

引用:李炳佳,白吉庆,贺文文,等.基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术对乌天麻茎秆与块茎化学成分分析[J].现代中医药,2024,44(3):99-105.

基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术对乌天麻 茎秆与块茎化学成分分析*

李炳佳¹ 白吉庆^{2,3**} 贺文文² 王小平² 张伟⁴ 杨秦⁵

(1. 江西中医药大学,江西 南昌 330000;2. 陕西中医药大学,陕西 咸阳 712046;

3. 陕西省中药原料质量监测技术服务中心,陕西 咸阳 712046;4. 宁强县中药产业技术服务中心,
陕西 汉中 724400;5. 西咸新区泾河新城农之源发展有限公司,陕西 西安 713700)

摘要:目的 对乌天麻茎秆与块茎化学成分进行全面系统分析,为其资源利用提供依据。方法 采用 C₁₈ 色谱柱为 Xbridge BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm, Waters Corporation) 以 0.1% 甲酸水溶液和乙腈为流动相进行梯度洗脱,流速为 0.3 mL·min⁻¹;扫描方式采用正、负离子 Full-ddMS² 模式下采集数据;结合相关文献,对样品成分中的二级质谱数据进行分析。结果 从茎秆中鉴定出 150 种化合物,主要包括酚类化合物 18 种,酯类和核苷类 31 种,黄酮类 6 种,氨基酸类 21 种,有机酸和多糖类 54 种,其他类 20 种;从块茎中鉴定出 110 种化合物,主要包括酚类化合物 9 种,酯类和核苷类 19 种,氨基酸类 19 种,有机酸和多糖类 49 种,其他类 15 种。结论 运用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术对乌天麻茎秆和块茎化学成分进行了较为全面系统地解析,可为其开发利用提供实验依据。

关键词:天麻茎秆;化学成分;质谱分析;UPLC-Q-TOF-MS/MS;酚类;资源开发

中图分类号:R284.1 文献标识码:A

文章编号:1672-0571(2024)03-0099-07

DOI:10.13424/j.cnki.mtem.2024.03.019

乌天麻 *Gastrodia elata* f. *glauca* S. Chow 为兰科植物天麻属植物天麻的变种,被广泛种植。2019 年发布了《关于对党参等 9 种物质开展按照传统既是食品又是中药材的物质管理试点工作的通知》,天麻药材被认定为药食两用试点品种之一,随着需求量越来越大,市场常出现供不应求,导致市售天麻品质良莠不齐。因此本试验对陕西省宁强县产乌天麻茎秆与块茎基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术对其化学成分进行较为全面系统地解析,可为其后续研究提供科学理论依据。

1 仪器与试剂

1.1 仪器 LC-QE plus 超高效液相 UPLC (Vanquish Flex, Thermo Fisher Scientific) 系统进行色谱分离,采用 Xbridge BEH C₁₈ (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm, Waters Corporation) 色谱柱;质谱使用 Thermo Scientific™ Q Exactive Plus 四极杆-静电场轨道阱

高分辨质谱;Milli-Q EQ7008 系统(美国 MILLIPORE 公司);PTY-85/124 十万分之一电子分析天平(华志电子科技有限公司);KQ-300VDE 双频数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);Milli-Q 超纯水器(密理博亚洲有限公司)。

1.2 试剂 乌天麻整株采于陕西省宁强县,经陕西中医药大学白吉庆教授鉴定为兰科植物乌天麻 (*Gastrodia elata* f. *glauca* S. Chow.) 的干燥块茎;无水乙醇(天津市天力化学试剂有限公司)。乙腈(德国,Merck)、甲酸(Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ, USA)均为色谱纯;水为重蒸馏水。

2 方法与结果

2.1 供试品溶液配制 取天麻茎秆粉末约 0.2 g,精密称定,置于锥形瓶中,加入稀乙醇 5 mL,称定重量,浸泡 1 h,超声处理(100 kW, 45 kHz)30 min,室温放冷,再称定重量,并补重;离心 5 min,取上清

* 基金项目:陕西省科技厅项目(2023-YBSF-553);陕西省中医药管理局“秦药”优良种苗选育项目

** 通讯作者:白吉庆,教授。E-mail: baijiqing323@126.com

液,滤过得供试品溶液。

取天麻块茎粉末约 2 g,精密称定,置于锥形瓶中,加入 50 mL 稀乙醇,称重,超声(100 kw, 45 kHz)处理 30 min,室温放凉,称重,并以稀乙醇补足减失重量,滤过,精密量取 10 mL 续滤液,浓缩近无乙醇味,残渣加入乙腈-水(3:97)混合溶解,转移至 25 mL 容量瓶中,摇匀,滤过,得供试品溶液。

2.2 色谱-质谱条件

2.2.1 色谱条件 色谱柱 Xbridge BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm,1.7 μm),流动相:A 相 0.1% 甲酸水,B 相 乙腈;梯度洗脱条件:0~1 min,5% B;1~15 min,5%→50% B;15~20 min,50%→98% B;20~27 min,98% B;27~27.1,98%→5% B;27.1~30 min,98%→5%。流速 0.3 mL·min⁻¹,柱温 30℃,进样量 2 μL。

