

UPLC-MS/MS 同时测定石斛中石斛碱及 4 种联苳类化合物含量

李占彬¹ 陆 洋¹ 陶光灿² 吴 阳¹ 马 凯¹

(1. 贵州省分析测试研究院, 贵州 贵阳 550014; 2. 贵阳学院, 贵州 贵阳 550005)

摘要: [目的] 建立一种超高效液相色谱串联质谱法 (UPLC-MS/MS) 测定石斛中石斛碱、石斛酚、杓唇石斛素、豨薟石斛素、毛兰素含量的检测方法。[方法] 样品采用体积分数 70% 的甲醇溶液超声提取 40 min, 提取溶液经 0.22 μm 有机膜后进行色谱、质谱测定。采用电喷雾离子源 (ESI) 正离子 MRM 扫描模式, 以甲醇—0.1% 的甲酸水为流动相梯度洗脱分析测定, 外标法定量。[结果] 石斛酚、石斛碱、豨薟石斛素、杓唇石斛素、毛兰素在 50.0~500.0 ng/mL 范围内线性关系良好 ($R^2 > 0.999$), 5 种物质的检出限为 0.15~0.71 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 0.50~2.37 $\mu\text{g/kg}$ 。5 种物质在 50.0, 100.0, 150.0 $\mu\text{g/kg}$ 3 个加标质量浓度下平均回收率为 95.34%~105.00%, 相对标准偏差为 0.80%~1.88% ($n=3$)。对市售 6 批次石斛样品进行测定, 石斛碱含量为 0.046%~0.318%, 石斛酚含量为 0.024%~0.170%, 杓唇石斛素含量为 0.001%~0.099%, 毛兰素含量为 0.013%~0.099%; 有 3 批次样品检出豨薟石斛素, 含量为 0.001%~0.004%。[结论] 基于 UPLC-MS/MS 建立了测定石斛中石斛碱、石斛酚、杓唇石斛素、豨薟石斛素、毛兰素含量方法, 该方法测定准确, 分析时间短, 灵敏度高, 适用于评估石斛的质量。

关键词: UPLC-MS/MS; 石斛; 石斛酚; 杓唇石斛素; 豨薟石斛素; 毛兰素; 石斛碱

Simultaneous determination of dendrobine and four bibenzyl compounds in dendrobium by UPLC-MS/MS

LI Zhanbin¹ LU Yang¹ TAO Guangcan² WU Yang¹ MA Kai¹

(1. Guizhou Academy of Testing and Analysis, Guiyang, Guizhou 550014, China;

2. Guiyang University, Guiyang, Guizhou 550005, China)

Abstract: [Objective] To develop a method for determining the contents of dendrobine, dendrophenol, moscatilin, chrysotoxine, and erianin in dendrobium by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). [Methods] The samples were ultrasonically extracted with 70% methanol (by volume) for 40 min. The extract was filtered through a 0.22 μm organic membrane and then determined by UPLC-MS/MS. Gradient elution was performed using methanol and 0.1% formic acid water as the mobile phase. The determination was carried out in MRM mode with an electrospray ionization (ESI) source in positive ion mode, and quantification was done by the external standard method. [Results] Dendrobine, dendrophenol, chrysotoxine, moscatilin, and erianin show a good linear relationship in the range of 50.0~500.0 ng/mL ($R^2 > 0.999$). The detection limits of the five substances are 0.15~0.71 $\mu\text{g/kg}$, and the quantification limits are 0.50~2.37 $\mu\text{g/kg}$. The average recovery rates of the five substances at three spiked concentrations (50.0, 100.0, and 150.0 $\mu\text{g/kg}$) are in the range of 95.34%~105.00%, with relative standard deviations of 0.80%~1.88% ($n=3$). Six batches of commercially available dendrobium samples were determined. The contents of dendrobine, dendrophenol, moscatilin, and erianin are in the range of

基金项目: 贵州省高层次创新型人才(百层次人才)(编号:黔科合平台人才-GCC[2023]004); 贵州省科研机构创新能力建设项目(编号:黔科合服企[2019]4001)

通信作者: 陆洋(1969—), 男, 贵州省分析测试研究院研究员, 硕士。E-mail: luyang98@163.com

收稿日期: 2025-03-11 **改回日期:** 2025-09-26

引用格式: 李占彬, 陆洋, 陶光灿, 等. UPLC-MS/MS 同时测定石斛中石斛碱及 4 种联苳类化合物含量[J]. 食品与机械, 2025, 41(12): 45-50.

