

中图分类号: R932; R284.1; R286.0 文献标志码: A 文章编号: 1006-4931(2026)09-0073-09  
doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2026.09.015



# 超高效液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱法分析三黄洗剂成分\*

邹效<sup>1</sup>, 杨婷婷<sup>2</sup>, 耿光庆<sup>3△</sup>

(1. 青海大学医学院, 青海 西宁 810000; 2. 青海省大通回族土族自治县中医院, 青海 西宁 810000;  
3. 青海省中医院, 青海 西宁 810000)

**摘要:**目的 建立分析三黄洗剂成分的超高效液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱(UPLC-Q-TOF-MS/MS)法。方法 色谱柱为 Waters CORTECS UPLC C<sub>18</sub> 柱(100 mm × 2.1 mm, 1.6 μm), 流动相为 0.1% 甲酸水-乙腈(梯度洗脱), 流速为 0.25 mL/min, 柱温为 45 °C, 进样量为 2 μL; 采用电喷雾电离(ESI)离子源, 以正、负离子模式采集数据, 根据保留时间、精确质量数、碎片离子信息结合对照品及相关文献报道比对鉴定。结果 共鉴定出 68 种成分, 其中黄酮类 35 种、生物碱类 13 种、蒽醌类 9 种、有机酸类 7 种、三萜类 2 种、苯丙素类 1 种、多酚类 1 种。结论 该方法稳定、可靠, 可用于三黄洗剂化学成分的系统分析, 为其药效物质基础研究和完善质量控制标准奠定了基础。

**关键词:** 三黄洗剂; 超高效液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱法; 成分分析

## Component Analysis of Sanhuang Lotion by UPLC - Q - TOF - MS / MS

ZOU Xiao<sup>1</sup>, YANG Tingting<sup>2</sup>, GENG Guangqing<sup>3△</sup>

(1. Medical College of Qinghai University, Xining, Qinghai 810000, China; 2. Datong Hui and Tu Autonomous County Hospital of Traditional Chinese Medicine, Xining, Qinghai 810000, China; 3. Qinghai Provincial Hospital of Traditional Chinese Medicine, Xining, Qinghai 810000, China)

**Abstract: Objective** To establish an ultra performance liquid chromatography - quadrupole - time - of - flight tandem mass spectrometry (UPLC - Q - TOF - MS / MS) method for the analysis of components in Sanhuang Lotion. **Methods** The chromatographic column was Waters CORTECS UPLC C<sub>18</sub> column (100 mm × 2.1 mm, 1.6 μm), the mobile phase was 0.1% formic acid water - acetonitrile (gradient elution), the flow rate was 0.25 mL / min, the column temperature was 45 °C, and the injection volume was 2 μL. Electrospray ionization (ESI) was used in both positive and negative ion modes for data acquisition. The components were identified by comparing their retention times, accurate masses, and fragment ion information with corresponding reference standards and relevant literature. **Results** Sixty - eight components were identified from Sanhuang Lotion, including thirty - five flavonoids, thirteen alkaloids, nine anthraquinones, seven organic acids, two triterpenoids, one phenylpropanoid, and one polyphenol. **Conclusion** The method is stable and reliable, which can systematically identify the chemical components in Sanhuang Lotion, and lay a foundation for pharmacological active substances and the improvement of quality control standards.

**Key words:** Sanhuang Lotion; UPLC - Q - TOF - MS / MS; component analysis

三黄洗剂由大黄、黄柏、黄芩、苦参4味中药材组方, 为中医外科学经典外用方剂, 具有清热燥湿、杀虫止痒功效, 适用于急性炎症、感染性皮肤病及伴红肿、热痛、瘙痒、渗液等症。三黄洗剂作为青海高原地区皮肤病防治的特色制剂(青药制备字 Z20210119000), 临床疗效良好。但其药效物质基础尚未明确, 制约其制剂质量控制标准的完善及作用机制的深入研究。虽存在同名异方, 但目前针对此特定组方三黄洗剂整体成分的研究较少。超高效液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱(UPLC-Q-TOF-MS/MS)法凭借高分离能力、精确质量数及多级质谱解析优势, 已成为复杂中药体系成分分析的有效手段。为保证三黄洗剂的均一性、有效性和安全性, 本研究中建立了分析三黄洗剂成分的

UPLC-Q-TOF-MS/MS法, 为其质量控制提供参考。现报道如下。

### 1 仪器与试剂

#### 1.1 仪器

Agilent 1290 II 型 UPLC 仪, G6546A 型 Q-TOF-MS/MS 仪(美国 Agilent 公司); EX225DZH / AD 型电子天平(奥豪斯仪器 <上海> 有限公司, 精度为 0.01 mg); Milli-Q Direct16 型超纯水仪(美国 Millipore 公司); KQ-500DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司, 功率为 500 W, 频率为 40 kHz)。

#### 1.2 试剂

三黄洗剂(青海省中医院院内制剂, 批号为 050643); 黄柏碱对照品(批号为 111895-201202, 含量为

\*基金项目: 青海省卫生健康委员会中(藏)医药科研课题项目[Z2025001]。

第一作者: 邹效, 男, 硕士, 住院医师, 研究方向为中医药防治皮肤疾病, (电子信箱)947021633@qq.com。

△通信作者: 耿光庆, 男, 大学本科, 主任医师, 研究方向为中医药防治高原皮肤疾病, (电子信箱)2849289005@qq.com。

93.9%),小檗碱对照品(批号为110713-202316,含量为94.9%),黄芩苷对照品(批号为110715-200514,含量为94.9%),槲皮素对照品(批号为100081-200406,含量为97.3%),汉黄芩苷对照品(批号为112002-201702,含量为98.5%),芹菜素对照品(批号为111901-202004,含量为99.4%),黄芩素对照品(批号为111595-201808,含量为97.9%),汉黄芩素对照品(批号为111514-201706,含量为93.4%),大黄素对照品(批号为110756-200110,含量为93.4%),大黄酚对照品(批号为110796-201118,含量为99.5%),均购自中国食品药品检定研究院;药根碱对照品(批号为N031B231067,含量 $\geq$ 98%),大黄素甲醚对照品(批号为M081B214534,含量 $\geq$ 98%),苦参碱对照品(批号为D091B234418,含量 $\geq$ 98%),均购自上海源叶生物科技有限公司;甲醇、乙腈、超纯水均为LC-MS级色谱纯,甲酸为色谱纯。

## 2 方法与结果

### 2.1 试验条件

#### 2.1.1 色谱条件

色谱柱: Waters CORTECS UPLC C<sub>18</sub>柱(100 mm × 2.1 mm, 1.6  $\mu$ m);流动相: 0.1% 甲酸水(A) - 乙腈(B), 梯度洗脱(0~10 min时 10%B, 10~20 min时 10%B → 27%B, 20~38 min时 27%B → 38%B, 38~40 min时 38%B → 50%B, 40~46 min时 50%B → 53%B);流速: 0.25 mL/min;柱温: 45  $^{\circ}$ C;进样量: 2  $\mu$ L。

