

土茯苓黄酮部位成分分析及指纹图谱研究

徐文皑, 尹莲*

(南京中医药大学药学院, 南京 210046)

[摘要] 目的:分析土茯苓黄酮部位成分并建立指纹图谱。方法:采用超高效液相-质谱仪联用技术(UPLC-UV-MS)分析土茯苓黄酮部位成分;Diamonsil C₁₈柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),甲醇(A)-1.5%冰醋酸(B)为流动相,流速0.8 mL·min⁻¹,柱温30℃,检测波长280 nm,进样10 μL, HPLC建立指纹图谱。结果:鉴定出土茯苓黄酮部位中16个成分,其中9个通过对照品确认;指纹图谱有24个共有峰,10批不同来源土茯苓的黄酮部位相似度>0.99。结论:土茯苓黄酮部位成分明确, HPLC指纹图谱重复性、精密度良好,专属性强,可用于土茯苓黄酮部位的质量控制,为深入研究土茯苓黄酮部位药效物质提供参考。

[关键词] 土茯苓; 黄酮部位; 指纹图谱; 超高效液相-质谱联用技术; 成分分析

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)07-0112-05

[doi] 10.11653/zgsyfyjzxx2013070112

Study on Constituents Analysis and Fingerprint of Flavonoids Parts of *Smilax glabra*

XU Wen-ai, YIN Lian*

(School of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the chemical constituents and establish a HPLC fingerprint of flavonoids parts of *Smilax glabra*. **Method:** UPLC-UV-MS technology was used to identify the chemical constituents of flavonoids parts of *S. glabra*; Diamonsil C₁₈ column (4.6 mm × 250 mm, 5 μm), methanol and

[收稿日期] 20121008(011)

[基金项目] 江苏省方剂研究重点实验室开放项目(022021014010)

[第一作者] 徐文皑, 硕士在读, 从事中药化学研究, Tel: 15950567280, E-mail: kaikairisy@126.com

[通讯作者] * 尹莲, 教授, 从事中药复方化学研究, Tel: 025-85811512, E-mail: yinlian162@163.com

- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 二部[S]. 北京:中国医药科技出版社, 2010:1204.
- [3] 孙会敏. 明胶药用空心胶囊中铬检测方法指导原则解读[DB/OL]. <http://www.nifdc.org.cn/CL0149/3480.html>.
- [4] 运行, 安迎雪, 尤海丹. 微波消解-原子荧光光谱法测定宫瘤消片中的砷、镉[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(2):289.
- [5] 魏惠珍, 吕尚, 饶毅, 等. 微波消解火焰-原子吸收光谱法测定药用辅料硬脂酸镁中痕量铅、镍、镉[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(5):98.
- [6] 严规有, 高桂兰, 夏娇云, 等. 生物样品中痕量铬的直接快速测定[J]. 分析化学, 2004, 32(1):128.
- [7] 张锂, 韩国才. 悬浮液进样-石墨炉原子吸收光谱法测定生物样品中微量铬[J]. 理化检验-化学分册, 2008, 4(3):361.
- [8] 张秀尧. 炉内消化石墨炉原子吸收法测定明胶和水解蛋白中铬[J]. 中华预防医学杂志, 2009, 39(5):352.
- [9] 刘云. 原子吸收-石墨炉直接进样法同时测定浓缩果汁中的铅和铜[J]. 河南科技, 2010, (4):64.
- [10] 莫礼峰, 林宗常. 石墨炉原子吸收法直接测定凉茶(植物饮料)中的铅[J]. 中国现代医生, 2009, 47(34):90.
- [11] 蔡金敏, 何俊涛, 负建培, 等. 石墨炉原子吸收分光光度法直接测定全血中镍[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(5):1005.
- [12] 黄为红. 人尿中铜、铬、镉、锰的石墨炉原子吸收直接测定法[J]. 职业与健康, 2009, 25(2):149.

[责任编辑 顾雪竹]

1.5% acetic acid solvent system gradient elution were applied, with flow rate of $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ and UV detector at 280 nm. The column temperature was maintained at $30 \text{ }^\circ\text{C}$ and $10 \text{ } \mu\text{L}$ was injected every time. HPLC method was used to establish a fingerprint. **Result:** Sixteen compounds were identified, among them, 9 chemical constituents were identified by direct comparison with the reference substances; in the fingerprint, 24 common peaks were confirmed. The results of similarity analysis of 10 batches of flavonoids parts of *Smilax Glabra* from different sources were above 0.99. **Conclusion:** The constituents of flavonoids parts of *S. Glabra* were clear. HPLC fingerprint has good repeatability, precision, strong specificity, and can be used to control the quality of flavonoids parts of *S. Glabra*. This research laid a foundation for further studies on pharmacodynamic material basis of flavonoids parts of *Smilax Glabra*.

