

UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 鉴定当归补血汤的化学成分及小鼠体内成分分布

李荣胜^{1,2}, 刘红梅^{3#}, 郭云鹤⁴, 付国胜², 仪丽⁵, 徐莹⁶, 刘伟², 元唯安^{1*}, 张霖璋^{1,2*}

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. 上海市青浦区中医院 脑病科, 上海 201799
4. 杭州师范大学药学院, 浙江 杭州 311121
5. 上海市浦东新区金杨社区卫生服务中心, 上海 200136
6. 上海中医药大学中医学院, 上海 201203

摘要: 目的 采用 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 技术鉴定当归补血汤的化学成分, 并分析其在小鼠 ig 后的入血及组织移行分布特征。方法 选取 12 只健康雄性 C57BL/6J 小鼠, 随机分为空白组 ($n=3$) ig 纯化水, 给药组 ($n=9$) 按 16 g/kg ig 当归补血汤提取液, 给药后 0.5、1.5、3 h 采集血清及组织样本, 合并后蛋白沉淀法处理。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-甲醇为流动相梯度洗脱分离。质谱数据通过正负离子一级全扫描/数据依赖二级扫描模式采集, 结合 Xcalibur 4.2 软件分析离子峰相对保留时间及一级碎片信息, 并通过对照品、文献及数据库比对实现成分鉴定。结果 从当归补血汤中共鉴定出 158 个化学成分, 包括黄酮类 56 个、皂苷类 44 个、苯酞类 24 个、有机酸类 17 个、香豆素类 8 个、生物碱类 2 个以及其他类 7 个。小鼠 ig 当归补血汤后原型移行成分数量随时间变化, 分布规律为回肠>肝>血清>肺>肾>脾>心>脑。在血清和各组织中移行成分包括 7,3'-二羟基-5'-甲氧基异黄酮 (紫檀素 E)、毛蕊异黄酮葡萄糖苷、美迪紫檀素、毛蕊异黄酮、千层纸素 A、异短尖剑豆酚、丁烯基苯酞、(6 α R,11 α R)-3,9-二甲氧基-10-羟基紫檀烷以及芒柄花素。结论 通过高分辨质谱技术解析了当归补血汤化学物质组成及其体内移行特征, 为当归补血汤的药效物质解析及组织药代动力研究提供了重要参考。

关键词: UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS; 经典名方; 当归补血汤; 入血成分; 组织分布; 紫檀素 E; 毛蕊异黄酮葡萄糖苷; 千层纸素 A; 丁烯基苯酞

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2026)13-4987-15

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.13.005

Identifying chemical constituents of Danggui Buxue Decoction and its tissue distribution in mice by UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS

LI Rongsheng^{1,2}, LIU Hongmei³, GUO Yunhe⁴, FU Guosheng², YI Li⁴, XU Ying⁵, LIU Wei², YUAN Weian¹, ZHANG Linzhang^{1,2}

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

收稿日期: 2025-12-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (82505535); 国家自然科学基金项目 (82575089); 国家自然科学基金项目 (82474045); 中国博士后基金面上项目 (2025M773981); 国家资助博士后研究人员计划 C 档资助 (GZC20252641); 上海市自然科学基金项目 (25ZR1401335, 24ZR1467100, 25ZR1402483); 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); 上海市超级博士后资助项目 (2024530); 上海市卫健委中医药科研项目计划 (2024QN084)

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

#共同第一作者: 刘红梅, 副主任医师, 从事中药及复方干预脑病研究。E-mail: 1951547770@qq.com

*通信作者: 张霖璋, 博士, 助理研究员, 研究方向为中医药防治衰老性疾病研究。E-mail: zlzdxyx@sina.com

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

Medicine, Department of pharmacy, Shuguang Hospital Affiliated to Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

3. Shanghai Qingpu Hospital of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201799, China

4. College of pharmacy, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China

5. Jinyang Community Health Service Center, Pudong New Area, Shanghai 200136, China

6. School of Traditional Chinese Medicine, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

Abstract: This study aimed to characterize the chemical profile of Danggui Buxue Decoction (DBD) and investigate the systemic exposure and tissue distribution of its constituents in mice following oral administration, using UHPLC-Q-Exactive Orbitrap high-resolution mass spectrometry (HRMS). **Methods** A total of 12 healthy male C57BL/6J mice were randomly divided into a blank control group ($n = 3$), administered purified water, and a DBD-treated group ($n = 9$), given a DBD extract at 16 g/kg by gavage. Serum and tissue samples were collected at 0.5, 1.5, and 3 h post-dose, pooled, and processed via protein precipitation. Chromatographic separation was performed on an ACQUITY UPLC BEH C₁₈ column (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm) using a gradient elution with 0.1% formic acid in water and methanol as the mobile phase. Mass spectrometric data were acquired in both positive and negative ion modes via full-scan MS¹/data-dependent MS² scanning. Compound identification was achieved by analyzing relative retention times and MS¹ fragment information using Xcalibur 4.2 software, with confirmation against reference standards, literature data, and databases. **Results** A total of 158 chemical compounds were identified in DBD, comprising 56 flavonoids, 44 saponins, 24 phthalides, 17 organic acids, 8 coumarins, 2 alkaloids, and 7 other constituents. The number of prototype compounds detected in mice after DBD administration varied over time. The abundance of these migrating components across tissues followed the order: ileum > liver > serum > lung > kidney > spleen > heart > brain. Key constituents identified in the serum and various tissues included 7,3'-dihydroxy-5'-methoxyisoflavone (pterocarpan E), calycosin-7-*O*-β-*D*-glucoside, methylnissoin, calycosin, oroxylin A, isomucronulatol, 3-butylidene-phthalide, (6*α*R,11*α*R)-3,9-dimethoxy-10-hydroxypterocarpan and formononetin. **Conclusion** This study delineates the comprehensive chemical composition of DBD and *in vivo* absorption and tissue distribution patterns using HRMS, providing crucial insights for identifying the bioactive constituents of DBD and supporting further tissue pharmacokinetic investigations.

Key words: UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS; famous classical formulas; Danggui Buxue Decoction; constituents absorbed into serum; tissue distribution; 7,3'-dihydroxy-5'-methoxyisoflavone; calycosin-7-*O*-β-*D*-glucoside; oroxylin A; 3-butylidene-phthalide

当归补血汤为金元医家李杲（东垣）创制的经典补益方剂，出自《内外伤辨惑论》，并被列入《古代经典名方目录（第一批）》^[1]。全方由黄芪与当归按5:1比例组成，黄芪为君药，可大补脾肺之气，资生化源；当归为臣药，养血和营，配伍体现了“有形之血不能速生，无形之气所当急固”的组方原则。该方针对劳倦内伤、血虚气弱、阳气浮越之核心病机，主治血虚阳浮发热证，亦用于妇人经期产后发热头痛或疮疡溃后不愈^[2]。本方集中反映了李东垣“补土派”重视脾胃的学术思想，契合《黄帝内经》“阳生阴长”之旨。

现代药理学研究证实当归补血汤具有促进造血、免疫调节、抗炎抗氧化、抗疲劳、抗辐射及心血管保护等多维生物活性^[3]。最新研究发现其可促进造血干细胞增殖、改善外周血象，并通过抑制Z-DNA结合蛋白1（Z-DNA binding protein 1, ZBP1）介导的泛凋亡（PANoptosis）等机制减轻心脏毒性^[4]，体现多成分-多靶点作用特点。现有药效成分研究虽

明确黄芪含黄芪甲苷、毛蕊异黄酮葡萄糖苷等活性成分，当归以阿魏酸、藁本内酯等为特征活性物质^[5-6]。然当归补血汤质量控制多采用HPLC法或UPLC-MS/MS法关联《中国药典》2025年版指标成分，或通过指纹图谱进行初步质量评价，但质控指标未涵盖配伍生成的特征成分，难以全面表征复方整体质量及配伍科学性；目前对ig大、小鼠后入血成分的研究鲜有见报道^[7]，但从涉及到的组织和多成分的角度还存在不足，药动学研究及组织分布局限于个别成分。查阅文献显示关于成分在体内靶组织的分布特征、靶向富集规律等关键信息报道较少。因此，开展当归补血汤化学成分、入血成分及组织分布的系统性研究，对于完善其质量标准、阐明药效机制具有重要意义。

基于此，本研究采用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）技术，结合正、负离子模式下一级全扫描与二级碎片离子解析策略，整合对照品比

对、文献报道及自建数据库检索,实现对当归补血汤化学成分的全面鉴定^[8-10]。本研究旨在为当归补血汤的质量标准提升、药效物质基础阐明及“化学表征-质量控制-药效关联”研究体系构建提供科学依据。

1 材料

1.1 实验动物

选取 10 周龄健康雄性 C57BL/6J 小鼠 12 只,体重约 20 g,购自于北京维通利华实验动物技术有限公司上海分公司,动物使用许可证号:SYXK(沪)2022-0018。饲养于上海中医药大学动物房,光照 12 h,温度 25 ℃,相对湿度 40%~70%。本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:PZSHUTCM220712103)。

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 型电子分析天平,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

烟酸(批号 ST77990100)、奎尼酸(批号 ST15980120)、新绿原酸(批号 RS06231020)、原儿茶酸(批号 RS04101120)、咖啡酸(批号 RS04141120)、绿原酸(批号 RS02151120)、香草酸(批号 RS20361120)、隐绿原酸(批号 RS07851020)、对香豆酸(批号 RSG5241020)、当归醇 A(批号 ST22350105)、阿魏酸(批号 RS04371120)、(E)-肉桂酸(批号 RS04321120)、当归醇 H(批号 STJ5090210)、染料木苷(批号 RS02431120)、异绿原酸 B(批号 RS06591020)、芦丁(批号 RS03951120)、洋川芎内酯 I(批号 RS13271120)、圣草酚(批号 ST16250120)、毛蕊异黄酮葡萄糖苷(批号 RS08821120)、异阿魏酸(批号 RS03141120)、去甲美迪紫檀素(批号 STJ6020210)、异微凸剑叶莎醇(批号 STG5750110)、芒柄花苷(批号 RS08801020)、山柰酚(批号 RS00451120)、大豆素(批号 RS01381120)、毛蕊异黄酮(RS08811020)、千层纸素 A(批号 ST23660120)、柚皮素(批号

