

基于UPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS和UPLC-QQQ-MS的玫瑰花化学成分定性与定量分析

赵璐璐¹, 孙久兰², 赵诗阳², 赵盼¹, 刘江亭^{1*}, 刘红燕^{3*}

(1. 山东中医药大学药学院, 山东济南 250355) (2. 平阴县特色产业发展中心, 山东平阴 250400)

(3. 山东中医药大学实验中心, 山东济南 250355)

摘要: 采用 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 联合 UPLC-QQQ-MS/MS 对 5 种玫瑰花中非挥发性成分进行定性定量分析。分别采用 Thermo Hypersil GOLD 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 3 μm)、甲酸水-甲酸乙腈为流动相和 Agilent Poroshell 120 EC-C18 色谱柱 (4.6 mm×100 mm, 2.7 μm)、甲醇-水为流动相梯度洗脱, 均采用正负离子模式采集数据。通过对照品比对及高分辨质谱解析, 鉴定了其中 73 种化合物结构并解析了其裂解规律。7 种黄酮类成分在考察的浓度范围内线性关系良好 ($R>0.990$), 回收率为 96.62%~107.13%, RSD 为 1.06%~1.87%, 在 5 种玫瑰花含量有显著性差异 ($P<0.05$)。该方法快速、可靠、高效, 能较全面反映并比较 5 种玫瑰花中非挥发性成分及 7 种主要黄酮类成分含量, 可为深入阐明玫瑰花药效物质基础及其质量标准研究提供参考。

关键词: 玫瑰花; 超高效液相色谱串联四级杆静电场轨道阱质谱; 超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱; 成分鉴定; 含量测定

文章编号: 1673-9078(2024)11-379-397

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.11.1284

Qualitative and Quantitative Analyses of Chemical Constituents of *Rosa rugosa* Using UPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS and UPLC-QQQ-MS

ZHAO Lulu¹, SUN Jiulan², ZHAO Shiyang², ZHAO Pan¹, LIU Jiangting^{1*}, LIU Hongyan^{3*}

(1. School of Pharmacy, Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China)

(2. Pingyin County Characteristic Industry Development Center, Pingyin 250400, China)

(3. Experimental Center, Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China)

Abstract: A sensitive and efficient method was established and validated for the qualitative and quantitative analyses of non-volatile components of five varieties of *Rosa rugosa* using ultra-high-performance liquid chromatography (UPLC)-Q-Exactive Orbitrap-mass spectrometry (MS) coupled with UPLC-triple quadrupole-MS/MS methods. A Thermo Hypersil Gold chromatographic column (100 mm×2.1 mm, 3 μm) with formic acid water-formic acid acetonitrile as the mobile phase and

引文格式:

赵璐璐, 孙久兰, 赵诗阳, 等. 基于UPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS和UPLC-QQQ-MS的玫瑰花化学成分定性与定量分析 [J]. 现代食品科技, 2024, 40(11): 379-397.

ZHAO Lulu, SUN Jiulan, ZHAO Shiyang, et al. Qualitative and quantitative analyses of chemical constituents of *Rosa rugosa* using UPLC-Q-exactive orbitrap-MS and UPLC-QQQ-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(11): 379-397.

收稿日期: 2023-10-24

基金项目: 平阴县特色产业项目 (KYC2022017); 山东省道地药材同源中药材及组方深度开发和临床转化示范研究 (2012CXGC010510)

作者简介: 赵璐璐 (1998-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向: 中药炮制学, E-mail: zll17860504236@163.com

通讯作者: 刘江亭 (1980-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 中药炮制理论及原理研究、中药药效物质基础, E-mail: 13105414185@163.com;

共同通讯作者: 刘红燕 (1980-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 中药资源与质量控制, E-mail: lhyan0@163.com

an Agilent Poroshell 120 EC-C18 chromatographic column (4.6 mm×100 mm, 2.7 μm) with methanol-water as the mobile phase were used for gradient elution. Both positive and negative ion modes were used. The structures of 73 compounds were identified and their fragmentation patterns were analyzed using high-resolution mass spectrometry. The linear relationship of the seven flavonoid components in *R. rugosa* was good in concentration range at which they were observed ($R>0.990$), and the average recovery rate was 96.62%~107.13%, with the relative standard deviation ranging from 1.06% to 1.87%. The contents of the seven flavonoids were significantly different between the five varieties of *R. rugosa*. This method is rapid, reliable, and efficient, and can be used to comprehensively reflect and compare the non-volatile components and seven main flavonoid contents of five varieties of *R. rugosa*, which can provide reference for further elucidating the material basis and quality standard of *R. rugosa*.

Key words: *Rosa rugosa*; ultra-high-performance liquid chromatography-Q-Exactive Orbitrap-mass spectrometry; ultra-high-performance liquid chromatography-triple-quadrupole-tandem mass spectrometry; component identification; content determination

玫瑰 (*Rosa rugosa* Thunb.), 又名徘徊花、刺玫花、湖花、笔头花, 以栽培为主, 在追求观赏价值和经济效益最大化过程中, 形成了众多优良栽培品种, 如重瓣红玫瑰 (*R. rugosa* 'Plena')、金边玫瑰 (*R. 'Jinbian'*)、墨红玫瑰 (*R. 'Crimson Glory'*)、法兰西玫瑰 (*R. gallica* L.)、苦水玫瑰 (*R. 'Kushui'*) 等。现代药理学研究表明, 其具有抗氧化、抗菌、抗肿瘤、抗抑郁、降血糖和免疫调节等药理作用, 其主要活性成分为挥发油类、黄酮类、酚酸类等化学成分^[1-4]。化学成分是药材发挥药效作用的物质基础, 但玫瑰花的化学物质基础研究较为薄弱, 2020年版《中国药典》一部玫瑰花项下仅有浸出物含量测定, 尚无指标性成分定性定量分析^[5]。近年来, 围绕玫瑰花化学成分的研究多集中在挥发性成分方面, 其非挥发性成分研究的报道较少。杜少波等^[6]通过超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱 (UPLC-Q-TOF-MS) 技术从苦水玫瑰醇提取物中共鉴定出 63 种化学成分, 其中 28 种在蔷薇属中首次被鉴定。本研究在此基础上, 运用超高效液相色谱串联四级杆静电场轨道阱质谱法 (Ultra Performance Liquid Chromatography-Orbitrap Mass Spectrometer, UPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS) 技术从市售 5 种主流玫瑰花中鉴定出 73 种化学成分, 并采用超高效液相色谱串联三重四级杆串联质谱 (Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry, UPLC-QQQ-MS/MS) 技术对其中的 7 种黄酮类成分含量 (槲皮素、芦丁、山奈酚、金丝桃苷、槲皮苷、山奈酚-3-O-芸香糖苷、异槲皮苷) 进行测定, 建立了一种玫瑰花多指标成分含量测定方法, 并进行了品种间差异

分析, 该研究拟为玫瑰花药效物质基础和质量控制研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

本实验样品为来自山东、云南、甘肃的不同品系 (金边玫瑰、墨红玫瑰、苦水玫瑰、重瓣红玫瑰、法兰西玫瑰) 的 5 种玫瑰花, 编号依次为 S1~S5, 经山东中医药大学刘红燕教授鉴定, 均为蔷薇科植物玫瑰干燥花蕾或花冠。

对照品杨梅苷 (批号 DO1031EA14)、金丝桃苷 (批号 J16GB143379)、芦丁 (批号 A05GB144263)、山奈酚-3-O-芸香糖苷 (批号 A27GB147058)、异槲皮苷 (批号 X29O11Y128970)、槲皮苷 (批号 J12HB186308)、槲皮素 (批号 C28J11Y116820)、山奈酚 (批号 G03J11L117305)、原花青素 B2 (批号 P18N11L131560)、木犀草素 (批号 C29N10Q104574)、芹菜素 (批号 M29GB150104) 购自上海源叶生物科技有限公司, 纯度均≥98%; 对照品花旗松素 (批号 MUST-20070818)、柚皮素 (批号 MUST-20032406)、落新妇苷 (批号 MUST-20032410) 购自成都曼思特生物科技有限公司, 纯度均≥98%。乙腈、甲醇、甲酸为质谱纯, 其他试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

Ultimate 3000 超高效液相色谱仪联用 Fusion-Orbitrap 高分辨质谱仪, 美国 Thermo 公司; EXION LC AD/TRIPLE QUAD 4500 型三重四级杆液质联用

仪, 美国 AB SCIEX 公司; ST16R 高速冷冻离心机, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司; KQ-500E 超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; FA1204B 万分之一电子天平, 上海天美天平仪器有限公司; ES-E120B 十万分之一电子分析天平, 天津德安特传感技术有限公司。

1.3 UPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS 定性分析

1.3.1 色谱条件

色谱柱为 Thermo Hypersil GOLD (100 mm×2.1 mm, 3 μm), 柱温 30 °C, 流动相为 0.1% 甲酸溶液 (A) - 0.1% 甲酸乙腈溶液 (B), 梯度洗脱 (0~3 min, 5% B; 3~10 min, 5%~9% B; 10~32 min, 9%~21% B; 32~40 min, 21%~30% B; 40~48 min, 30%~80% B; 48~50 min, 80%~90% B; 50~52 min, 90%~100% B; 52~55 min, 100% B; 55~56 min, 100%~5% B; 56~60 min, 5% B); 进样量为 5 μL, 流量 0.3 mL/min。

1.3.2 质谱条件

电喷雾离子源 (ESI) 正负离子同时采集模式, 一级质谱采用 Orbitrap 作为质量分析器, 分辨率为 70 000, 扫描范围为 m/z 100~1 500, 二级质谱采用离子阱作为质量分析器, 分辨率为 17 500。

1.3.3 定性供试品溶液的制备

称取玫瑰花粉末 1.000 0 g, 精密称定, 置于 50 mL 具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 20 mL, 称重, 超声处理 40 min 后, 静置放冷, 加甲醇补足失重, 摇匀, 取上清液离心 (13 000 r/min 离心 20 min), 过 0.22 μm 微孔滤膜, 取续滤液作为供试品溶液, 置于冰箱 4 °C 冷藏备用。

1.3.4 数据处理

查阅国内外相关文献构建玫瑰花化学成分专属数据库, 采用 Thermo Scientific Xcalibur 软件对玫瑰花供试品与混合对照品溶液在正、负离子模式下获得的总离子流数据进行处理, 以自建数据库为基础, 以一级质谱偏差在 5×10^{-6} 以内为原则对玫瑰花中成分进行辨识分析, 以各成分保留时间、多级质谱碎片信息、与部分对照品比对做进一步确认, 最终阐明各化学成分。

1.4 UPLC-QQQ-MS/MS 含量测定

1.4.1 色谱条件

色谱柱为 Agilent Poroshell 120, EC-C18 (4.6 mm×100 mm, 2.7 μm), 柱温 35 °C, 流动相为甲醇 (A) - 水 (B), 进行梯度洗脱 (0~3 min, 10% A; 3~13 min, 10%~90% A, 13~16 min, 90% A; 16~16.10 min, 90%~10% A; 16.10~18 min, 10% A); 进样量为 5 μL, 流速 0.3 mL/min。

1.4.2 质谱条件

电喷雾离子源 (ESI), 采用多反应检测 (MRM) 模式和正负离子同时扫描模式, 电子喷雾电压为 +5 500 V/-4 500 V, 离子源温度为 500 °C, 气帘气使用氮气, 流速为 25.0 psi, 碰撞气使用氮气, 流速为 9.0 psi, 喷雾气使用空气, 流速为 55.0 psi, 辅助加热气为空气, 流速为 55.0 psi。化合物的详细质谱参数见表 1。

