

HPLC-DAD-ESI-Q-TOF/MS 法测定金银忍冬花中的化学成分

朱 姮^{1,2}, 崔 莉¹, 刘 倩¹, 姜姣姣², 文 蕾², 耿岩玲¹, 王 晓^{1*}, 赵恒强^{1*}

1. 山东省中药质量控制技术重点实验室 山东省科学院中药过程控制研究中心 山东省分析测试中心, 山东 济南 250014
2. 山东中医药大学药学院, 山东 济南 250355

摘要: 目的 运用 HPLC-DAD-ESI-Q-TOF/MS 法鉴别和测定金银忍冬中主要化学成分。方法 采用 HPLC-DAD-ESI-Q-TOF/MS 技术对金银忍冬中化学成分进行鉴别, 采用 HPLC-DAD 法分析测定金银忍冬中的主要化学成分的量。结果 从金银忍冬中检测到 31 个色谱峰, 并鉴定出 19 种化学成分, 测定了金银忍冬 3 个花期中 10 种主要成分(马钱酸、绿原酸、马钱苷、莫诺苷、断氧化马钱苷、芦丁、金丝桃苷、木犀草苷、异绿原酸 A、异绿原酸 C)的量。结论 金银忍冬花蕾期的主要化学成分量高于白花期和黄花期; 金银忍冬花蕾与金银花中 10 种化学成分的量及分布特征相近; 为开发利用金银忍冬药用资源提供数据支持。

关键词: 金银忍冬; HPLC-DAD-ESI-Q-TOF/MS; 金银花; 有机酸类; 环烯醚萜苷类; 黄酮类; 马钱酸; 绿原酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章 0253-2670(2017)11-2300-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.11.025

Determination of chemical constituents in *Lonicera maackii* with HPLC-DAD-ESI-Q-TOF/MS

ZHU Heng^{1, 2}, CUI Li¹, LIU Qian¹, JIANG Jiao-jiao², WEN Lei², GENG Yan-ling¹, WANG Xiao¹, ZHAO Heng-qiang¹

1. Shandong Key Laboratory of TCM Quality Control Technology, Research Center of Process Control of Chinese Material Medical, Shandong Academy of Sciences, Shandong Analysis and Test Center, Jinan 250014, China
2. College of Pharmacy, Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China

Abstract: Objective To identify and determine the main chemical constituents of *Lonicera maackii*, and to provide data support for the development and utilization of *L. maackii*. **Methods** The chemical constituents of *L. maackii* were identified by HPLC-DAD-ESI-Q-TOF/MS and the main chemical constituents were determined by HPLC-DAD. **Results** A total of 31 chromatographic peaks were detected and 19 chemical constituents were identified from *L. maackii*, and the contents of the 10 compounds (loganic acid, chlorogenic acid, loganin, morroniside, Secoxyloganin, rutin, hyperoside, luteoloside, chlorogenic acid A, and chlorogenic acid C) were determined. **Conclusion** The contents of the main chemical constituents in the flower buds of *L. maackii* were higher than those in the blooming stage and yellow flowering stage. The contents of main components in *L. maackii* were similar to those of *Lonicerae Japonicae Flos*. The results of this study provide data support for the development and utilization of *L. maackii*.

Key words: *Lonicera maackii* (Rupr.) Maxim.; HPLC-DAD-ESI-Q-TOF/MS; *Lonicerae Japonicae Flos*; organic acids; iridoid glycosides; flavonoids; loganic acid; chlorogenic acid

金银忍冬 *Lonicera maackii* (Rupr.) Maxim. 又名金银木, 是忍冬科忍冬属的落叶灌木, 与金银花的来源植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb. 同属忍冬

科, 在东北地区被当作金银花的替代品入药^[1-6]。其分布较广, 在全国各地均有种植, 资源非常丰富, 并且是园林绿化中最常见的树种之一。植物形态上

收稿日期: 2016-12-15

基金项目: 山东省科技发展计划(2014GSF119031, 2016GSF202014); 山东省泰山学者岗位资助(郭兰萍); 山东省科学院先导专项(郭兰萍); 中央本级重大增减支项目“名贵中药资源可持续利用能力建设”(2060302); 国家自然科学基金重点项目“中药道地性及其形成的环境机制研究”(81130070)

