

- permeation of theophylline through skin using selected piperazine-2, 5-diones [J]. *Molecules*, 2019, 24(3): 566-566.
- [30] 杨瑞昆, 邬思芳, 同君, 等. 雷公藤乙酸乙酯部位和水部位化学成分的分离与鉴定[J]. 中国药房, 2019, 30(5): 638-641.
- [31] Momochika K, Takashi M, Akio W, et al. 5, 6-Ddehydokawain from *Alpinia zerumbet* promotes osteoblastic MC3T3-E1 cell differentiation[J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2016, 80(7): 1425-1432.
- [32] Yamashita N, Etoh H, Sakata K, et al. An acylated kaempferol glucoside isolated from *Quercus dentata* as a repellent against the blue mussel *Mytilus edulis*[J]. *Agric Biol Chem*, 1989, 53(5): 1383-1385.
- [33] Liu H, Orjala J, Sticher O, et al. Acylated flavonol glycosides from leaves of *Stenochlaena palustris*[J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(1): 70-75.
- [34] 杨馨, 黄颖, 徐念智, 等. 壮药盒果藤咖啡酰奎尼酸类化学成分及抗肿瘤活性研究[J/OL]. 中药材, 2025, (2): 348-354. (2025-02-26) [2025-08-29]. <https://doi.org/10.13863/j.issn1001-4454.2025.02.014>.
- [35] 姜雪冰, 王知斌, 孙延平, 等. 东北蒲公英根的化学成分研究[J]. 中成药, 2023, 45(6): 1887-1891.
- [36] Chen J C, Zhang X, Huo D, et al. Preliminary characterization, antioxidant and α -glucosidase inhibitory activities of polysaccharides from *Mallotus furetianus*[J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 215: 307-315.
- [37] 丁允章, 孔黎春, 张奕嘉, 等. 紫色红曲霉 Mp-21 次级代谢产物抗氧化及抑制 α -葡萄糖苷酶活性的研究[J]. 微生物学报, 2022, 62(1): 103-118.

基于 LC-MS 和 GC-MS 的霍山石斛花化学成分分析

冀乐园^{1,2}, 林启焰^{2,3}, 吴金湘^{1,2}, 王倩^{1,2}, 韩邦兴^{2,3}, 王业才⁴, 刘东^{2,3*}

(1. 安徽中医药大学, 安徽合肥 230012; 2. 安徽省大别山特色生物资源保护与利用重点实验室, 安徽六安 237012; 3. 安徽省中药生态农业工程研究中心, 安徽六安 237012; 4. 霍山县中药产业发展中心, 安徽六安 237012)

摘要: 目的 建立 LC-MS 和 GC-MS 法分析霍山石斛花的化学成分。方法 LC-MS 法采用 Zorbax Eclipse C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μ m); 流动相水 (含 0.1% 甲酸)-乙腈, 梯度洗脱; 体积流量 0.3 mL/min; 电喷雾离子源; 正、负离子扫描。GC-MS 法采用顶空固相微萃取法进行样品前处理, 分析采用 HP-5MS 色谱柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μ m); 柱温程序升高 (初始 50 °C, 保持 2 min; 5 °C/min 升至 180 °C, 保持 5 min; 10 °C/min 升至 250 °C, 保持 5 min); 电子轰击离子源。结果 LC-MS 共鉴定出 62 种化学成分, 包括 35 种黄酮类、4 种香豆素类、6 种生物碱、6 种萜类、3 种氨基酸、2 种多酚类、2 种酮类、4 种其他类; GC-MS 共鉴定出 101 种挥发性成分, 包括酮类、醛类、醇类、酯类、醚类、酸类等。结论 该方法可全面分析霍山石斛花的化学成分, 为阐明其药效物质基础提供科学依据。

关键词: 霍山石斛; 花; 成分分析; 挥发油; LC-MS; GC-MS

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2025)11-3660-11

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2025.11.019

收稿日期: 2025-06-04

基金项目: 国家重点研发计划 (2023YFC3503804); 安徽省大别山中医药研究院专项资金 (0041124010); 2024 年度安徽省高校科研计划项目重点项目 (2024AH051997); 2023 年度安徽省现代中药产业共性技术研究中心开放课题 (AHTCMGTRC-2023-08); 安徽省中药生态农业工程研究中心科研创新平台专项 (WXZR202314); 2024 年青年骨干教师境内访学研修项目 (JNFX2024049); 2021 年度第二学期皖西学院高层次人才科研启动基金 (WGKQ2021080)

作者简介: 冀乐园 (1998—), 女, 硕士, 从事中药药效物质基础研究。E-mail: jly2566@163.com

*通信作者: 刘东 (1984—), 男, 博士, 教授, 从事中药资源开发与利用研究。E-mail: liudong3000@163.com

Analysis of chemical constituents of *Dendrobium huoshanense* flowers based on LC-MS and GC-MS

JI Le-yuan^{1,2}, LIN Qi-yan^{2,3}, WU Jin-xiang^{1,2}, WANG Qian^{1,2}, HAN Bang-xing^{2,3}, WANG Ye-cai⁴, LIU Dong^{2,3*}

(1. Anhui University of Traditional Chinese Medicine, Hefei 230012, China; 2. Anhui Key Laboratory of Conservation and Utilization of Biological Resources of Dabie Mountain Characteristics, Luan 237012, China; 3. Anhui Engineering Research Center of Traditional Chinese Medicine Eco-agriculture, Luan 237012, China; 4. Huoshan County Center for Development of Traditional Chinese Medicine Industry, Luan 237012, China)

ABSTRACT: AIM To establish LC-MS and GC-MS method and analyze the chemical constituents of *Dendrobium huoshanense* C. Z. Tang & S. J. Cheng flowers. METHODS LC-MS was performed on a Zorbax Eclipse C₁₈ column (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm), with the mobile phase comprising of water (containing 0.1% formic acid)-acetonitrile flowing at 0.3 mL/min, and electrospray ionization was operated in both positive and negative ion modes. The GC-MS employed headspace solid-phase microextraction for sample preparation, and the analysis was performed on an HP-5MS column (30 m×0.25 mm, 0.25 μm), with the following temperature program: initial temperature 50 °C (held for 2 min), increased at 5 °C/min to 180 °C (held for 5 min), then raised at 10 °C/min to 250 °C (held for 5 min), and electron impact ion source was employed. RESULTS A total of 62 compounds were identified by LC-MS, including 35 flavonoids, 4 coumarins, 6 alkaloids, 6 terpenoids, 3 amino acids, 2 polyphenols, 2 ketones and 4 others. A total of 101 volatile components were identified by GC-MS, including ketones, aldehydes, alcohols, esters, ethers, and acid. CONCLUSION This method can comprehensively analyze the chemical constituents of *D. huoshanense* flowers, and provide a scientific basis for elucidating its pharmacodynamic material basis.

