

UPLC-Q-TOF-MS^E 技术结合 UNIFI 筛查平台快速分析补骨脂化学成分

丁玉婷¹, 郑竹宏¹, 赵仁云¹, 张 娜¹, 孙玉杰¹, 李剑豪¹,
王景红², 罗 杰², 贾珊珊¹, 孙毅坤¹

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102; 2. 中国中医科学院望京医院药学部, 北京 100102)

摘要: 采用超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS^E)联用技术结合 UNIFI 筛查平台对补骨脂提取物的化学成分进行分析鉴定。利用 UPLC-Q-TOF-MS^E 技术采集补骨脂甲醇提取物的质谱数据, 并通过 UNIFI 筛查平台结合各化合物的相对保留时间、精确分子质量、分子式、特征碎片与文献数据及标准品信息, 共鉴定出补骨脂提取物中的 44 种化合物, 包括 28 种黄酮类、10 种香豆素类、2 种单萜类和 4 种其他成分化合物, 其中 12 种成分为首次在补骨脂中发现。该方法可为进一步研究补骨脂的质量控制、药效物质基础、药理作用等奠定基础。

关键词: 补骨脂; 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS^E); UNIFI; 化学成分; 化合物鉴定

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2018)06-0729-17

doi: 10.7538/zpxb.2018.0089

Rapid Identification of Chemical Constituents in *Psoralea coryifolia* by UPLC-Q-TOF-MS^E Combined with UNIFI Informatics Platform

DING Yu-ting¹, ZHENG Zhu-hong¹, ZHAO Ren-yun¹, ZHANG Na¹, SUN Yu-jie¹,
LI Jian-hao¹, WANG Jing-hong², LUO Jie², JIA Shan-shan¹, SUN Yi-kun¹

(1. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China;

2. Pharmaceutical Department, Wangjing Hospital of China Academy
of Chinese Medical Sciences, Beijing 100102, China)

Abstract: *Psoralea coryifolia* is the dry mature fruit of *Psoralea coryifolia* L.. Oral administration of *P. coryifolia* can treat a disease called shenxu, which means deficiency of the kidney, while external application of *P. coryifolia* can cure vitiligo and alopecia areata. There are many compounds in *P. coryifolia*, including coumarins, flavonoids, indophenols and other chemical components. The active ingredients in *P.*

收稿日期: 2018-07-10; 修回日期: 2018-08-27

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(81373942)资助

作者简介: 丁玉婷(1992—), 女(汉族), 安徽安庆人, 硕士研究生, 中药分析学专业。E-mail: dingyuting@bucm.edu.cn

通信作者: 孙毅坤(1965—), 男(汉族), 河北衡水人, 教授, 从事中药药效物质基础及药品质量控制研究。E-mail: sunyik@163.com

coryifolia include psoralen, isopsoralen, psoralidin, bavachinin, isobavachalcone, neobavaisoflavone, bakuchiol and 3-hydroxybakuchiol. Ultra-high performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS^E) was widely used for separation and identification of chemical components from traditional Chinese medicine. It has high sensitivity, high resolution and strong characterization ability. The data collected by UPLC-Q-TOF-MS^E technology include low-energy channels and high-energy channel fragmentation information, which can be used for characterization of compounds rapidly. The traditional method for identifying compounds is to manually extract the chromatographic peaks and combine the fragment ions, retention time and other information to analyze the mass spectrometry data of the compounds. The UNIFI screening platform can help researchers to identify compounds faster. It can automatically match the theoretical fragment and mass fragment information of the compound in the database, and obtain the identification results. In the experiment, UPLC-Q-TOF-MS^E technology combined with UNIFI screening platform was used to analyze and identify the chemical components of *P. coryifolia*. The chemical composition of *P. coryifolia* was ultrasonically extracted by a 70% methanol solution. An Acquity BEH C18 column (50 mm×2.1 mm×1.7 μm) was used for the chromatographic separation. Gradient elution was carried out with 0.1% formic acid water (A) and acetonitrile (B) as the mobile phase. The column temperature was 35 °C, the sample chamber temperature was 4 °C, the flow rate was 0.3 mL/min, and the injection volume was 2 μL. In addition, neobavaisoflavone, psoralen, isopsoralen and psoralidin were analyzed by mass spectrometry for verification of compound identification results. Moreover, UNIFI screening platform combined with literature data and standard product information were used to identify compounds. A total of 44 compounds, including 28 flavonoids, 10 coumarins, 2 monoterpenoids, and 4 other components were identified in *P. coryifolia*, and 12 of which were found for the first time. This method can help to further explore the quality control, medicinal ingredients and pharmacological effects of *P. coryifolia*.

Key words: *Psoralea coryifolia*; ultra-high performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS^E); UNIFI; chemical constituent; compound identification

补骨脂为豆科植物补骨脂 *Psoralea coryifolia* L. 的干燥成熟果实,内服可温肾助阳、纳气平喘、温脾止泻,用于肾阳不足、阳痿遗精、遗尿尿频、腰膝冷痛、肾虚作喘和五更泄泻等;外用可消风祛斑、治疗白癜风和斑秃。补骨脂主要含有香豆素类、黄酮类、萘酚类等化学成分,其中活性成分包括补骨脂素、异补骨脂素、补骨脂定、补骨脂二氢黄酮甲醚、异补骨脂查耳酮(补骨脂乙素)、新补骨脂异黄酮、补骨脂酚、3-羟基补骨脂酚等^[1]。香豆素类化学成分 8-甲氧补骨脂素^[2]、补骨脂素^[3-4]、补骨脂定^[5-8]等具有

抑制炎症反应、调节免疫功能、抗肿瘤等作用,其中补骨脂素、补骨脂定具有雌激素样作用;黄酮类化学成分中异戊烯基黄酮类化合物^[9]包括补骨脂二氢黄酮甲醚^[10]、异补骨脂查耳酮(补骨脂乙素)^[11]、新补骨脂异黄酮^[11]等,具有较强的抗菌、抑制骨质疏松、治疗哮喘、抗炎、抗癌、抗氧化等作用;萘酚类化学成分补骨脂酚^[12-13]、3-羟基补骨脂酚^[14]等具有降糖降血脂、抗炎抗菌、抗氧化保护肝细胞、抗抑郁、植物雌激素、对癌细胞产生细胞毒性并抑制其增殖等多种药理活性。

传统的化合物鉴定方法为手动提取色谱

峰,并结合碎片离子、保留时间等信息对化合物质谱数据进行分析,分析过程耗时长,且对研究人员知识储备量要求较高^[15]。超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS^E)联用技术可对药材中化学成分进行快速分离和鉴定,具有高灵敏度、高分辨和强大的表征能力^[16-17],其采集所得数据包括低能通道和高能通道碎片信息,有利于化合物的迅速表征,可用于单味药^[18-19]和复方制剂^[20-23]中化学成分的鉴定,中药配伍^[24]、中药炮制^[25-28]和代谢组学^[29]研究,以及中药质量控制^[30]等。

本实验拟采用 UPLC-Q-TOF-MS^E 技术结合 UNIFI 筛查平台对补骨脂提取物化学成分进行分析鉴定,建立补骨脂化学成分的 UPLC-Q-TOF-MS^E 快速分析方法,并总结 UNIFI 筛查平台用于天然产物中化合物快速鉴定的策略。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

AcquityTM超高效液相色谱系统串联 SYNAPT G2-Si 质谱仪:美国 Waters 公司产品,配有电喷雾离子源;AE240 型分析天平;瑞士 Mettler 公司产品;KQ-250DE 型数控超声波清洗器:昆山市超声仪器有限公司产品;Milli-Q Advantage A10 超纯水系统:美国 Millipore 公司产品。

1.2 材料与试剂

补骨脂:由中国中医科学院望京医院提供,经中国中医科学院望京医院王景红主任药师鉴定为药典规定药材;新补骨脂异黄酮(批号:520053-201401)、补骨脂素(批号:110739-201617)标准品:购自中国食品药品检定研究院;异补骨脂素(批号:Y18O8H46134)、补骨脂定(批号:ZN1112BC13)标准品:购自上海源叶生物科技有限公司;所有标准品纯度均大于 98%。

乙腈、甲醇和甲酸:购自美国 Thermo Fisher 科技有限公司;实验所用试剂及超纯水均为质谱级。

1.3 实验方法

1.3.1 样品溶液制备 精密称取 2.0 g 补骨脂药材,用 20 mL 70%甲醇溶液超声提取 30 min(功率 240 W,频率 25 kHz),冷却至室温后,以 12 000 r/min 离心 2 次,每次 10 min,取上清液

即为样品溶液。

1.3.2 对照品溶液制备 称取适量新补骨脂异黄酮、补骨脂素、异补骨脂素与补骨脂定对照品,用甲醇溶解、摇匀,于 4℃避光保存。

1.4 实验条件

1.4.1 色谱条件 Acquity BEH C18 色谱柱(50 mm×2.1 mm×1.7 μm);流动相:A 为 0.1%甲酸水,B 为乙腈;洗脱程序:0~4 min(1%~35%B),4~12 min(35%~65%B),12~13 min(65%~98%B),13.1 min(1%B);柱温 35℃;样品室温度 4℃;流速 0.3 mL/min;进样量 2 μL。

1.4.2 质谱条件 ESI 离子源 MS^E 正离子模式;离子源温度 100℃;脱溶剂气温度 400℃;脱溶剂气流速 600 L/h;锥孔气体流速 50 L/h;锥孔电压 40 V;毛细管电压 3.0 kV 高能通道;碰撞电压 10~45 eV。MS^E 扫描模式,质量扫描范围 m/z 50~1 200;扫描时间 0.2 s。为确保精确的质量测定,使用亮氨酸-脑啡肽作为外标在数据收集期间进行质量校正,可产生碎片离子 m/z 556.2771[M+H]⁺。使用 Mass Lynx V4.1 和以中药数据库为基础的 UNIFITM 软件进行数据采集与分析。

2 结果与讨论

利用 2.2 节中建立的补骨脂 UNIFI 数据库,结合软件的自动匹配筛选功能,得到初步的质谱数据分析结果,通过标准品和化合物裂解规律对软件给出的可能存在的化合物列表进行手动鉴定,以排除假阳性结果。本实验共鉴定出 44 种化合物,包括 28 种黄酮类化合物、10 种香豆素类化合物、2 种单萜类化合物、4 种其他成分,其中 12 种成分为首次在补骨脂中发现。补骨脂提取物中的化合物信息列于附表 1,结构图示于附图 1~5(因篇幅有限,附表与附图请登录 www.jcmss.com.cn 下载)。

2.1 实验条件的优化

2.1.1 色谱条件的优化 首先对流动相组成(甲醇-水、乙腈-水)进行考察,结果表明,乙腈-水系统能够产生更好的峰形和更低的背景噪声,通过改变水相中甲酸的比例(0%、0.01%、0.1%、0.2%),发现 0.1%的甲酸水溶液具有更好的离子化效率,且可以改善峰的对称性。

同时对其他条件,如流速(0.2、0.3、0.4 mL/min)、柱温(30、35、40 °C)、进样体积(2、3、5 μ L)均进行了优化。通过调整流动相比例及洗脱时间确定了洗脱梯度,最终的色谱条件见 1.4.1 节。

2.1.2 质谱条件的优化 以出峰数量、峰形、离子碎片信息为评价标准,考察了包括离子化模式(正、负)、毛细管电压(2.3、2.5、3 kV)、锥

孔电压(30、40 V)、离子源温度(80、100、120 °C)、脱溶剂气温度、脱溶剂气流速(600、700、800 L/h)和高能通道碰撞电压(10~20、20~30、30~45、45~60、10~45 V)等参数。最终确定的质谱条件见 1.4.2 节。

正离子模式下,补骨脂的 70% 甲醇提取物的总离子流图示于图 1。由图可见,补骨脂提取物中的化学成分得到了良好分离。

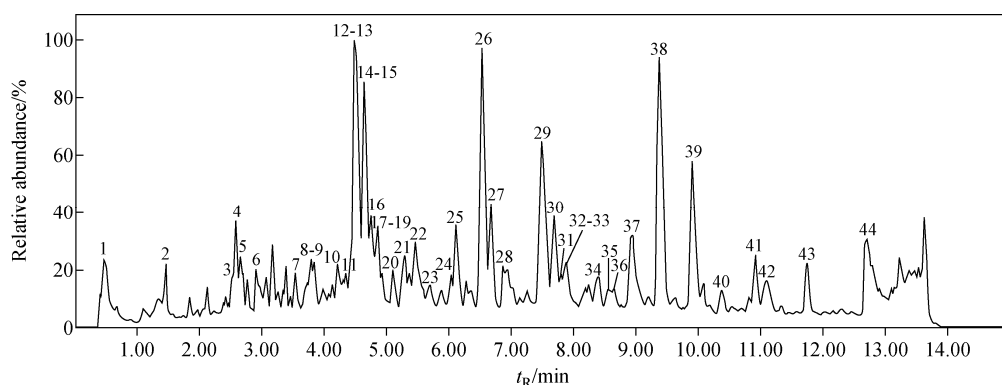


图 1 正离子模式下,补骨脂提取物的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of extracts of *P. coryifolia* in positive ion mode

2.2 已知化合物的鉴定

已知化合物的鉴定策略分为以下几步^[31]:

1) 药材数据库的建立。通过查阅文献,使用 ChemDraw 软件和 Chemspider 网站绘制或下载药材中可能存在的化合物结构式,并导入 UNIFI 中形成补骨脂药材数据库;2) 初步鉴定结果。通过设置参数,利用 UNIFI 软件自动筛查、鉴定,并设置过滤器对结果进行简单的人工筛选,过滤掉响应值小于 10 000,精确质量数误差大于 10^{-5} 的数据,得到初步的化合物鉴定结果;3) 人工识别和鉴定。结合各化合物的特征离子精确质量数、相对保留时间、精确分子质量、分子式、对照品信息及文献报道,对鉴定结果进行验证,得到最终结果。

2.2.1 黄酮类化合物的鉴定 黄酮类化合物主要分为黄酮类和查耳酮类 2 种母核结构,其可能的裂解途径为丢失羰基和 RDA 裂解^[32-33],具体裂解规律示于图 2、图 3。黄酮类母核主要生成 m/z 137.023 2 特征碎片离子,查耳酮母核主要生成 m/z 147.043 7 和 m/z 119.049 1 特征碎片离子,由此可快速鉴别 2 种黄酮类化合物。本实验共鉴定出 28 种黄酮类化合物,以峰 26、39、43、

