# UPLC-Q-TOF-MS$^E$ 技术结合 UNIFI 筛查平台快速分析刺梨籽中化学成分

李剑豪,杨天歌,张 娜,孙玉杰,曲玉霞,曹一佳,林宏英,陶 欧
(北京中医药大学中药学院,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 筛查平台对刺梨籽提取物的化学成分进行分析鉴定。利用 UPLC-Q-TOF-MS$^E$ 技术采集刺梨籽甲醇提取物乙酸乙酯部位的质谱数据,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、特征性碎片离子以及相关文献数据,共鉴定出刺梨籽提取物中的 55 种化合物,包括 19 种黄酮和 36 种三萜类化合物。该方法可为进一步研究刺梨籽的药效物质基础及其作用机制提供数据支持。

**关键词**:刺梨籽;超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS$^E$);UNIFI;特征性碎片离子;化合物鉴定
**中图分类号**:O657.63 **文献标志码**:A **文章编号**:1004-2997(2020)01-0076-11
**doi**:10.7538/zpxb.2019.0078

# Rapid Identification of Chemical Constituents in the Seed of *Rosa roxburghii* by UPLC-Q-TOF-MS$^E$ Combined with UNIFI Informatics Platform

LI Jian-hao, YANG Tian-ge, ZHANG Na, SUN Yu-jie,
QU Yu-xia, CAO Yi-jia, LIN Hong-ying, TAO Ou
(*School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Traditional Chinese Medicine, Beijing* 100102, *China*)

**Abstract**: The seed of *Rosa roxburghii* is the seed of the roxburgh rose fruit, which has obvious antioxidant, anti-inflammatory, hypoglycemic, hepatoprotective and anticancer functions. And the seed of *R. roxburghii* has outstanding biological activity, but the active ingredients are unclear. 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

**收稿日期**:2019-06-21;**修回日期**:2019-08-25
**基金项目**:北京中医药大学青年教师项目(2018-JYB-JS-021)资助
**作者简介**:李剑豪(1994—),男(汉族),河北秦皇岛人,硕士研究生,中药分析学专业。E-mail: ljh2041305@163.com
**通信作者**:陶 欧(1978—),女(汉族),湖北武汉人,副教授,从事中药图像模式识别与数据分析方法应用研究。
E-mail: taoou1978@163.com

medicine. The UNIFI screening platform can automatically match the theoretical fragment and mass fragment information of the compound in the database, and obtain the identification results. Therefore, UPLC-Q-TOF-MS$^E$ technology combined with UNIFI screening platform was used to analyze and identify the chemical components of the roxburgh rose seed. The chromatographic separation was performed on a Acquity BEH C18 column (100 mm×2.1 mm×1.7 μm). Gradient elution was carried out with 0.1% formic acid solution (A) and acetonitrile (B) as the mobile phase. The column temperature was 40 ℃, the sample chamber temperature was 10 ℃, the flow rate was 0.3 mL/min, and the injection volume was 2 μL. The UNIFI screening platform automatically matched the theoretical fragment and mass fragment information of the compound in the database, and the identification results were obtained. Based on the accuracy of the relative molecular mass, fragment ions, retention behavior, and compared to the database, a total of 55 components were putatively identified, including 19 flavonoids, 36 triterpenes. This established method lays a foundation for further study of seed of *R. roxburghii*.

**Key words**: seed of *Rosa roxburghii*; ultra-high performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS$^E$); UNIFI; characteristic fragment ions; compound identification

刺梨(*Rosa roxburghii* Tratt)为蔷薇科多年生落叶灌木缫丝花的果实，又名文先果、刺莓果、送春归等，广泛分布于暖温带及亚热带地区，我国主要分布在贵州、湖南等省份。刺梨具有消食健脾，收敛止泻之功效，由于其富含维生素 C 及人体所必需的微量元素，具有调节机体免疫力、延缓衰老等作用，已出现以刺梨为原料的药品、果酒、果汁饮料等商品。

刺梨籽为刺梨果实的子粒，刺梨的花、叶、果、籽均可入药，有健胃、消食、滋补、止泻之功效[1-2]。目前刺梨汁和刺梨果脯的开发较多，而刺梨籽由于味苦、外壳坚硬、个体较小，基本被丢弃，这使得刺梨籽这一绿色资源被极大地浪费。

研究表明，刺梨籽中含有多种脂肪酸类成分，具有清除自由基、抗炎、降血糖、保肝、抗癌等功能[3-4]。而目前对刺梨籽的研究仅限于提取低极性部位，经衍生化获得易挥发的酯化物，采用气相色谱或气相色谱-质谱联用法(GC/MS)进行定性和定量分析[5]。此方法在酯化过程中存在各种副反应，且难以保证酯化完全；对挥发性差及不易酯化的成分无法获得成分信息；分析时间长，过程复杂。

本研究前期对刺梨籽甲醇提取物使用石油醚脱脂，经乙酸乙酯和正丁醇萃取后，对两个部位化合物进行质谱分析，发现乙酸乙酯部位成分富集明显。基于刺梨籽突出的生物活性，但活性成分尚不明确的现状，本实验拟采用UPLC-Q-TOF-MS$^E$ 技术结合 UNIFI 筛查平台对刺梨籽甲醇提取物的化学成分进行分析鉴定，希望为研究刺梨籽的物质基础及作用机制提供数据支持。

## 1　实验部分

### 1.1　仪器与装置

Acquity$^{TM}$ 超高效液相色谱系统串联 SYNAPTG2-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 advantageA10 超纯水系统：美国 Millipore 公司产品。

### 1.2　材料与试剂

刺梨籽：购于贵州省都匀刺梨种植基地；甲醇、乙酸乙酯：均为分析纯，北京化工厂产品；乙腈、甲醇、甲酸：均为质谱纯，美国 Thermo Fisher 科技有限公司产品；实验用水为超纯水。

### 1.3　实验方法

**1.3.1**　样品溶液的制备　称取 100 g 刺梨籽，

粉碎机粉碎，置于 1 000 mL 圆底烧瓶中，加入 5～8 倍量甲醇，加热回流提取 3 次，每次 1 h，合并滤液，减压浓缩得浸膏。将浸膏用一定量的水分散，转移至分液漏斗中，不断加入石油醚萃取，直至石油醚层液体接近无色。石油醚脱脂后，剩余物质用乙酸乙酯萃取，浓缩后干燥备用。

精密称取 0.2 g 刺梨籽甲醇提取物的乙酸乙酯萃取部位样品，甲醇溶解后定容至 10 mL，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** 色谱条件 Acquity BEH C18 色谱柱(100 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：0～8 min(1%～60%B)，8～12 min(60%～98%B)，12～14 min(98%B)，14～14.1 min(98%～1%B)，14.1～15 min(1%B)；柱温 40 ℃；样品室温度 10 ℃；流速 0.3 mL/min；进样量 2 μL。

**1.3.3** 质谱条件 ESI 离子源 $MS^E$ 负离子模式；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；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。使用 MassLynx V4.1 和以中药数据库为基础的 UNIFI™ 软件进行数据采集与分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 刺梨籽甲醇提取物乙酸乙酯部位的 UPLC-Q-TOF-MS 分析

负离子模式下，供试品的基峰强度离子流(BPI)色谱图示于图 1。由图可得到化合物的精确分子质量和二级质谱碎片离子信息，利用 UNIFI 定性分析软件匹配化合物的结构，并通过标准品、文献[6-24]报道以及化合物裂解规律的进一步验证，共鉴定出 55 种成分，包括 19 种黄酮类和 36 种萜类化合物，详情列于附表 1(篇幅所限，附表请登录本刊网站下载)。其中，地榆苷、表儿茶素、山奈酚等黄酮类化合物，委陵菜酸、灵芝酸等三萜类化合物在蔷薇科其他植物中均有发现。

