

· 药学基础 ·

乃孜来颗粒中化学成分的UHPLC-Q-Orbitrap-MS分析

严雅慧^{1,2}, 吴涛², 陈菊³, 热依木古丽·阿布都拉², 黄磊³, 阿吉艾克拜尔·艾萨^{1,2*}

(1. 中国科学院大学, 北京 100049;

2. 中国科学院新疆理化技术研究所干旱区植物资源化学重点实验室, 乌鲁木齐 830011;

3. 新疆银朵兰维药股份有限公司, 乌鲁木齐 830011)

[摘要] 目的:采用超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法(UHPLC-Q-Orbitrap-MS)对乃孜来颗粒中化学成分进行快速鉴定和归属。方法:选择ACQUITY UPLC BEH Shield RP C₁₈色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm),流动相选择0.1%甲酸水溶液(A)-乙腈(B)进行梯度洗脱(0~3 min, 1%B; 3~16 min, 1%~11%B; 16~30 min, 11%~34%B; 30~37 min, 34%~52%B; 37~42 min, 52%~100%B; 42~44 min, 100%B),流速0.3 mL·min⁻¹,柱温35 °C;通过正、负离子模式采集质谱数据,根据精确相对分子质量、二级质谱裂解碎片等信息,结合对照品及相关文献信息比对,对乃孜来颗粒中化学成分进行鉴定。结果:共推测鉴别了175个化合物,包括72个黄酮类,77个有机酸类,15个倍半萜类,6个香豆素类和5个其他类;并对这些化合物的药材来源进行归属,其中归属于一枝蒿154个、神香草64个、破布木果33个、天山堇菜42个、莴苣子56个、薄荷65个、大枣28个、洋甘菊78个,其中7个为8味组方药材的共有成分。结论:建立的UHPLC-Q-Orbitrap-MS可实现对乃孜来颗粒中化学成分的快速、准确鉴定,基本涵盖了组方中各药材的成分信息,可为完善该制剂的质量评价体系和阐明其药效机制奠定基础。

[关键词] 乃孜来颗粒; 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法(UHPLC-Q-Orbitrap-MS); 黄酮; 有机酸; 倍半萜; 化学成分; 香豆素类

[中图分类号] R22;R28;R9;O657 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2021)21-0156-11

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20211647 [增强出版附件] 内容详见<http://www.syfjxzz.com>或<http://cnki.net>

[网络出版地址] <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20210513.1538.002.html>

[网络出版日期] 2021-05-13 17:12

Identification and Attribution of Chemical Constituents in Naizilai Granules by UHPLC-Q-Orbitrap-MS

YAN Ya-hui^{1,2}, WU Tao², CHEN Ju³, ABDULA Rahima², HUANG Lei³, AISA Haji-akber^{1,2*}

(1. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

2. *Key Laboratory of Plant Resources and Chemistry in Arid Regions,*

Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences,

Urumqi 830011, China; 3. Xinjiang Yinduolan Uighur Medicine Co. Ltd., Urumqi 830011, China)

[Abstract] **Objective:** Ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole/orbitrap high resolution mass spectrometry (UHPLC-Q-Orbitrap-MS) was used to rapidly analyze and assign the chemical constituents of Naizilai granules. **Method:** An ACQUITY UPLC BEH Shield RP C₁₈ column (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) was selected for chromatographic analysis, the mobile phase was 0.1% formic acid aqueous solution (A) and acetonitrile (B) for gradient elution (0-3 min, 1%B; 3-16 min, 1%-11%B; 16-30 min, 11%-34%B; 30-37 min, 34%-52%B; 37-42 min, 52%-100%B; 42-44 min, 100%B), flow rate was 0.3 mL·min⁻¹

[收稿日期] 20210224(028)

[基金项目] 中国科学院“西部之光”人才培养引进计划项目(2017-XBQNXX-B-009);中国科学院王宽诚率先人才计划“产研人才扶持项目”

[第一作者] 严雅慧,在读博士,从事药物分析和民族药研究,E-mail:yanyahui880720@sina.com

[通信作者] *阿吉艾克拜尔·艾萨,博士,研究员,从事有机合成、植物化学及民族药研究,E-mail:haji@ms.xjb.ac.cn

and the column temperature was 35 °C. Mass spectrometry data of Naizilai granules were collected in positive and negative ion modes, the chemical constituents of this preparation were speculated and identified according to the precise molecular weight, secondary fragmentation and other information, combined with reference substance and literature data. **Result:** A total of 175 compounds were identified and speculated, including 72 flavonoids, 77 organic acids, 15 sesquiterpenes, 6 coumarins and 5 other compounds. Among these identified chemical constituents, there were 154 from *Artemisia rupestris*, 64 from *Hyssopus cuspidatus*, 33 from *Cordia dichotoma*, 42 from *Viola tianshanica*, 56 from *Lactuca sativa*, 65 from *Mentha haplocalyx*, 78 from *Matricaria chamomilla*, 28 from *Ziziphus jujuba*, 7 of which were common components of these eight herbs. **Conclusion:** The established analytical method can realize the rapid and accurate identification of the chemical constituents in Naizilai granules, and basically covers the main constituents of each medicinal material in the formula, so as to provide a basis for improving the quality evaluation system of the preparation and lay a foundation for elucidating the pharmacodynamic mechanism.

[**Keywords**] Naizilai granules; ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole/orbitrap high resolution mass spectrometry (UHPLC-Q-Orbitrap-MS); flavonoids; organic acids; sesquiterpenoids; chemical constituents; coumarins

流行性感(简称流感)是由流感病毒引起的一种急性呼吸道传染病,其主要临床表现为发热、头痛、鼻塞、咳嗽等,严重影响了人们生命健康和日常生活^[1]。近年来流感时有爆发,随着病毒的变异,使得抗病毒药物的研发越来越受到人们的关注。乃孜来颗粒(临床批件号CXZL1900019)是国医大师巴黑·玉素甫临床20余年的经验方,由一枝蒿、神香草、天山堇菜、莴苣子、破布木果、洋甘菊、大枣和薄荷8味药材组成,用于治疗病毒引起的上呼吸道感染、发热、头痛、鼻塞、咳嗽、流鼻涕等,临床疗效显著。前期开展并完成了制备工艺、药效学和毒理学等相关研究^[2],但尚未系统研究其物质基础。

中药化学成分复杂,尤其是复方,明确药物化学成分组成对于中药临床使用的安全性、有效性具有至关重要的作用^[3]。超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法(UHPLC-Q-Orbitrap-MS)具有高分辨率、高灵敏度、高质量精度等特点,已被广泛用于中药化学成分的快速定性分析^[4]。基于此,本实验拟采用UHPLC-Q-Orbitrap-MS对乃孜来颗粒进行化学成分分析和归属,提供全面的化学轮廓,以期为其质量评价体系提升,药效作用机制和代谢特征阐释、临床合理应用等奠定基础。

1 材料

UltiMate 3000型超高效液相色谱仪(美国Dionex公司),Q-Orbitrap型四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱仪(美国Thermo Fisher Scientific公司),SQP型1/10万电子分析天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]。

绿原酸、菊苣酸、芹菜素、没食子酸、紫云英苷、山柰苷、高车前素对照品(上海纯优生物科技有限公司,批号分别为19121609,11050701,19070308,15051904,13062403,p0571,200062707),迷迭香酸、金丝桃苷、异槲皮苷、芦丁、蒙花苷、秦皮乙素、异鼠李素、阿魏酸、原儿茶酸、木犀草素、槲皮素、山柰酚、齐墩果酸、熊果酸对照品(中国食品药品检定研究院,批号分别为111871-201505,111521-201809,111809-201804,100080-201811,111528-01509,110741-200607,110860-201611,110773-201313,110809-200604,111520-200504,100081-201408,110861-201310,0709-9803和110742-200312),异绿原酸C对照品(北京世纪奥科生物技术有限公司,批号18031603);新绿原酸,隐绿原酸,异绿原酸A,异绿原酸B,对香豆酸,咖啡酸对照品(北京北纳创联生物技术有限公司,批号分别为18031001,18032403,18032601,18031602,130316,130305);1,3-二咖啡酰基奎宁酸,鞣花酸,木犀草苷,D-(-)-奎宁酸,异鼠李素-3-O-芸香糖苷对照品(成都普菲德生物技术有限公司,批号分别为MUST-14052604,MUST-14110807,151111,MUST-15012208,151110);一枝蒿酮酸对照品(中国科学院新疆理化技术研究所,批号JSP11-2530-2014);所有对照品的纯度均≥98%。水为屈臣氏蒸馏水,甲醇、甲酸、乙腈为质谱纯,其他试剂均为分析纯。

乃孜来颗粒(批号200405)由中国科学院新疆理化技术研究所民族药关键技术与工艺工程研究中心生产,方中所含8味药材一枝蒿、神香草、破布

木果、天山董菜、薄荷、大枣、莨菪子和洋甘菊均购自新疆恩萨尔维吾尔医饮片药业有限公司(批号依次为 20200902, 20190708, 20190901, 20201225, 20200914, 20200402, 20201201, 206202007), 经中国科学院新疆理化技术研究所刘戈宇研究员鉴定, 大枣和薄荷符合 2020 年版《中华人民共和国药典》(一部)相关规定; 神香草、天山董菜、破布木果和洋甘菊均符合 1999 年版《中华人民共和国卫生部药品标准》(维吾尔药分册)规定; 一枝蒿符合《卫生部颁药品标准》(中药材第一册)相关规定; 莨菪子符合 1992 年版《维吾尔药材标准》(上册)相关规定。

