

液相色谱-串联质谱分离鉴定树莓叶中黄酮类化合物

叶晓珂, 秦 沛, 李 伟, 郭 璐, 唐伟伟, 王 硕

(天津科技大学食品工程与生物技术学院, 食品营养与安全省部共建教育部重点实验室, 天津 300457)

摘要: 树莓叶作为一种新的黄酮资源, 为了分析鉴定其黄酮类化合物的结构, 采用高效液相色谱-二极管阵列-离子阱多级质谱(HPLC-PDA-MSⁿ)联用技术分离鉴定树莓叶乙醇提取物中的黄酮类化合物。通过离子阱多级质谱提供的准分子离子峰和多级碎片离子信息, 分析得到了黄酮类化合物的相对分子质量、黄酮糖苷的组成结构、黄酮糖苷中糖的类型和多糖链的连接次序等。结合液相色谱相对保留时间、标准品和相关文献对照, 对树莓叶乙醇提取物中的 15 个黄酮类化合物的可能结构进行推断。结果表明, 树莓叶中有 8 个槲皮素衍生化的黄酮化合物和 7 个山奈酚衍生化的黄酮化合物, 这与树莓中主要含有槲皮素和山奈酚衍生化的黄酮化合物报道一致。

关键词: 树莓叶; 黄酮类化合物; 分离鉴定; 液相色谱-质谱法(HPLC-MSⁿ); 离子阱

中图分类号: O 657. 63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2011)05-0271-07

Separation and Identification of Flavonoids of Leaves of *Rubus idaeus* by High Performance Liquid Chromatography Electrospray Ionization Multi-Stage Tandem Mass Spectrometry

YE Xiao-ke, QIN Pei, LI Wei, GUO Lu, TANG Wei-wei, WANG Shuo

(Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Ministry of Education,

Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457)

Abstract: To analysis and determinate the construction of flavonoids in the leaves of raspberry as a new flavonoids resource, the utility of high performance liquid chromatograph in combined with photodiode array detection and mass spectrometer technology (HPLC-PDA-MSⁿ) was successfully applied to simultaneous separate and determinate 15 flavonoides in ethanol extracts of leaves of *Rubus idaeus*. It was analyzed that constructions of flavonoid aglycones, the types of glycogen, sequences of polysaccharide using the information of molecular weight and ion fragmentations of MSⁿ provided by ion trap. In addition to liquid chromatography retention time, standard materials and published reports, the possible construction of 15 flavonoids in ethanol extracts was inferred. The result shows that it contains 8 quercetin derivatives and 7 kaempferol derivatives, which was corresponded with the pub-

收稿日期: 2011-01-15; 修回日期: 2011-06-14

作者简介: 叶晓珂(1986~), 女(汉族), 河南漯河人, 硕士研究生, 食品科学专业。E-mail: yexiaoke1986@sina.com

通信作者: 王 硕(1969~), 男(汉族), 天津人, 博士生导师, 从事食品营养与安全研究。E-mail: s. wang@tust.edu.cn

lished reports.

Key words: leaves of *Rubus idaeus*; flavonoids; separation and determination; HPLC-MSⁿ; ion trap

树莓(*Rubus idaeus*)是蔷薇科悬钩子属多年生落叶小灌木植物,又名山莓、三叶泡、覆盆子、托盘、马林、梅子、插田泡等,我国野生树莓资源非常丰富。近年来,树莓果作为一种新型的果品加工类型和其独特的保健作用^[1],引起了国内外广泛的研究。树莓全株都含有黄酮类化合物,尤以树莓叶中黄酮成分最为丰富。张敏^[2]测得山莓叶中总黄酮含量为 1.18 mg/g。Venskutonis 等^[3]在树莓叶的乙醇提取物中鉴定出槲皮素-3-O-葡萄糖苷,槲皮素-3- β -葡萄糖醛酸苷,芦丁。Lee 等^[4]从悬钩子植物 *Rhodiola sachalinensis* A. Bor 中分离出山奈酚。国外学者对该属植物的黄酮类成分进行研究,并对其中 6 个黄酮化合物的结构进行了鉴定^[5]。国内学者^[6-8]从本属植物中分离出儿茶素、山萘素苷、异鼠李素等黄酮类化合物。

