

没食子多酚类化合物的鉴定及其在 UPLC-MS/MS 中的裂解规律研究

马尚智¹, 秦惠玉¹, 龙飞², 于玮¹, 陈海君¹, 欧阳辉³, 陈文¹, 韩博^{1*}

1. 石河子大学药学院, 新疆 石河子 832002

2. 石河子大学化学化工学院, 新疆 石河子 832002

3. 石河子市人民医院, 新疆 石河子 832003

摘要: 目的 采用超高效液相色谱串联质谱技术(UPLC-MS/MS)分析没食子中多酚类化合物的裂解规律并鉴定其结构。方法 采用 Waters Xevo TQD 液质联用仪, 0.2%甲酸水溶液-乙腈为流动相, 梯度洗脱, ESI 负离子模式下采集数据, 并通过 Mass Lynx 软件分析。结果 鉴定出没食子中没食子酸鞣质、鞣花酸鞣质、酚酸类 15 个多酚类化合物, 并发现没食子酸鞣质通过失去没食子酰基、C₂H₂O、CH₂O、CO₂ 和 OH 发生裂解, 且各没食子酸鞣质间存在丢失没食子酰基(*m/z* 152)的规律。结论 得到的质谱裂解规律可用于鉴定没食子中的多酚类化合物, 也为研究富含多酚类成分的植物药的化学组成提供参考。

关键词: 没食子; 多酚; 超高效液相色谱串联质谱技术; 没食子酸鞣质; 鞣花酸鞣质; 酚酸类

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)22-4632-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.22.007

Identification and fragmentation regularity of polyphenol compounds from *Galla Quercina* by UPLC-MS/MS

MA Shang-zhi¹, QIN Hui-yu¹, LONG Fei², YU Wei¹, CHEN Hai-jun¹, OUYANG Hui³, CHEN Wen¹, HAN Bo¹

1. School of Pharmacy, Shihezi University, Shihezi 832002, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832002, China

3. Shihezi People's Hospital, Shihezi 832003, China

Abstract: Objective To explore the fragmentation regularity and identify the polyphenol components in *Galla Quercina*. **Methods** Waters Xevo TQD liquid chromatography/mass spectrometer ESI negative mode was used to analysis, mobile phase was 0.02% formic acid-water and acetonitrile for gradient eluent. Data were analyzed by Mass Lynx software. **Results** Three categories and 15 compounds in *Galla Quercina* were identified and divided into gallotannins, ellagitannins, and phenolic acids. Gallotannins was cleaved by loss of gallic acyl, C₂H₂O, CH₂O, CO₂, and OH, and the gallotannins had the regular loss of gallic acid units (152). **Conclusion** The results of fragmentation mechanism can be used to detect polyphenol compounds in *Galla Quercina* and provide a useful reference for the study on the chemical constituents of medicinal plants rich in polyphenols.

Key words: *Galla Quercina*; polyphenols; UPLC-MS/MS; gallotannins; ellagitannins; phenolic acids

没食子 *Galla Quercina* 为壳斗科植物没食子树 *Quercus infectoria* Oliv. 幼枝上的干燥虫瘿, 由没食子蜂科昆虫没食子蜂 *Cunips gallae-tinctoriae* Oliv. 的幼虫寄生形成。其化学成分主要包括鞣质(50%~70%)、酚酸及其酯类等化合物^[1-3], 具有燥湿收敛、固牙止痛、清热消炎、祛瘀愈伤、凉血止血、止泻

止痢的功效^[2-3]。没食子中典型成分化学结构如图 1 所示, 多为含酚羟基和多元醇结构的多酚类^[4-8], 相似性强并存在多个同分异构体。由于该类化合物含酚羟基较多, 易被氧化, 在酸、碱、酶的催化作用下易被水解。因此, 运用常规柱色谱法和核磁共振技术分离、鉴定多酚类化合物难度较大、耗时较长、

收稿日期: 2017-06-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81560699); 兵团科技攻关与成果转化计划项目(2015AD002); 广东省科技资助项目(2014A020209026)

作者简介: 马尚智, 硕士研究生, 研究方向为民族药的二次开发。Tel: 13779702092 E-mail: MaShangzhi_1993@163.com

*通信作者 韩博, 副教授, 研究方向为民族药的二次开发及纳米药物输运的研究。Tel: 18999335299 E-mail: hanbodexinxiang@163.com

