

UPLC-Q-TOF-MS 分析罗汉果叶醇提取物中化学成分

王金凤¹, 马改霞¹, 陈俊红², 胡金忠¹, 靳卓¹(1.廊坊卫生职业学院, 河北 廊坊 065001; 2.苏州市中西医结合医院, 江苏 苏州 215101)

摘要: 目的 建立超高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱(ultra performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry, UPLC-Q-TOF-MS)对罗汉果叶醇提取物溶液进行快速定性的方法。方法 色谱条件: 色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C₁₈(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); 进样体积为 5 μL; 流速为 0.3 mL·min⁻¹, 流动相为 0.1% 甲酸水溶液(A)-乙腈溶液(B)进行梯度洗脱; 质谱条件: 电喷雾离子源(ESI), 检测范围 m/z 50~1 000, 分别采用正、负离子进行 MSE 模式采集, 基于高分辨分子量和质谱碎片信息, 结合数据库匹配对质谱数据进行分析。结果 从罗汉果叶醇提取物中共表征出 64 个化合物, 其中黄酮类 7 个, 酸类 14 个, 酯类 12 个, 三萜类 10 个, 酮类 4 个, 醇类 4 个以及其他类 13 个。结论 UPLC-Q-TOF-MS 技术为罗汉果叶中化学成分的分析提供了简便、高效、精确的参考方法。

关键词: UPLC-Q-TOF-MS; 罗汉果叶; 醇提取物; 化学成分

中图分类号: R284.1 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2023)03-0328-07

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2023.03.006

引用本文: 王金凤, 马改霞, 陈俊红, 等. UPLC-Q-TOF-MS 分析罗汉果叶醇提取物中化学成分[J]. 中国现代应用药学, 2023, 40(3): 328-334.

Analysis of Chemical Constituents in Methanol Extracts of *Siraitia Grosvenorii* Leaves by UPLC-Q-TOF-MS

WANG Jinfeng¹, MA Gaixia¹, CHEN Junhong², HU Jinzhong¹, JIN Zhuo¹(1.Langfang Health Vocational College, Langfang 065001, China; 2.Suzhou Hospital of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine, Suzhou 215101, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To establish a rapid qualitative method for ethanol extract from the leaves of *Siraitia grosvenorii* by using ultra performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry(UPLC-Q-TOF-MS). **METHODS** Chromatographic column: ACQUITYUPLC UPLC BEH C₁₈(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); injection volume: 5 μL; flow rate: 0.3 mL·min⁻¹, mobile phase was 0.1% formic acid solution(A)-acetonitrile solution(B) with gradient elution sequence; mass spectrum condition: electrospray ion source(ESI), detection range m/z 50–1 000, positive and negative ions were used for MSE mode acquisition respectively, based on the high-resolution molecular weight and mass spectrum fragment information, combined with database matching, the mass spectrum data were analyzed. **RESULTS** A total of 64 compounds were characterized from the alcohol extract of *Siraitia grosvenorii* leaves, including seven flavonoids, fourteen acids, twelve esters, ten triterpenoids, four ketones, four alcohols and thirteen others. **CONCLUSION** UPLC-Q-TOF-MS provides a simple, efficient and accurate method for the identification of chemical constituents in the alcohol extraction of *Siraitia grosvenorii* leaves.

KEYWORDS: UPLC-Q-TOF-MS; *Siraitia grosvenorii* leaves; ethanol extract; chemical constituents

罗汉果 *Siraitia grosvenorii* (Swingle) C. Jeffrey ex A. M. Lu et Z. Y. Zhang 为葫芦科罗汉果属多年生藤本植物, 主要分布于江西、湖南、广东、广西和贵州等地, 主产于广西永福、临桂等地, 已作为重要经济植物栽培。罗汉果的干燥果实, 收载于中国药典 2020 年版, 为传统中药, 味甘, 性凉, 归肺、大肠经, 清热润肺, 利咽开音, 滑肠通便; 用于肺热燥咳, 咽痛失音, 肠燥便秘^[1]。现代研究表明, 罗汉果主要含有三萜皂苷类、黄酮类、多糖和维生素等药用成分, 具有镇咳、祛痰、保肝和增强免疫等作用^[2-3]。

目前对罗汉果药用植物的研究主要集中在果实上, 茎和叶通常被废弃, 为了深入探究罗汉果植株的化学成分, 充分利用罗汉果的植物资源, 本研究采用 UPLC-Q-TOF-MS 技术对罗汉果叶醇提取物的化学成分进行研究, 基于质谱的裂解规律推测其中部分化合物的结构, 以期为罗汉果叶的综合开发和利用提供科学依据。

1 仪器与试剂

Waters ACQUITY UPLCTM 液相色谱仪(配有在线脱气机、柱温箱、高性能自动进样器)、Waters Xevo G2-XS QToF 质谱仪(美国 Waters 公司);

基金项目: 廊坊市科学技术研究与发展计划(第一批)自筹经费项目(2019013016)

作者简介: 王金凤, 女, 硕士, 讲师 E-mail: 277489847@qq.com

AT201 型电子天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司); Legeno Micro 21R 台式离心机(美国 Thermo 公司); KQ-250DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