KEY WORDS: *Dendrobium huoshanense* C. Z. Tang & S. J. Cheng; flowers; constituents analysis; volatile oil; LC-MS; GC-MS

霍山石斛 *Dendrobium huoshanense* C. Z. Tang & S. J. Cheng 为兰科石斛属多年生草本植物，被列为“中华九大仙草”之首，主要分布于大别山区的安徽省六安市霍山县，常被称为米斛、龙头凤尾草^[1]，具有益胃生津、滋阴清热等功效^[2]。石斛花具有抗氧化、保护肝脏、调节血糖血压、舒缓精神紧张、改善情绪抑郁的作用^[3]。霍山石斛的主要药用部位为茎，现有研究主要集中于其茎部的化学成分及药理作用机制。而霍山石斛花作为非常规的药用部位，相关研究的较少，可能会被当作“废料”丢弃，造成资源的浪费。基于霍山石斛的整体药用声誉，有必要深入了解霍山石斛花化学成分，探讨其药用成分和功效，对于全面认识霍山石斛的药用价值、开发新的药用资源具有重要意义。本实验采用 LC-MS 法对霍山石斛花水提取物的化学成分进行定性分析，同时采用顶空固相微萃取法对霍山石斛花进行前处理，GC-MS 法分析其挥发性成分，以期为霍山石斛花的质量控制、药效物质研究及开发利用提供实验基础和数据支撑。

1 材料

1.1 药材 霍山石斛花采购于安徽霍山石斛产业发展有限公司，经皖西学院刘东教授鉴定为兰科石斛属植物霍山石斛 *Dendrobium huoshanense* C. Z. Tang & S. J. Cheng 的花。

1.2 试剂 甲醇、乙腈、异丙醇（质谱纯，德国 Merck 公司）；甲酸（质谱纯，山东西亚化学有限公司）；2-氯苯丙氨酸（质谱纯，上海麦克林生化科技股份有限公司）；氯化钠（质谱纯，中国医药集团有限公司）；纯净水（杭州娃哈哈集团有限公司）；其余试剂均为分析纯。

1.3 仪器 Vanquish 超高液相色谱仪、Q-Exactive HF 高分辨质谱（美国 Thermo Fisher Scientific 公司）；TGL-16M 离心机（湖南凯达科学仪器有限公司）；JXFSPRP-48 全自动样品快速研磨仪（上海净信实业发展有限公司）；JC-2500 多管涡旋仪（金坛区白塔金昌实验仪器厂）；FA-1004 电子天平（上海舜宇恒平科学仪器有限公司）；7890B-7000D

气相色谱仪质谱仪(美国Agilent公司);BWS-0510恒温水浴锅(长沙市天恒科学仪器设备有限公司);101-2AB电热鼓风干燥箱(天津泰斯特仪器有限公司)。

2 方法

2.1 LC-MS法分析霍山石斛花化学成分

2.1.1 供试品溶液制备 精密称定霍山石斛花1g,置于圆底烧瓶中,加入超纯水浸泡30min,料液比1:20,电热套加热回流提取2h,过滤,滤液4℃、12000r/min离心10min,取上清液,即得。

2.1.2 色谱条件 Zorbax Eclipse C₁₈色谱柱(2.1mm×100 mm, 1.8 μm);流动相水(含0.1%甲酸)(A)-乙腈(B),梯度洗脱(0~2 min, 0~5% B; 2~6 min, 5%~30% B; 6~7 min, 30% B; 7~12 min, 30%~78% B; 12~14 min, 78% B; 14~17 min, 78%~95% B; 17~20 min, 95% B; 20~21 min, 95%~5%; 21~25 min, 5% B);体积流量0.3 mL/min;柱温30℃;进样量2 μL。

2.1.3 质谱条件 电喷雾离子源(ESI);正、负离子扫描;电离电压3.5 kV;离子传输管温度330℃;加热器温度325℃;鞘气压力45 arb;辅助气压力15 arb;吹扫气压力1 arb;一级全扫描分辨率120 000,扫描范围m/z 100~1 500;二级质谱分辨率60 000。

2.2 GC-MS法分析霍山石斛花挥发性成分

2.2.1 样品前处理 取样品适量,置于20 mL顶空瓶中,加入适量饱和氯化钠,加入2-辛醇内标物,以3 mg/L的浓度在80℃下加热30 min,后将顶空微萃取进样针扎入顶空瓶中继续加热30 min,250℃进样口解析5 min。

2.2.2 色谱条件 HP-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);柱温程序升高(初始50℃,保持2 min;以5℃/min的速度升至180℃,保持5 min;以10℃/min的速度升至250℃,保持5 min);进样口温度250℃;传输线温度280℃;载气体积流量1.0 mL/min;不分流进样。

2.2.3 质谱条件 电子轰击离子源;电离能量70 eV;离子源温度230℃;四极杆温度150℃;扫描范围m/z 40~600。

3 结果

3.1 霍山石斛花化学成分鉴定结果 霍山石斛花LC-MS总离子流图见图1,可知在25 min内,共鉴定出62个化合物,包括35个黄酮类、4个香豆素

类、6个生物碱、6个萜类、3个氨基酸、2个多酚类、2个酮类、1个醛类、1个核苷类、1个联苯类、1个有机酸类,具体见表1。

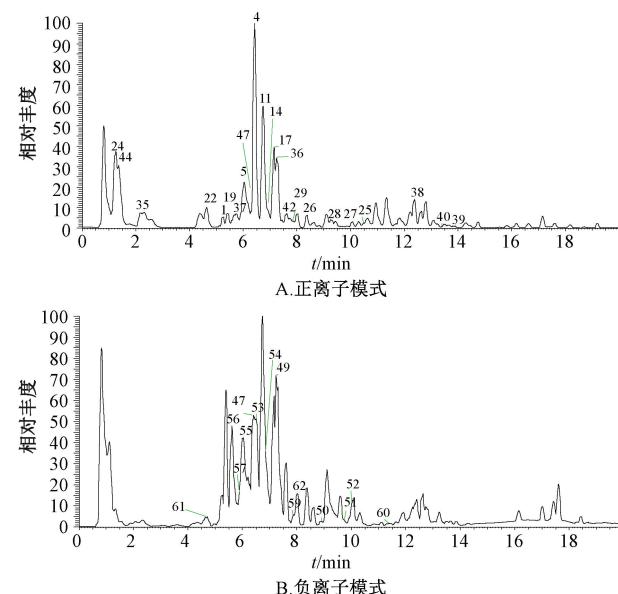


图1 霍山石斛花LC-MS总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of *D. huoshanense* flower by LC-MS

3.2 化学成分裂解规律解析

3.2.1 黄酮及其苷类化合物 共鉴别出35种黄酮类化合物,包括苷元及其糖苷化合物。苷元以槲皮素、芹菜素、木犀草素为主,糖苷类主要为黄酮苷元的3位羟基与糖或其衍生物的半缩醛羟基缩水而成,糖或其衍生物的种类主要有葡萄糖、芸香糖等。黄酮类化合物的质谱特征性强,主要为糖苷键的断裂和黄酮苷元C环发生逆狄尔斯-阿尔德反应(RDA)裂解和重排,分别脱去糖基、CO、CO₂、H₂O等中性分子及OH、CH₃等自由基^[4-5]。

化合物4在正离子模式下,保留时间6.42 min,准分子离子峰m/z 579.171 6 [M+H]⁺,推测分子式为C₂₇H₃₀O₁₄,失去一分子鼠李糖得到碎片离子m/z 433.113 2 [M+H-Rha]⁺;糖分子发生裂解丢失3个CH₂O得到m/z 343.082 1 [M+H-Rha-C₃H₆O₃]⁺;丢失4个CH₂O得到m/z 313.070 5 [M+H-Rha-C₄H₈O₄]⁺;糖苷键断裂,失去一分子葡萄糖得到m/z 271.060 2 [M+H-Rha-Glc]⁺;接着发生RDA裂解得到m/z 153.098 2 [M+H-Rha-Glc-C₈H₄O₆]⁺;根据此裂解方式及其产生的碎片离子,推测其可能为牡荆素-2-O-鼠李糖苷^[6],见图2。

表1 霍山石斛化学成分鉴定结果

Tab. 1 Identification results of the chemical constituents from *D. huoshanense* flowers