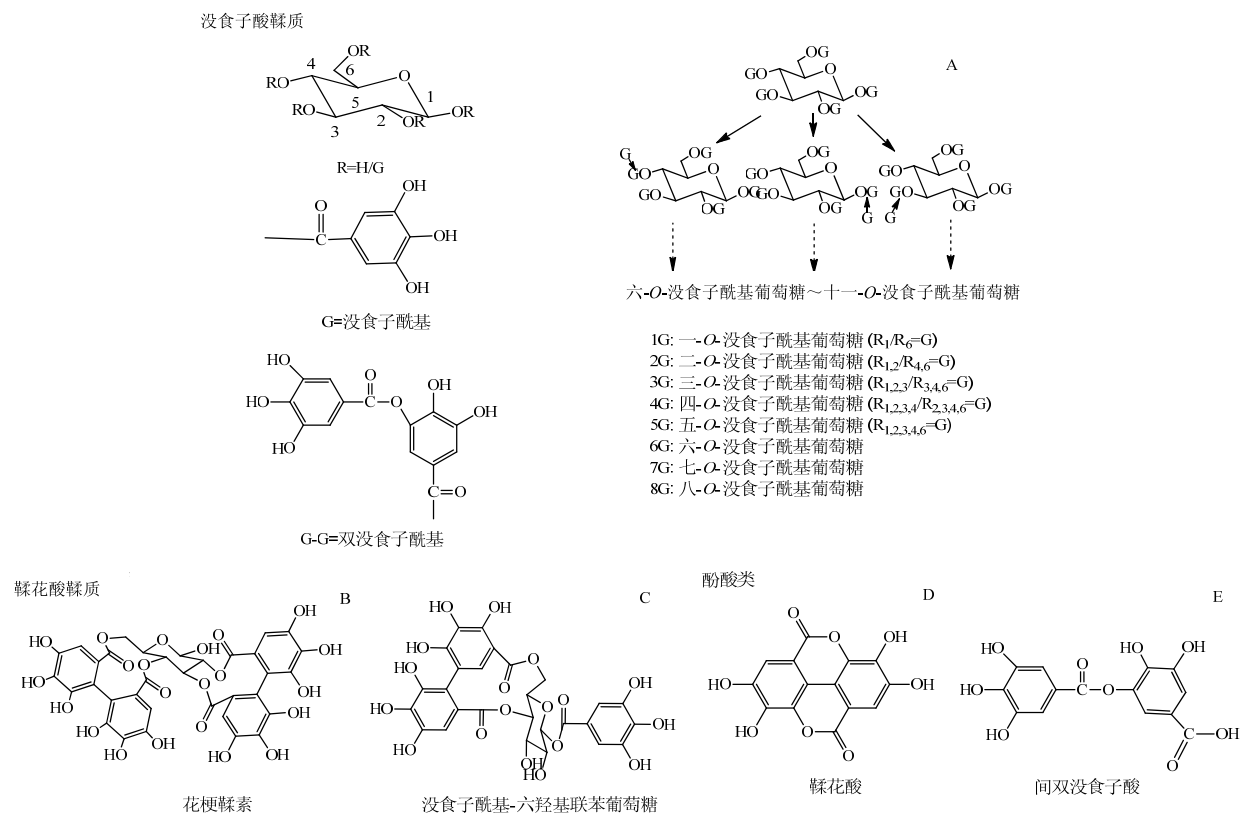


图 1 典型多酚类成分结构

Fig. 1 Typical structures of polyphenols

过程繁杂^[2,8]。

超高效液相色谱串联质谱技术 (ultra-performance liquid chromatography tandem mass-spectrometry, UPLC-MS/MS) 集合了液相的分离能力和串联四级杆质谱的高灵敏度监测能力, 分析速度快、分离度高、灵敏度高且可排除复杂基质干扰。为了实现没食子中多酚类化合物的快速分析鉴定, 本实验采用 UPLC-MS/MS 技术对没食子提取物进行分析。根据色谱峰的准分子离子、元素组成、分子式、保留时间及各化合物二级质谱的裂解碎片, 分析并研究总结多酚类成分的质谱裂解规律, 再通过对照品在 UPLC-MS/MS 环境下的裂解行为检验所得裂解规律的准确性。为没食子药材的研究开发及多酚类化合物的分析鉴定提供可借鉴的方法。

1 材料

1.1 仪器

Xevo TQD UPLC-MS/MS 联用仪 (美国 Waters 公司), 配有三重四级杆质谱仪、自动进样器、四元溶剂系统、紫外检测器及 Mass Lynx 数据处理系统。

1.2 主要材料与试剂

1,3,6-三-O-没食子酰基-β-D-葡萄糖购于上海源

叶生物科技有限公司 (批号 YA0817YB14, 质量分数≥90%); 乙腈, 色谱纯, 批号 152115, 美国 Fisher 公司; 甲酸, 质谱级, 批号 20160210, 天津市光复精细化工研究所。超纯水由 Milli-Q Integral 纯化系统 (法国默克密理博公司) 制备。