作者简介: 朱 姮, 硕士研究生, 研究方向为天然产物分离与纯化。E-mail: sdzbzdzh@sina.com

*通信作者 王 晓, 博士, 研究员, 主要从事中药质量控制研究。Tel: (0531)82605319 E-mail: wxjn1998@126.com

赵恒强, 博士, 副研究员, 主要从事中药分析与质量控制研究。Tel: (0531)82605319 E-mail: hqzhao2007@163.com

与金银花相比^[7-8], 同属灌木; 花期比金银花晚, 主要分为花蕾期、白花期和黄花期; 花蕾形态为短棒状, 较金银花短小 (图 1)。

金银忍冬全株均可入药, 其花性平、味淡, 具有祛风解表、消肿解毒的功效^[9-12]。现代药理研究发现, 金银忍冬具有抗菌消炎、抗病毒、抗氧化、抗肿瘤、解热镇痛、保肝和保护心脑血管系统等药理活性^[3-4,13-14], 具有较高的开发利用价值。目前, 对金银忍冬叶和果实化学成分的研究相对较多^[15-23], 而对金银忍冬花中化学成分的研究相对较少。在此基础上, 本研究建立了基于 HPLC-DAD-ESI-Q-TOF/MS 技术^[24]快速鉴别和测定金银忍冬花中化学成分的方法, 从金银忍冬中检测到 31 个色谱峰, 并鉴定出 19 种化学成分。同时对金银忍冬和金银花中的主要化学成分进行对比, 为金银忍冬的开发利用提供数据支持。

1 仪器与材料

Agilent 1260 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司), Agilent G6520A 飞行时间质谱仪, 配有电喷雾离子源 (美国 Agilent 公司); 万分之一电子分析天平 (Sartorius BSA); SB-5200D 型高功率数控超声波仪 (宁波新芝生物科技股份有限公司)。



图 1 金银忍冬花蕾与金银花

Fig. 1 *L. maackii* and *Lonicerae Japonicae* Flos

对照品马钱酸 (批号 Z25D7B27559)、莫诺昔 (批号 Z26J7B32684)、绿原酸 (批号 Y24J7K16726)、马钱苷 (批号 R23D7F27552)、断氧化马钱苷 (批号 Y21D7B30456)、芦丁 (批号 Y19N7S25244)、金丝桃苷 (批号 Y20J7X9353)、木犀草苷 (批号 Y23S7H21785)、异绿原酸 A (批号 P28O7S23862)、异绿原酸 C (批号 P28D4S1) 购于上海源叶生物科技有限公司, 质量分数均大于 98%。甲醇、乙腈为色谱纯 (美国 Tedia 公司), 甲酸为色谱纯。

金银花 (花蕾) 样品采自山东临沂, 经山东省分析测试中心王晓研究员鉴定为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb. 的花蕾。金银忍冬 3 个花期 (花蕾期、白花期、黄花期) 各 6 批次的样本采自济南市千佛山, 经山东中医药大学李佳教授鉴定为忍冬科植物金银忍冬 *Lonicera maackii* (Rupr.) Maxim. 的花蕾和花。样品信息来源见表 1。

2 方法与结果

2.1 供试品溶液的制备

分别称取金银忍冬花蕾期、白花期、黄花期的不同批次和金银花 (花蕾期) 药材粉末 (过 40 目筛) 0.5 g, 加入 50 mL 50% 甲醇水溶液, 称定质量, 超声提取 30 min, 用 50% 甲醇水溶液补足减失质量。提取液经 0.22 μm 滤膜滤过, 即得。

2.2 对照品溶液制备

精密称取马钱酸、莫诺昔、绿原酸、马钱苷、断氧化马钱苷、芦丁、金丝桃苷、木犀草苷、异绿原酸 A、异绿原酸 C 对照品各 1 mg, 分别加甲醇配制质量浓度为 1 mg/mL 的对照品溶液, 备用。

