

超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱快速鉴定左归降糖舒心方化学成分

黄雅兰¹, 张艳玲², 向琴^{3*}, 喻嵘^{4*}, 吴勇军⁵, 刘秀²

- (1. 湖南中医药大学 第一附属医院, 湖南 长沙 410011; 2. 湖南中医药大学 中医学院, 湖南 长沙 410208; 3. 湖南中医药大学 科技处, 湖南 长沙 410208; 4. 湖南中医药大学 研究生院, 湖南 长沙 410208; 5. 湖南中医药大学 药学院, 湖南 长沙 410208)

摘要:建立了一种基于超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱技术(UHPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS)的左归降糖舒心方化学成分的快速分析方法。左归降糖舒心方水煎液高速离心后取上清液,以Xbridge BEH C₁₈色谱柱(2.1 mm × 100 mm, 2.6 μm)分离, 0.1%甲酸水和乙腈为流动相进行梯度洗脱,采用四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱在电喷雾正、负离子模式下进行检测, Xcalibur 4.3和Compound Discoverer 3.2软件进行数据处理。从左归降糖舒心方水煎液中共鉴定出290个化学成分,包括224个已知的化学成分,涵盖黄酮类、苯丙素类、酚类、皂苷类、有机酸类、生物碱类、核苷类、环烯醚萜类、寡糖等9种主要结构类型,此外66个化合物为新发现的成分,主要为氨基酸/小肽类结构类型。该方法可快速、准确地鉴定左归降糖舒心方水煎液中的化学成分,为进一步研究左归降糖舒心方的药效物质基础,指导临床合理用药以及后期实验研究提供参考依据。

关键词:左归降糖舒心方;超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱;化学成分;小肽类

中图分类号: O657.63; R914.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2022)07-0963-15

Rapid Analysis of Chemical Components in Zuogui Jiangtang Shuxin Formula by UHPLC-Q-Exactive-Orbitrap Mass Spectrometry

HUANG Ya-lan¹, ZHANG Yan-ling², XIANG Qin^{3*}, YU Rong^{4*}, WU Yong-jun⁵, LIU Xiu²

- (1. The First Hospital of Hunan University of Traditional Chinese Medicine, Changsha 410011, China; 2. College of Traditional Chinese Medicine, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China; 3. Science and Technology Department of Hunan University of Traditional Chinese Medicine, Changsha 410208, China; 4. Graduate School of Hunan University of Traditional Chinese Medicine, Changsha 410208, China; 5. School of Pharmacy, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China)

Abstract: An ultra performance liquid chromatography-quadrupole-exactive orbitrap mass spectrometry (UHPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS) was developed for the rapid analysis of the chemical components in Zuogui Jiangtang Shuxin formula. The aqueous decoction of Zuogui Jiangtang Shuxin formula was separated on an Xbridge BEH C₁₈ (2.1 mm × 100 mm, 2.6 μm) column with 0.1% formic acid-water and acetonitrile as mobile phase. The eluent was detected by quadrupole orbitrap high resolution mass spectrometry in ESI positive and negative ion modes. The raw data was processed using Xcalibur 4.3 and Compound Discoverer 3.2 software. A total of 290 chemical components were tentatively identified from the aqueous decoction of Zuogui Jiangtang Shuxin formula, including 224 known compounds with structure classes of flavonoids, phenylpropanoids, phenols, saponins, organic acids, alkaloids, nucleosides, iridoids and oligoses. It is worth noting that the other 66 compounds were detected and identified from Zuogui Jiangtang Shuxin formula for the first time, which were mainly amino acids/small peptides. This developed method could be used for rapid and accurate analysis of the chemical components in Zuogui Jiangtang Shuxin formula, which

收稿日期: 2021-12-30; 修回日期: 2022-04-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(82074400, 82004185); 湖南省科技重点研发计划项目(2020SK2101); 湖南省研究生科研创新项目(CX20210692); 湖南省教育厅科学研究项目(18A220, 20K094, 20B450); 中医方证研究转化医学湖南省重点实验室资助(2018TP1021); 湖南省自然科学基金项目(2018JJ3394); 湖南省中医药科研计划项目(201931)

* 通讯作者: 向琴, 博士, 实验师, 研究方向: 内分泌及代谢疾病的中药防治机制研究, E-mail: 003852@hnucm.edu.cn
喻嵘, 博士, 教授, 研究方向: 中医药防治内分泌及代谢疾病的研究, E-mail: yuron@21cn.com

could provide a reference for further research on the therapeutic material basis of Zuogui Jiangtang Shuxin formula and guiding the rational use of drugs in clinical practice as well as later experimental studies.

Key words: Zuogui Jiangtang Shuxin formula; ultra performance liquid chromatography – quadrupole – exactive orbitrap mass spectrometry; chemical components; small peptides

左归降糖舒心方是湖南中医药大学陈大舜教授创立的中药复方,由人参(*Panax ginseng* C. A. Meyer)、黄芪(*Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bunge)、生地(*Rehmannia glutinosa* (Gaetn.) Libosch. ex Fisch. et Mey.)、葛根(*Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi)、山茱萸(*Cornus officinalis* Sieb. et Zucc.)、丹参(*Salvia miltiorrhiza* Bunge)、黄连(*Coptis chinensis* Franch.)、麦冬(*Ophiopogon japonicus* (Linn. f.) Ker – Gawl.)、山楂(*Crataegus pinnatifida* Bge.) 9味中药组成,具有滋阴益气、活血解毒的功效,临床多用于糖尿病合并心血管疾病的治疗。本课题组的前期临床与实验结果显示,左归降糖舒心方可改善糖尿病合并冠心病、糖尿病合并心脏病患者的糖脂代谢异常,并改善心功能;可通过抗脂质过氧化对转基因2型糖尿病 MKR 鼠心肌产生保护作用^[1];体外实验表明,左归降糖舒心方含药血浆对氧化低密度脂蛋白(ox-LDL)诱导的 J774A.1 巨噬细胞泡沫化和细胞凋亡有明显的抑制作用^[2]。虽然临床和实验研究表明左归降糖舒心方的疗效显著,但尚未对其化学成分进行系统全面分析,药效物质基础鲜有报道。

超高效液相色谱 – 四极杆 – 静电场轨道阱高分辨质谱技术(UHPLC – Q – Exactive – Orbitrap – MS)以灵敏度高、分辨率高、质量精度高等优点成为快速分离鉴定中药复方化学成分的有力工具。本研究采用该技术对左归降糖舒心方进行化学成分分析,可不依赖于实时质量轴校正,能长时间维持 ppm 级的质量准度。实验样品经液相色谱分离后进行质谱检测,以高分辨质谱采集得到的一级和二级精确质量数为未知物鉴定最主要的信息,并通过数据依赖性采集模式获得高质量的二级质谱图。各个碎片亦具有超高质量精度,可以准确拟合出各碎片的化学式。本实验通过一级和二级质谱及相关中药数据库匹配,从左归降糖舒心方水煎液中共鉴定出 290 个化学成分,为进一步研究左归降糖舒心方的药效物质基础,指导临床合理用药以及后期实验研究提供了参考依据。

1 实验部分

1.1 仪器及软件

Vanquish Flex 超高效液相色谱仪、Thermo Scientific™ Q Exactive 四极杆 – 静电场轨道阱高分辨质谱仪、Heraeus Pico & Fresco 离心机(Thermo Fisher Scientific 公司)。定性分析软件:Compound Discoverer 软件及 Xcalibur qual browser(Thermo Fisher Scientific 公司)。

1.2 药材与试剂

左归降糖舒心方组方药材购于湖南中医药大学第一附属医院中药房,经湖南中医药大学药学院吴勇军教授鉴定为正品。将各味中药放于砂锅中以 5 倍蒸馏水浸泡 1 h,加热煮沸后,转用文火煎煮 20 min,纱布过滤药液,药渣再加 3 倍量蒸馏水煎煮 20 min 并过滤,将两次煎煮的滤液浓缩至含生药量为 2 g/mL 的药液,置于 4 °C 冰箱保存备用。取 15 mL 中药水煎液高速离心,取上清液直接进样。

甲酸、乙腈(HPLC 级,德国默克公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 色谱条件 Vanquish Flex 超高效液相色谱系统由真空脱气机、自动进样器、柱温箱和二元泵组成。色谱柱为 Xbridge BEH C₁₈(2.1 mm × 100 mm, 2.6 μm, Waters 公司);流动相为 0.1% 甲酸水(A)和乙腈(B)。流速为 0.3 mL/min,进样体积为 10 μL,柱温为 40 °C。梯度洗脱程序如下:0 ~ 1.5 min, 2% B; 1.5 ~ 20 min, 2% ~ 45% B; 20 ~ 27 min, 45% ~ 95% B; 27 ~ 32 min, 95% B; 32 ~ 32.1 min, 95% ~ 2% B; 32.1 ~ 35 min, 2% B。

1.3.2 质谱条件 电喷雾电离源正、负离子(± ESI)检测模式,离子源参数如下:喷雾电压: + 3.8 kV / - 3.0 kV;鞘气压力: 6 L/min;辅助气体压力: 10 L/min;毛细管温度: 300 °C;加热器温度: 450 °C; S – Lens: 50。质谱扫描参数:扫描范围 *m/z* 100 ~ 1 500;全质量分辨率(轨道阱分辨率): 70 000, MS/MS 分辨率: 17 500;碰撞能量: 归一化碰撞能量: 20、40、60。使用 Xcalibur 4.3 和 Compound Discoverer 3.2 化学工作站进行数

据处理。

2 结果与讨论

2.1 左归降糖舒心方水煎液的化学成分分析

本实验利用 Compound Discoverer 软件检索本地标准品自建二级质谱库，及网络数据库 mzCloud、Chemspider 和 GNPS 等对未知物进行鉴定，结合一级和二级质谱及数据库匹配，从左归降糖舒心方水煎液中共鉴定出 290 种化学成分。图 1 为样品在正、负离子模式下的总离子流图。其中 224 个为已知的化学成分，包括黄酮类 68 个、苯丙素类 31 个、酚类 26 个、皂苷类 23 个、有机酸类 20 个、生物碱类 15 个、核苷类 13 个、环烯醚萜类 11 个、寡糖类 4 个及 13 个其它类型组分；66 个化合物为新发现的成分，主要为氨基酸/小肽类。所鉴定化学成分的保留时间、分子式、高分辨质谱母离子、碎片离子信息、成分类别、药材来源如表 1 所示。

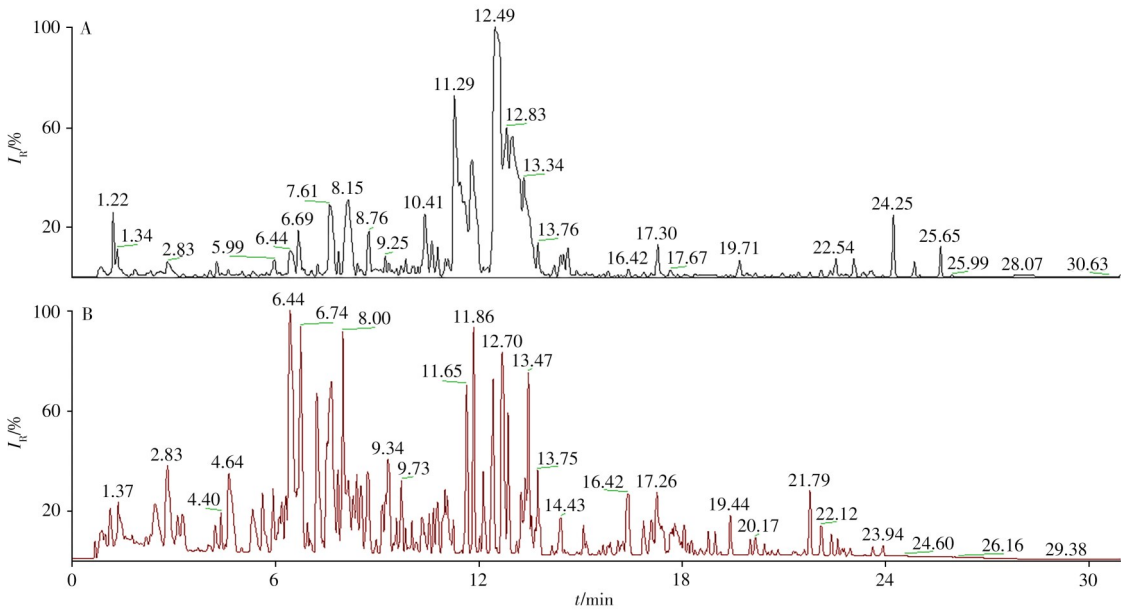


图 1 左归降糖舒心方在正(A)、负(B)离子模式下的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms of Zuogui Jiangtang Shuxin formula in the positive(A) and negative(B) ion modes

