

## 高效液相色谱-四级杆-飞行时间串联质谱分析雪峰虫草化学成分

张水寒<sup>1,2</sup>, 蔡萍<sup>1,2</sup>, 陈林<sup>1,2</sup>, 梁雪娟<sup>1,2</sup>, 秦优<sup>1</sup>, 朱如彩<sup>1</sup>, 黄惠勇<sup>1,2\*</sup>

1. 湖南省中医药研究院中药研究所, 湖南长沙 410013

2. 湖南省2011数字中医药协同创新中心, 湖南长沙 410013

**摘要:** 目的 采用高效液相色谱-四级杆-飞行时间串联质谱法(HPLC-Q-TOF-MS/MS)对雪峰虫草醇提取物的主要化学成分进行分析鉴定。方法 超声法制备雪峰虫草醇提取物, 月旭AQ-C<sub>18</sub>(250 mm×4.6 mm, 5 μm)反相HPLC梯度洗脱法分离各主要成分;电喷雾电离源正离子模式和负离子模式对色谱流出物进行检测,四级杆飞行时间串联质谱法对各主要色谱峰进行归属。结果 通过二级高分辨质谱分析结合对照品数据及相关文献,共鉴定28个化合物的结构,其主要化学成分为甘露醇、腺苷、麦角甾醇、谷甾醇、氨基酸、脂肪酸、糖类等成分。结论 HPLC-Q-TOF-MS/MS可从保留时间、紫外吸收光谱、精确相对分子质量、分子式和二级结构碎片等方面对雪峰虫草的主要成分进行定性分析,为寻找虫草中活性物质提供一种快速准确的分析方法。

**关键词:** 雪峰虫草; 高效液相色谱-四级杆-飞行时间串联质谱; 定性分析; 腺苷; 麦角甾醇; 氨基酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)06-0817-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.06.007

## Identification of chemical constituents in *Ophiocordyceps xuefengensis* sp. nov. by HPLC-Q-TOF-MS/MS

ZHANG Shui-han<sup>1,2</sup>, CAI Ping<sup>1,2</sup>, CHEN Lin<sup>1,2</sup>, LIANG Xue-juan<sup>1,2</sup>, QIN You<sup>1</sup>, ZHU Ru-cai<sup>1</sup>, HUANG Hui-yong<sup>1,2</sup>

1. Institute of Chinese Materia Medica, Hunan Academy of Traditional Chinese Medicine, Changsha 410013, China

2. 2011 Collaboration and Innovation Center for Digital Chinese Medicine in Hunan, Changsha 410013, China

**Abstract: Objective** Using the HPLC-Q-TOF-MS/MS to analyze and identify the main components in the ethanol extract of *Ophiocordyceps xuefengensis* sp. nov. **Methods** The ethanol extract of *O. xuefengensis* sp. nov. was prepared by using the ultrasonic methods, the main components in the extracts were separated by using the gradient elution method with RP-HPLC, Yuexu AQ-C<sub>18</sub> column (250 mm × 4.6 mm, 5 μm); The positive and negative electro spray ionization (ESI) source was used for determine the chromatographic effluent, the main chromatographic peaks are assigned by Q-TOF. **Results** Based on the standards of MS/MS and compared with the reference results, 28 compounds, containing mannitol, adenosine, ergosterol, sitosterol, amino acid, fatty acid, and sugar, were identified. **Conclusion** HPLC-ESI-TOF-MS/MS method can qualitatively analyze the main components in *O. xuefengensis* sp. nov. from the retention time, UV spectrum, precious relative molecular weight, formula, secondary fragment ions, and so on. It is an effective and fast analysis method for determining the active compounds in *O. xuefengensis* sp. nov.

