

## 基于 HPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS 技术快速分析肺形草中的化学成分

张艺<sup>1</sup>, 谭春梅<sup>2,3</sup>, 马临科<sup>2,3\*</sup>, 郑成<sup>2,3</sup>, 陈碧莲<sup>2,3</sup> (1. 浙江中医药大学药学院, 杭州 310053; 2. 浙江省食品药品检验研究院, 杭州 310052; 3. 国家药品监督管理局中成药质量评价重点实验室, 杭州 310052)

**摘要:** **目的** 建立高效、稳定的高效液相色谱-线性离子阱串联质谱联用技术 (HPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS) 方法, 对肺形草全草的化学成分快速识别和鉴定。 **方法** 采用 HPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS 对肺形草中的化学成分进行快速分析。通过 HPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS 扫描得到的化合物相对分子质量, 对照品和多级碎片离子信息, 并结合相关文献以及裂解规律, 从而实现肺形草的准确性分析。 **结果** 共鉴定出 92 种化学成分, 包括黄酮类、萜类、有机酸类、蒽醌类、糖类、酯类等, 其中化合物 3, 4-di-O-caffeoylquinic acid、(2S, 3S, 4S, 5R, 6S)-6-[2-(3, 4-dihydroxyphenyl)-5-hydroxy-4-oxochromen-7-yl]oxy-3, 4, 5-trihydroxyoxane-2-carboxylic acid、(1S, 4aS, 7S, 7aS)-1-[(2S, 3R, 4S, 5S, 6R)-6-[[ (E)-3-(3, 4-dihydroxyphenyl) prop-2-enoyl]oxymethyl]-3, 4, 5-trihydroxyoxan-2-yl]oxy-7-hydroxy-7-methyl-4a, 5, 6, 7a-tetrahydro-1H-cyclopenta[ c ]pyran-4-carboxylic acid 和 Glc-Glc-octadecatrienoyl-sn-glycerol 经全球天然产物社会分子网络系统 (GNPS) 数据库比对, 为首次在该植物中鉴别得到。 **结论** 建立了对肺形草中化学成分的快速定性分析的方法, 为肺形草化学成分的提取分离及其药效物质基础提供科学依据, 并为其质量评价和应用开发提供了一定的参考。

**关键词:** 肺形草; 高效液相色谱-线性离子阱串联质谱联用技术; 黄酮; 萜; 有机酸; 蒽醌; 酯

doi:10.11669/cpj.2024.06.004 中图分类号:R284 文献标志码:A 文章编号:1001-2494(2024)06-0491-10

### Rapid Analysis of Chemical Components in *Tripterospermum chinense* (Migo) H. Smith Based on HPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS Technology

ZHANG Yi<sup>1</sup>, TAN Chunmei<sup>2,3</sup>, MA Linke<sup>2,3\*</sup>, ZHENG Cheng<sup>2,3</sup>, CHEN Bilian<sup>2,3</sup> (1. College of Pharmaceutical Science, Zhejiang Chinese Medical University; 2. Zhejiang Institute for Food and Drug Control; 3. NMPA Key Laboratory for Quality Evaluation of Traditional Chinese Medicine (Traditional Chinese Patent Medicine))

**ABSTRACT: OBJECTIVE** An efficient and stable HPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS method was developed to analyze and identify the chemical constituents from *Tripterospermum chinense* (Migo) H. Smith rapidly. **METHODS** The chemical components in *T. chinense* were analyzed by high performance liquid chromatography linear ion trap orbital trap tandem mass spectrometry (HPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS). HPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS was used to analyze the chemical components in *T. chinense* quickly. The accurate molecular weight, reference substance and multistage fragment ion information of the compounds obtained by HPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS scanning, combined with relevant literature and fragmentation regularity, were used to achieve the accurate qualitative analysis of *T. chinense*. **RESULTS** A total of 92 chemical constituents were identified, including flavonoids, terpenoids, organic acids, anthraquinones, saccharide, ester and the others. Among them, compounds 3, 4-di-O-caffeoylquinic acid、(2S, 3S, 4S, 5R, 6S)-6-[2-(3, 4-dihydroxyphenyl)-5-hydroxy-4-oxochromen-7-yl]oxy-3, 4, 5-trihydroxyoxane-2-carboxylic acid、(1S, 4aS, 7S, 7aS)-1-[(2S, 3R, 4S, 5S, 6R)-6-[[ (E)-3-(3, 4-dihydroxyphenyl) prop-2-enoyl]oxymethyl]-3, 4, 5-trihydroxyoxan-2-yl]oxy-7-hydroxy-7-methyl-4a, 5, 6, 7a-tetrahydro-1H-cyclopenta[ c ]pyran-4-carboxylic acid and Glc-Glc-octadecatrienoyl-sn-glycerol were identified for the first time in this plant by GNPS database alignment. **CONCLUSION** A rapid qualitative analysis method of chemical components in *T. chinense* is established, which provides a scientific basis for the extraction and isolation of the chemical constituents of *T. chinense* and its pharmacodynamic material basis, and provides a certain reference significance for its quality evaluation and application development.

**KEY WORDS:** *Tripterospermum chinense*; HPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS; flavonoid; terpenoid; organic acid; anthraquinone; ester

肺形草为龙胆科双蝴蝶属植物双蝴蝶 [*Tripterospermum chinense* (Migo) H. Smith] 的幼嫩全草, 因

形似两叶肺, 故名为肺形草, 首载于《药用植物图说》, 又称双蝴蝶、穿藤金兰花、蝴蝶草、胡地莲等。

作者简介: 张艺, 女, 硕士研究生 研究方向: 中药药效物质基础研究和质量分析评价 \* 通讯作者: 马临科, 男, 副主任, 中药师  
研究方向: 中药药效物质基础研究和质量分析评价 Tel: (0571) 87180305

肺形草是多年生缠绕草本,生于海拔 300 ~ 1 100 m 的山坡林下、灌木丛或草丛中,多为阴暗、潮湿之处,主要分布于江苏、安徽、浙江、江西、福建、湖南、广西等地<sup>[1]</sup>。

其味辛、甘,性寒;归肺、肾经。具有清热解毒,祛痰止咳等功能<sup>[2]</sup>,主治肺热咳嗽、肺癆咯血、肺痈、肾炎、乳痈、疮痈疔肿、创伤出血、毒蛇咬伤等<sup>[3]</sup>。

目前双蝴蝶属植物化学成分的研究大多集中在玉山双蝴蝶(*T. lanceolatum*)、台湾双蝴蝶(*T. taiwanense*)和日本双蝴蝶(*T. japonicum*)等几个种,但对肺形草(*T. chinense*)化学成分研究相对较少<sup>[3]</sup>。在之前的研究中<sup>[4-6]</sup>,肺形草化学成分的鉴别均为先进行色谱硅胶柱分离,之后再行成分鉴定,这种传统的中药化学成分研究方法花费的时间长且效率低,并且消耗的中药材数量也较多。因此,本研究采用高效液相色谱-线性离子阱串联质谱联用技术(HPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS),为系统地分析肺形草的化学成分建立一个科学、稳定、准确性好、灵敏度高的定性分析方法,并通过UHPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS扫描得到的化合物精确相对分子质量,对照品和多级碎片离子信息,结合相关文献以及裂解规律,快速分析鉴定化合物。该方法为肺形草药材的质量标准提升提供了科学理论依据和技术支持。

## 1 仪器与材料

### 1.1 仪器

Thermo Dionex UltiMate 3000 快速液相色谱仪(HPLC),Thermo LTQ Orbitrap Velos Pro 质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。乙腈为色谱纯试剂,甲酸为色谱纯试剂,试验用水为 Milli-Q 系统制备。

### 1.2 材料

槲皮素(批号:100081-201610,纯度 99.1%)、金丝桃苷(批号:111521-201809,纯度 94.3%)、异槲皮苷(批号:111809-201804,纯度 97.2%)、没食子酸(批号:110831-201906,纯度 90.5%)、绿原酸(批号:110753-201716,纯度 99.3%)、蔗糖(批号:111507-202105)、秦皮乙素(批号:110741-201708,纯度 99.9%)、大黄素(批号:110756-201913,纯度 96%)、柠檬酸(批号:111679-201602,纯度 97%)、齐墩果酸(批号:110709-201808,纯度 95.8%)、咖啡酸(批号:110885-201703,纯度 99.7%),以上对

