

[科研报道]

藏药丽江风毛菊成分分析及含量测定

杨迪¹, 方兰兰¹, 肖玉霞², 余牧泽², 张静^{2*}, 唐策^{1,2*}
(1. 成都中医药大学药学院, 中药种质资源创新与高效利用实验室, 四川成都 611137; 2. 成都中医药大学民族医药学院, 四川成都 611137)

摘要: **目的** 分析藏药丽江风毛菊化学成分, 并测定新绿原酸、茵芋苷、东莨菪苷、绿原酸、隐绿原酸、伞形花内酯、洋茴素、东莨菪内酯含量。**方法** UPLC-Q-TOF-MS/MS 定性分析采用 Acquity UPLC HSS T3 色谱柱 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); 流动相水 (含 0.1% 甲酸)-乙腈 (含 0.1% 甲酸), 梯度洗脱; 电喷雾离子源; 正负离子扫描, 再通过 MassLynx 4.2 软件、数据库、对照品来进行鉴定。UHPLC 含量测定采用 MicroPulite HSS T3 色谱柱 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); 流动相 0.1% 磷酸-甲醇, 梯度洗脱; 体积流量 0.3 mL/min; 柱温 30 ℃; 检测波长 325 nm。**结果** 共鉴定出 13 种成分, 包括首次报道的香豆素类 4 种、酚酸类 7 种、黄酮类 1 种、其他类 1 种。8 种成分在各自范围内线性关系良好 ($r\geq 0.999\ 0$), 平均加样回收率 97.61%~100.94%, RSD 1.15%~2.84%。**结论** 该方法快速准确, 可为丽江风毛菊质量控制提供依据。
关键词: 丽江风毛菊; 成分分析; 含量测定; UPLC-Q-TOF-MS/MS; UHPLC
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2026)09-3066-09
doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2026.09.029

丽江风毛菊为菊科风毛菊属植物弯齿风毛菊 *Saussurea przewalskii* Maxim. 干燥地上部分, 藏名“公巴嘎吉”, 主产于四川、云南、西藏、甘肃、青海等高海拔地区^[1-2], 《晶珠本草》记载其性寒, 味苦、涩, 归肝、脾、肾经, 具有清热解毒、止血消肿功效, 常用于治疗新旧疮疡、皮肤感染、食物中毒等症状^[3]。近年来研究表明, 丽江风毛菊具有抗菌、抗炎、促进伤口愈合、抗氧化等多种生物活性, 为其传统应用提供了一定的科学依据^[4-5]。目前, 虽然已有研究采用 LC-MS 法完成对绵头雪莲花、长毛风毛菊等同属药材的成分分析与指纹图谱构建^[6-8], 但丽江风毛菊缺乏相关研究, 难以建立该藏药完善的质量控制标准, 制约了其进一步开发应用。

超高效液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱(UPLC-Q-TOF-MS/MS)具有高分辨、高灵敏度、快速分离等优势, 适用于中药复杂体系成分的系统表征^[9]。因此, 本研究采用该技术分析丽江风毛菊化学成分, 结合自建数据库、对照品裂解规律、保留时间进行鉴

定, 再建立 UHPLC 法测定新绿原酸、茵芋苷、东莨菪苷、绿原酸、隐绿原酸、伞形花内酯、洋茴素、东莨菪内酯含量, 旨在阐明该藏药药效物质基础, 为其质量标准化及合理开发利用提供依据。

1 材料

1.1 仪器

Waters Acquity UPLC™ 超高效液相色谱仪 (配置二元溶剂管理系统、样品管理系统)、Q-TOF 高分辨质谱仪、MassLynx 4.2 工作站 (美国 Waters 公司); Agilent 1260 Infinity II 超高效液相色谱仪 (配置四元溶剂管理系统、样品管理系统、DAD 检测器、UPLC01-1 色谱工作站) (美国 Agilent 公司); H1650-W 医用离心机 (湖南湘仪实验室仪器有限公司); 微量移液枪、BCE95I-CN 电子天平 (十万分之一) (德国 Sartorius 公司); CJ-060SD 超声波清洗器 (深圳市超洁科技实业有限公司); Rephile Genie E5 超纯水机 (上海乐枫生物科技有限公司)。

1.2 试剂与药材

茵芋苷对照品 (批号 PSD251107-864, 纯度≥98%), 购于成都普思生物科技股份有限公司。

收稿日期: 2026-06-10
基金项目: 国家重点研发计划项目 (2023YFC3504400); 四川省药品监督管理局中药 (民族药) 标准提升项目 (N5100012024000571)
作者简介: 杨迪 (2001—), 女, 硕士在读, 从事中药物质基础及其质量评价研究。E-mail: yangdi@stu.cdutcm.edu.cn
* 通信作者: 张静 (1982—), 女, 博士, 教授, 硕士生导师, 从事中药、民族药药效及其物质基础研究。E-mail: zhangjing1@cdutcm.edu.cn
唐策 (1987—), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 从事中药、民族药质量控制及其药效物质基础研究。E-mail: tangce@cdutcm.edu.cn

限公司；绿原酸对照品（批号 MUST-21030304，纯度 $\geq 98\%$ ），购于成都曼思特生物科技有限公司；伞形花内酯对照品（批号 J07HB172384，纯度 $\geq 98\%$ ），购于上海源叶生物科技有限公司；新绿原酸、东莨菪苷、东莨菪内酯、洋蓟素对照品（批号 DSTDX001505、DSTDD005601、DST210930-064、DSTDE000503，纯度 $\geq 98\%$ ），均购于成都德思特生物科技有限公司；隐绿原酸对照品（批号

17061401，纯度 $\geq 98\%$ ），购于成都普菲德生物技术有限公司。乙腈、甲醇（色谱纯），均购于美国 Sigma 公司；磷酸（色谱纯），购于美国 Thermo Fisher Scientific 公司；其他试剂均为分析纯；水为超纯水。

