

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw202306005

张静, 郝北泉, 李寅庆, 等. 2024. 中药库拉索芦荟化学成分的液质定性分析 [J]. 广西植物, 44(2): 313–326.

ZHANG J, HAO BQ, LI YQ, et al., 2024. Qualitative analysis of chemical constituents of Aloe made from *Aloe barbadensis* by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Guihaia*, 44(2): 313–326.

中药库拉索芦荟化学成分的液质定性分析

张静¹, 郝北泉¹, 李寅庆², 皮国沛², 徐风^{1*}, 刘广学¹, 尚明英¹, 蔡少青¹

(1. 北京大学药学院生药学研究室, 北京 100191; 2. 河北御芝林药业有限公司, 石家庄 050035)

摘要:为阐明中药库拉索芦荟(*Aloe barbadensis*)叶的汁液浓缩干燥物的化学成分,该研究采用 HPLC-DAD-ESI-IT-TOF-MSⁿ技术,结合对照品对比和文献检索,对其进行系统的定性分析。以水(A)-乙腈(B)为流动相进行梯度洗脱,流速为 1.0 mL·min⁻¹,质谱使用 ESI 离子源,采用负离子模式分析液质数据。结果表明:(1)首次阐明中药库拉索芦荟中蒽醌类(芦荟大黄素、大黄素甲醚、大黄素-8-O-β-D-吡喃葡萄糖苷)、蒽酮类(芦荟素 A、芦荟糖苷 A)、色酮类(芦荟新苷 D、7-O-甲基芦荟新苷 A、altechromone A、芦荟苦素、芦荟新苷 G、芦荟新苷 C)、α-吡喃酮类(芦荟宁 A、芦荟宁 B)四类成分的主要化合物的裂解途径。蒽醌类化合物的裂解途径以失去 CO₂和 CO 为主,蒽酮类化合物的裂解途径以己糖苷的裂解和失去 CO 为主,色酮类化合物的裂解途径以己糖苷的裂解和酯基的水解为主,α-吡喃酮类的裂解途径主要包括己糖苷的裂解、CO₂和 H₂O 的丢失等。(2)共检测到 168 种化学成分,参考相关文献、数据库和对照品数据共鉴定/指认了其中的 78 种化学成分,包括 3 种蒽醌类成分、29 种蒽酮类成分、35 种色酮类成分、7 种 α-吡喃酮类成分、4 种其他类成分;78 种化学成分中有 23 种为新发现的库拉索芦荟叶的化学成分,其中 aloinoside D、isoeleutherin、ethylidene-aloenin 等 14 种成分具有抗菌、抗炎或清除自由基等药理活性。该研究结果进一步丰富了中药库拉索芦荟的化学成分信息,为芦荟的药效物质基础研究及质量控制奠定了基础。

关键词:芦荟, HPLC-DAD-ESI-IT-TOF-MSⁿ, 蒽醌, 蒽酮, 色酮, 化学成分, 裂解途径

中图分类号: Q946 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2024)02-0313-14

Qualitative analysis of chemical constituents of Aloe made from *Aloe barbadensis* by liquid chromatography-mass spectrometry

ZHANG Jing¹, HAO Beiquan¹, LI Yinqing², PI Guopei², XU Feng^{1*},
LIU Guangxue¹, SHANG Mingying¹, CAI Shaoqing¹

(1. Division of Pharmacognosy, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China;

2. Hebei Yuzhilin Pharmaceutical Co., Ltd., Shijiazhuang 050035, China)

收稿日期: 2023-08-12

基金项目: 新药创制国家科技重大专项(2019ZX09201004)。

第一作者: 张静(1998-), 硕士研究生, 主要从事中药分析和体内代谢研究, (E-mail) 2011210080@stu.pku.edu.cn。

*通信作者: 徐风, 副教授, 主要从事中药质量和药效物质研究, (E-mail) xufeng76@hsc.pku.edu.cn。

Abstract: To clarify the chemical constituents of the traditional Chinese medicine Aloe made from *Aloe barbadensis*, i.e., the concentrated dry matter of the juice of the leaves of *A. barbadensis*, a systematic qualitative analysis of them was conducted using the technique of HPLC-DAD-ESI-IT-TOF-MSⁿ in conjunction with the comparison of reference compounds and literature search. The gradient elution was performed with water (A)-acetonitrile (B) as mobile phase at a flow rate of 1.0 mL · min⁻¹. The liquid chromatography-mass spectrometry data were acquired under alternate negative ion and positive ion detection mode using an ESI ion source. The structure elucidation of the chemical constituents was mainly based on negative ion mass spectrometry data. The results were as follows: (1) For the first time, the fragmentation pathways of anthraquinones (aloe-emodin, physcion, and emodin-8-*O*- β -D-glucoside), anthrones (aloin A, aloinoside A), chromones (aloesin D, 7-*O*-methylaloesin A, altechromone A, aloesin, aloeresin G, and aloeresin C), and α -pyranones (aloenin A, aloenin B) in Aloe made from *A. barbadensis* were clarified. The fragmentation pathway of anthraquinones was dominated by loss of CO₂ and CO, and that of anthrones was dominated by cleavage of hexosides and loss of CO. The fragmentation pathways of chromones was dominated by cleavage of hexosides and hydrolysis of the ester group, and that of α -pyranones was dominated by cleavage of hexosides and loss of CO₂ and H₂O. (2) A total of 168 chemical constituents of Aloe made from *A. barbadensis* were detected, and 78 of them were identified on the basis of reference compound comparison, literature retrieval, and chemical database (such as SciFinder) searching. The 78 compounds included 3 anthraquinones, 29 anthrones, 35 chromones, 7 α -pyranones and 4 other constituents. Twenty-three of 78 compounds were discovered in the leaves of *A. barbadensis* for the first time. Fourteen of 23 were newly discovered compounds, including aloinoside D, isoeleutherin, and ethylidene-aloenin, possessed antibacterial, anti-inflammatory, or free radical scavenging activities. The results of this study further enrich the information on the chemical constituents of the traditional Chinese medicine Aloe made from *A. barbadensis*, and lay a foundation for the study of the therapeutic material basis and quality control methods of Aloe.

Key words: Aloe, HPLC-DAD-ESI-IT-TOF-MSⁿ, anthraquinone, anthrone, chromone, chemical constituents, fragmentation pathways

据《中华人民共和国药典》(一部,2020年版,以下简称《中国药典》)记载,中药芦荟为百合科植物库拉索芦荟(*Aloe barbadensis*)、好望角芦荟(*A. ferox*)或其他同属近缘植物叶的汁液浓缩干燥物。其具有泻下通便、清肝泻火、杀虫疗疔的功效,可用于治疗热结便秘、惊痫抽搐等。芦荟具有抗炎、抗菌、抗过敏、免疫调节等多种药理活性(樊娇娇,2018)。现代药理学研究表明,芦荟提取物对三硝基苯磺酸(TNBS)诱导的大鼠结肠炎有治疗作用(Naini et al., 2021),芦荟植物中的有效成分具有促进伤口愈合的作用(Sahu, 2013)。目前,在库拉索芦荟植物中,已报道有化学成分110种(Kahramanoğlu et al., 2019),这110种化学成分均在*A. barbadensis*(*A. vera*)中被发现,其中77种成分是从叶子(或叶汁或叶提取物)中发现的,1种成分的提取部位未见详细报道,32种是从其他部位(花、根、叶皮等)发现的,即在中药库拉索芦荟中已报道了77种化学成分。根据文献报道,中药芦荟中的化学成分主要包括蒽醌、蒽酮、多糖、黄酮、色酮、有机酸和甾体等(Palermo et al.,

2013;Zhong et al., 2013)。蒽醌类化合物为芦荟的主要活性成分(陈彤彤等,2022)。如芦荟大黄素具有较强的抗肿瘤、心血管保护、抗病毒等活性(李牧和杜智敏,2015);芦荟苷具有抑菌和抗炎的作用(王晔等,2018)等。如上所述,对中药库拉索芦荟及其主要活性成分的药理活性研究较为深入,其已知的化学成分已有77种(Kahramanoğlu et al., 2019),但这些化学成分是对中药库拉索芦荟众多的天然药物化学研究结果的汇总,而对一份中药库拉索芦荟样品究竟可以检测到多少种化学成分及其主要化学成分的液质裂解规律尚未见有系统的研究。在以往研究中(吴小芳等,2014;Nazeam et al., 2017;Bendjedid et al., 2021;陈彤彤等,2022),在一次分析中同时可鉴定出的芦荟化学成分不超过40种。此外,液相色谱-二极管阵列检测器-电喷雾离子化-离子阱-飞行时间-多级质谱(HPLC-DAD-ESI-IT-TOF-MSⁿ)技术具有高灵敏度、高分辨率、高质量精度和宽质量范围的特点,其被认为是一种理想的结构鉴定工具(王炳然等,2023)。因此,本研究采用该技术快速检测和

鉴定/指认中药库拉索芦荟的化学成分,拟探讨以下问题:(1)阐明一份具体的中药库拉索芦荟样品中究竟可以检测到多少种化学成分;(2)发现更多的化学成分并为其药效物质及质量控制研究提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器和材料

Shimadzu LC-MS-IT-TOF 系统 (Shimadzu, 日本),包括 LC-20AD 输液泵(2 个)、SIL-20AC 自动进样器、CTO-20AC 柱温箱、SPD-M20A 二极管阵列检测器、CBM-20A 控制器。万分之一电子天平 (Sartorius, 美国); Milli-Q 超纯水制备仪 (Millipore, 美国); 3-30K 低温离心机 (Sigma, 美国); KQ-500DE 超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司, 中国); MD200-2 氮吹仪 (杭州奥盛仪器有限公司, 中国); Buchi R-20 旋转蒸发仪 (Buchi, 瑞士); 乙腈、甲醇、甲酸、乙醇 (Fisher, 美国, 色谱纯)。

