・质量分析研究・

UHPLC-Q-Orbitrap-MS/MS 法分析 5 种紫金牛属植物的黄酮类成分

李翁坤, 王艳鸽, 曾丽珊, 张桂芳, 林颖(广州中医药大学, 广东 广州 510006)

摘要:目的 分析 5 种紫金牛属药用植物(细罗伞、九管血、朱砂根、月月红和雪下红)的黄酮类成分。方法 采用超高效液相色谱(UHPLC)技术分离 5 种紫金牛属植物的黄酮类成分,在高分辨质谱仪(Q-Orbitrap-MS/MS) 正、负离子模式下采集碎片离子信息,应用 CD2.1 软件(Thermo Fisher)完成数据初步整理后进行数据库 (mzCloud, mzVault, ChemSpider)检索比对。结果 从 5 种紫金牛属植物中共鉴定出 38 种黄酮类成分,细罗 伞、九管血、朱砂根、月月红和雪下红分别鉴定出 37、34、29、36 和 30 种黄酮类化合物,有 26 种黄酮类成 分为 5 种紫金牛属植物的共有成分。结论 该鉴定方法精确、可靠、高效,能快速鉴定出紫金牛属植物的黄酮 类成分,为紫金牛属药用植物的药效物质基础和开发利用研究提供科学依据。

关键词:紫金牛属植物;黄酮类成分;超高效液相色谱-静电场轨道阱质谱联用技术;快速鉴定

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1003-9783(2022)01-0091-06

doi: 10.19378/j.issn.1003-9783.2022.01.013

Characterization of Flavonoids from Five Species of Ardisia Using UHPLC-Q-Orbitrap-MS/MS

LI Wengkun, WANG Yange, ZENG Lishan, ZHANG Guifang, LIN Ying (Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006 Guangdong, China)

Abstract: Objective To characterize flavonoids of *Ardisia affinis*, *Ardisia brevicaulis*, *Ardisia crenata*, *Ardisia faberi*, and *Ardisia villosa* and provide a scientific basis for development and utilization of the Ardisia genus. **Methods** The flavonoids were separated by Ultra-high performance liquid chromatography (UHPLC), and the ion information of the fragments was further collected under positive and negative ion modes by a high-resolution mass spectrometer (Q-Orbitrap-MS/MS). The compounds processed by CD2.1 (Thermo Fisher) were characterized by matching with the databases (mzCloud, mzVault, and ChemSpider). **Results** A total of 38 compounds were characterized in *Ardisia affinis*(37), *Ardisia brevicaulis*(34), *Ardisia crenata*(29), *Ardisia faberi*(36), and *Ardisia villosa*(30), and there were 26 common flavonoids in the five species of Ardisia. **Conclusion** The method established in the current study was accurate, reliable, and effective for characterization of the flavonoids of Ardisia, which can provide a scientific basis for the development and utilization of medicinal resources of the Ardisia. **Keywords:** Ardisia Swartz; flavonoids; UHPLC-Q-Orbitrap-MS/MS; rapid identification

紫金牛属(Ardisia Swartz)为紫金牛科最大的一个 属,全球有 500 多种植物,在中国分布有 65 种^[1]。 广东省紫金牛属野生植物资源较为丰富,目前已有 记载 34 种^[2]。本项目组在第 4 次全国中药资源普查 中发现,紫金牛属植物细罗伞(Ardisia affinis)、九管 血(Ardisia brevicaulis)、朱砂根(Ardisia crenata)、月 月红(Ardisia faber)和雪下红(Ardisia villosa)为广东省 阳山县民间习用药材,其中朱砂根的野生资源较为

收稿日期: 2021-06-03

基金项目:国家中医药管理局全国中药资源普查项目(GZY-KJS-2018-004);2019年医疗服务与保障能力提升补助资金(中医药事业传承与发展部分)全国中药资源普查项目(财社[2019]39号)。

作者简介: 李翁坤, 男, 硕士, 研究方向: 濒危药用植物繁育与开发。Email: lwk8436@163.co。 通信作者: 林颖, 讲师, 研究方向: 中药材真伪 鉴别与品质评价研究。Email: 3164652284@qq.com。

