

- [13] 段晓红, 黎 奔, 陈 朝, 等. HPLC 法测定灯盏生脉胶囊中野黄芩苷的含量[J]. 临床医学工程, 2011, 18(10): 1517-1518.
- [14] 杨秀伟, 王洪平, 徐 嵬, 等. 不同产地人参根和根茎中人参皂苷的含量分析[J]. 药物分析杂志, 2017, 37(1): 30-36.
- [15] 张 浩. 人参活性成分蛋白质、氨基酸、有机酸及核苷类成分研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- [16] 王超楠, 赵大庆, 王 健, 等. 人参皂苷 Rg₁ 治疗阿尔茨海默病作用及机制的研究进展[J]. 中成药, 2021, 43(4): 984-987.
- [17] 罗林明, 石雅宁, 姜懿纳, 等. 人参抗肿瘤作用的有效成分及其机制研究进展[J]. 中草药, 2017, 48(3): 582-596.
- [18] 林 晨, 洪 芳, 陈俊裕, 等. UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 法同时测定牛黄上清片中 18 种胆汁酸的含量[J]. 中成药, 2024, 46(4): 1065-1072.
- [19] 阿基业. 代谢组学数据处理方法——主成分分析[J]. 中国临床药理学与治疗学, 2010, 15(5): 481-489.
- [20] 侯万超, 李赛男, 郭力菲, 等. 利用液质联用技术分析人参叶中化学成分[J]. 北方园艺, 2018(4): 145-151.
- [21] 许玲玲, 安 睿, 王新宏. 液质联用技术在中药分析中的应用[J]. 中成药, 2006, 28(2): 239-246.

GC-MS/MS 法分析银胡感冒散挥发性成分及 19 种成分含量测定

邓利军^{1,2}, 李金凤¹, 郭曦雅¹, 胡欣怡¹, 苏志恒¹, 李丹凤^{3*}

(1. 广西医科大学药学院, 广西南宁 530021; 2. 广西壮族自治区妇幼保健院, 广西南宁 530021;
3. 广西壮族自治区药品检验研究院, 广西南宁 530021)

摘要: 目的 建立 GC-MS/MS 法分析银胡感冒散挥发性成分, 并测定 α -蒎烯、莰烯、桧烯、 β -蒎烯、 α -松油烯、(+)-柠檬烯、对伞花烃、桉叶油醇、芳樟醇、(-)-薄荷酮、4-萜烯醇、薄荷脑、 α -松油醇、十三烷、胡薄荷酮、反式石竹烯、 α -石竹烯、十六烷、广藿香醇的含量。方法 分析采用 DB-624 UI 毛细管柱 ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 1.40\text{ }\mu\text{m}$)；电子轰击离子源；多反应监测模式。结果 从挥发油中鉴定出 50 种挥发性成分，药材粉末中鉴定出 25 种脂溶性成分。19 种成分在各自范围内线性关系良好 ($r \geq 0.999$)，平均加样回收率 $84.43\% \sim 113.31\%$ ，RSD $\leq 9.15\%$ 。结论 该方法稳定准确，重复性好，可为银胡感冒散的质量评价提供参考。

关键词: 银胡感冒散；挥发性成分；定性分析；含量测定；GC-MS/MS

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-1528(2025)11-3540-09

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2025.11.002

Analysis of volatile components in Yinhu Ganmao Powder by GC-MS/MS and content determination of nineteen constituents

DENG Li-jun^{1,2}, LI Jin-feng¹, GUO Xi-ya¹, HU Xin-yi¹, SU Zhi-heng¹, LI Dan-feng^{3*}

(1. College of Pharmacy, Guangxi Medical University, Nanning 530021, China; 2. Maternity and Child Health Care of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning 530021, China; 3. Guangxi Institute for Drug Control, Nanning 530021, China)

ABSTRACT: AIM To establish a GC-MS/MS method for the analysis of volatile components in Yinhu Ganmao Powder, and to determine the contents of α -pinene, camphene, sabinene, β -pinene, α -terpinene, (+)-limonene, p-cymene, 1, 8-cineole, linalool, L-menthol, terpinen-4-ol, DL-menthol, α -terpineol, tridecane, pulegone, caryophyllene, humulene, n-hexadecane and patchouli alcohol. **METHODS** The analysis was performed on a DB-624 UI capillary column ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 1.40\text{ }\mu\text{m}$), and electron ionization source was adopted with multiple reaction monitoring mode. **RESULTS** Fifty volatile components and twenty-five liposoluble components were identified in volatile oils and medicinal material powder, respectively. Nineteen constituents

收稿日期: 2025-04-22

基金项目: 广西壮族自治区药品监督管理局药品安全科研项目 (桂药监科直属〔2024〕011 号)

作者简介: 邓利军 (1997—), 男, 硕士, 初级药师, 从事药物分析研究。E-mail: 1336383371@qq.com

* 通信作者: 李丹凤 (1983—), 女, 硕士, 副主任药师, 从事药品标准检验研究。E-mail: 124465894@qq.com

showed good linear relationships within their own ranges ($r \geq 0.9990$) , whose average recoveries were 84.43%–113.31% with the RSDs of less than 9.15%. **CONCLUSION** This stable, accurate and reproducible method can provide a reference for the quality evaluation of Yinhu Ganmao Powder.

KEY WORDS: Yinhu Ganmao Powder; volatile components; qualitative analysis; content determination; GC-MS/MS

银胡感冒散是一种由药油与药材粉末包组成的中药复方穴位贴^[1]，组成主要来源于壮族习用药材，包括牙皂笨（岗松）、盟安盛（大叶桉）、银华岜（山银花）、埃虽（青蒿）、棵荆该（荆芥）、棵薄荷（薄荷）、盟埃（艾叶）、能柑（陈皮）等，目前大部分已收载于壮（瑶）药质量标准中^[2-3]，具有疏风解表、抗炎、镇痛、止咳等作用^[4-5]，用于风热感冒所致的恶寒发热、鼻塞喷嚏、咳嗽、头疼等症状，因其采用肚脐贴剂给药方式，具有患者依从性高、避免首过效应等优点，临幊上被广泛应用^[6]。目前，对银胡感冒散化学成分的报道较少，故本实验采用GC-MS/MS法分析方中挥发性成分，并测定 α -蒎烯、莰烯、桧烯、 β -蒎烯、 α -松油烯、(+)-柠檬烯、对伞花烃、桉叶油醇、芳樟醇、(-)-薄荷酮、4-萜烯醇、薄荷脑、 α -松油醇、十三烷、胡薄荷酮、反式石竹烯、 α -石竹烯、十六烷、广藿香醇的含量，以期为控制其质量提供依据。

