茵陈标准汤剂与其饮片中的化学成分比较Δ

王璐瑶[1]，李余佳[2,3]，耿佳乐[4]，李传娟[1]，戴　莹[2,3]，窦志华[1,2,3,4#]（1.南京中医药大学药学院，南京　210023；2.南京中医药大学南通中西医结合临床医学院，江苏 南通　226006；3.南通大学附属南通第三医院药学部，江苏 南通　226006；4.南通大学药学院，江苏 南通　226019）

中图分类号　R917　　**文献标志码**　A　　**文章编号**　1001-0408(2024)12-1451-06
DOI　10.6039/j.issn.1001-0408.2024.12.07

摘　要　目的　比较茵陈标准汤剂及其饮片中的化学成分，为阐明其药效物质奠定基础。**方法**　制备茵陈标准汤剂和饮片供试品溶液，采用超快速液相色谱-四极杆-飞行时间串联质谱（UFLC-Q-TOF-MS/MS）技术在负离子模式下进行检测，利用PeakView 1.6质谱分析软件提取各样品总离子流图，通过与对照品、文献数据、化合物在线检索数据库PubChem等比对，鉴定茵陈标准汤剂及其饮片中的化学成分，并进行差异成分分析。**结果**　在茵陈标准汤剂及其饮片中共鉴定出化学成分125个，包括有机酸类成分50个、黄酮类成分39个、香豆素类成分3个、氨基酸类成分2个、木脂素类成分5个、其他类成分26个。茵陈标准汤剂中的3-甲氧基-咖啡酸-4-*O*-葡萄糖苷、对羟基苯甲酸、咖啡酸4-*O*-葡萄糖苷、spiraeoside、phenyl *β*-D-glucoside未在其饮片中检测到，而饮片中的6′-6′绿原酸二聚体、槲皮素-5-葡萄糖苷、apigenin 7-methyl ether 5-（6″-malonylglucoside）、槲皮素-3-*O*-阿拉伯糖苷、6″-caffeoylhyperin、6-*O*-caffeoyl-D-glucoside未在标准汤剂中检测到。**结论**　茵陈饮片中的大部分成分传递到了标准汤剂中，但有少数成分在煎煮过程中全部或部分发生了化学反应，在标准汤剂中转化成了其他成分或形成了新成分。

关键词　茵陈；标准汤剂；饮片；差异成分分析；超快速液相色谱-四极杆-飞行时间串联质谱

Comparison of the chemical components in Artemisiae Scopariae Herba standard decoction and its decoction pieces

WANG Luyao[1], LI Yujia[2,3], GENG Jiale[4], LI Chuanjuan[1], DAI Ying[2,3], DOU Zhihua[1,2,3,4]（1. School of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Jiangsu Nanjing 210023, China; 2. Nantong Clinical Medical College of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine, Nanjing University of Chinese Medicine, Jiangsu Nantong 226006, China; 3. Dept. of Pharmacy, Affiliated Nantong Hospital 3 of Nantong University, Jiangsu Nantong 226006, China; 4. School of Pharmacy, Nantong University, Jiangsu Nantong 226019, China）

ABSTRACT　OBJECTIVE To compare the chemical components contained in Artemisiae Scopariae Herba（ASH）standard decoction and its decoction pieces, and provide foundation of their pharmacological substances. **METHODS** ASH standard decoction and its decoction pieces were prepared; UFLC-Q-TOF-MS/MS method was used for the detection in the negative ion mode, and the total ion chromatogram was extracted by the PeakView 1.6 software. By comparing with reference substances, literature data, and online search of compound database such as PubChem, the chemical components contained in ASH standard decoction and its decoction pieces were identified and analyzed for the differences. **RESULTS** A total of 125 chemical components were identified in ASH standard decoction and its decoction pieces, including 50 organic acids, 39 flavonoids, 3 coumarins, 2 amino acids, 5 lignans, and 26 others. 3-methoxy-caffeic acid-4-*O*-*β*-D-glucoside, *p*-hydroxybenzoic acid, caffeic acid 4-*O*-glucoside, spiraeoside, and phenyl *β*-D-glucoside in ASH standard decoction were not detected in its decoction pieces, while 6′-6′ chlorogenic acid dimer, quercetin-5-glucoside, apigenin 7-methyl ether 5-（6″-malonylglucoside）, quercetin-3-*O*-arabinoside, 6″-caffeoylhyperin and 6-*O*-caffeoyl-D-glucoside in decoction pieces were not detected in the standard decoction. **CONCLUSIONS** Most components in ASH decoction pieces are transferred to its standard decoction, but a few components undergo chemical reactions in whole or in part during the boiling process, transforming into other or new components in the standard decoction.

