

基于 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 技术分析丹黄膏的化学成分

赵胜*, 王力欣, 余青青, 夏进, 郑炯, 杨利, 赵美, 张波

(仁怀市中医院 代谢内分泌科 贵州 仁怀 564500)

摘要: 采用超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱 (UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS) 技术对丹黄膏的化学成分进行快速的定性鉴别。色谱采用 Waters ACQUITY UPLC HSS T3 C₁₈ 色谱柱, 以 0.1% 甲酸-水溶液 (A 相) 和甲醇 (B 相) 为流动相, 流速 0.3 mL/min、柱温 40°C 和进样量 2 μL; 质谱采用电喷雾离子源 (ESI), 在正、负离子模式下进行全扫描/数据依赖二级扫描 (Full MS/dd-MS²)。将采集得到的化合物的保留时间、准分子离子、特征碎片离子与文献报道的化合物或对照品进行比对, 对丹黄膏的化学成分进行快速定性鉴别。共鉴定 172 个化合物, 包括倍半萜类 48 个、黄酮类 32 个、醌类 24 个、苯丙素类 15 个、有机酸类 14 个、糖类 9 个、苯酚类 7 个、氨基酸类 5 个及其他成分 18 个。UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 技术可快速定性鉴别丹黄膏的化学成分, 该结果为丹黄膏进一步的药效物质基础、作用机制及产品质量控制研究供参考依据。

关键词: 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱质谱法; 丹黄膏; 化学成分; 倍半萜类; 醌类; 裂解途径

中图分类号: O657, R282 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283 (2026) --

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2025.0320

Identification of Chemical Constituents in Danhuang Ointment Based on UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS

ZHAO Sheng*, WANG Li-xin, YU Qing-qing, XIA Jin, ZHENG Jiong, YANG Li, ZHAO Mei, ZHANG Bo (Department of Endocrinology and Metabolism, Renhuai Hospital of Traditional Chinese Medicine, Renhuai 564500, China)

Abstract: Rapid qualitative identification of the chemical constituents of Danhuang Ointment was performed using UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS. Chromatographic separation was carried out on a Waters ACQUITY UPLC HSS T3 C₁₈ column using 0.1% formic acid-water solution (phase A) and methanol (phase B) as the mobile phase at a flow rate of 0.3 mL/min with a column temperature of 40 °C, and an injection volume of 2 μL. Mass spectrometry was performed using an electrospray ionization (ESI) source in both positive and negative ion modes for full-mass scanning/data-dependent secondary scanning (Full MS/dd-MS²). The retention times, quasi-molecular ions, and characteristic fragment ions of the compounds obtained from the analysis were compared with those reported in the literature and with the reference standards for rapid qualitative identification of the chemical constituents in Danhuang Ointment. A total of 172 compounds were identified, including 48 sesquiterpenoids, 32 flavonoids, 24 quinones, 15 phenylpropanoids, 14 organic acids, nine saccharides, seven phthalides, 5 amino acids, and 18 other compounds. The UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS technique enabled rapid qualitative identification of the chemical constituents of Danhuang Ointment. These results provide reference information for further research on the pharmacodynamic material basis, mechanisms of action, and quality control of Danhuang Ointment.

Key words: UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS; Danhuang Ointment; chemical constituents; sesquiterpenoids; quinones; fragmentation pathways

丹黄膏 (Danhuang Ointment) 由大黄、丹参、当归、沉香、松香、没药六味药材各等分组成, 具有活血化瘀、祛腐生肌、利湿解毒等功效。该方剂是贵州中医药大学第二附属医院王安宇博士基于中医“拔脓祛腐”、“托疮生肌”理论, 结合现代药理学研究开发的医疗机构制剂, 用于糖尿病足溃疡的治疗, 因其独特的疗效和低廉的治疗成本, 在临床应用中广受患者好评。目前丹黄膏的物质基础尚不明确, 制约了其作用机理深入阐释及临床推广应用的

进一步发展。

全面阐明丹黄膏的化学成分, 是揭示其药效物质基础、建立科学质量控制体系、深入探索作用机制以及推动产品二次开发的关键前提。明确其中的特征成分, 不仅能为药效关联研究提供指向, 还能为制定稳定可控的质量标准 (如指纹图谱、多指标含量测定) 提供核心依据, 进而保障制剂疗效的均一性与安全性。在作用机制层面, 清晰的物质基础有助于通过网络药理学、分子对接等技术预测并验

收稿日期: 2025-12-15; **修回日期:** 2026-03-10; **接受日期:** 2026-03-13

基金项目: 贵州省科技计划项目 (黔科合基础-ZK[2022]一般 553); 遵义市科技计划项目 (遵市科合 HZ 字 (2023) 397 号); 2023 年度中医药、民族医药重点学科建设项目 (QZYZYDXK(JS)-2023-11); 贵州省中医药管理局中医药、民族医药科学技术研究课题 (QZYZY-2025-121)。

作者简介: 赵胜 (1974-), 男, 贵州贵阳人, 主任医师, 主要从事中西医结合防治内分泌及代谢性疾病研究, E-mail: 512037881@qq.com。

证其多靶点作用通路。此外，识别出的关键特征成分也可作为后续开发新型透皮制剂、功效优化产品等二次开发方向奠定基础。UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 技术集超高效液相色谱的高分离能力、四极杆的精确质量筛选与静电场轨道阱高分辨质谱的高灵敏度、高精度及强大结构解析能力于一体，能够实现复杂体系中化合物的快速筛查与精准鉴别^[1,2]。基于此，本研究运用该技术对丹黄膏的化学成分进行快速、系统的定性鉴别，为丹黄膏的药效物质基础、质量控制、作用机制研究及产品二次开发提供了重要的科学依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Vanquish 型超高效液相色谱仪串联 Q-Exactive 型高分辨质谱仪（美国 Thermo Fisher 科技公司）；CR-120ST 型超声波清洗装置（深圳市春霖清洗设备有限公司）；KZ-XDA-15L 型全自动微电脑控制台式净水装置（安徽阿尔诗顿水处理设备有限公司）；EL 204 型电子分析天平（瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司）；XU-21K-MR 型台式高速离心机（上海析牛莱伯仪器有限公司）。

异牡荆素（批号：wkq23030802）、大黄素-8-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷（批号：wkq23061306）、香草酸（批号：wkq23011904）对照品（四川维克奇生物科技有限公司）；高纯度甲酸（美国 Thermo Fisher 科技公司）；高纯度甲醇（德国默克公司）。丹黄膏为贵州中医药大学第二附属医院开发的医疗机构制剂，各单味药材（大黄、丹参、当归、沉香、松香、没药）均由贵州中医药大学第二附属医院药剂科提供。

1.2 实验方法

1.2.1 供试品溶液的制备

精密称取 1 g 丹黄膏粉末，置于 50 mL 锥形瓶中，加入 25 mL 50% 甲醇，称定质量，超声振荡提取 1 h（设置频率 40 kHz，功率 240 W），放至室温后再次称定质量，用 50% 甲醇补足减失的质量，充分混匀后快速抽滤，滤液离心 10 min（12000 r/min），取上清液，即得丹黄膏样品。分别称取大黄、丹参、当归、沉香、松香、没药粉末各 1 g，参照丹黄膏样品的制备方法制备得到各单味药材的样品溶液。

1.2.2 对照品溶液的制备

分别取 1.1 各对照品适量，精密称定，用

50% 甲醇配制成 1 mg/mL 对照品储备液，分别精密量取上述各对照品储备液适量予以混合，用 50% 甲醇稀释成 10 μ g/mL 混合对照品溶液，离心 10 min（12000 r/min），取上清液即得。

1.2.3 色谱条件

色谱柱：Waters ACQUITY UPLC HSS T3 C₁₈ 柱（100 mm \times 2.1 mm，1.7 μ m）；柱温 40 $^{\circ}$ C；进样量 2 μ L；流速 0.3 mL/min；流动相为甲醇（B）-0.1% 甲酸水溶液（A），洗脱程序：0~18 min，5%B \rightarrow 40%B；18~25 min，40%B \rightarrow 65%B；25~38 min，65%B \rightarrow 95%B；38~40 min，95%B \rightarrow 95%B。

1.2.4 质谱条件

采用电喷雾离子源，设置参数：喷雾电压为 3.5 kV（正模式）和 2.5 kV（负模式），雾化气流速为 35 Arb，辅助气流速为 15 Arb，雾化气温度为 350 $^{\circ}$ C，毛细管温度为 320 $^{\circ}$ C，离子透镜电压为 50.0 V，碰撞能量梯度为 20、40、60 eV，一级分辨率为 70000，二级分辨率为 17500；扫描模式为全扫描+数据依赖二级扫描的正负离子交换模式，扫描范围为 m/z 100~1500。

1.2.5 数据分析

使用 Compound Discoverer 3.1 软件将采集的原始数据导入，进行基线校正、峰校准、峰识别、峰提取、去卷积分析等处理，将得到的质谱信息与 Thermo Fisher Scientific 云端质谱数据库 mzCloud、PubChem 网络数据库、中药成分高分辨质谱本地数据库、基于丹黄膏中 6 味药材的化学成分自建库以及相关文献^[3-7]进行对比，以实测值与理论值的偏差小于 5 ppm 为原则，从而快速鉴定丹黄膏的化学成分。

2 结果与讨论

2.1 化学成分鉴定结果

取 1.2.1、1.2.2 供试品溶液和混合对照品溶液，按 1.2.3、1.2.4 色谱-质谱条件进行检测，记录原始数据。采用 1.2.5 数据分析方法分析化合物结构，共鉴定了 172 个化合物，包括倍半萜类 48 个、黄酮类 32 个、醌类 24 个、苯丙素类 15 个、有机酸类 14 个、糖类 9 个、苯酞类 7 个、氨基酸类 5 个及其他成分 18 个。丹黄膏供试品在正、负离子模式下的总离子流图见图 1，鉴定化合物结果见表 1。

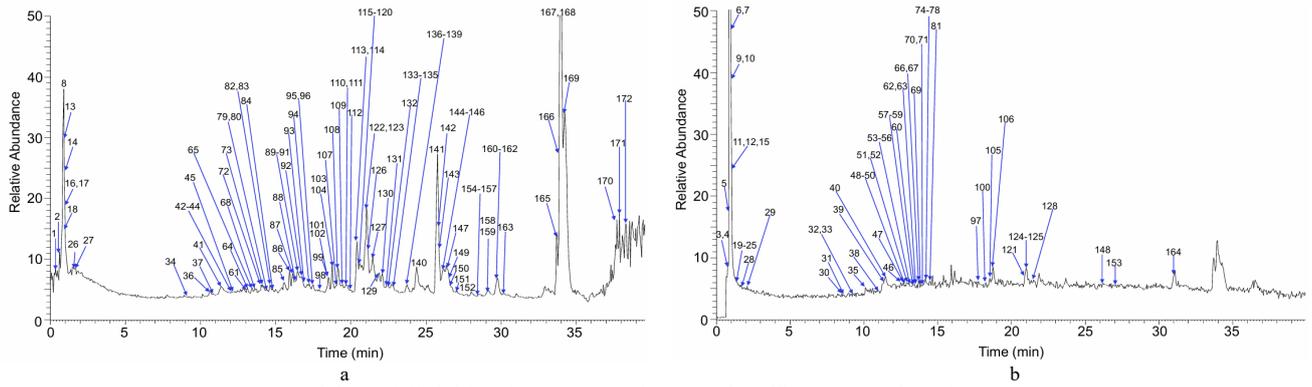


图 1 丹黄膏样品在正 (a)、负 (b) 离子模式下的总离子流图

Fig.1 Total ion current diagram of Danhuang Ointment in positive (a) and negative (b) ion mode

