

## UPLC-Q-TOF 法分析金钗石斛化学成分

夏杰<sup>1</sup> 杨洲<sup>2</sup> 曾庆芳<sup>1</sup> 梁妍<sup>1</sup> 郝小燕<sup>1</sup> 周威<sup>1\*</sup>

(1. 贵州医科大学药学院药物分析教研室, 贵州 贵阳 550025; 2. 上海诗丹德标准技术服务有限公司, 上海 201203)

**摘要** 目的: 通过超高效液相色谱-四级杆串联飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF)对金钗石斛的乙酸乙酯萃取部位的主要化学成分进行定性分析研究。方法: 采用 UPLC C<sub>18</sub>(100 mm×2.1 mm, 1.6 μm) 色谱柱, 以乙腈-0.1% 甲酸溶液为流动相梯度洗脱; 流速 0.4 mL/min; 柱温 30 ℃。质谱分析采用电喷雾(ESI)离子源, 独立数据采集(IDA)、正负离子模式下分别采集数据。针对保留时间、测得的精确相对分子质量, 应用 MassHunter 软件 Formula Calculator 等功能、天然产物数据库, 分析比较各色谱峰的一级二级质谱裂解碎片。结果: 从金钗石斛的乙酸乙酯萃取部位共鉴定了 45 个天然化合物, 其主要化学成分包括生物碱类、联苄类、菲类、倍半萜类等。结论: 该方法准确、可靠, 适用于金钗石斛化学成分的鉴定研究, 为金钗石斛的药效物质基础、资源开发利用提供参考。

**关键词** 金钗石斛; UPLC-Q-TOF; 定性分析; 化学成分

中图分类号: R284.1/R284.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4454(2018)03-0600-08

DOI: 10.13863/j.issn1001-4454.2018.03.020

Analysis of Chemical Constituents in *Dendrobium nobile* by UPLC-Q-TOFXIA Jie<sup>1</sup>, YANG Zhou<sup>2</sup>, ZENG Qing-fang<sup>1</sup>, LIANG Yan<sup>1</sup>, HAO Xiao-yan<sup>1</sup>, ZHOU Wei<sup>1</sup>

(1. Department of Pharmaceutical Analysis, School of Pharmacy, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China; 2. Shanghai Standard Technology Co., Ltd., Shanghai 201203, China)

**Abstract** Objective: To analyze the main chemical constituents of ethyl acetate extract of *Dendrobium nobile* by UPLC-Q-TOF qualitatively. Methods: UPLC C<sub>18</sub>(100 mm×2.1 mm, 1.6 μm) column was applied with gradient elution of acetonitrile-0.1% formic acid solution at a flow rate of 0.4 mL/min and column temperature was 30 ℃. MS analysis was based on ESI ion source, independent data acquisition(IDA), positive and negative ions were respectively collected. Through retention times, measured accurate relative molecular mass, one-level and two-level mass fragments of every chromatographic peak were compared by Formula Calculator function and so on from MassHunter software, natural product databases. Results: There were 45 natural compounds identified from ethyl acetate extract of *Dendrobium nobile*, the main chemical constituents included alkaloids, bibenzils, phenanthrenes and sesquiterpenes. Conclusion: The method is accurate, reliable, suitable for identification of chemical constituents in *Dendrobium nobile*, it provides a reference for material basis development and utilization for resource of *Dendrobium nobile*.

**Key words** *Dendrobium nobile* Lindl.; UPLC-Q-TOF; Qualitative analysis; Chemical constituent

兰科石斛属植物金钗石斛 *Dendrobium nobile* Lindl. 的新鲜或干燥茎, 又名金钗石、扁黄草等, 具有益胃生津、滋阴清热的功效, 临床上主要用于热病阴伤、口干燥渴、咳嗽痰少等<sup>[1,2]</sup>。金钗石斛中化学成分研究是区分不同石斛属药材质量差异的有效方法, 液相-质谱分析则是目前中药、天然药物化学成分研究快速、有效的手段之一<sup>[3,4]</sup>。本研究首次采用 UPLC-Q-TOF 分析金钗石斛主要化学成分, 共鉴定出 45 个化合物, 其主要化学成分包括生物碱、联苄、菲、倍半萜类等。

## 1 仪器与材料

### 1.1 仪器 Agilent 1290 型超高效液相色谱仪配二

元高压泵、自动进样器、柱温箱(美国 Agilent 公司); Agilent 6545 Q-TOF 型四极杆串联飞行时间高分辨质谱仪(美国 Agilent 公司); AY-120 型万分之一电子天平(日本岛津公司); TGL-16G 型高速台式离心机(上海安亭公司)。乙腈、甲醇为色谱级(德国 Merck 公司); 甲酸(分析纯, 上海国药公司); Milli-Q 超纯水(美国 Millipore 公司)。

1.2 材料 金钗石斛购自贵阳太升药材公司(批号: 201503), 经笔者周威副教授鉴定为兰科石斛属植物金钗石斛 *Dendrobium nobile* Lindl. 的干燥茎。样本存放于贵州医科大学药学院药物分析教研室。