KEYWORDS Artemisiae Scopariae Herba; standard decoction; decoction pieces; differential component analysis; UFLC-Q-TOF-MS/MS

Δ**基金项目** 江苏省重点研发计划专项（No.BE2018674）

＊**第一作者** 硕士研究生。研究方向：生药学。E-mail：528418030@qq.com

＃**通信作者** 主任中药师，副教授，硕士生导师，博士。研究方向：中药药效物质基础及质量评价。E-mail：zhihuadou@163.com

中药饮片标准汤剂是以中医理论为指导、临床应用为基础，参考现代提取方法，经标准化工艺制备而成的单味中药饮片水煎剂[1]。国家药品监督管理局2021年2月发布的《中药配方颗粒质量控制与标准制定技术要求》指出：标准汤剂是衡量中药配方颗粒是否与其相对应的中药饮片临床汤剂基本一致的物质基准。汤剂是中药饮片的主要习用方式，中药饮片传递到汤剂中的成分或汤剂制备过程中产生的新成分才有可能是中药发挥药效的有效成分。因此，全面分析中药饮片及其标准汤剂中所含的化学成分，可以阐明中药从饮片到汤剂的物质传递和化学变化，进而为揭示其药效物质奠定基础。

茵陈为菊科植物滨蒿*Artemisia scoparia* Waldst. et Kit.或茵陈蒿*A. capillaris* Thunb.的干燥地上部分，具有清利湿热、利胆退黄的功效[2]，主要含有有机酸类、黄酮类、香豆素类、氨基酸类、木脂素类等化学成分[3—4]，临床上常煎汁服用，用于治疗黄疸尿少、湿温暑湿、湿疮瘙痒。本课题组前期建立了茵陈标准汤剂及其饮片的高效液相色谱（HPLC）指纹图谱，发现茵陈标准汤剂和饮片中的成分存在差异[1]，但具体是哪些成分存在差异尚未明确。基于此，本研究在前期研究的基础上，采用超快速液相色谱-四极杆-飞行时间串联质谱（UFLC-Q-TOF-MS/MS）技术比较茵陈标准汤剂及其饮片中的化学成分，明确茵陈从饮片到标准汤剂的物质传递，以期为阐明该中药的药效物质奠定基础。

1 材料

1.1 主要仪器

UFLC型液相色谱仪（配有LC-20AD XR泵、SIL-20AC XR自动进样器、CTO-20AC柱温箱、SPD-M20A二极管阵列检测器和PeakView质谱分析软件）购自日本Shimadzu公司；Triple TOF 4600型质谱仪（配有电喷雾离子源、Q-TOF-MS/MS检测器）购自美国AB SCIEX公司；SK5200H型超声波清洗器购自上海科导超声仪器有限公司；BT 25S型电子天平购自德国Sartorius公司。

1.2 药品与试剂

对羟基苯乙酮、7-羟基香豆素对照品（批号分别为11897-201602、111739-200501，纯度均≥99.9%）购自中国食品药品检定研究院；绿原酸、新绿原酸、隐绿原酸、咖啡酸、1-咖啡酰奎宁酸、1，3-二咖啡酰奎宁酸、3，4-二咖啡酰奎宁酸、3，5-二咖啡酰奎宁酸、4，5-二咖啡酰奎宁酸、芦丁、金丝桃苷、异槲皮苷、槲皮素-7-*O*-葡萄糖苷、槲皮素-3-*O*-鼠李糖苷对照品（批号分别为CHB170713、CHB170914、CHB170828、CHB160907、CHB170525、CHB160620、CHB160725、CHB171013、CHB160726、CHB170303、CHB160904、CHB160912、CHB171228、CHB160910，纯度均≥98%）购自成都克洛玛生物科技有限公司。色谱纯级甲醇购自国药集团化学试剂有限公司，色谱纯级乙腈购自美国TEDIA公司，纯净水购自杭州娃哈哈集团有限公司。

茵陈饮片（批号171208）购自南通三越中药饮片有限公司，经南通市食品药品监督检验中心龚旭东主任中药师鉴定，其基原为春季采收的菊科植物茵陈蒿*A. capillaris* Thunb.。

2 方法与结果

2.1 标准汤剂制备

参考文献[1]的方法进行制备。称取茵陈饮片100 g，加12倍水，浸泡30 min，武火煮沸后文火保持微沸30 min，用4层纱布滤过；药渣加10倍水，武火煮沸，文火保持微沸20 min，用4层纱布滤过；将2次煎液合并，真空减压浓缩（50 ℃）至500 mL，即得。