8 和 40 为例,分别分析其鉴定过程。

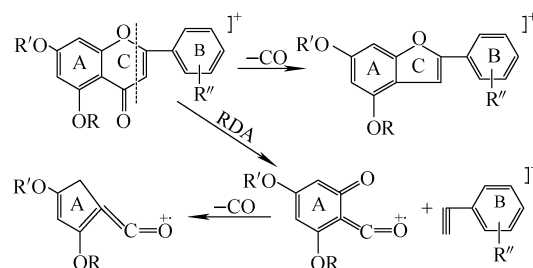


图 2 黄酮类化合物可能的裂解途径

Fig. 2 Characteristic fragmentation pathway of flavonoids

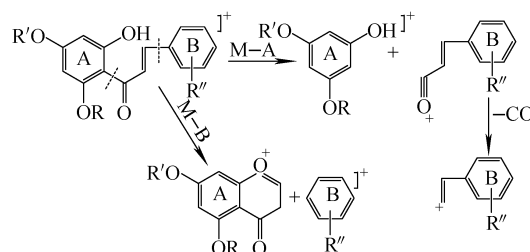


图 3 查耳酮类化合物可能的裂解途径

Fig. 3 Characteristic fragmentation pathway of chalcones

(1) 黄酮母核类

峰 26 化合物的母离子为 m/z 323.128 7 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{18}O_4$ 。由于其含有黄酮母核特征离子 m/z 137.026 0 $[M+H-C_{13}H_{14}O]^+$, 推测其为黄酮类化合物。峰 26 的高能离子通道质

谱图和裂解途径示于图 4, 其高能通道质谱的碎片离子 m/z 267.067 7 $[M+H-C_4H_8]^+$ 、 m/z 239.073 2 $[M+H-C_5H_8O]^+$ 等与文献报道^[19,24-25]一致, 通过与标准品的碎片信息及保留时间信息比对, 推测峰 26 为新补骨脂异黄酮。

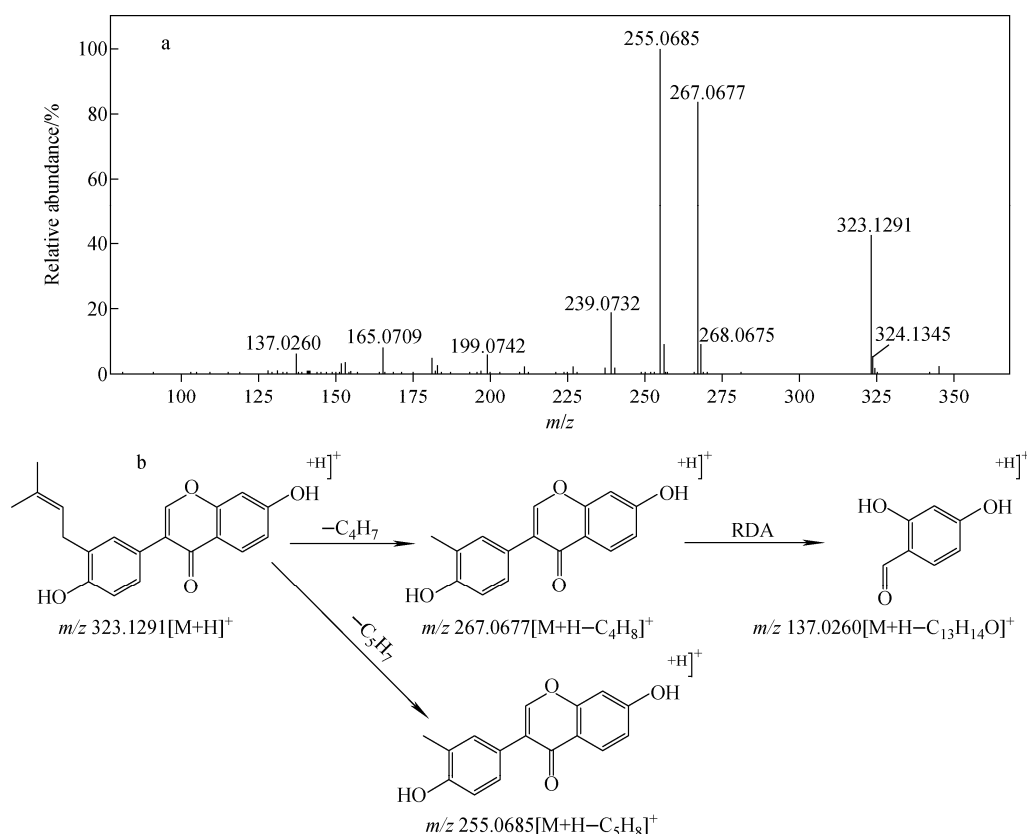


图 4 正离子模式下, 峰 26 的高能离子通道质谱图(a)及其裂解途径(b)

Fig. 4 MS spectrum in high energy scan (a) and fragmentation pathway (b) of peak 26 in positive ion mode

峰 39 的低能通道质谱图显示其母离子为 m/z 391.191 7 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{25}H_{26}O_4$ 。高能离子通道质谱图和裂解途径示于图 5, 碎片离子 m/z 267.067 7 $[M+H-C_9H_{16}]^+$ 、 m/z 239.066 5 $[M+H-C_9H_{16}-CO]^+$ 、 m/z 255.064 9 $[M+H-C_{10}H_{16}]^+$ 、 m/z 137.020 6 $[M+H-C_{18}H_{22}O]^+$ 、 m/z 335.127 1 $[M+H-C_4H_8]^+$ 与文献中^[19,24-25] Corylifol A 的碎片信息一致, 因此推测该化合物为 Corylifol A。

峰 43 的低能离子通道质谱图显示其母离子为 m/z 411.155 1 $[M+Na]^+$ 、 m/z 389.173 6 $[M+H]^+$, 计算得出化合物的分子式为 $C_{25}H_{24}O_4$ 。峰 43 的高能离子通道质谱图和裂解途径示于

图 6, 其中含有碎片离子 m/z 137.026 0 $[M+H-C_{18}H_{20}O]^+$ 和与其互补的碎片离子 m/z 183.084 6 $[M+H-C_5H_8-137.026 0]^+$, 表明峰 43 为黄酮类化合物, 且黄酮母核 A 环上只有 1 个羟基。质谱图中出现碎片离子 m/z 321.115 2 $[M+H-C_5H_8]^+$ 、 m/z 305.084 7 $[M+H-C_6H_{12}]^+$, 与补骨脂异黄酮特征碎片离子 m/z 321.112 1 $[M+H]^+$ 、 m/z 305.080 5 $[M+H-CH_4]^+$, 表明峰 43 化合物比补骨脂异黄酮多 1 个 C_5H_8 , 推测峰 43 为新补骨脂宁。

(2) 查耳酮母核类

峰 8 的低能离子通道质谱图显示其母离子为 m/z 357.131 3 $[M+H]^+$, 该化合物的分子

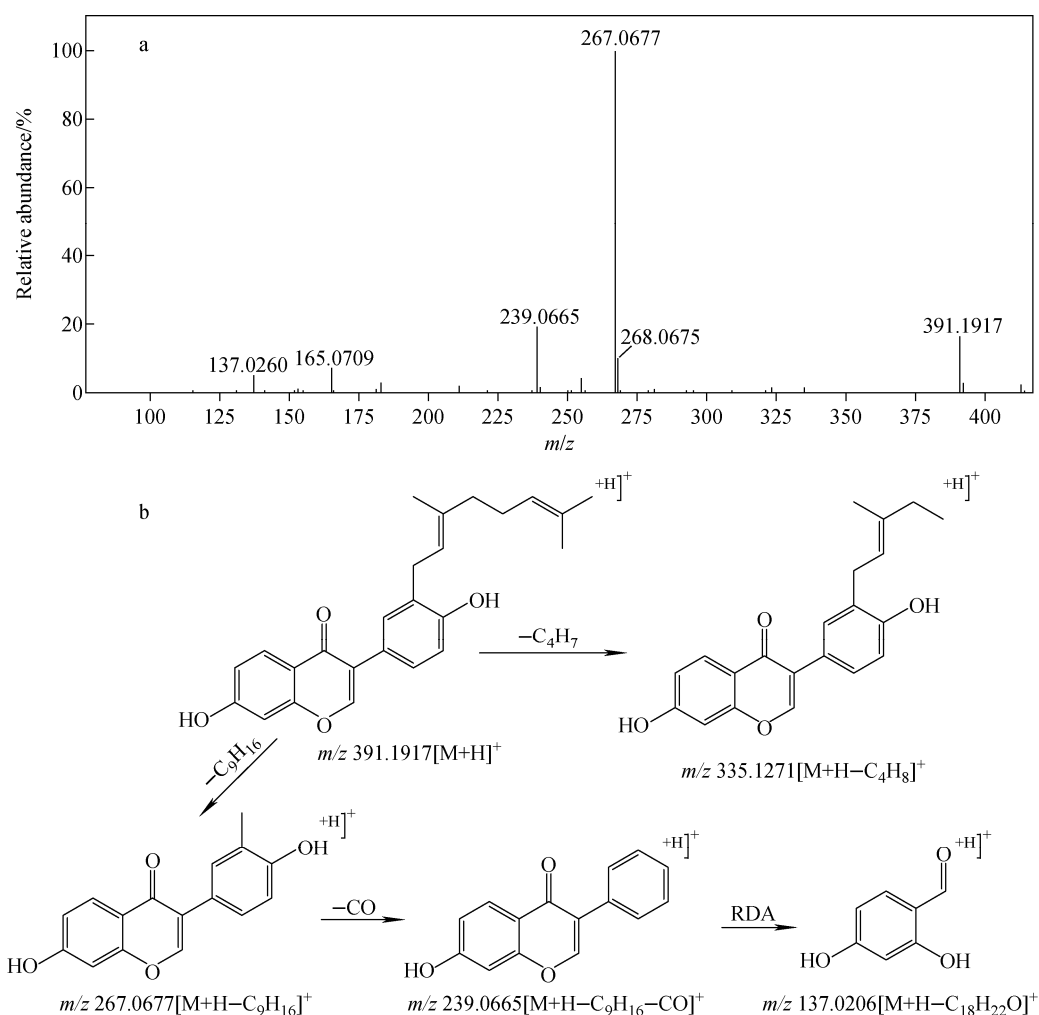


图5 正离子模式下,峰39的高能离子通道质谱图(a)及其裂解途径(b)

Fig. 5 MS spectrum in high energy scan (a) and fragmentation pathway (b) of peak 39 in positive ion mode

式为 $C_{20}H_{20}O_6$, 高能离子通道质谱图和裂解途径示于图7。图中可见查耳酮母核特征离子 m/z 147.046 4 $[M+H-C_5H_{10}O_2-C_6H_4O_2]^+$ 和 m/z 119.049 0 $[M+H-C_5H_{10}O_2-C_6H_4O_2-CO]^+$, 根据软件匹配结果, 推测其为查耳酮类化合物 Brosimacutin G。

峰40的母离子为 m/z 323.127 1 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{18}O_4$ 。高能离子通道质谱图和裂解途径示于图8, 图中出现查耳酮母核特征离子 m/z 147.041 1 $[M+H-C_{10}H_{12}O-CO]^+$ 和 m/z 119.053 8 $[M+H-C_{10}H_{12}O]^+$, 推测为查耳酮类化合物。根据软件匹配结果, 推测峰40为补骨脂色烯查耳酮或异补骨脂色烯查耳酮。

2.2.2 香豆素类化合物的鉴定 以呋喃香豆素为例, 香豆素类化合物可能的裂解途径示于图9, 主要为丢失取代基后再连续丢失羰基^[36-37]。本实验共鉴定出10种香豆素类化合物, 以峰4、5、7、13、14和31为例, 分别分析其鉴定过程。

峰4、峰5的母离子分别为 m/z 389.084 0 $[M+Na]^+$ 、 m/z 389.083 8 $[M+Na]^+$, 二者的分子式均为 $C_{17}H_{18}O_9$, 保留时间分别为2.59、2.64 min, 初步推测二者互为同分异构体。峰4与峰5存在共同碎片离子 m/z 205.050 8 (205.048 8) $[M+H-C_6H_{10}O_5]^+$, 表明结构中均含有葡萄糖基, 共有特征碎片离子 m/z 159.046 1 (m/z 159.043 8) 与 m/z 131.051 5

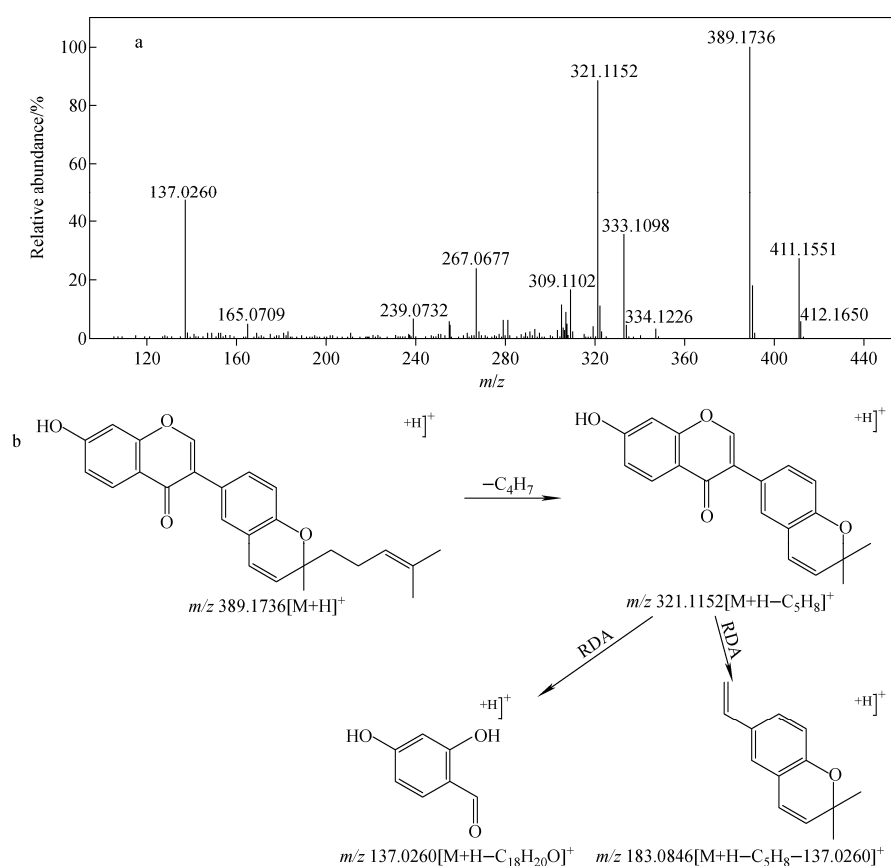


图6 正离子模式下,峰43的高能离子通道质谱图(a)及其裂解途径(b)

Fig. 6 MS spectrum in high energy scan (a) and fragmentation pathway (b) of peak 43 in positive ion mode

