

# 基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术分析痤疮消洗液化学成分

钱亚琴<sup>1</sup>, 朱亚楠<sup>2</sup>, 刘艺<sup>2,3</sup>, 鞠建明<sup>2,3</sup>, 戴颖<sup>2,3</sup>

(1. 南京市莫愁中等专业学校药理学系, 江苏 南京 210017; 2. 南京中医药大学附属中西医结合医院, 江苏 南京 210028; 3. 江苏省中医药研究院药学部, 江苏 南京 210028)

**摘要:**目的 定性分析治疗痤疮的临床验方痤疮消洗液中的化学成分。方法 采用超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS)技术, 选用 Acquity HSS T<sub>3</sub> 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm), 0.1% 甲酸乙腈和 0.1% 甲酸水为流动相进行梯度洗脱, 流速为 0.3 mL/min, 质谱使用 ESI 离子源, 正负离子模式扫描采集数据。通过精确质谱信息及元素组成分析, 结合 Scifinder 数据库、对照品信息及相关文献, 对痤疮消洗液中的化学成分进行推断和鉴定。结果 痤疮消洗液中鉴定出 59 个化合物, 它们分别为蒽醌类、环烯醚萜类、有机酸类、黄酮类化合物。结论 UPLC-Q-TOF-MS 技术可快速、灵敏地鉴定痤疮消洗液中的化学成分, 为探讨药效物质基础及控制制剂质量提供了实验依据。

**关键词:** 痤疮消洗液; UPLC-Q-TOF-MS; 成分鉴定

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1672-0482(2019)02-0205-05

DOI: 10.14148/j.issn.1672-0482.2019.0205

引文格式: 钱亚琴, 朱亚楠, 刘艺, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术分析痤疮消洗液化学成分[J]. 南京中医药大学学报, 2019, 35(2): 205-209.

## Identification of Chemical Constituents in Cuochuangxiao Lotion by UPLC-Q-TOF-MS

QIAN Ya-qin<sup>1</sup>, ZHU Ya-nan<sup>2</sup>, LIU Yi<sup>2,3</sup>, JU Jian-ming<sup>2,3</sup>, DAI Ying<sup>2,3</sup>

(1. Pharmaceutical Department, Nanjing Mochou Vocational School, Nanjing, 210017, China; 2. Affiliated Hospital of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine to Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing, 210028, China; 3. Department of Pharmacy, Jiangsu Province Academy of Traditional Chinese Medicine, Nanjing, 210028, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To analyze and identify the chemical constituents of Cuochuangxiao lotion. **METHODS** The sample was separated on an Acquity HSS T<sub>3</sub> reverse phase column (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm) with the gradient elution consisted of 0.1% formic acid in MeCN and 0.1% formic acid in water as mobile phases at a flow rate of 0.3 mL/min. The electrospray ionization (ESI) source in positive or negative ion mode was used for MRM mode. The chemical constituents in Cuochuangxiao lotion were inferred and identified by accurate mass data, the element compositions analysis, the database of Scifinder, standards and relevant literatures. **RESULTS** 59 compounds from the Cuochuangxiao lotion were identified, mainly including anthraquinones, iridoids, organic acids and flavonoids. **CONCLUSION** The method is rapid and sensitive for the chemical constituent identification, which can provide the reference for clarifying the material basis and evaluation of the quality of Cuochuangxiao lotion.