2.3 HPLC 色谱条件

Waters 2695e 液相色谱仪, Kromasil 100-5-C₁₈

表 1 样品来源信息

Table 1 Information of sample sources

序号	样品名称	样品来源	序号	样品名称	样品来源
1	金银忍冬 (花蕾期)	山东济南	13	金银忍冬 (黄花期)	山东济南
2	金银忍冬 (花蕾期)	山东济南	14	金银忍冬 (黄花期)	山东济南
3	金银忍冬 (花蕾期)	山东济南	15	金银忍冬 (黄花期)	山东济南
4	金银忍冬 (花蕾期)	山东济南	16	金银忍冬 (黄花期)	山东济南
5	金银忍冬 (花蕾期)	山东济南	17	金银忍冬 (黄花期)	山东济南
6	金银忍冬 (花蕾期)	山东济南	18	金银忍冬 (黄花期)	山东济南
7	金银忍冬 (白花期)	山东济南	19	金银花 (花蕾)	山东临沂
8	金银忍冬 (白花期)	山东济南	20	金银花 (花蕾)	山东临沂
9	金银忍冬 (白花期)	山东济南	21	金银花 (花蕾)	山东临沂
10	金银忍冬 (白花期)	山东济南	22	金银花 (花蕾)	山东临沂
11	金银忍冬 (白花期)	山东济南	23	金银花 (花蕾)	山东临沂
12	金银忍冬 (白花期)	山东济南	24	金银花 (花蕾)	山东临沂

(250 mm×4.6 mm, 5 μ m) 柱。流动相: 乙腈-1% 甲酸水, 梯度洗脱: 0~20 min, 3%~12% 乙腈; 20~55 min, 12%~24% 乙腈; 55~65 min, 24%~40% 乙腈; 65~70 min, 40%~90% 乙腈; 70~75 min, 90%~100% 乙腈; 体积流量 1.0 mL/min; 进样量 5 μ L; 检测波长 254 nm。金银忍冬白花期、黄花期、花蕾期与金银花的 HPLC 图见图 2。

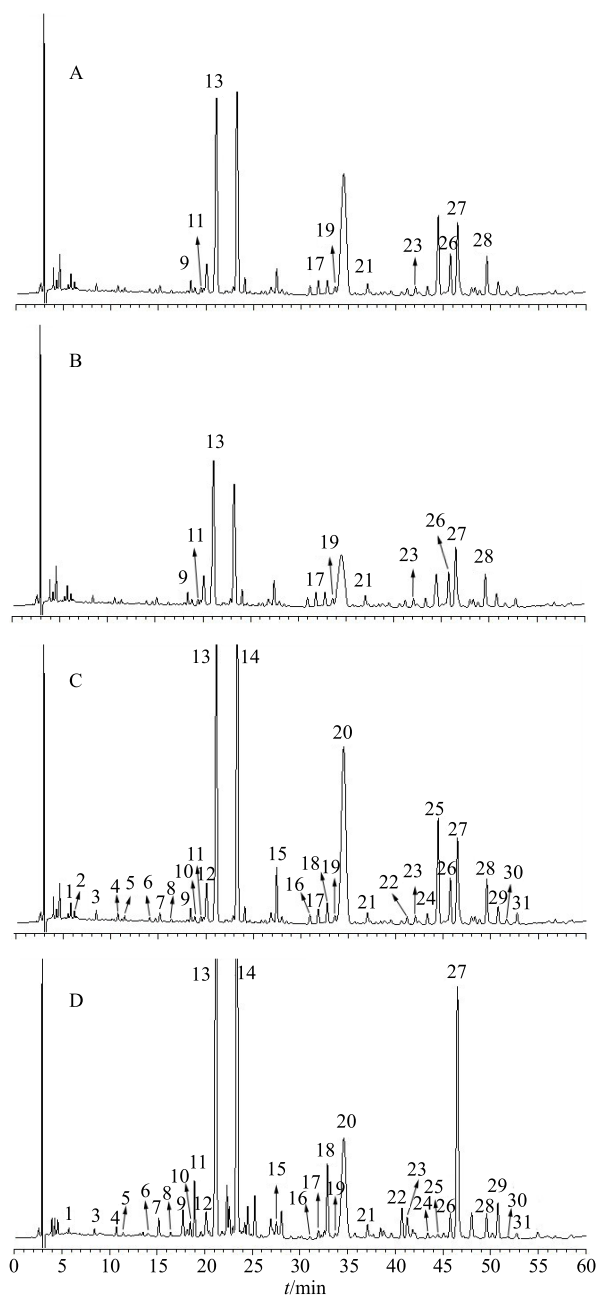


图2 金银忍冬白花期 (A)、黄花期 (B)、花蕾期 (C) 及金银花 (D) 的 HPLC 图

Fig. 2 HPLC of yellow flowering stage (A), white flowering stage (B), flower buds of *L. maackii* (C) and *Lonicerae Japonicae* Flos (D)

