

# 基于 GC-MS 和 LC-MS 的人参冰酒成分分析

吴泳锡, 张美玉, 王一竹, 李方形, 刘明,  
戴雨霖, 郑飞, 越皓

(长春中医药大学, 吉林省人参科学研究院, 吉林 长春 130117)

**摘要:**为研究人参冰酒的活性成分,采用气相色谱-三重四极杆质谱(GC-QQQ-MS/MS)法,通过 DB-Heavy WAX 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)分离,以分流比 1:20,程序升温的方法对人参冰酒中挥发性成分进行分析。采用超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC-Q-Orbitrap-HRMS)法,通过 Sigma HPLC Column C18 色谱柱(5 cm×3.0 mm×2.7 μm),以乙腈-0.1%甲酸水溶液为流动相,流速 0.2 mL/min,梯度洗脱的方法分析人参冰酒中多酚和皂苷类成分。根据高分辨质谱提供的准分子离子峰和碎片离子信息,得到化合物的相对分子质量和结构信息,结合化合物的保留时间和相关文献,共鉴定出 28 种挥发性成分、28 种皂苷类成分和 24 种多酚类成分。本研究有助于明确人参冰酒的有效成分,可为人参冰酒的鉴别及质量评价提供数据支持。

**关键词:**人参冰酒;气相色谱-三重四极杆质谱(GC-QQQ-MS/MS);超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC-Q-Orbitrap-HRMS);成分分析

**中图分类号:**O657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2022)02-0189-12

**doi:**10.7538/zpxb.2021.0028

## Component Analysis of Ginseng Ice Wine by GC-MS and LC-MS

WU Yong-xi, ZHANG Mei-yu, WANG Yi-zhu, LI Fang-tong,  
LIU Ming, DAI Yu-lin, ZHENG Fei, YUE Hao

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

**Abstract:** Ginseng can be used as medicine and food, and has the function of immune regulation. The diversified deep-processed products of ginseng functional food are a hot research topic nowadays. Ginseng and Vidal ice-grapes are fermented at low temperatures. In this way, the polysaccharide-based ginsenosides of ginseng are converted into Rg2, Rf, Rg3, Rg5, CK, etc. and the bioavailability of them are significantly improved. The ginseng ice wine has a delicate and mellow entrance, and a long aftertaste, which has the functions of relieving physical fatigue, relaxing blood vessels, and enhancing immunity. The aroma components and non-volatile components of ginseng ice wine can reflect the quality and production process of the wine. In order to study the active ingredients of ginseng ice wine, gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

try (GC-QQQ-MS/MS) was used to pass a DB-Heavy WAX column (30 m×0.25 mm×0.25 μm) with a split ratio of 1:20, the method of temperature programmed was used to analyze the volatile components in ginseng ice wine. Ultra performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap-high resolution mass spectrometry (UPLC-Q-Orbitrap-HRMS) was used to analyze the ginsenosides and polyphenols in ginseng ice wine. The polyphenols and ginsenosides in ginseng ice wine were analyzed by Sigma HPLC column C18 (5 cm×3.0 mm×2.7 μm) using acetonitrile-0.1% formic acid aqueous solution as mobile phase with the flow rate of 0.2 mL/min and gradient elution method. According to the quasi-molecular ion peak and fragment ion information provided by high-resolution mass spectrometry, the relative molecular mass and structure information of the compounds could be analyzed. Combining the retention time and related literature data, a total of 28 volatile components, 28 ginsenosides and 24 polyphenols were identified, which clarified the material basis of ginseng ice wine, and could be used for the identification and quality evaluation of ginseng ice wine. This research provides a theoretical basis for the further development of ginseng ice wine and a foundation for the development of ginseng functional food.

**Key words:** ginseng ice wine; gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-QQQ-MS/MS); ultra performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap-high resolution mass spectrometry (UPLC-Q-Orbitrap-HRMS); component analysis

长白山道地药材人参(*Panax ginseng* C. A. Mey.)可作药食两用,具有机体免疫调节作用,近年来,人参功能性食品的多元化深加工产品成为研究热点。本实验室的人参冰酒以鲜人参、威代尔葡萄为原料,采用低温发酵技术,通过鲜人参和威代尔葡萄特定比例进行配伍,定向转化生成 Rg2、Rf、Rg3、Rg5、CK 等稀有皂苷,显著提高了生物利用度,并通过陶瓷膜过滤技术,使酒体晶莹剔透、入口细腻圆润、余味绵长,具有缓解疲劳、舒张血管、增强免疫力等作用。

Huang 等<sup>[1]</sup>对中国和加拿大不同区域的冰酒进行感官分析,通过4种方法比较香气组分差异,发现中国产区略带坚果蜂蜜香气,加拿大产区略带玫瑰焦糖香气。乔梦丹等<sup>[2]</sup>通过超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱法(UPLC-Q-Orbitrap-HRMS)比较人参发酵前后的皂苷类化合物成分,共检测出45种人参皂苷。Dimitrios 等<sup>[3]</sup>通过核磁共振(NMR)、靶向及非靶向的 LC-MS 和 GC-MS 比较葡萄酒代谢组学特征,结果表明,NMR 效果最差,而靶向 GC-MS 效果显著,具有足够的辨别代谢显著差异的能力。

人参冰酒的香气成分及非挥发性成分能够反映葡萄酒的质量及生产工艺等,利用 LC-MS 以及 GC-MS 研究人参冰酒的成分特点,对其质量控制和技术开发具有重要意义。基于此,本文拟采用气相色谱-三重四极杆质谱(GC-QQQ-MS/MS)和 UPLC-Q-Orbitrap-HRMS 技术分析人参冰酒的挥发性成分、酚类和人参皂苷类成分,旨在为人参冰酒的质量标准提供技术支持,同时为进一步合理开发人参冰酒提供理论支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与装置

TRACE 1310 气相色谱仪、TSQ 8000 三重四极杆质谱仪、Thermo Scientific Q-Exactive 四极杆静电场轨道阱高分辨质谱仪、Dionex Ulti-Mate 3000 超高效液相色谱仪;美国 Thermo Fisher 公司产品;BT25S 型分析天平;北京赛多利斯科学仪器有限公司产品。

### 1.2 材料与试剂

人参冰酒:长春方飞生物科技有限公司产品;甲醇、乙腈、甲酸:均为色谱纯,美国 Tedia 公司产品;超纯水:由德国 Milli-Q 超纯水系统

制备;绿原酸、新绿原酸、隐绿原酸、没食子酸、龙胆酸、槲皮素、木樨草素、表没食子儿茶素、二氢槲皮素、人参皂苷(Re、Rf、Rd、Rb1、Rg1、F2、CK)标准品:纯度>98%,上海源叶生物科技有限公司产品。

