

## 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

陈森杰<sup>1</sup>, 高思琦<sup>1#</sup>, 王星星<sup>1</sup>, 刘伟<sup>2,3</sup>, 秦路平<sup>1</sup>, 吴建军<sup>1\*</sup>, 李荣胜<sup>2,3\*</sup>

1. 浙江中医药大学药学院, 浙江 杭州 310053

2. 上海中医药大学附属曙光医院药学部, 国家中医药管理局中药制剂三级实验室, 上海 201203

3. 上海中医药大学附属曙光医院肝肾疾病病证教育部重点实验室, 上海市中医临床重点实验室, 上海 201203

**摘要:** **目的** 借助超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱 (UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS) 技术分析鉴定泽泻汤的化学成分, 以及小鼠 ig 后主要入血、组织移行成分分布特征。**方法** 取 12 只健康雄性 C57/BL6J 小鼠, 分为 3 只空白组 ig 纯化水, 9 只给药组按 21 g/kg ig 泽泻汤提取液, 分别在给药后 0.5、1、3 h 各处理 3 只, 收集血清和组织样本, 前处理采用蛋白沉淀法。采用 ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm), 以 0.1% 甲酸水溶液 (A)-甲醇 (B) 为流动相体系, 梯度洗脱分离。质谱采用正、负离子一级全扫描/数据依赖二级扫描模式 (Full MS/dd-MS<sup>2</sup>) 采集数据, 综合离子峰相对保留时间、一级碎片离子信息, 经 Xcalibur 4.2 软件拟合组成元素。通过对照品、文献以及数据库提供的二级碎片离子信息比对, 实现对泽泻汤化学成分及入血、组织原型成分的鉴定。**结果** 从泽泻汤中共鉴定出 162 种化学成分, 泽泻 127 种、白术 16 种, 共有成分 19 种; 包括萜类 128 种 (倍半萜类 43 种、三萜类 82 种、二萜类 3 种)、有机酸类 12 种、生物碱类 7 种、苯丙素类 4 种、黄酮类及苷类各 2 种、香豆素类 1 种以及其他类 6 种。小鼠 ig 泽泻汤后取样 0.5、1、3 h 检测到血清中 60、56、45 种; 肺脏中 46 种、心脏中 30 种、脾脏中 52 种、肝脏中 39 种、肾脏中 35 种、回肠中 61 种、脂肪中 46 种原型成分。其中泽泻醇 R、20-羟基泽泻醇 C、泽泻醇 O、泽泻醇 C、白术内酯 I 等 14 个化合物在血清和各组织中均有暴露。**结论** 利用高分辨质谱技术完成了泽泻汤化学物质组及入血、组织移行成分的快速鉴定, 可为泽泻汤效应物质的解析及药效成分在不同组织中的药代动力学研究提供参考。

**关键词:** UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS; 经典名方; 泽泻汤; 入血成分; 泽泻醇 R; 20-羟基泽泻醇 C; 泽泻醇 O; 泽泻醇 C; 白术内酯 I; 组织分布

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2024)24-8336-17

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.24.004

## Identifying chemical constituents of Zexie Decoction and its tissue distribution characteristics in mice by UHPLC-Q-Orbitrap HRMS

CHEN Senjie<sup>1</sup>, GAO Siqui<sup>1</sup>, WANG Xingxing<sup>1</sup>, LIU Wei<sup>2,3</sup>, QIN Luping<sup>1</sup>, WU Jianjun<sup>1</sup>, LI Rongsheng<sup>2,3</sup>

1. College of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 310053, China

2. Grade Three Laboratory of Traditional Chinese Medicine Preparations of National Administration of Traditional Chinese Medicine, Department of pharmacy, Shuguang Hospital Affiliated to Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

3. Key Laboratory of Liver and Kidney Diseases, Ministry of Education, Shanghai Key Laboratory of Traditional Chinese Clinical Medicine, Shuguang Hospital Affiliated to Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

**Abstract: Objective** UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS was used to analyze and identify the chemical constituents of Zexie Decoction (ZXD), as well as to characterize the distribution of the major blood-entry and tissue-migrating components in mice after gavage. **Methods** A total of 12 healthy male C57/BL6 J mice were divided into blank group ( $n=3$ ) and treatment group ( $n=9$ ). The

收稿日期: 2024-09-05

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (ZCLY24H2801); 浙江中医药大学“5151 远志人才工程” (112123A12201/001/004/019); 浙江中医药大学科研项目 (2023JKZKTS20, 2023RCZXZK20)

作者简介: 陈森杰 (2000—), 男, 硕士研究生, 从事中药物质基础研究。E-mail: 18868850797@163.com

#共同第一作者: 高思琦 (1994—), 女, 博士, 从事中药及复方物质基础及机制研究。E-mail: siqi\_gao0825@163.com

\*通信作者: 李荣胜, 工程师, 从事中药物质基础及药理学研究。E-mail: lys006@qq.com

吴建军, 副教授, 从事中药多糖化学及其生物学研究。E-mail: wjjpharmacy@163.com

blank group was given purified water by gavage, and the treatment group was given ZXD extract at 21 g/kg by gavage. Serum and tissue samples were collected at 0.5, 1 and 3 h after administration from three mice, respectively. The pretreatment was performed by protein precipitation method. The separation was performed on an ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> column (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm) with a mobile phase system of 0.1% formic acid aqueous solution (A)-methanol (B) by gradient elution. Mass spectrometry used positive and negative ion first-order full scan/data-dependent second-order scan mode (Full MS/dd-MS<sup>2</sup>) to collect data. The relative retention time of the ion peak and the first-order ion fragment information were integrated, and the constituent elements were fitted by Xcalibur 4.2 software. The identification of the chemical constituents and blood and tissue prototype components of ZXD was achieved by comparison of the control, literature and secondary fragment ion information provided by the database. **Results** A total of 162 chemical constituents were identified from ZXD, 127 from *Alisma plantago-aquatica*, 16 from *Atractylodes macrocephala*, and 19 common components. There were 128 kinds of terpenoids (43 kinds of sesquiterpenes, 82 kinds of triterpenoids and three kinds of diterpenes), 12 kinds of organic acids, seven kinds of alkaloids, four kinds of phenylpropanoids, two kinds of flavonoids and glycosides, one kind of coumarins and six kinds of others. Mice sampled 0.5, 1, and 3 h after gavage of ZXD detected 60, 56, and 45 components in serum, there were 46 prototypical components in lungs, 30 in hearts, 52 in spleens, 39 in livers, 35 in kidneys, 61 in ileums, and 46 in fats. Among them, 14 compounds such as alisol R, 20-hydroxy alisol C, alisol O, alisol C, and atractylenolide I were exposed in serum and tissues. **Conclusion** In this study, the high-resolution mass spectrometry behavior was used to complete the rapid identification of the chemical components of ZXD and the transitional components into blood and tissues, which could provide a reference for the analysis of the effective substances of ZXD and the in-depth study of the pharmacokinetics of the effective components in different tissues.

**Key words:** UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS; classical famous formulas; Zexie Decoction; constituents absorbed into blood; alisol R; 20-hydroxy alisol C; alisol O; alisol C; atractylenolide I; tissue distribution

经典名方泽泻汤组方精妙，药味由泽泻和白术按 5:2 组成，相须配伍，疗效确切，被列入《古代经典名方目录（第一批）》中。其方出自汉代张仲景的《金匱要略》卷中，为治脾虚水饮内停之良方，具有利水除饮、健脾制水之功效。主治饮停心下、头目眩晕、胸中痞满、咳逆水肿<sup>[1]</sup>。现阶段关于泽泻汤的研究主要集中在药效作用、临床药物联用以及单味药材、饮片的质量方面。从单味药材文献报道可知，泽泻含有丰富的倍半萜类、三萜类成分，其代表性特征性成分有 23-乙酰泽泻醇 B、23-乙酰泽泻醇 C，同时也是《中国药典》2020 年版质量控制成分。白术含有丰富的挥发油类、萜类成分，其中半萜类代表性成分白术内酯 I、白术内酯 II、白术内酯 III 较为典型，但现行药典中缺乏含量控制指标成分，有待深入研究提升质量标准<sup>[2]</sup>。泽泻汤煎煮后，整方在化学成分上的变化程度研究报道较少，因此物质基础仍不明晰，制约了泽泻汤相关新药开发的深入研究。有学者对泽泻汤的个别代表成分做了研究报道，Wu 等<sup>[3]</sup>通过质谱技术对小鼠 ig 后泽泻汤后血浆中检测鉴定出 25 种化学成分，其中白术 11 种、泽泻 14 种，并对泽泻醇 A、泽泻醇 B 以及 23-乙酰泽泻醇 A 进行药动学研究。其次在泽泻汤的质量控制方面，有学者通过 HPLC 法对白术内酯 I、II、III、23-乙酰泽泻醇 B、C、泽泻醇 A、B 做出定量分析，

同时结合质谱法建立指纹图谱，对全方进行质量评价<sup>[4-8]</sup>，但指认的化学成分较少，仅限于上述提及的成分，作为评价指标，在表征全方质量方面还存在一定局限性。然而泽泻汤化学成分丰富、多样，有待进一步深入挖掘更多能够精准表征泽泻汤质量评价和药效物质基础的成分。此外，对于小鼠服用泽泻汤后在不同组织中的分布特征等方面的研究处于空白状态。目前有关泽泻汤的化学成分表征仍缺乏系统性研究，因此有必要对泽泻汤化学成分做系统分析研究。

基于此，本研究借助超高效液相串联四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱（UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS）分析技术，采用正、负离子一、二级全扫描模式，综合化合物一级准分子离子、二级碎片离子等信息<sup>[9-11]</sup>，确保鉴定的准确性，特结合对照品、文献报道以及数据库多方位比对，完成泽泻汤的化学成分、入血成分及组织成分特征分布快速鉴定，以期解析泽泻汤的潜在质控成分的筛选及药动学等方面的研究提供部分参考和科学依据。

## 1 仪器与试药

### 1.1 仪器

UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 液质联用系统（Dionex Ultimate 3000 高压液相色谱串联 Q-Exactive 四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱仪），美

国 Thermo Fisher Scientific 公司; ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm), 美国 Waters 公司; Milli-Q 超纯水处理系统, 美国 Millipore 公司; 十万分之一 BP211D 电子分析天平, 德国 Sartorius 公司, Eppendorf 离心浓缩仪, 德国艾本德公司。

## 1.2 试剂与材料

对照品原儿茶酸 (批号 RS04101120)、原儿茶醛 (批号 RS03301120)、新绿原酸 (批号 ST06230120)、咖啡酸 (批号 RS04141120)、绿原酸 (批号 RS02151120)、隐绿原酸 (批号 ST07850120)、东莨菪内酯 (批号 RS01531120)、阿魏酸 (批号 RS04371120)、木犀草素 (批号 RS00071120)、尿苷 (批号 RS11521120)、白术内酯I (批号 RS07071120)、白术内酯II (批号 RS07061120)、白术内酯III (批号 RS07081120)、泽泻醇 A (批号 ST14500120)、23-乙酰泽泻醇 B (批号 RS11401120)、23-乙酰泽泻醇 C (批号 RS14521120)、泽泻醇 B (批号 ST14490120) 购自于上海诗丹德标准技术服务有限公司, 质量分数均≥98%; 对照品异绿原酸 A (批号 BP0056)、异绿原酸 B (批号 BP0055)、异绿原酸 C (批号 BP0074)、5-*O*-阿魏酰奎尼酸 (批号 BP4507) 购自于成都普瑞法科技开发有限公司, 质量分数均≥98%。甲醇、乙腈、甲酸为 HPLC 级, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; 其他试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水, 由 Milli-Q 超纯水处理系统制得。

## 1.3 样品

泽泻 (批号 230104, 产地四川)、白术 (批号 231201, 产地安徽) 上海虹桥中药饮片厂, 经浙江中医药大学药学院秦路平教授根据 2020 年版《中国植物志》结合《中国药典》2020 年版一部白术和泽泻性状、显微项下规定, 鉴定白术为菊科植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz. 的干燥根茎, 泽泻为泽泻 *Alisma plantago-aquatica* Linn. 的干燥块茎。

## 1.4 实验动物

本实验方案及操作规程均通过上海中医药大学实验动物伦理委员会批准 (伦理批准号 PZSHUTCM220711030), 选取 10 周龄健康雄性 C57/BL6J 小鼠 12 只, 体质量约 20 g, 动物使用许可证号: SYXK (沪) 2022-0018, 由北京维通利华实验动物技术有限公司上海分公司提供。饲养于温度 23~27 °C, 相对湿度 40%~70%, 光照明、暗周期各 12 h 的上海中医药大学动物房。