2.4 质谱条件

Agilent G6520A 液相色谱-质谱联用仪, 色谱柱后分流进入质谱的体积流量为 0.5 mL/min。正离子电离模式, 雾化气压力 241.3 kPa, 干燥气 (N_2) 流速 12.0 mL/min, 干燥气体温度 325 $^{\circ}C$, 毛细管电压 4 000 V, 裂解电压 120 V, 锥孔电压 65 V, 全扫描质荷比 (m/z) 范围 50~1 000。负离子电离模式, 毛细管电压 3 500 V, 全扫描质荷比 (m/z) 范围 50~1 100, 其他条件同正离子电离模式。

2.5 金银忍冬花蕾化学成分的 DAD-ESI-Q-TOF/MS 鉴别

在优化后的色谱条件下, 采用二极管阵列检测器 and 高分辨电喷雾飞行时间质谱联用技术, 对色谱图中的主要化合物进行鉴别, 根据获得的化合物的精确相对分子质量信息, DAD 检测器获得的紫外吸收信息, 并参考相关文献报道^[25]对各化合物进行鉴别。共检测到 31 个色谱峰, 并鉴定出 19 个化合物, 结果见表 2。

2.6 HPLC-DAD 分析方法学考察

2.6.1 标准曲线及检出限 精密吸取 10 种对照品溶液适量, 分别稀释得到 6 个质量浓度的对照品溶液, 按照“2.3”项下色谱条件进样分析。以峰面积积分值 (Y) 对质量浓度 (X) 进行回归计算, 各成分的回归方程、相关系数、线性范围、检测限、定量限见表 3。

2.6.2 精密度试验 取 1 号金银忍冬花蕾样品, 按照“2.1”项下的制备方法处理样品, 按“2.3”项下色谱条件连续进样 6 次, 分别测出选定的 10 个化合物的峰面积和保留时间, 计算出各化合物的峰面积和保留时间的 RSD。10 个化合物峰面积 RSD 分别为 2.32%、1.29%、2.04%、1.32%、2.49%、2.54%、1.22%、1.52%、1.52%、1.98%; 保留时间的 RSD 分别为 0.16%、0.26%、0.17%、0.21%、0.15%、0.12%、0.09%、0.13%、0.18%、0.23%, 说明仪器精密度良好。

2.6.3 重复性试验 精密称定 1 号金银忍冬花蕾期样品 6 份, 按“2.1”项方法制备得到 6 份金银忍冬花蕾期提取液, 按“2.3”项下色谱条件进样分析。经过计算得到 10 个特征化合物峰面积的 RSD 分别为 2.61%、1.15%、1.76%、2.08%、2.84%、2.11%、1.60%、1.65%、1.31%、1.44%; 保留时间的 RSD 分别为 0.36%、0.25%、0.17%、0.24%、0.33%、0.17%、0.12%、0.19%, 说明该方法的重复性较好。

