

金樱子黄酮类成分的 UPLC-Q-TOF-MS 分析

冯阳, 陈玉梅, 辛华*

(广西中医药大学药学院, 南宁 530001)

[摘要] **目的:**采用超高效液相色谱与串联四级杆飞行时间质谱联用技术(UPLC-Q-TOF-MS)对金樱子中的黄酮类成分进行分析和鉴定。**方法:**用 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm), 以 0.1% 甲酸-0.1% 甲酸乙腈为流动相, 梯度洗脱, 流速 0.3 mL·min⁻¹, 柱温 35 °C, 进样量 5 μL, 在电喷雾(ESI)正离子和负离子模式下监测采集数据, 通过准分子离子及二级碎片离子对其黄酮类成分进行鉴定。**结果:**通过对金樱子醇提物进行 UPLC 的快速分离, 根据高分辨率质谱结果和 MS/MS 碎片、结合对照品信息和相关文献, 鉴定出金樱子中 10 种黄酮类成分, 分别为淫羊藿苷, 山柰苷, 6-甲氧基山柰酚-3-O-半乳糖苷, 芹菜素, 橙皮苷, 金丝桃苷, 芦丁, 甘草素, 翻白叶苷 A, 槲皮素。**结论:**应用 UPLC-Q-TOF-MS 技术可以快速有效地分析金樱子中黄酮类成分, 为其成分鉴定提供了一种准确有效的方法, 为其质量控制提供依据, 并为阐明其药效物质基础提供参考。

[关键词] 金樱子; 黄酮类; 串联四级杆飞行时间质谱; 淫羊藿苷; 山柰苷

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)12-0071-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017120071

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170309.1013.034.html>

[网络出版时间] 2017-03-09 10:13

Analysis of Flavonoids in *Rosae Laevigatae Fructus* by UPLC-Q-TOF-MS

FENG Yang, CHEN Yu-mei, XIN Hua*

(Pharmacy College, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze and identify flavonoids in *Rosae Laevigatae Fructus* Midhx by using UPLC-Q-TOF-MS. **Method:** ACQUITY UPLC BEH C₁₈ column (2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm) was adopted and eluted with 0.1% formic acid and 0.1% acetonitrile as the mobile phase, with the flow rate at 0.3 mL · min⁻¹, the column temperature was 35 °C, and the injection volume was 5 μL. The collected data was monitored under positive and negative electrospray ion modes. Meanwhile, flavonoids were identified with quasi-molecular ions and secondary fragment ions. **Result:** Ten flavonoids were identified based on their elemental compositions, MS/MS data and published literatures through rapid separation of ethanol extraction solution with UPLC, which were icariin, kaempferitrin, 6-methoxykaempferol-3-O-galactoside, apigenin, hesperidin, hyperoside, rutinum, liquiritigenin, potengriffioside A and quercetin. **Conclusion:** UPLC-Q-TOF-MS is a rapid and effective technology to analyze flavonoids in *Rosae Laevigatae Fructus*, and provides an accurate and effective method for the identification of components, the basis for quality control and a reference for defining the material basis of its efficacy.

[Key words] *Rosae Laevigatae Fructus*; flavonoids; UPLC-Q-TOF-MS; icariin; kaempferitrin

[收稿日期] 20170320(013)

[基金项目] 壮瑶药协同创新中心项目(桂教科研[2013]20号);广西壮瑶药重点实验室项目(桂科基字[2014]32号);广西重点学科壮药项目(桂教科研[2013]16)

[第一作者] 冯阳, 硕士, 从事中药质量控制研究, Tel:15008987131, E-mail:729698315@qq.com

[通讯作者] *辛华, 副教授, 硕士生导师, 从事中药制剂分析研究, Tel:13977180603, E-mail:455480413@qq.com

金樱子^[1]为 2015 年版《中国药典》收载品种。现代研究表明金樱子有固精涩肠作用,主治遗精、遗尿、痢疾泄泻、崩漏带下、子宫脱垂、痔疮^[2],可用于治疗烧烫伤^[3],止滑痢,煎醋服化骨哽^[4],现在已被广泛用于临床。

