

## 成分分析

## 基于 UPLC-HRMS 的补肺健脾方化学成分分析

刘泽, 郑历史, 舒胜男, 孙淑竹, 李荣荣, 赵迪, 冯素香\*

(河南中医药大学, 郑州 450046)

**摘要 目的:** 采用超高效液相色谱-高分辨质谱联用(UPLC-HRMS)技术,对补肺健脾方的化学成分进行鉴定分析。**方法:** 采用 Hypersil GOLD (2.1 mm × 100 mm, 2.6 μm) 色谱柱,以甲醇(A)-0.1% 甲酸水(B)为流动相,梯度洗脱,流速为 0.2 mL · min<sup>-1</sup>,柱温 30 °C;质谱数据采集采用正负离子 Full MS/dd-MS<sup>2</sup> 扫描模式,通过其特征碎片离子峰信息,采用 Compound Discoverer 分析数据,结合 Chemspider、mzCloud 等数据库和已有的相关化学成分信息报道,利用 Mass Frontier 的裂解推测,结合其裂解规律推断其结构,对补肺健脾方中的化学成分进行分析。**结果:** 从补肺健脾方中鉴定出化合物 221 个,主要包括黄酮类化合物 65 个、苯丙素类化合物 40 个、萜类化合物 21 个、生物碱类化合物 16 个,及其他类化合物 79 个。**结论:** UPLC-HRMS 可快速鉴定补肺健脾方体化学成分,同时定性分析补肺健脾方剂中的物质基础,可用于补肺健脾方的质量控制。

**关键词:** 补肺健脾方;超高效液相色谱-高分辨质谱联用;化学成分;物质基础

中图分类号: R 917

文献标识码: A

文章编号: 0254-1793(2025)05-0754-25

doi: 10.16155/j.0254-1793.2024-1177

## Chemical components analysis of Bufei Jianpi formula based on UPLC-HRMS

LIU Ze, ZHENG Li-shi, SHU Sheng-nan, SUN Shu-ding,  
LI Rong-rong, ZHAO Di, FENG Su-xiang\*

(Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China)

**Abstract Objective:** To identify and analyze the chemical components of Bufei Jianpi formula by ultra-high performance liquid chromatography-coupled with high-resolution mass spectrometry (UPLC-HRMS). **Methods:** A Hypersil GOLD (2.1 mm × 100 mm, 2.6 μm) column was used. Methanol (A)-0.1% formic acid water (B) was used as the mobile phase with gradient elution, the flow rate was 0.2 mL · min<sup>-1</sup>, and the column temperature was 30 °C. The mass spectrometry data were collected using the Full MS/dd-MS<sup>2</sup> scanning mode of positive and negative ions, and the characteristic fragment ion peak information was analyzed by compound discoverer. Combined with Chemspider, mzCloud and other databases and existing reports of relevant chemical composition information,

\* 通信作者 Tel: 13526403080; E-mail: fengsx221@163.com

第一作者 Tel: 18346407252; E-mail: 1753311314@qq.com

the chemical components of Bufeijianpi formula was analyzed by using the cracking prediction of Mass Frontier and its cracking rule. **Results:** A total of 221 compounds were identified from Bufeijianpi formula, including 65 flavonoids, 40 phenylpropanoids, 21 terpenoids, 16 alkaloids and 79 other compounds. **Conclusion:** UPLC-Orbitrap Fusion Lumos Tribrid-MS can quickly identify the chemical components of Bufeijianpi formula and qualitatively analyze the material basis of Bufeijianpi formula, which can be used for the quality control of Bufeijianpi formula.

**Keywords:** Bufeijianpi formula; ultra-high performance liquid chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry; chemical component; material basis

中药复方所含化学成分体系复杂, 临床治疗疾病具有“多靶点、多效应、多机制”的特点<sup>[1-3]</sup>, 但其药效物质基础和作用机理不明确, 故而限制了中医药现代化研究的发展<sup>[4]</sup>。超高效液相色谱-高分辨质谱联用(UPLC-HRMS)技术可进行痕量成分的检测, 灵敏度和选择性高, 适用于中药复方的多成分定性分析研究。补肺健脾方由党参、黄芪、黄精、浙贝母、厚朴、白术、茯苓、淫羊藿、陈皮、紫菀、矮地茶、地龙等 12 味中药组成, 具有补肺健脾、化痰止咳平喘之效, 对于慢性阻塞性肺疾病(chronic obstructive pulmonary disease, COPD) 具有较好的治疗效果。临床研究发现<sup>[5]</sup>, 补肺健脾方可以减少急性加重次数, 改善症状, 提高运动耐力等, 对于 COPD 患者的生存质量有一定改善作用。此外, 动物研究表明, 补肺健脾方改善肺脏小血管壁增厚作用明显, 能够提高肺功能和改善 COPD 大鼠肺组织病理性损伤, 并对外周骨骼肌功能障碍及线粒体功能障碍有较好的疗效<sup>[6-8]</sup>, 但针对补肺健脾方所含化学成分的研究较少, 药效物质基础尚不明确。

本研究拟采用 UPLC-HRMS 技术, 对补肺健脾方中的化学成分进行定性分析, 为补肺健脾方的药效物质基础研究提供参考。

## 1 仪器与试药

### 1.1 仪器

Orbitrap Fusion 四极杆-静电场轨道阱-线性离子阱三合一组合质谱仪(Thermo Fisher Scientific 公司); MS105DU 型十万分之一分析天平(Mettler Toledo 公司); Heraeus Multifuge X1R 型冷冻台式高速离心机(Thermo Fisher Scientific 公司); KH-250E 型超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公

司); DZF-6090 型真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); XH-C 型振荡器(江苏优卓诺仪器制造有限公司); Milli-QPOD 超纯水制备器(Millipore, Merck)。

### 1.2 试药

对照品落新妇苷(批号 CHB190107)、秦皮素(批号 CHB180112)、异阿魏酸(批号 CHB180617)、番茄碱(批号 CHB180730)、柠檬苦素(批号 CHB190219)、白术内酯 III(批号 CHB180224)、阿魏酸(批号 CHB180206)、橙皮素(批号 CHB180524)、柠檬酸(批号 CHB-180125) 均购于成都克洛玛生物科技有限公司, 绿原酸(批号 MUST-14031401)、杨梅素(批号 MUST-17022504)、芒柄花素(批号 MUST-11050801)、厚朴酚(批号 MUST-18032102)、异绿原酸 C(批号 MUST-14041414)、和厚朴酚(批号 MUST-18032205)、金丝桃苷(批号 MUST-16102605)、异毛蕊花糖苷(批号 MUST-19103104)、橙皮苷(批号 MUST-6041806)、山柰酚(批号 MUST-11041101)、朝藿定 A(批号 MUST-20080304)、朝藿定 B(批号 MUST-20080403)、川陈皮素(批号 MUST-16070901)、白术内酯 I(批号 MUST-191011136)、白术内酯 II(批号 MUST-19101112)、宝藿苷 I(批号 MUST-14122211)、朝藿定 C(批号 MUST-20080310)、甜橙黄酮(批号 MUST-20033110)、芹菜苷(批号 MUST-20113010)、黄芪甲苷(批号 MUST-17022804) 均购于成都曼思特生物科技有限公司, 野漆树苷(批号 C22J11S119336)、贝母辛(批号 P28M9F62335) 均购于上海源叶生物科技有限公司, 贝母素乙(批号 110751-201712)、贝母素甲(批号 110750-201612)、槲皮苷(批号 111538-201105)、淫羊藿苷(批号 110737-201516)、党参炔苷(批号 111732-201607)、岩白菜

素(批号 111532-201604)、杨梅苷(批号 13495-201104)均购于中国食品药品检定研究院,芦丁(批号 J0509AS)、柚皮素(批号 A0304AS)均购于大连美仑生物技术有限公司,以上所有对照品纯度 $\geq 98\%$ 。甲醇(质谱级, TEDIA 公司);甲酸(质谱级, Thermo Fisher Scientific 公司);其他试剂均为分析纯,水为 Milli-Q 自制超纯水。党参、黄芪、黄精、浙贝母、厚朴、白术、茯苓、淫羊藿、陈皮、紫菀、矮地茶、地龙等药材均购自郑州瑞龙制药股份有限公司,经河南中医药大学陈随清教授鉴定。

## 2 方法与结果

### 2.1 供试品溶液的制备

浙贝母、厚朴等 5 味药材加 10 倍量 70% 乙醇回流提取 2 次,每次 1 h,滤过,滤液回收乙醇至无醇味,备用;黄芪、黄精、党参等 7 味药材加 12 倍量水煎煮 2 次,每次 1 h,滤过,滤液与浙贝母等回收乙醇后的溶液合并,并浓缩至相对密度为 1.18~1.22 的稠膏,减压干燥,粉碎成细粉,即得补肺健脾方细粉。取细粉 1.5 g,精密称定,置 100 mL 具塞锥形瓶中,加 70% 甲醇 50 mL,称量,超声(500 W, 40 kHz)提取 1 h,放至室温,再称量,用 70% 甲醇补足减失的量,滤过,即得供试品溶液。

### 2.2 对照品溶液的制备

精密称取对照品落新妇苷、秦皮素、异阿魏酸、番茄碱、柠檬苦素、白术内酯 III、阿魏酸、橙皮素、柠檬酸、绿原酸、杨梅素、芒柄花素、厚朴酚、异绿原酸 C、和厚朴酚、金丝桃苷、异毛蕊花糖苷、橙皮苷、山柰酚、朝藿定 A、朝藿定 B、川陈皮素、白术内酯 I、白术内酯 II、宝藿苷 I、朝藿定 C、甜橙黄酮、芹菜苷、黄芪甲苷、野漆树苷、贝母辛、贝母素乙、贝母素甲、槲皮苷、淫羊藿苷、党参炔苷、岩白菜素、杨梅苷、芦丁、柚皮素适量,分别置于 10 mL 量瓶中,甲醇溶解并定容至刻度,配制成质量浓度为  $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  的对照品溶液母液,临用时各取适量,用甲醇配制成质量浓度为  $200 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  的混合对照品溶液。

### 2.3 色谱-质谱条件

采用 Hypersil GOLD(2.1 mm  $\times$  100 mm, 2.6  $\mu\text{m}$ ) 色谱柱,以甲醇(A)-0.1% 甲酸水溶液(B)为流动相,梯度洗脱(0~6 min, 95.0%B  $\rightarrow$  85.5%B; 6~11 min, 85.5%B  $\rightarrow$  71.0%B; 11~23 min, 71.0%B  $\rightarrow$  52.0%B;

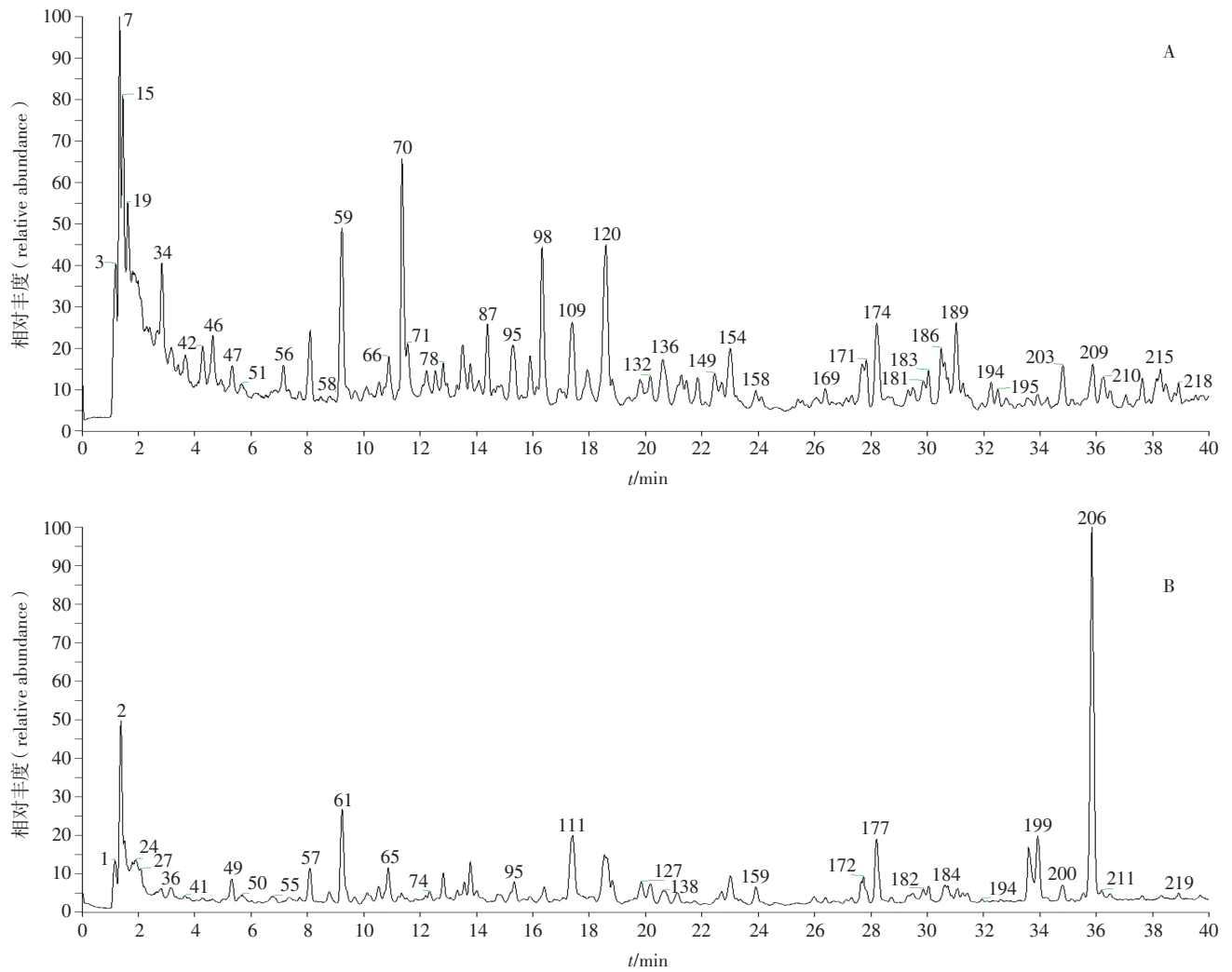
23~28 min, 52.0%B  $\rightarrow$  38.0%B; 28~32 min, 38.0%B  $\rightarrow$  31.0%B; 32~40 min, 31.0%B  $\rightarrow$  15.0%B),流速  $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,进样量 2  $\mu\text{L}$ ,柱温  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

离子源为电喷雾离子化源(ESI),载气为氮气,鞘气流速 35 arb,辅助气体流速 7 arb,扫气流速 0 arb,喷雾电压为 3.50 kV(+) 和 2.50 kV(-),离子传输管  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,气化温度  $275 \text{ }^\circ\text{C}$ ,扫描方式采用正负离子 Full MS/dd-MS<sup>2</sup> 模式,其中,一级全扫描(分辨率为 50 000),二级扫描(分辨率为 30 000),碰撞能量 35 eV,正、负离子扫描范围均为  $m/z$  120~1 200。

### 2.4 补肺健脾方化学成分分析

采用 UPLC-Orbitrap Fusion Lumos Tribrid-MS 技术,正、负离子全扫描,对补肺健脾方进行成分分析,采用 Xcalibur 计算其可能的化学组成(误差  $< 5 \times 10^{-6}$ ),采用 Compound Discoverer 综合特征碎片离子峰信息、归属信息,初步判断化合物的相对分子质量和分子式。对于有对照品的化合物,通过保留时间及二级质谱相关信息进行鉴定;对于没有对照品的化合物,采用 Chemspider、mzCloud 等数据库分析数据,结合已有的相关化学成分信息报道,利用 Mass Frontier 的裂解推测,结合裂解规律推断其结构。综上所述,结合对照品数据、数据库数据及质谱信息进行推测,共鉴定出 221 个化合物,其中黄酮类化合物 65 个,苯丙素类化合物 40 个,萜类化合物 21 个,生物碱类化合物 16 个,其他类化合物 79 个,正、负离子总离子流图(TIC)见图 1,成分鉴定结果见表 1。

**2.4.1 黄酮类化合物的结构鉴定** 黄酮类化合物在植物界分布广泛,大部分与糖结合成苷类或以碳糖基的形式存在,也有以游离形式存在的。黄酮类化合物在质谱测定时,断裂方式主要有 CO、CO<sub>2</sub>、CHO 等一些中性分子丢失、糖基断裂<sup>[35]</sup>,因为黄酮类化合物具有 2-苯基色原酮结构,容易发生逆狄尔斯-阿尔德(RDA)裂解<sup>[36]</sup>。共鉴定出 65 个黄酮类化合物,分别为化合物 74、79、90、91、93、95、96、102、103、107、108、109、110、111、112、113、114、123、124、125、126、128、129、130、131、132、133、134、136、137、138、139、141、142、144、150、151、152、153、155、156、157、158、160、162、165、166、169、170、171、172、173、174、175、177、183、185、186、192、194、200、202、203、212、219。