RS00221020)、归醇 B(批号 ST22340105)、当归醇 M(批号 STJ5100210)、洋川芎内酯 H(批号 ST13470120)、当归醇 G(批号 STJ5080210)、丁烯基苯酚(批号 ST15680381)、二氢洋川芎内酯 C(批号 STK4780210)、藁本内酯(批号 RS04251081)、当归醇 K(批号 ST22330405)、黄芪异黄烷(批号 STK5970210)、芒柄花素(批号 RS00261020)、洋川芎内酯 G(批号 ST19340110)、洋川芎内酯 A(批号 STF0410120)、洋川芎内酯 E(批号 STK0520210)、洋川芎内酯 C(批号 STC5170105)、黄色当归醇(批号 STC3000120)、黄芪皂苷 III(批号 ST14230120)、欧当归内酯 A(批号 RS06581020)、环黄芪醇(批号 RS05911120)、异黄芪皂苷 IV(批号 ST81100105)、黄芪皂苷 II(批号 RS08071020)、黄芪甲苷(批号 RS00161120)、3'-双藁本内酯(批号 STB7360105)、异黄芪皂苷 II(批号 ST14250105)、黄芪皂苷 I(批号 RS08061020)、洋川芎内酯 O(批号 ST23520105)、洋川芎内酯 B(批号 STQ2700210),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。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 20241120-1,甘肃)为豆科植物蒙古黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hsiao 的干燥根,购自上海万仕诚药业有限公司;当归(批号 241012,云南)为伞形科植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 的干燥根,购自上海康桥中药饮片厂。2 味饮片经上海中医药大学附属曙光医院药学部刘伟研究员根据《中国药典》2025 年版一部收载的药材性状要求鉴定,均符合要求。

2 方法

2.1 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%~4%B; 43.0~45.0 min, 4%B^[7-8]。体积流量 0.3 mL/min;柱温 45 ℃,进样量 2 μL。

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(N₂)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 1×10⁶, 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(N₂)流量 35 arb, 喷雾电压 3.5 kV; 负离子模式鞘气(N₂)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 50 mL 量瓶中, 精密加入 20% 甲醇配制成 0.20 mg/mL 的单一对照品储备液。用时精密量取储备液适量, 加入 20% 甲醇水溶液稀释为 1.00 μg/mL 的混合溶液。

2.1.4 药液与供试品溶液的制备 取黄芪 30 g (共 1.2 kg)、当归 6 g (共 240 g) 混合打粉, 加 10 倍量纯化水, 浸泡和煮沸各 30 min, 纱布滤过, 再加 6 倍量纯化水, 煮沸 30 min, 纱布过滤, 合并两次滤液, 旋蒸, 浓缩, 冷冻干燥获得冻干粉。精密称取 1.5 g, 置量瓶中, 精密加入 80% 甲醇 50 mL, 超声处理(功率 300 W, 频率 40 kHz) 45 min, 放冷, 摇匀, 滤过, 过 0.22 μm 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, 自由饮用纯化水。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 16 g/kg ig 1.75 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、1.5、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, 收集脑、肺、心、肝、脾、肾和回肠, 用 0.9% 生理盐水清洗表面残血, 滤纸吸干, 置 -80 °C 保存备用。

2.1.6 血清及组织样品前处理

(1) 血处理: 合并同一时间点的血清样, 摇匀, 精密吸取 100 μL, 加入 400 μL 甲醇, 涡旋混匀, 离心 (4 °C、12 000 r/min 下 15 min, 下同)。吸取 480 μL 上清液, 经真空离心浓缩仪浓缩后, 以 80 μL 20% 甲醇复溶, 涡旋 30 s, 离心, 取上清液移入内衬管备用。

(2) 组织处理: 汇集 3 个时间点的全部组织样本, 准确称取 200 mg, 加入 3 颗钢珠及 1 mL 甲醇, 进行匀浆处理。匀浆后离心, 取 800 μL 上清液, 采用真

空离心浓缩仪浓缩, 以 160 μL 20% 甲醇复溶, 涡旋 30 s, 离心后取上清液至内衬管中, 待进样分析^[7-8]。

2.1.7 检测与分析 依据“2.1.1~2.1.2”项下设定的色谱-质谱联用参数, 分别对混合对照品溶液、当归补血汤供试品溶液及小鼠血清、脑、肺、心、脾、肝、肾及回肠组织提取液进行数据采集分析。通过质谱检测获取正离子模式 [M+H]⁺、[M+Na]⁺ 和负离子模式 [M-H]⁻ 及 [M+HCOOH-H]⁻ 碎片离子等信息, 使用 Xcalibur 4.2 软件进行峰提取与元素组成拟合, 允许误差 ± (1×10⁻⁶) 范围内, 采用对照品保留时间、文献报道及自建数据库与质谱特征匹配, 综合获得碎片离子裂解规律确认, 最终实现当归补血汤所含化学成分的鉴定。

2.2 结果

2.2.1 当归补血汤中化学成分鉴定 基于“2.1.1~2.1.2”项下设定的色谱-质谱联用参数, 对当归补血汤样品进行数据采集、定性分析。当归补血汤提取液正、负离子模式总离子流图(TIC)见图 1。在正、负离子模式下从当归补血汤中共鉴定出 158 个化学成分, 包括黄酮类 56 个、皂苷类 44 个、苯酞类 24 个、有机酸类 17 个、香豆素类 8 个、生物碱类 2 个以及其他类 7 个。其中 54 种化学成分经对照品比对确证, 见表 1。

2.2.2 黄酮类成分的质谱裂解表征 本研究从当归补血汤中鉴定出 56 个主要源自黄芪的黄酮类成分, 包括沙苑子苷、黄芪异黄酮素、鹰嘴豆芽素 A、染料木苷、红车轴草素-7-O-吡喃葡萄糖苷、芦丁、圣草酚、毛蕊异黄酮葡萄糖苷、去甲甲迪紫檀素、异微凸剑叶莎醇、芒柄花苷等。该类成分因其特有的 C₆-C₃-C₆ 结构, 成为其化学鉴定的关键依据。值得注意的是, 由于分子侧链富含多个酚羟基基团, 在负离子模式下极易形成 [M-H]⁻ 特征峰。以化合物 55 和 58 为例, 阐明黄酮类化合物在质谱中的裂解规律。化合物 55 在负离子 [M+COOH]⁻ 模式下提取到准分子离子 m/z 475.123 5 [M+COOH]⁻, 经拟合化学式为 C₂₂H₂₂O₉, 二级质谱中主要脱糖基和羟基形成 2 个特征碎片离子 m/z 267.066 5 和 m/z 252.043 4。此外经比对其保留时间、质谱碎片离子与芒柄花苷对照品完全匹配, 故确认化合物 55 为芒柄花苷, 裂解途径见图 2-A、C。

化合物 58, 负离子模式下提取到准分子离子 m/z 301.107 1 [M-H]⁻, 经拟合化学式为 C₁₇H₁₆O₅, 二级质谱中从提到的碎片离子分析, 存在 A 环裂

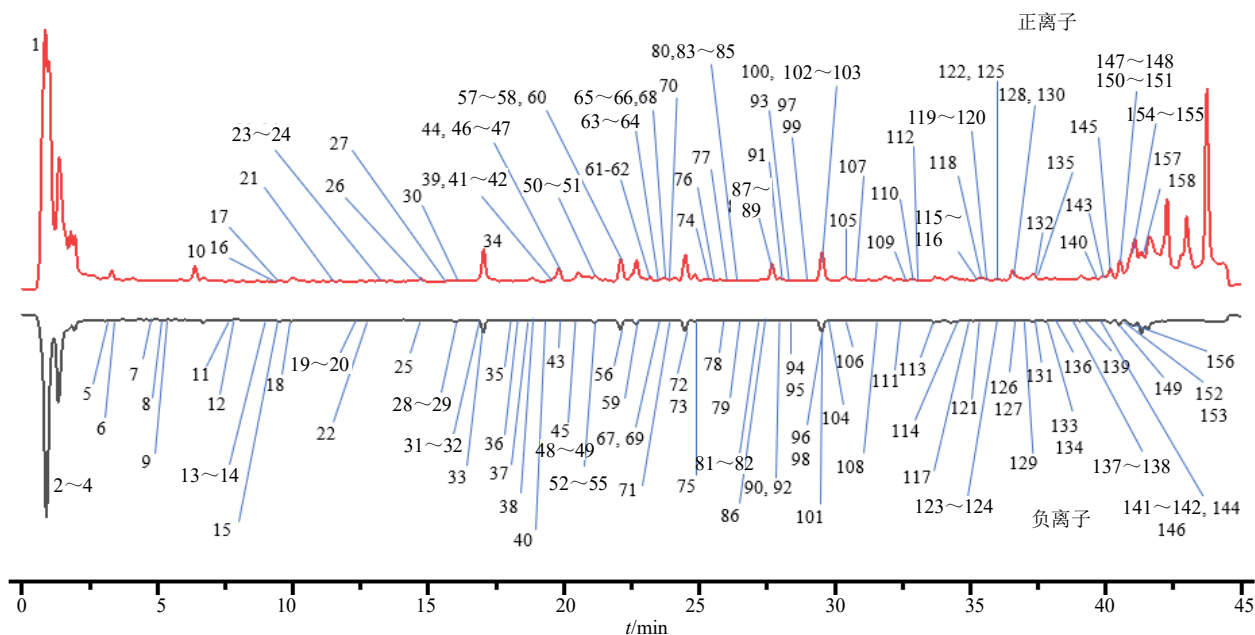


图 1 当归补血汤提取液的正、负离子模式总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms (TICs) in positive and negative ion modes of Danggui Buxue Decoction

表 1 当归补血汤中鉴定的化学成分及组织分布

Table 1 Identified chemical components in Danggui Buxue Decoction and their tissue distribution