### 2.2 化合物的鉴定

首先，利用 UNIFI 自带的中药数据库进行筛查、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；其次，结合各化合物特征离子的精确质量数、相对保留时间、分子式、对照品信息以及相关文献[6-24]，对鉴定结果进行验证。

**2.2.1** 黄酮类化合物的鉴定 黄酮类化合物

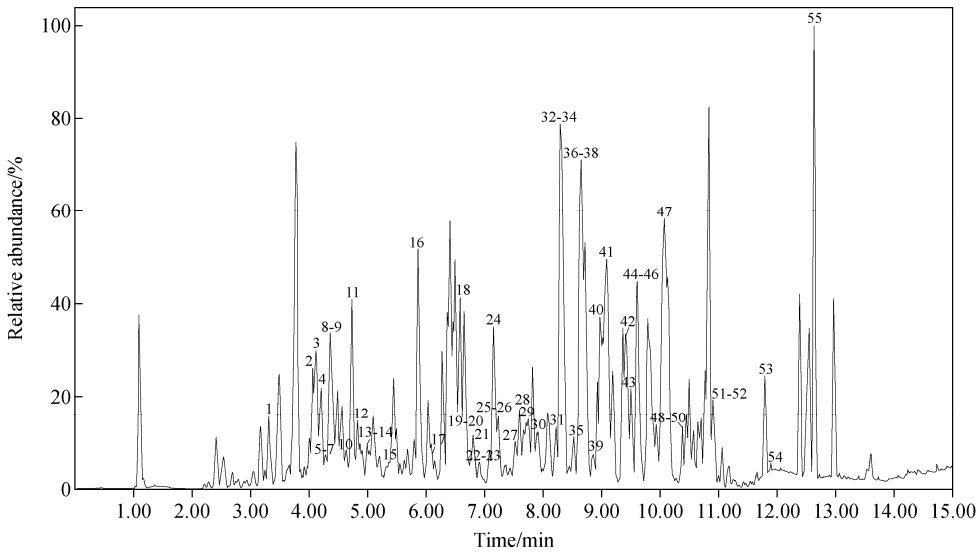


**图 1 负离子模式下，乙酸乙酯部位的 BPI 图**

**Fig. 1 BPI chromatogram of ethyl acetate fration of *Rosa roxburghii* at negative ion mode**

容易丢失 C 环中的羰基和氧原子,还易发生不同部位的反迪尔斯-阿德尔(RDA)裂解。而黄酮苷类化合物则先丢失糖基,形成相应的苷元后再进一步裂解。根据黄酮类化合物的裂解规律及相关文献[6-11],在刺梨籽中鉴定得到 19 种黄酮类成分。由于不同类型的黄酮类化合物在 C 环产生 RDA 裂解的位置不同,因此根据母核结构分情况讨论。

化合物 4、6 和 19 等具有相同的母核,为一般黄酮类化合物。以化合物 4 为例,它的准分子离子峰为 $m/z$ 529.171 0[M—H]$^-$,其高能通道质谱图示于图 2。母离子丢失糖链 $C_6H_{12}O_5$,生成碎片离子 $m/z$ 367.217 9,再发生 RDA 裂解,C 环 1,3 键断裂,同时丢失异戊烯基侧链 $C_4H_7$,生成碎片离子 $m/z$ 165.028 9[$A^{1,3}$—$C_4H_7$]$^-$;母离子丢失糖链后发生 RDA 裂解,C 环1,4 键断裂,生成碎片离子 $m/z$ 195.075 6[$A^{1,4}$]$^-$,再丢失 $C_3H_7$,生成碎片离子 $m/z$ 150.042 0;母离子丢失 1 个 $CH_2$,生成碎片离子 $m/z$ 515.192 7,再丢失1个 $C_4H_7$ 后,生成碎片离子 $m/z$ 461.162 1。根据黄酮及其苷类裂解规律,推测该化合物为淫羊藿苷Ⅰ,其可能的裂解途径示于图 3。

