

UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 鉴定补中益气汤的化学成分及小鼠体内成分分布特征

李荣胜^{1,2}, 刘伟^{2,3}, 潘喆¹, 张禹杰¹, 张菁婧¹, 张霖璋^{1*}, 元唯安^{1*}

1. 上海中医药大学附属曙光医院, 临床研究中心, 上海 201203

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 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 技术快速鉴定补中益气汤的化学成分, 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, 3 只空白组 ig 纯化水, 9 只给药组按 21 g/kg ig 补中益气汤提取液, 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 C₁₈ 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, 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采集数据, 综合离子峰相对保留时间、一级碎片离子信息, 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, 实现对补中益气汤化学成分及入血、各组织原型移行成分的鉴定。结果 从补中益气汤中共鉴定出 286 种化学成分, 包括黄酮类 117 种、萜类 109 种、有机酸类 29 种、苯酚类 13 种、香豆素 5 种以及其他类 13 种 (苯乙醇苷类 2 种、苯丙醇苷类 1 种、色原酮类 2 种、色酮类 1 种、生物碱类 1 种及木脂素类 1 种)。在原方鉴定成分的基础上对小鼠 ig 补中益气汤后取样 0.5、1、3 h 检测到血清中 101、100、102 种; 肺脏 146 种、心脏 88 种、肝脏 149 种、脾脏 138 种、肾脏 118 种、回肠 205 种; 胫骨前肌 107 种和腓肠肌 116 种原型移行成分。结论 该研究利用高分辨质谱技术完成了补中益气汤化学物质组及入血、组织移行成分的快速鉴定, 可为补中益气汤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参考。

关键词: UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS; 补中益气汤; 入血成分; 组织分布; 甘草苷; 柴胡皂苷 I; 黄芪甲苷; 人参皂苷 Rd
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)09-3041-17

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.09.003

Identifying chemical constituents of Buzhong Yiqi Decoction and its distribution characteristics in mice by UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS

LI Rongsheng^{1,2}, LIU Wei^{2,3}, PAN Zhe¹, ZHANG Yujie¹, ZHANG Jingjing¹, ZHANG Linzhang¹, YUAN Weian¹

1. Clinical Research Center, Shuguang Hospital Affiliated to Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, 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 To rapidly identify the chemical components of Buzhong Yiqi Decoction and the distribution characteristics of

收稿日期: 2024-12-03

基金项目: 上海市进一步加快中医药传承创新发展三年行动计划资助 [ZY (2025-2027) -3-1-1]; 国家中医药管理局中药创新能力提升项目 (BJTH 2024-02F-0009); 上海市卫健委医学新技术研究与转化种子计划项目 (2024ZZ1006); 上海市教委中成药临床评价平台项目 (A1-U2 205-0103); 上海市科委科技启明星项目 (24QA2709200); 上海市东方英才计划青年项目 (QNWS2024054); 上海市自然科学基金项目 (24ZR1467100)

作者简介: 李荣胜, 硕士研究生, 研究方向为药物临床试验管理。E-mail: lys006@qq.com

***通信作者:** 元唯安, 博士, 主任医师, 研究方向为中药新药临床评价。E-mail: weian_1980@163.com

张霖璋, 博士, 助理研究员, 研究方向为中医药防治肌少症研究。E-mail: zlzdxyx@sina.com

the main absorbed and tissue-migrating constituents in mice after intragastric administration by UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS.

Methods A total of 12 male C57/BL6J mice were taken, divided into blank group ($n = 3$) and treatment group ($n = 9$), the blank group was gavaged with pure water, the treatment group was gavaged with Buzhong Yiqi Decoction extract at 21 g/kg. Three mice were sacrificed at 0.5, 1 and 3 h after the administration of the drug, respectively, and serum and tissue samples were collected, and the pretreatment process was performed by protein precipitation. Using an ACQUITY UPLC BEH C₁₈ column (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm), the mobile phase was 0.1% formic acid aqueous solution (A)-methanol (B) with gradient elution. Mass spectrometry collected data using a first-stage full scan of positive and negative ions/data-dependent second-stage scan mode, and based on the relative retention time of ion peaks and the information of primary fragment ions, the constituent elements were fitted with Xcalibur 4.2 software. Through the comparison of reference substances, literature and secondary fragment ion information provided by the database, the identification of the chemical components of Buzhong Yiqi Decoction and the components that enter the blood and migrate to various tissues was achieved. **Results** A total of 286 chemical constituents were identified from Buzhong Yiqi Decoction, 117 kinds of flavonoids, 109 kinds of terpenes, 29 kinds of organic acids, 13 kinds of phthalein, 5 kinds of coumarins and 13 other kinds of compounds (two kinds of phenylethanol glycosides, one kind of phenylpropanol glycoside, two kinds of chromones, one kind of chromone, one kind of alkaloid and one kind of lignan). On the basis of identified compounds in the extract, 101, 100, and 102 kinds of compounds were detected in the 0.5, 1, and 3 h of mice serum samples after intragastric administration of Buzhong Yiqi Decoction. A total of 146, 88, 149, 138, 118, 205, 107 and 116 kinds of prototype compounds were identified in lung, heart, liver, spleen, kidneys, ileum, anterior tibialis and gastrocnemius, respectively. **Conclusion** In this study, the chemical components of Buzhong Yiqi Decoction and the absorbed components into serum and tissue-migrating components were rapidly identified by HRMS, which could provide a reference for the analysis of the effective substances of Buzhong Yiqi Decoction and the in-depth study of the pharmacokinetics of the effective components in different tissues.

Key words: UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS; Buzhong Yiqi Decoction; constituents absorbed into serum; tissue distribution; liquiritin; saikosaponin I; astragaloside IV; ginsenoside Rd

“金元四大家”之一李杲（号东垣）根据《黄帝内经》中“损者益之”之旨而创立补中益气汤，该方出自《内外伤辨惑论》，是补益-补气方剂类的经典名方^[1]，以黄芪、人参、白术、炙甘草、柴胡、升麻、当归、陈皮组成。具有补中益气，升阳举陷之功效，主治脾虚气陷证。多项临床研究证明该方及其药味加减方可用于脾胃虚弱，中气下陷，治疗久泻、脱肛、子宫脱垂等病症^[2]。现代药理学研究表明，补中益气汤具有抗肿瘤^[3-4]、抗炎^[5]等作用，临床应用广泛包括心血管系统^[6]、呼吸系统^[7]、免疫系统^[8]、妇科等疾病^[9]。历代临床应用证实其治疗效果俱佳，具备新药开发的特点。目前对补中益气汤中化学成分的研究报道较少，有报道采用 HPLC 法测定单一成分或 UPLC-MS/MS 法同时测定多种成分含量。检测涉及的成分有槲皮素、山柰酚、柚皮素、异鼠李素、刺芒柄花素、川陈皮素、毛蕊异黄酮，黄芪甲苷、橙皮苷、阿魏酸、甘草酸和甘草苷等成分，但未发现全方的物质基础与系统化学成分分析的研究报道^[10-11]。也有对补中益气汤不同剂型（大蜜丸、小蜜丸、水丸、浓缩丸、颗粒及合剂）通过指纹图谱方法进行了质量一致性评价研究分析报道，结果发现相同剂型不同批次存在差异，不

同剂型间差异更大^[12]。有报道采用质谱法对大鼠服用补中益气汤后血清中黄芪甲苷、毛蕊异黄酮、甘草酸、甘草次酸、柴胡皂苷 d 和阿魏酸共 6 种成分进行了药动学研究^[13]。然而补中益气汤组成药味多，化学成分复杂、类型丰富，尚缺乏补中益气汤的化学成分系统性研究，因此有必要系统地开展此方化学成分、入血成分及组织分布分析研究，中药复方药效作用体现的是多成分协同效应的集中表现，强调药物之间的配伍与整体性，故中药治疗评价应关注处方中物质基础的组成。超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法（UHPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS）分离能力强，分辨率和灵敏度高，能提供丰富的准分子离子和碎片离子等信息^[14-16]。因此本研究采用 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS 技术，对补中益气汤中的化学成分进行全面、系统的解析，并分析化学成分在血清及组织中的分布情况，为进一步提升补中益气汤质量标准研究及药效物质基础研究奠定基础。

1 材料

1.1 实验动物

本动物实验流程均符合上海中医药大学实验动物管理委员会对实验动物和保护相关要求，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, 体重约 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±2)℃, 相对湿度 40%~70%, 明、暗光照周期各 12 h 的上海中医药大学动物房。

1.2 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 C₁₈ 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。

1.3 对照品及试剂

原儿茶醛(批号 RS03301120)、新绿原酸(批号 RS06231020)、二氢咖啡酸(批号 STC5360120)、原儿茶酸(批号 RS04101120)、绿原酸(批号 RS02151120)、隐绿原酸(批号 RS07851020)、阿魏酸(批号 ST04370120)、异甘草苷(批号 ST04480120)、夏佛塔苷(批号 RS07761120)、甘草苷(批号 RS07011120)、圣草酚(批号 AGPG-80444)、异夏佛塔苷(批号 RS04951020)、金丝桃苷(批号 RS00881120)、芦丁(批号 RS03951120)、柚皮苷(批号 ST00210120)、洋川芎内酯 I(批号 RSG7801020)、橙皮苷(批号 RS01301120)、蛇床子素(批号 RS02601120)、甘草素(批号 STA9960120)、染料木苷(批号 RS02431120)、芒柄花苷(批号 RS08801020)、迷迭香酸(RS00501120)、紫云英苷(批号 RS07311020)、大豆素(批号 RS01381120)、槲皮素(批号 RS00231120)、牡荆素(批号 RS00341120)、丁烯基苯酚(批号 ST15680281)、柚皮素(批号 AGPG-89738)、毛蕊异黄酮(批号 RS08811020)、异牡荆素(批号 RS09651020)、黄芪紫檀烷苷(批号 ST80460110)、木犀草素(批号 RS00071120)、洋川芎内酯 H(批号 ST13470110)、刺芒柄花素(批号 RS00261020)、橙皮素(批号 ST06790120)、光甘草素(批号 ST24360105)、芹菜素(批号 RS00411120)、

人参皂苷 Re(批号 RS02511120)、白术内酯 III(批号 RS07081120)、藁本内酯(批号 RS04251081)、川陈皮素(批号 RS00691120)、白术内酯 I(批号 RS07071120)、柴胡皂苷 I(批号 ST81190105)、人参皂苷 Rh₁(批号 ST04650120)、橘皮素(批号 RS00631120)、人参皂苷 F₁(批号 RS00961120)、白术内酯 II(批号 RS07061120)、人参皂苷 Rb₁(批号 RS02481120)、黄芪甲苷(批号 RS00161120)、人参皂苷 Rd(批号 RS05971120)、柴胡皂苷 d(批号 RS01281120)、毛蕊异黄酮葡萄糖苷(批号 RS08821120), 以上对照品质量分数均≥98%, 购自上海诗丹德标准技术服务有限公司; 异绿原酸 A(批号 BP0056)、异绿原酸 B(批号 BP0055)、异绿原酸 C(批号 BP0074), 以上对照品质量分数均≥98%, 购自成都普瑞法科技开发有限公司。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。

1.4 样品

黄芪(批号 20210825-1, 甘肃)为豆科植物蒙古黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hsiao 的干燥根、陈皮(批号 2023071107, 浙江)为芸香科植物橘 *Citrus reticulata* Blanco 及其栽培变种的干燥成熟果皮, 购自上海万仕诚药业有限公司; 人参(批号 2023092302, 吉林)为五加科植物人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 的干燥根和根茎, 购自上海德华国药制品有限公司; 柴胡(批号 2024013012, 山西)为伞形科植物柴胡 *Bupleurum chinense* DC. 的干燥根, 购自上海华浦中药饮片有限公司。升麻(批号 20230609, 吉林)为毛茛科植物升麻 *Cimicifuga foetida* L. 的干燥根茎、蜜麸炒白术(批号 230526, 安徽)为菊科植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz. 的干燥根茎、炙甘草(批号 230609, 新疆)为豆科植物甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. 的干燥根和根茎、当归(批号 230512, 云南)为伞形科植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 的干燥根^[17], 以上饮片均购自上海康桥中药饮片厂。8 味饮片经上海中医药大学附属曙光医院药学部刘伟副研究员根据《中国药典》2020 年版一部收载的药材性状鉴定, 均符合要求, 并检验合格。

2 方法

2.1 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 检测方法

2.1.1 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 0~2.0 min, 4% B; 2.0~6.0 min, 4%~12% B; 6.0~38.0 min, 12%~70% B; 38.0~38.5 min, 70% B; 38.5~39.0 min, 70%~95% B; 39.0~43.0 min, 95% B; 43.0~45.0 min, 4% B。体积流量 0.3 mL/min;柱温 45 °C, 进样量 3 μ L。

2.1.2 质谱条件 使用 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 分析仪;离子源(H-ESI),辅助气(N_2)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 1×10^6 ,射频水平(S-lens) 50。扫描方式采用 Full MS/dd-MS² 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。正离子模式鞘气(N_2)流量 35 arb,喷雾电压 3.5 kV;负离子模式鞘气(N_2)流量 35 arb,喷雾电压 2.5 kV;碰撞能梯度为 10、20、40 eV,正、负离子扫描范围均为 m/z 100~1 500。

2.1.3 对照品溶液的制备 精密称取各对照品 10.00 mg,置于 25 mL 量瓶,精密加入甲醇配制 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 1.00 μ g/mL 的对照品混合溶液。

2.1.4 药液与供试品溶液的制备 取黄芪 18 g、人参 6 g、密麸炒白术 9 g、炙甘草 9 g、陈皮 6 g、当归 3 g、升麻和柴胡各 6 g,以上 8 味药材共计 63 g,第 1 次加水 10 倍量,浸泡 30 min,武火煮沸转文火 45 min,9 号筛滤过。第 2 次加 8 倍量水,武火煮沸转文火 30 min,滤过,合并滤液,旋转蒸发仪 60 °C、-0.09 MPa 减压浓缩至 50 mL(相当于 1.26 g/mL)。精密吸取 2.00 mL,置具塞锥形瓶中,精密加入 80%甲醇 50 mL,密塞,称定质量,超声处理(功率 300 W、频率 40 kHz)45 min,放冷,摇匀,滤过,过 0.22 μ m 滤膜,用于质谱分析。

2.1.5 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 ig1.05 g/mL(生药)提取物(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,静置 4 h 后,在 5 000 r/min 下离心 15 min(4 °C)获得血清,收集肺、心、脾、肝、肾、回肠、脂肪、胫骨前肌和腓肠肌,表面残留血用 0.9%生理盐水清洗,

