

马博稷, 肖岩, 陈祖德, 等. UHPLC-Q-TOF-MS/MS 分析青钱柳嫩叶渗漉提取液化学成分 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(13): 281–291. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022070294

MA Boji, XIAO Yan, CHEN Zude, et al. Analysis of Chemical Constituents in Percolate the Extract of *Cyclocarya paliurus* Tender Leaves by UHPLC-Q-TOF-MS/MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(13): 281–291. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022070294

· 分析检测 ·

UHPLC-Q-TOF-MS/MS 分析青钱柳嫩叶 渗漉提取液化学成分

马博稷¹, 肖岩¹, 陈祖德¹, 舒任庚², 李冰涛^{1,3}, 姜丽^{1,3,4}, 徐国良^{1,3,4,*}, 张启云^{1,3,*}

(1.江西中医药大学中医基础理论分化发展研究中心, 江西南昌 330004;

2.江西中医药大学药学院, 江西南昌 330004;

3.江西省中医病因生物学重点实验室, 江西南昌 330004;

4.江西省中药药理学重点实验室, 江西南昌 330004)

摘要: 为分析青钱柳嫩叶的化学成分, 本研究采取高效液相色谱-四级杆飞行时间串联质谱法 (UHPLC-Q-TOF-MS/MS) 对青钱柳嫩叶渗漉提取液的化学成分进行快速定性分析。在正、负离子模式下全扫描和对母离子电子轰击, 根据各化合物的精确分子量及元素组成、主要碎片信息、保留时间以及结合青钱柳相关文献和数据库检索, 从青钱柳中共鉴定出 94 种化合物, 包括 29 种黄酮类、16 种三萜类、25 种有机酸类、24 种其他类化合物。分析结果显示, 青钱柳渗漉提取液中含有黄酮、有机酸、三萜、香豆素、氨基酸类等多种化合物, 且苹果酸、橙皮素、松脂素、6,7-二羟基香豆素、6-甲基香豆素、5,7-二甲氧基香豆素为首次在青钱柳中发现, 本研究结果可为进一步明确青钱柳药效物质基础奠定了基础, 为开发青钱柳相关产品提供了理论依据。

关键词: 青钱柳嫩叶, 渗漉, 化学成分, 高效液相色谱-四级杆飞行时间串联质谱法 (UHPLC-Q-TOF-MS/MS)

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)13-0281-11

本文网刊:

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022070294



Analysis of Chemical Constituents in Percolate the Extract of *Cyclocarya paliurus* Tender Leaves by UHPLC-Q-TOF-MS/MS

MA Boji¹, XIAO Yan¹, CHEN Zude¹, SHU Rengeng², LI Bingtao^{1,3}, JIANG Li^{1,3,4},
XU Guoliang^{1,3,4,*}, ZHANG Qiyun^{1,3,*}

(1. Research Center for Differentiation and Development of Traditional Chinese Medicine (TCM) Basic Theory,

Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China;

2. School of Pharmacy, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China;

3. Jiangxi Provincial Key Laboratory of TCM Etiopathogenesis, Nanchang 330004, China;

4. Key Laboratory of Pharmacology of Traditional Chinese Medicine in Jiangxi, Nanchang 330004, China)

Abstract: To analyze the chemical components of the tender leaves of *Cyclocarya paliurus*, a rapid qualitative analysis of the chemical components of the percolation extracts of the tender leaves of *Cyclocarya paliurus* was carried out by ultrahigh-performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time-of-flight tandem mass spectrometry (UHPLC-Q-TOF-MS/MS). Mass spectrum data were collected in the positive and negative ion modes, and MassHunter qualitative

收稿日期: 2022-08-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (82060826); 江西省教育厅科学技术研究项目 (GJJ190645); 江西中医药大学博士启动基金 (2018WBZR008); 江西中医药大学校级科技创新团队发展计划 (CXTD22015)。

作者简介: 马博稷 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 中药药效物质基础研究, E-mail: Maboji02@163.com。

*** 通信作者:** 徐国良 (1966-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 中药药理学研究, E-mail: xuguoliang6606@126.com。

张启云 (1982-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 中药药效物质基础和中药复方代谢组学研究, E-mail: zhangqiyun0923@163.com。

analysis software was used, according to the retention time and mass spectrum information of each compound, combined with existing literature and mass spectrum databases, the compounds were analyzed for the fragmentation rule, 94 compounds were identified from *Cyclocarya paliurus*, including 29 flavonoids, 16 triterpenes, 25 organic acids, 24 other compounds. The analysis results showed that the percolation extract of *Cyclocarya paliurus* contained flavonoids, organic acids, triterpenoids, coumarins, amino acids, and other compounds, and malic acid, hesperidin, rosin, 6,7-dihydroxycoumarin, 6-methylcoumarin, 5,7-dimethoxycoumarin are found in *Cyclocarya paliurus* for the first time. This study can lay a foundation for further clarifying the material basis of *Cyclocarya paliurus*. It provides a theoretical basis for the development of relevant products of *Cyclocarya paliurus*.

Key words: *Cyclocarya paliurus* tender leaves; percolate the extract; chemical constituents; ultrahigh-performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time-of-flight tandem mass spectrometry (UHPLC-Q-TOF-MS/MS)

青钱柳(*Cyclocarya paliurus*), 别名青钱李, 甜茶树, 摇钱树等, 零星分布于中国东南地带, 如江西、湖南、湖北、福建等地, 是国家近年批准的新的食品原料, 为药食两用植物^[1]。现代研究表明, 青钱柳的根、茎、叶具有良好的药用价值, 享有“医学界第三棵树”之美誉, 主要含有黄酮、有机酸以及三萜类等多种化学成分^[2], 具有降血糖、降血脂、降血压等诸多药理作用, 是中国独有的天然保健食品资源, 具有良好的防治心血管疾病和糖尿病等现代慢性病的效果^[3]。

但由于青钱柳成分复杂性, 当前国内对青钱柳活性成分的质量控制评价研究存在一定的局限性, 且药效物质基础尚不十分明确, 多以个别黄酮类成分或有机酸类作为青钱柳的指标成分^[3], 不利于青钱柳的深入开发与利用, 需要进一步用现代科学方法对其化合物进行整体性分析研究^[4]。高效液相色谱-四级杆飞行时间串联质谱法(Ultrahigh-performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time-of-flight tandem mass spectrometry, UHPLC-Q-TOF-MS/MS)是中药学、化学、药学等领域的分析仪器, 兼具液相的高效分离能力和质谱的高灵敏度、高检测能力等优点, 在代谢产物的分析研究、药效物质基础研究等方面具有独特的优势^[5]。因此, 为进一步明确青钱柳叶的有效成分, 本研究采用不易破坏有效成分, 且操作简单、浸出效率高的渗漉法对青钱柳嫩叶进行提取, 同时拟采用 UHPLC-Q-TOF-MS/MS 对各化合物的保留时间(t_R)、MS 以及 MS/MS 碎片信息进行采集, 并结合在线数据库、文献和自建青钱柳成分数据库(*Cyclocarya paliurus.cdb*)、安捷伦中药对照品成分数据库进行快速定性分析, 为阐明青钱柳叶的药效成分筛选研究、青钱柳叶功能食品领域的开发研究等奠定良好的物质基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

青钱柳新鲜嫩叶 于 2021 年 4 月采自江西修水 经江西中医药大学舒任庚教授鉴定为胡桃科青钱柳属植物青钱柳(*Cyclocarya paliurus*)的嫩叶; 甲醇、乙腈 色谱级, 德国 Merck 公司; 甲酸 色谱级, 美国 Dikama Pure 公司; 95% 乙醇 食品级, 阿普斯戴尔生物科技有限公司; 其他试剂均为国产分析纯。

单渗漉筒 江西中医药大学中药资源与民族药研究中心定制; R-220 SE 型大型旋转蒸发仪 瑞士 Rotavapor 公司; SL 8R 型台式高速冷冻离心机 赛默飞世尔科技(中国)有限公司; SPD131DDA-P1-230 型离心浓缩系统 赛默飞世尔科技(中国)有限公司; Milli-Q Advantage A10 型超纯水仪 美国 Millipore 公司; Infinity 1290 型超高效液相色谱仪、G6538 型四级杆-飞行时间串联质谱仪 美国 Agilent 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 渗漉提取液的制备 参考文献 [6] 的方法, 将净选铺晾后(除去灰尘杂质、挑选等)的青钱柳嫩叶(22048.79 g), 用 2.5 倍量 95% 食用乙醇浸渍 4 h 后, 加入约 10 倍量 70% 食用乙醇进行单渗漉提取, 流速约 2 L/h, 最终得渗漉液约 132 L, 采用旋转蒸发仪进行浓缩, 使提取液醇浓度降至约 20%, 低温静置 24 h 沉淀, 纱布过滤取上清液, 最终获得约 2 L 浓缩液, 取 1 mL 备用。

