

# 基于 UPLC - Q - Exactive Orbitrap MS 技术不同成熟度桑椹品质分析

马雯芳<sup>1,2</sup>, 孙莉莉<sup>1</sup>, 吴剑丽<sup>1</sup>, 莫荣利<sup>3,4</sup>, 覃慧玲<sup>1</sup>, 邱长玉<sup>3,4</sup>

(1. 广西中医药大学, 广西 南宁 530200; 2. 广西壮瑶药重点实验室, 广西 南宁 530200;

3. 广西壮族自治区蚕业技术推广站, 广西 南宁 530007; 4. 广西蚕桑遗传改良与高效种养重点实验室, 广西 南宁 530007)

**摘要:**目的 研究不同成熟度桑椹差异代谢物,为桑椹采收时间的确定提供参考。方法 基于代谢组学方法探索不同成熟度桑椹化学成分的变化规律,采用超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱质谱法(UPLC-Q-Exactive Orbitrap MS)对桑椹次生代谢产物数据进行采集,利用主成分分析(Principal Component Analysis,PCA)和偏最小二乘判别分析(Partial Least Squares Discriminant Analysis,PLS-DA)等多元统计分析方法探讨不同成熟度桑椹的代谢成分差异。结果 不同成熟度桑椹的代谢物成分显著差异,共筛选到差异代谢物11类共176个化合物,黄酮类和有机酸占比较大,分别为23.30%和21.02%;大部分筛选出的黄酮类和有机酸类差异代谢物含量随着成熟度增加而增加,且不同种质桑椹的黄酮类和有机酸类代谢物存在差异;成熟期样品浸出物、总黄酮、总多酚、芦丁含量均高于未成熟期,成熟期的抗氧化活性均强于未成熟期,未成熟期桑椹样品绿原酸的含量高于成熟期,对 $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制作用也强于成熟期。结论 不同成熟度桑椹代谢产物具有明显的差异,桑椹中化学成分含量与不同成熟度有关,基于抗氧化作用,在桑椹果实暗紫色(成熟)时采收更佳;基于降血糖作用,在桑椹果实变红(未成熟)时采收更佳,为桑椹的质量控制和采收时间的确定提供依据。

**关键词:**桑椹;代谢;超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱质谱法;成熟度;品质分析

中图分类号:R285.5

文献标志码:A

文章编号:1673-7717(2025)12-0200-08

## Analysis of Sangshen(Mori Fructus) Quality at Different Maturities Based on UPLC - Q - Exactive Orbitrap MS Technology

MA Wenfang<sup>1,2</sup>, SUN Lili<sup>1</sup>, WU Jianli<sup>1</sup>, MO Rongli<sup>3,4</sup>, QIN Huiling<sup>1</sup>, QIU Changyu<sup>3,4</sup>

(1. Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530200, Guangxi, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Zhuang and Yao Ethnic Medicine, Nanning 530200, Guangxi, China;

3. Sericulture Technology Extension Station of Guangxi, Nanning 530007, Guangxi, China;

4. Key Laboratory of Genetic Improvement and Efficient Breeding of Silkworm and Mulberry, Nanning 530007, Guangxi, China)

**Abstract:** *Objective* The differential metabolites of Sangshen(Mori Fructus) with different maturities were studied to provide reference for the determination of Sangshen(Mori Fructus) harvest time. *Methods* Based on the metabolomics method, the changes of chemical components in Sangshen(Mori Fructus) with different maturities were explored. The data of secondary metabolites in mulberry fruits was collected by ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole/exactive Orbitrap mass spectrometry(UPLC-Q-Exactive Orbitrap MS). Multivariate statistical analysis methods such as principal component analysis(PCA) and partial least squares discriminant analysis(PLS-DA) were used to explore the differences in metabolic components of Sangshen(Mori Fructus) with different maturities. *Results* There were significant differences in the metabolites of Sangshen(Mori Fructus) with different maturities. A total of 176 compounds in 11 categories were screened. Flavonoids and organic acids accounted for 23.30% and 21.02%, respectively. The contents of most screened flavonoids and organic acid differential metabolites increased with the increase of maturity, and the flavonoids and organic acid metabolites of Sangshen(Mori Fructus) of different germplasms were different. The contents of extract, total flavonoids, total polyphenols and rutin in the mature stage were higher than those in the immature stage. The antioxidant activity in the mature stage was stronger than that in the immature stage. The

**基金项目:**广西重点研发计划项目(桂科 AB23026066);广西自然科学基金项目(2020GXIVSFAA159145);广西壮瑶药重点实验室开放项目(GXZYZZ2024-10);广西中医药大学大学生创新创业训练项目(S202210600061);广西中医药大学自然科学研究项目(2024ZD002)

**作者简介:**马雯芳(1983-),女,广西南宁人,教授,硕士研究生导师,博士,研究方向:中药品种鉴定与品质评价。

**通讯作者:**邱长玉(1976-),女,广西南宁人,正高级农艺师,硕士,研究方向:桑树遗传育种。E-mail:changyuqiu2008@163.com。

content of chlorogenic acid in the immature stage was higher than that in the mature stage, and the inhibitory effect on  $\alpha$ -glucosidase was also stronger than that in the mature stage. **Conclusion** There are obvious differences in the metabolites of Sangshen (Mori Fructus) with different maturities. The contents of chemical components in Sangshen (Mori Fructus) are related to different maturities. Based on the antioxidant effect, it is better to harvest when Sangshen (Mori Fructus) is dark purple (mature). Based on the hypoglycemic effect, it is better to harvest when the Sangshen (Mori Fructus) becomes red (immature), which provides a basis for the quality control of Sangshen (Mori Fructus) and the determination of harvesting time.

**Keywords:** Sangshen (Mori Fructus); metabolize; ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole/exactive Orbitrap mass spectrometry (UPLC-Q-Exactive Orbitrap MS); maturity; quality analysis