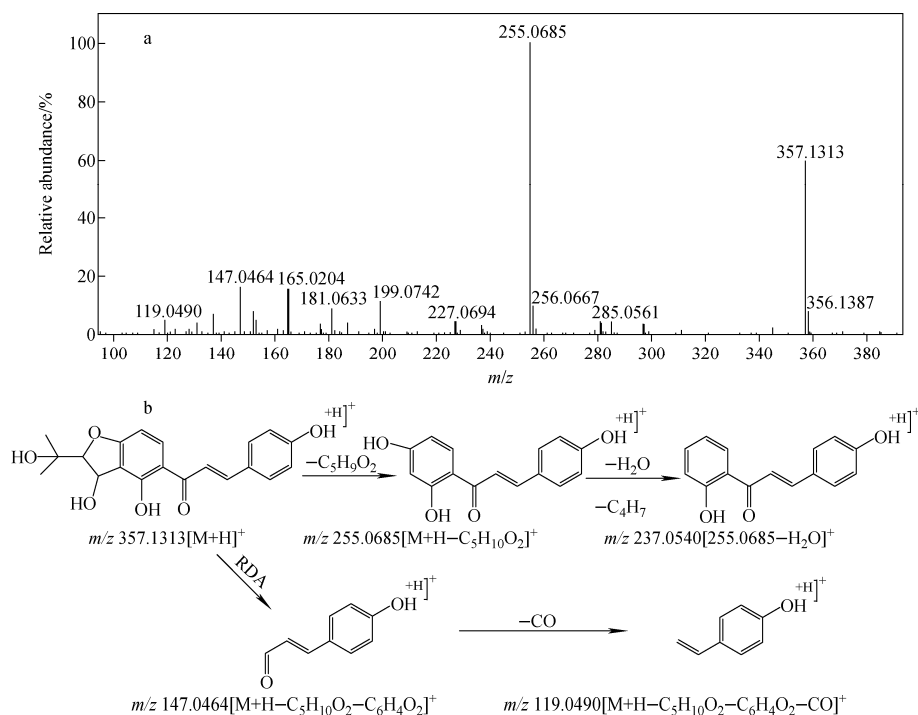


图7 正离子模式下,峰8的高能离子通道质谱图(a)及其裂解途径(b)

Fig. 7 MS spectrum in high energy scan (a) and fragmentation pathway (b) of peak 8 in positive ion mode

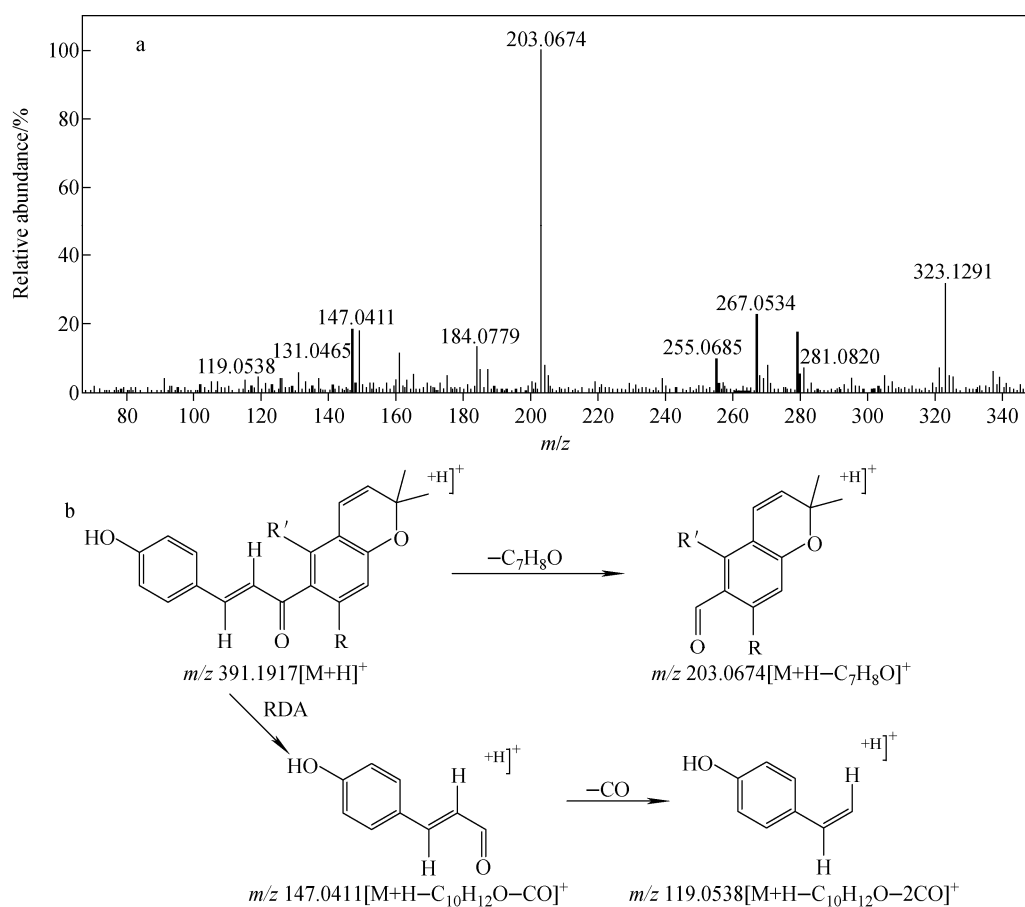


图 8 正离子模式下,峰 40 的高能离子通道质谱图(a)及其裂解途径(b)

Fig. 8 MS spectrum in high energy scan (a) and fragmentation pathway (b) of peak 40 in positive ion mode

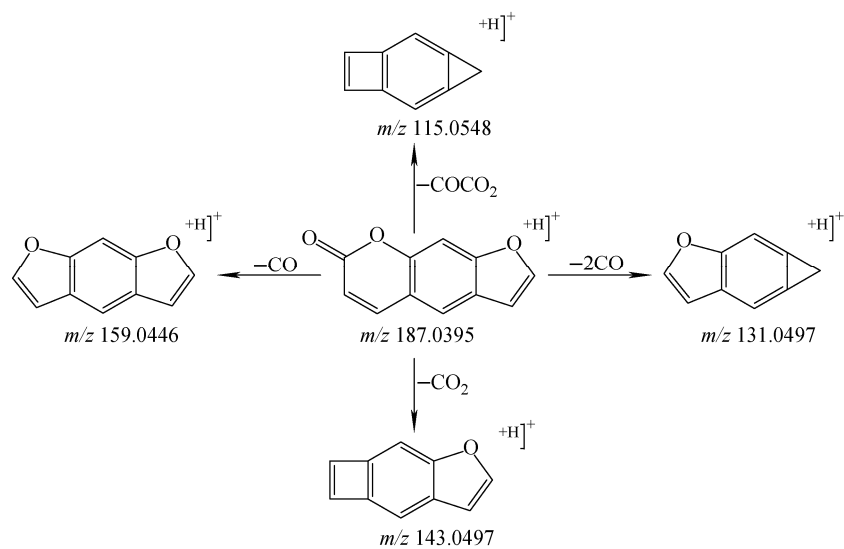


图 9 香豆素类化合物可能的裂解途径

Fig. 9 Characteristic fragmentation pathway of coumarins

(m/z 131.049 1)表明苷元结构为呋喃香豆素类化合物。以峰 4 为例,其高能离子通道质谱

图和裂解途径示于图 10,结合文献报道^[38-40],推测峰 4、峰 5 分别为补骨脂苷、异补骨脂苷。

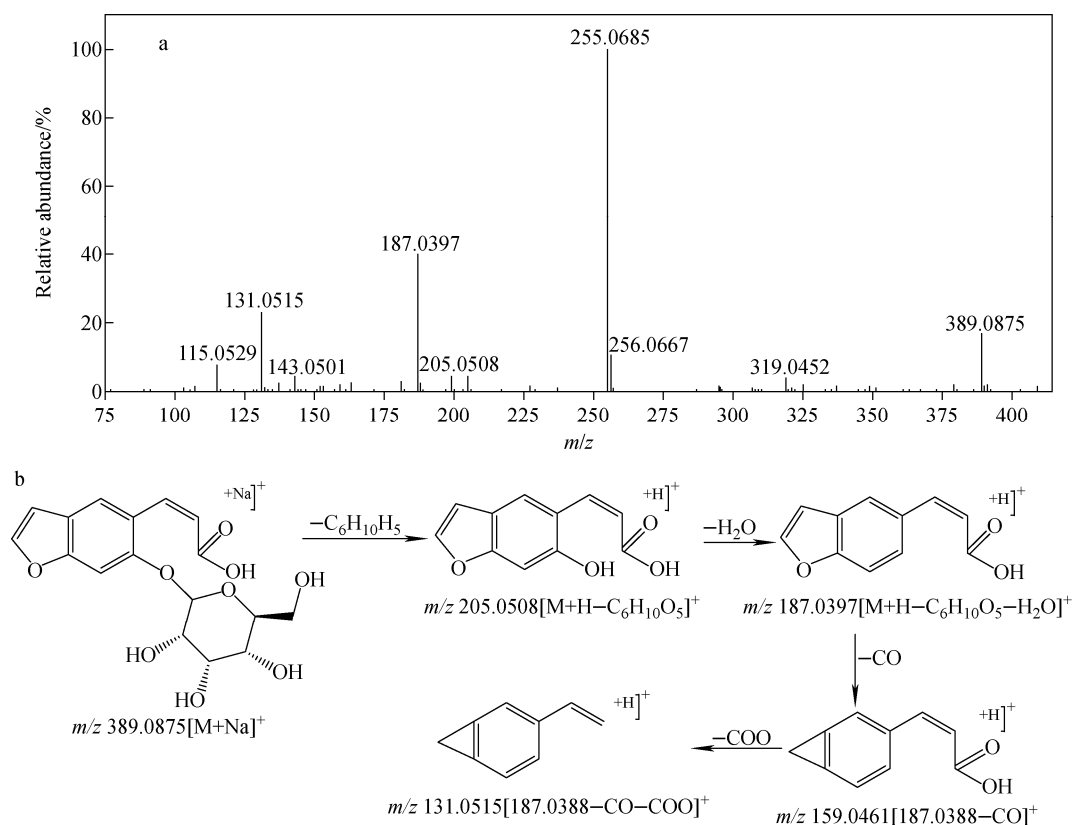


图 10 正离子模式下,峰 4 的高能离子通道质谱图(a)及其裂解途径(b)

Fig. 10 MS spectrum in high energy scan (a) and fragmentation pathway (b) of peak 4 in positive ion mode

峰 7、峰 13、峰 14 含有相同的母离子 m/z 187.039 7 $[M+H]^+$,分子式为 $C_{11}H_6O_3$,其高能离子通道特征碎片离子均包括 m/z 115.057 6 $[M+H-CO-CO_2]^+$ 、 m/z 131.051 5 $[M+H-2CO]^+$ 、 m/z 143.050 1 $[M+H-CO_2]^+$ 、 m/z 159.046 1 $[M+H-CO]^+$,与文献^[38-40]报道的呋喃香豆素类化合物的特征碎片离子一致,初步推测为补骨脂呋喃香豆精、补骨脂素或异补骨脂素。以峰 13 为例,其高能离子通道质谱图和裂解途径示于图 11。峰 7、峰 13、峰 14 的保留时间分别为 3.54、4.50、4.65 min,补骨脂素与异补骨脂素极性相近,略大于异补骨脂素^[38-40],通过与标准品保留时间比对,可确定峰 13 为补骨脂素,峰 14 为异补骨脂素,峰 7 为补骨脂呋喃香豆精。

峰 31 的高能离子通道质谱图和裂解途径示于图 12,母离子为 m/z 337.106 0 $[M+$

$H]^+$,分子式为 $C_{20}H_{16}O_5$,高能通道质谱中含有碎片离子 m/z 281.045 4 $[M+H-C_4H_8]^+$,表明其含有异戊烯基, m/z 253.050 4 $[M+H-C_4H_8-CO]^+$ 为补骨脂定的特征碎片离子^[35]。通过与补骨脂定标准品比对保留时间,确定峰 31 为补骨脂定。

2.2.3 萘酚类化合物的鉴定 峰 36、峰 44 的母离子分别为 m/z 255.173 9 $[M+H]^+$ 、 m/z 257.190 5 $[M+H]^+$,分子式为 $C_{18}H_{22}O$ 和 $C_{18}H_{24}O$ 。峰 44 的高能离子通道质谱图和裂解途径示于图 13,含有碎片离子 m/z 201.130 9 $[M+H-C_4H_8]^+$ 、 m/z 187.111 4 $[M+H-C_5H_8]^+$,表明其含有异戊烯基。通过对比文献^[25,35]中保留时间等信息,确定该化合物为补骨脂酚。峰 36 的碎片离子 m/z 199.109 3 $[M+H-C_4H_8]^+$ 、 m/z 185.095 5 $[M+H-C_5H_8]^+$ 分别比峰 44 的碎片离子 m/z 201.130 9 $[M+$

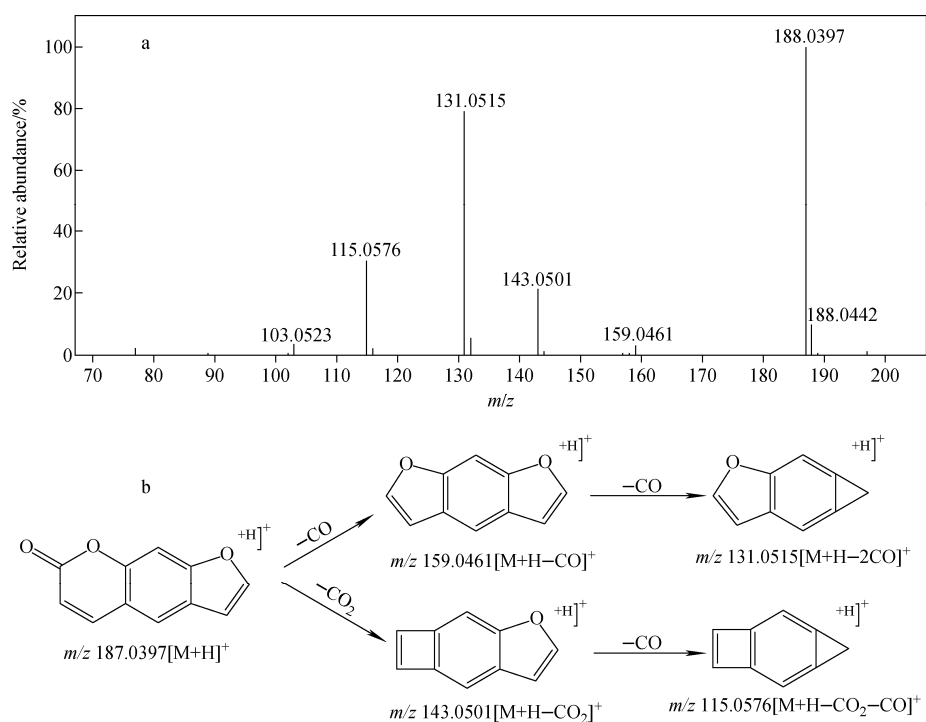


图 11 正离子模式下,峰 13 的高能离子通道质谱图(a)及其裂解途径(b)

Fig. 11 MS spectrum in high energy scan (a) and fragmentation pathway (b) of peak 13 in positive ion mode