1.2.2 供试品溶液的制备 精密移取青钱柳渗漉提取浓缩液 100 μ L 至 1.5 mL 离心管中, 再加入 900 μ L 甲醇充分涡旋 30 s, 4 $^{\circ}$ C 静置 2 h, 于 15000 r/min, 4 $^{\circ}$ C 条件离心 15 min, 取上清经 0.22 μ m 微孔滤膜进行过滤, 置于进样小瓶, 待测。

1.2.3 UHPLC-Q-TOF-MS/MS 分析

1.2.3.1 液相条件 安捷伦 Poroshell 120 EC-C₁₈ 色谱柱(3.0 mm $\times$ 100 mm, 2.7 μ m), 柱温 35 $^{\circ}$ C, 流动相 0.1% 甲酸水溶液(A)-乙腈(B), 梯度洗脱(0~30 min, 2% B; 30~90 min, 2%~50% B; 90~110 min, 50%~100% B; 110~111 min, 100%~2% B; 111~113 min, 2% B), 流速 0.3 mL/min; 进样量 3 μ L。

1.2.3.2 质谱条件 参考文献 [4] 的方法, 采用电喷雾离子源(Electrospray ionization, ESI), 负离子模式下的毛细管电压 3.5 kV, 干燥气温度 350 $^{\circ}$ C, 干燥气流量 10 L/min, 雾化气压力: 35 psi, 毛细管出口电压 120 V, 锥孔电压 60 V, 扫描范围 m/z 50~1100, 碰撞能量为 10、20、40、50 V, 使用调谐液对仪器进行调谐, 采用参比离子主要为 m/z 121.0597 和 m/z 922.0979 进行质量轴实时校正; 正离子模式采集的毛细管电压 4 kV, 参比离子主要为 m/z 112.9855 和 m/z 1033.9881, 其他条件与负离子模式一致。

1.3 数据处理

采用安捷伦定性分析软件 Qualitative Analysis B.05.00 对采集数据进行处理, 根据各化合物的保留时间(t_R)及一级、二级质谱碎片信息, 结合 MassBank 2.1.6^[7], HMDB 5.0^[8] 及 PubChem^[9], 文献和自建青钱柳成分数据库(*Cyclocarya paliurus.cdb*)、安捷伦中药对照品成分数据库(Agilent TCM library-V20-04-17.cdb), 推测可能化合物, 并对其各类化合物的裂解规律进行初步解析。

2 结果与分析

2.1 青钱柳嫩叶的化合物分析

采用 UHPLC-Q-TOF-MS/MS 对青钱柳渗漉提取浓缩液进行正、负离子模式全扫描, 采集的总离子流图(Total ion chromatogram, TIC)如图 1 所示, 从青钱柳渗漉提取浓缩液中共鉴定出 94 种化合物, 包括 29 种黄酮类、16 种三萜类、25 种有机酸类、24 种其他类化合物(包含氨基酸类、香豆素类及甾体类等)化合物, 具体信息如表 1 所示。

2.2 有机酸类化合物

本研究从青钱柳嫩叶渗漉提取液中鉴定出 25 种有机酸, 该类化合物在负模式下响应较强, 由于结构中含有羧基和酚羟基, 裂解过程中易丢失 H_2O 和 $-COOH$ 且易在羰基处断裂丢失 CO 、 CO_2 等小分子基团形成碎片离子, 若为芳香酸则容易脱去芳香基团及小分子基团而形成碎片离子^[21]。青钱柳中富含棕榈酸、咖啡酸、奎宁酸等多种有机酸, 对于青钱柳中

有机酸类的研究报道较少, 仅有少量成分已被证明具有降血糖、抗炎等药理活性, 但研究证明有机酸对人类健康具有重要意义, 一般具有抗菌、抗炎、抗肿瘤、降血压等功效^[2]。结合数据库^[7]及文献^[12], 以 3-咖啡酰奎宁酸为例, 该化合物的裂解情况与 3-咖啡酰奎宁酸的理论裂解相似度高, 在一级质谱中, 其准分子离子峰为 m/z 353.0832 $[M-H]^-$, 在 MS/MS 质谱中, 特征离子峰有 m/z 191.0527、 m/z 179.0335、 m/z 135.0424, 分别对应奎宁酸碎片离子、咖啡酸碎片离子及咖啡酸进一步脱去一分子 CO_2 , 其一级、二级质谱图以及裂解规律见图 2。有文献报道^[22], 该化合物已从青钱柳醇提物中分离获得并鉴定, 其活性可通过调节 Nrf2/HO-1 和 NF- κ B 途径抑制氧化应激和炎症等; 在食品领域中, 该化合物常作为天然新型防腐剂应用于具有保健功效的食品中^[23]。

2.3 黄酮类化合物

青钱柳渗漉提取液中已鉴定的黄酮类成分的主要苷元为山柰酚和槲皮素, 糖链多为葡萄糖、半乳糖、阿拉伯糖、鼠李糖、葡萄糖醛酸等, 该类化合物基本母核为 2-苯基色原酮的化合物, 易丢失苷元碎片离子及环断裂产生的碎片, 在裂解过程中有相似裂解^[24], 容易发生脱糖基、脱水、苷元位置发生逆狄尔斯-阿尔德反应(RDA)裂解, 以及 CO 、 CO_2 、 CHO 等一些中性分子丢失^[25]。目前研究表明, 青钱柳中总黄酮具有抗炎、抗氧化、酶抑制、抗肿瘤、调脂和抗菌等作用^[2]。本研究从青钱柳渗漉提取液中鉴定出 29 种

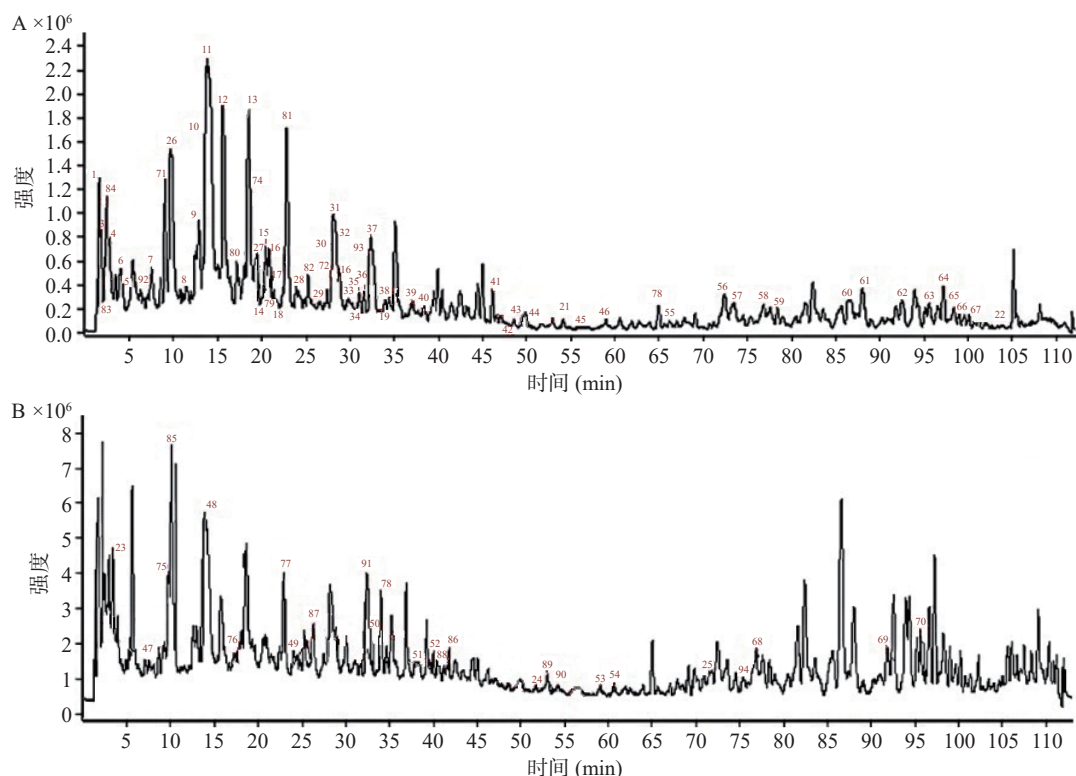


图 1 青钱柳嫩叶渗漉提取液的 UHPLC-Q-TOF-MS/MS 总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatograms of percolation extraction of *Cyclocarya paliurus* tender leaves by UHPLC-Q-TOF-MS/MS

注: A.负离子模式; B.正离子模式; 编号 1~94 为鉴定出的化合物对应的响应强度峰。

表 1 正、负模式下青钱柳渗漉液中各成分二级质谱碎片信息

Table 1 The secondary mass spectrometry fragments information in *Cyclocarya paliurus* percolate in positive and negative ion mode

