

青钱柳醇提物中化学成分的UHPLC-Q-TOF/MS分析

肖岩, 马博稷, 李冰涛, 姜丽, 舒任庚, 张启云*, 徐国良*

(江西中医药大学中医基础理论分化发展研究中心, 江西省中医病因生物学重点实验室,
江西省中药药理学重点实验室, 药学院, 南昌 330004)

[摘要] 目的:应用超高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱法(UHPLC-Q-TOF/MS)对青钱柳醇提物进行快速定性分析。方法:色谱条件为Poroshell 120 EC-C₁₈色谱柱(3.0 mm×100 mm, 2.7 μm),以0.1%甲酸水溶液(A)-乙腈(B)为流动相梯度洗脱(0~26 min, 2%~18%B; 26~60 min, 18%~72%B; 60~70 min, 72%~100%B; 70~71 min, 100%~2%B; 71~72 min, 2%B),流速0.4 mL·min⁻¹,进样量3 μL;质谱条件为电喷雾离子源(ESI),检测范围 *m/z* 50~1 100,正、负离子模式采集。通过安捷伦MassHunter工作站对所采集的数据进行处理,根据各化合物的保留时间、质谱信息,并结合现有文献及质谱数据库信息对化合物进行鉴定和裂解规律解析。结果:在正、负离子模式下,分别鉴定了52、55个化学成分,其中,正离子模式鉴定黄酮类14个、三萜类3个、有机酸类15个及其他类20个,负离子模式下则鉴定黄酮类18个、三萜类9个、有机酸类18个及其他类10个;汇总正、负离子模式并去除共有化合物,最终推测鉴定化合物87个,包括黄酮类22个、有机酸类27个、三萜类11个及其他类27个。结论:UHPLC-Q-TOF/MS技术可快速解析青钱柳的化学成分,1-酮糖和18β-甘草次酸等与青钱柳降糖活性相关的成分首次在该药材中被鉴定,可为阐明青钱柳药效物质基础提供实验依据。

[关键词] 超高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱法(UHPLC-Q-TOF/MS); 青钱柳; 化学成分; 黄酮类; 三萜类; 醇提物; 有机酸类

[中图分类号] R22;R28;R931;O657 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2022)16-0196-08

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20212051 [增强出版附件] 内容详见 <http://www.syfjxzz.com> 或 <http://cnki.net>

[网络出版地址] <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20211026.1236.003.html>

[网络出版日期] 2021-10-26 14:49

Analysis of Chemical Constituents in Ethanol Extract of *Cyclocarya paliurus* Dried Leaves by UHPLC-Q-TOF/MS

XIAO Yan, MA Boji, LI Bingtao, JIANG Li, SHU Rengeng, ZHANG Qiyun*, XU Guoliang*
(Research Center for Differentiation and Development of Traditional Chinese Medicine (TCM) Basic Theory, Jiangxi Provincial Key Laboratory of TCM Etiopathogenesis, Key Laboratory of Pharmacology of TCM in Jiangxi, School of Pharmacy, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

[Abstract] **Objective:** Chemical components in ethanol extract of *Cyclocarya paliurus* dried leaves were analyzed by ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry (UHPLC-Q-TOF/MS). **Method:** An Agilent Poroshell 120 EC-C₁₈ column (3.0 mm×100 mm, 2.7 μm) was used with 0.1% formic acid aqueous solution (A)-acetonitrile (B) as the mobile phase for gradient elution (0-26 min, 2%-18%B; 26-60 min, 18%-72%B; 60-70 min, 72%-100%B; 70-71 min, 100%-2%B; 71-72 min, 2%B), and the flow rate of 0.4 mL·min⁻¹ and injection volume of 3 μL. The electrospray ionization (ESI) was

[收稿日期] 2021-08-18

[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项目(2018WBZR008)

[第一作者] 肖岩,在读硕士,从事中药药效物质基础研究,E-mail:2315990862@qq.com

[通信作者] *张启云,副教授,从事中药药效物质基础和中药复方代谢组学研究,E-mail:zhangqiyun0923@163.com;

*徐国良,教授,从事中药药理学研究,E-mail:xuguoliang6606@126.com

used in positive and negative modes, and detection range was m/z 50-1 100. The collected data were processed by Agilent MassHunter workstation. According to the retention time and MS information of each compound, combined with existing literature and MS database information, the compounds were identified and analyzed for the fragmentation rule. **Result:** A total of 52, 55 components were identified in the positive and negative ion modes, respectively. Among them, 14 flavonoids, 3 triterpenoids, 15 organic acids and 20 other compounds were identified under positive ion mode, while 18 flavonoids, 9 triterpenoids, 18 organic acids and 10 other compounds were identified under the negative ion mode. By summarizing the positive and negative ion modes and removing the common compounds, 87 compounds were identified, including 22 flavonoids, 27 organic acids, 11 triterpenoids and 27 other compounds. **Conclusion:** UHPLC-Q-TOF/MS can be used to quickly analyze the chemical constituents in *C. paliurus* dried leaves. 1-Kestose and 18 β -glycyrrhetic acid and other components related to hypoglycemic activity of this herb are identified for the first time, which can provide reference for clarifying the pharmacodynamic substance basis of *C. paliurus* dried leaves.

