

盐制女贞子化学成分的UPLC-Q/TOF MS 鉴定研究

肖雪^{1,2}, 许思敏^{1,2}, 高映敏^{1,2}, 黎珊珊^{1,2}, 吴春蓉^{1,2}, 严诗楷^{2,3}

(1. 广东药科大学中医药研究院, 广东广州 510006) (2. 广东省代谢病中西医结合研究中心, 广东广州 510006)
(3. 上海交通大学药学院, 上海 200240)

摘要: 采用超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(UPLC-Q/TOF MS)技术对盐制前后不同形状女贞子的化学成分进行分析, 并探讨差异性成分之间的变化规律。采用高效液相色谱法条件: Sharpsil-H C₁₈ 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm), 流动相为乙腈-0.1% 甲酸水溶液梯度洗脱, 柱温 25 °C; 流速 1 mL/min; 进样量 5 μL。质谱条件: AB Sciex Triple TOF 5600 高分辨串联质谱仪, ESI 离子源, 正离子与负离子模式下扫描。通过正、负离子质谱信息及元素组成分析, 在女贞子肾形生品、肾形盐制品、圆形生品、圆形盐制品的潜在离子中, 分别推定出 19、21、28、24 个化合物。通过 UPLC-Q/TOF MS 技术, 为不同形状的女贞子盐制前后的化学成分分析建立了灵敏度高、分离度高和分析速度快的分析方法, 也证明了不同形状的女贞子存在差异性成分, 经盐制后成分也存在变化, 为后续质量控制和药理研究提供研究基础。

关键词: 女贞子; 炮制; 化学成分; 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱

文章编号: 1673-9078(2019)010-253-260

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.10.034

Study on Chemical Constituents of Ligustri Lucidi Fructus by UPLC-Q/TOF MS

XIAO Xue^{1,2}, XU Si-min^{1,2}, GAO Ying-min^{1,2}, LI Shan-shan^{1,2}, WU Chun-rong^{1,2}, YAN Shi-kai^{2,3}

(1. Institute of Traditional Chinese Medicine, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China)

(2. Guangdong Research Center for Integrated Traditional Chinese and Western Medicine on Metabolic Diseases, Guangzhou 510006, China) (3. School of Pharmacy, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Using a LC-TOF/MS method, the chemical constituents of Ligustri Lucidi fructus were analyzed, and the transformation rule of the different constituents in the processing of Ligustri Lucidi fructus with the salt was discussed. A Sharpsil-H C₁₈ column (250 mm×4.6 mm, 5 μm) was used. The mobile phase was composed of acetonitrile and water with 0.1% formic acid in gradient mode. The flow rate was 1 mL/min, the column temperature was 25 °C and the injection volume was 5 μL. An AB Sciex Triple TOF 5600 and ESI ion source was used for mass spectra. The MS data were collected in both positive and negative modes. The result showed that a total of 19 compounds were identified in the kidney-shape Ligustri Lucidi fructus, a total of 21 compounds were identified in the kidney-shape Ligustri Lucidi fructus after processing, a total of 28 compounds were identified in the round Ligustri Lucidi fructus, a total of 24 compounds were identified in the round Ligustri Lucidi fructus after processing. Through UPLC-Q/TOF MS technology, the analytical method of high sensitivity, high degree of separation and quick analysis was established for the chemical composition analysis of the raw and salt products of Ligustri Lucidi fructus. It was also proved that the components in various shapes of Ligustri Lucidi fructus were different in the processing with the salt, which will lay the foundation for the follow-up quality control and pharmacological research.

Key words: Ligustri Lucidi fructus; the processing with the salt; chemical constituents; UPLC-Q/TOF MS

女贞子(Ligustri Lucidi fructus)为木犀科植物女贞(Ligustrum lucidum Ait.)的干燥成熟果实,呈卵形、

收稿日期: 2019-04-18

基金项目: 广东药科大学“创新强校”项目(2015cxqx164)

作者简介: 肖雪(1985-),男,博士,助理研究员,研究方向: 中药分析与质量评价

通讯作者: 严诗楷(1974-),男,博士,副研究员,研究方向: 中医药系统生物学

椭圆形或肾形,长6~8.5 mm,直径3.5~5.5 mm。其味甘、苦,性凉,归肝、肾经,其主要含有三萜类、环烯醚萜类、黄酮类、苯乙醇苷类、挥发油、脂肪酸等多种化学成分^[1-3],其次还含有糖类、氨基酸、微量元素,甾醇类等成分。临床用于肝肾阴虚、眩晕耳鸣、腰膝酸软、须发早白、目暗不明等^[4-6]。女贞子的常规炮制方法有酒蒸、清蒸、醋制、盐制等^[7,8]。近年来,已有文献报道女贞子炮制前后成分的差异^[9-11]。但未

见报道不同形状女贞子经过盐制后化学成分的变化和差异研究。

随着女贞子药材在临床的广泛应用,其有效性及安全性也日渐突出,需要从根本上对女贞子药材进行质量控制。因此,本试验拟对女贞子药材中所含有的成分进行逐一鉴定,以进一步明确有效成分,为后期女贞子药材的现代质量控制体系的研究奠定基础。