目前,随着电喷雾离子(ESI)软电离技术的迅速发展,高效液相色谱-质谱(HPLC/MS)联用技术已成为分析天然产物复杂体系中微量化学成分强有力的工具。利用质谱这个具有高灵敏度的广谱检测器,不仅可以获得物质的相对分子质量,而且还可以利用碎片离子获得一些结构信息,尤其是借助多级串联质谱(MS/MS)可获得更为详细而系统的结构信息,从而实现黄酮等天然产物的在线结构鉴定^[9-11]。袁帅等^[12]利用 HPLC-ESI-MS/MS 技术识别了蓝莓提取物中的黄酮醇类化合物。Colombo 等^[13]利用 LC/MS 技术研究了甘蔗渣和甘蔗叶中的黄酮类化合物,共鉴定出 7 种化合物。

本工作利用高效液相色谱-二极管阵列-离子阱多级质谱(HPLC-PDA-MSⁿ)联用技术分析鉴定树莓叶乙醇提取物中的黄酮类化合物,为树莓叶中功能性活性成分的鉴定和研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

LCQ 液相色谱-质谱联用仪:美国 Finnigan 公司产品,配有 Suveyor 二极管阵列(PDA)检测器、电喷雾离子源(ESI)、LCQ 离子阱(ion trap)

及 Xcalibur1.4 数据处理系统;Hypersil GOLD 色谱柱(100 mm $\times$ 2.1 mm $\times$ 3 μ m);美国 Thermo 公司产品;Centrifuge 5804R 台式冷冻离心机;德国 Eppendorf 公司产品;Millipore 超纯水系统;美国 Millipore 公司产品;VGT-1730QT 超声波清洗仪;美瑞泰克公司产品。

1.2 材料与试剂

树莓叶于 10 月份采摘于北京延庆树莓种植园。

乙腈、甲醇(色谱纯):美国 Merck 公司产品;无水乙醇、乙酸、石油醚(分析纯):天津市化学试剂一厂公司产品;水为经 Millipore 超纯水系统处理过的超纯水。

1.3 样品处理方法

准确称取 0.500 0 g 树莓叶片粉末,加入 10 mL V(乙醇):V(水)=75:10 的溶液,65 $^{\circ}$ C 超声波中提取 1 h,在 4 $^{\circ}$ C 下,4 500 r/min 离心分离 20 min,重复提取 2 次,收集滤液,备用。提取液用 20 mL 石油醚反复萃取,除色素。取 2.5 mL 提取液,置于 25 mL 容量瓶中,甲醇定容,稀释 10 倍。取 1 mL 上述溶液,经 0.22 μ m 微孔有机滤膜过滤后进样。

1.4 实验条件

1.4.1 色谱条件 Hypersil GOLD 色谱柱(100 mm $\times$ 2.1 mm $\times$ 3 μ m);柱温:30 $^{\circ}$ C;流动相:乙腈(A)和含 0.1% 乙酸的水(pH 3.2)(B);梯度洗脱:0~5 min 15%~30% A,5~10 min 30%~35% A,10~15 min 35%~45% A,15~20 min 45%~50% A,20~25 min 50%~15% A,25~35 min 15% A;流速:0.2 mL/min;自动进样器进样量:10 μ L;二极管阵列检测器(PDA)全扫描波长:230~400 nm。

1.4.2 质谱条件 电喷雾(ESI)离子源;毛细管温度 275 $^{\circ}$ C;电喷雾电压 4.5 kV;鞘气流速 9 L/min;辅助气流速 1.5 L/min;扫描方式:负离子模式下全扫描;质量扫描范围: m/z 100~700;离子阱多级串联质谱,选取各组分母离子(precursor ion),多级质谱分析采用 50% 的碰撞归一化能量。