滤纸吸干,置-80 °C 保存备用。

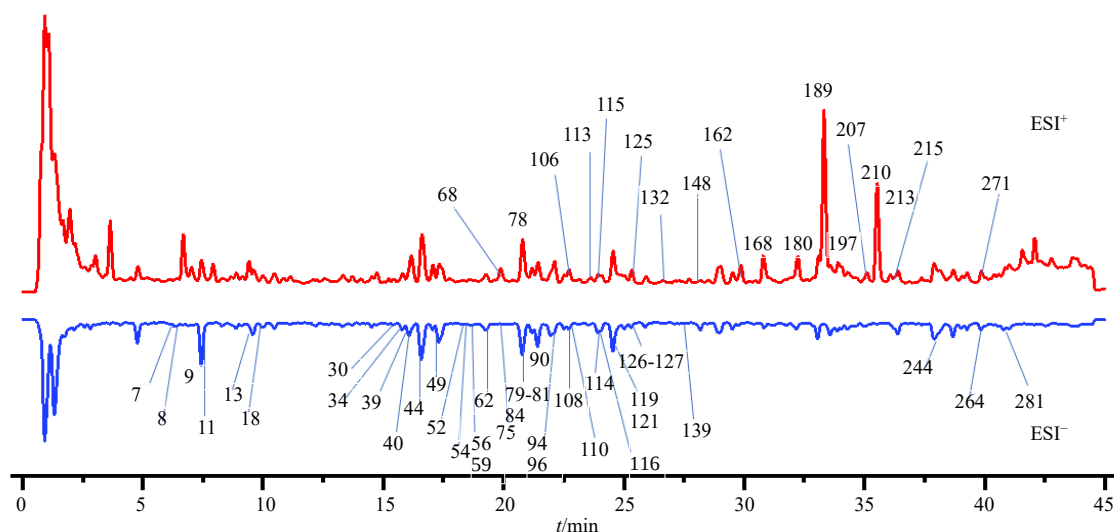
2.1.6 血清及组织样品前处理 血处理:静置 4 h 后离心取上清,将收集的血清同一时间点的样本合并(各取 50 μ L,共 100 μ L),加 500 μ L 的甲醇,涡旋,4 °C、12 000 r/min 离心 15 min(离心条件下同),取上清 480 μ L,用真空离心浓缩仪浓缩,用 80 μ L 20%的甲醇复溶,涡旋 30 s,离心,取上清至内衬管中。组织处理:将 3 个时间点的所有样本合并,称取 200 mg 组织加入 3 颗钢珠和 1 mL 甲醇,匀浆,离心,取上清 800 μ L,用真空离心浓缩仪浓缩,用 160 μ L 20%的甲醇复溶,涡旋 30 s,离心,取上清至内衬管中,进样。

2.1.7 检测与分析 按“2.1.1~2.1.2”项下色谱、质谱条件分别进对照品混合溶液、补中益气汤供试品溶液及小鼠血、肺、心、脾、肝、肾、回肠、脂肪、胫骨前肌和腓肠肌组织样品溶液进行数据采集分析。依据质谱提供的 $[M+H]^+$ 、 $[M+Na]^+$ 、 $[M-H]^-$ 及 $[M+HCOOH-H]^-$ 碎片离子等信息,提取到准离子峰,经 Xcalibur 4.2 软件在允许误差(1×10^6)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,进一步鉴定出补中益气汤所含化学成分。

2.2 结果

2.2.1 补中益气汤中化学成分鉴定 基于“2.1.1~2.1.2”项下色谱、质谱条件优化后对补中益气汤样品进行数据采集、定性分析。在正、负离子同时扫描模式下从补中益气汤中共鉴定出 286 种化学成分,包括黄酮类 117 种、萜类 109 种、有机酸类 29 种、苯酚类 13 种、香豆素 5 种以及其他类 13 种(苯乙醇苷类 2 种、苯丙醇苷类 1 种、色原酮类 2 种、色酮类 1 种、生物碱类 1 种及木脂素类 1 种)。其中 55 种化学成分经对照品比对确证,补中益气汤提取液正、负离子模式总离子流图(TIC)见图 1,结果见表 1。

2.2.2 黄酮类成分的质谱裂解表征 从补中益气汤中鉴定或推测出黄酮类成分 117 种,主要来自黄芪、甘草、陈皮其次少部分来自柴胡、人参。如甘草苷、橙皮苷、芒柄花苷、沙苑子苷以及川陈皮素等成分。该类成分为补中益气汤的主流成分,其特殊的母核为 $C_6-C_3-C_6$ 结构。在质谱条件下,失去羟基或糖基,容易产生 m/z 270 母核特征碎片离子、 m/z 326、 m/z 180 等糖基特征碎片离子。其 C_3 环上易断裂且发生逆狄尔斯-阿德尔反应(RDA 重排)^[17]。



峰号为对照品，与表 1 对应。

The peak number is the standard product, same as table 1.

图 1 补中益气汤提取液的正、负离子模式总离子流图

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

表 1 补中益气汤中鉴定的化学成分及血清、各组织分布

Table 1 Chemical components and distribution of serum and various tissues identified in Buzhong Yiqi Decoction

峰号	模式	t_R /min	m/z		误差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	化合物名称	MS/MS 二级碎片	来源	化合物类别
			实测值	理论值						
1	N	1.66	117.018 1	117.018 2	-1.6	$C_4H_6O_4$	琥珀酸 ^[17]	116.927 3, 99.924 5	GC/HQ	Or
2	N	3.25	191.055 6	191.055 0	2.9	$C_7H_{12}O_6$	奎尼酸 ^[17]	191.055 5, 173.008 3, 111.007 5	HQ	Or
3	N	3.61	167.034 1	167.033 9	1.4	$C_8H_8O_4$	异香草酸 ^[18]	167.034 0, 149.023 6, 139.038 8	DG/SM	Or
4	N	4.17	197.045 1	197.044 4	3.1	$C_9H_{10}O_5$	丁香酸 ^[18]	197.045 2, 179.034 3, 135.044 0	DG/CP	Or
5	N	4.74	179.034 2	179.033 9	1.5	$C_9H_8O_4$	咖啡酸 ^[17]	179.034 2, 161.023 6, 135.043 9	GC	Or
6	N	6.02	315.109 2	315.107 4	5.4	$C_{14}H_{20}O_8$	北升麻宁 ^[18]	315.109 0, 262.534 8, 153.054 6	SM	O
7	N	6.31	137.023 3	137.023 3	-0.5	$C_7H_6O_3$	原儿茶醛*	137.023 3, 112.163 2	DG/SM	Or
8	N	6.45	353.088 4	353.086 7	4.9	$C_{16}H_{18}O_9$	新绿原酸*	353.088 5, 191.055 5, 179.034 2	CH	Or
9	N	7.41	165.054 7	165.054 6	0.7	$C_9H_{10}O_3$	二氢咖啡酸*	165.054 9, 121.064 7	GC	Or
10	N	7.52	341.088 2	341.086 7	4.4	$C_{15}H_{18}O_9$	咖啡酸-3-O- β -D-葡萄糖苷 ^[18]	341.087 7, 251.056 8, 179.034 3	SM	Or
11	N	8.20	153.018 4	153.018 2	0.9	$C_7H_6O_4$	原儿茶醛*	153.054 7, 123.043 9	GC/HQ	Or
12	P	9.59	163.039 2	163.039 0	1.2	$C_9H_6O_3$	伞形花内酯 ^[19]	163.039 2, 145.028 6, 135.044 3, 117.034 0	CH	Co
13	N	9.61	353.088 2	353.086 7	4.3	$C_{16}H_{18}O_9$	绿原酸*	353.088 3, 191.055 5, 135.044 0	CH	Or
14	N	10.03	457.073 9	457.076 5	-5.9	$C_{22}H_{18}O_{11}$	没食子儿茶素没食子酸酯 ^[20]	457.057 6, 413.067 1, 369.076 4, 209.045 3	RS	Or
15	N	10.06	367.103 9	367.102 4	4.1	$C_{17}H_{20}O_9$	3-O-阿魏酰奎宁酸 ^[18]	367.104 2, 193.050 1, 173.044 9	BZ	Or
16	N	10.31	163.039 2	163.039 0	1.1	$C_9H_6O_3$	4-羟基桂皮酸 ^[19]	163.039 2, 119.048 7	CH	Or
17	NI	10.38	493.229 8	493.228 0	3.7	$C_{21}H_{36}O_{10}$	苍术苷 A ^[18]	493.230 0, 447.224 2, 285.170 5, 179.055 5	BZ	Te
18	N	10.52	353.088 4	353.086 7	4.7	$C_{16}H_{18}O_9$	隐绿原酸*	353.088 4, 191.055 0, 173.044 2	CH	Or
19	N	11.62	177.018 6	177.018 2	2.1	$C_9H_6O_4$	七叶内酯 ^[19]	177.018 7, 151.002 8, 135.007 7	CH	Co
20	P	12.48	433.134 6	433.134 1	1.2	$C_{18}H_{24}O_{12}$	甘草苷 B ^[17]	433.134 1, 271.081 5, 240.016 2, 127.039 3	GC	Fl
21	N	12.72	163.039 2	163.039 0	1.1	$C_9H_6O_3$	反式-4-羟基桂皮酸 ^[19]	163.039 2, 145.273 3, 119.049 0	CH	Or
22	N	13.08	207.029 5	207.028 8	3.4	$C_{10}H_8O_5$	秦皮素 ^[19]	207.029 5, 162.982 0, 135.044 5	CH	Co
23	N	13.15	609.147 2	609.145 0	3.5	$C_{27}H_{30}O_{16}$	人参黄酮苷 ^[20]	609.147 3, 519.115 1, 489.104 9, 399.072 4, 369.062 2	RS	Fl

表1 (续)

峰号	模式	t _R /min	m/z		误差 (×10 ⁻⁶)	分子式	化合物名称	MS/MS 二级碎片	来源	化合物类别
			实测值	理论值						
24	N	13.19	335.077 9	335.077 4	5.2	C ₁₆ H ₁₆ O ₈	5-O-咖啡酰莽草酸 ^[20]	335.077 9, 267.088 0, 179.034 1, 161.023 4	CP	Or
25	N	13.70	367.103 9	367.102 4	4.1	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	5-O-阿魏酰奎尼酸 ^[18]	367.104 1, 191.055 6, 173.044 9	BZ	Or
26	N	13.98	285.062 0	285.060 5	5.4	C ₁₂ H ₁₄ O ₈	乌拉尔甘草苷 ^[17]	285.061 7, 213.076 3, 198.052 9, 183.029 2	GC	Fl
27	N	14.01	367.103 9	367.102 4	4.1	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	4-O-阿魏酰奎尼酸 ^[20]	367.065 8, 261.077 3, 173.008 0, 154.997 9	CP	Or
28	P	14.03	193.049 9	193.049 5	1.9	C ₁₀ H ₈ O ₄	反式-3',4'-亚甲二氧基桂皮酸 ^[19]	193.049 9, 165.057 4, 133.028 7	CH	Or
29	P	14.48	595.166 5	595.166 5	1.3	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	木犀草素-7-O-芸香糖苷 ^[20]	595.166 5, 577.156 1, 325.071 2	CP	Fl
30	N	14.74	193.050 0	193.049 5	2.3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	阿魏酸*	193.050 0, 178.026 4, 149.059 8, 134.036 1	CH	Or
31	N	15.21	741.226 5	741.223 7	3.8	C ₃₃ H ₄₂ O ₁₉	naringenin-7-O-triglycoside ^[20]	741.230 0	CP	Fl
32	N	15.42	623.163 0	623.162 6	3.8	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	异鼠李素-3-O-刺槐二糖苷 ^[20]	623.162 8, 533.127 4, 503.122 0, 413.088 5, 383.078 0	CP	Fl
33	N	15.75	463.125 4	463.123 5	4.2	C ₂₂ H ₂₄ O ₁₁	橙皮素-7-O-葡萄糖苷 ^[20]	463.219 5, 331.177 2, 233.067 0, 161.044 4	CP	Fl
34	N	15.78	417.119 8	417.118 0	4.4	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	异甘草苷*	417.119 9, 255.066 5, 153.018 3	GC	Fl
35	N	15.89	301.072 2	301.070 7	5.0	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	3,3',4,4'-四羟基-2-甲氧基查耳酮 ^[17]	301.072 2, 273.077 5, 257.082 6, 139.038 9	GC	Fl
36	P	15.91	625.177 5	625.176 3	1.9	C ₂₈ H ₃₀ O ₁₆	沙苑子苷 ^[17]	625.177 7, 607.165 1, 487.125 5, 355.081 8	GC/HQ	Fl
37	N	16.03	371.135 0	371.133 7	3.5	C ₁₇ H ₂₄ O ₉	紫丁香苷 ^[19]	371.077 8, 353.068 0, 233.045 1, 158.036 3	CH	O
38	P	16.05	471.202 1	471.198 8	1.6	C ₂₆ H ₃₀ O ₈	柠檬苦素 ^[20]	471.201 9, 425.196 7, 367.190 7, 161.060 0	CP	Te
39	N	16.21	563.141 4	563.139 5	3.4	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	夏佛塔苷*	563.141 7, 473.108 4, 413.086 7, 353.067 3	GC	Fl
40	N	16.57	417.119 8	417.118 0	4.2	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	甘草苷*	417.120 2, 323.278 7, 255.066 4, 135.007 7	GC	Fl
41	N	16.65	549.161 9	549.160 3	2.9	C ₂₆ H ₃₀ O ₁₃	柚皮素-7-O-(2-β-D-芹菜呋喃糖基)-β-D-吡喃葡萄糖苷 ^[17]	549.162 2, 499.212 9, 255.066 5	GC	Fl
42	P	16.88	209.115 1	209.117 2	-10.0	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	洋川芎内酯 G ^[18]	209.115 2, 177.055 4, 149.012 4	DG	Ph
43	P	17.02	285.075 5	285.075 8	-0.8	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	鹰嘴豆芽素 A ^[17]	285.076 0, 270.052 4, 253.049 6, 225.054 9	HQ	Fl
44	NI	17.04	491.120 4	491.118 4	4.0	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	毛蕊异黄酮葡萄糖苷*	491.121 0, 283.061 6, 268.038 1	GC/HQ	Fl
45	N	17.11	595.168 2	595.165 7	4.1	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₅	新北美圣草苷 ^[20]	595.167 8, 548.926 2, 459.115 7, 287.056 6	CP	Fl
46	N	17.22	431.098 9	431.097 3	3.7	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	山柰酚-7-O-鼠李糖苷 ^[19]	431.099 3, 311.056 8, 283.062 0, 269.045 6	CH	Fl
47	N	17.30	549.162 2	549.160 3	3.6	C ₂₆ H ₃₀ O ₁₃	芹糖异甘草苷 ^[17]	549.164 2, 417.120 1, 255.066 4	GC	Fl
48	P	17.60	469.171 2	469.170 4	1.6	C ₂₂ H ₂₈ O ₁₁	升麻素苷 ^[18]	469.111 1, 307.058 0, 258.434 8	SM	O
49	N	17.62	287.056 6	287.055 0	5.7	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	圣草酚*	287.161 7, 261.024 3, 186.112 8, 118.049 5	GC/HQ	Fl
50	N	17.76	577.157 4	577.155 2	3.9	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	山柰酚 ^[19]	577.157 3, 503.117 3, 383.077 7, 353.066 9	CH	Fl
51	N	17.94	221.045 4	221.044 4	4.1	C ₁₁ H ₁₀ O ₅	柴胡色原酮 A ^[19]	221.009 2, 177.018 6, 133.064 7	CH	O
52	N	18.02	563.142 0	563.139 5	4.3	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	异夏佛塔苷*	563.141 8, 413.089 1, 353.067 0, 293.046 1	GC	Fl
53	N	18.20	239.092 7	239.091 4	5.4	C ₁₂ H ₁₆ O ₅	洋川芎内酯 S ^[18]	293.124 8, 266.667 3, 157.011 0	DG	Ph
54	N	18.27	463.089 4	463.087 1	4.9	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	金丝桃苷*	463.085 8, 419.098 3, 329.103 5	CH	Fl
55	P	18.54	207.101 9	207.101 6	1.8	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	甲氧基桂皮酸乙酯 ^[19]	207.101 8, 189.091 3, 175.039 4, 161.096 2	CH	Or
56	N	18.76	515.120 3	515.118 4	3.7	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	异绿原酸 A*	515.120 1, 353.088 5, 191.055 6, 179.034 3	BZ/CH	Or
57	N	18.81	431.229 2	431.227 6	3.8	C ₂₁ H ₃₀ O ₉	(1S,4S,5S,7R,10R)-10,11,14-trihydroxyguai-3-one-11-O-β-D-glucopyranoside ^[18]	431.098 9, 341.067 0, 311.056 7, 283.061 1	BZ	O
58	P	18.83	463.124 3	463.123 5	1.7	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	香叶素-7-O-β-D-葡萄糖苷 ^[20]	463.179 3, 384.162 8, 342.067 1, 301.126 0	CP	Fl
59	N	18.88	609.147 1	609.145 0	3.4	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	芦丁*	609.184 1, 301.072 8, 151.003 3	CP/RS	Fl
60	N	19.06	239.090 1	239.091 4	-5.6	C ₁₂ H ₁₆ O ₅	洋川芎内酯 R ^[18]	293.124 8, 266.667 3, 157.011 0, 131.070 2	DG	Ph
61	N	19.10	433.114 6	433.112 9	3.8	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀	查耳酮柚皮素-4-O-葡萄糖苷 ^[17]	433.114 7, 271.061 6, 151.002 7	GC	Fl
62	N	19.28	579.172 9	579.170 8	3.6	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₄	柚皮苷*	579.173 3, 467.273 0, 432.088 9, 271.061 6	CP/RS	Fl
63	P	19.30	193.049 9	193.049 5	1.9	C ₁₀ H ₈ O ₄	东莨菪内酯 ^[18]	193.049 9, 164.985 6, 133.065 3	BZ	Co
64	P	19.44	463.124 2	463.123 5	1.5	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	4'-甲氧基-山柰酚 ^[17]	463.122 0, 352.051 5, 301.071 0, 286.047 5	GC/HQ	Fl

