

本文引用:严晟,李漓,黄晨存,赵元,许光明. 基于HPLC-Q-Orbitrap-MSⁿ的血三七化学成分分析[J]. 湖南中医药大学学报, 2023, 43(6): 1042-1048.

基于HPLC-Q-Orbitrap-MSⁿ的血三七化学成分分析

严晟,李漓,黄晨存,赵元,许光明*
湖南中医药大学,湖南长沙410208

[摘要] 目的 鉴定血三七药材的化学成分。方法 采用HPLC-Q-Orbitrap-MSⁿ技术分析并鉴定血三七中的化学成分。色谱条件:色谱柱为C₁₈柱(250 mm×4.6 mm×5 μm),流动相为0.1%甲酸水-甲醇,梯度洗脱,柱温30℃,流速1 mL/min,波长280 nm,进样体积5 μL。质谱条件:加热电喷雾电离源(HESI);正、负离子检测模式;鞘气60 mL/min;辅助气体流量20 mL/min;喷雾电压3.5 kV;毛细管温度380℃;辅助气加热器温度380℃;扫描模式:Full MS/dd-MS²,Full MS分辨率70 000,dd-MS²分辨率17 500;扫描范围m/z 100-1200;碰撞能量为30 eV。数据库、对照品及相关文献比对质谱信息,分析化学元素组成和裂解途径,推断化学结构。结果 鉴定了33种化合物,包括9种酚酸类、6种黄酮类、10种香豆素类、7种苷类和其他类成分1种。结论 从血三七中首次发现了24个化合物,其中1个成分为潜在的新岩白菜素类化合物。

[关键词] 血三七;高效液相色谱;四级杆轨道阱高分辨质谱;鉴定;化学成分

[中图分类号]R284.1 **[文献标志码]**A **[文章编号]**doi:10.3969/j.issn.1674-070X.2023.06.012

Chemical composition analysis of Xuesanqi based on HPLC-Q-Orbitrap-MSⁿ

YAN Sheng, LI Li, HUANG Chencun, ZHAO Yuan, XU Guangming*
Hunan University of Chinese Medicine, Changsha, Hunan 410208, China

[Abstract] **Objective** To identify the chemical composition of Xuesanqi (*Polygonum amplexicaule* D. Don var. *sinense* Forb). **Methods** High-resolution mass spectrometry (HPLC-Q-Orbitrap-MSⁿ) technology was used to identify the chemical composition in Xuesanqi (*Polygonum amplexicaule* D. Don var. *sinense* Forb). Chromatographic conditions were as follows: the column was C₁₈ column [Shimadzu, DiamondiL (250 mm × 4.6 mm × 5 μm)]; the mobile phase was 0.1% formic acid water-methanol for gradient elution; the column temperature was 30℃; the flow rate was 1 mL/min; the wavelength was 280 nm, and the sample volume was 5 μL. Mass spectrometry conditions were established: heated electrospray ionization source (HESI); positive and negative ion detection mode; sheath gas (60 mL/min); auxiliary gas flow (20 mL/min); spray voltage (3.5 kV); capillary temperature (380℃); auxiliary gas heater temperature (380℃). Samples were analyzed in two scan modes: Full MS (resolution: 70000) and dd-MS² (resolution: 17500), with scan range of m/z 100-1200 and collision energy of 30 eV. Database, control articles and related literature were used to compare MS spectrometry information, and the chemical element composition and cleavage pathways were analyzed to infer the chemical structure. **Results** A total of 33 compounds were identified, including 9 phenolic acids, 6 flavonoids, 10 coumarins, 7 glycosides, and 1 other component. **Conclusion** A total of 24 compounds were first identified from Xuesanqi (*Polygonum amplexicaule* D. Don var. *sinense* Forb), one of these components is a potential new rock cabbage compound.

[Keywords] Xuesanqi (*Polygonum amplexicaule* D. Don var. *sinense* Forb); high performance liquid chromatography; quadrupole orbitrap high-resolution mass spectrometry; identification; chemical composition

[收稿日期]2022-10-27

[基金项目]湖南省自然科学基金项目(2021JJ30511);湖南省中医药科研计划项目(2021062);湖南省研究生科研创新项目 CX20190527)。

[第一作者]严晟,男,硕士研究生,研究方向:中药活性物质及其基质研究。

[通信作者]*许光明,男,副教授,硕士研究生导师,E-mail:1052262329@qq.com。

血三七,蓼科植物中华抱茎蓼(*Polygonum amplexicaule* D. Don var. *sinense* Forb)的根茎,分布于湖北、湖南和陕西等地,具有行气活血、止血生肌、清热解毒等功效,可治疗胃脘痛、痛经、崩漏等症状,主要作用是散瘀止血、活血止痛^[1]。现代药理学研究发现,血三七具有抗动脉粥样硬化^[2]、抗血栓^[3]、抗炎^[4]、抗真菌^[5]、抗氧化^[6]等药理作用。