表 1 化合物 MRM 参数列表

Table 1 Compounds MRM parameter lists

化合物名称	母离子/ Da	子离子/ Da	去簇电压 DP/V	碰撞电压 CE/V
槲皮素	300.9	151.0	-115.0	-27.0
芦丁	608.8	299.8	-170.0	-48.0
山奈酚	284.9	116.9	-130.0	-46.0
金丝桃苷	463.0	299.8	-220.0	-38.0
槲皮苷	447.0	300.0	-110.0	-34.0
山奈酚-3-O-芸香糖苷	593.2	285.0	-55.0	-39.0
异槲皮苷	462.9	299.7	-148.0	-37.0

1.4.3 对照品溶液的制备

精密称取芦丁、槲皮素、金丝桃苷、槲皮苷、山奈酚、异槲皮苷、山奈酚-3-O-芸香糖苷对照品适量, 加甲醇溶解稀释, 分别配制成质量浓度为 1 mg/mL 的单一对照品储备液。

1.4.4 定量供试品溶液的制备

称取玫瑰花粉末 1.000 0 g, 精密称定, 置 50 mL 量瓶中, 加入甲醇 25 mL, 超声 30 min, 密闭, 静置过夜, 定容至刻度, 摇匀, 滤过, 精密吸取 5 mL 滤液置 50 mL 量瓶中, 加甲醇定容至刻度, 摇匀, 抽滤进样。

2 结果与分析

2.1 质谱鉴定

从5种玫瑰花中共检测出88个化合物,其中鉴定了73个化学成分,其中正离子模式鉴定出14个,负离子模式鉴定出18个,正负离子模式鉴定出41个,推测出15个同分异构体。73个化学成分包括38个黄酮类、19个有机酸类、7个鞣质类、5个三萜类、3个苯丙素类及1个其它类。其中14个化合物(原花青素B2、花旗松素、杨梅苷、金丝桃苷、芦丁、落新妇苷、异槲皮苷、山奈酚-3-O-芸香糖苷、槲皮苷、槲皮素、木犀草素、柚皮素、芹菜素、山奈酚)通过与对照品比对后得以明确识别,正负离子扫描模式下玫瑰花供试品溶液的总离子流色谱图,见图1~2,鉴定结果见表2。

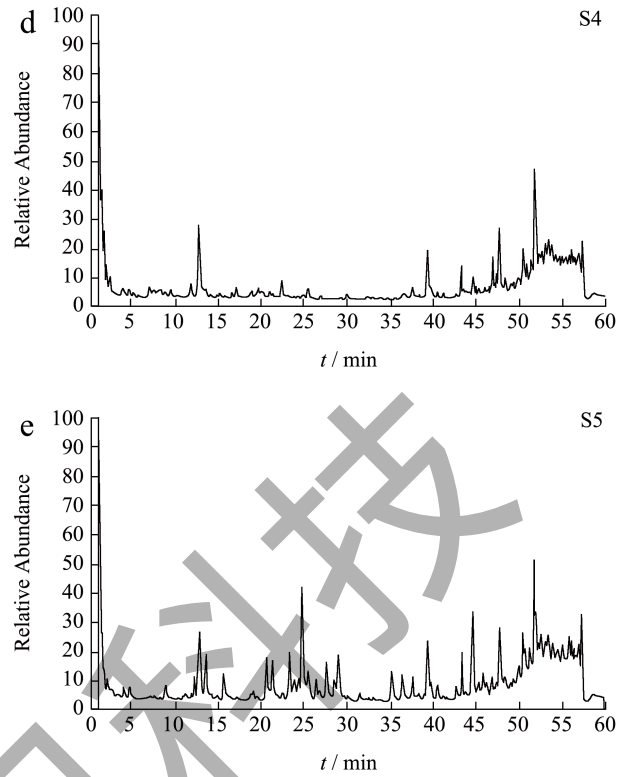
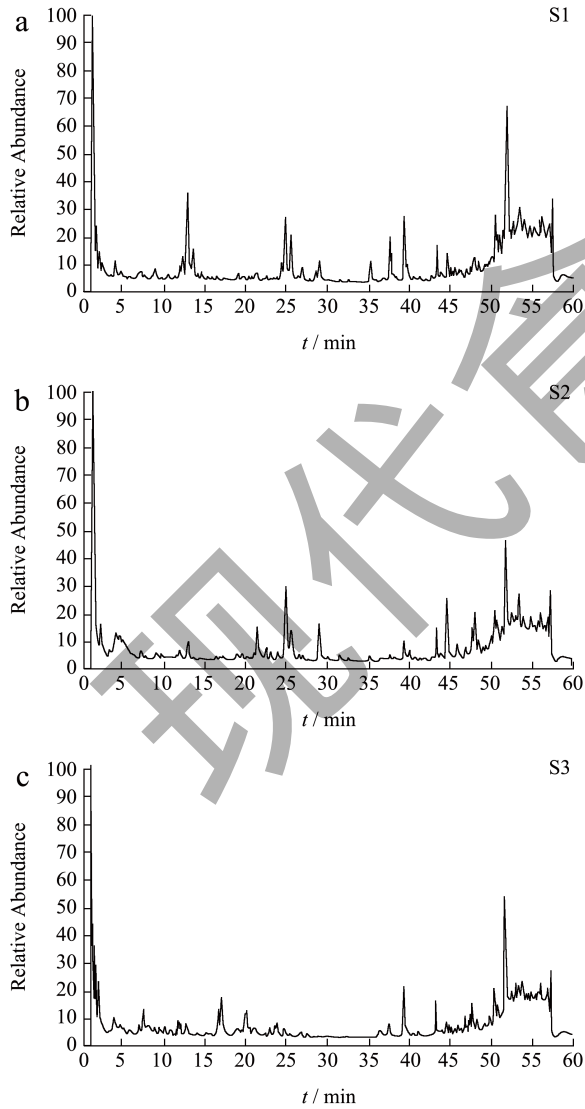
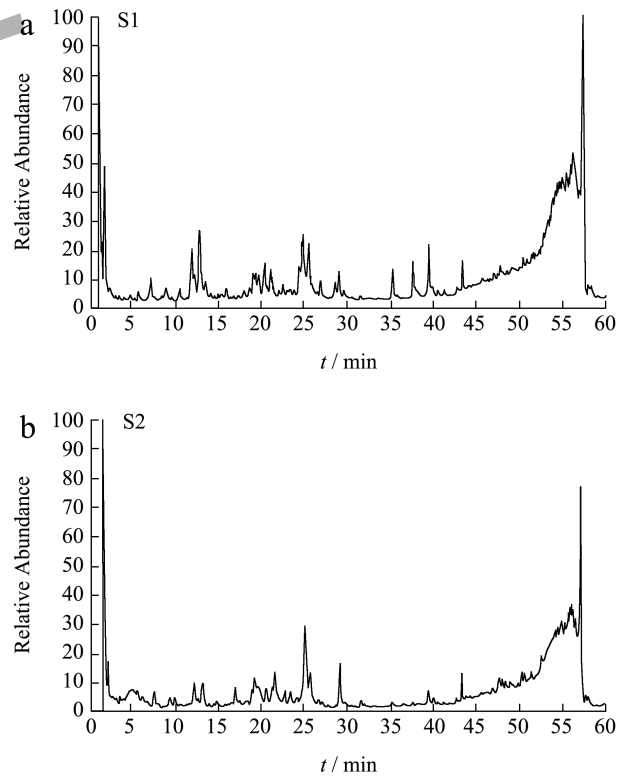


图1 玫瑰花总离子流色谱图

Fig.1 Total ion flow chromatogram of *Rosa rugosa*

注: 正离子模式。S1: 金边玫瑰, S2: 墨红玫瑰, S3: 苦水玫瑰, S4: 重瓣红玫瑰, S5: 法兰西玫瑰。



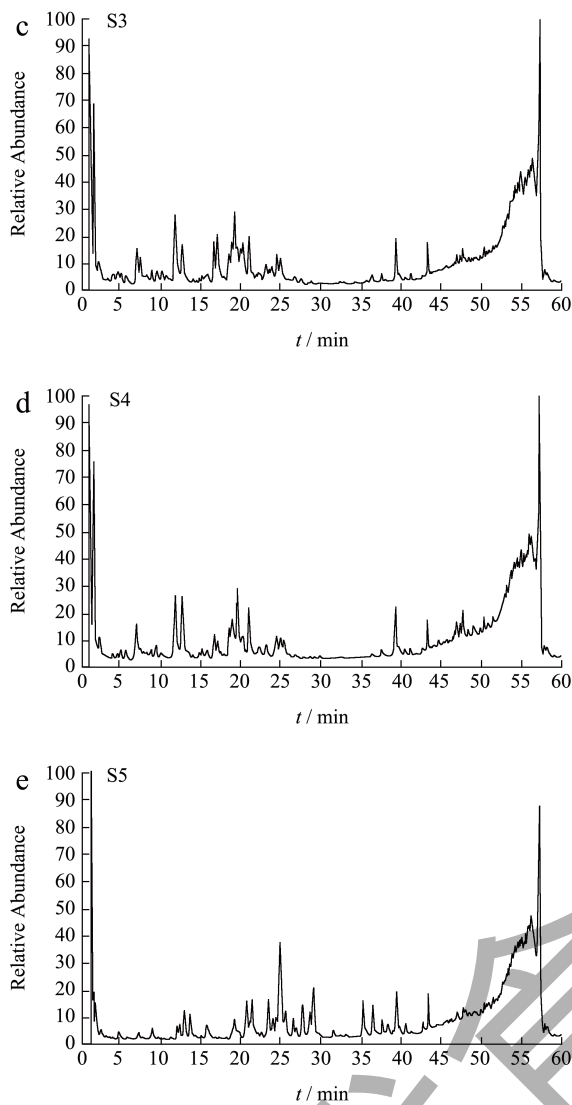


图2 玫瑰花总离子流色谱图

Fig.2 Total ion flow chromatogram of *Rosa rugosa*

注：负离子模式。S1：金边玫瑰，S2：墨红玫瑰，S3：苦水玫瑰，S4：重瓣红玫瑰，S5：法兰西玫瑰。

2.1.1 黄酮类化合物的裂解规律

黄酮类化合物易脱去糖基、发生逆狄尔斯-阿尔德反应 (RDA) 裂解以及丢失 CH_3 、 CO 、 H_2O 和 CO_2 等中性碎片离子。其中，原花青素 B2、花旗松素、杨梅苷、金丝桃苷等 14 个化合物经由对照品直接确认，其他 24 个化合物结合文献和裂解规律进行推测。化合物 38、40、41、45~47、50、52、56、57、59、60、64~66、69、73、76 为槲皮素或山奈酚类衍生物，主要丢失糖基部分。如化合物 45 准分子离子峰为 m/z 479.081 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ，二级质谱裂解产生碎片 m/z 303 (槲皮素苷元)， m/z 285 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6-\text{H}_2\text{O}]^+$ ， m/z 257 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}]^+$ ， m/z 229 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6-\text{H}_2\text{O}-2\text{CO}]^+$ ，推测为槲皮素-3-O-

葡萄糖醛酸苷^[22]。化合物 66 准分子离子峰为 m/z 433.112 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ，失去一分子鼠李糖基，产生碎片 m/z 287 $[\text{M}+\text{H}-\text{Rha}]^+$ ， m/z 287 发生 RDA 裂解，生成 m/z 153 特征碎片，推测为阿福豆苷^[22]。

