

文章编号:1671-9352(2025)09-0010-14 DOI:10.6040/j.issn.1671-9352.0.2025.069

基于 UPLC-QE-Orbitrap-MS 技术的龙血竭成分定性定量分析

宁书怡,戴召媛,冯心池*

(天津中医药大学中药学院,天津 301617)

摘要:基于超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC-QE-Orbitrap-MS)技术鉴定龙血竭中的化学成分,并建立同时测定龙血竭中主要成分含量的分析方法。采用色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C18(1.7 μm , 2.1 \times 100 mm),含 0.1% 甲酸的乙腈-水为流动相,高能电喷雾离子源(HESI),负离子模式扫描。结合各化合物的精确分子质量、二级质谱碎片信息和文献报道数据及对照品比对,鉴定龙血竭中的化学成分。建立基于 UPLC-QE-Orbitrap-MS 技术同时测定龙血竭中龙血素 A、龙血素 B、龙血素 C、龙血素 D、白藜芦醇和 7,4'-二羟基黄酮质量分数的分析方法。定量分析方法以 0.1% 甲酸水(A)与 0.1% 甲酸乙腈(B)为流动相。梯度洗脱程序:0~2 min, 22%~45%B; 2~6 min, 45%B; 6~7 min, 45%~95%B; 7~8 min, 95%~22%B; 8~11 min, 22%B。流速为 0.25 mL/min;柱温为 35 $^{\circ}\text{C}$;进样量为 5 μL 。HESI 源,负离子模式下平行反应监测(parallel reaction monitoring, PRM)扫描,毛细管温度为 350 $^{\circ}\text{C}$,喷雾电压为 2.8 kV,S-透镜水平为 35 kV,鞘气流速为 35 arb,辅助气流速为 10 arb。结果表明,在龙血竭药材中,鉴定出 25 个化合物,其中黄酮类化合物 22 个,二苯乙烯类化合物 3 个,共 9 个化合物经与对照品比对而准确鉴定。选择龙血素 A、龙血素 B、龙血素 C、龙血素 D、白藜芦醇和 7,4'-二羟基黄酮为质量分数测定的指标成分,6 个成分在各自的质量浓度范围内线性关系良好($r\geq 0.999 2$),精密性、重复性、稳定性均符合相关要求,加样回收率为 92.2%~105.0%。对 14 批龙血竭药材进行质量分数测定,方法可行。龙血素 B 在龙血竭中的质量分数为 0.41%~7.25%,是 6 个指标成分中质量分数最高的化学物质。综上,本研究在龙血竭化学成分系统分析的基础上,建立 6 种主要成分的质量分数测定方法,为龙血竭的药效物质基础与质量控制提供参考。

关键词:龙血竭;超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC-QE-Orbitrap-MS);质量控制;黄酮类成分;龙血素 B
中图分类号:R284;O656 **文献标志码:**A

引用格式:宁书怡,戴召媛,冯心池. 基于 UPLC-QE-Orbitrap-MS 技术的龙血竭成分定性定量分析[J]. 山东大学学报(理学版),2025,60(9): 10-23.

Chemical composition analysis and the determination of main components of Resina Draconis based on UPLC-QE-Orbitrap-MS

NING Shuyi, DAI Zhaoyuan, FENG Xinchi*

(School of Chinese Materia Medica, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 301617, China)

Abstract: Based on UPLC-QE-Orbitrap-MS, the chemical components of Resina Draconis were identified and the analytical method was established for simultaneous determination of the main components in Resina Draconis. The chromatographic column employed is an ACQUITY UPLC BEH C18 (1.7 μm , 2.1 \times 100 mm) column, utilizing a mobile phase of acetonitrile-water containing 0.1% formic acid. A high-energy electrospray ionization source (HESI) used and negative ion mode scanning was applied. By integrating the precise molecular masses of each compound, the fragment information from secondary mass spectrometry, the data reported in the literature, and comparisons with reference substances, the chemical components of Resina Draconis were identified, and a method for the simultaneous determination of the mass fractions of loureirin A, loureirin B, loureirin C, loureirin D, resveratrol, and 7,4'-dihydroxyflavone in Resina Draconis was established based on UPLC-QE-Orbitrap-MS technique. The quantitative analysis method used 0.1% formic acid water (A) and 0.1% formic acid acetonitrile (B) as mobile phase, gradient elution program: 0~2 min, 22%~45%B; 2~6 min, 45%B; 6~7 min, 45%~95%B; 7~8 min, 95%~22%B; 8~11 min, 22%B. Flow rate was set as 0.25 mL/min and column temperature was set as 35 $^{\circ}\text{C}$. The inject volume was set as 5 μL . HESI source and parallel reaction

收稿日期:2025-03-12; 网络出版时间:2025-07-10 13:54:01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(82374140)

第一作者:宁书怡(1999—),女,硕士研究生,研究方向为中药分析化学。E-mail:ningshuyi0920@126.com

* 通信作者:冯心池(1988—),女,副教授,博士,研究方向为中药学。E-mail:xiaochi0211@163.com

monitoring (PRM) scan in negative ion mode was applied, with capillary temperature set as 350 °C, spray voltage set as 2.8 kV, S-lens level set as 35 kV, sheath gas flow rate set as 35 arb, auxiliary gas flow rate set as 10 arb. The results showed that 25 compounds, 22 flavonoids and 3 stilbenes were identified, 9 of which were compared with the reference standard and identified exactly. Loureirin A, loureirin B, loureirin C, loureirin D, resveratrol, and 7,4'-dihydroxyflavone were determined to be the index components of mass fractions. The linear relationship between the six components was good ($r \geq 0.9992$) in the mass concentration range, and the precision, repeatability and stability met the relevant requirements. The recoveries were 92.2%–105.0%. The method was feasible to determine the mass fractions of 14 batches of Resina Draconis. The mass fractions of loureirin B is 0.41%–7.25%, which is the highest component among the 6 index components. In summary, based on systematic analysis of the chemical components of Resina Draconis, the mass fractions determination methods of 6 main components were established in this study to provide reference for the pharmacodynamic material basis and quality control of Resina Draconis.

Key words: Resina Draconis; UPLC-QE-Orbitrap-MS; quality control; flavonoids; loureirin B

0 引言

龙血竭 Resina Draconis 是百合科植物剑叶龙血树 *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S.C.Chen 的含脂木材经提取得到的树脂,为我国傣族传统药物,具有悠久的应用历史^[1]。龙血竭味甘、咸,归肺、脾、肾经,用于治疗跌打损伤、外伤出血、疮疡不敛等^[2]。现代药理学研究表明,龙血竭具有活血化瘀、促进皮肤修复、抗炎杀菌、降糖降脂、抗肿瘤、抗血小板聚集、抗肺纤维化等药理作用^[3]。在临床上,龙血竭已经应用于多个科室,如心血管内科、妇科、肛肠科等,具有极大的市场与开发潜力^[4]。

目前,龙血竭尚未被中国药典收载^[5]。关于龙血竭的质量标准,主要收录在地方标准中,如贵州省中药材民族药材质量标准、江西省中药饮片炮制规范、云南省中药饮片标准、天津市中药饮片炮制规范等。上述这些标准中,均以龙血素 B 为质量分数测定指标成分,且要求龙血竭药材与饮片中龙血素 B 的质量分数不得少于 0.40%。同时,2020 版中国药典收载了复方龙血竭胶囊,该中成药由龙血竭、三七和冰片组成,针对该胶囊中的龙血竭,药典对其中龙血素 A 与龙血素 B 的质量分数总和进行了规定^[5]。可见,将龙血素 A 等其他主要成分纳入龙血竭的质量分数测定体系,将会更加全面地反映龙血竭的质量。

化学成分研究表明,黄酮类与二苯乙烯类成分是龙血竭的主要成分,以龙血素 A、龙血素 B、龙血素 C、龙血素 D、7,4'-二羟基黄酮、芹菜素、甘草素、异甘草素以及白藜芦醇和紫檀芪为代表^[6]。目前已报道的龙血竭质量分数测定方法主要是应用分光光度法、液相色谱法、气相色谱法、液质联用法等技术同时检测上述成分中的一个或几个,仍不能反映龙血竭的质量全貌^[7-10]。

超高效液相色谱串联四极杆静电场轨道阱质谱(UPLC-QE-Orbitrap-MS)技术是近年来快速发展的液质联用技术,具有分辨率高、精度好、定性和定量能力强等特点,是复杂体系分析中的常用分析技术手段。主要应用:(1)蛋白质组学分析:检测和鉴定蛋白质的种类、含量、纯度等^[11];(2)表观遗传学:检测 DNA、蛋白质的修饰情况^[12];(3)小分子代谢组学:检测和定量分析小分子代谢物^[13];(4)食品安全和环境污染:检测有害物质和环境污染物的^[13]。并在中药分析领域也展现出了极大的应用前景,目前主要用于中药成分分析、中药小分子代谢物分析鉴定等^[14]。本研究基于 UPLC-QE-Orbitrap-MS 技术,在系统分析龙血竭化学成分的基础上,首次建立了同时测定龙血竭中龙血素 A、龙血素 B、龙血素 C、龙血素 D、白藜芦醇和 7,4'-二羟基黄酮 6 种主要成分的分析方法。同时,应用该方法对市售 14 批次龙血竭药材进行分析比较,为龙血竭的药效物质基础与质量控制研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