2 方法与结果

2.1 色谱及质谱条件

2.1.1 色谱条件 Waters ACQUITY UPLC BEH Shield RP C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm), 柱温 35 °C, 进样量 2 μL, 流速 0.3 mL·min⁻¹, 流动相 0.1% 甲酸水溶液(A)-乙腈(B)梯度洗脱(0~3 min, 1%B; 3~16 min, 1%~11%B; 16~30 min, 11%~34%B; 30~37 min, 34%~52%B; 37~42 min, 52%~100%B; 42~44 min, 100%B)。

2.1.2 质谱条件 采用电喷雾离子源(ESI), 辅助气和离子传输管温度分别为 300, 350 °C, 辅助气体积流量 10 μL·min⁻¹; 正离子模式下鞘气体积流量 40 μL·min⁻¹, 喷雾电压 3.5 kV; 负离子模式下喷雾电压 2.8 kV, 鞘气体积流量 38 μL·min⁻¹。采用正、负离子同时扫描的 Full MS/dd-MS² 模式, 其中包括 Full MS 分辨率 7 万, dd-MS² 分辨率 17 500, 碰撞能量 35 eV, 扫描范围 *m/z* 100~1 500。

2.2 溶液制备 乃孜来颗粒研细后过 100 目筛, 取 0.2 g, 精密称定, 置 25 mL 量瓶中, 加水适量, 超声 30 min(功率 500 W, 频率 35 kHz), 取出, 冷却至室温, 用水定容至刻度, 摇匀, 12 000 r·min⁻¹ 离心 5 min(离心半径 14 mm), 取上清液, 得 8.0 g·L⁻¹ 提取液(以生药量计), 过 0.22 μm 微孔滤膜, 作为供试品溶液备用。精密称取各对照品约 5.0 mg, 置于 25 mL 量瓶中, 加甲醇溶解并稀释至刻度, 摇匀, 配成质量浓度均约为 0.2 g·L⁻¹ 的单一对照品储备液; 分别量取上述储备液适量, 置于同一量瓶中混合后加甲醇稀释, 得质量浓度均处于 2~4 mg·L⁻¹ 的混合对照品溶液。

2.3 质谱数据分析 结合 ChemSpider, PubChem, ChemicalBook 数据库中化合物, 以及乃孜来颗粒中单味药材的质谱信息, 建立化学成分信息库, 根据乃孜来颗粒的高分辨质谱数据提供的准分子离子

及加合离子信息, 推测一级质谱的精确相对分子质量, 选择误差(δ)在 5 ppm(1 ppm=1×10⁻⁶)以内的化合物, 经 Xcalibar 4.0 软件拟合计算相应的分子式, 初步对各化学成分的分子式进行前期推测, 再结合对照品、相关文献对色谱峰进行指认和归属。

2.4 化学成分解析 采用 UHPLC-Q-Orbitrap-MS 对乃孜来颗粒的化学成分进行分析, 获得正、负离子模式的总离子流色谱图(TIC), 见增强出版附加材料。结果从乃孜来颗粒中共推断鉴定出 175 个化合物, 其中, 34 个成分通过与对照品比对保留时间(*t_R*), 一级和二级碎片信息得到确认。其他化合物均通过文献信息和质谱裂解规律进行推测^[5-33], 见表 1。按化合物结构分类, 包括 72 个黄酮类, 77 个有机酸类, 15 个倍半萜类, 6 个香豆素类, 5 个其他类成分; 按归属药材分类, 154 个属于一枝蒿, 64 个属于神香草, 33 个属于破布木果, 42 个属于天山董菜, 28 个属于大枣, 65 个属于薄荷, 56 个属于莨菪子, 78 个属于洋甘菊, 其中 7 个为 8 味药材共有成分。

2.4.1 有机酸类 从乃孜来颗粒中共鉴定出 77 个有机酸类成分, 包括 32 个绿原酸类(化合物 14, 20~22, 30, 32, 37, 39~42, 45, 46, 49, 52, 53, 83, 90, 102, 107, 110~114, 122~124, 129, 138, 140, 142) 和 45 个其他有机酸类(化合物 1~13, 15, 17~19, 23~27, 29, 31, 33, 34, 36, 38, 47, 48, 51, 55, 56, 62, 63, 68, 74, 79, 82, 91, 95, 108, 131, 139, 167), 广泛存在各单味药味中。有机酸类化合物的裂解方式主要先发生酰基、糖苷的丢失, 进而 H₂O, COOH, CO₂ 等中性分子丢失^[13, 34]。以 1,3-二咖啡酰基奎宁酸和菊苣酸为例, 在负离子模式下, 化合物 49 在一级图谱中检测到其准分子离子峰 *m/z* 515.119 8 [M-H]⁻, 主要的二级碎片离子有 *m/z* 353.088 5 [M-H-caffeoyl]⁻(caffeoyl 表示咖啡酰基), 191.055 5 [quinic acid-H]⁻(quinic acid 为奎宁酸), 179.034 2 [caffeic acid-H]⁻(caffeic acid 为咖啡酸), 135.044 1 [caffeic acid-H-CO₂]⁻, 经与对照品比对, 确定该化合物为 1,3-二咖啡酰基奎宁酸。化合物 63 在一级质谱信息显示 *m/z* 473.073 0 [M-H]⁻ 的准分子离子峰, 拟合可能的分子式为 C₂₂H₁₈O₁₂; 在二级质谱裂解中得到的碎片离子信息主要有 *m/z* 311.041 0 [M-H-C₉H₆O₃]⁻, 293.030 2 [M-H-C₉H₆O₃-H₂O]⁻, 179.034 3 [M-H-C₉H₆O₃-C₄H₄O₅]⁻ 和 149.008 2 [M-H-2C₉H₆O₃]⁻, 经与对照品比对, 确认该化合物为菊苣酸。

表1 乃孜来颗粒正、负离子模式下的化学成分鉴定及归属

Table 1 Identification and attribution of chemical constituents in Naizilai granules under positive and negative ion modes

