	-2.02	133.0285, 178.0259, 165.9873	83.13	香豆素
12	10.95	$C_{21}H_{20}O_{12}$	金丝桃苷	482-36-0	463.0888	463.0882	$[M-H]^-$	1.25	300.0277, 271.0249, 255.0295, 301.0340	82.88	黄酮
13	11.39	$C_{15}H_{18}O_3$	苍耳亭	26791-73-1	247.1320	247.1329	$[M+H]^+$	-3.58	187.1116, 229.1223, 201.1272	77.66	倍半萜内酯
14	11.88	$C_{16}H_{18}O_9$	1-咖啡酰奎宁酸*	1241-87-8	353.0872	353.0878	$[M-H]^-$	1.27	191.0545, 173.0444, 135.0426, 93.0319	75.94	简单苯丙素
15	11.96	$C_{10}H_{10}O_3$	阿魏醛*	458-36-6	179.0697	179.0703	$[M+H]^+$	-3.25	147.0440, 161.0596, 119.0497	80.78	简单苯丙素
16	12.55	$C_{25}H_{24}O_{12}$	异绿原酸A	2450-53-5	515.1193	515.1195	$[M-H]^-$	-0.35	173.0439, 179.0335, 135.0430, 191.0547	77.50	简单苯丙素
17	12.78	$C_{10}H_{10}O_4$	咖啡酸甲酯	3843-74-1	195.0647	195.0652	$[M+H]^+$	-2.37	163.0388, 113.9641, 131.9743	94.06	简单苯丙素

续表

序号 No.	保留时间 t_R /min	分子式 Formula	化合物 Compound	CAS号	实测质荷比 Measured m/z	理论质荷比 Theoretical m/z	加合离子 Addition ion	质量误差 Mass error/ $\times 10^{-6}$	碎片离子 Fragment ion (m/z)	综合得分 Comprehensive score	类别 Category
18	12.79	$C_{21}H_{20}O_{11}$	紫云英苷	480-10-4	447.0933	447.0933	$[M-H]^-$	0.04	255.0297, 284.0328, 227.0344	92.97	黄酮
19	13.45	$C_{34}H_{30}O_{15}$	3,4,5-三咖啡酰 奎宁酸	86632-03-3	677.1515	677.0512	$[M-H]^-$	0.55	191.0547, 179.0334, 353.0881, 173.0439	68.91	简单苯丙素
20	13.45	$C_{30}H_{46}O_{16}S_2$	苍术苷	102130-43-8	725.2163	725.2154	$[M-H]^-$	1.18	646.2624, 645.2603, 96.9576	88.44	水溶性苷
21	13.48	$C_{10}H_{10}O_4$	阿魏酸*	1135-24-6	193.0490	193.0505	$[M-H]^-$	-2.56	61.9857, 145.8600, 163.8707, 178.0255	73.13	简单苯丙素
22	13.60	$C_{25}H_{24}O_{12}$	异绿原酸C	32451-88-0	515.1186	515.1195	$[M-H]^-$	0.37	191.0548, 353.0886, 173.0439, 135.0430	78.13	简单苯丙素
23	14.21	$C_{25}H_{24}O_{12}$	异绿原酸B	14534-61-3	515.1194	515.1195	$[M-H]^-$	-0.57	191.0548, 353.0880, 179.0334, 135.0430	77.50	简单苯丙素
24	15.10	$C_{15}H_{20}O_3$	银胶菊素	33649-15-9	249.1477	249.1485	$[M+H]^+$	-3.23	249.1482, 145.1010, 105.0706, 231.1379	72.03	倍半萜内酯
25	16.39	$C_{30}H_{46}O_{15}S$	4-去磺基苍术苷		645.2589	645.2586	$[M-H]^-$	0.50	645.2602, 96.9576, 101.1584	86.09	水溶性苷
26	22.57	$C_{18}H_{30}O_2$	亚麻酸	463-40-1	277.1443	277.2173	$[M-H]^-$	1.04	205.1585, 233.1539	78.44	有机酸