女贞子的日常检测中,常用的方法有液相色谱法,但该方法灵敏度较低,选择性和特异性较差,无法对女贞子中所含的痕量成分进行分析。超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用(UPLC-Q/TOF MS)技术可以对化合物进行精确分子量的测定,并根据化合物及碎片离子的精确分子量和分子式,可以进一步对化合物的结构及裂解规律加以确证。

本研究中采用UPLC-Q/TOF MS技术对圆形和肾形女贞子进行盐制后的主要化学成分进行鉴定和比较,旨在更加真实和全面地评价不同形状下女贞子品质的优劣,为后期质量控制提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 药材

市售女贞子,经广东药科大学李钟副教授鉴定为木犀科植物女贞 *Ligustrum lucidum* Ait.的干燥成熟果实。

1.1.2 试剂

乙腈(色谱纯),美国默克公司;甲酸(色谱纯),美国默克公司;超纯水(自制)。

1.1.3 仪器设备

Waters Acquity UPLC H-Class 超高效液相色谱仪,美国 Waters 公司; AB Sciex Triple TOF 5600 高分辨串联质谱仪,美国 AB Science 公司; Millipore Elix 5 超纯水仪,美国 Millipore 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 盐制女贞子的制备

根据《中国药典》2015年版第四部 0213 炮制通则,取待炮炙品,加盐水拌匀,闷透,置炒制容器内,以文火加热,炒至规定的程度时,取出,放凉。

盐制时,用食盐,应先加适量水溶解后,滤过,备用。除另有规定外,每 100 kg 待炮炙品用食盐 2 kg^[4]。

1.2.2 样品的制备

精密称取女贞子 1 g,加入 10 mL 80%乙醇(体积分数)水浴回流提取 30 min,离心,取上清液,经 0.22 μm 滤膜过滤即得样品。

1.2.3 色谱条件

色谱柱为 Sharpsil-H C₁₈ 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);柱温 25 °C;流速 1 mL/min;进样量 5 μL;流动相为 A: 乙腈, B: 0.1%甲酸水溶液;梯度洗脱程序流动相:洗脱梯度: 0~60 min, 5%~42% A, 60~67 min, 42%~75% A, 67~80 min, 75%~79% A, 80~88 min, 79%~79.4% A, 88~93 min, 79.4%~95% A, 93~96 min, 95%~95% A。

1.2.4 质谱条件

质谱采用 ESI 源正、负离子模式检测,采用高分辨、动态背景扣除模式,分别设定一级(TOF MS)和二级(Product Ion)检测参数。

TOF MS 参数:扫描时间 0.08 s;采集时间 96 min;采集范围 100~1250 u;雾化气流速(GS1) 50 mL/min;脱溶剂气流速(GS2) 50 mL/min;气帘气流(CUR) 25 mL/min;脱溶剂气温度(TEM) 500 °C;离子喷雾电压(ISVF) 5500/~4500 V;去簇电压(DP) ±80 V;碰撞能(CE) ±10 V;质谱漂移范围 50 mu。

Product Ion 参数:扫描时间 0.1 s;采集时间 96 min;采集范围 50~1000 u;雾化气流速(GS1) 50 mL/min;脱溶剂气流速(GS2) 50 mL/min;气帘气流(CUR) 25 mL/min;脱溶剂气温度(TEM) 500 °C;离子喷雾电压(ISVF) 5500/~4500 V;去簇电压(DP) ±80 V;碰撞能(CE) ±40 V,碰撞能分散度(CES) ±15 V,离子释放延迟(IRD) 66,离子束宽度(IRW) 25;质谱漂移范围 50 mu。

2 结果与讨论

2.1 女贞子生、盐制品化学成分分析

采用 UPLC-Q/TOF MS 在上述“1.2.3”项液相色谱条件和“1.2.4”项质谱条件下对女贞子样品进行分析,各类型女贞子醇提物在正、负离子模式下的离子流图如图 1、图 2 所示。

本研究采用正负两种离子的全扫描检测模式。其中,正离子模式常见离子为[M+H]⁺、[M+Na]⁺、[2M+H]⁺,负离子模式常见离子为[M-H]⁻、[2M-H]⁻,结果显示:负离子的色谱峰比较丰富,而正离子的色谱峰主要集中在 50 min 之前。