**Key words:** *Ophiocordyceps xuefengensis* sp. nov.; HPLC-Q-TOF-MS/MS; qualitative analysis; adenosine; ergosterol; amino acid

虫草属真菌为子囊菌纲麦角菌目麦角菌科的一类大型药用真菌,全世界已报道的虫草属品种多达500种以上,而我国已报道的虫草属品种约有120种<sup>[1]</sup>。雪峰虫草是一种生长在海拔300~1000 m的活体植物马鞭草科大青的近地面根髓或茎髓中的一

种真菌,为麦角菌科线虫草菌属的一个新种,是目前全世界报道的最大的虫草<sup>[2]</sup>。经采用真菌分类学、分子生物学鉴定发现,雪峰虫草与冬虫夏草的亲缘关系很近<sup>[2]</sup>。雪峰虫草早期主要在湖南省洞口县瑶族民间使用,后来被广泛流传并用来防病治病,具

收稿日期: 2014-12-15

基金项目: 湖南省科技厅重大专项(2014FJ1007)

作者简介: 张水寒,女,研究员,药学博士,博士生导师,研究方向为中药资源中药制剂及质量标准研究。

Tel: (0731)88881651 E-mail: zhangshuihan0220@126.com

\*通信作者 黄惠勇,男,教授,博士生导师,研究方向为中医药基础研究。E-mail: hntcmakj@163.com

有补肺益肾、止咳化痰的功效，主治肾虚精亏、阳痿遗精、腰膝酸痛、久咳虚喘等症效果显著。然而雪峰虫草的化学成分及药效作用的物质基础尚不明确，因此对于雪峰虫草化学成分的研究工作十分重要。本研究首次采用高效液相色谱-四级杆-飞行时间串联质谱法（HPLC-Q-TOF-MS）分析雪峰虫草主要化学成分，采用电喷雾电离源正离子模式和负离子模式对色谱流出物进行检测，通过高分辨质谱分析结合对照品数据及相关文献共鉴定 28 个化合物，其主要成分为甘露醇、腺苷、麦角甾醇、谷甾醇、氨基酸、脂肪酸、糖类等。为雪峰虫草的药效物质基础和质量评价提供了快捷、有效的检测方法。

## 1 仪器与材料

KQ5200DE 型数控超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司），1200 Series 型高效液相色谱系统（安捷伦科技公司），配四元泵及在线脱气，紫外检测器。6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS/MS（安捷伦科技公司）。

乙腈、甲醇色谱纯（德国 Merck 公司）；甲酸色谱纯，美国 Tedia 公司；水为纯净水（潍坊娃哈哈饮料有限公司），其余试剂为分析纯。麦角甾醇（批号 869-200202）和  $\beta$ -谷甾醇（批号 110851-201407）均购自中国食品药品检定研究院。

本实验所采用的雪峰虫草均采自湖南省洞口县，批号 20120426，经贵州大学西南药用生物资源教育部工程研究中心文庭池教授和湖南省中医药研究院朱如彩研究员共同鉴定为雪峰虫草 *Ophiocordyceps xuefengensis* sp. nov.。

## 2 实验方法

### 2.1 色谱条件

月旭 AQ-C<sub>18</sub> 色谱柱（250 mm×4.6 mm, 5  $\mu$ m），流动相甲醇（A）-0.1%甲酸水溶液（B）。使用前超声脱气，用 0.22  $\mu$ m 微孔滤膜滤过；梯度洗脱程序：0~15 min, 2% A；15~30 min, 2%~5% A；30~48 min, 5%~65% A；48~68 min, 65%~100% A；68~83 min, 100% A；柱温为 30  $^{\circ}$ C，体积流量 1.0 mL/min，进样量 10  $\mu$ L。检测波长 260 nm。

### 2.2 质谱检测条件

离子化方式：电喷雾离子化（ESI）；干燥气温度 325  $^{\circ}$ C；干燥气体积流量为 6.8 L/min；鞘气温度 350  $^{\circ}$ C；毛细管电压 4.0 kV；碎片电压 130 V。

### 2.3 对照品溶液的制备

分别精密称取  $\beta$ -谷甾醇和麦角甾醇对照品 0.1

和 0.5 mg 于 5 mL 量瓶中，加甲醇至刻度，摇匀，4  $^{\circ}$ C 冷藏备用，进样前 0.45  $\mu$ m 微孔滤膜滤过。

## 2.4 样品前处理

取雪峰虫草适量，低温（40  $^{\circ}$ C）烘干至恒定质量，粉碎，过 60 目筛。精确称取 0.5 g 样品于具塞锥形瓶中，加入 80% 甲醇 10 mL，超声 40 min，再用 80% 甲醇补足减失的质量。进样前用 0.45  $\mu$ m 微孔滤膜滤过。