注: *表示与对照品进行比较

侧链的不同可分为苯丙烯、苯丙醛、苯丙酸等, 苯丙酸衍生物的苯环上通常含有羟基、甲氧基等官能团, 且能与糖或多元醇结合形成苷或酯、分子间缩合形成多聚体^[12]。其中, 绿原酸及其衍生物在负离子模式下响应较好, 在碰撞能作用下酯键易发生断裂形成咖啡酰基和奎宁酸碎片离子。香豆素类化合物广泛存在于高等植物中, 具有抗炎、止咳、镇痛镇静等多种生物活性^[13], 结构中具有苯骈-吡喃酮母核的天然化合物, 可以看作顺式邻羟基桂酸脱水形成的内酯类化合物。在质谱中, 香豆素类化合物易发生内酯环的开环和闭环、逆狄尔斯-阿尔德(RDA)反应, 丢失CO、HCOOH等基团^[14]。

本研究共鉴定出14种简单苯丙素类成分和1种香豆素类化合物。在简单苯丙素类成分中, 以绿原酸为例, 负离子模式下其母离子为 m/z 353.0880, 保留时间为8.01 min, 特征碎片离子为 m/z 191.0547、173.0438、135.0428、179.0331, 分别是 $[M-H-C_9H_6O_3]^-$ 、 $[M-H-C_7H_{10}O_5]^-$ 、 $[M-H-C_7H_{10}O_5-CO_2]^-$ 、 $[M-H-C_9H_6O_3-H_2O]^-$, 其二级质谱图及可能的裂解途径示于图2。结合质荷比和碎片信息, 并与标准品和数据库进行比较, 确定该物质为绿原酸。在正离子模式下, 东莨菪内酯

的保留时间为10.32 min, 母离子为 m/z 193.0492, 碎片离子为 m/z 133.0285、178.0259、165.9873, 分别是 $[M-H-CO-CH_3OH]^+$ 、 $[M-H-CH_3]^+$ 、 $[M-H-CO]^+$, 其二级质谱图及裂解途径示于图3。

2.2.2 倍半萜内酯类 倍半萜内酯类化合物以15个碳原子为骨架, 根据碳骨架结构和取代基不同可分为愈创木烷型、裂愈创木烷型、吉马烷型等。倍半萜内酯类化合物是多种药用植物的重要活性成分, 具有抗菌、抗肿瘤和神经保护等药理作用, 能够有效抑制乙酰胆碱酯酶的活性, 可用于神经退行性疾病的治疗^[15-16]。

本研究共鉴定出2种倍半萜内酯类成分, 均具有 α,β -不饱和羰基- γ -内酯环结构, 属于裂愈创木烷型, 在正离子模式下响应较强, 易丢失H₂O等基团, 形成 $[M+H]^+$ 、 $[M+H-H_2O]^+$ 等碎片离子峰。以苍耳亭为例, 在正离子模式下其母离子为 m/z 247.1320, 保留时间为11.39 min, 碎片离子为 m/z 229.1223、201.1272、187.1116, 分别是 $[M+H-H_2O]^+$ 、 $[M+H-C_3H_6O]^+$ 、 $[M+H-C_2H_4O_2]^+$, 其二级质谱图及可能的裂解途径示于图4。

2.2.3 有机酸类 本研究共鉴定出4种有机酸类成分, 包括3种芳香酸和1种脂肪酸。多数芳香酸类化合物在负离子模式下响应较好, 母离子

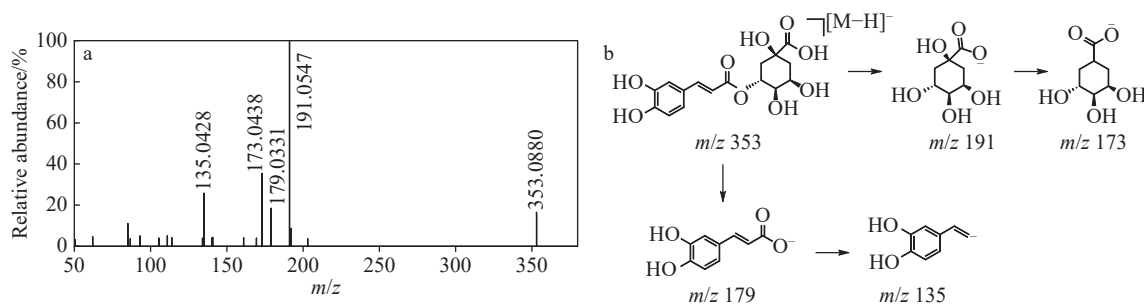


图2 绿原酸的二级质谱图(a)和裂解途径(b)

