

# UHPLC-QTOF-MSMS 比较两种不同基原火炭母的化学成分

吴尤娇<sup>1</sup>, 陈汀波<sup>1</sup>, 姬云青<sup>2</sup>, 程春松<sup>1,2</sup>, 张子凌<sup>2</sup>, 周 华<sup>1,2</sup>, 罗 培<sup>1,2</sup>, 张志锋<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>澳门科技大学中药质量研究国家重点实验室; <sup>2</sup>澳门科技大学中医药学院, 澳门特别行政区 519020

**摘要:**为评价不同基原火炭母药材的质量差异,本文采用超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用(UHPLC-QTOF-MSMS)技术研究火炭母原变种和硬毛火炭母(变种)的化学成分。结果表明:酚酸类、黄酮类成分是火炭母原变种及硬毛火炭母的主要成分;通过与标准品对照,没食子酸、绿原酸、鞣花酸和槲皮苷等4个成分被准确鉴定;其余21个峰通过一级质谱精确质荷比和二级质谱碎片、结合数据库匹配及参考文献等进行结构鉴定。这一分析方法快捷方便,可快速区别火炭母原变种和硬毛火炭母中的化学成分,为全面研究火炭母药材的质量标准和品质评价等提供科学依据。

**关键词:**火炭母;UHPLC-QTOF-MSMS;化学成分

中图分类号:R917; R284.1

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2019)4-0638-06

DOI:10.16333/j.1001-6880.2019.4.013

## Chemical comparison of two *Polygonum chinense* varieties by UHPLC-QTOF-MSMS

WU You-jiao<sup>1</sup>, CHEN Ting-bo<sup>1</sup>, JI Yun-qing<sup>2</sup>,  
CHENG Chun-song<sup>1,2</sup>, ZHANG Zi-ling<sup>2</sup>, ZHOU Hua<sup>1,2</sup>, LUO Pei<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhi-feng<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Quality Research in Chinese Medicine (Macau University of Science and Technology),  
Macau Special Administrative Region;

<sup>2</sup>Faculty of Chinese Medicine, Macau University of Science and Technology, Macau Special Administrative Region, Macau 519020, China

**Abstract:** In order to evaluate the quality in *Polygonum chinense* var. *chinense* and *Polygonum chinense* var. *hispidum* from different varieties, the ultra-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UHPLC-QTOF-MSMS) method was used to evaluate the difference of chemical constituents on *Polygonum chinense*. The results showed that polyphenols and flavonoids were the main components of both extracts, and four compounds were identified as gallic acid, chlorogenic, ellagic acid and quercitrin based on the reference standards, and 21 compounds were identified or tentatively characterized in *P. chinense* according to the accurate *m/z* value analysis of TOF-MS data, and QTOF-MSMS fragment analysis and spectral data from references. This method with the characteristics of fast, sensitivity and efficient, could provide reference for further study in *P. chinense*, as well as provide scientific basis for the quality standard research and quality assessment.

**Key words:** *Polygonum chinense*; UHPLC-QTOF-MSMS; chemical constituents

火炭母 *Polygonum chinense* L. 来源于蓼科 Polygonaceae 蓼属 *Polygonum*, 最早被记录在 1977 年版《中国药典》, 其来源为植物火炭母原变种 (*Polygonum chinense* L. var. *Chinense*) 及其变种硬毛火炭母 (*Polygonum chinense* L. var. *Hispidum*) 的干燥全草<sup>[1]</sup>。火炭母别名老鼠蔗、火炭藤、乌炭子等,

主要分布于广西、广东、福建、浙江、湖北及海南等地, 是岭南习用的一味中草药, 同时也是多种广东凉茶的主要成分之一<sup>[2]</sup>。其性寒、味微酸、涩, 具有清热祛湿、凉血解毒、活血通络、平肝明目等功效, 临主要用于治疗痢疾、皮炎湿疹、角膜云翳等病症。现代药理研究表明, 火炭母具有抗炎、镇痛、抗腹泻、抗肝癌、抗病毒、抗氧化、抑制中枢神经等作用<sup>[3]</sup>。火炭母主要含挥发油类、黄酮类、鞣质类、酚酸类等成分<sup>[2]</sup>。2004 年版的《广东省药材标准》以及 2017 年出版的《香港中药材标准》中, 均仅收载火炭母一

收稿日期:2018-07-12 接受日期:2018-08-29

基金项目:澳门科学技术发展基金(056/2016/A2)

