

# 藏药蕨麻的化学成分UHPLC-Q-TOF/MS分析

阎莹莹,张 陈,张文会\*

(西藏自治区农牧科学院农产品开发与食品科学研究所,西藏 拉萨 850000)

**摘 要:**蕨麻不仅是藏区百姓的传统食品,还是藏医习用药材,本试验以西藏拉萨市蕨麻块根为原料,使用液质联用法对蕨麻进行活性成分快速定性研究。用80%甲醇进行提取,采用Waters Xevo G2-XS QTOF高分辨质谱进行分析;色谱条件为Waters BEH C18色谱柱(2.1 mm×100 mm,1.7 μm),以0.1%—甲酸水溶液(A)—乙腈(B)为流动相梯度洗脱(0~2 min,5%~10%B;2~10 min,10%~20%B;10~15 min,72%~100%B;15~71 min,2%~100%B;71~72 min,2%B),流速0.3 mL/min,进样量3 μL;质谱条件为电喷雾离子源(ESI),检测范围m/z 50~1 000,负离子模式采集。鉴定解谱得出27个化合物,其中含五对同分异构体,负模式下则鉴定黄酮类化合物21个、三萜类化合物6个。本研究为鉴别藏药蕨麻的化学成分提供一种准确快速的方法,为蕨麻在药品与食品领域的利用开发提供理论基础。

**关键词:**蕨麻;化学成分;藏药

中图分类号:S567.2

文献标志码:A

## UHPLC-Q-TOF/MS Analysis of Chemical Constituents from Roots of Tibetan Medicine *Potentilla Anserina* L.

YAN Yingying, ZHANG Chen, ZHANG Wenhui\*

(Institute of Agricultural Product Development and Food Science, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Tibet Lhasa 850000, China)

**Abstract:** The underground root of *Potentilla anserina* is the traditional food of the people in Tibetan areas, and it is also commonly used as Tibetan medicine. In this study, a rapid qualitative study by LC-MS was conducted on the active components of *Potentilla anserina* tuber root in Lhasa, Tibet. The tuber root was extracted by 80% methanol and analyzed by Waters Xevo G2-XS QTOF high resolution mass spectrometry. The chromatographic conditions were Waters BEH C18 column (2.1×100mm, 1.7μm) with gradient elution of 0.1% formic acid (A) -acetonitrile (B) as mobile phase (0~2 min, 5%~10%B; 2~10 min, 10%~20% B; 10~15 min, 72%~100% B; 15~71 min, 2%~100% B; 71~72 min, 2%B), the flow rate 0.3 mL/min, the sample size 3 μL. The mass spectrum conditions were electrospray ion source (ESI), detection range m/z 50~1000, negative ion mode acquisition. Twenty-seven compounds were identified, including five pairs of isomers. Under negative mode, twenty-one flavonoids and six triterpenoids were identified. This study provides an accurate and rapid method for the identification of chemical constituents of *Potentilla anserina*, and provides a theoretical basis for the utilization and development of *potentilla anserina* in the field of medicine and food.

**Key Words:** *Potentilla Anserina* L.; chemical composition; Tibetan medicine

蕨麻(*Potentilla anserina* L.)为蔷薇科(*Rosa-ceae*)委陵菜属(*Potentilla*),又名人参果、延寿草、蕨麻委陵菜、鹅绒委陵菜等,藏语音译为“戳玛”“卓老

洒曾”,是藏医习用草药。蕨麻分布较广,横跨亚欧美三洲北半球温带,以及南美智利、大洋洲、新西兰和塔斯马尼亚岛等地,在我国广泛分布于东北、西北,西南地区,但仅在甘肃、青海、西藏高寒地区的蕨麻根部膨大形成块根(人参果),具有生津止渴、健脾益胃、益气补血的功效<sup>[1-5]</sup>。蕨麻富含人体必需的蛋白质、脂肪和糖类,以及人体所需18种氨基酸和多种维生素,具有较高的营养价值<sup>[6-8]</sup>。现代药理研究发现,其具有抗氧化、抗衰老、抗炎、抗高

