

基于超高效液相色谱和飞行时间质谱联用的紫苏化学成分鉴定

毛祈萍¹, 何明珍¹, 黄小方¹, 杜惠¹, 罗德威¹, 张豪群¹, 欧阳辉¹, 傅国强², 裴娜³, 钟科⁴

(1. 江西中医药大学中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西南昌 330004)

(2. 江西中医药大学科技学院, 江西南昌 330004) (3. 新余学院卫健学院, 江西新余 338004)

(4. 萍乡市市场监督管理局, 江西萍乡 337000)

摘要: 通过超高效液相色谱与飞行时间质谱联用 (UHPLC-Q-TOF-MS/MS) 技术对阴干和冷冻干燥两种不同处理方式紫苏的化学成分进行定性分析, 并探讨同来源紫苏的两种不同处理方式成分差异的物质基础。采用高效液相色谱法条件: Welch Ultimate UHPLC C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm), 流动相以 0.1% 甲酸水溶液-乙腈梯度洗脱, 质谱条件: AB Sci ex Triple TOF 5600 高分辨串联质谱仪, 电喷雾 (ESI) 离子源, 在正负离子模式下采集数据, 通过保留时间、精确分子离子峰, 二级质谱裂解碎片及相关文献对紫苏进行成分鉴定, 总共鉴定了 51 个成分, 其中紫苏阴干、冷冻干燥品中分别鉴定了 45、35 个化合物 (包括黄酮类, 苯丙素类, 有机酸类等), 且有 9 个化合物 (4 个有机酸, 4 个黄酮类, 1 个苯丙素) 在紫苏中未见报道。可见紫苏经过阴干和冷冻干燥处理后成分会发生变化, 且紫苏阴干及冷冻干燥两种不同处理方式鉴别出成分也存在差异。该研究为紫苏不同药效需求选择不同处理方法提供参考, 进一步为紫苏的深入质量评价, 及体内药效物质的阐明提供有效数据。

关键词: 紫苏阴干品; 紫苏冷冻干燥品; 液相色谱-质谱联用技术; 成分鉴定

文章编号: 1673-9078(2021)01-282-291

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.1.0973

Analysis of Chemical Components of *Perilla frutescens* Based on Ultra High Performance Liquid Chromatography-Quadrupole / Time of Flight Mass Spectrom (UHPLC-Q/TOF MS)

MAO Qi-ping¹, HE Ming-zhen¹, HUANG Xiao-fang¹, DU Hui¹, LUO De-wei¹, ZHANG Hao-qun¹,
OUYANG Hui¹, FU Guo-qiang², PEI Na³, ZHONG Ke⁴

(1. National Engineering Research Center for Manufacturing Technology of Solid Preparations of Traditional Chinese Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China) (2. College of Science and Technology, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

(3. Xinyu College of Health Care, Xinyu 338004, China)

(4. Pingxiang Market Supervision and Administration Bureau, Pingxiang 337000, China)

Abstract: UHPLC-Q/TOF MS was used to qualitatively analyze the chemical components of *Perilla frutescens* treated by different methods of drying and freeze drying based on ultra high performance liquid chromatography-quadrupole / time of flight mass spectrom (UHPLC-Q/TOF MS) [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(1): 282-291

毛祈萍, 何明珍, 黄小方, 等. 基于超高效液相色谱和飞行时间质谱联用的紫苏化学成分鉴定[J]. 现代食品科技, 2021, 37(1): 282-291

MAO Qi-ping, HE Ming-zhen, HUANG Xiao-fang, et al. Analysis of chemical constituents of *Perilla frutescens* by different methods of drying and freeze drying based on ultra high performance liquid chromatography-quadrupole / time of flight mass spectrom (UHPLC-Q/TOF MS) [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(1): 282-291

收稿日期: 2020-10-22

基金项目: 江西省卫健委中医药科研项目 (2016A045)

作者简介: 毛祈萍 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 中药分析与质量评价

通讯作者: 欧阳辉 (1981-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 中药分析与质量评价; 傅国强 (1978-), 男, 讲师, 研究方向: 中药制剂分析

shade-drying method or freeze-drying method, and the material basis of the differences between the two treatments from the same source was discussed. High performance liquid chromatography (HPLC) conditions were as follows: Welch Ultimate UHPLC C₁₈ column (2.1mm X100mm, 1.8 μ m), the mobile phase gradient elution with 0.1% formic acid water solution and acetonitrile. The mass spectrometry conditions were as follows: AB Sci ex Triple TOF 5600 high resolution tandem mass spectrometry, electrospray ionization (ESI) ion source, data collection in positive and negative mode, fragmentation by retention time, accurate molecular ion peak, and two stage mass spectrometry. A total of 51 compounds were detected in *Perilla frutescens*, 45 compounds in shade-drying *Perilla frutescens*, 35 compounds in freeze-drying *Perilla frutescens* (including flavonoids, styrene acrylic element class, organic acids, etc.). There are nine compounds (four organic acids, four flavonoids, one element of styrene acrylic) was the first identified in *Perilla*. The composition could be changed after *Perilla* treated with the shade-drying or freeze-drying. The chemical components were different between *Perilla* treated with shade-drying method and *Perilla* treated with freeze-drying method. The results were helpful to choose different treatment methods of *Perilla* for certain medicinal value. It could be also helpful in further evaluation for *Perilla*, and their medicinal substances in the body.

Key words: *Perilla* air-dried product; *Perilla* freeze drying product; UPLC-Q/TOF MS; constituents identification

紫苏 (*Perilla frutescens*) 为唇形科 (*Labiatae*) 紫苏属 (*Perilla*) 年生草本植物, 是我国传统药食两用植物, 资源丰富。其味均为辛、温, 归肺、脾经, 主要含有黄酮类、挥发性油、脂肪酸、三萜、酚类、氨基酸等化合物, 此外还含有少量无机元素和维生素。挥发油含量较高, 具有强烈而独特的香气, 主要成分是紫苏酮, 紫苏醛, 柠檬烯等; 非挥发性成分中的主要成分是黄酮类, 有机酸类和三萜酸类, 苯丙素类化合物, 而据相关研究证明紫苏的药效大部分来源于这几类成分^[1-4]。现代药理研究表明, 紫苏具有免疫调节、抗氧化、抗炎、抗过敏、抑菌、抗病毒、镇静、解热、镇痛等药理活性^[5,6]。临床上用于感冒、急性胃肠炎等。此外, 紫苏叶在增强胃肠蠕动、增强食欲方面的功效也非常明显。由于紫苏有效成分有挥发油, 黄酮类, 有机酸类, 三萜类等, 这些成分受光照, 高温等因素影响大, 所以紫苏常用处理方式有阴干及冷冻干燥。近些年, 有大量文献报道是紫苏叶, 紫苏梗, 紫苏子及不同来源紫苏成分之间差异。但未见报道对紫苏阴干, 冷冻干燥两种常用处理方式化学成分及两种处理方式成分差异研究。

