

# 血人参水溶性化学成分的 UHPLC-DAD-Q-TOF-MS/MS 分析

杨雅欣<sup>1,2</sup>, 廖尚高<sup>2,3</sup>, 王正<sup>3</sup>, 李勇军<sup>3</sup>, 梁妍<sup>2</sup>, 郝小燕<sup>2</sup>, 王永林<sup>1,2\*</sup>

(1. 民族药与中药开发应用教育部工程研究中心, 贵阳 550004;  
2. 贵阳医学院药学院, 贵阳 550004; 3. 贵州省药物制剂重点实验室, 贵阳 550004)

**[摘要]** 目的:采用超高压液相色谱-二极管阵列检测器-四级杆-飞行时间质谱(UHPLC-DAD-Q-TOF-MS/MS)联用技术,在负离子模式下开展血人参水煎煮提取物中化学成分的一级及二级质谱研究,分析血人参的水溶性化学成分。方法:液相色谱条件为 Synergi Hydro-RP 色谱柱(2.0 mm × 100 mm, 2.5 μm), 0.1% 甲酸乙腈-0.1% 甲酸水溶液梯度洗脱。质谱条件为 Bruker Daltonics micro TOF-Q 质谱仪,电喷雾离子源,负离子模式,毛细管电压 2 800 V,二级质谱碰撞能量 11 ~ 25 eV;源内碰撞诱导裂解(CID)及其二级质谱条件:源内 CID 能量 25 ~ 35 eV,碰撞能量 12 ~ 17 eV。结果:共推测出 15 个化合物的化学结构,分别为没食子酸、原儿茶酸-3-O-葡萄糖苷、原儿茶酸、原儿茶醛、丁香酸葡萄糖苷、龙胆酸、儿茶素、表儿茶素、原花青素 B 类同分异构体 4 个、棕儿茶素 A 类同分异构体 3 个。结论:除化合物表儿茶素外,其他 14 个化合物均为该植物首次报道。研究结果为血人参及其制剂的开发和质量标准制定提供了依据。

**[关键词]** 超高压液相色谱-四级杆-飞行时间质谱联用; 血人参; 水溶性化学成分

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)23-0063-05

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2014230063

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20141027.1536.015.html>

**[网络出版时间]** 2014-10-27 15:36

## Analysis of Water-soluble Chemical Constituents of Indigoferae Stachyoidis Radix by UHPLC-DAD-Q-TOF-MS/MS

YANG Ya-xin<sup>1,2</sup>, LIAO Shang-gao<sup>2,3</sup>, WANG Zheng<sup>3</sup>, LI Yong-jun<sup>3</sup>,  
LIANG Yan<sup>2</sup>, HAO Xiao-yan<sup>2</sup>, WANG Yong-lin<sup>1,2\*</sup>

(1. Engineering Research Center for the Development and Application of Ethnic Medicine and Traditional Chinese Medicine (Ministry of Education), Guiyang 550004, China;  
2. Guiyang Medical College, Guiyang 550004, China; 3. Guizhou Provincial Key Laboratory of Pharmaceutics, School of Pharmacy, Guiyang Medical College, Guiyang 550004, China;)

**[Abstract]** **Objective:** An ultra-high-pressure liquid chromatography-diode-array detection-quadrupole time-of-flight mass spectrometric (UHPLC-DAD-Q-TOF-MS/MS) method was established to analyze the chemical constituents of the decoction of Indigoferae Stachyoidis Radix. **Method:** The chromatographic separation was performed on a Synergi Hydro-RP (2.00 mm × 100 mm, 2.5 μm) column using a mobile phase consisting of 0.1% formic acid in water (A) and 0.1% formic acid in acetonitrile (B). The flow rate was 0.3 g · L<sup>-1</sup> and the mass spectrometer was Bruker Daltonics micro TOF-Q equipped with an electrospray ionization (ESI) source. The MS and MS/MS spectra were recorded in the negative ion mode. The capillary voltage is 2 800 V. The range of