[**Key words**] *Smilax glabra*; flavonoids parts; fingerprint; UPLC-MS; constituent analysis

土茯苓为双子叶植物药百合科植物光叶菝葜的干燥根茎。始载于《名医别录》，名禹余粮，为清热除湿的常用中药，具有解毒、除湿、利关节的功效^[1]。临床常用来配伍治疗痛风性关节炎，能够快速消除症状，降低血尿酸指标^[2]，具有有很大的新药开发前景。目前已有土茯苓药材 HPLC 及 UPLC 指纹图谱研究，用于土茯苓药材鉴别及质量评价^[3-4]。

现代研究表明，土茯苓化学成分主要有黄酮类、皂苷类，另含少量苯丙素类、有机酸类等成分。土茯苓可以抑制黄嘌呤氧化酶(XOD)活性^[5]，有效降低高尿酸血症肾病模型小鼠尿酸水平，保护尿酸造成峰肾脏损伤^[6]。黄酮类成分有明显的抗炎、镇痛、利尿作用^[7-8]。课题组前期研究证实了黄酮类成分是土茯苓抑制 XOD 活性的物质基础^[9]，也是降尿酸、抗炎、镇痛有效部位。因此，在前期初步研究的基础上，采用 UPLC-UV-MS 法对土茯苓黄酮部位成分系统分析，HPLC 建立其指纹图谱，为土茯苓黄酮部位的质量控制及药效物质基础研究提供参考。

1 仪器与试剂

Waters 515, 配有 515 泵、2996 检测器、717 自动进样器、柱温箱及 Empower 色谱管理软件; Waters Acquity 超高压液相色谱仪, 配有二极管阵列(DAD)检测器; Waters Q-ToF micro 质谱仪, 配有电喷雾离子源(ESI)及 Masslynx 4.1 工作站(美国 Waters 公司); FA1104N 型电子天平(上海精密科学仪器有限公司), TGL-16C 型离心机。

乙酸乙酯(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、冰醋酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、甲醇(色谱纯, 德国默克公司)、水为娃哈哈纯净水。

土茯苓药材(批号及来源见表 1), 为百合科植物光叶菝葜 *Smilax glabra* Roxb. 的干燥根茎。落新妇苷(ZL20100318LD)购于江苏南京泽朗医药科技

有限公司, 花旗松素(YLS0158)槲皮素(YLS0156)、槲皮苷(YLS0155)、柚皮素(YLS0230)、儿茶素(YLS0138)、咖啡酸(YLS0174)等对照品购于上海一林生物科技有限公司。

表 1 土茯苓药材批号及来源

| No. | 来源 | 采集时间 | No. | 来源 | 采集时间 |
|-----|----|--------|-----|----|--------|
| S1 | 湖南 | 091226 | S6 | 湖北 | 091226 |
| S2 | 广东 | 091216 | S7 | 湖南 | 091207 |
| S3 | 江苏 | 091111 | S8 | 四川 | 091207 |
| S4 | 安徽 | 090826 | S9 | 广西 | 091106 |
| S5 | 湖南 | 090826 | S10 | 湖南 | 091111 |

2 方法与结果

2.1 UPLC-MS 条件 Acquity UPLC HSS T3 色谱柱($2.1 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}, 1.8 \text{ } \mu\text{m}$), 流动相甲醇(A)-1.5% 冰醋酸(B), 梯度洗脱($0 \sim 12 \text{ min}, 20\% \sim 45\% \text{ A}$; $12 \sim 17 \text{ min}, 45\% \sim 75\% \text{ A}$; $17 \sim 20 \text{ min}, 75\% \sim 85\% \text{ A}$); 质谱条件: ESI(-), 干燥气流速 $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 干燥气温度 $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 毛细管电压 3 kV , 雾化室压强 40 psi , 分流比 $1:4$, 扫描范围 $m/z 100 \sim 1000$ 。

