

高效液相色谱-离子阱-飞行时间质谱分析马齿苋加工前后的化学成分变化

苏文龙, 曹文正, 李军鸽, 蒋常鹏, 李昕瞳, 李函阳, 戴璐彬, 高红梅
(长春中医药大学药学院, 吉林长春 130117)

摘要: 采用高效液相色谱-离子阱-飞行时间质谱(HPLC-IT-TOF)技术对马齿苋不同加工品的化学成分进行分析,并探讨差异性成分与加工方法之间的关系。采用高效液相色谱条件: ZORBAX SB-Aq C₁₈ (5 μm, 250×4.6 mm), 流动相为乙腈-水梯度洗脱, 柱温 30 ℃; 流速 1.0 mL/min; 进样体积 5 μL。质谱条件: HPLC-IT-TOF 高分辨质谱, ESI 离子源, 正离子与负离子下模式下扫描, 在马齿苋生品、蒸制品、煮制品的色谱峰中, 对比出 17 个含量差异较大的化合物, 其中黄酮类成分在加工后含量增加, 脂肪酸与生物碱类成分在加工后含量减少。通过 HPLC-IT-TOF 技术, 为不同方法加工的马齿苋建立了灵敏度高、分离度高、分析速度快的分析方法, 也证明不同加工方法加工的马齿苋存在成分含量变化差异, 为后续质量控制和药理研究提供理论基础。

关键词: 马齿苋; 加工; 化学成分; 高效液相色谱-离子阱-飞行时间质谱

文章编号: 1673-9078(2020)09-81-87

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.9.1197

Analysis of the Changes in Chemical Composition of *Portulaca oleracea* by HPLC-IT-TOF before and after Processing

SU Wen-long, CAO Wen-zheng, LI Jun-ge, JIANG Chang-peng, LI Xin-tong, LI Han-yang, DAI Lu-bin,
GAO Hong-mei

(School of Pharmacy, Changchun University of Traditional Chinese Medicine, Changchun 130117, China)

Abstract: Using High performance liquid chromatography-ion trap-time-of-flight mass spectrometry (HPLC-IT-TOF), the chemical composition of different processed products of *Portulaca oleracea* was analyzed. The relationship of the different constituents in the processed products and the processing method was also discussed. The high performance liquid chromatography conditions were: ZORBAX SB-Aq C₁₈ column (5 μm, 250×4.6 mm); mobile phase composed of acetonitrile and water in gradient mode; flow rate 1 mL/min; column temperature 30 ℃; injection volume 5 μL. Mass spectrometry conditions were: HPLC-IT-TOF and ESI ion source; MS data collected in both positive and negative modes. Among the chromatographic peaks for the raw, steamed and boiled *Portulaca oleracea* products, the contents of 17 compounds were found largely different, in particular, the contents of flavonoids increased after processing, and the contents of fatty acids and alkaloids decreased after processing. By the use of HPLC-IT-TOF, an analytical method with high sensitivity, high degree of separation and rapid analysis speed was established for differently processed *Portulaca oleracea* products. This research also showed the changes in the composition of various *Portulaca oleracea* processed products, which lays the foundation for the subsequent quality control and pharmacological research.

Key words: *Portulaca oleracea*; processing; chemical composition; HPLC-IT-TOF

引文格式:

苏文龙,曹文正,李军鸽,等.高效液相色谱-离子阱-飞行时间质谱分析马齿苋加工前后的化学成分变化[J].现代食品科技,2020,36(9): 81-87

SU Wen-long, CAO Wen-zheng, LI Jun-ge, et al. Analysis of the changes in chemical composition of *Portulaca oleracea* by HPLC-IT-TOF before and after processing [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(9): 81-87

收稿日期: 2019-12-06

基金项目: 吉林省科技计划项目 (20190304091YY); 吉林省教育厅“十三五”科学技术项目 (JKH20170718KJ); 吉林省中医药科技项目 (2018036)

作者简介: 苏文龙 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 中药炮制

通讯作者: 高红梅 (1978-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 中药炮制

马齿苋为马齿苋科植物马齿苋 (*Portulaca oleracea* L.) 的干燥地上部分^[1]。马齿苋作为药食同源类植物, 营养丰富, 广泛分布于温带和热带地区, 在我国南北各地均有分布^[2]。马齿苋主要含有生物碱类^[3]、萜类^[4]、香豆素类^[5]、黄酮类^[6]、有机酸类^[7]、挥发油^[8]、脂肪酸^[9]及多糖^[10]等化学成分。现代药理研究表明, 马齿苋具有抗炎、镇痛、抑菌、降血脂、降血糖、抗肿瘤、抗氧化、抗衰老、增强免疫、抗疲劳、抗惊厥、止咳平喘等作用, 在临床上主要用于治疗糖尿病、炎症、瘙痒症、肠胃保护、鼻痔等疾病^[11]; 在开发利用方面, 马齿苋主要涉及药品、保健食品、化妆品、护发品日用品及动物饲料等, 是极具开发前景的中药材^[12]。

