

# 基于 UPLC Orbitrap MS/MS 分析 锦灯笼中化学成分

杨 迪, 李方形, 刘 明, 宋凤媛, 葛 岩,  
戴雨霖, 郑 飞, 越 皓

(长春中医药大学, 吉林省人参科学研究院, 吉林 长春 130117)

**摘要:**利用超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC Orbitrap HRMS)法分析锦灯笼干燥果实和宿萼的提取物的化学成分。采用 Thermo Synchronis C18 色谱柱,以 0.1%甲酸水溶液(A)-乙腈(B)为流动相进行梯度洗脱,电喷雾电离源负离子模式下利用轨道阱质量分析器检测。根据高分辨质谱提供的精确相对分子质量和串联碎片离子等信息,结合对照品、保留时间和相关文献,共鉴定出23种化学成分,包括5种有机酸类、12种黄酮类、6种酸浆苦素类化合物,其中山奈甲黄素-3-O-葡萄糖苷和锦葵色素-3-O-葡萄糖苷是首次在锦灯笼中发现。通过快速分析鉴定锦灯笼中化学成分,可为锦灯笼的药食两用提供物质基础。

**关键词:**锦灯笼;超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC Orbitrap HRMS);化学成分

**中图分类号:**O657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2021)03-0253-08

**doi:**10.7538/zpxb.2020.0077

## Analysis of Chemical Constituents in *Physalis Calyx seu Fructus* Using UPLC-Q-Orbitrap MS/MS

YANG Di, LI Fang-tong, LIU Ming, SONG Feng-yuan, GE Yan,

DAI Yu-lin, ZHENG Fei, YUE Hao

(Jilin Ginseng Academy, Changchun University of Chinese Medicine, Changchun 130117, China)

**Abstract:** *Physalis Calyx seu Fructus*, a traditional Chinese medicine consisting of the calyxes and fruits of *Physalis alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino has been used as therapy for inflammation-related respiratory diseases such as excessive phlegm, cough, sore throat, and pharyngitis for a long history in China. It is widely distributed in Asia and Europe, and mainly grows in Yunnan, Sichuan, Guizhou, Shanxi, and Henan Provinces of China. The calyx and fruit of *Physalis Calyx seu Fructus* possess a variety of properties, including anti-inflammatory, antimicrobial, antitumor, and anti-

收稿日期:2020-07-03;修回日期:2020-12-10

基金项目:国家重点研发计划(2017YFC1702105);吉林省科技发展计划项目(20180311039YY)资助

作者简介:杨 迪(1997—),女(汉族),吉林通化人,硕士研究生,药物分析专业。E-mail: 1367962499@qq.com

通信作者:郑 飞(1987—),女(汉族),吉林通化人,助理研究员,从事中药化学研究。E-mail: zhengfei@ccucm.edu.cn

越 皓(1977—),男(汉族),吉林长春人,研究员,从事中药分析研究。E-mail: jlsrskxyjy@126.com

diabetes. The chemical constituents of the dried fruit and calyx extract of *Physalis Calyx seu Fructus* were analyzed and identified by ultra-performance liquid chromatography-Q-exactive Orbitrap high resolution mass spectrometry (UPLC Orbitrap HRMS) method in order to further understand its chemical composition. Thermo Synchronis C18 column was used for sample separation, 0.1% formic acid solution (A)-acetonitrile (B) was used as mobile phase for gradient elution. The electron spray ionization (ESI) ion source and Orbitrap mass analyzer were equipped, and negative ion mode was used for data collection. Based on the accuracy of relative molecular mass, fragment ions, retention behavior compared to the database, a total of 23 components were identified, including 5 organic acids, 12 flavonoids, and 6 physalins. Kaempferide-3-O-glucoside and malvidin-3-O-glucoside were first discovered in *Physalis Calyx seu Fructus*. This method can provide a method reference for the study of mass spectrometry fragmentation pathways of similar compounds, and also can provide a material basis and lay the foundation for the future application.