14 批次龙血竭均购自药材市场,经天津中医药大学中药学院中药资源教研室李先宽副教授鉴定为来源于百合科植物龙血树的中药龙血竭,其中,第 7 批与第 14 批药材产自广西,其余均产自云南。龙血素 A、龙

血素 B、龙血素 C、龙血素 D、白藜芦醇、7,4'-二羟基黄酮、金合欢素、芹菜素、紫檀芪(批号: B20767、B20768、B50551、B50474、B20044、B50550、B20627、B20981 和 B21702, 上海源叶生物科技有限公司, 质量分数均 $\geq 98\%$)。甲醇、乙腈、甲酸(质谱级, Fisher Scientific 公司); 纯净水(屈臣氏集团有限公司)。

1.2 实验仪器

UPLC-QE-Orbitrap-MS 液质联用系统(美国 Thermo Scientific 公司); KQ-800-DE 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); S200-230V-EU 型涡旋混合器(美国 Labnet 公司); 可调式移液器(德国 Eppendorf 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 龙血竭的化学成分分析

供试溶液与对照品溶液的制备: 取龙血竭粉末 10 mg, 精密称定。置于 1.5 mL 离心管中, 精密加入 1 mL 质谱级甲醇, 涡旋使样品溶解均匀, 超声提取 30 min, 超声频率为 45 kHz, 放冷, 0.22 μm 微孔薄膜过滤, 即得样品溶液。

取龙血素 A、龙血素 B、龙血素 C、龙血素 D、白藜芦醇和 7,4'-二羟基黄酮标准品适量, 精密称定。精密加入适量质谱级甲醇, 配成浓度为 1 mg/mL 的储备液。吸取各 1 mg/mL 对照品储备液适量, 用 50% 甲醇水配制成 1 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准品溶液。

色谱条件: 色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C18(1.7 μm , 2.1 \times 100 mm), 0.1% 甲酸水(A)与 0.1% 甲酸乙腈(B)梯度洗脱。洗脱程序: 0~3 min, 22%~31%B; 3~9 min, 31%~45%B; 9~16 min, 45%B; 16~19 min, 45%~85%B; 19~21 min, 85%~22%B; 21~24 min, 22%B。流速 0.25 mL/min; 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$; 样品室温度 4 $^{\circ}\text{C}$; 进样量 5 μL 。

质谱条件: 高能电喷雾离子源(HESI 源), 在负离子模式下扫描, 毛细管温度为 350 $^{\circ}\text{C}$, 喷雾电压为 2.8 kV, S-透镜水平为 35 kV, 鞘气和辅助气均为高纯氮气(纯度 >99.99%), 鞘气流速为 35 arb, 辅助气流速为 10 arb。一级扫描模式: 扫描范围为 100~1 500 Da, 分辨率为 7 000。二级扫描模式: 采用平行反应监测(parallel reaction monitoring, PRM)模式扫描, 分辨率 17 500。

1.3.2 龙血竭主要成分质量分数测定

供试品与对照品配制: 取 14 批次市售龙血竭药材粉末各 50 mg 于锥形瓶中, 精密称定。加入 25 mL 75% 分析甲醇使其充分溶解, 50% 功率超声 30 min 进行提取, 取出放冷后补足失重, 吸取 1 mL 提取液在 14 000 r/min 转速下离心 10 min, 吸取上清液适量, 用 50% 质谱甲醇稀释至 200 $\mu\text{g/mL}$, 14 000 r/min, 离心 10 min, 吸取 200 μL 样品溶液用于进样分析。

取龙血素 A、龙血素 B、白藜芦醇标准品各 2 mg, 精密称定; 龙血素 C、龙血素 D 和 7,4'-二羟基黄酮标准品各 1 mg, 精密称定。分别加入适量质谱级甲醇, 分别得到浓度为 2 mg/mL 和 1 mg/mL 的对照品溶液。精密吸取各标准品储备液适量, 用 50% 甲醇稀释后得到系列梯度浓度对照品溶液。龙血素 A、龙血素 C、7,4'-二羟基黄酮的质量浓度: 100.0、300.0、500.0、700.0、900.0、1 100、1 300、1 500 ng/mL; 龙血素 B 和白藜芦醇的质量浓度: 200.0、600.0、1 000、1 400、1 800、2 200、2 600、3 000 ng/mL; 龙血素 D 的质量浓度: 20.00、210.0、400.0、590.0、780.0、970.0、1 060、1 250 ng/mL。

色谱条件: 色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C18(1.7 μm , 2.1 \times 100 mm), 0.1% 甲酸水(A)与 0.1% 甲酸乙腈(B)梯度洗脱。洗脱程序为: 0~2 min, 22%~45%B; 2~6 min, 45%B; 6~7 min, 45%~95%B; 7~8 min, 95%~22%B; 8~11 min, 22%B。流速 0.25 mL/min; 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$; 样品室温度 4 $^{\circ}\text{C}$; 进样量 5 μL 。

质谱条件: 高能电喷雾离子源(HESI 源), 负离子模式下扫描, 毛细管温度为 350 $^{\circ}\text{C}$, 喷雾电压为 2.8 kV, S-透镜水平为 35 kV, 鞘气和辅助气均为高纯氮气(纯度 >99.99%), 鞘气流速为 35 arb, 辅助气流速为 10 arb。采用 PRM 模式扫描。龙血素 A、龙血素 B、龙血素 C、龙血素 D、白藜芦醇和 7,4'-二羟基黄酮的 PRM 扫描 m/z 分别为 285.113 23、315.123 80、271.097 58、287.092 50、227.071 37 和 253.050 63; NCE 分别为 40、40、25、20、53 和 60。