\*通信作者 E-mail:zhangzhf99@gmail.com

种<sup>[4,5]</sup>。但据本项目调查,发现火炭母原变种与硬毛火炭母分布地区相同,有的甚至在同一地方两种混生,因而,在民间以及凉茶中,两种基原都不加区别的使用。但是目前尚未发现对二者的化学成分及品质进行比较研究。因此,本研究首次对火炭母的两个不同基原——火炭母原变种和硬毛火炭母变种,运用 UHPLC-QTOF-MSMS 对其化学成分进行比较研究,为二者是否可以等同入药提供科学依据,为药材标准的修订及品质评价提供参考资料。

## 1 仪器与试药

超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用仪(Agilent Technologies 6550 iFunnel Q-TOF LC/MS)、MassHunter 6.0 工作站;色谱柱为 Waters ACQUITY HSS-C<sub>18</sub> Column(1.8 μm, 2.1 × 100 mm);AU-Y220 电子天平(SHIMADZU, 日本);CP500HT 型超声波清洗器(Crest Ultrasonics, 美国);高速离心机(Eppendorf, 德国);乙腈、甲醇(Merck, 德国, HPLC 级);甲酸(Fluka, 瑞典, HPLC 级);Milli-Q 超纯水系统(Millipore, 美国)。

没食子酸对照品(批号 110831-171010)、绿原酸对照品(批号 110753-201716)、鞣花酸对照品(批号 111959-201602)和槲皮苷对照品(批号 111538-201606)均购自中国食品药品检定所。火炭母及硬毛火炭母样品分别于 2017 年 6 月采集于广西崇左、北海、钦州、柳州、广东茂名和清远等地,每个产地采集样品 5 份。经四川大学华西药学院生药教研室张浩教授鉴定:广西南宁、北海和钦州的样品为蓼科植

物火炭母原变种 *P. chinense* var. *chinense* 的干燥全草;广西柳州、广东茂名和清远的样品为其变种硬毛火炭母 *P. chinense* var. *hispidum* 的干燥全草。

## 2 实验方法

### 2.1 超高效液相色谱条件

色谱柱为 Waters Acuity HSS-C<sub>18</sub>(1.8 μm, 2.1 × 100 mm),以 0.2% 甲酸水溶液为流动相(A),乙腈为流动相(B),梯度洗脱为 0~7 min, 8%~27% B;7~10 min, 27%~27% B;10~12 min, 27%~65% B。流速 0.30 mL/min, 自动进样 5 μL, 柱温 30 °C。

### 2.2 质谱条件

电喷雾电离(ESI)离子源,负离子模式下采集数据,质量扫描范围  $m/z$  100~1 000,离子源参数毛细管电压为 3 200 V,锥孔电压 40 kV,离子源温度为 100 °C,脱溶剂气温度 350 °C,脱溶剂气( $N_2$ )体积流量 700 L/h,碰撞能量(CE)30~45 V。实验数据采用 MassHunter 6.0 软件处理。

### 2.3 对照品溶液的制备

精密称取没食子酸、绿原酸、鞣花酸、槲皮苷对照品适量,置于 10 mL 容量瓶中,以 60% 乙醇溶液溶解,样品溶液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后制成混合对照品储备液。

### 2.4 供试品溶液的制备

分别精密称取各产地火炭母原变种、硬毛火炭母粗粉各 0.25 g,置于 25 mL 容量瓶中,分别精密加入 60% 乙醇 10 mL 为提取溶剂,精密称定重量,超

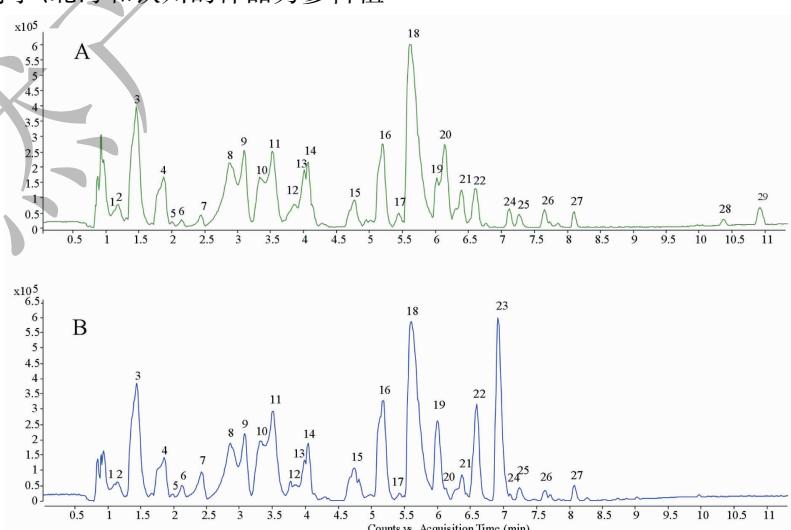


图 1 火炭母原变种(A)与硬毛火炭母(B)UHPLC-TOF-MSMS 总离子流色谱图

Fig. 1 *P. chinense* var. *chinense* (A) and *P. chinense* var. *hispidum* (B)

