

UPLC-Q-TOF-MS 法鉴定感冒解毒颗粒中化学成分

孙文娟¹, 申 锴¹, 庄 岩^{1*}, 笔雪艳^{2*}

1. 黑龙江省中医药科学院, 黑龙江 哈尔滨 150036

2. 黑龙江省药品检验研究院, 黑龙江 哈尔滨 150088

摘要: **目的** 采用超高效液相-四级杆串联飞行时间质谱 (UPLC-Q-TOF-MS) 法对感冒解毒颗粒所含化学成分进行鉴定。**方法** 采用 UPLC-Q-TOF-MS 技术和 Peakview 软件对感冒解毒颗粒进行数据采集和数据处理, 结合国内外相关文献、对照品二级质谱库鉴定感冒解毒颗粒中化学成分。**结果** 鉴定或推断了其中 50 个化合物的结构, 其中包括 20 个香豆素类化合物, 17 个黄酮类化合物, 3 个酚酸类化合物, 3 个苷类化合物, 1 个醌类化合物, 其余木脂素类、有机酸类和萜类成分共 6 种。**结论** 方法简洁高效, 准确度高, 为感冒解毒颗粒中化学成分的鉴定提供了方法。

关键词: 感冒解毒颗粒; 超高效液相-四级杆串联飞行时间质谱; 香豆素类成分; 黄酮类成分; 酚酸类成分

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-5515(2026)06-1613-07

DOI: 10.7501/j.issn.1674-5515.2026.06.010

Identification of chemical components in Ganmao Jiedu Granules by UPLC-Q-TOF-MS method

SUN Wenjuan¹, SHEN Kai¹, ZHUANG Yan¹, BI Xueyan²

1. Heilongjiang Academy of Chinese Medicine Sciences, Harbin 150036, China

2. Heilongjiang Institute of Drug Inspection, Harbin 150088, China

Abstract: Objective To identify the chemical components in Ganmao Jiedu Granules using UPLC-Q-TOF-MS technology. **Methods** UPLC-Q-TOF-MS technology and Peakview software were used to collect and process data in Ganmao Jiedu Granules. The chemical composition in Ganmao Jiedu Granules was identified by combining relevant literature and reference material secondary mass spectrometry libraries at home and abroad. **Results** The structures of 50 compounds were identified or inferred, including 20 coumarin compounds, 17 flavonoids, 3 phenolic acid compounds, 3 glycoside compounds, 1 quinone, and the remaining 6 types comprising lignans, organic acids, and terpenoids. **Conclusion** The method is simple, efficient, and highly accurate, providing a means for the identification of chemical components in Ganmao Jiedu Granules.

Key words: Ganmao Jiedu Granules; UPLC-Q-TOF-MS; coumarin compound; flavonoid; phenolic acid compound

感冒解毒颗粒是在九味羌活汤、银翘散上进行加减化裁而成, 由紫苏叶、前胡、防风、金银忍冬叶、连翘、麦冬、板蓝根、苦杏仁、羌活、川芎、牛蒡子、陈皮、桑白皮 13 味中药组成, 具有解表散寒、宣肺止咳、清热解毒的功效, 主要用于感冒、头痛发烧, 鼻塞流涕, 咳嗽咽痛, 肢体酸痛等症, 亦可作预防流感常备药^[1]。感冒解毒颗粒属于甲类非处方药, 现行标准收载于中华人民共和国卫生部

标准《中药成方制剂第十九册》^[2]。近年来, 围绕感冒解毒颗粒的研究多围绕质量控制展开^[3-4]。UPLC-Q-TOF-MS 技术是将超高效液相色谱作为色谱分离系统, 将四级杆和飞行时间质谱作为质量分析器, 串联而成的一种质谱技术^[5]。超高效液相色谱能够快速分离中药材中复杂成分, 四级杆-飞行时间质谱作为一种高分辨质谱, 有正负离子两种模式, 可以给出相应化合物的相对分子质量、特征离子碎片

收稿日期: 2026-01-13

基金项目: 国家药品标准制修订研究课题 (2023Z074)

