

- 中草药, 2009, 40(4): 533-536.
- [8] 张创峰, 沈硕, 宋联强, 等. 连花清瘟胶囊的化学成分研究(Ⅱ)[J]. 中草药, 2018, 49(14): 3222-3225.
- [9] Liang C, Kjaerulff L, Hansen P R, et al. Dual high-resolution α -glucosidase and PTP1B inhibition profiling combined with HPLC-PDA-HRMS-SPE-NMR analysis for the identification of potentially antidiabetic chromene meroterpenoids from *Rhododendron capitatum*[J]. *J Nat Prod*, 2021, 84(9): 2454-2467.
- [10] Su X D, Ali I, Aroo J M, et al. Chemical constituents from *Sanguisorba officinalis* L. and their inhibitory effects on LPS-stimulated pro-inflammatory cytokine production in bone marrow-derived dendritic cells[J]. *Arch Pharm Res*, 2018, 41(5): 497-505.
- [11] 米承能, 梅文莉, 袁婧喆, 等. 丝沉香化学成分研究(英文)[J]. 中国药学, 2021, 30(6): 505-517.
- [12] 胡红宇, 杨郁, 于能江, 等. 牡丹皮化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(21): 1793-1795.
- [13] Kashiwada Y, Nonaka G C, Nishioka I. Tannins and related compounds. XLVII. Rhubarb. (6). Isolation and characterization of new *p*-hydroxyphenylbutanones, stilbenes and gallic acid glucosides[J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(8): 3237-3243.
- [14] Kim H J, Kim M K, Shim J G, et al. Anti-oxidative phenolic compounds from *Sophorae Fructus*[J]. *Nat Prod Sci*, 2004, 10: 330-334.
- [15] Chen M, Li N, Zhu H T, et al. New hydrolyzable tannin with potent antioxidant and α -glucosidase inhibitory activity from black tea produced from *Camellia taliensis*[J]. *Foods*, 2023, 12(13): 2512.
- [16] Lou Y Y, Xu T, Cao H Q, et al. Natural antioxidants, tyrosinase and acetylcholinesterase inhibitors from *Cercis glabra* leaves[J]. *Molecules*, 2022, 27(24): 8667.
- [17] Gao L L, Xu X D, Nang H J, et al. Isolation of cinnamic acid derivatives from the root of *Rheum Tanguticum Maxim. ex Balf.* and its significance[J]. *J Med Plants Res*, 2012, 6(5): 929-931.
- [18] Fan W, Tezuka Y, Kadota S. Prolyl endopeptidase inhibitory activity of fourteen Kampo formulas and inhibitory constituents of Tokaku-joki-to [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(7): 1055-1061.
- [19] Zhang B, Li X, Sun W, et al. Dietary flavonoids and acarbose synergistically inhibit α -glucosidase and lower postprandial blood glucose[J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65: 8319-8330.
- [20] Liu L Y, Jia W J, Jiang S R, et al. Inhibitory activities and rules of plant gallotannins with different numbers of galloyl moieties on sucrase, maltase and α -amylase *in vitro* and *in vivo*[J]. *Phytomedicine*, 2023, 120: 155063.

基于 LC-MS/MS 与 HPLC 比较木瓜属植物果实化学成分

黄雨, 熊乐文, 刘静波, 宋小琛, 陈艳丽, 张永清*

(山东中医药大学, 山东济南 250355)

摘要: 目的 比较木瓜属 5 种植物果实的化学成分差异。方法 LC-MS/MS 分析成分种类, 采用 HALO C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm×100 mm, 2.7 μ m); 流动相水 (含 0.1% 甲酸) - 乙腈 (含 0.1% 甲酸), 梯度洗脱; 体积流量 0.3 mL/min; 柱温 30 °C; 加热电喷雾离子源; 正负离子扫描。HPLC 测定 12 种活性成分含量, 采用 Syncronis C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μ m); 流动相水 (含 0.1% 磷酸) - 乙腈, 梯度洗脱; 体积流量 1.0 mL/min; 柱温 30 °C; 检测波长 280 nm。采用主成分分析、正交偏最小二乘判别分析确定差异成分。结果 共鉴定出 50 种成分, 12 种活性成分含量差异显著, 鞘皮木瓜的成分种类及活性成分总含量最高, 芦丁、绿原酸和表儿茶素是区分木瓜属植物的差异性指标成分。结论 木瓜属 5 种植物果实化学成分种类与含量具有明显差异, 能否作为木瓜药材应用仍需继续深入研究。

关键词: 木瓜; 鞘皮木瓜; 毛叶木瓜; 日本木瓜; 西藏木瓜; 化学成分; LC-MS/MS; HPLC; 主成分分析; 正交偏最小二乘判别分析

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2025)12-4018-10

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2025.12.020

收稿日期: 2025-06-17

基金项目: 中央引导地方科技发展专项资金项目 (YDZX2022139); 山东省高等学校中药质量控制与全产业链建设协同创新中心项目 (CYLXTCX2021-15)

作者简介: 黄雨 (2000—), 女, 硕士生, 研究方向为中药资源。Tel: 18353430893, E-mail: 18353430893@163.com

*通信作者: 张永清 (1962—), 男, 博士, 教授, 研究方向为中药资源与质量控制。Tel: 13969053200, E-mail: zyq622003@126.com

Comparison of the chemical constituents from the fruits of genus *Chaenomeles* based on LC-MS/MS and HPLC

HUANG Yu, XIONG Le-wen, LIU Jing-bo, SONG Xiao-chen, CHEN Yan-li, ZHANG Yong-qing*

(Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250300, China)

ABSTRACT: AIM To compare the differences of chemical constituents from the fruits of genus *Chaenomeles*.

METHODS The analysis for component types by LC-MS/MS was performed on a 30 °C thermostatic HALO C₁₈ column (2.1 mm×100 mm, 2.7 μm), with the mobile phase comprising of water (containing 0.1% formic acid) - acetonitrile (containing 0.1% formic acid) flowing at 0.30 mL/min, and heated electrospray ion source was adopted in positive and negative ion scanning. The content determination for 12 active constituents by HPLC was performed on a 30 °C thermostatic Syncronis C₁₈ column (250 mm×4.6 mm, 5 μm), with the mobile phase comprising of water (containing 0.1% formic acid) - acetonitrile flowing at 1.0 mL/min, and the detection wavelength was set at 280 nm. PCA and OPLS-DA were used to determine the difference components.

RESULTS A total of 50 components were identified from the fruits of the genus *Chaenomeles*, with 12 active components showing significant differences in content. *C. velutina* has the highest variety and total content of active components, with rutin, chlorogenic acid and epicatechin serving as differential marker components to distinguish plants within the genus *Chaenomeles*.

CONCLUSION The five plant species within the genus *Chaenomeles* exhibit significant differences in the types and contents of chemical components in their fruits. However, whether these differences can serve as a basis for their application as herbal medicine still requires further in-depth research.

