

碳纤维电离质谱快速分析中药中挥发性成分

张 强^{1,2,3}, 苏 越², 郭寅龙³

(1. 河南警察学院刑事科学技术系, 河南 郑州 450046;

2. 上海中医药大学交叉科学研究院, 中医方证与系统生物学研究中心, 上海 201203;

3. 中国科学院上海有机化学研究所, 上海有机质谱中心, 上海 200032)

摘要: 利用碳纤维电离质谱(CFI-MS)法直接对未经前处理的中药中挥发性成分进行快速分析, 从桂枝、当归、川芎、广藿香油、复方川芎胶囊和四物颗粒中成功地表征多种成分, 包括烃类、萜类、醛类、酮类、酚类、酯类、甾体类等。采用 CFI-MS 法快速分析不同新鲜程度的桂枝和橘皮(陈皮), 通过质谱图可以鉴别其新鲜程度。该方法简便、可靠、快速, 可以对中药中挥发性成分进行快速直接的系统表征, 为药效物质基础及质量控制研究提供理论依据。

关键词: 碳纤维电离质谱(CFI-MS); 快速分析; 中药; 挥发性成分

中图分类号: O657. 63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2021)02-0118-11

doi: 10. 7538/zpxb. 2020. 0017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Rapid Analysis of Volatile Components in Traditional Chinese Medicine by Carbon Fiber Ionization Mass Spectrometry

ZHANG Qiang^{1,2,3}, SU Yue², GUO Yin-long³

(1. Department of Criminal Science and Technology, Henan Police College, Zhengzhou 450046, China;

2. Center for Chinese Medicine Therapy and Systems Biology, Institute for Interdisciplinary Medicine Sciences, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China;

3. National Center for Organic Mass Spectrometry in Shanghai, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

Abstract: The carbon fiber ionization mass spectrometry (CFI-MS) method was used to quickly and directly analyse volatile components in traditional Chinese medicine (TCM) without pretreatment. Three key factors affecting the signal intensity of CFI-MS were optimized, which was voltage, horizontal distance between carbon fiber tip and mass spectrometer entrance, and vertical distance between TCM sample and carbon fiber tip. Taking cinnamaldehyde as an example, the signal intensity changes of CFI-MS on

收稿日期: 2020-02-12; 修回日期: 2020-04-13

基金项目: 上海市科委“科技创新行动计划”化学试剂与仪器方法领域项目(19142201400); 教育部人文社会科学研究青年基金项目“敞开式离子化质谱在物证类司法鉴定中的应用”(20YJC820062)资助

作者简介: 张 强(1988—), 男(汉族), 河南人, 讲师, 从事药物和毒品毒物分析、文件检验研究。E-mail: qiangzh126@126.com

通信作者: 苏 越(1965—), 女(汉族), 河南人, 研究员, 从事中药分析研究。E-mail: suyue@shutcm.edu.cn

郭寅龙(1962—), 男(回族), 河南人, 研究员, 从事有机质谱研究。E-mail: ylguo@sioc.ac.cn

samples with different concentrations were investigated. And then the optimized CFI-MS was used to quickly and directly analyse TCMs without any pre-treatment, that was *Ramulus Cinnamomi*, *Angelica sinensis*, *Ligusticum chuanxiong*, Patchouli oil, Fufangchuanxiong capsules and Siwu granules, as the result various components were successfully characterized, such as hydrocarbons, terpenes, aldehydes, ketones, phenols, esters, and steroids. In addition, the optimized CFI-MS was used to quickly and directly analyse the *Ramulus Cinnamomi* and tangerine peel of different freshness, and the freshness could be identified from the differences in mass spectra. The method is simple, reliable and rapid analysis, which can perform rapid and direct system characterization research on volatile components in TCM. The use of CFI-MS provides scientific theoretical basis for the research on the substance base and quality control of TCM. In addition, the residual compounds on the carbon fiber can be quickly removed by flame combustion. As a result, there is no cross-contamination, so CFI-MS shows the potential for high-throughput analysis. Compared with other AI-MS, CFI-MS device is simple, easy to operate, less adjustment parameters, rapid and efficient, time-saving and labor-saving in direct analysis.

Key words: carbon fiber ionization mass spectrometry (CFI-MS); rapid analysis; traditional Chinese medicine; volatile components

大多数中药中含有挥发性成分,如烯萜类、酯类、醛类、酮类等。这些挥发性成分具有抗肿瘤^[1]、抗病毒^[2]、抗菌^[3-4]、抗氧化^[5-6]、辅助睡眠^[7]、解热镇痛、止咳平喘、驱虫、抑制中枢神经等生物活性。由于中药中挥发性成分具有低极性、易挥发的特性,目前多采用气相色谱-质谱(GC-MS)法对其进行分析。GC-MS所使用的电子轰击电离源(EI)通常需要 200 ℃ 以上的高温^[8],对于一些中等极性、热不稳定的化合物,例如,酯、酚、不饱和脂肪酸等,高温会促使其分解,仪器捕获到的主要是裂解后小分子产物的化学信息,无法获取样品原始真实的结构信息。

敞开式离子化质谱(AIMS)能以最少的样品前处理,在常压环境下快速直接地对复杂样品进行分析^[9],最大限度地避免了对样品的破坏和化学污染的引入,已广泛应用于中药分析领域^[10-15]。近年来,AIMS 分析中不断地引入新材料,例如:石墨^[16]、碳纳米管^[17-18]、碳纳米管纸^[19-20]、碳纤维^[21-23]等。碳纤维是一种新型功能性材料,具有优异的吸附性,兼具一定的导电性,无需气体辅助,只需加上高电压就可以对其吸附的样品进行快速直接离子化^[24-25]。碳纤维电离质谱(CFI-MS)已被应用于多种类型化

合物的分析^[26-27]。碳纤维上的残留物可用火烧法迅速除去,不需要繁琐的净化处理,可以实现快速直接检测。CFI-MS 可以兼容不同极性溶剂,无需辅助溶剂即可进行直接分析。与其他 AIMS 相比,CFI-MS 装置简单、成本低廉、易于操作、调节参数较少,在高通量分析时更加快速高效、省时省力^[24,28]。

本研究拟以桂枝、当归、川芎、广藿香油、复方川芎胶囊和四物颗粒为例,对样品不做任何前处理,在敞开的常压环境下,采用 CFI-MS 法直接分析这些中药中多种挥发性成分并进行 MS/MS 鉴定。此外,对不同新鲜程度的桂枝和橘皮进行快速分析,通过质谱图的差异探讨中药新鲜程度的鉴别方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与设备

TSQ Quantum Access 三重四极杆质谱仪;美国 Thermo Fisher 公司产品;配有 Xcalibur 2.2 数据处理系统;直流高压电源:波尔高压电源有限公司产品;超声波清洗器:昆山超声波仪器有限公司产品;Milli-Q Advantage A10 净水系统;美国 Millipore 公司产品;0.45 μm 针头式过滤器:安谱科技有限公司产品;Torayca®

type T300B-3000 碳纤维:日本 TORAY Industries 公司产品。

1.2 主要材料与试剂

甲醇:色谱纯,德国 Merck 公司产品;桂皮醛标准品:百灵威科技有限公司产品;广藿香油:上海麦克林生化科技有限公司产品;复方川芎胶囊:山东凤凰制药股份有限公司产品;四物颗粒:吉泰安(四川)药业有限公司产品。

当归:产地甘肃,购于上海康桥中药饮片有限公司;新鲜切片的桂枝(3个批次):于采收季购于广西,并敞开放置一年后,备用;新鲜橘皮(3个批次):产自浙江省台州市涌泉镇的芸香科植物橘(*Citrus reticulata* Blanco)的成熟果皮,陈皮由上述新鲜橘皮晒干制得。

1.3 实验条件

所有实验均在 TSQ Quantum Access 三重四极杆质谱仪上进行,采用 Xcalibur2.2 软件进行数据采集和分析。质谱基本参数:离子源真空 4.8×10^{-4} Pa,离子传输管温度 275 °C;MS/MS 分析时,碰撞气为氩气(34.5 kPa),碰撞能 0~45 eV。