Fig. 2 MS/MS spectrum (a) and proposed fragmentation pathways (b) of chlorogenic acid

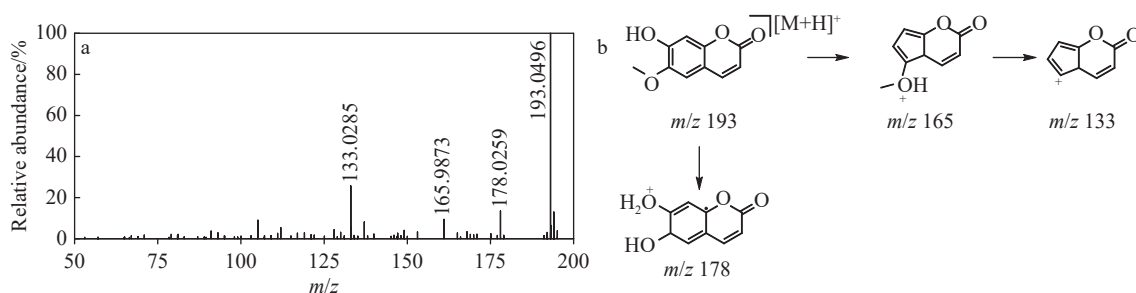


图3 东莨菪内酯的二级质谱图(a)和裂解途径(b)

Fig. 3 MS/MS spectrum (a) and proposed fragmentation pathways (b) of scopolamine

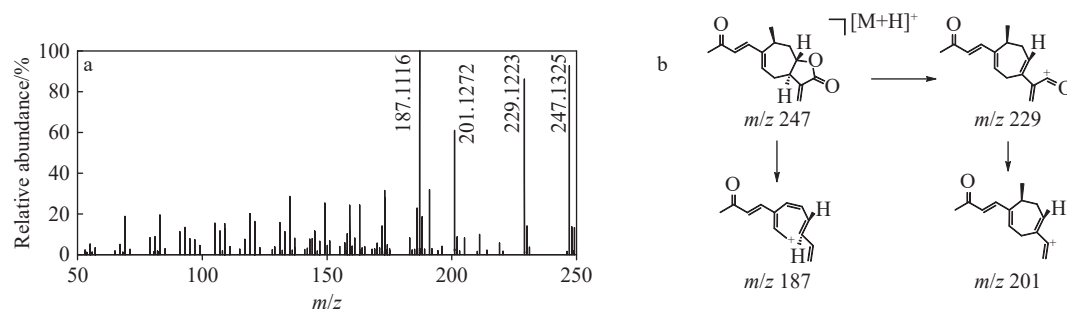


图4 苍耳亭的二级质谱图(a)和裂解途径(b)

Fig. 4 MS/MS spectrum (a) and proposed fragmentation pathways (b) of xanthatin

以[M-H]⁻形式存在,易丢失H₂O、CO、CO₂等基团^[17]。以原儿茶酸为例,在负离子模式下,其保留时间为5.51 min,母离子为m/z 153.0172,碎片离子为m/z 109.0270、108.0193、91.0163,分别对应[M-H-CO₂]⁻、[M-H-H-CO₂]⁻、[M-H-CO₂-OH]⁻,其二级质谱图及裂解途径示于图5。脂肪酸广泛分布于动植物中,是中药的有效成分,由C、H、O元素组成,其基本结构中包含1条碳氢链和1个末端羧基。在负离子模式下,脂肪酸易丢失CO₂、CH₂、H₂O等基团^[18-19]。以亚麻酸为例,负离子模式下其母离子为m/z 277.1443,保留时间为22.57 min,碎片离子为m/z 205.1585、233.1539,分别对应[M-H-CO₂-C₂H₄]⁻、[M-H-CO₂]⁻,其二级质谱图及可能的裂解途径示于图6。

2.2.4 黄酮类 黄酮类化合物具有抗炎、抗菌、抗氧化和免疫调节等药理作用^[20],其结构中以2-苯基色原酮为基本母核,两侧苯环上的取代基多为羟基、甲氧基和异戊烯基等,在中草药中大多以苷类形式存在。在质谱中,黄酮类化合物易发生糖苷键断裂、RDA反应以及失去CO、HCO等基团^[21]。