KEY WORDS: *Chaenomeles sinensis*; *C. speciosa*; *C. cathayensis*; *C. japonica*; *C. tibetica*; chemical constituents; LC-MS/MS; HPLC; PCA; OPLS-DA

木瓜属植物仅有5种，分别为木瓜 *Chaenomeles sinensis* (Thouin) Koehne、皱皮木瓜 *C. speciosa* (Sweet) Nakai、毛叶木瓜 *C. cathayensis* (Hemsl.) Schneid.、日本木瓜 *C. japonica* (Thunb.) Lindl. ex Spach 和西藏木瓜 *C. tibetica* Yü.^[1]。除日本木瓜外，其他4种我国均有分布^[2]。该属植物果实为大型梨果，兼具药用、食用及观赏价值^[3]，世界各地广泛栽培，我国栽培历史最长^[4]。

木瓜属植物的果实可作为中药木瓜使用，首见于《名医别录》，名“木瓜实”，列为中品，具有平肝舒筋、和胃化湿等功效，用于治疗湿痹脚气、筋脉拘挛等病症。药材商品规格分皱皮木瓜和光皮木瓜两种，前者为主流商品，其外表面具不规则深皱纹^[5]。干燥的日本木瓜果实也具备该特征，但国内尚未见其药用记载。木瓜、毛叶木瓜、西藏木瓜，虽不是《中国药典》木瓜的法定基原植物^[6]，但其果实在山东、湖南等地也做药用^[7]。各种木瓜药用价值与其化学成分密切相关，虽有研究测定过部分物种果实中的绿原酸、齐墩果酸、熊果酸和总黄酮含量，但测定的成分种类有限，也未涉及同

属全部植物^[8]。因此，本研究系统分析并比较了木瓜属5种植物果实中的化学成分种类及12种主要活性成分含量，旨在为充分开发利用本属药用植物资源、评价5种木瓜药材质量提供参考。

1 材料

1.1 样品 在适当时期，分别于山东临沂、陕西汉中、山东济南、西藏林芝等地，采摘木瓜、皱皮木瓜、毛叶木瓜、日本木瓜及西藏木瓜植株上近成熟果实，分别编号为GP、ZP、MY、RB、XZ，趁鲜纵剖，切片，晒干，粉碎，过5号筛，置于干燥器中保存备用。5种木瓜原植物经山东中医药大学张永清教授鉴定为木瓜属植物木瓜 *C. sinensis* (Thouin) Koehne、皱皮木瓜 *C. speciosa* (Sweet) Nakai、毛叶木瓜 *C. cathayensis* (Hemsl.) Schneid.、日本木瓜 *C. japonica* (Thunb.) Lindl. ex Spach 和西藏木瓜 *C. tibetica* Yü.

1.2 仪器 Agilent 1260 Infinity II型高效液相色谱仪（美国 Agilent 公司）；Orbitrap Exploris 120 质谱仪、Vanquish Flex 液相色谱系统（美国 Thermo Fisher Scientific 公司）；LE204E、XS105DU 电子分

析天平 (瑞士 Mettler-Toledo 公司); KQ-500DE 数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); LG-01 高速中药粉碎机 (瑞安市百信制药机械有限公司)。

1.3 试剂 没食子酸、原儿茶酸、新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、咖啡酸、丁香酸、表儿茶素、芦丁、金丝桃苷、木犀草苷、忍冬苷对照品 (纯度≥98%，批号 CI7D10C105977、H21J9Z64031、D23GB172337、A22GB158496、J01GB147635、M27GB143417、S23F7K9842、K19J9R66088、J01IB203749、Y30J7X18745、Y13J10H93050、P05J8F39278, 上海源叶生物科技有限公司)。甲醇 (分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司); 甲酸、乙腈 (质谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 磷酸 (质谱纯, 天津科密欧化学试剂有限公司); 纯净水 (杭州娃哈哈集团有限公司)。

2 方法与结果

2.1 化学成分定性分析

2.1.1 色谱条件 HALO C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm×100 mm, 2.7 μm); 流动相水 (含 0.1% 甲酸) (A) - 乙腈 (含 0.1% 甲酸) (B), 梯度洗脱 (0~15 min, 5%~15% B; 15~17 min, 15%~45% B; 17~40 min, 45%~95% B; 40~45 min, 95%~5% B); 体积流量 0.3 mL/min; 柱温 30 °C; 进样量 3 μL。

2.1.2 质谱条件 加热电喷雾离子源 (HESI); 正、负离子扫描; 毛细管电压 3 500 V, 温度 350 °C; 离子源温度 350 °C; 扫描范围 m/z 80~1 200; 分辨率 70 000; 鞘气、辅助气体积流量 50、10 arb。

2.1.3 供试品溶液制备 取果实样品粉末 (过 5 号筛) 约 1.0 g, 精密称定, 置于具塞锥形瓶中, 精密加入 25 mL 甲醇, 密塞, 称定质量, 超声 (功率 500 W, 频率 40 kHz) 处理 40 min, 放冷, 再次称定质量, 用甲醇补足减失的质量, 摆匀, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 即得。

2.1.4 成分种类比较 采用 Xcalibur 4.1 软件进行质谱数据采集与分析, 结合 PubChem 数据库及相关文献报道, 对木瓜属 5 种植物果实中的化学成分进行鉴定, 结果见表 1。由此可知, 从木瓜属 5 种植物果实样品甲醇提取液中共鉴定出 50 种化学成分, 包括 4 种氨基酸类、9 种有机酸类、15 种酚类、13 种黄酮类、8 种三萜类、1 种苯丙素类。各物种木瓜果实中的化学成分种类有明显差异, 鞘皮木瓜所含化学成分种类最多, 达 47 种, 占总成分种类的 94%, 只有阿魏酸为其特有成分; 其次是

木瓜, 有 44 种成分, 占总成分种类的 88%, 特有成分为山柰酚、牡荆素、芹菜素; 日本木瓜、西藏木瓜分别有 43、40 种成分, 分别占总成分种类的 86% 和 80%; 毛叶木瓜成分种类最少, 为 34 种, 占总成分种类的 68%。5 种木瓜属植物果实共有成分 27 种, 只占总成分种类的 54%。