桑椹为桑科植物桑 (*Morus alba* L.) 的干燥果穗, 4~6 月果实变红时采收<sup>[1]</sup>, 在广西成熟季大多在 3~4 月。《本草纲目》《中药大辞典》《中药志》等都有桑椹入药的记载。中医认为: 桑椹味甘酸, 归心、肝、肾经, 具有滋阴补血、生津润燥、乌发明目、生津止渴、镇静安神、通气血、润肠燥的功效<sup>[1]</sup>。桑椹被国家卫生健康委员会认定为“既是食品又是药品”的物质之一, 其含有丰富的黄酮、多糖、酚酸、蛋白质、总糖、维生素、矿物质、人体必需氨基酸等成分, 具有抗氧化<sup>[2-3]</sup>、降血糖<sup>[4]</sup>、延缓衰老、调节免疫力、抗肿瘤<sup>[5]</sup>、抗肥胖<sup>[6]</sup>、抗炎保肝<sup>[7-8]</sup>等广泛的药理活性和较高的营养价值<sup>[9]</sup>。近年来, 研究植物不同生长发育阶段果实中代谢产物的累积规律, 逐渐成为研究的热点<sup>[10-11]</sup>。李勋兰等<sup>[12]</sup>以 35 份果桑成熟果的营养和药用品质进行综合评价, 并通过因子分析法和灰色关联分析法筛选出 4 份品质优良果桑资源。张芳等<sup>[13]</sup>利用主成分分析和聚类分析从 15 份贵州野生桑果中筛选出 4 份桑果可作为贵州优良果桑种质资源。课题组前期对广西地区栽培的 19 个桑椹品种的农艺性状、药用成分和抗氧化活性差异分析和综合评价, 筛选出的桂诱 2172、桂椹 94208、桂椹 92L38、桂椹 90191 和桂椹 92L44 可作为基于抗氧化作用的桑椹优良种质选育资源<sup>[14]</sup>。冀冰聪等<sup>[15]</sup>通过高效液相色谱联合质谱分析, 从代谢组水平对果桑品种大 10 和白玉王桑椹的成熟果实的小分子化合物进行检测分析, 结果显示, 大 10 和白玉王桑椹的代谢组存在明显差异。目前研究主要集中在桑椹的营养和药用成分综合评价和种质资源筛选方面, 对桑椹成熟过程中代谢成分的差异和变化的研究较少。代谢组学从植物生物体系的整体性和动态性出发, 研究植物代谢产物的动态变化, 不仅可以观察到化学成分的积累过程, 还可以发现各成分之间的相互转化规律, 同时能检测到常规分析方法难以检测到的物质, 系统完整地阐明影响植物生长以及作物果实品质的因素, 可从整体上科学评价药材的质量, 逐渐被应用于农业、医药和食品领域<sup>[16]</sup>。中药质量的优劣取决于活性成分的含量<sup>[17]</sup>, 活性成分的积累会随药材生长过程发生不同程度的动态变化, 因此适时采收是保证中药材质量的先决因素之一。中药药效物质基础与植物次生代谢物密切相关<sup>[18]</sup>, 桑椹果实初熟时呈红色, 成熟后逐渐转变为紫黑色, 桑椹逐渐成熟的过程中代谢成分会发生不同程度的动态变化, 因此进一步研究不同成熟度桑椹代谢物差异, 研究不同成熟度桑椹的活性成分变化和药理活性, 对桑椹的品质差异、采收时间和产业发展具有重要意义。本研究采用超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱质谱法 (UPLC-Q-Exactive Orbitrap MS) 技术, 结合多元统计分析方法探讨不同生长成熟阶段桑椹

差异代谢物及品质差异, 并探索不同成熟度桑椹的化学成分含量差异和对抗氧化、降血糖药理活性的影响, 为桑椹采收时间的确定提供基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

3 个不同种质不同成熟期桑椹药材均于 2022 年 3 月 30 日采自广西壮族自治区蚕业技术推广站桑树资源圃, 经广西中医药大学朱意麟园艺师、滕建北教授鉴定为桑科植物桑 (*Morus alba* L.) 栽培品种的干燥果穗。桑椹样品信息见表 1。

表 1 桑椹样品信息

编号	种质名称	成熟度	颜色	产地
A001	桂诱 2172	成熟	紫黑色	广西南宁
A002	桂诱 2172	未成熟	红色	广西南宁
B001	桂椹 92L38	成熟	紫黑色	广西南宁
B002	桂椹 92L38	未成熟	红色	广西南宁
C001	桂椹 90191	成熟	紫黑色	广西南宁
C002	桂椹 90191	未成熟	红色	广西南宁

### 1.2 试剂与仪器

甲醇、乙腈 (色谱纯, 赛默飞世尔科技有限公司); 甲酸 (色谱纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 芦丁 (批号: SR8250)、福林酚 (批号: 9210036); 2,4,6-三吡啶基三嗪 (2,4,6-Tris(2-pyridyl)-s-triazine, TPTZ) (批号: 1029G022)、 $\alpha$ -葡萄糖苷酶 (批号: 12021012, 13.2 mg/1 kU)、对硝基苯基- $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖苷 (p-Nitrophenyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside, PNPG) (批号: 409J021) (均购于北京索莱宝科技有限公司); 没食子酸 (批号: 190406, 上海融禾医药科技有限公司); 1,1-二苯基-2-三硝基苯胍 (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl, DPPH) (批号: Z6B8N-TF, 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司); 2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐 (2,2'-Azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid Ammonium Salt, ABTS) (批号: C13178583, 上海麦克林生化科技有限公司)。

Ultimate 3000 型超高效液相色谱, Q-Exactive 型高分辨质谱, HSS T3 色谱柱 (2.1 mm  $\times$  100 mm, 1.8  $\mu$ m) (美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司); Waters e2695 高效液相色谱仪 (上海沃特世科技有限公司); Agilent 5 TC-C<sub>18</sub> 色谱柱 (4.6 mm  $\times$  250 mm, 5  $\mu$ m), 安捷伦科技(中国)有限公司); SQP 型电子分析天平 (德国 Sartorius 公司); KQ5200B 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); UV-2600 型紫外分光光度计 (苏州岛津仪器有限公司); SYNERGYH1 酶标仪 (美国伯腾公司)。

## 2 方法

### 2.1 不同成熟度桑椹代谢成分分析

2.1.1 UPLC-MS 样品制备 精密称取不同成熟度的桑椹粉末各 20 mg, 加入 50% 乙醇 1 mL, 涡旋混匀 30 s; 冰水浴超声处理 30 min; 于 4 °C, 13 000 rpm, 离心 2 min; 吸取上清, 过 0.45 μm 微孔滤膜, 备用。质控样本 (QC) 由样本提取物混合制备而成, 每 10 个检测分析样本中插入一个质控样本, 以监测分析过程的重复性。

2.1.2 UPLC-MS 条件 色谱条件: 色谱柱: Waters HSS T3 (100 mm × 2.1 mm 1.8 μm), 正离子模式流动相为含 0.1% 甲酸的水溶液 (A 液) 和含 0.1% 甲酸的甲醇 (B 液), 负离子模式流动相 10 μmol/L 甲酸氨的水溶液 (A 液) 和含 10 μmol/L 甲酸氨的 95% 甲醇 (B 液); 洗脱梯度: 0 min, 90% A; 1 ~ 13 min, 90% ~ 2% A; 13 ~ 18 min, 2% A; 18 ~ 18.5 min, 2% ~ 90% A; 18.5 ~ 20 min, 90% A; 流速: 0.3 mL/min; 柱温: 35 °C; 进样量 2 μL。

质谱条件: 扫描模式: 正、负离子分开扫描; 检测方式: Full mass/dd-MS2; 分辨率: 70 000 (Full mass), 17 500 (dd-MS2); 电喷雾电压 3.8 kV (Positive), 3.2 kV (Negative); 毛细管温度: 300 °C; 鞘气流速: 40 Arb; 雾化器温度: 350 °C。

### 2.2 不同成熟度桑椹浸出物、总黄酮、总多酚含量测定

浸出物含量测定参照醇溶性浸出物测定法 (通则 2201) 项下的热浸法测定, 用 85% 乙醇作溶剂浸出物采用热浸法测定<sup>[1]</sup>。总黄酮含量采用 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 分光光度比色法测定, 以芦丁为对照品<sup>[19]</sup>。分别精密称取不同成熟度桑椹药材粉末 0.2 g, 加入 80% 乙醇 40 mL, 平行 3 份, 超声处理 30 min, 滤过。精密移取 1 mL 样品溶液, 加入 1 mL 4% NaNO<sub>2</sub> 溶液, 反应 6 min, 再加入 1 mL 10% Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液, 反应 6 min, 再加入 4 mL 8% NaOH 溶液, 反应 15 min。以纯水为空白, 于 510 nm 下测定。总多酚含量采用福林-酚比色法测定, 以没食子酸为对照品<sup>[19]</sup>。分别精密称取不同成熟度桑椹药材粉末 0.1 g, 加入 60% 乙醇 30 mL, 平行 3 份, 超声处理 40 min, 滤过。精密移取 1 mL 样品溶液, 避光加入福林酚 0.5 mL, 反应 5 min, 再加入 2 mL 7.5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液, 70 °C 水浴 1h (避光), 取出放至室温, 以 60% 乙醇为空白, 于 754 nm 下测定。