乙腈(批号:JA106830)、甲醇(批号:I1123007049)均为质谱纯,均购自德国 Merck 公司;甲酸(质谱纯,批号:5C2017,美国 Sigma 公司);超纯水由 Mili-Q 纯水系统(德国 Merck Milipore 公司)制备;罗汉果干燥叶(2020 年 11 月采自广西桂林市永福县,批号:20201104),经廊坊市药品检验所主任中药师宋二颖教授鉴定为葫芦科罗汉果 *Siraitia grosvenorii* (Swingle) C. Jeffrey ex A. M. Lu et Z. Y. Zhang 的干燥叶。

2 方法

2.1 供试品溶液的制备

取干燥的罗汉果叶,粉碎成粗粉。取粉末 1.0 g 置于 50 mL 离心管中,按照料液比 1:20 的比例加入 70%甲醇 20 mL,超声提取 30 min,离心 $20\,000 \times g$ 离心 10 min,取上清液备用。

2.2 色谱条件

色谱柱:ACQUITY UPLC BEH C_{18} (2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.8 μ m);柱温:40 $^{\circ}$ C;样品管理器温度 10 $^{\circ}$ C;进样体积:5 μ L;流速:0.3 mL $\cdot$ min $^{-1}$;流动相:A 为 0.1%甲酸水溶液,B 为乙腈溶液;梯度洗脱:0~1 min(2%B),1~22 min(2% $\rightarrow$ 95%B),22~26.4 min(95%B),26.4~26.5 min(95% $\rightarrow$ 2%B),26.5~30 min(2%B)。

2.3 质谱条件

电喷雾离子源采用正负离子扫描模式,扫描范围 m/z 50~1 000,扫描时间 0.5 s,毛细管电压 3 000 V,锥孔电压为 30 V,MSE 碰撞能量低能量设置为 6 V,高能量设置为 20~45 V,锥孔气流速 50 L $\cdot$ h $^{-1}$,离子源温度 100 $^{\circ}$ C,去溶剂化温度 400 $^{\circ}$ C,去溶剂气流速 600 L $\cdot$ h $^{-1}$ 。

2.4 化学成分数据库的建立与数据处理

收集中药系统数据库、分析平台(TCMSP, <https://old.tcmsp-e.com/tcmsp.php>)和 PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>)及文献中有关罗汉果叶及相关的化学成分信息,包括名称、分子式、结构式等,建立罗汉果叶化学成分数据库,并将其导入 UNIFI 2.0 软件中。将正、负离子模式下采集的质谱数据与 UNIFI 软件中数据库进行自动匹配,选择偏差在 2 mDa 范围内的化合物,并对其进行鉴定和验证,得到最终结果。

3 结果

3.1 罗汉果叶的化学成分分析

采用 UPLC-Q-TOF-MS 对罗汉果叶 70%甲醇提取物进行定性分析,分别收集供试品溶液正、负离子模式下的数据,得基峰离子色谱图,见图 1~2。

3.2 化学成分表征

按照“2.4”项下处理方法,在罗汉果叶中共表征出 64 个化合物,见表 1 和图 3,其中黄酮类 7 个,酸类 14 个,酯类 12 个,三萜类 10 个,酮类 4 个,醇类 4 个,其他类 13 个。