作者简介: 孙文娟, 女, 硕士研究生, 研究方向为中药质量标准。E-mail: 1251457187@qq.com

*通信作者: 庄 岩, 男, 主管药师, 研究方向为中药质量标准。E-mail: 1092241275@qq.com

笔雪艳, 女, 主任药师, 博士, 研究方向为中药质量标准。E-mail: 65554629@qq.com

信息,对目标化合物和未知化合物实现精确性^[6],两者联用具有灵敏、快速、准确度高的特点,被广泛应用于中药分析鉴定^[7]。本研究运用超高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱联用技术实现对感冒解毒颗粒中化学成分的快速、准确检测鉴定,并解析其化学结构和典型成分的裂解特征,为感冒解毒颗粒中物质基础研究、质量标准提升研究提供参考。

1 仪器与材料

ACQUITY 超高效液相色谱仪(美国沃特世公司); AB SCIEX Triple-TOFTM 5600+型高分辨质谱仪(美国爱博才思公司,配有 ESI 源和 APCI 源),数据采集软件: Analyst TF 1.6 software(美国爱博才思公司); 数据处理软件系统: Peakview 2.0(美国爱博才思公司)、Natural products HR-MS/MS Spectral Library 1.0 software(美国爱博才思公司),BSA224S-CW 型电子天平(德国赛多利斯科学仪器有限公司),KQ-300DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

感冒解毒颗粒(黑龙江省中医研究院制药厂,每袋装 5 g,批号 04231208)。甲醇(色谱纯,德国默克公司),甲醇(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),乙腈(色谱纯,德国默克公司),甲酸(色谱纯,美国费希尔公司),纯化水(广州屈臣氏食品饮料有限公司)。

2 方法与结果

2.1 供试品溶液的制备

取感冒解毒颗粒研细,精密称定 20.0 g,置于 150 mL 具塞锥形瓶中,精密加入 50 mL 甲醇,称定质量,超声处理 30 min,放冷,用甲醇补足减失的质量,摇匀,滤过,取续滤液,即得。

2.2 色谱条件

Acquity BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1mm, 1.7 μm), Acquity UPLC BEH C₁₈ 保护柱(5 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 柱温: 35 °C; 样品仓温度: 4 °C; 流动相: 0.1%甲酸水(A)-0.1%甲酸乙腈(B); 洗脱方式: 梯度洗脱(0~2.0 min, 95%→80% A; 2.0~10.0 min, 80%→60% A; 10.0~10.1 min, 60%→50%A; 10.1~15.0 min, 50%→30% A; 15.0~22.0 min, 30%→0% A); 体积流量: 0.3 mL/min; 进样量: 5 μL。

2.3 质谱条件

离子化模式为电喷雾正、负离子模式,正负离

子源电压分别为 5 500、-4 500 V,离子源温度为 550 °C,雾化气体为 N₂,雾化气(Gas1)为 55 psi,辅助气(Gas2)为 35 psi,气帘气(Curtaingas)为 35 psi,裂解电压(DP)分别为 80 V/-80 V,碰撞能量(CE)分别为 40 eV/-40 eV,碰撞能量扩展(CES)均为 20 eV。TOF/MS 扫描范围 100~1 500,数据采集所用软件为 AnalystTF 1.6 software,数据处理软件为 Peakview 2.0/masterview 1.0 software。

2.4 数据分析

取感冒解毒颗粒供试品溶液进行测定,记录正负离子模式下的色谱图。查阅国内外文献,整理出感冒解毒颗粒组方中 13 味中药所含化学成分信息,建立感冒解毒颗粒中化学成分专属数据库,包括物质名称、分子式、CAS 编号、相对分子质量、化学结构式、相关文献链接等信息。采用 Peakview 2.0 软件对采集到的正、负离子数据进行非目标物筛查,选取相对分子质量理论值与实际值误差在 10 以内的化合物进行结构推断,再与 MassBank(<https://massbank.eu/MassBank/Search>)数据库中的二级质谱碎片信息比对,结合 HR-MS/MS Spectral Library 1.0 质谱数据库对照品信息、文献信息进行结构推断和定性分析。

2.5 UPLC-Q-TOF-MS 分析

取感冒解毒颗粒进行分析,由于由 13 味中药组成,化学成分复杂,采用一种模式可能会造成化合物的漏测,为提高实验结果的准确度,故采用正负两种离子扫描模式进行扫描,总离子色谱图见图 1。在正负离子模式下,样品的分离效果、离子化效率良好。