编号	t_{R}/min	名称	化学式	实测值 m/z	理论值 m/z	误差 (10^{-6})	离子模式	MS/MS 碎片离子 m/z
								MS/MS 碎片离子 m/z
1	5.16	二氢槲皮素	$C_{15}H_{12}O_7$	305.065 8	305.065 6	0.66	$[\text{M}+\text{H}]^+$	259.060 2; 231.065 4; 153.018 3
2	6.13	维采宁 II	$C_{27}H_{30}O_{15}$	595.166 3	595.165 7	1.01	$[\text{M}+\text{H}]^+$	577.155 9; 457.113 3; 379.081 5; 325.070 8
3	6.51	槲皮素-3-O-鼠李糖苷-7-O-葡萄糖苷	$C_{27}H_{30}O_{16}$	611.161 0	611.160 7	0.49	$[\text{M}+\text{H}]^+$	465.103 4; 303.050 1
4	6.42	牡荆素-2-O-鼠李糖苷	$C_{27}H_{30}O_{14}$	579.171 6	579.170 8	1.38	$[\text{M}+\text{H}]^+$	543.145 7; 525.139 2; 433.113 2; 331.108 1; 283.060 3
5	6.06	夏佛塔苷	$C_{26}H_{28}O_{14}$	565.155 8	565.155 2	1.06	$[\text{M}+\text{H}]^+$	547.145 3; 511.124 1; 379.081 4; 325.070 8
6	5.79	山柰酚-3-O-桑有双糖苷	$C_{26}H_{28}O_{15}$	581.150 6	581.150 1	0.86	$[\text{M}+\text{H}]^+$	449.108 3; 287.055 2
7	6.47	金丝桃苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	465.103 3	465.102 8	1.08	$[\text{M}+\text{H}]^+$	448.326 5; 221.830 3; 229.050 1
8	6.51	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	611.161 0	611.160 7	0.49	$[\text{M}+\text{H}]^+$	465.128 9; 303.050 1; 85.029 1
9	7.47	槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	449.108 2	449.107 8	0.89	$[\text{M}+\text{H}]^+$	431.097 8; 304.053 4; 85.029 1
10	6.06	金花耳草苷	$C_{26}H_{28}O_{14}$	565.155 8	565.155 2	1.06	$[\text{M}+\text{H}]^+$	511.124 2; 463.102 8; 325.070 8
11	6.74	槲皮素	$C_{15}H_{10}O_7$	303.049 9	303.049 9	0	$[\text{M}+\text{H}]^+$	285.039 0; 229.049 7; 165.018 3; 91.039 6
12	6.74	异槲皮苷	$C_{21}H_{20}O_{12}$	465.103 2	465.102 8	0.86	$[\text{M}+\text{H}]^+$	411.233 5; 303.045 0; 257.044 1; 145.049 9; 91.039 6
13	6.91	水仙苷	$C_{28}H_{32}O_{16}$	625.176 9	625.176 3	0.96	$[\text{M}+\text{H}]^+$	480.122 8; 317.065 7
14	6.99	山柰酚	$C_{15}H_{10}O_6$	287.055 2	287.055 0	0.70	$[\text{M}+\text{H}]^+$	231.065 2; 147.044 2; 105.034 1
15	7.02	扁蓄苷	$C_{20}H_{18}O_{11}$	435.092 6	435.092 2	0.92	$[\text{M}+\text{H}]^+$	303.050 0; 255.065 3; 166.086 5
16	7.11	异鼠李素	$C_{16}H_{12}O_7$	317.065 7	317.065 6	0.32	$[\text{M}+\text{H}]^+$	302.042 0; 257.045 0
17	7.11	异鼠李素-3-O-葡萄糖苷	$C_{22}H_{22}O_{12}$	479.118 9	479.118 4	1.04	$[\text{M}+\text{H}]^+$	443.097 2; 317.065 6; 210.922 2
18	7.52	小麦黄素-5-O-β-D-葡萄糖苷	$C_{23}H_{24}O_{12}$	493.134 6	493.134 1	1.01	$[\text{M}+\text{H}]^+$	409.209 1; 331.080 6; 239.236 7
19	5.40	香豆素	$C_9H_6O_2$	147.044 2	147.044 1	0.68	$[\text{M}+\text{H}]^+$	91.054 7; 84.081 4
20	7.39	白花前胡醇	$C_{14}H_{16}O_5$	265.107 1	265.107 1	0	$[\text{M}+\text{H}]^+$	247.096 5; 151.075 4
21	9.93	7-羟基香豆素	$C_9H_6O_3$	163.039 2	163.039 0	1.23	$[\text{M}+\text{H}]^+$	145.028 6; 135.044 2; 117.033 9
22	4.74	咖啡酸	$C_9H_8O_4$	181.049 7	181.049 5	1.10	$[\text{M}+\text{H}]^+$	163.039 1; 119.049 5
23	7.88	九里香酮	$C_{15}H_{14}O_4$	259.096 7	259.096 5	0.77	$[\text{M}+\text{H}]^+$	203.106 9; 147.044 2; 83.013 4
24	1.15	托品醇	$C_8H_{15}NO$	142.122 8	142.122 6	1.41	$[\text{M}+\text{H}]^+$	125.023 4; 114.964 7; 97.029 0
25	10.47	石斛白菌素 A	$C_{17}H_{20}O_5$	305.138 4	305.138 4	0	$[\text{M}+\text{H}]^+$	297.190 1; 279.123 0; 261.112 4; 197.128 7; 137.059 9; 122.096 8
26	8.48	柚皮素-7-O-葡萄糖苷	$C_21H_{22}O_{10}$	435.126 6	435.128 6	-4.60	$[\text{M}+\text{H}]^+$	303.050 7; 245.063 2; 171.149 4; 154.122 8
27	10.09	flakininB	$C_{16}H_{24}O_5$	297.167 9	297.169 7	-6.06	$[\text{M}+\text{H}]^+$	279.122 4; 217.122 1; 189.127 7; 127.075 7; 109.065 2
28	9.48	金钗石斛素 N	$C_{15}H_{24}O_4$	269.174 8	269.174 7	0.37	$[\text{M}+\text{H}]^+$	256.128 4; 187.111 8; 136.061 9; 93.070 4
29	7.88	Aduncin	$C_{15}H_{18}O_6$	295.117 8	295.117 6	0.68	$[\text{M}+\text{H}]^+$	277.215 9; 259.092 9; 211.071 3; 135.169; 107.086 0
30	6.91	石斛酮碱	$C_{17}H_{27}NO_3$	294.206 5	294.206 4	0.34	$[\text{M}+\text{H}]^+$	276.143 8; 258.133 9; 230.138 5; 132.102 2
31	12.42	crepidatamines C	$C_{18}H_{25}NO_3$	288.195 4	288.195 8	-1.39	$[\text{M}+\text{H}]^+$	270.279 5; 252.087 1; 189.123 7; 157.097 3; 129.102 6; 91.054 7