**KEY WORDS:** Cuochuangxiao lotion; UPLC-Q-TOF-MS; chemical constituent identification

痤疮是一种常见的慢性毛囊皮脂腺炎症性皮肤病,严重影响患者的生活质量<sup>[1]</sup>。目前西医用外涂或内服抗生素、激素、非甾体类抗炎药等方法进行治疗,容易产生耐药性和不良反应<sup>[2]</sup>,而中药治疗具有优势,痤疮消洗液是南京中医药大学附属中西医结合医院皮肤科用于治疗痤疮的临床经验方,该方由大黄、栀子、蒲公英、马齿苋、薄荷组成,具有清热解毒、化瘀散结之功效<sup>[3]</sup>。临床上将其煎煮、浓缩到一

定程度作为洗液提供给患者使用,极为不便,要想将该方研发成质量可控、使用方便的现代中药制剂,首先得清楚其化学成分组成,阐明其药效物质基础。UPLC-Q-TOF-MS 作为一种新型的分析技术可以将样品进行较好的分离,同时具有高分辨、高灵敏的定性能力和强大的结构表征能力,已广泛运用到中药药效物质基础、中药成分分析、代谢组学等研究领域<sup>[4]</sup>。本研究拟采用 UPLC-Q-TOF-MS 技术对

收稿日期: 2018-09-20

基金项目: 中国中医科学院江苏分院研究专项(JSBN1311)

第一作者: 钱亚琴,女,副教授, E-mail: njmcqyq@126.com

通信作者: 戴颖,女,副主任药师,主要从事中药制剂工艺及质量控制研究, E-mail: 843320397@qq.com

痤疮消洗液中的化学成分进行分析,为进一步阐明其药效物质基础、控制制剂质量提供实验依据。

## 1 材料

### 1.1 仪器

SYNAPT G2-S Q-TOF 质谱仪(美国 Waters 公司); ACQUITY UPLC 色谱仪(配有在线脱气机、柱温箱、高性能自动进样器和二极管阵列检测器); Empower 3.0 工作站(美国 Waters 公司); MassLynx V4.1 分析软件; TC-6K 型电子天平(美国双杰兄弟有限公司); AT201 万分之一及十万分之一电子天平(METTLER 公司); BUCHI 旋转蒸发器(BUCHI 公司); SHB- III A 循环水式多用真空泵(南京科尔仪器设备有限公司); KQ-250E 型超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司); Microfuge-16 离心机(BECKMAN 公司)。

### 1.2 试药

对照品芦荟大黄素(批号:110795-201308)、大黄酸(批号:110757-200206)、大黄素(批号:110756-200110)、大黄酚(批号:110796-201319)、大黄素甲醚(批号:110758-201415)、栀子苷(批号:110749-200714)、咖啡酸(批号:110885-200102)、绿原酸(批号:110753-201211)、山柰素(批号:110861-201310)、槲皮素(批号:100081-201408)、木犀草素(批号:111520-200504)、阿魏酸(批号:110773-201313)均购自中国食品药品检定研究院;乙腈、甲醇(色谱纯,德国 Merck 公司);甲酸(色谱纯,美国 Sigma 公司)。

大黄(批号:140214)、栀子(批号:140318)、马齿苋(批号:131227)、薄荷(批号:140313)、蒲公英(批号:140311)均购自南京海源中药饮片有限公司,经江苏省中医药研究院钱士辉研究员鉴定,符合中国药典规定。痤疮消洗液(江苏省中医药研究院制剂室制备,合生药量为 0.1 g/mL)。

## 2 方法

### 2.1 供试液的制备

2.1.1 痤疮消洗液供试品溶液制备 取痤疮消洗液 10 mL 旋蒸蒸干,用 10 mL 甲醇复溶,离心(12 000 r/min, 10 min),取上清液,过 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜,即得。

2.1.2 各单味药材供试品溶液制备 分别称取处方中各味药材适量,按照痤疮消洗液制备方法进行制备,使得提取液中每味药的生药含量与痤疮消洗液中相应药材生药含量一致。取 10 mL 提取液蒸

干,用 10 mL 甲醇复溶,离心(12 000 r/min, 10 min),取上清液,过 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜,即得。

2.1.3 对照品溶液的制备 精密称取各对照品适量,分别用甲醇溶解,制成浓度约为 5.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的对照品溶液,即得。