方法学考察: 按照 2020 年版《中国药典》“分析方法验证指导原则”对该方法的线性、精密度、重复性、稳定性、加样回收率、检测限和定量限进行考察^[15]。

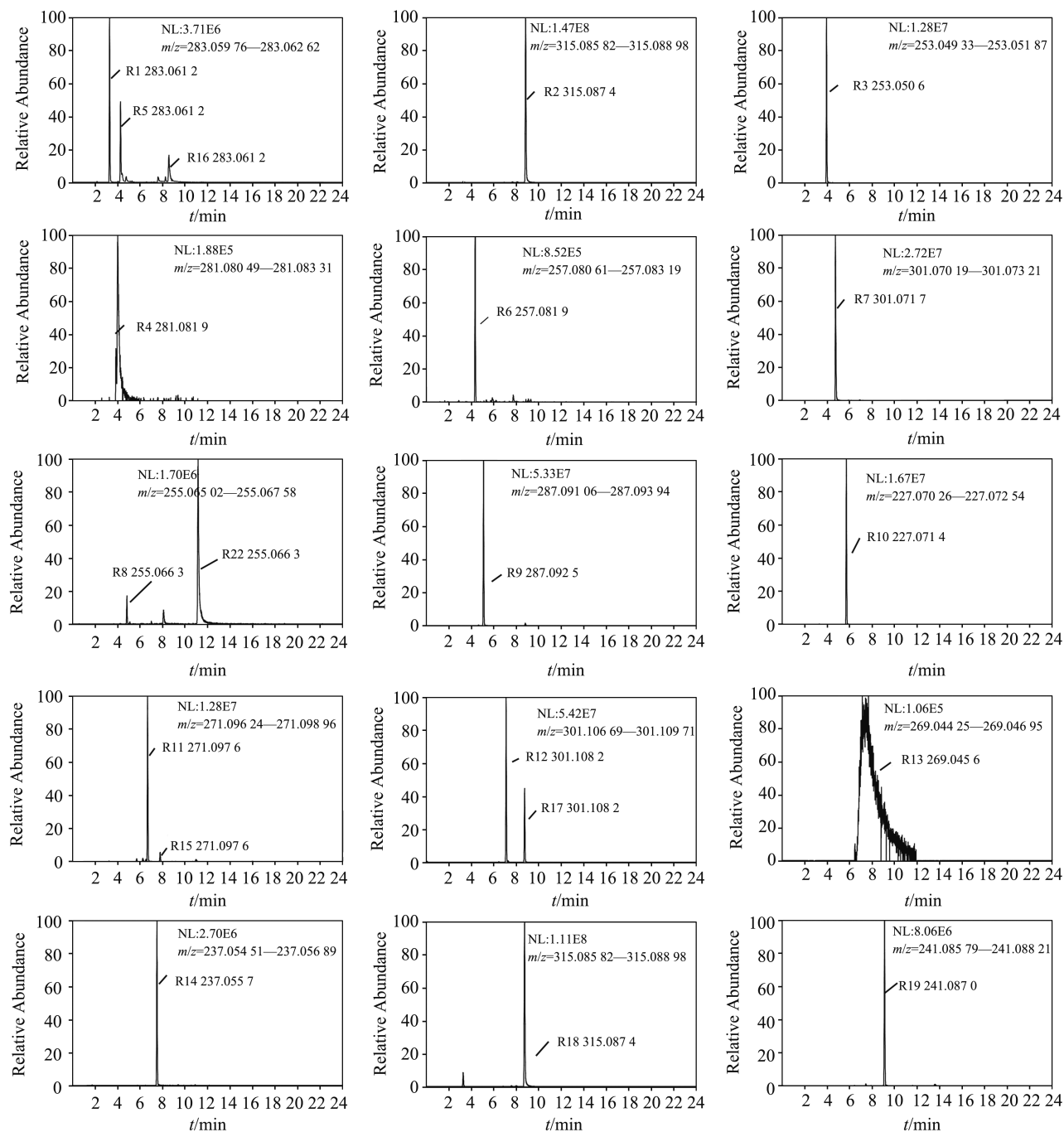
1.3.3 数据处理

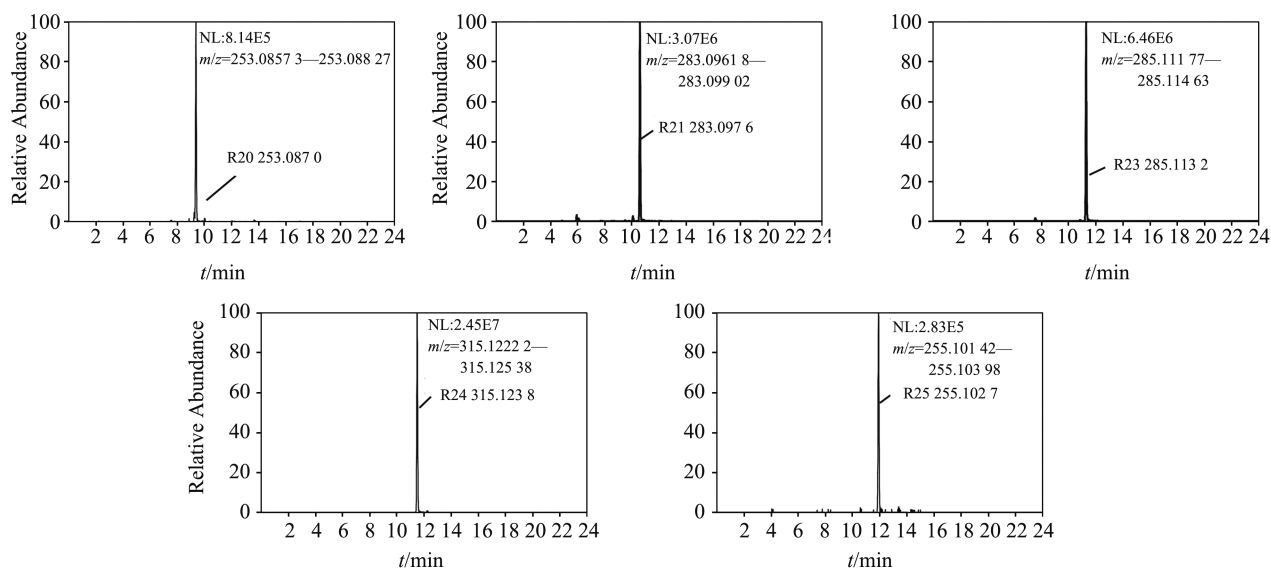
根据测得的各化合物的精确分子质量,并结合二级质谱碎片信息和文献报道数据及对照品比对,对各化合物进行定性分析。

2 结果与分析

2.1 基于UPLC-QE-Orbitrap-MS技术的龙血竭化学成分鉴定

采集化合物一级质谱数据,通过Xcalibur工作站对所鉴定得到的化学成分进行筛选,在PRM模式下进行二级扫描,采集化合物碎片离子信息。在总离子流图中对化合物进行精确分子量提取,各化合物提取离子流色谱图见图1。最终根据 $[M-H]^-$ 分子离子峰结合参考文献信息及与标准品对比,对色谱峰的二级质谱进行研究,从龙血竭中共鉴定了25个化合物,其中黄酮类化合物22个,二苯乙烯类化合物3个,化合物的准确相对分子量和离子碎片信息如表1所示。





NL:归一化响应水平;R1—R25:龙血竭的25个成分。

图1 龙血竭提取物中25个化合物的提取离子流图

Fig.1 Extracted ion chromatograms of 25 compounds of Resina Draconis extract

表1 龙血竭化学成分鉴定结果

Table 1 Identification results of compounds in Resina Draconis

编号	t_R/min	化合物	分子式	母离子 测定值 m/z	理论值 m/z	误差/ 10^{-6}	二级碎片 m/z
1*	3.28	金合欢素	$C_{16}H_{12}O_5$	283.061 4	283.061 2	0.71	268.037 3, 240.042 6, 196.052 2, 151.002 7, 147.004 7, 117.033 3, 107.012 6, 133.027 9
2	3.33	3,7,4'-三羟基-5-甲氧基高异黄酮酮	$C_{17}H_{16}O_6$	315.087 6	315.087 4	0.63	297.076 5, 282.053 7, 209.044 9, 181.049 7, 165.018 3, 139.038 9
3*	3.91	7,4'-二羟基黄酮	$C_{15}H_{10}O_4$	253.050 7	253.050 6	0.40	224.047 3, 153.018 4, 135.007 6, 117.033 4, 91.017 6
4	4.04	5,7-二甲氧基黄酮	$C_{17}H_{14}O_4$	281.082 2	281.081 9	1.07	266.058 4, 258.250 7, 238.063 1, 166.923 4, 150.946 6, 136.931 0, 122.950 6, 103.918 9
5	4.27	3',7-二羟基-4'-甲氧基黄酮	$C_{16}H_{12}O_5$	283.061 4	283.061 2	0.71	268.037 8, 240.042 5, 211.039 1, 147.043 1, 153.018 3, 135.007 5, 132.020 3, 91.017 5
6	4.30	2,4,4'-三羟基二氢查尔酮	$C_{15}H_{14}O_4$	257.082 1	257.081 9	0.78	147.044 1, 135.043 9, 121.028 3, 109.028 2, 93.033 2
7	4.73	3,2',3',4'-四羟基-4-甲氧基查尔酮	$C_{16}H_{14}O_6$	301.072 0	301.071 7	1.00	283.060 8, 195.029 1, 178.998 0, 167.034 0, 123.043 9, 109.028 1
8	4.81	7,4'-二羟基二氢黄酮	$C_{15}H_{12}O_4$	255.066 5	255.066 3	0.78	219.845 0, 170.882 9, 153.018 3, 135.007 6, 119.049 0, 91.017 6
9*	5.06	龙血素 D	$C_{16}H_{16}O_5$	287.092 5	287.092 5	0.00	193.049 9, 147.044 0, 139.038 9, 135.044 0, 124.015 4, 93.033 2
10*	5.63	白藜芦醇	$C_{14}H_{12}O_3$	227.071 0	227.071 4	-1.76	185.059 9, 159.080 6, 143.049 1, 141.069 9, 117.033 4
11	6.62	7,4'-二羟基-3'-甲氧基黄烷	$C_{16}H_{16}O_4$	271.097 9	271.097 6	1.11	151.002 7, 119.049 0, 136.047 3, 135.043 9
12	7.00	2,4,4'-三羟基-3'-甲氧基-3-甲基二氢查尔酮	$C_{17}H_{18}O_5$	301.108 2	301.108 2	0.00	301.108 0, 165.055 2, 137.049 3, 135.043 9, 120.020 0, 102.286 0, 93.033 2

表1(续)

编号	t_R/min	化合物	分子式	母离子 测定值 m/z	理论值 m/z	误差/ 10^{-6}	二级碎片 m/z
13*	7.16	芹菜素	$C_{15}H_{10}O_5$	269.046 0	269.045 6	1.49	221.842 0, 200.880 7, 186.928 8, 151.002 0, 117.034 0, 103.918 7
14	7.48	7-羟基黄酮	$C_{15}H_{10}O_3$	237.055 6	237.055 7	-0.42	165.070 0, 143.049 0, 135.007 5, 117.033 3, 101.038 2, 91.017 5
15*	7.73	龙血素 C	$C_{16}H_{16}O_4$	271.098 0	271.097 6	1.48	242.871 2, 204.891 9, 177.054 8, 158.977 4, 135.044 1, 93.033 2
16	8.50	5,7,4'-三羟基-8-甲基黄酮	$C_{16}H_{12}O_5$	283.061 6	283.061 2	1.41	269.048 0, 244.984 6, 216.989 2, 165.018 2, 151.002 6, 117.033 4, 107.012 6
17	8.63	4,4'-二羟基-2,6-二甲氧基二氢查尔酮	$C_{17}H_{18}O_5$	301.108 3	301.108 2	0.33	153.054 7, 147.044 0, 135.043 9, 114.666 8, 94.036 5, 93.033 2
18	8.81	5,7-二羟基-2',4'-二甲氧基二氢异黄酮	$C_{17}H_{16}O_6$	315.087 5	315.087 4	0.32	297.076 7, 282.053 4, 253.086 7, 193.013 4, 178.997 6, 166.026 1, 152.010 4
19	9.02	3-甲基白藜芦醇	$C_{15}H_{14}O_3$	241.086 9	241.087 0	-0.41	226.060 1, 225.055 3, 198.067 6, 181.064 9
20	9.37	7-甲氧基二氢黄酮	$C_{16}H_{14}O_3$	253.087 2	253.087 0	0.79	238.060 0, 217.849 3, 209.060 2, 161.023 4, 136.015 2, 108.020 5
21	10.58	5,7-二甲氧基黄烷酮	$C_{17}H_{16}O_4$	283.097 8	283.097 6	0.71	194.021 3, 162.031 2, 135.007 6, 121.028 3, 108.020 4, 91.017 5
22	11.12	异甘草素	$C_{15}H_{12}O_4$	255.066 4	255.066 3	0.39	219.844 9, 171.044 1, 151.002 6, 145.064 8, 123.007 3, 107.012 5
23*	11.24	龙血素 A	$C_{17}H_{18}O_4$	285.113 5	285.113 2	1.05	270.090 1, 255.065 4, 149.059 7, 147.044 0, 134.036 1, 120.020 5, 108.020 4, 93.033 2
24*	11.46	龙血素 B	$C_{18}H_{20}O_5$	315.124 1	315.123 8	0.95	147.044 1, 134.036 1, 117.033 3, 120.020 1, 93.033 3, 108.020 4
25*	11.93	紫檀芪	$C_{16}H_{16}O_3$	255.102 8	255.102 7	0.39	240.079 1, 219.845 2, 216.989 9, 186.928 7, 142.992 1, 116.927 3, 99.924 6