**[收稿日期]** 20140420(004)

**[基金项目]** 贵州省中药现代化科技产业研究开发专项(黔科合 ZY 字[2013]3006 号,黔科合中药字[2011]5081 号,黔科合重 G 字[2013]4001 号);贵阳市现代药业计划项目(筑科合同[2011204]号)

**[第一作者]** 杨雅欣,在读硕士,从事天然药物化学与质量控制方面的研究, Tel:13765144260, E-mail:229030477@qq.com

**[通讯作者]** \*王永林,教授,博士生导师,从事中药新药研究开发、中药药效物质基础和质量标准研究等, Tel:0851-6908899, E-mail:gywyl@gmc.edu.cn

collision energy of  $MS^2$  is 11 eV from 25 eV. And a condition of Endogenous collision induced dissociation (CID) is 25 eV from 35 eV, the corresponded  $MS^2$  energy is 12 eV from 17 eV. **Result:** 15 compounds in the decoction of *Indigoferae Stachyoidis Radix* were well isolated and identified as gallic acid, protocatechuic acid-3-*O*-glucoside, protocatechuic aldehyde, protocatechuic acid, glucosyringic acid, gentisic acid, catechin, epicatechin, four procyanidines and three gambirins. **Conclusion:** In addition to the compound epicatechin, the other 14 compounds were first reported in this plant. The results have formed the basis for the exploitation of *Indigoferae Stachyoidis Radix* and the establishment of a quality control method for *Indigoferae Stachyoidis Radix*.

**[Key words]** ultra-high-pressure liquid chromatography-diode-array detection-quadrupole-time-of-flight tandem mass spectrometric; *Indigoferae Stachyoidis Radix*; water-soluble chemical constituents

利用现代分离分析手段对中草药等复杂体系中的化学成分进行快速鉴定是天然药物研究的重要内容。分析结果对快速了解药物的物质基础、评价其开发价值、明确药物的研发方向等均有重要意义。超高压液相色谱具有分析速度快、分离效率高、灵敏度高的特点,在中草药等复杂体系化合物的分离中表现出较大的应用价值<sup>[1]</sup>。在前期研究中,我们以 UPLC-PDA-TQD(超高压液相色谱-二极管阵列检测器-三重四级杆质谱)为工具,系统分析了荜草<sup>[2]</sup>和头花蓼<sup>[3]</sup>中的 60 多个化合物。四级杆-飞行时间串联质谱仪(quadrupole-time of flight tandem mass spectrometry, Q-TOF/MS),既具有飞行时间质谱高分辨的特点,又可以利用四级杆部分提取目标离子进行二级质谱分析。相比于其他普通的飞行时间质谱, Q-TOF/MS 不仅可以提供化合物更准确的质量数据,还可以提供化合物碎片离子等更丰富的结构信息,因此被认为是进行定性分析比较有力的工具,在化合物的结构研究中有独特的优势<sup>[4]</sup>。超高压液相色谱与 Q-TOF/MS 联用既发挥了超高压液相色谱的超高分离速度、超高分离度和超高灵敏度的特点,也充分利用了 Q-TOF/MS 在结构研究中的优势,因而在中草药等复杂体系化合物的快速鉴定中得到了广泛应用。

血人参是《贵州省中药材、民族药材质量标准》(2003 年版) 记载品种,为贵州苗族用药<sup>[5]</sup>,有活血利湿、化痰解表的功效<sup>[6]</sup>。文献报道该植物 90% 乙醇回流提取物石油醚萃取部位<sup>[5]</sup>及 90% 乙醇回流提取乙酸乙酯萃取部位<sup>[8]</sup>主要含有 1,3-硝基丙酰基葡萄糖类、黄烷醇类、萜类、甾醇类等化合物。由于民间用药和制剂主要以水煎煮为主,这些研究难以反映血人参在用药过程中的物质基础,因而也难以制定科学合理的质量控制标准。开展血人参水溶性化学成分的研究显得尤为重要。本文以 UHPLC-DAD-Q-TOF-MS/MS 技术为基本手段,对血人参中