血三七药理作用广泛,化学成分复杂,药效物质基础尚未阐明。多项研究^[7-12]表明从石油醚、正丁醇和乙酸乙酯部位发现主要化学成分包括黄酮类、酚酸类、机酸类、香豆素类和萜醌类等化合物。研究发现类黄酮^[13]具有抗氧化、清除自由基、扩张血管、增加血流量以及改善心脑血管循环等作用,没食子酸^[14]具有抗病毒、消炎、镇痛、抗氧化作用;绿原酸^[15]具有抗病毒和抗菌作用。但是,目前对血三七活性成分的具体研究还有所欠缺,随着对血三七药理活性不断深入研究,全面和快速鉴定其化学成分成为亟待解决的问题。

中医药是中华民族的宝库,但中药成分成千上万且含量较低,定性分析需提供准确、可靠且丰富的化合物信息;Orbitrap 高分辨质谱在中药组分分析中具有较高的灵敏度和扫描速度,可对痕量组分进行分析,其独特的优势在中药组分分析中发挥日益重要的作用^[16]。本实验采用 HPLC-Q-Orbitrap-MS⁺ 技术,快速鉴定了血三七中的化学成分,为血三七的质量控制和药效研究提供了物质研究基础。

1 材料

1.1 实验药材

血三七药材(安徽亳州,湖南振兴中药有限公司,批号为 190920),经湖南中医药大学药学院周小江教授鉴定为蓼科属植物中华抱茎蓼的根茎。

1.2 实验试剂

没食子酸(批号:DSTDM000801)、阿魏酸(批号:DSTDF008102)、表儿茶素(批号:DSTDB003501)均购自成都德斯特生物技术有限公司,纯度均大于98%。甲醇为色谱纯;其他化学试剂均为分析纯。

1.3 实验仪器

Q-Exactive™ 组合型四极杆 Orbitrap™ 质谱仪(美国 Thermo Scientific 公司);YM-020S 超声波清洗

机(深圳市方奥微电子有限公司);RE-52AA 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);DFD-700 智能仪表恒温水浴锅(上海锦锚工业科技有限公司);T-214 电子天平(美国丹佛仪器公司);H1850 高速离心机(湘仪仪器有限公司);GN-0005 超纯水仪(上海和泰仪器有限公司)。

2 方法

2.1 供试品溶液的制备

精密称定血三七粉末 1.0 g,置于 50 mL 锥形瓶中,加入 70%乙醇 50 mL,静置 2 h,回流提取 1 h,取 1 mL 溶液,甲醇稀释。置于进样小瓶中,待测。

2.2 对照品溶液的制备

分别精密称定各对照品 2.0 mg,甲醇溶液定容,制成 40 μg/mL 的标准溶液,0.22 μm 有机滤膜过滤,即得。

2.3 HPLC-ESI-MS 条件

色谱柱为 C₁₈ 柱(日本岛津, DiamondIL 系列, 250 mm×4.6 mm, 5 μm),流动相为 A(0.1%甲酸水)-B(甲醇),洗脱条件:0~5 min, 5%~18% B; 5~14 min, 18%~24% B; 14~19 min, 24%~24% B; 19~34 min, 24%~46% B; 34~40 min, 46%~64% B; 40~50 min, 64%~95% B。柱温 30 °C,流速 1 mL/min,波长 280 nm,进样体积 5 μL。

离子源:加热电喷雾电离源(ESI);正、负离子检测模式;鞘气 60 mL/min;辅助气体流量 20 mL/min;喷雾电压 3.5 kV;毛细管温度 380 °C;辅助气加热器温度 380 °C;扫描模式:FuLL MS/dd-MS², FuLL MS 分辨率 70 000, dd-MS² 分辨率 17 500;扫描范围 m/z 100~1200;碰撞能量为 30 eV。

3 结果

3.1 HPLC-MS/MS 分析结果

按照“2.3”项下的色谱及质谱条件,进行分析,样品总离子图如图 1。

3.2 结构鉴定

XcaLibur 软件分析质谱数据,将处理后的数据导入 Compound Discoverer 3.0 软件进行峰提取和归一化;质量偏差<10 ppm(1 ppm=1×10⁻⁶),化合物推测通过检索 HMDB 数据库及标准品和相关文献进行指认,从血三七中发现了 33 个化学成分。详见表 1。