2.2.2 质谱条件 扫描方式采用正、负离子 Full-

ddMS² 模式,全扫描范围为 150~1500 m/z;喷雾电压 3.5 kV,鞘气流量 45 arb,辅助气流量 10 arb,辅助加热器温度 450℃,离子化温度 275℃;碰撞能梯度为 20,40,60 eV,数据采集时间 30 min。

2.3 数据处理 使用 Xcalibur 4.3 及 Compound Discoverer 3.3 化学工作站进行数据处理,对 UPLC-Q-TOF-MS/MS 采集的数据进行处理。结合中国知网、PubChem 和在线 mzCloud 数据库中质谱信息以及相关文献,建立天麻化合物数据库,根据获得的化合物的精确分子量信息,对各化合物进行鉴别。

2.4 结果 如图 1 所示,通过 UPLC-Q-TOF-MS/MS 检测,利用质谱裂解碎片分析并结合文献报道数据对照,在乌天麻提取液中茎秆中鉴定出了 150 种化合物,在块茎中鉴定出了 111 种化合物,主要化学成分如表 1 所示。

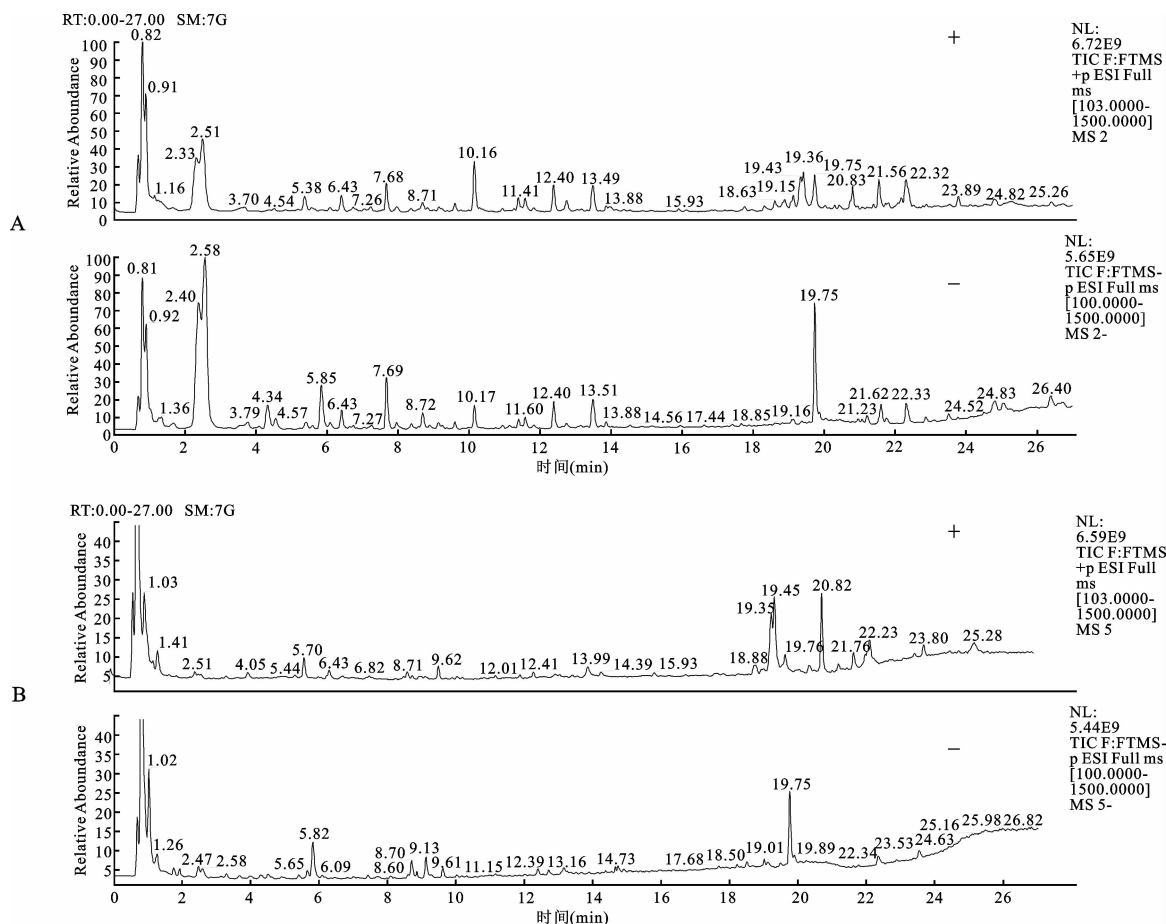
表 1 乌天麻块茎和茎秆主要化学成分鉴定表

序号	化合物	分子式	相对分子质量	质荷比	离子模式	碎片离子	部位
1	腺苷 ^[2,6,7]	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄	267.0964	268.1037	[M+H] ⁺	136.0617	1,2
2	N-(4-羟基苄基)-腺苷 ^[2]	C ₁₇ H ₁₉ N ₅ O ₅	373.1382	374.1450	[M+H] ⁺	136.0618,242.1035	1,2
3	半乳糖醛酸	C ₆ H ₁₀ O ₇	194.0426	193.0348	[M-H] ⁻¹	73.0282	1,2
4	双半乳糖醛酸	C ₁₂ H ₁₈ O ₁₃	370.0765	369.0692	[M-H] ⁻¹	113.0235,72.9919	1,2
5	D-棉子糖	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	526.1501	527.1574	[M+Na] ⁺	365.1048	1,2
6	天麻素*	C ₁₃ H ₁₈ O ₇	286.1055	331.1036	[M+FA-H] ⁻¹	124.0474,71.0125	1,2
7	香草酸 ^[7,11]	C ₈ H ₈ O ₄	168.0416	167.0343	[M-H] ⁻¹	167.0344	2
8	L-组氨酸	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	155.0689	154.0616	[M-H] ⁻¹	154.0616,137.0349	1,2
9	精氨酸	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	174.1115	175.1188	[M+H] ⁺	60.0563,175.1192	1,2
10	甘露醇 ^[11]	C ₆ H ₁₄ O ₆	182.0784	181.0711	[M-H] ⁻¹	181.0714,71.0126	1,2
11	L-天冬氨酸	C ₄ H ₇ NO ₄	133.0362	132.0289	[M-H] ⁻¹	132.0293,113.0347	1,2