2.1.5 质谱裂解规律分析

2.1.5.1 多酚类成分 该类成分一般易失去 H₂O、CO₂、CO 等中性小分子。以 CA 代表咖啡酸, QA 代表奎宁酸。例如, 化合物 **10** 在负离子模式下, 保留时间为 1.38 min, 准分子离子为 m/z 169.014 2 [M-H]⁻, 丢失 1 分子 CO₂ 产生碎片离子 m/z 125.024 4 [M-H-CO₂]⁻, 结合文献 [13] 报道, 推测其为没食子酸; 化合物 **15** 在负离子模式下, 保留时间为 2.33 min, 准分子离子为 m/z 153.019 3 [M-H]⁻, 根据碎片离子 m/z 109.029 5 [M-H-CO₂]⁻, 结合文献 [16] 报道, 推测其为原儿茶酸; 化合物 **18** 在负离子模式下, 保留时间为 3.66 min, 准分子离子为 m/z 353.087 7 [M-H]⁻, 根据碎片离子 m/z 191.055 9 [QA-H]⁻、179.034 8 [CA-H]⁻、135.045 0 [M+H-HCOOH]⁺, 结合文献 [16] 报道, 推测其为新绿原酸; 化合物 **22** 在正离子模式下, 保留时间为 7.86 min, 准分子离子为 m/z 355.102 2 [M+H]⁺, 根据碎片离子 m/z 163.039 0 [M+H-QA]⁺、135.044 0 [M+H-QA-CO]⁺, 结合文献 [16] 报道, 推测其为绿原酸; 化合物 **24** 在负离子模式下, 保留时间为 9.24 min, 准分子离子为 m/z 353.087 9 [M-H]⁻, 根据碎片离子 191.056 1 [QA-H]⁻、179.034 9 [CA-H]⁻、135.045 1 [M+H-HCOOH]⁺, 结合文献 [16] 报道, 推测其为隐绿原酸; 化合物 **17** 在正离子模式下, 保留时间为 3.20 min, 准分子离子为 m/z 353.087 9 [M+H]⁺, 根据碎片离子 m/z 181.049 6 [M+H-H₂O]⁺、155.070 2 [M+H-CO₂]⁺、140.046 7 [M+H-CO₂-CH₃]⁺、123.044 2 [M+H-CO₂-CH₃-OH]⁺、95.049 0 [M+H-CO₂-CH₃-OH-CO]⁺, 结合文献 [17] 报道, 推测其为丁香酸; 化合物 **26** 在负离子模式下, 保留时间为 11.70 min, 准分子离子为 m/z 199.060 1 [M+H]⁺, 根据碎片离子 m/z 245.081 7 [M-H-CO₂]⁻、227.071 3 [M-H-CO₂-H₂O]⁻、205.050 3 [M-H-C₄H₄O₂]⁻、203.071 1 [M-H-CO₂-C₂H₂O]⁻、125.024 3 [M-H-C₉H₈O₃]⁻, 结合文献 [12] 报道, 推测其为表儿茶素。

表1 木瓜属植物果实化学成分鉴定结果

Tab.1 Identification results of chemical constituents from the fruits of *Chaenomeles* genus plants

序号	t _r /min	分子式	分子离子峰		碎片离子 m/z	名称	类型	归属	文献
			离子模式	实测值 m/z 理论值 m/z 误差(×10 ⁻⁶)					
1	0.59	C ₅ H ₁₁ NO ₂	[M+H] ⁺	118.086 2 118.086 3 -0.846 8	72.080 8 [M-COOH] ⁺ , 59.072 9 [M+H-NH ₂ -C ₃ H ₇] ⁺ , 58.065 0 [M+H-COOH-NH ₃] ⁺	缬氨酸	氨基酸	ZP/RB	[9]
2	0.68	C ₄ H ₆ O ₄	[M-H] ⁻	117.019 5 117.019 3 1.281 8	99.008 6 [M-H-H ₂ O] ⁻ , 73.029 5 [M-H-CO ₂] ⁻ , 55.018 8	琥珀酸	有机酸	ZP/RB/XZ/GP/MY	[9]
3	0.74	C ₇ H ₁₂ O ₆	[M-H] ⁻	191.055 9 191.056 1 -1.151 5	173.045 4 [M-H-H ₂ O] ⁻ , 85.029 4 [M-H-C ₃ H ₇ O ₄] ⁻	奎尼酸	有机酸	ZP/RB/XZ/GP/MY	[9]
4	0.81	C ₇ H ₁₀ O ₅	[M-H] ⁻	173.045 3 173.045 5 -1.618 1	137.023 9 [M-H-H ₂ O-H ₂ O] ⁻ , 111.008 7 [M-H-C ₂ H ₂ O ₃] ⁻	莽草酸	有机酸	ZP/RB/XZ/GP	[9]
5	0.84	C ₄ H ₄ O ₄	[M-H] ⁻	115.003 7 115.003 7 0	93.034 6 [M-H-CH ₄ O ₄] ⁻	富马酸	有机酸	ZP/RB/XZ/GP/MY	[10]
6	0.93	C ₄ H ₆ O ₅	[M-H] ⁻	133.014 1 133.014 2 -1.127 7	115.003 6 [M-H-H ₂ O] ⁻ , 89.024 3 [M-H-CO ₂] ⁻ , 71.013 8	苹果酸	有机酸	ZP/RB/XZ/GP/MY	[11]
7	0.98	C ₆ H ₈ O ₇	[M-H] ⁻	191.019 6 191.019 7 -0.942 3	173.009 0 [M-H-H ₂ O] ⁻ , 129.019 2 [M-H-H ₂ O-CO ₂] ⁻	柠檬酸(枸橼酸)	有机酸	ZP/RB/XZ/GP/MY	[12]
8	1.01	C ₉ H ₁₁ NO ₃	[M+H] ⁺	182.081 3 182.081 2 0.933 6	111.008 6 [M-H-H ₂ O-CO ₂ -H ₂ O] ⁻				
9	1.05	C ₆ H ₁₃ NO ₂	[M+H] ⁺	132.101 7 132.101 9 -1.286 9	165.054 5 [M+H-NH ₃] ⁺ , 119.049 0 [M+H-COOH-NH ₃] ⁺	酪氨酸	氨基酸	ZP/MY	[9]
					86.096 4 [M-COOH] ⁺ , 69.069 8 [M-COOH-NH ₃] ⁺ , 57.033 5	亮氨酸	氨基酸	ZP/RB/XZ/GP	[9]
10	1.38	C ₇ H ₆ O ₅	[M-H] ⁻	169.014 2 169.014 3 -0.414 2	125.024 4 [M-H-CO ₂] ⁻				
11	1.55	C ₉ H ₁₁ NO ₂	[M+H] ⁺	166.086 0 166.086 3 -1.505 2	149.059 9 [M+H-NH ₃] ⁺ , 120.080 7 [M+H-COOH] ⁺	没食子酸	酚类	ZP/RB/XZ/GP/MY	[13]
					103.054 2 [M+H-COOH-NH ₂] ⁺	苯丙氨酸	氨基酸	ZP/RB/XZ/GP/MY	[11]
12	1.60	C ₇ H ₆ O ₃	[M-H] ⁻	137.024 1 137.024 4 -2.408 3	93.034 4 [M-H-CO ₂] ⁻	对羟基苯甲酸	酚类	ZP/RB/XZ/GP/MY	[14]
13	1.83	C ₉ H ₆ O ₂	[M+H] ⁺	147.043 6 147.044 1 -3.468 4	119.049 0 [M+H-CO] ⁺ , 105.953 9 [M+H-CO ₂] ⁺	香豆素	苯丙素	ZP/RB/XZ/GP	[15]
14	2.33	C ₈ H ₈ O ₄	[M-H] ⁻	167.034 7 167.035 0 -2.095 4	52.672 1 [M-H-CH ₃] ⁻ , 123.045 0 [M-H-CO ₂] ⁻ , 108.021 7	香草酸	酚类	ZP/RB/XZ/GP/MY	[12]
15	2.57	C ₇ H ₆ O ₄	[M-H] ⁻	153.019 3 153.019 3 -0.392 1	[M-H-CH ₃ -CO] ⁻				
16	2.89	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	[M-H] ⁻	289.071 4 289.071 8 -1.418 3	109.029 5 [M-H-CO ₂] ⁻ , 271.060 4 [M-H-H ₂ O] ⁻ , 245.081 6 [M-H-CO ₂] ⁻ , 179.034 7	原儿茶酸	酚类	ZP/RB/XZ/GP/MY	[16]
					[M-H-C ₆ H ₅ O ₂] ⁻	儿茶素	酚类	ZP/RB/XZ/GP	[9]
17	3.20	C ₉ H ₁₀ O ₅	[M+H] ⁺	199.060 1 199.060 1 -0.050 2	181.049 6 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 155.070 2 [M+H-CO ₂] ⁺ , 140.046 7 [M+H-CO ₂ -CH ₃] ⁺	丁香酸	酚类	ZP/RB/XZ/GP/MY	[17]
18	3.66	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	[M-H] ⁻	353.087 7 353.087 8 -0.453 1	123.044 2 [M+H-CO ₂ -CH ₃] ⁺ , 95.049 0 [M+H-CO ₂ -CH ₃ -OH-CO] ⁺	新绿原酸(5-O-咖啡酰奎宁酸)	酚类	ZP/RB/XZ/GP/MY	[16]
19	4.19	C ₇ H ₆ O ₃	[M-H] ⁻	137.024 2 137.024 4 -1.459 6	108.021 4 [M-H-CO] ⁻ , 93.034 5 [M-H-CO ₂] ⁻ , 81.034 5 [M+H-COOH] ⁺	原儿茶醛	酚类	ZP/RB/GP/MY	[18]