Citation: LI Zhanbin, LU Yang, TAO Guangcan, et al. Simultaneous determination of dendrobine and four bibenzyl compounds in dendrobium by UPLC-MS/MS[J]. Food & Machinery, 2025, 41(12): 45-50.

0.046%~0.318%, 0.024%~0.170%, 0.001%~0.099%, and 0.013%~0.099%, respectively. Chrysotoxine is detected in three batches, with contents in a range of 0.001%~0.004%. **[Conclusion]** A method for determining the contents of dendrobine, dendrophenol, moscatilin, chrysotoxine, and erianin in dendrobium is developed by UPLC-MS/MS. This method is accurate, has a short analysis time and high sensitivity, and is suitable for evaluating the quality of dendrobium.

Keywords: UPLC-MS/MS; dendrobium; dendrophenol; moscatilin; chrysotoxine; erianin; dendrobine

石斛作为常用中药,在中国 76 种石斛中大约有 40 种是药用的石斛^[1],其药用历史十分悠久,在《神农本草经》《本草纲目》等诸多经典的医学著作中均有记载^[2-6],是中国传统药食同源植物资源^[7]。石斛中的石斛碱、联苳类物质具有抑制高糖诱导的氧化应激反应、抑制肿瘤活性、健脾养胃等药理活性^[8-11]。

目前石斛碱以及联苳类化合物含量的分析方法主要采用液相色谱—电化学法^[12]、气相色谱法(GC 法)^[13-14]、高效(或超高效)液相色谱法^[15]、气相色谱串联质谱联用法(单四极杆或者三重四极杆法)^[16]和液相色谱三重四极杆串联质谱法(LC-MS/MS 法)^[17-20]。大多研究仅对石斛酚或石斛碱单一成分进行测定,采用 UPLC-MS/MS 技术同时测定石斛中石斛碱、联苳类化合物含量的研究未见报道。研究拟以贵州药食同源铁皮石斛为研究对象,结合石斛碱和 4 种联苳类化合物(石斛酚、杓唇石斛素、鼓槌石斛素、毛兰素)的结构及性质,应用 UPLC-MS/MS 技术建立一种同时测定石斛中 5 种化合物的检测方法,旨在为石斛的质量控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料和仪器

1.1.1 材料与试剂

铁皮石斛(干):产自贵州;

石斛碱、石斛酚、杓唇石斛素、鼓槌石斛素、毛兰素标准品:上海安谱实验科技股份有限公司;

甲醇、甲酸:色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司;

超纯水:实验室自制;

有机微孔滤膜:0.22 μm,上海兴亚净化材料厂。

1.1.2 主要仪器设备

超高效液相色谱三重四极杆质谱仪:1290 Infinity II -6475 型,美国安捷伦科技有限公司;

低速台式离心机:L550 型,长沙高新技术产业开发区湘仪离心机仪器有限公司;

超声波清洗器:SK8200H 型,上海科导超声仪器有限公司;

多功能粉碎机:200T 型,永康市铂欧五金制品有限公司;

超纯水一体化系统:Milli-Q Direct16 型,德国 Merck Millipore 公司;

电子天平:ME204E 型,梅特勒—托利多仪器(上海)

有限公司。

1.2 方法

1.2.1 色谱条件 色谱柱为 Agilent EclipsePlus C₁₈ RRHD(2.1 mm×100 mm,1.8 μm);流量 0.300 mL/min;进样量 2.0 μL;流动相:A 为水(0.1%甲酸),B 为甲醇;检测时间 3 min,洗脱梯度见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution procedure

时间/min	流速/(mL·min ⁻¹)	流动相 A/%	流动相 B/%
1.00	0.300	40	60
1.50	0.300	45	55
2.30	0.300	30	70
3.00	0.300	40	60