注:离子模式为 $[M-H]^-$,“*”表示与标准品比较。

2.2 各类化合物的质谱裂解规律

2.2.1 黄酮类化合物

黄酮类化合物是龙血竭中质量分数最丰富的一类化合物,本研究从龙血竭中共鉴定出了7个黄酮类化合物,下面以金合欢素和7,4'-二羟基黄酮为例,分析黄酮类化合物可能存在的裂解规律。

金合欢素在C4'位上有甲氧基取代,负离子模式下,其分子离子峰为 m/z 283.061 2,很容易先掉落一个甲基 $-CH_3$,得到 m/z 268.038 8的碎片离子峰,然后在C环发生较弱的RDA(Retro Diels-Alder reaction)裂解,得到 m/z 147.0041的碎片离子峰。如图2(a)所示为金合欢素可能存在的裂解途径,符合此裂解途径的化合物还有5,7-二甲氧基黄酮和3',7-二羟基-4'-甲氧基黄酮。

7,4'-二羟基黄酮是一种结构比较简单的黄酮类化合物,无甲氧基取代,其分子离子峰 m/z 253.052 9,首先在C环发生RDA裂解,得到 m/z 135.005 7和 m/z 117.031 8的碎片离子峰,其中 m/z 135.005 7的内酯环结构不稳定,容易进一步发生裂解,得到 m/z 91.017 6的碎片。如图2(b)所示为7,4'-二羟基黄酮可能存在的质谱裂解途径,符合此裂解规律的化合物还有5,7,4'-三羟基-8-甲基黄酮、芹菜素和7-羟基黄酮。

2.2.2 查尔酮类化合物

此类化合物在裂解时,与B环相连的碳碳单键最容易断裂,下面以异甘草素为例,分析查尔酮类化合物可能存在的裂解规律。

异甘草素分子离子峰 m/z 255.065 7,碳碳单键断裂后得到 m/z 145.064 6 和 m/z 107.012 9 的碎片离子峰, m/z 145.064 6 的碎片离子峰靠近A环的碳碳单键进一步断裂得到 m/z 92.994 7 的碎片离子峰,其可能存在的裂解规律如图2(c)所示。符合此裂解规律的化合物还有3,2',3',4'-四羟基-4-甲氧基查尔酮。

2.2.3 二氢查尔酮类化合物

二氢查尔酮类是龙血竭中的一类主要成分,其中龙血素A和龙血素B都是龙血竭中的主要活性成分。本研究共鉴定出7个二氢查尔酮类化合物,下面以龙血素A和龙血素B为代表性化合物,分析该类化合物可能存在的裂解规律。

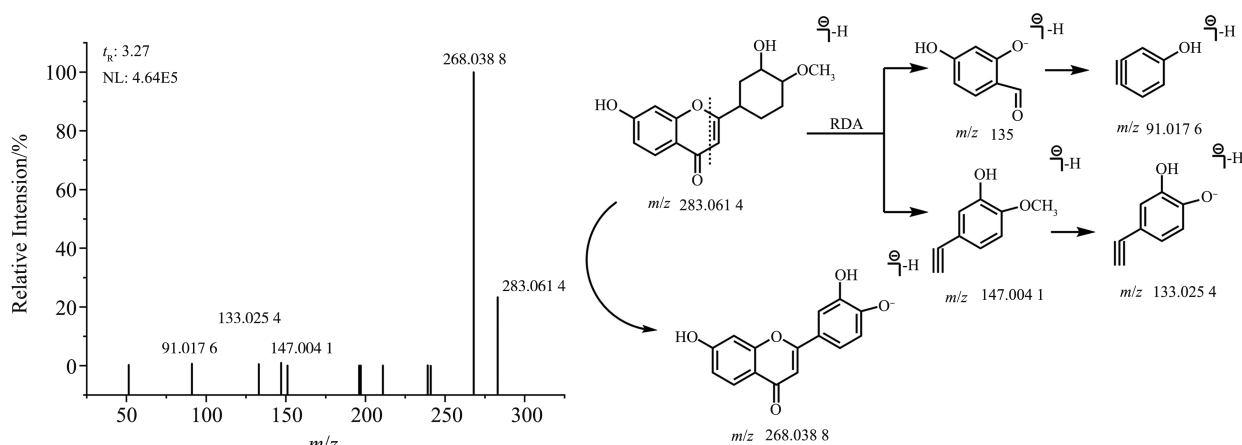
龙血素A和龙血素B结构相似,但B环上甲氧基数目不同,龙血素A在其B环上C2'和C4'位上有两个甲氧基取代,龙血素B在其B环上C2'、C4'和C6'位上有3个甲氧基取代,因此龙血素A和龙血素B裂解规律相似,存在一些相同的离子碎片。二氢查尔酮类化合物中与B环相邻的碳碳单键最容易断裂。龙血素A分子离子峰 m/z 285.111 9,由于含有甲氧基,首先脱去一分子 $-\text{CH}_3$,得到 m/z 270.090 4 的碎片,进一步再脱去一分子 $-\text{CH}_3$,得到 m/z 255.065 6 的分子离子峰,然后碳碳单键断裂得到 m/z 134.036 5、 m/z 108.020 2 的碎片。如图2(d)所示为龙血素A可能存在的质谱裂解途径。龙血素B分子离子峰 m/z 315.124 9,碳碳单键断裂后得到 m/z 147.044 6 和 m/z 134.036 5 的碎片离子,其可能存在的质谱裂解规律如图2(e)所示。符合此裂解规律的化合物还有2,4,4'-三羟基二氢查尔酮、龙血素D、2,4,4'-三羟基-3'-甲氧基-3-甲基二氢查尔酮、龙血素C和4,4'-二羟基-2,6-二甲氧基二氢查尔酮。