照品均购于中国食品药品检定研究院。肺形草购于浙江中医药大学中药饮片有限公司,产地为主产地之一,经浙江省食品药品检验研究院郭增喜主任中药师鉴定为龙胆科双蝴蝶属植物双蝴蝶[*Tripterospermum chinense* (Migo) H. Smith]的幼嫩全草,本批性状及化学成分具有一定的代表性。

## 2 方法与结果

### 2.1 色谱条件

Welch Ultimate AQ C18 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm);柱温 30 °C;流动相 A 为 0.1% 甲酸,流动相 B 为乙腈;梯度洗脱(0 ~ 45 min, 5% ~ 100% B; 45 ~ 50 min, 100% B),流速为 1 mL · min<sup>-1</sup>;检测波长为 254 nm。正、负离子模式下进样量均为 5 μL。

### 2.2 质谱条件

电喷雾离子源(ESI),高分辨检测模式(FTMS),分辨率 60000 FWHM,离子源参数:离子源温度:350 °C;鞘气流速:35 L · min<sup>-1</sup>;辅助气流速:10 L · min<sup>-1</sup>;反吹气流速:0 L · min<sup>-1</sup>;I Spray 电压:4.0 kV;毛细管温度:275 °C;采集模式为正、负离子模式;质谱扫描范围 *m/z* 100 ~ 1 700。

### 2.3 对照品溶液的制备

取“1.2”项下对照品各约 1.0 mg,精密称定,分别置于 100 mL 量瓶中,加入体积分数 70% 甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀,制备成质量浓度为 10 μg · mL<sup>-1</sup>的单一对照品储备液。

### 2.4 供试品溶液的制备

取本品粉末(过三号筛)约 1 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密加入体积分数 70% 甲醇 25 mL,密塞,称定重量,超声处理(功率 250 W,频率 40 kHz) 30 min,放冷,再称定重量,用体积分数 70% 甲醇补足减失的重量,摇匀,滤过,取续滤液,既得。

### 2.5 HPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS 成分鉴定

通过对照品及二级质谱特征解析,结合文献,共检测出 92 种化合物,见表 1。按“2.1”和“2.2”项下的条件进行检测,获得肺形草的 HPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS 的正、负总离子流图,见图 1、2。

### 2.6 有关化合物的鉴定与归属

**2.6.1 黄酮类** 黄酮类化合物原指基本母核为 2-苯基色原酮类化合物,现在则泛指两个具有酚羟基的苯环通过中央三碳原子相互连接而成即 C6-C3-C6 结构的一系列化合物,包括黄酮的同分异构体及其氧化还原产物。但在自然界中,黄酮类化合物大多以苷类形式存在,主要为黄酮糖苷或黄酮苷元,

表 1 肺形草高效液相色谱-线性离子阱串联质谱联用技术 (HPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS) 化学成分鉴定

Tab. 1 Identification of chemical constituents of *T. chinensis* by HPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS

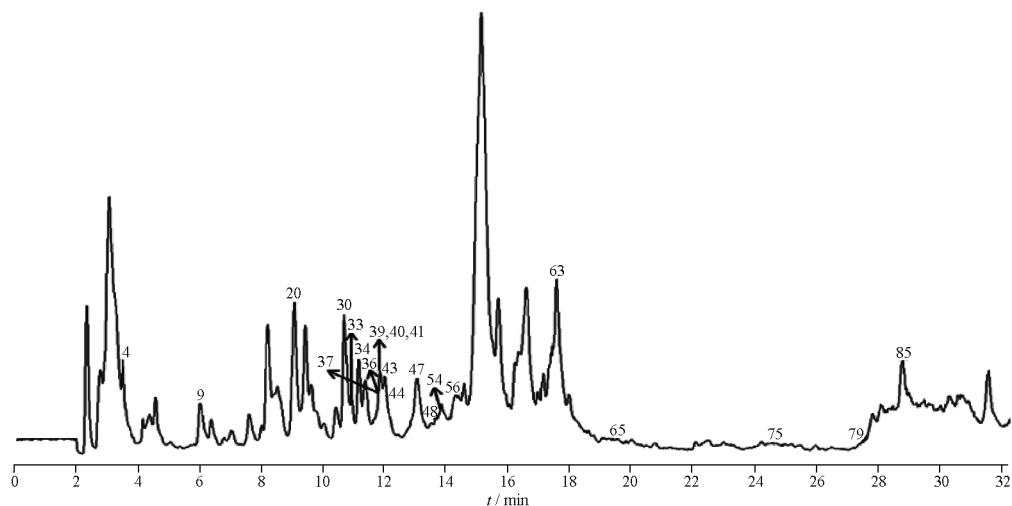
No.	$t_R$ /min	Compound	Formula $m/z$	$m/z$ (Theoretical)	$m/z$ ([M + H] <sup>+</sup> )	$m/z$ ([M - H] <sup>-</sup> )	$\delta$ / $\times 10^{-6}$	$m/z$ (MS/MS)
1	3.19	Sucrose <sup>[7-8]</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	341.108 4		341.108 6	2.2	341.099 6,179.055 9,161.045 4,149.045 4, 143.034 9,119.034 5,113.024 4,101.024 4
2	3.44	Gentiobiose <sup>[9]</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	341.108 4		341.108 8	2.8	179.055 9,113.024 4,89.024 5
3	3.52	Lactose <sup>[7]</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	341.108 4		341.108 6	2.2	323.097 7,161.045 4,143.034 9,125.024 4, 95.013 9,89.024 5
4	3.52	Venoterpine <sup>[7]</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO	150.091 9	150.090 8		-3.5	132.079 8,122.059 1
5	4.3	Citric acid <sup>[7-8,10]</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	191.019 2		191.019 8	6.1	173.009 1,154.998 7,129.019 4,111.008 9, 87.009,67.019 2
6	4.47	Uridine <sup>[11]</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	243.061 7		243.061 7	2.2	225.051 3,211.036,200.056 2,140.035 3, 111.02,110.024 8
7	5.34	Shanzhiside <sup>[7]</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>11</sub>	391.124		391.124 2	1.8	185.081 9,167.071 3,149.060 9
8	5.97	Gallic acid <sup>[12]</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	169.013 7		169.014 4	7.2	125.024 5,79.300 7
9	6	DL-Phenylalanine <sup>[13]</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	166.086 8	166.085 8		-2.6	149.058 6,131.048 1,120.079 8
10	6.21	8,10-Dihydroxy sweroside <sup>[7]</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>	375.129 1		375.129 3	2.0	169.086 9
11	7.03	Sesamoside <sup>[7]</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	419.118 9		419.119 1	1.8	179.056 1
12	7.07	3-Hydroxy-2-methoxyphenol-1-O-β-D-glucuronic acid <sup>[7]</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>9</sub>	315.071 6		315.072 1	3.2	109.029 6
13	7.65	5-(β-D-Glucopyranosyl)-2-hydroxybenzoic acid <sup>[10]</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>9</sub>	315.071 6		315.071 8	2.4	153.019 3,109.029 6
14	7.86	Loganic acid-11-O-β-glucopyranosyl ester <sup>[8,10]</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>15</sub>	537.181 9		537.181 6	0.3	375.129 1,357.118 6,213.076 6,169.086 9
15	7.95	3,4-Dihydroxybenzoic acid <sup>[11]</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	153.018 8		153.019 3	7.2	152.356 7,109.029 6
16	8	Morroniside <sup>[7]</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub>	405.139 7		405.139 7	1.5	179.055 8,161.045 5
17	8.21	Loganic acid <sup>[8,10]</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>	375.129 1		375.129 1	1.5	213.076 6,211.097 4,169.087,161.045 5, 151.076 5,133.066,125.060 9,113.024 5, 95.050 4
18	8.42	1-O-Caffeoyl glucose <sup>[7]</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	341.087 3		341.087 5	2.3	179.034 9,135.045 2
19	8.65	8-Epigallic acid <sup>[7]</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>	375.129 1		375.129	1.1	213.076 5,151.076 4
20	9.02	4-Hydroxyphthalide <sup>[11]</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	151.039 5	151.038 3		-4.6	133.027 4,123.043 1,107.048 3
21	9.05	Secologanoside <sup>[8,10]</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	389.108 4		389.108 3	1.1	345.118 6,225.076 6,209.045 4,183.066 2, 165.055 7,121.065 9
22	9.05	Swertiajaposide B <sup>[8,10]</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub>	345.118 5		345.118 6	1.8	165.055 6,121.065 9,113.024 4,89.024 5
23	9.26	6'-O-β-D-Glucosyl gentiopicoside <sup>[8,10]</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>14</sub>	517.155 7		517.155 5	0.7	221.066 3,193.050 4,179.056,161.045 5, 131.035
24	9.38	4-Hydroxybenzoic acid <sup>[11]</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	137.023 9		137.024 4	7.7	93.034 7
25	9.44	Swertiamarine <sup>[8,10]</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub>	373.113 4		373.113 2	0.8	211.061,193.050 5,179.056 1,165.055 8, 149.060 8,141.019 4,119.035,113.045 2, 101.024 5
26	9.49	Melilotoside <sup>[7]</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub>	325.092 3		325.092 4	1.9	163.04,119.050 3
27	9.82	Chlorogenic acid <sup>[14]</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	353.087 2		353.087 3	1.6	353.070 3,191.055 9,179.035,173.045 5, 161.024 4,135.045 2
28	10	6-O-Acetyl shanzhiside methyl ester or 8-O-acetyl shanzhiside methyl ester <sup>[7]</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>12</sub>	447.150 2		447.150 1	0.9	375.067 1
29	10.5	Swertiapunimarin <sup>[8,10]</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> O <sub>14</sub>	519.171 4		519.171 3	1.0	179.071 3
30	10.69	Sweroside <sup>[8,10]</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub>	359.134 2	359.132 7		-2.8	197.079 4,179.069,151.074 2,127.038
31	10.71	Secoxyloganin <sup>[9,15]</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>11</sub>	403.124		403.123 9	0.9	357.118 6,313.128 8,195.066 1,151.076 4
32	10.73	Aesculetin <sup>[1]</sup> (GNPS)	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	177.018 8		177.019 2	5.5	149.024 4,133.029 5,105.034 7,89.039 8
33	10.95	Caffeic acid <sup>[14]</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	181.05	181.049		-3.0	163.038 9,145.028 4,135.044
34	11.17	8-Epigalloic acid methyl ester <sup>[7]</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>10</sub>	391.160 4	391.158 9		-2.4	373.146 7,211.094 9,193.084 5,179.069 1, 127.037 8
35	11.41	8-Epikingside <sup>[11]</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>11</sub>	403.124		403.123 9	1.0	179.056,161.045 5,125.024 4,113.024 5
36	11.62	Carlinoside <sup>[7]</sup>	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> O <sub>15</sub>	579.135		579.134 6	0.3	357.061
37	11.77	Secologanin <sup>[15]</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>	389.144 8	389.143 3		-2.3	177.053 3,165.053 3,151.037 8
38	11.79	Ethyl caffeate <sup>[16]</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	209.081 4	209.080 2		-3.0	191.069,181.048 3,167.069 1,149.058 6, 135.043 1,109.027 5
39	11.86	Saponarin <sup>[8]</sup>	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>15</sub>	595.166 3	595.164 1		-2.8	577.151 5,433.110 8,415.098 8
40	11.86	Isoorientin-7-O-rhamnose <sup>[11]</sup>	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>15</sub>	595.166 3	595.164 1		-2.8	559.141 2,541.130 6,523.120 4,499.119 7, 475.120 3
41	11.86	Trifolin <sup>[11]</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	449.108 4	449.106 5		-3.0	287.053 3
42	11.87	2'-O-rhamnopyranosyl-trifolioside <sup>[11]</sup>	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>15</sub>	593.150 7		593.150 3	0.3	473.108 4,353.066 4,323.055 6,297.040 5
43	12.07	Isoorientin <sup>[9,15]</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	449.108 4	449.106 7		-2.5	431.094 6,413.084 3,395.073 8,383.074, 353.063 5,329.063 6
44	12.18	Gentiopicoside <sup>[8,10]</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub>	357.118 6	357.117 3		-2.0	195.063 8,177.053 3,151.037 8,149.058 5
45	12.46	Shanzhiside methyl ester <sup>[7-8]</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub>	405.139 7		405.139 2	0.2	207.050 8
46	12.9	Lancerin <sup>[11]</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>10</sub>	405.082 2		405.082 2	1.4	387.071 5,369.060 9,351.050 7,315.050 5, 297.039 9

