

解吸电喷雾电离质谱成像技术分析 不同果色人参差异成分

韩路生 王昱丹 李根悦 杨凯丽 王恩鹏

(长春中医药大学吉林省人参科学研究院, 吉林 长春 130117)

摘要: [目的] 利用质谱成像技术从成分组织分布角度探究红果人参和黄果人参的差异。[方法] 采用解吸电喷雾电离质谱成像 (DESI-MSI) 技术对 2 种果色的鲜人参组织中的皂苷类成分进行可视化表征, 并测定样品中的总皂苷、总黄酮和总多糖含量。[结果] 在质谱误差 < 15 mg/kg 的条件下, 共鉴定出丙二酰基类人参皂苷如 mRb1 等 14 种皂苷类成分, 发现相同果色人参不同组织中皂苷的分布呈现显著差异, 形成层以 Ginsenoside Rh4 为主, 皮层以 mRb2/mRc 为主, 韧皮部以 mRb1 为主, 木质部以 Ginsenoside Ro 为主。红果人参 mRb1、mRb2/mRc、mRg1/mRf 等皂苷成分的含量较高, 而黄果人参 mRe 和 Ginsenoside Ro 的含量较高。此外, 红果人参的总多糖和总黄酮含量明显高于黄果人参, 黄果人参的总皂苷含量则高于红果人参。[结论] 红果人参参与黄果人参在皂苷类成分及其他化学成分含量上差异显著。

关键词: 红果; 黄果; 人参; 皂苷; 质谱成像; 成分差异

Analysis of composition variation in ginseng with different fruit colors using desorption electrospray ionization mass spectrometry imaging technology

HAN Lusheng WANG Yudan LI Genyue YANG Kaili WANG Enpeng

(Jilin Ginseng Academy, Changchun University of Chinese Medicine, Changchun, Jilin 130117, China)

Abstract: [Objective] To investigate the differences between red-fruit and yellow-fruit ginseng from the perspective of compositional tissue distribution using mass spectrometry imaging technology. [Methods] Desorption electrospray ionization mass spectrometry imaging (DESI-MSI) is employed to visually characterize saponin components in fresh ginseng tissues with two distinct fruit colors. Additionally, the total saponin, total flavonoid, and total polysaccharide content in the samples are quantitatively determined. [Results] Under the condition of mass spectral errors below 15 mg/kg, a total of 14 saponin components, including malonylated ginsenosides such as mRb1, are identified. Significant spatial distribution differences in saponins are observed across tissues within the same fruit color. Specifically, the cambium predominantly contains Ginsenoside Rh4, the cortex is dominated by mRb2/mRc, the phloem primarily contains mRb1, and the xylem is characterized by Ginsenoside Ro. Comparative analysis reveals that red-fruit ginseng exhibits higher content of mRb1, mRb2/mRc, and mRg1/mRf, whereas yellow-fruit ginseng shows greater abundance in mRe and Ginsenoside Ro. Furthermore, the total polysaccharide and flavonoid content are significantly elevated in red-fruit ginseng, while yellow-fruit ginseng demonstrates higher total saponin content. [Conclusion] This study systematically elucidates the distinct differences in the content of saponins and other chemical components between red-fruit and yellow-fruit ginseng.

Keywords: red-fruit; yellow-fruit; ginseng; saponin; mass spectrometry imaging; compositional difference

基金项目: 国家自然科学基金项目 (编号: 82073969); 长春市科技局项目 (编号: 21ZGY10); 吉林省科技发展计划项目 (编号: 20210401108YY, 20220401104YY)

通信作者: 王恩鹏 (1983—), 男, 长春中医药大学研究员, 博士。E-mail: wangep@ccucm.edu.cn

收稿日期: 2024-11-28 **改回日期:** 2025-12-22

引用格式: 韩路生, 王昱丹, 李根悦, 等. 解吸电喷雾电离质谱成像技术分析不同果色人参差异成分[J]. 食品与机械, 2026, 42(4): 18-25.

Citation: HAN Lusheng, WANG Yudan, LI Genyue, et al. Analysis of composition variation in ginseng with different fruit colors using desorption electrospray ionization mass spectrometry imaging technology[J]. Food & Machinery, 2026, 42(4): 18-25.

人参是五加科植物人参(*Panax ginseng* C.A. Mey.)的干燥根及根茎,具有大补元气、补脾益肺、生津止渴、安神益智的功效^[1]。主要成分包括皂苷类^[2]、多糖类^[3]、挥发油^[4]、氨基酸^[5]等,其中人参皂苷和多糖类含量较高。现代药理学研究表明,人参具有抗氧化^[6]、抗癌^[7]、抗疲劳^[8]、免疫调节^[9]等多种药理活性。人参的品质对于其药效和安全性至关重要^[10]。优质人参含有更高的有效成分,这些成分直接影响其药理作用。重视人参的品质是保证其药用价值和健康效益的关键。目前,用于人参的常规检测仪器主要有高效液相色谱法、高效液相色谱—质谱联用等,虽然这些分析方法在灵敏度上占有优势,被广泛使用,但往往需要复杂的样品前处理工作、分析时间长,难以实现对人参的实时、快速评定。

质谱成像(mass spectrometry imaging, MSI)技术是一种基于质谱分析的多点检测和多维数据获取技术,能够实现多分子水平、多分子种类的高灵敏度检测,并显示其空间分布^[11]。这种分子成像技术不需要基质涂抹的常压原位电离质谱分析技术,通过特定成像软件进行质谱数据分析,可以清晰直观地反映出待测分子在天然药物中的组织分布。质谱成像技术操作简便,保证了被分析物的原位空间性和准确性,已被广泛应用于医药^[12]、食品^[13]和生物学^[14]等领域。