中药芦荟 (批号 F20060102, 2021 年 3 月 12 日由河北御芝林公司提供; 该芦荟于 2020 年 6 月购自陕西嘉禾药业有限公司, 批号 CLH-C-A00617B), 根据《中国药典》芦荟【性状】、【鉴别】和【含量测定】项下的描述, 经北京大学药学院徐风副教授鉴定为百合科植物库拉索芦荟 (*Aloe barbadensis*) 叶的汁液浓缩干燥物, 即中药库拉索芦荟, 其质量符合《中国药典》规定。芦荟新苷 D (PS0801-0025, 25 mg)、芦荟素 A (PS0136-0025, 25 mg)、芦荟大黄素 (PS1255-0025, 25 mg)、7-O-甲基芦荟新苷 A (PS0799-0010, 10 mg)、大黄素甲醚 (PS010626, 20 mg)、大黄素-8-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (PS011865, 20 mg) 均购自成都普思生物科技股份有限公司; 芦荟苦素 (B23136-20, 20 mg) 购自上海源叶生物科技有限公司; altechromone A (M095312, 5 mg) 和芦荟宁 A (M044622, 5 mg) 均购自北京迈瑞达科技有限公司。所有对照品的纯度均大于 98.0% (HPLC, 254 nm)。

1.2 方法

1.2.1 供试品溶液的制备 取中药库拉索芦荟, 粉碎过五号筛, 精密称定 0.20 g, 加入 20 mL 甲醇, 称定质量, 20 °C 超声提取 30 min, 放冷至室温, 再称定质量, 用甲醇补足缺失的质量, 摇匀, 4 °C、7 104 g 离心 15 min, 取 2 mL 上清液, 经 0.22 μm 微孔滤

膜过滤, 氮吹至干, 再加 100 μL 甲醇溶解, 即得中药库拉索芦荟提取物供试品溶液, 储存于 -20 °C 冰箱中备用。

1.2.2 对照品溶液的制备 精密称取对照品 10.00 mg, 溶解于 10 mL 甲醇中, 配制成 1 mg · mL⁻¹ 的溶液, 精确吸取每种对照品溶液 100 μL, 混匀后配制成含有 9 种对照品的混合对照品溶液, 待液质分析。

1.2.3 液质分析条件 Phenomenex Gemini C₁₈ 色谱柱 (250 mm × 4.6 mm, 5.0 μm), Phenomenex Security Guard (4 mm × 3.0 mm, 5.0 μm) 保护柱 (Phenomenex, Torrance, CA, USA)。柱温为 35 °C, 进样体积为 10 μL, 流动相为 A (纯水)、B (乙腈), 流速为 1.000 mL · min⁻¹。流动相梯度如下: 0 ~ 45 min, 10% ~ 20% B; 45 ~ 80 min, 20% ~ 25% B; 80 ~ 120 min, 25% ~ 30% B; 120 ~ 140 min, 30% ~ 35% B; 140 ~ 150 min, 35% ~ 50% B; 150 ~ 160 min, 50% ~ 70% B; 160 ~ 170 min, 70% ~ 100% B; 170 ~ 175 min, 100% B。DAD 记录波长为 190 ~ 400 nm。质谱条件如下: 电喷雾离子源 (ESI), 正负离子交替检测模式; 质量扫描范围 m/z 50 ~ 1 000 (MS), m/z 50 ~ 1 000 (MS² 和 MS³); 相对碰撞诱导解离能量为 50%; 加热块温度为 200 °C; 曲形脱溶剂管温度为 200 °C; 检测电压为 1.70 kV; 接口电压为 (+) 4.5、(-) -3.5 kV; 雾化气 (氮气) 流速为 1.5 L · min⁻¹。

1.2.4 数据处理和成分分析 采用 LCMSsolution V.3.60 软件分析所得原始质谱数据, 有对照品比对的化合物, 将供试品溶液中各成分的保留时间、准分子离子、碎片离子信息等与对照品进行比对确认。无对照品比对的化合物, 根据其保留时间、准分子离子、碎片离子, 并参考文献中报道的质谱碎片信息以及检索 SciFinder 数据库, 推测其化学结构。

2 结果与分析

本研究中, 质谱中常见的中性丢失有 30.01 Da (CH₂O)、14.01 Da (CH₂)、43.99 Da (CO₂)、44.03 Da (C₂H₄O)、27.99 Da (CO)、42.01 Da (C₂H₂O)、18.01 Da (H₂O)、60.02 Da (C₂H₄O₂) 等, 分别表明分子中含有甲醛基或甲醇基、甲基、羧基或内酯、乙醛基、羰基、乙酰基、羟基 (以 H₂O 形式失去)、乙酸基等。

2.1 芦荟化学成分对照品的质谱特征

于篇幅,仅将芦荟新苷 D 的裂解途径画出,详见图 1。

9 种化学成分对照品的质谱信息详见表 1。限

表 1 芦荟 9 种化学成分对照品的质谱数据

Table 1 Mass spectrometric data of reference compounds of nine chemical constituents of Aloe

对照品 Reference compound	质荷比 m/z	分子式 Formula	离子 Ion	特征碎片离子 Characteristic fragment ion
芦荟新苷 D Aloeresin D	555.187 7	$C_{29}H_{32}O_{11}$	$[M-H]^-$	537.172 2 $[M-H-H_2O]^-$, 511.159 1 $[M-H-C_2H_4O]^-$, 451.136 6 $[M-H-C_2H_4O-C_2H_4O_2]^-$, 297.074 3 $[M-H-C_4H_8O_4]^-$, 243.066 7, 215.074 5, 189.055 6, 163.046 0
芦荟素 A Aloin A	417.119 1	$C_{21}H_{22}O_9$	$[M-H]^-$	279.059 7 $[M-H-C_4H_8O_4-H_2O]^-$, 251.071 3 $[M-H-C_4H_8O_4-H_2O-CO]^-$, 223.075 4 $[M-H-C_4H_8O_4-H_2O-2CO]^-$, 269.080 4, 255.063 6, 241.077 0, 239.072 7
芦荟大黄素 Aloe-emodin	269.045 5	$C_{15}H_{10}O_5$	$[M-H]^-$	239.032 3 $[M-H-CH_2O]^-$, 211.037 1 $[M-H-CH_2O-CO]^-$, 183.053 1 $[M-H-CH_2O-2CO]^-$, 241.047 6, 225.046 8, 197.050 1, 181.054 5
7-O-甲基芦荟新苷 A 7-O-methylaloesin A	553.171 5	$C_{29}H_{30}O_{11}$	$[M-H]^-$	407.137 5 $[M-H-C_9H_6O_2]^-$, 365.125 3 $[M-H-C_9H_6O_2-C_2H_2O]^-$, 243.065 0 $[M-H-C_9H_6O_2-C_2H_2O-C_4H_8O_3-H_2O]^-$, 215.072 3 $[M-H-C_9H_6O_2-C_2H_2O-C_4H_8O_3-H_2O-CO]^-$, 333.096 5, 275.090 8, 191.060 7
芦荟苦素 Aloesin	393.119 1	$C_{19}H_{22}O_9$	$[M-H]^-$	273.077 8 $[M-H-C_4H_8O_4]^-$, 245.083 1 $[M-H-C_4H_8O_4-CO]^-$, 231.066 8 $[M-H-C_4H_8O_4-CO-CH_2]^-$, 203.072 5 $[M-H-C_4H_8O_4-CO-CH_2-CO]^-$, 147.049 0 $[M-H-C_4H_8O_4-CO-CH_2-CO-C_3H_4O]^-$
大黄素甲醚 Physcion	283.061 7	$C_{16}H_{12}O_5$	$[M-H]^-$	269.048 9 $[M-H-CH_2]^-$, 241.077 0 $[M-H-CH_2-CO]^-$, 225.044 3 $[M-H-CH_2-CO_2]^-$, 181.060 9 $[M-H-CH_2-2CO_2]^-$, 197.096 6
Altechromone A	189.055 7	$C_{11}H_{10}O_3$	$[M-H]^-$	174.035 9 $[M-H-CH_3 \cdot]^-$, 146.030 0 $[M-H-CH_3 \cdot -CO]^-$
大黄素-8-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 Emodin-8-O-β-D-glucoside	431.098 4	$C_{22}H_{20}O_{10}$	$[M-H]^-$	371.083 1 $[M-H-C_2H_4O_2]^-$, 311.062 3 $[M-H-2C_2H_4O_2]^-$, 297.042 3 $[M-H-2C_2H_4O_2-CH_2]^-$, 335.062 1, 307.063 5, 293.051 4, 269.051 1, 265.053 8
芦荟宁 A Aloenin A	409.114 0	$C_{19}H_{22}O_{10}$	$[M-H]^-$	391.127 3 $[M-H-H_2O]^-$, 373.111 3 $[M-H-2H_2O]^-$, 347.140 9 $[M-H-H_2O-CO_2]^-$, 317.130 0 $[M-H-H_2O-CO_2-CH_2O]^-$, 289.136 8 $[M-H-H_2O-CO_2-CH_2O-CO]^-$, 271.127 7 $[M-H-H_2O-CO_2-CH_2O-CO-H_2O]^-$, 253.117 5 $[M-H-H_2O-CO_2-CH_2O-CO-2H_2O]^-$, 363.118 4, 259.091 7

