

黑老虎果实不同部位次生代谢成分及其富集差异

高渐飞, 周 玮, 文锡梅, 杨 艳

Analysis of the Secondary Metabolites in *Kadsura coccinea* Fruit and Their Accumulation Difference in Peel, Pulp and Seed Organs

GAO Jianfei, ZHOU Wei, WEN Ximei, and YANG Yan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021100173>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

尾巨桉树皮提取物抗氧化活性及其成分分析

Analysis of Antioxidant Activity and Active Components of *Eucalyptus urophylla* × *Eucalyptus grandis* Bark Extracts

食品工业科技. 2019, 40(1): 23-28

黔东黑老虎果营养品质评价

Nutritional Quality Evaluation of *Kadsura coccinea* Fruit in Eastern Guizhou

食品工业科技. 2019, 40(11): 249-253

一株野生弯柄灵芝的鉴定与多糖、三萜含量的研究

Identification of a wild *Ganoderma flexipes* and study on the content of polysaccharides and triterpenoids

食品工业科技. 2017(21): 137-141

黑老虎花总黄酮超声辅助提取工艺优化及其抗氧化性研究

Study on Optimization of Ultrasonic-Assisted Extraction Technology of Total Flavonoids from *Kadsura coccinea* Flowers and Its Antioxidant Activity

食品工业科技. 2021, 42(13): 179-183

萱草花类黄酮提取、分析及其抗氧化性研究

Extraction, Analysis and Antioxidant Activity of Flavonoids from Daylily (*Hemerocallis fulva*) Flower

食品工业科技. 2019, 40(21): 179-185

基于HPLC指纹图谱的木薯叶类黄酮质量研究

Cassava Leaf Flavonoids Quality Investigation Based on HPLC Fingerprint

食品工业科技. 2021, 42(15): 240-246



关注微信公众号，获得更多资讯信息

高渐飞, 周玮, 文锡梅, 等. 黑老虎果实不同部位次生代谢成分及其富集差异 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(12): 27–35. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021100173

GAO Jianfei, ZHOU Wei, WEN Ximei, et al. Analysis of the Secondary Metabolites in *Kadsura coccinea* Fruit and Their Accumulation Difference in Peel, Pulp and Seed Organs[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(12): 27–35. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021100173

· 未来食品 ·

黑老虎果实不同部位次生代谢成分 及其富集差异

高渐飞¹, 周 玮², 文锡梅¹, 杨 艳³

(1. 贵州科学院, 贵州省山地资源研究所, 贵州贵阳 550001;

2. 贵州工业职业技术学院, 贵州贵阳 550008;

3. 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州贵阳 550014)

摘 要: 为推进黑老虎果实开发利用, 利用广泛靶向代谢组学技术鉴定其果皮、果肉、种子中代谢物, 基于结构配置进行归类分析。结果显示: 在黑老虎果实中共鉴定出 307 个次生代谢物, 其中以酚酸 (数量占 38.8%) 和黄酮 (27.7%) 占主导; 果皮含 272 个、果肉 286 个、种子 201 个, 3 个部位共有 180 个; 种子中酚酸、类黄酮和萜类化合物数量明显低于果肉和果皮, 使其次生代谢物多样性也较低; 果皮中次生代谢物丰度 (81.62×10^7) 远高于果肉 (25.61×10^7) 和种子 (24.38×10^7), 主要因黄酮类成分 (花青素、黄酮醇、黄酮) 的高度富集和生物碱上调; 3 个部位间显著差异代谢组分主要为酚酸和黄酮类化合物; 黑老虎果皮富含类黄酮 (槲皮素、儿茶素和矢车菊素类等), 种子中木脂素丰度高, 3 个部位中都含鉴定出结构新颖的三萜化合物, 表明其具有较高的利用和研究价值。

关键词: 黑老虎果实, 不同部位, 广泛代谢组学, 类黄酮, 木脂素, 三萜

中图分类号: TS255.1; Q946.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)

12-0027-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021100173



本文网刊:

Analysis of the Secondary Metabolites in *Kadsura coccinea* Fruit and Their Accumulation Difference in Peel, Pulp and Seed Organs

GAO Jianfei¹, ZHOU Wei², WEN Ximei¹, YANG Yan³

(1. Guizhou Mountainous Resources Institute, Guizhou Academy of Sciences, Guiyang 550001, China;

2. Guizhou Industry Polytechnic College, Guiyang 550008, China;

3. The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550014, China)

Abstract: In order to explore *Kadsura coccinea* fruit development and utilization, widely-targeted metabolomics was used to identify the compounds in different organs of *K. coccinea* fruit, according to their structural distribution and categories, the diversity and abundance of the secondary metabolites were analyzed. Results: A total of 307 secondary metabolites were identified in the fruit of *K. coccinea*, among which phenolic acids (38.8%) and flavonoids (27.7%) were the dominant. In particular, 272 were found in the peel, 286 in the pulp, 201 in the seed, and 180 in all three parts. The amount of phenolic acids, flavonoids, and terpenoids was significantly lower in seed than in pulp and peel, resulting in a lower diversity of secondary metabolites. The abundance of secondary metabolites in the peel (81.62×10^7) was much higher than that in the pulp (25.61×10^7) and seed (24.38×10^7), mainly due to the high enrichment of flavonoids (quercetins, catechins and cyanidins) and the significant up-regulation of alkaloids. The metabolic components were mainly phenolic acids and

收稿日期: 2021-10-18

基金项目: 贵州省科技计划重大专项 (黔科合平台人才 [2017]5411 号); 国家重点研发计划课题 (2016YFC0502601)。

作者简介: 高渐飞 (1985-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 生态治理与植物资源利用, E-mail: gaojf2010@163.com。

flavonoids. The peel of *K. coccinea* was rich in flavonoids (quercetin, catechins and cyanidins, etc), and the seeds were rich in lignins. All three parts contained triterpenoids with novel structures, indicating that the fruit had significant utilization potential and research value.

Key words: *Kadsura coccinea* fruit; different parts; widely-targeted metabolomics; flavonoids; lignins; triterpenoids

黑老虎(*Kadsura coccinea* Lem.)又名冷饭团、布福娜、大叶五味子等,南五味子属五味子科植物;分布于贵州、广西、云南等地。其根为常用中药^[1-2],现代科学研究显示,其还具有抗炎、抗氧化、抗肿瘤、抗 HIV、保肝等活性作用^[3-6]。黑老虎果实为聚合果,外形奇特、被誉为“神奇之果”^[7];果肉似荔枝、口味独特,单果重 100~580 g。近 10 年来,被作为一种新型水果种植,但果实可食率较低、果皮较厚(占果重的 32%~50%)、种子多(100~210 粒,占果重的 7%~10%),果肉-种子不易分离^[8-9],不耐贮运等严重制约着更进一步发展。对果实和果实副产物(果皮和种子)进行精深加工利用已成为解决其瓶颈的途径之一^[8-10]。果实中的次生代谢物是主要活性物质,决定着品质及其加工产品的功能活性^[11],了解其多样性与富集格局对下一步的研究与开发利用非常重要。

当前研究显示,果实中含苏氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸等近 20 种氨基酸^[9,12-13],含 8 种饱和脂肪酸和 4 种不饱和脂肪酸^[14];维生素 C、粗蛋白质、可溶性糖等常规营养成分及其钙、铁、锌、镁等微量元素优于龙眼、草莓、荔枝等水果^[8,12],证实果实有较高的营养和保健价值。而关于活性物质的鉴定,研究者主要关注该植物的根茎部位,已鉴定出木脂素和萜类 202 种^[7]。广泛靶向代谢组学能通过高通量化学分析技术对生物样品中代谢产物进行定性和定量分析,已得到广泛认可^[14-16]。然而,目前关于黑老虎果实不同部位次生代谢物鉴定及其富集差异的研究报道较少。