研究拟采用具有实时、原位、高通量特点的解吸电喷雾电离质谱成像(desorption electrospray ionization mass spectrometry imaging, DESI-MSI)技术对红果人参(red-fruit ginseng, RG)与黄果人参(yellow-fruit ginseng, YG)中的皂苷类成分进行快速定性分析和空间分布研究,并测定红果人参与黄果人参中总皂苷、总多糖等活性成分含量,旨在阐明红果人参与黄果人参中化学成分的差异性,为其品质评价建立科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

人参样品:经长春中医药大学人参科学研究院陈长宝研究员鉴定为人参根部,产地吉林长春;

质谱成像系统:SYNAPT G2 XS QTOF DESI型,美国Waters公司;

紫外可见分光光度计:UV-3100型,上海美谱达仪器有限公司;

冰冻切片机:Leica CM3050型,德国Leica公司;

OCT(optimum cutting temperature)包埋剂:德国Leica公司;

葡萄糖、芦丁、人参皂苷Re:98%,上海源叶生物科技有限公司;

甲醇:色谱纯,美国Sigma-Aldrich公司;

甲酸铵:色谱纯,美国Thermo Fisher Scientific公司;

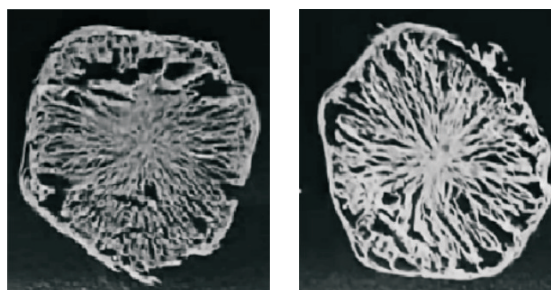
亮氨酸脑啡肽:美国Waters公司;

甲醇、苯酚、浓硫酸、香草醛等:分析纯,成都科隆化学用品有限公司;

纯净水:杭州娃哈哈集团有限公司。

1.2 方法

1.2.1 样品制备 取红黄果人参中药材,用娃哈哈水清洗人参表面,从中部切取1 cm左右的小段,−20℃冷冻保存。用少量OCT包埋剂小心固定于载物台(避免污染),采用冰冻切片机制备冰冻切片(见图1)。切片条件:箱体温度−20℃,刀台温度−18℃,切片厚度100 μm。不同果色人参样品制备3个切片用于负离子模式扫描。



(a) 红果人参

(b) 黄果人参

图1 红黄果人参切片

Figure 1 Slices of red-fruit ginseng and yellow-fruit ginseng

1.2.2 成像条件 利用质谱成像系统采集不同果色人参切面的质谱信息。负离子模式扫描,扫描范围 m/z 100~1 500,离子源温度150℃,毛细管电压4.0 kV,喷雾溶剂甲醇—水($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=1:1$),喷雾器(氮气)压力0.45 MPa,流量4 μL/min,喷雾器入射角55°,收集角10°,空间分辨率80 μm,扫描速率400 μm/s。检测中以0.2 mg/L的亮氨酸脑啡肽(L-leucine, LE)甲醇溶液随行校正质量轴。

1.2.3 总黄酮含量测定 精密称定5 mg芦丁标准品,置于25 mL容量瓶中,用70%甲醇定容,制成标准品母液。精密移取芦丁标准品母液0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mL分别置于25 mL容量瓶中,加5%亚硝酸钠溶液1 mL,摇匀,放置6 min,加10%硝酸铝溶液1 mL,摇匀,放置6 min,加5%氢氧化钠溶液10 mL,用水定容,摇匀,放置15 min。用紫外可见分光光度计于510 nm处测定其吸光度,以吸光度值 A 为纵坐标,芦丁质量浓度 C (mg/mL)为横坐标,制作标准曲线图。精密量取红黄果人参提取物1 mL,按上述方法处理,进行3次重复,计算出红黄色人参中总黄酮含量。

1.2.4 总多糖含量测定 制备质量浓度为0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 mg/mL的葡萄糖标准溶液。分别取1 mL标准液置于试管中,依次向试管加入1 mL 5%苯酚溶液和5 mL浓硫酸,沸水煮20 min后,置于冷浴5 min。测定490 nm处吸光度,并绘制标准曲线。精密量取红黄果人参提取

物 1 mL,按上述方法处理,进行 3 次重复,计算出红黄色人参中总多糖含量。

1.2.5 总皂苷含量测定 标准储备液:将适量人参皂苷 Re 标准品在水中稀释,制备 1 mg/mL 的最终标准品,再以此为母液稀释得到 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 mg/mL 的梯度质量浓度标准溶液。分别精密量取上述各浓度标准溶液 1 mL,置于具塞试管中,水浴蒸干(水浴温度不超过 90 °C)。依次加入 1 mL 的 10% 香草醛乙醇试剂液、10 mL 硫酸溶液,水浴搅拌 10 min,冷却后用酶标仪在 542 nm 下测量吸光度,并绘制标准曲线。红黄果人参样品同上述操作,进行 3 次重复,将得到的吸光值作为 Y 值代入标准曲线,计算 X 值,即人参总皂苷含量。

1.3 数据处理

DESI-MSI 数据采用 HDI imaging 软件处理,进行质量数校正和归一化处理。将处理后的数据导入 SIMCA-P15.0 软件进行主成分分析(PCA)及正交偏最小二乘判别法分析(OPLS-DA)。通过查找自建数据库、文献及网络数据库^[15](Saponins Mass Spectrometry Database, <https://www.massbank.jp/>)比对获得有关成分化学名及分子式,