## 2 方法

收稿日期: 2017-08-21

基金项目: 贵州省国际科技合作计划项目[黔科合外 G 字(2014) 7010]; 贵州省高层次创新人才“千层次”项目(2016-2018)

作者简介: 夏杰(1991-) 男, 在读硕士研究生, 专业方向: 天然药物物质基础研究; E-mail: 326709145@qq.com。

\* 通讯作者: 周威, Tel: 0851-88416166, E-mail: drwzhou@126.com。

2.1 供试品溶液的制备 取金钗石斛 7.6 kg,经粉碎得到金钗石斛药材粗粉。粗粉分批次采用 95%食用酒精作为提取溶剂,70~80℃水浴回流提取,每批次回流提取 4 次。合并提取溶液,减压回收溶剂,浓缩至无醇味。加水分散浸膏,依次借助石油醚、乙酸乙酯、正丁醇反复萃取,得到不同极性部位萃取部。取 5.5 mg 金钗石斛乙酸乙酯部位浸膏,加 10 mL 甲醇溶液涡旋 10 min,取 1 mL 溶液 12 000 r/min 离心 5 min,取上清液,得到待测样品。

2.2 色谱条件 采用 Waters CORTECS UPLC C<sub>18</sub> (100 mm×2.1 mm,1.6 μm) 色谱柱;流动相为乙腈 A-0.1%甲酸溶液 B。梯度洗脱:0~30 min,5%~90% A;30~40 min,90%~100% A。进样量 1 μL;流速 0.4 mL/min;柱温 30℃;检测波长 254 nm。

2.3 质谱条件 采用电喷雾离子源(ESI),IDA(信息关联)模式正负离子分别采集,自动 MS/MS 模式;毛细管电压(CV)为+4 000 V、-3 500 V,锥孔电压(NV)为 1 000 V;雾化气压力为 45 psi;干燥气流量为 10 L/min;鞘气温度为 350℃;鞘气流量为 11 L/min;离子源温度(TEMP)为 350℃;碰撞能量(CE)为 40 V;质量扫描范围为  $m/z$  50~1700。正模式下参比离子+121.0508  $m/z$ (Purine),+922.0097  $m/z$ (HP-0921);负模式下参比离子-112.9855  $m/z$ (TFANH4),-1033.9881  $m/z$ (HP-0921)。

### 3 结果

金钗石斛样品按“2.2”、“2.3”项下条件分析得到总离子流图、LC-UV 紫外吸收色谱图,见图 1。本研究根据总离子流色谱峰上所得到的精确化合物分子量信息,与文献、SIOC 化学库、SciFinder、Reaxys 等天然产物数据库收录的化合物进行比对,对各化合物进行鉴定。其次,通过 MassHunter 软件中 Formula Calculator、Mass Calculator 等计算板块在 10 ppm 的质量偏差范围内计算其精确分子式,与课题组建立的金钗石斛化合物数据库进行比较。在数据非依赖采集(IDA)模式下分析比较各化合物二级质谱裂解,根据离子的裂解情况做对比推测。结合文献数据、数据库检索结果,共鉴定了金钗石斛中 45 种化学成分,见表 1。

3.1 生物碱类成分的鉴别 本次实验从金钗石斛提取物中鉴定得到 10 种生物碱。化合物 1:在正离子模式下,保留时间为 1.602 min 处获得 204.1028  $[M+H]^+$  的分子离子峰,见图 2,通过 Formula Calculator 软件计算得到分子式 C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>,根据数据库检索,推测化合物 1 为 shihunin。化合物 3:保留时间为 2.742 min 处获得 264.1986  $[M+H]^+$  的分子离

子峰,推测分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>,文献报道石斛碱是金钗石斛药材中的重要成分,通过分子式和药材进行数据库检索,推测化合物 3 为 dendrobine。化合物 8:保留时间 10.082 min 处的分子离子峰为  $m/z$  333.2173  $[M+H]^+$ ,推断化合物 8 为 *N*-isopentenyl-dendrobinium。化合物 20:保留时间 15.781 min 处的分子离子峰 308.1876  $[M+H]^+$ ,推断其分子式为 C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>,IDA 模式下母离子通过脱去 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 得到  $m/z$  290.2115,262.2175 碎片离子;结合数据库检索,推测化合物 20 为 8-hydroxydendroxine。

3.2 联苳类成分的鉴别 从金钗石斛提取物中鉴定得到 10 种联苳类化合物。化合物 7:保留时间 9.717 min 处获得  $m/z$  319.1530  $[M+H]^+$  的分子离子峰,数据库检索存在两种候选化合物;MassHunter 的一级质谱图显示 2 个色谱峰。根据二级质谱信号,最终推测化合物 7 为 crepidatin。化合物 18:保留时间 14.362 min 处分子离子峰为  $m/z$  243.0664  $[M-H]^-$ ,只有一个 BPI 质谱色谱峰;根据数据库检索分子量和分子式,显示有一个候选已知化合物符合要求,推断该化合物为 3,3'-dihydroxy-5-methoxy-bibenzyl。化合物 32:在保留时间 20.431 min 处检测到  $m/z$  305.1403  $[M+H]^+$  的分子离子峰,见图 3,推断其分子式为 C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>。并结合文献、数据库检索,最终确定该化合物为 moscatilin。按照上述联苳类成分分析步骤,最终确定了余下联苳化合物结构,见表 1。