2.2.4 黄烷类化合物

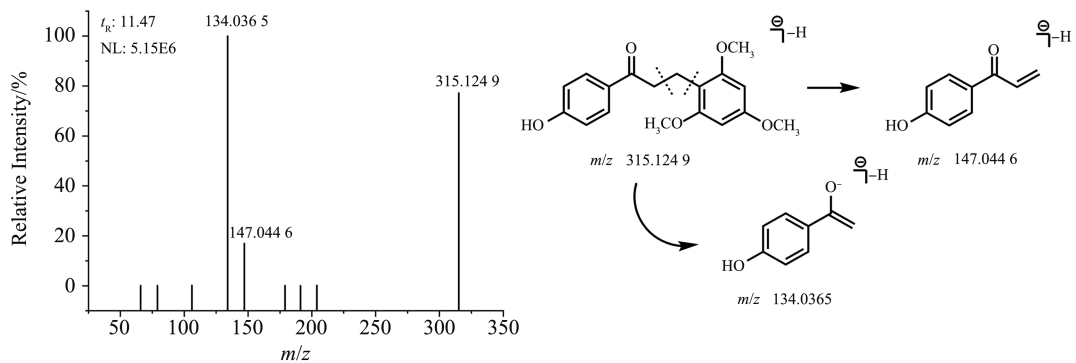
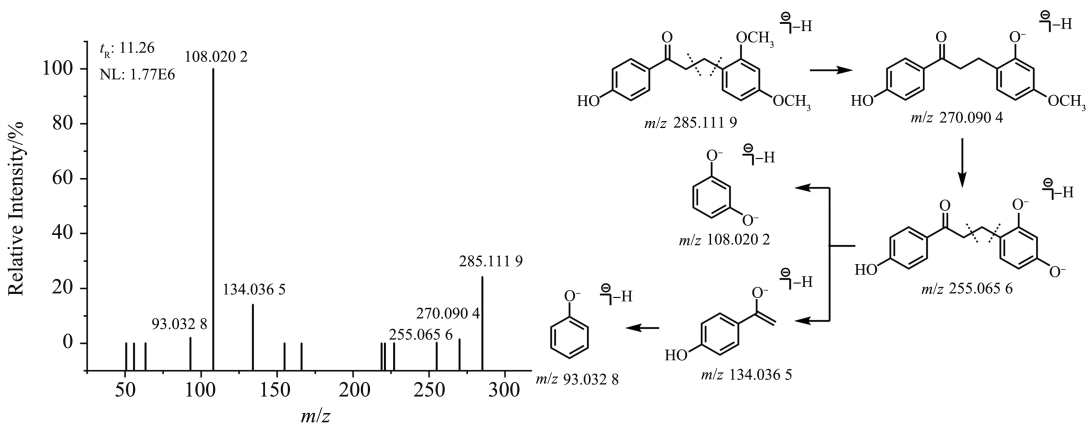
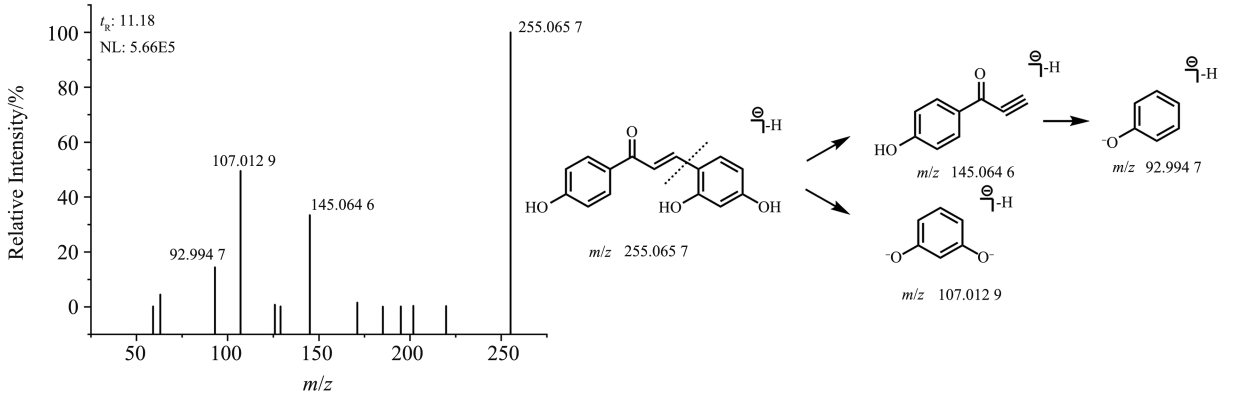
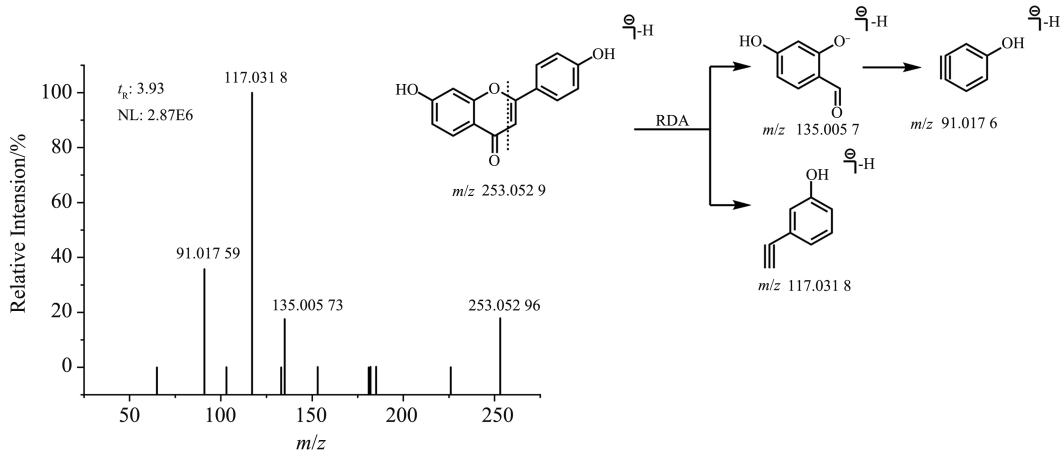
本研究从龙血竭中共鉴定出3个黄烷类化合物。该类化合物主要发生C环的RDA裂解,甲氧基上的甲基容易失去。下面以5,7-二甲氧基黄烷酮为例,分析黄烷类化合物可能存在的裂解规律。5,7-二甲氧基黄烷酮分子离子峰 m/z 283.095 4,失去一分子甲基 $-\text{CH}_3$,得到 m/z 268.072 6 的碎片离子,C环发生RDA裂解,得到 m/z 138.031 3 和 m/z 108.020 3 的碎片离子峰。其可能存在的裂解规律如图2(f)所示,符合此裂解规律的化合物还有7,4'-二羟基-3'-甲氧基黄烷。

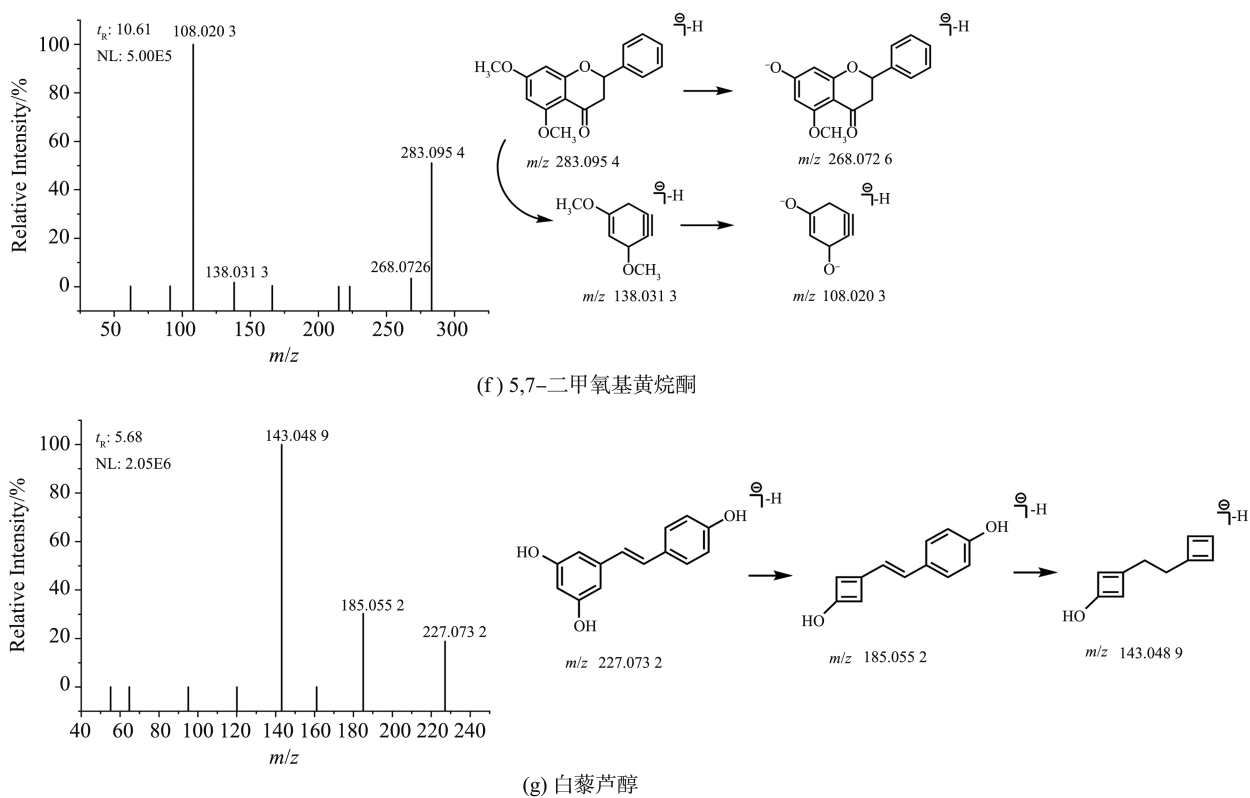
2.2.5 二苯乙烯类化合物

二苯乙烯类化合物是龙血竭发挥抗炎活性的一类主要化学成分。本研究从龙血竭中共鉴定出3个二苯乙烯类化合物。下面以白藜芦醇为例分析该类化合物可能存在的裂解规律。白藜芦醇分子离子峰 m/z 227.073 2,在裂解过程中,A环和B环相继失去一分子 $-\text{CH}_2\text{O}$,得到 m/z 185.055 2 和 m/z 143.048 9 的碎片离子峰。其可能存在的裂解规律如图2(g)所示,符合此裂解规律的化合物还有3-甲基白藜芦醇和紫檀芪。



(a) 金合欢素





NL:归一化响应水平。

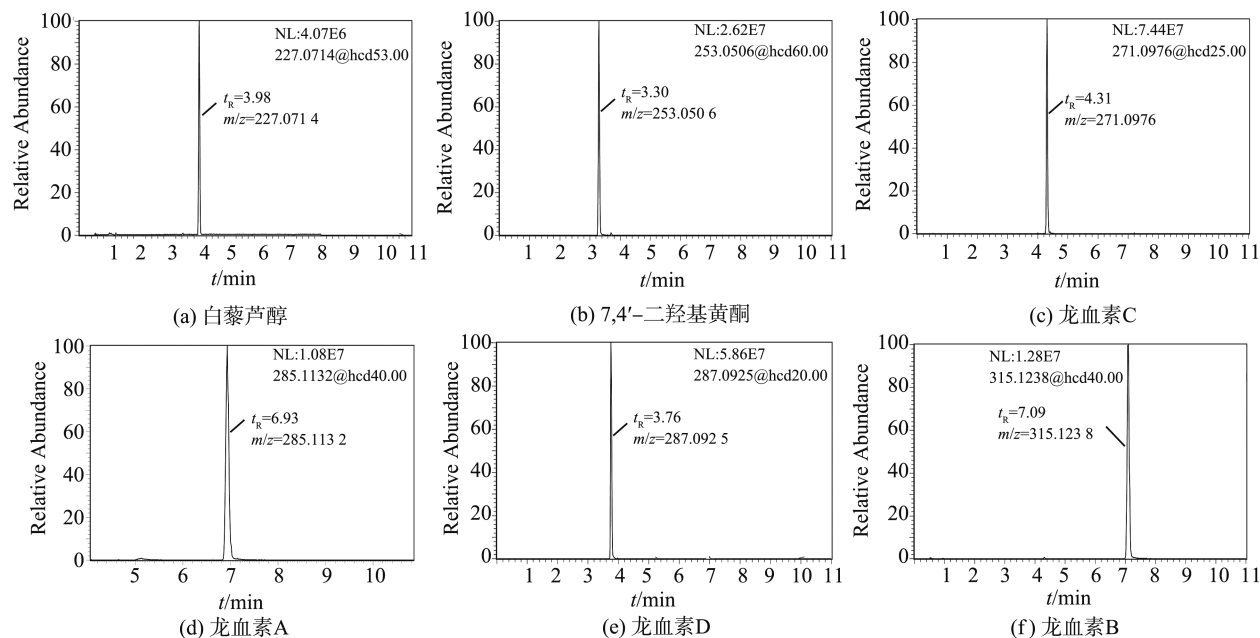
图2 龙血竭主要成分的质谱裂解规律

Fig.2 Mass spectrometric cleavage pathway of the main components in Resina Draconis