分类	序号	t_R (min)	分子式	准分子离子峰(m/z)				MS/MS特征碎片信息	推测化合物
				离子模式	实测值	理论值	误差(ppm)		
有机酸类	1	1.588	$C_4H_8O_5$	[M-H] ⁻	135.0299	135.0299	0	59.0137, 135.0276	苏糖酸 ^[7-9] (Threonic acid)
	2	1.707	$C_4H_6O_5$	[M-H] ⁻	133.0148	133.0142	4.5	71.0132, 133.0117	苹果酸 ^[7-9] (Malic acid)
	3	1.843	$C_6H_8O_7$	[M-H] ⁻	191.0197	191.0197	0	85.0280, 87.0071, 111.0077, 191.0170	异柠檬酸 ^[7-9] (Isocitric acid)
	4	2.406	$C_6H_8O_7$	[M-H] ⁻	191.0197	191.0197	0	111.0075, 173.0067	柠檬酸 ^[7-10] (Citric acid)
	5	4.689	$C_7H_{10}O_7$	[M-H] ⁻	205.0352	205.0354	-1	59.0130, 73.0272, 87.0074, 205.0320	高柠檬酸 ^[7-9] (Homocitrate)
	6	4.178	$C_7H_6O_5$	[M-H] ⁻	169.0143	169.0142	0.6	69.0337, 71.0122, 95.0122, 123.0065, 125.0222	没食子酸 ^[5,7-9] (Gallic acid)
	7	9.513	$C_7H_6O_3$	[M-H] ⁻	137.0248	137.0244	2.9	65.0383, 93.0325	水杨酸 ^[11] (Salicylic acid)
	8	10.817	$C_7H_6O_4$	[M-H] ⁻	153.0195	153.0193	1.3	53.0384, 109.0227, 153.0165	原儿茶酸 ^[11] (Protocatechuic acid)
	9	12.734	$C_{16}H_{18}O_8$	[M-H] ⁻	337.0909	337.0929	-5.9	137.0216, 163.0375, 191.0527	3-O-对香豆酰奎尼酸 ^[8] (3-O-Coumaroylquinic acid)
	10	13.612	$C_9H_8O_4$	[M-H] ⁻	179.0358	179.035	4.5	79.0543, 89.0378, 106.0405, 134.0344, 179.0318	咖啡酸 ^[7-9] (Caffeic acid)
	11	13.791	$C_{16}H_{18}O_9$	[M-H] ⁻	353.0832	353.0878	-13	135.0424, 173.0422, 179.0335, 191.0527	3-咖啡酰奎宁酸 ^[12] (Chlorogenic Acid)
	12	15.631	$C_{16}H_{18}O_9$	[M-H] ⁻	353.0879	353.0878	0.3	93.0326, 135.0422, 191.0532	4-咖啡酰奎宁酸 ^[12] (Cyclohexanecarboxylic acid)
	13	18.392	$C_{16}H_{18}O_9$	[M-H] ⁻	353.0871	353.0878	-2	93.0323, 191.0525	5-咖啡酰奎宁酸 ^[12] (Neochlorogenic acid)
	14*	19.619	$C_7H_{10}O_5$	[M-H] ⁻	173.0454	173.0455	-0.6	55.0177, 57.0340, 59.0133, 69.0331, 173.042 4	莽草酸(Shikimic Acid)
	15	20.284	$C_{10}H_{10}O_4$	[M-H] ⁻	193.0482	193.0506	-12.4	89.0389, 93.0328, 103.0540, 117.0327, 145.0274	阿魏酸 ^[12] (Ferulic acid)
	16*	20.846	$C_9H_8O_3$	[M-H] ⁻	163.0401	163.0401	0	93.0325, 119.0478, 163.0371	对香豆酸(P-Coumaric acid)
	17	21.247	$C_9H_{10}O_5$	[M-H] ⁻	197.0553	197.0528	12.6	79.0166, 81.0340, 95.0135, 97.0288, 125.0221	丁香酸 ^[5] (Syringic acid)
	18*	22.687	$C_7H_{12}O_6$	[M-H] ⁻	191.0565	191.0561	2.1	71.0123, 73.0275, 87.0078, 127.0365, 191.0529	奎宁酸(Quinic acid)
	19	33.186	$C_{25}H_{24}O_{12}$	[M-H] ⁻	515.1131	515.1195	-12.4	173.0421, 179.0319, 191.0526	3,4-O-二咖啡酰奎宁酸 ^[13] (3,4-O-Dicaffeoylquinic acid)
有机酸类	20*	47.613	$C_{34}H_{30}O_{15}$	[M-H] ⁻	677.1535	677.1512	3.4	173.0451, 179.0314, 191.0568, 353.0833	1,3,5-三咖啡酰奎宁酸(1,3,5-Tricaffeoylquinic acid)
	21*	55.683	$C_{18}H_{16}O_8$	[M-H] ⁻	359.0774	359.0772	0.6	109.0291, 359.0724	迷迭香酸(Rosmarinic acid)
	22*	103.907	$C_{18}H_{30}O_2$	[M-H] ⁻	277.2171	277.2173	-0.7	277.2131	α -亚麻酸(α -Linolenic acid)
	23	4.388	$C_{16}H_{18}O_9$	[M+H] ⁺	355.1022	355.1024	-0.6	135.0479, 163.0428	1-咖啡酰奎宁酸 ^[7-9] (1-O-Caffeoylquinic Acid)
	24*	51.751	$C_8H_8O_4$	[M+Na] ⁺	191.0316	191.0315	0.5	121.0290	香草酸(Vanillic acid)
	25	69.610	$C_{16}H_{32}O_2$	[M+NH ₄] ⁺	274.2742	274.2741	0.4	57.0703, 71.0854, 85.1019	棕榈酸 ^[7-9] (Palmitic acid)
黄酮类	26*	7.706	$C_{15}H_{14}O_7$	[M-H] ⁻	305.0667	305.0667	0	57.0333, 83.0123, 109.0272, 125.0219, 137.0218	(-)-表没食子儿茶素[(-)-Epigallocatechin]
	27*	19.279	$C_{15}H_{14}O_6$	[M-H] ⁻	289.0715	289.0718	-1	93.0324, 105.0340, 123.0424, 137.0239, 139.033 0	儿茶素(Catechin)
	28	24.665	$C_{21}H_{20}O_{13}$	[M-H] ⁻	479.0832	479.0831	0.2	108.0180, 133.0265, 147.0056, 201.0190, 214.0205, 271.0174, 316.0211, 317.0198	杨梅素-3-O-半乳糖苷 ^[14] (Myricetin-3-O-Galactoside)
	29*	26.931	$C_{15}H_{10}O_7$	[M-H] ⁻	301.0356	301.0354	0.7	107.0121, 109.0254, 121.0273, 151.0013, 271.0283	槲皮素(Quercetin)
	30	27.945	$C_{21}H_{20}O_{12}$	[M-H] ⁻	463.0827	463.0882	-11.9	151.0014, 178.9955, 255.0243, 271.0213, 300.0232, 301.2371	异槲皮苷 ^[7-9,15-16] (Isoquercitrin)
	31	28.636	$C_{21}H_{18}O_{13}$	[M-H] ⁻	477.0620	477.0675	-11.5	151.0001, 175.0224, 301.0302	槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷 ^[4] (Quercetin-3-O- α -D-glucuronide)
	32	28.891	$C_{21}H_{20}O_{12}$	[M-H] ⁻	463.0828	463.0882	-11.7	255.0254, 271.0206, 272.0243, 300.0229	槲皮素-7-葡萄糖苷 ^[7-9,15-16] (Quercetin 7-glucoside)
	33	29.139	$C_{21}H_{20}O_{12}$	[M-H] ⁻	463.0826	463.0882	-12.1	101.0224, 178.9962, 243.0253, 255.0296, 271.0249, 300.0276, 301.0267, 302.030 2	金丝桃苷 ^[7-9,15-16] (Hiperoside)
	34	30.868	$C_{20}H_{18}O_{11}$	[M-H] ⁻	433.0719	433.0776	-13.2	150.9979, 271.0203, 301.0260	槲皮素-3-O- α -L-阿拉伯糖苷 ^[5] (Quercetin-3-O- α -L-arabinoside)