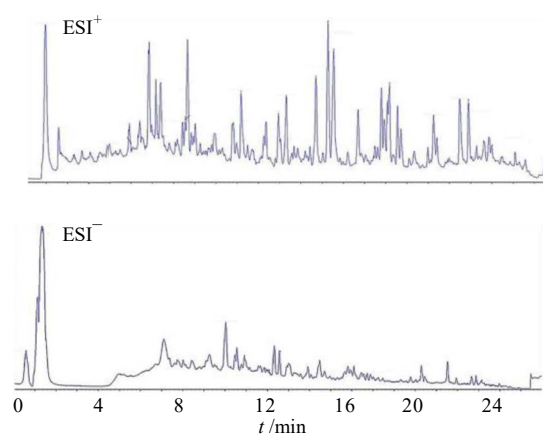


图 1 正、负离子模式下感冒解毒颗粒总离子流图
Fig. 1 Total ion chromatogram of Ganmao Jiedu Granules in positive and negative ion modes

2.6 化合物的鉴定

对选取的共有化合物进行了结构分析, 结果见表 1。鉴定或推断了其中 50 个化合物的结构, 其中

包括 20 个香豆素类化合物, 17 个黄酮类化合物, 3 个酚酸类化合物, 3 个苷类化合物, 1 个醌类化合物, 其余木脂素类、有机酸类和萜类成分共 6 种。

表 1 感冒解毒颗粒中的成分结构信息

Table 1 Ingredient structure information in Ganmao Jiedu Granules

编号	t_R/min	离子	测定值 m/z	理论值 m/z	误差	主要二级碎片离子 m/z	化合物	结构类型
1	14.2	$[M+H]^+$	203.032 7	203.033 9	-5.7203	175, 159, 147, 131	花椒毒酚	香豆素类
2	5.8	$[M+H]^+$	409.146 6	409.149 3	-6.6409	247, 229, 213, 187, 175, 159	紫花前胡苷	香豆素类
3	6.1	$[M+H]^+$	453.172 6	453.175 5	-6.5453	291, 273, 245, 243, 231, 219, 203	5-O-甲基维斯阿黄酮类 米醇苷	
4	13.7	$[M+H]^+$	191.105 1	191.106 7	-8.0191	173, 145, 129, 115, 103	藁本内酯	香豆素类
5	14.3	$[M+H]^+$	271.095 6	271.096 5	-3.3271	203, 175, 147, 159, 131, 119	异欧前胡素	香豆素类
6	7.7	$[M+H]^+$	373.161 9	373.164 6	-7.1373	337, 305, 177, 151, 137	牛蒡子苷元	木脂素类
7	11.3	$[M+H]^+$	403.136 3	403.138 7	-6.2403	388, 373, 358, 345, 335, 330, 301, 211, 183	川陈皮素	黄酮类
8	12.3	$[M+H]^+$	193.121 9	193.122 3	-2.1193	147, 137, 119, 107, 91	洋川芎内酯 A	香豆素类
9	4.8	$[M+H]^+$	469.167 0	469.170 4	-7.4469	307, 290, 261, 235, 189, 159	升麻素苷	黄酮类
10	7.4	$[M+H]^+$	247.094 9	247.096 5	-6.3247	229, 213, 175, 147, 119, 103	异紫花前胡内酯	香豆素类
11	11.2	$[M+H]^+$	287.090 4	287.091 4	-3.5287	203, 175, 147, 159, 131	氧化前胡素	香豆素类
12	7.6	$[M+H]^+$	552.240 1	552.243 9	-7.0552	373, 355, 337, 305, 237, 177	牛蒡子苷	木脂素类
13	5.8	$[M+H]^+$	307.115 7	307.117 6	-6.2307	289, 259, 235, 221, 189, 177, 161	升麻素	黄酮类
14	12.3	$[M+H]^+$	373.126 7	373.128 2	-3.9373	358, 343, 328, 325, 297, 271, 211, 183, 135	桔皮素	黄酮类
15	7.8	$[M+H]^+$	305.100 4	305.102 0	-5.2305	203, 175, 159, 147, 131	水合氧化前胡素	香豆素类
16	6.4	$[M+H]^+$	303.084 8	303.086 3	-5.1303	177, 153, 117	橙皮素	黄酮类
17	9.9	$[M+H]^+$	217.048 6	217.049 5	-4.2217	202, 174, 146, 118	佛手苷内酯	香豆素类
18	16.9	$[M+H]^+$	381.205 6	381.206 0	-1.1381	191, 173, 149, 135	欧当归内酯 A	香豆素类
19	10.7	$[M+H]^+$	285.074 5	285.075 8	-4.3285	270, 253, 225, 213, 197, 137	毛蕊异黄酮	黄酮类
20	10.7	$[M+H]^+$	471.198 7	471.201 3	-5.7471	425, 367, 213, 161	柠檬苦素	香豆素类
21	8.9	$[M+H]^+$	455.349 3	455.352 0	-5.8455	437, 409, 391, 327	路路通酸	三萜类
22	5.9	$[M+H]^+$	273.074 4	273.075 8	-4.9273	153, 147, 119	柚皮素	黄酮类
23	7.6	$[M+H]^+$	287.053 3	287.055 0	-5.8287	241, 161, 153, 135	木犀草素	黄酮类
24	6.0	$[M+H]^+$	341.137 2	341.138 4	-3.3341	291, 248, 211, 187, 137	松脂素	香豆素类
25	8.7	$[M+H]^+$	187.038 4	187.039 0	-3.3187	159, 143, 131, 115, 103	补骨脂素	香豆素类
26	10.0	$[M+H]^+$	247.059 3	247.060 1	-3.2247	232, 217, 189, 171, 161, 133, 105	异茴芹内酯	香豆素类
27	11.6	$[M+H]^+$	257.079 1	257.080 8	-6.8257	173, 153, 131, 103	乔松素	黄酮类
28	8.7	$[M+H]^+$	271.059 6	271.060 1	-2.0271	153, 145, 119	芹菜素	黄酮类
29	16.3	$[M+H]^+$	421.164 6	421.164 6	0.1421	365, 347, 332, 311, 295, 311	桑皮酮 A	黄酮类
30	18.3	$[M+H]^+$	203.033 5	203.033 9	-2.0203	175, 159, 147, 131	8-羟基补骨脂素	香豆素类
31	8.8	$[M+H]^+$	189.089 6	189.091 0	-7.6189	171, 161, 143, 133, 128	丁烯基苯酚	香豆素类
32	16.0	$[M+H]^+$	219.173 1	219.174 3	-5.8219	163, 145, 123, 111, 105	α -香附酮	倍半萜类
33	5.3	$[M+H]^+$	193.048 9	193.049 5	-3.4193	178, 165, 161, 150, 137, 133, 122, 105	东莨菪内酯	香豆素类
34	5.1	$[M+H]^+$	187.038 5	187.039 0	-2.7187	159, 143, 131, 115, 103	异补骨脂素	香豆素类
35	5.2	$[M+H]^+$	303.049 4	303.049 9	-1.9303	274, 257, 229, 153, 137	桑色素	黄酮类