化合物	t_r /min	分子式	δ /ppm	m/z 测定值	MS ² 二级碎片	名称	来源药材
1	1.06	C ₇ H ₁₂ O ₆	-3.4	191.055 4 ²⁾	173.044 8, 127.038 9, 109.028 2, 93.033 2, 85.028 2	D-(-)-奎宁酸 ¹⁾	a~h
2	1.45	C ₆ H ₆ O ₆	-4.3	173.008 4 ²⁾	154.997 6, 129.018 1, 111.007 6, 85.028 2	乌头酸 ⁵⁾	b~d, f~h
3	1.95	C ₆ H ₈ O ₇	-2.9	191.019 1 ²⁾	173.008 5, 129.018 1, 111.007 5, 87.007 5	柠檬酸 ⁶⁾	a~h
4	4.41	C ₇ H ₆ O ₅	-3.8	169.013 6 ²⁾	125.023 3, 97.028 2	没食子酸 ^{1)[7]}	a~d, g, h
5	5.68	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	2.3	331.067 8 ²⁾	169.013 2, 125.023 3	没食子酰基-O-己糖苷 ^[6]	b, e, f
6	7.66	C ₇ H ₁₀ O ₅	-3.3	173.044 9 ²⁾	137.023 5, 129.054 7, 111.044 0, 93.033 4, 85.064 6	三羟基环己烯-羧酸 ^[6]	a, b, e, f
7	7.73	C ₁₃ H ₁₆ O ₈	0.8	299.077 4 ²⁾	137.023 5, 123.043 9, 93.033 3	苯甲酸-O-己糖苷 ^[6]	a~e, g, h
8	8.42	C ₇ H ₆ O ₄	-4.9	153.018 5 ²⁾	109.028 3	原儿茶酸 ^{1)[7-8]}	a~h
9	8.61	C ₉ H ₁₀ O ₅	-2.6	197.045 0 ²⁾	179.034 3, 135.044 1, 123.044 0	丹参素 ^[9-10]	b, c, f
10	9.04	C ₁₃ H ₁₆ O ₉	0.8	315.072 4 ²⁾	153.018 5, 152.010 6, 109.028 3, 108.020 5	二羟基苯甲酸-O-己糖苷 ^[11]	a~h
11	9.47	C ₁₅ H ₂₀ O ₉	0.7	343.103 7 ²⁾	181.049 8, 163.039 0, 135.044 1, 119.049 0	二羟基苯丙酸-O-己糖苷 ^[9]	a~c, e~g
12	10.52	C ₈ H ₈ O ₄	-4.0	167.034 3 ²⁾	152.010 6, 123.044 0, 108.020 5	香草酸 ^[7,12]	a~c, e~h
13	10.53	C ₁₄ H ₁₈ O ₉	1.0	329.088 1 ²⁾	167.034 2, 152.010 6, 108.020 5	香草酸-O-己糖苷 ^[11]	a~c, e~h
14	11.08	C ₂₂ H ₂₈ O ₁₄	0.2	515.140 7 ²⁾	341.087 2, 191.055 8, 179.034 2, 135.044 1, 93.033 3	CQA-glycoside ^[13]	a, e, g
15	11.10	C ₉ H ₈ O ₄	-3.1	179.034 4 ²⁾	135.044 1, 117.033 7	咖啡酸 ^{1)[8,10,14-15]}	a, b, e~g
16	11.23	C ₁₀ H ₈ O ₄	-0.3	193.049 4 ³⁾	175.039 3, 165.054 4, 147.044 0, 137.059 9, 119.049 3	甲基-二羟基香豆素 ^[12]	d, e, h
17	11.25	C ₁₃ H ₁₆ O ₉	0.9	315.072 4 ²⁾	153.018 4, 109.028 3	原儿茶酸-O-己糖苷 ^[11]	a, c~g
18	11.67	C ₉ H ₁₀ O ₄	-3.9	181.049 9 ²⁾	163.039 2, 135.044 1, 119.049 1	二羟基苯丙酸 ^[14,16]	a~c, e~h
19	12.00	C ₁₅ H ₂₀ O ₉	1.1	343.103 8 ²⁾	181.050 0, 163.039 1, 135.044 0, 119.049 1	二羟基苯丙酸-O-己糖苷 ^[9]	a, c, f
20	12.15	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	0.6	353.088 0 ²⁾	191.055 5, 179.034 2, 135.044 1, 93.033 3, 85.028 2	新绿原酸 ¹⁾	a, b, d~g
21	12.63	C ₂₂ H ₂₈ O ₁₄	0.8	515.141 0 ²⁾	341.090 4, 191.055 4, 179.034 3, 135.044 2, 93.033 4	CQA-glycoside ^[13]	a, e, f, g
22	12.79	C ₂₂ H ₂₈ O ₁₄	0.5	515.140 8 ²⁾	353.088 4, 191.055 3, 179.034 3, 135.044 3, 93.033 4	CQA-glycoside ^[13]	a, e, g
23	12.91	C ₇ H ₁₂ O ₅	-3.2	175.060 6 ²⁾	157.049 7, 115.038 8, 113.059 5, 85.064 6	异丙基苹果酸 ^[6]	a~c, e~h
24	13.09	C ₁₅ H ₂₀ O ₉	0.3	343.103 5 ²⁾	181.049 9, 163.039 2, 135.044 0, 119.049 0	二羟基苯丙酸-O-己糖苷 ^[9]	a, b, e
25	13.18	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	0.9	325.093 2 ²⁾	163.039 4, 119.049 1	香豆酸-O-己糖苷 ^[9,11,17]	a~d, f, g
26	13.24	C ₉ H ₈ O ₄	-3.1	179.034 4 ²⁾	135.044 1, 117.033 2	二羟基肉桂酸 ^[9]	a~g
27	13.26	C ₁₅ H ₁₈ O ₉	0.9	341.088 1 ²⁾	179.034 3, 135.044 1	咖啡酸-O-己糖苷 ^[6,9]	a~g
28	13.72	C ₁₅ H ₁₆ O ₉	-1.0	341.086 3 ³⁾	179.033 8, 151.039 0, 133.028 4, 123.044 2	七叶灵 ^[11-12]	a, b, d, e, g, h
29	14.58	C ₇ H ₆ O ₄	-4.9	153.018 5 ²⁾	109.028 3	二羟基苯甲酸 ^[6]	a, e~h
30	14.67	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	1.2	337.093 2 ²⁾	191.055 6, 173.044 5, 163.039 2, 119.049 0	ρ CoQA ^[13,19]	a, b, e~g
31	14.72	C ₂₁ H ₂₈ O ₁₄	0.5	503.140 9 ²⁾	341.087 7, 179.034 2, 135.044 1	咖啡酸-O-二己糖苷 ^[6,11]	a, b, f
32	15.16	C ₂₂ H ₂₈ O ₁₄	0.3	515.140 8 ²⁾	353.089 2, 191.055 5, 179.034 5, 161.023 6, 135.044 0	CQA-glycoside ^[13]	a, e, g
33	15.48	C ₈ H ₈ O ₄	-3.9	167.034 3 ²⁾	152.010 6, 123.043 8, 108.020 4	羟基甲氧基苯甲酸 ^[12]	f, g
34	15.76	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	0.9	325.093 2 ²⁾	163.039 2, 119.049 1	香豆酸-O-己糖苷 ^[9,11,17]	a, g, h
35	15.96	C ₉ H ₆ O ₄	-1.8	179.033 5 ³⁾	151.039 0, 133.028 4, 123.044 2, 105.034 0	秦皮乙素 ^{1)[12,18]}	d, e, g
36	16.02	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	0.0	325.092 9 ²⁾	163.039 2, 119.049 1	香豆酸-O-己糖苷 ^[9,11,17]	a, g
37	16.07	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	0.1	353.087 8 ²⁾	191.055 5, 173.044 7, 135.044 0, 93.033 3, 85.028 2	隐绿原酸 ¹⁾	a, b, d~g
38	16.36	C ₉ H ₈ O ₄	-3.0	179.034 4 ²⁾	135.044 1, 117.033 4	二羟基肉桂酸 ^[9]	a~g
39	16.55	C ₂₂ H ₂₈ O ₁₄	0.1	515.140 6 ²⁾	341.087 0, 191.056 1, 179.034 1, 173.044 7, 135.044 0	CQA-glycoside ^[13]	a, e, g
40	16.67	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	1.0	367.103 8 ²⁾	193.050 0, 191.055 8, 173.045 2, 134.036 2	FQA ^[13]	a, b, e~g

续表 1

化合物	t_r /min	分子式	δ /ppm	m/z 测定值	MS ² 二级碎片	名称	来源药材
41	16.88	C ₂₂ H ₂₈ O ₁₄	0.3	515.140 8 ²⁾	353.088 2, 191.055 4, 179.034 5, 135.044 1, 93.033 1, 85.028 3	CQA-glycoside ^[13]	a, e, g
42	16.99	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	0.3	353.087 9 ²⁾	191.055 4, 179.034 1, 173.044 8, 135.044 0, 93.033 3	绿原酸 ¹⁾ [14-15, 19]	a, b, d~g
43	18.46	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₇	0.3	625.141 2 ²⁾	463.089 4, 301.034 6, 300.026 2, 299.019 7, 271.024 7	槲皮素-O-二己糖苷 ^[20]	a, e
44	18.61	C ₁₀ H ₈ O ₄	-0.8	193.049 3 ³⁾	165.054 6, 137.059 8, 119.049 3	甲基二羟基香豆素 ^[12]	a, b, d~h
45	19.20	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	0.8	337.093 1 ²⁾	191.055 5, 173.045 3, 163.039 3, 119.049 1, 93.033 3	ρ CoQA ^[13, 19]	a, b, e~g
46	19.59	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	1.1	337.093 2 ²⁾	191.055 7, 173.044 7, 163.039 0, 119.049 1, 93.033 3	ρ CoQA ^[13, 19]	a, e, f, g
47	19.73	C ₉ H ₁₀ O ₃	-3.8	165.055 0 ²⁾	147.044 1, 119.049 0	甲氧基苯乙酸 ^[6]	a~c, f, h
48	20.29	C ₉ H ₈ O ₃	-4.2	163.039 3 ²⁾	119.049 1	对香豆酸 ¹⁾ [7]	a, b, e~h
49	20.31	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	0.7	515.119 8 ²⁾	353.088 5, 191.055 5, 179.034 2, 135.044 1	1,3-二咖啡酰基奎宁酸 ¹⁾ [19]	a, c, e, g
50	20.42	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	0.7	593.151 6 ²⁾	473.109 1, 353.066 7, 325.072 1, 297.076 7	芹菜素-双-C-己糖苷 ^[19]	a, b, d, f, h
51	20.58	C ₉ H ₁₀ O ₅	-1.8	197.045 1 ²⁾	182.021 3, 166.998 3, 153.054 6, 121.028 3, 106.005 0	紫丁香酸 ^[21-22]	a, f, g
52	20.62	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	0.9	367.103 7 ²⁾	193.050 1, 191.055 5, 173.044 9, 134.046 3, 93.033 3	FQA ^[13, 19]	a, b, e~g
53	20.78	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	0.8	367.103 7 ²⁾	193.050 0, 191.055 3, 173.044 7, 134.036 3, 93.033 3	FQA ^[13, 19]	a, b, e~g
54	21.33	C ₂₇ H ₂₆ O ₁₈	1.1	637.105 3 ²⁾	351.057 5, 285.040 5, 151.002 9, 133.028 6	甲基山柰酚-O-己糖-戊糖-葡萄糖醛酸 ^[20]	a
55	21.45	C ₉ H ₈ O ₃	-4.1	163.039 4 ²⁾	119.049 0	羟基肉桂酸 ^[9]	a~h
56	21.56	C ₈ H ₁₄ O ₄	-3.3	173.081 3 ²⁾	155.070 8, 111.080 3	辛酸 ^[23]	a, b, d~h
57	21.80	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	0.5	563.140 9 ²⁾	443.098 5, 383.077 1, 353.066 9, 297.076 7	芹菜素-C-葡萄糖苷-C-木糖苷 ^[19]	a, d
58	22.08	C ₂₇ H ₂₈ O ₁₇	-0.1	623.125 3 ²⁾	285.040 6, 199.040 7, 151.003 1, 133.028 5	木犀草素-O-葡萄糖醛酸-己糖苷 ^[19]	a
59	22.16	C ₉ H ₆ O ₄	-1.5	179.033 6 ³⁾	151.038 9, 133.028 5, 123.044 2, 105.033 8	异秦皮乙素 ^[12, 18]	b, d~g
60	22.21	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	0.6	609.146 4 ²⁾	285.040 5, 199.039 4, 151.002 9, 133.028 5	木犀草素-O-二己糖苷 ^[19]	a, g
61	22.35	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	0.9	563.141 1 ²⁾	443.098 9, 383.077 5, 353.066 9, 325.072 0, 297.076 9	芹菜素-C-葡萄糖苷-C-木糖苷 ^[19]	a, d, g
62	22.47	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	-1.8	193.050 2 ²⁾	178.026 5, 149.059 7, 134.036 3	阿魏酸 ¹⁾ [7, 15]	a, b, d~g
63	22.50	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₂	0.9	473.073 0 ²⁾	311.041 0, 293.030 2, 179.034 3, 149.008 2	菊苣酸 ¹⁾	d, e
64	22.75	C ₂₇ H ₂₆ O ₁₇	0.6	621.109 8 ²⁾	351.057 0, 269.045 3	芹菜素-O-二葡萄糖醛酸 ^[20]	a
65	22.87	C ₁₁ H ₁₀ O ₅	2.9	223.060 7 ³⁾	208.036 4, 190.025 9, 162.031 1, 134.036 3	二甲氧基-二羟基香豆素 ^[12]	a, d, g, h
66	23.07	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	0.4	609.146 3 ²⁾	301.035 5, 300.027 2, 271.024 7, 255.030 2, 151.003 1	槲皮素-O-己糖-脱氧己糖 ^[19]	a, g
67	23.18	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₅	0.5	579.135 8 ²⁾	285.040 5, 199.039 5, 175.038 7, 151.002 9, 133.028 7	木犀草素-O-戊糖-己糖苷 ^[19]	a
68	23.20	C ₁₄ H ₆ O ₈	0.5	300.999 1 ²⁾	283.996 0, 245.009 0, 201.018 8, 173.023 5, 145.028 5	鞣花酸 ¹⁾ [7]	f, h
69	23.24	C ₂₇ H ₃₈ O ₁₄	1.3	585.219 6 ²⁾	247.133 7, 203.143 6	一枝蒿酮酸-O-葡萄糖醛酸-己糖苷 ^[19]	a
70	23.26	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	0.2	609.146 2 ²⁾	301.035 1, 300.027 4, 271.024 9, 255.029 8, 151.002 8	芦丁 ¹⁾ [7, 10, 14-15]	a, b, d, f~h
71	23.37	C ₂₅ H ₂₆ O ₁₃	0.7	533.130 4 ²⁾	443.098 6, 383.077 4, 353.066 4, 297.076 7	芹菜素-双-C-戊糖苷 ^[19]	a, d
72	23.40	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	0.8	463.088 5 ²⁾	301.035 4, 151.002 7, 107.012 6	金丝桃苷 ¹⁾	a, e
73	23.41	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	0.8	593.151 6 ²⁾	285.050 5, 151.025 3, 133.028 4	木犀草素-O-芸香糖苷 ^[19, 24]	a, b, g
74	23.47	C ₂₇ H ₂₂ O ₁₂	0.2	537.103 9 ²⁾	493.114 5, 295.061 1, 197.045 0, 179.034 1, 135.044 0, 109.028 3	紫草酸 ^[9]	b, f
75	23.62	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	1.1	463.088 7 ²⁾	301.035 4, 245.045 0, 201.055 5, 151.002 9	异槲皮苷 ¹⁾ [21]	a, b, d~g
76	23.76	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₂	1.6	461.073 2 ²⁾	285.040 6, 255.029 8, 199.039 7, 151.003 0, 133.028 4	木犀草素-O-葡萄糖醛酸 ^[10, 19]	a, e
77	23.79	C ₂₈ H ₃₀ O ₁₇	0.6	637.141 4 ²⁾	299.055 8, 284.032 5, 192.007 2	6-demethoxy-4'-O-methylcapillarisglucuronic acid-hexoside ^[19]	a
78	23.82	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	1.3	447.093 8 ²⁾	285.040 6, 284.032 7, 256.037 5, 151.002 5, 133.028 5	木犀草苷 ¹⁾ [21]	a, g