### 2.2 分析条件

2.2.1 色谱条件 采用 ACQUITY HSS T<sub>3</sub> 色谱柱(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.8  $\mu\text{m}$ ); ACQUITY BEH C<sub>18</sub> 保护柱(5 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ ),流动相为 0.1% 甲酸乙腈(A)-0.1% 甲酸水(B);梯度洗脱 0~1 min, 5%A; 1~3 min, 5%~10%A; 3~7 min, 10%A; 7~10 min, 10%~25%A; 10~15 min, 25%~45%A; 15~22 min, 45%~85%A; 22~23 min, 85%~95%A; 23~24 min, 95%A; 24~25 min, 95%~5%A; 25~26 min, 5%A;柱温 35  $^{\circ}\text{C}$ ;流速 0.3 mL/min;进样量 1  $\mu\text{L}$ 。

2.2.2 质谱条件 采用 ESI 离子源,准确质量数采用亮氨酸脑啡肽校正;正、负离子模式,数据采集形式为 MS<sup>E</sup> Centroid;碰撞电压为 25~50 eV;毛细管电压 2 500 V;锥孔电压 45 V;去溶剂温度为 250  $^{\circ}\text{C}$ ;使用高纯 N<sub>2</sub> 作为辅助喷雾电离与去溶剂气体,去溶剂气流速为 850 L/h;锥孔气流为 40 L/h;TOF MASSES (DA): Min = 100.000 0, Max = 1 500.000<sup>[5]</sup>。

## 3 结果

### 3.1 色谱峰的归属分析

见图 1。结果表明,鉴定的 59 个色谱峰中,有 30 个峰来源于大黄(峰 2、6~9、15、17、20~22、25、27~29、37~40、45~50、52~54、56、58、59)、14 个峰来源于栀子(峰 3~5、11、13、16、23、31、33~35、41、42、44)、7 个峰来源于马齿苋(18、24、26、30、36、55、57)、5 个峰来源于蒲公英(峰 1、10、12、14、51);3 个峰来源于薄荷(峰 19、32、43)。

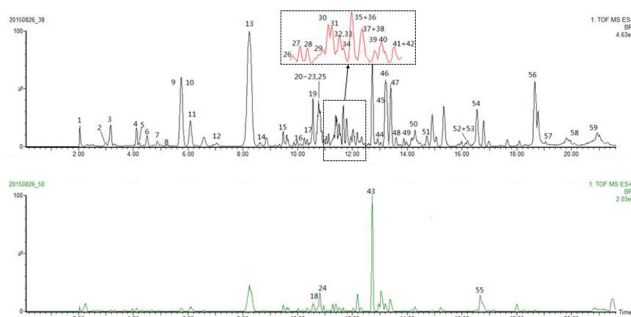


图 1 痤疮消洗液负离子、正离子模式的 BPI 图

### 3.2 色谱峰的鉴定

实验中总共鉴定出 59 个化合物,其中经过对照品比对鉴定的峰有 10、12、13、14、18、51、53、54、55、56、58 和 59,它们分别为绿原酸、咖啡酸、梔子苷、阿魏酸、槲皮素、山柰素、芦荟大黄素、大黄酸、木犀草素、大黄素、大黄酚和大黄素甲醚,其余峰均为根据正、负准分子离子峰的精确分子量,结合各化合物的碎片离子信息、归属信息及参考文献,推测了其可能的结构,结果见表 1。

3.2.1 蒽醌类化合物的鉴定<sup>[6]</sup> 蒽醌类化合物主要来源于大黄。经过对色谱峰色谱、质谱信息的分析,共鉴定了 10 个来源于大黄的蒽醌类化合物,代表性化合物 Rhein-8-O-β-D-glucopyranoside 的可能裂解途径以及质谱碎片信息见图 2~3。