本研究以黑老虎果实为材料,利用广泛靶向代谢组学方法,超高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS)技术,高通量、高灵敏、广覆盖检测果肉、果皮和种子的代谢物,解析其中的次生代谢成分,分析其不同部位多样性与富集差异,探究特有和高度富集成分,为在药食领域开发利用提供物质基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

黑老虎果实 人工培育的 6 年植株所结,栽植于覆盖 80% 遮阳网的塑料大棚,定期管理、长势良好,于 2020 年 10 月 11 日随机采摘数十株成熟果实,并选果型端正,果大(单果重>250 g)的作为样品,采样地位于贵州省贵阳市乌当区下坝镇普渡村。

SHIMADZU Nexera X2 超高效液相色谱仪 日本岛津公司;Applied Biosystems 4500 QTRAP 三重四级杆质谱仪 美国赛默飞世尔科技公司;SB-C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm) 美国安捷伦公司;MM 400 研磨仪 Retsch。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的预处理 果实经自来水洗净后纯净水冲洗 3 次,将其分离成小浆果,置于小板上、用手术刀剖开剥离出果肉、果皮,用砂布包裹揉搓种子使其干净,分别装入 10 mL 离心管中。编号为果肉 KF1-3,果皮 KP1-3 和种子 KD1-3;然后迅速置于液氮中,随后干冰保存转运至-80 ℃ 超低温冰箱中保存备用。

将 3 组供试样品放置于冻干机(Scientz-100F)中真空冷冻干燥,用研磨仪研磨(30 Hz, 1.5 min)至粉末状;准确称取 100 mg 粉末,溶解于 1.2 mL 70% 甲醇提取液中;每 30 min 涡旋一次,每次持续 30 s,共涡旋 6 次,样本置于 4 ℃ 冰箱过夜;离心(转速 12000 r/min, 10 min)后,吸取上清,用微孔滤膜(0.22 μm)过滤样品,并保存于进样瓶中用于分析。

1.2.2 色谱质谱采集条件 液相条件:色谱柱:Agilent SB-C₁₈ 1.8 μm, 2.1 mm×100 mm;流动相:A 相为超纯水(加入 0.1% 的甲酸),B 相为乙腈(加入 0.1% 的甲酸);洗脱梯度:0.00 min B 相比比例为 5%,9.00 min 内 B 相比比例线性增加到 95%,并维持在 95% 1 min,10.00~11.10 min, B 相比比例降为 5%,并以 5% 平衡至 14 min;流速 0.35 mL/min;柱温 40 ℃;进样量 4 μL。

利用 AB4500 Q TRAP UPLC/MS/MS 系统(配备了 ESI Turbo 离子喷雾接口)检测电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI),由 Analyst 1.6.3 软件(AB Sciex)控制运行^[17]。ESI 源操作参数如下:离子源,涡轮喷雾;源温度 550 ℃;离子喷雾电压(IS)5500 V(正离子模式)/-4500 V(负离子模式);离子源气体 I(GSI),气体 II(GSII)和帘气(CUR)分别设置为 50、60 和 25.0 Psi,参数设置为高。

1.3 样本质控

质控样本(Quality Control Samples, QC)由样本提取物混合制备而成,用于分析样本在相同的处理方法下的重复性。在仪器分析的过程中,每 3 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。

1.4 数据处理

基于迈维(武汉)生物技术有限公司 MVDB V2.0 数据库和代谢物信息公共数据库,根据二级谱信息进行物质定性,采用三重四级质谱多反应监测模式(Multi Reaction Monitor, MRM)对代谢物进行定量。获得不同样本的代谢物质谱分析数据后,利用软件 Analyst 1.6.3 对物质质谱峰进行峰面积积分,并对其中同一代谢物在不同样本中的质谱出峰进行积分校正。

根据正交偏最小二乘法判别模型(Orthogonal PartialLeastSquaresDiscriminantAnalysis,OPLS-DA)分析代谢组数据,进一步展示各组分之间的差异^[18]。评价模型的预测参数有 R^2X , R^2Y 和 Q^2 , 其中 R^2X 和 R^2Y 分别表示所建模型对 X 和 Y 矩阵的解释率, Q^2 表示模型的预测能力, 这 3 个指标越接近于 1 时表示模型越稳定可靠, $Q^2>0.5$ 时可认为是有效的模型, $Q^2>0.9$ 时为出色的模型。基于 OPLS-DA 结果, 从获得的多变量分析 OPLS-DA 模型的变量重要性投影(Variable Importance in Projection, VIP), 选取 $VIP \geq 1$, fold change ≥ 2 和 fold change ≤ 0.5 的代谢物为差异代谢物(Differentially Accumulating Metabolites, DAMs)。

2 结果与分析

2.1 次生代谢物的多样性与丰度

在黑老虎果实中检测出次生代谢成分共 307 个, 其中果皮含 272 个、果肉 286 个、种子 201 个, 3 个部位相同 180 个。基于结构配置对其进行归类, 数量上以酚酸类化合物最多, 占 38.8%; 其余依次是黄酮(27.7%)、木脂素和香豆素(13.4%)、萜类(10.4%)、生物碱(5.2%)、单宁(4.6%)。种子中酚酸、黄酮和萜类化合物数量明显低于果肉和果皮, 导致其次生代谢物多样性不如二者(图 1)。

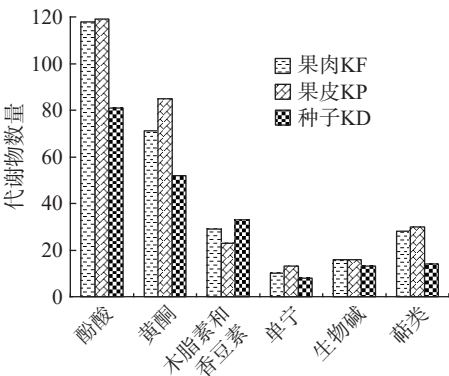


图 1 黑老虎果实不同部位(果肉、果皮、种子)次生代谢物分布
Fig.1 Distribution of secondary metabolites in different parts(pulp, peel and seed) of *Kadsura coccinea* fruit

通过值峰积累分析(图 2), 次生代谢物丰度在 3 个部位呈现出明显差异, 果皮中丰度高达 81.62×10^7 , 分别是果肉(25.61×10^7)和种子(24.38×10^7)的 3 倍多。这得益于果皮中类黄酮的高度富集, 生物碱显著上调, 同时酚酸、单宁和萜类也都向上表达。黄酮类的显著积累及酚酸的上调可能是果皮的一些活性, 如抗氧化、抑菌和抑酶优于果肉和种子的物质基础^[19]。而果皮中积累了不少单宁, 可能是口感苦涩的原因之一。

2.2 差异代谢组分

2.2.1 主成分分析 通过对样本进行主成分分析(Principal Component Analysis, PCA), 判别黑老虎

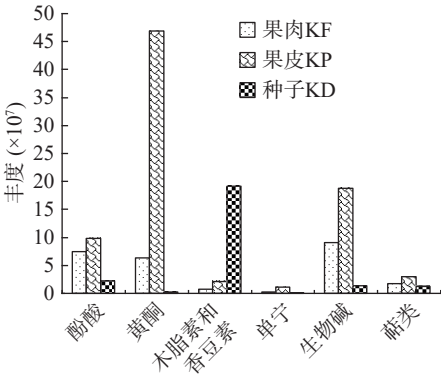


图 2 黑老虎果实不同部位(果肉、果皮、种子)次生代谢物丰度
Fig.2 Abundance of the secondary metabolites in different parts(pulp, peel and seed) of *Kadsura coccinea* fruit