丰富,其他几种药材野生资源较少,混伪品较多。 紫金牛属植物对跌打、风湿、痨咳及各种炎症有良 效³³。目前已从紫金牛属中分离出黄酮类、苯醌类、 香豆素类、苷类、生物碱类和萜类化合物[4-8],其中 苯醌类和黄酮类为其主要活性成分,具有良好的抗 肿瘤、抗炎、镇痛和活血化瘀的药理作用[9-13]。然而 目前对于紫金牛属药材的黄酮类成分研究较少,大 部分药材所含的黄酮类成分尚不明确,无法阐明其 药效基础,因此亟需建立一种有效的方法来定性分 析紫金牛属不同基原药材的活性成分。超高效液相 色谱-静电场轨道阱质谱联用(UHPLC-Q-Orbitrap-MS/MS)是分析复杂中药化学成分的新型技术,相较 于传统的液质联用技术,该技术可以大大提高分离 复杂中药成分的能力和效率,其检测的分子量更 广,精密度和分辨率更高,可以提供更多的碎片离 子信息[14-15]。目前已有学者利用此技术分析朱砂根的 黄酮类成分119,但尚未应用此技术分析细罗伞、九管 血、月月红和雪下红的化学成分。本研究采用 UHPLC-Q-Orbitrap-MS/MS 技术分析、比较细罗伞、 九管血、朱砂根、月月红和雪下红的化学成分,以 期获得更多的紫金牛属植物药效物质基础信息,为 紫金牛属药用资源的开发利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料 细罗伞(*Ardisia affinis* Hemsl.)、九管血 (*Ardisia brevicaulis* Diels)、朱砂根(*Ardisia crenata* Sims)、月月红(*Ardisia faberi* Hemsl.)和雪下红 (*Ardisia villosa* Roxb.),采集于广东省清远市阳山 县。所有植物均由广州中医药大学张桂芳副教授 鉴定。30℃低温烘干,全株粉碎成粉末,-20℃下 保存。

1.2 仪器与试剂 UltiMate 3000 RS 超高效液相色 谱、高分辨质谱仪、甲醇和乙腈[赛默飞世尔科技(中 国)有限公司]; 甲酸(阿拉丁公司); 水为蒸馏水。

1.3 样品溶液的制备 精密称取各粉末样品 200.0 mg 左右,加入1 mL 甲醇:水(8:2, V:V),涡旋混 匀。加入 2~3 颗二氧化锆研磨珠,研磨提取 3 min; 4 ℃条件下离心 10 min,离心力为 20 000 ×g;上清 液用 0.22 μm 滤膜过滤,取滤液上机分析。

1.4 色谱条件 色谱柱: RP-C₁₈(150 mm×2.1 mm,
1.8 μm, Welch); 流速: 0.30 mL·min⁻¹; 流动相:
0.1%甲酸水溶液(A)-0.1%甲酸乙腈(B), 梯度洗脱
(0~1 min, 98% A; 1~5 min, 98%-80% A; 5~10 min,
80%~50% A; 10~15 min, 50%~20% A; 15~20 min,

20%~5% A; 20~26 min, 5% A; 25~26 min, 5%~ 98% A; 26~30 min, 98% A); 柱温箱温度: 35 °C; 自动进样器温度: 10.0 °C; 进样体积: 5.00 μL。

1.5 质谱条件 离子源:电喷雾电离源(ESI);扫描 方式:正负离子切换扫描;检测方式:Full mass/dd-MS2;分辨率:70 000(full mass);17 500(dd-MS2); 扫描范围(m/z):150.0~2 000.0;电喷雾电压: 3.8 kV(Positive);毛细管温度:300℃;碰撞气:高 纯氩气(纯度≥99.999%);鞘气:氮气(纯度≥ 99.999%),40 Arb;辅助气:氮气(纯度≥99.999%), 350℃;数据采集时间:30.0 min。

1.6 数据分析 液质采集的数据通过 CD2.1 软件 (Thermo Fisher)完成数据初步整理后进行数据库 (mzCloud, mzVault, ChemSpider)检索比对。

