

基于色谱-质谱联用技术的复方木尼孜其颗粒化学成分分析与鉴定

环敦涵^{1,4}, 李曼琳¹, 邢建国², 程雪梅¹, 穆丹丹³, 李文艳^{1,4*}, 王长虹^{1,2*}

(1. 上海中医药大学中药研究所, 中药标准化教育部重点实验室, 上海市复方中药重点实验室, 上海中药标准化研究中心, 上海 201203; 2. 新疆维吾尔自治区药物研究所, 新疆 乌鲁木齐 830002; 3. 新疆维吾尔自治区药业有限责任公司, 新疆 乌鲁木齐 830000; 4. 上海市浦东新区公利医院药剂科, 上海 200135)

摘要: **目的** 采用 UPLC-Q-TOF-MS 技术对复方木尼孜其颗粒的化学成分进行分析与鉴定。**方法** 复方木尼孜其颗粒 70% 甲醇提取物的分析采用 Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm×50 mm, 1.7 μm); 流动相 0.1% 甲酸水-乙腈, 梯度洗脱; 体积流量 0.3 mL/min; 柱温 40 ℃。采用电喷雾离子源, 在正、负离子模式下采集数据。运用 Mass-LynxV4.1 软件, 根据化合物保留时间、准分子离子峰等质谱信息, 结合对照品和相关文献资料, 对复方木尼孜其颗粒的化学成分进行鉴定。**结果** 从中分离并检测出 118 个化合物, 确认鉴定或推测出 75 个化合物, 其中生物碱类 15 个、黄酮类 38 个、皂苷类 10 个、苯丙素类 3 个、脂肪酸类 3 个、酚酸类 4 个、萜类 2 个。**结论** 该方法准确稳定, 重复性好, 可用于复方木尼孜其颗粒的质量控制。

关键词: 复方木尼孜其颗粒; 化学成分; UPLC-Q-TOF-MS

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1001-1528(2021)05-1366-10

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2021.05.051

复方木尼孜其颗粒是目前唯一上市的维吾尔药成熟剂品种, 源自古籍《卡日巴丁卡德儿》, 由甘草、骆驼蓬子、黑种草子等 13 味药材组成^[1]。复方木尼孜其颗粒通过调节人体体液及气质保持人体内相对平衡正常, 为 4 种异常体液成熟剂, 具有调节免疫力和排毒等功效^[2], 临床上主要在皮肤科、妇科、内科及肿瘤科等科室广泛应用。

课题组前期采用热板法、醋酸致小鼠扭体法、二甲苯诱导的耳肿胀模型、角叉菜胶诱导的足肿胀模型和棉球诱导的肉芽肿模型评价复方木尼孜其颗粒的镇痛和抗炎活性, 证明复方木尼孜其颗粒对中枢和外周系统具有明显的抗炎镇痛作用^[1]。采用催产素诱导的小鼠原发性痛经模型, 证明复方木尼孜其颗粒对实验性小鼠原发性痛经有明显的保护作用, 其作用机制可能与减少脂质过氧化和过度炎症反应、减轻离体小鼠子宫收缩有关^[1]。此外, 研究表明复方木尼孜其颗粒通过调控 Akt/mTOR 通路抑制 B16 细胞和骆驼蓬碱诱导的自噬及凋亡^[3]。目前复方木尼孜其颗粒的药效物质基础尚不明确, 因此有必要对其化学成分进行定性分析, 以期后续深入研究提供参考。

中药复方临床疗效来源于其内在物质基础, 研究中药复方的药效物质基础, 可以进一步阐释中医药理论, 明确中药复方的配伍规律和作用机制。UPLC-Q-TOF-MS 技术具

有强大的分离能力和结构鉴定功能, 能够得到准确的分子结构信息, 通过分析已知同类化合物的质谱裂解规律以及待测化合物的质谱信息, 可对未知化合物的结构进行合理推测, 为中药复方体系中的多指标成分提供技术选择^[4]。本实验采用 UPLC-Q-TOF-MS 技术对复方木尼孜其颗粒的化学成分进行系统分析与鉴定, 旨在为其药效物质基础研究提供参考。

1 材料

1.1 药物与试剂 复方木尼孜其颗粒 (批号 190363, 每袋袋装 12 g, 新疆维吾尔自治区药业有限责任公司); 骆驼蓬碱购自东京化成贩卖株式会社 (批号 ABAC6, 纯度 ≥ 98%); 去甲骆驼蓬碱、哈尔酚均购自和光纯药工业株式会社 (批号分别为 KWR2162、CAQ7540, 纯度 ≥ 97%); 槲皮素、芹菜素均购自源叶生物 (批号 C01J10Y91727、T04S8F43072, 纯度 ≥ 98%); 芹菜素-7-O-葡萄糖苷、木犀草素-7-O-葡萄糖苷均于上海鸿永生物科技有限公司 (批号分别为 170088-201809、130014-201809, 纯度 ≥ 98%); 田蓟苷均于成都普瑞法科技开发有限公司 (批号 PRF9060402, 纯度 ≥ 98%); 绿原酸、甘草素均购于成都埃法生物科技有限公司 (批号分别为 AF070309、AF8052202, 纯度 ≥ 98%); 甘草苷、异甘草苷、甘草酸单铵、木犀草素均购于上海奈启生

收稿日期: 2020-11-06

基金项目: 新疆维吾尔自治区重点实验室开放基金 (2019D04018); 上海市国内合作项目 (20015800100); 上海市浦东新区中医药研发与创新专项 (PDZYFCX-201806); 上海市临床药学重点专科建设项目 (区属) (2018)

作者简介: 环敦涵 (1998—), 女, 硕士生, 研究方向中药新制剂与体内过程。Tel: 15105187350, E-mail: huanxiaohan_hxh@163.com

* **通信作者:** 李文艳 (1971—), 女, 硕士, 主任药师, 硕士生导师, 研究方向为中药新药和临床药学。Tel: (021) 58858730-5160, E-mail: liwenyan_linda@163.com

王长虹 (1964—), 男, 博士, 教授, 研究方向为中药新制剂与体内过程。Tel: (021) 51322511, E-mail: wchexm@shutcm.edu.cn

物科技有限公司（批号分别为 070003-201602、250026-201511、070020-201508、130057-201410，纯度 $\geq 98\%$ ）；芹糖甘草苷购于乐美天医药德斯特生物（批号 DST191102-139，纯度 $\geq 98\%$ ）；鸭嘴花碱、去氧鸭嘴花碱、山柰酚、鸭嘴花酮碱、脱氧鸭嘴花酮碱、异株五加甲苷、去氢骆驼蓬碱、山柰酚-3-O-芸香苷均为自制（HPLC 面积归一化法测定，纯度 $\geq 98\%$ ）。

色谱纯乙腈、甲醇（美国 Fisher 公司）；色谱纯甲酸（美国 Tedia 公司）；超纯水通过 Millipore Milli Q-plus System 获得；其他有机试剂均为实验室分析级（国药集团化学试剂有限公司）。

1.2 仪器 Waters ACQUITY UPLC 液相色谱系统、Waters ACQUITY Synapt G2 四极杆飞行时间质谱（Q-TOF-MS）（美国 Waters 公司）；Sartorius BT-25S、BT-124S、BT-323S 型号电子分析天平（德国赛多利斯公司）；DK-S24 型电热恒温水浴锅（上海精宏实验设备有限公司）；KQ-250DB 数控超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司）；Vortex-Genie2 涡旋仪（美国 Scientific 公司）。