1 材料

1.1 仪器 Nexas TQ2030 气相色谱仪、Nexas TQ8040 质谱仪（日本岛津公司）；XA205DU型电子天平（瑞士梅特勒-托利多公司）；Milli-Q3800超纯水机（德国默克公司）；3K15高速冷冻离心机（美国Sigma公司）；KQ2200DE超声清洗仪（昆山市超声仪器有限公司）。

1.2 试剂与药物 银胡感冒散（批号202106291、202101233、2021103082）由广西源安堂药业有限公司提供。 N,N -二甲基甲酰胺（DMF，纯度 $\geq 99.9\%$ ，批号C14428283）购自上海麦克林生化科技股份有限公司； α -松油烯（纯度98%，批号CFN70238）、 β -蒎烯（纯度98%，批号CFN93287）、 α -蒎烯（纯度98%，批号CFN93285）、反式石竹烯（纯度98%，批号CFN90502）、4-萜烯醇（纯度98%，批号CFN94877）、 α -松油烯（纯度98%，批号CFN70238）对照品均购自武汉天植生物技术有限公司；十三烷（纯度98.5%，批号190191-201701）、芳樟醇（纯度98.8%，批号111503-

202004）、胡薄荷酮（纯度99.8%，批号111706-201907）、(-)-薄荷酮（纯度99.9%，批号111705-202106）、薄荷脑（纯度99.8%，批号110728-201707）、(+)-柠檬烯（纯度96%，批号100470-201302）对照品均购自中国食品药品检定所研究院； α -松油醇（纯度98.7%，批号0913-RC-0042）、莰烯（纯度99.4%，批号D6-12-5-1）对照品均购自广州佳途科技股份有限公司；桉叶油醇（纯度98%，批号221212）、十六烷（纯度99.5%，批号20230320）、对伞花烃（纯度98%，批号230505）对照品均购自北京北方伟业计量技术研究院；广藿香醇对照品（纯度97%，批号95523846C）购自上海吉至生化科技有限公司；桧烯对照品（纯度98%，批号M23HB179089）购自上海源叶生物科技有限公司； α -石竹烯对照品（纯度95%，批号L310X43）购自河北百灵威超精细材料有限公司。正己烷（纯度99%，批号F6691440）购自上海安谱实验科技股份有限公司。

2 方法与结果

2.1 GC-MS/MS 分析

2.1.1 色谱 DB-624 UI毛细管柱（30 m \times 0.25 mm \times 1.40 μ m）。挥发油：程序升温（初始温度80 $^{\circ}$ C，保持10 min，以10 $^{\circ}$ /min升至150 $^{\circ}$ C，保持30 min，以25 $^{\circ}$ /min升至200 $^{\circ}$ C，保持15 min）；载气氮气（纯度99.99%）；分流比10:1；进样量1 μ L。药材粉末：程序升温（初始温度50 $^{\circ}$ C，保持1 min，以10 $^{\circ}$ /min升至180 $^{\circ}$ C，保持30 min，以10 $^{\circ}$ /min升至240 $^{\circ}$ C，保持30 min）；载气氮气（纯度99.99%）；分流比10:1；进样量1 μ L。

2.1.2 质谱 EI电离；能量70 eV；离子源温度200 $^{\circ}$ C；接口温度250 $^{\circ}$ C；全扫描模式 m/z 45~500；电子倍增电压1.5 kV；碰撞气氩气（纯度99.99%）。

2.1.3 挥发油提取 取岗松、大叶桉叶各6 kg，粉碎，水蒸气蒸馏2.5 h，收集挥发油；取青蒿、荆芥、薄荷、连翘、广藿香、艾叶、陈皮各23 g，

粉碎，水蒸气蒸馏3 h，收集挥发油，混合均匀。

2.2 成分分析

2.2.1 挥发油 精密吸取挥发油0.1 mL，置于10 mL量瓶中，DMF溶解并稀释至刻度，摇匀，0.22 μm微孔滤膜过滤，取续滤液，在“2.1”项条件下进样测定，采用Q3Scan全扫描，见图1。再参照文献[7-17]和NIST20-1、NIST20-2、NIST20s数据库，共鉴定出50种成分，其中相对含量最高的是桉叶油醇，具体见表1。

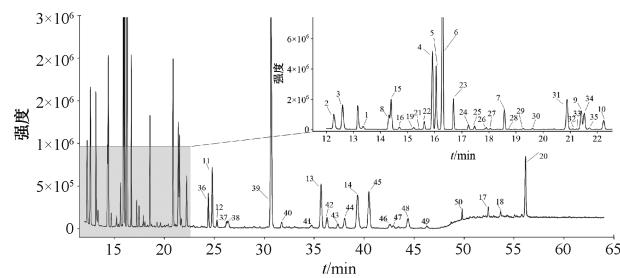


图1 银胡感冒散挥发油GC-MS/MS总离子流色谱图

Fig. 1 GC-MS/MS total ion current chromatogram of volatile oils from Yinhu Ganmao Powder

表1 银胡感冒散挥发油中挥发性成分鉴定结果

Tab. 1 Results for volatile component identification of volatile oils from Yinhu Ganmao Powder