表 1 左归降糖舒心方化学成分的鉴定结果

Table 1 Results of the chemical components of Zuogui Jiangtang Shuxin formula

No.	RT (min)	Precursor ion	Formula	Identification	MS/MS fragment ions	Compound class	Origin plant
1	0.718	259.023 2	C ₆ H ₁₃ O ₉ P	D-Glucose 6-phosphate	96.969 55, 78.959 04, 259.022 50, 96.960 45, 138.980 36	糖类	山楂
2	0.754	131.046 2	C ₄ H ₈ N ₂ O ₃	Asparagine	114.019 59, 113.035 66, 70.029 81, 131.046 17, 95.025 05	氨基酸/小肽类	黄芪
3	0.757	503.162 1	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	D-Raffinose	179.056 12, 59.013 83, 383.119 72, 89.024 41, 71.013 84	糖类	人参/地黄/山楂
4	0.801	177.098 8	C ₅ H ₁₂ N ₄ O ₃	L-Canavanine	76.050 56, 160.071 66, 118.049 87, 72.044 45, 177.098 65	氨基酸/小肽类	
5	0.931	175.119 1	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	DL-Arginine	70.065 22, 175.118 99, 60.055 93, 116.070 62, 130.097 56	氨基酸/小肽类	黄芪
6	0.959	244.093 0	C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₅	Cytidine	112.050 56, 95.023 99, 69.044 85, 94.040 08, 68.341 65	核苷类	地黄
7	0.981	291.130 1	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ O ₆	Argininosuccinic acid	291.130 00, 70.065 26, 175.119 08, 60.055 94, 71.049 22	氨基酸/小肽类	
8	1.034	323.028 5	C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₉ P	Uridine monophosphate (UMP)	211.001 48, 78.959 07, 111.020 01, 323.028 90, 96.969 61	核苷类	地黄
9	1.049	152.070 7	C ₈ H ₉ NO ₂	2-Phenylglycine	152.070 60, 106.065 15, 93.057 33, 134.060 18, 153.074 94	氨基酸/小肽类	
10	1.074	330.058 6	C ₁₀ H ₁₂ N ₅ O ₆ P	Adenosine 3'5'-cyclic monophosphate	136.061 84, 330.059 81, 98.984 19, 69.033 62, 119.035 32	核苷类	地黄
11	1.096	344.040 0	C ₁₀ H ₁₂ N ₅ O ₇ P	Guanosine cyclic monophosphate	150.042 04, 133.015 55, 344.040 07, 108.020 32, 107.036 22	核苷类	地黄
12	1.101	191.019 8	C ₆ H ₈ O ₇	Citric acid	111.008 78, 87.008 78, 85.029 55, 191.019 91, 129.019 39	有机酸类	山楂/人参

(续表1)

No.	RT (min)	Precursor ion	Formula	Identification	MS/MS fragment ions	Compound class	Origin plant
13	1.104	154.097 6	C ₇ H ₁₁ N ₃ O	N-Acetylhistamine	154.097 50, 70.065 25, 94.065 18, 112.075 74, 154.049 76	氨基酸/ 小肽类	
14	1.104	187.107 8	C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₃	L-Alanyl-L-proline	116.070 66, 187.107 62, 70.065 25, 169.097 06, 72.080 86	氨基酸/ 小肽类	
15	1.120	113.034 6	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	Uracil	113.034 69, 70.028 85, 96.008 01, 113.023 48, 113.059 80	核苷类	地黄
16	1.126	173.009 1	C ₆ H ₆ O ₆	trans-Aconitic acid	85.029 50, 129.019 35, 111.008 71, 173.009 54, 86.032 86	有机酸类	山茱萸
17	1.139	190.071 2	C ₇ H ₁₁ NO ₅	N-Acetyl-L-glutamic acid	130.049 96, 84.044 43, 102.055 01, 148.060 41, 61.039 94	氨基酸/ 小肽类	
18	1.149	156.077 0	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	L-Histidine	110.071 33, 156.076 80, 156.101 94, 138.054 93, 86.060 06	氨基酸/ 小肽类	黄芪
19	1.176	180.102 1	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	Salsolinol	180.101 85, 163.075 27, 145.064 80, 85.028 43, 117.069 90	生物碱类	黄连
20	1.222	233.149 8	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₄	L-Isoleucyl-L-threonine	86.096 44, 69.070 01, 233.149 46, 120.065 64, 215.139 08	氨基酸/ 小肽类	
21	1.223	268.104 2	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄	Adenosine	136.061 75, 268.103 88, 119.035 20, 137.045 72, 94.039 92	核苷类	地黄
22	1.232	247.129 1	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₅	L-Isoleucyl-L-aspartic acid	86.096 42, 69.069 99, 247.128 81, 72.080 86, 56.049 81	氨基酸/ 小肽类	
23	1.240	252.109 3	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₃	2'-Deoxyadenosine	136.061 89, 252.107 57, 119.035 26, 117.054 79, 137.045 85	核苷类	地黄
24	1.242	152.056 7	C ₅ H ₅ N ₃ O	Guanine	152.056 82, 152.070 51, 153.040 77, 135.030 14, 110.034 85	核苷类	地黄
25	1.243	117.019 3	C ₄ H ₆ O ₄	Succinic acid	73.029 49, 117.019 30, 99.008 74, 74.032 88, 118.022 70	有机酸类	人参/地黄/ 山楂
26	1.292	261.144 7	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₅	Ile-Glu	86.096 48, 261.144 78, 69.070 04, 148.060 53, 132.102 01	氨基酸/ 小肽类	
27	1.330	229.154 8	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₃	Prolylleucine	229.154 71, 70.065 23, 98.060 07, 142.086 32, 86.060 03	氨基酸/ 小肽类	
28	1.353	103.003 6	C ₃ H ₄ O ₄	Malonic acid	59.013 83, 103.003 70, 103.040 01, 73.029 49, 57.034 55	有机酸类	山楂
29	1.373	116.070 7	C ₅ H ₉ NO ₂	D-(+)-Proline	70.065 21, 116.070 60, 71.068 47, 71.049 16, 68.049 54	氨基酸/ 小肽类	黄芪
30	1.443	169.014 2	C ₇ H ₆ O ₅	Gallic acid	125.024 44, 169.014 34, 69.034 65, 97.029 53, 81.034 61	有机酸类	山茱萸
31	1.583	483.078 0	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	Hamamelitannin	169.014 24, 483.078 28, 125.024 38, 331.067 29, 107.013 82	酚类	山茱萸
32	1.592	298.114 8	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₅	7-Methylguanosine	166.072 43, 149.045 85, 167.056 34, 153.040 74, 298.137 30	核苷类	地黄
33	1.612	105.019 2	C ₃ H ₆ O ₄	DL-Glyceric acid	105.019 25, 72.993 09, 75.008 71, 59.013 82, 69.928 11	有机酸类	山楂
34	1.750	282.119 8	C ₁₁ H ₁₅ N ₅ O ₄	2'-O-Methyladenosine	136.061 83, 282.119 48, 119.035 25, 69.033 62, 137.045 79	核苷类	地黄
35	1.758	361.114 1	C ₁₅ H ₂₂ O ₁₀	Catalpol	169.014 24, 125.024 38, 271.046 20, 361.077 76, 59.013 83	环烯醚萜类	地黄
36	1.974	298.114 8	C ₁₁ H ₁₅ N ₅ O ₅	2'-O-Methylguanosine	152.056 81, 153.040 82, 135.030 24, 101.059 83, 110.035 00	核苷类	地黄
37	2.110	217.154 7	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₃	Valylvaline	72.080 83, 217.155 24, 55.054 61, 118.086 25, 217.127 14	氨基酸/ 小肽类	
38	2.137	341.108 7	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Trehalose	89.024 44, 59.013 84, 71.013 85, 161.045 64, 179.056 21	糖类	山楂
39	2.138	303.145 3	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₃	L-Histidyl-L-phenylalanine	110.071 29, 303.144 20, 83.060 35, 93.044 75, 285.134 37	氨基酸/ 小肽类	
40	2.172	141.019 3	C ₆ H ₆ O ₄	cis, cis-Muconic acid	97.029 49, 69.034 60, 141.019 50, 67.018 96, 95.013 86	有机酸类	山楂
41	2.240	633.073 7	C ₂₇ H ₂₂ O ₁₈	Corilagin	300.999 05, 633.073 61, 275.020 05, 249.040 53, 231.029 74	酚类	山茱萸
42	2.254	197.009 1	C ₈ H ₆ O ₆	4, 5-Dihydroxyphthalic acid	153.019 33, 109.029 44, 197.009 20, 151.061 17, 197.046 81	酚类	地黄
43	2.277	731.225 8	C ₂₇ H ₄₂ O ₂₀	Rehmannioside D	179.056 15, 263.077 33, 71.013 85, 59.013 82, 89.024 44	环烯醚 萜类	地黄
44	2.356	166.086 4	C ₉ H ₁₁ NO ₂	L-Phenylalanine	120.080 80, 103.054 21, 166.086 23, 93.069 90, 131.049 16	氨基酸/ 小肽类	
45	2.444	127.039 0	C ₆ H ₆ O ₃	5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde	109.028 48, 81.033 55, 127.039 03, 53.038 97, 110.031 84	其它	地黄
46	2.627	289.091 9	C ₁₂ H ₁₆ O ₈	Dianthoside	127.039 02, 85.028 43, 69.033 62, 109.028 43, 81.033 56	皂苷类	麦冬
47	2.712	167.035 0	C ₈ H ₈ O ₄	Homogentisic acid	167.034 88, 123.045 12, 68.995 74, 139.040 01, 93.034 51	酚类	地黄

(续表1)