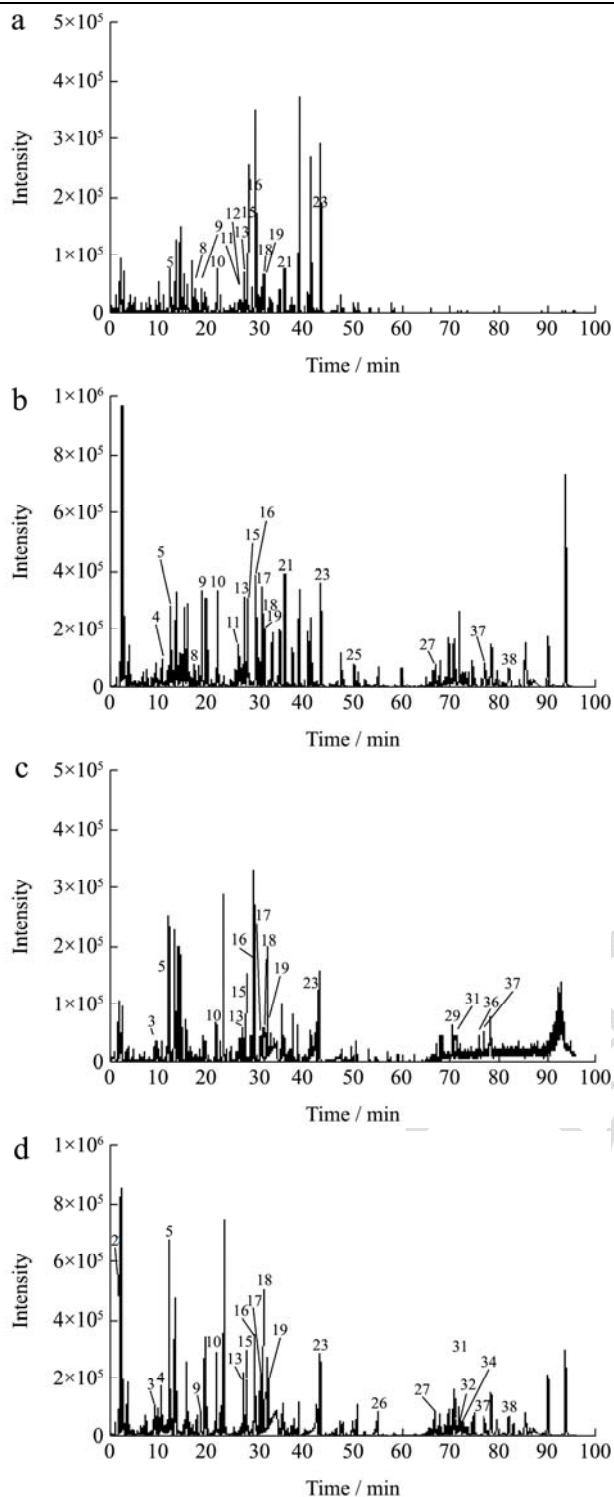


图1 正离子模式(+)、负离子模式(-)下肾形女贞子盐制前后醇提物的基峰离子流图(BPC)

Fig.1 Base peak ion flow diagram (BPC) of ethanol extract of the kidney of ligustri lucidi fructus before and after salting under positive ion mode (+) and negative ion mode (-)

注: a: 肾形深品(+); b: 肾形深品(-); c: 肾形盐制品(+); d: 肾形盐制品(-)。

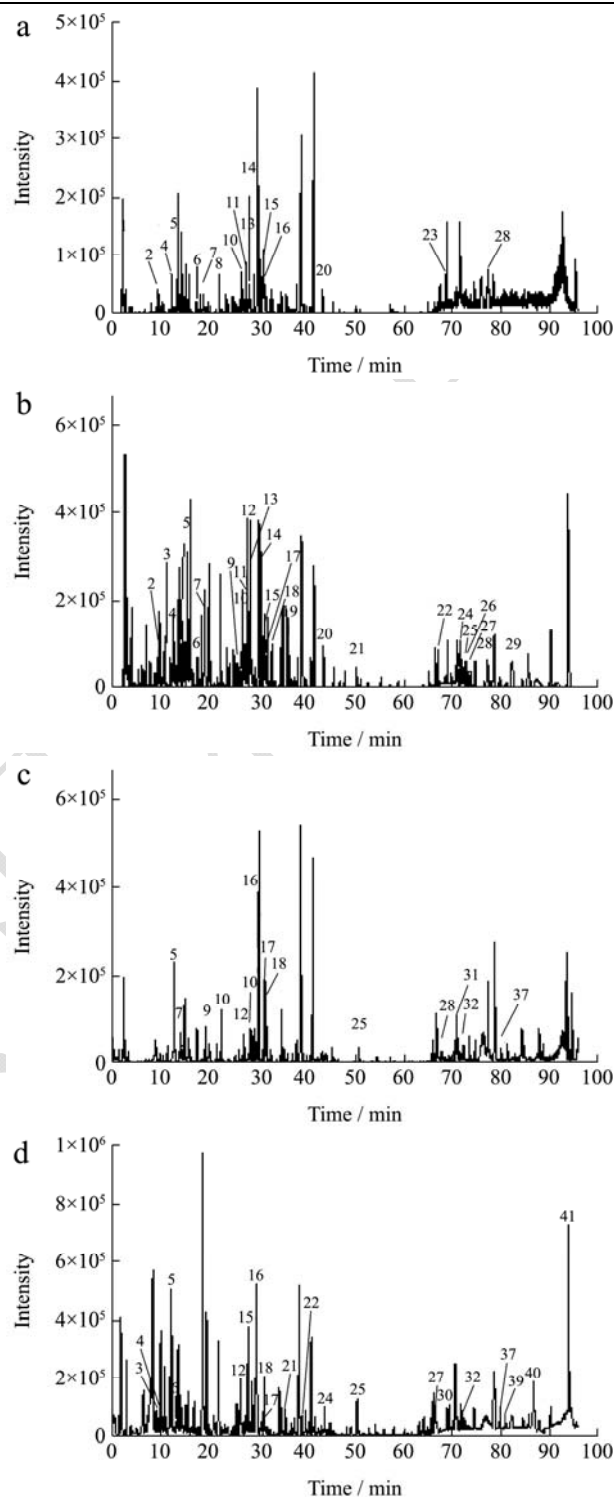


图2 正离子模式(+)、负离子模式(-)下圆形女贞子盐制前后醇提物的基峰离子流图(BPC)