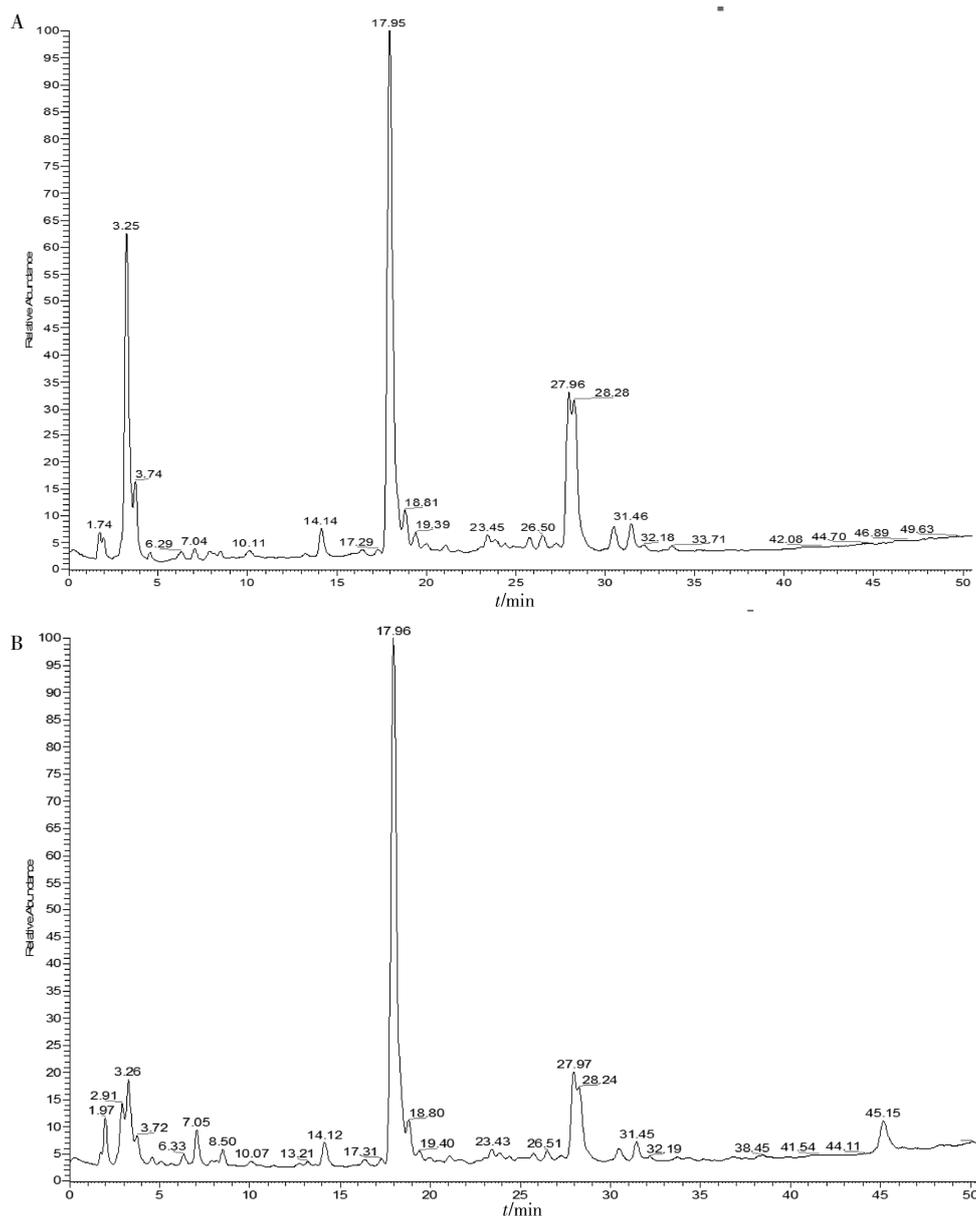


图 1 两种检测模式下的总离子流图

注:A.ESI模式;B.ESI模式。

3.3 血三七化学成分裂解规律

3.3.1 酚酸类化合物结构鉴定 酚酸类化合物主要是没食子酸类以及少量奎宁酸类和阿魏酸类。根据没食子酸类化合物二级质谱及裂解规律,化合物 **9~12, 19, 24~27** 和 **33** 被鉴定为没食子酸类化合物。见图 2,以化合物 **9** 的二级质谱裂解规律为例,化合物 **9** 质核比为 m/z 343,推测分子式为 $C_{14}H_{15}O_{10}$,根据二级质谱可知,在负离子模式下存在 m/z 169 和 m/z 125 的离子碎片,表明结构存在一部分没食子酸。由于结构中存在酯键,在质谱中酯基容易断裂形成丰度更高的 m/z 189 的离子碎片。结构中环烷烃对位羟基处发生 RDA 裂解,再进一步脱去一分子水和末端双键,形成 m/z 267 的离子碎片,推测该化合物