丽江风毛菊共 14 批，经成都中医药大学唐策副教授鉴定为菊科风毛菊属植物丽江风毛菊 *Saussurea przewalskii* Maxim. 的干燥地上部分，具体见表 1。

表 1 丽江风毛菊信息

编号	来源	批号	采收时间	编号	来源	批号	采收时间
S1	甘孜州藏医院	22071301	2022 年 7 月 13 日	S8	甘孜州九龙县	24092904	2024 年 9 月 29 日
S2	甘孜州藏医院	24071501	2024 年 7 月 15 日	S9	甘孜州九龙县	24092905	2024 年 9 月 29 日
S3	甘孜州藏医院	24071502	2024 年 7 月 15 日	S10	甘孜州九龙县	24092906	2024 年 9 月 29 日
S4	甘孜州藏医院	24071503	2024 年 7 月 15 日	S11	甘孜州九龙县	24092907	2024 年 9 月 29 日
S5	甘孜州九龙县	24092901	2024 年 9 月 29 日	S12	甘孜州九龙县	24092908	2024 年 9 月 29 日
S6	甘孜州九龙县	24092902	2024 年 9 月 29 日	S13	德格县藏医院	24092709	2024 年 9 月 27 日
S7	甘孜州九龙县	24092903	2024 年 9 月 29 日	S14	德格县藏医院	24092710	2024 年 9 月 27 日

2 方法与结果

2.1 定性分析 采用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 法。

2.1.1 色谱条件 Acquity UPLC[®] HSS T3 色谱柱（2.1 mm×100 mm，1.8 μm ）；流动相水（含 0.1% 甲酸，A）-乙腈（含 0.1% 甲酸，B），梯度洗脱（0~6 min，2%~22% B）；体积流量 0.4 mL/min；进样量 1 μL 。

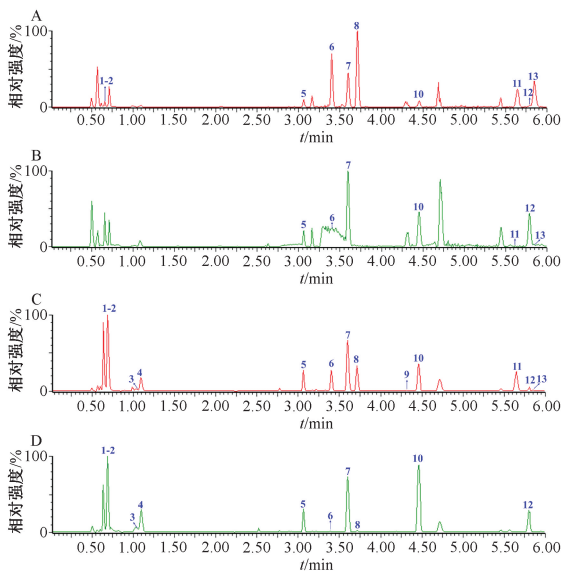
2.1.2 质谱条件 Waters SYNAPT G2 HDMS 系统；电喷雾离子源（ESI），温度 150 $^{\circ}\text{C}$ ；雾化器、锥孔气氮气；反向锥孔气体积流量 50 L/h；脱溶剂气温度 450 $^{\circ}\text{C}$ ，体积流量 800 L/h；样品锥空电压 40、-40 V；萃取锥空电压 4 V；毛细管电压 3.0、-2.5 kV；扫描时间 0.3 s，扫描间隔 0.02 s；扫描范围 100~1 200 Da；锁定质量数（亮氨酸脑啡肽）正离子模式 m/z 556.277 1 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$ ，负离子模式 m/z 554.261 5 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$ ，所得数据由 MassLynx V4.2 质谱工作站收集。

2.1.3 对照品溶液制备 精密称取各对照品适量，置于 5 mL 量瓶中，甲醇溶解并稀释至刻度，摇匀，制成各成分质量浓度均为 1.000 0 mg/mL 的储备液，取适量，置于量瓶中，甲醇稀释并定容至刻度，制成各成分质量浓度均约为 50 $\mu\text{g/mL}$ 的溶液，即得。

2.1.4 供试品溶液制备 精密称取药材粉末（过 3 号筛）0.5 g，置于具塞锥形瓶中，精密加入 50 mL 50% 甲醇，密塞，称定质量，超声提取 30 min，提取液冷却至室温，50% 甲醇补足减失的质量，摇匀，

转移至离心管中，13 000 r/min 离心 15 min，取上清液，0.22 μm 微孔滤膜过滤，取滤液，即得。

2.1.5 成分分析 取供试品溶液适量，在“2.1.1”“2.1.2”项条件下进样测定，基峰离子流图见图 1，并采用 MassLynx 进行鉴定。首先，检索相关文献和网站（CNKI、Web of Science、PubMed、SciFinder 等），建立数据库，包括名称、分子式和化学结构文件，再比对相关对照品和文献，归纳其裂解规律及诊断离子。



注：A、B 为正离子模式，C、D 为负离子模式。A、C 为 7 月采收，B、D 为 9 月采收。

图 1 丽江风毛菊基峰离子流图

结果，共鉴定出 13 种成分，其中首次发现的香豆素类 4 种（茵芋苷、东莨菪苷、伞形花内酯、东莨菪内酯）、酚酸类 7 种（奎宁酸、柠檬酸、异柠檬酸、新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、洋蓟素）、黄酮类 1 种（芦丁）、其他类 1 种（蔗糖），具体见表 2。

