

核桃叶及其乙醇提取物化学成分分析

Chemical composition analysis of walnut leaves and their ethanol extracts

何佳丽^{1,2} 胡恩明³ 王纪辉^{1,2} 胡伯凯^{1,2} 刘亚娜^{1,2}

HE Jiali^{1,2} HU Enming³ WANG Jihui^{1,2} HU Bokai^{1,2} LIU Yana^{1,2}

(1. 贵州省核桃研究所, 贵州 贵阳 550000; 2. 贵州省林业科学研究院, 贵州 贵阳 550000;
3. 中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

(1. *Guizhou Institute of Walnut, Guiyang, Guizhou 550000, China*; 2. *Guizhou Academy of Forestry, Guiyang, Guizhou 550000, China*; 3. *The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550002, China*)

摘要: [目的] 探明核桃叶的化学成分。 [方法] 利用固相微萃取 (SPME) 技术结合气相色谱—质谱法 (GC-MS), 以及超高效液相色谱—四极杆—静电场轨道阱高分辨质谱联用技术 (UPLC-Q-exactive), 分别对核桃叶中的挥发性成分和乙醇提取物的化学成分进行鉴定分析。 [结果] 核桃叶中含 88 个挥发性成分, 主要为萜类化合物, 其中倍半萜占挥发性成分含量的 78.35%; 乙醇提取物中功能成分达 30 种, 其中多酚类物质 20 种 (黄酮类 12 种), 苯丙素类 4 种, 五环三萜类 3 种, 必需氨基酸 2 种, 三羧酸类化合物 1 种。 [结论] SPME-GC-MS 和 UPLC-Q Exactive 技术的联合使用可以系统、准确、快速地测定和分析核桃叶的化学成分。

关键词: 核桃叶; 固相微萃取; 气相色谱—质谱法; 超高效液相色谱—四极杆—静电场轨道阱高分辨质谱联用技术; 化学成分

Abstract: [Objective] This study aimed to investigate the chemical constituents of walnut leaves. [Methods] The volatile components of walnut leaves were analyzed by head-space solid micro-extraction and coupled with GC-MS. The chemical composition of ethanol extract was identified using ultra-high performance liquid chromatography coupled with quadrupole Orbitrap high resolution mass spectrometry (UPLC-Q-Exactive). [Results] 88 kinds of volatile compounds were identified in walnut leaves, mainly terpenoids, of which sesquiterpenoids account for

78.35%. 30 kinds of active components were identified from ethanol extracts, including twenty kinds of polyphenols (twelve kinds of flavonoids), four kinds of phenylpropanoids, three kinds of pentacyclic triterpenoids, two kinds of essential amino acids and 1 tricarboxylic acid compounds in the ethanol extract in walnut leaves. [Conclusion] The combined use of SPME-GC-MS and UPLC-Q Exactive technology can determine and analyze the chemical composition of walnut leaves systematically, accurately and rapidly.

Keywords: walnut leaves; solid phase microextraction (SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry (UPLC-Q-exactive); chemical composition

核桃 (*Juglans regia* L.) 属胡桃科核桃属, 近年对核桃的研究主要集中在对核桃仁的成分分析和开发利用方面, 对于核桃叶等副产物的系统研究和开发利用却相对较少^[1-2]。现有研究表明: 核桃叶提取物在抗肿瘤、抗氧化、降血糖、抑菌、镇痛、抗炎、保护皮肤等方面均具有明显的生物效应^[3-6], 这与核桃叶中含有多酚类化合物、黄酮类化合物和大量萜类等具有强抗氧化活性、生物活性的物质有着密切的联系^[7-8]。刘基等^[9]研究发现, 在核桃的不同部位中核桃叶的总黄酮含量仅次于内种皮。刘亚敏等^[10]通过水蒸气蒸馏法和气相色谱—质谱技术研究核桃叶的挥发性物质, 仅确定出 20 种化学成分, 主要为萜类化合物。

目前对核桃叶化学成分的研究尚不系统, 且酚类物质、黄酮物质等结构复杂、种类繁多^[11], 对其单体化合物的研究多采用高效液相色谱法 (UPLC), 但该方法通常用于单体物质已知的情况下对其含量的测定, 而对未知单体

