

[2]

左文述. 现代乳腺肿瘤学[M]. 2 版. 济南: 山东科学技术出版社, 2006; 1382-1389.

[3]

李曰庆, 何清湖. 中医外科学[M]. 9 版. 北京: 中国中医药出版社, 2018; 111.

[4]

吴师机. 理渝骈文[M]. 北京: 中国中医药出版社, 2006; 161.

[5]

李文杰, 郭新荣, 蒋 啸, 等. 中药外敷治疗乳腺增生用药规律分析[J]. 中国中医药信息杂志, 2020, 27(8): 106-111.

[6]

赵静雪, 何梅孜. 中药复方专利申请文件撰写[J]. 中国科技信息, 2021(9): 24-26; 12.

[7]

王伟斌, 李敬华, 王映辉, 等. 基于古今医案云平台的中
医药治疗尿路感染用药规律研究[J]. 世界科学技术
(中医药现代化), 2018, 20(12): 2262-2268.

[8]

国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2020 年版一部
[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.

[9]

南京中医药大学. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术
出版社, 2006.

[10]

马天旗. 专利分析——方法、图表解读与情报挖掘[M].
北京: 知识产权出版社, 2015; 15.

[11]

钟赣生. 中药学[M]. 9 版. 北京: 中国中医药出版
社, 2012.

[12]

韩 楠, 乔少杰, 李天瑞, 等. 面向复杂网络的中药方剂
配伍规律挖掘算法[J]. 计算机科学与探索, 2017, 11
(7): 1159-1165.

[13]

王清任. 医林改错[M]. 北京: 人民卫生出版社,
2005; 26.

[14]

赵洋洋, 郭玉洪, 黄汕梅, 等. 冰片引经作用的探讨及其
分子机制研究进展[J]. 南京中医药大学学报, 2021, 37
(1): 150-155.

[15]

高秉钧. 疡科心得集[M]. 北京: 中国中医药出版社,
2000; 163.

[16]

李 璇, 刘宇飞, 樊英怡, 等. “香附-郁金”药对治疗乳腺增
生病的药理机制[J]. 世界中医药, 2022, 17(1): 43-48; 54.

[17]

叶天士. 临证指南医案[M]. 北京: 中国中医药出版社,
2008; 491.

[18]

罗年翠, 丁 雯, 钱大玮, 等. 当归补血-活血药对功效取向研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(4):
240-246.

[19]

陈莘田. 中医古籍珍稀抄本精选·陈莘田外科方案[M].
上海: 上海科学技术出版社, 2004; 219-224.

[20]

朱朝军, 韩 炜, 吕佳康, 等. 中医外科外用剂型特点
及剂型创新的思考[J]. 中国临床药理学杂志, 2018, 34
(14): 1728-1731.

HPLC-MS/MS 法鉴定丹参与紫丹参的水溶性成分

张立国, 黄凯雯, 倪力军, 栾绍嵘*
(华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要: **目的** HPLC-MS/MS 法分析丹参与紫丹参水溶性成分的差异。**方法** 丹参与紫丹参水提取物的分析采用 Hypersil Gold C₁₈ 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 3 μm); 流动相 0.05% 甲酸-乙腈, 梯度洗脱; 柱温 25 ℃; 体积流量 0.3 mL/min。采用电喷雾离子源 (ESI); 喷雾电压 3.2 kV; 负离子模式, 质量扫描范围 *m/z* 100~1 500; 鞘气体积流量 45 L/min; 辅助气体积流量 10 L/min; 毛细管温度 375 ℃。依据保留时间、相对分子质量及质谱裂解碎片, 结合文献对水溶性成分进行分析。**结果** 共鉴定出 20 种成分, 包括 yunnaneic acid 类 4 种、酚酸类 12 种、有机酸类 3 种和未知物 1 种。两者均含有丹参素、咖啡酸、紫草酸、迷迭香酸、丹酚酸 B 等成分, yunnaneic acid 类物质为紫丹参的特征成分, 在丹参中仅鉴别出 yunnaneic acid D, 且含量极低。**结论** 本研究鉴定比较了丹参与紫丹参中的水溶性成分, 对比推知 yunnaneic acid 类物质为丹参和紫丹参水溶性成分存在显著差异的主要因素。