2 方法

2.1 色谱条件 Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱（2.1 mm×50 mm，1.7 μm ）；流动相 0.1% 甲酸水（A）-乙腈（B），梯度洗脱（0~0.5 min，7% B；0.5~1 min，7%~15% B；1~3.5 min，15%~17% B；3.5~5 min，17%~40% B；5~9 min，40%~55% B；9~10 min，55%~75% B；10~15 min，75%~100% B；15~15.1 min，100%~7% B；15.1~17 min，7% B）；柱温 40 $^{\circ}\text{C}$ ；样品管理器温度 10 $^{\circ}\text{C}$ ；体积流量 0.3 mL/min；进样量 5 μL 。

2.2 质谱条件 采用电喷雾离子源（ESI），正、负离子模式检测；质量扫描范围 m/z 100~1 500；毛细管电压 2.5 kV；离子源温度 120 $^{\circ}\text{C}$ ；脱溶剂气温度 450 $^{\circ}\text{C}$ ；脱溶剂气体积流量 800 L/h；锥孔气体积流量 50 L/h；碰撞电压 10~40 V；数据采集速率 0.2 s；扫描间隔 0.2 s；使用 5 mmol/L 甲酸钠及 2 ng/mL 亮氨酸-脑啡肽作为内标分子在数据采集期间进行质量校正。数据工作站为 Waters MassLynxV4.1。

2.3 溶液制备

2.3.1 供试品溶液 精密称取复方木尼孜其颗粒 0.5 g，加入 70% 甲醇水溶液 25 mL，超声（240 W，2 500 Hz）提取 30 min，冷却至室温后，离心（12 000 r/min，15 min），取上清，经 0.22 μm 微孔滤膜过滤，即得。

按制备工艺制得各单味药材样品，分别精密称取 0.5 g，加入 70% 甲醇水溶液 25 mL，超声（240 W，2 500 Hz）提取 30 min，冷却至室温后，离心（12 000 r/min，15 min），取上清，经 0.22 μm 微孔滤膜过滤，即得。

2.3.2 对照品溶液 精密称取骆驼蓬碱、去氢骆驼蓬碱、去甲骆驼蓬碱、哈尔酚、异株五加甲苷、山柰酚、槲皮素、田蓟苷、绿原酸、山柰酚-3-O-芸香苷、木犀草素-7-O-葡萄糖苷、木犀草素、芹菜素、芹菜素-7-O-葡萄糖苷、甘草素、甘草苷、异甘草苷、甘草酸单铵、芹糖甘草苷、鸭嘴

花碱、去氧鸭嘴花碱、鸭嘴花酮碱、脱氧鸭嘴花酮碱等对照品 5 mg，分别置于 5 mL 量瓶中，加甲醇溶解并定容至刻度，摇匀，制备成质量浓度为 1 mg/mL 的各对照品贮备液，于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存。分别吸取上述对照品贮备液适量，加入甲醇稀释，摇匀，制得质量浓度为 500 ng/mL 的混合对照品溶液。

2.4 数据分析 通过文献检索，归纳总结复方木尼孜其颗粒处方中各中药的化学成分信息，建立包括化合物名称、分子式、精确相对分子质量的化学成分数据库。采用 Waters MassLynxV4.1 软件分析供试品溶液中各化学成分的保留时间及质谱信息，与对照品及文献报道数据进行比对，再通过 Scifinder、Chemspider、Pubchem 等数据库进行匹配检索，对其中化学成分进行分析鉴定。

3 结果

取对照品溶液和供试品溶液，在“2.1”“2.2”项条件下测定，得正离子和负离子模式下总离子流图，见图 1~2。通过 Waters MassLynxV4.1 软件对一级质谱提供的化学成分的保留时间、精确分子离子峰和碎片离子峰等信息，利用 Elemental Composition 工具计算化合物元素组成和可能分子式，对色谱峰进行初步鉴定，再结合对照品、数据库及文献数据、裂解规律等信息进行^[5-25] 比对，进一步确认化学成分及结构。通过比对单味药材和复方木尼孜其颗粒数据，明确其中化学成分来源。本研究共分离检测出 118 个化合物，推测或鉴定出 75 个，其中黄酮类 38 个、生物碱类 14 个、皂苷类 9 个、苯丙素类 3 个、脂肪酸类 3 个、酚酸类 4 个、萜类 2 个，具体见表 1。