没食子药材产地土耳其, 经石河子大学药学院韩博副教授通过性状鉴定、药材横切面及粉末显微鉴定, 鉴定为没食子 *Galla Quercina*。样品标本 (20160327) 保存于石河子大学药学院。将干燥的没食子药材粉碎成 30~60 目的粗粉, 待用。

2 方法

2.1 供试品溶液及对照品溶液的制备

2.1.1 供试品溶液的制备 取没食子药材约 10 g, 精密称定, 加 3 倍体积水回流提取, 每次 2 h, 提取 2 次, 合并提取液待用。精密量取药液适量, 超纯水配制为终质量浓度 0.02 mg/mL 的供试品溶液用于 UPLC-MS/MS 分析。

2.1.2 对照品溶液的制备 取 1,3,6-三-O-没食子酰基-β-D-葡萄糖的对照品 20 mg, 精密称定, 超纯水配制为单一成分的对照品储备液, 质量浓度为 2 mg/mL; 取储备液 0.1 mL, 置于 10 mL 量瓶中, 超

纯水稀释至刻度, 配制质量浓度为 0.02 mg/mL 的对照品溶液用于验证鉴定方法准确性。

2.2 分析条件

2.2.1 色谱条件 色谱柱: Waters ACQUITY C₁₈ 色谱柱 (50 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 流动相为 0.2% 甲酸水溶液 (A)-乙腈 (B); 梯度洗脱: 0~1.5 min, 93% A; 1.5~8 min, 93%~80% A; 8~10 min, 80%~75% A; 体积流量 0.4 mL/min; 进样量 4 μL; 柱温 35 °C。

2.2.2 质谱条件 负离子扫描方式 (ESI⁻, m/z 100~1 400), 毛细管电压 2.64 kV, 碰撞电压 45 V, 干燥气温度 350 °C, 源温度 150 °C, 去溶剂气体 N₂, 800 L/Hr。应用 Mass Lynx 软件对质谱数据进行分析。

3 结果与分析

3.1 没食子中化合物的结构推测

没食子中化合物主要为多酚类物质, 因多酚类化合物分子中的羟基易形成稳定的氧负离子, 因此在 ESI⁻ 条件下使用全扫描模式对没食子中化合物的结构进行初步推测。通过全扫描模式共检测到没食子提取液中 m/z 为 169.013 6、300.998 9、321.023 9、331.066 9、483.078 2、635.087 4、787.098 9、939.110 7 和 1 091.120 9 等的化合物, 如图 2 所示。