2.2 溶液制备

2.2.1 饮片供试品溶液

取茵陈饮片，粉碎过四号筛，取约0.2 g，精密称定，置于50 mL容量瓶中；加入50%甲醇49 mL左右，超声处理（功率200 W，频率53 kHz）30 min，放冷后加50%甲醇至容量瓶刻度；摇匀，以0.22 μm微孔滤膜过滤，取续滤液，即得。

2.2.2 标准汤剂供试品溶液

精密量取1 mL茵陈标准汤剂，置于50 mL容量瓶中，其余同“2.2.1”项下方法操作，即得。

2.2.3 混合对照品溶液

取绿原酸、1-咖啡酰奎宁酸、1，3-二咖啡酰奎宁酸、新绿原酸、咖啡酸、隐绿原酸、对羟基苯乙酮、芦丁、异槲皮苷、金丝桃苷、3，5-二咖啡酰奎宁酸、槲皮素-3-*O*-鼠李糖苷、4，5-二咖啡酰奎宁酸、3，4-二咖啡酰奎宁酸、槲皮素-7-*O*-葡萄糖苷、7-羟基香豆素对照品各适量，精密称定，加入50%甲醇溶解，稀释并混匀，配制成质量浓度分别为48.08、3.34、0.44、1.91、1.29、0.47、0.76、0.63、0.73、2.08、30.58、86.00、3.41、1.26、10.40、8.90 μg/mL的混合对照品溶液。临用前以0.22 μm微孔滤膜过滤。

2.3 色谱和质谱条件

2.3.1 色谱条件

色谱柱为Symmetry C_{18}（4.6 mm×250 mm，5 μm）；流动相为乙腈（A）-0.1%甲酸溶液（B），梯度洗脱（0～35 min，5%A→10%A；35～65 min，10%A→25%A；65～67 min，25%A→90%A；67～80 min，90%A）；流速为1.0 mL/min；柱温为30 ℃。

2.3.2 质谱条件

采用电喷雾离子源，在负离子模式下进行检测，离子源温度为550 ℃，离子源喷射电压为−4 500 V，雾化气压力为60 psi，加热气压力为60 psi，气帘气压力为35 psi。采用TOFMS-IDA-10MS/MS信息采集方式获取质

谱信息，相关参数设置如下：一级质谱解簇电压为－80 V，碰撞能量为－10 eV，TOF-MS 累计时间为 250 ms，母离子扫描范围为 *m/z* 115～2 000 Da；二级质谱碰撞能量为－35 eV，碰撞能量扩展为 15 eV，TOF-MS 累计时间为 100 ms，扫描范围为 *m/z* 50～2 000 Da。

2.4 样品测定及结果分析

2.4.1 样品测定

分别精密吸取混合对照品溶液、标准汤剂供试品溶液和饮片供试品溶液各 10 μL，注入 UFLC-Q-TOF-MS/MS 系统，然后按“2.3”项下色谱和质谱条件进行测定。

2.4.2 成分鉴定

采用 PeakView 1.6 质谱分析软件提取混合对照品溶液、标准汤剂供试品溶液和饮片供试品溶液的总离子流图（具体见图 1）及各对照品和样品的质谱数据。首先，对 PeakView 质谱分析软件给出的 16 个对照品的一级质谱、二级质谱数据进行分析并总结规律；其次，根据一级质谱数据得到的样品中各成分的精确相对分子质量和分子式，与本课题组前期建立的茵陈化学成分数据库比对，并结合化合物在线检索数据库 PubChem（http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov.），将二级质谱碎片离子信息与对照品裂解规律及文献数据进行比较分析[5－12]，对茵陈标准汤剂和饮片中所含成分进行鉴定，部分结果见表 1（限于篇幅，所有数据可扫描本文首页二维码链接页面中“增强出版”版块查看）。

