

基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 和分子网络技术快速分析三金片化学成分

张洪宝¹，周成惠²，周天成¹，王安鑫¹，马盼盼¹，李思雨¹，张慧*

(1. 辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600; 2. 阿克苏地区药品检验所, 新疆 阿克苏 842008)

摘要: 目的 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 和分子网络技术快速分析三金片化学成分。方法 分析采用 ZORBAX SB-C₁₈ 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 2.7 μm); 流动相水 (含 0.1% 甲酸) (A) -乙腈 (B), 梯度洗脱; 体积流量 0.3 mL/min; 柱温 35 °C; 电喷雾离子源 (ESI); 正、负离子扫描。根据对照品的裂解规律, 结合质谱数据及相关文献, 再借助数据库匹配信息鉴定化学成分。结果 共鉴定得到 130 种化学成分, 其中黄酮及其苷类 41 种, 有机酸类 28 种, 三萜类 13 种, 其他类 48 种。结论 该方法可快速全面地鉴定三金片的化学成分, 为三金片质量控制提供依据。

关键词: 三金片; 成分分析; UPLC-Q-TOF-MS/MS; 分子网络

中图分类号: R284.1

文献标志码: B

文章编号: 1001-1528(2025)12-4202-09

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2025.12.050

三金片由金樱根、菝葜、羊开口、金沙藤、积雪草 5 种药材组成, 具有清热解毒、利湿通淋、益肾的功效, 用于缓解下焦湿热所致热淋、小便短赤、淋沥涩痛、尿急频数等症状^[1], 临床应用多年, 疗效确切, 是现今临床应用的中药大品种。目前, 三金片的研究主要集中在临床应用方面^[2-3], 药效物质基础相关研究少有报道。因此, 全面分析三金片的化学成分对揭示药效物质、指导临床用药具有重要意义。

超高效液相色谱-四极杆-飞行时间串联质谱 (UPLC-Q-TOF-MS/MS) 具有高分离度、高精密度和高灵敏度的特点, 可鉴定中药的化学成分, 但中药复方化学成分冗杂, 其产生的海量质谱数据的解析和注释是当前研究面临的难题^[4-5]。分子网络 (molecular networking, MN) 技术是根据结构类似的化合物在相同质谱条件下会产生相似的特征碎片离子, 将具有相似 MS/MS 裂解规律的结构类似的化合物在一个分子网络中聚集成簇, 通过可视化定性分析一方面可以提高化合物的鉴定效率和精准度, 另一方面能够鉴定更多的成分^[6]。本研究利用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术, 结合 GNPS 中分子网络技术对三金片的化学成分进行系统分析并快速鉴定, 以期为三金片的药效物质基础和质量控制研究提供依据。

1 材料

1.1 仪器 Agilent 1290 超高效液相色谱仪、Agilent 6550 四极杆飞行时间质谱仪 (美国安捷伦公司); ME55 十万分之一分析天平、ME104 万分之一分析天平 [梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司]; 超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 药品与试剂 三金片 (桂林三金药业股份有限公司,

批号 230925)。异槲皮苷、紫云英苷对照品 (纯度 ≥98%, 批号 PS012771、PS013720, 成都普思生物科技股份有限公司); 积雪草苷 B、羟基积雪草苷、积雪草苷、绿原酸对照品 (纯度 ≥98%, 批号 112066-202001、110893-202105、110892-202006、110753-202119, 中国食品药品检定研究院); 新绿原酸对照品 (纯度 ≥98%, 批号 P27A6F2713, 上海源叶生物科技有限公司); 隐绿原酸对照品 (纯度 ≥98%, 批号 drk-0637-960420, 成都德锐可生物科技有限公司)。乙腈、甲醇、甲酸 (质谱纯, 德国 Merck 公司)。

2 方法

2.1 供试品溶液制备 取研细的三金片粉末 1.5 g, 加 70% 甲醇制成 0.03 g/mL 的溶液, 精密称定, 超声处理 (频率 100 kHz, 功率 250 W) 30 min, 放冷, 加 70% 甲醇补足减失的质量, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 取滤液, 即得。

2.2 对照品溶液制备 分别取异槲皮苷、紫云英苷、积雪草苷 B、羟基积雪草苷、积雪草苷、槲皮素、绿原酸、新绿原酸对照品适量, 精密称定, 加甲醇制成各对照品质量浓度均为 50 μg/mL 的溶液, 即得。

2.3 色谱条件 ZORBAX SB-C₁₈ 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 2.7 μm); 流动相水 (含 0.1% 甲酸) (A) -乙腈 (B), 梯度洗脱 (0~10.0 min, 5%~25% B; 10.0~25.0 min, 25%~100% B; 25.0~30.0 min, 100%~5% B); 体积流量 0.3 mL/min; 柱温 35 °C; 进样量为 1 μL。柱色谱洗脱液不经分流直接导入质谱系统检测。

2.4 质谱条件 电喷雾离子源 (ESI); 正、负离子扫描; 二级质谱采集采用 Auto MS/MS 模式; 干燥气体积流量 12 L/min, 温度 200 °C; 雾化器压力 35 psi (1 psi = 6.895 kPa); 毛细管电压 3 500 V; 碎裂电压 150 V; 二级质谱碰

收稿日期: 2025-08-26

基金项目: 内蒙古自治区科技重大专项课题 (2021SZD0030)

作者简介: 张洪宝 (2001—), 男, 硕士生, 从事中药质量评价、创新药物研究。E-mail: smzhiq@163.com

* 通信作者: 张慧 (1970—), 女, 博士, 教授, 从事中药质量评价、创新药物研究。E-mail: syyycs@163.com

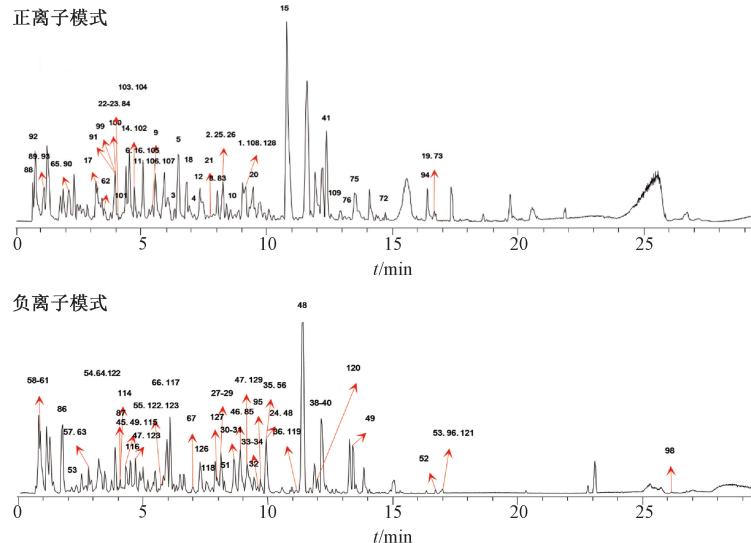
撞电压 20 eV；扫描范围 m/z 100~3 000。

2.5 GNPS 分子网络构建 采用 MSConvert 软件将原始二级质谱数据转换为 mzML 格式，通过 WinSCP 软件上传至 GNPS，母离子之间的最大质量偏差为 0.02 Da，将余弦分数阈值设置为 0.7，最小匹配碎片离子为 6，其余参数均为