1.2.2 质谱条件 离子源为电喷雾离子源(ESI);离子检测方式为多反应监测(MRM)扫描方式;离子极性为正离子;干燥气流量 9.0 L/min;雾化气压力 241 316.49 Pa;鞘气流量 10.0 L/min;毛细管电压 4 000 V;喷嘴电压 1 500 V。5 种物质具体质谱条件参数见表 2。

1.2.3 标准品储备液的配制 精密称取石斛碱、石斛酚、杓唇石斛素、鼓槌石斛素、毛兰素标准品 0.010 0 g 至 100.0 mL 量瓶中,加入甲醇溶液定容,摇匀,配制成 100.0 μg/mL 标准储备液,于 2~8 ℃下贮藏备用。分别吸取 5 种标准溶液 1.0 mL 至 100.0 mL 量瓶中,加入体积分数 70% 甲醇溶液定容,摇匀,配制成 1.0 μg/mL 标准储备液。

精密吸取 5 种混合标准储备液(1.0 μg/mL),加入体积分数 70% 甲醇溶液稀释,分别配制混标质量浓度为 0, 50.0, 100.0, 150.0, 200.0, 300.0 ng/mL 石斛碱、石斛酚、鼓槌石斛素、毛兰素标准溶液及质量浓度为 0, 50.0, 100.0, 200.0, 400.0, 500.0 ng/mL 杓唇石斛素混合标准溶液。

1.2.4 样品前处理 将固体状石斛粉碎,全部过三号筛(50 目),粉末样品密封保存于冷藏冰箱中,备用。精密称取铁皮石斛粉末 0.300 g,加入 6.0 mL 体积分数 70% 甲醇溶液超声提取 40 min,4 000 r/min 下离心,取上清液经 0.22 μm 有机微孔滤膜过滤后上机检测。外标法定量。

1.2.5 数据处理 建立方法、数据采集、数据定量处理应用安捷伦 Agilent MassHunter 工作站。数据及图谱处理使用 Origin 2021 软件。

表2 质谱条件[†]

Table 2 Mass spectrometry conditions

名称	CAS号	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	驻留时间/ms	碎裂电压/V	加速电压/V	碰撞能量/V
石斛碱	2115-91-5	264.3	122.2	10	160	5	50
			218.2 [*]	10	160	5	40
石斛酚	67884-30-4	275.3	137.0	10	100	5	23
			151.1 [*]	10	100	5	17
杓唇石斛素	838826-34-9	305.3	150.9	10	80	5	20
			181.2 [*]	10	80	5	15
鼓槌石斛素	156951-82-5	319.1	165.1	10	127	5	17
			181.1 [*]	10	127	5	12
毛兰素	95041-90-0	319.1	151.1	10	123	5	17
			195.1 [*]	10	123	5	17

[†] *为定量离子。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理提取条件优化

2.1.1 提取溶剂的选择 甲醇、乙醇经常作为有机提取常用溶剂。石斛碱及联苳类化合物均可溶于醇类溶剂。多糖是铁皮石斛中的主要成分,在铁皮石斛提取过程中,由于乙醇在水中溶解度比甲醇高,若采用乙醇提取,则大量水溶性杂质如多糖将被溶出,导致提取液物质复杂,干扰物质多,因此乙醇适合提取水溶性物质。同时考虑后期仪器分析过程中甲醇作为流动相,故采用甲醇作为提取溶剂。考察不同体积分数甲醇对铁皮石斛中石斛碱及联苳类物质提取率的影响。

在物料比1:20 (g/mL)、提取时间1 h下,分别采用体积分数为40%,50%,60%,70%,80%,90%,100%的甲醇溶液进行超声提取,结果如图1所示。石斛中5种成分提取率在30%~90%范围内随甲醇体积分数增大而增大,当甲醇体积分数为70%时,5种成分提取率达最大值,体积分数超过70%,提取率有相对下降趋势。这与罗敏等^[12]和李晗等^[21]的研究结果一致。因此,采用体积分数70%甲醇作为提取溶剂。