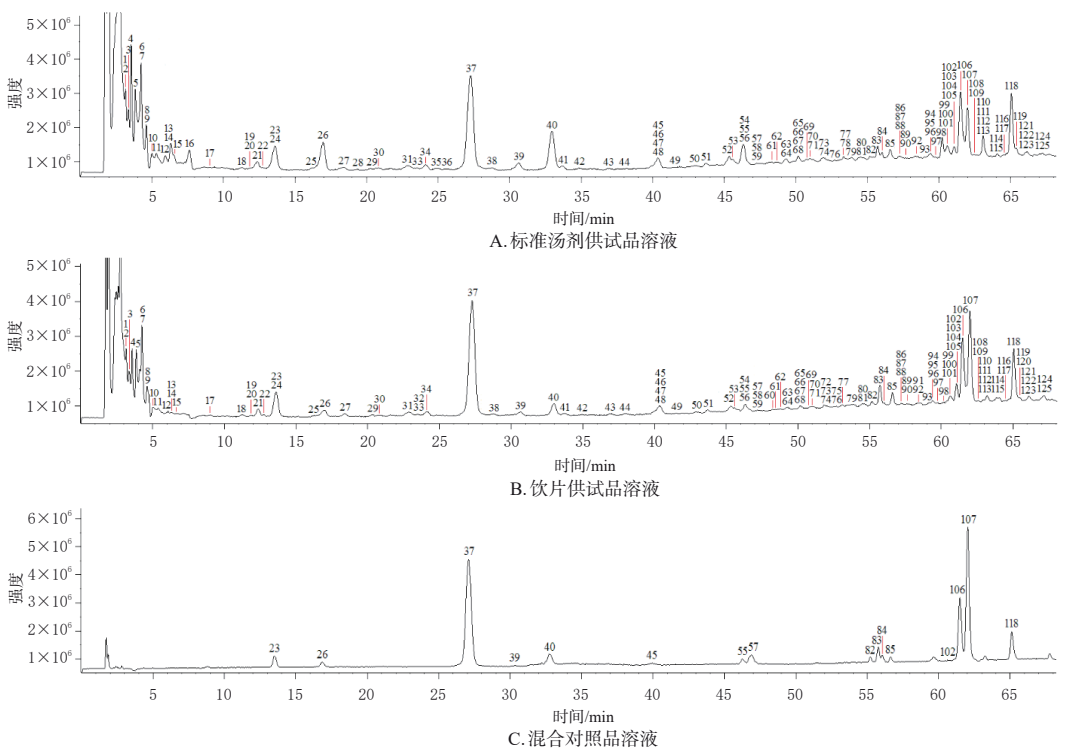


图 1 样品及对照品溶液的总离子流图

表 1 茵陈标准汤剂、饮片中的化学成分鉴定结果（部分）

编号	保留时间/min	分子式	化合物名称	一级质谱	主要碎片离子	化合物种类	归属	
							标准汤剂	饮片
16	7.71	$C_{16}H_{18}O_9$	3-甲氧基-咖啡酸-4-*O*-葡萄糖苷[5]	329.087 2[M－H]$^-$	329.092 5	有机酸	＋	－
19	11.61	$C_{15}H_{16}O_9$	原儿茶酸-4-*O*-葡萄糖苷[6]	351.085 4[M+Cl]$^-$	/	其他	＋	＋
21	12.39	$C_{15}H_{16}O_9$	原儿茶酸-3-*O*-葡萄糖苷[7－9]	315.072 2[M－H]$^-$	315.073 8，109.028 4，153.018 9，165.021 5	有机酸	＋	＋
23	13.52	$C_{16}H_{18}O_9$	1-咖啡酰奎宁酸[a]	353.088 5[M－H]$^-$	191.057 3	有机酸	＋	＋
25	16.33	$C_{14}H_{18}O_7$	对羟基苯乙酮-4-*O*-*β*-D-葡萄糖苷[5,7]	333.074 9[M+Cl]$^-$	135.060 4	其他	＋	＋
26	16.93	$C_{16}H_{18}O_9$	新绿原酸[a]	353.088 5[M－H]$^-$	191.057 2，179.035 0，135.044 1，353.090 6	有机酸	＋	＋
28	19.18	$C_7H_6O_3$	对羟基苯甲酸[7,10－11]	137.026 1[M－H]$^-$	137.024 1，119.013 0，65.005 0	有机酸	＋	－
31	22.91	$C_{25}H_{26}O_{14}$	5-*O*-(4′-*O*-*β*-D-glucosyl caffeoyl)quinic acid[4,7]	515.140 9[M－H]$^-$	191.056 1，323.076 8，515.142 6，161.024 1	有机酸	＋	＋
32	23.32	$C_{15}H_{18}O_{10}$	6-*O*-caffeoyl-D-glucoside	357.082 6[M－H]$^-$	179.034 7，135.045 7，195.053 8，177.041 8	其他	－	＋
35	24.75	$C_{15}H_{18}O_9$	咖啡酸4-*O*-葡萄糖苷	341.089 3[M－H]$^-$	179.034 7，135.045 5，341.091 4	有机酸	＋	－
36	25.46	$C_{12}H_{16}O_6$	phenyl *β*-D-glucoside	255.087 8[M－H]$^-$	211.096 6，255.085 8，75.008 5，149.094 9	其他	＋	－
37	27.28	$C_{16}H_{18}O_9$	绿原酸[a]	353.088 6[M－H]$^-$	191.057 7	有机酸	＋	＋
39	30.53	$C_9H_8O_4$	咖啡酸[a]	179.035 8[M－H]$^-$	135.045 6，107.050 5，179.034 8，117.034 0	有机酸	＋	＋