## 2 方法

### 2.1 色谱条件

使用 Dionex Ultimate 3000 型超高效液相色谱仪; 流动相为 0.1% 甲酸水溶液 (A)-甲醇 (B) 为流动相梯度洗脱, 洗脱程序为 0~2 min, 4% B; 2~6 min, 4%~12% B; 6~38 min, 12%~70% B; 38~38.5 min, 70% B; 38.5~39 min, 70%~95% B; 39~43 min, 95% B; 43~45 min, 4% B; 体积流量 0.3 mL/min; 柱温 45 °C; 进样量 3 μL。

### 2.2 质谱条件

使用 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 分析仪; 离子源 (H-ESI), 辅助气 (N<sub>2</sub>) 流量 13 arb, 辅助加热器和离子传输管温度分别为 300、320 °C, 自动增益控制 (AGC) 为 1×10<sup>6</sup>, 射频水平 (S-lens) 50。正离子模式鞘气 (N<sub>2</sub>) 流量 35 arb, 喷雾电压 3.5 kV; 扫描方式采用 Full MS/dd-MS<sup>2</sup> 模式, 包括 1 次分辨率为 70 000 FWHM 的一级全扫描和 1 次分辨率为 17 500 FWHM 的数据依赖的二级扫描。负离子模式鞘气 (N<sub>2</sub>) 流量 35 arb, 喷雾电压 2.5 kV; 碰撞能梯度为 10、20、40 eV, 正、负离子扫描范围为 *m/z* 100~1 500。

### 2.3 对照品溶液的制备

精密称取各对照品约 10.00 mg, 置于 25 mL 量瓶, 精密加入甲醇配制成 0.40 mg/mL 的单一对照品储备液。精密量取储备液适量, 加入 20% 甲醇水溶液稀释为约 1.0 μg/mL 的混合溶液。

### 2.4 药液与供试品溶液的制备

5 个处方量泽泻汤共 105 g 药材, 加 10 倍量水, 浸泡 30 min, 煎煮 45 min, 滤过, 残渣加 8 倍量水, 煎煮 45 min, 滤过, 合并滤液, 减压浓缩至相对密度 (1.20±0.10) g/cm<sup>3</sup> (60 °C), 冷冻干燥即得干膏粉 (31.5 g, 收率 30.0%)。精密称取泽泻汤干膏粉 1.0 g, 于 50 mL 量瓶, 加水适量, 超声处理 1 h, 取出, 用水稀释至刻度, 以 12 000 r/min 离心 15 min。将上清液过 0.22 μm 滤膜, 用于质谱分析。

### 2.5 血清、组织样本的收集

小鼠给药前禁食 12 h, 自由饮纯化水。随机分为 3 只空白组和 9 只给药组, 空白组给予等体积纯化水, 给药组按照 21 g/kg 每 1 mL 提取物含 1.05 g 生药 (相当于 65 kg 成人 2 倍等效剂量), 在给药后 0.5、1、3 h 各处理 3 只, 0.3% 戊巴比妥钠麻醉后腹主动脉取血, 静止 4 h 后, 在 5 000 r/min 下离心 15 min (4 °C) 获得血清, 收集肺脏、心脏、脾

脏、肝脏、肾脏、回肠、脂肪，表面残留血用 0.9% 生理盐水清洗，滤纸吸干，置 -80 ℃ 保存备用。

## 2.6 血清及组织样品前处理

将空白组血清样本合并，以及 0.5、1、3 h 时收集的给药组血清同时时间点合并，合并的空白组和给药组血清样品分别取 200  $\mu\text{L}$ ，加 1 000  $\mu\text{L}$  甲醇沉淀蛋白，4 ℃ 下 12 000 r/min 离心 15 min，取上清液 960  $\mu\text{L}$  至 2.0 mL EP 管中，离心浓缩仪 45 ℃ 浓缩至干，加 20% 甲醇水溶液 80  $\mu\text{L}$  使溶解，12 000 r/min 离心 15 min，取上清液进样分析，获得 4 个样本。各组织样本前的处理，将空白组和给药组收集的不同组织按时间点分别合并称定质量后，剪碎，加入 5 倍量生理盐水匀浆，在 4 ℃ 下 5 000 r/min 下离心 10 min，分别取空白组和给药组各不同组织的混合匀浆液上清 200  $\mu\text{L}$  至 2.0 mL EP 管中，加入 1 000  $\mu\text{L}$  甲醇沉淀蛋白，4 ℃ 下 12 000 r/min 离心 10 min，取上清液 960  $\mu\text{L}$  至 1.5 mL EP 管中，离心浓缩至干，加 240  $\mu\text{L}$  20% 甲醇水溶液复溶，12 000 r/min 离心 10 min，获得各组织样本，取上清液进样。

## 2.7 检测与分析

按“2.1”“2.2”项下色谱、质谱条件分别进对照品混合溶液、泽泻汤供试品溶液及小鼠血清、肺脏、心脏、脾脏、肝脏、肾脏、回肠、脂肪组织样品溶液进行数据采集分析。依据高分辨质谱提供的  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 、 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 、 $[\text{M}+2\text{H}]^+$  以及  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  模式下的碎片离子等信息，提取到相对分子质量和质谱离子峰，经 Xcalibur 4.2 软件在允许误差 ( $\pm 1 \times 10^{-5}$ ) 范围内拟合出可能的元素组成，再结合对照品、文献报道、MassBank 等数据库提供的二级质谱碎片离子信息比对，进一步鉴定出泽泻汤所含化学成分。

## 3 结果

### 3.1 泽泻汤中化学成分鉴定

泽泻汤提取液总离子流图 (TIC) 见图 1，结果见表 1。在正、负离子同时扫描模式下从泽泻汤中共鉴定出 162 种化学成分，泽泻 127 种、白术 16 种，共有成分 19 种；162 种化学成分包括萜类 128 种（倍半萜类 43 种、三萜类 82 种、二萜类 3 种）、有机酸类 12 种、生物碱类 7 种、苯丙素类 4 种、黄酮类和苷类

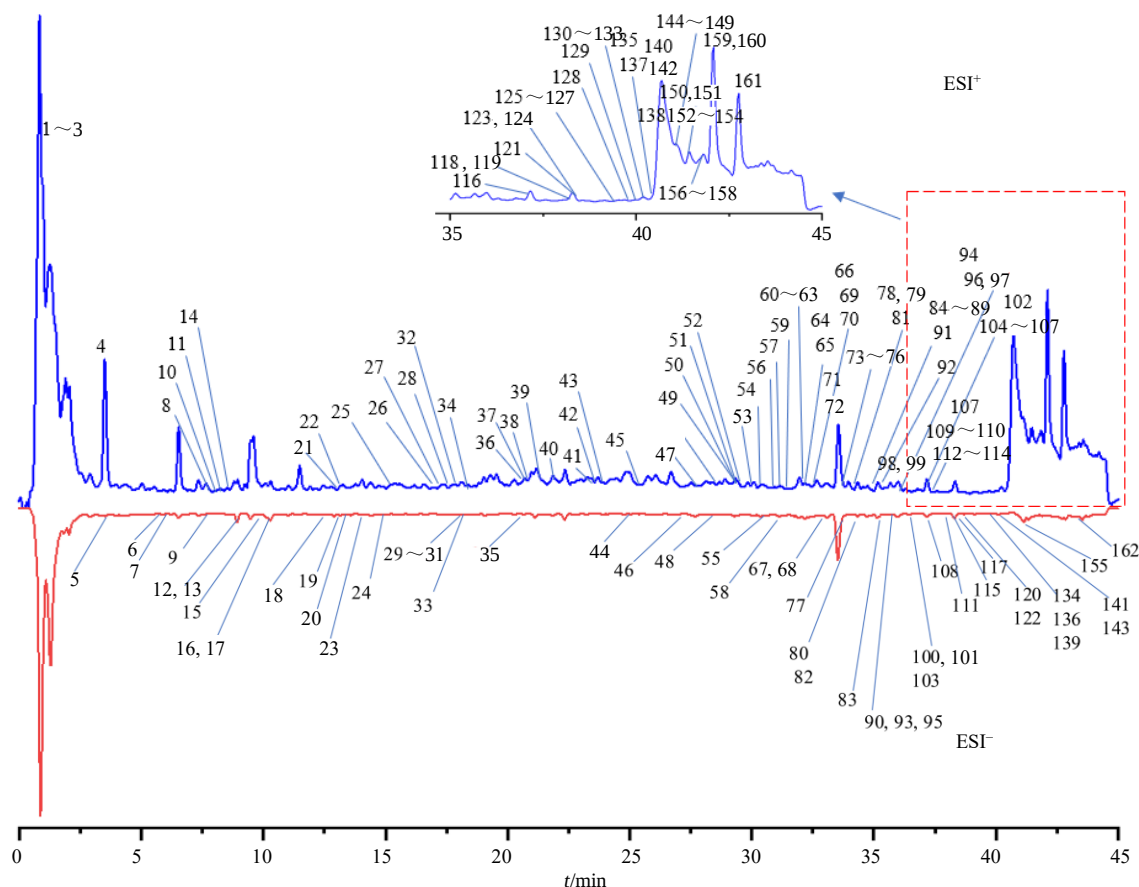


图 1 泽泻汤提取液的正、负离子模式总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms in positive and negative ion modes of Zexie Decoction

表 1 泽泻汤中鉴定的化学成分及血清和组织分布成分

Table 1 Chemical constituents identified in Zexie Decoction and their distribution in serum and tissues

| 峰号 | t <sub>R</sub> /min | 模式   | m/z     |         | 误差<br>(×10 <sup>-6</sup> ) | 化学式                                                           | 化合物名称                               | MS/MS 二级碎片                                 | 来源    | 化合物<br>类型 | 血清及<br>组织分布 |
|----|---------------------|------|---------|---------|----------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|-------|-----------|-------------|
|    |                     |      | 实测值     | 理论值     |                            |                                                               |                                     |                                            |       |           |             |
| 1  | 1.03                | P    | 136.061 | 136.061 | 0.6                        | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub>                  | 腺嘌呤 <sup>[12]</sup>                 | 136.075 8, 119.049 5                       | BZ/ZX | A         | 内源          |
| 2  | 1.26                | P    | 123.055 | 123.055 | 2.5                        | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O                | 烟酰胺 <sup>[12]</sup>                 | 123.055 6, 96.044 9                        | BZ/ZX | A         | 内源          |
| 3  | 1.47                | P    | 113.034 | 113.034 | 3.4                        | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | 尿嘧啶 <sup>[12]</sup>                 | 113.035 0, 96.008 6                        | BZ/ZX | A         | 内源          |
| 4  | 4.01                | P    | 127.050 | 127.050 | 2.0                        | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | 胸腺嘧啶 <sup>[12]</sup>                | 127.039 2, 109.028 8                       | BZ/ZX | A         | 内源          |
| 5  | 4.10                | N    | 153.018 | 153.018 | -1.2                       | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>                  | 原儿茶酸 <sup>[13]</sup>                | 153.018 0, 109.028 0                       | BZ/ZX | B         | 内源          |
| 6  | 6.31                | N    | 137.023 | 137.023 | -2.1                       | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>                  | 原儿茶醛*                               | 137.023 1, 93.033 0                        | BZ/ZX | B         |             |
| 7  | 6.45                | N    | 353.087 | 353.088 | 3.0                        | C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>                | 新绿原酸*                               | 353.087 8, 315.506 7, 191.055 1, 173.044 4 | BZ/ZX | B         |             |
| 8  | 8.69                | P    | 257.082 | 257.080 | 6.7                        | C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>                | 2,2',4-三羟基查耳酮                       | 257.126 1, 195.259 5, 157.380 2, 119.408 1 | ZX    | C         | i           |
| 9  | 8.73                | N    | 447.222 | 447.222 | 0.3                        | C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> O <sub>10</sub>               | 10-表苍术苷 A <sup>[14]</sup>           | 447.210 1, 403.181 2, 274.141 1, 128.033 7 | BZ    | D         | i           |
| 10 | 9.00                | P    | 211.133 | 211.132 | 0.6                        | C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>                | orientalol P <sup>[13]</sup>        | 211.131 5, 193.122 5                       | ZX    | E         | a, b        |
| 11 | 9.49                | P    | 190.049 | 190.049 | 0.3                        | C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>                | 3-羧基吲哚 <sup>[12]</sup>              | 190.107 8, 144.102 0                       | ZX    | A         | 内源          |
| 12 | 9.54                | N    | 179.033 | 179.033 | -0.2                       | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>                  | 咖啡酸*                                | 179.033 9, 135.043 8                       | BZ/ZX | B         |             |
| 13 | 9.61                | N    | 353.087 | 353.088 | 2.7                        | C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>                | 绿原酸*                                | 353.087 8, 315.506 7, 191.055 1, 179.044 4 | BZ/ZX | B         |             |
| 14 | 9.74                | P    | 211.133 | 211.132 | 0.9                        | C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>                | orientalol P isomer <sup>[13]</sup> | 211.034 4, 151.112 5                       | ZX    | E         | a~c         |
| 15 | 10.04               | N    | 367.103 | 367.102 | 2.8                        | C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub>                | 3-O-阿魏酰奎尼酸                          | 367.102 4, 299.151 2, 191.055 1, 173.044 1 | BZ/ZX | B         |             |
| 16 | 10.33               | N    | 447.223 | 447.222 | 1.4                        | C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> O <sub>10</sub>               | 苍术苷 A <sup>[15]</sup>               | 447.223 3, 285.171 3, 179.055 1, 119.033 1 | BZ    | D         | i           |
| 17 | 10.51               | N    | 353.087 | 353.088 | 3.0                        | C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>                | 隐绿原酸*                               | 353.087 8, 315.506 7, 191.055 1, 173.044 4 | BZ/ZX | B         |             |
| 18 | 12.25               | N    | 515.119 | 515.118 | 1.3                        | C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>               | 异绿原酸 A*                             | 515.119 4, 353.087 5, 191.055 1, 179.033 9 | BZ/ZX | B         |             |
| 19 | 13.01               | N    | 161.023 | 161.023 | -0.3                       | C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>                  | 7-羟基香豆素 isomer <sup>[11]</sup>      | 161.023 3, 131.033 8, 113.023 1, 73.027 9  | ZX    | F         | i           |
| 20 | 13.69               | N    | 367.103 | 367.102 | 2.2                        | C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub>                | 5-O-阿魏酰奎尼酸*                         | 367.102 4, 299.151 2, 191.055 1, 173.044 1 | BZ/ZX | B         |             |
| 21 | 14.04               | P    | 193.049 | 193.049 | 0.7                        | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>                 | 东莨菪内酯*                              | 193.049 7, 161.059 8, 133.064 9, 105.070 3 | BZ    | G         |             |
| 22 | 14.54               | P    | 437.201 | 437.202 | -2.7                       | C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> | 荭草酮 <sup>[13]</sup>                 | 437.215 8, 203.052 3, 139.012 6            | ZX    | E         |             |
| 23 | 14.74               | N    | 193.049 | 193.049 | 0.7                        | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>                | 阿魏酸*                                | 193.049 7, 178.026 0, 149.059 5, 134.035 9 | BZ/ZX | B         |             |
| 24 | 15.07               | N    | 161.023 | 161.023 | -0.6                       | C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>                  | 7-羟基香豆素 <sup>[12]</sup>             | 161.044 4, 131.033 9, 113.022 8            | ZX    | F         | d, f, i, j  |
| 25 | 16.55               | P    | 209.117 | 209.117 | 1.0                        | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>                | orientalol O <sup>[13]</sup>        | 209.117 2, 191.106 8, 163.111 9, 121.064 9 | ZX    | E         |             |
| 26 | 17.30               | P(I) | 273.109 | 273.109 | -0.2                       | C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>                | 4-酮基-白术内酯III <sup>[16]</sup>        | 273.110 0, 251.858 8, 216.567 5, 108.597 6 | BZ    | E         |             |
| 27 | 17.51               | P(I) | 383.146 | 383.149 | -8.8                       | C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> S              | 泽泻磺醇 D-乙酸酯 <sup>[13]</sup>          | 383.232 5, 269.457 4, 156.102 1            | ZX    | E         | i           |