随着马齿苋在药食方面的广泛应用, 其加工方法与药效基础研究日益为人们所重视。近年来, 已有马齿苋化学成分, 药理活性^[13]以及指纹图谱^[14]等报道, 但未见关于马齿苋加工前后化学成分对比的研究报道。本实验对马齿苋不同加工品的化学成分含量差异进行分析, 进一步明确加工意义, 说明加工增强马齿苋药效作用的原因, 为后期马齿苋质量控制与药理作用研究奠定基础。

马齿苋有效部位与有效成分含量的检测方法有紫外分光光度法, 高效液相色谱法等。HPLC-IT-TOF 技术具有分辨率高和灵敏度高的特点, 可以对化学成分进行二级或者多级 MSn 分析, 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, 进一步对化合物的结构及裂解规律加以验证。以便于更全面分析马齿苋加工前后化学成分的改变, 为深入阐明马齿苋的加工原理提供现代科学依据^[15]。

1 材料与方法

1.1 原料

1.1.1 药材

吉林省中部地区长春市 7 月份采集的药材作为研究对象, 经长春中医药大学药学院蔡广知副教授鉴定采集的药材为马齿苋科植物马齿苋 *Portulaca oleracea* L. 的干燥地上部分。

1.1.2 试剂

乙腈 (色谱纯), 美国 Fisher; 乙醇 (分析纯), 北京化工厂; 屈臣氏蒸馏水, 广州屈臣氏。

1.1.3 仪器设备

高效液相色谱-离子阱-飞行时间质谱 (HPLC-IT-TOF), 日本 Shimadzu 公司;

1.2 实验方法

1.2.1 马齿苋供试品制备

根据《中国药典》2015 年版一部马齿苋记载: 马齿苋除去残根和杂质, 洗净, 略蒸或烫后晒干^[1]。

1.2.2 样品的制备

精密称取马齿苋生品和马齿苋制品各 2 g, 加入 70% 乙醇 (体积分数) 20 mL, 80 °C 下水浴回流提取 3 次, 每次 1 h, 滤过, 合并滤液, 水浴蒸干, 用甲醇定容于 25 mL 容量瓶, 经 0.22 μm 滤膜过滤即得样品^[16]。

1.2.3 色谱条件

色谱柱为安捷伦 ZORBAX SB-Aq C18 (5 μm, 250×4.6 mm); 柱温 30 °C; 流速 1.0 mL/min; 进样量 5 μL; 流动相 (A): 乙腈, (B): 水; 梯度洗脱程序: 流动相: 洗脱梯度: 0~20 min, 15%~20% A, 20~45 min, 20%~30% A, 45~60 min, 30%~40% A, 60~65 min, 40%~45% A, 65~70 min, 45%~50% A。

1.2.4 质谱条件

质谱采用 ESI 源正负离子模式检测; CDL 温度: 200 °C; 雾化气流速: 1.5 L/min; 干燥气体压力: 103.0 kPa; 检测器电压 1.60 kV; IT 真空度: 1.7 e⁻² Pa; TOF 真空度: 2.0 e⁻⁴ Pa; 正离子模式喷雾电压 4.5 kV; 负离子模式喷雾电压 3.5 kV; 一级质谱母离子扫描范围为 *m/z* 100~1200 u, 二级质谱子离子扫描范围为 *m/z* 50~800 u。

1.2.5 数据处理

采用 HPLC-IT-TOF 在上述“1.2.3”项液相色谱条件和“1.2.4”项质谱条件下对马齿苋样品进行分析, 应用 LC-MS solution 软件记录与分析采集到的数据。将供试品溶液进样分析得到正、负离子模式全扫描的总离子流图 (total ion chromatogram, TIC)。

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 [M+H]⁺、[M+Na]⁺、[2M+H]⁺, 负离子模式常见离子为 [M-H]⁻、[2M-H]⁻, 结果显示: 正离子的色谱峰较负离子丰富。通过对供试品溶液进样, 在正、负离子模式全扫描的总离子流图对比下得知加工过后并无新化合物生成, 但是部分化合物成分含量明显变化。

根据马齿苋正负离子模式下一级质谱得到化合物精确质核比 (*m/z*), 借助 LC-MS solution 软件中 ion-prediction 功能计算化合物的元素组成, 查看 LC-MS solution 软件中关于该成分的二级碎片离子, 并对照相关文献报道, 对化合物进行推定。