[Keywords] ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry (UHPLC-Q-TOF/MS); *Cyclocarya paliurus* dried leaves; chemical constituents; flavonoids; triterpenoids; ethanol extract; organic acids

青钱柳为双子叶胡桃科青钱柳属速生乔木,主要分布于我国南方,别名青钱李、一串钱、山麻柳、甜茶树等。《中国中药资源志要》记载其树叶、树皮、树根可入药,味辛、微苦,具有清热解毒、消肿止痛的功效,可用于顽癣治疗^[1]。现代药理学研究表明,青钱柳可显著改善胰岛素抵抗和糖脂代谢紊乱^[1]。现有研究虽已对青钱柳进行了初步质量控制,但多局限于黄酮类成分^[2],致使其物质基础尚不明确。因此,需要进一步采用现代科学技术对其进行化学成分整体研究。

超高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱法(UHPLC-Q-TOF/MS)是一项兼备液相色谱的高效分离能力及质谱高灵敏度、高检测能力的先进技术^[3],可实现中药成分的快速分析,大大缩短分析时间。为进一步分析青钱柳有效成分,阐明其药效物质基础,本研究基于UHPLC-Q-TOF/MS技术对青钱柳醇提物进行了快速定性分析,30余个成分首次从青钱柳中被鉴定且部分与糖脂代谢有关^[4-5],进一步丰富了青钱柳醇提物的化学组成,可为后期血清药物化学研究及药效物质基础阐释奠定基础。

1 材料

1290 Infinity型超高效液相色谱仪和G6538型四级杆-飞行时间串联质谱仪(包括MassHunter质谱工作站)均购自美国安捷伦公司,DET-100型粉碎机(温岭市林大机械有限公司),AL204型1/1万电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司),Milli-Q Advantage A10型超纯水仪(美国密理博公司)。青钱柳购于江西修水,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*的干燥叶,样品冷藏存于江西中医药大学中医基础理论分化发展研究中心。水为自制超纯水,甲醇、乙腈、甲酸为质谱纯,其他试剂均为分析纯。

2 方法

2.1 供试品溶液的制备^[6] 青钱柳干燥叶粉碎过三号筛,精密称取粉末1.0 g,置于100 mL具塞锥形瓶中,精密加入50%乙醇50 mL,超声处理30 min(500 W, 40 kHz),冷却至室温,加50%乙醇补足减失的质量,经0.22 μ m滤膜滤过,取续滤液,即得。

2.2 色谱条件 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(0~26 min, 2%~18%B; 26~60 min, 18%~72%B; 60~70 min, 72%~100%B; 70~71 min, 100%~2%B; 71~72 min, 2%B),流速0.4 mL \cdot min⁻¹,进样量3 μ L。

2.3 质谱条件 采用双喷雾大气压电喷雾离子源(Dual ESI),负离子模式下的毛细管电压3.5 kV,干燥气温度350 $^{\circ}$ C,干燥气流速10 L \cdot min⁻¹,雾化气压力35 psi(1 psi \approx 6.89 kPa),扫描范围 m/z 50~1 100,毛细管出口电压120 V,锥孔电压60 V,为保持仪器稳定性、精密度和重复性,使用仪器配套参比液实时校正,参比离子 m/z 121.059 7和 m/z 922.098 0;正离子模式下除毛细管电压为4 kV、参比离子为 m/z 112.985 5和 m/z 1 033.988 1外,其余条件与负离子模式一致。

2.4 数据处理 采用MassHunter工作站定性分析

软件 Qualitative Analysis B.05.00 对所采集数据进行处理,根据各化合物的保留时间(t_R)和一级、二级质谱信息,结合文献、安捷伦中药成分数据库(Agilent TCM Library-V20-04-17.cdb)、MassBank 2.1.6^[7]、人类代谢组数据库(HMDB)4.0^[8]及 PubChem^[9]对化合物进行裂解规律解析,确定化合物结构。

3 结果

采用 UHPLC-Q-TOF/MS 对青钱柳 50% 乙醇提取物进行定性分析,结果在负离子模式下初步鉴定了化合物 55 个,具体信息见表 1;在正离子模式下初步鉴定了化合物 52 个,具体信息见表 2。总离子流图见图 1。

表 1 青钱柳 50% 乙醇提取物在负离子模式下的 UHPLC-Q-TOF/MS 分析

Table 1 UHPLC-Q-TOF/MS analysis of 50% ethanol extract of *Cyclocarya paliurus* dried leaves under negative ion mode