续表 1

分类	序号	t _R (min)	分子式	准分子离子峰(m/z)				MS/MS特征碎片信息	推测化合物
				离子模式	实测值	理论值	误差(ppm)		
黄酮类	35	31.175	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	[M-H] ⁻	447.0874	447.0933	-13.2	227.0306, 228.0349, 255.0264, 258.0314, 285.031 4	山柰酚-3-O-葡萄糖苷 ^[17] (Kaempferol-3-O-glucoside)
	36*	31.431	C ₁₅ H ₁₂ O ₇	[M-H] ⁻	303.0495	303.051	-4.9	105.0346, 119.0476, 123.0443, 125.0226, 145.0274, 151.0385	二氢槲皮 ^[7-9] (Dihydroquercetin)
	37	32.964	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	[M-H] ⁻	447.0870	447.0933	-14.1	93.0315, 119.0477, 145.0266, 149.0220, 177.016 0	柚皮素-7-O-葡萄糖苷 ^[7-9] (Naringenin-7-O-glucoside)
	38	34.268	C ₁₅ H ₁₀ O ₈	[M-H] ⁻	317.0260	317.0303	-13.6	65.0022, 83.0124, 109.0265, 137.0215	杨梅素 ^[14] (Myricetin)
	39*	37.14	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	[M-H] ⁻	431.0931	431.0984	-12.3	228.0347, 256.0296, 285.0326	阿福豆苷 ^[18] (Afzelin)
	40	37.379	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	[M-H] ⁻	431.0930	431.0984	-12.5	59.0132, 135.0053, 151.0026, 227.0311	染料木素-5-葡萄糖苷 ^[7-9] (Genistein-5-glucoside)
	41	47.434	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₁	[M-H] ⁻	473.1024	473.1089	-13.7	59.0146, 255.0264, 285.0320	4"-乙酰基阿福豆苷 ^[7-9] (4"-O-Acetylafzelin)
	42*	47.758	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	[M-H] ⁻	329.0660	329.0667	-2.1	161.0255, 227.0306, 272.0249, 300.0222, 313.0322	苜蓿素(Tricin)
	43	49.804	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	[M-H] ⁻	285.0369	285.0405	-12.6	119.0107, 135.0086, 211.0376, 255.0299	山柰酚 ^[14,18] (Kaempferol)
	44	52.224	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	[M-H] ⁻	271.0609	271.0612	-1.1	91.0179, 117.0312, 145.0261, 159.0409, 187.036 6	柚皮素 ^[7-9] (Naringenin)
	45	57.098	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	[M-H] ⁻	301.0717	301.0718	-0.3	121.0283, 134.0353, 135.0422, 199.0336	橙皮素 ^[7-9] (Hesperetin)
	46	59.024	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	[M-H] ⁻	577.1290	577.1346	-9.7	145.0272, 163.0368, 285.0353	山柰酚-3-O- α -L-(3-反式-p-肉桂酰基-鼠李糖苷) ^[4] [Kaempferol 3-O- α -L-(3-trans-p-coumaroyl-rhamnopyranoside)]
	47*	7.525	C ₁₅ H ₁₄ O ₇	[M+H] ⁺	307.0815	307.0812	1	139.0421	(+)-没食子儿茶素 ^[4] [(+)-Gallocatechin]
	48*	13.382	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	[M+H] ⁺	291.0866	291.0863	1	139.0424, 147.0480	(-)-表儿茶素 [(-)-Epicatechin]
	49	23.722	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₃	[M+H] ⁺	481.1000	481.0977	4.8	273.0461, 319.0532	杨梅素-3-O-D-吡喃葡萄糖苷 ^[7-9] (Myricetin 3-O- β -D-Galactopyranoside)
	50	33.184	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₂	[M+H] ⁺	463.0932	463.0871	13.2	287.0582	山柰酚-3-O- β -葡萄糖醛苷 ^[4] (Kaempferol-3-O- β -glucuronoside)
	51	38.350	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₂	[M+H] ⁺	477.1075	477.1028	9.9	153.0200, 287.0575	木犀草素-7-甲基葡萄糖醛 ^[7-9] (Luteolin 7-methylglucuronide)
	52	40.243	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	[M+H] ⁺	289.0703	289.0707	-1.4	83.0167, 135.0477	二氢山柰酚 ^[7-9] (Dihydrokaempferol)
三萜类	53	56.977	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	[M+H] ⁺	303.0855	303.0863	-2.6	117.0320, 145.0285, 163.0331	7-O-甲基圣草酚 ^[7-9] (Sterubin)
	54	60.446	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	[M+H] ⁺	579.1650	579.1708	-10	129.0541, 287.0627	山柰酚-3,7-二-O- α -L-鼠李糖苷 ^[7-9] (Kaempferitrin)
	55	66.455	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₃	[M+COOH] ⁻	815.4711	815.4798	-10.7	509.3316, 609.4230, 671.3817, 771.4723, 815.4710	青钱柳苷Z18- Li C(Cyclocarioside Z18-Li C)
	56	71.176	C ₄₀ H ₆₈ O ₁₂	[M+COOH] ⁻	785.461	785.4693	-10.6	477.3780, 609.4226, 741.4624, 785.4610	青钱柳苷F-Li[(20S,24R)-epoxydammarane-(3 β ,12 β)-25-hydroxyl-12-O- α -L-arabinopyranoyl-3-O- α -L-arabinofuranoside]
	57	75.3	C ₃₇ H ₆₀ O ₁₁	[M-H] ⁻	679.3965	679.4058	-13.7	603.3963, 639.4408, 679.3989	青钱柳苷Q-Qin[(24R)-12 β ,20-dihydroxy-24-hydroperoxy-3,4-seco-dammara-4(28),25-diene-3-oic acid 20-O-(5-O-acetyl)- α -L-arabinofuranoside]
	58	76.655	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₂	[M+COOH] ⁻	799.4765	799.4841	-9.5	477.3773, 609.4194, 755.4784, 799.4765	青钱柳苷N-Cui[(20S,24R)- (3 β ,12 β)-20,24-epoxydammarane-25-ol-12-O- β -D-quinovopyranosyl-3-O- α -L-arabinopyranoside]
	59	78.385	C ₄₃ H ₇₄ O ₁₄	[M+COOH] ⁻	859.4973	859.5061	-10.2	494.3838, 626.4224, 771.5400, 773.6733, 814.4968, 815.4978	青钱柳苷Z10[Dammarane-(20S,24R,25)-penthdroxyl-11-O- β -D-quinovopyranosyl-3-O-(5'-O-acetyl)- α -L-arabinofuranoside]
	60	87.034	C ₄₃ H ₇₂ O ₁₃	[M+COOH] ⁻	841.4868	841.4955	10.33	524.3514, 623.4338, 755.4787, 797.4861, 841.4873	青钱柳苷H-Cui[(20S,24R)- (3 β ,12 β)-20,24-epoxydammarane-25-ol-12-O- β -D-quinovopyranosyl-3-O-(5-O-acetyl)- α -L-arabinopyranoside]