12	阿拉伯酸	C ₅ H ₁₀ O ₆	166.0469	165.0396	[M-H] ⁻¹	75.0075,165.0398	1,2
13	L-焦谷氨酸 ^[6]	C ₅ H ₇ NO ₃	129.0424	130.0497	[M+H] ⁺	84.0450,130.0502	1,2
14	L-蔗糖酸	C ₄ H ₈ O ₅	136.0362	135.0288	[M-H] ⁻¹	59.0126,117.0184	1,2
15	葡萄糖酸	C ₆ H ₁₂ O ₇	196.0573	195.0500	[M-H] ⁻¹	195.0507	1,2
16	L-谷氨酸	C ₅ H ₉ NO ₄	147.0529	148.0602	[M+H] ⁺	102.0554,56.0502	1,2
17	乳糖酸	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₂	358.1109	357.1036	[M-H] ⁻¹	357.1041,358.1077	1,2
18	柠康酸	C ₅ H ₆ O ₄	130.0257	129.0184	[M-H] ⁻¹	85.0283,129.0187	1,2
19	脯氨酸 ^[6]	C ₅ H ₉ NO ₂	115.0634	116.0707	[M+H] ⁺	70.0658,59.0737	1,2
20	蔗糖 ^[6]	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342.1161	341.1088	[M-H] ⁻¹	341.1089,179.0556	1,2
21	异麦芽糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	359.1423	360.1496	[M+NH ₄] ⁺	127.0394,163.0604	1,2
22	单磷酸尿苷	C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₉ P	324.0359	323.0286	[M-H] ⁻¹	78.9578,323.0287	1,2
23	哌可酸	C ₆ H ₁₁ NO ₂	129.0790	130.0863	[M+H] ⁺	130.0865,70.0658	1,2
24	D-(+)-苹果酸 ^[6,7]	C ₄ H ₆ O ₅	134.0202	133.0129	[M-H] ⁻¹	72.0160,59.0126	1,2
25	延胡索酸	C ₄ H ₄ O ₄	116.0099	115.0026	[M-H] ⁻¹	71.0127,74.0236	1,2
26	2-酮戊二酸	C ₅ H ₆ O ₅	146.0207	145.0133	[M-H] ⁻¹	145.0133,73.0281	1,2
27	尿酸	C ₅ H ₄ N ₄ O ₃	168.0277	167.0204	[M-H] ⁻¹	167.0204,96.0193	1,2
28	柠檬酸 ^[6]	C ₆ H ₈ O ₇	192.0260	191.0188	[M-H] ⁻¹	85.0282,191.0197	1,2
29	反乌头酸	C ₆ H ₆ O ₆	174.0157	173.0085	[M-H] ⁻¹	173.0088,67.0175	1,2