水溶性部位化学成分进行了快速分析,通过 DAD 全波长扫描紫外吸收曲线确定了化合物的类型、利用一级质谱给出的精确相对分子质量确定了化合物的分子式,利用二级质谱碎片信息推定了化合物的结构,为血人参及其制剂药效物质基础的明确和质量标准的制定提供了依据。

## 1 材料

**1.1 试剂与耗材** 乙腈、甲酸(色谱纯, Fisher Scientific 公司),实验用水为屈臣氏蒸馏水。没食子酸(110831-201204)、原儿茶酸(110809-200604)、儿茶素(877-200001)、表儿茶素(110878-200102)对照品均购自中国食品药品检定研究院。血人参药材来自贵阳市郊并经贵阳医学院药学院生药教研室龙庆德副教授鉴定为豆科植物茸毛木蓝 *Indigofera stachyoides* 的根。

**1.2 仪器** 1290 系列液相色谱系统(包括 1290 Infinity 二元泵,高性能自动进样器,二级管阵列检测器,柱温箱,美国 Agilent 公司),micro TOF-Q 质谱仪(Bruker Daltonics)。

## 2 方法及结果

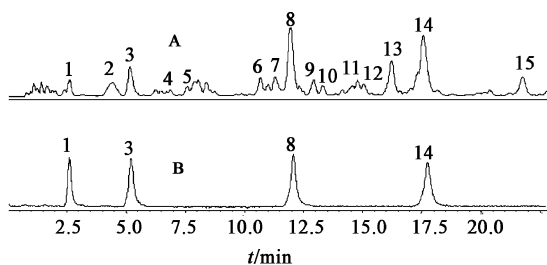
**2.1 色谱条件** Synergi Hydro-RP 色谱柱(2.0 mm × 100 mm, 2.5 μm),柱温 35 °C,流速 0.3 mL · min<sup>-1</sup>,进样量 3 μL,流动相 0.1% 甲酸水(A)-0.1% 甲酸乙腈(B),梯度洗脱(0 ~ 3 min, 3% B, 3 ~ 12 min, 3% ~ 8% B, 12 ~ 20 min, 8% ~ 10% B, 20 ~ 25 min, 10% ~ 20% B)。

质谱条件:电喷雾离子源,负离子模式,毛细管电压 2 800 V,雾化气(N<sub>2</sub>)压力 1.2 bar,流速 8.0 g · L<sup>-1</sup>,温度 200 °C,质谱扫描范围 *m/z* 50 ~ 1 000。二级质谱碰撞能量:峰 1, 3, 6 为 11 eV;峰 4 为 25 eV;峰 8, 14 为 17 eV。峰 2, 5 源内 CID 能量均为 25 eV,碰撞能量 12 eV;峰 7, 9, 10, 11, 12, 13, 15 源内 CID 能量为 35 eV,碰撞能量 17 eV。

**2.2 样品处理** 取 1 g 血人参水煎煮浸膏(5 kg 血

人参药材,加入8倍量水,加热煎煮2 h,过滤挥干水分),加入蒸馏水30 mL使之溶解,再加入95%乙醇20 mL醇沉10 min,离心,取上清液浓缩至无醇味上聚酰胺柱(约30 g聚酰胺),80%乙醇洗脱,洗脱液减压浓缩至干,溶于50%甲醇1.5 mL,离心,上清液进样分析。