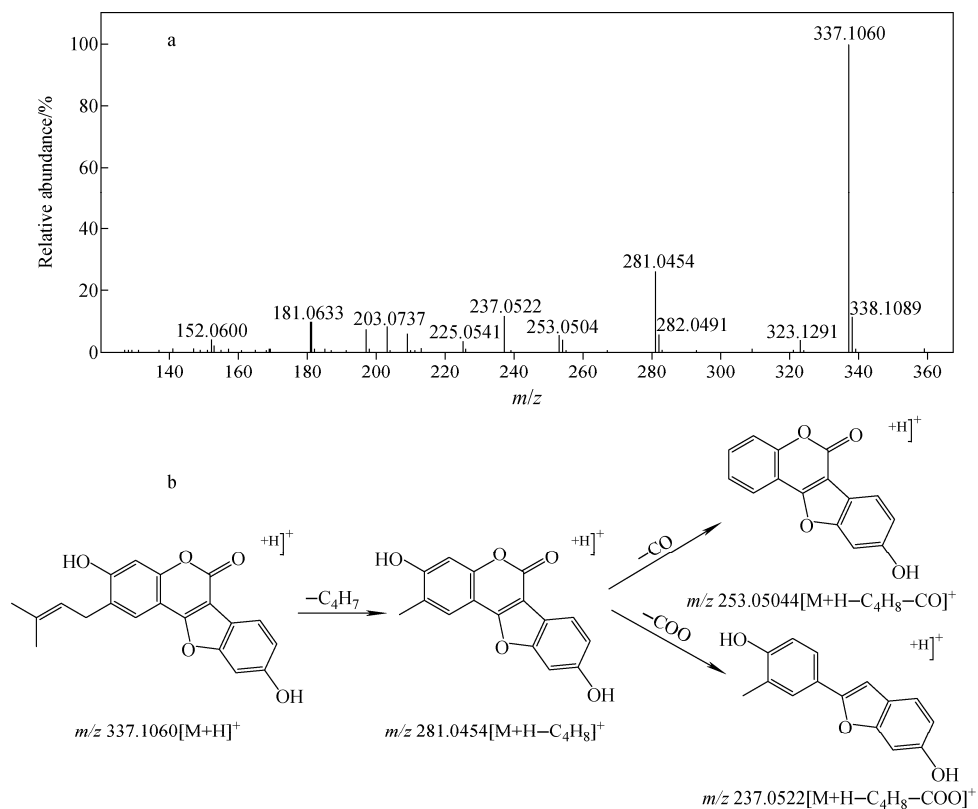


图 12 正离子模式下,峰 31 的高能离子通道质谱图(a)及其裂解途径(b)

Fig. 12 MS spectrum in high energy scan (a) and fragmentation pathway (b) of peak 31 in positive ion mode

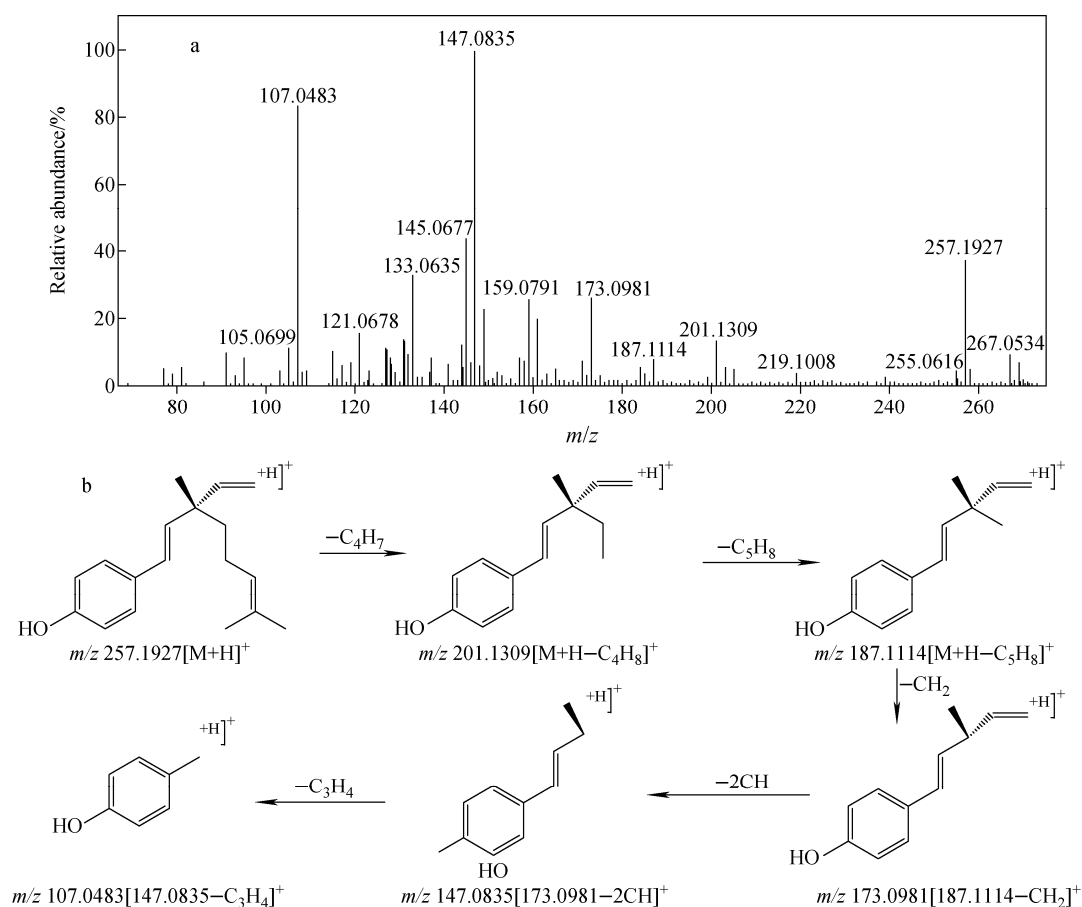


图 13 正离子模式下,峰 44 的高能离子通道质谱图(a)及其裂解途径(b)
Fig. 13 MS spectrum in high energy scan (a) and fragmentation pathway (b)
of peak 44 in positive ion mode

$\text{H}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ 、 m/z 187.111 4 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_5\text{H}_8]^+$ 少 2 个 H,说明其比补骨脂酚多 1 个双键,推测该化合物为 Delta(1),3-bakuchiol。

2.3 未知化合物的鉴定

未知化合物的鉴定在已知化合物鉴定的基础上进行。分析 UNIFI 软件中未匹配的高响应值化合物信息,根据精确分子质量、相对保留时间及高能通道的碎片信息,推测其可能的结构。使用 UNIFI 软件中 Elucidate 功能:1) 在 Library Search 中搜索本地数据库,包括 UNIFI 自带的中药数据库,得出匹配结果,并进一步鉴定;2) 在 ChemSpider Search 中进行在线数据库搜索,得出匹配结果,并进一步鉴定;3) 数据库搜索无结果的情况下,在 Elemental Composition 中根据可能的母离子和碎片离子精确质量数计算得出可能的分子式,根据分子式及碎片离子的质量数判断化合物的结

构及含有的取代基。本实验鉴定过程中发现了 12 种未知化合物(峰 1、2、10、11、20、23、24、30、32、35、37、42),均为首次在补骨脂中发现。其中,推测出 5 种化合物(峰 1、23、30、32、42)具体的分子结构和 7 种化合物(峰 2、10、11、20、27、35、37)可能的母核结构。以峰 11、23 和 35 为例,分别分析其鉴定过程。

峰 23 的母离子为 m/z 355.145 6 $[\text{M}+\text{H}]^+$,其分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5$,高能离子通道质谱图和裂解途径示于图 14。由图可见,含有碎片离子 m/z 147.046 4 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3]^+$ 与 m/z 119.049 0 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3-\text{CO}]^+$,表明含有查耳酮结构, m/z 189.089 5 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{H}]^+$ 为母离子丢失 1 个羟基后,再发生 RDA 裂解丢失 m/z 147.046 4 碎片生成。通过搜索本地数据库,推测该化合物为 Ashitaba-chalcone,为首次在补骨脂中发现。

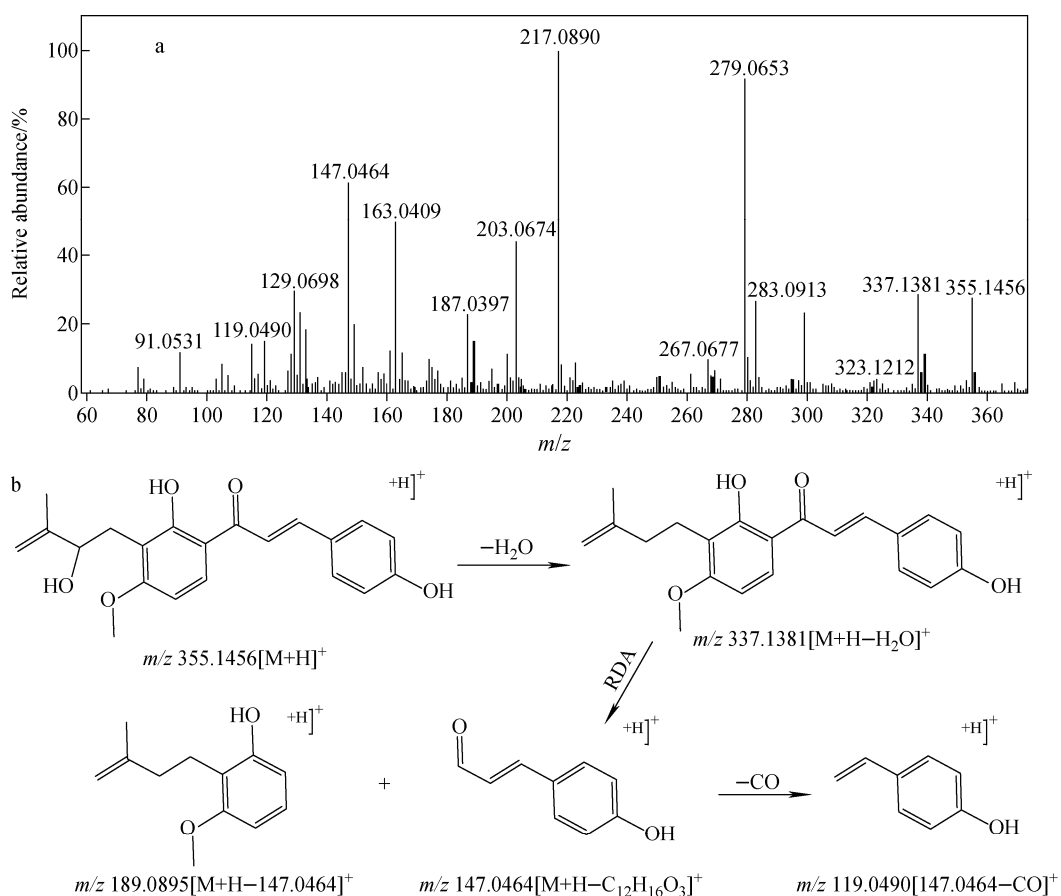


图 14 正离子模式下,峰 23 的高能离子通道质谱图(a)及其裂解途径(b)

Fig. 14 MS spectrum in high energy scan (a) and fragmentation pathway (b) of peak 23 in positive ion mode

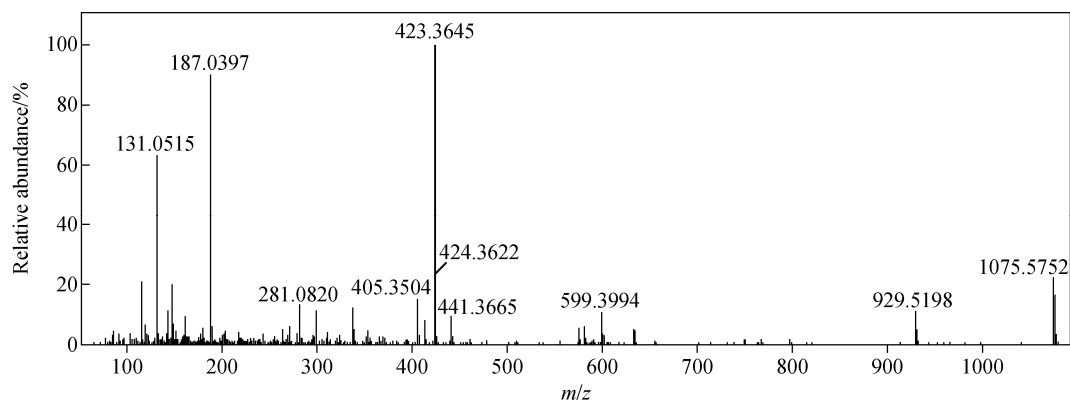


图 15 正离子模式下,峰 11 的高能离子通道质谱图

Fig. 15 MS spectrum in high energy scan of peak 11 in positive ion mode

峰 11 的高能通道质谱图示于图 15, UNIFI 软件在补骨脂数据库中匹配结果为 0, 本地数据库搜索结果也为 0, 因此采用手动鉴定。首先通过 Elucidate 中 Elemental Composition 计

算得出 m/z 1075.5752 的分子式为 $C_{53}H_{86}O_{22}$, 在 ChemSpider search 中以分子式为条件搜索得到 64 个结果, 均为三萜皂苷类化合物, 初步推测该化合物可能为三萜皂苷类化合物。三萜

母核为苷元,母核上连接 4 个糖基。同时以高能通道的碎片离子精确质量数 m/z 423.364 5 为条件搜索 ChemSpider search,发现该离子为三萜母核结构。特征碎片离子 m/z 929.519 8 $[M+H-C_6H_{10}O_5]^+$ 为丢失 1 个鼠李糖产生, m/z 797.469 1 $[M+H-C_6H_{10}O_5-C_5H_8O_4]^+$ 为丢失 1 个鼠李糖后再丢失 1 个阿拉伯糖产生, m/z 423.364 5 $[M+H-C_6H_{10}O_5-C_5H_8O_4-2C_6H_{10}O_6-H_2O]^+$ 为丢失 1 个鼠李糖、1 个阿拉伯糖、2 个葡萄糖的苷元结构。因此,推测峰 11 为含有 1 个鼠李糖、1 个阿拉伯糖、2 个葡萄糖的三萜皂苷类化合物,其苷元结构有待进一步研究。

峰 35 的高能通道质谱图示于图 16,搜索本地数据库后,在 TCM Chinese[UNIFI 1.7] 数据库中得到 3 个匹配结果,分别为 Lupinifolin、桑皮酮 S 和 5,7,4'-三羟基-8,3'-二异戊烯基黄酮,由其母离子 m/z 407.184 5 $[M+H]^+$

和 m/z 429.166 6 $[M+Na]^+$, 计算得分子式为 $C_{25}H_{26}O_5$ 。高能通道质谱图含有碎片离子 m/z 137.022 8 $[M+H-C_{28}H_{22}O_2]^+$, 说明含有黄酮母核结构,且 A 环只有 1 个羟基,所以排除匹配到的结果,该化合物可能为潜在的新化合物。根据含有的碎片离子峰推测其可能含有的取代基: m/z 389 与 m/z 407 相差 18, 推测其含 1 个羟基,经计算得出 $[M+H-H_2O]^+$ 精确质量数为 389.175 3, 与碎片 m/z 389.173 9 相符; m/z 347 与 m/z 389 相差 42, 初步推算为 $[389-CO-CH_2]$ 或 $[389-3CH_2]$, 经计算得 $[389-3CH_2]$ 的精确质量数为 347.128 3, 与碎片 m/z 347.126 7 相符; 其他碎片离子峰, 如 m/z 333.114 4 $[M+H-H_2O-C_4H_8]^+$ 、 m/z 319.092 2 $[M+H-H_2O-5CH_2]^+$ 、 m/z 279.064 0 $[M+H-H_2O-C_4H_8-C_4H_6]^+$ 等的推导过程同上。综上,推测峰 35 为 B 环上含有 1 个羟基和至少 1 个异戊烯基碳链的黄酮类化合物。