## 3 结果与分析

在拟定分析条件下，雪峰虫草醇提取物在正、负离子模式下，全扫描总离子流图见图 1。同时对正、负离子模式下，一、二级质谱图进行分析，根据其反相色谱保留行为、紫外检测和质谱特征，结合文献数据进行结构鉴定，共确定 28 个化学成分（表 1），结构类型可分为 5 类。

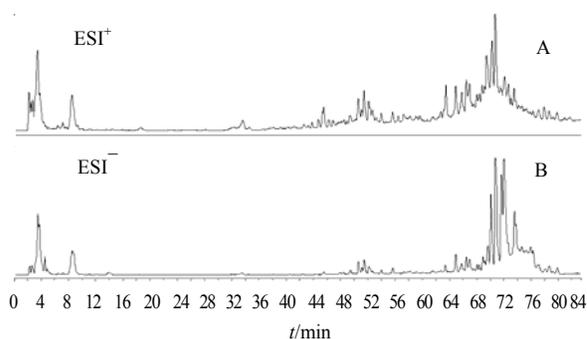


图 1 雪峰虫草 HPLC-Q-TOF/MS 正离子 (A) 和负离子 (B) 模式总离子流图

Fig. 1 HPLC-Q-TOF/MS total ion chromatogram of positive ion (A) and negative ion (B) of *O. xuefengensis* sp. nov.

### 3.1 甾醇类化合物

在“2.1”和“2.2”项条件下检测  $\beta$ -谷甾醇和麦角甾醇 2 种对照品发现，它们在 ESI 离子源中很难电离。实验通过对照品在反相色谱柱上的保留特征对这 2 种物质进行定性。其保留时间分别为 64.821 min 和 76.605 min，见图 2。

### 3.2 糖类化合物

普通虫草中通常存在大量的 *D*-甘露醇，从雪峰虫草中鉴定出 *D*-甘露醇和蔗糖 2 种糖类化合物。保留时间为 3.504 min 获得  $m/z$  181.072 3 [M-H]<sup>-</sup> 质谱信号，根据数据库搜索得到分子式为 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>，根据文献报道<sup>[3]</sup>，*D*-甘露醇相对分子质量为 182，推测为其分子离子峰。对  $m/z$  181.072 3 进行 MS<sup>2</sup> 分析得到它的二级碎片离子为  $m/z$  163.059 9、101.024 3、89.024 7，可能的断裂方式见图 3。

表 1 雪峰虫草 HPLC-Q-TOF-MS 分析结果  
Table 1 Analysis results for *O. xuefengensis* sp. nov. by HPLC-Q-TOF-MS