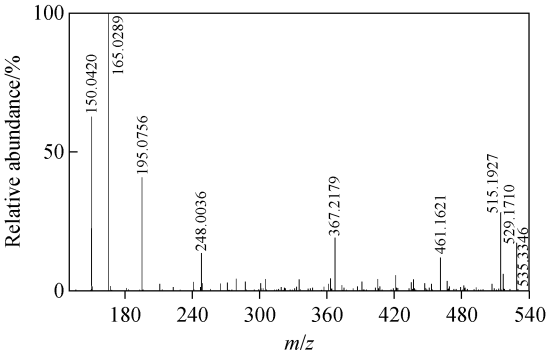


**图 2　负离子模式下,化合物 4 的高能离子通道质谱图**

**Fig. 2　Mass spectrum in high energy scan of compound 4 at negative ion mode**

化合物 1 和 13 具有相同的母核,均为双黄烷酮类化合物。以化合物1为例,它的准分子

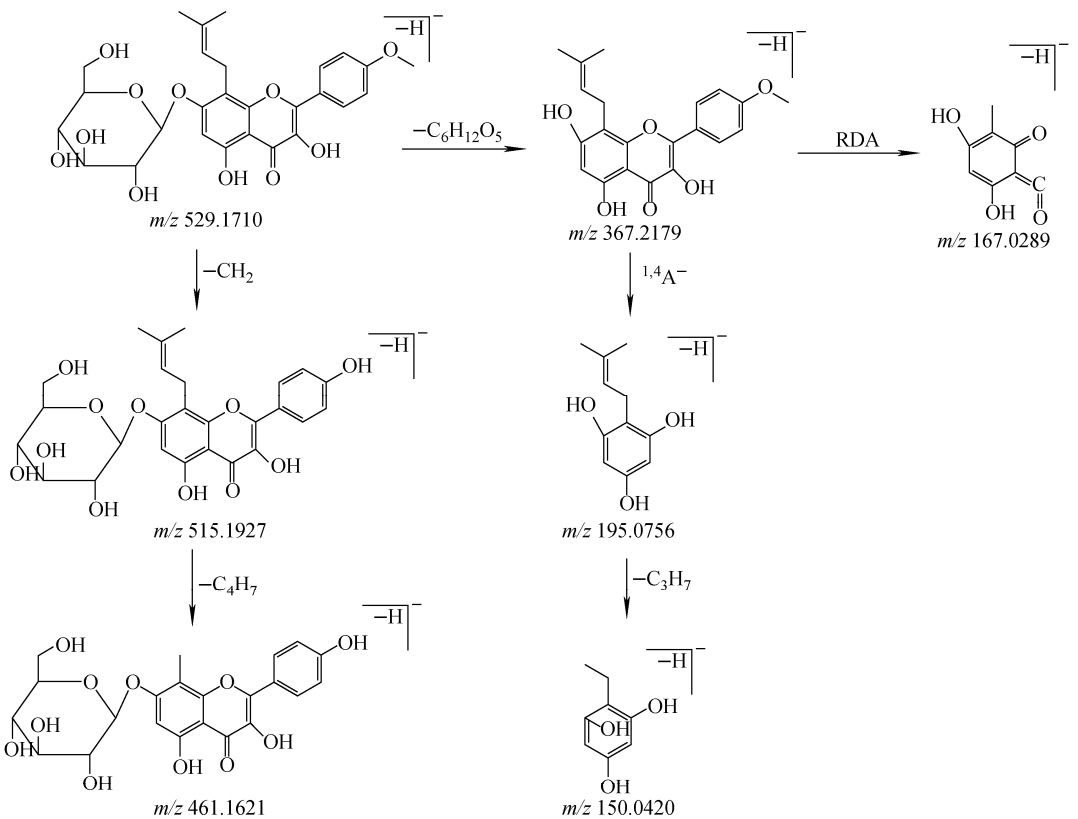


**图 3　负离子模式下,化合物 4 的裂解途径**

**Fig. 3　Fragmentation pathways of compound 4 at negative ion mode**

离子峰为 $m/z$ 577.134 3[M—H]$^-$，其高能通道质谱图示于图 4。母离子中的 1 个黄烷酮链发生 RDA 裂解，C 环 1,3 键断裂，生成碎片离子 $m/z$ 425.091 7[$A^{1,3}$]$^-$，$A^{1,3}$ 丢失 1 个 $H_2O$ 后，生成碎片离子 $m/z$ 407.082 5；母离子发生 RDA 裂解，C 环 1,4 键断裂，生成碎片离子 $m/z$ 450.996 6[$B^{1,4}$]$^-$；母离子丢失 $C_9H_{11}O_3$，生成碎片离子 $m/z$ 410.095 6，再丢失 1 个 $C_6H_4O_3$，生成碎片离子 $m/z$ 301.007 0。根据文献[7]及黄酮类化合物的裂解规律，推测为原矢车菊素 $B_4$，其可能的裂解途径示于图 5。

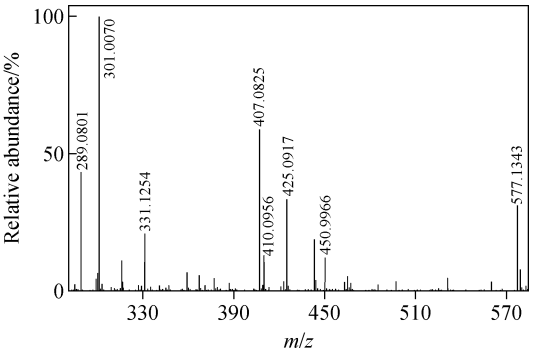


**图 4 负离子模式下，化合物 1 的高能离子通道质谱图**

**Fig. 4 Mass spectrum in high energy scan of compound 1 at negative ion mode**

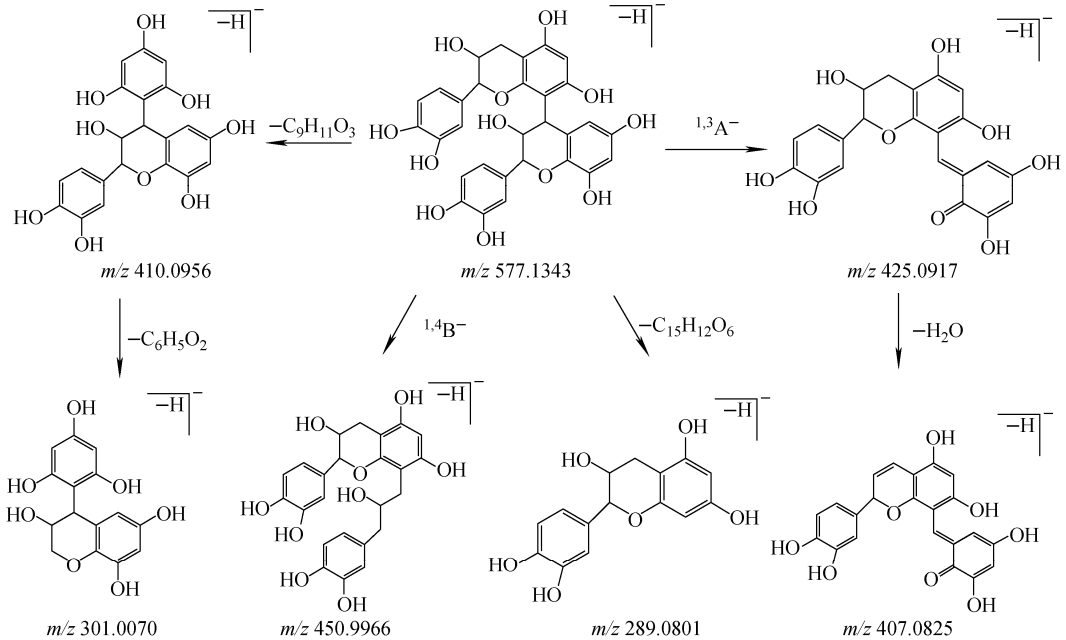


**图 5 负离子模式下，化合物 1 的裂解途径**

**Fig. 5 Fragmentation pathways of compound 1 at negative ion mode**

化合物 8 为黄烷类化合物，它的准分子离子峰为 $m/z$ 451.161 8[M—H]$^-$，其高能通道质谱图示于图 6。母离子发生 RDA 裂解，C 环 1,3 键断裂，生成碎片离子 $m/z$ 301.006 9[$A^{1,3}$]$^-$、$m/z$ 151.049 2[$B^{1,3}$]$^-$；丢失 B 环，生成碎片离子 $m/z$ 343.124 5；母离子丢失糖链，生成碎片离子 $m/z$ 271.105 3，丢失糖链后，$C_3$—OH 与 $C_4$—H 结合失去 1 个 $H_2O$，生成碎片离子 $m/z$ 256.082 4。根据文献[7]及黄酮类化合物裂解规律，推测为(—)表儿茶素-5-*O*-*β*-*D*-吡喃葡萄糖苷，其可能的裂解途径示于图 7。

