# UPLC-Q-TOF-MS/MS分析苗药云实皮的化学成分Δ

罗　媛[1*]，王昌权[2,3]，巩仔鹏[2]，李月婷[2]，王爱民[4]，陈思颖[2]，黄　勇[2]，郑　林[2#]（1.贵州省骨科医院药剂科，贵阳 550002；2.贵州医科大学贵州省药物制剂重点实验室/药用植物功效与利用国家重点实验室，贵阳　550004；3.贵州医科大学药学院，贵阳　550004；4.贵州医科大学民族药与中药开发应用教育部工程研究中心，贵阳 550004）

**中图分类号**　R284.1　　**文献标志码**　A　　**文章编号**　1001-0408（2020）20-2481-06
**DOI**　10.6039/j.issn.1001-0408.2020.20.09

**摘　要**　目的：建立全面、快速分析苗药云实皮化学成分的方法，为该药质量控制和药效物质基础研究提供参考。方法：采用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间串联质谱联用技术（UPLC-Q-TOF-MS/MS）。色谱柱为Agilent SB-$C_{18}$，流动相为0.1%甲酸水溶液-0.1%甲酸乙腈溶液（梯度洗脱），流速为0.25 mL/min，柱温为30 ℃，进样量为2 μL；电喷雾离子源，正、负离子模式全程扫描，扫描范围为*m/z* 50～1 500，毛细管电压为4.5 kV，雾化气（氮气）压力为1.2 Bar，去溶剂气为氮气，去溶剂气流速为8 L/min，去溶剂气温度为200 ℃。使用Data Analysis 4.2软件分析各成分峰的碎片离子信息，结合相关文献和对照品质谱图指认云实皮的化学成分。结果：在正离子模式下，共确定并指认9个化合物，峰1、2、3、4、5、6、7、8、9分别为儿茶素、原苏木素B、表儿茶素、没食子酸乙酯、槲皮素、木犀草素、3-去氧苏木查耳酮、异甘草素、亚油酸；在负离子模式下，共确定21个色谱峰，并指认了其中13个，峰3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、15、21分别为儿茶素、短叶苏木酚酸、原苏木素B、表儿茶素、没食子酸乙酯、表儿茶素没食子酸酯、槲皮素、白藜芦醇、苏木查耳酮、木犀草素、3-去氧苏木查耳酮、异甘草素、亚油酸。结论：成功建立了可分析云实皮化学成分的UPLC-Q-TOF-MS/MS法。

**关键词**　苗药；云实皮；超高效液相色谱-四极杆-飞行时间串联质谱联用技术；化学成分；分析鉴定

## Analysis of Chemical Compositions in Miao Medicine *Caesalpinia decapetala* by UPLC-Q-TOF-MS/MS

LUO Yuan[1], WANG Changquan[2,3], GONG Zipeng[2], LI Yueting[2], WANG Aimin[4], CHEN Siying[2], HUANG Yong[2], ZHENG Lin[2]*[1. Dept. of Pharmacy, Guizhou Orthopedics Hospital, Guiyang 550002, China; 2. Guizhou Provincial Key Laboratory of Pharmaceutics/State Key Laboratory of Functions and Applications of Medicinal Plants, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China; 3. School of Pharmacy, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China; 4. Engineering Research Center for the Development and Application of Ethnic Medicine and TCM (Ministry of Education), Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China]

**ABSTRACT**　OBJECTIVE: To establish a method that can comprehensively and rapidly analyze the chemical compositions of Miao medicine *Caesalpinia decapetala*, and to providing reference for quality control and pharmacodynamic material basis study of *C. decapetala*. METHODS: UPLC-Q-TOF-MS/MS was adopted. The determination was performed on Agilent SB-$C_{18}$ column with mobile phase consisted of 0.1% formic acid solution-0.1% formic acid acetonitrile (gradient elution) at the flow rate of 0.25 mL/min. The column temperature was 30 ℃, and sample size was 2 μL. ESI source was applied in negative and positive scanning ion mode and data collection range of *m/z* 50-1 500. The capillary voltage was 4.5 kV, the atomizing gas (nitrogen) pressure was 1.2 Bar, the solvent removal gas was nitrogen, the flow rate of solvent removal gas was 8 L/min and the solvent removal gas temperature was 200 ℃. Data Analysis 4.2 software was adopted to analyze fragment ion information of each peak, and identify chemical compositions on the basis of relevant literature and mass spectograms of reference substance. RESULTS: Under positive ion mode, 9 chemical compounds were identified; peak 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 were catechin, protohematoxylin B, epicatechin, ethyl gallate, quercetin, luteolin, 3-deoxy-hematoxylin chalcone, isoliquiritigenin and linoleic acid. Under negative ion mode, totally 21 peaks were confirmed and 13 compounds were identified; peak 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 21 were catechins, brevifolin carboxylic acid, protohematoxylin B, epicatechin, ethyl gallate, epicatechin gallate, quercetin, resveratrol, hematoxylin, luteolin, 3-deoxy-hematoxylin, isoliquiritigenin, linoleic acid. CONCLUSIONS: UPLC-Q-TOF-MS/MS method is established successfully for

