

doi: 10.12452/j.fxcxb.26010602

基于顶空气相色谱-离子迁移谱的掌叶覆盆子不同部位挥发性成分分析

李静¹, 于强¹, 杨敏^{1*}, 潘萍^{2,3}, 陈菲⁴, 陈宏降^{2,3}, 罗益远^{2,3*}

(1. 浙江海洋大学 食品与药学学院, 浙江 舟山 316022; 2. 浙江药科职业大学 中药学院, 浙江 宁波 315500; 3. 宁波市中药资源综合利用重点实验室, 浙江 宁波 315500; 4. 如皋市中医院 药剂科, 江苏 如皋 226500)

摘要: 采用顶空气相色谱-离子迁移谱(HS-GC-IMS)测定了掌叶覆盆子6个部位(根、果、嫩叶、老叶、嫩茎和老茎)样品中的挥发性成分, 运用VOCal软件对挥发性成分进行定性分析, 建立了GC-IMS指纹图谱。结合主成分分析、偏最小二乘判别分析和聚类热图, 研究各部位间的挥发性成分差异。结果显示, 从6个部位中共检出128种挥发性成分, 鉴别出92种, 包括醇类23种、醛类28种、酮类13种、酯类8种等; GC-IMS指纹图谱显示, 6个不同部位中挥发性成分相似, 但含量差异显著。基于VIP>1.2筛选出(E)-2-己烯醛-D、乙酸甲酯、3-甲基丁醇-D等17种差异挥发性成分, 可作为各部位的特征成分, 为实现掌叶覆盆子不同部位挥发性成分的快速、准确鉴别提供了新方法。

关键词: 掌叶覆盆子; 顶空气相色谱-离子迁移谱; 不同部位; 挥发性成分

中图分类号: O657.7; R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)05-1001-10

Analysis of Volatile Components in Different Parts of *Rubus chingii* Hu Based on Headspace Gas Chromatography Ion Mobility Spectrometry

LI Jing¹, YU Qiang¹, YANG Min^{1*}, PAN Ping^{2,3}, CHEN Fei⁴, CHEN Hong-jiang^{2,3}, LUO Yi-yuan^{2,3*}

(1. College of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China; 2. College of Traditional Chinese Medicine, Zhejiang Pharmaceutical University, Ningbo 315500, China; 3. Ningbo Key Laboratory of Comprehensive Exploitation and Utilization of Traditional Chinese Medicine Resources, Ningbo 315500, China; 4. Pharmacy Department, Rugao Hospital of Traditional Chinese Medicine, Rugao 226500, China)

Abstract: The volatile components in different parts (root, fruit, leaflet, old leaf, tender stem and old stem) of *Rubus chingii* Hu (*R. chingii*) were determined by headspace gas chromatography ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS). By focusing on the differences of volatile components in six different parts of *R. chingii*, combined with principal component analysis, partial least squares discriminant analysis and cluster heat map, the differences of volatile components in different parts were studied. The results showed that a total of 128 volatile components were obtained from six different parts, 92 of which were identified, including 23 alcohols, 28 aldehydes, 13 ketones, and 8 esters, etc.; GC-IMS fingerprints showed that the volatile components in six different parts were similar, but the content difference was obvious. According to VIP>1.2, 17 different components such as (E)-2-hexenal-D, methyl acetate and 3-methylbutanol-D were screened out. The differences of volatile components in different parts of *R. chingii* were analyzed, which provided a new method for rapid and accurate identification of volatile components in different parts of *R. chingii*.

Key words: *Rubus chingii* Hu; HS-GC-IMS; different parts; volatile components

收稿日期: 2026-01-06; 修回日期: 2026-02-14

基金项目: 宁波市公益计划项目(2025S150); 浙江省药品监督管理局科技计划项目(2025031); 浙江省教育厅科研项目(Y202557366); 南通市卫生健康委科研课题(QNZ2024094); 江苏省药学会“药”研新声药学科科研项目课题(202495038); 如皋市科技攻关计划(农业和社会发展)项目(SRGS(24)013)

* 通讯作者: 杨敏, 博士, 讲师, 研究方向: 海洋源生物活性肽制备及活性研究, E-mail: 2022111@zjou.edu.cn
罗益远, 副教授, 研究方向: 中药资源与品质评价研究, E-mail: luoyiyuan0012@163.com

网络首发日期: 2026-03-25

掌叶覆盆子(*Rubus chingii* Hu)为蔷薇科悬钩子属多年生灌木。其未成熟果实“覆盆子”为“新浙八味”之一^[1],具有益肾固精缩尿、养肝明目功效,用于治疗遗精滑精、遗尿尿频、阳痿早泄、目暗昏花等症;根为畚药搁公扭根,收载于《浙江省中药炮制规范》,具有祛风止痛、明目退翳、和胃止呕功效,主要用于结核性瘰管、结核病所致的脊柱压迫症等,在畚医中广泛应用^[2-4];茎和叶可用于治疗咽喉疼痛、多发性脓肿和乳腺炎等,具有较高的研发价值^[5];叶片中的多种不饱和烃类化合物具有提高体内超氧化物歧化酶活性、抗肿瘤、抗衰老等功能^[6]。掌叶覆盆子富含多酚类、黄酮类等次生代谢物,具有抗氧化作用^[7]。

近年来,对掌叶覆盆子不同部位的研究主要集中在药效价值、营养成分方面,而挥发性成分研究鲜见报道^[8]。严爱娟等^[9]采用气相色谱-离子迁移谱检测覆盆子和山莓的挥发性成分并比较成分变化,从而区分覆盆子及其混淆品山莓。韩卓等^[10]采用顶空-气相色谱-质谱联用法研究掌叶覆盆子叶中的挥发性成分,鉴定出37种。挥发性成分含量的不同使得掌叶覆盆子不同部位呈现不同气味,中药“气味”与其功效成分密切相关,是中药的固有属性、质量外在体现和性状鉴别关键^[11]。研究表明,掌叶覆盆子叶中的双戊烯也存在于多种植物挥发性组分中,对替硝唑有较好的透皮促进作用^[12]。

挥发性成分测定多采用气相色谱(GC)、气相色谱-质谱(GC-MS)法,但对痕量挥发性组分分析的灵敏度有限,且难以区分同分异构体,无法全面解析掌叶覆盆子不同部位挥发性成分的交互作用^[13-14]。顶空气相色谱-离子迁移谱(HS-GC-IMS)技术近年来发展快速,兼具高分离度、高灵敏度与良好稳定性,且具有谱图可视化、检测响应快及成本低等优势,尤其适用于痕量挥发性成分分析^[15]。该方法因快速检测特性,广泛应用于中药来源鉴别以及不同采收期、不同炮制品、不同药用部位挥发性成分差异分析^[16-19]。多元统计分析方法如聚类分析(HCA)、主成分分析(PCA)、正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)等可处理复杂数据,能够对大量样本数据进行有效的特征提取与综合分析,将复杂冗余的指标精简为关键类别^[20]。因此,本研究在前期研究基础上^[21-22],采用HS-GC-IMS结合多元统计分析对掌叶覆盆子不同部位中的挥发性成分进行分析,建立指纹图谱并筛选差异成分,旨在为快速、准确鉴别掌叶覆盆子不同部位挥发性成分提供新方法,并为该药材的精细开发、资源利用与绿色发展提供理论参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

FlavourSpec[®]气相色谱-离子迁移谱(德国GAS公司);CTC-PAL 3静态顶空自动进样装置(瑞士CTC Analytics AG公司);MettlerUMT2型电子天平(瑞士梅特勒公司)。