关键词: 丹参; 紫丹参; 水溶性成分; HPLC-MS/MS

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1001-1528(2022)12-4063-05

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2022.12.057

丹参为唇形科植物丹参 *Salvia miltiorrhiza* Bge. 的干燥根及根茎^[1], 其化学成分包括以萜类化合物为主的脂溶性成分和酚酸类化合物为主的水溶性成分^[2-3], 具有活血化瘀、凉血消肿、清心除烦等功效。紫丹参为唇形科植物云

南鼠尾草 *Salvia yunnanensis* C. H. Wright 的干燥根与根茎, 其化学成分包括以萜类^[2] 为主的脂溶性成分和以酚酸类^[2,4] 及 yunnaneic acid 类成分^[5-6] 为主的水溶性成分, 具有活血调经、祛瘀止痛、安神除烦等功效。因丹参和紫丹参

收稿日期: 2021-07-21
作者简介: 张立国 (1963—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为中药新药开发及制药工程。Tel: 13901685830, E-mail: zlgfyt@163.com
* 通信作者: 栾绍嵘 (1971—), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向为色谱与中药质量分析。E-mail: hardtimes@ecust.edu.cn

的植物形态和生物活性相似，两者常常被混用。但两者所含物质种类大体相似，却并不完全相同^[5-7]，且一些主要共有成分的含量有显著差异^[7]。

目前对丹参药材和相关制剂的研究较多^[8-11]，但针对紫丹参及其水溶性成分的分析研究较少。管小军等^[12]建立紫丹参 HPLC 指纹图谱，并指认 8 种成分，其中仅包括丹参素钠、迷迭香酸、紫草酸、丹酚酸 B 4 种水溶性成分。本研究通过 HPLC-MS/MS 法对丹参和紫丹参中的水溶性成分进行分析比较，以期对 2 种药材在化学成分层面的区分提供参考。

1 材料

1.1 仪器 UltiMate 3000 型高效液相色谱仪、Q Exactive plus 型四极杆静电场轨道阱组合型质谱仪、Xcalibur 软件（美国 Thermo 公司）；ML104/02 型电子分析天平、XSE105DU 型十万分之一电子天平〔梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司〕；DS-3510DTH 型超声波清洗仪（上海生析超声仪器有限公司）；800Y 型中药粉碎机（永康市铂欧五金制品有限公司）；HWS-28 型电热恒温水浴锅（上海一恒科学仪器有限公司）；Mili-Q 型超纯水仪（美国 Millipore 公司）；UPK-I-10T 型去离子水机（四川优普超纯科技有限公司）。

1.2 试剂与药物 丹参购自周盛中药行，批号 20180125；紫丹参由云南华优中药科技有限公司提供，批号 18101001，丹参和紫丹参由大理大学药学院段宝忠副教授鉴定为正品。甲酸（上海凌峰化学试剂有限公司，批号 20120620）；乙腈（色谱纯，德国 Merck 公司，批号 SHBK0915）；超纯水、去离子水为实验室自制。

2 方法

2.1 供试品溶液制备 称取丹参、紫丹参粉末（60 目）0.5 g，加入 50 mL 去离子水，称定质量，80 ℃ 水浴回流 15 min，加入去离子水补足减失的质量，摇匀，经 0.22 μm 微孔滤膜过滤，即得。

2.2 色谱条件 Hypersil Gold C₁₈ 色谱柱（100 mm×2.1 mm，3 μm）；流动相 0.05% 甲酸（A）-乙腈（B），梯度洗脱（0~3 min，5%~15% B；3~7 min，15%~17% B；7~9 min，17%~21% B；9~12 min，21%~23% B；12~14 min，23%~30% B；14~17 min，30%~95% B；17~20 min，95% B；20~23 min，95%~5% B；23~25 min，5% B）；柱温 25 ℃；体积流量 0.3 mL/min；进样量 2 μL。

2.3 质谱条件 电喷雾离子源（ESI），负离子模式；Full MS 扫描，分辨率 70 000，MS/MS 扫描，分辨率 17 500；喷雾电压 3.2 kV；毛细管温度 375 ℃；鞘气体积流量 45 L/min；辅助气体流量 10 L/min；质量扫描范围 m/z 100~1 500。