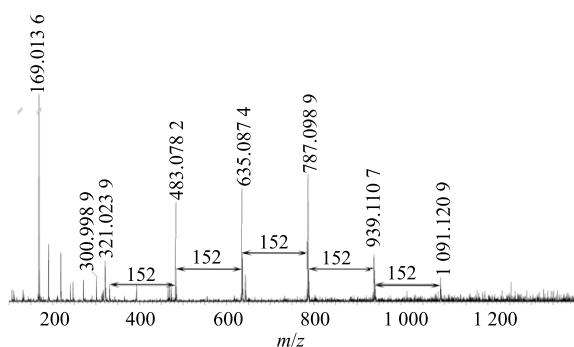


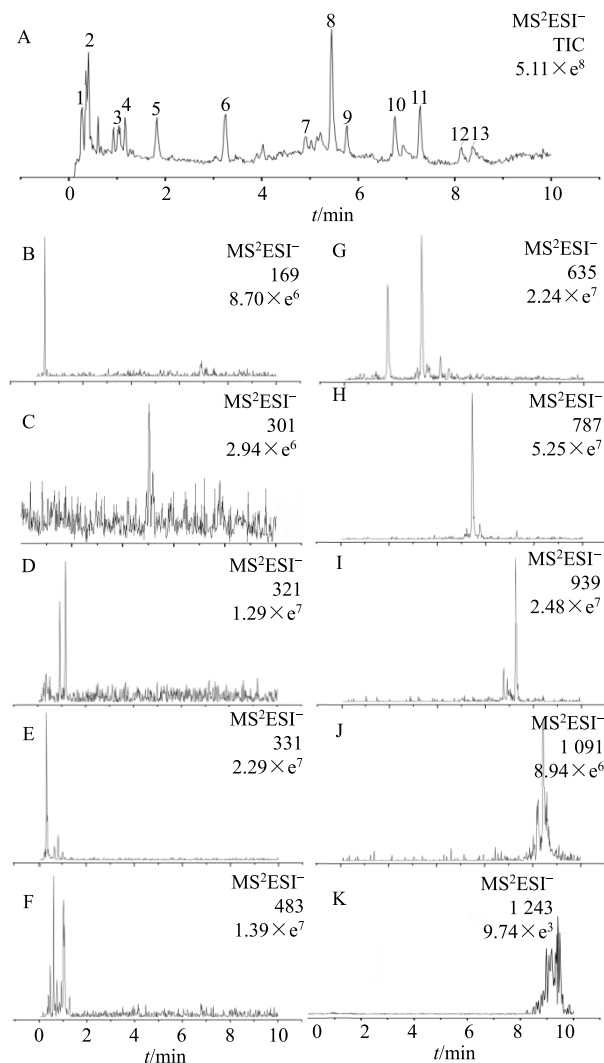
图 2 质谱全扫描模式分析没食子中化合物

Fig. 2 Full-scan analysis of *Galla Quercina*

为分析没食子提取液中多酚类化合物, 本实验采用“2.2.1”项所述液相色谱条件, 在负离子条件下快速分析没食子提取液中多酚类化合物, 总离子流图见图 3-A。图 3-A 中峰 8 响应值最高, m/z 为 787。其中 13 个色谱峰分别对应 m/z 为 169、301、321、331、483、635、787、939、1 091 和 1 243 的化合物, 如图 3-B~K 所示。

全扫描结果与总离子流图中 m/z 大于 300 的各化合物分子离子峰间 m/z 相差 152 的没食子酰基结

构减少规律相同, 因此推测没食子中主要成分可能为具有没食子酰基的多酚类化合物^[8-11]。为探讨没食子中多酚类化合物的特征信息并总结其裂解规律, 采用母离子、子离子模式进一步分析。



A-为总离子流色谱图 B- m/z 为 169 的化合物 C- m/z 为 301 的化合物 D- m/z 为 321 的化合物 E- m/z 为 331 的化合物 F- m/z 为 483 的化合物 G- m/z 为 635 的化合物 H- m/z 为 787 的化合物 I- m/z 为 939 的化合物 J- m/z 为 1 091 的化合物 K- m/z 为 1 243 的化合物

A-total ion current chromatogram B-The m/z was 169 C- The m/z was 301 D-The m/z was 321 E-The m/z was 331 F-The m/z was 483 G-The m/z was 635 H-The m/z was 787 I-The m/z was 939 J-The m/z was 1 091 K-The m/z was 1 243

图 3 没食子 UPLC-MS/MS 总离子流图及各 m/z 成分检索结果

Fig. 3 UPLC-MS/MS analysis for *Galla Quercina* and retrieval results of different components

3.2 没食子中化合物的裂解规律及鉴定方法准确性的验证

3.2.1 没食子中化合物的分类分析 通过全扫描模式、单级质谱及子离子模式分析发现, 没食子提取液中含有 m/z 为 169.013 6、300.998 9 等的分子离子峰推测为没食子酸与鞣花酸等成分。且 m/z 大于 300 的各化合物间存在丢失没食子酰基的规律。根据多酚类化合物的理化特性及其结构特征, 推测没食子中可能含有没食子酸类鞣质、鞣花酸类鞣质及酚酸类化合物。因此, 采用母离子模式分别检测以 $[M-H-169]^-$ 和 $[M-H-301]^-$ 结构为母核的化合物, 检测结果见图 4^[12]。

根据文献调研^[12-14]初步推测图 2、3 中 m/z 为 169.013 6、300.998 9、321.023 9 的化合物为酚酸类化合物。图 4-A 中检测到具有 $[M-H-169]^-$ 母核结构的 10 种化合物, m/z 分别为 331.066 9、483.078 2、635.087 4、635.088 3、787.098 9、787.099 6、939.110 7、939.109 7、1 091.120 9 和 1 243.113 8, 推测该类化合物为没食子酸类鞣质。通过成分检索检测到图 4-B 中具有 $[M-H-301]^-$ 母核结构的 2 种化合物, m/z 分别为 633.027 5、783.071 5, 推测该类化合物为鞣花酸类鞣质。

3.2.2 化合物的裂解规律分析 在 ESI 负离子模式子离子条件下检测出图 3-A 中 3 种酚酸类化合物。峰 2 鉴定为没食子酸 m/z 为 169.013 6, 在 MS/MS

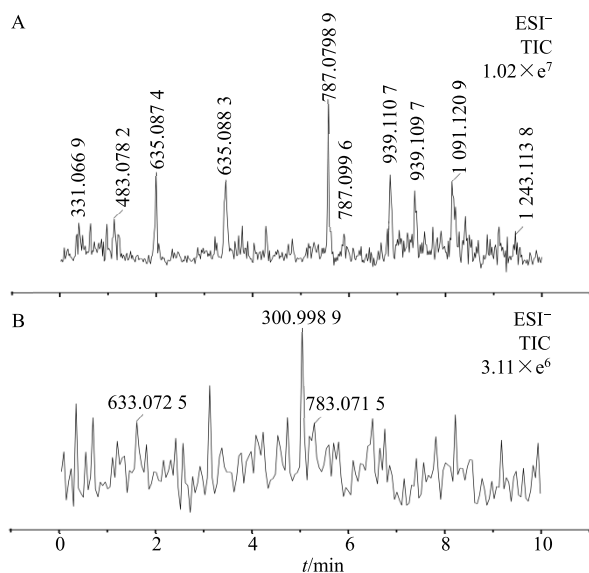


图 4 母离子模式检测 $[M-H-169]^-$ (A) 与 $[M-H-301]^-$ (B) 的结果

Fig. 4 Analysis of $[M-H-169]^-$ (A) and $[M-H-301]^-$ (B) in parent ion scan in negative ionization mode