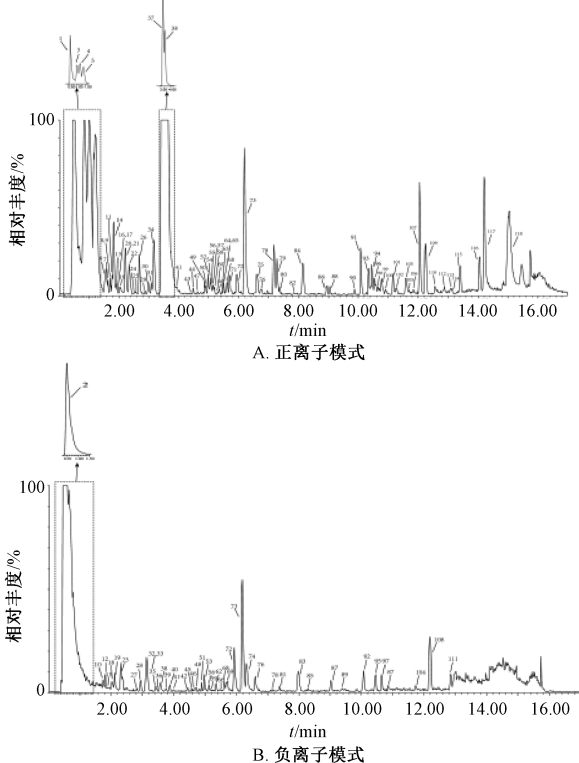


图 1 复方木尼孜其颗粒供试品溶液 UPLC-Q-TOF-MS 总离子流图

表 1 复方木尼孜其颗粒化学成分的上PLC-Q-TOF-MS 鉴定

峰号	t _R /min	分子式	加合离子	理论值(<i>m/z</i>)	实测值(<i>m/z</i>)	碎片离子(<i>m/z</i>)	名称	来源	类型	参考文献
1	0.46	C ₂₃ H ₂₆ O ₁₅	[M+H] ⁺	543.135 0	543.132 3	185.043 4,203.054 0,365.107 0,381.081 5,527.156 9,543.132 3	5- <i>O</i> -[β- <i>D</i> -glucopyranosyl-(1→6)-β- <i>D</i> -glucopyranosyl]-8-hydroxybergapitol	菊苣子/罗勒子/蜀葵子/洋甘菊	苯丙素	[5]
3	0.84	C ₂₃ H ₃₂ N ₂ O ₁₁	[M+H] ⁺	513.208 4	513.208 4	189.105 8,351.159 8,495.010 5,513.208 4	鸭嘴花碱二葡萄糖苷	骆驼蓬子	生物碱	[6]
4	0.99	C ₂₉ H ₄₂ N ₂ O ₁₆	[M+H] ⁺	675.261 3	675.256 0	189.105 8,351.159 8,495.010 5,513.209 0,675.256 0	鸭嘴花碱三葡萄糖苷	骆驼蓬子	生物碱	[6]
5	1.21	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O	[M+H] ⁺	189.102 8	189.102 6	91.051 4,118.066 1,143.073 5,144.074 4,154.065 1,171.093 2,189.102 6	鸭嘴花碱*	骆驼蓬子	生物碱	[6]
6	1.56	C ₁₁ H ₁₂ N ₂	[M+H] ⁺	173.107 9	173.107 4	144.072 6,173.107 4	去氧鸭嘴花碱*	骆驼蓬子	生物碱	[6]
7	1.68	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₇	[M+H] ⁺	367.150 5	367.150 6	113.966 7,187.089 3,205.098 5,367.150 6	鸭嘴花酚碱葡萄糖苷	骆驼蓬子	生物碱	[6]
8	1.69	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	[M+H] ⁺	205.097 7	205.098 3	163.042 0,187.089 3,205.098 3	鸭嘴花醇碱	骆驼蓬子	生物碱	[6]
10	1.75	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	[M-H] ⁻	353.087 3	353.086 9	191.054 0,341.108 3,353.086 9	绿原酸*	洋甘菊/蜀葵子/芹菜根/黑种草子	酚酸	[7]
11	1.80	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₇	[M+H] ⁺	391.150 5	391.152 3	106.066 2,203.116 0,229.100 8,391.152 3	路因碱	骆驼蓬子	生物碱	[6]
12	1.80	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	[M-H] ⁻	353.087 3	353.088 4	135.043 9,173.044 6,179.035 0,191.054 0,353.088 4	异绿原酸 B	菊苣根/香茅	酚酸	[7]
13	1.81	C ₉ H ₈ O ₄	[M-H] ⁻	179.034 4	179.033 4	135.043 7,179.033 4	咖啡酸	罗勒子/香青兰子	酚酸	[7]
14	1.82	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O	[M+H] ⁺	201.102 8	201.103 9	132.073 6,160.077 0,185.074 0,201.103 9	去甲基骆驼碱*	骆驼蓬子	生物碱	[6]
15	1.90	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O	[M+H] ⁺	199.087 1	199.086 6	131.084 8,171.093 1,184.071 8,199.086 6	哈尔酚*	骆驼蓬子	生物碱	[6]
17	1.96	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂	[M+H] ⁺	203.082 1	203.082 3	144.084 3,158.058 7,167.041 1,185.069 5,203.082 3	鸭嘴花酮碱*	骆驼蓬子	生物碱	[6]
18	2.00	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₅	[M+H] ⁺	581.150 6	581.150 0	365.105 3,563.136 4,581.150 0	7- <i>O</i> -樱草糖基木犀草素	香青兰子/洋甘菊	黄酮	[8]
19	2.11	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	[M-H] ⁻	515.119 0	515.118 1	179.033 3,191.055 1,353.083 6,515.118 1	3,4-二咖啡酰奎宁酸	菊苣根/洋甘菊	苯丙素	[9]
20	2.19	C ₂₁ H ₁₉ N ₅	[M+H] ⁺	342.171 9	342.171 6	297.116 1,342.171 6	异紫堇定碱	黑种草子/蜀葵子	生物碱	[12]
21	2.24	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂	[M+H] ⁺	229.097 7	229.099 4	214.073 5,229.099 4	去氢骆驼蓬碱氮氧化物	骆驼蓬子	生物碱	[6]
22	2.30	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	[M+H] ⁺	449.108 4	449.108 6	431.099 7,449.108 6	山奈酚-7- <i>O</i> -葡萄糖苷	洋甘菊/茴芹果	黄酮	[10]
23	2.31	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	[M+H] ⁺	593.166 3	593.165 5	449.106 6,577.155 8,595.165 5	木犀草素-7- <i>O</i> -β- <i>D</i> -新橙皮苷	香青兰子/香茅	黄酮	[10]
24	2.52	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	[M+H] ⁺	593.150 6	593.150 4	327.048 8,447.092 5,593.150 4	芹菜苷	芹菜根/洋甘菊/黑种草子/甘草	黄酮	[11]
25	2.59	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O	[M+H] ⁺	187.087 1	187.087 1	113.964 3,187.086 4	脱氧鸭嘴花酮碱*	骆驼蓬子	生物碱	[6]
27	2.81	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	[M-H] ⁻	609.145 6	609.146 1	300.021 2,463.091 9,609.146 1	芦丁	黑种草子/蜀葵子/罗勒子/茴芹果	黄酮	[11]
28	2.88	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	[M-H] ⁻	609.145 6	609.144 3	341.108 3,447.176 1,609.144 3	山奈酚-3- <i>O</i> -β- <i>D</i> -槐糖苷	香青兰子	黄酮	[12]
29	2.94	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	[M+H] ⁺	465.103 3	465.102 4	303.052 1,465.102 4	异橐皮苷	甘草	黄酮	[14]
30	2.99	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	[M+H] ⁺	579.171 4	579.172 0	465.102 4,579.172 0	山奈苷	黑种草子/香青兰子/甘草	黄酮	[13]
32	3.12	C ₂₆ H ₃₀ O ₁₃	[M-H] ⁻	549.160 8	549.157 6	341.114 2,549.157 6	芹糖甘草苷*	甘草	黄酮	[14]
33	3.13	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	[M-H] ⁻	417.118 6	417.118 8	255.062 1,417.118 8	甘草苷*	甘草	黄酮	[14]

续表 1

峰号	t_R/min	分子式	加合离子	理论值(m/z)	实测值(m/z)	碎片离子(m/z)	名称	来源	类型	参考文献
34	3.13	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	257.081 4	257.081 9	137.029 0, 257.081 9	乔松素	甘草	黄酮	[14]
35	3.38	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	477.091 7	477.092 9	477.092 7	木犀草素-7- <i>O</i> -葡萄糖苷*	香青兰子/洋甘菊/茴芹果	黄酮	[10]
36	3.41	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	593.150 6	593.152 2	579.138 9, 593.152 2	3'-甲氧基芹菜苷	芹菜根	黄酮	[15]
37	3.41	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	215.118 4	215.118 6	131.073 0, 159.069 1, 172.092 0, 174.092 0, 200.0945, 215.118 6	骆驼蓬碱*	骆驼蓬子	生物碱	[6]
38	3.53	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	213.102 8	213.102 8	198.074 9, 213.102 8	去氢骆驼蓬碱*	骆驼蓬子	生物碱	[6]
39	3.75	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	521.129 5	521.130 4	341.107 1, 359.065 0, 521.130 4	异迷迭香酸苷	罗勒子	酚酸	[16]
40	3.88	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	593.150 6	593.152 7	285.044 7, 593.152 7	山柰酚-3- <i>O</i> -芸香糖苷*	芹菜根	黄酮	[17]
41	3.93	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	287.055 6	287.056 3		羟基大黄素	洋甘菊/甘草/芹菜根	黄酮	[10]
42	4.46	$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{14}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	563.140 1	563.140 3	269.103 4, 543.118 2, 563.140 3	异夏佛托苷	甘草/黑种草子	黄酮	[10]
43	4.47	$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{14}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	565.149 9	565.153 6	271.050 6, 286.130 5, 565.153 6	夏佛托苷	甘草/黑种草子	黄酮	[10]
44	4.49	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	271.060 6	271.061 1	171.020 5, 215.119 0, 229.100 7, 271.061 1	大黄素	洋甘菊/芹菜根	黄酮	[10]
45	4.53	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	431.097 8	431.099 1	269.135 7, 285.942 8, 431.099 1	芹菜素-7- <i>O</i> -葡萄糖苷*	甘草/香青兰子/洋甘菊	黄酮	[10]
46	4.62	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	593.150 6	593.152 5	285.027 0, 593.152 5	木犀草素-7- <i>O</i> -芸香糖苷	甘草/洋甘菊/芹菜根	黄酮	[11]
47	4.65	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	301.071 2	301.070 8	215.119 7, 301.070 8	山柰素	甘草/洋甘菊/芹菜根/骆驼蓬子	黄酮	[14]
48	4.72	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	359.076 7	359.076 7	135.040 2, 161.024 6, 179.034 5, 197.055 3, 359.076 7	迷迭香酸	香青兰子/罗勒子/洋甘菊	酚酸	[16]
49	4.85	$\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_{24}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	917.292 7	917.292 8	285.077 7, 447.123 8, 609.170 8, 771.232 4, 917.292 8	脱乙酰基骆驼蓬苷	骆驼蓬子	黄酮	[6]
50	4.88	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_9$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	419.134 2	419.134 6	257.085 3, 419.134 6	新甘草苷	甘草	黄酮	[14]
51	4.88	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{13}$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	549.160 8	549.160 2	341.113 6, 549.160 2	芹糖异甘草苷	甘草	黄酮	[14]
52	4.97	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	257.081 4	257.081 9	137.029 0, 257.081 9	异甘草素	甘草	黄酮	[14]
53	4.97	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_9$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	417.118 6	417.118 3	255.066 1, 417.118 3	异甘草苷*	甘草	黄酮	[14]
54	5.04	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_9$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	431.134 2	431.135 4	269.083 9, 431.135 4	芒柄花苷	甘草	黄酮	[14]
55	5.05	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	269.081 4	269.082 8		芒柄花素	甘草	黄酮	[14]
56	5.14	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_{14}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	257.081 4	257.082 1	257.082 1	甘草素*	甘草	黄酮	[14]
57	5.16	$\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{O}_{25}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	959.303 2	959.297 9	285.077 4, 447.141 7, 651.190 2, 813.232 7, 959.297 9	骆驼蓬苷	骆驼蓬子	黄酮	[14]
59	5.25	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_7$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	301.034 8	301.034 2	301.034 8	槲皮素*	芹菜根/黑草种子/蜀葵子	黄酮	[11]
60	5.25	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	287.039 9	287.040 2	287.040 2	木犀草素*	香青兰子	黄酮	[19]
61	5.34	$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	455.352 5	455.352 5	437.344 8, 455.352 5	去氧甘草内酯	甘草	皂苷	[14]