金樱子有着丰富的野生资源,在广西瑶族地区称之为“落懂紧”,是瑶族常用药。民间常用于治疗尿频、滑精、高血压等疾病。成熟的金樱子果实含有多糖类、黄酮类、皂苷类、有机酸类、鞣质类、三萜类、维生素 C 等多种成分^[5-6]。而其中的黄酮类具有较强的抗氧化能力,是一种良好的油脂抗氧化剂和保健食品添加剂。金樱子的黄酮类还具有降血糖、降血脂、抗心律失常、抗氧化、消除体内自由基、增强机体免疫力等药用保健作用,并具有低毒的特点,在保护心脑血管和肝脏方面有巨大的研究和开发价值。因此,对金樱子果实中丰富的黄酮类物质进行提取与检测,以备进一步深入研究其药理功效和临床应用,对于金樱子的深加工及其在医药、食品工业等领域的应用,具有重大的经济效益和社会效益。已有文献对金樱子中黄酮类和总黄酮^[7-13]的提取和含量检测有所涉及,但却很少有人对金樱子中的黄酮类成分进行液质研究。液质联用(LC-MS)技术作为中药现代化研究中的强有力手段,在中药的化学成分分析中的应用已越来越广泛。

超高效液相色谱四级杆飞行时间串联质谱仪(UPLC-Q-TOF-MS)分析技术是目前科学研究中应用较好的定性测定方法,可以快速检测多个化学成分,具有速度快、灵敏度高、分离度高、选择性强等特点,得到的质谱图数据完整且品质高,通过测得化合物的精确分子量得到该化合物可能的元素组成,结合文献比对及二级质谱裂解规律,进而推测其可能的结构进行鉴定。本实验运用该技术,对金樱子黄酮类成分进行全面、快速的分析,采用 ESI 离子源和正、负离子采集模式进行采集数据,通过对照品、化合物中二级碎片的分析及参考文献资料共鉴定出 10 种黄酮类成分,并探讨其裂解规律。旨在为金樱子的品质与综合开发利用提供依据,并为金樱子质量标准的提高提供参考。

1 材料

ACQUITY 型 UPLC-Q-TOF-MS 系统,采用电喷雾离子源(ESI),二元高压泵,在线脱气装置,自动进样器和柱温箱,数据采集和处理使用 Mass Lynx V4.1 质谱工作站(美国 Waters 公司)。HH-S6 型数显恒温水浴锅(金坛市医疗仪器厂),DHG9146A 型

电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),FW 100 型高速万能粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司),CPA225D 型 1/1 万电子分析天平(德国赛多利斯公司),KQ5200B 型台式超声清洗器(超声功率 200 W,超声频率 40 kHz,昆山禾创)。

对照品芦丁(批号 100080-201409),橙皮苷(批号 110721-201316),金丝桃苷(批号 111521-200303),槲皮素(批号 100081-201509),芹菜素(批号 11901-201102),山柰酚(批号 100071-201506),均购自中国食品药品检定研究院,供含量测定用;甘草素(四川省维克奇生物科技有限公司,批号 100706,纯度 $\geq 98\%$,供含量测定用)。水为超纯水,乙腈(色谱纯,美国 Fisher 公司),甲酸(分析纯,成都科伦试剂有限公司),其余试剂为分析纯。

15 批金樱子样品分别采自广西不同产地,经广西中医药大学中药鉴定教研室银胜高副教授鉴定为蔷薇科植物金樱子 *Rosa laevigata* 的干燥果实,样本存放于广西中医药大学壮瑶药实验中心。

2 方法与结果

2.1 色谱条件 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm),流动相 A 为 0.1% 甲酸水溶液,流动相 B 为 0.1% 甲酸乙腈,梯度洗脱(0 ~ 5 min, 5% ~ 12% B; 5 ~ 8 min, 12% B; 8 ~ 10 min, 12% ~ 18% B; 10 ~ 12 min, 18% B; 12 ~ 15 min, 18% ~ 25% B; 15 ~ 18 min, 25% B),进样量 5 μL,流速 0.3 mL·min⁻¹,柱温 35 °C。