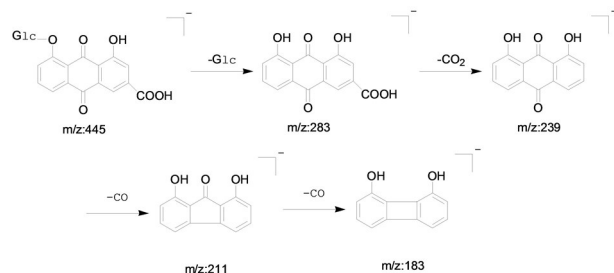


图 2 Rhein-8-O-β-D-glucopyranoside 裂解途径示意图

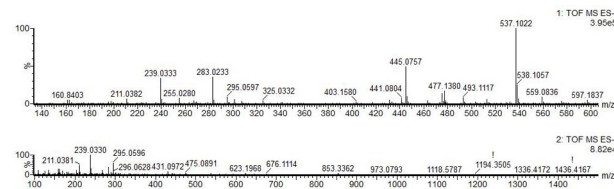


图 3 Rhein-8-O-β-D-glucopyranoside 质谱碎片信息

3.2.2 环烯醚萜类化合物的鉴定<sup>[7-9]</sup> 环烯醚萜类化合物主要来源于梔子,经过对色谱峰色谱、质谱信息的分析,从痤疮消洗液中共鉴定了 6 个环烯醚萜类化合物,代表性化合物京尼平龙胆双糖苷可能的裂解途径以及质谱碎片信息见图 4~5。

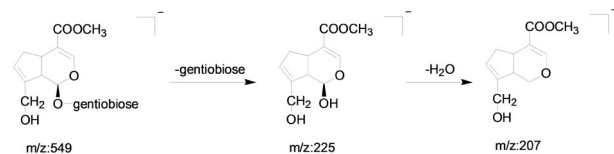


图 4 京尼平龙胆双糖苷的裂解途径示意图

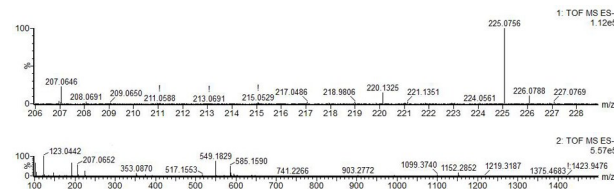


图 5 京尼平龙胆双糖苷的质谱碎片信息

3.2.3 有机酸类化合物的鉴定<sup>[10-11]</sup> 经过对色谱

峰色谱、质谱信息的分析处理,鉴定了 4 个来源于蒲公英的有机酸类化合物,分别为没食子酸、绿原酸、咖啡酸和阿魏酸。代表性化合物绿原酸的可能裂解途径以及质谱碎片信息见图 6~7。

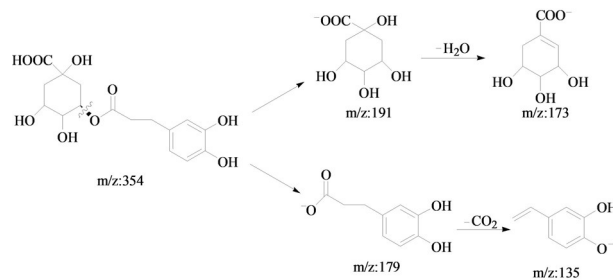


图 6 绿原酸的裂解途径示意图

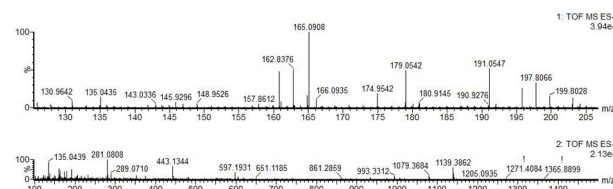


图 7 绿原酸的质谱碎片信息

3.2.4 黄酮类化合物的鉴定<sup>[12-13]</sup> 痤疮消洗液中马齿苋和薄荷的化学成分以黄酮类化合物居多,经过对色谱峰色谱、质谱信息的分析处理,共鉴定了 5 个黄酮类化合物,2 个二氢黄酮类化合物,3 个黄酮醇类化合物。其中代表性化合物芦丁可能的裂解途径以及质谱碎片信息见图 8~9。