续表1

序号	t _R /min	分子式	分子离子峰				碎片离子 m/z	名称	类型	归属	文献
			离子模式	实测值 m/z	理论值 m/z	误差(×10 ⁻⁶)					
20	5.63	C ₇ H ₆ O ₂	[M+H] ⁺	123.043 9	123.044 1	-1.462 9	105.069 8 [M+H-H ₂ O] ⁺	苯甲酸	有机酸	ZP/RB/XZ/GP/MY	[19]
21	7.55	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	[M+H] ⁺	291.087 2	291.086 3	3.156 2	273.077 6 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 207.065 1 [M+H-C ₄ H ₄ O ₂] ⁺ , 165.054 5 [M+H-C ₆ H ₆ O ₃] ⁺ , 161.059 5 [M+H-C ₅ H ₆ O ₄] ⁺ , 147.044 0 [M+H-2H ₂ O-C ₆ H ₄ O ₂] ⁺ , 139.038 9 [M+H-C ₈ H ₈ O ₃] ⁺	儿茶酸	酚类	ZP/RB/XZ/GP/MY	[9]
22	7.86	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	[M+H] ⁺	355.102 2	355.102 4	-0.366 1	163.039 0 [M+H-QA] ⁺ , 135.044 0 [M+H-QA-CO] ⁺	绿原酸(3-O-咖啡酰奎宁酸)	酚类	ZP/RB/XZ/GP/MY	[16]
23	8.25	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	[M+H] ⁺	287.054 7	287.055 0	-1.219 3	153.018 4 [M+H-C ₈ H ₆ O ₂] ⁺	山柰酚	黄酮	GP	[9]
24	9.24	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	[M+H] ⁻	353.087 9	353.087 8	0.141 6	191.056 1 [QA-H] ⁻ , 179.034 9 [CA-H] ⁻ , 135.045 1 [M+H-H-COOH] ⁺	隐绿原酸(4-O-咖啡酰奎宁酸)	酚类	ZP/RB/XZ/GP/MY	[16]
25	9.98	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	[M-H] ⁻	193.050 2	193.050 6	-2.382 8	178.026 8 [M-H-CH ₃] ⁻ , 134.037 2 [M-H-COOCH ₃] ⁻	阿魏酸	酚类	ZP	[11]
26	11.70	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	[M+H] ⁻	289.071 7	289.071 8	-0.242 2	245.081 7 [M-H-CO ₂] ⁻ , 227.071 3 [M-H-CO ₂ H] ⁻ , 205.050 3 [M-H-C ₄ H ₄ O ₂] ⁻ , 203.071 1 [M-H-CO ₂ -C ₂ H ₂ O] ⁻ , 125.024 3 [M-H-C ₉ H ₈ O ₃] ⁻	表儿茶素	酚类	ZP/RB/XZ/GP/MY	[12]
27	13.17	C ₉ H ₈ O ₄	[M+H] ⁺	181.049 5	181.049 5	-0.497 1	163.111 8 [M+H-H ₂ O] ⁺ , 135.116 8 [M+H-H ₂ O-CO] ⁺	咖啡酸	酚类	ZP/RB/XZ/GP/MY	[16]
28	14.75	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	[M-H] ⁻	367.103 0	367.103 5	-1.171 3	191.055 7 [M+H-C ₁₀ H ₈ O ₃] ⁻	绿原酸甲酯	酚类	ZP/RB/XZ/GP/MY	[9]
29	15.31	C ₇ H ₆ O ₃	[M-H] ⁻	137.024 3	137.024 4	-0.583 8	93.034 5 [M-H-CO ₂] ⁻ , 109.029 7	水杨酸	有机酸	ZP/RB/XZ/GP/MY	[20]
30	16.75	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	[M-H] ⁻	609.146 1	609.146 1	0.016 4	301.034 9 [M-H-Rha-Glc] ⁻	芦丁	黄酮	ZP/RB/XZ/GP	[21]
31	16.77	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	[M+H] ⁺	465.102 5	465.102 8	-0.516 0	303.049 7 [M+H-Glc] ⁺	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	黄酮	ZP/RB/XZ/GP	[16]
32	16.78	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	[M-H] ⁻	463.088 2	463.088 2	-0.064 8	300.028 7 [M-2H-Glc] ⁻ , 271.024 4 [M-H-Glc-CHO] ⁻ , 255.030 0 [M-H-Glc-H ₂ O-CO] ⁻ , 151.003 6 [M-H-Glc-C ₈ H ₆ O ₃] ⁻	金丝桃苷	黄酮	ZP/RB/XZ/GP/MY	[22]
33	16.82	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	[M-H] ⁻	593.151 0	593.151 2	-0.320 3	473.105 3 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 297.451 0 [M-H-Rha-C ₈ H ₆ O ₂] ⁻	忍冬苷	黄酮	ZP/RB/XZ/GP/MY	[21]
34	17.11	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	[M-H] ⁻	593.150 0	593.151 2	-1.972 5	285.040 0 [M-H-C ₁₂ H ₂₀ O ₉] ⁻ , 255.030 1 [M-H-C ₁₂ H ₂₀ O ₉ -CH ₂ O] ⁻	山柰酚-3-O-芸香苷	黄酮	ZP/RB/XZ/GP/MY	[23]
35	17.15	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	[M-H] ⁻	431.098 3	431.098 4	-0.092 8	311.056 6 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄] ⁻ , 283.061 2 [M-H-C ₄ H ₈ O ₄ -CO] ⁻	牡荆素	黄酮	GP	[24]