化合物	t_R /min	名称	分子式	m/z 实测值	m/z 理论值	δ /ppm	碎片离子 m/z	参考文献
1 ^{1,2)}	1.221	麦芽糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	341.110 0	341.108 9	3.2	89.023 6、131.033 0、149.041 7	[8]
2 ²⁾	1.954	柠檬酸	C ₆ H ₈ O ₇	191.019 8	191.019 7	0.5	87.009 2、111.009 2	[10]
3 ²⁾	5.853	儿茶酚	C ₆ H ₆ O ₂	109.029 6	109.029 5	0.9	91.018 1、108.021 4、109.029 8	[7]
4 ²⁾	6.148	香草酸	C ₈ H ₈ O ₄	167.034 8	167.035 0	-1.2	108.021 4、152.011 3、166.445 5	[11]
5 ²⁾	7.298	奎宁酸	C ₇ H ₁₂ O ₆	191.056 0	191.056 1	-0.5	111.044 5、173.044 9、191.056 5	[11]
6 ²⁾	7.919	咖啡酸	C ₉ H ₈ O ₄	179.035 8	179.035 0	4.5	91.054 4、117.031 2、135.045 8	[12]
7 ¹⁾	8.422	原儿茶醛	C ₇ H ₆ O ₃	137.025 0	137.024 4	4.4	81.033 8、137.025 3	[13]
8 ^{1,2)}	10.200	原花青素 B ₂	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	577.137 4	577.135 1	4.0	245.044 5、289.072 1、577.135 2	[14]
9	10.269	5-对香豆酰奎尼酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	337.094 5	337.094 5	4.8	163.039 6、191.056 9	[15]
10 ²⁾	10.707	(+)-表没食子儿茶素	C ₁₅ H ₁₄ O ₇	305.065 3	305.066 7	-4.6	125.023 0、165.019 0、261.075 5	[14]
11 ²⁾	11.461	(+)-表儿茶素	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	289.073 0	289.071 8	4.2	125.024 2、203.072 0、245.082 0	[14]
12 ¹⁾	11.505	鸡屎藤苷酸	C ₁₈ H ₂₄ O ₁₂ S	463.090 3	463.091 6	-2.8	71.012 9、113.024 1、463.090 3	[16]
13	11.649	新绿原酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.088 6	353.087 8	2.3	135.045 5、179.035 5、191.056 4	[13]
14 ¹⁾	12.043	七叶树素	C ₉ H ₆ O ₄	177.020 4	177.019 3	6.2	105.034 8、133.028 4、149.022 8	[8]
15 ²⁾	12.241	对香豆酸	C ₉ H ₈ O ₃	163.040 5	163.040 1	2.5	119.051 0	[17]
16 ^{1,2)}	13.020	莽草酸	C ₇ H ₁₀ O ₅	173.045 5	173.045 5	0.0	67.018 0、93.034 8、173.045 4	[9]
17	13.358	4-咖啡酰奎宁酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.089 4	353.087 8	4.5	173.044 2、179.033 0、191.054 4	[15]
18	15.268	5-咖啡酰奎宁酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.088 7	353.087 8	2.6	161.025 3、191.056 9	[10]
19 ^{1,2)}	15.330	伞形酮	C ₉ H ₆ O ₃	161.024 7	161.024 4	1.9	105.033 4、133.028 9、161.024 7	[18]
20 ¹⁾	17.129	6-羟基-4-甲基香豆素	C ₁₀ H ₈ O ₃	175.039 6	175.040 1	-2.9	133.025 1、157.027 7、175.036 9	[7]
21 ^{1,2)}	17.180	龙胆苦苷	C ₁₆ H ₂₀ O ₉	355.104 4	355.103 5	2.5	113.022 0、149.063 8	[19]
22 ²⁾	19.863	杨梅素-3-O-D-吡喃葡萄糖苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₃	479.083 8	479.083 1	1.5	151.005 9、316.022 7	[8]
23	20.019	杨梅素	C ₁₅ H ₁₀ O ₈	317.031 7	317.030 3	4.4	137.024 8、165.017 4、299.017 1	[20]
24 ¹⁾	21.024	落新妇苷	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₁	449.106 7	449.108 9	-4.9	125.024 6、151.003 0、449.106 9	[21]
25 ^{1,2)}	21.878	二氢槲皮素	C ₁₅ H ₁₂ O ₇	303.049 8	303.051 0	-4.0	125.023 8、199.037 7	[8]
26	23.349	金丝桃苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	463.090 0	463.088 2	3.9	271.024 2、301.035 6	[10]
27	23.586	槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₃	477.070 2	477.067 5	5.7	301.037 1	[22]
28 ²⁾	23.656	槲皮素	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	301.035 3	301.035 4	-0.3	151.002 2、178.996 7、301.034 6	[12]
29	24.033	异槲皮苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	463.090 1	463.088 2	4.1	301.036 3	[10]
30 ^{1,2)}	24.468	1-酮糖	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	503.162 1	503.161 8	0.6	149.045 8、341.096 4、503.161 6	[23]
31 ^{1,2)}	24.736	schizandriside	C ₂₅ H ₃₂ O ₁₀	491.193 5	491.192 3	2.4	89.024 5、341.139 3、491.191 5	[8]
32	24.806	槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447.094 2	447.093 3	2.0	273.037 1、301.034 5	[24]
33	25.308	4,5-O-二咖啡酰奎宁酸	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	515.119 8	515.119 5	0.6	173.045 0、179.034 3、353.089 9	[25]
34	25.732	槲皮素-3-O- α -L-阿拉伯糖苷	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	433.076 8	433.077 6	-1.9	151.004 0、300.027 9、433.074 2	[8]

续表 1

化合物	t_R /min	名称	分子式	m/z 实测值	m/z 理论值	δ /ppm	碎片离子 m/z	参考文献
35	26.025	山柰酚-3- <i>O</i> -葡萄糖醛酸苷	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₂	461.073 7	461.072 5	2.6	113.024 4, 229.049 8, 285.041 7	[26]
36	27.135	山柰酚	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	285.042 6	285.040 5	7.4	229.051 0, 241.051 2, 257.047 6	[25]
37	27.211	山柰酚-3- <i>O</i> -葡萄糖苷(紫云英苷)	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447.094 1	447.093 3	1.8	255.029 0, 284.032 3, 447.093 1	[14]
38 ^{1,2)}	27.347	尿石素 A	C ₁₃ H ₈ O ₄	227.035 2	227.035 0	0.9	182.036 7, 183.045 7, 227.035 3	[8]
39	27.608	柚皮素-7- <i>O</i> -葡萄糖苷	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀	433.112 1	433.114 0	-4.4	271.059 2	[27]
40 ^{1,2)}	28.895	3,6'-二芥子酰基蔗糖	C ₃₄ H ₄₂ O ₁₉	753.225 0	753.224 8	0.3	367.102 7, 547.167 5, 753.224 8	[28]
41 ²⁾	30.144	阿福豆苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	431.100 5	431.098 4	4.9	227.038 2, 255.031 9, 285.043 0	[14]
42	33.698	阿魏酸	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	193.051 5	193.050 6	4.7	119.016 2, 131.047 9, 175.040 0	[29]
43 ²⁾	33.921	1,3,5-三咖啡酰奎宁酸	C ₃₄ H ₃₀ O ₁₅	677.153 8	677.151 2	3.8	173.045 9, 353.089 2, 515.121 3	[7]
44 ²⁾	36.180	苜蓿素	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	329.068 5	329.066 7	5.5	299.021 0, 314.041 7	[30]
45	39.697	山柰酚-3-[6''-(<i>Z</i>)-肉桂基葡萄糖苷]	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	577.136 3	577.135 1	2.1	285.041 2, 291.087 5	[31]
46	42.832	青钱柳酸 B	C ₃₀ H ₄₆ O ₅	485.327 9	485.327 2	1.4	485.327 9	[31]
47	47.015	青钱柳苷 C	C ₄₂ H ₇₀ O ₁₃	781.477 0	781.474 4	3.3	739.463 5, 781.478 4	[32]
48	47.989	pterocaryoside B	C ₃₅ H ₅₈ O ₉	621.405 9	621.400 8	8.2	521.313 1, 621.405 3	[31]
49	50.543	青钱柳苷 III	C ₃₆ H ₆₀ O ₉	635.418 0	635.416 5	2.4	489.359 3, 635.418 2	[32]
50 ¹⁾	55.148	18 β -甘草次酸	C ₃₀ H ₄₆ O ₄	469.330 9	469.332 3	-3.0	469.330 7, 470.332 7, 472.346 9	[7]
51 ^{1,2)}	56.842	地榆皂苷 II	C ₃₅ H ₅₆ O ₈	603.391 5	603.390 2	2.2	603.391 3	[33]
52	60.384	积雪草酸	C ₃₀ H ₄₈ O ₅	487.342 8	487.342 9	0.2	469.341 6, 487.346 3, 488.348 8	[20]
53 ²⁾	62.070	α -亚麻酸	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	277.218 3	277.217 3	3.6	233.224 6, 277.219 1	[20]
54	62.371	齐墩果酸	C ₃₀ H ₄₈ O ₃	455.355 9	455.353 1	6.2	455.357 4	[34]
55	65.349	乌苏酸	C ₃₀ H ₄₈ O ₃	455.356 5	455.353 1	7.5	455.355 9	[34]