表 1 丹黄膏的化学成分鉴定结果

Tab.1 Results of chemical composition identification of Danhuang Ointment

序号	保留时间 t_R/min	分子式	准分子离子	实测值	理论值	误差	特征碎片离子	鉴定结果	分类	来源
1	0.49	C_8H_8	$[M+H]^+$	105.0702	105.0698	3.81	105.0703, 91.0547, 79.0549	苯乙烯 ^[3]	I	a/f
2	0.77	$C_8H_8O_4$	$[M+H]^+$	169.0490	169.0495	-2.96	141.0048, 125.9615	香草酸 ^[4] ▲	E	c/c
3	0.84	$C_{24}H_{42}O_{21}$	$[M-H]^-$	665.2157	665.2134	3.46	485.1517, 341.1089	水苏糖 ^[5]	F	b
4	0.84	$C_6H_{14}N_4O_2$	$[M-H]^-$	173.1038	173.1033	2.89	131.0816	精氨酸 ^[6]	H	a/b/c/f
5	0.89	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$[M-H]^-$	341.1094	341.1078	4.69	179.0554	麦芽糖 ^[7]	F	b
6	0.90	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$[M-H]^-$	314.1090	314.1078	3.82	119.0339, 113.0233, 89.0232, 85.0283	帕拉金糖 ^[8]	F	b
7	0.90	$C_{18}H_{32}O_{16}$	$[M-H]^-$	503.1621	503.1606	2.98	323.0987	龙胆三糖 ^[5]	F	b
8	0.92	$C_5H_7NO_3$	$[M+H]^+$	130.0501	130.0498	2.31	130.0975, 84.0450	谷氨酰胺 ^[9]	H	d
9	0.94	$C_6H_{12}O_7$	$[M-H]^-$	195.0504	195.0499	2.56	195.0506	葡萄糖酸 ^[10]	F	d
10	0.94	$C_6H_{12}O_6$	$[M-H]^-$	179.0554	179.0550	2.23	161.0446	葡萄糖 ^[11]	F	d
11	0.95	$C_6H_{12}O_6$	$[M-H]^-$	179.0555	179.0550	2.79	71.0126, 59.0126	D-甘露糖 ^[12]	F	b
12	0.96	$C_6H_{12}O_6$	$[M-H]^-$	179.0554	179.0550	2.23	161.0446, 89.0232, 71.0126	半乳糖 ^[13]	F	a/b
13	0.96	$C_5H_{13}NO$	$[M+H]^+$	104.1073	104.1069	3.84	87.0446	胆碱 ^[14]	I	c
14	0.97	$C_5H_7NO_3$	$[M+H]^+$	130.0501	130.0498	2.31	102.0553, 84.0813	焦谷氨酸 ^[6]	H	d
15	0.99	$C_{11}H_{17}NO_8$	$[M-H]^-$	290.0881	290.0870	3.79	272.0787, 200.0559	N-(1-deoxy-D-fructos-1-yl)pyroglutamic acid ^[15]	H	c
16	1.01	$C_5H_9NO_2$	$[M+H]^+$	116.0708	116.0706	1.72	70.0658	脯氨酸 ^[6,14]	H	c
17	1.01	$C_{12}H_{21}NO_6$	$[M+H]^+$	276.1444	276.1441	1.09	132.1033	9-氨基-1,3,9-壬烷二羧酸 ^[14]	E	c
18	1.08	$C_5H_5N_5O$	$[M+H]^+$	152.0568	152.0566	1.32	135.0300, 110.0352	鸟嘌呤 ^[16]	I	f
19	1.15	$C_9H_{10}O_5$	$[M-H]^-$	197.0455	197.0446	4.57	179.0343, 135.0442, 123.0441, 72.9919	丹参素 ^[17]	D	b
20	1.15	$C_8H_8O_3$	$[M-H]^-$	151.0395	151.0389	3.97	152.0432, 71.0126	2-茴香酸 ^[10]	E	d
21	1.15	$C_8H_8O_3$	$[M-H]^-$	151.0395	151.0389	3.97	103.9191	2-羟基苯乙酸 ^[10]	E	d
22	1.15	$C_8H_8O_3$	$[M-H]^-$	151.0395	151.0389	3.97	108.0205, 79.0541	香草醛 ^[18]	I	d/f
23	1.15	$C_8H_8O_3$	$[M-H]^-$	151.0395	151.0389	3.97	107.0491	2,4-二羟基苯乙酮 ^[13]	I	c
24	1.15	$C_9H_{10}O_5$	$[M-H]^-$	197.0450	197.0444	3.04	180.0382, 169.9065	没食子酸乙酯 ^[19]	E	a/b/c/f
25	1.15	$C_9H_{10}O_5$	$[M-H]^-$	197.0450	197.0444	3.04	153.8989, 121.0286, 109.0284	丁香酸 ^[20]	E	d
26	1.17	$C_{11}H_9NO_2$	$[M+H]^+$	188.0708	188.0706	1.06	170.0600, 144.0808, 142.0652	3-氨基-2-萘甲酸 ^[9]	E	c
27	1.17	$C_{11}H_9NO_2$	$[M+H]^+$	188.0708	188.0706	1.06	188.0705, 170.0600, 118.0653	(E)-3-吡啶丙烯酸 ^[16]	E	a/b/c/d/f
28	1.25	$C_{19}H_{22}O_9$	$[M-H]^-$	393.1196	393.1180	4.07	231.0662	6-hydroxymusizin-8-O-β-D-glucopyranoside ^[21]	D	a
29	1.53	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$[M-H]^-$	341.1094	341.1078	4.69	179.0556	蔗糖 ^[6,11]	F	d
30	8.41	$C_{10}H_{10}O_5$	$[M-H]^-$	209.0453	209.0444	4.31	165.8429, 121.0284	对羟基苯基丙二酸 ^[22]	E	f
31	8.52	$C_{22}H_{18}O_{10}$	$[M-H]^-$	441.0824	441.0816	1.81	331.0458, 289.0719, 271.0611, 245.0838, 169.0135, 137.0233, 125.0233	儿茶素没食子酸酯 ^[21]	B	a
32	9.27	$C_{27}H_{22}O_{12}$	$[M-H]^-$	537.1033	537.1027	1.12	339.0513, 295.0614, 185.0235, 109.0283	丹酚酸 H ^[17]	D	b
33	9.27	$C_{27}H_{22}O_{12}$	$[M-H]^-$	537.1046	537.1027	3.54	295.0614, 185.0235, 109.0283	紫草酸 ^[17]	D	b
34	9.27	$C_{27}H_{22}O_{12}$	$[M+H]^+$	537.1045	537.1027	3.35	339.0513, 295.0614	丹酚酸 U ^[23]	D	b
35	10.17	$C_{18}H_{16}O_8$	$[M-H]^-$	359.0778	359.0761	4.73	197.0450, 179.0343,	迷迭香酸 ^[17]	D	b