续表1

序号	t_{R}/min	分子式	分子离子峰			碎片离子 m/z	名称	类型	归属	文献	
			离子模式	实测值 m/z	理论值 m/z						
36	17.21	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$	[M-H] ⁻	447.092 8	447.093 3	-1.006 5	284.032 5 [M-H- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$] ⁻ , 300.028 1, 255.030 0, 木犀草昔	黄酮	ZP/RB/XZ/GP	[25]	
37	17.23	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$	[M-H] ⁻	447.092 6	447.093 3	-1.610 4	301.035 4 [M-H- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$] ⁻ , 284.032 5, 255.030 0 [M-H- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$] ⁻ , 227.035 3, 151.003 6 [M-H- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$] ⁻ , 227.035 3, 151.003 6 [M-H- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ - CH_2O_2] ⁻	黄酮	ZP/RB/XZ/GP/MY	[25]	
38	17.29	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$	[M-H] ⁻	433.113 7	433.114 0	-0.785 0	271.061 0 [M-H- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$] ⁻ , 151.003 4, 119.050 0 榆皮昔	榆皮昔	ZP/XZ/GP	[10]	
39	17.33	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$	[M+H] ⁺	271.060 1	271.059 9	0.553 4	153.018 6 [M+H- $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$] ⁺	芹菜素	黄酮	GP	[21]
40	18.04	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$	[M-H] ⁻	301.035 8	301.035 4	1.395 2	151.003 6 [M-H- $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$] ⁻ , 121.029 7 [M-H- $\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5$] ⁻	榆皮素	黄酮	ZP/RB/XZ/GP	[17]
41	18.30	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$	[M-H] ⁻	271.061 1	271.061 2	-0.258 2	151.003 6 [M-H- $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$] ⁻ , 107.013 7 [M-H- $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$] ⁻	榆皮素	黄酮	ZP/RB/GP	[21]
42	20.61	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$	[M-H] ⁻	487.342 4	487.342 9	-1.005 5	469.331 6 [M-H- H_2O] ⁻ , 443.353 5 [M-H- CO_2] ⁻ , 425.342 2 蔷薇酸	蔷薇酸	三萜	ZP/RB/XZ/GP/MY	[26]
43	21.61	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$	[M+H] ⁺	457.368 8	457.367 6	2.514 4	439.357 9 [M+H- H_2O] ⁺ , 411.363 5 [M+H- CH_2O_2] ⁺ , 393.353 0 [M+H- H_2O - HCOOH] ⁺	齐墩果酸	三萜	ZP/RB/XZ/GP/MY	[27]
44	24.18	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$	[M-H] ⁻	471.347 4	471.348 0	-1.272 9	453.336 9 [M-H- H_2O] ⁻ , 407.331 1 [M-H- $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$] ⁻	山楂酸	三萜	ZP/RB/XZ/GP/MY	[9]
45	24.27	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$	[M+H] ⁺	473.362 3	473.362 5	-0.422 5	455.351 3 [M+H- H_2O] ⁺ , 409.345 3 [M+H- $\text{H}_2\text{O}-\text{HCOOH}$] ⁺ , 437.338 8 [M+H- H_2O_2] ⁺ , 391.335 9 [M+H- $\text{H}_2\text{O}-\text{HCOOH}$] ⁺	科罗索酸	三萜	ZP/RB/GP/MY	[28]
46	24.25	$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$	[M+H] ⁺	455.351 8	455.352 0	-0.421 2	409.345 7 [M+H- HCOOH] ⁺ , 189.163 6 [M+H- $\text{HCOOH-C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}$] ⁺	路路通酸	三萜	ZP/RB/GP/MY	[29]
47	26.90	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	[M-H] ⁻	255.232 9	255.232 3	-0.248 8	71.198 9 [M-H- $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$] ⁻	棕榈酸	有机酸	ZP/RB/XZ/GP	[30]
48	30.79	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$	[M-H] ⁻	455.352 5	455.353 1	-1.226 7	407.337 7 [M-H- CH_4O_2] ⁻	熊果酸(乌苏酸)	三萜	ZP/RB/XZ/GP/MY	[9]
49	30.95	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$	[M+H] ⁺	457.367 3	457.367 6	-1.226 7	341.284 5 [M+H- $\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_3+\text{H}$] ⁺	白桦脂酸	三萜	ZP/RB/XZ//MY	[31]
50	36.34	$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$	[M-H] ⁻	497.363 2	497.363 6	-0.831 0	437.342 5 [M-H-OAc] ⁻	3-O-乙酰熊果酸	三萜	ZP/XZ/MY	[32]

注: GP 为木瓜, ZP 为皱皮木瓜, MY 为日本木瓜, RB 为毛叶木瓜, XZ 为西藏木瓜。

2.1.5.2 黄酮类成分 该类成分在裂解过程中通常容易发生昔键断裂, 丢失糖基, 昔元部分可能进一步丢失 H_2O 、 CO 、 C_3O_2 等中性小分子。例如, 化合物 30 在负离子模式下, 保留时间为 16.75 min, 准分子离子为 m/z 609.1461 [M-H]⁻, 根据碎片离子 m/z 301.0349 [M-H-Rha-Glc]⁻, 结合文献 [21] 报道, 推测其为芦丁; 化合物 32 在负离子模式下, 保留时间为 16.78 min, 准分子离子为 m/z 463.0882 [M-H]⁻, 根据碎片离子 m/z 300.0275 [M-2H-Glc]⁻、271.0244 [M-H-Glc-CHO]⁻、255.0300 [M-H-Glc- H_2O -CO]⁻、151.0036 [M-H-Glc- $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$]⁻, 结合文献 [22] 报道, 推测其为金丝桃苷; 化合物 36 在负离子模式下, 保留时间为 17.21 min, 准分子离子为 m/z 447.0928 [M-H]⁻, 根据碎片离子 m/z 284.0325 [M-H- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$]⁻、300.0281、255.0300, 227.0353、151.0036 [M-H- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ - $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_3$]⁻, 结合文献 [25] 报道, 推测其为木犀草苷; 化合物 33 在负离子模式下, 保留时间为 16.82 min, 准分子离子为 m/z 593.1510 [M-H]⁻, 根据碎片离

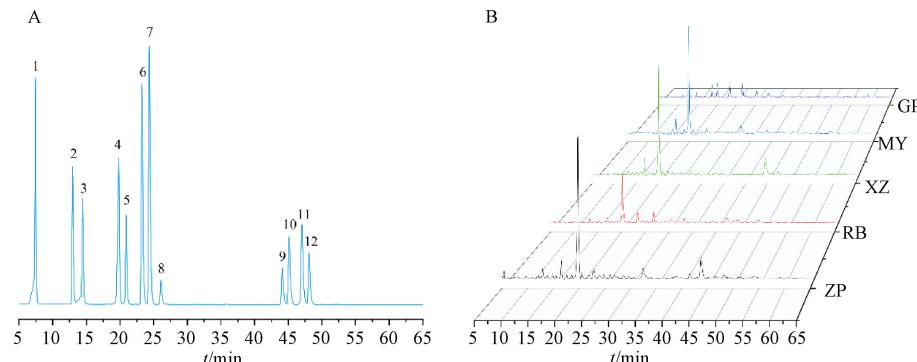
子 m/z 473.1053 [M-H- $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$]⁻、297.4510 [M-H-Rha- $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$]⁻, 结合文献 [21] 报道, 推测其为忍冬昔。