表 1 (续)

编号	t_R/min	离子	测定值 m/z	理论值 m/z	误差	主要二级碎片离子 m/z	化合物	结构类型
36	15.3	$[\text{M}+\text{H}]^+$	297.147 7	297.148 5	-2.8297	282, 279, 264, 254, 236, 208, 193, 180	隐丹参酮	醌类
37	12.0	$[\text{M}+\text{H}]^+$	231.100 6	231.101 6	-4.2231	175, 147, 119	去甲软木花椒素	香豆素类
38	1.6	$[\text{M}+\text{H}]^+$	268.103 1	268.104 0	-3.4268	136, 119	腺苷	苷类
39	5.5	$[\text{M}+\text{H}]^+$	595.162 5	595.165 8	-5.5595	433, 271, 215, 127	山柰酚-3- <i>O</i> -芸香黄酮类糖苷	糖苷
40	5.1	$[\text{M}+\text{H}]^+$	433.110 1	433.112 9	-6.6431	379, 337, 313, 283, 165	异牡荆苷	黄酮类
41	1.5	$[\text{M}-\text{H}]^-$	359.078 0	359.076 1	5.0359	197, 179, 161, 135	迷迭香酸	酚酸类
42	6.9	$[\text{M}-\text{H}]^-$	193.049 9	193.049 5	1.6193	178, 161, 133, 105	阿魏酸	酚酸类
43	1.3	$[\text{M}-\text{H}]^-$	515.123 4	515.118 4	9.7515	353, 179, 135	异绿原酸 B	酚酸类
44	8.5	$[\text{M}-\text{H}]^-$	267.066 7	267.065 2	5.7267	239, 209, 161, 131	香豆雌酚	香豆素类
45	3.4	$[\text{M}-\text{H}]^-$	191.056 1	191.055 0	5.9191	171, 127, 109	奎宁酸	有机酸类
46	4.0	$[\text{M}-\text{H}]^-$	593.154 9	593.150 1	8.1593	503, 473, 353, 325	维采宁-2	黄酮类
47	5.4	$[\text{M}-\text{H}]^-$	447.095 6	447.092 2	7.7447	327, 285, 256, 151	木犀草苷	黄酮类
48	3.1	$[\text{M}-\text{H}]^-$	567.175 2	567.170 8	7.8567	405, 243, 225	桑皮苷 A	苷类
49	2.7	$[\text{M}-\text{H}]^-$	375.130 5	375.128 6	5.0375	213, 169, 151, 113, 107	马钱苷酸	萜类
50	5.5	$[\text{M}-\text{H}]^-$	477.141 9	477.139 1	5.7477	315, 161, 133	木通苯乙醇苷 B	苷类