默认值，最后运用 Cytoscape3.10.0 软件将分析结果进行可视化处理。

3 结果

3.1 UPLC-Q-TOF-MS/MS 图谱构建 三金片提取物在正、负离子模式下的总离子流图见图 1。



注：1~41 为黄酮及其苷类成分，42~69 为有机酸类成分，70~82 为三萜类成分，83~130 为其他类成分。

图 1 三金片总离子流图

3.2 黄酮及其苷类成分鉴定 根据 MS/MS 碎片离子的相似关系构建 GNPS 分子网络，确定了 2 个“种子”节点，分别为异槲皮苷和紫云英苷，见图 2b。二者均为黄酮类化合物，主要来源于菝葜、金沙藤，多以糖苷形式存在，黄酮苷元易与葡萄糖、鼠李糖形成氧苷，所形成的苷键在质谱的高能碰撞下易断裂，失去葡萄糖 (m/z 162)、鼠李糖 (m/z 146) 等碎片离子，生成高响应值的黄酮苷元碎片离子，黄酮苷元经过 RDA 裂解重排脱去 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 CHO 等中性粒子^[7]。

以化合物 1 异槲皮苷、化合物 2 紫云英苷为例进行裂解规律分析，结果见图 2a、c。异槲皮苷在正离子模式下准分子离子峰为 m/z 465.103 1 [$\text{M}+\text{H}$]⁺，先发生糖苷键断裂，丢失一分子葡萄糖，产生高响应值的黄酮苷元特征碎片离子 m/z 303.049 5；紫云英苷在正离子模式下的准分子离子峰为 m/z 449.105 3 [$\text{M}+\text{H}$]⁺，发生糖苷键断裂，丢失一分子葡萄糖，产生高响应值黄酮苷元特征碎片离子 m/z 287.053 0，还可脱去 B 环产生碎片离子 m/z 85.026 6。

通过分子网络技术，结合上述黄酮类化合物裂解规律，在三金片中鉴定出 21 个黄酮及其苷类化合物（1~21），同时结合文献及其质谱数据，对未在分子网络中出现的其他 22 种成分（22~42）进行鉴定，结果见表 1。

3.3 有机酸类成分鉴定 根据 MS/MS 碎片离子的相似关系构建 GNPS 分子网络，确定了 2 个“种子”节点，分别为绿原酸和没食子酸，二者母核结构不同，一部分为咖啡酰基奎宁酸母核结构，另一部分为没食子酸衍生物，见图 2e。有机酸类是三金片中重要的水溶性成分，主要来源于金沙藤、积雪草，多为咖啡酰基奎宁酸类化合物，以及没

食子酸、奎宁酸与其他类有机酸。咖啡酰基奎宁酸类化合物在质谱的高能碰撞下，酯基处首先发生断裂，生成咖啡酸和奎宁酸，后脱去 CO_2 、 H_2O 等^[8]。

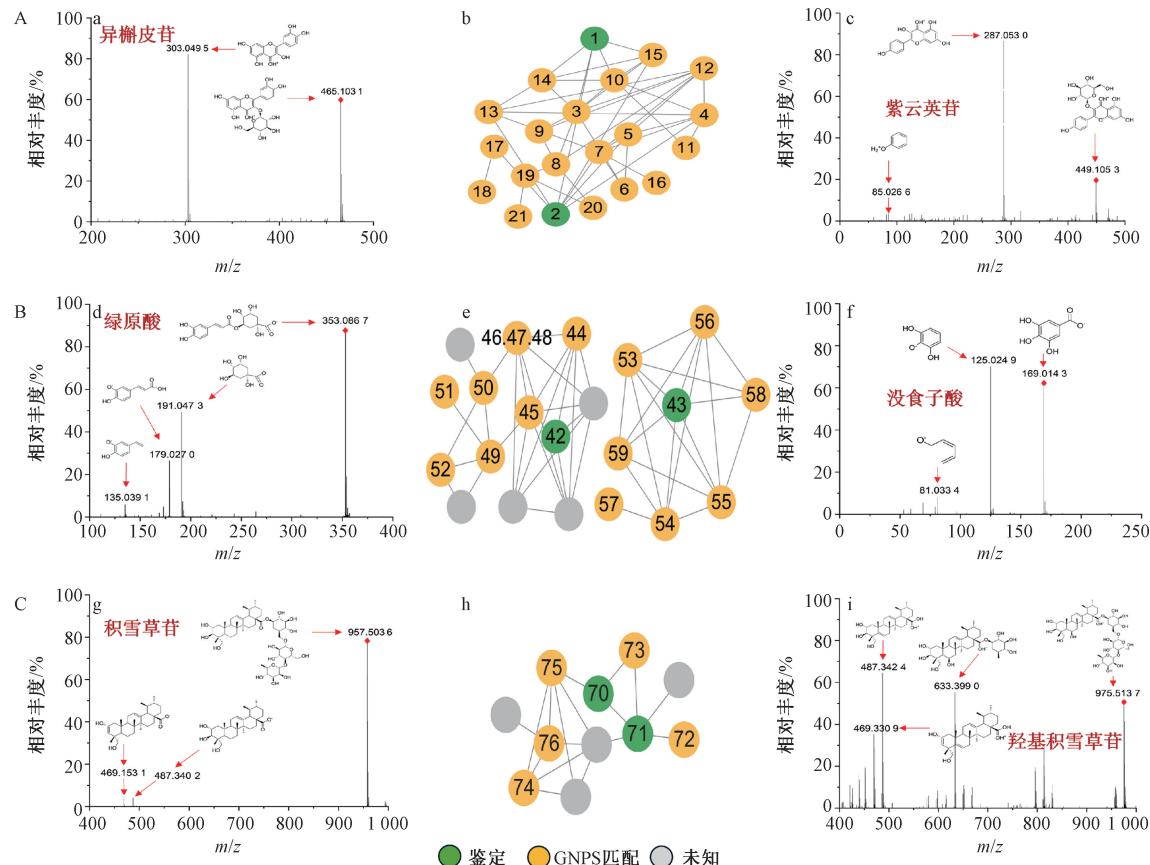
以化合物 42 绿原酸为例，见图 2d，可知准分子离子峰为 m/z 353.086 7 [$\text{M}-\text{H}$]⁻，发生酯键断裂，生成 2 种碎片离子 m/z 191.047 3、179.027 0，后者进一步脱去一分子 CO_2 ，生成碎片离子 m/z 135.039 1。它具有同分异构体新绿原酸和隐绿原酸，通过与对照品比对，确定化合物 44 和 45 为新绿原酸，二级质谱中的碎片离子种类几乎一致；化合物 43 没食子酸的准分子离子峰为 m/z 163.014 3 [$\text{M}-\text{H}$]⁻，脱去一分子 CO_2 ，生成高响应值特征离子 m/z 125.024 9，后又脱去一分子 CO_2 生成碎片离子 m/z 81.033 4，见图 2f。

通过分子网络技术，结合上述有机酸类化合物裂解规律，在三金片中鉴定出 18 个有机酸类化合物（42~57），同时结合文献及其质谱数据，对未在分子网络中出现的其他 10 种成分（58~67）进行了鉴定，结果见表 1。