峰号	t/min	模式	m/z		误差 ($\times 10^{-6}$)	分子式	化合物名称	MS/MS 二级碎片	归属	化合物 类型	组织分布
			实测值	理论值							
1	1.23	P	124.039 6	124.039 3	2.38	C ₆ H ₅ NO ₂	烟酸*	124.039 6, 96.045 0	当归/黄芪	A	
2	1.35	N	191.018 8	191.018 6	0.74	C ₆ H ₈ O ₇	柠檬酸 ^[10]	191.018 8, 173.008 0, 154.997 3	当归/黄芪	B	
3	1.64	N	117.018 0	117.018 2	-1.92	C ₄ H ₆ O ₄	琥珀酸 ^[11]	117.054 2, 99.924 2	黄芪	B	
4	1.75	NI	185.008 3	185.008 1	1.27	C ₆ H ₄ O ₄	间马酸 ^[10-11]	185.008 1	当归/黄芪	B	
5	3.10	N	191.055 4	191.055 0	2.12	C ₇ H ₁₂ O ₆	奎尼酸*	191.055 1, 163.950 4, 129.054 3	当归/黄芪	B	
6	3.64	N	287.088 8	287.091 4	-9.13	C ₁₆ H ₁₆ O ₅	当归酮 ^[10-11]	287.136 5, 227.114 3, 131.044 8	当归	C	
7	5.40	N	329.088 1	329.086 7	4.32	C ₁₄ H ₁₈ O ₉	没食子酰葡萄糖 ^[10-11]	329.088 3, 167.033 8, 152.010 1	当归/黄芪	D	血、肝、 肾、回肠
8	6.16	N	137.023 1	137.023 3	-1.46	C ₇ H ₆ O ₃	3,4-二羟基苯甲醛 ^[10-11]	137.023 0, 108.898 0, 93.033 0	当归/黄芪	D	
9	6.27	N	353.088 1	353.086 7	4.03	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	新绿原酸*	353.086 7, 261.834 1, 191.055 2, 179.034 0	当归/黄芪	B	
10	6.40	P	146.060 0	146.060 0	-0.07	C ₉ H ₇ NO	3-吲哚甲醛 ^[10-11]	146.081 1, 118.065 5	当归/黄芪	A	
11	8.11	N	153.018 2	153.018 2	-0.23	C ₇ H ₆ O ₄	原儿茶酸*	153.018 1, 122.893 0, 109.027 9	当归/黄芪	B	
12	8.54	N	121.028 1	121.028 4	-2.45	C ₇ H ₆ O ₂	尼泊金酸 ^[10-11]	121.028 1, 108.020 1	当归/黄芪	D	
13	9.48	N	179.034 0	179.033 9	0.53	C ₉ H ₈ O ₄	咖啡酸*	179.033 9, 135.043 7, 119.049 6	当归/黄芪	B	
14	9.51	N	353.088 1	353.086 7	3.94	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	绿原酸*	353.087 6, 191.055 1, 161.023 3	当归/黄芪	B	
15	9.98	N	123.043 8	123.044 1	-2.49	C ₇ H ₈ O ₂	愈创木酚 ^[10-11]	123.043 6, 95.048 7	当归/黄芪	D	
16	10.00	P	169.049 7	169.049 5	0.97	C ₈ H ₈ O ₄	香草酸*	169.076 0, 145.990 9, 104.964 0	当归/黄芪	B	
17	10.07	P	625.176 3	625.176 3	0.03	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	沙苑子苷 ^[12]	625.176 1, 463.125 8, 301.070 6	黄芪	E	
18	10.45	N	353.088 1	353.086 7	3.94	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	隐绿原酸*	353.087 9, 191.055 2, 179.033 9, 173.044 4	当归/黄芪	B	
19	12.72	N	163.039 0	163.039 0	0.12	C ₉ H ₈ O ₃	对香豆酸*	162.838 0, 119.048 8, 103.918 5	当归/黄芪	B	

表 1 (续)

峰号	t _R /min	模式	m/z		误差 (×10 ⁻⁶)	分子式	化合物名称	MS/MS 二级碎片	归属	化合物 类型	组织分布
			实测值	理论值							
20	12.90	N	375.145 2	375.143 8	3.73	C ₂₀ H ₂₄ O ₇	当归醇 A*	375.069 8, 238.930 9, 201.016 1	当归	F	
21	12.92	P	163.075 4	163.075 4	0.15	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	异黄樟素 ^[12]	163.075 4, 131.049 3, 103.054 7	黄芪	D	
22	13.66	N	367.103 8	367.102 4	3.82	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	3-O-阿魏酰奎尼酸 ^[10-11]	367.103 8, 230.898 9, 191.055 1, 173.044 2	当归/黄芪	B	
23	14.58	P	463.123 5	463.123 5	-0.04	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	4'-甲氧基-山柰酚 ^[12]	463.181 9, 301.070 8, 269.044 9	黄芪	E	
24	14.73	P	195.065 3	195.065 2	0.38	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	阿魏酸*	195.113 8, 177.054 7, 145.028 4	当归/黄芪	B	血、肺、心、 肝、肾、回肠
25	14.74	NI	193.050 0	193.049 5	2.25	C ₉ H ₈ O ₂	(E)-肉桂酸*	193.049 7, 178.026 1, 149.059 6	当归/黄芪	B	血、肺、肝、 回肠
26	15.81	P	179.070 5	179.070 3	1.17	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	4-羟基-3-甲氧基肉桂醛 ^[10-11]	179.070 7, 161.059 9, 147.044 1	当归/黄芪	D	
27	16.46	P	515.152 4	515.154 8	-4.64	C ₂₆ H ₂₆ O ₁₁	3'-羟基-4'-甲氧基-7-O-(6"-丁烯基-ε-己内酯-O)-β-D-葡萄糖吡喃糖苷 ^[12]	515.095 8, 363.921 2, 299.829 5	黄芪	E	
28	16.62	N	375.145 4	375.143 8	4.08	C ₂₀ H ₂₄ O ₇	当归醇 H*	375.166 0, 329.160 8, 238.931 0, 102.955 3	当归	F	
29	16.84	N	463.162 4	463.159 9	5.48	C ₂₃ H ₂₈ O ₁₀	黄芪异黄烷苷 ^[12]	463.124 0, 283.061 0, 273.076 4	黄芪	E	
30	17.03	P	285.075 3	285.075 8	-1.72	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	鹰嘴豆芽素 A ^[12]	285.075 6, 270.052 6, 190.777 1	黄芪	E	血、肺、肝、 脾、回肠
31	17.05	N	283.061 0	283.060 1	3.18	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	7,3'-二羟基-5'-甲氧基异黄酮(紫檀素 E) ^[12]	283.061 2, 268.037 8, 211.038 8, 146.964 6	黄芪	E	血、脑、肺、 心、肝、脾、 肾、回肠
32	17.05	NI	491.119 8	491.118 4	2.87	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	毛蕊异黄酮葡萄糖苷 ^[12]	491.118 8, 445.113 7, 283.061 3, 268.037 2	黄芪	E	血、脑、肺、 心、肝、脾、 肾、回肠
33	17.19	NI	477.104 2	477.102 8	2.95	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	染料木苷*	477.103 2, 431.098 5, 269.045 7, 204.923 5	黄芪	E	
34	18.04	P	463.123 4	463.123 5	-0.30	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	红车轴草素-7-O-吡喃葡萄糖苷 ^[13]	463.125 5, 301.070 6, 286.047 1	黄芪	E	
35	18.24	N	239.092 3	239.091 4	3.64	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	洋川芎内酯 S ^[10-11]	239.091 6, 221.609 1, 170.942 9, 102.955 3	当归	C	
36	18.78	N	515.119 6	515.118 4	2.38	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	异绿原酸 B*	515.119 1, 353.087 6, 173.044 5	当归/黄芪	B	
37	18.92	N	609.146 8	609.145 0	2.92	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	芦丁*	609.182 1, 415.122 7, 193.049 7	黄芪	E	
38	19.07	N	239.089 9	239.091 4	-6.19	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	洋川芎内酯 R ^[10-11]	239.091 6, 221.609 1, 170.942 9, 102.955 3	当归	C	血、肺、心、 肝、回肠
39	19.45	P	463.123 4	463.123 5	-0.30	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	红车轴草素-7-O-吡喃葡萄糖苷异构体 ^[12-13]	463.123 2, 301.070 7, 286.047 1	黄芪	E	
40	19.46	N	299.056 2	299.055 4	4.10	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	3"-O-甲基香豌豆苷元 ^[12]	299.077 5, 230.901 1, 137.023 0	黄芪	E	
41	19.81	P	189.090 9	189.091 0	-0.35	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	4,5-二羟基丁烯基苯酚 ^[10-11]	189.090 5, 161.096 9, 143.085 7	当归	C	
42	19.81	P	225.112 3	225.112 1	0.69	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	洋川芎内酯 I*	225.109 8, 207.099 8, 178.958 9, 114.956 8	当归	C	血
43	19.82	N	269.045 8	269.044 4	4.83	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	3',4',7'-三羟基黄酮 ^[10-11]	269.045 4, 241.049 3, 225.112 7, 181.122 1	黄芪	E	血、肺、肝、 肾、回肠
44	20.31	P	227.127 9	227.127 8	0.37	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	洋川芎内酯 J ^[10-11]	227.126 0, 175.434 3, 90.977 3	当归	C	
45	20.76	N	287.056 4	287.055 0	4.72	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	圣草酚*	287.056 0, 272.032 3, 259.060 4, 244.037 2	黄芪	E	肝、脾、回 肠
46	20.78	P	447.123 9	447.122 3	-10.00	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	印度黄檀苷*	447.125 5, 365.183 9, 285.075 7	黄芪	E	
47	20.81	P	195.065 5	195.065 2	1.82	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	异阿魏酸*	195.099 5, 167.971 9, 123.945 5	当归/黄芪	B	

表 1 (续)