序号	t _R /min	相对含量/%	名称	主要离子 m/z	分子式	SI	CAS号	药味归属
1	13.61	0.52	莰烯	93	C ₁₀ H ₁₆	96	79-92-5	a,b,d,e,j
2	12.56	2.67	α-侧柏烯	93	C ₁₀ H ₁₆	96	2867-05-2	a,b,i,j,l
3	12.88	4.47	α-蒎烯	93	C ₁₀ H ₁₆	96	80-56-8	a,b,c,d,e,g,i,j,l
4	16.12	9.35	(+)-柠檬烯	68	C ₁₀ H ₁₆	97	5989-27-5	a,b,d,e,f,g,j,l
5	16.27	7.45	对伞花烃	119	C ₁₀ H ₁₄	94	99-87-6	a,b,d,j
6	16.46	27.45	桉叶油醇	81	C ₁₀ H ₁₈ O	96	470-82-6	a,b,g,j,k
7	18.79	1.83	芳樟醇	71	C ₁₀ H ₁₈ O	95	78-70-6	a,b,f,g,l
8	14.53	1.78	桧烯	93	C ₁₀ H ₁₆	95	3387-41-5	d,j,l
9	21.71	2.83	4-萜烯醇	71	C ₁₀ H ₁₈ O	92	562-74-3	a,b,d,j
10	22.56	1.17	α-松油醇	59	C ₁₀ H ₁₈ O	95	98-55-5	a,b,d,e,h,i,l
11	25.19	1.62	胡薄荷酮	81	C ₁₀ H ₁₆ O	96	15932-80-6	f,g
12	25.68	0.23	左旋香芹酮	82	C ₁₀ H ₁₄ O	95	6485-40-1	—
13	36.73	2.42	反式石竹烯	91	C ₁₅ H ₂₄	96	87-44-5	f,g,j,l
14	40.53	2.24	α-石竹烯	93	C ₁₅ H ₂₄	93	6753-98-6	a,f,g,i,j,l
15	14.62	4.15	β-蒎烯	93	C ₁₀ H ₁₆	97	18172-67-3	a,b,d,e,f,g,i,l
16	14.91	0.40	月桂烯	93	C ₁₀ H ₁₆	95	123-35-3	b,d,e,i,l
17	52.95	0.25	石竹素	79	C ₁₅ H ₂₄ O	92	1139-30-6	a,f,g,i,l
18	54.22	0.13	环氧化蛇麻烯	93	C ₁₅ H ₂₄ O	87	19888-34-7	a
19	15.44	0.21	水芹烯	93	C ₁₀ H ₁₆	95	99-83-2	a,b,d
20	56.84	2.11	广藿香醇	138	C ₁₅ H ₂₆ O	92	5986-55-0	i
21	15.59	0.03	1-辛烯-3-醇	57	C ₈ H ₁₆ O	92	3391-86-4	f,g
22	15.83	0.97	α-松油烯	121	C ₁₀ H ₁₆	94	99-86-5	a,b,d
23	16.90	2.91	γ-松油烯	93	C ₁₀ H ₁₆	97	99-85-4	a,b,f,g,l
24	17.44	0.41	蒿酮	83	C ₁₀ H ₁₆ O	98	546-49-6	e
25	17.70	0.35	萜品油烯	93	C ₁₀ H ₁₆	96	586-63-0	d,l
26	18.15	0.17	1-异丙烯基-3-甲基苯	117	C ₁₀ H ₁₂	94	1124-20-5	—
27	18.26	0.12	3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯-4-醇	85	C ₁₀ H ₁₈ O	94	27644-04-8	—
28	18.94	0.05	顺式-对2,8-薄二烯-1-醇	91	C ₁₀ H ₁₆ O	79	3886-78-0	f
29	19.51	0.22	侧柏酮	81	C ₁₀ H ₁₆ O	95	1125-12-8	j
30	20.67	0.08	(-)-反式-松香芹醇	92	C ₁₀ H ₁₆ O	91	547-61-5	—
31	21.18	4.90	(-)-薄荷酮	112	C ₁₀ H ₁₈ O	91	14073-97-3	f
32	21.40	0.03	(-)-薄荷醇	71	C ₁₀ H ₂₀ O	93	2216-51-5	f
33	21.53	0.07	马鞭草烯醇	81	C ₁₀ H ₁₆ O	85	473-67-6	j
34	21.83	2.25	薄荷脑	81	C ₁₀ H ₂₀ O	96	89-78-1	g
35	22.01	0.33	冰片	95	C ₁₀ H ₁₈ O	96	507-70-0	a,b,e,j,k
36	24.94	0.73	十三烷	57	C ₁₃ H ₂₈	96	629-50-5	h,k
37	26.69	0.19	哌啶酮氧化物	69	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	92	5286-38-4	—
38	26.85	0.34	乙酸薄荷酯	95	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	85	89-48-5	g
39	31.54	8.01	十四烷	57	C ₁₄ H ₃₀	95	629-59-4	c,h,k
40	32.60	0.27	β-广藿香烯	161	C ₁₅ H ₂₄	93	514-51-2	i
41	35.53	0.10	β-榄香烯	123	C ₁₅ H ₂₄	75	515-13-9	e,f,g,i

续表1

序号	t_R/min	相对含量/%	名称	主要离子 m/z	分子式	SI	CAS号	药味归属
42	37.36	0.60	α -愈创木酚	105	$C_{15}H_{24}$	95	3691-12-1	—
43	38.49	0.14	α -椰油烯	69	$C_{15}H_{24}$	92	28973-97-9	—
44	39.20	0.52	seychellene	122	$C_{15}H_{24}$	94	20085-93-2	—
45	41.86	1.65	十五烷	57	$C_{15}H_{32}$	95	629-62-9	h,k
46	43.95	0.19	β -椰油烯	161	$C_{15}H_{24}$	91	18252-44-3	—
47	44.28	0.09	β -selinene	93	$C_{15}H_{24}$	89	17066-67-0	—
48	45.81	0.71	α -布藜烯	107	$C_{15}H_{24}$	95	3691-11-0	i,l
49	47.56	0.11	δ -杜松烯	161	$C_{15}H_{24}$	90	483-76-1	a,c,d,f,g,k
50	50.30	0.13	十六烷	57	$C_{16}H_{34}$	97	544-76-3	h

注: a 为岗松, b 为大叶桉叶, c 为山银花, d 为连翘, e 为青蒿, f 为荆芥, g 为薄荷, h 为柴胡, i 为广藿香, j 为艾叶, k 为桔梗, l 为陈皮。

2.2.2 药材粉末脂溶性成分 参照文献 [18] 报道, 称取药材粉末 1.0 g 至锥形瓶中, 加入 10 mL 正己烷, 称定质量, 超声提取 30 min, 放冷, 正己烷补足减失的质量, 8 000 r/min 离心 20 min, 取上清液, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 在“2.1”项条件下进样测定, 见图 2。再参照文献 [7-17] 和 NIST20-1、NIST20-2、NIST20s 数据库, 共鉴定出 25 种成分, 其中相对含量最高的是桉叶油醇, 具体见表 2。