基金项目: 贵州省科技基础研究计划项目 (编号: 黔科合基础 [2019]1184 号); 贵州省科技计划项目 (编号: 黔科合支撑 [2022] 重点 014 号); 贵州省科技条件与服务能力建设 (编号: 黔科合服企 [2020]4010);

作者简介: 何佳丽, 女, 贵州省核桃研究所助理研究员。

通信作者: 王纪辉 (1988—), 男, 贵州省核桃研究所副研究员, 硕士。E-mail: 1833247257@qq.com

收稿日期: 2023-10-18 **改回日期:** 2024-03-15

的挖掘不到位,导致该法在抗氧化、保健及药用等方面的进一步应用受限。固相微萃取(SPME)技术处理样品,与气相色谱质谱(GC/MS)联用,能将样品萃取、富集和进样检测合为一体,具有分析速度快,分析方法灵敏,无需溶剂,被测样品重现性好等优点,非常适合植物中挥发性物质的分析^[12-13];超高效液相色谱—四极杆—静电场轨道阱高分辨质谱联用技术,在无需标准品的情况下,结合OTCML数据库中所包含的1200余种中药化合物的质谱信息,便可快速、精准地鉴定出植物叶片乙醇提取物中的多种功效成分^[14-16]。研究拟采用固相微萃取(SPME)结合气相色谱—质谱法(GC-MS)和超高效液相色谱—四极杆—静电场轨道阱高分辨质谱联用(UPLC-Q exactive)技术,对核桃叶中的挥发性物质成分及醇溶性化学成分进行研究分析,以期为今后核桃叶的深入研究与开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

核桃叶:采自贵州省林业科学研究院油茶、核桃国家良种基地,采摘季节为8月下旬;

HP-5MS弹性石英毛细管气相色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm);美国Agilent公司;

Hypersil GOLD aQ柱(1.9 μm×2.1 mm×100 mm);美国Thermo Fisher Scientific公司;

乙腈:色谱纯,美国默克公司;

试验用水:由实验室Milli-Q超纯水仪自制;

所有分离用有机溶剂:分析纯,北京化工厂。

1.2 主要仪器与设备

气相色谱—质谱仪:HP6890/5975C型,美国Agilent公司;

手动固相微萃取装置(萃取纤维为2 cm-50/30 μm DVB/CAR/PDMS);StableFlex型,美国Supelco公司;

超高效液相色谱:UltiMate 3000型,美国Thermo Fisher Scientific公司;

四极杆—静电场轨道阱高分辨质谱系统:Q Exactive型,美国Thermo Fisher Scientific公司;

电子天平:MS104TS型,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司。

1.3 方法

1.3.1 核桃叶固相微萃取 取切碎混匀的样品2 g,置于50 mL固相微萃取仪采样瓶中,插入手动进样器,在60 °C条件下顶空萃取60 min后,移出萃取头,立即插入温度为250 °C的气相色谱仪进样口中,热解析6 min进样。

1.3.2 核桃叶乙醇提取物的制备 乙醇因其毒性小、价格便宜、浓缩回收方便,常被应用于活性成分的提取。取干燥核桃叶样品粉碎过筛备用,称取核桃叶粉末1 g置于

锥形瓶中,精密加入70%乙醇溶液25 mL,超声10 min,采用0.22 μL滤膜过滤,取5 μL进样。

1.3.3 GC-MS分析条件

(1) 色谱条件:HP-5MS弹性石英毛细管气相色谱柱(0.25 μm×0.25 mm×60 m);载气(He)流速1.0 mL/min,进样量1 μL,不分流进样;升温程序:先以40 °C的温度保持2 min之后,以3.5 °C/min的速率升至208 °C后再以10 °C/min的速率升至288 °C。

(2) 质谱条件:电子轰击(EI)离子源,离子源温度230 °C;电子能量70 eV;四极杆温度150 °C;扫描质量范围(m/z)29~500。

1.3.4 UltiMate 3000分析条件

(1) 色谱条件:Hypersil GOLD aQ柱(100 mm×2.1 mm×1.9 μm);柱子温度40 °C;流动相:A为0.1%甲酸的乙腈溶液,B为含0.1%甲酸水溶液;梯度洗脱程序:0~2 min(5% A),2~42 min(5%~95% A),42~47 min(95% A),47.1~50 min(5% A);体积流量0.3 mL/min;进样体积5 μL。