2 结果

2.1 5种紫金牛属植物黄酮类成分分析与比较 通过 UHPLC-Q-Orbitrap-MS/MS 在正离子和负离子模式下 对细罗伞、九管血、朱砂根、月月红和雪下红的黄 酮类成分进行定性分析。将结果与 mzCloud、 mzVault、ChemSpider 数据库匹配,得到得分高于 80 分的 38 种黄酮类化合物。结果从细罗伞、九管 血、朱砂根、月月红和雪下红中分别鉴定出 37、 34、29、36和30种黄酮类化合物。其中儿茶素、芦 丁和槲皮素等 26 种黄酮类成分为 5 种紫金牛属植物 的共有成分; 而 Kuromanin 只在细罗伞中检测到; 紫 云英苷和 5,7,3′,4′-四羟基-6,8-二戊烯黄酮在细罗 伞和月月红中检出;异鼠李素、芹菜素和 3-[(6-Deoxy- α - L- mannopyranosyl) oxy]- 2- (3, 4dihydroxyphenyl) - 5- hydroxy-7- methoxy-4- oxo-4Hchromen-8-ylacetate 在细罗伞、九管血和月月红中检 出; Nictoflorin 和阿福豆苷在细罗伞、九管血、月月 红和雪下红中测出;紫云英苷和山柰酚-3-0-β-吡 喃葡萄糖基-7-0-α-鼠李糖吡喃糖苷在九管血、朱 砂根和月月红中检测出,同时紫云英苷还在细罗伞 中检出,山柰酚-3-0-β-吡喃葡萄糖基-7-0-α-鼠 李糖吡喃糖苷还在雪下红中检出。结果见表1。

2.2 黄酮类化合物定性分析

2.2.1 黄烷醇类化合物 化合物 8 的分子式为 C₁₅H₁₄O₆,其准分子离子峰为 291.086 0[M+H]⁻,经裂解 得到 273.075 9、249.075 0、147.043 8、111.044 3 和 55.018 8 二级碎片信息,经与数据库匹配,推测为儿 茶素,其碎片离子信息如图 1 所示。化合物 3,其准 分子离子峰为 291.085 9[M+H]⁻,经裂解得到