No.	RT (min)	Precursor ion	Formula	Identification	MS/MS fragment ions	Compound class	Origin plant
48	2.764	315.072 3	C ₁₃ H ₁₆ O ₉	Gentisic acid 5-O-glucoside	315.072 48, 108.021 65, 152.011 47, 109.029 40, 153.019 26	酚类	葛根
49	3.040	158.081 4	C ₇ H ₁₁ NO ₃	AC-D-PRO-OH	70.065 19, 112.075 66, 116.070 56, 158.081 19, 140.070 47	氨基酸/ 小肽类	葛根
50	3.120	483.077 9	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	1, 6-Bis-O-(3, 4, 5-trihydroxybenzoyl)hexopyranose	169.014 21, 483.078 22, 125.024 36, 331.066 80, 313.056 7	酚类	
51	3.234	295.128 7	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₅	Phe-Glu	120.080 84, 295.129 09, 103.054 25, 148.060 49, 84.044 43	氨基酸/ 小肽类	
52	3.239	153.019 3	C ₇ H ₆ O ₄	Gentisic acid	109.029 41, 153.019 29, 108.021 69, 110.032 85, 81.034 59	酚类	葛根
53	3.284	219.134 1	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₄	D-Seryl-L-leucine	60.044 69, 86.096 43, 132.101 96, 219.133 85, 173.128 54	氨基酸/ 小肽类	人参
54	3.319	189.123 5	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₃	Gly-Ile	86.096 43, 143.117 95, 132.101 97, 75.055 36, 189.073 96	氨基酸/ 小肽类	
55	3.396	169.049 6	C ₈ H ₈ O ₄	Isovanillic acid	111.044 11, 125.059 78, 93.033 54, 65.038 79, 169.049 55	酚类	
56	3.406	329.087 8	C ₁₄ H ₁₈ O ₉	Vanillic acid 4-β-D-glucoside	167.034 96, 108.021 66, 152.011 46, 123.045 19, 329.087 49	酚类	丹参
57	3.474	246.145 0	C ₁₀ H ₁₉ N ₃ O ₄	Asn-Leu	229.118 53, 212.091 84, 110.023 76, 141.102 33, 87.0553 7	氨基酸/ 小肽类	丹参
58	3.571	437.214 5	C ₁₉ H ₂₈ N ₆ O ₆	Asp-Phe-Arg	120.080 80, 437.214 63, 70.065 22, 322.187 38, 175.118 96	氨基酸/小肽类	
59	3.741	153.055 7	C ₈ H ₁₀ O ₃	3, 4-Dihydroxyphenylethanol	109.029 47, 123.045 20, 153.019 44, 153.055 69, 108.021 77	酚类	
60	3.945	189.123 5	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₃	Glycyl-L-leucine	86.096 44, 132.101 97, 143.117 97, 190.086 15, 189.102 25	氨基酸/ 小肽类	丹参
61	4.060	497.092 3	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₄	4, 5-Di-O-galloylquinic acid	153.018 17, 139.038 93, 79.017 81, 143.033 86, 153.028 92	酚类	
62	4.095	312.130 3	C ₁₂ H ₁₇ N ₅ O ₅	N2-Dimethylguanosine	180.087 95, 110.034 92, 153.040 73, 84.044 42, 69.033 63	核苷类	
63	4.139	373.113 8	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₀	Geniposidic acid	123.045 17, 149.060 73, 211.061 31, 59.013 84, 167.071 37	环烯醚萜类	地黄
64	4.209	113.059 8	C ₆ H ₈ O ₂	Sorbic acid	113.059 74, 67.054 40, 95.049 18, 71.049 24, 85.064 85	有机酸类	山楂
65	4.216	167.070 4	C ₉ H ₁₀ O ₃	Apocynin	149.059 80, 121.064 87, 93.069 95, 167.070 27, 91.054 28	酚类	黄芪
66	4.299	421.134 3	C ₁₇ H ₂₄ O ₁₂	Maltol 6'-O-beta-D-apiofuranosyl-beta-D-glucopyranoside	127.039 02, 289.091 67, 85.028 41, 69.033 63, 68.848 15	糖类	山楂
67	4.420	261.144 7	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₅	Glu-Leu	84.044 43, 243.134 05, 86.096 41, 197.128 54, 132.101 96	氨基酸/ 小肽类	黄芪
68	4.522	279.134 3	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄	Tyrosyl-L-proline	136.075 79, 116.070 65, 91.054 27, 70.065 24, 279.133 97	氨基酸/ 小肽类	
69	4.583	183.029 8	C ₈ H ₈ O ₅	3, 4-Dihydroxy-5-methoxybenzoic acid	168.006 38, 124.016 53, 183.029 85, 139.040 10, 183.077 41	酚类	
70	4.658	231.170 5	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O ₃	Ile-Val	86.096 43, 69.070 01, 231.170 18, 231.076 11, 84.080 85	氨基酸/ 小肽类	山楂
71	4.742	355.102 4	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	Neochlorogenic acid	163.039 02, 135.044 1, 89.038 61, 117.033 55, 145.028 46	苯丙素类	
72	4.873	146.117 6	C ₇ H ₁₅ NO ₂	Methyl L-isoleucinate	86.096 40, 69.070 01, 146.117 55, 72.080 71, 100.047 41	氨基酸/ 小肽类	
73	4.984	231.170 5	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O ₃	D-Valyl-D-alloisoleucine	72.080 85, 55.054 63, 231.170 73, 86.096 45, 132.101 99	氨基酸/ 小肽类	黄芪
74	5.008	137.024 3	C ₇ H ₆ O ₃	Salicylic acid	137.024 40, 136.016 60, 138.027 82, 109.029 63, 108.021 72	酚类	
75	5.077	158.082 2	C ₇ H ₁₃ NO ₃	N-Acetyl-DL-norvaline	116.071 70, 158.082 26, 114.092 44, 159.029 86, 73.029 48	氨基酸/ 小肽类	
76	5.081	371.098 3	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	p-Coumaric acid glucoside	191.056 15, 163.040 10, 119.050 19, 85.029 48, 93.034 49	苯丙素类	山楂
77	5.122	231.170 5	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O ₃	Leu-Val	86.096 44, 231.170 49, 72.080 87, 185.164 99, 118.086 24	氨基酸/ 小肽类	地黄
78	5.334	298.096 9	C ₁₁ H ₁₅ N ₅ O ₃ S	5'-S-Methyl-5'-thioadenosine	136.061 81, 298.096 89, 61.010 92, 75.026 34, 119.035 23	核苷类	
79	5.483	295.165 4	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₄	L-Leucyl-D-tyrosine	86.096 42, 69.070 01, 295.165 44, 182.081 30, 136.075 76	氨基酸/ 小肽类	
80	5.497	281.113 4	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₅	α-Aspartylphenylalanine	120.080 83, 166.086 29, 88.039 34, 91.054 24, 103.054 21	氨基酸/ 小肽类	黄芪
81	5.571	121.064 9	C ₈ H ₈ O	Acetophenone	121.064 91, 93.069 96, 103.054 27, 91.054 30, 95.049 20	氨基酸/ 小肽类	
82	5.581	299.113 7	C ₁₄ H ₂₀ O ₇	Salidroside	59.013 84, 71.013 85, 89.024 45, 119.050 05, 119.035 04	酚类	

(续表1)

No.	RT (min)	Precursor ion	Formula	Identification	MS/MS fragment ions	Compound class	Origin plant
83	5.612	263.142 5	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	Ile-Met	86.096 45, 263.144 41, 69.070 03, 150.058 33, 263.102 48	氨基酸/ 小肽类	
84	5.633	229.154 9	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₃	Leucylproline	116.070 57, 86.096 37, 70.065 19, 229.154 66, 68.883 25	氨基酸/ 小肽类	
85	5.715	261.144 6	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₅	Glu-Ile	84.044 42, 86.096 41, 132.101 96, 261.144 68, 198.112 35	氨基酸/ 小肽类	
86	5.894	272.128 2	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃	Demethylcoclaurine	107.049 18, 272.128 36, 255.101 73, 161.059 74, 115.054 27	生物碱类	黄连
87	5.910	231.170 5	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O ₃	Val-Leu	72.080 83, 231.170 39, 55.054 62, 86.096 41, 132.101 94	氨基酸/ 小肽类	
88	5.932	295.165 2	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₄	L-Isoleucyl-D-tyrosine	86.096 46, 295.165 50, 182.081 38, 136.075 84, 165.054 82	氨基酸/ 小肽类	
89	5.954	261.123 3	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	Cyclo(tyrosyl-prolyl)	261.123 11, 70.065 22, 107.049 13, 136.075 73, 188.070 56	氨基酸/ 小肽类	
90	5.983	247.144 1	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂	Lenticin	188.070 60, 146.060 03, 60.081 07, 118.065 12, 144.080 83	生物碱类	黄连
91	6.015	337.093 0	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	3-O- <i>p</i> -Coumaroylquinic acid	163.040 10, 119.050 20, 191.056 14, 337.093 48, 173.045 91	苯丙素类	山楂
92	6.021	327.108 7	C ₁₅ H ₂₀ O ₈	Androsin	147.045 12, 59.013 82, 71.013 82, 89.024 42, 101.024 35	酚类	黄芪
93	6.054	227.091 3	C ₁₁ H ₁₄ O ₅	Sarracenin	139.039 05, 195.065 28, 81.033 55, 141.054 69, 95.049 20	环烯醚萜类	地黄
94	6.149	375.129 5	C ₁₆ H ₂₄ O ₁₀	Loganic acid	213.077 00, 375.129 73, 69.034 58, 59.013 85, 169.087 11	环烯醚萜类	地黄
95	6.214	311.040 8	C ₁₃ H ₁₂ O ₉	Caftaric acid	179.035 08, 135.045 23, 149.009 16, 87.008 76, 59.013 85	苯丙素类	山楂
96	6.277	289.072 1	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	Epicatechin	289.071 87, 109.029 43, 245.081 82, 123.045 17, 125.024 41	黄酮-黄烷 醇类	山楂
97	6.312	295.165 2	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₄	Tyr-Ile	136.075 81, 91.054 29, 119.049 26, 295.165 47, 86.096 46	氨基酸/ 小肽类	
98	6.347	497.092 3	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₄	3, 5-Di-O-galloylquinic acid	153.018 34, 79.017 90, 143.034 01, 153.028 96, 125.023 45	酚类	丹参
99	6.401	353.087 8	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	Chlorogenic acid	191.056 21, 85.029 52, 93.034 42, 353.086 52, 127.040 16	苯丙素类	山楂
100	6.436	165.019 3	C ₈ H ₆ O ₄	3-Formylsalicylic acid	121.029 47, 165.019 29, 122.032 94, 93.034 52, 77.039 67	酚类	丹参
101	6.467	139.038 9	C ₇ H ₆ O ₃	3, 4-Dihydroxybenzaldehyde	139.038 99, 111.044 08, 83.049 13, 79.017 85, 68.025 77	酚类	丹参
102	6.470	405.140 5	C ₁₇ H ₂₆ O ₁₁	Morroniside	101.024 37, 155.035 02, 141.055 77, 243.087 43, 68.998 21	环烯醚萜类	山茱萸
103	6.486	252.087 8	C ₁₂ H ₁₅ NO ₅	N-Acetylvani alanine	252.087 75, 210.077 26, 193.074 42, 122.037 35, 134.037 37	氨基酸/ 小肽类	
104	6.491	265.154 6	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₃	Phe-Val	120.080 86, 103.054 27, 265.155 06, 72.080 83, 93.069 91	氨基酸/ 小肽类	
105	6.550	497.092 3	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₄	3, 4-Di-O-galloylquinic acid	153.018 33, 79.017 88, 143.034 06, 153.029 13, 125.023 50	酚类	丹参
106	6.552	263.142 3	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	Met-Ile	104.052 83, 56.049 84, 61.010 91, 263.142 27, 86.096 44	氨基酸/ 小肽类	
107	6.637	121.029 5	C ₇ H ₆ O ₂	Benzoic acid	121.029 46, 122.032 84, 108.021 67, 93.034 54, 122.024 54	其它	地黄
108	6.689	433.112 8	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	Pueraria glycoside	433.112 95, 313.070 65, 283.060 09, 415.102 42, 255.065 16	黄酮-异黄 酮类	葛根
109	6.722	325.092 9	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	Melilotoside	119.050 20, 163.040 15, 325.098 51, 145.050 58, 89.024 51	苯丙素类	山楂
110	6.731	245.185 9	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	Leu-Leu	86.096 40, 245.185 91, 69.069 99, 199.180 36, 132.101 76	氨基酸/ 小肽类	
111	6.806	159.066 2	C ₇ H ₁₂ O ₄	Pimelic acid	97.065 82, 159.066 19, 115.076 39, 95.050 22, 159.029 94	有机酸类	山楂
112	6.818	367.103 3	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	5-O-Feruloyl-D-quinic acid	193.050 63, 134.037 32, 367.103 30, 117.034 61, 149.060 68	苯丙素类	山楂
113	6.871	353.087 8	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	Cryptochlorogenic acid	173.045 55, 135.045 21, 179.035 06, 191.056 17, 353.088 75	苯丙素类	山楂
114	6.939	276.134 5	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₃	D-Alanyl-D-tryptophan	188.070 60, 205.097 18, 146.060 04, 276.134 58, 118.065 15	氨基酸/ 小肽类	
115	6.968	389.109 0	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₁	Secologanocide	69.034 60, 59.013 85, 121.065 86, 389.109 47, 71.013 89	环烯醚萜类	山茱萸
116	7.052	565.155 0	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	Isovitexin 2''-O-xyloside	433.112 95, 565.155 09, 313.070 62, 283.060 18, 255.065 11	黄酮-黄酮 类	葛根
117	7.159	295.165 4	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₄	Tyr-Leu	136.075 76, 91.054 24, 119.049 21, 295.165 25, 86.096 41	氨基酸/ 小肽类	