2 结果与讨论

标准品山奈酚的相对分子质量为 286,在负离子扫描模式下很容易丢失一个 H,得到 m/z 285 的准分子离子峰 $[M-H]^-$,示于图 1a,在 MS^2 中,准分子离子峰 $[M-H]^-$ 285 失去一个中性小分子 CO $[M-28-H]^-$,得到 m/z 257 的碎片离子;再失去一个中性小分子 CH_2 $[M-28-14-H]^-$,得到 m/z 243 的碎片离子,若是失去一个中性小分子 CO_2 $[M-28-44-H]^-$,形成 m/z 213 的碎片离子,示于图 1b。

标准品槲皮素的相对分子质量为 302,在负离子扫描模式下很容易丢失一个 H,得到 m/z 301 的准分子离子峰 $[M-H]^-$,示于图 2a,在 MS^2 中,准分子离子峰 $[M-H]^-$ 301 的 C 环发生逆-狄尔斯-阿尔德(RDA)裂解,易产生 $A^{i,j}$ 和 $B^{i,j}$ 离子,1/3 两个化学键发生断裂,产生 $A^{1,3}$ 或者 $B^{1,3}$ 离子,其中 $A^{1,3}$ m/z 151;0/4 两个化学键发生断裂,产生 $[B^{0,4}+H]^-$ m/z 179 的碎片

离子,示于图 2b,其断裂方式示于图 3。

对树莓叶乙醇提取物在上述实验条件下进行分析,共发现 15 种黄酮类化合物,其提取质谱总离子流图(EIC),示于图 4。

把这 15 种物质作为母离子,碰撞归一化能量为 50%,进行二级、三级、四级串联质谱分析,得到多级质谱碎片信息,列于表 1。通过对 15 种物质的多级质谱碎片信息分析,可以推测出这些物质是由槲皮素和山奈酚衍生化的黄酮糖苷类化合物。

2、3、4、5、6、8、14 号物质的 MS^3 碎片和 7 号物质的 MS^4 碎片 151,179 刚好与标准品槲皮素的特征碎片离子相同,表明 2、3、4、5、6、7、8、14 号物质是槲皮素衍生化的黄酮糖苷;1、9、10、12、13、15 号物质的 MS^3 碎片和 11 号物质的 MS^4 碎片刚好与标准品山奈酚的特征碎片离子相同,表明 1、9、10、11、12、13、15 号物质是山奈酚衍生化的黄酮糖苷。

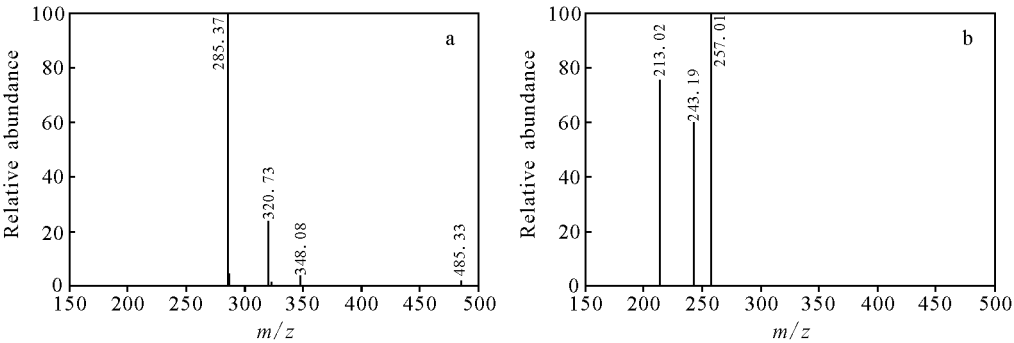


图 1 山奈酚标准品在负离子扫描模式下的电喷雾质谱图(a)及其二级质谱图(b)
Fig. 1 ESI-MS spectrum of standard kaempfeol(a) and its MS^2 spectrum(b) in negative ion mode