化合物 10 正离子模式下的准分子离子峰为 m/z 291.085 6 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ，失去一分子 H_2O ，产生 m/z 273 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ 碎片， m/z 273 发生 RDA 裂解，生成 m/z 151 特征碎片，推测为 (+)-儿茶素^[13]。化合物 55 正离子模式下的准分子离子峰为 m/z 449.106 9 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ，在裂解过程中失去一分子葡萄糖基，产生碎片 m/z 287 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}]^+$ ， m/z 287 发生 RDA 裂解，生成 m/z 153 特征碎片，推测为木犀草苷^[17]。化合物 71 准分子离子峰为 m/z 419.133 0 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ，失去一分子葡萄糖基，产生碎片 m/z 257 $[\text{M}+\text{H}-\text{Glc}]^+$ ，推测为乔松素-7-O- β -D-葡萄糖苷^[21]。化合物 80 正离子模式下的准分子离子峰为 m/z 285.075 0 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ，失去一分子甲基，产生碎片 m/z 270 $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3]^+$ ，推测为樱黄素^[14]。

化合物 12、13、26、31、36、48、67 负离子模式下准分子离子峰均为 m/z 421 $[\text{M}-\text{H}]^-$ ，裂解过程中失去一分子木糖基，产生碎片 m/z 289 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4]^-$ ，再失去一分子 H_2O ，产生 m/z 271 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}]^-$ 特征性碎片离子，推测为 (+)-儿茶素 7-O- β -D-木糖苷或同分异构体^[6]。

化合物 24、28、33、51、58、61、62、68、75 和 77 根据分子式和碎片离子信息，结合参考文献^[6,11,16,17,19,23,25-27]，推断其为黄酮没食子酸、刺苞菊甙、Dactylin、大波斯菊苷、异鼠李素-3-O-葡萄糖苷、矢车菊素-3,5-二葡萄糖苷、矢车菊素-3-O-葡萄糖苷、二氢染料木素、3,4',5,7-四羟基-8-甲氧基-黄酮、矢车菊黄素。槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷二级质谱及裂解规律见图 3。

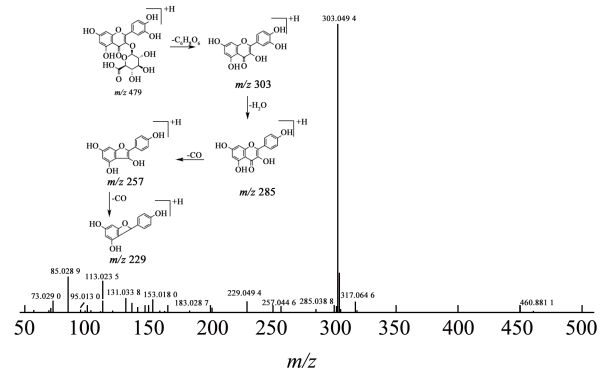


图3 槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷二级质谱图及裂解规律图
Fig.3 Secondary mass spectra of Quercetin-3-O-glucuronide and fragmentation

表 2 玫瑰花中化学成分UPLC-Q-Exactive MS质谱质谱信息

Table 2 UPLC-Q-exactive MS information on chemical constituents in *Rosa rugosa*

峰号	保留时 间/min	化合物	化学式	离子模式	理论值 (m/z)	实测值 (m/z)	误差 /10 ⁻⁶	碎片 (m/z)	来源	分类	参考 文献
1	1.06	5-羟甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₃	[M+H] ⁺	127.039 0	127.038 9	-0.56	126.055 1, 113.047 3, 109.028 7, 99.044 4, 81.034 1, 69.034 2	S1, S2, S3	其它	[7]
2	1.24	柠檬酸	C ₆ H ₈ O ₇	[M-H] ⁻	191.019 7	191.018 9	-4.27	173.044 1, 155.033 5, 127.038 3, 111.043 4, 93.032 8, 85.027 7, 71.012 0	S1, S2, S5	有机酸	[8]
3	1.28	对羟基肉桂酸	C ₉ H ₈ O ₃	[M+H] ⁺	165.054 6	165.054 5	-0.97	147.043 8, 121.065 0, 119.049 1, 95.049 4, 91.054 5	S2, S3, S5	有机酸	[9]
4	1.34	没食子酸	C ₇ H ₆ O ₅	[M+H] ⁺	171.028 8	171.028 3	-2.98	153.017 8, 127.038 8, 125.023 2, 109.028 5, 107.012 9	S1, S2, S3, S4	有机酸	[10]
5	1.36	4-葡萄糖没食子酸	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	[M+H] ⁺	333.081 6	333.080 9	-2.26	171.028 4, 153.017 9, 127.038 8, 109.028 5, 85.028 8, 81.033 9, 69.034 1	S1, S2, S3, S4, S5	有机酸	[6]
6	1.63	4-O-没食子酰基奎宁酸	C ₁₄ H ₁₆ O ₁₀	[M+H] ⁺	345.081 6	345.080 9	-2.01	271.045 1, 211.023 7, 169.012 7, 151.002 1, 125.022 7, 153.017 9, 143.033 6, 125.023 3, 111.044 0, 79.018 3	S1, S2, S3, S4, S5	有机酸	[11]
7	2.24	没食子苷	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	[M-H] ⁻	343.067 1	343.066 0	-3.09	191.054 7, 169.012 7, 125.022 7, 93.032 9, 85.027 8, 59.012 4	S3	有机酸	[12]
8	4.64	没食子酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₅	[M+H] ⁺	185.044 4	185.043 7	-4.27	171.028 3, 153.017 7, 126.030 9, 123.043 9, 107.012 8, 95.049 3, 67.054 8	S1, S2, S3, S4, S5	有机酸	[10]
9	5.50	木麻黄素	C ₃₄ H ₂₄ O ₂₂	[M+H] ⁺	785.083 2	785.081 3	-2.42	303.012 8, 277.033 5, 259.023 0, 231.028 2, 187.038 6	S1, S2, S3, S4	鞣质	[10]
10	7.02	(+)-儿茶素	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	[M+H] ⁺	291.086 3	291.085 6	-2.56	300.998 1, 299.990 3, 275.019 1, 257.008 1, 229.013 2, 201.017 9	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	[13]
11	7.30	香草酸	C ₈ H ₆ O ₄	[M+H] ⁺	169.049 5	169.049 1	-2.75	273.075 4, 245.080 3, 219.028 3, 207.064 8, 191.033 6, 167.033 5, 151.038 7, 121.028 5	S1, S2, S3, S4, S5	有机酸	[14]
12	7.4	(+)-儿茶素 7-O-β-D-木糖苷或 同分异构体	C ₂₀ H ₂₂ O ₁₀	[M-H] ⁻	421.114 0	421.113 3	-1.61	245.080 9, 205.049 4, 203.069 9, 179.033 5, 151.038 4, 137.022 7, 125.022 7, 123.043 5	S1, S2, S3, S4	有机酸	[6]
								151.038 6, 136.045 4, 123.044 0, 110.036 2, 84.960 1, 63.562 8, 55.054 7	S1, S2, S3, S4	有机酸	[14]
								289.071 2, 271.060 5, 165.017 9, 137.022 8, 93.032 9	S1	黄酮	[6]

续表 2

峰号	保留时间/min	化合物	化学式	离子模式	理论值 (<i>m/z</i>)	实测值 (<i>m/z</i>)	误差 /10 ⁻⁶	碎片 (<i>m/z</i>)	来源	分类	参考文献
13	8.08	(+)-儿茶素 7-O-β-D-木糖苷或 同分异构体	C ₂₀ H ₂₂ O ₁₀	[M-H] ⁻	421.114 0	421.113 3	-1.61	289.165 1, 271.060 4, 197.044 2, 177.017 9, 165.017 8, 137.022 9, 125.022 8	S1	黄酮	[6]
14	9.42	1,3,6-三没食子酰 葡萄糖	C ₂₇ H ₂₄ O ₁₈	[M-H] ⁻	635.089 0	635.086 6	-3.74	465.065 5, 313.055 6, 300.997 9, 179.033 5, 169.012 7, 151.002 0, 125.022 7	S1, S2, S3, S4, S5	有机酸	[12]
15	11.23	芥子酸	C ₁₁ H ₁₂ O ₅	[M+H] ⁺	225.075 8	225.075 6	11.23	207.064 9, 175.038 7, 165.054 4, 147.043 9, 119.049 2, 93.070 2, 91.054 6	S2	有机酸	[7]
16	11.27	新绿原酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	[M-H] ⁻	353.087 8	353.087 1	-2.08	308.899 3, 218.867 7, 155.583 1, 70.990 2 265.969 5, 191.054 7, 179.033 6, 146.936 9, 135.043 5, 85.027 8	S1, S3, S5	有机酸	[11]
17	11.36	原花青素 B2*	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	[M+H] ⁺	579.149 7	579.149 4	-0.5	409.093 1, 287.054 5, 245.044 0, 163.039 0, 139.038 7, 123.044 1	S1, S2, S3	黄酮	—
18	11.37	没食子酸辛酯	C ₁₅ H ₂₂ O ₅	[M-H] ⁻	281.139 4	281.138 6	-2.87	407.076 3, 289.071 1, 245.080 8, 161.022 9, 137.022 8, 125.022 7, 109.027 8 237.148 6, 201.127 1, 189.127 4, 171.116 6, 125.898 0, 123.079 7, 111.043 6, 87.007 0, 71.418 4, 59.012 3	S1, S5	有机酸	[6]
19	11.75	新喷吡素 I	C ₃₄ H ₂₆ O ₂₂	[M+H] ⁺	787.098 8	787.097 2	-2.06	303.012 5, 277.033 5, 259.023 0, 215.033 2, 153.017 9	S1, S2, S3, S4, S5	鞣质	[10]
20	12.03	3-对香豆酰奎 宁酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	[M-H] ⁻	337.092 9	337.092 0	-2.61	300.998 1, 275.019 1, 249.039 6, 231.029 0, 169.012 7 234.989 7, 195.009 8, 147.043 7, 119.049 1, 91.054 5	S1, S2, S3, S5	有机酸	[11]
21	12.07	绿原酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	[M-H] ⁻	353.087 8	353.087 0	-2.25	271.022 0, 255.395 7, 191.054 7, 173.044 1, 163.038 5, 146.937 0, 119.048 5, 102.947 0, 93.032 8, 87.007 0	S1, S3, S5	有机酸	[11]
22	12.47	隐绿原酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	[M+H] ⁺	355.102 4	355.102 5	0.26	308.899 3, 218.867 7, 155.583 1, 70.990 2 280.717 4, 191.033 2, 179.033 6, 173.044 0, 146.937 3, 135.043 5, 102.947 0, 85.027 8	S1, S3, S5	有机酸	[11]
23	12.73	焦性没食子酸	C ₆ H ₆ O ₃	[M+H] ⁺	127.039 0	127.038 7	-2.37	126.054 9, 109.028 4, 100.075 8, 97.028 7, 81.033 9, 73.036 2, 69.034 1	S1, S4, S5	有机酸	[15]