续表 1

化合物	t_r /min	分子式	δ /ppm	m/z 测定值	MS ² 二级碎片	名称	来源药材
79	24.17	C ₂₄ H ₂₆ O ₁₃	1.3	521.130 7 ²⁾	359.101 7, 197.044 7, 179.034 2, 161.023 6, 135.044 0	迷迭香酸-O-己糖苷 ^[9]	b, f
80	24.21	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	1.3	577.157 0 ²⁾	431.098 6, 285.040 5, 255.029 7, 227.034 8, 183.044 5	山柰苷 ¹⁾	d
81	24.24	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	0.7	623.162 1 ²⁾	315.050 9, 300.027 8, 299.019 5, 271.025 0, 243.030 0	异鼠李素-3-O-芸香糖苷 ¹⁾	a, c, f, g
82	24.47	C ₂₄ H ₂₆ O ₁₃	0.0	521.130 0 ²⁾	359.099 2, 197.045 1, 179.034 3, 161.023 7, 135.044 1	迷迭香酸-O-己糖苷 ^[9]	b, f
83	24.58	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	0.5	515.119 7 ²⁾	353.088 1, 191.055 4, 179.034 3, 173.044 8, 135.044 1	异绿原酸B ¹⁾	a~c, e, g
84	24.64	C ₂₆ H ₃₂ O ₁₁	0.8	519.187 6 ²⁾	357.134 5, 151.039 1, 136.015 6	松脂素-O-己糖苷 ^[25]	a~c, g
85	24.75	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	1.1	477.104 3 ²⁾	315.050 9, 300.027 6, 271.024 9, 243.029 9	异鼠李素-O-己糖苷 ^[26]	a
86	24.81	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₃	1.1	491.083 6 ²⁾	315.051 3, 300.027 6, 271.024 9, 243.029 8	异鼠李素-O-葡萄糖醛酸 ^[19]	a
87	24.91	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	0.3	577.156 4 ²⁾	269.045 6, 225.055 7, 201.054 7, 183.044 7, 151.002 4	芹菜素-O-芸香糖苷 ^[19,24]	a, b, f, g
88	24.97	C ₁₅ H ₂₀ O ₄	1.0	263.129 1 ²⁾	245.118 9, 201.127 9, 186.104 8, 149.096 3, 121.064 5, 109.064 7	rupestonic acid B ^[27]	a, c
89	25.00	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	0.9	285.040 7 ²⁾	257.045 4, 229.050 5, 211.039 7, 185.060 1	山柰酚 ^{1)[12,28]}	a, d, g
90	25.05	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	0.8	515.119 9 ²⁾	353.088 3, 191.055 5, 179.034 1, 173.044 6, 135.044 1	异绿原酸A ¹⁾	a~c, e, g
91	25.28	C ₉ H ₁₆ O ₄	-2.4	187.097 1 ²⁾	169.086 1, 125.096 1	壬二酸 ^[23]	a~h
92	25.30	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	0.9	447.093 6 ²⁾	285.040 8, 284.032 5, 257.045 6, 151.002 8	紫云英苷 ¹⁾	a, g
93	25.38	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	0.8	431.098 7 ²⁾	269.045 0, 240.042 5, 151.002 7, 117.033 1, 107.012 4	芹菜素-O-己糖苷 ^[20,29]	a, g
94	25.42	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	0.8	431.098 7 ²⁾	269.045 0, 268.037 7, 240.042 5, 151.002 7	高良姜素-O-己糖苷 ^[19,28]	a
95	25.48	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	0.5	325.093 0 ²⁾	163.039 2, 119.049 1	香豆酸-O-己糖苷 ^[9,11,17]	a
96	25.52	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₁	1.1	445.078 1 ²⁾	269.045 6, 225.055 6, 151.003 1	芹菜素-O-葡萄糖醛酸 ^[19]	a, d, f, g
97	25.55	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	0.5	269.045 6 ²⁾	225.056 1, 151.002 5, 117.033 3	三羟基黄酮 ^[30]	a, g
98	25.58	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₅	0.9	607.167 4 ²⁾	299.056 1, 284.032 7, 256.037 9	香叶木苷 ^[12,24,31]	a, b, f, g
99	25.64	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₅	0.9	609.183 0 ²⁾	301.071 8, 286.048 3, 242.058 2, 151.002 7	橙皮苷 ^[10,14,24,31]	a, b, d, f
100	25.72	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	1.0	477.104 3 ²⁾	315.050 0, 300.027 1, 299.019 6, 271.024 7, 243.030 0	异鼠李素-O-己糖苷 ^[19,26]	a, d, g
101	25.79	C ₃₄ H ₄₀ O ₂₀	0.0	767.204 0 ²⁾	283.061 3, 268.037 8, 240.042 8	刺槐黄素-O-己糖-脱氧己糖-葡萄糖醛酸 ^[19]	a
102	25.83	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	0.4	515.119 6 ²⁾	353.087 8, 191.055 4, 179.034 2, 173.044 7, 135.044 1	异绿原酸C ^{1)[19,28]}	a~c, e, g
103	25.85	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₃	0.1	491.083 1 ²⁾	315.050 8, 300.027 5, 271.025 7, 243.030 5	异鼠李素-O-葡萄糖醛酸 ^[19]	a, b
104	25.87	C ₂₉ H ₃₂ O ₁₇	0.6	651.157 0 ²⁾	313.071 9, 298.048 1, 283.024 9, 269.045 6, 255.030 0	二羟基二甲氧基黄酮-O-己糖-葡萄糖醛酸 ^[30]	a
105	25.96	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₂	1.0	475.088 6 ²⁾	299.056 0, 284.032 7, 256.037 5, 227.033 9, 151.002 7	甲基山柰酚-O-葡萄糖醛酸 ^[19]	a
106	26.02	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₃	0.5	505.099 0 ²⁾	329.066 9, 314.043 5, 299.019 9, 271.024 8	三羟基-二甲氧基黄酮-O-葡萄糖醛酸 ^[30]	a
107	26.03	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₁	0.2	499.124 6 ²⁾	353.090 7, 191.056 0, 179.034 4, 163.039 2, 135.044 1	C- <i>p</i> CoQA ^[13]	b
108	26.04	C ₁₈ H ₁₆ O ₈	0.6	359.077 4 ²⁾	197.045 1, 179.034 3, 161.023 6, 135.044 1	迷迭香酸 ^{1)[8,15]}	b, c, f
109	26.20	C ₂₁ H ₃₀ O ₈	1.2	455.192 8 ⁴⁾	247.133 7, 203.143 8	一枝蒿酮酸-O-己糖苷 ^[19]	a
110	26.27	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₁	0.9	499.125 0 ²⁾	337.093 1, 191.056 1, 179.034 3, 173.044 8, 135.044 1	C- <i>p</i> CoQA ^[13]	a
111	26.37	C ₂₆ H ₂₆ O ₁₂	1.1	529.135 7 ²⁾	367.103 8, 193.049 7, 191.055 6, 179.033 9, 173.044 8	C-FQA ^[13,19]	a, g
112	26.54	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₁	1.6	499.125 3 ²⁾	337.094 2, 191.056 0, 163.039 3, 135.044 0, 119.049 1	C- <i>p</i> CoQA ^[13]	a
113	26.64	C ₂₆ H ₂₆ O ₁₂	1.5	529.135 9 ²⁾	367.104 2, 193.050 8, 173.044 8, 134.036 5, 93.033 3	C-FQA ^[13,19]	a
114	26.69	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₁	1.4	499.125 3 ²⁾	353.088 3, 191.055 7, 179.034 3, 135.044 0, 93.033 2	C- <i>p</i> CoQA ^[13]	a
115	26.73	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	1.9	461.109 8 ²⁾	299.056 2, 284.030 6, 255.029 9, 227.034 1, 183.044 4	甲基山柰酚-O-己糖苷 ^[19]	a
116	26.88	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₂	0.9	475.088 6 ²⁾	299.056 1, 284.032 9, 255.029 7, 227.034 5	甲基山柰酚-O-葡萄糖醛酸 ^[19]	a
117	26.94	C ₂₈ H ₃₀ O ₁₆	0.7	621.146 5 ²⁾	283.061 3, 268.037 7, 240.042 8	刺槐黄素-O-己糖-葡萄糖醛酸 ^[19]	a