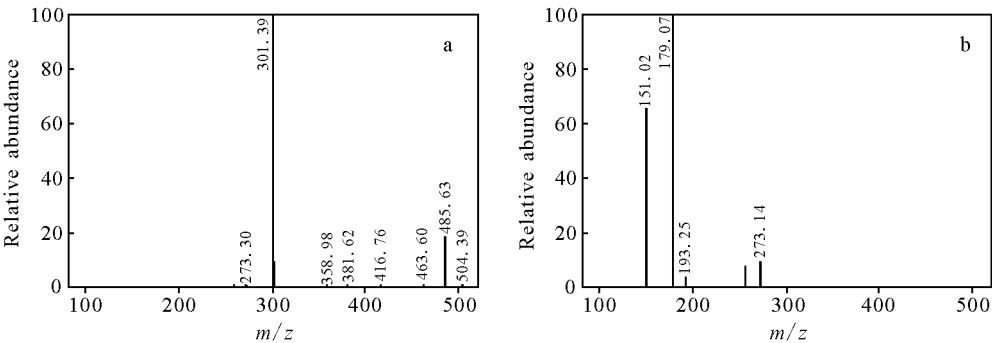


图 2 槲皮素标准品在负离子扫描模式下的电喷雾质谱图(a)及其二级质谱图(b)
Fig. 2 ESI-MS spectrum of standard quercetin(a) and its MS^2 spectrum(b) in negative ion mode

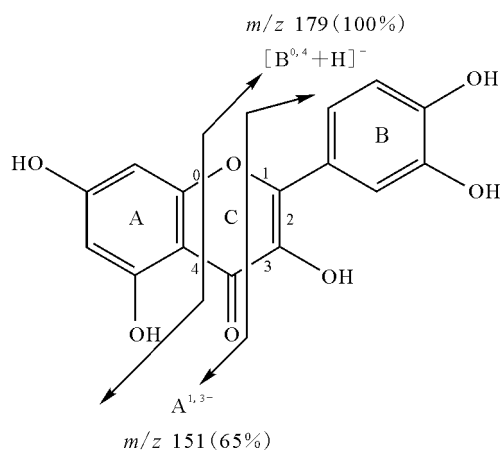


图 3 槲皮素断裂方式

Fig. 3 Fragmentation of quercetin

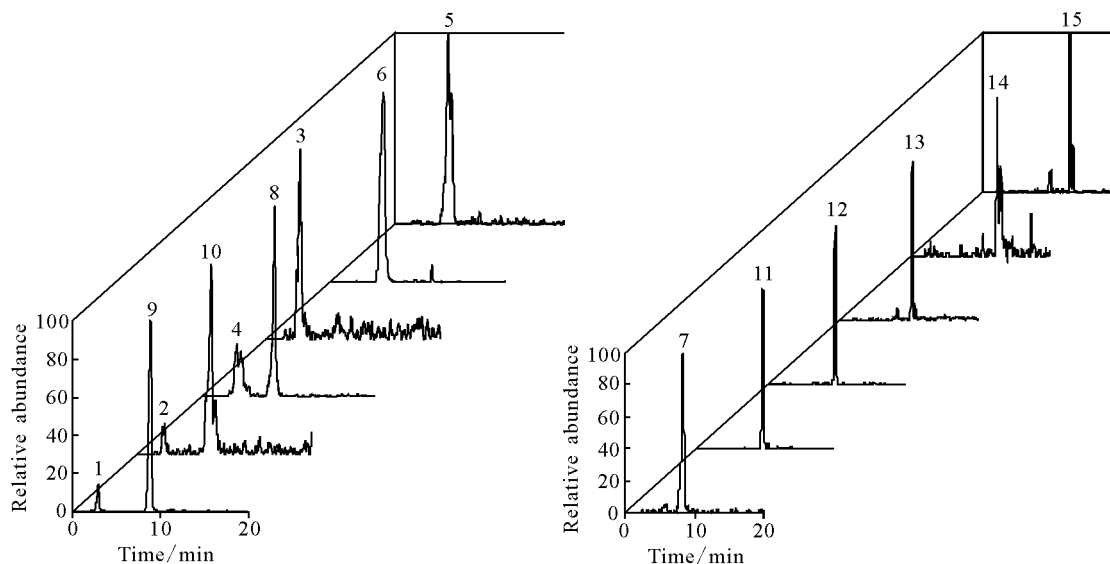


图 4 树莓叶中 15 种黄酮化合物的提取离子流图

Fig. 4 Extracted ion chromatograms(EIC) of 15 components of flavonoids in leaves of *Rubus idaeus*

