惠桦, 武彧兴, 任静, 等. 宁夏枸杞叶多酚指纹图谱的构建及产地差异分析 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(2): 328−336. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025010162

HUI Hua, WU Yuxing, REN Jing, et al. Polyphenol Fingerprint Construction and Origin Difference Analysis of *Lycium barbarum* Leaves in Ningxia[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(2): 328−336. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025010162

· 分析检测 ·

宁夏枸杞叶多酚指纹图谱的构建及产地差异分析

惠　桦[1], 武彧兴[1], 任　静[1], 孟雪梅[1], 余君伟[2], 马　雯[3], 范艳丽[1,*]

（1.宁夏大学食品科学与工程学院, 宁夏银川 750021;
2.宁夏中宁枸杞产业创新研究院有限公司, 宁夏银川 755100;
3.宁夏大学葡萄酒与园艺学院, 宁夏银川 750021）

摘　要: 目的：建立宁夏不同产地枸杞叶多酚指纹图谱，明确枸杞叶营养质量与产地差异。方法：利用 UPLC-Q-TOF-MS 技术建立宁夏 3 个产地（中宁、银川、固原）95 批枸杞叶多酚指纹图谱，进行相似度评价并确认共有峰，结合聚类分析、主成分分析、正交偏最小二乘法等化学计量学方法综合分析；对共有峰进行定性和定量分析，测定 7 个多酚类成分含量。结果：建立了 95 批不同产地枸杞叶多酚指纹图谱，相似度为 0.488~0.839，共标定出 7 个共有峰，分别为芦丁、绿原酸、对香豆酸、柚皮素、新绿原酸、槲皮素-3-O-芸香糖-(1→2)-O-鼠李糖苷和山柰酚-3-O-葡萄糖鼠李糖苷；95 批枸杞叶样品可聚类分析为 4 类，Ⅰ类为中宁枸杞基地 1（ZN1）样品，Ⅱ类为中宁枸杞基地 2（ZN2）样品，Ⅲ类为固原枸杞基地（GY）样品，Ⅳ类为银川枸杞基地 1、2（YC1、YC2）样品；经主成分分析筛选出 3 个主成分，累计贡献率为 88.841%；正交偏最小二乘法判别分析表明芦丁、绿原酸和柚皮素是区分 3 个产地枸杞叶的主要标志性物质；多酚物质定性与定量分析表明，中宁产地枸杞叶以芦丁和山柰酚-3-O-葡萄糖鼠李糖苷的富集为特征，固原产地枸杞叶以绿原酸、新绿原酸及槲皮素-3-O-芸香糖-(1→2)-O-鼠李糖苷的高含量为特征，银川产地枸杞叶则表现为柚皮素含量的显著优势。结论：为宁夏枸杞叶的营养质量评价提供研究基础。

关键词: 枸杞叶, 多酚, 产地, 指纹图谱, 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱技术（UPLC-Q-TOF-MS）

中图分类号: TS207.3　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)02−0328−09

本文网刊:

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025010162

Polyphenol Fingerprint Construction and Origin Difference Analysis of *Lycium barbarum* Leaves in Ningxia

HUI Hua[1], WU Yuxing[1], REN Jing[1], MENG Xuemei[1], YU Junwei[2], MA Wen[3], FAN Yanli[1,*]

（1.College of Food Science and Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;
2.Ningxia Zhongning Wolfberry Industry Innovation Research Institute Co., Ltd., Yinchuan 755100, China;
3.College of Enology and Horticulture, Ningxia University, Yinchuan 750021, China）

Abstract: Objective: To establish the polyphenol fingerprints of *Lycium barbarum* leaves from different origins in Ningxia, and to clarify the differences in nutritional quality of *Lycium barbarum* leaves across distinct geographical origins. Methods: Using UPLC-Q-TOF-MS to establish the polyphenol fingerprints of 95 batches of *Lycium barbarum* leaves from 3 origins (Zhongning, Yinchuan and Guyuan) in Ningxia. The similarity was evaluated and the common peaks were

收稿日期: 2025−01−17

基金项目: 宁夏重点研发项目（2024BBF02009）。

作者简介: 惠桦（2001−）, 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品营养与质量控制, E-mail: hui_hua_h@163.com。

*** 通信作者:** 范艳丽（1980−）, 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品营养与特色农产品加工, E-mail: fanyanli_fyl@163.com。

confirmed, and combined with hierarchical cluster analysis, principal component analysis, orthogonal partial least squares and other chemometric methods for comprehensive analysis. The common peaks were analyzed qualitatively and quantitatively, and the contents of 7 polyphenols were determined. Results: The polyphenol fingerprints of 95 batches of *Lycium barbarum* leaves of different origins were established, with similarities of 0.488~0.839. 7 common peaks were identified, namely rutin, chlorogenic acid, p-coumaric acid, naringenin, neochlorogenic acid, quercetin-3-O-rutinose-(1→2)-O-rhamnoside, and kaempferol-3-O-glucorhamnoside. Hierarchical cluster analysis clustered the 95 batches of *Lycium barbarum* leaves into 4 categories: Class I consisted of samples from Zhongning-1 Goji cultivation base (ZN1), class II from Zhongning-2 Goji cultivation base (ZN2), class III from Guyuan Goji cultivation base (GY), and class IV from Yinchuan-1&2 Goji cultivation base (YC1 and YC2). Principal component analysis screened 3 principal components with a cumulative contribution of 88.841%. Orthogonal partial least squares-discriminant analysis indicated that rutin, chlorogenic acid and naringenin were the main landmark substances distinguishing *Lycium barbarum* leaves among the 3 origins. Qualitative and quantitative analysis of polyphenols indicated that samples from Zhongning were characterized by the enrichment of rutin and kaempferol-3-O-glucorhamnoside, samples from Guyuan by the high content of chlorogenic acid, neochlorogenic acid, and quercetin-3-O-rutinose-(1→2)-O-rhamnoside, while samples from Yinchuan showed a significant advantage of naringenin. Conclusion: This study establishes a research foundational for the nutritional quality assessment of *Lycium barbarum* leaves in Ningxia.