2.7 化合物的质谱裂解特征分析

选取典型的化合物进行质谱裂解规律分析。化合物 **13** 为黄酮类化合物，其二级质谱碎片的准分子离子 307 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 丰度极高，较稳定，易失去 H_2O ，形成 289 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ 碎片离子，此碎片进一步脱掉 C_2H_6 ，形成 259 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_6]^+$ 碎片离子，此碎片继续失去 C_4H_6 ，形成 235 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_6]^+$ 碎片离子，此碎片继续失去 CH_2 ，形成 221 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_6-\text{CH}_2]^+$ 碎片离子，再继续失去 CH_2O_2 ，形成 189 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_6-\text{CH}_2\text{O}_2]^+$ 碎片离子，此碎片失去 C，形成 177 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_6-\text{CH}_2\text{O}_2-\text{C}]^+$ ，继续失去 1 个分子的 CO，形成 161 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_6-\text{CH}_2\text{O}_2-\text{CO}]^+$ 碎片离子。经查阅相关成分文献、检索 HR-MS/MS Spectral Library 1.0 质谱数据库，推断该化合物为升麻素，裂解可能途径和离子碎片数据计算见图 2。

在正离子模式下，化合物 **10** 的保留时间为 5.75 min，采集的离子碎片 m/z 为 247 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ，其理论值为 247.094 9，实测值为 247.096 5，误差为 1.3，推断该化合物的分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 。此碎片裂解途径只有 1 条，首先脱去 1 个分子 H_2O ，产生 m/z 229 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ 的质谱碎片，继续脱去 1 个分子 CH_4 ，产生 m/z 213 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4]^+$ 的质谱碎片，再脱去 1 个分子 C_3H_2 ，产生 m/z 175 $[\text{M}+\text{H}-$

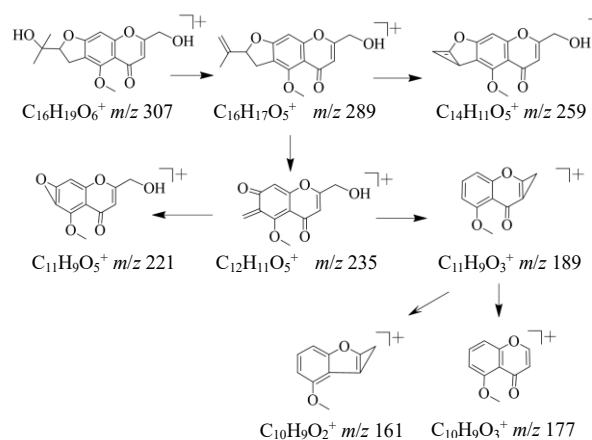


图 2 升麻素可能的裂解途径

Fig. 2 Possible cracking pathway of cimifugin

$\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{C}_3\text{H}_2]^+$ 的质谱碎片，继续脱去 1 个分子 CO，产生 m/z 147 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{C}_3\text{H}_2-\text{CO}]^+$ 的质谱碎片。与对照品质谱数据库比对，对元素组成分析，推断该化合物为异紫花前胡内酯，裂解途径见图 3。

化合物 **49** 为萜类化合物，其二级质谱碎片的准分子离子 375 $[\text{M}-\text{H}]^+$ 丰度极高，较稳定，易失去糖形成 213 $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]^+$ 碎片离子，此碎片有两条裂解途径，第 1 条途径脱掉 CO_2 ，形成 169 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-\text{CO}_2]^+$ 碎片离子，此碎片失去 H_2O 形成 151 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}]^+$ 碎片