a：采用对照品比对确认；/：无数据；＋：检测到该成分；－：未检测到该成分。

续表1

编号	保留时间/min	分子式	化合物名称	一级质谱	主要碎片离子	化合物种类	归属	
							标准汤剂	饮片
40	32.91	$C_{16}H_{18}O_9$	隐绿原酸[a]	353.088 3[M−H]$^-$	173.046 2,191.056 8,179.035 5,135.046 1	有机酸	+	+
45	39.71	$C_8H_8O_2$	对羟基苯乙酮[a]	135.046 4[M−H]$^-$	93.035 4,135.045 7	其他	+	+
55	46.31	$C_{25}H_{24}O_{12}$	1,3-二咖啡酰奎宁酸[a]	515.120 1[M−H]$^-$	191.056 6,179.035 6,335.088 7,515.122 5	有机酸	+	+
57	47.14	$C_9H_6O_3$	7-羟基香豆素[a]	161.025 3[M−H]$^-$	133.027 7,161.025 1	香豆素	+	+
60	48.21	$C_{32}H_{34}O_{18}$	6′-6′绿原酸二聚体[7]	705.166 4[M−H]$^-$	513.106 2,705.170 2,339.051 1	有机酸	−	+
72	51.64	$C_{21}H_{20}O_{12}$	槲皮素-5-葡萄糖苷[11]	463.090 7[M−H]$^-$	301.037 3,463.092 6	黄酮	−	+
75	52.51	$C_{25}H_{24}O_{13}$	apigenin 7-methyl ether 5-(6″-malonylglucoside)[7]	531.113 7[M−H]$^-$	339.051 9,531.117 6,191.056 8,229.015 1	黄酮	−	+
76	52.71	$C_{17}H_{14}O_7$	cirsiliol[7]	329.067 2[M−H]$^-$	285.074 1,175.043 3,329.133 1	黄酮	+	+
78	53.27	$C_{21}H_{20}O_{12}$	spiraeoside[12]	463.090 1[M−H]$^-$	463.093 1,301.036 7,151.003 2	黄酮	+	−
82	55.16	$C_{27}H_{30}O_{16}$	芦丁[a]	609.147 5[M−H]$^-$	609.151 6,301.036 2	黄酮	+	+
83	55.65	$C_{21}H_{20}O_{12}$	金丝桃苷[a]	463.089 0[M−H]$^-$	463.091 4,301.035 9	黄酮	+	+
84	55.92	$C_{21}H_{20}O_{12}$	槲皮素-7-*O*-葡萄糖苷[a]	463.088 7[M−H]$^-$	/	黄酮	+	+
85	56.59	$C_{21}H_{20}O_{12}$	异槲皮苷[a]	463.089 6[M−H]$^-$	463.093 7,301.037 3	黄酮	+	+
91	58.25	$C_{20}H_{18}O_{11}$	槲皮素-3-*O*-阿拉伯糖苷	433.077 4[M−H]$^-$	301.036 6,433.086 7	黄酮	−	+
93	59.13	$C_{20}H_{18}O_{11}$	槲皮素-3-*O*-木糖苷[6]	433.074 4[M−H]$^-$	301.035 2,433.087 0,255.026 9,283.027 7	黄酮	+	+
102	61.03	$C_{21}H_{20}O_{11}$	槲皮素-3-*O*-鼠李糖苷[a]	447.093 9[M−H]$^-$	447.097 4,285.042 0	黄酮	+	+
106	61.41	$C_{25}H_{24}O_{12}$	3,4-二咖啡酰奎宁酸[a]	515.120 4[M−H]$^-$	191.056 9,353.088 7	有机酸	+	+
107	61.99	$C_{25}H_{24}O_{12}$	3,5-二咖啡酰奎宁酸[a]	551.097 6[M+Cl]$^-$	353.089 0,191.057 0,179.035 9,515.121 9	有机酸	+	+
117	64.61	$C_{22}H_{22}O_{12}$	异鼠李素4′-*O*-葡萄糖苷[7]	477.104 8[M−H]$^-$	477.103 1,315.074 3,315.086 7,153.019 5	黄酮	+	+
118	64.99	$C_{25}H_{24}O_{12}$	4,5-二咖啡酰奎宁酸[a]	515.121 5[M−H]$^-$	173.046 2,353.091 3,179.035 6,515.129 4	有机酸	+	+
120	65.52	$C_{30}H_{26}O_{15}$	6″-caffeoylhyperin	661.098 8[M+Cl]$^-$	625.124 5,463.090 7,301.028 2,323.076 2	黄酮	−	+