1.4 样品制备

将桂皮醛标准品溶解于甲醇中,制成 10 mg/L 的溶液,备用。

对于中药材和中药制剂,不经过任何前处理,直接放置在碳纤维下方进行分析。

1.5 CFI-MS 分析

CFI-MS 直接分析中药样品的示意图示于图 1。碳纤维水平放置于质谱入口前,与质谱入口在同一轴线上。碳纤维尖端和质谱入口间的距离为 D 。未经前处理的样品直接放置于碳纤维尖端正下方,样品和碳纤维尖端的垂直距离为 d 。

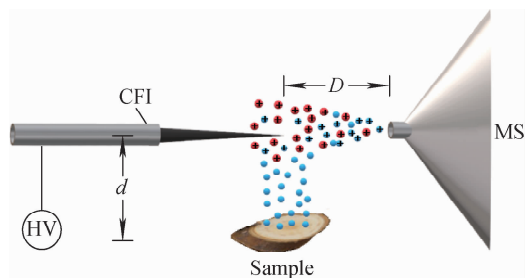


图 1 CFI-MS 分析示意图

Fig. 1 Schematic of CFI-MS analysis

2 结果与讨论

2.1 CFI-MS 质谱条件优化

配制桂皮醛甲醇溶液用以模拟中药挥发性药材,对影响 CFI-MS 分析性能的 3 个主要因素——碳纤维上施加的电压(HV)、碳纤维尖端与质谱入口间的距离(D)、样品与碳纤维尖端的距离(d)进行优化,以桂皮醛的 $[M+H]^+$ (m/z 133) 质谱信号强度为考察指标,控制单一变量,结果示于图 2。

由图 2a 可见,在低电压时,随电压的增大,桂皮醛的 $[M+H]^+$ 信号强度增大,当电压达到 2.0 kV 时,离子信号强度达到最大值,且保持稳定,此时若继续增大电压则会导致放电现象,因此选取电压值为 2.0 kV。图 2b 显示,随距离 D 的增大,桂皮醛的 $[M+H]^+$ 信号峰强度降低,距离越短强度越高,当距离小于 2 mm 时,极易发生放电现象,因此最终选择 $D = 2$ mm。图 2c 显示,随距离 d 的增大,桂皮醛的 $[M+H]^+$ 信号峰强度降低,当距离小于 5 mm 时,中药饮片上的粉末颗粒会被吸入质谱仪而造成仪器污染,因此最终选择 $d = 5$ mm 的安全距离。负离子模式下的分析也具有相同的趋势,因此不再给出具体数据。

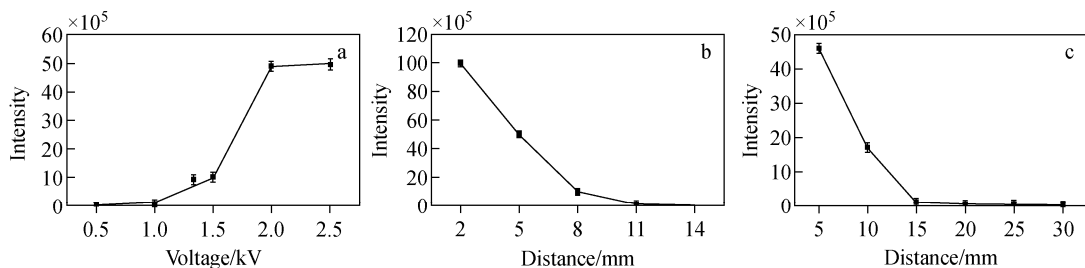
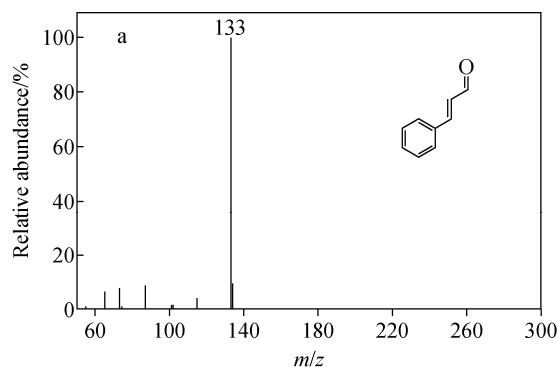


图 2 不同 HV(a)、距离 D (b)、距离 d (c) 下,桂皮醛的质谱信号强度 ($n=3$)

Fig. 2 Signal intensity of cinnamaldehyde at different HV (a), distance D (b), distance d (c) ($n=3$)

采用优化的 CFI-MS 方法对桂皮醛标准溶液(10 mg/L)进行分析,质谱图示于图 3。

为考察 CFI-MS 对低浓度样品的质谱响应,配制浓度分别为 10 、 1.0×10^2 、 1.0×10^3 、 1.0×10^4 和 1.0×10^5 $\mu\text{g/L}$ 的桂皮醛甲醇溶液进行 CFI-MS 分析,结果示于图 4。以桂皮



醛 $[M+H]^+$ 质谱信号的绝对强度为纵坐标,浓度的对数为横坐标,重复测定 3 次。随着样品浓度的不断增加, m/z 133 的质谱信号强度逐渐增强,这表明 CFI-MS 可用于挥发性成分的分析,且离子信号的强度与样品浓度呈正相关。

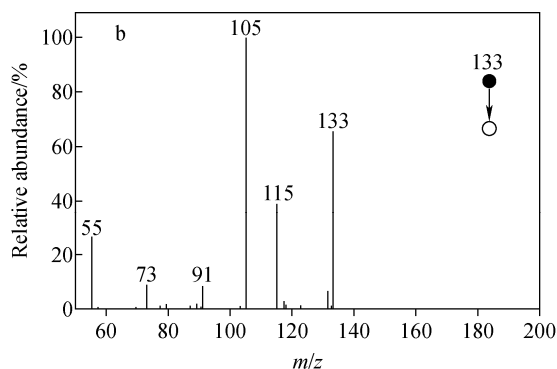
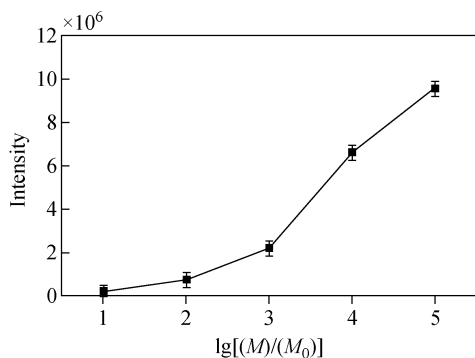


图 3 桂皮醛 CFI-MS(a)和 CFI-MS/MS(b)谱图

Fig. 3 CFI-MS (a) and CFI-MS/MS (b) spectra of cinnamaldehyde



注: $n=3$, $[M_0]$ 为 $1.0 \mu\text{g/L}$

图 4 桂皮醛质谱信号强度与浓度之间的关系

Fig. 4 Relationship between signal intensity and concentration of cinnamaldehyde

最终确定的实验条件:HV 为 2.0 kV , 距离 D 为 2 mm , 距离 d 为 5 mm 。 $10 \mu\text{g/L}$ 的桂皮醛溶液能得到高质量的 CFI-MS 谱图,该结果表明,CFI-MS 具有较高的灵敏度。