续表 2

峰号	保留时间/min	化合物	化学式	离子模式	理论值 (m/z)	实测值 (m/z)	误差 / 10^{-6}	碎片 (m/z)	来源	分类	参考文献
24	12.98	黄酮没食子酸	$C_{21}H_{10}O_{13}$	$[M+H]^+$	471.019 4	471.018 0	-3.07	453.007 5, 434.996 8, 407.002 1, 379.007 1, 302.004 6, 287.017 6, 157.012 8, 139.002 2	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	[16]
				$[M-H]^-$	469.004 9	469.003 3	-3.27	302.001 3, 300.997 7, 299.990 0, 298.982 5, 270.987 5, 166.997 1, 123.006 9, 95.012 1			
25	14.07	草木樨苷	$C_{15}H_{18}O_8$	$[M-H]^-$	325.092 9	325.091 9	-2.99	265.071 1, 205.049 4, 163.038 6, 145.028 0, 119.048 6, 59.012 2	S1, S2, S3, S4, S5	苯丙素	[6]
26	15.57	(+)-儿茶素 7-O- β -D-木糖苷或 同分异构体	$C_{20}H_{22}O_{10}$	$[M+H]^+$	423.128 6	423.127 6	-2.16	297.059 9, 259.058 6, 171.028 2, 153.017 8, 143.033 5, 127.038 8, 109.028 6, 91.054 5, 81.033 9	S2, S3, S4, S5	黄酮	[6]
				$[M-H]^-$	421.114 0	421.113 0	-2.47	289.936 0, 271.010 3, 151.002 0, 125.022 7, 107.012 0			
27	15.82	木麻黄鞣亭	$C_{41}H_{28}O_{26}$	$[M-H]^-$	935.079 6	935.077 5	-2.24	450.993 1, 425.013 8, 399.033 4, 300.998 1, 275.018 8, 249.039 4, 169.012 7, 125.022 7	S1, S2, S3, S4	鞣质	[10]
28	16.53	刺苞菊甙	$C_{26}H_{28}O_{15}$	$[M+H]^+$	581.150 1	581.149 5	-1.06	287.054 3, 213.053 7, 153.018 1, 121.028 4, 85.028 7	S5	黄酮	[17]
				$[M-H]^-$	579.135 5	579.134 3	-2.18	446.084 1, 327.050 5, 285.039 6, 283.024 0, 255.029 1, 227.034 7, 183.043 6, 151.002 3, 125.022 6			
29	16.68	木麻黄鞣亭同分异构体	$C_{41}H_{28}O_{26}$	$[M-H]^-$	935.079 6	935.077 0	-2.82	450.993 1, 425.013 8, 399.033 4, 300.998 1, 275.018 8, 249.039 4, 169.012 7, 125.022 7	S2, S3, S4	鞣质	[10]
30	17.23	花旗松素*	$C_{15}H_{12}O_7$	$[M+H]^+$	305.065 6	305.064 9	-2.16	287.018 0, 253.880 1, 226.893 1, 215.901 2, 203.033 4	S1, S2, S3, S4	黄酮	—
				$[M-H]^-$	303.051 0	303.050 1	-3.13	285.039 6, 217.049 3, 175.038 6, 153.017 8, 125.022 7			
31	18.84	(+)-儿茶素 7-O- β -D-木糖苷或 同分异构体	$C_{20}H_{22}O_{10}$	$[M-H]^-$	421.114 0	421.112 9	-2.61	289.935 8, 271.011 3, 169.012 7, 151.001 9, 139.002 0, 125.022 6, 123.007 0, 107.012 2, 85.027 6	S3	黄酮	[6]
32	18.96	鞣花酸	$C_{14}H_6O_8$	$[M-H]^-$	300.999 0	300.998 1	-3.12	283.995 4, 257.008 2, 244.001 4, 229.012 9, 185.023 1	S1, S2, S3, S4, S5	鞣质	[18]
33	19.04	Dactylin	$C_{28}H_{32}O_{17}$	$[M+H]^+$	641.171 2	641.170 0	-1.85	317.064 8, 302.041 2, 285.038 8, 127.038 9, 85.028 8	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	[19]
				$[M-H]^-$	639.156 7	639.154 9	-2.76	314.042 4, 299.018 9, 271.024 1, 255.029 3, 165.989 1, 133.027 9			

续表 2

峰号	保留时间/min	化合物	化学式	离子模式	理论值 (m/z)	实测值 (m/z)	误差 / 10^{-6}	碎片 (m/z)	来源	分类	参考文献
34	19.20	杨梅苷*	$C_{21}H_{20}O_{12}$	[M+H] ⁺	465.102 8	465.102 4	-0.88	303.049 4, 257.045 0, 229.049 4, 153.018 1, 85.028 9	S1, S3	黄酮	—
					[M-H] ⁻	463.088 2	463.087 6	-1.32			
35	19.41	柯里拉京	$C_{27}H_{22}O_{18}$	[M-H] ⁻	633.073 3	633.070 2	-4.97	463.051 2, 313.055 5, 300.998 0, 275.019 0, 257.008 3, 229.013 1, 169.012 7, 125.022 7	S1, S2, S4, S5	鞣质	[20]
					[M-H] ⁻	421.114 0	421.112 9	-2.71			
36	19.51	(+)儿茶素 7-O-β-D-木糖苷或 同分异构体	$C_{20}H_{22}O_{10}$	[M-H] ⁻	421.114 0	421.112 9	-2.71	289.936 9, 271.011 5, 169.012 7, 151.001 9, 139.002 0, 125.022 6, 123.007 0, 107.012 2, 85.027 6, 71.012 1	S3	黄酮	[6]
					[M-H] ⁻	937.095 3	937.092 5	-2.97			
37	19.62	新喷吡素 II	$C_{41}H_{30}O_{26}$	[M-H] ⁻	937.095 3	937.092 5	-2.97	300.998 1, 275.019 0, 249.039 4, 229.013 2, 169.012 8	S1, S2, S3, S4, S5	鞣质	[10]
					[M+H] ⁺	611.160 7	611.159 1	-2.62			
38	19.98	山奈酚 3,4'-二-O- 葡萄糖苷	$C_{27}H_{30}O_{16}$	[M-H] ⁻	609.146 1	609.144 4	-2.89	429.078 9, 285.037 9, 284.031 7, 255.029 0, 227.033 8, 151.002 0, 71.367 3	S3	黄酮	[21]
					[M-H] ⁻	935.079 6	935.077 5	-2.24			
39	20.28	木麻黄鞣亭同分异 构体	$C_{41}H_{28}O_{26}$	[M-H] ⁻	935.079 6	935.077 5	-2.24	450.993 1, 425.013 8, 399.033 4, 300.998 1, 275.018 8, 249.039 4, 169.012 7, 125.022 7	S1, S2, S3, S4	鞣质	[10]
					[M+H] ⁺	465.102 8	465.102 0	-1.81			
40	20.56	金丝桃苷*	$C_{21}H_{20}O_{12}$	[M-H] ⁻	463.088 2	463.087 2	-2.18	301.033 6, 300.026 6, 271.024 1, 255.029 0, 227.033 6, 169.012 9, 151.002 0, 125.022 7	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	—
					[M+H] ⁺	611.160 7	611.159 4	-2.03			
41	20.92	芦丁*	$C_{27}H_{30}O_{16}$	[M-H] ⁻	609.146 1	609.144 6	-2.49	301.032 8, 300.026 5, 284.031 7, 271.023 9, 255.028 9, 227.033 7, 169.012 5, 151.001 9	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	—
					[M+H] ⁺	937.094 2	937.092 0	-2.26			
42	21.01	木麻黄鞣亭同分异 构体	$C_{41}H_{28}O_{26}$	[M+H] ⁺	937.094 2	937.092 0	-2.26	453.007 7, 427.028 3, 303.013 6, 261.038 3, 171.043 3, 153.017 9	S1, S2, S3, S4, S5	鞣质	[10]
					[M-H] ⁻	1105.101 1	1105.097 5	-3.25			
43	21.02	玫瑰素 A	$C_{48}H_{34}O_{31}$	[M-H] ⁻	1105.101 1	1105.097 5	-3.25	749.059 9, 597.050 7, 425.016 2, 313.057 7, 300.998 1, 275.018 5, 249.039 1, 229.012 5, 169.012 8, 125.022 8	S1, S2, S3, S5	鞣质	[10]
					[M+H] ⁺	451.123 5	451.123 5	0.00			
44	21.10	落新妇苷*	$C_{21}H_{22}O_{11}$	[M+H] ⁺	451.123 5	451.123 5	0.00	287.054 4, 153.018 1, 149.023 1, 107.049 4, 85.028 9	S3	黄酮	—
					[M+H] ⁺	479.082 0	479.081 2	-1.62			
45	21.22	槲皮素-3-O-葡萄 糖醛酸苷	$C_{21}H_{18}O_{13}$	[M+H] ⁺	479.082 0	479.081 2	-1.62	317.064 7, 303.047 2, 285.038 1, 257.044 2, 229.049 1, 169.012 4, 153.017 6, 127.038 8, 97.028 7, 85.028 8	S1, S2, S4, S5	黄酮	[22]
					[M+H] ⁺	97.028 7	97.028 7	0.00			

续表 2

峰号	保留时间/min	化合物	化学式	离子模式	理论值 (m/z)	实测值 (m/z)	误差 / 10^{-6}	碎片 (m/z)	来源	分类	参考文献
46	21.30	异槲皮苷*	$C_{21}H_{20}O_{12}$	$[M+H]^+$	465.102 8	465.102 0	-1.81	303.049 1, 257.043 8, 229.048 7, 201.053 8, 153.017 6	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	-
47	21.32	2'-O-没食子酸槲皮素同分异构体	$C_{28}H_{24}O_{15}$	$[M-H]^-$	463.088 2	463.087 6	-1.25	301.033 4, 300.026 6, 271.024 1, 255.028 9, 227.033 8, 178.997 1, 151.002 0, 121.027 7	S1, S5	黄酮	[6]
48	21.59	(+)-儿茶素 7-O- β -D-木糖苷或 同分异构体	$C_{20}H_{22}O_{10}$	$[M-H]^-$	421.114 0	421.113 1	-2.26	287.054 4, 171.028 5, 153.018 0, 143.033 7, 109.028 5	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	[6]
49	22.26	木麻黄鞣苷同分异构体	$C_{41}H_{28}O_{26}$	$[M-H]^-$	935.079 6	935.077 2	-2.62	447.092 3, 313.055 8, 300.998 0, 285.039 2, 255.029 0, 169.012 8, 151.002 0, 125.022 7	S4	鞣质	[10]
50	22.45	槲皮素-3-O-木糖苷	$C_{20}H_{18}O_{11}$	$[M+H]^+$	435.092 2	435.091 6	-1.42	303.049 1, 257.043 0, 229.049 7, 153.018 0, 85.028 8	S1, S2, S3, S5	黄酮	[21]
51	22.96	大波斯菊苷	$C_{21}H_{20}O_{10}$	$[M+H]^+$	433.112 9	433.112 0	-2.06	301.033 8, 300.026 7, 271.024 1, 255.029 1, 243.028 8, 151.002 0	S3	黄酮	[23]
52	23.02	槲皮素 3-O-(6"-没食子酰基)- β -D-葡萄糖苷	$C_{28}H_{24}O_{16}$	$[M+H]^+$	617.113 7	617.112 7	-1.69	303.049 1, 257.043 5, 191.033 6, 153.017 9, 127.038 8, 69.034 1	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	[10]
53	23.11	Eucalbanin A 同分异构体	$C_{48}H_{30}O_{30}$	$[M-H]^-$	1085.074 9	1085.071 9	-2.78	463.086 9, 301.034 0, 300.026 5, 271.023 7, 255.029 0, 169.012 8, 151.001 8, 107.012 1	S2, S3, S4	鞣质	[19]
54	23.22	木麻黄鞣苷同分异构体	$C_{41}H_{28}O_{26}$	$[M-H]^-$	935.079 6	935.077 5	-2.24	450.993 1, 425.013 5, 376.993 2, 300.998 2, 275.018 9, 229.012 3, 169.012 7	S1, S2, S3, S4	鞣质	[10]
55	23.27	木犀草苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	$[M+H]^+$	449.107 8	449.106 9	-1.94	450.993 1, 425.013 8, 399.033 4, 300.998 1, 275.018 8, 249.039 4, 169.012 7, 125.022 7	S1, S2, S3, S5	黄酮	[17]
56	23.76	2'-O-没食子酸槲皮素	$C_{28}H_{24}O_{15}$	$[M-H]^-$	447.093 3	447.092 2	-2.45	391.530 0, 287.054 3, 213.054 1, 153.018 1, 121.028 2, 97.028 7, 85.028 8	S1, S2, S3, S4	鞣质	[10]
				$[M+H]^+$	601.118 8	601.117 8	-1.66	301.034 0, 300.026 6, 285.038 4, 284.031 8, 271.024 4, 255.029 1, 227.033 9, 151.002 0, 107.012 1, 70.438 3	S1, S2, S3, S5	黄酮	[17]
				$[M+H]^+$	599.104 2	599.103 0	-2.13	287.054 2, 237.038 5, 191.033 2, 171.028 0, 153.017 9, 143.033 6, 127.038 9	S1, S2, S4, S5	黄酮	[6]