Δ 基金项目：国家自然科学基金资助项目（No.81803842，No.U1812403）；贵州省科技计划项目（No.黔科合平台人才〔2019〕5660，No.黔科合平台人才〔2017〕5601）；中央引导地方科技发展专项资金项目（No.黔科中引地〔2018〕4006）；贵阳市科技计划项目（No.筑科合同〔2017〕30-29号）

* 副主任药师，硕士。研究方向：中药药效物质基础及质量控制。E-mail：1306277374@qq.com

# 通信作者：教授，硕士生导师，博士。研究方向：中药药效物质基础及质量控制。电话：0851-86908468。E-mail：mailofzl@126.com

analysis of chemical compositions in *C. decapetala*.
**KEYWORDS** Miao medicine; *Caesalpinia decapetala*; UPLC-Q-TOF-MS/MS; Chemical composition; Analysis and identification

云实皮为豆科植物云实 *Caesalpinia decapetala*（Roth）Alston的干燥根或根皮，主产于贵州，为苗族常用药材，苗药名为“Ghab Jongx Bel Jab Fab”（近似汉译音为“嘎龚布加非”）。该药被收载于《中华本草（苗药卷）》《苗族医药学》《贵州省中药材、民族药材质量标准》中，具有祛风除湿，解毒消肿的功效[1-3]。云实皮可用于治疗咳嗽、咽喉肿痛、风湿痹痛等症，且疗效显著[4-6]。该药含有多种化学成分，主要是萜类、黄酮类、香豆素类等，具有良好的抗炎、抗疟疾及抗病毒等活性[7-11]。以云实皮为主药的上市贵州民族药品有云实感冒合剂、马兰感寒胶囊、清痹通络药酒等[3]，均被纳入国家药品标准。云实皮已成为贵州重点培育的民族药材，其地域优势强、资源丰富、发展潜力大。现有文献关于云实皮的报道主要集中在化合物的分离鉴定等方面，尚未见质量控制研究的相关报道；此外，现行分离鉴定技术的分析时间较长，且准确度不高，使云实皮的质量控制研究受到了一定的限制。随着贵州民族药产业对云实皮需求量的不断扩大，故亟需一种全面、快速鉴定云实皮主要化学成分的方法，以促进其药材的进一步开发利用。

近年来，液质联用技术常被应用于中药化学成分的分离鉴定，以其简便、快捷的分析手段为中药及其复方的成分分析做出了较大贡献。超高效液相色谱-四极杆-飞行时间串联质谱联用技术（UPLC-Q-TOF-MS/MS）将高分离能力的液相色谱与高检测能力的质谱进行有效结合，可以直接得到成分的保留时间、精确的相对分子质量及碎片离子信息，并通过分析化合物的裂解途径来对未知化合物进行快速推测[12-13]。基于此，本研究采用快速、高效、分辨率及灵敏度高的UPLC-Q-TOF-MS/MS法对云实皮的化学成分进行全面、快速分析，以期为该药质量控制和药效物质基础研究提供参考。

## 1 材料

### 1.1 仪器

Agilent1290型超高效液相色谱系统（美国Agilent公司）；AB Sciex TripleTOF® 4600型高分辨串联质谱系统（美国Sciex公司）；Allegra X-30R Centrifuge型离心机（美国Beckman Coulter公司）；KQ-300DE型数控超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司）；EL204型万分之一电子天平[梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司]。

### 1.2 药品与试剂

云实皮药材（批号：20190823）购自贵阳市万东桥中药材市场，经贵州医科大学药学院生药学教研室龙庆德教授鉴定为豆科植物云实 *C. decapetala*（Roth）Alston的干燥根或根皮。儿茶素、原苏木素B、3-去氧苏木查耳酮、苏木查耳酮、木犀草素、异甘草素对照品（成都埃法生物科技有限公司，批号分别为AF8030805、AF8031312、AF9060406、AF8060823、AF8052202、AF9060222，纯度均大于98%）；乙腈为色谱纯，其余试剂均为分析纯，水为纯净水。

## 2 方法与结果

### 2.1 色谱条件

色谱柱：Agilent SB-$C_{18}$（100 mm×2.1 mm，1.8 μm）；流动相：0.1%甲酸水溶液（A）-0.1%甲酸乙腈溶液（B），梯度洗脱（0～12 min，5%B；12～30 min，5%B→14%B；30～32 min，14%B→20%B；32～55 min，20%B→95%B；55～56 min，95%B→5%B；56～60 min，5%B）；流速：0.25 mL/min；柱温：30 ℃；进样量：2 μL。

### 2.2 质谱条件

电喷雾离子源（ESI）；正、负离子模式全程扫描；扫描范围：*m/z* 50～1 500；毛细管电压：4.5 kV；雾化气（氮气）压力：1.2 Bar；去溶剂气：氮气；去溶剂气流速：8 L/min；去溶剂气温度：200 ℃。