续表 1 (continued)

No.	$t_R$ /min	Compound	Formula $m/z$	$m/z$ (Theoretical)	$m/z$ ([M+H] <sup>+</sup> )	$m/z$ ([M-H] <sup>-</sup> )	$\delta$ / × 10 <sup>-6</sup>	$m/z$ (MS/MS)
47	13.01	Isovitexin-7- <i>O</i> -rhamnose <sup>[11]</sup>	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>14</sub>	579.171 4	579.169 3		-2.7	561.156 6, 499.120 4, 433.11.415.099 9, 397.089 5, 379.078 9, 313.068 7
48	13.41	Isovitexin <sup>[7,15]</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	433.113 5	433.112 2		-1.8	415.099 6, 397.089 2, 379.078 7, 367.078 8, 337.068 5, 313.068 6, 283.058 2
49	13.48	Isorhamnetin-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-glucosyl-4'- <i>O</i> - $\beta$ -D-glucoside <sup>[7]</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> O <sub>17</sub>	639.156 1		639.155 6	0.1	477.124, 315.071 8
50	13.65	Gmephiloside <sup>1)</sup> [9]	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub>	463.087 6		463.087 7	1.3	445.077, 301.034 9, 255.029 7
51	13.76	Isoquercitrin <sup>1)</sup> [9]	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub>	463.087 6		463.087 5	0.8	301.034 9, 245.045 6, 151.003 7
52	13.87	Ferulic acid <sup>8,10)</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	193.050 1		193.050 5	4.8	178.027 1, 149.060 9, 137.024 4, 134.037 4, 93.034 9
53	13.91	Citreorosein <sup>[11]</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	285.039 9		285.040 3	3.1	286.043 4, 285.04, 257.045 2, 241.050 3, 239.034 6, 229.050 2, 213.055 4, 211.040 2,
54	13.94	Luteolin <sup>[10]</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	287.055 5	287.053 4		-2.5	201.019 2, 269.042 4, 259.058 6, 245.042 9, 241.047 9, 161.022 1, 153.017 1, 135.043
55	13.97	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>S</i> )-6-[2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-5-hydroxy-4-oxochromen-7-yl]oxy-3,4,5-trihydroxyoxane-2-carboxylic acid <sup>2)</sup> (GNPS)	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>12</sub>	461.072		461.072 1	1.3	357.061 2, 327.050 7, 285.040 1, 133.027 1
56	14.33	Loliolide <sup>[17]</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	197.117 8	197.116 2		-2.6	179.105 5, 161.095 1, 133.100 4, 105.069 1, 91.053 5
57	14.64	3,4-di- <i>O</i> -Caffeoylquinic acid <sup>2)</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	515.118 9		515.119	1.1	353.087 2, 191.056, 179.034 9, 173.045 6, 161.021 4, 155.034 8, 135.042 1
58	15.08	(1 <i>S</i> ,4 <i>aS</i> ,7 <i>S</i> ,7 <i>aS</i> )-1-[(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>R</i> )-6-[[ <i>(E)</i> -3-(3,4-dihydroxyphenyl)prop-2-enyl]oxymethyl]-3,4,5-trihydroxyoxan-2-yl]oxy-7-hydroxy-7-methyl-4 <i>a</i> ,5,6,7 <i>a</i> -tetrahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[ <i>c</i> ]pyran-4-carboxylic acid <sup>2)</sup> (GNPS)	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> O <sub>13</sub>	537.160 8		537.160 2	0.1	375.129 1, 357.097 7, 195.066 2, 179.034 9, 161.024 4, 151.076 6, 135.045 2
59	15.47	Aloe emodin <sup>[11]</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	269.045		269.045 1	2.6	151.003 5, 149.024 3, 107.013 6
60	16.02	1- <i>O</i> -Capryloylsucrose <sup>[7]</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>12</sub>	467.212 8		467.212 9	1.3	421.207 3, 289.165 3, 161.045 6
61	16.18	Salicylic acid <sup>[9]</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	137.023 9		137.024 4	7.9	93.034 7, 65.071 1
62	16.74	10- <i>O</i> -Feruloyl-6'- <i>O</i> -rhamnoyl catalpol <sup>[7]</sup>	C <sub>31</sub> H <sub>40</sub> O <sub>17</sub>	683.218 7		683.218 7	0.8	521.188 4
63	17.59	2,4-Dihydroxy benzyl alcohol <sup>[11]</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	141.055 2	141.054 1		-3.8	123.043 1, 109.027 5
64	18.75	Quercetin <sup>1)</sup> [8,10)	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	301.034 8		301.034 8	1.6	273.040 1, 257.045 2, 229.050 4, 193.014 1, 178.998 5, 151.003 7, 121.029 5, 107.013 9
65	19.6	1,3,7-Trihydroxy-8-methoxyxanthone <sup>[17]</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	275.055 6	275.054 5		-1.8	245.042 5
66	19.64	Bellidifolin <sup>[9]</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	273.039 9		273.040 2	2.9	258.016 6
67	20.61	Rhodanthenone <sup>[9]</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	289.034 8		289.035	2.4	274.011 6, 174.062 6
68	20.68	Apigenin <sup>[10]</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	269.045		269.045 1	2.4	269.044 9, 201.055 3, 151.003 5, 107.013 6
69	20.77	1,3,5-Trihydroxyxanthone <sup>[16]</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	243.029 3		243.029 6	3.3	215.034 8, 199.039 9
70	21.13	Diosmetin <sup>[10]</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	299.055 5		299.055 8	2.6	285.035 6, 284.032 1
71	21.17	1,3,6,7-Tetrahydroxyxanthone <sup>[18]</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	259.024 2		259.024 5	2.9	258.884, 241.047 3, 231.029 6
72	21.27	(-)-Pinellie acid <sup>[7]</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	329.232 8		329.233 1	2.6	211.133 8
73	21.89	Apigenin-6- <i>C</i> -xyloside <sup>[7]</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	401.087 2		401.087 2	1.3	121.029 6
74	23.44	(10 <i>E</i> )-9,12,13-Trihydroxy-10-octadecenoic acid <sup>[7]</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	329.232 8		329.233	2.3	201.112 9
75	24.73	1,2,8-Trihydroxy-5,6-dimethoxyxanthone <sup>[11]</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	305.066 1	305.065		-1.9	290.039 9, 287.053 2
76	25.37	1,7-Dihydroxy-3,8-dimethoxyxanthone <sup>[11]</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	287.055 5		287.055 9	3.1	272.032 2, 257.006 4
77	25.37	1,3-Dihydroxy-7,8-dimethoxyxanthone <sup>[11]</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	287.055 5		287.055 9	3.1	272.032 2, 257.006 4
78	26.03	1 $\beta$ , 2 $\alpha$ , 3 $\alpha$ , 24-Tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid <sup>[7]</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub>	503.337 2		503.337 1	0.7	485.325 4, 391.299 6
79	27.45	2'-Acetamido-3'-phenylpropyl 2-benzamido-3-phenyl propionate <sup>[16]</sup>	C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	445.212 7	445.211		-2.7	385.188, 252.099 9, 224.105 1, 194.116, 134.095 2, 117.068 8
80	27.61	2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,24-Trihydroxyurs-12-en-28-oic acid <sup>[7]</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub>	487.342 3		487.342 3	1.1	469.331 6, 443.315 6
81	27.8	3 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,24-Trihydroxyolean-12-en-28-oic acid <sup>[7]</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub>	487.342 3		487.342 3	1.0	469.331 6, 443.315 6
82	28.77	Glc-Glc-octadecatrienoyl-sn-glycerol <sup>2)</sup>	C <sub>33</sub> H <sub>56</sub> O <sub>14</sub>	675.359 2		675.358 5	0.2	397.134 4, 277.216 8, 235.082, 415.145
83	28.82	Emodin <sup>1)</sup> [14]	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	269.045		269.045	2.2	269.044 9, 225.055 4
84	28.89	13-HPODE <sup>[7]</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	311.222 2		311.222 4	2.1	293.211 8, 249.221 7
85	28.97	8-Hydroxy-1,2,6-trimethoxyxanthone <sup>[11]</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	303.086 9	303.085 3		-3.2	288.060 8, 273.037 5, 271.058 3
86	29.26	1 $\beta$ , 2 $\alpha$ , 3 $\alpha$ , 24-Tetrahydroxyurs-12, 20 (30)-dien-28-oic acid <sup>[7]</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub>	501.321 6		501.321 6	1.1	471.310 5
87	31.02	Dibutyl phthalate <sup>[16]</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	277.143 9		277.144 5	3.7	233.154 4, 147.008 7, 134.037 3, 127.112 9, 121.029 5
88	31.54	Quillaic acid <sup>[7]</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub>	485.326 7		485.326 4	0.6	467.317 2, 455.315 9
89	33.69	Maslinic acid <sup>[10]</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	471.347 4		471.347 1	0.5	407.331 3, 175.159 6, 117.030 8
90	33.99	Corosolic acid <sup>[10]</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	471.347 4		471.347 5	1.3	423.326 1
91	40.14	Oleanolic acid <sup>1)</sup> [8,10)	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	455.352 5		455.352 7	1.6	408.334 6, 407.331 2
92	40.19	Ursolic acid <sup>8,10)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	455.352 5		455.352 6	1.4	455.805 1, 272.581 1

注: <sup>1)</sup>为经对照品对比鉴定; <sup>2)</sup>为首次在该植物中鉴别得到。

Note: <sup>1)</sup>identified by comparison with the reference substance; <sup>2)</sup>first identified in this plant.

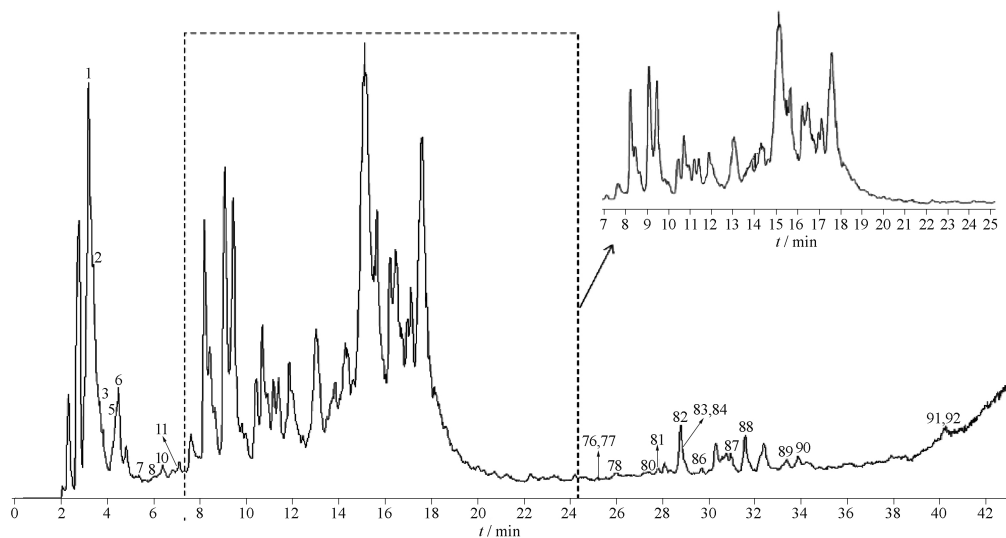


图中编号见表格 1 中相对应编号信息。

The numbers in the figure are shown in the corresponding number information in Tab. 1.

图 1 肺形草的总离子流图(TIC)(正离子模式)

Fig. 1 Total ion chromatography of *T. chinense*(positive ion mode)



图中编号见表格 1 中相对应编号信息。

The numbers in the figure are shown in the corresponding number information in Tab. 1.