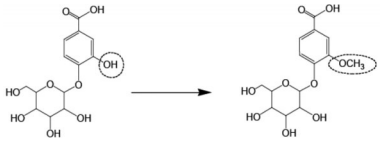
结果显示，茵陈标准汤剂及其饮片中共鉴定出化学成分125个，包括有机酸类成分50个、黄酮类成分39个、香豆素类成分3个、氨基酸类成分2个、木脂素类成分5个、其他类成分26个。125个成分中有机酸类成分1-咖啡酰奎宁酸（**23**）、新绿原酸（**26**）、绿原酸（**37**）、咖啡酸（**39**）、隐绿原酸（**40**）、1,3-二咖啡酰奎宁酸（**55**）、3,4-二咖啡酰奎宁酸（**106**）、3,5-二咖啡酰奎宁酸（**107**）、4,5-二咖啡酰奎宁酸（**118**），黄酮类成分芦丁（**82**）、金丝桃苷（**83**）、槲皮素-7-*O*-葡萄糖苷（**84**）、异槲皮苷（**85**）、槲皮素-3-*O*-鼠李糖苷（**102**），香豆素类成分7-羟基香豆素（**57**）及其他类成分对羟基苯乙酮（**45**）共计16个成分采用对照品比对确认。

2.4.3　茵陈标准汤剂和饮片中的差异成分分析

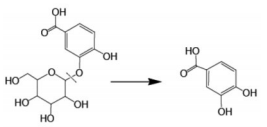
由图1和表1可知，茵陈标准汤剂中的有机酸类成分3-甲氧基-咖啡酸-4-*O*-葡萄糖苷（**16**）、对羟基苯甲酸（**28**）和咖啡酸4-*O*-葡萄糖苷（**35**），黄酮类成分spiraeoside（**78**）及其他类成分phenyl *β*-D-glucoside（**36**）未在饮片中检测到；而饮片中的有机酸类成分6′-6′绿原酸二聚体（**60**），黄酮类成分槲皮素-5-葡萄糖苷（**72**）、apigenin 7-methyl ether 5-(6″-malonylglucoside)（**75**）、槲皮素-3-*O*-阿拉伯糖苷（**91**）、6″-caffeoylhyperin（**120**），其他类成分6-*O*-caffeoyl-D-glucoside（**32**）未在标准汤剂中检测到。由此可知，茵陈饮片中的成分在煎煮过程中可能发生了化学变化。

根据成分的化学结构，仅在茵陈标准汤剂中检测到的有机酸类成分3-甲氧基-咖啡酸-4-*O*-葡萄糖苷（**16**）可能是饮片中部分原儿茶酸-4-*O*-葡萄糖苷（**19**）的甲基化产物，对羟基苯甲酸（**28**）可能是饮片中部分原儿茶酸-3-*O*-葡萄糖苷（**21**）葡萄糖基水解的产物，咖啡酸4-*O*-葡萄糖苷（**35**）可能是饮片中部分5-*O*-(4′-*O*-*β*-D-glucosyl caffeoyl)quinic acid（**31**）奎宁酸基水解的产物；黄酮类成分spiraeoside（**78**）可能是饮片中部分异鼠李素4′-O-葡萄糖苷（**117**）3′位甲氧基去甲基化的产物；其他类成分phenyl *β*-D-glucoside（**36**）可能是饮片中部分对羟基苯乙酮-4-*O*-*β*-D-葡萄糖苷（**25**）去乙酮基的产物。结果见图2。