作者简介:2023-01-28

基金项目:西藏自治区农牧科学院农产品开发与食品科学研究所自然科学基金项目(XZNKYSPS-YB-06)。

作者简介:阎莹莹(1993-),女,实习研究员,主要从事西藏特色资源基础与应用研究,E-mail:764836036@qq.com;\*为通讯作者:张文会(1969-),男,研究员,主要从事西藏特色资源基础与应用研究,E-mail:zhhf08@163.com。

脂血症、保肝和免疫调节等活性<sup>[9-12]</sup>。《藏药志》记载,蕨麻“甘、凉;收敛止血,止咳利痰,滋补;治诸血症及下痢”。此外,《晶珠本草》《西藏常用中草药》等书对该植物也均有记载<sup>[13]</sup>。在青藏高原民间,蕨麻常作为藏药和保健品来使用,由于受其特殊地理区域的限制,市场来源为野生,有关蕨麻的研究极少<sup>[14]</sup>。上述研究表明蕨麻具有较高的营养价值和药用价值,而化学成分研究不足限制了其资源的开发利用。本研究采用液质联用的方法开展研究,以西藏拉萨市售蕨麻块根为原料,化学成分用80%甲醇进行提取,通过 Waters Xevo G2-XS QTOF 高分辨质谱进行解谱分析,以期更精准地确定出蕨麻功效的化合物。

1 材料与方法

1.1 样品、试剂与仪器

试验所用样品为蕨麻干品,购于西藏自治区拉萨市八廓街市场,经检查均无病虫害和机械损伤,并于室温、阴凉处贮藏备用。

乙醇(分析纯)、甲醇(分析纯)、乙腈(色谱纯)、甲醇(色谱纯)购于成都市科龙化工试剂厂;葡萄糖(分析纯)购于国药集团化学试剂有限公司;苯酚(分析纯)购于成都市芪征化玻有限公司。

Waters Xevo G2-XS QTOF 高分辨质谱购于沃特世科技(上海)有限公司;FY-250 中药粉碎机购于永康市久品工贸有限公司;UV-6100 扫描型紫外可见分光光度计购于上海美普达仪器有限公司;Gentrifuge 5180R 高速冷冻离心机购于德国 eppendorf 公司;FA2104 电子天平购于上海舜宇恒平科学仪器有限公司。

1.2 样品制备及检测

1.2.1 样品制备

样品(蕨麻块根)打粉,过60目筛,称取1g,加入25 mL 80% 甲醇(本试验室样品检测常用方法中提取试剂浓度)40 ℃超声40 min,6 000 r/min 离心10 min,收集上清液,0.22 μL 滤膜过滤,进样2 μL。

1.2.2 色谱条件

采用 Waters Xevo G2-XS QTOF 高分辨质谱分析仪,负离子模式,DAD 扫描范围为200~400 nm,检测波长(280 nm,320 nm,350 nm),流速0.3 mL/min,Waters BEH C18 (2.1×100 mm,1.7 μm)色谱柱,流动相:A 为0.1 %甲酸水,B 为乙腈;洗脱梯度如表1所示。

表1 洗脱梯度表

| T/min | A  | B   |
|-------|----|-----|
| 0     | 95 | 5   |
| 2     | 90 | 10  |
| 10    | 80 | 20  |
| 15    | 60 | 40  |
| 17    | 30 | 70  |
| 18    | 0  | 100 |

1.2.3 质谱条件

本试验采用电喷雾电离质谱负离子扫描模式,设置参数如下:毛细管电压3 kV,样品锥电压40 V,源补偿电压80 V,离子源温度为120 ℃,去溶剂温度250 ℃,锥孔气流量50 L/h,脱溶剂气流量600 L/h,扫描范围:50~1 500 Da。

1.2.4 试验结果处理

根据质谱图中测得的物质特征,各化合物的保留时间(tR)和一级、二级质谱信息,结合查阅文献、MassBank、HMDB 4.0<sup>[15-16]</sup>等数据库对化合物进行分析,确定化合物结构(表2)。