### 1.3 样品制备

**1.3.1 GC-MS 样品制备** 取 1 mL 人参冰酒,过 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜,密封状态下,35  $^{\circ}\text{C}$  水浴 15 min,气相色谱直接进样。

**1.3.2 LC-MS 样品制备** 取 50 mL 人参冰酒,加入等量的水饱和正丁醇萃取 4 次,40  $^{\circ}\text{C}$  水浴挥干溶剂,加入甲醇复溶,定容至 10 mL,过 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜,得样品溶液。

### 1.4 实验条件

**1.4.1 挥发性成分的 GC-MS 测定** 色谱条件:DB-Heavy WAX 色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ );进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ;载气为高纯氦气(He),纯度 99.9%;流量 1 mL/min;进样量 1  $\mu\text{L}$ ;进样方式 1:20;程序升温:初始温度 30  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 2 min,以 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 230  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 5 min。

质谱条件:三重四极杆串联质谱仪检测,电子轰击源(EI),离子源温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ,传输线温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ,质量扫描范围  $m/z$  50~550。

**1.4.2 非挥发性成分的 LC-MS 测定** 色谱条件:Sigma HPLC Column C18 色谱柱(500 mm $\times$ 3.0 mm $\times$ 2.7  $\mu\text{m}$ );流动相 A 为 0.1% 甲酸水, B 为乙腈;洗脱条件:0~10 min(5%B),10~15 min(10%B),15~18 min(15%B),18~20 min(20%B),20~21 min(25%B),21~22 min(30%B),22~25 min(30%~35%B),25~30 min(35%B),30~35 min(40%~60%B),35~38 min(60%~80%B),38~40 min(80%~100%B),40~45 min(100%B),45~50 min(100%~5%B),50~60 min(5%B);流速 0.2 mL/min;进样量 5  $\mu\text{L}$ ;柱温 30  $^{\circ}\text{C}$ 。

质谱条件:四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱,电喷雾离子源(ESI)正、负离子模式检测,干燥气温度 350  $^{\circ}\text{C}$ ,鞘气流速  $4\times 10^6$  Pa,辅助气流速  $1\times 10^6$  Pa,辅助气温度 300  $^{\circ}\text{C}$ ,Full scan-ddMS<sup>2</sup> 扫描模式,分辨率 70 000 FWHM,质量扫描范围  $m/z$  150~2 000。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GC-MS 测定挥发性成分

根据美国国家标准技术研究所标准谱库中的保留指数和质谱信息分析挥发性成分。对已有标样的物质,利用其对应的标准曲线定量;对没有标样的物质,利用化学结构、官能团相似、碳原子数相近的标样香气物质的标准曲线定量。按照峰面积归一化法,计算各组分的相对含量。

人参冰酒的 GC-MS 总离子流图示于图 1,共检测出 28 种挥发性物质,包括 8 种酸类、4 种酯类、6 种醇类、3 种醛类、7 种其他类,列于表 1。其中,酸类物质占挥发性总物质数量的 28.6%,是人参冰酒含量最高的风味化合物;有 15 种成分的相对含量大于 0.5%,为人参冰酒的主要香气贡献成分。

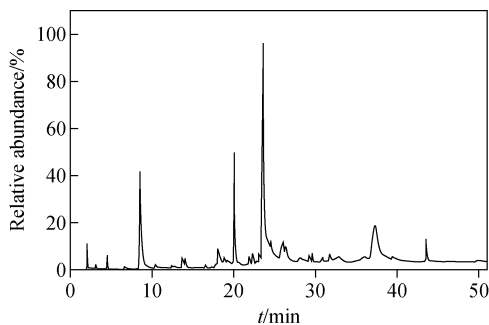


图 1 人参冰酒 GC-MS 总离子流图  
Fig. 1 Total ion chromatogram of ginseng ice wine by GC-MS

人参冰酒产生的香气主要包括葡萄自身的香气、发酵过程产生的发酵香气和陈酿过程产生的香气及橡木香气<sup>[4]</sup>。香气成分不仅与葡萄品种有关,还与酿酒工艺<sup>[5]</sup>、陈酿时间<sup>[6]</sup>以及贮存条件有关。

**2.1.1 酸类物质分析** 人参冰酒在发酵过程中,因醇的氧化或酵母代谢产生酸类物质。本实验共检测到 8 种酸类物质,分别为乙酸、辛酸、曲酸、4-甲基辛酸、间苯三酚甲酸、蓖麻油酸、棕榈酸和十五酸。乙酸具有酸味;辛酸具有奶酪、脂肪味;棕榈酸具有香料味。其中,4-甲基辛酸含量最高,相对含量为 1.20%。少量酸类物质使香气成分更强,从而提高人参冰酒的品质。

表 1 28 种挥发性化合物的 GC-MS 分析  
Table 1 Analytical parameters of GC-MS for 28 aromatics

序号 No.	保留时间 $t_R$ /min	相对分子质量 Relative molecular mass	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对含量 Relative content/%
1	2.07	77	氟乙酰胺	$C_2H_4FNO$	0.92
2	3.10	88	乙酸乙酯	$C_4H_8O_2$	0.37
3	4.59	60	乙酸	$C_2H_4O_2$	0.71
4	6.62	88	正戊醇	$C_5H_{12}O$	0.30
5	8.42	90	2,3-丁二醇	$C_4H_{10}O_2$	0.44
6	8.51	96	3-糠醛	$C_5H_4O_2$	8.12
7	10.40	98	3-呋喃甲醇	$C_5H_6O_2$	0.37
8	12.35	110	1,3,5-三甲基吡唑	$C_6H_{10}N_2$	0.33
9	13.68	110	对苯二酚	$C_6H_6O_2$	1.13
10	14.05	144	辛酸	$C_8H_{16}O_2$	0.66
11	15.97	134	苯丙醛	$C_9H_{10}O$	0.10
12	16.55	120	苯乙醛	$C_8H_8O$	0.27
13	17.87	92	丙三醇	$C_3H_8O_3$	0.36
14	18.03	126	2-糠酸甲酯	$C_6H_6O_3$	1.32
15	20.06	144	1-萘酚	$C_{10}H_8O$	9.17
16	21.87	142	曲酸	$C_6H_6O_4$	0.70
17	22.33	158	4-甲基辛酸	$C_9H_{18}O_2$	1.20
18	23.67	126	间苯三酚	$C_6H_6O_3$	41.31
19	24.54	170	间苯三酚甲酸	$C_7H_6O_5$	0.50
20	26.03	206	三乙二醇单丁醚	$C_{10}H_{22}O_4$	1.42
21	26.23	144	2-萘酚	$C_{10}H_8O$	0.43
22	28.20	214	豆蔻醇	$C_{14}H_{30}O$	0.45
23	29.64	298	蓖麻油酸	$C_{18}H_{34}O_3$	0.71
24	31.81	258	十二烷二酸二甲酯	$C_{14}H_{26}O_4$	0.48
25	32.89	256	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	0.14
26	36.15	242	十五酸	$C_{15}H_{30}O_2$	0.10
27	37.38	169	2-氯苯基硫代异氰酸酯	$C_7H_4ClNS$	1.56
28	43.58	268	(Z)-十八-9-烯醇	$C_{18}H_{36}O$	1.84