3 结果

取“2.1”项下供试品溶液，在“2.2”“2.3”项条件下进样测定，得到丹参、紫丹参水提物在负离子模式下的总离子流图，见图 1。由质谱图提供的准分子离子峰等碎

片信息推测得到一级质谱下的相对分子质量，再根据 mzCloud、mzVault 等数据库提供的化学物质信息以及文献报道成分对出峰物质进行初步推测，结合二级质谱下产生的碎片离子信息，分析鉴定主要色谱峰。从丹参和紫丹参的水提液中推断鉴定出 4 个 yunnaneic acid 类化合物、12 个酚酸类化合物和 3 个有机酸类化合物，鉴定结果见表 1。

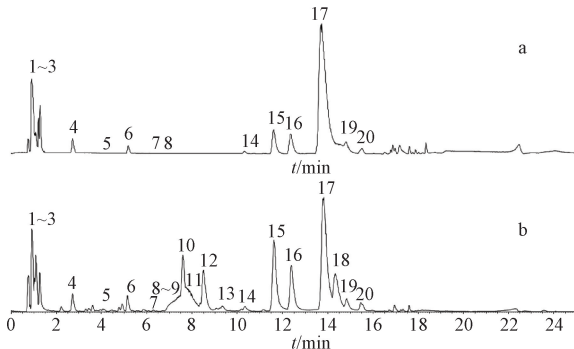


图 1 丹参 (a) 和紫丹参 (b) 水提物质谱总离子流图

3.1 裂解规律解析

3.1.1 yunnaneic acid 类化合物 yunnaneic acid 类化合物多为咖啡酸的多聚物，其中 yunnaneic acid C~D 均为咖啡酸的三聚体，yunnaneic acid C 是迷迭香酸与咖啡酸亲电加成反应的加合物，yunnaneic acid E~F 为 yunnaneic acid C 的代谢衍生物^[16]。

以 yunnaneic acid C 为例，在负离子模式下，其一级质谱中含有 m/z 537.103 7 的 $[M-H]^-$ 峰，二级质谱的碎片离子主要有 m/z 295.060 9、185.023 6、179.034 2、161.023 5、135.044 1、109.028 3。通过对碎片离子的分析，推断其可能的碎裂途径见图 2。其中 m/z 295.060 9 是由母离子结构中酯键断裂失去一分子丹参素，并发生脱羧反应失去一分子 CO_2 得到； m/z 295.060 9 进一步中性丢失邻苯二酚分子后得到 m/z 185.023 6 的碎片离子； m/z 179.034 2 是由母离子上脱落得到的咖啡酸碎片，其继续失去一分子 H_2O 或 CO_2 分别得到 m/z 161.023 5、135.044 1 的碎片离子。

