

基于 UPLC-QTOF-MS 技术的铁皮石斛花化学成分分析及质量评价研究

李静宁, 王磊*, 殷志琦

中国药科大学, 江苏 南京 211198

摘要: 目的 利用 UPLC-QTOF-MS 技术分析铁皮石斛 *Dendrobium officinale* 花的主要化学成分, 建立铁皮石斛花 HPLC 指纹图谱和特征性成分的 HPLC 含量测定方法, 并结合化学模式识别对各铁皮石斛花样品进行质量评价。方法 基于 UPLC-QTOF-MS 技术, 对铁皮石斛花进行化学成分分析。建立不同产地的铁皮石斛花 HPLC 指纹图谱, 结合指纹图谱相似度评价和聚类分析方法, 对石斛花样品进行产地和品种鉴别。建立铁皮石斛花多种特征性成分的 HPLC 含量测定方法, 并对不同产地的铁皮石斛花进行含量测定和质量评价。结果 通过 UPLC-QTOF-MS 结果共解析得到 60 个化合物, 苯丙素类及黄酮类成分为其中主要成分类型; 建立了具有 20 个共有峰且符合方法学要求的铁皮石斛花 HPLC 指纹图谱, 23 批铁皮石斛花样品相似度均不低于 0.90; 指纹图谱分析结果显示咖啡酸葡萄糖苷、维采宁-2、维采宁-1 是铁皮石斛花的特征性成分; 建立了其中 5 种特征性成分的含量测定方法。结果显示 23 个批次的铁皮石斛花咖啡酸葡萄糖苷质量分数为 0.201~1.176 mg/g, 维采宁-2 质量分数为 0.483~2.131 mg/g, 维采宁-1 质量分数为 0.402~1.435 mg/g, 芦丁质量分数为 1.269~4.822 mg/g, 异槲皮苷质量分数为 0.290~1.244 mg/g。结论 基于成分分析结果建立的铁皮石斛花 HPLC 指纹图谱及多成分含量测定方法专属性强、稳定、重复性好, 为完善其质量标准、资源开发和利用提供科学依据。

关键词: 铁皮石斛花; 化学成分分析; 质量评价; 指纹图谱; 咖啡酸葡萄糖苷; 维采宁-2; 维采宁-1

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)16-5970-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.16.025

Chemical constituents analysis and quality evaluation research of *Dendrobium officinale* flowers based on UPLC-QTOF-MS

LI Jingning, WANG Lei, YIN Zhiqi

China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China

Abstract: Objective To analyze the main constituents of *Dendrobium officinale* flowers by UPLC-QTOF-MS and establish the fingerprint and characteristic components content determination method of *D. officinale* flowers, combined with chemical pattern recognition for the quality evaluation of *D. officinale* flowers samples. **Methods** The chemical constituents of *D. officinale* flowers were systematically analyzed by UPLC-QTOF-MS. Subsequently, HPLC fingerprint chromatograms were established for *D. officinale* flowers of diverse origins. Through comprehensive similarity evaluation of the chromatographic fingerprints and cluster analysis, the geographical origins and varietal characteristics of the *D. officinale* flower samples were accurately identified. Furthermore, quantitative determination methods were developed for multiple characteristic components in *D. officinale* flowers, enabling precise content determination and quality assessment across different origins. **Results** A total of 60 distinct compounds were successfully identified via UPLC-QTOF-MS and predominantly classified as phenylpropanoids and flavonoids. A standardized HPLC fingerprint chromatogram was established, featuring 20 common characteristic peaks that met rigorous methodological validation criteria. The similarity indices for 23 batches of *D. officinale* flower samples consistently exceeded 0.90. Characteristic components, such as 1-*O*-caffeoylglucose, vicenin-2, vicenin-1, were revealed from fingerprint chromatogram analysis. Quantitative methods were validated for five characteristic components, demonstrating the following concentration ranges: 1-*O*-caffeoylglucose (0.201—1.176 mg/g), vicenin-2 (0.483—2.131 mg/g), vicenin-1 (0.402—1.435 mg/g), rutin (1.269—4.822 mg/g), and isoquercitrin (0.290—1.244 mg/g). **Conclusion** The HPLC fingerprint pattern and multi-component content determination method for *D. officinale* flowers established based on component analysis results have strong specificity, stability, and reproducibility. These findings provide a robust scientific foundation for enhancing quality standards and facilitating

收稿日期: 2025-03-13

作者简介: 李静宁, 女, 硕士研究生, 研究方向为中药活性物质研究与产品开发。E-mail: Li_jingning3@163.com

*通信作者: 王磊, 副教授, 博士, 硕士生导师。E-mail: wanglei@cpu.edu.cn

comprehensive resource development and utilization of *D. officinale* flowers.

Key words: *Dendrobium officinale* flowers; chemical component analysis; quality evaluation; fingerprints; 1-*o*-caffeoylglucose; vicenin-2; vicenin-1

铁皮石斛 *Dendrobium officinale* Kimura et Migo 为兰科石斛属多年生植物, 具有益胃生津、滋阴清热等功效, 被誉为“药中黄金”“九大仙草之首”。现代研究表明铁皮石斛中含有多糖、萜类、黄酮、氨基酸类以及微量元素等活性成分^[1], 具有调节胃肠道、增强免疫、抗肿瘤等药理作用^[2-9]。陶弘景在《名医别录》中记载铁皮石斛“七月、八月采茎, 阴干”, 之后许多医药著作均沿用该记载, 将茎作为铁皮石斛药用部位。《中国药典》2020 年版规定铁皮石斛以茎入药。而铁皮石斛花作为铁皮石斛种植过程中的农副产品, 味甘, 气清香, 民间认为铁皮石斛花入馔或入茶可滋阴润肺、强身健体、延年益寿^[10-12]。2018 年国家卫健委将铁皮石斛花作为新食品原料终止审查, 按照地方特色食品进行管理, 2020 年浙江省卫健委发布《食品安全地方标准干制铁皮石斛花》(DB33/3011-2020), 为铁皮石斛花的资源综合利用提供了强有力的支撑^[13]。

目前铁皮石斛花的研究多集中在其植物学性状、生物学特性方面^[14-18], 仅有个别研究对铁皮石斛花中的大类成分如挥发性成分、总黄酮、总酚酸进行含量测定及成分分析^[19-21], 尚未见对铁皮石斛花进行系统全面化学成分分析的研究报道。常见的植物化学成分分析方法大多为先分离纯化, 再经色谱、光谱和波谱进行鉴定分析, 该方法成本高, 分离鉴定效率较低。而液相色谱-质谱联用技术分析速度快, 灵敏度高, 可用于化学成分类别复杂的天然植物的成分表征。

近年来的研究表明, 铁皮石斛花含有多糖、黄酮、氨基酸等多种活性成分, 具有抗氧化、抗衰老、降血压、调节免疫、解酒保肝、抗抑郁等功效^[22-29]。现有相关研究仅以多糖作为指标进行质量评价, 但单一成分的含量并不能全面、准确地反映铁皮石斛花质量的优劣。指纹图谱技术可呈现出天然药物较为全面的化学成分信息, 包括反映不同来源样品质量差异的指标性成分, 从而可较完善地反映中药的内在质量^[30-31]。为了建立更为完善、全面的铁皮石斛花质量评价体系, 促进铁皮石斛花产业的长远发展。本实验利用 UPLC-QTOF-MS 对铁皮石斛花进行了较为全面的化学成分分析, 建立了含有 20 个