为 3-没食子酰基奎宁酸。化合物 **9~12, 19, 24~27** 和 **33** 均首次在血三七中报道。

3.3.2 黄酮类化合物的结构鉴定 黄酮类化合物主要是表儿茶素类化合物。根据对表儿茶素类化合物二级质谱及裂解规律,化合物 **16, 21, 28** 和 **30** 被鉴定为表儿茶素类化合物。见图 3,以化合物 **28** 的二级质谱裂解规律为例,化合物质核比为 m/z 441,推测分子式为 $C_{22}H_{18}O_{10}$ 。根据二级质谱可知,在负离子模式下存在 m/z 169 和 m/z 125 的离子碎片,表明结构存在一部分没食子酸。由于结构中存在酯键,在质谱中酯基容易断裂形成丰度更高的 m/z 289 的离子碎片,进一步在 A 环间位羟基上失去一分子 CO_2 ,形成 m/z 254 的离子碎片,推测该化合物为表儿茶素没

表1 血三七中化学成分结构鉴定

峰号	离子	t_R /min	$MS^1(m/z)$	$MS^2(m/z)$	Error(ppm)	化学式	鉴定结果	文献
1	[M+H] ⁺	2.91	203.055 37	95.08588,81.07034,69.07036	3.124	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	葵二酸 *	-
2	[M-H] ⁻	3.14	341.108 73	323.24106,266.92358	2.616	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	蔗糖	[17]
3	[M+H] ⁺	3.31	365.105 26	347.09598,305.08466	3.253	C ₁₇ H ₁₆ O ₉	黄嘌呤醇葡萄糖苷 *	-
4	[M-H] ⁻	3.62	191.055 45	173.04471,127.03920	2.279	C ₇ H ₁₂ O ₆	奎宁酸	[18]
5	[M-H] ⁻	4.61	133.013 28	115.0031,89.0239	1.205	C ₄ H ₆ O ₅	苹果酸	[19]
6	[M-H] ⁻	5.96	169.013 40	169.01341,125.02349	1.362	C ₇ H ₆ O ₅	没食子酸	[19]
7	[M-H] ⁻	6.12	193.050 00	178.02641,149.06988,134.02633	1.574	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	阿魏酸	[19]
8	[M-H] ⁻	6.96	271.082 52	133.02853,101.02323,73.02818	4.761	C ₁₂ H ₁₆ O ₇	熊果苷	[20]
9	[M-H] ⁻	7.32	343.066 93	266.92635,188.92615,169.01344	2.789	C ₁₄ H ₁₆ O ₁₀	3-没食子酰基奎宁酸 *	[18]
10	[M-H] ⁻	7.39	343.066 93	266.92635,188.92615,169.01344	2.789	C ₁₄ H ₁₆ O ₁₀	4-没食子酰基奎宁酸 *	[18]
11	[M-H] ⁻	7.43	343.066 93	266.92635,188.92615,169.01344	2.789	C ₁₄ H ₁₆ O ₁₀	5-没食子酰基奎宁酸 *	[18]
12	[M-H] ⁺	8.00	333.115 50	171.06274,185.04231,203.05363	3.791	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	没食子酰葡萄糖苷 *	[19]
13	[M-H] ⁻	9.89	345.082 61	180.00568,194.99298,255.05074	2.860	C ₁₄ H ₁₈ O ₁₀	岩白菜素-水 *	[21]
14	[M-H] ⁻	13.33	313.056 76	207.02928,193.01366,235.02456	3.239	C ₁₃ H ₁₄ O ₉	去甲岩白菜素 *	[21]
15	[M-H] ⁻	13.21	313.056 76	207.02928,193.01366,235.02456	3.239	C ₁₃ H ₁₄ O ₉	去甲岩白菜素异构体 *	[21]
16	[M-H] ⁻	14.11	451.124 69	331.08264,289.07266,245.08226	2.665	C ₂₁ H ₂₄ O ₁₁	(+)-儿茶素-5-O-葡萄糖苷 *	-
17	[M-H] ⁻	15.91	577.135 38	407.07684,289.07208,245.08183	2.340	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	原花青素 B 类 *	[19]
18	[M-H] ⁻	16.04	489.125 10	192.00586,207.02931 249.04004,412.83389	-1.200	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₂	咖啡酰基-O-岩白菜素 *	[21]
19	[M-H] ⁻	17.24	729.145 30	559.12402,515.13367,169.01323	4.329	C ₃₇ H ₃₀ O ₁₆	原花青素 B2 3'-没食子酸酯 *	[19]
20	[M-H] ⁻	17.61	327.072 05	312.04901,234.01672,192.00572	2.848	C ₁₄ H ₁₆ O ₉	岩白菜素	[21]
21	[M+H] ⁺	17.96	291.086 20	247.05983,139.03896,123.04420	1.982	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	表儿茶素/儿茶素	[22]
22	[M-H] ⁻	18.73	443.192 30	312.04935,207.02960,369.04688	2.770	C ₁₉ H ₂₄ O ₁₂	甲基吡啶-O-岩白菜素 *	-
23	[M-H] ⁻	19.35	423.093 26	169.01337,249.03947,125.02354	2.534	C ₁₉ H ₂₀ O ₁₁	6-O-没食子酰熊果苷 *	[19]
24	[M-H] ⁻	19.82	483.078 31	465.06843,169.01350,271.01602	2.853	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	没食子酸-3-O-(6'-O-胆烷基) 葡萄糖苷 *	[19]
25	[M-H] ⁻	23.27	479.083 22	151.00253,327.07144	2.511	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₃	11-O-没食子酰岩白菜素 *	[21]
26	[M-H] ⁻	24.15	497.094 02	169.01350,211.02443,345.08220	2.894	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₄	4,6-O-双没食子酰甲基-β-D- 吡喃葡萄糖苷 *	[19]
27	[M-H] ⁻	25.61	575.104 37	289.07281,169.01349	2.128	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₂	原花青素 A 类 *	[19]
28	[M-H] ⁻	26.17	441.197 40	332.15732,169.01323,271.06113	2.305	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₀	表儿茶素没食子酸酯 阿魏酰奎宁酸 *	[22]
29	[M-H] ⁻	26.89	367.106 30	191.05547,173.04501	-2.300	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	表儿茶素-3-O-(3-O-甲基)没食子 酸酯 *	[18]
30	[M-H] ⁻	28.72	455.098 50	125.02334,137.02348 183.02914,290.04391	3.113	C ₂₃ H ₂₀ O ₁₀	表儿茶素 3-O-(3-O-甲基)没食子 酸酯 *	[19] [21]
31	[M-H] ⁻	31.28	493.099 12	192.00596,207.02945,249.04021	2.703	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₃	甲基吡啶-O-岩白菜素 *	
32	[M-H] ⁻	33.77	447.093 20	192.00578,207.02940 234.01883,249.04033	2.264	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	羟基苯甲酰-O-岩白菜素 *	[21]
33	[M-H] ⁻	36.90	631.093 40	616.07172,461.07120,169.01328	4.289	C ₂₈ H ₂₄ O ₁₇	双-没食子酰基-O-岩白菜素 *	[21]