**2.1.2 醇类物质分析** 醇类是人参冰酒第二大类挥发性物质,主要由于酒精发酵与氨基酸转化,同时也可能受到葡萄自身含糖量及 pH 值等影响。本实验共检测到 6 种醇类物质,分别为正戊醇、2,3-丁二醇、3-呋喃甲醇、丙三醇、豆蔻醇和 (Z)-十八-9-烯醇,占总香气的 21.4%。其中,正戊醇具有醇香,(Z)-十八-9-烯醇的相对含量较高,为 1.84%。

**2.1.3 酯类物质分析** 酯类物质主要由于贮藏过程中的酯化反应、发酵过程中产生以及葡萄本身的酯类成分。本实验共检测出 4 种酯类物质,分别为乙酸乙酯、2-糠酸甲酯、十二烷二酸二甲酯和 2-氯苯基硫代异氰酸酯,占总香气的 14.3%。其中,乙酸乙酯具有果香、醋味;2-氯苯基硫代异氰酸酯的相对含量较高,为 1.56%。

**2.1.4 醛类物质分析** 醇的氧化或酸的还原生成醛类物质。在人参冰酒中共检测到 3 种醛类物质,分别为 3-糠醛、苯丙醛和苯乙醛,占总香气的 10.7%。其中,苯乙醛具有花香气味;3-糠醛的相对含量最高,为 8.12%,具有特殊的香气。

**2.1.5 醚类及其他物质分析** 在人参冰酒中只检测出三乙二醇单丁醚 1 种醚类物质,占总香气的 3.6%,相对含量为 1.42%。

**2.1.6 其他类成分** 在人参冰酒中共检测到 6 种其他类成分,分别为氟乙酰胺、1,3,5-三甲基

吡唑、对苯二酚、1-萘酚、间苯三酚和 2-萘酚。间苯三酚含量最高,相对含量为 41.31%。人参冰酒中芳香族物质相对含量较高,主要呈花果香,同时酚类物质对人参冰酒产生的苦味有影响<sup>[7]</sup>。

## 2.2 LC-MS 测定非挥发性成分

在正、负离子模式下采集的人参冰酒总离子流图示于图 2。在负离子模式下,共鉴定出 19 种多酚类和 28 种皂苷类成分,列于表 2。其中,酚酸类成分包括有机酸类、类黄酮类和其他类成分。在正离子模式下,共鉴定出 5 种多酚类成分,列于表 3。

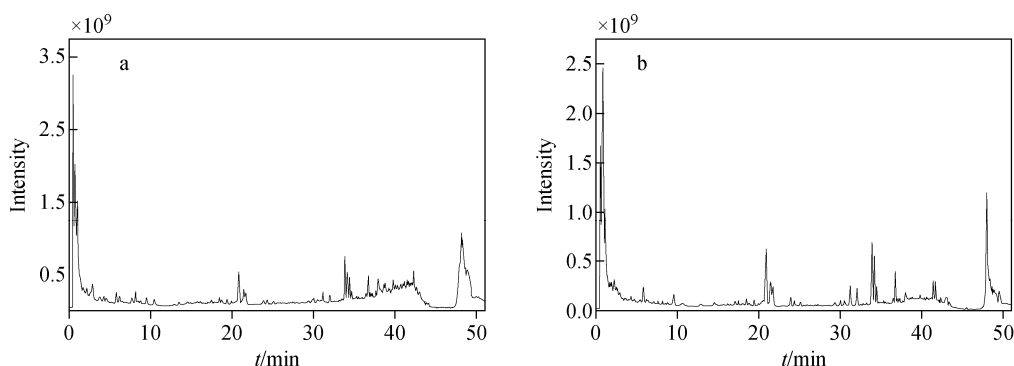


图 2 人参冰酒 LC-MS 正(a)、负(b)离子模式下的总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatograms of ginseng ice wine in positive (a) and negative (b) ion modes of LC-MS

**2.2.1 多酚类物质分析** 有机酸类物质分析:从人参冰酒中共鉴定出 12 种有机酸及其衍生物,在负离子模式下多以 $[M-H]^-$ 的形式存在。以化合物 16 为例,可检测到  $m/z$  353.100 9  $[M-H]^-$  准分子离子峰,碎片离子  $m/z$  191.466 5  $[M-H-H_2O]^-$  为脱去咖啡酰基生成,碎片离子  $m/z$  173.044 5 为脱去 1 分子  $H_2O$  生成。通过与标准品对比保留时间、碎片离子的种类和丰度,推断化合物 16 为绿原酸,裂解规律示于图 3。同理,在负离子模式下鉴定出化合物 1、2、3、4、5、6、7、14 分别为原儿茶酸、龙胆酸、对香豆酸、没食子酸、丁香酸、香草酸、阿魏酸乙酯、阿魏酸;化合物 15、17 为化合物 16 的同分异构体,具有与其相同的裂解途径,通过与标准品对比,确定其分别为新绿原酸和隐绿原酸。在正离子模式下鉴定出化合物 2 为咖啡酰葡萄糖。

黄酮苷元是多酚羟基化合物,具有微酸性,负离子模式下准分子离子 $[M-H]^-$ 丰度较高,

一级质谱中碎片离子较少,有助于推断其分子质量。黄酮苷元在 ESI-MS<sup>2</sup> 谱中表现为丢失中性碎片  $CO(28\text{ u})$ 、 $H_2O(18\text{ u})$ 、 $CO_2(44\text{ u})$ ,通过这些特征可判断其官能团取代情况,快速辨别同分异构体结构。当黄酮结构中羟基取代数目逐渐增多时,串联质谱中产生的碎片离子增多。黄酮醇苷元更易产生 C 环开环离子,而二氢黄酮苷元一般不丢失  $CO$ 。同样,在黄酮类化合物中,3-O 位与 7-O 位容易形成糖苷键,二级质谱中出现糖苷键均裂产物。

黄酮类物质分析:以化合物 19 为例,在负离子模式下其准分子离子峰为  $m/z$  285.040 9  $[M-H]^-$ ,通过与标准品比对,可知木樨草素的准分子离子为  $m/z$  285.039 4  $[M-H]^-$ 。碎片离子  $m/z$  267.072 7 为木樨草素脱去 1 分子  $H_2O$  形成;碎片离子  $m/z$  257.176 2 为木樨草素脱去 1 分子羰基形成;碎片离子  $m/z$  175.958 8 为木樨草素 B 环碎裂形成,其裂解规律示于图 4。同理,可推断化合物 13 为荭草素。