### 2.3 供试品溶液的制备

取云实皮药材适量，粉碎后，过40目筛，精密称取粉末1 g，加入70%乙醇25 mL，称定质量，加热回流2 h，放冷，再次称定质量，用70%乙醇补足减失质量，滤过，以12 000 r/min离心5 min，取上清液，即得。

### 2.4 对照品溶液的制备

精密称取原苏木素B、儿茶素、苏木查耳酮、木犀草素、3-去氧苏木查耳酮、异甘草素对照品各适量，分别置于10 mL量瓶中，加入甲醇，超声（功率：500 W，频率：40 kHz）溶解，再用甲醇定容至刻度，即得。溶液置于－20 ℃冰箱中保存，备用。临用前，用甲醇稀释至适当质量浓度即可。

### 2.5 化学成分分析

2.5.1 正离子模式 取“2.3”项下供试品溶液（40 mg/mL，以生药量计）和“2.4”项下各对照品溶液（5 μg/mL），按“2.1”“2.2”项下条件进样分析，得云实皮样品在正离子模式下的总离子流图，详见图1。在正离子模式下，云实皮样品中共确定色谱峰9个。使用Data Analysis 4.2软件分析各成分峰的碎片离子信息，结合相关文献[14-17]以及对照品质谱图（图略）进行化学成分指认，初步指认峰1、2、3、4、5、6、7、8、9分别为儿茶素、原苏木素B、表儿茶素、没食子酸乙酯、槲皮素、木犀草素、3-去氧苏木查耳酮、异甘草素、亚油酸。

2.5.2 负离子模式 按“2.5.1”项下方法进样分析，得云

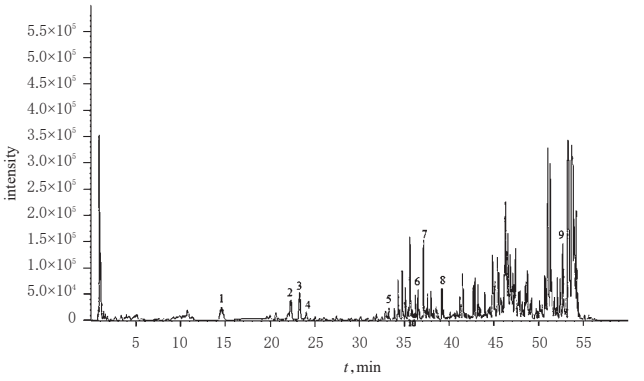



图1　云实皮样品正离子模式总离子流图

**Fig 1　Total ion chromatogram of *C. decapetala* sample in positive ion mode**

实皮样品在负离子模式下的总离子流图，详见图2。通过正、负离子模式总离子流图的对比，发现负离子模式下的色谱峰信息量较大，且正离子模式下指认的成分在负离子模式指认的成分中都有体现。在负离子模式下，云实皮样品中共确认色谱峰21个。通过与对照品质谱图（见图3）比对，指认峰3、5、11～13、15分别为儿茶素、原苏木素B、苏木查耳酮、木犀草素、3-去氧苏木查耳酮、异甘草素；使用Data Analysis 4.2软件分析各成分峰的碎片离子信息，结合相关文献[14-20]比对，指认峰4、6～10、21分别为短叶苏木酚酸、表儿茶素、没食子酸乙酯、表儿茶素没食子酸酯、槲皮素、白藜芦醇、亚油酸；而峰1～2、14、16～20虽有碎片离子信息，但暂无法确认其具体结构，详见表1。

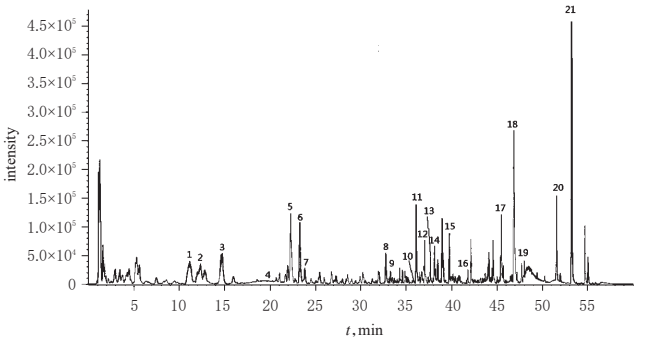



图2　云实皮样品负离子模式总离子流图

**Fig 2　Total ion chromatogram of *C. decapetala* sample in negative ion mode**

2.5.3　化合物的裂解分析　根据云实皮样品负离子模式下总离子流图以及子离子碎片信息，通过查阅相关文献[14-20]，对峰4、6、7、8、9、10、21进行了初步归属。

（1）峰4的保留时间为19.52 min，在负离子模式下，其准分子离子峰为*m/z* 291.015 0[M－H]⁻，精确分子式为$C_{13}H_7O_8$。二级扫描产生了*m/z* 247.023 5[M－$CO_2$－H]⁻、*m/z* 191.033 6[M－2CO－$CO_2$－H]⁻、*m/z* 145.030 6[M－HCOOH－2CO－$CO_2$－H]⁻等特征峰，查阅文献[18]，推测其为短叶苏木酚酸。