续表 1

分类	序号	t _R (min)	分子式	准分子离子峰(m/z)				MS/MS特征碎片信息	推测化合物
				离子模式	实测值	理论值	误差(ppm)		
三萜类	61	87.81	C ₃₅ H ₅₈ O ₉	[M-H] ⁻	621.394	621.4003	-10.1	489.3513, 522.3109	pterocaryoside B
	62	92.719	C ₃₆ H ₆₀ O ₉	[M-H] ⁻	635.4104	635.4156	-8.2	489.3530, 535.3222	pterocaryoside A
	63	95.829	C ₄₄ H ₇₄ O ₁₃	[M+COOH] ⁻	855.5027	855.5111	-9.8	474.3492, 621.0097, 769.4955, 811.5031, 855.5027	青钱柳苷N-Wu[(20S,24R)-epoxydammarane (3β,12β)-25-hydroxyl-12-O-β-D-quinovopyranosyl-3-O-(4'-O-acetyl)-β-D-quinovopyranoside]
	64	96.689	C ₃₅ H ₅₈ O ₉	[M-H] ⁻	621.3942	621.4003	-9.8	489.3536, 523.3233, 595.9477	青钱柳苷J[(12R,20S,24S)-20,24-dihydroxy-3,4-secodammara-4(28),25-dien-3-oic acid-12-O-α-L-arabinopyranoside]
	65	98.308	C ₃₀ H ₄₈ O ₄	[M+COOH] ⁻	517.3527	517.3535	-1.5	473.3576, 517.3470	2α-羟基乌苏酸 (2α-hydroxyursolic acid)
	66	99.962	C ₃₆ H ₆₀ O ₉	[M-H] ⁻	635.4094	635.4156	-9.8	489.3518	青钱柳苷III(Cyclocarioside III)
	67	100.32	C ₃₅ H ₅₆ O ₈	[M-H] ⁻	603.3893	603.3897	-0.7	471.3426, 521.3055	青钱柳苷II(Cyclocarioside II)
香豆素类	71*	9.385	C ₉ H ₆ O ₃	[M-H] ⁻	161.0245	161.0244	0.6	117.0321, 132.0189, 160.0126	伞形酮(Umbelliferone)
	72	27.119	C ₁₄ H ₆ O ₈	[M-H] ⁻	300.9948	300.9990	-14	201.0141, 213.0112, 226.9960, 254.9890, 257.0033, 270.9838, 282.9879, 300.9925	鞣花酸 ^[7-9] (Ellagic acid)
	73	65.406	C ₂₀ H ₁₄ O ₇	[M-H] ⁻	365.0666	365.0667	-0.3	189.0159, 235.0336	瑞香素甲醚 ^[7-9] (Daphnoretin methyl ether)
	74	19.236	C ₁₀ H ₈ O ₃	[M-H] ⁻	175.0391	175.0401	-5.7	93.0333, 131.0464, 175.0327	4-甲基伞形酮 ^[7-9] (4-Methylumbelliferone)
	75	8.863	C ₉ H ₆ O ₄	[M+H] ⁺	179.0332	179.0339	-3.9	77.0403, 105.0354	6,7-二羟基香豆 ^[7-9] (6,7-Dihydroxycoumarin)
	76	16.970	C ₁₀ H ₈ O ₂	[M+H] ⁺	161.0595	161.0597	-1.2	91.0570, 105.0725, 133.0654	6-甲基香豆 ^[7-9] (6-Methylcoumarin)
	77*	22.784	C ₉ H ₆ O ₂	[M+H] ⁺	147.045	147.0441	6.1	75.0541, 77.0387, 103.0540	香豆素(Coumarin)
糖类	78	34.429	C ₁₁ H ₁₀ O ₄	[M+H] ⁺	207.0642	207.0652	-4.8	63.0223, 121.0279, 149.0228	5,7-二甲氧基香豆 ^[7-9] (Citropten)
	79	22.432	C ₆ H ₁₂ O ₆	[M-H] ⁻	179.0568	179.0561	3.9	59.0124, 71.0136, 85.0278, 179.0528	D-葡萄糖 ^[7-9] (D-glucopyranoside)
	80	17.728	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	[M-H] ⁻	325.0928	325.0929	-0.3	73.0263, 103.0530, 117.0323, 145.0273, 163.0400	顺式苜蓿甾 ^[7-9] (Cis-Melilotoside)
酚苷类	81	23.352	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	[M-H] ⁻	337.0907	337.0929	-6.5	59.0128, 109.0284, 133.0256, 145.0272	水胡桃苷 ^[7-9] (Hydrojuglone glucoside)
	82	24.477	C ₁₆ H ₁₆ O ₈	[M-H] ⁻	335.0722	335.0741	-5.7	59.0127, 71.0125, 93.0324, 145.0266	胡桃苷 ^[7-9] (Juglone Glucoside)
	83	2.235	C ₅ H ₅ N ₅	[M-H] ⁻	134.0478	134.0472	4.5	92.0230, 107.0335, 134.0448	腺嘌呤 ^[19] (Adenine)
氨基酸类	84	2.534	C ₅ H ₇ NO ₃	[M-H] ⁻	128.0352	128.0353	-0.8	52.0201, 128.0330	焦谷氨酸 ^[7-9] (Pyroglutamic acid)
	85*	10.577	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	[M+H] ⁺	205.1001	205.0972	14.1	118.0679, 146.0641	L-色氨酸(L-Tryptophan)
萜烯类	86	41.922	C ₉ H ₁₁ NO ₂	[M+H] ⁺	166.0861	166.0863	-1.2	65.0397, 91.0565, 120.0834	苯丙氨酸 ^[20] (Phenylalanine)
	87	26.007	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	[M+H] ⁺	197.1195	197.1172	11.7	91.0555, 105.0714, 133.1027	地苣昔内酯 ^[7-9] (Loliolide)
倍半萜类	88	41.675	C ₁₅ H ₂₂	[M+H] ⁺	203.1809	203.1794	7.4	57.0716, 77.0398, 91.0562, 103.0578	α-姜黄 ^[7-9] (α-Curcumene)
	89	52.407	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	[M+H] ⁺	233.1525	233.1536	-4.7	81.0686, 91.0536, 103.0545, 117.0699	姜黄素β ^[7-9] (Turmeronol β)

续表 1

分类	序号	t _R (min)	分子式	准分子离子峰(m/z)				MS/MS特征碎片信息	推测化合物
				离子模式	实测值	理论值	误差(ppm)		
单萜类	90	53.788	C ₁₅ H ₂₂ O	[M+H] ⁺	219.1760	219.1743	7.8	79.0543, 91.0543, 105.0703	松脂素 ^[7-9] (Dendrolasin)
	91	31.897	C ₁₁ H ₁₄ O ₅	[M+H] ⁺	227.0912	227.0914	-0.9	141.0554	京尼平 ^[7-9] (Genipin)
鞣质类	92	5.507	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	[M-H] ⁻	331.0678	331.0671	2.1	55.0180, 107.0100, 123.0077, 125.0212, 137.0226	2-没食子酰葡萄糖 ^[5] (2-Galloylglucose)
	93	32.010	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₃	[M-H] ⁻	467.0782	467.0831	-10.5	59.0125, 123.0070, 125.0218, 151.0027, 169.0107	3,4,5-三羟基苯甲醛-3-O-(6'-O-没食子酸-β-D-吡喃葡萄糖甙) ^[7-9] (Castamollissin)
甾体类	94	75.731	C ₂₈ H ₄₈ O	[M+Na] ⁺	423.3616	423.3597	4.5	135.1164, 147.1153, 161.1311	菜油甾醇 ^[7-9] (Campesterol)

注: *经安捷伦中药对照品成分数据库(Agilent TCM library-V20-04-17.cdb)质谱比对; [序号]经对应序号的参考文献质谱信息比对的化合物。

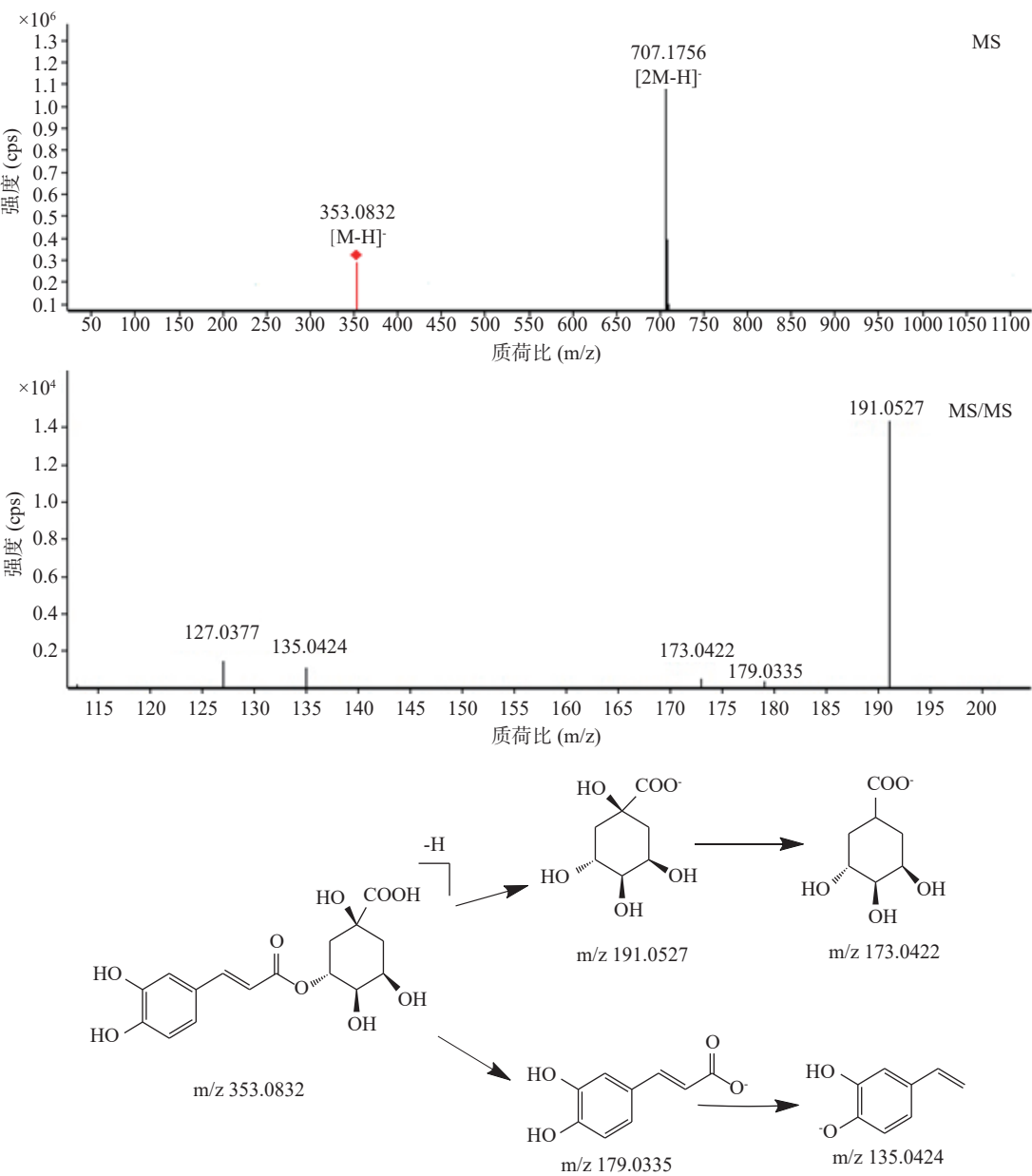


图 2 3-咖啡酰奎宁酸在负离子模式下的一、二级质谱及可能裂解规律

Fig.2 Mass spectra and possible fragment pathways of 3-caffeoylquinic acid in negative ion mode