Key words: *Lycium barbarum* leaves; polyphenol; geographical origin; fingerprinting; ultra performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS)

枸杞叶（*Lycium barbarum* leaves）是茄科枸杞属（*Lycium*）的灌木植物的叶片，呈黄绿或浅绿色，干燥粉碎后具有淡淡的抹茶香味[1]。枸杞叶古称天精草[2]，其食用历史悠久，药性与功效亦载于多部经典医籍[3]。研究表明，枸杞叶富含多酚类、多糖类、生物碱等活性成分[4]，可缓解疲劳、降低血糖、调节血脂[5]。其中多酚类物质因其清除自由基、降低血压、降血脂及抗动脉粥样硬化等作用成为研究热点[6]。然而相较于枸杞果，枸杞叶的研究仍较薄弱，其成分鉴定较粗放，且缺乏系统的多酚指纹图谱分析及地理溯源体系，限制了其资源开发与质量控制[7]。

植物次生代谢产物的合成积累受地理环境的多维调控，这一规律在药用植物道地性形成中尤为显著[8]。赵雪琴等[9]团队研究发现，宁夏不同产区枸杞叶的水溶性成分（如多糖）含量可相差 5~8 倍，提示地理分异可能深刻影响其代谢组特征。然而，现有研究大多聚焦于枸杞叶总酚含量的测定，对多酚组成的生态适应性研究尚显不足。多酚因其结构多样性及对环境因子的高敏感性，可以作为植物代谢组学中理想的产地标记物[10]。如 UV-B 辐射强度可调控苯丙烷代谢关键酶活性，影响绿原酸等酚酸物质的合成[11]；而土壤微量元素（如硼、锌）梯度变化则可诱导黄酮苷类成分的差异化积累[12]。这些研究揭示了枸杞叶多酚代谢的环境响应机制，也为基于多酚谱的产地区分提供理论依据。但目前枸杞叶多酚的产地标志物筛选仍处于初步阶段，缺乏系统的研究方法。

指纹图谱技术为多酚分析提供了更高效的手段[13]。该技术通过多成分协同分析，可系统揭示药材的产地特征，在陈皮[14]、川牛膝[15]等道地药材的鉴别研究中已取得成效。近年来，超高效液相色谱-质谱联用技术的引入为枸杞叶多酚的精准分析提供了突破[16]。该技术可构建多种特征峰的指纹图谱，结合化学计量学方法[17]，能有效提取微环境因子相关的标志物群，从而提高枸杞叶的地理溯源和质量控制能力。建立枸杞叶多酚物质的指纹图谱，有助于精准评价其质量，还将推动资源开发与利用，促进健康产品研发与市场应用。

本研究以宁夏 3 个产地（中宁、银川、固原）95 批“宁杞菜 1 号”枸杞叶样品为材料，采用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱（ultra performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry，UPLC-Q-TOF-MS）技术建立了宁夏不同产地枸杞叶多酚 UPLC 指纹图谱，进行相似度评价并结合聚类分析（hierarchical cluster analysis，HCA）、主成分分析（principal component analysis，PCA）、正交偏最小二乘法-判别分析（orthogonal partial least squares-discriminant analysis，OPLS-DA）等化学计量学方法对比分析不同产地枸杞叶的多酚组成及含量差异；对不同产地的枸杞叶中 7 种多酚物质进行定量分析。综合分析产地成分差异或相似原因，明确产地特征，为枸杞叶多酚鉴定、资源利用及枸杞叶产地鉴别和质量控制提供数据支持。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

“宁杞菜 1 号”枸杞叶样品　共采集 95 批，产地分别为宁夏中宁（35 批）、固原（30 批）、银川（30 批），所有样品经宁夏大学范艳丽教授鉴定为“宁杞菜 1 号”（*Lycium barbarum* L. 'Ningqiancai'）；对照品柚皮素、对香豆酸、绿原酸、新绿原酸、槲皮素-3-O-芸香糖-（1→2）-O-鼠李糖苷、芦丁、山柰酚-3-O-葡萄糖鼠李糖苷　UPLC≥98%，上海源叶生物科技有限公司；甲醇、甲酸　色谱纯，美国默克公司。

1260UPLC-G6530Q-TOF-MS 液质联用仪　美国安捷伦公司；WK-600A 型高速中药粉碎机　上海

表 1 样品地理信息

Table 1 Geographical information of the samples

编号	产地	基地	海拔(m)	纬度	经度
S1~S10	中卫市中宁县舟塔乡康滩村	ZN1	1124.7	N37°31′13″	E105°40′34″
S11~S35	中卫市中宁县新堡镇吴桥村	ZN2	1152.8	N37°27′57″	E105°44′46″
S36~S65	固原市原州区三营镇甘沟村	GY	1518.3	N36°18′10″	E106°6′19″
S66~S85	银川市西夏区G110(京青线)南侧	YC1	1097.2	N38°39′33″	E106°4′59″
S86~S95	银川市贺兰县洪广镇广荣村社区	YC2	1061.7	N38°44′7″	E106°4′59″

新诺仪器设备厂; TDL-5-A 离心机 上海安亭科学仪器厂; KQ-250DE 超声波清洗器 陕西凯德力环保科技有限公司; ME203E/02 电子天平 梅特勒—托利多公司; 101-3 型电热恒温鼓风干燥箱 上海东星建材实验设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品收集 共收集 95 批枸杞叶样品, 采自宁夏中宁、固原、银川 3 个产地, 均为 3~4 年树龄的“宁杞菜 1 号”。采样时间为 2022 年 7 月, 采集部位为距枝叶前段 10 cm 的部分。表 1 为样品地理信息。采集的新鲜枸杞叶样品带回实验室后, 经 105 ℃ 杀青 1 min, 转移至 70 ℃ 的烘箱中烘干至恒重, 将样品粉碎后过 60 目筛, 置于密闭干燥器中室温保存。

1.2.2 供试品溶液的制备 精确称量 0.5 g 研磨后的枸杞叶样品粉末, 添加 25 mL 70% 甲醇溶液后以 55 ℃、125 W 超声 30 min, 超声后以 10000 r/min 离心 10 min, 取上清液用 0.22 μm 有机滤膜滤过, 存于进样瓶。

1.2.3 指纹图谱的建立及分析

1.2.3.1 色谱条件 使用 ACQUITY UPLC BEH C_{18} 分析柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm); 流动相以含 0.1% 甲酸的水溶液为 A 相, 含 0.1% 甲酸的甲醇溶液为 B 相; 检测波长 280 nm, 流动相流速 0.3 mL/min, 柱温 30 ℃, 进样量 1.0 μL。梯度洗脱程序如表 2 所示。

表 2 流动相梯度洗脱程序

Table 2 Mobile phase gradient elution procedure

时间(min)	流动相A(%)	流动相B(%)	时间(min)	流动相A(%)	流动相B(%)
1.0	95.0	5.0	21.7	56.4	43.6
1.9	92.0	8.0	22.0	52.9	47.1
7.7	86.1	13.9	22.5	52.9	47.1
11.7	86.1	13.9	22.7	49.3	50.7
12.3	85.8	14.2	23.3	49.3	50.7
15.0	79.0	21.0	23.7	40.0	60.0
19.0	69.6	30.4	26.3	0.0	100.0
20.3	69.6	30.4	30.0	0.0	100.0
21.0	56.4	43.6	30.5	95.0	5.0

1.2.3.2 精密度试验 取枸杞叶粉末(S20)依据“1.2.2”、“1.2.3.1”连续进样 5 次, 采集共有峰的相对保留时间和相对峰面积, 计算其相对标准偏差(RSD)。

1.2.3.3 稳定性试验 取枸杞叶粉末(S20)按依据“1.2.2”、“1.2.3.1”分别在 0、2、4、8、12 和 24 h 进样, 采集共有峰的相对保留时间和相对峰面积, 计算其 RSD 值。