表 1 (续)

| 峰号 | t <sub>R</sub> /min | 模式   | m/z     |         | 误差<br>(×10 <sup>-6</sup> ) | 化学式                                                           | 化合物名称                                                                                     | MS/MS 二级碎片                                            | 来源    | 化合物<br>类型 | 血清及<br>组织分布     |
|----|---------------------|------|---------|---------|----------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------|-----------|-----------------|
|    |                     |      | 实测值     | 理论值     |                            |                                                               |                                                                                           |                                                       |       |           |                 |
| 28 | 17.87               | P(I) | 323.125 | 323.128 | -9.7                       | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> S              | 泽泻磺醇 C <sup>[13]</sup>                                                                    | 323.146 8, 221.081 0, 190.062 2                       | ZX    | E         | a~j             |
| 29 | 18.79               | N    | 357.134 | 357.133 | 2.9                        | C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub>                | 松脂醇                                                                                       | 357.134 1, 236.336 0, 183.521 3, 151.038 7, 136.015 4 | ZX    | H         |                 |
| 30 | 18.79               | N    | 431.228 | 431.227 | 2.0                        | C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> O <sub>9</sub>                | (1S,4S,5S,7R,10R)-10, 11,14-trihydroxyguai-3-one-11-O-β-D-glucopyranoside <sup>[11]</sup> | 431.228 6, 269.175 5, 251.165 7, 101.022 9            | BZ    | H         |                 |
| 31 | 18.83               | N    | 515.119 | 515.118 | 1.5                        | C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>               | 异绿原酸 B*                                                                                   | 515.118 2, 353.087 0, 191.054 7, 173.044 8            | BZ/ZX | B         |                 |
| 32 | 18.90               | P(I) | 287.125 | 287.125 | -0.1                       | C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>                | alisguaione <sup>[13]</sup>                                                               | 287.125 2, 266.131 7, 164.414 9, 133.167 0            | ZX    | E         | a~j             |
| 33 | 19.23               | N    | 271.191 | 271.190 | 4.2                        | C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>                | alisorientols A <sup>[13]</sup>                                                           | 271.177 5, 229.155 3, 173.103 3, 131.081 1            | ZX    | E         | a~c, f, i       |
| 34 | 19.57               | P    | 267.159 | 267.159 | 0.2                        | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>                | 荭草素 M <sup>[13]</sup>                                                                     | 267.158 5, 249.148 5, 179.106 8, 135.080 5            | ZX    | E         | a~c, e~g, i, f  |
| 35 | 21.37               | N    | 515.119 | 515.118 | 1.5                        | C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>               | 异绿原酸 C*                                                                                   | 515.118 2, 353.087 0                                  | BZ/ZX | B         |                 |
| 36 | 21.99               | P    | 241.179 | 241.179 | 0.1                        | C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>                | 荭草素 A <sup>[17]</sup>                                                                     | 241.120 1, 219.726 4, 95.086 4                        | ZX    | E         |                 |
| 37 | 22.03               | P    | 441.202 | 441.202 | 0.3                        | C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | 二阿魏酰基-尸胺                                                                                  | 441.245 7, 361.214 2, 232.312 6                       | ZX    | F         |                 |
| 38 | 22.82               | P    | 219.138 | 219.138 | 0.8                        | C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>                | 荭草素 N <sup>[13]</sup>                                                                     | 219.138 2, 201.164 6, 173.132 2                       | ZX    | E         | a~c, g, i       |
| 39 | 23.00               | P(I) | 441.152 | 441.152 | -0.1                       | C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub>                | 丁香脂 <sup>[12]</sup>                                                                       | 441.152 3, 390.630 4, 301.049 1, 195.402 5            | ZX    | H         | a~d, f~j        |
| 40 | 23.71               | P    | 255.195 | 255.195 | 0.2                        | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>                | 泽泻酚 B <sup>[13]</sup>                                                                     | 255.120 4, 237.147 7, 200.276 4, 155.264 3            | ZX    | E         |                 |
| 41 | 24.46               | P    | 241.179 | 241.179 | 0.2                        | C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>                | clovandiol <sup>[13]</sup>                                                                | 241.120 1                                             | ZX    | E         |                 |
| 42 | 24.53               | P    | 441.202 | 441.202 | 0.5                        | C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | N,N'-二阿魏酰基-腐胺 <sup>[12]</sup>                                                             | 441.152 3, 390.630 4, 301.049 1, 195.402 5            | ZX    | F         | a~d, f, g, i, j |
| 43 | 24.92               | P    | 239.200 | 239.200 | 0.3                        | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>                | 1α,5β-guaia-6,7-en-4,10-diol <sup>[13]</sup>                                              | 239.200 8, 221.190 0, 203.179 6, 177.164 0, 147.116 9 | ZX    | E         |                 |
| 44 | 25.18               | N    | 285.040 | 285.039 | 3.5                        | C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>                | 木犀草素*                                                                                     | 285.207 0, 267.196 4, 223.206 2                       | ZX    | C         |                 |
| 45 | 25.92               | P    | 255.195 | 255.195 | 0.2                        | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>                | 荭草素 D <sup>[13]</sup>                                                                     | 255.135 5, 167.620 3, 142.522 6                       | ZX    | E         |                 |
| 46 | 27.80               | N    | 317.142 | 317.141 | 2.4                        | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> S              | 泽泻磺醇 B <sup>[13]</sup>                                                                    | 317.142 5, 248.960 1, 180.971 6, 112.984 2            | ZX    | E         |                 |
| 47 | 28.54               | P    | 245.078 | 245.076 | 7.1                        | C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>  | 尿苷*                                                                                       | 245.138 4, 189.112 2, 125.096 3, 107.086 0            | BZ/ZX | A         | 内源              |
| 48 | 29.64               | N    | 359.222 | 359.221 | 3.1                        | C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>                | 泽泻醇 I                                                                                     | 359.124 5, 315.135 4, 193.061 0, 151.049 9            | ZX    | E         |                 |
| 49 | 29.83               | P    | 221.190 | 221.190 | 0.5                        | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O                             | 泽泻烯醇 <sup>[18]</sup>                                                                      | 221.190 2, 203.179 6, 177.164 2, 121.101 4            | ZX    | E         | d, f, i, j      |

表 1 (续)

| 峰号 | $t_R/\text{min}$ | 模式   | $m/z$   |         | 误差<br>( $\times 10^{-6}$ ) | 化学式                                    | 化合物名称                                            | MS/MS 二级碎片                                                  | 来源 | 化合物<br>类型 | 血清及<br>组织分布        |
|----|------------------|------|---------|---------|----------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----|-----------|--------------------|
|    |                  |      | 实测值     | 理论值     |                            |                                        |                                                  |                                                             |    |           |                    |
| 50 | 30.09            | P    | 345.242 | 345.242 | 0.1                        | $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_3$ | 泽泻醇 R <sup>[13]</sup>                            | 345.242 5, 327.232 1,<br>189.164 4                          | ZX | E         | a~j                |
| 51 | 30.56            | P    | 279.193 | 279.195 | -8.6                       | $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_3$ | atractylmacrol C <sup>[14]</sup>                 | 279.193 1, 189.471 0,<br>149.023 5                          | BZ | E         | a, b               |
| 52 | 30.70            | P    | 289.141 | 289.143 | -8.4                       | $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$ | diacetyl-atractylodiol <sup>[11]</sup>           | 289.177 6, 257.151 4,<br>166.741 2, 135.041 6               | BZ | H         |                    |
| 53 | 30.85            | P    | 249.148 | 249.148 | 0.1                        | $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ | 白术内酯III*                                         | 249.197 4, 193.122 4,<br>137.059 8                          | BZ | E         | d, f, j            |
| 54 | 31.17            | P(I) | 545.345 | 545.344 | 0.8                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_7$ | 16 $\beta$ -过氧泽泻醇 E <sup>[13]</sup>              | 545.345 5, 458.810 6,<br>336.850 4, 259.960 7               | ZX | E         | i                  |
| 55 | 31.88            | N    | 251.165 | 251.164 | 3.1                        | $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ | 荜草素 L <sup>[13]</sup>                            | 251.103 5, 221.092 6,<br>164.070 6, 147.043 9               | ZX | E         | a, b               |
| 56 | 31.93            | P(I) | 259.166 | 259.166 | -0.1                       | $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ | 泽泻萜醇 F <sup>[13]</sup>                           | 259.166 8, 207.109 5,<br>152.583 6, 114.165 2               | ZX | E         |                    |
| 57 | 32.04            | P(I) | 525.318 | 525.318 | 0.2                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_6$ | 20-羟基泽泻醇 C <sup>[13]</sup>                       | 525.320 4, 447.463 5,<br>335.075 0, 296.712 4               | ZX | E         | a~f                |
| 58 | 32.17            | N    | 411.253 | 411.253 | 2.0                        | $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_4$ | 17- <i>epi</i> -alisolide <sup>[13]</sup>        | 411.254 0, 367.264 2,<br>325.216 6, 207.917 8               | ZX | E         | a, b, d, g, h      |
| 59 | 32.18            | P    | 431.279 | 431.279 | 0.1                        | $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_5$ | alisolide C <sup>[13]</sup>                      | 431.278 7, 413.270 4,<br>145.101 1, 119.086 0               | ZX | E         | a~j                |
| 60 | 32.41            | P    | 205.195 | 205.195 | 0.2                        | $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$           | 吉马烯 D <sup>[13]</sup>                            | 205.158 8, 187.148 3,<br>149.023 6, 119.085 6               | ZX | E         |                    |
| 61 | 32.51            | P    | 545.344 | 545.347 | -4.3                       | $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_7$ | 泽泻内酯-23-乙酸酯 <sup>[13]</sup>                      | 545.349 0, 200.218 2,<br>150.236 1                          | ZX | E         | i                  |
| 62 | 32.58            | P(I) | 523.303 | 523.303 | 0.5                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_6$ | alisolide H <sup>[13]</sup>                      | 523.303 3                                                   | ZX | E         | g, i               |
| 63 | 32.65            | P(I) | 545.345 | 545.344 | 0.7                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_7$ | 5 $\beta$ ,29-二羟基泽泻醇 A <sup>[13]</sup>           | 545.349 3, 467.315 2,<br>386.333 0, 245.559 3               | ZX | E         | d, f~j             |
| 64 | 33.05            | P(I) | 523.303 | 523.303 | 0.1                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_6$ | 3-O-16-O-11-无水硫醇 A <sup>[13]</sup>               | 523.303 1                                                   | ZX | E         | a~g, j             |
| 65 | 33.09            | P(I) | 525.319 | 525.318 | 0.5                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_6$ | 泽泻醇 O                                            | 525.319 3, 333.279 3                                        | ZX | E         | a~j                |
| 66 | 33.52            | P    | 527.334 | 527.336 | -4.7                       | $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_6$ | 泽泻醇 J-23-乙酸酯 <sup>[13]</sup>                     | 527.334 5, 338.681 4,<br>190.237 3                          | ZX | E         | a~j                |
| 67 | 33.54            | N    | 485.326 | 485.326 | 0.8                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_5$ | 泽泻醇 C <sup>[13]</sup>                            | 485.329 9, 467.316 3,<br>367.263 8, 200.911 0               | ZX | E         | a~b, d, f,<br>h, i |
| 68 | 33.54            | N    | 503.337 | 503.336 | 1.5                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_6$ | 16 $\beta$ -过氧泽泻醇 B <sup>[13]</sup>              | 503.344 5, 485.326 7,<br>367.264 2, 188.449 8,<br>111.007 5 | ZX | E         | a~b, d,<br>f~j     |
| 69 | 33.63            | P    | 547.362 | 547.362 | -0.1                       | $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_7$ | 16 $\beta$ -羟基过氧泽泻醇 B 23-<br>乙酸酯 <sup>[13]</sup> | 547.356 8, 529.352 4,<br>469.328 8, 451.321 5               | ZX | E         | a~c, i             |
| 70 | 33.66            | P    | 529.352 | 529.352 | 0.6                        | $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_6$ | 泽泻醇 Q-23-乙酸酯 <sup>[13]</sup>                     | 529.352 4, 405.940 3,<br>127.385 5                          | ZX | E         | a~d, f             |
| 71 | 33.81            | P(I) | 497.324 | 497.323 | 1.3                        | $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_5$ | 泽泻醇 F                                            | 497.324 4                                                   | ZX | E         | g, i               |
| 72 | 33.95            | P    | 231.138 | 231.138 | 0.3                        | $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ | 白术内酯*                                            | 231.138 0, 213.112 6,<br>203.196 7, 185.132 7               | BZ | E         | a~j                |
| 73 | 34.21            | P(I) | 311.236 | 311.234 | -0.3                       | $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$   | 泽泻二萜醇 <sup>[19]</sup>                            | 311.185 8, 293.175 2,<br>255.122 0, 237.112 4               | ZX | E         |                    |