1、9 号峰, m/z 都为 461, 即 $[M-H]^-$ 为 461, 在 1 号峰的 MS^2 中, 产生 m/z 285 的二级碎片离子, 即 $[M-H-176]^-$, 失去一个葡萄糖醛酸残基; 在 MS^3 中, m/z 285 的二级碎片离子产生 m/z 257 的三级碎片离子, 这与标准品山奈酚的碎片离子相同, 因此可以推断 1、9 号峰为山奈酚衍生化的黄酮糖苷。Ryan 等^[15]报道在树莓中发现山奈酚-3- β -葡萄糖醛酸(kaempferol-3- β -glucuronide), 因此 1、9 号峰推测为山奈酚-3- β -葡萄糖醛酸糖苷, 可能由于两者单糖残基的空间位置不同, 两者的液相色谱相对保留时间不同, 因此两者为同分异构体, 化学式为

$C_{21}H_{18}O_{12}$, 相对分子质量为 462。

2、10 号峰, m/z 都为 447, 即 $[M-H]^-$ 为 447, 根据一级质谱很难进行区别, 但在 MS^2 中, 2 号峰产生 m/z 301 的二级碎片离子, 即 $[M-H-146]^-$, 失去一个鼠李糖残基; 10 号峰产生 m/z 285 的二级碎片离子, 即 $[M-H-162]^-$, 失去一个葡萄糖残基。在 MS^3 中, 2 号峰的二级碎片离子 m/z 301 产生 m/z 151, 179 的三级碎片离子, 这与标准品槲皮素的碎片离子相同; 10 号峰的二级碎片离子 m/z 285 产生 m/z 257 的三级碎片离子, 这与标准品山奈酚的碎片离子相同, 因此, 2、10 号峰分别为槲皮素和山奈酚的

衍生化黄酮类糖苷。根据 2 号峰失去一个脱氧己糖残基^[16]即鼠李糖残基,产生 m/z 301 的二级碎片离子,推测 2 号峰为槲皮素-3-*O*-鼠李糖苷(querctetin-3-*O*-rhamnoside);根据 10 号峰失去一个葡萄糖残基,产生 m/z 285 的二级碎片离子,推测为山奈酚-3-*O*- β -吡喃葡萄糖苷(kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside)^[17]。因此,2、10 号峰化学式为 $C_{21}H_{20}O_{11}$,相对分子质量为 448。

3、7 号峰, m/z 为 609,即 $[M-H]^-$ 为 609,3 号峰在 MS^2 中,产生 m/z 301 的碎片离子,即 $[M-H-308]^-$,失去一个芸香糖残基;7 号峰在 MS^2 中,产生 m/z 447 的二级碎片离子,即 $[M-H-162]^-$,在 MS^3 中,产生 m/z 301 的三级碎片离子,即 $[M-H-162-146]^-$ 。根据两者的碎片信息可知,3 号峰直接产生 m/z 301 的二级碎片离子,没有出现任何中间碎片离子;7 号峰的三级碎片离子也为 m/z 301 的离子,但 7 号峰出现了中间碎片离子,即 m/z 447 的二级碎片离子。3 号峰的这种没有出现中间碎片离子的断裂为芸香糖苷特有的断裂方式,因此,3 号峰推断为槲皮素-3-*O*-芸香糖苷(querctetin-3-*O*-rutinoside),也即芦丁(rutin),是一种广泛存在

于植物中黄酮类化合物。根据 7 号峰的二级、三级碎片信息,推测为槲皮素-3-*O*-葡萄糖-鼠李糖苷(querctetin-3-*O*-glucosylrhamnoside)。两者的化学式为 $C_{27}H_{30}O_{16}$,相对分子质量为 610。