果肉(KF1-3)、果皮(KP1-3)、种子(KD1-3)各样本组之间及组内次生代谢物变异度大小。样本 PCA 得分图(图 3)显示 LC-MS 分析所得原始数据在 PC1、PC2 两种主成分中得到良好地呈现。在图中, 第 1 主成分的贡献率为 68.5%, 第 2 主成分的贡献率为 24.3%, 代表 2 个主成分能够基本反映检测样的主要特征信息; 样本表现出明显的分离趋势, 表明对各样本数据处理结果可信, 各样本间存在明显差异。

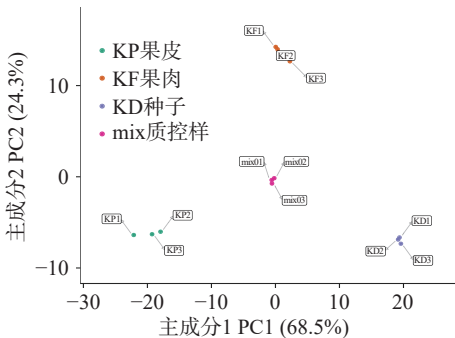


图 3 样本 PCA 得分图
Fig.3 PCA score chart of total samples

2.2.2 OPLS-DA 结果 为了鉴别出具体有哪些组分造成了分离现象, 建立黑老虎果皮与果肉(KF vs KP)、果肉与种子(KF vs KD)之间的 2 组 OPLS-DA 模型。2 组比较 OPLS-DA 验证结果显示, 模型具有很好的预测能力和可靠性, 能够很好地表现各组间代谢物的变化趋势; 对 OPLS-DA 模型进行 200 次排列验证, 模型有意义(表 1), 可根据 VIP 值分析筛选其 DAMs。

表 1 2 组比较的 OPLS-DA 模型验证值				
Table 1 The calculated OPLS-DA model values of the two pairwise groups				
对比组	R^2X	R^2Y	Q^2	0/200
KF 果肉vs KP果皮	0.902	1	0.997	$P<0.005$
KF果肉 vs KD种子	0.956	1	0.999	$P<0.005$

2.2.3 差异组分 根据 DAMs 选择标准, KF vs KP

筛选到 175 个 DAMs, KF vs KD 有 236 个 DAMs, 2 对照组中的 DAMs 都主要为酚酸和类黄酮。由于来自酚酸、木脂素和香豆素、萜类的 DAMs 数量远多于 KF vs KP, 这使得 KF vs KD 有更多数量的 DAMs。KF vs KP 中的 DAMs 以上调模式占主导, 而 KF vs KD 中则以下调为主。2 对照组中都为 DAMs 的有 129 个, 其中类黄酮数量最多(47 个)、酚酸次之(37 个)(表 2)。由此可知, 黑老虎果皮、果肉和种子之间显著差异的代谢组分主要为类黄酮和酚酸成分。

表 2 差异代谢物组成
Table 2 Number of differentially accumulated metabolites and classes

类别	KF vs KP			KF vs KD			KF vs KP_KF vs KD 合计
	合计	下调	上调	合计	下调	上调	
酚酸	51	18	33	87	84	3	37
类黄酮	68	1	67	61	58	3	47
木脂素和香豆素	21	10	11	37	12	25	20
单宁	11	0	11	9	6	3	6
生物碱	10	6	4	14	13	1	8
萜类	14	0	14	28	24	4	11

2.3 特征和高度富集成分

2.3.1 木脂素 木脂素类成分认为是五味子属植物的主要药效成分, 是五味子属植物的重要化学标志

物^[20]。在黑老虎果实中共鉴定出木脂素类化合物 36 个, 其中种子中最多(31 个), 果肉居中(26 个), 果皮最少(19 个), 3 个部位共有 14 个(表 3)。木脂素在 3 个部位的富集量差异较大, 在果皮中丰度为 2.09×10^7 , 果肉下降至 0.70×10^7 , 在种子显著上调达 19.08×10^7 。积累量较高的代谢物多来自种子(有的属种子特有), 且多个被证实具有重要活性作用。如狭叶南五味子素 E、狭叶南五味子素 G 对 HIV-1 有抑制活性^[21], 日本南五味子木脂素 G 具有抗 NO 生成活性^[22], Kadusurain C 对 4 种人肿瘤细胞(A549、HCT116、HL-60 和 HepG2)具有抗增殖作用^[23], 日本南五味子木脂素 C 对 HepG-2 人肝癌细胞具有较强的细胞毒活性, IC₅₀ 值为 $9.92 \mu\text{mol/L}$ ^[24]。

2.3.2 类黄酮 黄酮类化合物广泛存在于自然界的植物中, 是药用植物的主要活性成分之一, 具有多种生物活性和药理作用, 在药物开发和食品保健领域有广泛应用前景。在黑老虎果实中鉴定出类黄酮 85 个, 果肉、果皮和种子分别含 71 个、85 个和 52 个, 3 个部位共有 51 个。类黄酮在果皮中高度富集, 丰度高达 46.88×10^7 , 分别是果肉(6.29×10^7)和种子(0.29×10^7)的 7 倍和 159 倍。进一步将类黄酮分为查耳酮、二氢黄酮、黄酮醇、黄烷醇类、花青素、黄酮、黄酮醇、黄酮碳糖苷 8 个亚类(表 4), 其中, 黄酮

表 3 黑老虎果实不同部位(果肉、果皮、种子)木脂素成分及丰度

Table 3 Abundance of lignans detected in in different parts(pulp, peel and seed) of *Kadsura coccinea* fruit

序号	质荷比	离子模式	物质	值峰		
				KF果肉	KP果皮	KD种子
1	357.1	[M-H] ⁻	表松脂醇Epipinoresinol	22090	78781	62494
2	357.1	[M-H] ⁻	松脂醇Pinoresinol	23666	83551	68723
3	357.2	[M-H] ⁻	日本南五味子木脂素 C Kadsuralignan C	2563	8274	707387
4	385.2	[M-H] ⁻	日本南五味子木脂素 H Kadsuralignan H	-	-	7872267
5	387.1	[M-H] ⁻	络石苷元 Trachelogenin	178877	161413	211130
6	389.2	[M+H] ⁺	五味子脂素 J Gomisin J	-	-	53273
7	389.2	[M-H] ⁻	狭叶南五味子素 H Kadangustin H	-	-	1439633
8	391.2	[M+H] ⁺	前五味子素Pregomisin	14285	-	22066333
9	401.2	[M+H] ⁺	五味子脂素 N Gomisin N	95743	4132	11556000
10	401.2	[M-H] ⁻	日本南五味子木脂素 A Kadsuralignan A	-	-	273333
11	403.2	[M-H] ⁻	狭叶南五味子素 I Kadangustin I	3360	-	10058400
12	417.2	[M+H] ⁺	异五味子醇乙 Iso-schisandrin ethyl alcohol	-	-	3496833
13	417.2	[M+H] ⁺	五味子醇乙 Schisandrol B	-	-	1328567
14	417.2	[M-H] ⁻	丁香树脂酚 Syringaresinol	10854	19295	12025
15	419.2	[M-H] ⁻	南烛木树脂酚 Lyoniresinol	29236	153390	-
16	413.2	[M-H ₂ O+H] ⁺	辛沙林酮 A Schinsanlignone A	-	-	93462
17	433.2	[M+H] ⁺	狭叶南五味子素 K Kadangustin L	-	-	420743
18	443.2	[M+H] ⁺	乙酰表戈米辛 R Acetylepigomisin R	12684	-	6107700
19	483.2	[M+H] ⁺	Kadusurain C Kadusurain C	26276	-	12156000
20	487.2	[M+H] ⁺	日本南五味子木脂素 J Kadsuralignan J	41426	-	11996667
21	509.2	[M-H] ⁻	7S,8S-苏式-3',4,7,9-四羟基-3-甲氧基-8-O-4'-新木脂素-9'-O-鼠李糖苷 (7S,8S-Threo-3',4,7,9-tetrahydroxy-3-methoxy-8-O-4'-neolignan-9'-O-rhamnoside)	146820	173663	-
22	537.2	[M+Na] ⁺	五味子脂素 G Gomisin G	-	-	1370100
23	538.2	[M+NH ₄] ⁺	罗汉松脂酚-4'-O-葡萄糖苷(罗汉松树脂酚苷) Matairesinol-4'-O-glucoside (Matairesinoside)	24078	36138	-