3.3 菲类成分的鉴别 菲类化合物作为金钗石斛药材中一大系列物质,本次实验确定 15 种菲类。化合物 10:保留时间 10.675 min 处存在  $m/z$  261.1315  $[M+H]^+$  的分子离子峰,其对应 IDA 模式下二级碎片离子  $m/z$  212.0701 为母离子连续丢失 H<sub>2</sub>O、-OCH<sub>3</sub> 得到;前者继续丢失一份 -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 就能产生  $m/z$  188.0703 离子;后者脱去 -CO 得到  $m/z$  160.0758,结合数据库检索比对,确定化合物 10 是 denobilone B。化合物 28:在保留时间 20.066 min 处检测到  $m/z$  301.1056  $[M+H]^+$  的分子离子峰,推断其分子式为 C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>。二级质谱出现  $m/z$  270.0505,238.0267,推断为依次丢失 CH<sub>3</sub>O、-CH<sub>3</sub> 碎片离子,最终推测该化合物为 confusarin。化合物 39:在负离子检测模式下,保留时间 26.261 min 处检测到  $m/z$  239.0716  $[M-H]^-$  的分子离子峰,推断其分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>。二级质谱出现  $m/z$  224.0426,208.0503,推断为母离子逐级丢失 -CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>3</sub> 碎片,一级质谱图和二级质谱图见图 4,符合菲类化合物质谱裂解的一般规律,根据数据库搜索结果确定为 lusianthrin。