表 1 (续)

峰号	模式	t _R /min	m/z		误差 (×10 ⁻⁶)	分子式	化合物名称	MS/MS 二级碎片	来源	化合物类别
			实测值	理论值						
65	N	19.64	577.157 4	577.155 2	3.8	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	异佛来心苷 ^[17]	577.157 3, 503.117 3, 383.077 7, 353.066 9	GC	Fl
66	P	19.70	307.118 0	307.117 6	1.2	C ₁₆ H ₁₈ O ₆	升麻素 ^[18]	307.113 2, 233.076 6, 215.065 4, 177.081 3	SM	O
67	P	19.73	463.124 2	463.123 5	1.4	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	红车轴草素-7-O-吡喃葡萄糖苷 ^[17]	463.123 5, 445.115 4, 427.10 3 2, 343.082 5, 313.070 6	GC/HQ	Fl
68	P	19.88	225.112 5	225.112 1	1.4	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	洋川芎内酯 I*	225.110 0, 209.166 8, 169.100 7, 139.018 1	DG	Ph
69	N	19.90	285.077 1	285.075 8	4.8	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	高紫柳查耳酮 ^[17]	285.077 4, 250.872 6, 179.034 2, 165.018 3	GC	Fl
70	N	20.00	459.130 5	459.128 6	4.2	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₀	6'-乙酰甘草素 ^[17]	459.130 1, 380.649 5, 255.066 5, 135.007 7	GC	Fl
71	N	20.11	299.056 6	299.055 0	5.1	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	红车轴草素 ^[17]	299.056 6, 284.033 3, 256.038 2, 211.043 7	GC	Fl
72	NI	20.18	491.120 5	491.118 4	4.2	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	三叶豆紫檀苷 ^[17]	491.120 6, 371.077 8, 328.059 5, 313.035 5	GC	Fl
73	N	20.36	285.077 5	285.075 8	6.1	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	甘草查耳酮 B ^[17]	285.077 3, 270.052 9, 211.783 2, 135.007 4	GC	Fl
74	N	20.61	463.125 6	463.123 5	4.5	C ₂₂ H ₂₄ O ₁₁	橙皮素-5-O-葡萄糖苷 ^[20]	463.125 9, 301.072 1, 242.058 6	CP	Fl
75	N	20.76	609.183 5	609.181 4	3.4	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₅	橙皮苷*	609.183 7, 301.072 2, 242.058 4	CP	Fl
76	N	20.86	417.083 3	417.081 6	4.0	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₀	升麻酸 C ^[18]	417.082 4, 255.050 8, 179.034 3, 135.043 9	SM	Or
77	P	20.99	207.100 9	207.101 6	-3.3	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	4-羟基-3-丁基苯酚 ^[18]	207.101 6, 189.090 8, 161.096 3	DG	Ph
78	P	21.10	245.115 1	245.117 2	-8.7	C ₁₅ H ₁₆ O ₃	蛇床子素*	245.138 5, 227.127 7, 189.112 3	CH	Co
79	N	21.26	515.120 4	515.118 4	3.8	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	异绿原酸 C*	515.120 2, 353.088 5, 191.055 6, 173.044 7	BZ	Or
80	N	21.28	515.120 4	515.118 4	3.8	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	异绿原酸 B*	515.119 8, 353.088 4, 191.055 6, 173.044 8	BZ/CH	Or
81	N	21.41	255.066 4	255.065 2	4.6	C ₁₅ H ₁₂ O ₄	甘草素*	255.066 6, 153.018 3, 135.007 5, 119.049 0	GC	Fl
82	P	21.46	533.129 6	533.129 0	1.2	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₃	毛蕊异黄酮-7-O-葡萄糖苷-6"-丙二酸酯 ^[17]	533.129 3, 320.520 0, 285.076 0, 270.052 5	HQ	Fl
83	P	21.64	315.086 6	315.086 3	0.9	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	8,3'-二羟基-7,4'-二甲氧基异黄酮 ^[17]	315.086 6, 300.063 0, 285.039 9, 254.057 9	HQ	Fl
84	NI	21.66	477.104 8	477.102 8	4.2	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	染料木苷*	477.104 9, 393.411 0, 314.042 3, 253.035 9	GC/HQ	Fl
85	N	21.73	447.094 3	447.092 2	4.7	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	山柰酚-3-O-β-D-半乳糖苷 ^[20]	447.087 2, 403.140 0, 253.035 7, 191.034 3	RS	Fl
86	N	21.89	623.163 0	623.162 6	3.7	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	水仙苷 ^[19]	623.162 6, 440.724 1, 315.052 1, 300.027 4	CH	Fl
87	NI	21.91	507.151 5	507.149 7	3.6	C ₂₃ H ₂₆ O ₁₀	(-)-methylnissolin-3-O-β-D-glucoside ^[17]	507.052 7, 417.119 8, 255.066 6, 135.007 5	HQ	Fl
88	N	21.95	417.120 0	417.118 0	4.7	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	新甘草苷 ^[17]	417.121 0, 255.066 6, 173.008 6, 135.007 6	GC	Fl
89	N	22.02	549.162 3	549.160 3	3.7	C ₂₆ H ₃₀ O ₁₃	芹糖甘草苷 ^[17]	549.162 4, 255.066 7, 153.018 2	GC	Fl
90	NI	22.09	475.125 2	475.123 5	3.6	C ₂₂ H ₂₂ O ₉	芒柄花苷*	475.125 9, 267.066 6, 191.034 5	GC/HQ	Fl
91	P	22.15	563.176 6	563.175 9	1.2	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₃	黄甘草苷 ^[17]	563.175 7, 315.086 8, 269.081 2	GC	Fl
92	N	22.24	285.041 0	285.039 4	5.7	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	金鱼草素 ^[20]	285.077 4, 270.053 8, 191.034 5	CP	Fl
93	N	22.35	373.093 5	373.091 8	4.6	C ₁₉ H ₁₈ O ₈	5,7-二羟基-3,3,4,5-四甲氧基黄酮 ^[20]	373.093 3, 331.177 3, 193.050 2	CP	Fl
94	N	22.45	359.078 1	359.076 1	5.5	C ₁₈ H ₁₆ O ₈	迷迭香酸*	359.079 6, 193.050 5, 165.054 8	CH	Or
95	N	22.45	591.173 0	591.170 8	3.6	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₄	liquiritigenin-4'-O-[β-D-3-O-acetyl-apiofuranosyl-(1-2)]-β-D-glucopyranoside ^[17]	591.173 9, 400.934 5, 297.077 5, 267.066 6	GC	Fl
96	N	22.52	447.094 2	447.092 2	4.5	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	紫云英苷*	447.094 5, 271.062 0, 253.035 7, 181.049 9	BZ	Fl
97	N	22.70	417.119 8	417.118 0	4.3	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	新异甘草苷 ^[17]	417.120 3, 388.363 7, 255.066 5, 153.019 0	GC	Fl
98	N	22.77	549.162 3	549.160 3	3.7	C ₂₆ H ₃₀ O ₁₃	异甘草素葡萄糖芹菜糖苷 ^[17]	549.162 5, 417.120 9, 255.066 6	GC	Fl
99	P	22.83	255.065 6	255.065 2	1.4	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	7,4'-二羟基黄酮 ^[17]	255.065 4, 227.071 7, 199.075 8	GC/HQ	Fl
100	PI	22.97	441.152 6	441.151 7	1.4	C ₂₂ H ₂₆ O ₈	DL-丁香树脂酚 ^[20]	441.117 9, 353.494 8, 317.600 3, 221.817 6	CP	O
101	N	22.99	651.158 6	651.155 6	4.7	C ₂₉ H ₃₂ O ₁₇	3',3',5'-hydroxy-4',5'-methoxyflavone-O-glucoside-orhamnoside ^[20]	651.156 6, 589.160 1, 549.125 8, 507.114 4, 329.030 7	CP	Fl
102	N	23.16	577.157 4	577.155 2	3.8	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	kaempferol-3,7-α-L-dirhamnoside ^[19]	577.163 9, 540.959 3, 335.860 4, 177.742 1	CH	Fl

表 1 (续)