36	10.75	C ₂₀ H ₂₀ O ₅	[M+H] ⁺	341.1380	341.1383	-0.88	161.0236		二氢丹参酮酸甲酯 ^[24]	C	b
37	10.96	C ₂₀ H ₂₀ O ₅	[M+H] ⁺	341.1383	341.1383	0.00	295.0957		三叶鼠尾酮 C ^[25]	C	a/f
38	11.08	C ₁₈ H ₁₆ O ₆	[M-H] ⁻	327.0876	327.0863	3.97	341.0655 , 281.0431		6,8-dihydroxy-2-[2 - (3'-hydroxy-4'-methoxyphenyl)ethyl] chromone ^[26]	B	d
39	11.36	C ₂₆ H ₂₂ O ₁₀	[M-H] ⁻	493.1149	493.1129	4.06	190.0266 , 151.0025		丹酚酸 A ^[23,24]	D	b
40	11.40	C ₃₆ H ₃₀ O ₁₆	[M-H] ⁻	717.1464	717.1450	1.95	313.0726 , 295.0613 , 135.0411		丹酚酸 B ^[17,23,24]	D	b
41	11.44	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	[M+H] ⁺	231.1381	231.1379	0.87	339.0512 , 321.0407 , 295.0614		表茛菪酮 ^[27]	A	f
42	11.92	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	[M+H] ⁺	207.1015	207.1015	0.00	203.0335 , 189.0903 , 173.0959 , 145.1019		甲氧基肉桂酸乙酯 ^[3]	D	c
43	11.92	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	[M+H] ⁺	207.1015	207.1015	0.00	207.1015 , 189.0912 , 171.0805 , 161.0960 , 145.1018		乙酸丁香酚酯 ^[22]	I	e
44	11.92	C ₁₁ H ₁₀ O ₄	[M+H] ⁺	207.0655	207.0652	1.45	165.0912 , 137.0597		滨蒿内酯 ^[28]	D	c
45	12.03	C ₁₈ H ₁₆ O ₆	[M+H] ⁺	329.1020	329.1019	0.30	207.1015 , 189.0912 , 171.0805 , 161.0960 , 145.1018		三裂鼠尾草素 ^[29]	B	d
46	12.37	C ₃₆ H ₃₀ O ₁₆	[M-H] ⁻	717.1464	717.1450	1.95	339.0511 , 321.0406 , 295.0614		丹酚酸 E ^[17,23]	D	b
47	12.63	C ₂₀ H ₂₄ O ₉	[M-H] ⁻	407.1334	407.1336	-0.49	245.0820 , 230.0584 , 215.0347 , 159.0411		决明柯酮-8-O-吡喃葡萄糖苷 ^[21]	E	a
48	12.63	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	[M-H] ⁻	417.1194	417.1180	3.36	417.1194 , 255.0656		甘草苷 ^[22]	B	a
49	12.64	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	[M-H] ⁻	417.1191	417.1180	2.64	417.1194 , 297.0771 , 255.0656		异甘草苷 ^[22]	B	a
50	12.65	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	[M-H] ⁻	417.1198	417.1180	4.32	417.1194 , 255.0656		新甘草苷 ^[16]	B	a/f
51	12.74	C ₂₀ H ₂₄ O ₉	[M-H] ⁻	407.1354	407.1336	4.42	245.0820 , 230.0583		决明柯酮-1-O-葡萄糖苷 ^[30]	E	a
52	12.86	C ₂₁ H ₁₉ O ₁₀	[M-H] ⁻	431.0988	431.0972	3.71	269.0459		芦荟大黄素-8-O-葡萄糖苷 ^[30]	C	a
53	12.94	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	[M-H] ⁻	431.0985	431.0972	3.02	269.0458 , 240.0429 , 225.0556		大黄素-1-O-β-D-葡萄糖苷 ^[21,30]	C	a
54	12.95	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	[M-H] ⁻	431.0983	431.0972	2.55	269.0458 , 151.1924		黄芩素-7-O-葡萄糖苷 ^[29]	B	d
55	12.96	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	[M-H] ⁻	431.0988	431.0972	3.71	431.0985 , 269.0458		染料木苷 ^[8]	B	a/d
56	12.97	C ₂₁ H ₁₉ O ₁₀	[M-H] ⁻	431.0990	431.0972	4.18	311.0589 , 283.0613 , 269.0458		牡荆素 ^[18]	B	a/d/f
57	13.01	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	[M-H] ⁻	253.0506	253.0495	4.35	239.3670 , 225.0555		大黄酚 ^[31]	C	a
58	13.01	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	[M-H] ⁻	253.0501	253.0495	2.37	224.0474		大豆苷元 ^[32]	B	a/d
59	13.01	C ₂₁ H ₂₂ O ₉	[M-H] ⁻	417.1198	417.1180	4.32	255.0658 , 417.1194		新异甘草苷 ^[16]	B	a/d
60	13.02	C ₂₁ H ₂₀ O ₉	[M-H] ⁻	415.1041	415.1023	4.34	253.0507 , 239.0711 , 225.0549		大黄酚-1-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 ^[21]	C	a
61	13.04	C ₁₉ H ₁₈ O ₆	[M+H] ⁺	343.1171	343.1176	-1.46	328.095		黄芩素-7-甲醚 ^[26]	B	d
62	13.07	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	[M-H] ⁻	431.0983	431.0972	2.55	269.0457 , 240.0424 , 225.0554		大黄素-8-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 ^{[21]▲}	C	a
63	13.18	C ₂₁ H ₁₉ O ₁₀	[M-H] ⁻	431.0988	431.0972	3.71	311.0551 , 269.0457		异牡荆素 ^{[6,18]▲}	B	a/b/c
64	13.20	C ₁₅ H ₁₀ O ₃	[M+H] ⁺	245.1172	245.1172	0.00	175.0755 , 144.0936		Commiphorene B ^[33]	A	f
65	13.36	C ₁₅ H ₁₈ O ₄	[M+H] ⁺	263.1277	263.1277	0.00	217.1223 , 107.0861		Myrrhanolide B ^[33]	A	f
66	13.50	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	[M-H] ⁻	271.0615	271.0600	3.32	151.0028 , 119.0491 , 107.0127		柚皮素 ^[22]	B	a/c
67	13.50	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	[M-H] ⁻	271.0611	271.0600	4.06	151.0028 , 119.0492		紫柳花素 ^[34]	B	a/c
68	13.67	C ₁₈ H ₁₆ O ₅	[M+H] ⁺	313.1069	313.1070	-0.32	295.1519 , 267.1581		丹参二醇 C ^[35]	C	b
69	13.70	C ₂₄ H ₂₂ O ₁₃	[M-H] ⁻	517.0988	517.0976	2.32	473.1089 , 431.0995 , 269.0467		大黄素-1-O-(6-羧基乙酰基)-β-D-吡喃葡萄糖苷 ^[21]	C	a
70	13.81	C ₂₄ H ₂₂ O ₁₃	[M-H] ⁻	517.0988	517.0976	2.32	473.1091		大黄素-O-丙二酰基-葡萄糖苷 ^[30]	C	a
71	13.81	C ₂₂ H ₂₆ O ₁₀	[M-H] ⁻	449.1457	449.1442	3.34	245.0818 , 230.0582		决明柯酮-O-乙酰基-葡萄糖苷 ^[30]	E	a/d
72	14.21	C ₁₇ H ₁₄ O ₄	[M+H] ⁺	283.0961	283.0964	-1.06	283.0961 , 192.0415 , 164.0466		6,8-dihydroxy-2-(2-phenylethyl) chromone ^[26]	B	f
73	14.33	C ₁₇ H ₁₄ O ₄	[M+H] ⁺	283.0964	283.0964	0.00	181.101		15,16-二氢去甲丹参酮 ^[36]	C	b
74	14.34	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	[M-H] ⁻	283.0611	283.0600	3.89	268.0375		千层纸素 A ^[22,29]	B	d
75	14.34	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	[M-H] ⁻	283.0610	283.0600	3.53	268.0375 , 240.0428		汉黄芩素 ^[22]	B	a
76	14.34	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	[M-H] ⁻	283.0613	283.0600	4.59	268.0375		毛蕊异黄酮 ^[9,34]	B	a/b/c
77	14.34	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	[M-H] ⁻	283.0612	283.0600	4.24	268.0375 , 240.0428		金合欢素 ^[12]	B	a
78	14.34	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	[M-H] ⁻	283.0614	283.0600	4.95	283.0614 , 268.0375 , 240.0428		樱黄素 ^[37]	B	a
79	14.37	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	[M+H] ⁺	233.1535	233.1536	-0.43	231.1171 , 215.1066 , 187.1116 , 177.0908 , 159.0805 , 131.0855		白术内酯 II ^[22]	A	d
80	14.37	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	[M+H] ⁺	233.1535	233.1536	-0.43	145.1012 , 105.0702		呋喃大牻牛儿酮 ^[27]	C	a
81	14.40	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	[M+H] ⁺	253.0507	253.0495	4.74	253.0506 , 208.8391		白杨素 ^[16,22]	B	e
82	14.43	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	[M+H] ⁺	235.1689	235.1692	-1.28	217.1583 , 205.1217 , 177.1276 , 175.1479 , 161.0959		异原茛菪烯醇 ^[27]	A	d

83	14.43	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	[M+H] ⁺	235.1689	235.1692	-1.28	217.1583 , 179.1064 , 163.1118 , 147.1166 , 105.0702	Gajutsulactone A ^[27]	A	d
84	14.70	C ₁₇ H ₂₂ O ₃	[M+H] ⁺	275.1640	275.1641	-0.36	119.0857	Commiphorane F ^[33]	I	e/f
85	15.71	C ₁₇ H ₁₄ O ₃	[M+H] ⁺	267.1012	267.1015	-1.12	176.0467 , 161.0596 , 137.0233	7-hydroxy-2-(2-phenylethyl) chromone ^[26]	B	d
86	15.96	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	[M+H] ⁺	277.1794	277.1798	-1.44	277.1794 , 259.1692 , 217.1222 , 175.1115 , 159.1172	8β-ethoxyasterolid ^[38]	I	e
87	16.12	C ₁₈ H ₁₆ O ₅	[M+H] ⁺	313.1069	313.1070	-0.32	131.0856 , 121.0649 , 107.0858	刺芒柄花素 ^[9]	B	a/b
88	16.39	C ₁₉ H ₁₈ O ₅	[M+H] ⁺	327.1223	327.1227	-1.22	107.0497	Qinanone G ^[26]	A	d
89	16.45	C ₁₅ H ₂₄	[M+H] ⁺	205.1950	205.1950	0.00	123.117	3R-trans-4-ethenyl-4-methyl-3-(1-methylethenyl)-1-(1-methylethyl)-cyclohexene ^[33]	I	f
90	16.45	C ₁₅ H ₂₄	[M+H] ⁺	205.1952	205.1950	0.97	205.1951 , 149.1325 , 135.1168 , 123.1170 , 121.1014 , 109.1015 , 107.0859	β-金合欢烯 ^[38]	A	d
91	16.45	C ₁₅ H ₂₄	[M+H] ⁺	205.1951	205.1950	0.49	205.1951 , 163.1481 , 135.1168 , 121.1014 , 107.0859	丁香烯 ^[39]	A	d
92	16.50	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	[M+H] ⁺	235.1692	235.1692	0.00	217.1586 , 199.1481 , 189.1638 , 177.1275	郁金烯酮 ^[27]	A	d
93	16.66	C ₁₈ H ₁₆ O ₄	[M+H] ⁺	297.1121	297.1121	0.00	297.1119 , 282.0881 , 251.1192	丹参酮 VI ^[36]	C	b
94	17.56	C ₁₅ H ₁₆ O ₃	[M+H] ⁺	245.1172	245.1172	0.00	189.1282 , 162.0675	Commiphoin C ^[33]	A	f
95	17.87	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	[M+H] ⁺	235.1690	235.1692	-0.85	217.1586 , 175.1117 , 135.0803 , 95.0859	原菝葜醇 ^[8]	A	d
96	17.88	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	[M+H] ⁺	311.1273	311.1277	-1.29	311.1273 , 293.1168 , 275.1062 , 25.0988 , 247.1114	丹参酮 IIB ^[23]	C	b
97	17.88	C ₁₅ H ₂₀ O	[M-H] ⁻	217.1586	217.1586	0.00	175.1115 , 147.1167 , 95.0859	菝葜烯 ^[8]	A	d
98	17.98	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	[M+H] ⁺	235.1689	235.1692	-1.28	217.1587 , 189.1635 , 161.0954 , 133.1011 , 105.0702	菝葜烯醇 ^[8]	A	d
99	18.15	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	[M+H] ⁺	235.1691	235.1692	-0.43	189.1636 , 161.0959 , 145.1009 , 121.0649 , 105.0702 , 95.0860	异木香酸 ^[40]	A	d
100	18.15	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	[M-H] ⁻	235.1690	235.1692	-0.85	217.1584 , 177.1271 , 161.0959 , 133.1012	青蒿酸 ^[8]	A	f
101	18.15	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	[M+H] ⁺	235.1692	235.1692	0.00	161.0959	木香酸 ^[22]	A	c
102	18.25	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	[M+H] ⁺	235.1693	235.1692	0.43	217.1589 , 193.1586	4- <i>epi</i> -curcumenol ^[27]	D	d
103	18.31	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	[M+H] ⁺	233.1531	233.1536	-2.14	215.1429 , 209.9322 , 191.1429 , 175.1119	欧亚活血丹内酯 ^[27]	I	b
104	18.35	C ₂₀ H ₂₀ O ₅	[M+H] ⁺	341.1379	341.1381	-0.59	220.0732 , 121.0649	6,7-dimethoxy-2-[2-(4'-methoxyphenyl) ethyl] chromone ^[26]	B	d
105	18.46	C ₂₁ H ₄₄ NO ₇ P	[M-H] ⁻	452.2784	452.2771	2.87	452.2778 , 255.2329	1-棕榈酰基-2-羟基-甘油-3-磷酸乙醇胺 ^[10]	I	d
106	18.59	C ₁₇ H ₂₆ O ₄	[M-H] ⁻	293.1761	293.1747	4.78	236.1045 , 221.1543	姜酮醇 ^[10]	I	d
107	18.94	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	[M+H] ⁺	311.1273	311.1277	-1.29	220.0728 , 205.0495 , 177.0546	6,7-dimethoxy-2-(2-phenylethyl) chromone ^[26]	B	d
108	19.04	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	[M+H] ⁺	311.1272	311.1277	-1.61	311.1272 , 296.1033	羟基丹参酮 IIA ^[41]	C	b
109	19.26	C ₁₈ H ₁₆ O ₄	[M+H] ⁺	297.1121	297.1121	0.00	279.1011	丹参醇 B ^[24]	C	b
110	19.48	C ₁₉ H ₁₆ O ₄	[M+H] ⁺	309.1120	309.1121	-0.32	281.1161 , 263.1065 , 235.1119	丹参醛 ^[24]	C	b
111	19.48	C ₁₉ H ₁₆ O ₄	[M+H] ⁺	309.1119	309.1121	-0.65	309.1120 , 281.1161 , 265.1222 , 235.0755	拟丹参醛 ^[39]	C	d
112	19.96	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	[M+H] ⁺	281.1170	281.1172	-0.71	281.1170 , 263.1063 , 235.1115 , 207.1186	三叶鼠尾酮 B ^[25]	C	a
113	20.38	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	[M+H] ⁺	249.1483	249.1485	-0.80	231.1379 , 213.1273 , 203.1429 , 189.1274 , 175.1118 , 119.0857 , 105.0703 , 91.0546	白术内酯 III ^[22,33]	A	d
114	20.38	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	[M+H] ⁺	249.1482	249.1485	-1.20	189.1274 , 161.0961 , 145.1011 , 105.0703	Curdionolide B ^[27]	A	b
115	20.42	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	[M+H] ⁺	231.1378	231.1379	-0.43	213.1272 , 149.0960 , 83.0495	菝葜酮 ^[8]	A	d
116	20.48	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	[M+H] ⁺	249.1483	249.1485	-0.80	231.1379 , 213.1272 , 203.1430 , 185.1326 , 157.1013 , 143.0857	珊塔玛内酯 ^[22]	A	d
117	20.48	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	[M+H] ⁺	249.1482	249.1485	-1.20	232.1402 , 189.1273 ,	6-羟基白术内酯 I ^[42]	A	d