峰号	t _R /min	模式	m/z		误差 (×10 ⁻⁶)	分子式	化合物名称	MS/MS 二级碎片	归属	化合物 类型	组织分布
			实测值	理论值							
48	21.30	N	515.119 6	515.118 4	2.38	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	异绿原酸 C ^[10-11]	515.117 7, 353.087 6, 191.055 3, 173.044 3	当归/黄芪	B	
49	21.48	N	255.066 3	255.065 2	4.29	C ₁₅ H ₁₂ O ₄	去甲美迪紫檀素*	255.066 0, 219.845 0, 186.928 2, 135.007 3	黄芪	E	肺、肝、脾、 肾、回肠
50	21.50	P	533.129 0	533.129 0	0.12	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₃	毛蕊异黄酮-7-O-葡萄糖苷-6" 丙二酸酯 ^[12]	533.129 0, 406.231 2, 180.503 1	黄芪	E	
51	21.57	P	303.122 6	303.122 7	-0.36	C ₁₇ H ₁₈ O ₅	异微凸剑叶莎醇*	303.121 9, 167.070 4, 123.044 3	黄芪	E	
52	21.59	N	463.161 2	463.159 9	2.78	C ₂₃ H ₂₈ O ₁₀	2',4'-二甲氧基-3'-羟基异黄烷 -6-O-β-D-葡萄糖苷 ^[12]	463.145 9, 331.102 8, 168.041 7	黄芪	E	
53	21.84	N	593.151 6	593.150 1	2.55	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	山柰酚-3-O-洋槐糖苷 ^[12]	593.150 2, 417.103 7, 152.010 3	黄芪	E	
54	21.98	N	285.040 8	285.039 4	5.04	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	木犀草素 ^[12]	285.076 8, 270.053 4, 135.007 4	黄芪	E	血、肺、肝、 脾、回肠
55	22.09	NI	475.124 7	475.123 5	2.53	C ₂₂ H ₂₂ O ₉	芒柄花苷*	475.122 2, 267.066 5, 252.043 4	黄芪	E	血、肺、肝、 肾、回肠
56	22.30	N	285.040 8	285.039 4	4.93	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	山柰酚*	285.040 6, 217.050 6, 135.007 2	黄芪	E	肺
57	22.46	P	515.151 7	515.154 8	-5.94	C ₂₆ H ₂₆ O ₁₁	5,7'-二羟基-3'-甲氧基异黄酮 ^[2]	515.086 5, 353.033 1, 207.102 4	黄芪	E	
58	22.68	P	301.106 8	301.107 1	-0.70	C ₁₇ H ₁₆ O ₅	美迪紫檀素 ^[12]	301.106 6, 270.079 9, 191.070 3, 167.070 4	黄芪	E	血、脑、肺、 心、肝、脾、 肾、回肠
59	22.70	NI	507.150 9	507.149 7	2.38	C ₂₃ H ₂₆ O ₁₀	美迪紫檀苷 ^[12]	507.150 9, 461.145 6, 284.069 1	黄芪	E	血、肺、 肝、回肠
60	22.86	P	255.065 1	255.065 2	-0.53	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	7,4'-二羟基黄酮 ^[12]	255.065 1, 227.749 0, 199.075 8	黄芪	E	血、肺、心、 肝、脾、肾、 回肠
61	23.18	P	489.139 2	489.139 1	0.17	C ₂₄ H ₂₄ O ₁₁	毛蕊异黄酮-7-O-β-D-(6" 酰基)-葡萄糖苷 ^[12]	489.138 9, 453.083 5, 285.075 5	黄芪	E	
62	23.22	P	189.091 2	189.091 0	1.03	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	6,7-二氢丁烯基苯酚 ^[10-11]	189.091 0, 161.096 7, 143.085 6	当归	C	
63	23.83	P	255.065 2	255.065 2	-0.10	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	大豆素*	255.158 7, 195.138 0, 167.143 2	黄芪	E	
64	24.08	P	189.091 0	189.091 0	-0.09	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	Z-亚丁基苯酚 ^[10-11]	189.091 0	当归	C	
65	24.41	P	463.123 1	463.123 5	-0.95	C ₂₇ H ₂₂ O ₁₁	红车轴草异黄酮-7-O-β-D-葡 萄糖苷 ^[10-11]	463.123 2, 301.106 8	黄芪	E	
66	24.48	P	285.075 5	285.075 8	-0.88	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	毛蕊异黄酮*	285.075 6, 270.051 4, 225.054 9	黄芪	E	血、脑、肺、 心、肝、脾、 肾、回肠
67	24.50	N	283.061 3	283.060 1	4.06	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	千层纸素 A*	283.061 1, 268.037 7, 146.964 7	黄芪	E	血、脑、肺、 心、肝、脾、 肾、回肠
68	24.51	PI	527.151 5	527.152 4	-1.69	C ₂₅ H ₂₈ O ₁₁	甲基尼索林-3-O-β-D-6'-乙 基葡萄糖苷 ^[12]	527.153 6, 476.084 3, 204.180 7	黄芪	E	
69	24.57	N	271.061 5	271.060 1	5.02	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	柚皮素*	271.061 4, 203.919 6, 151.002 4	黄芪	E	肝、回肠
70	24.84	P	303.122 4	303.122 7	-0.86	C ₁₇ H ₁₈ O ₅	异短尖剑豆酚 ^[12]	303.191 5, 286.164 6, 184.133 3	黄芪	E	血、脑、肺、 心、肝、脾、 肾、回肠

表 1 (续)

峰号	t _R /min	模式	m/z		误差 (×10 ⁻⁶)	分子式	化合物名称	MS/MS 二级碎片	归属	化合物 类型	组织分布
			实测值	理论值							
71	24.86	N	463.161 4	463.159 9	3.32	C ₂₃ H ₂₈ O ₁₀	黄芪紫檀烷 ^[12]	463.161 8, 326.901 5, 301.108 2, 286.083 9	黄芪	E	血、肺、 肝、回肠
72	25.07	N	287.092 8	287.091 4	4.88	C ₁₆ H ₁₆ O ₅	(3R)-7,2,3'-三羟基-4'-甲氧基 异黄烷 ^[12]	287.092 7, 257.082 0, 181.361 1, 109.028 0	黄芪	E	肝、回肠
73	25.11	N	375.145 4	375.143 8	4.24	C ₂₀ H ₂₄ O ₇	当归醇 B*	375.166 0, 329.160 8, 306.919 8	当归	F	
74	25.41	P	315.086 0	315.086 3	-1.00	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	8,3'-二羟基-7,4'-二甲氧基异 黄酮 ^[12]	315.086 1, 300.063 1, 244.073 2	黄芪	E	血、肝、回肠
75	25.72	NI	315.087 7	315.086 3	4.53	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	2'-甲氧基异甘草素 ^[12]	315.072 4, 246.945 1, 153.018 2	黄芪	E	血、肝、回肠
76	25.77	P	303.122 6	303.122 7	-0.36	C ₁₇ H ₁₈ O ₅	(3R)-8,2'-二羟基-7,4'-二甲氧 基异黄烷 ^[12]	303.163 5, 181.085 7, 167.070 4	黄芪	E	血、肺、肝、 脾、肾、回肠
77	26.49	P	315.086 4	315.086 3	0.37	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	7,3'-二羟基-8,4'-二甲氧基异 黄酮 ^[12]	315.120 5, 138.055 3	黄芪	E	肝
78	26.65	N	375.145 7	375.143 8	5.04	C ₂₀ H ₂₄ O ₇	当归醇 M*	375.143 8	当归	F	
79	27.09	N	463.161 8	463.159 9	4.33	C ₂₃ H ₂₈ O ₁₀	阿斯特异黄烷 ^[12]	463.161 8, 301.108 2, 258.914 2	黄芪	E	肺、回肠
80	27.10	P	225.109 7	225.112 1	-10.00	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	洋川芎内酯 H*	225.109 9, 196.970 1, 151.111 9	当归	C	血
81	27.16	N	271.061 4	271.060 1	4.80	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	5,7,4'-三羟基异黄酮 ^[12]	271.060 9, 243.065 7, 199.075 7, 135.007 3	黄芪	E	肺、肝、 肾、回肠
82	27.19	N	375.145 4	375.143 8	4.24	C ₂₀ H ₂₄ O ₇	当归醇 G*	375.143 8	当归	F	
83	27.21	P	515.155 2	515.154 8	0.70	C ₂₆ H ₂₆ O ₁₁	毛蕊异黄酮-7-O-β-D-(6''-[E]- 2-丁烯酰)]-葡萄糖苷 ^[12]	515.155 8, 285.075 6, 270.052 6	黄芪	E	
84	27.32	P	189.091 0	189.091 0	-0.24	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	丁烯基苯醌*	189.090 9, 171.080 5, 133.028 6	当归	C	血、脑、肺、 心、肝、脾、 肾、回肠
85	27.43	PI	527.152 3	527.152 4	-0.08	C ₂₅ H ₂₈ O ₁₁	美迪紫檀-3-O-β-D-(6'-乙 酰 基)-葡萄糖苷 ^[12]	527.151 4, 379.750 6, 203.439 8	黄芪	E	回肠
86	27.45	N	549.162 0	549.160 3	3.14	C ₂₆ H ₃₀ O ₁₃	黄芪紫檀烷苷-6''-O-丙二酸酯 ^[12]	549.161 6, 383.410 2, 299.091 9	黄芪	E	
87	27.64	P	335.146 1	335.148 9	-8.34	C ₁₈ H ₂₂ O ₆	甲基-O-葡萄糖苷 ^[12]	335.182 7, 234.235 6, 211.898 4	黄芪	D	
88	27.68	P	301.106 8	301.107 1	-0.80	C ₁₇ H ₁₆ O ₅	(6aR,11aR)-3,9-二甲氧基-10- 羟基紫檀烷 ^[12]	301.107 5, 269.080 3, 167.070 4	黄芪	E	血、脑、肺、 心、肝、脾、 肾、回肠
89	27.68	P	191.106 5	191.106 7	-0.71	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	藜本内酯*	191.107 2, 149.059 7, 105.070 3	当归	C	血、肺、心、 肝、脾、肾、 回肠
90	27.77	N	269.082 2	269.080 8	4.89	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	刺甘草查耳酮 ^[12]	269.081 8, 254.058 1, 177.069 2, 135.007 3	黄芪	E	肺、肝、 肾、回肠
91	27.97	P	473.144 1	473.144 2	-0.20	C ₂₄ H ₂₄ O ₁₀	6''-O-乙酰基-芒柄花苷 ^[12]	473.144 7, 269.080 6, 254.057 2	黄芪	E	血、心、肝、 肾、回肠
92	27.98	N	549.162 2	549.160 3	3.57	C ₂₆ H ₃₀ O ₁₃	黄芪异黄烷葡萄糖苷-6''-O-丙 二酸单酯 ^[12]	549.161 6, 383.410 2, 247.981 7	黄芪	E	
93	28.15	P	333.133 1	333.133 3	-0.62	C ₁₈ H ₂₀ O ₆	(3R)-(5'-羟基-2',3',4'-三甲 苯基)-色满-7-醇 ^[12]	333.165 0, 223.096 1, 197.080 8	黄芪	E	血、心、肝、 脾、肾、回肠
94	28.49	N	205.086 4	205.085 9	2.53	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	二氢洋川芎内酯 C*	205.086 1, 161.096 0, 119.945 5	当归	C	血、心、肝、 肾、回肠
95	28.63	N	375.144 9	375.143 8	2.93	C ₂₀ H ₂₄ O ₇	当归醇 K*	375.184 8, 295.227 7, 191.073 9	当归	F	
96	29.06	NI	697.418 3	697.415 8	3.69	C ₃₆ H ₆₀ O ₁₀	astraverrucin I ^[12]	697.416 0	黄芪	G	

表 1 (续)