### 2.3 不同成熟度桑椹中绿原酸、芦丁含量测定

采用 HPLC 法测定不同成熟度桑椹中绿原酸、芦丁含量<sup>[20]</sup>。取桑椹粉末 1.0 g, 精密称定, 于 100 mL 锥形瓶中, 加入 50% 乙醇 20 mL, 超声处理 30 min, 滤过, 备用。以乙腈 (A) - 0.1% 磷酸 (B) 为流动相, 色谱柱: Agilent 5 TC - C<sub>18</sub> (4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 检测波长: 330 nm。色谱柱温度: 25 °C, 流速: 1.0 mL/min, 进样量: 10 μL。梯度洗脱: 0 ~ 15 min, 5% ~ 12% A; 15 ~ 30 min, 12% ~ 15% A; 30 ~ 70 min, 15% ~ 35% A。

### 2.4 不同成熟度桑椹抗氧化、降血糖药理活性研究

2.4.1 供试品溶液的制备 精密称取不同成熟度桑椹药材粉末各 0.2 g, 平行 3 份, 加入 50% 乙醇 20 mL, 超声处理 30 min, 滤过, 备用。

2.4.2 FRAP 法 采用 FRAP 法测定样品的总抗氧化能力<sup>[21]</sup>。FRAP 检测试剂配制: 10 mmol/L 的 TPTZ (40 mmol/L

HCl 水溶液配制), 20 mmol/L 的 FeCl<sub>3</sub> 水溶液和 0.3 mmol/L 醋酸钠溶液, 体积比为 1:1:10 混匀, 37 °C 水浴中备用, 现配现用。取 2.4.1 项桑椹供试液 120 μL 加入 FRAP 工作液 4 mL, 充分混合均匀, 避光反应 40 min, 实验平行 3 份, 在 596 nm 波长处测定吸光度值。

2.4.3 DPPH 法 采用 DPPH 法测定桑椹样品清除 DPPH 自由基能力<sup>[22]</sup>。取 2.4.1 项桑椹供试品溶液 1 mL 与 3 mL 0.4 mmol/L DPPH 溶液混合均匀, 避光反应 30 min, 使用酶标仪在 517 nm 下测定吸光度值, 实验平行 3 份。清除率 % = [1 - (A<sub>1</sub> - A<sub>2</sub>)/A<sub>0</sub>] × 100%, 式中: A<sub>1</sub> 为反应后样品溶液的吸光度值; A<sub>2</sub> 为样品溶液的吸光度值; A<sub>0</sub> 为 DPPH 溶液的吸光度值。

2.4.4 ABTS 法 采用 ABTS 法测定桑椹样品清除 ABTS 自由基能力<sup>[22]</sup>。ABTS 工作液: 称取过硫酸钾 66.23 mg 用纯水定容至 100 mL 容量瓶中, 待用; 精密称取 ABTS 28.2 mg, 加入 75 mL 纯水搅拌溶解, 再加入 75 mL 制备好的过硫酸钾溶液, 混合均匀, 避光, 过夜。取 2.4.1 项桑椹供试液 50 μL 与 50 μL ABTS 工作液混合均匀, 室温反应 6 min 后, 在 734 nm 测定吸光度值, 实验平行 3 份。清除率 % = [1 - (A<sub>1</sub> - A<sub>2</sub>)/A<sub>0</sub>] × 100%, 式中: A<sub>1</sub> 为反应后样品溶液的吸光度值; A<sub>2</sub> 为样品溶液自身的吸光度值; A<sub>0</sub> 为空白对照的吸光度值。

2.4.5 降血糖活性研究 利用桑椹样品对 α-葡萄糖苷酶的抑制率评价降血糖活性<sup>[23]</sup>。取 2.4.1 项桑椹供试品溶液 40 μL 加入 PBS 缓冲液 (PH = 6.8, 40 μL), 加入 α-葡萄糖苷酶 (0.2 U/mL, 30 μL), 孵育 15 min 后, 加入 PNPG (5 mmol/L, 60 μL), 孵育 15 min 后, 再加入 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.1 mol/L, 80 μL) 终止反应, 即得样品溶液。在 405 nm 测定, 实验平行 3 份。α-葡萄糖苷酶活性抑制率 % = [A<sub>0</sub> - (A<sub>1</sub> - A<sub>2</sub>)]/A<sub>0</sub> × 100%, 式中: A<sub>1</sub> 为加入待测样品的吸光度, A<sub>2</sub> 为背景溶液 (不加酶) 的吸光度, A<sub>0</sub> 为空白溶液 (不加待测样品) 的吸光度。

### 2.5 数据处理

原始数据采用 MSDIAL 软件进行峰对齐、保留时间校正和提取峰面积。采用精确质量数匹配 (质量偏差 mass tolerance < 0.01 Da) 和二级谱图匹配 (质量偏差 mass tolerance < 0.02 Da) 的方式进行代谢物结构鉴定, 使用 HMDB 公共数据库进行检索。利用 Excel、SPSS 20.0 等软件对数据进行处理分析。

## 3 结果

### 3.1 不同成熟度桑椹代谢成分分析

3.1.1 不同成熟度桑椹差异代谢物分析 结合多变量分析 PLS-DA 模型前两个主成分的 VIP 值, 单变量分析差异倍数 (fold change, FC), 以 VIP ≥ 1.0, fold change ≥ 2.0 或 ≤ 0.5 同时满足两个条件的, 即为差异成分。从不同成熟度桑椹共筛选到差异代谢物 11 类共 176 个, 包括 41 个黄酮类化合物、37 个有机酸类化合物、10 个氨基酸及其衍生物化合物、12 个生物碱类化合物、8 个核苷酸及其衍生物、10 个糖和苷类化合物、3 个萜类化合物、4 个醌类化合物、7 个香豆素类化合物、2 个吡啶类化合物以及 42 个其他类化合物, 如插图 XIII 图 1 所示。可以看出, 不同成熟度桑椹中主要的差异成分为黄酮类和有机酸类化合物, 分别为 23.30% 和 21.02%。对不同成熟度桑椹的代谢

差异产物进行鉴定,从而了解桑椹成熟过程中的代谢物及差异,后续对差异较大的黄酮类成分和酚酸类成分进行聚类分析。

3.1.2 主成分分析 将预处理的 LC-MS 数据进行非监督 PCA 分析,获得不同成熟度桑椹在空间上的分布情况。结果如插页ⅩⅩⅩ图 2 所示,桂诱 2172、桂椹 92L38、桂椹 90191 3 个品种 PC1 分别解释了总变量的 70.3%、74.9%、71.1%,PC2 解释了总变量的 10.7%、6.4%、9.4%,累计贡献率分别达到 81.0%、81.3%、80.5%。3 个品种不同成熟桑椹的 PCA 分析均显示不同成熟度桑椹之间存在明显分离,分别形成两组不同的类群。表明不同成熟度桑椹之间代谢物存在明显差异。

3.1.3 偏最小二乘法判别分析 对不同成熟度桑椹数据进行 PLS-DA 分析。结果如插页ⅩⅩⅩ图 3 所示,不同成熟度桑椹数据分别沿 PC1 轴明显分开,其中模型参数  $R^2$  分别为 0.998 7、0.999 3、0.999 5; $Q^2$  分别为 0.973 0、0.983 3、0.976 1。与 PCA 分析结果一致,不同成熟度桑椹间的代谢物存在明显差异。