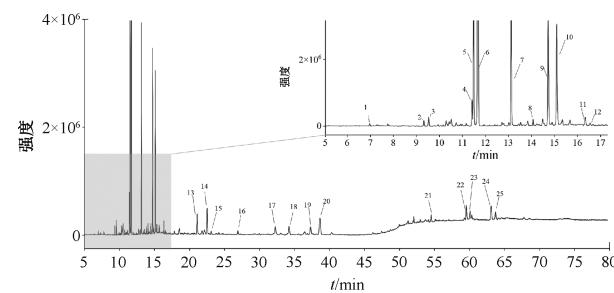


图 2 药材粉末脂溶性成分 GC-MS/MS 总离子流色谱图

Fig. 2 GC-MS/MS total ion current chromatogram of liposoluble components in medicinal material powder

表 2 药材粉末脂溶性成分鉴定结果

Tab. 2 Results for liposoluble component identification of medicinal material powder

序号	t_R/min	相对含量/%	名称	主要离子 m/z	分子式	SI	CAS号	药味归属
1	6.98	0.18	2, 4-二甲基庚烷	85	C_9H_{20}	96	2213-23-2	—
2	9.33	0.42	α -侧柏烯	93	$C_{10}H_{16}$	96	2867-05-2	a,b,i,j,l
3	9.54	0.69	α -蒎烯	93	$C_{10}H_{16}$	95	80-56-8	a,b,c,d,e,g,i,j,l
4	11.42	1.82	(+)-柠檬烯	68	$C_{10}H_{16}$	96	5989-27-5	a,b,d,e,f,g,j,l
5	11.49	10.25	对伞花烃	119	$C_{10}H_{14}$	95	99-87-6	a,b,d,j
6	11.67	34.83	桉叶油醇	81	$C_{10}H_{18}O$	96	470-82-6	a,b,g,j,k
7	13.12	8.73	芳樟醇	71	$C_{10}H_{18}O$	96	78-70-6	a,b,f,g,l
8	14.07	0.44	十二烷	57	$C_{12}H_{26}$	97	112-40-3	h
9	14.73	9.44	4-萜烯醇	71	$C_{10}H_{18}O$	94	562-74-3	a,b,d,j
10	15.10	8.81	α -松油醇	59	$C_{10}H_{18}O$	96	98-55-5	a,b,d,e,h,i,l
11	16.34	0.89	胡薄荷酮	81	$C_{10}H_{16}O$	69	15932-80-6	f,g
12	16.54	0.25	左旋香芹酮	82	$C_{10}H_{14}O$	79	6485-40-1	—
13	21.10	2.03	反式石竹烯	93	$C_{15}H_{24}$	96	87-44-5	f,g,j,l
14	22.52	2.91	α -石竹烯	93	$C_{15}H_{24}$	95	6753-98-6	a,f,g,i,j,l
15	23.11	0.41	十二醇	69	$C_{12}H_{26}O$	94	112-53-8	—
16	26.90	0.55	2, 4-二叔丁基苯酚	191	$C_{14}H_{22}O$	95	96-76-4	—
17	32.26	1.31	石竹素	79	$C_{15}H_{24}O$	95	1139-30-6	a,f,g,i,j
18	34.21	1.72	环氧化蛇麻烯	109	$C_{15}H_{24}O$	94	19888-34-7	a
19	37.30	1.69	丙烯酸十六酯	55	$C_{19}H_{36}O_2$	94	13402-02-3	—
20	38.65	4.22	广藿香醇	138	$C_{15}H_{26}O$	93	5986-55-0	i
21	54.54	0.72	棕榈酸乙酯	88	$C_{18}H_{36}O_2$	91	628-97-7	c,h
22	59.55	2.46	亚油酸甲酯	81	$C_{19}H_{34}O_2$	93	112-63-0	h
23	60.10	1.28	亚麻酸甲酯	79	$C_{19}H_{32}O_2$	91	301-00-8	—
24	63.09	2.69	亚油酸乙酯	68	$C_{20}H_{36}O_2$	91	544-35-4	h
25	63.73	1.26	亚麻酸乙酯	79	$C_{20}H_{34}O_2$	94	1191-41-9	—

注: a 为岗松, b 为大叶桉叶, c 为山银花, d 为连翘, e 为青蒿, f 为荆芥, g 为薄荷, h 为柴胡, i 为广藿香, j 为艾叶, k 为桔梗, l 为陈皮。

2.3 溶液制备

2.3.1 对照品溶液 精密称取 α -蒎烯、莰烯、桧烯、 β -蒎烯、 α -松油烯、(+)-柠檬烯、对伞花烃、桉叶油醇、芳樟醇、(-)-薄荷酮、4-萜烯醇、薄荷脑、 α -松油醇、十三烷、胡薄荷酮、反式石竹烯、 α -石竹烯、十六烷、广藿香醇对照品适量，制成质量浓度分别为11.45、11.53、10.83、13.48、10.17、10.37、9.07、11.32、11.01、11.32、12.00、11.95、11.63、11.30、17.81、10.26、11.02、10.95、11.21 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的贮备液，分别取对应贮备液660、65、370、440、60、1250、670、3520、290、465、290、

230、165、146、160、370、220、38、230 μL ，置于20 mL量瓶中，DMF定容至刻度，摇匀，即得。

2.3.2 供试品溶液 精密吸取挥发油0.1 mL，置于10 mL量瓶中定容，即得供试品溶液1；精密吸取0.1 mL供试品溶液1，置于10 mL量瓶中定容，即得供试品溶液2；精密吸取5 mL供试品溶液2，置于10 mL量瓶中定容，即得供试品溶液3。

2.4 多反应监测模式建立 取“2.3.1”项下对照品溶液适量，在“2.1”项条件下进样测定，定量、定性离子对参数见表3，最终确定为Q3离子。

表3 各挥发性成分定量、定性离子对参数

Tab. 3 Quantitative and qualitative ion pair parameters for various volatile components