A. 正离子模式 (positive ion mode) B. 负离子模式 (negative ion mode)

图 1 总离子流图

Fig. 1 Chromatograms of total ions current

表 1 补肺健脾方化学成分分析

Tab. 1 Analysis of the chemical components of Bufeijianpi formula

序号 (No.)	化学成分 (chemical component)	$t_R$ / min	分子式 (formula)	电离模式 (ion mode)	理论值 (theoretical value) $m/z$	实测值 (detected value) $m/z$	误差 (error) $\times 10^{-6}$	碎片离子 (fragments ion) $m/z$	化合物类别 (type of compound)
1	7-羟基香豆素葡萄糖苷酸 (7-hydroxycoumarin glucuronide)	1.21	$C_{15}H_{14}O_9$	-	337.056 51	337.055 62	-2.626	319.101 42, 291.002 13, 205.301 03, 175.211 01	酸酯类 (acid ester)
2	阿糖肌苷 (arabinosylhypoxanthine) <sup>[15]</sup>	1.37	$C_{10}H_{12}N_4O_5$	-	267.073 49	267.073 67	0.664	267.072 78, 135.068 16	核苷酸类 (nucleotide)
3	D-(+)-2-哌啶酸 [D-(+)-pipecolic acid] <sup>[27]</sup>	1.22	$C_6H_{11}NO_2$	+	130.086 26	130.086 23	-0.231	130.086 19, 84.080 91, 70.065 22, 67.054 40, 55.054 36	氨基酸类 (amino acid)
4	DL-赖氨酸 <sup>[15]</sup> (DL-lysine)	1.23	$C_6H_{14}N_2O_2$	+	147.112 80	147.112 79	-0.097	147.132 21, 84.080 95, 67.054 39, 56.049 61	氨基酸类 (amino acid)

表 1(续)

序号 (No.)	化学成分 (chemical component)	$t_R$ / min	分子式 (formula)	电离模式 (ion mode)	理论值 (theoretical value) $m/z$	实测值 (detected value) $m/z$	误差 (error) $\times 10^{-6}$	碎片离子 (fragments ion) $m/z$	化合物类别 (type of compound)
5	氨基葡萄糖 ( <i>D</i> -glucosamine) <sup>[10]</sup>	1.24	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub>	+	180.086 65	180.086 80	0.833	180.086 52, 85.028 53, 72.044 52, 54.049 61	糖苷类 (glucoside)
6	<i>L</i> -组氨酸( <i>L</i> -histidine) <sup>[19]</sup>	1.25	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	+	156.076 75	156.076 63	-0.769	110.071 48, 93.044 96, 83.060 50, 56.049 57	氨基酸类 (amino acid)
7	<i>DL</i> -精氨酸( <i>DL</i> -arginine) <sup>[10]</sup>	1.32	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	+	175.118 95	175.118 92	-0.171	175.118 87, 71.049 27, 70.065 29, 60.055 80	氨基酸类 (amino acid)
8	<i>D</i> (+)-无水葡萄糖 [ <i>D</i> (+)-glucos] <sup>[19]</sup>	1.36	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	-	179.056 11	179.056 27	0.886	179.056 18, 59.013 02, 55.018 68	糖苷类 (glucoside)
9	乳糖单水合物 ( $\alpha$ -lactose) <sup>[10]</sup>	1.38	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	+	343.123 49	343.123 87	1.107	127.039 18, 97.028 60, 85.028 56, 57.033 62	糖苷类 (glucoside)
10	葫芦巴碱(trigonelline) <sup>[10]</sup>	1.40	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	+	138.054 96	138.055 03	0.507	138.055 57, 92.049 70, 78.033 97, 51.022 98	生物碱类 (alkaloid)
11	<i>D</i> (-)-奎宁酸 [ <i>D</i> (-)-quinic acid] <sup>[17]</sup>	1.41	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	-	191.056 11	191.056 12	0.046	191.056 25, 59.012 86, 58.005 27	有机酸类 (organic acid)
12	<i>D</i> -阿拉伯糖 [ <i>D</i> (-)-arabinose] <sup>[11]</sup>	1.42	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	-	149.045 55	149.045 51	-0.246	149.045 37, 59.013 02, 56.997 57	糖苷类 (glucoside)
13	阿糖胞苷(cytarabine) <sup>[15]</sup>	1.43	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	+	244.092 80	244.092 69	-0.451	244.089 98, 112.050 76, 95.024 22, 69.044 89	核苷酸类 (nucleotide)
14	<i>N</i> - $\alpha$ -乙酰基- <i>L</i> -鸟氨酸 ( <i>N</i> -acetylornithine)	1.44	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	175.107 72	175.107 70	-0.114	114.055 20, 70.065 29, 68.049 67, 55.054 38	氨基酸类 (amino acid)
15	<i>L</i> -瓜氨酸 [ <i>L</i> (+)-citrulline] <sup>[14]</sup>	1.45	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	+	176.102 97	176.102 91	-0.341	176.102 93	氨基酸类 (amino acid)
16	Argininosuccinic acid <sup>[29]</sup>	1.48	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	+	291.129 91	291.129 64	-0.927	255.025 58, 116.070 82, 98.060 23, 97.028 63, 84.044 56	氨基酸类 (amino acid)
17	4-胍基丁酸 (4-guanidinobutyric acid) <sup>[14]</sup>	1.49	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	+	146.092 40	146.092 49	0.616	146.091 89, 87.044 23, 69.033 65, 58.065 26, 55.017 97	酸酯类 (acid ester)
18	<i>L</i> -苹果酸( <i>L</i> -malic acid) <sup>[10]</sup>	1.51	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	-	133.014 25	133.014 31	0.477	133.013 59, 59.012 86	有机酸类 (organic acid)
19	Acetylarginine	1.62	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	+	217.129 52	217.129 67	0.691	84.080 93, 72.080 90, 70.065 26, 55.054 34	氨基酸类 (amino acid)
20	<i>L</i> -酪氨酸乙酯 (ethyl <i>L</i> -tyrosinate)	1.75	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	+	210.112 47	210.112 52	0.238	149.083 62, 121.064 99, 107.049 45, 91.054 48	氨基酸类 (amino acid)
21	白屈菜酸(chelidonic acid) <sup>[31]</sup>	1.76	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	-	182.993 51	182.993 54	0.158	182.991 38	酸酯类 (acid ester)
22	香草酸(vanillic acid) <sup>[10]</sup>	1.83	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	-	167.034 98	167.034 81	-1.030	167.033 99, 152.012 01, 123.045 07	有机酸类 (organic acid)
23	烟酸(nicotinic acid) <sup>[11]</sup>	1.85	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	+	124.039 31	124.039 32	0.081	124.039 53, 80.049 66, 79.041 87, 78.034 04, 53.038 73	酸酯类 (acid ester)
24	柠檬酸(citric acid)*	1.91	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	-	191.019 73	191.019 63	-0.502	191.018 97, 57.033 66	有机酸类 (organic acid)
25	烟酰胺(nicotinamide) <sup>[12]</sup>	1.97	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	+	123.055 29	123.055 25	-0.325	123.055 51, 80.049 70, 78.034 08, 53.038 74	酸酯类 (acid ester)
26	色氨酸(tryptophan) <sup>[10]</sup>	2.00	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	205.097 15	205.096 86	-1.434	205.096 45, 188.071 12, 170.126 21, 159.093 21	氨基酸类 (amino acid)

表 1 (续)

序号 (No.)	化学成分 (chemical component)	$t_R$ / min	分子式 (formula)	电离模式 (ion mode)	理论值 (theoretical value) $m/z$	实测值 (detected value) $m/z$	误差 (error) $\times 10^{-6}$	碎片离子 (fragments ion) $m/z$	化合物类别 (type of compound)
27	间苯二甲酸 (isophthalic acid) <sup>[27]</sup>	2.02	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	-	165.019 33	165.018 90	-2.618	165.018 77, 121.027 64	有机酸类 (organic acid)
28	D- 焦谷氨酸 [D-(+)-pyroglutamic acid] <sup>[10]</sup>	2.03	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	+	130.049 87	130.049 82	-0.384	84.044 55, 70.065 29, 59.049 32, 55.017 97	氨基酸类 (amino acid)
29	4- 氨基-3- 甲基苯甲酸 乙酯 (ethyl 4-amino-3- methylbenzoate) <sup>[29]</sup>	2.07	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	+	180.101 91	180.101 76	-0.833	145.064 91, 117.070 04, 105.070 10, 91.054 45	酸酯类 (acid ester)
30	对羟基苯甲醛 (4-hydroxybenzaldehyde) <sup>[18]</sup>	2.33	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	+	123.044 06	123.044 08	0.163	95.049 41, 77.038 78, 51.023 07	萜类 (terpene)
31	N- 苯甲基甲酰胺 (N-benzylformamide)	2.34	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO	+	136.075 69	136.075 76	0.514	136.075 65, 117.057 56, 107.049 45, 91.054 50, 79.054 44	酰胺类 (Amides)
32	L- 异亮氨酸 (L-isoleucine) <sup>[10]</sup>	2.68	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	+	132.101 91	132.101 91	0.036	132.101 92, 86.096 60, 73.065 00, 69.070 02, 55.054 37	氨基酸类 (amino acid)
33	甲基麻黄碱 [(-)-N-methylephedrine] <sup>[17]</sup>	2.71	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO	+	180.138 29	180.138 43	0.777	162.091 55, 121.064 93, 95.049 33, 79.054 41, 65.038 73	生物碱类 (alkaloid)
34	腺苷 (adenosine) <sup>[10]</sup>	2.83	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	+	268.104 03	268.103 84	-0.709	137.045 23, 136.062 00, 119.035 42	生物碱类 (alkaloid)
35	2'- 脱氧腺苷 (2'-deoxyadenosine) <sup>[29]</sup>	3.09	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	+	252.109 12	252.109 21	0.357	137.046 52, 119.035 35	核苷酸类 (nucleotide)
36	1, 2, 3- 苯三酚 (pyrogallol) <sup>[11]</sup>	3.13	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	-	125.024 42	125.024 41	-0.058	125.023 75	酚类 (phenols)
37	次黄嘌呤 (hypoxanthine) <sup>[11]</sup>	3.17	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O	+	137.045 79	137.045 69	-0.730	137.045 99, 110.035 16, 82.040 22, 67.029 29, 55.029 18	生物碱类 (alkaloid)
38	肌苷 (inosine) <sup>[15]</sup>	3.18	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	+	269.088 05	269.088 11	0.223	137.046 02, 110.035 24, 94.040 28	生物碱类 (alkaloid)
39	鸟嘌呤 (guanine) <sup>[15]</sup>	3.22	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O	+	152.056 69	152.056 75	0.395	135.030 33, 110.035 19, 107.035 49, 93.008 59	生物碱类 (alkaloid)
40	衣康酸 (itaconic acid)	3.37	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	-	129.019 33	129.019 31	-0.171	129.018 69	有机酸类 (organic acid)
41	尿苷 (uridine) <sup>[10]</sup>	3.38	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-	243.062 26	243.062 68	1.731	200.053 42, 111.017 61	核苷酸类 (nucleotide)
42	5-Hydroxymethyl-2- furaldehyde <sup>[10]</sup>	4.34	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	+	127.038 97	127.039 02	0.394	109.028 73, 81.033 70, 69.033 69, 55.017 99	其他类 (other)
43	(+)-Riboflavin <sup>[11]</sup>	4.38	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	-	375.131 01	375.131 01	0.006	375.131 25	其他类 (other)
44	2'-O- 甲基腺苷 (2'-O-methyladenosine) <sup>[15]</sup>	4.42	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	+	282.119 68	282.119 37	-1.099	137.046 71, 136.061 92, 119.035 34, 69.033 67	核苷酸类 (nucleotide)
45	党参苷 I (tangshenoside I)	4.47	C <sub>29</sub> H <sub>42</sub> O <sub>18</sub>	-	677.229 84	677.228 86	-1.443	623.213 96, 497.162 53, 453.173 85	苯丙素类 (phenylpropanol)
46	Codonopsine <sup>[28]</sup>	4.65	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	+	268.154 33	268.154 54	0.766	161.059 97, 121.064 99, 88.075 91, 58.065 29	生物碱类 (alkaloid)

表 1(续)

序号 (No.)	化学成分 (chemical component)	$t_R$ min	分子式 (formula)	电离模式 (ion mode)	理论值 (theoretical value) $m/z$	实测值 (detected value) $m/z$	误差 (error) $\times 10^{-6}$	碎片离子 (fragments ion) $m/z$	化合物类别 (type of compound)
47	甘氨酸-L-亮氨酸 (glycyl-L-leucine) <sup>[18]</sup>	5.42	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	189.123 37	189.123 34	-0.159	189.119 98, 86.096 58, 55.054 34	氨基酸类 (amino acid)
48	2-(2-Hydroxy-3- methylbutanamido)-4- methylpentanoic acid	5.47	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	+	232.154 34	232.154 23	-0.474	232.152 28, 185.365 41, 86.096 64, 59.049 32	氨基酸类 (amino acid)
49	2,5-二羟基苯甲酸 (gentisic acid) <sup>[11]</sup>	5.53	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	-	153.019 33	153.019 26	-0.471	153.018 82, 109.026 72	氨基酸类 (amino acid)
50	黄芪紫檀烷苷 (isomucronulatol 7-O-glucoside) <sup>[11]</sup>	5.58	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> O <sub>10</sub>	-	463.160 97	463.161 36	0.842	301.107 36, 286.084 41, 271.063 34, 193.048 87	糖苷类 (glucoside)
51	香豆素 (coumarin) <sup>[11]</sup>	5.96	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	+	147.044 06	147.044 07	0.068	119.049 19, 91.054 44	苯丙素类 (phenylpropanol)
52	异秦皮啶 (isofraxidin)	6.00	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	+	223.060 10	223.060 35	1.121	206.082 37, 178.086 94, 163.064 17	苯丙素类 (phenylpropanol)
53	桃叶珊瑚苷 (aucubin) <sup>[22]</sup>	6.04	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub>	-	345.119 11	345.118 83	-0.798	183.066 21, 165.054 27, 73.028 56, 59.013 31	萜类 (terpene)
54	2-壬烯酸 (2-nonenic acid)	6.22	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	-	155.107 75	155.107 66	-0.600	137.106 03	酸酯类 (acid ester)
55	新绿原酸 (neochlorogenic acid) <sup>[12]</sup>	6.85	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	-	353.087 81	353.087 38	-1.205	191.056 03, 173.045 56, 161.024 32, 135.044 98	苯丙素类 (phenylpropanol)
56	$\alpha$ -Aspartylphenylalanine <sup>[29]</sup>	7.59	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+	281.113 20	281.113 44	0.854	255.321 25, 120.080 88, 103.054 37, 91.054 40	氨基酸类 (amino acid)
57	D-( -)-Tartaric acid diethyl ester	7.96	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	-	205.071 76	205.071 86	0.481	205.071 14, 69.033 66, 58.005 08	其他类 (other)
58	Naringenin-4'-glucoside-7- neohesperidoside <sup>[28]</sup>	9.00	C <sub>33</sub> H <sub>42</sub> O <sub>19</sub>	+	743.239 31	743.238 89	-0.559	581.131 16, 435.128 86, 273.052 63, 153.023 91	糖苷类 (glucoside)
59	岩白菜素 (bergenin) <sup>*</sup>	9.23	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>9</sub>	+	329.086 71	329.087 06	1.064	221.044 50, 195.028 89, 193.049 59, 181.049 61	苯丙素类 (phenylpropanol)
60	甘松新酮 (nardosinone) <sup>[12]</sup>	9.64	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	+	251.164 17	251.164 28	0.438	147.080 46, 95.085 74, 95.049 41, 81.070 09, 67.054 42	萜类 (terpene)
61	苍术苷 A (atractyloside A) <sup>[12]</sup>	9.85	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> O <sub>10</sub>	-	447.223 57	447.223 48	-0.202	447.223 21, 315.013 61, 161.008 54	萜类 (terpene)
62	3,4,5-Trimethoxyphenyl $\beta$ -D-glucopyranoside	10.11	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub>	+	347.133 66	347.133 48	-0.519	185.081 18, 170.057 54, 155.034 12, 139.039 15, 125.059 11	酚类 (phenols)
63	肉豆蔻酸 (myristic acid) <sup>[14]</sup>	10.38	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	-	227.201 65	227.201 74	0.381	227.201 35, 181.334 21	有机酸类 (organic acid)
64	2-(2-amino-3- methylbutanamido)-3- phenylpropanoic acid <sup>[29]</sup>	10.39	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	265.154 67	265.154 45	-0.830	177.046 23, 120.080 89, 72.080 90, 55.054 34	生物碱类 (alkaloid)
65	绿原酸 (chlorogenic acid) <sup>*</sup>	10.53	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	-	353.087 81	353.087 76	-0.128	191.056 09, 179.032 58, 173.045 50, 135.045 03	苯丙素类 (phenylpropanol)
66	咖啡酸 (caffeic acid) <sup>[10]</sup>	10.89	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	+	181.049 53	181.049 65	0.663	163.038 96, 145.027 85, 135.044 30, 117.033 65	苯丙素类 (phenylpropanol)