**2.3 结果** 实验表明,血人参水煎煮提取物各色谱峰在负离子模式下有较好的响应(图1)。通过二级质谱分析,初步推定了15个相对含量较高色谱峰的结构,见表1。



1. 没食子酸;3. 原儿茶酸;8. 儿茶素;14. 表儿茶素

图1 负离子模式下血人参水煎煮提取物(A)及混合对照品(B)总离子流

表1 图1中峰1~15的质谱数据

峰号	$t_R$ /min	分子式	紫外 $\lambda_{max}$ /nm	$[M-H]^-$ $m/z$	MS <sup>2</sup> [母离子 $m/z$ ]:子离子(丰度/%)	鉴定
1	2.3	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	220,280	169.013 0	MS <sup>2</sup> [169]:125(100)	没食子酸
2	4.0	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>9</sub>	280	315.071 3	MS <sup>2</sup> [315]:153(77),109(100) * MS <sup>2</sup> [153]:109(100)	原儿茶酸-3-O-葡萄糖苷
3	4.5	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	260,290	153.017 9	MS <sup>2</sup> [153]:109(100)	原儿茶酸
4	6.7	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	230,280	137.023 0	MS <sup>2</sup> [137]:109(100)	原儿茶醛
5	7.6	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	270	359.098 2	MS <sup>2</sup> [359]:197(100) * MS <sup>2</sup> [197]:118(73)	丁香酸葡萄糖苷
6	9.7	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	260,290	153.017 9	MS <sup>2</sup> [153]:109(100)	龙胆酸
7	10.1	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	280	577.135 0	MS <sup>2</sup> [577]:407(100),289(76) * MS <sup>2</sup> [289]:245(73),203(78)	原花青素 B4(或 B1)
8	10.6	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	280	289.071 6	MS <sup>2</sup> [289]:245(77),203(79)	儿茶素
9	12.1	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	280	577.135 0	MS <sup>2</sup> [577]:407(100),289(88) * MS <sup>2</sup> [289]:245(100),203(93)	原花青素 B2(或 B3)
10	13.2	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	280	577.135 0	MS <sup>2</sup> [577]:407(100),289(94) * MS <sup>2</sup> [289]:245(70),203(80)	原花青素 B6(或 B8)
11	13.6	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub>	280	561.139 7	MS <sup>2</sup> [561]:289(100) * MS <sup>2</sup> [289]:245(75),203(78)	棕儿茶素 A1(或 A6)
12	13.9	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub>	280	561.140 0	MS <sup>2</sup> [561]:289(100) * MS <sup>2</sup> [289]:245(100),203(91)	棕儿茶素 A4(或 A5)
13	14.7	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	280	577.135 0	MS <sup>2</sup> [577]:407(99),289(100) * MS <sup>2</sup> [289]:245(100),203(89)	原花青素 B5(或 B7)
14	15.9	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	280	289.071 6	MS <sup>2</sup> [289]:245(100),203(94)	表儿茶素
15	19.7	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub>	280	561.140 0	MS <sup>2</sup> [561]:289(100) * MS <sup>2</sup> [289]:245(72),203(74)	棕儿茶素 A3(或 A2)

注:\* 该母离子是由源内碰撞诱导解离(源内CID)而得。

**化合物 1** 保留时间 2.3 min,一级质谱图中  $m/z$  169.013 0的  $[M-H]^-$  准分子离子给出 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> 的分子式。其二级质谱图中主要有一个  $m/z$  125 的碎片离子,是由母离子失去一分子 CO<sub>2</sub> 形成。根据文献[10]以及与对照品比对,其紫外吸收、保留时间以及一级和二级质谱数据均与没食子酸一致,故鉴定化合物 1 为没食子酸。

**化合物 2,3,4** 保留时间分别为 4.0,4.5,6.7 min,二级质谱中均产生  $m/z$  109 的二级碎片,推测此 3 个化合物结构中具有相同的子结构单元。质谱显示化合物 3 的准分子离子  $[M-H]^-$  为  $m/z$  153.017 9,对应的分子式为 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>。其二级质谱中碎片离子  $m/z$  109 为母离子失去一分子 CO<sub>2</sub> 而