续表 1

峰号	t_R/min	分子式	加合离子	理论值(m/z)	实测值(m/z)	碎片离子(m/z)	名称	来源	类型	参考文献
62	5.37	$\text{C}_{64}\text{H}_{104}\text{O}_{30}$	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	1351.653 4	1351.653 2	469.160 1, 603.390 1, 749.440 6, 881.483 9, 1351.653 2	异株五加甲苷*	黑种草子	皂苷	[19]
63	5.42	5.42	$[\text{M}+\text{H}]^{+}$	447.129 1	447.131 7	447.131 7	田蓟苷*	香青兰子	黄酮	[18]
64	5.44	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3$	$[\text{M}+\text{H}]^{+}$	453.336 9	453.337 5	453.337 5	灵芝酚 S	洋甘菊/甘草	萜类	[20]
65	5.49	$\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{O}_{21}$	$[\text{M}+\text{H}]^{+}$	985.464 4	985.459 6	453.331 2, 615.388 8, 647.388 6, 809.444 8, 985.459 6	甘草皂苷 A3	甘草	皂苷	[14]
66	5.57	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5$	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	269.045 0	269.046 4	225.049 3, 269.046 4	芹菜素*	甘草/香青兰子/洋甘菊	黄酮	[10]
67	5.60	$\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_{18}$	$[\text{M}+\text{H}]^{+}$	881.417 1	881.413 8	451.334 1, 511.342 6, 705.381 0, 881.413 8	22 β -乙酰氧基甘草甜素	甘草	皂苷	[14]
69	5.66	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6$	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	285.039 9	285.039 8	285.039 8	山柰酚*	洋甘菊/甘草/芹菜根/骆驼蓬子	黄酮	[17]
70	5.67	$\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{O}_{12}$	$[\text{M}+\text{H}]^{+}$	839.400 7	839.401 4	469.331 5, 663.372 5, 839.401 4	乌拉尔甘草皂苷 N	甘草	皂苷	[14]
			$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	837.385 0	837.380 5	327.215 5, 418.693 3, 837.350 0				
71	5.69	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^{+}$	469.337 7	469.333 6	217.051 3, 235.058 4, 469.333 6	光果甘草内酯	甘草	皂苷	[14]
72	5.94	$\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{O}_{17}$	$[\text{M}+\text{H}]^{+}$	839.406 5	839.405 1	469.332 6, 821.385 4, 839.405 1	甘草皂苷 G2	甘草	皂苷	[14]
			$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	837.390 9	837.388 5	329.231 2, 819.377 1, 837.388 5				
73	6.17	$\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{O}_{16}$	$[\text{M}+\text{H}]^{+}$	822.411 6	823.411 4	453.336 8, 471.350 6, 647.378 5, 823.411 4	甘草酸*	甘草	皂苷	[14]
			$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	821.396 0	821.394 6	351.055 6, 821.394 6				
75	6.62	$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^{+}$	471.347 4	471.350 6	453.336 8, 471.350 6	甘草次酸	甘草	皂苷	[14]
76	6.75	$\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{O}_{16}$	$[\text{M}+\text{H}]^{+}$	822.411 6	823.408 8	453.336 8, 647.377 1, 823.408 8	乌拉尔甘草皂苷 B	甘草	皂苷	[14]
			$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	821.396 0	821.394 6	351.055 6, 821.394 6				
77	7.14	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_6$	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	367.118 2	367.116 9	351.084 2, 367.116 9	甘草香豆素	甘草	黄酮	[14]
78	7.19	$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NO}_2$	$[\text{M}+\text{H}]^{+}$	369.133 8	369.132 6	256.266 4, 274.277 1, 369.132 6	异甘草香豆素	甘草	黄酮	[14]
84	8.14	$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_5$	$[\text{M}+\text{H}]^{+}$	453.170 2	453.169 1	415.212 3, 437.195 1, 453.169 1	chanuvaritin	黑种草子/茴香根皮/罗勒子/洋甘菊/芹菜根/菊苣根	黄酮	[21]
89	9.38	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	265.144 0	265.145 0	195.810 7, 265.145 0	旋覆花内酯	菊苣根/茴芹果/芹菜根/洋甘菊	萜类	[22]
104	11.72	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	227.201 1	227.200 3	186.103 9, 227.200 3	肉豆蔻酸	骆驼蓬子/罗勒子	脂肪酸	[23]
108	12.16	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	$[\text{M}-\text{H}]^{-}$	279.232 4	279.232 7	279.232 7	亚油酸	罗勒子/菊苣子/蜀葵子/黑种草子	脂肪酸	[24]
110	12.24	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_3$	$[\text{M}+\text{H}]^{+}$	313.274 3	313.274 6	239.238 0, 313.274 6	α 羟甲基油酸	罗勒子/菊苣子/蜀葵子	脂肪酸	[25]