表 1(续)

序号 (No.)	化学成分 (chemical component)	$t_R$ / min	分子式 (formula)	电离模式 (ion mode)	理论值 (theoretical value) $m/z$	实测值 (detected value) $m/z$	误差 (error) $\times 10^{-6}$	碎片离子 (fragments ion) $m/z$	化合物类别 (type of compound)
67	( <i>R</i> )-番荔枝碱 (reticuline)	11.00	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	+	330.169 98	330.169 77	-0.650	299.024 45, 192.248 36, 137.109 02	生物碱类 (alkaloid)
68	花生四烯酸 (arachidonic acid) <sup>[18]</sup>	11.25	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	-	303.232 95	303.232 88	-0.242	303.233 43, 285.024 79, 59, 133 27	酸酯类 (acid ester)
69	熊果苷 (arbutin)	11.26	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub>	+	273.096 88	273.097 01	0.476	107.048 90, 95.049 32	酚类 (phenols)
70	Isocorydine <sup>[23]</sup>	11.35	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	+	342.169 98	342.170 22	0.701	297.112 03, 299.117 23, 58.065 25	生物碱类 (alkaloid)
71	香草醛 (vanillin) <sup>[11]</sup>	11.85	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	+	153.054 62	153.054 58	-0.261	111.044 42, 110.036 54, 93.033 73, 65.038 73	酚类 (phenols)
72	肉桂酸甲酯 (methyl cinnamate) <sup>[22]</sup>	11.97	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	+	163.075 36	163.075 49	0.797	163.074 96, 103.054 37, 91.054 36, 77.038 73	酸酯类 (acid ester)
73	大黄素 (emodin) <sup>[10]</sup>	12.04	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	+	271.060 09	271.060 21	0.443	215.069 87, 121.028 52, 109.027 94, 107.048 95	蒽醌类 (anthraquinone)
74	圣草次苷 (eriocitrin) <sup>[27]</sup>	12.11	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>15</sub>	-	595.166 84	595.166 45	-0.661	459, 442 11, 287.063 42, 357.234 65	黄酮类 (flavonoid)
75	秦皮素 (fraxetin)*	12.32	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	+	209.044 45	209.044 39	-0.287	194.021 29, 166.026 17, 149.023 48, 137.023 61	苯丙素类 (phenylpropanol)
76	Corchoionoside C <sup>[29]</sup>	12.34	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub>	+	387.201 34	387.201 86	1.343	149.096 11, 89.059 93, 67.054 37, 57.069 95	萜类 (terpene)
77	Anethole	12.35	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	+	149.096 10	149.096 23	0.872	121.064 52, 116.061 55, 107.049 27, 103.054 40	苯丙素类 (phenylpropanol)
78	迷迭香酸 (rosmarinic) <sup>[9]</sup>	12.76	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub>	+	361.091 79	361.091 61	-0.498	161.059 78, 153.054 40, 149.059 22, 137.059 83	苯丙素类 (phenylpropanol)
79	忍冬苷 (lonicerin) <sup>[13]</sup>	13.00	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>15</sub>	+	595.165 75	595.166 02	0.460	449.111 46, 287.063 86	黄酮类 (flavonoid)
80	没食子酸 (gallic acid) <sup>[10]</sup>	13.22	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	-	169.014 25	169.014 49	1.440	125.024 76, 107.012 21, 97.028 31	酚类 (phenols)
81	4-羟基香豆素 (4-hydroxycoumarin) <sup>[11]</sup>	13.33	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	-	161.024 42	161.024 37	-0.294	161.020 48, 133.039 00, 123.042 43	苯丙素类 (phenylpropanol)
82	3-咖啡酰奎尼酸甲酯 (3-O-caffeoylquinic acid methyl ester) <sup>[12]</sup>	13.42	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub>	+	369.118 01	369.118 18	0.461	177.054 64, 149.059 77, 117.033 65	酸酯类 (acid ester)
83	4-羟基肉桂酸 (4-hydroxycinnamic acid) <sup>[10]</sup>	13.72	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	+	165.054 62	165.054 67	0.303	147.044 27, 119.049 23, 95.049 35, 91.054 39	有机酸类 (organic acid)
84	东莨菪内酯 (scopoletin) <sup>[12]</sup>	13.75	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	+	193.049 54	193.049 51	-0.155	178.026 11, 150.031 24, 137.059 89, 122.036 41	苯丙素类 (phenylpropanol)
85	毛蕊花糖苷 (verbascoside) <sup>[11]</sup>	13.79	C <sub>29</sub> H <sub>36</sub> O <sub>15</sub>	+	625.212 70	625.212 75	0.080	471.149 65, 325.091 48, 193.049 48, 163.039 11	苯丙素类 (phenylpropanol)
86	<i>N</i> -去甲基荷叶碱 ( <i>N</i> -normuciferine)	14.05	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	+	282.148 86	282.148 61	-0.886	282.141 06, 251.106 09, 121.028 39	生物碱类 (alkaloid)
87	Asimilobine	14.39	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	+	268.133 21	268.133 23	0.075	268.133 11, 261.106 62, 191.026 43	生物碱类 (alkaloid)
88	异橙皮内酯 (isomeranzin)	14.62	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	-	259.097 58	259.097 19	-1.514	244.071 15	苯丙素类 (phenylpropanol)

表 1(续)

序号 (No.)	化学成分 (chemical component)	$t_R$ min	分子式 (formula)	电离模式 (ion mode)	理论值 (theoretical value) $m/z$	实测值 (detected value) $m/z$	误差 (error) $\times 10^{-6}$	碎片离子 (fragments ion) $m/z$	化合物类别 (type of compound)
89	阿魏酸 (ferulic acid)*	14.71	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	+	195.065 18	195.065 16	-0.103	177.054 50, 163.037 65, 149.059 81, 134.036 47	苯丙素类 (phenylpropanol)
90	Myricetin-3-O-galactoside <sup>[20]</sup>	14.85	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>13</sub>	-	479.083 11	479.082 92	-0.405	327.072 30, 165.019 29, 149.024 23, 124.016 43	黄酮类 (flavonoid)
91	大豆苷 (daidzin) <sup>[17]</sup>	15.00	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub>	+	417.118 01	417.117 91	-0.236	399.114 18, 381.352 41, 254.111 45	黄酮类 (flavonoid)
92	异阿魏酸 (isoferulic acid)*	15.22	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	+	195.065 19	195.065 08	-0.564	149.059 81, 134.036 47, 117.033 68, 106.041 66	苯丙素类 (phenylpropanol)
93	鼠李柠檬素 (rhamnocitrin) <sup>[11]</sup>	15.32	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	-	299.056 11	299.056 96	2.838	299.054 92, 271.072 53, 257.021 85	黄酮类 (flavonoid)
94	十五烷酸 (pentadecanoic acid)	15.34	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	-	241.217 30	241.217 27	-0.139	241.216 74, 195.133 75	酸酯类 (acid ester)
95	毛蕊异黄酮-7-O-β-D-葡萄糖苷 (calycosin-7-O-β-D-glucoside) <sup>[10]</sup>	15.36	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub>	+	447.128 57	447.128 82	0.559	285.075 78, 270.052 83, 257.083 24, 137.024 59	黄酮类 (flavonoid)
96	根皮素 (phloretin) <sup>[29]</sup>	16.00	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	-	273.076 85	273.076 78	-0.245	235.104 21, 151.002 47, 136.015 57, 109.028 75	黄酮类 (flavonoid)
97	棕榈酸 (palmitic acid) <sup>[10]</sup>	16.28	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	-	255.232 95	255.233 11	0.613	255.234 46, 226.253 33, 237.167 89, 209.122 18	酸酯类 (acid ester)
98	贝母素乙 (peimine)*	16.33	C <sub>27</sub> H <sub>43</sub> NO <sub>3</sub>	+	430.331 57	430.331 46	-0.256	430.331 45, 412.320 83, 396.291 02, 370.273 56	生物碱类 (alkaloid)
99	水杨酸 (salicylic acid) <sup>[10]</sup>	16.36	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	-	137.024 42	137.024 38	-0.273	137.024 11	有机酸类 (organic acid)
100	4-(3-Oxobutyl)phenyl 6-O-(3,4,5-trihydroxybenzoyl)-β-D-glucopyranoside <sup>[29]</sup>	16.39	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub>	+	479.154 79	479.154 18	-1.273	163.039 03, 135.044 21, 117.033 59, 107.049 32	苯丙素类 (phenylpropanol)
101	贝母素甲 (peimine)*	16.47	C <sub>27</sub> H <sub>43</sub> NO <sub>3</sub>	+	432.347 22	432.347 74	1.201	432.343 26, 414.335 01, 372.287 91, 369.276 52	苯丙素类 (phenylpropanol)
102	杨梅苷 (myricitrin)*	16.77	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub>	-	463.088 20	463.088 58	0.822	316.022 95, 165.019 38, 151.003 54, 124.016 40	黄酮类 (flavonoid)
103	花旗松素 (taxifolin) <sup>[30]</sup>	16.92	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	+	305.065 58	305.065 56	-0.066	231.065 19, 153.018 29, 149.023 35, 123.044 19, 95.049 44	黄酮类 (flavonoid)
104	桑皮苷 C (mulberroside C)	17.02	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>9</sub>	+	459.164 96	459.165 33	0.806	207.065 09, 192.078 03, 109.028 77, 89.059 84, 87.044 44	酚类 (phenols)
105	Heptadecanoic acid	17.19	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	-	269.248 60	269.247 98	-2.316	269.243 25, 223, 102 17	酸酯类 (acid ester)
106	苦蒿素 (blinin) <sup>[32]</sup>	17.26	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub>	+	393.227 17	393.227 28	0.280	239.127 71, 121.027 99, 57.069 66, 55.017 62	萜类 (terpene)
107	维采宁-2 (vicenin 2) <sup>[13]</sup>	17.34	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>15</sub>	+	595.165 75	595.166 20	0.756	303.050 72, 271.060 09, 163.038 53, 109.028 27, 85.028 60	黄酮类 (flavonoid)
108	櫻桃苷 (prunin) <sup>[20]</sup>	17.37	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub>	+	435.128 57	435.128 98	0.942	273.075 90, 153.018 36, 147.044 19, 119.049 32	黄酮类 (flavonoid)

表 1 (续)

序号 (No.)	化学成分 (chemical component)	$t_R$ / min	分子式 (formula)	电离模式 (ion mode)	理论值 (theoretical value) $m/z$	实测值 (detected value) $m/z$	误差 (error) $\times 10^{-6}$	碎片离子 (fragments ion) $m/z$	化合物类别 (type of compound)
109	柚皮苷 (naringin) <sup>[21]</sup>	17.40	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>14</sub>	+	581.186 48	581.186 64	0.275	273.075 87, 153.018 36, 147.044 17, 85.028 57, 71.049 29	黄酮类 (flavonoid)
110	金丝桃苷 (hyperoside)*	17.45	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub>	+	465.102 75	465.102 42	-0.710	303.049 93, 153.018 42, 85.028 60, 61.028 75	黄酮类 (flavonoid)
111	Quercetin-3 $\beta$ -D-glucoside <sup>[13]</sup>	17.49	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub>	-	463.088 20	463.088 56	0.779	300.027 95, 245.045 27, 151.003 59	黄酮类 (flavonoid)
112	宝藜苷 II (baohuoside II) <sup>[33]</sup>	17.58	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> O <sub>10</sub>	-	499.160 97	499.160 76	-0.421	499.160 98, 353.102 66, 309.046 11	黄酮类 (flavonoid)
113	5, 8, 4'-Trihydroxy- 7-methoxyflavone 8-O-glucoside <sup>[11]</sup>	17.70	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	+	463.123 49	463.123 29	-0.432	301.070 56, 273.075 17, 245.080 98	黄酮类 (flavonoid)
114	芦丁 (rutin)*	17.77	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>16</sub>	-	609.146 11	609.147 05	1.547	301.034 51, 151.003 56	黄酮类 (flavonoid)
115	4-甲基伞形酮 (4-methylumbelliferone) <sup>[18]</sup>	17.95	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	+	177.054 62	177.054 59	-0.173	177.056 94, 163.041 21, 135.043 53	苯丙素类 (phenylpropanol)
116	贝母辛 (peimisine)*	17.97	C <sub>27</sub> H <sub>41</sub> NO <sub>3</sub>	+	428.315 92	428.315 46	-1.074	410.305 27, 393.279 79, 337.216 64	苯丙素类 (phenylpropanol)
117	落新妇苷 (astilbin)*	17.99	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	-	449.108 93	449.109 43	1.103	152.011 29, 125.024 25, 124.016 49, 109.029 27, 83.013 57	苯丙素类 (phenylpropanol)
118	橙皮素 7-O-葡萄糖苷 (hesperetin 7-O-glucoside)	18.00	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>11</sub>	+	465.139 14	465.139 08	-0.125	303.080 98, 179.033 48, 153.011 15, 121.023 16	糖苷类 (glucoside)
119	6-甲基香豆素 (6-methylcoumarin) <sup>[27]</sup>	18.24	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	+	161.059 71	161.060 01	1.887	161.061 01, 147.035 63, 119.042 52	苯丙素类 (phenylpropanol)
120	橙皮苷 (hesperidin)*	18.60	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>15</sub>	+	611.197 05	611.197 92	1.423	303.046 73, 177.054 47, 153.018 17	苯丙素类 (phenylpropanol)
121	脱水穿心莲内酯琥珀酸半酯 (dehydroandrographolide succinate)	18.79	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> O <sub>10</sub>	+	533.238 12	533.237 75	-0.701	533.237 05, 121.028 82, 85.028 17, 69.033 28	萜类 (terpene)
122	异毛蕊花糖苷 (isoacteoside)*	18.83	C <sub>29</sub> H <sub>36</sub> O <sub>15</sub>	+	625.212 70	625.212 61	-0.144	479.154 11, 325.091 48, 163.038 88, 145.049 51	酚类 (phenols)
123	杨梅素 (myricetin)*	19.26	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub>	+	319.044 84	319.044 65	-0.596	245.044 27, 165.018 33, 153.018 31, 137.023 56, 109.028 70	黄酮类 (flavonoid)
124	野漆树苷 (rhoifolin)*	19.39	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>14</sub>	+	579.170 83	579.170 73	-0.173	271.060 03, 85.028 55, 71.049 26	黄酮类 (flavonoid)
125	芹菜苷 (apiin)*	19.42	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> O <sub>14</sub>	+	565.155 18	565.156 04	1.522	431.012 36, 313.070 62, 295.059 72, 283.060 09	黄酮类 (flavonoid)
126	异鼠李素 -3-O-新橙皮 糖苷 (isorhamnetin-3-O- neohesperidoside) <sup>[10]</sup>	19.59	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> O <sub>16</sub>	+	625.176 32	625.176 21	-0.176	317.065 46, 302.042 08, 85.028 56, 71.049 28	黄酮类 (flavonoid)
127	异绿原酸 C (4, 5-dicaffeoylquinic acid)*	19.78	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	-	515.119 50	515.119 72	0.428	355.102 53, 179.034 88, 173.045 40, 161.024 41, 135.045 03	苯丙素类 (phenylpropanol)

表 1(续)