3.4 三萜类成分鉴定 根据 MS/MS 碎片离子的相似关系构建 GNPS 分子网络，确定了 2 个“种子”节点，分别为积雪草苷、羟基积雪草苷和积雪草苷 B，均为齐墩果烷型三萜皂苷，见图 2h，主要来源于金樱根和积雪草，大多为三萜皂苷类成分，其基本母核为齐墩果烷型，准分子离子峰以 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ 为主，主要由三萜皂苷元及 C_3 或 C_{28} 上单取代糖基或双取代糖基组成，裂解规律大多为连续糖基断裂和三萜皂苷元上脱去 CO_2 、 H_2O 等中性分子^[9]。

以化合物 70 积雪草苷为例，见图 2g，准分子离子峰为 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ m/z 959.521 6，发生连续糖基断裂，生成高响应值的特征离子 m/z 489.355 9，后又失去一分子 H_2O ，得到碎

片离子 m/z 471.345 8；其 C_6 位被 OH 取代，为羟基积雪草苷，其准分子离子峰为 $[M+H]^+$ m/z 975.513 7，其 C_6 上的 OH 易脱去一分子 H_2O ，生成碎片离子 m/z 975.570 5，后发生连续糖基断裂，二级质谱中的碎片离子种类与积雪草苷几乎一致，经文献查阅与对照品比对，确定化合物 71 为羟基积雪草苷，结果见图 2i；其同分异构体积雪草苷 B 的



注：A 为黄酮及其苷类，B 为有机酸类，C 为三萜皂苷类。

图 2 分子网络及各化合物裂解规律图

3.5 其他类成分鉴定 除上述 3 类主要化合物外，三金片中还鉴定出多酚类 5 个、生物碱 2 个、氨基酸类 4 个、脂肪酸类 5 个、其他类 23 个（83~121），见图 3。此外，其他 9 个多酚类化合物（122~130）未在分子网络中体现，结合文献及质谱数据等进行了鉴定，见表 1。

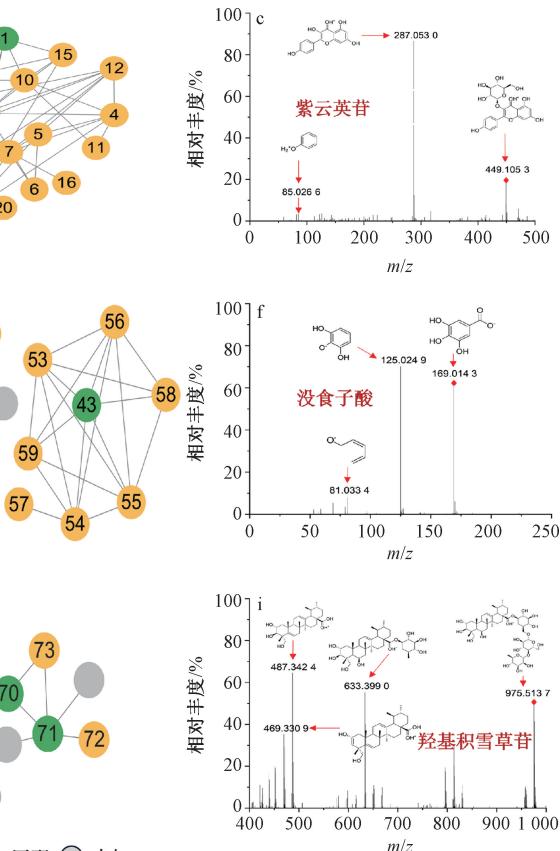
4 讨论与结论

本研究通过 UPLC-Q-TOF-MS/MS 法，结合 GNPS 分子网络技术构建了多个结构相似的分子网络，对三金片中的化学成分进行系统分析并快速鉴定，结合对照品、化合物精确相对分子质量、特征离子、参考文献等，共鉴定了 130 个化合物，其中黄酮及其苷类 41 个，有机酸类 28 个，三萜类 13 个，其他类（括多酚类、氨基酸类、脂肪酸类等）48 个。该方法对中药复方这一复杂体系，实现了化学成分的快速、精准、全面的鉴定，解决了液质联用技术产生的海量质谱数据的解析和注释问题。

三金片化学成分中，来源于金樱根的有 48 种，菝葜 59 种，羊开口 34 种，金沙藤 64 种，积雪草 60 种。黄酮类成

二级碎片离子种类与羟基积雪草苷几乎一致，根据文献查阅与对照品比对，确定化合物 72 为积雪草苷 B。

通过分子网络技术，结合上述三萜皂苷类化合物裂解规律，在三金片中鉴定出 7 个三萜类化合物（70~76），同时结合文献及其质谱数据，对未在分子网络中出现的其他 6 种成分（77~81）进行了鉴定，见表 1。