峰号	t _R /min	模式	m/z		误差 (×10 ⁻⁶)	分子式	化合物名称	MS/MS 二级碎片	归属	化合物 类型	组织分布
			实测值	理论值							
97	29.51	P	303.122 4	303.122 7	-0.96	C ₁₇ H ₁₈ O ₅	黄芪异黄酮*	303.123 0, 193.086 0, 181.086 0, 167.070 3	黄芪	E	肝、回肠
98	29.53	N	267.066 5	267.065 2	4.81	C ₁₆ H ₁₂ O ₄	芒柄花素*	267.066 3, 252.042 6, 208.051 5	黄芪	E	血、脑、肺、 心、肝、脾、 肾、回肠
99	29.58	PI	809.465 3	809.465 8	-0.63	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₄	环黄芪苷 E ^[12]	809.464 1, 566.134 6	黄芪	G	回肠
100	29.62	P	193.122 3	193.122 3	0.17	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	3-丁基苯并二氢呋喃酮 ^[10-11]	193.121 9, 175.111 8, 137.059 8	当归	C	
101	29.96	N	203.070 7	203.070 3	2.31	C ₁₂ H ₁₂ O ₃	川芎内酯 B ^[10-11]	203.070 6, 174.031 0, 160.015 2, 117.927 1	当归	C	肝、回肠
102	30.23	P	193.122 6	193.122 3	1.37	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	洋川芎内酯 A*	193.121 9	当归	C	
103	30.34	P	299.091 3	299.094 2	-0.50	C ₁₇ H ₁₄ O ₅	7-羟基-6,4'-二甲氧基异黄酮 ^[12]	299.091 6, 284.067 4, 255.134 5	黄芪	E	血、肝、 肾、回肠
104	30.79	N	203.070 7	203.070 3	2.31	C ₁₂ H ₁₂ O ₃	洋川芎内酯 E*	203.070 7, 174.031 3, 160.015 2, 117.927 2	当归	C	血、肺、 肝、回肠
105	30.88	P	209.117 3	209.117 2	0.14	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	洋川芎内酯 G*	209.116 3, 191.106 7, 135.044 1	当归	C	
106	31.04	N	375.145 4	375.143 8	4.24	C ₂₀ H ₂₄ O ₇	当归醇 D ^[10-11]	375.184 8, 295.227 7, 191.073 9	当归	F	
107	31.74	PI	513.354 7	513.355 1	-0.60	C ₃₀ H ₅₀ O ₅	异黄芪皂苷 VII ^[12]	513.355 4, 485.810 4, 301.170 1	黄芪	G	回肠
108	32.09	N	203.070 7	203.070 3	2.16	C ₁₂ H ₁₂ O ₃	洋川芎内酯 C*	203.070 7, 174.031 3, 159.080 4, 131.048 9, 117.927 1	当归	C	肝、回肠
109	32.79	P	329.135 9	329.138 4	-7.48	C ₁₉ H ₂₀ O ₅	二氢欧山芹醇当归酸酯 ^[10-11]	329.171 3, 184.595 4, 130.697 4	当归	F	
110	33.54	P	737.442 6	737.447 1	-6.08	C ₄₀ H ₆₄ O ₁₂	huangqiyein F ^[12]	737.228 1, 512.914 8, 321.639 8	黄芪	G	
111	33.67	N	813.464 3	813.463 1	1.47	C ₄₂ H ₇₀ O ₁₅	黄芪膜苷甲 ^[12]	813.463 1	黄芪	G	
112	33.94	P	191.106 6	191.106 7	-0.09	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	丁苯酞 ^[10-11]	191.106 7, 173.096 0, 145.101 3	当归	C	血、脑、 肺、心、脾
113	34.35	N	391.189 6	391.190 4	-1.91	C ₂₅ H ₂₈ O ₄	黄色当归醇*	391.210 0, 323.220 5, 255.232 6	当归	E	
114	35.18	NI	829.458 3	829.458 0	0.29	C ₄₁ H ₆₈ O ₁₄	黄芪皂苷 III*	829.459 2, 783.454 4, 433.874 8	黄芪	G	
115	35.30	PI	511.339 8	511.339 4	0.81	C ₃₀ H ₄₈ O ₅	黄芪皂苷元 I ^[12]	511.339 8, 477.762 1, 322.485 4	黄芪	G	
116	35.38	PI	645.397 5	645.397 3	0.24	C ₃₅ H ₅₈ O ₉	膜荚黄芪皂苷 II ^[12]	645.397 3	黄芪	G	回肠
117	35.72	NI	943.518 8	991.510 8	2.92	C ₄₇ H ₇₈ O ₁₉	黄芪皂苷 VII ^[12]	991.510 8	黄芪	G	
118	35.77	P	381.205 8	381.206 0	-0.75	C ₂₄ H ₂₈ O ₄	欧当归内酯 A*	335.182 7, 234.235 6, 211.898 4	当归	C	
119	36.17	PI	809.461 9	809.465 8	-4.78	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₄	黄芪膜苷乙 ^[12]	809.468 1, 719.436 8, 631.741 5	黄芪	G	回肠
120	36.20	PI	513.354 7	513.355 1	-0.60	C ₃₀ H ₅₀ O ₅	环黄芪醇*	513.355 4, 485.810 4, 301.170 1	黄芪	G	
121	36.26	NI	829.460 5	829.458 0	3.01	C ₄₁ H ₆₈ O ₁₄	异黄芪皂苷 IV*	829.459 6, 783.453 7, 716.040 5, 238.754 3	黄芪	G	
122	36.64	PI	809.464 7	809.465 8	-1.38	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₄	astramembranosides B ^[12-13]	809.465 3, 731.051 1, 397.229 3	黄芪	G	回肠
123	36.70	NI	991.513 4	991.510 8	2.62	C ₄₇ H ₇₈ O ₁₉	黄芪皂苷 V ^[12-13]	991.510 8	黄芪	G	肺、回肠
124	36.91	NI	871.471 4	871.468 6	3.21	C ₄₃ H ₇₀ O ₁₅	黄芪皂苷 II*	871.470 5, 825.463 0, 765.452 7, 537.263 5, 344.201 7	黄芪	G	
125	36.92	PI	645.396 9	645.397 3	-0.61	C ₃₅ H ₅₈ O ₉	膜荚黄芪皂苷 ^[12]	645.397 9, 611.357 8, 276.891 9	黄芪	G	肺、回肠
126	37.16	NI	829.460 5	829.458 0	2.94	C ₄₁ H ₆₈ O ₁₄	黄芪甲苷*	829.459 0, 783.456 1, 341.455 0	黄芪	G	
127	37.30	NI	697.417 8	697.415 8	2.92	C ₃₆ H ₆₀ O ₁₀	黄芪叶皂苷 B ^[12]	697.416 0, 655.184 9, 591.682 1, 299.616 6	黄芪	G	
128	37.36	P	381.205 8	381.206 0	-0.67	C ₂₄ H ₂₈ O ₄	3'-双藜苯内酯*	381.203 4, 335.199 6, 191.106 7	当归	C	血、脑、肝
129	37.41	N	669.420 5	669.420 8	-0.46	C ₃₆ H ₆₂ O ₁₁	蒙古黄芪皂苷 A ^[12]	669.421 1	黄芪	G	肝、回肠
130	37.64	PI	809.465 4	809.465 8	-0.48	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₄	异环黄芪苷 E ^[12]	809.465 8	黄芪	G	血、肺、回肠
131	37.99	N	669.422 7	669.420 8	2.83	C ₃₆ H ₆₂ O ₁₁	蒙古黄芪皂苷 B ^[12]	669.421 1	黄芪	G	肝、回肠

表 1 (续)

峰号	t _R /min	模式	m/z		误差 (×10 ⁻⁶)	分子式	化合物名称	MS/MS 二级碎片	归属	化合物 类型	组织分布
			实测值	理论值							
132	38.15	PI	783.452 5	783.450 1	2.96	C ₃₉ H ₆₈ O ₁₄	huangqiyein I ^[12]	783.450 1	黄芪	G	回肠
133	38.17	NI	873.486 9	873.484 2	3.04	C ₄₃ H ₇₂ O ₁₅	agroastragaloside II ^[12]	873.487 7, 490.271 1, 336.727 3	黄芪	G	肺、回肠
134	38.35	NI	695.402 1	695.400 1	2.87	C ₃₆ H ₅₈ O ₁₀	黄芪叶皂苷 A ^[12]	695.182 8, 607.167 1, 193.049 7	黄芪	G	
135	38.76	PI	833.464 4	833.465 8	-1.63	C ₄₃ H ₇₀ O ₁₄	agroastragaloside ^[12]	833.296 1, 750.366 6, 477.375 8	黄芪	G	
136	38.82	NI	913.481 9	913.479 1	2.99	C ₄₅ H ₇₂ O ₁₆	异黄芪皂苷 I ^[12]	913.479 1	黄芪	G	
137	39.32	NI	1 075.533 8	1 075.532 0	1.72	C ₅₁ H ₈₂ O ₂₁	agroastragaloside III ^[12]	1075.53 2	黄芪	G	
138	39.46	NI	871.471 2	871.468 6	3.00	C ₄₃ H ₇₀ O ₁₅	异黄芪皂苷 II [*]	871.470 4, 774.011 3, 191.944 4	黄芪	G	
139	39.82	NI	913.481 9	913.479 1	2.99	C ₄₅ H ₇₂ O ₁₆	黄芪皂苷 I [*]	913.481 3, 867.473 5, 302.443 1	黄芪	G	
140	39.84	P	381.206 0	381.206 0	-0.12	C ₂₄ H ₂₈ O ₄	洋川芎内酯 O [*]	381.297 5, 319.429 0, 267.554 4	当归	C	
141	40.04	NI	943.518 8	943.526 1	-7.73	C ₄₇ H ₇₆ O ₁₆	异黄芪皂苷 VI ^[12]	943.526 1	黄芪	G	
142	40.04	N	987.518 4	987.515 9	2.48	C ₄₉ H ₈₀ O ₂₀	agroastragaloside IV ^[12]	941.513 2, 586.135 1, 402.413 7	黄芪	G	
143	40.06	PI	809.457 8	809.465 8	-9.91	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₄	环黄芪苷戊 ^[12]	809.465 8	黄芪	G	回肠
144	40.07	N	941.512 5	941.510 4	2.20	C ₄₈ H ₇₈ O ₁₈	大豆皂苷 BB ^[12]	941.512 5, 738.435 3, 455.249 8	黄芪	G	肺
145	40.13	PI	835.481 2	835.481 4	-0.27	C ₄₃ H ₇₂ O ₁₄	agroastragaloside V ^[12]	835.242 7, 769.112 4, 665, 838 9	黄芪	G	
146	40.15	N	911.502 1	911.499 9	2.42	C ₄₇ H ₇₆ O ₁₇	黄芪皂苷 VIII ^[12]	911.501 3, 877.124 8, 618.872 9	黄芪	G	
147	40.53	PI	809.467 8	809.465 8	2.46	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₄	异环花苷戊 ^[12]	809.465 8	黄芪	G	肺、回肠
148	40.88	P	191.106 6	191.106 7	-0.14	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	3-丁基苯酚 ^[10-11]	191.106 7, 173.096 3, 145.101 4	当归	C	血、肝、回肠
149	40.93	N	953.479 1	953.474 1	5.25	C ₄₈ H ₇₄ O ₁₉	丙二酰黄芪皂苷 I ^[12]	953.532 6, 885.550 6, 580.906 1, 283.263 9	黄芪	G	
150	40.99	P	407.219 1	407.221 7	-6.30	C ₂₆ H ₃₀ O ₄	黄色当归醇 F ^[10-11]	407.312 4, 330.684 0, 274.510 2	当归	E	
151	40.99	PI	817.435 2	817.434 5	0.86	C ₄₂ H ₆₆ O ₁₄	黄芪叶皂苷 E ^[12]	817.434 5	黄芪	G	回肠
152	41.00	NI	913.481 6	913.479 1	2.72	C ₄₅ H ₇₂ O ₁₆	astragaloside I ^[12]	913.456 7, 745.183 3, 183.201 2	黄芪	G	
153	41.04	N	957.508 2	957.505 4	3.01	C ₄₈ H ₇₈ O ₁₉	robinoside F ^[12]	957.505 4	黄芪	G	
154	41.06	PI	963.491 3	963.492 4	-1.16	C ₄₈ H ₇₆ O ₁₈	astraisoolesaponins A ^[12]	/	黄芪	G	回肠
155	41.09	PI	835.474 4	835.481 4	-8.45	C ₄₃ H ₇₂ O ₁₄	异黄芪皂苷 V ^[12]	/	黄芪	G	
156	41.21	N	355.155 6	355.154 0	4.62	C ₂₁ H ₂₄ O ₅	洋川芎内酯 B [*]	355.192 0, 337.893 2, 297.113 6, 193.086 3	当归	C	
157	41.30	PI	933.481 3	933.481 8	-0.54	C ₄₇ H ₇₄ O ₁₇	乙酰黄芪皂苷 I ^[12]	933.480 8, 873.459 2, 753.418 2	黄芪	G	
158	41.37	PI	817.442 5	817.434 5	9.81	C ₄₂ H ₆₆ O ₁₄	huangqiyein E ^[12]	817.434 5	黄芪	G	