表2 蕨麻在负离子模式下的UHPLC-Q-TOF/MS成分分析

| Peak no. | R <sub>t</sub> (min) | [M-H] <sup>-</sup> /(m·z <sup>-1</sup> ) | 分子式   | 碎片离子                        | 鉴定化合物                 | 类别 |
|----------|----------------------|--|---|-----------------------------|-----------------------|----|
|          |                      |  |   | MS/ MS/(m·z <sup>-1</sup> ) |                       |    |
| 1        | 1.425                | 467.1230                                 | C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> | 305,221, 125                | 圣草酚-7-O-葡萄糖苷          | 黄酮 |
| 2        | 1.862                | 467.1185                                 | C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> | 305,188, 125                | 圣草酚-7-O-葡萄糖苷          | 黄酮 |
| 3        | 2.050                | 305.0634                                 | C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>  | 261,219,179,125,109         | 槲儿茶酸                  | 黄酮 |
| 4        | 2.354                | 783.0720                                 | C <sub>35</sub> H <sub>44</sub> O <sub>20</sub> | 301,275,257,229             | 槲皮素-O-乙酰基戊糖苷-鼠李糖-葡萄糖苷 | 黄酮 |
| 5        | 2.845                | 451.1208                                 | C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub> | 289,245                     | 柚(苷)配基-7-O-葡萄糖苷       | 黄酮 |
| 6        | 3.459                | 467.1185                                 | C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> | 305,188, 125                | 圣草酚-7-O-葡萄糖苷          | 黄酮 |
| 7        | 3.512                | 633.0707                                 | C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> O <sub>18</sub> | 463,301,285,229             | 槲皮素-3-O-葡萄糖苷          | 黄酮 |

续表

| Peak no. | R <sub>t</sub> (min) | [M-H] <sup>-</sup> /(m·z <sup>-1</sup> ) | 分子式   | 碎片离子                        | 鉴定化合物                 | 类别 |
|----------|----------------------|--|---|-----------------------------|-----------------------|----|
|          |                      |  |   | MS/ MS/(m·z <sup>-1</sup> ) |                       |    |
| 8        | 3.514                | 783.0663                                 | C <sub>35</sub> H <sub>44</sub> O <sub>20</sub> | 301,275,257,229             | 槲皮素-O-乙酰基戊糖苷-鼠李糖-葡萄糖苷 | 黄酮 |
| 9        | 3.933                | 289.0724                                 | C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>  | 245,109                     | 没食子儿茶素                | 黄酮 |
| 10       | 4.386                | 633.0707                                 | C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> O <sub>18</sub> | 463,301,285,229             | 槲皮素-3-O-葡萄糖苷          | 黄酮 |
| 11       | 5.678                | 463.0467                                 | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub> | 301,300                     | 槲皮素-3-半乳糖甙            | 黄酮 |
| 12       | 7.286                | 783.0663                                 | C <sub>35</sub> H <sub>44</sub> O <sub>20</sub> | 301,275,257,229             | 槲皮素-O-乙酰戊糖苷-鼠李糖基-葡萄糖苷 | 黄酮 |
| 13       | 7.303                | 433.0378                                 | C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub> | 301,300                     | 柚(苷)配基-7-O-葡萄糖苷       | 黄酮 |
| 14       | 7.305                | 579.0995                                 | C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>14</sub> | 447,433,301,300,271         | 川陈皮素                  | 黄酮 |
| 15       | 7.413                | 447.0589                                 | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub> | 301,300                     | 槲皮素-3-O-鼠李糖苷          | 黄酮 |
| 16       | 7.536                | 595.1313                                 | C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> O <sub>13</sub> | 301,300,271,255             | 槲皮素-3-O-葡萄糖苷-O-戊糖苷    | 黄酮 |
| 17       | 7.664                | 433.0421                                 | C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub> | 301,300                     | 柚(苷)配基-7-O-葡萄糖苷       | 黄酮 |
| 18       | 8.778                | 449.1179                                 | C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> | 287,151,135                 | 圣草酚-7-O-葡萄糖苷          | 黄酮 |
| 19       | 8.816                | 449.1179                                 | C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> | 287,151,135                 | 圣草酚-7-O-葡萄糖苷          | 黄酮 |
| 20       | 10.055               | 447.0545                                 | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub> | 315,300,271,243             | 槲皮苷                   | 黄酮 |
| 21       | 10.416               | 447.0545                                 | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub> | 315,300,271,243             | 槲皮苷                   | 黄酮 |
| 22       | 15.626               | 649.4000                                 | C <sub>36</sub> H <sub>58</sub> O <sub>10</sub> | 487                         | 刺梨苷                   | 萜类 |
| 23       | 15.878               | 487.3426                                 | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub>  | 469                         | 阿江榄仁酸                 | 萜类 |
| 24       | 15.883               | 649.4052                                 | C <sub>36</sub> H <sub>58</sub> O <sub>10</sub> | 487,469                     | 野蔷薇苷                  | 萜类 |
| 25       | 17.290               | 647.3716                                 | C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> O <sub>10</sub> | 485,467                     | 2-氧代坡模醇酸-O-β-D-吡喃葡萄糖酯 | 萜类 |
| 26       | 17.259               | 485.3284                                 | C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub>  | 467                         | 2-氧代坡模醇酸              | 萜类 |
| 27       | 18.953               | 485.3239                                 | C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub>  | 467                         | 2-氧代坡模醇酸异构体           | 萜类 |