注：a 为正离子模式，b 为负离子模式。
图 3 三金片中其他类化合物分子网络图

表1 三金片化学成分鉴定结果

编号	化合物	保留时间/ min	分子式	类型	理论值 m/z	实测值 m/z	碎片离子 m/z	离子模式	误差 ($\times 10^{-6}$)	药材归属
1*	异槲皮苷	9.505	$C_{21}H_{20}O_{12}$	黄酮类	465, 100 4	465, 103 1	85, 028 3, 303, 049 5	$[M+H]^+$	5.8	D ^[10]
2*	紫云英苷	8.178	$C_{21}H_{20}O_{11}$	黄酮类	449, 105 2	449, 109 2	287, 055 3	$[M+H]^+$	8.9	D ^[10]
3	芦丁	6.378	$C_{27}H_{30}O_{16}$	黄酮类	611, 162 2	611, 162 0	303, 050 2	$[M+H]^+$	-0.3	B,D ^[10]
4	山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷	7.341	$C_{21}H_{20}O_{10}$	黄酮类	433, 113 2	433, 111 6	147, 044 0, 287, 055 1	$[M+H]^+$	-3.7	D,E
5	刺槐苷	6.806	$C_{33}H_{40}O_{19}$	黄酮类	741, 223 6	741, 223 3	287, 053 7	$[M+H]^+$	-0.4	C,D
6	3-[(2S, 3R, 4S, 5S, 6R) 4, 5-dihydroxy-3-[3, 4, 5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl) oxan-2-yl] oxy-6-[(2R, 3R, 4R, 5R, 6S) 3, 4, 5-trihydroxy-6-methoxyan-2-yl] oxymethyl] oxan-2-yl] oxy-5, 7-dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl) chromen-4-one	5.210	$C_{33}H_{40}O_{20}$	黄酮类	757, 218 0	757, 219 6	85, 028 8, 129, 054 0, 287, 054 9	$[M+H]^+$	2.1	D
7	金桔苷	11.796	$C_{28}H_{32}O_{14}$	黄酮类	593, 187 0	593, 187 2	285, 076 0	$[M+H]^+$	0.3	D
8	5, 7-dihydroxy-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) 3-[3, 4, 5-trihydroxy-6-[(2R, 3R, 4R, 5R, 6S) 3, 4, 5-trihydroxy-6-methoxyan-2-yl] oxymethyl] oxan-2-yl] oxychromen-4-one	8.033	$C_{28}H_{32}O_{16}$	黄酮类	625, 176 3	625, 177 1	85, 028 6, 317, 064 5	$[M+H]^+$	1.3	B
9	夏佛塔苷	5.490	$C_{26}H_{28}O_{14}$	黄酮类	565, 155 2	565, 155 4	409, 133 9	$[M+H]^+$	0.4	D
10	芹菜素-7-O-葡萄糖醛酸苷	8.677	$C_{21}H_{18}O_{11}$	黄酮类	447, 092 2	447, 091 7	271, 058 9	$[M+H]^+$	-1.1	C
11	山柰酚-3-O-槐糖苷	5.863	$C_{27}H_{30}O_{16}$	黄酮类	611, 160 7	611, 161 5	287, 054 7, 449, 106 8	$[M+H]^+$	-2.6	D,E
12	山柰酚-3-O-洋槐糖苷	7.650	$C_{27}H_{30}O_{15}$	黄酮类	595, 161 7	595, 161 4	287, 054 9, 449, 107 0	$[M+H]^+$	-0.5	D,E
13	2'-O-galloylhyperin	6.177	$C_{28}H_{24}O_{16}$	黄酮类	617, 113 7	617, 113 2	153, 008 2, 279, 045 1, 303, 049 3	$[M+H]^+$	-0.8	A,C
14	3-[3, 4-dihydroxy-6-(hydroxymethyl) 5-[3, 4, 5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl) oxan-2-yl] oxyxan-2-yl] oxy-2-(3, 4-dihydroxyphenyl) -5, 7-dihydroxychromen-4-one	4.869	$C_{27}H_{30}O_{17}$	黄酮类	627, 155 0	627, 155 7	145, 048 1, 303, 049 7	$[M+H]^+$	1.1	B,D,E
15	3-[(3-O-acetyl-6-deoxy-1-mannopyranosyl) oxy] -5-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl) -4H-1-benzopyran-4-one	10.752	$C_{29}H_{32}O_{15}$	黄酮类	621, 181 4	621, 180 7	287, 054 8, 433, 112 3	$[M+H]^+$	-1.1	B,D
16	6-[(3R, 4R, 5S) -3, 4-dihydroxy-5-(hydroxymethyl) oxolan-2-yl] -5, 7-dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl) -8-[(3R, 4R, 5S, 6R) -3, 4, 5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl) oxan-2-yl] chromen-4-one	5.005	$C_{26}H_{28}O_{14}$	黄酮类	565, 155 1	565, 154 9	325, 109 2, 379, 078 6, 397, 086 2	$[M+H]^+$	-0.4	D,E
17	2-[(3, 4-dihydroxyphenyl) -5, 7-dihydroxy-6-[(2S, 3R, 4R, 5S, 6R) -3, 4, 5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl) oxan-2-yl] chromen-4-one	3.228	$C_{27}H_{30}O_{16}$	黄酮类	611, 160 6	611, 160 5	473, 106 7, 593, 150 9	$[M+H]^+$	-0.2	B,C,D,E
18	山柰苷	7.000	$C_{27}H_{30}O_{14}$	黄酮类	755, 204 9	755, 207 0	301, 000 6	$[M-H]^-$	2.8	A ^[11]
19	hibiscetin heptamethyl ether	16.686	$C_{22}H_{24}O_9$	黄酮类	433, 149 0	433, 149 6	403, 103 8	$[M+H]^+$	1.4	A,B,C,D,E
20	绣线菊苷	9.505	$C_{21}H_{20}O_{12}$	黄酮类	465, 102 8	465, 102 4	287, 232 6, 303, 049 5	$[M+H]^+$	-0.9	B,D,E
21	金鴨菊苷	7.684	$C_{21}H_{20}O_{11}$	黄酮类	449, 108 4	449, 109 4	153, 127 5, 287, 055 3	$[M+H]^+$	2.2	B,D
22	芹菜素	4.008	$C_{15}H_{10}O_5$	黄酮类	271, 060 1	271, 060 8	215, 069 8, 243, 066 1	$[M+H]^+$	2.6	A,D ^[12]
23	染料木素	4.074	$C_{15}H_{10}O_5$	黄酮类	271, 060 1	271, 060 4	135, 116 8	$[M+H]^+$	1.1	E ^[13]
24	香橙素	10.202	$C_{15}H_{12}O_6$	黄酮类	287, 057 1	287, 057 0	57, 033 9, 125, 023 5, 259, 062 0	$[M-H]^-$	-0.3	B,C,D
25	山柰酚-3-O-葡萄糖醛酸苷	8.116	$C_{21}H_{18}O_{12}$	黄酮类	463, 087 1	463, 087 1	113, 021 0, 287, 055 1	$[M+H]^+$	0	B ^[14]
26	木犀草苷	8.178	$C_{21}H_{20}O_{11}$	黄酮类	449, 109 3	449, 109 2	287, 056 6	$[M+H]^+$	-0.2	E ^[13]