紫苏作为药食同源植物, 其每个部位都有相应活性, 2020 版《中华人民共和国药典》记载紫苏入药部位包括紫苏子、紫苏叶、紫苏梗。紫苏子能降气化痰、止咳平喘、润肠通便, 归肺经; 紫苏叶能解表散寒, 行气和胃, 归肺、脾经; 紫苏梗能理气宽中、止痛、安胎, 归肺、脾经。现因其有效性跟安全性日渐显著, 紫苏不只在临床上广泛应用, 也更多作为一种食物深入人心, 如紫苏作配菜或主菜, 一般用嫩叶凉拌或作羹、汤或挂糊炸食。将紫苏叶、嫩梗洗净, 晾干水分后切小段, 再佐以其他调辅料, 吃起来别有风味。紫苏叶、紫苏子还可用来煮粥、做汤圆或做紫苏饮, 所以更需从根本上对紫苏药材进行质量控制。

此外, 紫苏作为一种药食同源植物, 其每个部位都有相应价值, 紫苏本身含有更多挥发油类, 所以对紫苏研究更多倾向于 GC-MS 对挥发性成分研究, 但该方法更多的只是对挥发性成分进行表征与分析, 无法对其他非挥发性成分进行鉴别分析。超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用 (UPLC-Q/TOF MS) 技术可对化合物进行精确分子量的测定, 并根据化合物及碎片离子的精确分子量和分子式, 及相关报道文献和数据库, 可进一步对化合物的结构及裂解规律加以确证, 从而为紫苏各类成分鉴定提供巨大帮助。

本实验以阴干及冷冻干燥两种不同处理方式紫苏样为研究对象, 应用 UHPLC-Q-TOF-MS/MS 技术对同一来源紫苏阴干品和冷冻干燥品两种不同处理方式紫苏醇提取物化学成分进行研究, 为紫苏活性成分鉴定、质量控制、合理食用、临床用药、提供科学依据, 为研究类似化合物质谱裂解规律提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 药材

市售紫苏, 两个紫苏样品 (阴干品, 冷冻干燥品) 经江西中医药大学徐艳琴教授鉴定为紫苏唇形科 (*Labiatae*) 紫苏属 (*Perilla*)。

1.1.2 试剂

乙腈 (色谱纯), Fisher Scientific, Fairlawn, NJ, USA; 甲酸 (色谱纯), Sigma-Aldrich Co. Ltd., St Louis, MO, USA; 水为屈臣氏蒸馏水, 广东屈臣氏食品饮料有限公司。

1.1.3 仪器设备

Triple-TOF 5600⁺高分辨质谱仪, 配备 ESI 离子源及 Analyst 1.6 数据处理软件、Peak View 1.2 数据

处理软件, 美国 AB SCIEX 公司; KQ-4000B 型超声清洗机, 巩义市予华仪器有限责任公司; AL204 型电子分析天平, Mettler Toledo 仪器(上海)有限公司; HC-3018R 型高速冷冻离心机, 安徽中科中佳科学仪器有限公司; Millipore-Simplicity 超纯水处理系统, 德国默克密理博公司。

1.2 实验方法

1.2.1 紫苏样品的制备

精密称定取紫苏 0.5 g, 粉碎, 过 2 号筛, 置于具塞玻璃瓶中, 加入 50% 甲醇溶液 50 mL, 密塞, 称定质量, 超声处理(功率 250 W, 频率 50 kHz)30 min, 以 50% 甲醇补足减失质量, 提取液离心(13000 r/min) 10 min, 取上清, 过 0.22 μm 滤膜, 取续滤液, 即得。

1.2.2 色谱条件

色谱柱为 Welch Ultimate UHPLC C_{18} (2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.8 μm); 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$; 流速设定 0.3 mL/min; 进样量 1 μL ; 流动相为 A: 乙腈, B: 0.1% 甲酸水溶液; 梯度洗脱程序流动相: 洗脱梯度: 0~3 min, 5%~10% B, 3~15 min, 10%~30% B, 15~25 min, 30%~60% B, 25~32 min, 60%~95% B, 32~35 min, 95%~5% B。

1.2.3 质谱条件

质谱采用 ESI 源正、负离子模式检测, 采用高分辨、动态背景扣除模式, 分别设定一级 (TOF MS) 和二级 (Product Ion) 检测参数。检测模式为 IDA (信息关联采集模式), 多重质量亏损 (MMDF) 和动态背景扣除 (DBS) 为触发二级的条件, 满足该条件优先进行二级扫描。

TOF MS 参数: 扫描时间 0.3 s; 采集时间 35 min; 采集范围 50~1250 u; 雾化气流速 (GS1) 50 mL/min; 脱溶剂气流速 (GS2) 50 mL/min; 气帘气流 (CUR) 30 mL/min; 脱溶剂气温度 (TEM) 550 $^{\circ}\text{C}$; 离子喷雾电压 (ISVF) 5500/-4500 V; 去簇电压 (DP) ± 100 V; 碰撞能 (CE) ± 30 V。

Product Ion 参数: 扫描时间 0.3 s; 采集时间 35 min; 采集范围 50~1250 u; 雾化气流速 (GS1) 50

mL/min; 脱溶剂气流速 (GS2) 50 mL/min; 气帘气流 (CUR) 30 mL/min; 脱溶剂气温度 (TEM) 550 $^{\circ}\text{C}$; 离子喷雾电压 (ISVF) 5500/-4500 V; 去簇电压 (DP) ± 100 V; 碰撞能 (CE) ± 30 V, 碰撞能分散度 (CES) ± 15 V, 离子释放延迟 (IRD) 67, 离子束宽度 (IRW) 25。

1.2.4 数据分析

根据已设定的液相与质谱条件, 对紫苏进行 UHPLC-QTOF-MS/MS 分析, 再采用 Peak View 1.2 软件中 XIC Manager, 对 UHPLC-Q-TOF-MS/MS 采集的数据进行处理。然后在 Sci finder、中国知网、Chemical book、Chem spider、PubMed 和等数据库中对紫苏中化学成分进行鉴别, 包括分子式、分子量、化学名称及化学结构等信息。

2 结果与讨论

2.1 紫苏阴干品、冷冻干燥品化学成分分析

采用 UPLC-Q/TOF MS 在上述“1.2.3”项液相色谱条件和“1.2.4”项质谱条件下对紫苏样品进行分析, 紫苏阴干品、冷冻干燥品醇提物在正、负离子模式下的离子流图 1 所示。在紫苏中共鉴别出 51 种化合物, 包括 15 个黄酮类化合物, 6 个氨基酸类化合物, 6 个三萜类化合物, 13 个有机酸化合物, 7 个苯丙素类化合物, 4 个其他成分。经 sci Finder、知网等相关数据库的检索未见在紫苏中有其中 9 个成分 (4 个有机酸, 4 个黄酮类, 1 个苯丙素) 报道。由表 1 可知, 紫苏阴干品中共鉴别出 45 个化合物, 紫苏冷冻干燥品中鉴别出 35 个化合物, 29 个化合物在两个紫苏样中都鉴别出。其中紫苏阴干品及冷冻干燥品中多数共有成分为黄酮类, 三萜酸类; 而在有机酸、苯丙素类, 氨基酸中化合物共有成分较少。由此可见在已鉴别出的化合物中, 阴干及冷冻干燥两种处理方式对黄酮类、三萜酸类成分影响减小, 对有机酸、苯丙素类, 氨基酸类影响相对较大, 尤其是氨基酸类。其中阴干所鉴别成分种类数量优于冷冻干燥。