注: *表示通过标准品确认,缺失峰号为未知化合物。

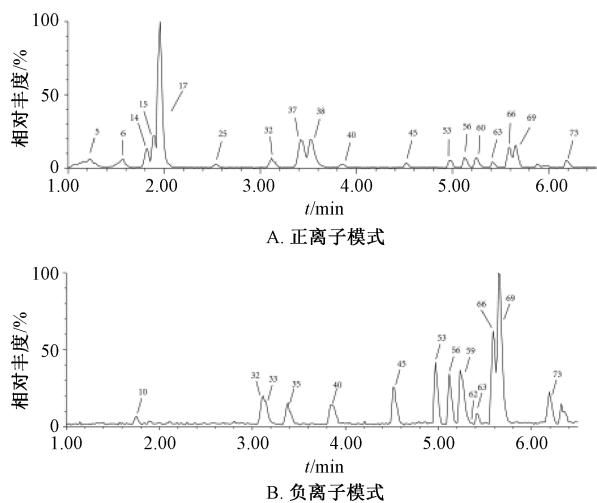


图 2 混合对照品溶液 UPLC-Q-TOF-MS 总离子流图

3.1 生物碱类 峰 5 的保留时间 1.21 min, 准分子离子峰 m/z 189.102 6 $[M+H]^+$, 推断其分子式 $C_{11}H_{12}N_2O$, 在进一步的质谱裂解中, 可以看到主要有 m/z 为 171 (-18 Da, $-H_2O$)、 -154 (-17 Da, $-NH_3$)、 144 (-27 Da, $-CHN$)、 143 (-1 Da, $-H$)、 118 (-26 Da, $-C_2H_2$)、 91 (-27 Da, $-CHN$) 的碎片离子, 见图 3, 该峰与鸭嘴花碱对照品保留时间、碎片信息及特征峰一致, 故确认峰 5 为鸭嘴花碱。

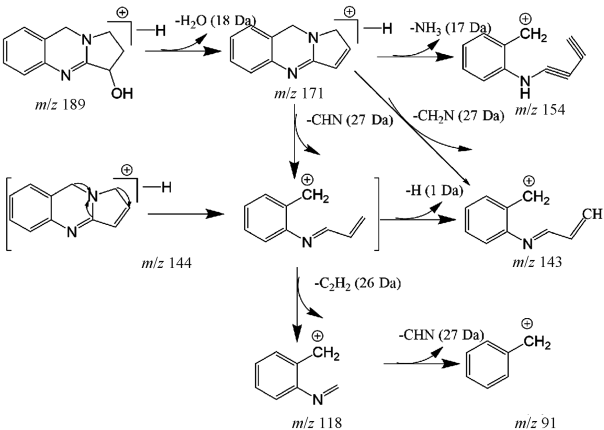


图 3 鸭嘴花碱质谱裂解过程

峰 14 的保留时间 1.82 min, 准分子离子峰 m/z 201.103 9 $[M+H]^+$, 推断其分子式 $C_{12}H_{12}N_2O$, 在进一步的质谱裂解中, 可以看到主要有 m/z 为 185 (-16 Da, $-CH_4$)、 160 (-41 Da, $-C_2H_3N$)、 132 (-28 Da, $-CO$) 的碎片离子, 见图 4, 该峰保留时间、碎片信息及特征峰与去甲骆驼蓬碱对照品一致, 故确认峰 14 为去甲骆驼蓬碱。

的质谱裂解中, 可以看到主要有 m/z 为 185 (-16 Da, $-CH_4$)、 160 (-41 Da, $-C_2H_3N$)、 132 (-28 Da, $-CO$) 的碎片离子, 见图 4, 该峰保留时间、碎片信息及特征峰与去甲骆驼蓬碱对照品一致, 故确认峰 14 为去甲骆驼蓬碱。

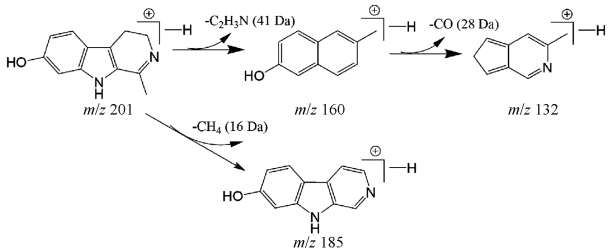


图 4 去甲骆驼蓬碱质谱裂解过程

峰 37 的保留时间 3.41 min, 准分子离子峰 m/z 215.118 6 $[M+H]^+$, 推断其分子式 $C_{13}H_{14}N_2O$, 在进一步的质谱裂解中, 可以看到主要有 m/z 为 200 (-15 Da, $-CH_3$)、 174 (-41 Da, $-C_2H_3N$)、 172 (-28 Da, $-CO$)、 159 (-15 Da, $-CH_3$)、 131 (-28 Da, $-CO$) 的碎片离子, 见图 5, 该峰与骆驼蓬碱对照品保留时间、碎片信息及特征峰一致, 故确定峰 37 为骆驼蓬碱。

峰 38 的保留时间 3.53 min, 准分子离子峰 m/z 213.103 0 $[M+H]^+$, 推断其分子式 $C_{13}H_{12}N_2O$, 在进一步的质谱裂解中, 可以看到主要有 m/z 为 198 (-15 Da, $-CH_3$)、 170 (-28 Da, $-CO$) 的碎片离子, 见图 6, 该峰与去氢骆驼蓬碱对照品保留时间、碎片信息及特征峰一致, 故确定峰 38 为去氢骆驼蓬碱。

3.2 黄酮类 峰 27 的保留时间 2.94 min, 准分子离子峰 m/z 609.146 1 $[M-H]^-$, 推断其分子式 $C_{27}H_{30}O_{16}$, 在进一步的质谱裂解中, 可以看到主要有 m/z 为 463 (-146 Da, $-C_6H_{10}O_4$ (Rhamnose))、 300 (-162 Da, $-C_6H_{10}O_5$ (Glucose)) 的碎片离子, 见图 7, 该峰碎片信息及特征峰与文献报道一致, 故推测峰 29 为芦丁。

峰 33 的保留时间 3.13 min, 准分子离子峰 m/z 417.118 8 $[M-H]^-$, 推断其分子式 $C_{21}H_{22}O_9$, 在进一步的质谱裂解中, 可以看到主要有 m/z 为 255 (-162 Da, $-C_6H_{10}O_5$ (Glucose))、 135 (-120 Da, $-C_8H_8O$) 的碎片离子, 见图 8, 该峰与甘草苷对照品保留时间、碎片信息及特征峰一致, 因此确认峰 33 为甘草苷。