续表 2

峰号	保留时间/min	化合物	化学式	离子模式	理论值 (<i>m/z</i>)	实测值 (<i>m/z</i>)	误差 /10 ⁻⁶	碎片 (<i>m/z</i>)	来源	分类	参考文献
57	23.86	番石榴苷	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	[M+H] ⁺	435.092 2	435.091 5	-1.63	303.049 0, 257.044 1, 229.048 5, 153.017 8, 73.028 9	S1, S2, S3, S5	黄酮	[24]
58	24.03	异鼠李素-3-O-葡萄糖苷	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	[M+H] ⁺	479.118 4	479.117 7	-1.57	317.064 8, 299.054 2, 285.038 1, 169.012 4, 239.034 1, 169.012 4, 153.017 6, 127.038 8	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	[11]
59	24.35	山奈酚-3-O-芸香糖苷*	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	[M+H] ⁺	595.165 8	595.164 7	-1.71	315.050 1, 300.026 5, 299.018 8, 271.024 1, 255.028 9, 227.033 7, 169.012 7, 151.002 1	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	—
60	24.80	槲皮苷*	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	[M+H] ⁺	449.107 8	449.107 1	-1.58	303.049 0, 287.054 2, 153.017 8, 121.028 3, 85.028 8	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	—
61	24.84	矢车菊素-3, 5-二葡萄糖苷	C ₂₇ H ₃₁ ClO ₁₆	[M-H] ⁻	645.122 8	645.120 9	-3.00	301.033 6, 300.026 5, 285.038 4, 284.031 7, 255.028 9, 227.033 8, 151.002 0, 107.012 3	S2, S5	黄酮	[25]
62	24.87	矢车菊素-3-O-葡萄糖苷	C ₂₁ H ₂₁ ClO ₁₁	[M-H] ⁻	483.070 0	483.068 2	-3.63	609.148 9, 412.903 0, 301.034 4, 300.027 0, 271.025 1, 255.029 3, 243.030 1, 195.050 3, 151.002 2, 70.465 0	S1, S2, S5	黄酮	[25]
63	25.88	木麻黄鞣亭同分异构体	C ₄₁ H ₂₈ O ₂₆	[M-H] ⁻	935.079 6	935.078 1	-1.58	447.092 0, 301.034 5, 300.026 2, 271.024 6, 255.029 3, 243.028 9, 227.034 5, 178.997 1, 151.002 2, 121.028 2	S1, S2	鞣质	[10]
64	26.81	Kaempferol 3-O-(6"-galloyl)-beta-D-glucopyranoside	C ₂₈ H ₂₄ O ₁₅	[M+H] ⁺	601.118 8	601.117 9	-1.56	450.993 3, 425.014 3, 399.034 5, 300.998 5, 275.019 3, 229.013 6, 169.012 9, 125.022 7	S1, S3, S5	黄酮	[6]
65	27.60	山奈酚-3-O-阿拉伯糖苷	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₀	[M+H] ⁺	419.097 3	419.096 6	-1.56	287.054 4, 171.028 5, 153.018 0, 143.033 7, 109.028 5	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	[21]
66	28.92	阿福豆苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	[M+H] ⁺	433.112 9	433.112 2	-1.79	447.092 3, 285.039 2, 257.044 5, 255.029 0, 229.049 5, 255.029 0, 241.034 0, 169.012 8, 151.002 0, 125.022 7	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	[22]
67	29.00	(+)-儿茶素 7-O-beta-D-木糖苷或同分异构体	C ₂₀ H ₂₂ O ₁₀	[M-H] ⁻	421.114 0	421.113 4	-1.40	383.075 9, 329.064 0, 299.054 0, 287.054 2, 259.059 4, 213.054 8, 153.018 4, 121.028 2	S5	黄酮	[6]

续表 2

峰号	保留时间/min	化合物	化学式	离子模式	理论值 (<i>m/z</i>)	实测值 (<i>m/z</i>)	误差 /10 ⁻⁶	碎片 (<i>m/z</i>)	来源	分类	参考文献
68	29.74	二氢染料木素	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	[M+H] ⁺	273.075 8	273.074 9	-3.04	171.028 5, 153.017 8, 147.043 7, 123.043 9, 119.049 2	S3	黄酮	[26]
69	32.30	槲皮素*	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	[M+H] ⁺	303.049 9	303.049 1	-2.74	285.038 9, 257.044 2, 229.049 0, 201.054 1, 153.017 9, 137.023 0, 121.028 5, 68.997 6	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	—
					301.035 4	301.034 0	-4.57	273.039 6, 257.044 0, 229.050 0, 151.002 0, 121.027 8			
70	32.92	木犀草素*	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	[M+H] ⁺	287.055 0	287.054 2	-2.79	254.887 5, 249.908 5, 208.883 2, 153.017 8, 131.973 9, 113.963 7, 72.937 6	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	—
					285.040 5	285.039 6	-2.88	183.912 1, 181.122 0, 175.038 3, 151.002 2, 133.027 8, 107.012 0, 59.012 3			
71	35.77	乔松素-7-O-β-D- 葡萄糖苷	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	[M+H] ⁺	419.133 7	419.133 0	-1.57	257.080 1, 203.143 7, 153.017 7, 131.048 8, 103.054 2, 81.070 1	S1, S3, S4	黄酮	[21]
					273.075 8	273.075 3	-1.79	226.893 0, 153.017 9, 147.043 8, 119.049 0			
72	36.22	柚皮素*	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	[M-H] ⁻	271.061 2	271.060 5	-2.61	177.017 8, 169.012 8, 151.002 0, 119.048 5, 107.012 1, 93.032 8, 83.012 2, 65.001 6	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	—
					595.144 6	595.143 8	-1.37	287.054 1, 147.043 7, 119.049 1, 91.054 5			
73	36.42	银槲苷	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₃	[M+H] ⁺	593.130 1	593.128 7	-2.27	447.093 0, 285.039 1, 255.029 0, 227.033 8, 145.027 9	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	[13]
					271.060 1	271.059 2	-3.43	243.064 2, 191.142 5, 153.017 8, 119.049 1, 91.054 3			
74	37.83	芹菜素*	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	[M-H] ⁻	269.045 5	269.044 7	-3.22	225.054 6, 159.043 7, 151.002 0, 117.032 8, 107.012 1	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	—
					315.051 0	315.050 2	-2.72	273.068 0, 271.060 6, 256.036 9, 239.034 2, 227.034 0, 211.038 9, 80.963 4			
75	37.93	3,4',5,7-四羟基 -8-甲氧基-黄酮	C ₁₆ H ₁₂ O ₇	[M+H] ⁺	287.055 0	287.054 2	-2.93	254.888 1, 226.893 0, 153.017 8, 121.028 4, 105.069 9	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	—
					285.040 5	285.039 6	-2.99	185.059 5, 169.064 9, 151.002 3, 93.032 9			
76	38.25	山奈酚*	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	[M+H] ⁺	361.091 8	361.090 7	-3.03	346.068 0, 331.044 1, 328.057 0, 303.049 3, 201.002 5, 149.059 4, 97.101 7, 70.414 7	S1, S2, S3, S4, S5	黄酮	[27]
					359.077 2	359.075 9	-3.65	344.052 7, 329.029 5, 314.005 8, 286.011 1, 230.021 2, 180.976 5, 133.027 6, 123.043 5			

续表 2

峰号	保留时间/min	化合物	化学式	离子模式	理论值 (m/z)	实测值 (m/z)	误差 / 10^{-6}	碎片 (m/z)	来源	分类	参考文献
78	43.34	10,16-二羟基十六酸	$C_{16}H_{32}O_4$	[M+H] ⁺	289.237 3	289.236 5	-2.75	235.205 8, 217.194 1, 161.132 1, 147.116 2, 135.116 4, 121.101 0, 111.116 8, 97.101 4	S1, S2, S3, S4, S5	有机酸	[6]
79	44.39	羟基积雪草酸	$C_{30}H_{48}O_6$	[M-H] ⁻	287.222 8	287.222 0	-2.79	269.211 5, 241.215 9, 141.126 9, 99.079 7	S1, S2	三萜	[6]
80	44.50	樱黄素	$C_{16}H_{12}O_5$	[M+H] ⁺	503.337 8	503.337 1	-1.36	485.326 2, 443.315 8, 421.311 7, 387.291 8, 280.474 8, 139.057 9, 72.105 1	S1, S3, S4	黄酮	[14]
81	45.68	积雪草酸	$C_{30}H_{48}O_5$	[M+H] ⁺	285.075 8	285.075 0	-2.70	270.051 5, 242.056 7, 153.017 9, 133.064 8, 121.101 0, 95.085 7, 81.070 2, 69.070 5	S1, S2, S3, S4, S5	三萜	[9]
82	46.27	苜蓿酸	$C_{30}H_{46}O_6$	[M-H] ⁻	283.061 2	283.060 5	-2.60	268.036 8, 221.153 7, 193.158 5, 151.002 0, 117.032 6	S5	三萜	[19]
83	46.82	皂皮酸	$C_{30}H_{46}O_5$	[M-H] ⁻	489.357 5	489.357 1	-0.74	453.336 7, 407.329 4, 219.173 8, 205.158 3, 201.163 4, 187.147 7, 159.116 8, 147.116 5	S1, S2, S3, S4, S5	三萜	[9]
84	46.97	9-Kode	$C_{18}H_{30}O_3$	[M-H] ⁻	487.342 9	487.341 7	-2.38	469.330 8, 423.326 0, 393.316 7	S1, S2, S3, S4, S5	三萜	[9]
85	47.54	3-O-香豆酰基乳酸	$C_{39}H_{54}O_7$	[M+H] ⁺	501.322 2	501.321 0	-2.36	469.331 0, 457.331 2, 439.320 7, 423.287 8, 395.332 0, 293.211 8, 277.214 8, 152.994 0, 78.957 3, 59.012 2	S5	三萜	[19]
86	47.68	13-羟基十八碳二烯酸	$C_{18}H_{32}O_3$	[M-H] ⁻	485.327 2	485.325 9	-2.78	467.315 2, 425.349 4, 369.278 8, 256.235 4, 152.994 1	S1, S2, S3, S5	三萜	[9]
87	48.03	常春藤皂苷元	$C_{30}H_{48}O_4$	[M+H] ⁺	293.212 2	293.211 3	-3.03	275.200 9, 235.169 2, 223.133 0, 195.137 6, 183.137 4, 171.101 1, 121.100 5, 70.722 0	S1, S2, S3, S4, S5	有机酸	[19]
88	49.33	27-对香豆酰基熊果酸	$C_{39}H_{54}O_6$	[M+H] ⁺	635.394 2	635.392 8	-2.31	213.163 4, 201.163 4, 165.054 3, 147.043 7, 135.116 5, 119.085 5, 95.085 8, 81.070 3	S2, S3, S4	苯丙素	[19]
89	49.33	27-对香豆酰基熊果酸	$C_{39}H_{54}O_6$	[M-H] ⁻	633.379 7	633.377 9	-2.76	615.367 0, 589.390 7, 469.330 6, 163.038 5, 145.027 8	S1, S2, S3, S4, S5	有机酸	[6]
90	49.33	27-对香豆酰基熊果酸	$C_{39}H_{54}O_6$	[M+H] ⁺	295.227 9	295.226 9	-3.28	277.216 4, 195.137 7, 171.101 4, 113.095 5, 59.012 2	S1, S2, S3, S4, S5	有机酸	[6]
91	49.33	27-对香豆酰基熊果酸	$C_{39}H_{54}O_6$	[M+H] ⁺	473.362 5	473.361 8	-1.58	409.344 9, 205.158 3, 203.178 7, 189.163 5, 177.163 4, 163.111 2, 147.116 6, 121.101 2	S1, S2, S3, S4, S5	三萜	[28]
92	49.33	27-对香豆酰基熊果酸	$C_{39}H_{54}O_6$	[M-H] ⁻	471.348 0	471.346 7	-2.76	423.327 9, 393.317 0, 357.678 3, 205.159 5, 190.056 6, 125.023 1, 96.958 3, 70.633 0	S1, S2, S3, S4, S5	三萜	[28]
93	49.33	27-对香豆酰基熊果酸	$C_{39}H_{54}O_6$	[M+H] ⁺	619.399 3	619.398 1	-2.01	457.231 8, 439.220 9, 337.272 8, 283.018 1, 265.007 5, 203.052 3, 176.992 0, 95.085 8	S3, S4	苯丙素	[19]
94	49.33	27-对香豆酰基熊果酸	$C_{39}H_{54}O_6$	[M-H] ⁻	617.384 8	617.382 9	-3.07	497.325 9, 453.336 7, 145.027 8, 117.032 9	S3, S4	苯丙素	[19]