3.1.4 不同成熟度桑椹中黄酮类代谢物分析 将不同成熟度桑椹的黄酮类代谢化合物进行聚类分析,结果如下插页ⅩⅩⅩ图 4,显示黄酮类代谢物在同一成熟度 3 份样品间含量差异较小,成熟与未成熟桑椹样品间的含量差异较大,且 3 个不同桑椹种质间的黄酮类代谢物也存在一定差异,3 个不同桑椹种质的共有黄酮类代谢物如 5-去甲基川陈皮素、圣草酚、麦冬高异黄酮 A、白杨素、5,7-二羟基黄酮等在成熟期具有较高表达,含量也维持在较高水平。以未成熟桑椹样品为对照,筛选出当  $\text{fold change} \geq 2$  表示差异上调, $\text{fold change} \leq 0.5$  表示差异下调的黄酮类差异代谢化合物。结果见表 2,显示桂诱 2172、桂椹 92L38、桂椹 90191 3 个不同种质桑椹成熟样品中大部分黄酮类差异代谢成分的  $\log FC \geq 2.0$ ,部分成分 FC 值高达 10 倍以上,表明桑椹中大部分黄酮类差异代谢成分含量随成熟度增加而积累增加。3 个种质不同成熟度桑椹样品黄酮类差异代谢产物共有成分有 13 种,以未成熟桑椹样品为对照,其中有 11 种成分在成熟桑椹中含量上调,2 种成分下调,且同种黄酮类成分在不同种质中含量的差异倍数(FC)存在一定差异。

3.1.5 不同成熟度桑椹中有机酸类代谢物分析 将不同成熟度桑椹的有机酸类代谢化合物进行聚类分析,结果见插页ⅩⅩⅩ图 5,有机酸类代谢物在相同成熟度 3 份样品间含量差异较小,不同成熟度的桑椹样品间含量差异较大,表明随着桑椹成熟度的增加有机酸类代谢物含量也随之发生变化,3 个不同种质桑椹共有有机酸类代谢物如庚二酸、酮异戊酸、马来酸、甲基琥珀酸、16-羟基十六烷酸等在成熟期表达较高,含量也较高。以未成熟桑椹样品为对照,筛选出当  $\text{fold change} \geq 2$  表示差异上调, $\text{fold change} \leq 0.5$  表示差异下调的有机酸类差异代谢物。结果见表 2,显示 3 个种质的成熟样品中大部分有机酸类差异代谢成分  $\log FC \geq 2.0$ ,部分成分 FC 值高达 10 倍以上。桂诱 2172、桂椹 92L38、桂椹 90191 3 个种质不同成熟度桑椹样品有机酸类差异代谢化合物共有成分为 21 种,以未成熟桑椹样品为对照,其中有 15 种成分在成熟桑椹中含量上调,6 种成分下调。可见大部分筛选出的有机酸类差异代谢成分含量随成熟度增加而累积增加,且同种有机酸类成分在不同种质中含量的

差异倍数(FC)存在一定差异。

### 3.2 不同成熟度桑椹化学成分的含量测定

对不同成熟度桑椹的浸出物、总黄酮、总多酚酸、绿原酸、芦丁含量进行测定。结果见表 4,显示桂诱 2172、桂椹 92L38、桂椹 90191 3 个种质成熟桑椹样品的浸出物、总黄酮、总多酚、芦丁含量均高于未成熟样品,且差异具有显著性统计学意义( $P < 0.05$ )。结果表明,桑椹浸出物、总黄酮、总多酚、芦丁含量随着成熟度增加而积累增加。但成熟期桑椹样品的绿原酸含量均低于未成熟样品,且差异具有显著性统计学意义( $P < 0.05$ ),表明绿原酸含量随着成熟度增加而降低。

### 3.3 药理活性研究

分别采用 FRAP、DPPH、ABTS 法对不同成熟度桑椹进行抗氧化活性测定,同时考察不同成熟度桑椹对  $\alpha$ -葡萄糖苷酶活性抑制作用。结果见表 4,显示不同成熟度桑椹的抗氧化活性与  $\alpha$ -葡萄糖苷酶活性抑制作用均呈现差异性,3 个不同种质的成熟桑椹样品抗氧化作用均强于未成熟桑椹样品,但未成熟桑椹样品对  $\alpha$ -葡萄糖苷酶活性抑制作用均强于成熟桑椹样品,表明随着桑椹不断成熟,桑椹的抗氧化活性越强,降血糖活性越弱。

## 4 讨论

现代研究表明,桑椹中具有多种生理活性物质和广泛的药理活性桑椹代谢物繁杂,包含黄酮、有机酸、生物碱等代谢成分,并表现出抗氧化<sup>[24]</sup>、抗衰老、降糖降脂<sup>[25]</sup>、预防阿尔茨海默病<sup>[26]</sup>、抑菌等广泛的药理作用<sup>[27]</sup>。本研究采用非靶向代谢组学分析方法对桂诱 2172、桂椹 92L38、桂椹 90191 3 个种质不同成熟度桑椹差异代谢化合物进行分析并对差异较大的黄酮类和有机酸类差异代谢物进行分析,同时对不同成熟度桑椹的浸出物、总黄酮、总多酚、绿原酸、芦丁含量进行测定,并研究了不同成熟度桑椹体外抗氧化和降血糖药理活性。研究结果显示,3 个种质不同成熟度桑椹共筛选到差异代谢物 11 类共 176 个化合物,以黄酮类和有机酸类成分占比较大,分别为 23.30% 和 21.02%。通过 PCA 分析和 PLS-DA 分析表明不同成熟度桑椹间代谢物存在明显差异,同时分别对 3 个不同种质成熟和未成熟桑椹差异较大的黄酮类和有机酸类成分差异代谢物进行聚类分析发现,以未成熟桑椹为对照,3 个种质不同成熟度桑椹药材黄酮类差异代谢物共有成分为 13 种,其中麦冬高异黄酮 A、5,7-二羟基黄酮、3-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-3,4-二氢-2H-1-苯并吡喃-7-醇、5-去甲基川陈皮素、白杨素等 11 种成分在成熟桑椹中含量为上调,鸢尾素和表儿茶素 2 种成分为下调。3 个种质不同成熟度桑椹药材有机酸类差异代谢物共有成分为 21 种,其中马来酸、酮异戊酸、16-羟基十六烷酸、庚二酸、甲基琥珀酸等 15 种成分上调,组氨酸、DL-硫辛酸、N-甲基丝氨酸、L-谷氨酸、丙氨酸等 6 种成分下调,表明大部分筛选出的黄酮类和有机酸类差异代谢成分含量随着成熟度增加而增加,且不同种质桑椹药材黄酮类和有机酸类代谢成分含量上存在一定的差异。代谢化合物含量上的差异可能会影响桑椹的品质和药理活性。

本研究发现桑椹的浸出物、总黄酮、总多酚、芦丁含量随成熟度增加而增加呈现正相关,且成熟桑椹药材抗氧化活性均强于未成熟样品。研究表明,槲皮素<sup>[28]</sup>、白杨素<sup>[29]</sup>、芦丁及桑椹