注:* 表示首次从血三七中识别的化合物,峰 22 为新化合物。

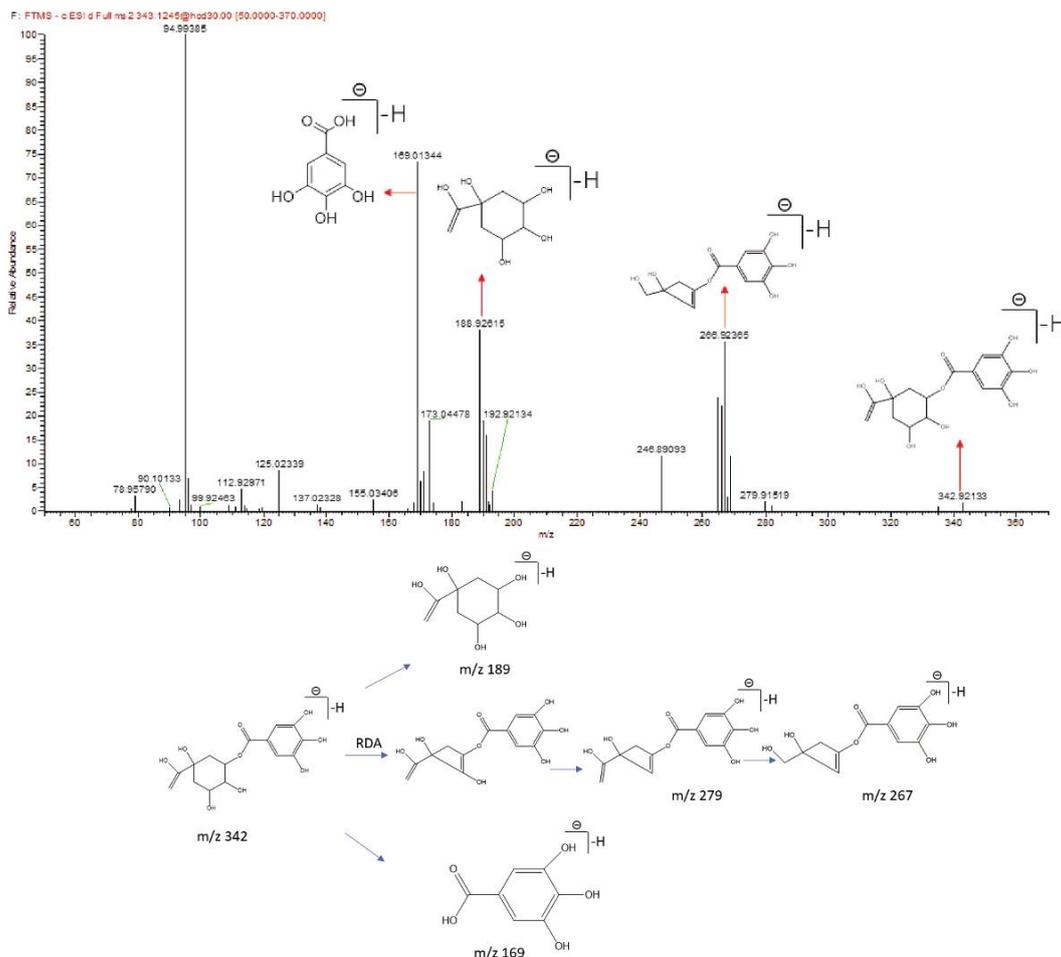


图2 3-没食子酰基奎宁酸(9)二级质谱及质谱裂解规律

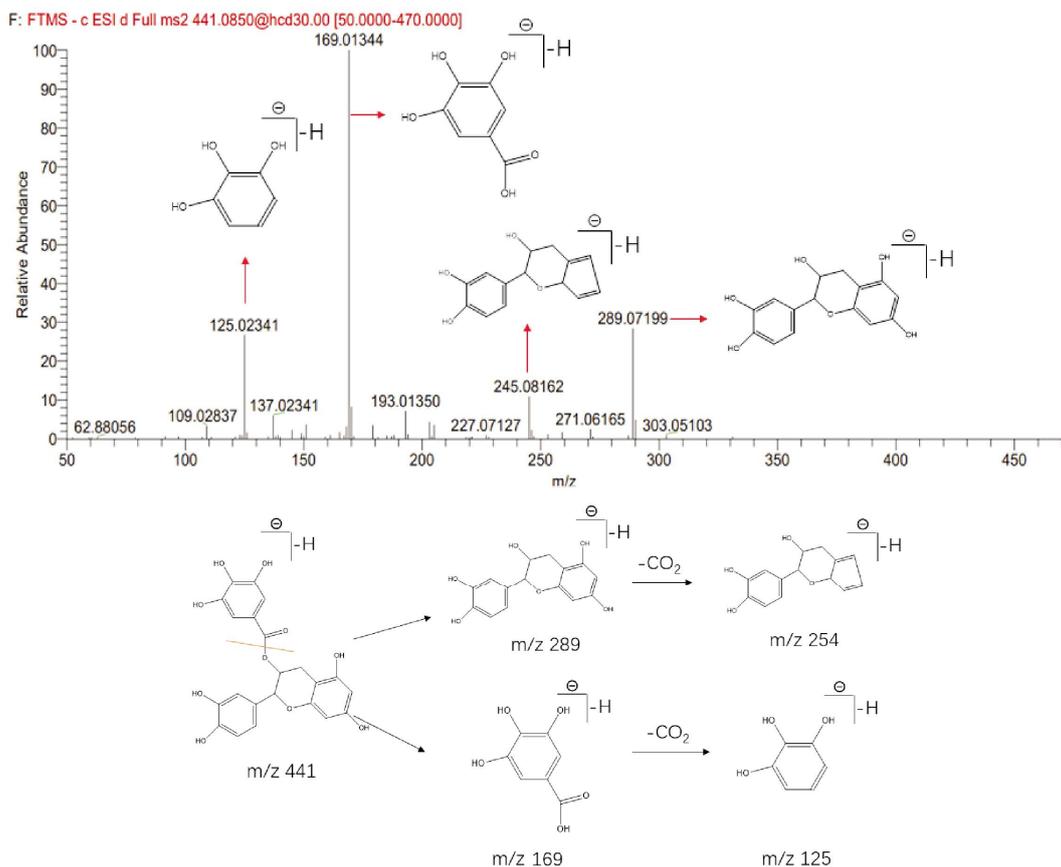


图3 表儿茶素没食子酸酯(28)二级质谱及质谱裂解规律

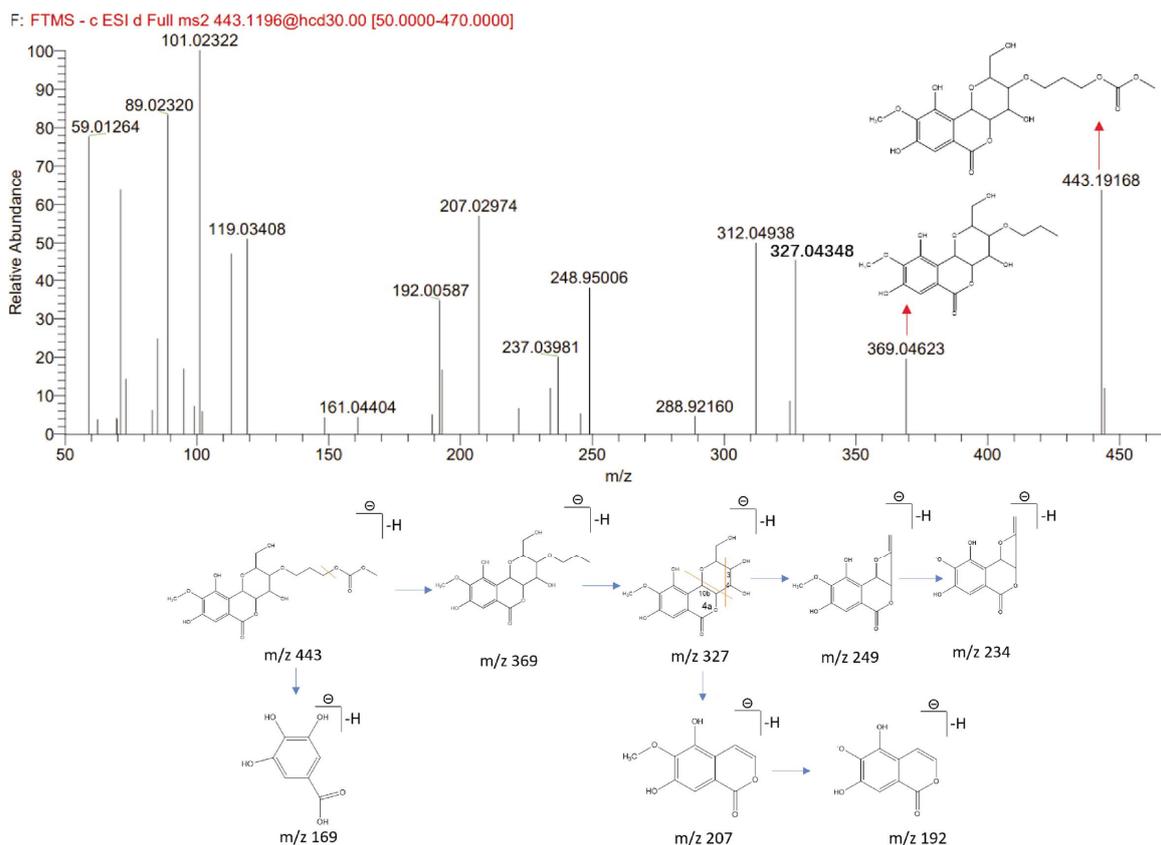


图4 甲基吡啶-O-岩白菜素(22)二级质谱及质谱裂解规律

食子酸酯。化合物 **16** 和 **30** 首次在血三七中报道。

3.3.3 香豆素类化合物的结构鉴定 香豆素类化合物主要是岩白菜素类化合物。根据对岩白菜素类化合物二级质谱及裂解规律,化合物 **13~15**、**18**、**20**、**25** 和 **31~33** 被鉴定为香豆素类化合物。