谱图中存在 m/z 125.172 7 的特征碎片离子, 主要通过没食子酸失去 CO_2 (m/z 44) 形成^[12-13]。峰 4 鉴定为间双没食子酸 m/z 为 321.023 97, 特征性碎片离子为 m/z 169.331 0 的没食子酸碎片与没食子酸失去 CO_2 形成的 m/z 124.773 7 碎片。峰 7 鉴定为鞣花酸 m/z 为 300.998 9, 特征性碎片离子为 m/z 244.337 5^[14]。

检测到图 3-A 中 10 种没食子酸鞣质。以峰 3 为例, 其 m/z 为 483.078 2, MS/MS 谱中其特征性碎片 m/z 为 330.868 3、313.178 3、271.081 4、241.059 0 和 168.932 0, 如图 5-A 所示。其中, m/z 为 330.868 3 和 313.178 3 是由 483.078 2 失去没食子酰基形成的^[11,15]。 m/z 313.178 3 连续失去 C_2H_2O 和 CH_2O 依次形成 m/z 271.081 4、241.059 0 的碎片离子, 特征离子 m/z 168.932 0 为没食子酰基基团, 与文献报道及数据库信息检索结果一致^[5,13,16-17]。其紫外可见光

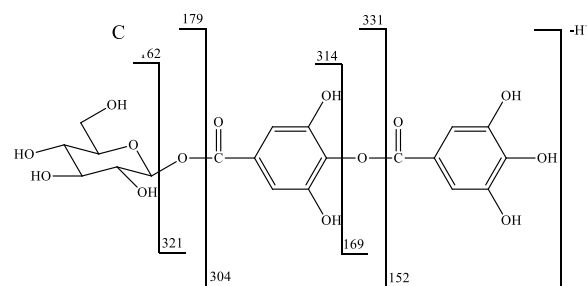
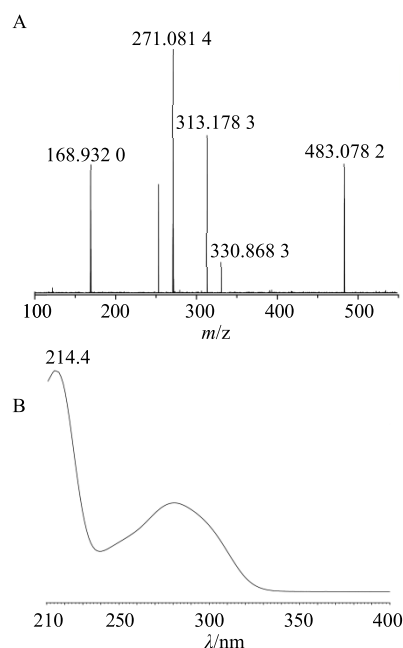


图 5 m/z 483.078 2 质谱 (A) 与紫外光谱 (B) 及二-O-没食子酰基葡萄糖的裂解规律图 (C)

Fig. 5 Mass (A) and UV (B) spectra of m/z 483.078 2 and speculated fragmentation pathways of digalloyl-glucoside (C)

谱最大吸收波长为 215.5 nm 和 275.9 nm, 如图 5-B 所示, 与没食子酸鞣质紫外吸收相似^[15,18]。根据文献及数据库信息检索鉴定 m/z 483.078 2 为二-*O*-没食子酰基葡萄糖, 其裂解途径推测见图 5-C^[10,12]。其余没食子酸类鞣质的特征信息见表 1。

此外, 还检测到 2 种鞣花酸类鞣质 m/z 为 633.072 5 与 783.071 5。子离子模式中均检测到 m/z 301 的鞣花酸碎片离子。因此, 分别鉴定为没食子酰基-六羟基联苯葡萄糖和花梗鞣素子离子扫描结果如图 6 所示^[7,11,14,19]。

