

UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 法鉴定飞龙掌血中化学成分和大鼠入血成分

覃慧杰¹, 韦广辉², 梁资就¹, 谢孟姣¹, 黄小洪¹, 梁秀珍¹, 张怡婕¹, 蒋林¹, 庞宇舟¹, 覃明雄¹, 陈青¹, 李芳婵^{1*}

1. 广西中医药大学, 广西 南宁 530200
2. 广西壮族自治区药品监督管理局, 广西 南宁 530029

摘要: **目的** 采用超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱 (UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS) 技术对飞龙掌血中化学成分、大鼠入血成分进行鉴定。**方法** 采用 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 法对飞龙掌血水提液冻干粉、SD 雄性大鼠含药血浆样品进行分析, 鉴定飞龙掌血中化学成分, 进行裂解规律分析, 并进行入血成分分析。**结果** 鉴定出飞龙掌血水提液中含有 80 个化学成分, 主要包括黄酮类、生物碱类、有机酸类成分。推测了 5,7-二甲氧基香豆素、别隐品碱、木兰花碱、小檗碱、秦皮甲素、绿原酸的裂解途径。鉴定飞龙掌血水提液进入血液中移行成分有 13 个, 均为原型成分。**结论** 全面、准确、快速地鉴定了飞龙掌血水提液及其含药血浆中化学成分, 以为飞龙掌血的质量控制和药效物质研究提供参考。

关键词: 飞龙掌血; 5,7-二甲氧基香豆素; 化学成分; 入血成分; 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱

中图分类号: R286 文献标志码: A 文章编号: 1674-5515(2026)04-0972-09

DOI: 10.7501/j.issn.1674-5515.2026.04.012

Identification of chemical constituents in *Toddalia asiatica* and components absorbed into rat blood by UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS method

QIN Huijie¹, WEI Guanghui², LIANG Zijiu¹, XIE Mengjiao¹, HUANG Xiaohong¹, LIANG Xiuzhen¹, ZHANG Yijie¹, JIANG Lin¹, PANG Yuzhou¹, QIN Mingxiong¹, CHEN Qing¹, LI Fangchan¹

1. Guangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanning 530029, China
2. Guangxi Zhuang Autonomous Region Medical Products Administration, Nanning 530200, China

Abstract: Objective To identify the chemical constituents from *Toddalia asiatica* and components absorbed into rat blood by UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS method. **Methods** UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS method was employed to analyze *T. asiatica* water extract freeze-dried powder and the plasma samples containing the drug from SD male rats. The chemical components in *T. asiatica* were identified, and their fragmentation patterns were analyzed, and the components absorbed into rat blood were also analyzed. **Results** A total of 80 chemical components were identified from *T. asiatica*, including flavonoids, alkaloids, and organic acids. The fragmentation pathways of 5,7-dimethoxycoumarin, allocryptopine, magnolol, berberine, esculin, and chlorogenic acid were speculated. A total of 13 prototype blood components were identified from plasma samples. **Conclusion** The chemical components in *T. asiatica* water extract and its drug containing plasma were comprehensively, accurately, and rapidly identified, in order to provide reference for the quality control and pharmacological substance research of *T. asiatica*.

Key words: *Toddalia asiatica* (L.) Lam.; 5,7-dimethoxycoumarin; chemical component; components absorbed into blood; UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS

飞龙掌血为芸香科植物飞龙掌血 *Toddalia asiatica* (L.) Lam. 的根或根皮, 在秦岭以南各地均有分布, 如浙江、福建、台湾、湖南、湖北、广东、海南、广西等地区^[1-2], 飞龙掌血始载于清代的《植

收稿日期: 2025-09-16

基金项目: 广西科技重大专项 (桂科 AA22096034); 广西重点研发计划 (桂科 AB21196051); 广西高校中青年教师科研基础能力提升项目 (2020KY07037)

作者简介: 覃慧杰 (1999—), 男 (壮族), 广西南宁人, 硕士研究生, 研究方向为中药质量评价与分析。E-mail: 1624544378@qq.com

*通信作者: 李芳婵, 硕士。E-mail: 1936490308@qq.com

物名实考图》，是瑶族、壮族等少数民族用药。壮医中常用于发旺（痹病）、核尹（腰痛）、胴尹（胃痛）、扭像（扭挫伤）、各种血症和京瑟（闭经）、京尹（痛经）。中医中飞龙掌血常用于风湿痹痛、胃痛、跌打损伤、吐血、刀伤出血、痛经、闭经、痢疾、牙痛、疟疾^[3]。基于血浆药物化学理论，中药发挥作用的前提是其活性成分能够被吸收进入血液。大多数药物成分需要吸收进入血液后，经吸收、分布、代谢后以原型成分或代谢产物转运到作用靶点发挥药效^[4-5]，因此入血成分及其代谢产物才是最终的“效应成分”。超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱技术是识别鉴定复杂中药化学成分的有力工具，具有扫描速度快、分辨率和灵敏度高、准确性好等特点^[6]。本实验采用液质联用技术（UPLC-QE-MS）对飞龙掌血提取液以及灌胃大鼠体内的化学成分进行定性分析，找出其进入血液的移行成分，以期为飞龙掌血的质量控制和药效物质研究提供参考。

1 仪器与材料

Q Exactive 高分辨质谱仪、Ultimate 3000 超高效液相色谱仪（美国 Thermo 公司）；Milli-Q Gradient A10 超纯水仪（德国 Merck Millipore 公司）；BSA124S-CW 电子分析天平（德国 Sartorius 公司）；XW-80A 涡旋仪（上海沪西分析仪器有限公司）；YM-080S 超声仪（圳市方奥微电子有限公司）；NDK200-2N 氮吹仪（杭州米欧仪器有限公司）；Eppendorf 5415R 低温高速离心机（德国 Eppendorf 公司）。