2 结果与讨论

2.1 分析与讨论

2.1.1 马齿苋加工后黄酮类成分含量升高

马齿苋经过加工后,木犀草素、山奈酚类等具有抗炎抗菌作用的黄酮类化合物含量有所增加^[17]。生品中黄酮类成分总含量为 0.57%, 蒸制后黄酮类总含量为 12.28%, 煮制后黄酮类含量为 14.28%。蒸制后山奈酚、木犀草素和山奈酚-3-O-葡萄糖苷增加量较煮制后升高明显。其中蒸制后木犀草素含量增加约 27 倍, 煮制后增加约 14 倍; 蒸制后山奈酚含量增加约 2 倍, 煮制后增加约 1 倍; 蒸制后山奈酚-3-O-葡萄糖苷增加约 9 倍, 煮制后增加约 2 倍。槲皮素-3-硫酸酯煮制后含量降低 40%, 煮制后含量却增加约 7 倍; 6-甲氧基山奈酚-3-O 葡萄糖苷与槲皮素含量煮制后较蒸制增加明显, 这与在众多本草古籍中所记载的马齿苋经略烫处理后来治疗疾病的用法相呼应^[17-20], 陈国妮^[21]等发现马齿苋总黄酮类化合物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、酵母菌均有一定的抑制作用, 随着总黄酮浓度增大, 抑菌效果更加明显。因此蒸煮后可增强马齿苋抗炎抗菌的药理作用。

槲皮素、木犀草素、山奈酚可以通过质谱裂解得到碎片离子 m/z 151.0037 ($C_7H_5O_4$)。上述化合物的分子离子是通过逆狄尔斯-阿尔德反应 (Diels-Alder reaction) 产生碎片离子 m/z 151.0037, 由于黄酮及黄酮醇类化合物在 C 环上特定的结构导致的^[22]。

6 号峰的分子离子为 m/z 301.0357 元素组成 $C_{15}H_9O_7$ (理论值为 301.0370 u), 与槲皮素的准分子离子相同, 并且特征碎片离子为 m/z 151.0059 是 m/z 301.0357 通过 RDA 反应所得到的, 同时碎片离子 m/z 179.0043 可以通过失去一个 CO 后所得到的特征碎片离子, 这都与槲皮素的裂解模式相同, 同时其他碎片离子 m/z 273.0228 也均与槲皮素相同, 则 m/z 301.0357 为槲皮素^[23,24]。

5 号峰将其对应的特征碎片离子 m/z 165.8894 ($C_7H_3O_5^-$) 根据已知结构的特征碎片离子与母离子及其它碎片离子的关系, 来验证并确定峰号 5 的化合物结构。5 号峰的分子离子 m/z 477.2439, 失去一份子葡萄糖 (理论值为 162.0528 u) 得到碎片离子 m/z 315.1917, 5 号峰可能是一个以 m/z 315.1917 为苷元的黄酮苷。碎片离子 m/z 315.1917, 然后发生 RAD 反应得到特征碎片离子 m/z 165.8894, 碎片离子的产生同样符合黄酮的裂解规律, 碎片离子 m/z 315.1917 与槲皮素的分子离子 m/z 301.0357 恰好相差一个 CH_3 , 而

槲皮素与山奈酚相差一个 O, 结合相关文献可以 m/z 315.1917 为 6-甲氧基山奈酚的分子离子。

对不同物质进行 HPLC-MS 法分析, 将得到的总离子流图中的各色谱峰的保留时间、一级及二级质谱信息总结得出的裂解规律, 推测出其他的 4 种成分, 分别为槲皮素-3-硫酸酯、山奈酚-3-O-葡萄糖苷、6-甲氧基山奈酚-3-O 葡萄糖苷。

2.1.2 马齿苋加工后脂肪酸与生物碱类成分含量明显降低

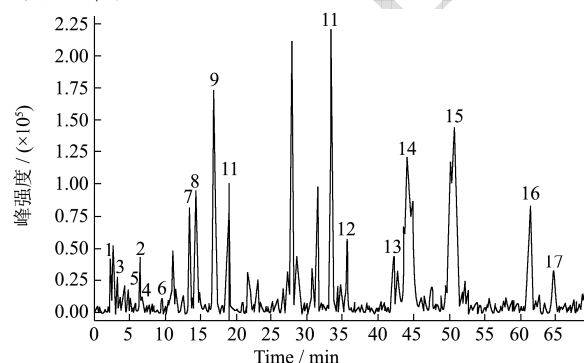


图1 正离子模式(+)下马齿苋生品的基峰离子流图(BPC)

Fig.1 Base peak ion flow diagram (BPC) of ethanol extract of the portulaca oleracea under positive ion mode (+)