黄酮类成分, 其中, 以金丝桃苷为例, 对该类化合物的裂解形式进行阐述, 在一级质谱中, 其准分子离子峰为 m/z 463.0826[M-H]⁻, 在 MS/MS 质谱中, 特征离子峰有 m/z 255.0296、m/z 271.0249、m/z 300.0276、

m/z 301.0267, 分别对应 $[M-H-Gal-H_2O-CO]^-$ 、 $[M-2H-Gal-CO]^-$ 、 $[M-2H-Gal]^-$ 、 $[M-H-Gal]^-$ 。结合数据库^[7]及文献^[15], 推测为金丝桃苷, 其一级、二级质谱图以及裂解规律见图 3。该化合物已从青钱柳中分离鉴定, 应瑞峰等^[26]研究证明青钱柳中的金丝桃苷会随着浓度的增加使其清除 DPPH 自由基能力增强, 具有开发抗氧化食品配料的应用价值。另外, 该化合物在临床上运用药物也十分广泛, 大多用于治疗心血管疾病, 且常用于药品或保健食品的功效成分的检测等。除此之外, 金丝桃苷还具有抗肿瘤、抗衰老、抗炎等多种作用, 为后续该成分对青钱柳降血脂药效作用机制研究提供了一定的依据^[27]。

2.4 三萜类化合物

三萜类化合物是一类基本母核由 30 个碳原子组成的萜类化合物, 该类化合物常与糖基相连, 故其质谱裂解规律主要以糖苷键断裂为主, 有时会出现环断裂产生的特征碎片离子^[21], 不易电离、裂解过程复杂。青钱柳渗漉提取液中共鉴定出 16 种三萜类化合物, 该类化合物是青钱柳的特征性成分, 主要具有抗肿瘤、降血糖和降血脂等药理作用^[1]。以化合物青钱柳苷 H-Cui 为例, 对该类化合物的裂解形式进行阐述。根据一级质谱的准分子离子峰 m/z 841.4868 $[M+COOH]^-$, 推测分子式可能为 $C_{43}H_{72}O_{13}$, 在 MS/MS 质谱中, 特征离子峰 m/z 797.4861、 m/z 755.4787、 m/z 623.4338、

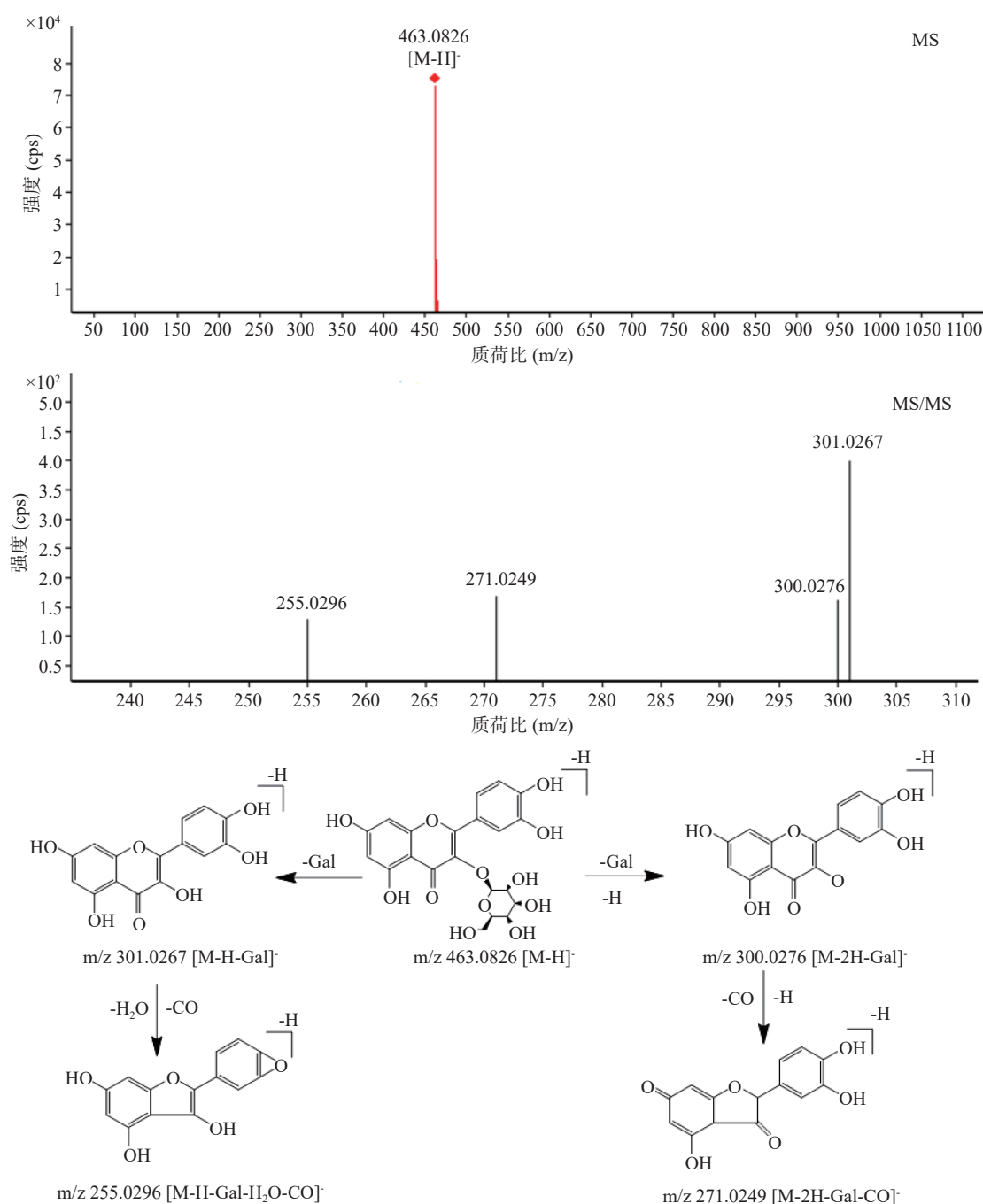


图3 金丝桃苷在负离子模式下的一、二级质谱及可能裂解规律

Fig.3 Mass spectra and possible fragment pathways of hyperoside in negative ion mode

m/z 524.3514, 分别对应 $[M+2-H]^-$ 、 $[M+2-H-CH_3CO]^-$ 、 $[M+2-C_7H_{11}O_5]^-$ 、 $[M+H-C_7H_{11}O_5-C_6H_{12}O]^-$, 结合自建青钱柳成分数据库(*Cyclocarya paliurus.cdb*), 笔者推测该化合物可能为青钱柳苷 H-Cui, 其一级、二级质谱图以及裂解规律见图 4。该成分已成功在青钱柳中分离鉴定出, 其活性可显著改善 3T3-L1 脂肪细胞的葡萄糖消耗量^[28]而发挥降血糖作用, 可抑制人结肠癌细胞 HCT-116 的生长发挥抗肿瘤作用, 且青钱柳三萜部位可抑制 α -糖苷酶的活性、调节胰岛素信号通路、抑制炎症^[1]等, 在制备糖尿病肾病等药

物中的应用已有初步研究进展。

2.5 其他类化合物

除此之外, 青钱柳嫩叶渗漉提取液还鉴定出其他化合物 24 种, 主要有香豆素、氨基酸、酚苷类、鞣质类等, 各类化合物裂解各有不同, 如香豆素类——内酯片段和呋喃片段常易脱去 CO_2 和 CO , 且偶数质量数的离子碎片的母核上常易发生 $-OCH_3$ 取代^[29]; 氨基酸类常易脱去氮或脱去 $-COOH$, 易分解成 α -酮酸、胺类及 CO_2 ; 酚苷含有酚羟基团或糖基, 故酚羟基的 $O-H$ 键易断裂或糖链上易脱去糖基等。青钱柳