#### 2.1.2 质谱条件

采集模式: 采用电喷雾电离(ESI)离子源,以正、负离子模式采集数据;干燥气温度: 350  $^{\circ}$ C;干燥气流速: 10 L/min;雾化气压力: 35 psi;鞘气温度: 350  $^{\circ}$ C;鞘气流速: 12 L/min;毛细管电压: 4.0 kV(ESI<sup>+</sup>)和 3.5 kV(ESI<sup>-</sup>);一级质谱选择MS模式,二级质谱选择Auto-MS/MS模式,质量扫描范围均为质荷比( $m/z$ )100~2000;碰撞能: 15, 20, 25, 30 eV。

### 2.2 溶液制备

分别取黄柏碱、小檗碱、黄芩苷、槲皮素、汉黄芩

苷、芹菜素、黄芩素、汉黄芩素、大黄素、大黄酚、药根碱、大黄素甲醚、苦参碱对照品粉末各适量,精密称定,分别加甲醇制成质量浓度均为 1.0 mg/mL 的对照品母液;分别取各对照品母液适量,加 50% 甲醇制成质量浓度均为 1.0  $\mu$ g/mL 的混合对照品溶液。取三黄洗剂样品约 1.0 g,加 50% 甲醇 25 mL,超声处理(功率为 250 W,频率为 40 kHz)30 min,摇匀,静置,取上清液,离心(转速为 12 000 r/min)10 min,0.22  $\mu$ m 微孔滤膜过滤,取续滤液,即得供试品溶液 I。精密吸取续滤液 1 mL,置 5 mL 容量瓶中,加 50% 甲醇定容,摇匀,即得供试品溶液 II。

### 2.3 定性分析

取 2.2 项下供试品溶液和混合对照品溶液各适量,按 2.1 项下试验条件进样测定,得正、负离子模式的总离子流图(TIC)。详见图 1。通过查阅相关文献,收集单味药材的成分信息,建立成分数据库,采用 Agilent MassHunter Qualitative Analysis B. 06.00 软件对供试品进行一级质谱分析,确定其分子离子峰,并结合精确质量数,在误差范围内初步推断其分子式,进一步根据二级质谱信息,将化合物的碎片离子信息结合对照品及相关文献报道比对鉴定,共从三黄洗剂中鉴定出 68 种成分,其中黄酮类 35 种、生物碱类 13 种、萜醌类 9 种、有机酸类 7 种、三萜类 2 种、苯丙素类 1 种、多酚类 1 种。结果见表 1,化学结构式见图 2。

黄酮类成分: 黄酮类化合物的基本母核为 2-苯基色原酮,指 2 个苯环通过 3 个碳相互连接而成,形成 C6-C3-C6 结构,此类化合物在质谱解析中易丢失中性分子 CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> 等,黄酮苷则易失去糖基,苷元部分会发生逆狄尔斯-阿尔德(RDA)裂解<sup>[1]</sup>。共鉴定出 35 种黄酮类成分,主要来自黄芩和苦参。以化合物 36 为例,在正离子模式下,一级质谱中,在保留时间 18.35 min 处测得准分子离子峰质荷比( $m/z$ )447.092 3 [M+H]<sup>+</sup>,在质量偏差范围内计算分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>11</sub>;二级质谱中,分子离子峰  $m/z$  447 失去 1 分子葡萄糖醛酸(-GluA, 分子量为 176 000)得  $m/z$  271 [M+H-

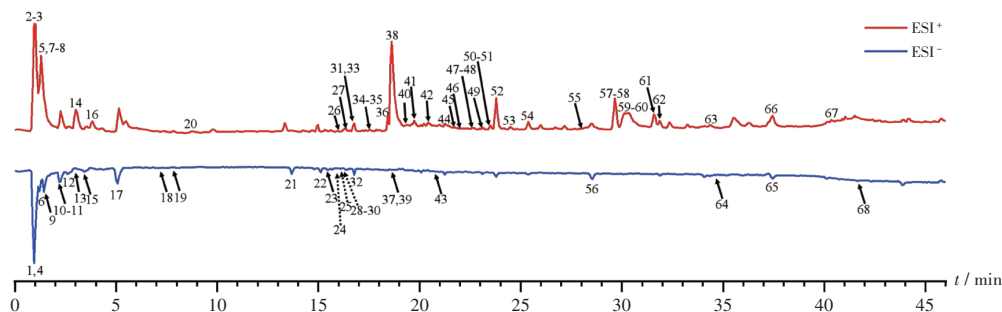


图 1 三黄洗剂正离子模式(ESI<sup>+</sup>)与负离子模式(ESI<sup>-</sup>)的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of Sanhuang Lotion in positive ion mode (ESI<sup>+</sup>) and negative ion mode (ESI<sup>-</sup>)

表1 UPLC-Q-TOF-MS/MS法分析三黄洗剂所含成分的色谱与质谱数据

Tab.1 Chromatographic and mass spectrometric data of the components in Sanhuang Lotion by UPLC-Q-TOF-MS/MS