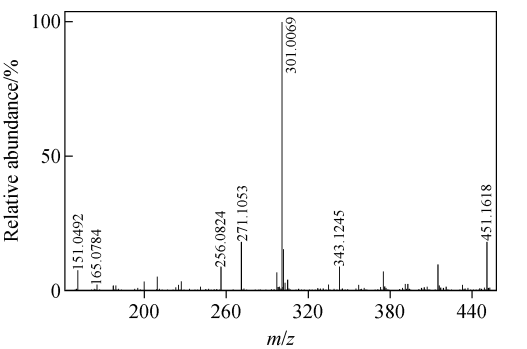


**图 6 负离子模式下，化合物 8 的高能离子通道质谱图**

**Fig. 6 Mass spectrum in high energy scan of compound 8 at negative ion mode**

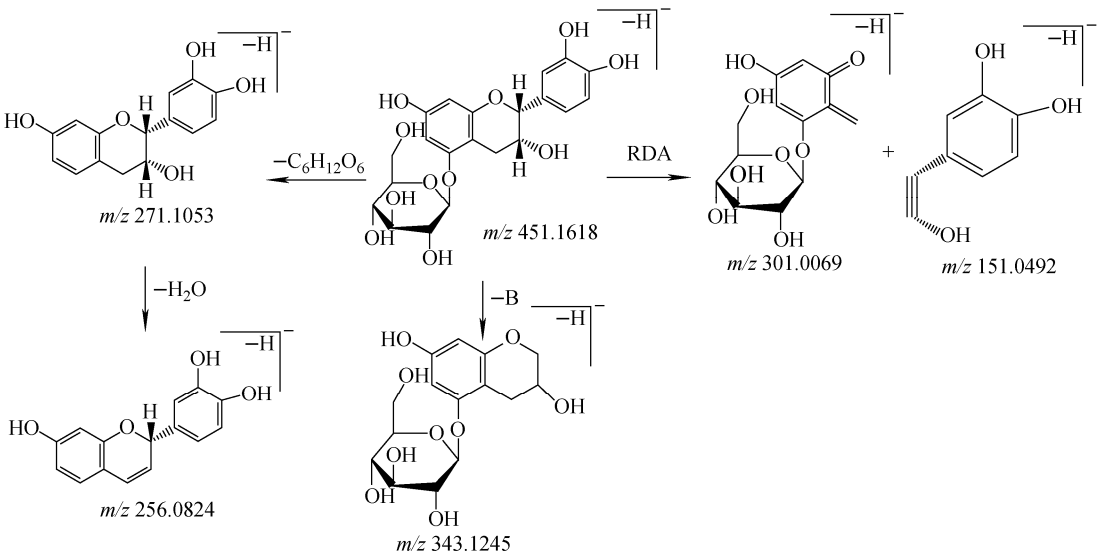


**图 7　负离子模式下,化合物 8 的裂解途径**

**Fig. 7　Fragmentation pathways of compound 8 at negative ion mode**

**2.2.2**　三萜类化合物的鉴定　刺梨籽中三萜类化合物主要是熊果烷型和齐墩果烷型等五环三萜,还有一些四环三萜和其他类型化合物。根据负离子模式下齐墩果酸、熊果酸及一些其他类型萜类的裂解规律[12-24],推测出 36 种三萜类化合物。不同母核的三萜类化合物有不同的裂解特征,因此根据母核结构分情况讨论。

化合物 21、25、34 具有相同的母核,均为齐墩果烷型五环三萜化合物。以化合物 21 为例,在负离子模式下,准分子离子峰为 $m/z$ 533.311 8$[M-H]^-$,其高能通道质谱图示于图 8。母离子丢失 1 个 $CO_2$,生成碎片离子$m/z$ 489.232 9,再丢失 1 个 $H_2O$,生成碎片离子 $m/z$ 471.313 6;或者母离子先后丢失 $H_2O$ 和 $CO_2$,生成碎片离子 $m/z$ 515.300 9、471.313 6;母离子丢失 1 个 $CH_4$,生成碎片离子 $m/z$ 517.317 4;母离子丢失 1 个 HCOOH,生成碎片离子 $m/z$ 487.344 3,再丢失 1 个 $CH_3OH$,生成碎片离子 $m/z$ 455.316 5。根据文献[12-15]及齐墩果烷型三萜类化合物的裂解规律,推测为桔梗酸 A,其可能的裂解途径示于图 9。

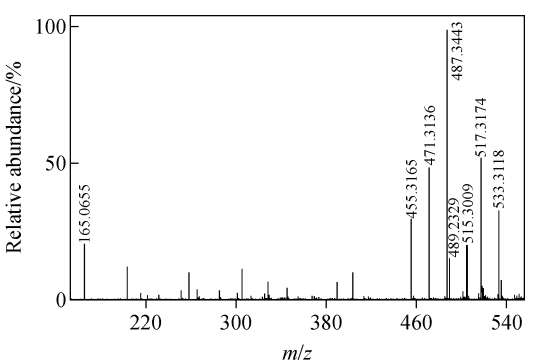


**图 8　负离子模式下,化合物 21 的高能离子通道质谱图**

**Fig. 8　Mass spectrum in high energy scan of compound 21 at negative ion mode**

化合物 22、40、43 具有相同的母核,均为熊果烷型五环三萜化合物。以化合物 22 为例,在负离子模式下,准分子离子峰为 $m/z$ 503.336 2$[M-H]^-$,其高能通道质谱图示于图 10。母离子丢失 1 个 $CH_4$,生成碎片离子 $m/z$ 487.336 8;失去 1 个 COOH,生成碎片离子 $m/z$ 458.337 9;母离子先后丢失 HCOOH 和 $CH_4$,生成碎片离子 $m/z$ 457.334 3、441.228 3。根据文献[17-21]及熊果烷类五环三萜的裂解规律,推测为 24-羟基委陵菜酸,其可能的裂解途径示于图 11。

化合物 37 为四环三萜类化合物,在负离子模式下,准分子离子峰为 $m/z$ 533.313 5$[M-H]^-$,其高能通道质谱图示于图 12。母离子先后丢失 2 个 $CH_4$,生成碎片离子 $m/z$ 501.322 8,再失去 1 个 $CH_4$ 和 1 个 COOH,生成碎片离子 $m/z$ 441.339 5;母离子丢失 1 个 $C_{11}H_{19}O_4$,生

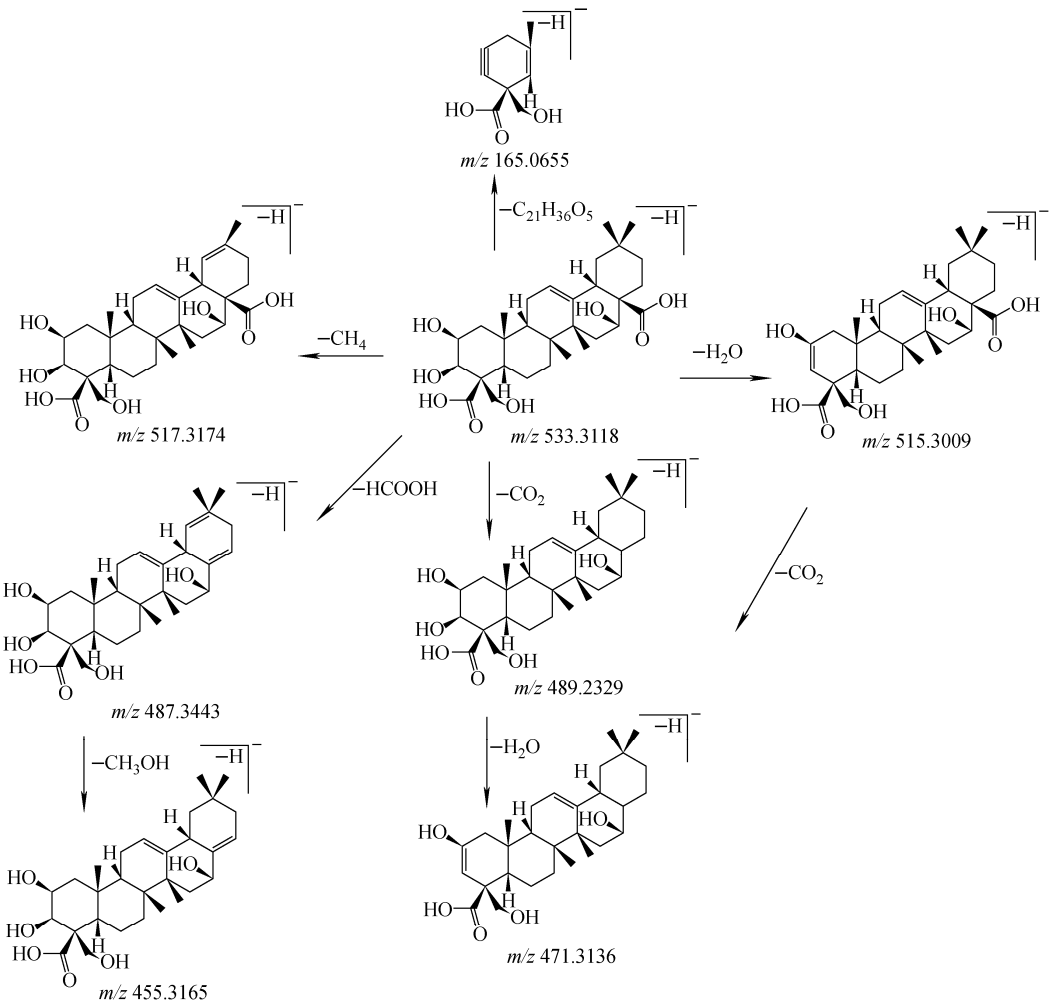


**图 9 负离子模式下,化合物 21 的裂解途径**

**Fig. 9 Fragmentation pathways of compound 21 at negative ion mode**

成碎片离子 $m/z$ 319.199 6;母离子丢失 1 个 $C_9H_{16}O$ 和 1 个 $H_2O$,生成碎片离子 $m/z$ 373.134 1,再依次丢失 2 个 $CH_4$,生成碎片离子 $m/z$ 357.139 6、341.108 4。根据文献[22]及三萜类化合物的裂解规律,推测该化合物为灵芝酸 $C_2$,其可能的裂解途径示于图 13。