表 1 (续)

| 峰号 | t <sub>R</sub> /min | 模式   | m/z     |         | 误差<br>(×10 <sup>-6</sup> ) | 化学式                                            | 化合物名称                                            | MS/MS 二级碎片                                                  | 来源 | 化合物<br>类型 | 血清及<br>组织分布        |
|----|---------------------|------|---------|---------|----------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----|-----------|--------------------|
| 74 | 34.28               | P(I) | 259.166 | 259.166 | 0.3                        | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | 荛草素 C <sup>[13]</sup>                            | 259.167 1, 152.111 7,<br>125.221 0                          | ZX | E         |                    |
| 75 | 34.32               | P    | 529.353 | 529.352 | 1.1                        | C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> O <sub>6</sub> | alisolide G <sup>[13]</sup>                      | 529.356 3, 451.320 0,<br>415.283 7, 199.148 6               | ZX | E         | a~f, h, j          |
| 76 | 34.32               | P    | 547.363 | 547.362 | 0.5                        | C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>7</sub> | 16-氧代-泽泻醇 A 23-乙酸<br>酯 <sup>[13]</sup>           | 547.363 2, 529.352 7,<br>469.330 6, 451.320 0,<br>415.285 2 | ZX | E         | a, b, i            |
| 77 | 34.41               | N    | 501.322 | 501.321 | 2.3                        | C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>6</sub> | alisolide D <sup>[13]</sup>                      | 501.325 1, 483.311 9,<br>470.803 5, 395.252 4               | ZX | E         |                    |
| 78 | 34.57               | P    | 205.195 | 205.195 | 0.7                        | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 大根香叶烯 C <sup>[13]</sup>                          | 205.195 1                                                   | ZX | E         | i                  |
| 79 | 34.71               | P    | 487.342 | 487.341 | 0.5                        | C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub> | 16S,24S-二羟基-24-脱乙酰<br>基-泽泻醇 O <sup>[13]</sup>    | 487.344 0, 469.331 8,<br>415.284 1, 353.247 6               | ZX | E         | d, f, j            |
| 80 | 34.73               | N    | 503.337 | 503.336 | 2.3                        | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub> | 16-氧代-泽泻醇 A <sup>[13]</sup>                      | 503.338 2, 445.296 7,<br>342.219 8, 256.791 3               | ZX | E         |                    |
| 81 | 34.82               | P    | 239.200 | 239.200 | 1.3                        | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> | eudesma-4(14)-ene-1β,6α-<br>diol <sup>[13]</sup> | 239.200 8, 221.190 0,<br>203.179 6, 177.164 0               | ZX | E         |                    |
| 82 | 34.88               | N    | 519.332 | 519.331 | 1.3                        | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>7</sub> | 泽泻醇 P <sup>[13]</sup>                            | 519.332 7, 383.259 2,<br>343.227 6                          | ZX | E         | f                  |
| 83 | 35.09               | N    | 253.180 | 253.179 | 3.2                        | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> | 荛草素 B <sup>[17]</sup>                            | 253.143 9, 209.154 0,<br>128.205 0                          | ZX | E         |                    |
| 84 | 35.15               | P    | 487.342 | 487.341 | 0.4                        | C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub> | 16-氧代-11-脱水泽泻醇 A<br>isomer <sup>[13]</sup>       | 487.342 0, 487.340 0,<br>469.333 6, 355.263 1               | ZX | E         | a~d, f, g, i,<br>j |
| 85 | 35.18               | P(I) | 259.166 | 259.166 | -0.2                       | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | 4β,1,2-二羟基愈创木-6,10-<br>二烯 <sup>[13]</sup>        | 259.166 9, 224.362 5,<br>198.158 7, 181.160 0               | ZX | E         | a~j                |
| 86 | 35.26               | P    | 547.363 | 547.362 | 0.8                        | C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>7</sub> | 16-氧代-泽泻醇 A 24-乙酸<br>酯 <sup>[13]</sup>           | —                                                           | ZX | E         | i                  |
| 87 | 35.37               | P    | 203.179 | 203.179 | 0.7                        | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>                | 白术内酯VI <sup>[20]</sup>                           | 203.179 6, 161.132 6,<br>147.116 9, 105.070 3               | BZ | E         |                    |
| 88 | 35.37               | P(I) | 391.224 | 391.224 | 0.1                        | C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> | 泽泻醇 G <sup>[13]</sup>                            | 391.224 1, 199.686 6,<br>149.023 1                          | ZX | E         | a, b, d~f,<br>h~j  |
| 89 | 35.44               | P    | 233.153 | 233.153 | 0.2                        | C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 白术内酯II isomer <sup>[19]</sup>                    | 233.153 6, 215.143 0,<br>187.148 3, 151.075 6               | BZ | E         |                    |
| 90 | 35.46               | N    | 427.248 | 427.247 | 2.2                        | C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> O <sub>5</sub> | alisolide A <sup>[13]</sup>                      | 427.248 2, 243.318 3,<br>159.854 3, 120.124 7               | ZX | E         | f, g               |
| 91 | 35.55               | P(I) | 553.350 | 553.350 | 0.3                        | C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>6</sub> | 23-乙酰泽泻酮 B isomer <sup>[17]</sup>                | 553.349 4                                                   | ZX | E         |                    |
| 92 | 35.76               | P    | 205.195 | 205.195 | 0.7                        | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | δ-榄香烯 <sup>[21]</sup>                            | 205.195 1                                                   | ZX | E         |                    |
| 93 | 35.78               | N    | 503.337 | 503.336 | 2.1                        | C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>6</sub> | alisanol M <sup>[13]</sup>                       | 503.340 1, 342.220 4,<br>287.202 2, 146.964 6               | ZX | E         | g, i               |
| 94 | 35.94               | P(I) | 553.349 | 553.350 | -0.1                       | C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>6</sub> | 23-乙酰泽泻酮 B <sup>[17]</sup>                       | 553.349 9                                                   | ZX | E         |                    |
| 95 | 35.96               | N    | 467.316 | 467.315 | 1.4                        | C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub> | alisanol J <sup>[13]</sup>                       | 467.228 6, 421.222 1,<br>259.170 3, 169.501 1               | ZX | E         | a~d, f, i, j       |
| 96 | 35.98               | P    | 487.342 | 487.341 | 0.3                        | C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub> | 4β,1,2-二羟基愈创木-6,10-<br>二烯 isomer <sup>[13]</sup> | 487.349 7, 451.321 7,<br>415.284 8, 332.324 6               | ZX | E         | 内源                 |
| 97 | 36.05               | P    | 233.153 | 233.153 | 0.2                        | C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 白术内酯II*                                          | 233.153 6, 215.143 2,<br>187.148 1, 151.075 5               | BZ | E         | f, j               |

表 1 (续)