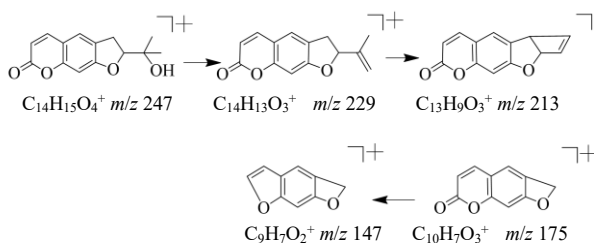


图 3 异紫花前胡内酯可能的裂解途径

Fig. 3 Possible cracking pathway of marmesin

离子, 此碎片失去 CO_2 和 H_2O , 形成 $107 [\text{M}-\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}]^+$ 碎片离子, 第 2 条裂解路径 $213 [\text{M}+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]^+$ 碎片离子失去 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ 形成 $113 [\text{M}-\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2]$ 碎片离子, 经查阅相关成分文献、检索 HR-MS/MS Spectral Library 1.0 质谱数据库, 推断该化合物为马钱苷酸, 裂解可能途径见图 4。

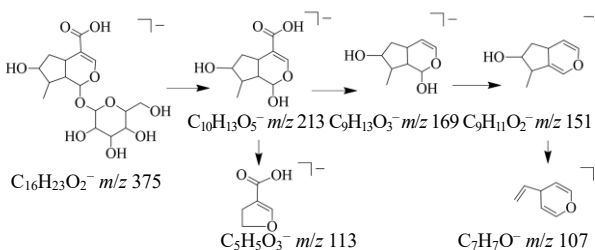


图 4 马钱苷酸可能的裂解途径

Fig. 4 Possible cracking pathway of loganic acid

化合物 **36** 为醌类化合物, 其二级质谱碎片的准分子离子 $297 [\text{M}+\text{H}]^+$ 丰度极高, 较稳定, 易失去甲基形成 $282 [\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3]^+$ 碎片离子, 此碎片有两条裂解途径, 第 1 条途径脱掉甲基 CH_3 和水 H_2O , 形成 $264 [\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}]^+$ 碎片离子, 此碎片失去 CO , 形成 $236 [\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}]^+$ 碎片离子, 此碎片再失去 CO , 形成 $208 [\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}-2\text{CO}]^+$ 碎片离子, 此碎片失去 CH_3 , 形成 $193 [\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}-2\text{CO}-\text{CH}_3]^+$, 此碎片失去 CH , 形成 $180 [\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}-2\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 第 2 条裂解路径 $282 [\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3]^+$ 碎片离子失去 C_2H_4 , 形成 $254 [\text{M}+\text{H}-\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ 碎片离子, 准分子离子峰也可失去水 H_2O , 形成 $279 [\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ 碎片离子, 经查阅相关成分文献、检索 HR-MS/MS Spectral Library 1.0 质谱数据库, 推断该化合物为隐丹参酮, 裂解可能途径和离子碎片数据计算见图 5。

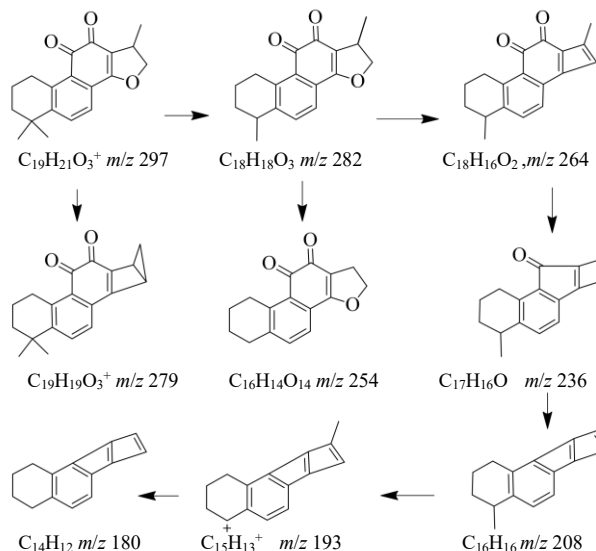


图 5 隐丹参酮可能的裂解途径

Fig. 5 Possible cracking pathway of cryptotanshinone

化合物 **38** 为苷类化合物, 其二级质谱碎片的准分子离子 $268 [\text{M}+\text{H}]^+$ 丰度极高, 较稳定, 易失去 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ 形成 $136 [\text{M}+\text{H}-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4]^+$ 碎片离子, 此碎片失去 HN 形成 $119 [\text{M}+\text{H}-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4-\text{HN}]^+$ 碎片离子, 经查阅相关成分文献、检索 HR-MS/MS Spectral Library 1.0 质谱数据库, 推断该化合物为腺苷, 裂解可能途径见图 6。