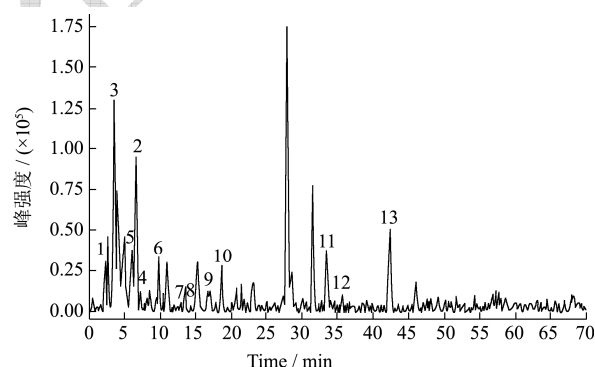


图2 正离子模式(+)下马齿苋蒸制的基峰离子流图(BPC)

Fig.2 Base peak ion flow diagram (BPC) of ethanol extract of the steamed process portulaca oleracea under positive ion mode (+)

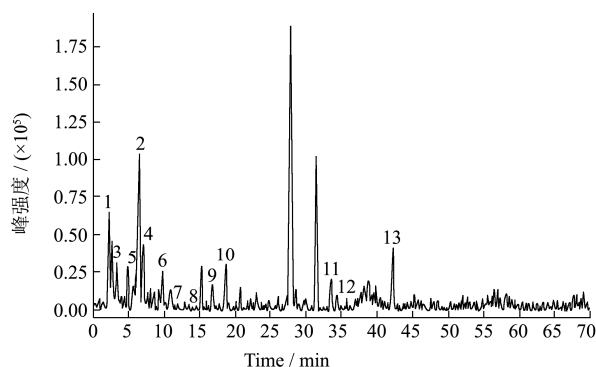


图3 正离子模式(+)下马齿苋煮制的基峰离子流图(BPC)

Fig.3 Base peak ion flow diagram (BPC) of ethanol extract of the boiled process portulaca oleracea under positive ion mode (+)

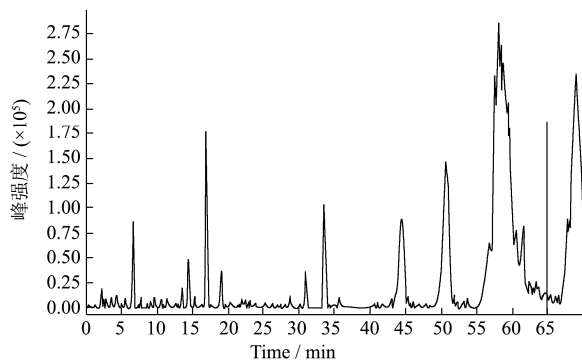


图4 负离子模式(-)下马齿苋生品的基峰离子流图(BPC)

Fig.4 Base peak ion flow diagram (BPC) of ethanol extract of the portulaca oleracea under negative ion mode (-)

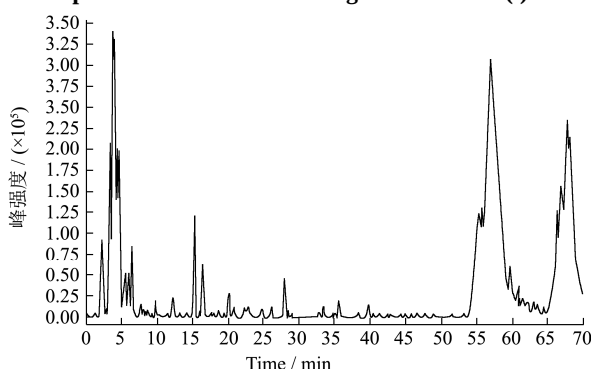


图5 负离子模式(-)下马齿苋蒸制的基峰离子流图(BPC)

Fig. 5 Base peak ion flow diagram (BPC) of ethanol extract of the steamed process portulaca oleracea under negative ion mode (-)

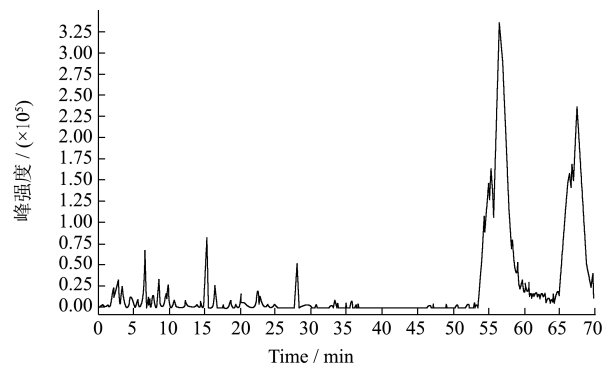


图6 负离子模式(-)下马齿苋煮制的基峰离子流图(BPC)