2.3 基于 UPLC-QE-Orbitrap-MS 技术的龙血竭主要成分的质量分数测定

2.3.1 分析方法考察

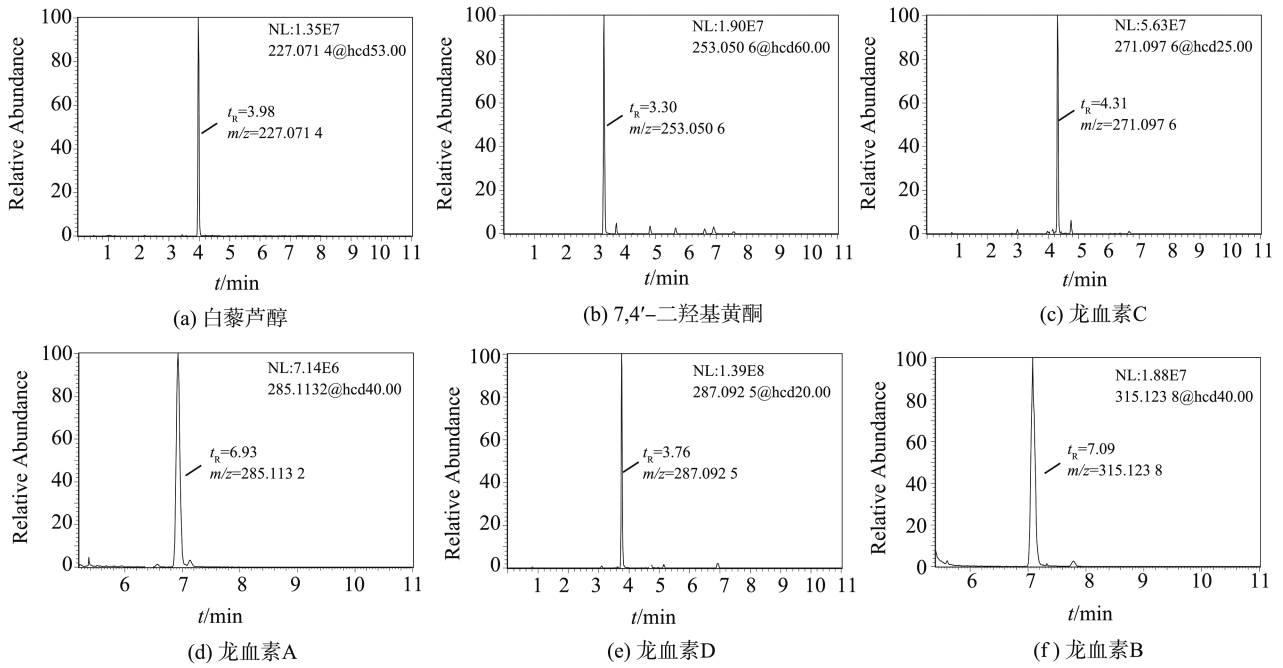
在本研究的色谱与质谱条件下,6个对照品的 PRM 色谱图如图3所示,龙血竭样品的 PRM 色谱图见图4。龙血素 A、龙血素 B、龙血素 C、龙血素 D、白藜芦醇和 7,4'-二羟基黄酮的保留时间分别为 6.93、7.09、4.31、3.74、3.98 和 3.30 min。在该条件下,6个成分的峰型良好,其他成分不干扰待测物的质量分数测定。



NL:归一化响应水平; @hcd:高能碰撞解离能量值。

图3 6个主要成分对照品的 PRM 色谱图

Fig.3 PRM chromatograms of the six analytes in the standards



NL:归一化响应水平;@ hcd:高能碰撞解离能量值。

图 4 龙血竭药材中 6 个主要成分的 PRM 色谱图

Fig.4 PRM chromatograms of the six analytes in samples

(1) 线性关系。分别取混合系列标准品溶液进样分析,横坐标(X)为所测化学成分的浓度($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$),纵坐标(Y)为所测化学成分的峰面积,线性回归采用加权最小二乘法(权重系数 $W = 1/X$)。结果如表 2,所测定的 6 个待测化合物在各自的线性范围内线性关系良好($r \geq 0.9992$)。

(2) 检测限与定量限。逐级稀释标准曲线最低浓度的混合标准品溶液,分别将 3 倍和 10 倍信噪比对应的化合物浓度作为检测限(LOD)和定量限(LOQ),结果见表 2。

表 2 龙血竭中 6 种待测化合物标准曲线方程

Table 2 Calibration curves of six compounds in Resina Draconis with linearity

化合物	线性范围/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	方程	相关系数 r	检测限/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	定量限/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)
龙血素 A	100.0~1 500	$Y = 425\ 150 + 24\ 590.8X$	0.999 2	0.72	2.19
龙血素 B	200.0~3 000	$Y = 808\ 865 + 14\ 107X$	0.999 4	0.55	1.67
龙血素 C	100.0~1 500	$Y = 1.219\ 35 \times 10^{-6} + 58\ 785.6X$	0.999 5	0.04	0.12
龙血素 D	20.0~1250	$Y = 224\ 536 + 29\ 026.3X$	0.999 2	0.04	0.12
白藜芦醇	200.0~3 000	$Y = 104\ 096 + 4\ 383.81X$	0.999 3	0.05	0.15
7,4'-二羟基黄酮	100.0~1 500	$Y = 178\ 580 + 6\ 815.14X$	0.999 4	0.63	1.90

(1) 精密度。按“2.2.1 项下”方法,将龙血竭(批次 1)制成供试品溶液,连续不间断进样 6 次,用各待测物峰面积值计算相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。龙血素 A、龙血素 B、龙血素 C、龙血素 D、白藜芦醇和 7,4'-二羟基黄酮的 RSD 值分别为 0.9%、2.0%、1.9%、1.9%、1.4% 和 2.2%,表明仪器精密度良好。

(2) 重复性。取第一批龙血竭样品,按“2.2.1 项下”方法,平行制备 6 份供试品溶液,进样分析,计算各待测物浓度,用浓度值计算 RSD。龙血素 A、龙血素 B、龙血素 C、龙血素 D、白藜芦醇和 7,4'-二羟基黄酮的重复性 RSD 值分别为 3.4%、4.9%、2.0%、3.6%、3.7%、和 3.3%,表明该方法重复性良好。

(3) 稳定性。取第一批龙血竭样品,按“2.2.1 项下”方法,平行制备 6 份供试品溶液分别于 0、4、6、18、20 和 24 h 对上述供试品溶液分别进样分析,计算 RSD 值。龙血素 A、龙血素 B、龙血素 C、龙血素 D、白藜芦醇和 7,4'-二羟基黄酮的稳定性 RSD 分别为 3.2%、3.3%、3.1%、2.8%、4.6% 和 3.8%,表明样品 4 °C 下放置 24 h 稳定。

(4) 加样回收率。精密称定6份已知各分析物质量分数的龙血竭样品粉末(批次1)约25 mg于锥形瓶中,向其中加入适量6种待测化合物的对照品溶液,按“2.2.1项下”方法,制备供试品溶液并进样分析。加样回收率为测得加入量与实际加入量的比值。结果见表3,各化合物的加样回收率均符合要求,表明方法准确度较好。

表3 龙血竭中6种待测化合物加样回收率($n=6$)
Table 3 Recovery of 6 compounds in Resina Draconis ($n=6$)

化合物	实际加入值/ μg	测得加入值/ μg	样品测得值/ μg	平均回收率/%
龙血素 A	38.36	35.36	73.72	92.20 \pm 0.09
龙血素 B	111.70	124.50	221.90	98.70 \pm 0.07
龙血素 C	24.68	25.47	50.16	103.20 \pm 0.09
龙血素 D	36.88	34.74	71.62	94.20 \pm 0.07
白藜芦醇	91.36	92.64	184.00	101.40 \pm 0.05
7,4'-二羟基黄酮	55.15	57.94	113.10	105.00 \pm 0.06