**Key words:** *Physalis Calyx seu Fructus*; ultra-performance liquid chromatography-Q-exactive Orbitrap high resolution mass spectrometry (UPLC Orbitrap HRMS); chemical constituent

锦灯笼为茄科植物酸浆 *Physalis alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino 的干燥宿萼或带果实的宿萼,始载于《神农本草经》,味苦、性寒、归肺经,具有清热毒、利咽喉、通二便之功效<sup>[1]</sup>。锦灯笼作为药食同源的中药材,具有广泛的应用价值。中医临床多用来治疗肺热咳嗽、咽喉肿痛、痢疾、水肿、小便淋漓、大便不通、丹毒、黄水疮等病症。现代药理学研究表明,锦灯笼具有利尿、强心、镇痛、抗炎、抗氧化、抗肿瘤、降血脂及降血糖等多种药理活性<sup>[2]</sup>,其主要活性成分为甾体类(酸浆苦素 A、B 等)、甾醇类(酸浆甾醇 A、B)、黄酮类(槲皮素、木犀草素-4-O-β-D-葡萄糖苷等)、生物碱类(红古豆碱、托品碱)以及有机酸(咖啡酸、琥珀酸等)化合物。舒尊鹏等<sup>[3]</sup>从锦灯笼中分离并鉴定得到木质素类、黄酮类、简单苯丙素类共 8 种化合物;Huang 等<sup>[4]</sup>利用UHPLC-QTOF-MS/MS 技术在负离子模式下分析了酸浆苦素类化合物的裂解规律,并从锦灯笼的宿萼中鉴定出 46 种酸浆苦素类化合物;吴爽等<sup>[5]</sup>采用 HPLC-MS/MS 法提取分析锦灯笼宿萼与果实中的石油醚部位,共鉴别出 16 种化学成分,发现宿萼和果实的化学成分主要为氨基酸、生物碱和黄酮类化合物。Sun 等<sup>[6]</sup>研究表明,锦灯笼乙酸乙酯层化合物对大鼠有延缓衰老的作用;Hu 等<sup>[7]</sup>采

用 HPLC-ESI-QTOF-MS 法分析锦灯笼的乙酸乙酯提取物,发现主要有效成分为黄酮类、类黄酮和酚酸化合物。

目前,色谱-质谱联用技术已广泛应用于中药材活性成分的分析与鉴定,但是利用液相色谱-质谱法分析锦灯笼中化学成分的报道却较少<sup>[8]</sup>。超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC Orbitrap HRMS)法具有分离度高、灵敏度高、选择性强等特点,对样品分析更准确。本研究拟采用该方法分析锦灯笼提取物中化学成分,希望为锦灯笼的物质基础研究和类似化合物的质谱裂解途径研究提供方法参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

UltiMate 3000 series 高效液相色谱仪、Q-Exactive 四极杆静电场轨道阱高分辨质谱仪;美国 Thermo Fisher 公司产品;超纯水系统:德国 Milli-Q 公司产品。

### 1.2 主要材料与试剂

芦丁、槲皮素、木犀草苷、芹菜素、木犀草素、异槲皮苷、柠檬酸、琥珀酸、3-咖啡酰基奎宁酸、咖啡酸、对香豆酸、锦葵色素-3-O-葡萄糖苷、酸浆苦素 A、酸浆苦素 O、酸浆苦素 L、

酸浆苦素 N 对照品:纯度 $\geq 98\%$ ,上海源叶生物科技有限公司产品;锦灯笼:吉林省仙草医药药材有限公司产品,经长春中医药大学王淑敏教授鉴定为茄科植物酸浆 *Physalis alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino 的干燥果实和宿萼。

甲醇、乙腈、甲酸:均为色谱纯,美国 Thermo Fisher 公司产品;超纯水:由德国 Milli-Q 超纯水系统制备。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 样品的制备** 将锦灯笼带果实的宿萼粉碎,用 80% 乙醇回流提取 2 次,每次 2 h,合并提取液,于 80 °C 水浴锅挥干,加甲醇溶解,用甲醇稀释成 0.01 g/L 溶液,过 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜,得样品溶液,备用。

**1.3.2 色谱条件** Thermo Scientific Synchronis C18 色谱柱(100 mm $\times$ 2.1 mm $\times$ 1.7  $\mu\text{m}$ );流动相:A 为 0.1% 甲酸水溶液,B 为乙腈;洗脱条件:0~10 min(20% B),10~30 min(20%~25% B),30~45 min(25%~35% B),45~55 min(35%~40% B),55~70 min(40%~70% B),70~80 min(70%~20% B);流速 0.2 mL/min;进样量 10  $\mu\text{L}$ ;柱温 30 °C。

**1.3.3 质谱条件** 电喷雾离子源(ESI),正、负离子模式扫描,喷雾电压 2.5 kV,毛细管温度 320 °C,透镜电压 50 eV,鞘气压力 2.76 $\times 10^5$  Pa,辅助气压力 6.89 $\times 10^4$  Pa,辅助气温度 300 °C,分辨率 70 000,质量扫描范围  $m/z$  50~1 500。