表 2 丽江风毛菊化学成分鉴定结果

编号	t_{R}/min	化合物	分子式	准分子离子 m/z	误差 ($\times 10^{-6}$)	主要碎片离子 m/z	文献
1	0.68	蔗糖	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	343.124 0 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$	0	685.243 2, 365.106 4, 325.113 7, 163.060 5, 145.049 7, 127.038 8	[10]
				341.108 2 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$	-0.6	683.223 5, 387.113 2, 377.085 1, 179.055 3, 161.045 7, 143.034 6	[11]
2	0.68	奎宁酸	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$	193.071 2 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$	0	175.021 8, 157.017 3, 129.053 7	
				191.055 5 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$	-0.5	173.045 3, 155.034 3, 137.023 3, 127.039 8	
3	1.03	柠檬酸	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	191.019 2 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$	0	173.008 5, 129.017 6, 111.008 3	[12]
4	1.09	异柠檬酸	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	191.018 9 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$	-1.6	173.006 9, 129.019 0, 117.021 6, 111.007 2	[12]
5	3.06	新绿原酸*	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9$	355.102 3 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$	-1.7	709.197 8, 377.081 8, 193.092 6, 163.038 5, 145.028 9, 135.044 3	[13]
				353.087 8 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$	1.4	707.182 6, 191.055 4, 179.034 5, 173.044 3, 135.044 0	
6	3.40	茵芋苷*	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_8$	325.091 9 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$	-1.2	649.179 6, 347.075 1, 275.048 1, 195.090 6, 163.038 4, 135.040 3	[14]
				323.077 2 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$	1.5	369.083 3, 273.033 6, 193.076 3, 161.023 7, 133.029 3	
7	3.58	绿原酸*	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9$	355.103 0 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$	0.3	709.189 1, 377.084 9, 193.083 2, 163.038 4, 135.045 4	[13]
				353.087 5 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$	0.6	707.182 9, 191.055 7, 179.035 0, 173.046 2, 161.024 3, 135.044 7	
8	3.71	东莨菪苷*	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9$	355.102 8 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$	-0.3	709.200 3, 377.068 1, 193.050 6, 178.026 6, 150.032 1, 122.036 5	[15]
				353.087 9 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$	1.7	399.093 4, 191.035 8, 176.010 8, 148.016 3, 120.020 5, 104.026 2	
9	4.19	隐绿原酸*	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9$	353.087 6 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$	0.8	707.183 1, 191.051 6, 179.034 6, 173.045 1, 161.023 7, 135.044 1	[13]
10	4.43	洋蓟素*	$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$	517.134 1 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$	-1.0	1 033.261 8, 499.123 6, 355.103 5, 337.092 4, 193.048 5, 181.050 5, 163.039 1, 137.048 5	
				515.120 5 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$	2.9	1 031.247 4, 353.087 9, 335.077 6, 191.055 9, 179.034 6, 173.045 4, 135.044 3	[16]
11	5.64	伞形花内酯*	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$	163.040 0 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$	3.1	145.027 1, 135.042 2, 119.050 0, 107.048 8	[17]
				161.023 7 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$	-1.2	133.029 1, 117.033 7, 105.031 1	
12	5.80	芦丁*	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$	611.161 3 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$	0.2	633.169 9, 303.050 2, 285.542 3, 275.042 9, 153.018 6, 151.032 3	[18-19]
				609.146 2 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$	1.0	301.034 4, 300.027 7, 273.035 1, 271.025 5, 179.036 1, 151.003 6	
13	5.86	东莨菪内酯*	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$	193.049 9 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$	-1.0	215.032 3, 178.026 5, 165.058 9, 150.031 3, 137.059 8, 122.036 1	[7]
				191.034 6 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$	1.0	176.011 4, 162.030 6, 148.017 7, 120.020 9, 104.029 5	

注：* 表示与对照品比对。

2.2 质谱裂解规律研究

2.2.1 苯丙素类 共鉴定出 4 种，主要为咖啡酸衍生物及简单香豆素类。在负离子模式下，该类化合物的一级质谱主要呈现 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$ 、 $[\text{M}+\text{HCOO}]^{-}$ 等特征峰，而二级质谱进一步揭示其裂解规律，即糖基取代基发生逐步裂解，最终产生去糖基化的苷元母核碎片。

以化合物 8 为例，其保留时间为 3.71 min，负离子模式下准分子离子峰为 m/z 353.087 9 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$ ，分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9$ ，具有 3 个同分异构体，分别为化合物 5、7、9。该化合物一级质谱图中存在特征碎片离子 m/z 399.093 4、176.011 1，是与其他同分异构体区分的关键；二级质谱图中显示碎

片离子 m/z 191.035 8、176.010 8、148.016 3、120.020 5，推断它首先失去一分子甲酸，得到准分子离子峰 m/z 353.087 9 $[\text{M}-\text{H}]^{-}$ ，再丢失一分子中性葡萄糖基，生成碎片离子 m/z 191.035 8 $[\text{M}-\text{H}-\text{Glc}]^{-}$ 。东莨菪内酯离子通过两条路径来进一步裂解，一条为甲氧基裂解，丢失一个甲基自由基（ CH_3 ， $\Delta m = 15$ ），生成 m/z 176.010 8 $[\text{M}-\text{H}-\text{Glc}-\text{CH}_3]^{-}$ ，验证 6-甲氧基-7-羟基的邻位取代模式；另一条为母核重排，通过逆狄尔斯-阿尔德反应来开环，生成类别特征离子 m/z 135.044 1，验证香豆素母核骨架，两者是与绿原酸类区分的决定性依据，并且碎片离子 m/z 148.016 3、120.020 5 分别由 m/z 176.010 8 脱去一分子、二分子 CO 产

