

## · 论著 ·

## 联用超高效液相色谱-高分辨飞行时间质谱技术对扶正化瘀胶囊化学成分快速鉴别

陶朝阳<sup>1</sup>, 邢心睿<sup>2</sup>, 陈 思<sup>3</sup>, 曹 奇<sup>2</sup>, 丁德英<sup>2</sup>, 朱臻宇<sup>2</sup> (1. 西藏军区总医院药物制剂研究中心, 西藏 拉萨 8500071; 2. 海军军医大学药学院, 上海 200433; 3. 解放军第 210 医院, 辽宁 大连 116000)

**[摘要]** **目的** 运用超高效液相色谱-高分辨飞行时间质谱(UHPLC-TOF/MS)联用技术鉴别扶正化瘀胶囊中化学成分。**方法** 色谱分离采用 ACQUITY UPLCHSS T3 柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); 流动相 0.1% 甲酸水溶液(A)-0.1% 甲酸乙腈溶液(B), 梯度洗脱条件: 0~3 min, 2%B; 3~18 min, 2%~50%B; 18~22 min, 50%~95%B; 22~25 min, 95%B。平衡时间为 10 min, 流速为 0.4 ml/min, 分析时间为 25 min。质谱定性采用电喷雾离子源, 正/负离子模式扫描, 采集范围 100~1 100 m/z。**结果** 正/负离子模式下, 一次性鉴别出 154 个成分, 其中, 正、负离子模式下均有响应的有 28 个。**结论** 较全面地阐明了扶正化瘀胶囊的成分组成, 为该复方的深入研究奠定了基础。

**[关键词]** 扶正化瘀胶囊; 鉴别; 化学成分

**[中图分类号]** R284.1

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 1006-0111(2019)05-0406-10

**[DOI]** 10.3969/j.issn.1006-0111.2019.05.005

## Rapid identification of chemical constituents of Fuzheng Huayu capsules by UHPLC-TOF/MS

TAO Chaoyang<sup>1</sup>, XING Xinrui<sup>2</sup>, CHEN Si<sup>3</sup>, CAO Qi<sup>2</sup>, DING Deying<sup>2</sup>, ZHU Zhenyu<sup>2</sup> (1. Research Center of Pharmaceutical Preparation, Tibet Military General Hospital, Lhasa 8500771, China; 2. Department of Pharmacy, Naval Medical University, Shanghai 200433, China; 3. No. 210 Hospital of PLA, Dalian 116000, China)

**[Abstract]** **Objective** To identify the chemical constituents in Fuzheng Huayu capsule by ultra performance liquid chromatography-high resolution time of flight mass spectrometry (UHPLC-TOF/MS). **Methods** ACQUITY UPLCHSS T3 (2.1 mm × 100mm, 1.8 μm) was used to chromatographic separation; mobile phase 0.1% formic acid aqueous solution(A) - 0.1% formic acid acetonitrile solution(B), gradient elution conditions: 0-3min, 2% B; 3-18 min, 2%-50% B; 18-22 min, 50%-95% B; 22-25 min, 95% B. The equilibration time was 10 min, the flow rate was 0.40 ml/min, and the analysis time was 25 min. Mass spectrometry was performed by an electrospray ion source using a positive-negative ion mode scan with a range of 100-1 100 m/z. **Results** 154 components were identified at one time, of which 28 were positive and negative ion modes. **Conclusion** The composition of Fuzheng Huayu capsule was comprehensively clarified in this study, which laid a foundation for further research of this compound.

**[Key words]** Fuzheng Huayu capsule; identification; chemical composition

扶正化瘀胶囊(旧名肝平胶囊、扶正化瘀方、319方)是由上海中医药大学经过 20 余年研究, 采用现代技术自主研发生产的复方中成药, 该方由丹参、桃仁、五味子、冬虫夏草、绞股蓝、松花粉六味药材组成, 丹参在方中活血祛瘀作为君药; 冬虫夏草补虚

损、益精气, 桃仁助丹参活血祛瘀, 共为臣药; 松花粉益气润燥, 绞股蓝清热解暑, 共为佐药; 五味子味酸, 为引经使药<sup>[3-4, 10, 16]</sup>。该药针对肝纤维化血瘀研制, 临床治疗效果显著, 是国家“八五”科技攻关成果, 受国家发明专利保护, 已获得国家中药Ⅲ类新药证书。扶正化瘀片于 2006 年通过美国食品和药品监督管理局审批, 免于 I 期临床, 直接进入 II 期临床实验; 2013 年该复方圆满完成 II 期临床实验, 使扶正化瘀片成为肝病领域第一个通过美国 II 期临床试验的中成药, 也有望成为首个获准进入美国主流医药市场的复方中药。

该复方在我国已使用多年, 但由于其组分复杂,

**[基金项目]** 国家自然科学基金(81773683)

**[作者简介]** 陶朝阳, 主管药师, 研究方向: 天然药物化学和制剂研发, Tel: (089)16858350, Email: taozhaoyang73@163.com

**[通讯作者]** 朱臻宇, 副教授, 研究方向: 中药复杂体系信息获取技术以及质量控制与评价方法研究, Tel: (021)81871335, Email: zzyzy-fzhu@163.com

一直缺乏系统性研究, 尽管目前关于该复方作用机制的报道较多<sup>[1-2,5-8]</sup>, 但是整个复方的化学成分还未见报道。因此, 明确扶正化瘀胶囊各个组分的化学成分对于深入研究该复方治疗效果、阐明各个组分发挥作用的机制疗效具有重要意义。

UHPLC 和 Q-TOF/MS 的串联技术在中药复方等复杂体系研究中占有一定优势, 该技术集色谱的高效分离能力和质谱的高灵敏、高分辨、强定性能力于一体, 已经成为中药复方化学成分分析和鉴定的有效手段之一<sup>[12-14]</sup>。本实验采用 UHPLC-QT-TOF/MS 技术首次对扶正化瘀胶囊中的化学成分进行快速分析, 并对各个成分进行药材归属, 进一步阐明了扶正化瘀胶囊的药效物质基础, 具有重要的临床意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 1290 Infinity 液相系统, 包括 G4220A 四元泵、G4226 自动进样器 G1316C 柱温箱(安捷伦科技有限公司, 美国); Agilent 6538 UHD and Accurate-Mass Q-TOF/MS 质谱仪, 配有标准电喷雾离子源 (ESI) 及 MassHunter Qualitative Analysis Software 分析工作站(安捷伦科技有限公司, 江苏南京); JY10001 十万分之一电子天平(精密科学仪器有限公司, 上海); Heal Force SMART-N 超纯水机(力康生物医疗科技控股有限公司, 香港); Micro 17 高速离心机(Thermo Fisher Scientific, 美国); 甲醇、乙腈均为色谱纯(Merck, 德国), 甲酸为色谱级(ROE scientific INC, 美国), 水为实验室制备的超纯水, 其他试剂均为分析级。