4、8 号峰, m/z 都为 433,即 $[M-H]^-$ 为 433,在 MS^2 中,产生 m/z 301 的碎片离子,即 $[M-H-132]^-$,失去一个阿拉伯糖残基或者木糖残基。Wang 等^[18]报道在该属植物 *Rubus pungens* 中发现槲皮素-3-*O*- α -阿拉伯糖苷(querctetin-3-*O*- α -arabinopyranoside)。因此,4、8 号峰推测为槲皮素-3-*O*- α -阿拉伯糖苷,可能由于两者单糖残基的空间位置不同,两者在液相色谱柱的流出时间不同,因此推测两者为同分异构体,化学式为 $C_{20}H_{18}O_{11}$,相对分子质量为 434。

5 号峰, m/z 为 463,即 $[M-H]^-$ 为 463,在 MS^2 中,产生 m/z 为 301 的碎片离子,即 $[M-H-162]^-$,失去一个葡萄糖基或者半乳糖基。Gudej 等^[19]报道在树莓叶中发现有槲皮素-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(querctetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside),在同属植物 *Rubus coreanum* 中也发现有此类物质。因此 5 号峰为槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷,化学式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$,相对分子质量为 464。

表 1 树莓叶乙醇粗提取物中黄酮类化合物保留时间、多级质谱特征离子碎片
Table 1 Retention time and fragments ions of flavonoids in leaves of *Rubus idaeus*

峰号	保留时间 t_R /min	$MS/(m/z)$	$MS^2/(m/z)$	$MS^3/(m/z)$	$MS^4/(m/z)$
1	2.91	461 $[M-H]^-$	285 $[M-H-176]^-$	257	—
2	3.16	447 $[M-H]^-$	301 $[M-H-146]^-$	151,179	—
3	3.99	609 $[M-H]^-$	301 $[M-H-308]^-$	151,179	—
4	4.76	433 $[M-H]^-$	301 $[M-H-132]^-$	151,179	—
5	6.04	463 $[M-H]^-$	301 $[M-H-162]^-$	151,179	—
6	6.15	477 $[M-H]^-$	301 $[M-H-176]^-$	151,179	—
7	8.35	609 $[M-H]^-$	463 $[M-H-146]^-$	301 $[M-H-146-162]^-$	151,179
8	8.41	433 $[M-H]^-$	301 $[M-H-132]^-$	151,179	—
9	8.49	461 $[M-H]^-$	285 $[M-H-176]^-$	257	—
10	8.84	447 $[M-H]^-$	285 $[M-H-162]^-$	257	—
11	9.70	593 $[M-H]^-$	447 $[M-H-146]^-$	285 $[M-H-146-162]^-$	257
12	9.78	417 $[M-H]^-$	285 $[M-H-132]^-$	257	—
13	11.68	469 $[M-H]^-$	285 $[M-H-184]^-$	257	—
14	12.40	517 $[M-H]^-$	301 $[M-H-216]^-$	151,179	—
15	12.53	593 $[M-H]^-$	285 $[M-H-308]^-$	257	—

6 号峰, m/z 为 477, 即 $[M-H]^-$ 为 477, 在 MS^2 中, 产生 m/z 301 的碎片离子, 即 $[M-H-176]^-$, 失去一个葡萄糖醛酸残基。Lee 等^[20]报道在同属植物 *Rubus coreanum* 中发现槲皮素-3- β -葡萄糖醛酸(queracetin-3- β -glucuronide)。因此 6 号峰为槲皮素-3- β -葡萄糖醛酸糖苷, 化学式为 $C_{21}H_{18}O_{13}$, 相对分子质量为 478。

11、15 号峰, m/z 为 593, 即 $[M-H]^-$ 为 593, 11 号峰在 MS^2 中, 产生 m/z 477 的二级碎片离子, 即 $[M-H-146]^-$, 失去一个鼠李糖残基。在 MS^3 中, m/z 477 产生 m/z 285 的三级碎片离子, 即 $[M-H-146-162]^-$, 失一个葡萄糖残基。然而, 15 号峰在 MS^2 中, 直接产生 m/z 285 的碎片离子, 即 $[M-H-308]^-$, 失去一个芸香糖残基。根据对 3、7 号峰的碎片断裂机理的讨论, 可以推断 11 号峰为山奈酚-3- O -葡萄糖-鼠李糖苷(kaempferol-3- O -glucosylrhamnoside), 15 号峰为山奈酚-3- O -芸香糖苷(kaempferol-3- O -rutinoside)。两者的化学式为 $C_{26}H_{28}O_{15}$, 相对分子质量为 594。