2.2 HPLC-DAD-ESI-IT-TOF-MSⁿ 分析的中药库拉索芦荟化学成分

按 1.2 项下条件分析检测芦荟供试品溶液,得到负离子模式下的基峰色谱图(BPC)见图 2,共检测到 168 种中药库拉索芦荟的化学成分,其中已鉴定/指认 78 种化学成分,其具体信息见表 2,未鉴定的 90 种化学成分见表 3。

2.3 主要化学成分的裂解规律和结构解析

2.3.1 蒽醌类成分的鉴定 蒽醌类成分是具有多种活性的酚类化合物,是中药芦荟的主要活性成分,如芦荟大黄素。化合物 C56 在负离子一级质谱中可见 $[M-H]^-$ 为 m/z 269.045 1,预测其分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$,在二级质谱中观察到由准分子离子失去 27.99 Da (CO) 产生的碎片离子 m/z

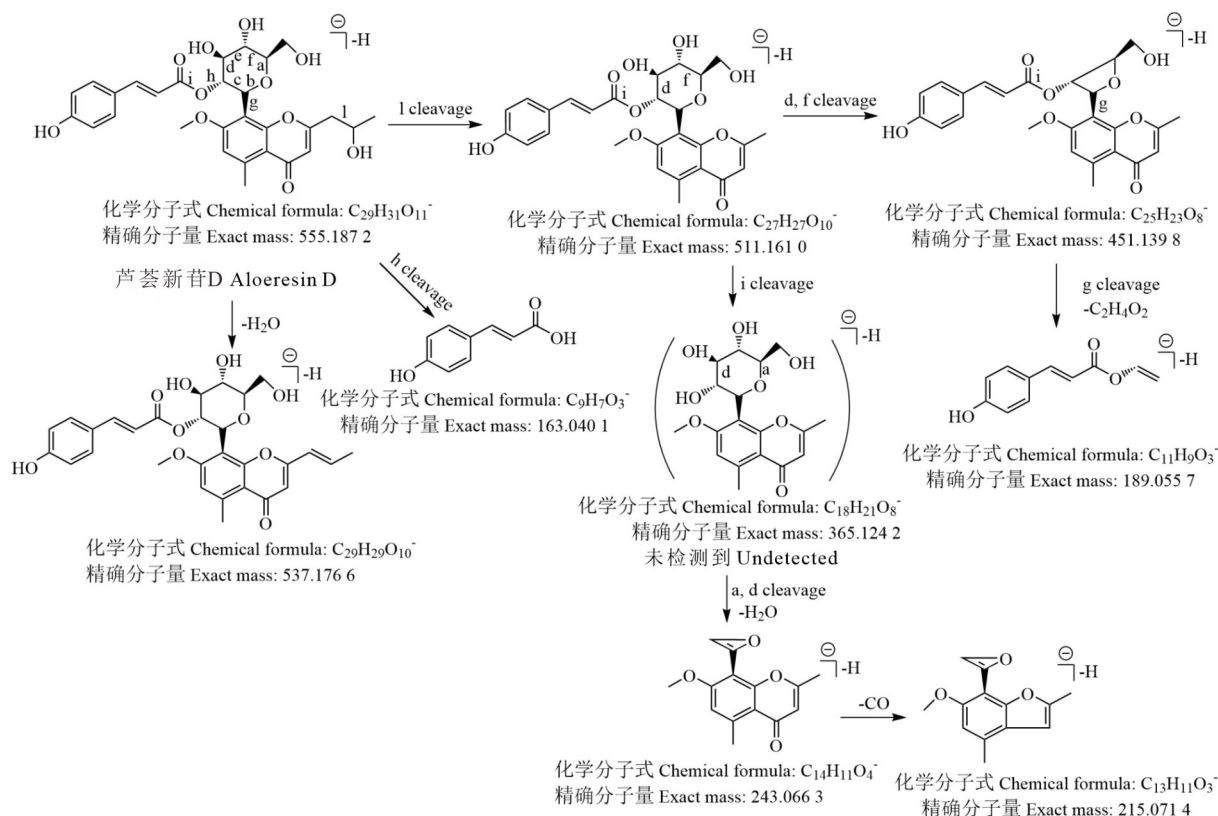


图 1 芦荟化学成分芦荟新苷 D 可能的裂解途径

Fig. 1 Proposed fragmentation pathways of aloeresin D of Aloe

241.049 6 ($C_{14}H_9O_4$), 对比参考文献 (Zhang et al., 2017) 及对照品碎片信息鉴定化合物 **C56** 为芦荟大黄素同分异构体。

2.3.2 蒽酮类成分的鉴定 蒽酮类成分有芦荟糖苷 A、芦荟糖苷 B 和 aloinoside D 等。化合物 **C36**–**C40** 互为同分异构体, 在负离子一级质谱中观察到其准分子离子峰 $[M-H]^-$ (m/z 563.18) 或 $[M+HCOOH-H]^-$ (m/z 609.18), 预测其分子式为 $C_{27}H_{32}O_{13}$ 。以化合物 **C40** 为例, 探索化合物 **C36**–**C40** 的裂解途径。在化合物 **C40** 的二级质谱中观察到由准分子离子连续失去 120.04 Da ($C_4H_8O_4$) 和 42.01 Da (H_2O) 产生的碎片离子 m/z 443.131 4 和 m/z 401.124 5, 其可能的质谱裂解途径如图 3 所示。对比参考文献 (Aldayel et al., 2020; 陈彤彤等, 2022) 鉴定化合物 **C40** 为 aloinoside A or aloinoside B or isomer。化合物 **C36**–**C39** 为 **C40** 的同分异构体, 因此也被鉴定为 aloinoside A or aloinoside B or isomers。

化合物 **C76**–**C78** 互为同分异构体, 在负离子一级质谱中其准分子离子峰 $[M+HCOOH-H]^-$ 为 m/z 625.18, 预测其分子式为 $C_{27}H_{32}O_{14}$ 。以化合物 **C78** 为例, 探索化合物 **C76**–**C78** 的裂解途径。在化合物 **C78** 的二级质谱中观察到由准分子离子连续失去 120.04 Da ($C_4H_8O_4$)、182.08 Da [146.06 Da ($C_6H_{10}O_4$) + 36.02 Da ($2H_2O$)] 产生的碎片离子 m/z 459.125 2 和 m/z 277.054 1。通过查阅 SciFinder 数据库, 初步鉴定化合物 **C78** 为 aloinoside D or isomer。化合物 **C76**–**C77** 为化合物 **C78** 的同分异构体, 因此也被初步鉴定为 aloinoside D or isomer。

2.3.3 色酮类成分的鉴定 色酮类有芦荟新苷 D、芦荟新苷 G、rabaichromone、7-O-甲基芦荟新苷 A、芦荟苦素、8-C-glucosylaloesol、芦荟新苷 C 等。以芦荟新苷 G、芦荟苦素、8-C-glucosylaloesol、芦荟新苷 C、芦荟新苷 D 和 7-O-甲基芦荟新苷 A 为例, 探索色酮类成分可能的裂解途径。

表 2 中药库拉索芦荟中 78 种化学成分的 HPLC-DAD-IT-TOF-MSⁿ 鉴定结果Table 2 Identification results of 78 chemical constituents in Aloe made from *Aloe barbadensis* by HPLC-DAD-IT-TOF-MSⁿ