掌叶覆盆子不同部位样品为2024年5月实地采集于浙江药科职业大学药用植物园,每个部位3份样品,经浙江药科职业大学罗益远副教授鉴定为蔷薇科植物掌叶覆盆子(*Rubus chingii* Hu)的根(Root, RO)、果(Fruit, FR)、嫩叶(Leaflet, LL)、老叶(Old leaf, OL)、嫩茎(Spear, SP)和老茎(Old stem, OS)。样品采集后阴干,粉碎过65目筛。留样保存于浙江药科职业大学中药学院科研实验室。正构酮(包括2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮和2-壬酮,分析纯,阿拉丁公司);高纯氮气(纯度99.999%,山东海能科学仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 HS-GC-IMS检测条件 自动进样单元:顶空进样,孵化温度80℃,孵化时间20 min,进样体积500 μL,不分流进样,孵化转速500 r/min,进样针温度80℃。GC条件:MXT-5色谱柱(15 m×0.53 mm, 1 μm),柱温60℃,分析时间30 min;初始载气流速为2 mL/min,保持2 min,2~10 min线性增至10 mL/min,10~30 min线性增至100 mL/min;进样口温度85℃。IMS条件:漂移气为高纯氮气(纯度≥99.999%),迁移管温度45℃,漂移气流速150 mL/min,正离子模式。

1.2.2 样品制备 分别称取1 g掌叶覆盆子不同部位样品,置于20 mL顶空瓶中,80℃孵育20 min后待测定。

1.2.3 数据处理 使用VOCal软件分析图谱,结合NIST和IMS数据库进行挥发性成分定性和相对含量分析。通过Reporter插件构建样品间的谱图差异(三维谱图、二维俯视图和差异谱图);采用Gallery

Plot 插件对比指纹图谱，直观比较不同部位样品的挥发性成分差异。采用 SIMCA-P 14.1 进行 PCA、OPLS-DA 分析，根据变量投影重要度 (VIP) 筛选差异挥发性成分，并用 Origin 2021 绘制聚类热图。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱-离子迁移谱分析

采用 HS-GC-IMS 对掌叶覆盆子 6 个部位的样品进行分析，通过 Reporter 插件程序构建挥发性成分的 GC-IMS 三维谱图，并对比其差异。图 1 直观显示，掌叶覆盆子根、嫩茎、老茎、嫩叶、老叶中挥发性成分存在差异。

将漂移时间和反应离子峰 (RIP) 位置进行归一化处理后，获得掌叶覆盆子 6 个部位样品的 GC-IMS 二维俯视图 (图 2)。RIP 右侧每个点表示检测到的挥发性成分，横坐标为漂移时间，纵坐标为气相色谱保留时间。颜色代表各物质的信号强度，红色表示信号强度高，蓝色表示信号强度低，颜色越深，强度越大。图 2 (黄框) 显示，多数信号分布在保留时间 50~800 s 和漂移时间 6.0~10.0 ms 范围内，样品间信号的数量差异不大，强度差异较大，表明 6 个部位样品的挥发性成分含量差异较大，如老茎、嫩叶、老叶和根的峰值信号明显增强，说明其与果和嫩茎的含量有差异。GC-IMS 谱图的坐标参数和信号强度可为后续挥发性成分的定性和半定量分析提供依据。

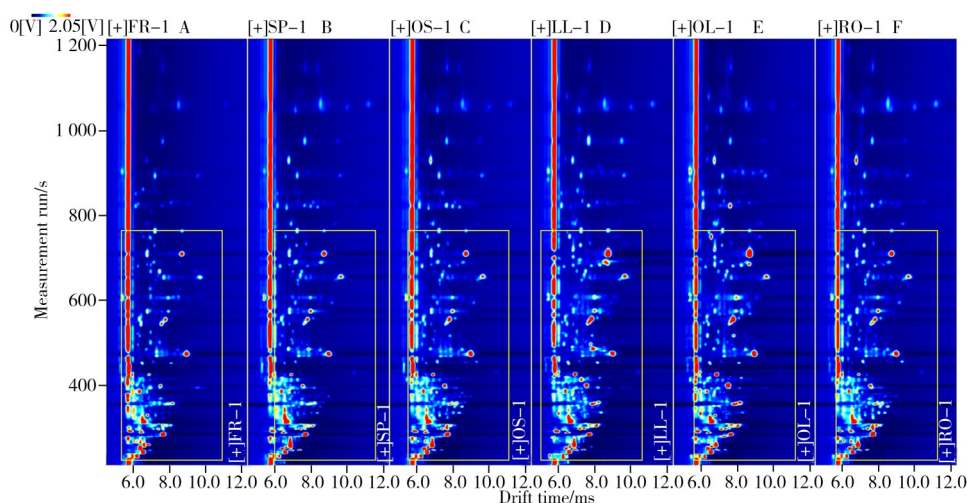


图 2 不同样品的 HS-GC-IMS 二维图谱

Fig. 2 Two-dimensional HS-GC-IMS spectra of different samples

A: fruit; B: spear; C: old stem; D: leaflet; E: old leaf; F: root

基于 GC-IMS 谱图，以嫩茎样品谱图作为参比进行谱图扣减，得到 6 个样品的差异对比图 (图 3)。挥发性成分含量与参比样品相同时扣减背景为白色，含量低于参比样品则扣减背景为蓝色，含量高于参比样品则为红色。图 3 (绿框) 显示，掌叶覆盆子 6 个部位的挥发性成分含量存在较大差异，嫩叶、老叶及根部样品中出现较多红点，表明其挥发性成分含量高于嫩茎，果中出现较多蓝点则说明其大部分挥发性成分含量低于嫩茎。

2.2 定性鉴别分析

基于 HS-GC-IMS 从掌叶覆盆子 6 个部位样品中共检测出 128 种挥发性成分，经 NIST 和 IMS 数据库比对，确定 92 种成分 (见表 1)。其中，醇类 23 种、醛类 28 种、酮类 13 种、酯类 8 种、酸类 2 种、烷类 2 种、单萜类 5 种、呋喃类 3 种、吡嗪类 4 种、其他类 4 种。表 1 显示醛类、醇类、酮类是主要挥发性成分。不同部位中挥发性成分的相对含量具有差异。27 种挥发性成分包含单体和二聚体两种形态，二聚体在 GC-IMS 中的迁移时间较长，其形成与化合物浓度有关，且单体、二聚体共存时可更精准定性^[23]。这些挥发性成分主要由脂肪酸、氨基酸、糖苷和类胡萝卜素等降解产生^[24]。

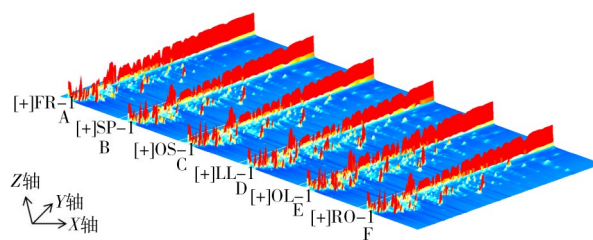


图 1 掌叶覆盆子 6 个部位的 HS-GC-IMS 三维谱图

Fig. 1 HS-GC-IMS three-dimensional spectra of six different parts of *R. chingii*