续表1

编号	t_R/min	名称	化学式	实测值 m/z	理论值 m/z	误差(10^{-6})	离子模式	MS/MS 碎片离子 m/z
32	9.45	dendrocedrine B	$C_{20}H_{27}NO_4$	346, 201 2	346, 201 3	-0.29	$[\text{M}+\text{H}]^+$	328, 285 1; 284, 295 2; 215, 139 3; 149, 096 4; 131, 086 0
33	6.74	桑黄素	$C_{15}H_{10}O_7$	303, 049 9	303, 049 9	0	$[\text{M}+\text{H}]^+$	285, 039 0; 257, 044 1; 229, 049 7; 201, 045 7; 183, 028 9; 153, 018 4; 121, 028 7
34	5.96	亮氨酸	$C_6H_{13}NO_2$	132, 102 1	132, 101 9	1.51	$[\text{M}+\text{H}]^+$	117, 057 8; 90, 903 8; 86, 097 0
35	2.32	苯丙氨酸	$C_9H_{11}NO_2$	166, 086 5	166, 086 3	1.20	$[\text{M}+\text{H}]^+$	120, 081 2; 103, 054 7; 87, 070 4; 74, 024 4
36	7.27	肉桂醛	C_9H_8O	133, 065 0	133, 064 8	1.50	$[\text{M}+\text{H}]^+$	115, 054 7; 105, 070 3; 103, 054 8
37	5.70	芥子碱	$C_{16}H_{23}NO_5$	310, 164 9	310, 164 9	0	$[\text{M}+\text{H}]^+$	292, 117 7; 251, 091 0
38	12.37	胆碱	$C_5H_{13}NO$	104, 107 5	104, 107 0	4.80	$[\text{M}+\text{H}]^+$	104, 107 3; 87, 044 6; 78, 096 4; 60, 081 5
39	13.88	麝香酮	$C_{16}H_{30}O$	239, 237 1	239, 236 9	0.84	$[\text{M}+\text{H}]^+$	221, 153 5; 203, 143 2; 151, 039 1; 109, 101 6; 95, 086 1; 71, 086 2; 57, 070 7
40	13.39	莪术醇	$C_{15}H_{22}O_2$	235, 169 4	235, 169 3	0.43	$[\text{M}+\text{H}]^+$	217, 122 2; 189, 127 7; 171, 117 0; 161, 132 6; 109, 065 2
41	8.75	甘松心酮	$C_{15}H_{22}O_3$	251, 164 4	251, 164 2	0.80	$[\text{M}+\text{H}]^+$	233, 117 1; 215, 107 1; 205, 122 1; 187, 111 7; 159, 117 0; 145, 101 6
42	7.69	吉马酮	$C_{14}H_{22}O$	219, 174 5	219, 174 3	0.91	$[\text{M}+\text{H}]^+$	201, 091 5; 189, 091 4; 159, 080 4; 131, 085 6
43	6.72	白术内酯Ⅲ	$C_{15}H_{20}O_3$	249, 148 6	249, 148 5	0.40	$[\text{M}+\text{H}]^+$	231, 102 0; 203, 106 5; 175, 112 1; 137, 060 0; 127, 039 2; 85, 029 1
44	1.29	虫草素	$C_{10}H_{13}N_5O_3$	252, 109 2	252, 109 1	0.40	$[\text{M}+\text{H}]^+$	234, 097 5; 216, 086 8; 188, 091 8; 136, 061 9
45	7.42	二氢白藜芦醇	$C_{14}H_{14}O_3$	231, 101 7	231, 101 6	0.43	$[\text{M}+\text{H}]^+$	213, 091 5; 185, 096 0; 127, 039 2; 121, 101 3; 109, 028 9; 69, 034 3
46	5.70	七叶亭	$C_9H_6O_4$	177, 018 9	177, 018 2	3.95	$[\text{M}-\text{H}]^-$	161, 045 0; 145, 028 9; 105, 162 0
47	6.35	根皮苷	$C_{21}H_{24}O_{10}$	435, 130 0	435, 128 6	3.22	$[\text{M}-\text{H}]^-$	389, 218 0; 229, 087 0; 123, 044 4
48	7.47	紫云英苷	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447, 094 3	447, 092 2	4.70	$[\text{M}-\text{H}]^-$	314, 043 0; 284, 032 9; 180, 066 0
49	7.24	葛根素	$C_{21}H_{20}O_9$	415, 104 1	415, 102 4	4.10	$[\text{M}-\text{H}]^-$	369, 155 0; 161, 045 2; 89, 023 4
50	8.97	圣草酚	$C_{15}H_{12}O_6$	287, 056 3	287, 055 0	4.53	$[\text{M}-\text{H}]^-$	243, 160 8; 215, 139 9; 169, 014 0
51	9.75	棕矢车菊素	$C_{17}H_{14}O_7$	331, 082 7	331, 081 2	4.53	$[\text{M}-\text{H}]^-$	243, 159 9; 113, 023 6
52	9.94	木犀草素	$C_{15}H_{10}O_6$	285, 040 9	285, 039 4	5.26	$[\text{M}-\text{H}]^-$	239, 238 2; 123, 044 4
53	6.50	木犀草-6-C-β-D-葡萄糖苷	$C_{27}H_{30}O_6$	609, 147 3	609, 145 0	3.78	$[\text{M}-\text{H}]^-$	489, 104 5; 399, 072 4; 300, 027 6; 271, 025 1
54	6.90	金圣草黄素-6, 8-二-C-β-D-葡萄糖苷	$C_{28}H_{32}O_6$	623, 162 8	623, 160 7	3.37	$[\text{M}-\text{H}]^-$	605, 154 4; 503, 121 1; 413, 087 7; 314, 044 2; 161, 045 1
55	6.16	异夏佛塔昔	$C_{26}H_{28}O_{14}$	563, 141 2	563, 139 5	3.02	$[\text{M}-\text{H}]^-$	503, 120 8; 443, 099 4; 281, 249 2
56	5.78	木犀草-6-C-β-D-葡萄糖苷-8-C-β-D-木糖苷	$C_{26}H_{28}O_{15}$	579, 136 6	579, 134 4	3.80	$[\text{M}-\text{H}]^-$	489, 104 5; 399, 072 3; 369, 061 6; 237, 061 4
57	5.90	槲皮素-3-O-芸香糖苷	$C_{33}H_{40}O_{21}$	771, 200 3	771, 197 8	3.24	$[\text{M}-\text{H}]^-$	609, 145 4; 463, 088 5; 301, 035 7; 151, 003 1
58	9.82	柚皮素	$C_{15}H_{12}O_5$	271, 060 1	271, 060 1	0	$[\text{M}-\text{H}]^-$	256, 074 5; 177, 019 1; 151, 003 1; 108, 020 9
59	7.84	异牡荆苷	$C_{21}H_{20}O_{10}$	431, 098 8	431, 097 3	3.48	$[\text{M}-\text{H}]^-$	385, 187 7; 311, 056 2; 161, 045 1; 71, 012 8
60	11.41	芹菜素	$C_{15}H_{10}O_5$	269, 045 8	269, 044 4	5.20	$[\text{M}-\text{H}]^-$	251, 128 9; 209, 118 3; 161, 045 2; 113, 023 6
61	4.59	L-色氨酸	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	203, 082 3	203, 081 5	3.94	$[\text{M}-\text{H}]^-$	159, 092 4; 141, 018 9; 131, 090 1; 116, 049 8; 97, 028 6; 69, 033 6
62	8.08	白藜芦醇	$C_{14}H_{12}O_3$	227, 071 3	227, 070 3	4.40	$[\text{M}-\text{H}]^-$	183, 138 9; 165, 127 8; 127, 087 1