								161.0960 , 147.0808 , 133.1011 , 119.0858 , 105.0702 , 91.0547 , 79.0548 , 67.0548			
118	20.48	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	[M+H] ⁺	249.1483	249.1485	-0.80	232.1402 , 189.1273 , 161.0960 , 135.0806 , 133.0806 , 119.0858 , 105.0702 , 91.0547 , 79.0548 , 67.0548	苍术内酯 III ^[42]	A	d	
119	20.48	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	[M+H] ⁺	249.1484	249.1485	-0.40	231.1379 , 203.1430	Pinnatifolone A ^[4]	A	b	
120	20.53	C ₁₅ H ₁₈ O ₄	[M+H] ⁺	263.1277	263.1277	0.00	85.0653	Commiphoids A ^[33]	A	f	
121	20.87	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	[M-H] ⁻	269.0457	269.0444	4.83	241.0506 , 225.0554 , 197.0602	大黄素 ^[30]	C	a	
122	20.95	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	[M+H] ⁺	191.1065	191.1066	-0.52	173.0960 , 145.1011	正丁基苯酚 ^[14]	G	c	
123	20.95	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	[M+H] ⁺	191.1060	191.1066	-3.14	173.0960 , 149.0598 , 91.0547	藜本内酯 ^[8,14]	G	a/d	
124	20.97	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	[M-H] ⁻	269.0454	269.0444	3.72	225.0555	芦荟大黄素 ^[31]	C	a	
125	20.97	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	[M-H] ⁻	269.0455	269.0444	4.09	269.0458	芹菜素 ^[6,22]	B	a	
126	21.00	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	[M+H] ⁺	279.1586	279.1590	-1.43	149.0233 , 121.0282	邻苯二甲酸二正丁酯 ^[22,34]	I	a	
127	21.22	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	[M+H] ⁺	281.1169	281.1172	-1.07	190.0623 , 151.0388	6-methoxy-2-(2-phenylethyl) chromone ^[26]	B	d	
128	21.29	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	[M-H] ⁻	269.0448	269.0444	1.49	225.0554	染料木素 ^[8]	B	a	
129	21.50	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	[M+H] ⁺	269.0446	269.0444	0.74	241.0505	去甲汉黄芩素 ^[29]	B	b, d	
130	21.95	C ₂₀ H ₂₆ O ₂	[M+H] ⁺	301.2163	301.2162	0.33	241.1947	柳杉酚 ^[24]	I	b	
131	22.01	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	[M+H] ⁺	281.1170	281.1172	-0.71	281.1170 , 235.1116	丹参新醌乙 ^[24,41]	C	b	
132	22.28	C ₁₅ H ₂₀ O	[M+H] ⁺	217.1586	217.1586	0.00	199.1481 , 175.1117 , 161.0961	苍术酮 ^[13]	A	d	
133	22.49	C ₁₅ H ₂₀ O	[M+H] ⁺	217.1585	217.1586	-0.46	189.1268 , 175.1480 , 161.0961 , 133.1013	莪术呔喃二烯 ^[27]	A	d	
134	22.49	C ₁₅ H ₂₀ O	[M+H] ⁺	217.1577	217.1586	-4.14	199.1483 , 189.1268 , 175.1117 , 161.0961 , 147.1161 , 105.0703	β -花侧柏酮 ^[27]	A	d	
135	22.49	C ₁₅ H ₂₀ O	[M+H] ⁺	217.1588	217.1586	0.92	201.1867 , 189.1268 , 175.1117 , 161.0961 , 149.0961	芳姜黄酮 ^[27]	I	d/f	
136	23.61	C ₁₅ H ₂₂ O	[M+H] ⁺	219.1739	219.1743	-1.83	219.1740 , 159.1167 , 145.1011 , 105.0703 , 95.0859 , 91.0545 , 67.0549	芹烷二烯酮 ^[42]	A	d	
137	23.65	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	[M+H] ⁺	231.1378	231.1379	-0.43	231.1378 , 213.1272 , 203.1430 , 185.1325	白术内酯 I ^[22]	A	d/f	
138	23.71	C ₁₅ H ₂₂ O	[M+H] ⁺	219.1740	219.1743	-1.37	201.1635 , 163.1117 , 145.1012 , 135.1161	香附烯酮 ^[22,26]	A	d	
139	23.93	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	[M+H] ⁺	219.1742	219.1743	-0.46	201.1639 , 159.1168 , 133.1011	吉马酮 ^[26]	A	d	
140	24.19	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	[M+H] ⁺	207.1015	207.1015	0.00	189.1638 , 179.0636	洋川芎内酯 F ^[14]	G	c	
141	25.19	C ₁₆ H ₁₂ O ₇	[M+H] ⁺	317.2108	317.2110	-0.63	299.1999	泽兰黄酮 ^[24]	B	b	
142	25.48	C ₁₇ H ₂₂ O ₃	[M+H] ⁺	275.1638	275.1641	-1.09	275.1638 , 215.1428 , 197.1309 , 145.1012 , 91.0548	3-乙酰氧基苍术酮 ^[42]	A	d	
143	25.68	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	[M+H] ⁺	235.1691	235.1692	-0.43	219.1376	异莪术烯醇 ^[27]	A	f	
144	25.78	C ₁₅ H ₂₂	[M+H] ⁺	203.1792	203.1794	-0.98	133.1012 , 95.0860	芳-姜烯 ^[40]	A	d	
145	25.79	C ₁₅ H ₂₂ O	[M+H] ⁺	219.1741	219.1743	-0.91	107.0857 , 95.0863 , 81.0706	(+)- β -Costal ^[40]	A	d	
146	25.79	C ₁₅ H ₂₂ O	[M+H] ⁺	219.1740	219.1743	-1.37	163.1116 , 161.0961	(+)-eudesma-4(14), 7(11)- dien-8-one ^[38]	A	d	
147	26.16	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	[M+H] ⁺	233.1535	233.1536	-0.43	215.1431 , 197.1325 , 187.1482	土木香内酯 ^[11]	A	d	
148	26.16	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	[M-H] ⁻	233.1535	233.1536	-0.43	233.1536	异二氢木香烯内酯 ^[40]	A	d	
149	26.16	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	[M+H] ⁺	233.1536	233.1536	0.00	215.1411 , 187.1482 , 159.0806 , 145.1012 , 131.0855 , 91.0547	异苍术内酯 A ^[42]	A	d	
150	26.27	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	[M+H] ⁺	233.1535	233.1536	-0.43	215.1430 , 187.1485 , 159.0804 , 145.1008 , 131.0853	木香烯内酯 ^[22,26]	A	d	
151	26.74	C ₁₅ H ₂₄	[M+H] ⁺	205.1951	205.1950	0.49	121.1014 , 107.0859	β -芹子烯 ^[40]	A	d	
152	26.85	C ₁₅ H ₂₂ O	[M+H] ⁺	219.1740	219.1743	-1.37	201.1639 , 177.1278 , 163.1115 , 111.0815	α -香附酮 ^[12]	A	d	
153	26.97	C ₂₃ H ₄₄ NO ₇ P	[M-H] ⁻	476.2784	476.2771	2.73	476.2787 , 279.2330 , 196.0374	1-棕榈酰基-2-油酰基磷脂 酰乙醇胺 ^[22]	I	c/f	
154	28.56	C ₂₄ H ₂₈ O ₄	[M+H] ⁺	381.2055	381.2060	-1.31	191.1064 , 173.0955 , 149.0596 , 135.0438	欧当归内酯 A ^[14]	G	c	
155	28.88	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	[M+H] ⁺	231.1378	231.1379	-0.43	213.1274 , 185.1326 ,	去氢木香内酯 ^[22]	A	d	

156	28.88	C ₂₄ H ₂₈ O ₄	[M+H] ⁺	381.2055	381.2060	-1.31	157.1012、143.0857	新当归内酯 ^[14]	G	c
157	28.88	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	[M+H] ⁺	231.1380	231.1379	0.43	335.2007、191.1065 213.1274、203.1433、 185.1326、175.0756、 159.0803、133.1010	莪术呋喃二烯酮 ^[27]	A	d
158	29.08	C ₁₉ H ₁₈ O ₃	[M+H] ⁺	295.1326	295.1328	-0.68	277.1218	异丹参酮 IIA ^[24]	C	b
159	29.19	C ₁₉ H ₁₈ O ₃	[M+H] ⁺	295.1321	295.1328	-2.37	295.1323、280.1088、 277.1219、266.0933、 249.1270、262.0984	丹参酮 IIA ^[23,24]	C	b
160	29.67	C ₂₄ H ₂₈ O ₄	[M+H] ⁺	381.2051	381.2060	-2.36	279.1383、191.1066	洋川芎内酯 P ^[14]	G	c
161	29.78	C ₂₄ H ₂₈ O ₄	[M+H] ⁺	381.2055	381.2060	-1.31	191.1065、173.0961、 163.1119、155.0854、 145.1011、119.0858、 117.0701	东当归内酯 B ^[43]	G	c
162	29.84	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	[M+H] ⁺	195.0651	195.0651	0.00	177.0545、162.0311、 149.0598、145.0283、 135.0442	阿魏酸 ^[6,35]	D	b
163	30.21	C ₂₄ H ₅₀ NO ₇ P	[M+H] ⁺	496.3392	496.3397	-1.01	184.0733、104.1073	溶血卵磷脂 ^[13]	I	a
164	31.03	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	[M-H] ⁻	445.1326	445.1322	0.90	251.2056	3'-甲氧基葛根素 ^[44]	B	f
165	34.37	C ₁₅ H ₂₀	[M+H] ⁺	201.1636	201.1637	-0.50	201.1638、173.1323、 145.1012、131.0856、 91.0547	2-甲基-6-(4-甲基苯基)-1,6-庚二烯 ^[42]	A	e
166	34.63	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	[M+H] ⁺	179.0703	179.0702	0.56	161.0596、105.0704	2-甲氧基桂皮酸 ^[45]	D	b
167	34.73	C ₁₇ H ₂₀ O ₄	[M+H] ⁺	289.1431	289.1434	-1.04	123.1170、111.1171	Myrrheterpenoid F ^[33]	A	f
168	34.73	C ₁₇ H ₂₀ O ₄	[M+H] ⁺	289.1431	289.1434	-1.04	289.2520、229.1948、 187.1483、153.1274、 117.0704、91.0548、 77.0397	1β-醋酸乙酯-9(15)-7(11),8(9)-三烯-8,12-内酯 ^[42]	A	d
169	34.85	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	[M+H] ⁺	179.0709	179.0702	3.91	161.0595、147.0804、 133.0647、119.0859	松柏醛 ^[4]	D	d
170	37.20	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	[M+H] ⁺	391.2837	391.2842	-1.28	149.0233	7-酮基石胆酸 ^[46]	E	f
171	37.31	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	[M+H] ⁺	391.2833	391.2842	-2.30	149.0233	12-酮基石胆酸 ^[46]	E	b
172	37.67	C ₂₂ H ₄₃ NO	[M+H] ⁺	338.3409	338.3417	-2.36	296.3303、254.2471、 149.1324、83.0860	芥酸酰胺 ^[47]	I	f