A: fruit; B: spear; C: old stem; D: leaflet; E: old leaf; F: root

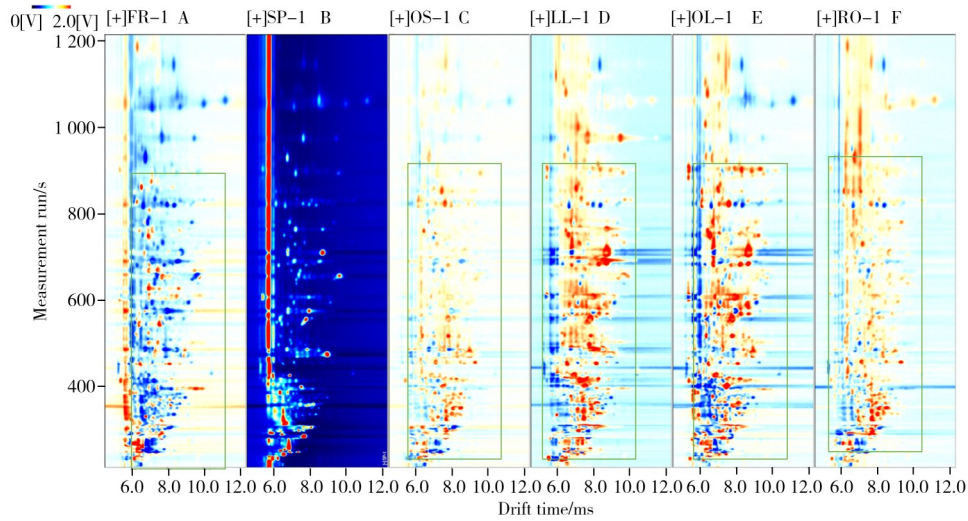


图3 以嫩茎为基准的HS-GC-IMS二维差异图谱

Fig. 3 Difference spectra of HS-GC-IMS relative to tender stem

A: fruit; B: spear; C: old stem; D: leaflet; E: old leaf; F: root

表1 掌叶覆盆子不同部位的挥发性成分

Table 1 The volatile components in different parts of *R. chingii*

No.	Type	Component	CAS	Formula	Retention index	Retention time/s	Relative drift time/ms	Aroma description ^[25-26]
1	醛	Hexanal-M(己醛-M)	66-25-1	C ₆ H ₁₂ O	1 096. 5	476. 513	1. 276 10	Fruit, green
2		Hexanal-D(己醛-D)	66-25-1	C ₆ H ₁₂ O	1 095. 0	474. 812	1. 566 06	Fruit, green
3		Heptanal-M(庚醛-M)	111-71-7	C ₇ H ₁₄ O	1 192. 7	656. 730	1. 339 95	Fat, citrus
4		(E)-2-Hexenal-M((E)-2-己烯醛-M)	6 728-26-3	C ₆ H ₁₀ O	1 226. 1	711. 989	1. 181 74	Grass fragrance, fresh fragrance
5		(E)-2-Hexenal-D((E)-2-己烯醛-D)	6 728-26-3	C ₆ H ₁₀ O	1 227. 0	713. 435	1. 521 19	Grass fragrance, fresh fragrance
6		(E)-2-Pentenal-M((E)-2-戊烯醛-M)	1 576-87-0	C ₅ H ₈ O	1 140. 9	559. 659	1. 103 36	Green, fruity
7		(E)-2-Pentenal-D((E)-2-戊烯醛-D)	1 576-87-0	C ₅ H ₈ O	1 138. 9	555. 754	1. 361 07	Green, fruity
8		Heptanal-D(庚醛-D)	111-71-7	C ₇ H ₁₄ O	1 191. 3	654. 180	1. 689 19	Fat, citrus
9		Acrolein(丙烯醛)	107-02-8	C ₃ H ₄ O	869. 7	270. 088	1. 058 16	No data
10		Butanal-D(丁醛-D)	123-72-8	C ₄ H ₈ O	885. 0	280. 885	1. 281 7	Cocoa fragrance, hazelnut fragrance
11		Octanal(辛醛)	124-13-0	C ₈ H ₁₆ O	1 296. 7	829. 823	1. 408 12	Intense green, sweet
12		(E)-2-Heptenal-M((E)-2-庚烯醛-M)	18 829-55-5	C ₇ H ₁₂ O	1 325. 2	892. 338	1. 256 98	Almond flavor, fatty aroma
13		(E, E)-2, 4-Heptadienal-M((E, E)-2, 4-庚二烯醛-M)	4 313-03-5	C ₇ H ₁₀ O	1 501. 6	1 279. 368	1. 201 89	Green tea, nuts
14		2-Methylbutanal(2-甲基丁醛)	96-17-3	C ₅ H ₁₀ O	921. 6	306. 788	1. 406 17	fragrance of fresh grass
15		(E)-2-Heptenal-D((E)-2-庚烯醛-D)	18 829-55-5	C ₇ H ₁₂ O	1 327. 0	896. 180	1. 660 53	Almond flavor, fatty aroma
16		Nonanal-M(壬醛-M)	124-19-6	C ₉ H ₁₈ O	1 402. 6	1 062. 224	1. 483 73	Citrus, green aroma
17		(E)-2-Octenal((E)-2-辛烯醛)	2 548-87-0	C ₈ H ₁₄ O	1 443. 9	1 152. 884	1. 327 94	Seaweed, nuts
18		Butanal-M(丁醛-M)	123-72-8	C ₄ H ₈ O	884. 0	280. 166	1. 129 57	Almond flavor, cocoa aroma
19		Nonanal-D(壬醛-D)	124-19-6	C ₉ H ₁₈ O	1 402. 1	1 061. 079	1. 942 11	Citrus, green aroma
20		2-Methyl propanal(2-甲基丙醛)	78-84-2	C ₄ H ₈ O	840. 3	249. 262	1. 277 70	Potato flavor, soybean flavor
21		(E)-2-Nonenal((E)-2-壬烯醛)	18 829-56-6	C ₉ H ₁₆ O	1 571. 8	1 433. 393	1. 423 37	No data
22		(E, E)-2, 4-Heptadienal-D((E, E)-2, 4-庚二烯醛-D)	4 313-03-5	C ₇ H ₁₀ O	1 502. 2	1 280. 657	1. 621 59	Green tea, nuts
23		(Z)-4-Heptenal-M((Z)-4-庚烯醛-M)	6 728-31-0	C ₇ H ₁₂ O	1 250. 6	752. 631	1. 142 78	No data
24		3-Methyl-2-butanal-M(3-甲基-2-丁烯醛-M)	107-86-8	C ₅ H ₈ O	1 206. 7	679. 836	1. 094 69	Almond flavor, roasted aroma

(续表1)