得,根据文献[11]以及对照品比对,鉴定化合物 3 为原儿茶酸。根据化合物 2 准分子离子  $[M-H]^-$   $m/z$  315.071 3 得出分子式为 C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>,比化合物 3 的分子式多 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>,表明化合物 2 可能是化合物 3 的六碳糖苷,即原儿茶酸六碳糖苷。通过源内碰撞诱导裂解(CID)使化合物 2 裂解产生碎片离子  $m/z$  315,该离子在化合物 3 相同离子的相同碰撞能量下进行二级质谱,得到与化合物 3 基本一致的二级质谱图,说明化合物 2 的苷元与化合物 3 相同。由于文献[9]中本植物仅含有葡萄糖苷,推测该六碳糖可能为葡萄糖。尽管糖的连接位置尚无法确定,由于天然产物中仅发现有 3 位羟基连糖基的结构<sup>[12]</sup>,故推测化合物 3 可能为原儿茶酸-3-O-葡萄糖苷。

化合物 **4** 质谱显示准分子离子  $[M - H]^-$   $m/z$  137.023 0, 得出该化合物的分子式为  $C_7H_6O_3$ , 二级质谱中  $m/z$  109 碎片为母离子失掉一分子 CO 而得, 结合文献[11]中化合物的裂解规律, 推测化合物 **4** 为原儿茶醛。

化合物 **5** 保留时间 7.6 min, 一级质谱显示准分子离子  $[M - H]^-$   $m/z$  359.098 2, 给出其化学分子式为  $C_{15}H_{20}O_{10}$ 。其二级质谱中主要碎片离子为  $m/z$  197, 对应化学式为  $C_9H_{10}O_5$ , 与化合物 **2** 的分析相同, 推测该碎片可能为其母离子失去一分子葡萄糖残基而得。通过选择合适源内 CID 能量使化合物 **5** 产生碎片离子  $m/z$  197, 再在相同碰撞能量下进行该离子二级质谱, 得到与丁香酸基本一致的二级质谱图<sup>[13]</sup>, 说明化合物 **5** 的苷元与丁香酸相同。参考本属植物化学成分文献[9], 进一步推定化合物 **5** 为丁香酸葡萄糖苷。

化合物 **6** 保留时间 9.7 min, 一级质谱图中显示  $m/z$  153.017 9  $[M - H]^-$ , 得出其分子式为  $C_7H_6O_4$ , 其二级质谱与化合物 **3** 基本一致, 只是碎片峰的丰度有所差异, 提示二者为同分异构体。由于其保留时间较化合物 **3** 长<sup>[14]</sup>, 推测化合物 **6** 为龙胆酸。

化合物 **8, 14** 保留时间 10.6, 15.9 min, MS 图均显示 289.071 6  $[M - H]^-$  分子离子峰, 对应分子式为  $C_{15}H_{14}O_6$ 。二者的二级质谱均有  $m/z$  245  $[M - H - CO_2]^-$ , 以及  $m/z$  203  $[M - H - C_3H_2O_3]^-$  的碎片峰。后者应为前者进一步发生环裂解, 丢失一个  $C_2H_2O$  峰而形成的离子  $[M - H - CO_2 - CH_2CO]^-$ 。由于成对出现, 断裂规律相似, 提示二者应为同分异构体, 查阅文献[10]及与对照品的对比, 其紫外吸收、保留时间以及质谱裂解数据, 分别与儿茶素和表儿茶素一致, 故分别鉴定化合物 **8, 14** 这一对同分异构体为儿茶素和表儿茶素。

化合物 **11, 12, 15** 保留时间分别为 13.6, 13.9, 19.7 min, 根据他们的准分子离子  $[M - H]^-$   $m/z$  561.140 0, 得出分子式为  $C_{30}H_{26}O_{11}$ 。紫外吸收表明, 这 3 个化合物具有与儿茶素(或表儿茶素)基本一致的吸收。结合分子组成分析, 其结构中应该是一个儿茶素或者表儿茶素单元和一个阿福豆素或者表阿福儿茶精结构单元聚合的二聚体。文献检索发现, 这类化合物主要是儿茶素或者表儿茶素通过 C-6-C-4 或 C-8-C-4 的形式与阿福豆素或者表阿福儿茶精结构连接, 为棕儿茶素类化合物<sup>[19]</sup>。但是, 在相同二级质谱条件下, 尽管这 3 个化合物的  $[M -$