| 峰号  | $t_R/\text{min}$ | 模式    | $m/z$   |         | 误差<br>( $\times 10^{-6}$ ) | 化学式                                    | 化合物名称                                                                                 | MS/MS 二级碎片                                                  | 来源 | 化合物<br>类型 | 血清及<br>组织分布    |
|-----|------------------|-------|---------|---------|----------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----|-----------|----------------|
|     |                  |       | 实测值     | 理论值     |                            |                                        |                                                                                       |                                                             |    |           |                |
| 98  | 36.16            | P     | 529.350 | 529.352 | -3.8                       | $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_6$ | 泽泻醇 C isomer <sup>[13]</sup>                                                          | 529.351 6, 490.026 3,<br>403.847 9                          | ZX | E         | a, d, f~j      |
| 99  | 36.27            | P(I)  | 261.182 | 261.182 | -0.1                       | $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ | 1 $\alpha$ H,5 $\alpha$ H-guaia-6-ene-4 $\beta$ ,<br>10 $\beta$ -diol <sup>[13]</sup> | 261.182 4, 211.928 5,<br>134.889 9                          | ZX | E         |                |
| 100 | 36.36            | N     | 503.337 | 503.336 | 2.3                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_6$ | alisolide E <sup>[13]</sup>                                                           | 503.303 8, 366.689 8,<br>255.592 1, 221.154 3               | ZX | E         |                |
| 101 | 36.43            | N     | 411.253 | 411.253 | 1.7                        | $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_4$ | alisolide <sup>[13]</sup>                                                             | 411.254 0, 367.264 2,<br>325.216 6, 207.917 8               | ZX | E         | a, b           |
| 102 | 36.49            | P(I)  | 511.339 | 511.339 | 0.8                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$ | 泽泻醇 F isomer <sup>[13]</sup>                                                          | 511.344 9, 464.747 6,<br>379.994 4, 332.929 4               | ZX | E         | a~c, i         |
| 103 | 36.54            | N     | 435.274 | 435.274 | 1.8                        | $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_6$ | 泽泻二萜苷 <sup>[18]</sup>                                                                 | 435.275 6, 146.964 5,<br>103.334 1                          | ZX | E         |                |
| 104 | 36.60            | P(II) | 308.162 | 308.161 | 1.6                        | $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5$ | 白术内酯IV <sup>[19]</sup>                                                                | 308.258 5, 291.231 6,<br>235.169 8, 193.158 6               | BZ | E         |                |
| 105 | 36.78            | P(I)  | 261.182 | 261.182 | -0.2                       | $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ | 1S,5S-guaia-6,7-en-4,10-<br>diol <sup>[13]</sup>                                      | 261.183 0, 172.107 7,<br>107.967 3                          | ZX | E         |                |
| 106 | 36.88            | P     | 487.342 | 487.341 | 0.3                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_5$ | 16-氧代-11-脱水泽泻醇 A <sup>[17]</sup>                                                      | 487.340 0, 469.333 6,<br>355.263 1                          | ZX | E         | i              |
| 107 | 37.10            | P(I)  | 553.351 | 553.350 | 2.8                        | $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_6$ | 23-乙酰泽泻醇 S <sup>[13]</sup>                                                            | 553.353 0, 486.345 1,<br>241.391 4                          | ZX | E         | j              |
| 108 | 37.15            | N     | 509.326 | 509.326 | 1.3                        | $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_5$ | 23-乙酰泽泻醇 L <sup>[13]</sup>                                                            | 509.327 6, 449.306 2,<br>237.519 7, 124.711 7               | ZX | E         | a~c            |
| 109 | 37.17            | P     | 489.357 | 489.357 | 0.3                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$ | 泽泻醇 F isomer <sup>[21]</sup>                                                          | 489.358 3, 453.336 2,<br>399.289 4                          | ZX | E         | d, i, j        |
| 110 | 37.17            | P(I)  | 551.334 | 551.334 | 0.1                        | $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_6$ | 23-乙酰泽泻醇 C*                                                                           | 551.334 0, 535.103 9,<br>491.314 6, 387.500 6               | ZX | E         | a, c~f, h, j   |
| 111 | 37.30            | N     | 537.316 | 537.355 | 1.1                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_7$ | 泽泻醇 P isomer <sup>[13]</sup>                                                          | 537.317 1, 385.845 0,<br>254.684 8, 185.064 6               | ZX | E         | a~d, f~h,<br>j |
| 112 | 37.49            | P     | 230.154 | 230.153 | 0.6                        | $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ON}$  | 白术内酰胺 <sup>[16]</sup>                                                                 | 230.247 9, 212.237 4,<br>197.950 3, 118.422 4               | BZ | A         |                |
| 113 | 37.57            | P     | 303.231 | 303.231 | 0.1                        | $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ | 16(R)-对映-贝壳杉烷-2,12-<br>二酮 <sup>[18]</sup>                                             | 303.231 8, 285.221 9,<br>245.190 0, 201.163 6               | ZX | E         |                |
| 114 | 37.67            | P(I)  | 511.340 | 511.339 | 1.4                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$ | 11-脱氧-16-氧代-泽泻醇<br>A <sup>[13]</sup>                                                  | 511.339 8, 478.304 1,<br>451.322 0, 357.525 5,<br>265.276 4 | ZX | E         | a~h, j         |
| 115 | 37.79            | N     | 483.311 | 483.310 | 2.1                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_5$ | 泽泻醇 A isomer <sup>[13]</sup>                                                          | 483.272 3, 451.355 6,<br>255.232 8, 152.994 4               | ZX | E         |                |
| 116 | 37.95            | P(I)  | 553.350 | 553.350 | 0.4                        | $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_6$ | 24-乙酰泽泻醇 F <sup>[13]</sup>                                                            | 553.353 0, 486.345 1,<br>241.391 4                          | ZX | E         |                |
| 117 | 38.25            | N     | 431.279 | 431.279 | 1.5                        | $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_5$ | 13 $\beta$ ,17 $\beta$ -环氧-24,25,26,27-<br>四氢萜-泽泻醇 A-23-<br>oic acid <sup>[13]</sup>  | 431.280 3, 351.270 2,<br>233.153 9, 197.117 6               | ZX | E         | a~h, j         |
| 118 | 38.30            | P     | 255.195 | 255.195 | -0.1                       | $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$ | 4 $\alpha$ ,10 $\alpha$ -dihydroxy-5 $\beta$ -H-<br>guaj-6-en <sup>[13]</sup>         | 255.135 7, 176.932 3,<br>101.043 4                          | ZX | E         |                |
| 119 | 38.31            | P     | 489.357 | 489.357 | 0.2                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$ | 15,16-二氢泽泻醇 A <sup>[13]</sup>                                                         | 489.211 1, 390.894 9,<br>306.257 5                          | ZX | E         | a~b, d~i       |

表 1 (续)

| 峰号  | t <sub>R</sub> /min | 模式   | m/z     |         | 误差<br>(×10 <sup>-6</sup> ) | 化学式                                            | 化合物名称                                                 | MS/MS 二级碎片                                                  | 来源 | 化合物<br>类型 | 血清及<br>组织分布  |
|-----|---------------------|------|---------|---------|----------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----|-----------|--------------|
|     |                     |      | 实测值     | 理论值     |                            |                                                |                                                       |                                                             |    |           |              |
| 120 | 38.54               | N    | 515.337 | 515.336 | 1.5                        | C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub> | 11,24-去羟基泽泻醇 H <sup>[13]</sup>                        | 515.300 9, 497.289 9,<br>411.253 8, 367.263 9               | ZX | E         |              |
| 121 | 38.59               | P(I) | 493.329 | 493.328 | 0.6                        | C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub> | 25-脱水泽泻醇 F <sup>[13]</sup>                            | 493.329 5, 364.994 1,<br>301.759 5, 154.717 4               | ZX | E         | a~d, f, h~j  |
| 122 | 38.68               | N    | 253.180 | 253.179 | 3.7                        | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> | 荜草素 E <sup>[17]</sup>                                 | 253.217 0, 197.417 7                                        | ZX | E         | a            |
| 123 | 38.77               | P(I) | 571.360 | 571.360 | 0.5                        | C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>7</sub> | 13β,17β-环氧-24-乙酰泽泻醇 A <sup>[13]</sup>                 | 571.362 2, 528.033 5,<br>282.713 7, 231.051 3               | ZX | E         | i            |
| 124 | 38.84               | P(I) | 553.351 | 553.350 | 3.1                        | C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>6</sub> | 16β-乙酰氧基泽泻醇 B <sup>[13]</sup>                         | —                                                           | ZX | E         |              |
| 125 | 39.13               | P    | 471.347 | 471.346 | 0.8                        | C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub> | 泽泻醇 H isomer <sup>[13]</sup>                          | 471.308 7, 443.844 5,<br>389.733 1, 252.191 0               | ZX | E         |              |
| 126 | 39.46               | P(I) | 493.329 | 493.328 | 0.6                        | C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub> | 24-去乙酰泽泻醇 O <sup>[13]</sup>                           | 493.329 5, 364.994 1                                        | ZX | E         | a~d, f, i, j |
| 127 | 39.49               | P    | 531.368 | 531.368 | 1.3                        | C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>6</sub> | 泽泻酮 A 23-乙酸酯 <sup>[13]</sup>                          | 531.355 2, 513.354 6,<br>363.268 9, 227.504 0               | ZX | E         |              |
| 128 | 39.71               | P(I) | 511.339 | 511.339 | 0.8                        | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub> | 13β,17β-环氧泽泻醇 B <sup>[13]</sup>                       | 511.343 4, 406.768 4,<br>291.943 8, 255.433 0               | ZX | E         | a~j          |
| 129 | 40.17               | P(I) | 493.329 | 493.328 | 0.6                        | C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub> | 16,23-氧化泽泻醇 B <sup>[13]</sup>                         | 493.329 5, 364.994 1                                        | ZX | E         | f, i, j      |
| 130 | 40.46               | P(I) | 553.350 | 553.350 | 0.2                        | C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>6</sub> | 16α-乙酰氧基泽泻醇 B <sup>[13]</sup>                         | 553.349 0, 421.058 8,<br>262.330 7                          | ZX | E         | a~f, h~j     |
| 131 | 40.60               | P    | 579.292 | 579.295 | -4.2                       | C <sub>34</sub> H <sub>42</sub> O <sub>8</sub> | 双白术内酯II <sup>[22]</sup>                               | 579.292 8                                                   | BZ | E         | d~j          |
| 132 | 40.67               | P(I) | 511.339 | 511.339 | -0.2                       | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub> | 新泽西醇 <sup>[13]</sup>                                  | 511.345 7, 250.486 3,<br>177.144 4                          | ZX | E         |              |
| 133 | 40.77               | P    | 469.331 | 469.331 | -0.1                       | C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub> | 泽泻醇 E <sup>[13]</sup>                                 | 469.332 8, 451.321 3,<br>322.867 6                          | ZX | E         |              |
| 134 | 40.79               | N    | 443.243 | 443.242 | 2.3                        | C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> | alisolide B <sup>[13]</sup>                           | 443.243 9, 383.222 8,<br>355.224 9, 259.240 1,<br>154.249 2 | ZX | E         | i            |
| 135 | 40.81               | P(I) | 513.355 | 513.355 | 0.2                        | C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>5</sub> | 泽泻醇 E isomer <sup>[21]</sup>                          | 513.319 9, 366.176 9,<br>203.946 5                          | ZX | E         | a, b, g, i   |
| 136 | 40.83               | N    | 519.332 | 519.331 | 1.2                        | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>7</sub> | 7α,12α-二羟基-24-氧代泽泻醇 A <sup>[13]</sup>                 | 519.332 5, 353.249 5,<br>146.072 9                          | ZX | E         | a~c, e, g~i  |
| 137 | 40.88               | P(I) | 511.339 | 511.339 | 0.4                        | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub> | 16-O-23-脱氧硫醇 A <sup>[13]</sup>                        | 511.339 6                                                   | ZX | E         |              |
| 138 | 40.92               | P(I) | 553.350 | 553.350 | 0.4                        | C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>6</sub> | 16β-羟基-23-乙酰泽泻醇 B <sup>[13]</sup>                     | 553.349 0, 421.058 8,<br>262.330 7                          | ZX | E         | a            |
| 139 | 40.97               | N    | 561.343 | 561.342 | 2.1                        | C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>8</sub> | 12-羟基-16-氧代-泽泻醇 A 24-乙酸酯 <sup>[13]</sup>              | 561.343 0, 501.320 9,<br>369.243 8                          | ZX | E         | a, b, g, i   |
| 140 | 41.12               | P    | 283.226 | 283.226 | -1.3                       | C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> | 10-O-乙基-环氧泽泻烯 <sup>[13]</sup>                         | —                                                           | ZX | E         |              |
| 141 | 41.15               | N    | 293.212 | 293.211 | 4.1                        | C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> | (9Z,11E,15Z)-13-hydroxy-9,11,15-octadecatrienoic acid | 293.179 1, 157.010 2,<br>113.095 8                          | BZ | H         |              |
| 142 | 41.16               | P(I) | 513.355 | 513.355 | 0.3                        | C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>5</sub> | 泽泻醇 A*                                                | 513.255 4, 495.344 1,<br>405.146 6, 347.133 1               | ZX | E         | a~j          |
| 143 | 41.22               | N    | 297.206 | 297.206 | 1.9                        | C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> | 荜草醇 E 6-乙酸酯 <sup>[13]</sup>                           | 297.243 2, 253.253 2,<br>117.085 7                          | ZX | E         |              |
| 144 | 41.23               | P(I) | 553.366 | 553.350 | 0.9                        | C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>6</sub> | 23-乙酰泽泻醇 N <sup>[13]</sup>                            | 553.293 0, 295.764 6,<br>228.145 1                          | ZX | E         | a~c          |

表 1 (续)