峰号	模式	<i>t_R</i> /min	<i>m/z</i>		误差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	化合物名称	MS/MS 二级碎片	来源	化合物类别
			实测值	理论值						
103	P	23.18	489.140 1	489.139 1	1.9	C ₂₄ H ₂₄ O ₁₁	毛蕊异黄酮-7- <i>O</i> - β -D-(6"-乙酰基)-葡萄糖苷 ^[17]	489.140 0, 285.076 0, 270.052 5, 225.054 6	GC/HQ	Fl
104	P	23.33	325.144 2	325.143 4	2.4	C ₂₀ H ₂₀ O ₄	光甘草定 ^[17]	325.199 0, 302.9744, 135.002 5	GC	Fl
105	P	23.54	449.106 3	449.107 8	-3.4	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	升麻酸 A ^[18]	449.194 9, 340.196 6, 287.126 2	SM	Or
106	P	23.75	255.065 5	255.065 2	1.3	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	大豆素*	255.065 5, 179.655 5, 155.034 4, 137.023 1	GC/HQ	Fl
107	N	23.77	461.110 2	461.107 8	5.1	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	升麻酸 N ^[18]	461.111 6, 369.260 3, 223.061 1, 165.064 9	SM	Or
108	N	23.88	301.035 7	301.034 3	4.9	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	槲皮素*	301.070 1, 256.864 9, 191.034 4, 109.028 1	CH/CP/RS	Fl
109	N	23.92	299.056 5	299.055 0	4.8	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	鼠李柠檬素 ^[17]	299.056 4, 284.033 1, 256.038 1, 187.720 1	GC	Fl
110	N	23.92	431.098 9	431.097 3	3.7	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	牡荆素*	431.100 1, 193.050 0, 165.055 0	CH	Fl
111	N	23.95	695.199 8	695.197 0	3.9	C ₃₅ H ₃₀ O ₁₅	甘草苷 B/D ₁ ^[17]	695.201 0, 531.152 2, 464.580 2, 423.565 3	GC	Fl
112	N	23.95	725.210 5	725.207 6	4.0	C ₃₆ H ₃₀ O ₁₆	甘草苷 A/C ₁ ^[17]	725.210 9, 549.162 5, 531.151 6, 255.066 5	GC	Fl
113	P	24.11	189.091 3	189.091 0	1.3	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	丁烯基苯酞*	189.091 3, 171.081 0, 161.096 1	DG	Ph
114	N	24.45	271.061 7	271.060 1	5.8	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	柚皮素*	271.061 8, 177.018 6, 151.002 6, 119.049 0	GC/HQ/CP	Fl
115	P	24.47	285.075 9	285.075 8	0.6	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	毛蕊异黄酮*	285.076 2, 270.052 7, 253.050 3, 225.054 8	GC/HQ	Fl
116	N	24.56	431.098 7	431.097 3	3.3	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	异牡荆素*	431.098 7, 193.050 5, 165.054 9	CH	Fl
117	N	24.70	711.288 5	711.288 4	6.6	C ₃₄ H ₄₈ O ₁₆	nomilinic acid glucoside ^[20]	711.214 1, 611.484 3, 255.066 5, 135.007 7	CP	Fl
118	P	24.83	303.123 0	303.122 7	1.0	C ₁₇ H ₁₈ O ₅	7,2'-二羟基-3,4'-二甲氧基异黄酮 ^[17]	303.086 8, 285.075 0, 177.054 9, 153.018 6	HQ	Fl
119	N	24.85	463.161 9	463.159 9	4.3	C ₂₃ H ₂₈ O ₁₀	黄芪紫檀烷苷*	463.161 7, 373.189 3, 301.108 7, 179.070 7	HQ	Fl
120	N	24.99	593.188 7	593.188 2	3.8	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₄	香风草甙 ^[20]	593.188 6, 560.259 5, 470.929 9, 285.077 4	CP	Fl
121	N	25.03	285.040 8	285.039 4	5.1	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	木犀草素*	285.077 1, 243.066 5, 164.010 4, 151.002 6	CH/RS	Fl
122	P	25.34	301.107 2	301.107 1	0.4	C ₁₇ H ₁₆ O ₅	美迪紫檀素 ^[17]	301.141 5, 269.080 9, 191.070 2, 167.070 6	HQ	Fl
123	N	25.53	269.046 0	269.044 4	5.8	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	3',4',7-三羟基黄酮 ^[17]	269.082 4, 237.055 8, 175.039 5, 108.020 3	GC/HQ	Fl
124	NI	25.73	315.088 3	315.086 3	6.6	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	2'-甲氧基异甘草素 ^[17]	315.088 0, 285.937 2, 246.944 9, 109.028 2	HQ	Fl
125	P	25.82	225.110 1	225.112 1	-9.3	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	洋川芎内酯 H*	225.110 0, 139.018 4	DG	Ph
126	N	25.87	267.066 7	267.065 2	5.6	C ₁₆ H ₁₂ O ₄	刺芒柄花素*	267.066 6, 252.042 8, 225.021 8, 211.672 7	GC/HQ	Fl
127	N	25.98	301.072 2	301.070 7	5.1	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	橙皮素*	301.072 2, 286.049 2, 242.058 3, 196.001 0	CP	Fl
128	N	26.12	269.082 4	269.080 8	5.7	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	刺甘草查耳酮 ^[17]	269.082 4, 237.055 8, 175.039 5	GC/HQ	Fl
129	P	26.40	663.409 1	663.410 3	-1.8	C ₃₇ H ₅₈ O ₁₀	乙酰基升麻醇木糖苷 ^[18]	663.190 7, 593.116 1	SM	Te
130	N	26.49	725.210 6	725.207 6	4.2	C ₃₆ H ₃₈ O ₁₆	甘草苷 C ₂ ^[17]	725.211 3, 549.162 5, 531.151 6, 255.065 7	GC	Fl
131	N	26.60	695.199 9	695.197 0	4.1	C ₃₅ H ₃₀ O ₁₅	甘草苷 D ₂ ^[17]	695.199 5, 531.151 8, 255.066 4	GC	Fl
132	P	26.90	323.053 0	323.127 8	-6.4	C ₂₀ H ₁₈ O ₄	光甘草素*	323.052 8, 308.902 5, 291.101 7, 242.096 4	GC	Fl
133	PI	26.99	955.525 3	955.523 7	1.7	C ₄₇ H ₈₀ O ₁₈	人参皂苷 R ₁ ^[20]	955.526 5, 775.452 9, 589.634 8, 335.094 7	RS	Te
134	N	27.11	271.061 8	271.060 1	6.2	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	5,7,4'-三羟基异黄酮 ^[17]	271.061 6, 227.071 5, 177.018 3, 135.007 6	HQ	Fl
135	P	27.17	515.155 9	515.154 8	2.1	C ₂₆ H ₂₆ O ₁₁	calycosin-7- <i>O</i> - β -D-{6'[(<i>E</i>)-but-2-enoyl]-glucoside ^[17]	515.304 4, 411.143 3, 285.076 4, 231.065 1	GC/HQ	Fl
136	NI	27.26	1 075.533 1	1 075.532 0	1.0	C ₅₁ H ₈₂ O ₂₁	agrostragaloside III ^[17]	1075.534 8, 1029.530 9, 961.543 5, 667.274 4	HQ	Te
137	P	27.31	189.091 2	189.091 0	1.1	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	(Z)-丁烯基苯酞 ^[18]	189.091 3, 171.080 8, 133.028 7	DG	Ph
138	PI	27.46	527.153 3	527.152 4	1.7	C ₂₅ H ₂₈ O ₁₁	(-)-methylnissolin-3- <i>O</i> - β -D-(6'-acetyl)-glucoside ^[17]	527.150 0, 494.545 6, 446.475 6, 307.059 4	HQ	Fl
139	N	27.51	269.046 0	269.044 4	5.8	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	芹菜素*	269.082 4, 237.055 8, 175.039 5, 108.020 3	CH/CP	Fl
140	P	27.70	191.106 9	191.106 7	1.1	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	正丁基苯酞 ^[18]	191.106 6, 149.060 1, 135.044 2	DG	Ph
141	P	27.98	473.145 1	473.144 2	1.9	C ₂₄ H ₂₄ O ₁₀	6"- <i>O</i> -乙酰丙酮 ^[17]	473.144 5, 330.911 1, 269.081 1, 177.054 9	GC/HQ	Fl
142	P	28.13	333.133 6	333.133 3	1.1	C ₁₈ H ₂₀ O ₆	(3 <i>R</i>)-(5'-hydroxy-2',3',4'-trimethoxyphenyl)-chroman-7-ol ^[17]	333.204 0, 301.140 6, 268.270 4	HQ	O

表 1 (续)

峰号	模式	t _R /min	m/z		误差 (×10 ⁻⁶)	分子式	化合物名称	MS/MS 二级碎片	来源	化合物类别
			实测值	理论值						
143	N	28.18	255.066 4	255.065 2	4.8	C ₁₅ H ₁₂ O ₄	异甘草素 ^[17]	255.066 4, 153.018 2, 119.049 0	GC	Fl
144	P	28.24	289.141 3	289.143 4	-7.4	C ₁₇ H ₂₀ O ₄	diacetyl-atractylodiol ^[18]	289.141 6, 210.937 1, 196.199 0, 150.234 6	BZ	O
145	P	28.51	728.398 6	728.397 5	1.2	C ₃₆ H ₅₃ N ₇ O ₉	citrusin III ^[20]	728.398 9, 700.401 3, 615.314 4, 474.235 4	CP	O
146	N	28.74	299.056 5	299.055 0	5.0	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	7,2',4'-三羟基-5-甲氧基-3-芳基香豆素 ^[17]	299.056 4, 284.032 9, 255.030 0, 227.034 6	GC	Fl
147	P	28.90	459.383 7	459.383 3	1.0	C ₃₀ H ₅₀ O ₃	大豆皂苷 B ^[17]	459.385 8, 240.193 1	GC/HQ	Te
148	PI	28.90	969.540 1	969.539 3	0.8	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₈	人参皂苷 Re [*]	969.540 3, 789.478 2, 499.913 1	RS	Te
149	P	28.97	367.115 5	367.117 6	-5.8	C ₂₁ H ₁₈ O ₆	甘草酚 ^[17]	367.117 8, 211.055 2, 296.031 7, 253.049 2	GC	Fl
150	NI	29.03	913.479 4	913.479 1	0.3	C ₄₆ H ₇₂ O ₁₆	黄芪皂苷 I ^[17]	913.382 4, 845.394 1, 318.531 9	HQ	Te
151	P	29.52	473.363 1	473.362 5	1.1	C ₃₀ H ₄₈ O ₄	柴胡皂苷元 D ^[19]	473.144 5, 330.911 1, 269.081 1, 254.057 6	CH	Te
152	N	29.54	841.496 9	841.494 4	3.0	C ₄₄ H ₇₄ O ₁₅	越南人参皂苷 R ₁ ^[20]	841.450 9, 795.456 5, 633.405 0, 446.787 3	RS	Te
153	P	29.67	193.122 6	193.122 3	1.4	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	洋川芎内酯 A ^[18]	192.979 8, 164.985 0, 107.967 6	DG	Ph
154	N	29.75	823.414 2	823.411 1	3.8	C ₄₂ H ₆₄ O ₁₆	乌拉尔皂苷 C ^[17]	823.414 0, 634.119 5, 530.273 1, 351.057 6	GC	Te
155	P	29.77	473.363 2	473.362 5	1.4	C ₃₀ H ₄₈ O ₄	柴胡皂苷元 A ^[19]	473.345 2, 202.957 7	CH	Te
156	P	29.84	373.128 5	373.127 8	0.8	C ₂₀ H ₂₀ O ₇	异橙黄酮 ^[20]	373.128 5, 343.081 7, 315.086 9, 181.013 5	CP	Fl
157	N	30.41	987.555 7	987.552 3	3.5	C ₅₀ H ₈₄ O ₁₉	西洋参皂苷 III ^[20]	987.517 7, 941.513 4, 860.125 1, 588.287 5	RS	Te
158	P	30.46	337.105 0	337.107 1	-6.1	C ₂₀ H ₁₆ O ₅	光果甘草酮 ^[17]	337.068 6, 319.097 5, 295.060 2, 153.018 5	GC	Fl
159	N	30.76	203.070 9	203.070 3	3.1	C ₁₂ H ₁₂ O ₃	洋川芎内酯 B ^[18]	203.128 4, 119.389 4	DG	Ph
160	P	30.77	373.128 5	373.127 8	1.0	C ₂₀ H ₂₀ O ₇	甜橙黄酮 ^[20]	373.128 3, 357.098 9, 343.082 6, 297.780 1	CP	Fl
161	N	30.82	895.398 5	895.395 8	3.0	C ₄₄ H ₆₄ O ₁₉	乌拉尔皂苷 F ^[17]	895.399 5, 699.776 0, 566.166 9, 499.875 3	GC	Te
162	P	30.88	249.148 9	249.148 5	1.4	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	白术内酯 III [*]	249.110 7, 172.331 3, 137.974 7	BZ	Te
163	P	31.13	677.390 4	677.389 5	1.3	C ₃₇ H ₅₆ O ₁₁	类叶升麻素 ^[18]	677.334 8, 515.280 9, 342.295 2	SM	O
164	N	31.15	821.398 3	821.395 4	3.5	C ₄₂ H ₆₂ O ₁₆	甘草皂苷 H ₂ ^[17]	821.398 9, 729.488 0, 490.533 8, 351.057 2	GC	Te
165	PI	31.20	553.168 9	553.168 0	1.5	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₁	(-)-methylnissolin 3-O-β-D- {6'-[(E)-but-2-enoyl]} - glucoside ^[17]	553.132 0, 377.082 7, 177.054 7	HQ	Fl
166	N	31.26	853.388 2	853.385 2	3.4	C ₄₂ H ₆₂ O ₁₈	22-hydroxy-licorice saponin G ₂ ^[17]	853.389 3, 762.131 0, 631.875 1, 451.288 7, 351.059 4	GC	Te
167	N	31.69	337.108 8	337.107 1	5.3	C ₂₀ H ₁₈ O ₅	黄甘草异黄酮 A ^[17]	337.109 0, 268.037 5, 201.038 5	GC	Fl
168	P	31.89	191.106 8	191.106 7	0.8	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	藁本内酯 [*]	191.106 8, 173.096 4, 145.101 3	DG	Ph
169	N	32.06	203.070 9	203.070 3	3.2	C ₁₂ H ₁₂ O ₃	洋川芎内酯 E ^[18]	203.128 4, 119.389 4	DG	Ph
170	N	32.17	821.388 7	821.395 4	-8.1	C ₄₂ H ₆₂ O ₁₆	甘草酸 ^[17]	821.399 9, 652.428 5, 351.058 3	GC	Te
171	P	32.22	343.118 1	343.117 6	1.3	C ₁₉ H ₁₈ O ₆	5,7,3',4'-四甲氧基黄酮 ^[9]	343.117 6, 328.095 2, 313.070 8, 270.783 3	CH	Fl
172	PI	32.47	981.542 9	981.539 3	3.6	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₈	11(α)-甲氧基柴胡皂苷 F ^[19]	981.542 9	CH	Te
173	PI	32.58	809.467 4	809.465 8	1.9	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₄	astramembranosides B ^[17]	809.460 9, 793.282 3, 597.992 6, 426.072 1	HQ	Te
174	N	32.78	807.419 0	807.416 1	3.5	C ₄₂ H ₆₄ O ₁₅	甘草皂苷 B ₂ ^[17]	807.418 9, 171.289 3	GC	Te
175	P	32.87	355.118 0	355.117 6	0.9	C ₂₀ H ₁₈ O ₆	西北甘草异黄酮 ^[17]	355.117 9, 327.124 6, 229.085 8, 179.033 9	GC	Fl
176	N	32.89	819.382 8	819.379 8	3.6	C ₄₂ H ₆₀ O ₁₆	甘草皂苷 E ₂ ^[17]	819.383 1, 664.744 5, 351.057 9, 193.034 7	GC	Te
177	N	33.07	879.403 9	879.400 9	3.4	C ₄₄ H ₆₄ O ₁₈	22-acetoxyl-glycymhizin ^[17]	879.404 5, 784.632 8, 351.058 2	GC	Te
178	NI	33.10	913.480 2	913.479 1	1.1	C ₄₅ H ₇₂ O ₁₆	异黄芪皂苷 II ^[17]	913.473 3, 867.475 4, 799.491 4	HQ	Te
179	P	33.12	457.367 6	457.367 6	-0.2	C ₃₀ H ₄₈ O ₃	野甘草酸 ^[17]	457.350 5, 346.117 7, 296.685 5	GC	Te
180	P	33.30	403.139 2	403.138 7	1.1	C ₂₁ H ₂₂ O ₈	川陈皮素 [*]	403.139 3, 388.116 5, 373.092 2, 355.082 4	CP	Fl
181	P	33.44	369.133 8	369.133 3	1.4	C ₂₁ H ₂₀ O ₆	甘草香豆素 ^[17]	369.133 5, 351.122 1, 313.071 1, 271.060 5, 243.065 3	GC	Fl
182	N	33.46	863.408 9	863.406 0	3.4	C ₄₄ H ₆₄ O ₁₇	22β-acetoxy- glycymaldehyde ^[17]	863.409 0, 654.776 6, 564.005 4, 351.057 2	GC	Te
183	PI	33.48	513.359 3	513.355 1	8.3	C ₃₀ H ₅₀ O ₅	异黄芪皂苷 VII ^[17]	513.413 5, 396.244 6	HQ	Te