2.2 化学成分含量测定

2.2.1 对照品溶液制备 取 12 种对照品适量, 精密称定, 用甲醇溶解, 配制成含没食子酸 0.090 mg/mL、原儿茶酸 0.217 mg/mL、新绿原酸 0.180 mg/mL、绿原酸 0.219 mg/mL、隐绿原酸 0.193 mg/mL、咖啡酸 0.205 mg/mL、丁香酸 0.108 mg/mL、表儿茶素 0.093 mg/mL、芦丁 0.208 mg/mL、金丝桃苷 0.202 mg/mL、木犀草苷 0.848 mg/mL、忍冬昔 0.098 mg/mL 的溶液, 即得。

2.2.2 供试品溶液制备 同“2.1.3”项。

2.2.3 色谱条件 Syncronis C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相水 (含 0.1% 磷酸) (A) -乙腈 (B), 梯度洗脱 (0~15 min, 5~13% B; 15~28 min, 13~15% B; 28~48 min, 15~20% B; 48~65 min, 20~24% B); 体积流量 1.0 mL/min; 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$; 检测波长 280 nm; 进样量 10 μL 。HPLC 色谱图见图 1。



注: GP 为木瓜, ZP 为皱皮木瓜, MY 为毛叶木瓜, RB 为日本木瓜, XZ 为西藏木瓜。

1. 没食子酸 2. 原儿茶酸 3. 新绿原酸 4. 绿原酸 5. 隐绿原酸 6. 咖啡酸 7. 丁香酸 8. 表儿茶素 9. 芦丁 10. 金丝桃苷 11. 木犀草苷 12. 忍冬昔
1. gallic acid 2. protocatechuic acid 3. neochlorogenic acid 4. chlorogenic acid 5. cyclohexanecarboxylic acid 6. caffeic acid 7. syringic acid 8. epicatechin 9. rutin 10. hyperin 11. cymaroside 12. loniceric acid

图 1 对照品 (A)、供试品 (B) HPLC 色谱图

Fig. 1 HPLC chromatograms of reference substance (A) and test substance (B)

2.2.4 线性关系考察 取“2.2.1”项下对照品溶液适量, 用甲醇连续稀释成不同质量浓度的溶液, 在“2.2.3”项色谱条件下进样测定, 以对照品质量浓度为横坐标 (X), 峰面积为纵坐标 (Y) 进行回归, 结果见表 2, 可知各成分在各自范围内线性关系良好。

2.2.5 精密度试验 取“2.2.1”项下对照品溶液, 在“2.2.3”项色谱条件下进样测定 6 次, 测

得没食子酸、原儿茶酸、新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、咖啡酸、丁香酸、表儿茶素、芦丁、金丝桃苷、木犀草苷、忍冬昔峰面积 RSD 分别为 0.60%、1.15%、1.21%、0.64%、0.71%、0.62%、0.60%、0.68%、0.69%、0.64%、1.34%、0.59%, 表明仪器精密度良好。

2.2.6 重复性试验 取同一份样品适量, 按“2.2.2”项下方法平行制备 6 份供试品溶液, 在

表2 各成分线性关系

Tab. 2 Linear relationships of various constituents

化合物	回归方程	R ²	线性范围/(μg·mL ⁻¹)
没食子酸	$Y=24.858X-10.926$	0.999 9	0.900~90.000
原儿茶酸	$Y=12.931X-4.6415$	0.999 1	1.085~217.000
新绿原酸	$Y=14.759X-0.3804$	0.999 0	0.900~180.000
绿原酸	$Y=23.541X-22.5$	0.999 0	1.095~219.000
隐绿原酸	$Y=10.625X-11.219$	0.999 2	0.965~193.000
咖啡酸	$Y=35.088X-17.651$	0.999 0	1.025~205.000
丁香酸	$Y=17.195X+0.1786$	0.999 9	0.538~108.000
表儿茶素	$Y=6.594.8X-6.7671$	0.999 0	0.925~93.000
芦丁	$Y=4.818.6X-4.9706$	0.999 3	1.040~208.000
金丝桃苷	$Y=11.088X+6.9317$	0.999 7	1.010~202.000
木犀草苷	$Y=7.390.9X+6.806$	0.999 2	0.530~848.000
忍冬苷	$Y=8.646X-7.7015$	0.999 2	0.980~98.000

“2.2.3”项色谱条件下进样测定,测得没食子酸、原儿茶酸、新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、咖啡酸、丁香酸、表儿茶素、芦丁、金丝桃苷、木犀草苷、忍冬苷含量 RSD 分别为 3.32%、2.65%、1.23%、0.61%、1.61%、0.59%、0.64%、1.15%、0.77%、3.18%、1.08%、0.94%,表明该方法重复性良好。

2.2.7 稳定性试验 取同一份样品适量,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,于 0、2、4、8、12、24 h 时在“2.2.3”项色谱条件下进样测定,测得没食子酸、原儿茶酸、新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、咖啡酸、丁香酸、表儿茶素、芦丁、金丝桃苷、木犀草苷、忍冬苷峰面积 RSD 分别为 1.13%、3.40%、1.79%、0.68%、1.05%、2.11%、0.63%、0.94%、0.66%、0.69%、1.54%、0.71%,表明溶液在室温下 24 h 内稳定性良好。

2.2.8 加样回收率试验 精密称取各成分含量已知的样品粉末 6 份,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,分别加入适量对照品溶液,在“2.2.3”项色谱条件下进样测定,测得没食子酸、原儿茶酸、新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、咖啡酸、丁香酸、表儿茶素、芦丁、金丝桃苷、木犀草苷、忍冬苷的平均加样回收率分别为 99.35%、98.35%、97.95%、98.99%、97.39%、100.84%、99.75%、100.18%、102.10%、99.72%、100.15%、100.75%,RSD 分别为 1.42%、1.11%、1.12%、2.34%、1.68%、2.10%、2.37%、2.69%、2.11%、3.26%、0.73%、2.90%。

2.2.9 主要活性成分含量比较 由表 3 可知,木瓜属植物果实中 12 种主要活性成分含量具有明显差异,皱皮木瓜中没食子酸、绿原酸、芦丁、忍冬苷含量最高,木瓜中新绿原酸、咖啡酸、表儿茶素

含量最高,毛叶木瓜中隐绿原酸、丁香酸含量最高,日本木瓜中原儿茶酸含量最高,西藏木瓜中金丝桃苷、木犀草苷含量最高。就 12 种主要活性成分总含量而言,皱皮木瓜含量最高,日本木瓜含量最低,后者为前者的 2.93 倍,差异悬殊。西藏木瓜活性成分总含量与皱皮木瓜相近,提示其具有较高的药用价值。

表3 木瓜属植物果实主要活性成分含量测定结果
(mg/g, $\bar{x} \pm s$, n=3)