图 2 肺形草的 TIC(负离子模式)

Fig. 2 TIC of *T. chinense*(negative ion mode)

因此,黄酮苷元类化合物在质谱中主要为丢失  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_3$  等碎片及发生 RDA 裂解而形成一系列特征离子峰;黄酮苷类化合物则为丢失糖基而形成丰度较高的黄酮苷元<sup>[19]</sup>。

化合物 55,根据高分辨质谱数据得到其准分子离子峰( $m/z$  461.072 1 [ $\text{M} - \text{H}$ ]<sup>-</sup>)和二级碎片离子( $m/z$  357.061 2 [ $\text{M} - \text{H} - \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ ]<sup>-</sup>、 $m/z$  327.050 7 [ $\text{M} - \text{H} - \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 - \text{CH}_2\text{O}$ ]<sup>-</sup>、 $m/z$  285.040 1 [ $\text{M} - \text{H} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ]<sup>-</sup>、 $m/z$  133.027 1),推测分子式为  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$ ,结合 GNPS 数据库比对和碎片离子信息,推测可能的裂解途径,二级质谱图和裂解途径见

图 3,其中碎片离子 133.027 1 是准分子离子通过 RDA 裂解得到的,初步鉴定该化合物为(2*S*,3*S*,4*S*,5*R*,6*S*)-6-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5-hydroxy-4-oxochromen-7-yl]oxy-3,4,5-trihydroxyoxane-2-carboxylic acid,也为肺形草中首次鉴别得到。

此外,肺形草中黄酮类的化合物有一类结构较为特殊的化合物,即咕吨酮类,也就是苯并色原酮类,是一种杂环有机化合物。咕吨酮类化合物母核结构较为稳定,质谱裂解中多丢失母核上连接的  $-\text{CH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等分子。

化合物 86,根据高分辨质谱数据得到其准分子

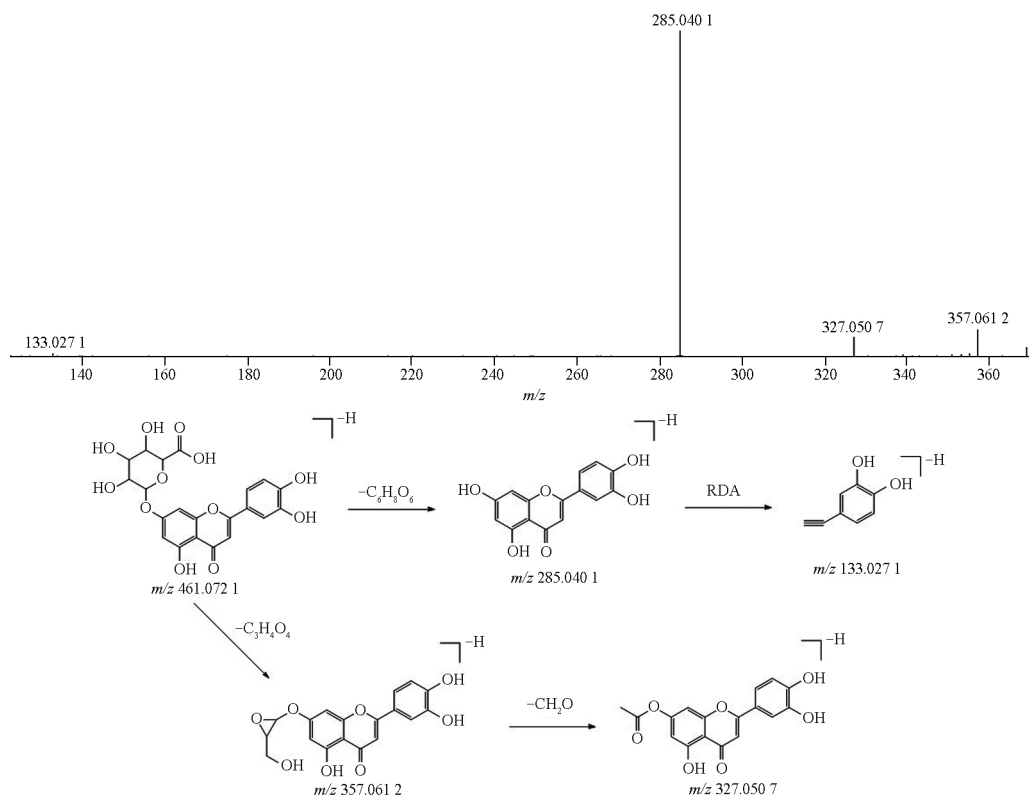


图3 (2S, 3S, 4S, 5R, 6S)-6-[2-(3, 4-dihydroxyphenyl)-5-hydroxy-4-oxochromen-7-yl]oxy-3, 4, 5-trihydroxyoxane-2-carboxylic acid 的二级质谱图和可能的裂解途径

Fig. 3 MS/MS spectrum and proposed fragmentation pathway of (2S, 3S, 4S, 5R, 6S)-6-[2-(3, 4-dihydroxyphenyl)-5-hydroxy-4-oxochromen-7-yl]oxy-3, 4, 5-trihydroxyoxane-2-carboxylic acid

离子峰 ( $m/z$  303.084 3  $[M-H]^-$ ) 和二级碎片离子 (271.058 3  $[M+H-CH_3OH]^+$ 、288.060 8  $[M+H-CH_3]^+$ 、273.037 5  $[M+H-2CH_3]^+$ )，推测分子式为  $C_{16}H_{14}O_6$ ，结合相关文献[15]和碎片离子信息，推测可能的裂解途径，二级质谱图和裂解途径见图4，初步鉴定该化合物为8-羟基-1,2,6-三甲氧基咕吨酮。

**2.6.2 萜类** 萜类化合物由于基本母核多，无稳定的芳香环、芳杂环及脂杂环结构系统，大多缺乏“定向”裂解基团，因而在电子轰击下能够裂解的化学键较多，重排屡屡发生，裂解方式复杂。肺形草中的萜类化合物多为环烯醚萜类化合物，其基本碳架包括环戊烷环烯醚萜和环戊烷开裂的裂环环烯醚萜两种，但由于环烯醚萜类的1位半缩醛羟基不稳定，故主要以糖苷形式存在。因此，在质谱裂解中此类化合物多先丢失糖基产生碎片离子，进而再进一步裂解形成其他碎片离子。

化合物24，根据高分辨质谱数据得到其准分子离子峰 ( $m/z$  373.113 4  $[M-H]^-$ ) 和二级碎片离子 (211.061  $[M-H-C_6H_{10}O_5]^-$ 、193.050 5

$[M-H-C_6H_{12}O_6]^-$ 、149.060 8  $[M-H-C_6H_{12}O_6-CO_2]^-$ )，推测分子式为  $C_{16}H_{22}O_{10}$ ，结合相关文献[9,11]和碎片离子信息，推测可能的裂解途径，二级质谱图和裂解途径见图5，初步鉴定该化合物为獐芽菜苦苷。

**2.6.3 有机酸类** 有机酸类化合物是一种广泛存在于自然界植物中的酸性有机化合物，具有很强的抗氧化和抗菌、消炎等药理作用，其在质谱中容易丢失  $CO$ 、 $CO_2$ 、 $-COOH$ 、 $H_2O$  等而产生碎片离子峰<sup>[20]</sup>。

化合物57，根据高分辨质谱数据得到其准分子离子峰 ( $m/z$  515.119  $[M-H]^-$ ) 和二级碎片离子 (353.087 2  $[M-H-C_9H_6O_3]^-$ 、191.056  $[M-H-2C_9H_6O_3]^-$ 、173.045 6  $[M-H-2C_9H_6O_3-H_2O]^-$ 、173.045 6  $[M-H-2C_9H_6O_3-2H_2O]^-$ )，推测分子式为  $C_{25}H_{24}O_{12}$ ，结合 GNPS 数据库比对和碎片离子信息，推测可能的裂解途径，二级质谱图和裂解途径见图6，初步鉴定该化合物为3,4-di-O-caffeoylquinic acid，也为肺形草中首次鉴别得到。

