

顶空-气相色谱-离子迁移谱技术结合化学模式识别分析远志属 6 种药用植物的挥发性成分种类和差异

罗 瑶, 杨冰月, 净易尧, 史嘉周, 陈晓颖, 朱奕涵, 张艺蕾, 颜永刚, 张 岗, 胡本祥*, 彭 亮*
陕西中医药大学药学院 陕西省秦岭中草药应用开发工程技术研究中心 秦药研发重点实验室, 陕西 西安 712046

摘要: 目的 揭示远志属中 6 种药用植物的挥发性成分种类和差异, 为远志属药用植物的快速、准确鉴别提供参考。方法 采用顶空-气相色谱-离子迁移谱 (HS-GC-IMS) 对远志属 6 种药用植物远志 *Polygala tenuifolia*, 卵叶远志 *P. sibirica*, 瓜子金 *P. japonica*, 黄花倒水莲 *P. fallax*, 小花远志 *P. arvensis* 和华南远志 *P. glomerata* 干燥根中的挥发性成分进行分析, 结合主成分分析 (principal component analysis, PCA)、偏最小二乘法-判别分析 (partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA) 和聚类分析等化学模式识别方法, 以数据可视化的形式解析远志属 6 种药用植物中挥发性有机物的差异性。**结果** HS-GC-IMS 共获得远志属 6 种药用植物中 90 个特征信号, 定性鉴别出 76 种, 包括 38 种醛类、10 种醇类、10 种酯类、9 种酮类以及呋喃类等其他成分 9 种。其中, 醇类和酮类成分数目最多的为华南远志, 分别为 8 种和 6 种; 醛类和酯类成分数目最多的为小花远志, 分别为 36 种和 9 种。PCA、PLS-DA 和聚类分析均能将远志属 6 种药用植物区分开来。聚类热图结果表明, 筛选出的 2-甲基丁酸丁酯、水杨酸甲酯等 14 种特征挥发性成分可作为鉴别远志属 6 种药用植物的标志物。**结论** HS-GC-IMS 技术结合化学模式识别能够鉴定及可视化远志属 6 种药用植物中的挥发性成分及其差异, 为远志属不同药用植物的区分和鉴定提供参考。

关键词: 远志; 卵叶远志; 瓜子金; 黄花倒水莲; 小花远志; 华南远志; 顶空-气相色谱-离子迁移谱; 挥发性有机物; 2-甲基丁酸丁酯; 水杨酸甲酯

中图分类号: R286.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2024)13-4535-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.13.025

Analysis of types and differences volatile components in six medicinal plants of genus *Polygala* based on headspace-gas chromatography-ion migration spectrometry combined with chemical pattern recognition

LUO Yao, YANG Bingyue, JING Yiyao, SHI Jiazhou, CHEN Xiaoying, ZHU Yihan, ZHANG Yilei, YAN Yonggang, ZHANG Gang, HU Benxiang, PENG Liang

Key Laboratory of Qin Drug Research and Development, Shaanxi Qinling Application Development and Engineering Technology Research Center of Chinese Herbal Medicine, College of Pharmacy, Shaanxi University of Chinese Medicine, Xi'an 712046, China

Abstract: Objective To reveal the types and differences of volatile components in six medicinal plants of the genus *Polygala*, and provide a reference for the rapid and accurate identification of medicinal plants of the genus *Polygala*. **Methods** Headspace-gas chromatography-ion migration spectrometry (HS-GC-IMS) was used to analyze the volatile components in six medicinal plants of the genus *Polygala*, including *P. tenuifolia*, *P. sibirica*, *P. japonica*, *P. fallax*, *P. arvensis* and *P. glomerata*. Then, combined with chemical pattern recognition such as principal component analysis (PCA), partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA), and cluster analysis, to resolve the differences of volatile components of the six medicinal plants in the genus *Polygala* in the form of data visualization. **Results** A total of 90 characteristic signals were obtained from HS-GC-IMS in six medicinal plants of the genus *Polygala*, and 76 species were qualitatively identified, including 38 aldehydes, 10 alcohols, 10 esters, 9 ketones, and 9 other constituents such as furans. Among them, the highest numbers of alcohols and ketones were found in *P. glomerata*, with eight and six species, respectively. The highest numbers