表 1 5 种紫金牛属植物黄酮类成分定性结果

Table 1 Qualitative results of flavonoids from 5 plants of Ardisia genus

序号	化合物	分子式	准分子离子峰	<i>t</i> _R /min	二级碎片离子	А	В	С	D	Е
1	(-)-原花色素	C15H14O7	307.081 0[M+H] ⁻	6.84	289.070 8,163.038 8	*	*	*	*	*
2	金丝桃苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	465.103 0[M+H] ⁻	8.71	303.049 3	*	*	*	*	*
3	(-)-表儿茶素	$C_{15}H_{14}O_6$	291.085 9[M+H]	8.81	273.075 0,165.054 4	*	*	*	*	*
4	Kuromanin	$C_{21}H_{20}O_{11}$	449.107 9[M+H] ⁻	9.14	287.054 4	*	-	-	-	-
5	金雀异黄素	$C_{15}H_{10}O_5$	271.060 0[M+H]	10.05	243.064 6,149.023 1	*	*	*	*	*
6	3,5-二羟基-2-(4-羟基苯基)-4-氧代-3,4-二氢-2H-吡喃-7-六吡喃	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₁	449.108 5[M-H] ⁻	10.06	421.113 7,259.060 9,125.023 0	*	*	*	*	*
	糖苷									
7	(-)-黄颜木素	$C_{15}H_{12}O_6$	289.070 6[M+H] ⁻	10.07	271.059 8,243.064 9,215.070 0,	*	*	*	*	*
					107.049 5					
8	儿茶素	$C_{15}H_{14}O_{6}$	291.086 0[M+H] ⁻	10.10	273.075 9,249.075 0,147.043 8,	*	*	*	*	*
					111.044 3,55.018 8					
9	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	609.145 2[M-H] ⁻	10.80	300.027 3,271.024 8,243.029 3	*	*	*	*	*
10	Nictoflorin	$C_{27}H_{30}O_{15}$	595.165 2[M+H] ⁻	11.43	449.107 3,287.054 4	*	*	-	*	*
11	柚皮素	$C_{15}H_{12}O_5$	273.075 8[M+H] ⁻	11.63	153.018 0,123.044 1	*	*	*	*	*
12	山柰酚-3-0-β-吡喃葡萄糖基-7-0-α-鼠李糖吡喃糖苷	$C_{27}H_{30}O_{15}$	595.165 2[M+H] ⁻	12.17	449.107 3,287.054 4	_	*	*	*	*
13	Desmanthin-1	$C_{28}H_{24}O_{16}$	615.098 1[M-H]	12.18	462.088 1,316.022 4	*	*	*	*	*
14	山柰酚-7-0-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	449.107 5[M+H] ⁻	12.19	287.054 4	*	*	*	*	*
15	杨梅素	$C_{15}H_{10}O_8$	319.044 8[M+H] ⁻	12.43	301.033 2,153.018 0	*	*	*	*	*
16	花旗松素	C15H12O7	305.065 5[M+H] ⁻	12.65	153.018 0	*	*	*	*	*
17	根皮素	$C_{15}H_{14}O_5$	275.091 4[M+H] ⁻	12.78	151.038 8,123.044 4	*	*	*	*	*
18	槲皮素 3β-D-葡萄糖苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	465.102 7[M+H] ⁻	12.80	303.049 2	*	*	*	*	*
19	萹蓄苷	$C_{20}H_{18}O_{11}$	435.092 1[M+H] ⁻	12.97	303.049 3,285.039 3	*	*	*	*	*
					153.018 2					
20	麦黄酮 5-0-β-D-葡萄糖苷	$C_{23}H_{24}O_{12}$	493.133 9[M+H] ⁻	13.26	331.080 6,316.056 5,153.018 3	*	*	*	*	*
21	毛里求斯排草素	$C_{33}H_{40}O_{19}$	741.211 4[M-H] ⁻	13.35	287.054 6,153.054 0	*	*	_	-	*
22	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	303.049 6[M+H] ⁻	12.68	257.044 1,229.049 2,153.018 0,	*	*	*	*	*
					137.023 2,121.028 1,68.997 9					
23	野黄芩苷	$C_{21}H_{18}O_{12}$	463.086 7[M+H] ⁻	13.78	287.054 6,258.051 8,165.018 2	*	-	_	*	_
24	紫云英苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.092 9[M-H] ⁻	13.82	301.035 1,300.027 4,271.024 7	*	*	*	*	-
25	$3\text{-}[(6\text{-}\operatorname{Deoxy-}\alpha\text{-}\operatorname{L-}mannopyranosyl)oxy]\text{-}2\text{-}(3,4\text{-}\operatorname{dihydroxyphenyl})\text{-}5\text{-}$	$C_{24}H_{24}O_{13}$	521.129 1[M+H] ⁻	13.91	333.059 7,129.054 8,69.034 2	*	*	-	*	-
	hydroxy-7-methoxy-4-oxo-4H-chromen-8-ylacetate									
26	(1§) – 1, 5– Anhydro– 1– [(2R, 3R) – 3, 5, 7– trihydroxy – 2– (4–	$C_{21}H_{22}O_{11}$	431.097 3[M-H] ⁻	14.08	285.040 3,255.029 5,227.034 3	*	*	*	*	*
	hydroxyphenyl)-4-oxo-3,4-dihydro-2H-chromen-6-yl]-D-glucitol									
27	山柰酚	$C_{15}H_{10}O_6$	287.054 7[M+H] ⁻	14.09	269.043 4,153.018 0	*	*	*	*	*
28	3-甲氧基-5,7,3,4′-四羟基黄酮	$C_{16}H_{12}O_7$	317.065 2[M+H] ⁻	14.14	302.041 6,285.038 9,153.018 0	*	*	*	*	*
29	桑色素	$C_{15}H_{10}O_7$	303.049 5[M+H] ⁻	14.26	285.039 5,153.018 0	*	*	*	*	*
30	阿福豆苷	$C_{21}H_{20}O_{10}$	431.097 9[M-H] ⁻	14.56	285.040 4,267.030 4,151.002 6	*	*	-	*	*
31	异鼠李素	$C_{16}H_{12}O_7$	317.065 6[M+H] ⁻	14.93	274.046 8,245.044 3,228.041 2,	*	*	-	*	-
					153.018 0,121.028 5,92.026 2					
32	芹菜素	$C_{15}H_{10}O_5$	271.060 2[M+H]	15.40	153.018 0	*	*	-	*	-
33	香叶木素	$C_{16}H_{12}O_6$	301.070 8[M+H] ⁻	15.50	286.046 8,153.017 9	*	*	*	*	*
34	生松素	$C_{15}H_{12}O_4$	257.080 7[M+H] ⁻	16.15	153.018 0	*	-	*	*	-
35	白杨素	$C_{15}H_{10}O_4$	255.065 0[M+H]-	16.45	153.018 0	*	*	*	*	*
36	豆蔻素	$C_{16}H_{14}O_4$	271.069 4[M+H] ⁻	17.24	167.033 6,131049 1,103.054 6	*	*	*	*	*
37	5,7,3′,4′-四羟基-6,8-二戊烯黄酮	$C_{25}H_{26}O_6$	423.197 7[M+H]-	19.15	367.116 7,311.054 3	*	_	_	*	_
38	Osajin	$C_{25}H_{24}O_5$	405.169 3[M+H] ⁻	21.02	349.106 5,331.096 0,295.060 0,	*	*	*	*	*
					272.087 7					