P 为 [M+H]⁺、PI 为 [M+Na]⁺、N 为 [M-H]⁻、NI 为 [M+HCOOH-H]⁻；A 为生物碱类、B 为有机酸类、C 为苯酚类、D 为其他类、E 为黄酮类、F 为香豆素类、G 为皂苷类；组织分布栏空白为体内未检测到；*与对照品比对。

P- [M+H]⁺, PI- [M+Na]⁺, N- [M-H]⁻, NI- [M+HCOOH-H]⁻; A-alkaloids, B-organic acids, C-phenphthalides, D-other constituents, E-flavonoid, F-coumarins, G-saponins; blank in the tissue distribution columns indicate that the substance were not detected *in vivo*; *Compared with the reference substance.

解, 首先, 准分子离子连续丢失-CH₂O, 分别形成 *m/z* 270.079 9 [M-CH₂O-H]⁻ 和 *m/z* 241.086 2 [M-2CH₂O-H]⁻ 2 个特征碎片离子, 其次准分子离子依次丢失-C₆H₆O₂、-2C 形成 *m/z* 191.070 3 [M-C₆H₆O₂-H]⁻ 和 *m/z* 167.070 4 [M-C₆H₆O₂-2C-H]⁻ 2 个特征碎片离子。根据以上特征碎片结合对照品美迪紫檀素相对保留时间、碎片离子信息比对, 其与美迪紫檀素一致, 故鉴定化合物 58 为美迪紫檀素, 裂解途径见图 2-B、D。

2.2.3 皂苷成分的质谱裂解表征 从当归补血汤中鉴定出 44 个主要源自黄芪的皂苷类成分, 包括

环黄芪苷 E、异黄芪皂苷 VII、黄芪甲苷、黄芪皂苷 (I、II、III、VII)、黄芪皂苷元 I、膜荚黄芪皂苷 II 等。该类化合物在质谱中表现出糖基逐步脱落、苷元结构改变以及 A、B 环断裂等特征性现象, 这些特征裂解为质谱鉴定提供了可靠的依据。以化合物 124 和 139 为例, 阐述皂苷类成分的裂解途径。在 [M+HCOO]⁻ 模式下提取到化合物 124 的准分子 *m/z* 871.468 6 碎片离子峰, 经拟合组成元素为 C₄₃H₇₀O₁₅, 二级质谱下, 准分子依次丢失-HCOOH、-C₂H₄O₂、-C₁₂H₁₈O₇ 和 -C₇H₁₆O₃ 4 个基团, 产生 *m/z* 825.463 0 [M-HCOOH-H]⁻、*m/z* 765.452 7 [M-

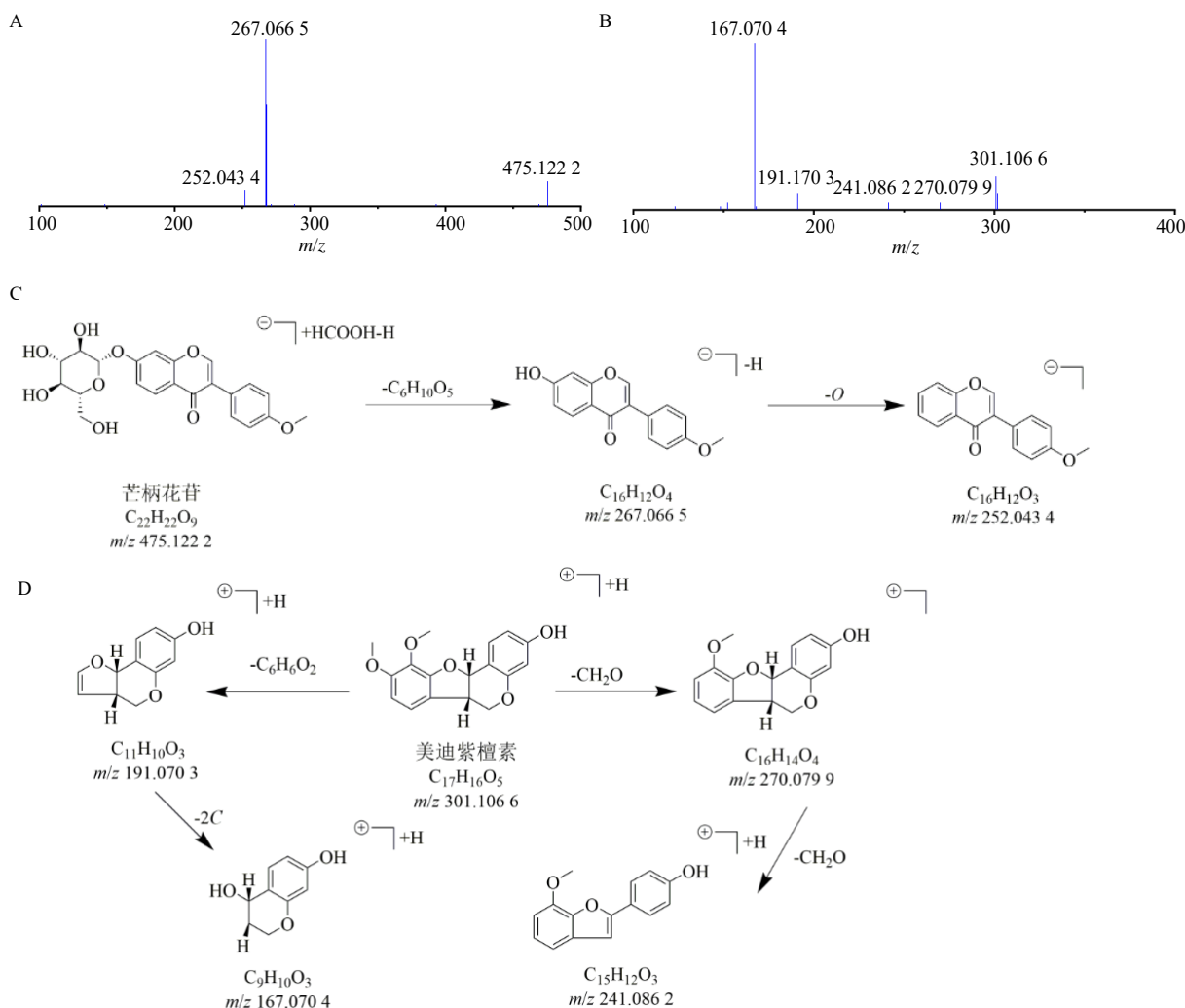


图2 代表性黄酮成分芒柄花苷和美迪紫檀素质谱图 (A、B) 与推测裂解规律图 (C、D)

Fig. 2 Mass spectra (A, B) and proposed fragmentation pathways (C, D) of representative flavonoid components ononin and medicarpin

$\text{HCOOH} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 - \text{H}]^-$ 、 m/z 537.263 5 $[\text{M} - \text{HCOOH} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 - \text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7 - \text{H}]^-$ 和 m/z 344.201 7 $[\text{M} - \text{HCOOH} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 - \text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7 - \text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3 - \text{H}]^-$ 碎片离子。根据化合物 **124** 在一级质谱下的相对保留时间, 二级质谱提供的碎片离子、元素组成与黄芪皂苷 II 对照品提供的信息一致, 与文献报道相似^[11], 故鉴定 **124** 为黄芪皂苷 II, 对应的质谱裂解途径见图 3-A、C。

在同样模式下提取到化合物 **139** 的准分子 m/z 913.479 1 离子峰, 经拟合组成元素为 $\text{C}_{45}\text{H}_{72}\text{O}_{16}$ 。二级质谱下依次丢失 $-\text{HCOOH}$ 和 $-\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_{14}$ 基团, 产生 m/z 867.473 5 $[\text{M} - \text{HCOOH} - \text{H}]^-$ 、 m/z 302.443 1 $[\text{M} - \text{HCOOH} - \text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_{14} - \text{H}]^-$ 碎片离子, 根据化合物 **139** 在一级质谱下的相对保留时间, 二级质谱提供的碎片离子、元素组成与黄芪皂苷 I 对照品提供的