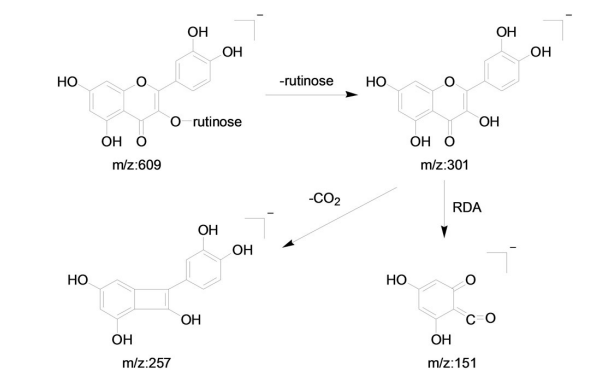


图 8 芦丁的裂解途径示意图

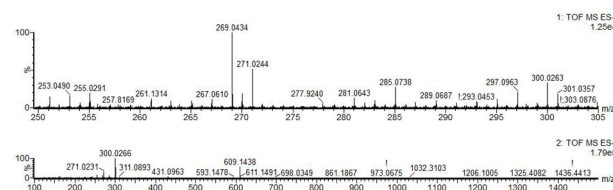


图 9 芦丁的质谱碎片信息

## 4 讨论

本实验运用 UPLC-Q-TOF-MS 对痤疮消洗液中的化学成分进行了系统研究。采用正负离子模式结合分析,依据各色谱峰在质谱中的精确分子量、质

谱裂解规律、碎片信息,并结合参考文献,一共鉴定出 59 个化合物。根据处方中各单味药材谱峰信息,确定这些化合物的归属,其中有 30 个来源于大黄,14 个来源于栀子,7 个来源于马齿苋,5 个来源于蒲