运用 Mass Lynx V4. 2(美国 Waters 公司)计算相对质量及质谱所得的离子碎片相对质量与计算得出的相对质量偏差进行鉴定。使用 SPSS 26.0 软件进行统计分析,采用 t 检验对两组数据进行分析,当 $P < 0.05$ 表示组间差异具有显著性。采用 Graphpad Prism 9.0 以及 Origin 2021b 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 红果人参和黄果人参成分分析

通过 Mass Lynx v4.1 软件采集红黄果人参的质谱图信息,利用 HDI imaging 软件获得两组样本负离子模式下的质谱图,如图 2 所示。由图 2 可知,红果人参和黄果人参的质谱图有明显差异,红果人参的图谱显示出更多的峰,表明其化学成分更加多样化。黄果人参的图谱则显示出较少但更高的主要峰,表明其某些化合物的含量较高。

如图 3 所示,利用 SIMCA-P15.0 软件对样品负离子模式下的数据进行 PCA 和 OPLS-DA 建模分析。在 PCA 模式下,前 2 个主成分对变量的解释率可达 96.85%,其中,第一主成分对变量信息的解释率高达 93.5%,第二主成分

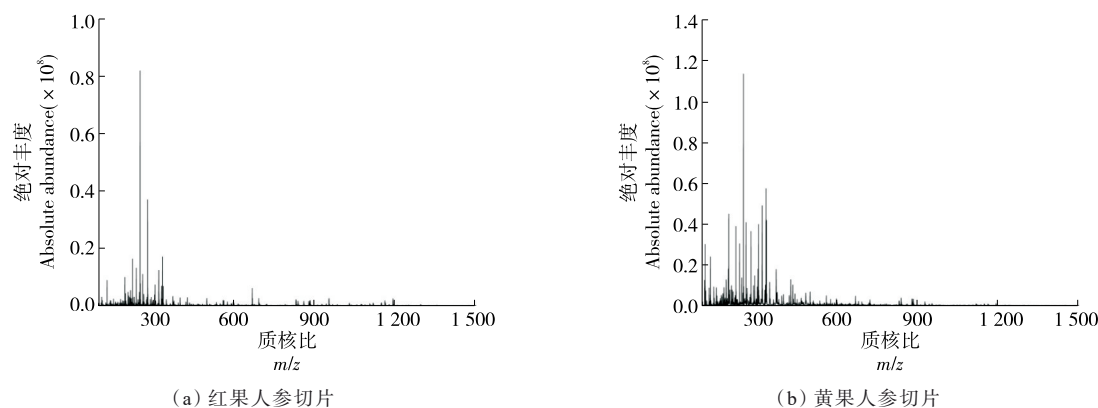
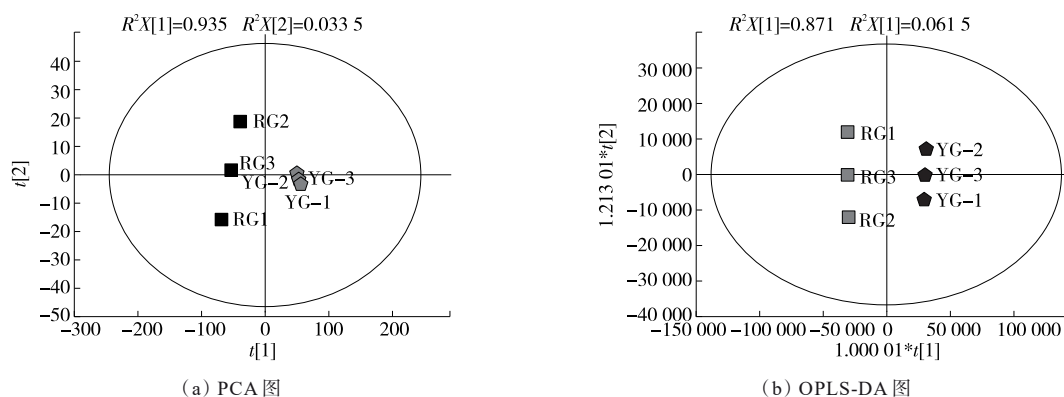


图 2 红果人参与黄果人参切片的质谱图

Figure 2 Mass spectra of red-fruit ginseng and yellow-fruit ginseng



RG. 红果人参 YG. 黄果人参

图 3 红果人参与黄果人参的 PCA 图及 OPLS-DA 图

Figure 3 PCA and OPLS-DA analysis of red-fruit ginseng and yellow-fruit ginseng

的解释率为 3.35%。可以发现不同果色人参之间存在着较为明显的分离现象,这一现象证明了不同果色人参在其化学成分构成上有着较大的区别。在 OPLS-DA 模式下,不同果色的人参清晰地划分成 2 个类别,并且该结果与 PCA 所得到的结果极为相似,进一步确凿地验证了不同果色人参具有明显的差异性。

2.2 红果人参和黄果人参皂苷类成分鉴定及其在人参组织中的分布

人参根茎组织横切面由外向内分为 5 个部位,包括皮部、韧皮部、形成层、木质部、髓部,如图 4 所示。

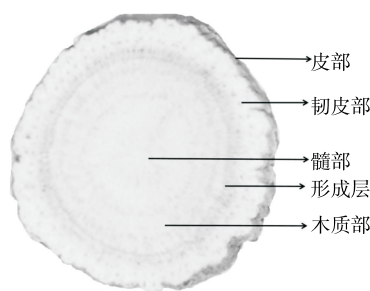


图 4 人参根组织横切面示意图

Figure 4 Schematic diagram of cross-section of ginseng rhizome tissue

对人参组织横切面的可视化图像进行分析并归纳,通过文献[16—21]查找及数据库比对,共鉴定出 14 种皂苷类成分(见表 1),分别为 mRb1、mRb2/mRc、Ginsenoside Rs1/Rs2、Ginsenoside Rb1、Ginsenoside Rb2/Rc、mRe、Ginsenoside Ro、Ginsenoside B2/Rd、mRg1/mRf、AcO-ginsenoside Rg、16-O-acetyl (20S)-ginsenoside Rh1、Vina-ginsenoside R12、Ginsenoside Rh4、Ginsenoside Rh3。其中皮部含有 5 种,韧皮部 5 种,形成层 3 种,木质部 1 种,髓部 2 种。