1.2.3.4 重复性试验 取枸杞叶粉末(S36)依据“1.2.2”、“1.2.3.1”连续进样 5 次, 采集共有峰的相对保留时间和相对峰面积, 计算其 RSD 值。

1.2.3.5 样品分析 根据“1.2.3.1”所述的色谱条件, 将 95 批枸杞叶粉末样品按“1.2.2”项制备为供试品溶液, 对其进行色谱分析, 获得相应色谱图并导入《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》(2012.1 版)中, 参照谱图为 S16 色谱, 用平均数法生成对照图谱 R, 多点校正后进行色谱峰匹配生成样品叠加指纹图谱。以 R 为参照, 采用平均数法计算相似度, 并对所得样品数据进行指纹图谱共有峰的化学计量学分析。

1.2.4 多酚物质定性与定量分析

1.2.4.1 色谱条件 同“1.2.3.1”项。

1.2.4.2 质谱条件 离子源: ESI; 检测模式: 负离子模式; 离子源温度: 100 ℃; 雾化气压力: 9.0 Ba; 锥孔电压: 35 V; 毛细管电压: 60 V; 锥孔气流量: 300 L/h; 脱溶剂电压: 60 V; 脱溶剂气流量: 1000 L/h; 脱溶剂气温度: 550 ℃; MS 扫描范围: 100~1200 Da。

1.2.4.3 溶液的制备 供试品: 方法同“1.2.2”。测样前需稀释 10 倍, 并用流动相定容。

对照品: 分别精密称取适量对照品, 用流动相(含 0.1% 甲酸的甲醇溶液)定容, 制得 1 mg/mL 标准品的混合储备液, 置于 4 ℃ 冰箱中备用, 上机测试前分别稀释 5、10、20、50、100 倍。

1.2.4.4 共有峰定性分析 通过《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》(2012.1 版)匹配共有峰后, 基于质谱检测器获取的多维参数进行综合解析。利用质谱信息分析各个共有峰的保留时间, 结合质谱显示, 比对文献和代谢组数据来确认各峰对应的化合物。

1.2.4.5 共有峰定量分析 按“1.2.4.3”项制备对照品溶液, 按“1.2.3.1”项进行检测。以浓度梯度(0.2、0.1、0.05、0.02、0.01 mg/mL)为横坐标, 以峰面积为纵坐标得到 7 种标准品溶液的标准曲线, 通过标准品溶液的标准曲线和枸杞叶供试品稀释倍数之间的换算, 得出宁夏不同产地 95 批枸杞叶中多酚含量。

1.3 数据处理

实验重复 3 次, 采用 Excel、Origin 22.0、SPSS

22.0 和 SIMCA 14.1 软件对实验数据进行处理，结果均表示为均值±标准差（SD），$P<0.05$ 表示差异显著。

2　结果与分析

2.1　指纹图谱的建立及分析

2.1.1　精密度试验　测得连续进样 5 次各共有峰的相对保留时间和相对峰面积的 RSD 均小于 1%，表明仪器精密度良好。

2.1.2　稳定性试验　测得 0、2、4、8、12 和 24 h 进样样品各共有峰的相对保留时间和相对峰面积的 RSD 均小于 1%，表明供试品溶液在 24 h 内稳定性良好。

2.1.3　重复性试验　测得连续进样 5 次各共有峰的相对保留时间和相对峰面积的 RSD 均小于 1%，表明方法重复性良好。

2.1.4　指纹图谱建立及相似度评价　95 批枸杞叶样品叠加指纹图谱见图 1。95 批枸杞叶样品标定出 8 个共有峰，占各批次样品总峰面积的 32.98%~55.12%，表明 8 个共有峰在不同产地和样品中含量存在差异；由表 3 知，各样品图谱与 R 的相似度为 0.488~0.839（均值 0.715±0.065），其中 60 批（63.2%）相似度≥0.7，说明 3 个产地 95 批枸杞叶在多酚成分及含量上呈现较高的整体一致性，但存在显著的产地

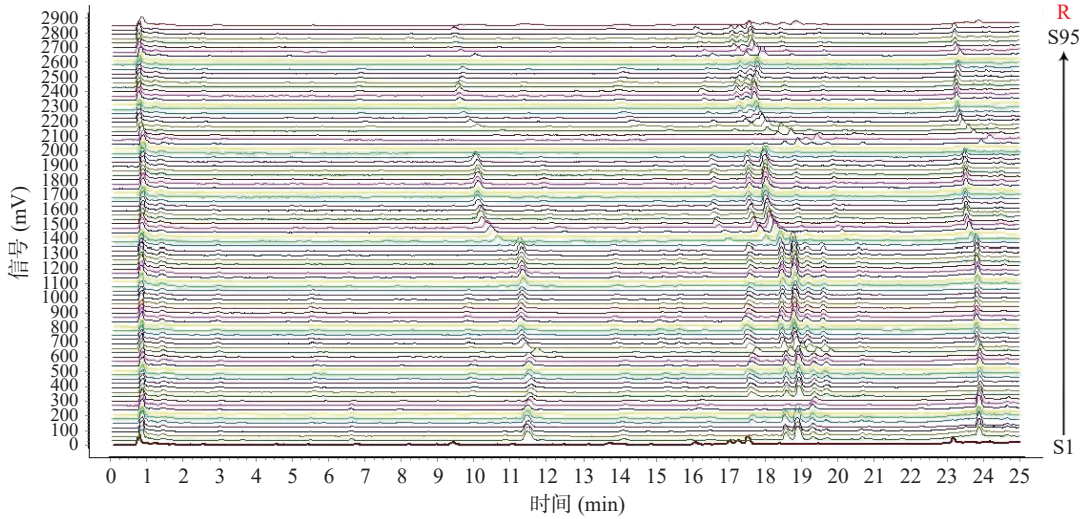


图 1　宁夏不同产地 95 批枸杞叶多酚 UPLC 指纹图谱生成的对照图谱

Fig.1　Control maps generated from UPLC fingerprints of polyphenols of 95 batches of *Lycium barbarum* leaves from different origins in Ningxia

表 3　95 批样品枸杞叶多酚 UPLC 指纹图谱相似度结果

Table 3　Similarity results of UPLC fingerprint spectra of polyphenols in 95 batches of *Lycium barbarum* leaves

编码	相似度	编码	相似度	编码	相似度	编码	相似度
S1	0.608	S25	0.707	S49	0.755	S73	0.775
S2	0.625	S26	0.734	S50	0.765	S74	0.747
S3	0.623	S27	0.691	S51	0.678	S75	0.784
S4	0.646	S28	0.735	S52	0.767	S76	0.774
S5	0.615	S29	0.696	S53	0.747	S77	0.787
S6	0.616	S30	0.713	S54	0.721	S78	0.777
S7	0.592	S31	0.686	S55	0.606	S79	0.726
S8	0.651	S32	0.701	S56	0.743	S80	0.753
S9	0.682	S33	0.679	S57	0.693	S81	0.731
S10	0.659	S34	0.713	S58	0.584	S82	0.756
S11	0.641	S35	0.701	S59	0.675	S83	0.781
S12	0.728	S36	0.788	S60	0.579	S84	0.782
S13	0.663	S37	0.796	S61	0.771	S85	0.724
S14	0.642	S38	0.678	S62	0.773	S86	0.783
S15	0.629	S39	0.783	S63	0.786	S87	0.793
S16	0.636	S40	0.717	S64	0.806	S88	0.668
S17	*0.488*	S41	0.695	S65	0.808	S89	0.776
S18	0.667	S42	0.793	S66	0.793	S90	0.759
S19	0.645	S43	0.791	S67	0.794	S91	0.777
S20	0.668	S44	0.745	S68	0.728	S92	0.741
S21	0.604	S45	0.736	S69	0.727	S93	0.776
S22	0.668	S46	0.698	S70	0.745	S94	0.735
S23	0.715	S47	0.729	S71	0.747	S95	0.839
S24	0.701	S48	0.736	S72	0.716		