本研究鉴定出金丝桃苷和紫云英苷2种黄酮类成分。以金丝桃苷为例,在负离子模式下其母离子为m/z 463.0888,保留时间为10.95 min,碎片离子为m/z 271.0249、301.0341、255.0295,分别对应[M-H-C₉H₄O₅]⁻、[M-H-C₆H₁₀O₅]⁻、[M-H-C₉H₄O₆]⁻。将碎片离子信息与数据库和参考文献进行比对,确定该物质为金丝桃苷^[22],其二级质谱图及裂解途径示于图7。

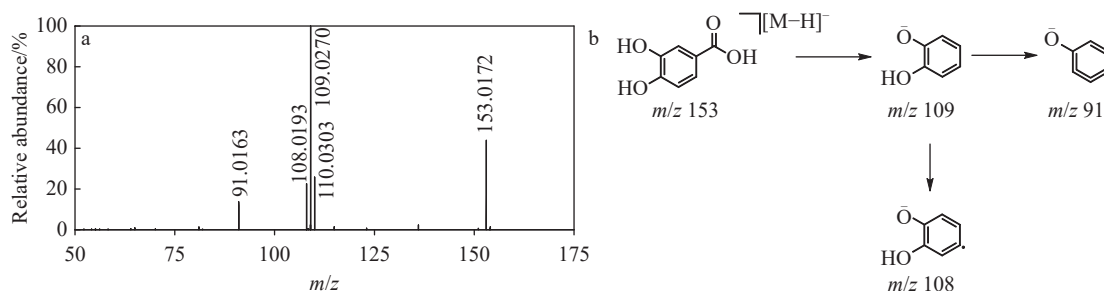


图5 原儿茶酸的二级质谱图(a)和裂解途径(b)

Fig. 5 MS/MS spectrum (a) and proposed fragmentation pathways (b) of protocatechuic acid

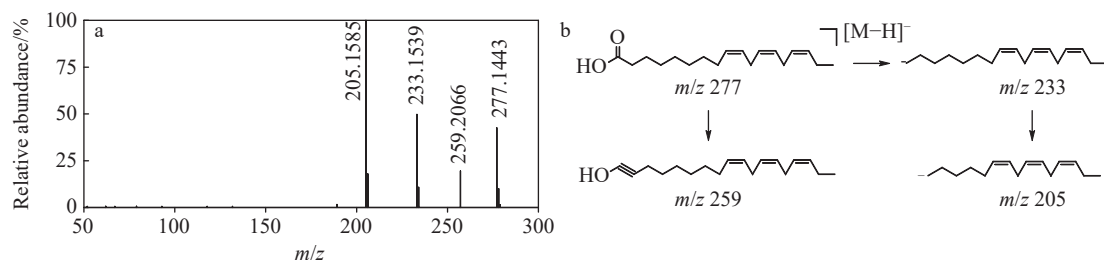


图6 亚麻酸的二级质谱图(a)和裂解途径(b)

Fig. 6 MS/MS spectrum (a) and proposed fragmentation pathways (b) of linolenic acid

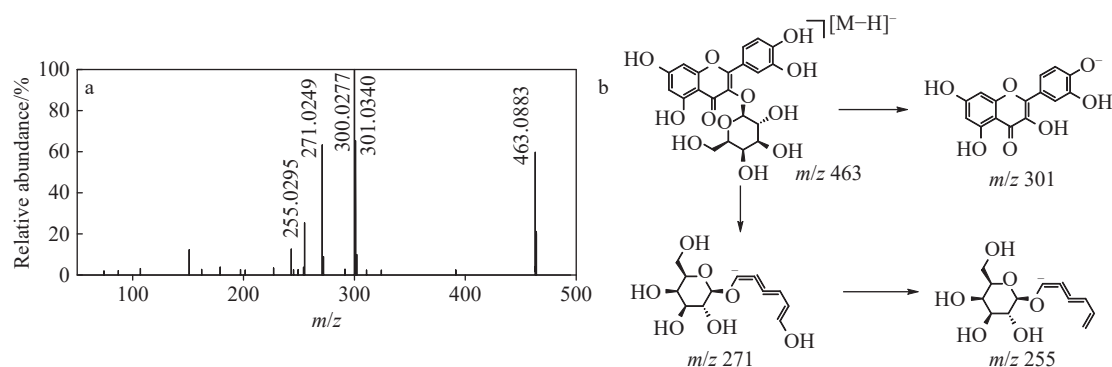


图7 金丝桃苷的二级质谱图(a)和裂解途径(b)