12 号峰, m/z 为 417, 即 $[M-H]^-$ 为 417,

在 MS^2 中, 产生 m/z 285 的碎片离子, 即 $[M-H-132]^-$, 失去一个阿拉伯糖残基或者木糖残基。Wang 等^[18]报道在同属植物树莓 *Rubus pungens* 中发现有山奈酚-3- O - α -L-阿拉伯糖苷(kaempferol-3- O - α -L-arabinopyranoside)。因此 12 号峰推测为山奈酚-3- O -阿拉伯糖苷(kaempferol-3- O -arabinopyranoside), 化学式为 $C_{19}H_{16}O_{10}$, 相对分子质量为 418。

13 号峰, m/z 为 469, 即 $[M-H]^-$ 为 469, 在 MS^2 中, 产生 m/z 285 的碎片离子, 且 m/z 285 的碎片离子为 267、225, 因此可以确定 13 号峰是含有山奈酚的黄酮糖苷, 相对分子质量为 470。

14 号峰, m/z 为 517, 即 $[M-H]^-$ 为 517, 在 MS^2 中, 产生 m/z 301 的碎片离子, 即 $[M-H-216]^-$, 失去一个中性碎片, 且 m/z 301 的碎片离子为 179、151, 因此可以确定 14 号峰是含有槲皮素的黄酮糖苷, 相对分子质量为 518。

树莓叶乙醇提取物中黄酮类化合物结构的推断列于表 2。

表 2 树莓叶乙醇提取物中黄酮类化合物结构推断

Table 2 Constructions of flavonids in ethanol extracts of leaves of *Rubus idaeus*

峰号	保留时间/min	$[M-H]^-$	相对分子质量	化学式	可能的化合物名称
1	2.91	461	462	$C_{21}H_{18}O_{12}$	山奈酚-3- O - β -葡萄糖醛酸糖苷
2	3.16	447	448	$C_{21}H_{20}O_{11}$	槲皮素-3- O -鼠李糖苷
3	3.99	609	610	$C_{27}H_{30}O_{16}$	槲皮素-3- O -芸香糖苷
4	4.76	433	434	$C_{20}H_{18}O_{11}$	槲皮素-3- O - α -阿拉伯糖苷
5	6.04	463	464	$C_{21}H_{20}O_{12}$	槲皮素-3- O - β -D-葡萄糖苷
6	6.15	477	478	$C_{21}H_{18}O_{13}$	槲皮素-3- β -葡萄糖醛酸糖苷
7	8.35	609	609	$C_{27}H_{30}O_{16}$	槲皮素-3- O -葡萄糖-鼠李糖苷
8	8.41	433	434	$C_{20}H_{18}O_{11}$	槲皮素-3- O - α -阿拉伯糖苷
9	8.49	461	462	$C_{21}H_{18}O_{12}$	山奈酚-3- O - β -葡萄糖醛酸糖苷
10	8.84	447	448	$C_{21}H_{20}O_{11}$	山奈酚-3- O -D-吡喃葡萄糖苷
11	9.70	591	592	$C_{26}H_{26}O_{15}$	山奈酚-3- O -葡萄糖-鼠李糖苷
12	9.78	417	418	$C_{19}H_{16}O_{10}$	山奈酚-阿拉伯糖苷
13	11.68	469	470	—	—
14	12.40	517	518	—	—
15	12.53	591	592	$C_{26}H_{26}O_{15}$	山奈酚-3- O -芸香糖苷

注:—表示未知

3 结论

通过对树莓叶乙醇提取物 HPLC-PDA- MS^n 分析, 检测出 15 种黄酮化合物, 主要是槲皮素和山奈酚衍生化的黄酮醇类化合物, 这与文

献中的报道一致。通过对这 15 种黄酮化合物的一级和多级质谱碎片信息的分析, 对其基本结构组成进行初步的推断。但对于糖基具体的空间结构的鉴定还需要通过对目标化合物进行高度