续表 3

序号	质荷比	离子模式	物质	值峰		
				KF果肉	KP果皮	KD种子
24	519.2	[M-H] ⁻	松脂醇-4-O-葡萄糖苷 Pinoresinol-4-O-glucoside	119547	179463	113177
25	521.2	[M+H] ⁺	苯甲酰异五味子素O Benzoylisogomisin O	29437	4881	6358833
26	521.2	[M-H] ⁻	异落叶松脂素-9'-O-葡萄糖苷 Isolariciresinol-9'-O-glucoside	439487	3933033	17336
27	521.2	[M-H] ⁻	落叶松脂素-4'-O-葡萄糖苷 Lariciresinol-4'-O-glucoside	3527633	10129900	—
28	523.2	[M-H] ⁻	开环异落叶松脂素-9'-O-葡萄糖苷 Secoisolariciresinol-9'-O-glucoside	677043	1988133	10962
29	535.2	[M-H] ⁻	1-羟基松脂醇-1-O-葡萄糖苷 1-Hydroxypinoresinol-1-O-Glucoside	219777	320070	7652
30	537.2	[M-H] ⁻	橄榄树脂素-4'-O-葡萄糖苷 Olivil-4'-O-glucoside	1055967	3518233	8820
31	543.2	[M-H] ⁻	日本南五味子木脂素 G Kadsuralignan G	—	—	18331000
32	549.2	[M-H] ⁻	5'-甲氧基罗汉松脂苷 5'-Methoxymatairesinoside	38280	65746	—
33	557.2	[M-H] ⁻	狭叶南五味子素 F Kadangustin F	15337	—	14632333
34	557.2	[M-H] ⁻	狭叶南五味子素 G Kadangustin G	4022	—	19605000
35	581.2	[M+H] ⁺	狭叶南五味子素 E Kadangustin E	107591	13272	27067000
36	607.3	[M+H] ⁺	狭叶南五味子素 D Kadangustin D	97875	7269	13250333

注: “—”表示未检出; 表4~表5同。

表 4 黑老虎果实不同部位(果肉、果皮、种子)类黄酮成分及丰度

Table 4 Abundance of flavonoids detected in different parts(pulp, peel and seed) of *Kadsura coccinea* fruit

序号	质荷比	离子模式	物质	值峰			归类
				KF果肉	KP果皮	KD种子	
1	289.1	[M-H] ⁻	儿茶素 Catechin	714273	11275667	521670	黄烷醇类
2	291.1	[M+H] ⁺	表儿茶素 Epicatechin	293747	3710033	—	黄烷醇类
3	305.1	[M-H] ⁻	表没食子儿茶素 Epigallocatechin	2404433	15463333	71894	黄烷醇类
4	307.1	[M+H] ⁺	没食子儿茶素 Gallocatechin	4115667	21875000	146020	黄烷醇类
5	457.1	[M-H] ⁻	没食子儿茶素没食子酸酯 Gallocatechin 3-O-gallate	124180	128035	9325	黄烷醇类
6	457.1	[M-H] ⁻	表没食子儿茶素没食子酸酯 Epigallocatechin-3-gallate	105251	121211	12653	黄烷醇类
7	431.1	[M-H] ⁻	芹菜素-6-C-葡萄糖苷(异牡荆素) Apigenin-6-C-glucoside (Isovitexin)	61842	726653	4348	黄酮碳糖苷
8	433.1	[M-H] ⁻	异柚葡萄糖苷 Isohemiphloin	8437	155387	—	黄酮碳糖苷
9	271.1	[M-H] ⁻	3,4',7-三羟基黄酮 Garbanzol	2023	9479	—	黄酮醇
10	303.1	[M+H] ⁺	槲皮素 Quercetin	181283	268393	37543	黄酮醇
11	315.1	[M-H] ⁻	异鼠李素 Isorhamnetin	8061	50819	1980	黄酮醇
12	435.1	[M+H] ⁺	槲皮素-3-O-木糖苷(瑞诺苷) Quercetin-3-O-xyloside (Reynoutrin)	—	45317	—	黄酮醇
13	435.1	[M+H] ⁺	扁蓄苷(广寄生苷) Avicularin(Quercetin-3-O-α-L-arabinofuranoside)	—	34646	—	黄酮醇
14	447.1	[M-H] ⁻	山奈酚-3-O-半乳糖苷(三叶豆苷) Kaempferol-3-O-galactoside (Trifolin)	10525	21604	—	黄酮醇
15	449.1	[M+H] ⁺	山奈酚-3-O-葡萄糖苷(紫云英苷)(黄芪苷) Kaempferol-3-O-glucoside (Astragalín)	4127667	5323067	264113	黄酮醇
16	465.1	[M+H] ⁺	异金丝桃苷 Isohyperoside	58613	13919000	8936	黄酮醇
17	465.1	[M+H] ⁺	6-羟基山奈酚-7-O-葡萄糖苷 6-Hydroxykaempferol-7-O-glucoside	728293	19149333	15285	黄酮醇
18	463.1	[M-H] ⁻	槲皮素-4'-O-葡萄糖苷(绣线菊苷) Quercetin-4'-O-glucoside (Spiraeoside)	36929	6756967	4179	黄酮醇
19	463.1	[M-H] ⁻	槲皮素-3-O-半乳糖苷(金丝桃苷) Quercetin-3-O-galactoside (Hyperin)	62451	12312000	4867	黄酮醇
20	463.1	[M-H] ⁻	槲皮素-3-O-葡萄糖苷(异槲皮苷) Quercetin-3-O-glucoside (Isoquercitrin)	33158	7923067	2865	黄酮醇
21	463.1	[M-H] ⁻	槲皮素-7-O-葡萄糖苷 Quercetin-7-O-glucosid	25798	5424267	2750	黄酮醇
22	479.1	[M+H] ⁺	异鼠李素-3-O-葡萄糖苷 Isorhamnetin-3-O-Glucoside	—	2015300	—	黄酮醇
23	481.1	[M-H] ⁻	杨梅素-3-O-葡萄糖苷 Myricetin-3-O-glucoside	—	381890	—	黄酮醇
24	595.1	[M+H] ⁺	望春花黄酮醇苷 I Biondnoid I	—	52707	—	黄酮醇
25	595.2	[M+H] ⁺	山奈酚-3-O-葡萄糖苷-7-O-鼠李糖苷 Kaempferol-3-O-glucoside-7-O-rhamnoside	418477	5651967	18997	黄酮醇
26	597.1	[M+H] ⁺	槲皮素-3-O-桑布双糖苷 Quercetin-3-O-sambubioside	—	196757	—	黄酮醇
27	611.2	[M+H] ⁺	槲皮素 3-O-新橘皮糖苷 Quercetin-3-O-neohesperidoside	67050	2177667	—	黄酮醇
28	611.2	[M+H] ⁺	槲皮素-3-O-(4"-O-葡萄糖基)鼠李糖苷 Quercetin-3-O-(4"-O-glucosyl)rhamnoside	58522	1928633	1622	黄酮醇
29	609.2	[M-H] ⁻	槲皮素-3-O-芸香糖苷(芦丁) Quercetin-3-O-rutinoside (Rutin)	168877	8769667	—	黄酮醇
30	611.2	[M+H] ⁺	槲皮素-3-O-葡萄糖苷-7-O-鼠李糖苷 Quercetin-3-O-glucoside-7-O-rhamnoside	52685	1943867	—	黄酮醇
31	625.2	[M+H] ⁺	异鼠李素-3-O-新橙皮糖苷 Isorhamnetin-3-O-neohesperidoside	10479	23205	—	黄酮醇
32	627.2	[M+H] ⁺	棉黄素-3-O-芸香糖苷 Gossypetin-3-O-rutinoside	2405667	14688333	101396	黄酮醇
33	627.2	[M+H] ⁺	杨梅素-3-O-芸香糖苷 Myricetin-3-O-rutinoside	2699167	15142333	111475	黄酮醇
34	743.2	[M+H] ⁺	槲皮素-3-O-(2"-O-阿拉伯糖基)芸香糖苷 Quercetin-3-O-(2"-O-arabinosyl)rutinoside	—	60184	18517	黄酮醇