### 1.2 药品与试剂

丹酚酸 B、二氢丹参酮 I、丹酚酸 A、丹参酮 II A、苦杏仁苷、腺苷、虫草素、五味子醇甲、五味子乙素、五味子酯甲、山柰酚对照品(一飞生物科技有限公司, 上海, 纯度 $\geq 98\%$ )。扶正化瘀胶囊(上海黄海制药有限责任公司)购自益丰大药房, 批号: 161220、170640、171116。

### 1.3 对照品溶液制备

分别用毛细管蘸取约 0.1 mg 的丹酚酸 B、二氢丹参酮 I、丹酚酸 A、丹参酮 II A、苦杏仁苷、虫草素、五味子醇甲、五味子乙素、五味子酯甲、山柰酚对照品置于 200  $\mu$ l 的甲醇溶液中制成对照品混合溶液。

### 1.4 供试品溶液制备

精密称取扶正化瘀胶囊内容物 0.5 g, 置于 25 ml 棕色具塞量瓶中, 加入 25 ml 甲醇适量溶解, 超声(功率: 300 W, 频率: 40 kHz)处理 60 min, 补足减失的甲醇, 室温放置 20 min, 过 0.45  $\mu$ m 微孔滤膜, 取续滤液于离心管中, 于 16 000 r/min 离心 10 min, 取上清液, 即得扶正化瘀胶囊样品溶液。

### 1.5 色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLCHSS T3(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.8  $\mu$ m, Waters Corporation, Ireland)。流动相采用 0.1% 甲酸水溶液(A)-0.1% 甲酸乙腈溶液(B)。梯度洗脱条件: 0~3 min, 2% B; 3~18 min, 2%~50% B; 18~22 min, 50%~95% B; 22~25 min, 95% B。平衡时间为 10 min, 流速为 0.4 ml/min, 分析所用时间为 25 min。进样体积设置为 3  $\mu$ l, 柱温箱温度为 40  $^{\circ}$ C, 自动进样器的温度为 4  $^{\circ}$ C。

### 1.6 质谱条件

电喷雾离子源采用正/负离子模式。正离子模式条件: 毛细管电压 4 V; 干燥气体流速 11 L/min; 干燥气体温度 350  $^{\circ}$ C; 雾化器压力 45 psig; 碎片电压 120 V; Skimmer 电压 60 V。质谱采集范围 100~1 100  $m/z$ , 参比离子  $m/z$  为 121.0509。

### 1.7 扶正化瘀胶囊化学成分数据库的建立

根据国内外已有的专业数据库 TCM@taiwan、TCMID(traditional Chinese medicine integrative database)和上海中科院化学专业数据库及相关研究文献, 共收集了扶正化瘀胶囊六味药材中 801 个化学成分。利用 Agilent 公司研发的 Formula-Database-Generator 软件, 通过各化学成分包含碳、氢、氧的个数, 计算化合物精确的相对分子质量, 建立化学成分分子式和相对分子质量的数据库。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试验条件优化

对于样品提取溶剂, 本实验首先采用了乙腈和甲醇 2 种提取溶剂, 结果发现甲醇提取样品的峰容量明显高于乙腈, 而且部分的主峰响应也更佳, 故放弃了使用乙腈溶剂的提取方法。

关于色谱条件考察, 本实验比较了甲醇-水和乙腈-水, 实验结果显示乙腈-水的洗脱系统优于甲醇-水, 而且各峰之间的分离效果更好。加入 0.1% 的

甲酸可以提高峰响应,还可以改善峰拖尾,因此采用0.1%甲酸水溶液-0.1%甲酸乙腈溶液的洗脱系统。

## 2.2 扶正化癆胶囊总离子流图

精密吸取扶正化癆胶囊供试品溶液和对照品

混合溶液 200  $\mu$ l 置进样小瓶,按照上述色谱和质谱的测试条件进行样品分析,得到扶正化癆方样品溶液正、负离子模式下的总离子流图,如图 1 所示。

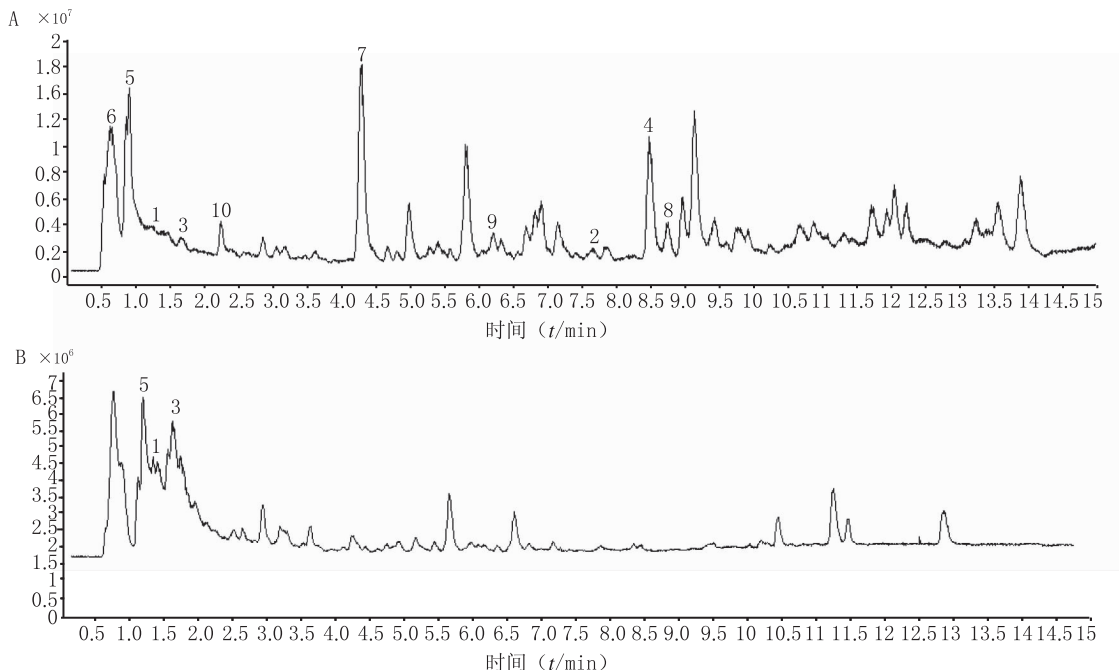


图 1 扶正化癆胶囊供试品 TOF/MS 总离子流图

A. 正离子模式;B. 负离子模式

1. 丹酚酸 B;2. 二氢丹参酮 I;3. 丹酚酸 A;4. 丹参酮 II A;5. 苦杏仁苷;  
6. 虫草素;7. 五味子醇甲;8. 五味子乙素;9. 五味子酯甲;10. 山柰酚