表 2 3 个种质不同成熟度桑椹黄酮类、有机酸类共有差异代谢产物

编号	物质	峰面积						VIP	Fold-Change	LogFC	类型	成分类别
		A001	B001	C001	A002	B002	C002					
1	3-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-3,4-二氢-2H-1-苯并吡喃-7-醇	620 195 416.9	380 717 899.9	945 061 291	88 527 139.07	61 096 477.12	79 877 619.76	1.62	8.36	3.00	up	黄酮
2	5-去甲基川陈皮素	24 719 252.53	60 049 159.88	69 640 925.08	4 582 490.569	10 611 898	5 175 466.753	1.55	8.17	2.89	up	黄酮
3	新北美圣草苷	1 102.479 234	0	5 935.767 733	39 062.832 63	61 348.735 36	1 915.546 213	1.40	4.92	2.28	up	黄酮
4	α-萘黄酮	98 444 878.86	512 582 360.6	207 287 252.5	36 016 862.98	57 385 155.49	30 091 392.35	1.40	6.18	2.46	up	黄酮
5	圣草酚	138 241 555.2	662 979 855.4	421 002 973.7	35 856 147.96	94 708 567.37	48 744 296.48	1.48	6.50	2.62	up	黄酮
6	鸢尾素	25 515 398.95	43 691 007.35	43 627 121.92	70 107 547.56	163 986 580.7	156 909 062.7	1.20	0.30	-1.74	down	黄酮
7	麦冬高异黄酮 A	140 578 060	271 098 114.4	100 348 291.9	3 524 450.803	8 107 756.211	9 623 204.36	1.99	27.92	4.59	up	黄酮
8	槲皮素	183 014 857.7	366 795 733.7	271 055 579.5	95 403 487.73	86 277 162.1	91 624 298.76	1.27	3.72	1.88	up	黄酮
9	9-芴酮	5 838 346 553	2 767 213 645	4 000 779 353	1 004 249 192	898 245 371.2	607 834 464.8	1.39	5.16	2.29	up	黄酮
10	白杨素	212 849 228.4	240 502 324.2	410 911 923.5	28 874 217.01	53 181 303.53	51 033 419.89	1.46	6.65	2.69	up	黄酮
11	5,7-二羟基黄酮	54 520 374.46	81 587 117.49	35 956 205.3	5 170 237.843	5 987 128.447	3 223 444.792	1.80	11.78	3.55	up	黄酮
12	表儿茶素	6 316 605.209	36 064 084.81	7 655 314.994	20 939 320.7	92 879 083.76	31 715 659.21	1.22	0.31	-1.71	down	黄酮
13	矢车菊素-3,5-葡萄糖苷	567 989 638.3	323 968 708.9	327 903 924.1	104 770 659.6	38 465 378.88	67 358 917.11	1.50	6.24	2.60	up	黄酮
14	5-甲氧基-3-吡啶乙酸	120 633 441	129 710 414.4	101 205 680	20 727 446.64	16 486 378.84	14 897 323.54	1.44	6.83	2.76	up	有机酸
15	2-吡啶-3-基噻唑烷-4-羧酸	314 621 484.2	661 164 871.1	608 322 369.7	18 492 654.54	82 812 102.51	89 120 912.93	1.58	10.61	3.29	up	有机酸
16	DL-硫辛酸	967 731 643.1	208 125 901.8	466 487 010.7	4 096 902 469	2 085 586 850	3 359 555 722	1.42	0.16	-2.75	down	有机酸
17	丙氨酸	77 291 552.73	27 156 009.78	26 308 877.51	178 094 109.9	89 418 151.94	117 816 284.6	1.10	0.32	-1.70	down	有机酸
18	柠檬酸	13 967 471 753	11 496 153 386	14 882 614 668	21 133 134 627	23 204 906 863	23 031 034 027	1.10	4.08	1.86	up	有机酸
19	庚二酸	56 841 299.6	35 853 009.23	76 585 055.13	41 751 309.36	41 355 310.75	44 336 340.71	1.70	14.27	3.83	up	有机酸
20	酮异戊酸	649 224 543.8	968 430 645.9	1 278 262 404	61 334 445.87	55 111 712.66	46 130 912.99	1.73	18.62	4.11	up	有机酸
21	组氨酸	492 418 615.8	53 554 510.45	72 743 298.591	600 176 966	651 220 925.3	953 740 063.7	1.47	0.16	-3.01	down	有机酸
22	2-氧丁酸	3 092 298 384	4 304 481 340	3 680 985 507	358 892 494.6	359 061 174.1	316 611 268.5	1.59	10.74	3.41	up	有机酸
23	甘油酸	147 894 357.6	170 602 602.7	150 078 660.8	39 274 112.01	27 878 835.26	31 143 593.27	1.29	4.90	2.27	up	有机酸
24	马来酸	111 586 405.5	190 608 306.2	166 101 201.5	5 218 111.68	7 029 206.253	7 712 627.707	1.86	23.35	4.54	up	有机酸
25	N-甲基丝氨酸	101 762 159.4	35 412 554.18	35 833 011.84	272 136 214.6	197 231 674.6	289 718 513.5	1.27	0.23	-2.30	down	有机酸
26	烟酸	139 295 085.3	189 125 945.8	166 195 737.3	41 187 189.48	44 335 990.33	49 866 281.74	1.13	3.66	1.86	up	有机酸
27	甲基琥珀酸	787 827 150.8	1 726 223 643	1 662 979 355	122 831 966.2	114 164 587.1	108 505 014.5	1.61	12.29	3.51	up	有机酸
28	L-谷氨酸	116 875 938.3	86 284 742.92	90 626 249.14	511 368 462.6	248 943 864.4	262 295 472.8	1.00	0.31	-1.73	down	有机酸
29	N-异戊酰基甘氨酸	91 126 773.98	144 003 304.1	83 686 132.95	20 944 593.53	34 826 399.82	40 413 716.05	1.12	3.52	1.74	up	有机酸
30	L-苯丙氨酸	1 225 855 729	1 342 011 637	951 061 162.7	378 369 297.9	605 149 259.5	382 820 854.2	1.01	2.65	1.39	up	有机酸
31	4-吡哆醇酸	70 901 484.76	89 479 618.96	73 129 736.4	29 530 090.89	24 996 375.82	27 679 935.22	1.05	2.87	1.50	up	有机酸
32	棕榈酸	192 100 079.8	483 212 943.3	342 023 074.4	81 610 365.77	85 483 558.96	91 733 211.19	1.16	3.91	1.88	up	有机酸
33	16-羟基十六烷酸	277 057 666.7	475 221 561.7	310 132 278.7	42 798 224	13 114 889.98	39 678 964.54	1.63	16.84	3.61	up	有机酸
34	3-O-阿魏酰奎宁酸	34 010 808.1	61 916 314.78	36 645 404.1	85 989 904.86	206 429 661.9	113 639 633.5	1.06	0.34	-1.57	down	有机酸

表 3 浸出物、黄酮、总多酚、绿原酸、芦丁含量测定结果 (n=3,  $\bar{x} \pm s$ )

编号	浸出物含量/ (%)	总黄酮含量/ (mg/g)	总多酚含量/ (mg/g)	绿原酸含量/ (mg/g)	芦丁含量/ (mg/g)
A001	52.20 ± 0.01 <sup>a</sup>	47.87 ± 0.50 <sup>a</sup>	101.00 ± 2.29 <sup>a</sup>	1.26 ± 0.01 <sup>d</sup>	2.75 ± 0.03 <sup>c</sup>
A002	42.88 ± 0.00 <sup>d</sup>	31.13 ± 0.58 <sup>c</sup>	83.50 ± 1.73 <sup>b</sup>	2.32 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.96 ± 0.01 <sup>f</sup>
B001	45.33 ± 0.01 <sup>c</sup>	36.93 ± 0.12 <sup>c</sup>	74.50 ± 0.87 <sup>c</sup>	1.22 ± 0.01 <sup>c</sup>	2.85 ± 0.02 <sup>a</sup>
B002	34.13 ± 0.01 <sup>f</sup>	33.00 ± 0.2 <sup>d</sup>	71.00 ± 1.73 <sup>d</sup>	2.98 ± 0.02 <sup>a</sup>	1.89 ± 0.01 <sup>c</sup>
C001	47.76 ± 0.00 <sup>b</sup>	44.40 ± 0.92 <sup>b</sup>	73.00 ± 1.73 <sup>cd</sup>	0.94 ± 0.03 <sup>f</sup>	2.27 ± 0.02 <sup>d</sup>
C002	36.16 ± 0.01 <sup>e</sup>	30.20 ± 0.40 <sup>f</sup>	62.50 ± 0.87 <sup>c</sup>	2.81 ± 0.01 <sup>b</sup>	2.79 ± 0.01 <sup>b</sup>