使用 HDI 软件对不同组织中皂苷类化合物的丰度进行了可视化呈现。图 5 展示了 14 种皂苷类化合物在人参切片中不同组织的分布情况,并揭示了各皂苷类化合物在不同组织中的积累差异,具体而言,Vina-ginsenoside R12、Ginsenoside Rh4 和 Ginsenoside Rh3 主要分布在形成层,而 Malonylginsenoside Rb2、Malonylginsenoside Rc、Ginsenoside Rs1、Ginsenoside Rb2/Ginsenoside Rc 以及 Ginsenoside B2/Ginsenoside Rd 则主要分布在皮层。韧皮部是另一些皂苷类化合物富集的区域,包括 Malonylginsenoside Rb1、Ginsenoside Rb1、Malonylginsenoside Rg1/Malonylfloralginsenoside Rf、AcO-ginsenoside Rg1 和 6-O-acetyl (20S)-ginsenoside Rh1 等化合物。此外,Ginsenoside Ro 主要聚集在木质部。

皂苷类化合物的合成是一个复杂的生物合成过程。

人参不同组织中皂苷类化合物的分布差异可能与皂苷合成相关酶在各组织中的表达水平密切相关^[22-23]。例如,皮层中 Malonylginsenoside 的富集与酰基转移酶(GmBAHD)的亚细胞定位密切相关,该酶在皮层薄壁细胞的质膜系统特异性表达,其活性受 pH 梯度调控,这种空间限制性催化导致丙二酰基修饰仅在皮层完成,而木质部因液泡酸性环境抑制酶活性,无法形成酰化皂苷^[24]。除此之外,不同组织中皂苷相关基因的表达差异,也是影响皂苷分布不均的一个重要因素。皂苷类化合物的合成受植物体内多重信号通路和转录因子网络的精密调控,某些转录因子可能在特定组织中激活皂苷合成相关基因的表达^[25-26],从而推动皂苷在这些组织中的积累。这些差异的调控机制涉及植物体内复杂的信号转导过程,包括激素信号、环境应答以及代谢网络的交互作用^[27-28],最终决定了皂苷在不同组织中的分布模式。通过分析皂苷类成分在不同组织中的分布情况,为进一步探讨人参皂苷的生物合成和代谢途径提供了新的研究线索。

2.3 红果人参和黄果人参中皂苷类成分对比

由图 6 可知,红果人参和黄果人参中的皂苷类化合物含量存在显著差异。例如,红果人参中,mRb1、mRb2/mRc、Ginsenoside Rb1、Ginsenoside Re/Ginsenoside Rd、mRg1/mRf、AcO-ginsenoside Rg、16-O-acetyl (20S)-ginsenoside Rh1、Ginsenoside Rh4 和 Ginsenoside Rh3 等皂苷类成分的含量较高,而在黄果人参中,Ginsenoside Rs1/Rs2、Ginsenoside Rb2/Ginsenoside Rc、mRe、Ginsenoside Ro 和 Vina-ginsenoside R12 的含量则相对较高。尤其值得注意的是,mRb1、mRb2/mRc、Ginsenoside Rb1、mRe、Ginsenoside Ro、mRg1/mRf、AcO-ginsenoside Rg1、Ginsenoside Rh4 以及 Ginsenoside Rh3 在红果人参和黄果人参中的含量差异具有显著性,表明不同果色的人参在皂苷类化合物的合成与积累上存在一定的差异性,这种差异可能不仅仅是由于环境因素或品种差异,更有可能由复杂的基因表达与代谢调控机制共同作用的结果^[29]。有研究^[30-31]表明,果色的变化往往伴随着不同的基因表达调控,这种差异不仅影响果实的颜色形成,还可能对整株植物的次生代谢产物的合成产生深远影响。具体来说,果色的差异可能通过调控植物体内的信号传递通路,影响不同组织中次生代谢物的合成,尤其是皂苷类化合物。未来的研究可以通过基因组学和代谢组学的联合分析,进一步揭示影响果色与皂苷合成的关键基因及其调控机制,进而为优化人参的栽培和药用价值提升提供理论依据。

2.4 红果人参和黄果人参中总多糖、总皂苷、总黄酮含量对比

2.4.1 标准曲线的绘制

(1) 总黄酮标准曲线:以芦丁质量浓度(mg/mL)为横

表 1 红果人参与黄果人参皂苷类化学成分鉴定及组织分布

Table 1 Identification and spatial distribution of chemical constituents of ginsenosides in red-fruit ginseng and yellow-fruit ginseng