Fig. 2 Base peak ion flow diagram (BPC) of ethanol extract of the round ligustri lucidi fructus before and after salting under positive ion mode (+) and negative ion mode (-)

注: a: 圆形深品(+); b: 圆形深品(-); c: 圆形盐制品(+); d: 圆形盐制品(-)。

根据女贞子正、负离子模式下 TOF MS 一级质谱得到化合物的精确质荷比 (m/z), 借助 Peakview 软件中 Formula Finder 功能计算化合物的元素组成; 调用软件中 IDA explore 功能, 获得该质量数的二级碎片离子, 结合软件中 Fragments Pane 功能, 利用自建数据库物质的 mol 文件与二级碎片离子匹配, 并参考相关文献信息, 对化合物进行推定。女贞子生品中, 肾形女贞子 19 个化合物, 圆形女贞子 28 个化合物。女贞子盐制品中, 推定出肾形女贞子 21 个化合物, 圆形女贞子推定出 24 个化合物, 化合物的具体结果及相关信息详见表 1。

表 1 中化合物 1 (R_t 为 9.26 min), 其质谱行为与 3,4-二羟基苯乙基- β -D-葡萄糖苷、北升麻宁匹配度均较高, 该化合物可能为: A: 3,4-二羟基苯乙基- β -D-葡萄糖苷, B: 北升麻宁, C: 3,4-二羟基苯乙基- β -D-葡萄糖苷、北升麻宁混合物。化合物 2 (R_t 为 94.12 min), 其质谱行为与亚油酸及其异构体匹配度均较高, 该化合物可能为亚油酸、亚油酸异构体、两者混合物。上述具体结果有待进一步确认。

2.2 分析与讨论

2.2.1 女贞子生品经盐制后化学成分存在明显差异

女贞子生品中, 圆形女贞子比肾形女贞子多含有 7 种成分-Osmanthuside H、芹菜素-7-葡萄糖苷、女贞苷酸、Lucidumoside B、19 α -羟基熊果酸、熊果酸甲酯。盐制后, 肾形和圆形女贞子中所含的红景天苷、熊果酸甲酯峰强度均增强, 芹菜素、木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷、6'-O-肉桂酰基-8-表-金吉苷酸、橄榄苦苷、Ligustalosite A、橄榄苦苷酸、女贞苷酸峰强度均减弱。女贞子经过盐制, 肾形女贞子所有的潜在离子中所推

定的化合物增加了 3 个成分, 圆形女贞子所有的潜在离子中, 推定的化合物减少了 4 个成分, 可见在盐制前后, 不同形状的女贞子所含有的化学成分都可能发生了明显的变化。

2.2.2 女贞子生品经盐制后潜在功能成分分析

盐制女贞子滋补肝肾的活性较生品增强可能与炮制有关。如前分析, 女贞子生品盐制可能有助于潜在功能成分的转化。不同形状的女贞子经过盐制后, 红景天苷的峰强度均增强。根据文献报道, 红景天苷具有保护肝肾、抗炎的作用^[12-14], 这可能从成分含量的角度为中药炮制“增效”提供了一定的证据。另外, 芹菜素-7-葡萄糖苷具有较强的抑菌活性及杀菌活性^[11], 19 α -羟基熊果酸具有抗氧化活性, 这几个成分也有可能是女贞子的潜在功能成分。由于不同形状的女贞子生品中所含成分存在差异, 因此, 后续研究中, 需要开展药理实验以评价不同形状的女贞子生炮制品中的差异成分, 从药效的角度来评估不同形状女贞子的品质。

3 结论

本研究采用 LC-Q/TOF MS 技术对不同形状的女贞子生品盐制前后所含有的化学成分进行分析, 推定了肾形、圆形女贞子盐制前后均存在有差异成分, 以及所含成分峰强度的变化。由于本试验采用试验批次较少, 不具有明显的代表性, 所以可能存在一定的偏差。因此, 可在后续的研究计划中, 扩大批次和药材来源, 系统开展女贞子不同炮制工艺对其成分的影响, 以提供更多的有效信息。本实验为女贞子炮制机理及其饮片质量标准研究提供了化学物质基础, 也为后续女贞子的系统研究提供了一定的研究基础。