$t_R$ /min	离子峰归属	质荷比 ( $m/z$ )		二级碎片离子	偏差	分子式	化合物
		实测值	理论值				
2.478	$[M+H]^+$	147.112 0	147.112 8	130.086 4, 101.070 9, 84.080 9	5.44	$C_6H_{14}N_2O_2$	赖氨酸
2.620	$[M+H]^+$	175.118 8	175.119 0	158.091 8, 130.093 2, 116.069 9, 84.081 1	1.14	$C_6H_{14}N_4O_2$	精氨酸
2.754	$[M-H]^-$	154.061 4	154.062 2	137.036 2, 93.046 1	5.19	$C_6H_9N_3O_2$	组氨酸
3.117	$[M-H]^-$	118.050 6	118.051 0	100.039 0, 74.025 8	3.39	$C_4H_9NO_3$	苏氨酸
3.175	$[M-H]^-$	132.029 9	132.030 2	115.003 4, 88.040 8, 70.014 5	3.03	$C_4H_7NO_4$	天门冬氨酸
3.346	$[M+H]^+$	118.085 8	118.086 3	102.053 4, 74.060 8, 59.073 6	4.23	$C_5H_{11}NO_2$	缬氨酸
3.487	$[M+H]^+$	148.059 8	148.060 4	130.049 3, 102.054 8, 84.044 8	4.05	$C_5H_9NO_4$	谷氨酸
3.504	$[M-H]^-$	181.072 3	181.071 8	163.059 9, 101.024 3, 89.024 7	2.76	$C_6H_{14}O_6$	甘露醇
3.584	$[M-H]^-$	114.055 9	114.056 1	85.027 7, 68.996 0	1.56	$C_5H_9NO_2$	脯氨酸
3.768	$[M+COOH]^-$	387.114 7	387.114 4	285.116 4, 119.028 6	0.77	$C_{12}H_{22}O_{11}$	蔗糖
4.805	$[M+H]^+$	136.061 1	136.061 8	119.035 0	5.14	$C_5H_5N_5$	腺嘌呤
5.541	$[M+H]^+$	152.056 2	152.056 7	135.029 4, 110.034 6	3.29	$C_5H_5N_5O$	鸟嘌呤
5.906	$[M-H]^-$	111.019 7	111.020 0	41.999 3	2.70	$C_4H_4N_2O_2$	尿嘧啶
6.689	$[M+H]^+$	132.101 3	132.101 9	86.096 6, 55.055 1	4.54	$C_6H_{13}NO_2$	亮氨酸
9.366	$[M-H]^-$	180.066 4	180.066 6	163.038 0, 119.048 6	1.11	$C_9H_{11}NO_3$	酪氨酸
9.399	$[M-H]^-$	135.030 9	135.031 2	92.025 0, 65.014 6	2.20	$C_5H_4N_4O$	次黄嘌呤
11.276	$[M+H]^+$	153.040 2	153.040 7	136.013 5, 110.034 8	3.27	$C_5H_4N_4O_2$	黄嘌呤
12.243	$[M-H]^-$	243.062 2	243.062 3	110.021 5, 41.998 6	0.42	$C_9H_{12}N_2O_6$	尿苷
18.647	$[M+H]^+$	166.085 3	166.086 3	149.059 6, 131.049 1, 120.080 1	6.02	$C_9H_{11}NO_2$	苯丙氨酸
18.805	$[M+H]^+$	268.102 9	268.104 0	136.061 1	4.10	$C_{10}H_{13}N_5O_4$	腺苷
22.983	$[M+H]^+$	252.107 6	252.109 1	136.061 3	5.95	$C_{10}H_{13}N_5O_3$	虫草素
64.593	$[M-H]^-$	315.253 7	315.254 1	/	1.27	$C_{18}H_{36}O_4$	9,10-二羟基硬脂酸
69.626	$[M-H]^-$	277.216 8	277.217 3	163.112 6, 96.956 7, 79.957 6	1.80	$C_{18}H_{30}O_2$	亚麻酸
70.480	$[M-H]^-$	279.232 3	279.233 0	228.203 3, 44.999 3	2.51	$C_{18}H_{32}O_2$	亚油酸
71.272	$[M-H]^-$	255.232 5	255.233 0	/	1.96	$C_{16}H_{32}O_2$	棕榈酸
73.562	$[M-H]^-$	283.263 3	283.264 3	/	3.50	$C_{18}H_{36}O_2$	硬脂酸

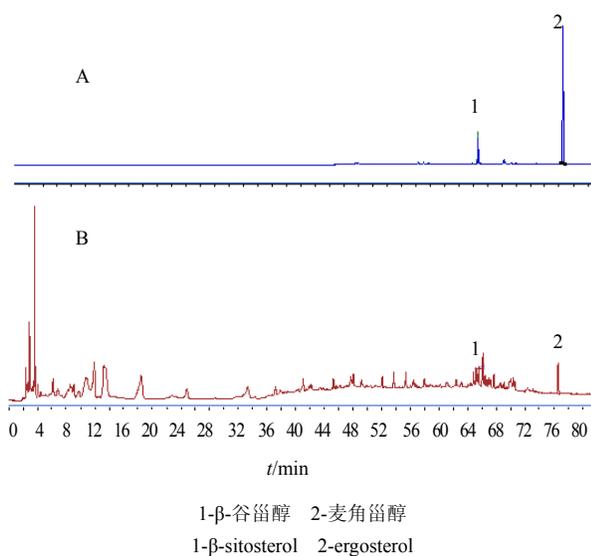


图 2 对照品 (A) 和雪峰虫草 (B) 的 RP-HPLC 色谱图  
Fig. 2 RP-HPLC of reference substances (A) and *O. xuefengensis* sp. nov. (B)