注: * 经对照品比对的成分; S1: 金边玫瑰, S2: 墨红玫瑰, S3: 苦水玫瑰, S4: 重瓣红玫瑰, S5: 法兰西玫瑰。

2.1.2 有机酸类化合物的裂解规律

有机酸类化合物容易失去 H_2O 、 $COOH$ 、 CO_2 等中性分子。化合物 2~8、11、14~16、18、20~23、78、84、86 均鉴定为有机酸类化合物。化合物 4 准分子离子峰为 m/z 171.028 3 $[M+H]^+$ ，失去一分子 H_2O ，产生碎片 m/z 153 $[M+H-H_2O]^+$ ，再失去一分子 CO ，产生碎片 m/z 125 $[M+H-H_2O-CO]^+$ ，推测为没食子酸^[10]。化合物 5、7、8、14、18 均产生 m/z 171/169（没食子酸离子）碎片，推测为没食子酸类化合物，其中化合物 5 正离子模式下准分子离子峰为 m/z 333.080 9 $[M+H]^+$ ，二级质谱裂解产生碎片 m/z 171 $[M+H-Glc]^+$ ， m/z 153 $[M+H-Glc-H_2O]^+$ ，推测为 4-葡萄糖没食子酸^[6]。化合物 6、16、20、21、22 负离子均产生 m/z 191（奎宁酸负离子）碎片，推测为奎宁酸类化合物。其中化合物 6 负离子模式下准分子离子峰为 m/z 343.066 0 $[M-H]^-$ ，二级质谱裂解产生碎片 m/z 191（奎宁酸负离子）， m/z 169（没食子酸负离子），推测为 4-O-没食子酰基奎宁酸^[11]。化合物 21 负离子模式下准分子离子峰为 m/z 353.087 0 $[M-H]^-$ ，二级质谱裂解产生碎片 m/z 191（奎宁酸负离子）， m/z 173 $[M-H-caffeic\ acid-H_2O]^-$ ，推测为绿原酸^[11]。

化合物 2 准分子离子峰为 m/z 191.018 9 $[M-H]^-$ ，二级质谱裂解产生碎片 m/z 173 $[M-H-H_2O]^-$ ， m/z 155 $[M-H-2H_2O]^-$ ，推测为柠檬酸^[8]。化合物 11 准分子离子峰为 m/z 169.049 1 $[M+H]^+$ ，失去一分子 H_2O ，产生碎片 m/z 151 $[M+H-H_2O]^+$ ，再失去一分子甲基，产生碎片 m/z 136 $[M+H-H_2O-CH_3]^+$ ，推测为香草酸^[14]。化合物 3、15、23、78、84、86 二级碎片与文献记载进行比对^[6,7,9,15,19]，推测为对羟基肉桂酸、芥子酸、焦性没食子酸、10,16-二羟基十六酸、9-Kode、13-羟基十八碳二烯酸。绿原酸二级质谱及裂解规律见图 4。

2.1.3 鞣质类化合物的裂解规律

鞣质类化合物容易失去 H_2O 、 CO_2 、 CO 和 Glc 等碎片，化合物 9、19、27、29、32、35、37、39、42、43、49、53、54、63 均被鉴定为鞣质类化合物，其中化合物 32 准分子离子峰为 m/z 300.998 1 $[M-H]^-$ ，失去一分子 CO_2 ，产生碎片 m/z 257 $[M-H-CO_2]^-$ ，且具有特征性碎片离子 m/z 244.001 4，推测为鞣花酸^[18]。化合物 9、19、27、29、35、37、39、42、43、49、53、54、63 均产生 m/z 303/301（鞣花酸离

子）碎片， m/z 171/169（没食子酸离子）碎片，推测为可水解鞣质。化合物 35 准分子离子峰为 m/z 633.070 2 $[M-H]^-$ ，二级质谱裂解产生 m/z 463 $[M-H-C_7H_6O_5]^-$ 特征性碎片离子， m/z 301 $[M-H-C_7H_6O_5-Glc]^-$ 特征性碎片离子， m/z 257 $[M-H-C_7H_6O_5-Glc-CO_2]^-$ 特征性碎片离子， m/z 229 $[M-H-C_7H_6O_5-Glc-CO_2-CO]^-$ 特征性碎片离子， m/z 169（没食子酸离子）碎片，推测为柯里拉京^[20]。柯里拉京二级质谱及裂解规律见图 5。

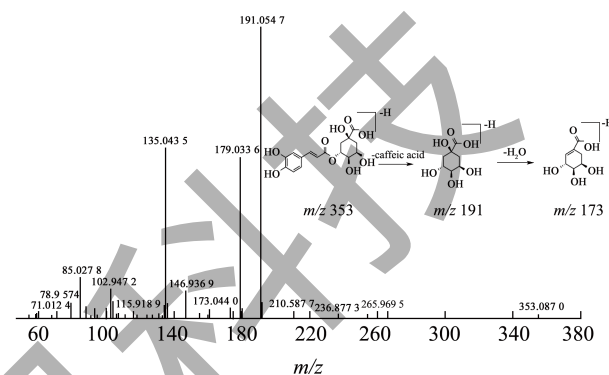


图 4 绿原酸二级质谱图及裂解规律图

Fig.4 Secondary mass spectra of Chlorogenic acid and fragmentation

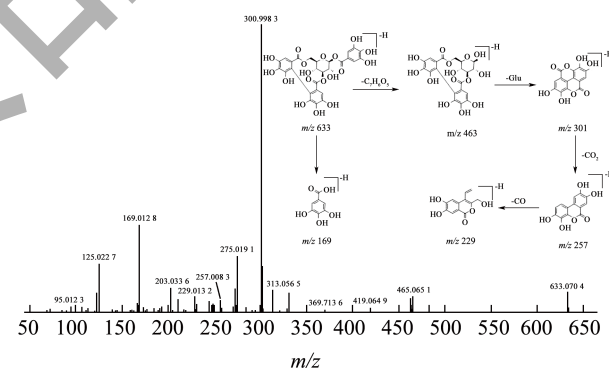


图 5 柯里拉京二级质谱图及裂解规律图

Fig.5 Secondary mass spectra of Corilagin and fragmentation

2.1.4 三萜类化合物的裂解规律

化合物 79、81~83、87 为三萜类化合物，其中化合物 81 负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 487.341 7 $[M-H]^-$ ，二级质谱裂解产生碎片 m/z 469 $[M-H-H_2O]^-$ ， m/z 423 $[M-H-H_2O-HCOOH]^-$ ，推测为积雪草酸^[9]。化合物 79、82、83、87 二级碎片与文献记载对比^[6,9,19,28]，推测为羟基积雪草酸、苜蓿酸、皂皮酸、常春藤皂苷元。积雪草酸二级质谱及裂解规律见图 6。

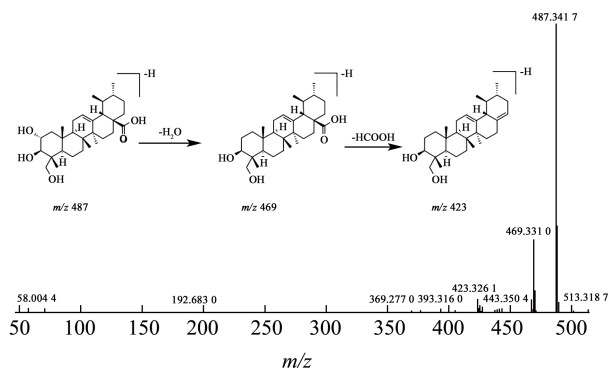


图6 积雪草酸二级质谱图及裂解规律图

Fig.6 Secondary mass spectra of Asiatic acid and fragmentation

2.1.5 苯丙素类化合物的裂解规律

化合物 25、85、88 为苯丙素类化合物，化合物 25 准分子离子峰为 m/z 325.0919 [M-H]⁻，二级质谱裂解产生碎片 m/z 163 [M-H-C₆H₁₀O₅]⁻， m/z 145 [M-H-C₆H₁₀O₅-H₂O]⁻，推测为草木樨苷^[6]。化合物 85、88 二级碎片与文献记载对比^[19]，推测为 3-O-香豆酰基乳酸、27-对香豆酰氧基熊果酸。草木樨苷二级质谱及裂解规律见图 7。

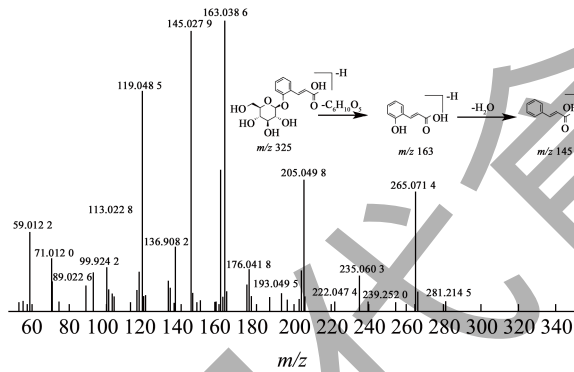


图7 草木樨苷二级质谱图及裂解规律图

Fig.7 Secondary mass spectra of Melilotoside and fragmentation

2.1.6 其它类化合物的裂解规律

化合物 1 的准分子离子峰为 m/z 127.0389 [M+H]⁺，失去一分子 H₂O，产生碎片 m/z 109 [M+H-H₂O]⁺，再失去一分子 CO，产生碎片 m/z 81 [M+H-H₂O-CO]⁺，推测为 5-羟甲基糠醛^[7]。5-羟甲基糠醛二级质谱及裂解规律见图 8。

2.2 含量测定

2.2.1 方法学考察

2.2.1.1 线性关系

绘制对照品溶液浓度与质谱响应值之间的标准

曲线，其相关系数 r 值均大于 0.990，说明该方法具有良好的线性关系，结果见表 3。

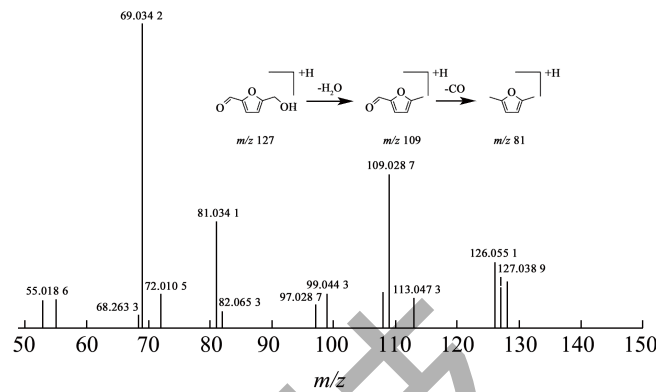


图8 5-羟甲基糠醛二级质谱图及裂解规律图

Fig.8 Secondary mass spectra of 5-Hydroxymethylfurfural and fragmentation

2.2.1.2 精密度

取混合对照品溶液，1 d 内连续进样 6 次，记录峰面积，测定日内精密度，连续测定 3 d，每天进样 6 次，记录峰面积响应值，测定日间精密度。结果表明，7 个待测组分日内精密度 RSD 为 0.84%~2.23%，日间精密度 RSD 为 1.07%~2.40%，表明仪器精密度良好。