**2.6.4 萜醌类** 天然萜醌类化合物以9,10-萜醌最为常见，且以游离苷元及糖苷两种形式存在于

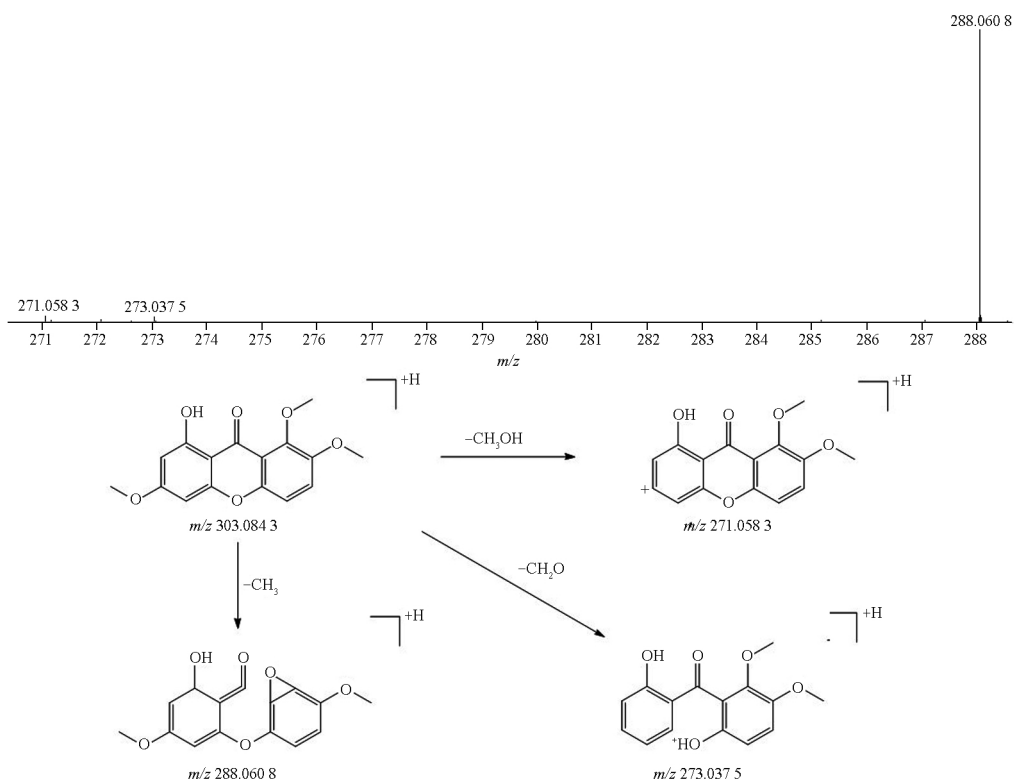


图4 8-羟基-1,2,6-三甲氧基咕吨酮的二级质谱图和可能的裂解途径

Fig. 4 MS/MS spectrum and proposed fragmentation pathway of 8-hydroxy-1,2,6-trimethoxyxanthone

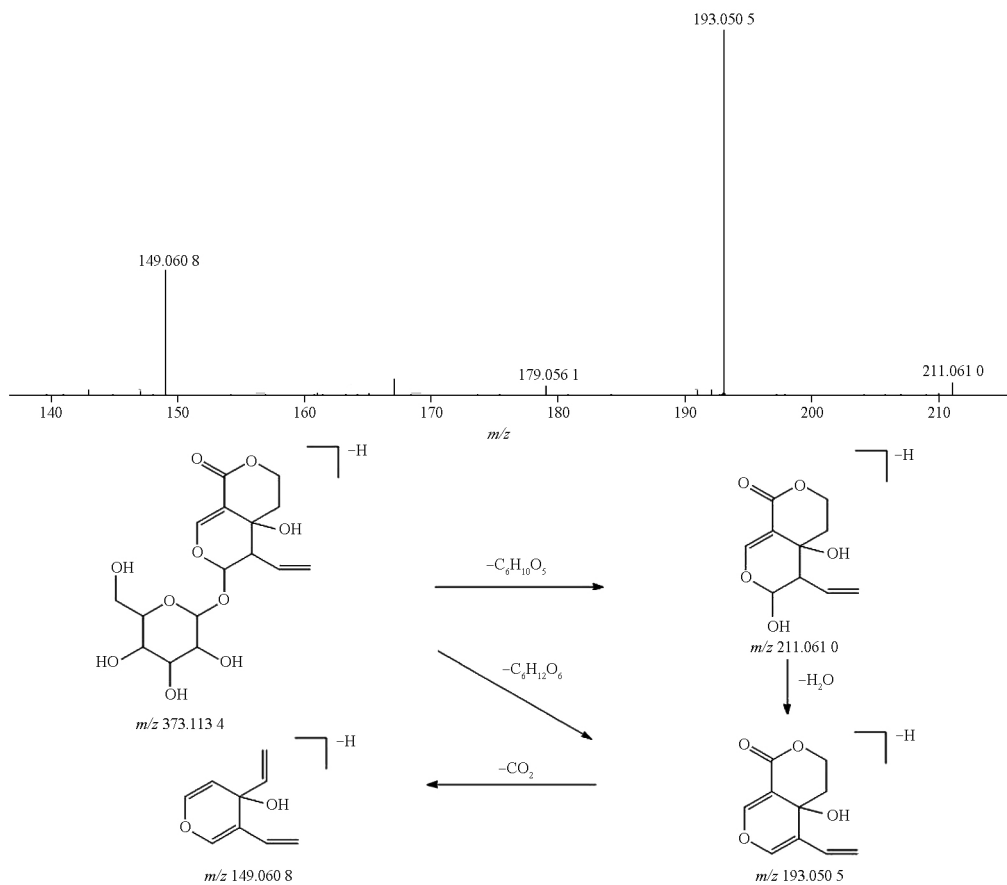


图5 獐芽菜苦苷的二级质谱图和可能的裂解途径

Fig. 5 MS/MS spectrum and proposed fragmentation pathway of swertiamarine

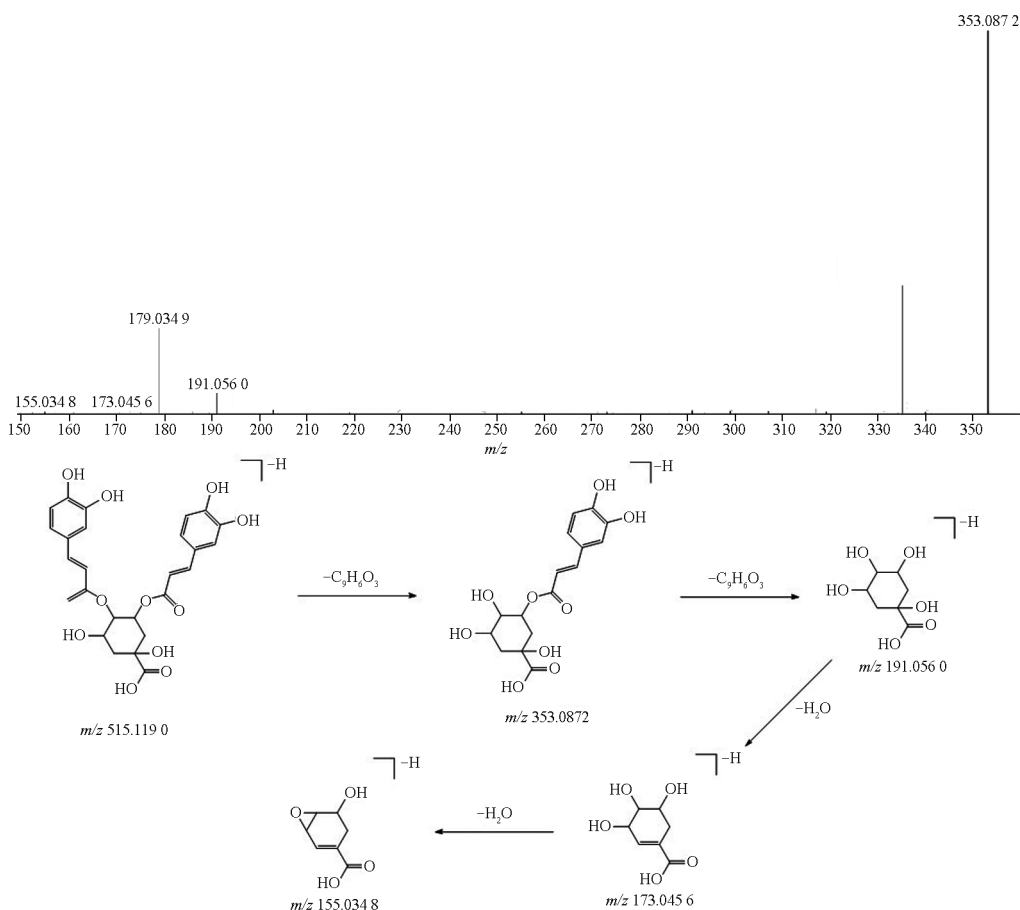


图6 3,4-di-O-Caffeoylquinic acid 的二级质谱图和可能的裂解途径

Fig. 6 MS/MS spectrum and proposed fragmentation pathway of 3,4-di-O-caffeoylquinic acid