3.2.3 通过已知化合物验证裂解规律的准确性 为对没食子多酚类裂解规律进行验证, 采用 1,3,6-三-

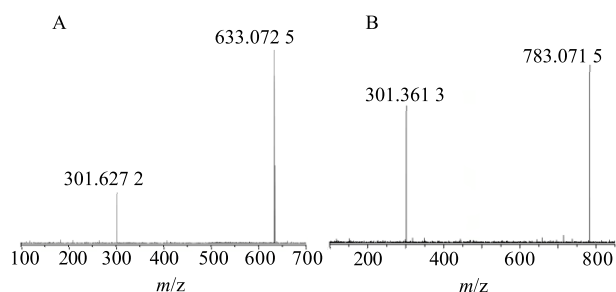


图 6 没食子酰基-六羟基联苯葡萄糖 (A) 与花梗鞣素 (B) 子离子模式结果

Fig. 6 Daughter ion scan of galloyl-HHDP-glucose (A) and pedunculagin (B)

表 1 UPLC-MS/MS 分析没食子中多酚类化合物的特征信息

Table 1 Characterization analysis of polyphenol compounds in *Galla Quercina* sample by UPLC-MS/MS

化合物	t_R/min	UV/nm	[M-H] ⁻ (m/z)		裂解碎片	分子式	误差 ($\times 10^{-6}$)	峰号 (图 3-A)
			实测值	理论值				
酚酸类								
没食子酸	0.420	214.4, 274.7	169.013 6	169.013 7	125.172 7, 107.948 3	C ₇ H ₆ O ₅	-0.6	2
间双没食子酸	1.179	216.7, 273.5	321.023 9	321.024 7	169.331 0, 124.773 7	C ₁₄ H ₁₀ O ₉	-2.5	4
鞣花酸	5.034	225.0, 271.1	300.998 9	300.998 4	244.337 5	C ₁₄ H ₆ O ₈	1.7	7
没食子酸鞣质								
一- <i>O</i> -没食子酰基葡萄糖	0.352	216.7, 273.5	331.066 9	331.066 5	271.014 9, 211.028 7, 169.331 0, 150.976 1, 125.039 7	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	1.2	1
二- <i>O</i> -没食子酰基葡萄糖	1.044	214.4, 280.6	483.078 2	483.077 5	330.868 3, 313.178 3, 271.081 4, 241.0590, 168.9320	C ₂₀ H ₁₉ O ₁₄	1.4	3
三- <i>O</i> -没食子酰基葡萄糖 1	1.927	215.7, 273.0	635.087 4	635.088 4	483.029 7, 313.444 2, 294.761 3, 250.039 5, 211.228 2, 169.065 0	C ₂₇ H ₂₃ O ₁₈	-1.6	5
三- <i>O</i> -没食子酰基葡萄糖 2	3.318	217.9, 273.5	635.088 3				-0.2	6
四- <i>O</i> -没食子酰基葡萄糖 1	5.525	220.3, 275.9	787.098 9	787.099 4	635.326 1, 616.505 1, 573.010 7, 483.162 7, 465.406 0, 447.183 8, 403.424 0, 295.022 8, 221.270 2, 205.176 4, 192.939 8, 179.107 0, 168.865 5	C ₃₄ H ₂₇ O ₂₂	-0.6	8
四- <i>O</i> -没食子酰基葡萄糖 2	5.828	219.1, 275.9	787.099 6				0.3	9
五- <i>O</i> -没食子酰基葡萄糖 1	6.886	223.8, 275.9	939.110 7	939.110 4	769.402 2	C ₄₁ H ₃₁ O ₂₆	0.3	10
五- <i>O</i> -没食子酰基葡萄糖 2	7.344	219.1, 278.2	939.109 7				-0.7	11
六- <i>O</i> -没食子酰基葡萄糖	8.411	222.6, 277.0	1 091.120 9	1 091.121 3	939.394 2, 787.294 2, 416.355 7, 405.520 1	C ₄₈ H ₃₅ O ₃₀	-0.4	12
七- <i>O</i> -没食子酰基葡萄糖	8.529	220.3, 277.0	1 243.113 8	1 243.132 3	701.698 9, 346.031 1	C ₅₅ H ₃₉ O ₃₄	1.2	13
鞣花酸鞣质								
没食子酰基-六羟基联苯葡萄糖	1.541	ND	633.072 5	634.072 8	301.627 2	C ₂₇ H ₂₂ O ₁₈	-0.5	ND
花梗鞣素	5.248	ND	783.071 5	783.074 0	301.361 3	C ₃₄ H ₂₄ O ₂₂	-3.2	ND