273.075 0[M+H-H₂O]⁺, 165.0544[M+H-H₂O-C₆H₄O₂]⁺ 质谱峰, 经与数据库匹配, 推测为(-)-表儿茶素。 化合物 1, 其准分子离子峰为 307.081 0[M+H]⁻, 经 裂解得到 289.070 8[M+H-H₂O]⁺, 163.038 8[M+H-H₂O-C₆H₆O₃]⁺质谱峰,与数据库匹配,推测为(-)-原花色素。



图 1 儿茶素保留时间及二级碎片离子信息

Figure 1 Retention time and secondary fragments' ion information of catechin

2.2.2 异黄酮化合物 化合物 **5**,其准分子离子峰为 271.060 0[M+H]⁻, 经裂解,得到 243.064 6[M+H-CO]⁺, 149.023 1[M+H-CO-C₆H₄O]⁺质谱峰,经与数据库匹 配,推测为金雀异黄素。化合物 **37** 和 **38** 根据表 1 的二级离子碎片信息、分子量以及数据库比对,推 测为 Osajin 和 5,7,3',4'-四羟基-6,8-二戊烯黄酮。

2.2.3 查尔酮化合物 化合物 **17** 的分子式为 C₁₅H₁₄O₅, 其准分子离子峰为 275.091 4[M+H]⁻, 经裂解,得到 151.038 8[M+H-C₆H₄O₃]⁺, 123.044 4[M+H-C₆H₄O₃-CO]⁺质谱峰, 经与数据库匹配,推测为根皮素。化合 物 **36** 的分子式为 C₁₆H₁₄O₄, 其准分子离子峰为 271.069 4[M+H]⁻, 经裂解得到 167.033 6[M+H-C₈H₈]⁺, 131.049 1[M+H-C₈H₈-2H₂O]⁺, 103.054 6[M+ H-C₈H₈-2H₂O-CO]⁺质谱峰, 经与数据库匹配,推测 为豆蔻素。

2.2.4 花色素 化合物 4 的分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁,其准 分子离子峰为 449.107 9[M+H]⁻,经裂解,得到 287.054 4 [M+H−C₆H₁₀O₅]⁺质谱峰,经与数据库匹配, 推测为 Kuromanin。

2.2.5 黄酮化合物 化合物 **11**(C₁₅H₁₂O₅),裂解得到 153.018 0[M+H-C₈H₈O]⁺和 123.044 1[M+H-C₈H₈O-CH₂O]⁺质谱峰,经与数据库匹配,推测为柚皮素。化 合物 **32**(C₁₅H₁₀O₅),裂解得到 153.018 0[M+H-C₈H₆O]⁺