2.1.2 物料比的选择 在提取溶剂为体积分数70%的甲醇溶液、超声提取时间1 h下,分别采用1:5,1:10,1:15,1:20,1:25,1:30,1:35,1:40 (g/mL)的物料比进行超声提取,结果如图2所示。物料比直接影响5种目标物的提取率,提取初期溶剂用量较少,提取率较低。随着溶剂的增加,有效成分向溶剂中扩散的速率加快,提取率随之提高。当溶剂增加到一定程度后,药材内部的有效成分浓度逐渐降低,而溶剂中有效成分的浓度不断升高,直至两者达到平衡状态,提取率不再提高。杓唇石斛素和鼓槌石斛素提取率在物料比为1:15 (g/mL)时达到最大值,之后趋于平缓或略有下降。石斛碱、石斛酚和毛兰素提取率在物料比1:20 (g/mL)时达到最大值,之后逐渐降低并

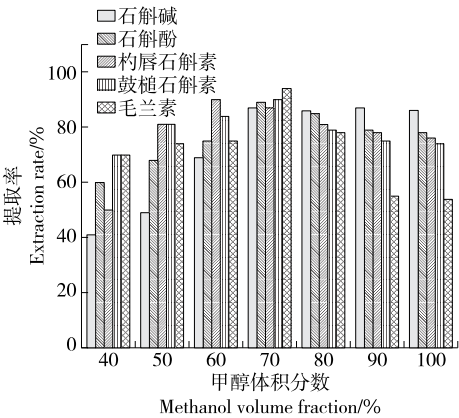


图1 甲醇体积分数对提取率的影响

Figure 1 Effect of methanol volume fraction on extraction rate

趋于平缓,说明目标物基本提取达到平衡。考虑5种物质同时测定并兼顾提取率,选择物料比为1:20 (g/mL)。

2.1.3 提取时间的选择 在物料比1:20 (g/mL)、提取溶

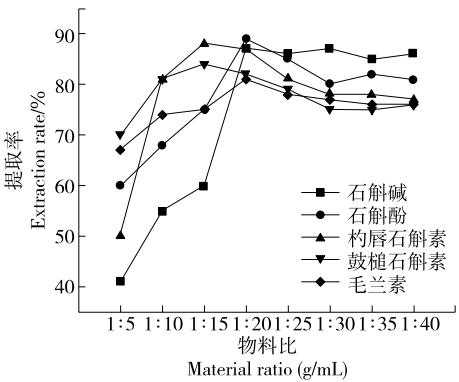


图2 物料比对提取率的影响

Figure 2 Effect of material ratio on extraction rate

剂为体积分数 70% 的甲醇溶液下,分别采用 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120 min 的提取时间进行超声提取,结果如图 3 所示。由于药材的细胞结构对有效成分的溶出有一定的阻碍作用。提取时间较短,溶剂只能渗透到药材颗粒的表面和部分孔隙中,无法充分接触到所有有效成分。随着提取时间的延长,溶剂能够逐渐渗透到药材内部,使更多的有效成分溶解并释放出来。但提取一定时间后基本达到平衡,提取的目标物不会继续增加。毛兰素和石斛酚在提取 20 min 时提取率达到最大值,后趋于平稳或略有下降。石斛碱、杓唇石斛素和鼓槌石斛素在提取 40 min 时提取率达到最大值,之后逐渐降低或持平。综合 5 种物质的提取效果,选择提取时间为 40 min。