共有峰的铁皮石斛花 HPLC 指纹图谱, 建立了铁皮石斛花中咖啡酸葡萄糖苷、维采宁-2、维采宁-1、芦丁、异槲皮苷 5 种成分含量测定方法, 并对不同来源的铁皮石斛花样品进行质量评价, 同时对不同花期和不同部位的铁皮石斛花进行了含量测定, 发现子房部位和花蕾期的成分差异显著, 为完善铁皮石斛花质量标准研究提供参考, 为其进一步深入研究开发奠定良好的实验基础。

1 材料与仪器

1.1 材料

乙腈(色谱级), 甲醇(色谱级), 甲酸(色谱级), 娃哈哈纯净水(杭州娃哈哈集团有限公司)。本实验收集到的 23 批不同来源的铁皮石斛花样品信息见表 1。铁皮石斛花不同花期的样品来源于本实验室种植的同批次铁皮石斛花, 根据生长发育情况将其分为花蕾期(绿色, 花被抱合紧密)、花苞期(花苞绿色渐淡, 萼囊部位膨大)、微开期(顶部花被微张或半张)、盛花期(花被完全打开, 呈淡绿或黄绿色)、老花期(花被呈金黄色或黄色, 香气明显); 不同部位(子房、花萼、花瓣、合蕊柱、唇瓣)样品来源于本实验室同一批次、处于老花期的铁皮石斛花^[32-33]。

以上样品均经中国药科大学中药学院王磊副教授鉴定为铁皮石斛 *D. officinale* Kimura et Migo 的花或花蕾, 标本存放于中国药科大学药学研究室。

表 1 铁皮石斛花样品信息

Table 1 Samples information of *D. officinale* flowers

批次	产地	年份	批次	产地	年份
S1	浙江	2022	S13	云南德宏	2023
S2	云南	2022	S14	云南芒市	2023
S3	云南	2023	S15	云南西双版纳	2023
S4	江苏响水	2021	S16	广西玉林	2023
S5	江苏响水	2022	S17	安徽霍山	2023
S6	江苏响水	2023	S18	安徽霍山	2023
S7	浙江乐清	2023	S19	安徽霍山	2023
S8	浙江雁荡山	2023	S20	安徽霍山	2023
S9	浙江湖州	2023	S21	江苏南京	2023
S10	浙江杭州	2023	S22	江苏南京	2023
S11	浙江温州	2023	S23	江苏南京	2023
S12	浙江温州	2023			

1.2 仪器

液质联用仪 (SCIEX Exion LC 联合 Triple TOF X500B mass spectrometer), AB135-S 型电子分析天平 (瑞士梅特勒-托利多公司), 超声波清洗机 (KH-400KDB, 南京大卫仪器有限公司), LC-LCF-04D 型台式低速离心机 (上海力辰邦西科技有限公司), DHG-9140A 型电热鼓风干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司), UltiMate 3000 型高效液相色谱仪 (美国赛默飞世尔公司)。

2 方法与结果

2.1 UPLC-Q-TOF-MS 成分分析

2.1.1 供试品溶液制备 称取提取物 0.1 g (铁皮石斛干花, 70% 甲醇提取, 料液比 1:20, 超声提取 45 min, 旋干后即得) 精密加入 70% 甲醇 20 mL, 常温下超声处理 (功率 250 W、频率 50 kHz) 30 min, 放冷, 摇匀, 13 000 r/min 离心 15 min, 取 1 mL 上清液, 氮吹至甲醇完全挥发, 加纯水至 1 mL。取 C₁₈ 固相萃取柱, 依次加入甲醇 2 mL、超纯水 2 mL 活化, 取 1 mL 制备得到的样品水溶液上样, 依次用超纯水 2 mL 和甲醇 2 mL 洗脱, 收集甲醇洗脱液, 氮气吹干, 加入 50% 甲醇溶解混匀, 得供试品溶液。

2.1.2 色谱条件 色谱柱: Waters T3 C₁₈ 柱 (150 mm×2.1 mm, 1.8 μm); 柱温 35 °C; 体积流量 0.3 mL/min; 进样量 2 μL。流动相为 0.1% 甲酸水 (A) - 乙腈 (B)。梯度洗脱: 0~5 min, 8% B; 5~11 min, 8%~30% B; 11~20 min, 30%~80% B; 20~21 min, 80%~95% B; 21~27 min, 95%~95% B; 27~28 min, 95%~3% B; 28~34 min, 3% B。

2.1.3 质谱条件 电喷雾离子源, 正、负离子模式下进行检测, 扫描范围为 m/z 25~1250。雾化气体体积流量为 55 mL/min, 脱溶剂气体体积流量为 55

mL/min, 气帘气体积流量为 35 mL/min; 脱溶剂气温度为 550 °C; 离子喷雾电压 5 500~4 500 V, 去簇电压为 ±60 V; 碰撞能 ±5 V。

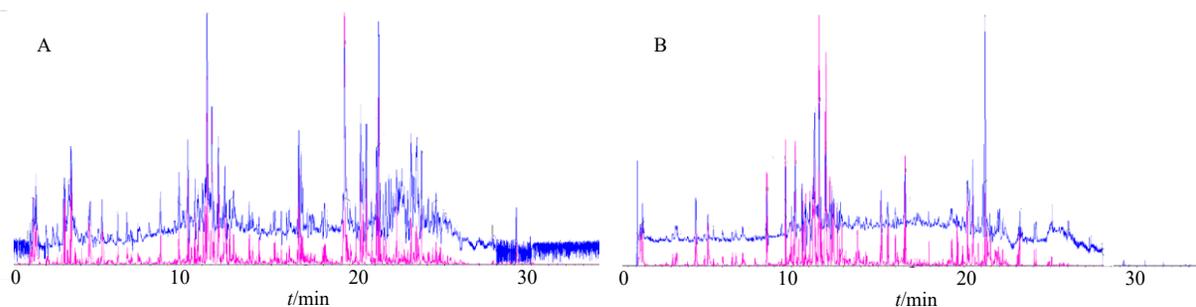
2.1.4 质谱分析结果 分别得到正负离子模式的总离子流图, 结果见图 1。根据一级质谱化合物分子离子峰信息、二级串联质谱碎片归属情况, 以及化合物的相对保留时间, 结合现有铁皮石斛化学成分文献, 对铁皮石斛花醇提物化学成分进行鉴定, 共鉴定出 60 个化合物, 包括 6 个氨基酸类化合物、13 个苯丙素类化合物、18 个黄酮类化合物、9 个脂肪酸类化合物、6 个磷脂类化合物等, 结果见表 2。根据质谱各离子峰响应值和化合物解析结果, 并结合相关文献数据, 确定铁皮石斛花醇溶性成分主要为苯丙素类和黄酮类。

2.2 指纹图谱的建立

2.2.1 供试品溶液制备 样品粉碎 (过 50 目筛), 精密称取 0.5 g, 提取溶剂为 50% 甲醇, 料液比 1:40; 常温超声提取 45 min, 4 000 r/min 离心 20 min, 过 0.22 μm 滤膜, 备用。

2.2.2 对照品溶液的制备 分别精密称定对照品适量, 加 50% 甲醇制成含 1.97 mg/mL 咖啡酸葡萄糖苷、2.18 mg/mL 维采宁-2、2.10 mg/mL 维采宁-1、2.05 mg/mL 芦丁、2.27 mg/mL 异槲皮苷的混合对照品溶液。

2.2.3 色谱条件 ZORBAX Eclipse XDB C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm, 美国安捷伦公司), 流动相为 0.1% 甲酸水 (A) - 乙腈 (B); 柱温为 30 °C; 体积流量为 1 mL/min, 检测波长 340 nm, 进样量 10 μL。洗脱梯度: 0~9 min, 9% B; 9~10 min, 9%~10.5% B; 10~18 min, 10.5% B; 18~19 min, 10.5%~12% B; 19~29 min, 12%~13.5% B; 29~39 min, 13.5%~14.5% B; 39~56 min, 14.5% B; 56~70 min, 14.5%~23% B; 70~80 min, 23%~60% B。



A-正离子模式, B-负离子模式。

A-positive mode, B-negative mode.