$H]^-$  均能产生对应于儿茶素或者表儿茶素单元的  $m/z$  289 的碎片(只是相对丰度有些差异), 对应于阿福豆素或者表阿福儿茶精结构单元的  $m/z$  273 的碎片离子并未产生, 说明此类化合物在该质谱条件下仅能产生对应于以 C-6 或 C-8 进行连接的结构单元的碎片离子。从经一定源内 CID 能量下产生的碎片离子  $m/z$  289 的二级质谱来看, 化合物 **11, 15** 的  $m/z$  245, 203 碎片丰度与儿茶素二级质谱的相对丰度相似, 化合物 **12** 的  $m/z$  245, 203 碎片丰度与表儿茶素二级质谱的相对丰度相似, 说明这些化合物均为儿茶素(化合物 **11** 和 **15**)或者表儿茶素(化合物 **12**)通过 C-6-C-4 或 C-8-C-4 的形式与阿福豆素或者表阿福儿茶精结构连接, 但以 C-4 进行连接的另一部分究竟是阿福豆素或者表阿福儿茶精结构单元尚难确定。根据其保留时间差异<sup>[20]</sup>, 推测化合物 **11, 12, 15** 可能分别为棕儿茶素 A1(或 A6), A4(或 A5), 和 A3(或 A2)。

化合物 **7, 9, 10, 13** 保留时间分别为 10.1, 12.1, 13.2, 14.7 min, 这 4 个化合物的一级质谱图均显示  $m/z$  577.135 0 的  $[M - H]^-$  的准分子离子峰, 且均给出  $C_{30}H_{26}O_{12}$  的分子式。4 个色谱峰在相同二级质谱条件下, 均能产生  $m/z$  407, 289 的碎片, 只是相对丰度有些差异。提示这四者应为同分异构体。结合化合物紫外吸收及分子式, 初步判定这些化合物为儿茶素或表儿茶素结构单元间聚合而成的二聚体(即原花青素 B)<sup>[16]</sup>。根据一定 CID 能量下产生的碎片离子  $m/z$  289 的二级质谱, 发现其相对丰度与儿茶素或表儿茶素二级质谱的相对丰度相似, 进一步确认了上述推断。据报道, 原花青素有多种二聚体形式的同分异构体, 但以两个结构单元 C4-C8 或者 C4-C6 位连结的二聚形式较为常见, 即原花青素 B1 ~ B8<sup>[16]</sup>。结合棕儿茶素的裂解规律, 经一定源内 CID 能量下产生的碎片离子  $m/z$  289 的二级质谱来看, 由于化合物 **9, 13** 的  $m/z$  245, 203 碎片丰度与表儿茶素二级质谱的相对丰度相似, 推测它们以 C-6 或 C-8 进行连接的结构单元均为表儿茶素。同样的, 由于化合物 **7, 10** 在同样源内 CID 能量下二级裂解,  $m/z$  245, 203 碎片丰度与儿茶素相对丰度相似, 说明它们以 C-6 或 C-8 进行连接的结构单元均为儿茶素。但是, 以 C-4 进行连接的另一部分究竟是儿茶素还是表儿茶素尚难确定。根据文献[15, 17]中原花青素 B 类同分异构体的反相液相色谱洗脱顺序, 推测化合物 **7, 9, 10, 13** 分别为原花青素 B4(或 B1), B2(或 B3), B6(或 B8), 和 B5(或 B7)。

### 3 结论

本文运用 UHPLC-DAD-Q-TOF-MS/MS 技术,针对血人参水溶性化学成分进行负离子模式下的一级和二级质谱(必要时结合源内 CID)研究,通过确定各个色谱峰分子式和碎片组成,结合各类化合物的裂解规律和色谱保留时间分析,初步鉴定了血人参水溶性部位中 15 个化合物,其中,除表儿茶素外,其他 14 个化合物均为该植物首次报道。这些研究为血人参及其制剂的开发和质量标准的制定提供了依据。

### [参考文献]

[1] 孔令义. 天然药物化学成分分离方法研究 [J]. 中草药, 2009, 40 (S1): 18.