序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Formula	类别 ^C Type ^C	实测值 Measured value (m/z)	误差 Error (ppm)	主要碎片离子 Major fragment ion (m/z)	化合物 Compound
C1	74.08	C ₂₉ H ₃₀ O ₁₀	III	537.174 0	-4.84	269.071 8, 255.058 1, 215.071 4	芦荟新苷 G Aloeresin G
C2 ^B	7.57	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₃	II	575.174 1	-5.04	367.100 5, 215.057 5	Littoraloin
C3 ^A	8.73	C ₁₉ H ₂₂ O ₉	III	393.120 0	2.29	273.071 7, 245.075 8, 231.054 2, 203.077 7	芦荟苦素 Aloesin
C4	9.52	C ₁₉ H ₂₂ O ₉	III	393.119 1	0.00	351.103 3, 303.082 3, 273.074 9, 245.078 1, 231.043 5, 203.071 1	芦荟苦素同分异构体 Aloesin isomer
C5	25.54	C ₁₉ H ₂₂ O ₉	III	393.119 2	0.10	303.076 4, 273.074 2, 245.079 2, 231.048 8, 203.066 3	芦荟苦素同分异构体 Aloesin isomer
C6	8.95	C ₁₉ H ₂₄ O ₉	III	395.133 2	-4.05	351.116 2, 231.065 4, 203.067 1	8-C-glucosylaloesol or isomer
C7	10.62	C ₁₉ H ₂₄ O ₉	III	395.134 2	-1.52	351.106 0, 275.089 9, 231.062 1, 203.067 7, 185.055 7	8-C-glucosylaloesol or isomer
C8	11.75	C ₁₉ H ₂₄ O ₉	III	395.135 4	1.52	351.106 5, 275.092 1, 231.069 3, 203.070 1	8-C-glucosylaloesol or isomer
C9	16.88	C ₁₉ H ₂₄ O ₉	III	395.134 1	-1.77	275.091 5, 231.055 5	8-C-glucosylaloesol or isomer
C10	24.55	C ₁₉ H ₂₄ O ₉	III	395.134 0	-2.02	275.086 9, 231.056 2, 203.067 7	8-C-glucosylaloesol or isomer
C11	25.83	C ₁₉ H ₂₄ O ₉	III	395.134 7	-0.25	275.088 1, 231.067 2, 203.068 6	8-C-glucosylaloesol or isomer
C12	27.58	C ₁₉ H ₂₄ O ₉	III	395.134 4	-1.01	351.119 3, 275.089 4, 231.064 6, 203.073 8	8-C-glucosylaloesol or isomer
C13	12.51	C ₂₀ H ₂₄ O ₉	III	407.134 8	0.00	275.079 0, 243.062 9	7-O-methylaloesin
C14 ^B	14.63	C ₂₁ H ₂₆ O ₁₀	III	437.145 7	0.92	405.110 4, 285.073 5, 257.076 0, 211.062 0	7-(β -D-glucopyranosyloxy)-5-(4-hydroxy-2-oxopentyl)-2-methyl-4H-1-benzopyran-4-one or isomer
C15 ^B	23.75	C ₂₁ H ₂₆ O ₁₀	III	437.145 7	1.83	391.130 2, 269.087 3	7-(β -D-glucopyranosyloxy)-5-(4-hydroxy-2-oxopentyl)-2-methyl-4H-1-benzopyran-4-one or isomer
C16 ^B	16.78	C ₂₁ H ₂₆ O ₁₀	III	483.149 9	-1.86	437.140 0, 419.132 6, 393.121 7	7-(β -D-glucopyranosyloxy)-5-(4-hydroxy-2-oxopentyl)-2-methyl-4H-1-benzopyran-4-one or isomer
C17 ^B	17.54	C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀	IV	435.130 0	0.69	391.131 3, 373.126 3, 357.092 0, 325.105 4, 313.106 7, 296.100 6, 283.078 8, 271.093 0, 231.068 8	Ethylidene-aloenin or isomer
C18 ^B	18.82	C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀	IV	435.128 9	-1.84	331.110 3, 325.095 8, 313.101 2, 271.094 6, 257.097 8, 231.068 8, 215.085 3	Ethylidene-aloenin or isomer
C19 ^B	24.89	C ₂₁ H ₂₄ O ₁₀	IV	435.128 9	1.61	271.048 6, 267.056 5, 253.047 9	Ethylidene-aloenin or isomer
C20	22.82	C ₁₉ H ₂₂ O ₁₀	IV	409.112 3	-4.16	247.059 7, 203.066 9	芦荟宁 A 或同分异构体 Aloenin A or isomer
C21	28.13	C ₁₉ H ₂₂ O ₁₀	IV	409.112 5	-3.67	247.057 1, 203.061 7	芦荟宁 A 或同分异构体 Aloenin A or isomer

续表 2

序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Formula	类别 ^C Type ^C	实测值 Measured value (m/z)	误差 Error (ppm)	主要碎片离子 Major fragment ion (m/z)	化合物 Compound
C22 ^B	24.28	C ₁₅ H ₁₆ O ₅	III	275.091 6	-3.27	231.068 8, 213.051 3, 189.057 8	2-(hydroxymethyl)-5-[(4S)-4-hydroxy-2-oxopentyl]-4H-1-benzopyran-4-one
C23	28.53	C ₃₀ H ₄₀ O ₁₇	V	671.216 5	-4.17	525.154 1, 213.052 0, 185.055 7	Aloverside A
C24 ^B	28.96	C ₂₃ H ₃₀ O ₁₃	V	513.161 4	-3.51	351.104 6, 189.053 1	Plicataloside
C25 ^B	27.58	C ₃₂ H ₄₀ O ₁₅	III	663.228 8	-0.90	501.172 3, 325.087 4, 307.086 1, 187.038 8	Epimedkoreside B or isomer
C26 ^B	29.45	C ₃₂ H ₄₀ O ₁₅	III	663.227 9	-2.26	501.182 4, 307.078 7, 265.062 7	Epimedkoreside B or isomer
C27 ^B	30.64	C ₃₂ H ₄₀ O ₁₅	III	663.226 8	-3.92	325.088 4, 307.077 9, 265.069 3	Epimedkoreside B or isomer
C28 ^B	38.01	C ₂₄ H ₂₆ O ₁₂	III	505.133 6	-3.17	343.079 4, 325.065 1, 299.087 8, 281.076 0	1H-2-benzopyran-1-one or isomer
C29 ^B	42.30	C ₂₄ H ₂₆ O ₁₂	III	505.134 2	-1.98	343.080 7, 325.073 1, 299.090 8, 281.080 0, 241.051 5, 197.059 9	1H-2-benzopyran-1-one or isomer
C30 ^B	142.62	C ₂₄ H ₂₆ O ₁₂	III	505.133 6	-3.17	343.079 4, 325.065 1, 299.087 8, 281.076 0	1H-2-benzopyran-1-one or isomer
C31	42.88	C ₂₉ H ₃₂ O ₁₂	III	571.179 1	-5.25	527.150 8, 351.105 8, 231.061 6, 193.053 7, 179.023 9	Rabaichromone
C32	43.06	C ₃₄ H ₃₈ O ₁₇	IV	717.201 4	-3.07	555.141 8, 409.103 4, 307.078 6, 289.071 8, 247.057 6	芦荟宁 B Aloenin B
C33	34.23	C ₃₄ H ₃₈ O ₁₆	III	701.207 7	-1.43	539.152 1, 307.079 1, 231.069 8	芦荟新苷 C Aloeresin C
C34	46.46	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	II	417.120 4	3.12	297.073 4, 279.067 9, 269.076 3, 251.069 0, 233.060 0	芦荟苷 A 或同分异构体 Aloin A or isomer
C35 ^A	50.27	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	II	417.118 9	-0.48	297.072 3, 279.054 1, 269.072 4, 251.071 2, 225.060 1	芦荟苷 A Aloin A
C36	52.93	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₃	II	563.174 9	-3.73	443.130 5, 401.119 2, 303.051 7, 277.073 1, 253.050 2	Aloinose A or aloinose B or isomer
C37	60.11	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₃	II	563.175 8	-2.13	443.129 4, 425.120 9, 365.101 3, 295.059 2, 277.046 3	Aloinose A or aloinose B or isomer
C38	93.51	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₃	II	563.175 8	-2.13	443.128 2, 425.131 0, 365.102 3, 295.059 8, 277.047 7	Aloinose A or aloinose B or isomer
C39	56.64	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₃	II	609.182 7	0.33	563.170 7, 443.134 6, 401.122 1, 295.055 3, 281.072 6, 277.046 1, 261.054 5	Aloinose A or aloinose B or isomer
C40	60.87	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₃	II	609.182 5	1.15	563.171 3, 443.131 4, 401.124 5, 295.057 1, 281.073 2, 277.045 3	Aloinose A or aloinose B or isomer
C41 ^A	53.34	C ₂₉ H ₃₂ O ₁₁	III	555.186 2	-1.80	511.155 4, 243.061 2	芦荟新苷 D Aloeresin D
C42	68.96	C ₂₈ H ₂₈ O ₁₂	III	555.149 9	-1.62	391.086 2, 307.078 7, 271.056 0, 247.058 1	6'-O-coumaroyl-aloesin or isomer