2.6.4 稳定性试验 取 1 号金银忍冬花蕾期样品, 按“2.1”项方法制备得到金银忍冬花蕾期提取液,

表 2 金银忍冬花蕾期提取物的 DAD-ESI-Q-TOF/MS 测定结果

Table 2 DAD-ESI-Q-TOF/MS measurements of extract of flower buds of *L. maackii*

峰号	t_R /min	推测化合物	选择离子	分子式	理论值 (m/z)	实测值 (m/z)	误差 ($\times 10^{-6}$)	$\lambda_{\max}$ /nm
1	5.54	未知	$[M+H]^+$	$C_{19}H_{11}NO$	268.076 8	268.074 7	-2.10	240
2	6.50	未知	$[M+H]^+$	$C_{12}H_9NO$	182.061 1	182.059 3	-1.80	240
3	9.42	未知	$[M-H]^-$	$C_{21}H_{14}O_5$	345.076 9	345.079 6	2.70	240
4	11.74	未知	$[M-H]^-$	$C_{16}H_{19}NO_9$	368.098 7	368.096 9	-1.80	240
5	12.74	未知	$[M+H]^+$	$C_9H_{19}NO_5$	220.119 1	220.117 1	-2.00	240
6	14.76	8-表马钱酸	$[M-H]^-$	$C_{16}H_{24}O_{10}$	375.129 1	375.126 9	-2.20	240
7	15.86	未知	$[M+H]^+$	$C_{13}H_{17}NO_7$	298.093 2	298.094 9	1.67	240
8	16.49	5-O-咖啡酰基奎宁酸	$[M-H]^-$	$C_{16}H_{18}O_9$	353.087 8	353.085 8	-2.00	325
9	19.49	马钱酸	$[M+Na]^+$	$C_{16}H_{24}O_{10}$	399.126 2	399.126 3	-0.10	240
			$[M+H]^+$		377.144 7	377.144 1	0.60	
10	20.54	8-表马钱苷	$[M+Na]^+$	$C_{17}H_{26}O_{10}$	413.141 8	413.140 3	-1.50	240
11	21.13	莫诺苷	$[M+Na]^+$	$C_{17}H_{26}O_{11}$	429.136 7	429.135 5	-1.20	240
12	21.94	未知	$[M+H]^+$	$C_{44}H_{40}O_{13}$	775.239 6	775.239 0	-0.61	240
13	22.28	绿原酸	$[M-H]^-$	$C_{16}H_{18}O_9$	353.087 8	353.090 1	2.30	325
			$[M+H]^+$		355.102 9	355.102 5	-0.40	
14	24.27	断马钱子酸	$[M+Na]^+$	$C_{16}H_{22}O_{10}$	397.092 0	397.094 9	2.90	240
15	28.42	7-表马钱苷	$[M+Na]^+$	$C_{17}H_{26}O_{10}$	413.141 8	413.142 3	0.50	240
16	31.98	未知	$[M-H]^-$	$C_{17}H_{20}O_9$	367.103 46	367.100 8	-2.66	240
17	33.39	马钱子苷	$[M+Na]^+$	$C_{17}H_{26}O_{10}$	413.141 8	413.141 9	0.10	240
18	33.48	表沃格闭花木苷	$[M+H]^+$	$C_{17}H_{24}O_{10}$	389.144 7	389.141 3	-3.40	240
19	33.88	断氧化马钱苷	$[M+Na]^+$	$C_{17}H_{24}O_{11}$	427.121 9	427.120 2	-1.70	240
20	35.52	沃格闭花木苷	$[M+H]^+$	$C_{17}H_{24}O_{10}$	389.144 7	389.141 3	-3.40	240
			$[M+Na]^+$		411.126 0	411.126 8	0.80	
21	42.24	芦丁	$[M-H]^-$	$C_{27}H_{30}O_{16}$	609.180 8	609.181 9	1.10	280
			$[M+H]^+$		611.161 2	611.162 0	0.80	
22	43.04	未知	$[M+H]^+$	$C_{32}H_{39}NO_{12}$	628.240 0	628.237 7	-2.30	280
23	44.46	金丝桃苷	$[M+H]^+$	$C_{21}H_{20}O_{12}$	465.103 3	465.102 3	-1.00	280
24	45.18	未知	$[M+H]^+$	$C_{14}H_{27}NO_{13}$	416.141 0	416.139 2	-1.80	280
25	45.61	忍冬苷	$[M+H]^+$	$C_{27}H_{30}O_{15}$	595.166 2	595.165 6	-0.60	280
26	46.91	木犀草苷	$[M+H]^+$	$C_{21}H_{20}O_{11}$	449.108 3	449.106 8	-1.50	280
27	47.87	异绿原酸 A	$[M-H]^-$	$C_{25}H_{24}O_{12}$	515.118 9	515.116 2	-2.70	325
28	49.34	异绿原酸 C	$[M-H]^-$	$C_{25}H_{24}O_{12}$	515.118 9	515.116 2	-2.70	325
29	50.64	未知	$[M+H]^+$	$C_{36}H_{46}O_{19}$	781.256 3	781.255 6	-0.70	240
30	52.03	异绿原酸 B	$[M-H]^-$	$C_{25}H_{24}O_{12}$	515.118 9	515.116 1	-2.80	325
31	53.81	未知	$[M+H]^+$	$C_{36}H_{46}O_{19}$	781.256 3	781.257 2	0.90	240