No.	Type	Component	CAS	Formula	Retention index	Retention time/s	Relative drift time/ms	Aroma description ^[25-26]
25		3-Methyl-2-butenal-D (3-甲基-2-丁烯醛-D)	107-86-8	C ₅ H ₈ O	1 207. 8	681. 675	1. 356 94	Almond flavor, roasted aroma
26		(Z)-4-Heptenal-D((Z)-4-庚烯醛-D)	6728-31-0	C ₇ H ₁₂ O	1 249. 4	750. 665	1. 617 05	No data
27		Benzaldehyde(苯甲醛)	100-52-7	C ₇ H ₆ O	1 581. 2	1 454. 133	1. 153 65	Bitter almond flavor, caramel aroma
28		Pentanal(戊醛)	110-62-3	C ₅ H ₁₀ O	994. 1	358. 165	1. 431 83	Strawberry fragrance, fruit fragrance
29	醇	1-Propanol-M(1-丙醇-M)	71-23-8	C ₃ H ₈ O	1 043. 8	415. 211	1. 114 78	Alcohol, irritating odor
30		1-Butanol-M(1-丁醇-M)	71-36-3	C ₄ H ₁₀ O	1 148. 4	573. 653	1. 177 53	Whiskey aroma, banana fruit aroma
31		1-Penten-3-ol-M (1-戊烯-3-醇-M)	616-25-1	C ₅ H ₁₀ O	1 165. 7	606. 135	0. 942 16	Butter fragrance, grass fragrance
32		2-Methylpropanol-M (2-甲基丙醇-M)	78-83-1	C ₄ H ₁₀ O	1 102. 4	487. 290	1. 173 31	No data
33		1-Propanol-D(1-丙醇-D)	71-23-8	C ₃ H ₈ O	1 043. 2	414. 455	1. 257 45	Alcohol, irritating odor
34		1-Penten-3-ol-D (1-戊烯-3-醇-D)	616-25-1	C ₅ H ₁₀ O	1 166. 4	607. 575	1. 395 64	Butter fragrance, grass fragrance
35		1-Butanol-D(1-丁醇-D)	71-36-3	C ₄ H ₁₀ O	1 150. 1	576. 907	1. 384 33	Whiskey aroma, banana fruit aroma
36		3-Methylbutanol-M (3-甲基丁醇-M)	123-51-3	C ₅ H ₁₂ O	1 213. 4	690. 919	1. 242 72	No data
37		3-Methylbutanol-D (3-甲基丁醇-D)	123-51-3	C ₅ H ₁₂ O	1 212. 9	690. 097	1. 491 71	No data
38		1-Pentanol-M(1-戊醇-M)	71-41-0	C ₅ H ₁₂ O	1 259. 3	767. 044	1. 252 51	Green grass fragrance, spicy flavor
39		1-Pentanol-D(1-戊醇-D)	71-41-0	C ₅ H ₁₂ O	1 258. 3	765. 270	1. 513 85	Green grass fragrance, spicy flavor
40		2-Methylpropanol-D (2-甲基丙醇-D)	78-83-1	C ₄ H ₁₀ O	1 101. 7	485. 872	1. 364 04	No data
41		1-Hexanol-M(1-己醇-M)	111-27-3	C ₆ H ₁₄ O	1 363. 6	976. 566	1. 326 60	No data
42		1-Hexanol-D(1-己醇-D)	111-27-3	C ₆ H ₁₄ O	1 363. 3	975. 938	1. 640 56	No data
43		Ethanol(乙醇)	64-17-5	C ₂ H ₆ O	944. 9	323. 291	1. 141 45	Fragrant
44		1-Octen-3-ol(1-辛烯-3-醇)	3391-86-4	C ₈ H ₁₆ O	1 498. 9	1 273. 545	1. 162 08	Grass fragrance, ocean
45		3-Methyl-but-3-en-1-ol-M(3-甲基丁-3-烯-1-醇-M)	763-32-6	C ₅ H ₁₀ O	1 209. 8	685. 028	1. 184 47	No data
46		Tert-butanol(叔丁醇)	75-65-0	C ₄ H ₁₀ O	924. 6	308. 982	1. 335 07	Aroma of wine
47		Furfuryl alcohol(糠醇)	98-00-0	C ₅ H ₆ O ₂	1 703. 5	1 722. 508	1. 108 55	No data
48		(Z)-3-Hexenol((Z)-3-己烯醇)	928-96-1	C ₆ H ₁₂ O	1 397. 6	1 051. 266	1. 237 87	Green grass fragrance, walnut flavor
49		(Z)-2-Penten-1-ol-D((Z)-2-戊烯-1-醇-D)	1576-95-0	C ₅ H ₁₀ O	1 330. 7	904. 415	1. 447 63	Green fragrance, green grass
50		3-Methyl-but-3-en-1-ol-D (3-甲基丁-3-烯-1-醇-D)	763-32-6	C ₅ H ₁₀ O	1 209. 3	684. 206	1. 434 25	No data
51		(Z)-2-Penten-1-ol-M((Z)-2-戊烯-1-醇-M)	1576-95-0	C ₅ H ₁₀ O	1 330. 8	904. 562	0. 944 26	Green fragrance, green grass
52	酮	1-Hydroxypropan-2-one (1-羟基丙-2-酮)	116-09-6	C ₃ H ₆ O ₂	1 307. 6	853. 658	1. 069 96	No data
53		2-Heptanone(2-庚酮)	110-43-0	C ₇ H ₁₄ O	1 188. 2	648. 458	1. 262 42	No data
54		1-Penten-3-one(1-戊烯-3-酮)	1629-58-9	C ₅ H ₈ O	1 031. 2	400. 485	1. 308 95	Fishy smell, grassy aroma/
55		Butan-2-one(丁-2-酮)	78-93-3	C ₄ H ₈ O	909. 9	298. 533	1. 245 09	No data
56		Acetoin-D(丙酮-D)	513-86-0	C ₄ H ₈ O ₂	1 294. 4	825. 147	1. 328 46	No data
57		Cyclohexanone-M(环己酮-M)	108-94-1	C ₆ H ₁₀ O	1 290. 9	819. 289	1. 153 79	No data
58		Cyclohexanone-D(环己酮-D)	108-94-1	C ₆ H ₁₀ O	1 291. 6	820. 378	1. 454 90	No data
59		1-Octen-3-one(1-辛烯-3-酮)	4312-99-6	C ₈ H ₁₄ O	1 299. 3	835. 599	1. 271 96	No data
60		4-Methyl-2-pentanone (4-甲基-2-戊酮)	108-10-1	C ₆ H ₁₂ O	1 012. 8	379. 048	1. 171 58	Sweet, earthy aroma
61		2, 3-Butanedione (2, 3-丁二酮)	431-03-8	C ₄ H ₆ O ₂	986. 3	352. 628	1. 168 93	Buttery, shortbread flavor

(续表 1)