质谱峰,经与数据库匹配,推测为芹菜素。化合物 15(C₁₅H₁₀O₈),裂解得到 301.033 2[M+H-H₂O]⁺和 153.018 0[M+H-H₂O-C₈H₆O]⁺质谱峰,经与数据库匹 配,推测为杨梅素。化合物 33(C₁₆H₁₂O₆),裂解得到 286.046 8[M+H-CH₃]⁺和 153.017 9[M+H-CH₃-C₈H₅O₂]⁺ 质谱峰,经与数据库匹配,推测为香叶木素。化合 物 34(C₁₅H₁₂O₄),裂解得到 153.018 0[M+H-C₈H₈]⁺质 谱峰,与数据库匹配,推测为生松素。化合物 35 (C₁₅H₁₀O₄),裂解得到 153.018 0[M+H-C₈H₆]⁺质谱峰, 与数据库匹配,推测为白杨素。

2.2.6 黄酮醇化合物 化合物 22(C₁₅H₁₀O₇),其准分 子离子峰为 303.049 6[M+H]⁻, 经裂解,得到 257.044 1、 229.049 2、153.018 0、137.023 2、121.028 1 和 68.997 9,经与数据库匹配,推测为槲皮素,具体碎 片离子信息如图 2 所示。化合物 31(C₁₆H₁₂O₇),其准 分子离子峰为 317.065 6[M+H]⁻,经裂解,得到 274.046 8、245.044 3、228.041 2、153.018 0、 121.028 5 和 92.026 2,经与数据库匹配,推测为异 鼠李素,具体碎片离子信息如图 3 所示。化合物 7 (C₁₅H₁₂O₆)、16(C₁₅H₁₂O₇)、27(C₁₅H₁₀O₆)、28 (C₁₆H₁₂O₇)和 29(C₁₅H₁₀O₇)的二级碎片信息如表 1 所 示,经数据库匹配,分别推测为(-)-黄颜木素、花 旗松素、山柰酚、3-甲氧基-5,7,3',4'-四羟基黄酮



图 2 槲皮素保留时间及二级碎片离子信息

Figure 2 Retention time and secondary fragments' ion information of quercetin



图 3 异鼠李素保留时间及二级碎片离子信息

Figure 3 Retention time and secondary fragments' ion information of isorhamnetin

和桑色素。

2.2.7 黄酮苷类化合物 化合物 2 和 18, 其准分子离 子峰均为 465.103 0[M+H], 经裂解, 均得到 303.049 3 [M+H-C₆H₁₁O₅]⁺质谱峰,与数据库匹配,推测为金丝 桃苷和槲皮素 3β-D-葡萄糖苷,两者的苷元和连接 位置相同, 糖基种类不同。化合物6的分子式为 C21H22O11, 其准分子离子峰为 449.108 5[M-H], 经裂 解,得到 421.113 7[M+H-CO]⁺, 259.060 9[M+H-CO-C₆H₁₀O₅]⁺, 125.023 0[M+H-CO-C₆H₁₀O₅-C₈H₆O₂]⁺质谱 峰,与数据库匹配,推测为3,5-二羟基-2-(4-羟基 苯基)-4-氧代-3,4-二氢-2H-吡喃-7-六吡喃糖苷。 化合物 9(C₂₇H₃₀O₁₆),其准分子离子峰为 609.145 2 [M-H]⁻, 经裂解, 得到 300.027 3[M+H-C₁₂H₂₁O₉]⁺, 271.024 8[M + H- C₁₂H₂₁O₉- CHO]⁺, 243.029 3[M + H-C₁₂H₂₁O₉-CHO-CO¹⁺质谱峰,与数据库匹配,推测为 芦丁。化合物 13(C₂₈H₂₄O₁₆),其准分子离子峰为 615.098 1[M-H]⁻, 经裂解, 得到 462.088 1[M+H-C₇H₅O₄]⁺, 316.0224[M+H-C₇H₅O₄-C₆H₁₁O₄]⁺质谱峰,与 数据库匹配, 推测为 Desmanthin-1。化合物 19 (C20H18O11),其准分子离子峰为435.0921[M+H]-,经 裂解,得到 303.049 3[M+H-C₅H₈O₄]⁺, 285.039 3[M+ $H - C_5 H_8 O_4 - H_2 O_1^+$, 153.018 2[M + H - C_5 H_8 O_4 - H_2 O_1 - H_2 O_2 - H_ C₈H₄O₂]⁺质谱峰,与数据库匹配,推测为萹蓄苷。化 合物 30(C₂₁H₂₀O₁₀),其准分子离子峰为 431.097 9[M-H⁻, 经裂解, 得到 285.040 4[M + H- C₆H₁₀O⁴]⁺, 267.030 4[M + H - $C_6H_{10}O_4$ - H_2O]⁺, 151.002 6[M + H -C₆H₁₀O₄-H₂O-C₈H₄O]⁺质谱峰,与数据库匹配,推测为 阿福豆苷。化合物 10、12 和 14 的二级碎片质谱信 息经数据库匹配, 推测为 Nictoflorin、山柰酚-3-0β-吡喃葡萄糖基-7-0-α-鼠李糖吡喃糖基和山柰酚-7-0-葡萄糖基,都是以山柰酚为苷元形成的黄酮 苷,区别在于糖苷的组成和连接位置的差异。化合 物 20、21、23、24、25 和 26 的二级碎片信息如表 1 所示,经数据库匹配,分别推测为麦黄酮 5-0-β-D-葡萄糖苷、毛里求斯排草素、野黄芩苷、紫云英 苷、 $[(6-Deoxy-\alpha-L-mannopyranosyl)oxy]-2-(3, 4-dihydroxyphenyl)-5-hydroxy-7-methoxy-4-oxo-4H-chromen-8-ylacetate 和(1\xi)-1, 5-Anhydro-1-[(2R, 3R)-3,5,7-trihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-4-oxo-3,4-dihydro-2H-chromen-6-yl]-D-glucitol_o$