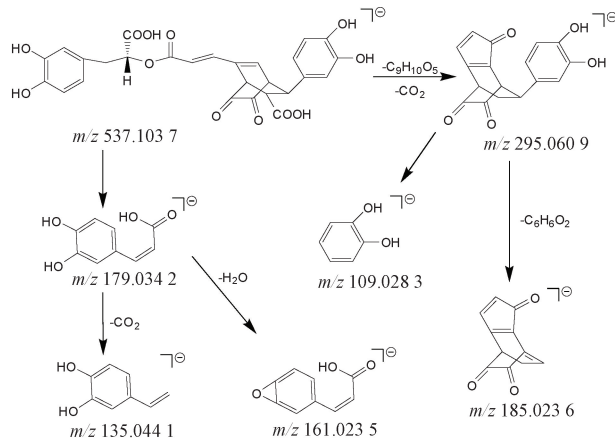


图 2 yunnaneic acid C 裂解途径

其余 3 种 yunnaneic acid 类化合物中的小分子量碎片和 yunnaneic acid C 中相应碎片的形成原因相同，都是由母离

表 1 水溶性成分鉴定结果

编号	t_{R}/min		MS		MS/MS 碎片离子	分子式	化合物	文献
	丹参	紫丹参						
1	1.11	1.13	133.013 2	133.013 2,115.002 6,71.012 6		$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	苹果酸	—
2	1.12	1.14	191.019 1	173.008 3,111.007 6,85.028 3		$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	枸橼酸	[9]
3	1.46	1.49	117.018 3	73.028 3		$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	琥珀酸	[11,13]
4	2.73	2.75	197.044 9	179.034 1,135.044 1,123.044 1,72.991 9		$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$	丹参素	[8]
5	4.12	4.15	137.023 4	137.023 4,93.033 1		$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	原儿茶醛	[4,8]
6	5.19	5.21	179.034 3	135.044 1		$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$	咖啡酸	[4,8]
7	6.62	6.68	357.061 6	313.071 5,269.081 8,203.034 3,159.044 2,109.028 3		$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$	原紫草酸	[14]
8	7.00	7.05	313.071 7	269.081 8,159.044 2,109.028 3		$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$	丹酚酸 F	[11]
9	—	7.20	555.114 0	295.060 9,197.045 0,185.023 6,179.034 2,135.044 1,109.028 3		$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_{13}$	丹酚酸 K	[14]
10	7.58	7.63	539.119 2	297.076 5,197.044 9,179.034 1,161.023 5,135.044 1		$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$	yunnaneic acid D	[5,15]
11	—	7.77	537.103 7	295.060 9,185.023 6,179.034 2,161.023 5,135.044 1,109.028 3		$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$	yunnaneic acid C	[5]
12	—	8.54	597.124 9	311.092 3,267.102 4,197.044 9,179.034 2,135.044 1		$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_{14}$	yunnaneic acid F	[6]
13	—	9.37	571.108 9	285.076 8,241.086 7,197.044 8,179.034 0,135.044 1,		$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_{14}$	yunnaneic acid E	[6]
14	10.31	10.44	537.103 6	339.050 7,295.060 9,185.023 6,109.028 3		$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$	丹酚酸 H/I	[9]
15	11.61	11.65	359.077 2	197.044 9,179.034 1,161.023 5		$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$	迷迭香酸	[4,8]
16	12.36	12.42	537.103 5	295.060 9,185.023 6,179.034 1,109.028 3		$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$	紫草酸	[4,9]
17	13.77	13.85	717.145 8	339.050 6,321.040 2,295.060 9		$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$	丹酚酸 B	[4,8]
18	—	14.33	1 093.223 4	295.061 0,185.023 6,179.034 2		—	未知	—
19	14.81	14.87	717.145 8	339.050 7,321.040 0,295.060 8		$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$	丹酚酸 B/E/异构体	[11]
20	15.51	15.58	731.161 3	353.066 4,335.055 9,309.076 7,135.044 1		$\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$	4-甲氧基丹酚酸 B	[15]

子上脱落的丹参素、咖啡酸及进一步脱水或脱羧得到，特征离子可归属于包含桥环部位的结构。通过对二级质谱图的分析，推断这 3 种化合物特征碎片的可能裂解途径分别见图 3~5。yunnaneic acid D 中 m/z 297.076 5 推测是母离子丢失一分子丹参素后，再失去 CO_2 所形成的 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5-\text{CO}_2]^-$ 碎片。yunnaneic acid E 中 m/z 285.076 8、241.086 7 推测是母离子丢失一分子丹参素后，再分别继续丢失两分子 CO_2 和三分子 CO_2 所形成的 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5-2\text{CO}_2]^-$ 和 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5-3\text{CO}_2]^-$ 碎片。yunnaneic acid F 中 m/z 311.092 3 可能是由母离子丢失一分子丹参素和两分子 CO_2 得到的 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5-2\text{CO}_2]^-$ 碎片。

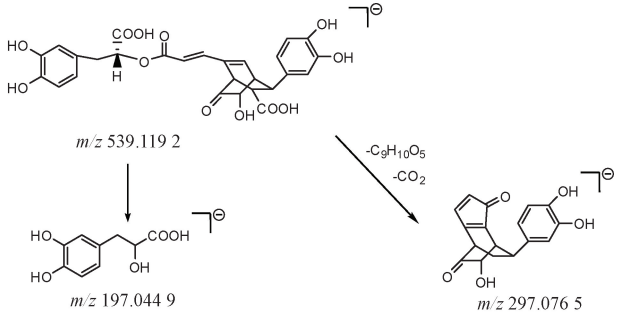


图 3 yunnaneic acid D 特征碎片裂解途径

3.1.2 酚酸类化合物 酚酸类化合物分子常以丹参素和咖啡酸为结构单元，形成不同的二聚体、三聚体、四聚体、盐类衍生物等。因此其裂解方式通常较规律，会脱去一分子 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ ，在二级质谱图中形成 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5]^-$ 的碎片离子，另外也大多含有 m/z 197.044 9、179.034 2、135.044 1 等小分子量碎片。