No.	Type	Component	CAS	Formula	Retention index	Retention time/s	Relative drift time/ms	Aroma description ^[25-26]
62		Methyl heptenone (甲基庚烯酮)	110-93-0	C ₈ H ₁₄ O	1 341. 4	927. 930	1. 173 83	No data
63		Acetoin-M(乙偶姻-M)	513-86-0	C ₄ H ₈ O ₂	1 294. 2	824. 703	1. 071 58	No data
64		Acetoin-D(乙偶姻-D)	513-86-0	C ₄ H ₈ O ₂	1 294. 4	825. 147	1. 328 46	No data
65	酯	Ethyl isobutyrate (异丁酸乙酯)	97-62-1	C ₆ H ₁₂ O ₂	955. 9	331. 084	1. 184 55	Sweet aroma, rubber flavor
66		Ethyl formate(甲酸乙酯)	109-94-4	C ₃ H ₆ O ₂	838. 7	248. 139	1. 209 87	Fruit fragrance
67		Ethyl acetate-M(乙酸乙酯-M)	141-78-6	C ₄ H ₈ O ₂	897. 1	289. 469	1. 120 86	Apple aroma, pineapple aroma, rum flavor
68		Ethyl acetate-D(乙酸乙酯-D)	141-78-6	C ₄ H ₈ O ₂	894. 1	287. 353	1. 333 73	Apple aroma, pineapple aroma, rum flavor
69		Methyl hexanoate(己酸甲酯)	106-70-7	C ₇ H ₁₄ O ₂	1 194. 8	660. 232	1. 287 41	Fruit fragrance, pineapple fragrance
70		Butyl acetate-M(乙酸丁酯-M)	123-86-4	C ₆ H ₁₂ O ₂	1 080. 1	457. 434	1. 239 90	Fruit fragrance
71		Butyl acetate-D(乙酸丁酯-D)	123-86-4	C ₆ H ₁₂ O ₂	1 081. 4	459. 011	1. 615 11	Fruit fragrance
72		Methyl acetate(乙酸甲酯)	79-20-9	C ₃ H ₆ O ₂	859. 5	262. 825	1. 186 13	No data
73	酸	Acetic acid-M(醋酸-M)	64-19-7	C ₂ H ₄ O ₂	1 524. 4	1329. 438	1. 060 42	Spicy flavor
74		Acetic acid-D(醋酸-D)	64-19-7	C ₂ H ₄ O ₂	1 520. 5	1 320. 938	1. 167 13	Spicy flavor
75	烷	Propane(丙烷)	123-38-6	C ₃ H ₈	833. 3	244. 271	1. 144 25	No data
76		1, 1-Diethoxy ethane (1, 1-二乙氧基乙烷)	105-57-7	C ₆ H ₁₄ O ₂	901. 5	292. 585	1. 018 16	No data
77	吡嗪	2-Ethylpyrazine(2-乙基吡嗪)	13925-00-3	C ₆ H ₈ N ₂	1 351. 8	950. 788	1. 151 18	No data
78		2, 6-Dimethylpyrazine (2, 6-二甲基吡嗪)	108-50-9	C ₆ H ₈ N ₂	1 311. 7	862. 812	1. 139 75	No data
79		2, 3-Dimethylpyrazine (2, 3-二甲基吡嗪)	5910-89-4	C ₆ H ₈ N ₂	1 344. 1	933. 867	1. 107 21	No data
80		2, 5-Dimethylpyrazine (2, 5-二甲基吡嗪)	123-32-0	C ₆ H ₈ N ₂	1 307. 9	854. 360	1. 106 14	No data
81	呋喃	Furfural-M(呋喃-M)	98-01-1	C ₅ H ₄ O ₂	1 506. 6	1 290. 402	1. 088 58	No data
82		Furfural-D(呋喃-D)	98-01-1	C ₅ H ₄ O ₂	1 508. 4	1 294. 386	1. 332 15	No data
83		2-Pentyl furan(2-戊基呋喃)	3777-69-3	C ₉ H ₁₄ O	1 238. 1	731. 932	1. 250 29	No data
84	其他	Acrylonitrile(丙烯腈)	107-13-1	C ₃ H ₃ N	1 019. 8	387. 186	1. 101 97	No data
85		Dimethyl sulfide(二甲基硫醚)	75-18-3	C ₂ H ₆ S	820. 2	235. 030	0. 957 73	Cabbage, sulfur
86		3-(Methylthio)-1-propene (3-(甲基基)-1-丙烯)	10152-76-8	C ₄ H ₈ S	960. 8	334. 576	1. 042 06	No data
87		Dimethyl disulfide (二甲基二硫)	624-92-0	C ₂ H ₆ S ₂	1077. 0	453. 795	1. 131 32	Cabbage, sulfur
88	单萜	Limonene-M(柠檬烯-M)	138-86-3	C ₁₀ H ₁₆	1 200. 0	668. 848	1. 217 56	No data
89		Limonene-D(柠檬烯-D)	138-86-3	C ₁₀ H ₁₆	1 200. 8	670. 062	1. 299 89	No data
90		Gamma-terpinene(γ -萜品烯)	99-85-4	C ₁₀ H ₁₆	1 249. 2	750. 318	1. 207 46	Refreshing, lemon and cit- rus
91		β -Pinene-M(β -蒎烯-M)	127-91-3	C ₁₀ H ₁₆	1 111. 2	503. 715	1. 218 09	Pine fragrance, woody
92		β -Pinene-D(β -蒎烯-D)	127-91-3	C ₁₀ H ₁₆	1 109. 9	501. 378	1. 298 04	Pine fragrance, woody

M and D represent the monomer and dimer of this volatile component, respectively(M和D分别代表该挥发性成分的单体和二聚体)

2.3 掌叶覆盆子不同部位挥发性成分的指纹图谱分析

基于HS-GC-IMS获得挥发性成分的响应特征,构建了掌叶覆盆子6个部位样品的HS-GC-IMS指纹图谱(见图4),横轴为检出的挥发性成分,纵轴为各部位样品同一批次的3个重复,亮度为挥发性成分响应值,亮度越高代表含量较高。通过指纹图谱,对掌叶覆盆子6个部位样品的特征挥发性成分进行整理归纳,可实现初步聚类。

HS-GC-IMS指纹图谱显示,掌叶覆盆子6个部位的挥发性成分含量差异明显。果实中丁醛-M、丙烯醛、庚醛-M、 β -蒎烯、 γ -萜品烯、呋喃、2, 6-二甲基吡嗪、柠檬烯、丙酮含量高于其他5个部位,萜烯类通常贡献木香和柑橘香。嫩叶中2, 3-二甲基吡嗪、(E)-2-壬烯醛、苯甲醛、2-甲基丙醛、二甲基硫醚、柠檬烯-M、1-己醇及其二聚体、2-甲基丙醇-D、1-戊醇-D、丁-2-酮含量较高。研究表明,掌叶覆盆子叶的庚醛与桉叶油醇组合是对马铃薯块蛾产卵行为具有最佳调控作用的驱避-引诱组合,对

防治储粮害虫具有潜在活力^[27]。老叶中2, 3-丁二酮、3-(甲硫基)-1-丙烯、4-甲基-2-戊酮、(Z)-4-庚烯醛及其二聚体、(Z)-2-戊烯-1-醇-D、2, 3-二甲基吡嗪、庚二烯醛、糠醇、二甲基二硫、3-甲基丁-3-烯-1-醇-M、(Z)-3-己烯醇、戊醛、1-辛烯-3-醇含量较高。醛类和酮类在叶中含量较高, 通常贡献青草香。根中乙酸丁酯及其二聚体、3-甲基-2-丁烯醛-M、2-戊基呋喃、2, 5-二甲基吡嗪、甲基庚烯酮、1-丁醇及其二聚体、丙烯醛、丙酮、辛醛含量较高。