注:表中数据为平均值 ± 标准差;不同小写字母表示差异显著统计学意义 (P < 0.05)。

总黄酮、总多酚含量与抗氧化能力正相关,提示桑椹总黄酮、总多酚含量越高,羟自由基清除能力越强<sup>[30]</sup>。成熟桑椹差异代谢物槲皮素、白杨素及主要成分芦丁、总黄酮的含量均未成

表 4 药理活性研究结果 (n=3,  $\bar{x} \pm s$ )

编号	FeSO4 当量/ (mg/g)	DPPH 法清 除率/(%)	ABTS 法清 除率/(%)	α-葡萄糖苷 酶抑制率/(%)
A001	246.81 ± 4.72 <sup>a</sup>	98.34 ± 0.01 <sup>a</sup>	98.61 ± 0.01 <sup>a</sup>	95.85 ± 0.01 <sup>a</sup>
A002	55.37 ± 1.11 <sup>d</sup>	95.83 ± 0.00 <sup>bcd</sup>	97.92 ± 0.00 <sup>ab</sup>	97.77 ± 0.02 <sup>a</sup>
B001	176.62 ± 1.83 <sup>b</sup>	96.99 ± 0.03 <sup>abc</sup>	96.34 ± 0.00 <sup>cd</sup>	91.40 ± 0.02 <sup>b</sup>
B002	28.72 ± 0.37 <sup>f</sup>	94.70 ± 0.00 <sup>d</sup>	95.46 ± 0.01 <sup>d</sup>	97.77 ± 0.01 <sup>a</sup>
C001	139.49 ± 3.88 <sup>c</sup>	97.24 ± 0.00 <sup>ab</sup>	98.91 ± 0.00 <sup>a</sup>	85.53 ± 0.02 <sup>b</sup>
C002	40.33 ± 0.84 <sup>e</sup>	94.95 ± 0.00 <sup>cd</sup>	96.89 ± 0.00 <sup>bc</sup>	95.34 ± 0.02 <sup>a</sup>

注:表中数据为平均值 ± 标准差;不同小写字母表示差异显著统计学意义 (P < 0.05)。

熟桑椹含量高,成熟桑椹抗氧化活性也比未成熟桑椹更强。鸢尾素<sup>[31]</sup>、表儿茶素<sup>[32]</sup>、绿原酸<sup>[33]</sup>均具有较好的降血糖活性。

成熟桑椹差异代谢物鸢尾素、表儿茶素及主要成分绿原酸的含量均较未成熟桑椹有所下调,即鸢尾素、表儿茶素、绿原酸含量在未成熟桑椹中含量更高,未成熟桑椹降血糖活性比成熟桑椹更强。不同成熟度桑椹药材中差异代谢物及主要活性成分含量的差异对其抗氧化、降血糖活性有较大影响。

《中华人民共和国药典》2023年版收录桑椹在4~6月果实变红时采收。本研究结果表明桑椹成熟期的代谢化合物及其含量与未成熟的样品均存在明显差异,且成熟期样品浸出物、总黄酮、总酚酸、芦丁含量均高于未成熟期,成熟期的抗氧化活性均强于未成熟期;未成熟期桑椹样品绿原酸的含量高于成熟期,对 $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制作用也强于成熟期。

综上所述,随着桑椹成熟程度的变化,果穗逐渐由红色转变为黑紫色,桑椹药材的代谢成分及药理活性也随之发生变化。建议根据不同的药效目的选择适宜的采收时间,基于抗氧化作用,在桑椹果实变为暗紫色(成熟)时采收更佳;基于降血糖作用,在桑椹果实变红(未成熟)时采收更佳。