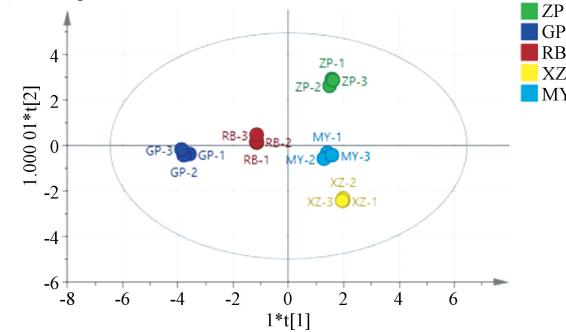
Tab. 3 Content determination results of main active components from the fruits of *Chaenomeles* genus plants (mg/g, $\bar{x} \pm s$, n=3)

成分	皱皮木瓜	木瓜	毛叶木瓜	日本木瓜	西藏木瓜
没食子酸	0.049 0	0.013 7	0.015 6	0.019 4	0.015 6
原儿茶酸	0.009 0	0.111 9	0.117 6	0.187 4	0.158 7
新绿原酸	0.068 6	0.180 3	0.009 2	0.029 1	0.057 5
绿原酸	2.961 9	0.371 0	2.542 6	1.052 1	2.823 4
隐绿原酸	0.422 7	0.100 5	0.505 1	0.137 3	0.503 6
咖啡酸	0.170 1	0.281 0	0.048 2	0.185 0	0.059 6
丁香酸	0.128 6	0.020 6	0.223 2	0.059 1	0.068 0
表儿茶素	0.261 2	1.413 5	0.122 7	0.061 4	0.172 6
芦丁	2.937 9	0.088 4	—	0.536 2	2.901 7
金丝桃苷	0.018 1	0.089 2	0.092 0	0.035 2	0.095 4
木犀草苷	0.145 8	0.073 7	—	0.008 2	0.309 6
忍冬苷	0.233 5	0.189 4	0.209 7	0.213 4	—
总含量	7.406 3	2.933 2	3.884 4	2.523 7	7.165 8

注:—表示未检测到。

2.3 化学计量学研究

2.3.1 主成分分析 (PCA) 将木瓜属 5 种植物果实中 12 种主要活性成分含量数据导入 SIMCA14.1 软件,进行无监督模式的 PCA 分析,结果见图 2。由此可知,其中 $R^2X=0.889$, $Q^2=0.590$,模型可靠且有较高预测能力,木瓜属 5 种植物各自聚集,提示其 12 种活性成分含量存在显著差异。



注: GP 为木瓜, ZP 为皱皮木瓜, MY 为毛叶木瓜, RB 为日本木瓜, XZ 为西藏木瓜。

图2 PCA 得分图

Fig. 2 Score plot of PCA

2.3.2 正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA) 将活性成分含量数据导入 SIMCA14.1 软件, 建立 OPLS-DA 模型, 结果见图 3A。由此可知, 模型 $R^2X=0.998$, $R^2Y=0.996$, $Q^2=0.993$, R^2 和 Q^2 大于 0.5, 表明模型稳定可靠、预测能力强, 具有较好的解释度, 能说明 12 种活性成分含量差异明显。由图 3B 可知, 在 95% 置信区间内, VIP 值 >1 的活性成分有芦丁、绿原酸、表儿茶素, 可作为木瓜属植物果实的差异性指标成分。通过 200 次交叉置换检验评估 OPLS-DA 模型的可靠性, 结果见图 3C, 可知左侧置换 R^2 值和 Q^2 值均低于右侧原始点, 且置换的 Q^2 的回归线与纵轴相交的点小于零, 提示该模型有效、稳定, 且未出现过拟合, 预测性良好。

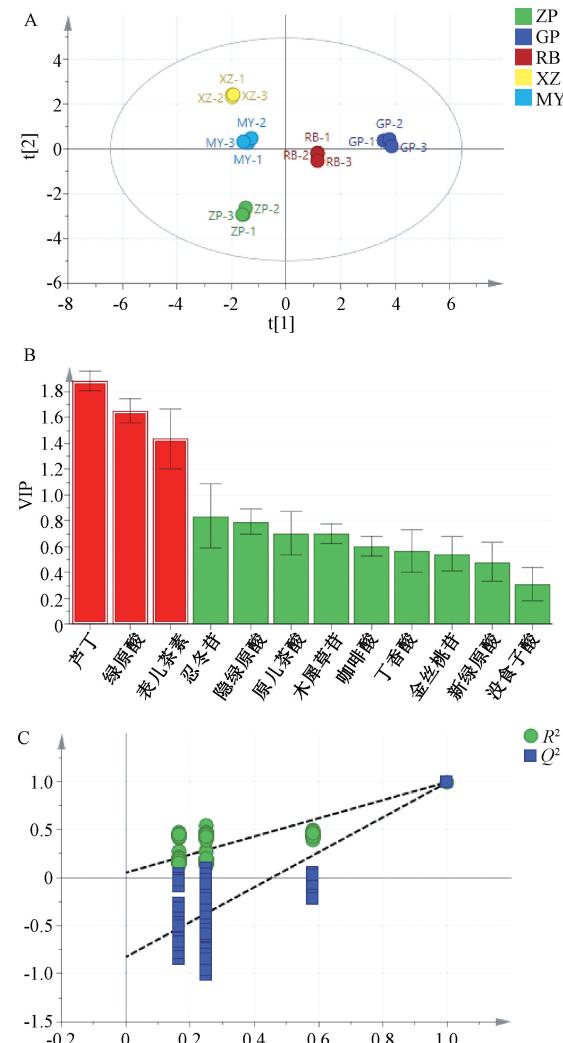
3 讨论与结论

本研究结果显示, 不同种木瓜果实化学成分种类存在差异, 在鉴定出的 50 种成分中, 皱皮木瓜、木瓜、毛叶木瓜、日本木瓜、西藏木瓜果实所含成分种类分别有 47、44、34、43、40 种。5 种木瓜共有成分占总成分种类的 54%, 包括没食子酸、原儿茶酸、新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸等, 差异成分占 46%。含量测定结果显示, 12 种活性成分总含量以皱皮木瓜最高, 日本木瓜最低, 且含量差异悬殊。OPLS-DA 模型筛选出芦丁、绿原酸及表儿茶素作为木瓜属植物果实的差异性标志成分。芦丁是重要的天然抗氧化剂, 其抗炎、抗病毒与抗肿瘤活性有助于心脑血管疾病的防治^[33]; 绿原酸具有抗菌、抗炎、抗病毒、抗肿瘤、降压、降血糖、降血脂、保肝等活性, 可用于治疗多种疾病^[34]; 表儿茶素兼具抗氧化、抗菌、抗炎、降血脂、降血糖等活性, 可调节氧化应激和炎症反应^[35]。成分差异决定了不同物种木瓜具有不同的药理活性, 在治疗疾病的范围及疗效上也存在差异。

综上所述, 木瓜属植物果实化学成分种类较丰富, 主要活性成分含量较高, 具有重要的药用价值。不同物种间成分差异明显, 芦丁、绿原酸及表儿茶素是主要差异性标志成分。其他物种果实能否与皱皮木瓜一样作为木瓜药材的来源, 尚有待继续深入研究, 但木瓜属植物资源的综合开发利用具有广阔的市场前景。

参考文献:

- [1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志: (第三十六卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1974: 348-354.