## 2.3 利用对照品鉴别扶正化癆胶囊中的化合物

实验中利用已有的对照品,无差别鉴别出丹酚酸 B(峰 1)、二氢丹参酮 I(峰 2)、丹酚酸 A(峰 3)、丹参酮 II A(峰 4)、苦杏仁苷(峰 5)、虫草素(峰 6)、五味子醇甲(峰 7)、五味子乙素(峰 8)、五味子酯甲(峰 9)、山柰酚(峰 10),对照品混合溶液正离子模式下的总离子流图如图 2A,丹参酮 II A、二氢丹参酮 I 在扶正化癆胶囊供试品和对照品混合溶液正离子模式下提取离子流图,如图 2B、图 2D 和图 2C、图 2E。

## 2.4 化合物鉴别的方法

以正离子模式下 4 号峰丹参酮 II A 为例介绍扶正化癆胶囊中色谱峰的鉴别过程。TIC 图中的保留时间为 8.751 min(图 2B)的色谱峰显示的准分子离子为 295.136 2,利用 Qualitative Analysis 软件分析工具计算精确质量数的可能的元素组成(<5 ppm),结合数据库中已知化合物的质荷比,初步确定分子式为  $C_{19}H_{18}O_3$ 。通过计算该准分子离子的核素分布情况,从图 3A 可以看出同位素分布的理论值与

实际值恰好吻合,确定此峰为丹参酮 II A。同理可得该模式下 2 号峰二氢丹参酮 I 的解析过程,如图 3B。

## 2.5 扶正化癆胶囊中化学成分的鉴别结果

根据飞行时间质谱测得的精确的相对分子质量,比对所建的扶正化癆胶囊化学成分数据库,应用 Qualitative Analysis 质谱分析软件计算分子组成,将理论值与实测值进行比对,结合上述对照品鉴别结果及相关文献报道<sup>[9,11,15]</sup>,对扶正化癆胶囊在正/负离子模式下所得色谱图中色谱峰分析,在正离子模式下初步鉴别出 115 个化学成分,结果见表 1。在负离子模式下初步鉴别出 66 个化学成分,结果见表 2。其中,正、负离子模式下均有响应的有 28 个(表中标#)。对于部分为未区分的同分异构体,后期可考虑调节碎片电压得到化合物的裂解规律进而区分。对于化学成分的药材归属,由表 1 和表 2 可见,对于峰容量较大和响应强度较高的化学成分主要集中于君药丹参,臣药冬虫夏草和桃仁,符合中药复方配伍原则。