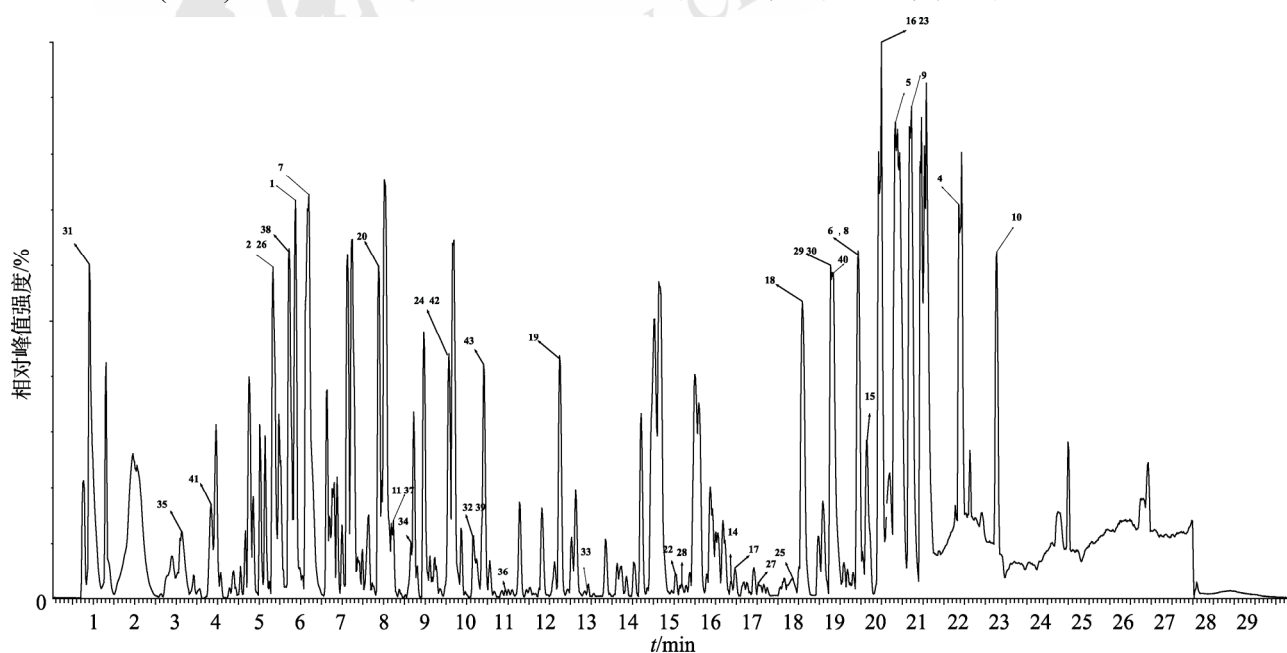


图 1 罗汉果叶 70%甲醇提取物的正离子模式离子流

Fig. 1 Positive ion mode ion current of 70% methanol extract from *Siraitia grosvenorii* leaves

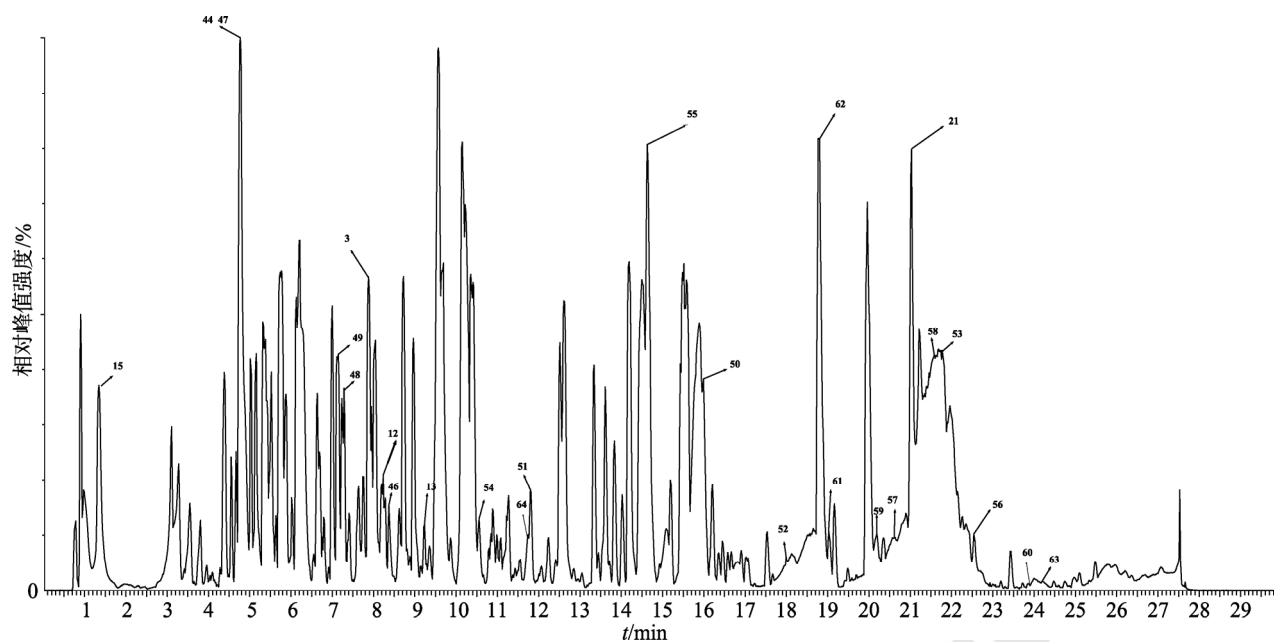


图2 罗汉果叶 70%甲醇提取物的负离子模式离子流

Fig. 2 Negative ion mode ion current of 70% methanol extract from *Siraitia grosvenorii* leaves

表1 罗汉果叶 70%甲醇提取物的 UPLC-Q-TOF-MS 成分分析

Tab. 1 Component analysis of 70% methanol extract from *Siraitia grosvenorii* leaves by UPLC-Q-TOF-MS