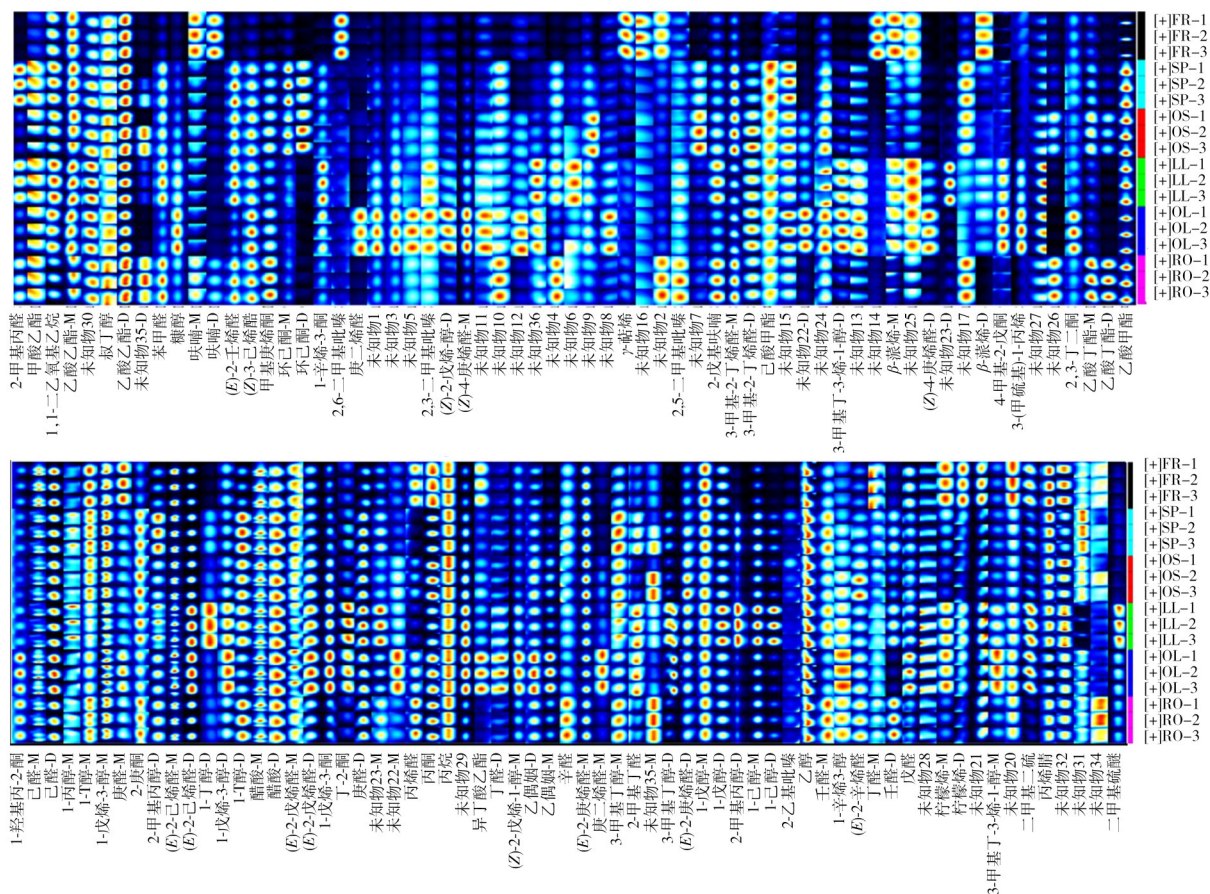


图4 基于HS-GC-IMS构建的掌叶覆盆子不同部位挥发性成分指纹图谱

Fig. 4 Fingerprint profile of volatile components in different parts of *R. chingii* based on HS-GC-IMS analysis

FR: fruit; SP: spear; OS: old stem; LL: leaflet; OL: old leaf; RO: root

2.4 PCA分析和OPLS-DA分析

PCA是一种无监督降维分析方法, 通过数据降维将多个指标转化为少数综合指标, 且转换后的得分信息还可用于判别分析。以6个部位样品鉴定出的92种挥发性成分峰体积作为变量, 导入SIMCA-P14.1软件进行PCA分析, 发现模型前2个主成分的累积贡献率 R^2X 达0.993, 模型的预测能力 Q^2 达0.969, 表明主成分有效地捕捉了数据的主要变异。由PCA得分图(图5A)可见, 掌叶覆盆子果、嫩叶、老叶样品组内聚集而组间分散, 嫩茎、老茎和根样品组内组间均呈聚集状态, 说明果、嫩叶、老叶样品之间差异大, 而嫩茎、老茎和根样品之间差异较小, 与二维谱图结果一致。由PCA载荷图(图5B)可见, PC1的正方向(横坐标轴右侧)高载荷的挥发性成分为1-辛烯-3-酮、糠醇、戊醛, 负方向高载荷的挥发性成分为庚醛-M、丁醛-M、(E)-1-戊烯醛, PC2正方向(纵坐标轴)高载荷的挥发性成分为丁醇-M、乙酸乙酯-D、丙烯腈, 负方向高载荷成分为呋喃、丙烯醛和1-戊醇-M。

OPLS-DA是针对高维、复杂生物数据优化的多变量统计方法, 通过数据降维和特征提取, 揭示不同组别对目标变量的差异化影响, 同时通过VIP锁定分类贡献显著的挥发性成分, 揭示掌叶覆盆子不同部位的特征挥发性成分。将92种挥发性成分峰体积导入SMICA-P14.1软件进行OPLS-DA分析, 建立了不同部位挥发性成分的分类模型。图6A中性能参数($R^2X=0.993$ 、 $R^2Y=0.997$ 、 $Q^2=0.992$)表明模型预测能力良好, 具有较好的解释力和预测力, 与PCA结果一致。为确保模型可靠性, 采用Permutation

Test 对 OPLS-DA 模型进行置换检验 ($n=200$ 次), 评估模型预测性能。如图 6B 所示, Q^2 、 R^2 值均低于原始点对应值, Q^2 的回归线与左侧纵轴相交于 0.05 以下, 且 $R^2 > 0$, 表明模型的预测能力良好, 因此鉴定出的 92 种挥发性成分可作为辨识掌叶覆盆子不同部位的指标。基于挥发性成分峰体积 OPLS-DA 模型的 VIP 值如图 6C 所示, VIP 值越大, 表明该成分峰体积差异对分类的贡献越高。图中有 17 种成分的 $VIP > 1.2$, 分别为 (*E*)-2-己烯醛-D ($VIP=2.41844$)、乙酸甲酯 ($VIP=2.38441$)、3-甲基丁醇-D ($VIP=1.70904$)、2-甲基丙醇-D ($VIP=1.68571$)、1-戊烯-3-酮 ($VIP=1.66551$)、(*E*)-2-戊烯醛-D ($VIP=1.61395$)、乙酸乙酯-D ($VIP=1.61326$)、丙酮 ($VIP=1.60629$)、甲基庚烯酮 ($VIP=1.59099$)、2-甲基丁醛 ($VIP=1.50192$)、己醛-D ($VIP=1.40621$)、糠醇 ($VIP=1.3449$)、1, 1-二乙氧基乙烷 ($VIP=1.30851$)、乙醇 ($VIP=1.30507$)、醋酸-D ($VIP=1.27975$)、乙偶姻-D ($VIP=1.21408$)、1-己醇-M ($VIP=1.20162$)。以上成分可作为掌叶覆盆子不同部位快速鉴定的差异挥发性成分。