“ND”表示未检出; 1、2 为同分异构体

“ND” represents that the compound was not detected; 1 and 2 represents isomer

O-没食子酰基- β -D-葡萄糖对照品与图3-A中峰6检测结果进行分析比较。通过保留时间、 m/z 、碎片离子峰及紫外吸收鉴定图3-A中峰6为三-*O*-没食子酰基葡萄糖,分析数据见表1。1,3,6-三-*O*-没食子酰基- β -D-葡萄糖 m/z 为 635.087 4,保留时间为 3.251 min,MS/MS 谱中特征性碎片如图7-A所示。其中, m/z 483.078 3和 313.174 2为连续失去2个没食子酰基(m/z 152)形成, m/z 313.174 2失去OH形成 m/z 294.761 4,而 m/z 211.220 1的碎片离子为 m/z 313.174 2连续失去 C_2H_2O 形成。1,3,6-三-*O*-没食子酰基- β -D-葡萄糖紫外吸收为 216.7 nm 和 273.5 nm 如图7-B所示。三-*O*-没食子酰基葡萄糖与1,3,6-三-*O*-没食子酰基- β -D-葡萄糖保留时间、 m/z 、碎片离子峰及紫外吸收检测结果相似,推测二者为同类化合物且“3.2.2”项下所揭示的裂解规律真实存在。

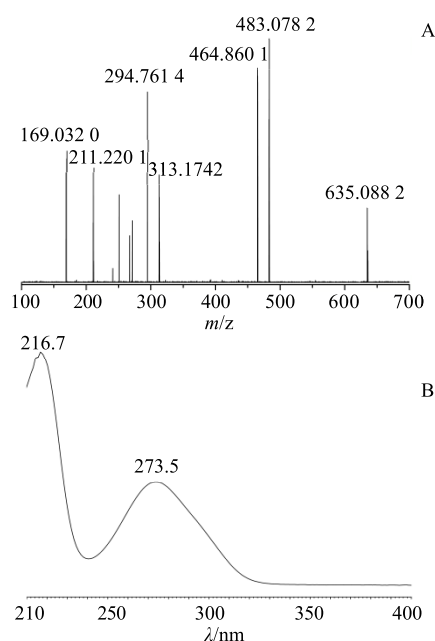


图7 1,3,6-三-*O*-没食子酰基- β -D-葡萄糖质谱(A)与紫外光谱(B)

Fig. 7 Mass (A) and UV (B) spectra of 1,3,6-tri-*O*-galloyl- β -D-glucose

3.3 利用裂解规律鉴定没食子中化合物的结构

图3中峰1、5~13的碎片离子规律与“3.2”项下揭示的裂解规律相似。因此,鉴定图3-A中峰1为一-*O*-没食子酰基葡萄糖(1G), m/z 为 331.066 9;峰5、6为三-*O*-没食子酰基葡萄糖(3G), m/z 为 635.087 4、635.088 3;峰7、8为四-*O*-没食子酰基葡萄糖(4G), m/z 为 787.098 9、787.099 6;峰9、

10为五-*O*-没食子酰基葡萄糖(5G), m/z 为 939.110 7、939.109 7;峰11、12为六-*O*-没食子酰基葡萄糖(6G), m/z 为 1091.120 9;峰13为七-*O*-没食子酰基葡萄糖(7G), m/z 为 1243.113 8。每组峰间 m/z 相差 152,是由于没食子酸鞣质聚合度不同导致。

图3中峰5~11的 m/z 分别为 635.087 4、635.088 3、787.098 9、787.099 6、939.110 7和 939.109 7。元素组成相同的各相似 m/z 成分裂解规律相似,但保留时间不同推测相似 m/z 成分互为同分异构体。

通过上述方法共鉴定出没食子中3类15个多酚类化合物,包括酚酸类(没食子酸、间双没食子酸与鞣花酸)、没食子酸类鞣质(1~7个没食子酰基及葡萄糖中心组成的多元醇化合物)及鞣花酸类鞣质(花梗鞣素和没食子酰基-六羟基联苯葡萄糖)。其中,根据峰面积归一化法可知没食子中量最高的鞣质类化合物为四-*O*-没食子酰基葡萄糖(图3)。没食子中多酚类化合物的特征信息分析见表1。

4 结论

本研究建立的方法采用 UPLC-MS/MS 技术,结合数据库和文献报道对化合物碎片离子进行分析,实现了对没食子中化学成分的快速分离和鉴定。通过上述方法共鉴定出没食子中3类15个化合物,检测时主要产生 $[M-H]^-$ 的分子离子峰。没食子提取液中主要化合物为多酚类,1~7个没食子酰基及葡萄糖中心组成的没食子酸类鞣质居多。其中,没食子酸类鞣质在 ESI 离子源下主要产生脱去没食子酰基(m/z 152)的碎片离子并通过失去 C_2H_2O 、 CH_2O 、 CO_2 和 OH 产生相应的碎片离子。

本实验建立的方法为没食子的结构研究和鉴定提供依据,也为快速分析和鉴定五倍子、石榴、玫瑰花、栗子皮和芒果等富含鞣质类成分的中药材提供可借鉴的分析、鉴定方法。

参考文献

- [1] 霍仕霞,彭晓明,高莉,等. 维药没食子血清药化初步研究[J]. 中成药,2011,33(10): 1754-1757.
- [2] 欧亮苗,阿来·赛坎,李柯翔,等. HPLC 法同时测定维药没食子中没食子酸、没食子酸甲酯和鞣花酸的含量[J]. 国际药学研究杂志,2015,42(5): 637-641.
- [3] 杨建华,周言,柳惠斌,等. 没食子不同提取部位没食子酸和总鞣质的含量比较研究[J]. 中药新药与临床药理,2013,24(6): 609-612.
- [4] Ky I, Floch A L, Zeng L, et al. Tannins [J]. Encyclopedia Food Health, 2016: 247-255.