序号 (No.)	化学成分 (chemical component)	$t_R$ min	分子式 (formula)	电离模式 (ion mode)	理论值 (theoretical value) $m/z$	实测值 (detected value) $m/z$	误差 (error) $\times 10^{-6}$	碎片离子 (fragments ion) $m/z$	化合物类别 (type of compound)
128	槲皮苷 (quercitrin) <sup>*</sup>	19.79	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	+	449.107 84	449.107 32	-1.153	303.049 83, 285.039 43, 275.054 26, 247.060 07, 153.018 33	黄酮类 (flavonoid)
129	槲皮素 (quercetin) <sup>[10]</sup>	19.83	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	+	303.049 93	303.049 70	-0.759	229.049 45, 165.018 33, 153.018 33, 137.023 56, 68.997 27	黄酮类 (flavonoid)
130	紫云英苷 (astragaloside) <sup>[13]</sup>	19.86	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	-	447.093 28	447.093 04	-0.547	257.045 41, 255.030 40, 229.050 89	黄酮类 (flavonoid)
131	枸橼苷 (4'-O-methylnaringin) <sup>[25]</sup>	20.00	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>14</sub>	+	595.202 13	595.202 24	0.181	577.013 32, 449.142 86, 287.093 48	黄酮类 (flavonoid)
132	新地奥司明 (neodiosmin) <sup>[11]</sup>	20.16	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> O <sub>15</sub>	+	609.181 40	609.181 38	-0.027	301.070 56, 286.047 21, 85.028 54, 71.049 27	黄酮类 (flavonoid)
133	芒柄花苷 (ononin) <sup>[11]</sup>	20.21	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub>	+	431.133 66	431.133 22	-1.018	269.080 84, 254.057 27, 137.054 69	黄酮类 (flavonoid)
134	3-Hydroxy-9, 10-dimethoxypterocarpan <sup>[9]</sup>	20.33	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	+	301.107 05	301.106 89	-0.532	269.078 35, 241.084 26, 191.068 25, 167.067 17, 152.043 51	黄酮类 (flavonoid)
135	4'-O-beta-D-glucosyl-cis-p-coumaric acid <sup>[20]</sup>	20.35	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub>	-	325.092 89	325.092 27	-1.909	163.038 87, 119.047 69	苯丙素类 (phenylpropanol)
136	6, 7-Dihydroxyflavone <sup>[11]</sup>	20.58	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	+	255.065 19	255.065 34	0.607	237.052 65, 210.012 27, 181.109 91, 137.021 42	黄酮类 (flavonoid)
137	草质素苷 (rhodionin) <sup>[13]</sup>	20.84	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	+	449.107 84	449.108 41	1.274	303.049 83, 153.018 33, 137.023 51, 85.028 56, 71.049 28	黄酮类 (flavonoid)
138	异甘草素 (isoliquiritigenin) <sup>[11]</sup>	20.89	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	-	255.066 28	255.066 69	1.599	255.066 53, 135.006 81, 119.049 54	黄酮类 (flavonoid)
139	异鼠李素 (isorhamnetin) <sup>[13]</sup>	21.08	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	-	315.051 03	315.051 65	1.981	300.027 92, 178.910 74, 151.003 13	黄酮类 (flavonoid)
140	雅姆皂苷元 (yamogenin) <sup>[10]</sup>	21.22	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> O <sub>3</sub>	+	415.320 67	415.320 38	-0.702	397.294 36, 271.126 43, 253.066 63	其他类 (other)
141	2-(2, 4-Dimethoxyphenyl)-3-hydroxychromen-4-one <sup>[11]</sup>	21.34	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	+	299.091 40	299.092 04	2.139	299.092 42, 203.031 24, 175.035 62, 160.013 17	黄酮类 (flavonoid)
142	黄芪异黄烷苷 (methylnissolin-3-O-glucoside) <sup>[11]</sup>	21.52	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O <sub>10</sub>	+	463.159 87	463.159 41	-1.001	463.163 31, 301.105 79, 167.072 21	黄酮类 (flavonoid)
143	梔子苷 (geniposide)	21.68	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>	-	387.129 67	387.128 95	-1.860	346.102 23, 183.075 12	萜类 (terpene)
144	3, 5, 6, 7, 3', 4'-六甲氧基黄酮 (3, 5, 6, 7, 3', 4'-pentamethoxyflavone) <sup>[27]</sup>	21.85	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>	+	403.138 74	403.138 66	-0.209	388.115 24, 373.096 12, 359.063 68, 327.057 25, 183.012 60	黄酮类 (flavonoid)
145	木兰箭毒碱 (magnocurarine) <sup>[26]</sup>	21.87	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>3</sub>	+	315.182 90	315.182 67	-0.714	315.171 17, 269.112 91, 107.053 35	生物碱类 (alkaloid)
146	5, 7-二羟基香豆素 (5, 7-dihydroxycoumarin) <sup>[17]</sup>	21.96	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	+	179.033 89	179.034 25	2.038	179.035 52, 151.028 21	苯丙素类 (phenylpropanol)

表 1(续)

序号 (No.)	化学成分 (chemical component)	$t_R$ / min	分子式 (formula)	电离模式 (ion mode)	理论值 (theoretical value) $m/z$	实测值 (detected value) $m/z$	误差 (error) $\times 10^{-6}$	碎片离子 (fragments ion) $m/z$	化合物类别 (type of compound)
147	hexyl $\beta$ -D-maltopyranoside	22.27	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>11</sub>	-	425.202 84	425.203 01	0.412	263.151 11, 101.023 56	糖苷类 (glucoside)
148	党参炔苷(lobetyolin)*	22.42	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub>	-	395.171 14	395.171 59	1.136	305.113 34, 215.122 16, 179.125 41, 159.110 96	糖苷类 (glucoside)
149	$\beta$ -谷甾醇(beta-sitosterol) <sup>[27]</sup>	22.45	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	+	415.393 44	415.393 27	-0.416	415.392 57	其他类 (other)
150	木犀草素(luteolin) <sup>[12]</sup>	22.48	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	+	287.055 01	287.055 13	0.418	287.054 87, 258.052 31, 153.018 33, 137.023 45	黄酮类 (flavonoid)
151	阿福豆苷(afzelin) <sup>[11]</sup>	22.50	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	+	433.112 92	433.112 84	-0.185	287.055 08, 165.018 51, 153.018 33, 121.028 51, 85.028 58	黄酮类 (flavonoid)
152	毛蕊异黄酮(calycosin) <sup>[11]</sup>	22.58	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	+	285.075 75	285.075 81	0.210	285.075 01, 270.056 24, 253.043 12, 213.052 45	黄酮类 (flavonoid)
153	3'-去甲川陈皮素 (3'-hydroxy-5, 6, 7, 8, 4'-pentamethoxyflavone)	22.95	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub>	+	389.123 09	389.122 28	-2.092	374.095 21, 359.073 33	黄酮类 (flavonoid)
154	柠檬苦素(limonin)*	23.03	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub>	+	471.201 34	471.201 83	1.040	121.064 98, 95.013 00, 95.049 37, 81.033 71, 55.017 98	萜类 (terpene)
155	异橙黄酮(isosinensetin)	23.30	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	+	471.149 70	471.149 88	0.377	358.104 36, 343.082 15, 315.086 79, 287.093 58, 153.021 13	黄酮类 (flavonoid)
156	柚皮素(naringenin)*	23.53	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	+	273.075 75	273.076 01	0.952	153.018 25, 147.044 07, 119.049 22, 95.049 30	黄酮类 (flavonoid)
157	异微凸剑叶莎醇 (isomucronulatol) <sup>[11]</sup>	23.71	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	+	303.122 70	303.121 98	-2.376	303.121 59, 167.071 31, 133.062 15, 123.043 52	黄酮类 (flavonoid)
158	淫羊藿属苷 A (epimedeside A) <sup>[33]</sup>	23.91	C <sub>32</sub> H <sub>38</sub> O <sub>15</sub>	+	663.228 35	663.228 37	0.030	355.117 74, 85.028 56, 71.049 27	黄酮类 (flavonoid)
159	Randaol	23.99	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	-	241.087 02	241.087 14	0.508	241.086 81, 132.057 78, 108.021 65	苯丙素类 (phenylpropanol)
160	甘草苷(liquiritin) <sup>[21]</sup>	24.22	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub>	+	419.133 66	419.133 46	-0.474	404.331 02, 389.125 41, 371.184 61, 355.453 35	黄酮类 (flavonoid)
161	麝香草酚(thymol) <sup>[34]</sup>	24.43	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	+	151.111 74	151.111 81	0.463	109.064 50, 105.070 13, 93.069 76	萜类 (terpene)
162	橙皮素(hesperetin)*	24.62	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	+	303.086 31	303.086 62	1.023	177.054 61, 163.039 09, 153.018 31, 149.059 78, 135.044 25	黄酮类 (flavonoid)
163	Limonol	24.68	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub>	+	473.216 99	473.216 58	-0.866	411.080 64, 95.049 30, 81.033 61, 69.069 95	萜类 (terpene)
164	癸二酸(sebacic acid) <sup>[29]</sup>	24.82	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	-	201.113 23	201.113 16	-0.359	201.112 98	有机酸类 (organic acid)
165	黄豆黄素(glycitein) <sup>[11]</sup>	24.94	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	+	285.075 75	285.075 97	0.772	270.052 03, 269.044 77, 253.049 61, 137.023 56	黄酮类 (flavonoid)

表 1(续)

序号 (No.)	化学成分 (chemical component)	$t_R$ / min	分子式 (formula)	电离模式 (ion mode)	理论值 (theoretical value) $m/z$	实测值 (detected value) $m/z$	误差 (error) $\times 10^{-6}$	碎片离子 (fragments ion) $m/z$	化合物类别 (type of compound)
166	5, 6, 7-三甲氧基黄酮 (5, 6, 7-trimethoxyflavone)	25.21	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	+	313.107 05	313.106 78	-0.863	298.087 71, 269.103 92	黄酮类 (flavonoid)
167	壬二酸(azelaic acid) <sup>[11]</sup>	25.32	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	-	187.097 58	187.097 69	0.576	169.085 73, 125.091 38	有机酸类 (organic acid)
168	番茄碱(tomatidine)*	25.41	C <sub>27</sub> H <sub>45</sub> NO <sub>2</sub>	+	416.352 31	416.352 44	0.312	416.351 68, 114.091 48, 96.081 08, 69.069 57	生物碱类 (alkaloid)
169	山柰酚(kaempferol)*	26.30	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	+	287.055 01	287.055 13	0.418	287.054 87, 213.054 72, 165.018 36, 153.018 33	黄酮类 (flavonoid)
170	朝藿定 A(epimedin A)*	27.61	C <sub>39</sub> H <sub>50</sub> O <sub>20</sub>	+	839.296 82	839.297 16	0.405	677.243 68	黄酮类 (flavonoid)
171	朝藿定 B(epimedin B)*	27.72	C <sub>38</sub> H <sub>48</sub> O <sub>19</sub>	+	809.286 26	809.285 38	-1.087	369.132 90, 85.028 68, 73.028 34, 71.049 30	黄酮类 (flavonoid)
172	芒柄花素(formononetin)*	27.86	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	-	267.066 28	267.066 11	-0.644	135.008 68	黄酮类 (flavonoid)
173	甜橙黄酮(sinensetin)*	28.13	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	+	373.128 18	373.127 90	-0.750	343.081 45, 315.086 49, 314.078 16, 287.091 58	黄酮类 (flavonoid)
174	淫羊藿苷(icariin)*	28.20	C <sub>33</sub> H <sub>40</sub> O <sub>15</sub>	+	677.244 00	677.243 87	-0.192	369.133 67, 85.028 62, 71.049 32	黄酮类 (flavonoid)
175	朝藿定 C(epimedin C)*	28.31	C <sub>39</sub> H <sub>50</sub> O <sub>19</sub>	+	823.301 91	823.303 15	1.512	677.243 52, 531.186 40, 369.133 64, 129.054 90, 101.059 76	黄酮类 (flavonoid)
176	1, 2, 15-Pentadecanetriol	28.34	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	+	261.112 14	261.112 35	0.821	253.014 12, 235.243 11, 205.114 21	其他类 (other)
177	5, 7-Dihydroxy-2-(4-hydroxy-3, 5-dimethoxyphenyl)-8-(3-methylbut-2-enyl)chromen-4-one <sup>[27]</sup>	28.47	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub>	-	397.129 28	397.129 94	1.671	397.128 50, 259.078 22, 191.944 00	黄酮类 (flavonoid)
178	黄柏酮(obacunone) <sup>[16]</sup>	28.75	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>7</sub>	+	455.206 43	455.206 36	-0.154	455.205 14, 312.859 62, 95.013 05, 81.033 74, 69.070 07	萜类 (terpene)
179	红古豆碱(cuscohygrine)	28.91	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	+	225.196 14	225.195 93	-0.933	143.117 84, 79.054 41, 61.039 85, 55.054 37	生物碱类 (alkaloid)
180	厚朴木酚素 A (magnolignan A)	29.25	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	-	299.128 88	299.128 75	-0.443	239.112 16	苯丙素类 (phenylpropanol)
181	薄荷醇[(+)-piperitol] <sup>[27]</sup>	29.48	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	+	357.133 26	357.133 53	0.756	255.065 16, 179.033 74, 165.018 51, 139.039 17	苯丙素类 (phenylpropanol)
182	欧前胡素(imperatorin) <sup>[11]</sup>	29.95	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	-	269.081 93	269.081 84	-0.343	200.042 40, 114.038 64	苯丙素类 (phenylpropanol)
183	3, 3', 4', 5, 6, 7, 8-七甲氧基黄酮(3, 3', 4', 5, 6, 7, 8-heptamethoxyflavone) <sup>[24]</sup>	30.00	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>9</sub>	+	433.149 31	433.149 22	-0.205	418.123 37, 403.103 61, 385.224 16	黄酮类 (flavonoid)

表 1 (续)

序号 (No.)	化学成分 (chemical component)	$t_R$ / min	分子式 (formula)	电离模式 (ion mode)	理论值 (theoretical value) $m/z$	实测值 (detected value) $m/z$	误差 (error) $\times 10^{-6}$	碎片离子 (fragments ion) $m/z$	化合物类别 (type of compound)
184	厚朴醛 D (magnaldehyde D) <sup>[34]</sup>	30.22	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	-	253.087 02	253.087 13	0.444	235.073 21, 207.062 35	苯丙素类 (phenylpropanol)
185	4', 5, 7, 8-Tetramethoxyflavone <sup>[25]</sup>	30.47	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	+	343.117 61	343.117 88	0.787	313.070 83, 285.075 87, 282.088 47, 281.081 12, 133.065 17	黄酮类 (flavonoid)
186	川陈皮素 (nobiletin)*	30.48	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>	+	403.138 74	403.138 73	-0.025	373.092 10, 345.097 01, 327.086 64, 211.023 93	黄酮类 (flavonoid)
187	瑟丹酸内酯 (sedanolide) <sup>[27]</sup>	30.62	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	+	195.137 96	195.137 91	-0.256	93.070 14, 81.070 07, 69.069 98, 67.054 41, 55.054 36	酸酯类 (acid ester)
188	姜酮 (zingerone) <sup>[22]</sup>	30.95	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	+	195.101 57	195.101 68	0.564	121.028 27, 95.049 39, 79.054 45, 65.038 72	酚类 (phenols)
189	熊果酸 (ursolic acid) <sup>[11]</sup>	31.00	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	+	457.367 62	457.367 51	-0.245	457.365 51, 439.157 23, 381.201 86, 205.174 45	萜类 (terpene)
190	松苓新酸 (dehydrotrametenolic acid) <sup>[18]</sup>	31.06	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	+	455.351 97	455.352 23	0.571	135.117 39, 123.116 39, 81.070 00, 69.069 93	萜类 (terpene)
191	白术内酯 III (atractylenolide III)*	31.09	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	+	249.148 52	249.148 51	-0.040	231.144 65, 203.112 46	萜类 (terpene)
192	8- 异戊烯基山柰酚 (8-prenylkaempferol) <sup>[16]</sup>	31.44	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	+	355.117 61	355.117 69	0.225	299.055 08, 271.060 15, 253.049 16, 179.034 00	黄酮类 (flavonoid)
193	Piperitylmagnolol	31.57	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	-	401.248 60	401.248 45	-0.383	333.193 26, 247.111 73	苯丙素类 (phenylpropanol)
194	橘皮素 (tangeritin) <sup>[25]</sup>	32.27	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	+	373.128 18	373.127 79	-1.045	343.081 54, 328.058 11, 315.086 61, 297.076 05, 135.044 43	黄酮类 (flavonoid)
195	白术内酯 II (atractylenolide II)*	32.75	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	+	233.153 61	233.153 38	-0.986	187.148 27, 105.070 09, 95.085 75, 81.070 07, 67.054 41	萜类 (terpene)
196	石竹素 [(-)-caryophyllene oxide] <sup>[12]</sup>	32.84	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	+	221.189 99	221.189 81	-0.814	121.101 39, 109.101 51, 81.070 11, 67.054 45	萜类 (terpene)
197	6- 姜烯酚 (shogaol)	33.50	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	+	277.179 82	277.179 76	-0.216	137.059 88, 122.036 41, 91.054 46, 79.054 49	酚类 (phenols)
198	和厚朴酚 (honokiol)*	33.84	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	+	267.137 96	267.137 52	-1.634	239.106 40, 225.090 90, 221.095 98, 209.096 15	苯丙素类 (phenylpropanol)
199	木兰苷 B (magnolioside B) <sup>[29]</sup>	34.19	C <sub>35</sub> H <sub>46</sub> O <sub>20</sub>	-	785.250 97	785.249 85	-1.422	623.220 11, 477.163 29, 161.012 22	苯丙素类 (phenylpropanol)
200	箭藿苷 B (sagittatoside B)	34.26	C <sub>32</sub> H <sub>38</sub> O <sub>14</sub>	-	645.218 88	645.218 68	-0.310	368.124 24, 366.111 54, 351.087 92, 323.093 26, 217.050 74	黄酮类 (flavonoid)
201	(+)-Curcumenol <sup>[22]</sup>	34.58	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	+	235.169 26	235.169 13	-0.553	179.107 02, 123.043 74, 107.049 14, 95.049 48, 57.070 01	萜类 (terpene)
202	宝藿苷 I (baohuoside I)*	34.78	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>10</sub>	+	515.191 17	515.191 42	0.485	313.070 77, 85.028 61, 71.049 32	黄酮类 (flavonoid)

表 1(续)