Note: ▲ means confirmed with standards; A. sesquiterpenoids; B. flavonoids; C. quinones; D. phenylpropanoids; E. organic acids; F. saccharides; G. phthalides; H. amino acids; I. other components; a. *Rheum palmatum*; b. *Salvia miltiorrhiza*; c. *Angelica sinensis*; d. *Aquilaria sinensis*; e. *Colophonium*; f. *Commiphora myrrha*.

2.2 主要成分的裂解规律分析

2.2.1 倍半萜类成分

丹黄膏中的倍半萜类成分主要来源于沉香，其中倍半萜内酯较为多见。倍半萜类化合物结构复杂多样，其质谱裂解规律既有一定的共性，也因其骨架和官能团的不同而呈现出特异性。第一，该类成分大多具有较好的稳定性，其分子离子峰通常较强，易于识别，这是判断其为倍半萜（C₁₅骨架）的重要线索。第二，失去侧链或小分子是最普遍的裂解方式，例如：失去支链（异丙基、亚异丙基等）；连续丢失甲基，尤其是当结构中有多个角甲基时；失去小分子，包括 H₂O（常见于化合物中含羟基的结构），甲氧基（常见于化合物中含甲酯或甲氧基的结构），乙酸（常见于化合物中含乙酰氧基的结构），CO 和 CO₂（常见于化合物中含内酯或羧酸的结构）。第三，由于倍半萜多具有环状结构（单环、双环、三环等），可能发生复杂的骨架重排，例如：桉叶烷型倍半萜内酯倾向于发生“麦氏重排”类型的裂解，尤其是当羰基位于 C-4 或 C-7 位

时。

以白术内酯 III（113，*t_R*=23.08 min）为例：

在正离子模式下可见质子化准分子离子 *m/z* 249.1482 [M+H]⁺，质谱软件拟合分子式为 C₁₅H₂₀O₃，*m/z* 231.1379 [M+H-H₂O]⁺、*m/z* 203.1429 [M+H-H₂O-CO]⁺ 是准分子离子先后丢失 1 分子 H₂O 和 1 分子 CO 产生的特征碎片离子；准分子离子也可先丢失 1 分子 H₂O 后 A 环发生开环反应，侧链连续丢失小分子 C₃H₆ 和 CH₂ 产生碎片离子 *m/z* 189.1274、*m/z* 175.1118。此外，准分子离子峰还可以先丢失 1 分子 H₂O 后，接着内酯环（C 环）丢失 1 分子 CO₂ 并且 A 环裂解重排得到特征碎片离子 *m/z* 119.0857 [M+H-H₂O-CO₂-C₅H₈]⁺，随后该特征碎片离子连续丢失 CH₂ 分子产生碎片离子 *m/z* 105.0703 [M+H-H₂O-CO₂-C₅H₈-CH₂]⁺、*m/z* 91.0546 [M+H-H₂O-CO₂-C₅H₈-2CH₂]⁺。该化合物的二级质谱及裂解规律（图 2）与文献[33]报道一致，推断为白术内酯 III。

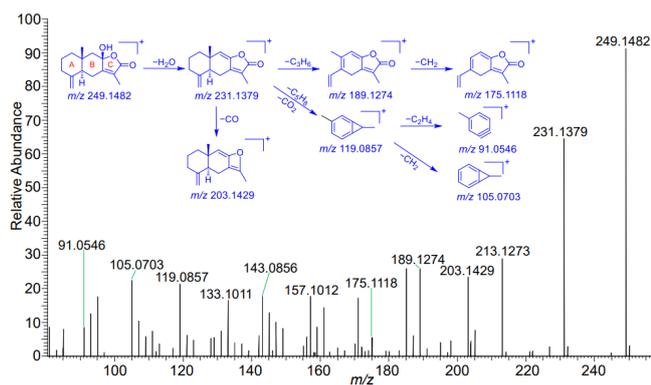


图 2 化合物 113 的质谱图及其裂解途径

Fig.2 Mass spectrum and fragmentation pathways of compound 113

2.2.2 黄酮类成分

丹黄膏中的黄酮类成分主要包括黄酮、黄酮醇及其葡萄糖苷。黄酮苷元及其苷类成分在电子轰击质谱中，裂解途径清晰、特征性强，对于该类成分具有很强的鉴定价值。黄酮类苷元的质谱图中，分子离子峰通常是基峰或强峰，随后主要发生两种关键的裂解途径，分别产生 A 环和 B 环的特征离子。关键裂解途径一：RDA 裂解，即逆狄尔斯-阿尔德反应，发生在 C 环（吡喃环）的 1, 2 键和 3, 4 键上，C 环开裂生成两个互补的中性碎片和两个特征离子碎片。关键裂解途径二：Pathway-B 裂解，即失去 B 环的裂解反应，C 环的 0,1 键（即 C 环与 B 环的连接键）发生均裂，生成 1 个包含 B 环的自由基 ($\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{-R}$)。此外，还可能发生 C 环的连续脱羧/脱 CO 裂解以及 CH_3 、 OCH_3 、 H_2O 等小分子的丢失。黄酮苷的裂解方式和苷元类似。需要注意的是：对于 O-糖苷，糖苷键 (C-O) 容易断裂，生成糖基和苷元片段；对于 C-糖苷，由于糖苷键稳定，不会轻易丢失整个糖基，而是糖环本身发生脱水、开环、断裂等复杂裂解，这是区分 C-苷和 O-苷的关键。

以柚皮素 (66, $t_{\text{R}}=13.50$ min) 为例：在负离子模式下可见去质子化准分子离子为 m/z 271.0616 $[\text{M}-\text{H}]^-$ ，质谱软件拟合分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。该准分子离子通过 RDA 裂解产生特征碎片离子 m/z 151.0028 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_8\text{H}_8\text{O}]^-$ ，随后丢失 1 分子 CO_2 生成碎片离子 m/z 107.0127 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_8\text{H}_8\text{O}]^-$ 。该准分子离子通过 Pathway-B 裂解产生包含 B 环的特征碎片离子 m/z 119.0491

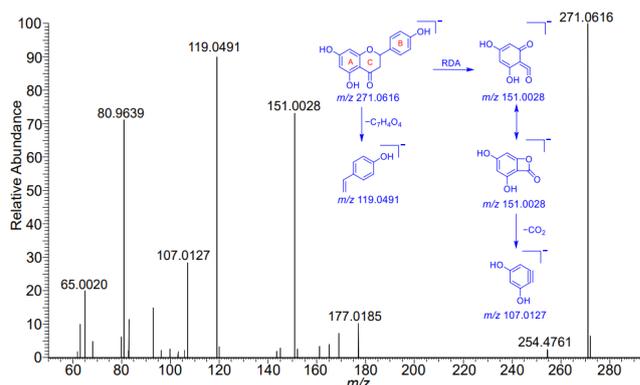


图 3 化合物 66 的质谱图及其裂解途径

Fig.3 Mass spectrum and fragmentation pathways of compound 66

$[\text{M}-\text{H}-\text{C}_8\text{H}_8\text{O}]^-$ 。该化合物的二级质谱及裂解规律 (图 3) 符合典型的黄酮类化合物特征，并与文献[22]报道的柚皮素一致，故推断为柚皮素。

2.2.3 醌类成分

丹黄膏中的醌类成分主要来源于大黄和丹参，该类成分的核心结构是共轭的环己二烯二酮 (苯醌、萘醌、蒽醌、菲醌)，其裂解行为深受醌羰基和芳香体系影响。首先，从分子离子峰看，由于醌类成分的芳香性和共轭体系，分子离子峰非常稳定，通常为基峰或强峰。其次，从羰基相关的丢失看，失去 CO 是醌类最经典、最重要的特征裂解。醌羰基容易以中性 CO 分子形式丢失，对于多醌 (如蒽醌、菲醌) 则容易连续失去两个 CO。最后，从骨架重排看，醌类可能会发生复杂的重排反应，生成稳定的茚酮、茚萘等芳香稠环体系的离子，这些离子的出现是重要的结构线索。

以丹参酮 IIA (159 , $t_{\text{R}}=20.19$ min) 为例：在正离子模式下可见质子化准分子离子为 m/z 295.1336 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ，质谱软件拟合分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 。该准分子离子通过先后丢失 1 分子 H_2O 和 1 分子 CH_3 生成碎片离子 m/z 277.1224 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ 、 m/z 262.0995 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3]^+$ 。该准分子离子也可以通过先后丢失 1 分子 H_2O 、1 分子 CO、1 分子 CH_3 生成碎片离子 m/z 249.1275 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}]^+$ 、 m/z 234.1039 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3]^+$ 。该化合物的二级质谱及裂解规律 (图 4) 与文献[24]报道的丹参酮 IIA 一致，推断为丹参酮 IIA。

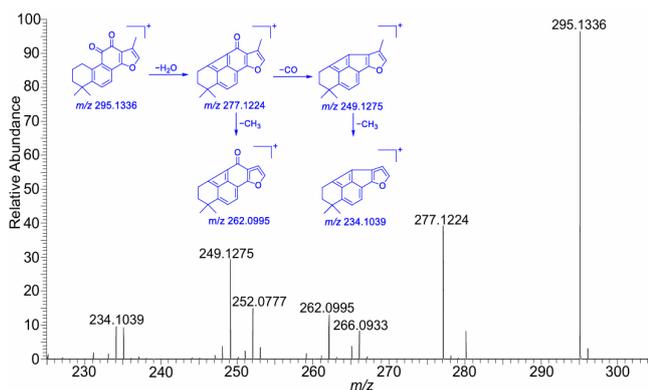


图 4 化合物 159 的质谱图及其裂解途径

Fig.4 Mass spectrum and fragmentation pathways of compound 159

2.2.4 苯丙素类成分

丹黄膏中的苯丙素包括香豆素、简单苯丙酸以及多聚苯丙素。香豆素类的裂解核心是连续失去 2 个 CO，即先丢失 1 个羰基的 CO，接着丢失第二个 CO（来自吡喃环的氧杂部分），羟基、甲氧基等取代会导致相应的中性丢失。苯丙酸/醛类成分（如咖啡酸、阿魏酸）结构中 C6-C3 的丙基侧链容易发生断裂，特征丢失 COOH，或整个侧链以 C₃H₆O₂ 等形式丢失，如果侧链有双键，也可能发生重排产生特征离子。多聚苯丙素一般是通过酯键和碳-碳键连接而成，其裂解是单体规律的复杂组合，主要受酯键和苯环上邻位酚羟基的强烈影响，酯键的水解式断裂是多聚体最易发生的裂解。