Fig. 7 MS/MS spectrum (a) and proposed fragmentation pathways (b) of hyperin

2.2.5 水溶性苷类 水溶性苷类是苍耳子中主要的毒性成分,包括苍术苷、羧基苍术苷等,具有较强的肝肾毒性,同时对小鼠胃肠道功能也有影响^[7]。水溶性苷类通过损伤肝脏的脂质过氧化过程发挥其肝毒性^[23],例如,苍术苷能够抑制线粒体内的氧化磷酸化和二磷酸腺苷(ADP)、三磷酸腺苷(ATP)的转运,影响肝脏和肾脏的糖

异生和脂肪酸氧化等过程^[24]。本研究共鉴定出2种水溶性苷类成分。以苍术苷为例,在负离子模式下其母离子为 m/z 725.2163,保留时间为13.45 min,在碰撞能作用下脱去1分子磺基形成 m/z 645.2603 碎片离子,然后发生开环得到 m/z 646.2624 碎片离子,其二级质谱图及可能的裂解途径示于图8。

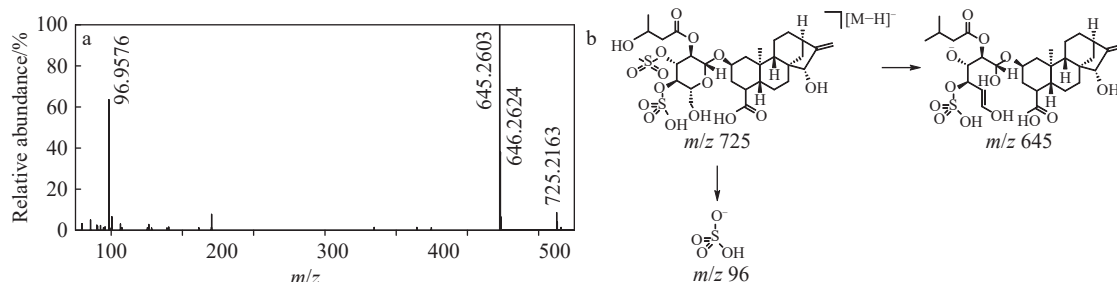


图8 苍术苷的二级质谱图(a)和裂解途径(b)

Fig. 8 MS/MS spectrum (a) and proposed fragmentation pathways (b) of atractyloside

3 结论

本研究采用UPLC-Q-Orbitrap MS技术,分别在正、负离子模式下对炒苍耳子乙醇提取物进行化学成分分析。通过分析母离子质量数、同位素分布和二级质谱碎片离子等信息,并与对照品数据库和理论数据库进行比对,从炒苍耳子乙醇提取物中共鉴定出26种化学成分,包括15种苯丙素类、2种倍半萜内酯类、4种有机酸类、2种黄酮类、2种水溶性苷类和1种其他类化合物,同时分析每类物质代表性化合物的质谱裂解规律。其中,鉴别出具有抗炎、抗菌、镇痛等药理作用的苯丙素类和有机酸类成分最多,且在质谱中响应较好。本研究可为进一步探究炒苍耳子的药理作用和体内代谢过程提供理论依据,为在疾病治疗中的应用奠定基础。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典·一部[M]. 2020年版. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
- [2] HUANG M, WANG B, CHIU C, AMAGAYA S, HSIEH W T, HUANG S, SHIE P H, HUANG G. Antioxidant, antinociceptive, and anti-inflammatory activities of *Xanthii Fructus* extract[J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2011, 135(2): 545-552.
- [3] LIU X, YANG Y, LI Y, ZHANG Q, WANG J, GUO J, SONG Z, LIU Z, ZHANG Y, SONG X. Network pharmacology-based approach for investigating the role of *Xanthii Fructus* in treatment of allergic rhinitis[J]. *Chemistry & Biodiversity*, 2023, 20(4): e202200785.
- [4] 冯淑琦, 张钰怡, 鄢楚雯, 文碧玉, 张巨峰. 基于网络药理学和分子对接技术的苍耳子抗结肠直肠癌作用机制研究[J]. *深圳中西医结合杂志*, 2025, 35(1): 1-4, 39-140.