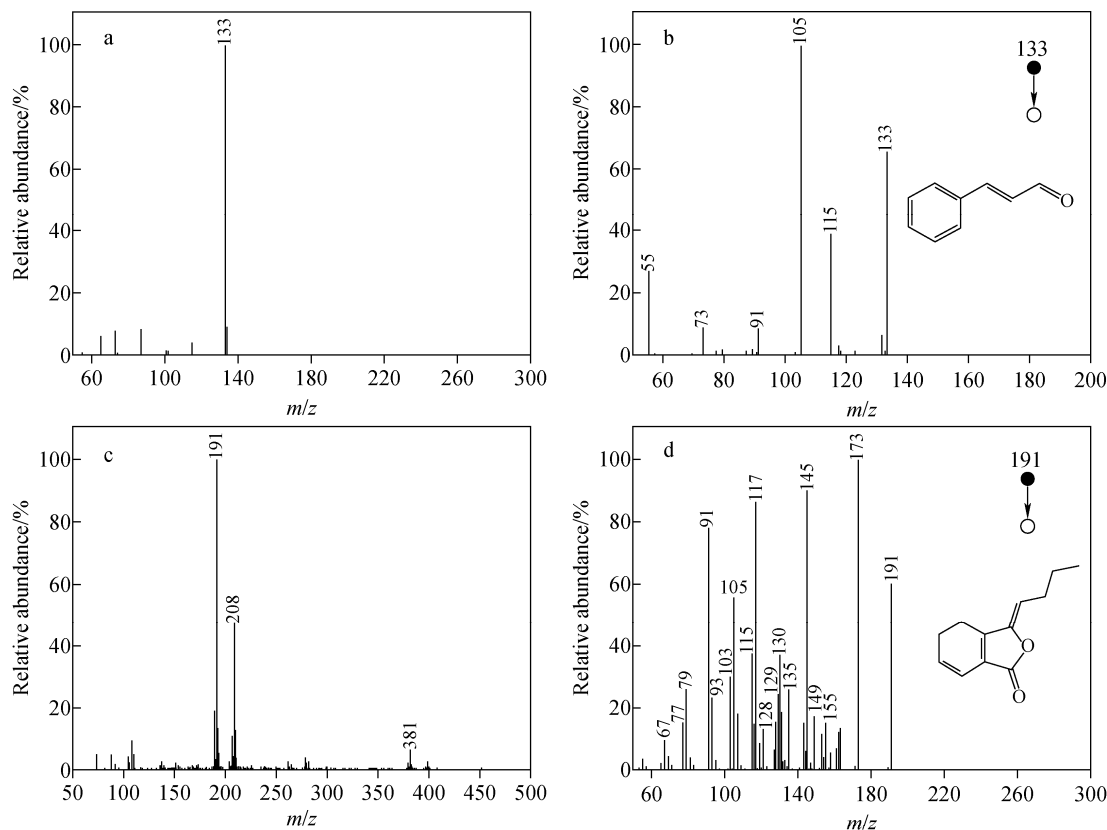
2.2 CFI-MS 快速直接分析多种中药的挥发性成分

2.2.1 CFI-MS 快速直接分析中药饮片 选取桂枝和当归饮片作为研究对象,采用 2.1 节

优化的 CFI-MS 条件,对饮片中的主要挥发性成分进行快速直接分析,实验结果示于图 5。经查阅相关文献并进行 CFI-MS/MS 验证,可知图 5a 中 m/z 133 与文献^[29-30]报道的桂枝中桂皮醛(cinnamaldehyde, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$)的 $[M+H]^+$ 一致。图 5c 中 m/z 191 与文献报道^[29-30]的当归中藁本内酯(ligustilide, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$)的 $[M+H]^+$ 一致。

采用不同的碰撞能量值进行 CFI-MS/MS 分析,可以确定图 5c 中 m/z 208 的质谱信号为藁本内酯的 $[M+\text{NH}_4]^+$, m/z 381 的质谱信号为藁本内酯的 $[2M+H]^+$,其 CFI-MS/MS 分析结果示于附图 1。(因篇幅所限,请登录《质谱学报》官方网站 <http://www.jcmss.com.cn> 下载,以下同)

对川芎饮片进行 CFI-MS 分析,结果示于图 6,其挥发性成分的 CFI-MS/MS 图示于图 7。经查阅相关文献并进行 CFI-MS/MS 验证,可知 m/z 191、193、195 分别与文献报道^[31-35]中藁本内酯、洋川芎内酯 A(3-N-butyl-4,5-dihydrophthalide, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$)、蛇床内酯(neocnidilide, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$)的 $[M+H]^+$ 一致。



注:a. 桂枝的 CFI-MS 图;b. m/z 133 的 CFI-MS/MS 图;c. 当归的 CFI-MS 图;d. m/z 191 的 CFI-MS/MS 图

图 5 CFI-MS 快速直接分析中药饮片的挥发性成分

Fig. 5 CFI-MS spectra of volatile components in traditional Chinese medicine

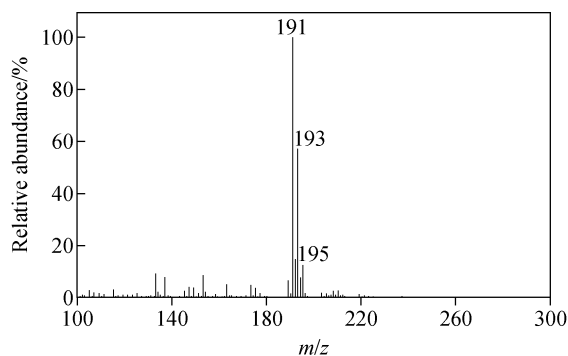


图 6 川芎的 CFI-MS 图

Fig. 6 CFI-MS spectrum of *Ligusticum chuanxiong*

2.2.2 CFI-MS 快速直接分析中药制剂 以配方中含有当归和川芎的中药复方制剂——四物颗粒(当归、川芎、白芍、熟地黄)和复方川芎胶囊(川芎和当归)为检测对象,利用 CFI-MS 分析其中的主要挥发性成分,结果示于图 8。图 8 中均出现藁本内酯的 m/z 191 信号。图 8b 中, m/z 141 的质谱信号经 CFI-MS/MS

验证,示于图 9,认为其可能是添加剂乙基麦芽酚(ethyl maltol, $C_7H_8O_3$)的 $[M+H]^+$ 。

在正、负离子模式下,采用 CFI-MS 法分析藁香油,结果示于图 10。图 10a 中的离子信号经参考相关文献^[36]和 CFI-MS/MS 验证,鉴定其分别是烃类、萜类、酮类、酯类等成分,图谱示于附图 2,详情列于表 1。图 10b 中的离子信号经参考相关文献^[36-38]和 CFI-MS/MS 验证,图谱示于附图 3,其可能含有的化合物列于表 2。其中, m/z 223 为广藁香油中的主要成分广藁香酮(pogostone, $C_{12}H_{16}O_4$)的 $[M-H]^-$, m/z 209 和 m/z 253 分别是酯类和甾体类成分。

2.3 CFI-MS 在中药新鲜程度鉴别中的应用

采用 CFI-MS 方法快速直接分析不同新鲜程度的中药材,尝试探索 CFI-MS 在中药质量控制和评价研究中的应用价值。

分别对新鲜切片的桂枝和长期在敞开环境中放置的桂枝进行 CFI-MS 分析,结果示于

图 11。可见,图 11b 中背景噪声比图 11a 更高,图 11b 中 m/z 133(桂皮醛的 $[M+H]^+$)的信号强度比图 11a 中低 2~3 个数量级。分别对另外两个批次的新鲜切片桂枝和长期在敞开环境中放置的桂枝进行分析,得到了类似结果,因此认为长期在敞开环境中放置的桂枝中桂皮醛流失比较严重。第二年采购了另外一批药材,重复以上实验,得到了一致的实验结果。据此证明了信号强度变化不是由仪器引起的,而是由药材放置时间导致的。

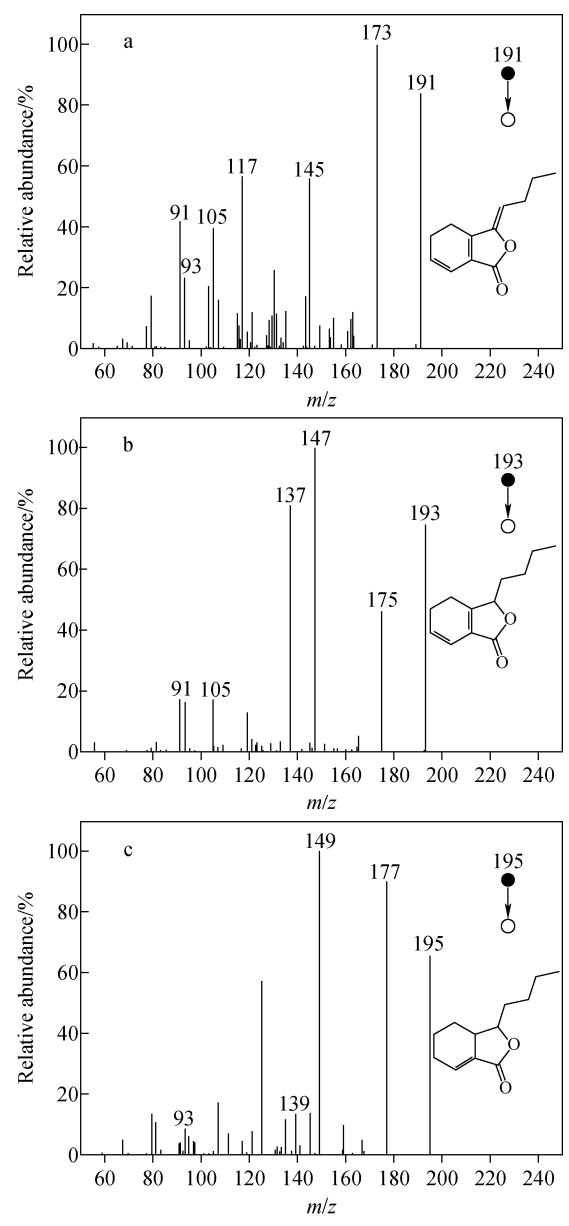


图 7 川芎中挥发性成分的 CFI-MS/MS 图
Fig. 7 CFI-MS/MS spectra of volatile components in *Ligusticum chuanxiong*