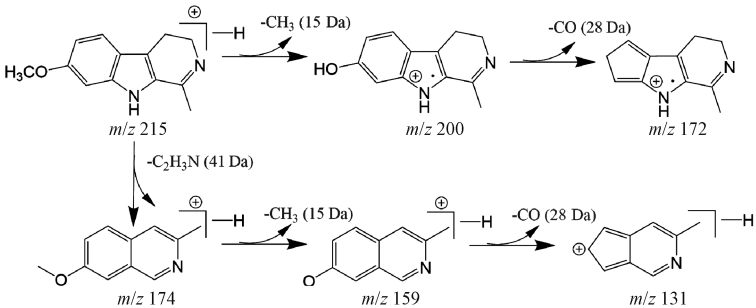


图 5 骆驼蓬碱质谱裂解过程

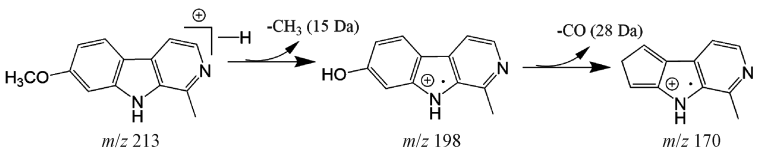


图 6 去氢骆驼蓬碱质谱裂解过程

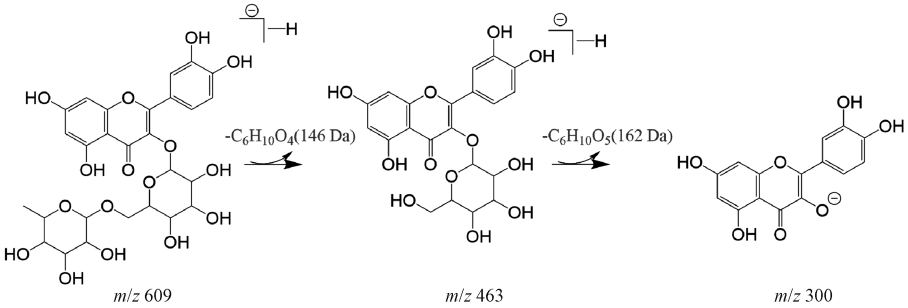


图 7 芦丁质谱裂解过程

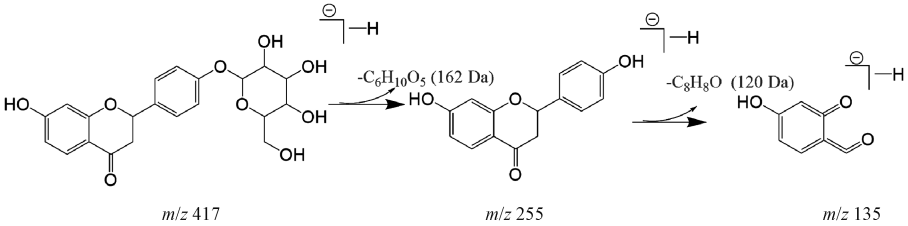


图 8 甘草苷质谱裂解过程

峰 40 的保留时间 3.88 min，准分子离子峰 m/z 593.152 7 $[M-H]^-$ ，推断其分子式 $C_{27}H_{30}O_{15}$ ，在进一步的质谱裂解中，可以看到主要有 m/z 为 285 (−308 Da, $C_{12}H_2O_9$ (Glucose+Rhamnose)) 的碎片离子，见图 9，该峰保留时间、碎片信息及特征峰与山奈酚-3-*O*-芸香苷对照品一致，因此确认峰 40 为山奈酚-3-*O*-芸香苷。

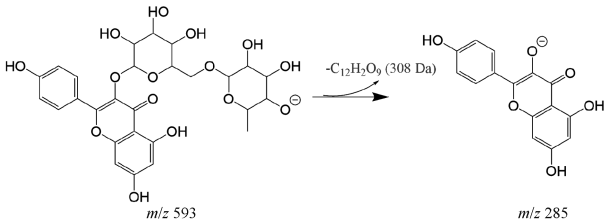


图 9 山奈酚-3-*O*-芸香糖苷质谱裂解过程

峰 66 的保留时间 5.57 min，准分子离子峰 m/z 271.061 1 $[M+H]^+$ ，推断其分子式 $C_{15}H_{10}O_5$ ，在进一步的质谱裂解中，可以看到主要有 m/z 为 229 (−42 Da, $-C_3H_2O$)、215 (−56 Da, $-C_2O_2$)、171 (−42 Da, $-C_3H_2O$) 的碎片离子，见图 10，该峰的碎片信息及特征峰与文献报道一致，故推测峰 43 为芹菜素。

3.3 皂苷类 峰 62 的保留时间 5.37 min，准分子离子峰 m/z 1351.653 2 $[M-H]^-$ ，推断其分子式 $C_{64}H_{104}O_{30}$ ，在进一步的质谱裂解中，可以看到主要有 m/z 为 881 (−470 Da, $-C_{18}H_{30}O_{14}$ (2 Glucose+Rhamnose))、749 (−132 Da,

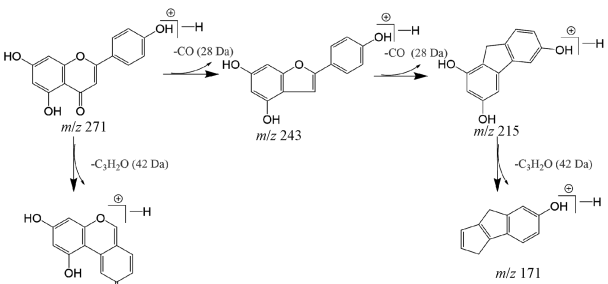


图 10 芹菜素质谱裂解过程

− $C_5H_8O_4$)、603 (−146 Da, $-C_6H_{10}O_4$ (Rhamnose))、469 (−134 Da, $-C_5H_{10}O_4$) 的碎片离子，见图 11，该峰与异株五加甲苷对照品保留时间、碎片信息及特征峰一致，因此确认峰 59 为异株五加甲苷。

峰 76 的保留时间 6.57 min，准分子离子峰 m/z 823.408 8 $[M+H]^+$ ，推断其分子式 $C_{62}H_{62}O_{16}$ ，在进一步的质谱裂解中，可以看到主要有 m/z 为 647 (−176 Da, $-C_6H_8O_6$ (Glucuronide acid))、471 (−176 Da, $-C_6H_8O_6$ (Glucuronide acid))、453 (−18 Da, $-H_2O$) 的碎片离子，见图 12，该峰碎片信息及特征峰与文献报道一致，因此推测峰 70 为乌拉尔甘草皂苷 B。

3.4 其他 峰 10 的保留时间 1.74 min，准分子离子峰 m/z 353.088 4 $[M-H]^-$ ，推断其分子式 $C_{16}H_{18}O_9$ ，在进一步的质谱裂解中，可以看到主要有 m/z 为 191 (−162 Da,