2.2 质谱条件 离子源为 ESI 源,在正、负离子模式下分别采集数据,数据采集范围 m/z 100 ~ 800。离子源参数为毛细管电压 3 kV,锥孔电压 30 V,离子源温度 100 °C,脱溶剂气温度 550 °C,脱溶剂气(N₂)流量 1 000 L·h⁻¹,雾化气(N₂)流量 60 L·h⁻¹,雾化气压力 0.7 MPa,碰撞能量(CE) 20 ~ 50 V。Lock Mass 为 5-羟基-7-(4-羟基-3-甲氧苯基)-1-苯-3-庚酮, $[M + H]^+$ 为 329.175 3, $[M - H]^-$ 为 327.159 6。

2.3 对照品溶液的制备 精密称取芦丁等对照品适量,加甲醇配成 50 mg·L⁻¹ 的溶液,过 0.22 μm 微孔滤膜,即得。

2.4 供试品溶液的制备 取金樱子粉末(过三号筛)2.00 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密加入 70% 乙醇 50 mL,称定质量,加热回流 40 min,放冷,再称定质量,用 70% 乙醇补足减失的质量,摇匀,滤过,取续滤液,经 0.22 μm 微孔滤膜滤过,即得。

2.5 精密度试验 按 2.4 项下方法制备供试品溶

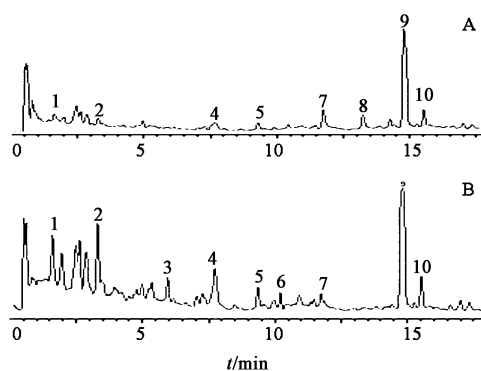
液,依照 2.1 项下色谱条件连续进样 6 次,各主要色谱峰相对保留时间的 RSD 均 < 0.3%,相对峰面积比值的 RSD 均 < 2.0%,表明仪器精密度良好。

2.6 重复性试验 按 2.4 项下方法制备供试品溶液 6 份,依照 2.1 项下色谱条件分别进样检测,各主要色谱峰相对保留时间的 RSD 均 < 0.3%,相对峰面积比值的 RSD 均 < 2.0%,表明该方法的重复性良好。

2.7 稳定性试验 按 2.4 项下方法制备供试品溶液,依照 2.1 项下色谱条件分别在溶液制备后的 0, 1, 2, 4, 12, 24 h 进样检测,各主要色谱峰相对保留时间的 RSD 均 < 0.3%,相对峰面积比值的 RSD 均 < 2.0%,表明样品溶液在 24 h 内稳定性良好。

2.8 金樱子中黄酮类成分的鉴定 金樱子供试品溶液在电喷雾 (ESI) 正、负离子模式下采集的总离子流图见图 1,以 0.1% 甲酸-0.1% 甲酸乙腈作为流动相进行梯度洗脱,可以得到较好的色谱分离效果。

从金樱子的 UPLC-Q-TOF-MS 总离子流图中可以看出,多数化合物在正、负离子模式下均有较高的响应,也有部分化合物只在某一种离子模式下有响应,所以本实验对供试品溶液进行正、负离子模式的检测。在质谱分析结果中,正、负离子模式下分别产生 $[M + H]^+$ 和 $[M - H]^-$ 的分子离子峰,通过 Q-TOF 高分辨质谱计算各个主要成分的元素组成,并结合正、负离子模式下的二级质谱的裂解碎片信息、相关参考文献[14-23]及对照品进行分析比对,对金樱子 UPLC 分离出的主要色谱峰进行分析和鉴定,