2.2 HPLC 条件 Diamonsil C_{18} 色谱柱($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}, 5 \text{ } \mu\text{m}$), 流动相甲醇(A)-1.5% 冰醋酸(B); 梯度洗脱($0 \sim 60 \text{ min}, 10\% \sim 45\% \text{ A}$; $60 \sim 75 \text{ min}, 45\% \sim 60\% \text{ A}$; $75 \sim 80 \text{ min}, 60\% \text{ A}$; $80 \sim 85 \text{ min}, 60\% \sim 65\% \text{ A}$; $85 \sim 95 \text{ min}, 65\% \sim 75\% \text{ A}$; $95 \sim 105 \text{ min}, 75\% \sim 85\% \text{ A}$); 流速 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样 $10 \text{ } \mu\text{L}$, 柱温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 检测波长 280 nm 。

2.3 溶液的制备 对照品溶液的制备: 分别精密称取儿茶素、咖啡酸、表儿茶素、花旗松素、落新妇苷、黄杞苷、槲皮苷、柚皮素适量, 置于 25 mL 量瓶中, 用 50% 甲醇定容, 将其稀释一定倍数后, 配成质量浓度分别为 $0.122, 0.106, 0.110, 0.168, 0.178, 0.110$,

0.156, 0.144 g·L⁻¹ 的混标溶液, 备用。

供试品溶液的制备: 取土茯苓药材粉末约 25 g, 精密称定, 用 10 倍量 70% 乙醇渗漉提取, 待渗漉完毕后, 合并渗漉液, 回收至无醇味, 加水混悬, 乙酸乙酯分次萃取, 回收溶剂至干, 用 70% 乙醇溶剂并定容至 25 mL, 得乙酸乙酯部位样品, 备用。取土茯苓乙酸乙酯部位溶液适量, 置蒸发皿中挥干溶剂, 50% 甲醇溶液超声溶解, 微孔滤膜过滤, 即得供试品溶液 (0.1 g·mL⁻¹)。

2.4 黄酮部位成分分析 取 2.3 项下混标溶液及

土茯苓黄酮部位供试品溶液, 按 2.2 项下 UPLC-MS 条件进样分析, 记录总离子流图 (图 1) 与 UPLC-UV 图 (图 2)。通过各色谱峰紫外光谱图、分子离子峰及主要碎片峰的解析, 文献对比, 2, 3, 4, 6, 9, 12, 13, 15, 16 号峰由对照品比对确定, 共鉴定了土茯苓黄酮部位中 16 个成分, 结果见表 2。

2.5 指纹图谱方法学考察

2.5.1 精密度试验 取 S6 供试品溶液, 按 2.1 项下色谱条件重复进样 6 次, 记录指纹图谱。以落新妇苷 (S) 的峰面积和保留时间计算各共有峰相对峰