依赖性差异(P<0.05)。具体而言,银川产地的相似度最高(均值 0.760±0.033),固原产地(0.731±0.062)和中宁产地(0.662±0.050)次之。可能由于中宁产地的复杂地貌(山地、丘陵夹黄河冲积平原)和温带干旱大陆性气候导致环境异质性增强,促使植物多酚代谢路径发生适应性分化,从而降低不同样本间成分组成的一致性[18]。此外,单个异常样本(相似度 0.488)的极端偏离可能源于极端环境胁迫引发的代谢通路异常,或制备过程中非共有峰干扰[19]。

2.1.5 指纹图谱共有峰的化学计量学分析 为进一步阐明不同产地枸杞叶化学成分的差异,对 3 个产地的 95 批枸杞叶样品采用 HCA、PCA、OPLS-DA 进行分析[20]。

2.1.5.1 HCA 利用系统聚类分析,可以根据数据对象间相似性[21],将数据集划分为不同的群组或类型,从而实现对数据的分类[22]。使用 Origin 22.0 软件,针对 3 个产地 95 批枸杞叶多酚 UPLC 指纹图谱的 8 个共有峰进行聚类分析。由图 2 知,95 批枸杞叶样品共分为 4 类:第Ⅰ类为 S1~S10(ZN1 基地);第Ⅱ类为 S11~S35(ZN2 基地);第Ⅲ类为 S36~S65(GY 基地);第Ⅳ类为 S66~S95,其中 S66~S85(YC1 基地),S86~S95(YC2 基地)。中宁县内的两个基地(ZN1 与 ZN2)被分为两类,而银川市的两个基地(YC1 与 YC2)则归为同一类,这一结果与采样地区的地理环境、气候条件及管理措施密切相关。从自然地理条件来看,ZN1 基地处于黄河南岸丘陵区域,土壤类型以保水保肥能力欠佳的灰钙土为主,地下水位较深且依赖地下水灌溉,水质矿化度较高;而 ZN2 基地位于黄河冲积平原,土壤是肥沃的草甸灌淤土,能直接利用黄河水进行灌溉,故两地的土壤条件存在不同[18]。两地虽属同一县域且直线距离仅约 12 km,但微地形差异导致光热条件分化,影响两地枸杞叶多酚物质的合成积累。除自然条件的差异外,两基地在栽培管理措施上也有所不同。在施肥频率与种类、灌溉量与时间安排、病虫害防治手段等方面,都可能存在明显区别。这些自然条件的分异,加之人工管理措施的不同,最终致使两地枸杞叶的多酚组成出现较为显著的差异,从而在聚类分析中被划分成两类。

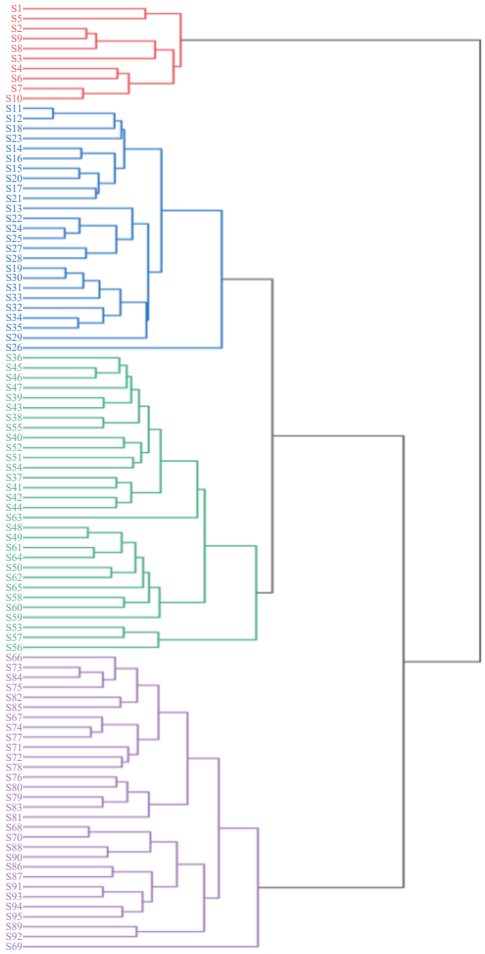


图 2 95 批枸杞叶多酚 UPLC 指纹图谱共有峰聚类分析树状图

Fig.2 UPLC fingerprints of 95 batches of *Lycium barbarum* leaves polyphenols with shared peaks clustering analysis dendrogram

相比之下,YC1 基地与 YC2 基地地理空间紧密相邻(纬度差仅约 8.5 km),同处银川平原核心地带。两地土壤均属黄河冲积形成的灌淤土,pH、有机质含量及盐分淋溶程度高度一致,且共享唐徕渠灌溉系统,水质、施肥方案及栽培种植均进行标准化管理[23]。尽管海拔存在 35.5 m 差异,但平坦的地形使光热资源与降水分布趋于均质化,加之标准化管理措施最大限度弱化了人为干预的差异性,使得两地枸杞叶多酚化学指纹呈现高度相似性,因而被聚类为同一类别。

进一步分析发现,GY 基地因地处六盘山高海拔区域(较其他基地高 300~500 m),年均温度约为 7 ℃且无霜期较短[24],显著抑制多酚氧化酶活性,导致其多酚组成与含量明显区别于其他产地,独立形成第Ⅲ类;银川与中宁产地间则因气候及地理环境不同,在多酚总含量及特征峰比例上呈现系统性差异,分别聚为第Ⅳ类和第Ⅰ~Ⅱ类。这一结果不仅验证了海拔、经纬度组合等宏观地理因子对次生代谢产物的调控作用,更揭示出微地形差异与人工管理措施可通过改变土壤-植物系统的物质循环效率,在较小空间尺度上形成可检测的化学指纹分异。因此,指纹图谱与聚类分析既能反映跨产地(如中宁、固原、银川)的宏观地理标志特征,又可识别同一产地内因自然条件与种植技术差异导致的品质分化,为枸杞产地溯源提供了从生态区域到种植基地的多级判别依据,同时也为优化地理标志保护范围、制定精细化种植规范提供了科学支撑。