图 1 铁皮石斛花总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatography of *D. officinale* flowers

表 2 铁皮石斛花醇提物的质谱解析结果

Table 2 Mass spectrometry analysis results of alcohol extract of *D. officinale* flowers

序号	<i>t_R</i> /min	加合离子	实际值	分子式	预测化合物名称	误差(×10 ⁻⁶)	二级碎片	类型
1	1.360	[M-H] ⁻	341.108 8	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	蔗糖	1.2	179.056 2、161.045 8	糖类
2	1.987	[M+H] ⁺	280.138 5	C ₁₁ H ₂₁ NO ₇	<i>N</i> -(1-deoxy-1-fructosyl) valine	-2.1	280.104 7、262.131 6、244.120 7、216.125 9、198.116 2、180.104 8、130.089 0、84.082 9、72.082 9	氨基酸类
3	2.385	[M+H] ⁺	328.138 7	C ₁₅ H ₂₁ NO ₇	fructosyl-phenylalanine	-1.2	328.142 0、310.131 1、292.121 6、250.113 9、178.081 6	氨基酸类
4	2.659	[M+H] ⁺	344.133 9	C ₁₅ H ₂₁ NO ₈	<i>N</i> -fructosyl tyrosine	-0.3	326.127 1、280.119 3、308.114 8、280.119 3、165.057 8、148.077 5、119.049 6、107.051 7、85.028 7	氨基酸类
5	2.988	[M+H] ⁺	294.154 8	C ₁₂ H ₂₃ NO ₇	fructosyl isoleucine	0.2	276.146 0、230.140 6、212.130 6、161.070 8、132.104 2、98.088 2、86.098 3	氨基酸类
6	3.383	[M+H] ⁺	268.102 8	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₄	腺苷	-4.6	136.063 5、119.037 3	核苷类
7	4.410	[M-H] ⁻	331.103 4	C ₁₄ H ₂₀ O ₉	2-(3,4,5-trihydroxyphenyl)ethyl-β- <i>D</i> -glucopyranoside	-0.2	123.045 7、105.035 0、44.997 8	苯乙醇类
8	4.936	[M+FA-H] ⁻	347.098 7	C ₁₃ H ₁₈ O ₈	isotachioside	0.9	301.095 3、181.049 7、161.047 0、139.041 1、124.016 2、123.008 6	苯丙素类
9	5.105	[M-H] ⁻	299.077 6	C ₁₃ H ₁₆ O ₈	salicylic acid glucoside	1.2	137.006 2、93.034 6	苯丙素类
10	5.433	[M-H] ⁻	241.083 6	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₅	<i>L</i> -胸苷	2.5	172.881 4、136.923 9、96.959 5、41.998 6	核苷类
11	5.959	[M+FA-H] ⁻	361.113 9	C ₁₄ H ₂₀ O ₈	2-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl)phenyl-β- <i>D</i> -glucopyranoside	-0.3	153.055 2、96.960 5、44.998 1	苯乙醇类
12	6.524	[M-H] ⁻	331.103 6	C ₁₄ H ₂₀ O ₉	leonuriside A	0.3	168.043 1、153.019 8、152.011 0、137.996 2、110.001 7、82.006 4	苯丙素类
13	6.737	[M-H] ⁻	329.088 2	C ₁₄ H ₁₈ O ₉	vanillic acid glucoside	1.1	167.035 3、152.011 6、108.022 6、61.987 7	苯丙素类
14	7.158	[M-H] ⁻	331.103 3	C ₁₄ H ₂₀ O ₉	koaburaside	-0.5	179.056 7、131.034 4、89.024 2、59.013 7	苯丙素类
15	7.848	[M-H] ⁻	359.099 1	C ₁₅ H ₂₀ O ₁₀	丁香酸葡萄糖苷	2.0	197.045 6、182.023 4、167.000 4、153.057 0、138.033 3、123.009 2、95.014 5	苯丙素类
16	8.542	[M-H] ⁻	341.087 5	C ₁₅ H ₁₈ O ₉	咖啡酸葡萄糖苷	-0.9	179.035 4、161.023 5、135.045 5、133.029 7、59.013 5	苯丙素类
17	9.618	[M-H] ⁻	325.092 4	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	1- <i>O</i> -(4-coumaroyl)-β- <i>D</i> -glucose	-1.5	145.020 8、117.033 9	苯丙素类
18	9.980	[M-H] ⁻	325.092 9	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	beta- <i>D</i> -glucopyranose	0	163.042 1、145.029 5、119.050 4、117.034 7、59.013 5	苯丙素类
19	10.039	[M+H] ⁻	355.103 2	C ₁₆ H ₂₀ O ₉	1- <i>O</i> -feruloyl-β- <i>D</i> -glucose	-0.7	193.051 1、175.050 5、160.017 2、132.022 1、59.013 1	苯丙素类
20	10.122	[M-H] ⁻	177.019 6	C ₉ H ₆ O ₄	6,7-dihydroxycoumarin	1.5	177.040 8、177.019 8、105.034 6、89.039 9、79.034 4、77.039 1	苯丙素类
21	10.178	[M-H] ⁻	593.150 6	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	维采宁-2	-1.0	503.122 7、473.110 3、383.077 7、353.066 5	黄酮类
22	10.201	[M-H] ⁻	179.036 0	C ₉ H ₈ O ₄	咖啡酸	5.7	135.045 5、134.037 2、107.050 2	苯丙素类
23	10.294	[M-H] ⁻	210.077 6	C ₁₀ H ₁₃ NO ₄	methoxytyrosine	2.0	124.040 2、94.029 9、66.034 6	氨基酸类
24	10.379	[M-H] ⁻	623.161 5	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	6,8-di- <i>C</i> -glucosyldiosmetin	-0.4	623.164 1、503.122 3、413.089 0、383.078 0、312.067 0	黄酮类
25	10.608	[M-H] ⁻	563.139 7	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	维采宁-1	0.3	503.121 2、473.110 6、443.099 7、383.077 2、365.066 4、353.066 2、325.073 3	黄酮类
26	10.685	[M-H] ⁻	250.072 2	C ₁₂ H ₁₃ NO ₅	phenylacetylaspatic acid	0.4	132.052 7、132.030 4、88.040 2、41.998 7	氨基酸类
27	10.804	[M-H] ⁻	563.140 9	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	夏佛塔苷	0.5	503.121 1、473.110 5、443.099 7、383.077 5、353.066 8	黄酮类
28	11.071	[M-H] ⁻	563.142 0	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	新夏佛塔苷	0.5	473.110 5、443.099 4、363.078 0、353.066 5	黄酮类
29	11.211	[M-H] ⁻	593.150 9	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	vitexin 2''- <i>O</i> -glucoside	-0.4	473.111 0、413.088 1、383.078 8、311.058 3、293.045 3、119.035 7、89.024 8、59.013 6	黄酮类
30	11.258	[M+H] ⁺	285.133 7	C ₁₄ H ₂₀ O ₆	phenylethyl-β- <i>D</i> -Glucoside	1.5	185.095 5、127.042 1、85.030 6、57.036 3	苯乙醇类
31	11.388	[M+H] ⁻	577.156 6	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	佛莱心苷	0.6	577.155 7、473.110 0、457.116 8、413.089 2、383.078 5、353.067 2	黄酮类
32	11.555	[M-H] ⁻	609.144 4	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	芦丁	-2.6	301.033 6、300.025 2、271.024 2	黄酮类