Fig.6 Base peak ion flow diagram (BPC) of ethanol extract of the boiled process portulaca oleracea under negative ion mode (-)

刘岩鹏^[25]等采用气质联用技术对马齿苋生品中脂肪酸类成分进行鉴定,发现马齿苋生品多含有大量脂肪酸类成分如亚油酸、硬脂酸、棕榈酸。辛海量^[26]等建立高效液相色谱法测定马齿苋中脂肪酸类成分的含量,发现不同产地的马齿苋脂肪酸类成分含量差异较大。但是对于加工后马齿苋脂肪酸类成分变化并无研究报道。本实验采用液质联用技术对马齿苋蒸煮后的脂肪酸类成分含量变化进行检测,发现马齿苋蒸煮后大部分脂肪酸类成分大量减少,亚油酸和硬脂酸加工后在液质中无响应。通过二级质谱碎片信息得知脂肪酸类成分多数在蒸煮后发生断链反应,造成成分大量减少甚至消失,但棕榈酸含量蒸煮后并无明显降低。

表1 不同加工方法加工马齿苋成分变化结果

Table 1 Results of changes in the composition of portulaca oleracea made by different processing methods

峰号	Rt/min	m/z	名称	二级碎片离子(+)	生品峰面积/%	蒸制峰面积/%	煮制峰面积/%
1	2.39	285.11	山奈酚	267, 257, 201, 151	0.25	3.20	2.02
2	6.52	285.04	木犀草素	276, 257, 199, 151	0.03	5.24	2.79
3	3.41	380.99	槲皮素-3-硫酸酯	301, 257, 151	0.17	0.69	7.58
4	7.18	447.10	山奈酚-3-O-葡萄糖苷	429, 327, 255, 227, 151	0.03	2.05	0.48
5	6.14	477.24	6-甲氧基山奈酚-3-O-葡萄糖苷	315, 285, 209, 165	0.04	0.52	0.72
6	9.83	301.0357	槲皮素	273, 179, 151	0.05	0.58	0.69
7	13.44	533.03	马齿苋酰胺 B	464, 420, 411	0.10	0.04	0.04
8	14.37	400.14	橙黄胡椒酰胺	341, 384, 353, 252	1.00	0.04	0.04
9	16.88	329.36	牛心果碱	137, 177, 201, 299	1.16	1.26	1.54
10	18.93	337.24	马齿苋酰胺 W	339, 342, 194	1.16	2.48	0.08
11	33.53	313.02	咖啡酰酒石酸	178, 135, 296	4.19	0.63	*
12	34.34	339.13	马齿苋酰胺	295, 249	0.61	0.35	0.61
13	42.27	256.34	棕榈酸	261, 233	0.51	2.93	3.41
14	44.32	328.32	三羟基亚油酸	309, 229, 201	4.12	*	*
15	50.74	330.24	三羟基硬脂酸	171, 195, 229	5.18	*	*
16	61.51	316.23	二羟基硬脂酸	297, 183	1.02	*	*
17	64.75	312.13	二羟基亚油酸	293, 275, 235	0.39	*	*

王仲英^[27]等用紫外分光光度法检测马齿苋中含有生物碱 20.7~20.9 mg/kg, 杨成俊^[28]等发现鲜马齿苋中生物碱类成分高于干马齿苋, 扈本荃^[29]发现不同产地的马齿苋生物碱含量具有明显差别, 但是无对于马齿苋加工后的生物碱含量变化的报道。本实验发现马齿苋在蒸煮后马齿苋酰胺、牛心果碱、咖啡酰酒石酸^[30]等生物碱类成分含量大量减少, 因这类生物碱类成分易溶于水或热不稳定, 故在蒸煮后大量减少。咖啡酰酒石酸在煮后未观察到其离子峰, 蒸制后含量降低约 50 倍; 马齿苋酰胺 B 蒸煮后含量均降低约 20 倍; 橙黄胡椒酰胺蒸煮含量降低约 200 倍; 牛心果碱含量降低约 5 倍; 马齿苋酰胺 W 含量蒸制后降低约 3 倍, 煮制后降低约 100 倍; 马齿苋酰胺含量蒸制后降低约 10 倍, 煮制后降低约 6 倍。故马齿苋在加工后生物碱类成分会大量减少, 总体来说煮制比蒸制流失的生物碱更多。