续表 2

序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Formula	类别 ^C Type ^C	实测值 Measured value (m/z)	误差 Error (ppm)	主要碎片离子 Major fragment ion (m/z)	化合物 Compound
C43	78.19	C ₂₈ H ₂₈ O ₁₂	Ⅲ	555.150 6	-0.36	331.075 9, 307.081 6, 271.070 1, 247.054 4	6'- <i>O</i> -coumaroyl-aloesin or isomer
C44 ^A	56.64	C ₂₉ H ₃₀ O ₁₁	Ⅲ	553.172 6	1.99	407.128 3, 275.086 9, 227.062 1, 191.069 6	7- <i>O</i> -甲基芦荟新苷 A 7- <i>O</i> -methyl-aloesin A
C45 ^B	58.03	C ₂₅ H ₂₈ O ₁₂	Ⅲ	519.150 8	-0.19	357.093 2, 339.079 6, 321.070 5, 313.099 5, 295.085 6, 280.073 6	3(2 <i>H</i>)-Benzofuranone, 6,7-dihydroxy- 2-[[2-hydroxy-4-(4-hydroxybutoxy)- phenyl] methylene]-glucoside or isomer
C46	63.68	C ₂₆ H ₃₀ O ₁₂	Ⅱ	579.171 3	-1.04	459.126 4, 441.114 8, 417.128 3, 295.042 2, 277.044 2	Deacetylittoraloin or aloinoside C
C47	75.21	C ₂₆ H ₃₀ O ₁₂	Ⅱ	579.172 0	0.17	533.155 3, 443.129 5, 295.058 4, 267.055 8, 253.050 2	Deacetylittoraloin or aloinoside C
C48	40.46	C ₂₆ H ₃₀ O ₁₂	Ⅱ	579.172 1	0.35	416.108 8, 297.063 0, 252.033 4	Deacetylittoraloin or aloinoside C
C49	45.17	C ₂₆ H ₃₀ O ₁₂	Ⅱ	579.171 5	-0.69	459.126 6, 417.117 3, 351.092 7, 309.081 3, 297.078 1	Deacetylittoraloin or aloinoside C
C50	63.39	C ₂₁ H ₂₀ O ₉	I	415.103 5	-0.96	295.056 5, 266.055 1	Aloe-emodin-11- <i>O</i> -rhamnoside
C51	65.31	C ₂₁ H ₂₀ O ₉	I	415.103 5	-0.96	295.059 2, 266.064 8	Aloe-emodin-11- <i>O</i> -rhamnoside
C52 ^B	70.67	C ₁₈ H ₁₆ O ₇	Ⅲ	343.083 0	2.04	325.064 9, 307.046 8, 281.079 5, 241.066 2	Feralolide or isomer
C53	67.08	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₀	Ⅱ	459.131 0	2.83	297.073 3, 251.065 1, 223.076 2	6'- <i>O</i> -acetyl-aloin A or isomer
C54	84.79	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₀	Ⅱ	459.128 7	-2.18	339.086 8, 279.061 9, 251.058 3	6'- <i>O</i> -acetyl-aloin A or isomer
C55	81.19	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₀	Ⅱ	459.129 1	-1.31	339.085 1, 279.062 9, 251.060 5	6'- <i>O</i> -acetyl-aloin A or isomer
C56	102.69	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	I	269.045 1	-1.49	241.049 6	芦荟大黄素同分异构体 Emodin isomer
C57 ^B	104.39	C ₁₉ H ₁₈ O ₇	Ⅲ	357.097 6	-1.12	339.082 8, 321.071 5, 313.109 6, 295.093 1, 280.072 2, 271.095 4, 251.140 6	Aloedihydroisocoumarin or isomer
C58 ^B	112.83	C ₁₉ H ₁₈ O ₇	Ⅲ	357.097 2	-2.24	339.103 5, 321.072 3, 313.118 8, 295.082 4, 271.083 3	Aloedihydroisocoumarin or isomer
C59	93.16	C ₃₀ H ₂₈ O ₁₁	Ⅱ	563.155 4	-0.89	443.108 2, 399.117 7, 351.093 5, 297.073 8, 279.060 4	Microdantin A or microdantin B or isomer
C60	94.82	C ₃₀ H ₂₈ O ₁₁	Ⅱ	563.153 1	-4.97	443.109 3, 399.117 2, 297.073 7, 279.061 1	Microdantin A or microdantin B or isomer
C61	94.77	C ₃₀ H ₂₈ O ₁₁	Ⅱ	563.154 0	-3.37	443.109 3, 399.117 2, 297.073 7, 279.061 1, 255.060 0	Microdantin A or microdantin B or isomer
C62	97.01	C ₃₀ H ₂₈ O ₁₁	Ⅱ	563.154 0	-3.37	443.110 2, 399.117 3, 297.071 5, 279.065 3, 255.062 4	Microdantin A or microdantin B or isomer
C63	99.94	C ₃₀ H ₂₈ O ₁₁	Ⅱ	563.155 1	-1.42	443.107 1, 297.072 9, 279.060 0, 255.058 1	Microdantin A or microdantin B or isomer

续表 2

序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Formula	类别 ^C Type ^C	实测值 Measured value (m/z)	误差 Error (ppm)	主要碎片离子 Major fragment ion (m/z)	化合物 Compound
C64	102.31	C ₃₀ H ₂₈ O ₁₁	II	563.155 4	-0.89	443.113 8, 297.063 0, 255.063 5	Microdantin A or microdantin B or isomer
C65	105.47	C ₃₀ H ₂₈ O ₁₁	II	563.153 7	-3.91	443.103 8, 297.074 0	Microdantin A or microdantin B or isomer
C66	108.42	C ₃₀ H ₂₈ O ₁₁	II	563.155 3	-1.07	443.120 9, 399.118 7, 297.077 2, 279.054 7, 255.064 9	Microdantin A or microdantin B or isomer
C67^B	152.16	C ₁₆ H ₁₆ O ₄	V	271.095 4	-8.12	253.035 1	Isoeuletherin or isomer
C68	9.98	C ₂₀ H ₂₆ O ₉	III	455.154 9	-2.20	365.126 5, 333.091 3, 275.086 9, 243.067 5	7- <i>O</i> -methylaloesinol or isomer
C69	11.05	C ₂₀ H ₂₆ O ₉	III	455.155 1	-1.76	365.119 8, 333.095 8, 275.087 2, 243.061 9	7- <i>O</i> -methylaloesinol or isomer
C70	13.58	C ₂₅ H ₃₂ O ₁₅	IV	617.171 8	-0.81	571.163 1, 409.110 5, 247.055 5, 215.029 8, 203.067 1	10- <i>O</i> - β -D-glucopyranosyl aloenin or isomer
C71	26.95	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀	II	433.112 4	-3.69	270.049 0, 252.146 9	10-羟基芦荟苷 B 或同分异构体 10-hydroxyaloin B or isomer
C72	32.12	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀	II	433.114 3	0.69	270.048 3	10-羟基芦荟苷 B 或同分异构体 10-hydroxyaloin B or isomer
C73	40.29	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀	II	433.114 1	0.23	313.068 7, 266.050 6	10-羟基芦荟苷 B 或同分异构体 10-hydroxyaloin B or isomer
C74	41.58	C ₂₈ H ₂₈ O ₁₁	III	539.156 2	0.56	375.107 6	芦荟新苷 A 或芦荟新苷 B Aloeresin A or aloeresin B
C75	36.09	C ₂₄ H ₃₀ O ₁₂	V	509.167 1	1.18	363.108 1, 213.048 6, 185.056 9	8-(α -L-rhamnopyranosyloxy)-3-(β -D- xylopyranosyl oxymethyl) naphthalenol
C76^B	34.96	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₄	II	625.178 7	2.08	579.164 4	Aloinoside D or isomer
C77^B	36.85	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₄	II	625.176 9	-0.80	579.168 5, 459.129 8	Aloinoside D or isomer
C78^B	42.08	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₄	II	625.178 4	1.60	579.161 1, 459.125 2, 277.054 1	Aloinoside D or isomer

注: A. 经对照品对比确证的化学成分。B. 在库拉索芦荟叶中新发现的化学成分。C. 化合物结构类别: I. 蒽醌; II. 蒽酮; III. 色酮; IV. α -吡喃酮。V. 其他。

Note: A. The chemical constituents are identified by comparison with reference compounds. B. New chemical constituents from leaf of *Aloe barbadensis*. C. Chemical structural types: I. Anthraquinone; II. Anthrone; III. Chromone; IV. α -pyranone. V. Other type.

在负离子一级质谱中, 化合物 **C1** 的分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 537.174 0, 预测其分子式为 C₂₉H₃₀O₁₀。在二级质谱中观察到由准分子离子连续失去 268.09 Da (C₁₃H₁₆O₆) 和 54.01 Da (C₃H₂O) 产生的碎片离子 m/z 269.071 8 和 m/z 215.071 4。此外, 还观察到由离子 m/z 269.071 8 失去 14.02 Da (CH₂) 产生的碎片 m/z 255.058 1。对比参考文献 (Teka & Kassahun, 2020) 鉴定化合物 **C1** 为芦荟新苷 G。

化合物 **C3-C5** 互为同分异构体, 在负离子一级质谱中, 其准分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 393.12, 预测其分子式为 C₁₉H₂₂O₉。以化合物 **C4**

为例, 探索化合物 **C3-C5** 的裂解途径。在化合物 **C4** 的二级质谱中观察到由准分子离子连续失去 90.03 Da (C₃H₆O₃)、30.01 Da (CH₂O)、27.99 Da (CO)、14.02 Da (CH₂)、27.99 Da (CO) 产生的碎片离子 m/z 分别为 303.082 3、273.074 9、245.078 1、231.043 5、203.071 1。此外, 还观察到由准分子离子失去 42.01 Da (C₂H₂O) 产生的碎片离子 m/z 351.103 3, 对比参考文献 (Aldayel et al., 2020; 陈彤彤等, 2022) 及对照品碎片信息及保留时间 ($t_R = 8.67$ min), 发现 **C4** ($t_R = 9.52$ min) 不是芦荟苦素, 化合物 **C3** 经和对照品对比, 鉴定为芦荟苦素。化合物 **C4** 和化合物 **C5** 是化合物 **C3** 的同分异构