按“2.3”项下色谱条件分别于 0、2、4、8、12、24 h 进样分析,检测和计算得到 10 个化合物峰面积的 RSD 分别为 2.67%、2.57%、2.21%、2.63%、2.38%、2.87%、1.85%、2.03%、2.86%、2.56%; 保留时间的 RSD 分别为 0.37%、0.24%、0.12%、0.18%、0.09%、0.27%、0.14%、0.26%、0.17%、0.21%。由于其保留时间的 RSD 均小于 1%, 峰面积的 RSD 均小于 5%, 说明该样的化学性质在 24 h 内较稳定。

2.6.5 加样回收率试验 精密称取 1 号金银忍冬花蕾样品 6 份, 每份 1.0 g, 分别精密称定加入马钱酸、绿原酸、马钱苷、莫诺苷、断氧化马钱苷、芦丁、金丝桃苷、木犀草苷、异绿原酸 A、异绿原酸 C 对照品适量, 按“2.1”项供试品溶液制备方法处理后进样分析。其平均回收率分别为 96.32%、101.09%、97.85%、96.06%、95.97%、102.02%、96.19%、98.08%、103.12%、97.08%; RSD 分别为 2.15%、2.09%、1.96%、

表3 样品回归方程、检测限和定量限

Table 3 Regression equations, limit of detection, and limit of quantitation

化合物	回归方程	R^2	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	检测限/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	定量限/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
马钱酸	$Y=85\,627X-21\,644$	0.999 3	0.05~10.00	0.008	0.027
莫诺昔	$Y=13\,010X-33\,856$	0.999 4	0.05~10.00	0.005	0.017
绿原酸	$Y=88\,017X-21\,811$	0.999 7	0.10~50.00	0.006	0.021
马钱昔	$Y=77\,902X-18\,606$	0.999 3	0.05~10.00	0.007	0.023
断氧化马钱昔	$Y=51\,739X-11\,554$	0.999 7	0.05~10.00	0.011	0.036
芦丁	$Y=17\,823X-45\,488$	0.999 6	0.05~10.00	0.003	0.011
金丝桃昔	$Y=25\,742X-62\,801$	0.999 7	0.10~50.00	0.002	0.010
木犀草昔	$Y=22\,093X-52\,996$	0.999 3	0.05~10.00	0.007	0.023
异绿原酸 A	$Y=11\,524X-25\,343$	0.999 3	0.05~10.00	0.006	0.020
异绿原酸 C	$Y=88\,497X-18\,242$	0.999 3	0.05~10.00	0.006	0.021

2.11%、1.87%、1.97%、2.32%、2.17%、2.23%、2.87%。

2.7 金银忍冬不同花期主要化学成分变化规律

取1~18号金银忍冬样品,按“2.1”项方法制备得到金银忍冬提取液,按“2.3”项色谱条件进样分析。通过测定1~18号金银忍冬不同花期的化学成分量,发现金银忍冬中多数化学成分随花朵的生长(即花蕾期、白花期和黄花期)呈递减趋势,见图3。其中绿原酸和异绿原酸A的量变化较明显,花蕾期的量明显高于白花期和黄花期。马钱酸、莫诺昔、马钱昔和断氧化马钱昔等环烯醚萜苷类化合物在花蕾期的量最高。芦丁、金丝桃昔和木犀草昔3种黄酮类化合物的量也呈递减趋势,但变化不明显。

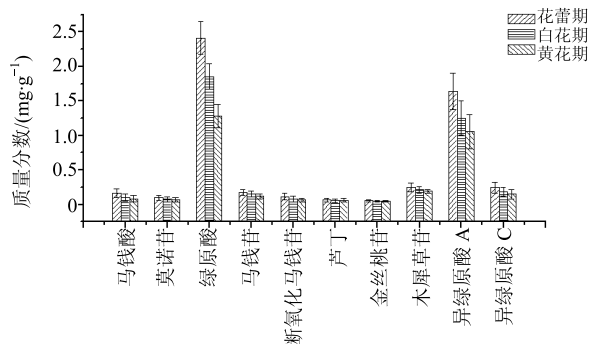


图3 金银忍冬不同花期化学成分量的变化

Fig. 3 Changes of chemical components in different flowering stages of *L. maackii*