表2(续)

序号	<i>t_R</i> /min	加合离子	实际值	分子式	预测化合物名称	误差($\times 10^{-6}$)	二级碎片	类型
33	11.650	[M-H] ⁻	163.039 9	C ₉ H ₆ O ₃	对香豆酸	-1.0	119.049 7、117.034 3、93.034 4	苯丙素类
34	11.684	[M-H] ⁻	431.098 6	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	牡荆素	0.5	431.100 1、341.068 9、311.056 0、283.061 6、163.037 4	黄酮类
35	11.889	[M-H] ⁻	533.129 5	C ₂₅ H ₂₆ O ₁₃	apigenin-6,8-di-C-alpha-L-arabinopyranoside	-1.1	533.130 0、473.111 8、473.101 4、413.089 5、383.077 2、365.066 4、353.066 7	黄酮类
36	11.914	[M-H] ⁻	463.087 9	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	异槲皮苷	-0.7	301.016 8、301.037 0、300.028 2、271.026 2、255.031 1、161.023 8、151.006 4	黄酮类
37	12.191	[M-H] ⁻	593.150 3	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	山柰酚-3-O-芸香糖苷	-1.5	593.152 8、285.041 1、284.034 0、255.033 2	黄酮类
38	12.296	[M-H] ⁻	549.088 7	C ₂₄ H ₂₂ O ₁₅	槲皮素-3-O-丙二酰葡萄糖苷	0.2	505.099 3、301.035 6、300.027 6、271.025 4、255.031 1	黄酮类
39	12.324	[M-H] ⁻	563.140 8	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	apigenin-6-C-arabinosyl-(1→2)-O-beta-D-glucoside	-0.2	563.142 7、383.078 5、323.059 6、293.047 2、119.034 5、89.024 9、59.012 8	黄酮类
40	12.327	[M-H] ⁻	623.162 7	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	异鼠李素-3-O-芸香糖苷	1.5	623.164 5、315.051 5、314.045 2、300.029 3、299.021 9、271.026 1	黄酮类
41	12.591	[M-H] ⁻	447.092 6	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	紫云英苷	-1.5	285.041 9、284.033 9、255.030 6、227.036 6、151.003 5	黄酮类
42	12.924	[M-H] ⁻	477.103 3	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	异鼠李素-3-O-葡萄糖苷	-0.9	314.044 1、299.018 9、271.024 8	黄酮类
43	13.131	[M+H] ⁺	533.094 2	C ₂₄ H ₂₂ O ₁₄	山柰酚-3-O-丙二酰葡萄糖苷	1.0	489.108 7、285.040 6、284.033 0、255.030 7、227.034 0	黄酮类
44	13.328	[M-H] ⁻	563.105 2	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₅	异鼠李素-3-O-丙二酰葡萄糖苷	1.7	563.180 9、519.122 0、315.051 1、300.028 2、271.024 5、179.036 6、135.045 4	黄酮类
45	14.274	[M+H] ⁺	314.137 4	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	N-反式阿魏酰酰胺	-4.1	177.056 4、145.030 3、121.066 7、103.056 5、91.056 0、77.040 4	生物碱类
46	14.558	[M-H] ⁻	201.113 2	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	葵二酸	-0.2	183.103 8、139.113 2、111.081 6、57.034 8	脂肪酸类
47	15.469	[M-H] ⁻	327.218 2	C ₁₈ H ₃₂ O ₅	9,12,13-trihydroxy-10,15-octadecadienoic acid	1.7	291.194 7、229.145 5、211.135 9、171.103 5、137.097 7、85.029 2	脂肪酸类
48	15.986	[M-H] ⁻	329.233 1	C ₁₈ H ₃₄ O ₅	9,10,13-trihydroxy-11-octadecenoic acid	-0.9	293.211 5、229.146 5、211.134 0、171.103 2、139.112 5、99.081 8	脂肪酸类
49	17.227	[M+H] ⁺	536.333 7	C ₂₆ H ₅₀ NO ₈ P	PC(18:1)	-1.3	518.324 0、500.315 5、184.075 5、125.002 3、104.109 0、86.100 0	磷脂类
50	17.935	[M+H] ⁺	538.349 8	C ₂₆ H ₅₂ NO ₈ P	PC(18:0)	-0.8	520.339 7、502.331 1、184.075 0、104.108 8、86.098 8	磷脂类
51	19.268	[M+H] ⁺	518.325 1	C ₂₆ H ₄₈ NO ₇ P	lysoPC (18:3)	1.9	518.325 6、500.318 7、184.075 0、125.002 2、104.108 8、86.098 4	磷脂类
52	19.878	[M+H] ⁺	482.323 8	C ₃₂ H ₄₈ NO ₇ P	lysoPC (15:0)	-0.7	482.327 0、464.318 7、184.076 1、125.003 1、104.109 1、86.098 6	磷脂类
53	20.163	[M+FA-H] ⁻	564.330 1	C ₂₆ H ₅₀ NO ₇ P	lysoPC (18:2)	-1.1	504.308 6、279.231 6、224.070 1、44.997 7	磷脂类
54	20.459	[M+FA-H] ⁻	559.311 7	C ₂₇ H ₄₆ O ₉	3-(hexopyranosyloxy)-2-hydroxypropyl ester	-1.2	277.216 9、253.094 7、44.998 0	脂肪酸类
55	20.780	[M+H] ⁺	496.338 6	C ₂₄ H ₅₀ NO ₇ P	lysoPC (16:0)	-2.4	496.340 2、478.333 3、184.074 6、125.002 6、104.108 7、86.098 3	磷脂类
56	21.085	[M-H] ⁻	295.227 4	C ₁₈ H ₃₂ O ₃	12,13-epoxy-9-octadecenoic acid	-1.6	295.227 2、277.217 3、183.137 8、111.080 9	脂肪酸类
57	21.613	[M-H] ⁻	293.211 9	C ₁₈ H ₃₀ O ₃	9-hydroxy-10E,12Z,15Z-octadecatrienoic acid	-1.1	293.212 9、275.205 8、249.223 1、179.108 6、139.111 5、113.097 6、109.065 2、57.035 7	脂肪酸类
58	21.958	[M-H] ⁻	297.243 4	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	9-hydroxy-10E,12Z-octadecadienoic acid	-0.4	297.243 6、279.234 1、171.103 3、127.113 3	脂肪酸类
59	22.034	[M-H] ⁻	297.243 4	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	9,10-epoxystearic acid	-0.4	297.242 9、279.234 1、155.107 8、141.129 4	脂肪酸类
60	22.300	[M-H] ⁻	295.227 7	C ₁₈ H ₃₂ O ₃	蓖麻酸	-0.6	295.229 9、155.145 1、134.896 7	脂肪酸类