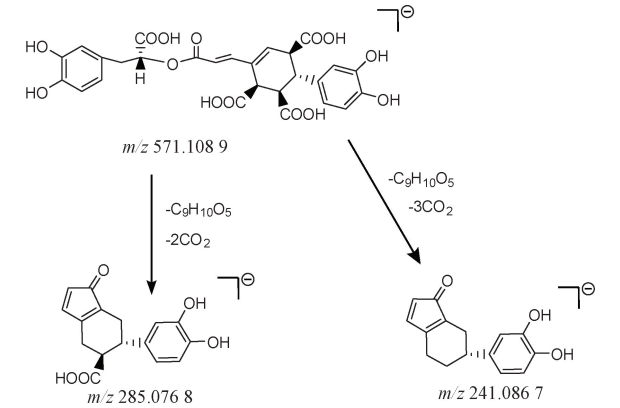


图 4 yunnaneic acid E 特征碎片裂解途径

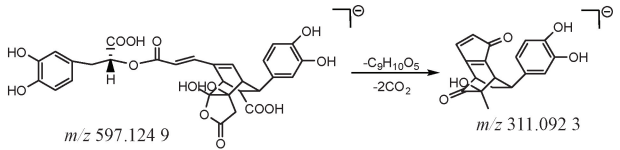


图 5 yunnaneic acid F 特征碎片裂解途径

以丹酚酸 B 为例，在负离子模式下，其一级质谱中含有 m/z 717.145 8 的 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 峰，二级质谱的碎片离子主要有 m/z 339.050 7、321.040 2、295.060 9。根据碎片峰信息，推断丹酚酸 B 可能的裂解途径见图 6。其中 m/z 339.050 7 是由母离子结构中的酯键断裂失去一分子丹参素 ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$) 和一分子咖啡酸 ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$) 得到的碎片离子，进一步脱羧生成 m/z 295.060 9 的碎片； m/z 321.040 2 由母离子中性丢失两分子丹参素得到。

其余酚酸类化合物中含有的特征离子，大多是母离子

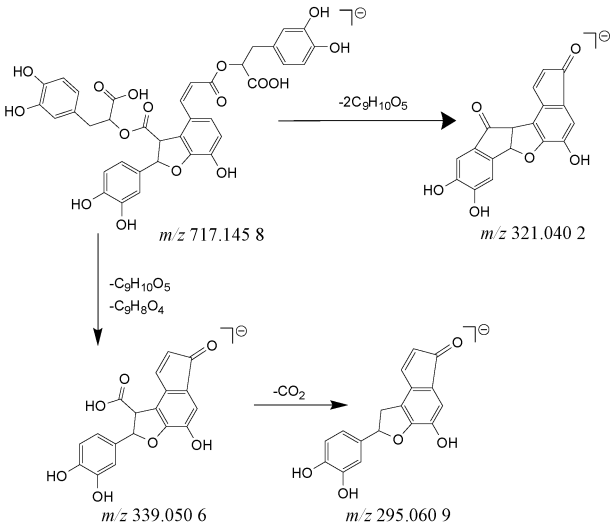


图 6 丹酚酸 B 裂解途径

丢失中性丹参素和咖啡酸分子后剩余的碎片离子，包括进一步脱羧或脱水后的产物。原紫草酸中 m/z 313.071 5、269.081 8 推测是由母离子分别失去一分子 CO_2 和两分子 CO_2 得到的 $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}_2]^-$ 和 $[\text{M}-\text{H}-2\text{CO}_2]^-$ 碎片，继续丢失邻苯二酚基团得到 m/z 203.034 3、159.044 2 的碎片离子。紫草酸中 m/z 295.060 9 推测是母离子失去一分子丹参素并脱羧后形成的 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5-\text{CO}_2]^-$ 碎片。丹酚酸 F 中 m/z 269.081 8 是由母离子丢失一分子 CO_2 后形成的 $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}_2]^-$ 碎片，其继续丢失邻苯二酚基团得到碎片 m/z 159.044 2。丹酚酸 K 中 m/z 295.060 9 是由母离子丢失一分子丹参素并脱羧后，继续丢失一分子 H_2O 得到。丹酚酸 H/I 中 m/z 339.050 7 是母离子失去一分子丹参素后的 $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5]^-$ 碎片，再失去一分子 CO_2 得到碎片 m/z 295.060 9。4-甲氧基丹酚酸 B 中 m/z 353.066 4 是由母离子结构中的酯键断裂失去一分子丹参素和一分子咖啡酸得到的碎片离子，其进一步脱羧可得到碎片离子 m/z 309.076 7； m/z 335.055 9 由母离子丢失两分子丹参素得到。