## 2 结果与讨论

### 2.1 锦灯笼样品中化学成分的分析

采用 UPLC Orbitrap HRMS 法分析鉴定锦灯笼样品中化合物,分别采用正、负离子模式扫描样品,在负离子模式下,锦灯笼提取物中化合物的响应值较高,噪音较小,因此将负离子模式作为主要检测方式。结合文献<sup>[7]</sup>报道、对照品和二级质谱裂解碎片的离子信息,共分析鉴定出 23 种化合物,其总离子流图示于图 1,相关数据列于表 1。

### 2.2 有机酸类化合物的结构鉴定

在锦灯笼样品中共鉴定出 5 种有机酸类化合物,此类化合物在质谱中多以  $[\text{M}-\text{H}]^-$  准分

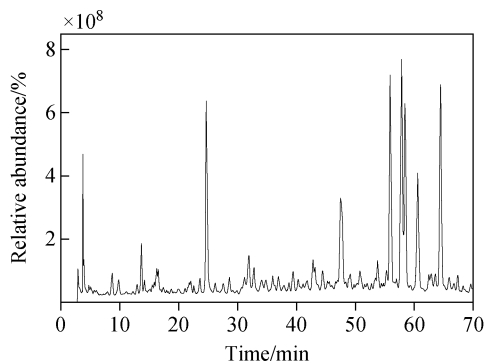


图 1 负离子模式下,锦灯笼样品的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of *Physalis Calyx seu Fructus* sample at negative ion mode

子离子的形式存在,  $\text{MS}^2$  扫描过程中易产生  $[\text{M}-\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^-$  或  $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}_2]^-$  中性丢失的碎片离子。经推测,化合物 1、2、3、4、5 均为有机酸。以化合物 5 为例,在  $\text{ESI}^-$  模式下,得到  $m/z$  163.038 7  $[\text{M}-\text{H}]^-$  准分子离子峰,以此为母离子进行二级质谱分析,脱去 1 分子  $\text{CO}_2$ ,得到  $m/z$  119.048 7  $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}_2]^-$ 。通过与对照品对比保留时间和碎片离子,鉴定化合物 5 为对香豆酸,其裂解途径示于图 2。通过与文献<sup>[8]</sup>比对,鉴定化合物 1、2、3、4 分别为柠檬酸、琥珀酸、3-咖啡酰基奎宁酸、咖啡酸。

### 2.3 黄酮类化合物的结构鉴定

在锦灯笼样品中共鉴定出 12 种黄酮及其衍生物,其中包括 5 种黄酮类、5 种黄酮醇类、1 种二氢黄酮醇类和 1 种花青素类化合物。

黄酮类化合物的质谱特征较强,易产生甲基、羧基、糖苷等碎片离子峰。经推测,化合物 8、10、11、14、17 均为黄酮类化合物,裂解规律相似。以化合物 17 为例,在  $\text{ESI}^-$  模式下,得到  $m/z$  269.045 0  $[\text{M}-\text{H}]^-$  准分子离子峰,黄酮母核 C 环 1,4 位 RDA 裂解开环得到碎片离子  $m/z$  151.002 2  $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_8\text{H}_6\text{O}]^-$ ,继而脱去 1 分子  $\text{CO}_2$  得到  $m/z$  107.012 3  $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_8\text{H}_6\text{O}-\text{CO}_2]^-$  碎片离子。该化合物的分子式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ ,经与对照品比对,鉴定化合物 17 为芹菜素,裂解规律示于图 3。同理分析,化合物 10 为芹菜素-7-O-葡萄糖苷,化合物 14 为木犀草素。在  $\text{ESI}^-$  模式下,化合物 8 与 11 有相同的准分子离子峰  $m/z$  447.092 1  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ,二