序号 (No.)	化学成分 (chemical component)	$t_R$ min	分子式 (formula)	电离模式 (ion mode)	理论值 (theoretical value) $m/z$	实测值 (detected value) $m/z$	误差 (error) $\times 10^{-6}$	碎片离子 (fragments ion) $m/z$	化合物类别 (type of compound)
203	去水淫羊藿黄素 (icaritin) <sup>[20]</sup>	34.82	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	+	369.133 26	369.133 45	0.515	313.070 80, 198.047 46, 187.075 48, 135.044 33, 107.013 05	黄酮类 (flavonoid)
204	白术内酯 I (atractylenolide I) <sup>*</sup>	34.90	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	+	231.137 96	231.137 81	-0.649	231.137 65, 215.106 83, 185.096 65, 175.111 40, 161.060 03	萜类 (terpene)
205	紫丁香酚苷 (syringin) <sup>[13]</sup>	35.00	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>9</sub>	+	373.149 31	373.149 22	-0.238	233.078 19, 211.102 76, 193.020 18	苯丙素类 (phenylpropanol)
206	Magnolignan D	35.08	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	-	329.139 45	329.138 86	-1.783	267.102 43, 133.206 16	苯丙素类 (phenylpropanol)
207	芳姜黄酮 [(+)-ar-turmerone] <sup>[20]</sup>	35.22	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O	+	217.158 69	217.158 53	-0.737	119.085 71, 117.070 13, 103.054 50, 91.054 48	萜类 (terpene)
208	厚朴酚 (magnolol) <sup>*</sup>	35.84	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	+	267.138 00	267.137 96	-0.150	239.106 40, 225.090 90, 221.095 98, 209.096 15, 197.059 89	苯丙素类 (phenylpropanol)
209	黄芪甲苷 (astragaloside A) <sup>*</sup>	35.88	C <sub>41</sub> H <sub>68</sub> O <sub>14</sub>	+	785.468 18	785.468 25	0.089	767.458 50, 605.405 62, 587.394 26, 455.352 34	萜类 (terpene)
210	Dibutyl phthalate <sup>[10]</sup>	36.29	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	+	279.159 09	279.158 98	-0.394	163.039 35, 149.023 57, 121.028 16, 93.033 80, 65.038 78	酚类 (phenols)
211	苯丙香豆素 (phenprocoumon)	36.56	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	-	279.102 67	279.102 69	0.080	261.233 22	苯丙素类 (phenylpropanol)
212	华良姜素 (kumatakenin) <sup>[17]</sup>	37.00	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	+	315.086 31	315.085 42	-2.839	315.082 64, 297.073 65, 269.067 71	黄酮类 (flavonoid)
213	Obovatol	37.81	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	-	281.118 32	281.118 54	0.791	263.210 12, 245.012 08, 164.053 37	苯丙素类 (phenylpropanol)
214	3-OMe-magnolol <sup>[29]</sup>	38.14	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	-	295.133 97	295.134 17	0.685	280.113 15, 264.107 41, 246.090 07	苯丙素类 (phenylpropanol)
215	甘油单月桂酸酯 (monolaurin)	38.46	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	+	275.221 69	275.221 98	1.054	275.221 57, 135.325 54, 81.070 07, 67.054 39, 57.069 98	酸酯类 (acid ester)
216	Eicosapentaenoic acid <sup>[12]</sup>	38.56	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	+	303.231 86	303.231 76	-0.330	133.101 39, 119.085 66, 107.085 83, 81.070 06	酸酯类 (acid ester)
217	9-Oxo-10(E), 12(E)- octadecadienoic acid <sup>[29]</sup>	38.78	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	+	295.226 77	295.226 86	0.305	295.226 51, 95.049 35, 81.070 01, 79.054 40, 55.054 33	酸酯类 (acid ester)
218	(9Z, 12Z, 15Z)-Octadeca- 9, 12, 15-trienoic acid <sup>[11]</sup>	39.00	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	+	279.231 86	279.232 01	0.549	279.231 99, 109.214 33	酸酯类 (acid ester)
219	汉黄芩苷 (oroxindin) <sup>[17]</sup>	39.28	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	-	459.093 28	459.093 51	0.491	459.093 16, 283.055 43, 255.022 51, 241.048 65	黄酮类 (flavonoid)
220	亚油酸 (linoleic acid) <sup>[10]</sup>	39.66	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	+	281.247 51	281.247 64	0.462	161.132 08, 137.096 15, 71.085 39, 59.049 11	酸酯类 (acid ester)
221	蓖麻油酸 (ricinoleic acid)	39.67	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	-	297.243 52	297.243 82	1.015	297.242 95, 57.033 98	酸酯类 (acid ester)

注 (note): \* 通过对照品对比鉴定的化合物 (compounds identified by comparison with reference substances)

以化合物 95、120、114、133 为例,说明鉴定过程。化合物 95 在正离子模式下的准分子离子峰为  $m/z$  447.128 82 $[M+H]^+$ , 计算化学组成为  $C_{22}H_{22}O_{10}$ , 推测其为毛蕊异黄酮-7- $O$ - $\beta$ - $D$ -葡萄糖苷<sup>[37]</sup>, 二级质谱图见图 2, 其二级碎片离子有  $m/z$  285.075 78、 $m/z$

270.052 83、 $m/z$  257.083 24、 $m/z$  137.024 59。碎片离子  $m/z$  285.075 78 为其母离子  $[M+H]^+$  脱去一分子葡萄糖所得, 之后再脱去  $CH_3$  得到碎片离子  $m/z$  270.052 83, 脱  $CO$  得到  $m/z$  257.083 24 的碎片离子, 发生 RDA 裂解反应得到  $m/z$  137.024 59 的碎片离子, 裂解过程见图 3。

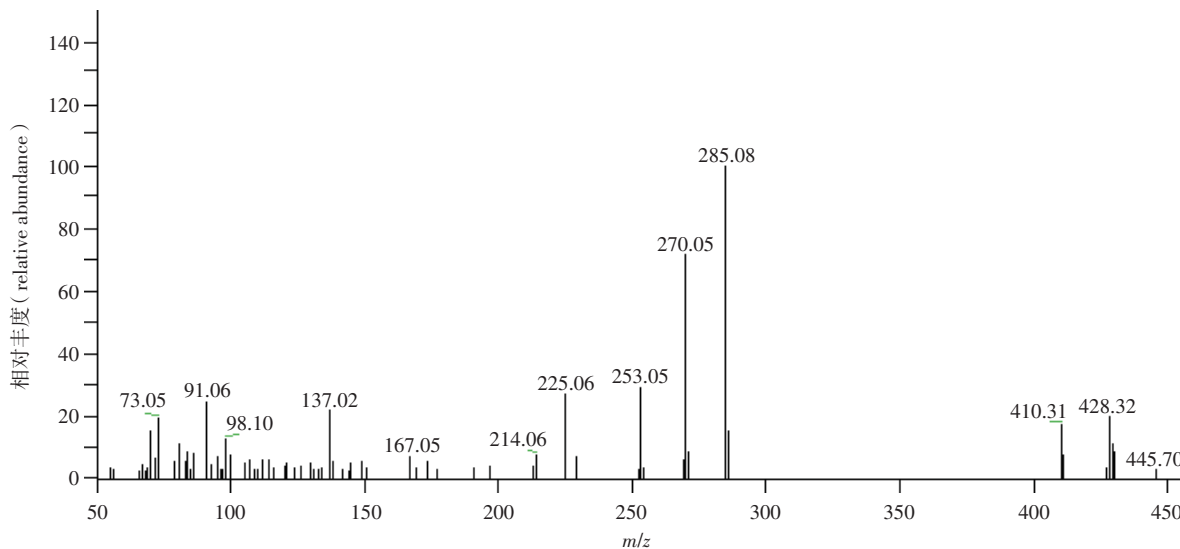


图 2 毛蕊异黄酮-7- $O$ - $\beta$ - $D$ -葡萄糖苷二级质谱图  
Fig. 2 Secondary mass spectrum of calycosin-7- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucoside

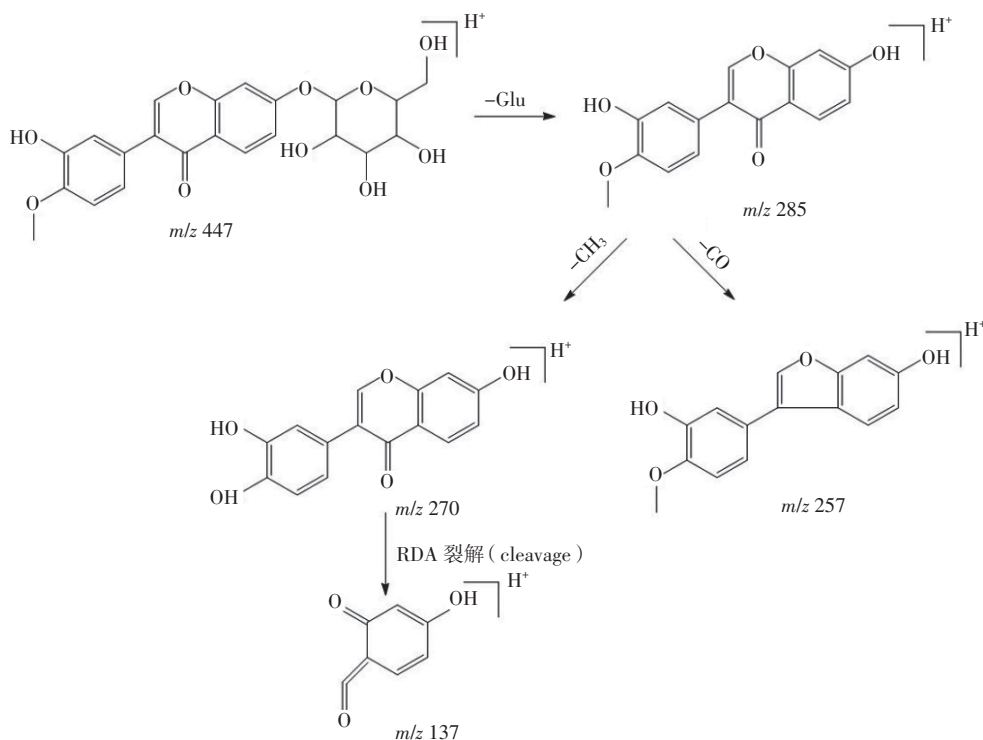


图 3 毛蕊异黄酮-7- $O$ - $\beta$ - $D$ -葡萄糖苷裂解图  
Fig. 3 Cleavage diagram of calycosin-7- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucoside

化合物 120 在正离子模式下的准分子离子峰为  $m/z$  611.197 92 $[M+H]^+$ , 计算化学组成为  $C_{28}H_{34}O_{15}$ , 推测其为橙皮苷<sup>[38]</sup>, 二级质谱图见图 4, 其二级碎片离子有  $m/z$  303.046 73、 $m/z$  177.054 47、 $m/z$  153.018 17。

$m/z$  303.046 73 的离子是其母离子  $[M+H]^+$  丢失芸香糖基后形成的苷元碎片离子, 继而发生 RDA 裂解形成  $m/z$  177.054 47 和  $m/z$  153.018 17 的碎片离子, 裂解过程见图 5。

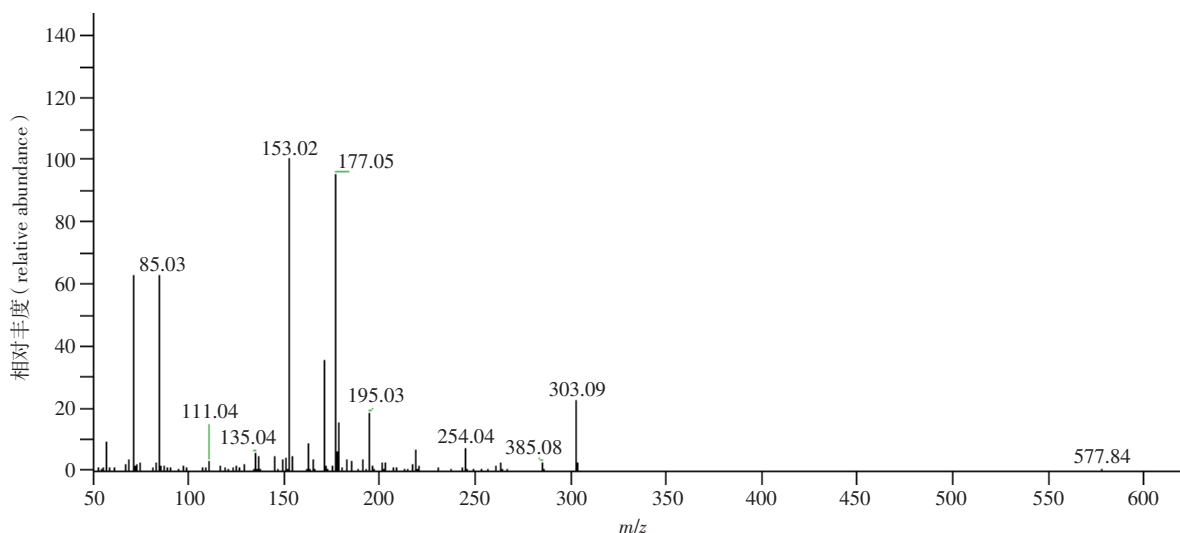


图 4 橙皮苷二级质谱图

Fig. 4 Secondary mass spectrum of hesperidin

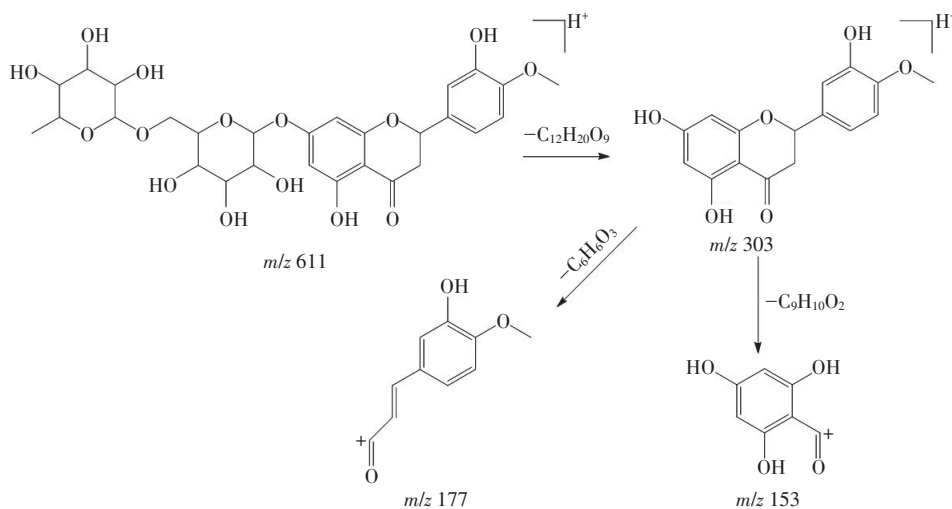


图 5 橙皮苷裂解图

Fig. 5 Cleavage diagram of hesperidin

化合物 114 在负离子模式下的准分子离子为  $m/z$  609.147 05 $[M-H]^-$ , 计算化学组成为  $C_{27}H_{30}O_{16}$ , 推测其为芦丁<sup>[39]</sup>, 二级碎片离子有  $m/z$  301.034 51、 $m/z$  151.003 56。 $m/z$  301.034 51 的离子是母离子  $[M-H]^-$  脱掉鼠李糖和葡萄糖而形成的特征碎片离子,  $m/z$  151.003 56 的离子是发生 RDA 裂解后形成的。

化合物 133 在正离子模式下的准分子离子峰为

$m/z$  431.133 22 $[M+H]^+$ , 计算化学组成为  $C_{22}H_{22}O_9$ , 推测其为芒柄花苷<sup>[40]</sup>, 二级碎片离子有  $m/z$  269.080 84、 $m/z$  254.057 27、 $m/z$  137.054 69。母离子  $[M+H]^+$  损失 162 得到  $m/z$  269.080 84 的碎片离子, 为脱葡萄糖基所得的苷元离子, 继续脱 1 个甲基得到  $m/z$  254.057 27 的碎片离子, 发生 RDA 裂解反应得到  $m/z$  137.054 69 的碎片离子。

#### 2.4.2 苯丙素类化合物的结构鉴定 苯丙素类化合

物是指以 C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> 为基本单元的一类化合物,广泛存在于中药及天然药物中。由于该类化合物一般具有多个和芳环连接的氧原子、羟基、甲氧基,故其质谱经常出现一系列连续失去羰基、羟基、水、甲基或甲氧基的碎片离子峰<sup>[41]</sup>。共鉴定出 40 个苯丙素类化合物,分别为化合物 45、51、52、55、59、65、66、75、77、78、81、84、85、88、89、92、100、101、115、116、117、119、120、127、135、146、159、180、181、182、184、193、198、199、205、206、208、211、213、214。