生。综上所述，化合物 **8** 为东莨菪苷，其质谱图及裂解途径见图 2。

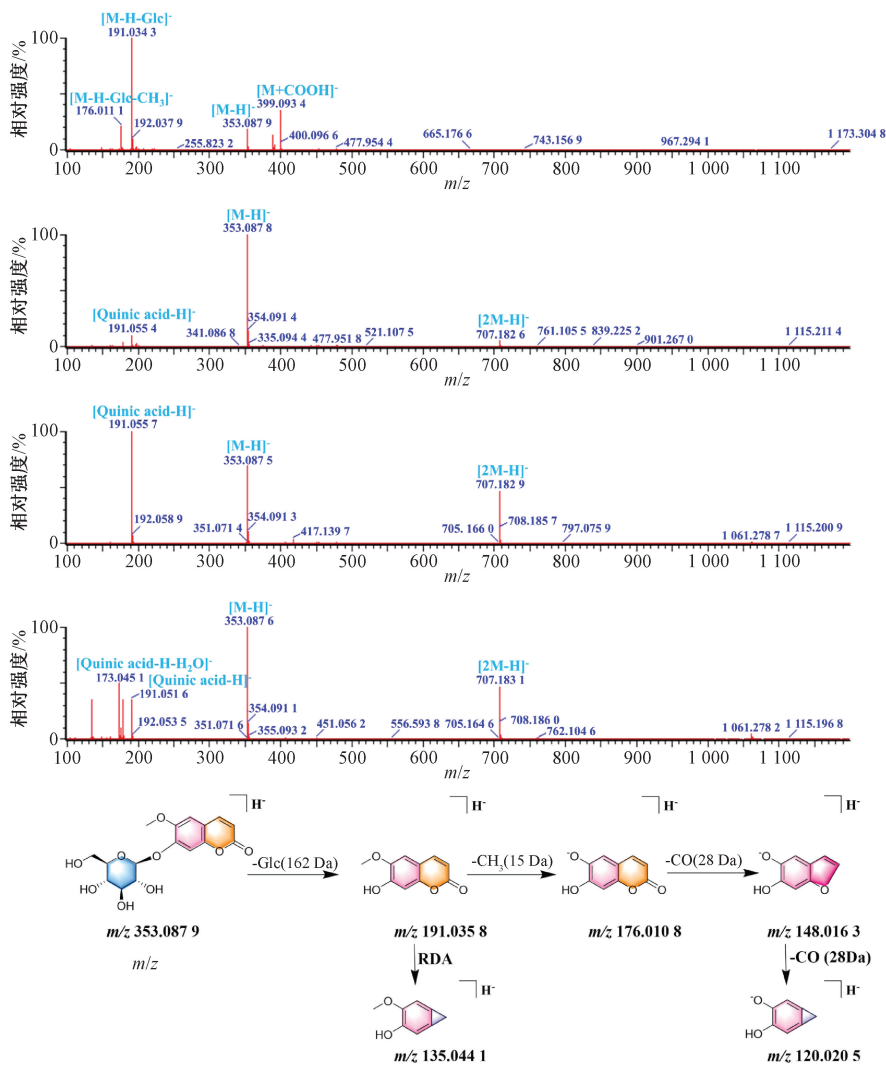


图 2 东莨菪苷及其同分异构体质谱图及其裂解途径

2.2.2 酚酸类 共鉴定出 7 种。在负离子模式下，该类化合物一级质谱主要呈现去质子化离子 $[M-H]^-$ 及其二聚体离子 $[2M-H]^-$ ；二级质谱揭示咖啡酰奎宁酸类化合物特征裂解规律，即其酰基侧链从协同断裂逐步过渡为分步裂解，最终裂解生成奎宁酸核心骨架，并产生 m/z 191.055 7 等特征碎片离子，以化合物 **7**、**10** 为例。

化合物 **7** 保留时间为 3.58 min，负离子模式下准分子离子峰为 m/z 353.087 5 $[M-H]^-$ ，分子式为 $C_{16}H_{18}O_9$ 。二级质谱图中显示碎片离子 m/z 191.055 7、179.035 0、173.046 2、135.044 7，推断它首先失去一个咖啡酰基，生成特征碎片离子 m/z 191.055 7 $[quinic\ acid-H]^-$ ，再中性丢失一分子 H_2O ，生成碎片离子 m/z 173.046 2 $[quinic\ acid-H-H_2O]^-$ ； m/z 353.087 5 的酯键还可发生异裂伴

随重排，丢失一个脱水奎宁酸内酯，生成碎片离子 m/z 179.035 0 $[caffeic\ acid-H]^-$ ，并且容易中性丢失羧基 (CO_2 ， $\Delta m = 44$)，生成特征碎片离子 m/z 135.044 7 $[caffeic\ acid-H-CO_2]^-$ 。综上所述，化合物 **5** 为新绿原酸，化合物 **7** 为绿原酸，化合物 **9** 为隐绿原酸。

化合物 **10** 保留时间为 4.43 min，在一级质谱图中显示离子峰 m/z 1 031.247.4、515.120 5、353.087 9；二级质谱图中离子峰 m/z 1 031.247.4 强度减弱，即为 $[2M-H]^-$ 离子峰，而 m/z 515.120 5 为 $[M-H]^-$ 准分子离子峰， m/z 353.087 9 为源内裂解碎片，分子式为 $C_{25}H_{24}O_{12}$ 。在二级质谱图中，除了绿原酸碎片离子 m/z 353.087 5、191.055 7、179.035 0、173.046 2、135.044 7 外，还检测到特征碎片 m/z 335.077 6 $[M-H-Caffeoyl-H_2O]^-$ 。综上所述，化合