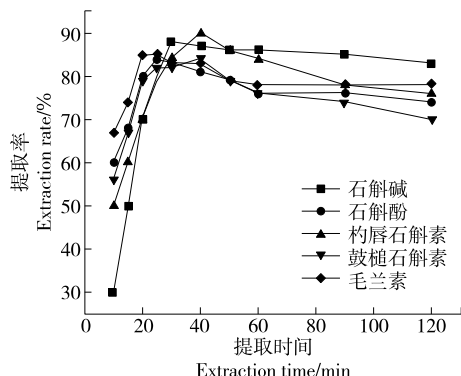


图 3 提取时间对提取率的影响

Figure 3 Effect of extraction time on extraction rate

因此,铁皮石斛中石斛碱及 4 种联苳类化合物最优提取条件为以体积分数 70% 的甲醇溶液为提取溶剂,物料比 1:20 (g/mL),超声提取 40 min。

2.2 色谱质谱条件优化

2.2.1 质谱条件优化 通过查阅石斛碱、石斛酚、杓唇石斛素、鼓槌石斛素、毛兰素化合物相关化学信息,根据化合物的性质及结构,采用标准溶液单次进样,选择 ESI 源,正离子全扫描模式确定各目标物的母离子,选用准分子峰为母离子二次碰撞,选择特征碎片离子。通过不断调整离子源参数(毛细管电压、去簇电压、碰撞能量、鞘气温度等),以得到峰形最好,响应值最大的优化条件。最终确立各目标物的出峰时间,采用多反应监测(MRM)扫描方式确保各目标物有充分采集时间,优化后的检测色谱图见图 4。

2.2.2 色谱条件优化

(1) 流动相选择:为提高样品离子化效率、改善峰形、降低吸附和氢键等导致的拖尾问题,无机相通常会添加少量控制 pH 和离子强度的改性剂或缓冲盐等,有机相通常选用甲醇或乙腈。在保证目标物的分离度和峰形前提下,同时考虑乙腈的毒性比甲醇大,因此选用甲醇作为有机流动相。在质谱分析中采用正离子模式,需为前级离

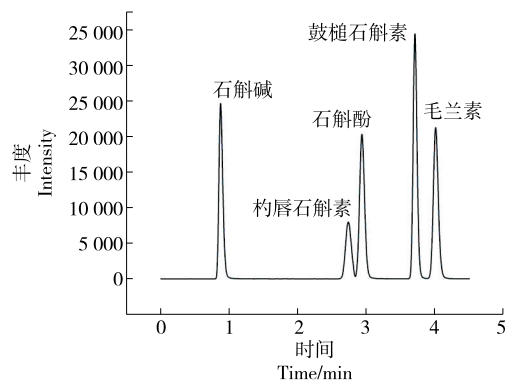


图 4 标准溶液色谱图

Figure 4 Standard solution chromatogram

子提供一个氢离子,因此水相中加入 0.1% 甲酸。以水和甲醇为流动相,通过调整流动相比例使 5 种目标物达到很好的分离效果。流动相梯度见表 1。

(2) 色谱柱选择:在反相高效液相色谱中,分析石斛碱及联苳类化合物这类相对分子质量小的物质常用的色谱柱固定相是键合有烷基链的硅胶载体。这些烷基链具有良好的疏水性,能够有效地吸附非极性或弱极性的化合物。由于 Agilent EclipsePlus C₁₈ RRHD (2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm) 色谱柱具有高选择性、高分离度且在高压下稳定性优异,因此选择该柱开展试验。

2.3 方法学验证

2.3.1 线性范围、检出限及加标回收率 根据 1.2.3 配制的混合标准溶液,以优化的色谱质谱条件上机测定。以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。分别以 3 倍信噪比(S/N)和 10 倍信噪比(S/N)所对应的质量浓度计算检出限(LOD)和定量限(LOQ)。试验结果表明,杓唇石斛素在 50.0~500.0 ng/mL 范围内具有良好线性关系,相关系数(R^2)为 0.999 9。石斛碱、石斛酚、鼓槌石斛素、毛兰素在 50.0~300.0 ng/mL 范围内具有良好线性关系, $R^2 > 0.999$, LOD 和 LOQ 分别为 0.23~0.71, 0.45~2.13 μg/kg (见表 3),说明该方法对 5 种物质有较高的检测灵敏度。

称取已知 5 种物质含量的石斛样品,按照 5.0, 10.0, 100.0 μg/kg 进行加标,同时设计样品空白对照。各加标浓度做 3 组,记录峰面积,回收率计算按照减掉空白后结果。由表 4 可知,样品中 5 种物质具有良好回收率,回收率均在 95.34%~105.00%,相对标准偏差(RSD)为 0.80%~1.88%($n=3$),满足定量测定的要求。