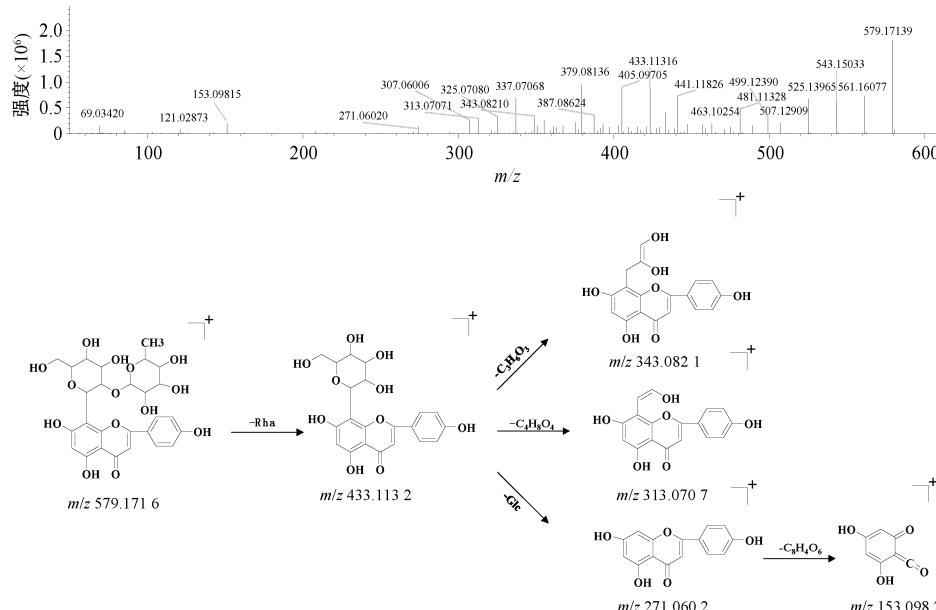


图2 牡荆素-2-O-鼠李糖苷 MS/MS 离子流图及裂解规律图

Fig. 2 MS/MS ion chromatogram and fragmentation pathway of vitexin-2-O-rhamnoside

化合物 12 在正离子模式下，保留时间 6.74 min，准分子离子峰为 m/z 465.1032 [$M+H$]⁺，推测其分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$ ，其糖苷键断裂后失去一分子葡萄糖得到 m/z 303.0500 [$M+H-Glc$]⁺；C 环

发生 RDA 裂解后得到 m/z 181.3896 [$M+H-Glc-C_7H_6O_2$]⁺，进一步脱去 CO 后产生 m/z 153.0188 [$M+H-Glc-C_7H_6O_2-CO$]⁺，推测其可能为异槲皮苷^[7]，见图 3。

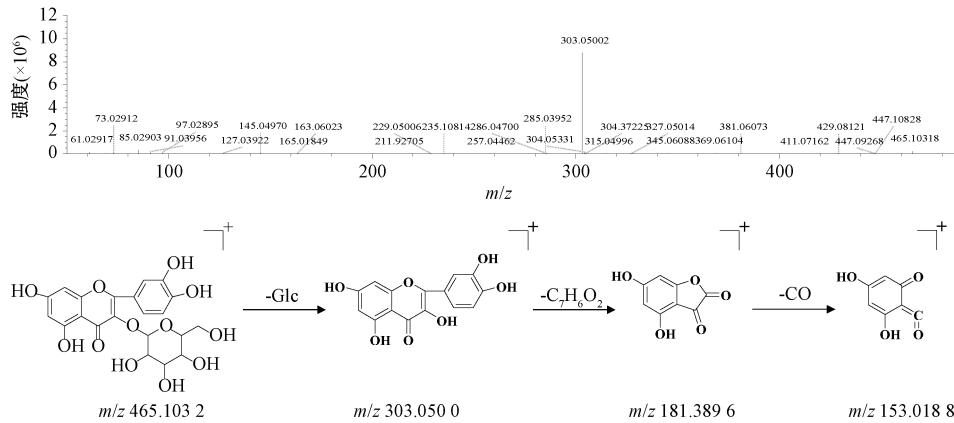


图3 异槲皮苷 MS/MS 离子流图及裂解规律图

Fig. 3 MS/MS ion chromatogram and fragmentation pathway of isoquercetin

化合物 6 在正离子模式下，保留时间 5.79 min，准分子离子峰为 m/z 581.1506 [$M+H$]⁺，推测其分子式为 $C_{26}H_{28}O_{15}$ ，糖苷键断裂后失去一分子六碳糖得到 m/z 449.1083 [$M+H-C_5H_8O_4$]⁺；接着又丢失一分子葡萄糖得到 m/z 287.0552 [$M+H-C_5H_8O_4-Glc$]⁺；进一步脱去 CO 后产生 m/z 259.0602 [$M+H-C_5H_8O_4-Glc-CO$]⁺，推测其可能为山柰酚-3-O-桑布双糖苷^[8]，见图 4。

化合物 17 在正离子模式下，保留时间 7.11 min，准分子离子峰为 m/z 479.1189 [$M+H$]⁺，推测其分子式为 $C_{22}H_{22}O_{12}$ 。糖苷键断裂后失去一分子葡萄糖得到 m/z 317.0656 [$M+H-Glc$]⁺，推测其第一条裂解途径为 C 环失去 CH_3 得到 m/z 302.0422 [$M+H-Glc-CH_3$]⁺，接着脱去一分子 CO 得到 m/z 274.0470 [$M+H-Glc-CO$]⁺；第二条裂解途径为 C 环发生 RDA 裂解得到 m/z 153.0184 [$M+H-Glc-C_9H_8O_3$]⁺、149.0236 [$M+H-Glc-C_9H_8O_2$]⁺，接着脱去 CO 后产生 m/z 127.0392 [$M+H-Glc-C_9H_8O_3-CO$]⁺，

化合物 17 在正离子模式下，保留时间 7.11

推测其可能为异鼠李素-3-O-葡萄糖苷^[9], 见图5。

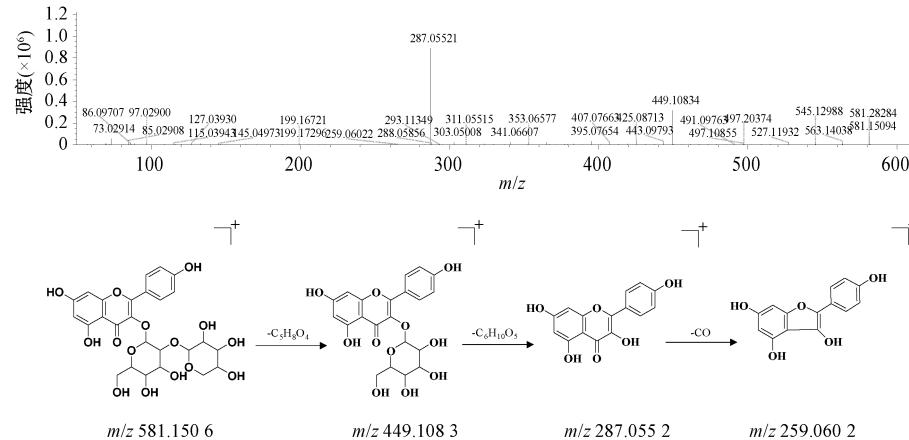


图4 山柰酚-3-O-桑布双糖苷 MS/MS 离子流图及裂解规律图

Fig. 4 MS/MS ion chromatogram and fragmentation pathway of kaempferol-3-O-sambubiosid