续表1

编号	化合物	保留时间/ min	分子式	类型	理论值m/z	实测值m/z	碎片离子m/z	离子模式	误差 ($\times 10^{-6}$)	药材归属
27	金丝桃苷	8.202	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	黄酮类	463.088 2	463.089 3	255.002 6, 271.021 4, 301.035 2	[M-H] ⁻	2.4 A ^[11]	
28	金鸡纳素 I A	8.301	C ₂₂ H ₂₀ O ₉	黄酮类	451.103 6	451.105 3	189.034 4, 341.066 7	[M-H] ⁻	3.8 B ^[15]	
29	槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖醛酸昔	8.365	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₃	黄酮类	477.067 5	477.069 1	117.018 7, 301.035 1, 477.069 1	[M-H] ⁻	3.4 E ^[16]	
30	野漆树苷	8.726	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	黄酮类	577.156 0	577.160 2	285.040 7, 431.102 1	[M-H] ⁻	7.3 E ^[13]	
31	山柰酚-3-O-芸香糖昔	8.992	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	黄酮类	593.151 2	593.153 3	285.042 9	[M-H] ⁻	3.5 D ^[10]	
32	槲皮苷	9.561	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	黄酮类	447.093 5	447.094 0	151.003 6, 301.034 8	[M-H] ⁻	1.1 B ^[15]	
33	黄杞苷	9.739	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀	黄酮类	433.114 7	433.116 2	269.048 2	[M-H] ⁻	3.5 B ^[15]	
34	异黄杞苷	9.739	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀	黄酮类	433.111 6	433.116 2	269.048 2	[M-H] ⁻	10.6 B ^[15]	
35	圣草酚	10.203	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	黄酮类	287.056 1	287.057 1	125.024 9, 151.003 1	[M-H] ⁻	3.4 B ^[15]	
36	金鸡纳素 I	11.299	C ₂₄ H ₂₀ O ₉	黄酮类	451.103 6	451.105 9	341.068 0	[M-H] ⁻	5.1 B ^[15]	
37	蒙花苷	11.783	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₄	黄酮类	593.186 5	593.187 2	285.076 0, 389.236 4, 453.344 0	[M+H] ⁺	1.2 D ^[11]	
38	花旗松素	12.412	C ₁₅ H ₁₂ O ₇	黄酮类	301.036 2	301.036 3	125.023 7, 273.042 5	[M-H] ⁻	0.3 B ^[15]	
39	槲皮素	12.412	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	黄酮类	301.035 4	301.036 5	151.003 6, 178.998 6	[M-H] ⁻	3.7 A,B,E ^[13]	
40	银般苷	12.483	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₃	黄酮类	593.128 9	593.127 9	285.035 9	[M-H] ⁻	-1.7 D	
41	山柰酚	13.607	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	黄酮类	287.055 0	287.054 9	153.071 6, 231.064 9	[M+H] ⁺	-0.3 A,B,E ^[13]	
42*	绿原酸	3.105	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	有机酸类	353.087 0	353.086 7	135.039 1, 179.027 0, 191.047 3	[M-H] ⁻	-0.8 B,D,E ^[17]	
43*	没食子酸	1.601	C ₇ H ₆ O ₅	有机酸类	169.014 9	169.014 9	81.033 4, 125.024 9	[M-H] ⁻	-3.5 A ^[18] , C	
44*	新绿原酸	2.790	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	有机酸类	353.087 0	353.088 6	135.014 7, 179.035 5, 191.052 2	[M-H] ⁻	4.5 B,E ^[17]	
45*	隐绿原酸	4.341	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	有机酸类	353.087 0	353.086 8	179.033 3, 191.057 0	[M-H] ⁻	-0.6 B,E ^[17]	
46	异绿原酸 B	8.889	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	有机酸类	515.120 9	515.123 3	135.044 9, 191.055 5	[M-H] ⁻	4.7 E ^[17]	
47	异绿原酸 A	9.373	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	有机酸类	515.120 9	515.123 7	135.045 6, 191.057 4	[M-H] ⁻	5.4 E ^[17]	
48	异绿原酸 C	10.104	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	有机酸类	515.120 9	515.118 7	135.043 3	[M-H] ⁻	-4.3 E ^[17]	
49	4-O-阿魏酰奎宁酸	4.731	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	有机酸类	367.103 5	367.104 4	193.051 0	[M-H] ⁻	2.5 A,B,E	
50	4,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯	11.743	C ₂₆ H ₂₆ O ₁₂	有机酸类	529.136 2	529.133 3	353.022 4, 519.330 6	[M-H] ⁻	-5.5 A,C,D,E	
51	奎宁酸	4.349	C ₇ H ₁₂ O ₆	有机酸类	191.056 0	191.056 7	85.029 1	[M-H] ⁻	3.7 A,B,C,D,E	
52	反式对羟基肉桂酸	3.271	C ₉ H ₈ O ₃	有机酸类	163.040 1	163.039 9	91.178 1, 119.050 7	[M-H] ⁻	-1.2 A,C,D	
53	依他尼酸	8.475	C ₁₃ H ₁₂ Cl ₂ O ₄	有机酸类	301.000 3	301.001 4	259.076 3	[M-H] ⁻	3.7 A,C,D	
54	4-O- β -D-glucosyl-4-coumaric acid	3.273	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	有机酸类	325.094 4	325.094 6	145.030 3, 187.039 7	[M-H] ⁻	0.6 A,B,C,D,E	
55	香草酸	2.168	C ₈ H ₈ O ₄	有机酸类	167.035 9	167.034 8	108.028 6, 152.010 6	[M-H] ⁻	-6.6 D ^[12]	
56	水杨酸	3.971	C ₇ H ₆ O ₃	有机酸类	137.024 9	137.024 4	81.034 1, 93.032 1	[M-H] ⁻	-3.6 A,B,E	
57	3-pCoQ _A	5.792	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	有机酸类	337.092 9	337.094 0	173.045 4, 191.056 3	[M-H] ⁻	3.3 A,B	

续表1

编号	化合物	保留时间/ min	分子式	类型	理论值m/z	实测值m/z	碎片离子m/z	离子模式	误差 ($\times 10^{-6}$)	药材归属
58	alpha-[(3-(3,4-dihydroxyphenyl)-1-oxo-2-propen-1-yl)oxy]-3,4-dihydroxybenzenepropanoic acid	10.242	C ₁₈ H ₁₆ O ₈	有机酸类	359.077 2	359.077 8	161.025 0, 179.029 9, 197.045 6	[M-H] ⁻	1.7	D
59	β -D-glucopyranose-1-O-[(2E)-3-(2-hydroxyphenyl)-1-oxo-2-propen-1-yl]	2.708	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	有机酸类	325.092 9	325.093 0	145.029 2, 187.039 6	[M-H] ⁻	0.3	D
60	柠檬酸	0.807	C ₈ H ₈ O ₇	有机酸类	191.019 7	191.019 2	87.008 0, 111.007 8	[M-H] ⁻	-2.6	A ^[18] 、B、C、D、E
61	苹果酸	0.810	C ₄ H ₆ O ₅	有机酸类	133.014 2	133.013 5	71.013 0, 115.002 6	[M-H] ⁻	-5.3	A ^[18] 、B、C、D、E
62	延胡索酸	0.835	C ₄ H ₄ O ₄	有机酸类	115.003 7	115.002 0	71.013 7	[M-H] ⁻	-1.5	A、D、E
63	琥珀酸	0.999	C ₄ H ₆ O ₄	有机酸类	117.019 3	117.019 4	73.029 3, 99.008 6	[M-H] ⁻	0.9	D、E
64	咖啡酸	3.643	C ₉ H ₈ O ₄	有机酸类	181.049 5	181.049 7	135.044 0, 163.038 9	[M+H] ⁺	1.1	D ^[10]
65	原儿茶酸	2.775	C ₇ H ₆ O ₄	有机酸类	153.018 8	153.019 9	109.029 5, 123.044 5	[M-H] ⁻	7.1	B、C、D ^[12] 、E
66	原儿茶醛	3.971	C ₇ H ₆ O ₃	有机酸类	137.023 5	137.024 0	108.021 3, 119.013 4	[M-H] ⁻	3.6	C ^[19]
67	3-吲哚丙烯酸	2.202	C ₁₁ H ₉ NO ₂	有机酸类	188.070 6	188.070 2	118.065 5, 146.059 9	[M+H] ⁺	-2.1	A、B、E
68	阿魏酸	6.410	C ₁₀ H ₈ O ₄	有机酸类	193.050 6	193.050 9	149.060 3, 178.026 8	[M-H] ⁻	1.6	D ^[20]
69	4-香豆酸	7.006	C ₉ H ₈ O ₃	有机酸类	163.039 9	163.039 8	119.050 1	[M-H] ⁻	-0.6	D ^[12]
70*	积雪草苷	11.894	C ₄₈ H ₇₈ O ₁₉	三萜类	959.521 0	959.521 6	471.345 8, 489.355 9	[M+H] ⁺	0.6	E ^[21]
71*	羟基积雪草苷	11.104	C ₄₈ H ₇₈ O ₂₀	三萜类	975.513 9	975.513 7	469.330 9, 487.342 4, 633.399 0, 957.570 5	[M+H] ⁺	-2.3	E ^[21]
72*	积雪草苷B	11.104	C ₄₈ H ₇₈ O ₂₀	三萜类	975.515 9	975.513 7	469.330 9, 487.342 4, 633.399 0, 957.570 5	[M+H] ⁺	-2.3	E ^[21]
73	羟基积雪草酸	14.768	C ₃₀ H ₄₈ O ₆	三萜类	505.352 4	505.350 5	471.259 9	[M+H] ⁺	-3.8	E ^[21]
74	积雪草酸	16.619	C ₃₀ H ₄₈ O ₅	三萜类	489.357 5	489.356 7	205.158 0, 311.185 5	[M+H] ⁺	-1.6	E ^[21]
75	[(2S,3R,4S,5S,6R)-6-[(2R,3R,4R,5S,6R)-3,4-dihydroxy-6-(hydroxymethyl)-5-(5-hydroxy-2-yl)](4aS,6aS,6bR,8R,9b,10R,11aR,12aR,14bS)-8,10,11-trihydroxy-9-(hydroxymethyl)-2,2,6a,9,12a-hexanethyl-1,3,4,5,6,6a,7,8,8a,10,11,12,13,14b]-tetradecahydropicene-4a-carboxylate	11.098	C ₄₈ H ₇₈ O ₂₀	三萜类	975.516 0	975.515 9	451.320 7	[M+H] ⁺	-0.1	E
76	(2S,3R,4R,5R,6S)-2-[(2R,3S,4S,5R,6R)-4-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-6-[(6-hydroxy-7,9,13-trimethyl-6-[3-methyl-4-[(2R,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxabutyl]-5-oxapentacyclo[10.8.0.02,9.04,8.013,18]icos-18-en-16-yl]oxy]-5-[(2S,3R,4R,5R,6S)-3,4,5-trihydroxy-6-methyloxan-2-yl]oxoxyan-3-yl]oxy-6-methyloxane-3,4,5-triol	13.438	C ₅₁ H ₈₄ O ₂₂	三萜类	1,031.540 0	1,031.536 2	129.053 0, 253.194 4, 869.490 3	[M-H ₂ O] ⁺	-3.7	A
77	(2S,3R,4R,5R,6S)-2-[(2R,3S,4S,5R,6R)-4-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-6-[(6-hydroxy-7,9,13-trimethyl-6-[3-methyl-4-[(2R,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxabutyl]-5-oxapentacyclo[10.8.0.02,9.04,8.013,18]icos-18-en-16-yl]oxy]-5-[(2S,3R,4R,5R,6S)-3,4,5-trihydroxy-6-methyloxan-2-yl]oxoxyan-3-yl]oxy-6-methyloxane-3,4,5-triol	13.464	C ₄₅ H ₇₂ O ₁₇	三萜类	885.484 2	885.483 2	577.373 4, 723.432 1	[M+H] ⁺	-1.1	A、B、C、D
78	野蔷薇苷	13.732	C ₃₆ H ₅₈ O ₁₀	三萜类	695.397 3	695.401 7	208.052 7, 487.344 6	[M-H] ⁻	6.3	A ^[18]