3.1.3 有机酸类化合物 有机酸类化合物含有羧基基团，分子离子峰裂解时常发生脱羧反应丢失 CO_2 ，同时多羟基化合物还可能裂解脱水。因此在二级质谱中多为 $[\text{M}-\text{H}-\text{nCO}_2]^-$ 和 $[\text{M}-\text{H}-\text{nH}_2\text{O}]^-$ 等碎片离子。

以枸橼酸为例，在负离子模式下，其一级质谱中含有 m/z 191.019 1 的 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 峰，二级质谱的碎片离子主要有 m/z 173.008 3、111.007 6、85.028 3。通过对碎片离子的分析，推断其可能的碎裂途径见图 7 所示。其中 m/z 173.008 3 是由母离子失去一分子 H_2O 得到的碎片； m/z 111.007 6 是由母离子失去两分子 H_2O 和一分子 CO_2 得到的碎片离子； m/z 85.028 3 由母离子丢失一分子 H_2O 和两分子 CO_2 得到。

3.2 水溶性成分差异比较 紫丹参在约 7~10 min 内有明显的几个峰出现，而丹参在此区间没有。经质谱解析，该区间的峰为 yunnaneic acid 类化合物，在紫丹参水溶性成分

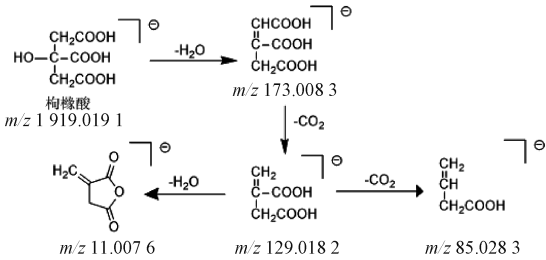


图 7 枸橼酸裂解途径

中占较大比例。Liu 等^[15]利用 HPLC-DAD-ESI-MSⁿ 法从丹参提取物中分析鉴定出 yunnaneic acid E。根据质谱碎片信息，从丹参中仅推断出有 yunnaneic acid D，且在图谱相应时间段内没有明显的信号，表明 yunnaneic acid 类成分在丹参中的含量极低，属于紫丹参的特征物质。课题组前期进行丹参、紫丹参水提液的 UPLC 特征图谱分析，发现 yunnaneic acid 类成分的峰面积占紫丹参水溶性成分的 40% 左右，紫丹参中丹酚酸 B 等与丹参相同的主要共有成分含量则显著低于丹参中含量，见表 2。丹酚酸 B 在紫丹参中的含量显著低于丹参 ($P<0.05$)。由此可知，yunnaneic acid 类化合物是丹参与紫丹参水溶性成分存在显著差异的主要因素。

表 2 丹参和紫丹参中丹酚酸 B 含量测定

批号	药材	丹酚酸 B/%	批号	药材	丹酚酸 B/%
182501	丹参	1.66	182517	紫丹参	3.98
182502	丹参	1.28	182518	紫丹参	1.68
182503	丹参	0.99	182519	紫丹参	2.77
182504	丹参	2.83	182520	紫丹参	2.09
182505	丹参	1.47	182521	紫丹参	2.71
182506	丹参	2.76	182522	紫丹参	2.46
182507	丹参	2.34	110013	紫丹参	2.34
182508	丹参	4.69	110021	紫丹参	2.46
182509	丹参	0.84	110024	紫丹参	2.57
182510	丹参	5.12	110025	紫丹参	2.27
182511	丹参	3.01	110037	紫丹参	2.32
182512	丹参	3.86	110038	紫丹参	1.87
182513	丹参	4.46	110043	紫丹参	2.04
182514	丹参	3.68	CY00436	紫丹参	1.83
182515	丹参	4.00	CY00537	紫丹参	2.10
182516	丹参	4.83	CY02761	紫丹参	2.04
201801254	丹参	6.24	CY04406	紫丹参	1.27
			CY04407	紫丹参	2.40
			201801251	种植紫丹参	4.28
			201801252	种植紫丹参	5.16
			201801253	紫丹参	3.67
			201804171	紫丹参	1.23
			201804172	紫丹参	1.02
			201804173	野生移栽紫丹参	1.02
			201806111	种植紫丹参	1.42
			201806112	种植紫丹参	2.50
平均值		3.18			2.26
RSD/%		1.61			1.14