表 2 负离子模式下,人参冰酒 LC-MS 化合物分析  
Table 2 LC-MS data of ginseng ice wine in negative ion mode

序号 No.	保留时间 $t_R$ /min	理论值 Theoretical mass	准分子离子 Molecular ion peaks ( $m/z$ )	加合离子形式 Adduct ion	化合物 Compound	碎片离子 MS/MS fragment ion ( $m/z$ )	分子式 Molecular formula	分类 Classification
1	1.27	153.01828	153.01833	[M-H] <sup>-</sup>	原儿茶酸	153	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	有机酸类
2	1.60	153.01828	153.01841	[M-H] <sup>-</sup>	龙胆酸	153	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	有机酸类
3	2.13	163.03903	163.03911	[M-H] <sup>-</sup>	对香豆酸	163	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	有机酸类
4	2.23	169.01320	169.01139	[M-H] <sup>-</sup>	没食子酸	169	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	有机酸类
5	2.31	197.04452	197.04494	[M-H] <sup>-</sup>	丁香酸	197,182	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	有机酸类
6	2.45	167.03393	167.03400	[M-H] <sup>-</sup>	香草酸	167	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	有机酸类
7	2.88	221.08089	221.08509	[M-H] <sup>-</sup>	阿魏酸乙酯	206	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	有机酸类
8	3.08	303.05101	303.05121	[M-H] <sup>-</sup>	二氢槲皮素	303,285,275,259	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	二氢黄酮类
9	3.12	477.06757	477.06806	[M-H] <sup>-</sup>	槲皮素-3-O-葡萄糖苷酸	463,301,271	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>13</sub>	黄酮醇类
10	4.96	305.06671	305.06460	[M-H] <sup>-</sup>	表没食子儿茶素	305,261,219	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	黄酮醇类
11	5.44	181.04957	181.04983	[M-H] <sup>-</sup>	丁香醛	181,166,153	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	醛类
12	5.50	463.08714	463.08882	[M-H] <sup>-</sup>	金丝桃苷	301,300	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub>	黄酮醇类
13	6.03	447.09226	447.09391	[M-H] <sup>-</sup>	荜草素	327,357	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	黄酮类
14	6.66	193.04950	193.05001	[M-H] <sup>-</sup>	阿魏酸	193	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	有机酸类
15	6.91	353.08672	353.08821	[M-H] <sup>-</sup>	新绿原酸	353,191	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	有机酸类
16	7.71	353.08672	353.08821	[M-H] <sup>-</sup>	绿原酸	353,191,173	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	有机酸类
17	8.84	353.08672	353.08793	[M-H] <sup>-</sup>	隐绿原酸	353,191	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	有机酸类
18	10.79	301.03436	301.03565	[M-H] <sup>-</sup>	槲皮素	301,273,151	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	黄酮醇类
19	16.33	285.03949	285.04090	[M-H] <sup>-</sup>	木樨草素	285,267,257,175	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	黄酮类
20	18.77	861.48534	861.48882	[M+COOH] <sup>-</sup>	Re5	653,491	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>15</sub>	人参皂苷
21	19.08	715.42744	715.43023	[M+COOH] <sup>-</sup>	Rh6	507	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>11</sub>	人参皂苷
22	20.12	863.50100	863.50400	[M+COOH] <sup>-</sup>	20(S)-Rf3	477	C <sub>42</sub> H <sub>74</sub> O <sub>15</sub>	人参皂苷
23	21.27	769.47444	769.46752	[M-H] <sup>-</sup>	F3	637,475	C <sub>41</sub> H <sub>70</sub> O <sub>13</sub>	人参皂苷
24	21.62	847.50610	847.50961	[M+COOH] <sup>-</sup>	C-Y1	639	C <sub>42</sub> H <sub>74</sub> O <sub>14</sub>	人参皂苷
25	21.92	847.50610	847.50861	[M+COOH] <sup>-</sup>	C-Y2	639	C <sub>42</sub> H <sub>74</sub> O <sub>14</sub>	人参皂苷
26	24.64	683.43762	683.44057	[M+COOH] <sup>-</sup>	F1	475	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>9</sub>	人参皂苷
27	25.23	845.49042	845.49327	[M+COOH] <sup>-</sup>	Rg1	637,475	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	人参皂苷
28	25.43	845.49042	845.49357	[M+COOH] <sup>-</sup>	Rf	799,637,475	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	人参皂苷
29	25.70	769.47444	769.47363	[M-H] <sup>-</sup>	Noto R2	637,475	C <sub>41</sub> H <sub>70</sub> O <sub>13</sub>	人参皂苷

续表 2

序号 No.	保留时间 $t_R$ /min	理论值 Theoretical mass	准分子离子 Molecular ion peaks ( $m/z$ )	加合离子形式 Adduct ion	化合物 Compound	碎片离子 MS/MS fragment ion ( $m/z$ )	分子式 Molecular formula	分类 Classification
30	26.25	829.49555	829.49863	[M+COOH] <sup>-</sup>	Rg2	637,475	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	人参皂苷
31	26.32	683.43762	683.43991	[M+COOH] <sup>-</sup>	Rh1	475	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>9</sub>	人参皂苷
32	26.44	829.49555	829.49880	[M+COOH] <sup>-</sup>	20(R)Rg2	637,475	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	人参皂苷
33	26.66	683.35931	683.35021	[M+COOH] <sup>-</sup>	20(R)Rh1	475	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>9</sub>	人参皂苷
34	26.82	955.49088	955.49481	[M-H] <sup>-</sup>	Ro	793,613,569,455	C <sub>48</sub> H <sub>76</sub> O <sub>19</sub>	人参皂苷
35	27.02	847.50610	847.50931	[M+COOH] <sup>-</sup>	20(S)Rf2	637,475	C <sub>42</sub> H <sub>74</sub> O <sub>14</sub>	人参皂苷
36	27.14	1077.58517	1077.58540	[M-H] <sup>-</sup>	Rc	945,789,621,459	C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub>	人参皂苷
37	28.14	991.54832	991.55292	[M+COOH] <sup>-</sup>	Re	783,621,459	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub>	人参皂苷
38	28.40	845.49042	845.49412	[M+COOH] <sup>-</sup>	Rg7	637,475	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	人参皂苷
39	30.60	829.49555	829.49889	[M+COOH] <sup>-</sup>	F2	621,459	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	人参皂苷
40	31.83	765.47952	765.47673	[M-H] <sup>-</sup>	F4	603,441	C <sub>42</sub> H <sub>70</sub> O <sub>12</sub>	人参皂苷
41	32.73	665.42710	665.42971	[M+COOH] <sup>-</sup>	Rh4/Rk3	457	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> O <sub>8</sub>	人参皂苷
42	34.02	829.49555	829.49854	[M+COOH] <sup>-</sup>	Rg3	621,459	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	人参皂苷
43	34.29	829.49555	829.49882	[M+COOH] <sup>-</sup>	20(R)Rg3	621,459	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	人参皂苷
44	36.58	765.47952	765.47910	[M-H] <sup>-</sup>	Rk1	603,441	C <sub>42</sub> H <sub>70</sub> O <sub>12</sub>	人参皂苷
45	36.81	765.47952	765.47877	[M-H] <sup>-</sup>	Rg5	603,441	C <sub>42</sub> H <sub>70</sub> O <sub>12</sub>	人参皂苷
46	37.23	667.44273	667.44516	[M+COOH] <sup>-</sup>	Rh2	459	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>8</sub>	人参皂苷
47	37.35	667.44273	667.44566	[M+COOH] <sup>-</sup>	CK	459	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>8</sub>	人参皂苷