表 2 土茯苓黄酮部位成分 UPLC-MS 分析

| No. | t _R /min | ESI ⁻ m/z | | M _r | 化合物 | 元素组成 | 鉴定依据 |
|-----|---------------------|--|--------------------|----------------|------------|---|--------------------|
| | | MS | MS-MS | | | | |
| 1 | 3.97 | [M - H] ⁻ 255; [2M - H] ⁻ 511; [M - 2H + Na] ⁻ 277; [2M - 2H + Na] ⁻ 533 | 211, 193, 165, 131 | 256 | 棕榈酸 | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | [10] |
| 2 | 5.19 | [M - H] ⁻ 289; [2M - H] ⁻ 579; [M - 2H + Na] ⁻ 311 | 179, 165, 137, 125 | 290 | 儿茶素 | C ₁₅ H ₁₄ O ₆ | [11] |
| 3 | 6.83 | [M - H] ⁻ 179 | 161, 135, 117 | 180 | 咖啡酸 | C ₉ H ₈ O ₄ | [12] |
| 4 | 7.78 | [M - H] ⁻ 289; [2M - H] ⁻ 579; [M - 2H + Na] ⁻ 311; [2M - 2H + Na] ⁻ 601 | 179, 165, 137, 125 | 290 | 表儿茶素 | C ₁₅ H ₁₄ O ₆ | [11] |
| 5 | 8.99 | [M - H] ⁻ 335; [2M - H] ⁻ 671; [M - 2H + Na] ⁻ 357; [2M - 2H + Na] ⁻ 693 | 179, 161, 135 | 336 | 5-O-咖啡酰莽草酸 | C ₁₆ H ₁₆ O ₈ | [13] |
| 6 | 11.02 | [M - H] ⁻ 303; [2M - H] ⁻ 607; [M - 2H + Na] ⁻ 325; [2M - 2H + Na] ⁻ 629 | 285, 275, 177 | 304 | 花旗松素 | C ₁₅ H ₁₂ O ₇ | [13-15] |
| 7 | 11.40 | [M - H] ⁻ 339 | 193, 152, 137, 41 | 340 | 土茯苓苷 | C ₁₅ H ₁₆ O ₉ | [16] |
| 8 | 12.73 | [M - H] ⁻ 449; [2M - H] ⁻ 899; [M - 2H + Na] ⁻ 471; [2M - 2H + Na] ⁻ 921 | 303, 285, 179, 151 | 450 | 新落新妇苷 | C ₂₁ H ₂₂ O ₁₁ | [13-14] [17-18] |
| 9 | 13.09 | [M - H] ⁻ 449; [2M - H] ⁻ 899; [M - 2H + Na] ⁻ 471; [2M - 2H + Na] ⁻ 921 | 303, 285, 179, 151 | 450 | 落新妇苷 | C ₂₁ H ₂₂ O ₁₁ | [13-14] [17-18] |
| 10 | 14.69 | [M - H] ⁻ 449; [2M - H] ⁻ 899; [M - 2H + Na] ⁻ 471; [2M - 2H + Na] ⁻ 921 | 303, 285, 179, 151 | 450 | 新异落新妇苷 | C ₂₁ H ₂₂ O ₁₁ | [13-14] [17-18] |
| 11 | 14.89 | [M - H] ⁻ 449; [2M - H] ⁻ 899; [M - 2H + Na] ⁻ 471; [2M - 2H + Na] ⁻ 921 | 303, 285, 179, 151 | 450 | 异落新妇苷 | C ₂₁ H ₂₂ O ₁₁ | [13-14] [17-18] |
| 12 | 15.38 | [M - H] ⁻ 433; [2M - H] ⁻ 867; [2M - 2H + Na] ⁻ 889 | 287, 269, 259, 179 | 434 | 黄杞苷 | C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀ | [13] |
| 13 | 15.93 | [M - H] ⁻ 447; [2M - H] ⁻ 895 | 301, 271 | 448 | 槲皮苷 | C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁ | [19] |
| 14 | 16.36 | [M - H] ⁻ 433; [2M - H] ⁻ 867; [2M - 2H + Na] ⁻ 889 | 287, 269, 259, 179 | 434 | 异黄杞苷 | C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀ | [13] |
| 15 | 17.54 | [M - H] ⁻ 301; [2M - H] ⁻ 603; [M - 2H + Na] ⁻ 323 | 179, 151, 121 | 302 | 槲皮素 | C ₁₅ H ₁₀ O ₇ | [12-19] |
| 16 | 17.67 | [M - H] ⁻ 271 | 177, 151, 119 | 272 | 柚皮素 | C ₁₅ H ₁₂ O ₅ | [20] |