序号	保留时间(min)	MS <sup>1</sup>	误差 (×10 <sup>-6</sup> )	碎片离子	化合物	来源	分类
1	0.96	191.0552[M-H] <sup>-</sup>	-1.91	173[M-H-H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 147[M-H-CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	奎宁酸(quinic acid)	黄柏	有机酸
2	1.01	205.1336[M+H] <sup>+</sup>	-2.63	148[M+H-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N] <sup>+</sup>	N-甲基金雀花碱(N-methylcytisine)	苦参	生物碱
3	1.10	191.1180[M+H] <sup>+</sup>	-2.56	148[M+H-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N] <sup>+</sup>	金雀花碱(cytisine)	苦参	生物碱
4	1.16	331.0650[M-H] <sup>-</sup>	-4.61	169[M-H-Glc] <sup>-</sup> , 125[M-H-Glc-CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	没食子酸4-O-葡萄糖苷(gallic acid 4-O-glucoside)	大黄	有机酸
5'	1.22	249.1965[M+H] <sup>+</sup>	-0.96	150[M+H-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO] <sup>+</sup> , 148[M+H-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO] <sup>+</sup> , 136[M+H-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO] <sup>+</sup>	苦参碱(matrine)	苦参	生物碱
6	1.23	169.0133[M-H] <sup>-</sup>	-2.37	125[M-H-CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	没食子酸(gallic acid)	大黄	有机酸
7	1.40	263.1756[M+H] <sup>+</sup>	-1.54	245[M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 150[M+H-H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO] <sup>+</sup> , 136[M+H-H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO] <sup>+</sup>	氧化槐果碱(oxysphocarpine)	苦参	生物碱
8	1.42	265.1912[M+H] <sup>+</sup>	-1.72	247[M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 150[M+H-H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO] <sup>+</sup> , 148[M+H-H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO] <sup>+</sup> , 136[M+H-H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO] <sup>+</sup>	氧化苦参碱(oxymatrine)	苦参	生物碱
9	1.58	353.0852[M-H] <sup>-</sup>	-5.83	191[M-H-caffeoyl] <sup>-</sup> , 179[caffeic acid-H] <sup>-</sup> , 173[M-H-caffeoyl-H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 161[caffeic acid-H-H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 135[caffeic acid-H-CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	新绿原酸(neochlorogenic acid)	黄芩、黄柏	有机酸
10	2.20	289.0701[M-H] <sup>-</sup>	-3.86	245[M-H-CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , 227[M-H-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 205[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 203[M-H-CO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 125[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	儿茶素(catechin)	大黄	黄酮
11	2.20	353.0854[M-H] <sup>-</sup>	-5.27	191[M-H-caffeoyl] <sup>-</sup> , 179[caffeic acid-H] <sup>-</sup> , 173[M-H-caffeoyl-H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 161[caffeic acid-H-H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 135[caffeic acid-H-CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	绿原酸(chlorogenic acid)	黄芩、黄柏	有机酸
12	2.40	353.0855[M-H] <sup>-</sup>	-4.98	191[M-H-caffeoyl] <sup>-</sup> , 179[caffeic acid-H] <sup>-</sup> , 173[M-H-caffeoyl-H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 161[caffeic acid-H-H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 135[caffeic acid-H-CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	隐绿原酸(cryptochlorogenic acid)	黄芩、黄柏	有机酸
13	2.75	577.1315[M-H] <sup>-</sup>	-5.38	437[M-H-H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 287[M-H-C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>-</sup>	原花青素B <sub>1</sub> (procyanidin B <sub>1</sub> )	大黄	黄酮
14'	3.01	342.1702[M] <sup>+</sup>	-1.05	192[M+H-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 177[M+H-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	黄柏碱(phellodendrine)	黄柏	生物碱
15	3.44	289.0702[M-H] <sup>-</sup>	-3.51	245[M-H-CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , 227[M-H-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 205[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 203[M-H-CO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 125[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	表儿茶素(epicatechin)	大黄	黄酮
16	3.83	342.1699[M] <sup>+</sup>	-1.93	297[M-NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 265[M-NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> OH] <sup>+</sup> , 237[M-NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> OH-CO] <sup>+</sup>	木兰花碱(magnoflorine)	黄柏	生物碱
17	5.14	193.0490[M-H] <sup>-</sup>	-5.62	179[M-H-CH <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 149[M-H-CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , 135[M-H-CH <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	阿魏酸(ferulic acid)	黄柏	有机酸
18	7.30	301.0337[M-H] <sup>-</sup>	-3.75	283[M-H-H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 273[M-H-CO] <sup>-</sup> , 257[M-H-CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	粘毛黄芩素I(viscidulin I)	黄芩	黄酮
19	7.92	563.1392[M-H] <sup>-</sup>	-1.57	545[M-H-H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 503[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 473[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 443[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , 413[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 383[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	夏佛塔苷(schaftoside)	黄芩	黄酮
20	8.72	356.1855[M] <sup>+</sup>	-1.99	326[M-CH <sub>3</sub> O] <sup>+</sup> , 311[M-NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 297[M-NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH] <sup>+</sup> , 269[M-NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-CO] <sup>+</sup>	蝙蝠葛任碱(menisperine)	黄柏	生物碱
21	13.71	547.1422[M-H] <sup>-</sup>	-5.43	487[M-H-2CH <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 457[M-H-3CH <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 427[M-H-4CH <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>	白杨素6-C-阿拉伯糖8-C-葡萄糖苷(chrysin 6-C-arabinoside 8-C-glucoside)	黄芩	黄酮
22	14.82	861.1823[M-H] <sup>-</sup>	-6.42	699[M-H-Glc] <sup>-</sup> , 431[M-H-Glc-C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 269[M-H-2Glc-C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	番泻苷B(sennoside B)	大黄	蒽醌
23	15.16	547.1422[M-H] <sup>-</sup>	-5.43	487[M-H-2CH <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 457[M-H-3CH <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> , 427[M-H-4CH <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>	白杨素6-C-葡萄糖8-C-阿拉伯糖苷(chrysin 6-C-glucoside 8-C-arabinoside)	黄芩	黄酮
24	15.51	623.1936[M-H] <sup>-</sup>	-6.42	461[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 315[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 161[C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> -H] <sup>-</sup> , 135[C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> -H] <sup>-</sup>	毛蕊花糖苷(acteoside)	黄芩	苯丙素
25	16.12	415.1007[M-H] <sup>-</sup>	-5.32	325[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 295[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , 267[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	白杨素6-C-葡萄糖苷(chrysin 6-C-glucoside)	黄芩	黄酮
26	16.15	322.1073[M] <sup>+</sup>	-2.05	306[M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 304[M-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 292[M-CH <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 278[M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sup>+</sup>	小檗红碱(berberrubine)	黄柏	生物碱
27	16.36	347.0766[M+H] <sup>+</sup>	-0.27	332[M+H-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 317[M+H-2CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 289[M+H-2CH <sub>3</sub> -CO] <sup>+</sup> , 169[M+H-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	粘毛黄芩素III(viscidulin III)	黄芩	黄酮
28	16.40	227.0698[M-H] <sup>-</sup>	-4.49	159[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O] <sup>-</sup>	白藜芦醇(resveratrol)	大黄	多酚
29	16.47	847.2029[M-H] <sup>-</sup>	-6.68	685[M-H-Glc] <sup>-</sup> , 415[M-H-Glc-C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 253[M-H-2Glc-C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	番泻苷C(sennoside C)	大黄	蒽醌
30	16.53	301.0685[M-H] <sup>-</sup>	-9.02	151[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	6-甲氧基柚皮素(6-methoxynaringenin)	黄芩	黄酮

注:\*指与对照品比对。

Note:\* refers to comparison with the corresponding reference standards.

续表1 UPLC-Q-TOF-MS/MS法分析三黄洗剂所含成分的色谱与质谱数据

Continued Tab.1 Chromatographic and mass spectrometric data of the components in Sanhuang Lotion by UPLC-Q-TOF-MS/MS