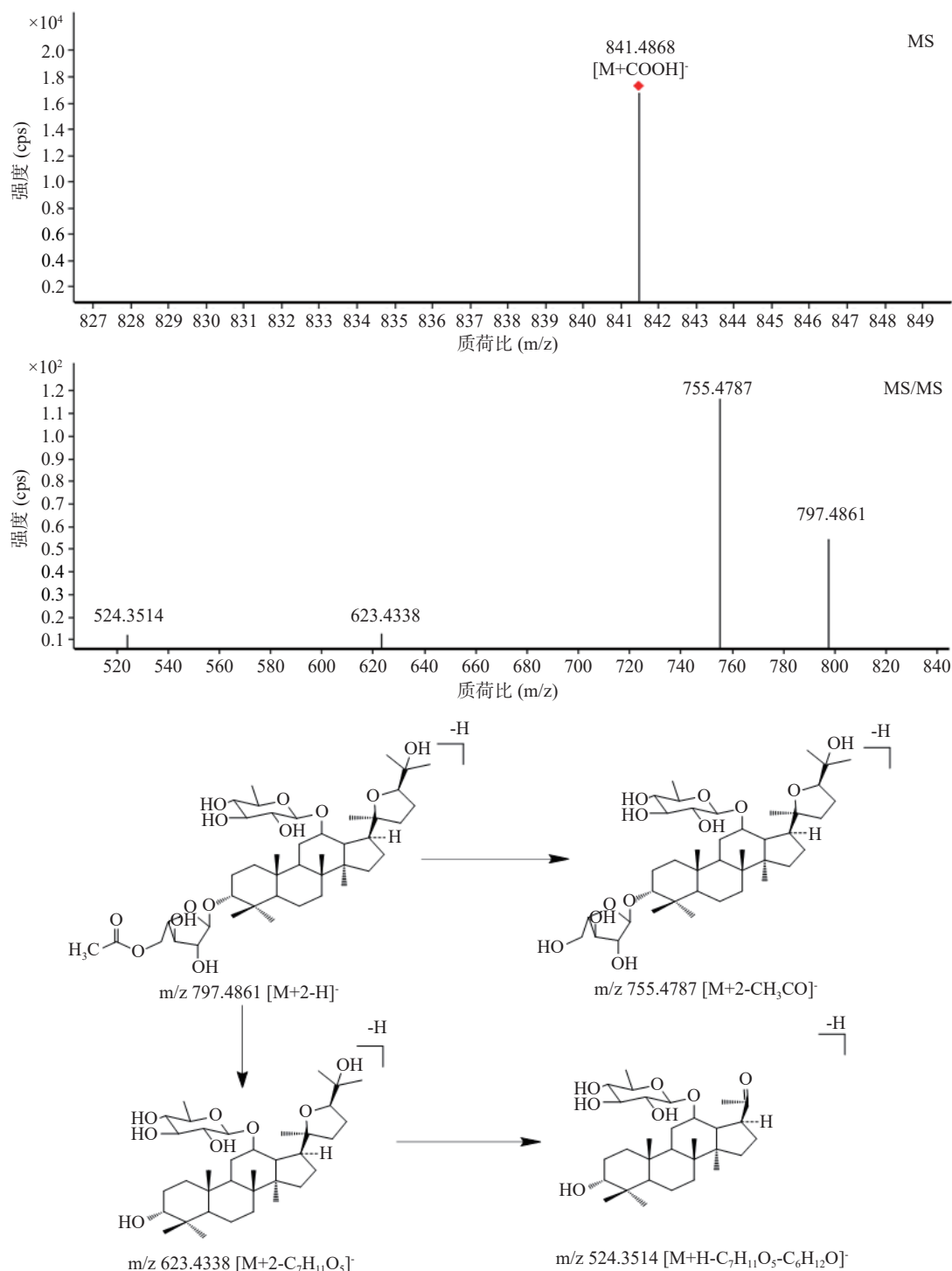


图 4 青钱柳苷 H-Cui 在负离子模式下的一、二级质谱及可能裂解规律

Fig.4 Mass spectra and possible fragment pathways of cyclocarioside H-Cui in negative ion mode

中的其他类化合物研究多以分离鉴定为主,有待进一步探讨这部分化合物在青钱柳中是否存在一定的药理作用。

3 讨论与结论

从青钱柳嫩叶中共鉴定出 94 个化合物,还有部分化合物尚不能推测鉴定,特别是三萜类成分鉴定结果相对较少,这可能是因为目前青钱柳分离检测较为繁琐,市面上缺少对照品以及相应的特征碎片信息的缘故,现仅基于自建的青钱柳成分数据库(*Cyclocarya paliurus*.cdb)进行检索匹配。另一方面,青钱柳嫩叶中存在同分异构体无法通过质谱信息区分的情况,如咖啡酰奎宁酸、山柰酚葡萄糖苷等,对于该部分成分需要后续进一步分离鉴定研究。从分析结果显示,青钱柳嫩叶中含有多多种黄酮类、有机酸类、三萜类的成分,具有降血糖、抗肿瘤、抗炎、抗氧化等药理活性。此外,青钱柳中的其他有机酸类成分如香草酸、丁香酸、没食子酸等也可通过抑制 α -葡萄糖苷酶活性发挥降低血糖作用^[30];青钱柳中的黄酮类化合物如槲皮素、山柰酚、阿福豆苷、山柰酚-3,7-二-O- α -L-鼠李糖苷、槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷等^[22,30-31]能够显著抑制 α -葡萄糖苷酶活性而发挥降低血糖作用;青钱柳中的三萜类如 pterocaryoside B、pterocaryoside A 及青钱柳苷 N-Wu 等可通过改善载脂蛋白 B48 的含量发挥调血脂作用^[32],青钱柳三萜部位还可通过破坏细胞的结构、降低线粒体膜的电位、促进葡萄糖的摄取等来发挥其抗肿瘤、降血糖的作用^[2],文中部分鉴定出的成分尚未在青钱柳中阐明活性机制,需要进一步探讨。综上所述,本研究建立的 UHPLC-Q-TOF-MS/MS 的方法可快速分析青钱柳嫩叶中黄酮类、有机酸、三萜类等化学成分,可为青钱柳嫩叶中成分进行活性成分含量测定奠定物质基础,同时可为青钱柳的新药理活性研究、活性成分质量控制研究、青钱柳功能性食品开发的深入研究提供依据。

参考文献

- [1] 李俊,梁晓琴,常燕玲,等.青钱柳的化学成分及药理活性研究进展[J].广西师范大学学报(自然科学版),2022,40(5):227-252. [LI J, LIANG X Q, CHANG Y L, et al. Review on the constituents and pharmacological activities of *Cyclocarya paliurus*[J]. Journal of Guangxi Normal University (Natural Science edition), 2022, 40(5): 227-252.]
- [2] 李善斌,邹健,赵晶,等.青钱柳生物活性物质研究进展[J].广东化工,2022,49(9):75-77. [LI S B, ZOU J, ZHAO J, et al. Research progress of bioactive substances from *Cyclocarya paliurus*[J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(9): 75-77.]
- [3] 杨玉莹,张丹丹,罗心遥,等.指纹图谱及多成分定量结合化学模式识别法评价不同产地青钱柳质量[J].中草药,2020,51(4):1082-1088. [YANG Y Y, ZHANG D D, LUO X Y, et al. Quality evaluation of *Cyclocarya paliurus* from different habitats by fingerprint and multi-component quantification combined with chemical pattern recognition[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2020, 51(4): 1082-1088.]
- [4] 肖岩,马博稷,李冰涛,等.青钱柳醇提物中化学成分的 UHPLC-Q-TOF/MS 分析[J].中国实验方剂学杂志,2022,28(16):