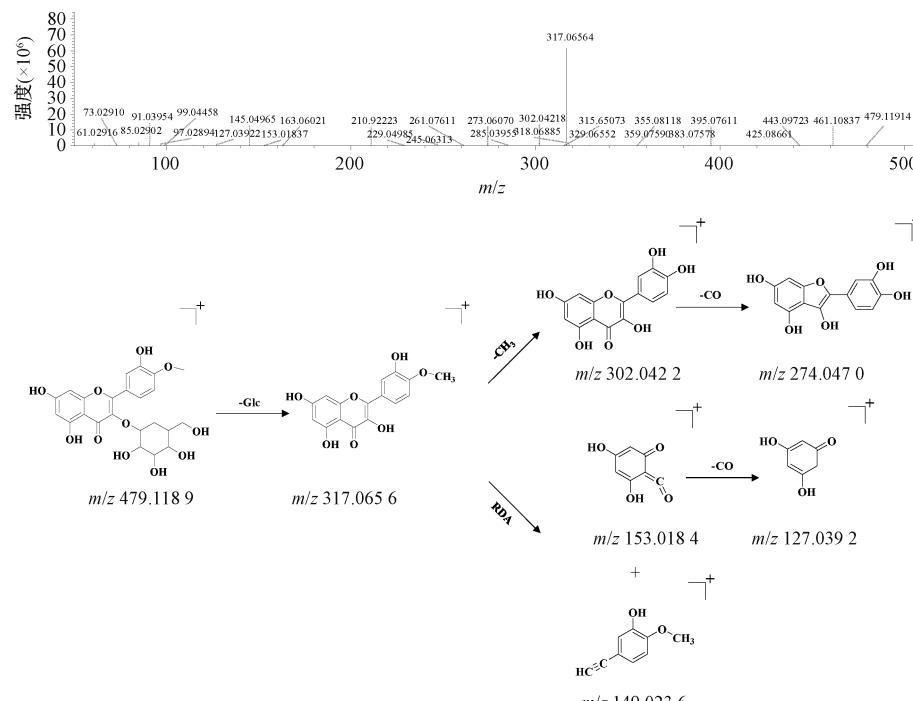


图5 异鼠李素-3-O-葡萄糖苷 MS/MS 离子流图及裂解规律图

Fig. 5 MS/MS ion chromatogram and fragmentation pathway of isorhamnetin-3-O-glucoside

3.2.2 香豆素类化合物 香豆素类化合物由于分子量小, 在正离子电离模式下常呈现出显著的分子离子峰, 且断裂规律为持续的中性碎片损失, 包括羰基、羟基/水分子、甲基/甲氧基及烷基侧链的逐步脱离。其中, 环上的羰基比酯键中的更易失去, 这一差异性裂解模式为香豆素类化合物的结构鉴定提供了关键质谱特征^[10]。

化合物**20**在正离子模式下, 保留时间7.39 min, 准分子离子峰为m/z 265.1071 [M+H]⁺, 推测其分子式为C₁₄H₁₆O₅, 失去一分子H₂O得到m/z

247.0965 [M+H-H₂O]⁺, 进一步脱去CO得到m/z 219.1379 [M+H-H₂O-CO]⁺, 接着异戊烯基断裂得到m/z 134.0965 [M+H-H₂O-CO-C₅H₈O]⁺碎片离子, 推测其可能为白花前胡醇^[11], 见图6。

3.3 霍山石斛花挥发性成分鉴定结果 霍山石斛花的GC-MS总离子流图见图7, 共鉴定出101种挥发性成分及其相对含量, 包括酮类18种(28.56%)、醛类13种(26.272%)、醇类9种(11.408%)、芳香烃1种(5.094%)、醚类3种(4.27%)、杂环类8种(3.085%)、酸类4种

(2.272%)、酚类4种(1.969%)、烷烃类5种(0.656%)、烯烃类1种(2.186%)、胺类(1.039%)、其他类4种(0.198%)，其中相对含量较高(>3%)的化学成分分别为反式-2-壬醛(14.089%)、4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮(12.683%)、2,5,5,8a-四甲

基-3,5,6,7,8,8a-六氢-2H-萘-1-酮(5.787%)、1,4-二甲基-2,5-双(1-乙基)苯(5.094%)、壬醛(4.175%)、2-乙基环丁醇(4.147%)、4-烯丙基苯甲醚(3.24%)、丙交酯(3.135%)，见表2。

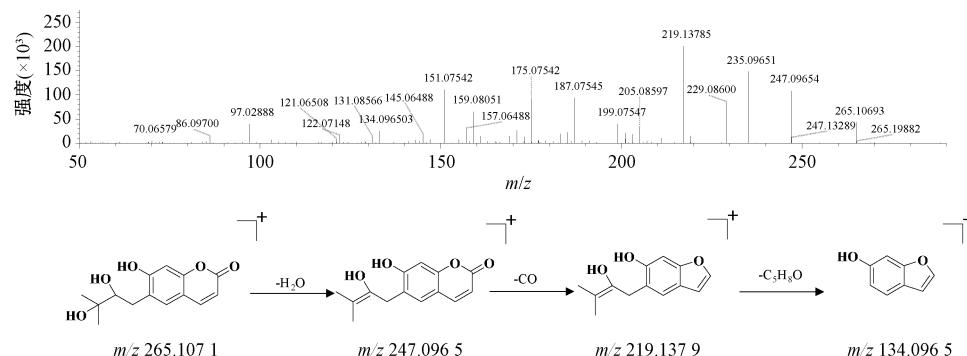


图6 白花前胡醇MS/MS离子流图及裂解规律图

Fig. 6 MS/MS ion chromatogram and fragmentation pathway of peucedanol

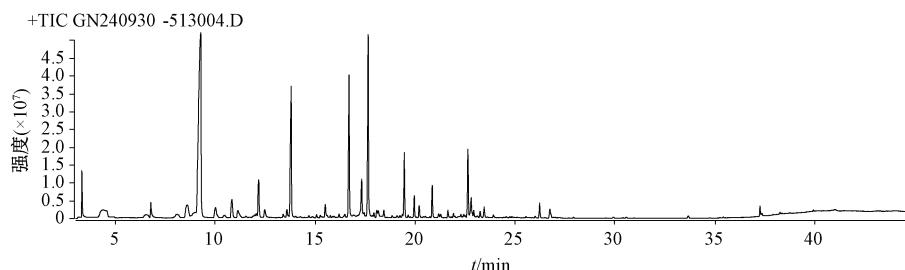


图7 霍山石斛花挥发性成分的总离子流图

Fig. 7 Total ion chromatogram of volatile components from *D. huoshanense* flowers

表2 霍山石斛花中挥发性成分鉴定结果及其相对含量

Tab. 2 Identification results of volatile constituents from *D. huoshanense* flowers and their relative contents

编号	t _R /min	名称	分子式	误差(10 ⁻⁶)	相对含量/%
1	4.309	丙烯酸	C ₃ H ₄ O ₂	0.074	0.659
2	4.309	1,3-二甲氧基丙烷	C ₅ H ₁₂ O ₂	0.085	0.754
3	4.317	1-己烯-3-醇	C ₆ H ₁₂ O	0.245	2.183
4	4.383	丙交酯	C ₆ H ₈ O ₄	0.352	3.135
5	4.398	3,4-二甲基二氢呋喃	C ₆ H ₈ O ₃	0.146	1.302
6	4.398	缩水甘油	C ₃ H ₆ O ₂	0.236	2.106
7	4.469	2-乙基环丁醇	C ₆ H ₁₂ O	0.465	4.147
8	4.479	3-甲基-2-己胺	C ₇ H ₁₇ N	0.031	0.278
9	6.539	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	0.145	1.289
10	7.949	1,1,3-三甲基环戊烷	C ₈ H ₁₆	0.028	0.252
11	8.089	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	0.122	1.084
12	8.556	1-庚烯-3-酮	C ₇ H ₁₂ O	0.320	2.847
13	8.591	丙酸酐	C ₆ H ₁₀ O ₃	0.085	0.759
14	8.62	富马酸单甲酯	C ₅ H ₆ O ₄	0.084	0.749
15	8.944	丙醛	C ₃ H ₆ O	0.030	0.269
16	9.089	正戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.086	0.762
17	9.997	2-乙基己醇	C ₈ H ₁₈ O	0.182	1.621
18	10.004	N,N'-乙烯基双丙烯酰胺	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂	0.032	0.288
19	10.005	N-2-丙炔基乙酰胺	C ₅ H ₇ NO	0.024	0.210