续表 4

序号	质荷比	离子模式	物质	值峰			归类
				KF果肉	KP果皮	KD种子	
35	757.2	[M+H] ⁺	槲皮素-3-O-芸香糖苷-7-O-鼠李糖苷 Quercetin-3-O-rutinoside-7-O-rhamnoside	—	344757	—	黄酮醇
36	757.2	[M+H] ⁺	山奈酚-3-O-新橙皮糖苷-7-O-葡萄糖苷 Kaempferol-3-O-neohesperidoside-7-O-glucoside	31453	114190	—	黄酮醇
37	757.2	[M+H] ⁺	槲皮素-3-O-(2"-O-鼠李糖基)芸香糖苷 Quercetin-3-O-(2"-O-Rhamnosyl)rutinoside	—	348083	—	黄酮醇
38	773.2	[M+H] ⁺	棉黄素-3-O-芸香糖苷-7-O-鼠李糖苷 Gossypetin-3-O-rutinoside-8-O-rhamnoside	18430	54724	—	黄酮醇
39	313.1	[M+H] ⁺	5,7,4'-三甲氧基黄酮 5,7,4'-Trimethoxyflavone	3836	3364	2477	黄酮
40	317.1	[M+H] ⁺	桉柳黄素 Tamarixetin (3,3',5,7-Tetrahydroxy-4'-Methoxyflavone)	—	14975	—	黄酮
41	331.1	[M+H] ⁺	苜蓿素(麦黄酮) Tricin (5,7,4'-Trihydroxy-3',5'-dimethoxyflavone)	27449	42704	2923	黄酮
42	343.1	[M+H] ⁺	5,7,8,4'-四甲氧基黄酮 5,7,8,4'-Tetramethoxyflavone	5285	5598	61498	黄酮
43	345.1	[M-H] ⁻	丁香亭 Syringetin	777	1074	103802	黄酮
44	347.1	[M+H] ⁺	5,6,3',4'-四羟基-3,7-二甲氧基黄酮 5,6,3',4'-Tetrahydroxy-3,7-dimethoxyflavone	93659	95669	5394	黄酮
45	433.1	[M-H] ⁻	柚皮素-4'-O-葡萄糖苷 Naringenin-4'-O-glucoside	5441	34607	2106	黄酮
46	449.1	[M+H] ⁺	木犀草素-3'-O-葡萄糖苷 Luteolin-3'-O-glucoside	4406833	5743633	237453	黄酮
47	449.1	[M+H] ⁺	木犀草素-7-O-葡萄糖苷(木犀草苷) Luteolin-7-O-glucoside (Cynaroside)	114371	1159580	—	黄酮
48	449.1	[M-H] ⁻	香橙素-7-O-葡萄糖苷 Aromadendrin-7-O-glucoside	493653	2676033	54346	黄酮
49	463.1	[M+H] ⁺	高车前素-7-O-葡萄糖苷 Hispidulin-7-O-Glucoside	29544	170973	—	黄酮
50	465.1	[M-H] ⁻	花旗松素-3'-O-葡萄糖苷 Taxifolin-3'-O-glucoside	—	278543	—	黄酮
51	493.1	[M+H] ⁺	苜蓿素-7-O-葡萄糖苷 Tricin-7-O-Glucoside	226967	1606000	61120	黄酮
52	491.1	[M-H] ⁻	苜蓿素-5-O-葡萄糖苷 Tricin-5-O-Glucoside	30287	25684	21717	黄酮
53	509.1	[M+H] ⁺	柠檬素-3-O-半乳糖苷 Limocitrin-3-O-galactoside	478790	798537	9733	黄酮
54	509.1	[M+H] ⁺	丁香亭-7-O-葡萄糖苷 Syringetin-7-O-glucoside	480647	863593	7123	黄酮
55	509.1	[M+H] ⁺	5,6,3',4'-四羟基-3,7-二甲氧基黄酮-6-O-葡萄糖苷 5,6,3',4'-Tetrahydroxy-3,7-dimethoxyflavone-6-O-glucoside	1036227	1580733	62871	黄酮
56	579.2	[M+H] ⁺	芹菜素-7-O-(6"-对香豆酰)葡萄糖苷 Apigenin-7-O-(6"-p-Coumaryl)glucoside	10394	36264	7330	黄酮
57	579.2	[M+H] ⁺	芹菜素-7-O-芸香糖苷(异野漆树苷) Apigenin-7-O-rutinoside (Isorhoifolin)	11095	37141	8334	黄酮
58	593.2	[M-H] ⁻	山奈酚-3-O-芸香糖苷(烟花苷) Kaempferol-3-O-rutinoside(Nicotiflorin)	125258	1359333	6228	黄酮
59	625.2	[M+H] ⁺	异鼠李素-3-O-芸香糖苷(水仙苷) Isorhamnetin-3-O-rutinoside (Narcissin)	4493100	26928667	146923	黄酮
60	623.2	[M-H] ⁻	桉柳黄素-3-O-芸香糖苷 Tamarixetin-3-O-rutinoside	1478867	10705767	55127	黄酮
61	625.2	[M+H] ⁺	桉柳黄素-3-O-葡萄糖苷-7-O-鼠李糖苷 Tamarixetin-3-O-glucoside-7-O-rhamnoside	4905567	26349667	153317	黄酮
62	639.2	[M+H] ⁺	苜蓿素-7-O-芸香糖苷 Tricin-7-O-rutinoside	17944	24558	13905	黄酮
63	639.2	[M+H] ⁺	苜蓿素-7-O-新橙皮糖苷 Tricin-7-O-neohesperidoside	5152	17747	1315	黄酮
64	655.2	[M+H] ⁺	丁香亭-3-O-芸香糖苷 Syringetin-3-O-rutinoside	5407900	7672733	333887	黄酮
65	433.1	[M-H] ⁻	柚皮素-7-O-葡萄糖苷(樱桃苷) Naringenin-7-O-glucoside (Prunin)	63242	498667	5717	二氢黄酮
66	449.1	[M-H] ⁻	圣草酚-3'-O-葡萄糖苷 Eriodictyol-3'-O-glucoside	—	101301	—	二氢黄酮
67	579.2	[M-H] ⁻	柚皮素-7-O-芸香糖苷(芸香柚皮苷) Naringenin-7-O-Rutinoside(Narirutin)	119207	345860	30281	二氢黄酮
68	579.2	[M-H] ⁻	柚皮素-7-O-新橙皮糖苷(柚皮苷) Naringenin-7-O-Neohesperidoside(Naringin)	112920	310953	29943	二氢黄酮
69	271.1	[M-H] ⁻	柚皮素 Naringenin (5,7,4'-Trihydroxyflavanone)	5662	22886	3077	二氢黄酮
70	435.1	[M-H] ⁻	二氢查尔酮-4'-O-葡萄糖苷 Dihydrochalcone-4'-O-glucoside	102357	844397	36911	查耳酮
71	435.1	[M-H] ⁻	根皮苷 Phloretin-2'-O-glucoside (Phlorizin)	80699	682790	31119	查耳酮
72	435.1	[M-H] ⁻	根皮素-4'-O-葡萄糖苷 Phloretin-4'-O-glucoside (Trilobatin)	80714	969490	3897	查耳酮
73	451.1	[M-H] ⁻	3-羟基根皮苷 Sieboldin	20232	8592	—	查耳酮
74	567.2	[M-H] ⁻	根皮素-2'-O-(6"-O-木糖基)葡萄糖苷 Phloretin-2'-O-(6"-O-xylosyl)glucoside	110408	412977	6859	查耳酮
75	303.1	[M-H] ⁻	二氢槲皮素(花旗松素) Dihydroquercetin(Taxifolin)	40386	329380	2246	二氢黄酮醇
76	449.1	[M] ⁺	矢车菊素-3-O-葡萄糖苷 Cyanidin-3-O-glucoside (Kuromanin)	1375633	31879333	—	花青素
77	463.1	[M] ⁺	芍药花素-3-O-葡萄糖苷 Peonidin-3-O-glucoside	75840	832010	—	花青素
78	465.1	[M] ⁺	飞燕草素-3-O-葡萄糖苷 Delphinidin-3-O-glucoside (Mirtillin)	—	6542900	—	花青素
79	581.2	[M] ⁺	矢车菊素-3-O-桑布双糖苷 Cyanidin-3-O-sambubioside [Cyanidin-3-O-(2"-O-xylosyl)glucoside]	133227	2166967	—	花青素
80	595.2	[M] ⁺	矢车菊素-3-O-芸香糖苷 Cyanidin-3-O-rutinoside (Keracyanin)	569853	6788867	—	花青素
81	609.2	[M] ⁺	芍药花素-3-O-芸香糖苷 Peonidin-3-O-rutinoside	321857	3681067	—	花青素
82	727.2	[M] ⁺	矢车菊素-3-O-(2"-O-木糖基)芸香糖苷 Cyanidin-3-O-(2"-O-xylosyl)rutinoside	15729000117716667	73931	—	花青素
83	743.2	[M] ⁺	飞燕草素-3-O-(2"-O-木糖基)芸香糖苷 Delphinidin-3-O-(2"-O-xylosyl)rutinoside	497347	22366667	—	花青素
84	757.2	[M] ⁺	矢车菊素-3-O-(2"-O-葡萄糖基)芸香糖苷 Cyanidin-3-O-(2"-O-glucosyl)rutinoside	511840	5227467	—	花青素
85	773.2	[M] ⁺	飞燕草素-3-O-(2"-O-葡萄糖基)芸香糖苷 Delphinidin-3-O-(2"-O-glucosyl)rutinoside	—	211887	—	花青素