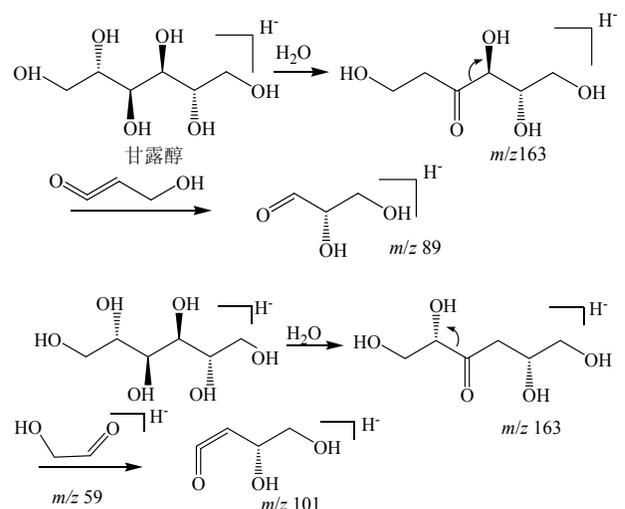


图 3 甘露醇的 MS<sup>2</sup> 裂解途径  
Fig. 3 MS<sup>2</sup> fragmentation pathway of mannitol

保留时间 3.768 min 获得  $m/z$  387.114 7  $[M+COOH]^-$  质谱信号, 根据数据库搜索得到分子式为  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , 根据文献报道<sup>[4]</sup>推测该化合物为蔗糖。

### 3.3 核苷类化合物

虫草中常见的物质有腺苷等核苷类物质, 实验从雪峰虫草中鉴定 8 种核苷类化合物, 分别为腺苷、虫草素、腺嘌呤、黄嘌呤、鸟嘌呤、次黄嘌呤、尿苷和尿嘧啶。在正离子模式下, 保留时间为 18.805 和 22.983 min 分别获得  $m/z$  268.102 9 和  $m/z$  252.107 6  $[M+H]^+$  的质谱信号, 二级质谱两者均出现  $m/z$  136, 根据数据库搜索得到分子式为  $C_{10}H_{13}N_5O_4$  和  $C_{10}H_{13}N_5O_3$ , 推测该化合物为腺苷和虫草素, 二级碎片离子为两者丢失糖苷元。保留时间为 4.805、5.541 和 11.276 min, 分别获得  $m/z$  136.061 1、 $m/z$  152.056 2 和  $m/z$  153.040 2 的  $[M+H]^+$  质谱信号, 根据数据库搜索得到分子式为  $C_5H_5N_5$ 、 $C_5H_5N_5O$  和  $C_5H_4N_4O_2$ , 二级质谱均出现了  $[M+H-NH_3]^+$ , 根据文献报道<sup>[5]</sup>, 推测其分别为腺嘌呤、鸟嘌呤和黄嘌呤。对  $m/z$  152.056 2 的信号进行  $MS^2$  分析, 得到的二级碎片离子为  $m/z$  135.029 4, 110.034 6, 可能的断裂方式见图 4。

在负离子模式下, 保留时间为 5.906 和 12.243 min 分别获得  $m/z$  111.0197 和  $m/z$  243.0622 的  $[M-H]^-$  质谱信号, 根据数据库搜索得到分子式为  $C_4H_4N_2O_2$  和  $C_9H_{12}N_2O_6$ 。推测其为尿嘧啶和尿苷的分子离子峰, 二级质谱均出现  $m/z$  42 碎片离子, 根据文献报道<sup>[6]</sup>该碎片离子的断裂可能途径见图 4。保留时间为 9.399 min 得到  $m/z$  135.030 9  $[M-H]^-$ , 根据数据库搜索得到分子式为  $C_5H_4N_4O$ , 推测为次

黄嘌呤分子离子峰。对  $m/z$  135.030 9 信号进行  $MS^2$  分析得到它的二级碎片离子为  $m/z$  92.025 0、65.014 6, 其可能的断裂途径是次黄嘌呤开环失去中性分子  $HNCHNH$  和  $CO$ 。