(2) 质谱条件:加热电喷雾(HESI-II)离子源;同时扫描正、负离子模式;扫描范围(m/z)100~1500;喷雾电压3.0 kV(+)/2.5 kV(-);毛细管温度320 °C,探头加热器温度350 °C;扫描模式Full MS-ddms2。

2 结果与分析

2.1 GC-MS分析核桃叶挥发性成分

采用SPME-GC/MS联用法,核桃叶总离子流色谱图(见图1)分离出104个峰,结合标准质谱图鉴定出其中88种成分,占总峰面积的98.15%(见表1)。萜类化合物为主要成分,占总峰面积的78.35%,其中单萜类化合物有19种,占总峰面积的3.55%,倍半萜类化合物32种,占总峰面积的74.80%,倍半萜类化合物在种类和含量上均明显多于单萜类化合物。

从化合物类型来看,烯烴类化合物共41种,占总峰面积的77.23%;醇醚酚类化合物共20种(3.07%);醛酮类化合物共21种(12.70%);酯类化合物4种(0.39%);萜醌类化合物2种(4.77%)。

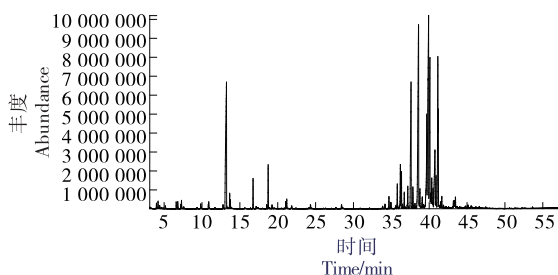


图1 核桃叶固相微萃取总离子色谱图
Figure 1 Total ion chromatogram of volatile components from walnut leaves

表 1 核桃叶顶空微固相萃取物的化学组成及相对含量
Table 1 Volatile components and relative contents in walnut leaves