[2] Liao S G, Zhang L J, Sun F, et al. Identification and characterisation of phenolics in polygonum capitatum by ultrahigh-performance liquid chromatography with photodiode array detection and tandem mass spectrometry [J]. Phytochem Anal, 2013, 24: 556

[3] Liao S G, Li Y T, Zhang L J, et al. UPLC-PDA-ESI-MS/MS analysis of compounds extracted by cardiac h9c2 cell from *Polygonum orientale* [J]. Phytochem Anal, 2013, 24: 25

[4] 夏爱军, 李玲, 董昕, 等. UHPLC-Q-TOF/MS 技术应用于中药早莲草化学成分研究 [J]. 解放军药学学报, 2002, 28 (5): 404.

[5] 傅建, 梁光义, 张建新, 等. 茸毛木蓝化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28 (3): 265.

[6] 贵州省药品监督管理局. 贵州省中药材、民族药材质量标准 [M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2003: 176.

[7] 马春玉. 芪胶升白胶囊的临床应用 [J]. 现代医学卫生, 2011, 27 (22): 3437.

[8] 裘璐, 梁妍, 唐贵华, 等. 茸毛木蓝根的化学成分研究 [J]. 中成药, 2013, 35 (2): 320.

[9] 吕敏, 苏艳芳, 高媛, 等. 苏木蓝和花木蓝的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40 (3): 356.

[10] 潘见, 杨毅, 夏潇潇, 等. 高效液相色谱-串联质谱测

定碭山酥梨中的酚类物质 [J]. 食品科学, 2006, 27 (12): 578.

[11] Perez-Magarino S, Revilla I, Gonzalez-Sanjose M L, et al. Various applications of liquid chromatography-mass spectrometry to the analysis of phenolic compounds [J]. J Chromatogr A, 1999, 847 (1): 75.

[12] Challice J S, Williams A H. Phenolic compounds of the genus *Pyrus*: A chemotaxonomic survey [J]. Phytochemistry, 1968, 7 (10): 1781

[13] 贾翠英, 杨天佑, 刘琳, 等. 柿子酒中非花色苷酚物质的提取及组成分析 [J]. 食品工业科技, 2010, 31 (10): 265.

[14] 王秀芹, 张庆华, 战吉成, 等. 产地与品种对葡萄酒酚类物质含量的影响 [J]. 食品科学, 2009, 30 (21): 113.

[15] Victor A P, Yves G, Languerre M. Incidence of molecular structure in oxidation of grape seed procyanidins [J]. J Agric Food Chem, 1998, 46 (2): 376.

[16] Tuba E, Victor W, Peter W. Dimeric Procyanidins: Screening for B1 to B8 and semisynthetic preparation of B3, B4, B6, and B8 from a polymeric procyanidin fraction of white willow bark (*Salix alba*) [J]. J Agric Food Chem, 2010, 58 (13): 7820.

[17] Shoko T, Kayo K, Naomi Y. New dimeric flavans from gambir, an extract of *Uncaria gambir* [J]. Organic Chemistry Fields, 2008, 28 (10): 3145.

[18] Nils K, Victor W, Peter W. New Approach for the Synthesis and isolation of Dimeric Procyanidins [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56 (13): 5374.

[19] Maria M, Ignacio G, Rosa L A, et al. Almond (*Prunus dulcis* (Mill.) D. A Webb) skins as a potential source of bioactive polyphenols [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55 (21): 8498.

[20] Taniguchi S, Kuroda K, Doi K, et al. Revised structures of gambirins A1, A2, B1, and B2, chalcone-flavan dimers from gambir (*Uncaria gambir* extract) [J]. Chem Pharm Bull, 2007, 55 (2): 268.

[责任编辑 顾雪竹]