2.2.1.3 稳定性

取玫瑰花样品 (S4)，按 1.4.4 项下方法制备供试品溶液，在 4 °C 放置 0、4、8、12、16、20、24 h 后，按 1.4.1 和 1.4.2 项下方法对 7 种成分进行测定，记录峰面积，结果表明 RSD 为 1.07%~1.97%，表明供试品溶液在 24 h 内基本稳定。

2.2.1.4 重复性

取同一批次样品 (S4) 6 份，按照 1.4.4 项下方法制备，按 1.4.1 和 1.4.2 项下方法测定峰面积，计算 7 种被测成分含量的 RSD 值，RSD 值为 0.82%~1.90%，表明此方法重复性良好。

2.2.1.5 加样回收率

取已知含量的玫瑰花粉末 (S4) 6 份，精密称定，加入一定量的各对照品溶液 (使各对照品含量相当于样品中的含量)，按 1.4.4 项下方法制备供试品溶液，根据标准曲线计算各待测组分含量，计算回收率，详细信息见表 4。结果表明，7 种待测组分平均加样回收率为 96.62%~107.13%，RSD 为 1.06%~1.87%，表明此方法的回收率良好。

表 3 方法学验证相关参数
Table 3 Parameters related to method validation

化合物名称	标准曲线	r	线性范围/(ng/mL)
槲皮素	$y=12\ 609.387\ 2x+4.651\ 3\times 10^5$	0.999 5	12.86~3 140.00
芦丁	$y=4\ 423.201\ 0x+2.260\ 2\times 10^5$	1.000 0	41.12~10 040.00
山奈酚	$y=801.614\ 8x-12\ 325.306\ 9$	0.999 7	32.19~7 860.00
金丝桃苷	$y=5\ 843.734\ 9x+8.253\ 7\times 10^5$	0.999 7	82.12~20 050.00
槲皮苷	$y=8\ 760.890\ 3x+4.037\ 9\times 10^5$	0.998 0	61.69~15 060.00
山奈酚 -3-O- 芸香糖苷	$y=5\ 440.965\ 7x+4.561\ 4\times 10^5$	1.000 0	41.08~10 030.00
异槲皮苷	$y=9\ 698.426\ 5x+1.2\ 026\times 10^6$	0.999 3	41.08~10 030.00

表 4 玫瑰花中7种成分的加样回收率
Table 4 The recovery rate of 7 components in *Rosa rugosa*

成分	称样量/g	样品中量/mg	加入量/mg	测得量/mg	平均值/%	RSD/%
槲皮素	0.500 7	0.040 5	0.040 4	0.081 3	101.00	1.87
芦丁	0.500 7	0.521 9	0.521 3	1.080 3	107.13	1.26
山奈酚	0.500 7	0.024 7	0.024 7	0.048 9	98.08	1.61
金丝桃苷	0.500 7	0.820 3	0.819 3	1.611 9	96.62	1.41
槲皮苷	0.500 7	0.218 4	0.218 1	0.429 7	96.89	1.63
山奈酚 -3-O- 芸香糖苷	0.500 7	0.028 9	0.028 8	0.057 0	97.53	1.06
异槲皮苷	0.500 7	0.636 6	0.635 8	1.259 4	97.96	1.65

表 5 玫瑰花7种成分含量的测定结果 (mg/g)
Table 5 Determination results of 7 components in *Rosa rugosa*

样品	槲皮素	芦丁	山奈酚	金丝桃苷	槲皮苷	山奈酚 -3-O- 芸香糖苷	异槲皮苷
S1	0.326 6±0.004 6 ^c	0.764 5±0.007 9 ^d	1.137 5±0.007 5 ^b	0.947 0±0.010 0 ^d	1.191 0±0.016 7 ^d	2.682 5±0.020 1 ^a	0.525 5±0.011 5 ^c
S2	0.710 5±0.013 6 ^b	3.366 5±0.026 1 ^a	0.376 2±0.003 6 ^c	3.141 5±0.019 5 ^b	5.855 0±0.036 8 ^a	0.340 7±0.004 4 ^e	1.996 5±0.033 4 ^b
S3	1.068 5±0.009 0 ^a	0.507 5±0.004 3 ^c	0.250 7±0.005 5 ^d	0.779 5±0.009 8 ^e	1.640 0±0.015 0 ^e	0.044 0±0.000 9 ^d	0.640 0±0.015 3 ^d
S4	0.080 8±0.000 5 ^d	1.042 5±0.006 8 ^c	0.049 4±0.000 4 ^e	1.638 5±0.016 0 ^c	0.436 2±0.008 3 ^e	0.057 7±0.001 0 ^d	1.271 5±0.031 0 ^c
S5	1.078 0±0.007 4 ^a	2.788 5±0.048 8 ^b	3.182 0±0.030 3 ^a	6.690 0±0.053 4 ^a	2.681 5±0.019 5 ^b	1.715 0±0.011 7 ^b	3.638 5±0.021 6 ^a

注: 同列不同小写字母表示存在 0.05 水平显著差异。

2.2.2 样品含量测定

取待测样品,按照 1.4.4 项下的提取方法制备供试品溶液,平行制备 3 份,按 1.4.1 和 1.4.2 项下条件进行测定,计算各待测成分含量,结果见表 5,混合对照品及各品种玫瑰花定量质谱图见图 9。从表中能够看出,5 种玫瑰花中,法兰西玫瑰中槲皮素含量最高为 1.078 0,与苦水玫瑰之间无显著性差异 ($P > 0.05$),与其他三种玫瑰

有显著性差异 ($P < 0.05$),且法兰西玫瑰中山奈酚 (3.182 0)、金丝桃苷 (6.690 0)、异槲皮苷 (3.638 5) 含量最高,与其他样品存在显著性差异 ($P < 0.05$)。墨红玫瑰中芦丁和槲皮苷的含量最高,分别为 3.366 5 和 5.855 0,与其他四个品系均存在显著性差异 ($P < 0.05$)。金边玫瑰中山奈酚 -3-O- 芸香糖苷含量最高为 2.682 5,与其他四个品系均存在显著性差异 ($P < 0.05$)。

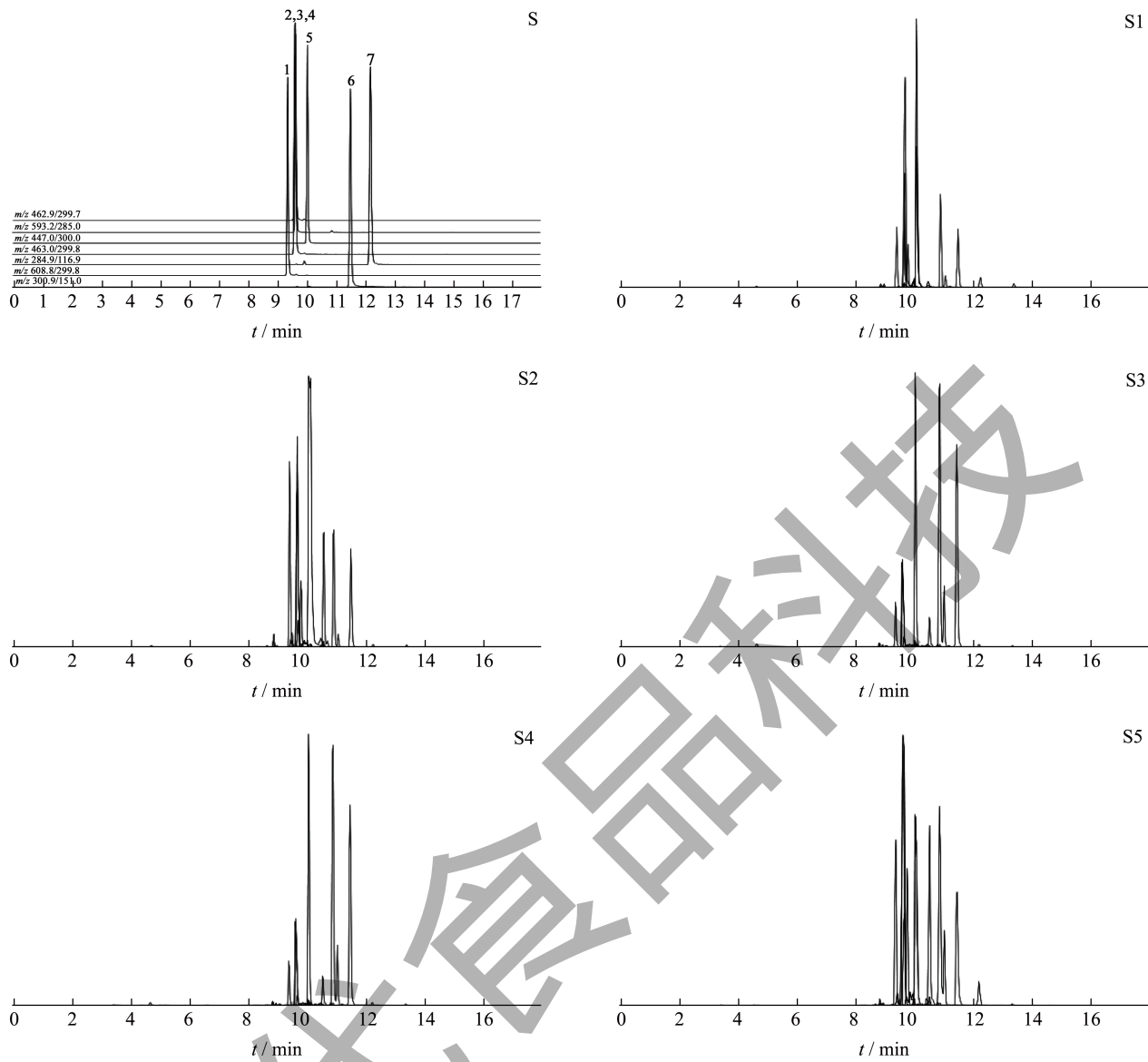


图9 玫瑰花定量离子图谱

Fig.9 Quantitative ion chromatograms of *Rosa rugosa*

注: S: 混合对照品, S1: 金边玫瑰, S2: 墨红玫瑰, S3: 苦水玫瑰, S4: 重瓣红玫瑰, S5: 法兰西玫瑰。1: 芦丁, 2: 异斛皮苷, 3: 金丝桃苷, 4: 山奈酚-3-O-芸香糖苷, 5: 槲皮苷, 6: 槲皮素, 7: 山奈酚。

2.3 分析与讨论

本研究采用 UPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS 技术从 5 种玫瑰花中共鉴定出 73 种化学成分, 该方法具有灵敏度高、分析速度快、精准度高等特点, 可快速、准确地对未知成分进行分析检测, 已被广泛应用于食品安全及中药成分鉴定领域^[29]。本研究分别从金边玫瑰、墨红玫瑰、苦水玫瑰、重瓣红玫瑰和法兰西玫瑰中鉴定出 61 种、55 种、61 种、44 种和 54 种成分, 其中共有成分 31 个, 包括 19 种黄酮、8 种有机酸、2 种鞣质、2 种三萜, 其主要活性成分为黄酮和有机酸类。黄酮类化合物被证实具有抗炎、