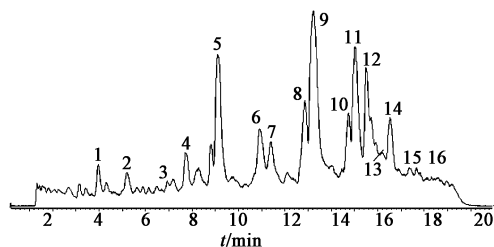


图1 土茯苓黄酮部位 UPLC-MS 总离子流

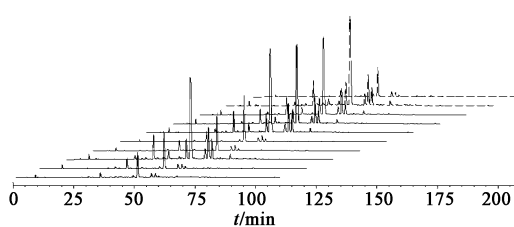


图3 10批土茯苓黄酮部位的 HPLC 特征指纹图谱

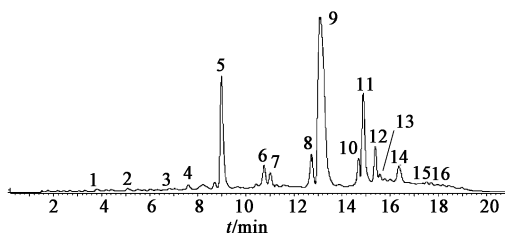


图2 土茯苓黄酮部位在 280 nm 下 UPLC-UV

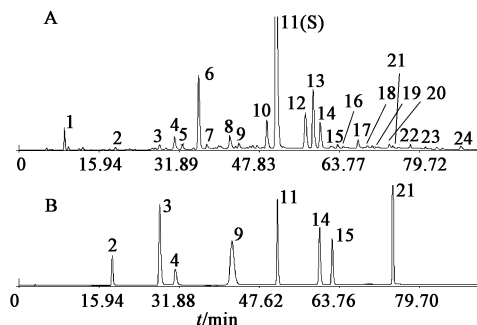
2. 儿茶素;3. 咖啡酸;4. 表儿茶素;8. 花旗松素;
11. 落新妇苷;14. 黄杞苷;15. 槲皮苷;21. 柚皮素

图4 供试品(A)与对照品(B)HPLC比较图谱

面积和相对保留时间。结果表明,各共有峰相对保留时间的 $RSD \leq 0.5\%$, 相对峰面积的 $RSD \leq 3.0\%$, 表明该方法精密度良好,符合指纹图谱的技术要求。

2.5.2 重复性试验 取 S6 土茯苓药材粉末 6 份,每份约 25 g,精密称定,按 2.3 项下方法制备供试品溶液,按 2.1 项下色谱条件分别进样,记录指纹图谱。结果表明,各共有峰相对保留时间的 $RSD \leq 0.5\%$, 相对峰面积的 $RSD \leq 3.0\%$,表明该方法的重复性良好,符合指纹图谱的技术要求。

2.5.3 稳定性试验 取 S6 供试品溶液,按 2.1 项下色谱条件,分别在 0,2,4,6,12,24 h 进样分析,测得各共有峰相对保留时间的 $RSD \leq 0.5\%$, 相对峰面积的 $RSD \leq 3.0\%$,说明供试品溶液在 24 h 内稳定。

2.6 指纹图谱的建立

2.6.1 共有峰的确认 取 10 批不同来源及采收时间的土茯苓药材,按 2.3 项下制备各供试液,按 2.1 项下色谱条件进样分析,记录色谱图(图 3)。将 11 号峰(落新妇苷)为参照峰(S),计算各共有峰的相对保留时间和相对峰面积。各共有峰相对保留时间的 RSD 均低于 1.0%,但相对峰面积的 RSD 都较大。

土茯苓黄酮部位 HPLC 色谱图中 24 个共有峰见图 4,共有峰的峰面积之和 $> 90\%$ 。通过对照品比对,确认 2 号峰为儿茶素、3 号峰为咖啡酸、4 号峰为表儿茶素、8 号峰为花旗松素、11 号峰为落新妇苷、14 号峰为黄杞苷、15 号峰为槲皮苷、21 号峰为柚皮素。

2.6.2 指纹图谱相似度计算 采用中药色谱指纹图谱相似度评价系统 2004A 版,依据 10 批不同来源土茯苓药材的色谱指纹图谱建立共有模式,计算

样品与共有模式之间的相似度,相似度计算结果见表 3,10 批土茯苓黄酮部位指纹图谱相似度均 > 0.994 。

表3 10批土茯苓黄酮部位指纹图谱相似度计算

| No. | 相似度 | No. | 相似度 |
|-----|-------|-----|-------|
| S1 | 0.997 | S6 | 0.996 |
| S2 | 0.998 | S7 | 0.995 |
| S3 | 0.996 | S8 | 0.994 |
| S4 | 0.994 | S9 | 0.996 |
| S5 | 0.996 | S10 | 0.998 |

3 讨论

定性分析土茯苓黄酮部位成分显示,该部位中主要为黄酮类成分,并以落新妇苷及异构体为主。指纹图谱实验结果表明,不同来源的土茯苓药材黄酮部位的指纹图谱相似度较高,都 > 0.994 ,24 个共有峰相对保留时间的 RSD 基本都 $< 1.0\%$,说明不同来源土茯苓药材的黄酮类成分化学组成一致性较好,但相对峰面积的 RSD 都较大,说明各成分含量差异较大。根据图 3 中已明确的主要峰成分及其峰面积大小变化进行比较,可以看出主要的黄酮成分(落新妇苷及其异构体、黄杞苷及异黄杞苷、花旗松素等)和咖啡酸、5-O-咖啡酰莽草酸在来源于湖北、四川、湖南的土茯苓药材黄酮部位中含量较高,且 12 月份的含量高于其他月份;其他黄酮成分(儿茶

素、表儿茶素、土茯苓苷、槲皮素等)各地含量各有差异。虽然不同来源的土茯苓药材的黄酮类成分比较一致,但是其含量的差异有可能影响临床疗效,因此,有必要对土茯苓黄酮部位进行质量控制,以保证疗效。

本文建立的土茯苓黄酮部位 HPLC 指纹图谱,用对照品鉴定出大部分共有峰,尤其是一些含量较高黄酮类成分,为深入研究土茯苓黄酮部位药效作用机制及质量控制提供了参考。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社, 2010:14.