- [5] Shikov A N. Rapid profiling of phenolic compounds of green and fermented *Bergenian crassifolia* L. leaves by UPLC-DAD-QqQ-MS and HPLC-DAD-ESI-QTOF-MS [J]. *Nat Prod Res*, 2014, 28(19): 1530-1533.
- [6] Sáyago-Ayerdi S G, Moreno-Hernández C L, Montalvo-González E, *et al.* Mexican 'Ataulfo' mango (*Mangifera indica* L.) as a source of hydrolyzable tannins. analysis by MALDI-TOF/TOF MS [J]. *Food Res Inter*, 2013, 51(1): 188-194.
- [7] Tomásbarberan F A, Espín J C, Garcíaconesa M T. *Bioavailability and Metabolism of Ellagic Acid and Ellagitannins* [M]. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd., 2012.
- [8] Zhu F, Cai Y, Xing J, *et al.* Rapid identification of gallotannins from Chinese galls by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight quadrupole ion trap mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectro: RCM*, 2009, 23(11): 1678-1682.
- [9] Chai W M, Shi Y, Feng H L, *et al.* NMR, HPLC-ESI-MS, and MALDI-TOF MS analysis of condensed tannins from *Delonix regia* (Bojer ex Hook.) Raf. and their bioactivities [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(19): 5013-5022.
- [10] Radebe N, Rode K, Pizzi A, *et al.* MALDI-TOF-CID for the microstructure elucidation of polymeric hydrolysable tannins [J]. *J Appl Polymer Sci*, 2013, 128(1): 97-107.
- [11] Regazzoni L, Arlandini E, Garzon D, *et al.* A rapid profiling of gallotannins and flavonoids of the aqueous extract of *Rhus coriaria* L. by flow injection analysis with high-resolution mass spectrometry assisted with database searching [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2013, 72(2): 202-207.
- [12] Gu D, Yang Y, Bakri M, *et al.* A LC/QTOF-MS/MS Application to investigate chemical compositions in a fraction with protein tyrosine phosphatase 1B inhibitory activity from *Rosa rugosa* flowers [J]. *Phytochem Analysis*, 2013, 24(6): 661-670.
- [13] Kumar S, Chandra P, Bajpai V, *et al.* Rapid qualitative and quantitative analysis of bioactive compounds from *Phyllanthus amarus*, using LC/MS/MS techniques [J]. *Industrial Crops Prod*, 2015, 69: 143-152.
- [14] Fischer U A, Carle R, Kammerer D R. Identification and quantification of phenolic compounds from pomegranate (*Punica granatum* L.) peel, mesocarp, aril and differently produced juices by HPLC-DAD-ESI/MS(n) [J]. *Food Chem*, 2011, 127(2): 807-821.
- [15] Romani A, Campo M, Pinelli P. HPLC/DAD/ESI-MS analyses and anti-radical activity of hydrolyzable tannins from different vegetal species [J]. *Food Chem*, 2012, 130(1): 214-221.
- [16] Abu-Reidah I M, Ali-Shtayeh M S, Jamous R M, *et al.* HPLC-DAD-ESI-MS/MS screening of bioactive components from *Rhus coriaria* L. (Sumac) fruits [J]. *Food Chem*, 2015, 166(166): 179-191.
- [17] Hooi P T, Sui K L, Cheng H C. Characterisation of galloylated cyanogenic glucosides and hydrolysable tannins from leaves of *Phyllagathis rotundifolia* by LC-ESI-MS/MS [J]. *Phytochem Analysis*, 2011, 22(6): 516-525.
- [18] Arapitsas P. Hydrolyzable tannin analysis in food [J]. *Food Chem*, 2012, 135(3): 1708-1717.
- [19] Álvarez Fernández M A, Hornedoortega R, Cerezo A B, *et al.* Determination of nonanthocyanin phenolic compounds using high-resolution mass spectrometry (UHPLC-Orbitrap-MS/MS) and impact of storage conditions in a beverage made from strawberry by fermentation [J]. *J Agric Food Chem*, 2016, 64(6): 1367-1376.