A. ESI⁺ 模式; B. ESI⁻ 模式

图 1 金樱子样品 UPLC-Q-TOF-MS 总离子流

Fig. 1 UPLC-Q-TOF-MS total ion chromatograms of Rosae Laevigatae Fructus Midhx

共推断出 10 个黄酮类化合物成分,结果见表 1。

2.9 金樱子中黄酮类化合物质谱裂解规律 在已鉴定出来 10 个金樱子黄酮类化合物中,包括了黄酮苷类 7 个,正黄酮类 1 个,二氢黄酮类 1 个,黄酮醇类 1 个。为了方便探讨金樱子中不同黄酮类成分的质谱裂解规律,采用文献[24]中对黄酮类化合物碎片离子的命名规则。对于黄酮母核,主要发生 C 环上的 RDA 裂解,C 环开环断裂后形成的 A 环和 B 环两部分碎片,分别用 $A^{i,j}$ 和 $B^{i,j}$ 表示, i 和 j 代表 C 环上碳碳键的断裂位置。另外,由 C 环开环断裂后形成的离子继续发生中性丢失后,形成的质谱碎片分别用 $[A^{i,j} - X]$ 和 $[B^{i,j} - X]$ 表示,X 代表中性丢失的分子。进而对正黄酮类化合物、二氢黄酮类化合物和黄酮醇类化合物的母核裂解规律进行了比较,见表 2。

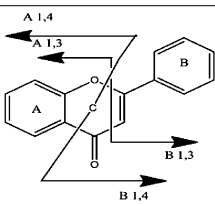
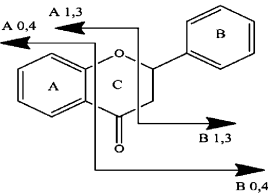
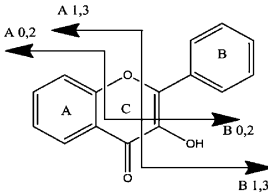
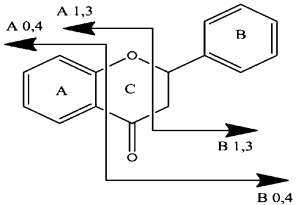
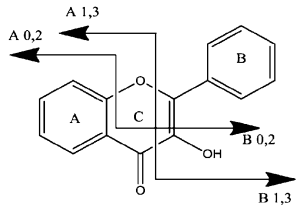
表 1 金樱子中黄酮类成分的 UPLC-Q-TOF-MS 分析

Table 1 Analysis of flavonoids in Rosae Laevigatae Fructus with UPLC-Q-TOF-MS

峰号	t_R /min	选择离子	测定值(m/z)	理论值(m/z)	δ	分子式	MS/MS	化合物
1	1.61	$[M + H]^+$	677.276 7	677.277 9	-1.2	$C_{33}H_{41}O_{15}$	531, 515, 369	淫羊藿苷 ^[14]
		$[M - H]^-$	675.253 2	675.252 7	0.5	$C_{33}H_{39}O_{15}$	529, 513, 367	
2	3.31	$[M + H]^+$	578.885 1	578.886 0	-0.9	$C_{27}H_{31}O_{14}$	433, 287	山柰苷 ^[15]
		$[M - H]^-$	576.952 6	576.954 6	-2.0	$C_{27}H_{29}O_{14}$	431, 285	
3	5.95	$[M + H]^+$	476.910 7	476.912 9	-2.2	$C_{22}H_{21}O_{12}$	315	6-甲氧基山柰酚-3-O-半乳糖苷 ^[16-17]
4	7.75	$[M + H]^+$	271.132 2	271.134 8	-2.6	$C_{15}H_{11}O_5$	153, 125	芹菜素 ^[18]
		$[M - H]^-$	269.143 1	269.142 2	0.9	$C_{15}H_9O_5$	151, 123	
5	9.35	$[M + H]^+$	610.993 5	610.994 9	-1.4	$C_{28}H_{35}O_{15}$	303, 177, 153	橙皮苷 ^[19]
		$[M - H]^-$	608.956 7	608.954 2	2.5	$C_{28}H_{33}O_{15}$	301, 175, 151	
6	10.22	$[M - H]^-$	462.945 0	462.947 8	-2.8	$C_{21}H_{19}O_{12}$	301	金丝桃苷 ^[20]
7	11.75	$[M + H]^+$	611.125 9	611.125 2	0.7	$C_{27}H_{31}O_{16}$	303, 165, 153	芦丁 ^[7]
		$[M - H]^-$	609.131 1	609.132 6	-1.5	$C_{27}H_{29}O_{16}$	301, 163, 151	
8	13.24	$[M - H]^-$	255.253 4	255.255 7	-2.3	$C_{15}H_{11}O_4$	145, 135	甘草素 ^[21]
9	14.79	$[M + H]^+$	594.941 6	594.941 0	0.6	$C_{30}H_{27}O_{13}$	449, 287	翻白叶苷 A ^[22]
		$[M - H]^-$	592.924 4	592.926 2	-1.8	$C_{30}H_{25}O_{13}$	447, 285	
10	15.51	$[M + H]^+$	302.896 2	302.895 0	1.2	$C_{16}H_{15}O_6$	271, 165, 153	槲皮素 ^[23]
		$[M - H]^-$	300.910 9	300.912 8	-1.9	$C_{16}H_{13}O_6$	271, 163, 151	