(续表1)

No.	RT (min)	Precursor ion	Formula	Identification	MS/MS fragment ions	Compound class	Origin plant
118	7.246	577.1353	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	Procyanidin B2	125.02439, 289.07193, 407.07718, 425.08807, 161.02455	黄酮-花色 素类	山楂
119	7.352	265.1549	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₃	Val-Phe	72.08080, 120.08078, 166.08621, 265.15485, 55.05459	氨基酸/ 小肽类	
120	7.388	245.1859	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	Ile-Leu	86.09640, 245.18599, 199.18044, 132.10191, 69.06995	氨基酸/ 小肽类	
121	7.459	433.1341	C ₁₈ H ₂₄ O ₁₂	Licoagroside B	127.03907, 85.02847, 99.04410, 271.06009, 103.03902	环烯醚萜类	山茱萸
122	7.490	263.1393	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₃	Phe-Pro	120.08077, 116.07059, 70.06522, 263.13895, 103.05418	氨基酸/ 小肽类	
123	7.637	417.1177	C ₂₁ H ₂₀ O ₉	Puerarin	417.11801, 297.07574, 267.06512, 239.07022, 399.10742	黄酮-异黄 酮类	葛根
124	7.694	245.1859	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	Leu-Ile	86.09645, 245.18616, 69.07002, 245.10059, 132.10194	氨基酸/ 小肽类	
125	7.706	353.0878	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	1-Caffeoylquinic acid	191.05623, 85.02951, 353.08774, 93.03454, 161.02446	苯丙素类	山楂
126	7.741	291.0863	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	Catechin	139.03900, 123.04406, 147.04404, 165.05464, 291.08691	黄酮-黄烷 醇类	黄芪
127	7.746	408.1866	C ₁₇ H ₂₆ O ₁₀	Loganin	179.07034, 229.10719, 211.09654, 109.06491, 81.06992	环烯醚萜类	山茱萸/地 黄
128	7.839	172.0980	C ₈ H ₁₅ NO ₃	N-Acetyl-D-alloisoleucine	130.08727, 172.09793, 93.03456, 128.10809, 131.09084	氨基酸/ 小肽类	
129	7.933	337.0930	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	4-O-p-Coumaroylquinic acid	173.04550, 93.03454, 163.04004, 119.05011, 337.09344	苯丙素类	山楂
130	7.956	449.1078	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	Orientin	449.10770, 299.05484, 329.06549, 431.09714, 283.06006	黄酮-黄酮 类	丹参
131	7.965	449.1093	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₁	Hovetrichoside C	449.10889, 125.02436, 259.06119, 269.04562, 287.05634	黄酮-橙酮 类	丹参
132	7.999	387.2013	C ₁₉ H ₃₀ O ₈	(4S)-4-Hydroxy-3, 5, 5-tri- methyl-4-[(1E)-3-[(2R, 3R, 4S, 5S, 6R)-3, 4, 5-trihy- droxy-6-(hydroxymethyl)oxan- 2-yl]oxy]but-1-en-1-yl]cyclo- hex-2-en-1-one	95.08553, 207.13799, 67.05440, 387.22437, 149.09616	黄酮-黄酮 类	丹参
133	8.001	153.0546	C ₈ H ₈ O ₃	Vanillin	65.03878, 111.04409, 125.05975, 93.03352, 153.05463	酚类	丹参
134	8.025	377.1452	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₆	Riboflavin (Vitamin B2)	377.14569, 243.08783, 172.08693, 216.07680, 69.03364	其它	山楂
135	8.041	359.1334	C ₁₆ H ₂₂ O ₉	Sweroside	197.08084, 127.03897, 179.07016, 111.08046, 95.04912	环烯醚萜类	山茱萸
136	8.075	447.1283	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	3'-Methoxypuerarin	447.12863, 327.08630, 297.07581, 429.11816, 134.03622	黄酮-黄烷 醇类	葛根
137	8.130	549.1598	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₃	Puerarin apioside	297.07578, 417.11804, 267.06516, 239.07022, 549.16022	黄酮-黄烷 醇类	葛根
138	8.144	342.1698	C ₂₀ H ₂₃ NO ₄	(+)-Magnoflorine	342.17007, 58.06546, 297.11212, 265.08594, 282.08862	生物碱类	黄连
139	8.235	245.1860	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	Ile-Ile	86.09643, 245.18605, 130.04991, 84.04446, 132.10194	氨基酸/ 小肽类	
140	8.236	211.1440	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂	Cyclo(pro-leu)	211.14412, 86.09641, 70.06522, 136.07574, 98.06007	氨基酸/ 小肽类	
141	8.320	174.1127	C ₈ H ₁₅ NO ₃	N-Acetyl-D-leucine	86.09642, 132.10196, 128.10703, 174.07648, 128.07059	氨基酸/ 小肽类	
142	8.395	163.0401	C ₉ H ₈ O ₃	2-Hydroxycinnamic acid	119.05016, 163.04008, 120.05347, 93.03461, 164.04340	苯丙素类	山楂
143	8.434	369.1183	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	3-O-Feruloyl-D-quinic acid	177.05463, 145.02843, 117.03352, 89.03857, 149.05978	苯丙素类	丹参
144	8.501	433.1127	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	Isovitexin	433.11285, 313.07062, 283.06012, 415.10233, 255.06509	黄酮-黄酮 类	葛根
145	8.561	367.1033	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	4-O-Feruloyl-D-quinic acid	173.04550, 93.03452, 134.03734, 193.05067, 137.02432	苯丙素类	丹参
146	8.707	165.0556	C ₉ H ₁₀ O ₃	3-Phenyllactic acid	147.04514, 165.05563, 119.05016, 72.99307, 121.02946	苯丙素类	丹参
147	8.745	211.1440	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂	Cyclo(leucylprolyl)	211.14410, 70.06524, 86.09643, 98.06008, 114.09142	氨基酸/ 小肽类	
148	8.767	417.1177	C ₂₁ H ₂₀ O ₉	Daidzin	255.06526, 199.07542, 137.02344, 181.06476, 91.05426	黄酮-异黄 酮类	葛根
149	8.790	785.2515	C ₃₅ H ₄₆ O ₂₀	Purpureaside C	161.02444, 785.25171, 133.02950, 135.04529, 59.01382	苯丙素类	山茱萸
150	8.893	755.2050	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₀	Quercetin 3-O-rutinoside-(1, 2)-O-rhamnoside	300.02771, 271.02493, 755.20502, 255.03001, 243.02992	黄酮-黄酮 醇类	山茱萸
151	8.894	279.1706	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₃	L-Isoleucyl-D-phenylalanine	86.09645, 69.07002, 279.17047, 120.08089, 166.08636	氨基酸/ 小肽类	

(续表1)

No.	RT (min)	Precursor ion	Formula	Identification	MS/MS fragment ions	Compound class	Origin plant
152	8.900	337.093 1	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	5-O- <i>p</i> -Coumaroylquinic acid	191.056 21, 111.008 75, 85.029 50, 337.093 57, 173.009 16	苯丙素类	丹参
153	8.954	449.107 7	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	Cynaroside	287.054 99, 153.018 20, 241.049 42, 269.044 40, 213.054 50	黄酮-黄酮 类	山茱萸
154	8.967	403.124 5	C ₁₇ H ₂₄ O ₁₁	Secoxyloganin	121.029 49, 59.013 83, 71.013 81, 89.024 43, 371.098 18	环烯醚 萜类	山茱萸
155	8.973	325.092 8	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	(2Z)-2-(beta- <i>D</i> -Glucopyranosy- loxy)-3-phenylacrylic acid	119.050 20, 325.093 41, 163.039 76, 101.039 70, 222.053 48	苯丙素类	丹参
156	9.002	275.091 3	C ₁₅ H ₁₄ O ₅	Phloretin	107.049 18, 137.023 38, 229.086 01, 119.049 20, 257.080 96	酚类	山茱萸
157	9.067	539.213 7	C ₂₆ H ₃₆ O ₁₂	Sonchifolignan A	491.192 69, 539.214 29, 150.032 15, 165.055 68, 149.024 35	苯丙素类	丹参
158	9.186	173.081 9	C ₈ H ₁₄ O ₄	Suberic acid	111.081 49, 173.081 86, 83.050 25, 93.034 54, 129.092 06	有机酸类	丹参
159	9.192	328.154 4	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄	Boldine	297.112 27, 265.086 06, 328.153 99, 205.064 87, 233.059 83	生物碱类	黄连
160	9.262	447.128 3	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	Glycitin	285.075 78, 270.052 37, 253.049 44, 213.054 46, 137.023 32	黄酮-异黄 酮类	山茱萸
161	9.275	431.098 3	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	Vitexin	311.056 40, 431.098 39, 283.061 22, 133.029 31, 135.045 15	黄酮-黄酮 类	山楂
162	9.294	208.096 9	C ₁₁ H ₁₃ NO ₃	N-Acetyl- <i>L</i> -phenylalanine	120.080 78, 166.086 20, 162.091 25, 208.095 69, 103.054 31	氨基酸/ 小肽类	山楂
163	9.315	539.213 5	C ₂₆ H ₃₆ O ₁₂	3-(4-((1, 3-Dihydroxy-1-(4- hydroxy-3-methoxyphenyl)pro- pan-2-yl)oxy)-3-methoxyphe- nyl)propyl hexopyranoside	165.055 63, 491.192 69, 150.032 17, 195.066 27, 149.024 32	黄酮-黄酮 类	山楂
164	9.359	318.181 2	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ O ₃	Ile-Trp	86.096 40, 205.097 21, 318.181 52, 188.070 59, 318.221 86	氨基酸/ 小肽类	山楂
165	9.399	302.207 3	C ₁₄ H ₂₇ N ₃ O ₄	Ile-Gly-Ile	86.096 36, 143.117 83, 171.112 63, 75.055 28, 132.101 84	氨基酸/ 小肽类	山楂
166	9.427	609.146 8	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	Rutin	300.027 77, 609.146 91, 271.025 02, 255.030 55, 565.134 83	黄酮-黄酮 类	山楂
167	9.442	579.172 3	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₄	Narirutin	271.061 40, 579.172 42, 151.003 65, 119.050 22, 107.013 88	黄酮-二氢 黄酮类	山楂
168	9.507	413.145 4	C ₁₉ H ₂₆ O ₁₀	Benzyl 6-O-(4-carboxy-3-hy- droxy-3-methylbutanoyl)hexopy- ranoside	99.045 14, 57.034 54, 59.013 84, 125.024 38, 101.024 37	黄酮-黄酮 类	山楂
169	9.566	300.998 9	C ₁₄ H ₆ O ₈	Ellagic acid	300.999 05, 283.996 43, 229.014 19, 299.991 42, 185.024 52	酚类	丹参
170	9.587	417.117 7	C ₂₁ H ₂₀ O ₉	Daidzein-6-C-glucoside	417.117 80, 297.075 62, 267.065 06, 399.107 27, 239.070 13	黄酮-异黄 酮类	葛根
171	9.591	279.170 6	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₃	Phe-Leu	86.096 39, 120.080 79, 279.170 38, 166.086 23, 149.023 35	氨基酸/ 小肽类	葛根
172	9.664	302.207 3	C ₁₄ H ₂₇ N ₃ O ₄	Leu-Gly-Leu	86.096 47, 171.112 87, 189.123 46, 132.101 96, 302.207 37	氨基酸/ 小肽类	葛根
173	9.729	417.117 7	C ₂₁ H ₂₀ O ₉	Daidzein 4'-O-glucoside	255.065 03, 417.117 86, 199.075 24, 85.028 37, 137.023 32	黄酮-异黄 酮类	葛根
174	9.795	417.119 3	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	Liquiritin	255.066 48, 119.050 19, 135.008 80, 153.019 35, 91.018 94	黄酮-二氢 黄酮类	葛根
175	9.851	245.093 1	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃	N-Acetyl- <i>DL</i> -tryptophan	245.093 17, 74.024 74, 203.082 76, 116.050 46, 98.024 73	氨基酸/ 小肽类	葛根
176	9.864	447.128 3	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	Calycosin-7-O-β- <i>D</i> -glucoside	285.075 78, 270.052 19, 137.023 28, 213.054 38, 225.054 61	黄酮-异黄 酮类	葛根
177	9.972	465.102 8	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	Quercetin-3-O-glucoside	303.050 02, 61.028 71, 85.028 44, 153.018 20, 229.049 64	黄酮-黄酮 醇类	黄芪/山楂
178	10.052	417.117 7	C ₂₁ H ₂₀ O ₉	Daidzein-5-C-glucoside	417.118 23, 297.075 87, 267.065 22, 239.070 28, 399.107 57	黄酮-异黄 酮类	葛根
179	10.064	257.080 7	C ₁₅ H ₁₂ O ₄	Liquiritigenin	137.023 33, 257.080 78, 147.043 99, 81.033 51, 119.049 16	黄酮-二氢 黄酮类	葛根
180	10.094	197.117 3	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	5-(4-Hydroxypentyl)-1, 3-ben- zenediol	197.117 17, 179.106 63, 133.101 21, 107.085 53, 135.116 82	酚类	丹参
181	10.120	477.067 4	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₃	Quercetin 3-O-β- <i>D</i> -glucuronide	301.035 58, 151.003 65, 477.067 69, 178.998 58, 121.029 43	黄酮-黄酮 醇类	山楂
182	10.151	465.102 8	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	Hyperoside	303.049 93, 85.028 37, 153.017 97, 465.132 02, 69.033 56	黄酮-黄酮 醇类	山楂/山茱 萸
183	10.191	565.155 2	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	Apiin	271.060 09, 433.113 04, 153.018 25, 91.054 21, 215.069 87	黄酮-黄酮 类	山茱萸
184	10.232	313.154 9	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₃	Di- <i>L</i> -phenylalanine	120.080 85, 103.054 27, 313.152 83, 166.086 36, 91.054 29	氨基酸/ 小肽类	黄芪
185	10.370	433.112 7	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	Genistin	271.060 03, 153.018 17, 91.054 21, 215.070 22, 433.229 25	黄酮-异黄 酮类	葛根