橙皮苷对照品（批号 TXD025-220318，质量分数为 97.20%，中国食品药品鉴定研究院）、氯化两面针碱对照品（批号 MUST-190034625，质量分数为 91.00%，中国食品药品鉴定研究院）、毛两面针素对照品（批号 MUST-19022504，质量分数 \geq 98.0%，上海融禾医药科技发展有限公司），甲醇、乙腈（色谱纯，美国 Merck 公司）、甲酸（色谱纯，上海安谱实验科技股份有限公司）、甲酸铵（色谱纯，美国 Sigma 公司）。

飞龙掌血药材样品购自广西仙茱中药科技发展有限公司，编号 20211101，由广西中医药大学药用植物教研室朱意麟高级实验师鉴定为芸香科植物飞龙掌血 *Toddalia asiatica* (L.) Lam. 的根。

SPF 级雄性 SD 大鼠，体质量（ 200 ± 20 ）g，购自湖南斯莱克景达实验动物有限公司，许可证号

SCXK 桂 2020-0003，实验前动物适应性饲养 3 d，自由饮食饮水，实验由广西中医药大学实验动物伦理委员会批准（编号 DW20210404-041）

2 方法与结果

2.1 水提液冻干粉的制备

取 100 g 飞龙掌血饮片，置于砂锅中，加水煎煮两次，第一次煎煮加水 9 倍量，浸泡 30 min，武火加热煮沸后，改文火保持微沸煎煮 30 min，煎液经 100 目筛网趁热过滤；第二次加水 8 倍量，武火加热煮沸后，改文火保持微沸煎煮 20 min，滤过，合并两次煎液，减压低温浓缩至 100 mL，转移至 250 mL 蒸发皿中真空冷冻干燥，得水提液冻干粉。

2.2 水提液冻干粉供试品溶液的制备

取 20 mg 飞龙掌血水提液冻干粉（相当于 0.2 g 生药量），精密称定，置离心管中，精密加入 50% 甲醇 1 mL，涡旋 30 s，冰水浴超声 30 min，4 °C 环境下 13 000 r/min 离心 5 min。取 300 μ L 上清于 1.5 mL 离心管中，过 0.45 μ m 水相滤膜，取 80 μ L 上清上机检测。

2.3 含药血浆供试品溶液的制备

取飞龙掌血水提液冻干粉适量，加适量蒸馏水超声溶解，配制成 0.529 g/mL 药液。取 SD 雄性大鼠 6 只，空白组 3 只，给药组 3 只。空白组 ig 给予生理盐水，给药组按 5.29 g 生药/kg 的剂量 ig 给予飞龙掌血水提液冻干粉，1 次/d，连续给药 7 d，末次给药后 1 h 用 1% 戊巴比妥钠 ip 麻醉，腹主动脉取血，静置 2 h 后 3 500 r/min 离心 15 min，取上清液混合，即得含药血浆样品。取 1 mL 含药血浆，加入 3 mL 甲醇，涡旋 30 s，低温高速离心（4 °C、13 000 r/min），取上清液于 37 °C 下氮吹吹干，再加入 300 μ L 甲醇复溶残渣，超声 5 min，低温高速离心（4 °C、13 000 r/min），取上清液，即得。

2.4 对照品溶液的制备

精密称取橙皮苷、毛两面针素、氯化两面针碱对照品适量，置于量瓶中，加入甲醇溶解定容，制得质量浓度分别为 0.217、0.439、0.167 mg/mL 的混合对照品溶液。

2.5 色谱条件

Acquity UPLC Beh-C₁₈ 色谱柱（100 mm \times 2.1 mm，1.7 μ m）；流动相：正离子模式 0.1% 甲酸（A）-含 0.1% 甲酸的 100% 甲醇（B），负离子模式 10 mmol/L 甲酸氨的水溶液（A 液）和含 10 mmol/L 甲酸氨的 95% 甲醇（B 液）；梯度洗脱（0~13 min，10% \rightarrow 98%

B; 13~18 min, 98% B; 18~18.5 min, 98%→10% B; 18.5~20 min, 10% B); 体积流量 0.3 mL/min; 柱温 35 °C; 进样量 2 μL。

2.6 质谱条件

使用质谱仪采集一级、二级质谱数据。正负离子分开扫描模式。离子源参数设置: 喷雾电压+3.8 kV/-3.0 kV; 鞘气压力 40 Arb; 毛细管温度 300 °C; 雾化器温度 350 °C。Full MS 分辨率 70 000, ddMS² 分辨率 175 00。

2.7 化学成分分析

飞龙掌血水提液冻干粉、对照品溶液进样, 得

一级、二级质谱图。通过查阅国内外文献和化学成分数据库, 收集飞龙掌血目前已报道的化学成分, 包括其名称、化学式、相对分子质量、CAS 号。再将各色谱峰相关信息与对照品、数据库进行比对, 指认化合物, 各化合物相对分子质量的实测值与软件计算的理论值误差范围设置在化学位移±5, 正、负模式下采集飞龙掌血水提液总离子流图。结果表明, 将正、负离子模式所采集的信息与数据库比对, 鉴定出飞龙掌血水提液中含有 80 个化学成分, 其中香豆素 18 个, 生物碱 20 个, 黄酮类 19 个, 酚类 4 个, 萜类 3 个, 其他类化合物 16 个, 见表 1。