4 讨论

本研究采用 HPLC-MS/MS 法对丹参和紫丹参的水溶性

成分进行分析鉴定，共确认 20 种成分。丹参素、咖啡酸、紫草酸、迷迭香酸、丹酚酸 B 等 15 种成分为两者的共有成分，yunnaneic acid 类成分为紫丹参的特征成分，在丹参中该类成分少且含量极低。本研究从紫丹参中未鉴定出文献 [4-6] 报道的 yunnaneic acid A 等其余 4 类 yunnaneic acid 和丹酚酸 A、丹酚酸 C 等成分，在丹参中也未鉴定出文献 [9, 15] 报道的丹酚酸 C、丹酚酸 K 等成分，可能与药材本身存在成分差异以及本研究样品制备提取方式与文献 [4-6, 10] 采用方法略有差异有关，导致这些含量低微的成分未能检出。根据本研究与文献 [7] 关于丹参、紫丹参脂溶性成分的对比分析结果可知，紫丹参和丹参的脂溶性、水溶性成分的种类和主要共有成分的含量均存在显著差异，应对这 2 种药材进行区分，不宜混用。

参考文献：

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：2020 年版一部 [S]. 北京：中国医药科技出版社，2020：77-79.

[2] Wu Y B, Ni Z Y, Shi Q W, *et al.* Constituents from *Salvia* species and their biological activities [J]. *Chem Rev*, 2012, 112(11)：5967-6026.

[3] 代晓光, 苏长兰. 丹参化学成分及药理研究进展[J]. 中医药信息, 2018, 35(4)：126-129.

[4] 张正付, 陈鸿珊, 李健蕊, 等. 滇丹参中酚酸类化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(18)：1886-1890.

[5] Takashi T, Nishimura A, Kouno I, *et al.* Isolation and characterization of yunnaneic acids A-D, four novel caffeic acid metabolites from *Salvia yunnanensis* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(9)：843-849.

[6] Tanaka T, Nishimura A. Four new caffeic acid metabolites,

yunnaneic acids E-H, from *Salvia yunnanensis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1997, 45(10)：1596-1600.

[7] 张立国, 胡甜甜, 张芳芳, 等. 丹参和紫丹参脂溶性成分的 UPLC 及 LC-MS/MS 分析[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(6)：1208-1215.

[8] 张 驰, 张彩娟, 邱敏懿, 等. 丹参多化学成分的 UPLC-LTQ Orbitrap MS 快速表征解析[J]. 中医学学报, 2018, 46(3)：14-21.

[9] 陈嘉慧, 张雅心, 刘孟华, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术的丹参水提液全成分分析[J]. 广东药科大学学报, 2020, 36(1)：1-9.

[10] 郭增军, 龙丽辉, 徐 颖, 等. UPLC-ESI-MS 分析丹参药材、脂溶性及水溶性提取物的色谱、质谱行为及相关性 [J]. 中药材, 2010, 33(6)：925-929.

[11] 高 添, 杨凌鉴, 盛鑫康, 等. 基于 HPLC-Q-TOF/MS 和 GC/MS 的香丹注射液化学成分分析[J]. 中成药, 2019, 41(2)：345-352.

[12] 管小军, 厉 君, 黄娜娜, 等. 彝药紫丹参的质量评价 [J]. 中药材, 2020, 43(6)：1422-1426.

[13] 邓 菲. 三种云南民族药的化学成分研究[D]. 昆明：云南中医学院, 2012.

[14] 李思谦, 章顺楠, 周立红, 等. 丹参中酚酸类成分及在水溶液中降解转化研究进展 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2020, 22(4)：109-117.

[15] Liu A H, Guo H, Ye M, *et al.* Detection, characterization and identification of phenolic acids in Danshen using high-performance liquid chromatography with diode array detection and electrospray ionization mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1161(1-2)：170-182.

[16] Lu Y R, Foo L Y. Polyphenolics of *Salvia* – a review [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(2)：117-140.