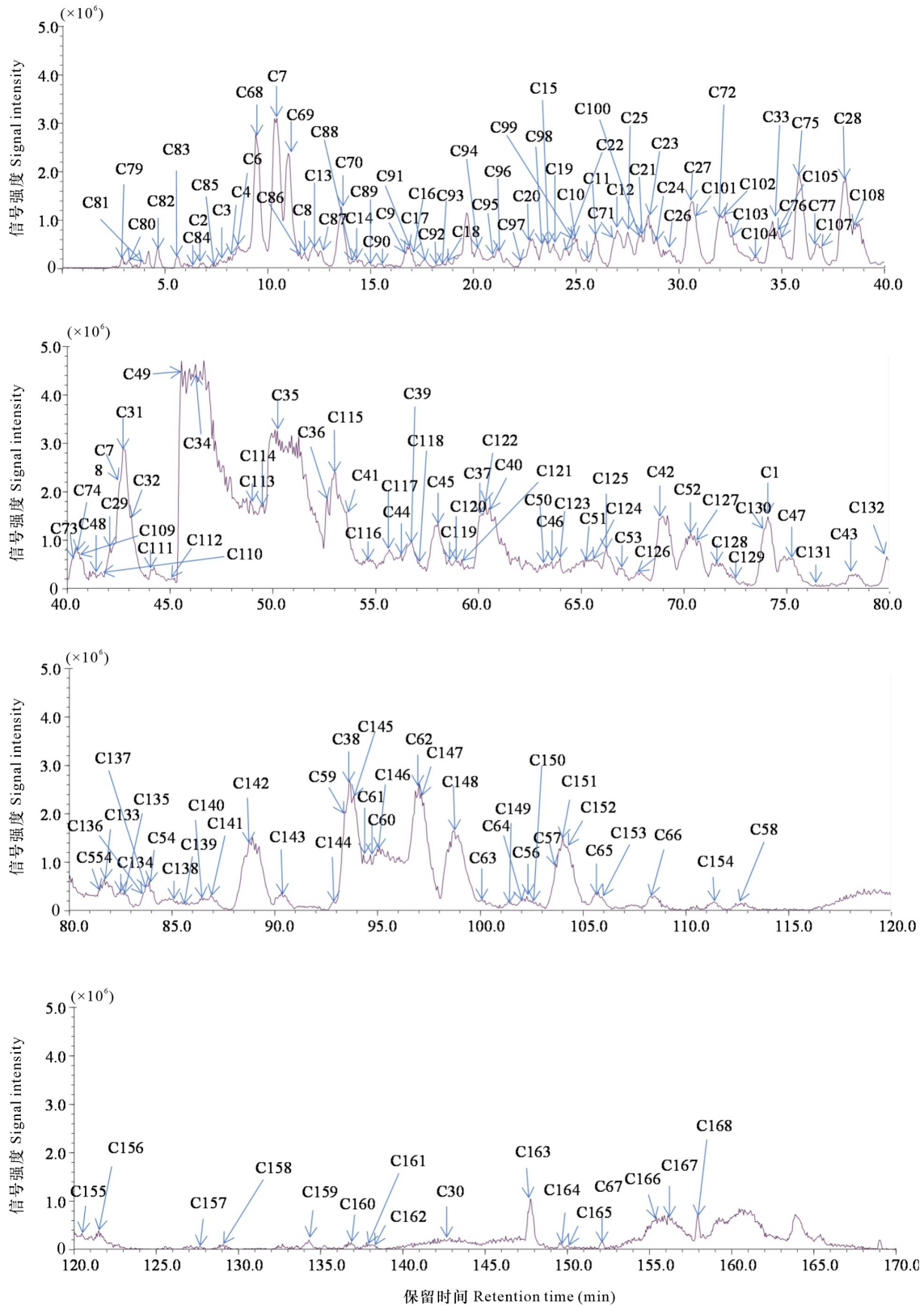
表 3 HPLC-DAD-IT-TOF-MSⁿ检测到但未鉴定的 90 种中药库拉索芦荟化学成分Table 3 Detected but unidentified 90 chemical constituents in Aloe made from *Aloe barbadensis* by HPLC-DAD-IT-TOF-MSⁿ

序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Formula	实测值 Measured value (m/z)	序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Formula	实测值 Measured value (m/z)	序号 No.	保留时间 t_R (min)	分子式 Formula	实测值 Measured value (m/z)
C79	2.85	C ₁₇ H ₁₀ O ₃	293.038 7	C109	40.52	C ₂₉ H ₂₈ O ₁₅	615.135 4	C139	85.89	C ₂₁ H ₃₆ O ₂₀	607.170 1
C80	3.19	C ₁₇ H ₃₀ O ₁₆	489.153 5	C110	41.96	C ₂₉ H ₂₈ O ₁₅	615.137 2	C140	86.44	C ₃₂ H ₃₈ O ₁₉	725.195 3
C81	3.86	C ₁₇ H ₃₀ O ₁₆	489.145 2	C111	44.16	C ₂₂ H ₃₀ O ₁₃	501.169 4	C141	86.76	C ₃₅ H ₄₄ O ₂₅	863.217 0
C82	4.73	C ₁₅ H ₂₀ O ₈	327.105 2	C112	45.06	C ₂₈ H ₂₆ O ₁₄	585.125 0	C142	88.85	C ₃₀ H ₃₆ O ₁₆	651.155 3
C83	5.97	C ₂₂ H ₃₆ O ₁₉	603.183 0	C113	49.01	C ₁₃ H ₁₄ O ₈	297.069 8	C143	90.33	C ₃₂ H ₃₀ O ₁₂	605.164 3
C84	6.72	C ₁₇ H ₃₀ O ₁₆	489.155 9	C114	50.05	C ₁₈ H ₂₄ O ₁₄	463.115 5	C144	92.74	C ₂₉ H ₃₀ O ₁₂	569.132 7
C85	7.27	C ₁₀ H ₂₀ O ₁₂	331.094 5	C115	52.52	C ₂₄ H ₃₄ O ₁₈	609.171 2	C145	93.51	C ₃₀ H ₂₈ O ₁₁	563.142 5
C86	11.06	C ₁₇ H ₂₈ O ₁₄	455.147 8	C116	54.86	C ₂₀ H ₂₆ O ₁₄	489.128 2	C146	94.54	C ₃₀ H ₃₆ O ₁₆	651.158 1
C87	13.52	C ₂₂ H ₃₄ O ₂₀	617.157 6	C117	55.77	C ₂₉ H ₂₈ O ₁₄	599.139 7	C147	97.01	C ₃₀ H ₂₈ O ₁₁	563.141 2
C88	14.26	C ₂₂ H ₃₂ O ₂₀	615.135 4	C118	56.64	C ₂₉ H ₂₈ O ₁₄	599.140 8	C148	98.63	C ₃₂ H ₃₈ O ₁₈	709.196 6
C89	14.90	C ₂₀ H ₂₆ O ₁₅	505.127 4	C119	58.15	C ₂₁ H ₂₈ O ₁₅	519.142 2	C149	101.48	C ₃₀ H ₃₆ O ₁₆	651.157 0
C90	15.86	C ₁₂ H ₂₀ O ₁₄	387.078 1	C120	58.67	C ₂₄ H ₂₆ O ₁₁	489.135 0	C150	102.64	C ₂₅ H ₂₈ O ₁₇	599.123 3
C91	16.78	C ₁₈ H ₂₈ O ₁₅	483.141 9	C121	59.59	C ₂₁ H ₂₈ O ₁₅	519.137 3	C151	103.95	C ₁₉ H ₁₈ O ₇	357.090 8
C92	19.24	C ₁₈ H ₃₀ O ₁₈	533.136 1	C122	60.52	C ₂₄ H ₃₄ O ₁₈	609.171 2	C152	104.00	C ₃₈ H ₃₆ O ₁₄	715.188 0
C93	19.73	C ₂₀ H ₃₀ O ₁₆	525.151 2	C123	63.97	C ₂₉ H ₃₀ O ₁₂	569.130 0	C153	105.85	C ₂₅ H ₂₈ O ₁₇	599.117 0
C94	20.37	C ₁₉ H ₂₆ O ₁₃	461.139 1	C124	65.71	C ₃₇ H ₄₆ O ₂₀	809.253 3	C154	111.30	C ₃₈ H ₃₄ O ₁₆	745.177 0
C95	20.90	C ₁₉ H ₂₆ O ₁₃	461.138 4	C125	66.34	C ₂₀ H ₂₆ O ₁₄	489.129 9	C155	120.84	C ₂₀ H ₃₀ O ₁₆	525.151 5
C96	21.67	C ₁₃ H ₁₄ O ₅	249.069 1	C126	67.93	C ₃₅ H ₄₂ O ₂₂	813.210 6	C156	121.56	C ₃₀ H ₃₄ O ₁₇	665.172 7
C97	22.48	C ₂₃ H ₂₀ O ₁₁	471.096 6	C127	70.44	C ₂₅ H ₃₆ O ₂₂	687.160 9	C157	127.51	C ₁₇ H ₁₆ O ₄	283.097 0
C98	23.47	C ₂₂ H ₁₈ O ₆	377.119 1	C128	71.46	C ₂₀ H ₂₆ O ₁₄	489.133 7	C158	128.97	C ₂₆ H ₁₈ O ₁₀	489.081 9
C99	24.98	C ₂₀ H ₂₄ O ₁₃	471.105 6	C129	72.74	C ₄₂ H ₄₂ O ₁₈	833.212 6	C159	134.27	C ₂₅ H ₂₈ O ₁₇	599.126 2
C100	28.25	C ₃₈ H ₄₄ O ₂₀	819.217 8	C130	74.81	C ₂₉ H ₃₀ O ₁₂	569.131 2	C160	136.70	C ₂₅ H ₂₈ O ₁₇	599.121 7
C101	30.64	C ₂₈ H ₄₀ O ₁₈	663.216 2	C131	76.13	C ₃₀ H ₂₈ O ₁₅	627.136 6	C161	137.99	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	577.156 2
C102	31.91	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₆	469.081 1	C132	80.03	C ₁₉ H ₃₂ O ₂₀	579.140 6	C162	138.09	C ₁₉ H ₃₂ O ₁₈	547.152 1
C103	32.23	C ₃₈ H ₄₄ O ₂₃	867.215 8	C133	81.75	C ₁₉ H ₃₂ O ₂₀	579.136 9	C163	147.65	C ₂₀ H ₂₀ O ₇	371.106 6
C104	33.78	C ₃₃ H ₃₄ O ₁₈	717.164 2	C134	82.28	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₄	437.090 8	C164	149.53	C ₁₉ H ₃₀ O ₁₆	513.145 2
C105	34.96	C ₂₉ H ₂₈ O ₁₅	615.134 3	C135	82.66	C ₁₇ H ₂₂ O ₁₁	401.114 0	C165	150.12	C ₂₉ H ₃₄ O ₂₂	733.148 3
C106	35.81	C ₂₀ H ₃₀ O ₁₅	509.154 8	C136	83.78	C ₁₉ H ₂₄ O ₁₂	443.122 0	C166	155.31	C ₂₀ H ₃₀ O ₆	365.202 2
C107	36.91	C ₂₉ H ₂₈ O ₁₅	615.135 3	C137	83.95	C ₃₁ H ₃₀ O ₁₅	641.148 4	C167	156.01	C ₁₈ H ₃₄ O ₅	329.224 0
C108	38.76	C ₁₇ H ₃₄ O ₁₉	541.160 6	C138	85.09	C ₃₂ H ₃₈ O ₁₉	725.194 2	C168	158.11	C ₁₆ H ₂₈ O ₁₀	379.157 8

体,因此鉴定它们为芦荟苦素同分异构体。

化合物 C6-C12 互为同分异构体,在负离子一级质谱中其准分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 395.13,预测其分子式为 C₁₉H₂₄O₉。以化合物 C7 为例,探索化合物 C6-C12 的裂解途径。在化合物 C7 的二级质谱中观察到由准分子离子连续失

去 120.04 Da(C₄H₈O₄)、44.03 Da(C₂H₄O)、27.99 Da(CO)、18.01 Da(H₂O)产生的碎片离子 m/z 分别为 275.089 9、231.062 1、203.067 7、185.055 7。对比参考文献(Abouelela et al., 2021)鉴定化合物 C7 为 8-C-glucosylaloesol or isomer,化合物 C6、C8-C12 也被鉴定为 8-C-glucosylaloesol or isomer。



C1-C168 表示各化学成分。

C1-C168 denote chemical constituents.