和黄酮醇数量超过其他 6 类之和。果肉和果皮中黄酮醇和花青素数量大幅度多于种子,这使得其类黄酮多样性更丰富。而花青素、黄酮醇、黄酮、黄烷醇类在果皮中显著向上积累,从而使果皮富含类黄酮;同时,由于它们在 3 个部位中富集不均衡,导致其黄酮类成分丰度呈现显著差异。

进一步发现,类黄酮在 3 个部位中丰度差异主要是受槲皮素、儿茶素和矢车菊素类成分的向上或向下积累影响。这些成分在果皮中高度富集,尤其槲皮素及衍生物积累量分别是果肉和种子的 100 和 1000 余倍。槲皮素、儿茶素虽然造成口感苦涩,但其有重要活性作用。据报道,槲皮素及衍生物具有优异的抗氧化特性,在神经系统疾病、炎症、肝脏疾病、心血管疾病、细菌和真菌感染、抗癌等疾病中具有重

要药理作用^[25-27],对维持人体健康至关重要。儿茶素具有抗炎症、抗菌、抗病毒及抗氧化等效用,还可预防心脑血管疾病,以及保护肾脏、肝脏和神经系统等^[28-31]。表明,黑老虎果皮作为生物类黄酮原料,具有较高潜在利用价值。

2.3.3 萜类 黑老虎因含有结构多样和新颖的三萜,从而广受关注^[7]。在果实中鉴定出的 32 个萜类化合物,含倍半萜、二萜、萜类、倍萜、三萜和三萜皂苷 6 个亚类,其中三萜数量最多(24 个)。果皮(30 个)和果肉(28 个)中的数量远高于种子(14 个),主要因含有更多数量的三萜(表 5)。同时,受三萜表达量下调的影响,萜类化合物在果皮(2.94×10^7)、果肉(1.80×10^7)、种子(1.31×10^7)中的丰度逐渐下降。鉴定出的萜类化合物中 Kadcoccolactone A 积累量最高,但仅种子中含有;其余富集较高的还有南五味子酸 D、Kadcoccitone C、Kadcotrione A 等。此外,三个部位中都鉴定出 Kadcoccolactone Q 和 Kadcoccolactone U,据报道这类结构新颖的三萜化合物只在黑老

表 5 黑老虎果实不同部位(果肉、果皮、种子)萜类成分及丰度

Table 5 Abundance of terpenoids detected in different parts(pulp, peel and seed) of *Kadsura coccinea* fruit