注: ¹⁾首次从青钱柳中鉴定的成分; ²⁾经安捷伦中药成分数据库谱图比对确认(表2同); 加合方式均为[M-H]⁻

表 2 青钱柳 50% 乙醇提取物在正离子模式下的 UHPLC-Q-TOF/MS 分析

Table 2 UHPLC-Q-TOF/MS analysis of 50% ethanol extract of *C. paliurus* dried leaves under positive ion mode

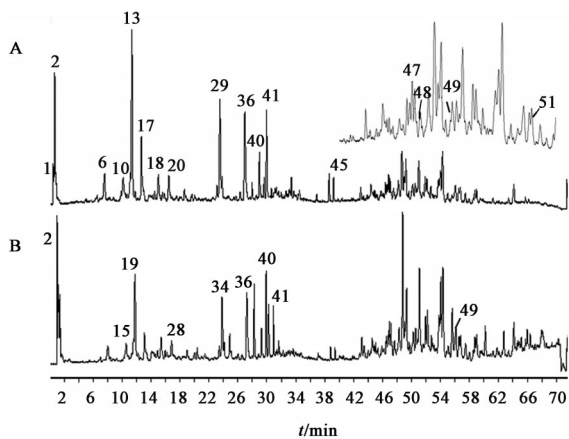
化合物	t_R /min	名称	分子式	m/z 实测值	m/z 理论值	加合方式	δ /ppm	碎片离子 m/z	参考文献
1 ¹⁾	0.885	樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	153.127 1	153.127 4	[M+H] ⁺	-2.0	55.053 9, 107.082 6	[8]
2 ^{1,2)}	1.193	葫芦巴碱	C ₇ H ₇ NO ₂	138.055 3	138.055 0	[M+H] ⁺	2.2	94.065 5, 120.044 8, 138.055 1	[35]
3 ^{1,2)}	1.264	<i>D</i> -麦芽糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	360.150 2	360.150 0	[M+NH ₄] ⁺	0.6	97.028 9, 127.038 6, 145.049 5	[8]
4 ^{1,2)}	2.883	腺嘌呤	C ₅ H ₅ N ₅	136.061 2	136.061 8	[M+H] ⁺	-4.4	82.038 9, 119.034 0, 136.060 5	[12]
5	3.178	隐绿原酸	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	355.101 1	355.102 4	[M+H] ⁺	-3.7	145.028 7, 163.039 0	[8]
6 ¹⁾	5.132	山柰酚-3- <i>O</i> -阿拉伯糖苷	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₀	419.096 3	419.097 3	[M+H] ⁺	-2.4	288.055 9, 419.093 3	[8]
7	5.505	原儿茶酸	C ₇ H ₆ O ₄	155.034 0	155.033 9	[M+H] ⁺	0.7	81.033 9, 109.028 4, 137.023 1	[18]
8 ¹⁾	6.635	甜菜碱	C ₅ H ₁₁ NO ₂	118.085 9	118.086 3	[M+H] ⁺	-3.4	58.064 7, 59.073 1, 118.086 3	[36]
9 ¹⁾	6.991	二氢槲皮素	C ₁₅ H ₁₂ O ₇	305.065 6	305.065 6	[M+H] ⁺	0.0	127.039 0, 151.038 7, 179.033 4	[8]
10 ¹⁾	8.316	香草酸	C ₈ H ₈ O ₄	169.049 9	169.049 5	[M+H] ⁺	2.4	65.038 6, 66.041 9	[8]
11 ²⁾	8.356	<i>L</i> -色氨酸	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	205.097 2	205.097 2	[M+H] ⁺	0.0	118.065 9, 146.060 8, 188.072 0	[12]
12 ¹⁾	9.494	秦皮甲素	C ₁₅ H ₁₆ O ₉	341.086 0	341.086 7	[M+H] ⁺	-2.1	123.043 6, 179.032 9	[8]
13 ^{1,2)}	10.183	原花青素 B ₂	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	579.148 7	579.149 7	[M+H] ⁺	-1.7	127.038 2, 163.036 7, 275.053 3	[7]
14 ¹⁾	10.518	二氢山柰酚	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	289.070 1	289.070 7	[M+H] ⁺	-2.1	127.039 5, 135.044 7, 163.037 8	[8]
15 ²⁾	10.748	(+)-没食子儿茶素	C ₁₅ H ₁₄ O ₇	307.080 9	307.081 2	[M+H] ⁺	-1.0	139.038 2, 181.050 7, 205.049 2	[8]
16	10.861	4-甲氧基肉桂酸	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	179.070 2	179.070 3	[M+H] ⁺	-0.6	77.037 7, 133.063 9	[37]