续表 1

序号	化合物	分子式	相对分子质量	质荷比	离子模式	碎片离子	部位
30	L-酪氨酸	C ₉ H ₁₁ NO ₃	181.0731	180.0658	[M-H] ⁻¹	80.0663,163.0394	1,2
31	腺嘌呤 ^[6]	C ₅ H ₅ N ₅	135.0544	136.0617	[M+H] ⁺¹	136.0618,91.0548	1,2
32	鸟苷 ^[6,10]	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₅	283.0921	282.0848	[M-H] ⁻¹	107.0353	1,2
33	烟酸 ^[8]	C ₆ H ₅ NO ₂	123.0321	124.0394	[M+H] ⁺¹	80.0501	1,2
34	泛酸	C ₉ H ₁₇ NO ₅	219.1105	220.1178	[M+H] ⁺¹	90.0556	1,2
35	戊二酸	C ₅ H ₈ O ₄	132.0411	131.0339	[M-H] ⁻¹	132.0378	1,2
36	水杨酸 ^[7-8]	C ₇ H ₆ O ₃	138.0317	121.0284	[M+H-H ₂ O] ⁺¹	77.0392,122.0321	1,2
37	天麻素 A	C ₁₉ H ₂₈ O ₁₂	448.1586	447.1513	[M-H] ⁻¹	341.1091	2
38	儿茶酚	C ₆ H ₆ O ₂	110.0359	109.0286	[M-H] ⁻¹	67.0290,57.8335	1,2
39	2-茴香酸	C ₈ H ₈ O ₃	152.0466	151.0394	[M-H] ⁻¹	71.0127,152.0435	1,2
40	色氨酸	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	204.0895	203.0822	[M-H] ⁻¹	186.0558	1
41	巴利森苷 E *	C ₁₉ H ₂₄ O ₁₃	460.1218	459.1145	[M-H] ⁻¹	57.0332	1,2
42	巴利森苷 G	C ₁₉ H ₂₄ O ₁₃	460.1226	459.1154	[M-H] ⁻¹	401.8513	1,2
43	原儿茶醛 ^[7]	C ₇ H ₆ O ₃	138.0303	137.0230	[M-H] ⁻¹	137.0236	1,2
44	2-羟基苯乙酸	C ₈ H ₈ O ₃	152.0465	151.0392	[M-H] ⁻¹	103.9191	2
45	4-羟基苯甲酸 ^[4]	C ₇ H ₆ O ₃	138.0305	137.0232	[M-H] ⁻¹	137.0237	1,2
46	庚二酸	C ₇ H ₁₂ O ₄	160.0729	159.0657	[M-H] ⁻¹	141.0550	1,2
47	咖啡酸 ^[9,11]	C ₉ H ₈ O ₄	180.0418	179.0345	[M-H] ⁻¹	107.0493	1
48	4-羟基苯甲醛 ^[3]	C ₇ H ₆ O ₂	122.0369	123.0442	[M+H] ⁺¹	106.0488	1,2
49	L-(+)-白氨酸	C ₆ H ₁₂ O ₃	132.0776	131.0703	[M-H] ⁻¹	85.0646	1,2
50	巴利森苷 I	C ₃₈ H ₅₀ O ₂₄	890.2703	889.263	[M-H] ⁻¹	889.2626	1
51	巴利森苷 C *	C ₃₂ H ₄₀ O ₁₉	728.2174	727.2101	[M-H] ⁻¹	397.1140	1,2
52	巴利森苷 V	C ₃₈ H ₅₀ O ₂₄	890.2706	889.2633	[M-H] ⁻¹	889.2617	1
53	4-甲酰水杨酸	C ₈ H ₆ O ₄	166.0260	165.0187	[M-H] ⁻¹	108.0207	1,2
54	巴利森苷 B *	C ₃₂ H ₄₀ O ₁₉	728.2179	727.2106	[M-H] ⁻¹	397.1142	1
55	R-3-苯基乳酸 ^[14]	C ₉ H ₁₀ O ₃	166.0623	165.0550	[M-H] ⁻¹	147.0443	1,2
56	芥子酸	C ₁₁ H ₁₂ O ₅	224.0684	223.0611	[M-H] ⁻¹	179.0712	1,2
57	芦丁 ^[11]	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	610.1551	609.1478	[M-H] ⁻¹	610.1506	1
58	阿魏酸 ^[11]	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.0572	193.0499	[M-H] ⁻¹	158.8461	1
59	巴利森苷 A *	C ₄₅ H ₅₆ O ₂₅	996.3120	995.3052	[M-H] ⁻¹	727.2108	1
60	巴利森苷 W	C ₂₆ H ₃₀ O ₁₄	566.1646	565.1574	[M-H] ⁻¹	565.1577	1
61	山柰酚-3-O-芸香糖苷 ^[13]	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	594.1601	593.1529	[M-H] ⁻¹	593.1527,285.0407	1
62	异鼠李素-3-葡萄糖苷	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	478.1105	479.1177	[M+H] ⁺¹	97.0288,229.0493	1
63	异鼠李素	C ₁₆ H ₁₂ O ₇	316.0576	317.0649	[M+H] ⁺¹	317.0650,302.0415	1
64	水仙苷	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	624.1700	623.1627	[M-H] ⁻¹	315.0517,623.1634	1
65	巴利森苷 U	C ₃₉ H ₄₆ O ₂₀	834.2610	833.2537	[M-H] ⁻¹	369.1198,129.0185	1
66	巴利森苷 T	C ₃₉ H ₄₆ O ₂₀	834.2605	833.2532	[M-H] ⁻¹	529.1361,85.0283,	1
67	壬二酸 ^[11]	C ₉ H ₁₆ O ₄	188.1040	187.0967	[M-H] ⁻¹	125.0963,187.0974	1,2
68	巴利森苷 S	C ₅₂ H ₆₂ O ₂₆	1102.356	1101.349	[M-H] ⁻¹	728.2143,85.0283	1
69	巴利森苷 R	C ₅₂ H ₆₂ O ₂₆	1102.3562	1101.349	[M-H] ⁻¹	728.2139,423.0938	1
70	癸二酸	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202.1200	201.1127	[M-H] ⁻¹	201.1131,139.1120	1,2
71	巴利森苷 D	C ₂₀ H ₂₀ O ₉	404.1114	403.1042	[M-H] ⁻¹	403.1044,112.0111	1
72	姜酮醇	C ₁₇ H ₂₆ O ₄	294.1836	293.1764	[M-H] ⁻¹	221.1545,236.1056	1,2
73	α-亚麻酸	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278.2240	296.2578	[M+NH ₄] ⁺¹	279.2312,109.1015	1,2
74	皮诺敛酸	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278.2241	296.2579	[M+NH ₄] ⁺¹	69.0705,109.1016	1,2
75	1-Palmitoyl-2-hydroxy-sn-glycero-3-PE	C ₂₁ H ₄₄ NO ₇ P	453.2865	452.2792	[M-H] ⁻¹	255.2334,452.279	1