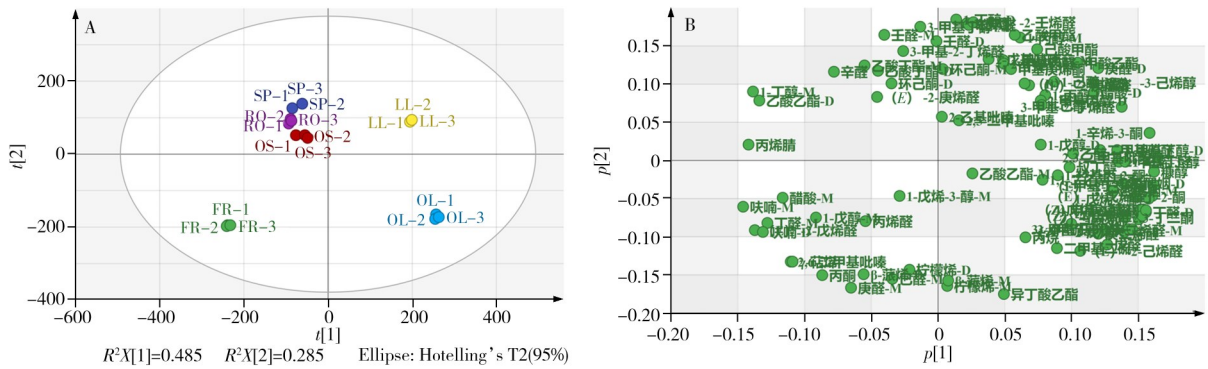


图 5 PCA 分析得分图(A)与载荷图(B)
Fig. 5 Score plot(A) and loading plot(B) of PCA

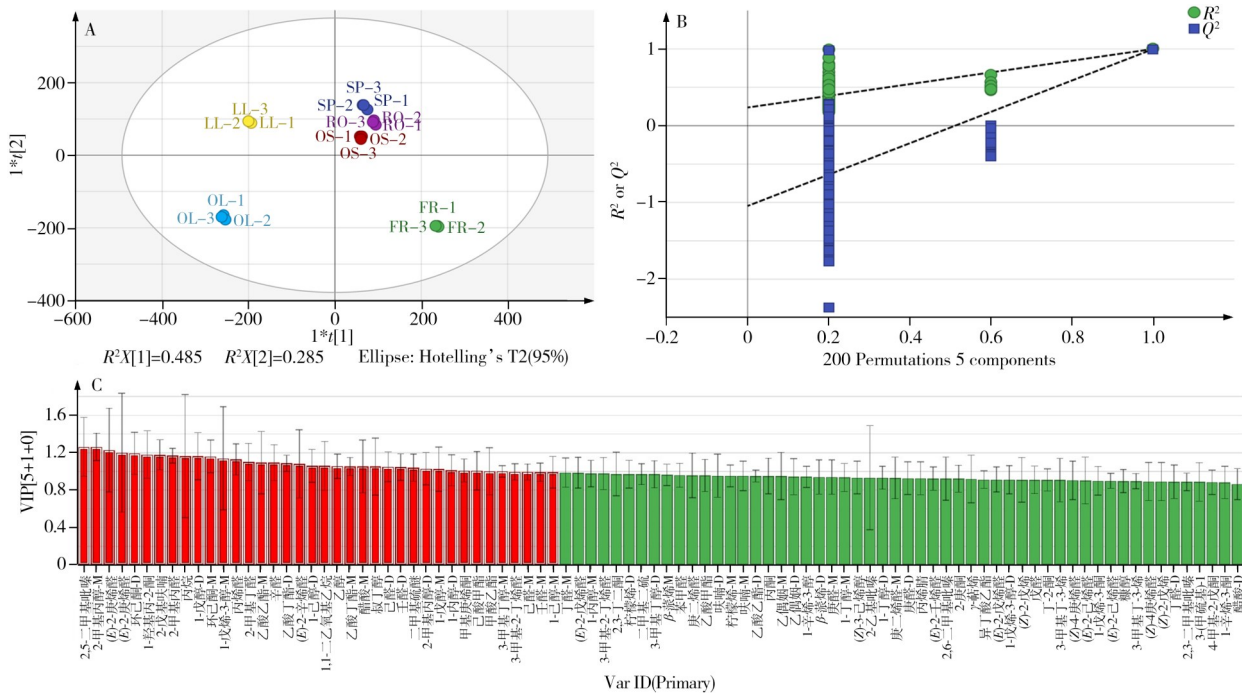


图 6 OPLS-DA 分析得分图(A)、置换测试(200 次)(B)与 VIP 筛选(C)
Fig. 6 OPLS-DA score plot(A), permutation test(200 iterations)(B) and VIP-selected compounds(C) of OPLS-DA

2.5 聚类热图分析

二维层次聚类分析(2D-HCA)是一种融合聚类热图与树状图的分析方法, 能够同步呈现数据的矩阵分布特征, 以及行、列两个维度的层次聚类结构, 是数据探索与模式识别领域的实用工具。借助可视化多变量数据聚类分析网络平台(微信信: <https://weixin.qq.com>), 对上述 17 种关键差异挥发性成分进行二维层次聚类。如图 7 所示, 横轴代表差异挥发性成分, 纵轴对应不同部位样品; 右侧标尺数

值反映各挥发性成分的峰体积大小，热图中的颜色与标尺所示峰体积范围对应，红色越深，表明物质相对含量越高；蓝色越深，则表示物质相对含量越低。树状图高度代表欧氏距离，距离越短，说明样品间的相关程度越高。由图可见，6个部位样品聚为两类，果、根、老茎和嫩茎为一类，嫩叶和老叶为二类。

从含量角度分析，一类中丙酮在果实中含量较高，乙酸乙酯-D和甲基庚烯酮在根中含量较高，乙酸甲酯和己醛-D在老茎中较高，醋酸和乙醇在嫩茎中含量较高。二类中己醛-D、乙偶姻-D、2-甲基丁醛、糠醇、(E)-2-戊烯醛-D、(E)-2-己烯醛-D、1,1-二乙氧基乙烷在老叶中含量较高，3-甲基丁醇-D、1-己醇-M、2-甲基丙醇-D、1-戊烯-3-酮在根中含量较高。

3 结 论

本研究采用HS-GC-IMS结合多元统计分析对掌叶覆盆子不同部位中的多种挥发性成分进行分析。结果从掌叶覆盆子6个不同部位中共检出128种挥发性成分并鉴定出92种挥发性成分，醇类、醛类、酮类和酯类是主要成分，占所鉴别成分的78.3%。不同部位气味差异，可能与其挥发性成分的种类和含量差异有关。GC-IMS指纹图谱明确了各部位特征挥发性成分：嫩叶标志性成分最多，含1-戊烯-3-酮等；嫩茎、老茎标志性成分最少；老叶特征成分为己醛-D、乙偶姻-D等。部分特征成分具有抗虫^[28]、抗菌及风味贡献作用^[29-30]。该方法能可视化、快速区分掌叶覆盆子不同部位，与黄精^[31]等相关研究结果一致。本方法实现了掌叶覆盆子不同部位有效区分，筛选出(E)-2-己烯醛-D、乙酸甲酯等17个差异标志物，揭示了其挥发性成分差异，为掌叶覆盆子药用部位鉴别与资源精细化利用提供了技术支撑与理论依据。

参考文献：

- [1] National Pharmacopoeia Committee. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China (Part I)*. Beijing: China Medical Science and Technology Press (国家药典委员会. 中华人民共和国药典一部. 北京: 中国医药科技出版社), **2025**: 134.
- [2] He B W, Yu H H, Wang S, Zhang C R, Li Z H. *Mod. Chin. Med.* (何伯伟, 余欢欢, 王松, 张岑容, 李振皓. 中国现代中药), **2023**, 25(11): 2308-2312.
- [3] Guan Y M, Qu B H, Wang H, Chen L M, Li H, Guo X, Liu J Y, Liu H N, Zhang R. *Chin. Arch. Tradit. Chin. Med.* (管咏梅, 屈宝华, 王慧, 陈丽梅, 李慧, 郭鑫, 刘佳意, 刘红宁, 张荣. 中华中医药学刊), **2023**, 41(1): 1-5.
- [4] Wang S L, Pan J J, Chen Z D. *Zhejiang Agric. Sci.* (王松琳, 潘俊杰, 陈正道. 浙江农业科学), **2022**, 63(10): 2291-2294.
- [5] Liao T Y, Zhan Z L, Xu J, Wang K Y, Wan J Q, Wei Y, Meng W W, Ouyang Z. *China J. Chin. Mater. Med.* (廖天月, 詹志来, 徐瑾, 王开元, 万晶琼, 魏渊, 孟武威, 欧阳臻. 中国中药杂志), **2021**, 46(10): 2607-2616.
- [6] Wu F H, Liu X Z, Yang H Q, Mao X H. *J. Chin. Inst. Food Sci. Technol.* (吴峰华, 刘相真, 杨虎清, 毛晓慧. 中国食品学报), **2012**, 12(2): 24-29.
- [7] Qiao P, Qin M, Meng W H, Wang Y H, Yan B B, Zhang Z H, Yuan Q J, Sun J H. *China J. Chin. Mater. Med.* (乔萍, 覃明, 孟婉姮, 汪奕衡, 闫滨滨, 张子华, 袁庆军, 孙嘉惠. 中国中药杂志), **2024**, 49(6): 1506-1516.
- [8] Shi J N, Wen Y Y, Jiang L J, Chen J Y, Shi C L, Ye Z, Li C, Xu Q, Wu J J, Cui Q, Qin L P, Liu J Z. *Chin. Tradit. Herb. Drugs* (施江南, 温乐乐, 江丽洁, 陈俊宇, 施呈林, 叶梓, 李灿, 徐晴, 吴建军, 崔琦, 秦路平, 刘巨钊. 中草药), **2025**, 56(2): 598-616.
- [9] Yan A J, Zhang W T, Zhou Y B, Yu S L, Zhou Y M, Hu Y. *J. Chin. Med. Mater.* (严爱娟, 张文婷, 周玉波, 俞松林, 周越美, 胡英. 中药材), **2022**, 45(3): 574-578.
- [10] Han Z, Chen X Y, Li Y H, Sun H J. *Food Mach.* (韩卓, 陈晓燕, 李延红, 孙汉巨. 食品与机械), **2013**, 29(4): 11-13.
- [11] Liu Y, Xie D S, Xiong Y, Wang C Y, Ren Z Q, Xiao C. *Plant Prot.* (刘燕, 谢冬生, 熊焰, 王春娅, 任智强, 肖春. 植物保护), **2016**, 42(3): 99-103.