表 1 紫苏阴干品和冷冻干燥品成分鉴定

Table 1 identification of components in dried and freeze dried *Perilla frutescens*

No	tR/min	准分子离子峰/(m/z)	分子式	$\delta/(\times 10^{-6})$	二级碎片	化合物	化合物类型	来源
1	0.96	181.0726[M-H] ⁻	C ₆ H ₁₄ O ₆	4.7	163.0632, 101.0251, 59.0195	甘露醇 ^[7]	醇类	A
2*	1.1	133.0144[M-H] ⁻	C ₄ H ₆ O ₅	1.4	133.0147, 115.0048, 71.0176	苹果酸 ^[8]	有机酸	B
3	1.21	148.0603[M+H] ⁺	C ₅ H ₉ NO ₄	-0.6	130.0494, 102.0549, 89.9376, 57.0346	谷氨酸 ^[9]	氨基酸	A
4	1.29	182.0812[M+H] ⁺	C ₉ H ₁₁ NO ₃	0.2	165.0547, 136.0755, 119.0489	酪氨酸 ^[10]	氨基酸	A
5	1.32	191.0206[M-H] ⁻	C ₆ H ₈ O ₇	4.6	173.0049, 129.0195	柠檬酸 ^[11]	有机酸	A
6	1.76	130.0497[M+H] ⁺	C ₅ H ₇ NO ₃	-0.9	130.0500, 84.0450	焦谷氨酸 ^[12]	氨基酸	A
7	2.11	166.0862[M+H] ⁺	C ₉ H ₁₁ NO ₂	-0.1	120.0809, 102.0473	苯丙氨酸 ^[11]	氨基酸	A/B
8	2.22	268.1041[M+H] ⁺	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄	0.4	136.0615	腺苷 ^[11]	氨基酸	A/B
9*	2.84	315.0729[M-H] ⁻	C ₁₃ H ₁₆ O ₉	2.6	152.0108, 108.0215	2-hydroxy-3-[(2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxybenzoic acid ^[13]	有机酸	B
10	2.93	197.0460[M-H] ⁻	C ₉ H ₁₀ O ₅	2.5	179.0351, 152.8977	丹参素 ^[11]	有机酸	A
11	3.21	205.0967[M+H] ⁺	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	-2	132.0805, 118.0651	色氨酸 ^[11]	氨基酸	A
12	3.97	329.0525[M-H] ⁻	C ₁₃ H ₁₄ O ₁₀	3.3	153.0559, 121.0300	二羧基苯甲酸葡萄糖苷 ^[13]	有机酸	A/B
13	4.19	384.1150[M+H] ⁺	C ₁₄ H ₁₇ N ₅ O ₈	0.1	252.0729, 234.0615, 162.0770, 135.0670	N-(9-(β -ribofuranosyl)-9H-purin-6-yl)-aspartic acid ^[11]	有机酸	A
14*	5.39	325.0940[M-H] ⁻	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	3.6	163.0405, 119.0510	香豆酸葡萄糖 ^[14]	苯丙素类	B
15	5.73	177.0202[M-H] ⁻	C ₉ H ₆ O ₄	4.7	149.0254, 133.0303, 105.0352	秦皮乙素 ^[15]	苯丙素类	A
16	5.81	179.0351[M-H] ⁻	C ₉ H ₈ O ₄	0.9	135.0455, 179.0347, 109.0300, 89.0411	咖啡酸 ^[11]	苯丙素类	B
17	6.05	147.0442[M+H] ⁺	C ₉ H ₆ O ₂	0.9	119.0493, 91.0545	香豆素 ^[16]	苯丙素类	A
18	6.70	387.1691[M-H] ⁻	C ₁₈ H ₂₈ O ₉	7.8	341.1074, 207.1031	12-O- β -D-glucopyranosyloxyjasmonic acid ^[11]	有机酸	B
19	7.25	595.1662[M+H] ⁺	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	0.7	595.1665, 449.1212, 287.0542	山奈酚-3-O-芸香苷 ^[17]	黄酮苷	A/B
20	7.78	239.0936[M-H] ⁻	C ₁₂ H ₁₆ O ₅	4.6	221.0791, 195.1029, 177.0922	3,4'-二羟基-3'-甲氧基苯并戊二酸 ^[11]	有机酸	A/B
21	7.85	227.1282[M+H] ⁺	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	1.7	149.0959, 209.1175, 154.0798	茉莉酸 ^[11]	有机酸	A/B
22	8.96	287.0553 [M+H] ⁺	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	0.9	153.0179, 135.0429	木犀草素 ^[18]	黄酮类	A/B
23	9.32	639.1191[M+H] ⁺	C ₂₇ H ₂₆ O ₁₈	-0.1	639.1185, 463.0862, 287.0554	木犀草素-7-O-二葡萄糖醛酸苷 ^[19]	黄酮苷	A/B
24	9.91	461.0764[M-H] ⁻	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₂	7.6	285.0409, 175.0250	木犀草素-3'-葡萄糖醛酸或异构体或野黄芩苷 ^[13]	黄酮类	A/B
25	10.36	623.1237[M+H] ⁺	C ₂₇ H ₂₆ O ₁₇	-0.9	623.1232, 447.0922, 271.0598	芹菜素-7-氧-二葡萄糖醛酸苷 ^[11]	黄酮苷	A/B
26	10.34	433.1133[M+H] ⁺	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	1	271.0609, 253.1588, 313.0736	芹菜素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 ^[19]	黄酮苷	A/B
27	11.2	449.1074[M+H] ⁺	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	-0.9	303.0529	槲皮苷 ^[20]	黄酮苷	A/B
28	11.46	463.0871[M+H] ⁺	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₂	0	287.0550, 153.0153	木犀草素-7-O-葡萄糖醛酸苷 ^[21]	黄酮苷	A/B