2.2.4 精密度试验 同一供试品溶液,连续进样 6 次,以峰 1(咖啡酸葡萄糖苷)为参比峰,计算各主要化合物峰的相对保留时间和相对峰面积的相

对标准偏差。各共有峰的相对保留时间的 RSD 值在 0.21%~0.42%,相对峰面积的 RSD 值在 0.80%~2.18%。

2.2.5 重复性试验 取同一批次铁皮石斛粉末，平行制备6份供试品溶液，以峰1（咖啡酸葡萄糖苷）为参比峰，计算各主要化合物峰的相对保留时间和相对峰面积的相对标准偏差。各共有峰的相对保留时间的RSD值在0.24%~0.43%，相对峰面积的RSD值在0.37%~2.67%。

2.2.6 稳定性试验 取同一份供试品溶液，分别在0、4、8、12、24、48 h时进样分析，以峰1（咖啡酸葡萄糖苷）为参比峰，计算各主要化合物峰的相对保留时间和相对峰面积的相对标准偏差。各共有峰的在0~24 h的相对保留时间的RSD值在0.33%~0.64%，相对峰面积的RSD值在0.70%~2.85%。

2.2.7 铁皮石斛花HPLC指纹图谱的建立及相似度评价 取各批次铁皮石斛花粉末，在已确定的样品制备方法和色谱条件下，分别进样分析。将相应的色谱数据导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系

统”软件进一步分析。将各批次色谱数据导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”软件，剪切色谱图前5 min的溶剂峰和图谱末尾5 min的杂峰以降低干扰，设置批次“S4”为参照图谱，对照图谱生成方法为中位数，时间窗宽度为0.1，选择多点校正，对各批次色谱峰一一标记对应，进行色谱峰匹配（图2），即可生成铁皮石斛花的对照指纹图谱。图3为生成的铁皮石斛花对照指纹图谱，共标定20个共有峰。

将各批次铁皮石斛花的与生成的对照指纹图谱进行相似度分析，结果见表3。本次所用的铁皮石斛花样本相似度均大于0.9，表明各批次间铁皮石斛花在化学组成上无显著差异。其中安徽产地的各批次铁皮石斛花相似度均在0.95以上，浙江产地的相似度在0.931~0.994，而云南产地的铁皮石斛花各批次之间差异较大，相似度在0.907~0.985。

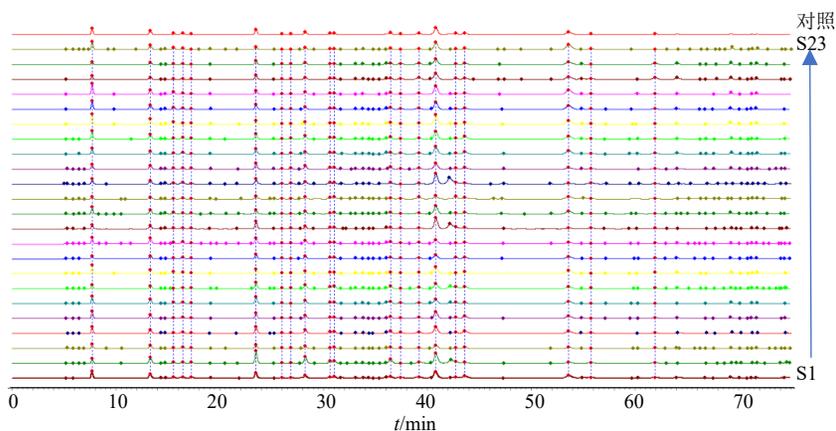
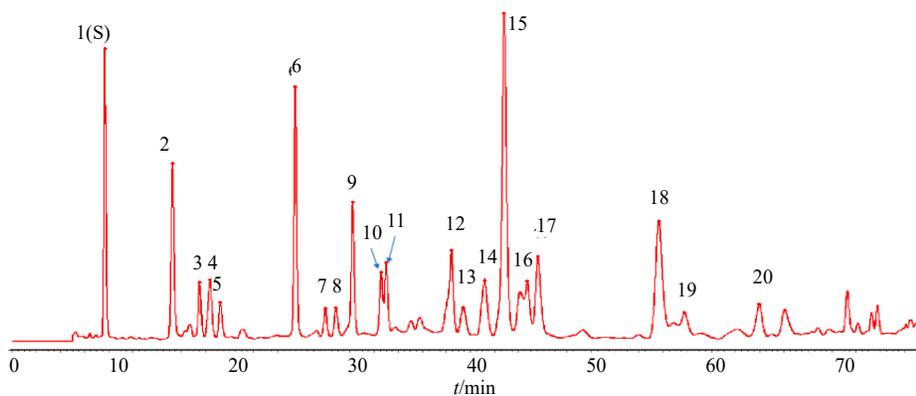


图2 各批次铁皮石斛花色谱叠加图

Fig. 2 HPLC overlay fingerprint of 23 batches of *D. officinale* flowers



1-咖啡酸葡萄糖苷；6-维采宁-2；9-维采宁-1；15-芦丁；17-异槲皮苷。
1-1-O-caffeoylglucose；6-vicenin-2；9-vicenin-1；15-rutin；17-isoquercitrin.

图3 铁皮石斛花对照指纹图谱

Fig. 3 HPLC spectrum of reference from *D. officinale* flowers

表3 铁皮石斛花各批次相似度评价结果

Table 3 Result of similarity evaluation of *D. officinale* flowers

编号	相似度	编号	相似度
S1	0.994	S13	0.907
S2	0.923	S14	0.922
S3	0.977	S15	0.985
S4	0.990	S16	0.987
S5	0.994	S17	0.995
S6	0.957	S18	0.972
S7	0.953	S19	0.986
S8	0.987	S20	0.966
S9	0.971	S21	0.976
S10	0.931	S22	0.973
S11	0.935	S23	0.936
S12	0.991		

2.2.8 聚类分析结果 使用 SPSS 23.0 软件, 以各共有峰峰面积为指标, 聚类方法为组间联接, 以平方欧式距离为度量标准, 对各批次铁皮石斛花进行系统聚类, 结果见图 4。根据聚类分析结果, 本次收集得到的铁皮石斛花样品可分为 9 大类。第 1 类为 S1、S4、S5、S17、S15、S16、S10。第 2 类为 S12、S18、S19、S20、S6、S8。第 3 类为 S3、S9、S22。第 4 类为 S11、S14。S21、S23、S2、S7、S13 各为一类。结合相似度评价结果显示, 来源于浙江的各产地样品之间质量差异较小, 而云南来源的各产地铁皮石斛花质量差异明显, 可能与其种植的品种、生长环境、气候条件等差异有关。