### 3.4 氨基酸类化合物

虫草中富含人体必需氨基酸<sup>[7]</sup>, 氨基酸是一类含有若干个氨基和若干个羧基组成的小分子化合物。通过一、二级质谱数据及文献报道<sup>[8]</sup>, 实验在正、负离子模式下共鉴定出 11 种氨基酸, 分别为组氨酸、天门冬氨酸、赖氨酸、脯氨酸、缬氨酸、谷氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、苏氨酸和精氨酸。

在正离子模式下, 保留时间分别为 2.478、2.620、3.346、3.487、6.689 和 18.647 min 得到的质谱信号分别为  $m/z$  147.112 0  $[M+H]^+$ 、175.119 0  $[M+H]^+$ 、118.085 8  $[M+H]^+$ 、148.059 8  $[M+H]^+$ 、132.101 3  $[M+H]^+$  和 166.085 3  $[M+H]^+$ ; 二级质谱均出现了  $[M+H-NH_3]^+$  和  $[M+H-HCOOH]^+$  的碎片峰, 根据文献报道<sup>[9]</sup>, 在正离子模式下大多数氨基酸失去  $NH_3$  和  $HCOOH$ 。经数据库搜索得到分子式分别为  $C_6H_{14}N_2O_2$ 、 $C_6H_{14}N_4O_2$ 、 $C_5H_{11}NO_2$ 、 $C_5H_9NO_4$ 、 $C_6H_{13}NO_2$ 、 $C_9H_{11}NO_2$ , 推测这些化合物分别为赖氨酸、精氨酸、缬氨酸、谷氨酸、亮氨酸和苯丙氨酸。

在负离子模式下, 保留时间分别为 2.754、3.117、3.175、3.584 和 9.366 min 得到的质谱信号分别为  $m/z$  154.061 4  $[M-H]^-$ 、118.050 6  $[M-H]^-$ 、132.029 9  $[M-H]^-$ 、114.055 9  $[M-H]^-$  和 180.066 4  $[M-H]^-$ , 二级质谱均出现了  $[M-H-NH_3]^-$  和  $[M-H-CO_2]^-$  的碎片峰, 可能是由氨基酸失去  $NH_3$  和  $CO_2$ , 根据数据库搜索得到分子式分别为  $C_6H_9N_3O_2$ 、 $C_4H_9NO_3$ 、 $C_4H_7NO_4$ 、 $C_5H_9NO_2$  和  $C_9H_{11}NO_3$ , 推测这些化合物分别为组氨酸、苏氨酸、天门冬氨酸、脯氨酸和酪氨酸。

### 3.5 其他化合物

根据 MUSSHUNTER 软件以及中草药数据库, 参考文献的研究结果, 本实验还从雪峰虫草的醇提取物中鉴定出了一些其他化合物, 其结构可能是棕榈酸<sup>[4]</sup>、硬脂酸<sup>[10]</sup>、亚麻酸<sup>[11]</sup>、亚油酸<sup>[11]</sup>和 9,10-二羟基硬脂酸<sup>[12]</sup>。