2.8 金银忍冬花蕾期与金银花中化学成分量的对比

将1~6号金银忍冬花蕾期和19~24号金银花样品分别按“2.1”项方法处理后,然后分别按“2.3”项色谱条件进样分析,得出各化合物的相应峰面积,根据表3中的回归方程算出各化合物的质量分数,每批平行3次实验,得到金银忍冬花蕾期和金银花样品中10种化学成分的量对比图,结果见图4。

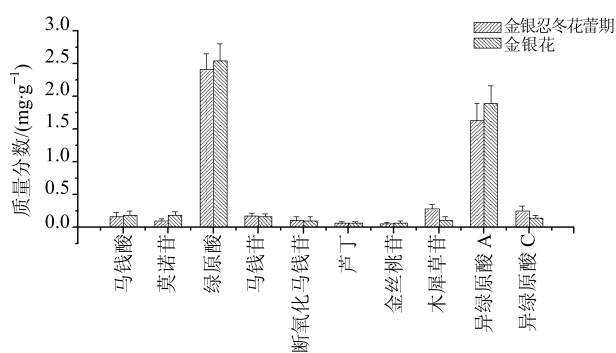


图4 金银忍冬花蕾期与金银花中化学成分量的对比

Fig. 4 Comparison on chemical constituents between flower buds of *L. maackii* and *Lonicerae Japonicae Flos*

金银忍冬花蕾期中绿原酸的量最高,为2.412 mg/g,金丝桃昔的量最低,为0.054 mg/g,10种化学成分总量为5.240 mg/g。金银忍冬花蕾期与金银花中主要化学成分有相似的分布规律,绿原酸的量最高,异绿原酸A的量次之,其他成分量较低。金银忍冬花蕾期与金银花中各化学成分量对比表明,金银忍冬花蕾期中木犀草昔和异绿原酸C的量稍高于金银花;莫诺昔、绿原酸和异绿原酸A的量稍低于金银花;其余5种化合物的量与金银花相近。金银忍冬花蕾期中10种化合物总量略低于金银花中的总量(5.471 mg/g)。

3 讨论

本实验考察比较了Kromasil C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 μm)柱、Agilent SB-C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 μm)柱、Agilent XDB-C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 μm)柱以及Waters symmetry®(250 mm×4.6 mm, 5 μm)柱共4个不同类型C₁₈柱对金银忍冬提取物的分离效果,结果发现,采用Kromasil C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 μm)柱时分离度较好、色谱峰较

多。因此,选用 Kromasil C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 柱对提取物进行分析。

金银忍冬与金银花同属忍冬科,金银忍冬花蕾中成分与金银花中相似,故参考金银花指纹图谱条件选择洗脱范围较广的乙腈-水作为流动相对金银忍冬花蕾提取物进行色谱分析。由于金银忍冬花蕾中含有有机酸类和黄酮类等多种成分,易造成色谱峰拖尾现象,在流动相中加入不同比例的弱酸(0.1%、0.2%、0.5%和0.8%甲酸)来抑制有机酸的电离,以改善分离度及峰形。结果发现,当水相中加入0.8%甲酸时色谱峰对称性较好、峰形尖锐。另外,先后调节柱温箱温度在25、30和35℃时发现,当柱温为30℃时,色谱峰分离度和峰形较好。经二极管阵列检测器考察各类成分在不同波长(190~600 nm)下的紫外吸收波长,发现有机酸类在325 nm,环烯醚萜苷类在240 nm,黄酮类在280 nm分别有最大吸收。当选择检测波长为254 nm时,各化合物均有较好吸收,因此,选择254 nm作为HPLC分析的检测波长。

本实验运用 HPLC-DAD-ESI-Q-TOF/MS 法从金银忍冬中检测到31个色谱峰,并鉴定出19个化合物,定量测定了其中10个化合物的量。不同花期定量测定结果表明,金银忍冬花蕾期主要化学成分的量高于白花期和黄花期。进一步对比金银忍冬花蕾与金银花中各化学成分的量,结果表明,金银忍冬花蕾与金银花中主要化学成分有相似的分布特点,且总量较为接近。本研究为进一步开发利用金银忍冬药用资源提供了数据支持。