表 2 金樱子中黄酮类化合物碎片命名及质谱裂解规律

Table 2 Fragment name and MS fragmentation rule of flavonoids in *Rosae Laevigatae Fructus*

类别	化合物	黄酮母核 C 环 RDA 裂解方式 ^[25-26]	碎片离子归属
正黄酮类	芹菜素		151 [A ^{1,3}] ⁻ , 123 [A ^{1,4}] ⁻
二氢黄酮类	甘草素		145 [B ^{0,4} - H ₂ O] ⁻ , 135 [A ^{1,3}] ⁻
黄酮醇类	槲皮素		271 [M - OCH ₃] (中性碎片), 163 [A ^{0,2}] ⁻ , 151 [A ^{1,3}] ⁻
黄酮苷类	淫羊藿苷		529 [M - H - Rha] ⁻ , 513 [M - H - Glc] ⁻ , 367 [M - H - Glc - Rha] ⁻
	山柰苷		431 [M - H - Rha] ⁻ , 285 [M - H - Rha - Rha] ⁻
	6-甲氧基山柰酚-3-O-半乳糖苷		315 [M + H - Gal] ⁺
	金丝桃苷		301 [M - H - Gal] ⁻
	翻白叶苷 A		447 [M - H - C ₁₀ H ₁₀ O] ⁻ , 285 [M - H - C ₁₀ H ₁₀ O - Glc] ⁻
	橙皮苷		301 [M - H - Rutinose] ⁻ , 175 [B ^{0,4} - H ₂ O] ⁻ , 151 [A ^{1,3}] ⁻
	芦丁		301 [M - H - Rutinose] ⁻ , 163 [A ^{0,2}] ⁻ , 151 [A ^{1,3}] ⁻

注: Rha. 鼠李糖; Glc. 葡萄糖; Gal. 半乳糖; Rutinose. 芸香糖。

对于在 2 种离子模式下均有响应的化合物, 只选择其负离子模式下的碎片离子作为例证。

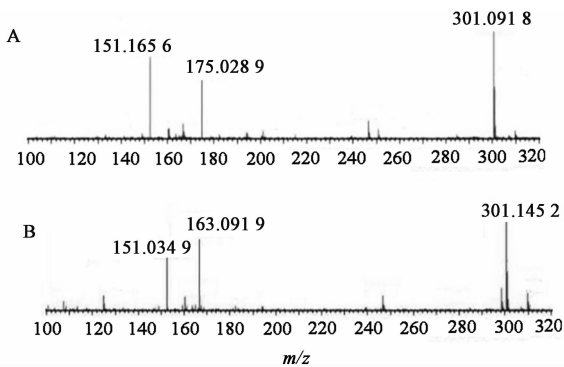
由表 2 可知, 正黄酮类化合物 C 环的 RDA 裂解发生 1,3 键和 1,4 键的断裂, 形成 [A^{1,3}] 和 [A^{1,4}] 的碎片离子, 其中 [A^{1,4}] 为其特征碎片离子; 二氢黄酮类化合物 C 环的 RDA 裂解发生 1,3 键和 0,4 键的断裂, 形成 [A^{1,3}] 和 [B^{0,4} - H₂O] (Aldol 反应) 的碎片离子, 其中 [B^{0,4} - H₂O] 为其特征碎片离子; 黄酮醇类化合物 C 环的 RDA 裂解发生 1,3 键和 0,2 键

的断裂, 形成 [A^{1,3}] 和 [A^{0,2}] 的碎片离子, 其中 [A^{0,2}] 为其特征碎片离子。因此可根据其特征碎片离子对黄酮类化合物进行类别归属。