序号	保留时间(min)	MS <sup>1</sup>	误差(×10 <sup>-6</sup> )	碎片离子	化合物	来源	分类
31	16.56	338.138 5[M] <sup>+</sup>	-2.25	320[M-CH <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , 306[M-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , 304[M-CH <sub>6</sub> O] <sup>+</sup> , 292[M-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O] <sup>+</sup> , 278[M-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O] <sup>+</sup>	非洲防己碱(columbamine)	黄柏	生物碱
32	16.81	861.182 3[M-H] <sup>-</sup>	-6.42	699[M-H-Glc] <sup>-</sup> , 431[M-H-Glc-C <sub>15</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 269[M-H-2Glc-C <sub>15</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	番泻苷A(senoside A)	大黄	蒽醌
33	16.84	338.138 4[M] <sup>+</sup>	-2.54	322[M-CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 308[M-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 294[M-CH <sub>2</sub> -CO] <sup>+</sup> , 280[M-CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	药根碱(jatrohrhizine)	黄柏	生物碱
34	17.45	322.107 3[M] <sup>+</sup>	-2.05	306[M-CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 304[M-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 292[M-CH <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 278[M-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O] <sup>+</sup>	唐松草定碱(thalifendine)	黄柏	生物碱
35	17.46	463.085 5[M+H] <sup>+</sup>	-4.65	287[M+H-GluA] <sup>+</sup>	野黄芩苷(scutellarin)	黄芩	黄酮
36	18.35	447.092 3[M+H] <sup>+</sup>	-0.98	271[M+H-GluA] <sup>+</sup> , 243[M+H-GluA-CO] <sup>+</sup> , 225[M+H-GluA-CO-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	黄芩苷(baicalin)	黄芩	黄酮
37	18.61	415.100 8[M-H] <sup>-</sup>	-5.08	325[M-H-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 295[M-H-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 267[M-H-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	白杨素8-C-葡萄糖苷(chrysin 8-C-glucoside)	黄芩	黄酮
38	18.62	336.123 3[M] <sup>+</sup>	-0.92	320[M-CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 306[M-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , 304[M-CH <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 292[M-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O] <sup>+</sup> , 278[M-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O] <sup>+</sup>	小檗碱(berberine)	黄柏	生物碱
39	18.67	415.099 6[M-H] <sup>-</sup>	-7.97	253[M-H-Glc] <sup>-</sup> , 225[M-H-Glc-CO] <sup>-</sup>	大黄酚苷(chrysophanein)	大黄	蒽醌
40	19.41	303.050 1[M+H] <sup>+</sup>	-1.25	285[M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 257[M+H-H <sub>2</sub> O-CO] <sup>+</sup> , 229[M+H-H <sub>2</sub> O-2CO] <sup>+</sup>	槲皮素(quercetin)	黄柏, 苦参	黄酮
41	19.77	285.075 8[M+H] <sup>+</sup>	-1.75	270[M+H-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	金合欢素(acacetin)	黄芩	黄酮
42	20.35	331.081 4[M+H] <sup>+</sup>	-1.15	316[M+H-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 301[M+H-2CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 273[M+H-2CH <sub>3</sub> -CO] <sup>+</sup>	粘毛黄芩素 II (viscidulin II)	黄芩	黄酮
43	20.81	285.042 0[M-H] <sup>-</sup>	7.31	151[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , 133[M-H-C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	木犀草素(luteolin)	苦参	黄酮
44	21.31	461.106 8[M+H] <sup>+</sup>	-3.45	285[M+H-GluA] <sup>+</sup> , 257[M+H-CO-GluA] <sup>+</sup>	千层纸素 A 7-O-葡萄糖醛酸苷(oxorylin A-7-O-glucuronide)	黄芩	黄酮
45	21.68	271.060 5[M+H] <sup>+</sup>	-0.55	153[M+H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 119[M+H-C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	芹菜素(apigenin)	黄芩, 苦参	黄酮
46	21.89	271.059 9[M+H] <sup>+</sup>	-2.77	242[M+H-CHO] <sup>+</sup> , 183[M+H-CHO-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	芦荟大黄素(aloemodin)	大黄	蒽醌
47	23.10	461.107 8[M+H] <sup>+</sup>	-1.28	285[M+H-GluA] <sup>+</sup> , 257[M+H-CO-GluA] <sup>+</sup>	汉黄芩苷(wogonoside)	黄芩	黄酮
48	23.10	461.107 8[M+H] <sup>+</sup>	-1.28	271[M+H-GluA-CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	黄芩苷甲酯(baicalin methyl ester)	黄芩	黄酮
49	23.51	301.070 7[M+H] <sup>+</sup>	-1.71	273[M+H-CO] <sup>+</sup> , 269[M+H-CH <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 241[M+H-CH <sub>2</sub> O-CO] <sup>+</sup>	4'-羟基汉黄芩素(4'-hydroxywogonin)	黄芩	黄酮
50	23.70	271.060 5[M+H] <sup>+</sup>	-0.55	243[M+H-CO] <sup>+</sup> , 253[M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 225[M+H-H <sub>2</sub> O-CO] <sup>+</sup>	去甲汉黄芩素(norwogonin)	黄芩	黄酮
51	23.80	271.060 5[M+H] <sup>+</sup>	-0.55	253[M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 243[M+H-H <sub>2</sub> O-CO] <sup>+</sup> , 225[M+H-H <sub>2</sub> O-2CO] <sup>+</sup>	黄芩素(baicalin)	黄芩	黄酮
52	23.85	271.060 4[M+H] <sup>+</sup>	-0.92	243[M+H-CO] <sup>+</sup> , 227[M+H-CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	大黄素(emodin)	大黄	蒽醌
53	24.55	301.070 6[M+H] <sup>+</sup>	-2.04	286[M+H-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	高车前素(hispidulin)	黄芩	黄酮
54	25.31	269.081 1[M+H] <sup>+</sup>	-1.06	252[M-H-CH <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 135[M-H-CH <sub>3</sub> -O-C <sub>2</sub> H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	刺芒柄花素(formononetin)	大黄	黄酮
55	28.34	471.201 3[M+H] <sup>+</sup>	-1.26	453[M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 425[M+H-CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 367[M+H-CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -2CH <sub>3</sub> -CO] <sup>+</sup>	黄柏内酯(limonin)	黄柏	三萜
56	28.53	283.023 1[M-H] <sup>-</sup>	-4.12	239[M-H-CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , 211[M-H-CO <sub>2</sub> -CO] <sup>-</sup>	大黄酸(rhein)	大黄	蒽醌
57	29.65	285.075 9[M+H] <sup>+</sup>	-1.40	270[M+H-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 257[M+H-CO] <sup>+</sup> , 253[M+H-CH <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 225[M+H-CH <sub>2</sub> O-CO] <sup>+</sup>	汉黄芩素(wogonin)	黄芩	黄酮
58	29.71	285.076 1[M+H] <sup>+</sup>	-0.70	270[M+H-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 242[M+H-CH <sub>3</sub> -CO] <sup>+</sup> , 214[M+H-CH <sub>3</sub> -2CO] <sup>+</sup> , 186[M+H-CH <sub>3</sub> -3CO] <sup>+</sup>	大黄素甲醚(phycion)	大黄	蒽醌
59	30.19	255.065 2[M+H] <sup>+</sup>	-2.10	227[M+H-CO] <sup>+</sup>	大黄酚(chrysophanic acid)	大黄	蒽醌
60	30.68	315.086 3[M+H] <sup>+</sup>	-1.79	287[M+H-CO] <sup>+</sup> , 269[M+H-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O] <sup>+</sup> , 241[M+H-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O-CO] <sup>+</sup>	5,8-二羟基-6,7-二甲氧基黄酮(5,8-dihydroxy-6,7-dimethoxyflavone)	黄芩	黄酮
61	31.51	285.076 0[M+H] <sup>+</sup>	-1.05	270[M+H-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 257[M+H-CO] <sup>+</sup> , 253[M+H-CH <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 225[M+H-CH <sub>2</sub> O-CO] <sup>+</sup>	千层纸素 A(oxorylin A)	黄芩	黄酮
62	31.85	375.107 6[M+H] <sup>+</sup>	-1.05	347[M+H-CO] <sup>+</sup> , 329[M+H-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O] <sup>+</sup> , 301[M+H-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O-CO] <sup>+</sup>	黄芩黄酮 II (neobaicalin)	黄芩	黄酮
63	34.26	455.206 0[M+H] <sup>+</sup>	-2.15	437[M+H-H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	黄柏酮(obacunone)	黄柏	三萜
64	34.53	453.189 7[M-H] <sup>-</sup>	-3.60	275[M-H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , 177[M-H-C <sub>17</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 149[M-H-C <sub>17</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CO] <sup>-</sup> , 137[M-H-C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	苦参酮(kushenol N)	苦参	黄酮
65	37.42	437.194 1[M-H] <sup>-</sup>	-5.30	301[M-H-C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ] <sup>-</sup> , 137[M-H-C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> -C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	苦参酮(kurarionone)	苦参	黄酮
66	37.44	315.086 2[M+H] <sup>+</sup>	-2.11	287[M+H-CO] <sup>+</sup> , 269[M+H-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O] <sup>+</sup> , 241[M+H-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O-CO] <sup>+</sup>	黄芩黄酮 I (skullcapflavone I)	黄芩	黄酮
67	40.68	299.093 1[M+H] <sup>+</sup>	3.84	271[M+H-CO] <sup>+</sup> , 253[M+H-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O] <sup>+</sup>	7-O-甲基汉黄芩素(7-O-methylwogonin)	黄芩	黄酮
68	41.70	423.178 3[M-H] <sup>-</sup>	-5.82	261[M-H-C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 161[M-H-C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , 137[M-H-C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> -C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ] <sup>-</sup>	槐黄烷酮 G (sophoraflavanone G)	苦参	黄酮