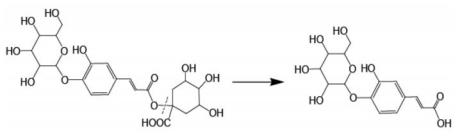
同样地，根据成分的化学结构，仅在饮片中检测到的有机酸类成分6′-6′绿原酸二聚体（**60**）可能在煎煮过程中分解成了绿原酸（**37**）；黄酮类成分槲皮素-5-葡萄糖苷（**72**）可能在煎煮过程中发生5位葡萄糖基水解、3位酚羟基甲基化、4位甲氧基化、7位酚羟基水解，从而转化形成了cirsiliol（**76**）；apigenin 7-methyl ether 5-(6″-malonylglucoside)（**75**）可能在煎煮过程中发生5位6″-malonylglucoside水解、4位甲氧基化、4′位酚羟基水解，从而也转化形成了cirsiliol（**76**）；槲皮素-3-*O*-阿拉伯糖苷（**91**）可能在煎煮过程中转化形成了其异构体槲皮素-3-*O*-木糖苷（**93**），6″-caffeoylhyperin（**120**）可能在煎煮过程中发生6″位咖啡酰基水解，从而转化形成了异槲皮苷（**85**）；其他类成分6-*O*-caffeoyl-D-glucoside（**32**）可能在煎煮过程中发生葡萄糖基水解，从而转化形成了咖啡酸（**39**）。结果见图3。



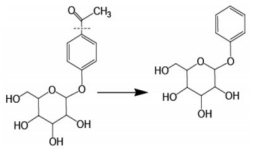
A. 原儿茶酸-4-*O*-葡萄糖苷（**19**）→3-甲氧基-咖啡酸-4-*O*-葡萄糖苷（**16**）



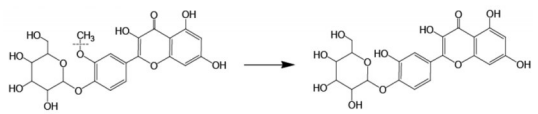
B. 原儿茶酸-3-*O*-葡萄糖苷（**21**）→对羟基苯甲酸（**28**）



C. 5-*O*-（4′-*O*-*β*-D-glucosyl caffeoyl）quinic acid（**31**）→咖啡酸4-*O*-葡萄糖苷（**35**）

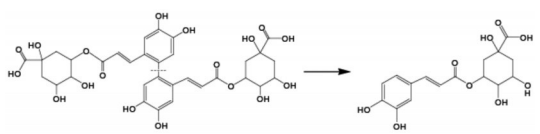


D. 对羟基苯乙酮-4-*O*-*β*-D-葡萄糖苷（**25**）→phenyl *β*-D-glucoside（**36**）

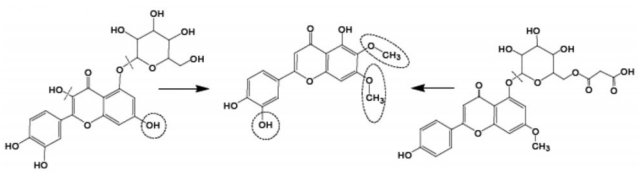


E. 异鼠李素4′-*O*-葡萄糖苷（**117**）→spiraeoside（**78**）

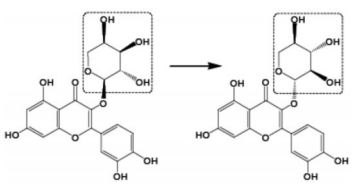
图2　仅在茵陈标准汤剂中检测到的成分的来源流程图



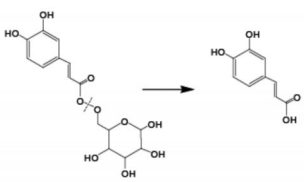
A. 6′-6′绿原酸二聚体（**60**）→绿原酸（**37**）



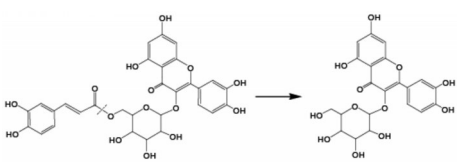
B. 槲皮素-5-葡萄糖苷（**72**）→cirsiliol（**76**）←apigenin 7-methyl ether 5-（6″-malonylglucoside）（**75**）



C. 槲皮素-3-*O*-阿拉伯糖苷（**91**）→槲皮素-3-*O*-木糖苷（**93**）



D. 6-*O*-caffeoyl-D-glucoside（**32**）→咖啡酸（**39**）



E. 6″-caffeoylhyperin（**120**）→异槲皮苷（**85**）

图3　仅在茵陈饮片中检测到的成分的去向流程图

3　结语

中药在煎煮过程中各成分之间发生了比较复杂的化学反应，包括异构化、氧化还原反应、取代反应等，从而产生新的化合物或使原有的化合物消失，进而显著影响中药的药效[13]。本研究采用UFLC-Q-TOF-MS/MS技术对茵陈标准汤剂及其饮片中所含化学成分进行了鉴定，并对两者进行了差异性比较分析，结果显示，在茵陈标准汤剂及其饮片中共鉴定出125个成分，其中茵陈饮片中大部分成分传递至标准汤剂中，但有6个成分在煎煮过程中全部转化成了其他成分，5个成分部分转化形成了新成分。本研究揭示的茵陈从饮片到标准汤剂的物质传递和化学变化可为进一步阐明该中药的药效物质提供思路。

参考文献

[1] 倪丽丽，戴莹，窦志华，等. 茵陈标准汤剂量值传递规律研究[J]. 中草药，2020，51（11）：2954-2966.
NI L L，DAI Y，DOU Z H，et al. Study on law of quality value transmitting of Artemisiae Scopariae Herba standard decoction[J]. Chin Tradit Herb Drugs，2020，51（11）：2954-2966.