表 1 不同形状的女贞子盐制前后的成分推定结果

Table 1 Estimation results of ethanol extract of Ligustri Lucidi Fructus

No	Rt	m/z	名称	分子式	正模式 m/z	负模式 m/z	ESI+二级碎片	ESI-二级碎片	肾生	肾盐	肾盐变化	圆生	圆盐	圆盐变化
1	2.08	542	Lucidumoside B ^[15]	C ₂₅ H ₃₄ O ₁₃	543.13[M+H] ⁺	-	363, 381, 543	-	-	-	/	+	-	↓
2	9.26	316	3,4-二羟基苯乙基-β-D-葡萄糖苷 ^[16] (北升麻宁 ^[17])	C ₁₄ H ₂₀ O ₈	317.12[M+H] ⁺	315.11[M-H] ⁻ , 631.22[2M-H] ⁻	85, 91, 119, 137	59, 71, 89, 135, 315	-	+	↑	-	+	↑
3	10.60	154	3, 4-二羟基苯乙醇 ^[18]	C ₈ H ₁₀ O ₃	-	153.05[M-H] ⁻	-	81, 93, 105, 123	+	+	↑	+	+	↓
4	12.57	300	红景天苷 ^[19]	C ₁₄ H ₂₀ O ₇	301.12[M+H] ⁺	299.09[M-H] ⁻	69, 77, 93, 109, 121, 145	59, 89, 119, 161, 179, 299	+	+	↑	+	+	↑
5	13.57	462	Neosyringalide	C ₂₃ H ₂₆ O ₁₀	-	461.17[M-H] ⁻	-	59, 85, 101, 161, 299, 461	-	-	/	-	+	↑
6	13.67	432	Osmanthuside H ^[20]	C ₁₉ H ₂₈ O ₁₁	-	431.16[M-H] ⁻ , 863.32[2M-H] ⁻	69, 115, 121, 133, 145, 163	59, 73, 99, 119, 149, 299	-	-	/	+	+	↓
7	17.27	448	木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷 ^[21]	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	449.12[M+H] ⁺	447.11[M-H] ⁻ , 895.24[2M-H] ⁻	85, 135, 149, 153, 179	101, 133, 149, 177, 241, 283	+	-	↓	+	-	↓
8	18.75	404	8-表金银花苷 ^[22]	C ₁₇ H ₂₄ O ₁₁	405.14[M+H] ⁺	403.12[M-H] ⁻ , 807.26[2M-H] ⁻	151, 165, 207, 225, 243	59, 71, 89, 101, 119, 179, 223	+	+	↓	+	+	↑
9	22.04	786	松果菊苷 ^[23]	C ₃₅ H ₄₆ O ₂₀	787.26[M+H] ⁺	785.25[M-H] ⁻ , 392.12[M-2H] ⁻	135, 145, 163, 471	161, 623, 785	+	+	/	+	+	/
10	26.35	556	Ligustalosite A ^[5]	C ₂₅ H ₃₂ O ₁₄	-	555.17[M-H] ⁻	165, 151, 225, 193, 153	123, 151, 223, 555	+	-	↓	+	-	↓
11	26.68	702	新女贞苷 ^[24]	C ₃₁ H ₄₂ O ₁₈	-	701.23[M-H] ⁻	151, 165, 193, 225, 369	135, 315, 469, 539, 701	+	-	↓	+	+	/
12	27.56	570	橄榄苦苷酸 ^[23]	C ₂₅ H ₃₀ O ₁₅	571.15[M+H] ⁺	569.15[M-H] ⁻ , 1139.31[2M-H] ⁻	91, 119, 137, 213	123, 151, 165, 177, 195, 209, 331	+	+	↓	+	-	↓
13	28.11	624	毛蕊花苷 ^[25]	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₅	625.20[M+H] ⁺	623.30[M-H] ⁻	165, 151, 369, 295, 193, 207	161, 461, 623	+	+	↓	+	+	/
14	29.88	686	特女贞苷 ^[23]	C ₃₁ H ₄₂ O ₁₇	-	685.23[M-H] ⁻ , 1371.48[2M-H] ⁻	165, 151, 225, 193, 369	89, 119, 299, 453	+	+	/	+	+	/
15	31.05	686	女贞次苷 ^[25]	C ₃₁ H ₄₂ O ₁₇	-	685.24[M-H] ⁻	151, 165, 225, 331, 345, 363	119, 179, 299, 453, 523, 685	+	+	/	+	+	/
16	31.45	686	异女贞苷 ^[5]	C ₃₁ H ₄₂ O ₁₇	687.24[M+H] ⁺	685.23[M-H] ⁻	151, 165, 193, 225, 355, 387	59, 89, 119, 223, 299, 453	+	+	/	+	+	/
17	31.69	554	女贞苷酸 ^[24]	C ₂₅ H ₃₀ O ₁₄	555.16[M+H] ⁺	553.15[M-H] ⁻ , 1107.32[2M-H] ⁻	121, 213	101, 151, 177, 209, 247	+	+	↓	+	-	↓
18	32.63	432	芹菜素-7-葡萄糖苷 ^[5]	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	-	431.10[M-H] ⁻	-	269.0489, 431.1054	-	-	/	+	-	↓
19	35.83	540	橄榄苦苷 ^[23]	C ₂₅ H ₃₂ O ₁₃	541.18[M+H] ⁺	539.18[M-H] ⁻ , 1079.37[2M-H] ⁻	119, 137, 151, 165	59, 89, 149, 307, 377, 539	+	-	↓	+	+	↓
20	39.30	584	Lucidumoside C ^[10]	C ₂₇ H ₃₆ O ₁₄	-	583.20[M-H] ⁻	-	89, 151, 223, 403, 537, 583	-	-	/	-	+	↑