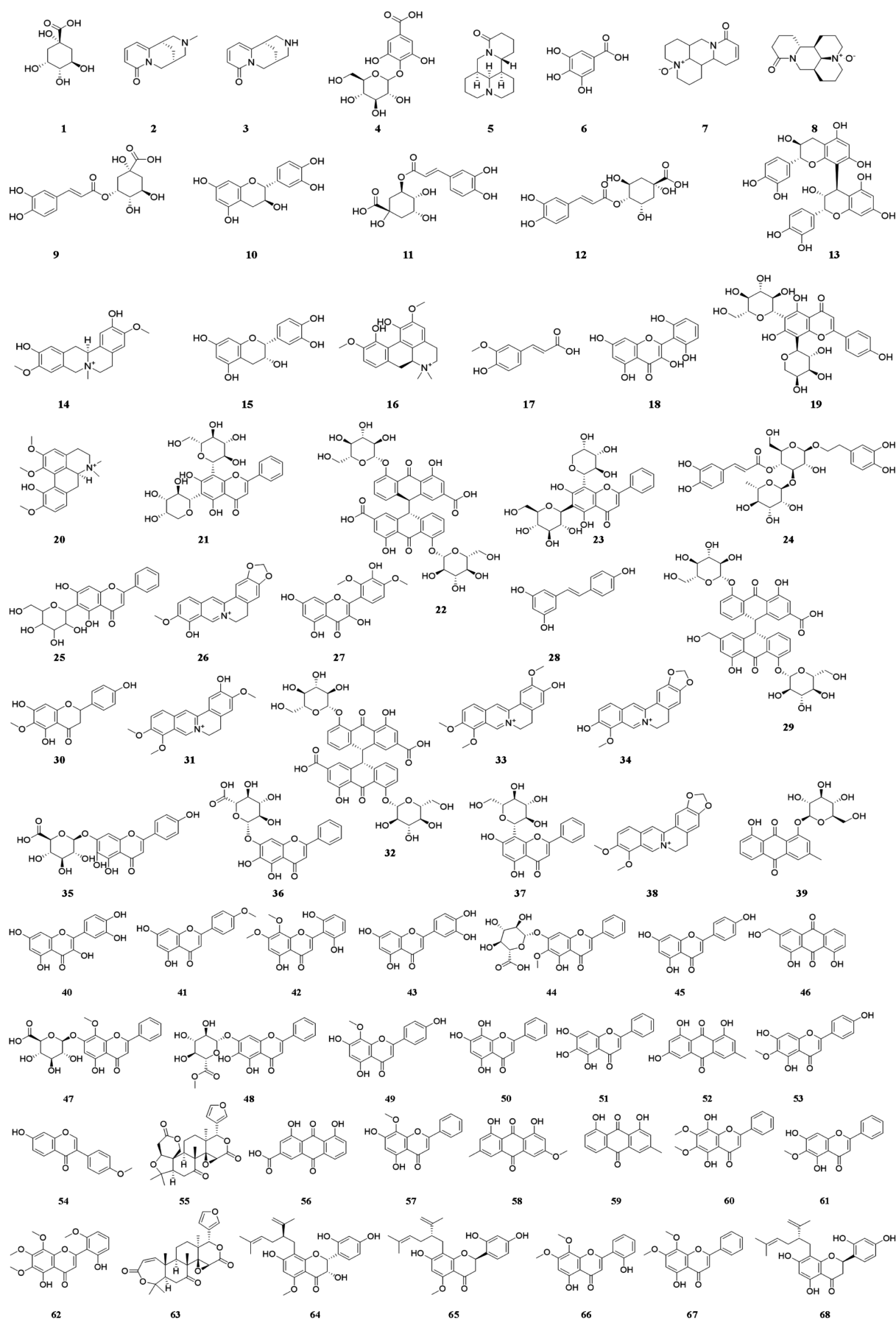


图2 三黄洗剂样品所含成分的化学结构式

Fig. 2 Chemical structural formulas of the components in Sanhuang Lotion

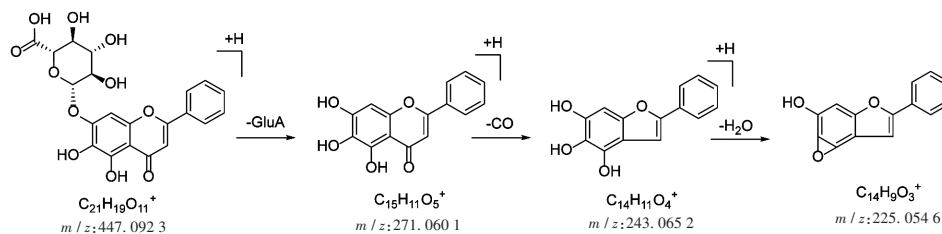


图3 黄芩苷可能的质谱裂解途径

Fig. 3 The possible mass spectrometry fragmentation pathway of baicalin

GluA]<sup>+</sup>特征苷元碎片离子,该碎片离子失去中性分子[-CO(分子量为28 000)和-H<sub>2</sub>O(分子量为18 000)]分别得 $m/z$  243[M + H - GluA - CO]<sup>+</sup>和 $m/z$  225[M + H - GluA - CO - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>碎片离子。通过与对照品比对保留时间、一级质谱和二级质谱数据,鉴定该成分为黄芩苷,其可能的质谱裂解途径见图3。化合物64在负离子模式下,一级质谱中,在保留时间34.53 min处测得准分子离子峰 $m/z$  453.1897[M - H]<sup>-</sup>;二级质谱中,经碰撞诱导解离分子离子峰 $m/z$  453发生RDA<sup>1,4</sup>裂解并失去甲基(-CH<sub>3</sub>,分子量为15 000)分别得 $m/z$  275[M - H - C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, $m/z$  177[M - H - C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, $m/z$  137[M - H - C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> - C<sub>9</sub>H<sub>15</sub> - CH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>碎片离子,子离子