分类	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%	分类	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%	
烯烃类	4.86	(<i>z</i>)-间戊二烯	0.01	醇醚酚类	7.70	2-乙基呋喃	0.01	
	16.40	α -侧柏烯	0.02		9.83	(<i>Z</i>)-2-戊烯-1-醇	0.20	
	16.74	α -蒎烯	0.94		13.65	(<i>E</i>)-2-己烯-1-醇	0.48	
	17.16	(<i>R</i>)(-)-3,7-二甲基-1,6-辛二烯	0.14		13.74	1-己醇	0.34	
	17.44	茨烯	0.03		21.19	1,8-桉叶素	0.32	
	18.55	桉烯	0.14		24.14	芳樟醇	0.04	
	18.74	β -蒎烯	1.44		25.78	2-硝基苯酚	0.01	
	19.25	β -月桂烯	0.12		26.08	(<i>E</i>)-松香芹醇	0.01	
	19.95	α -水芹烯	0.01		27.68	4-萜烯醇	0.04	
	20.50	α -松油烯	0.01		28.22	α -松油醇	0.01	
	20.86	对-伞花烃	0.02		34.89	丁香油酚	0.30	
	21.05	柠檬烯	0.26		43.21	2-(3-甲基-1,2,4-氧杂二唑-5-基)酚	0.36	
	21.84	(<i>E</i>)- β -罗勒烯	0.10		43.47	β -桉叶醇	0.38	
	22.40	γ -松油烯	0.02		44.02	(-)-喇叭茶萜醇	0.05	
	23.75	α -异松油烯	0.01		44.82	沉香螺醇	0.07	
	34.21	双环榄香烯	0.04		45.12	苍术醇	0.15	
	34.69	α -葑澄茄烯	0.40		45.55	杜松醇	0.14	
	35.60	衣兰烯	0.11		醛酮类	4.20	乙醛	0.14
	35.79	α -蒎烯	0.84			4.59	2-丙烯醛	0.00
	36.20	波旁烯	1.80			4.62	丙酮	0.02
	36.33	β -榄香烯	1.63			5.15	异丁醛	0.05
	36.50	α -葑澄茄烯	0.13			5.29	(<i>E</i>)-2-丁烯醛	0.00
	36.71	α -姜烯	0.54			6.59	3-甲基丁醛	0.16
	37.17	α -香柠檬烯	0.84			7.29	1-戊烯-3-酮	0.21
	37.60	β -丁香烯	7.51			7.58	2,2-二甲基丙醛	0.05
	37.84	β -葑澄茄烯	1.05			9.33	戊烯醛	0.04
	38.59	(<i>E</i>)- β -法尼烯	14.33			10.84	2-甲基-4-戊烯醛	0.14
	38.77	芹子烯	0.86			10.89	己醛	0.24
	39.09	表-二环倍半水芹烯	0.59			12.77	(<i>z</i>)-2-己烯醛	0.17
	39.68	芳-姜黄烯	4.57			13.23	<i>E</i> -2-己醛	11.26
	39.92	大牛儿烯 D	16.15			15.63	(<i>E,E</i>)-2,4-己二烯醛	0.05
	40.09	姜烯	8.97			18.00	苯甲醛	0.02
	40.34	大牛儿烯 B	1.44			18.88	2,3-辛二酮	0.03
	40.51	β -甜没药烯	0.51			19.06	6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.01
	40.90	(-)- α -紫穗槐烯	1.12			19.56	(<i>E,E</i>)-2,4-庚二烯醛	0.02
	41.14	β -倍半水芹烯	6.26		27.10	香芹蒎酮	0.01	
41.20	δ -杜松萜烯	3.34	28.67	癸醛	0.02			
41.50	杜松萜烯	0.19	43.69	丹参-4-烯-1-酮	0.06			
41.66	α -衣兰油烯	0.36	酯类	24.33	异戊酸异戊酯	0.14		
41.89	α -二去氢菖蒲烯	0.10		24.46	异戊酸戊酯	0.02		
43.36	氧化丁香烯	0.29		28.43	水杨酸甲酯	0.20		
醇醚酚类	4.41	乙醇	0.06	32.12	乙酸龙脑酯	0.02		
	4.83	2-甲基硫	0.01	萜醌类	37.11	α -萜醌	0.10	
	7.19	1-戊烯-3-醇	0.10		40.76	胡桃醌	4.67	

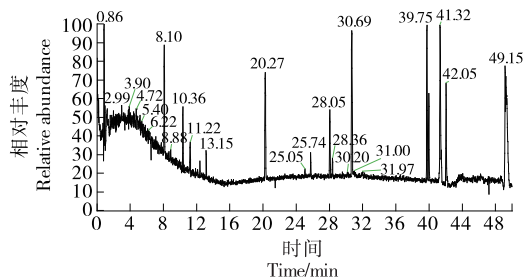
相对含量较高的组分(相对含量超过1%)依次为大牛儿烯 D(16.15%)、(*E*)- β -法尼烯(14.33%)、*E*-2-己醛(11.26%)、姜烯(8.97%)、 β -丁香烯(7.51%)、 β -倍半水芹烯(6.62%)、胡桃醌(4.67%)、芳-姜黄烯(4.57%)、 δ -杜松烯(3.34%)、 β -蒎烯(1.44%)、 β -波旁烯(1.08%)、 β -榄香烯(1.63%)、 β -萜澄茄烯(1.05%)、大牛儿烯 B(1.44%)、(一) α -紫穗槐烯(1.12%)，共计 15 种化学成分，除了 *E*-2-己醛、胡桃醌和 β -蒎烯外，其余 12 种均为倍半萜类化合物(67.81%)。

核桃叶片含有的萜类化合物种类丰富，因其不同的分子结构分为单萜和倍半萜，他们不仅具有一定的生物活性，也是常见的香气成分。胡桃醌有特殊气味，是核桃叶的主要呈味成分，具有比较好的抗肿瘤活性，研究^[17-18]表明，胡桃醌对肿瘤细胞增殖具有抑制作用，且随剂量的增长作用增强。