续表2

编号	$t_{R/\min}$	名称	分子式	误差(10^{-6})	相对含量/%
20	10.072	5-乙基环戊-1-稀甲醛	C ₈ H ₁₂ O	0.050	0.442
21	10.447	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	0.049	0.439
22	10.815	2, 2, 3, 3-四甲基氮杂环丁烷	C ₇ H ₁₅ N	0.064	0.570
23	10.819	反-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	0.295	2.631
24	10.822	磷酸乙基己酯	C ₈ H ₁₉ O ₃ P	0.074	0.656
25	11.124	环辛醇	C ₈ H ₁₆ O	0.123	1.100
26	11.129	5-甲基-3-异噁唑羧酸乙酯	C ₇ H ₉ NO ₃	0.037	0.327
27	11.189	2-甲氨基-N-甲基吡咯烷	C ₈ H ₁₅ NO ₂	0.038	0.337
28	11.968	3-乙基-4-甲基戊烷-1-醇	C ₈ H ₁₈ O	0.026	0.232
29	12.043	丁酸-1-乙烯基-1,5-二甲基-4-己烯基酯	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	0.038	0.341
30	12.159	3, 4-二甲基-1,5-己二烯	C ₈ H ₁₄	0.245	2.186
31	12.160	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	0.469	4.175
32	12.465	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	0.130	1.161
33	13.579	反-2-,顺-6-壬二烯醛	C ₉ H ₁₄ O	0.094	0.835
34	13.792	反式-2-壬醛	C ₉ H ₁₆ O	1.581	14.089
35	14.010	对薄荷-1,5-二烯-8-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.009	0.082
36	14.878	十二烷	C ₁₂ H ₂₆	0.010	0.088
37	15.067	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	0.029	0.262
38	15.070	1, 4-二甲基-1H-咪唑	C ₅ H ₈ N ₂	0.010	0.092
39	15.319	2-正戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	0.013	0.112
40	15.499	5-乙基-2-甲基-3-庚烯酮	C ₁₀ H ₁₈ O	0.022	0.192
41	15.513	4-壬烯酸甲酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.045	0.400
42	15.589	壬酸甲酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.019	0.171
43	15.755	2-莰烯	C ₁₀ H ₁₆	0.020	0.181
44	15.942	4, 4, 5-三甲基-2-十五烷基-1,3-二氧杂环己烷	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0.017	0.154
45	16.190	苯乙酸乙酯	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.018	0.164
46	16.688	4-(2, 6, 6-三甲基环己基)-3-丁烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₀ O	1.424	12.683
47	16.910	壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.032	0.289
48	16.973	α -亚乙基-苯乙醛	C ₁₀ H ₁₀ O	0.029	0.254
49	17.109	3-羟基苯乙酮	C ₈ H ₈ O ₂	0.010	0.089
50	17.260	1, 2-双(4-甲氧基苯基)乙烷-1,2-二胺	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂	0.014	0.127
51	17.313	2-(3-甲基-3-硝基丁基)-1,3-二氧戊环	C ₈ H ₁₅ NO ₄	0.048	0.425
52	17.319	4-烯丙基苯甲醚	C ₁₀ H ₁₂ O	0.364	3.240
53	17.445	1, 1, 3-三甲基-3-(2-甲基-2-丙烯基)环戊烷	C ₁₂ H ₂₂	0.011	0.102
54	17.446	3-壬烯酸乙酯	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	0.027	0.24
55	17.640	七甲基壬烷	C ₁₆ H ₃₄	0.010	0.087
56	17.861	十一醛	C ₁₁ H ₂₂ O	0.014	0.124
57	18.077	5-乙烯基-2-甲氧基苯酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.076	0.676
58	18.148	荼香螺烷	C ₁₃ H ₂₂ O	0.032	0.284
59	18.166	(<i>R</i> [*] , <i>R</i> [*]) -4-甲基- α (1-甲基-2-丙烯基)苯甲醇	C ₁₂ H ₁₆ O	0.023	0.204
60	19.242	3-烯丙基-6-甲氧基苯酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.023	0.205
61	19.374	丙位壬内酯	C ₉ H ₁₆ O ₂	0.018	0.158
62	19.458	1, 4-二甲基-2, 5-双(1-乙基)苯	C ₁₄ H ₂₂	0.572	5.094
63	19.653	3-羟基-2, 2, 4-三甲基戊基酯-2-甲基-丙酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	0.024	0.217
64	19.958	大马士酮	C ₁₃ H ₁₈ O	0.193	1.719
65	20.198	邻氨基苯乙酮	C ₈ H ₉ NO	0.015	0.135
66	20.427	六氢假紫罗酮	C ₁₃ H ₂₆ O	0.005	0.040
67	20.503	10, 10-二甲基-4-乙酰基三环[5.1.0(1, 5)]癸烷	C ₁₄ H ₂₂ O	0.011	0.102
68	20.741	2, 4, 7, 9-四甲基-5-癸炔-4, 7-二醇	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	0.013	0.119
69	20.857	6-甲基-5-(1-甲基乙基)-6, 8-壬二烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₀ O	0.288	2.569
70	21.179	9-氧化-壬酸甲酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	0.039	0.345
71	21.641	香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	0.070	0.627
72	21.741	邻苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	0.013	0.119
73	21.920	(<i>E</i> , <i>E</i>)-8-甲基-7-(1-甲基乙基)-3, 5, 7-萘二烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₀ O	0.041	0.361
74	22.250	β -细辛脑	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	0.031	0.276

续表2

编号	$t_{R/\min}$	名称	分子式	误差(10^{-6})	相对含量/%
75	22.295	(R_* , R_*)-6-(3乙酰基-1环丙烯-1基)-3羟基-6-甲基-2庚酮	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	0.033	0.290
76	22.445	4-(2, 6, 6-三甲基-1, 3环己二烯-1基)-3-丁烯-2-酮	C ₁₃ H ₁₈ O	0.031	0.277
77	22.447	2'-叔丁基-5-甲基-2'-(3, 5-二甲基苯甲酰基)色满-6-甲酰阱	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₃	0.011	0.097
78	22.518	β -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	0.016	0.140
79	22.644	2, 5, 58a-四甲基-3, 6, 7, 8, 8a-六氢-2H-萘-1-酮	C ₁₄ H ₂₂ O	0.650	5.787
80	22.935	9-氧化壬酸乙酯	C ₁₁ H ₂₀ O ₃	0.068	0.606
81	23.114	2, 4-二叔丁基苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O	0.017	0.150
82	23.253	2, 6-二羟基苯甲酸	C ₇ H ₆ O ₄	0.063	0.562
83	23.46	3, 5-二羟基戊苯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0.105	0.938
84	23.623	二氢猕猴桃内酯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0.019	0.169
85	23.919	A-二去氢菖蒲烯	C ₁₅ H ₂₀	0.010	0.091
86	23.920	2, 7-二甲基喹啉	C ₁₁ H ₁₁ N	0.010	0.093
87	24.749	<i>N</i> , <i>N</i> -二乙基-4-甲基苯甲酰胺	C ₁₂ H ₁₇ NO	0.015	0.136
88	24.852	6, 10-二甲基-3, 5, 9-十一三烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₀ O	0.015	0.137
89	25.116	3, 8-二甲基癸烷	C ₁₂ H ₂₆	0.014	0.127
90	25.554	3-羟基- β -大马士革酮	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	0.016	0.142
91	26.010	2, 2, 6, 7-四甲基-10-氧杂三环[4.3.1.0(1, 6)]癸-5-醇	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	0.021	0.186
92	26.234	丁香醛	C ₉ H ₁₀ O ₄	0.043	0.379
93	26.764	异榄香脂素	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	0.011	0.100
94	26.771	4-羟基- β -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	0.047	0.416
95	27.923	十四酸甲酯	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.010	0.087
96	29.928	水杨酸辛酯	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	0.015	0.138
97	33.681	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.032	0.289
98	35.430	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.011	0.099
99	37.271	9, 12-十八碳烯酸(Z, Z)-甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	0.084	0.747
100	37.377	亚麻酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	0.025	0.226
101	38.36	(Z)-3-十七烯-5-炔	C ₁₇ H ₃₀	0.011	0.101