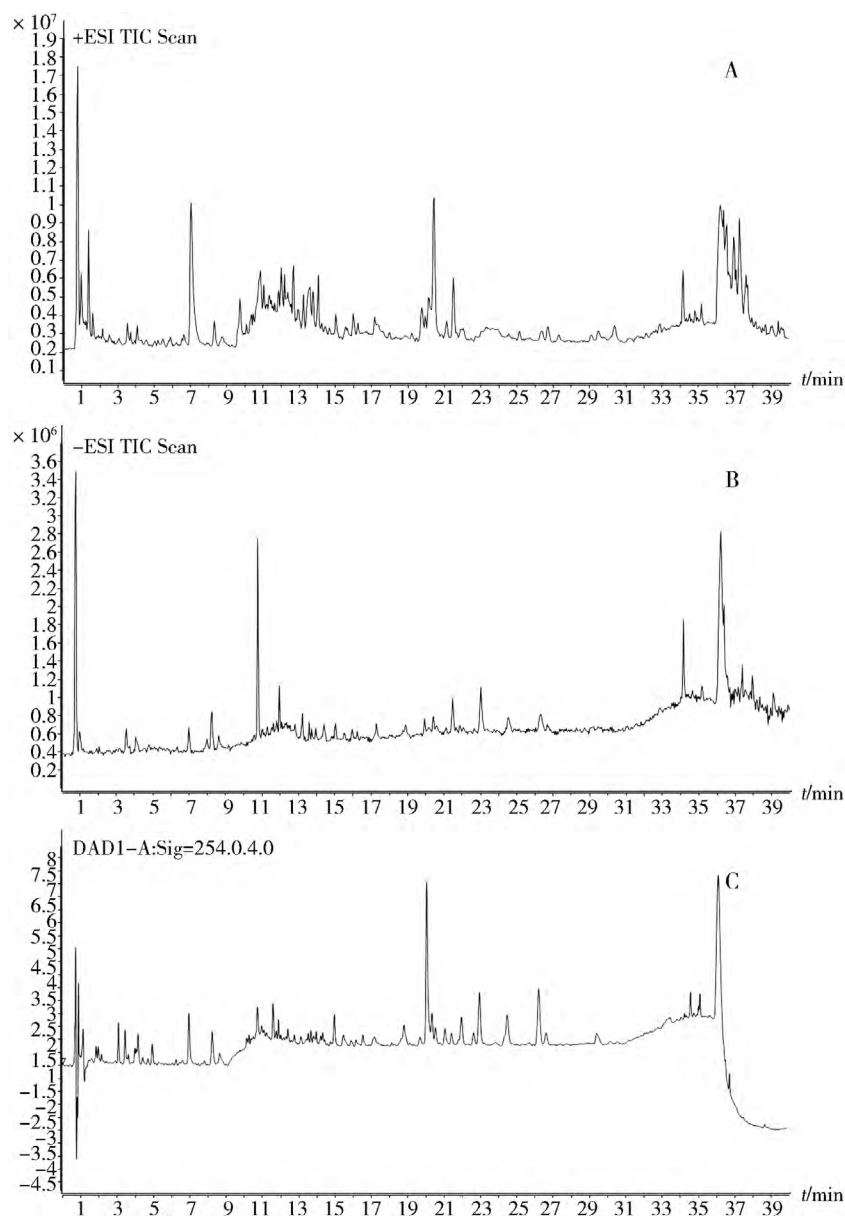


图 1 金钗石斛样品 UPLC-Q-TOF 总离子流色谱图

A. 正离子模式 B. 负离子模式 C. 紫外吸收

其他菲类化合物见表 1。

**3.4 倍半萜类成分的鉴别** 金钗石斛药材中富含多种倍半萜类化合物,本实验确定了其中 6 种。它们分别是化合物 25(10 $\beta$ ,12,14-trihydroxyalloaromadendrane);化合物 26(nordendrobin);化合物 30(dendronobilin C);化合物 31(4-(2'-(2'',2''-dimethyl-6''-methylene-4''-oxocyclohexyl)vinyl)furan-2(5H)-one);化合物 33(dendronobilin B);化合物 37(dendronobilin F)。

**3.5 其他类成分的鉴别** 在该类别化合物中,根据 Q-TOF 高分辨质谱,共鉴定 4 种天然化合物。它们分别是化合物 21(1,4,7-trihydroxy-5-methoxy-9H-fluoren-9-one);化合物 40(3,4,5-trimethoxycinnamyl

$\beta$ -D-glucopyranoside);化合物 41( $\beta$ -sitosterol);化合物 45(daucosterol)。下面以化合物 21 作为例子进行说明,在保留时间 16.966 min 处得到 259.0622 [M+H]<sup>+</sup>,推断出分子式为 C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>,根据表 1 的二级质谱数据,并与天然产物数据库数据比对后,确定其结构与 1,4,7-trihydroxy-5-methoxy-9H-fluoren-9-one 一致。

#### 4 讨论

本次实验基于超高效液相-高分辨质谱联用技术(UPLC-Q-TOF)分析得到金钗石斛中化合物,分析金钗石斛提取物中化学成分质谱行为,鉴定出来金钗石斛主要含生物碱类、联苄类、菲类和倍半萜类。UPLC-Q-TOF 技术应用到金钗石斛药材中化学