编号	t_R / min	分子式	模式	分子量 (理论)	m/z (实测)	质量数误 差/mDa	离子种类	化合物名称	参考 文献
1	5.88	$C_{33}H_{40}O_{19}$	+	740.216 38	741.222 6	-1.1	+H	grosvenorine(罗汉果黄素)	[4]
2	5.34	$C_{27}H_{30}O_{16}$	+	610.153 38	611.160 9	0.2	+H, +Na	vincetoxicoside A(槲皮素-3-O-葡萄糖-7-O-鼠李糖苷)	[5]
3	7.89	$C_{27}H_{30}O_{14}$	-	578.163 56	623.163 0	1.3	+HCOO, -H	kaempferitrin(山柰苷)	[4]
4	21.80	$C_{31}H_{54}O_5$	+	506.397 12	507.402 8	-1.6	+H	5 α ,6 α -epoxymogroside I E ₁ _qt(5 α ,6 α -环氧-罗汉果苷 I E ₁ _qt)	[6]
5	20.16	$C_{31}H_{52}O_5$	+	504.381 47	527.370 8	0.1	+Na	20-hydroxy-11-oxomogroside I A ₁ _qt (20-羟基-11-氧化罗汉果苷 I A ₁ _qt)	[6]
6	19.64	$C_{30}H_{48}O_4$	+	472.355 26	473.360 8	-1.8	+H	sapindoside B_qt(无患子皂苷 B_qt)	
7	6.19	$C_{21}H_{20}O_{10}$	+	432.105 65	433.112 1	-0.8	+H	afzelin(阿福豆苷)	[4]
8	19.19	$C_{21}H_{20}O_{10}$	+	432.105 65	433.112 4	-0.5	+H	kaempferol -7-O-rhamnoside(山柰酚-7-O-鼠李糖苷)	[7]
9	20.9	$C_{30}H_{50}O$	+	426.386 17	427.392 5	-0.9	+H	beta-amyrin palmitate(β -香树脂醇棕榈酸酯)	[2]
10	22.49	$C_{24}H_{38}O_4$	+	390.277 01	391.284 0	-0.3	+H,+Na	bis[(2R)-2-ethylhexyl]benzene-1,2-dicarboxylate [酞酸双(2-乙基己基)酯]	[8]
11	8.33	$C_{17}H_{12}N_2O_4$	+	308.079 71	309.088 5	1.5	+H	flazin(酒渣碱)	[9]
12	8.20	$C_{15}H_{10}O_7$	-	302.042 65	301.035 6	0.3	-H	quercetin(槲皮素)	[7]
13	9.24	$C_{15}H_{10}O_6$	-	286.047 74	285.040 2	-0.3	-H	kaempferol(山柰酚)	[7]
14	16.36	$C_{18}H_{34}O_2$	+	282.255 88	305.247 0	1.9	+Na	oleic acid(油酸)	[10]
15	19.71	$C_{18}H_{35}NO$	+	281.271 86	282.279 3	0.2	+H	oleamide(油酸酰胺)	[10]
16	20.05	$C_{18}H_{32}O_2$	+	280.240 23	281.246 9	-0.6	+H	linoleic acid(亚油酸)	[10]
17	16.52	$C_{16}H_{22}O_4$	+	278.151 81	301.140 9	-0.1	+Na,+H	butyl isobutyl(邻苯二甲酸丁基异丁酯)	[11]
18	18.03	$C_{17}H_{34}O_2$	+	270.255 88	293.246 9	1.8	+Na	butyric acid 2-tridecyl ester(丁酸-2-十三酯)	
19	12.26	$C_{15}H_{10}O_5$	+	270.052 82	271.059 7	-0.4	+H	aloe-emodin(芦荟大黄素)	[7]
20	7.83	$C_{18}H_{36}O$	+	268.276 62	291.266 8	1.0	+Na	(6S,10S)-6,10,14-trimethylpentadecan-2-one [(6S,10S)-6,10,14-三甲基十五烷-2-酮]	
21	21.04	$C_{16}H_{32}O_2$	-	256.240 23	255.233 4	0.5	-H	palmitic acid(棕榈酸)	[10]
22	15.02	$C_{16}H_{30}O_2$	+	254.224 58	277.215 6	1.8	+Na	zoomaric acid(棕榈油酸)	[10]
23	20.04	$C_{16}H_{34}O$	+	242.260 97	265.249 4	-0.8	+Na	2-hexadecanol(2-十六醇)	
24	9.58	$C_{15}H_{30}O_2$	+	242.224 58	265.215 4	1.6	+Na	pentadecylic acid(十五烷酸)	[12]