表1 (续)

峰号	模式	t _R /min	m/z		误差 (×10 ⁻⁶)	分子式	化合物名称	MS/MS 二级碎片	来源	化合物类别
			实测值	理论值						
184	P	33.52	353.102 3	353.102 0	1.0	C ₂₀ H ₁₆ O ₆	半甘草异黄酮 B ^[17]	353.102 3, 311.055 8, 283.059 9, 255.065 9	GC	Fl
185	N	33.53	879.403 8	879.400 9	3.3	C ₄₄ H ₆₄ O ₁₈	22β-acetoxyl-glycymhizin ^[17]	879.403 8, 624.720 8, 560.863 7, 351.057 7	GC	Te
186	N	33.57	983.451 1	983.448 2	2.9	C ₄₈ H ₇₂ O ₂₁	甘草皂苷 A ₃ ^[17]	983.451 4, 821.403 3, 724.234 3, 627.351 4	GC	Te
187	P	33.59	529.353 1	529.352 4	1.3	C ₃₂ H ₄₈ O ₆	25-O-乙酰升麻醇 ^[18]	529.355 8, 511.342 7, 451.321 4, 397.275 3	SM	Te
188	NI	33.61	913.479 6	913.479 1	0.5	C ₄₅ H ₇₀ O ₁₆	neoastragaloside I ^[17]	913.482 2, 867.477 8, 531.197 4, 442.451 0	HQ	Te
189	P	33.95	231.138 3	231.138 0	1.5	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	白术内酯 I [*]	231.138 3, 213.127 9, 175.075 5, 163.075 6	BZ	Te
190	N	34.00	817.487 6	817.494 4	-8.4	C ₄₂ H ₇₄ O ₁₅	西洋皂苷 F ₂ ^[20]	817.502 4, 442.130 9, 303.232 9, 279.233 8	RS	Te
191	N	34.04	837.392 9	837.390 3	3.0	C ₄₂ H ₆₂ O ₁₇	甘草皂苷 P ₂ ^[17]	837.393 2, 400.747 9, 351.057 0	GC	Te
192	P	34.06	433.149 8	433.149 3	1.2	C ₂₂ H ₂₄ O ₉	3,5,6,7,6,3',4'-七甲氧基黄酮 ^[20]	433.149 7, 403.102 6, 385.089 5, 360.084 2	CP	Fl
193	P	34.13	945.543 3	945.541 7	1.7	C ₄₈ H ₈₀ O ₁₈	柴胡皂苷 K ^[19]	945.543 3	CH	Te
194	N	34.18	807.419 1	807.416 1	3.7	C ₄₂ H ₆₄ O ₁₅	22-dehydroxyural saponin ^[17]	807.417 5, 739.796 9, 687.979 5, 591.138 3, 351.059 1	GC	Te
195	PI	34.24	513.358 7	513.355 1	7.1	C ₃₀ H ₅₀ O ₅	环黄芪醇 ^[17]	513.413 5, 396.244 6	HQ	Te
196	NI	34.29	991.507 0	991.510 8	-3.9	C ₄₇ H ₇₈ O ₁₉	astragaloside VII ^[17]	991.356 8, 923.361 9, 901.386 8, 841.363 6	HQ	Te
197	PI	34.31	949.514 2	949.513 1	1.2	C ₄₈ H ₇₈ O ₁₇	柴胡皂苷 I [*]	949.513 8, 859.083 9, 694.652 6, 511.164 5	CH	Te
198	P	34.42	765.479 4	765.478 4	1.4	C ₄₂ H ₆₈ O ₁₂	柴胡皂苷 E ^[19]	765.257 6, 355.054 5	CH	Te
199	P	34.46	391.186 7	391.190 4	-9.3	C ₂₅ H ₂₆ O ₄	甘草黄酮 B ^[17]	391.115 6, 149.023 4	GC	Fl
200	P	34.49	621.401 3	621.399 7	2.6	C ₃₅ H ₅₆ O ₉	升麻环氧化物 ^[18]	621.436 1, 423.360 1, 315.088 0, 187.148 3	SM	Te
201	NI	34.62	871.471 6	871.468 6	3.5	C ₄₃ H ₇₀ O ₁₅	黄芪皂苷 II ^[17]	871.339 1, 743.378 1, 616.449 8	HQ	Te
202	P	34.64	353.102 5	353.102 0	1.6	C ₂₀ H ₁₆ O ₆	甘草异黄酮乙 ^[17]	353.229 6, 297.076 5, 267.065 2, 161.028 9	GC	Fl
203	N	34.69	337.108 8	337.107 1	5.3	C ₂₀ H ₁₈ O ₅	5,7,4'-三羟基-6-异戊烯基异黄酮 ^[19]	337.109 0, 268.037 5, 201.038 5	CH	Fl
204	N	34.94	783.487 2	783.488 9	-2.1	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₃	20(S)-人参皂苷 Rg ₃ ^[20]	783.492 6, 696.659 5, 637.436 3	RS	Te
205	PI	34.96	949.514 7	949.513 1	1.6	C ₄₈ H ₇₈ O ₁₇	柴胡皂苷 H ^[19]	949.514 7, 511.162 8, 451.139 4	CH	Te
206	P	35.07	355.118 0	355.117 6	0.9	C ₂₀ H ₁₈ O ₆	甘草异黄酮 ^[17]	355.118 0, 337.107 1, 299.055 4, 271.061 1, 179.034 1	GC	Fl
207	PI	35.10	661.429 5	661.428 6	1.4	C ₃₆ H ₆₂ O ₉	人参皂苷 Rh ₁ [*]	661.430 1, 589.913 9, 269.387 1	RS	Te
208	N	35.19	337.108 9	337.107 1	5.4	C ₂₀ H ₁₈ O ₅	甘草黄烷醇 ^[17]	337.109 0, 309.114 1, 239.035 2, 201.037 9	GC	Fl
209	N	35.26	351.124 5	351.122 7	5.1	C ₂₁ H ₂₀ O ₅	甘草宁 M ^[17]	351.124 4, 336.100 2, 308.105 6, 240.043 1	GC	Fl
210	P	35.53	373.128 5	373.127 8	0.9	C ₂₀ H ₂₀ O ₇	橘皮素 [*]	373.128 7, 358.104 9, 343.081 7, 271.059 8	CP	Fl
211	N	35.58	783.489 2	783.488 9	0.4	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₃	20(R)-人参皂苷 Rg ₃ ^[20]	783.489 2, 768.733 2, 696.659 5, 637.436 3	RS	Te
212	NI	35.76	829.461 4	829.458 0	4.1	C ₄₁ H ₆₈ O ₁₄	astragaloside III ^[17]	829.499 5, 783.492 0, 637.434 3, 475.379 5	HQ	Te
213	PI	35.85	661.429 9	661.428 6	1.9	C ₃₆ H ₆₂ O ₉	人参皂苷 F ₁ [*]	661.429 4, 481.364 2, 431.897 6, 203.052 9	RS	Te
214	P	35.96	339.157 2	339.159 1	-5.6	C ₂₁ H ₂₂ O ₄	甘草查耳酮 C ^[17]	339.157 6, 177.233 2	GC	Fl
215	P	36.06	233.154 0	233.153 6	1.5	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	白术内酯 II [*]	233.153 9, 215.143 4, 187.148 4, 151.075 7	BZ	Te
216	NI	36.18	795.409 9	795.416 2	-7.8	C ₄₀ H ₆₂ O ₁₃	huangqiyeins G ^[17]	795.199 5, 749.165 9, 503.120 5, 299.056 3	HQ	Te
217	P	36.20	369.133 8	369.133 3	1.4	C ₂₁ H ₂₀ O ₆	甘草宁 O ^[17]	369.133 9, 285.076 2, 271.059 9, 243.065 3	GC	Fl
218	N	36.40	837.392 6	837.390 3	2.8	C ₄₂ H ₆₂ O ₁₇	yunganoside K2/A ^[17]	837.393 2, 775.389 3, 661.357 7, 351.057 8	GC	Te
219	NI	36.66	991.513 6	991.510 8	2.7	C ₄₇ H ₇₈ O ₁₉	astragaloside V ^[17]	991.454 6, 786.564 9, 725.369 9, 494.714 4	HQ	Te
220	PI	36.67	809.466 9	809.465 8	1.3	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₄	isocyclocanthosides E ^[17]	809.470 0, 756.804 9, 629.402 5, 437.342 1	HQ	Te
221	PI	36.78	949.514 3	949.513 1	1.2	C ₄₈ H ₇₈ O ₁₇	柴胡皂苷 C ^[19]	949.510 0	CH	Te
222	P	36.82	355.118 1	355.117 6	1.3	C ₂₀ H ₁₈ O ₆	甘草黄酮醇 ^[17]	355.118 1, 299.055 2, 287.055 3, 271.060 2	GC	Fl
223	N	37.16	1011.482 7	1011.479 5	3.2	C ₅₀ H ₇₆ O ₂₁	甘草皂苷 D ₃ ^[17]	1011.482 2, 752.902 5, 497.115 7, 339.094 3	GC	Te
224	NI	37.34	697.418 3	697.415 8	3.6	C ₃₆ H ₆₀ O ₁₀	astravenucin I ^[17]	697.420 0, 651.409 9, 586.975 5, 477.089 2	HQ	Te
225	N	37.38	837.393 1	837.390 3	3.3	C ₄₂ H ₆₂ O ₁₇	甘草皂苷 G ₂ ^[17]	837.393 2, 775.389 3, 661.357 7, 351.057 8	GC	Te
226	PI	37.40	809.466 5	809.465 8	0.9	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₄	cyclocanthosides E ^[17]	809.470 0, 593.228 0, 455.351 5, 437.342 5	HQ	Te
227	P	37.47	230.154 3	230.153 9	1.6	C ₁₅ H ₁₈ NO	atractylenolactam ^[18]	230.248 4, 212.237 8, 197.950 4	BZ	O
228	P	37.54	383.149 4	383.148 9	1.2	C ₂₂ H ₂₂ O ₆	甘草利酮 ^[17]	383.149 8, 327.086 7, 299.092 5, 267.065 1	GC	Fl
229	N	37.60	967.456 4	967.453 3	3.1	C ₄₈ H ₇₂ O ₂₀	rhaoglycymhizin ^[17]	967.456 6, 566.426 5, 497.112 2	GC	Te

表1 (续)