组织 部位	实测值 (<i>m/z</i>)	理论值 (<i>m/z</i>)	化学式	离子 模式	误差/ (mg·kg ⁻¹)	化合物	参考 文献	碎片离子
皮部	1 163.590 1	1 163.585 5	C ₅₆ H ₉₂ O ₂₅	[M-H] ⁻	5	mRb2/mRc	[16]	1 119.595 7, 1 077.585 1, 1 059.574 5, 945.542 8, 915.532 3, 783.490 0, 753.479 5, 621.437 2, 459.384 4, 375.290 5
	1 119.606 0	1 119.595 7	C ₅₅ H ₉₂ O ₂₃	[M-H] ⁻	10	Ginsenoside Rs1/Rs2	[17]	1 077.585 1, 945.542 8, 915.532 3, 783.490 0, 753.479 5, 621.437 2, 459.384 4, 375.290 5
	1 077.601 0	1 077.585 1	C ₅₃ H ₉₀ O ₂₂	[M-H] ⁻	15	Ginsenoside Rb2 /Rc	[19—20]	945.542 8, 915.532 3, 783.49, 7650 0.479 5, 621.437 2, 459.384 4, 375.290 5
	1 031.549 1	1 031.543 2	C ₅₁ H ₈₄ O ₂₁	[M-H] ⁻	7	mRe	[16]	987.553 4, 945.542 8, 783.490 0, 621.437 2, 459.384 4, 375.290 5
	945.552 0	945.542 8	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₈	[M-H] ⁻	11	Ginsenoside Re/ Rd	[21]	799.484 9, 783.490 0, 765.479 5, 637.432 1, 475.379 3, 391.285 4
韧皮部	1 193.60 8	1 193.596 1	C ₅₇ H ₉₄ O ₂₆	[M-H] ⁻	11	mRb1	[16]	1 149.606 2, 1 107.595 7, 945.542 8, 915.532 3, 783.490 0, 753.479 5, 621.437 2, 459.384 4, 375.290 5
	1 107.598 9	1 107.595 7	C ₅₄ H ₉₂ O ₂₃	[M-H] ⁻	3	Ginsenoside Rb1	[18]	945.542 8, 783.490 0, 621.437 2, 459.384 4, 375.290 5
	885.491 2	885.485 3	C ₄₅ H ₇₄ O ₁₇	[M-H] ⁻	8	mRg1/mRf	[16]	841.495 5, 799.484 9, 781.474 4, 637.432 1, 475.379 3, 391.285 4
	841.501 6	841.495 5	C ₄₄ H ₇₄ O ₁₅	[M-H] ⁻	8	AcO-ginsenoside Rg1	[21]	799.484 9, 653.4270 0, 491.374 2, 415.321 8
	679.447 5	679.442 7	C ₃₈ H ₆₄ O ₁₀	[M-H] ⁻	6	6- <i>O</i> -acetyl (20S) - ginsenoside Rh1	[21]	637.432 1, 475.379 3, 179.056 1, 161.045 5, 149.045 5, 143.035 0, 131.035 0, 125.024 4, 119.035 0, 113.024 4, 101.024 4
形成层	671.437 6	671.437 6	C ₃₆ H ₆₄ O ₁₁	[M-H] ⁻	1	Vinaginsenoside R12	[21]	509.384 8, 179.056 1, 161.045 5, 149.045 5, 143.035 0, 131.035, 125.024 4, 119.035 0, 113.024 4, 101.024 4
	619.420 3	619.421 5	C ₃₆ H ₆₀ O ₈	[M-H] ⁻	0	Ginsenoside Rh4	[21]	457.368 7, 161.045 5, 143.03 5, 131.035 0, 125.024 4, 119.035 0, 113.024 4, 101.024 4
	603.426 6	603.426 6	C ₃₆ H ₆₀ O ₇	[M-H] ⁻	2	Ginsenoside Rh3	[21]	441.373 8, 179.056 1, 161.045 5, 149.045 5, 143.035 0, 131.035 0, 125.024 4, 119.035 0, 113.024 4, 101.024 4
木质部	955.499 7	955.490 8	C ₄₈ H ₇₆ O ₁₉	[M-H] ⁻	10	Ginsenoside Ro	[21]	793.438 0, 731.437 6, 659.416 5, 613.374 6, 587.395 3, 569.384 8, 551.374 2, 523.379 3, 497.363 6, 455.353 1
髓部	1 193.608 0	1 193.596 1	C ₅₇ H ₉₄ O ₂₆	[M-H] ⁻	6	mRb1	[16]	1 149.606 2, 1 107.595 7, 945.542 8, 915.532 3, 783.490 0, 753.479 5, 621.437 2, 459.384 4, 375.290 5
	1 031.549 1	1 031.543 2	C ₅₁ H ₈₄ O ₂₁	[M-H] ⁻	7	mRe	[16]	987.553 4, 945.542 8, 783.490 0, 621.437 2, 459.384 4, 375.290 5