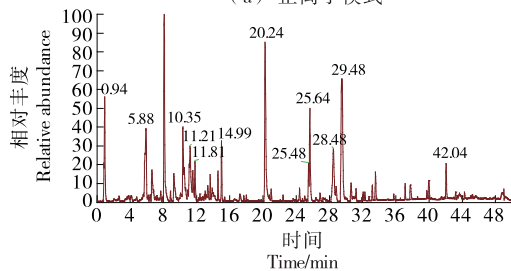
大牛儿烯 D 呈木香、辛香气味， δ -杜松烯有百里香、木香气味，*E*-2-己醛具有蔬菜香气，常用作增塑剂、食用香精原料^[19]。*(E)*- β -法尼烯是蚜虫报警信息素的主要成分，常应用于蚜虫的田间防控^[20]， β -丁香烯具有抗炎、抗菌和局部麻醉的作用，可用于化妆品或食品添加剂^[21]， β -蒎烯具有松木香、树脂香，能抗炎、祛痰^[22]，*E*-2-己醛常用作增塑剂、食用香精原料， β -榄香烯有辛辣的茴香气味，为国家二类抗癌新药^[23]。姜烯具有香脂气味，有消炎和抗过敏的特性， β -倍半水芹烯有黑胡椒香、薄荷香，具有抗生育、抗病毒的生物活性^[24-25]。 β -罗勒烯是一种植物通信(plant communication)信号分子，具有甜蜜花香，柠檬烯具有柑橘香、草药气息，具有良好的镇咳、祛痰、抑菌作用^[23]。

2.2 UPLC-Q-Exactive 分析核桃叶乙醇提取物化学成分

通过 UPLC-Q-Exactive 系统测定分析，得到了核桃叶通过乙醇提取后溶液中正、负离子模式下的总离子色谱图，见图 2。根据中药成分高分辨质谱数据库(OTCML)，结合提取到的离子色谱峰、保留时间、对应的碎片离子色谱峰等信息进行匹配，对核桃叶的化学成分进行鉴定与比较分析。鉴定出核桃叶中 30 种功效成分(见表 2)，其中多酚类物质 20 种，苯丙素类化合物 4 种，五环三萜类 3 种，必需氨基酸 2 种，三羧酸类化合物 1 种。陈超等^[7]使用多种柱色谱技术对野核桃叶的化学成分进行研究鉴定出的 21 个单体的化合物类别基本一致。潘亚琴等^[26]对山核桃叶进行了初步分析，指出山核桃叶可能含有酚类、有机酸、黄酮类、三萜类化合物等成分，但没能测试出氨基酸、香豆素、内酯类成分，与试验结果在化合物种类上略有差别，这可能是潘亚琴等^[26]采用的化学成分系统预试法与试验采用的方法不同，也可能是核桃的采摘地点、采摘季节的不同所致。



(a) 正离子模式



(b) 负离子模式

图 2 核桃叶乙醇提取物 UPLC-Q-Exactive 正负离子模式流图

Figure 2 Total ion flow diagram of walnuts leaves extracts from ethanol with positive and negative mode

基于 OTCML 的谱库信息，识别出的多酚类物质有：4 种儿茶素类(表没食子儿茶素、表儿茶素、儿茶素、儿茶素没食子酸酯)；4 种酚酸(咖啡酰奎宁酸、右旋奎宁酸、咖啡酸、绿原酸)；12 种黄酮类化合物，包括 3 种黄酮苷类(2'-*O*-没食子酰基金丝桃苷、槲皮素-3-葡萄糖醛苷、紫云英苷)，4 种黄酮醇类(异槲皮苷、槲皮甙、杨梅素、桑黄素)，3 种二氢黄酮类(二氢杨梅素、二氢槲皮素、柚皮素)，1 种原花青素类和 1 种二氢种查尔酮类。除此之外，还识别出 4 种苯丙素类化合物：包括 3 种香豆素类(7-羟基香豆素、7-羟基-4-甲基香豆素、香豆素)和 1 种苯丙酸类(肉桂酸)；*L*-亮氨酸、*L*-苯丙氨酸 2 种必需氨基酸和柠檬酸。