植物体内。在蒽醌母核上常有羟基、羟甲基、甲氧基和羧基取代。游离蒽醌类化合物在质谱碰撞中常依次脱去两分子的CO, 得到 $[M - 28]$ 、 $[M - 56]$ 的碎片离子。

化合物53, 根据高分辨质谱数据得到其准分子离子峰( $m/z$  285.0403  $[M - H]^-$ )和二级碎片离子(257.0452  $[M - H - CO]^-$ 、241.0503  $[M - H - CO_2]^-$ 、229.0502  $[M - H - 2CO]^-$ 、213.0554  $[M - H - CO_2 - CO]^-$ 、201.0192  $[M - H - 3CO]^-$ ), 推测分子式为 $C_{15}H_{10}O_6$ , 结合相关文献[15]和碎片离子信息, 推测可能的裂解途径, 二级质谱图和裂解途径见图7, 初步鉴定该化合物为 $\omega$ -羟基大黄素。

**2.6.5 酯类** 酯类化合物是酸(羧酸或无机含氧酸)与醇起反应生成的一类有机化合物, 在质谱裂解中, 酯键连接处通常为优先断裂处, 其次再丢失基团上的 $H_2O$ 、 $CO_2$ 等中性分子基团而产生碎片离子峰。

化合物58, 根据高分辨质谱数据得到其准分子

离子峰( $m/z$  537.1602  $[M - H]^-$ )和二级碎片离子(375.1291  $[M - H - C_9H_6O_3]^-$ 、357.0977  $[M - H - C_9H_6O_3 - H_2O]^-$ 、179.0349  $[M - H - C_{16}H_{22}O_9]^-$ 、161.0244  $[M - H - C_{16}H_{22}O_9 - H_2O]^-$ 、135.0452  $[M - H - C_{16}H_{22}O_9 - CO_2]^-$ ), 推测分子式为 $C_{25}H_{30}O_{13}$ , 结合GNPS数据库比对和碎片离子信息, 推测可能的裂解途径, 二级质谱图和裂解途径见图8, 初步鉴定该化合物为(1*S*, 4*aS*, 7*S*, 7*aS*)-1-[(2*S*, 3*R*, 4*S*, 5*S*, 6*R*)-6-[[*E*]-3-(3,4-dihydroxyphenyl)prop-2-enoyl]oxymethyl]-3,4,5-trihydroxyoxan-2-yl]oxy-7-hydroxy-7-methyl-4*a*, 5, 6, 7*a*-tetrahydro-1*H*-cyclopenta[*c*]pyran-4-carboxylic acid, 也为肺形草中首次鉴别得到。

### 3 讨论

与传统的LC/MS相比, 线性离子阱-静电场轨道阱联用质谱(LTQ-Orbitrap MS)利用其独特的结构能够在静电场轨道阱(Orbitrap)和线性离子阱(LTQ)质量分析器中实现同时的母离子隔离, 裂解