抗氧化、抗肿瘤等作用, 对心血管疾病、神经性疾病、肝脏疾病等相关疾病具有良好疗效^[30], 如本实验鉴定出的金丝桃苷就被报道对创伤性脑损伤大鼠神经炎症及氧化应激有抑制作用^[31]。从玫瑰花中鉴别出的有机酸类成分如没食子酸、绿原酸、新绿原酸等具有保护心肌、降血糖等作用^[32]。迄今为止, 除了杜少波采用 UPLC-Q-TOF-MS 技术从苦水玫瑰醇提取物中鉴定出 26 个黄酮、11 个多酚外, 鲜有关于玫瑰花中非挥发性成分定性鉴别报道^[6]。本研究中, 芥子酸仅在墨红玫瑰中被鉴定到^[6]; 没食子酸甲酯、山奈酚 3,4'-二-O-葡萄糖苷、大波斯菊苷、落新妇苷、

二氢染料木素仅在苦水玫瑰中被鉴定到,其中大波斯菊苷、落新妇苷、二氢染料木素为首次从苦水玫瑰中鉴定出^[6,33];苜蓿酸和刺苞菊甙则仅出现在法兰西玫瑰中。

本研究采用 UPLC-QQQ-MS/MS 技术测定了 5 种玫瑰花中 7 种黄酮类成分含量,该方法灵敏度高、选择性高、专属性强,不需要完全基线分离即可同时检测多个化合物的含量,目前已被广泛应用于中药次生代谢产物定量分析^[34]。本研究主要对 2 大类黄酮成分进行了定量测定:槲皮素及山奈酚的衍生物,前者如槲皮苷、异槲皮苷、金丝桃苷、芦丁等具有抗氧化、抗肿瘤、降血糖、降血脂、抗抑郁等药理作用^[35,36];后者如山奈酚-3-O-芸香糖苷具有抗炎、抗氧化、抗抑郁等药理作用^[37]。5 种玫瑰花中槲皮素、芦丁、山奈酚、金丝桃苷、槲皮苷、山奈酚-3-O-芸香糖苷、异槲皮苷的含量范围分别为 0.080 8~1.078 0、0.507 5~3.366 5、0.049 4~3.182 0、0.779 5~6.690 0、0.436 2~5.855 0、0.044 0~2.682 5、0.525 5~3.638 5 mg/g,与文献报道基本一致^[38-41],其中法兰西玫瑰中槲皮素、山奈酚、金丝桃苷、异槲皮苷含量最高;墨红玫瑰中芦丁、槲皮苷含量最高;金边玫瑰中山奈酚-3-O-芸香糖苷含量最高,品系间含量差异显著。该类成分是玫瑰花发挥药效作用的主要活性成分,为以获取次生代谢产物为目的的玫瑰花资源定向开发利用及品种选育提供了参考。

3 结论

本研究首次采用 UPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS 联合 UPLC-QQQ-MS/MS 技术对 5 种玫瑰花化学成分进行定性定量分析,建立了一种玫瑰花多指标成分检测方法,该方法快速、高效、灵敏,为综合评价玫瑰花的质量标准提供了借鉴。

参考文献

- [1] CENDROWSKI A, KRAŚNIEWSKA K, PRZYBYŁ J L, et al. Antibacterial and antioxidant activity of extracts from rose fruits (*Rosa rugosa*) [J]. *Molecules*, 2020, 25(6): 1365-1384.
- [2] CENDROWSKI A, KRÓLAK M, KALISZ S. Polyphenols, L-Ascorbic Acid, and antioxidant activity in wines from rose fruits (*Rosa rugosa*) [J]. *Molecules*, 2021, 26(9): 2561-2577.
- [3] 梁明坤,韦宇婷,梁杏秋,等.玫瑰花颗粒对抑郁小鼠行为学及血清 5-HT 的影响 [J]. *陕西科技大学学报*, 2021, 39(1): 70-74.
- [4] LIU L, TANG D, ZHAO H, et al. Hypoglycemic effect of the polyphenols rich extract from *Rosa rugosa* Thunb on high fat diet and STZ induced diabetic rats [J]. *J Ethnopharmacol*, 2017, 200: 174-181.
- [5] 国家药典委员会.中华人民共和国药典(一部)[M].北京:中国医药科技出版社,2020.
- [6] 杜少波,陈晓文,董志强,等.基于 UPLC-Q-TOF-MS 的苦水玫瑰醇提物化学成分分析 [J]. *天然产物研究与开发*, 2022, 34(7): 1129-1142.
- [7] 时海燕,徐男,王平,等.基于 UPLC-QE-Orbitrap-MS 技术分析鉴定中药三棱入血成分 [J]. *中国医院药学杂志*, 2023, 43(8): 910-919.
- [8] 肖观林,钟惠娴,黄华靖,等. UPLC-Q-TOF-MS/MS 鉴定小儿清咽颗粒化学成分 [J]. *中国现代应用药学*, 2022, 39(12): 1627-1636.
- [9] 梁光平,王维,吴嘉霖,等.基于 UPLC-ESI-HRMSⁿ 技术的珍珠菜果实抗肿瘤活性提取物的化学成分分析 [J]. *陕西科技大学学报*, 2022, 40(6): 70-77.
- [10] 咎立峰,杨香瑜,郭海燕,等.基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术分析黄刺玫果的化学成分 [J]. *食品工业科技*, 2021, 42(23): 251-258.
- [11] 刘伟,孙江浩,张菊华,等.基于 UHPLC-LTQ-Orbitrap 高分辨质谱的黄花菜中化学成分快速鉴定及裂解途径分析 [J]. *中国食品学报*, 2020, 20(9): 256-264.
- [12] GONG J, LI L, LIN YX, et al. Simultaneous determination of gallic acid, methyl gallate, and 1,3,6-tri-O-galloyl- β -D-glucose from Turkish galls in rat plasma using liquid chromatography-tandem mass spectrometry and its application to pharmacokinetics study [J]. *Biomed Chromatogr*, 2020, 34(10): e4916-4925.
- [13] 肖观林,江洁怡,胥爱丽,等.基于 UPLC-Q-TOF-MS 的布芍调脂胶囊化学成分分析 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2020, 26(14): 190-199.
- [14] 张兰,王云,张村,等.傣肾宁化学成分的 HPLC-Q-TOF-MS/MS 分析 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2021, 27(13): 137-145.
- [15] 石芳,廖霞,卢可可,等. UPLC-DAD/ESI-TOF-MS 鉴定黑脉羊肚菌多酚化合物 [J]. *食品科学*, 2017, 38(16): 115-121.
- [16] 陈立格,刘鑫裕,兰卫.新疆小枝玫瑰花化学成分研究 [J]. *化学与生物工程*, 2022, 39(6): 60-63.
- [17] OGIDIGO JO, ANOSIKE CA, JOSHUA PE, et al. UPLC-PDA-ESI-QTOF-MS/MS fingerprint of purified flavonoid enriched fraction of *Bryophyllum pinnatum*; antioxidant properties, anticholinesterase activity and in silico studies [J]. *Pharm Biol*, 2021, 59(1): 444-456.
- [18] 李君,常福厚,白图雅,等. HPLC-MS/MS 法同时测定蒙药森登-4 颗粒剂中 15 种成分的含量 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2023, 40(5): 601-612.
- [19] DASHTI H, WEDELL JR, WESTLER WM, et al. Automated

- evaluation of consistency within the PubChem compound database [J]. *Sci Data*, 2019, 6: 190023-190032.
- [20] 董世奇,赵鹿,张东旭,等.基于UPLC-Q-TOF-MS/MS技术的扎冲十三味丸化学成分分析[J].*中国中药杂志*,2022,47(6):1546-1557.
- [21] YIN J, REN W, WEI B, et al. Characterization of chemical composition and prebiotic effect of a dietary medicinal plant *Penthorum chinense* Pursh [J]. *Food Chem*, 2020, 319: 126568-126580.
- [22] 梁圆,黎理,蔡毅,等.UPLC-Q-Exactive-MS分析桑寄生乙酸乙酯部位化学成分及黄嘌呤氧化酶体外抑制活性筛选[J].*中国中药杂志*,2022,47(4):972-979.
- [23] 李伟,冯育林,黎田儿,等.UPLC-Q-TOF/MS技术结合诊断离子方法快速分析连钱草中黄酮类化合物[J].*质谱学报*,2016,37(6):504-516.
- [24] 温荣,郭文欣,席琳图雅,等.蒙古族药紫花高乌头总黄酮含量测定及其黄酮类化合物的UPLC-Q-Exactive MS定性分析[J].*中国现代中药*,2023,25(1):38-46.
- [25] ICHIYANAGI T, SHIDA Y, RAHMAN MM, et al. Metabolic pathway of cyanidin 3-O-beta-D-glucopyranoside in rats [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(1): 145-150.
- [26] LOCATI D, MORANDI S, CUIPISTI A, et al. Characterization and quantification of soy isoflavone metabolites in serum of renal transplanted patients by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2005, 19(23): 3473-3481.
- [27] 任伟光,武拉斌,降雪,等.豨莶草及其酒炙品UPLC-Q-TOF/MS分析[J].*中草药*,2014,45(2):181-187.
- [28] DUAN JX, LI GY, JIAN JP, et al. Analysis of bioactive components and pharmacokinetics of *Caulophyllum robustum* rat plasma after oral administration by UPLC-ESI-MS/MS [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2021, 23(3): 258-270.
- [29] 熊莹姿,赵振,成婧,等.基于UPLC-Orbitrap-HRMS技术的苎麻籽乙醇提取物中主要化学成分分析与鉴定[J].*现代食品科技*,2022,38(2):245-255.
- [30] 苏圆圆,王雪艳,李成林,等.中药中黄酮类化合物的药理药效研究进展[J].*中兽医医药杂志*,2023,42(6):42-46.
- [31] 徐渭,陈峰,叶志军.金丝桃苷调节RhoA/ROCK信号通路对创伤性脑损伤大鼠的影响[J].*中国临床药理学与治疗学*,2023,28(4): 383-390.
- [32] 严永旺,肖兰,周旭,等.绿原酸的药理作用及药用研发对策[J].*中国药房*,2017,28(19): 2729-2732.
- [33] WU M Q, XU J Y, ZHANG H, et al. Purification and identification of flavonoid molecules from *Rosa setate* × *Rosa rugosa* waste extracts and evaluation of antioxidant, antiproliferative and antimicrobial activities [J]. *Molecules*, 2022, 27(14): 4379-4392.
- [34] 兰婷,朱贲贲,陈圆,等.超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法同时测定肋柱花药材中5种活性成分含量[J].*中国药业*,2023,32(17):63-68.
- [35] 王叶情,王宇红,邹蔓妹,等.槲皮素及其糖苷衍生物抗抑郁作用及其机制的研究进展[J].*中草药*,2022,53(5): 1548-1557.
- [36] 杨琳.槲皮苷药理活性研究进展[J].*亚太传统医药*,2015,11(6):61-63.
- [37] 李珂如,胡光强,吴安国,等.山奈酚及其衍生物在神经系统疾病中的药理作用研究进展[J].*西南医科大学学报*, 2021,44(4):412-416.
- [38] 董一蕾,许啸,张旭,等.HPLC测定北京妙峰山玫瑰花中芦丁的含量[J].*中国现代中药*,2017,19(10):1403-1405.
- [39] 葛尔宁.玫瑰花和月季花中槲皮苷含量的HPLC法测定[J].*浙江中医药大学学报*,2007,2:207-208.
- [40] 王本晓,彭艳丽.玫瑰花中总黄酮醇的定性定量方法研究[J].*药物分析杂志*,2010,30(4):644-646.
- [41] 王本晓,彭艳丽.HPLC法测定玫瑰花药材中黄酮类成分的含量[J].*辽宁中医药大学学报*,2010,12(9):57-58.