公英,3 个来源于薄荷。由此可见,瘰疬消洗液全方所有药材对其发挥药效均有不同程度的贡献。为阐明其治疗瘰疬作用及其药效物质基础提供了科学依据。

表 1 瘰疬消洗液 UPLC-Q-TOF-MS 分析

No.	t <sub>R</sub> / min	负离子模式			正离子模式			特征碎片	分子式	化合物	药材来源	
		检测值	理论值	误差	检测值	理论值	误差					
1	2.04	169.014 3	169.013 7	3.0				(-)	169,151	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	没食子酸	蒲公英 <sup>[11]</sup>
2	2.99	331.066 6	331.066 5	0.3				(-)	211,169,125	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>10</sub>	Gallic acid-4-O-β-D-glucopyranoside/Gallic acid-3-O-β-D-glucopyranoside	大黄 <sup>[6]</sup>
3	3.12	391.123 3	391.124 0	-1.8				(-)	229,185,193,211	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>11</sub>	山栀子苷	栀子 <sup>[7]</sup>
4	4.11	345.154 1	345.154 9	-2.3				(-)	183,165,121	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub>	Jasminoside B	栀子 <sup>[7]</sup>
5	4.21	405.139 2	405.139 7	-1.2				(-)	225,149,121	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub>	山栀子甲酯	栀子 <sup>[7]</sup>
6	4.51	289.070 3	289.071 2	-3.1				(-)	579,245,203,151	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	儿茶素	大黄 <sup>[6]</sup>
7	4.76	577.133 9	577.134 6	-1.2				(-)	577,407,289	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	Procyanidin B-1/Procyanidin B-2	大黄 <sup>[6]</sup>
8	5.27	577.134 2	577.134 6	-0.7				(-)	577,451,407	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	Procyanidin B-1/Procyanidin B-2	大黄 <sup>[6]</sup>
9	5.70	483.077 9	483.077 5	0.8				(-)	483,331,289	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>14</sub>	1,2-di-O-galloyl-β-D-glucose/ 1,6-di-O-galloyl-β-D-glucose	大黄 <sup>[6]</sup>
10	5.74	353.087 4	353.087 3	0.3				(-)	353,191,179,173	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	绿原酸	蒲公英*
11	6.08	549.182 3	549.181 9	0.7				(-)	225,207,179	C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> O <sub>15</sub>	京尼平-胆甾双糖苷	栀子 <sup>[7]</sup>
12	6.94	179.034 5	179.034 4	0.6				(-)	179,161,135	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	咖啡酸	蒲公英*
13	8.24	387.129 0	387.129 1	-0.3				(-)	207,123,101	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>	栀子苷	栀子*
14	8.30	193.176 3	193.176 1	0.8				(-)	179,163,147	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	阿魏酸	蒲公英*
15	9.34	729.145 2	729.145 6	-0.5				(-)	729,651,577,407	C <sub>37</sub> H <sub>30</sub> O <sub>16</sub>	Procyanidin B-1 3-O-gallate	大黄 <sup>[6]</sup>
16	9.97	183.102 3	183.102 1	1.1				(-)	165,151	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	Jasminodiol	栀子 <sup>[8]</sup>
17	10.51	881.154 7	881.156 5	-2.0				(-)	729,559,541,407	C <sub>44</sub> H <sub>34</sub> O <sub>20</sub>	Procyanidin B-2 3,3'-di-O-gallate	大黄 <sup>[6]</sup>
18	10.55				303.050 4	303.050 5	-0.3	(+)	303,279,203,173	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	槲皮素	马齿苋*
19	10.56	609.146 5	609.145 6	1.5				(-)	301,257,151	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>16</sub>	芦丁	薄荷 <sup>[13]</sup>
20	10.70	477.140 5	477.139 7	1.7				(-)	477,313,169	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub>	异莲花掌苷	大黄 <sup>[6]</sup>
21	10.71	441.083 1	441.082 2	2.0				(-)	883,441	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>10</sub>	(-)-epicatechin-3-O-gallate	大黄 <sup>[6]</sup>
22	10.74	445.077 7	445.077 1	1.3				(-)	891,283,239,211	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>11</sub>	大黄酸-8-O-β-D-吡喃葡萄糖	大黄 <sup>[6]</sup>
23	10.77	463.086 8	463.087 7	-1.9				(-)	463,301	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub>	异槲皮苷	栀子 <sup>[7]</sup>
24	10.80				463.088 5	463.087 7	1.7	(+)	287,269,153,135	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>12</sub>	Luteolin 7-glucuronide	马齿苋 <sup>[12]</sup>
25	10.87	477.139 6	477.139 7	-0.2				(-)	313,169,125	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub>	莲花掌苷	大黄 <sup>[6]</sup>
26	10.95	417.118 1	417.118 6	-1.2				(-)	417,255	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub>	甘草苷	马齿苋 <sup>[12]</sup>
27	11.09	541.134 6	541.134 6	0				(-)	313,227,169	C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	Resveratrol 4-O-β-D-(2-O-galloyl)-glucopyranoside	大黄 <sup>[6]</sup>
28	11.13	861.186 2	861.187 8	-1.9				(-)	699,431	C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> O <sub>20</sub>	番泻苷 A	大黄 <sup>[6]</sup>
29	11.26	389.123 4	389.123 6	-0.5				(-)	389,227,185,143	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>8</sub>	Resveratrol 4-O-β-D-glucopyranoside	大黄 <sup>[6]</sup>
30	11.38	447.094 0	447.092 7	2.9				(-)	447,284	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	木犀草苷	马齿苋 <sup>[12]</sup>
31	11.45	515.118 7	515.119 0	-0.6				(-)	191,179,135	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	3,5-Dicaffeoylquinic acid	栀子 <sup>[9]</sup>
32	11.48	609.182 1	609.181 9	0.3				(-)	301,286,242	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>15</sub>	橙皮苷	薄荷 <sup>[13]</sup>
33	11.51	695.218 3	695.218 7	-0.6				(-)	225,207	C <sub>32</sub> H <sub>40</sub> O <sub>17</sub>	6-O-trans-p-coumaroylgenipin gentiobioside	栀子 <sup>[8]</sup>
34	11.56	491.212 0	491.212 9	-1.8				(-)	167,149	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> O <sub>12</sub>	Jasminoside H/jasminoside I	栀子 <sup>[7]</sup>
35	11.59	755.239 9	755.239 9	0				(-)	529,225	C <sub>34</sub> H <sub>44</sub> O <sub>19</sub>	6-O-trans-sinapoylgenipin gentiobioside	栀子 <sup>[9]</sup>
36	11.74	445.077 1	445.077 1	0				(-)	445,269	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>11</sub>	黄芩苷	马齿苋 <sup>[12]</sup>
37	11.77	393.118 1	393.118 6	-1.3				(-)	393,231	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub>	6-hydroxymusizin-8-O-β-D-glucopyranoside	大黄 <sup>[6]</sup>
38	11.78	477.103 1	477.103 3	-0.4				(-)	255,169,125	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	6-O-galloyl-1-O-p-coumaroyl-β-D-glucose	大黄 <sup>[6]</sup>