峰号	模式	t _R /min	m/z		误差 (×10 ⁻⁶)	分子式	化合物名称	MS/MS 二级碎片	来源	化合物类别
			实测值	理论值						
230	N	37.63	837.393 4	837.390 3	3.6	C ₄₂ H ₆₂ O ₁₇	甘草皂苷 Q ₂ ^[17]	837.393 2, 775.389 3, 661.357 7, 351.057 8	GC	Te
231	P	37.76	339.159 6	339.159 1	1.5	C ₂₁ H ₃₂ O ₄	甘草查耳酮 E ^[17]	339.159 1, 283.060 2, 271.060 0, 255.065 3	GC	Fl
232	P	37.87	471.347 4	471.346 9	1.0	C ₃₀ H ₄₆ O ₄	甘草次酸 ^[17]	471.347 5, 453.336 7, 317.213 0, 235.169 5	GC	Te
233	N	37.89	821.398 3	821.395 4	3.5	C ₄₂ H ₆₂ O ₁₆	甘草皂苷 K ₂ ^[17]	821.398 5, 351.057 3, 296.977 2, 193.034 6	GC	Te
234	N	38.01	957.498 0	957.505 4	-7.7	C ₄₈ H ₇₈ O ₁₉	robinoside F ^[17]	957.476 6, 911.462 9, 812.258 8, 311.098 1	HQ	Te
235	P	38.11	355.117 8	355.117 6	0.5	C ₂₀ H ₁₈ O ₆	异甘草黄酮醇 ^[17]	355.188 2, 259.426 5, 209.854 9	GC	Fl
236	PI	38.22	835.484 3	835.481 4	3.5	C ₄₃ H ₇₂ O ₁₄	agroastragaloside V ^[17]	835.484 3	HQ	Te
237	N	38.23	1 193.597 9	1 193.595 0	2.5	C ₅₇ H ₉₄ O ₂₆	丙二酰基人参皂苷 Rb ₁ ^[20]	1 193.596 7, 1 149.608 3, 1 107.596 8, 945.542 6	RS	Te
238	P	38.29	635.379 5	635.379 0	0.9	C ₃₅ H ₅₄ O ₁₀	升麻素苷 H-2 ^[18]	635.375 6, 457.329 8, 439.320 3, 255.211 8	SM	Te
239	N	38.34	1 239.637 3	1 239.636 8	0.4	C ₃₉ H ₁₀₀ O ₂₇	三七皂苷 Fa ^[20]	1 239.637 3	RS	Te
240	N	38.42	337.109 0	337.107 1	5.8	C ₂₀ H ₁₈ O ₅	甘草黄酮 C ^[17]	337.108 7, 314.043 5, 282.054 2, 201.038 0	GC	Fl
241	PI	38.51	835.484 7	835.481 4	3.9	C ₄₃ H ₇₂ O ₁₄	isoastragaloside V ^[17]	835.484 7	HQ	Te
242	NI	38.52	697.418 5	697.415 8	3.9	C ₃₆ H ₆₀ O ₁₀	brachyosides B ^[17]	697.414 9, 654.745 8, 601.089 6, 251.009 5	HQ	Te
243	N	38.60	985.466 6	985.463 9	2.7	C ₄₈ H ₇₄ O ₂₁	yunganoside D ₁ /G ₁ ^[17]	985.467 7, 901.382 9, 823.415 6, 351.057 2	GC	Te
244	N	38.67	1 107.595 6	1 107.594 6	0.9	C ₅₄ H ₉₂ O ₂₃	人参皂苷 Rb ₁ [*]	1 107.596 9, 945.544 8, 783.691 5, 625.262 6	RS	Te
245	P	38.69	605.441 6	605.441 2	0.7	C ₃₆ H ₆₀ O ₇	人参皂苷 Rh ₃ ^[20]	605.441 6, 551.411 3, 515.389 0, 425.379 5	RS	Te
246	N	38.85	635.381 4	635.379 0	3.7	C ₃₅ H ₅₆ O ₁₀	升麻苷 A	635.381 9, 577.340 3, 401.003 2, 369.244 7	SM	Te
247	N	39.00	1 077.583 7	1 077.584 0	-0.2	C ₅₃ H ₉₀ O ₂₂	人参皂苷 Rb ₂ ^[20]	1 077.583 7, 945.545 7, 783.485 2, 621.438 3	RS	Te
248	P	39.02	755.495 0	755.494 0	1.3	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₂	竹节参皂苷 Ia ^[20]	755.49 5	RS	Te
249	NI	39.22	695.401 6	695.400 1	2.2	C ₃₆ H ₅₈ O ₁₀	huangqiyeins A ^[17]	695.199 5, 531.151 8, 420.818 8, 255.066 4	HQ	Te
250	N	39.25	823.404 5	823.411 1	-7.9	C ₄₂ H ₆₄ O ₁₆	甘草皂苷 J ₂ ^[17]	823.414 2, 691.120 4, 639.458 7, 351.057 4	GC	Te
251	N	39.33	955.492 2	955.489 7	2.6	C ₄₈ H ₇₆ O ₁₉	人参皂苷 Ro ^[20]	955.493 1, 865.356 8, 591.771 5, 497.118 3	RS	Te
252	PI	39.38	817.435 5	817.434 5	1.2	C ₄₂ H ₆₆ O ₁₄	huangqiyeins E ^[17]	817.435 8, 641.404 9	HQ	Te
253	P	39.45	355.118 1	355.117 6	1.3	C ₂₀ H ₁₈ O ₆	甘草异黄酮 A ^[17]	355.282 0, 200.592 6	GC	Fl
254	N	39.51	821.473 0	821.468 2	5.9	C ₄₄ H ₇₀ O ₁₄	6"-O-乙酰柴胡皂苷 D ^[19]	821.396 5, 258.501 2, 177.489 3, 113.023 2	CH	Te
255	P	39.60	339.157 2	339.159 1	-5.5	C ₂₁ H ₃₂ O ₄	甘草查耳酮 A ^[17]	339.159 1, 283.060 1, 259.059 5	GC	Fl
256	P	39.82	425.232 5	425.232 3	0.5	C ₂₆ H ₃₂ O ₅	甘草西定 ^[17]	425.232 1, 369.170 1, 313.106 9, 221.117 5	GC	Fl
257	N	39.83	1 077.585 2	1 077.584 0	1.1	C ₅₃ H ₉₀ O ₂₂	人参皂苷 Rc ^[20]	1 077.585 2	RS	Te
258	P	39.85	755.495 7	755.494 0	2.2	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₂	人参皂苷 Y ^[20]	755.495 7	RS	Te
259	N	39.93	779.457 2	779.457 6	-0.6	C ₄₂ H ₆₈ O ₁₃	柴胡皂苷 G ^[19]	779.461 7, 617.407 7, 422.209 0	CH	Te
260	NI	39.94	829.461 4	829.458 0	4.0	C ₄₁ H ₆₈ O ₁₄	isoastragaloside IV ^[17]	829.470 7, 783.459 8, 725.413 8, 431.321 2	HQ	Te
261	NI	40.02	943.518 7	943.526 1	-7.8	C ₄₇ H ₇₈ O ₁₆	astragaloside VI ^[17]	943.518 7, 797.464 4, 599.395 0, 441.373 0	HQ	Te
262	N	40.05	1 077.584 2	1 077.584 0	0.2	C ₅₃ H ₉₀ O ₂₂	人参皂苷 Rb ₃ ^[20]	1 077.584 2, 1 031.572 6, 739.385 7	RS	Te
263	N	40.20	765.477 7	765.478 4	-0.8	C ₄₂ H ₇₀ O ₁₂	人参皂苷 Rg ₄ ^[20]	765.482 8, 603.427 7, 564.001 8, 419.043 2	RS	Te
264	NI	40.23	829.461 2	829.458 0	3.9	C ₄₁ H ₆₈ O ₁₄	黄芪甲苷 [*]	829.462 3, 783.451 4, 676.630 7, 296.292 0	HQ	Te
265	N	40.52	1 031.545 3	1 031.542 1	3.1	C ₅₁ H ₈₄ O ₂₁	丙二酰基人参皂苷 Rd ^[20]	1 031.545 7, 987.555 5, 945.545 2, 927.533 8	RS	Te
266	PI	40.54	645.400 5	645.397 3	5.0	C ₃₅ H ₅₈ O ₉	astramentbrannin II ^[17]	645.492 2, 443.420 6, 348.926 2, 251.396 7	HQ	Te
267	NI	40.56	871.471 6	871.468 6	3.4	C ₄₃ H ₇₀ O ₁₅	isoastragaloside II ^[17]	871.471 4, 825.466 4, 316.672 4	HQ	Te
268	PI	40.58	963.493 7	963.492 4	1.4	C ₄₈ H ₇₆ O ₁₈	astraisoolesaponins A ^[17]	963.456 0, 655.381 5, 574.695 1, 488.439 1	HQ	Te
269	N	40.63	765.477 4	765.478 4	-1.3	C ₄₂ H ₇₀ O ₁₂	人参皂苷 Rg ₅ ^[20]	765.477 4, 603.427 5, 564.001 0, 419.044 2	RS	Te
270	N	40.74	945.541 8	945.541 7	0.0	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₈	三七皂苷 K ^[20]	945.545 0, 637.429 6, 475.381 8, 397.437 3	RS	Te
271	PI	40.76	969.540 4	969.539 3	1.1	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₈	人参皂苷 Rd [*]	969.503 8, 892.584 8, 682.878 2, 431.332 4	RS	Te
272	N	40.79	779.457 1	779.457 6	-0.7	C ₄₂ H ₆₈ O ₁₃	柴胡皂苷 a ^[19]	779.461 7, 617.407 7, 422.209 0	CH	Te
273	N	40.81	911.503 1	911.499 9	3.5	C ₄₇ H ₇₆ O ₁₇	astragaloside VIII ^[17]	911.503 5, 821.471 7, 576.593 3, 455.544 8	HQ	Te
274	N	40.86	821.473 0	821.468 2	5.9	C ₄₄ H ₇₀ O ₁₄	2"-O-乙酰柴胡皂苷 D ^[19]	821.396 9, 779.463 7, 461.065 7, 351.057 2	CH	Te
275	PI	40.90	641.367 0	641.402 4	-7.6	C ₃₆ H ₅₈ O ₈	柴胡次皂苷 C ^[19]	641.384 8, 583.363 8, 451.321 4	CH	Te
276	N	40.92	293.212 8	293.211 1	5.8	C ₁₈ H ₃₀ O ₃	(9Z,11E,15Z)-13-hydroxy-9, 11,15-octadecatrienoic acid ^[18]	293.212 1, 275.202 0, 235.170 2, 171.102 0	BZ	O

表 1 (续)

峰号	模式	t _R /min	m/z		误差 (×10 ⁻⁶)	分子式	化合物名称	MS/MS 二级碎片	来源	化合物类别
			实测值	理论值						
277	N	40.95	677.392 0	677.389 5	3.6	C ₃₇ H ₅₈ O ₁₁	cimiracemoside D	677.390 6, 645.504 9, 617.371 9, 568.306 6	SM	Te
278	P	40.97	661.395 5	661.394 6	1.3	C ₃₇ H ₅₆ O ₁₀	27-脱氧升麻亭 ^[18]	661.396 6, 643.384 8, 583.363 8, 451.321 4	SM	Te
279	N	40.99	821.473 0	821.468 2	5.9	C ₄₄ H ₇₀ O ₁₄	3"-O-乙酰柴胡皂苷 D ^[19]	821.399 3, 351.057 3, 289.057 2, 193.034 8	CH	Te
280	P	41.01	603.389 9	603.389 1	1.2	C ₃₅ H ₅₄ O ₈	升麻苷 E ^[18]	603.427 2, 504.966 2, 423.363 1, 405.353 3, 271.240 2	SM	Te
281	N	41.06	779.458 0	779.457 6	0.5	C ₄₂ H ₆₈ O ₁₃	柴胡皂苷 d*	779.461 7, 617.407 7, 422.209 0	CH	Te
282	PI	41.08	833.470 3	833.465 8	5.5	C ₄₃ H ₇₀ O ₁₄	agroastragalosides ^[17]	833.443 0, 389.471 8, 361.075 5, 269.063 4	HQ	Te
283	PI	41.12	939.529 1	939.528 8	0.3	C ₄₇ H ₈₀ O ₁₇	三七皂苷 Fe ^[20]	939.529 1	RS	Te
284	PI	41.30	933.482 9	933.481 8	1.2	C ₄₇ H ₇₄ O ₁₇	acetylastragaloside I ^[17]	933.480 5, 769.486 4, 553.424 0, 477.335 6	HQ	Te
285	N	41.35	783.489 2	783.488 9	0.4	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₃	人参皂苷 F ₂ ^[20]	783.392 7, 768.733 2, 422.187 5, 293.129 2	RS	Te
286	N	41.67	765.480 2	765.478 4	2.4	C ₄₂ H ₇₀ O ₁₂	人参皂苷 Rk ₁ ^[20]	765.482 8, 603.427 7, 564.001 8, 419.043 2	RS	Te

N-负离子模式 [M-H]⁻; NI-负离子模式 [M+HCOOH-H]⁻; P-正离子模式 [M+H]⁺; PI-正离子模式 [M+Na]⁺; *对照品比对; FI-黄酮类; Te-萜类; Or-有机酸类; Ph-苯酚类; O-其他类; Co-香豆素类; HQ-黄芪; BZ-白术; CH-柴胡; CP-陈皮; DG-当归; GC-甘草; RS-人参; SM-升麻。

N-negative mode [M-H]⁻; NI-negative mode [M+HCOO]⁻; P-positive mode [M+H]⁺; PI-positive mode [M+Na]⁺; *standard; FI-flavonoids, Terpenoids, Or-organic acids, Ph-phthalides, O-others, Co-coumarins; HQ-Astragalus membranaceus (Fisch.), BZ-Atractylodes macrocephala Koidz., CH-Bupleurum chinense DC, CP-Citrus reticulata Blanco, DG-Angelica sinensis (Oliv.) Diels, GC-Glycyrrhiza uralensis Fisch., RS-Panax ginseng C. A. Mey., SM-Cimicifuga foetida L..

以代表性化合物 **40** 和 **75** 为例, 进一步阐明黄酮类化合物在质谱中的裂解规律。化合物 **40** 在一级质谱下获得准分子离子 m/z 417.119 8 [M-H]⁻, 经拟合化学式为 C₂₁H₂₂O₉, 二级质谱中主要形成 2 个特征碎片离子 m/z 255.066 5 和 m/z 179.018 4, 经推测 m/z 255.066 5 为该化合物丢失糖基后黄酮母核碎片离子, m/z 179.018 4 为糖基碎片离子。 m/z 255.066 5 还有可能是该化合物丢失-C₉H₆O₃ 后形成的碎片离子。根据化合物 **40** 的相对保留时间、碎片离子信息与甘草苷对照品提供的信息一致, 且其裂解规律符合黄酮类化合物的裂解规律, 故鉴定为甘草苷, 裂解途径见图 2-A、B。

化合物 **75**, 负离子模式下获得准分子离子 m/z 609.183 7 [M-H]⁻, 经拟合化学式为 C₂₈H₃₄O₁₅, 二级质谱中可能存在黄酮母核和连接的糖基断裂后形成母核的裂解和糖基的裂解, 该化合物丢失糖基后形成 m/z 301.072 2 [M-C₁₂H₂₀O₉-H]⁻ 和 m/z 325.072 5 [M-C₁₆H₁₂O₅-H]⁻ 碎片离子, 其中 m/z 301.072 2 依次丢失-CH₃、-C₃H₃O₃ 基团产生 m/z 286.048 6 [M-CH₃-H]⁻ 和 m/z 199.039 6 [M-C₃H₃O₃-H]⁻ 碎片离子。而 m/z 325.072 5 碎片离子继续丢失糖基形成 m/z 164.010 4 [M-C₆H₁₀O₅-H]⁻ 碎片离子。根据以上特征碎片结合对照品橙皮苷相对保留时间、碎片离子信息比对, 其与橙皮苷一致, 故鉴定化合物 **75** 为橙皮苷, 裂解途径见图 2-C、D。

2.2.3 萜类成分的质谱裂解表征 从补中益气汤

中鉴定出萜类成分 109 种 (含三萜皂苷类), 主要来源于黄芪、甘草、柴胡、人参以及升麻药材。萜类化合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, 裂解规律的合理性, 选取柴胡药材中的特征化合物 **197**、黄芪药材中的特征化合物 **264** 以及人参药材中的特征化合物 **271** 为例。化合物 **197** 在 [M+Na]⁺ 模式下有较好的响应, 一级质谱中获得 m/z 949.513 8 [M+Na]⁺, 拟合可能的元素组成为 C₄₈H₇₈O₁₇, 二级质谱中产生糖基 m/z 511.164 5 [M-C₃₀H₄₆O₂+Na]⁺ 特征离子碎, 另外还可能依次丢失-C₃H₆O₃、-C₅H₈O₆ 和 -C₁₂H₂₀O₅ 基团, 产生 m/z 859.083 9 [M-C₃H₆O₃+Na]⁺、 m/z 694.652 7 [M-C₅H₈O₆+Na]⁺ 和 m/z 451.140 6 [M-C₁₂H₂₀O₅+Na]⁺ 3 个特征碎片离子, 根据化合物 **197** 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柴胡皂苷 I 对照品提供的信息一致, 故鉴定 **197** 为柴胡皂苷 I, 对应的质谱裂解途径见图 3-A、B。

在 [M+HCOOH-H]⁻ 模式下提取到化合物 **264** 的准分子 m/z 829.462 3 碎片离子峰, 经拟合组成元素为 C₄₁H₆₈O₁₄, 二级质谱下, 准分子可能丢失-CHOOH、-C₂H₄O₅、-C₁₆H₂₈O₇ 和-CH₄O₂ 4 个基团, 产生 m/z 783.451 4 [M-HCOOH-H]⁻、 m/z 676.630 7 [M-C₂H₄O₅-H]⁻、 m/z 344.013 4 [M-C₁₆H₂₈O₇-H]⁻ 和 m/z 296.291 8 [M-CH₄O₂-H]⁻ 碎片离子。根据化合物 **264** 在一级质谱下的相对保留时间, 二级质