续表 1

编号	t_R/min	分子式	模式	分子量 (理论)	m/z (实测)	质量数误差/ $m\text{Da}$	离子种类	化合物名称	参考文献
25	17.93	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	+	242.224 58	265.215 6	1.8	+Na	tridecyl acetate(乙酸十三酯)	
26	5.35	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$	+	234.052 82	257.047 3	1.9	+Na	Cirsiumaldehyde[双-(5-甲酰基糠基)醚]	[13]
27	17.05	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	+	228.208 93	251.199 5	1.3	+Na	myristic acid(肉豆蔻酸)	
28	15.22	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}$	+	222.234 75	245.225 7	1.7	+Na	7-hexadecyne(7-十六炔)	
29	18.81	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	+	200.177 63	223.168 8	2.0	+Na	lauric acid(月桂酸)	
30	18.81	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	+	186.161 98	209.152 9	1.7	+Na	undecanoic acid(十一烷酸)	
31	1.15	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	+	180.063 39	203.051 7	-0.9	+Na	beta-D-fructofuranose(D-果糖)	
32	10.18	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	+	172.146 33	195.137 3	1.8	+Na	decanoic acid(癸酸)	[14]
33	12.87	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	+	170.130 68	193.121 6	1.7	+Na	3-decenoic acid(3-癸烯酸)	
34	8.60	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$	+	168.151 42	191.142 3	1.6	+Na	10-undecenal(10-十一烯醛)	
35	3.10	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	+	168.089 88	169.096 5	-0.6	+H	(3 <i>S</i> ,8 <i>aS</i>)-3-methyl-2,3,6,7,8,8 <i>a</i> -hexahydropyrrolo[2,1- <i>f</i>]pyrazine-1,4-dione{(3 <i>S</i> ,8 <i>aS</i>)-3-甲基-2,3,6,7,8,8 <i>a</i> -六氢吡咯并[2,1- <i>f</i>]吡嗪-1,4-二酮}	
36	10.94	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	+	158.130 68	181.121 6	1.7	+Na	nonanoic acid(壬酸)	[15]
37	8.29	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	+	152.047 34	175.038 4	1.8	+Na	vanillin(香草醛)	[16]
38	5.73	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$	+	146.036 78	147.043 8	-0.2	+H	coumarin(香豆素)	[17]
39	10.18	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$	+	144.151 42	167.142 1	1.5	+Na	(2 <i>R</i>)-nonan-2-ol[(2 <i>R</i>)-2-壬醇]	
40	18.81	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	+	142.135 77	165.126 8	1.8	+Na	2-nonanone(2-壬酮)	[18]
41	3.80	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$	+	142.026 61	143.033 9	0.0	+H	sumiki's acid(5-羧甲基-2-呋喃甲酸)	[19]
42	9.58	C_8H_{14}	+	110.109 55	133.100 8	2.0	+Na	3-octyne(3-辛炔)	
43	10.43	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	+	110.036 78	111.043 7	-0.3	+H	5-methylfurfural(5-甲基糠醛)	[20]
44	4.73	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	-	116.083 73	161.082 3	0.4	+HCOO	hexanoic acid(己酸)	[14]
45	1.68	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	-	118.026 61	117.019 3	0.0	-H	succinic acid(琥珀酸)	
46	8.33	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$	-	156.115 03	201.113 4	0.1	+HCOO	butyl tiglate[(<i>E</i>)-2-甲基-2-丁酸丁酯]	
47	4.84	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$	-	180.042 26	179.035 8	0.9	-H	myristicin aldehyde(肉豆蔻醛)	[21]
48	7.33	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	-	186.161 98	231.160 5	0.4	+HCOO	heptyl iobutyrate(异丁酸庚酯)	
49	7.20	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$	-	188.104 86	187.098 1	0.5	-H	[(2 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-4-acetyloxypentan-2-yl] acetate [(2 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-2,4-二乙酰氧戊烷]	
50	16.03	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$	-	198.198 37	243.196 7	0.2	+HCOO	tridecanone(十三酮)	
51	11.74	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	-	222.198 37	267.195 8	-0.7	+HCOO	(<i>Z,Z</i>)-farnesol(金合欢醇)	[15]
52	18.14	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}$	-	252.245 32	297.243 4	-0.1	+HCOO	(14 <i>R</i>)-14-methylhexadec-8-yn-1-ol [(14 <i>R</i>)-14-棕榈油酸甲基酯-8-yn-1-醇]	
53	21.62	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	-	256.240 23	255.233 0	0.1	-H	myristyl acetate(乙酸十四酯)	
54	10.55	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$	-	270.052 82	315.051 0	0.0	+HCOO	emodin(大黄素)	[7]
55	14.64	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	-	270.255 88	315.254 2	0.1	+HCOO	methyl palmitate(棕榈酸甲酯)	[15]
56	22.54	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	-	284.271 53	283.264 5	0.2	-H	cetyl acetate(乙酸十六酯)	
57	20.79	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$	-	294.255 88	293.248 5	-0.1	-H	methyl linolelaidate(反亚油酸甲酯)	
58	21.48	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2$	-	308.271 53	307.264 8	0.5	-H	mandenol(亚油酸乙酯)	[15]
59	20.21	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_5$	-	490.365 82	489.357 9	-0.7	-H	7-oxomogroside V _{qt} (7-氧化-罗汉果苷 V _{qt})	
60	23.87	$\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_6$	-	576.438 99	621.437 3	0.1	+HCOO	sitogluside(β -胡萝卜素)	[22]
61	19.08	$\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{O}_9$	-	650.439 38	695.439 0	1.4	+HCOO	11-oxomogroside IA1(11-氧化-罗汉果苷 IA1)	
62	15.94	$\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{O}_9$	-	650.439 38	649.431 7	-0.4	-H	12-oxomogroside IE1(12-氧化-罗汉果苷 IE1)	
63	24.17	$\text{C}_{46}\text{H}_{74}\text{O}_{16}$	-	882.497 69	881.490 6	0.2	-H	sapindoside B(无患子皂苷)	[23]
64	11.69	$\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{O}_{18}$	-	946.550 12	991.548 4	0.1	+HCOO	11-dehydroxymogroside III(11-去羟基氧化罗汉果苷III)	