纯化后,结合核磁等手段进行准确的结构判断。该方法简单、原料前处理便捷、同时具有灵敏度高等特点,可实现黄酮类化合物快速的初步定性研究,对于天然产物复杂体系中活性成分的初步定性研究 also 具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 韩加,刘继文. 树莓营养保健功效及开发前景[J]. 中国食物与营养,2008,8:54-56.
- [2] 张敏. 湘西山莓叶有效成分提取分离结构鉴定及活性研究[D]. 长沙:湖南大学,2006.
- [3] VENSKUTONIS P R, DVARANAUSKAITE A, LABOKAS J. Radical scavenging activity and composition of raspberry (*Rubus idaeus*) leaves from different locations in Lithuania[J]. Fitoterapia,2007,78:162-165.
- [4] LEE M W, LEE Y A, PARK H M, et al. Antioxidative phenolic compounds from the roots of *Rhodiola sachalinensis* A. Bor[J]. Archives of Pharmacol Research,2000,23(5):455-458.
- [5] 刘明生,王利华,赵力,等. 悬钩子属植物成分研究现状[J]. 时珍国医药,1999,10(11):867-868.
- [6] 黄可新,王明奎. 川莓的化学成分[J]. 应用与环境生物学报,2000,6(2):194-196.
- [7] 甘露,王宾,梁鸿,等. 粗叶悬钩子化学成分的分离鉴定[J]. 北京医科大学学报,2000,32(3):226-228.
- [8] 郭启雷,杨峻山. 掌叶覆盆子的化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2005,30(2):198-200.
- [9] 王艳萍,薛兴亚,张秀莉,等. HPLC/ESI-MS法鉴定半枝莲乙酸乙酯组分中黄酮苷元类化合物[J]. 质谱学报,2009,30(3):129-138.
- [10] GENG P, SUN J H, ZHANG R P, et al. An investigation of the fragmentation differences of isomeric flavonol-O-glycosides under different collision-induced dissociation based mass spectrometry[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry,2009,23(10):1519-1524.
- [11] 鲁林,石莹,宋凤瑞,等. 山奈甲黄素-3,7-O-多取代糖苷的串联质谱研究[J]. 化学学报,2010,68(17):1735-1740.
- [12] 袁帅,姚胜军,耿昱,等. HPLC-ESI-MS/MS识别蓝莓提取物中的花青素和黄酮醇[J]. 化学学报,2009,67(4):318-322.
- [13] COLOMBO R, YARIWAKE J H, QUEIROZ E F, et al. On-line identification of sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) methoxyflavones by liquid chromatography-UV detection using post-column derivatization and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A,2005,1082(1):51-59.
- [14] 肖贻崧,张廷志,侯镜德. 苦竹叶中黄酮类化合物的液相色谱-质谱联用分析[J]. 宁波高等专科学校学报,2001,13:124-125.
- [15] RYAN J J, COFFIN D E. Flavonol glucuronides from red raspberry, *Rubus idaeus* (rosaceae) [J]. Phytochemistry,1971,10(7):1675-1677.
- [16] HAKKINEN S, AURIOLAC S. High-performance liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometry and diode array ultraviolet detection in the identification of flavonol aglycones and glycosides in berries[J]. Journal of Chromatography A,1998,829:91-100.
- [17] 郭启雷,杨峻山,刘建勋. 掌叶覆盆子的化学成分研究[J]. 中国药学杂志,2007,42(15):141-143.
- [18] WANG B G, ZHONG J J. Triterpenes and triterpenoid glycosyl ester from *Rubus pungens* Camb. var. *Old hamii* [J]. Phytochemistry,1998,49(1):185-188.
- [19] GUDEJ J, RYCHLINSKA I. Flavonoid compounds from the leaves of *R. idaeus* L. [J]. Herba Polonica,1996,42(4):257-261.
- [20] LEE M W. Phenolic compounds from the leaves of *R. coreanum*. [J]. Yakhak Hoechi,1995,39(2):200-204.