

人参属植物药效成分的直接质谱分析研究进展

胡莘如¹, 刘春颖¹, 眭沁雪¹, 张小平¹, 陈焕文²

(1. 东华理工大学, 江西省质谱科学与仪器重点实验室, 江西 南昌 330013;

2. 江西中医药大学, 恶性肿瘤中医诊疗与康复中心江西省重点实验室, 江西 南昌 330004)

摘要: 直接质谱分析是近年来兴起的一种无需样品预处理、能够在敞开大气环境下直接对样品进行分析的新型技术, 具有实时、原位、简便、快速、高通量、高灵敏度等特点, 已在医学、药学、食品安全、环境安全、中药质量检测等领域展现出广阔的应用潜力。因此, 在新型离子源开发与实际样品的定性定量方面备受关注。本文阐述了直接质谱分析技术的基本原理与特点, 综述近 10 年来该技术在人参属植物药效成分分析中的应用进展, 并展望其在道地药材研究领域的发展趋势。

关键词: 直接质谱分析; 人参属植物; 人参皂苷; 三七

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2026)03-0398-13

DOI: 10.7538/zpxb.2025.0144

CSTR: 32365.14.zpxb.2025.0144

Progress of Direct Mass Spectrometry in Ginseng Plant

HU Xin-ru¹, LIU Chun-ying¹, SUI Qin-xue¹, ZHANG Xiao-ping¹, CHEN Huan-wen²

(1. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 2. Key Laboratory of Jiangxi Province, Diagnosis and Rehabilitation Center of Malignant Tumor Traditional Chinese Medicine, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

Abstract: Direct mass spectrometry, a cutting-edge analytical technique developed in recent decades, has fundamentally transformed conventional sample analysis paradigms. It allows for the direct interrogation of samples under ambient, open-air conditions without the need for laborious and time-consuming sample pretreatment or preparation. This innovative methodology combines a unique set of advantageous features. Notably, it facilitates real-time, *in situ* analysis, offering remarkable operational simplicity, rapid turnaround, and high-throughput capability, all while being more environmentally benign by minimizing solvent use and waste generation. Concurrently, it inherits and upholds the quintessential strengths of traditional mass spectrometry, namely exceptional analytical speed, high sensitivity, and excellent specificity. This group of techniques encompasses several prominent methods, including but not limited to desorption electrospray ionization (DESI), direct analysis in real time (DART), and paper spray ionization. Each technique operates *via* unique mechanisms for desorbing and ionizing analytes directly from solid, liquid, or gaseous samples. Owing to this powerful combination of attributes, direct mass spectrometry analysis has found

extensive and promising applications across a diverse spectrum of scientific and industrial domains. Its utility is increasingly recognized in medical diagnostics and biomarker discovery, pharmaceutical research and quality control, the monitoring of food contaminants for safety assurance, the analysis of environmental pollutants, and the authentication and quality assessment of traditional herbal medicines, including Chinese medicinal materials. Given this broad impact, the technique has garnered considerable and sustained attention from the mass spectrometry community. Research efforts are intensely focused on two primary fronts: the continuous innovation and refinement of novel ambient ionization sources that are the core of this technology, and the development of robust methodologies for the reliable qualitative identification and accurate quantitative determination of target analytes in complex, real-world sample matrices. The present work aims to provide a comprehensive overview of this dynamic field. It starts by elucidating the fundamental operational principles and distinctive characteristics of several mainstream direct mass spectrometry analysis techniques. Furthermore, it provides a comprehensive review of their application advancements over the past decade in a specific, high-value domain: the analysis of pharmacologically active constituents (e.g., ginsenosides, polysaccharides) in plants of the medicinally vital *Panax genus* (e.g., ginseng, notoginseng). Finally, the article ends with a forward-looking perspective, examining future trends and potential breakthroughs. It is posited that direct MS analysis is poised to play a pivotal role in advancing research on “Daodi”, or genuine regional medicinal materials, offering powerful tools for origin traceability, quality grading, and the study of genotype-environment-phenotype interactions, thereby bridging traditional knowledge with modern analytical science.

Key words: direct mass spectrometry; ginseng; ginsenosides; notoginseng

五加科人参属包括多种药用植物,其中具有代表性的有人参、三七、西洋参等。在中医理论中,不同参类的药理作用不同,如,人参具有升高血压、促进血管生成等作用^[1],西洋参具有降血压、抑制血管生成的作用^[2],三七具有补血和促进血液循环等作用^[3]。道地中药材产自特定的生态环境,我国推行绿色食品认证的主要依据是原产地的生态环境条件。皂苷类成分是参类的主要药效物质,也是评价其内在质量的重要指标。人参作为道地中药材,其品质极易受生态环境条件的影响,不同种植地区的经纬度、光照、气候、土壤、水源和培育方式等因素均会使人参中皂苷含量和比例产生差异^[4-6]。

目前,基于色谱-质谱联用技术结合化学计量学分析法可实现中国白人参和朝鲜白人参^[7],园参、林下参和野山参^[5],人参和西洋参^[8-9],不同产地中国人参^[10]及不同生长年龄人参^[11-12]等的区分。气相色谱-质谱(GC-MS)法^[13-14]、液相色谱-质谱(LC-MS)法^[15-16]等是测定人参属植物中人参皂苷的常用方法,但这些方法均需要复杂的样品预处理过程,不利于快速检测;同时,样品预

处理过程中加入的溶剂不可避免地会造成样品中某些活性物质降解,甚至会丢失一些关键的化合物;此外,复杂的样品制备过程既消耗大量溶剂又造成环境污染。直接质谱分析法具有快速、直接、实时、原位、无需复杂的样品预处理等特点,能够提供中草药成分的整体化学轮廓,可用于评价中草药质量的稳定性、追溯基源、鉴别真伪等^[17],为人参属植物的分析提供了便利^[18]。

本文将系统综述近10年来国内外关于人参属植物直接质谱分析技术的进展,并展望人参皂苷类成分检测方法的研究方向,以期对相关科学研究与人参品质测定方法的选择提供参考。

1 直接质谱分析技术的基本原理与特点

直接质谱分析是指在无需复杂样品预处理的条件下,直接对各种复杂基体样品进行快速分析的技术^[17],具有直接、实时、原位、高通量、简便、快速、环保,可与各种类型质谱仪联用等优点。2004年, Cooks等^[19]在未进行样品预处理的情况下,利用电喷雾解吸电离质谱(DESI-MS)技术在敞开环境中对固体表面的痕量物质进行直