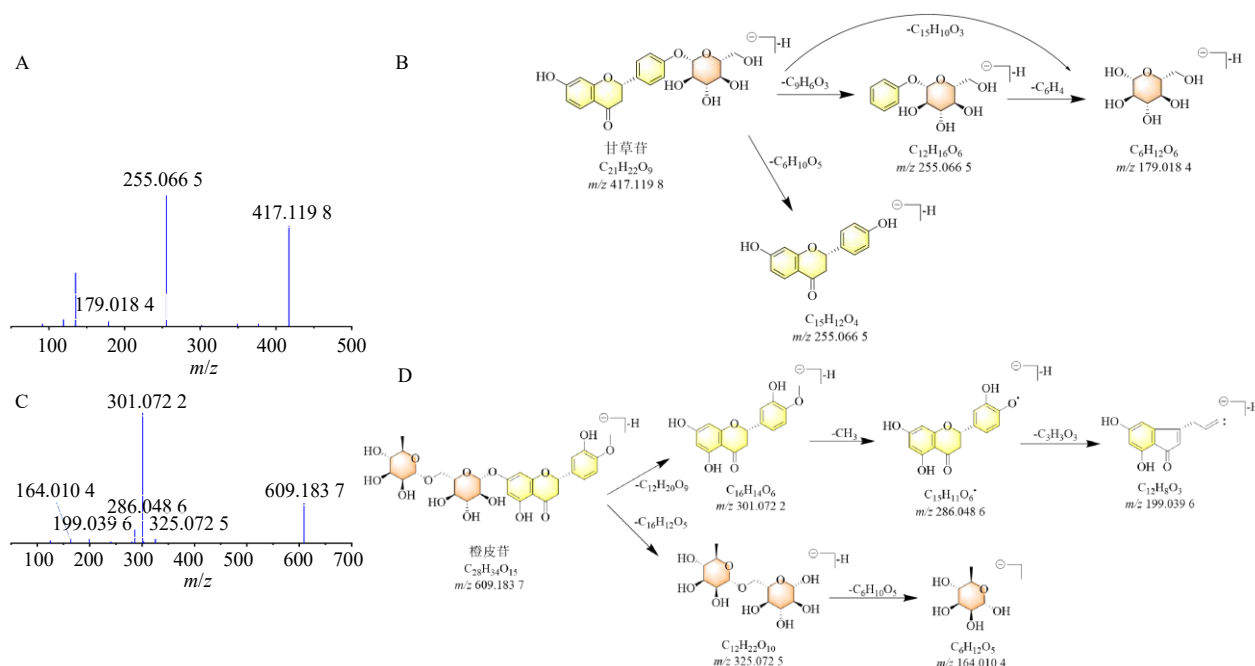


图 2 代表性黄酮成分甘草苷与橙皮苷质谱裂解图 (A、C) 与推测裂解规律图 (B、D)

Fig. 2 Mass spectrometry fragmentation plots (A, C) and speculated fragmentation pattern plots (B, D) of representative flavonoid components licoritin and hesperidin

谱提供的碎片离子、元素组成与黄芪甲苷对照品提供的信息一致,与文献报道相似^[17],故鉴定 **264** 为黄芪甲苷,对应的质谱裂解途径见图 3-C、D。

在正离子加荷钠离子的模式下化合物 **271** 获得 m/z 946.502 9 $[M+Na]^+$ 离子峰,二级质谱下依次丢失 $-C_3H_6O_4$ 、 $-C_3H_6O_3$ 、 $-C_5H_{10}O$ 、 $-C_7H_{10}O_6$ 和 $-C_{11}H_{24}O_5$ 基团,产生 m/z 863.726 1 $[M-C_3H_6O_4+Na]^+$ 、 m/z 789.435 6 $[M-C_3H_6O_3+Na]^+$ 、 m/z 703.616 6 $[M-C_5H_{10}O+Na]^+$ 、 m/z 514.913 8 $[M-C_7H_{10}O_6+Na]^+$ 以及 m/z 277.699 3 $[M-C_{11}H_{24}O_5+Na]^+$ 碎片离子,根据化合物 **271** 在一级质谱下的相对保留时间,二级质谱提供的碎片离子、元素组成与人参皂苷 Rd 对照品提供的信息一致,与文献报道相似^[20],故鉴定 **271** 为人参皂苷 Rd,对应的质谱裂解途径见图 3-E、F。

2.2.4 有机酸类成分的质谱裂解表征 从补中益气汤中共鉴定出 29 种有机酸类成分,琥珀酸、奎尼酸、异香草酸、丁香酸、咖啡酸、原儿茶醛、新绿原酸、二氢咖啡酸、咖啡酸-3- O - β -D-葡萄糖苷、原儿茶酸以及绿原酸等。部分有机酸存在同分异构体,在植物种都是成对的存在,如绿原酸、异绿原酸等,该类成分结构较为简单,以化合物 **8** 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 353.088 5 $[M-H]^-$ 碎片离子,

二级质谱中主要丢失 $-C_4H_4O_5$ 和 $-C_9H_6O_3$ 碎片离子,产生 m/z 221.102 5 $[M-C_4H_4O_5-H]^-$ 和 m/z 191.055 1 $[M-C_9H_6O_3-H]^-$ 碎片离子,其中 m/z 221.102 5 依次丢失 $-C_3H_6$ 、 $-CO_2$ 产生 m/z 179.044 4 $[M-C_3H_6-H]^-$ 和 m/z 135.043 7 $[M-CO_2-H]^-$ 碎片离子,其裂解规律与绿原酸对照品一致,与文献报道相似^[15]。故鉴定化合物 **8** 为新绿原酸,相应质谱裂解途径见对应的质谱裂解途径见图 4-A、B。

2.2.5 苯酐类成分的质谱裂解表征 从补中益气汤中共鉴定出 13 种苯酐类成分,如洋川芎内酯 G、洋川芎内酯 S、洋川芎内酯 R、洋川芎内酯 I、藁本内酯等,该类成分为当归的专属性成分,在质谱鉴定中有极高的辨识度。以化合物 **168** 为例。一级质谱中提取到准分子 m/z 191.106 8 $[M+H]^+$ 离子峰,经拟合可能的组成元素为 $C_{12}H_{14}O_2$,二级质谱下依次丢失 $-CH_6$ 、 $-C_2H_4$ 、 $-CO$ 小分子,得到 m/z 173.096 4 $[M-CH_6+H]^+$ 、 m/z 163.112 1 $[M-C_2H_4+H]^+$ 、 m/z 135.044 2 $[M-CO+H]^+$ 碎片离子,其裂解规律与藁本内酯对照品一致,与文献报道相似^[18]。故鉴定化合物 **168** 为藁本内酯,相应质谱裂解途径见对应的质谱裂解途径见图 4-C、D。

2.2.6 其他类成分 从补中益气汤中共鉴定出其他类型化合物 18 种,包括香豆素 5 种、苯乙醇苷

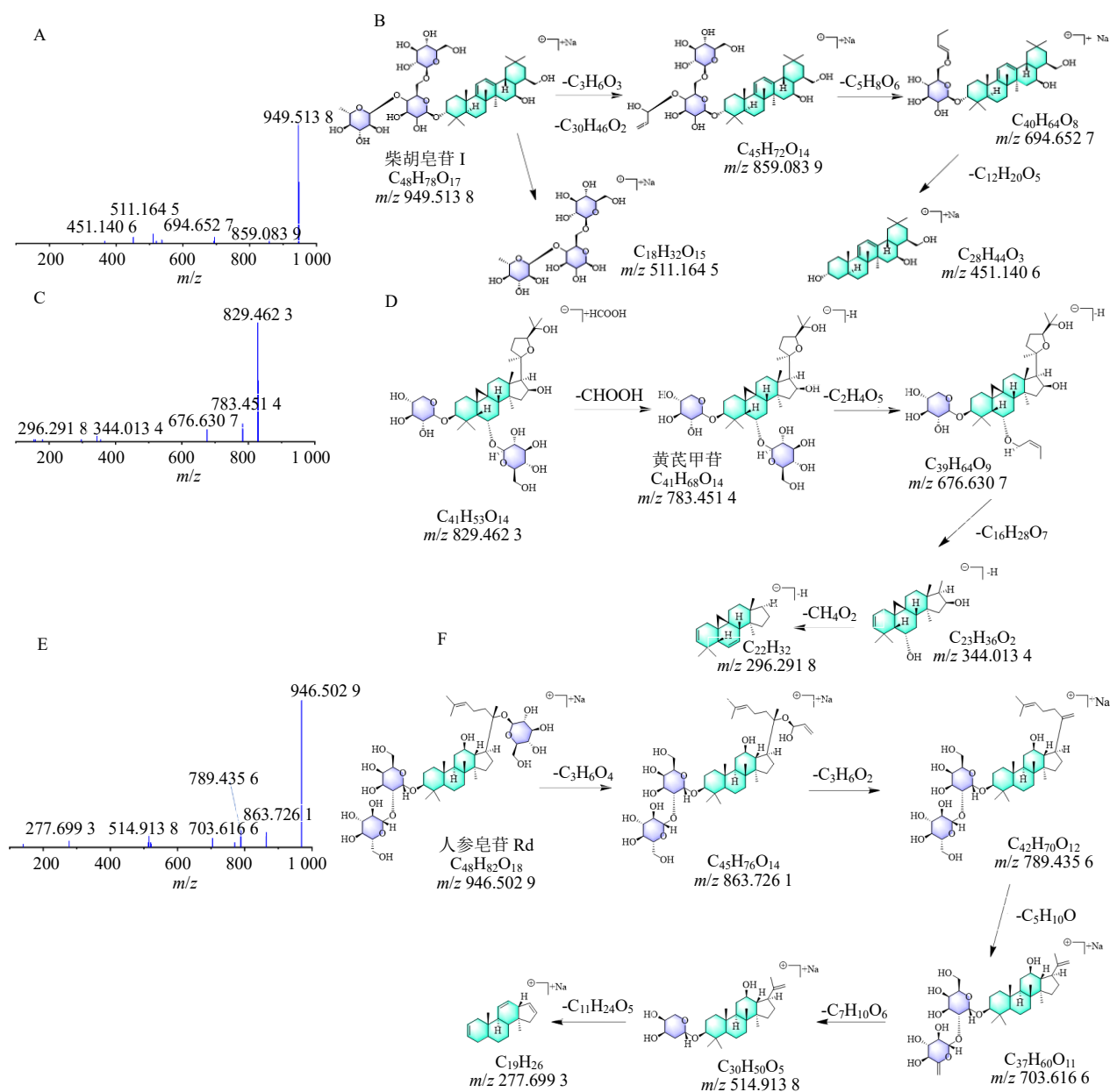


图 3 代表性皂苷成分柴胡皂苷 I、黄芪甲苷及人参皂苷 Rd 质谱裂解图 (A、C、E) 与推测裂解规律 (B、D、F)

Fig. 3 Mass spectrometry fragmentation plots (A, C, E) and speculated fragmentation pattern plots (B, D, F) of representative saponin components saikosaponin I, astragaloside IV and ginsenoside Rd

类 2 种、苯丙醇苷类 1 种、色原酮类 2 种、色酮类 1 种、生物碱类 1 种及木脂素类 1 种。该类成分主要来源于柴胡、白术，其次是升麻和陈皮。该类成分结构中含有中性小分子 $-CO$ 、 $-H_2O$ 、 $-CO_2$ 等，在质谱条件下极易发生裂解。为保证鉴定的准确性，均通过数据库和文献进行了比对。

2.3 小鼠 ig 补中益气汤后血清及组织中成分鉴定

基于“2.1.1~2.1.2”项下在原方鉴定的化学成分基础上对小鼠 ig 补中益气汤后血清 0.5、1、3 h

及肺脏、心脏、肝脏、脾脏、肾脏、回肠、胫骨前肌和腓肠肌 8 个组织中移行成分进行了跟踪鉴定，结果发现血清、各组织中分布略有不同。3 个时间点的血清中分别检测鉴定到 101、100 和 102 种数量基本一致；而在肺脏中检测到 146 种、心脏 88 种、肝脏 149 种、脾脏 138 种、肾脏 118 种、回肠 205 种；胫骨前肌 107 种和腓肠肌 116 种原型移行成分。结合原方鉴定成分的相对峰面积，采用 GraphPad Prism 9 专业软件相对峰面积除以 1×10^6 均一化后，

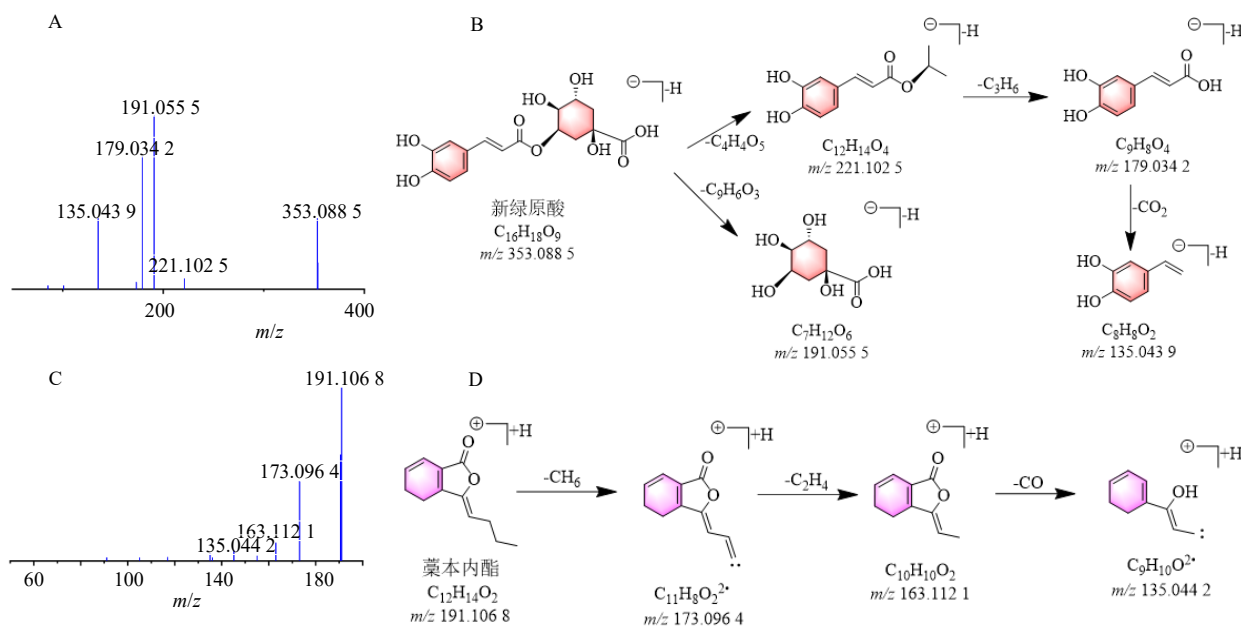


图 4 代表性有机酸成分新绿原酸与苯酐成分藁本内酯质谱裂解图 (A、C) 与推测裂解规律图 (B、D)