转下页

接上页

29	11.74	163.0390[M+H] ⁺	C ₉ H ₆ O ₃	0.3	145.0287, 135. 0442, 117.0340	7-羟基香豆素 ^[21]	苯丙素类	A/B
30	11.84	193.0514[M-H] ⁻	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	3.9	178.0234, 149.0912, 134.0377	阿魏酸 ^[22]	苯丙素类	A/B
31	12.06	359.0790 [M-H] ⁻	C ₁₈ H ₁₆ O ₈	4.8	161.0241, 197.0453, 133.0297, 179.0347	迷迭香酸 ^[11]	苯丙素类	A/B
32*	12.56	475.0923[M-H] ⁻	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₂	8.6	475.0939, 299.0538, 283.0338, 175.0254, 113.0257	5,6,7-三羟基-8-甲氧基黄酮-7-O-葡萄糖醛酸苷 ^[数据库]	黄酮苷	A
33	12.99	447.0927[M+H] ⁺	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₁	1.2	271.0609	黄芩苷 ^[22]	黄酮苷	A/B
34*	15.24	301.1074[M+H] ⁺	C ₁₇ H ₁₆ O ₅	1	181.4600, 181.0670, 153.0180, 147.1117	2',6'-二羟基-4,4'-二甲氧基查耳酮 ^[数据库]	黄酮类	B
35*	15.42	301.1080[M+H] ⁺	C ₁₇ H ₁₆ O ₅	3.3	181.0645, 181.4636, 153.0385, 147.0416, 131.0492	7,4'-Dimethoxy-5-hydroxyflavanone ^[数据库]	黄酮类	A/B
36*	15.43	285.0764[M+H] ⁺	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	2.2	285.0769, 179.0516	5,7-dihydroxy40_methoxyisoflavone ^[数据库]	黄酮类	A/B
37	17.07	271.0609[M+H] ⁺	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	2.9	119.0493, 149.0272, 225.0614	芹菜素 ^[18]	黄酮类	A
38	17.45	369.1572[M-H] ⁻	C ₁₈ H ₂₆ O ₈	4.7	237.1496, 112.9893	boronolide ^[11]	有机酸	A/B
39*	18.07	327.2205[M-H] ⁻	C ₁₈ H ₃₂ O ₅	8.5	229.1459, 211.1349, 171.1031, 127.1135	三羟基十八碳二烯酸 ^[数据库]	有机酸	A
40	19.07	318.3006 [M+H] ⁺	C ₁₈ H ₃₉ NO ₃	0.9	300.2908, 256.2645, 102.0916	2 -amino-octadecane-1,3,4-triol ^[11]	烷醇	A/B
41	19.14	447.1293 [M+H] ⁺	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	1.5	285.0770, 225.0495	毛蕊异黄酮葡萄糖苷 ^[23]	黄酮苷	A/B
42	19.17	329.2344[M-H] ⁻	C ₁₈ H ₃₄ O ₅	3.1	311.2192, 229.1446 , 171.1031	pinellic acid ^[11]	有机酸	A
43*	23.01	311.2253[M-H] ⁻	C ₁₈ H ₃₂ O ₄	8.1	311.2248, 223.1714, 87.0478	13-hydroperoxy-9,11-octadecadienoic acid ^[数据库]	有机酸	A
44	23.71	489.3591[M+H] ⁺	C ₃₀ H ₄₈ O ₅	3.4	471.3507, 249.1583	委陵菜酸 ^[21]	三萜酸类	A/B
45	27.78	473.3630[M+H] ⁺	C ₃₀ H ₄₈ O ₄	0.9	409.3340, 455.1924, 437.3420	朦朧木酸 ^[21]	三萜酸类	A
46	27.99	471.3476 [M+H] ⁺	C ₃₀ H ₄₆ O ₄	1.6	53.3381, 319.2391	坡模酮酸 ^[21]	三萜酸类	A/B
47	31.02	279.2322[M+H] ⁺	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	1.2	279.0944, 149.0236, 123.1172, 109.1066, 137.1324, 135.1166, 121.0283	亚麻酸 ^[16]	脂肪酸	A/B
48	31.33	455.3569[M-H] ⁻	C ₃₀ H ₄₈ O ₃	3.4	437.1250, 409.3567, 391.2370	熊果酸 ^[24]	三萜酸类	A/B
49	31.35	439.3576 [M+H] ⁺	C ₃₀ H ₄₆ O ₂	1.2	293.3543, 259.2671, 137.1328	灵芝醇 A ^[21]	三萜酸类	A/B
50	32.49	445.3691[M+H] ⁺	C ₂₉ H ₄₈ O ₃	3.3	427.3607, 409.3499	奈博类固醇 D 或奈博类固醇 E ^[21]	三萜酸类	A/B
51	33.13	255.2338[M-H] ⁻	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	3.2	219.8576	棕榈酸 ^[25]	脂肪酸	A/B

注：A/B 分别代表紫苏阴干品,紫苏冷冻干燥品；*代表首次从紫苏中鉴别出。

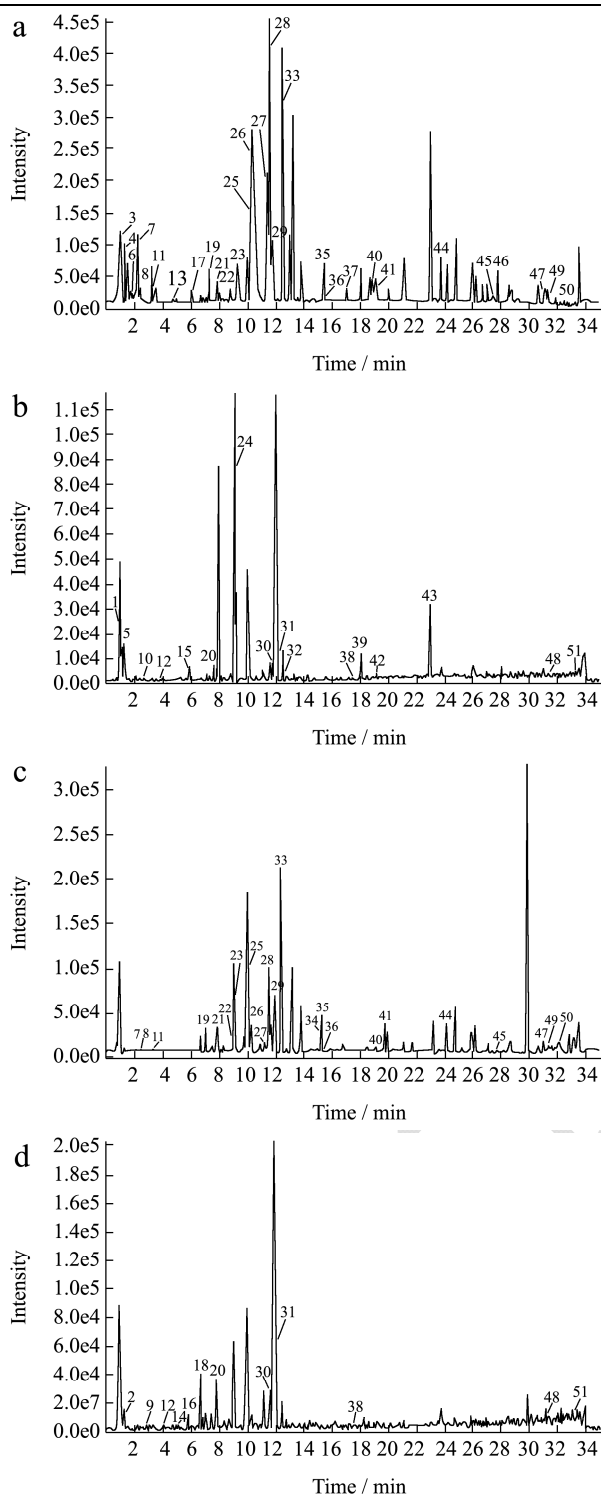


图1 正离子模式(+)、负离子模式(-)下紫苏阴干品, 冷冻干燥品醇提物的基峰离子流图(BPC)