2.3.2 精密度试验 取同一份混合标准溶液(含石斛碱、石斛酚、杓唇石斛素、鼓槌石斛素、毛兰素),连续 6 次进样,记录石斛碱、石斛酚、杓唇石斛素、鼓槌石斛素、毛兰素峰面积并分别计算 RSD, RSD 分别为 0.97%, 1.48%, 1.94%, 0.86%, 1.26%。结果表明该方法精密度良好。

2.3.3 重复性试验 按优化的提取条件,制备 6 份样品溶

表3 5种物质的线性范围、检出限和定量限

Table 3 Linear range, detection limit, and quantification limit of five compounds

物质名称	线性范围/ (ng·mL ⁻¹)	相关系数	检出限/ (μg·kg ⁻¹)	定量限/ (μg·kg ⁻¹)
石斛碱	50~300	0.999 9	0.23	0.77
石斛酚	50~300	0.999 9	0.31	1.04
杓唇石斛素	50~500	0.999 6	0.71	2.37
鼓槌石斛素	50~300	0.999 9	0.15	0.50
毛兰素	50~300	0.999 8	0.34	1.14

表4 5种物质加标回收率及相对标准偏差

Table 4 Spiked recovery rates and relative standard deviation of five compounds

物质名称	加标量/(μg·kg ⁻¹)	平均回收率/%	RSD/%
石斛碱	5.0	98.36	1.30
	10.0	102.32	1.05
	100.0	101.28	0.98
石斛酚	5.0	95.34	1.88
	10.0	98.39	1.58
	100.0	98.40	0.89
杓唇石斛素	5.0	96.29	1.87
	10.0	103.20	1.68
	100.0	102.81	1.40
鼓槌石斛素	5.0	102.90	1.12
	10.0	104.85	1.01
	100.0	105.00	0.94
毛兰素	5.0	99.47	1.69
	10.0	98.49	0.95
	100.0	99.97	0.80

液,并按“2.2”条件进行测定,记录含石斛碱、石斛酚、杓唇石斛素、鼓槌石斛素、毛兰素峰面积并计算RSD值,分别为1.23%,0.98%,0.66%,0.67%,1.02%。在优化的条件下,6份样品的重复性较好。

2.3.4 稳定性试验 取处理好的样品溶液,放置0,2,4,6,8,10,12 h分别上仪器测定,记录含石斛碱、石斛酚、杓唇石斛素、鼓槌石斛素、毛兰素峰面积并计算RSD,RSD分别为0.53%,1.56%,0.77%,1.50%,0.48%。根据测定结果,样品在12 h内具有较好的稳定性。

2.4 实际样品测定

精密称6批次市售石斛样品粉末各0.300 g,分别标记编号1~6,在已经优化的提取条件下进行提取并按照已优化的色谱、质谱条件进行含量测定,检测结果见表5。6批次市售石斛中石斛碱含量在0.046%~0.318%;石斛酚含量在0.024%~0.170%;杓唇石斛素含量在0.001%~0.099%;毛兰素含量在0.013%~0.099%;鼓槌石斛素有3批次检

表5 实际样品测定

Table 5 Actual sample determination %

样品	石斛碱 含量	石斛酚 含量	杓唇石斛素 含量	鼓槌石斛素 含量	毛兰素 含量
1	0.271	0.154	0.001	—	0.035
2	0.318	0.036	0.005	0.001	0.013
3	0.046	0.095	0.018	0.004	0.058
4	0.146	0.170	0.013	—	0.028
5	0.278	0.089	0.099	—	0.099
6	0.089	0.024	0.003	0.003	0.076

出,范围在0.001%~0.004%。通过对市售6批次实际样品的检测分析,不同石斛中5种物质的含量差异显著。

3 结论

研究基于超高效液相色谱串联质谱法建立了一种可以同时测定石斛中石斛碱、石斛酚、杓唇石斛素、鼓槌石斛素和毛兰素含量的方法。通过优化物料比、超声提取时间和提取溶剂,实现了同时测定石斛中石斛碱和4种联苳类化合物。对方法的稳定性、精密度、重复性进行验证,结果良好。5种物质在50.0~500.0 ng/mL范围内线性关系较好($R^2>0.999$),检出限为0.15~0.71 μg/kg,定量限为0.50~2.37 μg/kg。通过加标回收验证,5种物质回收率为95.34%~105.00%。利用该方法对市售6批次石斛样品检测得到较好的检测结果。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 2020版. 北京:中国医药科技出版社,2020:295-296.
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the people's republic of China: part 1[S]. 2020 Edition. Beijing: China Pharmaceutical Science and Technology Press, 2020: 295-296.