3 讨论

本研究采用超高效液相色谱-静电场轨道阱-质 谱联用(UHPLC-Q-Orbitrap-MS/MS)技术对细罗伞、 九管血、朱砂根、月月红和雪下红 5 种紫金牛属药 用植物的黄酮类成分进行定性分析,共鉴定出38种 化合物。其中儿茶素、表儿茶素、芦丁、根皮素和 槲皮素等 25 种成分在细罗伞、九管血、朱砂根、月 月红和雪下红中都被检测到,其余成分,如野黄芩 苷只在细罗伞和月月红中检测到, Kuromanin 只存在 于细罗伞中。朱砂根中没有检测出阿福豆苷、毛里 求斯排草素、异鼠李素和芹菜素等,雪下红中没有 检测到紫云英苷、异鼠李素和芹菜素等黄酮类成 分。儿茶素、异鼠李素、槲皮素等 18 种黄酮类化合 物在紫金牛属植物成分分析文献中被报道过[5,16-21]。 而其他 20 种黄酮类化合物尚未在该属植物中报道 过,如根皮素、芹菜素、豆蔻素、野黄芩苷、紫云 英苷、金丝桃苷和阿福豆苷等。而这些黄酮类化合 物具有明显的生物活性作用[22-25]。综上所述,本研究 所建立的 UHPLC-Q-Orbitrap-MS/MS 方法精确、可 靠、高效,能快速鉴定出5种紫金牛属植物的黄酮 类成分,并获得了紫金牛属植物更多的生物活性成 分信息,为紫金牛属植物的药效物质基础研究和资 源的开发利用提供了参考。

参考文献:

- CHEN C, PIPOLY J J. Myrsinaceae, Flora of China[M]. Beijing: Science Press, and St. Louis: Missouri Botanical Garden Press, 1996: 15.
- [2] 刘雅思,张薇,张尚坤,等.广东紫金牛科野生植物资源调查与应用研究[J].中药材,2018,41(9):2062-2066.