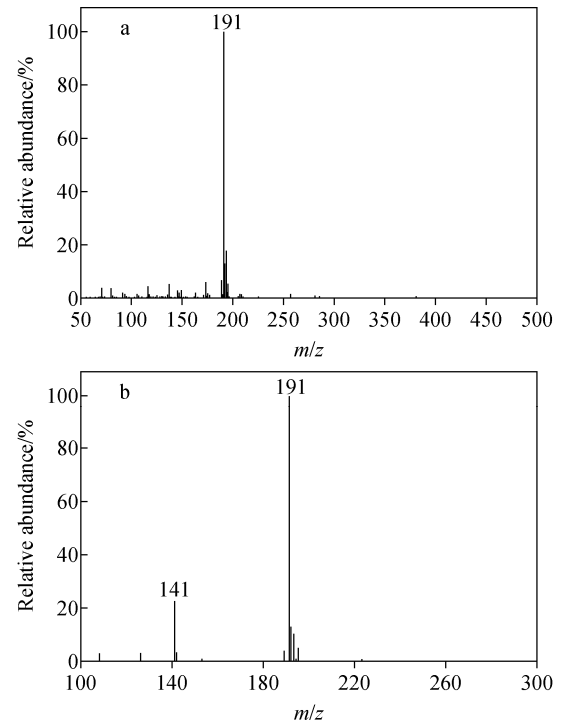


图 8 正离子模式下,复方川芎胶囊(a)和四物颗粒(b)的 CFI-MS 图
Fig. 8 CFI-MS spectra of Fufangchuanxiong capsules (a) and Siwu granules (b) at positive ion mode

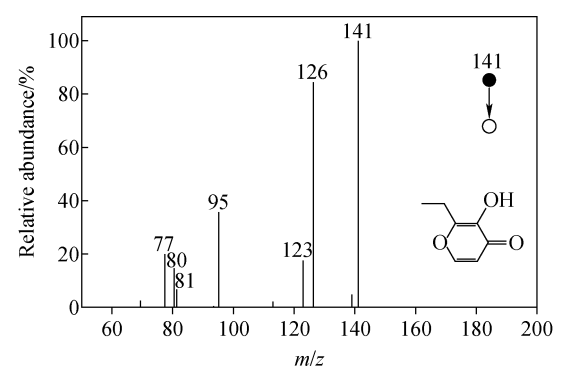


图 9 四物颗粒中 m/z 141 的 CFI-MS/MS 图
Fig. 9 CFI-MS/MS spectrum of m/z 141 in Siwu granules

对陈皮和新鲜橘皮进行 CFI-MS 分析,结果示于图 12。经 CFI-MS/MS 验证, m/z 137 与文献^[39-41]中柠檬烯(limonene, $C_{10}H_{16}$)的 $[M+H]^+$ 一致, m/z 273 与文献^[42]中柚皮素(naringenin, $C_{15}H_{12}O_5$)的 $[M+H]^+$ 一致, m/z 205 与文献^[43]中反式石竹烯(β -caryophyllen, $C_{15}H_{24}$)的 $[M+H]^+$ 一致,谱图示于附图 4。

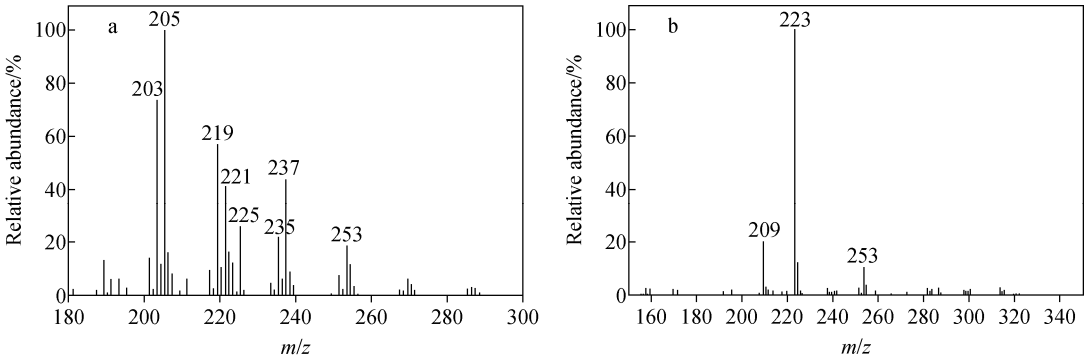


图 10 正离子(a)和负离子(b)模式下,广藿香油的 CFI-MS 图

Fig. 10 CFI-MS spectra of patchouli oil at positive ion mode (a) and negative ion mode (b)

表 1 正离子模式下,广藿香油的质谱信号及其可能的化合物

Table 1 Mass spectral signals of patchouli oil and its possible compounds at positive ion mode

质荷比 <i>m/z</i>	离子形式 Ionic form	分子式 Formula	可能的化合物 Tentative compound identification	类别 Category
203	[M+H] ⁺	C ₁₄ H ₁₈ O C ₁₅ H ₂₂	14-nor- β -patchoul-1(5),2-diene-4-one α -Curcumene	酮类 烃类
205	[M+H] ⁺	C ₁₅ H ₂₄	Aciphyllene; Alloaromadendrene; Aromadendrene; β -Bourbonene; α - and β -Bulnesene; δ -Cardinene; α - and β -Caryophyllene; <i>trans</i> -Caryophyllene; Copaene; β -Cubebene; Cycloseychellene; β - and δ -elemene; 7-Epi- α -selinene; Germacrene-A, B, D; α -, β - and δ -Guaiene; α -, γ -Gurjunene; α -humulene; α -, β -, γ - and δ -Patchoulene; Selina-4,11-diene; Selina-4(15),7(11)-diene; α -, β - and η -Selinene; Seychellene; Valencene	烃类
219	[M+H] ⁺	C ₁₅ H ₂₂ O	α -Elemenone	酮类
221	[M+H] ⁺	C ₁₅ H ₂₄ O	Caryophyllene oxide; β -Copaen-4- α -ol; 1 β ,5 β -Epoxy-guai-11-ene; 1 α ,5 α -Epoxyguai-11-ene; 1,10-Epoxy-guai-11-ene; Guaia-10(15),11-dien-1 α -ol; Guaia-1,11-dien-10-ola; Patchoulione	萜类
225	[M+H] ⁺	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	Pogostone	酯类
235	[M+H] ⁺	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	4-Hydroxy-10-epirotundone; 2-Keto-4 β -hydroxyguai-1,11-diene; 2-Keto-1(5)- β -patchoulene-4 α -ol; 2-Keto-1(5)- β -patchoulene-4 β -ol; 8-Keto-9(10)- α -patchoulene-4 α -ol; 2 β -Methoxy-14-nor- β -patchoul-1(5)-ene-4-one	萜类
237	[M+H] ⁺	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	15 α -Hydroperoxy-guaia-1(10),11-diene	萜类

表 2 负离子模式下,CFI-MS 分析广藿香油捕获的质谱信号及其可能的化合物

Table 2 Mass spectral signals of patchouli oil and its possible compounds at negative ion mode