注：* 为与对照品比对的化合物



注:A.“羌乌 1588”茎秆(上为正离子流图,下为负离子流图);B.“羌乌 1588”块茎(上为正离子流图,下为负离子流图)

图 1 “羌乌 1588”茎秆和块茎正、负离子模式下总离子流图

2.4.1 酚类 本文在茎秆中鉴定出了 18 种酚类化合物,在块茎中共鉴定出了 9 种酚类化合物。巴利森苷类化合物在质谱裂解过程中,不仅有聚合键(酯甙键)的断裂,还有组成单体各自的特征断裂^[14-17,26];而简单酚类化合物则常表现为官能团酚羟基和羰基的特征断裂。巴利森苷类化合物如化合物 41、42、50、51、52、54、59、60、65、66、68、69、70 等;简单酚类如化合物 6、38、43、45、48、72 等。

巴利森苷类化合物在质谱裂解过程中,不仅有聚合键(酯甙键)的断裂,还有组成单体各自的特征断裂^[14-17,26];而简单酚类化合物则常表现为官能团酚羟基和羰基的特征断裂。

化合物 43 在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 137.0230 $[M-H]^-$,在碰撞诱导解离时,二级质谱丢失一分子 H_2O 形成了 m/z 119.0132 $[M-H-H_2O]^-$ 的碎片离子,丢失一分子 CHO 形成 m/z 109.0289 $[M-H-CHO]^-$ 的碎片离子,碎片离子继续丢失一分子 CO_2 得到 m/z 93.0337 $[M-H-CO_2]^-$,继续丢失一分子 CO 形成 m/z 65.0384 $[M-H-CO]^-$ 。根据负离

子模式下的精确相对分子质量以及特征碎片的信息,可推断化合物为原儿茶醛。

化合物 59 在负离子模式下,其分子离子峰为 m/z 995.3052 $[M-H]^-$,二级质谱特征碎片离子包括 m/z 728.2145 $[M-H-C_{13}H_{18}O_7-H_2O]^-$ 、 m/z 441.1044 $[M-H-2C_{13}H_{18}O_7]^-$ 和 m/z 423.0939 $[M-H-2C_{13}H_{18}O_7-2H_2O]^-$ 。根据负离子模式下的精确相对分子质量以及特征碎片的信息,结合相关文献^[21,26-27]可判断该化合物为巴利森苷 A。

2.4.2 黄酮类化合物 在天麻茎秆中共鉴定出黄酮类化合物 5 种。黄酮及其苷类在二级质谱中,容易丢失连接的糖基而形成苷元,也比较容易丢失羰基、甲基、水等中性碎片离子,也易发生 RDA 裂解,或常脱去糖基^[32-33]。包括化合物 57(芦丁)、化合物 61(山奈酚-3-O-芸香糖苷)、化合物 62(异鼠李素-3-葡萄糖苷)、化合物 63(异鼠李素)、化合物 64(水仙苷)。

化合物 61 在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 593.1529 $[M-H]^-$,在碰撞诱导解离时,其二级

质谱丢失一分子芸香糖形成 m/z 285. 0407 $[M-H-C_{12}H_{20}O_9]^-$ 的碎片离子, 然后碎片离子再失去一分子 CO 得到 m/z 256. 0358 $[M-H-CO]^-$ 。根据负离子模式下的精确相对分子质量以及特征碎片的信息, 结合相关文献^[32]可推断化合物为山奈酚-3-O-芸香糖苷。化合物 63 在正离子模式下的准分子离子峰为 m/z 317. 0649 $[M+H]^+$, 根据准分子离子峰的精确质量数, 判断该化合物的分子式为 $C_{16}H_{12}O_7$, 其二级质谱失去一分子 CH_3 得到 m/z 302. 0415 $[M+H-CH_3]^+$, 继续失去一分子 H_2O 得到 m/z 285. 0385 $[M+H-CH_3-H_2O]^+$, 碎片离子继续失去 C_7H_5O 再失去 CO 得到碎片离子 m/z 153. 01814 $[M+H-C_7H_5O-CO]^+$, 根据正离子模式下的精确相对分子质量以及特征碎片的信息, 推测化合物 63 为异鼠李素, 裂解规律与文献一致^[33]。