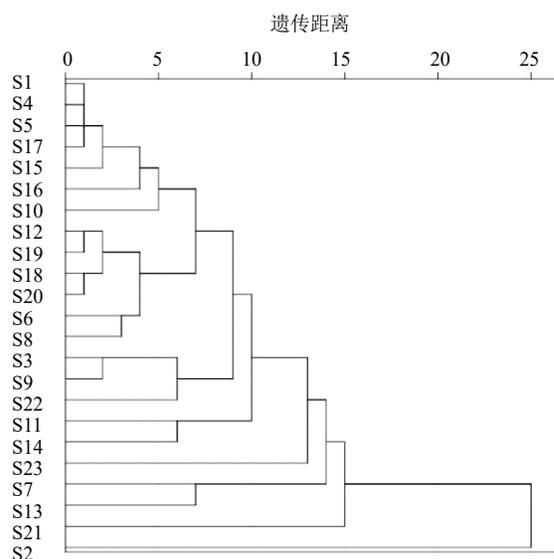


图4 各批次铁皮石斛花聚类分析结果

Fig. 4 Cluster analysis of 23 batches *D. officinale* flowers

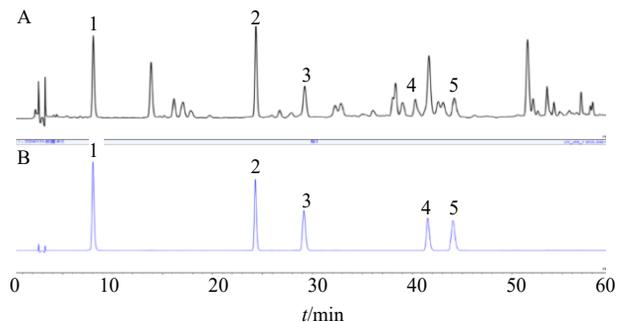
2.3 HPLC 含量测定

以建立的铁皮石斛花指纹图谱分析条件为基础, 进一步优化色谱条件。根据指纹图谱结果, 选择铁皮石斛花中 5 个含量较高的活性成分作为指标性成分, 建立 HPLC 含量测定方法, 具体指标成分为包括咖啡酸葡萄糖苷、维采宁-2、维采宁-1、芦丁和异槲皮苷。

2.3.1 供试品溶液制备 同“2.2.1”项方法。

2.3.2 对照品溶液的制备 同“2.2.2”项方法。

2.3.3 色谱条件 ZORBAX Eclipse XDB C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm, 美国安捷伦公司), 流动相为 0.1% 甲酸水(A)-乙腈(B); 柱温为 30 °C; 体积流量为 1 mL/min, 检测波长 340 nm, 进样量 10 μL。洗脱梯度: 0~9 min, 9% B; 9~10 min, 9%~10.5% B; 10~18 min, 10.5% B; 18~19 min, 10.5%~12% B; 19~29 min, 12%~13.5% B; 29~5 min, 13.5%~15% B; 35~45 min, 15% B; 45~60 min, 15%~23% B。色谱图见图 5。



1-咖啡酸葡萄糖苷; 2-维采宁-2; 3-维采宁-1; 4-芦丁; 5-异槲皮苷。
1-1-*O*-caffeoylglucose; 2-vicenin-2; 3-vicenin-1; 4-rutin; 5-isoquercitrin.

图5 铁皮石斛花样品 (A) 和混合对照品 (B) HPLC 图
Fig. 5 HPLC of *D. officinale* flowers sample (A) and mixed reference substances (B)

2.3.4 线性关系考察 取混合对照品溶液并逐级稀释成 6 个质量浓度, 每个质量浓度进样 10 μL, 按上述“2.3.3”项下色谱条件进样分析, 以峰面积为纵坐标 (Y), 各对照品的质量浓度为横坐标 (X) 建立标准曲线。计算各对照品的线性回归方程、相关系数、线性范围。结果见如表 4 所示, 成分在相应检测范围内线性关系良好, R² 值均大于 0.999。

2.3.5 精密度考察 精密称取铁皮石斛花粉末 (过 50 目筛) 0.5 g, 按“2.1.1”项下制备供试品溶液, 按“2.3.3”项下条件连续进样 6 次。分析各待测组分的相对保留时间和峰面积的 RSD。各待测成分的色谱峰保留时间的 RSD 值为 0.21%~0.32%, 峰面积

表4 各待测成分线性考察结果

Table 4 Linear examination results of each component to be tested

成分	回归方程	R ²	检测范围/(μg·mL ⁻¹)
咖啡酸葡萄糖苷	Y=497.62 X+0.579 2	0.999 8	4.8~193.1
维采宁-2	Y=369.97 X+0.160 1	0.999 9	5.3~213.6
维采宁-1	Y=317.10 X+0.168 4	0.999 9	5.1~205.8
芦丁	Y=241.47 X+0.164 7	0.999 8	5.6~222.5
异槲皮苷	Y=292.16 X-0.008 1	0.999 6	5.0~200.9

的RSD值为0.13%~2.17%，表明所用仪器精密度高。

2.3.6 稳定性考察 精密称取铁皮石斛花粉末（过50目筛）0.5 g，按“2.1.1”项下制备供试品溶液，于0、4、8、10、12、24 h进样分析。分析各待测组分的相对保留时间和峰面积的相对标准偏差。在12 h内，各待测成分的色谱峰保留时间的RSD值为0.26%~0.54%，峰面积的RSD值为0.45%~2.44%，表明该方法在12 h内稳定。

2.3.7 重复性考察 取同一批次铁皮石斛花粉末（过50目筛），按“2.1.1”项下供试品溶液制备方法平行制备6份样品溶液，按“2.3.3”项下色谱条件分别进样分析。分析各待测组分的相对保留时间和峰面积的相对标准偏差。各待测成分的色谱峰保留时间的RSD值为0.14%~0.25%，峰面积的RSD值为0.64%~2.06%，表明该方法重复性好。

2.3.8 加样回收率考察 精密称取同一批次铁皮石斛花样品粉末9份，每份0.5 g，按照“2.1.1”项下条件制备供试品溶液，离心后去取上清液，分别加入含量约为样品含量的150%、100%、50%的各对照品适量，按“2.3.3”项下色谱条件分别进样分析。记录各待测色谱峰的峰面积，各待测组分的计算加样回收率。结果显示，咖啡酸葡萄糖苷、维采宁-2、维采宁-1、芦丁、异槲皮苷的平均加样回收率分别为100.39%、101.09%、99.07%、98.69%、101.80%；RSD分别为0.36%、1.38%、1.36%、1.56%、1.70%。

2.3.9 不同来源铁皮石斛花样品含量测定 将收集的不同来源的23批铁皮石斛花，按“2.1.1”项下方法制备样，按照“2.3.3”项下条件进样分析。不同批次铁皮石斛花各组分含量测定结果见表5。结果显示，各批次的咖啡酸苷质量分数在0.201~

表5 不同批次铁皮石斛花各组分含量测定结果

Table 5 Content menstruated result of each component from 23 batches *D. officinale* flowers

样品编号	咖啡酸葡萄糖苷/(mg·g ⁻¹)	维采宁-2/(mg·g ⁻¹)	维采宁-1/(mg·g ⁻¹)	芦丁/(mg·g ⁻¹)	异槲皮苷/(mg·g ⁻¹)
S1	0.770	0.957	0.791	3.101	1.242
S2	0.469	2.131	1.435	2.572	0.290
S3	0.399	0.593	0.562	1.269	0.648
S4	0.681	1.207	0.910	2.896	1.244
S5	0.766	1.020	0.798	2.839	1.051
S6	0.705	1.100	0.614	2.647	0.608
S7	0.377	1.127	0.837	2.181	0.823
S8	0.828	0.796	0.641	3.225	0.902
S9	0.218	0.771	0.554	1.696	0.823
S10	0.600	1.078	0.859	1.834	0.711
S11	0.373	1.350	0.610	4.822	0.363
S12	0.608	0.712	0.565	3.183	0.822
S13	0.201	0.542	0.402	1.460	0.707
S14	0.475	0.862	0.508	4.655	0.320
S15	0.481	1.072	0.776	2.881	0.824
S16	0.591	0.948	0.571	3.155	1.071
S17	0.841	1.025	0.840	3.457	1.126
S18	1.113	0.711	0.570	3.986	0.618
S19	0.868	0.806	0.493	3.076	0.598
S20	1.176	0.693	0.594	3.832	0.707
S21	0.382	0.765	0.492	2.901	0.655
S22	0.223	0.621	0.499	2.525	0.547
S23	0.824	0.483	0.426	3.176	低于检测范围