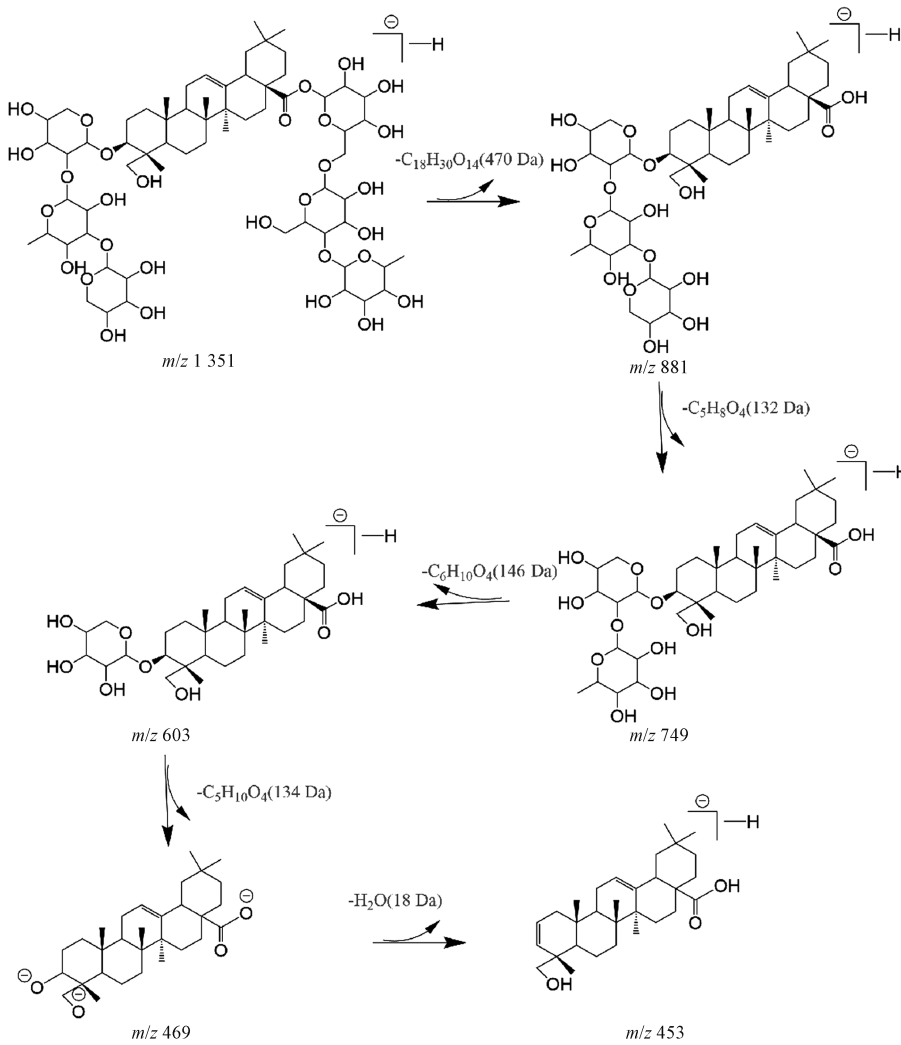


图 11 异株五加甲苷质谱裂解过程

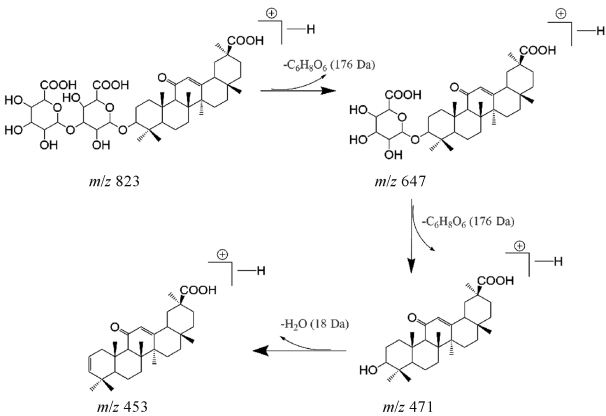


图 12 乌拉尔甘草皂苷 B 质谱裂解过程

$-C_6H_9O_3$)、179 (-174 Da, $-C_7H_{10}O_5$)、173 (-18 Da, $-H_2O$)、135 (-44 Da, $-CO_2$) 的碎片离子, 见图 13, 该峰的保留时间、碎片信息及特征峰与绿原酸对照品一致, 故因此确认峰 10 为绿原酸。

峰 48 的保留时间 4.72 min, 准分子离子峰 m/z 359.076 7 $[M-H]^-$, 推断其分子式 $C_{18}H_{16}O_8$, 在进一步的质谱裂解

中, 可以看到主要有 m/z 为 197 (-144 Da, $-C_9H_7O_3$)、179 (-18 Da, $-H_2O$ 或 -180 Da, $-C_9H_9O_4$)、161 (-18 Da, $-H_2O$)、135 (-44 Da, $-CO_2$) 的碎片离子, 见图 14, 该峰的碎片信息及特征峰与文献报道一致, 故因此推测峰 48 为迷迭香酸。

4 讨论

为全面反映复方木尼孜其颗粒的化学成分信息, 分别对提取溶剂 (水, 50% 甲醇、70% 甲醇、甲醇)、溶剂用量 (1、10、50、100 倍) 进行考察, 以筛选最佳提取方法。结果表明采用 50 倍量 70% 甲醇提取, 在乙腈-0.1% 甲酸水溶液流动性体系时, 色谱峰形较佳, 各分析物响应最好。

采用 UPLC-Q-TOF-MS 技术在正、负离子扫描模式下, 对复方木尼孜其颗粒化学成分进行快速识别, 其中生物碱类成分如骆驼蓬碱、去氢骆驼蓬碱等含量较高^[26], 在质谱中响应良好, 而黄酮类、皂苷类等其他成分含量相对较低, 因而在质谱中的响应也偏低, 为其鉴别工作增加了难度。

中药复方作用的特点是多成分、多靶点相互作用, 单指标化学成分不能完全控制其质量并反映临床疗效^[4]。根据保留时间、精确相对分子质量等信息, 结合对照品比对

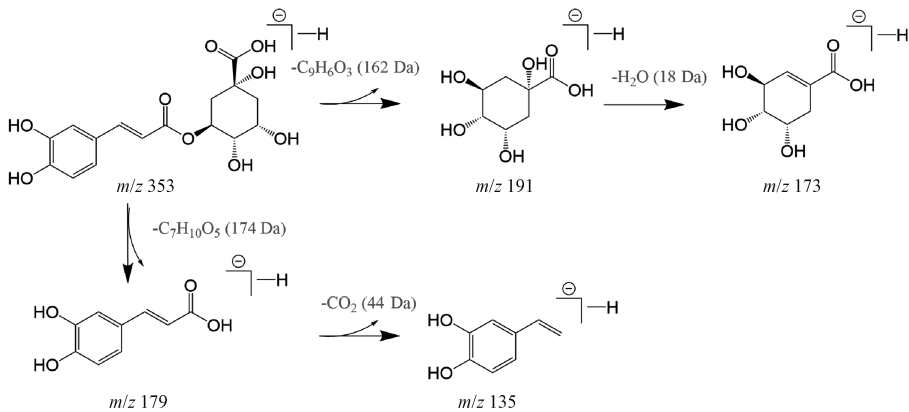


图 13 绿原酸质谱裂解过程

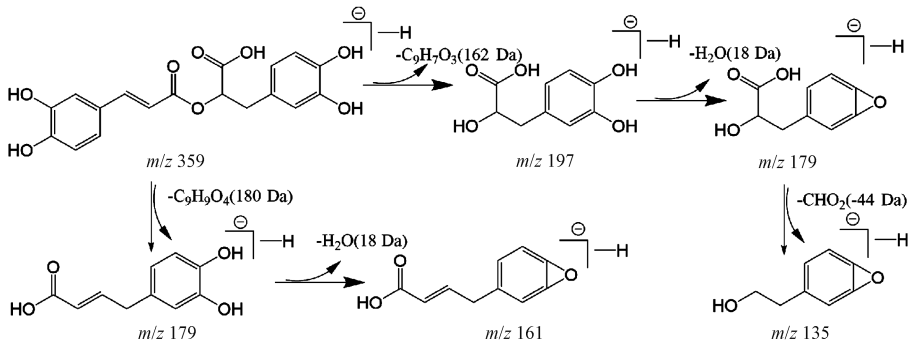


图 14 迷迭香酸质谱裂解图

及相关文献信息，最终从复方木尼孜其颗粒中鉴定或推测出 75 个化合物，通过与对照品的质谱信息比对确认 23 个化合物，以期为后续建立和完善复方木尼孜其颗粒多指标质量标准的建立奠定基础。但 UPLC-Q-TOF-MS 总离子流图中尚有部分色谱峰未能得到确认和鉴定。复方木尼孜其颗粒中除甘草、骆驼蓬子的研究报道较为充分外，处方中其他药材如茴芹果、芹菜根、菊苣子、罗勒子等相关的文献报道较少，为复方木尼孜其颗粒化学成分的鉴别带来较大难度，有待于加强其他药材的化学成分研究。

参考文献：

[1] Cheng J J, Ma T Y, Liu W, et al. In vivo evaluation of the anti-inflammatory and analgesic activities of compound Muniziqi granule in experimental animal models[J]. BMC Complement Altern Med, 2016, 16: 20.

[2] Wei Y, Ma T Y, Wang H X, et al. Extracts of compound Muniziqi granule suppressed uterus contraction and ameliorated oxytocin-induced primary dysmenorrhea [J]. J Ethnopharmacol, 2018, 223: 33-40.

[3] Zou N, Wei Y, Li F H, et al. The inhibitory effects of compound Muniziqi granule against B16 cells and harmine induced autophagy and apoptosis by inhibiting Akt/mTOR pathway[J]. BMC Complement Altern Med, 2017, 17(1): 517.

[4] 祁 昆, 王 洋, 陈 涛, 等. 液质联用在中药复方制剂研究中的应用[J]. 天津中医药大学学报, 2017, 36(5): 396-400.