序号	质荷比	离子模式	物质	值峰			归类
				KF果肉	KP果皮	KD种子	
1	425.4	[M+H] ⁺	羽扇豆酮 Lupenone	27061	49853	—	三萜
2	427.4	[M+H] ⁺	蒲公英萜醇 Taraxerol	5174	18937	—	三萜
3	453.3	[M+H] ⁺	南五味子酸 D Kadcoccinic acid D	11153667	18274000	17141	三萜
4	455.4	[M+H] ⁺	黑老虎酸 Coccinic Acid	357627	670067	—	三萜
5	455.4	[M-H] ⁻	熊果酸 Ursolic acid	7437	5385	11894	三萜
6	465.3	[M-H] ⁻	Kadcoccolactone U Kadcoccolactone U	197307	485727	—	三萜
7	467.3	[M-H] ⁻	Kadsuracoccinic acid A Kadsuracoccinic acid A	5384	10401	—	三萜
8	467.3	[M-H] ⁻	南五味子酸 C Kadcoccinic acid C	29445	59991	—	三萜
9	469.4	[M-H] ⁻	阿波醇酸 Ambolic acid	154797	257347	14025	三萜
10	471.4	[M-H] ⁻	2-羟基齐墩果酸 2-Hydroxyoleanolic acid	—	23332	179873	三萜
11	471.4	[M-H] ⁻	山楂酸 Maslinic acid	—	—	770070	三萜
12	481.3	[M-H] ⁻	Kadcoccolactone Q	3571	39753	—	三萜
13	483.3	[M-H] ⁻	Kadcotrione C	639003	1345600	—	三萜
14	485.3	[M+H] ⁺	Kadcoccitone C	1860067	1793067	—	三萜
15	483.3	[M-H] ⁻	Kadcotrione A	1264000	2482733	4551	三萜
16	485.3	[M-H] ⁻	南五味子酸 G Kadcoccinic acid G	463130	810400	—	三萜
17	485.3	[M-H] ⁻	2 α ,19 α -二羟基-3-氧熊果-12-烯-28-酸 2 α ,19 α -Dihydroxy-3-oxours-12-en-28-oic acid	297363	737307	125066	三萜
18	499.3	[M-H] ⁻	南五味子酸 B Kadcoccinic acid B	53701	204793	—	三萜
19	499.3	[M-H] ⁻	Kadcoccitone A	18984	72706	13139	三萜
20	499.3	[M-H] ⁻	Kadcoccitone B	233927	562427	—	三萜
21	499.3	[M-H] ⁻	南五味子酸 H Kadcoccinic acid H	7840	19730	—	三萜
22	503.3	[M-H] ⁻	2 α ,3 β ,19 α ,23-四羟基熊果-12-烯-28-酸 2 α ,3 β ,19 α ,23-Tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid	2625	2499	—	三萜
23	515.3	[M-H] ⁻	Kadcoccolactone A	—	—	11795367	三萜
24	527.3	[M-H] ⁻	Kadcoccinone C	2634	4343	—	三萜
25	321.2	[M+H] ⁺	对映-16 α ,17-二羟基-贝壳杉-2-酮 Ent-16 α ,17-Dihydroxykauran-2-one	17376	51277	5360	二萜
26	946.5	[M+NH ₄] ⁺	常春藤皂苷元-3-O-葡萄糖糖基(1-2)葡萄糖糖基(1-4)阿拉伯糖苷 Hederagenin-3-O-glucosyl(1-2)glucosyl(1-4)arabinoside	43540	3035	4233	三萜皂苷
27	345.1	[M-H] ⁻	6-脱氧梓醇 6-DeoxyCatalpol	26878	37070	—	萜类
28	421.1	[M-H] ⁻	乙酰梓醇 Acetylcatalpol	1032803	1203933	14090	萜类
29	373.1	[M-H] ⁻	京尼平苷酸 Geniposidic acid	11925	12475	—	倍萜
30	389.1	[M+H] ⁺	京尼平苷 Geniposide	83004	140670	—	倍萜
31	422.2	[M+NH ₄] ⁺	异梔子苷 Gardenoside	12693	10459	1754	倍半萜
32	221.2	[M+H] ⁺	圆柚醇 Nootkatol	—	13706	102627	倍半萜

虎植物中发现过^[32]。Liang等^[33]报道 kadcotrine A 和具有抗 HIV-1 活性, EC_{50} 值为 47.91 $\mu\text{g/mL}$; kadcocitine B 显示出抗 HIV 活性, EC_{50} 值为 30.29 $\mu\text{g/mL}$ ^[34]; kadcoccinone C 对 6 种人类癌症细胞系 (HL-60、SMMC7721、A-549、MCF-7、SW-480 和 Hela) 具有细胞毒活性^[35]。同样表明黑老虎果实中萜类化合物具有明显的研究和利用价值。

3 结论

利用超高效色谱和串联质谱技术在黑老虎果实中共检测出 307 个次生代谢物, 数量上以酚酸和黄酮类占主导。果皮、果肉和种子次生代谢物多样性和丰度呈现出明显差异, 果肉和果皮中酚酸、类黄酮(黄酮醇和花青素)、三萜化合物(三萜)数量高于种子, 从而使其多样性优于种子。类黄酮(花青素、黄酮醇、黄酮、黄烷醇)在果皮中高度富集, 生物碱上调, 使其次生代谢物丰度远高于果肉和种子。3 个部位显著差异代谢组分主要为酚酸和黄酮类化合物。

果皮中根皮素及衍生物、儿茶素及衍生物和花青素等类黄酮化合物高度富集, 种子中则积累了较高的木脂素, 这两个部位都分别含有多个独特成分; 此外, 果皮、果肉和种子中都鉴定出一些结构新颖的三萜化合物。这些高度富集和特有成分具有较高利用价值。由于次生代谢物受植物生长微环境及外界复杂环境等综合影响, 今后还需扩大测试样本, 如增加不同产地、不同种植模式和方式、不同树龄等的比较分析, 为黑老虎果实的开发和利用提供参考。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 第2册. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 895. [Chinese Herbal Medicine Editorial Boards of National Administration of Traditional Chinese Medicine. Chinese herbal medicine [M]. Volume 2. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press: 1999: 895.]
- [2] 舒永志, 成亮, 杨培明. 黑老虎的化学成分及药理作用研究进展[J]. 中草药, 2011, 42(4): 805-813. [SHU Y Z, CHEN L, YANG P M. Advances in studies on chemical constituents in *Kadsura coccinea* and their pharmacological activities[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2011, 42(4): 805-813.]
- [3] BAN N K, THANH B V, KIEM P V, et al. Dibenzocyclooctadiene lignans and lanostane derivatives from the roots of *Kadsura coccinea* and their protective effects on primary rat hepatocyte injury induced by t-butyl hydroperoxide[J]. Planta Medica, 2009, 5(11): 1253-1257.
- [4] SUN J, YAO J Y, HUANG S X. Antioxidant activity of polyphenol and anthocyanin extracts from fruits of *Kadsura coccinea* [J]. Food Chemistry, 2009, 117(2): 276-281.
- [5] 延在昊, 成亮, 孔令义, 等. 黑老虎化学成分及其抗氧化活性研究[J]. 中草药, 2013, 44(21): 2969-2973. [YAN Z H, CHENG L, KONG L Y, et al. Chemical constituents and their anti-oxidative activities of *Kadsura coccinea*[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2013, 44(21): 2969-2973.]
- [6] 杨艳, 高渐飞. 冷饭团不同部位挥发性成分及抗氧化活性分

析[J]. 广西植物, 2018, 38(7): 943-952. [YANG Y, GAO J F. Volatile components and their antioxidant activities in different parts of *Kadsura coccinea*[J]. Guihaia, 2018, 38(7): 943-952.]

[7] YANG Y P, NUSTAT H, ZHANG L, et al. *Kadsura coccinea*: A rich source of structurally diverse and biologically important compounds[J]. Chinese Herbal Medicines, 2020, 12(3): 15-24.

[8] 高渐飞, 李苇洁, 龙世林. 冷饭团营养成分与利用价值研究[J]. 中国南方果树, 2016, 45(5): 84-87. [GAO J F, YANG Y, LONG S L. Analysis and evaluation on the nutritional components of *Kadsura coccinea* fruit[J]. South China Fruits, 2016, 45(5): 84-87.]

[9] 邹建文, 饶红欣, 何润华, 等. 粉碎粒度对黑老虎果浆理化性质和内含物含量的影响[J]. 南方农业学报, 2019, 50(11): 2532-2538. [ZOU J W, RAO H X, HE R H, et al. Effects of crushing mesh number on physicochemical properties and contents of embedded components for *Kadsura coccinea* fruit pulps[J]. Journal of Southern Agriculture, 2019, 50(11): 2532-2538.]