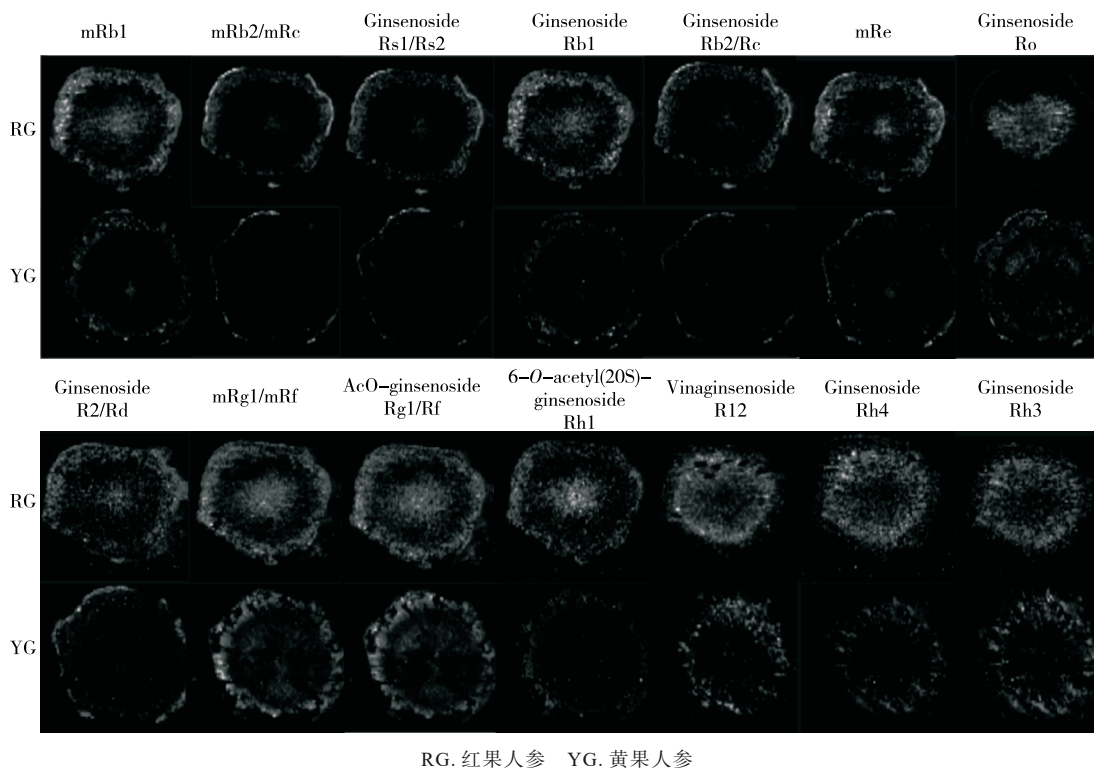


图5 红果人参与黄果人参的14种苷类成分的DESI-MSI图

Figure 5 DESI-MSI plots of 14 glycoside components of red-fruit ginseng and yellow-fruit ginseng

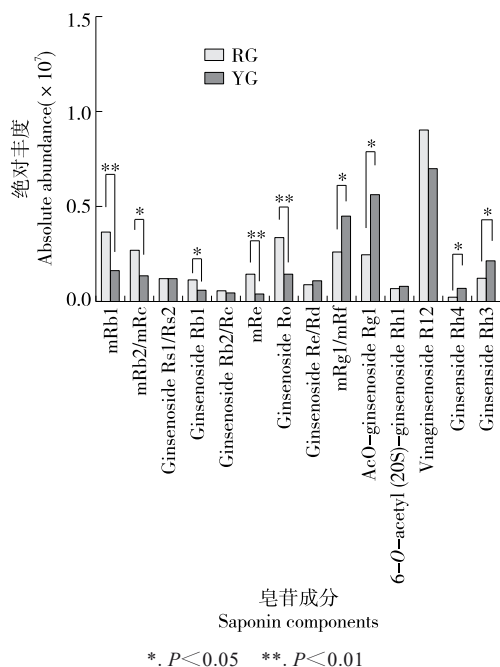


图6 红果人参与黄果人参中14种皂苷类成分对比图

Figure 6 Comparison of 14 saponins in red-fruit ginseng and yellow-fruit ginseng

坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线见图7(a),经拟合得线性方程 $Y=7.121X+0.049$, $R^2=0.9998$ 。

(2) 总皂苷标准曲线:以人参皂苷Re质量浓度(mg/mL)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线见图7(b),经拟合得线性方程 $Y=0.610X+0.025$, $R^2=0.9990$ 。

(3) 总多糖标准曲线:以葡萄糖质量浓度(mg/mL)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线见图7(c),经拟合得线性方程 $Y=1.677X+0.116$, $R^2=0.9981$ 。

2.4.2 总多糖、总皂苷及总黄酮含量测定 如图8所示,红果人参在总多糖含量方面显著高于黄果人参,二者差距较为明显。同时,红果人参的总黄酮含量亦高于黄果人参。然而,在总皂苷含量上,红果人参则低于黄果人参。红黄果人参属于不同的品种类型,其遗传基因的差异可能调控着相关次生代谢产物合成途径中关键酶的表达与活性。例如,在总皂苷合成过程中,某些编码皂苷合成酶的基因在黄果人参中可能具有更高的表达量或活性,从而促使更多的前体物质向皂苷合成方向转化,导致黄果人参总皂苷含量较高^[32-34]。

3 结论

红果人参和黄果人参皂苷在人参组织中的分布和含量上均存在显著差异,红果人参中mRb1、mRb2/mRc、mRg1/mRf等皂苷含量较高,而黄果人参则富含mRe和Ginsenoside Ro。此外,红果人参的总多糖和总黄酮含量显著高于黄果人参,而黄果人参的总皂苷含量更高。前

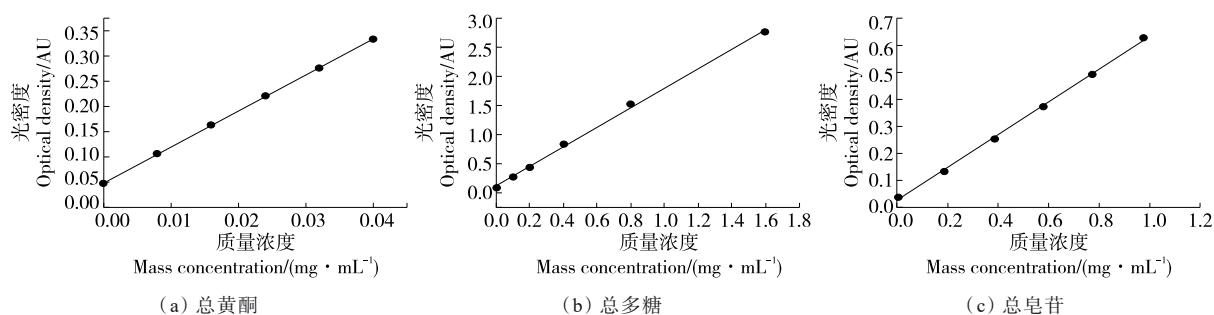


图 7 总黄酮、总皂苷、总多糖的标准曲线图

Figure 7 Standard curves of total flavonoids, total saponins and total polysaccharides