| 编号  | $t_R/\text{min}$ | 模式   | $m/z$   |         | 误差<br>( $\times 10^{-6}$ ) | 化学式                                            | 化合物名称                                                        | MS/MS 二级碎片                                 | 来源    | 化合物<br>类型 | 血清及<br>组织分布  |
|-----|------------------|------|---------|---------|----------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------|-----------|--------------|
|     |                  |      | 实测值     | 理论值     |                            |                                                |                                                              |                                            |       |           |              |
| 145 | 41.27            | P(I) | 493.329 | 493.328 | 0.6                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$         | 泽泻醇 U <sup>[13]</sup>                                        | 493.329 5, 364.994 1                       | ZX    | E         | a~c, f       |
| 146 | 41.27            | P    | 515.373 | 515.373 | 1.4                        | $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_5$         | 25-脱水泽泻醇 A-11-乙酸酯 <sup>[13]</sup>                            | 515.335 1, 181.181 0                       | ZX    | E         |              |
| 147 | 41.31            | P(I) | 511.339 | 511.339 | 0.2                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$         | 7 $\alpha$ -羟基-24-氧代泽泻醇 A <sup>[13]</sup>                    | 511.339 7, 293.114 7, 182.146 1            | ZX    | E         | a            |
| 148 | 41.37            | P    | 267.231 | 267.231 | -0.1                       | $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2$         | 10-羟基-7,10-环氧水杨醛 <sup>[17]</sup>                             | 267.155 7, 134.517 9                       | ZX    | E         |              |
| 149 | 41.38            | P    | 469.331 | 469.331 | 0.5                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_4$         | 泽泻醇 L <sup>[13]</sup>                                        | 469.331 3, 397.271 0, 199.146 7            | ZX    | E         | h            |
| 150 | 41.45            | P(I) | 497.362 | 497.360 | 0.2                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_4$         | 11-去氧泽泻醇 A <sup>[17]</sup>                                   | 497.349 8, 479.351 0, 419.330 3, 297.237 4 | ZX    | E         | a~d, f       |
| 151 | 41.45            | P(I) | 537.355 | 537.355 | 0.2                        | $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_5$         | 23-乙酰泽泻醇 B*                                                  | 537.255 2, 467.163 5, 359.451 3            | ZX    | E         | a~c, e~j     |
| 152 | 41.48            | P(I) | 495.344 | 495.344 | 0.1                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$         | 泽泻醇 B*                                                       | 495.344 7, 381.136 1, 265.956 8            | ZX    | E         | a~f, i, j    |
| 153 | 41.48            | P    | 455.352 | 455.352 | 0.1                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$         | 泽泻醇 I isomer <sup>[13]</sup>                                 | 455.352 4, 339.267 9, 205.158 7            | ZX    | E         | a~d, f, i, j |
| 154 | 41.55            | P    | 503.377 | 503.373 | 9.1                        | $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_5$         | 25-脱水泽泻醇 F isomer <sup>[17]</sup>                            | 503.338 9, 485.327 0, 431.280 6, 413.268 2 | ZX    | E         | a~j          |
| 155 | 41.57            | N    | 249.149 | 249.148 | 2.9                        | $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$         | 7-O-7,8-secoeudesma-4(15),11-dien-8-oic acid <sup>[14]</sup> | 249.149 3, 205.158 9, 112.984 2            | BZ/ZX | H         | a~j          |
| 156 | 41.73            | P    | 457.368 | 457.367 | 1.4                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$         | 11-脱氧-25-脱水泽泻醇 E <sup>[13]</sup>                             | 457.256 8, 440.534 5, 395.254 0            | ZX    | E         |              |
| 157 | 41.84            | P    | 441.336 | 441.336 | 0.3                        | $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_3$         | 泽泻醇 H <sup>[13]</sup>                                        | 441.246 6, 390.901 6, 300.239 1            | ZX    | E         |              |
| 158 | 41.98            | P    | 457.369 | 457.367 | 3.3                        | $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$         | 24-表泽泻醇 D <sup>[13]</sup>                                    | —                                          | ZX    | E         |              |
| 159 | 42.26            | P    | 427.389 | 427.393 | -9.0                       | $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$           | $\beta$ -香树脂醇                                                | 427.267 2, 358.353 5, 247.738 4            | BZ/ZX | E         | a~j          |
| 160 | 42.26            | P    | 457.367 | 457.367 | -0.7                       | $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$         | 泽泻醇 D <sup>[13]</sup>                                        | —                                          | ZX    | E         |              |
| 161 | 42.90            | P    | 455.351 | 455.352 | -0.2                       | $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$         | 泽泻醇 X <sup>[13]</sup>                                        | 455.276 7, 184.855 6                       | ZX    | E         |              |
| 162 | 43.74            | N    | 317.139 | 317.141 | -7.7                       | $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{S}$ | 泽泻磺醇 D <sup>[13]</sup>                                       | 317.139 3, 248.959 7, 180.971 6, 151.373 6 | ZX    | E         |              |

P-[M+H]<sup>+</sup>, P(I)-[M+Na]<sup>+</sup>, P(II)-[M+2H]<sup>+</sup>, N-[M-H]<sup>-</sup>; \*对照品比对; A-生物碱类, B-有机酸类, C-黄酮类, D-苷类, E-萜类, F-苯丙素类, G-香豆素类, H-其他类; a~c 分别是血清 0.5、1、3 h, d-肺脏, e-心脏, f-脾脏, g-肝脏, h-肾脏, i-回肠, j-脂肪; BZ-白术、ZX-泽泻。  
P-[M+H]<sup>+</sup>, P(I)-[M+Na]<sup>+</sup>, P(II)-[M+2H]<sup>+</sup>, N-[M-H]<sup>-</sup>; \*confirmed by standard; A-alkaloids, B-organic acids, C-flavonoids, D-glycosides, E-terpenoids, F-phenylpropanoids, G-coumarins, H-others; a~c are serum 0.5, 1, 3 h, d-lung, e-heart, f-spleen, g-liver, h-kidney, i-ileum, j-fat; BZ-*A. macrocephala* Koidz., ZX-*A. plantago-aquatica* Linn.

各 2 种、香豆素类 1 种以及其他类 6 种。其中 21 种化学成分经对照品比对确证。

3.2 萜类成分的质谱裂解表征

从泽泻汤中鉴定获得萜类 128 种(倍半萜类 43 种、三萜类 82 种、二萜类 3 种),除白术内酯(I、II、III)属于来源于白术药材外,其他萜类化合物均来自泽泻,由此可知,泽泻含有丰富的萜类化合物,包括倍半萜、二萜、三萜类化合物。萜类化合物其含氧和不同饱和程度的衍生物,一般侧链含有酚羟

基、糖苷,在质谱条件下易丢失。为了进一步证实鉴定结果的准确性、合理性,倍半萜的裂解规律以白术的特异性成分 72(白术内酯 I)和 97(白术内酯 II)为例,推测半萜类化合物在质谱中可能的裂解途径。化合物 72 在正离子模式下,提取到准分子  $m/z$  231.138 0 [M+H]<sup>+</sup> 碎片离子峰,经 Xcalibur 4.2 软件拟合组成元素为  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , 二级质谱下,准分子离子可能丢失甲基(-CH<sub>3</sub>)和二氧化碳(-CO<sub>2</sub>) 2 种情况,产生  $m/z$  215.112 6 [M+H-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>、185.132 7

$[M+H-CO_2]^+$  碎片离子, 其中  $m/z$  215.112 6 碎片离子丢失甲基, 产生  $m/z$  203.106 7  $[M+H-CH_3-CH_3]^+$  碎片离子。根据化合物 **72** 在一级质谱下的相对保留时间, 二级质谱提供的碎片离子、拟合出的元素组成与白术内酯 I 对照品提供的信息一致, 故鉴定 **72** 为白术内酯 I, 对应的质谱裂解途径见图 2-A。

同样模式下, 提取到化合物 **97** 的准分子  $m/z$  233.153 6  $[M+H]^+$  碎片离子峰, 经 Xcalibur 4.2 软件拟合组成元素为  $C_{15}H_{20}O_2$ , 二级质谱下, 准分子可

能丢失  $-CH_3-H_2$ 、 $-C_3H_{10}$ 、 $-C_3H_4O$  碎片离子, 产生  $m/z$  215.143 2  $[M+H-CH_3-H_2]^+$ 、187.148 1  $[M+H-C_3H_{10}]^+$ 、177.091 1  $[M+H-C_3H_4O]^+$  3 个碎片离子。其中  $m/z$  187.148 1 再次分别丢失  $-3C$  和  $-C-2CO_2$  并发生重排, 产生  $m/z$  151.075 5  $[M+H-CH_3-H_2-3C]^+$ 、119.085 8  $[M+H-CH_3-H_2-C-2CO_2]^+$  碎片离子。根据化合物 **97** 在一级质谱下的相对保留时间, 二级质谱提供的碎片离子、元素组成与白术内酯 II 对照品提供的信息一致, 故鉴定 **97** 为白术内酯 II, 对应的质谱裂解途径见图 2-B。

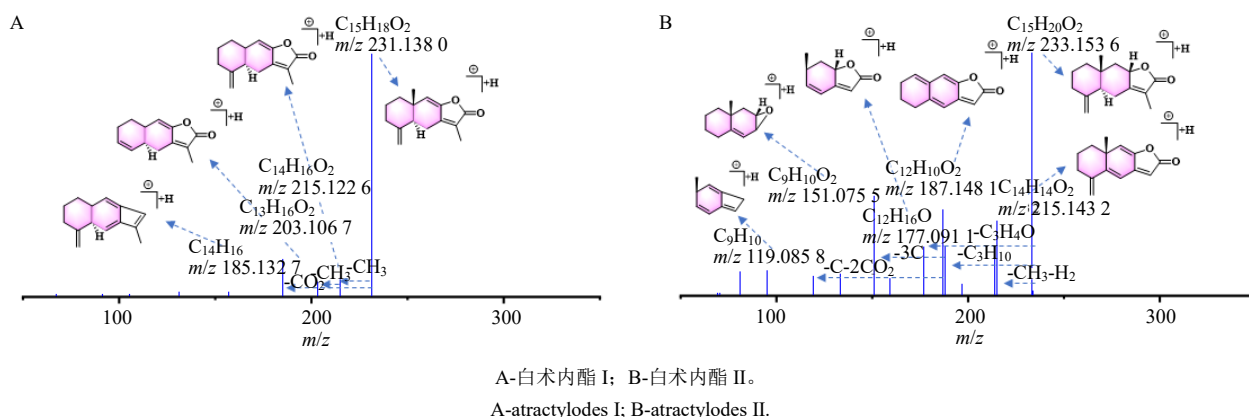


图 2 倍半萜类的推测裂解规律图

Fig. 2 Speculated fragmentation pathways of sesquiterpenes

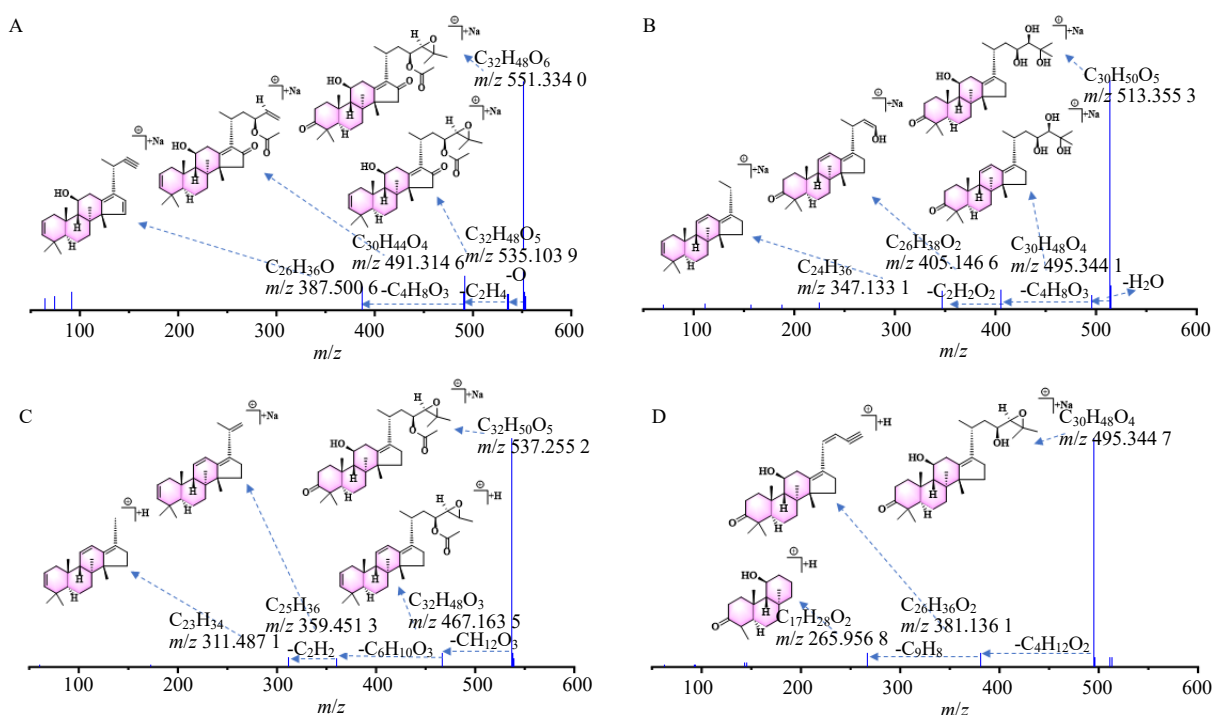
此外, 三萜类成分以泽泻药材中的特异性及药典控制成分 **110** (23-乙酰泽泻醇 C)、**142** (泽泻醇 A)、**151** (23-乙酰泽泻醇 B) 以及 **152** (泽泻醇 B) 为例, 推测萜类化合物在质谱中可能的裂解途径。在加荷  $Na^+$  碎片模式下有较好的响应, 在一级质谱下, 提取到化合物 **110** 的准分子  $m/z$  551.334 0  $[M+Na]^+$  碎片离子峰, 经拟合组成元素为  $C_{32}H_{48}O_6$ 。二级质谱下, 准分子依次丢失  $-O$ 、 $-C_2H_4O$ 、 $-C_4H_8O_3$  碎片离子, 分别产生  $m/z$  535.103 9  $[M+Na-O]^+$ 、491.314 6  $[M+Na-C_2H_4O]^+$ 、387.500 6  $[M+Na-C_4H_8O_3]^+$  3 个特征碎片离子。根据化合物相对保留时间, 一、二级质谱信息, 结合对照品及数据库对比, 其裂解途径符合萜类化合物的裂解途径与 23-乙酰泽泻醇 C 一致, 故鉴定化合物 **110** 为 23-乙酰泽泻醇 C, 相应质谱裂解途径见图 3-A。