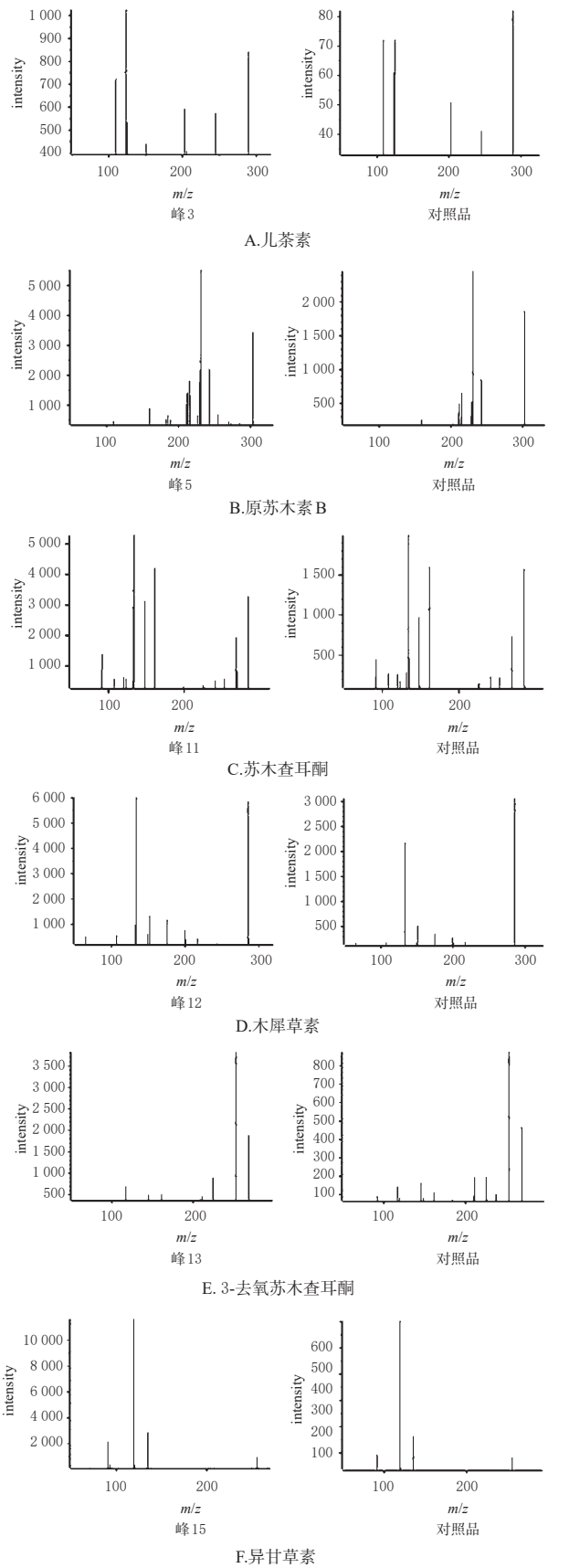



图3　云实皮中已鉴定成分和对照品的二级质谱图

**Fig 3　Secondary mass spectrograms of identified components and substance control in *C. decapetala* sample**

表1　云实皮样品负离子模式下成分鉴定结果

**Tab 1　Identification of chemical constituents from *C. decapetala* in negative ion mode**

| 峰号 | 保留时间，min | 分子式 | [M－H]⁻ | 误差，ppm | 主要碎片离子(MS/MS二级碎片离子) | 化合物 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 11.12 | $C_{22}H_{30}O_{11}$ | 465.140 4 | 0.4 | 465.144 2,303.086 9,231.066 8,185.058 9 | |
| 2 | 12.34 | $C_{30}H_{26}O_{12}$ | 577.135 5 | 0.1 | 577.135 5,451.100 1 | |
| 3 | 14.71 | $C_{15}H_{14}O_6$ | 289.070 4 | −0.9 | 289.070 4,245.081 3,203.070 1,123.044 8,109.029 5 | 儿茶素* |
| 4 | 19.52 | $C_{13}H_8O_8$ | 291.015 0 | 1.2 | 247.023 5,191.033 6,145.030 6 | 短叶苏木酚酸 |
| 5 | 22.27 | $C_{16}H_{16}O_6$ | 303.086 0 | −1.0 | 303.086 0,243.065 0,231.064 9,215.033 6,213.054 1,211.038 4,109.028 7 | 原苏木素B* |
| 6 | 23.26 | $C_{15}H_{14}O_6$ | 289.071 5 | −0.9 | 289.070 4,245.080 6,203.070 9,123.044 8,109.029 7 | 表儿茶素 |
| 7 | 23.40 | $C_9H_{10}O_5$ | 197.045 4 | −0.7 | 197.807 6,169.032 1,160.842 7,124.016 1,99.021 3,78.010 4 | 没食子酸乙酯 |
| 8 | 32.74 | $C_{22}H_{18}O_{10}$ | 441.081 7 | −2.3 | 441.079 1,289.069 5,271.051 2,245.079 4,169.012 7,125.023 4 | 表儿茶素没食子酸酯 |
| 9 | 33.29 | $C_{16}H_{14}O_6$ | 301.071 3 | −1.5 | 301.070 5,179.034 9,151.040 1 | 槲皮素 |
| 10 | 35.80 | $C_{14}H_{12}O_3$ | 227.071 7 | 1.5 | 227.072 8,185.060 7,159.084 4,143.049 9 | 白藜芦醇 |
| 11 | 36.08 | $C_{16}H_{14}O_5$ | 285.077 4 | 1.9 | 285.077 4,270.053 6,269.045 7,161.024 8,148.016 7,134.037 3,133.029 9 | 苏木查尔酮* |
| 12 | 37.02 | $C_{15}H_{10}O_6$ | 285.040 6 | 0.8 | 285.040 6,151.004 2,133.030 1,132.022 3 | 木犀草素* |