2 结果与分析

通过解析图1蕨麻的粒子流色谱图,将获得数据同已有文献中的质谱数据、质谱裂解规律等进行

比较,共计鉴定得出27个化合物,其中鉴定所得化合物1,2,6,18;19,4,8,12,5,13;17,7,10,20;21均为同分异构体,结果如图1所示。

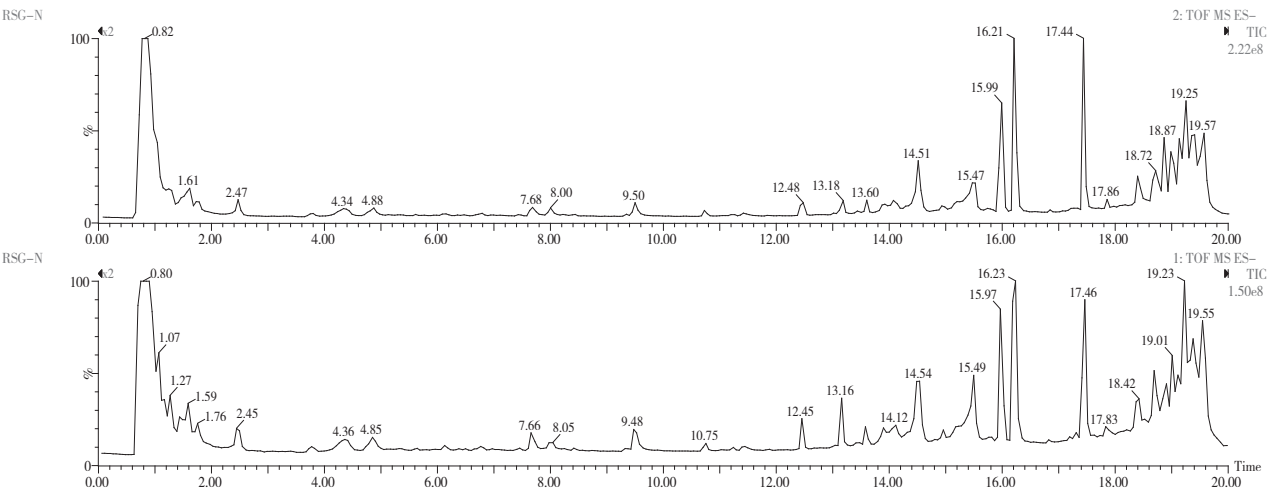


图1 蕨麻负模式离子流

### 3 结论

蕨麻作为药食两用植物资源,具有较高的营养价值和药用价值。本研究建立了蕨麻块根中部分化合物的液质联用分析法,对质谱数据同已有文献进行对比,鉴定得出蕨麻中的27个化合物,分别归属于黄酮类和三萜类,其中鉴定的黄酮类化合物最多,共鉴定出10种,分别是圣草酚-7-O-葡萄糖苷、槲儿茶酸、槲皮素-O-乙酰基戊糖苷-鼠李糖-葡萄糖苷、柚(苷)配基-7-O-葡萄糖苷、槲皮素-3-O-葡萄糖苷、没食子儿茶素、槲皮素-3-半乳糖甙、川陈皮素、槲皮素-3-O-葡萄糖苷-O-戊糖苷、槲皮苷,其中圣草酚-7-O-葡萄糖苷有5种同分异构体,槲皮素-O-乙酰基戊糖苷-鼠李糖-葡萄糖苷有3种同分异构体,柚(苷)配基-7-O-葡萄糖苷有3种同分异构体,槲皮素-3-O-葡萄糖苷有3种同分异构体,槲皮苷有2种同分异构体。三萜类共鉴定出5种,分别是刺梨苷、野鸦椿酸(阿江榄仁酸)、野蔷薇苷、2-氧代坡模醇酸-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖酯、2-氧代坡模醇酸。相比较而言,本研究对蕨麻化学成分分析较全面,这为下一步开展该物种药效物质基础研究奠定了基础,对进一步开发利用该药食两用的青藏高原特色资源具有重要指导意义。

#### 参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 第十七卷 [M]. 北京:科学出版社,2006.
- [2] 吴征镒. 新华本草纲要 [M]. 第三册. 上海:上海科学技术出版社,1990.
- [3] 石继鹏. 蕨麻多糖抗高原缺氧作用及机制研究 [D]. 兰州:西北师范大学,2020.
- [4] 石继鹏,李晓琳,陈乐乐,等. 蕨麻多糖对大鼠高原脑水肿和肺水肿的保护作用 [J]. 国际药学研究杂志,2020,47(7):542-548.
- [5] 刘迪. 蕨麻黄酮对镉氧化毒性介导骨质疏松症的干预作用及其机制研究 [D]. 兰州:兰州大学,2020.