质荷比 <i>m/z</i>	离子形式 Ionic form	分子式 Formula	可能的化合物 Tentative compound identification	类别 Category
209	[M-H] ⁻	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	4-Hydroxy-6-methyl-3-(3-methyl-1-oxobutyl)-2H-pyran-2-one; 4-Hydroxy-6-methyl-3-(2-methyl-1-oxobutyl)-2H-pyran-2-one	酯类
223	[M-H] ⁻	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	Pogostone	酯类
253	[M-H] ⁻	C ₁₅ H ₂₆ O ₃	8 α ,9 α -Dihydroxypatchoulol; 3 α ,8 α -Dihydroxypatchoulol; 2 β ,12-Dihydroxypathoulol	甾体类

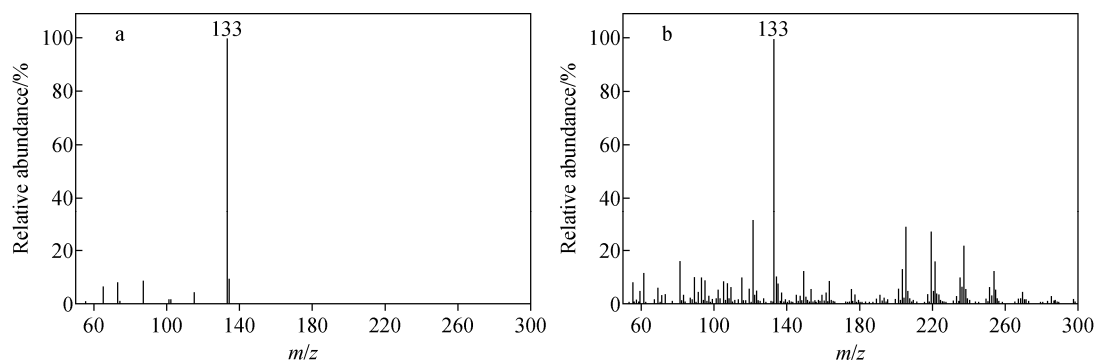


图 11 新鲜切片桂枝(a)和长期在敞开环境中放置桂枝(b)的 CFI-MS 图

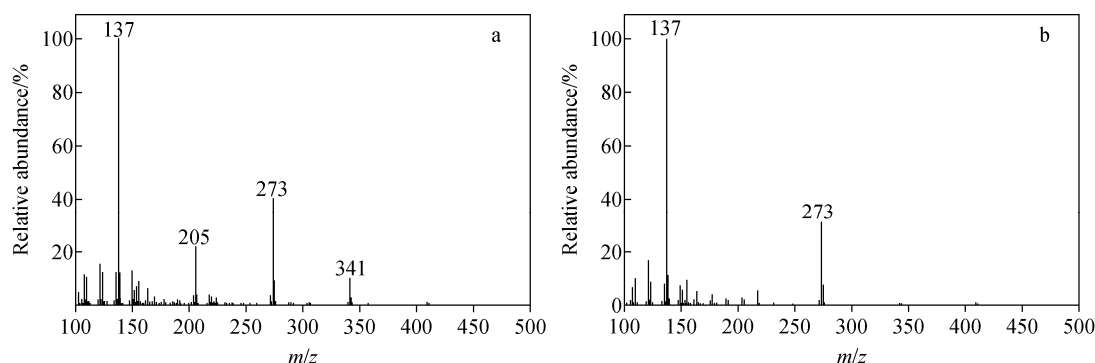
Fig. 11 CFI-MS spectra of fresh sliced *Ramulus Cinnamomi* (a) and *Ramulus Cinnamomi* placed for a long time in an open environment (b)

图 12 新鲜橘皮(a)和陈皮(b)的 CFI-MS 图

Fig. 12 CFI-MS spectra of fresh tangerine peel (a) and dried tangerine peel (b)

未鉴定出 m/z 341,但其也是橘皮中某个成分的质谱信号^[43]。比较新鲜橘皮和陈皮的谱图发现,图 12b 中 m/z 137、 m/z 273 的信号强度比图 12a 中的信号强度低 1 个数量级,图 12a 中 m/z 205、 m/z 341 的信号在图 12b 中消失。对另外两个批次的新鲜橘皮和陈皮进行分析,得到了类似的结果。因此,认为中药在炮制过程中某些成分,特别是挥发性成分,容易流失。

3 结论

本研究利用 CFI-MS 方法快速直接分析未经前处理的桂枝、当归、川芎、广藿香油、复方川芎胶囊和四物颗粒的挥发性成分,并成功的表征烃类、萜类、醛类、酮类、酚类、酯类、甾体类等。利用 CFI-MS 对长期在敞开环境中放置的桂枝和新切片桂枝,陈皮和新鲜橘皮进行直接分析,实现了不同新鲜程度中药的快速鉴别。结果表明,利用 CFI-MS 分析中药挥发性成分

时,无需破坏样品,无需控温设备,可以原位、快速、直接分析,更适用于中药质量控制的快速筛查。与其他 AI-MS 相比,CFI-MS 装置简单、易操作、调节参数少,在直接分析时快速高效、省时省力。CFI-MS 除了能对中药中挥发性成分进行系统表征,还能通过监测一些代表性挥发性成分的信号强度,初步鉴别中药的新鲜程度,进而为其药效物质基础及质量控制研究提供理论依据。但是,还需要对更多种中药中挥发性成分进行研究,以考察该方法的普适性。

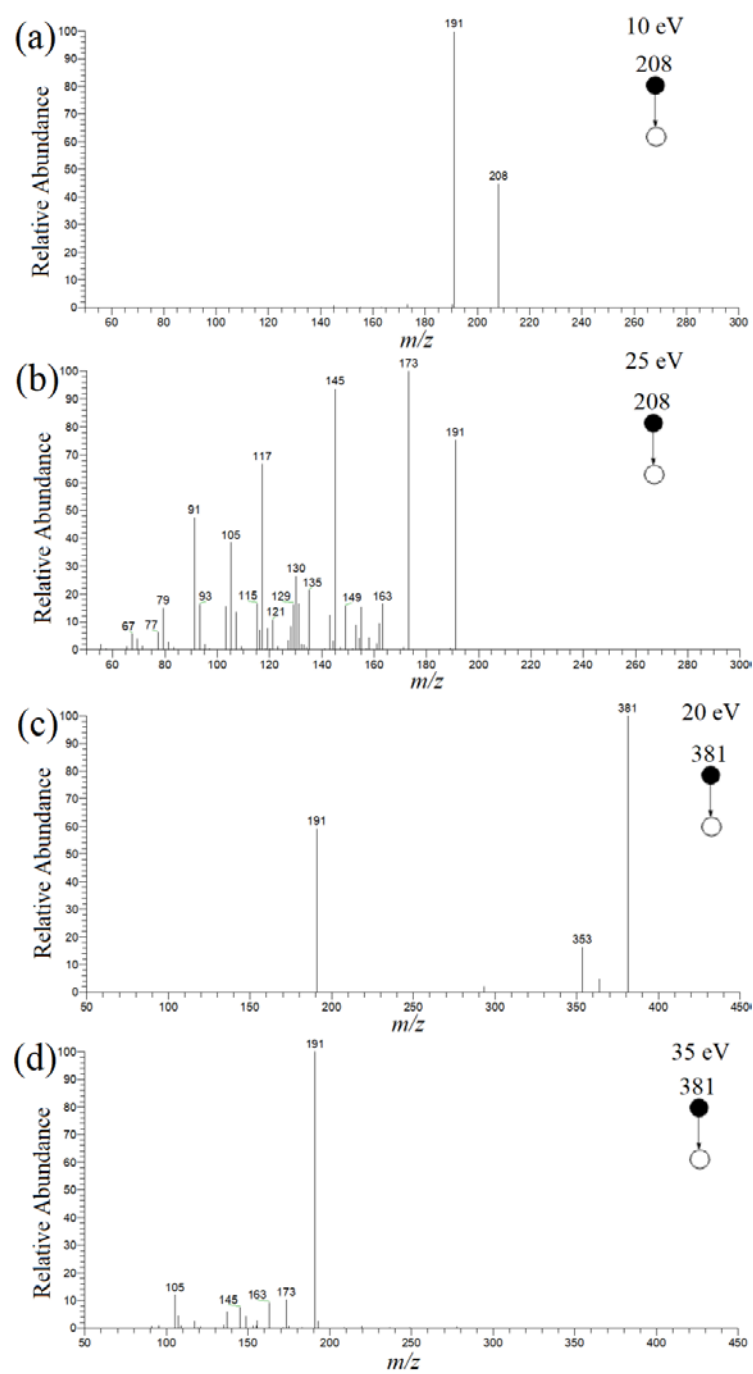
参考文献:

- [1] NIBRET E, WINK M. Volatile components of four Ethiopian *Artemisia* species extracts and their in vitro antitrypanosomal and cytotoxic activities[J]. *Phytomedicine*, 2010, 17(5): 369-374.
- [2] GUO F Q, HUANG L F, ZHOU S Y, ZHANG T M, LIANG Y Z. Comparison of the volatile

- compounds of *Atractylodes* medicinal plants by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 570(1): 73-78.
- [3] OOI LINDA S M, LI Y L, KAM S, WANG H, WONG ELAINE Y L, OOI VINCENT E C. Antimicrobial activities of cinnamon oil and cinnamaldehyde from the Chinese medicinal Herb *Cinnamomum cassia* Blume[J]. *The American Journal of Chinese Medicine*, 2006, 34(3): 511-522.
- [4] DORMAN H J D, DEANS S G. Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils[J]. *J Appl Microbiol*, 2000, 88(2): 308-316.
- [5] LEE S, UMANO K, SHIBAMOTO T, LEE K. Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties[J]. *Food Chem*, 2005, 91(1): 131-137.
- [6] LEE K, SHIBAMOTO T. Determination of antioxidant potential of volatile extracts isolated from various Herbs and Spices[J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(17): 4 947-4 952.
- [7] SHI M M, PIAO J H, XU X L, ZHU L, YANG L, LIN F L, CHEN J, JIANG J G. Chinese medicines with sedative-hypnotic effects and their active components[J]. *Sleep Med Rev*, 2016, 29: 108-118.
- [8] 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).
- [9] 李中权, 张芳, 苏越, 郭寅龙. 质谱直接定量分析技术的应用进展[J]. *质谱学报*, 2018, 39(2): 129-140.
- LI Zhongquan, ZHANG Fang, SU Yue, GUO Yinlong. Advances in direct quantification analysis by mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2018, 39(2): 129-140 (in Chinese).
- [10] WONG M Y, SO P, YAO Z P. Direct analysis of traditional Chinese medicines by mass spectrometry[J]. *J Chromatogr B*, 2016, 1 026: 2-14.
- [11] YANG Y Y, DENG J W. Analysis of pharmaceutical products and herbal medicines using ambient mass spectrometry [J]. *TrAC, Trends Anal Chem*, 2016, 82: 68-88.
- [12] PI Z F, YUE H, MA L, DING L Y, LIU Z Q, LIU S Y. Differentiation of various kinds of *Fructus schisandrae* by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry combined with principal component analysis[J]. *Anal Chim Acta*, 2011, 706(2): 285-290.
- [13] YUE H, MA L, PI Z F, CHEN H W, WANG Y, HU B, LIU S Y. Fast screening of Authentic Ginseng products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. *Planta Med*, 2013, 29(2): 169-174.
- [14] 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).
- [15] 徐加泉, 肖义坡, 陈焕文, 张小平. DART-MS 在中国的应用研究现状[J]. *质谱学报*, 2018, 39(1): 120-128.
- XU Jiaquan, XIAO Yipo, CHEN Huanwen, ZHANG Xiaoping. Current application status of DART-MS in China[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2018, 39(1): 120-128 (in Chinese).
- [16] ZHANG J L, LI Z, ZHANG C S, FENG B S, ZHOU Z G, BAI Y, LIU H W. Graphite-coated paper as substrate for high sensitivity analysis in ambient surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2012, 84(7): 3 296-3 301.
- [17] NAHAN K S, ALVAREZ N, SHANOV V, VONDERHEIDE A. Carbon nanotube fiber ionization mass spectrometry: a fundamental study of a multi-walled carbon nanotube functionalized

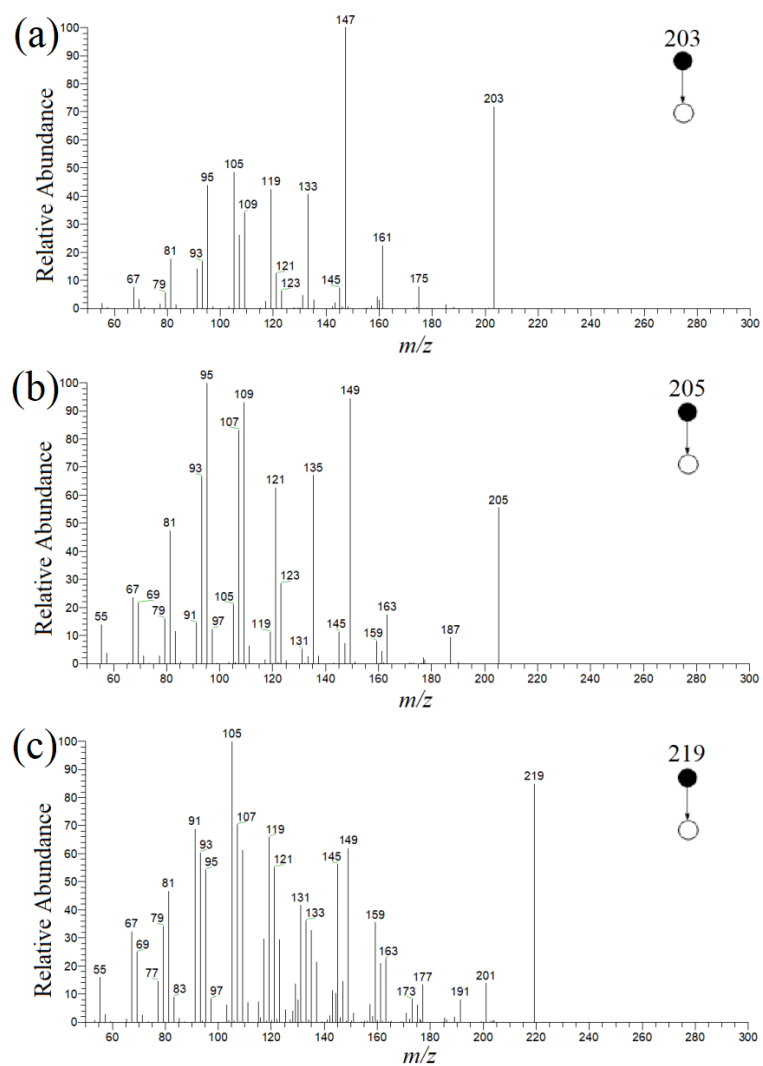
- corona discharge pin for polycyclic aromatic hydrocarbons analysis[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2017, 28(11): 2 408-2 413.
- [18] WANG X, LI X J, LI Z, ZHANG Y D, BAI Y, LIU H W. Online coupling of in-tube solid-phase microextraction with direct analysis in real time mass spectrometry for rapid determination of Triazine Herbicides in water using carbon-nanotubes-incorporated polymer monolith[J]. Anal Chem, 2014, 86(10): 4 739-4 747.
- [19] NARAYANAN R, PRADEEP T. Probing coordination complexes by carbon nanotube-assisted low-voltage paper spray ionization mass spectrometry[J]. Anal Chem, 2017, 89(20): 10 696-10 701.
- [20] NARAYANAN R, SARKAR D, COOKS R G, PRADEEP T. Molecular ionization from carbon nanotube paper[J]. Angew Chem Int Ed, 2014, 53(23): 5 936-5 940.
- [21] SKOPALOVÁ J, BARTÁK P, BEDNÁŘ P, TOMKOVÁ H, INGR T, LORENCOVÁ I, KUČEROVÁ P, PAPOUŠEK R, BOROVCOVÁ L, LEMR K. Carbon fiber brush electrode as a novel substrate for atmospheric solids analysis probe (ASAP) mass spectrometry: electrochemical oxidation of brominated phenols[J]. Anal Chim Acta, 2018, 999: 60-68.
- [22] ZHANG Q, LIU X P, LI Z Q, SU Y, GUO Y L. Rapid quantitative analysis with low matrix effects of capsaicin in various samples by thermal desorption carbon fiber ionization mass spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 2019, 1 048: 115-122.
- [23] 李瑜玲, 赵君博, 郭寅龙. 常压电喷雾离子化的机理及应用[J]. 化学进展, 2019, 31(1): 94-109. LI Yuling, ZHAO Junbo, GUO Yinlong. The principles and applications of electrospray-based ambient ionization[J]. Progress in Chemistry, 2019, 31(1): 94-109(in Chinese).
- [24] 吴梦茜. 碳纤维离子化及其在有机质谱分析方面的应用[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- [25] LI Y L, CAO Y Q, GUO Y L. Recent advances in atmospheric ionization mass spectrometry: developments and applications[J]. Chin J Chem, 2020, 38(1): 25-38.
- [26] WU M X, WANG H Y, ZHANG J T, GUO Y L. Multifunctional carbon fiber ionization mass spectrometry[J]. Anal Chem, 2016, 88(19): 9 547-9 553.
- [27] WU M L, CHEN T Y, CHEN Y C, CHEN Y C. Carbon fiber ionization mass spectrometry for the analysis of analytes in vapor, liquid, and solid phases[J]. Anal Chem, 2017, 89(24): 13 458-13 465.
- [28] 王昊阳, 刘小潘, 郭寅龙. 基于等离子体原理的新型有机质谱离子化技术[J]. 中国科学: 化学, 2017, 47(12): 1 424-1 431. WANG Haoyang, LIU Xiaopan, GUO Yinlong. New plasma principle-based desorption/ionization technologies for organic mass spectrometry[J]. Entia Sinica (Chimica), 2017, 47(12): 1 424-1 431(in Chinese).
- [29] MEHER A K, CHEN Y C. Analysis of volatile compounds by open-air ionization mass spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 2017, 966: 41-46.
- [30] KRÜGER S, WINHEIM L, MORLOCK G E. Planar chromatographic screening and quantification of coumarin in food, confirmed by mass spectrometry[J]. Food Chem, 2018, 239(Supplement C): 1 182-1 191.
- [31] LI W X, TANG Y P, CHEN Y Y, DUAN J A. Advances in the chemical analysis and biological activities of Chuanxiong[J]. Molecules, 2012, 17(9): 10 614-10 651.
- [32] YI T, FANG J Y, ZHU L, TANG Y N, JI H, ZHANG Y Z, YU J C, ZHANG X J, YU Z L, ZHAO Z Z, CHEN H B. The variation in the major constituents of the dried rhizome of *Ligusticum chuanxiong* (Chuanxiong) after herbal processing[J]. Chin Med, 2016, 11(1): 26.
- [33] 韩炜. 川芎的化学成分与药理作用研究进展[J]. 中国现代中药, 2017, 19(9): 1 341-1 349. HAN Wei. Advances in chemical constituents and pharmacological effects of *Ligusticum chuanxiong*[J]. Modern Chinese Medicine, 2017, 19(9): 1 341-1 349(in Chinese).
- [34] 杨艳. 川芎、当归、藁本挥发油成分的一测多评及特征图谱研究[D]. 泸州: 泸州医学院, 2015.
- [35] 胡杨. 川芎化学成分分离提取及结构鉴定研究[D]. 长春: 长春师范大学, 2013.
- [36] van BEEK T A, JOULAIN D. The essential oil of patchouli, *Pogostemon cablin*: a review[J]. Flavour Fragrance J, 2018, 33(1): 6-51.
- [37] ZHANG Q, SU Y, LIU X P, GUO Y L. Rapid