[2] 黄泰康. 现代本草纲目:上卷[M]. 北京:中国医药科技出版社,2001:705-707.
HUANG T K. Modern compendium of materia medica: volume 1[M]. Beijing: China Pharmaceutical Science and Technology Press, 2001: 705-707.

[3] 赵菊润, 赵佳琛, 王艺涵, 等. 经典名方中石斛的本草考证[J]. 中国实验方剂学杂志, 2022, 28(10): 215-228.
ZHAO J R, ZHAO J C, WANG Y H, et al. Herbal textual research on dendrobii caulis in famous classical formulas[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2022, 28(10): 215-228.

[4] 唐文文, 夏俊丽, 陈垣. 铁皮石斛茎、叶、花功能性成分、抗氧化活性及其相关性[J]. 食品与机械, 2021, 37(7): 45-50.
TANG W W, XIA J L, CHEN Y. Analysis of functional composition, antioxidant activity and their correlation in stem, leaf and flower from *Dendrobium officinale*[J]. Food & Machinery, 2021, 37(7): 45-50.

- [5] 李彤玉, 余有祥, 闫宇潇, 等. 铁皮石斛不同部位活性成分及加工利用研究进展[J]. 食品与机械, 2025, 41(4): 206-213.
LI T Y, YU Y X, YAN Y X, et al. Research progress on active component in different parts of *Dendrobium officinale* and their processing and utilization[J]. Food & Machinery, 2025, 41(4): 206-213.
- [6] 张石玉, 龚小见, 周欣, 等. 铁皮石斛的化学成分及药理作用研究进展[J]. 甘肃农业大学学报, 2024, 59(4): 257-278.
ZHANG S Y, GONG X J, ZHOU X, et al. Advance on chemical components and pharmacological effects of *Dendrobium officinale*[J]. Journal of Gansu Agricultural University, 2024, 59(4): 257-278.
- [7] 李占彬, 赵丽君, 黄永桥, 等. MPFC-QuEChERS 结合超高效液相色谱串联质谱法快速测定铁皮石斛中 56 种农药残留[J]. 食品与机械, 2023, 39(7): 48-55, 84.
LI Z B, ZHAO L J, HUANG Y Q, et al. Rapid determination of 56 pesticide residues in *Dendrobium officinale* by MPFC-QuEChERS method combined with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food & Machinery, 2023, 39(7): 48-55, 84.
- [8] SONG T H, CHEN X X, LEE C K, et al. Dendrobine targeting JNK stress signaling to sensitize chemotoxicity of cisplatin against nonsmall cell lung cancer cells *in vitro* and *in vivo*[J]. Phytomedicine, 2019, 53: 18-27.
- [9] 樊小宝, 丁通, 孙燕, 等. 石斛碱对糖尿病肾病大鼠 PI3K/Akt/mTOR 信号通路及足细胞功能障碍的影响[J]. 河北医药, 2021, 43(11): 1 631-1 634, 1 639.
FAN X B, DING T, SUN Y, et al. Effects of dendrobine on PI3K/Akt/mTOR signaling pathway and podocyte dysfunction in rats with diabetic nephropathy[J]. Hebei Medical Journal, 2021, 43(11): 1 631-1 634, 1 639.
- [10] 张梅, 李春霞, 韦芳, 等. 石斛酚对高糖诱导的人视网膜微血管内皮细胞的保护作用[J]. 国际眼科杂志, 2019, 19(2): 209-213.
ZHANG M, LI C X, WEI F, et al. Protective effect of dendrobinol on human retinal microvascular endothelial cells induced by high glucose[J]. International Eye Science, 2019, 19(2): 209-213.
- [11] 徐万里, 赵凤鸣, 袁晓琳, 等. 石斛酚对高糖诱导的 EA.hy926 内皮细胞凋亡的保护作用研究[J]. 辽宁中医杂志, 2017, 44(11): 2 372-2 375, 2 463.
XU W L, ZHAO F M, YUAN X L, et al. Protective effects of gigantol on apoptosis of EA. hy926 cells induced by high glucose[J]. Liaoning Journal of Traditional Chinese Medicine, 2017, 44(11): 2 372-2 375, 2 463.