(续表)

No.	t <sub>R</sub> / min	负离子模式			正离子模式			特征碎片	分子式	化合物	药材来源	
		检测值	理论值	误差	检测值	理论值	误差					
39	11.84	541.133 2	541.134 6	-2.6								
							(-)	313,227,169,125	C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	Resveratrol 4-O-β-D-(6-O-galloyl)-glucopyranoside	大黄 <sup>[6]</sup>	
40	11.87	435.128 7	435.129 1	-0.9								
							(-)	435,273	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>	根皮苷	大黄 <sup>[6]</sup>	
41	12.24	515.119 8	515.119 0	1.6								
							(-)	353,191,173	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	3,5-二咖啡酰奎宁酸	栀子 <sup>[7]</sup>	
42	12.25	559.144 8	559.145 2	-0.7								
							(-)	397,173	C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> O <sub>13</sub>	3-caffeoyl-4-sinapoylquinic acid	栀子 <sup>[7]</sup>	
43	12.73				593.186 8	593.187 0	-0.3	(+)	447,285,270,242	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> O <sub>14</sub>	蒙花苷	薄荷 <sup>[13]</sup>
44	12.92	593.185 2	593.187 0	-3.0								
							(-)	223,205,123,101	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>14</sub>	6-O-sinapoylgeniposide	栀子 <sup>[7]</sup>	
45	13.17	407.134 0	407.134 2	-0.5								
							(-)	245,230,215,159	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>9</sub>	Torachryson-8-O-β-D-glucopyranoside	大黄 <sup>[6]</sup>	
46	13.21	431.097 5	431.097 8	-0.7								
							(-)	863,431,269	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	Aloe-emodin-8-O-β-D-glucopyranoside	大黄 <sup>[6]</sup>	
47	13.40	415.102 0	415.102 9	-2.2								
							(-)	831,253,225	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub>	Chrysophanol-1-O-β-D-glucopyranoside/Chrysophanol-8-O-β-D-glucopyranoside	大黄 <sup>[6]</sup>	
48	13.75	517.098 4	517.098 2	0.4								
							(-)	473,431,269	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> O <sub>13</sub>	Emodin-1-O-(6-carboxyacetyl)-β-D-glucopyranoside	大黄 <sup>[6]</sup>	
49	13.92	245.081 6	245.081 4	0.8								
							(-)	245,230	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	决明酮	大黄 <sup>[6]</sup>	
50	14.22	431.097 5	431.097 8	-0.7								
							(-)	431,311,269,241	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	Emodin-1-O-glucoside	大黄 <sup>[6]</sup>	
51	14.55	299.055 9	299.055 6	1.0								
							(-)	285,255,227,199	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	山柰素	蒲公英*	
52	16.13	607.180 7	607.181 6	-1.5								
							(-)	607,443,	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> O <sub>12</sub>	4-(4-hydroxyphenyl)-2-butanone-4-O-β-D-2'-O-galloyl-6'-O-cinnamoyl)-glucopyranoside	大黄 <sup>[6]</sup>	
53	16.21	269.045 0	269.045 0	0								
							(-)	269,240,211,167	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	芦荟大黄素	大黄*	
54	16.55	283.024 7	283.024 3	1.4								
							(-)	239,211,183	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	大黄酸	大黄*	
55	16.61				285.040 2	285.039 9	1.1	(+)	269,241,213	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	木犀草素	马齿苋*
56	18.66	269.045 9	269.045 0	3.3								
							(-)	269,241,225,210	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	大黄素	大黄*	
57	19.03	285.039 8	285.039 9	-0.4								
							(-)	285,200,161	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	山柰酚	马齿苋 <sup>[12]</sup>	
58	20.44	253.050 2	253.050 1	0.4								
							(-)	225,197	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	大黄酚	大黄*	
59	21.28	283.061 6	283.060 6	3.5								
							(-)	283,268,240,212	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	大黄素甲醚	大黄*	