- FENG Shuqi, ZHANG Yuyi, WU Chuwen, WEN Biyi, ZHANG Jufeng. Study on the mechanism of anti-colorectal cancer effect of Fructus Xanthii based on network pharmacology and molecular docking technology[J]. *Shenzhen Journal of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine*, 2025, 35(1): 1-4, 39-140(in Chinese).
- [5] LI X, LI Z, XUE M, OU Z, LIU M, YANG M, LIU S, YANG S, LI X. Fructus Xanthii attenuates hepatic steatosis in rats fed on high-fat diet[J]. *PLoS One*, 2013, 8(4): e61499.
- [6] WANG J, WANG D, WU B, HAN J, TAN N. Phytochemical and pharmacological properties of Xanthium species: a review[J]. *Phytochemistry Reviews*, 2025, 24(1): 773-844.
- [7] 赵娅敏, 张敏, 张沛春, 鲜亮, 齐燕姣, 张斌. 苍耳子的化学成分及其生物活性研究进展[J]. *西北民族大学学报(自然科学版)*, 2024, 45(3): 10-22, 73.
- ZHAO Yamin, ZHANG Min, ZHANG Peichun, XIAN Liang, QI Yanjiao, ZHANG Bin. Research progress on chemical constituents and biological activities of Fructus Xanthii[J]. *Journal of Northwest Minzu University (Natural Science)*, 2024, 45(3): 10-22, 73(in Chinese).
- [8] 黄保生. 苍耳子砂炒工艺优化及减毒机理初步研究[D]. 合肥: 安徽中医药大学, 2023.
- [9] ZHANG Z, ZHANG J, ZHAO S, PENG T, ZHANG M, XU X, LI K, LIU Y. Synovial tissue metabolomics analysis of the therapeutic effects of stir-fried Xanthii Fructus on rheumatoid arthritis in rats[J]. *Journal of Chromatography B*, 2023, 1216: 123-594.
- [10] 周熙, 罗辉泰, 赖晓娜, 黄芳, 吴惠勤. 高分辨质谱技术在中药分析中的研究进展[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(9): 1410-1418.
- ZHOU Xi, LUO Huitai, LAI Xiaona, HUANG Fang, WU Huiqin. Research progress on application of high-resolution mass spectrometry in analysis of traditional Chinese medicines[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2022, 41(9): 1410-1418(in Chinese).
- [11] GEDÜK A S, ATSIK S. LC-MS/MS phenolic composition of peach (*Prunus persica* (L.) Batsch) extracts and an evaluation of their antidiabetic, antioxidant, and antibacterial activities[J]. *South African Journal of Botany*, 2022, 147: 636-645.
- [12] 严颖, 赵慧, 邹立思, 刘训红, 柴川, 王胜男, 华愉教. 杜仲化学成分的 LC-Triple TOF MS/MS 分析[J]. *质谱学报*, 2017, 38(1): 146-156.
- YAN Ying, ZHAO Hui, ZOU Lisi, LIU Xunhong, CHAI Chuan, WANG Shengnan, HUA Yujiao. Chemical constituents of Eucommiae Cortex by LC-triple TOF MS/MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2017, 38(1): 146-156(in Chinese).
- [13] ZANG Y. Pharmacological activities of coumarin compounds in licorice: a review[J]. *Natural Product Communications*, 2020, 15(9): 1-17.
- [14] 邹麦玲. 山蜡梅叶颗粒的化学成分研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2023.
- [15] 孟腾腾, 刘凯东, 周娇娇, 屈晶. 倍半萜类化合物通过抑制乙酰胆碱酯酶治疗阿尔茨海默病的潜力[J]. *药学报*, 2025, 60(6): 1604-1615.
- MENG Tengting, LIU Kaidong, ZHOU Jiaojiao, QU Jing. The potential of sesquiterpenoids in the treatment of Alzheimer's disease via acetylcholinesterase inhibition [J]. *Acta Pharmaceutica Sinica*, 2025, 60(6): 1604-1615(in Chinese).
- [16] CAO F, CHU C, QIN J J, GUAN X. Research progress on antitumor mechanisms and molecular targets of Inula sesquiterpene lactones[J]. *Chinese Medicine*, 2023, 18(1): 164.
- [17] 黄斌, 胡燕珍, 李雪, 吴先昊, 王亚敏, 陈乐. 基于UPLC-Q-TOF-MS 技术分析乌蕨中的化学成分[J]. *实用中西医结合临床*, 2021, 21(9): 155-159.
- HUANG Bin, HU Yanzhen, LI Xue, WU Xianhao, WANG Yamin, CHEN Le. Analysis of chemical constituents in *odontosoria chinensis* based on UPLC-Q-TOF-MS[J]. *Practical Clinical Journal of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine*, 2021, 21(9): 155-159(in Chinese).
- [18] 李艳丰, 曾莘榕, 鲁宴君, 杨丽. UPLC-LTQ-Orbitrap-MS 快速分析变叶树参根的化学成分[J]. *江西中医药大学学报*, 2025, 37(4): 69-76.
- LI Yanfeng, ZENG Xinrong, LU Yanjun, YANG Li. Rapid analysis of the chemical compositions in *Dendropanax Proteus (champ.)* Benth. Roots by UPLC-LTQ-Orbitrap-MS[J]. *Journal of Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine*, 2025, 37(4): 69-76(in Chinese).
- [19] 刘鹏, 王宁, 谢斯瑜, 王乐婷, 梁哲豪, 赖润晨, 秦嫚嫚. 内部萃取电喷雾电离质谱法快速测定不同产地酸枣仁中脂肪酸含量[J]. *质谱学报*, 2025, 46(4): 503-510.
- LIU Peng, WANG Ning, XIE Siyu, WANG Leting, LIANG Zhehao, LAI Runchen, QIN Manman. Rapid determination of fatty acids in *Ziziphi Spinosa* Semen from different origins by internal extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2025, 46(4): 503-510(in Chinese).