表 1 飞龙掌血水提液中化学成分

Table 1 Chemical components in water extract of *Toddalia asiatica*

序号	名称	分子式	实测值 <i>m/z</i>	理论值 <i>m/z</i>	误差	离子模式	碎片离子	结构类型
1	3,4-二甲氧基肉桂酸	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	207.065 7	207.066 3	-0.27	[M-H] ⁻	118.991 9, 162.980 9, 207.065 8	有机酸
2	3- <i>O</i> -阿魏酰奎宁酸	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	369.117 5	369.118 0	-0.13	[M+H] ⁺	89.039 2, 91.054 6, 117.033 3, 145.028 5, 149.059 9, 369.207 1	甾体
3	芹实苷	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	565.153 6	565.153 6	0.00	[M+H] ⁺	65.039 2, 91.054 6, 209.080 8, 317.078 6	黄酮
4	积雪草酸	C ₃₀ H ₄₈ O ₅	487.343 3	487.342 9	0.08	[M-H] ⁻	487.348 9	有机酸
5	白果内酯	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	325.093 7	325.090 5	0.97	[M-H] ⁻	163.038 2, 193.050 1, 325.096 2	倍半萜
6	绿原酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.087 0	353.086 8	0.05	[M-H] ⁻	191.055 8, 353.085 6	苯丙素
7	大黄酚	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	253.050 8	253.050 6	0.06	[M-H] ⁻	209.058 4, 225.054 2, 253.050 9	蒽醌
8	柠檬酸	C ₆ H ₈ O ₇	191.019 2	191.019 7	-0.38	[M-H] ⁻	57.033 1, 85.027 7, 87.007 0, 111.007 3, 191.018 0	有机酸
9	朝鲜蓟酸	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	517.135 4	517.132 2	0.62	[M+H] ⁺	135.043 9, 145.029 1, 163.038 8, 319.081 4, 337.091 9, 499.123 6, 515.540 7	苯丙素
10	瑞香素	C ₉ H ₆ O ₄	177.018 4	177.019 3	-0.54	[M-H] ⁻	105.033 3, 177.018 6	苯丙素
11	洋芫荽黄素	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	299.056 1	299.056 1	0.00	[M-H] ⁻	107.012 3, 227.034 1, 255.028 6, 284.033 2, 299.056 1	多酚
12	香叶木苷	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₅	607.166 6	607.166 8	-0.03	[M-H] ⁻	284.033 1, 299.056 0, 341.066 4, 607.169 4	黄酮
13	鞣花酸	C ₁₄ H ₆ O ₈	300.999 4	300.999 0	0.11	[M-H] ⁻	185.023 1, 229.012 6, 257.080 0, 283.996 7, 300.998 1	鞣质
14	七叶苷	C ₁₅ H ₁₆ O ₉	339.072 4	339.072 1	0.08	[M-H] ⁻	105.033 3, 133.028 5, 148.014 9, 149.022 7, 177.018 6	香豆素
15	阿魏酸	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	177.054 2	177.054 5	-0.15	[M+H-H ₂ O] ⁺	89.039 20, 117.033 3, 145.028 6, 177.053 5	有机酸
16	秦皮定	C ₁₁ H ₁₀ O ₅	221.045 5	221.045 6	-0.03	[M-H] ⁻	162.030 0, 177.090 1, 206.021 2, 221.044 7	香豆素

表 1 (续)

序号	名称	分子式	实测值 m/z	理论值 m/z	误差	离子模式	碎片离子	结构类型
17	没食子酸	$C_7H_6O_5$	169.013 6	169.014 3	-0.40	$[M-H]^-$	81.032 8, 97.028 1, 124.014 9, 125.023 2, 126.026 3, 169.012 8	多酚
18	染料木苷	$C_{21}H_{20}O_{10}$	431.097 1	431.098 4	-0.28	$[M-H]^-$	239.069 2, 268.037 1, 269.044 1, 311.055 7, 413.092 5, 431.100 8	黄酮
19	染料木黄酮	$C_{15}H_{10}O_5$	269.046 0	269.045 5	0.17	$[M-H]^-$	159.043 4, 269.044 0	黄酮
20	橙皮苷	$C_{28}H_{34}O_{15}$	609.180 5	609.182 5	-0.32	$[M-H]^-$	257.080 51, 286.050 17, 301.071 96, 302.075 38, 325.072 66, 609.189 27	黄酮
21	高香草酸	$C_9H_{10}O_4$	181.050 1	181.050 6	-0.29	$[M-H]^-$	137.023 82	酚酸
22	异槲皮素	$C_{21}H_{20}O_{12}$	463.087 8	463.088 2	-0.05	$[M-H]^-$	255.028 4, 271.025 8, 300.029 0, 301.037 2, 463.087 3	黄酮
23	lespedin	$C_{27}H_{30}O_{14}$	577.156 9	577.156 3	0.12	$[M-H]^-$	577.153 0	黄酮
24	水仙苷	$C_{28}H_{32}O_{16}$	623.160 8	623.161 7	-0.16	$[M-H]^-$	299.021 9, 300.029 6, 313.074 2, 314.043 6, 315.048 6, 316.052 7, 623.159 2	黄酮
25	柚皮素	$C_{15}H_{12}O_5$	273.075 5	273.075 7	-0.08	$[M+H]^+$	91.054 6, 147.043 7, 153.017 1, 179.034 1, 189.053 5, 231.065 4, 273.075 4	黄酮
26	齐墩果酸	$C_{30}H_{48}O_3$	455.352 5	455.353 1	-0.11	$[M-H]^-$	407.332 7, 455.349 9	三萜
27	枸橼苷	$C_{28}H_{34}O_{14}$	593.186 3	593.187 6	-0.21	$[M-H]^-$	283.064 0, 284.069 5, 285.075 8, 286.078 8, 327.089 4, 593.182 4	黄酮
28	野黑樱素	$C_{21}H_{22}O_{10}$	433.114 4	433.114 0	0.09	$[M-H]^-$	119.048 8, 271.060 2, 272.066 2, 433.111 6, 433.231 4	黄酮
29	奎尼酸	$C_7H_{12}O_6$	191.055 1	191.056 1	-0.55	$[M-H]^-$	85.028 0, 93.033 0, 127.038 9, 173.042 9, 191.055 8	苯丙素
30	芸香苷	$C_{27}H_{30}O_{16}$	609.144 3	609.146 1	-0.30	$[M-H]^-$	271.026 3, 299.021 7, 300.029 6, 301.033 1, 609.146 9	黄酮
31	水杨酸	$C_7H_6O_3$	137.023 2	137.023 7	-0.62	$[M-H]^-$	65.038 1, 93.032 8, 94.036 5, 137.023 7	酚类
32	东莨菪素	$C_{10}H_8O_4$	191.034 4	191.035 0	-0.31	$[M-H]^-$	104.025 7, 120.020 4, 148.015 1, 176.010 9, 177.013 8, 191.033 4	香豆素
33	刺蒺藜苷	$C_{30}H_{26}O_{13}$	593.131 9	593.130 1	0.31	$[M-H]^-$	284.032 5, 285.039 28, 593.129 2	黄酮
34	地衣酸	$C_{18}H_{16}O_7$	343.082 9	343.082 3	0.18	$[M-H]^-$	83.012 6, 229.048 9, 231.064 5, 257.045 0, 299.129 7, 313.036 8, 343.082 8	酚类
35	香草酸	$C_8H_8O_4$	167.033 8	167.035 0	-0.71	$[M-H]^-$	65.001 7, 91.017 7, 108.019 9, 123.043 8, 152.010 9, 167.033 8	酚酸
36	桃叶珊瑚苷	$C_{15}H_{22}O_9$	347.132 9	347.133	-0.04	$[M+H]^+$	61.029 0, 79.018 6, 121.064 8, 147.081 0, 149.096 2, 347.130 3	单萜
37	白屈菜季铵碱	$C_{21}H_{18}NO_4$	348.122 5	348.122 5	-0.01	$[M]^+$	290.081 6, 304.098 2, 318.077 2, 332.093 1, 333.099 8, 48.120 0	异喹啉