以化合物 65、89 为例,说明鉴定过程。化合物 65 在负离子模式下的准分子离子为  $m/z$  353.087 76 [M-H]<sup>-</sup>, 计算化学组成为 C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>, 推测其为绿原酸<sup>[42]</sup>, 二级质谱图见图 6, 其二级碎片离子有  $m/z$  191.056 09、 $m/z$  179.032 58、 $m/z$  173.045 50、 $m/z$  135.045 03。 $m/z$  191.056 09 和  $m/z$  173.045 50 的离子为其母离子 [M-H]<sup>-</sup> 依次丢失 C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 所形成的碎片离子, 连续脱去 C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>、CO<sub>2</sub> 形成  $m/z$  179.032 58 和  $m/z$  135.045 03 的碎片离子, 裂解过程见图 7。

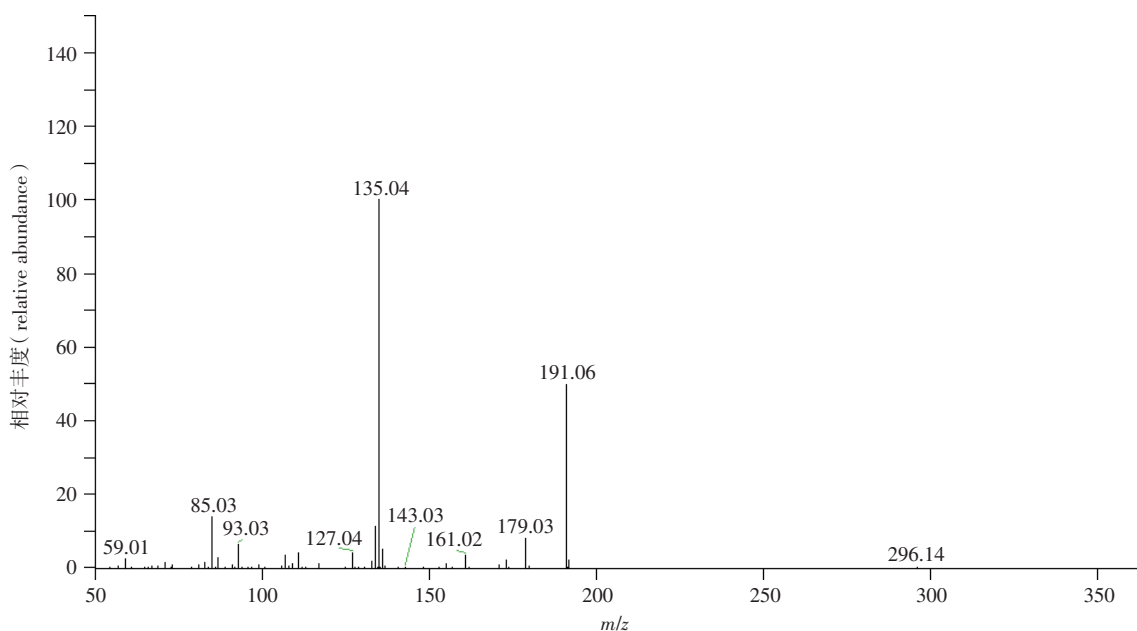


图 6 绿原酸二级质谱图

Fig. 6 Secondary mass spectrum of chlorogenic acid

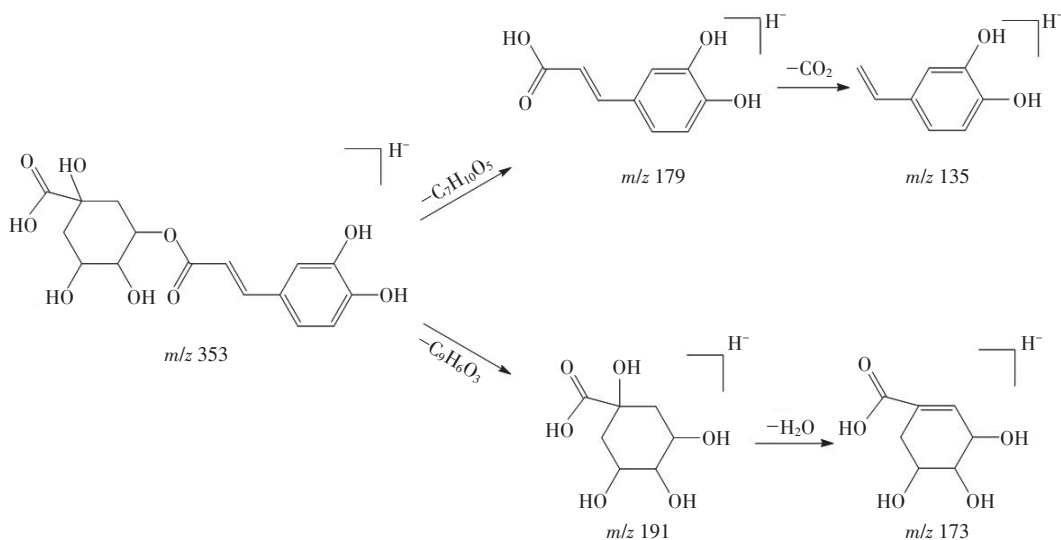


图 7 绿原酸裂解图

Fig. 7 Cleavage diagram of chlorogenic acid

化合物 89 在正离子模式下的准分子离子为  $m/z$  195.065 16 $[M+H]^+$ , 计算化学组成为  $C_{10}H_{10}O_4$ , 推测其为阿魏酸<sup>[43]</sup>, 二级质谱图见图 8, 其二级碎片离子有  $m/z$  177.054 50、 $m/z$  163.037 65、 $m/z$  145.027 36、 $m/z$  149.059 81、 $m/z$  117.033 68。  $m/z$  177.054 50 的离子为

其母离子  $[M+H]^+$  失去一分子  $H_2O$  形成的碎片离子, 或依次失去一分子  $CH_3OH$  和一分子  $H_2O$  形成  $m/z$  163.037 65、 $m/z$  145.027 36 的碎片离子, 或依次失去一分子  $HCOOH$  和一分子  $CH_3OH$  形成  $m/z$  149.059 81、 $m/z$  117.033 68 的碎片离子, 裂解过程见图 9。

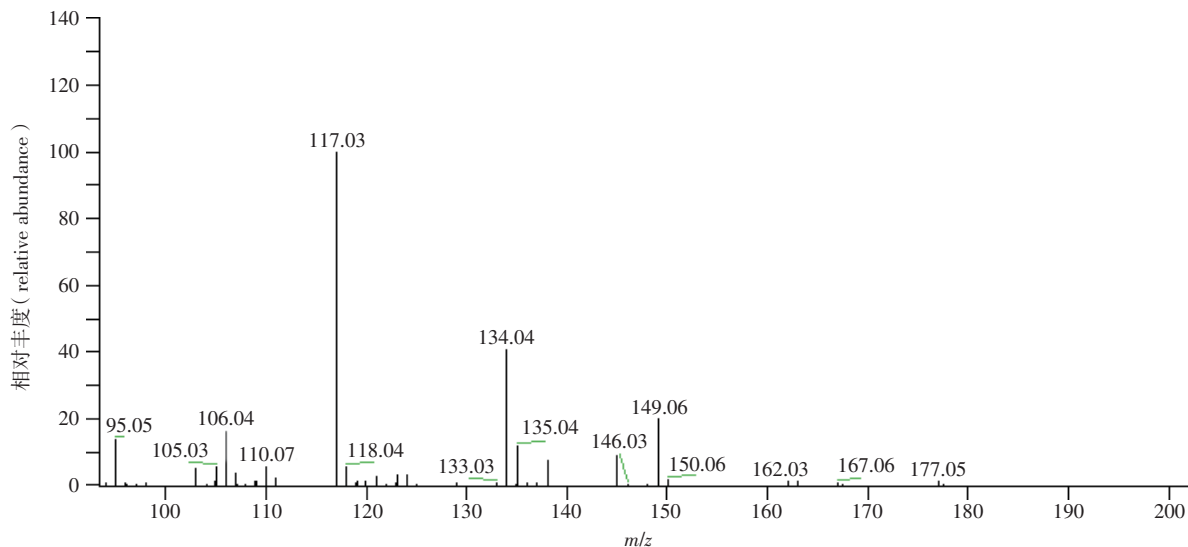


图 8 阿魏酸二级质谱图

Fig. 8 Secondary mass spectrum of ferulic acid

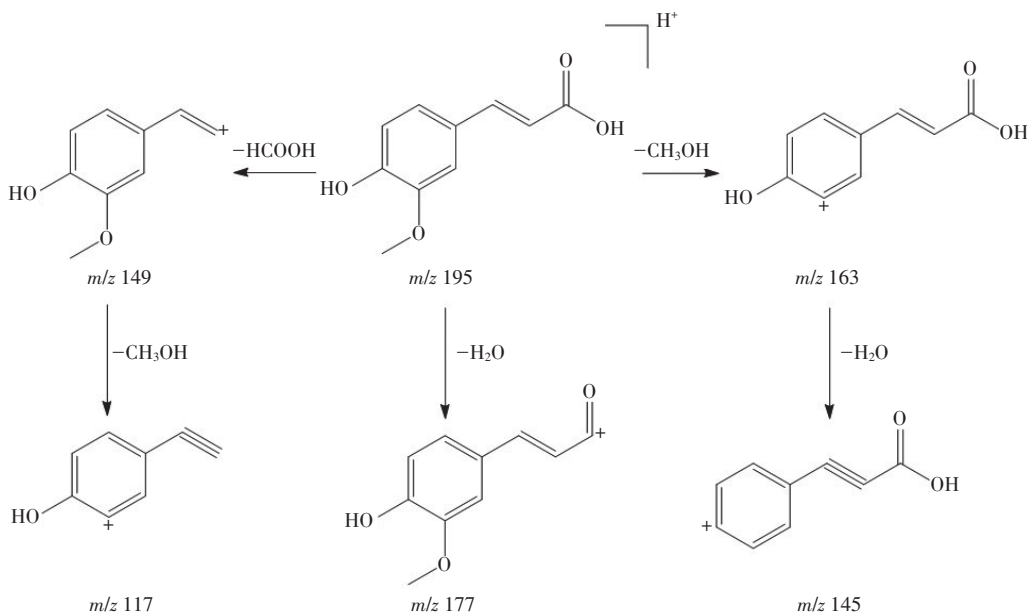


图 9 阿魏酸裂解图

Fig. 9 Cleavage diagram of ferulic acid

**2.4.3 萜类化合物的结构鉴定** 萜类化合物在自然界分布广泛, 是一类重要的天然药物化学成分。从化学结构上看, 萜类化合物是异戊二烯首尾相连的聚

合体及其衍生物, 其骨架一般以 5 个碳为基本单元。萜类化合物在质谱裂解中常丢失  $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CH_2O$  分子, 或失去糖基分子, 在裂解过程中常出现质量数为

121 的苯甲酸碎片离子<sup>[44]</sup>。共鉴定出 21 个萜类化合物,分别为化合物 30、53、60、61、76、106、121、143、154、161、163、178、189、190、191、195、196、201、204、207、209。

以化合物 191 为例,说明鉴定过程。化合物 191 在正离子模式下的准分子离子为  $m/z$  249.148 51 $[M+H]^+$ , 计算化学组成为  $C_{15}H_{20}O_3$ , 推测其为白术内酯 III, 二

级质谱图见图 10。白术内酯 III、白术内酯 I 等内酯类成分是白术抗炎、治疗泄泻的活性成分,在复方制剂中也可作为指标成分进行测定<sup>[45-46]</sup>。白术内酯 III 的二级碎片离子有  $m/z$  231.144 65、 $m/z$  203.112 46。 $m/z$  231.144 65 的离子为其母离子  $[M+H]^+$  失去一分子  $H_2O$  形成的碎片离子,再失去 1 个  $CO$  形成  $m/z$  203.112 46 的特征碎片离子,裂解过程见图 11。

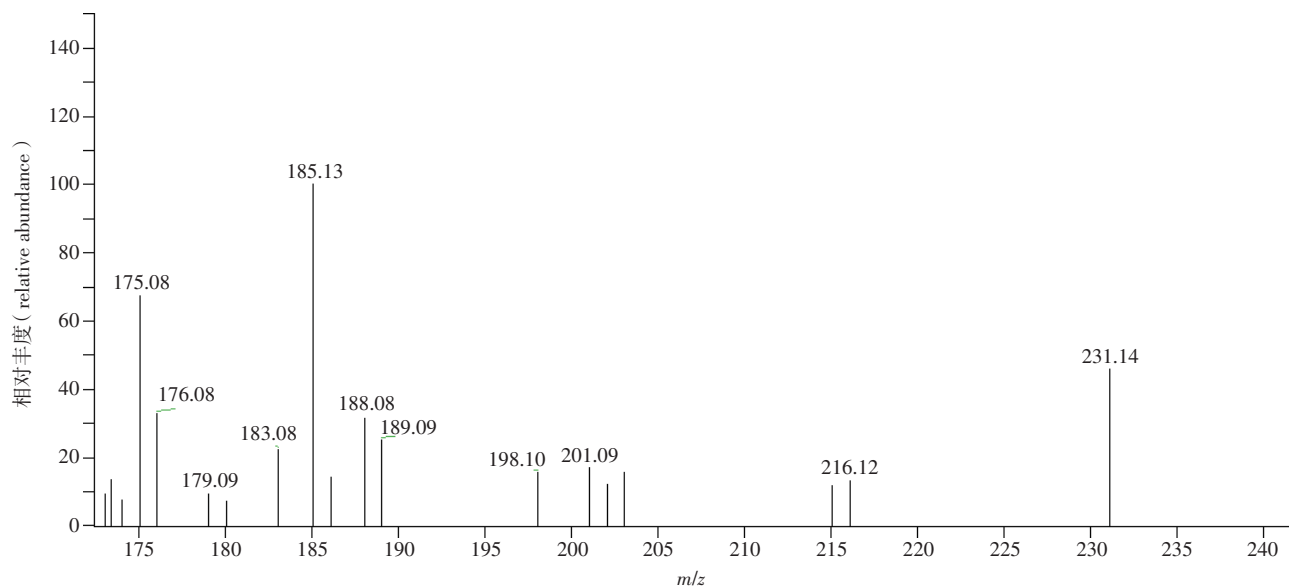


图 10 白术内酯 III 二级质谱图

Fig. 10 Secondary mass spectrum of atractylenolide III

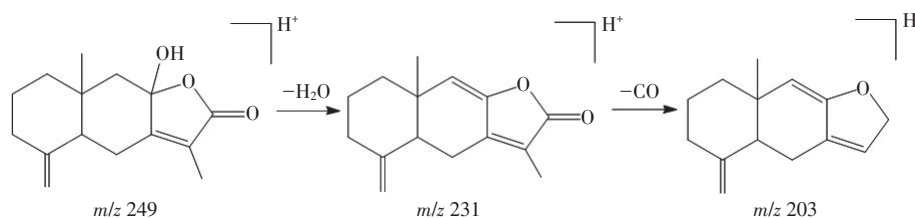


图 11 白术内酯 III 裂解图

Fig. 11 Cleavage diagram of atractylenolide III

**2.4.4 生物碱类化合物的结构鉴定** 生物碱大多有较复杂的环状结构,氮原子常结合在环内。生物碱多以正离子形式存在,故正离子模式响应很强,在分子裂解中通常会失去一分子  $H_2O$ ,且二级质谱碎片离子多是以  $N^+$  为中心发生断裂,失去若干个甲基<sup>[47]</sup>。共鉴定出 16 个生物碱类化合物,分别为化合物 10、33、34、37、38、39、46、64、67、70、86、87、98、145、168、179。

以化合物 98 为例,说明鉴定过程。化合物 98 在正离子模式下的准分子离子为  $m/z$  430.332 07 $[M+H]^+$ ,

计算化学组成为  $C_{27}H_{43}NO_3$ , 推测其为贝母素乙<sup>[48]</sup>, 二级质谱图见图 12, 其二级碎片离子有  $m/z$  430.331 45、 $m/z$  412.320 83、 $m/z$  396.291 02、 $m/z$  370.273 56。该化合物在  $C_{20}$  位上的羟基易结合  $H^+$ , 从而离子化形成  $m/z$  430.331 45 的离子,  $m/z$  412.320 83 的离子为其母离子  $[M+H]^+$  发生脱水反应失去一分子  $H_2O$  形成的碎片离子,继续电离则进一步脱  $CH_4$  生成  $m/z$  396.291 02 的碎片离子,脱  $O=C=CH_2$  生成  $m/z$  370.273 56 的碎片离子,裂解过程见图 13。