- characterization of nonpolar or low-polarity solvent extracts from herbal medicines by solvent-assisted electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2018, 32(3): 221-229.
- [38] SWAMY M, SINNIHAH U. A comprehensive review on the phytochemical constituents and pharmacological activities of *Pogostemon cablin* Benth.: an aromatic medicinal plant of industrial importance[J]. *Molecules*, 2015, 20(5): 8 521-8 547.
- [39] ZHANG H, BIBI A, LU H Y, HAN J, CHEN H W. Comparative study on ambient ionization methods for direct analysis of navel orange tissues by mass spectrometry[J]. *J Mass Spectrom*, 2017, 52(8): 526-533.
- [40] GONZÁLEZ-MAS M C, RAMBLA J L, ALAMAR M C, GUTIÉRREZ A, GRANELL A. Comparative analysis of the volatile fraction of fruit juice from different citrus species [J]. *PLoS One*, 2011, 6(7): e22 016.
- [41] ZHAO J B, ZHANG F, GUO Y L. Quantitative analysis of metabolites at the single-cell level by hydrogen flame desorption ionization mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2019, 91(4): 2 752-2 758.
- [42] MOLINA-CALLE M, PRIEGO-CAPOTE F, LUQUE de CASTRO M D. Ultrasound-assisted emulsification-extraction of orange peel metabolites prior to tentative identification by LC-Q TOF MS/MS[J]. *Talanta*, 2015, 141 (Supplement C): 150-157.
- [43] 方小伟, 钟涛, 姚国灿, 高翔, 杨美玲, 李慧, 乐长高, 张兴磊. 脐橙果皮的室温和热辅助表面解吸常压化学电离质谱的比较[J]. *应用化学*, 2015, 32(10): 1 201-1 207.
- FANG Xiaowei, ZHONG Tao, YAO Guocan, GAO Xiang, YANG Meiling, LI Hui, LE Zhanggao, ZHANG Xinglei. Comparison of ambient temperature and thermal surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectra for the pericarp of navel orange[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2015, 32(10): 1 201-1 207(in Chinese).