续表 2

化合物	t_R /min	名称	分子式	m/z 实测值	m/z 理论值	加合方式	δ /ppm	碎片离子 m/z	参考文献
17 ²⁾	11.066	迷迭香酸	C ₁₈ H ₁₆ O ₈	378.118 1	378.118 3	[M+NH ₄] ⁺	-0.5	163.037 7, 279.061 6	[8]
18 ²⁾	11.496	原儿茶醛	C ₇ H ₆ O ₃	139.039 2	139.039 0	[M+H] ⁺	1.4	65.038 9, 93.033 8, 111.044 0	[18]
19 ²⁾	11.724	咖啡酸	C ₉ H ₈ O ₄	181.049 4	181.049 5	[M+H] ⁺	-0.6	93.032 3, 135.043 3, 163.038 4	[7]
20 ^{1,2)}	12.062	瑞香素	C ₉ H ₆ O ₄	179.033 2	179.033 9	[M+H] ⁺	-3.9	117.031 7, 133.029 1, 179.033 6	[8]
21 ²⁾	12.226	对香豆酸	C ₉ H ₈ O ₃	165.054 3	165.054 6	[M+H] ⁺	-1.8	91.052 8, 119.048 8, 147.042 6	[17]
22 ¹⁾	12.602	7-甲氧基香豆素	C ₁₀ H ₈ O ₃	177.054 1	177.054 6	[M+H] ⁺	-2.8	134.036 1, 149.057 3, 177.054 1	[38]
23 ^{1,2)}	14.028	龙胆苦苷	C ₁₆ H ₂₀ O ₉	357.117 7	357.118 0	[M+H] ⁺	-0.8	85.027 5, 177.054 6, 195.062 6	[39]
24 ¹⁾	14.072	6-甲基香豆素	C ₁₀ H ₈ O ₂	161.059 6	161.059 7	[M+H] ⁺	-0.6	91.051 3, 105.070 1, 133.065 9	[7]
25 ¹⁾	14.514	花椒毒醇	C ₁₁ H ₆ O ₄	203.033 1	203.033 9	[M+H] ⁺	-3.9	119.048 2, 147.043 2, 175.033 3	[8]
26 ²⁾	15.840	(-)-表儿茶素	C ₁₃ H ₁₄ O ₆	291.085 7	291.086 3	[M+H] ⁺	-2.1	139.039 5, 147.045 1, 161.060 2	[18]
27 ^{1,2)}	16.852	伞形酮	C ₉ H ₆ O ₃	163.038 3	163.039 0	[M+H] ⁺	-4.3	68.995 6, 107.048 4, 135.042 8	[40]
28 ²⁾	16.903	肉桂酸	C ₉ H ₈ O ₂	149.059 1	149.059 7	[M+H] ⁺	-4.0	103.054 4	[36]
29 ¹⁾	17.670	3-O-咖啡酰奎尼酸甲酯	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	369.118 3	369.118 0	[M+H] ⁺	0.8	145.028 3, 177.054 7	[9]
30	19.855	杨梅素	C ₁₅ H ₁₀ O ₈	319.044 3	319.044 8	[M+H] ⁺	-1.6	217.046 8, 273.035 6, 319.044 0	[41]
31	20.355	杨梅素-3-O-D-吡喃葡萄糖苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₃	481.097 7	481.097 7	[M+H] ⁺	0.0	127.039 3, 319.044 0	[41]
32	23.336	杨梅苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	465.102 2	465.102 8	[M+H] ⁺	-1.3	85.028 6, 319.049 7	[41]
33 ¹⁾	23.893	尿石素 A	C ₁₃ H ₈ O ₄	229.049 3	229.049 5	[M+H] ⁺	-0.9	115.054 1, 173.058 4, 201.056 8	[8]
34 ²⁾	24.001	异槲皮苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	465.102 4	465.102 8	[M+H] ⁺	-0.9	85.028 4, 303.050 8	[38]
35	27.100	山柰酚	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	287.055 0	287.055 0	[M+H] ⁺	0.0	121.029 9, 153.018 7, 287.055 8	[41]
36	27.177	山柰酚-3-O-葡萄糖苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	449.108 1	449.107 8	[M+H] ⁺	0.7	85.027 6, 287.055 2	[36]
37	27.586	山柰酚-3-O-葡萄糖醛酸苷	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₂	463.086 5	463.087 1	[M+H] ⁺	-1.3	287.052 2	[8]
38	27.638	柚皮素-7-O-葡萄糖苷	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀	435.128 0	435.128 6	[M+H] ⁺	-1.4	123.044 4, 153.017 9, 273.075 8	[41]
39 ¹⁾	27.696	(+)-丁香脂素-β-D-葡萄糖苷	C ₂₈ H ₃₆ O ₁₃	598.248 3	598.249 4	[M+NH ₄] ⁺	-1.8	205.086 8, 235.094 4, 330.105 4	[9]
40 ²⁾	30.165	阿福豆苷	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	433.112 8	433.112 9	[M+H] ⁺	-0.2	85.028 3, 129.055 8, 287.055 4	[41]
41	31.809	4,5-二咖啡酰奎宁酸	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	517.134 7	517.134 1	[M+H] ⁺	1.2	163.039 2, 499.128 3	[8]
42	32.872	槲皮素	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	303.049 8	303.049 9	[M+H] ⁺	-0.3	153.016 8, 285.033 3, 303.049 8	[41]
43 ²⁾	33.965	1,3,5-三咖啡酰奎宁酸	C ₃₄ H ₃₀ O ₁₅	679.165 6	679.165 7	[M+H] ⁺	-0.2	163.038 6	[7]
44 ¹⁾	34.412	脱氢二异丁香酚	C ₂₀ H ₂₂ O ₄	327.158 2	327.159 1	[M+H] ⁺	-2.8	107.048 4, 131.049 1, 163.077 1	[42]
45 ¹⁾	34.523	2-甲氧基肉桂醛	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	163.075 6	163.075 4	[M+H] ⁺	1.2	79.052 8, 119.046 2, 147.045 2	[43]
46 ¹⁾	36.155	橙黄决明素	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	331.081 8	331.081 2	[M+H] ⁺	1.8	270.050 4, 331.082 4	[44]
47 ^{1,2)}	37.368	吉马酮	C ₁₅ H ₂₂ O	219.173 9	219.174 3	[M+H] ⁺	-1.8	105.071 4, 119.083 6, 135.114 6	[45]
48 ¹⁾	44.800	猪去氧胆酸	C ₂₄ H ₄₀ O ₄	415.283 7	415.281 9	[M+Na] ⁺	4.3	93.067 2, 145.101 1, 175.113 5	[8]
49 ¹⁾	56.160	人参皂苷 Rg ₅	C ₄₂ H ₇₀ O ₁₂	784.520 1	784.520 6	[M+NH ₄] ⁺	-0.6	407.367 4, 426.379 1	[7]
50 ¹⁾	57.606	环黄芪醇	C ₃₀ H ₅₀ O ₅	491.372 8	491.373 1	[M+H] ⁺	-0.6	127.110 0, 143.109 2	[46]
51	62.051	α-亚麻酸	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	279.231 9	279.231 9	[M+H] ⁺	0.0	95.086 2, 109.101 9, 123.114 9	[36]
52	65.278	乌苏酸	C ₃₀ H ₄₈ O ₃	457.366 7	457.367 6	[M+H] ⁺	-2.0	123.116 5, 133.100 6, 161.131 5	[34]