化合物 **142** 在一级质谱中, 提取到准分子  $m/z$  513.355 3  $[M+Na]^+$  碎片离子峰, 经拟合组成元素为  $C_{30}H_{50}O_5$ , 二级质谱下, 准分子离子依次丢失  $-H_2O$ 、 $-C_4H_8O_3$  及  $-C_2H_2O_2$  碎片离子, 分别产生  $m/z$  495.344 1  $[M+Na-H_2O]^+$ 、405.146 6  $[M+Na-H_2O-$

$C_4H_8O_3]^+$ 、347.133 1  $[M+Na-H_2O-C_4H_8O_3-C_2H_2O_2]^+$  3 个特征碎片离子。根据化合物相对保留时间、一、二级质谱信息、结合对照品及数据库对比, 其裂解途径符合萜类化合物的裂解途径与泽泻醇 A 一致, 故鉴定化合物 **142** 为泽泻醇 A, 相应质谱裂解途径见图 3-B。

化合物 **151** 在一级质谱中, 提取到准分子  $m/z$  537.255 2  $[M+Na]^+$  碎片离子峰, 经拟合组成元素为  $C_{32}H_{50}O_5$ 。二级质谱下, 准分子离子依次丢失  $-CH_2O_3$ 、 $-C_6H_{10}O_3$  以及  $-C_2H_2$  碎片离子, 分别产生  $m/z$  467.163 5  $[M+Na-CH_2O_3]^+$ 、359.451 3  $[M+Na-CH_2O_3-C_6H_{10}O_3]^+$  和  $m/z$  311.487 1  $[M+Na-CH_2O_3-C_6H_{10}O_3-C_2H_2]^+$  3 个特征碎片离子。根据化合物相对保留时间, 一、二级质谱信息, 结合对照品及数据库对比, 其裂解途径符合萜类化合物的裂解途径与 23-乙酰泽泻醇 B 一致, 故鉴定化合物 **151** 为 23-乙酰泽泻醇 B, 相应质谱裂解途径见图 3-C。

化合物 **152** 在一级质谱中, 提取到准分子  $m/z$  495.344 7  $[M+Na]^+$  碎片离子峰, 经拟合组成元素为  $C_{30}H_{48}O_4$ 。二级质谱下, 准分子离子依次丢失  $-C_4H_{12}O_2$



A-23-乙酰泽泻醇 C; B-泽泻醇 A; C-23-乙酰泽泻醇 B; D-泽泻醇 B。

A-alisol C 23-acetate; B-alisol A; C-alisol B 23-acetate; D-alisol B。

图 3 三萜类的推测裂解规律图

Fig. 3 Speculated fragmentation pathways of triterpenoids

和-C<sub>9</sub>H<sub>8</sub> 2 个碎片离子, 产生  $m/z$  381.136 1 [M+Na-C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>、265.956 8 [M+Na-C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> 2 个特征碎片离子。根据化合物相对保留时间、一、二级质谱信息、结合对照品及数据库对比, 其裂解途径符合萜类化合物的裂解途径与泽泻醇 B 一致, 故鉴定化合物 152 为泽泻醇 B, 相应质谱裂解途径见图 3-D。

### 3.3 有机酸类成分

从泽泻汤中共鉴定出 12 种有机酸类成分, 该类化合物大部分属于泽泻和白术共有, 如绿原酸、原儿茶酸、原儿茶醛、咖啡酸等成分, 专属性较低。以化合物 13 为例, 推测有机酸类化合物在质谱中可能的裂解途径。一级质谱条件下, 提取到准分子  $m/z$  353.087 8 [M-H]<sup>-</sup> 碎片离子, 二级质谱中主要丢失-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>、-C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> 碎片离子, 产生  $m/z$  191.055 1、179.044 4 碎片离子, 其中  $m/z$  179.044 4 碎片离子再次丢失-CO<sub>2</sub> 产生  $m/z$  135.043 7, 其裂解规律与绿原酸对照品一致, 与文献报道相似<sup>[10]</sup>。

### 3.4 生物碱类成分

从泽泻汤中共鉴定出 7 种生物碱类成分, 该类成分广布于植物中, 专属性极低, 其中腺嘌呤、烟酰胺、尿嘧啶、胸腺嘧啶、尿苷为泽泻和白术共有

成分, 3-羧基咪唑为泽泻成分, 白术内酰胺为白术成分, 尿苷采用对照品对比。

### 3.5 苯丙素类、黄酮类、苷类及香豆素类成分

从泽泻汤中共鉴定出 4 种苯丙素类、2 种黄酮类、2 种苷类及 1 种香豆素类, 分别是苯丙素类 7-羟基香豆素及其异构体、二阿魏酰基-尸胺、N,N'-二阿魏酰基-腐胺, 主要来源于泽泻, 黄酮类 2,2',4-三羟基查耳酮、木犀草素主要来源于泽泻, 苷类 10-表苍术苷 A、苍术苷 A 和香豆素类东莨菪内酯来源于白术。其中黄酮类成分较为特征, 其他类成分在质谱条件下易丢失-CO、-CO<sub>2</sub>、-H<sub>2</sub>O 以及-CH<sub>3</sub> 中性基团, 其裂解规律与文献报道相似<sup>[9-10]</sup>。

### 3.6 其他类成分

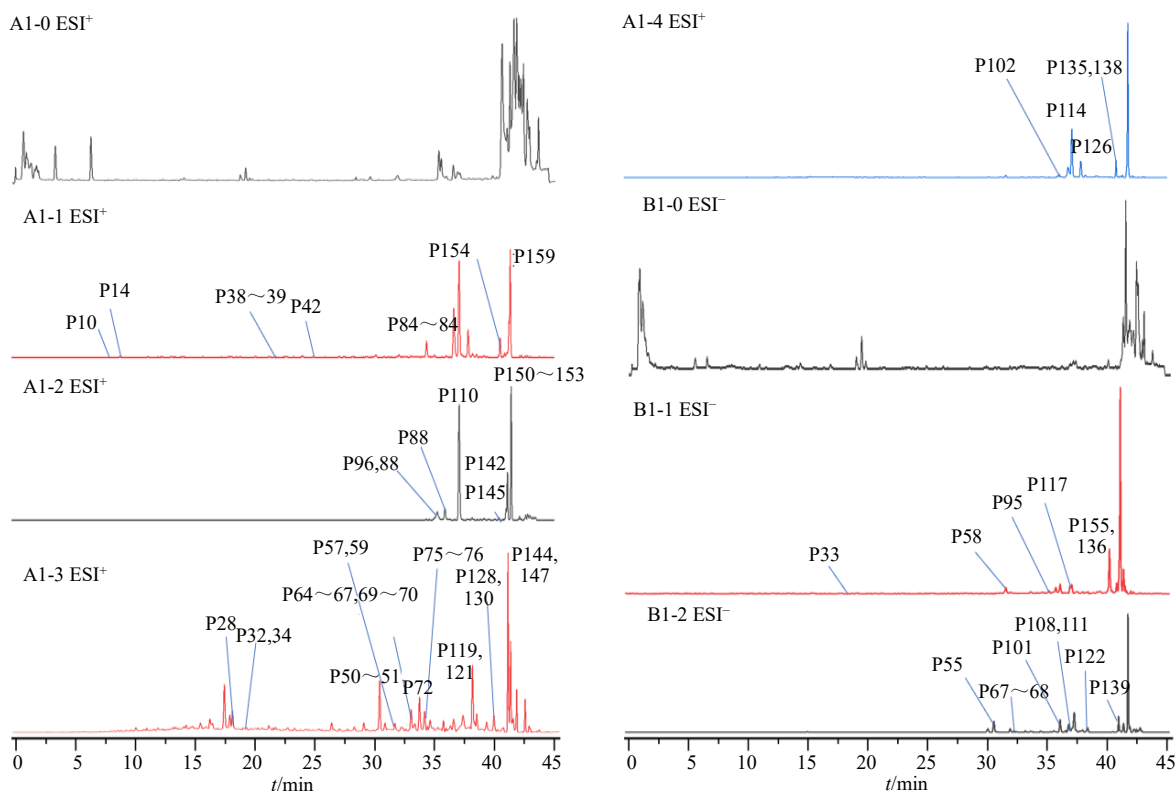
从泽泻汤中共鉴定出其他类型化合物 6 种, 包括化合物 29 和 39 来源泽泻, 化合物 30、52、141 来源白术。该类成分同生物碱类成分普遍存在于各种植物中, 在此不做展开讨论。

### 3.7 小鼠 ig 泽泻汤后血清及组织中成分鉴定

基于“2.1”“2.2”项下色谱、质谱条件优化后在正、负离子同时扫描模式下对泽泻汤样品进行数据采集、定性分析。从泽泻汤中共鉴定出 162 种化学成分 (表 1)。对小鼠 ig 泽泻汤后取样 0.5、1、3 h 血清

和肺脏、心脏、肝脏、脾脏、肾脏、回肠以及脂肪 7 个组织中对移行成分进行了跟踪鉴定，检测到血清中 60、56、45 个成分，根据相对峰面积的高低（数量级相近）对 0.5 h 的 60 个成分进行离子峰提取（图 4-A1、B1）后放于同一通道，肺脏中 46、心脏中 30、

脾脏中 52、肝脏中 39、肾脏中 35、回肠中 61、脂肪中 46 种移行成分。采用 R 语言软件，剔除内源性干扰成分，对无内源性干扰的成分根据相对峰面积均一化后，绘制主要入血和入组织成分相对应的热图（图 5-A、B），从而展示出各移行成分的相对暴露量。



A1-0-正离子模式空白血清；A1-1~A1-4-正离子模式血清中提取到的原型成分；B1-0-负离子模式空白血清；B1-1~B1-2-负离子模式血清中提取到的原型成分。

A1-0-positive ion model of blank serum; A1-1—A1-4-prototype components extracted from positive ion model of serum; B1-0-negative ion model of blank serum; B1-1—B1-2-prototype components extracted from negative ion model of serum.

图 4 血清 (0.5 h) 中提取到的离子峰

Fig. 4 Ion peaks extracted from serum (0.5 h)

泽泻汤临床用药主要采用口服给药的形式，所含药效成分经肠道吸收、部分代谢后进入血液，通过循环系统运行到靶器官，从而在各组织中发挥作用。药物化学成分发挥药效物质和疗效作用的产生密切相关，结合泽泻汤的传统利水除饮，健脾制水之功效分析，泽泻汤物质基础疗效与入血、回肠、肝脏以及肾脏等组织密切相关。从暴露成分的个数分析，回肠>血清>肝脏>肾脏。其中泽泻醇 C、alisguaiaone、泽泻醇 R、20-羟基泽泻醇 C、alisolide C、泽泻醇 O、泽泻醇 C、白术内酯 I 等 14 个化合物在血清和各组织中均有暴露。这些暴露在血清和各组织中的化学成分可能是泽泻汤潜在发挥药效的成分，

有待于结合体外细胞或动物实验进一步研究佐证。

#### 4 讨论

中药及中药复方制剂是传承于中华民族的特色药物，是一个庞大的化学成分集合体。具有多样性、复杂性以及独特性。研究认为中药及中药复方制剂发挥有效成分的物质需要吸收入机体血液后，经循环结合与之相匹配的基因靶点才能最大发挥防病、治病作用，因此十分有必要对药材-复方-血清以及组织的含药情况进行系统性的研究，以此阐明药材-复方-血及组织中原型移行成分的关系。