表 3 正离子模式下,人参冰酒 LC-MS 化合物分析  
Table 3 LC-MS data of ginseng ice wine in positive ion mode

序号 No.	保留时间 $t_R$ /min	理论值 Theoretical mass	准分子离子峰 Molecular ion peaks ( $m/z$ )	加合离子形式 Adduct ion	化合物 Compound	碎片离子 MS/MS fragment ion ( $m/z$ )	分子式 Molecular formula	分类 Classification
1	1.63	229.07143	229.06853	[M+H] <sup>+</sup>	白藜芦醇	229,187,145	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	芪类
2	5.81	343.08782	343.08368	[M+H] <sup>+</sup>	咖啡酰葡萄糖	343	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	有机酸类
3	30.39	495.13521	495.12615	[M+H] <sup>+</sup>	二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷	495,333	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	花色素
4	30.90	451.10890	451.10000	[M+H] <sup>+</sup>	二氢山奈酚-3-O-葡萄糖苷	451,289	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>11</sub>	二氢黄酮
5	37.98	1153.26194	1153.25829	[M+H] <sup>+</sup>	原花青素四聚体	289	C <sub>60</sub> H <sub>50</sub> O <sub>24</sub>	黄烷醇

黄酮醇类物质分析:以化合物 18 为例,负离子模式下其准分子离子峰为  $m/z$  301.035 6  $[M-H]^-$ ,通过与标准品对比,可知槲皮素的准分子离子峰为  $m/z$  301.034 3  $[M-H]^-$ 。碎片离子  $m/z$  273.170 9 为槲皮素失去 1 分子羰基得到;碎片离子  $m/z$  151.039 0 由黄酮类化合物最常见的 RDA 断裂形成。同理,可推断化合物 9、12 分别为槲皮素-3-*O*-葡萄糖苷酸和金丝桃苷。

黄烷醇类物质分析:以化合物 10 为例,负离子模式下其准分子离子峰为  $m/z$  305.064 6  $[M-H]^-$ ,通过与标准品对比,可知表没食子儿茶素的准分子离子峰为  $m/z$  305.066 7  $[M-H]^-$ 。碎片离子  $m/z$  261.134 6 为表没食子儿

茶素失去 1 分子  $CO_2$  得到;碎片离子  $m/z$  219.050 7 为表没食子儿茶素裂解脱去  $C_2H_2O$  后得到。通过与标准品对比碎片离子信息和保留时间,可推断化合物 10 为表没食子儿茶素,其裂解规律示于图 5。同理,在正离子模式下,推断化合物 5 为原花青素四聚体。

二氢黄酮类物质分析:以化合物 8 为例,负离子模式下其准分子离子峰为  $m/z$  303.051 2  $[M-H]^-$ ,通过与标准品进行对比,可知二氢槲皮素的准分子离子峰为  $m/z$  303.051 0  $[M-H]^-$ 。碎片离子  $m/z$  285.134 6  $[M-H-H_2O]^-$  为二氢槲皮素失去 1 分子  $H_2O$  产生;碎片离子  $m/z$  275.058 2  $[M-H-CO]^-$  为二氢槲皮素失去 1 分子  $CO$  产生;碎片离子  $m/z$  259.118 8

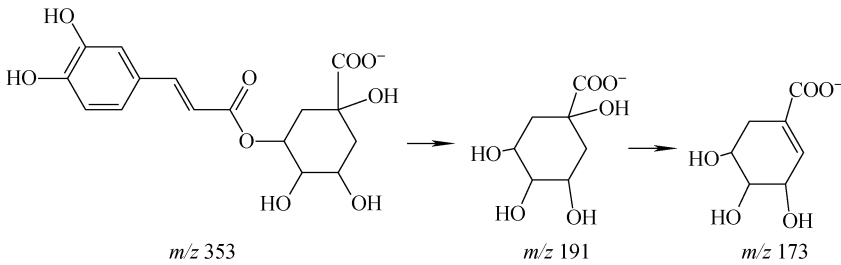


图 3 绿原酸的裂解途径

Fig. 3 Fragmentation pathway of chlorogenic acid

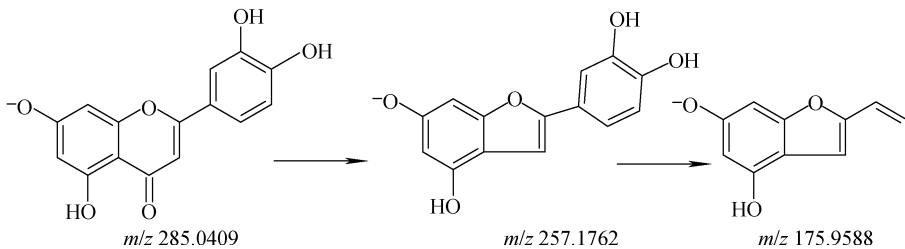


图 4 木樨草素的裂解途径

Fig. 4 Fragmentation pathway of luteolin

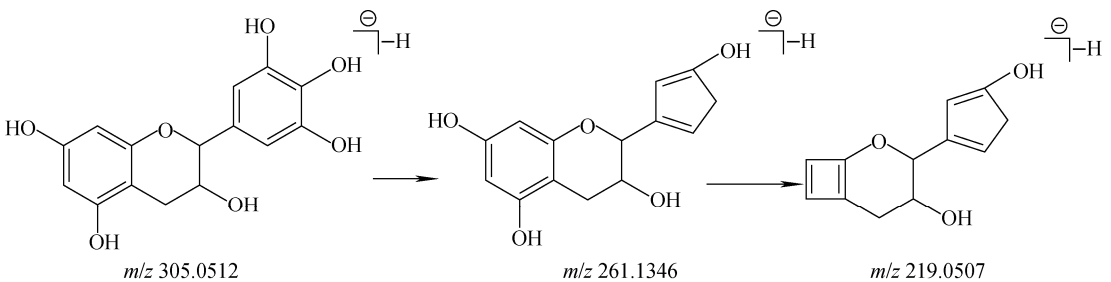


图 5 表没食子儿茶素的裂解途径

Fig. 5 Fragmentation pathway of epigallocatechin

$[M-H-CO_2]^-$  为二氢槲皮素脱去 1 分子  $CO_2$  产生。通过与标准品比对碎片离子信息并参考文献<sup>[8]</sup>,可推断化合物 8 为二氢槲皮素。同理,在正离子模式下,可推断化合物 4 为二氢山奈酚-3-*O*-葡萄糖苷。