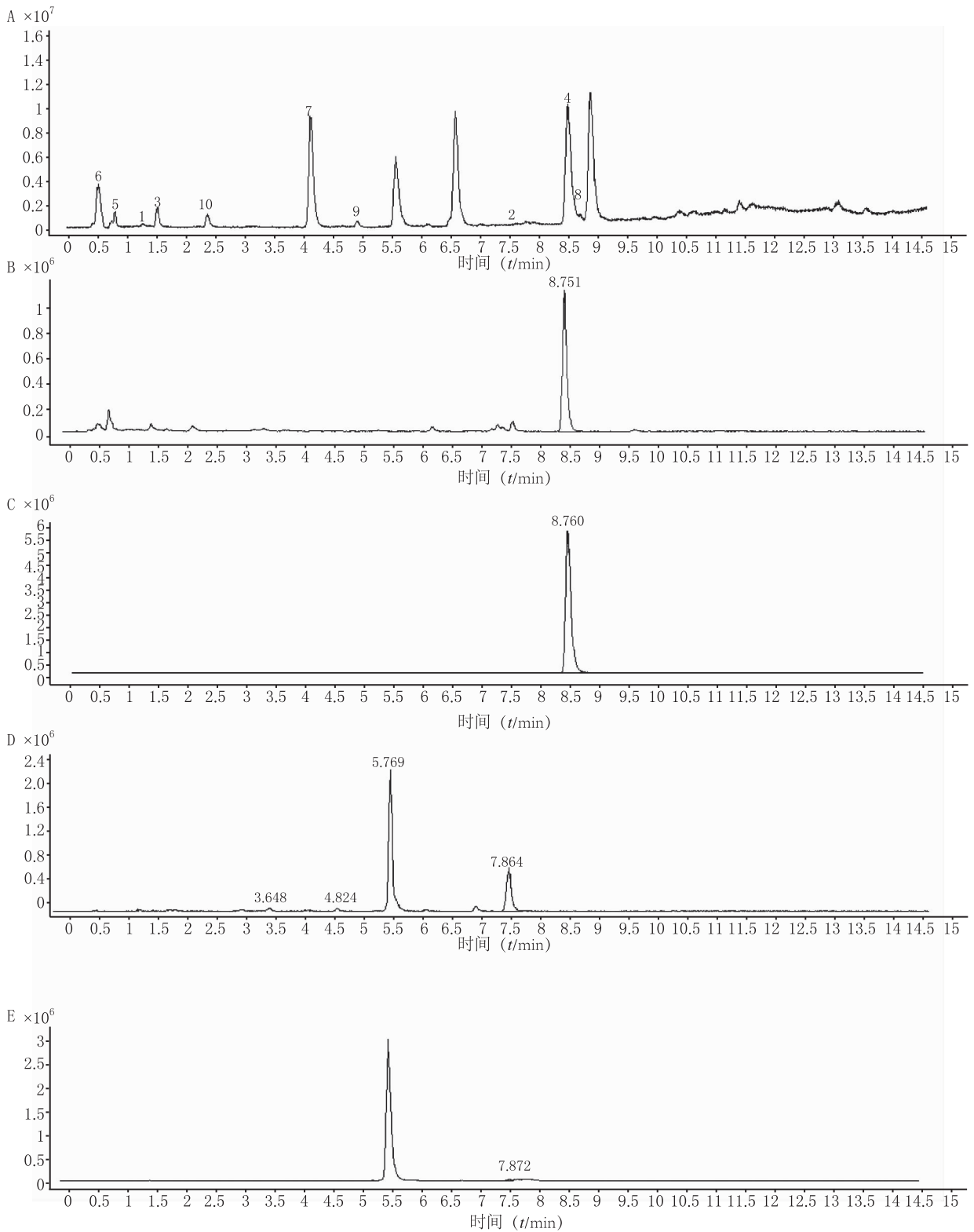


图2 扶正化癆胶囊供试品、对照品溶液的总离子流图和提取离子流图

A. 对照品混合溶液正离子模式下总离子流图; B. 扶正化癆胶囊供试品溶液对丹参酮II A提取离子流图;  
C. 对照品混合溶液对丹参酮II A提取离子流图; D. 扶正化癆胶囊供试品溶液对二氢丹参酮I提取离子流图;  
E. 对照品混合溶液对二氢丹参酮I提取离子流图

1. 丹酚酸B; 2. 二氢丹参酮I; 3. 丹酚酸A; 4. 丹参酮II A; 5. 苦杏仁苷; 6. 虫草素;  
7. 五味子醇甲; 8. 五味子乙素; 9. 五味子酯甲; 10. 山柰酚

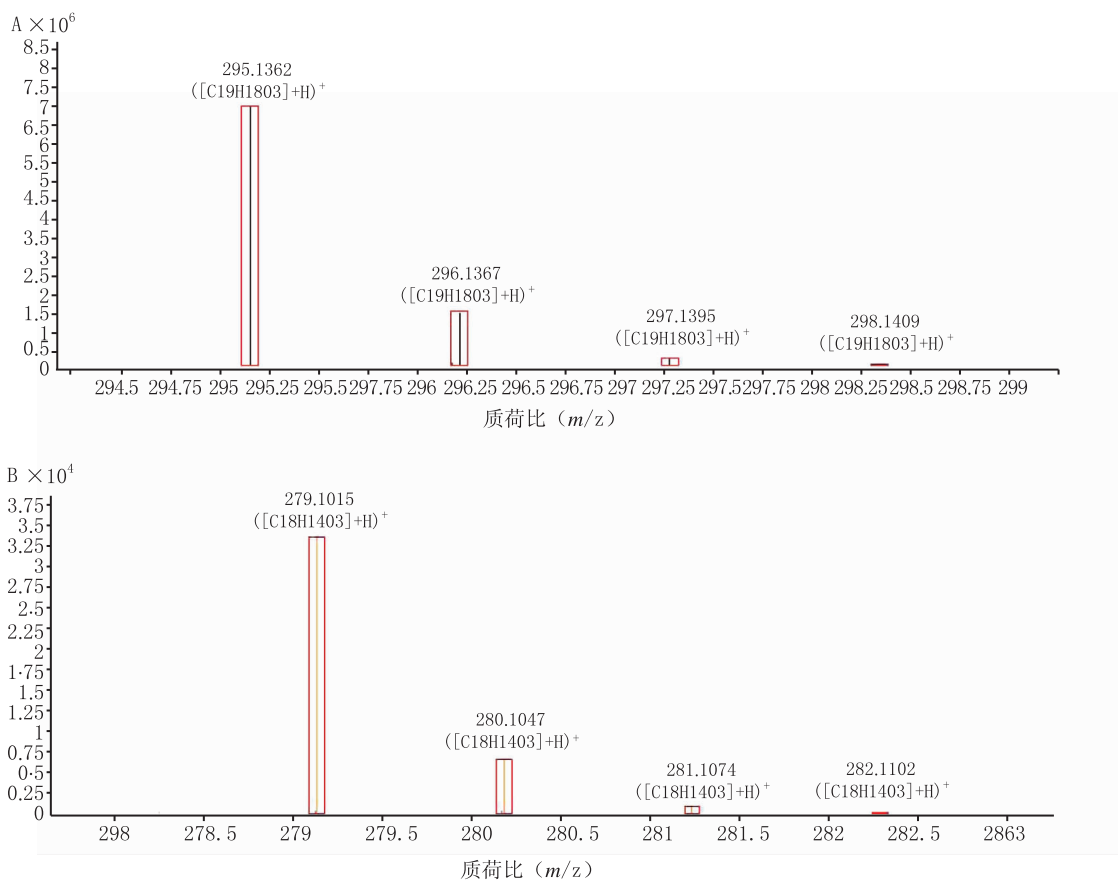


图3 正离子模式下化合物准确相对分子质量及同位素分布图

A. 丹参酮 II A; B. 二氢丹参酮 I

表1 扶正化瘀胶囊中化学成分的正离子模式鉴别结果

编号	保留时间 (t/min)	化合物名称	化学式	M+X	理论分子量 (m/z)	实际分子量 (m/z)	误差 (/10 <sup>-6</sup> )	归属药材
C1	1.118	ferulic acid	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	195.066 5	195.065 8	-1	Salviamiltiorrhiza Bge.
C2	1.693	ziganein	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	255.066 7	255.065	0.42	Salviamiltiorrhiza Bge.
C3	6.615	dihydrokaranone	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	(M+H) <sup>+</sup>	219.174	219.174 2	0.28	Salviamiltiorrhiza Bge.
C4	3.229	dihydrontanshinone	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	283.096 8	283.097 2	-2.31	Salviamiltiorrhiza Bge.
C5	6.713	danshen spiroketallactone	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	269.117 2	269.117 3	-1.74	Salviamiltiorrhiza Bge.
C6	7.264	isotanshinone I	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	277.086 1	277.086 6	-2.26	Salviamiltiorrhiza Bge.
C7	3.139	monohydroxytanshinone I	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	293.081 1	293.080 5	1.3	Salviamiltiorrhiza Bge.
C8	1.266	salvianolic acid G <sup>#</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	341.065 7	341.065 3	0.05	Salviamiltiorrhiza Bge.
C9	7.847	dihydrodanshinone I*	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	279.102	279.101 8	-0.04	Salviamiltiorrhiza Bge.
C10	5.522	3-hydroxymethylenetan-shinquinone	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	295.096 9	295.096 2	-1.31	Salviamiltiorrhiza Bge.
C11	7.617	miltirone I	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	265.122 3	265.121 7	1.78	Salviamiltiorrhiza Bge.
C12	6.138	1, 2, 15, 16-tetrahydrotan-shinone I	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	281.117 2	281.116 7	0.99	Salviamiltiorrhiza Bge.
C13	4.84	(+)-danshexinkun A	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	297.112 4	297.112 2	-1.94	Salviamiltiorrhiza Bge.
C14	2.35	kaempferol* <sup>#</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	313.108 3	313.106 8	1.36	Salviamiltiorrhiza Bge.
C15	5.317	4-methylenemiltirone	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	267.138 3	267.138 2	-0.16	Salviamiltiorrhiza Bge.
C16	1.2	ttanshindiol B	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	315.120 6	315.122 1	-0.53	Salviamiltiorrhiza Bge.
C17	9.138	salvinone	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	269.153 9	269.153 7	-2.67	Salviamiltiorrhiza Bge.