2.1.5.2 PCA 主成分分析是一种降维统计技术[25],通过缩减指标数量,找到主导因素,用综合指标代替原指标[26]。为进一步研究 3 个产地枸杞叶间的差异,使用 SPSS 22.0 软件对 95 批枸杞叶样品中 8 个共有峰的峰面积进行 PCA。特征值大于 1 的主成分有 3 个,其特征值分别为 3.786、1.942 和 1.379,对应的

方差贡献率分别为 47.326%、24.280%、17.235%，累计贡献率为 88.841%。通过最大方差法对因子进行旋转处理[27]，得到的成分因子载荷矩阵结果如表 4。分析结果知，第 1 主成分与 6~8 号色谱峰面积的增大呈正相关，与 3 号色谱峰面积的增大呈负相关；第 2 主成分与 2 和 4 号色谱峰面积的增大呈正相关；第 3 主成分与 3 和 5 号色谱峰面积的增大呈正相关，与 1 号色谱峰面积的增大呈负相关。

表 4　旋转后的成分因子载荷矩阵表

Table 4　Rotated component factor loading matrix

峰号	成分		
	1	2	3
1	0.205	0.380	−0.825
2	0.310	0.784	−0.320
3	−0.555	0.188	0.686
4	0.008	0.914	0.259
5	0.408	0.289	0.782
6	0.846	0.491	−0.049
7	0.961	0.180	−0.079
8	0.962	0.008	−0.019

2.1.5.3　OPLS-DA　在 PCA 的基础上，OPLS-DA 强化了不同产地的 95 批枸杞叶样品的组间差异，从而能筛选出对不同产地枸杞叶分组贡献率较大的成分[28]。分析使用 SIMCA 14.1 软件，共有峰峰面积为变量，采用 Z-score 方法标准化处理样品数据。根据样品产地划分不同组别，对构建的模型执行 OPLS-DA。分析结果表明，其累积解释能力指标R^2X 和 R^2Y 分别为 0.988 和 0.942，而预测能力指标 Q^2 为 0.936。这些数据表明该模型具有较高的稳定性，能够有效区分不同产地来源的枸杞叶。

OPLS-DA 得分图（图 3a）显示固原与其他产地的显著分离，这一现象与六盘山区独特的地理气候条件密切相关。固原市位于黄土高原西北缘，平均海拔 1500~2200 m，明显高于中宁（约 1180 m）和银川（1010~1150 m）。高海拔导致的紫外线辐射增强及昼夜温差增大（固原昼夜温差达 11~15 ℃），通过激活苯丙氨酸解氨酶和查尔酮合酶等关键酶，促进多酚类物质的生物合成[29]。同时，固原的年均降水量（400~500 mm）明显高于银川（180~220 mm），较高的湿度环境可能通过调控肉桂酸 4-羟化酶活性，增加绿原酸等酚酸类物质的积累[30]。

中宁与银川产地的样本在 OPLS-DA 得分图中未呈现交叉现象，这反映了不同生态因子对次生代谢通路的差异性调控机制。尽管中宁两基地均位于温带大陆性季风气候区且海拔相近，但六盘山余脉的局部地形差异可能引发微环境梯度效应，山麓坡向差异导致太阳辐射分布不均。研究表明，在一定范围内光强与酚类物质呈正相关，紫外线辐射时间延长也有助于水杨酸、酚酸、黄酮和总酚的合成[31]。若基地处于太阳辐射更强的区域，更利于枸杞叶酚类物质的积累[32]。此外，中宁与银川土壤 pH 差异影响土壤中金

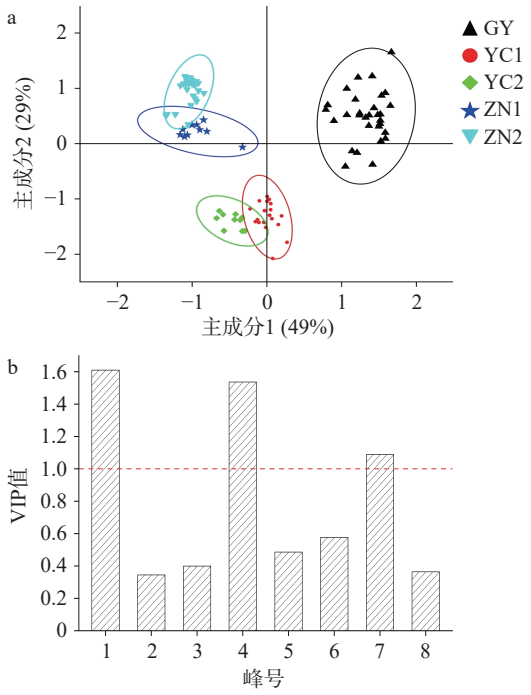


图 3　共有峰峰面积 OPLS-DA 得分图（a）和 VIP 值（b）

Fig.3　OPLS-DA score plot (a) and VIP value (b) of the total peak area

属离子的生物有效性，影响多酚氧化酶的活性，进而影响酚类化合物的氧化聚合进程[33]。这种土壤-酶互作机制可能导致两地多酚代谢网络出现分异。

银川两基地的气候类型分界（半干旱区向干旱区过渡）则通过水分胁迫强度的非线性响应影响代谢调控[34]。虽然海拔相近（1010~1150 m），但年降水量梯度可能触发信号通路的差异激活。这些多维环境因子的协同作用使得中宁与银川产地的代谢调控网络在正交潜变量维度形成显著分离，而非简单的线性叠加效应，从而在得分图中表现为清晰的组间界限。

基于 VIP 值在筛选差异化合物中的关键作用，选取 VIP 值大于 1 的化合物作为标志性差异物质，共得到 3 个主成分。如图 3b 所示，VIP 值的大小依次为 1 号峰>4 号峰>7 号峰，即区分 3 个产地枸杞叶差异的主要标志性物质为柚皮素、绿原酸和芦丁。综上所述，枸杞叶多酚的产地差异性本质上是地理-气候-土壤复合系统通过次生代谢调控网络作用于特定生物合成途径的结果。固原的高海拔、低温和高湿度环境通过激活黄酮类与酚酸类合成关键酶，并抑制其降解过程，形成了独特的代谢物谱；而中宁、银川的微环境异质性则通过非线性的生态互作导致组间部分交叉。以上分析表明，枸杞叶多酚 UPLC 指纹图谱可作为评价不同产地枸杞叶质量的重要参考依据，也为理解植物次生代谢的地理分异规律提供了新的视角。

2.2　多酚物质定性与定量分析

2.2.1　共有峰定性分析　通过《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》（2012.1 版）匹配出 8 个共有峰，利用质谱信息，分析各个共有峰的保留时间，结合质谱显

示，通过文献和代谢组数据比对确认各峰对应的化合物[35]。共鉴定出 7 种多酚物质：柚皮素、香豆酸、绿原酸、新绿原酸、槲皮素-3-O-芸香糖-(1→2)-O-鼠李糖苷、芦丁和山柰酚-3-O-葡萄糖鼠李糖苷，具体的共有峰 UPLC-MS 鉴定分子量及结构如表 5 所示。