续表 1

化合物	t_r /min	分子式	δ /ppm	m/z 测定值	MS ² 二级碎片	名称	来源药材
118	27.03	C ₁₅ H ₂₀ O ₄	0.4	263.129 0 ²⁾	219.138 7, 201.127 9, 177.127 8, 137.059 7	rupestonic acid E/F ^[27]	a, c
119	27.25	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₂	1.2	491.120 0 ²⁾	329.066 9, 313.035 6, 298.012 1, 270.017 0, 242.021 4	三羟基-二甲氧基黄酮-O-己糖苷 ^[30]	a
120	27.39	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₃	1.4	505.099 4 ²⁾	329.066 9, 314.043 4, 299.019 9, 271.024 9, 243.030 1	三羟基-二甲氧基黄酮-O-葡萄糖醛酸 ^[30]	a
121	27.44	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₅	0.1	653.172 3 ⁴⁾	283.061 4, 268.037 9, 240.042 2	刺槐黄素-O-二己糖苷 ^[19]	a
122	27.57	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₁	1.2	499.125 1 ²⁾	353.088 1, 191.055 6, 179.034 3, 173.044 9, 135.044 2	C- <i>p</i> CoQA ^[13]	a
123	27.75	C ₂₆ H ₂₆ O ₁₂	1.1	529.135 7 ²⁾	367.104 5, 193.050 0, 173.044 8, 134.036 3, 93.033 3	C-FQA ^[13, 19]	a
124	27.91	C ₂₆ H ₂₆ O ₁₂	0.9	529.135 6 ²⁾	367.102 8, 353.087 4, 191.055 6, 179.034 3, 173.044 8	C-FQA ^[13, 19]	a
125	28.29	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	0.1	623.161 8 ⁴⁾	283.061 4, 268.037 9	刺槐黄素-O-己糖-戊糖苷 ^[19]	a
126	28.32	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₁	0.7	521.130 4 ⁴⁾	313.071 7, 298.048 7, 283.025 4, 269.046 1, 255.029 9	二羟基-三甲氧基黄酮-O-己糖苷 ^[30]	a
127	28.37	C ₁₆ H ₁₂ O ₇	1.3	315.051 4 ²⁾	300.027 1, 271.027 1, 243.030 3	甲基槲皮素 ^[19, 28]	a, g
128	28.42	C ₁₅ H ₂₀ O ₄	0.2	263.128 9 ²⁾	245.118 4, 201.128 1, 177.127 9, 153.091 1, 137.059 7	rupestonic acid E/F ^[27]	a
129	28.49	C ₂₇ H ₂₈ O ₁₂	0.7	543.151 1 ²⁾	349.092 4, 193.050 3, 173.044 8, 134.036 2, 93.033 2	di-FQA ^[13]	a
130	28.59	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	-0.2	623.161 6 ⁴⁾	283.061 3, 268.037 7	刺槐黄素-O-己糖-戊糖苷 ^[19]	a
131	28.67	C ₂₆ H ₂₂ O ₁₀	1.0	493.114 5 ²⁾	295.061 2, 185.023 8, 135.044 1, 109.028 3	丹酚酸A ^[9]	b, f
132	28.70	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	0.4	283.061 3 ²⁾	268.037 9, 240.042 7, 239.034 9, 211.039 8, 151.002 9	金合欢素 ^[8, 12, 15, 19, 31]	a, b, f
133	28.73	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₄	0.8	637.177 9 ⁴⁾	283.061 3, 268.037 8, 240.043 1, 151.002 5	蒙花苷 ¹⁾ ^[24, 31]	a, b, f
134	29.04	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	1.3	285.050 8 ²⁾	241.050 2, 201.018 4, 199.039 8, 151.002 7, 133.028 5	木犀草素 ¹⁾ ^[8, 10, 12, 28, 31]	a, e-g
135	29.07	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	1.1	301.035 7 ²⁾	245.046 4, 229.050 9, 178.998 5, 151.002 6, 107.012 5	槲皮素 ¹⁾ ^[7-8, 12, 14-15, 26, 28]	a-h
136	29.16	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	1.1	431.098 8 ²⁾	285.040 5, 284.032 3, 257.045 2, 151.002 7, 107.012 3	山茶酚-O-鼠李糖苷 ^[17]	d
137	29.37	C ₁₆ H ₁₂ O ₇	1.5	315.051 5 ²⁾	300.027 7, 272.032 6, 227.033 8, 151.003 3	异鼠李素 ¹⁾	a
138	29.43	C ₂₇ H ₂₈ O ₁₂	0.8	543.151 2 ²⁾	367.102 2, 349.091 6, 193.049 6, 173.045 2, 134.036 3	di-FQA ^[13]	a
139	29.46	C ₂₆ H ₂₂ O ₁₀	1.2	493.114 5 ²⁾	295.061 2, 185.023 8, 135.044 1, 109.028 3	丹酚酸A的同分异构体 ^[9]	b, f
140	29.54	C ₃₄ H ₃₀ O ₁₅	0.5	677.151 5 ²⁾	515.120 4, 353.088 8, 191.055 3, 179.034 0, 135.044 1	tri-CQA ^[20]	a
141	29.83	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	0.9	491.119 9 ⁴⁾	283.061 3, 268.037 9	刺槐黄素-O-己糖苷 ^[8, 19]	a
142	29.89	C ₂₇ H ₂₈ O ₁₂	1.6	543.151 6 ²⁾	367.102 2, 349.094 4, 193.050 0, 173.044 9, 134.036 2	di-FQA ^[13]	a
143	30.21	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	0.5	507.114 6 ⁴⁾	299.056 3, 284.032 9, 192.005 9, 176.011 0, 147.007 8	6-去甲氧基-4'-O-甲基茵陈色原酮-7-O-葡萄糖苷 ^[19]	a
144	30.28	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	1.1	265.144 8 ²⁾	265.144 8, 247.133 0, 203.143 5, 187.111 8, 163.112 4	rupestonic acid G ^[27]	a
145	30.76	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	0.2	265.144 5 ²⁾	207.102 4, 195.102 2, 163.112 0, 151.111 9	1 α , 5 α -epoxy-4 α -hydroxyl-4 β , 10 β -dimethyl-7 α H, 10 α H-guaia-11(13)-en-12-oic acid ^[20]	a, b
146	31.09	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	0.7	265.144 7 ²⁾	207.102 6, 195.101 9, 163.112 5, 151.111 9	1 α , 5 α -epoxy-4 α -hydroxyl-4 β , 10 β -dimethyl-7 α H, 10 α H-guaia-11(13)-en-12-oic acid同分异构体 ^[20]	a
147	31.27	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	0.6	329.066 8 ²⁾	314.043 2, 299.019 7, 271.024 8, 243.029 4	三羟基-二甲氧基黄酮 ^[19, 28, 30]	a, g
148	31.41	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	1.3	269.045 9 ²⁾	225.054 7, 201.054 8, 183.044 6, 151.002 8, 149.023 3	芹菜素 ¹⁾ ^[28]	a, d, e, g
149	31.84	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	0.5	285.040 6 ²⁾	193.013 7, 192.005 4, 177.018 2, 133.028 5	6-去甲氧基茵陈色原酮 ^[19]	a
150	31.98	C ₁₈ H ₁₆ O ₈	0.5	359.077 4 ²⁾	329.030 5, 314.007 0, 286.011 9, 258.017 1, 242.021 1	三羟基-三甲氧基黄酮 ^[19, 30]	a
151	32.07	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	0.1	299.056 1 ²⁾	284.032 6, 256.037 6, 227.034 2, 151.002 7	高车前素 ¹⁾ ^[28]	a, f, g
152	32.27	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	-0.7	247.133 8 ²⁾	203.143 7, 188.120 4, 163.112 2, 135.080 3, 109.064 6	一枝蒿酮酸 ¹⁾	a
153	33.25	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	1.4	329.067 1 ²⁾	314.043 3, 299.019 8, 271.024 9, 243.029 7	三羟基-二甲氧基黄酮 ^[19, 28, 30]	a, g
154	33.48	C ₁₈ H ₁₆ O ₈	0.9	359.077 5 ²⁾	329.030 4, 314.006 9, 286.011 9, 258.016 9, 230.021 7	三羟基-三甲氧基黄酮 ^[30]	a
155	33.90	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	0.0	247.133 9 ²⁾	203.143 7, 187.112 3, 163.112 2, 135.080 5, 109.064 8	一枝蒿酮酸的同分异构体 ^[19]	a