挥发性成分	定量			定性		
	质荷比 m/z	电离电压/V	比率	质荷比 m/z	电离电压/V	比率
α -蒎烯	93.05>77.10	12	100	93.05>91.10	6	62
莰烯	93.05>77.10	9	100	121.10>93.10	6	75
桧烯	93.05>77.10	9	100	93.05>91.10	6	64
β -蒎烯	93.05>77.10	12	100	93.05>91.10	6	71
α -松油烯	93.05>77.10	12	100	121.10>93.10	6	74
(+)-柠檬烯	93.05>77.10	12	100	68.05>53.10	9	58
对伞花烃	134.10>119.10	9	100	119.05>91.10	15	87
桉叶油醇	108.10>93.10	9	100	108.10>77.10	21	39
芳樟醇	93.05>77.10	12	100	93.05>91.10	9	51
(-)-薄荷酮	112.05>97.10	9	100	112.05>70.10	12	46
4-萜烯醇	93.05>77.10	12	100	111.10>93.10	6	84
薄荷脑	95.05>67.10	9	100	95.05>55.10	15	87
α -松油醇	93.05>77.10	12	100	93.05>91.10	9	56
十三烷	85.10>57.10	6	100	71.10>55.00	12	37
胡薄荷酮	152.10>81.10	12	100	81.05>79.10	9	57
反式石竹烯	93.05>77.00	15	100	133.15>105.00	9	67
α -石竹烯	93.05>77.10	12	100	93.05>91.10	9	55
十六烷	85.10>57.10	6	100	71.10>55.00	12	26
广藿香醇	98.05>83.10	6	100	138.10>110.10	9	36

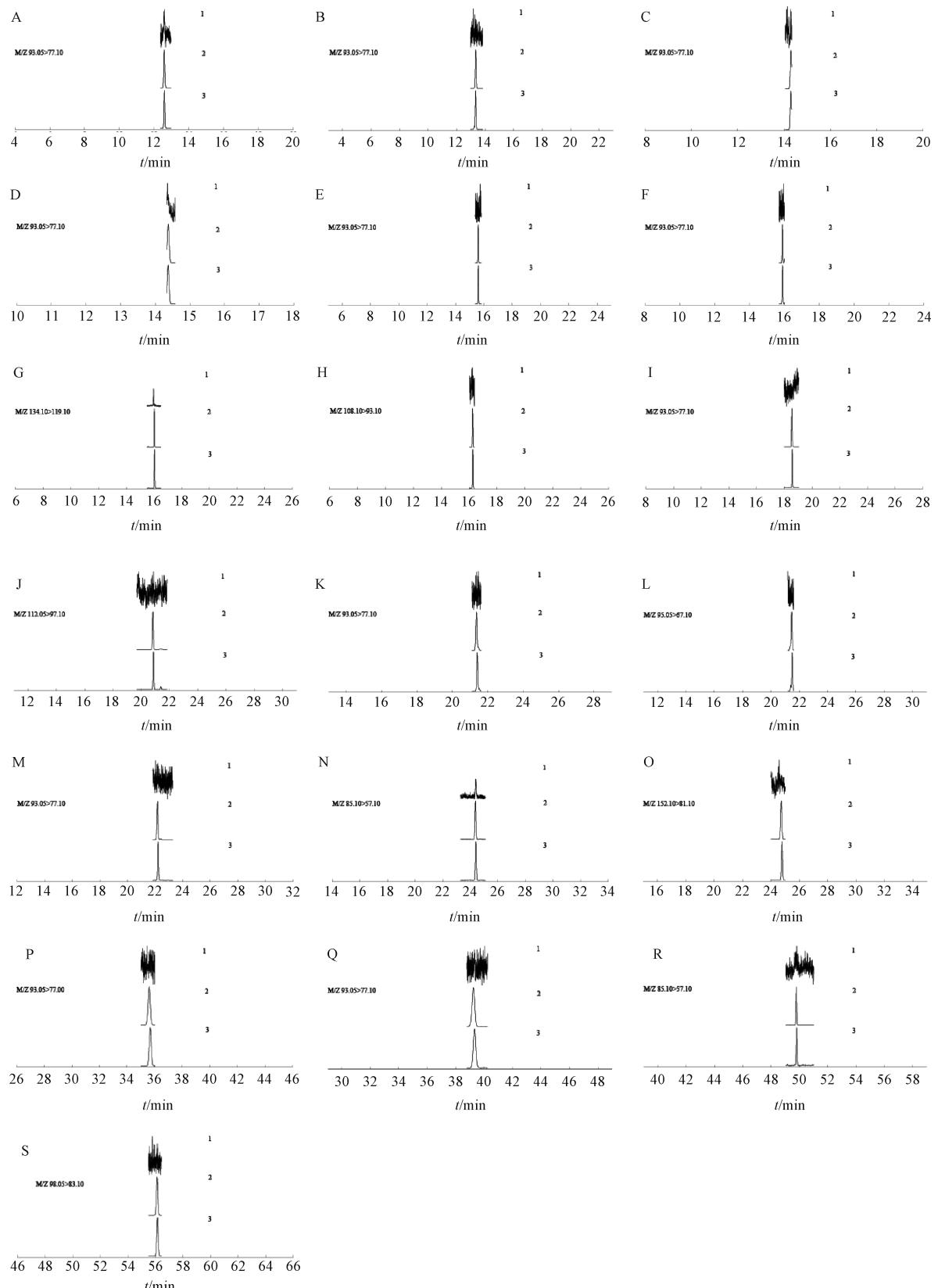
2.5 方法学考察

2.5.1 专属性试验 取对照品溶液、供试品溶液3、空白溶剂适量，在“2.4”项参数下进样测定，结果见图3。由此可知，供试品、对照品中各挥发性成分色谱峰保留时间一致，空白溶剂无干扰，表明该方法专属性良好。

2.5.2 线性关系考察 分别取“2.3.1”项下对照品溶液0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00 mL，置于10 mL量瓶中，DMF定容至刻度，摇匀，在“2.4”项参数下进样测定。以对照品质量浓度为横坐标(X)，峰面积为纵坐标(Y)进行回归，并以信噪比10:1为定量限，3:1为检测限，结果见表4，可知各挥发性成分在各自范围内线性关系良好。