注: GP 为木瓜, ZP 为皱皮木瓜, MY 为毛叶木瓜, RB 为日本木瓜, XZ 为西藏木瓜。

图 3 OPLS-DA 得分图、VIP 值及置换检验

Fig. 3 Score plot of OPLS-DA, VIP values and permutation test

- [2] 黄家钰, 王玉丽, 李婷, 等. 木瓜的化学成分、药理作用及加工利用研究进展 [J]. 中南农业技术, 2023, 44(1): 241-245; 253.
- [3] 张琪, 李智, 杜俊辉, 等. 木瓜化学成分、生物活性及其应用研究进展 [J]. 食品研究与开发, 2023, 44(19): 180-188.
- [4] 任澳雨, 彭华胜. 古代木瓜道地产区考证: 基于本草和方志文献史料 [J]. 中国中药杂志, 2024, 49(19): 5388-5396.
- [5] 高学敏. 中药学 (上册) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000: 683-684.
- [6] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2020 年版一部 [S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 63-64.
- [7] 黄纪晟, 汪琼, 徐增荣, 等. 光皮木瓜的化学成分及药理活性研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2024, 36(1): 156-172.
- [8] 于晓亮, 王建华. 木瓜属植物果实中有效成分含量测定 [J].

- 山东农业科学, 2012, 44(2): 48-51; 54.
- [9] 盛节英, 周洪雷, 周倩, 等. 基于 UPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS 分析宣木瓜饮片化学成分[J]. 中草药, 2018, 49(20): 4773-4779.
- [10] 蔡汶甫, 王月, 金文芳, 等. 基于 UPLC-Q-Exactive-Orbitrap-MS 的羌药中甸灯台报春化学成分分析[J]. 天然产物研究与开发, 2023, 35(6): 986-996.
- [11] 张宝, 李悦, 蒋礼, 等. 基于 UPLC-Q-Exactive-Plus-Orbitrap-MS 技术的木贼化学成分分析[J]. 化学试剂, 2025, 47(4): 94-104.
- [12] 骆前飞, 王瑞, 王峰涛, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 结合分子网络技术快速表征大花红景天的化学成分[J]. 中成药, 2024, 46(6): 2101-2114.
- [13] 于亚娟, 周轲, 刘东升, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术的灰茅根化学成分分析[J]. 化学试剂, 2024, 46(10): 63-71.
- [14] 李凯琳, 刘玲, 邹宇凤, 等. 基于 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS 技术的天山雪莲口服液化学成分快速表征[J]. 中国现代中药, 2025, 27(2): 210-218.
- [15] 尹然, 于新颖, 魏姗姗, 等. 基于 UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS 技术分析桂枝甘草汤的化学成分及入血成分[J]. 中华中医药学刊, 2025, 43(2): 198-207.
- [16] 金莹, 熊乐文, 蒲高斌, 等. 基于液质联用技术比较郁香忍冬花蕾与金银花化学成分[J]. 中成药, 2024, 46(3): 850-859.
- [17] 石慧, 李晓, 周英, 等. 基于 UPLC-QE-HF-MS/MS 技术分析红凉伞化学成分及入血成分[J]. 中国药房, 2024, 35(3): 316-321.
- [18] 梁洁, 陆春莲, 黄冬芳, 等. UPLC-Q-Orbitrap HRMS 技术分析荔枝叶不同极性部位化学成分及体外降血糖活性比较[J]. 现代食品科技, 2024, 40(11): 166-179.
- [19] 牟菲, 张倩, 蔺瑞, 等. 基于 GC-TOF-MS 和 UHPLC-QE-MS 的苏合香化学成分分析[J]. 中南药学, 2024, 22(1): 36-42.
- [20] 李永康, 曹立华, 陈智. 基于 HPLC 指纹图谱与 UPLC-Q Exactive Focus MS/MS 的黄芩炒炭前后化学成分变化[J]. 中草药, 2024, 55(24): 8425-8434.
- [21] 郑玉莹, 庞文静, 白杨, 等. 基于 UFLC-Triple TOF-MS/MS 技术的枳实传统饮片及破壁饮片化学成分系统分析[J]. 中南药学, 2018, 16(4): 443-450.
- [22] Roșca-Casian O, Mircea C, Vlase L, et al. Chemical composition and antifungal activity of *Hedera helix* leaf ethanolic extract. [J]. *Acta Biologica Hungarica*, 2017, 68 (2): 196-207.
- [23] 李健. 基于高分辨质谱的茶叶小分子化合物检测技术研究及其在抗肿瘤成分预测中的应用[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2023.
- [24] 沈沁, 李荣胜, 段连香, 等. UHPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 技术分析肾衰乙方的化学成分与大鼠口服后的组织分布[J]. 中国医院药学杂志, 2024, 44(19): 2250-2255.
- [25] 赵璐璐, 孙久兰, 赵诗阳, 等. 基于 UPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS 和 UPLC-QQQ-MS 的玫瑰花化学成分定性与定量分析[J]. 现代食品科技, 2024, 40(11): 379-397.
- [26] 李晓娜, 董馨, 李娜, 等. 四味土木香散化学成分 HPLC-Q-Exactive-MS/MS 高分辨质谱快速分析鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(6): 121-131.
- [27] 支雅婧, 甄亚钦, 郁仲攻, 等. 基于 UPLC-ESI-Q-TOF-MS/MS 技术快速鉴定彝族药双参的化学成分[J]. 中国药学杂志, 2022, 57(19): 1611-1620.
- [28] 刘静, 龙凯花, 马战平, 等. 基于 UHPLC-Q Exactive Focus MS/MS 的益肺解毒颗粒化学成分分析[J]. 中国药学杂志, 2023, 58(21): 1940-1954.
- [29] 杨璐嘉, 张传洋, 王丽娟, 等. 基于 UPLC-Q-Orbitrap HRMS 法比较不同炮制方法下山楂化学成分差异[J]. 山东化工, 2023, 52(10): 138-145.
- [30] 许倩倩, 包贝华, 张丽, 等. UPLC-QTOF-MS 分析乌蔹莓成分及多组分定量研究[J]. 南京中医药大学学报, 2020, 36(4): 517-524.
- [31] 李荣胜, 李师仰, 彭缨. 基于质谱技术和网络药理学的女贞子化学成分及抗骨质疏松作用机制研究[J]. 中国现代中药, 2025, 27(8): 1466-1480.
- [32] Wu Y G, Yue S J. Network pharmacology unveils the active components and potential mechanism of traditional efficacy of Mugua[J]. *Medicine*, 2024, 103(51): e41028.
- [33] 杨诗宇, 宋基正, 杨山景, 等. 芦丁药理作用与新剂型的研究进展[J]. 中国现代应用药学, 2022, 39(10): 1360-1370.
- [34] 徐英辉, 申茹, 刘彦彦. 绿原酸对佐剂性关节炎模型大鼠抗炎作用及机制研究[J]. 药学研究, 2014, 33(9): 505-507.
- [35] 童观珍, 付晓萍, 杨艳, 等. 表儿茶素的分布及药理活性研究进展[J]. 云南农业大学学报(自然科学), 2018, 33(2): 343-349.