3 结论

马齿苋具有清热解毒、凉血止血、止痢的功效, 其有效成分主要为黄酮类成分。通过HPLC-IT-TOF技术对马齿苋不同加工品的化学成分进行分析, 推定蒸制、煮制后马齿苋化学成分含量存在变化。黄酮类成分出峰时间在10 min以内, 经蒸、煮加工处理后木犀草素、山奈酚、山奈酚-3-O-葡萄糖苷含量明显增加, 验证了马齿苋通过蒸、煮后入药可增强疗效的传统用药方法^[31]。此外, 马齿苋经过高温和水处理后, 大量生物碱流失, 脂肪酸水解。但是经过加工后的马齿苋干燥速度明显增快, 避免了因干燥时间过长而发生霉变^[32], 也加大企业生产饮片的效率。本研究不足之处是只对传统的蒸、煮处理的马齿苋进行考察, 没有对现今的冷冻干燥技术处理的马齿苋进行研究^[33,34]。在接下来的研究中可增加加工方法, 扩大样品批次和药材来源。本研究为马齿苋的加工机理及饮片质量标准提供了依据, 为马齿苋后续研究提供了一定的研究基础。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2015 年版一部[S]. 2015, 301-302
National Pharmacopoeia Commission. The 2015 edition of the Pharmacopoeia of the People's Republic of China [S]. 2015, 301-302
- [2] 兰茂. 滇南本草[M]. 云南: 云南科技出版社, 2004
LAN Mao. Southern Diannan Materia Medica [M]. Yunnan: Yunnan Science and Technology Publishing House, 2004
- [3] 蒋明月, 英锡相. 马齿苋中两种酪胺类生物碱分离及鉴定[J]. 辽宁中医药大学学报, 2017, 19(9): 48-51
JIANG Ming-yue, YING Xi-xiang. Isolation and identification of two tyramine alkaloids from *Portulaca oleracea* [J]. Journal of Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, 2017, 19(9): 48-51
- [4] 崔雨晴, 张继全, 吴飞. 一测多评法测定假马齿苋中间体中的 5 种三萜皂苷类成分含量[J]. 上海中医药杂志, 2016, 50(7): 88-93
CUI Yu-qing, ZHANG Ji-quan, WU Fei. A multi-evaluation method measures the content of 5 types of triamcinolone saponins in the intermediates of false *Portulaca oleracea* [J]. Shanghai Journal of Traditional Chinese Medicine, 2016, 50(7): 88-93
- [5] 陈建欣, 孙林慧, 李蓓. 马齿苋中香豆素的提取研究[J]. 广州化工, 2018, 46(2): 92-93
CHEN Jian-xin, SUN Lin-hui, LI Bei. Study on the extraction of soya in *Portulaca oleracea* [J]. Guangzhou Chemical, 2018, 46(2): 92-93
- [6] 高占军, 许庆方, 玉柱. 不同干燥处理马齿苋不同部位抗氧化成分及青贮养分分析[J]. 草学, 2018, 1: 12-17
GAO Zhan-jun, XU Qing-fang, YU Zhu. Analysis of antioxidant composition and silage nutrients in different parts of the drying and processing of *Portulaca oleracea* [J]. Grass, 2018, 1: 12-17
- [7] 扈本荃, 申亚丽, 李金娟. HPLC 法测定马齿苋中 3 种有机酸含量[J]. 中药材, 2015, 38(8): 1677-1679
HU Ben-quan, SHEN Ya-li, LI Jin-juan. The HPLC method measures the content of 3 organic acids in *Portulaca oleracea* [J]. Herbal Medicine, 2015, 38(8): 1677-1679
- [8] 刘鹏岩, 靳伯礼, 郭志峰. 马齿苋挥发油的 GC-MS 分析[J]. 河北大学学报(自然科学版), 1994, 3: 72-74
LIU Peng-yan, JIN Bo-li, GUO Zhi-feng. GC-MS analysis of volatile oil in *Portulaca oleracea* [J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 1994, 3: 72-74
- [9] 胡水清青, 杜红梅. 10 个马齿苋类型的脂肪酸和草酸含量分析[J]. 广西植物, 2019, 39(11): 1550-1557
HU Shui Qing-qing, DU Hong-mei. Analysis of fatty acid and oxalic acid content of 10 purslane types [J]. Plants in Guangxi, 2019, 39(11): 1550-1557
- [10] 叶丹蕾, 韩苗苗, 吴玉兰. 马齿苋多糖理化性质及其抗氧化活性研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2019, 42(10): 1415-1418
YE Dan-lei, HAN Miao-miao, WU Yu-lan. Study on physicochemical properties and antioxidant activity of