信息一致, 与文献报道相似^[11], 故鉴定化合物 **139** 为黄芪皂苷 I, 对应的质谱裂解途径见图 3-B、D。

2.2.4 苯酞类成分的质谱裂解表征 从当归补血汤中共鉴定出 24 种当归特有的苯酞类成分, 包括洋川芎内酯 (G、S、C、I)、藁本内酯等, 该类成分在质谱中表现出高辨识度特征, 其结构易形成稳定的分子离子峰 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 或 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 具有特征性的侧链断裂和环重排裂解途径, 不同成分的质谱碎片具有显著差异。以化合物 **42** 和 **108** 为例。化合物 **42** 在 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 模式下提取到准分子 m/z 225.112 1 离子峰, 拟合可能的组成元素为 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$, 二级质谱下依次丢失 $-\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ 、 $-\text{H}_2\text{O}$ 小分子, 产生 m/z 114.956 8 $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 + \text{H}]^+$ 、 m/z 207.099 8 $[\text{M} - \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ 2 个碎片离子, 其中 m/z 207.109 8 继续丢

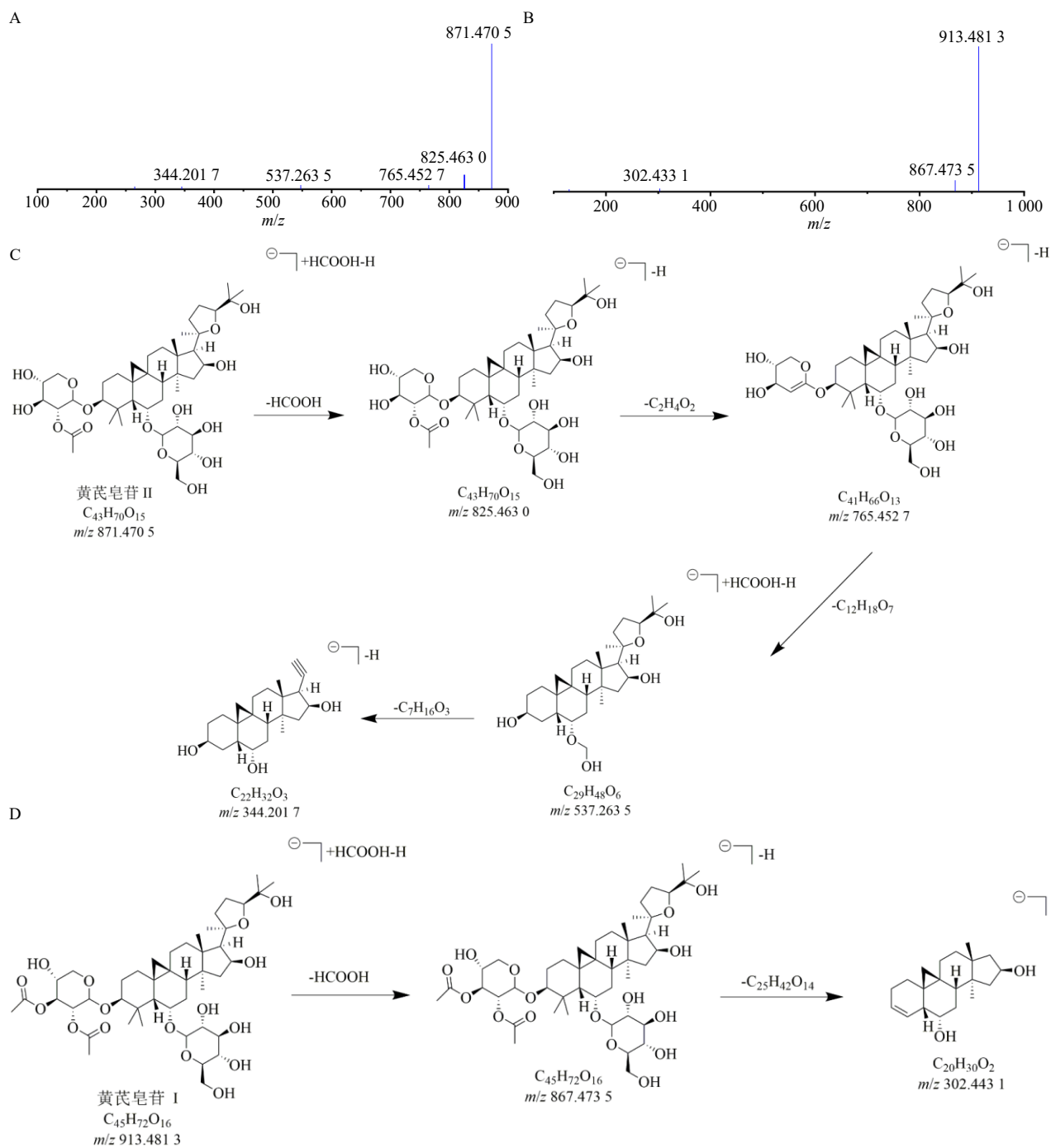


图3 代表性皂苷成分黄芪皂苷 II 和黄芪皂苷 I 质谱图 (A、B) 与推测裂解规律图 (C、D)

Fig. 3 Mass spectra (A, B) and proposed fragmentation pathways (C, D) of representative saponin components astragaloside II and astragaloside I

失-C₂H₄, 产生 m/z 178.9589 [M-C₂H₄+H]⁺ 碎片离子。综上其裂解规律与洋川芎内酯 I 对照品一致, 与文献报道相似^[11]。故鉴定化合物 42 为洋川芎内酯 I, 相应质谱裂解途径见图 4-A、C。

化合物 108 在 [M-H]⁻ 模式下提取到准分子 m/z 203.0703 离子峰, 拟合可能的组成元素为 C₁₂H₁₂O₃,

二级质谱中依次丢失 -CH₂O、-CH₂、-CO、-O 小分子, 产生 m/z 174.0313 [M-CH₂O-H]⁻、 m/z 159.0804 [M-CH₂O-CH₂-H]⁻、 m/z 131.0489 [M-CH₂O-CH₂-CO-H]⁻ 及 m/z 117.9271 [M-CH₂O-CH₂-CO-O-H]⁻ 碎片离子。综上其裂解规律与洋川芎内酯 C 对照品一致, 与文献报道相似^[11]。故鉴定

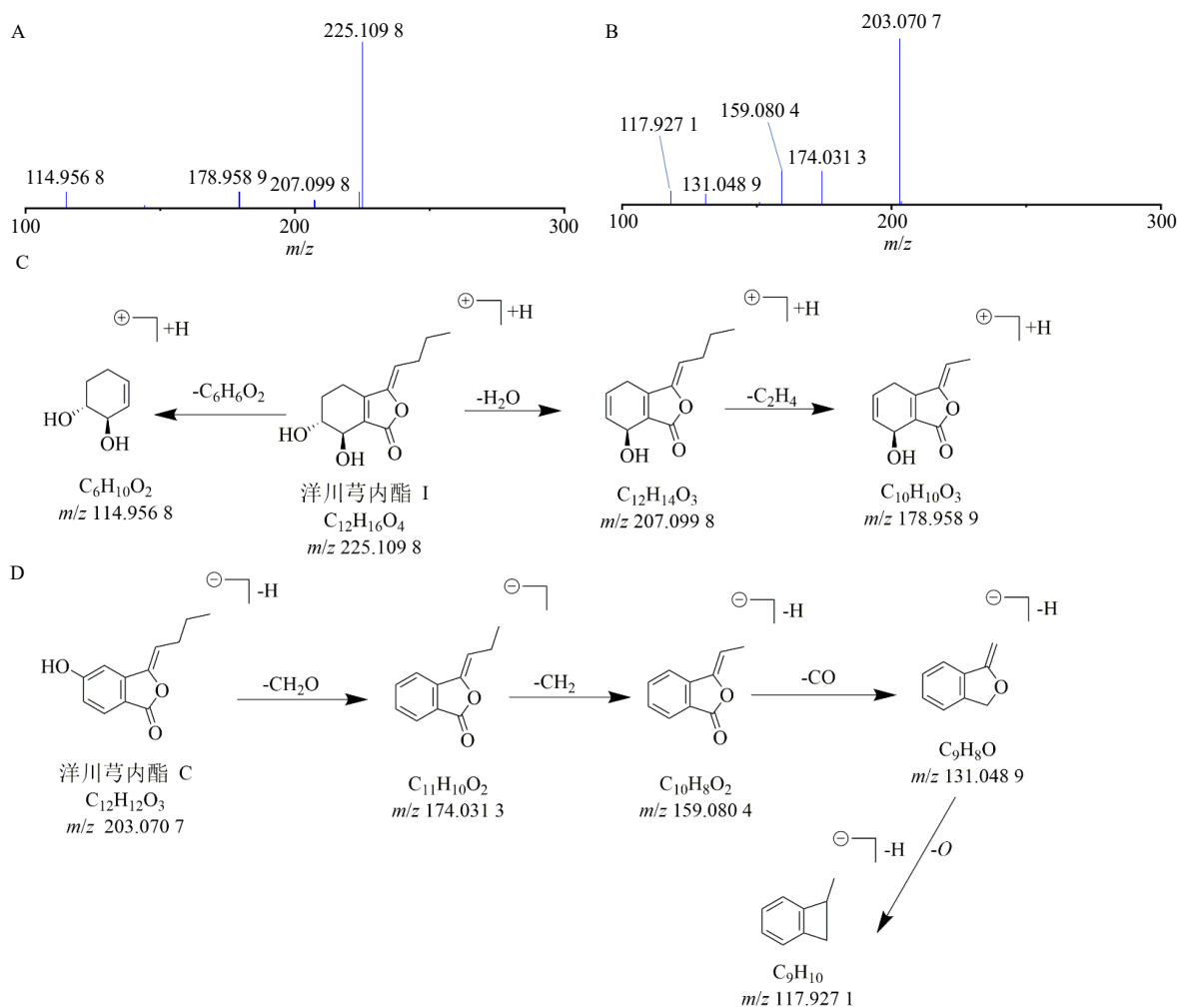


图 4 代表性苯酞类成分洋川芎内酯 I 与洋川芎内酯 C 质谱图 (A、B) 与推测裂解规律图 (C、D)

Fig. 4 Mass spectra (A, B) and proposed fragmentation pathways (C, D) of representative organic acid components senkyunolide I and senkyunolide C