1.176 mg/g, 维采宁-2 质量分数在 0.483~2.131 mg/g, 维采宁-1 质量分数在 0.402~1.435 mg/g, 芦丁质量分数在 1.269~4.822 mg/g, 异槲皮苷质量分数在 0.290~1.244 mg/g; 不同产地之间铁皮石斛花各组分含量均存在较大差异。

对比江苏响水的 3 批不同年份 (S4、S5、S6) 生产的铁皮石斛花的各组分含量, 结果显示, 在相同贮藏条件下各组分含量差异并不显著, 说明该产地在 2021~2023 年 3 年内生产的铁皮石斛花质量稳定, 贮藏过程中成分损失较小。而来源于云南同一基地的 2 批不同年份的样品 (S2、S3) 各组分含量差异显著, 提示该产地生产的铁皮石斛花质量变化较大, 可能与种植品种变化有关。

2.3.10 铁皮石斛花不同花期样品含量测定 实验室种植的同批次铁皮石斛花, 按照不同生长时期分别采集后于烘箱 80 °C 烘干, 粉碎后过 50 目筛, 分别准确称取 0.5 g, 按“2.1.1”项下方法制备样品, 按照“2.3.3”项下条件进样分析。如表 6 所示, 花蕾期与其他时期成分存在显著差异, 其中黄酮碳苷类成分维采宁-2、维采宁-1、黄酮氧苷芦丁在花蕾期含量最高。而老花期中咖啡酸苷含量最高, 推测为

护色固色类成分如咖啡酸苷随花的开放、花色的变化而不断积累, 在老花期达到峰值。综合比较不同花期所测 5 种成分的含量, 老花期中 5 种待测成分的含量较高, 提示铁皮石斛花的最佳采收期应为老花期。

2.3.11 铁皮石斛花不同部位样品含量测定 将种植的同批次、处于老花期铁皮石斛花分为 5 个部位, 分别为子房、花萼、花瓣、合蕊柱、唇瓣; 各不同部位鲜品采集后于烘箱 80 °C 烘干, 粉碎后过 50 目筛。分别准确称取各部位粉末 0.5 g, 按“2.1.1”项下方法制备样品, 按照“2.3.3”项下条件进样分析。如表 7 所示, 子房中咖啡酸葡萄糖苷含量低于所绘标准曲线的检测范围, 而维采宁-2、维采宁-1 显著高于其他部位, 推测咖啡酸葡萄糖苷与花色、花香合成过程相关。唇瓣部位中芦丁、异槲皮苷含量最高。花被部位 (花萼及花瓣) 中咖啡酸葡萄糖苷含量最高。

铁皮石斛花采收时多从子房即次花梗处采摘, 所收集到的铁皮石斛花样品中多不含花梗或花梗含量较少, 因此在做不同部位分析时, 不对花梗进行含量测定分析。

表 6 铁皮石斛花不同花期各组分含量测定结果

Table 6 Content menstruated result of each component of different florescence from *D. officinale* flowers

花期	咖啡酸葡萄糖苷/(mg·g ⁻¹)	维采宁-2/(mg·g ⁻¹)	维采宁-1/(mg·g ⁻¹)	芦丁/(mg·g ⁻¹)	异槲皮苷/(mg·g ⁻¹)
花蕾期	低于检测范围	1.139	0.843	3.407	0.562
花苞期	0.184	0.929	0.633	2.817	0.693
微开期	0.458	0.755	0.422	2.726	0.558
盛开期	0.342	0.901	0.507	2.422	0.495
老花期	0.806	0.925	0.503	2.623	0.626

表 7 铁皮石斛花不同部位各组分含量测定结果

Table 7 Content menstruated result of each component of different parts from *D. officinale* flowers

部位	咖啡酸葡萄糖苷/(mg·g ⁻¹)	维采宁-2/(mg·g ⁻¹)	维采宁-1/(mg·g ⁻¹)	芦丁/(mg·g ⁻¹)	异槲皮苷/(mg·g ⁻¹)
子房	低于检测范围	1.505	1.112	0.503	0.036
合蕊柱	0.133	0.562	0.336	0.986	0.292
花萼	1.124	0.650	0.428	2.371	0.284
花瓣	1.122	1.232	0.523	0.992	0.192
唇瓣	0.380	0.738	0.229	4.907	1.188

3 讨论

铁皮石斛花 UPLC-QTOF-MS 化学成分分析结果显示, 铁皮石斛花醇溶性成分主要为苯丙素和黄酮类化合物, 且作为铁皮石斛特征性成分的黄酮碳苷^[34-35]的色谱峰响应较高。黄酮类成分及苯丙素类

成分可作为铁皮石斛花产地鉴别及质量评价的指标性成分。

目前, 铁皮石斛的种植主要集中于浙江、安徽、云南等地。不同来源的各批次铁皮石斛花相似度评价结合含量差异结果显示, 不同的产地种植环境、

种源差异及干燥方式是影响铁皮石斛花化学成分含量差异的重要因素。不同加工方式、贮藏时间和贮藏条件对铁皮石斛花的色泽、气味以及活性成分含量有显著影响,后续需开展相关药理研究进行论证,以完善铁皮石斛花加工及存储相关标准。

文献表明^[36-37],咖啡酸葡萄糖苷是铁皮石斛花重要的活性成分,在抗氧化、抗炎等方面发挥着重要作用。此外,有研究^[18,33]显示,石斛花香气成分的表达随着花朵开放而增加,在老花期达到峰值。本实验含量测定结果显示老花期中咖啡酸葡萄糖苷含量显著高于其他时期,推测该成分与铁皮石斛花香气成分的表达密切相关,为铁皮石斛花香气前体成分。铁皮石斛花不同部位、不同花期含量测定结果显示,老花期的铁皮石斛花中子房部位咖啡酸葡萄糖苷含量过低,且该部位成分与其他部位差异显著,而花蕾期及花苞期中该成分含量显著低于其他时期。提示花中花蕾及花梗的占比多少对整体中活性成分含量影响显著,花梗及花蕾含有量是衡量铁皮石斛花商品规格等级的重要指标之一。铁皮石斛花商品以“花形完整,花梗、花苞含有量低”为佳。该结果与辛小雪等^[38]基于总酚酸、总多糖含量为筛选最佳采收时期的结论吻合。后续需开展相关活性测定实验进一步验证。