表 1 (续)

序号	名称	分子式	实测值 m/z	理论值 m/z	误差	离子模式	碎片离子	结构类型
38	白珠木苷	C ₁₉ H ₂₆ O ₁₂	464.176 1	464.176 0	0.02	[M+NH ₄] ⁺	73.029 2, 85.029 1, 97.028 6, 121.028 2, 153.054 9	黄酮
39	银杏内酯	C ₂₀ H ₂₄ O ₁₀	425.142 8	425.144 2	-0.34	[M+H] ⁺	57.034 3, 69.034 4, 97.028 6	二萜
40	芦竹碱	C ₁₁ H ₁₄ N ₂	175.123 0	175.123	0.01	[M+H] ⁺	103.054 3, 130.065 4, 158.091 3, 175.121 7	生物碱
41	异鼠李素	C ₁₆ H ₁₂ O ₇	317.065 8	317.065 6	0.07	[M+H] ⁺	69.070 5, 203.033 1, 229.051 5, 257.044 6, 274.045 1, 285.040 7, 302.041 5, 317.062 6	黄酮
42	珊瑚菜内酯	C ₁₇ H ₁₆ O ₅	301.106 8	301.107 1	-0.11	[M+H] ⁺	69.070 4, 162.029 9, 173.023 4, 218.020 1, 230.019 4, 233.043 5, 245.045 2, 301.107 8	香豆素
43	胡椒醛	C ₈ H ₆ O ₃	151.038 9	151.039 1	-0.15	[M+H] ⁺	65.039 3, 93.033 6, 121.039 8, 123.044 5, 151.038 5	有机酸
44	普瑞巴林	C ₈ H ₁₇ NO ₂	160.133 4	160.133 2	0.14	[M+H] ⁺	55.055 2, 83.049 4, 160.132 4	醛类
45	青藤碱	C ₁₉ H ₂₃ NO ₄	330.169 7	330.170 0	-0.08	[M+H] ⁺	207.080 5, 239.104 7, 330.167 4	生物碱
46	茵芋碱	C ₁₄ H ₁₃ NO ₄	260.090 9	260.091 7	-0.33	[M+H] ⁺	199.061 8, 216.064 1, 227.057 5, 245.066 7, 260.093 1	生物碱
47	乌药碱	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	286.143 4	286.143 4	-0.77	[M+H] ⁺	286.143 4, 269.168 8, 237.090 6, 143.049 06	生物碱
48	厚朴碱	C ₁₉ H ₂₄ NO ₃ ⁺	314.174 6	314.174 5	0.03	[M] ⁺	314.174 6, 269.117 2, 175.075 3, 107.049 2, 58.066 0	生物碱
49	木兰花碱	C ₂₀ H ₂₄ NO ₄ ⁺	342.169 3	342.169 6	-0.09	[M] ⁺	342.169 3, 297.111 8, 282.088 4, 265.085 6	生物碱
50	氯化两面针碱	C ₂₁ H ₁₈ NO ₄ ⁺	348.122 3	348.122 7	-0.11	[M] ⁺	348.122 3, 332.090 9, 304.096 3, 290.080 8	生物碱
51	非洲防己碱	C ₂₁ H ₂₂ NO ₄ ⁺	352.153 6	352.163 5	-2.81	[M] ⁺	352.153 6, 336.122 3	生物碱
52	小檗碱	C ₂₀ H ₁₈ NO ₄ ⁺	336.122 3	336.154 8	-9.67	[M] ⁺	336.122 3, 320.091 1, 292.096 3, 278.080 8	生物碱
53	单叶芸香品	C ₁₃ H ₁₁ NO ₄	246.075 6	246.100 1	-9.96	[M+H] ⁺	246.075 6, 231.052 3	生物碱
54	大叶桉亭	C ₁₂ H ₉ NO ₃	216.065 1	216.065 5	-0.19	[M+H] ⁺	216.065 1, 201.041 7, 144.044 2	生物碱
55	白鲜碱	C ₁₂ H ₉ NO ₂	200.034 0	200.070 7	-2.03	[M+H] ⁺	200.034 0, 185.047 0, 144.044 2	生物碱
56	二氢白屈菜红碱	C ₂₁ H ₁₉ NO ₄	350.138 0	350.145 1	-6.49	[M+H] ⁺	350.138 0, 334.106 8, 138.112 2, 290.080 4	生物碱
57	二氢鞣椴碱	C ₂₀ H ₁₅ NO ₄	334.106 5	334.128 2	-6.49	[M+H] ⁺	334.106 5, 319.083 2, 304.059 8, 276.065 1	生物碱
58	别隐品碱	C ₂₁ H ₂₃ NO ₅	370.164 2	370.164 9	-0.19	[M+H] ⁺	370.164 2, 290.093 5, 206.081 0, 188.070 5	生物碱
59	<i>N</i> -对香豆酰酪胺	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	284.127 9	284.294 8	-0.21	[M+H] ⁺	284.127 9, 174.043 9, 121.064 9	生物碱
60	柠美内酯	C ₁₁ H ₁₀ O ₄	207.065 0	207.065 3	-0.14	[M+H] ⁺	207.065 0, 192.041 5, 179.070 1, 151.075 2	香豆素
61	佛手柑内酯	C ₁₂ H ₈ O ₄	217.049 2	217.104 5	-0.09	[M+H] ⁺	217.049 2, 174.031 1, 146.036 3	香豆素