| 13 | 37.65 | $C_{16}H_{14}O_4$ | 269.081 4 | 0.6 | 269.081 4,253.050 5,237.056 7,225.055 4,211.040 5,184.053 3,161.025 3,145.028 9,117.034 4,108.021 6,92.027 2 | 3-去氧苏木查尔酮* |
| 14 | 38.09 | $C_{15}H_{12}O_5$ | 271.061 3 | 0.2 | 135.045 5 | |
| 15 | 39.74 | $C_{15}H_{12}O_4$ | 255.066 3 | 0.5 | 255.066 3,135.009 2,119.050 6,91.019 2 | 异甘草素* |
| 16 | 41.78 | $C_{17}H_{14}O_4$ | 281.081 1 | −0.8 | 281.079 5,266.055 9,237.052 6,135.008 1 | |
| 17 | 45.48 | $C_{20}H_{30}O_4$ | 333.207 0 | −0.1 | 333.205 4,315.195 5,271.205 4 | |
| 18 | 46.86 | $C_{18}H_{32}O_3$ | 295.227 8 | −1.9 | 295.227 2,277.217 1,195.139 1 | |
| 19 | 47.70 | $C_{18}H_{30}O_3$ | 293.211 7 | −0.1 | 293.212 7,249.223 3 | |
| 20 | 51.57 | $C_{18}H_{30}O_2$ | 277.218 1 | 2.9 | 277.216 7 | |
| 21 | 53.21 | $C_{18}H_{32}O_2$ | 279.231 9 | −3.8 | 279.232 2,261.222 7 | 亚油酸 |

注：*与对照品对比进一步确认

Note：* means further confirmation by comparison with the reference substance

(2)峰6的保留时间为23.26 min，在负离子模式下，准分子离子峰为*m/z* 289.071 5[M－H]⁻，精确分子式为$C_{15}H_{13}O_6$。其和峰3的二级质谱均有*m/z* 245.080 6[M－H－$CO_2$]⁻以及*m/z* 203.070 9[M－H－$C_3H_2O_3$]⁻的碎片峰，且保留时间与儿茶素不同，查阅文献[14]，推测其为儿茶素的同分异构体表儿茶素。

(3)峰7的保留时间为23.4 min，在负离子模式下，准分子离子峰为*m/z* 197.045 4[M－H]⁻，精确分子式为$C_9H_9O_5$。二级扫描产生了*m/z* 169.032 1[M－2$CH_2$－H]⁻、*m/z* 124.016 1[M－2$CH_2$－COOH－H]⁻等特征峰，查阅文献[15]，推测其为没食子酸乙酯。

(4)峰8的保留时间为32.74 min，在负离子模式下，准分子离子峰为*m/z* 441.081 7[M－H]⁻，精确分子式为$C_{22}H_{17}O_{10}$。二级扫描产生了*m/z* 289.069 5[M－$C_7H_4O_4$－H]⁻、*m/z* 271.051 2[M－$C_7H_6O_5$－H]⁻、*m/z* 245.079 4[M－$C_7H_4O_4$－$CO_2$－H]⁻、*m/z* 169.012 7[M－$C_{15}H_{12}O_5$－H]⁻、*m/z* 125.023 4[M－$C_7H_6O_5$－$C_9H_6O_2$－H]⁻等特征峰，查阅文献[19]，推测其为表儿茶素没食子酸酯。

(5)峰9的保留时间为33.29 min，在负离子模式下，准分子离子峰为*m/z* 301.0713[M－H]⁻，精确分子式为$C_{16}H_{13}O_6$。二级扫描产生了*m/z* 179.034 9[M－$C_7H_6O_2$－H]⁻、*m/z* 151.040 1[M－$C_8H_6O_3$－H]⁻等特征峰，查阅文献[16]，推测其为槲皮素。