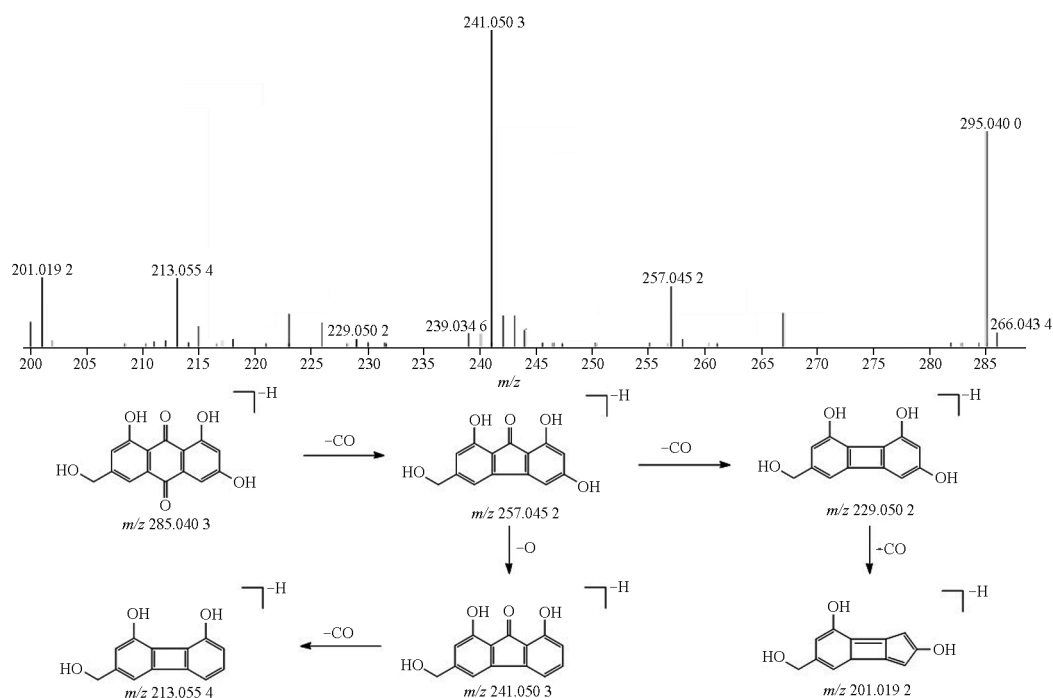


图7  $\omega$ -羟基大黄素的二级质谱图和可能的裂解途径

Fig. 7 MS/MS spectrum and proposed fragmentation pathway of citreorosein

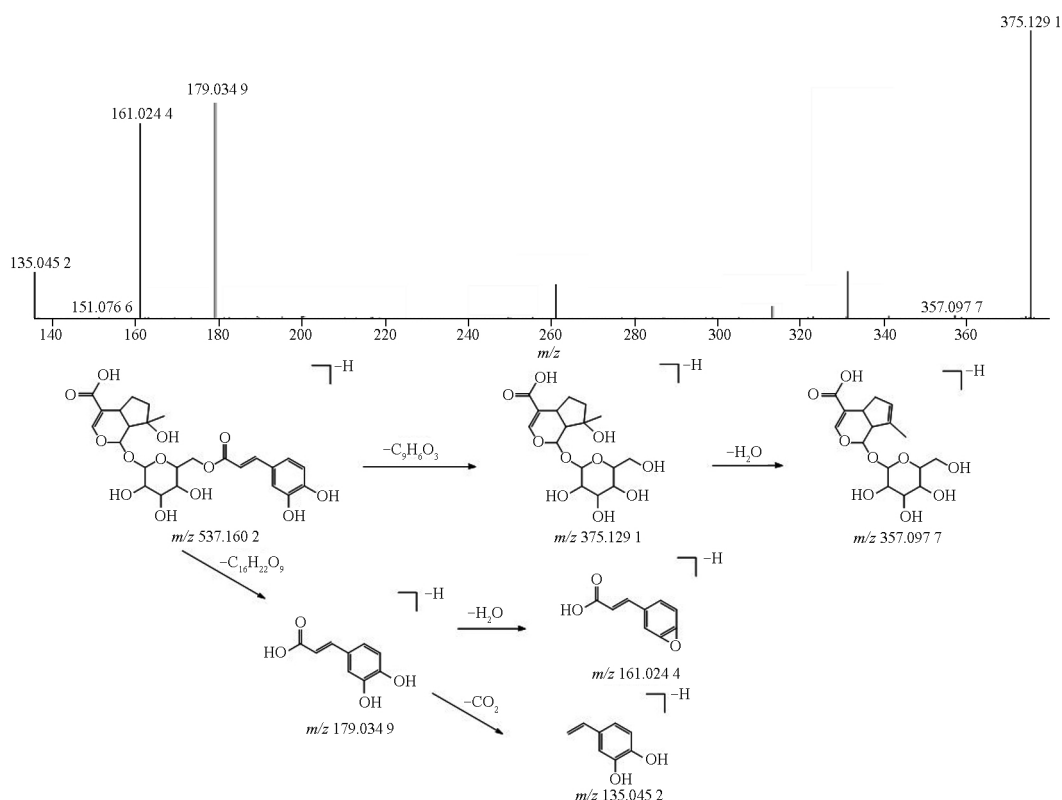


图8 (1*S*, 4*aS*, 7*S*, 7*aS*)-1-[(2*S*, 3*R*, 4*S*, 5*S*, 6*R*)-6-[[*E*]-3-(3, 4-二羟基苯基) 丙-2-烯基] 氧甲基]-3, 4, 5-三羟基氧杂-2-基] 氧-7-羟基-7-甲基-4*a*, 5, 6, 7*a*-四氢-1*H*-环戊[*c*]吡喃-4-羧基酸的二级质谱图和可能的裂解途径

Fig. 8 MS/MS spectrum and proposed fragmentation pathway of (1*S*, 4*aS*, 7*S*, 7*aS*)-1-[(2*S*, 3*R*, 4*S*, 5*S*, 6*R*)-6-[[*E*]-3-(3, 4-二羟基苯基) 丙-2-烯基] 氧甲基]-3, 4, 5-三羟基氧杂-2-基] 氧-7-羟基-7-甲基-4*a*, 5, 6, 7*a*-四氢-1*H*-环戊[*c*]吡喃-4-羧基酸

与数据采集,从而获得更高质量的数据<sup>[21]</sup>。相比以往肺形草化学成分的研究,本研究能更加快速、高效、高灵敏度地分析其化学成分,同时在缺少对照品的情况下,也能较为全面地进行结构鉴定。除此以外,传统中药化学成分分析药材用量较大,而肺形草野生品产量相对较少,利用液质联用技术能大大减少药材的消耗,为肺形草后续持续性发展奠定基础。

本研究利用 UHPLC-LTQ-Orbitrap-MS/MS 技术分析了肺形草的化学成分,根据正反离子模式下准分子离子峰,再结合文献查阅与对照品的比对,共初步鉴定了 92 个化学成分,包括 25 个黄酮类成分,21 个萜类成分,24 个有机酸类成分,3 个蒽醌类成分,5 个糖类成分,6 个酯类成分以及其他成分,其中化合物 3,4-di-O-caffeoylquinic acid、(2S,3S,4S,5R,6S)-6-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5-hydroxy-4-oxochromen-7-yl]oxy-3,4,5-trihydroxyoxane-2-carboxylic acid、(1S,4aS,7S,7aS)-1-[(2S,3R,4S,5S,6R)-6-[(E)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)prop-2-enoyl]oxymethyl]-3,4,5-trihydroxyoxan-2-yl]oxy-7-hydroxy-7-methyl-4a,5,6,7a-tetrahydro-1H-cyclopenta[c]pyran-4-carboxylic acid 和 Glc-Glc-octadecatrienoyl-sn-glycerol 经 GNPS 数据库比对,为首次在该植物中鉴别得到。本研究为肺形草的质量评价指标及药效物质基础研究提供了一定参考。

## REFERENCES

[1] LIN Q. Notes on Gentianaceae From South China[J]. *J Trop Subtrop Bot* (热带亚热带植物学报), 1997(2):13-15.

[2] *Ch. P*(1977) Vol I (中国药典 1977 年版. 一部)[S]. 1977:366.

[3] SONG L R. *Chin Herbal Med* (中华本草)[M]. 1999:6266-6267.

[4] ZUO Y M, LIU D H, ZHANG Z L, et al. Study on chemical components of *Tripterospermum chinense*[J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2014, 37(11):2002-2004.

[5] ZHANG T, LI B, CHEN L, et al. Chemical constituents of *Tripterospermum chinense*[J]. *Mil Med Sci* (军事医学), 2012, 36(12):920-924.

[6] ZHANG T, LI B, CHEN L, et al. A novel lactone from *Tripterospermum chinense*[J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2012, 47(11):1517-1520.

[7] LIANG X P, JI S, DU S B, et al. Analysis of chemical constituents in different parts of *Gentiana straminea* Based on UPLC-Q-TOF-MS/MS[J]. *Chin J Exp Tradit Med Form* (中国实验方剂学杂志), 2022, 28(8):139-148.

[8] WANG C S, DONG H J, BAO Y T, et al. Rapid analysis on

chemical constituents from roots of *Gentiana crasicaulis* by ultra-high performance liquid chromatography coupled with hybrid quadrupole-orbitrap mass spectrometry[J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2016, 47(18):3175-3180.