表 1 (续)

序号	名称	分子式	实测值 m/z	理论值 m/z	误差	离子模式	碎片离子	结构类型
62	异茴芹内酯	C ₁₃ H ₁₀ O ₅	247.059 7	247.060 2	-0.20	[M+H] ⁺	247.059 7, 217.012 8, 189.108 1, 161.022 9, 133.028 4	香豆素
63	布拉易林	C ₁₅ H ₁₄ O ₄	259.096 1	259.096 2	-0.04	[M+H] ⁺	259.096 1, 227.069 9	香豆素
64	毛两面针素	C ₁₆ H ₂₀ O ₆	309.132 6	309.132 9	-0.10	[M+H] ⁺	309.132 6, 235.059 7, 219.064 8, 205.049 3, 177.054 4	香豆素
65	柠檬内酯	C ₁₁ H ₁₀ O ₄	207.064 9	207.065 3	-0.19	[M+H] ⁺	207.064 9, 192.041 6, 179.070 2, 151.075 3	香豆素
66	茴芹内酯	C ₁₃ H ₁₀ O ₅	247.059 7	247.060 2	-0.20	[M+H] ⁺	247.059 7, 217.012 8, 189.108 1, 161.022 9, 133.028 4	香豆素
67	珊瑚菜素	C ₁₇ H ₁₆ O ₅	301.070 3	301.140 9	0.04	[M+H] ⁺	301.070 3, 233.044 4, 121.065 2	香豆素
68	8-(二甲基烯丙基)-7-羟基-6-甲氧基香豆素	C ₁₅ H ₁₆ O ₄	261.113 6	261.130 9	-6.63	[M+H] ⁺	261.113 6, 205.049 4, 190.026 0, 162.031 0	香豆素
69	佛手柑素	C ₂₁ H ₂₂ O ₄	339.141 3	339.250 3	-5.16	[M+H] ⁺	339.141 3	香豆素
70	软木花椒素	C ₁₅ H ₁₆ O ₃	245.116 8	245.117 2	-0.16	[M+H] ⁺	245.116 8, 187.038 7, 131.049 1, 115.054 4	木脂素
71	白屈菜红碱	C ₂₁ H ₁₈ NO ₄	348.122 3	348.122 7	-0.11	[M] ⁺	348.122 3, 332.090 9, 304.096 3, 290.080 8	生物碱
72	5,7-二甲氧基香豆素	C ₁₁ H ₁₀ O ₄	207.065 0	207.065 3	-0.14	[M+H] ⁺	207.065 0, 192.041 5, 179.070 1, 151.075 2	香豆素
73	鲁望桔内酯	C ₁₅ H ₁₄ O ₄	259.096 1	259.096 2	-0.04	[M+H] ⁺	259.096 1, 244.073 3, 227.069 9	木脂素
74	对羟基苯甲醛	C ₇ H ₆ O ₂	123.013 9	123.014 1	-0.16	[M+H] ⁺	123.013 9, 77.009 0	醛类
75	阿尔洛花椒酰胺	C ₂₁ H ₁₉ NO ₆	382.126 9	382.258 8	7.01	[M+H] ⁺	382.126 9, 364.117	生物碱
76	8-羟基佛手柑内酯	C ₁₂ H ₈ O ₅	233.044 2	233.044	0.09	[M+H] ⁺	233.044 2, 218.020 8	香豆素
77	秦皮甲素	C ₁₅ H ₁₆ O ₉	177.018 3	177.020 1	-1.02	[M+H] ⁺	339.071 9, 177.018 3, 133.028 0	香豆素
78	taxifolin	C ₁₅ H ₁₂ O ₇	301.071 8	301.093 3	-7.14	[M-H] ⁻	301.071 8, 125.023 1	黄酮
79	hesperidin	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₅	609.182 4	609.182 8	-0.07	[M-H] ⁻	609.182 4, 325.071 1, 301.071 7, 286.045 0	黄酮
80	橙皮素	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	301.071 8	301.093 3	-7.14	[M-H] ⁻	301.071 8, 286.048 3, 242.058 0, 164.010 4, 151.002 5	黄酮