Fig.1 Base peak ion flow diagram (BPC) of *Perilla* air-dried, freeze drying product alcohol extract under positive ion mode (+) and negative ion mode (-)

注: a 为紫苏阴干品(+); b 为紫苏阴干品(-); c 为紫苏冷冻干燥品(+); d 为紫苏冷冻干燥品(-)。

2.2 各类化合物的鉴定及裂解规律

2.2.1 黄酮类成分的鉴定

黄酮类成分在很多植物中都普遍存在, 紫苏中含黄酮较多, 其中紫苏中黄酮主要有抗氧化、抗炎、抗过敏和抑菌的功效。紫苏中一共鉴别出 15 个黄酮化合物, 其中 5,6,7-三羟基-8-甲氧基黄酮-7-O-葡萄糖醛酸苷、芹菜素只在紫苏阴干品鉴定出; 2',6'-二羟基-4,4'-二甲氧基查耳酮这一成分只在紫苏冷冻干燥品中鉴定出; 而山奈酚-3-O-芸香苷、木犀草素、木犀草素-7-O-二葡萄糖醛酸苷等 12 种成分在紫苏两个样品中都鉴定出。本次分析的紫苏中黄酮类在正离子下响应较强, 如山奈酚-3-O-芸香糖苷, 保留时间为 7.25 min, 其准分子离子峰 m/z 595.1665 $[M+H]^+$ 的质谱信号, 二级质谱出 449.1212、287.0542 质谱峰, 根据数据库匹配出分子式为 $C_{27}H_{30}O_{15}$, 结合文献[17]所述裂解途径推测该化合物为山奈酚-3-O-芸香糖苷, 二级碎片离子为 $[M+H-Rha]^+$ 、 $[M+H-Rha-Glc]^+$, 二级质谱及可能的裂解规律见图 2。

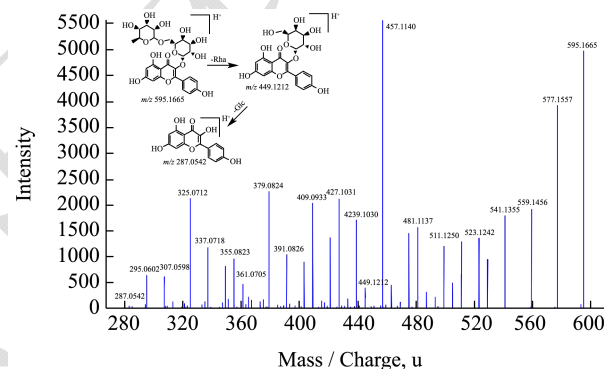


图2 山奈酚-3-O-芸香糖苷二级质谱图及裂解规律图

Fig.2 Secondary mass spectrogram and fragmentation of trinitrophenol-3-O-rutinoside

2.2.2 氨基酸类成分的鉴定

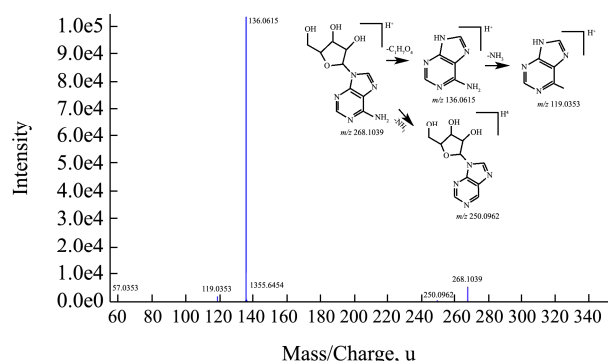


图3 腺苷二级质谱图跟及裂解规律图

Fig.3 Secondary mass spectra of adenosine and fragmentation patterns

紫苏中一共鉴别出 6 种氨基酸, 其中谷氨酸、酪氨酸、焦谷氨酸、色氨酸、苯丙氨酸、腺苷 6 种成分在阴干品中都鉴别出; 而紫苏冷冻干燥品中只分析出

苯丙氨酸、腺苷 2 种成分。紫苏中氨基酸成分一般在正离子响应度都比较高，一般裂解规律为 $-\text{NH}_3$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4$ 等。如腺苷，保留时间为 2.22min，其准分子离子峰 m/z 268.1039 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 的质谱信号，二级质谱出现 250.0962、136.0615、119.0353 质谱峰，根据数据库匹配出分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$ ，结合文献[11]所述裂解途径推测该化合物为腺苷，二级碎片离子为 $[\text{M}+\text{H}-\text{NH}_3]^+$ 、 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4]^+$ 、 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4-\text{NH}_3]^+$ ，二级质谱及可能的裂解规律分见图 3。

2.2.3 苯丙素类成分的鉴定

苯丙素类一般是以一个或几个 C_6-C_3 为基本单位的一类化合物，紫苏中共鉴别出 7 个苯丙素类化合物，其中秦皮乙素、香豆素只在紫苏阴干品中鉴别出；香豆酸葡萄糖、咖啡酸只在紫苏冷冻干燥品中鉴别出；7-羟基香豆素、阿魏酸、迷迭香酸在两个紫苏样中都鉴别出。紫苏中苯丙素类成分在正负离子都有一定响应度，这里以负离子模式下阿魏酸为例。保留时间为 11.84 min，其准分子离子峰 m/z 193.0499 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 的质谱信号，二级质谱出现 193.0499、178.0275、149.0230、134.0375、106.0466 质谱峰，根据数据库匹配出分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ ，结合文献[22]所述裂解途径推测该化合物为阿魏酸，二级碎片离子为 $[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3]^-$ 、 $[\text{M}-\text{H}-\text{COOH}]^-$ 、 $[\text{M}-\text{H}-\text{COOH}-\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_4]^-$ 、 $[\text{M}-\text{H}-\text{COOH}-\text{CH}_3]^-$ ，二级质谱及可能的裂解规律分见图 4。

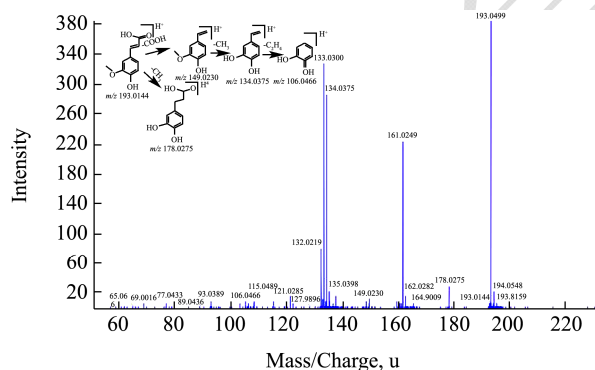


图 4 阿魏酸二级质谱图及裂解规律图

Fig.4 Secondary mass spectra of ferulic acid and fragmentation

2.2.4 有机酸类成分的鉴定

紫苏中总共分析出 13 个有机酸成分，其中柠檬酸、丹参素、pinellin acid 等 6 种成分只在紫苏阴干品中鉴别出；苹果酸、12-O- β -D-glucopyranosyloxyjasmonic acid、2-hydroxy-3-[(2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxybenzoic acid 这 3 种成分只在紫苏冷冻干燥品中鉴别出；而二羟基苯甲酸葡萄糖苷酸、3,4'-