[2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：一部[M]. 2020年版. 北京：中国医药科技出版社，2020：250-251.
National Pharmacopoeia Commission. Chinese pharmacopoeia：part Ⅰ[M]. 2020 edition. Beijing：China Medical Science and Technology Press，2020：250-251.

[3] HSUEH T P，LIN W L，DALLEY J W，et al. The pharmacological effects and pharmacokinetics of active com-

pounds of *Artemisia capillaris*[J]. Biomedicines, 2021, 9(10): 1412.

[4] DAI Y, DOU Z H, ZHOU R R, et al. Quality evaluation of *Artemisia capillaris* Thunb. based on qualitative analysis of the HPLC fingerprint and UFLC-Q-TOF-MS/MS combined with quantitative analysis of multicomponents [J]. J Anal Methods Chem, 2021, 2021: 5546446.

[5] 马宏宇. 茵陈蒿和桑叶的成分以及固相色谱法对茵陈蒿汤效应物质的研究[D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2009.
MA H Y. Study on the components of *Artemisia capillaris* and mulberry leaves and the effective substances of *Artemisia capillaris* decoction by solid phase chromatography [D]. Shenyang: Shenyang Pharmaceutical University, 2009.

[6] LEE Y S, WOO S, KIM J K, et al. Genetic and chemical markers for authentication of three *Artemisia* species: *A. capillaris*, *A. gmelinii*, and *A. fukudo*[J]. PLoS One, 2022, 17(3): e0264576.

[7] 黄志永. 基于UFLC-Triple-Q-TOF-MS/MS的茵陈蒿化学成分分析[D]. 南通: 南通大学, 2023.
HUANG Z Y. Chemical constituents analysis of *Artemisia capillaris* Thunb. by UFLC-triple-Q-TOF-MS/MS[D]. Nantong: Nantong University, 2023.

[8] 曹妍, 李婷, 许霞, 等. 利用反相色谱-亲水作用色谱-预测多反应监测方法快速鉴定中药茵陈的化学成分组成[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(13): 2667-2674.
CAO Y, LI T, XU X, et al. Rapid chemical profiling of *Artemisiae scopariae* Herba using reversed phase liquid chromatography-hydrophilic interaction liquid chromatography-predictive multiple reaction monitoring[J]. China J Chin Mater Med, 2019, 44(13): 2667-2674.

[9] LU J, LIANG K, CHEN Y, et al. Identification and determination of chemical constituents from Yinchen qingjin granules by ultra high performance liquid chromatography coupled with linear ion trap-orbitrap mass spectrometry [J]. J Sep Sci, 2021, 44(7): 1324-1344.

[10] WANG J, OUYANG B C, CAO R, et al. An UHPLC-QTOF-MS-based strategy for systematic profiling of chemical constituents and associated *in vivo* metabolites of a famous traditional Chinese medicine formula, Yinchenhao decoction[J]. Biomed Chromatogr, 2024, 38(2): e5784.

[11] ZHAO Y, GENG C A, SUN C L, et al. Polyacetylenes and anti-hepatitis B virus active constituents from *Artemisia capillaris*[J]. Fitoterapia, 2014, 95: 187-193.

[12] BOUDREAU A, POULEV A, RIBNICKY D M, et al. Distinct fractions of an *Artemisia scoparia* extract contain compounds with novel adipogenic bioactivity[J]. Front Nutr, 2019, 6: 18.

[13] 赖长江生, 陈泽炎, 邱子栋, 等. 中药煎煮的化学反应机制研究现状[J]. 中国中药杂志, 2023, 48(4): 890-899.
LAI C J S, CHEN Z Y, QIU Z D, et al. Chemical reaction mechanism of decoction of traditional Chinese medicines: a review[J]. China J Chin Mater Med, 2023, 48(4): 890-899.

（收稿日期：2024-03-18　修回日期：2024-04-29）
（编辑：唐晓莲）