- [6] 黄中红. 青海省藏区蕨麻的开发与利用 [J]. 北方园艺,2011(18):193-195.
- [7] 王晋,张坚,康胜利,等. 青海产蕨麻营养成分的研究 [J]. 青海医药杂志,1998,28(2):52-53.
- [8] 刘志军,白瑶,郭丽霞,等. 蕨麻的化学成分及药理活性研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报,2015,6(9):3569-3574.
- [9] 杨永昌,中科院西北高原生物研究所. 藏药志 [M]. 西宁:青海人民出版社,2019.
- [10] 吴嘉,张在其,余黄合,等. 委陵菜属植物的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中国中药杂志,2022,47(6):1509-1538.
- [11] 孙富增,李霞,李雅潇,等. 蕨麻多酚对大鼠心肌细胞缺氧损伤的保护作用研究 [J]. 武警后勤学院学报(医学版),2021,30(4):1-5.
- [12] 陈飞,孙富增,吴亭桦,等. 蕨麻多酚抗缺氧诱导的大鼠心肌细胞凋亡作用研究 [J]. 中国药师,2020,23(6):1016-1021.
- [13] 李军乔. 野生资源植物—蕨麻 (*Potentilla Anserina* L.) 的生物学特性及应用研究 [D]. 杨凌:西北农林科技大学,2004.
- [14] HORAI H, ARITA M, KANAYA S, et al. MassBank: a Public Repository for Sharing Mass Spectral Data for Life Sciences [J]. Journal of Mass Spectrometry, 2010,45(7):703-714.
- [15] WISHART D S, FEUNANG Y D, MARCU A, et al. HMDB 4.0: The Human Metabolome Database for 2018 [J]. Nucleic Acids Research, 2018,46(D1):608-617.
- [16] 郭文霞,张玲,刘艳丽,等. 藏药人参果的化学成分研究 [J]. 中药材,2018,41(11):2578-2582.