- [20] 金凤, 靳彤, 刘烁, 张雨萌, 王娜, 赵春杰. 基于 HPLC-FT-ICR-MS 的荷丹片化学成分研究[J]. 中南药学, 2025, 23(8): 2 244-2 252.
JIN Feng, JIN Tong, LIU Shuo, ZHANG Yumeng, WANG Na, ZHAO Chunjie. Chemical compositions of hedan tablets based on HPLC-FT-ICR-MS[J]. Central South Pharmacy, 2025, 23(8): 2 244-2 252(in Chinese).
- [21] 田晓, 窦旻, 罗群, 张燕燕, 李书沐, 汪福意. UPLC-Orbitrap-MS/MS 研究葶苈子化学成分及其质谱裂解规律[J]. 质谱学报, 2024, 45(6): 773-784.
TIAN Xiao, DOU Yang, LUO Qun, ZHANG Yanyan, LI Shumu, WANG Fuyi. Study of chemical components and fragmentation pathways of *Semen Lepidii* by UPLC-Orbitrap-MS/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2024, 45(6): 773-784(in Chinese).
- [22] 李兰, 洪杰, 宋亚南, 李一岚, 王云, 张村. 基于 UPLC-Q-Orbitrap MS/MS 分析栀子炒炭前后化学成分变化[J/OL]. 中国实验方剂学杂志: 1-17[2026-01-11]. <https://doi.org/10.13422/j.cnki.syfjx.20251865>.
LI Lan, HONG Jie, SONG Yanan, LI Yilan, WANG Yun, ZHANG Cun. Variations of chemical components in gardeniae fructus before and after being charred analyzed by UPLC-Q-Orbitrap MS/MS[J/OL]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 1-17[2026-01-11]. <https://doi.org/10.13422/j.cnki.syfjx.20251865>.
- [23] 唐小杭, 陈平, 朱娴丹, 黄明珠, 陆锦遥, 顾胜华, 张建强, 谷颖敏, 田雪松. 苍耳子水提液中苍术苷含量测定及其肝毒性研究[J]. 中成药, 2024, 46(12): 4 180-4 187.
TANG Xiaohang, CHEN Ping, ZHU Xiandan, HUANG Mingshu, LU Jinyao, GU Shenghua, ZHANG Jianqiang, GU Yingmin, TIAN Xuesong. Determination of atractyloside in *Xanthium sibiricum aqueous* extract and its hepatotoxicity[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2024, 46(12): 4 180-4 187(in Chinese).
- [24] CHEN L, HU A, CHANG C, CHEN L, HU A, CHANG C. The degradation mechanism of toxic atractyloside in herbal medicines by decoction[J]. Molecules, 2013, 18(2): 2 018-2 028.
(收稿日期: 2025-09-08; 修回日期: 2025-12-09)