注: \* 表示标准品对照。

## 参考文献:

- [1] 安琪,王秋枫,李雪,等. 痤疮的药物治疗进展[J]. 中国医药报,2012,9(18): 10-12.
- [2] 祁永华,吴迪,王业秋. 痤疮治疗研究进展[J]. 亚太传统医药, 2013, 9(9): 54-55.
- [3] 朱亚楠,李萍,王满,等. 多指标均匀设计法优选痤疮消凝胶提取工艺[J]. 中国实验方剂学杂志,2015,21(19):24-27.
- [4] 张杨,冯宝民,卢轩. UPLC/Q-TOF-MS 联用技术在药物分析中的应用进展[J]. 天然产物研究与开发,2017,29(11):1992-1996.
- [5] 李振华,徐金娣,鞠建明,等. 川楝子水提化学成分的 UPLC-ESI-Q-TOF-MS 分析[J]. 中草药,2015,46(4):496-501.
- [6] 高亮亮. 唐古特大黄、药用大黄和掌叶大黄的化学成分和生物活性研究[D]. 北京:北京协和医学院中国医学科学院,2012.
- [7] 王晓燕,张丽,王添琦,等. 栀子化学成分的 UHPLC-Q-TOF MS 分析[J]. 中药材,2013,36(3):407-410.
- [8] FU ZW, LING Y, LI ZX, et al. HPLC-Q-TOF-MS/MS for analysis of major chemical constituents of Yinchen-Zhizi herb pair extract[J]. Biomed Chromatogr, 2014, 28 (4): 475-485.
- [9] LI LZ, WANG ZZ, PENG Y, et al. Screening and identification of multi-components in Re Du Ning injections using LC/TOF-MS coupled with UV-irradiation[J]. J Chromatogr Sci, 2015, 53 (5): 778-786.
- [10] 许海荣,徐远金. HPLC/MS 测定蒲公英颗粒中绿原酸、咖啡酸和阿魏酸的含量[J]. 化学通报,2008,71(6):415-419.
- [11] 晏媛,刘世霆,许重远,等. 液质联用技术对复方蒲公英灌肠液的色谱指纹图谱的分析[J]. 化学通报,2005,25(4):447-453.
- [12] LIANG X, LI LZ, TIAN JL, et al. A rapid extraction and analysis method for the simultaneous determination of 26 bioflavonoids in *Portulaca oleracea* L.[J]. Phytochem Anal, 2014, 25 (6): 537-543.
- [13] 钟昆芮,徐晶晶,徐超,等. HPLC-MS/MS 法同时测定薄荷药材中 4 种黄酮苷的含量[J]. 北京中医药大学学报,2014,37(12): 841-857.

(编辑:杨巍敏)