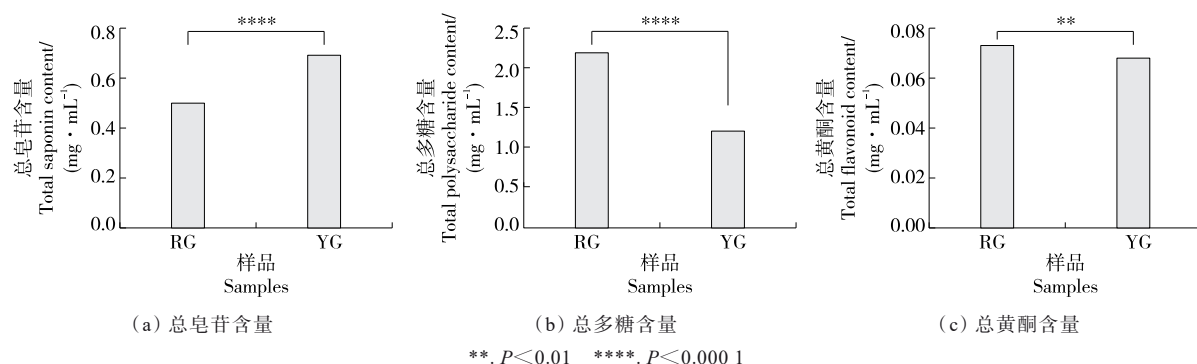


图 8 红果人参与黄果人参与总多糖、总皂苷、总黄酮的含量

Figure 8 Determination of total polysaccharides, total saponins and total flavonoids in red-fruit ginseng and yellow-fruit ginseng

人多聚焦于人参整体化学成分分析,该研究通过质谱成像技术实现了对人参组织中皂苷类成分的可视化表征,补充了不同果色人参在皂苷类成分分布及部分成分含量差异研究。然而,该研究仅聚焦于皂苷类化合物在人参横切面的分布及部分成分含量比较,后续可从分子层面解析化学成分分布与功能作用的关联,如深入研究皂苷合成相关酶的表达差异等,以更全面深入地理解不同果色人参的药用价值与作用原理。

参考文献

- [1] KIEFER D, PANTUSO T. *Panax ginseng*[J]. American Family Physician, 2003, 68(8): 1 539-1 542.
- [2] MANCUSO C, SANTANGELO R. *Panax ginseng* and *Panax quinquefolius*: from pharmacology to toxicology[J]. Food and Chemical Toxicology, 2017, 107: 362-372.
- [3] GUO M K, SHAO S, WANG D D, et al. Recent progress in polysaccharides from *Panax ginseng* C. A. Meyer[J]. Food & Function, 2021, 12(2): 494-518.
- [4] CAO G, LI Q L, WU X, et al. Coupling needle-trap devices with comprehensive two-dimensional gas chromatography with high-resolution time-of-flight mass spectrometry to rapidly reveal the chemical transformation of volatile components from sulfur-fumigated ginseng[J]. Journal of Separation Science, 2015, 38(7): 1 248-1 253.
- [5] LIU H B, LU X Y, HU Y, et al. Chemical constituents of *Panax*

ginseng and *Panax notoginseng* explain why they differ in therapeutic efficacy[J]. Pharmacological Research, 2020, 161: 105263.

- [6] CHEN D Y, LI F J, CHEN P, et al. Research progress on the antioxidant stress injury effect of ginsenosides and its mechanism of action[J]. Chinese Journal of Pharmacology and Toxicology, 2019, 33(10): 830-831.
- [7] 权恺, 刘群, 李萍, 等. 人参皂苷抗癌活性的最新研究进展[J]. 医学研究生学报, 2015, 28(4): 427-431.
- QUAN K, LIU Q, LI P, et al. Advances of ginsenosides in anticancer activities[J]. Journal of Medical Postgraduates, 2015, 28(4): 427-431.
- [8] 郑怡菲, 李涛, 赵余庆. 人参有效成分抗疲劳作用机制的研究进展[J]. 药物评价研究, 2023, 46(11): 2 496-2 504.
- ZHENG Y F, LI T, ZHAO Y Q. Research progress of anti-fatigue mechanism of active components of ginseng[J]. Drug Evaluation Research, 2023, 46(11): 2 496-2 504.
- [9] 张佩佩, 申玉芹, 林泓兵, 等. 人参多糖免疫调节作用研究进展[J]. 新乡医学院学报, 2021, 38(9): 890-892, 896.
- ZHANG P P, SHEN Y Q, LIN H B, et al. Progress of immunomodulatory effects of ginseng polysaccharides[J]. Journal of Xinxiang Medical University, 2021, 38(9): 890-892, 896.
- [10] 董林林, 张照宇, 刘丛盛, 等. 以人参和三七为例浅析品质中药材质量标准现状[J]. 环球中医药, 2022, 15(12): 2 289-2 296.
- DONG L L, ZHANG Z Y, LIU C S, et al. Analysis on the present situation of the qualitative standards of quality Chinese