表1 锦灯笼中化合物的质谱数据

Table 1 Mass spectrometry data of the compounds in Physalis Calyx seu Fructus

序号 No.	保留时间 $t_R/\text{min}$	化合物名称 Compound	分子式 Molecular formula	理论值 Theoretical mass	准分子离子峰 Molecular ion peak $[M-H]^- (m/z)$	碎片离子信息 Fragment ion ( $m/z$ )	化合物分类 Compound classification
1	3.75	柠檬酸	$C_6H_8O_7$	191.0197	191.0184	173.0080, 128.0340	有机酸类
2	3.94	琥珀酸	$C_4H_6O_4$	117.0193	117.0177	73.0284	有机酸类
3	13.72	3-咖啡酰基奎宁酸	$C_{10}H_{18}O_9$	353.0878	353.0871	191.0549, 179.0337, 173.0440, 161.0230	有机酸类
4	16.57	咖啡酸	$C_9H_8O_4$	179.0350	179.0337	161.0188, 135.0436, 105.0324	有机酸类
5	22.03	对香豆酸	$C_9H_8O_3$	163.0401	163.0387	119.0487	有机酸类
6	22.52	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	609.1461	609.1449	301.0379, 300.0269, 271.0245, 151.0035	黄酮醇类
7	23.58	二氢山奈酚-7-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{22}O_{11}$	449.1089	449.1078	287.0554	二氢黄酮醇类
8	24.58	木犀草苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.0933	447.0921	285.0397, 151.0022, 133.0280, 107.0123	黄酮类
9	24.63	异槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	463.0882	463.0871	301.0338, 178.9973, 151.0022, 107.0123	黄酮醇类
10	31.01	芹菜素-7-O-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{10}$	431.0984	431.0974	269.0441, 151.0022, 107.0123	黄酮类
11	31.32	木犀草素-4-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.0933	447.0923	285.0398, 151.0022, 133.0280, 107.0123	黄酮类
12	32.68	山奈甲黄素-3-O-葡萄糖苷	$C_{22}H_{22}O_{11}$	461.1089	461.1078	298.0473, 283.0241, 255.0291	黄酮醇类
13	40.21	酸浆苦素 D	$C_{28}H_{32}O_{11}$	543.1872	543.1860	525.1750, 515.1906, 499.1966, 481.1855, 481.1854, 193.0857, 135.0436, 71.0123	酸浆苦素类
14	47.40	木犀草素	$C_{15}H_{10}O_6$	285.0405	285.0398	151.0022, 133.0280, 107.0123	黄酮类
15	47.99	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	301.0354	301.0347	178.9973, 151.0022, 107.0123	黄酮醇类
16	49.11	锦葵色素-3-O-葡萄糖苷	$C_{23}H_{24}O_{12}$	491.1195	491.1186	329.0658, 148.3879	花色素类
17	55.31	芹菜素	$C_{15}H_{10}O_5$	269.0455	269.0450	151.0022, 107.0123	黄酮类
18	55.89	酸浆苦素 A	$C_{28}H_{30}O_{10}$	525.1766	525.1754	507.1645, 497.1805, 479.1705, 375.1076, 149.0584, 121.0672, 71.0125	酸浆苦素类
19	56.87	山奈素	$C_{16}H_{12}O_6$	299.0561	299.0555	284.0321, 151.0020	黄酮醇类
20	57.81	7- $\beta$ -羟基酸浆苦素 A	$C_{28}H_{30}O_{10}$	525.1766	525.1754	507.1647, 497.1808, 479.1700, 375.1078, 149.0594, 121.0644, 71.0123	酸浆苦素类
21	60.57	酸浆苦素 O	$C_{28}H_{32}O_{10}$	527.1923	527.1912	509.1803, 453.1890, 421.1908, 403.1855, 385.1708, 149.0593, 121.0643, 73.0311	酸浆苦素类
22	61.96	酸浆苦素 L	$C_{28}H_{32}O_{10}$	527.1923	527.1914	509.1806, 453.1891, 421.1909, 403.1856, 385.1709, 149.0594, 121.0644, 73.0312	酸浆苦素类
23	62.45	酸浆苦素 N	$C_{28}H_{30}O_{10}$	525.1766	525.1754	507.1645, 497.1805, 479.1699, 445.1645, 375.1957, 149.0593, 121.0643, 71.0123	酸浆苦素类

级质谱图中显示相同的碎片离子  $m/z$  285.039 8  $[M-H-Glc]^-$ 、151.002 2  $[M-H-Glc-C_8H_6O_2]^-$ 、133.028 0  $[M-H-Glc-C_8H_6O_2-H_2O]^-$ 、107.012 3  $[M-H-Glc-C_8H_6O_2-CO_2]^-$ ，由高分辨质谱数据可知二者的分子式均为  $C_{21}H_{20}O_{11}$ ，表明二者互为同分异构体。根据对照品信息及相关文献<sup>[9]</sup>报道，鉴定化合物 8 为木犀草苷，化合物 11 为木犀草素-4- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖苷。