3.1 黄酮类化合物的鉴定 通过整合正、负离子模式数据,最终鉴定 22 个黄酮类化合物,此类化合物主要包括黄酮苷元和含糖基的黄酮苷,黄酮苷多见丢失糖基后的苷元碎片离子及环断裂产生的碎片。黄酮类化合物在裂解过程中容易发生脱糖基、脱

水、环的逆狄尔斯-阿尔德反应(RDA)裂解,以及 CO、CO₂、CHO 等一些中性分子丢失。以山柰酚为例,准分子离子峰为 m/z 285.042 6 [M-H]⁻,其特征离子碎片有 m/z 229.051 0、241.051 2、257.047 6;其中 m/z 229.051 0 为 [M-H-2CO]⁻、 m/z 241.051 2 为



注:A.负离子模式;B.正离子模式

图1 青钱柳50%乙醇提取物的UHPLC-Q-TOF/MS总离子流
Fig. 1 Total ion chromatograms of 50% ethanol extract of *C. paliurus* dried leaves by UHPLC-Q-TOF/MS

$[M-H-CO_2]^-$,均为山柰酚的特征碎片。结合数据库及文献[25]信息,该化合物碎片与山柰酚的理论裂解碎片相似度高,推测为山柰酚,其裂解规律见增强出版附加材料。

3.2 有机酸类化合物的鉴定 从青钱柳醇提物中鉴定27个有机酸化合物,此类化合物由于结构中含有羧基和酚羟基,其在负离子模式下响应较强,裂解过程中易丢失 H_2O 和 $COOH$,且易在羰基处断裂形成碎片离子。以新绿原酸为例,其准分子离子峰为 m/z 353.088 6 $[M-H]^-$,特征离子峰 m/z 191.056 4、179.035 5、135.045 5,分别对应奎宁酸碎片离子、咖啡酸碎片离子及咖啡酸碎片离子继续脱去一分子 CO_2 。结合数据库及文献[13]信息,该化合物的裂解情况与新绿原酸的理论裂解相似度高,推测其为新绿原酸,其裂解规律见增强出版附加材料。

3.3 三萜类化合物的鉴定 从青钱柳醇提物中鉴定出了三萜类化合物11个,包括积雪草酸、乌苏酸、齐墩果酸、 18β -甘草次酸等。以积雪草酸为例,负模式下其准分子离子峰为 m/z 487.342 8 $[M-H]^-$,其特征离子有 $[M-H-H_2O]^-$ m/z 469.341 6,结合数据库及文献[20]信息,该化合物碎片与积雪草酸理论裂解碎片相似度高,推测为积雪草酸,其可能的裂解规律见增强出版附加材料。

3.4 其他类 除以上三类主要化合物以外,在青钱柳中还发现其他化合物27个,主要有糖类、生物碱类、香豆素类、木脂素类及环烯醚萜类,包括D-麦芽糖、葫芦巴碱、(+)-丁香脂素- β -D-葡萄糖苷等。

4 讨论

本研究采用UHPLC-Q-TOF/MS对青钱柳醇提

物进行了化学成分分析。根据精确相对分子质量、 t_R 、化合物分子组成及碎片信息,结合相关文献和数据库信息,正离子模式下鉴定的黄酮类14个、三萜类3个、有机酸类15个及其他类20个;负离子模式下鉴定的黄酮类18个、三萜类9个、有机酸类18个及其他类10个。汇总正、负离子模式信息并去除共有化合物,最终推测鉴定化合物87个,包括黄酮类22个、有机酸类27个、三萜类11个及其他类27个。所鉴定化合物中包含原花青素 B_2 、二氢槲皮素、1-酮糖、 18β -甘草次酸等30余个化合物首次在青钱柳中被鉴定,进一步丰富了青钱柳化合物的组成。在化合物结构鉴定过程中,存在同分异构体,如咖啡酰奎宁酸^[15]异构体,此类化合物无法通过分子式及裂解情况区分,而需通过各成分在 C_{18} 色谱柱上的 t_R 差异进行区分。此外,大量黄酮类和有机酸类物质在0~40 min内被鉴定,而40 min后较少物质被鉴定。据文献[1]报道,青钱柳中富含三萜苷(酸)类物质。为此,本研究通过定性分析软件中按分子式查找(FBF)针对这类成分进行了逐一查询。结果发现部分三萜苷(酸)类成分可在总离子流图中匹配到提取峰,由于缺乏对照品及其特征碎片信息,本研究最终仅针对文献中有碎片信息的成分进行了鉴定。