### 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2025:321.
- [2] 韦丽文. 不同成熟度桑椹多酚绿原酸含量测定及抗氧化活性研究[J]. 中国现代中药, 2019, 21(7): 946-950.
- [3] 汪东辉, 蒋素文, 胡爱荣, 等. 桑葚改善大鼠非酒精性脂肪性肝病的氧化应激损伤[J]. 中国临床药理学与治疗学, 2023, 28(6): 609-616.
- [4] TK ABOUZED, KM SADEK, EW GHAZY, et al. Black mulberry fruit extract alleviates streptozotocin-induced diabetic nephropathy in rats: targeting TNF- $\alpha$  inflammatory pathway[J]. The Journal of pharmacy and pharmacology, 2020, 72(11): 1615-1628.
- [5] WANI M Y, GANIE N A, WANI D M, et al. The phenolic components extracted from mulberry fruits as bioactive compounds against cancer: A review[J]. Phytother Res, 2023, 37(3): 1136-1152.
- [6] KIM H B, GO E J, RYU B R, et al. Anti-obesity effect of mulberry anthocyanins in C57BL/6J mice [J]. Korean J Medicinal Crop Sci, 2021, 29(5): 317-327.
- [7] YU J S, LIM S H, LEE S R, et al. Antioxidant and anti-inflammatory effects of white mulberry (*Morus alba* L.) fruits on lipopolysaccharide stimulated RAW 264. 7 macrophages[J]. Molecules, 2021, 26(4): 920.
- [8] 乔靖怡, 李汉伟, 陈金香, 等. 桑椹抗肝纤维化作用的网络药理学分析和实验验证[J]. 中国新药与临床杂志, 2024, 43(1): 62-69.
- [9] 韩非若, 李婷, 阿力亚·麦麦提敏, 等. 桑椹化学成分与药理作用研究进展[J]. 中草药, 2024, 55(15): 5274-5285.
- [10] 孙菲阳, 郭晓瑞, 宋莹, 等. 刺五加果实发育过程的代谢差异[J]. 中国实验方剂学杂志, 2022, 28(21): 163-170.
- [11] 席彩彩, 谷巍, 周晨, 等. 基于GC-TOF/MS的卷柏不同生长阶段代谢组学研究[J]. 中成药, 2021, 43(12): 3542-3547.
- [12] 李勋兰, 魏召新, 彭芳芳, 等. 35份桑资源果实品质分析与综合评价[J]. 果树学报, 2022, 39(3): 332-342.
- [13] 张芳, 王晓红, 罗泽虎, 等. 贵州省野生桑果实品质指标的主成分和聚类分析[J]. 果树学报, 2022, 39(4): 593-601.
- [14] 吴剑丽, 覃慧玲, 孙莉莉, 等. 不同种质桑椹农艺性状及品质分析[J]. 南方农业学报, 2023, 54(11): 3328-3339.
- [15] 冀冰聪, 李振港, 黄雅晨, 等. 基于LC-MS技术的不同品种桑椹代谢组比较分析[J]. 蚕业科学, 2022, 48(3): 189-197.
- [16] 陈佳俊, 周玉枝, 秦雪梅. 代谢组学技术在生物医药领域研究中的创新与应用[J]. 药学学报, 2023, 58(8): 2271-2282.
- [17] 史锐, 刘苗苗, 丛龙娇, 等. 基于HPLC指纹图谱评价同属不同种桑叶的药材质量[J]. 中华中医药学刊, 2022, 40(7): 207-212, 280-281.
- [18] 王宝顺, 王瀚, 曲雪洁, 等. 基于代谢组学与中药系统药理学数据库分析平台的南北柴胡活性成分及差异代谢物分析[J]. 中华中医药学刊, 2024, 42(12): 150-153, 309-311.
- [19] 宋来辉, 张睿, 许天阳, 等. 不同干燥方法和干燥温度对人参饮片化学成分含量及抗氧化活性影响[J]. 时珍国医国药, 2023, 34(10): 2412-2418.
- [20] 蔡毅, 孙振华, 马雯芳, 等. 不同产地桑椹HPLC指纹图谱结合化学模式识别研究[J]. 中药材, 2019, 42(7): 1597-1600.
- [21] 刘静, 明惠仪, 麻秀萍, 等. 地稔中6种成分含量测定及其与抗氧化活性的相关性分析[J]. 中国药房, 2022, 33(16): 1962-1967.
- [22] 何江, 尚芳红, 李隆云, 等. 佛手指纹图谱的建立及抗氧化谱效关系研究[J]. 中草药, 2023, 54(23): 7841-7852.
- [23] 段丽颖, 任欠欠, 杜义龙, 等. 山楂叶质量评价研究[J]. 中成药, 2023, 45(2): 393-398.
- [24] LI X, HUA Y, YANG C, et al. Polysaccharides extracted from mulberry fruits (*Morus nigra* L.): antioxidant effect of ameliorating H2O2-induced liver injury in HepG2 cells[J]. BMC Complement Med Ther, 2023, 23(1): 112.
- [25] YAO Y, CHEN Y, CHEN H, et al. Black mulberry extract inhibits hepatic adipogenesis through AMPK/mTOR signaling pathway in T2DM mice[J]. J Ethnopharmacol, 2024, 319(Pt2): 117216.
- [26] MAIRUAE N, PALACHAI N, NOISA P. The neuroprotective effects of the combined extract of mulberry fruit and mulberry leaf against hydrogen peroxide-induced cytotoxicity in SH-SY5Y Cells[J]. BMC Complement Med Ther, 2023, 23(1): 117.
- [27] HAO J, GAO Y, XUE J, et al. Phytochemicals, pharmacological effects and molecular mechanisms of mulberry [J]. Foods, 2022, 11(8): 1170.
- [28] 李珂, 刘金海, 翟广玉. 槲皮素衍生物及其生物活性研究进展[J]. 中国药理学杂志, 2024, 59(15): 1366-1374.
- [29] 蔡苏娜, 李强, 周慧, 等. 白杨素通过抑制PI3K/AKT/mTOR信号通路发挥抗炎和抗氧化作用: 基于蛋白质芯片方法[J]. 南方医科大学学报, 2021, 41(10): 1554-1561.
- [30] 吐尔逊阿依·达吾提, 李悦, 刘梦文, 等. 新疆不同产地药桑葚总黄酮含量及其抗氧化活性[J]. 卫生研究, 2024, 53(3): 465-471.
- [31] 黄静, 张驰, 范忠才. 鸢尾素通过PI3K-AKT-mTOR信号通路减轻糖尿病心肌病小鼠的心肌损伤[J]. 中国病理生理杂志, 2022, 38(4): 599-607.
- [32] 逯红林, 赵亚芸, 沈海涛, 等. UPLC-MS/MS法同时测定天山茶藨茎14个酚类成分及其降血糖活性[J]. 药物分析杂志, 2021, 41(10): 1697-1706.
- [33] 王庆华, 杜婷婷, 张智慧, 等. 绿原酸的药理作用及机制研究进展[J]. 药学学报, 2020, 55(10): 2273-2280.

# 基于 UPLC - Q - Exactive Orbitrap MS 技术不同成熟度桑椹品质分析

(正文见 200 - 205 页)