(续表1)

No.	RT (min)	Precursor ion	Formula	Identification	MS/MS fragment ions	Compound class	Origin plant
186	10.397	322.107 2	C ₁₉ H ₁₅ NO ₄	Berberrubine	322.107 39, 307.083 92, 250.086 26, 279.089 08, 278.081 27	生物碱类	黄连
187	10.460	503.118 1	C ₂₄ H ₂₂ O ₁₂	Malonyldaidzin	255.065 23, 199.075 36, 137.023 39, 181.064 71, 91.054 25	黄酮-异黄酮类	葛根
188	10.480	284.139 4	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₂	Cyclo(tryptophyl-prolyl)	130.065 20, 284.139 40, 170.059 97, 70.065 25, 132.080 78	氨基酸/ 小肽类	丹参
189	10.572	479.155 1	C ₂₃ H ₂₆ O ₁₁	Calceolarioside B	163.038 97, 135.044 05, 89.038 57, 117.033 50, 325.091 92	苯丙素类	丹参
190	10.861	356.185 9	C ₂₁ H ₂₅ NO ₄	Tetrahydropalmatine	192.101 87, 356.186 10, 177.078 46, 356.147 95, 149.083 62	生物碱类	黄连
191	10.882	463.123 6	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	Tectoridin	301.070 62, 286.047 12, 269.044 40, 229.049 55, 153.018 16	黄酮-异黄酮类	山楂
192	11.056	519.187 3	C ₂₆ H ₃₂ O ₁₁	Pinoresinol 4-O-glucoside	151.040 02, 357.134 55, 136.016 53, 342.111 08, 121.029 28	苯丙素类	山楂
193	11.108	479.154 9	C ₂₃ H ₂₆ O ₁₁	Calceolarioside A	163.038 97, 135.044 04, 89.038 57, 117.033 55, 145.028 40	苯丙素类	丹参
194	11.112	623.198 4	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₅	Isoacteoside	161.024 49, 623.199 22, 133.029 51, 135.045 15, 113.024 51	皂苷类	地黄
195	11.175	283.061 2	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	Biochanin A	283.061 34, 268.037 87, 211.040 12, 239.035 43, 240.042 76	黄酮-异黄酮类	山楂
196	11.250	521.202 9	C ₂₆ H ₃₄ O ₁₁	3-[2-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(hydroxymethyl)-7-methoxy-2, 3-dihydro-1-benzofuran-5-yl]propyl beta-D-glucopyranoside	491.192 84, 503.192 72, 59.013 84, 71.013 84, 329.139 40	黄酮-黄酮类	山楂
197	11.307	579.208 8	C ₂₈ H ₃₆ O ₁₃	Acanthoside B	417.155 73, 181.050 69, 166.027 08, 387.108 49, 151.003 57	苯丙素类	丹参
198	11.429	336.122 7	C ₂₀ H ₁₇ NO ₄	Epiberberine	336.122 83, 320.091 64, 292.096 65, 262.086 18, 290.081 02	生物碱类	黄连
199	11.443	435.128 7	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀	Prunin	273.075 71, 153.018 20, 147.044 04, 119.049 19, 91.054 22	黄酮-二氢黄酮类	丹参
200	11.493	463.123 0	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	Diosmetin-7-O-β-D-glucopyranoside	301.070 71, 286.047 30, 229.049 59, 153.018 20, 241.049 55	黄酮-黄酮类	丹参
201	11.516	187.097 6	C ₉ H ₁₆ O ₄	Azelaic acid	125.097 15, 187.097 66, 123.081 63, 126.100 57, 57.034 51	有机酸类	丹参
202	11.558	338.138 5	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	Dihydroberberine	338.138 55, 322.107 30, 279.089 02, 294.112 18, 265.073 49	生物碱类	黄连
203	11.624	195.065 1	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	Ferulic acid	177.054 63, 145.028 43, 117.033 49, 149.059 75, 89.038 56	苯丙素类	黄连
204	11.661	541.156 2	C ₂₄ H ₃₀ O ₁₄	Cornuside	169.014 27, 125.024 37, 541.156 80, 81.034 55, 379.104 34	环烯醚萜类	山茱萸
205	11.688	287.091 2	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	5-O-Methylnaringenin	167.033 87, 287.091 34, 91.054 22, 153.054 61, 147.043 96	黄酮-二氢黄酮类	丹参
206	11.803	338.138 5	C ₂₀ H ₁₉ NO ₄	Jatrorrhizine	338.138 55, 322.107 36, 279.088 96, 294.112 24, 265.073 36	生物碱类	黄连
207	11.835	459.128 3	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₀	6-O-Acetyldaidzin	255.065 32, 199.075 39, 137.023 44, 91.054 20, 181.064 80	黄酮-异黄酮类	葛根
208	11.862	195.065 1	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	Isoferulic acid	177.054 70, 89.038 62, 117.033 56, 149.059 84, 163.039 05	苯丙素类	丹参
209	11.865	181.049 7	C ₉ H ₈ O ₄	Caffeic acid	163.038 93, 135.044 04, 145.028 44, 117.033 49, 89.038 55	苯丙素类	丹参/黄芪/ 山楂
210	11.866	359.077 3	C ₁₈ H ₁₆ O ₈	Rosmarinic acid	161.024 43, 197.045 59, 135.045 17, 72.993 10, 133.029 51	苯丙素类	丹参
211	12.160	537.103 9	C ₂₇ H ₂₂ O ₁₂	Lithospermic acid	295.061 31, 109.029 40, 185.024 46, 135.045 10, 159.045 20	苯丙素类	丹参
212	12.232	489.139 3	C ₂₄ H ₂₄ O ₁₁	6''-O-Acetylglycitin	285.075 84, 270.052 37, 253.049 48, 213.054 58, 137.023 35	黄酮-异黄酮类	葛根
213	12.432	475.159 5	C ₂₄ H ₂₆ O ₁₀	2-[2-(4-Hydroxybenzyl)-5-oxo-2, 5-dihydro-3-furanyl]-5-methoxyphenyl beta-D-glucopyranoside	107.049 15, 313.107 06, 295.096 50, 267.101 68, 85.028 40	黄酮-黄酮类	丹参
214	12.529	336.122 7	C ₂₀ H ₁₇ NO ₄	Berberine	336.123 11, 320.091 92, 292.096 92, 278.081 33, 318.076 26	生物碱类	黄连
215	12.546	284.127 9	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	N-p-Coumaroyltyramine	147.044 07, 121.064 84, 284.128 14, 91.054 26, 119.049 22	苯丙素类	麦冬
216	12.709	717.146 4	C ₃₆ H ₃₀ O ₁₆	Salvianolic acid B	321.040 53, 519.093 44, 109.029 46, 339.051 12, 295.061 31	苯丙素类	丹参
217	12.880	255.065 2	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	Daidzein	255.065 09, 199.075 30, 137.023 32, 91.054 20, 181.064 61	黄酮-异黄酮类	葛根
218	12.981	159.102 6	C ₈ H ₁₆ O ₃	3-Hydroxyoctanoic acid	59.013 82, 159.102 68, 159.029 80, 73.029 39, 129.019 39	有机酸类	山茱萸

(续表1)