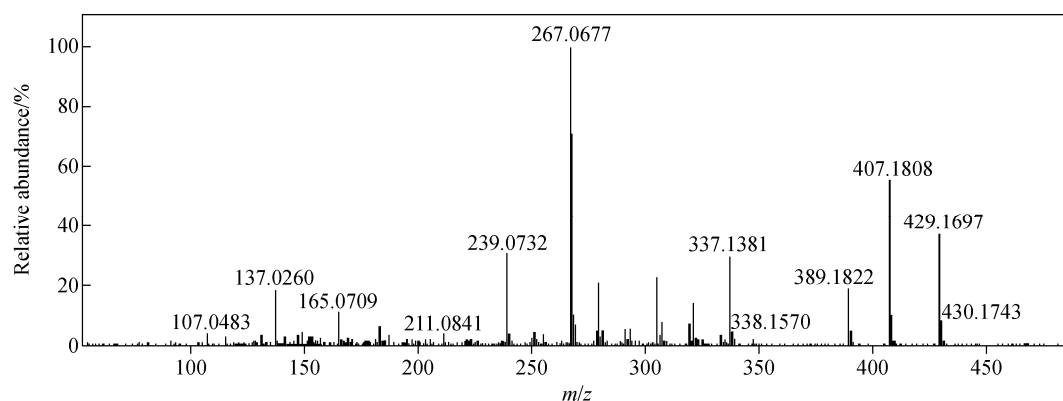


图 16 正离子模式下,峰 35 的高能离子通道质谱图

Fig. 16 MS spectrum in high energy scan of peak 35 in positive ion mode

2.4 讨论

本实验发现,UNIFI 数据筛查平台功能强大,使用该软件可显著减少化合物鉴定过程中数据处理所耗时间,对黄酮类化合物匹配结果较好,而其他种类化合物假阳性结果较多,分析过程中应结合文献数据和标准品信息进一步核实匹配结果。

化合物鉴定过程中存在大量的同分异构体,应根据精确质量数、碎片离子、保留时间等信息,结合已知化合物的质谱信息推测未知化合物可能的结构。部分化合物无特征离子碎

片,无法准确确定其母核结构,需通过分析标准品总结母核裂解规律,在此基础上推测取代基位置。如峰 24、28、34、37 母离子相同,分子式均为 $C_{20}H_{20}O_4$, 与其他峰相比,峰 28 的高能通道质谱中含有查耳酮类母核结构的特征碎片离子 m/z 147.044 1 和 m/z 119.049 0, 推测峰 28 为补骨脂查耳酮或者异补骨脂查耳酮。峰 34 的碎片离子为 m/z 269.077 3 $[M+H-C_4H_8]^+$, 表明其含有异戊烯基结构,且碎片离子 m/z 167.084 1 $[M+H-C_4H_8-H_2O-CH_2=C=O-CH_2=C=O]^+$ 、 m/z 149.022 3 $[M+H-$

$C_4H_8-C_8H_8O]^+$ 、 m/z 147.043 8 $[M+H-C_4H_8-C_7H_6O_2]^+$ 与文献^[35]中补骨脂二氢黄酮碎片相同,参考保留时间信息,推测峰 34 为补骨脂二氢黄酮。峰 24 与峰 37 的碎片离子几乎相同,出现 m/z 269.081 0 $[M+H-C_4H_8]^+$, 表明含有异戊烯基结构,无黄酮及查耳酮的特征碎片离子,但其共同碎片离子 m/z 149.023 9 $[M+H-C_4H_8-C_8H_8O]^+$ 、 m/z 121.028 3 $[M+H-C_4H_8-C_8H_8O-CO]^+$ 比查耳酮特征碎片离子多 2 个 H,推测其母核结构为黄烷酮类,由碎片离子 m/z 131.012 8 $[M+H-C_4H_8-C_8H_8O-H_2O]^+$ 、 m/z 93.033 8 $[M+H-C_{14}H_{16}O_3]^+$ 推测二者为相同母核、相同取代基的同分异构体,因取代基位置不同二者极性大小不同。目前,UPLC-Q-TOF-MS^E 技术无法区分取代基位置异构体,需借用其他技术,如核磁共振氢谱仪,进行进一步验证。

3 结论

本实验建立了补骨脂化学成分的 UPLC-Q-TOF-MS^E 快速分析方法,共鉴定出 44 种化合物,包括 28 种黄酮类、10 种香豆素类、2 种单萜类、4 种其他成分化合物,其中 12 种成分为首次在补骨脂中发现。该工作为进一步研究补骨脂的质量控制、药效物质基础、药理作用等奠定了基础。同时,总结了 UNIFI 筛查平台快速鉴定已知和未知化合物的策略,可为化合物鉴定提供参考。

参考文献:

- [1] 陈莹,吴玥,宋金春. 补骨脂化学成分及生物活性研究进展[J]. 实用药物与临床,2016,19(9): 1 184-1 188.
CHEN Ying, WU Yue, SONG Jinchun. Research progress of the chemical constituents and bioactivity of *Psoralea corylifolia* [J]. Practical Pharmacy and Clinical Remedies, 2016, 19(9): 1 184-1 188(in Chinese).
- [2] 杨倩,杨俭. 8-甲氧补骨脂素药理作用研究进展[J]. 中国临床药理学与治疗学,2014,19(10): 1 177-1 182.
YANG Qian, YANG Jian. Advances in pharmacological studies of 8-methoxypsoralen[J]. Chinese Journal of Clinical Pharmacology and Therapeutics, 2014, 19(10): 1 177-1 182 (in Chinese).
- [3] 朱羿霖,刘军楼,金妙文. 补骨脂素抗肿瘤实验研究进展[J]. 云南中医中药杂志,2015,36(5): 95-97.
ZHU Yilin, LIU Junlou, JIN Miaowen. Progress in anti-tumor research of psoralen [J]. Yunnan Journal of Traditional Chinese Medicine, 2015, 36(5): 95-97(in Chinese).
- [4] 柯昌虎,李志浩,陈琴华,等. 补骨脂素防治乳腺癌的研究进展[J]. 中南药学,2016,14(7):731-734.
KE Changhu, LI Zhihao, CHEN Qinhu, et al. Research progress in psoralen for breast cancer prevention[J]. Central South Pharmacy, 2016, 14(7): 731-734(in Chinese).
- [5] LIU X, NAM J W, SONG Y S, et al. Psoralidin, a coumestan analogue, as a novel potent estrogen receptor signaling molecule isolated from *Psoralea corylifolia* [J]. Bioorg Med Chem Lett, 2014, 24(5): 1 403-1 406.
- [6] SUN N J, WOO S H, CASSADY J M, et al. Enhanced TRAIL-mediated apoptosis in prostate cancer cells by the bioactive compounds neobavaisoflavone and psoralidin isolated from *Psoralea corylifolia* [J]. Pharmacological Reports, 2011, 63(1): 139-148.
- [7] 顾海鹏. 大叶糙苏保肝抗凝和补骨脂抗凝作用研究[D]. 开封:河南大学,2014.
- [8] SONG P, YANG X Z, YUAN J Q. Cytotoxic constituents from *Psoralea corylifolia* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2013, 15(6): 624-630.
- [9] 耿革霞,黄又五,郭夫江. 补骨脂中异戊烯基黄酮类化合物及其药理作用研究进展[J]. 天然产物研究与开发,2013,25(9):1 297-1 301.
GENG Gexia, HUANG Youwu, GUO Fujiang. A Review of phytochemistry and pharmacology of prenylated flavonoids from *Psoralea corylifolia* Linn. [J]. Nat Prod Res Dev, 2013, 25(9): 1 297-1 301(in Chinese).
- [10] 岳苏阳,吴克俭. 补骨脂二氢黄酮甲醚研究进展[J]. 实用药物与临床,2017,20(7):852-855.
YUE Suyang, WU Kejian. Research progress of Bavachinin [J]. Practical Pharmacy and Clinical Remedies, 2017, 20(7): 852-855(in Chinese).
- [11] 周娟. 补骨脂乙素抗菌机制研究[D]. 开封:河南大学,2016.

- [12] 黄莎华,黄梦媛,贾学顺,等. 补骨脂酚的化学与生物学研究进展[J]. 有机化学,2014,34(12): 2 412-2 423.
HUANG Shahua, HUANG Mengyuan, JIA Xueshun, et al. Chemistry and biology of bakuchiol[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2014, 34(12): 2 412-2 423(in Chinese).
- [13] 于悦,王亚静,皮佳鑫,等. 补骨脂酚研究进展[J]. 山东中医药大学学报,2013,37(2): 174-178.
YU Yue, WANG Yajing, PI Jiaxin, et al. Progress in research on bakuchiol[J]. Journal of Shandong University of TCM, 2013, 37(2): 174-178(in Chinese).
- [14] JANA F, FAINI F, LAPIER M, et al. Tumor cell death induced by the inhibition of mitochondrial electron transport: the effect of 3-hydroxybakuchiol[J]. Toxicol Appl Pharm, 2013, 272(2): 356-364.
- [15] 杨宗林,赵静. UPLC-Q-TOF MS 定性定量分析淫羊藿中淫羊藿苷类似物[J]. 质谱学报,2017,38(1):19-29.
YANG Zonglin, ZHAO Jing. Qualitative and quantitative analysis of icariin analogues in *Epi-medium koreanum* by UPLC-Q-TOF MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2017, 38(1): 19-29(in Chinese).
- [16] 赵天一,王振洲,张楠淇,等. UPLC-Q-TOF MS^E 技术结合 UNIFI 数据库快速分析桑黄化学成分[J]. 特产研究,2018,(1):20-25.
ZHAO Tianyi, WANG Zhenzhou, ZHANG Nanqi, et al. Rapid identification on chemical constituents of phellinus igniarius by UPLC-Q-TOF MS^E combined with UNIFI platform[J]. Special Wild Economic Animal and Plant Research, 2018, (1): 20-25(in Chinese).
- [17] 李金花,曾锐,瞿燕,等. UPLC-Q-TOF-MS^E 技术结合 UNIFI 数据库快速定性分析黄牡丹化学成分[J]. 中草药,2017,48(8):1 529-1 536.
LI Jinhua, ZENG Rui, QU Yan, et al. Rapid identification on chemical constituents in roots of *Paeonia delavayi* var. *lutes* by UPLC-Q-TOF-MS^E combined with UNIFI informatics platform[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2017, 48(8): 1 529-1 536(in Chinese).
- [18] 王美玲,张清清,付爽,等. UPLC-Q-TOF MS^E 技术结合 UNIFI 数据库筛查方法快速分析巴戟天化学成分[J]. 质谱学报,2017,38(1):75-82.
WANG Meiling, ZHANG Qingqing, FU Shuang, et al. Characterization of *Morinda officinalis* How. by UPLC-Q-TOF MS^E coupled with UNIFI database filter[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2017, 38(1): 75-82(in Chinese).
- [19] 罗娟敏,肖雪,洪流,等. HPLC/TOF-MS 和 HPLC/IT-MSⁿ 联合用于补骨脂药材的化学成分分析[J]. 中草药,2014,45(7):924-928.
LUO Minjuan, XIAO Xue, HONG Liu, et al. Analysis on chemical constituents in Psoraleae Fructus by combination of HPLC/TOF-MS and HPLC/IT-MSⁿ[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2014, 45(7): 924-928(in Chinese).
- [20] 刁义平. 复方紫灵胶囊化学成分的 UPLC-ESI-QTOF-MS-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(22):64-68.
DIAO Yiping. Chemical composition of compound ziling capsule by UPLC-ESI-Q TOF-MS-MS[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2011, 17(22): 64-68(in Chinese).
- [21] 李玲云,王云,刘梦娇,等. 栀子金花丸化学成分的 UPLC-Q-TOF-MS/MS 快速鉴定与分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2017,23(14):1-11.
LI Lingyun, WANG Yun, LIU Mengjiao, et al. Analysis of chemical components in Zhizi Jinhua Wan by UPLC-Q-TOF-MS/MS[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2017, 23(14): 1-11(in Chinese).
- [22] 纪松岗,吴海棠,苗华艳,等. 中药复方二神丸主要化学成分的高效液相-飞行时间质谱分析[J]. 药学实践杂志,2011,29(6):435-438.
JI Songgang, WU Haitang, MIAO Huayan, et al. Analysis on chemical constituents of ershen pill by HPLC-TOF/MS[J]. Journal of Pharmaceutical Practice, 2011, 29(6): 435-438(in Chinese).
- [23] 陈昊,刘畅,李燕,等. 用 HPLC-TOF-MS 法分析荷丹片的化学成分[J]. 药学服务与研究,2011,11(6):439-443.
CHEN Hao, LIU Chang, LI Yan, et al. Analysis of the chemical constituents of Hedan tablet by HPLC-TOF-MS method[J]. Pharm Care Res, 2011, 11(6): 439-443(in Chinese).
- [24] 张婷. 基于 UPLC-Q-TOF/MS 技术的补骨脂-肉