3 结论

采用固相微萃取与气相色谱质谱联用技术共鉴定出核桃叶中的 88 个化学成分，主要为萜类物质，其中单萜 19 种、倍半萜 32 种，占总峰面积的 78.35%。使用超高效液相色谱—四极杆—静电场轨道阱高分辨质谱联用技术对核桃叶化学成分进行快速分析，结合 OTCML 数据库鉴定出核桃叶的乙醇提取物中的功效成分共计 30 种，其中多酚类物质 20 种(黄酮类 12 种)，苯丙素类 4 种，五环三萜类 3 种，必需氨基酸 2 种，三羧酸类化合物 1 种。研究表明，核桃叶中酚类物质、黄酮类化合物种类丰富，还含有多种萜类、香豆素等药用功效成分，固相微萃取(SPME)结合气相色谱—质谱技术和超高效液相色谱—四极杆—静电场轨道阱高分辨质谱联用技术的联合

表 2 核桃叶片乙醇提取物化学成分鉴定结果
Table 2 Chemical constituents identified of walnuts leaves extracts from ethanol

分类	保留时间/min	鉴定结果
黄酮苷类	2.666	(-)-表没食子儿茶素
	5.758	表儿茶素
	5.898	(+)-儿茶素
	9.946	儿茶素没食子酸酯
	10.028	2'-O-没食子酰基金丝桃苷
	10.408	槲皮素-3-葡萄糖醛酸苷
	10.525	异槲皮苷
	11.103	紫云英苷
	11.534	槲皮甙
	黄酮类	5.591
7.401		二氢杨梅素
10.177		杨梅素
10.428		二氢槲皮素
11.549		桑黄素
15.103		柚皮素
15.385		根皮素
苯丙素类	3.390	7-羟基香豆素
	7.681	肉桂酸
	8.090	7-羟基-4-甲基香豆素
	14.565	香豆素
酚酸	6.618	右旋奎宁酸
	6.619	咖啡酸
	6.620	绿原酸
	7.614	1-咖啡酰奎宁酸
五环三萜类	21.952	积雪草酸
	32.616	刺囊酸
	45.032	羽扇烯酮
氨基酸	1.401	L-亮氨酸
	2.155	L-苯丙氨酸
有机三羧酸类	0.980	柠檬酸

使用可以系统、准确、快速地测定和分析核桃叶片的化学成分。

参考文献

[1] 马庆国, 乐佳兴, 裴东, 等. 新中国果树科学研究 70 年——核桃[J]. 果树学报, 2019, 36(10): 1 360-1 368.
MA Q G, YUE J X, PEI D, et al. Fruit scientific research in New China in the past 70 years: walnut[J]. Journal of Fruit Science, 2019, 36(10): 1 360-1 368.

[2] 魏欢, 颜小捷, 杨建文, 等. 核桃叶多酚含量的测定和抗氧化能力的研究[J]. 广西植物, 2018, 38(5): 596-601.
WEI H, YAN X J, YANG J W, et al. Determination of polyphenols

content and antioxidant capacity of walnut leaf[J]. Guihaia, 2018, 38 (5): 596-601.

[3] YAO D L, ZHANG C H, LUO J, et al. Chemical constituents from the leaves of *Juglans mandshurica* [J]. Archives of Pharmacal Research, 2015, 38(4): 480-484.

[4] HOSSEINI S, HUSEINI H F, LARIJANI B, et al. The hypoglycemic effect of *Juglans regia* leaves aqueous extract in diabetic patients: a first human trial[J]. DARU Journal of Pharmaceutical Sciences, 2014, 22(1): 19-23.

[5] HOSSEINZADEH H, ZAREI H, TAGHIABADI E. Antinociceptive, anti-inflammatory and acute toxicity effects of *Juglans regia* L. leaves in mice[J]. Iran Red Crescent Med J, 2011, 13(1): 27-33.

[6] PARK G, JANG D S, OH M S. *Juglans mandshurica* leaf extract protects skin fibroblasts from damage by regulating the oxidative defensesystem[J]. Biochem Biophys Res Commun, 2012, 421(2): 343-348.

[7] 陈超, 胡钰, 孙家祥, 等. 野核桃叶化学成分研究[J]. 中草药, 2011, 42(11): 2 177-2 180.
CHEN C, HU Y, SUN J X, et al. Chemical constituents from leaves of *Juglans cathayensis* [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2011, 42(11): 2 177-2 180.

[8] GIRZU M, CARNAT A, PRIVAT A M, et al. Sedative effect of walnut leaf extract and juglone, an isolated constituent [J]. Pharmaceutical Biology, 1998, 36(4): 280-286.