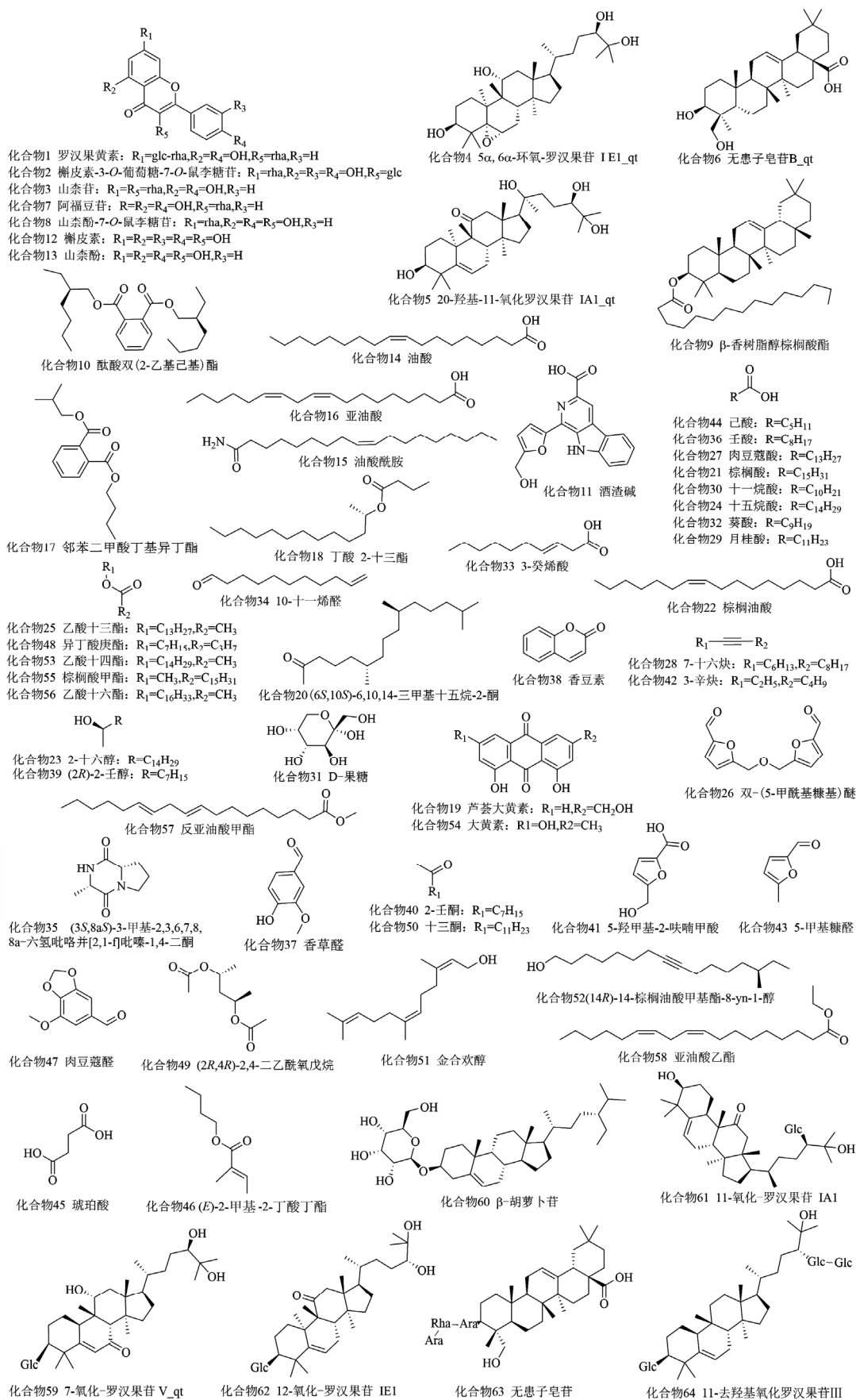


图3 化合物结构图

Fig. 3 Structure diagram of compounds

3.3 主要类别化合物的鉴别及裂解规律研究

3.3.1 黄酮类化合物的鉴定 通过整合正、负离子模式数据,最终鉴定 7 个黄酮类化合物,该类化合物主要包括黄酮苷元和含糖基的黄酮苷,黄酮苷多见丢失糖基后的苷元碎片离子及环断裂产生的碎片。该类化合物裂解过程中容易发生脱糖基、脱水、环的逆狄尔斯-阿尔德反应(RDA)裂解,以及 CO、CO₂、CHO 等一些中性分子丢失。例如 3 号化合物山柰苷,化学式为 C₂₇H₃₀O₁₄,在负离子模式下,准分子峰为 m/z 623.163 0 [M+HCOO]⁻,脱去一分子鼠李糖,得 m/z 431.098 60 [M+HCOO-rha]⁻,再脱去一分子鼠李糖,得 m/z 283.024 73 [M+HCOO-rha-rha]⁻,中间环发生断裂,