- 豆蔻药对的研究[D]. 合肥:安徽中医药大学, 2016.
- [25] 王增绘,付娟,武拉斌,等. 基于 UPLC-Q-TOF/MS 技术的补骨脂盐炙前后化学成分变化研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(16): 51-55.
WANG Zenghui, FU Juan, WU Labin, et al. Changes of chemical constituents in psoraleae fructus before and after salted based on UPLC/Q-TOF-MS technology[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2014, 20(16): 51-55(in Chinese).
- [26] 陶益,杜映姗,黄苏润,等. 牛膝不同炮制品中化学成分的 UPLC-Q-TOF/MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(12): 1-5.
TAO Yi, DU Yingshan, HUANG Surun, et al. Analysis of chemical constituents in different processed products of achyranthis bidentatae radix by UPLC-Q-TOF/MS[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2017, 23(12): 1-5(in Chinese).
- [27] 刘娟秀,罗益远,刘训红,等. 基于 UPLC-Triple TOF MS/MS 技术分析苍耳子炒制前后的差异化学成分[J]. 质谱学报, 2017, 38(1): 157-168.
LIU Juanxiu, LUO Yiyuan, LIU Xunhong, et al. Differences of chemical compositions in *Xanthii Fructus* before and after stir-frying by UPLC-Triple TOF MS/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2017, 38(1): 157-168(in Chinese).
- [28] 戴雨霖,庞博,阎琪,等. 黄泥煨制人参中皂苷成分的 RRLC-Q-TOF MS 分析[J]. 质谱学报, 2017, 38(1): 60-66.
DAI Yulin, PANG Bo, YAN Qi, et al. Study on ginsenosides in mud-covered processed-ginseng by RRLC-Q-TOF MS/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2017, 38(1): 60-66(in Chinese).
- [29] 胡超,汤响林,李杰,等. 基于 UPLC/Q TOF-MS 技术的补骨脂水提物对大鼠血浆代谢组学研究[J]. 中药药理与临床, 2016, 32(1): 22-26.
HU Chao, TANG Xianglin, LI Jie, et al. Metatabonomics study of aqueous extract of *Fructus Psoraleae* on serum of rats based on UPLC/QT-OF-MS[J]. Pharmacology and Clinics of Chinese Materia Medica, 2016, 32(1): 22-26(in Chinese).
- [30] 蔡皓,乔凤仙,裴科,等. UHPLC-Q-TOF MS 和化学计量学方法分析川芎硫磺熏蒸前后化学成分的变化[J]. 质谱学报, 2017, 38(1): 127-137.
CAI Hao, QIAO Fengxian, PEI Ke, et al. Investigation on differences of chemical constituents between sun-dried and sulfur-fumigated *Chuanxiong Rhizoma* based on UHPLC-Q-TOF MS and chemometric analysis[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2017, 38(1): 127-137(in Chinese).
- [31] ZHANG F X, LI M, QIAO L R, et al. Rapid characterization of *Ziziphi spinosae semen* by UPLC/Q TOF MS with novel informatics platform and its application in evaluation of two seeds from *Ziziphus* species[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2016, (122): 59-80.
- [32] 陈俊杰,李裕林. 黄酮类化合物的质谱研究[J]. 厦门大学学报:自然科学版, 1994, 33(1): 123-126.
CHEN Junjie, LI Yulin. Mass spectrometric study of flavonoids[J]. Journal of Xiamen University: Natural Science, 1994, 33(1): 123-126(in Chinese).
- [33] QIAO X, LI R, SONG W, et al. A targeted strategy to analyze untargeted mass spectral data: rapid chemical profiling of *Scutellaria bicalensis* using ultra-high performance liquid chromatography coupled with hybrid quadrupole orbitrap mass spectrometry and key ion filtering[J]. Journal of Chromatography A, 2016, (1441): 83-95.
- [34] ZHANG X N, ZHAO W W, WANG Y, et al. The chemical constituents and bioactivities of *Psoralea corylifolia* Linn.: a review[J]. The American Journal of Chinese Medicine, 2016, 44(1): 35-60.
- [35] 刘亚男,王跃飞,韩立峰,等. 高效液相色谱-电喷雾-质谱法分析补骨脂中化学成分[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(22): 2 898-2 902.
LIU Ya'nan, WANG Yuefei, HAN Lifeng, et al. Identification of compounds in fruits of *Psoralea corylifolia* by HPLC-MS[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2009, 34(22): 2 898-2 902(in Chinese).
- [36] 孙明谦,卢建秋,张宏桂. 呋喃香豆素类化合物电喷雾质谱裂解途径[J]. 药物分析杂志, 2009, 29(1): 82-85.

- SUN Mingqian, LU Jianqiu, ZHANG Honggui. Fragmentation pathways of the furocoumarins in electrospray ionization mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2009, 29(1): 82-85(in Chinese).
- [37] WANG Y F, LIU Y N, XIONG W, et al. A UPLC-MS/MS method for *in vivo* and in vitro pharmacokinetic studies of psoralenoside, isopsoralenoside, psoralen and isopsoralen from *Psoralea corylifolia* extract[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2013, 151(1): 609-617.
- [38] 高家荣,徐双枝,韩燕全,等. 补骨脂-肉豆蔻药对配伍前后主要成分的 UPLC-MS/MS 测定及药代动力学研究[J]. 中国中药杂志, 2017, 42(9): 1 782-1 786.
- GAO Jiarong, XU Shuangzhi, HAN Yanquan, et al. Determination and pharmacokinetics of main components for *Psoralea corylifolia*-*Myristica fragrans* drug pair by using UPLC-MS/MS[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2017, 42(9): 1 782-1 786(in Chinese).
- [39] 阮博,孔令义. 补骨脂化学成分的研究[J]. 中药研究与信息, 2005, 7(4): 7-9.
- RUAN Bo, KONG Lingyi. Studies on the chemical constituents of *Psoralea corylifolia* L.[J]. Research & Information on Traditional Chinese Medicine, 2005, 7(4): 7-9(in Chinese).
- [40] 郝燕勤. LC-MS/MS 法同时测定复方鹿角颗粒 13 种成分的含量[J]. 中国医药指南, 2016, 14(23): 39.
- HAO Yanqin. Simultaneous determination of 13 components in compound antler granules by LC-MS/MS[J]. Guide of China Medicine, 2016, 14(23): 39(in Chinese).

附表 1 补骨脂 70%甲醇提取物的 UPLC-Q-TOF/MS ^E 鉴定结果										
Attached table 1 Identification of <i>psoralea coryifolia</i> in 70% methanol extracts by UPLC-Q-TOF/MS ^E										
序号 No.	保留 时间 <i>t</i> _R /min	分子式 Formula	中性质量 理论值 Neutral mass(<i>m/z</i>)	中性质量 检测值 Observed mass(<i>m/z</i>)	母离子 Parent ion (<i>m/z</i>)	质量误差 Mass error/ μ	加合 离子 Adduct ion	碎片离子 Fragment ion (<i>m/z</i>)	鉴定结果 Identification	物质类型 Label
1	0.5	C ₇ H ₇ NO ₂	137.0477		138.0550	0.5	+H	138.0550[M+H] ⁺ 92.0495[M-COOH] ⁺	邻氨基苯甲酸(a) 或葫芦巴碱(b)	oth
2	1.46	C ₁₇ H ₂₀ O ₄	288.1362	288.1346	311.1238	-1.5	+Na	311.1238[M+Na] ⁺ 165.0549[M+H-C ₈ H ₁₂ O] ⁺ 147.0444[M+H-C ₈ H ₁₂ O-H ₂ O] ⁺ 123.0442[M+H-C ₁₀ H ₁₄ O ₂] ⁺ 119.0492[M+H-C ₈ H ₁₂ O-H ₂ O-CO] ⁺	未知查耳酮	fla
3	2.56	C ₂₁ H ₂₀ O ₉	416.1107	416.1102	417.1175	-0.5	+H	417.1175[M+H] ⁺ 255.0685[M+H-C ₆ H ₁₀ O ₅] ⁺ 237.0590[M+H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -H ₂ O] ⁺ 137.0229[M+H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -C ₈ H ₆ O] ⁺	大豆苷	fla
4	2.59	C ₁₇ H ₁₈ O ₉	366.0951	366.0947	389.0875	-0.3	+Na	389.0875[M+Na] ⁺ 205.0508[M+H-C ₆ H ₁₀ O ₅] ⁺ 187.0388[M+H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -H ₂ O] ⁺ 163.0391[M+H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -CO-CH ₂] ⁺ 159.0461[M+H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -H ₂ O-CO] ⁺ 131.0515[M+H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -H ₂ O-2CO] ⁺ 115.0529[M+H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -H ₂ O-CO ₂ -CO] ⁺	补骨脂苷	cou
5	2.64	C ₁₇ H ₁₈ O ₉	366.0951	366.0948	389.0840	-0.3	+Na	389.0838[M+Na] ⁺ 205.0488[M+H-C ₆ H ₁₀ O ₅] ⁺ 159.0438[M+H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -H ₂ O-CO] ⁺ 131.0491[M+H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -H ₂ O-2CO] ⁺	异补骨脂苷	cou

续附表 1

序号 No.	保留 时间 <i>t_R</i> /min	分子式 Formula	中性质量 理论值 Neutral mass(<i>m/z</i>)	中性质量 检测值 Observed mass(<i>m/z</i>)	母离子 Parent ion (<i>m/z</i>)	质量误差 Mass error/mu	加合 离子 Adduct ion	碎片离子 Fragment ion (<i>m/z</i>)	鉴定结果 Identification	物质类型 Label
6	2.91	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	464.0955	464.0950	465.1022	−0.5	+H, +Na	487.0840[M+Na] ⁺	槲皮素-3- <i>O</i> -葡萄糖苷	fla
								465.1022[M+H] ⁺		
								303.0499[M+H−C ₆ H ₁₀ O ₅] ⁺		
								285.0391[M+H−C ₆ H ₁₀ O ₅ −H ₂ O] ⁺		
								153.0184[M+H−C ₆ H ₁₀ O ₅ −C ₈ H ₆ O ₃] ⁺		
7	3.54	C ₁₁ H ₆ O ₃	186.0317	186.0318	187.0391	0.1	+H	187.0391[M+H] ⁺	补骨脂呋喃香豆精	cou
								159.0439[M+H−CO] ⁺		
								143.0494[M+H−CO ₂] ⁺		
								131.0494[M+H−2CO] ⁺		
								115.0543[M+H−CO−CO ₂] ⁺		
8	3.78	C ₂₀ H ₂₀ O ₆	356.1260	356.1257	357.1313	−0.2	+H	357.1313[M+H] ⁺	Brosimacutin G	fla
								255.0685[M+H−C ₅ H ₁₀ O ₂] ⁺		
								237.0540[M+H−C ₅ H ₁₀ O ₂ −H ₂ O] ⁺		
								147.0464[M+H−C ₅ H ₁₀ O ₂ −C ₆ H ₄ O ₂] ⁺		
								119.0490[M+H−C ₅ H ₁₀ O ₂ −C ₆ H ₄ O ₂ −CO] ⁺		
9	3.80	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	254.0579	254.0579	255.0685	0.0	+H, +Na	277.0460[M+Na] ⁺	大豆苷元	fla
								255.0685[M+H] ⁺		
								237.0540[M+H−H ₂ O] ⁺		
								137.0224[M+H−C ₈ H ₆ O] ⁺		
10	4.22	C ₂₀ H ₁₆ O ₇	368.0896	368.0893	369.0965	−0.3	+H	369.0965[M+H] ⁺	查耳酮类	fla
								351.0852[M+H−H ₂ O] ⁺		
								147.0437[M+H−C ₁₁ H ₁₀ O ₅] ⁺		
								119.0479[M+H−C ₁₁ H ₁₀ O ₅ −CO] ⁺		

续附表 1

序号 No.	保留 时间 <i>t_R</i> /min	分子式 Formula	中性质量 理论值 Neutral mass(<i>m/z</i>)	中性质量 检测值 Observed mass(<i>m/z</i>)	母离子 Parent ion (<i>m/z</i>)	质量误差 Mass error/mu	加合 离子 Adduct ion	碎片离子 Fragment ion (<i>m/z</i>)	鉴定结果 Identification	物质类型 Label
11	4.42	C ₅₃ H ₈₆ O ₂₂			1075.5752		+H	1075.5752[M+H] ⁺ 929.5198[M+H-C ₆ H ₁₀ O ₅] ⁺ 797.4691[M+H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -C ₅ H ₈ O ₄] ⁺ 441.3665[M+H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -C ₅ H ₈ O ₄ -2C ₆ H ₁₀ O ₆] ⁺ 423.3645[M+H-C ₆ H ₁₀ O ₅ -C ₅ H ₈ O ₄ -2C ₆ H ₁₀ O ₆ -H ₂ O] ⁺	三萜皂苷类	oth
12	4.48	C ₁₅ H ₈ O ₅	268.0372	268.0372	269.0445	0.1	+H	269.0445[M+H] ⁺ 225.0554[M+H-COOH] ⁺ 163.0380[M+H-C ₆ H ₂ O ₂] ⁺ 133.0284[M+H-C ₆ H ₂ O ₂ -CH ₂ O] ⁺	香豆雌酚	cou
13*	4.50	C ₁₁ H ₆ O ₃	186.0317	186.0315	187.0397	-0.2	+H	187.0397[M+H] ⁺ 159.0461[M+H-CO] ⁺ 143.0501[M+H-CO ₂] ⁺ 131.0515[M+H-2CO] ⁺ 115.0576[M+H-CO-CO ₂] ⁺	补骨脂素	cou
14*	4.65	C ₁₁ H ₆ O ₃	186.0317	186.0315	187.0388	-0.2	+H	187.0388[M+H] ⁺ 159.0438[M+H-CO] ⁺ 143.0491[M+H-CO ₂] ⁺ 131.0490[M+H-2CO] ⁺ 115.0542[M+H-CO-CO ₂] ⁺	异补骨脂素	cou
15	4.70	C ₂₀ H ₁₆ O ₄	320.1049	320.1044	321.1117	-0.5	+H	321.1117[M+H] ⁺ 305.0819[M+H-CH ₄] ⁺ 303.1001[M+H-H ₂ O] ⁺ 183.0788[M+H-137.0232] ⁺ 137.0232[M+H-C ₁₃ H ₁₂ O] ⁺	C 或 ylin 同系物	fla

序号 No.	保留 时间 <i>t_R</i> /min	分子式 Formula	中性质量 理论值 Neutral mass(<i>m/z</i>)	中性质量 检测值 Observed mass(<i>m/z</i>)	母离子 Parent ion (<i>m/z</i>)	质量误差 Mass error/mu	加合 离子 Adduct ion	碎片离子 Fragment ion (<i>m/z</i>)	鉴定结果 Identification	物质类型 Label
16	4.76	C ₂₀ H ₂₀ O ₅	340.1311	340.1302	341.1375	−0.9	+H	341.1375[M+H] ⁺ 323.1247[M+H−H ₂ O] ⁺ 149.0229[M+H−C ₄ H ₈ −C ₈ H ₈ O ₂] ⁺ 147.0441[M+H−C ₄ H ₈ −C ₈ H ₈ O ₂ −2H] ⁺ 119.0491[M+H−C ₄ H ₈ −C ₈ H ₈ O ₂ −2H−CO] ⁺	补骨脂色酚酮(a) 或 Ps 或 achalcone A(b) 或补骨脂呋喃查耳酮(c)	fla
17	4.83	C ₂₀ H ₁₆ O ₆	352.0947	352.0940	353.1013	−0.7	+H	353.1013[M+H] ⁺ 335.0910[M+H−H ₂ O] ⁺ 307.0939[M+H−COOH] ⁺ 289.0840[M+H−COOH−H ₂ O] ⁺ 281.0532[M+H−C ₄ H ₈ O] ⁺ 253.0498[M+H−C ₄ H ₈ O−CO] ⁺	补骨脂香豆雌烷 A (a) 或补骨脂香豆雌烷 B (b) 或补骨脂定 2',3'-环氧化物(c)	cou
18	4.83	C ₂₀ H ₁₄ O ₅	334.0841	334.0837	335.0910	−0.4	+H	335.0921[M+H] ⁺ 319.0647[M+H−CH ₃] ⁺ 289.0840[M+H−COOH] ⁺ 281.0532[M+H−C ₄ H ₆] ⁺ 253.0498[M+H−C ₄ H ₆ −CO] ⁺ 197.0584[M+H−C ₇ H ₅ O ₃] ⁺	槐属香豆雌烷 A (a) 或去氢异补骨脂定(b)	cou
19	4.87	C ₂₀ H ₁₈ O ₅	338.1154	338.1144	339.1217	−1.0	+H	339.1217[M+H] ⁺ 321.1109[M+H−H ₂ O] ⁺ 279.0661[M+H−2CH ₄ −CO] ⁺ 267.0651[M+H−C ₄ H ₈ O] ⁺ 237.0535[M+H−C ₅ H ₁₀ O ₂] ⁺ 137.0230[M+H−C ₁₃ H ₁₄ O ₂] ⁺	补骨脂异黄酮醇(a) 或补骨脂色烯黄酮(b)	fla