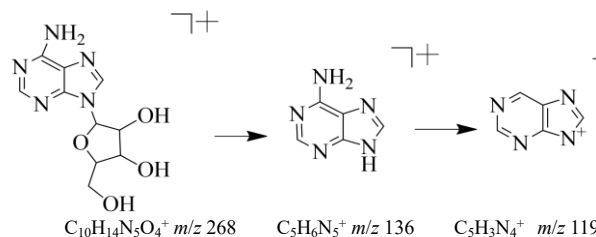


图 6 腺苷可能的裂解途径

Fig. 6 Possible cracking pathway of adenosine

化合物 **41** 为酚酸类化合物, 其二级质谱碎片的准分子离子 $359 [\text{M}-\text{H}]^-$ 丰度极高, 较稳定, 易失去 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$ 形成 $197 [\text{M}-\text{H}-\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3]^-$ 碎片离子, 此碎片失去 H_2O 形成 $179 [\text{M}-\text{H}-\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}]^-$ 碎片离子, 此碎片有两条裂解路径, 第 1 条路径失去 CO 形成 $161 [\text{M}-\text{H}-\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}]^-$ 碎片离子, 第 2 条路径失去 CO_2 形成 $135 [\text{M}-\text{H}-\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2]^-$ 碎片离子, 通过查询相关成分的文献、检索美国 SCIEX 公司的 HR-MS/MS Spectral Library 1.0 质谱数据库, 推断该化合物为迷迭香酸, 见图 7。

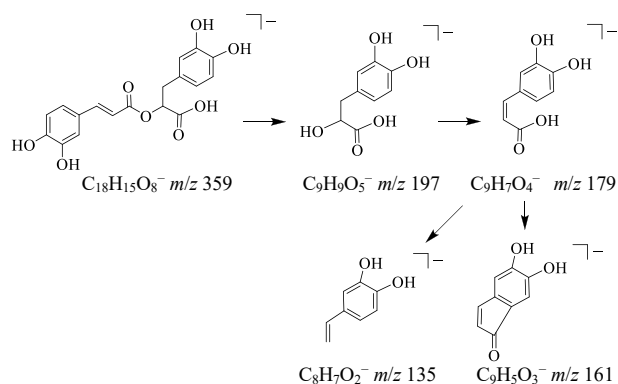


图 7 迷迭香酸可能的裂解途径

Fig. 7 Possible cracking pathway of rosmarinic acid

3 讨论

本研究根据感冒解毒颗粒的处方工艺、组成药味的成分性质综合考虑不同提取方法（超声、回流）、不同提取溶剂（乙醇、甲醇、水等）、不同提取时间等因素，最终选择效率更高、提取所得化学成分较多的甲醇超声提取处理感冒解毒颗粒样品。本研究中质谱离子化采用电喷雾模式，电喷雾电离的样品制备方法简单，通常溶于甲醇溶液后即可直接进样，提高了样品的检测效率。通常生物碱类化合物或含氨基、含氮杂环的化合物在正离子模式下易结合 H^+ 等阳离子而得到 $[M+H]^+$ 等准分子离子，而黄酮、有机酸等含有酸性基团的化合物，在负离子模式下易电离得到 $[M-H]^-$ ，由于中药复方中成分组成复杂，化合物种类繁多，选择单一的离子模式很难顾全所有的化合物，易漏测某些成分，因此采用正、负两种离子扫描模式进行扫描能够增强鉴定的准确度^[8]。

感冒解毒颗粒作为已上市中药复方制剂，全方共 13 味中药，化学成分复杂，利用 UPLC-Q-TOF-MS 技术对感冒解毒颗粒中化学成分进行分析，鉴定出了 50 个化学成分，其中包括 20 个香豆素类化合物，17 个黄酮类化合物，3 个酚酸类化合物。感冒解毒颗粒主要用于感冒、头痛发烧，鼻塞流涕，咳嗽咽痛，肢体酸痛等症，亦可作防流感常备药。香豆素类化合物对肿、热、痛等炎症反应有很好的药理活性^[9]。感冒解毒颗粒中所含香豆素类化合物多属于呋喃型香豆素，主要来源于羌活、防风、前胡，具有抗肿瘤、抗炎、镇痛、抗氧化、神经保护和其他生物活性^[10]。感冒解毒颗粒中黄酮类化合物主要来源于紫苏叶、陈皮、防风，具有抗炎^[11]、抗氧化^[12]、抗肿瘤^[11]、抗菌抗病毒^[13-15]等药理作用酚