图 2 负离子检测模式下中药库拉索芦荟的基峰色谱图

Fig. 2 Base peak chromatogram (BPC) of Aloe made from *Aloe barbadensis* detected in negative ion mode

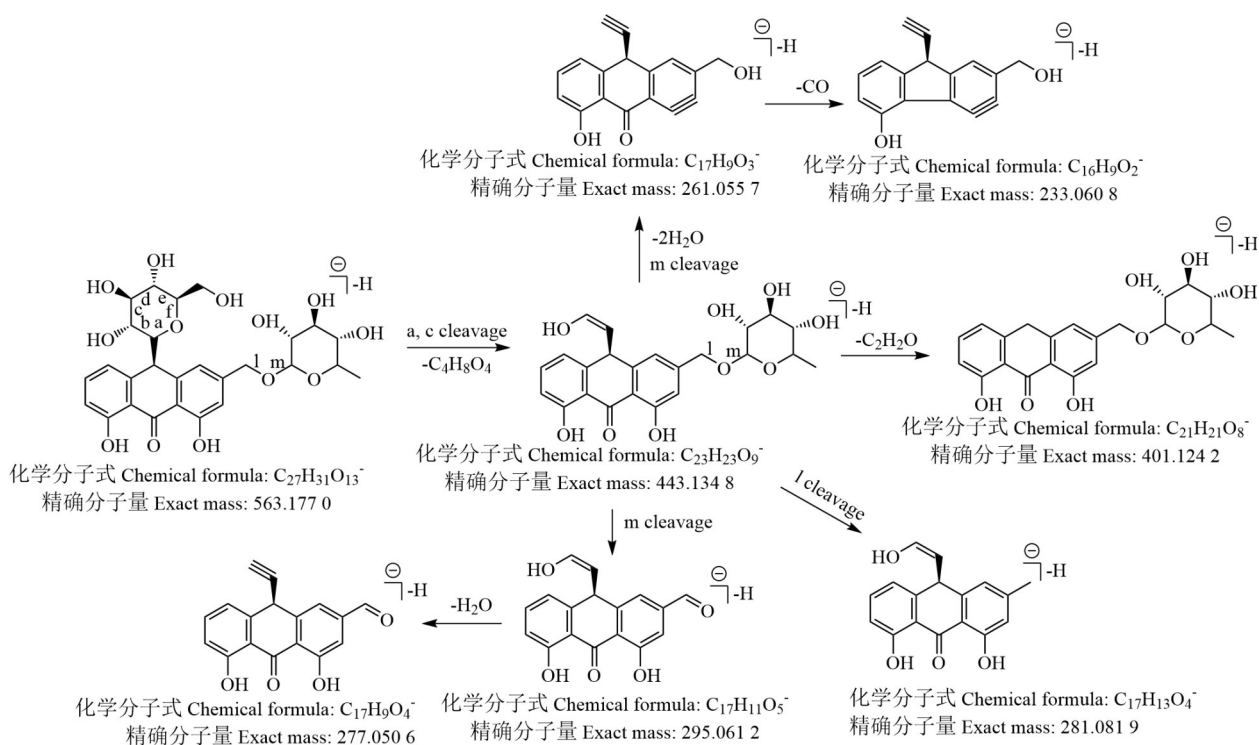


图 3 中药库拉索芦荟化学成分芦荟糖苷 A 可能的裂解途径

Fig. 3 Proposed fragmentation pathways of aloinaside A of Aloe made from *Aloe barbadensis*

在负离子一级质谱中,化合物 **C33** 的分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 701.207 7, 预测其分子式为 $C_{34}H_{38}O_{16}$ 。在二级质谱中观察到由准分子离子连续失去 162.05 Da ($C_6H_{10}O_5$, 己糖基) 和 232.08 Da ($C_{13}H_{12}O_4$) 产生的碎片离子 m/z 539.152 1 和 m/z 307.079 1。此外, 还观察到由碎片离子 m/z 539.16 失去 308.09 Da [146.04 Da ($C_9H_6O_2$, 香豆酰基) + 162.05 Da ($C_6H_{10}O_5$, 己糖基)] 产生的碎片离子 m/z 231.069 8。通过查阅 SciFinder 数据库和对比文献 (Speranza et al., 1985) 鉴定化合物 **C33** 为芦荟新苷 C。

在负离子一级质谱中,化合物 **C41** 的分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 555.186 2, 预测其分子式为 $C_{29}H_{32}O_{11}$ 。在二级质谱中观察到由准分子离子失去 44.03 Da (C_2H_4O)、268.09 Da ($C_{13}H_{16}O_6$) 产生的碎片离子 m/z 511.155 4 和 m/z 243.061 2。对比参考文献 (Bendjedid et al., 2021) 及对照品碎片信息及保留时间 ($t_R = 52.08$ min) 鉴定化合物 **C41** 为芦荟新苷 D。

在负离子一级质谱中,化合物 **C44** 的分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 553.172 6, 预测其分子式为 $C_{29}H_{30}O_{11}$ 。在二级质谱中观察到由准分子离子连续失去 146.04 Da ($C_9H_6O_2$, 香豆酰基)、180.06 Da [162.05 Da ($C_6H_{10}O_5$, 己糖基) + 18.01 Da (H_2O)] 产生的碎片离子 m/z 407.128 3 和 m/z 227.062 1。对比对照品的液质数据及保留时间 ($t_R = 55.89$ min), 鉴定化合物 **C44** 为 7-O-甲基芦荟新苷 A。

2.3.4 α -吡喃酮类成分的鉴定 芦荟中含有的 α -吡喃酮类成分有芦荟宁 B 等。在负离子一级质谱中,化合物 **C32** 的分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 717.201 4, 预测其分子式为 $C_{34}H_{38}O_{17}$ 。在二级质谱中观察到由准分子离子连续失去 162.05 Da ($C_6H_{10}O_5$, 己糖基)、146.04 Da ($C_9H_6O_2$, 香豆酰基)、102.03 Da ($C_4H_6O_3$, 己糖碎片)、18.01 Da (H_2O)、42.01 Da (C_2H_2O) 产生的碎片离子 m/z 555.141 8、409.103 4、307.078 6、289.071 8、247.057 6。对比参考文献 (Sun et al., 2017) 及查阅 SciFinder 数据库, 鉴定化合物 **C32** 为芦荟宁 B。

3 讨论与结论

通过预实验发现, 中药库拉索芦荟的主要化学成分在质谱负离子检测模式下的离子强度高于正离子检测模式下的, 二级质谱碎片离子多于正离子检测模式下的。因此, 本文采用质谱负离子检测模式得到的数据对中药库拉索芦荟的化学成分进行解析。

吴小芳等(2014)采用高效液相色谱-离子阱-飞行时间质谱法(LCMS-IT-TOF)快速鉴定了库拉索芦荟的30种化学成分; Bendjedid等(2021)采用LC-MS技术鉴定了库拉索芦荟中8种具有生物活性的化学成分。本研究则首次对中药库拉索芦荟的化学成分进行了较为系统的定性分析, 鉴定/指认了其中的78种化学成分, 其中23种化学成分为库拉索芦荟叶中新发现的成分, 这极大地丰富了库拉索芦荟的化学成分信息。这表明采用液质联用技术可快速发现中药的新化学成分。根据现代药理学研究文献, 本研究中新发现的中药库拉索芦荟的23种化学成分中, 有14种具有药理活性。例如, aloinoside D(C76-C78)具有潜在的清除自由基活性(Sun et al., 2017), 而库拉索芦荟具有抗氧化功效(马艳弘等, 2016; 万庆家等, 2020), 推测其抗氧化功效与 aloinoside D 有关; ethylidene-aloinin(C17-C19)具有抗菌活性(Abd-Alla et al., 2009), 而芦荟具有抗菌功效(Agarwal et al., 2000), 推测其与 ethylidene-aloinin 有关; plicataloside(C24)可抑制酪氨酸酶(Mikayoulou et al., 2021), 还可作为百癣夏塔热片中芦荟药材的活性成分参与多成分调控多个靶点协同抑制银屑病炎症(Pang et al., 2018); isoeleutherin(C67)具有抗关节炎活性(Gomes et al., 2021)且可作为一种消炎剂(Song et al., 2009); epimedkoreside B(C25-C27)具有抗炎活性(Li et al., 2016), 因此芦荟的抗炎作用(朱必康等, 2021)与 isoeleutherin 和 epimedkoreside B 有关; 1H-2-benzopyran-1-one(C28-C30)具有防虫功效(Veitch et al., 1994)。以上结果有助于阐释中药库拉索芦荟药效的物质基础和这些活性成分也可能作为芦荟质量控制的指标性成分。综上所述, 本研究进一步丰富了中药库拉索芦荟的化学成分信息, 为明确芦荟的药效物质基础和探索芦荟质量控制的指标成分奠定了基础。