金樱子黄酮类化合物中含有 7 个黄酮苷类化合物, 该类化合物的裂解方式主要是产生脱去糖基的碎片离子。电喷雾串联质谱对黄酮苷的分析可以通过不断调节锥孔电压, 得到逐个脱去糖基的碎片离子, 以糖基完全脱去后产生丰度最大苷元碎片的锥孔电压, 对苷元碎片进行二次轰击, 可根据碎片的裂

解情况推测苷元的结构。金樱子中黄酮苷类含有的糖基主要是鼠李糖、半乳糖、葡萄糖和芸香糖,以 ESI 负离子模式为例,其主要产生丢失该糖基的 $[M - H - 146]^-$, $[M - H - 162]^-$, $[M - H - 162]^-$ 和 $[M - H - 308]^-$ 碎片离子。淫羊藿苷,山柰苷,6-甲氧基山柰酚-3-O-半乳糖苷,金丝桃苷均符合此裂解规律,翻白叶苷 A 的糖基为桂皮酰基葡萄糖,因此会先脱去桂皮酰基 ($C_{10}H_{10}O$) 产生 447 的碎片离子,再脱去葡萄糖产生 285 的碎片离子。

金樱子中的黄酮苷类化合物橙皮苷和芦丁为同分异构体,并且其苷元上连接的糖基都是芸香糖。以 ESI 负离子模式为例,在 MS^2 图谱中,均会失去芸香糖产生 301 的碎片,但是橙皮苷的黄酮母核属于二氢黄酮类,其 C 环的 RDA 裂解会产生 $[B^{0,4} - H_2O]$ 的特征碎片,即产生 175 的碎片离子;而芦丁的黄酮母核属于黄酮醇类,其 C 环的 RDA 裂解会产生 $[A^{0,2}]$ 的特征碎片,即产生 163 的碎片离子;可依据其特征碎片离子对这 2 种化合物进行鉴别。金樱子中橙皮苷和芦丁的质谱裂解途径及 MS^2 图谱见图 2。



A. 橙皮苷; B. 芦丁

图 2 金樱子黄酮苷类化合物橙皮苷和芦丁的 MS^2 (ESI⁻)

Fig. 2 Fragmentation pathway and MS^2 spectra of hesperidin and rutin in *Rosae laevigatae* Fructus

3 讨论

3.1 金樱子黄酮类化合物的确定 通过对金樱子提取物的 UPLC-Q-TOF-MS 的快速分析方法,并参照对照品信息和质谱结果大致确定了 10 种黄酮类化合物。其中,有 6 个化合物分别与芹菜素、橙皮苷、金丝桃苷、芦丁、甘草素和槲皮素对照品保留时间、质谱信息一致,鉴定出药材中含有上述 6 种物质。其他化合物根据 ESI-MS 正、负离子模式下得到的准分子离子峰的精确相对分子质量计算出元素组成,进而与文献报道的相关化合物进行比对确定其分子式,再结合二级质谱信息以及 ESI 离子源下黄酮类

成分的质谱裂解规律确定其结构。

3.2 金樱子酸解液的考察 同时考察了金樱子的酸解溶液的 UPLC-Q-TOF-MS 的总离子流图,与其醇提液的总离子流图相比较,可见几个黄酮苷类化合物的色谱峰均消失,但是与槲皮素对照品的位置一致的色谱峰仍然存在,且又出现了一个较为明显的色谱峰,通过与山柰酚对照品的质谱信息比对可知此色谱峰为山柰酚,进而说明了金樱子药材中的黄酮苷类化合物以槲皮素和山柰酚为苷元。由于极性的差异,多数黄酮苷类化合物相比于黄酮苷元先出峰,而黄酮苷类的流出顺序则与糖分子结构相关^[25-27]。

3.3 小结 本实验成功建立了金樱子药材黄酮类成分的 UPLC-Q-TOF-MS,其方法简单、可靠、重复性好,分析效率高,为金樱子中黄酮类成分的定性提供了一种快速、高效的分析方法;可用于金樱子的质量控制研究,对于提高金樱子质量、保证其药用疗效具有重要的意义。

[参考文献]