花色素类物质分析:在正离子模式下,花色素类成分通常较不稳定,易受光照或 pH 值改变而降解,通常以花色素 C 环上 C3 位羟基糖苷化的形式表现。结合保留时间及碎片离子信息并参考文献<sup>[9]</sup>,推断正离子模式下化合物 3 为二甲花翠素-3-*O*-葡萄糖苷。

非黄酮类物质分析:在负离子模式下,通过查阅文献<sup>[10]</sup>发现,醛类化合物的基本裂解规律是以从醛基上脱去 CO 自由基为主,与羧酸类化合物的结构相近。以化合物 11 为例,负离子模式下其准分子离子峰为  $m/z$  181.049 83  $[M-H]^-$ ,二级质谱下可检测到  $m/z$  166、153 碎片离子,分别是由其母离子丢失中性碎片  $CH_3$ 、CO 产生,因此,推测化合物 11 为丁香醛。在正离子模式下,化合物 1 的准分子离子峰为  $m/z$  229.068 5  $[M+H]^+$ ,二级质谱下可检测到  $m/z$  187 碎片离子,是其母离子于苯环上 2、3 位和 4、5 位之间发生键断裂丢失中性碎片  $C_2H_2O$  产生; $m/z$  145 碎片离子为  $m/z$  187 离子继续丢失 1 分子  $C_2H_2O$  得到。因此,推断化合物 1 为白藜芦醇。

人参冰酒的颜色受花色苷的 B 环取代基影响。在酸性条件下,当羟基增加时颜色变红,甲氧基增加时颜色变紫;咖啡酸对人参冰酒的颜色有一定影响<sup>[11]</sup>;酚酸成分是人参冰酒非挥发性物质的重要组成成分,是调节香气的重要基础<sup>[12]</sup>,对人参冰酒整体感官有很大的贡献。

已鉴定的多酚类物质中,白藜芦醇可以改善血管弹性<sup>[13]</sup>,对骨损伤具有保护作用<sup>[14]</sup>;木樨草素具有抗炎<sup>[15]</sup>、抗肿瘤<sup>[16]</sup>;表没食子儿茶素对乳腺癌产生抑制作用<sup>[17-18]</sup>;绿原酸可预防糖尿病<sup>[19-20]</sup>。多酚类化合物是人参冰酒潜在的活性物质基础,其活性机制需进一步研究。

**2.2.2 皂苷类物质分析** 在人参冰酒中共检测出 28 种皂苷成分,负离子模式下皂苷主要以  $[M-H]^-$  形式存在<sup>[21]</sup>。以化合物 28 为例,其碎片离子  $m/z$  845.493 5  $[M+COOH]^-$  为与

流动相甲酸根结合而成;准分子离子  $m/z$  799.484 3  $[M-H]^-$ 、碎片离子  $m/z$  637.430 5 和  $m/z$  475.376 6 为位于 C6 位糖苷键相继裂解得到;碎片离子  $m/z$  391.898 2 为三醇型皂苷母核脱去 C20 位烃基侧链而成。通过标准品的保留时间以及裂解规律可确定化合物 28 为人参皂苷 Rf,其二级质谱图示于图 6a,裂解途径示于图 7。化合物 27 与人参皂苷 Rf 的一级质谱碎片离子  $m/z$  845.493 5  $[M+COOH]^-$  一致,在二级质谱下,两者均产生碎片离子  $m/z$  475 和 637。人参皂苷 Rf 在 C6 位裂解 2 个糖苷键,在 25 eV 轰击下, $m/z$  475 碎片离子丰度高于  $m/z$  637,证明人参皂苷 Rf 与 C6 位相连接的糖苷键较与葡萄糖相连接的糖苷键更容易碎裂;在 50 eV 轰击下,化合物 27 产生  $m/z$  475 碎片离子,说明化合物 27 在 C6

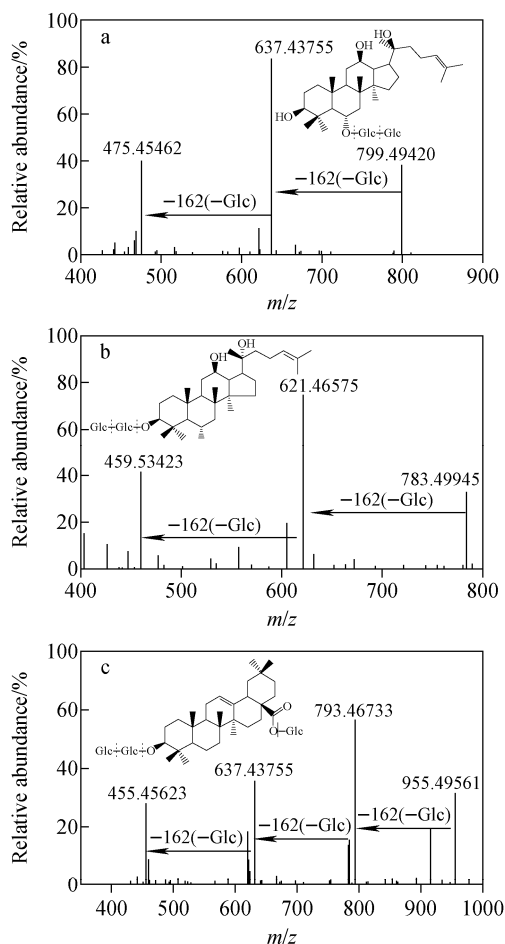


图 6 人参皂苷 Rf(a), Rg3(b), Ro(c)的二级质谱图  
Fig. 6 MS/MS spectra of ginsenoside Rf (a), Rg3 (b), Ro (c)