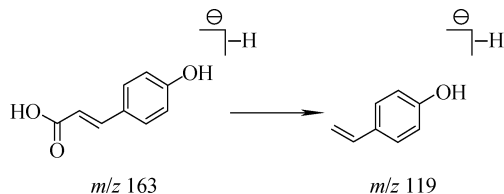


图 2 对香豆酸的裂解途径  
Fig. 2 Fragmentation pathway of *p*-hydroxycinnamic acid

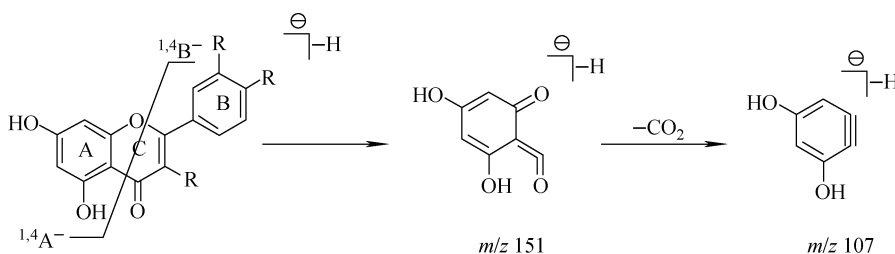


图 3 黄酮类化合物的裂解途径  
Fig. 3 Fragmentation pathway of flavonoid

黄酮醇类化合物的结构特点是在黄酮基本母核的 3 位上连有羟基或其他含氧基团。经推测，化合物 6、9、15、19 为黄酮醇类化合物。以化合物 6 为例，在  $ESI^-$  模式下，得到  $m/z$  609.144 9  $[M-H]^-$  准分子离子峰，脱去 1 分子葡萄糖和 1 分子鼠李糖形成黄酮类特征母核碎片离子  $m/z$  301.037 9  $[M-H-Glc-Rha]^-$ ， $m/z$  301.026 9 失去 1 个中性碎片  $H_2CO$  生成  $m/z$  271.024 5  $[M-H-Glc-Rha-H_2CO]^-$ ， $m/z$  151.003 5  $[M-H-Glc-Rha-H_2CO-C_8H_6O_3]^-$  为黄酮母核 C 环 1, 4 位发生 RDA 裂解生成。该化合物的分子式为  $C_{27}H_{30}O_{16}$ ，结合文献<sup>[10]</sup>，并与对照品的保留时间、二级碎片离子信息进行比对，鉴定化合物 6 为芦丁。依据裂解规律<sup>[11]</sup>，鉴定化合物 9、15、19 分别为异槲皮苷、槲皮素、山奈素。化合

物 12 在  $ESI^-$  模式下得到  $m/z$  461.107 8  $[M-H]^-$  准分子离子峰，二级质谱中丢失 1 分子葡萄糖基形成  $m/z$  298.047 3  $[M-H-Glc]^-$  碎片离子，然后发生特征丢失  $CH_3\cdot$  自由基形成  $m/z$  283.024 1  $[M-H-Glc-CH_3]^-$  碎片离子，继而中性丢失脱去  $CO$  生成  $m/z$  255.029 1  $[M-H-Glc-CH_3-CO]^-$  碎片离子。该化合物的分子式为  $C_{22}H_{22}O_{11}$ ，鉴定化合物 12 为山奈甲黄素-3- $O$ -葡萄糖苷。该化合物在锦灯笼中首次被发现，其裂解途径示于图 4。

二氢黄酮醇类化合物具有黄酮醇类 2, 3 位被氢化的基本母核。化合物 7 在  $ESI^-$  模式下得到  $m/z$  449.107 8  $[M-H]^-$  准分子离子峰，以其为母离子进行二级质谱分析，得到  $m/z$  287.055 4  $[M-H-Glc]^-$  碎片离子，即母离子失去 1 分子葡萄糖。该化合物的分子式为

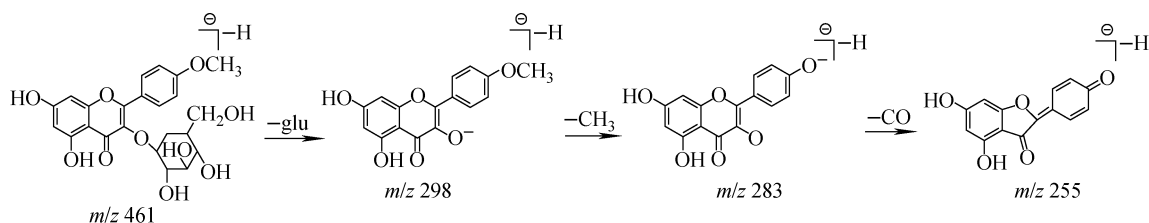


图 4 山奈甲黄素-3- $O$ -葡萄糖苷的裂解途径  
Fig. 4 Fragmentation pathway of kaempferide-3- $O$ -glucoside