本研究除发现了文献已报道的效应成分阿福豆苷、槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷、pterocaryoside B、积雪草酸和青钱柳酸B外^[47],还检测到1-酮糖和 18β -甘草次酸。pterocaryoside B和青钱柳酸B是青钱柳特征性成分。JIANG等^[48]评价了青钱柳不同极性提取部位对高脂血症的改善作用,发现其三氯甲烷提取部位活性最强,通过高效液相色谱法(HPLC)及液质联用技术等从青钱柳效应部位鉴定出了pterocaryoside B和青钱柳酸B等成分,且作用机制研究表明这些化合物可能是通过增强胆固醇 7α -羟化酶(CYP7A1)活性,促进胆固醇转化为胆汁酸,同时调控羟甲基戊二酰辅酶A(HMG-CoA)来抑制胆固醇合成,发挥调血脂作用;ZHU等^[49]发现青钱柳三氯甲烷提取部位能显著改善胰岛素抵抗症状,其机制可能与青钱柳三萜类成分不仅以胰岛素非依赖途径促进葡萄糖吸收,同时通过调控胰岛素受体底物-1/磷脂酰肌醇3-激酶/蛋白激酶B(IRS-1/PI3K/Akt)信号通路改善胰岛素抵抗有关,且这些活动与腺苷酸活化蛋白激酶(AMPK)激活有关;另有研究指出,青钱柳三萜酸提取物可通过肿瘤坏死因子- α /p38丝裂原激活蛋白激酶(TNF- α /p38 MAPK)信号通路调节脂代谢^[50]。1-酮糖和 18β -甘草次酸为

首次从青钱柳中鉴定。1-酮糖属于短链低聚果糖, 1-酮糖能延缓2型糖尿病大鼠葡萄糖不耐受, 并能改变其血浆胰岛素水平, 同时改善肠道微生态, 增加盲肠丁酸的浓度^[4]。18 β -甘草次酸可呈剂量依赖性降低葡萄糖-6-磷酸酶(G6PC)和磷酸烯醇丙酮酸羧激酶(PEPCK)启动子下相应受体基因表达, 降低高脂饮食小鼠空腹血糖和胰岛素水平, 同时有效降低糖尿病患者胰岛素抵抗标志物水平, 抑制糖异生、改善胰岛素抵抗^[5]。

本文发现的部分首次从青钱柳中鉴定的化合物与青钱柳降糖活性相关, 可为青钱柳的药效物质基础研究和药用资源开发提供参考。但本研究的总离子流图后半段存在大量响应强度高的化合物有待进一步确认, 并建议后续采用血清药物化学、血清药理学、代谢组学等研究方法对青钱柳进行体内外实验研究。

[利益冲突] 本文不存在任何利益冲突。

[参考文献]

- [1] 唐梅, 赵立春, 扈芷怡, 等. 青钱柳化学成分及药理作用研究进展[J]. 国际药学研究杂志, 2017, 44(9): 851-859.
- [2] 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.
- [3] 刘佳星, 魏洁, 武锦春, 等. 基于UPLC-Q-TOF-MS/MS技术的酸枣仁汤颗粒化学成分分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(12): 1-12.
- [4] WATANABE A, KADOTA Y, KAMIO R, et al. 1-Kestose supplementation mitigates the progressive deterioration of glucose metabolism in type 2 diabetes OLETF rats[J]. Sci Rep, 2020, 10(1): 15674.
- [5] YANG M, ZHANG M Y, LIU Q L, et al. 18 β -Glycyrrhetic acid acts through hepatocyte nuclear factor 4 alpha to modulate lipid and carbohydrate metabolism[J]. Pharmacol Res, 2020, 157: 104840.
- [6] 彭攸灵, 彭丽英, 杨先国, 等. 青钱柳老叶和嫩叶化学成分液质分析及5种成分含量的比较[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(19): 85-91.
- [7] HORAI H, ARITA M, KANAYA S, et al. MassBank: A public repository for sharing mass spectral data for life sciences[J]. J Mass Spectrom, 2010, 45(7): 703-714.
- [8] WISHART D S, FEUNANG Y D, MARCU A, et al. HMDB 4.0: The human metabolome database for 2018[J]. Nucleic Acids Res, 2018, 46(D1): D608-D617.
- [9] KIM S, THIESSEN P A, BOLTON E E, et al. PubChem substance and compound databases [J].

- Nucleic Acids Res, 2016, 44(D1): D1202-D1213.
- [10] 赵晓梅, 程宇欣, 梁彩霞, 等. 基于UPLC-Q-TOF-MS/MS技术的吴茱萸化学成分分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(6): 113-126.
- [11] 周明月, 霍金海, 孙国东, 等. 采用UPLC-Q-TOF-MS技术鉴定连翘中45种化学成分[J]. 中国药房, 2019, 30(22): 3067-3073.
- [12] 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.
- [13] 孙宁宁, 张可佳, 耿婉丽, 等. 基于UPLC-Q-TOF-MS的加参片提取物化学成分分析[J]. 中草药, 2018, 49(2): 293-304.
- [14] 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.
- [15] 林秀莲, 宋粉云, 潘玄玄, 等. UPLC-Q-TOF-MS分析补肾强身片中化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(19): 61-67.
- [16] 王林, 王文兰, 吴昊, 等. 鸡矢藤化学成分研究[J]. 西南民族大学学报: 自然科学版, 2010, 36(5): 780-783.
- [17] 周菲, 林美斯, 李锐, 等. 基于UPLC-Q-TOF-MS技术分析百合地黄汤的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(7): 15-22.
- [18] 张小平, 蒋可志, 吕惠卿, 等. HPLC-Q-TOF MS鉴定条叶榕根茎乙酸乙酯提取物中的主要化学成分[J]. 质谱学报, 2015, 36(4): 310-320.
- [19] ZHOU D W, LYU D J, ZHANG H, et al. Quantitative analysis of the profiles of twelve major compounds in *Gentiana straminea* Maxim. roots by LC-MS/MS in an extensive germplasm survey in the Qinghai-Tibetan plateau[J]. J Ethnopharmacol, 2021, 280: 114068.
- [20] 孙雨, 刘润花, 向延柳, 等. 基于UPLC-Q-TOF-MS技术分析消痞和胃胶囊的化学成分[J]. 国际药学研究杂志, 2020, 47(6): 463-470.
- [21] 邵坚, 熊艳霞, 谢斌, 等. 基于UPLC-Q-TOF/MS的肿节风化学成分分析[J]. 药物分析杂志, 2021, 41(6): 1054-1063.
- [22] 王方方, 康莹, 张权, 等. 北京妙峰山玫瑰花渣中黄酮类成分的UPLC/Q-TOF-MS分析[J]. 中国现代中药, 2017, 19(11): 1550-1554.
- [23] JIN J, LAO J, ZHOU R R, et al. Simultaneous identification and dynamic analysis of saccharides during steam processing of rhizomes of *Polygonatum cyrtonea* by HPLC-QTOF-MS/MS [J]. Molecules, 2018, 23(11): 2855.
- [24] 何雨晴, 陈迪路, 张郑洁, 等. UPLC-Q-TOF-MS联合UNIFI筛查平台快速分析湘产大青叶化学成分[J].