4 讨论

本研究通过 LC-MS 从霍山石斛花中共鉴定出 62 种化学成分，包括黄酮类、香豆素类、氨基酸、生物碱、有机酸、萜类等化合物，其中黄酮类成分种类最多，占比最大。本研究通过固相微萃取和 GC-MS 技术，从霍山石斛花中鉴定出含有 101 种挥发性成分，涵盖酮类、醛类、醇类、酯类等，其种类多样性高于同属的铁皮石斛花和金钗石斛花^[12-13]，这与前期石斛属植物化学成分相关研究的趋势一致^[14]。

石斛花具有抗氧化、抗抑郁、养胃护肝、免疫调节等功效^[15]，本研究从霍山石斛花中鉴定出了牡荆素-2-O-鼠李糖苷、维采宁Ⅱ、夏佛塔昔、金丝桃昔、异槲皮昔、槲皮素等黄酮类化合物。其中，牡荆素-2-O-鼠李糖苷通过上调淋巴细胞中 PI3K/Akt 信号通路蛋白的磷酸化发挥免疫功能^[16]。槲皮素具有促进 AMPK 介导的肝线粒体自噬、改善非酒精性脂肪性肝病的作用^[17]。罗慧等^[18]研究表明，在 LPS 诱导的 RAW264.7 炎症模型中，铁皮石斛花提取物对于炎症细胞因子 TNF- α 、IL-6 具有较好的调控作用，而香豆素、生物

碱、萜类化合物的发现进一步丰富了霍山石斛花的化学成分。

霍山石斛花中的挥发性成分主要包括酮类、醛类、醇类等，各占挥发性成分总量的 28.56%、26.272%、11.408%，其中 β -紫罗兰酮含量高达 12.683%。研究表明，无论是内源性还是外源性， β -紫罗兰酮都具备多种生物活性，包括抗氧化、抗炎、抗菌、抗肿瘤、神经保护等^[19]。反式-2-壬醛在霍山石斛花中含量高达 14.089%，具有青草香气和脂肪氧化气味，其可能是霍山石斛花清香的特征成分，该成分还具有嗅觉调控功能，能通过激活人类嗅觉受体 OR1A1 引发愉悦的“青草香气”感知^[20]。

综上所述，本研究采用 LC-MS 和 GC-MS 技术较全面地分析鉴定了霍山石斛花中的化学成分及挥发性成分，为进一步深入探究其药效物质基础和作用机制奠定了基础，也为霍山石斛花芳香疗法及其产品开发提供研究方向。未来，研究应聚焦于关键活性成分的靶向分离及其体内外药效验证，深入探索挥发性成分在芳香疗法中的协同作用机制，以充分挖掘这一特色药用资源的开发潜力。

参考文献:

- [1] Zhao Y J, Han B X, Peng H S, et al. Identification of "Huoshan Shihu" Fengdou: comparative authentication of the daodi herb *Dendrobium huoshanense* and its related species by macroscopic and microscopic features[J]. *Microsc Res Tech*, 2017, 80(7): 712-721.
- [2] Gao L L, Wang F, Hou T T, et al. *Dendrobium huoshanense* C. Z. Tang et S. J. Cheng: A review of its traditional uses, phytochemistry, and pharmacology[J]. *Front Pharmacol*, 2022, 13: 920823.
- [3] 毕云凤, 朱秀英, 苏艳梅, 等. 叠鞘石斛花的化学成分研究[J]. 工业微生物, 2023, 53(2): 14-16.
- [4] 汪嘉俊, 王泽萍, 王雪莲, 等. 山茱萸化学成分和药理作用的研究进展[J]. 中草药, 2025, 56(3): 1088-1103.
- [5] 任洪民, 张金莲, 邓亚羚, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 的多花黄精酒制前后化学成分分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(4): 110-121.
- [6] 严曾豪, 李雯珊, 梁冰宜, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术比较板蓝根和大青叶的化学成分[J]. 中草药, 2024, 55(12): 3956-3965.
- [7] 谭林威, 金辉辉, 刘永祥, 等. 基于 HPLC-Q-TOF-MS/MS 技术快速分析肠炎宁片中主要化学成分[J]. 中草药, 2020, 51(16): 4124-4132.
- [8] Chen W S, Zhou L L, Qiao Y, et al. Quality evaluation of *Ilex asprella* based on simultaneous determination of five bioactive components, chlorogenic acid, luteoloside, quercitrin, quercetin, and kaempferol, using UPLC-Q-TOF MS study[J]. *J AOAC Int*, 2019, 102(5): 1414-1422.
- [9] 李坤平, 高崇凯, 李卫民. 牡荆昔和异鼠李素-3-O-β-D-芸香糖昔的电喷雾飞行时间质谱研究[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(2): 180-184.
- [10] 吕华伟, 梁慧敏, 朱梦迪, 等. 香豆素类化合物的生物合成关键酶及活性研究进展[J]. 中国中药杂志, 2024, 49(14): 3693-3705.
- [11] 吉春亮, 苏 艳, 张金戈, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术分析前胡化学物质组及体内成分[J]. 南京中医药大学学报, 2022, 38(12): 1143-1155.
- [12] 宋小蒙, 王洪新, 马朝阳, 等. GC-MS 分析金钗石斛花挥发性成分[J]. 食品与生物技术学报, 2019, 38(9): 133-138.
- [13] 李文静, 李进进, 李桂锋, 等. GC-MS 分析 4 种石斛花挥发性成分[J]. 中药材, 2015, 38(4): 777-780.
- [14] 蔡 明, 蔡静雯, 杨青山, 等. 霍山石斛化学成分、药理作用研究进展及质量标志物的预测分析[J]. 中国中药杂志, 2024, 49(18): 4860-4873.
- [15] 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.
- [16] Wang Y L, Ni W, Jin X, et al. Vitexin-2-O-rhamnoside improves immunosuppression, oxidative stress, and phosphorylation of PI3K/Akt signal pathway in cyclophosphamide treated mice[J]. *Eur J Pharmacol*, 2022, 925: 174999.
- [17] Cao P, Wang Y, Zhang C, et al. Quercetin ameliorates nonalcoholic fatty liver disease (NAFLD) via the promotion of AMPK-mediated hepatic mitophagy[J]. *J Nutr Biochem*, 2023, 120: 109414.
- [18] 罗 慧, 梁正维, 伯年国, 等. 铁皮石斛花提取物的抗氧化与抗炎活性研究[J]. 食品工业, 2024, 45(9): 41-45.
- [19] Kang C H, Jayasooriya R G, Choi Y H, et al. β-Ionone attenuates LPS-induced pro-inflammatory mediators such as NO, PGE2 and TNF-α in BV2 microglial cells via suppression of the NF-κB and MAPK pathway[J]. *Toxicol In Vitro*, 2013, 27(2): 782-787.
- [20] Guan S H, Liu C X, Yao Z P, et al. Detection and analysis of VOCs in cherry tomato based on GC-MS and GC×GC-TOF MS techniques[J]. *Foods*, 2024, 13(8): 1279.