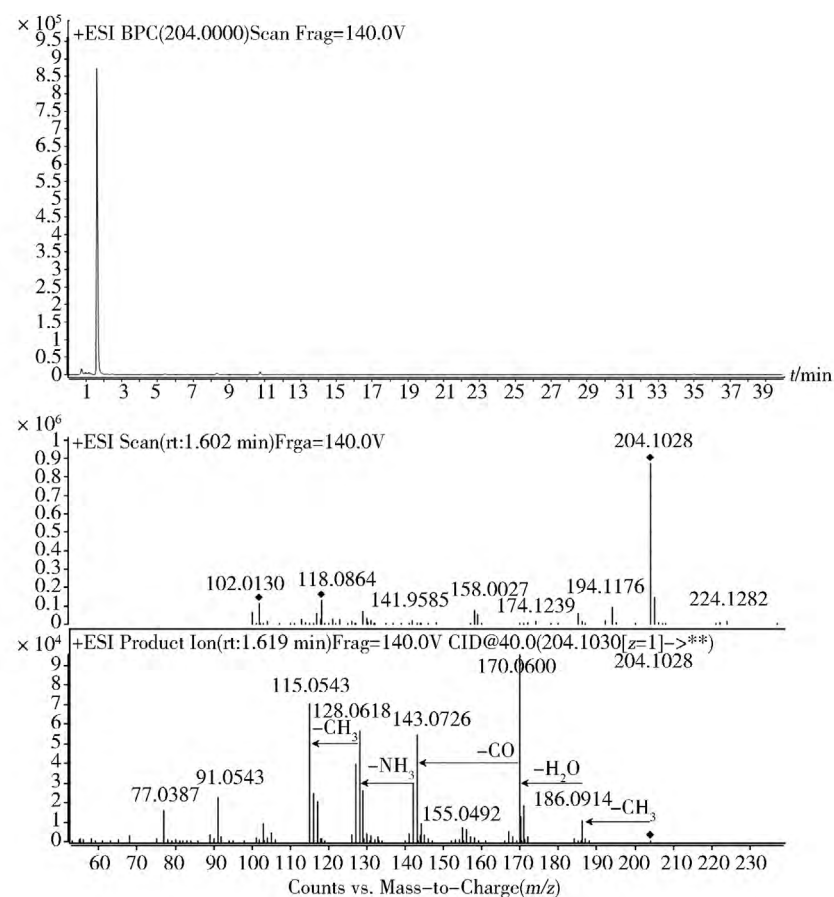


图 2 Shihunin 的一级质谱图和二级质谱图

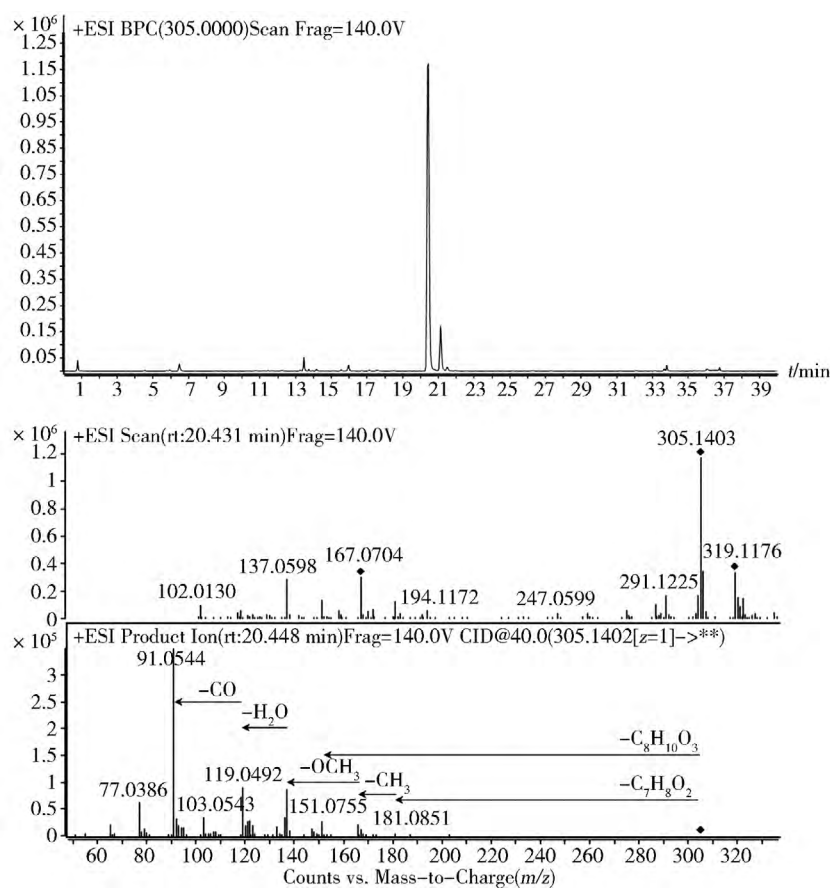


图 3 moscatilin 的一级质谱图和二级质谱图

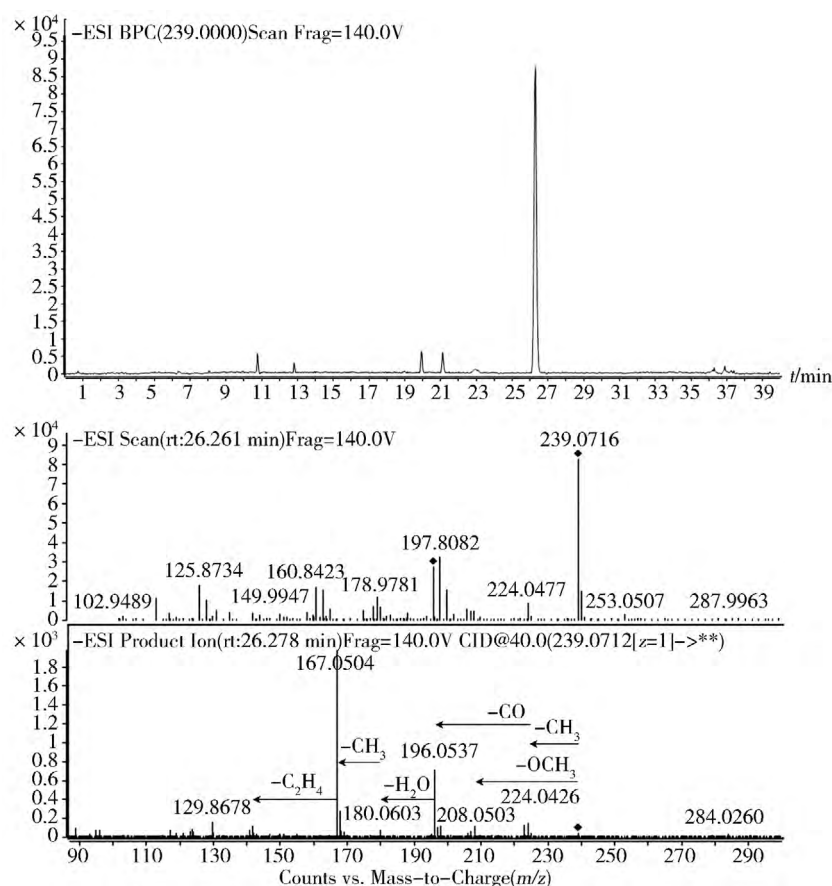


图 4 lusianthrin 的一级质谱图和二级质谱图

表 1

金钗石斛样品 UPLC-Q-TOF 鉴定分析结果

编号	$t_R$ /min	分子式	分子质量	离子峰	MS <sup>1</sup> 母离子 ( $m/z$ )	MS <sup>2</sup> 子离子 ( $m/z$ )	化合物鉴定	参考文献
1	1.602	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	203.2371	[M+H] <sup>+</sup>	204.1028	115.0543, 143.0726, 170.0600, 186.0914, 204.1030	石斛宁碱 shihumin	[5]
2	2.240	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>4</sub>	335.4379	[M] <sup>+</sup>	335.1965	107.0491, 149.0594, 206.1172, 260.8188, 335.1971	石斛因碱 dendrine	[6]
3	2.742	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>	263.3752	[M+H] <sup>+</sup>	264.1986	109.0649, 137.0596, 163.0045, 218.1907, 263.1897, 264.1984	石斛碱 dendrobine	[7]
4	5.933	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub>	293.4012	[M] <sup>+</sup>	293.1862	105.0700, 126.0914, 190.1228, 221.0811, 293.1867	石斛次碱 nobilonine	[8]
5	6.936	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	318.3642	[M+H] <sup>+</sup>	319.1521	105.0703, 133.0650, 190.1229, 319.1525	chrysotoxine	[9]