续表1

编 号	化 合 物	保 留 时 间/ min	分 子 式	类 型	理 论 值 <i>m/z</i>	实 测 值 <i>m/z</i>	碎 片 离 子 <i>m/z</i>	离 子 模 式	误 差 ($\times 10^{-6}$)	药 材 归 属
79	刺梨苷	11.224	$C_{36}H_{58}O_{10}$	三萜类	649, 395 7	649, 394 2	469, 331 4, 487, 342 2	$[M+H]^+$	-2. 3	A [18]
80	千斤拔木酸	11.765	$C_{30}H_{48}O_6$	三萜类	505, 352 4	505, 351 1	330, 250 4, 405, 313 6	$[M+H]^+$	-2. 6	A [18]
81	茜薇酸	16.65	$C_{30}H_{48}O_5$	三萜类	487, 342 9	487, 347 3	116, 996 1	$[M-H]^-$	9	A [18]
82	委陵菜酸	17.191	$C_{30}H_{48}O_5$	三萜类	487, 342 9	487, 346 0	112, 894 1, 469, 028 4	$[M-H]^-$	6. 4	A [18]
83	maritimein	8.178	$C_{21}H_{20}O_{11}$	多酚类	449, 105 2	449, 109 2	287, 055 3	$[M+H]^+$	8. 9	B, D
84	3 (2H)-benzofuranone, 4-(β -D-glucopyranosyloxy)-2, 6-dihydroxy-2-[(4-hydroxyphenyl)methyl]	4.097	$C_{21}H_{22}O_{11}$	多酚类	451, 123 0	451, 123 7	215, 070 4, 243, 065 6, 271, 060 7	$[M+H]^+$	1. 6	B
85	白皮衫醇	8.985	$C_{14}H_{12}O_4$	多酚类	243, 067 4	243, 068 3	159, 044 4, 175, 076 6, 201, 056 8	$[M-H]^-$	3. 7	B
86	β -glucogalin	1.913	$C_{13}H_{16}O_{10}$	多酚类	331, 068 1	331, 067 9	125, 022 5, 169, 013 4	$[M-H]^-$	-0. 6	A, B, C
87	1,6-digalloyl- β -D-glucopyranose	4.188	$C_{20}H_{20}O_{14}$	多酚类	483, 076 2	483, 081 7	169, 014 3, 313, 057 5	$[M-H]^-$	8. 5	B
88	精氨酸	0.697	$C_6H_{14}N_4O_2$	氨基酸类	175, 118 9	175, 119 2	70, 065 6, 116, 070 9	$[M+H]^+$	1. 7	A, D, E
89	异亮氨酸	1.180	$C_6H_{13}NO_2$	氨基酸类	132, 101 9	132, 101 9	69, 082 5, 86, 047 6	$[M+H]^+$	0	B, E
90	色氨酸	2.232	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	氨基酸类	205, 097 2	205, 097 6	144, 081 9, 146, 059 3	$[M+H]^+$	2	A, B, E
91	<i>L</i> -苯丙氨酸	3.787	$C_9H_{11}NO_2$	氨基酸类	166, 086 3	166, 086 5	77, 038 6, 103, 053 8, 120, 049 0	$[M+H]^+$	1. 2	D, E
92	水苏碱	0.790	$C_7H_{13}NO_2$	生物碱类	144, 101 1	144, 101 5	58, 065 6, 84, 080 7	$[M+H]^+$	2. 8	A, B, C, D, E
93	腺苷	1.139	$C_{10}H_{13}N_5O_4$	生物碱类	268, 102 5	268, 102 7	119, 034 2, 136, 061 7	$[M+H]^+$	0. 7	A, B, C, D, E
94	γ -亚麻酸	16.825	$C_{18}H_{30}O_2$	脂肪酸类	279, 233 7	279, 232 0	95, 084 3, 243, 208 4	$[M+H]^+$	-6. 1	A, B, C, D, E
95	壬二酸	9.820	$C_9H_{16}O_4$	脂肪酸类	187, 098 0	187, 097 8	125, 096 7	$[M-H]^-$	-1. 1	A, D, E
96	(9S,10E,12Z,15Z)-9-hydroperoxyoctadeca-10,12,15-trienoic acid	17.044	$C_{18}H_{30}O_4$	脂肪酸类	309, 207 1	309, 208 4	171, 103 0, 291, 004 6	$[M-H]^-$	4. 2	A, B, D, E
97	棕榈酸	24.578	$C_{16}H_{32}O_2$	脂肪酸类	255, 233 7	255, 232 1	116, 927 7, 134, 893 8	$[M-H]^-$	-6. 3	D
98	棕榈酸乙酯	26.066	$C_{18}H_{36}O_2$	脂肪酸类	283, 264 2	283, 263 4	116, 928 4	$[M-H]^-$	-2. 8	D
99	3,5-trimethyl-4 β -hydroxy-4-[3-(β -D-glucopyranosyloxy)-1-butene]-2-cyclohexene-1-one	3.947	$C_{19}H_{30}O_8$	其他类	387, 201 0	387, 201 7	95, 085 1, 119, 084 8, 149, 096 0, 207, 138 0	$[M+H]^+$	1. 8	D, E
100	hydrangeolin I	3.976	$C_{19}H_{28}O_{10}$	其他类	434, 202 0	434, 202 7	85, 028 3, 129, 054 4, 147, 065 1	$[M+NH_4]^+$	1. 6	B
101	Blumenol B 9-O- β -glucoside	4.214	$C_{19}H_{32}O_8$	其他类	389, 216 0	389, 217 9	125, 095 4, 149, 096 3, 209, 153 5, 227, 163 9	$[M+H]^+$	4. 9	C, D
102	墨沙酮	4.719	$C_{15}H_{12}O_6$	其他类	289, 069 0	289, 070 3	215, 068 9	$[M+H]^+$	4. 5	A, B
103	香豆素	4.917	$C_9H_6O_2$	其他类	147, 044 1	147, 043 8	91, 054 5, 119, 048 7	$[M+H]^+$	-2	A, B, D, E
104	(2R,3S,4S,5R,6R)-2-[(2S,3R,4R)-3,4,5-triol oxyethyl]-6-(2-phenylethoxy)-4 β -hydroxy-4-(hydroxymethyl) oxolan-2-yl]	4.976	$C_{19}H_{28}O_{10}$	其他类	434, 200 9	434, 200 8	115, 038 5, 133, 049 6, 295, 103 0	$[M+NH_4]^+$	-0. 2	B
105	3,5,5-trimethyl-4 β -hydroxy-4-[3-(β -D-glucopyranosyloxy)-1-butene]-2-cyclohexene-1-one	5.012	$C_{19}H_{30}O_8$	其他类	387, 201 0	387, 202 7	95, 085 5, 207, 136 9	$[M+H]^+$	4. 4	D, E
106	3-isobutylhexahydropyrrrole[1,2-a]pyrazine-1,4-dione	5.415	$C_{11}H_{18}N_2O_2$	其他类	211, 144 1	211, 144 2	70, 064 8, 86, 096 2, 98, 063 4	$[M+H]^+$	0. 5	C
107	β -phenylethanol β -D-rutinoside	5.447	$C_{20}H_{30}O_{10}$	其他类	448, 218 0	448, 218 5	71, 049 8, 85, 028 1, 129, 054 5, 147, 064 5	$[M+NH_4]^+$	1. 1	B