- Portulaca oleracea* polysaccharide [J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science Edition), 2019, 42(10): 1415-1418
- [11] 王天宁,刘玉婷,肖凤琴.马齿苋化学成分及药理活性的现代研究整理[J].中国实验方剂学杂志,2018,24(6):224-234
WANG Tian-ning, LIU Yu-ting, XIAO Feng-qin. Modern studies on chemical constituents and pharmacological activities of *Portulaca oleracea* [J]. Chinese Journal of Experimental Pharmacology, 2018, 24(6): 224-234
- [12] 左瑞敏,李宏强.鲜马齿苋的古法今用综述[J].首都食品与医药,2019,26(18):6-8
ZUO Rui-min, LI Hong-qiang. Review on the ancient and modern application of fresh purslane [J]. Food and Medicine in the Capital, 2019, 26(18): 6-8
- [13] 施文彩,薛凡,李菊红.马齿苋的药理活性研究进展[J].药学服务与研究,2016,16(4):291-295
SHI Wen-cai, XUE Fan, LI Ju-hong. Research progress on pharmacological activity of *Portulaca oleracea* [J]. Pharmaceutical Care and Research, 2016, 16(4): 291-295
- [14] 张文洁,胡娜,徐靓.不同产地马齿苋 HPLC 指纹图谱[J].中国实验方剂学杂志,2015,21(19):60-63
ZHANG Wen-jie, HU Na, XU Liang. The fingerprint map of the HPLC of different origins [J]. Journal of Experimental Prescriptions, China, 2015, 21(19): 60-63
- [15] 肖雪,许思敏,高映敏,等.盐制女贞子化学成分的 UPLC-Q/TOF MS 鉴定研究[J].现代食品科技,2019,35(10):253-260
XIAO Xue, XU Si-min, GAO Ying-min, et al. UPLC-Q/TOF MS identification research of salt edresin chemical composition [J]. Modern Food Technology, 2019, 35(10): 253-260
- [16] 杨春燕,祝晓丽,吴小渊.马齿苋提取物的制备及质量研究[J].山东化工,2019,48(12):29-30
YANG Chun-yan, ZHU Xiao-li, WU Xiao-yuan. Study on preparation and quality of *Portulaca oleracea* extract [J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(12): 29-30
- [17] 陈莉萍,余杰,陈玲琳.鲜与干马齿苋药材品质及抗菌作用对比研究[J].西华大学学报(自然科学版),2016,35(6):89-91
CHEN Li-ping, YU Jie, CHEN Ling-lin. A comparative study of the quality and antibacterial effect of raw and dry *Portulaca oleracea* [J]. Journal of the University of West China (Natural Science Edition), 2016, 35(6): 89-91
- [18] 陶弘景.本草经集注[M].北京:人民卫生出版社,1994
TAO Hong-jing. Notes on the Classic of Materia Medica [M]. Beijing: People's Health Publishing House, 1994
- [19] 李时珍.本草纲目(校点本)[M].北京:人民卫生出版社,2007
LI Shi-zhen. Compendium of Materia Medica (Revised Version) [M]. Beijing: People's Health Publishing House, 2007
- [20] 孙思邈.备急千金要方[M].北京:华夏出版社,2008
SUN Si-miao. Be Prepared for Emergency [M]. Beijing: Huaxia Publishing House, 2008
- [21] 陈国妮,孙飞龙,闫亚茹.马齿苋类黄酮提取工艺及抑菌效果的研究[J].包装与食品机械,2016,34(1):6-10
CHEN Guo-ni, SUN Fei-long, YAN Ya-ru. Study on extraction technology and bacteriostatic effect of *Portulaca* flavonoids [J]. Packaging and Food Machinery, 2016, 34(1): 6-10
- [22] 南京中医药大学.中药大辞典[M].上海:上海科学技术出版社,2006
Nanjing University of Traditional Chinese. Chinese Herbal Dictionary [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2006
- [23] 林宏英,黄建梅,段天璇,等.电喷雾-质谱研究 A 环不同取代基对黄酮类化合物裂解途径的影响[J].中国测试,2013, 39(5):59-61
LIN Hong-ying, HUANG Jian-mei, DUAN Tian-xuan, et al. The effects of different substituents of A ring on the cleavage pathway of flavonoids were studied by electrospray ionization-mass spectrometry [J]. China Test, 2013, 39(5): 59-61
- [24] 阿布拉江·克依木.黄酮苷类天然产物的质谱分析方法研究[D].北京:中国协和医科大学,2006
Abrajiang Keimu. Study on mass spectrometry of flavonoid glycosides natural products [D]. Beijing: Chinese Union Medical University, 2006
- [25] 刘鹏岩,郭志峰,安秋荣.马齿苋及其籽中脂肪酸的比较研究[J].分析测试学报,1995,5:70-72.
LIU Peng-yan, GUO Zhi-feng, AN Qiu-rong. Comparative study on fatty acids in *Portulaca oleracea* and its seeds [J]. Journal of Analysis and Testing, 1995, 5: 70-72
- [26] 辛海量,侯银环,盛佳钰.高效液相色谱法测定马齿苋中不饱和脂肪酸的含量[J].解放军药科学报,2011,27(1):52-54
XIN Hai-liang, HOU Yin-huan, SHENG Jia-yu. Determination of unsaturated fatty acids in *Portulaca oleracea* by HPLC [J]. Journal of Pharmaceutical Sciences of the people's Liberation Army, 2011, 27(1): 52-54
- [27] 王仲英,李香兰,宣春生.马齿苋总生物碱的测定[J].太原理工大学学报,2001,2:197-198
WANG Zhong-ying, LI Xiang-lan, XUAN Chun-sheng.