(6)峰10的保留时间为35.80 min，在负离子模式下，准分子离子峰为*m/z* 227.071 7[M－H]⁻，精确分子式为$C_{14}H_{11}O_3$。二级扫描产生了*m/z* 185.060 7[M－$C_2H_2O$－H]⁻、*m/z* 159.084 4[M－$C_4H_4O$－H]⁻、*m/z* 143.049 9[M－$C_4H_4O_2$－H]⁻等特征峰，查阅文献[20]，推测其为白藜芦醇。

(7)峰21的保留时间为53.21 min，在负离子模式下，准分子离子峰为*m/z* 279.231 9[M－H]⁻，精确分子式为$C_{18}H_{31}O_2$。二级扫描产生了*m/z* 261.222 7[M－$H_2O$－H]⁻的特征峰，查阅文献[17]，推测其为亚油酸。

相关研究显示，上述化学成分中，多酚类化合物没食子酸乙酯具有较强的抗炎活性[21-23]；儿茶素类化合物表儿茶素没食子酸酯具有抗炎、抗病毒和抗肿瘤等药理作用[24-26]；有机脂肪酸酸类化合物亚油酸具有显著的抗炎、抗菌、抗病毒等药理作用[27-30]。上述化合物在中药化学成分研究中较为常见，且与本文研究对象云实皮药材的民间使用和临床应用具有一定的相关性，因此以没食子酸乙酯、亚油酸为例进行裂解途径推测分析，结果见图4～图6。

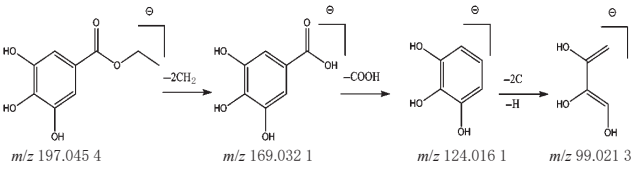



**图4　没食子酸乙酯的裂解途径**

**Fig 4　Fragmentation pathway of ethyl gallate**

## 3　讨论

目前，中药药效物质基础研究已经成为中药研究领域的焦点，中药化学成分分析目前仍是研究的重点和难点，且中药药效物质基础研究又离不开中药的化学成分分析和验证[31]。近年来，液质联用技术以其离子传输效率高、重现性好、灵敏度高、简便、快捷等优点被广泛应用于中药化学成分的分离鉴定领域。

本研究采用UPLC-Q-TOF-MS/MS法对云实皮分别进行了正、负离子模式的质谱扫描，结果发现，云实皮乙醇提取物的化学成分在负离子模式下的响应优于正离

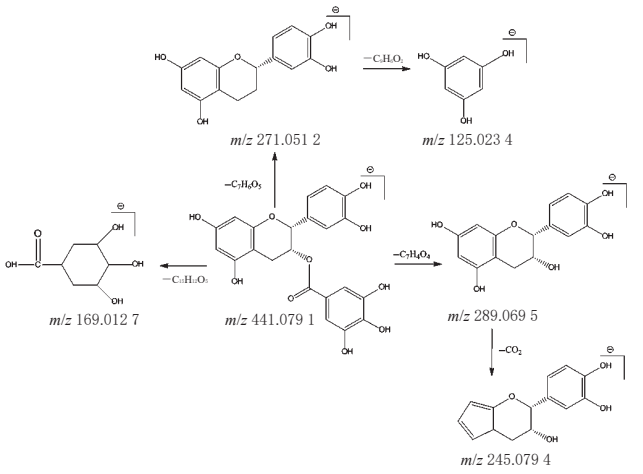



**图5　表儿茶素没食子酸酯的裂解途径**

**Fig 5　Fragmentation pathway of epicatechin gallate**

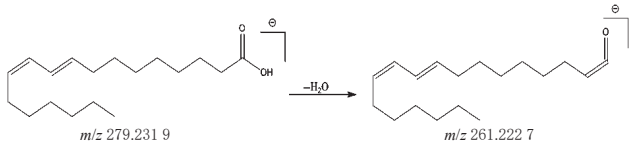



**图6　亚油酸的裂解途径**

**Fig 6　Fragmentation pathway of linoleic acid**

子模式，且筛选的化合物数量更多。本研究根据现有文献报道，通过保留时间、准分子离子峰、二级离子碎片信息和对照品等对各个质谱峰进行了归属分析，共确认化学成分13个，其中木犀草素、白藜芦醇和异甘草素是首次从该种植物中被发现的成分。已有研究表明，原苏木素B和苏木查尔酮能够通过抑制肿瘤坏死因子α（TNF-α）、白细胞介素6（IL-6）等炎症因子的释放，降低一氧化氮合酶（iNOS）的含量，减少一氧化氮（NO）的合成来降低细胞毒性作用，具有良好抗炎活性[32]。此外，本研究鉴定出的化合物主要是儿茶素类和黄酮类，儿茶素类化合物的生物活性主要体现在清除体内自由基、抗炎等方面[33]；而黄酮类化合物的药理活性则主要体现在抗炎、抗氧化、镇痛及镇静等方面[34]，其中白藜芦醇是一种来源广泛且生物活性多样的天然多酚类物质，具有抗癌、抗炎、抗心血管疾病等多种药理作用，并且几乎无明显的毒副作用[35]，有望成为一种可防治多种疾病的新型药物。因此，鉴定出的化合物可能是云实皮抗炎的药效物质，但还需要做进一步的药效验证和更深层次的研究。