续表1

编号	化合物	保留时间/ min	分子式	类型	理论值 m/z	实测值 m/z	碎片离子 m/z	离子模式 $[M+H]^+$	误差 $(\times 10^{-6})$	药材归属
108	3,5,5-trimethyl-4-[3-(β -D-glucopyranosyloxy)butyl]-2-cyclohexene-1-one	9.236	$C_{19}H_{32}O_7$	其他类	373.222 0	373.221 8	135, 116, 175, 148, 1, 193, 158, 5, 211, 169, 0	$[M+H]^+$	-0.5	D
109	<i>N</i> -benzoyl- <i>L</i> -phenylalaninol	12.840	$C_{16}H_{17}NO_2$	其他类	256.133 0	256.132 8	91, 054, 6, 105, 033, 3, 117, 069, 7	$[M+H]^+$	-0.8	C
110	aurantiamide	15.578	$C_{25}H_{36}N_2O_3$	其他类	403.201 1	403.202 4	107, 069, 6, 152, 107, 3	$[M+H]^+$	0.7	E
111	aurantiamide acetate	17.282	$C_{27}H_{38}N_2O_4$	其他类	445.212 0	445.211 6	105, 033, 6, 194, 117, 4, 224, 106, 6	$[M+H]^+$	-0.9	A,B,C,D,E
112	asperphenamate	19.080	$C_{32}H_{50}N_2O_4$	其他类	507.227 0	507.226 6	105, 032, 7, 224, 106, 6, 238, 122, 9, 256, 133, 2	$[M+H]^+$	-0.8	B,D,E
113	1-palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine	20.881	$C_{42}H_{82}NO_8P$	其他类	760.584 3	760.583 8	184, 072, 3, 760, 583, 8	$[M+H]^+$	-0.7	A,B,C,D,E
114	benzoic acid + 10, 2MeO, O-Hex	4.009	$C_{15}H_{20}O_{10}$	其他类	359.097 7	359.097 8	153, 019, 5, 197, 044, 2	$[M-H]^-$	0.3	D,E
115	白果内酯	4.398	$C_{15}H_{18}O_8$	其他类	325.092 9	325.094 5	145, 028, 7, 163, 039, 6	$[M-H]^-$	4.9	D,E
116	[(1R,2S,23R)-6,7,8,11,12,13,22,23-octahydroxy-3,16-dioxo-2,17,20-trioxatetracyclo[17.3.1.04, 9.010, 15]tricos-4 (9), 5, 7, 10, 12, 14-hexaen-21-yl] 3, 4, 5-trihydroxybenzoate	4.511	$C_{27}H_{22}O_{18}$	其他类	633.069 8	633.069 8	169, 011, 1, 275, 017, 9, 300, 999, 8	$[M-H]^-$	-4.7	A,C,D,E
117	柯里拉京	5.678	$C_{27}H_{22}O_{18}$	其他类	633.072 8	633.078 7	165, 056, 5, 463, 056, 0	$[M-H]^-$	9.3	A,B,C,D,E
118	2-[3-hydroxy-5-[2-(4-hydroxyphenyl) vinyl] phenoxy]-6-(hydroxymethyl) tetrahydropyran-3,4,5-triol	7.898	$C_{20}H_{22}O_8$	其他类	435.129 6	435.129 7	227, 071, 5, 389, 124, 5	$[M-H]^-$	0.2	A,B,C,D,E
119	helonioside A	11.368	$C_{32}H_{38}O_{17}$	其他类	693.204 0	693.206 9	160, 011, 1, 175, 040, 5, 517, 157, 8	$[M-H]^-$	4.2	B
120	1-O-(1,3,25-trihydroxy-28-oxo-20,24-epoxy-9,19-cyclolanostan-28-yl) hexopyranose	12.030	$C_{36}H_{58}O_{11}$	其他类	711.400 0	711.400 2	343, 214, 2, 503, 340, 7	$[M-H]^-$	0.3	A,C,D,E
121	[2-hydroxy-3-[3, 4, 5-trihydroxy-6-[3, 4, 5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl) oxan-2-yl] oxymethyl] oxan-2-yl] oxypropyl octadeca-9,12,15-trienoate	16.912	$C_{33}H_{56}O_{14}$	其他类	721.362 9	721.367 2	397, 136, 1, 415, 145, 9, 675, 362, 8	$[M-H]^-$	6	B,D,E
122	原花青素 B2	3.937	$C_{30}H_{26}O_{12}$	多酚类	577.140 0	577.139 6	125, 023, 9, 245, 123, 9, 289, 072, 8, 407, 078, 8	$[M-H]^-$	-0.7	B ^[15]
123	没食子儿茶素	4.765	$C_{15}H_{14}O_7$	多酚类	305.068 3	305.071 5	179, 037, 7, 245, 007, 5	$[M-H]^-$	10.5	A ^[18]
124	(-)表儿茶素	5.726	$C_{15}H_{14}O_6$	多酚类	289.072 2	289.072 1	109, 028, 2, 125, 023, 1, 245, 080, 5	$[M-H]^-$	-0.3	A ^[22] , C
125	儿茶素	5.726	$C_{15}H_{14}O_6$	多酚类	289.071 8	289.072 1	179, 033, 6, 245, 080, 5	$[M-H]^-$	1	A ^[22] , C
126	鞣花酸-4-O-阿拉伯糖苷	7.356	$C_{19}H_{14}O_{12}$	多酚类	433.041 2	433.043 9	301, 000, 2	$[M-H]^-$	6.2	A ^[22] , C
127	鞣花酸	8.010	$C_{14}H_{10}O_8$	多酚类	300, 999, 9	301, 000, 3	229, 014, 5, 283, 996, 9	$[M-H]^-$	1.3	A ^[22] , C
128	氧化白藜芦醇	9.135	$C_{14}H_{12}O_4$	多酚类	245, 081 0	245, 081 0	107, 048, 4, 161, 058, 9	$[M+H]^+$	0	B ^[23]
129	虎杖苷	9.313	$C_{20}H_{22}O_8$	多酚类	389, 123, 2	389, 123, 4	151, 040, 5, 243, 065, 4	$[M-H]^-$	0.5	B ^[15]
130	白藜芦醇	10.234	$C_{14}H_{12}O_3$	多酚类	229, 085, 9	229, 086	91, 053, 7, 119, 049, 4, 135, 043, 4, 183, 081, 6	$[M+H]^+$	0.4	B ^[15]