物 **10** 为洋蓟素，其质谱图及裂解途径见图 3。

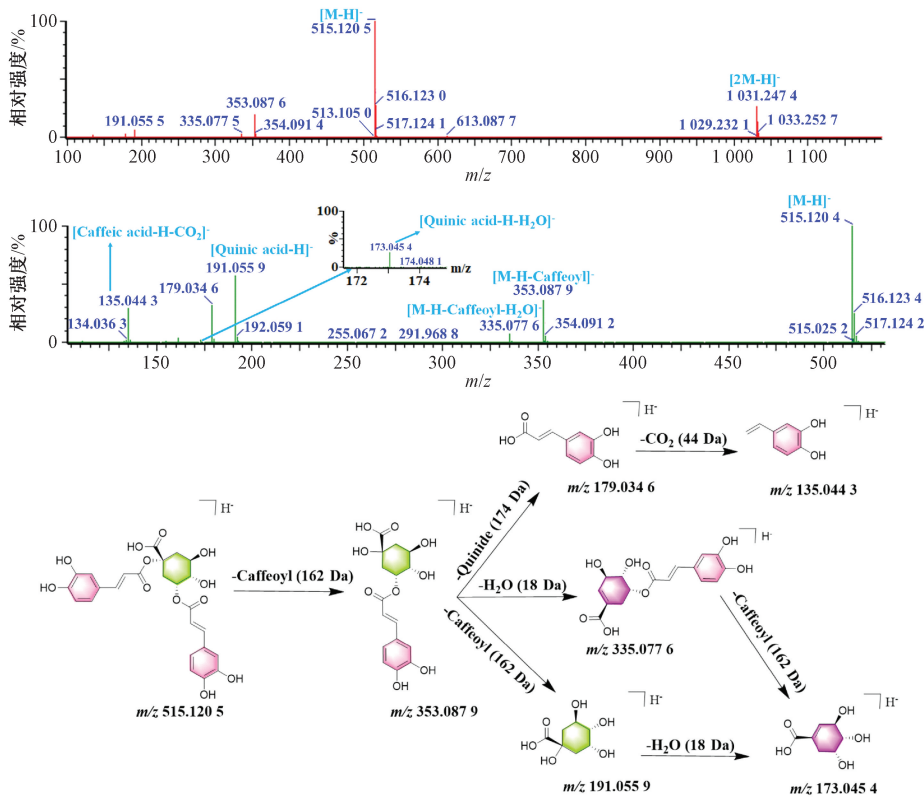


图 3 洋蓟素质谱图及其裂解途径

2.2.3 黄酮类 共鉴定出 1 种。在负离子模式下，该类化合物一级质谱图中以去质子化分子离子 $[M-H]^-$ 为主要特征峰；二级质谱图中其糖基取代基逐渐裂解，在持续施加碰撞能量的条件下可完全脱落，从而得到黄酮母核。

化合物 **12** 保留时间为 5.80 min，负离子模式下其准分子离子峰为 m/z 609.1462 $[M-H]^-$ ，分子式为 $C_{27}H_{30}O_{16}$ ；二级质谱图中显示碎片离子 m/z 301.0344、300.0277、273.0351、271.0255、179.0361、151.0036，推断它首先失去芸香糖，生成碎片离子 m/z 301.0344 $[M-H-Glc-Rha]^-$ ，再脱去一个氢，产生碎片离子 m/z 300.0277 $[M-H-Glc-Rha-H]^-$ 。槲皮素苷元 (m/z 301.0344) 脱去一个中性碎片-CO 或 H_2CO ，或发生 RDA 反应，产生特征碎片离子 m/z 273.0351 $[M-H-Glc-Rha-CO]^-$ 、271.0255 $[M-H-Glc-Rha-CH_2O]^-$ 、179.0361 $[M-H-Glc-Rha-C_6H_2O_3]^-$ 、151.0036 $[M-H-Glc-Rha-C_8H_6O_3]^-$ 、107.0137 $[M-H-Glc-Rha-C_9H_6O_5]^-$ 。综上所述，鉴定化合物 **12** 为芦丁，其质谱图及裂解途径见图 4。

2.3 含量测定 采用 UHPLC 法。

2.3.1 色谱条件 MicroPulite HSS T3 色谱柱(2.1 mm×100 mm，1.8 μ m)；流动相 0.1% 磷酸 (A) - 甲醇(B)，梯度洗脱(0~15 min，15% B；15~30 min，15%~21% B)；体积流量 0.3 mL/min；柱温 30 $^{\circ}C$ ；检测波长 325 nm；进样量 1 μ L。色谱图见图 5。

2.3.2 对照品溶液制备 精密称取各对照品适量，置于 10 mL 量瓶中，甲醇溶解并稀释至刻度，摇匀，制成质量浓度均为 1.0000 mg/mL 的储备液，精密吸取适量，置于 10 mL 量瓶中，甲醇稀释至刻度，摇匀，制成新绿原酸、茵芋苷、东莨菪苷、绿原酸、隐绿原酸、伞形花内酯、洋蓟素、东莨菪内酯质量浓度分别为 0.0909、0.0454、0.0227、0.0114、0.0057、0.0028、0.0014 mg/mL 的溶液，即得。

2.3.3 供试品溶液制备 精密称取药材粉末（过 3 号筛）0.5 g，置于具塞锥形瓶中，精密加入 50 mL 50% 甲醇，密塞，称定质量，超声提取 30 min，提取液冷却至室温，50% 甲醇补足减失的质量，充分摇匀后过滤，取续滤液，即得。

2.3.4 线性关系考察 取“2.3.2”项下对照品溶液适量，甲醇稀释成系列质量浓度，各取 1 μ L，在“2.3.1”项色谱条件下进样测定。以对照品质量浓度为横坐标 (X)，峰面积为纵坐标 (Y) 进

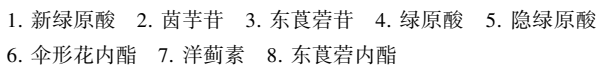
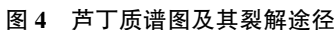


图 5 各成分 UHPLC 色谱图

2.3.7 重复性试验 取同一批药材(S3),按“2.3.3”项下方法平行制备6份供试品溶液,在“2.3.1”