(1) 批龙血竭药材的质量分数测定。对市售的14份不同批次的龙血竭药材中的6个化合物进行质量分数测定,结果如表4所示。在6种成分中,综合质量分数最高的化合物为龙血素B,其中第6批药材质量分数最高,达到7.25%,质量分数最低的是第7批药材,质量分数为0.41%;质量分数最低的化合物为7,4'-二羟基黄酮,平均质量分数为0.60%。龙血素A质量分数在0.19%~1.51%范围内,龙血素C质量分数在0.11%~1.55%范围内,龙血素D质量分数在0.19%~1.51%范围内,白藜芦醇质量分数在0.02%~1.85%范围内,7,4'-二羟基黄酮质量分数在0.11%~1.99%范围内。云南为龙血竭药材的主产区,本研究收集的14批药材中,12批次来源于云南。第7批和第11批药材产地为广西,两批药材中6种化合物质量分数均低于14批药材中各化合物的平均质量分数,提示云南产龙血竭药材有效成分总体质量分数优于广西产龙血竭。

表4 14批龙血竭药材6种化合物质量分数($n=3$)
Table 4 Mass fraction of 6 compounds in 14 batches of Resina Draconis ($n=3$)

批次	产地	龙血素 A	龙血素 B	龙血素 C	龙血素 D	白藜芦醇	7,4'-二羟基黄酮
1	云南	0.40 \pm 0.010 0	1.43 \pm 0.090 0	0.33 \pm 0.010 0	1.80 \pm 0.110 0	1.06 \pm 0.160 0	0.54 \pm 0.030 0
2	云南	0.35 \pm 0.050 0	1.66 \pm 0.110 0	1.55 \pm 0.290 0	0.91 \pm 0.060 0	1.07 \pm 0.160 0	0.23 \pm 0.030 0
3	云南	1.04 \pm 0.030 0	5.43 \pm 0.360 0	0.30 \pm 0.010 0	0.81 \pm 0.040 0	0.37 \pm 0.020 0	0.58 \pm 0.020 0
4	云南	1.51 \pm 0.090 0	5.20 \pm 0.330 0	0.34 \pm 0.020 0	1.85 \pm 0.090 0	1.99 \pm 0.210 0	0.54 \pm 0.030 0
5	云南	1.14 \pm 0.050 0	3.09 \pm 0.090 0	0.27 \pm 0.010 0	0.31 \pm 0.010 0	0.14 \pm 0.030 0	0.86 \pm 0.040 0
6	云南	0.75 \pm 0.010 0	7.25 \pm 0.400 0	0.29 \pm 0.010 0	3.61 \pm 0.200 0	0.59 \pm 0.080 0	0.43 \pm 0.010 0
7	广西	0.34 \pm 0.010 0	0.41 \pm 0.010 0	0.22 \pm 0.010 0	0.02 \pm 0.000 5	0.35 \pm 0.020 0	0.79 \pm 0.030 0
8	云南	0.28 \pm 0.010 0	0.69 \pm 0.020 0	0.18 \pm 0.004 0	0.24 \pm 0.010 0	0.14 \pm 0.050 0	0.61 \pm 0.020 0
9	云南	0.21 \pm 0.010 0	0.69 \pm 0.050 0	0.19 \pm 0.004 0	0.30 \pm 0.010 0	0.15 \pm 0.030 0	0.50 \pm 0.020 0
10	云南	0.83 \pm 0.050 0	1.40 \pm 0.090 0	0.40 \pm 0.010 0	1.37 \pm 0.070 0	0.82 \pm 0.090 0	0.54 \pm 0.020 0
11	广西	0.19 \pm 0.020 0	0.54 \pm 0.060 0	0.11 \pm 0.008 7	0.18 \pm 0.030 0	0.11 \pm 0.050 0	0.24 \pm 0.020 0
12	云南	0.45 \pm 0.020 0	0.62 \pm 0.030 0	0.23 \pm 0.007 8	0.04 \pm 0.007 8	0.15 \pm 0.030 0	0.90 \pm 0.040 0
13	云南	1.41 \pm 0.060 0	2.62 \pm 0.050 0	0.33 \pm 0.010 0	0.07 \pm 0.003 0	0.14 \pm 0.030 0	1.11 \pm 0.050 0
14	云南	0.25 \pm 0.005 7	2.00 \pm 0.060 0	0.31 \pm 0.010 0	0.03 \pm 0.001 0	0.16 \pm 0.060 0	0.58 \pm 0.010 0

3 讨论与结论

龙血竭中的化学成分以黄酮类化合物为主,此外,还有二苯乙烯类、酚类、萜类、挥发油、皂苷等化合物。本研究基于UPLC-QE-Orbitrap-MS技术首先对龙血竭中的化学成分进行了分析,最终鉴定了25个化学成分,其中包括22个黄酮类化合物,3个二苯乙烯类,与相关文献报道结果一致。在本研究中,分别尝试了正

离子与负离子的采集模式,因黄酮类成分在负离子模式下响应较好,最终选择负离子模型进行化学成分研究。遗憾的是,本研究并未在龙血竭中鉴定到皂苷类成分,这可能是由于皂苷类成分质量分数相对较低,且质谱响应较差。在质量分数测定研究中,采用 PRM 扫描模式,该模式通过四极杆对目标化合物进行选择性地通过,离子在通过后进入碰撞池发生高能碰撞碎裂,然后选择高分辨的二级离子进行定量,最终实现目标化合物的准确定量。

在化学成分分析的基础上,本研究确定了龙血素 A、龙血素 B、龙血素 C、龙血素 D、白藜芦醇和 7,4'-二羟基黄酮为龙血竭的质量分数测定指标成分,主要是由于这 6 个成分在龙血竭中的质量分数相对较高,且已有系列研究表明,这 6 种成分均具有较好的药理活性,是龙血竭的主要药效物质基础。龙血素 B 是龙血竭中研究最为广泛的化合物,具有抗血栓^[16]、敛疮生肌^[17]、抗肝纤维化^[18]、保护心肌^[19]、降糖降脂^[20]、免疫抑制^[21]等药理活性。龙血素 A 可以通过提高 SOD、CAT、GSH-Px 水平发挥抗氧化活性^[22]。龙血素 C 可以调节 Nrf2 信号通路,抑制脑缺血再灌注后的铁死亡而发挥治疗缺血性脑卒中的作用^[23]。在 LPS 诱导的 RAW 264.7 细胞炎症模型中,龙血素 D 显著抑制 NO 释放,发挥抗炎活性^[24]。二苯乙烯类化合物白藜芦醇有很好的抗氧化活性,能显著降低大鼠血清中 MDA 水平,提高 Nrf2 和 HO-1 水平^[25],从而发挥其抗氧化活性。7,4'-二羟基黄酮能够显著抑制小胶质细胞中的炎症反应,表现出良好的抗炎活性,其可以抑制 LPS 诱导的 BV2 中 NO 的产生从而抑制炎症反应^[26]。本研究首次构建了同时测定龙血素 A、龙血素 B、龙血素 C、龙血素 D、白藜芦醇和 7,4'-二羟基黄酮的质量分数测定分析方法。14 批次龙血竭的质量分数测定结果,本研究构建的分析方法,准确可靠,为龙血竭药材的质量控制研究提供了依据。

龙血竭 *Resina Draconis* 是百合科植物剑叶龙血树 *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S.C.Chen 的含脂木材经提取得到的树脂。剑叶龙血树主要产于云南南部和广西南部地区,也产于越南和老挝^[27]。因此,市售的龙血竭产地多为云南和广西,本研究采购的 14 批次龙血竭中,12 批次的产地是云南,2 批次的产地是广西。质量分数测定结果表明,市售 14 批龙血竭药材中,6 个主要成分综合质量分数最高的为龙血素 B,且均大于 0.4%,在 0.41%~7.25% 范围内,但各批次之间龙血素 B 质量分数差异较大,第 6 批次药材龙血素 B 质量分数达到 7.25%,第 7 批次药材龙血素 B 质量分数仅为 0.41%,两者相差近 18 倍。除龙血素 B 外,其余活性成分在不同批次药材中的质量分数差异也较大,在第 4 批次云南产药材中,龙血素 A,龙血素 D,白藜芦醇的质量分数均高于 1%。此外,产地为云南的各批次龙血竭各成分的平均质量分数均高于产地为广西的龙血竭,提示龙血竭的质量差异很大程度与产地有关。

综上,本研究在龙血竭化学成分系统分析的基础上,构建了同时测定其中龙血素 A、龙血素 B、龙血素 C、龙血素 D、白藜芦醇和 7,4'-二羟基黄酮质量分数的分析方法,该研究对于提升龙血竭的质量内涵具有十分重要的意义。

参考文献:

- [1] 杨敏,杨瑞,覃彬华,等. 民族药龙血竭研究进展[J]. 海峡药学,2019,31(11):49-52.
YANG Min, YANG Rui, QIN Binhua, et al. Research progress of dragon's blood, a national medicine [J]. Strait Pharmaceutical Journal, 2019, 31(11):49-52.
- [2] 徐红英,张晓燕. 中药血竭研究进展[J]. 中医药学报,2011,39(4):101-103.
XU Hongying, ZHANG Xiaoyan. Research progress of dragon's blood [J]. Acta Chinese Medicine and Pharmacology, 2011, 39(4):101-103.
- [3] FAN J Y, YI T, SZE-TO C M, et al. A systematic review of the botanical, phytochemical and pharmacological profile of *Dracaena cochinchinensis*, a plant source of the ethnomedicine "dragon's blood" [J]. Molecules, 2014,19(7):10650-10669.
- [4] 孙晶,庞道然,郑姣,等. 龙血竭的药理、临床及质量控制研究进展[J]. 中国医院用药评价与分析,2017,17(11):1445-1447.
SUN Jing, PANG Daoran, ZHENG Jiao, et al. Research progress in pharmacology, clinic and quality control of dragon's blood [J]. Evaluation and Analysis of Drug-Use in Hospitals of China, 2017, 17(11):1445-1447.
- [5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020.
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China: part I [M]. Beijing: China Medical