No.	RT (min)	Precursor ion	Formula	Identification	MS/MS fragment ions	Compound class	Origin plant
219	12.996	314.138 9	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	Moupinamide	177.054 61, 121.064 81, 314.138 85, 145.028 41, 117.033 49	生物碱类	黄连
220	13.005	285.040 6	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	Luteolin	285.040 53, 217.050 58, 175.040 02, 133.029 46, 105.019 24	黄酮-黄酮 类	黄芪
221	13.037	419.133 8	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	Dihydrodaidzin	257.080 93, 137.023 41, 147.044 08, 119.049 25, 81.033 56	黄酮-二氢 异黄酮类	葛根
222	13.083	257.080 9	C ₁₅ H ₁₂ O ₄	Isoliquiritigenin	257.080 99, 137.023 38, 147.044 05, 81.033 54, 91.054 24	黄酮-查尔 酮类	葛根
223	13.339	285.075 9	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	Glycitein	285.075 65, 270.052 25, 137.023 30, 213.054 52, 253.049 39	黄酮-异黄 酮类	葛根
224	13.342	407.134 7	C ₂₀ H ₂₄ O ₉	Tinnevellin glucoside	245.081 86, 230.058 43, 215.035 08, 407.132 51, 187.039 95	酚类	丹参
225	13.394	717.146 4	C ₃₆ H ₃₀ O ₁₆	Salvianolic acid E	321.040 53, 519.093 57, 109.029 43, 185.024 43, 339.051 09	苯丙素类	丹参
226	13.482	197.045 5	C ₉ H ₁₀ O ₅	Syringic acid	182.022 17, 197.045 58, 123.008 78, 166.998 54, 72.993 11	酚类	丹参
227	13.524	475.123 8	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₁	6-O-Acetylgenistin	271.060 06, 153.018 17, 91.054 21, 215.070 25, 149.023 30	黄酮-黄酮 类	葛根
228	13.580	493.114 1	C ₂₆ H ₂₂ O ₁₀	Salvianolic acid A	295.061 10, 109.029 40, 185.024 38, 135.045 10, 159.045 07	苯丙素类	丹参
229	13.678	463.160 3	C ₂₃ H ₂₆ O ₁₀	Methylnissolin-3-O-glucoside	167.070 25, 301.107 09, 134.036 22, 152.046 80, 106.041 33	酚类	黄芪
230	13.688	201.113 4	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	Sebacic acid	201.113 31, 139.112 90, 183.102 69, 111.020 00, 202.116 24	有机酸类	山茱萸
231	13.741	461.144 3	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₀	4', 6-Dimethoxyisoflavone-7-O- β -D-glucopyranoside	299.091 43, 284.067 90, 256.072 78, 241.049 24, 161.059 57	黄酮-异黄 酮类	山楂
232	13.749	301.035 4	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	Quercetin	301.035 49, 151.003 72, 301.181 34, 178.998 67, 121.029 49	黄酮-黄酮 醇类	山楂/山茱 萸
233	13.759	285.075 9	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	Calycosin	285.075 68, 270.052 22, 213.054 52, 137.023 30, 253.049 42	黄酮-异黄 酮类	黄芪
234	13.799	334.107 7	C ₂₀ H ₁₅ NO ₄	Dihydrosanguinarine	334.107 36, 276.065 61, 318.076 20, 290.081 24, 304.060 49	生物碱类	黄连
235	13.967	651.229 8	C ₃₁ H ₄₀ O ₁₅	Martynoside	651.229 98, 175.040 07, 160.016 60, 134.037 37, 193.050 70	苯丙素类	丹参
236	13.987	593.186 6	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₄	Fortunellin	285.075 78, 242.057 30, 447.128 78, 270.052 22, 153.018 14	黄酮-黄酮 类	山茱萸
237	14.180	463.161 1	C ₂₃ H ₂₈ O ₁₀	Isomucronulatol 7-O-glucoside	301.108 22, 121.029 46, 135.045 17, 271.061 4, 286.084 84	黄酮-异黄 酮类	黄芪
238	14.192	315.086 3	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	3', 7-Dihydroxy-4', 6-dime- thoxyisoflavone	315.086 33, 300.062 81, 243.065 19, 167.034 13, 184.035 66	黄酮-异黄 酮类	丹参
239	14.283	463.123 6	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	Kaempferide 3-O-beta-D-gluco- pyranoside	301.070 74, 231.065 29, 167.033 92, 85.028 40, 203.070 33	黄酮-黄酮 醇类	黄芪
240	14.430	517.134 0	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	Formononetin 7-O-glucoside-6'' -O-malonate	269.081 02, 197.059 83, 253.049 68, 213.091 13, 254.057 37	黄酮-异黄 酮类	丹参
241	15.102	269.045 5	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	Genistein	269.045 59, 133.029 43, 63.023 98, 224.047 74, 181.066 27	黄酮-异黄 酮类	葛根
242	15.197	447.128 8	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	Isoprunitin 7-O-glucoside	285.075 78, 213.054 55, 270.052 28, 242.057 24, 170.020 98	黄酮-黄酮 类	葛根
243	16.089	327.217 7	C ₁₈ H ₃₂ O ₅	(11E, 15Z)-9, 10, 13-Trihy- droxy-11, 15-octadecadienoic acid	327.217 93, 171.102 69, 85.029 50, 211.134 25, 137.097 31	有机酸类	山楂
244	16.214	327.217 7	C ₁₈ H ₃₂ O ₅	(10E, 15Z)-9, 12, 13-Trihy- droxy-10, 15-octadecadienoic acid	327.217 90, 171.102 69, 211.134 05, 229.144 55, 85.029 49	有机酸类	山楂
245	16.438	799.480 4	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₄	Ginsenoside Rg1	799.486 27, 71.013 87, 59.013 85, 101.024 40, 85.029 54	皂苷类	人参
246	16.491	499.207 2	C ₂₆ H ₃₀ N ₂ O ₈	Vincosamide	171.091 74, 337.154 79, 144.080 87, 267.113 04, 154.065 19	生物碱类	黄连
247	16.880	769.469 5	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₃	20(R)-Notoginsenoside R2	769.475 34, 71.013 84, 637.432 56, 59.013 83, 475.379 46	皂苷类	人参
248	16.935	121 1.641 9	C ₅₈ H ₉₈ O ₂₆	Ginsenoside Ra1	85.028 41, 295.102 51, 325.113 13, 69.033 62, 145.049 59	皂苷类	人参
249	17.109	947.555 8	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₈	Ginsenoside Re	85.028 42, 325.113 01, 145.049 56, 127.039 05, 163.060 07	皂苷类	人参
250	17.110	443.387 9	C ₃₀ H ₅₀ O ₂	Erythrodil	443.388 58, 81.069 92, 95.085 56, 107.085 53, 119.085 62	其它	地黄
251	17.185	293.210 9	C ₁₈ H ₂₈ O ₃	12-Oxo phytodienoic acid	275.200 65, 293.210 91, 81.069 88, 79.054 25, 67.054 38	有机酸类	山茱萸
252	17.224	329.233 4	C ₁₈ H ₃₄ O ₅	(9Z)-5, 8, 11-Trihydroxy-9-oc- tadecenoic acid	329.233 55, 171.102 66, 211.134 06, 139.112 81, 229.144 27	有机酸类	山楂

(续表1)

No.	RT (min)	Precursor ion	Formula	Identification	MS/MS fragment ions	Compound class	Origin plant
253	17.279	269.080 7	C ₁₆ H ₁₂ O ₄	Formononetin	269.080 75, 197.059 65, 253.049 47, 237.054 55, 254.057 42	黄酮-异黄 酮类	葛根
254	17.424	683.437 8	C ₃₆ H ₆₂ O ₉	Ginsenoside F1	683.438 60, 637.431 64, 97.050 43, 97.057 17, 475.375 67	皂苷类	人参
255	17.734	457.367 7	C ₃₀ H ₄₈ O ₃	Ursolic acid	411.362 37, 95.085 62, 107.085 51, 93.069 90, 81.069 95	其它	山茱萸/丹 参/山楂
256	17.882	264.159 3	C ₁₅ H ₂₁ NO ₃	N-(4-Methylpentanoyl)phenyl- alanine	120.080 80, 166.086 26, 103.054 23, 71.085 61, 99.080 44	氨基酸/ 小肽类	
257	18.029	352.117 8	C ₂₀ H ₁₇ NO ₅	Oxyberberine	352.117 65, 308.091 67, 280.096 65, 324.122 74, 336.086 33	生物碱类	黄连
258	18.189	303.122 7	C ₁₇ H ₁₈ O ₅	Isomucronulatol	123.044 05, 167.070 30, 133.064 83, 118.041 31, 95.049 13	黄酮-异黄 酮类	黄芪
259	18.208	785.467 8	C ₄₁ H ₆₈ O ₁₄	Astragaloside IV	143.106 74, 125.096 29, 107.085 59, 437.342 10, 569.383 24	皂苷类	黄芪
260	18.412	785.467 8	C ₄₁ H ₆₈ O ₁₄	Astragaloside III	143.106 77, 125.096 18, 107.085 58, 437.341 80, 71.049 26	皂苷类	黄芪
261	18.801	443.388 2	C ₃₀ H ₅₀ O ₂	Betulin	443.388 43, 81.069 92, 95.085 56, 107.085 52, 119.085 64	其它	地黄
262	18.803	947.556 3	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₈	Ginsenoside Rd	85.028 47, 145.049 62, 443.388 28, 425.378 30, 407.367 58	皂苷类	人参
263	18.821	295.226 5	C ₁₈ H ₃₀ O ₃	13(S)-HOTrE	295.226 53, 277.216 31, 67.054 44, 251.106 83, 81.069 95	有机酸类	
264	19.284	403.138 7	C ₂₁ H ₂₂ O ₈	Nobiletin	403.138 82, 373.091 74, 105.033 54, 183.028 90, 127.038 97	黄酮-黄酮 类	山茱萸
265	19.447	827.478 0	C ₄₃ H ₇₀ O ₁₅	Astragaloside II	325.113 37, 163.060 21, 85.028 40, 157.049 53, 115.038 97	皂苷类	黄芪
266	19.494	947.557 0	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₈	Gypenoside X VII	85.028 41, 145.049 58, 163.060 03, 325.113 07, 407.366 91	皂苷类	麦冬
267	20.023	961.538 6	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₉	Gypenoside XLVI	59.013 82, 71.013 83, 89.024 41, 149.045 43, 131.034 93	皂苷类	麦冬
268	20.034	955.491 1	C ₄₈ H ₇₆ O ₁₉	Ginsenoside Ro	72.993 06, 71.013 84, 955.493 10, 113.024 36, 85.029 47	皂苷类	人参
269	20.184	943.525 4	C ₄₈ H ₇₈ O ₁₈	Soyasaponin I	441.373 05, 423.362 21, 85.028 43, 95.085 56, 141.018 17	皂苷类	葛根
270	20.255	283.061 2	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	Texasin	283.061 28, 268.037 87, 267.030 06, 239.035 03, 211.040 21	黄酮-异黄 酮类	山茱萸
271	20.416	961.538 8	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₉	20-Glucoginsenoside Rf	59.013 83, 71.013 85, 89.024 44, 149.045 41, 915.532 96	皂苷类	人参
272	20.559	809.433 4	C ₄₂ H ₆₆ O ₁₅	Rivaloside B	809.434 20, 113.024 41, 85.029 51, 71.013 86, 351.057 31	皂苷类	麦冬
273	20.840	373.127 9	C ₂₀ H ₂₀ O ₇	Tangeritin	373.128 27, 343.081 12, 183.028 92, 297.075 59, 135.044 07	黄酮-黄酮 类	山茱萸
274	21.376	311.222 7	C ₁₈ H ₃₂ O ₄	(+/-)9-HpODE	311.223 02, 223.170 36, 87.045 12, 293.212 68, 57.034 51	有机酸类	
275	21.692	941.509 8	C ₄₈ H ₇₆ O ₁₈	Dehydrosoyasaponin I	439.357 18, 85.028 39, 421.346 44, 95.085 51, 119.085 60	皂苷类	人参
276	22.426	869.488 5	C ₄₅ H ₇₂ O ₁₆	Isoastragaloside I	97.028 42, 143.106 64, 139.038 99, 69.033 59, 217.070 66	皂苷类	黄芪
277	22.545	279.101 6	C ₁₈ H ₁₄ O ₃	Dihydroisotanshinone I	279.101 75, 233.096 31, 205.101 36, 190.077 74, 261.091 25	丹参酮类	丹参
278	22.728	819.467 5	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₃	Rg3	819.468 20, 783.491 39, 71.013 85, 101.024 38, 85.029 52	皂苷类	人参
279	23.053	869.488 9	C ₄₅ H ₇₂ O ₁₆	Isoastragaloside isomer	143.106 67, 69.033 61, 125.096 12, 157.049 59, 71.049 20	皂苷类	黄芪
280	23.422	631.385 3	C ₃₆ H ₅₆ O ₉	Calenduloside E	631.385 62, 75.008 73, 85.029 48, 113.024 41, 455.353 36	皂苷类	麦冬
281	23.527	295.132 9	C ₁₉ H ₁₈ O ₃	Tanshinone Iia	295.133 06, 280.109 47, 249.127 61, 191.085 62, 225.127 29	丹参酮类	丹参
282	23.659	855.473 3	C ₄₄ H ₇₀ O ₁₆	Ophiopogonin D	85.028 45, 413.305 69, 395.294 86, 71.049 26, 269.190 12	皂苷类	麦冬
283	23.714	485.327 1	C ₃₀ H ₄₆ O ₅	2, 19-Dihydroxy-3-oxo-12-urs- en-28-oic acid	485.327 73, 467.317 08, 425.306 21, 423.328 64, 71.050 25	其它	地黄
284	24.102	371.112 4	C ₂₀ H ₁₈ O ₇	Meridinol	135.044 05, 371.112 61, 79.054 25, 95.049 16, 105.033 56	苯丙素类	丹参
285	24.250	297.148 5	C ₁₉ H ₂₀ O ₃	Cryptotanshinone	297.148 62, 251.143 04, 254.093 86, 282.125 18, 279.137 94	丹参酮类	丹参
286	24.300	277.086 0	C ₁₈ H ₁₂ O ₃	Tanshinon I	277.086 03, 178.077 70, 249.091 00, 193.101 20, 202.077 74	丹参酮类	丹参
287	24.874	279.101 7	C ₁₈ H ₁₄ O ₃	Dihydroisotanshinone II	261.091 16, 190.077 71, 233.096 22, 205.101 27, 189.069 87	丹参酮类	丹参