6	9.672	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> NO <sub>4</sub>	376.5097	[M+H] <sup>+</sup>	377.2075	117.0340, 145.0288, 177.0549, 234.1134, 377.2082	N-异戊烯基-6-羟基石斛醚季铵碱 N-isopentenyl-6-hydroxy-dendroxinium	[8]
7	9.717	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	318.3642	[M+H] <sup>+</sup>	319.1530	105.0704, 133.0647, 152.1426, 190.1226, 319.1534	crepidatin	[9]
8	10.082	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> NO <sub>2</sub>	332.5002	[M+H] <sup>+</sup>	333.2173	105.0697, 133.0646, 190.1226, 289.8162, 333.2189	N-异戊烯基石斛季铵 N-isopentenyl-dendrobium	[8]
9	10.629	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	300.3059	[M+H] <sup>+</sup>	301.1631	107.0496, 115.0545, 143.0483, 165.0703, 209.0965, 222.0685, 254.0950	3,4,8-trimethoxyphenanthrene-2,5-diol	[10]
10	10.675	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	260.2851	[M+H] <sup>+</sup>	261.1315	106.0653, 134.0602, 144.0810, 160.0758, 188.0703, 212.0701	denobilone B	[11]
11	10.857	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	332.3908	[M+H] <sup>+</sup>	333.2184	105.0701, 133.0646, 156.1024, 190.1225, 333.2184	gastrochilin	[9]