续表 1

化合物	t_R /min	分子式	δ /ppm	m/z 测定值	MS ² 二级碎片	名称	来源药材
156	33.98	C ₁₈ H ₁₆ O ₈	1.3	359.077 7 ²⁾	329.030 5, 314.006 9, 286.012 2, 230.021 9, 202.026 5	三羟基-三甲氧基黄酮 ^[30]	a
157	34.52	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	0.7	299.056 3 ²⁾	284.032 6, 256.036 9, 151.002 6	三羟基-甲氧基黄酮 ^[30]	f, g
158	34.94	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	1.2	313.072 1 ²⁾	298.048 4, 297.040 5, 283.024 9, 269.045 4, 255.029 8	二羟基-二甲氧基黄酮 ^[19]	a
159	35.45	C ₁₈ H ₁₆ O ₇	0.8	343.082 6 ²⁾	328.058 8, 313.035 4, 298.012 0, 285.041 1, 270.016 8	二羟基-三甲氧基黄酮 ^[30]	a
160	36.05	C ₁₈ H ₁₆ O ₇	0.5	343.082 4 ²⁾	328.058 8, 313.035 5, 298.012 1, 285.040 8, 270.017 0	二羟基-三甲氧基黄酮 ^[30]	a
161	36.36	C ₃₀ H ₄₀ O ₆	1.2	495.275 8 ²⁾	465.083 8, 247.136 0, 203.143 5, 163.112 1, 109.064 8	anabsinthin ^[32]	a
162	36.51	C ₁₉ H ₁₈ O ₈	0.2	373.092 9 ²⁾	358.069 4, 343.045 9, 328.022 5, 300.027 5, 285.004 1, 257.009 1	紫花牡荆素 ^[30]	a
163	36.64	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	0.5	283.061 3 ²⁾	268.037 7, 240.042 4, 239.034 6, 211.039 2, 151.002 7	金合欢素的同分异构体 ^[12]	a, b
164	36.73	C ₃₀ H ₄₀ O ₇	0.6	511.270 4 ²⁾	263.128 5, 247.133 9, 203.143 7, 163.112 0, 109.064 7	absinthin C ^[32]	a
165	36.91	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	0.2	299.056 1 ²⁾	284.032 6, 192.005 8, 176.010 2, 147.007 8	6-去甲氧基-4'-O-甲基茵陈色原酮 ^[19]	a
166	37.36	C ₃₀ H ₄₀ O ₇	0.4	511.270 3 ²⁾	263.128 8, 247.133 7, 203.143 6, 163.111 9, 109.064 7	absinthin C同分异构体 ^[32]	a
167	37.40	C ₁₇ H ₁₆ O ₄	0.8	283.097 8 ²⁾	179.034 4, 161.023 7, 135.043 9	咖啡酸苯乙酯 ^[6]	d
168	38.02	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	0.9	313.072 0 ²⁾	298.048 2, 283.024 8, 255.029 8	二羟基-二甲氧基黄酮 ^[19,30]	a
169	38.48	C ₁₈ H ₁₆ O ₇	0.6	343.082 5 ²⁾	328.059 2, 313.035 4, 298.011 6, 285.040 7, 270.016 9	二羟基-三甲氧基黄酮 ^[30]	a
170	39.96	C ₃₀ H ₄₀ O ₅	0.3	479.280 4 ²⁾	435.290 8, 247.133 6, 231.138 4, 203.132 6, 163.111 6	artepestrin B ^[33]	a
171	40.24	C ₃₀ H ₄₂ O ₆	1.0	497.291 3 ²⁾	453.305 0, 247.133 8, 203.143 6, 163.112 1, 149.096 2	hydroxyartepestrin F ^[33]	a
172	40.47	C ₃₀ H ₄₀ O ₅	0.8	479.280 6 ²⁾	435.290 5, 285.149 6, 247.133 7, 231.138 9, 203.144 0	artepestrin D ^[33]	a
173	41.58	C ₃₀ H ₄₂ O ₅	1.1	481.296 4 ²⁾	481.297 0, 231.138 8, 187.148 6	artepestrin F ^[33]	a
174	43.49	C ₃₀ H ₄₈ O ₃	0.9	455.353 4 ²⁾	407.331 7, 390.256 5, 373.253 1, 246.029 6	齐墩果酸 ¹⁾ [7-8,10]	a, f, h
175	43.72	C ₃₀ H ₄₈ O ₃	0.9	455.353 4 ²⁾	407.333 5	熊果酸 ¹⁾ [7-8,10]	b-d, f, h

注: ¹⁾与对照品比对后确定; ²⁾[M-H]⁻; ³⁾[M+H]⁺; ⁴⁾[M+HCOO]⁻; a. 一枝蒿; b. 神香草; c. 破布木果; d. 天山董菜; e. 莴苣子; f. 薄荷; g. 洋甘菊; h. 大枣; CQA. 咖啡酰基奎宁酸; pCoQA. p-香豆酰基奎宁酸; FQA. 阿魏酰基奎宁酸; di-FQA. 二阿魏酰基奎宁酸; C-FQA. 咖啡酰阿魏酰基奎宁酸; C-pCoQA. 咖啡酰基香豆酰基奎宁酸; tri-CQA. 三咖啡酰基奎宁酸。

2.4.2 黄酮类 从乃孜来颗粒中共鉴定了72个黄酮类成分,包括68个黄酮及其苷类(43, 50, 54, 57, 58, 60, 61, 64, 66, 67, 70~73, 75, 76, 78, 80, 81, 85~87, 89, 92~94, 96~101, 103~106, 115~117, 119~121, 125~127, 130, 132~137, 141, 147, 148, 150, 151, 153, 154, 156~160, 162, 163, 168, 169)和4个二苯氧基色酮类(77, 143, 149, 165),其中黄酮及其苷类成分主要来源于一枝蒿、神香草、天山董菜、洋甘菊和薄荷,而二苯氧基色酮类成分来源于一枝蒿。大部分黄酮及其苷类以糖基化的形式通过氧苷和碳苷进行附着。其中氧苷多见先丢失糖苷碎片,碳苷先丢失C₄H₈O₄碎片,随后是H₂O, CO, CO₂, C₂H₂O等中性离子丢失,以及C环发生逆狄尔斯-阿德尔反应(RDA)裂解重排^[35-36]。在负离子模式下,化合物72有准分子离子峰 m/z 463.088 5 [M-H]⁻和 m/z 301.035 4 [M-H-glucosyl]⁻(glucosyl表示葡萄糖苷)碎片,可推测是氧苷且是槲皮素为母核,随后可见 m/z 151.002 7, 107.012 6特征碎片,经与对照品比

对,确定该化合物是金丝桃苷。化合物57的一级质谱中出现 m/z 563.140 9 [M-H]⁻的准分子离子峰。二级质谱中可见碎片离子 m/z 443.098 5 [M-H-C₄H₈O₄]⁻, 383.077 1 [M-H-C₄H₈O₄-C₂H₄O₂]⁻, 353.066 9 [M-H-C₄H₈O₄-C₂H₄O₂-CH₂O]⁻, 297.076 7 [M-H-C₄H₈O₄-C₂H₄O₂-CH₂O-2CO]⁻,推测该化合物为双糖碳苷,质谱数据与文献报道一致^[19],推断该化合物可能为芹菜素-C-葡萄糖苷-C-木糖苷。