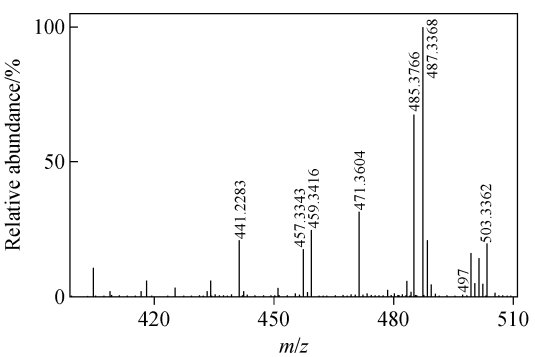


**图 10 负离子模式下,化合物 22 的高能离子通道质谱图**

**Fig. 10 Mass spectrum in high energy scan of compound 22 at negative ion mode**

## 3 结论

本研究基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术结合 UNIFI 筛查平台快速分析刺梨籽中化学成分,推测了刺梨籽中含有 55 种化合物,包括 19 种黄酮类和 36 种三萜类成分,其中宝藿苷Ⅰ、桔梗皂苷元、积雪草酸、玻热米酸、Rosamultic acid 等成分具有抗癌作用[25-28]。该结果可为后续研究刺梨籽抗癌作用机制和开发刺梨籽抗癌产品提供数据支持。

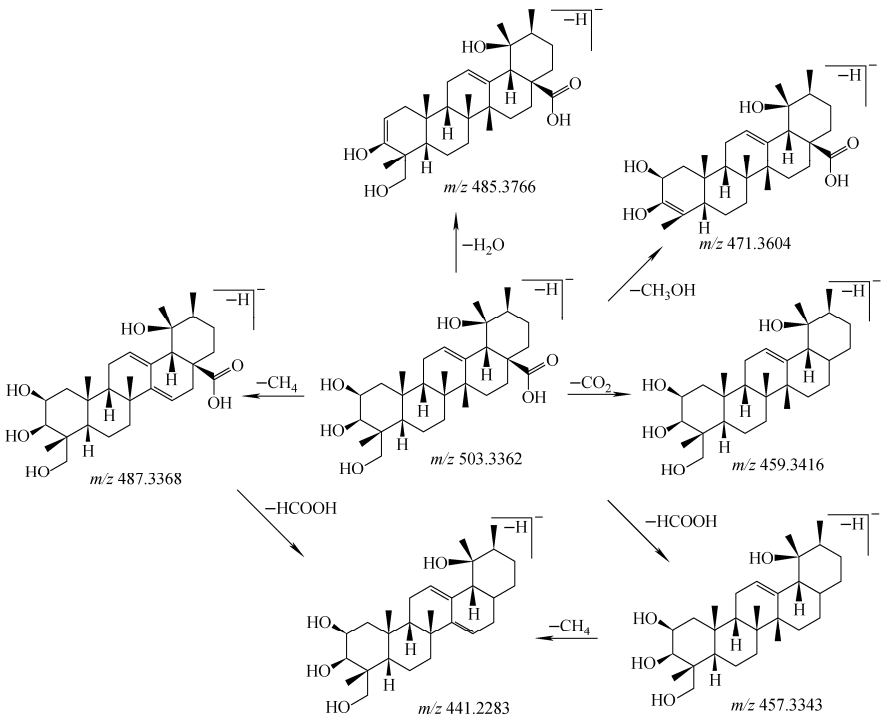


**图 11　负离子模式下,化合物 22 的裂解途径**

**Fig. 11　Fragmentation pathways of compound 22 at negative ion mode**

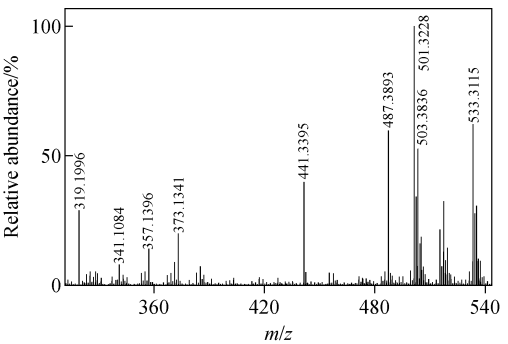


**图 12　负离子模式下,化合物 37 的高能离子通道质谱图**

**Fig. 12　Mass spectrum in high energy scan of compound 37 at negative ion mode**

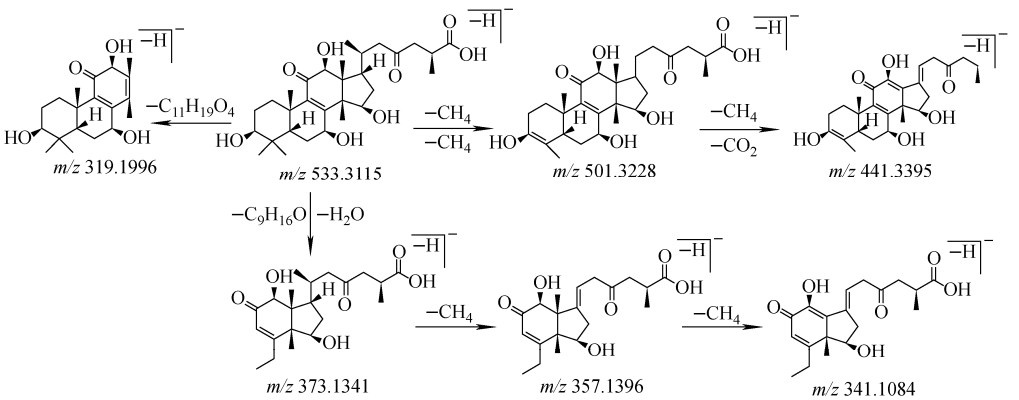


**图 13　负离子模式下,化合物 37 的裂解途径**

**Fig. 13　Fragmentation pathways of compound 37 at negative ion mode**

**参考文献：**


[1] 陈青，陈琳，罗江鸿，李佩颖. 刺梨籽油脂肪酸的提取及其成分测定[J]. 甘肃农业大学学报，2014，49(2)：147-149.
CHEN Qing, CHEN Lin, LUO Jianghong, LI Peiying. Analysis on the components of fatty acids extracted from *Rose roxburghii* seed oil with different extraction solvents[J]. Journal of Gansu Agricultural University, 2014, 49(2): 147-149(in Chinese).

[2] 史亚男，王道平，马琳，游泽芳，杨小生. 刺梨籽油的脂肪酸组成和抗氧化活性研究[J]. 山地农业生物学报，2013，32(1)：24-28.
SHI Yanan, WANG Daoping, MA Lin, YOU Zefang, YANG Xiaosheng. Constituents and antioxidant activity of fatty acids in seed oil of *Rosa roxburghii*[J]. Journal of Mountain Agriculture Biology, 2013, 32(1): 24-28(in Chinese).