实验过程中发现，0.5、1、3 h 血清中检测到 60、56、45 个成分，在不同的时间段显示荭草素 L、17-

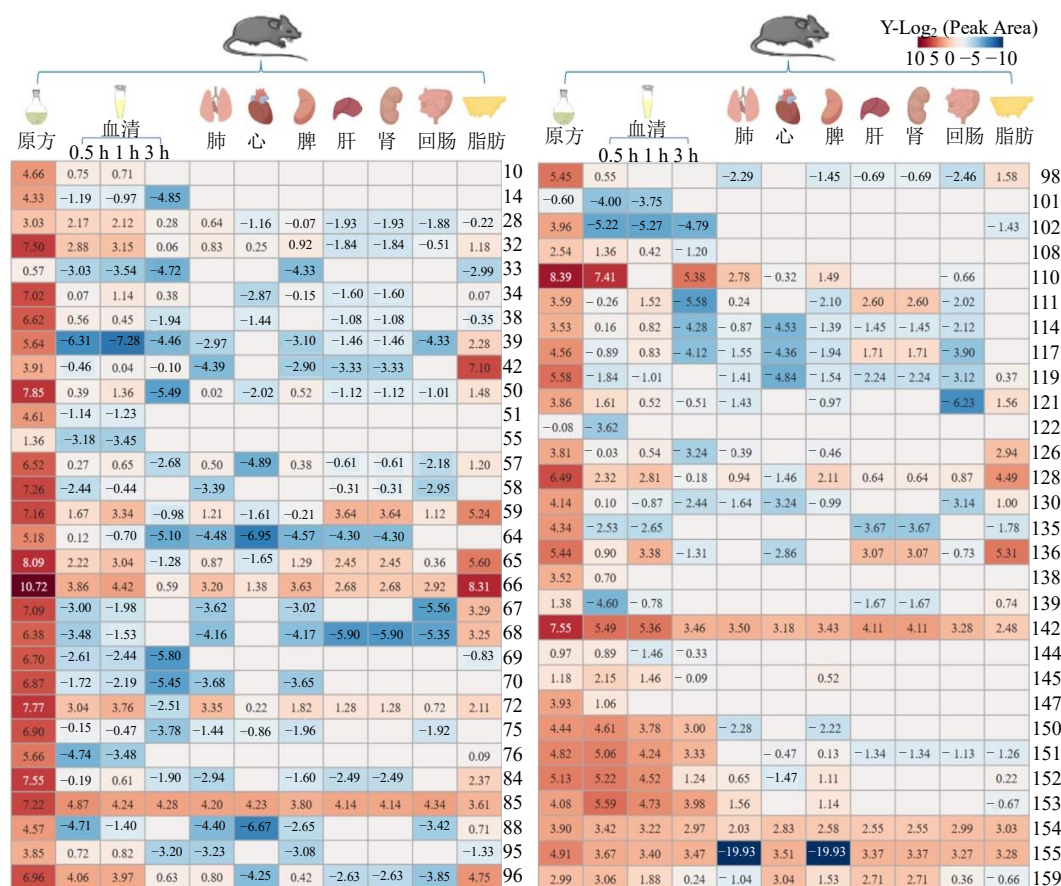


图 5 小鼠 ig 泽泻汤后血清和组织中主要的化学成分分布

Fig. 5 Distribution of main chemical components in serum and tissues of mice after gavage of Zexie Decoction

epi alisolid、泽泻醇 C、16 $\beta$ -过氧泽泻醇 B、16-氧代-泽泻醇 A 23-乙酸酯、泽泻醇 G 等化合物在 0.5 h 即达到一定的血药浓度，随着时间的持续在 1 h 和 3 h 血清中未被检测到，推测可能被代谢或者排泄掉，因此后续在设计药动力学研究需特别注意。从表 1 和热图结果分析发现，泽泻汤中的化学成分在血清和组织中的分布行为不尽相同。鉴定出 14 种化合物在不同时间点的血清及组织中均有暴露。结合泽泻汤的利尿除饮，健脾制水之功效，肾主水，功效与肾密切相关，发现共同入血和肾的成分有 31 个，如泽泻醇 A、泽泻醇 J-23-乙酸酯、alisolid C、13 $\beta$ ,17 $\beta$ -环氧泽泻醇 B、白术内酯 I、泽泻醇 O、双白术内酯 II、23-乙酰泽泻醇 C、泽泻醇 R、23-乙酰泽泻醇 B 等成分在肾脏中相对峰面积较高。原方-血清-肝脏-肾脏相比，大部分化合物存在原方>血清>肝脏>肾脏的现象，如泽泻醇 A、白术内酯 I 等，这可能与肝脏的首过效应、血药浓度、血液的流量及运输通道有关。这些成分在吸收入血后，各组织中均有分布，可能是泽泻汤治疗利尿除饮，健脾制水的关

键成分，后续有望针对以上成分展开药效相关性研究。研究表明部分化合物进入机体后并不能直接发挥药效作用或结合靶点，但经体内多种酶等内源物的参与下发生结构变化后达到治疗作用或失去生物活性。然而中药及中药复方制剂进入机体后，具有基质、成分、代谢产物均复杂、甚至含量极低的特点，导致其结构鉴定存在困难甚至部分场景下难以实现结构的精准鉴定。虽然 Orbitrap HRMS 技术具备高灵敏度和高选择性，极大推动了药物代谢产物鉴定工作的开展。但需要准确的表达代谢产物还需要标准品和数据库支撑，才能实现精准定位。值得注意的是，已有文献报道了白术内酯 I<sup>[23]</sup>、泽泻醇 A、B 以及 23-乙酰泽泻醇 B、C 在大鼠体内的研究<sup>[24]</sup>，结合文献对本次实验提前进行了预判，发现白术内酯 I 存在代谢产物现象，以羟基化、去甲基化、乙酰基化等代谢产物形式存在于血清和各组织中。泽泻醇 A、B 的代谢产物，以羟基化、甲基化代谢产物为主。23-乙酰泽泻醇 B、C 存在双羟基化、乙酰基化、甲基羟基化等代谢产物，其结果与文献

报道趋于一致。此外，在中药或复方化学成分鉴定中，往往存在同分异构现象，然而鉴定未知化合物的结构一直是表征中药药效物质基础尤为关键、困难的工作之一。目前缺乏对照品等有效的方法及手段，鉴定结果只能参考数据库、文献报道，通过 ChemDraw 20.0 计算亲脂性参数 (ClogP)，可以有效地预测同分异构体在反相色谱柱中的保留时间，进而实现区分。普遍规律表明，ClogP 值越高则保留时间更长。鉴定得到的 8 个同分异构体 (图 6)，因化合物的构型不同，导致这些萜类化合物在极性

上表现出显著的差异，计算 ClogP 值分别是 5.2、5.2、5.4、5.6、5.8、5.8、6.1、6.1。再结合化合物的极性分析， $\beta$ -构型相对于  $\alpha$ -构型有更多的共轭效应和空间位阻，使得电子云分布更不均匀，从而导致极性相对较强。故推测出理论峰顺序为 23-乙酰泽泻酮 B 异构体、23-乙酰泽泻酮 B、23-乙酰泽泻醇 S、24-乙酰泽泻醇 F、16 $\beta$ -乙酰氧基泽泻醇 B、16 $\alpha$ -乙酰氧基泽泻醇 B、16 $\beta$ -羟基-23-乙酰泽泻醇 B 及 23-乙酰泽泻醇 N。

综上所述，本研究采用了国内、外文献报道、

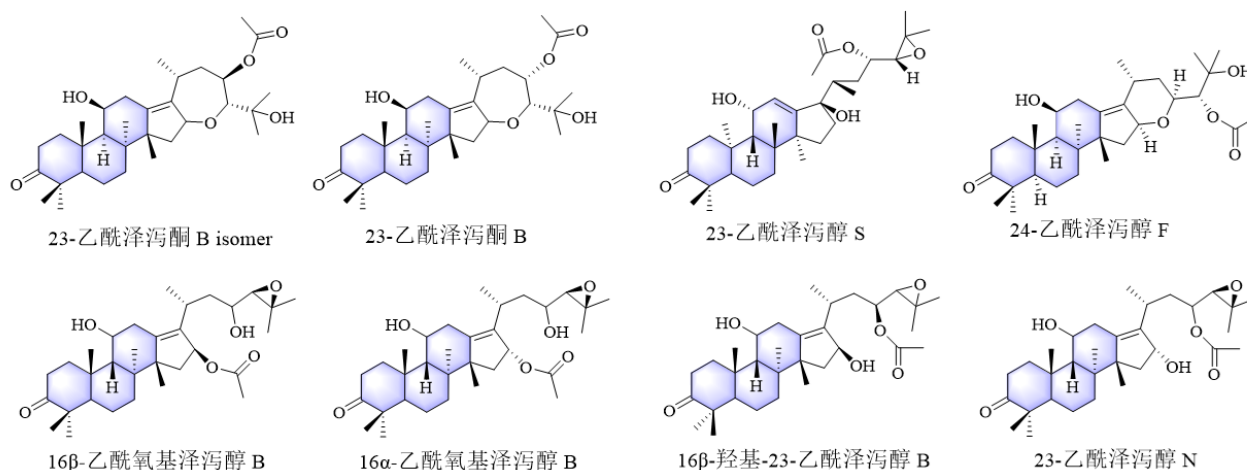


图 6 萜类成分主要的同分异构体

Fig. 6 Main isomers of terpenoids

数据库和对照品确证，提高了鉴定的准确性、可靠性。同时探究了小鼠口服泽泻汤后取样 0.5、1、3 h 检测到血清、肺脏、心脏、脾脏、肝脏、肾脏、回肠以及脂肪中的原型移行成分，揭示了原方、血清及组织中的分布情况和相对暴露量，探究了主要化合物的代谢产物，为后续泽泻汤在开展效应物质的解析及药效成分在不同组织中的药动学研究提供了有效的、科学的参考。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

#### 参考文献

- [1] 严林, 李新健, 张冰冰, 等. 泽泻汤的研究现状 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(16): 191-197.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 107-108, 239-240.
- [3] Wu J S, Zheng S L, Zhang F Q, *et al.* Qualitative analysis of drug-containing plasma and its application to quantitative analysis and pharmacokinetic study of Zexie Decoction using UPLC-MS/MS [J]. *Front Chem*, 2022, 10: 815886.
- [4] 王艳静, 欧则民, 严林, 等. 微乳对泽泻汤提取液不同相态中指标成分含量的影响 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2023, 29(20): 134-140.
- [5] 谭丽盈, 胡国辉. UPLC-MS/MS 同时测定经典名方泽泻汤中 6 个成分的含量 [J]. 中国现代中药, 2022, 24(4): 696-700.
- [6] 唐文强, 高艳蓉, 杨长花, 等. 经典名方泽泻汤 UPLC 指纹图谱的建立 [J]. 中国现代应用药学, 2021, 38(6): 680-687.
- [7] 曹宁宁, 杨文静, 林映仙, 等. 经典名方泽泻汤的 HPLC 指纹图谱及多指标含量测定研究 [J]. 中草药, 2020, 51(10): 2773-2780.
- [8] 胡诚, 陈龙, 蒋元烨, 等. HPLC 法测定泽泻汤中泽泻醇 A、泽泻醇 B 和 23-乙酰泽泻醇 B 含量 [J]. 上海中医药大学学报, 2019, 33(5): 73-77.
- [9] 沈瑶, 黄思红, 刘依茹, 等. 基于 UHPLC-Q-Orbitrap HRMS 分析覆盆子不同部位的化学成分及其 9 种成分含量的快速测定 [J]. 中草药, 2023, 54(15): 4789-4803.
- [10] 王永丽, 黄广建, 刘从进, 等. UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 分析黄连解毒汤的化学成分及大鼠组织分布 [J]. 中草药, 2022, 53(22): 6985-7000.
- [11] 李荣胜, 郑德, 刘瑾. 基于 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap

- HRMS 技术分析痔血安合剂的化学成分与小鼠口服后的入血成分 [J]. 中国医院药学杂志, 2023, 43(21): 2361-2372.
- [12] 刘珊珊, 郭杰, 李宗艾, 等. 泽泻化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2020, 45(7): 1578-1595
- [13] 戴梦翔, 金姝娜, 宋成武, 等. 泽泻及其炮制品化学成分和药理作用的研究进展 [J]. 中草药, 2023, 54(5): 1620-1635.
- [14] Jiang H, Shi J, Li Y Y. Screening for compounds with aromatase inhibiting activities from *Atractylodes macrocephala* Koidz. [J]. *Molecules*, 2011, 16(4): 3146-3151.
- [15] Kitajima J, Kamoshita A, Ishikawa T, *et al.* Glycosides of *Atractylodes ovata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(9): 1106-1108.
- [16] Hoang L E S, Tran M H, Lee J S, *et al.* Inflammatory inhibitory activity of sesquiterpenoids from *Atractylodes macrocephala* rhizomes [J]. *Chem Pharm Bull*, 2016, 64(5): 507-511.
- [17] Ma Q J, Han L, Bi X X, *et al.* Structures and biological activities of the triterpenoids and sesquiterpenoids from *Alisma orientale* [J]. *Phytochemistry*, 2016, 131: 150-157.
- [18] 张朝凤, 周爱存, 张勉. 泽泻的化学成分及其免疫抑制活性筛选 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(8): 994-998.
- [19] Tian T, Chen H, Zhao Y Y. Traditional uses, phytochemistry, pharmacology, toxicology and quality control of *Alisma orientale* (Sam.) Juzep: A review [J]. *J Ethnopharmacol*, 2014, 158 Pt A: 373-387.
- [20] 杨丹阳, 于欢, 吴晓莹, 等. 白术化学成分及其生物活性研究进展 [J]. 中华中医药学刊, 2023, 41(5): 171-182.
- [21] 黄春丽, 冯光维, 许义红, 等. 泽泻化学成分及药理作用研究进展 [J]. 广东化工, 2021, 48(10): 106-108.
- [22] Bagal S K, Adlington R M, Baldwin J E, *et al.* Biomimetic synthesis of biatractylolide and biepiasterolide [J]. *Org Lett*, 2003, 5(17): 3049-3052.
- [23] 周胜楠, 吴宿慧, 孙志, 等. 基于 UHPLC-Q-Orbitrap HRMS 技术的白术内酯 I 在大鼠体内代谢产物的鉴定及代谢途径分析 [J]. 沈阳药科大学学报, 2023, 40(11): 1439-1448.
- [24] 王璐. 基于 UHPLC: QTOF: MS 技术的泽泻体内代谢研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.

[责任编辑 王文倩]