UHPLC-TOF-MSMS total ion chromatogram

声提取 30 min(100 W, 40 kHz), 温度 60 °C。放置至室温后, 精密称定重量, 以提取溶剂补足减失的重量, 经微孔滤膜 0.22 μm 过滤, 即得火炭母原变种、硬毛火炭母供试液。

### 3 实验结果

#### 3.1 火炭母原变种和硬毛火炭母总离子流图比较

UHPLC-MS 中质谱检测有正、负离子两种扫描模式, 火炭母原变种中以黄酮类、酚酸类为主要成分, 其在负离子模式下的质谱响应较好<sup>[6]</sup>, 故本实验选择负离子扫描模式, 质谱总离子流图(TIC)见图 1。硬毛火炭母的离子流图中, 在 6~7 min 出现

了 23 号峰, 而在火炭母原变种的离子流图中该保留时间并未出现化合物; 火炭母原变种的离子流图中, 在 10~12 min 出现了 28、29 号峰, 而在硬毛火炭母的离子流图中该保留时间未出现化合物。

#### 3.2 UHPLC-QTOF-MSMS 成分分析

采用 MassHunter 6.0 软件进行数据处理, 根据负离子模式下各化学成分的保留时间和质谱信息, 并结合提取离子流图及与对照品、相关文献数据对比进行化学成分确认, 鉴定或推断了 25 个化合物, 包括 17 个酚酸类、8 个黄酮类成分。结果见表 1。

表 1 火炭母原变种与硬毛火炭母 UHPLC-TOF-MSMS 色谱图中指认的色谱峰

Table 1 UHPLC-TOF-MSMS identified in the chromatogram of *P. chinense* var. *chinense* and *P. chinense* var. *hispidum*

峰号 NO.	保留时间 <i>t</i> <sub>R</sub> (min)	分子式 Formula	理论值 Calc. Mass ( <i>m/z</i> )	测定值 Measured mass ( <i>m/z</i> )	偏差 Error ppm	二级质谱 MS/MS data ( <i>m/z</i> )	化合物 Compound
1	1.16	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>11</sub>	355.030 7	355.031 2	-1.4	193, 163, 179, 133	诃子次酸 Chebulagic acid [7]
2	1.23	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	191.056 1	191.056 4	-1.5	130, 111, 123, 138, 162	柠檬酸 Citrate acid [8]
3	1.46	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	169.014 2	169.014 0	1.5	125	没食子酸 Gallic acid [7]
4	1.87	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	191.057 2	191.056 1	-5.7	101, 115, 162, 130	柠檬酸同分异构体 Lsomer of citrate acid [8] Somer of citrate acid [9]
5	1.96	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>9</sub>	371.134 8	371.134 0	2	209, 133, 103, 244	紫丁香苷 Syringin [9]
6	2.11			469.061 5		169, 125, 247, 219	Unknow
7	2.42	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	353.087 8	353.087 7	0.3	191, 135, 155	绿原酸同分异构体 Lsomer of chlorogenic acid [9]
8	2.8	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>13</sub>	453.067 5	453.068 0	-1.2	301, 274, 169, 273	7-OxO-1,3,5-cycloheptatriene-1,2,3,4,5,6-hexyl hexaacetate Isomer of 7-oxo-1,3,5-cycloheptatriene-1,2,3,4,5,6-hexyl hexaacetate
9	3.03	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>13</sub>	453.067 5	453.068 5	-2.3	301, 247, 273, 169, 217	
10	3.26	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	353.087 8	353.088 0	-0.5	191, 135, 155	绿原酸 Chlorogenic acid [9]
11	3.51	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	291.014 6	291.016 7	-7.1	247, 191, 219	短叶苏木酚酸 Brevifolin carboxylic acid [10]
12	3.75	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> O <sub>18</sub>	633.073 3	633.074 2	-1.3	481, 169, 125, 275, 381	柯里拉京同分异构体 Lsomer of corilagin [11]
13	3.98			951.077 2		301, 169, 465, 633	Unknow
14	4.06	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> O <sub>18</sub>	633.073 3	633.074 2	-1.4	481, 301, 169, 463	柯里拉京 Corilagin [11]
15	4.86			275.012 3		229, 257, 201	unknow
16	5.18	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> O <sub>16</sub>	623.161 8	623.164 0	-3.6	301, 175, 113	Rhamnatin-3-o-rutinoside [12]
17	5.42	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	477.093 3	477.093 8	-1.2	301, 151, 163, 249, 367	槲皮素-3-O-葡萄糖 醛酸苷同分异构体 Isomer of quercetin-3-O-glucuronide [7]
18	5.6	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	300.999 0	301.001 1	-7	145, 117, 173, 200, 101	鞣花酸 Ellagic acid [7]
19	5.99	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>13</sub>	477.067 5	477.066 6	1.8	301, 151, 179, 245, 328	槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷 Quercetin-3-O-glucuronide [7]
20	6.17	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>10</sub>	441.082 7	441.083 5	-1.7	289, 169, 125, 245	左旋表儿茶素-3-O-没食子酸酯 Epicatechin-3-O-gallate [13]
21	6.41			979.108 7		301, 169, 363, 933, 633	Unknow
22	6.6	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub>	319.045 9	319.047 5	-4.9	217, 245, 213	Dihydromyricelin [14]