参考文献:

- ABD-ALLA HI, SHAABAN M, SHAABAN KA, et al., 2009. New bioactive compounds from *Aloe hijazensis* [J]. Nat Prod Res, 23(11): 1035-1049.
- ABOUELELA ME, ASSAF HK, ABDELHAMID RA, et al., 2021. Identification of potential SARS-CoV-2 main protease and spike protein inhibitors from the genus *Aloe*: an in silico study for drug development [J]. Molecules, 26(6): 1767.
- AGARWAL SK, SINGH SS, VERMA SK, et al., 2000. Antifungal activity of anthraquinone derivatives from *Rheum emodi* [J]. J Ethnopharmacol, 72(1/2): 43-46.
- ALDAYEL TS, GRACE MH, LILA MA, et al., 2020. LC-MS characterization of bioactive metabolites from two Yemeni *Aloe* spp. with antioxidant and antidiabetic properties [J]. Arab J Chem, 13(4): 5040-5049.
- BENDJEDID S, LEKMINE S, TADJINE A, et al., 2021. Analysis of phytochemical constituents, antibacterial, antioxidant, photoprotective activities and cytotoxic effect of leaves extracts and fractions of *Aloe vera* [J]. Biocatal Agric Biotechnol, 33: 101991.
- CHEN TT, YU M, LI FX, et al., 2022. Chemical profile of herbal medicine aloe by UPLC-Q-TOF/MS and its UPLC fingerprinting [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 53(8): 2470-2479. [陈彤彤, 于猛, 李凤霞, 等, 2022. 芦荟药材化学成分鉴定及 UPLC 指纹图谱分析 [J]. 中草药, 53(8): 2470-2479.]
- FAN JJ, 2018. Components and *in vitro* thrombolytic activities of four medicinal aloe [D]. Chongqing: Chongqing University: 1-102. [樊娇娇, 2018. 四种药用芦荟的活性成分及体外溶栓活性比较研究 [D]. 重庆: 重庆大学: 1-102.]
- GOMES ARQ, DA ROCHA GALUCIO NC, DE ALBUQUERQUE KCO, et al., 2021. Toxicity evaluation of *Eleutherine plicata* Herb. extracts and possible cell death mechanism [J]. Toxicol Rep, 8: 1480-1487.
- KAHRAMANOĞLU İ, CHEN C, CHEN J, et al., 2019. Chemical constituents, antimicrobial activity, and food preservative characteristics of *Aloe vera* gel [J]. Agronomy, 9(12): 831.
- LI M, DU ZM, 2015. Research progress on pharmacological effects of aloe-emodin [J]. Chin J Clin Pharmacol, 31(9): 765-768. [李牧, 杜智敏, 2015. 芦荟大黄素的药理作用研究进展 [J]. 中国临床药理学杂志, 31(9): 765-768.]
- LI JY, LI HM, LIU D, et al., 2016. Three new prenylflavonol glycosides from heat-processed *Epimedium koreanum* [J]. Z Naturforsch B, 71(1): 23-29.
- MA YH, LIU C, HUANG KH, et al., 2016. Optimization of

- microwave-assisted extraction of polysaccharides from aloe peels by response surface analysis and its antioxidant activity [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 16(6): 96–103. [马艳弘, 刘晨, 黄开红, 等, 2016. 响应面法优化微波提取芦荟皮多糖及其抗氧化活性 [J]. *中国食品学报*, 16(6): 96–103.]
- MIKAYOULOU M, MAYR F, TEMML V, et al., 2021. Anti-tyrosinase activity of South African *Aloe* species and isolated compounds plicataloside and aloesin [J]. *Fitoterapia*, 150: 104828.
- NAINI MA, ZARGARI-SAMADNEJAD A, MEHRVARZ S, et al., 2021. Anti-inflammatory, antioxidant, and healing-promoting effects of *Aloe vera* extract in the experimental colitis in rats [J]. *Evid Based Complement Alternat Med*, 2021: 9945244.
- NAZEAM JA, GAD HA, EL-HEFNAWY HM, et al., 2017. Chromatographic separation and detection methods of *Aloe arborescens* Miller constituents: a systematic review [J]. *J Chromatogr B*, 1058: 57–67.
- PALERMO FA, COCCI P, ANGELETTI M, et al., 2013. Dietary *Aloe vera* components' effects on cholesterol lowering and estrogenic responses in juvenile goldfish, *Carassius auratus* [J]. *Fish Physiol Biochem*, 39(4): 851–861.
- PANG XB, ZHANG K, HUANG J, et al., 2018. Decryption of active constituents and action mechanism of the traditional Uighur prescription (BXSTR) alleviating IMQ-induced psoriasis-like skin inflammation in BALB/c mice [J]. *Int J Mol Sci*, 19(7): 1822.
- SAHU PK, 2013. Therapeutic and medicinal uses of *Aloe vera*: a review [J]. *Pharmacol Pharm*, 4(8): 599–610.
- SONG SH, MIN HY, HAN AR, et al., 2009. Suppression of inducible nitric oxide synthase by (-)-isoeleutherin from the bulbs of *Eleutherine americana* through the regulation of NF- κ B activity [J]. *Int Immunopharmacol*, 9(3): 298–302.
- SPERANZA G, GRAMATICA P, DADA G, et al., 1985. Studies on Aloe. part 2. aloeresin C, a bitter C, O-diglycoside from Cape aloe [J]. *Phytochemistry*, 24(7): 1571–1573.
- SUN YN, LI LY, LI W, et al., 2017. Chemical components from Aloe and their inhibition of indoleamine 2, 3-dioxygenase [J]. *Pharmacogn Mag*, 13(49): 58.
- TEKA T, KASSAHUN H, 2020. Characterization and evaluation of antioxidant activity of *Aloe schelpei* Reynolds [J]. *Drug Des Dev Ther*, 14: 1003–1008.
- VEITCH NC, SIMMONDS M, BLANEY WM, et al., 1994. Adihydroisocoumarin glucoside from *Aloe hildebrandtii* [J]. *Phytochemistry*, 35(5): 1163–1166.
- WAN QJ, YU XX, QIAN SX, et al., 2020. Study on the whitening effect of *Aloe vera* flower [J]. *Guangdong Chem Ind*, 47(9): 77–78. [万庆家, 于晓霞, 钱绍祥, 等, 2020. 库拉索芦荟花的抗氧化功效研究 [J]. *广东化工*, 47(9): 77–78.]
- WANG BR, CHEN J, MA QF, et al., 2023. Analysis of the effects of different processing techniques on the chemical components of Cortex Lycii based on HPLC-IT-TOF/MS [J]. *Chin Arch Tradit Chin Med*, 41(12): 169–175. [王炳然, 陈晶, 马启凤, 等, 2023. 基于 HPLC-IT-TOF/MS 分析不同炮制方法对地骨皮化学成分的影响 [J]. *中华中医药学刊*, 41(12): 169–175.]
- WANG Y, DI Y, ZHU LQ, et al., 2018. Inhibitory effects of aloin on growth activity and hemolytic toxin expression of *Staphylococcus aureus* [J]. *Chin J Clin Lab Sci*, 36(4): 259–262. [王晔, 狄瑜, 朱琳琦, 等, 2018. 芦荟苷对金黄色葡萄球菌生长抑制作用及对溶血毒素表达的影响 [J]. *临床检验杂志*, 36(4): 259–262.]
- WU XF, WAN JZ, DING WJ, et al., 2014. Rapid identification of chemical composition in *Aloe barbadensis* Mill by liquid chromatography-mass spectrometry-ion trap-time-of-flight [J]. *World Sci Technol Mod Tradit Chin Med Mater Med*, 16(8): 1735–1746. [吴小芳, 万金志, 丁雯静, 等, 2014. LCMS-IT-TOF 法快速鉴定库拉索芦荟中的化学成分 [J]. *世界科学技术-中医药现代化*, 16(8): 1735–1746.]
- ZHANG YQ, ZHANG Q, LUO JX, et al., 2017. Acaricidal active fractions from acetone extract of *Aloe vera* L. against *Tetranychus cinnabarinus* and *Panonychus citri* [J]. *Acta Physiol Plant*, 39(9): 1–7.
- ZHONG JS, HUANG YY, DING WJ, et al., 2013. Chemical constituents of *Aloe barbadensis* Miller and their inhibitory effects on phosphodiesterase-4D [J]. *Fitoterapia*, 91: 159–165.
- ZHU BK, SHU KG, XU WH, et al., 2021. *In vivo* and *in vitro* study on the therapeutic effects of aloe polysaccharides on osteoarthritis in rats [J]. *Tianjin Med J*, 49(6): 570–576. [朱必康, 舒克钢, 徐伟华, 等, 2021. 芦荟多糖对大鼠骨关节炎治疗作用的体内和体外研究 [J]. *天津医药*, 49(6): 570–576.]

(责任编辑 邓斯丽)