二苯氧基色酮是一种独特的黄酮类化合物,在质谱裂解中除了糖苷键断裂和C环的RDA裂解外,母核离子发生CH₃丢失和B环断裂^[19-20]。化合物143的准分子离子峰为 m/z 507.114 6 [M+HCOO]⁻,根据元素组成综合分析推测出分子式为C₂₂H₂₂O₁₁。其二级碎片离子有 m/z 299.056 3 [M-H-glucosyl]⁻, 284.032 9 [M-H-glucosyl-CH₃]⁻, 192.005 9 [M-H-glucosyl-C₇H₇O]⁻和 176.011 0 [M-H-glucosyl-C₇H₇O₂]⁻和 147.007 8 [M-H-glucosyl-C₇H₇O₂-CHO]⁻。结合文献比对^[19],最终推断该化合物可能

为6-去甲氧基-4'-O-甲基茵陈色原酮-7-O-葡萄糖苷。

2.4.3 倍半萜类 从乃孜来颗粒中鉴定出15个倍半萜二聚体成分(69, 88, 109, 118, 128, 144, 152, 155, 161, 164, 166, 170~173),是一枝蒿中极具特点的一类化合物。一枝蒿酮酸衍生物在质谱裂解时的主要特征是酯键断裂或C环发生RDA裂解,接着进一步发生CO₂, H₂O, CO, CH₃, C₂H₂等中性离子丢失^[19-20]。化合物171在负离子模式下准分子离子峰为m/z 497.291 3 [M-H]⁻, 预测分子式为C₃₀H₄₂O₆。二级质谱图中可见m/z 453.305 0 [M-H-CO₂]⁻, 247.133 8 [rupestonic acid-H]⁻(rupestonic acid表示一枝蒿酮酸), 203.143 6 [rupestonic acid-H-CO₂]⁻, 163.112 1 [rupestonic acid-H-CO₂-C₃H₄]⁻, 149.096 2 [rupestonic acid-H-CO₂-C₄H₆]⁻。结合文献比对^[33], 推断该化合物可能是hydroxyartepestrin F。

2.4.4 香豆素类 从乃孜来颗粒中推测鉴定出6个香豆素类化合物(16, 28, 35, 44, 59, 65),主要来源于天山堇菜和莨菪子。香豆素类化合物在正离子模式下先失去侧链形成碎片离子,然后连续失去CO或CO₂^[37-38]。以化合物35为例,一级质谱中出现m/z 179.033 5 [M+H]⁺的准分子离子峰,二级质谱碎片离子m/z 151.039 0 [M+H-CO]⁺, 133.028 4 [M+H-CO-H₂O]⁺, 123.044 2 [M+H-2CO]⁺, 105.034 0 [M+H-2CO-H₂O]⁺。经与对照品比对,确定该化合物为秦皮乙素。

2.4.5 其他 乃孜来颗粒中还推测鉴定出五环三萜类和木脂素类等5个化合物,分别为化合物84, 145, 146, 174, 175。

3 讨论

本研究采用UHPLC-Q-Orbitrap-MS技术从乃孜来颗粒中推断鉴定出175个化合物,基本可涵盖组方中各药材的主要成分。现代药理实验研究证明,黄酮类成分紫花牡荆素具有抗病毒作用^[39];蒙花苷对一氧化氮(NO),肿瘤坏死因子-α(TNF-α),白细胞介素-1β(IL-1β)等均有较高的抑制率^[24];山柰酚-3-O-葡萄糖(紫云英苷),槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖(异槲皮苷),木犀草素和木犀草素-7-O-葡萄糖(木犀草苷)具有较好的抗氧化活性^[20,40];有机酸类成分阿魏酸不仅能抗氧化、清除自由基,还有细胞保护作用^[41],绿原酸具有抗病毒、保肝、降糖的功效^[39,42];倍半萜类成分一枝蒿酮酸具有良好的抗病毒活性^[43];香豆素类成分七叶灵有平喘、祛痰的功效^[44]。乃孜来颗粒中不同类别、不同来源的药物活

性成分均可通过协同或互补作用,实现多成分、多通路、多靶点综合治疗,与乃孜来颗粒解热、发汗、镇咳、化痰、抗流感病毒功能密切相关。

本研究快速建立乃孜来颗粒化学成分轮廓谱,能够避免传统的植物化学方法分离、纯化、鉴定过程中需要大量的药材和繁琐费时的工序,为明确其药效物质基础及其作用机制提供了一定的科学依据,并为该复方制剂全面有效建立质量控制和安全性评价奠定了前期研究基础。但本研究仍然存在一定局限性,由于乃孜来颗粒制剂工艺中洋甘菊、神香草和薄荷药材有两部分入药(一部分是提取挥发油,一部分是剩余滤液减压浓缩干燥),并且有相关报道证实洋甘菊、神香草和薄荷挥发油有良好的抗炎、止咳、祛痰功效^[45-47],UHPLC-Q-Orbitrap-MS技术只能对制剂中非挥发性成分进行分析,后期将进一步采用气相色谱-质谱联用仪对乃孜来颗粒制剂中挥发性成分进行分析,并对含量较高的成分开展含量测定,系统完善乃孜来颗粒质量控制评价体系。另外,由于通过UPLC-Q-Orbitrap-MS鉴定出的化学成分有很多同分异构体,因无法准确判断化学基团的位置,后续仍需采用对照品或者核磁共振等技术手段进一步验证。

[利益冲突] 本文不存在任何利益冲突。

[参考文献]

- [1] 李云,李钰昕,王珏云,等. 流行性感冒的中成药处方分析[J]. 北京中医药,2021,40(1):32-34.
- [2] 吴涛. 维药乃孜来颗粒制备工艺、质量标准及药理作用研究[D]. 北京:中国科学院大学,2017.
- [3] 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.
- [4] 李卓伦,左莉华,孙志,等. 基于UHPLC-Q-Orbitrap HRMS技术的天麻首乌胶囊化学成分研究[J]. 中国医院药学杂志,2019,39(2):120-126.
- [5] AO N, QU Y, DENG Y, et al. Chemical basis of hawthorn processed with honey protecting against myocardial ischaemia[J]. Food Funct, 2020, 11: 3134-3143.
- [6] WANG J F, JIA Z Y, ZHANG Z H, et al. Analysis of chemical constituents of *Melastoma dodecandrum* Lour. by UPLC-ESI-Q-Exactive Focus-MS/MS [J]. Molecules, 2017, 22(3):476.
- [7] GAO Q H, WU C S, WANG M, et al. The jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) fruit: a review of current knowledge of fruit composition and health benefits[J].