表 5 共有峰 MS 鉴定质荷比

Table 5 Total peak MS identification of mass-to-charge ratios

峰号	化合物	分子式	保留时间（min）	$[M-H]^-$（m/z）
1	柚皮素	$C_{15}H_{12}O_5$	0.887	271.2582
2	未确定	未确定	1.458	190.0193
3	对香豆酸	$C_9H_8O_3$	3.032	163.1512
4	绿原酸	$C_{16}H_{18}O_9$	11.473	353.0870
5	新绿原酸	$C_{16}H_{18}O_9$	14.051	353.0869
6	槲皮素-3-O-芸香糖-(1→2)-O-鼠李糖苷	$C_{33}H_{40}O_{20}$	20.764	755.6630
7	芦丁	$C_{27}H_{30}O_{16}$	23.914	609.5182
8	山柰酚-3-O-葡萄糖鼠李糖苷	$C_{27}H_{30}O_{15}$	24.653	593.1494

2.2.2 共有峰定量分析 计算得到 7 种标准品溶液的标准曲线分别为：柚皮素：Y_1 = 8465691440.2X+148190970.91，R^2 = 0.9877；对香豆酸：Y_3 = 611773648.04X+5933561.77，R^2 = 0.9944；绿原酸：Y_4=901376357.88X+7690129.68，R^2=0.9906；新绿原酸：Y_5 = 3606690578.60X+6049006.32，R^2 = 0.9902；槲皮素-3-O-芸香糖-(1→2)-O-鼠李糖苷：Y_6 = 2923311659.41X+10746710.16，R^2 = 0.9930；芦丁：Y_7=903565349.6X+4112738.53，R^2 = 0.9873；山柰酚-3-O-葡萄糖鼠李糖苷：Y_8 = 11622574936.7X+123194304.49，R^2=0.9922。计算得出 3 个产地的 5 个基地枸杞叶中 7 种多酚的平均含量，结果见表 6。

结合表 6 及图 4~图 5 可知，3 个产地 5 个基地 95 批枸杞叶 7 种多酚的含量存在明显差异，且不同产地的多酚组成具有显著地域特异性。银川产地的多酚组成则呈现明显的管理标准化特征，且 YC1 基地柚皮素含量在三个产地最高。研究还发现，银川产地的绿原酸、新绿原酸含量均为三产地最低，这可能与其干旱气候（年均降水量仅 180~200 mm）有关[23]。中宁产地的多酚分化则体现了人工管理措施的调控作用。虽然 ZN1 与 ZN2基地同属中宁产地，但对香豆酸、槲皮素-3-O-芸香糖-(1→2)-O-鼠李糖苷、芦丁和山柰酚-3-O-葡萄糖鼠李糖苷的分布差异显著（P<0.05），这可能与其采用的施肥配方及栽培措施密切相关。

从代谢产物分布特征来看，芦丁和山柰酚-3-O-葡萄糖鼠李糖苷的富集显著区分了中宁产地与其他产地（P<0.05），绿原酸、新绿原酸及槲皮素-3-O-

表 6 不同基地枸杞叶多酚成分质量分数

Table 6 Mass fraction of polyphenolic components of *Lycium barbarum* leaves at different cultivation bases

基地	含量(mg/g)						
	柚皮素	对香豆酸	绿原酸	新绿原酸	槲皮素-3-O-芸香糖-(1→2)-O-鼠李糖苷	芦丁	山柰酚-3-O-葡萄糖鼠李糖苷
ZN1	0.262±0.009^b	0.343±0.009^d	2.295±0.045^b	0.106±0.003^a	0.140±0.002^b	2.947±0.168^a	0.163±0.007^a
ZN2	0.241±0.012^b	0.601±0.009^a	2.320±0.072^b	0.106±0.004^a	0.082±0.002^d	1.512±0.093^d	0.036±0.003^d
GY	0.403±0.037^a	0.382±0.022^c	3.073±0.096^a	0.107±0.019^a	0.172±0.005^a	2.707±0.072^b	0.112±0.019^b
YC1	0.420±0.069^a	0.430±0.008^b	1.206±0.052^c	0.069±0.006^b	0.094±0.003^c	1.991±0.074^c	0.073±0.006^c
YC2	0.380±0.026^a	0.263±0.009^e	1.088±0.067^d	0.068±0.005^b	0.081±0.002^d	1.494±0.035^d	0.025±0.005^d

注：同列不同小写字母表示基地间多酚成分含量差异达显著水平（P<0.05）。

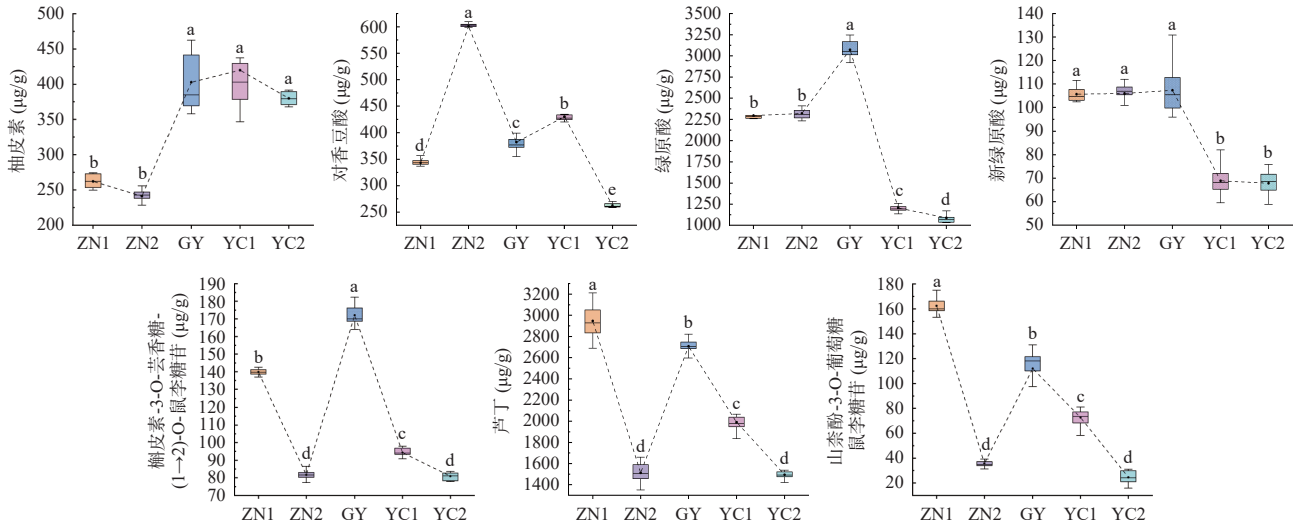


图 4 不同基地枸杞叶 7 种多酚含量箱线图

Fig.4 Box plots of 7 polyphenol contents of *Lycium barbarum* leaves at different cultivation bases