二羟基-3'-甲氧基苯并戊二酸、boronolide、茉莉酸这 4 种成分在紫苏阴干、冷冻干燥品中都鉴别出。紫苏中有有机酸成分一般在负离子中响应度高，一般裂解方式为 $-\text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 等。如苹果酸，保留时间为 1.096 min，其准分子离子峰 m/z 133.0147 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 的质谱信号，二级质谱出现 133.0147、115.0048、71.0176 质谱峰，根据数据库匹配出分子式为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ ，结合文献[8]所述裂解途径推测该化合物为苹果酸，二级碎片离子为 $[\text{M}-\text{H}-\text{OH}-\text{COOH}]^-$ 、 $[\text{M}-\text{H}-\text{OH}]^-$ ，二级质谱及可能的裂解规律分见图 5。

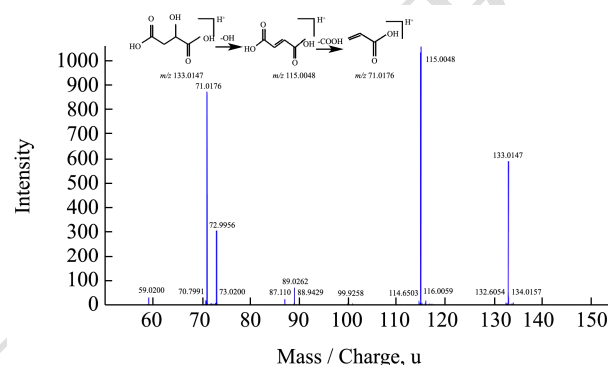


图 5 苹果酸二级质谱图及裂解规律图

Fig.5 Secondary mass spectra of malic acid and fragmentation

2.2.5 三萜酸类成分的鉴定

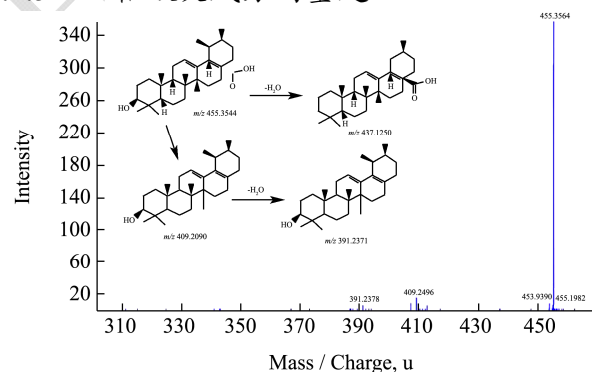


图 6 熊果酸二级质谱图及裂解规律图

Fig.6 Mass spectra of ursolic acid and fragmentation

紫苏中一共鉴定出 6 种三萜酸类成分，包括委陵菜酸、蒙脱木酸、坡模酮酸、熊果酸、灵芝醇 A、奈博类固醇 D 或奈博类固醇。这 6 种成分在紫苏阴干品中都鉴别出；除蒙脱木酸外其余 5 种成分也在紫苏冷冻干燥品中分析出。在两个紫苏样中所鉴别出的三萜酸类成分主要在正离子下响应，但熊果酸在负离子下响应度更高，以其为例，保留时间 31.33 min，其准分子离子峰 m/z 455.3564 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 的质谱信号，二级质谱出现 437.1250、409.2496、391.2378 质谱峰，根据数据库匹配出分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ ，结合文献[24]所述裂解途径推测该化合物为熊果酸，二级碎片离子为

[M-H-H₂O]⁺、[M-H-HCOOH]⁺、[M-H-HCOOH-H₂O]⁺，二级质谱及可能的裂解规律分见图 6。

2.3 分析与讨论

2.3.1 紫苏阴干品、冷冻干燥品化学成分差异

两个紫苏样品中总共鉴定了 51 个成分，包括氨基酸、黄酮类、苯丙素类、有机酸、三萜酸类、其他类各鉴定了 6、15、7、13、6、4 个化合物，其中的 42 个化合物已有相关文献报道，还有 9 个成分虽在紫苏阴干及冷冻干燥品中鉴别出，但在 sci Finder、知网等相关数据库未见报道。紫苏阴干品少了咖啡酸、12-O- β -D-glucopyranosyloxyjasmonic acid 2 种紫苏中已报道成分，增加了 5,6,7-三羟基-8-甲氧基黄酮-7-O-葡萄糖醛酸、7,4'-Dimethoxy-5-hydroxyflavanone、5,7-dihydroxy 40_methoxyisoflavone、三羟基十八碳二烯酸、13-hydroperoxy-9,11-octadecadienoic acid 这 5 个成分；经冷冻干燥处理后少了丹参素、色氨酸、柠檬酸等 13 个紫苏中已报道成分，增加了苹果酸、2-hydroxy-3-[(2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl) oxan-2-yl]oxybenzoic acid、香豆酸葡萄糖、2',6'-二羟基-4, 4'-二甲氧基查耳酮、7,4'-Dimethoxy-5-hydroxyflavanone、5,7-dihydroxy40_methoxyisoflavone 这 6 个成分。紫苏经阴干少了 2 个原有成分，增加了 5 个化合物；冷冻干燥处理后少了 13 个成分，增加了 6 个化合物，可见处理前后，不同处理方式紫苏所含有成分都会发生变化。

在紫苏阴干品中鉴定了 45 个化合物（包括 6 个氨基酸、14 个黄酮类、5 个苯丙素类、10 个有机酸、6 个三萜酸类、4 个其他类化合物），冷冻干燥品中鉴定了 35 个化合物（包括 2 个氨基酸、13 个黄酮类、5 个苯丙素类、7 个有机酸、5 个三萜酸类、3 个其他类化合物），紫苏阴干品鉴别化合物数量和种类比冷冻干燥品多。其中两种处理方式下紫苏中所鉴别黄酮类、三萜酸类成分差别不大，但成分也有略微差异，比如黄酮类 5,6,7-三羟基-8-甲氧基黄酮-7-O-葡萄糖醛酸、芹菜素 2 种成分只在紫苏阴干品鉴别，而 2',6'-二羟基-4,4'-二甲氧基查耳酮只在紫苏冷冻干燥品中鉴别出。而有机酸类，氨基酸类，苯丙素类等所鉴别成分中紫苏阴干品比紫苏冷冻干燥品种类更多、数量更多、峰强度更强，如紫苏阴干品共鉴别出 6 个氨基酸，而冷冻干燥品中只鉴别出了 2 种氨基酸，冷冻干燥品中氨基酸成分在阴干品中都鉴别出，且峰强度强于冷冻干燥品。由此可见阴干跟冷冻干燥两种处理方式下紫苏所含有的化学成分都可能发生变化，而且变