2.8 裂解规律分析

2.8.1 香豆素类 在飞龙掌血水提液中鉴定出 18 个香豆素类化合物, 该类化合物母核结构为苯并 α -吡喃酮, 裂解规律相似, 因此以 5,7-二甲氧基香豆素为例。在正离子模式下其准分子离子峰为 m/z 207.064 9 [M+H]⁺, 其他碎片离子峰为 192.041 5、179.070 4、164.046 5、151.075 2, 结合数据库和对照品比对, 通过碎片离子裂解推测, 确认该化合物为 5,7-二甲氧基香豆素, 与文献报道一致^[7], 裂解过程见图 1。

2.8.2 生物碱类 生物碱类成分是飞龙掌血中主

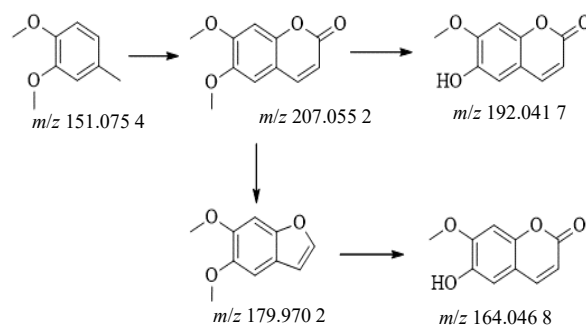


图 1 5,7-二甲氧基香豆素的裂解途径

Fig. 1 Fragmentation pathway of 5,7-dimethoxycoumarin

要成分，飞龙掌血水提液中鉴定出 19 个生物碱类化合物。生物碱类成分大多有复杂的环状结构，氮原子结合在环内。本研究以别隐品碱、木兰花碱、小檗碱为例阐述生物碱类化合物裂解途径。别隐品碱正离子模式下准分子离子峰为 m/z 370.167 4 $[M]^+$ ，其他碎片离子峰分别为 290.095 3、206.084 1、188.072 3。木兰花碱在正离子模式下准分子离子峰为 m/z 342.175 5 $[M]^+$ ，其他碎片离子峰分别为 297.114 2、282.091 3、265.088 1。小檗碱在正离子模式下准分子离子峰为 m/z 336.122 2 $[M]^+$ ，其他碎片离子峰分别为 320.091 1、292.096 3、278.080 8。

结合数据库和对照品比对，通过碎片离子裂解推测确认，与文献报道一致^[8-9]。裂解过程见图 2。

2.8.3 黄酮类 黄酮类成分广泛存在于植物中，且分类众多，在飞龙掌血水提液中鉴定出 11 个黄酮类化合物。本研究以秦皮甲素为例阐述黄酮类化合物裂解途径。秦皮甲素在负离子模式下准分子离子峰为 m/z 609.182 4 $[M-H]^-$ ，其他碎片离子峰分别为 301.070 9、609.181 1、164.011 7、286.047 1、242.056 5，结合数据库和对照品比对，通过碎片离子裂解推测确认该化合物为秦皮甲素，与文献报道一致^[10]，裂解过程见图 3。