接离子化,得到待测物的质谱图,标志着直接快速质谱分析时代的到来,随即掀起了基于直接离子化技术的快速质谱分析研究热潮。经过10多年的发展,国内外涌现了一大批无需或仅需简单样品预处理的直接质谱分析技术^[17,19-22],包括低温等离子体探针质谱(LTP-MS)法^[23]、介质阻挡放电电离质谱(DBDI-MS)法^[24]、实时直接离子化质谱(DART-MS)法^[25]、电喷雾萃取电离质谱(EESI-MS)法^[26-30]、表面解吸常压化学电离质谱(DAPCI-MS)法^[31-32]、内部萃取电喷雾电离质谱(iEESI-MS)法^[33]、空气动力辅助电离质谱(AFAI-MS)法^[34]、激光诱导声波脱吸电离质谱(LIADS-MS)法^[35]、固相基底电喷雾电离质谱(solid-substrate ESI-MS)法^[20]、液体萃取喷雾电离质谱(LESA-MS)法^[36]、大气压光电电离质谱(APPI-MS)法^[37]等。这些方法能够满足原位、实时、在线、无污染、非破坏、高通量、低损耗的需求,已在许多领域得到应用,对相关学科和领域的发展起到了重要的推动作用。

直接质谱分析技术的电离过程主要分为产生初级离子和待测物离子化。首先以化学电离、电子电离、激光电离、等离子体电离等方式产生初级离子,携带能量和电荷的初级离子与复杂基体样品作用并发生能量和电荷的传递;同时根据待测分子理化性质的差异,对能量和电荷进行选择吸收,从而引发复杂基体样品中目标待测物的离子化^[38]。对于固体表面的样品,利用辅助解吸技术可直接对其表面进行解吸电离;对于液体或气体样品,初级离子束可与中性样品喷雾在三维空间进行萃取电离。

以 DESI 为例介绍离子化的基本原理,将样品溶解后滴加到绝缘材料表面,喷雾溶剂在高压与雾化气作用下迅速被雾化并加速,形成直径小于 10 μm 的带电液滴;该带电液滴以 100 m/s 速率与待测样品发生碰撞,并将样品中的待测物以离子形式解吸出来进入气相,即液滴携带机理^[19]。

待测物质离子化的能量来源主要有电场、电子、光子、热和激发态原子等。其中,电场能的应用较为广泛,代表性的电离技术有 DESI、EESI、DAPCI 等。对于直接质谱分析中的离子源,根据实施方式不同,可分为基于喷雾型离子源和基于电晕放电作用离子源^[40];根据离子化过程和机理不同,可分为直接电离离子源、直接解吸电离离子源和解吸后电离离子源^[17];根据样品与能荷载体相互作用的特点,可分为二维电离模型和三维电离模型,其中,二维电离模型的典型代表有 DESI、DAPCI、DBDI、LTP、DART 等,三维电离模型有 EESI、NanoEESI、iEESI 等^[17-18,39]。

2 直接质谱技术在人参属植物药效成分分析中的应用

2.1 基于喷雾型的直接离子化技术

2.1.1 电喷雾解吸电离 DESI 技术主要由电喷雾离子源(ESI)和样品表面构成,是一种典型的二维电离技术,装置图示于图 1。其工作原理包括能荷转移和表面解吸电离 2 个步骤:首先经 ESI 形成携带能荷的初级带电试剂离子,在气流带动下,这些初级试剂离子被喷射到二维表面,并立即将固体表面的待测物解吸出来^[19]。

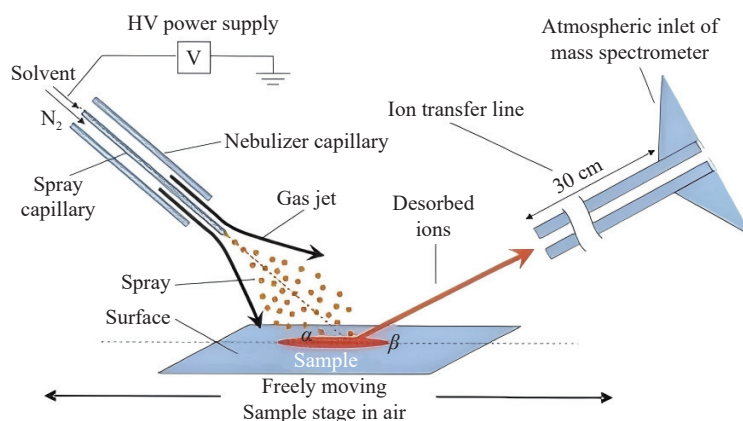


图 1 DESI 电离技术装置图^[19]

Fig. 1 Schematic of DESI ionization device^[19]

DESI 在中草药快速分析检测领域有着广泛应用^[41-43]。刘雅儒等^[44]利用 DESI 技术对人参不同部位(参皮、参须、茎叶及侧根)的人参皂苷进行定性、定量研究,并将该方法应用于人参保健品中人参皂苷的快速检测,同时鉴别了生、熟人参。结果表明,人参不同部位的人参皂苷含量不同,人参皂苷 Rg1 在人参参根中含量最高,人参皂苷 Rb1/Rg1 在人参参须中含量最高;煮熟后的人参中皂苷含量明显高于生人参。相比于传统的液相色谱方法,该方法更加高效、便捷,可为人参的甄别提供可靠的监测手段。

2.1.2 固相基底电喷雾电离 固相基底电喷雾电离技术是指利用固体材料(如金属、多孔材料或组织切片等)作为基底承载样品,进而实现电喷雾电离的一类方法,可直接分析多种形态的样品,具有较高的适用性^[45-46]。该技术最初由谢建台课题组^[47]提出,他们以铜线替代传统的电喷雾毛细管,为复杂样品的直接电离分析提供了新思路。其基本原理是:固相基底在高压作用下可诱导产生电喷雾,从而使基底上负载的样品发生离子化^[45]。典型的固相基底电喷雾电离装置主要包含试剂、基底和电场等3个部分。其中,试剂可以是用于辅助电离的溶剂(如甲醇),也可以是直接施加的液态样品(如尿液);基底既可以是固体样品本身(如中药材),也可以是用于支撑样品的固体载体(如金属针);而高压电场则可通过施加于基底或质谱进样口来实现。这些组成部分在使用上具有高度的灵活性,可根据具体分析需求进行组合与调整,从而衍生出各具特色的应用方向。

固相基底电喷雾电离技术的迅速发展为中药质量控制与有效成分检测提供了重要手段。姚钟平课题组^[20]开发了一种直接分析中草药粉末样品的移液器尖端电喷雾电离技术,其策略与内部萃取电喷雾电离类似,即将移液器尖端与进样针和注射器连接,用于在线提取和检测插入移液器中的中药材粉末样品。关键步骤是在溶剂萃取样品前对进样针施加高压,当带电溶剂浸没粉末样品时,待测物被萃取出来并进入质谱分析,从而获得丰富的人参皂苷质谱信号,其装置图示于图2。该课题组进一步采用铝箔作为固相基底,结合电喷雾电离质谱技术成功检测了附子中多种生物碱、人参中氨基酸多糖和多种人