表 3 各成分线性关系

成分	回归方程	<i>r</i>	线性范围/($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)	LOQ/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	LOD/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
新绿原酸	$Y=7\,628.9X-2.117\,4$	0.999 8	0.002 8~0.045 4	0.028 1	0.056 2
茵芋苷	$Y=6\,576.2X+0.712\,3$	0.999 9	0.001 4~0.045 4	0.025 3	0.101 5
东莨菪苷	$Y=8\,778.1X-0.334\,2$	0.999 9	0.001 4~0.022 7	0.048 8	0.195 3
绿原酸	$Y=19\,095X-66.845$	0.999 7	0.005 7~0.090 9	0.042 4	0.084 9
隐绿原酸	$Y=6\,118.5X-3.611\,2$	0.999 8	0.002 8~0.090 9	0.073 4	0.146 8
伞形花内酯	$Y=18\,690X-0.714\,7$	0.999 5	0.001 4~0.022 7	0.300 0	0.600 0
洋蓟素	$Y=6\,408.5X+25.355$	0.999 0	0.001 4~0.181 8	0.052 1	0.104 2
东莨菪内酯	$Y=10\,167X+1.316$	0.999 7	0.001 4~0.022 7	0.381 2	0.762 5

项色谱条件下进样测定，测得新绿原酸、茵芋苷、东莨菪苷、绿原酸、隐绿原酸、伞形花内酯、洋蓟素、东莨菪内酯峰面积 RSD 分别为 2.06%、1.99%、3.63%、0.55%、3.40%、2.73%、2.49%、1.69%，表明该方法重复性良好。

2.3.8 加样回收率试验 精密称取药材(S3) 0.25 g，共 6 份，精密加入对照品溶液（各成分加入量分别为 0.003、0.007、0.005 5、0.006、0.001 2、0.002 5、0.003、0.002 mg），按“2.3.3”项下方法制备供试品溶液，在“2.3.1”项色谱条件下进样测定，平行 6 次，计算回收率。结果，新绿原酸、

茵芋苷、东莨菪苷、绿原酸、隐绿原酸、伞形花内酯、东莨菪内酯、洋蓟素平均加样回收率分别为 99.79%、97.61%、98.66%、97.78%、100.94%、99.83%、100.14%、100.05%，RSD 分别为 2.50%、2.62%、2.84%、1.15%、2.69%、2.31%、2.80%、2.18%。

2.3.9 样品含量测定 取 14 批药材，按“2.3.3”项下方法制备供试品溶液，在“2.3.1”项色谱条件下进样测定，结果见表 4。由此可知，不同采收时间药材中香豆素类、绿原酸类成分含量呈现明显不同的分布规律。

表 4 各成分含量测定结果 (mg/g)

编号	新绿原酸	茵芋苷	东莨菪苷	绿原酸	隐绿原酸	伞形花内酯	洋蓟素	东莨菪内酯	总香豆素	总酚酸
S1	2.30	7.90	3.98	6.77	1.41	1.95	5.45	1.97	15.80	15.93
S2	2.49	5.14	2.73	7.12	1.98	1.45	8.42	1.36	10.68	20.01
S3	4.97	13.02	7.41	11.46	3.09	3.01	12.19	2.65	26.09	31.71
S4	5.02	11.27	6.27	9.97	2.61	2.39	11.56	1.87	21.80	29.16
S5	5.44	1.84	0.36	14.23	1.59	0.35	58.81	0.25	2.80	80.07
S6	8.12	0.54	0.27	17.96	3.71	0.52	67.55	0.26	1.59	97.34
S5	5.44	1.84	0.36	14.23	1.59	0.35	58.81	0.25	2.80	80.07
S6	8.12	0.54	0.27	17.96	3.71	0.52	67.55	0.26	1.59	97.34
S7	4.28	0.56	0.34	11.79	1.28	0.27	41.42	0.29	1.46	58.77
S8	3.42	0.53	0.34	12.47	1.07	0.24	29.36	0.34	1.43	46.32
S9	6.24	0.80	0.38	17.11	2.35	0.29	50.58	0.43	1.90	76.28
S10	11.59	1.04	0.65	24.28	3.10	0.62	90.62	0.27	2.58	129.59
S11	8.80	0.35	0.42	20.35	2.18	0.61	67.42	0.31	1.69	98.75
S12	8.04	0.84	0.34	15.60	2.74	0.43	60.76	0.35	1.96	87.14
S13	17.50	1.31	1.17	26.15	12.99	0.40	79.99	0.41	3.29	136.63
S14	17.88	1.35	1.33	27.09	14.38	0.41	92.26	0.40	3.49	151.61

2.4 化学计量学 层次聚类分析结果见图 6A，可知各批药材聚为 7 月、9 月采收两大簇群，组间界限清晰，无交叉重叠；热图中颜色区块的显著分界直观表明，不同采收时间药材在化学成分整体谱式上存在明显差异，提示采收时间是调控其成分积累发生系统性变化的关键因素。

主成分分析见图 6B，可知 PC1、PC2 累积方差贡献率达 94.3% (PC1 = 71.4%，PC2 = 24.9%)；7 月、9 月采收的药材在 PC1 轴上完全分离，组内样本聚集紧密，表明采收时间所致成分差异是其代谢谱变异的主要来源。

另外，各成分可归为两类特征组分，并呈现相反的积累模式，其中香豆素类（茵芋苷、伞形花内酯、东莨菪苷、东莨菪内酯）主要富集于 7 月采收的药材中，并且茵芋苷与东莨菪苷为标志性的高含量者；酚酸类（绿原酸、新绿原酸、隐绿原酸、洋蓟素）在 9 月采收的药材中呈现高积累特征，并且洋蓟素含量为 58.81~92.26 mg/g，是区分 2 个采收时间点药材的关键差异标志物。

3 讨论与结论

本实验采用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 法，在正负离子模式下采集丽江风毛菊提取物质谱数据，结合