- medicinal materials as examples of *Panax ginseng* and *Panax notoginseng*[J]. Global Traditional Chinese Medicine, 2022, 15 (12): 2 289-2 296.
- [11] BUCHBERGER A, DELANEY K, JOHNSON J, et al. Mass spectrometry imaging: a review of emerging advancements and future insights[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(1): 240-265.
- [12] KARLSSON O, HANRIEDER J. Imaging mass spectrometry in drug development and toxicology[J]. Archives of Toxicology, 2017, 91(6): 2 283-2 294.
- [13] ZOU Y C, TANG W W, LI B. Mass spectrometry imaging and its potential in food microbiology[J]. International Journal of Food Microbiology, 2022, 371: 109675.
- [14] GUO X, WANG X, TIAN C Y, et al. Development of mass spectrometry imaging techniques and its latest applications[J]. Talanta, 2023, 264: 124721.
- [15] HUANG F Q, DONG X S, YIN X J, et al. A mass spectrometry database for identification of saponins in plants [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1 625: 461296.
- [16] XU X F, XU S Y, ZHANG Y, et al. Chemical comparison of two drying methods of mountain cultivated ginseng by UPLC-QTOF-MS/MS and multivariate statistical analysis[J]. Molecules, 2017, 22(5): 717.
- [17] ZHU H L, LIN H Q, TAN J, et al. UPLC-QTOF/MS-based nontargeted metabolomic analysis of mountain and garden-cultivated ginseng of different ages in northeast China[J]. Molecules, 2018, 24(1): 33.
- [18] ZHOU P, XIE W J, HE S B, et al. Ginsenoside Rb1 as an anti-diabetic agent and its underlying mechanism analysis[J]. Cells, 2019, 8(3): 204.
- [19] MIAO L, YANG Y, LI Z, et al. Ginsenoside Rb2: a review of pharmacokinetics and pharmacological effects[J]. Journal of Ginseng Research, 2022, 46(2): 206-213.
- [20] LU Z J, MAO T Y, CHEN K Q, et al. Ginsenoside Rc: a potential intervention agent for metabolic syndrome[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2023, 13(12): 1 375-1 387.
- [21] YANG H, LEE D Y, BIN KANG K, et al. Identification of ginsenoside markers from dry purified extract of *Panax ginseng* by a dereplication approach and UPLC-QTOF/MS analysis[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2015, 109: 91-104.
- [22] 童婧, 杨德盈, 张倩, 等. 人参皂苷生物合成相关的尿苷二磷酸依赖的糖基转移酶研究进展[J]. 中草药, 2024, 55(9): 3 202-3 216.
- TONG J, YANG D Y, ZHANG Q, et al. Uridine diphosphate-dependent glycosyltransferase related to ginsenoside biosynthesis [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2024, 55(9): 3 202-3 216.
- [23] 王茜, 富强, 王丽思, 等. 人参皂苷生物合成的相关酶及其基因的研究进展[J]. 人参研究, 2012, 24(1): 40-46.
- WANG H, FU Q, WANG L S, et al. The research progress of ginsenoside biosynthesis enzymes and their genes[J]. Ginseng Research, 2012, 24(1): 40-46.
- [24] WANG L L, CHEN K, ZHANG M, et al. Catalytic function, mechanism, and application of plant acyltransferases[J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2022, 42(1): 125-144.
- [25] 王志龙. 珠子参原人参二醇型皂苷合成相关基因的挖掘[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023: 20-26.
- WANG Z L. Mining of genes related to the synthesis of protopanaxadiol saponins in *Panax japonicus*[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023: 20-26.
- [26] 王曼祺. 不同生长年限野生人参和栽培人参基因表达差异的研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2021: 50-59.
- WANG M Q. The study on gene expression differences of wild *Panax ginseng* and cultivated *P.ginseng* with different ages[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2021: 50-59.
- [27] NAMBARA E, VAN WEES S C M. Plant hormone functions and interactions in biological systems[J]. The Plant Journal, 2021, 105: 287-289.
- [28] 王康宇, 刘伟灿, 张美萍, 等. 西洋参不同组织部位中皂苷生物合成相关基因的表达研究[J]. 中国中药杂志, 2018, 43(1): 65-71.
- WANG K Y, LIU W C, ZHANG M P, et al. Expression of saponin biosynthesis related genes in different tissues of *Panax quinquefolius*[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2018, 43(1): 65-71.
- [29] YOON D, CHOI B R, KIM Y C, et al. Comparative analysis of *Panax ginseng* berries from seven cultivars using UPLC-QTOF/MS and NMR-based metabolic profiling[J]. Biomolecules, 2019, 9(9): 9.
- [30] 任小芸, 吴美琴, 陈建民, 等. 光敏色素作用因子 PIFs 参与植物激素信号转导的分子机制[J]. 植物生理学报, 2016, 52 (10): 1 466-1 473.
- REN X Y, WU M Q, CHEN J M, et al. The molecular mechanisms of phytochrome interacting factors (PIFs) in phytohormone signaling transduction[J]. Plant Physiology Journal, 2016, 52(10): 1 466-1 473.
- [31] 庄维兵, 刘天宇, 束晓春, 等. 植物体内花青素苷生物合成及呈色的分子调控机制[J]. 植物生理学报, 2018, 54(11): 1 630-1 644.
- ZHUANG W B, LIU T Y, SHU X C, et al. The molecular regulation mechanism of anthocyanin biosynthesis and coloration in plants[J]. Plant Physiology Journal, 2018, 54 (11): 1 630-1 644.
- [32] ZHAO C, GUO L N, PENG Y S, et al. Research progress in key enzymes involved in biosynthesis of *Panax notoginseng* saponins and their regulation[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2015, 46(19): 2 954-2 965.
- [33] WU W R, CHENG C S, CHENG Q Q, et al. Novel SNP markers on ginsenosides biosynthesis functional gene for authentication of ginseng herbs and commercial products[J]. Chinese Journal of Natural Medicines, 2020, 18(10): 770-778.
- [34] YIN J X, ZHANG D H, ZHUANG J J, et al. Study on the correlation between gene expression and enzyme activity of seven key enzymes and ginsenoside content in ginseng in over time in Ji'an, China[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2017, 18(12): 2 682.