[2] 李靖,高想. 朱良春教授治疗痹症药对举要[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(2):265.

[3] 李磊,张宏桂,孙毅坤,等. 土茯苓药材 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中华中医药杂志, 2007, 22(4):206.

[4] 邓少东,肖凤霞,林励,等. 不同产地土茯苓药材 UPLC 及 HPLC 指纹图谱的构建研究[J]. 中药新药与临床药理, 2012, 23(3):308.

[5] 郭淑云,张薇,张琰,等. 土茯苓对高尿酸血症小鼠作用的研究[J]. 海南医学院学报, 2012, 18(2):165.

[6] 王天,孙维峰. 复方土茯苓颗粒对高尿酸血症肾病模型小鼠肾功能及 IL-1 β , IL-6 表达的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(16):191.

[7] 张白嘉,刘亚欧,刘榴,等. 土茯苓及落新妇苷抗炎、镇痛、利尿作用研究[J]. 中药药理与临床, 2004, 20(1):11.

[8] 黄群敬,朱妙章,王四旺. 染料木素、芹菜素、槲皮素、芦丁和落新妇苷对高尿酸血症小鼠黄嘌呤氧化酶活性及血清尿酸水平的影响[J]. 中国药理学通报, 2011, 27(4):561.

[9] 徐婷婷,承志凯,尹莲,等. 土茯苓抑制黄嘌呤氧化酶活性的物质基础研究[J]. 中药材, 2012, 35(4):582.

[10] E. Manzano, L R Rodriguez-Simon, N Navas, et al. Study of the GC-MS determination of the palmitic-stearic

acid ratio for the characterisation of drying oil in painting: La Encarnacion by Alonso Cano as a case study [J]. Talanta, 2011, 84:1148.

[11] 刘国强,董静,王弘,等. 4 种儿茶素类化合物电喷雾质谱裂解规律的研究[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(8):1566.

[12] Li Xiao Qin, Sun Xiao Hong, Cai Shuang, et al. Investigation on the chemical constituents and variation of the flower buds of *Lonicera species* by UPLC-ESI-MS/MS and principle component analysis [J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2009, 44(8):895.

[13] Zhang Q F, Guo Y X, Zheng G D, et al. Chemical constituents comparison between *Rhizoma Smilacis Glabrae* and *Rhizoma Smilacis Chinae* by HPLC-DAD-MS/MS[J]. Nat Prod Res, 2012, iFirst:1.

[14] 李玉琪,李玉莲,张克锦,等. 赤土茯苓苷的分离和结构鉴定[J]. 解放军药学报, 1999, 15(1):42.

[15] Wang X D, Xia H J, Xing Feng, et al. A highly sensitive and robust UPLC-MS with electrospray ionization method for quantitation of taxifolin in rat plasma [J]. J chromatography B, 2009, 877:1778.

[16] 李伊庆,易杨华,汤海峰,等. 土茯苓化学成分研究[J]. 中草药, 1996, 27(12):712.

[17] 王文艳,仝瑶瑶,张林琪,等. HPLC-MS/MS 法鉴定落新妇苷在大鼠尿中的代谢产物[J]. 质谱学报, 2011, 32(1):36.

[18] 王映红,李磊,张宏桂,等. HPLC-MS 与 HPLC-¹H-NMR 联用鉴定土茯苓中的二氢黄酮醇苷异构体[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(11):1281.

[19] 黄辉强,冯毅凡,芮雯,等. 紫花杜鹃中黄酮类成分的 UPLC-Q-Tof-MS 分析[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(7):875.

[20] 段宁,张莹,李慧,等. 柚皮素、橙皮素和桑色素硫酸酯的合成及其 HPLC-MS 的鉴定[J]. 中成药, 2009, 31(7):1085.

[责任编辑 顾雪竹]