位和 C20 位分别连接 1 个葡萄糖,推测为人参皂苷 Rg1。经与对照品比对并结合保留时间,确认化合物 27 为人参皂苷 Rg1。

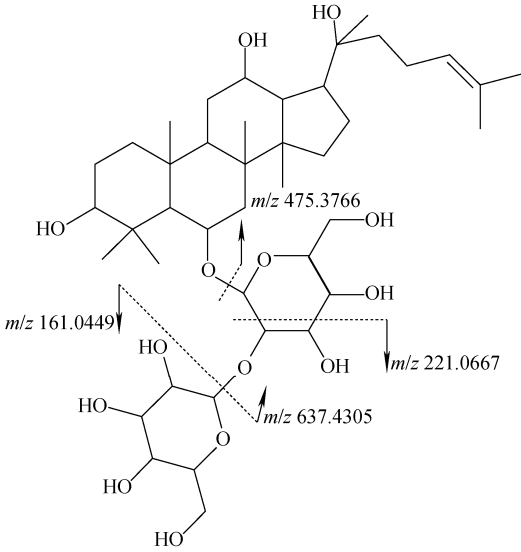


图 7 人参皂苷 Rf 的裂解途径

Fig. 7 Fragmentation pathway of ginsenoside Rf

其他人参皂苷均有相似的裂解规律,通过参考文献<sup>[21]</sup>,同时结合分子质量信息、中性碎片丢失和相对应的中性皂苷碎裂规律,得到化合物 20~27、29~47 分别为 Re5、Rh6、20(S)-Rf3、F3、C-Y1、C-Y2、F1、Rg1、Noto R2、Rg2、Rh1、20(R)Rg2、20(R)Rh1、Ro、20(S)Rf2、Rc、Re、Rg7、F2、F4、Rh4/Rk3、Rg3、20(R)Rg3、Rk1、Rg5、Rh2、CK。人参皂苷 Rg3、Ro 的二级质谱图示于图 6b、6c。人参皂苷 Rg3 对乳腺癌有抑制作用<sup>[22]</sup>;Rh2 具有抗炎、调节免疫作用<sup>[23-24]</sup>;Re 可缓解心脏衰竭<sup>[25]</sup>;F2 可调节酒精性肝损伤<sup>[26]</sup>;CK 可抑制骨肉瘤细胞的增殖<sup>[27]</sup>。

葡萄酒发酵过程为人参皂苷提供了酸性条件及糖类转化,进一步促进糖苷键断裂,使人参皂苷转化成稀有人参皂苷,同时部分稀有人参皂苷呈现出 20(R)、20(S)构型。稀有皂苷更利于人体吸收,提高生物利用度,同时具有较强的药理活性<sup>[28]</sup>。

### 3 结论

本研究利用 UPLC-Q-Orbitrap-HRMS 高

分辨、定性准确的特点,鉴定了人参冰酒中 24 种多酚类物质和 28 种皂苷类成分,对人参冰酒中 28 种挥发性成分进行了鉴定及含量测定,并总结了化合物的裂解规律。该方法可为研究人参冰酒的化学成分提供快速、准确的方法,为人参冰酒的质量评价和进一步开发提供理论依据。

### 参考文献:

- [1] HUANG L, MA Y, TIAN X, LI J M, LI L X, TANG K, XU Y. Chemosensory characteristics of regional Vidal icewines from China and Canada [J]. Food Chemistry, 2018, 261: 66-74.
- [2] 乔梦丹,刘尚,张琰,李晶,郑飞,戴雨霖,越皓. 基于 UPLC-Q-Orbitrap MS/MS 研究人参皂苷在发酵过程中的生物转化[J]. 高等学校化学学报, 2018,39(2):219-225.  
QIAO Mengdan, LIU Shang, ZHANG Yan, LI Jing, ZHENG Fei, DAI Yulin, YUE Hao. Bio-transformation of ginsenosides in fermented ginseng using UPLC-Q-Orbitrap MS/MS[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2018, 39(2): 219-225(in Chinese).
- [3] KIOROGLU D, MAS A, PORTILLO M C. Qualitative factor-based comparison of NMR, targeted and untargeted GC-MS and LC-MS on the metabolomic profiles of rioja and priorat red wines[J]. Foods, 2020, 9(10): 1 381.
- [4] GARCÍA-MORENO M V, SÁNCHEZ-GUILLÉN M M, DELGADO-GONZÁLEZ M J, DURÁN-GUERRERO E, RODRÍGUEZ-DODERO M C, GARCÍA-BARROSO C, GUILLÉN-SÁNCHEZ D A. Chemical content and sensory changes of Oloroso Sherry wine when aged with four different wood types[J]. LWT, 2021, doi: 10.1016/j.lwt.2020.110706.
- [5] OFÉLIA A, ILDA C, RITA R, SORAIA I P, SÍLVIA L, SARA C. Screening of different ageing technologies of wine spirit by application of near-infrared (NIR) spectroscopy and volatile quantification[J]. Processes, 2020, 8(6): 736.
- [6] DUMITRIU G G, PEINADO R A, COTEA V V, LÓPEZ DE L N. Volatilome fingerprint of red wines aged with chips or staves: influence of the aging time and toasting degree[J]. Food Chem, 2020, 310: 125 801.