2.5.3 精密度试验 取“2.5.2”项下第3份线性对照品溶液适量，在“2.4”项参数下进样测定6次，测得各挥发性成分峰面积RSD分别为 α -蒎烯2.92%、莰烯2.58%、桧烯2.73%、 β -蒎烯2.70%、 α -松油烯2.04%、(+)-柠檬烯2.51%、对伞花烃2.77%、桉叶油醇2.89%、芳樟醇2.85%、(-)-薄荷酮2.71%、4-萜烯醇2.55%、薄荷脑1.64%、 α -松油醇2.09%、十三烷2.82%、胡薄荷酮2.75%、反式石竹烯2.24%、 α -石竹烯2.81%、十六烷2.60%、广藿香醇2.76%，表明仪器精密度良好。

2.5.4 重复性试验 取同一批本品6份，按“2.3.2”项下方法制备供试品溶液，在“2.4”项参数下进样测定，测得各挥发性成分峰面积RSD



注: A~S 分别为 α -蒎烯、莰烯、桧烯、 β -蒎烯、 α -松油烯、(+)-柠檬烯、对伞花烃、桉叶油醇、芳樟醇、(-)-薄荷酮、4-蒈烯醇、薄荷脑、 α -松油醇、十三烷、胡薄荷酮、反式石竹烯、 α -石竹烯、十六烷、广藿香醇。1 为溶剂，2 为对照品，3 为供试品。

图3 各挥发性成分 GC-MS/MS 图

Fig. 3 GC-MS/MS patterns of various volatile components

表4 各挥发性成分线性关系

Tab. 4 Linear relationships of various volatile components

挥发性成分	回归方程	r	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	检测限/($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	定量限/($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)
α -蒎烯	$Y=242.447X+40.057$	0.9998	0.38~15.11	2.32	7.72
莰烯	$Y=197.384X+4.073.10$	0.9998	0.04~1.50	3.25	10.82
桧烯	$Y=174.242X+20.855$	0.9998	0.20~8.01	1.34	4.45
β -蒎烯	$Y=277.628X+21.463$	0.9999	0.30~11.87	0.69	2.32
α -松油烯	$Y=147.454X+1.800.40$	0.9998	0.03~1.22	116.25	387.50
(+)-柠檬烯	$Y=104.050X+4.014.30$	0.9999	0.65~25.92	193.43	644.78
对伞花烃	$Y=317.211X+29.985$	0.9999	0.30~12.16	1.02	3.38
桉叶油醇	$Y=105.606X+71.339$	0.9999	1.99~79.69	1.35	4.51
芳樟醇	$Y=91.077X-1.325.30$	0.9996	0.16~6.39	6.23	20.75
(-) -薄荷酮	$Y=88.075X-839.94$	0.9999	0.26~10.53	1.59	5.29
4-萜烯醇	$Y=90.807X+1.851.70$	0.9997	0.17~6.96	6.58	21.94
薄荷脑	$Y=59.733X-1.833.20$	0.9996	0.15~5.50	8.79	29.30
α -松油醇	$Y=99.543X-124.66$	0.9998	0.10~3.84	7.48	24.94
十三烷	$Y=16.357X+297.18$	0.9998	0.08~3.30	9.18	30.60
胡薄荷酮	$Y=79.147X-4.875.50$	0.9992	0.14~5.70	6.42	21.39
反式石竹烯	$Y=44.046X-1.806.80$	0.9996	0.19~7.59	18.72	62.40
α -石竹烯	$Y=178.874X-6.667.10$	0.9996	0.12~4.85	7.90	26.33
十六烷	$Y=16.416X+363.75$	0.9995	0.02~0.83	6.43	21.43
广藿香醇	$Y=105.815X+1.843$	0.9999	0.13~5.16	4.50	15.01

分别为 α -蒎烯 2.22%、莰烯 1.54%、桧烯 2.20%、 β -蒎烯 2.19%、 α -松油烯 2.63%、(+) -柠檬烯 2.42%、对伞花烃 2.60%、桉叶油醇 2.77%、芳樟醇 2.85%、(-) -薄荷酮 2.95%、4-萜烯醇 2.71%、薄荷脑 2.37%、 α -松油醇 2.58%、十三烷 2.91%、胡薄荷酮 2.91%、反式石竹烯 2.89%、 α -石竹烯 2.90%、十六烷 1.97%、广藿香醇 2.88%，表明该方法重复性良好。

2.5.5 稳定性试验 取“2.3.2”项下供试品溶液适量，于 0、4、8、12、24、48 h 在“2.4”项参数下进样测定，测得各挥发性成分峰面积 RSD 分别为 α -蒎烯 4.76%、莰烯 4.51%、桧烯 4.87%、 β -蒎烯 4.69%、 α -松油烯 4.13%、(+) -柠檬烯 4.81%、对伞花烃 4.92%、桉叶油醇 4.81%、芳樟醇 4.71%、(-) -薄荷酮 4.76%、4-萜烯醇 4.61%、薄荷脑 4.93%、 α -松油醇 4.40%、十三烷 4.28%、胡薄荷酮 4.89%、反式石竹烯 4.97%、 α -石竹烯 4.66%、十六烷 2.77%、广藿香醇 4.97%，表明溶液在 48 h 内稳定性良好。

2.5.6 加样回收率试验 取各挥发性成分含量已知的本品 6 份，加入适量对照品溶液，按“2.3.2”项下方法制备供试品溶液，在“2.4”项参数下进样测定，计算回收率。结果，各挥发性成分平均加样回收率分别为 α -蒎烯 94.46%、莰烯 98.53%、桧烯 91.75%、 β -蒎烯 93.07%、 α -松油烯 90.24%、(+) -柠檬烯 89.94%、对伞花烃

106.53%、桉叶油醇 99.09%、芳樟醇 87.59%、(-) -薄荷酮 94.75%、4-萜烯醇 102.95%、薄荷脑 100.74%、 α -松油醇 93.80%、十三烷 87.78%、胡薄荷酮 86.81%、反式石竹烯 89.09%、 α -石竹烯 84.43%、十六烷 113.31%、广藿香醇 89.29%，RSD 分别为 3.62%、6.01%、9.15%、5.06%、4.62%、2.81%、1.00%、3.96%、4.91%、5.47%、5.86%、4.62%、4.73%、4.16%、5.69%、7.64%、4.45%、4.72%、4.24%。