$C_{21}H_{22}O_{11}$ , 根据文献<sup>[12]</sup>报道, 鉴定其为二氢山奈酚-7-*O*-葡萄糖苷。

花色素类化合物的结构特点是基本母核的 C 环无羰基, 具有 2-苯基-苯吡喃阳离子结构。化合物 16 在 ESI<sup>-</sup> 模式下得到  $m/z$  491.118 6 [M-H]<sup>-</sup> 准分子离子峰, 二级质谱中母离子失去 1 分子葡萄糖基生成  $m/z$  329.065 8 [M-H-Glc]<sup>-</sup> 碎片离子,  $m/z$  148.387 9 [M-H-Glc-C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 为花色素 C 环发生 0/2 位 C-C 键断裂产生的<sup>0.2</sup>A<sup>+</sup> 自由基离子。化合物 16 的分子式为 C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>, 根据对照品信息及文献<sup>[13]</sup>报道, 鉴定其为锦葵色素-3-*O*-葡萄糖苷, 该化合物在锦灯笼中首次被发现, 其二级质谱图示于图 5。

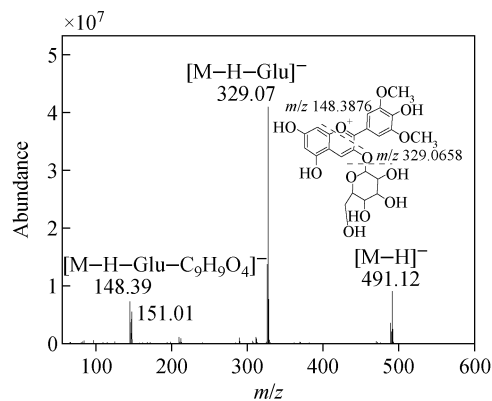


图 5 锦葵色素-3-*O*-葡萄糖苷的二级质谱图

Fig. 5 MS/MS spectrum of malvidin-3-*O*-glucoside

## 2.4 酸浆苦素类化合物的结构鉴定

酸浆苦素类化合物的基本结构为 13, 14~16, 24-环麦角甾烷。在 ESI<sup>-</sup> 模式下, 酸浆苦素类化合物的主要裂解方式为: 1) 脱水, 丢失 CO、CO<sub>2</sub> 产生 [M-H-H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>、[M-H-2H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>、[M-H-H<sub>2</sub>O-CO]<sup>-</sup>、[M-H-H<sub>2</sub>O-2CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 等碎片离子; 2) B 环开环裂解产生  $m/z$  149、71/73, C 环开环裂解产生  $m/z$  193、71/73 等碎片离子。化合物 13、18、20、21、22、23 为酸浆苦素类化合物。

以化合物 13 为例, 在 ESI<sup>-</sup> 模式下得到  $m/z$  543.186 0 [M-H]<sup>-</sup> 准分子离子峰, 二级质谱中出现  $m/z$  525.175 0 [M-H-H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>、515.190 6 [M-H-CO]<sup>-</sup>、499.196 6 [M-H-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、481.185 5 [M-H-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、

481.185 4 [M-H-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、193.085 7 [M-H-C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>]<sup>-</sup>、135.043 6 [M-H-C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>O-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、71.012 3 [M-H-C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub>]<sup>-</sup> 等碎片离子, 其中特征碎片离子  $m/z$  193.085 7、135.043 6 是由 A 部分环裂产生的,  $m/z$  71.012 3 是由 B 部分产生的。该化合物的分子式为 C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>, 与文献<sup>[14-15]</sup>比较, 推断该化合物为酸浆苦素 D。通过与对照品对比保留时间、二级碎片离子信息, 鉴定化合物 18、21、22、23 分别为酸浆苦素 A、酸浆苦素 O、酸浆苦素 L、酸浆苦素 N。化合物 20 与酸浆苦素 A 的 MS/MS 碎片离子相同, 推测二者互为同分异构体, 根据出峰时间与文献<sup>[4]</sup>比较, 推测化合物 20 为 7-β-羟基酸浆苦素 A。酸浆苦素类化合物的裂解规律示于图 6。