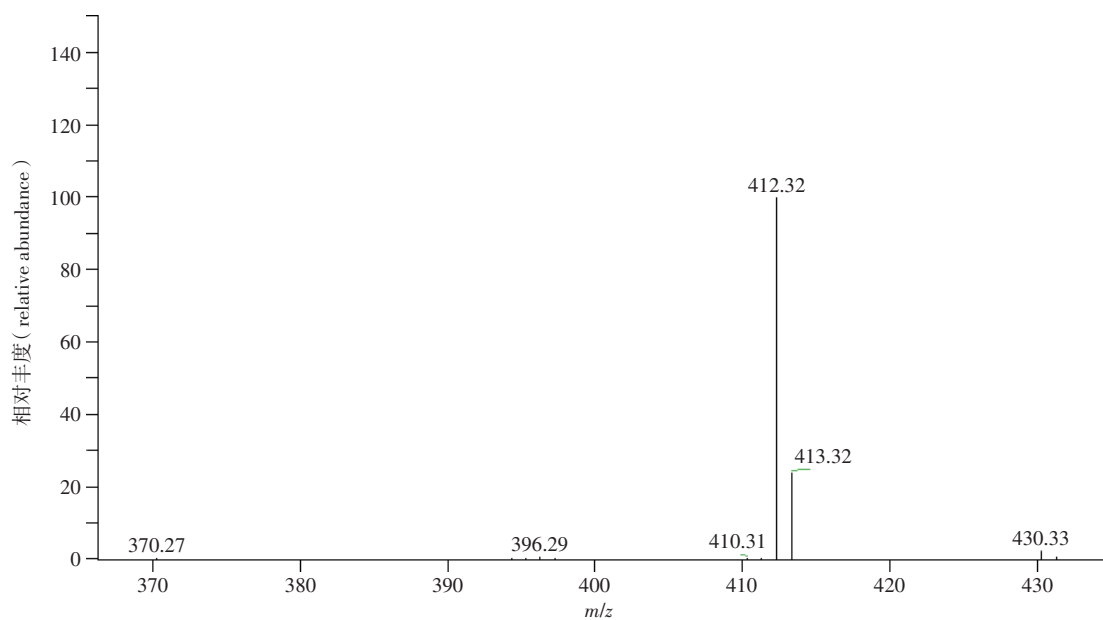


图 12 贝母素乙二级质谱图

Fig. 12 Secondary mass spectrum of peiminine

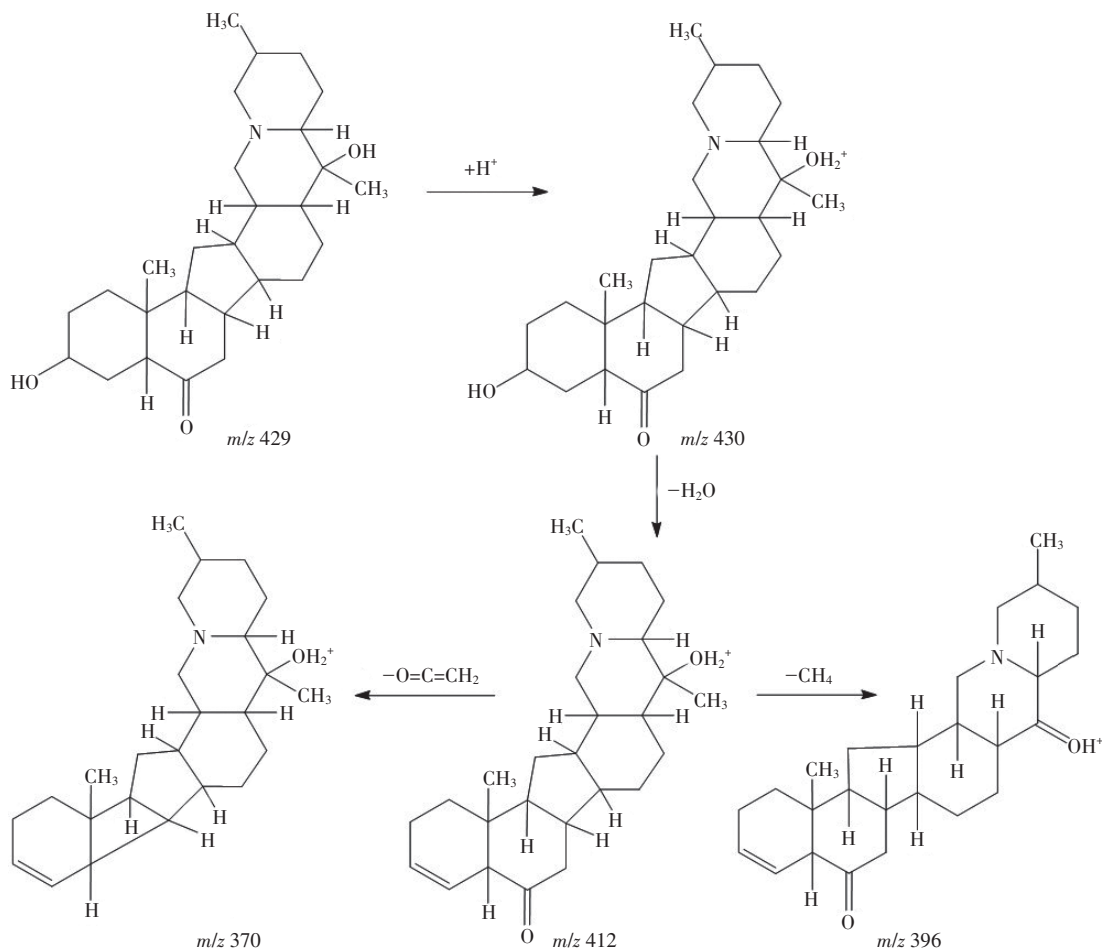


图 13 贝母素乙裂解图

Fig. 13 Cleavage diagram of peiminine

**2.4.5 其他类化合物的结构鉴定** 补肺健脾方共鉴定出 79 个其他类化合物,主要包括核苷酸类、氨基酸类、酚类、有机酸类糖苷类等。其中包括:5 个核苷酸类(化合物 2、13、35、41、44),16 个氨基酸类(化合物 3、4、6、7、14、15、16、19、20、26、28、32、47、48、49、56),10 个酚类(化合物 36、62、69、71、80、104、122、188、197、210),11 个有机酸类(化合物 11、18、22、24、27、40、63、83、99、164、167),9 个糖苷类(化合物 5、8、9、12、50、58、118、147、148),26 个酸酯类及其他化合物(化合物 1、17、21、23、25、29、42、43、54、57、68、72、82、94、97、105、140、149、176、187、215、216、217、218、220、221),1 个蒽醌类(化合物 73),1 个酰胺类(化合物 31)。

### 3 讨论

中药复方的配伍是中药的特点,中药经配伍形成复方后会产生不同程度的减毒增效,所以,探明中药复方中的化学成分及其变化,对后续的药效物质基础研究及临床的安全合理用药具有重要意义。补肺健脾方由黄芪、黄精、党参、陈皮等 12 味中药组成,其中黄芪益气具有生血固表的功效,余意等<sup>[49]</sup>和张丹丹等<sup>[50]</sup>通过研究建立气虚模型,发现黄芪总皂苷能发挥减轻脂质过氧化物,降低乳酸含量,增加白蛋白含量的作用,从而提高机体的免疫力,起到补气和缓解疲劳的作用,其成分刺芒柄花素、毛蕊异黄酮等可作用于 CREB1、ALB、MMP9 等关键靶点,进而产生免疫作用,与补气功效相一致<sup>[51-52]</sup>;党参具有健脾益气、养血生津的作用,主要含有黄酮类、生物碱类、皂苷类等成分<sup>[53]</sup>,Liu 等<sup>[54]</sup>发现,党参可以通过促进 T 淋巴细胞的增殖,维持体内免疫细胞的平衡,从而增强机体的免疫能力;陈皮的百种非挥发性成分中,黄酮类成分占比较大,邢天天等<sup>[55-56]</sup>在陈皮中鉴定出 42 个黄酮类化合物,其中橙皮苷是陈皮的重要活性成分之一,具有双氢黄酮氧苷结构,可以发挥抗病毒、抗菌、消炎、抗氧化等药理活性<sup>[57-58]</sup>。

本研究仍存在一定的局限性。由于中药复方化学成分复杂,在鉴定同一种属的化合物时,其二级碎片离子差异较小,某些同分异构体或相似结构的化合物仅靠质谱信息来鉴定具有不确定性,缺少对照品的验证,且受限于自建数据库和仪器响应等问题,仍有一些化合物无法被鉴别,这些问题都有待进一步研究。

本研究通过 UPLC-Orbitrap Fusion Lumos Tribrid-MS 技术,对补肺健脾方中的化学成分进行分析,共分析鉴定出 221 个化合物,主要包括黄酮类化合物 65 个、苯丙素类化合物 40 个、萜类化合物 21 个、生物碱

类化合物 16 个及其他类化合物 79 个(主要包括氨基酸类、酚类及有机酸类),为其药效物质基础研究及质量控制奠定了基础。

### 参考文献

- [1] 王忠,陈寅莹,张盈颖,等.多组分多靶点中药药理作用机制研究中的问题和解决策略[J].中国实验方剂学杂志,2018,24(5):1  
WANG Z, CHEN YY, ZHANG YY, *et al.* Study on the problems and solutions in the pharmacological mechanism of multi-component and multi-target traditional chinese medicine [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2018, 24(5): 1
- [2] YANG L, LI A, CHEN M, *et al.* Comprehensive investigation of mechanism and effective ingredients of Fangji Huangqi Tang by serum pharmacochemistry and network pharmacology [J]. *Biomed Chromatogr*, 2020, 34(4): e4785
- [3] 刘建勋,孙明谦,任钧国,等.中药复方功效物质基础的研究思路与方法[J].世界科学技术-中医药现代化,2018,20(4):473  
LIU JX, SUN MQ, REN JG, *et al.* Research ideas and methods on the functional material basis of traditional Chinese medicine compound preparations [J]. *World Sci Technol Mod Tradit Chin Med*, 2018, 20(4): 473
- [4] GAO X, HU X, ZHANG Q, *et al.* Characterization of chemical constituents and absorbed components, screening the active components of gelanxin capsule and an evaluation of therapeutic effects by ultra-high performance liquid chromatography with quadrupole time of flight mass spectrometry [J]. *J Sep Sci*, 2019, 42(22): 3439
- [5] LI SY, LI JS, WANG MH, *et al.* Effects of comprehensive therapy based on traditional Chinese medicine patterns in stable chronic obstructive pulmonary disease: a four-center, open-label, randomized, controlled study [J]. *BMC Complement Altern Med*, 2012, 29(12): 197
- [6] 李素云,李亚,李建生,等.调补肺肾三法治疗慢性阻塞性肺疾病大鼠疗效及远后效应[J].中华中医药杂志,2012,27(12): 3116  
LI SY, LI Y, LI JS, *et al.* Treatment efficacy and long-term effects of the three methods of tonifying the lung and kidney in rats with chronic obstructive pulmonary disease [J]. *China J Tradit Chin Med Pharm*, 2012, 27(12): 3116
- [7] 李亚,毛静,董玉琼,等.补肺健脾方对慢性阻塞性肺疾病大鼠骨骼肌 Fas/Fas L/Caspase-3 的影响[J].中华中医药杂志,2017,32(3): 1238  
LI Y, MAO J, DONG YQ, *et al.* The effect of the Bufeijianpi formula on Fas/Fas L/Caspase-3 in the skeletal muscle of rats with chronic obstructive pulmonary disease [J]. *China J Tradit Chin Med Pharm*, 2017, 32(3): 1238
- [8] DONG Y, LI Y, SUN Y, *et al.* Bufeijianpi granules improve skeletal muscle and mitochondrial dysfunction in rats with chronic obstructive pulmonary disease [J]. *BMC Complement Altern Med*, 2015, 10(15): 51

- [ 9 ] 杨琳,刘剑刚,董国菊,等.基于 LC-MS<sup>n</sup> 法的复方芪丹颗粒主要化学成分研究[J].北京中医药, 2022, 41(3): 264  
YANG L, LIU JG, DONG GJ, *et al.* Study on the main chemical components of compound Qidan granules based on LC-MS<sup>n</sup> method [J]. Beijing J Tradit Chin Med, 2022, 41(3): 264
- [ 10 ] 韩国庆,毕雅琼,鲍宏达,等.基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 的黄精奶制前后化学成分变化分析[J].现代中药研究与实践, 2024, 38(5): 55  
HAN GQ, BI YQ, BAO HD, *et al.* Analysis of changes in chemical composition of Rhizoma Pinelliae before and after milking based on UPLC-Q-TOF-MS/MS [J]. Res Pract Chin Med, 2024, 38(5): 55
- [ 11 ] 姚妙诗,赵毅萌,王泽琨,等. UPLC-Q-TOF-MS/MS 结合化学计量学探究黄芩米炒前后的成分差异[J].中国实验方剂学杂志, 2025, 31(4): 189  
YAO MS, ZHAO YM, WANG ZK, *et al.* UPLC-Q-TOF-MS/MS combined with chemometrics to investigate the compositional differences of *Astragalus membranaceus* before and after stir-frying [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2025, 31(4): 189
- [ 12 ] 陈森杰,高思琦,王星星,等.基于 UHPLC-Q-Orbitrap HRMS 鉴定泽泻汤化学成分及小鼠体内成分组织分布特征[J].中草药, 2024, 55(24): 8336  
CHEN SJ, GAO SQ, WANG XX, *et al.* Characterization of chemical constituents of Zelda Tang and tissue distribution of constituents in mice based on UHPLC-Q-Orbitrap HRMS [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2024, 55(24): 8336
- [ 13 ] 李凯琳,刘玲,邹宇凤,等.基于 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS 技术的天山雪莲口服液化学成分快速表征[J].中国现代中药, 2025, 27(2): 210  
LI KL, LIU L, ZOU YF, *et al.* Rapid characterization of chemical components of Tianshan snow Lotus oral liquid based on UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS technique [J]. Mod Chin Med, 2025, 27(2): 210
- [ 14 ] 陆胜勇,傅曼琴,徐玉娟,等.基于超高效液相色谱-三重四极杆质谱技术的冬瓜瓤化学成分分析[J].食品与发酵工业, 2023, 49(23): 307  
LU SY, FU MQ, XU YJ, *et al.* Chemical composition analysis of winter melon flesh based on ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry technique [J]. Food Ferment Ind, 2023, 49(23): 307
- [ 15 ] 魏蔼玲,曾彬,周强,等.鹿茸废弃物的化学成分及抗氧化、促创面愈合活性研究[J].食品工业科技, 2022, 43(8): 372  
WEI AL, ZENG B, ZHOU Q, *et al.* Chemical composition analysis of winter melon flesh based on ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry technique [J]. Sci Technol Food Ind, 2022, 43(8): 372
- [ 16 ] 刘倩文,朱荣清,胡倩南,等.基于 UPLC-Q-TOF-MS 的苦参药材和药渣的化学成分研究[J].中国中药杂志, 2025, 50(3): 708  
LIU QW, ZHU RQ, HU QN, *et al.* Chemical composition of bitter ginseng herbs and dregs based on UPLC-Q-TOF-MS study [J]. China J Chin Mater Med, 2025, 50(3): 708
- [ 17 ] 王艳平,李新爱,张燕娣,等.基于 UPLC-Q-Orbitrap HRMS 强力五虎合剂的化学成分分析[J/OL].辽宁中医杂志, (2024-12-16)[2025-01-09]. <http://kns.cnki.net-s.dres.hactcm.edu.cn/kcms/detail/21.1128.R.20241213.1836.026.html>  
WANG YP, LI XA, ZHANG YD, *et al.* Chemical composition analysis of powerful five tigers combination based on UPLC-Q-Orbitrap HRMS [J/OL]. Liaoning J Tradit Chin Med, (2024-12-16)[2025-01-09]. <http://kns.cnki.net-s.dres.hactcm.edu.cn/kcms/detail/21.1128.R.20241213.1836.026.html>
- [ 18 ] 姬利强,李山雷,王运杰,等.基于 HPLC-MS/MS 技术快速鉴定灵芝化学成分[J].河南大学学报(医学版), 2021, 40(5): 313  
JI LQ, LI SL, WANG YJ, *et al.* Chemical composition analysis of powerful five tigers combination based on UPLC-Q-Orbitrap HRMS [J]. J Henan Univ Med Sci, 2021, 40(5): 313
- [ 19 ] 刘艳,谢先娇,彭进城,等.基于 UPLC-Q-Orbitrap-MS 法分析舒心解郁颗粒化学成分[J].现代中药研究与实践, 2024, 38(4): 66  
LIU Y, XIE XJ, PENG JC, *et al.* Analysis of the chemical constituents of Shuxin Jieyu granules based on UPLC-Q-Orbitrap-MS method [J]. Res Pract Chin Med, 2024, 38(4): 66
- [ 20 ] 黄蕾,王倪,董婷,等. UPLC-Q-TOF/MS<sup>E</sup> 分析鉴定肝豆扶木汤化学成分[J].药学报, 2025, 60(3): 771  
HUANG L, WANG N, DONG T, *et al.* UPLC-Q-TOF/MS<sup>E</sup> analysis for the identification of chemical constituents in liver bean and Fumu Tang [J]. Acta Pharm Sin, 2025, 60(3): 771
- [ 21 ] 方晓洋,周融融,沈冰冰,等.基于 UPLC-Q-Exactive-MS 技术鉴定接骨七厘片的化学成分及血中移行成分[J].药学前沿, 2024, 28(12): 605  
FANG XY, ZHOU RR, SHEN BB, *et al.* Identification of chemical constituents and blood migratory components of elderberry sevenfold tablets based on UPLC-Q-Exactive-MS technique [J]. Front Pharm Sci, 2024, 28(12): 605
- [ 22 ] 严志宏,许金娣,索朗次仁,等.基于 UPLC-LTQ-Orbitrap-MS 的二十五味大汤丸化学成分分析[J].中南药学, 2024, 22(12): 3139  
YAN ZH, XU JD, SUOLANG CR, *et al.* Analysis of chemical constituents of Twenty-five-flavored Datang pills based on UPLC-LTQ-Orbitrap-MS [J]. Cent South Pharm, 2024, 22(12): 3139
- [ 23 ] 王思娜,王萍,储大可,等.基于 UHPLC-Q-Orbitrap-HRMS 技术的鼻渊舒口服液化学成分快速分析[J].广州化工, 2024, 52(20): 78  
WANG SN, WANG P, CHU DK, *et al.* Rapid analysis of the chemical constituents of nasal abyssal oral liquid based on UHPLC-Q-Orbitrap-HRMS technology [J]. Guangzhou Chem Ind, 2024, 52(20): 78
- [ 24 ] 王阳,张高菊,李玲,等.经典名方化肝煎复方合煎与单煎化学成分和药效作用的差异性分析[J/OL].中国实验方剂学杂志, (2025-01-10)[2025-01-16]. <http://doi.org/10.13422/j.cnki.syfjx.20251261>  
WANG Y, ZHANG GJ, LI L, *et al.* Differential analysis of chemical constituents and pharmacodynamic effects between the combined decoction and single decoction of the classical formula hepatization decoction [J/OL]. Chin J Exp Tradit Med Form, (2025-01-10)