参考文献

- [1] 李永红,姬晓灵,汪岭,等. HPLC 测定金银忍冬叶、花、果实中绿原酸的含量 [J]. 广州化工, 2014, 42(12): 126-128.
- [2] 于加平,李海燕,孙博. HPLC 法测定金银木花和叶中绿原酸的含量 [J]. 吉林农业科技学院学报, 2009, 18(1): 1-2.
- [3] 马俊利. 金银忍冬叶化学成分的分离与鉴定 [J]. 亚太传统医药, 2013, 9(2): 33-34.
- [4] 马俊利,李金双. 金银忍冬叶的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(4): 476-479.
- [5] 朱成姣,陈飞,姚梅悦,等. 金银木不同部位绿原酸的含量测定 [J]. 西部中医药, 2016, 29(3): 35-37.
- [6] 陈月开,王美素,李红孩,等. 金银花和金银木芦丁成分分析 [J]. 山西大学学报: 自然科学版, 2008, 31(4): 612-616.
- [7] 徐艳红,董艳丽,翟铁宏,等. 金银花与金银忍冬的鉴别 [J]. 时珍国医国药, 2004, 15(9): 596.
- [8] 王燕,王智民,林丽美,等. 金银花及其同属植物化学成分研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(8): 968-972.
- [9] 王芳,蒋跃平,王晓良,等. 金银花的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(9): 1378-1385.
- [10] 宋亚玲,倪付勇,赵祎武,等. 金银花化学成分研究进展 [J]. 中草药, 2014, 45(24): 3656-3664.
- [11] 夏远,李弟灶,裴振昭,等. 金银花化学成分的研究进展 [J]. 中国现代中药, 2012, 14(4): 26-32.
- [12] 王亚丹,杨建波,戴忠,等. 中药金银花的研究进展 [J]. 药物分析杂志, 2014, 34(11): 1928-1935.
- [13] 于俊林,孙仁爽,吕红,等. 金银忍冬和黄花忍冬花及花蕾中绿原酸的 HPLC 法测定 [J]. 中草药, 2008, 39(11): 1738-1739.
- [14] 杜芳黎,姚彩云,宋志军. 忍冬属植物中环烯醚萜苷类化合物的研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2015, 12(7): 1296-1307.
- [15] 王英臣. 金银木果实中多糖的提取及其抗氧化性 [J]. 贵州农业科学, 2012, 40(7): 92-93.
- [16] 李蜀眉,付忠实,叶珊珊,等. 金银木果中胡萝卜素的提取及性能的研究 [J]. 内蒙古农业大学学报: 自然科学版, 2012, 33(3): 250-253.
- [17] 苏慧. 金银忍冬果实中环烯醚萜类活性成分的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- [18] 赵小珍,黄潇. 金银木叶总黄酮提取工艺的响应面设计优化 [J]. 安徽农业科学, 2015, 43(23): 264-266.
- [19] 李蜀眉,付忠实,李玲,等. 金银木果中黄酮类化合物的提取及性能的研究 [J]. 内蒙古农业大学学报: 自然科学版, 2012, 33(Z1): 237-240.
- [20] 王玉莉,杨立,罗国安,等. 金银忍冬果实非环烯醚萜苷类化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 4(1): 51-54.
- [21] 袁升洁. 金银忍冬果实中环烯醚萜类化合物的提取分离与结构鉴定 [D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [22] 李媛,赵振华,李勇,等. 金银忍冬果实化学与药理研究进展 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2016, 18(9): 74-77.
- [23] 王广树,周小平,袁升杰,等. 金银忍冬果实中化学成分的研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2010, 20(3): 211-213.
- [24] 林彦君,游宇,季宁平,等. HPLC-Q-TOF/MS 指纹技术对比分析附子配伍炙甘草前后化学组分变化 [J]. 中草药, 2014, 45(11): 1556-1560.
- [25] Qi L W, Chen C Y, Li P. Structural characterization and identification of iridoid glycosides, saponins, phenolic acids and flavonoids in *Flos Lonicerae Japonicae* by a fast liquid chromatography method with diode-array detection and time-of-flight mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2009, 23(19): 3227-3242.