Fig. 4 Mass spectrometry fragmentation plots (A, C) and speculated fragmentation pattern plots (B, D) of representative organic acid component neochlorogenic acid and phthalide component ligustilide

根据化合物峰号绘制相应的热图见图 5(A: 1~72、B: 73~144、C: 145~215、D: 216~286), 以展示出各移行成分在原方、血清、各组织中的相对暴露情况。

中药复方成分复杂, 类型多样。药物吸收后复方所含成分进入血液循环后, 分布到机体各组织和器官的过程, 是药物发挥疗效的关键环节之一, 因此借助质谱技术对血清和各组织进行监测。补中益气汤临床用药采用口服形式给药, 所含化学成分经肠道吸收、以原型成分或形成代谢产物通过血液后循环系统运行分布到靶器, 经代谢和排泄等复杂变化, 或发生协同或拮抗等相互作用, 从而在各组织中发挥药效作用。结合补中益气汤的传统补中益气, 升阳举陷功效和中医基础理论分析, 补中益气汤物质基础疗效与入血、肺脏、肾脏等组织有密切关系。从暴露成分的个数分析, 除回肠、胫骨前肌、腓肠肌外, 肝脏>肺脏>脾脏>肾脏>血清>心脏。这些暴露在血清和各组织中的化学成分可能是补中益气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并采用中医基础理论专业角度分析。

3 讨论

中医药源于人类与疾病斗争过程中获得的医学共识, 是历代医家长期临床实践中归纳总结与传

承创新, 为人民群众的健康做出重大贡献。中药复方是将不同药味根据药性有目的、有规律配伍组合, 突显药味的整体协同之效。补中益气汤基础药材 8 味, 化学成分复杂, 十分有必要厘清其物质基础组成, 为揭示作用于机体后各成分在原方-血清-组织之间的变化, 课题组特对补中益气汤原方、血清、各组织的分布情况做了系统研究分析。首先选取按《中国药典》2020 年版各药材项下检测合格的药材进行实验。其次借助 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 技术快速鉴定补中益气汤的化学成分, 以及小鼠 ig 后主要入血、组织移行成分分布特征。建立分析方法, 通过自建化学成分数据库, 结合 55 种对照品以及文献报道, 精准的鉴定了 286 种化学成分。8 味药材分别鉴定了来自甘草 78 种、黄芪 43 种、柴胡 39 种、人参 30 种、陈皮 24 种、升麻 16 种、当归和白术各 13 种成分, 少部分是 2 味或者 3 味药材共有, 见图 6, 这些成分在大部分药材中均有分布, 专属性较低。结果发现补中益气汤主要含黄酮类、萜类大类成分为主、有机酸类、苯酐类 etc 大类成分次之, 这些成分是构成补中益气汤物质基础的一部分。另外在补中益气汤中鉴定出了黄芪中的黄芪甲苷和毛蕊异黄酮葡萄糖苷; 甘草中的甘草苷和甘草酸; 柴胡中的柴胡皂苷 a、柴胡皂苷 d; 人参中的人参皂苷 Rg₁、人参皂苷 Re、人参皂苷 Rb₁ 以

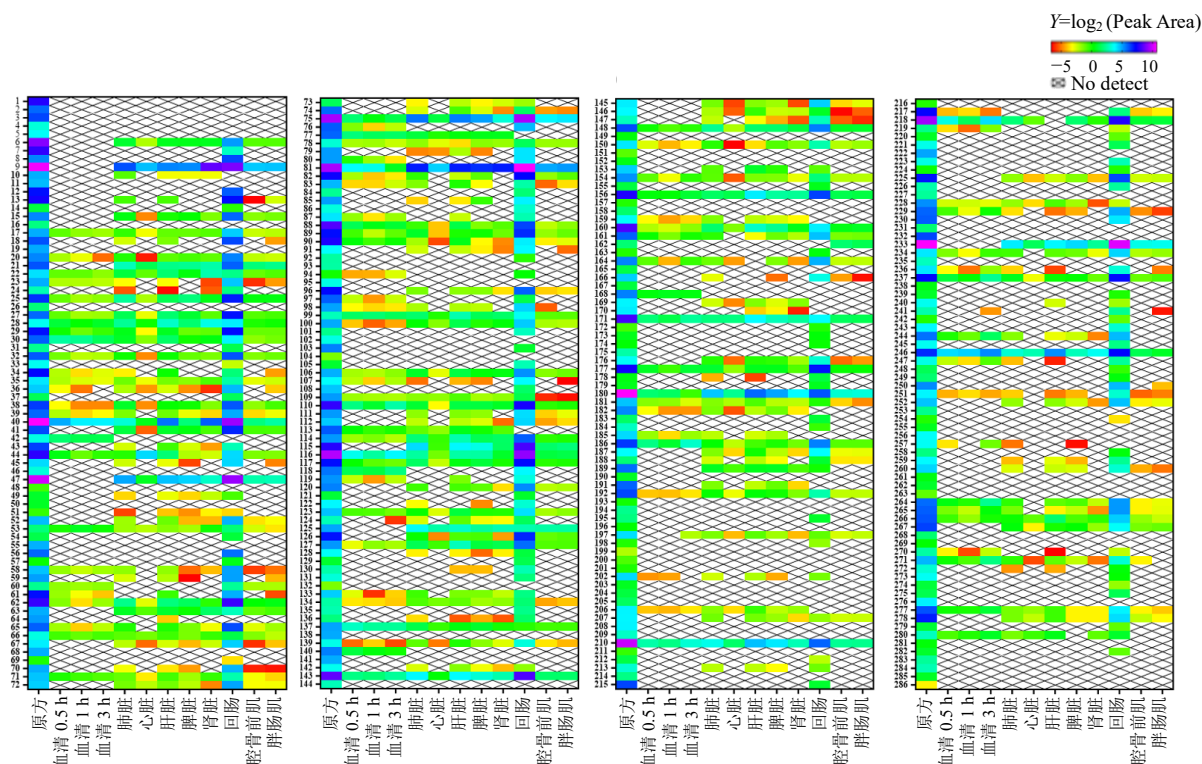
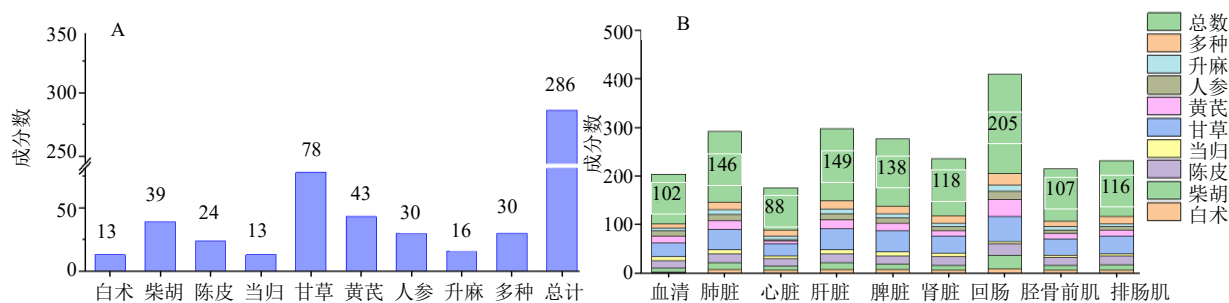


图 5 小鼠 ig 补中益气汤后血清和组织中化学成分分布

Fig. 5 Distribution of chemical components in serum and tissues of mice after intragastric administration of Buzhong Yiqi Decoction



A-药材成分个数; B-药材成分在血清、各组织中的分布个数

A-number of herbal constituents; B-distribution profiles of herbal constituents in serum and multiple tissues.

图 6 药材鉴定的成分及血 (3 h)、各组织的分布化学成分个数统计

Fig. 6 Statistics of number of identified components in herbs and chemical components distributed in serum (3 h) and tissues

及陈皮中的橙皮苷、川陈皮素、橘皮素等成分与《中国药典》2020 年版质量控制指标成分一致, 这说明从饮片到汤剂在煎煮过程中有较好的转移。此外本研究发现白术中的白术内酯 I、白术内酯 II 及白术内酯 III; 升麻中升麻苷 A、升麻素、北升麻宁; 当归中洋川芎内酯 H、丁烯基苯酐以及藁本内酯均匀较高的峰面积值, 以上成分可作为白术、升麻以及当归质量标准提升的参考指标性成分。

此外, 在原方鉴定的化学成分基础上, 对血清

和各组织再次筛选, 发现化合物 1、17、27、30、40、75、81 等 18 个化合物, 在血清和不同组织中存在不同程度的内源性干扰现象。实验前期尝试用甲醇、乙腈或不同配比消除干扰, 结果显示使用甲醇沉淀蛋白大部分化合物效果均佳, 但该方法下部分有机酸类化合物出现溶剂效应, 产生拖尾现象, 如: 绿原酸、异绿原酸 B 等化合物, 当再次用 20% 甲醇复溶后, 则目标化合物峰型较好、分离较好, 同时最大限度的消除内源性干扰。除回肠外, 值得

关注的是鉴定的成分在肝脏中个数最多,见图 6-B,其中入血占比 35.7%、肺脏 51.0%、心脏 30.8%、肝脏 52.1%、脾脏 48.3%以及肾脏 41.3%、胫骨前肌 37.4%以及腓肠肌 40.6%。此外,有研究报道补中益气汤或联合用药对肌少症有良好的治疗效果,肌少症表现为全身骨骼肌肉质量、力量以及功能下降,中医归为“痿病”范畴,中医依据“脾主肌肉”等理论采用补中益气汤等进行辨证施治^[21]。本实验从胫骨前肌与腓肠肌中分别鉴定 107 和 116 个化学成分,这些成分可作为后续开展补中益气汤治疗肌少症药效物质重点关注的化学成分。

综上所述,本实验研究了补中益气汤原方和小鼠 ig 后体内血清(0.5、1、3 h)和组织分布情况,共鉴定出原方 286 种成分,推测了部分代表性成分可能的裂解方式及裂解途径,补充了原方化学成分的相关的研究,填补了成分在小鼠体内各组织分布情况的空白,为补中益气汤的物质基础研究和临床应用提供数据参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 方向明.《脾胃论》学术特点探讨[J].安徽中医学院学报,2007,26(1):2-5.
- [2] 黄婷婷,杨淑荣,谢强.谢强应用补中益气汤治疗耳鼻喉疾病合理用药经验[J].新中医,2013,45(3):199-201.
- [3] Li T M, Yu Y H, Tsai F J, et al. Characteristics of Chinese herbal medicine usage and its effect on survival of lung cancer patients in Taiwan [J]. *J Ethnopharmacol*, 2018, 213: 92-100.
- [4] Liu L Y, Hu L F, Yao Z H, et al. Mucosal immunomodulatory evaluation and chemical profile elucidation of a classical traditional Chinese formula, Bu-Zhong-Yi-Qi-Tang [J]. *J Ethnopharmacol*, 2019, 228: 188-199.
- [5] Takanashi K, Dan K, Kanzaki S, et al. Hochuekkito, a Japanese herbal medicine, restores metabolic homeostasis between mitochondrial and glycolytic pathways impaired by influenza A virus infection [J]. *Pharmacology*, 2017, 99(5/6): 240-249.
- [6] 雷玉凤,郑娴.补中益气汤及升阳配伍对心衰大鼠心功能的相关性研究[J].时珍国医国药,2022,33(1):72-74.
- [7] 刘丹,欧雅丽,邓晓杰,等.化疗联合补中益气汤对中晚期非小细胞肺癌的治疗效果分析[J].中国社区医师,2021,37(11):90-91.
- [8] 孙建平.补中益气汤联合通窍鼻炎片治疗肺虚邪滞型慢性鼻炎的临床疗效[J].内蒙古中医药,2021,40(11):65-67.
- [9] 陈琰,胡香梅.补中益气汤治疗产后盆底功能障碍的有效性探讨[J].内蒙古中医药,2021,40(11):39-40.
- [10] 曹礼慧,徐汉明,袁中文,等.基于数据库筛选补中益气汤中 7 种黄酮类成分及其含量分析[J].云南中医中药杂志,2022,43(2):71-74.
- [11] 田小权,张加稳,王葳.UPLC-MS/MS 法同时测定补中益气丸(水丸)中 6 种化合物含量[J].云南中医药大学学报,2023,46(5):49-53.
- [12] 康佳,陈佳昊,贺嫣然,等.基于 HPLC 指纹图谱特征的不同剂型补中益气方比较研究[J].时珍国医国药,2023,34(7):1639-1644.
- [13] 贺敏,王猛猛,吴雨,等.补中益气汤 6 个成分在大鼠体内的药代动力学研究[J].辽宁中医杂志,2020,47(11):159-163.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 李荣胜,李师仰,刘伟,等.基于 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 技术的仙鹤草化学成分分析[J].沈阳药科大学学报,2025,42(4):342-357.
- [17] 张清,李荣胜,黄思红,等.基于 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 技术分析黄芪汤颗粒的化学成分与小鼠口服后的入血成分[J].上海中医药杂志,2023,57(9):70-77.
- [18] 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.
- [19] 贾云鹏,杨晓军,王超,等.北柴胡根部的化学成分研究[J].中草药,2024,55(2):402-408.
- [20] 张建伟,华杰凯,李荣胜,等.基于 UPLC-Q-Orbitrap-MS 分析芪苈强心胶囊的物质基础及其体内分布[J].中国实验方剂学杂志,2025,31(5):185-193.
- [21] 邓森,蔡桦.阿法骨化醇联合补中益气汤口服治疗老年股骨颈骨折股骨头置换术后肌减少症脾胃虚弱证的临床研究[J].中医正骨,2018,30(11):28-31.

[责任编辑 王文倩]