分别得 m/z 151.003 58 和 m/z 160.015 98。查阅相关文献和离子碎片,推测出该化合物为山柰苷,见图 4。

3.3.2 三萜类化合物的鉴定 通过整合正、负离子模式数据,最终鉴定 10 个三萜类化合物,因为闭环三萜类结构较稳定,常见断裂发生在除闭环外上,以 4 号化合物为例,化学分子式为 C₃₁H₅₄O₅,在正离子模式下,准分子峰为 m/z 507.402 8 [M+H]⁺,闭环外接的长碳链发生断裂,形成了 m/z 447.346 91 [M+H-C₃H₇O]⁺ 的含环片段和 m/z 109.100 36 [C₈H₁₃+H]⁺ 的碳链片段。查阅相关文献和离子片段,推断 4 号化合物为 5 α ,6 α -环氧-罗汉果苷 I E₁_qt,见图 5。

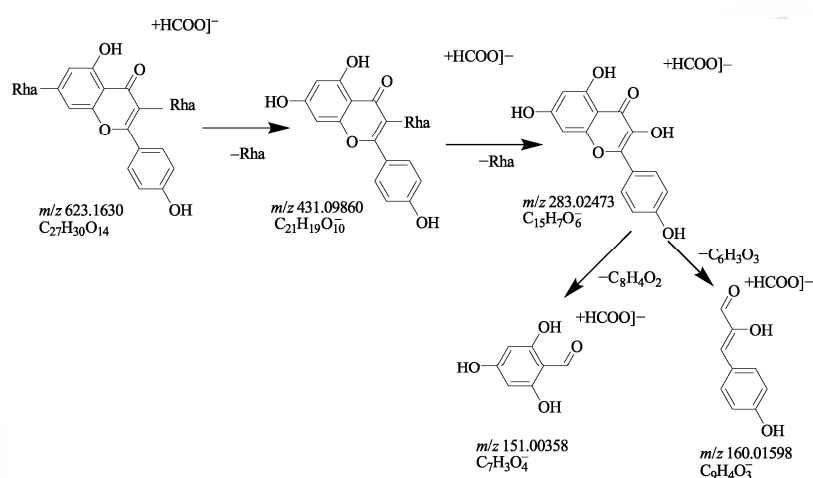


图 4 负离子模式下山柰苷可能的裂解途径

Fig. 4 Possible cleavage pathway of kaempferol in negative ion mode

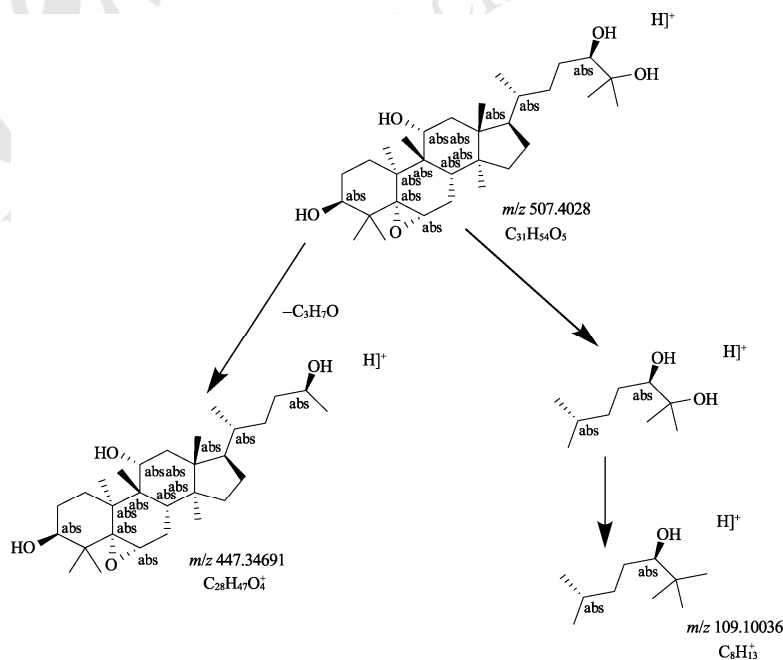


图 5 正离子模式下 5 α ,6 α -环氧-罗汉果苷 I E₁_qt 可能的裂解途径

Fig. 5 Possible cleavage pathway of 5 α ,6 α -epoxymogroside I E₁_qt in positive ion mode

4 讨论

本研究采用 UPLC-Q-TOF-MS 对罗汉果叶醇提物溶液进行快速定性研究。通过 TCMSP 数据库及文献检索自建数据库,采用 UNIFI 软件对质谱采集的准分子离子峰、化学物质碎片离子、保留时间、元素组成、相对分子质量等信息进行分析比对,在正、负离子模式下,罗汉果叶醇提物中共表征出 64 个化合物,其中黄酮类 7 个,酸类 14 个,酯类 12 个,三萜类 10 个,酮类 4 个,醇类 4 个,其他类 13 个,其中多种成分已被报道。据报道,罗汉果叶中黄酮类化合物罗汉果黄素、槲皮素-3-O-葡萄糖-7-O-鼠李糖苷、山柰苷和槲皮素等,三萜类化合物 5 α ,6 α -环氧-罗汉果苷、20-羟基-11-氧化罗汉果苷 IA1 等成分在罗汉果中也存在。研究表明,罗汉果叶还具有抗氧化、抗疲劳和活血化瘀等药理作用^[23],与罗汉果药理作用部分相同。