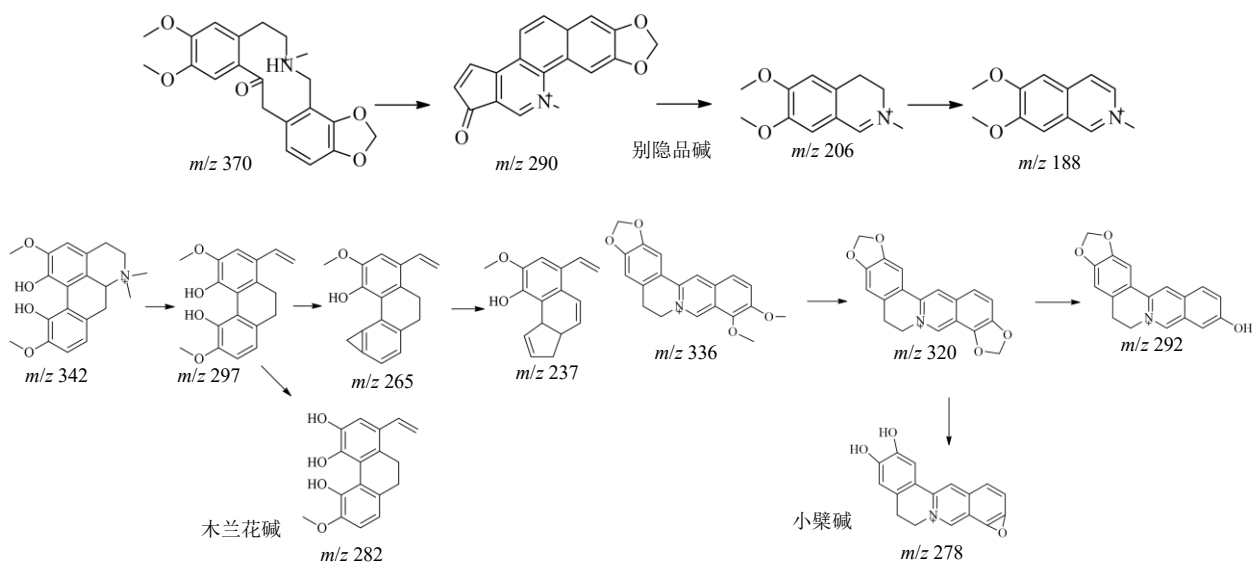


图 2 别隐品碱、木兰花碱和小檗碱的裂解途径

Fig. 2 Fragmentation pathway of allocryptopine, magnolol, and berberine

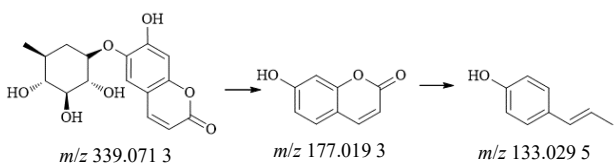


图 3 秦皮甲素的裂解途径

Fig. 3 Fragmentation pathway of esculin

2.8.4 有机酸 有机酸类成分广泛存在于植物中，且分类众多，本研究在飞龙掌血水提液中鉴定出 11 个有机酸类化合物。本研究以酚酸类成分绿原酸为例阐述有机酸类化合物裂解途径。绿原酸在负离子模式下准分子离子峰为 m/z 609.182 4 $[M-H]^-$ ，其他碎片离子峰为 301.070 9、609.181 1、164.011 7、286.047 1、242.056 5，结合数据库和对照品比对，

通过碎片离子裂解推测确认该化合物为绿原酸，与文献报道一致^[11]，裂解过程见图 4。

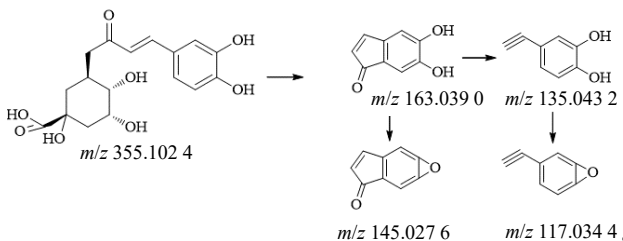


图 4 绿原酸的裂解途径

Fig. 4 Fragmentation pathway of chlorogenic acid

2.9 入血成分分析

空白血浆和含药血浆供试品进样，得到正、负模式下采集的飞龙掌血水提液空白血浆和含药血

浆的总离子流图。将所采集的含药血浆正、负离子模式信息扣除空白血浆中内源性物质的干扰后与飞龙掌血给药组比对,同时通过数据库筛选出以原型成分吸收进入血液循环的成分,结果见表 2。鉴定飞龙掌血水提液进入大鼠血液中移行成分共有 13 个,均为原型成分,其中香豆素类 6 个,黄酮类 1 个,生物碱类 4 个,其他类化合物 2 个(有机酸

类、醇类)。飞龙掌血中化学成分复杂,如其中橙皮苷口服利用率低^[12],在体内可发生 I 相代谢反应,水解脱去 C₁₂H₂₀O₉,变成橙皮素,增加其亲水性,有利于随着尿液或粪便代谢出体内^[13],故推测橙皮苷进入血液后转化为代谢产物。但本研究未检出更多的代谢成分,后续研究中可对其代谢产物更进一步分析。

表 2 飞龙掌血水提液入血成分

Table 2 Constituents absorbed into blood of *Toddalia asiatica* water extract

序号	名称	分子式	实测值 <i>m/z</i>	理论值 <i>m/z</i>	误差	离子模式	碎片离子	结构类型
1	methycinnamic acid	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	163.075 3	163.075 2	-0.06	[M+H] ⁺	163.075 2, 107.085 5, 102.968 3	有机酸
2	4-甲氧基肉桂酸	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	179.070 6	179.067 5	-1.73	[M+H] ⁺	179.067 5, 161.059 5, 133.064 7, 79.054 9	有机酸
3	5,7-dimethoxycoumarin	C ₁₁ H ₁₀ O ₄	207.065 2	207.064 9	-0.14	[M+H] ⁺	207.064 9, 192.041 4	香豆素
4	大叶桉亭	C ₁₂ H ₉ NO ₃	216.063 6	216.065 3	0.79	[M+H] ⁺	216.065 3, 201.041 9, 144.044 3	生物碱
5	佛手柑内酯	C ₁₂ H ₈ O ₄	217.049 5	217.049 2	-0.14	[M+H] ⁺	217.049 2, 174.031 0, 146.036 0	香豆素
6	8-羟基佛手柑内酯	C ₁₂ H ₈ O ₅	233.080 7	233.044 1	-15.71	[M+H] ⁺	233.044 1, 218.020 7	香豆素
7	布拉易林	C ₁₅ H ₁₄ O ₄	259.096 4	259.096 1	-0.12	[M+H] ⁺	259.096 1	香豆素
8	茵芋碱	C ₁₄ H ₁₃ NO ₄	260.186 0	260.091 4	0.44	[M+H] ⁺	260.091 4, 227.057 3, 199.062 7, 184.039 1	生物碱
9	毛两面针素	C ₁₆ H ₂₀ O ₆	309.133 0	309.132 7	-0.10	[M+H] ⁺	309.132 7, 235.059 7, 219.065 1, 205.049 3, 177.054 3	香豆素
10	木兰花碱	C ₂₀ H ₂₄ NO ₄ ⁺	342.170 0	342.169 3	-0.20	[M] ⁺	342.169 3, 297.111 8, 282.088 5, 265.085 6	生物碱
11	氯化两面针碱	C ₂₁ H ₁₈ NO ₄ ⁺	348.310 6	348.122 4	-0.36	[M] ⁺	348.122 4, 332.091 6, 304.096 3	生物碱
12	橙皮素	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	301.002 7	301.072 1	-7.04	[M-H] ⁻	301.072 1, 286.048 3	黄酮
13	秦皮甲素	C ₁₅ H ₁₆ O ₉	339.199 9	339.072 4	-0.56	[M-H] ⁻	339.072 4, 177.018 4, 133.028 1	香豆素