以丹酚酸 B（40，*t_R*=11.40 min）为例：在负离子模式下可见去质子化准分子离子为 *m/z* 717.1484 [M-H]⁻，质谱软件拟合分子式为 C₃₆H₃₀O₁₆。准分子离子通过酯键断裂后丢失 1 分子丹参素得到特征碎片离子 *m/z* 519.0938 [M-H-C₉H₁₀O₅]⁻。该准分子离子也能通过酯键断裂丢失 2 分子丹参素，并经重排反应得到碎片离子 *m/z* 339.0512 [M-H-C₉H₁₀O₅]⁻，该碎片离子分别丢失 1 分子 H₂O 和 1 分子 CO₂ 后生成碎片离子 *m/z* 321.0409 [M-H-C₉H₁₀O₅-H₂O]⁻、*m/z* 295.0614 [M-H-C₉H₁₀O₅-CO₂]⁻。该化合物的二级质谱及裂解规律（图 5）与文献[17]报道的丹酚酸 B 一致，推断为丹酚酸 B。

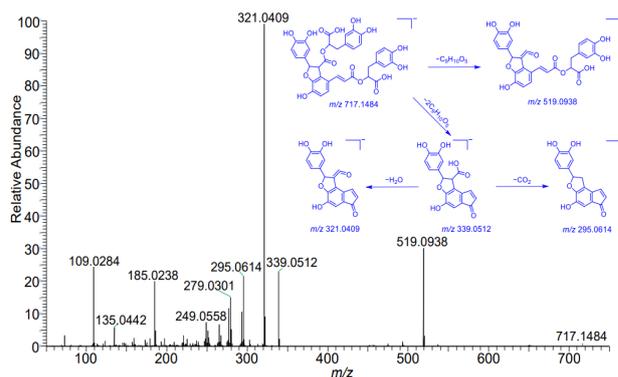


图 5 化合物 40 的质谱图及其裂解途径

Fig.5 Mass spectrum and fragmentation pathways of compound 40

2.2.5 有机酸类成分

丹黄膏中的有机酸类成分主要包括直链脂肪酸和含芳香环的芳香酸，由于均含有羧基，因此有一些共通的裂解模式，但由于烷基链和芳香环结构的不同，又各有其鲜明的特征。直链脂肪酸的质谱通常显示较弱的分子离子峰，其强度随链长增加而略有增加，但总体仍较弱。主要裂解包括 α-裂解（分子离子丢失羟基自由基或丢失整个羧基）、麦氏重排（饱和脂肪酸最明显的特征，生成特征离子 [C_nH_{2n}O₂]⁺）、烷基链的 C—C 键断裂（存在明显的烷基碎片离子 [C_nH_{2n+1}]⁺ 和含氧碎片离子 [C_nH_{2n-1}O₂]⁺ 系列）。芳香酸由于存在稳定的芳香环，通常其分子离子峰较直链脂肪酸强。裂解主要发生在羧基与芳环的连接处以及芳环上，常丢失羟基、羧基等，碎片少而集中，高质量区分子离子和特征碎片占主导。

以对羟基苯基丙二酸（30，*t_R*=8.41 min）为例：在负离子模式下可见去质子化准分子离子为 *m/z* 209.0451 [M-H]⁻，质谱软件拟合分子式为 C₁₀H₁₀O₅。准分子离子丢失 1 分子 COOH 生成特征碎片离子 *m/z* 164.0468 [M-H-COOH]⁻。该准分子离子也可能丢失 2 分子的 CO₂ 生成碎片离子 *m/z* 121.0647 [M-H-2CO₂]⁻。该化合物的二级质谱及裂解规律（图 6）与文献[22]报道的对羟基苯基丙二酸一致，推断为对羟基苯基丙二酸。

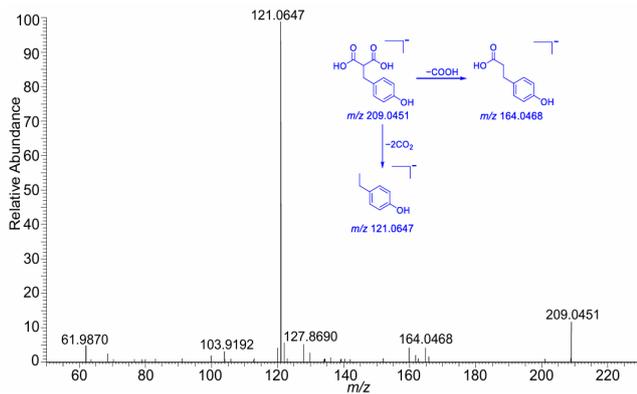


图 6 化合物 30 的质谱图及其裂解途径

Fig.9 Mass spectrum and fragmentation pathways of compound 30

2.2.6 糖类成分

丹黄膏中共鉴定 9 个糖类成分，为单糖或低聚糖。负离子模式对糖类成分的鉴定通常更优，因为其裂解更有规律，能提供丰富的结构信息，丹黄膏中共鉴定 9 个糖类成分均在负离子模式下被识别。主要裂解包括糖苷键断裂（糖类最重要、信息最丰富的裂解方式）、交叉环裂解（不直接断裂糖苷键，而是断裂糖环上的两个 C-C 键，产生能精确定位糖苷连接位置的碎片）、脱水/脱羧和中性丢失（糖类容易丢失水分子，尤其是在有游离羟基时）、特征单糖残基的丢失（直接丢失一个已糖单元，是判断糖链组成的最直观证据）、环的打开与重排（在较高碰撞能量下，糖环可能打开，产生更复杂的碎片图谱）。

以水苏糖（3， $t_R=0.84$ min）为例：在负离子模式下可见去质子化准分子离子 m/z 665.2150 $[M-H]^-$ ，质谱软件拟合分子式为 $C_{24}H_{42}O_{21}$ 。准分子离子在碰撞过程中葡萄糖与果糖间的苷键断裂得到 2 个特征离子碎片 m/z 485.1517 $[M-H-C_6H_{12}O_6]^-$ 、 m/z 179.0553 $[M-H-C_{18}H_{30}O_{15}]^-$ 。该准分子离子也可发生交叉环裂解生成一系列特征碎片离子 m/z 383.1198 $[M-H-C_{10}H_{18}O_9]^-$ 、 m/z 221.0664 $[M-H-C_{16}H_{28}O_{14}]^-$ 、 m/z 89.0231 $[M-H-C_{11}H_{18}O_9]^-$ 。该化合物的二级质谱及裂解规律（图 7）与文献[5]报道的水苏糖一致，推断

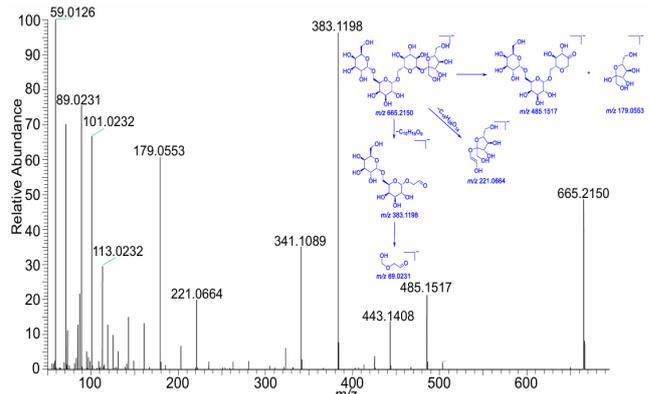


图 7 化合物 3 的质谱图及其裂解途径

Fig.7 Mass spectrum and fragmentation pathways of compound 3

为水苏糖。

2.2.7 苯酐类成分

苯酐类化合物的裂解主要围绕其内酯环进行，产生一系列非常特征的碎片离子。其分子离子峰通常较强。主要裂解途径包括内酯环脱水、丢失羰基、RDA 裂解以及烷基侧链的逐步脱离。在天然产物中，苯酐单体在生物体内可聚合成苯酐聚体，苯酐聚体经高能碰撞后通常可形成苯酐单体，再按苯酐单体的裂解规律进行裂解。

以欧当归内酯 A（154， $t_R=28.56$ min）为例：在正离子模式下可见质子化准分子离子 m/z 381.2058 $[M+H]^+$ ，质谱软件拟合分子式为 $C_{24}H_{28}O_4$ 。该准分子离子经高能碰撞后形成苯酐单体，产生特征碎片离子 m/z 191.1068 $[M+H-C_{12}H_{14}O_2]^+$ ，接着内酯环脱去 1 个 H_2O 生成特征碎片离子 m/z 173.0961 $[M+H-C_{12}H_{14}O_2-H_2O]^+$ ，随后该特征碎片离子丢失 1 分子 CO 生成碎片离子 m/z 145.1012 $[M+H-C_{12}H_{14}O_2-H_2O-CO]^+$ ，然后烷基侧链的逐步脱离生成碎片离子 m/z 117.0701 $[M+H-C_{12}H_{14}O_2-H_2O-CO-C_2H_4]^+$ 、 m/z 91.0547 $[M+H-C_{12}H_{14}O_2-H_2O-CO-C_4H_6]^+$ 。该化合物的二级质谱及裂解规律（图 8）与文献[14]报道一致，推断为欧当归内酯 A。

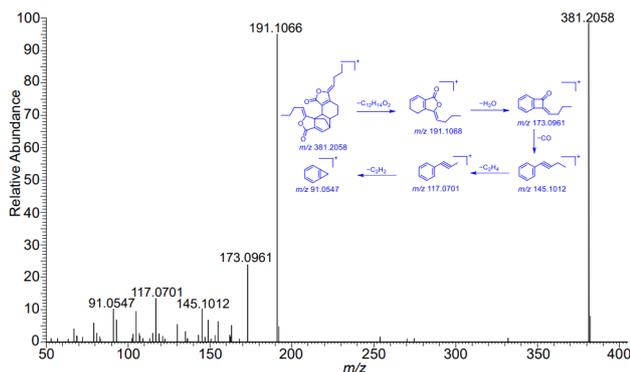


图 8 化合物 154 的质谱图及其裂解途径

Fig.8 Mass spectrum and fragmentation pathways of compound 154

2.2.8 氨基酸类成分

氨基酸类成分的裂解主要围绕羧基和氨基两个官能团发生。 α -裂解是氨基酸类成分的主要裂解方式，常丢失羧基自由基和氨基自由基。麦克拉弗蒂重排也是氨基酸类成分重要的裂解规律，氨基酸的 γ -氢（对于侧链为烷基的氨基酸）通过六元环过渡态转移到羰基氧，导致丢失 1 分子乙烯酮或相应的烯烃，生成 1 个烯醇式离子。此外，不同氨基酸侧链会特异性断裂产生特征离子，这是区分氨基酸类型的关键。