酸类化合物主要来源于紫苏叶，有文献报道阿魏酸、迷迭香酸与紫苏叶的抗病毒活性存在一定关联度^[16]。感冒解毒颗粒所含主要成分与其功效具有一定的关联性，但需进一步的动物或临床试验验证。

综上所述，本实验为后续感冒解毒颗粒的质量标准提升奠定基础，对阐述中医配伍理论与药效-成分的深层联系亦有积极作用。UPLC-Q-TOF-MS 技术虽然选择性强、灵敏度高，但无法很好地区分相对分子质量相同但空间结构存在差异的物质^[17]，可利用离子淌度质谱法进行进一步研究^[18]。在未来的研究中，可以在本实验的基础上开展进一步的成分鉴定和检测工作。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 霍甜甜, 李振国, 王晓燕, 等. 多波长 HPLC 法同时测定感冒解毒灵颗粒中升麻苷、5-O-甲基维斯阿米醇苷、橙皮苷、牛蒡苷的含量 [J]. 中医研究, 2015, 28(10): 67-70.
- [2] 中华人民共和国卫生部药品标准: 中药成方制剂第十九册 [S]. 1998: 233.
- [3] 张娟, 杜武, 张秋芳, 等. HPLC 同时测定感冒解毒灵颗粒中 8 种有效成分的含量 [J]. 食品与药品, 2020, 22(5): 395-400.
- [4] 方宇, 张昀, 李钦. 感冒解毒灵颗粒中(R,S)-告依春的稳定性研究 [J]. 中成药, 2013, 35(7): 1484-1486.
- [5] 白东虎, 贾宇荣, 白春梅, 等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱联用在中药指纹图谱和质量评价中的应用 [J]. 云南化工, 2022, 49(6): 12-16.
- [6] 王宏宇, 赵思俊, 李存. UPLC-Q-TOF-MS 技术在食品中药物残留分析上的应用进展 [J]. 动物医学进展, 2020, 41(10): 121-124.
- [7] 车爽. UPLC-Q-TOF-MS 联合 UNIFI 技术在中药分析领域的应用进展 [J]. 天津药学, 2022, 34(3): 67-74.
- [8] 孔令义. 波谱解析 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2016: 213-214.
- [9] 叶称连, 陈进聪, 吴龙火, 等. 香豆素抗炎活性的研究进展 [J]. 现代医药卫生, 2022, 38(23): 4063-4065.
- [10] 王凯, 刘翔, 徐浩然, 等. 天然呋喃香豆素类成分药理活性、药动学及毒性研究进展 [J]. 中国药理学与毒理学杂志, 2021, 35(4): 312-320.
- [11] 苏圆圆, 王雪艳, 李成林, 等. 中药中黄酮类化合物的药理药效研究进展 [J]. 中兽医医药杂志, 2023, 42(6): 42-46.
- [12] 黄云龙. 植物黄酮类化合物研究进展 [J]. 中国果菜, 2025, 45(1): 71-79.
- [13] 沈喆安, 侯英泽, 赵耀耀, 等. 中草药中黄酮类化合物

- 的提取工艺及药理作用研究进展 [J]. 微量元素与健康研究, 2023, 40(6): 66-68.
- [14] Liu Q, Lu L, Hua M, *et al.* Jiawei-Yupingfeng-Tang, a Chinese herbal formula, inhibits respiratory viral infections *in vitro* and *in vivo* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2013, 150(2): 521-528.
- [15] Choi S, Lee S, Lee K. A comparative study of hesperetin, hesperidin and hesperidin glucoside: Antioxidant, anti-inflammatory, and antibacterial activities *in vitro* [J]. *Antioxidants (Basel)*, 11(8): 1618.
- [16] 刘振杰, 丘海蕊, 甘金月, 等. 紫苏叶 HPLC 指纹图谱建立及其抗流感病毒活性谱效关系研究 [J]. 中草药, 2024, 55(1): 287-296.
- [17] 司波, 谷雅婷, 杨晨, 等. 离子淌度质谱在食品分析中的应用 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(19): 399-406.
- [18] 李应才, 黄合琤, 杨野. 离子淌度质谱法同时测定金芪降糖片中 8 种成分含量 [J]. 中国药房, 2023, 34(11): 1354-1357.

【责任编辑 解学星】