续附表 1

序号 No.	保留 时间 <i>t_R</i> /min	分子式 Formula	中性质量 理论值 Neutral mass(<i>m/z</i>)	中性质量 检测值 Observed mass(<i>m/z</i>)	母离子 Parent ion (<i>m/z</i>)	质量误差 Mass error/mu	加合 离子 Adduct ion	碎片离子 Fragment ion (<i>m/z</i>)	鉴定结果 Identification	物质类型 Label
20	5. 11	C ₂₀ H ₁₆ O ₅	336. 0998	336. 0996	337. 1068	−0. 2	+ H, + Na	359. 0883[M+ Na] ⁺	未知查耳酮	fla
								337. 1069[M+ H] ⁺		
								319. 0960[M+ H− H ₂ O] ⁺		
								295. 0967[M+ H− CO− CH ₂] ⁺		
								279. 0651[M+ H− C ₃ H ₆ O] ⁺		
								175. 0389[M+ H− C ₆ H ₅ O ₂ − C ₄ H ₅] ⁺		
								147. 0439[M+ H− C ₁₁ H ₁₀ O ₃] ⁺		
21	5. 31	C ₂₀ H ₁₆ O ₆	352. 0947	352. 0945	353. 1018	−0. 2	+ H, + Na	119. 0492[M+ H− C ₁₁ H ₁₀ O ₃ − CO] ⁺	补骨脂香豆雌烷 A (a) 或补骨脂香豆雌烷 B (b) 或补骨脂定 2', 3'-环氧化物(c)	cou
								375. 0826[M+ Na] ⁺		
								353. 1018[M+ H] ⁺		
								335. 0915[M+ H− H ₂ O] ⁺		
								307. 0956[M+ H− COOH] ⁺		
								281. 0448[M+ H− C ₄ H ₈ O] ⁺		
								253. 0485[M+ H− C ₄ H ₈ O− CO] ⁺		
22	5. 44	C ₂₀ H ₁₈ O ₅	338. 1154	338. 1157	339. 1230	0. 3	+ H	339. 1230[M+ H] ⁺	补骨脂异黄酮醇(a) 或补骨脂色烯黄酮(b)	fla
								267. 0654[M+ H− C ₄ H ₈ O] ⁺		
								237. 0550[M+ H− C ₅ H ₁₀ O ₂] ⁺		
								137. 0273[M+ H− C ₁₃ H ₁₄ O ₂] ⁺		
23	5. 69	C ₂₁ H ₂₂ O ₅	354. 1467	354. 1453	355. 1456	−1. 4	+ H	355. 1456[M+ H] ⁺	Ashitaba-chlcone	fla
								337. 1381[M+ H− H ₂ O] ⁺		
								189. 0895[M+ H− C ₉ H ₇ O ₂ − H ₂ O− H] ⁺		
								147. 0464[M+ H− C ₁₂ H ₁₆ O ₃] ⁺		
								119. 0490[M+ H− C ₁₂ H ₁₆ O ₃ − CO] ⁺		

续附表 1

序号 No.	保留 时间 <i>t_R</i> /min	分子式 Formula	中性质量 理论值 Neutral mass(<i>m/z</i>)	中性质量 检测值 Observed mass(<i>m/z</i>)	母离子 Parent ion (<i>m/z</i>)	质量误差 Mass error/mu	加合 离子 Adduct ion	碎片离子 Fragment ion (<i>m/z</i>)	鉴定结果 Identification	物质类型 Label
24	6. 04	C ₂₀ H ₂₀ O ₄	324. 1362	324. 1369	325. 1442	0. 7	+ H	325. 1442[M+H] ⁺	与 37 碎片相同 未知	fla
								269. 0810[M+H-C ₄ H ₈] ⁺		
								150. 0267[M+H-C ₄ H ₈ -C ₈ H ₇ O] ⁺		
								149. 0239[M+H-C ₄ H ₈ -C ₈ H ₈ O] ⁺		
								131. 0128[M+H-C ₄ H ₈ -C ₈ H ₈ O-H ₂ O] ⁺		
								121. 0283[M+H-C ₄ H ₈ -C ₈ H ₈ O-CO] ⁺		
								93. 0338[M+H-C ₁₄ H ₁₆ O ₃] ⁺		
25	6. 12	C ₂₀ H ₂₀ O ₅	340. 1311	340. 1321	341. 1394	1. 0	+ H	341. 1394[M+H] ⁺	补骨脂色酚酮(a) 或 Ps 或 achalcone A(b) 或补骨脂呋喃查耳酮(c)	fla
								323. 1287[M+H-H ₂ O] ⁺		
								149. 0240[M+H-C ₄ H ₈ -C ₈ H ₈ O ₂] ⁺		
								147. 0446[M+H-C ₄ H ₈ -C ₈ H ₈ O ₂ -2H] ⁺		
								119. 0496[M+H-C ₄ H ₈ -C ₈ H ₈ O ₂ -2H-CO] ⁺		
26 *	6. 53	C ₂₀ H ₁₈ O ₄	322. 1205	322. 1214	323. 1287	0. 9	+ H, + Na	345. 1107[M+Na] ⁺	新补骨脂异黄酮	fla
								323. 1287[M+H] ⁺		
								267. 0677[M+H-C ₄ H ₈] ⁺		
								255. 0659[M+H-C ₅ H ₈] ⁺		
								239. 0732[M+H-C ₅ H ₈ O] ⁺		
								137. 0260[M+H-C ₁₃ H ₁₄ O] ⁺		
27	6. 69	C ₂₀ H ₁₈ O ₄	322. 1205	322. 1211	323. 1284	0. 6	+ H, + Na	345. 1102[M+Na] ⁺	8-异戊烯基大豆苷元	fla
								323. 1274[M+H] ⁺		
								267. 0649[M+H-C ₄ H ₈] ⁺		
								239. 0689[M+H-C ₄ H ₈ -CO] ⁺		
								211. 0746[M+H-C ₄ H ₈ -2CO] ⁺		
								149. 0230[M+H-C ₄ H ₈ -C ₈ H ₆ O] ⁺		

序号 No.	保留 时间 <i>t_R</i> /min	分子式 Formula	中性质量 理论值 Neutral mass(<i>m/z</i>)	中性质量 检测值 Observed mass(<i>m/z</i>)	母离子 Parent ion (<i>m/z</i>)	质量误差 Mass error/mu	加合 离子 Adduct ion	碎片离子 Fragment ion (<i>m/z</i>)	鉴定结果 Identification	物质类型 Label
28	6.90	C ₂₀ H ₂₀ O ₄	324.1362	324.1360	325.1433	−0.1	+H, +Na	347.1249[M+Na] ⁺	补骨脂查耳酮(a) 或异补骨脂查耳酮(b)	fla
								325.1433[M+H] ⁺		
								269.0805[M+H−C ₄ H ₈] ⁺		
								257.0805[M+H−C ₅ H ₈] ⁺		
								205.0851[M+H−C ₈ H ₈ O] ⁺		
								149.0234[M+H−C ₄ H ₈ −C ₈ H ₈ O] ⁺		
								147.0441[M+H−C ₁₁ H ₁₄ O ₂] ⁺		
								119.0490[M+H−C ₁₁ H ₁₄ O ₂ −CO] ⁺		
								121.0285[M+H−C ₄ H ₈ −C ₈ H ₈ O−CO] ⁺		
29	7.50	C ₂₀ H ₁₆ O ₄	320.1049	320.1045	321.1118	−0.3	+H, +Na	93.0336[M+H−C ₁₄ H ₁₆ O ₃] ⁺	补骨脂异黄酮	fla
								343.0937[M+Na] ⁺		
								321.1121[M+H] ⁺		
								305.0805[M+H−CH ₄] ⁺		
								303.1012[M+H−H ₂ O] ⁺		
								183.0791[M+H−137.0232] ⁺		
30	7.70	C ₂₀ H ₁₈ O ₄	322.1205	322.1199	323.1272	−0.6	+H	137.0232[M+H−C ₁₃ H ₁₂ O] ⁺	补骨脂查耳酮或异补骨脂 查耳酮 A 环取代基多 1 个 双键的同系物	fla
								323.1272[M+H] ⁺		
								269.0799[M+H−C ₄ H ₆] ⁺		
								203.0700[M+H−C ₈ H ₈ O] ⁺		
								149.0232[M+H−C ₄ H ₆ −C ₈ H ₈ O] ⁺		
								147.0440[M+H−C ₁₀ H ₁₂ O−CO] ⁺		
								121.0283[M+H−C ₄ H ₆ −C ₈ H ₈ O−CO] ⁺		
								119.0489[M+H−C ₁₀ H ₁₂ O] ⁺		
								93.0335[M+H−C ₁₄ H ₁₄ O ₃] ⁺		

续附表 1

序号	保留 时间	分子式	中性质量 理论值	中性质量 检测值	母离子	质量误差	加合 离子	碎片离子	鉴定结果	物质类型
No.	t_R/min	Formula	Neutral mass(m/z)	Observed mass(m/z)	Pareut ion (m/z)	Mass error/mu	Adduct ion	Fragment ion (m/z)	Identification	Label
31 *	7. 81	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_5$	336. 0998	336. 0991	337. 1060	−0. 7	+ H	337. 1060[M+H] ⁺	补骨脂定	cou
								309. 1122[M+H−CO] ⁺		
								281. 0454[M+H−C ₄ H ₈] ⁺		
								253. 0504[M+H−C ₄ H ₈ −CO] ⁺		
								237. 0522[M+H−C ₄ H ₈ −COO] ⁺		
32	7. 88	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$	190. 0994	190. 0990	191. 1063	−0. 3	+ H	191. 1063[M+H] ⁺	正丁基苯酞(a) 或藁本内酯(b)	oth
								173. 0957[M+H−H ₂ O] ⁺		
								117. 0699[M+H−COOH−CH ₂ −CH ₃] ⁺		
								145. 1023[M+H−CO−H ₂ O] ⁺		
33	7. 92	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5$	340. 1311	340. 1302	341. 1374	−0. 9	+ H	341. 1374[M+H] ⁺	6-异戊二烯基柚皮素	fla
								285. 0750[M+H−C ₄ H ₈] ⁺		
								267. 0634[M+H−C ₄ H ₈ −H ₂ O] ⁺		
								149. 0231[M+H−C ₄ H ₈ −C ₈ H ₈ O ₂] ⁺		
34	8. 36	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$	324. 1362	324. 1361	325. 1434	−0. 1	+ H	93. 0336[M+H−C ₁₄ H ₁₆ O ₃] ⁺	补骨脂二氢黄酮	fla
								325. 1434[M+H] ⁺		
								269. 0773[M+H−C ₄ H ₈] ⁺		
								257. 0787[M+H−C ₅ H ₈] ⁺		
								167. 0841[M+H−C ₄ H ₈ −H ₂ O−CH ₂ =C=O−CH ₂ =C=O] ⁺		
								149. 0223[M+H−C ₄ H ₈ −C ₈ H ₈ O] ⁺		
								147. 0438[M+H−C ₄ H ₈ −C ₇ H ₆ O ₂] ⁺		
								137. 0235[M+H−C ₁₃ H ₁₆ O] ⁺		

续附表 1

序号 No.	保留 时间 <i>t_R</i> /min	分子式 Formula	中性质量 理论值 Neutral mass(<i>m/z</i>)	中性质量 检测值 Observed mass(<i>m/z</i>)	母离子 Parent ion (<i>m/z</i>)	质量误差 Mass error/mu	加合 离子 Adduct ion	碎片离子 Fragment ion (<i>m/z</i>)	鉴定结果 Identification	物质类型 Label
35	8. 56	C ₂₅ H ₂₆ O ₅			407. 1845		+ H, + Na	429. 1666[M+Na] ⁺	黄酮类化合物	fla
								407. 1845[M+H] ⁺		
								389. 1739[M+H-H ₂ O] ⁺		
								347. 1267[M+H-H ₂ O-3CH ₂] ⁺		
								333. 1144[M+H-H ₂ O-C ₄ H ₈] ⁺		
								319. 0922[M+H-H ₂ O-5CH ₂] ⁺		
								279. 0640[M+H-H ₂ O-C ₄ H ₈ -C ₄ H ₆] ⁺		
36	8. 65	C ₁₈ H ₂₂ O	254. 1671	254. 1667	255. 1739	-0. 4	+ H	137. 0228[M+H-C ₂₈ H ₂₂ O ₂] ⁺	Delta(1),3-bakuchiol	mon
								255. 1739[M+H] ⁺		
								199. 1093[M+H-C ₄ H ₈] ⁺		
								185. 0955[M+H-C ₅ H ₈] ⁺		
37	8. 94	C ₂₀ H ₂₀ O ₄	324. 1362	324. 1356	325. 1429	-0. 5	+ H	107. 0480[M+H-C ₈ H ₁₂ -C ₃ H ₄] ⁺	与 24 碎片相同 未知	fla
								325. 1441[M+H] ⁺		
								269. 0803[M+H-C ₄ H ₈] ⁺		
								205. 0851[M+H--C ₈ H ₈ O] ⁺		
								149. 0232[M+H-C ₄ H ₈ -C ₈ H ₈ O] ⁺		
								131. 0125[M+H-C ₄ H ₈ -C ₈ H ₈ O-H ₂ O] ⁺		
38	9. 38	C ₂₁ H ₂₂ O ₄	338. 1518	338. 1512	339. 1584	-0. 7	+ H, + Na	121. 0283[M+H-C ₄ H ₈ -C ₈ H ₈ O-CO] ⁺		
								93. 0336[M+H-C ₁₄ H ₁₆ O ₃] ⁺		
								361. 1395[M+Na] ⁺		
								339. 1584[M+H] ⁺		
								283. 0960[M+H-C ₄ H ₈] ⁺		
								271. 0959[M+H-C ₅ H ₈] ⁺		