注: * 表示经对照品比对鉴定的化合物。A 为金樱根, B 为接梗黄, C 为羊开口, D 为金沙藤, E 为积雪草。药材归属为课题组前期研究结果。

分是三金片主要活性成分之一,主要来源于菝葜、金沙藤,其特征成分槲皮素、紫云英苷等具有一定的抗菌、抗炎、抗肿瘤作用^[24-25]。三萜类成分是三金片另一类重要化学成分,主要来自金樱根和积雪草,如积雪草苷、羟基积雪草苷、刺梨苷等,具有显著的抗炎效果,对急性肾炎、溃疡性结肠炎、痛风性关节炎等具有明显治疗作用^[26]。此外,三金片中的有机酸类成分绿原酸、多酚类成分白藜芦醇和氧化白藜芦醇等也都有一定的抗菌、抗炎作用^[25]。

综上所述,本研究采用UPLC-Q-TOF-MS/MS结合分子网络技术,较全面分析了三金片中的化学成分的种类和数量,为三金片的整体质量控制和中药复方化学成分的鉴定提供了新思路。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2020年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 515-516.
- [2] 张凤, 赵冀洪, 汤学军. 三金片治疗中老年女性再发性泌尿道感染的临床疗效分析[J]. 中国医药指南, 2016, 14(28): 203-204.
- [3] 陈锐. 三金片临床应用解析[J]. 中国社区医师, 2012, 28(25): 19.
- [4] 姚佩芬, 王宗权, 张云, 等. 采用UHPLC-Q-TOF-MS/MS技术分析地黄饮子煎液中的化学成分[J]. 广东化工, 2025, 52(8): 137-140; 158.
- [5] 王迪, 俞佳, 詹固, 等. 液质联用技术在中药研究中的应用进展[J]. 中华中医药学刊, 2022, 40(2): 68-71.
- [6] Chung H H, Kao C Y, Wang T A, et al. Reaction tracking and high-throughput screening of active compounds in combinatorial chemistry by tandem mass spectrometry molecular networking[J]. *Anal Chem*, 2021, 93(4): 2456-2463.
- [7] 冯小龙, 蔡媛, 李鹏辉, 等. 基于UPLC-Q-TOF-MS/MS和分子网络技术快速分析玉叶解毒颗粒醇提物的化学成分[J]. 中药新药与临床药理, 2024, 35(10): 1581-1592.
- [8] 权建野, 彭娟, 孙健, 等. 基于UHPLC Q-Exactive Orbitrap MSⁿ和分子网络技术的喉咽清口服液化学成分快速鉴定[J]. 中国现代中药, 2025, 27(3): 472-487.
- [9] 陈兴龙, 周堂, 白同尘, 等. LC-MS/MS结合分子网络技术快速鉴定生三七和砂烫三七的三萜皂苷类成分[J]. 分析测试学报, 2024, 43(3): 421-431.
- [10] 严海, 王力生, 周艳林, 等. 金沙藤与海金沙化学成分的比较[J]. 中草药, 2010, 41(12): 2092-2094.
- [11] 冯阳, 陈玉梅, 辛华. 金樱子黄酮类成分的UPLC-Q-TOF-MS分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(12): 71-76.
- [12] 岑庚钰, 蒙小丽, 梁远芳, 等. 海金沙化学成分和药理作用研究概况[J]. 中国民族民间医药, 2018, 27(14): 48-50.
- [13] 李娇珍, 孙正海, 蔡起航, 等. 基于LC-MS积雪草不同部位中化学成分分析[J]. 西部林业科学, 2022, 51(4): 75-79; 86.
- [14] 周梦, 刘星, 李琳玉, 等. 小果菝葜根茎的化学成分研究[J]. 中草药, 2017, 48(24): 5099-5104.
- [15] 龙丽, 冯海兴, 王灿茂, 等. UFLC-Q-TOF-MS/MS结合指纹图谱定性评价菝葜(金刚藤)药材质量的研究[J]. 中医药信息, 2021, 38(2): 16-23.
- [16] 吕渭升, 杨洁, 侯栩轩, 等. 基于UPLC指纹图谱和含量测定的积雪草标准汤剂质量评价研究[J]. 广东药科大学学报, 2023, 39(5): 59-67.
- [17] 刘玉蝶, 杨妙婕, 李嘉怡, 等. 积雪草中黄酮及有机酸类成分的分离与鉴定[J/OL]. 中药材, 2025(4): 899-902. (2025-04-25) [2025-10-15]. <https://doi.org/10.13863/j.issn1001-4454.2025.04.017>.
- [18] 李石平. 金樱子根的化学成分研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2013.
- [19] 李晶, 邹碧群, 曾思文, 等. 羊开口化学成分及其抑制一氧化氮生成活性的研究[J/OL]. 广西: 广西植物, 2025: 1-14. (2025-02-14) [2025-10-15]. <https://doi.org/10.11931/guihaiia.gxzw202411053>.
- [20] 王明丽, 刘春辉, 朱莉, 等. 基于高效液相色谱指纹图谱与多元统计分析评价海金沙孢子与金沙藤的差异[J]. 品牌与标准化, 2025(2): 24-27.
- [21] 闫凯, 徐艳梅, 徐敬朴, 等. UPLC-MS/MS法测定积雪草中7种有效成分的含量[J]. 中国临床药理学杂志, 2017, 33(19): 1949-1953.
- [22] 刘海会, 卢晨娜, 朱萱萱, 等. 金樱根药材质量分析研究[J]. 中国中药杂志, 2023, 48(10): 2781-2791.
- [23] 蒋思怡, 宋小英, 张丹丹, 等. 菝葜UPLC指纹图谱与其抗大鼠盆腔炎作用的谱效关系研究[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(15): 3323-3329.
- [24] 莫凯, 黄瑀莘, 阮公梁, 等. 金沙藤乙酸乙酯提取物对小鼠巨噬细胞炎症因子的影响[J]. 广西医科大学学报, 2014, 31(3): 361-363.
- [25] 宋路瑶, 马云, 罗艳琴, 等. 菝葜单体活性成分及药理作用机制研究进展[J]. 中国药业, 2014, 23(9): 1-3.
- [26] 古宝浚, 史俊豪, 刘晓芳, 等. 积雪草化学成分、药理作用研究进展及质量标志物预测分析[J]. 辽宁中医药大学学报, 2025, 27(7): 35-43.