2.4.3 脂质和核苷类化合物 乌天麻茎秆中共鉴定出 30 种化合物, 在块茎中共鉴定出 18 种化合物, 包括化合物 1~2、22、31~32、73~75 等, 主要在正离子模式下以 $[M+H]^+$ 形式存在。化合物 1 在正离子模式下得到 m/z 268. 1037 $[M+H]^+$ 的分子离子峰, 在高能量撞击下, 失去一分子 $C_5H_8O_4$, 产生了 m/z 136. 0617 $[M+H-C_5H_8O_4]^+$ 的碎片离子峰, 继续丢失一分子 NH_3 , 得到碎片离子 m/z 119. 0353 $[M+H-C_5H_8O_4-NH_3]^+$, 根据正离子模式下的精确相对分子质量以及特征碎片的信息, 推测化合物 1 为腺苷, 裂解规律与文献一致^[34]。

化合物 22 在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 323. 0286 $[M-H]^-$, 在高能量撞击下, 失去一分子 CO_2 产生了 m/z 280. 02298 $[M-H-CO_2]^-$ 的碎片离子峰, 继续丢失两分子 CO_2 得到碎片离子峰 m/z 192. 9908 $[M-H-2CO_2]^-$, 根据负离子模式下的精确相对分子质量以及离子碎片信息, 推测化合物 22 为单磷酸尿苷。化合物 75 在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 452. 2792 $[M-H]^-$, 在高能量撞击下, 失去一分子 $C_7H_{16}O_6$ 产生了 m/z 256. 2369 $[M-H-C_7H_{16}O_6]^-$ 的碎片离子峰, 再继续丢失两分子 H_2O 得到碎片离子峰 m/z 196. 0380 $[M-H-C_7H_{16}O_6-2H_2O]^-$, 根据负离子模式下的精确相对分子质量以及离子碎片信息, 结合相关文献推测化合物 75 为 1-Palmitoyl-2-hydroxy-sn-glycero-3-PE。

2.4.4 有机酸和多糖类化合物 有机酸类化合物

在质谱中易丢失 $COOH$ 、 CO_2 、 CHO 和 H_2O 等小分子碎片, 且在负离子模式下响应较高。本研究在茎秆中鉴定出了 54 种有机酸类及糖类化合物, 在块茎中鉴定出了 50 种有机酸类及糖类化合物。包括化合物 12(阿拉伯酸)、化合物 14(L-蔗糖酸)、化合物 20(蔗糖)、化合物 28(柠檬酸)、化合物 47(咖啡酸) 和化合物 58(阿魏酸) 等。

化合物 14 在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 135. 0288 $[M-H]^-$, 二级质谱的碎片离子失去一分子的 $HCOOH$ 产生了 m/z 89. 0232 $[M-H-HCOOH]^-$, 再继续丢失一分子 $C_2H_4O_3$ 形成 m/z 59. 0126 $[M-H-C_2H_4O_3]^-$ 的离子碎片。结合相关文献可判断该化合物为 L-蔗糖酸。化合物 27 在负离子模式下的准分子离子峰为 m/z 341. 1088 $[M-H]^-$, 二级质谱的碎片离子失去一分子的 $C_6H_{11}O_5$ 产生了 m/z 179. 0556 $[M-H-C_6H_{11}O_5]^-$, 继续丢失一分子 H_2O 形成 m/z 161. 0449 $[M-H-C_6H_{11}O_5-H_2O]^-$ 的离子碎片。结合相关文献^[34]可判断该化合物为蔗糖。化合物 47 在负离子模式下, 该化合物的准分子离子峰为 m/z 179. 0345 $[M-H]^-$, 二级质谱的碎片离子失去一分子的 CO_2 得到 m/z 135. 0444 $[M-H-CO_2]^-$, 继续丢失一分子 CO 形成 m/z 107. 0493 $[M-H-CO_2-CO]^-$ 的离子碎片。根据负离子模式下的精确相对分子质量以及特征碎片的信息, 结合相关文献^[8]可判断该化合物为咖啡酸。

2.4.5 氨基酸类 氨基酸类化合物因含有氨基和羧基而易丢失 NH_3 、 $HCOOH$ 、 H_2O 等中性分子产生一系列特征碎片。本研究在乌天麻茎秆中共鉴定出了 21 种氨基酸及其衍生物, 在乌天麻块茎中共鉴定出了 19 种氨基酸及其衍生物。如化合物 8(L-组氨酸)、化合物 13(L-焦谷氨酸) 及化合物和 40(色氨酸) 等。

化合物 9 在正离子模式下的准分子离子峰为 m/z 175. 1188 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_6H_{14}N_4O_2$ 。二级质谱的碎片离子有 m/z 116. 0727 $[M+H-CH_3N_3]^+$ 、 m/z 158. 0924 $[M+H-NH_3]^+$ 和 m/z 112. 0871 $[M+H-COOH-NH_3]^+$ 。根据正离子模式下的精确相对分子质量以及特征碎片的信息, 结合相关文献^[29]可判断该化合物为精氨酸。