续表1 (Continued Tab. 1)

峰号 NO.	保留时间 $t_R$ (min)	分子式 Formula	理论值 Calc. Mass ( $m/z$ )	测定值 Measured mass ( $m/z$ )	偏差 Error ppm	二级质谱 MS/MS data ( $m/z$ )	化合物 Compound
23	6.93	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.093 3	447.094 3	-1.8	300	<sup>a</sup> 槲皮苷 Quercitrin [15]
24	7.1	$C_{21}H_{18}O_{12}$	461.072 5	461.071 4	2.4	315, 273, 169, 125, 209	Scutellarin [16]
25	7.23	$C_{15}H_8O_8$	315.014 6	315.015 5	-2.7	299, 273, 243, 216, 188	3-O-甲基并没食子酸 3-O-Methylgallic acid [17]
26	7.64	$C_{15}H_8O_8$	315.014 6	315.016 0	-4.3	299, 273, 243, 216, 172	3-O-甲基并没食子酸同分异构体 Isomer Of 3-O-Methylgallic acid [17]
27	8.05	$C_{22}H_{18}O_{13}$	489.067 5	489.067 4	0.1	299, 271, 125, 169, 228	Enyssoside [18]
28	10.36	$C_{16}H_{10}O_8$	329.030 3	329.030 6	-0.9	298, 270, 314	<sup>b</sup> 3, 3'-二甲基鞣花酸 3, 3'-Dimethyl ellagic acid [7]
29	10.9	$C_{23}H_{20}O_{13}$	503.083 1	503.082 7	0.8	315	<sup>b</sup> 3-O-甲基鞣花酸4-O-a-L-吡喃鼠李糖苷 3-O-Methylellagic acid 4-O-a-L-rhamnopyranoside [19]

注:化合物3、10、18、23同时由对照品进行确认;<sup>a</sup>表示在火炭母原变种中未检测到;<sup>b</sup>表示在硬毛火炭母中未检测到。

NOTE: The compounds 3, 10, 18 and 23 were confirmed by chemical reference substances, <sup>a</sup>Indicates undetected in *P. chinense* var. *chinensis*, <sup>b</sup>Indicates undetected in *P. chinense* var. *hispidum*.