- Determination of total alkaloids in *Portulaca oleracea* [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2001, 2: 197-198
- [28] 杨成俊,王理想,封亮.鲜、干马齿苋药材中生物碱类成分的含量差异[J].中国实验方剂学杂志,2014,20(24):88-90
YANG Cheng-jun, WANG Li-xiang, FENG Liang. Content difference of alkaloids in fresh and dried *Portulaca oleracea* [J]. Chinese Journal of Experimental Pharmaceutics, 2014, 20 (24): 88-90
- [29] 扈本荃,徐玥,高苏亚.不同产地马齿苋总生物碱的含量测定[J].应用化工,2014,43(12):2310-2312
HU Ben-quan, XU Yue, GAO Su-ya. Determination of total alkaloids in *Portulaca oleracea* from different habitats [J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(12): 2310-2312
- [30] 周丽,史新敏,任香梅.UHPLC-DAD-ESI-MS/MS 法分析紫山药块根和茎叶中酚类物质[J].现代食品科技,2016,32(11): 310-315
ZHOU Li, SHI Xin-min, REN Xiang-mei. Analysis of phenols in roots, stems and leaves of Zishan yam by UHPLC-DAD-ESI-MS/MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2016 .32(11): 310-315
- [31] 刘佃雨.马齿苋的化学成分、质量控制及多酚提取物制备工艺研究[D].济南:山东大学,2011
LIU Dian-yu. Study on chemical composition, quality control and preparation technology of polyphenol extract of *Portulaca oleracea* [D]. Jinan: Shandong University, 2011
- [32] 刘婧.马齿苋黄酮类化合物的提取、质控及其对黄曲霉菌的抑制作用[D].北京:中国农业科学院,2018
LIU Jing. Extraction and quality control of flavonoids from *Portulaca oleracea* and its inhibitory effect on *Aspergillus flavus* [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2018
- [33] 秦建华,吴涛.不同干燥处理对马齿苋总酚含量及其抗氧化性的影响[J].保鲜与加工,2016,16(5):31-35
QIN Jian-hua, WU Tao. Effects of different drying treatments on total phenol content and antioxidant activity of *Portulaca oleracea* [J]. Fresh-keeping and Processing, 2016, 16(5): 31-35
- [34] 李勇.马齿苋提取物冻干粉软胶囊工艺技术研究[J].食品工业,2011,32(5):29-32
LI Yong. *Portulaca oleracea* scan extract freeze-dried powder soft-gel technology research [J]. Food Industry, 2011, 32(5): 29-32

(上接第 16 页)

- [27] 万红霞,刘仁斌,孙海燕,等.36 种蔬菜抑制肝癌 HepG2 和结肠腺癌 Caco-2 细胞增殖活性评价[J].食品与生物技术学报, 2015,34(9):995-1001
WAN Hong-xia, LIU Ren-bin, SUN Hai-yan, et al. Antiproliferative activities of 36 vegetables in China on HepG2 and Caco-2 cells [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2015, 34(9): 995-1001
- [28] 孙杰.莲藕多糖的指纹图谱及谱效关系研究[D].武汉:武汉轻工大学,2017
SUN Jie. Study on Fingerprints of polysaccharides from lotus root and their profile-activities relationships [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2017
- [29] 牛凤兰,李晨旭,董威严,等.菱壳水提物对胃癌细胞抑制作用的实验研究[J].白求恩医科大学学报,2001,27(5):495-497
NIU Feng-lan, LI Chen-xu, DONG Wei-yan, et al. Studies on inhibition effect of the aqueous extracts from water caltrop shell on gastric cancer cell [J]. Journal of Norman Bethune University of Medical Science, 2001, 27(5): 495-497
- [30] 宁颖.南湖菱菱壳中抗胃癌活性成分的研究[D].杭州:浙江大学,2012
NING Ying. The research on bioactive compounds against gastric cancer from waternut shell [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012
- [31] 林秋生.菱壳生物活性成分分析及抗胃癌机制研究[D].杭州:浙江大学,2013
LIN Qiu-sheng. Bioactivity analysis of constituents from water caltrop pericarps and surveys about their anti-gastric cancer mechanisms [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012