化合物 40 在负离子模式下准分子离子峰为 m/z 203. 0822 $[M-H]^+$, 二级质谱丢失一分子 NH_3

形成 m/z 186. 0558 $[M-H-NH_3]^-$; 或者丢失两分子 H_2O 形成 m/z 166. 8325 $[M-H-NH_3-2H_2O]^-$, 根据负离子模式下精确相对分子质量以及特征碎片的信息, 推测该化合物为色氨酸。

3 结论

采用超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱 (UPLC-Q-TOF-MS) 对乌天麻地上部分和地下部分化学成分进行系统分析, 为乌天麻地上部分和地下部分的质量控制和药效评价提供了科学依据, 并为天麻中其他未知组分的发现和鉴定奠定基础。同时, 目前对于茎秆化学成分分析研究报道较少, 对其化学成分相关研究还有很大空间, 因此本研究采用 UPLC-Q-TOF-MS 技术对于天麻地上部分化学成分的药效物质基础提供参考, 以为后续实验提供依据。然而, 本研究也存在一些局限性, 没有对特征性成分定量分析, 没有考虑化合物之间的相互作用等。基于此, 在未来的研究中利用其他方法对乌天麻中的化合物进行结构验证和补充, 提高乌天麻中化合物鉴定的可靠性和完整性; 对乌天麻中特征性成分进行定量分析, 反映乌天麻中各种化合物的含量差异和相对贡献; 以期为天麻质量控制和资源综合利用提供实验依据。

参考文献

[1] 郑伟, 时海燕, 王平, 等. 基于 UPLC-Q-Orbitrap-HRMS 技术分析半夏白术天麻汤的化学成分及入血成分[J]. 中国医院药学杂志, 2022, 42(22): 2331-2339.

[2] 郑秀花. 鲜天麻中酚类成分的分离制备及其神经保护活性研究[D]. 济南: 山东中医药大学, 2018.

[3] 周俊, 杨雁宾, 杨崇仁. 天麻的化学研究: I. 天麻化学成分的分离和鉴定[J]. 化学学报, 1979, 37(3): 183-189.

[4] 王莉, 肖红斌, 梁鑫淼. 天麻化学成分研究(Ⅲ)[J]. 中草药, 2009, 40(8): 1186-1189.

[5] 王莉, 王艳萍, 肖红斌等. 天麻化学成分研究(Ⅱ)[J]. 中草药, 2006, 37(11): 1635-1637.

[6] 王静, 姚长良, 张建青, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 的人参配方颗粒化学成分及指纹图谱研究[J]. 中草药, 2022, 53(11): 3286-3294.

[7] 马永霖, 王春龙, 王凤霞, 等. UPLC-Q-TOF-MS 法快速分析石楠叶中化学成分[J]. 中草药, 2022, 53(20): 6401-6411.

[8] 唐明, 高霞, 耿婷, 等. 基于 HPLC-Q-TOF-MS/MS 技术

的七味通痹口服液化学成分分析[J]. 中草药, 2021, 52(8): 2226-2236.

[9] 贾晓华, 王维, 高梦园, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 分析藜芦中化学成分[J]. 天津中医药大学学报, 2021, 40(1): 104-111.

[10] 刘江静, 孙国东, 庄岩, 等. 基于 UPLC-Q-TOF/MS 技术的火麻仁化学成分分析[J]. 中药材, 2022, 45(6): 1377-1382.

[11] 杨福燕, 许如玲, 钮炜, 等. 经典名方一贯煎标准煎液 UPLC-Q-TOF-MS 化学成分分析[J]. 中国中药杂志, 2022, 47(8): 2134-2147.

[12] TAGUCHI H, YOSIOKA I, YAMASAKI K, et al. Studies on the constituents of *Gastrodia elata* Blume[J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1981, 29(1): 55-62.

[13] 孙崇鲁, 吴浩, 楼天灵, 等. UPLC-Q-TOF-MS 法分析三叶青地上部分化学成分[J]. 中成药, 2018, 40(6): 1424-1429.

[14] 秦伟瀚, 刘飞, 刘翔, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 法分析江西虫草化学成分[J]. 中药材, 2017, 40(6): 1339-1344.

[15] 于涵, 张俊, 陈碧清, 等. 天麻化学成分分类及其药理作用研究进展[J]. 中草药, 2022, 53(17): 5553-5564.

[16] 张琦, 王兆丰, 王秋颖. 天麻中巴利森苷类化合物的研究概述[J]. 中国现代中药, 2020, 22(1): 148-153.

[17] 王明霞, 刘洁, 陈炼明, 等. HPLC-FLD 法同时测定不同产地天麻中 5 个成分含量[J]. 药物分析杂志, 2019, 39(3): 502-509.

[18] 李卓伦, 左莉华, 孙志, 等. 基于 UHPLC-Q-Orbitrap HRMS 技术的天麻首乌胶囊化学成分研究[J]. 中国医院药学杂志, 2019, 39(2): 120-126.