注：不同小写字母表示基地间多酚成分含量差异达显著水平（P<0.05）。

芸香糖-(1→2)-O-鼠李糖苷的富集显著区分了固原产地与其他产地(P<0.05)。其中，固原产地绿原酸含量(3072.54±95.83 μg/g)较 YC2 基地(1088.23±67.28 μg/g)高出约 182.34%，这一现象可能与固原独特的自然条件密切相关：该地区地处黄土丘陵沟壑区，年均降水量达 400~500 mm，昼夜温差达 11~15 ℃，较高的环境异质性可能通过激活苯丙烷代谢途径关键酶活性，促进酚酸类物质的合成积累[29]。此外，固原土壤呈弱碱性(pH7.8~8.2)，有机质含量高于其他产地，土壤中富集的硒、锌等微量元素也可能增强多酚合成相关基因的表达[24]。总体而言，3 个产地中固原产地总多酚含量最高，中宁次之，银川最低。

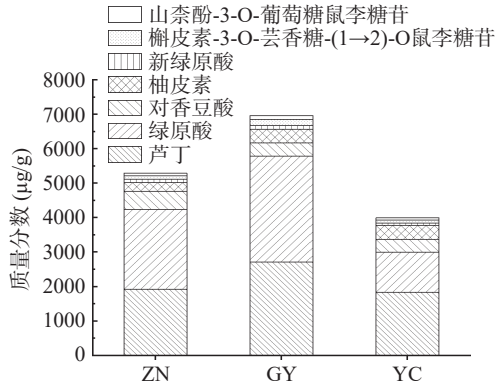


图 5　不同产地枸杞叶 7 种多酚平均含量

Fig.5　Average content of 7 polyphenols in *Lycium barbarum* leaves from different origins

3　结论

本研究采用 UPLC-Q-TOF-MS 技术构建了宁夏中宁、银川、固原地区的 95 批“宁杞菜 1 号”枸杞叶样品的多酚类物质指纹图谱，并定性与定量分析了单体酚类物质的种类与含量。通过多元统计分析发现，三个地区的枸杞叶样品总多酚含量和单体酚类物质组成存在差异。本研究为枸杞叶多酚类物质的分析鉴定、资源利用提供了数据支撑，同时为枸杞叶的地缘性营养品质评价提供了参考依据。此外，课题组将在后续研究中探讨不同采摘期和不同产地“宁杞菜 1 号”枸杞叶的营养质量和加工适用性，为枸杞叶的综合利用和产品开发提供科学依据。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] 国家药典委员. 中国药典一部[M]. 北京：中国医药科技出版社，2020：260. [National Pharmacopoeia Committee. Pharmacopoeia of the People's Republic of China. 2020 Edition One[M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020: 260.]

[2] 宁夏食品药品监督管理局. 宁夏中药材标准[S]. 银川：宁夏人民出版社，2018：69. [Ningxia Food and Drug Administration. Ningxia Chinese Medicinal Materials Standards[S]. Yinchuan: Ningxia People's Publishing House, 2018: 69.]

[3] 邹立思，李会伟，严辉，等. 枸杞叶新资源药材的生药学研究[J]. 中国现代中药，2022，24(1)：20−27. [ZOU L S, LI H W, YAN H, et al. Pharmacognostic study of *Lycii folium*[J]. Modern Chinese Medicine, 2022, 24(1): 20−27.]

[4] 杨超，裴宇芳，孙霞芝，等. 枸杞叶黄酮对 HepG2 细胞脂质代谢的影响及作用机制[J]. 食品科学，2024，45(11)：31−40. [YANG C, PEI Y F, SUN X Z, et al. Effects and underlying mechanisms of *Lycium barbarum* leaves flavonoids on lipid metabolism in HepG2 cells[J]. Food Science, 2024, 45(11): 31−40.]

[5] MOCAN A, VLASE L, VODNAR D, et al. Polyphenolic content, antioxidant and antimicrobial activities of *Lycium barbarum* L. and *Lycium chinense* mill. leaves[J]. Molecules, 2014, 19(7): 10056−10073.

[6] LEI Zilun, CHEN Xianqiang, CAO Fuliang, et al. Phytochemicals and bioactivities of Goji (*Lycium barbarum* L. and *Lycium chinense* Mill.) leaves and their potential applications in the food industry: A review[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2022, 57(3): 1451−1461.

[7] 李佳佳，任钢，徐志标，等. 不同品种枸杞叶片营养成分的区域化差异[J]. 食品与发酵工业，2021，47(18)：59−64. [LI J J, REN G, XU Z B, et al. Regional variation on leaves nutrient composition of different *Lycium barbarum* varieties[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(18): 59−64.]

[8] 何冬梅，王海，陈金龙，等. 中药微生态与中药道地性[J]. 中国中药杂志，2020，45(2)：290−302. [HE D M, WANG H, CHEN J L, et al. Microecology and geoherbalism of traditional Chinese medicine[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2020, 45(2): 290−302.]

[9] 赵雪琴，郭盛，卢有媛，等. 宁夏枸杞叶水溶性营养成分分析及产地差异研究[J]. 中国中药杂志，2021，46(8)：2084−2093. [ZHAO X Q, GUO S, LU Y Y, et al. Analysis of water-soluble nutrients in *Lycium barbarum* leaves and differences between different producing areas[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2021, 46(8): 2084−2093.]

[10] 佘僧，李熠，宋洪波，等. 低聚糖和多酚结合偏最小二乘判别分析鉴别油菜蜜产地[J]. 食品科学，2019，40(12)：290−295. [SHE S, LI Y, SONG H B, et al. Discrimination of geographical origins of Rape Honey by polyphenol and oligosaccharide measurements combined with partial least square-discrimination analysis[J]. Food Science, 2019, 40(12): 290−295.]

[11] TAKSHAK S, AGRAWAL S B. Secondary metabolites and phenylpropanoid pathway enzymes as influenced under supplemental ultraviolet-B radiation in with *Ania somnifera* Dunal, an indigenous medicinal plant[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2014, 140: 332−343.

[12] MAMMADOV R, SADIGLI A, MAMMADOVA G, et al. Effect of macro and micro elements on the formation of secondary metabolites in *Ornithogalum sintenisii*[J]. BIO Web of Conferences, 2024, 100: 02031.

[13] 于森，王长远，王霞. 代谢组学在植物多酚类物质检测分析中的应用[J]. 食品与发酵工业，2020，46(13)：280−285. [YU M, WANG C Y, WANG X. Application of metabolomics in detection and analysis of plant polyphenols[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(13): 280−285.]