- [1] 庞声航. 实用瑶药学[M]. 南宁:广西科学技术出版社,2018:216-219.
- [2] 广西壮族自治区卫生厅. 广西中药材标准. 第二册[M]. 南宁:广西科学技术出版社,1996:68-69.
- [3] 梁志廷. 金樱根治疗烧烫伤[J]. 浙江中医杂志,1989,24(4):188.
- [4] 明·李时珍. 本草纲目. 下册[M]. 北京:人民卫生出版社,1978:2096.
- [5] 何洪英. 金樱子生理功能及其保健食品研究进展[J]. 中国食物与营养,2001(1):28-29.
- [6] 肖凯军,刘晓红. 金樱子果实的化学成分及其应用[J]. 现代食品与药品杂志,2006,16(4):1-3.
- [7] 薛梅,王自军,闫豫君. 金樱子中总黄酮和多糖的微波提取与含量测定[J]. 食品工业科技,2005,26(10):134-135.
- [8] 薛梅,王鲁石,杜华. 金樱子中总黄酮的提取及含量测定[J]. 现代中药研究与实践,2003,17(5):16-17.
- [9] 刘军海,黄宝旭,刘玉刚. 金樱子总黄酮提取工艺的响应面法优化[J]. 食品研究与开发,2010,31(11):51-61.
- [10] 陈乃富,陈科,张莉. 大孔树脂柱层析法纯化金樱子总黄酮的初步研究[J]. 中药材,2007,30(8):1013-1016.
- [11] 高一品,金梅,杨颂,等. 金樱子黄酮两种提取工艺优化及比较[J]. 食品工业科学,2014,35(1):237-241.
- [12] 李尼曼. 金樱子黄酮化合物的提取,纯化以及药理活性研究[D]. 长沙:湖南农业大学,2009.

- [13] 刘焱,高智席,李丽,等. 金樱子中芦丁和槲皮素不同提取方法的比较研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(8):4521-4522.
- [14] 田源. 刺梨叶、巫山淫羊藿、册亨清风藤三种民族药化学成分的研究[D]. 贵阳:贵州大学, 2007.
- [15] 马杉. 翻白蚊子草化学成分的研究[D]. 长春:吉林大学, 2015.
- [16] Mahmood N, Piacente N, Pizza C, et al. The anti-HIV activity and mechanism of action of pure compound isolated from *Rosa damascena* [J]. Biohe Biophys Res Commun, 1996, 229(1):73-79.
- [17] Velioglu Y S, Mazza G. Characterization of flavonoids in petals of *Rosa damascena* by HPLC spectral analysis [J]. J Agr Food Chem, 1991, 39(3):463-467.
- [18] 董涛. 中药金樱叶的化学成分研究[D]. 上海:第二军医大学, 2009.
- [19] KUANG H X. Chemical constituents of pericarps of *Rosa davurica* Pall [J]. Chem Pharm Bull, 1989, 37(8):2232-2234.
- [20] 王光函,张振秋,张颖,等. HPLC法测定刺玫果中芦丁和金丝桃苷的含量[J]. 辽宁中医药大学学报, 2010, 12(6):248-249.
- [21] LI X, CAO W, SHEN Y, et al. Antioxidant compounds from *Rosa laevigata* fruits [J]. Food Chem, 2012, 130(3):575-580.
- [22] 吴兴文,高品一,李灵芝,等. 中药金樱子的化学成分研究[J]. 药学实践杂志, 2009, 27(3):183-185.
- [23] FANG J M, WANG K C, CHENG Y S. The chemical constituents from the aerial part of *Rosa laevigata* [J]. J Chin Chem Soc, 1991, 38(3):297-299.
- [24] MA Y L, LI Q M, Van den H H, et al. Characterization of flavone and flavonolglycones by collision-induced dissociation tandem mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 1997, 11(12):1357-1364.
- [25] 宋根华,万彦婷,卢珂,等. 三重四级杆液质联用法测定金樱子中白桦脂酸[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(5):55-57.
- [26] 王艳萍,薛兴亚,张秀莉,等. HPLC/ESI-MS法鉴定半枝莲乙酸乙酯组分中黄酮苷元类化合物[J]. 质谱学报, 2009, 30(3):129-138.
- [27] Pietta P G, Mauri P L, Gardam C. Identification of the main flavonoids by use of chromatographic electrophoretic and 'on-line' spectral data [J]. J High Res Chrom, 1994, 17(17):616-618.

[责任编辑 顾雪竹]