(续表 1)

编号	保留时间 (t/min)	化合物名称	化学式	M+X	理论分子量 (m/z)	实际分子量 (m/z)	误差 (/10 <sup>-6</sup> )	归属药材
C18	4.306	salvianonol <sup>#</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	301.1435	301.144	-2.06	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C19	8.094	epicryptoacetalide	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	287.1644	287.1642	-0.88	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C20	5.974	przewalskin	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	273.1849	273.1844	2.39	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C21	8.036	Δ1-dehydrotanshinone	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	293.1175	293.1172	-0.61	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C22	4.799	tanshinaldehyde II	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	309.1125	309.1128	-1.73	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C23	8.825	tanshinone IIA	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	295.1329	295.1331	-0.52	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C24	8.809	isotanshinone IIA	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	295.1328	295.1335	-1.77	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C25	4.142	1-ketoisocryptotanshinone	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	311.1273	311.1275	-0.25	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C26	4.791	3-hydroxytanshinone IIB	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	327.1236	327.1236	-2.6	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C27	8.464	1,2-didehydromiltirone	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	281.154	281.1531	0.8	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C28	5.251	cryptotanshinone	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	297.1479	297.1488	-1.06	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C29	5.662	17-hydroxycryptotanshinone	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	313.1436	313.1441	-2.06	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C30	9.162	miltirone	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	283.1706	283.1696	-1.19	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C31	4.996	miltipolone	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	301.1798	301.18	1.92	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C32	4.1	paramiltioic acid <sup>#</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	333.1704	333.1707	-1.5	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C33	6.401	methyl tanshinonate	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	339.1228	339.1233	-1.65	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C34	4.881	danshenspiroketallactone	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	341.1374	341.1385	-1.05	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C35	4.971	salvinal	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	357.1342	357.1346	-1.57	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C36	7.363	1-oxomiltirone	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	311.1643	311.1642	-0.05	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C37	4.47	5,6-dehydrosugiol <sup>#</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	299.2007	299.2008	-0.71	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C38	6.566	6,12-dihydroxyabieta-5,8,11,13-tetraen-7-one	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	315.1956	315.1962	-2.2	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C39	1.142	baicalin	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>11</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	447.0927	447.0917	0.45	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C40	11.726	salvianen	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	320.1644	320.1644	0.26	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C41	11.627	salvianan	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> N O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	322.1801	322.181	-2.46	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C42	12.342	urushio III	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	317.2475	317.2477	-0.73	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C43	4.215	2alpha-acetoxysugiol	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	359.2194	359.2198	2.92	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C44	6.812	heteratisine	C <sub>22</sub> H <sub>33</sub> N O <sub>5</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	392.2441	392.2429	-0.21	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C45	1.381	salvianolic acid A* <sup>#</sup>	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	495.1297	495.1267	2.25	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C46	1.29	salvianolic acid B* <sup>#</sup>	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> O <sub>16</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	718.1562	719.161	-1.33	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C47	1.849	dimethyl lithospermate <sup>#</sup>	C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	567.1504	567.1506	-0.53	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C48	1.734	oleanolic acid	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	457.3673	457.3688	-1.03	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C49	0.994	protocatechualdehyde <sup>#</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	139.0393	139.0389	1.5	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C50	0.838	uracil	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	113.0342	113.0343	1.91	<i>Cordyceps sinensis</i>
C51	0.756	cordycepin <sup>#</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	252.1091	252.1081	1.99	<i>Cordyceps sinensis</i>
C52	4.519	octadecanoic acid <sup>#</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	(M+NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	302.3022	302.3056	-0.23	<i>Cordyceps sinensis</i>
C53	0.814	niacin	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	124.0389	124.0393	-0.43	<i>Cordyceps sinensis</i>
C54	0.723	aspartic acid	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N O <sub>4</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	134.0446	134.045	1.2	<i>Cordyceps sinensis</i>
C55	9.335	oleic acid <sup>#</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	(M+NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	300.2893	300.2891	1.3	<i>Cordyceps sinensis</i>
C56	6.015	linoleic acid <sup>#</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	(M+Na) <sup>+</sup>	303.2306	303.23	-2.91	<i>Cordyceps sinensis</i>
C57	0.838	guanine	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O	(M+H) <sup>+</sup>	152.0566	152.0565	2.37	<i>Cordyceps sinensis</i>
C58	0.764	alanine	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	90.0547	90.0549	0.89	<i>Cordyceps sinensis</i>
C59	4.487	ombuin	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	331.0813	331.0807	0.12	<i>Gynostemma pentaphyllum</i> (Thunb.) Makino
C60	1.192	ombuoside	C <sub>29</sub> H <sub>34</sub> O <sub>16</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	639.1923	639.1925	-0.03	<i>Gynostemma pentaphyllum</i> (Thunb.) Makino

(续表 1)