[9] 刘基, 赵宁, 王小双, 等. 几种云南核桃不同部位总黄酮含量的测定[J]. 山东农业科学, 2017, 49(12): 135-138.
LIU J, ZHAO N, WANG X S, et al. Determination of total flavonoid contents in different parts of several species of Yunnan walnuts[J]. Shandong Agricultural Sciences, 2017, 49(12): 135-138.

[10] 刘亚敏, 胥耀平, 高锦明, 等. GC/MS 法分析核桃叶挥发油化学成分[J]. 西北植物学报, 2004, 24(6): 1 100-1 102.
LIU Y M, XU Y P, GAO J M, et al. Analysis of volatile components from leaves of *Juglans regia* by GC/MS [J]. Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica, 2004, 24(6): 1 100-1 102.

[11] 周晔, 王伟, 王成章, 等. 核桃属 (*Juglans*) 植物多酚类物质研究进展[J]. 南京林业大学学报 (自然科学版), 2013, 56(5): 146-152.
ZHOU Y, WANG W, WANG C Z, et al. Research progress on polyphenols from *Juglans* plants[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science Edition), 2013, 56(5): 146-152.

[12] 刘晓慧, 张丽霞, 王日为, 等. 顶空固相微萃取—气相色谱—质谱联用法分析黄茶香气成分[J]. 食品科学, 2010, 31(16): 239-243.
LIU X H, ZHANG L X, WANG R W, et al. Analysis of volatile components of yellow tea by HS-SPME/GC-MS[J]. Food Science, 2010, 31(16): 239-243.

[13] 李维妮, 郭春锋, 张宇翔, 等. 气相色谱—质谱法分析乳酸菌发酵苹果汁香气成分[J]. 食品科学, 2017, 38(4): 146-154.
LI W N, GUO C F, ZHANG Y X, et al. GC-MS Analysis of aroma components of apple juice fermented with lactic acid bacteria[J].