### 3.3 酚酸类化合物的鉴定<sup>[8-19]</sup>

酚酸类成分通过准分子离子峰丢失没食子酰基 $m/z$  152是其典型的质谱裂解规律,特征碎片离子 $m/z$  169可以作为推测酚酸类成分的依据。通过一级质谱发现,表1中含有较多 $m/z$  633、 $m/z$  453、 $m/z$  441、 $m/z$  191等分子离子峰,且部分大于 $m/z$  300的分子离子峰存在丢失没食子酰基 $m/z$  152的规律。以化合物20为例,Q-TOF/MS  $m/z$  441 [ $M-H$ ]<sup>-</sup>,在MS/MS图谱中存在 $m/z$  289 [ $M-H$ ]<sup>-</sup>的碎片离子峰,两者之间相差152,主要通过丢失没食子酰基团形成,根据碎片离子 $m/z$  289、 $m/z$  169、 $m/z$  125、 $m/z$  245推测该化合物为酚酸类成分左旋表儿茶素-3-O-没食子酸酯。结合参考文献,共鉴定出诃子次酸、柠檬酸、没食子酸、柠檬酸同分异构体、绿原酸同分异构体、7-oxo-1, 3, 5-cycloheptatriene-1, 2, 3, 4, 5, 6-hexyl hexaacetate、7-oxo-1, 3, 5-cycloheptatriene-1, 2, 3, 4, 5, 6-hexyl hexaacetate同分异构体、绿原酸、短叶苏木酚酸、柯里拉京同分异构体、柯里拉京、鞣花酸、左旋表儿茶素-3-O-没食子酸酯、3-O-甲基并没食子酸、3-O-甲基并没食子酸同分异构体、3, 3'-二甲基鞣花酸和3-O-甲基鞣花酸4-O-a-L-吡喃鼠李糖苷等17种酚酸类成分。

### 3.4 黄酮类化合物的鉴定

黄酮类成分中黄酮苷主要发生糖苷键的断裂,形成失去一个或多个糖的次级苷和苷元的碎片离子。黄酮苷含有的糖基主要是鼠李糖、半乳糖、葡萄糖和芸香糖,ESI负离子模式下主要产生丢失该糖基的[ $M-H-146$ ]<sup>-</sup>、[ $M-H-162$ ]<sup>-</sup>、[ $M-H-162$ ]<sup>-</sup>、[ $M-H-$

308]<sup>-</sup>碎片离子。黄酮苷元特征碎片离子 $m/z$  301、 $m/z$  151,也可以作为黄酮类化合物鉴定的有利证据。以化合物24为例,Q-TOF/MS  $m/z$  461.071 4 [ $M-H$ ]<sup>-</sup>,产生脱去鼠李糖糖基的碎片离子[ $M-H-146$ ]<sup>-</sup>,得到二级碎片离子 $m/z$  315,推测其为scutellarin。化合物19的Q-TOF/MS  $m/z$  477.066 6 [ $M-H$ ]<sup>-</sup>,丢失1个葡萄糖醛酸[ $M-H-176$ ]<sup>-</sup>,得到二级碎片离子 $m/z$  301 [ $M-H-C_6H_{12}O_5$ ]<sup>-</sup>,根据碎片离子 $m/z$  179、 $m/z$  151推测 $m/z$  301为槲皮素母核,推测该化合物为槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷。结合文献,共鉴定出紫丁香苷、rhamnazin-3-O-rutinoside、槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷、槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷同分异构体、dihydromyricelin、槲皮苷、scutellarin和enyssoside等8种黄酮类成分。

### 3.5 通过对照品验证化合物

根据文献报道的酚酸类和黄酮类成分的裂解规律,对本实验的化学成分质谱裂解规律进行分析,提高鉴定的可信度,并根据对照品的保留时间、分子量和裂解碎片比对,鉴定出4个化合物,分别是化合物3(没食子酸)、10(绿原酸)、18(鞣花酸)和23(槲皮苷)。

### 3.6 化学成分的相对含量变化

本实验通过提取各主要成分对应的峰面积代表其相对含量,以18号化合物为参照,得到各样品中同一化合物的相对峰面积的平均值,比较各化学成分在火炭母原变种与硬毛火炭母的相对含量变化,见图2。由图2可知,火炭母原变种和硬毛火炭母样品中有26个共有化学成分,其共有成分在量上存

在明显的差异。

酚酸类化合物是两种火炭母中含量较高的成分,其中化合物 **18**、**3** 和 **11** 的相对峰面积较高,说明其是火炭母中重要的酚酸类物质。化合物 **11**、**2** 和 **4** 在硬毛火炭母中的含量明显高于火炭母原变种,而化合物 **20** 在火炭母原变种中的含量明显高于硬毛火炭母。

黄酮类成分含量较高的化合物 **16**、**17**、**19**、**22** 和 **23**,在硬毛火炭母中的含量明显高于火炭母原变种。

差异化学成分有 3 个,分别是化合物 **23**、**28** 和 **29**。其中化合物 **23** 只在硬毛火炭母中存在、且含量较大;火炭母原变种中含有在硬毛火炭母中未检测到的酚酸类成分化合物 **28**、**29**。