[10] 洪荣艳, 王森, 邵凤侠, 等. 黑老虎表型性状相关性及其主成分分析[J]. 森林与环境学报, 2020, 40(5): 542-547. [HONG R Y, WANG S, SHAO F X, et al. Correlation and principal component analysis of phenotypic traits of channel *Kadsura coccinea*[J]. Journal of Forest and Environment, 2020, 40(5): 542-547.]

[11] 刘笑宏, 宋一起, 刘兆宇, 等. 直立/水平两种叶幕对'摩尔多瓦'葡萄次生代谢产物含量的影响[J]. 果树学报, 2019, 36(3): 308-317. [LIU X H, SONG Y C, LIU Z Y, et al. Effect of vertical and horizontal canopy on the secondary metabolites in 'Moldova' grape [J]. Journal of Fruit Science, 2019, 36(3): 308-317.]

[12] 谢玮. 黔东南黑老虎果营养品质评价[J]. 食品工业科技, 2019, 40(11): 249-253. [XIE W. Nutritional quality evaluation of *Kadsura coccinea* fruit in East Guizhou[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(11): 249-253.]

[13] 毛云玲, 付玉嫔, 祁荣频, 等. 云南黑老虎不同种源氨基酸和其他指标的分析与评价[J]. 氨基酸和生物资源, 2015, 37(2): 14-19. [MAO Y L, FU Y P, QI R P, et al. Analysis and evaluation of amino acids and other indicators of *Kadsura coccinea* from different areas of Yunnan[J]. Amino Acids & Biotic Resources, 2015, 37(2): 14-19.]

[14] WARREN, LAU, ELIZABETH, et al. Six enzymes from mayapple that complete the biosynthetic pathway to the etoposide aglycone[J]. Science, 2015, 349(6253): 1224-1228.

[15] XU L, XU Z Z, WANG X, et al. The application of pseudotargeted metabolomics method for fruit juices discrimination[J]. Food Chem, 2020, 316: 126278.

[16] 方贤胜, 吴涛, 肖良俊. 基于广泛靶向代谢组学的浅黄色和紫色核桃内种皮成分差异分析[J]. 食品科学, 2020, 40(9): 769-774. [FANG X S, WU T, XIAO L J. Differential analysis of the metabolites on kernel pellicles between light yellow and purple walnuts by widely targeted metabolomics[J]. Food Science, 2020, 40(9): 769-774.]

[17] FRAGA C G, CLOWERS B H, MOORE R J, et al. Signature-discovery approach for sample matching of a nerve-agent precursor using liquid chromatography-mass spectrometry, XCMS, and chemometrics[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(10): 4165-4173.

- [18] THÉVENOT E A, ROUX A, XU Y, et al. Analysis of the human adult urinary metabolome variations with age, body mass index, and gender by implementing a comprehensive workflow for univariate and OPLS statistical analyses[J]. *Journal of Proteome Research*, 2015, 14(8): 3322–35.
- [19] 李里, 王静, 宋亚倩, 等. 黑老虎果皮和种子的抗氧化、抑菌和抑酶活性[J]. *经济林研究*, 2020, 38(3): 237–244. [LI Li, WANG J, SONG Y Q, et al. The antioxidant, antibacterial and enzyme inhibitory activities of the peel and seed of *Kadsura coccinea*[J]. *Non-wood Forest Research*, 2020, 38(3): 237–244.]
- [20] 任伟光, 张翠英. 五味子的研究进展及质量标志物(Q-marker)的预测分析[J]. *中草药*, 2020, 51(11): 259–265. [REN W G, ZHANG C W. Research progress of *Schisandra chinensis* and predictive analysis of Q-marker[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2020, 51(11): 259–265.]
- [21] GAO X M, PU J X, HUANG S X, et al. Lignans from *Kadsura angustifolia*[J]. *Journal of Natural Products*, 2008, 71(4): 558–563.
- [22] HU W, LI L, WANG Q, et al. Dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura coccinea*[J]. *Journal of Asian Natural Products Research*, 2012, 14: 364–369.
- [23] ZHAO Q J, SONG Y, CHEN H S. Cytotoxic dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura coccinea*[J]. *Archives of Pharmacol Research*, 2014, 37: 1375–1379.
- [24] LIU Y B, YANG Y P, SHUMAILA T, et al. Lignans from tujia ethnomedicine heilaohu: Chemical characterization and evaluation of their cytotoxicity and antioxidant activities[J]. *Molecules*, 2018, 23(9): 2147.
- [25] PU J X, YANG L M, XIAO W L, et al. Compounds from *Kadsura heteroclita* and related anti-HIV activity[J]. *Phytochemistry*, 2008, 69: 1266–1272.
- [26] ALEKSANDRA K, DOROTA S W. Flavonoids-food sources and health benefits[J]. *Roczniki Państwowego Zakadu Higieny*, 2014, 65(2): 79–85.
- [27] CHOU C C, YANG J S, LU H F, et al. Quercetin-mediated cell cycle arrest and apoptosis involving activation of a caspase cascade through the mitochondrial pathway in human breast cancer MCF-7 cells[J]. *Archives of Pharmacol Research*, 2010, 33: 1181–1191.
- [28] NANCE C L, SIWAK E B, SHEARER W T. Preclinical development of the green tea catechin, epigallocatechin gallate, as an HIV-1 therapy[J]. *Journal of Allergy & Clinical Immunology*, 2009, 123(2): 459–465.
- [29] TADASHI, NAKANISHI, KAYO, et al. Anti-inflammatory effect of catechin on cultured human dental pulp cells affected by bacteria-derived factors[J]. *European Journal of Oral Sciences*, 2010, 118(2): 145–150.
- [30] 刘珊珊, 刘宗文, 卢沛琦, 等. 儿茶素对大鼠脑缺血/再灌注损伤的保护作用及机制[J]. *中国药理学通报*, 2010, 26(2): 255–257. [LIU S L, LIU Z W, LU P Q. Protective effects of catechin on cerebral ischemia-reperfusion injury in rats and its mechanism[J]. *Chinese Pharmacological Bulletin*, 2010, 26(2): 255–257.]
- [31] 徐先祥. 儿茶素的药理作用研究综述[J]. *郑州轻工业学院学报(自然科学版)*, 2012, 27(4): 60–64. [XU X X. Review of research on pharmacological effects of catechins[J]. *Journal of Zhengzhou University of Light Industry*, 2012, 27(4): 60–64.]
- [32] GAO X M, PU J X, XIAO W L, et al. Kadcocilactones K-R, triterpenoids from *Kadsura coccinea*[J]. *Tetrahedron*, 2008, 64: 11673–11679.
- [33] LIANG C Q, SHI Y M, LI X Y, et al. Kadcotrones A-C: tricyclic triterpenoids from *Kadsura coccinea*[J]. *Journal of Natural Products*, 2013, 74: 2350–2354.
- [34] LIANG C Q, SHI Y M, LUO R H, et al. Kadcocitones A and B, two new 6/6/5/5-fused tetracyclic triterpenoids from *Kadsura coccinea*[J]. *Organic Letters*, 2012, 14: 6362–6365.
- [35] HU Z X, SHI Y M, WANG W G, et al. Kadcocconones A–F, new biogenetically related lanostane-type triterpenoids with diverse skeletons from *Kadsura coccinea*[J]. *Organic Letters*, 2015, 17: 4616–4619.