[5] Xiao W L, Li S H, Shen Y H. Four new coumarin glucosides from the roots of *Heracleum rapula* [J]. Heterocycles, 2005, 65 (5): 1189-1196.

[6] 高 简, 张亚丽, 苗祥贞, 等. 基于 LTQ-Orbitrap 高分辨质谱的骆驼蓬子中生物碱类成分鉴定及裂解途径分析[J]. 质谱学报, 2017, 38(1): 89-96.

[7] 洪智慧, 杜伟锋, 杨 莹, 等. 基于 UPLC-Triple-TOF/MS 分析续断“发汗”前后化学成分[J]. 中草药, 2020, 51 (5): 1233-1241.

[8] Odontuya G, Hoult J R, Houghton P J. Structure-activity relationship for antiinflammatory effect of luteolin and its derived glycosides[J]. Phytother Res, 2005, 19(9): 782-786.

[9] 毛晨梅, 李彬彬, 许琼明, 等. 枸骨茎的化学成分研究[J]. 中草药, 2016, 47(6): 891-896.

[10] 赖丽嫦, 林裕英, 陈丰连, 等. 基于 HPLC-Q-TOF-MS 和 HPLC-DAD 的广金钱草主要活性成分分析[J]. 中草药, 2016, 47(20): 3578-3585.

[11] 曾茂贵, 张 宽, 罗 兰. 基于 HPLC-DAD-Q-TOF-MS 的蓝花参化学成分定性研究[J]. 中国医院药学杂志, 2017, 37 (11): 1023-1027.

[12] 李兆慧, 高兴兴, 喻晓雁, 等. 南方红豆杉枝叶紫杉烷类萃取物中黄酮苷类成分研究[J]. 中医药信息, 2018, 35 (3): 68-70.

[13] 向进乐, 赵胜娟, 马丽苹, 等. 可食牡丹鲜花酶法制汁及主成分 HPLC-Q-TOF-MS/MS 鉴定[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(18): 137-143.

[14] 赵艳敏, 刘素香, 张晨曦, 等. 基于 HPLC-Q-TOF-MS 技术的甘草化学成分分析[J]. 中草药, 2016, 47(12): 2061-2068.

[15] 韩 丽, 田 莉. 维药芹菜根研究概况[J]. 中国中医药信息杂志, 2016, 23(4): 124-126.

[16] Ying S, Chen D M, Wang J M, et al. A sensitive LC-MS/MS-based bioanalytical method for quantification of salviaflaside and rosmarinic acid in rat plasma and its application in a pharmacokinetic study[J]. *Biomed Chromatogr*, 2018, 32(8): e4259.

[17] 张 伟, 晁利平, 陈 秋, 等. 维药蜀葵花黄酮类成分的分离与结构鉴定[J]. 天津中医药大学学报, 2016, 35(1): 36-39.

[18] 丁文政, 俞桂新, 程雪梅, 等. 香青兰子化学成分的初步研究[J]. 西北药学杂志, 2016, 31(2): 122-124.

[19] 韦 悦, 程雪梅, 俞桂新, 等. 黑种草子定性定量方法改进研究[J]. 药物分析杂志, 2018, 38(5): 867-876.

[20] Feng N, Wei Y T, Feng J, et al. Preparative isolation of ganoderic acid S, ganoderic acid T and ganoderol B from *Ganoderma lucidum* mycelia by high-speed counter-current chromatography[J]. *Biomed Chromatogr*, 2018, 32(10): e4283.

[21] 胡春梅, 吴久鸿. 番荔枝科植物之黄酮类化合物及其生物活性研究进展[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(9): 765-770.

[22] 丁林芬, 王 扣, 王海垠, 等. 旋覆花化学成分研究[J]. 中药材, 2016, 39(6): 1296-1299.

[23] 张根荣, 胡 静, 丁 斐, 等. 肉豆蔻挥发性成分的气相色谱/质谱分析[J]. 时珍国医国药, 2016, 27(11): 2596-2598.

[24] He W J, Cao D M, Chen Y B, et al. Explore of the beneficial effects of Huang-Lian-Jie-Du decoction on diabetic encephalopathy in db/db mice by UPLC-Q-Orbitrap HRMS/MS based untargeted metabolomics analysis[J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2020, 192: 113652.

[25] Mohrbacher R J, Ho W, Tutwiler G F. Alkenylglycidic acid derivatives: US, US19780897972[P]. 1979-01-02.

[26] 韦 悦, 程娟娟, 程雪梅, 等. 维吾尔药复方木尼孜其颗粒剂的质量控制方法研究[J]. 药物分析杂志, 2017, 37(10): 1799-1809.

雪莲果低聚果糖化学成分及其生物活性

郝 婷, 李洪波, 赵红玲, 李松涛
(河北省中药研究与开发重点实验室, 承德医学院中药研究所, 河北 承德 067000)

摘要: **目的** 研究雪莲果低聚果糖的化学成分及其生物活性。**方法** 雪莲果低聚果糖水溶液的分析采用华谱 XAmide 色谱柱 (4.6 mm×250 mm, 5 μm); 流动相乙腈-水, 梯度洗脱; 体积流量 1 mL/min; 柱温 30 ℃。检测器 ELSD, 漂移管温度 70 ℃; 氮气体积流量 3.5 L/min。Flash HILIC 柱色谱分离技术分离雪莲果低聚果糖; UV 法测定双歧杆菌发酵液的 OD 值。**结果** 雪莲果低聚果糖中含有蔗果三糖 (10.29%)、蔗果四糖 (16.28%)、蔗果五糖 (13.27%)、蔗果六糖 (10.78%)、蔗果七糖 (6.47%)、蔗果八糖 (4.95%) 等, 通过 OD 值的测定可得出雪莲果低聚果糖对双歧杆菌的增殖效果最好, 是低聚果糖和菊粉的 1.5~2 倍, 且雪莲果低聚果糖不同部位对双歧杆菌不同时间段的增值效果不同。**结论** 该方法所得的雪莲果低聚果糖对双歧杆菌的增殖效果较好, 其各单体对双歧杆菌的增值效果不同时间起的作用不同, 且相互之间有协调作用。

关键词: 雪莲果; 低聚果糖; 化学成分; HPLC-ELSD; 双歧杆菌

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1001-1528(2021)05-1375-04

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2021.05.052

雪莲果 *Smallanthus sonchifolius* (Poepp.) H. Rob. 为菊科多年生草本, 原产于南美洲安第斯山, 是印第安人传统的块茎食物^[1-2]。雪莲果块根含有大量的水分及糖类, 其中低聚果糖是主要的糖类物质, 占果实干物质的 45%~65%, 有低聚果糖之王的美称。低聚果糖具有改善体内菌群, 排毒清肠、改善脂质代谢, 降低血脂、调节机体免疫系统,

提高免疫力、促进矿物质吸收等生物活性^[3-7]。人体肠道内含有大量的有益菌, 其数量可作为衡量人体健康的标准。然而, 随着年龄的增长、抗生素的广泛应用等, 会直接造成人体肠道内微生态环境时期平衡, 从而使益生菌数量明显减少。因此, 研究增殖肠道内有益菌的数量对人类健康有着非常重要的意义。益生菌产品的摄入是简单可靠的,

收稿日期: 2020-01-22

基金项目: 河北省中医药管理局项目 (2017190); 承德医学院项目 (201921); 河北省科技厅“技术创新引导专项——科技工作会商”(2020); 河北省中药研究与开发重点实验室开放性课题 (ZYKF202010)

作者简介: 郝 婷 (1984—), 女, 硕士, 助理研究员, 从事中草药中有效成分提取分离研究。Tel: 15133874538, E-mail: haowenting1314@163.com