- [7] 刘宗昭, 卢丕超, 王晓军, 张如意, 党国芳, 谈明东. 葡萄酒产生苦味的影响因素[J]. 酿酒科技, 2020(12):54-59.
- LIU Zongzhao, LU Pichao, WANG Xiaojun, ZHANG Ruyi, DANG Guofang, TAN Mingdong. Analysis of the factors affecting the bitterness of wine[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2020(12): 54-59(in Chinese).
- [8] 束彤, 丁丽娜, 王茜, 贾彩惠, 邱亦亦, 阮晖. 超高效液相色谱-质谱联用技术解析黑果枸杞超临界 CO<sub>2</sub> 萃取物中黄酮类天然产物结构[J]. 食品科学, 2020, 41(10):206-212.
- SHU Tong, DING Lina, WANG Xi, JIA Caihui, QIU Yiyi, RUAN Hui. Structural elucidation of flavonoids in the supercritical CO<sub>2</sub> extract of black goji fruit by using ultra-high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2020, 41(10): 206-212(in Chinese).
- [9] 薛莹, 徐先顺, 雍莉, 王明明, 刘芳, 刘洁龄, 谢静. 蓝莓提取物中花青素和黄酮类活性成分的 UPLC-TOF MS 联用分析[J]. 天然产物研究与开发, 2018, 30(5):731-735.
- XUE Ying, XU Xianshun, YONG Li, WANG Mingming, LIU Fang, LIU Jieling, XIE Jing. Analysis of anthocyanins and flavonoids components in blueberry extract by UPLC-TOF MS [J]. *Natural Product Research and Development*, 2018, 30(5): 731-735(in Chinese).
- [10] 王天山, 何春刚, 文俏慧, 刘沛铭, 杨媚. 苯甲酸型芳香小分子的电喷雾多级质谱裂解规律[J]. 海南师范大学学报(自然科学版), 2020, 33(1):36-43.
- WANG Tianshan, HE Chungang, WEN Qiaohui, LIU Peiming, YANG Mei. Fragmentation study of benzoic acid type small aromatic molecules by ESI-MS<sup>n</sup>[J]. *Journal of Hainan Normal University (Natural Science)*, 2020, 33(1): 36-43(in Chinese).
- [11] XUE Z, ZHANG Q, WANG T. Co-pigmentation of caffeic acid and catechin on wine color and the effect of ultrasound in model wine solutions [J]. *Journal of AOAC International*, 2020, 104(6): 1 703-1 709.
- [12] MARÍA P, CAROLINA C, MARIA Á P. Individual differences and effect of phenolic compounds in the immediate and prolonged in-mouth aroma release and retronasal aroma intensity during wine tasting[J]. *Food Chemistry*, 2019, 285: 147-155.
- [13] 房盟盟, 刘贵珊, 何建国, 冯愈钦, 郭红艳, 丁佳兴, 杨晓玉. 红葡萄酒中白藜芦醇含量的高光谱快速检测算法优化[J]. 食品科学, 2017, 38(24): 87-93.
- FANG Mengmeng, LIU Guishan, HE Jianguo, FENG Yuqin, GUO Hongyan, DING Jiaying, YANG Xiaoyu. Algorithm optimization for fast detection of resveratrol content in wine by hyperspectral imaging[J]. *Food Science*, 2017, 38(24): 87-93(in Chinese).
- [14] 张倩, 韩婕, 汤旭磊. 白藜芦醇对不同条件下骨损伤的影响及相关机制[J]. 兰州大学学报(医学版), 2020, 46(3):23-27.
- ZHANG Qian, HAN Jie, TANG Xulei. Effect of resveratrol on bone injury under different conditions and its mechanism[J]. *Journal of Lanzhou University (Medical Sciences)*, 2020, 46(3): 23-27(in Chinese).
- [15] QUEIROZ M, AZUL L, LEANDRO A, SEIÇA R, SENA C M. Anti-inflammatory impact of luteolin on endothelial and perivascular dysfunction in type 2 diabetes[J]. *Atherosclerosis*, 2020, 315: e127.
- [16] ASHRAFIZADEH M, AHMADI Z, FARKHONDEH T, SAMARGHANDIAN S. Autophagy regulation using luteolin; new insight into its anti-tumor activity[J]. *Cancer Cell Int*, 2020, 20(1): 537.
- [17] ZHAO X, LIU H, LI T, GONG Q, ZHANG W. Epigallocatechin gallate attenuates hip fracture-induced acute lung injury by limiting mitochondrial DNA (mtDNA) release[J]. *Medical Science Monitor: International Medical Journal of Experimental and Clinical Research*, 2017, 23: 3 367-3 372.
- [18] HUANG Y J, WANG K L, CHEN H Y, CHIANG Y F, HSIA S M. Protective effects of epigallocatechin gallate (EGCG) on endometrial, breast, and ovarian cancers[J]. *Biomolecules*, 2020, 10(11): 1 481.
- [19] STEFANELLO N, SCHMATZ R, PEREIRA L B, RUBIN M A, da ROCHA J B T, FACCO G, PEREIRA M E, de ANDRADE MAZZANTI C M, PASSAMONTI S, RODRIGUES M V,

- CARVALHO F B, da ROSA M M, GUTIERRES J M, CARDOSO A M, MORSCH V M, SCHETINGER M R C. Effects of chlorogenic acid, caffeine, and coffee on behavioral and biochemical parameters of diabetic rats[J]. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 2014, 388(1/2): 277-286.
- [20] LUCIANA G N, MARÍA V, MERITXELL R, DANIEL K, CLARISA S, LUIS L, TEOFILOR, ANA C G, PATRICIA A M W, EVELINA G F. Promising antioxidant and anticancer (human breast cancer) oxidovanadium(IV) complex of chlorogenic acid. Synthesis, characterization and spectroscopic examination on the transport mechanism with bovine serum albumin[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2014, 135: 86-99.
- [21] 李丽, 刘春明, 吴巍, 越皓, 刘志强, 刘淑莹, 田成. 高效液相色谱-电喷雾质谱联用法测定人参和西洋参的皂苷类成分[J]. *分析化学*, 2005, 33(8): 1 087-1 090.
- LI Li, LIU Chunming, WU Wei, YUE Hao, LIU Zhiqiang, LIU Shuying, TIAN Cheng. Analysis of saponins in extract of panax ginseng and panax quinquofolium by liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2005, 33(8): 1 087-1 090(in Chinese).
- [22] KIM H, JI H W, KIM H W, YUN S H, PARK J E, KIM S J. Ginsenoside Rg3 prevents oncogenic long noncoding RNA ATXN8OS from inhibiting tumor-suppressive microRNA-424-5p in breast cancer cells[J]. *Biomolecules*, 2021, doi: 10.3390/biom11010118.
- [23] BAATAR D, SIDDIQI M Z, IM W T, UL K N, HWANG S G. Anti-inflammatory effect of ginsenoside Rh2-mix on lipopolysaccharide-stimulated RAW 264.7 murine macrophage cells[J]. *J Med Food*, 2018, 21(10): 951-960.
- [24] KIM H Y, KIM K. Protective effect of ginseng on cytokine-induced apoptosis in pancreatic beta-cells[J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(8): 2 816-2 823.
- [25] WANG Q W, YU X F, XU H L, ZHAO X Z. Ginsenoside Re improves isoproterenol-induced myocardial fibrosis and heart failure in rats[J]. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2019(8): 3 714 508.
- [26] MYUNG-HO K, HEE-HOON K, JONG-MIN J, YOUNG-RI S, JUN-HEE L, YE E K, TOM R, KEUNGMO Y, KYU-RAE K, BYEONG-MIN J, SUN C K, JAE-KWANG J, JAE-KAP CH, YOUNG-SUN L, JIN-SEOK B, WON-LL J. Ginsenoside F2 attenuates chronic-binge ethanol-induced liver injury by increasing regulatory T cells and decreasing Th17 cells[J]. *Journal of Ginseng Research*, 2020, 44(6): 815-822.
- [27] KANG C, JIANBAO J, JINWEI X, TAOPING C, YU H, YUANTAO J, LIGANG Q, YUNFEI W, ZHENG M, ZHIXING L, BO S, QIAO R. Ginsenoside CK induces apoptosis and suppresses proliferation and invasion of human osteosarcoma cells through the PI3K/mTOR/p70S6K1 pathway[J]. *Oncology Reports*, 2020, 43(3): 886-896.
- [28] YU S, ZHOU X, LI F, XU C, ZHENG F, LI J, ZHAO H, DAI Y, LIU S, FENG Y. Microbial transformation of ginsenoside Rb1, Re and Rg1 and its contribution to the improved anti-inflammatory activity of ginseng[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 138.

(收稿日期:2021-03-06;修回日期:2021-05-27)