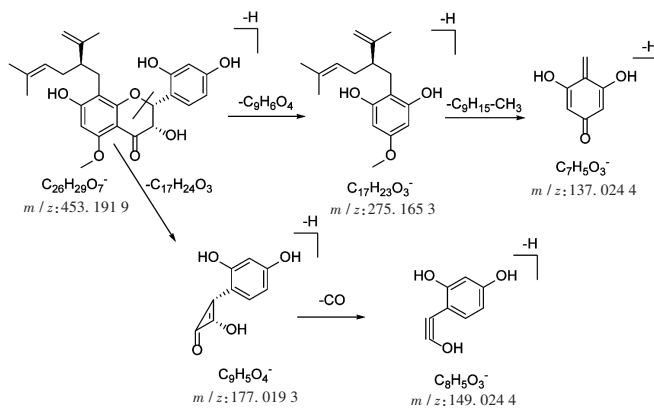


图4 苦参醇N可能的质谱裂解途径

Fig. 4 The possible mass spectrometry fragmentation pathway of kushenol N

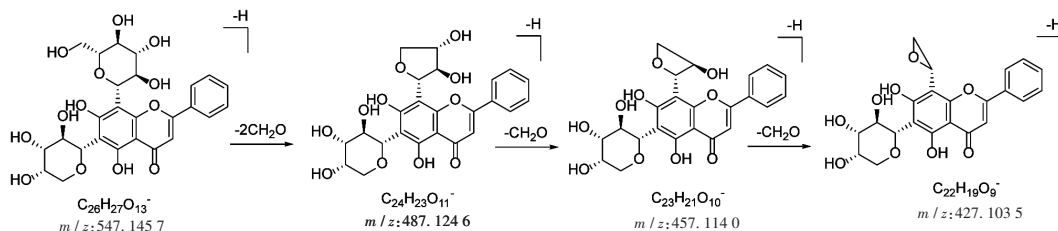


图5 白杨素6-C-葡萄糖8-C-阿拉伯糖苷可能的质谱裂解途径

Fig. 5 The possible mass spectrometry fragmentation pathway of chrysin 6 - C - glucoside 8 - C - arabinoside

$m/z$  177脱羰(-CO,分子量为28 000)得 $m/z$  149[M - H - C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> - CO]<sup>-</sup>碎片离子。结合文献[2],鉴定该成分为苦参醇N,其可能的质谱裂解途径见图4。化合物10,13,15,18,27,30,35,40,41,42,43,44,45,47,48,49,50,51,53,54,57,60,61,62,65,66,67,68均遵循上述裂解规律,结合文献质谱数据,分别鉴定为儿茶素<sup>[3]</sup>、原花青素B<sub>1</sub><sup>[4]</sup>、表儿茶素<sup>[3]</sup>、粘毛黄芩素I<sup>[5]</sup>、粘毛黄芩素III<sup>[5]</sup>、6-甲氧基柚皮素<sup>[5]</sup>、野黄芩苷<sup>[5]</sup>、槲皮素、金合欢素<sup>[5]</sup>、粘毛黄芩素II<sup>[5]</sup>、木犀草素<sup>[6]</sup>、千层纸素A7-O-葡萄糖醛酸苷<sup>[5]</sup>、芹菜素、汉黄芩苷、黄芩苷甲酯<sup>[5]</sup>、4'-羟基汉黄芩素<sup>[5]</sup>、去甲汉黄芩素<sup>[5]</sup>、黄芩素、高车前素<sup>[5]</sup>、刺芒柄花素<sup>[5]</sup>、汉黄芩素、5,8-二羟基-6,7-二甲氧基黄酮<sup>[5]</sup>、千层纸素A<sup>[5]</sup>、黄芩黄酮II<sup>[5]</sup>、苦参酮<sup>[5]</sup>、黄芩黄酮I<sup>[5]</sup>、7-O-甲基汉黄芩素<sup>[5]</sup>、槐黄烷酮G<sup>[2]</sup>。白杨素6-C-葡萄糖8-C-阿拉伯糖苷为黄酮碳苷(糖基部分与黄酮母核以C-C键连接),由于C-C键能较高,故此类似化合物的质谱表征并不是失去

整个糖基,而是表现为糖环开环导致-CH<sub>2</sub>O中性分子连续丢失<sup>[7]</sup>。化合物23在负离子模式下,一级质谱中,在保留时间15.16 min处测得 $m/z$  547.1422[M - H]<sup>-</sup>准分子离子峰;二级质谱中,经碰撞诱导解离分子离子峰 $m/z$  547连续失去-CH<sub>2</sub>O,分别得 $m/z$  487[M - H - 2CH<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>, $m/z$  457[M - H - 3CH<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>, $m/z$  427[M - H - 4CH<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>碎片离子。结合文献<sup>[5]</sup>,鉴定该成分为白杨素6-C-葡萄糖8-C-阿拉伯糖苷,其可能的质谱裂解途径见图5。化合物19,21,25,37均与白杨素6-C-葡萄糖8-C-阿拉伯糖苷的质谱裂解途径相似,结合文献及质谱数据,分别鉴定为夏佛塔苷<sup>[8]</sup>、白杨素6-C-阿拉伯糖8-C-葡萄糖苷<sup>[5]</sup>、白杨素6-C-葡萄糖苷<sup>[9]</sup>、白杨素8-C-葡萄糖苷<sup>[9]</sup>。

生物碱类成分:共鉴定出13种生物碱类成分,来自黄柏和苦参,该类成分在正离子模式下的响应较好,易发生中性分子失去及母核开环。以化合物5为例,在正离子模式下,在保留时间1.22 min处测得一级质谱准