[3] 张峻松，张文叶，姚二民，薄云川. 刺梨籽油中脂肪酸成分的 GC-MS 分析[J]. 中国粮油学报，2007，22(3)：85-87.
ZHANG Junsong, ZHANG Wenye, YAO Ermin, BO Yunchuan. Analysis of fatty acids of *Rosa Roxburghii Tratt* seed oil by GC-MS[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2007, 22(3): 85-87(in Chinese).

[4] 朱海燕，张旭，杨小生. 刺梨籽中低极性化学成分分析[J]. 贵州大学学报：自然科学版，2006，23(1)：91-93.
ZHU Haiyan, ZHANG Xu, YANG Xiaosheng. The chemical constituents of E2t *O*-extraction from *Rose Roxburghii Tratt*[J]. Journal of Guizhou University (Natural Sciences), 2006, 23(1): 91-93(in Chinese).

[5] 张明，陈华国，周欣，赵超，龚小见. 正己烷提取刺梨籽油中脂肪酸成分的GC-MS分析[J]. 贵州师范大学学报：自然科学版，2012，30(6)：109-112.
ZHANG Ming, CHEN Guohua, ZHOU Xin, ZHAO Chao, GONG Xiaojian. GC-MS analysis of fatty acids extracted from seed of *Rose roxbughii Tratt*. by *n*-hexane[J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2012, 30(6): 109-112(in Chinese).

[6] 郑国帅，赵鑫，范国荣. 黄酮醇糖苷及其结构类似物的质谱裂解规律研究[J]. 药学服务与研究，2015，15(3)：196-200.
ZHENG Guoshuai, ZHAO Xin, FAN Guorong. Study on the mass fragmentation pathway of flavonol glucose glycoside and its structural analogues[J]. Pharm Care Res, 2015, 15(3): 196-200(in Chinese).

[7] 姬瑞芳，全庆华，郭晓宇，张伽妹，王政霖，宋勇丽，田婧鋆，孙倩倩，谭鹏，韩静，刘永刚. UPLC-LTQ-Orbitrap-MS法快速分析鬼箭羽中的化学成分[J]. 质谱学报，2018，39(5)：540-551.
JI Ruifang, QUAN Qinghua, GUO Xiaoyu, ZHANG Jiamei, WANG Zhenglin, SONG Yongli, TIAN Jingyun, SUN Qianqian, TAN Peng, HAN Jing, LIU Yonggang. Identification of chemical constituents of *Euonymus alatus* by UPLC-LTQ-Orbitrap-MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry, 2018, 39(5): 540-551(in Chinese).

[8] 王美玲，张清清，付爽，刘月红，梁钏镭，陈娜，丁永胜，王海丽，瞿晓梅，赵保胜，高晓燕. UPLC-Q-TOF-MSE 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, LIU Yuehong, LIANG Chuanlei, CHEN Na, DING Yongsheng, WANG Haili, QU Xiaomei, ZHAO Baosheng, GAO Xiaoyan. Characterization of *Morinda of ficinalis How*. by UPLC-Q-TOF-MSE coupled with UNIFI database filter[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry, 2017, 38(1): 75-82(in Chinese).

[9] 丁玉婷，郑竹宏，赵仁云，张娜，孙玉杰，李剑豪，王景红，罗杰，贾珊珊，孙毅坤. UPLC-Q-TOF-MSE 技术结合 UNIFI 筛查平台快速分析补骨脂化学成分[J]. 质谱学报，2018，39(6)：729-745.
DING Yuting, ZHENG Zhuhong, ZHAO Renyun, ZHANG Na, SUN Yujie, LI Jianhao, WANG Jinghong, LUO Jie, JIA Shanshan, SUN Yikun. Rapid identification of chemical constituents in *Psoralea coryifolia* by UPLC-Q-TOF-MSE combined with UNIFI informatics platform[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry, 2018, 39(6): 729-745(in Chinese).

[10] 张伽妹，郭晓宇，全庆华，姬瑞芳，孙倩倩，田婧鋆，谭鹏，刘永刚. 基于 LTQ-Orbitrap 高分辨质谱技术的柘木化学成分分析[J]. 质谱学报，2018，39(5)：599-606.

ZHANG Jiamei, GUO Xiaoyu, QUAN Qinghua, JI Ruifang, SUN Qianqian, TIAN Jingyun, TAN Peng, LIU Yonggang. Analysis on chemical constituents from *Cudrania tricuspidata Bur* by LTQ-Orbitrap MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry, 2018, 39(5): 599-606(in Chinese).

[11] 罗益远,刘娟秀,刘训红,王胜男,华愉教,兰才武,邢青青. 基于 UPLC-Triple TOF MS/MS 技术分析不同产地何首乌的差异化学成分[J]. 质谱学报,2017,38(6):678-689.
LUO Yiyuan, LIU Juanxiu, LIU Xunhong, WANG Shengnan, HUA Yujiao, LAN Caiwu, XING Qingqing. Difference of chemical composition in *Polygoni Miltifori Radix* from different habitats by UPLC-Triple TOF MS/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry, 2017, 38(6): 678-689(in Chinese).

[12] CHEN Q H, ZHANG Y L, ZHANG W P, CHEN Z L. Identification and quantification of oleanolicacid and ursolic acid in Chinese herbs by liquidchromatography-ion trap mass spectrometry[J]. Biomedical Chromatography, 2011, 25(12): 1 381-1 388.

[13] YANG B, LI H, RUAN Q F, TONG Y, LIU Z Q, XUAN S X, JIN J, ZHAO Z X. Rapid profiling and pharmacokinetic studies of multiple potential bioactive triterpenoids in rat plasma using UPLC/Q-TOF-MS/MS after oral administration of Ilicis Rotundae Cortex extract[J]. Fitoterapia, 2018, 129: 210-219.

[14] SUN L Q, TAO S T, ZHANG S L. Characterization and quantification of polyphenols and triterpenoids in thinned young fruits of ten pear varieties by UPLC-Q TRAP-MS/MS[J]. Molecules, 2019, 24(1): 159.

[15] LIAO X Y, HU F L, CHEN Z L. Identification and quantitation of the bioactive components in osmanthus fragrans fruits by HPLC-ESI-MS/MS[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(1): 359-367.

[16] 褚衍涛,魏文峰,霍金海,王伟明. UPLC-Q-TOF-MS法分析芩百清肺浓缩丸中的化学成分[J]. 中成药,2016,38(6):1 303-1 310.
ZHU Yantao, WEI Wenfeng, HUO Jinhai, WANG Weiming. Analysis of chemical constituents in Qinbai Qingfei concentrated pills by UPLC-Q-TOF-MS[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2016, 38(6): 1 303-1 310(in Chinese).

[17] CHEN B, LONG P P, SUN Y, MENG Q L, LIU X X, CUI H H, LV Q Y, ZHANG L. The chemical profiling of loquat leaves extract by HPLC-DAD-ESIMS and their effects on the hyperlipidemia and hyperglycemia of rats induced by high-fat and fructose diet[J]. Food & Function, 2017, 8(2): 687-694.

[18] 谭乐俊,王萌,任晓亮,付姝菲,樊官伟,柴欣. 基于 UPLC-Q/TOF-MS 的中药水蜜丸制剂二至丸多成分稳定性研究[J]. 中草药,2016,47(13): 2 260-2 268.
TAN Yuejun, WANG Meng, REN Xiaoliang, FU Shufei, FAN Guanwei, CHAI Xin. Stability of multiple components in Er-Zhi-Wan (water honey pills) by UPLC-Q/TOF-MS[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2016, 47(13): 2 260-2 268(in Chinese).

[19] 付文卫. 桔梗的化学成分研究[D]. 沈阳:沈阳药科大学,2005.