## 3 结论

本研究采用 UPLC Orbitrap HRMS 法分析了锦灯笼果实和宿萼提取物中的化学成分, 根据所获得的精确分子质量、准分子离子和碎片离子等信息, 并结合对照品信息和相关文献, 共鉴定出 23 种化学成分, 包括 5 种有机酸、12 种黄酮类、6 种酸浆苦素类化合物, 其中山奈甲黄素-3-*O*-葡萄糖苷、锦葵色素-3-*O*-葡萄糖苷为首次在锦灯笼中发现, 同时分析了各化合物的裂解规律。

## 参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2020.
- [2] 李嘉欣, 韩东卫, 李璐, 赵聪, 葛鹏玲. 锦灯笼药理作用最新研究进展[J]. 吉林中医药, 2019, 39(4): 555-560.  
LI Jiixin, HAN Dongwei, LI Lu, ZHAO Cong, GE Pengling. Research progress of the pharmacological effect of Calyx seu Fructus physalis[J]. Jilin Journal of Chinese Medicine, 2019, 39(4): 555-560(in Chinese).
- [3] 舒尊鹏, 徐炳清, 邢娜, 李新莉, 王秋红, 杨炳友, 匡海学. 锦灯笼化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(21): 99-102.  
SHU Zunpeng, XU Bingqing, XING Na, LI Xinli, WANG QiuHong, YANG Bingyou, KUANG Haixue. Chemical constituents of phys-

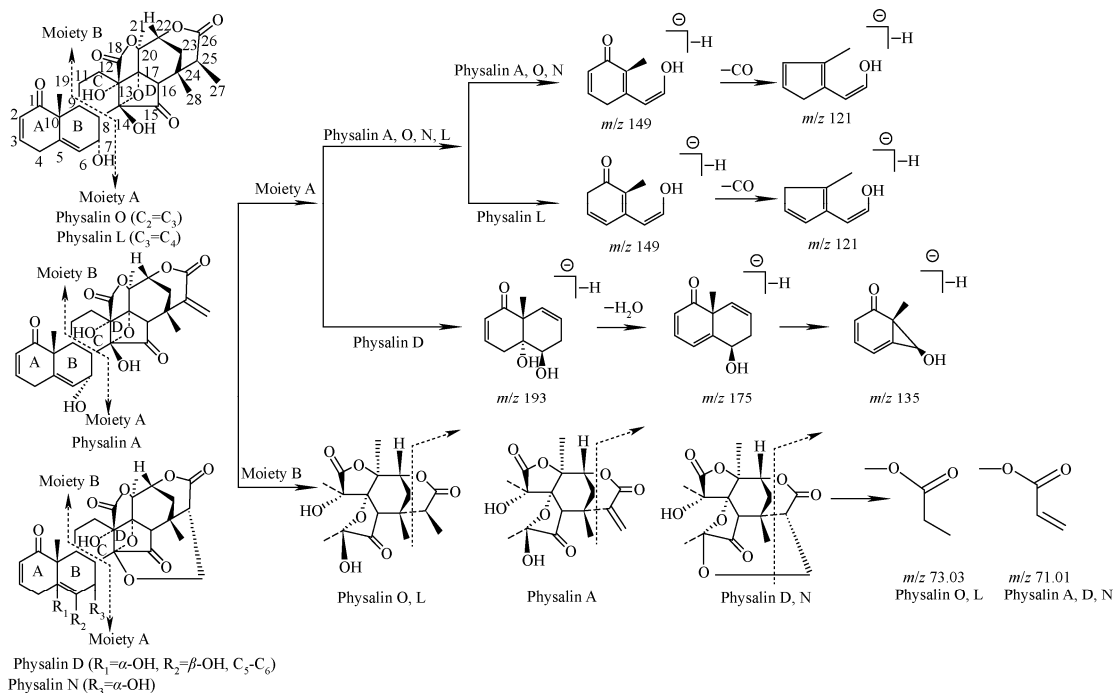


图6 酸浆苦素 A,D,L,N,O 的裂解途径

Fig. 6 Fragmentation pathways of physalin A, D, L, N, O

alis Calyx Seu Fructus[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2014, 20(21): 99-102(in Chinese).