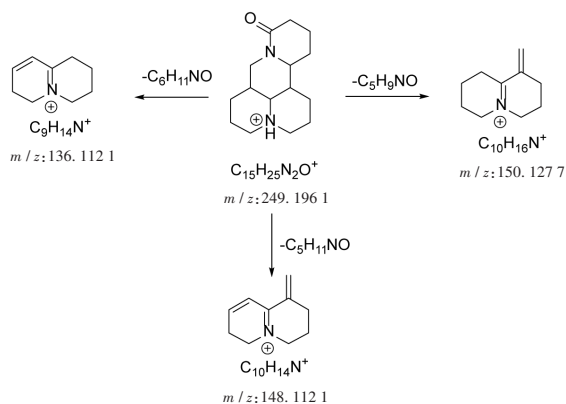


图6 苦参碱可能的质谱裂解途径

Fig. 6 The possible mass spectrometry fragmentation pathway of matrine

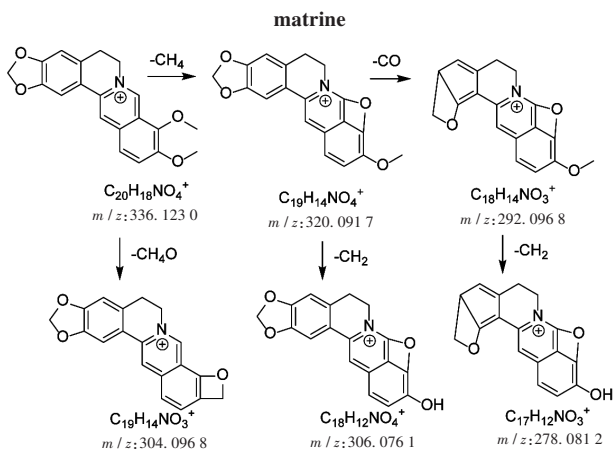


图7 小檗碱可能的质谱裂解途径

Fig. 7 The possible mass spectrometry fragmentation pathway of berberine

分子离子峰  $m/z$  249.1965  $[M + H]^+$ , 在质量偏差范围内计算分子式为  $C_{15}H_{24}N_2O$ ; 二级质谱中, 分子离子峰  $m/z$  249 陆续脱去 D 环、C 环, 分别得  $m/z$  150  $[M + H - C_5H_9NO]^+$ ,  $m/z$  148  $[M + H - C_5H_{11}NO]^+$ ,  $m/z$  136  $[M + H - C_6H_{11}NO]^+$  碎片离子。通过与对照品比对保留时间、一级质谱和二级质谱数据, 鉴定该成分为苦参碱, 其可能的质谱裂解途径见图 6。化合物 2, 3, 7, 8 与苦参碱质谱裂解规律相似, 分别鉴定为 *N*-甲基金雀花碱<sup>[4]</sup>、金雀花碱<sup>[10]</sup>、氧化槐果碱<sup>[4]</sup>、氧化苦参碱<sup>[10]</sup>。化合物 38 的一级质谱数据为  $m/z$  336.1233  $[M]^+$ ; 在二级质谱中, 可见  $m/z$  320  $[M - CH_4]^+$ ,  $m/z$  306  $[M - C_2H_6]^+$ ,  $m/z$  304  $[M - CH_4O]^+$ ,  $m/z$  292  $[M - C_2H_4O]^+$ ,  $m/z$  278  $[M - C_3H_6O]^+$  碎片离子。通过与对照品比对保留时间、一级质谱和二级质谱数据, 鉴定该成分为小檗碱, 其可能的质谱裂解途径见图 7。化合物 14, 16, 20, 26, 31, 33, 34 均与小檗碱质谱裂解规律相似, 分别鉴定为黄柏碱、木兰花碱<sup>[11]</sup>、蝙蝠葛延碱<sup>[11]</sup>、小檗红碱<sup>[12]</sup>、非洲防己碱<sup>[12]</sup>、药根碱和唐古草定碱<sup>[12]</sup>。

蒽醌类成分: 共鉴定出 9 种蒽醌类成分, 均来自大黄, 该类成分的主要裂解规律为中性分子  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3$  丢失, 若为蒽醌苷类成分则先失去糖基。化合物 52 在正

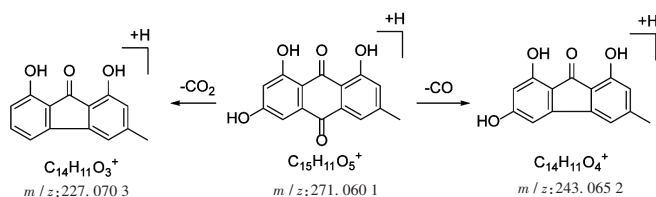


图8 大黄素可能的质谱裂解途径

Fig. 8 The possible mass spectrometry fragmentation pathway of emodin

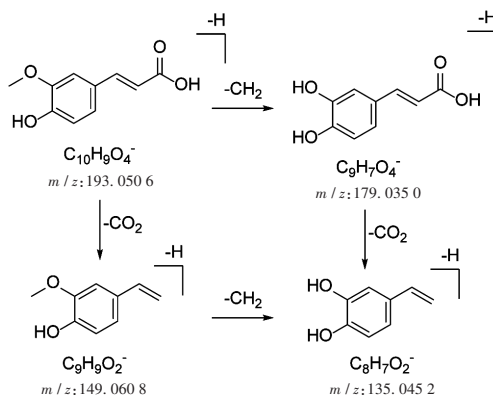


图9 阿魏酸可能的质谱裂解途径

Fig. 9 The possible mass spectrometry fragmentation pathway of ferulic acid

离子模式下, 一级质谱中, 在保留时间 23.85 min 处测得准分子离子峰  $m/z$  271.0604  $[M + H]^+$ ; 二级质谱中, 分别脱去 1 分子  $CO$ 、1 分子  $CO_2$ , 分别得  $m/z$  243  $[M + H - CO]^+$  和  $m/z$  227  $[M + H - CO_2]^+$  碎片离子。通过与对照品比对保留时间、一级质谱和二级质谱数据, 鉴定该成分为大黄素, 其可能的质谱裂解途径见图 8。化合物 22, 29, 32, 39, 46, 56, 58, 59 亦发生中性分子丢失, 同大黄素质谱裂解途径相似, 分别鉴定为番泻苷 B<sup>[13]</sup>、番泻苷 C<sup>[3]</sup>、番泻苷 A<sup>[3]</sup>、大黄酚苷<sup>[3]</sup>、芦荟大黄素<sup>[14]</sup>、大黄酸<sup>[3]</sup>、大黄素甲醚和大黄酚。

有机酸类成分: 共鉴定出 7 种有机酸类成分, 来自黄柏、大黄和黄芩, 分别为奎宁酸(1)、没食子酸 4-O-葡萄糖苷(4)、没食子酸(6)、新绿原酸(9)、绿原酸(11)、隐绿原酸(12)和阿魏酸(17)。该类成分在负离子模式下的响应较好, 在结构上均有 1 个羧基基团, 故在质谱裂解表征上会显示出 1 分子羧基 ( $-CO_2$ , 分子量为 44.000) 丢失<sup>[15]</sup>。以化合物 17 为例, 在负离子模式下, 一级质谱中, 在保留时间 5.14 min 处测得  $m/z$  193.0490  $[M - H]^-$  准分子离子峰, 通过计算分子式为  $C_{10}H_{10}O_4$ ; 二级质谱中, 分子离子峰失去 1 分子亚甲基 ( $-CH_2$ , 分子量为 14.000) 得  $m/z$  179  $[M - H - CH_2]^-$  碎片离子, 进一步脱羧得  $m/z$  135  $[M - H - CH_2 - CO_2]^-$  碎片, 或分子离子峰脱羧得  $m/z$  149  $[M - H - CO_2]^-$  碎片离子。结合文献<sup>[16]</sup>, 鉴定该成分为阿魏酸, 其可能的质谱裂解途径见图 9。其余有机酸类成分与阿魏酸质谱裂解途径相似, 均被准确鉴定。