见图4,以化合物 **22** 的二级质谱裂解规律为例,化合物 **22** 质核比为 m/z 443,推测分子式为 $C_{19}H_{24}O_{12}$ 。根据二级质谱可知,在负离子模式下存在 m/z 369 和 m/z 327 的离子碎片,化合物 **22** 丢失一分子的碳酸甲乙酯基团,形成 m/z 369 的碎片离子;进一步丢失 C_3H_8 基团,形成 m/z 327 的碎片离子。 m/z 327、 m/z 249、 m/z 234、 m/z 201、 m/z 192 为岩白菜素的质谱裂解碎片,主要发生在 C 环上的内部裂解。 m/z 249 为 C 环上 3,4 位 RDA 裂解形成 $^{3,4}A$ 碎片离子,进一步在 A 环上脱去甲基形成 m/z 234 的碎片离子;在 C 环上 10b,4a 位发生非典型 RDA 裂解丢失 $C_4H_8O_4(120DA)$ 的基团,形成 m/z 207 的 $^{10b,4a}A$ 特征离子,进一步在 A 环上脱去甲基形成 m/z 192 的碎片离子。故推测该化合物为甲基吡啶-O-岩白菜素。化合物 **13~15**、**18**、**25** 和 **31~33** 首次在血三七中报道。

4 讨论

Q-Orbitrap 四级杆-轨道阱高分辨质谱同时具有高分辨率和高灵敏度的特点,可得到微量成分的高分辨质谱信息以及触发的多级质谱数据,缺少对照品的情况下,单针进样即可高通量获取中药中成百上千化合物的定性信息,提高中药复杂体系中化学成分的快速分析鉴定能力^[20]。本研究比较了回流提取和超声提取、70%乙醇和 100%乙醇提取液的提取效率,结果显示:回流、超声提取,在 HPLC 中差异不明显;70%乙醇提取液中的质谱信息丰富;利用 HPLC-Q-Orbitrap-MSⁿ 技术,对血三七的 70%乙醇提取部位进行快速定性分析,鉴定出 33 种化合物,首次发现了 24 个化合物,1 个成分为潜在的新岩白菜素类化合物,表明 HPLC-Q-Orbitrap-MSⁿ 四级杆-轨道阱高分辨质谱在快速筛查天然药物方面独具优势。