参皂苷成分^[21]。Chan 等^[22]开发了组织喷雾电离技术用于原位分析中草药化学成分,发现在施加高电压后,可从湿润的人参样品中直接电离出丰富的目标代谢产物,如人参皂苷、氨基酸、多糖等,且能够保持样品的完整性,并成功区分了野生型和栽培型的美国人参。这类方法具有样品制备简单、分析速度快、可避免不同样品间的交叉污染、且能在敞开环境下进行分析等特点,为中草药的质量控制提供了新思路。

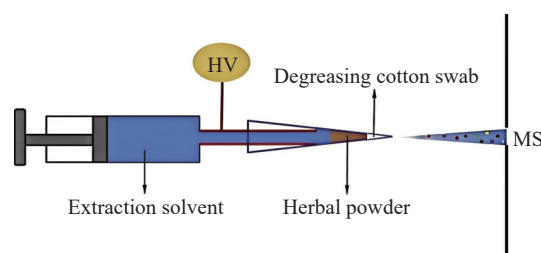


图2 固相基底电喷雾电离技术装置图^[20]

Fig. 2 Schematic of solid-substrate ESI ionization device^[20]

2.1.3 纳升电喷雾萃取电离 EESI 是陈焕文课题组^[26-28]提出的一种三维模型电离技术,其电离装置主要由 ESI 通道和样品通道构成,原理涉及电荷转移和空间萃取电离2个关键过程,即首先通过 ESI 产生携带电荷的初级试剂离子,这些离子在气流推动下在三维空间内与中性样品分子接触并发生电荷传递,从而实现待测物的离子化^[27-48]。在 EESI 离子源中,复杂基质样品被分散于较大的三维反应空间内,可根据实验设计选择性地实现萃取或化学反应,显著增强了分析过程的可控性^[49]。由于样品通道远离 ESI 端的高压电场,该技术具有较高的安全性,可用于对生物样品无刺激的原位、活体质谱分析^[27]。纳升电喷雾萃取电离(NanoEESI)是基于 EESI 发展的新型离子化技术,其不仅保留了 EESI 的高灵敏度特点,还具有溶剂与样品耗样量少、重复性好、检测限低及动态范围宽(能够同时检测浓度差异较大的组分)等优点,拓展了该技术在微量、痕量分析中的应用潜力^[50]。

陈焕文课题组^[51]以自行研发的 NanoEESI 为基础,建立了一种快速、无需色谱分离的人参皂苷检测方法,其电离装置示于图3。结果表明,加入适量的金属钠离子可以提高人参皂苷检测的灵敏度,结合串联质谱分析鉴定了多种人参皂

苷成分,且每次样品用量仅为 0.1 mL,实现了人参的真伪鉴别。该方法具有快速、简便、灵敏、特征性强且重复性好等特点,为名贵药材的快速区分鉴定和质量安全评价提供了新思路,具有较高的实用价值,未来有望结合小型质谱仪用于现场快速鉴定分析。

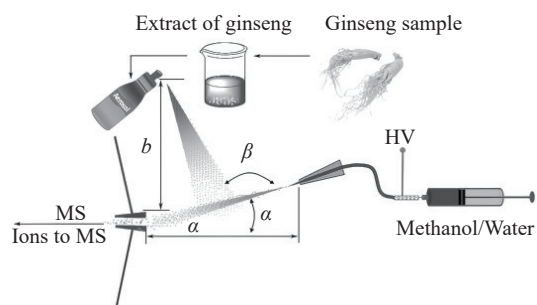


图3 NanoEESI 分析人参的装置图^[51]

Fig. 3 Schematic of NanoEESI device for analyzing ginseng^[51]

2.1.4 液体萃取喷雾电离 LESA 是一种表面轮廓分析技术,其原理是将固体表面的微液萃取与纳米电喷雾相结合,主要用于分析离体组织中药物及代谢物分布^[36]。与基质辅助激光解吸电离成像技术相比,LESA 方法具有无需额外的样品制备、可消除基质干扰等优势^[36],其装置图示于图 4。

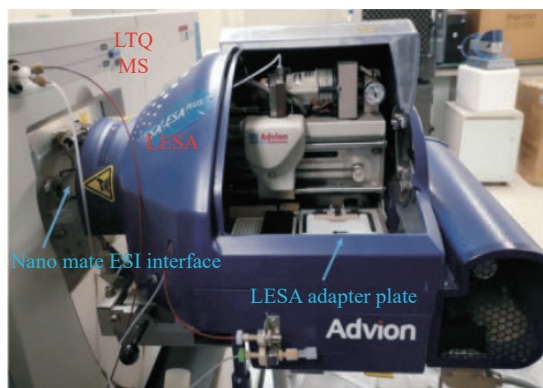


图4 LESA 电离技术装置图^[36]

Fig. 4 Schematic of LESA ionization device^[36]

杨莉课题组^[52]采用 LESA 技术对三七根中的皂苷化合物进行高通量、无损快速表征,并探究新鲜与蒸制三七根不同部位的皂苷含量差异,同时采用多元统计分析不同切片中的皂苷质谱数据。结果表明,皂苷成分和相对含量的差异均可用于区分新鲜三七根与蒸制三七根的不同部

位。该方法结合表面萃取与芯片多通道纳喷技术,无需复杂的样品预处理,具有快速、节约溶剂(仅需 2 μ L 提取溶剂)、高通量的优势,为中药的快检提供了参考方法。

2.1.5 静电诱导喷雾电离 静电诱导喷雾电离 (EFISI) 是利用针电极产生的静电场诱导毛细管出口处的样品液滴发生喷雾与电离,其装置图示于图 5。该技术的原理是在高压电场作用下,液滴发生极化,表面电荷重新分布。以正离子模式为例,负电荷会聚集在靠近正高压针尖的液滴表面,而正电荷则富集于毛细管出口端,从而实现样品的离子化^[53]。EFISI 离子源具有耗样量少、无需加热、无需载气或泵输送等特点,适用于微量样品的快速分析。

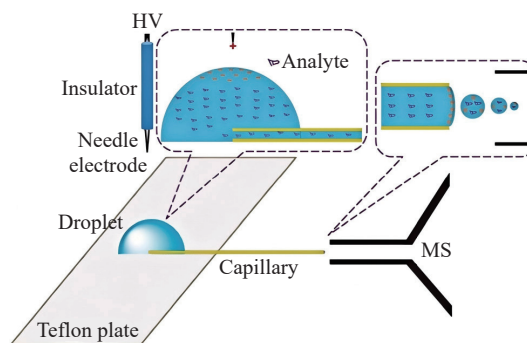


图5 EFISI 电离技术装置图^[53]

Fig. 5 Schematic of EFISI ionization device^[53]

EFISI 电离技术已成功用于生物碱、木质素、酚酸等多种天然化合物的快速、原位、在线表征^[54]。Zhang 等^[55]优化了 EFISI 技术并扩展了其在天然产物中的应用范围,通过结合生物自显影技术,原位鉴定了西洋参中几种脂肪酶抑制人皂苷,并通过多级串联质谱数据进一步验证了化合物结构。该方法能够快速鉴定复杂提取物中活性化合物,并避免天然产物分析中耗时、费力的分离难题。