以精氨酸（4， $t_R=0.84$ min）为例：在正离子模式下可见质子化准分子离子 m/z 175.1189 $[M+H]^+$ ，质谱软件拟合分子式为 $C_6H_{14}N_4O_2$ 。该准分子离子经 α -裂解分别丢失 1 分子 CO_2 和 1 分子 NH_3 分别产生碎片离子 m/z 130.0975 $[M+H-CO_2]^+$ 、 m/z 158.0923 $[M+H-NH_3]^+$ ，在丢失 NH_3 后接着丢失 1 分子 $HCOOH$ 和 1 分子 $CNHNH_2$ 生成碎片离子 70.0660 $[M+H-NH_3-HCOOH-CNHNH_2]^+$ 。该准分子离子也可以直接脱去 1 分子 CH_5N_3 产生碎片离子 m/z 116.0708 $[M+H-CH_5N_3]^+$ 。该化合物的二级质谱及裂解规律（图 9）与文献[6]报道的精氨酸一致，推断为精氨酸。

2.3 “暗物质”成分鉴定的挑战

在复杂基质（如环境样品、反应混合物、中药材及其复方等）的分析中，常遇到一类“暗物质”成分——它们因丰度极低、电离效率差、化学性质不稳定或具有超出常规数据库匹配范围的新型结构，而难以被常规色谱-质谱联用技术有效捕获与鉴定。其产生根源在于技术灵敏度、化合物物化特性及认知边界等多重局限：极低丰度成分受限于检测下限与基质抑制；难以离子化的非极性成分在常规电喷雾离子源中响应微弱；不稳

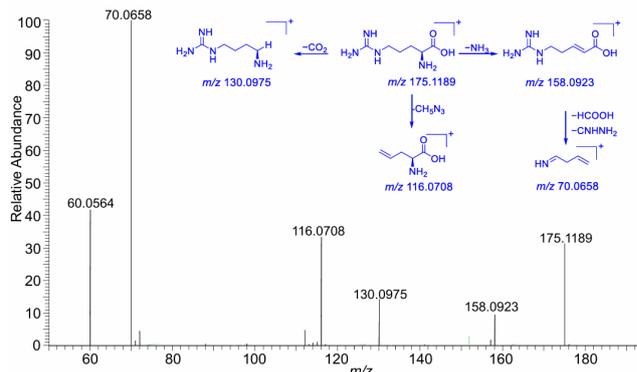


图 9 化合物 4 的质谱图及其裂解途径

Fig.9 Mass spectrum and fragmentation pathways of compound 4

定成分在样品处理过程中易发生降解；而高分子量或全新骨架化合物则超出了标准谱库的比对范围。尽管 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 等技术集高分离能力、高灵敏度与高分辨质谱的强大解析能力于一体，但对于上述“暗物质”成分的全面鉴定依然面临显著挑战。

为系统攻克上述问题，未来研究需致力于构建一个更具包容性与智能化的分析体系。在方法学层面，应超越单一电离模式，系统整合包括大气压化学电离（APCI）、大气压光电离（APPI）在内的多种软电离技术，以及在线衍生化、原位微流控-质谱联用等实时捕获手段，并耦合离子淌度分离、超高分辨质谱乃至微量核磁共振等多维结构解析技术，形成从选择性富集、广谱电离到高阶结构确证的完整技术链条。在数据解析层面，必须推动从“经验比对”到“算法预测与验证”的范式转变。这需要大力发展基于深度学习的质谱解析模型，使其能够综合利用精确质量、二级碎片、碰撞截面及保留时间等多维数据，进行候选结构的从头预测与概率评估，同时借助量子化学计算对预测结果进行理论验证。最终，通过构建开放的“暗物质”特征数据库与社区协作平台，利用集体智能持续拓展可识别化合物的边界。只有通过这种硬件与算法的协同创新，才能逐步化解“暗物质”挑战，实现从部分推断性鉴定向更全面、高置信度体系表征的根本性跨越。

3 结论

本研究成功运用 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 技术系统解析了丹黄膏的化学组成，共鉴定 172 个成分，涵盖倍半萜、黄酮、醌类等 8 大类。这一成果不仅提供了详尽的“化学成分图谱”，更深

层地揭示了中药复方物质基础的复杂性与动态性，并凸显了现代高分辨质谱技术在中药研究中的方法论价值与现存挑战。

从方法看，正负离子模式互补与 Full MS/dd-MS²策略的应用，显著提升了检测覆盖度与结构解析深度。结果完美印证了各类成分的特征裂解规律，如黄酮的 RDA 裂解、醌类的连续丢失 CO、苯醌类的丢失 CO 以及糖类在负离子模式下的交叉环裂解等。然而，该方法仍面临“暗物质”成分鉴定的挑战以及对人工智能解析依赖度不足等边界，大多数鉴定仍依赖于与文献规律的比对，存在一定推断性。

从化学网络视角看，本研究超越了简单的成分罗列。它揭示了复方的化学基础，区分了“多源共性成分”与“药材特异成分”。这为理解复方配伍的化学内涵及建立基于来源追溯的质量控制提供了关键线索。

展望未来，丹黄膏的研究应从静态化学分析迈向动态质量属性研究。下一步应关注成分的化学稳定性、体外释放与透皮吸收特性，并最终与药效评价相关联，开展谱效关系与体内代谢研究。本研究构建的化学物质基础与研究方法体系，正是实现这一跨越的基石，为阐明中药复方的药效物质基础和作用机制奠定了坚实的数据与方法学基础。

参考文献:

[1] Zhang B, Li Y, Jiang L, Liu J, Ma X, Zhao S, Sun X. *Chem. Reagents*, 2025, **47(4)**: 94-104.
张宝, 李悦, 蒋礼, 刘佳, 马晓, 赵珊, 孙绪. 化学试剂, 2025, **47(4)**: 94-104.

[2] Zhang J, Wang J, Wang Y, Chen M, Shi X, Zhou X, Zhang Z. *Molecules*, 2022, **27(21)**: 7398.

[3] Yuan M, Sun G D, Liu H S, Huo J H, Wang W M. *Res. Pract. Chin. Med.*, 2022, **36(1)**: 37-44.
袁梦, 孙国东, 刘华石, 霍金海, 王伟明. 现代中药研究与实践, 2022, **36(1)**: 37-44.

[4] Cai D J, Li Z Q, Peng W Q, Zhang H N, He M Z, Feng Y L, Zhong G Y. *J. Chin. Med. Mater.*, 2023, **46(4)**: 892-902. 蔡定吉, 李志强, 彭万钱, 张皓男, 何明珍, 冯育林, 钟国跃. 中药材, 2023, **46(4)**: 892-902.

[5] Chen J H, Zhang Y X, Liu M H, Ren Y, Rao W T, Jiang W H, Zou W, Huang Z Y, Zhou F H. *J. Guangdong Pharm. Univ.*, 2020, **36(1)**: 1-9.
陈嘉慧, 张雅心, 刘孟华, 任妍, 饶文婷, 江伟豪, 邹威, 黄志勇,

周凤华. 广东药科大学学报, 2020, **36(1)**: 1-9.

[6] Zhang B, Kuang W M, Liu J, Jiang L, Li Y J, Ma X. *Chin. J. Mod. Appl. Pharm.*, 2025, **42(4)**: 611-622.
张宝, 匡维米, 刘佳, 蒋礼, 李勇军, 马雪. 中国现代应用药学, 2025, **42(4)**: 611-622.

[7] Li X X, Wang X, He X J, Chen Y J, Liu Y G, Tan P. *Mod. Chin. Med.*, 2025, **27(9)**: 1706-1722.
李晓欣, 王璇, 何秀娟, 陈雨嘉, 刘永刚, 谭鹏. 中国现代中药, 2025, **27(9)**: 1706-1722.

[8] Yang Y, Li W H, Cheng F, Li K, Ge F. *Cent. South Pharm.*, 2025, **23(2)**: 409-416.
杨琰, 李万红, 程峰, 李堃, 葛飞. 中南药学, 2025, **23(2)**: 409-416.

[9] Zhang B, Li Y, Chen T T, Zhu B H, Yang H, Wang Y L, Li Y J. *J. Chin. Med. Mater.*, 2023, **46(12)**: 3014-3022.
张宝, 李悦, 陈婷婷, 朱帮会, 杨红, 王永林, 李勇军. 中药材, 2023, **46(12)**: 3014-3022.

[10] Li B J, Bai J Q, He W W, Wang X P, Zhang W, Yang Q. *Mod. Tradit. Chin. Med.*, 2024, **44(3)**: 99-105.
李炳佳, 白吉庆, 贺文文, 王小平, 张伟, 杨秦. 现代中医药, 2024, **44(3)**: 99-105.

[11] Gong B D Z, Jiu X J, Cai R S Z B, Sun J S, A D, Jia Y J C, Zhang Y. *J. Chin. Med. Mater.*, 2024, **47(5)**: 1172-1180. 贡保东知, 久先加, 才让三智布, 苏锦松, 阿达, 加羊加措, 张艺. 中药材, 2024, **47(5)**: 1172-1180.

[12] Qian H, Liu J, Hu L J, Xu J, Zhao J X, Pan H T, Qiu J R, Li Z H. *Mod. Chin. Med.*, 2021, **23(10)**: 1717-1726.
钱华, 刘佳, 胡凌娟, 徐靖, 赵建霞, 潘海涛, 邱洁茹, 李振皓. 中国现代中药, 2021, **23(10)**: 1717-1726.

[13] Li Z L, Wang Z H, Zhou L, Jiang X F, Liu X J, Zuo L H, Kang J, Li Z Y, Sun Z, Zhang X J. *Chin. Tradit. Herb Drugs*, 2017, **48(18)**: 3705-3713.
李卓伦, 王振辉, 周霖, 姜晓芳, 刘晓静, 左莉华, 康建, 李泽运, 孙志, 张晓坚. 中草药, 2017, **48(18)**: 3705-3713.

[14] Zhang Q Q, Feng Y, Li C H, Li G C, Liu X C, Li H Y, Wang H F, Zhou L, Zhang Y X. *China Pharm.*, 2022, **33(5)**: 579-585, 591.
张清清, 冯媛, 李春花, 李国川, 刘兴超, 李颖玥, 王红芳, 周莉, 张一听. 中国药房, 2022, **33(5)**: 579-585, 591.

[15] Niu Y, Wang S F. *Chin. Tradit. Herb Drugs*, 2014, **45(8)**: 1056-1062.
牛研, 王书芳. 中草药, 2014, **45(8)**: 1056-1062.
Zhu Y F, Ta 牛研, 王书芳. 中草药, 2014, **45(8)**: 1056-1062.