[20] 蒋叶娟,姚卫峰,张丽,丁安伟. 女贞子化学成分的 UPLC-ESI-Q-TOF-MS 分析[J]. 中国中药杂志,2012,37(15):2 304-2 308.
JIANG Yejuan, YAO Weifeng, ZHANG Li, DING Anwei. Analysis on chemical components of *Ligustrum lucidum* by UPLC-ESI-Q-TOF-MS[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2012, 37(15): 2 304-2 308(in Chinese).

[21] 郭依俐,唐铁鑫,杨得坡,岑山,朱龙平,徐新军. 粗叶悬钩子叶中多酚类与三萜类化合物的研究[J]. 植物科学学报,2013,31(2):191-197.
GUO Yili, TANG Tiexin, YANG Depo, CENG Shan, ZHU Longping, XU Xinjun. Polyphenols and triterpenoids in *Rubus aleaefoliuus* Poir. leaves[J]. Plant Science Journal, 2013, 31(2): 191-197(in Chinese).

[22] 陈若芸,于德泉. 灵芝三萜化学成分研究进展[J]. 药学学报,1990,25(12):940-953.
CHEN Ruoyun, YU Dequan. Research progress on chemical constituents of ganoderma triterpenes[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 1990, 25(12): 940-953(in Chinese).

[23] 高静,张桥,郭思嘉. 基于 UHPLC-Q-TOF-MS 的醋甘遂萜类化学成分研究[J]. 南京中医药大学学报,2018,34(1):66-71.

GAO Jing, ZHANG Qiao, GUO Sijia. Analysis of terpenoids in *Kansui Stir-Baked* with vinegar by UPLC-Q-TOF-MS[J]. Journal of Nanjing University Traditional Chinese Medicine, 2018, 34(1): 66-71(in Chinese).

[24] 杨宗林,赵静. UHPLC-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 *Epimedium koreanum* by UPLC-Q-TOF MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry, 2017, 38(1): 19-29(in Chinese).

[25] PARK B C, BOSIRE K O, LEE E S, LEE Y S, KIM J A. Asiatic acid induces apoptosis in SK-MEL-2 human melanoma cells[J]. Cancer Lett, 2005, 218(1): 81-90.

[26] ZHU A K, ZHOU H, XIA J Z, JIN H C, WANG K, YAN J, ZUO J B, ZHU X, SHAN T. Ziyuglycoside Ⅱ-induced apoptosis in human gastric carcinoma BGC-823 cells by regulating Bax/Bcl-2 expression and activating caspase-3 pathway[J]. Brazilian Journal of Medical and Biological Research, 2013, 46(8): 670-675.

[27] SUI C G, MENG F D, LI Y, JIANG Y H. Antiproliferative activity of rosamultic acid is associated with induction of apoptosis, cell cycle arrest, inhibition of cell migration and caspase activation in human gastric cancer (SGC-7901) cells[J]. Phytomedicine, 2015, 22(9): 796-806.

[28] HUANG C Q, CHEN X G, GUO B L, HUANG W H, SHEN T, SUN X G, XIAO P G, ZHOU Q. Induction of apoptosis by icariside Ⅱ through extrinsic and intrinsic signaling pathways in human breast cancer MCF7 cells[J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2012, 76(7): 1 322-1 328.

附表 1　负离子模式下,UPLC-Q-TOF-MS$^E$ 技术对刺梨籽中化学成分的鉴定分析结果

**Attached Table 1　UPLC-Q-TOF-MS$^E$ qualitative analysis of chemical constitutents in the seed of *Rosa roxbughii* at negative ion mode**

| 序号 No. | 保留时间 $t_R$/min | 分子式 Formular | 准分子离子 Observed neutral mass/u | 碎片离子 MS/MS fragmentation | 化合物名称 Identification |
|---|---|---|---|---|---|
| 1* | 3.33 | $C_{30}H_{26}O_{12}$ | 578.1415 | 559.1217,543.0964,450.9966,425.0917,407.0825,301.0070,289.0801 | 原矢车菊素 $B_4$[11] |
| 2* | 4.06 | $C_{22}H_{28}O_{11}$ | 468.1642 | 439.1613,287.0997,235.0701 | 升麻素苷 |
| 3* | 4.09 | $C_{25}H_{28}O_7$ | 440.1849 | 385.0950,373.1348,303.2018,271.1058,195.0756,150.0420 | 苦参新醇 X |
| 4 | 4.19 | $C_{27}H_{30}O_{11}$ | 530.1783 | 515.1927,475.1540,461.1621,367.2179,195.0756,165.0655,150.0420 | 淫羊藿苷 I[24] |
| 5* | 4.21 | $C_{28}H_{24}O_{16}$ | 616.106 | 463.0903,300.0362,180.0526,150.0420 | 2″-*O*-没食子酰基金丝桃苷[7] |
| 6** | 4.29 | $C_{27}H_{30}O_{10}$ | 514.1832 | 471.1308,167.0447,152.0209 | 宝藿苷 I |
| 7* | 4.30 | $C_{27}H_{30}O_{16}$ | 610.1508 | 581.2203,249.0117,217.0234,167.0447,152.0212 | 山柰酚-3,7-二-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷 |
| 8* | 4.39 | $C_{21}H_{24}O_{11}$ | 452.1336 | 349.0988,343.1245,301.0069,271.1053,256.0824,151.0492, | (—)表儿茶素-5-*O*-*β*-*D*-吡喃葡萄糖苷[11] |
| 9* | 4.48 | $C_{26}H_{28}O_7$ | 452.1836 | 371.1134,357.0887,302.1199 | 甲基苦参新醇 C |
| 10* | 4.64 | $C_{27}H_{28}O_{16}$ | 608.1358 | 505.1004,445.0696,311.0868,135.0546 | 山柰酚-3-*O*-*α*-*L*-鼠李吡喃糖苷-(1→2)-*β*-*D*-吡喃葡萄糖醛酸 |
| 11* | 4.76 | $C_{25}H_{26}O_7$ | 438.1695 | 397.1345,195.0757,165.0655,150.0420,136.0265 | 苦参新醇 C |
| 12* | 4.85 | $C_{37}H_{34}O_6$ | 574.2365 | 357.1401,287.1004,136.0264 | 3′,4′,7-Tribenzylsappanol |
| 13* | 4.98 | $C_{30}H_{24}O_{12}$ | 576.1262 | 558.1865,489.1594,423.0722,180.0524,149.0700 | 原矢车菊素 $A_2$[11] |
| 14* | 5.00 | $C_{25}H_{26}O_6$ | 422.1745 | 394.0734,379.2677,336.1066,312.1042 | 桑皮酮 C |
| 15* | 5.33 | $C_{32}H_{38}O_{14}$ | 646.2234 | 591.2357,495.1639,296.0757 | 箭藿苷 B |
| 16* | 5.85 | $C_{39}H_{34}O_8$ | 630.2263 | 600.2128,575.1212,135.0545,108.0301 | 桑呋喃 F |
| 17* | 6.12 | $C_{29}H_{32}O_{11}$ | 556.1961 | 527.1867,471.1438,407.1291,307.0692 | 芦荟黄酮苷 |
| 18* | 6.58 | $C_{30}H_{48}O_5$ | 488.3511 | 471.3149,469.3337,455.3180,443.3222,425.3450,407.3356 | Barbinervic acid |