喷雾型电离技术均以高压电场为能量来源,通过生成带电液滴在常压敞开环境下实现离子化,具有前处理简单、分析速度快、对中强极性组分响应良好的共性。喷雾型电离技术的区别主要在于适用的样品形态与分析场景不同: DESI 适用于固体表面原位分析,但受限于二维样品;固相基底电喷雾电离兼容多种基底,适合粉末与组织的快速筛查; NanoEESI 适用于微量液体样品,支持活体分析; LESA 整合了微萃取

与纳升喷雾,可实现组织微区无损表征;EFISI基于静电诱导,适用于微升级样品检测。这些技术各具优势与局限,实际应用中需要根据样品特性、分析目标及操作条件进行针对性选择。

2.2 基于放电作用的直接离子化技术

2.2.1 表面解吸常压化学电离 DAPCI

DAPCI是陈焕文课题组^[31]开发的一种典型二维电离技术,其基于电晕放电产生试剂离子,通过电荷转移机制,在待测物表面实现同步解吸与电离,装置图示于图6。DAPCI结合了APCI稳定、高效的气相电离能力与DESI对固体表面直接解吸的优势^[56-58],具有灵敏度高、选择性好、操作灵活等特点,可直接分析包括固体、粉末及胶体在内的多种形式复杂样品,且实验环境友好,在快速质谱分析中展现出重要价值。

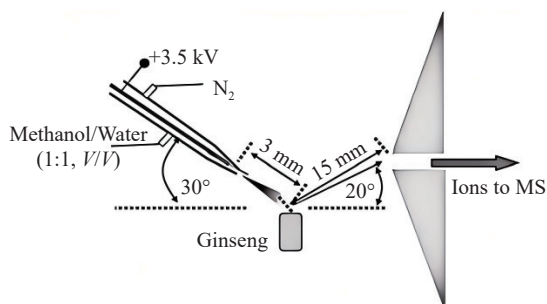


图6 DAPCI电离技术装置图^[61]

Fig. 6 Schematic of DAPCI ionization device^[61]

刘淑莹和陈焕文等^[59]采用DAPCI技术在无需样品预处理的情况下,以空气中的水为电离试剂,快速鉴定分析了人参花蕾中10种挥发性物质,证明了该技术在挥发性化合物检测中的适用性与简便性。此外,DAPCI在非挥发性化合物的电离分析中也展示出良好潜力。如,刘淑莹等^[60]采用该技术检测出人参中20多种人参皂苷,并以此作为差异标志物,通过结合多维数据处理方法,有效区分了白参、红参、煮人参及其假冒样品。

2.2.2 实时直接分析电离 DART

DART是一种基于热解吸原理的非接触式环境离子化技术,在分析过程中,样品被置于DART源与质谱入口之间,通过热辅助方式实现表面解吸与电离。该技术不仅能够满足实验室高通量分析的要求,也适用于现场、原位、快速且无损的直接分析;同时,能够较好地克服传统ESI中常见的离子抑制、溶剂

及基质干扰等问题。然而,DART在分析某些挥发性低、极性强的成分(如人参皂苷及寡糖类化合物)时存在局限,通常需借助衍生化技术才能实现有效电离^[61]。

刘淑莹课题组^[62-65]围绕中草药分析,采用DART技术开展了系列方法学研究与技术应用。针对该技术难以直接电离低挥发性成分的局限,该课题组引入了固相甲基化衍生策略,以提升分析灵敏度。如,使用四甲基氢氧化铵(TMAH)作为衍生试剂,系统探究了在DART条件下人参皂苷的甲基化反应路径,揭示了其衍生与电离过程依赖于凝聚相与气相反应的协同机制^[62]。基于此,该团队成功构建了固相甲基化与DART在线耦合方法,装置图示于图7,实现了对人参提取物中皂苷及低聚糖的快速、准确定量与定性,其结果与传统色谱方法具有良好的 consistency^[61-65]。此外,DART还被应用于多种中药化学成分的快速筛查。该课题组采用DART对人参等8种中药进行分析,成功实现了生物碱、黄酮及部分皂苷类成分的直接检测^[63-64]。Wang等^[66]采用DART分析6种植物中18种生物活性成分,系统阐明了化合物结构与最佳质谱条件之间的关系,为中药质量控制的标准化提供了关键参考。在过程分析方面,Zeng等^[67]创新性地在大孔树脂柱色谱与表面流动模式DART在线联用,实时监测三七皂苷的洗脱过程,并成功测定了3种主要成分。该方法比离线分析更高效,展现了DART在制药过程实时监控方面的应用潜力。

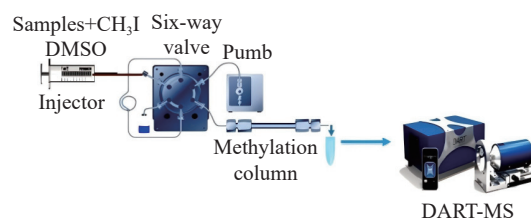


图7 固相甲基化结合DART电离技术装置图^[61]

Fig. 7 Schematic of solid-phase methylation combined with DART ionization device^[61]

2.2.3 萃取大气压光电离 萃取电喷雾辅助光电离(EAPPI)

萃取电喷雾辅助光电离(EAPPI)技术是在APPI软电离基础上,通过耦合光电离与反应离子化学过程实现高效电离,其机制主要包括光子激发下的直接电离、与掺杂试剂离子之间的电荷交换反应以及质子转

移反应^[68-69]。该技术在继承 APPI 无显著极性歧视特性的同时,克服了 ESI 在检测物质覆盖面上的局限,尤其适用于中草药等复杂体系中各类药效物质的全面表征与分析^[70]。

潘洋课题组^[70]将 EAPPI 与高分辨飞行时间质谱联用,装置图示于图 8,实现了对包括人参

在内的 8 种中草药中多种生物活性成分的快速筛选,覆盖生物碱、黄酮类、氨基酸、糖类、人参皂苷、木质素及萜类等不同极性化合物。为验证该方法在中草药质量控制中的适用性,进一步将其应用于快速区分不同栽培地区、外观相似但内在品质存在差异的药材品种^[70]。

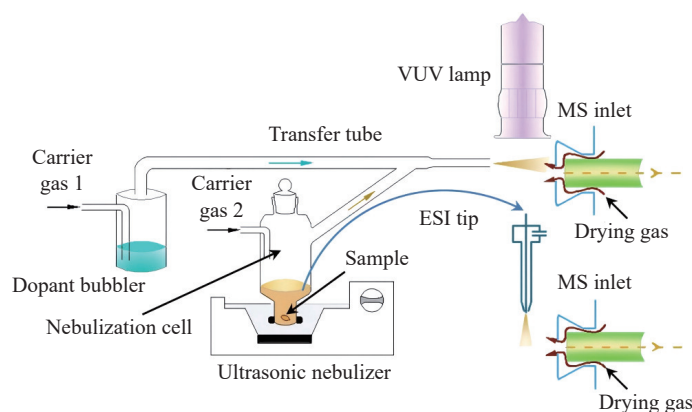


图 8 EAPPI 电离技术装置图^[70]
Fig. 8 Schematic of EAPPI device^[70]