转下页

接上页

21	43.32	520	6'-O-肉桂酰基-8-表-金吉苜蓿酸 ^[26]	C ₂₅ H ₂₈ O ₁₂	521.15[M+H] ⁺	519.15[M-H] ⁻ , 1039.32[2M-H] ⁻	103, 131	59, 147, 161, 183, 519	+	+	↓	+	-	↓
22	44.00	286	木犀草素 ^[27]	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	-	285.04[M-H] ⁻	-	107, 133, 175, 285	-	-	/	-	+	↑
23	50.70	270	芹菜素 ^[5]	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	271.05[M+H] ⁺	269.04[M-H] ⁻	119, 145, 153, 271	117, 149, 225, 227, 269	+	-	↓	+	+	↓
24	55.16	288	圣草素 ^[27]	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	-	287.22[M-H] ⁻	-	269, 287	-	+	↑	-	-	/
25	66.84	488	委陵菜酸 ^[5]	C ₃₀ H ₄₈ O ₅	-	487.34[M-H] ⁻ , 975.70[2M-H] ⁻	-	423, 425, 469, 487	+	+	/	+	+	/
26	68.56	634	3-O-顺式-香豆酰-委陵菜酸 ^[13]	C ₃₉ H ₅₄ O ₇	635.39[M+H] ⁺ , 1269.77[2M+H] ⁺	-	95, 119, 147, 165, 175, 187, 201	-	-	+	↑	+	-	↓
27	69.72	472	2α-羟基齐墩果酸 ^[5]	C ₃₀ H ₄₈ O ₄	-	471.35[M-H] ⁻ , 943.71[2M-H] ⁻	-	407, 409, 453, 471	-	-	/	-	+	↑
28	71.06	634	3-O-反式-香豆酰-委陵菜酸 ^[25]	C ₃₉ H ₅₄ O ₇	635.39[M+H] ⁺	633.38M-H] ⁻	119, 147, 165, 175, 187	145, 633	-	+	↑	-	+	↑
29	72.18	470	熊果酸甲酯 ^[26]	C ₃₁ H ₅₀ O ₃	471.33[M+H] ⁺ , 941.66[2M+H] ⁺	469.33[M-H] ⁻	425, 471	423, 469	-	+	↑	+	+	↑
30	72.71	472	19α-羟基熊果酸 ^[11]	C ₃₀ H ₄₈ O ₄	-	471.35[M-H] ⁻ , 943.72[2M-H] ⁻	-	471	-	+	↑	+	-	↓
31	73.36	472	2α-羟基熊果酸 ^[5]	C ₃₀ H ₄₈ O ₄	-	471.35[M-H] ⁻ , 943.72[2M-H] ⁻	-	471	-	-	/	+	-	↓
32	76.12	278	α-亚麻酸 ^[27]	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	279.16[M+H] ⁺	-	65, 93, 121, 149	-	-	+	↑	-	-	/
33	77.14	618	2α-羟基-3β-反式对羟基肉桂酰氧基齐墩果酸 ^[11]	C ₃₉ H ₅₄ O ₆	619.39[M+H] ⁺	617.39[M-H] ⁻ , 1235.79[2M-H] ⁻	147, 165, 409, 437	145, 617	+	+	↓	+	+	/
34	82.08	514	19-羟基-3-乙酰基-熊果酸 ^[11]	C ₃₂ H ₅₀ O ₅	-	513.36[M-H] ⁻ , 1027.73[2M-H] ⁻	-	495, 513	+	+	/	+	-	↓
35	82.13	302	槲皮素 ^[14]	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	-	301.18[M-H] ⁻	-	107, 135, 163, 175, 217, 301	-	-	/	-	+	↑
36	86.94	304	花旗松素 ^[14]	C ₁₅ H ₁₂ O ₇	-	303.20[M-H] ⁻ , 607.40[2M-H] ⁻	-	121, 149, 219, 275, 303	-	-	/	-	+	↑
37	94.12	280	亚油酸 ^[6] (异构)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	-	279.23[M-H] ⁻ , 559.48[2M-H] ⁻	-	279	-	-	/	-	+	↑