- [ 2025-01-16 ]. <http://doi.org/10.13422/j.cnki.syfjx.20251261>
- [ 25 ] 唐惠玲,张竞研,谭冰艳,等.基于HPLC-Q-TOF-MS分析陈皮中多甲氧基黄酮部位的化学成分[J].南京中医药大学学报,2024,40(11):1223  
TANG HL, ZHANG JY, TAN BY, *et al.* The chemical constituents of polymethoxy-flavones in orange peel were analyzed by HPLC-Q-TOF-MS [ J ]. *J Nanjing Univ Tradit Chin Med*, 2024, 40( 11 ): 1223
- [ 26 ] 欧春雪,刘洋洋,高祖,等.基于UPLC-Q-TOF-MS/MS技术分析桔梗对参苓白术散化学成分溶出的影响[J].现代中药研究与实践,2024,38(5):46  
OU CX, LIU YY, GAO Z, *et al.* Analysis of the effect of *Platycodon grandiflorus* on the dissolution of chemical constituents of Sengling Baizhu San based on UPLC-Q-TOF-MS/MS technique [ J ]. *Res Pract Chin Med*, 2024, 38( 5 ): 46
- [ 27 ] 吴健,关永霞,范建伟,等.基于超高效液相色谱串联四极杆静电场轨道阱质谱法的天麻眩晕宁颗粒化学成分鉴定及归属[JOL].中国现代中药,(2024-10-23)[2025-01-13].<http://doi.org/10.13313/j.issn.1673-4890.20240702004>  
WU J, GUAN YX, FAN JW, *et al.* Identification and attribution of chemical constituents of Tianma dizziness Ning granules based on ultra performance liquid chromatography tandem quadrupole electrostatic field orbit trap mass spectrometry [ JOL ]. *Mod Chin Med*, ( 2024-10-23 ) [ 2025-01-13 ]. <http://doi.org/10.13313/j.issn.1673-4890.20240702004>
- [ 28 ] 吴晋,赵婧,庞涛.基于UHPLC-Q-TOF/MS技术鉴定肺脾气虚汤的化学成分及其入血成分[J].药学实践与服务,2022,40(5):446  
WU J, ZHAO J, PANG T. Identification of the chemical constituents of Feipi Qixutang and its blood components based on UHPLC-Q-TOF/MS technique [ J ]. *J Pharm Pract Serv*, 2022, 40( 5 ): 446
- [ 29 ] 黄雅兰,张艳玲,向琴,等.超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱快速鉴定左归降糖舒心方化学成分[J].分析测试学报,2022,41(7):963  
HUANG YL, ZHANG YL, XIANG Q, *et al.* Rapid identification of the chemical constituents of Zuogui Jiangtang Shuxin formula by ultra performance liquid chromatography-quadrupole-electrostatic field orbit trap high-resolution mass spectrometry [ J ]. *J Instrum Anal*, 2022, 41( 7 ): 963
- [ 30 ] 赵佳宇,吕悦广,辛通,等.中药复方九味汤化学成分鉴定及质谱裂解规律研究[J].质谱学报,2025,46(1):11  
ZHAO JY, LYU YG, XIN T, *et al.* Identification of chemical components and mass spectrometry cleavage pattern of compound nine flavors soup of Chinese medicine [ J ]. *J Chin Mass Spectrom Soc*, 2025, 46( 1 ): 11
- [ 31 ] 杨陇珠,李昕卓,史佳荣,等.小人血七化学成分和药理作用研究进展[JOL].陕西中医药大学学报,(2024-04-22)[2025-01-15].<http://kns.cnki.net-s.dres.hactem.edu.cn/kcms/detail/61.1501.R.20240418.1435.012.html>  
YANG LZ, LI XZ, SHI JR, *et al.* Progress in the study of chemical composition and pharmacological effects of Xiaorenxueqi [ JOL ]. *J Shaanxi Coll Tradit Chin Med*, ( 2024-04-22 ) [ 2025-01-15 ]. <http://kns.cnki.net-s.dres.hactem.edu.cn/kcms/detail/61.1501.R.20240418.1435.012.html>
- [ 32 ] 戴鸣辉.金龙胆草化学成分的研究[J].安阳工学院学报,2018,17(4):50  
DAI MH. Studies on the chemical constituents of *Gentiana officinalis* [ J ]. *J Anyang Inst Technol*, 2018, 17( 4 ): 50
- [ 33 ] 裴莉昕,陈琳,李诺,等.箭叶淫羊藿化学成分与药理作用研究进展[JOL].中国实验方剂学杂志,(2024-11-19)[2025-01-15].<http://doi.org/10.13422/j.cnki.syfjx.20241717>  
PEI LX, CHEN L, LI N, *et al.* Advances in chemical composition and pharmacological effects of *Epimedium sagittatum* [ JOL ]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, ( 2024-11-19 ) [ 2025-01-15 ]. <http://doi.org/10.13422/j.cnki.syfjx.20241717>
- [ 34 ] 李小兰,姚沉平,陈丹,等.UPLC-Q-Exactive-MS/MS结合网络药理学探讨加味香薷口服液治疗泄泻的化学成分和作用机制[J].中医学报,2025,40(2):297  
LI XL, YAO YP, CHEN D, *et al.* UPLC-Q-Exactive-MS/MS combined with network pharmacology to investigate the chemical composition and mechanism of Jiaweixiangru oral liquid in the treatment of diarrhea [ J ]. *China J Chin Med*, 2025, 40( 2 ): 297
- [ 35 ] DU LY, QIAN DW, SHANG EX, *et al.* UPLC-Q-TOF/MS-based screening and identification of the main flavonoids and their metabolites in rat bile, urine and feces after oral administration of *Scutellaria baicalensis* extract [ J ]. *J Ethnopharmacol*, 2015, 1( 169 ): 156
- [ 36 ] 康建,周霖,李卓伦,等.基于超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱技术的复方血栓通胶囊化学成分研究[J].药物分析杂志,2019,39(5):791  
KANG J, ZHOU L, LI ZL, *et al.* Study on the chemical components of compound Xueshuantong capsules based on UPLC-Quadrupole/Orbitrap high-resolution mass spectrometry technique [ J ]. *Chin J Pharm Anal*, 2019, 39( 5 ): 791
- [ 37 ] 姚慧,刘小花,陈心悦,等.UPLC-ESI-MS法测定贞芪扶正胶囊中毛蕊异黄酮-7-O-β-D-葡萄糖苷,红景天苷和黄芪甲苷的含量[J].分析测试技术与仪器,2016,22(4):204  
YAO H, LIU XH, CHEN XY, *et al.* Determination of the content of calycosin-7-O-β-D-glucoside, salidroside, and astragaloside IV in Zhenqifuzheng capsules by UPLC-ESI-MS method [ J ]. *Anal Test Technol Instrum*, 2016, 22( 4 ): 204
- [ 38 ] 杨正清,解雨欣,肖莲莲,等.基于HPLC-Q-TOF/MS多成分含量和指纹图谱的加味二妙颗粒质量评价[J].沈阳药科大学学报,2024,41(6):748  
YANG ZQ, XIE YX, XIAO LL, *et al.* Quality evaluation of Jiawei Ermiao granules based on HPLC-Q-TOF/MS for multi-component content and fingerprint profiling [ J ]. *J Shenyang Pharm Univ*, 2024, 41( 6 ): 748
- [ 39 ] 阿迪莱·阿不力米提,滕亮,马桂芝.基于UPLC-QTOF-MS<sup>E</sup>的倒提壶指纹图谱的建立和多指标含量测定[J].中南药学,2024,22(8):2033  
ADILAI ABLMT, TENG L, MA GZ. Fingerprints and multi-component content determination of *Cynoglossum officinale* L. based on UPLC-

- QTOF-MS<sup>E</sup>[J]. *Cent South Pharm*, 2024, 22(8): 2033
- [40] 徐东川, 刘瑾, 李晓晶, 等. 泻白散大鼠体内入血成分研究[J]. *中国药房*, 2022, 33(1): 1012  
XU DC, LIU J, LI XJ, *et al.* Study on the blood-entering components of Xiebaisan in rats[J]. *China Pharm*, 2022, 33(1): 1012
- [41] 王银洁, 刘本臣, 刘军, 等. UPLC-Q-TOF-MS 法鉴定消肿止痛液有效部位的化学成分[J]. *中国药房*, 2019, 30(23): 3232  
WANG YJ, LIU BC, LIU J, *et al.* UPLC-Q-TOF-MS method for the identification of chemical components in the effective fraction of Xiaozhongzhitong liquid[J]. *China Pharm*, 2019, 30(23): 3232
- [42] 陈紫琪, 刘金鑫, 董义伟, 等. 基于 UPLC-Orbitrap-HRMS 法的多成分测定结合化学计量学的虎地肠溶胶囊质量评价研究[J]. *安徽中医药大学学报*, 2024, 43(5): 98  
CHEN ZQ, LIU JX, DONG YW, *et al.* Study on the quality evaluation of Hudichangrong capsules based on UPLC-Orbitrap-HRMS for multi-component determination combined with chemometrics[J]. *J Anhui Univ Chin Med*, 2024, 43(5): 98
- [43] 杜克群, 江华娟, 李敏敏, 等. 基于 UPLC-Q-Exactive Orbitrap/MS 和网络药理学的桃红四物汤促进骨折愈合潜在药效物质及作用机制研究[J]. *中国医院药学杂志*, 2023, 43(6): 633  
DU KQ, JIANG HJ, LI MM, *et al.* Study on the potential pharmacodynamic substances and mechanism of action of Taohongsiwu soup in promoting fracture healing based on UPLC-Q-Exactive Orbitrap/MS and network pharmacology[J]. *Chin J Hosp Pharm*, 2023, 43(6): 633
- [44] 马文凤, 刘丽, 何枢衡, 等. 基于 HPLC-Q/TOF-MS 的经典名方保阴煎化学物质组快速辨识研究[J]. *中草药*, 2019, 50(17): 4181  
MA WF, LIU L, HE SH, *et al.* Rapid identification of classical herbal formulae Baoyin Jian's chemical substance based by HPLC-Q/TOF-MS[J]. *Chin Tradit Herb Drugs*, 2019, 50(17): 4181
- [45] 宋志前, 甘嘉荷, 董运苗, 等. 附子理中丸中制附子的 6 种生物碱成分含量测定[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2017, 23(10): 55  
SONG ZQ, GAN JH, DONG YZ, *et al.* Determination of the contents of six alkaloids in Radix Aconiti Lateralis preparata in Fuzilizhong pills[J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2017, 23(10): 55
- [46] 杨莎莎, 林夏, 郝怡雯, 等. 附子理中丸大蜜丸、水蜜丸和浓缩丸 3 种剂型的化学特征关键质量属性辨识研究[J]. *中草药*, 2024, 55(9): 2955  
YANG SS, LIN X, HAO YW, *et al.* Study on the identification of key quality attributes of chemical characteristics in three dosage forms of Fuzilizhong pills: large honey pills, water honey pills, and concentrated pills[J]. *Chin Tradit Herb Drugs*, 2024, 55(9): 2955
- [47] 赵利娟, 高文雅, 顾欣如, 等. 蒲地蓝消炎口服液化学成分鉴定及归属研究[J]. *中国中药杂志*, 2019, 44(8): 1573  
ZHAO LJ, GAO WY, GU XR, *et al.* Identification and attribution study of the chemical components in pudilan anti-inflammatory oral liquid[J]. *China J Chin Mater Med*, 2019, 44(8): 1573
- [48] 李荣荣, 赵迪, 李蒙蒙, 等. 基于 UHPLC-Q Exactive-Orbitrap 高分辨质谱研究浙贝母和陈皮主要成分在大鼠体内的代谢物[J]. *药物分析杂志*, 2020, 40(8): 1413  
LI RR, ZHAO D, LI MM, *et al.* Study on the metabolites of main components in Fritillaria Thunbergii and Pericarpium Citri Reticulatae in rats using UHPLC-Q exactive-Orbitrap high-resolution mass spectrometry[J]. *Chin J Pharm Anal*, 2020, 40(8): 1413
- [49] 余意, 胡明华, 张丹丹, 等. 黄芪多糖对气虚大鼠的补气作用及其机制探讨[J]. *中药新药与临床药理*, 2021, 32(4): 505  
YU Y, HU MH, ZHANG DD, *et al.* Discussion on the qi-tonifying effect and mechanism of astragalus polysaccharides on qi-deficient rats[J]. *Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol*, 2021, 32(4): 505
- [50] 张丹丹, 王天合, 余意, 等. 黄芪总皂苷对气虚模型大鼠的补气作用及机制研究[J]. *中国药房*, 2020, 31(24): 3020  
ZHANG DD, WANG TH, YU Y, *et al.* Study on the qi-tonifying effect and mechanism of total saponins from *Astragalus* on qi-deficient model rats[J]. *China Pharm*, 2020, 31(24): 3020
- [51] 边亚倩, 李晶, 彭莎, 等. 基于系统中药学的黄芪补气潜在功效标志物的发掘[J]. *中国中药杂志*, 2020, 45(14): 3266  
BIAN YQ, LI J, PENG S, *et al.* Exploration of potential efficacy markers for astragalus in qi-tonifying based on systems pharmacology of traditional Chinese medicine[J]. *China J Chin Mater Med*, 2020, 45(14): 3266
- [52] 谷海媛, 刘杰, 马双成, 等. 黄芪的研究进展及其质量标志物的预测分析[J]. *中国药事*, 2023, 37(10): 1180  
GU HY, LIU J, MA SC, *et al.* Research progress on astragalus and predictive analysis of its quality markers[J]. *Chin Pharm Aff*, 2023, 37(10): 1180
- [53] JIANG Y, LIU Y, GUO Q, *et al.* Sesquiterpene glycosides from the roots of *Codonopsis pilosula*[J]. *Acta Pharm Sin B*, 2016, 6(1): 46
- [54] LIU J, WANG Y, LI B, *et al.* The effective approach for the quality control of *Codonopsis Radix* based on quality markers of immune activity[J]. *J Sep Sci*, 2022, 45(7): 1317
- [55] 关徐涛, 杨鹤年, 张津铨, 等. 陈皮的化学成分和药理作用研究进展[J]. *中华中医药学刊*, 2024, 42(6): 41  
GUAN XT, YANG HN, ZHANG JC, *et al.* Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of Chenpi (dried Tangerine Peel)[J]. *Chin Arch Tradit Chin Med*, 2024, 42(6): 41
- [56] 邢天天. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 的宽皮柑橘和橙果皮化学成分及代谢组学研究[D]. 重庆: 西南大学, 2018  
XING TT. Study on the Chemical Components and Metabolomics of Citrus and Orange Peels based on UPLC-Q-TOF-MS[D]. Chongqing: Southwest University, 2018
- [57] GARG A, GARG S, ZANEVELD LJ, *et al.* Chemistry and pharmacology of the citrus bioflavonoid hesperidin[J]. *Phytother Res*, 2001, 15(8): 655
- [58] 曹铭希. 陈皮中橙皮苷的提取及其药理活性的研究进展[J]. *中国医药指南*, 2012, 10(12): 452  
CAO MX. Research progress on the extraction of hesperidin from *Pericarpium Citri Reticulatae* and its pharmacological activities[J]. *Guide China Med*, 2012, 10(12): 452

(本文于 2024 年 10 月 7 日收到)