编号	保留时间 (t/min)	化合物名称	化学式	M+X	理论分子量 (m/z)	实际分子量 (m/z)	误差 (/10 <sup>-6</sup> )	归属药材
C61	0.896	rutin	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>16</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	611.162 4	611.162 3	-2.25	<i>Gynostemma pentaphyllum</i> (Thunb.) Makino
C62	1.044	isovanillic acid	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	169.049 1	169.049	2.37	<i>PollenPini</i>
C63	0.879	amygdalin* <sup>#</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> N O <sub>11</sub>	(M+NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	475.190 9	475.191 3	0.32	<i>Semen Persicae</i>
C64	5.275	GA120	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	(M+Na) <sup>+</sup>	337.141 3	337.141	0.32	<i>Semen Persicae</i>
C65	1.372	2,3-didehydro GA69	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	331.155 1	331.154 4	-0.29	<i>Semen Persicae</i>
C66	8.497	2,3-didehydro GA77	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	347.147 2	347.149 7	-2.39	<i>Semen Persicae</i>
C67	2.654	GA119 <sup>#</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	333.170 4	333.169 9	-1.25	<i>Semen Persicae</i>
C68	8.628	α-santalene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	205.194 9	205.194 7	1.16	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C69	5.366	benzoylgomisin H	C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	523.231 1	523.231 2	2.78	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C70	6.204	benzoylgomisin Q	C <sub>31</sub> H <sub>36</sub> O <sub>9</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	553.241 4	553.241 8	2.76	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C71	7.872	anwulignan <sup>#</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	329.175 1	329.174	-0.09	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C72	9.828	angeloylgomisin R	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub>	(M+Na) <sup>+</sup>	505.183 9	505.183 7	2.24	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C73	4.873	epigalbacin	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	341.138 7	341.139	-1.55	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C74	5.325	nordihydroguaiaretic acid <sup>#</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	(M+Na) <sup>+</sup>	325.141	325.140 9	-1.08	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C75	3.049	dihydroguaiaretic acid	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	331.190 6	331.190 3	-1.1	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C76	4.692	gomisin D <sup>#</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>10</sub>	(M+NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	548.251 1	548.250 6	-2.47	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C77	4.815	gomisin Q	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	389.196 2	389.196 3	-0.76	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C78	4.659	gomisin R	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>7</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	401.160 1	401.16	-1.63	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C79	5.473	pregomisin <sup>#</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	391.212	391.212 1	-1.4	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C80	6.566	gomisin K1 <sup>#</sup>	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	403.212 1	403.212 3	-1.75	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C81	9.458	schisandrin C	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	385.165	385.165 2	-1.25	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C82	8.916	gomisin L1 methyl ether	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	401.195 3	401.196 9	-2.29	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C83	7.856	gomisin L2	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	387.180 4	387.181	-1.62	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C84	8.455	1-(1, 5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl benzene <sup>#</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	203.179 3	203.179 5	0.43	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C85	8.538	1,1α,2,4,6,7,7α,7β-octa-hydro-1, 1, 7, 7α-tetra-methyl-5h-cyclopropa (α)-naphthalen-5-one	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	(M+H) <sup>+</sup>	219.174 1	219.174 3	-0.35	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C86	2.309	1, 2, 3, 3alpha, 8, 8alpha-hexahydro-2, 2, 8-trimethyl-5, 6-azulenedimethanol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	237.184 7	237.185 4	-2.05	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C87	7.494	tigloylgomisin H	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub>	(M+Na) <sup>+</sup>	523.230 3	523.230 1	-0.08	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C88	5.884	tigloylgomisin Q	C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> O <sub>9</sub>	(M+NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	548.285 8	548.286 7	-2.34	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C89	9.195	angeloyl gomisin O <sup>#</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub>	(M+Na) <sup>+</sup>	537.188 9	521.215 6	-1.16	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C90	3.238	anwuweizicacid	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	457.367 3	457.368	-1.72	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C91	7.741	benzoylgomisin O	C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> O <sub>7</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	493.220 5	493.220 9	2.48	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C92	7.593	gomisin C	C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> O <sub>9</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	537.210 1	537.210 6	2.53	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C93	9.327	benzoylisogomisin O	C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub>	(M+Na) <sup>+</sup>	543.199 4	543.199 3	-0.05	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C94	4.396	citral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	(M+H) <sup>+</sup>	153.127	153.127 3	0.21	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C95	8.562	schisandrin A* <sup>#</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub>	(M+NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	434.253 8	434.254 5	-0.83	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C96	4.988	gomisin O	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> O <sub>7</sub>	(M+Na) <sup>+</sup>	439.172 9	439.173 3	-1.44	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C97	3.049	geranyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	197.153 1	197.153 6	0.38	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C98	5.349	gomisin B <sup>#</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>9</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	515.227 6	515.228 7	-2	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C99	8.981	gomisin H	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> O <sub>7</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	419.207 2	419.207	-2.83	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C100	3.221	hexahydrocurcumin	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	375.180 1	375.181 3	-2.89	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C101	0.625	isolychnose <sup>#</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> O <sub>21</sub>	(M+K) <sup>+</sup>	705.188 1	705.187 8	-2.97	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus

(续表 1)

编号	保留时间 (t/min)	化合物名称	化学式	M+X	理论分子量 (m/z)	实际分子量 (m/z)	误差 (/10 <sup>-6</sup> )	归属药材
C102	4.24	isochisandrin	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>7</sub>	(M+Na) <sup>+</sup>	455.204 2	455.204 6	-1.05	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C103	3.616	longispinogenin	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	459.382 5	459.383 1	0.39	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C104	7.905	beta-santalol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	(M+NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	238.216 8	238.217 1	-2.89	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C105	1.898	p-cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	135.116 4	135.116 6	1.31	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C106	1.003	rugosal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	(M+NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	284.185 6	284.185 5	0.45	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C107	6.681	santlic acid	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	252.195 7	235.168 8	0.9	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C108	4.635	schisandrone	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	357.171	357.171 9	-2.34	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C109	9.072	schisanhenol acetate <sup>#</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> O <sub>7</sub>	(M+Na) <sup>+</sup>	467.204 2	467.204	0.19	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C110	3.624	schisanol	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	455.352 1	455.352 4	-0.37	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C111	4.528	schisantherin E	C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> O <sub>9</sub>	(M+NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	556.254 3	556.254	-1.83	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C112	7.568	schizandrin C <sup>#</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	369.170 1	369.169 8	0.96	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C113	3.575	vitamin E(beta)	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	(M+Na) <sup>+</sup>	439.356 6	439.355 5	-2.97	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C114	5.382	schisandrin B*	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	401.195 9	401.196 3	-1.06	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C115	6.442	schisantherin A*	C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> O <sub>9</sub>	(M+H) <sup>+</sup>	527.211 9	537.211 7	1.01	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus

注: \* 已通过对照品鉴别; # 均经正、负离子模式下鉴别

表 2 扶正化瘀胶囊中化学成分的负离子模式鉴别

编号	保留时间 (t/min)	化合物名称	化学式	M-X	理论分子量 (m/z)	实际分子量 (m/z)	误差 (/10 <sup>-6</sup> )	归属药材
C1	1.157	protocatechuic acid-3-glucoside	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>9</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	315.072 2	315.072 4	-2.86	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C2	1.568	salvianolic acid G	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	339.050 1	339.049 9	2.56	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C3	3.573	tanshindiol A	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	311.093 1	311.091 7	2.04	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C4	2.086	samaderin A	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	329.102 1	329.102 4	-0.6	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C5	3.236	salvianonol	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	299.128	299.128	0.51	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C6	7.106	miltiodiol	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	297.150 8	297.149 6	0.98	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C7	2.883	paramiltioic acid	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	331.154	331.154 9	1.34	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C8	1.354	salvianolic acid D	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>10</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	417.081 3	417.082 8	-1.45	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C9	6.211	5,6-dehydrosugiol	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	297.184 1	297.185 6	1.5	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C10	1.897	salvianolic acid A*	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	493.111 8	493.112 9	1.82	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C11	1.33	lithospermic acid	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> O <sub>12</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	537.104 3	537.104 7	-1.39	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C12	1.445	lithospermic acid mono-methyl ester	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	551.118 6	551.118 2	-0.83	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C13	2.028	dimethyl lithospermate	C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	565.134 2	565.134 8	0.42	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C14	7.558	2alpha, 3 alpha-dihydroxyurs-12-en-28-oic acid	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	471.346 8	471.349 1	1.23	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C15	4.896	19alpha, 24-dihydroxyursolic acid	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	487.341 3	487.341 9	2.42	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C16	1.453	salvianolic acid B*	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> O <sub>16</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	717.143 4	717.147 7	-1.71	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C17	2.16	ethyl lithospermate B	C <sub>38</sub> H <sub>34</sub> O <sub>16</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	745.177 6	745.176 3	1.46	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C18	11.757	3beta-O-caffeoyl-2alpha-hydroxytaraxest-12-en-28-oic acid	C <sub>39</sub> H <sub>54</sub> O <sub>7</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	633.379	633.379 4	1.21	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C19	1.147	succinic acid	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	117.019 3	117.019 1	0.49	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C20	0.714	6-hydroxymethylmiazin	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	193.036	193.036 7	-0.81	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C21	1.363	protocatechualdehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	137.023 9	137.024 2	2.01	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C22	1.215	protocatechui acid	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	153.019	153.019 3	0.7	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.



(续表 2)

编号	保留时间 (t/min)	化合物名称	化学式	M-X	理论分子量 (m/z)	实际分子量 (m/z)	误差 (/10 <sup>-6</sup> )	归属药材
C23	1.322	4-methylsalicylaldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	135.044 8	135.044 9	2.68	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C24	1.56	d(+)-(3,4-dihydroxyphenyl) lactic acid	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	197.044 6	197.045	2.28	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C25	1.297	caffeic acid	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	179.034 3	179.034 7	1.87	<i>Salviamiltiorrhiza</i> Bge.
C26	0.714	glutamic acid	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N O <sub>4</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	146.046 6	146.046 5	-2.62	<i>Cordyceps sinensis</i>
C27	9.777	ergosterol	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> O	(M+CF <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>	509.325 4	509.325 6	-2.39	<i>Cordyceps sinensis</i>
C28	0.664	arginine	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	173.104 4	173.104 7	-1.51	<i>Cordyceps sinensis</i>
C29	13.475	octadecanoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	283.263 6	283.263 6	2.47	<i>Cordyceps sinensis</i>
C30	6.975	vitamin A	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O	(M+CF <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>	399.215 7	399.215 6	-1.49	<i>Cordyceps sinensis</i>
C31	12.004	oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	281.247	281.247 6	2.58	<i>Cordyceps sinensis</i>
C32	0.878	hypoxanthine nucleoside	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	267.072 4	267.073 6	-1.09	<i>Cordyceps sinensis</i>
C33	0.705	hypoxanthine	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O	(M-H) <sup>-</sup>	135.030 6	135.030 7	2.31	<i>Cordyceps sinensis</i>
C34	0.664	cordycepin*	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	250.093 5	250.093 8	2.9	<i>Cordyceps sinensis</i>
C35	10.919	linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	279.232 1	279.232 1	2.78	<i>Cordyceps sinensis</i>
C36	0.771	malonic acid	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	103.003 7	103.003 8	-2.01	<i>Gynostemma pentaphyllum</i> (Thunb.) Makino
C37	1.831	phyllodulcin	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	(M+CF <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>	399.071 1	399.071 1	-2.61	<i>Gynostemma pentaphyllum</i> (Thunb.) Makino
C38	1.207	protocatechuic acid	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	153.019	153.019 1	1.95	<i>PollenPini</i>
C39	2.768	kaempferol*	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	285.040 4	285.040 7	0.65	<i>PollenPini</i>
C40	1.281	prunasin	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N O <sub>6</sub>	(M+COOH) <sup>-</sup>	340.102 7	340.103	2.07	<i>SemenPersicae</i>
C41	1.182	amygdalin	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> N O <sub>11</sub>	(M+COOH) <sup>-</sup>	502.156 1	502.156 6	-0.62	<i>SemenPersicae</i>
C42	13.853	campesterol-3-O-β-D-glucopyranoside	C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> O <sub>6</sub>	(M+COOH) <sup>-</sup>	607.420 2	607.420 2	-0.12	<i>SemenPersicae</i>
C43	0.689	mmethyl-α-D-fructofuranoside	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	(M+COOH) <sup>-</sup>	239.077 3	239.076 6	1.88	<i>SemenPersicae</i>
C44	0.796	coumaroyl-beta-D-glucoside	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub>	(M+CF <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>	439.086 1	439.086 4	-1.88	<i>SemenPersicae</i>
C45	2.834	GA1	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	347.148 4	347.149 6	-1.39	<i>SemenPersicae</i>
C46	2.907	GA119	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	331.154	331.154 5	1.04	<i>SemenPersicae</i>
C47	4.502	GA121-isolactone	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	345.169 4	345.169 5	2.67	<i>SemenPersicae</i>
C48	3.409	anwulignan	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	(M+COOH) <sup>-</sup>	373.165 9	373.166 2	-1.62	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C49	2.834	Nordihydroguaiaretic acid	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	(M+COOH) <sup>-</sup>	347.150 2	347.149 6	-1.6	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C50	4.789	gomisin D	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>10</sub>	(M+COOH) <sup>-</sup>	575.212 1	575.212 9	1.45	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C51	5.266	gomisin J	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	387.180 2	387.180 8	0.56	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C52	5.537	pregomisin	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	389.191 1	389.195 8	2.7	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C53	4.148	gomisin K1	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	401.195 3	401.196 7	0.55	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C54	13.401	schisandtherin D	C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> O <sub>9</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	519.165 1	519.165 5	2.78	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C55	3.285	1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl benzene	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	(M+CF <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>	315.158 5	315.158 7	-0.83	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C56	2.152	angeloyl gomisin o	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub>	(M+COOH) <sup>-</sup>	543.223 4	543.223 2	0.8	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus

(续表 2)

编号	保留时间 (t/min)	化合物名称	化学式	M-X	理论分子量 (m/z)	实际分子量 (m/z)	误差 (/10 <sup>-6</sup> )	归属药材
C57	6.203	beta-sesquiphellandrene	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	(M+ CF <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>	331.189 9	331.188 7	1.7	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C58	2.809	chamissonin diacetate	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	347.150 2	347.150 2	-1.65	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C59	5.496	clupanodonic acid	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	(M+ CF <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>	389.195 7	389.195 1	-1.98	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C60	3.811	schisandrin A	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	415.211	415.211 6	1.57	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C61	3.926	gomisin B	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>9</sub>	(M+ COOH) <sup>-</sup>	559.215 6	559.217 3	0.66	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C62	0.697	isolychnose	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> O <sub>21</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	665.217 6	665.217 1	-2.89	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C63	11.757	nigranoic acid	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	469.331 2	469.331 6	1.51	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C64	8.544	prehispanolone	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	317.210 8	317.211 4	2.12	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C65	3.359	schisanhenol acetate	C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> O <sub>7</sub>	(M+ CF <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>	557.201 6	557.200 5	-0.46	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus
C66	11.273	schizandrin C	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	367.156 9	367.156 2	-2.38	<i>Schisandra chinensis</i> Fructus

注: \* 已通过对照品鉴别; # 均经正、负离子模式下鉴别

### 3 结论

本研究首次运用 UHPLC-QTOF/MS 技术快速初步鉴别出扶正化瘀胶囊 154 个化学成分, 利用已有的标准品已成功鉴别 10 个成分, 表征了扶正化瘀胶囊的化学物质基础, 为其进一步的质量标准制订及体内药理学研究提供了前提条件, 为扶正化瘀胶囊的深入研究奠定良好基础。

### 【参考文献】

[1] CHEN Q, WU F, WANG M, et al. Transcriptional profiling and miRNA-target network analysis identify potential biomarkers for efficacy evaluation of Fuzheng-Huayu formula-treated hepatitis b caused liver cirrhosis[J]. *Int J Mol Sci*, 2016, 17(6): 883.

[2] CHENG Q, LI N, CHEN M, et al. Fuzheng Huayu inhibits carbon tetrachloride-induced liver fibrosis in mice through activating hepatic NK cells[J]. *J Ethnopharmacol*, 2013, 145(1): 175-181.

[3] LIU P. Fuzheng huayu capsule in the treatment of liver fibrosis: clinical evidence and mechanism of action[J]. *Chin J Integr Med*, 2012, 18(5): 398-400.

[4] LIU P, LIU C, XU L M, et al. Effects of Fuzheng Huayu 319 recipe on liver fibrosis in chronic hepatitis B[J]. *World J Gastroenterol*, 1998, 4(4): 348-353.

[5] TAO Y Y, YAN X C, ZHOU T, et al. Fuzheng Huayu recipe alleviates hepatic fibrosis via inhibiting TNF-alpha induced hepatocyte apoptosis [J]. *BMC Compl Altern Med*, 2014, 14, 449.

[6] WANG R Q, MI H M, LI H, et al. Modulation of IKKbeta/NF-kappaB and TGF-beta1/Smad via Fuzheng Huayu recipe

involves in prevention of nutritional steatohepatitis and fibrosis in mice[J]. *Iran J Basic Med Sci*, 2015, 18(4): 404-411.

[7] XIE H, TAO Y, LV J, et al. Proteomic analysis of the effect of fuzheng huayu recipe on fibrotic liver in rats[J]. *Evid Based Compl Alternat Med*, 2013, 2013, 972863.

[8] XING X, CHEN S, LI L, et al. The active components of Fuzheng Huayu Formula and their potential mechanism of action in inhibiting the hepatic stellate cells viability - a network pharmacology and transcriptomics approach[J]. *Front Pharmacol*, 2018, 9, 525.

[9] 陈珏蓓, 马文彪, 王月红. HPLC法测定心舒乐片中丹参酮 II A、羟基红花黄色素 A、苦杏仁苷[J]. *中成药*, 2012, 34(3): 490-494.

[10] 范小云, 吴青芸. 扶正化瘀胶囊治疗慢性乙型肝炎肝纤维化 60 例疗效分析[J]. *中国医药指南*, 2012, 10(18): 272-273.

[11] 官玲花. HPLC法同时测定仙灵骨葆胶囊中二氢丹参酮 I、隐丹参酮、丹参酮 I 和丹参酮 II\_A 的含量[J]. *中国药房*, 2013, 24(32): 3056-3058.

[12] 马琳, 黄小方, 欧阳辉. UHPLC/Q-TOF-MS/MS 快速鉴定陈皮化学成分[J]. *亚太传统医药*, 2015, 11(19): 33-37.

[13] 夏爱军, 李玲, 董昕. UHPLC-Q-TOF/MS 技术应用于中药旱莲草化学成分研究[J]. *解放军药学学报*, 2012, 28(5): 404-407.

[14] 张启云, 彭国梅, 李冰涛, 等. UHPLC-Q-TOF/MS 技术分析葛根醇提液中化学成分[J]. *中药新药与临床药理*, 2017, 28(4): 513-518.

[15] 张淑瑜. 复方汉防己颗粒中丹参酮 II A 的成分鉴别和含量测定[J]. *药学实践杂志*, 2013, 31(3): 228-230.

[16] 赵长青, 吴艺青, 徐列明. 扶正化瘀胶囊抗肝纤维化的临床疗效和作用机制[J]. *中西医结合学报*, 2006, 4(5): 467-472.

【收稿日期】 2019-01-09 【修回日期】 2019-03-29  
【本文编辑】 李睿旻