采用 ESI 正、负离子模式采集数据,分别适用于碱性、酸性基团化合物的结构鉴定^[24]。血三七中酚酸类和香豆素类等成分在负离子模式下有较好的响

应,故主要以ESI负离子模式鉴定血三七成分及解质谱裂解规律。本实验进一步丰富了血三七中没食子酸类、岩白菜素类等化学成分,较好地阐明血三七的药效物质基础,为其更深入的开发利用提供了理论依据。

参考文献

- [1] 南京中医药大学编著. 中药大辞典: 上册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005: 1687.
- [2] 白敏. 血三七水煎液抑制大鼠动脉粥样硬化及其机制研究[J]. 现代药物与临床, 2014, 29(9): 980-983.
- [3] 曾碧映, 李新才, 李学军, 等. 血三七水煎剂抗血栓作用及其机制研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(14): 256-259.
- [4] 车环宇. 血三七总黄酮的提取纯化及抗炎镇痛作用的研究[D]. 锦州: 辽宁医学院, 2015.
- [5] 向梅先, 苏汉文, 严子焱, 等. 血三七有效部位抗真菌活性的初步研究[J]. 中药材, 2010, 33(9): 1463-1465.
- [6] 王海楼, 任恒春, 邹忠梅. 血三七抗氧化活性成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2011, 46(11): 819-822.
- [7] 任恒春, 万定荣, 邹忠梅. 血三七化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(2): 183-185.
- [8] 向梅先, 胡亚京, 何峰, 等. 血三七正丁醇部位化学成分研究[J]. 中药材, 2015, 38(9): 1872-1874.
- [9] XIANG M X, SU H W, SHU G W, et al. Amplexicaule A exerts anti-tumor effects by inducing apoptosis in human breast cancer[J]. *Oncotarget*, 2016, 7(14): 18521-18530.
- [10] XIANG M X, XU Z, SU H W, et al. Emodin-8-O- β -D-glucoside from *Polygonum amplexicaule* D. Don var. *sinense* Forb. promotes proliferation and differentiation of osteoblastic MC3T3-E1 cells[J]. *Molecules*, 2011, 16(1): 728-737.
- [11] 王海楼. 血三七和植物内生真菌 *Trichoderma gamsii* 的化学成分研究[D]. 北京: 北京协和医学院, 2011.
- [12] 赵凡, 戴湾, 李翎熙, 等. 血三七正丁醇部位化学成分的研究[J]. *中成药*, 2020, 42(9): 2346-2350.
- [13] 董艳荣. 生物类黄酮的药理作用综述[J]. *黑龙江医药*, 2006(5): 411-412.
- [14] 高雅, 李骅, 王四旺, 等. 没食子酸的药理作用及其药物代谢动力学研究进展[J]. *西北药学杂志*, 2014, 29(4): 435-438.
- [15] 王庆华, 杜婷婷, 张智慧, 等. 绿原酸的药理作用及机制研究进展[J]. *药学学报*, 2020, 55(10): 2273-2280.
- [16] 贺美莲, 郭常川, 石峰, 等. Orbitrap 高分辨质谱技术在药物分析领域中的应用进展[J]. *药物分析杂志*, 2019, 39(1): 105-110.
- [17] 蒋佳芮, 杨文武, 张建铎, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定卷烟中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖[J]. *化学分析计量*, 2019, 28(2): 22-25.
- [18] 李丽丽, 马双双, 赵恒强, 等. 基于 LC-MS/MS 的咖啡酰奎宁酸异构体鉴别方法研究[J]. *分析测试学报*, 2020, 39(4): 461-466.
- [19] 王晴, 卢志威, 刘月红, 等. UPLC-Q-TOF/MS.E 结合诊断离子过滤方法快速分析大黄中酚类成分[J]. *中国中药杂志*, 2017, 42(10): 1922-1931.
- [20] 谭文超. 液相色谱质谱联用法测定卷柏中熊果苷的含量[J]. *中华中医药学刊*, 2015, 33(5): 1227-1229.
- [21] 涂海声, 邱嘉琦, 徐雅, 等. 基于 UHPLC-Q-Exactive-MS 技术的短序蒲桃叶岩白菜素新衍生物的快速发现[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(7): 988-997.
- [22] 刘国强, 董静, 王弘, 等. 4种儿茶素类化合物电喷雾质谱裂解规律的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30(8): 1566-1570.
- [23] 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.
- [24] 林美好, 袁志鹰, 曾琪, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MSE 的百合化学成分分析[J]. *湖南中医药大学学报*, 2020, 40(8): 964-973.

(本文编辑 苏维)