[14] 肖建才，闫滨滨，万修福，等. 基于指纹图谱和 UPLC-MS/MS 定量测定对不同产地陈皮的质量评价研究[J]. 中草药，2023，54(10)：3302−3311. [XIAO J C, YAN B B, WAN X F, et al. Study on quality evaluation of *Citrus reticulata* from different origins by fingerprint and UPLC-MS/MS flavonoid content determi-

nation[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2023, 54(10): 3302−3311.]
[15] 徐微, 高必兴, 齐景梁, 等. 基于 UPLC 指纹图谱结合化学模式识别的不同产地与不同部位川牛膝及其混淆品差异性分析[J]. 中草药, 2024, 55(16): 5639−5648. [XU W, GAO B X, QI J L, et al. Differential analysis of different origins and parts of *Cyathula officinalis* and its adulterants based on UPLC fingerprint coupled with chemical pattern recognition[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2024, 55(16): 5639−5648.]
[16] 赵璐瑶, 段晓亮, 张东, 等. 基于标志物的食品溯源技术研究进展[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(6): 186−193. [ZHAO L Y, DUAN X L, ZHANG D, et al. Review of food traceability technologies based on markers[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2022, 37(6): 186−193.]
[17] GAO Huijuan, WANG Qian, QI Qiangli, et al. Component analysis using UPLC-Q-TOF/MS and quality evaluation using fingerprinting and chemometrics for hops[J]. Food Chemistry, 2024, 457: 140113.
[18] 中宁县农业农村局. 中宁县高效节水“十四五”建设规划(2021-2025 年)[EB/OL]. 中宁县人民政府, (2022-06-24)[2025-01-15]. https://www.znzf.gov.cn/xwzx/qwfb/202207/t20220727_3637005.html. [Zhongning County Bureau of Agriculture and Rural Affairs. Zhongning county high-efficiency water-saving 14th five-year construction plan (2021-2025)[EB/OL]. Zhongning County People's Government, (2022-06-24)[2025-01-15]. https://www.znzf.gov.cn/xwzx/qwfb/202207/t20220727_3637005.html.]
[19] DUSSARRAT T, PRIGENT S, LATORRE C, et al. Predictive metabolomics of multiple *Atacama* plant species unveils a core set of generic metabolites for extreme climate resilience[J]. New Phytologist, 2022, 234(5): 1614−1628.
[20] 张佳玲, 刘谦, 陈奕, 等. 多源数据融合与驱动背景下枸杞科学协作与热点前沿知识图谱构建及可视化分析[J]. 中草药, 2023, 54(24): 8165−8179. [ZHANG J L, LIU Q, CHEN Y, et al. Construction and visual analysis of knowledge graph for scientific collaboration and hot spot frontier in *Lycium chinense* under background of multi-source data fusion and driving[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2023, 54(24): 8165−8179.]
[21] NIU Yinhong, LIAO Jiale, ZHOU Haitao, et al. Flavonoids from *Lycium barbarum* leaves exhibit anti-aging effects through the redox-modulation[J]. Molecules, 2022, 27(15): 4952.
[22] 蔡尉彤, 曹烙文, 宋诗清, 等. 基于全二维气相色谱-飞行时间质谱鉴别宁夏中宁枸杞的特征标志物[J/OL]. 食品科学技术学报, 1−18[2025-01-15]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/10.1151.ts.20240929.1318.002.html. [CAI W T, CAO L W, SONG S Q, et al. Identification of characteristic biomarkers of *Lycium barbaum* L. from Ningxia Zhongning based on comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry[J/OL]. Journal of Food Science and Technology, 1−18[2025-01-15]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/10.1151.ts.20240929.1318.002.html.]
[23] 银川市地方志研究室. 银川年鉴(2023)[M]. 银川: 银川年鉴编辑部, 2023: 38−40. [Yinchuan City Local Chronicles Research Office. Yinchuan yearbook (2023)[M]. Yinchuan: Yinchuan Yearbook Editorial Department, 2023: 38−40.]
[24] 固原市人民政府办公室. 宁夏固原市国家森林城市建设总体规划(2022~2031 年)[R]. 固原: 固原市人民政府办公室, 2024. [Guyuan Municipal People's Government Office. Ningxia Guyuan national forest city construction master plan (2022~2031)[R]. Guyuan: Guyuan Municipal People's Government Office, 2024.]
[25] 雷舒雯, 赵红, 付晓萍, 等. 基于 UHPLC-QE-MS 代谢组学分析云南不同产地深纹核桃仁品质差异[J/OL]. 食品工业科技, 1−23[2025-01-15]. https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024050360. [LEI S W, ZHAO H, FU X P, et al. Quality analysis of *Juglans sigillata* Kernel from different producing areas in Yunnan province by UHPLC-QE-MS metabolomics[J/OL]. Science and Technology of Food Industry, 1−23[2025-01-15]. https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024050360.]
[26] LI Ruiyun, WANG Jinghui, FU Xintong, et al. Qualitative and quantitative analysis of major components of Qiye Shen'an tablet by UPLC Q-TOF/MS and UPLC-TQS-MS/MS[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2024, 246: 116216.
[27] MASSEI A, FALCO N, FISSORE D. Use of Raman spectroscopy and PCA for quality evaluation and out-of-specification identification in biopharmaceutical products[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2024, 200: 114342.
[28] 段桂媛, 张曼, 唐鑫静, 等. 乌红杂交鲜天麻质量评价研究[J]. 食品科学技术学报, 2024, 42(5): 157−167. [DUAN G Y, ZHANG M, TANG X J, et al. Study on quality evaluation of hybrid fresh *Gastrodia elata*[J]. Journal of Food Science and Technology, 2024, 42(5): 157−167.]
[29] CHEN Yao, HUANG Lin, LIANG Xin, et al. Enhancement of polyphenolic metabolism as an adaptive response of lettuce (*Lactuca sativa*) roots to aluminum stress[J]. Environmental Pollution, 2020, 261: 114230.
[30] URBAN P, WERCK-REICHHART D, TEUTSCH H G, et al. Characterization of recombinant plant cinnamate 4-hydroxylase produced in yeast: Kinetic and spectral properties of the major plant P450 of the phenylpropanoid pathway[J]. European Journal of Biochemistry, 1994, 222(3): 843−850.
[31] CHOUDHARY K K, AGRAWAL S B. Ultraviolet-B induced changes in morphological, physiological and biochemical parameters of two cultivars of pea (*Pisum* sativum L.)[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 100: 178−187.
[32] 王婧, 宋莲军, 马燕, 等. 豌豆多酚的组成、提取和生理活性的研究进展[J]. 食品工业科技, 2022, 43(23): 418−428. [WANG J, SONG L J, MA Y, et al. Research progress on composition, extraction and physiological activity of pea polyphenols[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(23): 418−428.]
[33] UMAR A H, RAFI M, RATNADEWI D, et al. Henolics profile and antioxidant activities of *in vitro* propagules and field-raised plant organs of *Curculigo latifolia*[J]. Journal of Applied Pharmaceutical Science, 2022.
[34] HURMAT, SHRI R, BANSAL G. Does abiotic stresses enhance the production of secondary metabolites? A review[J]. The Pharma Innovation, 2020, 9(1): 412−422.
[35] 李运容, 黄国东, 李锦妍, 等. 基于 HPLC-ESI-MSn 和指纹图谱结合化学计量评价不同生长年限铁皮石斛黄酮类成分差异[J]. 食品工业科技, 2024, 45(18): 239−249. [LI Y R, HUANG G D, LI J Y, et al. Evaluation of flavonoid composition differences in *Dendrobium officinale* of different growth years based on HPLC-ESI-MSn and fingerprint analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(18): 239−249.]