[16] Zhu Y F, Tan S Z, Wang H L, Shan C X, Cui X B, Jing S L,

- Li J S. *Chin. Tradit. Herb Drugs*, 2022, **53** (12): 3601-3613.
- 朱赟斐, 谭善忠, 王洪兰, 单晨啸, 崔小兵, 井山林, 李俊松. 中草药, 2022, **53**(12): 3601-3613.
- [17] Zhang L G, Huang K W, Ni L J, Luan S R. *Chin. Tradit. Pat. Med.*, 2022, **44** (12): 4063-4067.
- 张立国, 黄凯雯, 倪力军, 栾绍嵘. 中成药, 2022, **44**(12): 4063-4067.
- [18] Pan L X, Gao X M, Qiao P, Zhang W, Zhao X L, Chi Y M, Luo Z C, Di L Q. *Chin. Tradit. Herb Drugs*, 2025, **56** (8): 2811-2828.
- 潘龙祥, 高喜梅, 乔萍, 张雯, 赵晓莉, 池玉梅, 罗子宸, 狄留庆. 中草药, 2025, **56**(8): 2811-2828.
- [19] Huang H Z, Qiu M, Tang J F, Li M Q, Liu H Y, Fan S H, Tan P, Han L, Lin J Z, Zhang D K. *Chin. J. Exp. Tradit. Med. Formulae*, 2020, **26**(14): 143-151.
- 黄浩洲, 仇敏, 唐进法, 李梦琪, 刘海燕, 樊三虎, 谭鹏, 韩丽, 林俊芝, 张定堃. 中国实验方剂学杂志, 2020, **26**(14): 143-151.
- [20] Bian X, Xia L B, Deng S R, Sun L, Yang H. *J. Pharm. Res.*, 2024, **43**(3): 243-249, 287.
- 边星, 夏林波, 邓仕任, 孙璐, 杨浩. 药学研究, 2024, **43**(3): 243-249, 287.
- [21] Dong H J, Chen X H, Zeng R. *Chin. Tradit. Herb Drugs*, 2016, **47** (14): 2428-2435.
- 董红娇, 陈晓虎, 曾锐. 中草药, 2016, **47**(14): 2428-2435.
- [22] Chen H P, Wang Y, Yu H M, Zhou H Z. *Chin. Tradit. Herb Drugs*, 2023, **54** (14): 4442-4454.
- 陈会朋, 王银, 余惠旻, 周红祖. 中草药, 2023, **54**(14): 4442-4454.
- [23] Cheng S Y, Gao Z H, Zhang F M, Chen H W, Song Z H. *Tianjin Pharm.*, 2025, **37**(5): 518-525.
- 程深焯, 高子涵, 张福明, 陈翰文, 宋兆辉. 天津药学, 2025, **37**(5): 518-525.
- [24] Liu Y, Ding X Y, Wang N, Gao Y, Yang L F, Lv J, Han L W, Fu C S, Zhao B N. *Chin. Tradit. Herb Drugs*, 2024, **55** (5): 1609-1619.
- 刘悦, 丁晓彦, 王娜, 高燕, 杨龙飞, 吕婧, 韩利文, 傅春升, 赵渤海. 中草药, 2024, **55**(5): 1609-1619.
- [25] 屠燕, 孙连娜, 董志颖, 谈景福, 陈为序, 黄孟秋, 邱实. 中药材, 2021, **44**(6): 1337-1342.
- [26] Pan X X, Song F Y, Li H. *Chin. Tradit. Herb Drugs*, 2018, **49** (13): 2984-2992.
- 潘玄玄, 宋粉云, 李华. 中草药, 2018, **49**(13): 2984-2992.
- [27] Zhang S X, Wang Y H, Long H P, Liu J, Zhao H Q, Ling J, Mu Q R. *Cent. South Pharm.*, 2021, **19**(5): 820-826.
- 张尚霞, 王宇红, 龙红萍, 刘检, 赵洪庆, 凌佳, 牟晴蕊. 中南药学, 2021, **19**(5): 820-826.
- [28] Li C, Zhang D X, Liu Y K, Zhang A J, Liu X C, Fan H R. *Chin. Tradit. Pat. Med.*, 2022, **44** (1): 132-141.
- 李偲, 张东旭, 刘羽康, 张爱杰, 刘兴超, 樊慧蓉. 中成药, 2022, **44**(1): 132-141.
- [29] Zhang X R, Jiang X F, Zhang Y T, Lu T L, Mei Q, Zhao K J, Xie H. *J. Chin. Med. Mater.*, 2024, **47** (5): 1181-1189.
- 张欣蕊, 蒋孝峰, 张逸婷, 陆兔林, 梅茜, 赵开军, 谢辉. 中药材, 2024, **47**(5): 1181-1189.
- [30] Li D D, Zhang H, Li S Y, Guo T L. *China Pharm.*, 2019, **30**(23): 3240-3245.
- 李丹丹, 张慧, 李思雨, 郭泰麟. 中国药房, 2019, **30**(23): 3240-3245.
- [31] Wang Y Q, Li S J, Jiang X. *Chin. J. Hosp. Pharm.*, 2019, **39**(11): 1149-1152.
- 王宇卿, 李淑娇, 姜旭. 中国医院药学杂志, 2019, **39**(11): 1149-1152.
- [32] Xia Y Y, Li J, Li C Y, Wang D Q, Yu L Z, Qin R A. *J. Chin. Med. Mater.*, 2022, **45** (8): 1889-1893.
- 夏玉英, 李菁, 李楚源, 王德勤, 余林中, 覃仁安. 中药材, 2022, **45**(8): 1889-1893.
- [33] Yan G M, Xiao X L, Guo L F, Zhang Y Q, Lu C Z, Gong Q Q, Yu H. *Chin. Pharm. J.*, 2023, **58** (17): 1605-1615.
- 颜干明, 肖小林, 邓麟凤, 张钰祺, 卢长征, 龚千锋, 于欢. 中国药理学杂志, 2023, **58**(17): 1605-1615.
- [34] Meng Y, Zheng Y, Bao Y R, Wang S, Li T J, Meng X S. *J. Instrum. Anal.*, 2024, **43**(9): 1376-1388.
- 孟莹, 郑莹, 包永睿, 王帅, 李天娇, 孟宪生. 分析测试学报, 2024, **43**(9): 1376-1388.
- [35] Zheng Y, Jiang Y, Feng Z, Zeng T X, Miao Y J, Zhang X, Huang L F. *Chin. Tradit. Herb Drugs*, 2021, **52** (15): 4487-4495.
- 郑燕, 江媛, 冯展, 曾铁鑫, 缪雨静, 张翔, 黄林芳. 中草药, 2021, **52**(15): 4487-4495.
- [36] Yan X J, Zheng B W, Zhang Y D, Li N, Liu C M, Cao Z, Zhang Q. *Chin. J. Exp. Tradit. Med. Formulae*, 2019, **25**(9): 109-116.
- 颜晓静, 郑博文, 张毅达, 李娜, 刘产明, 曹震, 张琪. 中国实验方剂学杂志, 2019, **25**(9): 109-116.
- [37] Wang P, Yu Y, Liu L L, Ye W T, Bai Y, Zhang S Y, Sun Y K, Lin H Y. *Cent. South Pharm.*, 2025, **23**(5): 1275-1282.
- 王鹏, 于泳, 刘力莉, 叶婉婷, 白阳, 张诗芸, 孙毅坤, 林宏英. 中南药学, 2025, **23**(5): 1275-1282.
- [38] Wu X Y, Zhang A R, Yang D Y, Zhu Y H, Xiao X L, Gong

- Q F, Yu H. *Chin. J. Exp. Tradit. Med. Formulae*, 2023, **29(9)**: 210-217.
- 吴晓莹, 张安然, 杨丹阳, 朱盈徽, 肖小林, 龚千锋, 于欢. 中国实验方剂学杂志, 2023, **29(9)**: 210-217.
- [39] Zuo L H, Zhou L, Li Z L, Wang Z H, Shi Y Y, Jiang X F, Li X, Sun Z, Zhang X J. *Chin. Tradit. Herb Drugs*, 2018, **49 (5)**: 1031-1040.
- 左莉华, 周霖, 李卓伦, 王振辉, 师莹莹, 姜晓芳, 李鑫, 孙志, 张晓坚. 中草药, 2018, **49(5)**: 1031-1040.
- [40] Ma J Y, Yang Y, Zhang J Y, Kang A, Ge F, Zhang Q. *J. Nanjing Univ. Tradit. Chin. Med.*, 2024, **40(5)**: 510-520.
- 马嘉仪, 杨琰, 张竞研, 康安, 葛飞, 张琴. 南京中医药大学学报, 2024, **40(5)**: 510-520.
- [41] Yang N, Huang W, Shan L L, Duan J Y, Yu H X, Yang S S, Li Y B. *Lishizhen Med. Mater. Med. Res.*, 2019, **30(10)**: 2408-2412.
- 杨娜, 黄玮, 单兰兰, 段敬怡, 于红鑫, 杨坤坤, 李遇伯. 时珍国医国药, 2019, **30(10)**: 2408-2412.
- [42] Li Y F, Tang L L, Tang R, Zhao F M, Fang K E, Zhang H R, Li C Y, Ge W H, Du W F, Zhang Y F. *Chin. Tradit. Pat. Med.*, 2023, **45 (8)**: 2774-2781.
- 李亚飞, 汤璐璐, 赵明方, 唐瑞, 方可儿, 张海瑞, 杜伟锋, 葛卫红. 中草药, 2023, **54(15)**: 4812-4822.
- [43] Guo Q C, Wang K Y, Zhang L Y, Guo Y L, Gong J Y, Gao W Y. *J. Chin. Mass Spectrom. Soc.*, 2024, **45(3)**: 432-446.
- 郭倩池, 王康宇, 张龄月, 郭云龙, 贡济宇, 高文义. 质谱学报, 2024, **45(3)**: 432-446.
- [44] You F X, Yuan X H, Xu J, Zhu X D, Zhang H B, Li C C, Han Y Q, Gong S X, Chen C Q, Zhang T J. *Chin. Tradit. Herb Drugs*, 2017, **48 (20)**: 4157-4166.
- 游飞翔, 袁雪海, 许浚, 朱晓丹, 张洪兵, 李冲冲, 韩彦琪, 龚苏晓, 陈常青, 张铁军. 中草药, 2017, **48(20)**: 4157-4166.
- [45] Huang Y W, Huang L J, Hu J H, Wang Z Z, Zhang C F, Xu Z K, Li Y T, Fu J, Xiao W. *J. Nanjing Univ. Tradit. Chin. Med.*, 2025, **41(6)**: 749-765.
- 黄艺伟, 黄丽姣, 胡军华, 王振中, 章晨峰, 徐忠坤, 李雅婷, 付娟, 肖伟. 南京中医药大学学报, 2025, **41(6)**: 749-765.
- [46] Zheng S N, Liu Y L, Wu H, Wang Y G. *Cent. South Pharm.*, 2023, **21(4)**: 924-932.
- 郑苏楠, 刘玉铃, 吴灏, 王永刚. 中南药学, 2023, **21(4)**: 924-932.
- [47] Lu G Y, Han B B, Liu Y Y, Lou Y, Ma K, Wang S J, Wang Y. *Chin. Med. J. Res. Prac.*, 2023, **37 (5)**: 15-21.
- 卢广英, 韩冰冰, 刘洋洋, 娄原, 马柯, 王世军, 王媛. 现代中药研究与实践, 2023, **37(5)**: 15-21.