- Science and Technology Press, 2020.
- [6] 林忆龙,文亦磊,黄洪,等. 龙血竭化学成分及药理作用研究进展[J]. 中国民族民间医药,2020,29(6):50-55.
LIN Yilong, WEN Yilei, HUANG Hong, et al. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of dragon's blood[J]. Chinese Journal of Ethnomedicine and Ethnopharmacy, 2020, 29(6):50-55.
- [7] 王建壮,吕华冲. 比色法测定龙血竭总黄酮含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(16):55-58.
WANG Jianzhuang, LV Huachong. content determination of total flavonoids in Resina Draconis by colorimetric method[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2013, 19(16):55-58.
- [8] 李竣,朱功俊,陈素,等. HPLC法同时测定不同产地龙血竭中3种黄酮类成分[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2017,36(2):45-48.
LI Jun, ZHU Gongjun, CHEN Su, et al. Simultaneous determination of three kinds of flavonoids in Resina Draconis from different regions by HPLC[J]. Journal of South-Central University for Nationalities (Natural Science Edition), 2017, 36(2):45-48.
- [9] 李云,萧伟,秦建平,等. HPLC测定龙血竭提取物中龙血素A、B和7,4'-二羟基黄酮的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(3):45-47.
LI Yun, XIAO Wei, QIN Jianping, et al. Determination of loureirin A, B and 7,4'-dihydroxy flavone in extract of Resina Draconis by HPLC[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2012, 18(3):45-47.
- [10] 张静泽,胡迎庆,郭鹏. 紫外分光光度法测定龙血竭中二氢查耳酮的含量[J]. 中成药,2004,26(6):77-79.
ZHANG Jingze, HU Yingqing, GUO Peng. Determination of dihydrochalcone in dragon's blood by ultraviolet spectrophotometry[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2004, 26(6):77-79.
- [11] WANG S, LI Y W, ZHANG N X, et al. Screening of ESR2-targeted anti-postmenopausal osteoporosis chemistry from Rehmanniae Radix Preparata based on affinity ultrafiltration with UPLC-QE-Orbitrap-MS[J]. Journal of Chromatography B, 2025, 1251:124419.
- [12] ZHANG K Y, LI C N, ZHANG N X, et al. UPLC-QE-orbitrap-based cell metabolomics and network pharmacology to reveal the mechanism of N-benzylhexadecanamide isolated from maca (*Lepidium meyenii* walp.) against testicular dysfunction[J]. Molecules, 2023, 28(10):4064.
- [13] 李涛,谭璐,徐文泱,等. UPLC-Q/Orbitrap MS法检测水产品中12种抗生素残留[J]. 食品工业,2020,41(5):300-303.
LI Tao, TAN Lu, XU Wenyang, et al. Determination of 12 kinds of antibiotics in aquatic products by UPLC-Q/orbitrap MS [J]. The Food Industry, 2020, 41(5):300-303.
- [14] 汤钜添,陈少茹,张诚光. 基于UPLC-QE-Orbitrap-MS技术鉴定中药三棱入血成分[J]. 深圳中西医结合杂志,2024,34(5):72-74.
TANG Jutian, CHEN Shaoru, ZHANG Chengguang. Identification of blood components of rhizoma sparganii based on UPLC-QE-orbitrap-MS technology[J]. Shenzhen Journal of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine, 2024, 34(5):72-74.
- [15] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:四部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020.
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China; part IV[M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020.
- [16] JIANG Y, ZHANG G P, YAN D, et al. Bioactivity-guided fractionation of the traditional Chinese medicine Resina Draconis reveals loureirin B as a PAI-1 inhibitor[J]. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 2017, 2017:9425963.
- [17] BAI X Z, HE T, LIU J Q, et al. Loureirin B inhibits fibroblast proliferation and extracellular matrix deposition in hypertrophic scar via TGF- β /Smad pathway[J]. Experimental Dermatology, 2015, 24(5):355-360.
- [18] HU J P, ZHANG R, TANG M, et al. Loureirin B inhibits the proliferation of hepatic stellate cells and the Wnt/ β -catenin signaling pathway by regulating miR-148-3p[J]. Cellular & Molecular Biology Letters, 2018, 23:35.
- [19] LI R, JIA H Y, SI M, et al. Loureirin B protects against cerebral ischemia/reperfusion injury through modulating M1/M2 microglial polarization via STAT6/NF-kappaB signaling pathway[J]. European Journal of Pharmacology, 2023, 953:175860.
- [20] FANG H W, DING Y T, XIA S J, et al. Loureirin B promotes insulin secretion through GLP-1R and AKT/PDX1 pathways [J]. European Journal of Pharmacology, 2022, 936:175377.
- [21] SHI S J, ZHAO Q R, KE C H, et al. Loureirin B exerts its immunosuppressive effects by inhibiting STIM1/Orai1 and KV1.3 channels[J]. Frontiers in Pharmacology, 2021, 12:685092.

- [22] 杨波,郭建恩,韩俊婷,等. 龙血素 A 对大鼠局灶性脑缺血再灌注引起的脑损伤及机制探讨[J]. 中药新药与临床药理, 2010,21(2):103-107.
YANG Bo, GUO Jian'en, HAN Junting, et al. Effect of loureirin A on focal cerebral ischemia-reperfusion rats and its mechanism[J]. Traditional Chinese Drug Research & Clinical Pharmacology, 2010, 21(2):103-107.
- [23] LIU Y S, MI Y, WANG Y P, et al. Loureirin C inhibits ferroptosis after cerebral ischemia reperfusion through regulation of the Nrf2 pathway in mice[J]. Phytomedicine, 2023, 113:154729.
- [24] SU X Q, SONG Y L, ZHANG J, et al. Dihydrochalcones and homoisoflavanes from the red resin of *Dracaena cochinchinensis* (Chinese dragon'sblood)[J]. Fitoterapia, 2014, 99:64-71.
- [25] CHENG L, JIN Z X, ZHAO R, et al. Resveratrol attenuates inflammation and oxidative stress induced by myocardial ischemia-reperfusion injury: role of Nrf2/ARE pathway[J]. International Journal of Clinical and Experimental Medicine, 2015, 8(7):10420-10428.
- [26] JIANG M, SU X, LIU J L, et al. Systems pharmacology-dissection of the molecular mechanisms of dragon's blood in improving ischemic stroke prognosis[J]. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 2020, 2020:4858201.
- [27] 朱智德,吴玉强. 剑叶龙血树繁育种植技术与人工诱导机制研究综述[J]. 大众科技,2015,17(12):99-101.
ZHU Zhide, WU Yuqiang. The research summarizes of *D.cochinchinensis* about breeding cultivation technology and artificial induction mechanism[J]. Popular Science & Technology, 2015, 17(12):99-101.

(编辑:胡春燕)

(上接第9页)

- [26] CAO W, JIANG L, HU J, et al. Optical field enhancement in Au nanoparticle-decorated nanorod arrays prepared by femtosecond laser and their tunable surface-enhanced Raman scattering applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(1):1297-1305.
- [27] NEHRA K, PANDIAN S K, BYRAM C, et al. Quantitative analysis of catalysis and SERS performance in hollow and star-shaped Au nanostructures[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(26):16210-16222.
- [28] BEVILACQUA F, GIROD R, MARTÍN V F, et al. Additive-free synthesis of (chiral) gold bipyramids from pentatwinned nanorods[J]. ACS Materials Letters, 2024, 6(11):5163-5169.
- [29] YOO S, YOUNG G, LEE H, et al. Synthesis of ultra-small gold nanorods: effect of reducing agent on reaction rate control[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2023, 44(8):648-652.
- [30] FRICKENSTEIN A N, MEANS N, HE Y X, et al. The predictive synthesis of monodisperse and biocompatible gold nanoparticles[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(19):23250-23269.
- [31] JIA J, METZKOW N, PARK S M, et al. Spike growth on patterned gold nanoparticle scaffolds[J]. Nano Letters, 2023, 23(23):11260-11265.
- [32] SONG Y H, MIAO T T, ZHANG P N, et al. {331}-Faceted trisoctahedral gold nanocrystals: synthesis, superior electrocatalytic performance and highly efficient SERS activity[J]. Nanoscale, 2015, 7(18):8405-8415.
- [33] TIAN N, ZHOU Z Y, SUN S G. Platinum metal catalysts of high-index surfaces: from single-crystal planes to electrochemically shape-controlled nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(50):19801-19817.
- [34] DING Y, GAO Y F, WANG Z L, et al. Facets and surface relaxation of tetrahedral platinum nanocrystals[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(12):121901.
- [35] WU F X, TIAN Y, LUAN X X, et al. Synthesis of chiral Au nanocrystals with precise homochiral facets for enantioselective surface chemistry[J]. Nano Letters, 2022, 22(7):2915-2922.
- [36] HAMELIN A. Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces. Part 1. Behaviour at low-index faces[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, 407(1/2):1-11.
- [37] WANG C, DUAN W C, XING L X, et al. Fabrication of Au aerogels with {110}-rich facets by size-dependent surface reconstruction for enzyme-free glucose detection[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2019, 7(47):7588-7598.

(编辑:胡春燕)