综上所述,作为药食同源的罗汉果果实广泛应用于临床,而传统应用中其叶通常被废弃,通过 UPLC-Q-TOF-MS 研究发现,罗汉果果实与叶中主要化学成分相同,据报道药理作用也相近,本研究为实现罗汉果药用植物的综合利用提供了科学依据。

REFERENCES

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2020: 221.
- [2] LI D P, ZHANG H R. Studies and uses of Chinese medicine Luohanguo—a special local product of Guangxi[J]. Guihaia(广西植物), 2000, 20(3): 269-275.
- [3] 鞠伟, 程云燕, 张健. 罗汉果研究概况综述[J]. 广西轻工业, 2001, 17(4): 4-6.
- [4] LU Y, ZHU S H, HE Y J, et al. Systematic characterization of flavonoids from *Siraitia grosvenorii* leaf extract using an integrated strategy of high-speed counter-current chromatography combined with ultra high performance liquid chromatography and electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. J Sep Sci, 2020, 43(5): 852-864.
- [5] YANG J X. The extraction and separation flavone components from Luohanguo leaves[D]. Guilin: Guangxi Normal University, 2005.
- [6] TANG Y T, HOU X T, DU Z C, et al. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of *Siraitiae Fructus* and predictive analysis on quality markers[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2021, 52(9): 2843-2850.
- [7] ZHANG N, WEI X Y, LIN L D. Chemical constituents from the leaves of *Siraitia grosvenorii*(swingle) C. Jeffrey[J]. J Trop Subtrop Bot(热带亚热带植物学报), 2014, 22(1): 96-100.
- [8] HU C L, ZHENG C J, CHENG R B, et al. Chemical constituents from roots of *Fagopyrum tataricum*[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2012, 43(5): 866-868.
- [9] 张丹. 草麻黄表观型化学组成特征研究柳叶白前化学成分的研究[D]. 北京: 北京协和医学院, 2014.
- [10] LI L, CUI S L, MU G J, et al. Research progress of peanut breeding with high oleic acid[J]. Chin J Oil Crop Sci(中国油料作物学报), 2019, 41(6): 986-997.
- [11] LIU B J, CHEN G Y, JIAN L, et al. Chemical constituents from stems of *Polyalthia plagioneura* (I)[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2011, 42(7): 1264-1266.
- [12] MOHAMMED J K, MAHDI A A, AHMED M I, et al. Phenolic compounds and the physicochemical, nutritional, antioxidant, and functional characteristics of peel, flesh, and kernel of *Medemia argun* (Argun palm) fruit[J]. J Food Meas Charact, 2019, 13(3): 2275-2287.
- [13] SHEN J, YANG J S. Chemical constituents from fruit of *Garcinia cowa*[J]. Chin Pharm J(中国药理学杂志), 2006, 41(9): 660-661.
- [14] LI M X, LIU C F, WANG R, et al. Optimization of fermentation process and analysis of aroma components of yellow peach wine[J]. J Food Sci Biotechnol(食品与生物技术学报), 2021, 40(10): 39-49.
- [15] CHEN L, WANG X F, LI Z N, et al. Enzymatic extraction of aromatic components from Xinyang Maojian tea[J]. Food Res Dev(食品研究与开发), 2021, 42(13): 91-97.
- [16] CHENG Y X, YANG Q S, WANG Y H, et al. Determination of vanillin in turmeric and turmeric extracts[J]. China Food Addit(中国食品添加剂), 2020, 31(7): 115-119.
- [17] GAO X, YANG Y X, ZHANG X N, et al. Simultaneous determination of 3 coumarins in the flower of *Cacalia tangutica* (Franch.) Hand.-Mazz. by HPLC-PDA[J]. Northwest Pharm J(西北药学杂志), 2021, 36(4): 542-545.
- [18] PATIAL P K, CANNON D S. Evaluation of volatile compounds, phenolic acids, antioxidant potential and DFT study of essential oils from different parts of *Araucaria columnaris* (G. Forst.) Hook. from India[J]. Food Chem Toxicol, 2020(141): 111376.
- [19] KIM M J, KIM D C, KWON J, et al. Anti-inflammatory metabolites from *Chaetomium nigricolor*[J]. J Nat Prod, 2020, 83(4): 881-887.
- [20] ZHANG X Y, KONTOUDAKIS N, BLACKMAN J, et al. Determination of 13 volatile aldehyde compounds in wine by GC-QQQ-MS: P-benzoquinone to dissociate hydrogen sulfite addition products[J]. Food Anal Methods, 2019, 12(6): 1285-1297.
- [21] CHEN L J, GAO J H, WANG S, et al. Identification of the aroma compounds in orange oil by gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry[J]. Fine Chem(精细化工), 2012, 29(2): 142-146, 208.
- [22] YU B. Study on chemical constituents of *Siraitia grosvenorii* (swingle) C. Jeffrey leaves[D]. Guilin: Guangxi Normal University, 2008.
- [23] MAO Q, JIA X S. Studies on the chemical constituents of *Lonicera fulvotomentosa* HSU et S. C. Cheng[J]. Acta Pharm Sin(药理学学报), 1989, 24(4): 269-274.

收稿日期: 2022-01-04

(本文责编: 李艳芳)