续表 1

编号	$t_R/\text{min}$	分子式	分子质量	离子峰	MS <sup>1</sup> 母离子 $m/z$	MS <sup>2</sup> 子离子 $m/z$	化合物鉴定	参考文献
12	11.450	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	320.3371	[M+H] <sup>+</sup>	321.2540	105.0700, 133.0647, 154.1591, 190.1224, 304.2270, 321.2549	nobilin D	[9]
13	11.860	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	478.4920	[M+H] <sup>+</sup>	479.2259	137.0594, 323.1276, 403.1170, 433.1647	denthyrsinol	[11]
14	12.635	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	274.2686	[M+H] <sup>+</sup>	275.1779	98.0608, 126.0918, 147.0421, 190.1208, 275.1783	denobilone C	[11]
15	13.182	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	284.2634	[M+H] <sup>+</sup>	285.1318	91.0544, 119.0493, 147.0443, 249.6525	金钗石斛菲醌 denbinobin	[12]
16	13.821	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	272.2958	[M+H] <sup>+</sup>	273.1598	103.0540, 131.0490, 246.1111, 273.1607	4,5-dihydroxy-2,6-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthrene	[13]
17	14.003	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub>	309.4006	[M] <sup>+</sup>	309.1340	131.0495, 161.0598, 177.0549, 205.0500, 235.0605, 309.1356	6-hydroxynobiline	[8]
18	14.362	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	244.2857	[M-H] <sup>-</sup>	243.0664	155.0505, 183.0450, 199.0402, 211.0397, 227.0350, 243.0661	3,3'-dihydroxy-5-methoxy-bibenzyl	[14]
19	14.453	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	202.2524	[M-H] <sup>-</sup>	201.1131	108.9837, 137.0980, 182.9877, 201.1133	石斛宁定碱 shihunidine	[5]
20	15.781	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>	307.3847	[M+H] <sup>+</sup>	308.1876	122.0599, 179.1301, 206.1531, 262.2175, 290.2115, 308.1880	8-羟基石斛星碱 8-hydroxy-dendroxine	[15]
21	16.966	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	258.2262	[M+H] <sup>+</sup>	259.0622	103.0542, 131.0486, 202.0844, 230.1194	1,4,7-trihydroxy-5-methoxy-9H-fluoren-9-one	[9]
22	17.143	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	270.2369	[M-H] <sup>-</sup>	269.1397	119.0508, 140.9936, 184.0245, 237.5331, 269.1395	6,7-dihydroxy-2-methoxy-1,4-phenanthrenedione	[11]
23	17.149	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	260.2851	[M+H] <sup>+</sup>	261.0948	103.0538, 128.0493, 156.0443, 184.0389, 216.0651, 244.0605	tristin	[11]
24	17.924	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	230.2591	[M+H] <sup>+</sup>	231.0846	116.0497, 144.0441, 172.0396, 200.0340, 215.0572	1,3-benzenediol	[11]
25	18.830	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	254.3651	[M-H] <sup>-</sup>	253.0507	166.0422, 182.0374, 210.0325, 237.0188, 253.0506	10β,12,14-trihydroxyalloaromadendrane	[13]
26	19.930	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>	249.3486	[M+H] <sup>+</sup>	250.1518	81.0700, 109.0649, 137.0590, 155.0857, 165.0695	nordendrobin	[8]
27	19.656	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	258.2692	[M+H] <sup>+</sup>	259.1523	103.0547, 131.0494, 180.9216, 244.0384	7-methoxy-9,10-dihydro-phenanthrene-2,4,5-triol	[10]
28	20.066	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	300.3059	[M+H] <sup>+</sup>	301.1056	153.0701, 196.0521, 224.0467, 238.0267, 253.0499, 270.0505, 300.0999	confusarin	[11]
29	20.066	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	226.2274	[M+H] <sup>+</sup>	227.1839	93.0709, 102.0475, 127.0558, 158.0586, 185.0244, 212.0512	7-hydroxy-9,10-dihydro-1,4-phenanthrenedione	[11]
30	20.112	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	298.3315	[M+H] <sup>+</sup>	299.0918	140.0617, 168.0572, 224.0470, 238.0262, 299.0927	dendronobilin C	[16]
31	20.294	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	246.3016	[M+H] <sup>+</sup>	247.1316	95.0128, 105.0334, 133.0282, 161.0234, 189.0183, 217.0133, 247.1313	4-(2'-(2"-dimethyl-6"-methylene-4"-oxocyclohexyl)vinyl) furan-2(5H)-one	[17]
32	20.431	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	304.3377	[M+H] <sup>+</sup>	305.1403	91.0544, 119.0492, 137.0596, 151.0755, 181.0851, 305.1402	moscatilin	[18]
33	20.614	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	284.3480	[M+H] <sup>+</sup>	285.0757	115.0546, 139.0546, 154.0416, 168.0562, 199.0387, 238.0262, 285.0768	dendronobilin B	[16]
34	21.434	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	274.3117	[M+H] <sup>+</sup>	275.1279	91.0544, 103.0543, 122.0364, 137.0597, 275.1292	dendrobin A	[19]
35	21.525	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	272.2958	[M+H] <sup>+</sup>	273.1121	91.0543, 122.0365, 137.0598, 227.0707, 273.1134	erianthridin	[10]

续表 1

编号	$t_R/min$	分子式	分子质量	离子峰	MS <sup>1</sup> 母离子 ( $m/z$ )	MS <sup>2</sup> 子离子 ( $m/z$ )	化合物鉴定	参考文献
36	22.939	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	228.2863	[M+H] <sup>+</sup>	229.1990	95.0860, 109.1007, 129.0364, 170.0989, 213.0779	3-hydroxy-5-methoxy bibenzyl	[11]
37	24.392	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	282.3321	[M-H] <sup>-</sup>	281.0457	210.0324, 237.0193, 266.0218, 281.0456	dendronobilin F	[16]
38	24.534	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	272.2958	[M+H] <sup>+</sup>	273.0758	128.0622, 155.0484, 212.0453, 239.0320, 255.0257, 273.0766	flavanthridin	[10]
39	26.261	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	240.2539	[M-H] <sup>-</sup>	239.0716	141.8654, 167.0504, 196.0537, 208.0503, 224.0426, 239.0712	lusianthrin	[12]
40	30.279	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>9</sub>	386.3936	[M+H] <sup>+</sup>	387.1799	105.0697, 121.0649, 178.9086, 200.8706, 294.0880, 387.1817	3,4,5-trimethoxycinnamyl-β-D-glucopyranoside	[20]
41	34.792	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	414.7067	[M+H] <sup>+</sup>	415.2116	119.0857, 135.0802, 173.0944, 415.2127	β-谷甾醇 β-sitosterol	[21]
42	36.525	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> NO <sub>3</sub>	360.5103	[M+H] <sup>+</sup>	361.2225	87.0077, 111.0078, 129.0183, 160.9926, 197.1204, 361.2239	N-isopentenyl dendrocinium	[8]
43	37.932	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	256.2533	[M-H] <sup>-</sup>	255.2332	99.9258, 116.9291, 164.5916, 255.2329	4-methoxy-2,3,5-phenanthrenetriol	[10]
44	38.434	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	270.2799	[M-H] <sup>-</sup>	269.2491	116.9301, 140.9980, 188.9967, 228.9941, 269.2488	3,4-dimethoxyphenanthrene-2,7-diol	[11]
45	38.531	C <sub>35</sub> H <sub>60</sub> O <sub>6</sub>	576.8473	[M+H] <sup>+</sup>	577.4221	101.0709, 177.0528, 289.1798, 413.2759, 492.5004, 542.5152, 577.4228	胡萝卜甾醇 daucosterol	[21]