以上基于放电作用的常压直接离子化技术具备不依赖带电液滴介导、适用于敞开式分析环境、能够覆盖宽极性范围化合物的共性,展现出多组分同步检测的潜力。主要区别在于: DAPCI 以空气-水体系实现绿色分析,可同步检测挥发与非挥发性成分,但谱图解析复杂、定量能力有限; DART 结合衍生化策略可实现人参皂苷的准确定量及过程的在线监控,但存在操作安全风险,且难以区分部分异构体; EAPPI 通过超声雾化实现样品提取与离子化同步,信号显著增强,尤其适用于全极性组分分析,但操作与参数

调控较复杂,定量体系尚不完善。

喷雾型与放电型直接离子化技术均具有常压敞开、快速(≤ 5 s)及前处理流程简单的特点,适用于人参皂苷等中药成分的快速筛查。两者的根本区别在于电离机制不同: 喷雾型技术依赖高压电场与带电液滴,对中强极性成分的响应较好,但对弱极性成分的电离能力有限; 放电型技术的能量来源(电晕、光、热等)多样,可覆盖全极性范围,部分需要衍生化辅助,且需要注意热裂解和操作安全等问题。详细信息列于表 1。

表 1 直接质谱技术在人参药效成分中的应用

Table 1 Application of direct mass spectrometry methods in ginseng medicinal ingredients

直接质谱技术 Direct mass spectrometry	分析物 Analyte	样品形态 Sample morphology	离子类型 Ionic type	检出限 Limit of detection/ (pg/mm ²)	重复性 Repeatability /%	定性/ 定量能力 Qualitative/ quantitative ability	适配基质 与优劣势 Adaptive matrix and advantage and disadvantage	文献 Reference
DESI	人参皂苷	固体	正离子	50	10~20	定量	适用于薄层色谱板上分离的皂苷/人参组织切片,可与薄层色谱联用,同步分离鉴定,皂苷原位分析; 仅限二维固体,负离子灵敏度低,信号受斑点影响	[44]

续表

直接 质谱技术 Direct mass spectrometry	分析物 Analyte	样品形态 Sample morphology	离子类型 Ionic type	检出限 Limit of detection/ (pg/mm ²)	重复性 Repeatability /%	定性/ 定量能力 Qualitative/ quantitative ability	适配基质 与优劣势 Adaptive matrix and advantage and disadvantage	文献 Reference
Solid- substrate ESI	人参皂苷, 氨基酸, 低 聚糖	固体	正离子	—	<15	半定量	适用于中药粉末与组织切片, 装置简易价廉, 基底易引入干扰, 粘度高易堵塞通道, 无成熟定量体系	[22]
	人参皂苷	固体粉末	正离子	—	40	半定量		[21]
	人参皂苷	固体粉末	正离子	—	—	定量		[20]
NanoEESI	人参皂苷	复杂基质液体提取液的雾态	正离子	10 ⁻⁴	6.19	半定量	适用于人参提取物溶液、生物体液中的人参皂苷, 耗样量少, 安全性高, 可分辨人参样品真伪, 支持活体分析; 仅可处理液态样品, 参数调试复杂, 对萜类检测灵敏度低	[51]
LESA	人参皂苷	固体切片	负离子	—	—	半定量	适用于人参组织切片、单细胞分析、干血斑中的人参皂苷, 所需溶剂少, 可与微萃纳联用, 无损高通量表征, 操作门槛高, 仅适用于离体分析, 活体监测受限, 通量受限	[52]
EFISI	西洋参脂肪 酶抑制成分	硅胶板上分 离后的皂苷 活性斑点/ 条带	正离子	15.9~63.7	—	半定量	适用于人参提取液、可雾化的人参制剂、含皂苷的生物样品, 非接触静电诱导, 适配微量样品, 可耦生物自显影; 无法分析固体、气溶胶样品, 间距影响重复性, 无检测非极性化合物能力	[55]
			负离子	1592.4~ 6369.4				
DAPCI	人参皂苷	固体切片	正离子	—	—	半定量	适用于人参挥发性成分、人参切片表面、人参精油、含皂苷的液态样品, 水为电离剂, 同步测油气皂, 绿色多组分测量, 加合离子繁杂, 谱图复杂, 无法检测烷烃成分, 无法精准定量	[60]
	人参花中挥发油成分	挥发油气相	正离子	—	—	定性		[59]
DART	人参皂苷	人参甲醇-水提取液	正离子	—	—	定性	适用于几乎所有形态人参样品, 应用场景灵活, 可实现皂苷绝对定量, 联机监控树脂柱洗脱; 需强碱性试剂衍生, 存在操作安全风险, 高温裂解热敏成分, 无法区分部分同分异构体	[64]
	人参皂苷、 人参寡糖	样品粉末	正离子	—	—	定性		[62]
	人参皂苷	固相甲基化衍生的人参皂苷液相	正离子	100~1600	<3.8	定量		[65]
	人参低聚糖	人参低聚糖 甲醇-水液相	正离子&负 离子	—	—	定性		[63]
	人参皂苷	人参三醇甲 醇-水液相	正离子	—	—	定性		[66]
	皂苷和 低聚糖	固相甲基化 衍生的样品 DMSO液相	正离子	4.24	11	定量		[61]
	三七皂苷	液相	正离子	—	12.3	半定量		[67]
EAPPI	人参皂苷、 糖类、氨基	气溶胶	正离子&负 离子	—	—	半定量	适用于人参提取液、可雾化的人参制剂、含皂苷的生物	[70]

3 总结与展望

传统的液相色谱-质谱联用技术能够准确表征组分差异,但其依赖于复杂的样品前处理过程,不仅可能造成活性成分损失,也带来了环境负担。相比之下,直接质谱分析技术无需复杂的样品预处理、操作简便、分析快速且溶剂消耗少,为包括人参属植物在内的中药快速分析提供了颇具前景的解决方案^[71-72]。

尽管直接质谱分析技术在实验室研究中展现出高效、快速的优势,但其在中药质量控制、市场监管及现场快检的实际应用过程中仍面临挑战。主要包括:技术本身的实用性与定量准确性有待提升;设备与现场检测场景的兼容性不足;标准化体系和法规认可尚属空白;现场操作的专业门槛较高等。展望未来,通过聚焦于免前处理的直接定量方法开发、基质效应控制、标准化体系构建、便携式设备研发及智能化数据分析等关键方向,直接质谱分析技术有望发展成为支撑中药材质量评价与过程监控可靠的分析工具。

参考文献:

- [1] KARMAZYN M, MOEY M, GAN X T. Therapeutic potential of ginseng in the management of cardiovascular disorders[J]. *Drugs*, 2011, 71(15): 1 989-2 008.
- [2] SENGUPTA S, TOH S A, SELLERS L A, SKEPPER J N, KOOLWIJK P, LEUNG H W, YEUNG H W, WONG R N S, SASISEKHARAN R, FAN T D. Modulating angiogenesis: the Yin and the Yang in ginseng[J]. *Circulation*, 2004, 110(10): 1 219-1 225.
- [3] NG T B. Pharmacological activity of *Sanchi ginseng* (*Panax notoginseng*)[J]. *The Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2006, 58(8): 1 007-1 019.
- [4] XIAO D, YUE H, XIU Y, SUN X, WANG Y, LIU S. Accumulation characteristics and correlation analysis of five ginsenosides with different cultivation ages from different regions[J]. *Journal of Ginseng Research*, 2015, 39(4): 338-344.
- [5] WANG H, ZHANG Y, YANG X, ZHAO D, WANG Y. Rapid characterization of ginsenosides in the roots and rhizomes of *Panax ginseng* by UPLC-DAD-QTOF-MS/MS and simultaneous determination of 19 ginsenosides by HPLC-ESI-MS[J]. *Journal of Ginseng Research*, 2016, 40(4): 382-394.
- [6] LIU Z, WANG C, ZHU X, WAN J, ZHANG J, LI W, RUAN C, YUAN C. Dynamic changes in neutral and acidic ginsenosides with different cultivation ages and harvest seasons: identification of chemical characteristics for *Panax ginseng* quality control[J]. *Molecules*, 2017, 22(5): 734.
- [7] SONG H H, MOON J Y, RYU H W, NOH B S, KIM J H, LEE H K, OH S R. Discrimination of white ginseng origins using multivariate statistical analysis of data sets[J]. *Journal of Ginseng Research*, 2014, 38(3): 187-193.
- [8] SUN X, CHEN P, COOK S L, JACKSON G P, HARNLY J M, HARRINGTON P B. Classification of cultivation locations of *Panax quinquefolius* L. samples using high performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry and chemometric analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(8): 3 628-3 634.
- [9] CHEN Y, ZHAO Z, CHEN H, YI T, QIN M, LIANG Z. Chemical differentiation and quality evaluation of commercial Asian and American ginsengs based on a UHPLC-QTOF/MS/MS metabolomics approach[J]. *Phytochemical Analysis*, 2015, 26(2): 145-160.
- [10] 赵幻希, 王秋颖, 孙秀丽, 李雪, 苗瑞, 吴冬雪, 刘淑莹, 修洋. HPLC-MS 结合多元统计分析区分人参产地及筛选皂苷类标志物[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(2): 246-253.
- ZHAO Huanxi, WANG Qiuying, SUN Xiuli, LI Xue, MIAO Rui, WU Dongxue, LIU Shuying, XIU Yang. Discrimination of ginseng origins and identification of ginsenoside markers based on HPLC-MS combined with multivariate statistical analysis[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2019, 40(2): 246-253(in Chinese).
- [11] SHAN S, LUO J, HUANG F, KONG L. Chemical characteristics combined with bioactivity for comprehensive evaluation of *Panax ginseng* C. A. Meyer in different ages and seasons based on HPLC-DAD and chemometric methods[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2014, 89: 76-82.
- [12] XIU Y, LI X, SUN X, XIAO D, MIAO R, ZHAO H, LIU S. Simultaneous determination and difference evaluation of 14 ginsenosides in *Panax ginseng* roots cultivated in different areas and ages by high-performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometer in the multiple reaction-monitoring mode combined with multivariate statistical analysis[J]. *Journal of*

- [Ginseng Research](#), 2019, 43(4): 508-516.
- [13] FUZZATI N. Analysis methods of ginsenosides[J]. [Journal of Chromatography B](#), 2004, 812(1/2): 119-133.
- [14] CUI S, WANG J, YANG L, WU J, WANG X. Qualitative and quantitative analysis on aroma characteristics of ginseng at different ages using E-nose and GC-MS combined with chemometrics[J]. [Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis](#), 2015, 102: 64-77.
- [15] WU W, JIAO C, LI H, MA Y, JIAO L, LIU S. LC-MS based metabolic and metabonomic studies of *Panax ginseng*[J]. [Phytochemical Analysis](#), 2018, 29(4): 331-340.
- [16] FENG L, YUE X, CHEN Y, LIU X, WANG L, CAO F, WANG Q, LIAO Y, PAN R, CHANG Q. LC/MS-based metabolomics strategy to assess the amelioration effects of ginseng total saponins on memory deficiency induced by simulated microgravity[J]. [Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis](#), 2016, 125: 329-338.
- [17] 黄鑫, 刘文龙, 张勇, 刘淑莹. 敞开式离子化质谱技术在中草药研究中的应用[J]. [质谱学报](#), 2017, 38(1): 1-10. HUANG Xin, LIU Wenlong, ZHANG Yong, LIU Shuying. Application of ambient ionization mass spectrometry in Chinese herbal medicine research[J]. [Journal of Chinese Mass Spectrometry Society](#), 2017, 38(1): 1-10(in Chinese).
- [18] WONG M, SO P, YAO Z. Direct analysis of traditional Chinese medicines by mass spectrometry[J]. [Journal of Chromatography B](#), 2016, 1 026: 2-14.
- [19] TAKÁTS Z, WISEMAN J M, GOLOGAN B, COOKS R G. Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization[J]. [Science](#), 2004, 306(5 695): 471-473.
- [20] WANG H, SO P, YAO Z. Direct analysis of herbal powders by pipette-tip electrospray ionization mass spectrometry[J]. [Analytica Chimica Acta](#), 2014, 809: 109-116.
- [21] HU B, SO P, YAO Z. Electrospray ionization with aluminum foil: a versatile mass spectrometric technique[J]. [Analytica Chimica Acta](#), 2014, 817: 1-8.
- [22] CHAN S, WONG M, TANG H, CHE C, NG K. Tissue-spray ionization mass spectrometry for raw herb analysis[J]. [Rapid Communications in Mass Spectrometry](#), 2011, 25(19): 2 837-2 843.
- [23] HARPER J D, CHARIPAR N A, MULLIGAN C C, ZHANG X, COOKS R G, OUYANG Z. Low-temperature plasma probe for ambient desorption ionization[J]. [Analytical Chemistry](#), 2008, 80(23): 9 097-9 104.
- [24] 宁录胜, 徐明, 郭成安, 赵鹏, 闻路红, 张新荣. 单电极介质阻挡放电离子源研究[J]. [分析化学](#), 2016, 44(2): 252-257. NING Lusheng, XU Ming, GUO Cheng'an, ZHAO Peng, WEN Luhong, ZHANG Xinrong. Study of single electrode dielectric barrier discharge ion source[J]. [Chinese Journal of Analytical Chemistry](#), 2016, 44(2): 252-257 (in Chinese).
- [25] CODY R B, LARAMÉE J A, DURST H D. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions[J]. [Analytical Chemistry](#), 2005, 77(8): 2 297-2 302.
- [26] CHEN H, WORTMANN A, ZHANG W, ZENOBI R. Rapid *in vivo* fingerprinting of nonvolatile compounds in breath by extractive electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. [Angewandte Chemie \(International Ed in English\)](#), 2007, 46(4): 580-583.
- [27] CHEN H, YANG S, WORTMANN A, ZENOBI R. Neutral desorption sampling of living objects for rapid analysis by extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. [Angewandte Chemie \(International Ed in English\)](#), 2007, 46(40): 7 591-7 594.
- [28] GU H, CHEN H, PAN Z, JACKSON A U, TALATY N, XI B, KISSINGER C, DUDA C, MANN D, RAFTERY D, COOKS R G. Monitoring diet effects *via* biofluids and their implications for metabolomics studies[J]. [Analytical Chemistry](#), 2007, 79(1): 89-97.
- [29] HU B, PENG X, YANG S, GU H, CHEN H, HUAN Y, ZHANG T, QIAO X. Fast quantitative detection of cocaine in beverages using nanoextractive electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. [Journal of the American Society for Mass Spectrometry](#), 2010, 21(2): 290-293.
- [30] CHINGIN K, FRANKEVICH V, BALABIN R, BARY-LYUK K, CHEN H, WANG R, ZENOBI R. Inside cover: direct access to isolated biomolecules under ambient conditions[J]. [Angewandte Chemie International Edition](#), 2010, 49(13): 2 258.
- [31] YANG S, DING J, ZHENG J, HU B, LI J, CHEN H, ZHOU Z, QIAO X. Detection of melamine in milk products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. [Analytical Chemistry](#), 2009, 81(7): 2 426-2 436.
- [32] WU Z, CHEN H, WANG W, JIA B, YANG T, ZHAO Z,