(续表1)

No.	RT (min)	Precursor ion	Formula	Identification	MS/MS fragment ions	Compound class	Origin plant
288	25.112	295.226 8	C ₁₈ H ₃₀ O ₃	9-Oxo-10(<i>E</i>), 12(<i>E</i>)- octadecadienoic acid	277.216 31, 81.033 53, 67.054 40, 81.069 89, 79.054 24	有机酸类	山楂
289	25.648	295.132 9	C ₁₉ H ₁₈ O ₃	Tanshinone II A	295.133 15, 249.127 50, 277.122 47, 191.085 49, 206.109 21	丹参酮类	丹参
290	26.194	469.331 8	C ₃₀ H ₄₆ O ₄	18-β-Glycyrrhetic acid	469.332 43, 68.818 14, 299.991 52, 423.327 45, 116.928 44	其它	人参

2.2 质谱分析

2.2.1 黄酮类 在左归降糖舒心方水煎液中鉴定出的黄酮类化合物数量最多, 共 68 种, 主要来源于组方中的黄芪、葛根、山茱萸、丹参、山楂, 包含黄酮、异黄酮、黄酮醇、二氢黄酮类、查尔酮等不同结构类型。以化合物 148 为例, 从一级质谱图可见该成分的准分子离子峰为 $[M + H]^+$ m/z 417.117 7, 拟合元素组成可知其分子式为 C₂₁H₂₀O₉; 二级质谱图中可见丢失葡萄糖所得 $[M + H - C_6H_{10}O_5]^+$ m/z 255.065 26 的特征碎片离子, 此黄酮苷元进一步碎裂得到 m/z 199.075 42、181.064 76、137.023 44。该化合物鉴定为黄豆苷, 为异黄酮类结构类型。

化合物 177 从一级质谱图可见准分子离子峰为 $[M + H]^+$ m/z 465.102 8, 拟合元素组成可知其分子式为 C₂₁H₂₀O₁₂; 二级质谱图中可见丢失葡萄糖所得 $[M + H - C_6H_{10}O_5]^+$ m/z 303.050 02 的特征碎片离子, 此黄酮苷元进一步碎裂 C₂H₂O₃ 所得的碎裂离子 m/z 229.049 64, 及 C 环 RDA 碎裂所得的 m/z 153.018 20。该化合物鉴定为槲皮素 3-O-葡萄糖苷, 为黄酮醇类结构类型。

化合物 222 从一级质谱图可见准分子离子峰为 $[M + H]^+$ m/z 257.080 9, 拟合元素组成可知其分子式为 C₁₅H₁₂O₄; 二级质谱图中可见碎裂 C₆H₆O₂ 所得 m/z 147.044 05, 碎裂 C₈H₈O 所得 m/z 137.023 38, 以及此两个碎片离子进一步碎裂 C₂O₂ 分别所得的碎裂离子 m/z 91.054 24 及 81.033 54。该化合物鉴定为异甘草素, 为查尔酮类结构类型。

2.2.2 氨基酸/小肽类 在左归降糖舒心方水煎液中共鉴定出 66 种氨基酸/小肽类化合物, 小肽类物质可见逐步碎裂不同数目氨基酸的过程, 最终可见氨基酸碎裂 CO₂ 和 NH₃ 的过程。以化合物 5 为例, 其保留时间为 0.931 min, 从一级质谱图可见准分子离子峰为 $[M + H]^+$ m/z 175.119 1, 拟合元素组成可知其分子式为 C₆H₁₄N₄O₂; 二级质谱图中可见丢失 CH₃ON 所得 m/z 130.097 56 的碎片离子, 丢失 CH₅N₃ 所得 m/z 116.070 62 的碎片离子, 以及进一步碎裂所得的碎片离子 m/z 60.055 93 和 70.065 22。该化合物鉴定为 DL-精氨酸。

2.2.3 苯丙素类 在左归降糖舒心方水煎液中共鉴定出 31 种苯丙素类化合物, 主要来源于组方中的丹参、山楂。苯丙素类物质可见丢失不同数目的丹参素过程, 低质量端可见特征碎片离子 C₆H₆O₂ 的结构单元。以化合物 216 为例, 其保留时间为 12.709 min, 从一级质谱图可见准分子离子峰为 $[M - H]^-$ m/z 717.146 4, 拟合元素组成可知其分子式为 C₃₆H₃₀O₁₆; 二级质谱图中可见丢失 1 分子丹参素所得 $[M - H - C_9H_{10}O_5]^-$ m/z 519.093 44, 及进一步丢失 1 分子丹参素所得 $[M - H - 2C_9H_{10}O_5]^-$ m/z 321.040 53 的特征碎片离子, 及 $[C_6H_6O_2 - H]^-$ m/z 109.029 46 碎片离子。该化合物鉴定为丹酚酸 B, 碎裂机理如图 2 所示。

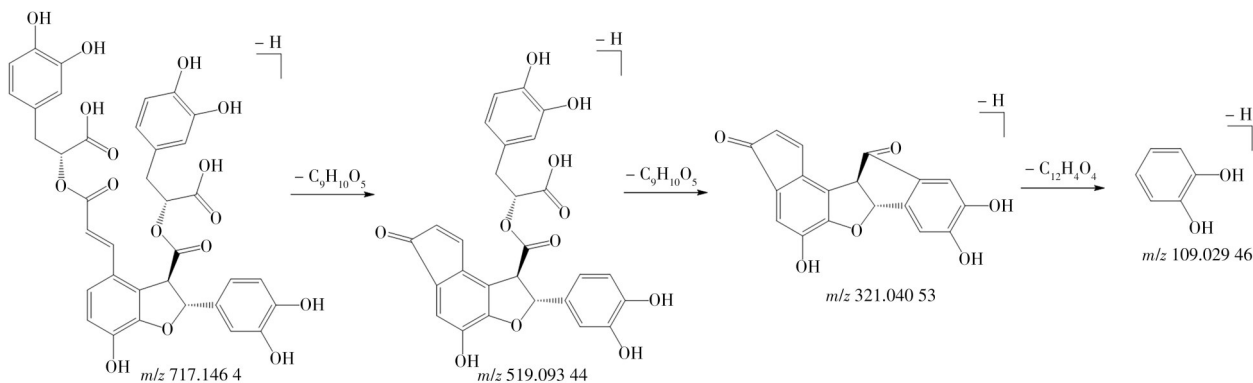


图2 丹酚酸B的质谱裂解途径

Fig. 2 The mass fragmentation pathways proposed for salvianolic acid B

2.2.4 酚类 在左归降糖舒心方水煎液中共鉴定出26种酚类化合物, 主要来源于组方中的丹参、黄芪、葛根。酚类物质主要经历碎裂脱水的过程, 以化合物48为例, 其保留时间为2.764 min, 从一级质谱图可见准分子离子峰为 $[M-H]^-$ m/z 315.072 3, 拟合元素组成可知其分子式为 $C_{13}H_{16}O_9$; 二级质谱图中可见丢失1分子葡萄糖所得 $[M-H-C_6H_{11}O_5]^-$ m/z 152.011 47, 及进一步丢失1分子 CO_2 所得 $[M-H-C_6H_{11}O_5-CO_2]^-$ m/z 108.021 65的特征碎片离子。该化合物鉴定为龙胆酸-5-O-葡萄糖苷。

2.2.5 皂苷类 在左归降糖舒心方水煎液中共鉴定出23种皂苷类, 主要来源于组方中的人参、黄芪。皂苷类物质主要经历不同数目糖碎裂的过程, 高碰撞能量下苷元可发生进一步裂解。人参中皂苷类成分鉴定以峰262为例, 其保留时间为18.803 min, 从一级质谱图可见该成分的准分子离子峰为 $[M+H]^+$ m/z 947.556 3, 拟合元素组成可知其分子式为 $C_{48}H_{82}O_{18}$; 二级质谱图中可见丢失糖所得的苷元母核相关碎片离子 m/z 443.388 28、425.378 30、407.367 58, 低质量端可见双糖的碎片离子 $C_{12}H_{21}O_{10}^+$ m/z 325.113 37, 及单糖的碎片离子 $C_6H_{11}O_5^+$ m/z 163.060 21。此化合物鉴定为人参皂苷Rd, 碎裂机理如图3所示。

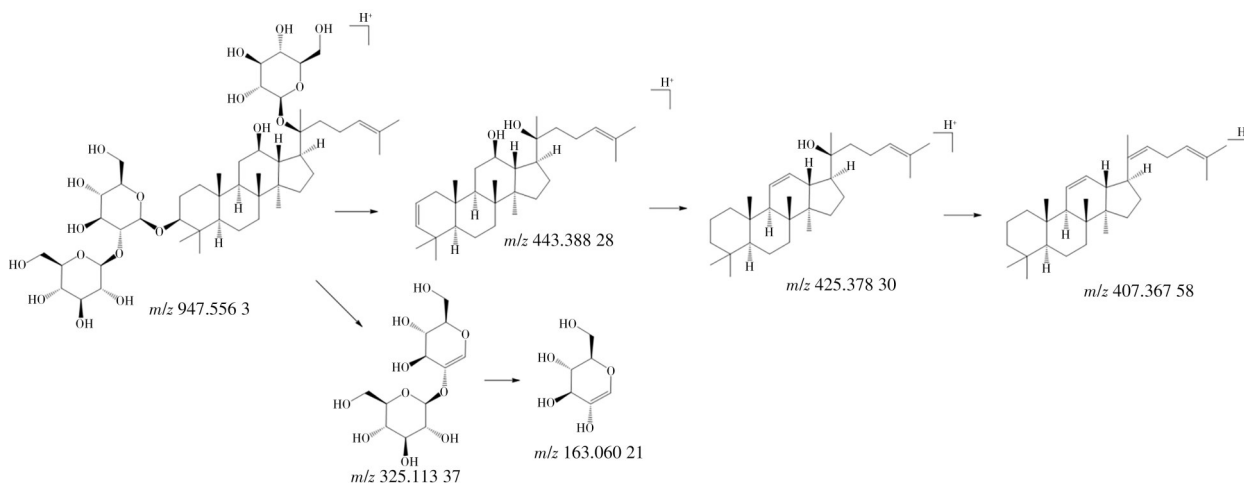


图3 人参皂苷Rd的质谱裂解途径

Fig. 3 The mass fragmentation pathways proposed for ginsenoside Rd

黄芪中皂苷类成分鉴定以峰259为例, 其保留时间为18.208 min, 从一级质谱图可见准分子离子峰为 $[M+H]^+$ m/z 785.467 8, 拟合元素组成可知其分子式为 $C_{41}H_{68}O_{14}$; 二级质谱图中可见丢失糖及水所得的苷元母核相关碎片离子 m/z 569.383 24, 进一步脱糖所得的碎片离子 m/z 437.342 10, 此外低质量端可见特征碎片离子 m/z 143.106 74。此化合物鉴定为黄芪甲苷。