化明显程度与化合物种类相关，其中黄酮类、三萜酸类化合物在阴干和冷冻干燥两种处理方式下多数成分都能很好的被保留，且两种处理方式下分析出的成分之间的种类，峰强度差异不大；而阴干处理下有有机酸类，氨基酸类，苯丙素类等成分种类及数量保留都优于冷冻干燥处理。

2.3.2 紫苏阴干品、冷冻干燥品功能成分分析

紫苏因为有独特香味，之前更多用于做配料，现如今随着紫苏一些潜在功能成分发现，更多作为功能食品、保健品、药品等，色氨酸、苯丙氨酸是人体身体成长保养所需的氨基酸。亚麻酸，棕榈酸是紫苏中对人体有益的不饱和脂肪酸，它们具有抗过敏、抗氧化、降血脂、降血糖、抑菌、止痛、安胎和提高记忆等多种药理作用^[26]。这可能是紫苏成为保健品原因之一。迷迭香酸具有抗过敏、抗肿瘤、抗病毒、抗炎等多种药理作用^[27]，抗氧化和抑菌作用尤为显著，可被广泛应用于食品领域。紫苏作为食物时，紫苏油营养非常丰富，其中的脂肪酸、维生素 B 族等成分能扩张皮肤血管，刺激汗腺神经而有发汗作用，并减少支气管分泌，缓解支气管痉挛，能促进消化液分泌及增加胃肠的蠕动，所以许多高血压、胆固醇患者把紫苏油当做食疗油食用。紫苏阴干品中能很好保留紫苏中氨基酸成分，氨基酸一般有增强免疫力，健体补虚功效。由此可见，紫苏作为食物时全身上下也都是宝，紫苏作为食补食物时，阴干处理后很多潜在功能成分得到保留，且经阴干后鉴别首次鉴别出的三羟基十八碳二烯酸，具有抗动脉粥样硬化，抗动脉粥样活性的作用^[28]，冷冻干燥处理后很多紫苏具有的营养成分会失去，所以作为食物阴干处理可能比冷冻干燥更有利于功能成分的保留。紫苏作为食物时还有很多营养成分需要进一步探索，从而为食用紫苏时选择阴干、冷冻干燥等更多更好保留成分的处理方式提供一定理论依据。

鉴别出的 51 种化合物中，有机酸类，氨基酸类，苯丙素，黄酮类，三萜，其他类的种类和含量都或多或少受处理方式不同的影响，这可能也是导致药效的物质基础差异，目前，只对所鉴别出的这 51 种成分分析，紫苏中还含有大量成分，有待对它们在更多不同处理方式及来源进一步更深入考察研究，更好的为紫苏药效物质基础及作用机制研究提供了理论依据。但由于此实验所鉴别出每个种类化合物数量较少，不能很好有说服力证明阴干品或者冷冻干燥品中各类化合物种类数量如何变化，而仅仅只对所鉴别出的化合物在阴干及冷冻干燥两种处理方式之间做了比较，所以可能存在一定的偏差。而且本次研究只对冷冻干

燥跟阴干两种常用处理方式和所选的药材批次相对少因此,可在后续的研究计划中,在每个种类中鉴别更多化合物,加大紫苏药材批次,多做几次平行实验比较验证,同时可拓展研究更多其他紫苏处理方式对成分影响,从而为选择不同处理方式提供更多的有效信息。本实验为紫苏一部分药效物质基础及作用机制研究提供了理论依据。也为后续紫苏的系统研究提供了一定的研究基础。

3 结果

本研究采用 UHPLC-Q-TOF-MS/MS 技术对同一来源的紫苏阴干品跟冷冻干燥品的化学成分进行分析,在紫苏阴干品跟冷冻干燥品两种不同处理方式的紫苏中共鉴别出 51 种化合物,其中有 9 种化合物尚未在紫苏中被报道。该方法简单,快速,结果准确,为药食同源植物紫苏研究提供可靠的分析技术平台,同时该实验将为紫苏的活性研究提供基础数据,促进药食同源紫苏功能食品、保健品和药物的研发。

参考文献

- [1] Jian W, Shan X, Guo-Hua Z. Comparative study on chemical components and *in vitro* antioxidant capacity of essential oil from different parts of *Perilla frutescens* [J]. Food Science, 2013, 34(7): 86-91
- [2] Liu J H, Steigel A, Reininger E, et al. Two new prenylated 3-benzoxepin derivatives as cyclooxygenase inhibitors from *Perilla frutescens* var. *acuta* [J]. Journal of Natural Products, 2000, 63(3): 403-405
- [3] GuL, Wu T, Wang Z. TLC bioautography-guided isolation of antioxidants from fruit of *Perilla frutescens* var. *acuta* [J]. Food Science & Technology, 2009, 42(1): 131-136
- [4] Hyun-Il Jun, Kim B T, Song G S, et al. Structural characterization of phenolic antioxidants from purple *Perilla* (*Perilla frutescens* var. *acuta*) leaves [J]. Food Chemistry, 2014, 148(4): 367-372
- [5] 沈奇,商志伟,徐静,等.紫苏属植物研究进展及发展潜力[C].中国作物学会油料作物专业委员会、《中国油料作物学报》编辑部.中国作物学会油料作物专业委员会第八次会员代表大会暨学术年会综述与摘要集.中国作物学会油料作物专业委员会、《中国油料作物学报》编辑部:中国作物学会,2018:91-99
SHEN Qi, SHANG Zhi-wei, XU Jing, et al. Study progress and the development potential *Perilla* plants [C]. Oil crops professional committee of China crop association, "journal of Chinese oil crops newsroom. Oil crops professional committee of China crop society the eighth member congress and academic annual review with the set. Oil crops professional committee of China crop association," journal of Chinese oil crops newsroom: crops society of China, 2018: 91-99
- [6] Igarashi M, Miyazaki Y. A review on bioactivities of *Perilla*: progress in research on the functions of *Perilla* as medicine and food [J]. Evid Based Complement Alternat Med, 2013, 2013: 925342
- [7] 潘宏春,秦伟瀚,李晓明,等.基于 UPLC-Q-TOF/MS 法野马追化学成分分析鉴定[J].中草药,2020,671(12):36-45
PAN Hong-chun, QIN Wei-han, Li Xiao-ming, et al. Based on the UPLC eupatorium-Q-TOF/MS method [J]. Journal of Chemical Composition Analysis Identification of Chinese Herbal Medicine, 2020, 671(12): 36-45
- [8] 郝艺铭,霍金海,王涛,等.UPLC-Q-TOF/MS 技术分析黄连中非生物碱类成分[J].中药材,2020,2:354-358
HAO Yi-ming, HUO Jin-Hai, WANG Tao, et al. UPLC-Q-TOF/MS technology analysis of rhizomacoptidis china-africa alkaloids component [J]. Chinese Medicinal Materials, 2020, 2: 354-358
- [9] 张玉,董文婷,霍金海,等.基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术的广地龙化学成分分析[J].中草药,2017,48(2):252-262
ZHANG Yu, DONG Wen-ting, HUO Jin-Hai, et al. Based on the technology of UPLC-Q-TOF-MS wide *Lumbricus* chemical composition analysis [J]. Chinese Herbal Medicine, 2017, 48(2): 252-262
- [10] 安太勇,陈晓虎,张梅,等.UPLC-Q-Exactive 四极杆静电场轨道阱高分辨质谱联用快速分析川党参的化学成分[J].中草药,2018,49(7):1533-1542
AN Tai-yong, CHEN Xiao-hu, ZHANG Mei, et al. UPLC-Q- Exactivequadrupole electrostatic field orbit trap rapid high resolution mass spectrometry analysis of the chemical composition of Sichuan Dangshen [J]. Chinese Herbal Medicine, 2018, 49(7): 1533-1542
- [11] 史月皎,王瑛,朱惠照,等.LC-MS 快速分析紫苏水煎液中的主要化学成分[J].药物分析杂志 2015,35(8):1417-1423
SHI Yue-jiao, WANG Ying, ZHU Hui-zhao, et al. LC-MS rapid analysis, the main chemical compositions of *Perilla* water decoction [J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2015, 35(8): 1417-1423
- [12] Purwaha P, Silva L P, Hawke D H, et al. An artifact in LC-MS/MS measurement of glutamine and glutamic acid: in-source cyclization to pyroglutamic acid [J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(12): 5633-5637