- DING J, XIAO X. Differentiation of dried sea cucumber products from different geographical areas by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(20): 9 356-9 364.
- [33] ZHANG H, GU H, YAN F, WANG N, WEI Y, XU J, CHEN H. Direct characterization of bulk samples by internal extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2 495.
- [34] LUO Z, HE J, CHEN Y, HE J, GONG T, TANG F, WANG X, ZHANG R, HUANG L, ZHANG L, LV H, MA S, FU Z, CHEN X, YU S, ABLIZ Z. Air flow-assisted ionization imaging mass spectrometry method for easy whole-body molecular imaging under ambient conditions[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(5): 2 977-2 982.
- [35] CHEN S, XIONG C, LIU H, WAN Q, HOU J, HE Q, BADU-TAWIAH A, NIE Z. Mass spectrometry imaging reveals the sub-organ distribution of carbon nanomaterials[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(2): 176-182.
- [36] EIKEL D, VAVREK M, SMITH S, BASON C, YEH S, KORFMACHER W A, HENION J D. Liquid extraction surface analysis mass spectrometry (LESA-MS) as a novel profiling tool for drug distribution and metabolism analysis: the terfenadine example[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25(23): 3 587-3 596.
- [37] KAUPPILA T J, KUURANNE T, MEURER E C, EBERLIN M N, KOTIAHO T, KOSTIAINEN R. Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry ionization mechanism and the effect of solvent on the ionization of naphthalenes[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(21): 5 470-5 479.
- [38] 陈焕文, 胡斌, 张燮. 复杂样品质谱分析技术的原理与应用[J]. *分析化学*, 2010, 38(8): 1 069-1 088.
CHEN Huanwen, HU Bin, ZHANG Xie. Fundamental principles and practical applications of ambient ionization mass spectrometry for direct analysis of complex samples[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(8): 1 069-1 088(in Chinese).
- [39] YANG Y, DENG J. Analysis of pharmaceutical products and herbal medicines using ambient mass spectrometry[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 82: 68-88.
- [40] COOKS R G, OUYANG Z, TAKATS Z, WISEMAN J M. Ambient mass spectrometry[J]. *Science*, 2006, 311 (5 767): 1 566-1 570.
- [41] 陈焕文, 郑健, 王伟萍, 陈昌林, 王志畅. 电喷雾解吸电离质谱快速测定吴茱萸中生物碱[J]. *分析化学*, 2009, 37(2): 237-241.
CHEN Huanwen, ZHENG Jian, WANG Weiping, CHEN Changlin, WANG Zhichang. Desorption electrospray ionization mass spectrometry for fast detection of alkaloids in *Fructus Evodiae*[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2009, 37(2): 237-241(in Chinese).
- [42] KENNEDY J H, WISEMAN J M. Direct analysis of *Salvia divinorum* leaves for salvinorin A by thin layer chromatography and desorption electrospray ionization multi-stage tandem mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2010, 24(9): 1 305-1 311.
- [43] TALATY N, TAKÁTS Z, COOKS R G. Rapid *in situ* detection of alkaloids in plant tissue under ambient conditions using desorption electrospray ionization[J]. *The Analyst*, 2005, 130(12): 1 624-1 633.
- [44] 刘雅儒. 敞开式离子化质谱法快速检测人参中皂苷含量的分析研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2015.
- [45] 胡斌, 姚钟平. 固相基底电喷雾电离质谱的原理及应用[J]. *中国科学(化学)*, 2017, 47(12): 1 365-1 378.
HU Bin, YAO Zhongping. Principles and applications of solid-substrate electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2017, 47(12): 1 365-1 378(in Chinese).
- [46] WEI Y, CHEN L, ZHOU W, CHINGIN K, OUYANG Y, ZHU T, WEN H, DING J, XU J, CHEN H. Tissue spray ionization mass spectrometry for rapid recognition of human lung squamous cell carcinoma[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 10 077.
- [47] HONG C M, LEE C T, LEE Y M, KUO C P, YUAN C H, SHIEA J. Generating electrospray from solutions pre-deposited on a copper wire[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1999, 13(1): 21-25.
- [48] GAMEZ G, ZHU L, DISKO A, CHEN H, AZOV V, CHINGIN K, KRÄMER G, ZENOBI R. Real-time, *in vivo* monitoring and pharmacokinetics of valproic acid via a novel biomarker in exhaled breath[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(17): 4 884.
- [49] 张小平, 钟达财, 刘建川, 熊剑亮, 陈焕文. 电喷雾萃取电离和电喷雾电离所获一价正离子内能差异的比较研究[J]. *质谱学报*, 2018, 39(6): 663-669, 637.
ZHANG Xiaoping, ZHONG Dacai, LIU Jianchuan,