- J Agric Food Chem, 2013, 61(14):3351-3363.
- [8] 陈智坤,梁呈元,任冰如,等.薄荷地上部分的非挥发性化学成分研究[J].植物资源与环境学报,2016,25(3):115-117.
- [9] XU L L, SHANG Z P, BO T, et al. Rapid quantitation and identification of the chemical constituents in Danhong injection by liquid chromatography coupled with orbitrap mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2019, 1606:460378.
- [10] 张昱,马惠玲,麦曦,等.基于UHPLC-Q-TOF-MS/MS技术鉴定薄荷在大鼠体内的入血成分及代谢产物[J].中草药,2017,48(19):3927-3934.
- [11] TURGHUN C, BAKRI M, ABDULL R, et al. Comprehensive characterisation of phenolics from *Nitraria sibirica* leaf extracts by UHPLC-quadrupole-orbitrap-MS and evaluation of their anti-hypertensive activity[J]. J Ethnopharmacol, 2020, 261:113019.
- [12] 张烨,邓琦,魏敏,等.黄连花茎化学成分的UPLC-Q-Orbitrap HRMS鉴定[J].中国实验方剂学杂志,2021,doi:10.13422/j.cnki.syfjx.20210860.
- [13] 张加余,蔡伟,李云,等.HPLC/LTQ-Orbitrap MSⁿ结合MDF数据挖掘技术快速鉴定藏白蒿绿原酸类似物[J].质谱学报,2015,36(4):321-327.
- [14] 刘晓光.维药破布木果化学成分研究[D].石河子:石河子大学,2017.
- [15] 麦麦提江·阿依丁.神香草总黄酮主要化学成分分析及体外抗氧化、抗炎作用研究[D].乌鲁木齐:新疆医科大学,2018.
- [16] 陈嘉慧,张雅心,刘孟华,等.基于UPLC-Q-TOF-MS/MS技术的丹参水提液全成分分析[J].广东药科大学学报,2020,36(1):1-9.
- [17] ABU-REIDAH I M, ALI-SHTAYEH M S, JAMOUS R M, et al. HPLC-DAD-ESI-MS/MS screening of bioactive components from *Rhus coriaria* L. (Sumac) fruits[J]. Food Chem, 2015, 166:179-191.
- [18] 杨瑾,陈龙金,袁德培,等.天山董菜醋酸乙酯萃取物的化学成分[J].中国医院药学杂志,2011,31(19):1647-1649.
- [19] GU D Y, YANG Y, ABDULLA R, et al. Characterization and identification of chemical compositions in the extract of *Artemisia rupestris* L. by liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2012, 26(1):83-100.
- [20] 张佩杰,曹妍,张珂,等.利用HPLC-IT-TOF-MS分析新疆一枝蒿的化学成分[J].中国中药杂志,2020,45(19):4658-4666.
- [21] 叶琦,汪洋,李思婵,等.维药洋甘菊化学成分及DPPH自由基清除活性研究[J].天然产物研究与开发,2019,31(11):1907-1911.
- [22] 夏少立,曹悦,李庆林,等.新疆一枝蒿的化学成分研究[J].中草药,2020,51(13):3393-3398.
- [23] MANZANO E, RODRIGUEZ-SIMÓN L R, NAVAS N, et al. Study of the GC-MS determination of the palmitic-stearic acid ratio for the characterisation of drying oil in painting: La Encarnación by Alonso Cano as a case study[J]. Talanta, 2011, 84(4):1148-1154.
- [24] 陈向阳,张乐,吴莹,等.LCMS-IT-TOF法快速分析薄荷黄酮部位的主要化学成分[J].北京中医药大学学报,2015,38(8):546-550.
- [25] 张振华,钟萃萃,徐英.基于HPLC-ESI-MS/MS技术分析痰热清胶囊和痰热清注射液化学成分的差异[J].中国实验方剂学杂志,2017,23(12):44-51.
- [26] 于建东,戴忠,林瑞超.天山董菜化学成分研究[J].中国中药杂志,2009,34(22):2916-2917.
- [27] ZHANG C, WANG S, ZENG K W, et al. Rupestonic acids B-G, NO inhibitory sesquiterpenoids from *Artemisia rupestris* [J]. Bioorg Med Chem Lett, 2014, 24(17):4318-4322.
- [28] ZHAO Y F, ZHANG D, LIANG C, et al. Chemical constituents from *Matricaria chamomilla* L. (I) [J]. J Chin Pharm Sci, 2018, 27(5):324-331.
- [29] 杨彦松,潘浪胜.洋甘菊中黄酮类成分的分离与结构确定[J].应用化工,2008,37(6):697-698.
- [30] QIAO X, LI R, SONG W, et al. A targeted strategy to analyze untargeted mass spectral data: rapid chemical profiling of *Scutellaria baicalensis* using ultra-high performance liquid chromatography coupled with hybrid quadrupole orbitrap mass spectrometry and key ion filtering [J]. J Chromatogr A, 2016, 1441:83-95.
- [31] 甄亚钦,田伟,支雅婧,等.UPLC-MS/MS法分析薄荷配方颗粒与传统饮片中非挥发性成分的相关性[J].中国中药杂志,2021,46(5):1134-1140.
- [32] TURAK A, SHI S P, JIANG Y, et al. Dimeric guaianolides from *Artemisia absinthium* [J]. Phytochemistry, 2014, 105:109-114.
- [33] ZHANG C, WANG S, ZENG K W, et al. Nitric oxide inhibitory dimeric sesquiterpenoids from *Artemisia rupestris* [J]. J Nat Prod, 2016, 79:213-223.
- [34] 黄婧,邵青,项彦华,等.高效液相质谱联用技术鉴定刺五加注射液中苯丙素类化学成分[J].中国中药杂志,2014,39(13):2513-2520.
- [35] 李想.黄酮醇类化合物ESI-IT-MSⁿ质谱裂解规律的量子化学研究[D].佳木斯:佳木斯大学,2015.
- [36] ZHANG Y, XU F, ZHANG J, et al. Investigations of the fragmentation behavior of 11 isoflavones with ESI-IT-TOF-MSⁿ [J]. J Chin Pharm Sci, 2014, 23(9):631-641.

- [37] 孙明谦,卢建秋,张宏桂. 呋喃香豆素类化合物电喷雾质谱裂解途径[J]. 药物分析杂志, 2009, 29(1): 82-85.
- [38] 王旭光,杨洪军,王松松,等. 基于LTQ-Orbitrap的白芷中5种呋喃香豆素类化合物的质谱裂解规律研究[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(7): 1334-1341.
- [39] 秦子茹,贺金华,顾政一,等. 一枝蒿不同溶剂提取物抗病毒作用的谱效关系研究[J]. 中国药房, 2015, 26(7): 889-893.
- [40] 楚秉泉,方若思,李玲,等. 洋甘菊各萃取相抗氧化活性及其有效成分分析[J]. 食品工业科技, 2019, 40(8): 1-6.
- [41] 胡益勇,徐晓玉. 阿魏酸的化学和药理研究进展[J]. 中成药, 2006, 28(2): 253-255.
- [42] MA Y J, GAO M M, LIU D X. Chlorogenic acid improves high fat diet-induced hepatic steatosis and insulin resistance in mice[J]. Pharm Res, 2015, 32(4): 1200-1209.
- [43] ZHAO J Y, NIU C, LI G, et al. Synthesis of rupestonic acid derivatives with antiviral activity[J]. Chem Nat Compd, 2017, 53(2): 276-283.
- [44] MABALIRAJAN U, DINDA A K, SHARMA S K, et al. Esculetin restores mitochondrial dysfunction and reduces allergic asthma features in experimental murine model[J]. J Immunol, 2009, 183(3): 2059-2067.
- [45] 张洪平,李得新,周月. 维药神香草挥发油的抗炎、止咳、祛痰及镇痛药效学研究[J]. 中国药师, 2017, 20(2): 221-224.
- [46] 袁艺,龙子江,杨俊杰,等. 洋甘菊挥发油抗炎作用的研究[J]. 药物生物技术, 2011, 18(1): 52-55.
- [47] 杨倩. 薄荷挥发油的化学型分析及抑菌、抗炎活性研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.

[责任编辑 刘德文]

· 书 ·

肛肠熏洗治疗仪配合中药在肛肠疾病手术后的应用 ——评《实用外科学》

肛门手术后的伤口是开放性的创伤,疼痛和炎症是术后常见的伤口情况。由于肛门的特殊性和生理环境,手术中伤口感染的机会明显高于其他伤口。有效缓解肛门手术伤口感染,缩短术后炎症反应,是缓解肛门手术局部症状提高愈合的重要途径,中药配合肛肠熏洗治疗仪的治疗方法能很好地解决这一问题。

吴肇汉,秦新裕,丁强编著的《实用外科学》,于2017年5月由人民卫生出版社出版。该书为10多位复旦大学上海医学院外科学的各临床专业教授、专家合力奉献,经历25年经典医学传承的再版,是一本外科领域大型综合且实用的工具书。全书共分为上下两册,上册共四篇,深入分析了外科学的基本分类、普通外科、血管外科、神经外科相关的理论与实践知识,更深层次对外科学知识进行研究,奠定了理论基础,并详细地阐述了肛肠疾病的治疗方法。书中指出,熏洗治疗仪可以实行排泄后自动清洁、自动干燥、自动熏蒸、臭氧消毒的功能,还可以在肛门直肠疾病的早期人群中进行清洁、保健和疾病预防。他的特点是操作简便、经济实用、效果显著、无外伤、无疼痛,肛门正常组织结构免受损害,减少了不良反应以及后遗症的发生概率,对肛门的正常生理功能没有任何影响。免煎中药是用于治疗肛门直肠疾病(如痔疮、肛裂)的传统熏蒸剂,具有修复伤口和治愈溃疡的功能。是一种治疗肛门直肠专科药物,具有良好的应用前景。下册共三篇,分别论述了心胸外科、泌尿外科以及骨科疾病的诊断与治疗。作为医学经典实用系列改版用书,全面地阐述了外科中的各类疾病的病原学特征、临床诊断及主要的治疗、预后方法及操作要点,其中肝脏、肠道疾病是其研究的重点,为临床医学专业的学生提供重要的学习资料,是现代医学对外科医护人员提出的规范化操作要求。在肛肠疾病手术后的应用肛肠熏洗治疗仪配合免煎中药进行治疗过程中,可以使用先进的电子技术集成电路替代传统的盆式坐浴和沐浴疗法。手术前后对患者的下半身进行超声波喷涂,使用相应的中药杀死病菌和缓解瘙痒,活血化瘀,缓解充血发炎,具有减轻疼痛与疲劳的作用,促进创面的愈合,并消除患者治疗过程中的痛苦。采用过滤后的纯净水,通过按摩刺激肛门括约肌,为便秘患者提供按摩和通便作用,保证使用安全可靠,性能稳定,治疗效果好等特点。

《实用外科学》是一部综合性临床外科学高级参考书。以实用性为写作指导思想,撰写宗旨注重临床实践、实际需要和工作的实用性。书中大量引用国内外医学典型案例,通过对案例病情、病理特征、重要操作流程的介绍,读者可以很好地针对自身面临的医学问题进行针对性探索。同时,该书中添加了很多的案例图片,方便读者对所介绍知识的理解与掌握,进而提高读者学习系列知识的浓厚兴趣。本书所述的理念及观点反映了近2~3年国内外学者的共识,在介绍诊断和治疗方面,汇集了当前国内各主要教学院所普遍采用的方法及手段,作者还总结在长期临床工作中已得到验证的成熟经验,供读者借鉴。

《实用外科学》一书,突出了对临床外科的专业人员在技术理论上的分析,重视临床实践,用理论联系实际的方式构造新方法。该书采用透彻的理论分析,简明的应用过程研究,实现了体系的严谨性,结构的清晰以及文字的流畅,是集应用性、学术性和实践性为一体的外科学佳作,内容上具有很强的前瞻性、全面性以及创新性等特点。该书可供临床外科的学生、教职人员阅读、教学参考,也可作为临床外科的从业工作者实践操作的指导用书。

(作者孙凤鸣,济宁市任城人民医院,山东 济宁 272000)