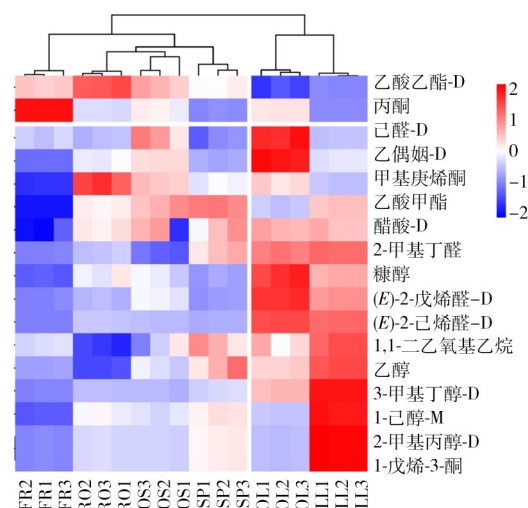


图7 掌叶覆盆子不同部位挥发性成分的聚类热图
Fig. 7 Cluster heatmap of volatile components in different parts of *R. chingii*

- [12] Shang B C, Xu G L, Tang B, Fang L S, Liu J, Duan H Q, Zhao X M. *J. Pharm. Pract.* (尚北城, 徐贵丽, 唐冰, 方丽莎, 刘江, 段慧琼, 赵兴敏. 药学实践杂志), **2002**, 20(2): 84-86.
- [13] Ding S L, Qiu M M, Cao Y. *J. Instrum. Anal.* (丁珊珊, 邱明鸣, 曹园. 分析测试学报), **2025**, 44(12): 2486-2496.
- [14] Xu W, Tao H Y, Yang X W. *Mod. Chin. Med.* (徐崑, 陶海燕, 杨秀伟. 中国现代中药), **2008**, 10(5): 15-17, 46.
- [15] Chen H J, Lu G Y, Wang S S, Liu S H, Pan P, Luo Y Y. *Chin. Pharm. J.* (陈宏降, 陆耕宇, 王珊珊, 刘诗行, 潘萍, 罗益远. 中国药学杂志), **2025**, 60(11): 1135-1143.
- [16] Hu S M, Guo H Y, Lu H, Liu W, Wang X, Zhao H Q. *J. Instrum. Anal.* (胡思萌, 郭焕滢, 卢恒, 刘伟, 王晓, 赵恒强. 分析测试学报), **2024**, 43(11): 1843-1850.
- [17] Tang Y Q N, Li L, Lin L M, Li Y M, Xia B H. *China J. Chin. Mater. Med.* (汤杨黔南, 李利, 林丽美, 李亚梅, 夏伯候. 中国中药杂志), **2022**, 47(14): 3798-3805.
- [18] Yuan Y X, Zhang M J, Jiang R P, Dong Y, Qiu C W, Pei S C, Cui Y Y, Li M. *J. Instrum. Anal.* (袁永旭, 张敏景, 姜瑞平, 董宇, 邱春旺, 裴世春, 崔艳艳, 李明. 分析测试学报), **2025**, 44(4): 611-619.
- [19] Raphael C, Claus P, Keshav K, Bianca M, Wilfried A, Ralf S. *Food Chem.*, **2022**, 387: 132912.
- [20] Liu N, Li J, Li B G. *China J. Chin. Mater. Med.* (刘娜, 李军, 李宝国. 中国中药杂志), **2014**, 39(21): 4268-4271.
- [21] Yu Q, Yang M, Pan P, Chen F, Wang X Y, Deng S G, Chen H J, Luo Y Y. *Food Sci.* (于强, 杨敏, 潘萍, 陈菲, 王显湧, 邓尚贵, 陈宏降, 罗益远. 食品科学), **2025**, 46(17): 231-243.
- [22] Ruan X T, Yu Q, Jiang X M, Xie Y F, Wang X Y, Luo Y Y. *Tianjin Pharm.* (阮翔天, 于强, 蒋新苗, 谢叶菲, 王显湧, 罗益远. 天津药学), **2025**, 37(4): 404-408.
- [23] Elena B, Gregorio P, Andrea V, Polash S A, Ravi A, Stefania S, Acqua Stefano A, Antonio M. *Food Res. Int.*, **2022**, 162(PA): 111992.
- [24] Gao Q C, Wang L F, Li X, Tan X Y, Zhu Y H, Li X, Wang D, Ren X Y, Kong Q J. *Food Chem.*, **2025**, 474: 143195.
- [25] Liang Y, Feng T, Wang H T, Song S Q, Sun M, Yue H, Yao L Y. *Sci. Technol. Food Ind.* (梁奕, 冯涛, 王化田, 宋诗清, 孙敏, 岳恒, 姚凌云. 食品工业科技), **2023**, 44(15): 283-291.
- [26] Fan X, Zhong M H, Feng L, Huo Y J, Pan L Q. *LWT*, **2024**, 191: 115672.
- [27] Yang S L, Wu N, Yuan X, Liu Y J, Zhong R X, Wu C J. *Mod. Tradit. Chin. Med. Mater. Med.-World Sci. Technol.* (杨诗龙, 吴娜, 袁星, 刘玉杰, 仲瑞雪, 吴纯洁. 世界科学技术-中医药现代化), **2014**, 16(9): 1876-1879.
- [28] Zhang X, Ding Y Q, Ji Y X, Shen Y B. *Plant Physiol. Sin.* (张笑, 丁玉勤, 季亚溪, 沈应柏. 植物生理学报), **2024**, 60(6): 1027-1034.
- [29] Sun H F, Xie D S, Guo X Q, Zhang L Z, Li Z Y, Wu B, Qin X M. *J. Agric. Food Chem.*, **2010**, 58(9): 5568-5573.
- [30] Dong Y P, Sun P, Li Y C, Bi Y, Zhang M, Huang Y, Zhang T T. *Food Sci.* (董玉鹏, 孙萍, 李永才, 毕阳, 张苗, 黄怡, 张婷婷. 食品科学), **2020**, 41(7): 191-197.
- [31] Feng Y X, Song Y J, Guo T, Luo Q T, Song X. *Chin. Pharm. J.* (冯雨欣, 宋艺君, 郭涛, 罗茜彤, 宋道. 中国药学杂志), **2025**, 60(21): 2273-2284.

(责任编辑: 丁 岩)