成分研究中,提供了一种高效、可行的研究方法,为综合评价金钗石斛药材质量提供参考。该方法可以在较短时间内对复杂中药、天然药物中化学成分进行分离、定性、定量工作,是传统天然药物提取分离、纯化、鉴定方法之后的一种快速发展的新研究途径。

## 参 考 文 献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S].一部.北京:中国医药科技出版社,2015.
- [2] 贵州省药品监督管理局. 贵州省中药材、民族药材质量标准[S].贵阳:贵州科技出版社,2003.
- [3] 刘荣霞,果德安,叶敏,等.液质联用技术(LC/MS)在中药现代研究中的应用[J].世界科学技术:中医药现代化,2005,7(5):33-40.
- [4] 叶敏,果德安.关于中药质量控制与体内代谢研究的思考[J].化学进展,2009,21(1):100-104.
- [5] 李满飞,平田义正,徐国钧,等.粉花石斛化学成分研究[J].药学学报,1991,26(4):307-310.
- [6] Meng CW, He YL, Peng C, et al. Picrotoxane sesquiterpenoids from the stems of *Dendrobium nobile* and their absolute configurations and angiogenesis effect[J]. *Fitoterapia*, 2017, 121: 206-211.
- [7] 华茉莉,杨洋,沈志伟.气相色谱法测定金钗石斛药材中石斛碱的含量[J].中药材,2006,29(4):338-339.
- [8] Wang YH, Avula B, Abe N, et al. Tandem mass spectrometry for structural identification of Sesquiterpene Alkaloids from the stems of *Dendrobium nobile* using LC-Q-TOF[J]. *Planta Medica*, 2016, 82(7):662-670.

- [9] Zhang X, Xu JK, Wang J, et al. Bioactive bibenzyl derivatives and fluorenones from *Dendrobium nobile* [J]. *Journal of Natural Products*, 2007, 70(1):24-28.
- [10] Hwang JS, Lee SA, Hong SS, et al. Phenanthrenes from *Dendrobium nobile* and their inhibition of the LPS-induced production of nitric oxide in macrophage RAW 264.7 cells [J]. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 2010, 20(12):3785-3787.
- [11] Zhou XM, Zheng CJ, Gan LS, et al. Bioactive phenanthrene and bibenzyl Derivatives from the stems of *Dendrobium nobile* [J]. *Journal of Natural Products*, 2016, 79(7):1791-1797.
- [12] Lee YH, Park JD, Beak NI, et al. In vitro and in vivo anti-tumoral phenanthrenes from the aerial parts of *Dendrobium nobile* [J]. *Planta Medica*, 1995, 61(2):178-180.
- [13] Ye Q, Zhao W. New alloaromadendrane cadinene and cyclocopacamphane type sesquiterpene derivatives and bibenzyls from *Dendrobium nobile* [J]. *Planta Medica*, 2002, 68(8):723-729.
- [14] Veeraju P, Rao NSP, Rao LJ, et al. Bibenzyls and phenanthrenoids of some species of *orchidaceae* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(11):3031-3034.
- [15] Okamoto T, Natsume M, Onaka T, et al. Further studies on the Alkaloidal constituents of *Dendrobium nobile* (Orchidaceae) -Structure determination of 4-Hydroxy-dendroxine and Nobilomethylene [J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 1972, 20(2):418-421.
- [16] Zhang X, Liu H, Gao H, et al. Nine new sesquiterpenes from *Dendrobium nobile* [J]. *Helvetica Chimica Acta*,

- 2007 ,90( 12) : 2386-2394.
- [17] 孙琴华. 一种新的环金合欢烷型倍半萜类化合物及其制备方法和医药用途 [P]. CN: 105669611A ,2016-06-15.
- [18] Miyazawa M ,Shimamura H ,Nakamura S *et al.* Moscatilin from *Dendrobium nobile* ,a naturally occurring bibenzyl compound with potential antimutagenic activity [J].*Journal of Agricultural and Food Chemistry* ,1999 ,47( 5) : 2163-2167.
- [19] Liu QF ,Chen WL ,Tang J *et al.* Novel bis( bibenzyl) and ( propylphenyl) bibenzyl derivatives from *Dendrobium nobile* [J].*Helvetica Chimica Acta* ,2007 ,90( 9) : 1745-1750.
- [20] Zhou XM ,Zheng CJ ,Wu JT *et al.* A new phenolic glycoside from the stem of *Dendrobium nobile* [J].*Natural Product Research* ,2017 ,31( 9) : 1042-1046.
- [21] 罗丹 ,张朝凤 ,林萍 ,等. 金钗石斛化学成分的研究 [J].*中草药* ,2006 ,37( 1) : 36-38.