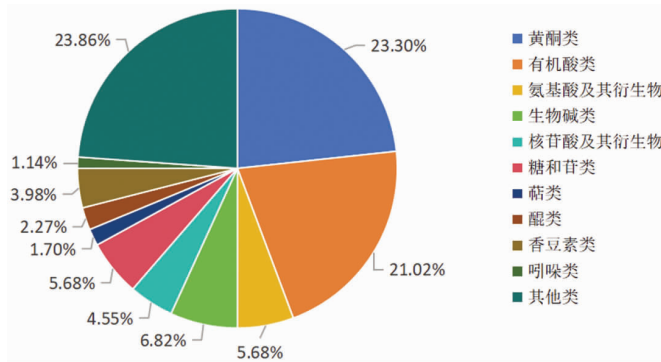


图 1 不同成熟度桑椹中差异代谢物种类及占比

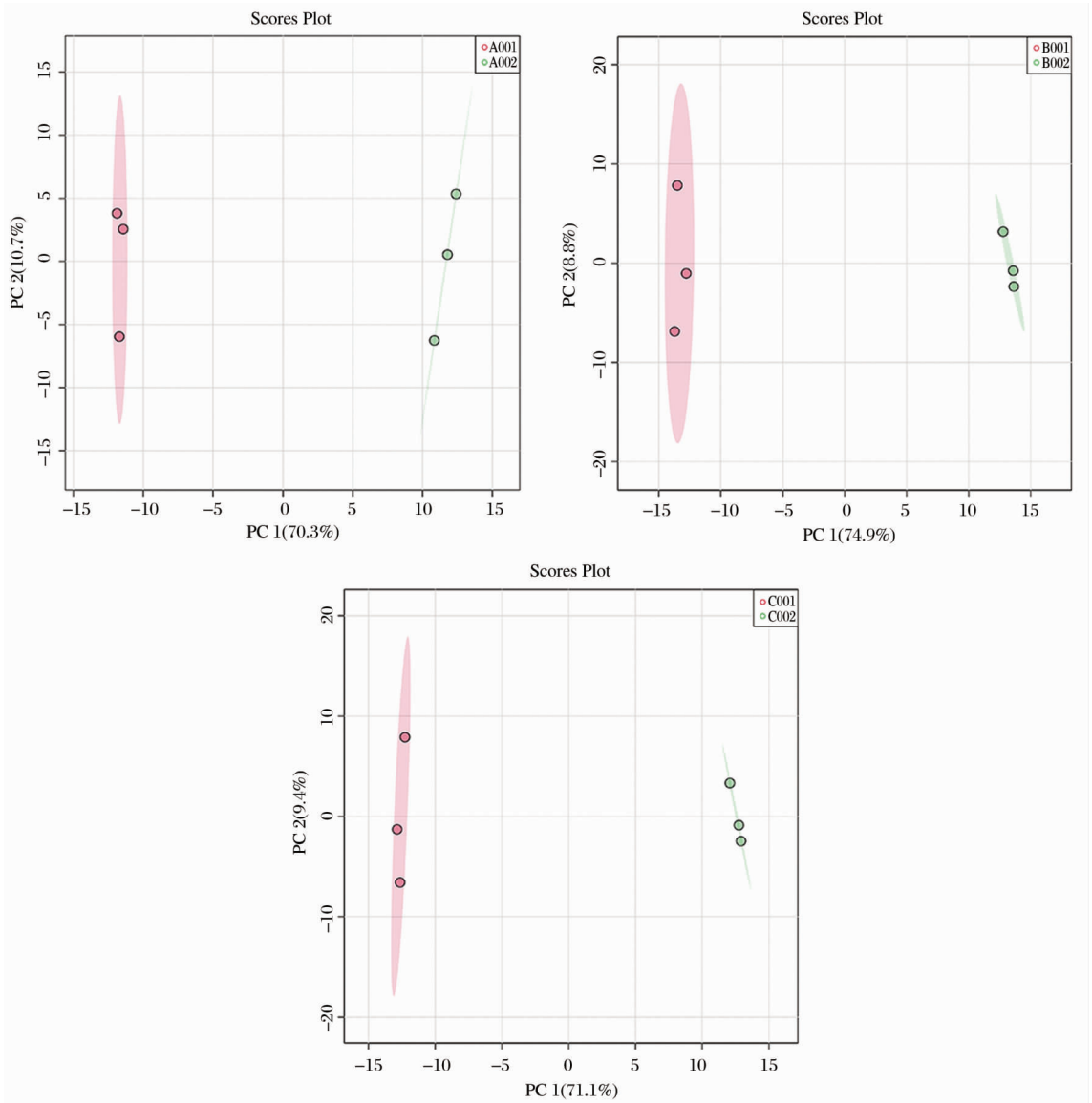


图 2 不同成熟度桑椹 PCA 图

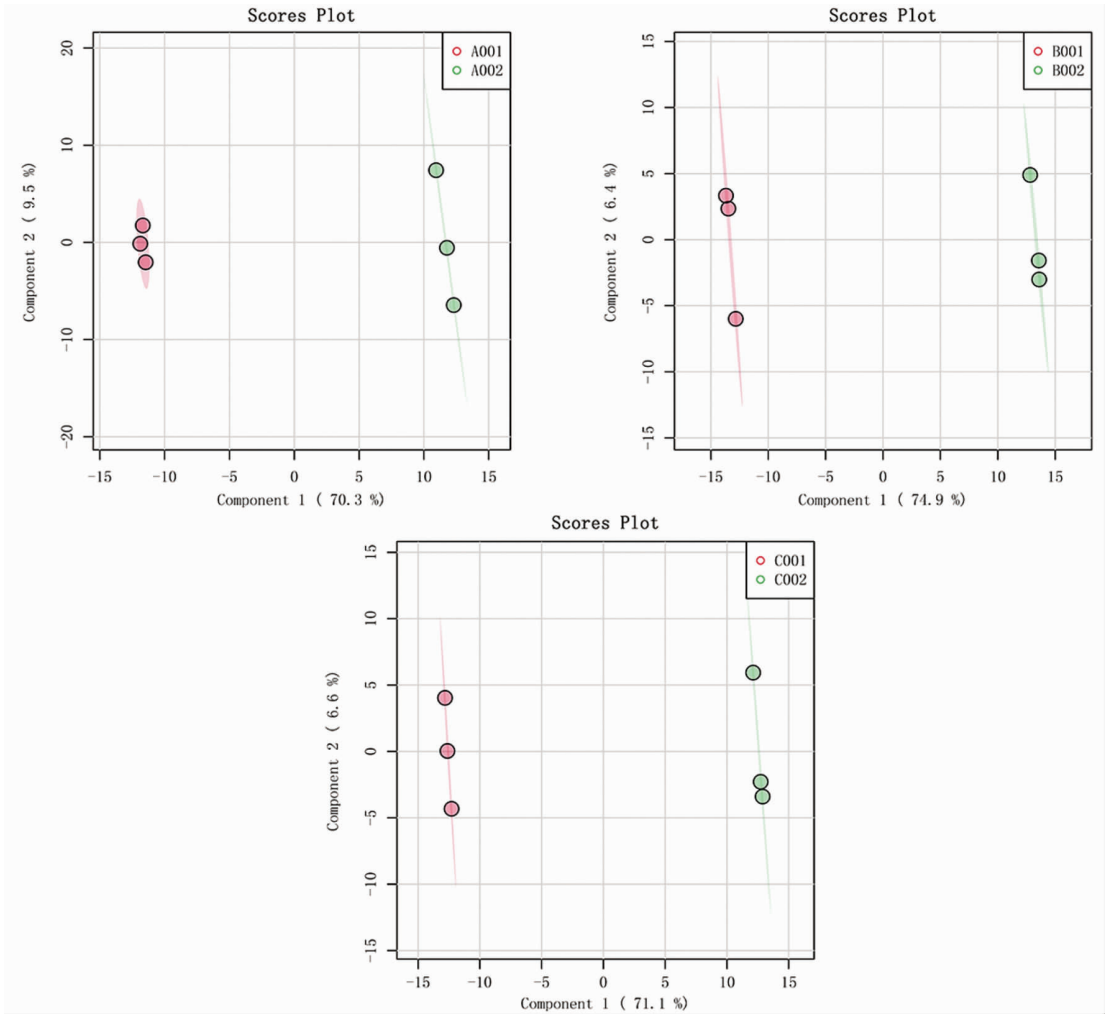


图3 不同成熟度桑椹 PLS-DA 图

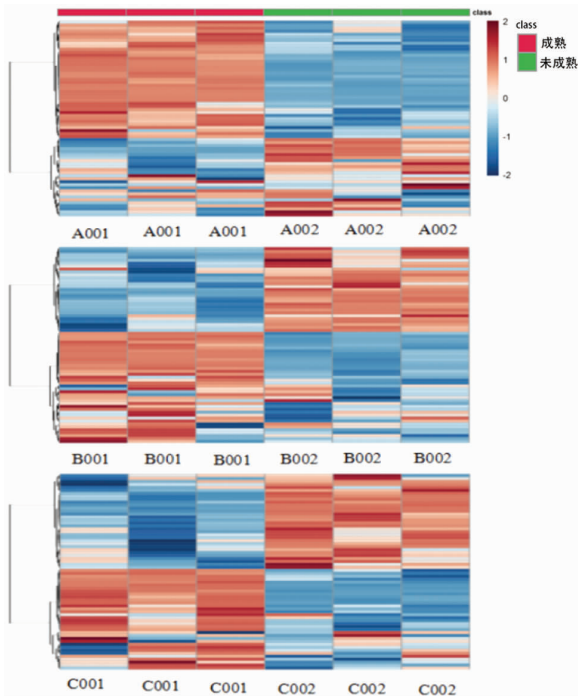


图4 不同成熟度桑椹黄酮类代谢物聚类分析图

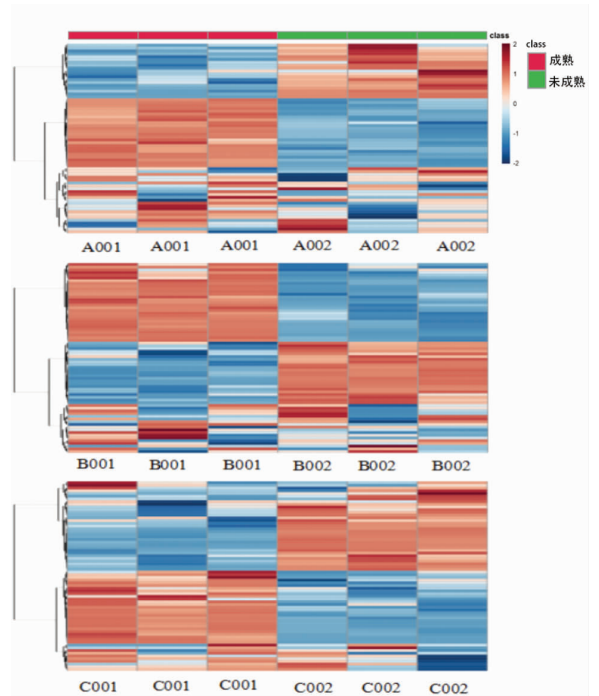


图5 不同成熟度桑椹有机酸类代谢物聚类分析图