2.5.7 样品含量测定 取 3 批样品，按“2.3.2”项下方法制备供试品溶液，在“2.4”项参数下进样测定，计算含量，结果见表 5。

3 讨论

3.1 分析方法优化 本实验首先在 Q3Scan (m/z 45~500) 模式下选取丰度最大的离子作为母离子，进行 Q1SIM-Q3Scan 产物离子扫描，并分别以 2 个丰度最高者作为定量、定性离子。然后，在 MRM 模式下对母离子作不同能量 (3~45 V, 间隔 2 V) 离子对考察，以丰度为评判指标，筛选最优碰撞能量。

3.2 挥发油、药材粉末正己烷提取部位成分比较 在挥发油中共鉴定出 50 个化合物，包括萜类 41 个 (占比 89.11%)、脂肪族 7 个 (占比 10.55%)、芳香族 2 个 (占比 0.29%)；在药材粉末正己烷提取部位中共鉴定出 25 个，包括萜类 15 个 (88.32%)、脂肪族 9 个 (11.13%)、芳香族 1 个

表5 各挥发性成分含量测定结果 (mg/mL)

Tab. 5 Results for content determination of various volatile components (mg/mL)

挥发性成分	批号			平均值
	202106291	202103082	202101233	
α-蒎烯	31.00	30.23	30.53	30.59
莰烯	2.78	2.54	2.77	2.70
桧烯	16.81	16.52	17.31	16.88
β-蒎烯	27.37	27.14	26.04	26.85
α-松油烯	6.02	5.74	6.21	5.99
(+)-柠檬烯	60.66	58.80	55.15	58.20
对伞花烃	35.33	28.94	30.78	31.68
桉叶油醇	186.25	179.87	185.35	183.83
芳樟醇	15.11	15.40	15.19	15.24
(-)-薄荷酮	22.55	24.76	29.30	25.54
4-萜烯醇	20.00	16.52	19.01	18.51
薄荷脑	16.04	14.62	14.78	15.15
α-松油醇	9.93	8.92	9.30	9.38
十三烷	6.60	7.25	6.52	6.79
胡薄荷酮	20.41	15.22	14.00	16.54
反式石竹烯	18.91	17.96	21.23	19.37
α-石竹烯	12.68	11.95	13.23	12.62
十六烷	1.51	1.52	1.88	1.64
广藿香醇	14.17	11.87	14.35	13.46

(0.55%)，即两者均以萜类为主，脂肪族较少，后续可通过LC-MS等手段进一步补充相关信息。

3.3 主要成分药味归属 本实验查阅相关文献，对主要成分进行药味归属，发现含量最高的桉叶油醇同时归属于岗松^[9]、大叶桉叶^[9]，具有抗氧化^[19]、抗炎^[20]等作用，对治疗支气管炎具有良好的疗效^[21]；(+)-柠檬烯来源于连翘^[12]、青蒿^[13]，能减轻大鼠气道炎症与黏液分泌^[22]，对支气管炎具有潜在疗效；广藿香^[15]中的广藿香醇能通过抑制IκB-α、NF-κB磷酸化来缓解LPS诱导急性肺损伤^[23]。但部分成分可能来源于药材配伍后的相互作用（如氧化还原、水解、增溶助溶等反应^[24]），未能完全归属，需进一步研究。

4 结论

本实验首次采用GC-MS/MS法鉴定银胡感冒散中挥发性成分，并测定α-蒎烯、莰烯、桧烯、β-蒎烯、α-松油烯、(+)-柠檬烯、对伞花烃、桉叶油醇、芳樟醇、(-)-薄荷酮、4-萜烯醇、薄荷脑、α-松油醇、十三烷、胡薄荷酮、反式石竹烯、α-石竹烯、十六烷、广藿香醇的含量，该方法准确度高，稳定性、重复性良好，可为该方后续研究奠定基础，也能为其质量控制提供依据。

参考文献：

[1] 赵志强, 海 喻, 吴云超, 等. 傣药内服配合银胡感冒散贴

- 治疗小儿肺炎临床体会[J]. 基层中医药, 2023, 2(12): 42-45.
- [2] 广西壮族自治区食品药品监督管理局. 广西壮族自治区壮药质量标准(2008年版)(第1卷)[S]. 南宁: 广西科学技术出版社, 2008.
- [3] 广西壮族自治区食品药品监督管理局. 广西壮族自治区壮药质量标准(2011年版)(第2卷)[S]. 南宁: 广西科学技术出版社, 2011.
- [4] 周 军, 何 飞, 韦桂宁, 等. 银胡感冒海绵剂解热、抗炎、镇痛作用的实验研究[J]. 中国药师, 2010, 13(8): 1078-1081.
- [5] 周 军, 何 飞, 韦桂宁, 等. 银胡感冒海绵剂主要药效学实验研究[J]. 时珍国医国药, 2011, 22(7): 1651-1653.
- [6] 付勇华. 2019-2020年冬春季节深圳地区儿童流行性感冒中医证候分析[D]. 沈阳: 中国医科大学, 2021.
- [7] 束雅春, 段 煜, 陈亚军, 等. 薄荷-荆芥药对与单味药挥发性成分分析及体外抑菌作用比较[J]. 中国实验方剂学杂志, 2019, 25(7): 6-13.
- [8] 陈在敏. 薄荷素油特征图谱的研究及多组分含量测定[J]. 药物分析杂志, 2011, 31(10): 1957-1960.
- [9] 陈 锋, 李 嘉, 柴 玲, 岗松、大叶桉及其药对中挥发油透皮成分的气相色谱-质谱联用分析[J]. 药物分析杂志, 2018, 38(11): 1939-1944.
- [10] 谷 瑶, 梁忠云, 陈松武, 等. 广西野生艾叶挥发油成分的GC-MS分析[J]. 南方农业, 2020, 14(28): 13-15.
- [11] 程梦娟, 耿晓桐, 龚海燕, 等. 基于GC-MS的荆芥和荆芥穗饮片挥发油中化学成分特征分析[J]. 天然产物研究与开发, 2021, 33(3): 362-372.
- [12] 封 燐, 石 欢, 杨贵雅, 等. 基于GC-MS与化学计量学的不同采收时期连翘挥发油类成分动态变化研究[J]. 中国中药杂志, 2022, 47(1): 54-61.
- [13] 王祥哲, 郑 刹, 刘 扬, 等. 青蒿挥发油的化学成分、生物活性及应用的研究进展[J]. 西北药学杂志, 2024, 39(6): 247-257.
- [14] 刘恃君, 陆玉爱, 李 利, 等. 山银花油GC-MS及LC-MS的全成分表征及体外抗炎和抗氧化活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2023, 35(11): 1842-1856.
- [15] 陈 琳, 梁咏倩, 宋粉云. 药对广藿香-陈皮的挥发油提取工艺及其化学成分的GC-MS研究[J]. 广东药学院学报, 2015, 31(2): 190-197.
- [16] 张心一, 江汉美, 成 立, 等. HS-SPME-GC-MS分析柴胡、白芍配伍前后挥发性组分变化规律[J]. 天然产物研究与开发, 2023, 35(11): 1907-1914; 1928.
- [17] 龚 敏, 卢金清, 刘 佳. HS-SPME-GC-MS分析桔梗及其炮制品的挥发性成分[J]. 中华中医药杂志, 2020, 35(3): 1462-1465.
- [18] Liu J J, Liang Y, Zhang Y, et al. GC-MS profile of Hua-Feng-Dan and RNA-seq analysis of induced adaptive responses in the liver[J]. Front Pharmacol, 2022, 13: 730318.
- [19] Liu Z N, Gan S Q, Fu L Y, et al. 1, 8-Cineole ameliorates diabetic retinopathy by inhibiting retinal pigment epithelium ferroptosis via PPAR-γ/TXNIP pathways[J]. Biomed Pharmacother,