本研究成功建立了快速鉴定苗药云实皮化学成分的UPLC-Q-TOF-MS/MS法，为其化学成分的全面定性分析提供了一种高效、快速的分析手段，也为该药质量控制的研究、药效物质基础的阐释及资源的开发利用奠定了理论基础。

## 参考文献


[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会.中华本草：苗药卷[M].贵阳：贵州科技出版社，2005：526-527.

[2] 贵州省中医研究所.苗族医药学[M].贵阳：贵州民族出版社，1992：193.

[3] 贵州省药品监督管理局.贵州省中药材、民族药材质量标准[S].贵阳：贵州科技出版社，2003：381.

[4] 徐晨.大托叶云实化学成分的研究[D].南京：东南大学，2016.

[5] 李慧红.鸡骨香和大托叶云实的化学成分与生物活性研究[D].兰州：兰州大学，2015.

[6] 刘辅玥.短穗兔耳草、大托叶云实脂溶部化学成分的研究[D].南京：东南大学，2015.

[7] PARVEEN A，AKASH MS，REHMAN K，et al. Analgesic，anti-inflammatory and anti-pyretic activities of Caesalpinia decapetala[J]. *Bio Impacts*，2014，4(1)：43-48.

[8] 魏小华.云实化学成分研究进展[J].广州化工，2012，40(6)：25-27.

[9] 马国需，孙忠浩，李朋飞，等.云实种子中1个新颖卡山烷二萜类化合物[J].中草药，2016，47(11)：1838-1940.

[10] 魏华，郑杰，刘一涵，等.云实种子中的二萜类化学成分[J].药学学报，2016，51(9)：1441-1444.

[11] 向芳芳，刘一涵，王建霞，等.云实种子的二萜类成分研究[J].中草药，2017，48(23)：4836-4839.

[12] 覃小丽，陈浩，郑林，等. UPLC-Q-TOF-MS法分析苗药黑骨藤提取物中的化学成分[J].中国药房，2018，29(21)：2949-2953.

[13] 靳淑梅，韩茹，董振咏，等.液质联用技术在中药制剂分析中的应用进展[J].河北医药，2015，37(5)：725-728.

[14] 杨雅欣，李勇军，王永林，等.血人参水溶性化学成分的UHPLC-DAD-Q-TOF-MS/MS分析[J].中国实验方剂学杂志，2014，20(23)：63-67.

[15] 杨璐萌，杨凌鉴，贾璞，等.基于HPLC-Q-TOF-MS/MS的广枣果肉化学成分分析[J].第二军医大学学报，2016，37(2)：159-166.

[16] 尹智慧，孙长海，方洪壮.槲皮素与桑色素ESI-MS裂解行为的比较分析[J].分析测试学报，2017，36(2)：205-211.

[17] 张雯霞，冯敏，苗雨露，等.基于UPLC-Q-TOF-MS/MS技术的还贝止咳方化学成分分析[J].中国中药杂志，2019，44(14)：3022-3034.

[18] 许维桐，霍志鹏，雷磊，等. HPLC-IT-TOF/MS分析地榆水煎液的化学成分群[J].中草药，2018，49(6)：1277-1288.

[19] 刘国强，董静，王弘，等. 4种儿茶素类化合物电喷雾质谱裂解规律的研究[J].高等学校化学学报，2009，30(8)：1566-1570.

[20] YEO SCM，LUO W，WU J，et al. Quantification of pinosylvin in rat plasma by liquid chromatography-tandem mass spectrometry：application to a pre-clinical pharmacokinetic study[J]. *J Chromatogr B*，2013，931(5)：68-74.

[21] 姚文琴，王定瑜，谢洪书.狭叶崖爬藤对类风湿关节炎大鼠的免疫调节作用[J].医药导报，2016，35(2)：141-143.

[22] 林珠灿，张龙，郭素华.基于炎症细胞模型的景天三七醋酸乙酯部位抗炎活性及其HPLC指纹图谱的研究[J].中

# 以何首乌为核心配伍药对的指纹图谱建立及多元统计分析Δ

张慧杰[1*]，任晓亮[2]，孙　浩[1]，王雅琦[1]，梁　颖[1#]（1.天津市中医药研究院附属医院药学部，天津　300120；2.天津中医药大学中药学院，天津　301617）