其他类成分:鉴定出2种三萜类成分,分别为黄柏内酯(55)<sup>[12]</sup>和黄柏酮(63)<sup>[12]</sup>,均来自黄柏;1种苯丙素类成分,即毛蕊花糖苷(24)<sup>[16]</sup>,来自黄芩;1种多酚类成分,即白藜芦醇(28)<sup>[17]</sup>,来自大黄。上述成分的质谱数据均同文献一致,均被准确鉴定。

### 3 讨论

本研究中采用UPLC-Q-TOF-MS/MS法,结合正负离子模式互补采集,并设置了多级碰撞能,成功对三黄洗剂进行了成分分析。相较于单味药材成分分析主要采用的单一模式,该方法在复方基质中实现了对多类成分的有效覆盖。通过整合精确质量数、多级碎片离子信息,并结合对照品及文献报道的质谱裂解规律,共鉴定出68种成分。该方法较同名异方研究报道的成分更全面,为该特定组方三黄洗剂提供了详细的化学成分信息,证明了该方法的稳定性和可靠性,为后续研究奠定了基础。

分析结果显示,三黄洗剂中包含黄酮类、生物碱类、蒽醌类、有机酸类、三萜类、苯丙素类及多酚类成分,这一成分谱清晰反映了其4味组方药材的物质贡献;同时检出了黄柏生物碱与苦参生物碱,以及黄芩黄酮碳苷、大黄蒽醌苷等特征成分,体现了该复方化学成分组成的复杂性、独特性。成功鉴定出苦参中的黄酮类成分如苦参醇N和槐黄烷酮G,以及黄芩中的毛蕊花糖苷等,进一步体现了高分辨质谱技术在解析复方成分上的优势。

鉴定出的多类成分与三黄洗剂清热燥湿、杀虫止痒的传统功效存在潜在关联。据报道,黄酮类和生物碱类成分具有显著的抗炎、抗菌及调节免疫作用<sup>[18-20]</sup>,蒽醌类与有机酸类成分则能协同发挥清热、泻火、燥湿作用<sup>[21-22]</sup>。本研究中建立的三黄洗剂成分数据库,特别是关键活性成分的明确鉴定,为理解其药效物质基础提供了直接依据。

局限性:1)本研究聚焦于成分的定性分析,尚未进行定量研究,无法评估各成分的相对含量及其对药效的贡献权重;2)部分成分的鉴定依赖文献报道的碎片离子信息,未来需补充更多对照品进行确证;3)鉴定成分与三黄洗剂具体药效的直接因果关系有待进一步验证。后续研究可考虑建立关键成分的含量测定方法,结合色谱指纹图谱技术考察不同批次产品的化学成分一致性,为完善其质量控制标准提供参考。同时,基于已鉴定的成分,深入研究其体内过程及抗炎、止痒的作用机制,将更深入地阐明该制剂的药效物质基础和作用机制。

综上所述,本研究中建立的方法稳定、可靠,可用于三黄洗剂化学成分的系统分析,为其药效物质基础研究和完善质量控制标准奠定了基础。

### 参考文献

[1] 田晓, 窦旻, 罗群, 等. UPLC-Orbitrap-MS/MS研

究葶苈子化学成分及其质谱裂解规律[J]. 质谱学报, 2024, 45(6):773-784.

- [2] 刘倩文, 朱荣清, 胡倩南, 等. 基于UPLC-Q-TOF-MS的苦参药材和药渣的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2025, 50(3):708-718.
- [3] 康朝霞, 孙娥, 郭舒臣, 等. 基于UPLC-Q/TOF-MS研究掌叶大黄酒蒸前后的化学成分变化[J]. 中草药, 2024, 55(15):5033-5049.
- [4] 黄长亮, 赖成材, 王美燕, 等. 贯叶金丝桃不同药用部位的化学成分分析[J]. 中草药, 2025, 56(7):2274-2290.
- [5] 张欣蕊, 蒋孝峰, 张逸婷, 等. HPLC指纹图谱、多成分定量、UFLC-Q-TOF MS/MS表征技术相结合的黄芩药材质量评价研究[J]. 中药材, 2024, 47(5):1181-1189.
- [6] 英菲雨, 何石燕, 黎理, 等. UPLC-Q-TOF-MS/MS结合网络药理学、分子对接技术及实验验证预测瑶药三株木抗炎作用的质量标志物(Q-Marker)[J]. 药物评价研究, 2025, 48(1):121-135.
- [7] 黄斌, 胡燕珍, 张媛媛, 等. 单糖及双糖黄酮碳苷质谱裂解规律研究进展[J]. 中华中医药杂志, 2025, 40(2):803-806.
- [8] 赖丽嫦, 林裕英, 陈丰连, 等. 基于HPLC-Q-TOF-MS和HPLC-DAD的广金钱草主要活性成分分析[J]. 中草药, 2016, 47(20):3578-3585.
- [9] 高文雅, 李涛, 周严严, 等. 黄芩水煎液中化学成分的定性及定量研究[J]. 中草药, 2022, 53(23):7339-7352.
- [10] JIA MM, ZHANG BB, QI YD, et al. UHPLC coupled with mass spectrometry and chemometric analysis of Kang-Ai injection based on the chemical characterization, simultaneous quantification, and relative quantification of 47 herbal alkaloids and saponins[J]. Journal of Separation Science, 2020, 43(13):2539-2549.
- [11] LI YB, ZHANG TJ, ZHANG XL, et al. Chemical fingerprint analysis of Phellodendri Amurensis Cortex by ultra performance LC/Q-TOF-MS methods combined with chemometrics[J]. Journal of Separation Science, 2010, 33(21):3347-3353.
- [12] 文珊珊, 李萍, 高雯. 基于UHPLC-IM-Q-TOF-MS的黄柏和关黄柏生物碱类成分分析[J]. 中国中药杂志, 2023, 48(12):3294-3307.
- [13] WANG ZH, WANG DM, ZHENG SH, et al. Ultra-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry with multivariate statistical analysis for exploring potential chemical markers to distinguish between raw and processed *Rheum palmatum*[J]. BMC Complement Altern Med, 2014, 14:302.
- [14] GAO LL, GUO T, XU XD, et al. Rapid identification and simultaneous analysis of multiple constituents from *Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf. by UPLC/Q-TOF-MS[J]. Natural Product Research, 2017, 31(13):1529-1535.
- [15] LIAO M, CHENG XY, ZHANG X, et al. Qualitative and Quantitative Analyses of Active Constituents in *Trollius ledebourii*[J].