## 4 讨论

### 4.1 液相分离条件优化

选择了迪马  $C_{18}$  柱、氨基柱、月旭 AQ- $C_{18}$  柱 3 种色谱柱, 经实验发现, 迪马  $C_{18}$  柱适合分离极性

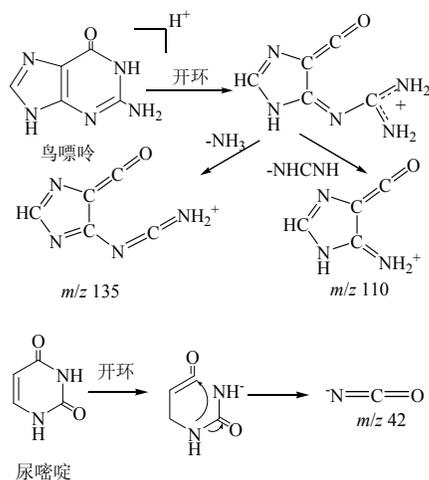


图 4 鸟嘌呤和尿嘧啶的  $MS^2$  裂解途径

Fig. 4  $MS^2$  fragmentation pathway of guanine and uracil

化合物,但弱极性化合物很难被洗脱下来;氨基柱可以很好地分离氨基酸类化合物,而其他物质很难分离检测到;在月旭 AQ-C<sub>18</sub>柱中雪峰虫草醇提取物能最大限度地分离,这有利于质谱定性分析。雪峰虫草样品前处理选择 50%、80%、100%甲醇及水,以 80%甲醇作为提取液得到峰数及峰型最好。流动相考察了甲醇-水、甲醇-水(0.1%甲酸),在纯水作为流动相的情况下,样品中极性化合物分离效果较好,但是部分峰有拖尾现象;甲醇-水(0.1%甲酸)作为流动相时,峰形得到一定改善,在进行质谱检测时,加入甲酸可提高样品中各化合物离子化效率。

#### 4.2 质谱条件优化

采用正、负离子模式同时扫描样品,发现正离子模式条件下,总离子流色谱峰较多,峰信息量大。但有些物质在负离子模式响应较好,实验选用 2 种模式同时测定样品,最大程度地获取质谱信息。

雪峰虫草属于虫草类的新物种,研究其化学成分具有重要意义。本实验采用 HPLC-Q-TOF-MS/MS 联用技术,首次对雪峰虫草中化学成分进行快速鉴定,通过获得色谱峰分子离子,对雪峰虫草醇提取物的主要化学成分进行分析鉴定,再通过二级碎片离子对其加以确认。共推测鉴定出 28 个化合物,为这一新物种药效作用的物质基础提供参考依据。从样品总离子流图可以看出,有一些响应较好的色谱峰其质量数未能在已有数据库中找到,证明雪峰虫草中还有一些未知成分,有待进一步研究开发。

#### 参考文献

- [1] 梁宗琦. 中国真菌志 (第三十二卷) [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [2] Wen T C, Zhu R C, Kang J C, *et al.* *Ophiocordyceps*

*xuefengensis* sp. nov. from larvae of *Phassus nodus* (Hepialidae) in Hunan Province, southern China [J]. *Phytotaxa*, 2013, 123(1): 41-50.

- [3] 张虹, 吴雪美, 高效液相色谱-质谱联用法分析冬虫夏草及其功能食品中的活性成分 [J]. 中国食品学报, 2007, 7(5): 113-120.
- [4] 徐晓芳, 孙东东, 李祥, 等. 川芎水提部位化学成分的上层液-ESI-Q-TOF-MS 分析 [J]. 南京中医药大学学报, 2013, 29(4): 382-386.
- [5] Robin T, Filip L, Eddy L E, *et al.* In-source CID of guanosine: Gas phase ion-molecule reactions [J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2006, 17(8): 1050-1062.
- [6] 陈晓岚, 段春建, 李志, 等. 尿苷 5'-2 位磷酸胺的合成及电喷雾电离质谱研究 [J]. 分析测试学报, 2008, 27(18): 839-843.
- [7] Chiou W F, Chang P C, Chou C J, *et al.* Protein constituent contributes to the hypotensive and vasorelaxant activities of *Codyceps sinensis* [J]. *Life Sci*, 2000, 66(14): 1369-1376.
- [8] 蔡伟江, 梁洁仪. 保健品中 16 种氨基酸的液质联用法测定 [J]. 中国保健营养, 2013, 8(8): 732-733.
- [9] 渠琛玲, 张寒琦, 张华蓉, 等. 电喷雾质谱法研究氨基酸的质谱碎裂及其与人参皂苷 Rb 的相互作用 [J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(9): 1721-1726.
- [10] 黄晶晶, 李倩, 高小康, 等. 高效液相色谱-电喷雾-飞行时间串联质谱分析泽兰水提物 [J]. 中草药, 2013, 44(16): 2212-2222.
- [11] 李连德, 李春如, 樊美珍, 等. 一种虫草分离菌菌丝体主要有效成分分析 [J]. 森林病虫通讯, 2000, 19(2): 7-9.
- [12] 薛长勇, 张月红, 刘英华, 等. 应用质谱、红外光谱及核磁共振解析验证合成物 9,10-二羟基硬脂酸的纯化性 [J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2007, 11(35): 7028-7031.