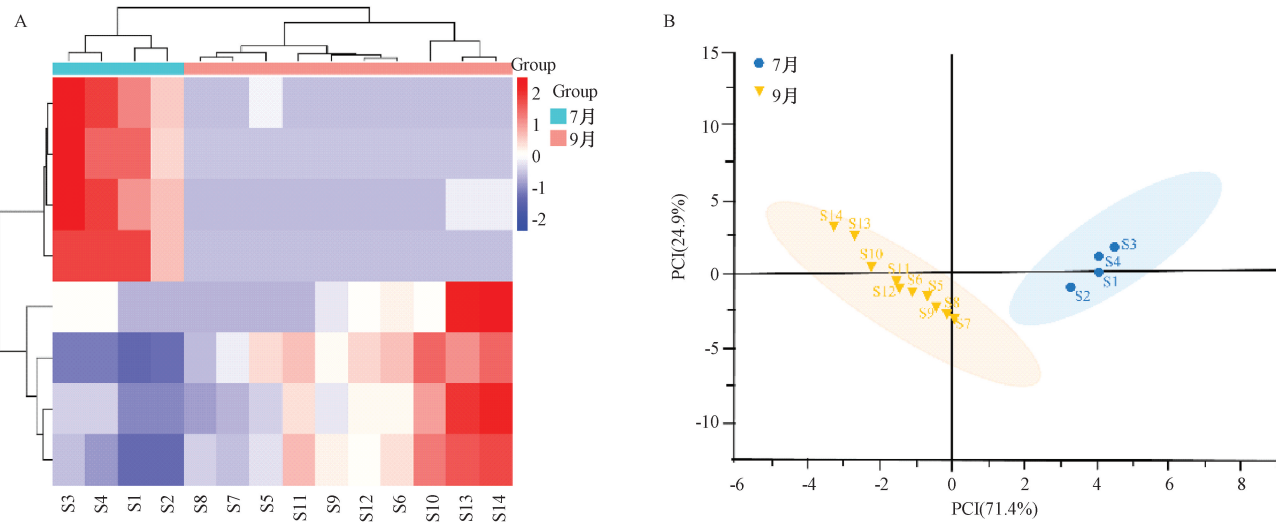


图 6 丽江风毛菊主要成分含量热图 (A) 及 PCA 得分图 (B)

MassLynx V4.2 软件及同属植物文献自建成分数据库，首次鉴定出 13 种成分，包括香豆素类 4 种、酚酸类 7 种、黄酮类 1 种、其他类 1 种，其中 8 种经对照品比对后确认，并总结了裂解规律。上述方法可为丽江风毛菊成分的快速鉴定提供有效手段，也为后续该藏药质量控制及入血成分研究奠定基础^[20]。

现代药理研究表明，绿原酸、新绿原酸、隐绿原酸可缓解机体氧化应激与炎症损伤，改善胰岛素抵抗而调控血糖^[21]；洋蓟素可下调肝脏生化指标与炎症因子水平，改善氧化应激，从而发挥保肝利胆功效^[22]；茵芋苷可通过阻滞细胞周期并诱导凋亡，从而呈现良好的抗肿瘤活性^[23]；伞形花内酯通过激活 Nrf2 通路来促进抗氧化酶表达，抑制 NF-κB 介导的炎症反应，从而起到肾脏保护作用^[24]；东莨菪苷药效在很大程度上依赖于其转化为东莨菪内酯，后者可调控诱导型一氧化氮合酶、环氧化酶-2 活性，有效抑制炎症发生过程中产生的一氧化氮，从而发挥抗炎、镇痛效果^[25]，本实验建立 UHPLC 法同时测定上述 8 种成分的含量，可为丽江风毛菊质量评价与控制体系的构建提供方法学支撑。化学计量学显示，不同采收时间丽江风毛菊中酚酸类、香豆素类成分呈现明显不同的分布规律，前者以抗炎、抗氧化、保肝等作用为主^[19,26]，后者以抗炎、镇痛、抗肿瘤、神经保护等作用为主^[27]，即该藏药存在 7 月型（香豆素富集）、9 月型（酚酸高积累）两种化学类型，为临床基于活性成分需求选择其最佳采收时间提供了依据，并且它们可能是其主要药效物质基础。

丽江风毛菊组成复杂，除了酚酸类、香豆素类成分外，还包含萜类、黄酮类等多种活性物质，故本实验内容并不全面。由于丽江风毛菊中不同类型成分的理化性质差异较大，单一提取工艺及色谱条件难以满足该藏药整体质量评价需求^[20]，故后续将根据各类成分的结构、性质特点，分别建立更系统专属的质量控制方法。

参考文献：

[1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.

[2] 张晓峰, 魏信财. 青海省藏药炮制规范 (2010 年版) [M]. 西宁: 青海人民出版社, 2010.

[3] 帝玛尔·丹增彭措. 晶珠本草 (藏文) [M]. 北京: 民族出版社, 1986.

[4] Liu Y H, Wang C X, Wu J Z, et al. Study on the comprehensive phytochemicals and the anti-ulcerative colitis effect of *Saussurea pulchella* [J]. *Molecules*, 2023, 28(4): 1526.

[5] Gong G W, Huang J, Yang Y, et al. *Saussureae Involucratae Herba* (snow lotus): Review of chemical compositions and pharmacological properties[J]. *Front Pharmacol*, 2020, 10: 1549.

[6] Yi T, Chen H B, Zhao Z Z, et al. Comparative analysis of the major constituents in the traditional Tibetan medicinal plants *Saussurea laniceps* and *S. medusa* by LC-DAD-MS [J]. *Chromatographia*, 2009, 70(5): 957-962.

[7] 王昭君, 詹兰兰, 姚 闽, 等. 长毛风毛菊提取物治疗肾性水肿的化学成分和作用机制研究[J]. 沈阳药科大学学报, 2024, 41(4): 438-450.

[8] 詹兰兰, 温 泉, 黄文平, 等. HPLC 法测定长毛风毛菊中 10 个成分的含量 [J]. 中药材, 2021, 44(11): 2630-2635.