2.2.6 丹参酮类 在左归降糖舒心方水煎液中共鉴定出6种丹参酮类化合物, 来源于组方中的丹参药材。以化合物285为例, 其保留时间为24.250 min, 从一级质谱图可见准分子离子峰为 $[M+H]^+$ m/z 297.148 5, 拟合元素组成可知其分子式为 $C_{19}H_{20}O_3$; 二级质谱图中可见丢失 CH_3 所得 m/z 282.125 18的碎片离子, 丢失 H_2O 所得 m/z 279.137 94的碎片离子, 以及进一步碎裂 CO 分别所得的碎片离子 m/z 254.093 86和251.143 04。该化合物鉴定为隐丹参酮。

2.2.7 有机酸类 在左归降糖舒心方水煎液中共鉴定出20种有机酸类成分, 主要来源于组方中的山楂、山茱萸、人参。有机酸类物质主要是碎裂 CO_2 和 H_2O 的过程, 以化合物25为例, 其保留时间为1.243 min, 从一级质谱图可见准分子离子峰为 $[M-H]^-$ m/z 117.019 3, 拟合元素组成可知其分子式为 $C_4H_6O_4$; 二级质谱图中可见丢失 H_2O 所得 $[M-H-H_2O]^-$ m/z 99.008 74, 及丢失1分子 CO_2 所得 $[M-H-CO_2]^-$ m/z 73.029 49的特征碎片离子。该化合物鉴定为琥珀酸。

2.2.8 生物碱类 在左归降糖舒心方水煎液中共鉴定出15种生物碱类成分, 主要来源于组方中的黄连, 生物碱类物质主要碎裂不同数目的 CH_4 和 CO , 以及母核进一步碎裂。以成分214为例, 其保留时间为12.529 min, 从一级质谱图可见准分子离子峰为 M^+ m/z 336.122 7, 拟合元素组成可知其分子式为 $C_{20}H_{17}NO_4$; 二级质谱图中可见脱甲烷所得 $[M-CH_4]^+$ m/z 320.091 92, 进一步脱 CO 所得 $[M-CH_4-CO]^+$ m/z 292.096 92, 及进一步碎裂 CH_2 所得 $[M-CH_4-CO-CH_2]^+$ m/z 278.081 33。此化合物鉴定为小檗碱, 碎裂机理如图4所示。

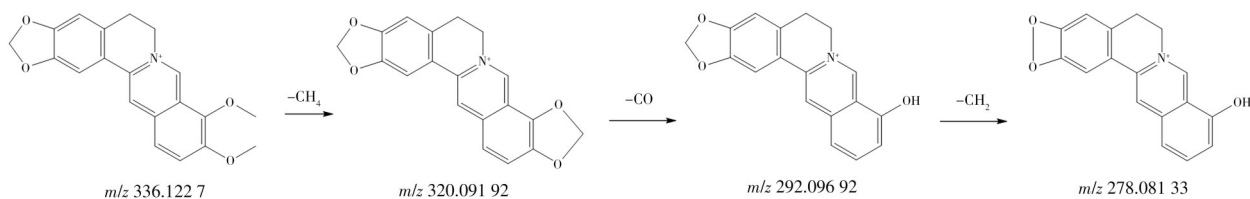


图 4 小檗碱的质谱裂解途径

Fig. 4 The mass fragmentation pathways proposed for berberine

2.2.9 核苷类 在左归降糖舒心方水煎液中共鉴定出 13 种核苷类成分，主要来源于组方中的生地。核苷类物质主要经历糖碎裂的过程，以及碱基母核的进一步裂解，以化合物 21 为例，其保留时间为 1.223 min，从一级质谱图可见准分子离子峰为 $[M + H]^+$ m/z 268.1042，拟合元素组成可知其分子式为 $C_{10}H_{13}N_5O_4$ ；二级质谱图中可见丢失糖所得 m/z 136.06175 的碎片离子，进一步丢失 NH_3 所得 m/z 119.03520 的碎片离子。该化合物鉴定为腺苷。

2.2.10 环烯醚萜类 在左归降糖舒心方水煎液中共鉴定出 11 种环烯醚萜类成分。该类物质主要经历糖碎裂的过程，以及母核碎裂 CO_2 和 H_2O 的过程。以化合物 94 为例，其保留时间为 6.149 min，从一级质谱图可见准分子离子峰为 $[M - H]^-$ m/z 375.1295，拟合元素组成可知其分子式为 $C_{16}H_{24}O_{10}$ ；二级质谱图中可见丢失 1 分子葡萄糖所得 $[M - H - C_6H_{10}O_5]^-$ m/z 213.07700，及进一步丢失 1 分子 CO_2 所得 $[M - H - C_6H_{10}O_5 - CO_2]^-$ m/z 169.08711 的特征碎片离子。该化合物鉴定为马钱酸。

2.2.11 寡糖类 在左归降糖舒心方水煎液中共鉴定出 4 种寡糖类成分，该类物质会发生不同数目的糖依次碎裂，最终单个糖环发生裂解。以化合物 38 为例，其保留时间为 2.137 min，从一级质谱图可见准分子离子峰为 $[M - H]^-$ m/z 341.1087，拟合元素组成可知其分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ；二级质谱图中可见碎裂 1 分子糖所得 $[M - H - C_6H_{10}O_5]^-$ m/z 179.05621，进一步丢失 H_2O 所得 m/z 161.04564 的碎片离子，及环碎裂所得的 m/z 89.02444。该化合物鉴定为海藻糖。

本实验通过 UHPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 技术，共鉴定出左归降糖舒心方中 290 个化学成分，并对化合物的成分类别和来源进行归属。有 24 个化合物来源于黄芪，主要为黄酮类；15 个来源于人参，主要为皂苷类；29 个来源于生地，主要为核苷类；29 个来源于葛根，主要为黄酮类；27 个来源于山茱萸，主要为黄酮类；49 个来源于丹参，主要为苯丙素类、黄酮类；16 个来源于黄连，主要为生物碱类；7 个来源于麦冬，主要为皂苷类；45 个来源于山楂，主要为苯丙素类、黄酮类、有机酸类。在鉴定出的成分中，以黄酮类化合物数量最多，是左归降糖舒心方发挥疗效的重要物质基础。现代药理学研究表明，黄酮类化合物具有广泛的生物和药理活性，包括抗炎、抗氧化、抗糖尿病和保护心脑血管等作用，对治疗糖尿病并发症非常有益^[3]。

参考与人参、黄芪、生地、葛根、山茱萸、丹参、黄连、麦冬、山楂相关的文献^[4-21]，结合氨基酸/小肽类的特征性裂解途径，本实验新发现了 66 种氨基酸/小肽类化合物。小肽类化合物被认为是新一代生物活性调节剂，可防止细胞的氧化和炎症，预防糖尿病的发展^[22]。

3 结 论

中药复方通常含有多种药材，成分非常复杂，其疗效来源于多种成分的综合作用。一种快速、高效、精确的化学成分鉴定方法对于复杂的中药复方非常重要。本研究结果表明，采用 UHPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 技术可以快速并系统全面地对左归降糖舒心方中的化学成分进行定性分析，在一定程度上弥补了现阶段对左归降糖舒心方成分研究的不足，为左归降糖舒心方的质量控制及今后相关的实验研究奠定了基础。

参考文献:

- [1] Cheng X H, Yu R, Wu Y J, Wu S R, Wu H. *Chin. Tradit. Herb. Drugs* (成细华, 喻嵘, 吴勇军, 伍参荣, 吴慧. 中草药), **2011**, 42(2): 343-345.
- [2] Yang J W, Zhao C, Liu X, Wu Y J, Yu R. *J. Nanjing Univ. Tradit. Chin. Med.* (杨金伟, 赵灿, 刘秀, 吴勇军, 喻嵘. 南京中医药大学学报), **2020**, 36(3): 370-375.

- [3] Elshamy A I, Ammar N M, Hassan H A, El-Kashak W A, Al-Rejaie S S, Abd-ElGawad A M, Farrag A H. *Molecules*, **2020**, 25(21): 4870–4883.
- [4] Liu J, Liu Y, Zhao L, Zhang Z H, Tang Z H. *Springerplus*, **2016**, 5(1): 1770–1781.
- [5] Wang X, Sakuma T, Asafu-Adjaye E, Shiu G K. *Anal. Chem.*, **1999**, 71(8): 1579–1584.
- [6] Yu X Y, Nai J X, Guo H M, Yang X P, Deng X Y, Yuan X, Hua Y F, Tian Y, Xu F G, Zhang Z J, Huang Y. *J. Pharm. Anal.*, **2021**, 11(5): 611–616.
- [7] Dai Y T, Wang D B, Zhao M J, Yan L H, Zhu C, Li P Y, Qin X M, Verpoorte R, Chen S. *Front. Pharmacol.*, **2020**, 11: 554777.
- [8] Liu C Y, Ma R F, Wang L L, Zhu R Y, Liu H L, Guo Y B, Zhao B S, Zhao S G, Tang J F, Li Y, Niu J Z, Fu M, Zhang D W, Gao S H. *J. Ethnopharmacol.*, **2017**, 198: 351–362.
- [9] Liang Q D, Ma J, Ma Z C, Wang Y G, Tan H L, Xiao C R, Liu M, Lu B B, Zhang B L, Gao Y. *Acta Pharm. Sin.*, **2013**, 3(1): 55–64.
- [10] Zhang Z, Lam T N, Zuo Z. *J. Clin. Pharmacol.*, **2013**, 53(8): 787–811.
- [11] Xie X Y, Wang R, Shi Y P. *Biochem. Syst. Ecol.*, **2012**, 45: 120–123.
- [12] Ma Z Y, Yao B H, Wang L J, He Y Q. *Chron. Young Sci.*, **2012**, 3(3): 209–211.
- [13] Ni L J, Zhang F F, Han M Y, Zhang L G, Luan S R, Li W, Deng H X, Lan Z H, Wu Z X, Luo X F, Mleczko L. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2019**, 170: 295–304.
- [14] Liang W Y, Chen W J, Wu L F, Li S, Qi Q, Cui Y P, Liang L J, Ye T, Zhang L Z. *Molecules*, **2017**, 22(3): 478–494.
- [15] Zhao Q, Song Z Q, Fang X S, Pan Y L, Guo L L, Liu T, Wang J H. *Molecules*, **2016**, 21(4): 414–431.
- [16] Hu P, Liang Q L, Luo G A, Zhao Z Z, Jiang Z H. *Chem. Pharm. Bull.*, **2005**, 53(6): 677–683.
- [17] Jiang X, Huang L F, Wu L B, Wang Z H, Chen S L. *Evid. – Based Compl. Altern. Med.*, **2012**, 2012: 942384.
- [18] Tian P P, Zhang X X, Wang H P, Li P L, Liu Y X, Li S J. *Pharmacogn. Mag.*, **2017**, 13(49): 175–179.
- [19] Xie T, Liang Y, Hao H, A J, Xie L, Gong P, Dai C, Liu L, Kang A, Zheng X, Wang G. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1227: 234–244.
- [20] Ye M, Guo D, Ye G, Huang C G. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2005**, 16(2): 234–243.
- [21] Jurikova T, Sochor J, Rop O, Mlcek J, Balla S, Szekeres L, Adam V, Kizek R. *Molecules*, **2012**, 17(12): 14490–14509.
- [22] Mesgari-Abbasi M, Valizadeh H, Mirzakhani N, Vahdatpour T. *Arch. Physiol. Biochem.*, **2022**, 128(1): 59–68.

(责任编辑: 丁 岩)