- [3] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:北京科学技术出版 社, 1979: 34.
- [4] 海文利. 九管血和粗齿铁线莲活性成分的研究[D]. 西安: 第四军医 大学, 2012.
- [5] 汤昊.四川紫金牛属药用植物微形态与黄酮类活性组分的研究[D]. 成都:西南交通大学,2011.
- [6] 陆崇玉. 细罗伞和龙须菜的化学成分研究[D]. 成都: 成都中医药大学, 2011.
- [7] 胡佳,王泽宇,康敏,等. 江南紫金牛的化学成分研究[J]. 中草 药, 2015, 46(14): 2048-2051.
- [8] 蒋朝晖, 贾宪生, 续俊文. 江南紫金牛(月月红)皂甙的化学研究
 (Ⅱ)[J]. 中草药, 1989, 20(1): 2-5.
- [9] 拓小瑞. 紫金牛属两种植物生药学及抗肿瘤活性研究[D]. 西安: 第 四军医大学, 2013.
- [10] SHAHINOZZAMAN M, ISHII T, HALIM M A, et al. Cytotoxic and anti-inflammatory resorcinol and alkylbenzoquinone derivatives from the leaves of Ardisia sieboldii[J]. Zeitschrift Fur Naturforschung Section C, 2019, 74(11/12): 303-311.
- [11] DE MEJIA E G, VINICIO RAMIREZ-MARES M. Ardisia : health-promoting properties and toxicity of phytochemicals and extracts[J]. Toxicology Mechanisms and Methods, 2011, 21 (9) : 667-674.
- [12] ZHU G Y, WONG B C K, LU A, et al. Alkylphenols from the roots of ardisia brevicaulis induce G1 arrest and apoptosis through endoplasmic reticulum stress pathway in human Non- small- cell lung cancer cells[J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 2012, 60 (8): 1029–1036.
- [13] SONG N N, YANG L M, ZHANG M J, et al. Triterpenoid saponins and phenylpropanoid glycoside from the roots of Ardisia crenata and their cytotoxic activities[J]. Chinese Journal of Natural Medicines, 2021, 19(1): 63–69.
- [14] SALGADO F, ALBORNOZ L, CORTEZ C, et al. Secondary metabolite profiling of species of the genus usnea by UHPLC-ESI-OT-MS-MS[J]. Molecules, 2018, 23(1): 54.
- [15] JIA Q, ZHANG S, ZHANG H, et al. A comparative study on polyphenolic composition of berries from the Tibetan plateau by

UPLC-Q-Orbitrap MS system[J]. Chemistry & Biodiversity, 2020, 17(4): e00033.

- [16] 李晓,石慧,丁晶鑫,等.不同基原八爪金龙药材中黄酮、香豆 素类化学成分分析[J].中国药房,2021,32(4):443-452.
- [17] 刘经亮,凌育赵,王如意,等.虎舌红中黄酮类化学成分研究[J].中草药,2015,46(6):808-811.
- [18] AL-ABD N M, NOR Z M, MANSOR M, et al. Phytochemical constituents, antioxidant and antibacterial activities of methanolic extract of Ardisia elliptica[J]. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 2017, 7(6): 569–576.
- [19] VAN N T H, RIVIERE C, LONG P Q, et al. Flavonoids, megastigmanes and other constituents from Ardisia incarnata[J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2015, 61: 413–416.
- [20] VAN N T H, VIEN T A, NHIEM N X, et al. Chemical components of Ardisia splendens leaves and their activity against coxsackie A16 viruses[J]. Natural Product Communications, 2014, 9(5): 643-655.
- [21] WONG P L, FAUZI N A, YUNUS S N M, et al. Biological activities of selected plants and detection of bioactive compounds from Ardisia elliptica using UHPLC- Q- Exactive Orbitrap Mass Spectrometry[J]. Molecules, 2020, 25(13): 3067.
- [22] JU S H, TAN L R, LIU P W, et al. Scutellarin regulates osteoarthritis in vitro by inhibiting the PI3K/AKT/mTOR signaling pathway[J]. Molecular Medicine Reports, 2021, 23(1): e11722.
- [23] JEONG-HYUNG L, HAENG S J, PHAN M G, et al. Blockade of nuclear factor-κB signaling pathway and anti-inflammatory activity of cardamomin, a chalcone analog from alpinia conchigera[J]. Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics, 2006, 316 (1): e092486.
- [24] 李峥, 占义军, 李明, 等. 根皮素诱导胃癌HGC-27细胞凋亡的 机制研究[J]. 临床消化病杂志, 2020, 32(6): 348-352.
- [25] 邢通潮,祝普利,尹超,等.阿福豆苷对结直肠癌小鼠肿瘤抑制作用及其抗血管生成的影响[J].山东医药,2019,59(23):39-43.

(编辑:梁进权)