- Food Science, 2017, 38(4): 146-154.
- [14] 黄秋颜, 李斌, 林晓蓉, 等. 基于高分辨质谱和网络药理学的可可茶多酚降血糖活性研究[J]. 食品与机械, 2023, 39(9): 4-11.
HUANG Q Y, LI B, LIN X R, et al. Studying on the hypoglycemic activity of green tea polyphenols from *Camellia ptilophylla* Chang using high-resolution mass spectrometry and network pharmacology[J]. Food & Machinery, 2023, 39(9): 4-11.
- [15] 孙梦佳, 王焕军, 丁富娟, 等. 基于 UPLC-Q-Exactive Orbitrap MS 和质量亏损过滤技术的三叶青黄酮类化合物定性分析[J]. 质谱学报, 2020, 41(4): 359-367.
SUN M J, WANG H J, DING F J, et al. Qualitative analysis of flavonoids in *tertastigma hemsleyanum* based on UPLC-Quadrupole/exactive orbitrap mass spectrometry and mass defect filter method[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2020, 41(4): 359-367.
- [16] 孙燕, 冯峰, 黄特辉, 等. 基于 UPLC-Q-Exactive 技术结合 OTCML 数据库快速分析沙棘的功效成分[J]. 天然产物研究与开发, 2019, 31(7): 1 192-1 202.
SUN Y, FENG F, HUANG T H, et al. Rapid analysis of functional components of *Hippophae rhamnoides* by UPLC-Q-Exactive and OTCML database[J]. Natural Product Research and Development, 2019, 31(7): 1 192-1 202.
- [17] 张巍, 吴亚猛, 陈思瑶, 等. 胡桃醌对宫颈癌 SiHa 细胞增殖及细胞周期的影响[J]. 吉林大学学报(医学版), 2015, 41(4): 697-700.
ZHANG W, WU Y M, CHEN S Y, et al. Effects of Juglone on proliferation and cell cycle of human cervical cancer SiHa cells[J]. Journal of Jilin University (Medicine Edition), 2015, 41(4): 697-700.
- [18] 邹翔, 曲中原, 季宇彬. 胡桃醌经由活性氧介导 JNK、p38 通路诱导 SGC-7901 细胞凋亡[J]. 中国药理学杂志, 2016, 51(7): 544-549.
ZOU X, QU Z Y, JI Y B. Juglone induces apoptosis of human gastric cancer SGC-7901 cells through reactive oxygen species mediated JNK and p38 pathway[J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 2016, 51(7): 544-549.
- [19] 李晓颖, 武军凯, 王海静. 欧李果实发育期内挥发性成分变化特征[J]. 中国农业科学, 2021, 54(9): 1 964-1 980.
LI X Y, WU J K, WANG H J. Characterization of volatiles changes in Chinese dwarf cherry fruit during its development[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2021, 54(9): 1 964-1 980.
- [20] 江珊珊, 邓青, 范佳. 麦长管蚜对 *E-β*-法尼烯的嗅觉行为反应[J]. 昆虫学报, 2015, 58(7): 776-782.
JIANG S S, DENG Q, FAN J. Behavioral responses of *Sitobion avenae* (Hemiptera: Aphididae) to *E-β*-farnesene [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2015, 58(7): 776-782.
- [21] 张书锋, 董庆峰, 胡聪, 等. 石家庄野生荆条花挥发油的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(23): 151-153.
ZHANG S F, DONG Q F, HU C, et al. Chemical composition of flower volatile oil of wild vitex negundo var heterophylla from Shijiazhuang [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2013, 19(23): 151-153.
- [22] 赵杨, 程力, 杜庭, 等. 基于 HS-SPME/GC/MS 的姜花不同部位挥发性成分分析[J]. 食品与机械, 2020, 36(3): 43-47.
ZHAO Y, CHENG L, DU T, et al. Analysis on volatile components in different parts of *Hedychium coroarium* by HS-SPME/GC/MS [J]. Food & Machinery, 2020, 36(3): 43-47.
- [23] 宋诗清, 童彦尊, 冯涛, 等. 金佛手香气物质的多维分析及其特征香气物质的确定[J]. 食品科学, 2017, 38(24): 94-100.
SONG S Q, TONG Y Z, FENG T, et al. Multidimensional analysis of odorous compounds in finger citron fruit (*Citrus medica* L. var. *sarcodactylis* Swingle) and Identification of key aroma compounds [J]. Food Science, 2017, 38(24): 94-100.
- [24] 高夏洁, 高海燕, 赵镭. SPME-GC-MS 结合 OAV 分析不同产区花椒炸花椒油的关键香气物质[J]. 食品科学, 2022, 43(4): 208-214.
GAO X J, GAO H Y, ZHAO L. Analysis of the key aroma components of fried *Zanthoxylum bungeanum* oil from different producing areas based on SPME-GC-MS and OAV [J]. Food Science, 2022, 43(4): 208-214.
- [25] 王艳, 周长远, 杜爱玲. 硅胶-硝酸银硅胶柱层析分离纯化 β -倍半水芹烯[J]. 食品与机械, 2016, 32(5): 165-167.
WANG Y, ZHOU C Y, DU A L. Separation of β -sesquiphellandrene by silica gel and argentation column chromatography[J]. Food & Machinery, 2016, 32(5): 165-167.
- [26] 潘亚琴, 李全清, 张森尧, 等. 山核桃叶与美国山核桃叶中化学成分的初步分析[J]. 中华中医药学刊, 2008, 26(11): 2 517-2 519.
PAN Y Q, LI Q Q, ZHANG S Y, et al. Study on chemical components in the leaves of *Carya cathayensis* and *C. illinensis*[J]. Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine, 2008, 26(11): 2 517-2 519.
-
- (上接第 151 页)
- [20] YUAN R R, LIU G S, HE J G, et al. Classification of Lingwu long jujube internal bruise over time based on visible near-infrared hyperspectral imaging combined with partial least squares-discriminant analysis[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2021, 182: 106043.
- [21] YANG Z R, YUAN Y H, ZHENG J H, et al. Early apple bruise recognition based on near-infrared imaging and grayscale gradient images[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2023, 17(3): 2 841-2 849.
- [22] HU Q X, TIAN J, FANG Y. Detection of moldy cores in apples with near-infrared transmission spectroscopy based on wavelet and BP network[J]. International Journal of Pattern Recognition and Artificial Intelligence, 2019, 33(12): 1950020.