[9] Liu Q, Chen D, Liu H, et al. Characterization of quality marker for *Mume Fructus* pulp by ultra-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry-

based untargeted metabolomics combined with biological activities[J]. *Phytochem Anal*, 2025, 36(4): 1185-1201.

[10] Amoah E, Kulyk D S, Callam C S, *et al.* Mass spectrometry approach for differentiation of positional isomers of saccharides: toward direct analysis of rare sugars[J]. *Anal Chem*, 2023, 95(13): 5635-5642.

[11] 詹美榕, 贾益群, 陈 龙, 等. 基于 LC-MS 分析 4, 5-二咖啡酰奎宁酸在大鼠血浆和尿液中的代谢产物[J]. 中国中药杂志, 2020, 45(2): 391-397.

[12] Guan S, Armbruster M R, Huang T, *et al.* Isomeric differentiation and acidic metabolite identification by piperidine-based tagging, LC-MS/MS, and understanding of the dissociation chemistries[J]. *Anal Chem*, 2020, 92(13): 9305-9311.

[13] 向 青, 王小花, 林 慧, 等. HPLC-DAD-Q-TOF-MS/MS 法的银黄颗粒主要成分定性定量研究[J]. 中成药, 2015, 37(1): 105-112.

[14] Wang K H, Tian J Y, Li Y S, *et al.* Identification of components in *Citri Sarcodactylis Fructus* from different origins via UPLC-Q-Exactive Orbitrap/MS[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(26): 17045-17057.

[15] 张 晶, 温 泉, 徐 旭, 等. 基于 UHPLC-QTOF-MS/MS 技术的铁筷子中 3 个香豆素在大鼠体内代谢研究[J]. 中国中药杂志, 2018, 43(21): 4330-4338.

[16] Jaiswal R, Kuhnert N. Identification and characterization of five new classes of chlorogenic acids in burdock (*Arctium lappa* L.) roots by liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Food Funct*, 2011, 2(1): 63-71.

[17] 万昶宸, 刘艳艳, 杨浩天, 等. HPLC-MS/MS 法同时测定紫菀中 9 种化学成分[J]. 中草药, 2016, 47(14): 2534-2539.

[18] 李 君, 胡玉霞, 张梦迪, 等. 蒙药三子散醇提物化学成分的 HPLC-Q-Exactive-MS 快速分析与鉴定[J]. 中国药房, 2022, 33(11): 1348-1354.

[19] 黄 雨, 熊乐文, 刘静波, 等. 基于 LC-MS/MS 与 HPLC 比较木瓜属植物果实化学成分[J]. 中成药, 2025, 47(12): 4018-4027.

[20] 张苡嘉, 杨婧潇, 胡新悦, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 结合 UNIFI 的珠子参皂苷类化学成分分析及多指标含量测定[J]. 天然产物研究与开发, 2025, 37(5): 904-917.

[21] 李姿瑶, 丁小倩, 王 艳, 等. 雪莲果成分及药理活性研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2022, 28(11): 217-226.

[22] 张晓文, 郑思琪, 马应卓, 等. 洋蓟素对乙酰氨基酚诱导的大鼠药物性肝损伤的影响[J]. 中国免疫学杂志, 2020, 36(17): 2096-2099.

[23] Kapoor S. The anti-neoplastic effects of coumarin: an emerging concept[J]. *Cytotechnology*, 2013, 65(5): 787-788.

[24] Zhang S, Ma J, Sheng L, *et al.* Total coumarins from *Hydrangea paniculata* show renal protective effects in lipopolysaccharide-induced acute kidney injury via anti-inflammatory and antioxidant activities[J]. *Front Pharmacol*, 2017, 8: 872.

[25] 侯秋莉, 杨振国, 丁 伟, 等. 东莨菪内酯的生物活性研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(10): 1461-1467.

[26] 熊乐文, 金 莹, 王彦予, 等. 金银花酚酸类化学成分、药理活性及体内代谢研究进展[J]. 中成药, 2022, 44(3): 864-871.

[27] 董 熠, 刘丽佳, 韩璐雯, 等. 香豆素类化学成分的药理作用及毒性机制研究进展[J]. 中草药, 2023, 54(16): 5462-5472.

基于 UPLC 指纹图谱、含量测定和化学计量学评价参梅养胃颗粒质量

张一赞^{1,2}, 贾银芝², 黄 青², 付 裕², 庞庆林², 张好琳², 吴嫣艳^{2*}
(1. 南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210023; 2. 江苏省药品监督检验研究院, 江苏 南京 210019)

摘要: **目的** 评价参梅养胃颗粒质量。**方法** 建立 UPLC 指纹图谱, 测定丹参素钠、丹酚酸 B、芍药苷、单咖啡酰酒石酸、菊苣酸、甘草酸含量, 并进行聚类分析、主成分分析、正交偏最小二乘判别分析。**结果** 78 批样品指纹图谱中有 17 个共有峰, 相似度 0.815~0.997。6 种成分在各自范围内线性关系良好 ($r \geq 0.999\ 0$), 平均加样回收率 86.5%~99.2%, RSD 0.9%~2.9%。各批样品聚为 3 类, 5 个主成分累积方差贡献率为 90.1%, 筛选出 9 种差异性成分。**结论** 该方法简便高效, 重复性好, 可为参梅养胃颗粒质量标准提升提供参考。

关键词: 参梅养胃颗粒; 质量评价; UPLC 指纹图谱; 含量测定; 聚类分析; 主成分分析; 正交偏最小二乘判别分析

中图分类号: R283 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2026)09-3074-09

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2026.09.030

收稿日期: 2026-03-19
基金项目: 国家药品抽检计划项目 (2025)
作者简介: 张一赞 (1997—), 女, 硕士在读, 从事药物质量控制研究。E-mail: 1814941608@qq.com
* 通信作者: 吴嫣艳 (1984—), 女, 硕士, 主任药师, 从事中药质量研究。E-mail: 21724604@qq.com