注：“+”代表含有该成分，“-”代表不含有该成分，“↑”代表该成分峰强度增强，“↓”代表该成分峰强度减弱，“/”代表无变化。

参考文献

- [1] 宋梦晗,张学兰,李慧芬,等.LC-TOF/MS 快速鉴定女贞子 4 种环烯醚萜苷类化合物模拟清蒸品的化学成分[J].中国实验方剂学杂志,2016,22(16):14-17
SONG Meng-han, ZHANG Xue-lan, LI Hui-fen, et al. Rapid identification of chemical components in *ligustru lucidi fructus* by simulation of its steamed products with four secoiridoid glycosides [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2016, 22(16): 14-17
- [2] 刘先芳,梁敬钰,孙建博,等.女贞子化学成分和药理活性研究进展[J].海峡药学,2018,30(1):1-8
LIU Xian-fang, LIANG Jing-yu, SUN Jian-bo, et al. Research progress of the fructus *ligustri lucidi* on the chemical compounds and pharmacological activity [J]. Strait Pharmaceutical Journal, 2018, 30(1): 1-8
- [3] 高赛,周欣,陈华国.女贞子化学成分及质量控制研究进展[J].中国中医药信息杂志,2018,25(12):133-136
GAO Sai, ZHOU Xin, CHEN Hua-guo. Research progress in chemical components and quality control of *ligustri lucidi fructus* [J]. Zhongguo Zhongyiyao Xinxizhi, 2018, 25(12): 133-136
- [4] 国家药典委员会.中华人民共和国药典一部[M].北京:中国医药科技出版社,2015:45-46
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of People's Republic of China [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2015: 45-46
- [5] 黄新苹,王武朝.中药女贞子的化学成分研究进展[J].国际药学研究杂志,2011,38(1):47-51
HUANG Xin-ping, WANG Wu-chao. Chemical constituents of *Ligustrum lucidum* fruits: research advances [J]. Journal of International Pharmaceutical Research, 2011,38(1):47-51
- [6] 刘亭亭,王萌.女贞子化学成分与药理作用研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2014,20(14):228-234
LIU Ting-ting, WANG Meng. Research progress of chemical composition and pharmacological effects of fructus *figustri lucidi* [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2014, 20(14): 228-234
- [7] 肖薇,黄健,陈志峰,等.不同炮制方法对女贞子化学成分的影响[J].中国中医药信息杂志,2015,22(7):82-85
XIAO Wei, HUANG Jian, CHEN Zhi-feng, et al. Effects of different methods of preparation on the contents of chemical components in *ligustri lucidi fructus* [J]. Chinese Journal of Traditional Chinese Medicine Information, 2015, 22(7): 82-85
- [8] 霍雨佳,岳琳,刘颖,等.酒制对女贞子饮片主要化学成分含量的影响[J].中国实验方剂学杂志,2018,24(1):26-30
HUO Yu-jia, YUE Lin, LIU Ying, et al. Effect of processing with wine on content of main chemical components in *ligustri lucidi fructus* decoction pieces [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2018, 24(1): 26-30
- [9] 杨光明,陈晓红,刘路,等.女贞子生品及炮制品的 HPLC 指纹图谱研究[J].中草药,2016,47(5):760-766
YANG Guang-ming, CHEN Xiao-hong, LIU Lu, et al. HPLC fingerprints of crude and processed *ligustri lucidi fructus* [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2016, 47(5): 760-766
- [10] 张学兰,宋梦晗,姜秋,等.女贞子炮制前后环烯醚萜苷类成分转化机制研究[J].辽宁中医杂志,2017,44(12):2602-2604
ZHANG Xue-lan, SONG Meng-han, JIANG Qiu, et al. Research on transformation mechanism of secoiridoid glycosides components in *Ligustrum lucidum* before and after processing [J]. Liaoning Journal of Traditional Chinese Medicine, 2017, 44(12): 2602-2604
- [11] 占方玲,张学兰,蒋海强,等.女贞子生制品化学成分的 HPLC-ESI/MS 分析[J].中成药,2013,35(12):2707-2710
ZHAN Fang-ling, ZHANG Xue-lan, JIANG Hai-qiang, et al. Assay of *Ligustrum lucidum* ait. with and without steaming with wine by HPLC-ESI/MS [J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2013, 35(12): 2707-2710
- [12] 程晓芳,何明芳,张颖,等.女贞子化学成分的研究[J].中国药科大学学报,2000,31(3):169-170
CHENG Xiao-fang, HE Ming-fang, ZHANG Ying, et al. Studies on constituents of fructus *ligustri lucidi* [J]. Journal of China Pharmaceutical University, 2000, 31(3): 169-170
- [13] 赵丽丽,冯毅凡.女贞子中三萜类和环烯醚萜类成分研究进展[J].广东药学院学报,2012,28(1):107-111
ZHAO Li-li, FENG Yi-fan. Advances in research on triterpenoids and iridoids of *ligustri lucidi fructus* [J]. Journal of Guangdong Pharmaceutical University, 2012, 28(1): 107-111
- [14] 张廷芳,段莹辉,屠凤娟,等.女贞子中一个新的裂环环烯醚萜苷类成分[J].中草药,2012,43(1):20-22
ZHANG Ting-fang, DUAN Ying-hui, TU Feng-juan, et al. A new secoiridoid glucoside in fruits of *Ligustrum lucidum* [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2012, 43(1): 20-22
- [15] He ZD, Dong H, Xu HX, et al. Secoiridoid constituents from the fruits of *Ligustrum lucidum* [J]. Phytochemistry, 2001,56(4): 327-330
- [16] 蒋叶娟,姚卫峰,张丽,等.女贞子化学成分的 UPLC-ESI-Q-