- 196-204. [XIAO Y, MA B J, LI B T, et al. Analysis of chemical constituents in ethanol extract of *Cyclocarya paliurus* dried leaves by UHPLC-Q-TOF/MS[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2022, 28(16): 196-204.]
- [5] 咎立峰,杨香瑜,郭海燕,等.基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术分析黄刺玫果的化学成分[J].食品工业科技,2021,42(23):251-258. [ZAN L F, YANG X Y, GUO H Y, et al. Characterization of chemical constituents from fruits of *Rosa xanthina* by UPLC-Q-TOF-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(23): 251-258.]
- [6] 王婉莹,瞿海斌,冀行楚.中药渗漉提取工艺研究进展[J].中国中药杂志,2020,45(5):1039-1046. [WANG W Y, QU H B, GONG X C. Research progress on percolation extraction process of traditional Chinese medicines[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2020, 45(5): 1039-1046.]
- [7] HORAI H, ARITA M, KANAYA S, et al. MassBank: A public repository for sharing mass spectral data for life sciences[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2010, 45(7): 703-714.
- [8] WISHART D S, GUO A, OLER E, et al. HMDB 5.0: The human metabolome database for 2022[J]. Nucleic Acids Res, 2022, 50(D1): D622-D631.
- [9] KIM S, GINDULYTE A, ZHANG J, et al. PubChem periodic table and element pages: Improving access to information on chemical elements from authoritative sources[J]. Chem Teach Int, 2021, 3(1): 57-65.
- [10] 韩志耀,胡思明,邓先扩,等.基于 HPLC-HESI-HRMS 的水冬瓜根皮化学成分分析[J].食品工业科技,2021,42(17):16-23. [HAN Z Y, HU E M, DENG X J, et al. Analysis on chemical components in *Toricellia angulata* Oliv. var. *intermedia* (Harms) Hu by HPLC-HESI-HRMS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(17): 16-23.]
- [11] 张兰,王云,张村,等.傣肾宁化学成分的 HPLC-Q-TOF-MS/MS 分析[J].中国实验方剂学杂志,2021,27(13):137-145. [ZHANG L, WANG Y, ZHANG C, et al. Analysis of chemical constituents in daishenning by HPLC-Q-TOF-MS/MS[J]. Chinese Journal of Experimental Medical Formulae, 2021, 27(13): 137-145.]
- [12] 严颖,赵慧,邹立思,等.杜仲化学成分的 LC-Triple TOF MS/MS 分析[J].质谱学报,2017,38(1):146-156. [YAN Y, ZHAO H, ZOU L S, et al. Chemical constituents of *Eucommiae cortex* by LC-Triple TOF MS/MS[J]. Journal of Mass spectrometry, 2017, 38(1): 146-156.]
- [13] XU J, ZHOU R, LUO L, et al. Quality evaluation of decoction pieces of Gardeniae Fructus based on qualitative analysis of the HPLC fingerprint and Triple-Q-TOF-MS/MS combined with quantitative analysis of 12 representative components[J]. J Anal Methods Chem, 2022, 2022: 2219932.
- [14] 韩沙沙,郑伟,南易,等.基于 UHPLC-Q-TOF/MSE 技术分析武夷岩茶的化学成分[J].现代食品科技,2022,38(6):234-247, 190. [HAN S S, ZHENG W, NAN Y, et al. Analysis of chemical components of Wuyi Rock Tea based on UHPLC-Q-TOF/MSE[J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(6): 234-247, 190.]
- [15] 陈宏昌,魏文峰,霍金海,等. UPLC-Q-TOF-MS/MS 分析刺五加叶的化学成分[J].中药材,2016,39(7):1536-1540. [CHEN H C, WEI W F, HUO J H, et al. Identification of chemical constituents of the leaves from *Acanthopanax senticosus* by UPLC-Q-TOF-MS/MS[J]. Traditional Chinese Herbal Medicine, 2016, 39(7): 1536-1540.]
- [16] HVATTUM E, EKEBERG D. Study of the collision-induced radical cleavage of flavonoid glycosides using negative electrospray

- ionization tandem quadrupole mass spectrometry[J]. *J Mass Spectrom*, 2003, 38(1): 43–49.
- [17] 孙崇鲁, 吴浩, 楼天灵, 等. UPLC-Q-TOF-MS 法分析三叶青地上部分化学成分[J]. *中成药*, 2018, 40(6): 1424–1429. [SUN C L, WU H, LOU T L, et al. Analysis of aerial chemical components of three-leaf green by UPLC-Q-TOF-MS method[J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2018, 40(6): 1424–1429.]
- [18] 蓝艳, 王慧玉, 张晓芹, 等. 基于 HPLC-Q-TOF-MS/MS 和 HPLC-DAD 的青钱柳叶化学成分的鉴定分析[J]. *中国药师*, 2022, 25(6): 966–971. [LAN Y, WANG H Y, ZHANG X Q, et al. Analysis of main active components from the leaves of *Cyclocarya paliurus* by HPLC-Q-TOF-MS/MS and HPLC-DAD[J]. *Chinese Pharmacist*, 2022, 25(6): 966–971.]
- [19] 翁倩倩, 杨滨, 李斌, 等. 瓜拉纳化学成分的 UPLC-Q-TOF-MS 分析[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2021, 27(15): 68–75. [WENG Q Q, YANG B, LI B, et al. Analysis of chemical constituents in *Paullinia cupana* dried seeds by UPLC-Q-TOF-MS[J]. *Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae*, 2021, 27(15): 68–75.]
- [20] 毛祈萍, 何明珍, 黄小方, 等. 基于超高效液相色谱和飞行时间质谱联用的紫苏化学成分鉴定[J]. *现代食品科技*, 2021, 37(1): 282–291, 259. [MAO Q P, HE M Z, HUANG X F, et al. Analysis of chemical components of *Perilla frutescens* based on ultra high performance liquid chromatography-quadrupole/time of flight mass spectrom (UHPLC-Q/TOF MS)[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2021, 37(1): 282–291, 259.]
- [21] 张雯霞, 冯敏, 苗雨露, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术的还贝止咳方化学成分分析[J]. *中国中药杂志*, 2019, 44(14): 3022–3034. [ZHANG W X, FENG M, MIAO Y L, et al. Analysis of chemical components of Huanbei Zhike prescription based on UPLC-Q-TOF-MS/MS technology[J]. *Chinese Journal of Traditional Chinese Medicine*, 2019, 44(14): 3022–3034.]
- [22] NING Z W, ZHAI L X, PENG J, et al. Simultaneous UPLC-TQ-MS/MS determination of six active components in rat plasma: Application in the pharmacokinetic study of *Cyclocarya paliurus* leaves[J]. *Chinese Medicine*, 2019: 14–28.
- [23] 张艳, 严晓波, 姚秋萍, 等. 绿原酸的提取分离及其在食品中的应用[J]. *现代食品*, 2021(17): 19–22. [ZHANG Y, YAN X B, YAO Q P, et al. Extraction and separation of chlorogenic acid and its application in food[J]. *Modern Food*, 2021(17): 19–22.]
- [24] LI J, LU Y, SU X, et al. A norsesquiterpene lactone and a benzoic acid derivative from the leaves of *Cyclocarya paliurus* and their glucosidase and glycogen phosphorylase inhibiting activities[J]. *Planta Medica*, 2008, 74(3): 287–289.
- [25] 秦艳, 赵希娟, 郭鹏妹, 等. 基于超高效液相色谱-四极杆-飞行时间高分辨质谱分析酸橙果实中的生物活性成分[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(5): 268–274. [QIN Y, ZHAO X J, GUO P M, et al. Analysis of the bioactive compounds in sour orange fruit based on UPLC-Q-TOF-HRMS[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(5): 268–274.]
- [26] 应瑞峰, 季苏杰, 李婷婷, 等. 青钱柳叶黄酮的分离纯化与抗氧化性研究[J]. *食品科技*, 2015, 40(12): 174–178. [YING R F, JI S J, LI T T, et al. Extraction, antioxidant activity of flavonoids from *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinskaja leaves[J]. *Food Technology*, 2015, 40(12): 174–178.]
- [27] 杨诗婷, 王晓倩, 廖广辉. 金丝桃苷的药理作用机制研究进展[J]. *中国现代应用药学*, 2018, 35(6): 947–951. [YANG S T, WANG X Q, LIAO G H. Advances in pharmacological effects of hyperoside[J]. *Modern Applied Pharmacy in China*, 2018, 35(6): 947–951.]
- [28] ZHU K N, JIANG C H, TIAN Y S, et al. Two triterpenoids from *Cyclocarya paliurus* (Batal) Iljinsk (Juglandaceae) promote glucose uptake in 3T3-L1 adipocytes: The relationship to AMPK activation[J]. *Phytomedicine*, 2015, 22(9): 837–846.
- [29] 王维皓, 严平贞, 杨滨. 羌活中香豆素类化合物 UPLC-Q-TOF 质谱裂解规律研究[J]. *中国中药杂志*, 2021, 46(5): 1179–1190. [WANG W H, YAN P Z, YANG B. Study on fragmentation patterns of coumarins in *Notopterygium inchum* with ultrahigh performance liquid chromatography combined with quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2021, 46(5): 1179–1190.]
- [30] LI S, LI J, GUAN X L, et al. Hypoglycemic effects and constituents of the barks of *Cyclocarya paliurus* and their inhibiting activities to glucosidase and glycogen phosphorylase[J]. *Fitoterapia*, 2011, 82(7): 1081–1085.
- [31] NING Z W, ZHAI L X, HUANG T, et al. Identification of alpha-glucosidase inhibitors from *Cyclocarya paliurus* tea leaves using UF-UPLC-Q/TOF-MS/MS and molecular docking[J]. *Food Funct*, 2019, 10(4): 1893–1902.
- [32] WU Z F, MENG F C, CAO L J, et al. Triterpenoids from *Cyclocarya paliurus* and their inhibitory effect on the secretion of apolipoprotein B48 in Caco-2 cells[J]. *Phytochemistry*, 2017, 142: 76–84.