铁皮石斛花富含多种活性成分,具有抗炎抗氧化等多种药理活性。其应用前景广阔。后续可以对建立的铁皮石斛花指纹图谱未知共有峰进行定性分析,继续完善铁皮石斛花质量评价方法,为铁皮石斛花质量标准的建立,以及其相关产品的研究提供理论依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 冯晓云. 铁皮石斛超微粉的质量评价研究 [D]. 广州: 广东药科大学, 2021.
- [2] 周琪. 铁皮石斛水提物对糖尿病小鼠血糖和肠道菌群的影响 [D]. 大连: 大连医科大学, 2017.
- [3] 汪汉香. 铁皮石斛多糖改善高脂高糖饮食小鼠糖代谢紊乱的作用及机制研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- [4] Zhang J Y, Guo Y, Si J P, et al. A polysaccharide of *Dendrobium officinale* ameliorates H₂O₂-induced apoptosis in H9c2 cardiomyocytes via PI3K/AKT and MAPK pathways [J]. *Int J Biol Macromol*, 2017, 104(Pt A): 1-10.
- [5] Zhao X Y, Dou M M, Zhang Z H, et al. Protective effect of *Dendrobium officinale* polysaccharides on H₂O₂-induced injury in H9c2 cardiomyocytes [J]. *Biomed Pharmacother*, 2017, 94: 72-78.
- [6] Ke Y, Zhan L H, Lu T T, et al. Polysaccharides of *Dendrobium officinale* kimura & migo leaves protect against ethanol-induced gastric mucosal injury via the AMPK/mTOR signaling pathway *in vitro* and *in vivo* [J]. *Front Pharmacol*, 2020, 11: 526349.
- [7] Zeng Q, Ko C H, Siu W S, et al. Polysaccharides of *Dendrobium officinale* Kimura & Migo protect gastric mucosal cell against oxidative damage-induced apoptosis *in vitro* and *in vivo* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2017, 208: 214-224.
- [8] Wei L P, Dong W H, Han Z, et al. Network pharmacologic analysis of *Dendrobium officinale* extract inhibiting the proliferation of gastric cancer cells [J]. *Front Pharmacol*, 2022, 13: 832134.
- [9] Liu H F, Liang J X, Zhong Y M, et al. *Dendrobium officinale* polysaccharide alleviates intestinal inflammation by promoting small extracellular vesicle packaging of miR-433-3p [J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69(45): 13510-13523.
- [10] 于善凯, 涂宏建, 晏永球, 等. 铁皮石斛花的研究进展 [J]. 特种经济动植物, 2021, 24(10): 41-45.
- [11] 谢雨. 云南白族医药防治春燥的整理研究 [D]. 昆明: 云南中医学院, 2016.
- [12] 祝菊红. 铁皮石斛花期调控技术研究 [D]. 长沙: 湖南农业大学, 2020.
- [13] 钱亦纯, 陆秋君, 梁大刚, 等. 铁皮石斛花和叶营养成分及资源开发研究进展 [J]. 浙江农业科学, 2023, 64(12): 2891-2896.
- [14] 甘勇辉, 李珍, 林美珍. 铁皮石斛花粉块结构及发育过程的解剖学特征研究 [J]. 西北植物学报, 2022, 42(1): 75-80.
- [15] 赵昕梅, 远凌威, 张苏锋, 等. 铁皮石斛花粉及种子微形态的扫描电镜观察 [J]. 中国种业, 2012(4): 39-41.
- [16] 王艳萍, 李楚然, 罗艳, 等. 中国 9 种石斛属植物的花药帽形态及其分类学意义初探 [J]. 植物科学学报, 2021, 39(4): 367-378.
- [17] 王艳萍, 李璐, 杨晨璇, 等. 14 种石斛属 (兰科) 植物的花粉团形态及分类学意义 [J]. 植物研究, 2021, 41(1): 12-25.
- [18] 罗清, 池昭锦, 邓有展, 等. 2 个石斛品种不同花器官香气成分分析 [J]. 南方农业学报, 2023, 54(5): 1499-1509.
- [19] 欧阳春杰, 贾芳欣, 黄佳佳, 等. 铁皮石斛花中杂环类和酚苷类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2023, 48(15): 4115-4123.
- [20] 唐静月, 颜美秋, 齐芳芳, 等. 铁皮石斛花总黄酮提取

- 工艺优化及体外抗氧化活性研究 [J]. 浙江中医药大学学报, 2017, 41(3): 235-242.
- [21] 黄彪, 何伟, 吴建鸿, 等. UPLC-MS/MS 同时测定铁皮石斛茎、叶、花中酚类组分的含量 [J]. 食品科学, 2021, 42(10): 262-268.
- [22] 张景池. 铁皮石斛花提取物保护慢性酒精暴露小鼠肝损伤作用机制研究 [D]. 昆明: 云南农业大学, 2023.
- [23] 凌楠, 罗春风, 高崇斌, 等. 广西产铁皮石斛花提取物的细胞毒性及体外抗氧化活性研究 [J]. 中国食品添加剂, 2023, 34(5): 141-148.
- [24] Yang Y, Fan L, Peng Y, *et al.* Alcohol-soluble polysaccharides from *Dendrobium officinale* flowers as an antidepressant by regulating the gut-brain axis [J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 216: 836-849.
- [25] Liu B, Shang Z Z, Li Q M, *et al.* Structural features and anti-gastric cancer activity of polysaccharides from stem, root, leaf and flower of cultivated *Dendrobium huoshanense* [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 143: 651-664.
- [26] 王靖雯, 范莉, 彭颖, 等. 铁皮石斛叶、花对 H₂O₂ 诱导 HaCaT 细胞氧化损伤的保护及 LC-MS 分析 [J]. 时珍国医国药, 2021, 32(2): 288-292.
- [27] Zhu Y, Liu M, Cao C, *et al.* *Dendrobium officinale* flos increases neurotrophic factor expression in the hippocampus of chronic unpredictable mild stress-exposed mice and in astrocyte primary culture and potentiates NGF-induced neuronal differentiation in PC12 cells [J]. *Phytother Res*, 2021, 35(5): 2665-2677.
- [28] 梁凯伦, 方萍, 施秋秋, 等. 铁皮石斛花对高糖高脂饮酒致高血压大鼠的降压作用及机制研究 [J]. 中国中药杂志, 2018, 43(1): 147-153.
- [29] 何晓艳. 铁皮石斛花对自发性高血压大鼠 (SHR) 降压作用的实验研究 [D]. 杭州: 浙江中医药大学, 2016.
- [30] 李震宇, 崔伊凡, 秦雪梅. 中药材质量评价的挑战与代谢组学应用于中药材质量评价的研究进展 [J]. 中草药, 2018, 49(10): 2221-2229.
- [31] 孟宪生, 罗曦, 贾梦楠, 等. 中药质量评价研究现状及“质-量”双标评价方法探讨 [J]. 中草药, 2023, 54(22): 7281-7286.
- [32] 卢路路, 樊怡灵, 邓珂, 等. 不同品种和花期栀子花挥发性物质的主成分和聚类分析 [J]. 核农学报, 2021, 35(7): 1601-1608.
- [33] 黄昕蕾, 郑宝强, 王雁. 中国观赏园艺研究进展 [M]. 北京: 中国林业出版社, 2018: 276-284.
- [34] Sui M H, Feng S M, Liu G D, *et al.* Deep eutectic solvent on extraction of flavonoid glycosides from *Dendrobium officinale* and rapid identification with UPLC-triple-TOF/MS [J]. *Food Chem*, 2023, 401: 134054.
- [35] Chen W H, Lu J M, Zhang J H, *et al.* Traditional uses, phytochemistry, pharmacology, and quality control of *Dendrobium officinale* Kimura et Migo [J]. *Front Pharmacol*, 2021, 12: 726528.
- [36] Zhou H J, Zhou L X, Li B, *et al.* Anti-cyclooxygenase, anti-glycation, and anti-skin aging effect of *Dendrobium officinale* flowers' aqueous extract and its phytochemical validation in aging [J]. *Front Immunol*, 2023, 3: 17.
- [37] Zhang X F, Zhang S J, Gao B B, *et al.* Identification and quantitative analysis of phenolic glycosides with antioxidant activity in methanolic extract of *Dendrobium catenatum* flowers and selection of quality control herb-markers [J]. *Food Res Internat*, 2011, 123: 732-745.
- [38] 辛小雪, 王雪香, 李明宇, 等. 铁皮石斛不同花期及花朵不同部位活性组分分析 [J]. 浙江农林大学学报, 2019, 36(1): 200-205.

[责任编辑 时圣明]