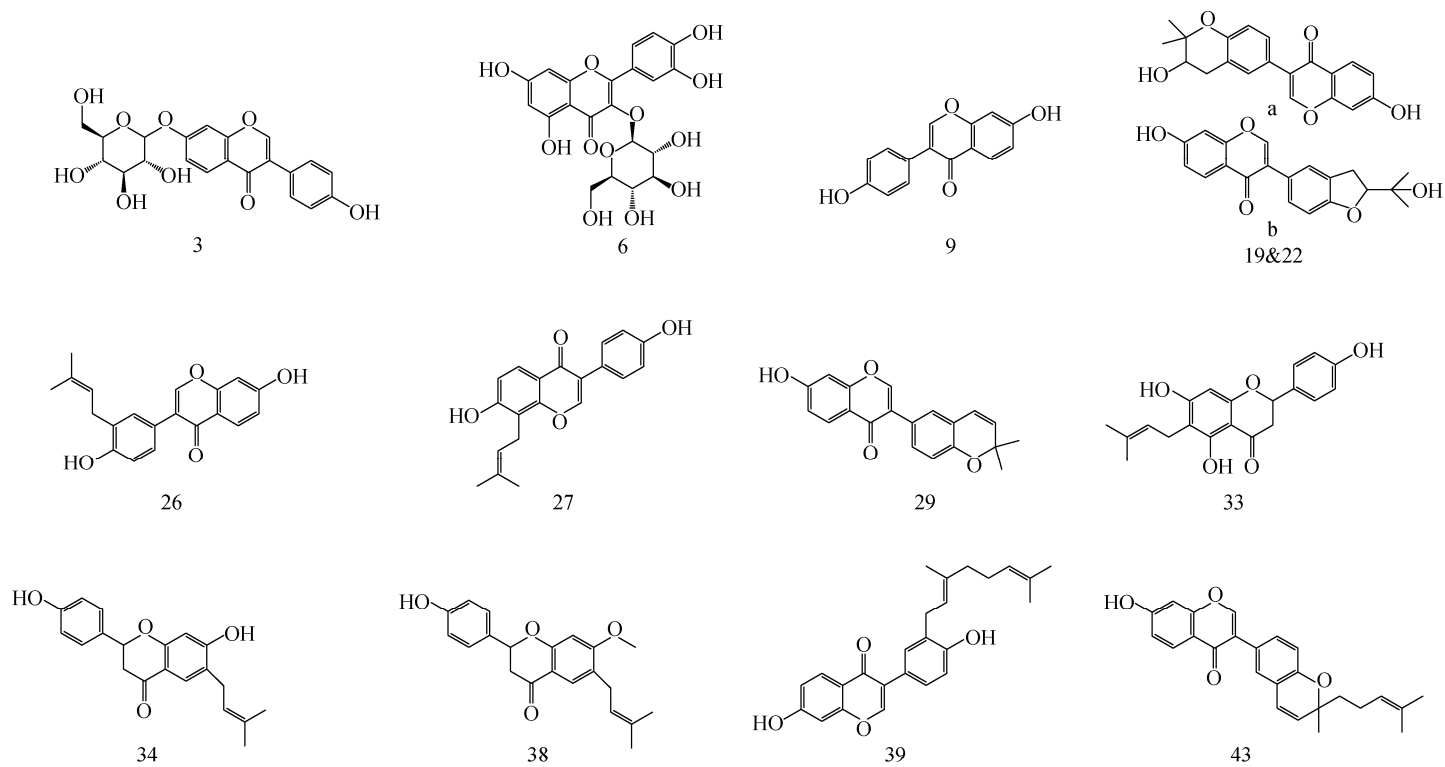
续附表 1

序号 No.	保留 时间 <i>t_R</i> /min	分子式 Formula	中性质量 理论值 Neutral mass(<i>m/z</i>)	中性质量 检测值 Observed mass(<i>m/z</i>)	母离子 Parent ion (<i>m/z</i>)	质量误差 Mass error/mu	加合 离子 Adduct ion	碎片离子 Fragment ion (<i>m/z</i>)	鉴定结果 Identification	物质类型 Label
39	9. 92	C ₂₅ H ₂₆ O ₄	390. 1831	390. 1820	391. 1917	−1. 1	+ H	269. 0802[M+H−C ₅ H ₁₀] ⁺	补骨脂双氢黄酮甲醚	fla
								265. 0828[M+H−C ₄ H ₈ −H ₂ O] ⁺		
								255. 0701[M+H−C ₄ H ₈ −CO] ⁺		
								223. 0759[M+H−C ₄ H ₈ −H ₂ O−CH ₂ =C=O] ⁺		
								219. 1012[M+H−C ₈ H ₈ O] ⁺		
								189. 0539[M+H−C ₄ H ₈ −C ₆ H ₆ O] ⁺		
								391. 1917[M+H] ⁺		
								335. 1271[M+H−C ₄ H ₈] ⁺		
40	10. 38	C ₂₀ H ₁₈ O ₄	322. 1205	322. 1199	323. 1271	−0. 6	+ H	267. 0677[M+H−C ₉ H ₁₆] ⁺	C 或 ylifol A	fla
								255. 0649[M+H−C ₁₀ H ₁₆] ⁺		
								239. 0665[M+H−C ₉ H ₁₆ −CO] ⁺		
								137. 0206[M+H−C ₁₈ H ₂₂ O] ⁺		
								323. 1291[M+H] ⁺		
								295. 0917[M+H−2CH ₂] ⁺		
								203. 0674[M+H−C ₇ H ₈ O] ⁺		
								147. 0411[M+H−C ₁₀ H ₁₂ O−CO] ⁺		
41	10. 92	C ₂₁ H ₂₂ O ₄	338. 1518	338. 1520	339. 1593	0. 2	+ H	119. 0538[M+H−C ₁₀ H ₁₂ O−2CO] ⁺	4,2′-dihydroxy-4′-methoxy-5′- (3′′,3′′′-dimethyl allyl)-chalkone(a) 或 4-hydroxyderricin(b)	fla
								339. 1593[M+H] ⁺		
								283. 0967[M+H−C ₄ H ₈] ⁺		
								271. 0962[M+H−C ₅ H ₈] ⁺		
								147. 0443[M+H−C ₄ H ₇ −CH ₂ −C ₆ H ₃ OH− OCH ₃] ⁺		
								119. 0489[M+H−C ₄ H ₇ −CH ₂ −C ₆ H ₃ OH− OCH ₃ −CO] ⁺		

续附表 1

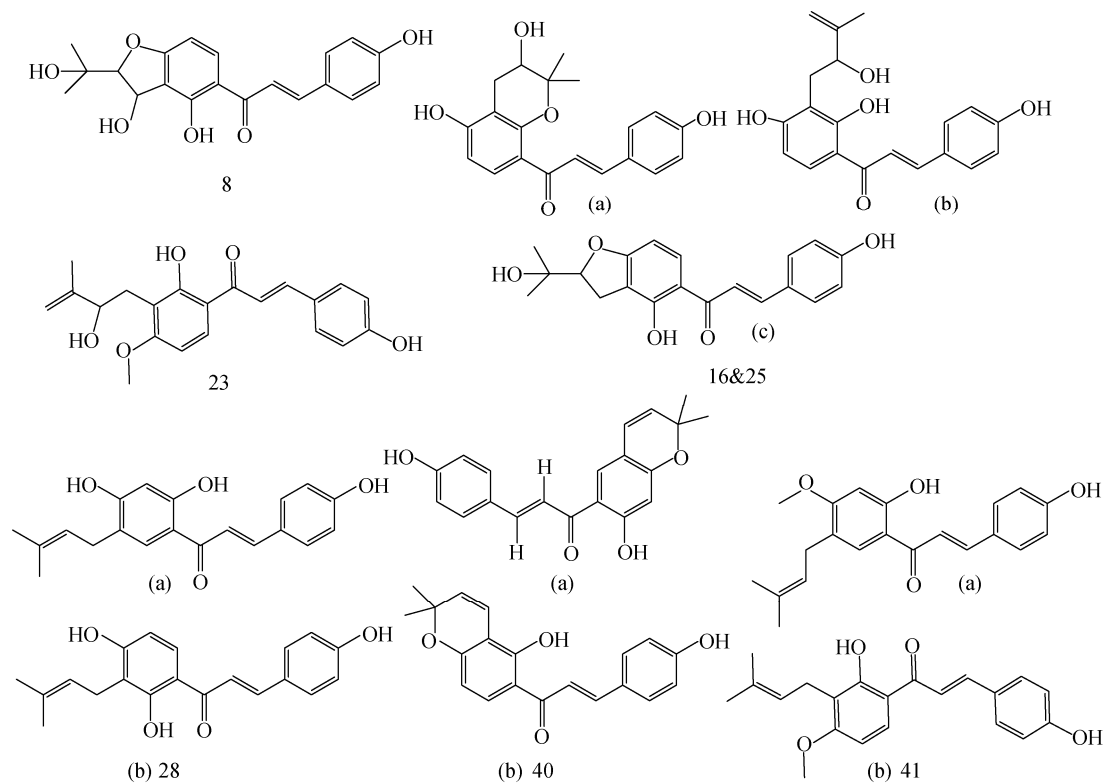
序号 No.	保留 时间 <i>t_R</i> /min	分子式 Formula	中性质量 理论值 Neutral mass(<i>m/z</i>)	中性质量 检测值 Observed mass(<i>m/z</i>)	母离子 Parent ion (<i>m/z</i>)	质量误差 Mass error/mu	加合 离子 Adduct ion	碎片离子 Fragment ion (<i>m/z</i>)	鉴定结果 Identification	物质类型 Label
42	11.08	C ₁₅ H ₂₂	202.1722		203.1797		+H	203.1797[M+H] ⁺ 147.1164[M+H-C ₄ H ₈] ⁺ 133.1018[M+H-C ₄ H ₈ -CH ₂] ⁺ 117.0697[M+H-C ₄ H ₈ -CH ₂ -CH ₄] ⁺ 91.0551[M+H-C ₄ H ₈ -2CH ₂ -CH ₄ -C] ⁺	α-姜黄烯	oth
43	11.75	C ₂₅ H ₂₄ O ₄	388.1675	388.1682	389.1736	0.8	+H, +Na	411.1551[M+Na] ⁺ 389.1736[M+H] ⁺ 321.1152[M+H-C ₅ H ₈] ⁺ 305.0847[M+H-C ₆ H ₁₂] ⁺ 183.0846[M+H-C ₅ H ₈ -137.0260] ⁺ 137.0260[M+H-C ₁₈ H ₂₀ O] ⁺	新补骨脂宁	fla
44	12.71	C ₁₈ H ₂₄ O	256.1827	256.1832	257.1927	0.5	+H	257.1927[M+H] ⁺ 201.1309[M+H-C ₄ H ₈] ⁺ 187.1114[M+H-C ₅ H ₈] ⁺ 147.0835[M+H-C ₈ H ₁₄] ⁺ 107.0483[M+H-C ₈ H ₁₄ -C ₃ H ₄] ⁺	补骨脂酚	mon

注:1. * 表示已用标准品比对的化合物;
2. a、b、c 为化合物编号,与附图中化合物结构编号一致;
3. fla 表示黄酮类化合物,cou 表示香豆素类化合物,mon 表示萘酚类化合物,oth 表示其它类化合物



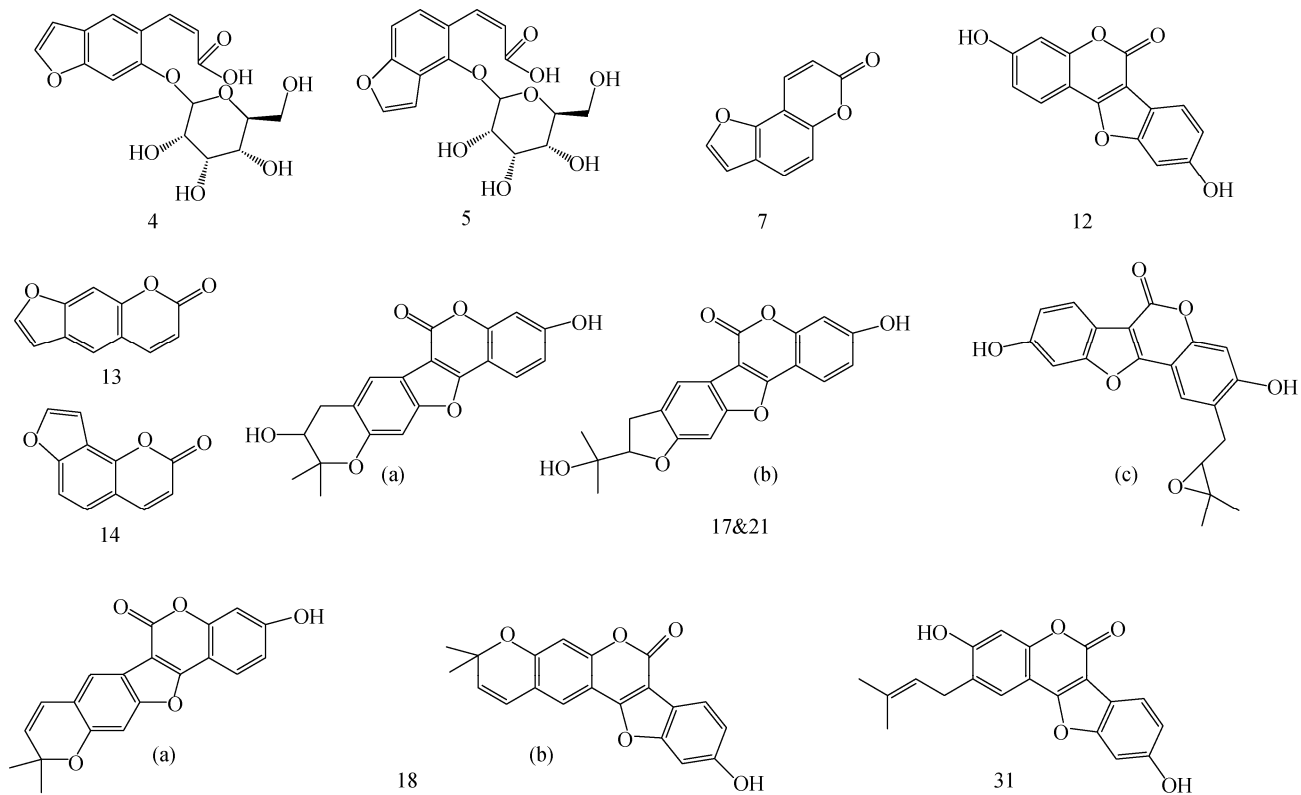
附图 1 补骨脂中黄酮类成分的化学结构

Attached figure 1 Chemical structures of flavonoids from *P. coryifolia*



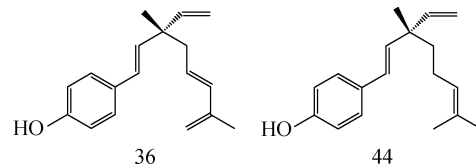
附图 2 补骨脂中查耳酮类成分的化学结构

Attached figure 2 Chemical structures of chalcones from *P. coryifolia*



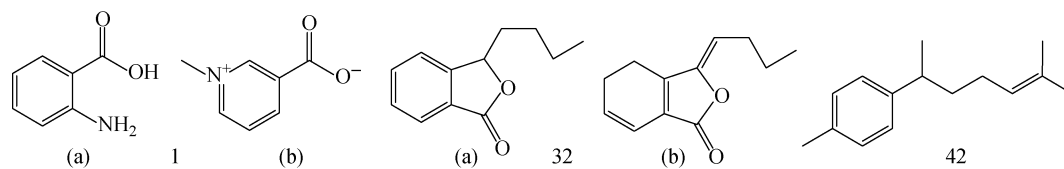
附图 3 补骨脂中香豆素类成分的化学结构

Attached figure 3 Chemical structures of coumarins from *P. coryifolia*



附图 4 补骨脂中的萜酚类成分的化学结构

Attached figure 4 Chemical structures of monoterpenoids from *P. coryifolia*



附图 5 补骨脂中的其他类成分的化学结构

Attached figure 5 Chemical structures of other components from *P. coryifolia*