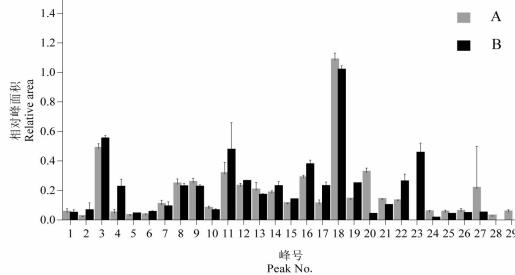


图2 火炭母原变种与硬毛火炭母化学成分相对峰面积比较

Fig. 2 The comparison of relative area of chromatography peaks of *P. chinense* var. *chinense* and *P. chinense* var. *hispidum*

注:A:火炭母原变种;B:硬毛火炭母。

Note: A: *P. chinense* var. *chinense*;

B: *P. chinense* var. *hispidum*.

#### 4 讨论

根据负离子模式一级质谱相对分子质量,二级质谱的裂解信息,结合数据库搜索及已报道文献,对 25 个化合物进行分析,推断出其可能的成分。结果显示,火炭母原变种及硬毛火炭母主要含酚酸类、黄酮类等成分,具有多羟基结构、成分较复杂的特点。利用与对照品比对鉴定出没食子酸、绿原酸、鞣花酸和槲皮苷等 4 个化合物,实验表明,UHPLC-QTOF-MSMS 技术具有快速、精确、灵敏度高等优点,能有效地分析火炭母的成分及主要色谱峰的化学结构,为控制火炭母药材的质量提供依据。

火炭母原变种和硬毛火炭母中各化学成分的含量存在明显差异,其中酚酸类成分在两种火炭母中的含量均较高、硬毛火炭母中黄酮类成分的含量明显高于火炭母原变种。两种火炭母最显著的差异性物质槲皮苷只存在于硬毛火炭母中,且含量较高,因

此槲皮苷可作为区别火炭母原变种及硬毛火炭母药材的重要参考标准。槲皮苷是一种黄酮类化合物,具有一定的抗炎、抗动脉粥样硬化、清除多种活性氧自由基、抗病毒、止血等药理活性<sup>[20]</sup>。因而,槲皮苷的有无是否会导致药理活性的差异尚不得之。本实验可为深入研究两种不同基原火炭母药理活性及临床疗效提供基础资料,为扩大药源、更加全面研究火炭母药材的质量标准和品质评价提供科学依据。

#### 参考文献

- Zhang HD. Flora Reipublicae Popularis Sinicae (中国植物志)[M]. Beijing: Science Press, 1998.
- Ren HC, Wan DR, Gu J, et al. Chemical constituents from *Polygonum chinensis* L. [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2012, 24:1387-1389 + 1411.
- Cai JJ, Zeng CY, Mei QX. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of *Polygonum chinensis* L. [J]. Asia-Pac Trad Med (亚太传统医药), 2014, 10 (24): 32.
- Guangdong Food And Drug Administration. Guangdong traditional Chinese medicine standards; Vol 1(广东省中药药材标准:第1册)[M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 2004.
- Department of Health, the government of the Hongkong special administrative region, The People's Republic of China. Hongkong Chinese materia medica standards: Vol 7(香港中药品种标准:第7册)[S]. Hongkong, 2017.
- He Y, Yu SS, Dai YF, et al. Study on ginsenosides in white ginseng and Dali ginseng by RRLC-Q-TOFMS/MS [J]. J Chin Mass Spectr Soc(质谱学报), 2014, 35:311-316.
- Yang LM, Yang LJ, Jia P, et al. HPLC-Q-TOF-MS/MS-based analysis of chemical constituents in *Chocerospodiatis fructus* [J]. Acad J Second Mil Med Univ(第二军医大学学报), 2016, 37:159-166.
- Pedro M, Luca C, Chiara D, et al. Rapid and comprehensive evaluation of (Poly) phenolic compounds in pomegranate (*Punica granatum* L.) juice by UHPLC-MsN [J]. Molecules, 2012, 17:14821-14840.
- Yan Y, Zhao H, Zou LS, et al. Difference of chemical constituents in *Eucommiae cortex* from different habitats by LC-QT-OF MS/MS[J]. Chin J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2017, 42:2730-2737.
- Wang YQ, Si JY, Liu XM, et al. Isolation, identification and quantitative determination of elagic acid and brevifolin carboxylic acid in *duchesnea indica* by RP-HPLC[J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2008, 20:667-671.

(下转第 626 页)