- [4] HUANG C, XU Q M, CHEN C, SONG C W, XU Y, XIANG Y, FENG Y L, OUYANG H, ZHANG Y, JIANG H L. The rapid discovery and identification of physalins in the calyx of *Physalis alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino using ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time of flight tandem mass spectrometry together with a novel three-step data mining strategy[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1 361: 139-152.
- [5] 吴爽,吴莉莉,赵稷,滕杨. 锦灯笼宿萼与果实的石油醚部位化学成分及抗氧化活性比较[J]. 佳木斯大学学报(自然科学版), 2020, 38(1): 99-102.
- WU Shuang, WU Lili, ZHAO Ji, TENG Yang. Study on component analysis and antioxidant activity of petroleum ether extract from Calyx and Fruit in *Physalis alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino[J]. Journal of Jiamusi University (Natural Science Edition), 2020, 38(1): 99-102(in Chinese).
- [6] SUN K Y, SUN Y T, LI H Y, HAN D Y, BAI

- Y T, ZHAO R, GUO Z J. Anti-ageing effect of *Physalis alkekengi* ethyl acetate layer on a *D*-galactose-induced mouse model through the reduction of cellular senescence and oxidative stress [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2020, 21(5): 1 836.
- [7] HU X F, ZHANG Q, ZHANG P P, SUN L J, LIANG J C, MORRIS-NATSCHKEC S L, CHEN Y, LEE K H. Evaluation of *in vitro/in vivo* anti-diabetic effects and identification of compounds from *Physalis alkekengi*[J]. Fitoterapia, 2018, 127: 129-137.
- [8] GUO Y Q, LIU H X, DING L Q, OPPONG M, PAN G X, QIU F. LC-MS/MS method for simultaneous determination of flavonoids and physalins in rat plasma: application to pharmacokinetic study after oral administration of *Physalis alkekengi* var. *franchetii* (Chinese lantern) extract [J]. Biomedical Chromatography, 2017, 31(10): 1-9.
- [9] 刘瑶,张娜,史社坡,宋青青,李军,宋月林,屠鹏飞. 亲水作用色谱-质谱联用法同时测定参附注射液中的 14 种有机酸[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(18): 3 342-3 348.
- LIU Yao, ZHANG Na, SHI Shepo, SONG

- Qingqing, LI Jun, SONG Yuelin, TU Pengfei. Simultaneous determination of 14 organic acids in Shenfu injection by hydrophilic interaction chromatography-tandem mass spectrometry[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2016, 41(18): 3342-3348(in Chinese).
- [10] 李振山,孔倩倩,刘燕琳. 酸浆果治疗糖尿病研究进展[J]. 中国当代医药, 2016, 23(20): 18-20. LI Zhenshan, KONG Qianqian, LIU Yanlin. Research progress of *Physalis Peruviana* L. in the treatment of diabetes[J]. China Contemporary Medicine, 2016, 23(20): 18-20(in Chinese).
- [11] 周坤,简平,梁文仪,梁林金,叶婷,常子豪,张秋楠,张兰珍. 基于 UPLC-Q-exactive Orbitrap-MS 分析藏药诃子与毛诃子化学成分[J]. 质谱学报, 2020, 41(3): 254-267. ZHOU Kun, JIAN Ping, LIANG Wenyi, LIANG Linjin, YE Ting, CHANG Zihao, ZHANG Qiunan, ZHANG Lanzhen. Analysis on chemical constituents from *Terminalia chebula* Retz. and *Terminalia bellerica* (Gaertn.) Roxb. by UPLC-Q-exactive quadrupole-orbitrap mass spectrometry [J]. Journal of Mass Spectrometry, 2020, 41(3): 254-267(in Chinese).
- [12] URŠKA J, VESNA G, EVA K, IRENA V. HPTLC-densitometric and HPTLC-MS methods for analysis of flavonoids[J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2018, 41(6): 329-341.
- [13] 张伽妹,郭晓宇,全庆华,姬瑞芳,孙倩倩,田婧璠,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 of chemical constituents from *Caudrania tricuspidata* Bur by LTQ-Orbitrap MS[J]. Chinese Journal of Mass Spectrometry, 2018, 39(5): 599-606 (in Chinese).
- [14] 夏碧琪,黄芙珍,陈祥准,程洁,沈燕,韩超. 亲水相互作用色谱-串联质谱法快速测定葡萄酒中四种花青素[J]. 分析科学学报, 2016, 32(4): 505-509. XIA Biqi, HUANG Fuzhen, CHEN Xiangzhun, CHENG Jie, SHEN Yan, HAN Chao. Rapid quantification of four anthocyanins in grape wine by hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2016, 32(4): 505-509 (in Chinese).
- [15] FENG X C, HUO X G, LIU H X, CHAI L W, DING L Q, QIU F. Identification of absorbed constituents and *in vivo* metabolites in rats after oral administration of *Physalis alkekengi* var. *franchetii* by ultra-high-pressure liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. Biomedical Chromatography, 2018, 32(3): 1-8.