续附表 1

| 序号 No. | 保留时间 $t_R$/min | 分子式 Formular | 准分子离子 Observed neutral mass/u | 碎片离子 MS/MS fragmentation | 化合物名称 Identification |
|---|---|---|---|---|---|
| 19 | 6.69 | $C_{39}H_{50}O_{19}$ | 822.2954 | 641.2190,598.2304,503.3383,467.1529,339.1354 | 朝藿定 C[24] |
| 20* | 6.72 | $C_{30}H_{44}O_8$ | 532.3034 | 513.2848,501.3215,487.1638,469.2950,417.2328 | 甲基赤芝酸 P |
| 21 | 6.80 | $C_{30}H_{46}O_8$ | 534.3190 | 517.3174,515.3009,489.2329,487.3443,471.3136,455.3165,165.0655 | 桔梗酸 A[12-15] |
| 22 | 6.98 | $C_{30}H_{46}O_8$ | 534.3187 | 501.3228,441.3395,373.1341,357.1396,341.1084,319.1996 | 灵芝酸 $C_2$[22] |
| 23 | 7.08 | $C_{30}H_{48}O_7$ | 520.3404 | 503.3365,501.3225,485.3270,455.3177,383.1189 | 桔梗皂苷元[12-15] |
| 24* | 7.11 | $C_{30}H_{44}O_9$ | 548.299 | 529.7114,517.3167,503.3365,417.1585,313.0932 | 20-羟基灵芝酸 G[22] |
| 25 | 7.23 | $C_{30}H_{48}O_6$ | 504.3457 | 487.3154,471.3131,453.3024,441.3405,327.2248 | 桔梗酸 C[12-15] |
| 26* | 7.26 | $C_{45}H_{44}O_{12}$ | 776.2805 | 732.2489,676.2232,220.0821,165.0654 | 桑根素 E |
| 27* | 7.51 | $C_{35}H_{58}O_8$ | 606.4104 | 533.3103,517.3172,501.3231,455.3182,391.3050 | 3$\alpha$,21$\alpha$,22$\alpha$,28-四羟基-12-齐墩果烯-28-*O*-$\beta$-*D*-吡喃木糖苷 |
| 28** | 7.59 | $C_{30}H_{48}O_6$ | 504.3461 | 487.3399,471.3141,443.3536,393.3207 | 玻热米酸(羟基积雪草酸) |
| 29 | 7.72 | $C_{30}H_{44}O_7$ | 516.3094 | 499.3066,497.2918,482.2972,453.3030,353.2550 | 灵芝烯酸 C |
| 30* | 7.93 | $C_{30}H_{46}O_4$ | 470.3408 | 453.3037,435.2935,425.3099,409.3242,329.2405 | 南五味子酸 |
| 31 | 8.19 | $C_{30}H_{46}O_5$ | 486.3352 | 425.3112,407.2867,375.3115,255.1734 | 丝石竹酸 |
| 32* | 8.23 | $C_{30}H_{44}O_6$ | 500.3152 | 481.2989,463.2840,437.3084,343.2560,225.1734 | 茯苓新酸 E |
| 33* | 8.31 | $C_{30}H_{48}O_6$ | 504.3468 | 485.3291,455.3196,473.3284,460.3532,443.3215 | 2-羟基-30-氢化商陆酸 |
| 34 | 8.34 | $C_{30}H_{46}O_7$ | 518.3256 | 485.3291,473.3284,455.3196,439.3009,437.3090,225.1617 | 2-羟基商陆酸 |
| 35* | 8.46 | $C_{30}H_{46}O_5$ | 486.3358 | 455.3189,377.2902,305.1837,249.1588,135.0914 | 28-Deacetylbelamcandal |
| 36 | 8.53 | $C_{30}H_{44}O_7$ | 516.3094 | 499.3076,497.2921,471.3138,453.3035,441.3402,205.1694 | 灵芝酸 $\varepsilon$[22] |

续附表 1

| 序号 No. | 保留时间 $t_R$/min | 分子式 Formular | 准分子离子 Observed neutral mass/u | 碎片离子 MS/MS fragmentation | 化合物名称 Identification |
|---|---|---|---|---|---|
| 37 | 8.59 | $C_{30}H_{48}O_6$ | 504.3434 | 487.3368,459.3416,457.3343, 455.3171,441.2283,411.3308 | 24-羟基委陵菜酸[17-20] |
| 38 | 8.65 | $C_{30}H_{46}O_5$ | 486.3360 | 467.3186,451.2876,425.3095,393.3195,220.1522 | 16-异皂树酸 |
| 39 | 8.86 | $C_{35}H_{56}O_8$ | 604.3953 | 587.3815,585.3782,559.3929,541.3881,423.3298 | 地榆苷Ⅱ |
| 40** | 8.99 | $C_{30}H_{48}O_5$ | 488.3519 | 469.3339,451.3246,443.3552,407.3356 | 积雪草酸 |
| 41* | 9.09 | $C_{30}H_{48}O_5$ | 488.3519 | 467.3185,451.3231,427.3423,425.3455,407.3353,393.3192 | 3$\beta$,6$\beta$,23-Trihydroxy-urs-12-en-28-oic acid |
| 42* | 9.42 | $C_{30}H_{46}O_6$ | 502.3310 | 483.3134,465.3035,458.3356 | 商陆酸 |
| 43 | 9.50 | $C_{30}H_{48}O_5$ | 488.3521 | 487.3448,469.3344,423.3138,311.2305,293.2201 | 铁冬青酸(救必应酸)[8,13] |
| 44* | 9.61 | $C_{30}H_{46}O_5$ | 486.3369 | 467.3194,451.3141,437.3090,391.2912 | Geumonoid |
| 45* | 9.67 | $C_{30}H_{48}O_5$ | 488.3503 | 469.3203,405.3204,393.3193,311.2309,293.2197 | 粉蕊黄杨醇酸 |
| 46* | 9.71 | $C_{30}H_{44}O_5$ | 484.3210 | 465.3032,425.3465,407.3381,315.2022,279.2414,255.2420 | 茯苓新酸 B |
| 47* | 10.07 | $C_{30}H_{46}O_5$ | 486.3369 | 467.3195,437.3094,451.2882,425.3445,393.3211,203.1532 | Rosamultic acid |
| 48* | 10.36 | $C_{30}H_{46}O_5$ | 486.3343 | 467.3187,449.3091,437.3094,145.0395 | Belachinal |
| 49* | 10.38 | $C_{39}H_{54}O_7$ | 634.3849 | 615.3666,589.3886,485.3269,437.3094,405.3213,145.0395 | 3$\beta$-*O*-trans-*p*-Caffeoyl alphitolic acid |
| 50* | 10.43 | $C_{30}H_{44}O_5$ | 484.3212 | 469.3350,465.3035,311.2303 | 升麻酮醇 |
| 51* | 10.98 | $C_{30}H_{46}O_4$ | 470.3414 | 437.3113,421.3151,375.2957,313.2467,297.1612 | 灵芝醇 B |
| 52* | 11.00 | $C_{31}H_{48}O_6$ | 516.3461 | 497.3290,469.3343,455.3185,297.1612,255.2417 | 美商陆酸 |
| 53* | 11.79 | $C_{39}H_{54}O_6$ | 618.3896 | 601.2797,573.3305,497.3273,467.3195,361.2952 | 27-*O*-(*Z*)-香豆酰基-乌索酸[14-15] |
| 54* | 11.96 | $C_{32}H_{50}O_5$ | 514.3665 | 495.3487,469.4452,453.3407 | 19$\alpha$-羟基-3-乙酰乌索酸[14-15] |
| 55* | 12.66 | $C_{39}H_{54}O_6$ | 618.3903 | 615.3666,589.3886,553.3117,485.3269,437.3094 | 3$\beta$-*O*-*trans*-*p*-Coumaroyl alphitolic acid |

注：* 为 UNIFI 软件鉴别的化合物；* * 为标准品比对