**中图分类号**　R284.1　　**文献标志码**　A　　**文章编号**　1001-0408（2020）20-2486-06
**DOI**　10.6039/j.issn.1001-0408.2020.20.10

**摘　要**　目的：建立何首乌为核心的32个配伍药对的超高效液相色谱（UPLC）指纹图谱，并进行多元统计分析。方法：采用UPLC法，以何首乌及配伍药物的单味饮片为参照，绘制32个何首乌配伍药对的UPLC指纹图谱；采用相对保留时间及色谱峰紫外吸收光谱确定共有峰。采用SPSS 19.0软件和SIMCA 13.0软件进行无监督的主成分分析（PCA）和有监督的正交偏最小二乘法-判别分析（OPLS-DA）。结果：32个何首乌配伍药对的UPLC图谱有12个共有峰。无监督的PCA分析结果显示，前6个主成分的累积方差贡献率为84.633%；PCA综合评分的聚类分析结果显示，何首乌单味饮片以及何首乌与枸杞子、熟地黄、白芍、党参、墨旱莲、当归、甘草、黄芪、麦冬的配伍药对聚为一类，其余聚为一类。有监督的OPLS-DA分析结果显示，4个主成分特征值分别为2.32、2.61、1.58、0.90；在配伍过程中，何首乌与补虚类、非补虚类药物的12个共有成分含量存在差异，且与补虚药配伍后的成分含量变化具有相似性；共有峰7、4、6、3是引起差异的主要原因（变量重要性投影值均大于1）。结论：所建指纹图谱操作简便，结合多元统计分析可用于评价以何首乌为核心的32个配伍药对共有成分的含量变化。

**关键词**　何首乌；配伍药对；超高效液相色谱法；指纹图谱；主成分分析；正交偏最小二乘法-判别分析

## Establishment of Fingerprint and Multivariate Statistical Analysis of Compatible Herb Pairs with *Polygonum multiflorum* as the Core

ZHANG Huijie[1], REN Xiaoliang[2], SUN Hao[1], WANG Yaqi[1], LIANG Ying[1]（1. Dept. of Pharmacy, the Affiliated Hospital of Tianjin Academy of TCM, Tianjin 300120, China; 2. School of TCM, Tianjin University of TCM, Tianjin 301617, China）

国药学：英文版，2015，24（10）：647-653.

[23] 孙冬雪.分心木与青龙衣化学成分的研究[D].长春：吉林农业大学，2019.

[24] KAMESH V，FANG C，CHUN C，et al. Comparative studies on the hypolipidemic，antioxidant and hepatoprotective activities of catechin-enriched green and oolong tea in a double-blind clinical trial[J]. *Food Funct*，2018，9（2）：1205-1213.

[25] SILVA GF，JAYZE DC，SAMPAIO DS，et al. Evaluation of antibacterial and modifying action of catechin antibiotics in resistant strains[J]. *Microb Pathog*，2018. DOI：10.1016/j.micpath.2017.12.058.

[26] 王德兴.绿茶可防丙肝病毒感染[J].东方药膳，2017（11）：53.

[27] 祝乃强，侯静怡，马桂云，等.基于网络药理学的续断-补骨脂药对治疗骨关节炎作用机制研究[J].中国现代应用药学，2020，37（10）：1157-1165.

[28] 李加兴，吴越，周炎辉，等.多烯酸植物油及其保健功效研究进展[J].食品科学，2014，35（21）：350-354.

[29] 李红霞.几种抗病毒药剂对烟草花叶病毒的抑制作用及相关机理研究[D].保定：河北农业大学，2010.

[30] 盛清凯，刘雪，朱昌雄，等.螺旋藻对仔猪生长性能、免疫性能及粪便菌群的影响[J].动物营养学报，2017，29（3）：843-849.

[31] 彭耀文，申兰慧，王丽，等.液相色谱-四极杆-飞行时间质谱联用技术在药物分析中的应用[J].中南药学，2015，13（9）：962-965、992.

[32] 周贤珍.苏木化学成分及其绝对生物利用度研究[D].广州：广东药科大学，2017.

[33] 刘超，陈若芸.儿茶素及其类似物的化学和生物活性研究进展[J].中国中药杂志，2004，29（10）：92-96.

[34] WASHIYAMA M，SASAKI Y，HOSOKAWA T，et al. Anti-inflammatory constituents of Sappan lignum[J]. *Biol Pharm Bull*，2009，32（5）：941-944.

[35] 孙治刚，李志娜，李敏，等.白藜芦醇的药理作用研究进展[J].淮海工学院学报（自然科学版），2017，26（2）：40-43.

（收稿日期：2020-05-27　修回日期：2020-08-18）
（编辑 邹丽娟）

Δ 基金项目：国家重点研发计划项目（No.2017YFC1703400）；天津市科技计划项目（No.17ZXHLSY00060）；天津市卫生健康委员会、天津市中医药管理局中医中西医结合科研课题（No.2019025）

* 主管药师，博士。研究方向：中药学、中药分析。电话：022-27339599。E-mail：jyhuijie@163.com

# 通信作者：主任药师，硕士生导师，硕士。研究方向：中药学、临床药学、药事管理。电话：022-27339599。E-mail：tjszyyyxb_ly@163.com