3 讨论

目前已有报道分析了飞龙掌血正丁醇极性部位、叶中的化学成分研究,其中包括黄酮类、香豆素类、生物碱、酚酸类、木脂素类、甾体等^[14-16]。飞龙掌血药用部位主要为根茎根皮部位,民间和临床常用于内服。本研究利用 UPLC-QE-MS 技术对其水提液中成分进行鉴定,鉴定出 80 个化合物,其中香豆素类 18 个,生物碱类 19 个,黄酮类 11 个,酚类 5 个,萜类 2 个和其他类化合物 10 个(醇类、有机酸类、糖类等),其中香豆素类、生物碱类、黄酮类成分占绝大多数。从大鼠含药血浆中鉴定出毛两面针素、木兰花碱、橙皮素等 13 个移行成分,其中香豆素类 6 个,黄酮类 1 个,生物碱类 3 个和其他类化合物 2 个(有机酸类),且均为原型成分。

研究表明毛两面针素可抑制 PAI-1 过表达发挥“活血化瘀”的功效^[17],此外前期研究中,毛两面针素也是飞龙掌血发挥抗炎效果的重要成分。生物碱是飞龙掌血发挥抗炎作用的主要成分,其中木兰花碱通过多靶点方式发挥抗炎作用^[18],氯化两面针碱具有抗炎、抗菌、止痛、抗癌活性^[19]。佛手柑内酯具有防治骨质疏松、抗炎等多种药理作用^[20]。橙皮素具有抗氧化、抗炎、抑菌、抗纤维化、调控细胞凋亡进而对抗肿瘤的药理作用^[21]。秦皮甲素对溃疡性结肠炎、关节炎、急性肺损伤、急性肾损伤等疾病引起的炎症反应均具有抑制作用^[22]。13 种入血成分可能是飞龙掌血发挥药理作用的有效成分。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2006.
- [3] 广西壮族自治区卫生厅. 广西中药材标准[M]. 第二册. 南宁: 广西科学技术出版社, 2009.
- [4] 蒋志涛, 吕玲燕, 韩怡, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术的阿司匹林抵抗血清代谢组学研究 [J]. 药学与临床研究, 2021, 29(1): 27-30.
- [5] 张征, 徐春祥, 刘佳娣, 等. 正相超高压液相色谱法测定植物油中的维生素 E [J]. 中国粮油学报, 2012, 27(10): 109-112.
- [6] 吴彤, 董晗硕, 刘寅, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MSE 技术分析柴胡加龙骨牡蛎汤化学成分及入血成分 [J]. 中国现代应用药学, 2024, 41(19): 2658-2671
- [7] 刘心语. 佛手质量标志物的研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2021.
- [8] 陆国寿, 蒋珍藕, 黄周锋, 等. 两面针果壳的化学成分分析及活性 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2019, 25(11): 154-160.
- [9] 李翰林. 升阳益胃汤物质基础及质量评价方法研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2023.
- [10] 肖苏萍, 李龙妹, 谢彬, 等. 基于 UHPLC-Q-TOF-MS 技术快速表征与鉴定中药杜香中非挥发性成分 [J]. 中国中药杂志, 2025, 50(11): 3054-3069.
- [11] 杨新跃, 李慧宇, 娄亚琪, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 的经典名方金水六君煎基准样品体内外化学成分分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2026, 32(3): 166-173.
- [12] 杨萍, 黄清杰, 李喜香, 等. 橙皮苷药理作用及机制的研究进展 [J]. 中草药, 2023, 54(21): 7222-7231.
- [13] 刘建庭, 赵鸿鹏, 朱强, 等. 基于血清药物化学的经典名方清金化痰汤关键质量属性研究 [J]. 中国中药杂志, 2022, 47(5): 1392-1402.
- [14] 何文星, 徐灿丽, 罗淑娟, 等. 飞龙掌血化学成分及药理作用研究进展及其 Q-Marker 预测分析 [J]. 中成药, 2024, 46(2): 507-517.
- [15] 周道堂, 段慧, 彭潇, 等. 基于 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 技术的飞龙掌血叶化学成分研究 [J]. 中南药学, 2025, 23(11): 3189-3197.
- [16] 周威, 曾庆芳, 罗才荣, 等. 基于 LC-Q-TOF 的飞龙掌血根皮极性部位化学成分分析 [J]. 中华中医药杂志, 2019, 34(12): 5914-5919.
- [17] Zhu Y, Pan Y, Zhang G, *et al.* Chelerythrine inhibits human hepatocellular carcinoma metastasis *in vitro* [J]. *Biol Pharm Bull*, 2018, 41(1): 36-46.
- [18] 吴亚俐, 刘鑫, 刘凯丽, 等. 氯化两面针碱对小鼠溃疡性结肠炎的干预作用及其机制 [J]. 中国应用生理学杂志, 2019, 35(6): 525-530.
- [19] 罗才荣, 刘杰, 梁妍, 等. 基于分子对接技术的飞龙掌血抗炎活性生物碱筛选及其作用机制 [J]. 贵州医科大学学报, 2021, 46(6): 639-646.
- [20] 叶元兰, 刘恺文, 潘一鸣, 等. 佛手柑内酯延缓骨关节炎软骨细胞衰老 [J]. 陆军军医大学学报, 2025, 47(3): 262-274.
- [21] 冯旭, 曾鑫, 梁希瑶, 等. 橙皮素药理活性以及开发技术的研究进展 [J]. 广东化工, 2023, 50(22): 74-75.
- [22] 储正达, 蔡彬. 秦皮甲素和秦皮乙素的药理研究进展 [J]. 中药新药与临床药理, 2024, 35(2): 291-298.

【责任编辑 解学星】