- 亚太传统医药, 2021, 17(5): 33-37.
- [25] 刘密, 欧阳辉, 贾佳, 等. UPLC-Q-TOF-MS法分析平卧菊三七抗补体活性及活性部位[J]. 中成药, 2019, 41(11): 2681-2687.
- [26] 李伟, 冯育林, 黎田儿, 等. UPLC-Q-TOF/MS技术结合诊断离子方法快速分析连钱草中黄酮类化合物[J]. 质谱学报, 2016, 37(6): 504-516.
- [27] 张磊, 张媛媛, 夏辛珂, 等. UPLC-MS/MS快速鉴定柑橘醋渣中黄酮类成分及其生物活性研究[J]. 食品科技, 2020, 45(10): 295-301.
- [28] YANG C J, YIN X B, DONG X X, et al. Determination of the phytochemical composition of Jingning Fang and the *in vivo* pharmacokinetics of its metabolites in rat plasma by UPLC-MS/MS [J]. J Chromatogr B, 2017, 1067: 71-88.
- [29] 叶良红, 郭延垒, 阳勇, 等. 基于UPLC-Q-TOF-MS法快速分析鉴定连翘化学成分[J]. 中药与临床, 2020, 11(3): 14-18.
- [30] 王风云, 韩亮, 宋雨鸿. UPLC/Q-TOF-MS技术快速鉴定瑶药别旁茶提取物的化学成分[J]. 广东药学院学报, 2016, 32(1): 55-60.
- [31] CAO Y N, FANG S Z, YIN Z Q, et al. Chemical fingerprint and multicomponent quantitative analysis for the quality evaluation of *Cyclocarya paliurus* leaves by HPLC-Q-TOF-MS [J]. Molecules, 2017, 22(11): 1927.
- [32] 张礼行. 贵州产青钱柳对II型糖尿病大鼠的降糖作用机制及其化学成分研究[D]. 广州: 广东药科大学, 2019.
- [33] LI Z F, ZHOU M Y, TAN T, et al. A sample and sensitive HPLC-MS/MS method for simultaneous determination of ziyuglycoside I and its metabolite ziyuglycoside II in rat pharmacokinetics [J]. Molecules, 2018, 23(3): 543.
- [34] 邹瑾, 周金彩, 龙红萍, 等. UPLC-ESI-Q-TOF-MS法分析究州卷柏化学成分[J]. 中成药, 2018, 40(10): 2334-2337.
- [35] 温秀萍, 彭琴, 邹福贤, 等. UPLC-MS/MS同时测定使君子药材中9个成分的含量[J]. 中国现代中药, 2020, 22(11): 1830-1839.
- [36] 许如玲, 范君婷, 董惠敏, 等. 经典名方黄芪桂枝五汤标准煎液化学成分的UPLC-Q-TOF-MS分析[J]. 中国中药杂志, 2020, 45(23): 5614-5630.
- [37] 吕广云, 王双双, 杭太俊, 等. 远志-石菖蒲药对配伍前后远志化学成分定性定量分析[J]. 中国药科大学学报, 2016, 47(3): 329-336.
- [38] 于红红, 高晓燕. 基于UPLC-Q-TOF/MS^E快速分析绵茵陈中化学成分[J]. 中南药学, 2019, 17(5): 656-661.
- [39] 梁向艳, 田琼, 李超峰. 藏药紫花龙胆中龙胆苦苷的LC-MS定性和HPLC定量分析[J]. 中成药, 2006, 28(4): 548-552.
- [40] 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.
- [41] 孙国东, 霍金海, 王改丽, 等. 基于UPLC-Q-TOF/MS技术的核桃楸皮成分分析[J]. 中草药, 2017, 48(4): 657-667.
- [42] LYU Q Q, YANG X N, YAN D M, et al. Metabolic profiling of dehydrodiisoeugenol using xenobiotic metabolomics [J]. J Pharm Biomed Anal, 2017, 145: 725-733.
- [43] CHEN P Y, YU J W, LU F L, et al. Differentiating parts of *Cinnamomum cassia* using LC-Q-TOF-MS in conjunction with principal component analysis [J]. Biomed Chromatogr, 2016, 30(9): 1449-1457.
- [44] 游飞祥, 韩彦琪, 龚苏晓, 等. HPLC-Q-TOF-MS分析植物凉茶中的化学成分[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(8): 161-165.
- [45] LYU D, CAO Y, DONG X, et al. Analysis and pharmacokinetic study of curdione in *Rhizoma Curcumae* by UPLC/QTOF/MS [J]. Biomed Chromatogr, 2014, 28(6): 782-787.
- [46] LIU Y, LIU J, WU K X, et al. A rapid method for sensitive profiling of bioactive triterpene and flavonoid from *Astragalus mongholicus* and *Astragalus membranaceus* by ultra-pressure liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr B, 2018, 1085: 110-118.
- [47] 陈曼雨, 顾志良. 青钱柳调节糖脂代谢活性成分及作用机制的研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42(11): 382-389.
- [48] JIANG C H, WANG Q Q, WEI Y J, et al. Cholesterol-lowering effects and potential mechanisms of different polar extracts from *Cyclocarya paliurus* leave in hyperlipidemic mice [J]. J Ethnopharmacol, 2015, 176: 17-26.
- [49] 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.
- [50] WU Z F, GAO T H, ZHONG R L, et al. Antihyperlipidaemic effect of triterpenic acid-enriched fraction from *Cyclocarya paliurus* leaves in hyperlipidaemic rats [J]. Pharm Biol, 2017, 55(1): 712-721.

[责任编辑 刘德文]