- XIONG Jianliang, CHEN Huanwen. Internal energy difference of singly charged cations generated by electrospray ionization and extractive electrospray ionization[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2018, 39(6): 663-669, 637(in Chinese).
- [50] GU H, HU B, LI J, YANG S, HAN J, CHEN H. Rapid analysis of aerosol drugs using nano extractive electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *The Analyst*, 2010, 135(6): 1 259.
- [51] 胡斌, 越皓, 黄科科, 姜翠翠, 刘淑莹, 费强, 陈焕文. 纳升电喷雾萃取电离质谱快速测定人参皂苷[J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(6): 1 289-1 294.
- HU Bin, YUE Hao, HUANG Keke, JIANG Cuicui, LIU Shuying, FEI Qiang, CHEN Huanwen. Rapid detection of ginsenosides using NanoEESI-MS[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011, 32(6): 1 289-1 294(in Chinese).
- [52] 田妹, 李林楠, 杨远贵, 杨莉, 王峥涛. 液滴萃取表面分析-质谱法用于新鲜与蒸制三七根切片中皂苷成分的快速鉴别[J]. *药学学报*, 2020, 55(1): 123-130.
- TIAN Mei, LI Linnan, YANG Yuanguai, YANG Li, WANG Zhengtao. Rapid characterization of saponins in fresh and steamed notoginseng root slices by liquid extraction, surface analysis-mass spectrometry[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica*, 2020, 55(1): 123-130(in Chinese).
- [53] LU X, CHEN H, LI X, CHEN J, YANG X. A simplified electrospray ionization source based on electrostatic field induction for mass spectrometric analysis of droplet samples[J]. *The Analyst*, 2012, 137(24): 5 743-5 748.
- [54] ZHANG L, SHI J, TANG J, CHENG Z, LU X, KONG Y, WU T. Direct coupling of thin-layer chromatography-bioautography with electrostatic field induced spray ionization-mass spectrometry for separation and identification of lipase inhibitors in lotus leaves[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 967: 52-58.
- [55] ZHANG P, ZHANG L, SHI J, ZHANG N, LI Y, WU T, CHENG Z. TLC-electrostatic field induced spray ionization-MS analysis of diverse structural skeletons and its coupling with TLC bioautography for characterization of lipase inhibitory components in American ginseng[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2019, 174: 486-494.
- [56] ZHANG X, REN X, CHINGIN K, XU J, YAN X, CHEN H. Mass spectrometry distinguishing C=C location and *cis/trans* isomers: a strategy initiated by water radical cations[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1 139: 146-154.
- [57] ZHANG X, JI Y, ZHANG Y, LIU F, CHEN H, LIU J, HANDBERG E S, CHAGOVETS V V, CHINGIN K. Molecular analysis of semen-like odor emitted by chestnut flowers using neutral desorption extractive atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411(18): 4 103-4 112.
- [58] ZHANG X, CHINGIN K, ZHONG D, LUO L, FRANKEVICH V, CHEN H. Deciphering the chemical origin of the semen-like floral scents in three angiosperm plants[J]. *Phytochemistry*, 2018, 145: 137-145.
- [59] 王恩鹏, 越皓, 陈焕文, 刘淑莹. 表面解吸常压化学电离质谱快速分析人参花中挥发性成分[J]. *药物分析杂志*, 2014, 34(12): 2 160-2 165.
- WANG Enpeng, YUE Hao, CHEN Huanwen, LIU Shuying. Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for rapid analysis of volatile components of Ginseng Flos[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2014, 34(12): 2 160-2 165(in Chinese).
- [60] YUE H, MA L, PI Z, CHEN H, WANG Y, HU B, LIU S. Fast screening of authentic ginseng products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. *Planta Medica*, 2013, 79(2): 169-174.
- [61] HE Y, LIU W, SU R, XIU Y, PEI J. Detection of saponins and oligosaccharides in herbs using direct analysis in real-time mass spectrometry[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2017, 33(2): 172-178.
- [62] 于擎, 于彬彬, 越皓, 焦丽丽, 刘淑莹. 甲基化辅助实时直接分析电离的机理研究[J]. *化学学报*, 2012, 70(15): 1 650-1 654.
- YU Qing, YU Binbin, YUE Hao, JIAO Lili, LIU Shuying. Study of mechanism of ionization assisted by methylation in direct analysis in real time ion source[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70(15): 1 650-1 654(in Chinese).
- [63] WANG Y, LIU L, MA L, LIU S. Identification of saccharides by using direct analysis in real time (DART) mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2014, 357: 51-57.
- [64] WANG Y, LI C, HUANG L, LIU L, GUO Y, MA L, LIU S. Rapid identification of traditional Chinese herbal medicine by direct analysis in real time (DART) mass

- spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 845: 70-76.
- [65] LIU W, HE Y, LI L, LIU S. Fast quantitative analysis of ginsenosides in Asian ginseng (*Panax ginseng* C. A. Mayer) by using solid-phase methylation coupled to direct analysis in real time[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2016, 30(S1): 111-115.
- [66] WANG L, ZENG S, QU H. Effects of ion source operating parameters on direct analysis in real time of 18 active components from traditional Chinese medicine[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2016, 121: 30-38.
- [67] ZENG S, WANG L, CHEN T, QU H. On-line coupling of macroporous resin column chromatography with direct analysis in real time mass spectrometry utilizing a surface flowing mode sample holder[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 811: 43-50.
- [68] HAAPALA M, PÓL J, SAARELA V, ARVOLA V, KOTIAHO T, KETOLA R A, FRANSSILA S, KAUPPILA T J, KOSTIAINEN R. Desorption atmospheric pressure photoionization[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(20): 7 867-7 872.
- [69] LIU C, YANG J, WANG J, HU Y, ZHAO W, ZHOU Z, QI F, PAN Y. Extractive atmospheric pressure photoionization (EAPPI) mass spectrometry: rapid analysis of chemicals in complex matrices[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2016, 27(10): 1 597-1 605.
- [70] LIU C, WEN W, SHAO J, ZHAO W, QI K, YANG J, PAN Y. Fast and comprehensive characterization of chemical ingredients in traditional Chinese herbal medicines by extractive atmospheric pressure photoionization (EAPPI) mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2017, 31(18): 1 491-1 498.
- [71] HU P, YANG W, ZHANG J, YU Z, ZHANG X, CHINGIN K, CHEN H, ZHANG X. Rapid evaluation of vegetable oil varieties and geographical origins by ambient corona discharge ionization mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2025, 464: 141 699.
- [72] 程丽群, 胡莘如, 张小平, 陈焕文. 内部萃取电喷雾电离质谱法快速鉴别人参[J/OL]. 质谱学报, 1-11[2026-01-21]. <https://link.cnki.net/urlid/11.2979.TH.20251216.1426.002>.
- CHENG Liqun, HU Xinru, ZHANG Xiaoping, CHEN Huanwen. Rapid identification of different types of ginseng samples by internal extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 1-11[2026-01-21]. <https://link.cnki.net/urlid/11.2979.TH.20251216.1426.002>.

(收稿日期: 2025-11-12; 修回日期: 2025-12-18)