- [13] 谭林威,金辉辉,刘永祥,等.基于 HPLC-Q-TOF-MS/MS 技术快速分析肠炎宁片中主要化学成分[J].中草药,2020,51(16):4124-4132
TAN Lin-wei , JIN Hui-hui, LIU Yong-xiang, et al. Based on the HPLC-Q-TOF-MS/MS technology rapid analysis enteritis ning the main chemical composition [J]. Chinese Herbal Medicine, 2020, 51(16): 4124-4132
- [14] Ma X Q, Leung A K M, Chan C L, et al. UHPLC UHD Q-TOF MS/MS analysis of the impact of sulfur fumigation on the chemical profile of *Codonopsis radix* (Dangshen) [J]. Analyst, 2014, 139(2): 505-516
- [15] 陈方超,高守红,王志鹏,等.基于 UHPLC-Q-TOF-MS/MS 技术鉴定藤梨根的化学成分[J].中国药房,2020,31(14): 1725-1731
CHEN Fang-chao, GAO Shou-hong, WANG Zhi-peng, et al. Based on UHPLC-Q-TOF-MS/MS technology identification of the chemical composition of rattan pear root [J]. Journal of Chinese Pharmacy, 2020, 31(14): 1725-1731
- [16] 毛娟玲,平欲晖,双若男,等.UPLC-Q-TOF/MS 法分析芒萁化学成分[J].中药材,2019,42(12):2830-2837
MAO Juan-ling, PING Yu-hui, SHUANG Ruo-nan, et al. UPLC-Q-TOF/MS method for analysis of *Dicranopteris dichotoma* chemical composition [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2019, 42(12): 2830-2837
- [17] 江洁怡,李养学,李素梅,等.HPLC 同时测定布渣叶总黄酮提取物中 6 种黄酮类成分[J].中国实验方剂学杂志,2016,22(9):40-43
JIANG Jie-yi, LI Yang-xue, LI Su-mei, et al. The HPLC and determination of 6 kinds of flavonoids in leaf flavonoids extracts cloth slag composition [J]. Chinese Journal of Experimental Formula to Learn, 2016, 22(9): 40-43
- [18] 龙红萍,秦裕辉,刘峥嵘,等.UPLC-Q-TOF 法分析双丹明目胶囊化学成分[J].中成药,2017,39(7):1527-1531
LONG Hong-ping, QIN Yu-hui, LIU Zheng-rong, et al. UPLC-Q-TOF method double bright eye Dan capsule chemical composition [J]. Proprietary Chinese Medicine, 2017, 39(7): 1527-1531
- [19] Xiang Z, Yu C, Jinhua L, et al. Neuraminidase inhibitory activity and constituent characterization of *Fagopyrum dibotrys* [J]. Molecules, 2017, 22(11): 1998
- [20] Lin L Z, Mukhopadhyay S, Robbins R J, et al. Identification and quantification of flavonoids of Mexican oregano (*Lippia graveolens*) by LC-DAD-ESI/MS analysis [J]. Journal of Food Composition & Analysis An Official Publication of the United Nations University International Network of Food Data Systems, 2007, 20(5): 361-369
- [21] 亢倩丽,李壮壮,范珊珊,等.基于 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 的紫苏叶与紫苏梗化学成分分析[J].中国实验方剂学杂志,2020,26(13):156-162
KANG Qian-Li, LI Zhuang-zhuang, FAN Shan-shan ,et al. Based on the UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS purple *Perilla* leaf and purple *Perilla* chemical composition analysis [J]. Chinese Journal of Experimental Formulas of Chinese Medicine, 2020, 26(13): 156-162
- [22] 秦伟瀚,冉继春,叶良红,等.UPLC-Q/TOF 法同时定性定量分析滇芩药材中主要化学成分[J].中草药,2018,49(15): 3576-3582
QIN Wei-han , RAN Ji-chun, Ye Liang-hong, et al. UPLC-Q/TOF method of quantitative analysis and qualitative Yunnanqin medicinal materials in the main chemical composition [J]. Chinese Herbal Medicine, 2018, 49(15): 3576-3582
- [23] 郑单单,魏文峰,霍金海,等.UPLC-Q-TOF-MS 法分析芪风固表颗粒化学成分[J].中成药,2020,42(6):1649-1657
ZHENG Dan-dan, WEI Wen-feng, HUO Jin-hai, et al. UPLC-Q-TOF-MS method analysis stilbene wind solid table particles chemical composition [J]. Proprietary Chinese Medicine, 2020, 42(6): 1649-1657
- [24] 雷艳,刘传鑫,李尹,等.基于 UPLC-Q-TOF-MS-E 的玉泉丸化学成分表征 [J/OL]. 中 药 材 ,2020,7:1641-1648 [2020-08-14].<https://doi.org/10.13863/j.issn1001-4454.2020.07.020>
LEI Yan, LIU Chuan-xin, LI Yin, et al. Based on the UPLC-Q-TOF-MS-E the diabetes pill chemical characterization [J/OL]. Chinese Medicinal Materials, 2020, 7: 1641-1648 [2020-08-14]. <https://doi.org/10.13863/j.issn1001-4454.2020.07.020>
- [25] 盛节英,周洪雷,周倩,等.基于 UPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS 分析宣木瓜饮片化学成分[J].中草药,2018,49(20): 4773-4779
HENG Jie-ying, ZHOU Hong-lei, ZHOU Qian, et al. Based on the UPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS analysis Xuan papaya slices chemical composition [J]. Chinese Herbal Medicine, 2018, 49(20): 4773-4779

(下转第 259 页)