- 2023, 164: 114978.
- [20] Ma S, Yang B, Du Y, et al. 1, 8-Cineole ameliorates colon injury by downregulating macrophage M1 polarization via inhibiting the HSP90-NLRP3-SGT1 complex[J]. *J Pharm Anal*, 2023, 13(9): 984-998.
- [21] Matthys H, De Mey C, Carls C, et al. Efficacy and tolerability of myrtol standardized in acute bronchitis. A multi-centre, randomised, double-blind, placebo-controlled parallel group clinical trial vs. cefuroxime and ambroxol[J]. *Arzneimittelforschung*, 2000, 50(8): 700-711.
- [22] Qiu X Y, Yan L S, Kang J Y, et al. Eucalyptol, limonene and pinene enteric capsules attenuate airway inflammation and obstruction in lipopolysaccharide-induced chronic bronchitis rat model via TLR4 signaling inhibition[J]. *Int Immunopharmacol*, 2024, 129: 111571.
- [23] Yu J L, Zhang X S, Xue X, et al. Patchouli alcohol protects against lipopolysaccharide-induced acute lung injury in mice[J]. *J Surg Res*, 2015, 194(2): 537-543.
- [24] Marongiu B, Piras A, Porcedda S, et al. Chemical composition of the essential oil and supercritical CO₂ extract of *Commiphora myrrha* (Nees) Engl. and of *Acorus calamus* L[J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(20): 7939-7943.

基于HPLC指纹图谱及含量测定完善复方鱼腥草片质量

艾光丽^{1,2}, 王欣^{1,2}, 李及^{1,2}, 李婷婷^{1,2*}, 罗霄^{1,2*}, 马双成^{3,4}

(1. 成都市药品检验研究院, 四川成都 610045; 2. 国家药品监督管理局中药材质量监测评价重点实验室, 四川成都 610045; 3. 国家药典委员会, 北京 100061; 4. 药品监管科学全国重点实验室, 北京 100061)

摘要: 目的 完善复方鱼腥草片质量。方法 建立HPLC指纹图谱, 测定新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、连翘酯苷I、连翘酯苷A、槲皮苷、3, 5-O-二咖啡酰奎宁酸、4, 5-O-二咖啡酰奎宁酸、黄芩苷、千层纸素A-7-O-β-D-葡萄糖醛酸苷、汉黄芩苷、黄芩素的含量。分析采用Waters XBridge C₁₈色谱柱 (4.6 mm×250 mm, 5 μm); 流动相乙腈-0.1%磷酸, 梯度洗脱; 体积流量1.0 mL/min; 柱温30 °C; 检测波长327 nm。再进行主成分分析、正交偏最小二乘法判别分析。结果 22批样品指纹图谱中有21个共有峰, 相似度大于0.85。12种成分在各自范围内线性关系良好 ($R^2 \geq 0.9998$), 平均加样回收率93.68%~101.16%, RSD 0.95%~2.35%。黄芩苷、汉黄芩苷、连翘酯苷A为质量差异成分。结论 该方法简便准确, 可为全面控制复方鱼腥草片质量提供依据。

关键词: 复方鱼腥草片; 质量完善; HPLC指纹图谱; 含量测定; 主成分分析; 正交偏最小二乘法判别分析

中图分类号: R927.2

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2025)11-3548-07

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2025.11.003

Quality improvement of Compound Yuxingcao Tablets based on HPLC fingerprints and content determination

AI Guang-li^{1,2}, WANG Xin^{1,2}, LI Ji^{1,2}, LI Ting-ting^{1,2*}, LUO Xiao^{1,2*}, MA Shuang-cheng^{3,4}

(1. Chengdu Municipal Institute for Drug Control, Chengdu 610045, China; 2. National Medical Products Administration Key Laboratory for Quality Monitoring and Evaluation of Chinese Medicinal Materials, Chengdu 610045, China; 3. Chinese Pharmacopoeia Commission, Beijing 100061, China; 4. State Key Laboratory for Drug Regulatory Science, Beijing 100061, China)

ABSTRACT: AIM To improve the quality of Compound Yuxingcao Tablets. **METHODS** The HPLC fingerprints were established, after which the contents of neochlorogenic acid, chlorogenic acid, cryptochlorogenic acid, forsythoside I, forsythoside A, quercitrin, 3, 5-O-dicaffeoylquinic acid, 4, 5-O-dicaffeoylquinic acid,

收稿日期: 2025-03-14

基金项目: 国家重点研发计划-中医药现代化专项 (2023YFC3504100)

作者简介: 艾光丽 (1989—), 女, 硕士, 从事中药质量分析研究。E-mail: 1063681279@qq.com

*通信作者: 李婷婷 (1985—), 女, 硕士, 主管药师, 从事中成药分析及其质量标准研究

罗霄 (1981—), 男, 副主任中药师, 从事中药材鉴定及其质量监测评价研究。E-mail: 76209608@qq.com