- TOF-MS 分析[J].中国中药杂志,2012,37(15): 2304-2308
- JIANG Ye-juan, YAO Wei-feng, ZHANG Li, et al. Analysis on chemical components of *Ligustrum lucidum* by ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization-quadrupole-time of flight-mass spectrometry [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2012, 37(15): 2304-2308
- [17] 黄晓君,殷志琦,叶文才,等.女贞子的化学成分研究[J].中国中药杂志,2010,35(7):861-864
- HUANG Xiao-jun, YIN Zhi-qi, YE Wen-cai, et al. Chemical constituents from fruits of *Ligustrum lucidum* [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2010, 35(7): 861-864
- [18] 张兴辉,石力夫.中药女贞子化学成分的研究[J].第二军医大学学报,2004,25(3):333
- ZHANG Xing-hui, SHI Li-fu. Studies on chemical constituents of fructus ligustri lucidi [J]. Academic Journal of Second Military Medical University, 2004, 25(3): 333
- [19] 吴茵,穆华,刘勇,等.UPLC-MS/MS 法同时测定玄麦甘桔颗粒中 8 种有效成分[J].中草药,2015,46(20):3034-3038
- WU Yin, MU Hua, LIU Yong, et al. Determination of eight active components in Xuanmai Ganjie granules by UPLC-MS/MS [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2015, 46(20): 3034-3038
- [20] 黄莉莉,李丽莉,罗轶,等.LC-MS/MS 法测定桑叶药材中 100 种农药残留量[J].中国药房,2016,27(15):2122-2126
- HUANG Li-li, LI Li-li, LUO Yi, et al. Determination of 100 pesticide residues in moras alba by LC-MS/MS [J]. China Pharmacy, 2016, 27(15): 2122-2126
- [21] 周建良,齐炼文,李萍.色谱指纹图谱在中药质量控制中的应用[J].色谱,2008,2(2):153-159
- ZHOU Jian-liang, QI Lian-wen, LI Ping. Quality control of Chinese herbal medicines with chromatographic fingerprints [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2008, 2(2): 153-159
- [22] 刘建新,张同宝.高效液相色谱法在中药指纹图谱中的研究与现状分析[J].华章,2011,35(1):366-367
- LIU Jian-xin, ZHANG Tong-bao. Study on HPLC in fingerprint of traditional Chinese medicine and analysis of its present situation [J]. Huazhang, 2011, 35(1): 366-367
- [23] 许浚,游飞祥,袁雪海,等.女贞子 HPLC 指纹图谱及多指标成分测定[J].中草药,2017,48(20):4198-4202
- XU Jun, YOU Fei-xiang, YUAN Xue-hai, et al. HPLC fingerprint and multi-component content determination of ligustri lucidi fructus [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2017, 48(20): 4198-4202
- [24] 张骁,束梅英.女贞子药理研究进展[N].中国医药报,2004.03.09
- ZHANG Xiao, SHU Mei-ying. Progress in pharmacological research of *Ligustrum lucidum* Ait. [N]. China medical news, 2004.03.09
- [25] 谭乐俊,王萌,任晓亮,等.基于 UPLC-Q/TOF-MS 的中药水蜜丸制剂二至丸多成分稳定性研究[J].中草药,2016,47(13): 2260-2268
- TAN Le-jun, WANG Meng, REN Xiao-liang, et al. Stability of multiple components in Er-Zhi-Wan (water honey pills) by UPLC-Q/TOF-MS [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2016, 47(13): 2260-2268
- [26] 徐小花,杨念云,钱士辉,等.女贞子黄酮类化合物的研究[J].中药材,2007,30(5):538
- XU Xiao-hua, YANG Nian-yun, QIAN Shi-hui, et al. Study on flavonoids in *Ligustrum lucidum* [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2007, 30(5): 538
- [27] 冯静,冯志毅,王君明,等.女贞子中三萜类化合物研究[J].中药材,2011,34(10):540-544
- FENG Jing, FENG Zhi-yi, WANG Jun-ming, et al. Study on the triterpenoids from the fruits of *Ligustrum lucidum* [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2011, 34(10): 540-544
- (上接第 57 页)
- [23] 周然,谢晶,李云飞,等.羧甲基壳聚糖涂膜保鲜冷藏上海蜜梨的抗软化机理[J].食品与生物技术学报,2012,31(1):90-95
- ZHOU Ran, XIE Jing, LI Yun-fei, et al. Preservation mechanism of carboxymethyl chitosan coating on pear firmness during cold storage [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2012, 31(1): 90-95
- [24] 班兆军,张晶琳,刘海东,等.1-MCP 结合硅窗 MAP 对新疆毛杏贮藏品质的影响[J].保鲜与加工,2018,18(3):1-7,14
- BAN Zhao-jun, ZHANG Jing-lin, LIU Hai-dong, et al. Effects of 1-MCP and MAP with silicone rubber film window on storage quality of Xinjiang apricot [J]. Storage and Process, 2018, 18(3): 1-7, 14
- [25] 王思梦,任艳芳,何俊瑜,等.壳聚糖单一及复合涂膜对葡萄保鲜效果的影响[J].中国农学通报,2010,26(5):46-50
- WANG Si-meng, REN Yan-fang, HE Jun-yu, et al. Effects of single and complex chitosan coating on grape preservative [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2010, 26(5): 46-50