[9] LUO J, ZHAO L J, BAO J P, et al. Analysis of chemical compositions in *Gentiana rhodantha* by UPLC-Q-TOF-MS[J]. *Chin J Exp Tradit Med Form* (中国实验方剂学杂志), 2018, 24(24):89-94.

[10] CHEN J K, ZENG R. Application of metabolomics approach to study on chemical constituents in different parts of *Gentiana crasicaulis* based on UPLC-ESI-HRMS<sup>n</sup>[J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2018, 49(10):2328-2335.

[11] ZHANG T. Study on the active constituents from *Tripterospermum chinense* For Anti-H5N1 avian influenza virus [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2013.

[12] LUO S N, PENG Z C, FAN Q, et al. Analysis on chemical constituents in Xiao Chengqitang by UPLC-Q-Orbitrap-MS[J]. *Chin J Exp Tradit Med Form* (中国实验方剂学杂志), 2021, 27(23):1-10.

[13] MU B R K · W P E, MA J J, A Z G L · A L M, et al. Screening of anti-inflammatory active sites of water extract of iris halophila root and analysis of its chemical constituents[J]. *Chin J Exp Tradit Med Form* (中国实验方剂学杂志), 2021, 27(12):157-167.

[14] ZUO L H, ZHOU L, LI Z L, et al. Study on chemical constituents of Tiandan Tongluo Capsule based on UPLC-Q-Orbitrap HRMS[J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2018, 49(5):1031-1040.

[15] WANG X, CHEN Z, XIANG G F. Chemical compositions in *Gentiana scabra* and *Gentiana macrophylla* by UPLC-Q-TOFMS[J]. *Pharm J Chin PLA* (解放军药学报), 2018, 34(1):43-47.

[16] LIU X Q, HAN H Y, QIN B H, et al. Research on the chemical constituents of *Tripterospermum chinense*[J]. *J South-Central Minzu Univ Nat Sci Edit* (中南民族大学学报 自然科学版), 2019, 38(2):215-218.

[17] QI X Y. Studies on the material foundation and analysis methods of Feixingcao. and Jusanqi[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009.

[18] ZHANG J M, GUO X Y, QUAN Q H, et al. Analysis on chemical constituents from *Cudrania tricuspidata* Bur by LTQ-Orbitrap MS[J]. *J Chin Mass Spectr Soc* (质谱学报), 2018, 39(5):599-606.

[19] HU H W, ZHAO Y Y, YANG T L, et al. Analysis and identification of chemical constituents of *Citri Sarcodactylis Fructus* by UPLC-Q-Orbitrap HRMS[J]. *Chin J Exp Tradit Med Form* (中国实验方剂学杂志), 2020, 26(07):148-155.

[20] ZAHNG Q Q, FENG Y, YANG G Y, et al. Study on chemical constituents of *Angelia Sinensis (Oliv) Diels* Extracts based on GC-MS[J]. *Guangdong Chem Ind* (广东化工), 2021, 48(5):175-178.

[21] DU Y Q, LUO L, YANG H, et al. Rapid analysis of chemical components in Baoxinning capsule based on UHPLC-LTQ-orbitrap-MS/MS technology[J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2022, 57(21):1842-1850.

(收稿日期:2023-03-04)