- [12] 罗敏, 顾雯, 何婷, 等. 超高效液相色谱—电化学检测法测定石斛中的石斛酚[J]. 食品工业, 2020, 41(9): 310-314.
LUO M, GU W, HE T, et al. Determination of gigantol in *Dendrobium* by ultra-high performance liquid chromatography with electrochemical detection[J]. The Food Industry, 2020, 41(9): 310-314.
- [13] 葛颖华, 王杰, 周萃, 等. 铁皮石斛中石斛碱、多糖的含量测定[J]. 中国中医药科技, 2015, 22(5): 527-528, 602.
GE Y H, WANG J, ZHOU C, et al. Determination of dendrobium base and polysaccharide in *Dendrobium officinale* [J]. Chinese Journal of Traditional Medical Science and Technology, 2015, 22(5): 527-528, 602.
- [14] 陆安静, 余丹丹, 何慧雨, 等. 金钗石斛居群内石斛碱的含量差异比较[J]. 遵义医科大学学报, 2020, 43(1): 41-46.
LU A J, YU D D, HE H Y, et al. Comparison of dendrobine contents in the *Dendrobium nobile* population[J]. Journal of Zunyi Medical University, 2020, 43(1): 41-46.
- [15] 申刚, 乙引, 张习敏, 等. HPLC 法测定金钗石斛中石斛碱含量[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(31): 15 248-15 249.
SHEN G, YI Y, ZHANG X M, et al. Determination on dendrobine content in dendrobium Nobile by HPLC method [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(31): 15 248-15 249.
- [16] 王培育, 罗维鸿, 颜沛沛, 等. 基于 GC-MS 的 6 种石斛花挥发性成分分析[J/OL]. 分子植物育种. (2022-11-21) [2025-03-11]. <https://link.cnki.net/urlid/46.1068.S.20221121.1032.004>.
WANG P Y, LUO W H, YAN P P, et al. Analysis of volatile components of 6 dendrobium flowers based on GC-MS[J/OL]. Molecular Plant Breeding. (2022-11-21) [2025-03-11]. <https://link.cnki.net/urlid/46.1068.S.20221121.1032.004>.
- [17] 张杰, 赵文法, 王春雷, 等. 液质联用技术在药品质量分析中的应用进展[J]. 山东化工, 2023, 52(16): 118-123.
ZHAO W F, WANG C L, et al. The application progress of liquid chromatography tandem mass spectrometry in drug quality analysis[J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52(16): 118-123.
- [18] BAI J Q, GUO Q X, ZHANG J, et al. Metabolic profile of dendrobine in rats determined by ultra-high-performance liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Comb Chem High Throughput Screen, 2021, 24(9): 1 364-1 376.
- [19] 史铮, 蒋蕾, 马银海, 等. 基于分散液—液微萃取技术的石斛酚含量测定与分析[J]. 食品科学, 2015, 36(16): 211-214.
SHI C, JIANG L, MA Y H, et al. Determination of gigantol based on dispersive liquid-liquid microextraction[J]. Food Science, 2015, 36(16): 211-214.
- [20] 贾宁, 曾绍东, 陈吴海, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法测定铁皮石斛中的吡咯里西啶生物碱[J]. 现代食品科技, 2022, 38(2): 295-304.
JIA N, ZENG S D, CHEN W H, et al. Determination of pyrrolizidine alkaloids in *Dendrobium officinale* kimura et migo by UPLC-MS/MS[J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(2): 295-304.
- [21] 李晗, 张国梅, 刘珊珊, 等. LC-MS/MS 法测定保健食品及原料中石斛碱[J]. 食品科技, 2022, 47(10): 260-265.
LI H, ZHANG G M, LIU S S, et al. Determination of dendrobine in health food and raw materials by LC-MS/MS[J]. Food Science and Technology, 2022, 47(10): 260-265.