化合物 108 为洋川芎内酯 C，相应质谱裂解途径见图 4-B、D。

2.2.5 其他类成分 从当归补血汤中共鉴定出有机酸类 17 个成分，包括咖啡酸、绿原酸、异绿原酸等；香豆素类 8 个，包括当归醇 A、B、D、G、H、K、M 及二氢欧山芹醇当归酸酯；生物碱类 2 个，包括烟酸和 3-吡啶甲醛；其他类 7 个成分，包括鞣质类没食子酰葡萄糖、酚醛类 3,4-二羟基苯甲醛、芳香族酚酸类尼泊金酸、酚醚类愈创木酚、酚类异黄酮素和 4-羟基-3-甲氧基肉桂醛以及糖苷类甲基-O-葡萄糖苷。其中咖啡酸、绿原酸及同分异构体、异绿原酸、当归醇 A、B、G、H、K、M 等成分采用对照品进行了比对，其他成分根据其一级、二级质谱数据与自建数据库完全匹配，进一步验证了鉴定结果的可靠性。

2.3 小鼠 ig 当归补血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 158 个化学成分基础上对小鼠 ig 当归补血汤后 0.5、1.5、3 h 合并的血清、脑、肺脏、心脏、肝脏、脾脏、肾脏及回肠 7 个组织中移行成分进行了跟踪鉴定，结果发现血清中检测鉴定到 35 个；而在脑中检测到 11 个、肺脏中 34 个、心脏 17 个、肝脏 43 个、脾脏 18 个、肾脏 23 个及回肠 57 个原型移行成分，见表 1。

小鼠 ig 当归补血汤后原型移行成分数量随时间变化，分布规律为回肠>肝>血清>肺>肾>脾>心>脑。值得注意的是紫檀素 E、毛蕊异黄酮葡萄糖苷、美迪紫檀素、毛蕊异黄酮、千层纸素 A、异短尖剑豆酚、丁烯基苯酞、(6αR,11αR)-3,9-二甲氧基-10-羟基紫檀烷以及芒柄花素等成分在血清及各

组织中均被检测到。研究表明毛蕊异黄酮葡萄糖苷具有抗氧化作用,能抑制含 pyrin 结构域的核苷酸结合寡聚化结构域样受体蛋白 3 (NOD-like receptor family pyrin domain-containing 3, NLRP3) 炎症小体介导的焦亡通路,改善脑缺血再灌注血脑屏障损伤^[14-15]。千层纸素 A 能够通过抑制蛋白质二硫键异构酶 (prolyl 4-hydroxylase subunit beta, P4HB) 介导的 hedgehog 信号,阻断肝癌细胞的血管生成。能促进内皮祖细胞介导的血管新生,助力缺血组织修复^[16-17]。芒柄花素可调控长链酰基辅酶 A 合成酶 4 (acyl-CoA synthetase long chain family member 4, ACSL4) /溶血卵磷脂酰基转移酶 3 (lysophosphatidylcholine acyltransferase 3, LPCAT3) /谷胱甘肽过氧化物酶 4 (glutathione peroxidase 4, GPX4) 蛋白表达,抑制铁死亡,缓解脑缺血再灌注神经损伤^[18]。上述成分的分布规律与药理活性共同构成当归补血汤的药效物质基础。后续研究可结合体内暴露时间曲线,深入探讨其与抗贫血、抗氧化等核心药效的关联性。

3 讨论

中药复方的化学成分鉴定旨在明确其有效化学成分及其结构特征,为质量控制、药效评价及新药研发提供科学依据,核心在于对特定成分的定性分析。然而,中药复方成分复杂多样,其药效通常源于多成分协同作用。因此,检测入血清成分是阐明药效物质基础、揭示体内代谢过程的关键环节,重点在于识别和鉴定灌胃给药后小鼠血清中的中药原型成分及代谢产物。通过移行成分分析,可精准追踪化学成分在体内的吸收与分布规律,对解析药效物质基础具有重要意义。本研究采用 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 技术,快速鉴定当归补血汤的化学成分,并分析其在小鼠 ig 后的主要入血成分及组织移行特征以及依据相对峰面积表征相对暴露量,以期对相关研究提供参考。

当归补血汤富含黄酮类、皂苷类及苯酚类等多类活性成分,其多样性揭示了中药复方多靶点作用的物质基础。其中,黄酮类和皂苷类还成分主要来源于黄芪药材,而苯酚类成分则专属于当归,为验证成分鉴定的准确性,本研究采用多级质谱技术对三类代表性成分的裂解规律进行探究,结果显示其裂解规律与对照品及文献报道一致^[11-13],进一步证实了方法的可靠性。此外,当归的补血活血功效与其特异性成分洋川芎内酯类密切相关。最新研究表

明,该类成分具有丰富的生物学活性,包括抗炎镇痛、心血管保护作用,以及抗菌、抗骨质疏松和抗纤维化等新药理作用,值得注意的是,洋川芎内酯 I 可改善脓毒症大鼠脑功能障碍,其机制是通过上调核因子红细胞 2 相关因子 (nuclear factor erythroid 2-related factor 2, 2Nrf2) 表达影响星形胶质细胞活性保护血脑屏障,在治疗脑部疾病中展现出潜在应用价值^[19]。本研究共鉴定出苯酚类成分 24 个、洋川芎内酯类 13 个 (占比 54.2%),这说明上述成分在当归补血汤入体后有一定的含量转移,建议后续研究将其作为药效物质基础的重点方向。

在原方鉴定的化学成分基础上,ig 小鼠当归补血汤后,发现原型成分在体内的分布呈现回肠>肝>血清>肺>脑的梯度差异,其动态变化可能受多重机制调控。原方中化学成分的初始含量直接影响其在血液、脑组织及其他器官中的暴露量。而回肠的高浓度可能与主动转运 (如 P-糖蛋白介导的吸收) 或局部代谢相关,而肝的富集体现了首过代谢的影响;肺的高暴露量可能与其高血流和薄肺泡膜结构相关,而脑分布较低则受血脑屏障对极性成分的限制有关。此外,实验的设计,如给药剂量、采样点选择等因素对结果准确性具有直接影响。值得注意的是,在血清中检测到包括芒柄花素、美迪紫檀素、(3R)-8,2'-二羟基-7,4'-二甲氧基异黄烷、丁烯基苯酚、7,4'-二羟基黄酮、洋川芎内酯 (H、I)、藜本内酯、异短尖剑豆酚、阿魏酸、鹰嘴豆芽素 A、毛蕊异黄酮、千层纸素 A 等 35 个成分。其中关键成分洋川芎内酯 I 等成分具有改善血液循环的潜力,与心脑血管疾病防治相关;毛蕊异黄酮、千层纸素 A 及芒柄花素与血液循环系统相关,建议后续则开展药代动力学研究。另外,部分成分可能存在协同作用,但其具体机制尚需进一步实验验证。建议通过体外酶抑制实验、动物模型及分子对接技术深入探究其相互作用。

综上所述,本实验研究了经典名方当归补血汤原方和小鼠 ig 后体内血清和组织分布行为,补充了原方化学成分的相关研究,填补了成分在小鼠体内各组织分布情况的空白,为当归补血汤的物质基础研究 and 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] 国家中医药管理局. 国家中医药管理局关于发布《古代

- 经典名方目录(第一批)》的通知 [EB/OL]. (2018-04-13) [2026-06-24]. https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2018-12/31/content_5429153.htm.
- [2] 曾宇, 张三印, 胡冠英. 当归补血汤的研究进展 [J]. 时珍国医国药, 2016, 27(2): 422-424.
- [3] 方春秋, 潘志. 当归补血汤现代药理作用及作用机制的研究进展 [J]. 中药材, 2024, 47(10): 2650-2656.
- [4] Zhang L, Kong H W, Song X Y, *et al.* Danggui Buxue Decoction attenuates doxorubicin-induced cardiotoxicity by inhibiting ZBP1-mediated PANoptosis *in vivo* and *in vitro* [J]. *Phytomedicine*, 2025, 145: 157037.
- [5] 蒋惠, 刘伟, 程雪梅, 等. 黄芪中皂苷类成分 UHPLC-ELSD 分析方法的建立与应用 [J]. 上海中医药杂志, 2026, 60(1):64-72+81.
- [6] 吴娇, 张驾龙, 仝芳超, 等. 当归的化学成分、药理作用及临床应用 [J]. 中医学报, 2025, 40(9): 1917-1923.
- [7] 赵禾笛. 基于补血养血作用的当归补血汤多成分血液运载与组织分布研究 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2023.
- [8] 陈森杰, 高思琦, 王星星, 等. 基于 UHPLC-Q-Orbitrap HRMS 鉴定泽泻汤化学成分及小鼠体内成分组织分布特征 [J]. 中草药, 2024, 55(24): 8336-8352.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 张安娜, 陈森杰, 周晨阳, 等. 基于 UHPLC-Q-Orbitrap-HRMS 分析柴胡清肝汤的物质基础及其体内分布特征 [J]. 中草药, 2025, 56(14): 4947-4965.
- [12] 李荣胜, 刘伟, 潘喆, 等. 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 [J]. 中草药, 2025, 56(9): 3041-3057.
- [13] 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.
- [14] Chen J, Ma H K, Meng Y J, *et al.* Analysis of the mechanism underlying diabetic wound healing acceleration by calycosin-7-glycoside using network pharmacology and molecular docking [J]. *Phytomedicine*, 2023, 114: 154773.
- [15] 白泽宇, 吴启光, 陈宇, 等. 毛蕊异黄酮抑制 NLRP3 介导的焦亡通路改善脑缺血再灌注血脑屏障损伤 [J]. 神经药理学报, 2025, 15(5): 43-44.
- [16] 周婷婷, 张燕, 刘兆国, 等. 千层纸素 A 通过调控 P4HB 蛋白介导的 hedgehog 信号抑制肝癌血管生成 [J]. 中国药师, 2022(12): 2061-2067.
- [17] 冷雨泽, 张璐莎, 孙伟, 等. 千层纸素 A 动员内皮祖细胞促进血管新生作用机制研究 [J]. 中国循证心血管医学杂志, 2022, 14(11): 1329-1333.
- [18] 马强, 欧阳心怡, 颜思阳, 等. 芒柄花素通过影响 ACSL4/LPCAT3/GPX4 表达缓解脑缺血再灌注损伤中神经元铁死亡 [J]. 湖南中医药大学学报, 2025, 45(6): 989-999.
- [19] 曹好好, 张晓霞, 许美霞. 洋芎内酯 I 上调 Nrf2 保护血脑屏障改善脓毒症大鼠的脑功能 [J]. 解剖科学进展, 2024, 30(6): 650-653.

[责任编辑 王文倩]