[19] 虞小静, 张冬月, 李思雨, 等. 天麻水提物 HPLC 指纹图谱的建立及其真伪鉴别[J]. 中成药, 2018, 40(12): 2698-2702.

[20] 李燕, 谢森, 邵明莎, 等. 近 10 年来天麻的药理作用及化学成分研究进展[J]. 中华中医药学刊, 2017, 35(12): 2987-2993.

[21] 田紫平, 肖慧, 冯舒涵, 等. 天麻有效成分巴利森苷的降解规律分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(23): 18-21.

[22] 谢森, 邵明莎, 翟庆超, 等. 天麻中巴利森苷类成分研究进展[J]. 广东化工, 2016, 43(22): 93-95.

[23] 周慧君. 天麻有效成分的药理作用与临床应用研究进展[J]. 中医临床研究, 2016, 8(22): 56-58.

[24] 李云, 王志伟, 刘大会, 等. 天麻化学成分研究进展

- [J]. 山东科学,2016,29(4):24-29.
- [25]李志峰,王亚威,王琦,等. 天麻的化学成分研究(Ⅱ)[J]. 中草药,2014,45(14):1976-1979.
- [26]马凤伟,杨兴成,王瑞,等. 天麻中巴利森苷类化合物的结构解析研究进展[J]. 贵阳学院学报(自然科学版),2018,13(3):76-83.
- [27]姜奇瑶,刘臣臣,陈惠玲,等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 和 UPLC 的六君子汤化学成分定性分析与定量分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2024,30(6):169-178.
- [28]王梦,田伟,甄亚钦,等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术的彝族药姜味草化学成分分析[J]. 中国药理学杂志,2022,57(20):1717-1725.
- [29]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.
- [30]孙雨,刘润花,向延柳,等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术分析消痞和胃胶囊的化学成分[J]. 国际药学研究杂志,2020,47(6):463-470.
- [31]易涛,赵钟祥,刘孟渊. 基于 HPLC-Q-TOF-MS 技术的玉米须总黄酮化学成分分析[J]. 中国药师,2019,22(10):1776-1780.
- [32]朱继孝,文乐,魏春华,等. 无尾果黄酮类化学成分的分析UHPLC-Q-TOF-MS/MS 分析[J]. 中医药通报,2017,16(4):59-63.
- [33]郑鹏,黄敏,张金莲,等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术的江西特产中药茶芎化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发,2024,36(1):52-62.
- [34]孙元芳,甘雨,陈关祥,等. UPLC-Q/TOF-MS 法快速分析天麻醒脑胶囊的化学成分及血中移行成分[J]. 世界科学技术-中医药现代化,2023,25(11):3478-3496.
- [35]沈涛,刘鸿高,王元忠. 天麻本草考证与现代资源利用问题探讨[J]. 中草药,2023,54(18):6106-6117.
- [36]李彦杰. 天麻和法半夏中有效成分的筛选分离及生物活性研究[D]. 长春:长春师范大学,2023.
- [37]权佳,孙国栋,张韵琦,等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 法分析黄花菜的化学成分[J]. 中南药学,2023,21(3):637-646.
- [38]周思倩,方艳,谭金桃,等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 分析百蕊草醇提物的化学成分[J]. 天然产物研究与开发,2022,34(10):1633-1646.
- [39]曹丹,赵崇军,王海燕,等. UPLC-Q-TOF-MS 分析畲药地蕊的化学成分[J]. 中南药学,2021,19(9):1806-1810.
- [40]梁向平,戢爽,杜少波,等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术的麻花秦艽不同部位化学成分分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2022,28(8):139-148.
- [41]谢宇璐. 基于成分-药性-药效关联的建昌帮姜制天麻炮制机理研究[D]. 南昌:江西中医药大学,2021.
- [42]赵敏,王瑜,李立郎,等. 天麻酵素化过程中风味物质及抗氧化活性动态变化[J]. 食品与发酵工业,2021,47(22):92-98.
- [43]金继华,李专,杨欣,等. 贵州天麻主要挥发性成分的生物信息学分析[J]. 中医药信息,2021,389(1):17-23.
- [44]陈长芬,蒋赛,姜华勇,等. 黔产白及中糖苷类化学成分研究[J]. 中草药,2019,50(20):4879-4883.
- [45]王玉悦,陈维佳,包海鹰. 天麻资源及其开发利用的研究进展[J]. 人参研究,2019,31(4):52-62.
- [46]赵佳鑫. 天麻及其提取物的质量标准研究[D]. 武汉:华中科技大学,2019.
- [47]胡本祥,彭亮,杨冰月,等. “秦药”的现代研究概况[J]. 中草药,2018,49(21):4949-4959.
- [48]贾长青,马瑞,雷茹淋,等. 天麻茎秆化学成分抑菌活性初步研究[J]. 云南化工,2018,45(7):68-69.
- [49]郑秀花,刘伟,陈龙,等. 鲜红天麻化学成分研究[J]. 中国现代中药,2018,209(5):529-532.
- [50]王伟,文欢,张大燕,等. 不同类型天麻的品质比较[J]. 食品工业,2018,39(1):305-308.

(修回日期:2024-03-05 编辑:崔春利)