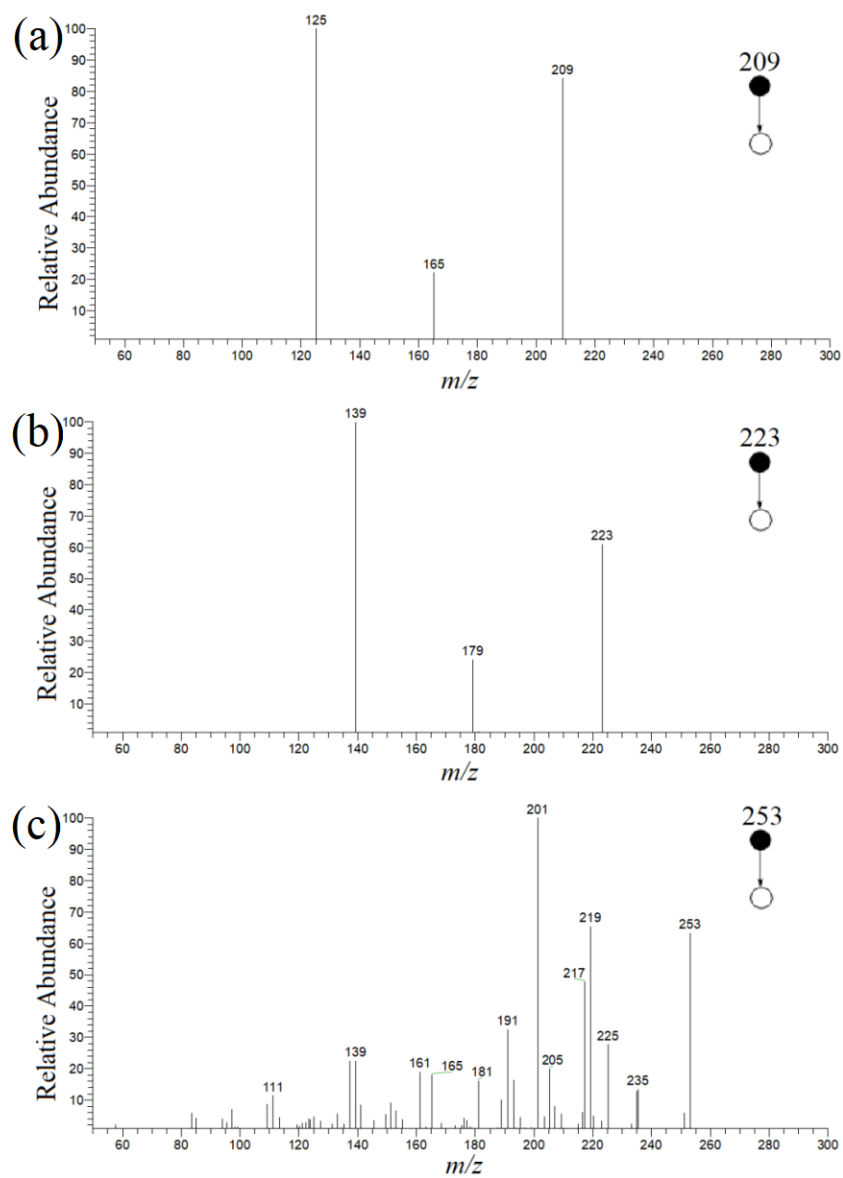
附图 1 不同碰撞能的 CFI-MS/MS 分析结果

Attached fig.1 CFI-MS/MS analysis results at different collision energies



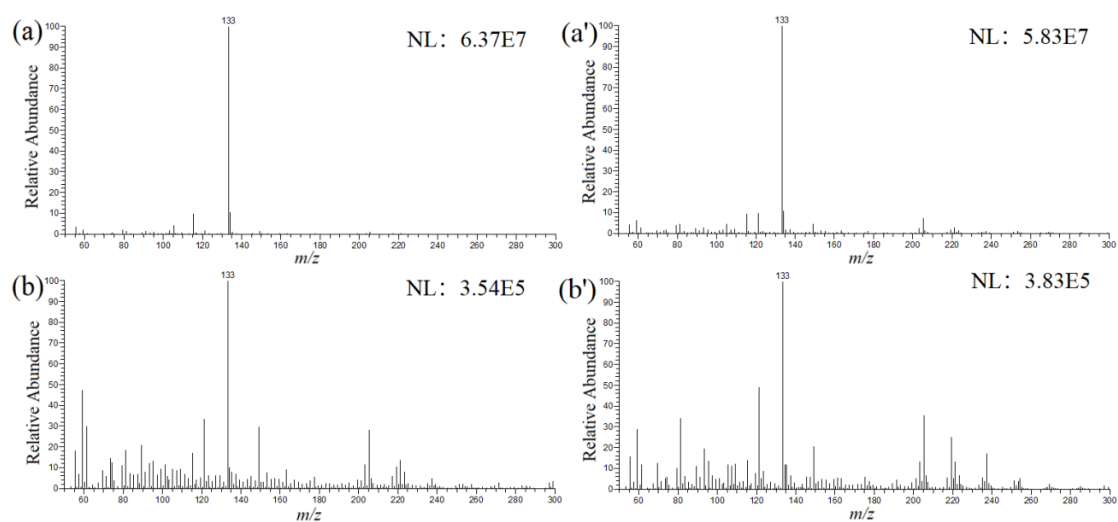
附图 2 正离子模式下，广藿香油 CFI-MS/MS 图

Attached fig.2 CFI-MS/MS spectra of patchouli oil at positive ion mode

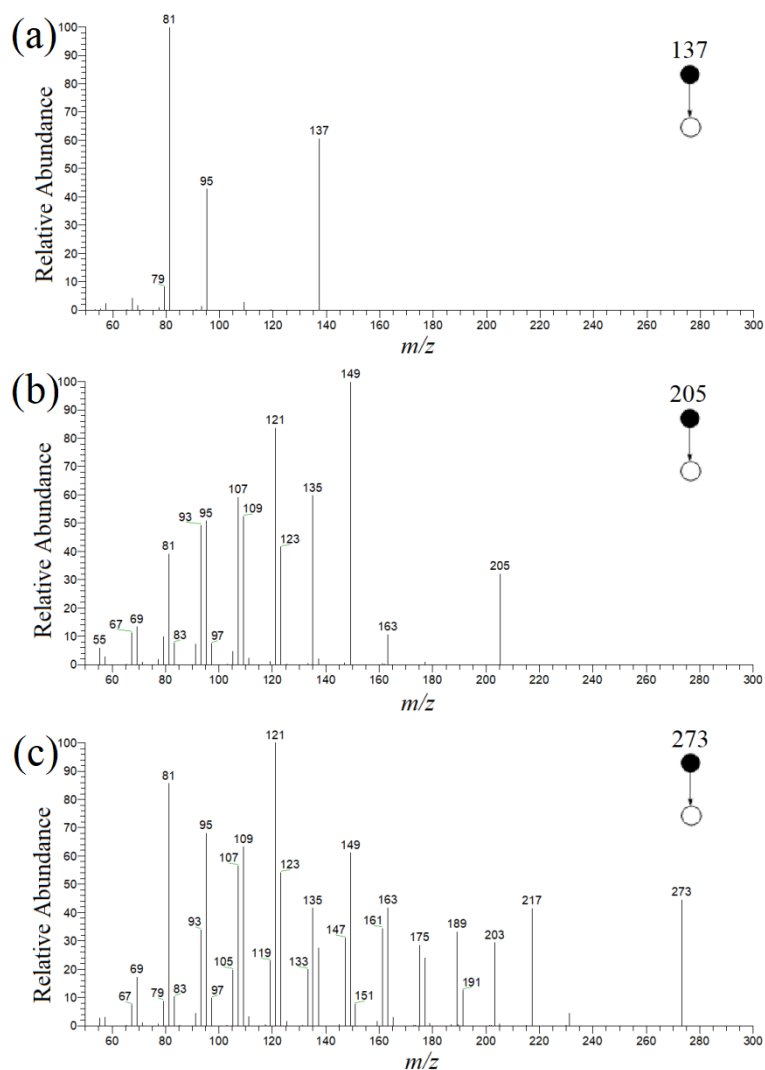


附图 3 负离子模式下，广藿香油 CFI-MS/MS 图

Attached fig.3 CFI-MS/MS spectra of patchouli oil at negative ion mode

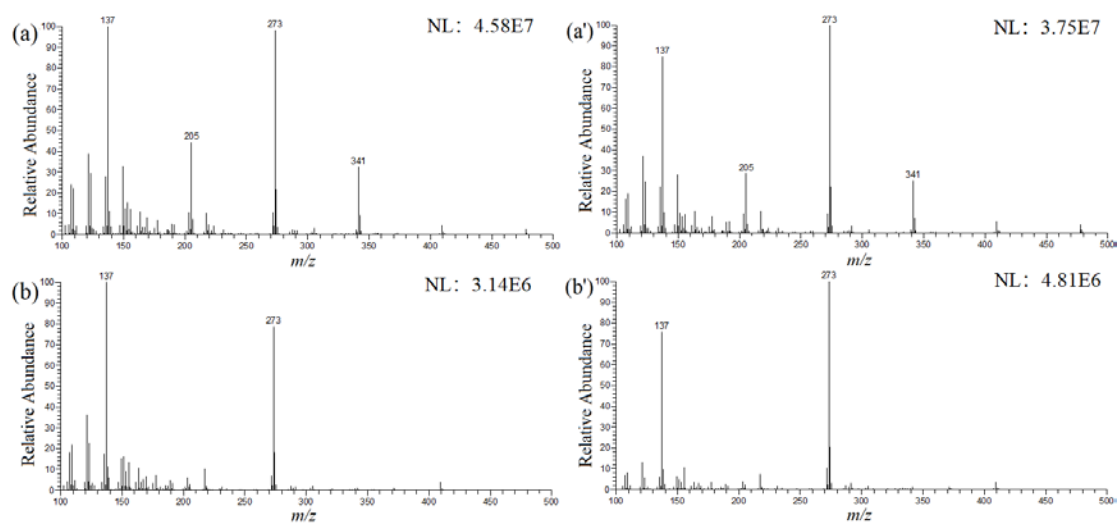


附图 4 另外两批次的新鲜切片桂枝 (a, a') 和长期在敞开环境中放置桂枝 (b, b') 的 CFI-MS 图
 Attached fig.4 CFI-MS spectra of the other two batches (a, a') fresh sliced *Ramulus Cinnamomi* and (b, b')
Ramulus Cinnamomi was placed for a long time in an open environment



附图 5 部分离子的 CFI-MS/MS 图

Attached fig.5 CFI-MS/MS spectra of some ions



附图 6 另外两批次的新鲜橘皮 (a, a') 和陈皮 (b, b') 的 CFI-MS 图

Attached fig.6 CFI-MS spectra of the other two batches (a, a') fresh tangerine peel and (b, b') dried tangerine peel