收稿日期: 2024-03-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (82003899); 陕西省科技厅项目 (2024SF-YBXM-457, S2024-JC-QN-1808); 榆林市科技局项目 (YF-2021-74); 陕西中医药大学“秦药”品质评价及资源开发学科创新团队项目 (2019-QN01)

作者简介: 罗 瑶, 硕士, 硕士研究生, 研究方向为中药质量评价与利用。E-mail: 2207256840@qq.com

*通信作者: 胡本祥, 硕士, 教授, 从事中药资源评价与开发利用。E-mail: hbx800823@126.com

彭 亮, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为中药资源评价与利用, 分子生药学。E-mail: ppengliang@126.com

of aldehydes and esters were found in *P. arvensis*, with 36 and 9 species, respectively. PCA, PLS-DA and cluster analysis were able to distinguish the six medicinal plants in the genus *Polygala*. The clustering heat map results indicated that the 14 characteristic volatile components screened, such as butyl 2-methylbutyrate and methyl salicylate, could be used as markers to identify the six medicinal plants of the genus *Polygala*. **Conclusion** The HS-GC-IMS technique combined with chemical pattern recognition was able to identify and visualize the volatile components and their differences in the six medicinal plants of the genus *Polygala*, which is suitable for the differentiation and identification of different medicinal plants of the genus *Polygala*.

Key words: *Polygala tenuifolia* Willd.; *Polygala sibirica* L.; *Polygala japonica* Houtt.; *Polygala fallax* Hemsl.; *Polygala arvensis* Willd.; *Polygala glomerata* Lour.; headspace-gas chromatography-ion migration spectrometry; volatile organic compound; butyl 2-methylbutyrate; methyl salicylate

远志属 *Polygala* L. 是远志科中最具代表性的属, 由 600 多种植物组成, 分布于除南极洲、波利尼西亚和新西兰以外的世界各地^[1]。在中医药和其余国家传统医药体系中, 多种远志属药用植物因其良好的临床疗效, 常被用于治疗失眠、老年痴呆症、神经衰弱、记忆障碍和高血压等症^[2]。化学成分研究发现, 远志属药用植物除主要含有皂苷类、吡啶类、寡糖酯类等成分外, 还分离得到有甾体类、香豆素、有机酸和挥发性有机物等^[3-4]。药理研究表明, 该属药用植物的主要药理活性为抗炎、抗抑郁、抗衰老、抗肿瘤、益智等^[1,3]。

《中国药典》2020 年版收载有 3 个远志属药用植物, 分别为远志 *Polygala tenuifolia* Willd.、卵叶远志 *P. sibirica* L. 和瓜子金 *P. japonica* Houtt., 前二者为常用中药材远志 *Polygala Radix* 的基原植物, 主要分布在中国、韩国和俄罗斯, 后者为多年生草本植物, 分布于中国、越南和菲律宾, 在越南医学中一直被用于治疗健忘症和支气管炎^[5-6]。研究报道显示, 远志和瓜子金含有丰富的皂苷、黄酮和苷类, 具有抗抑郁、抗炎和神经保护作用^[7-8]。黄花倒水莲 *P. fallax* Hemsl.、小花远志 *P. arvensis* Willd. 和华南远志 *P. glomerata* Lour. 则为民间常用草药, 广泛分布于我国多个地区。其中, 黄花倒水莲是中国特有的远志科植物, 在壮、瑶、苗等少数民族当作传统药材和食材使用^[9]; 小花远志在传统的民间草药疗法中被用来治疗黄疸、糖尿病和促进伤口愈合, 具有抗菌、保肝、消炎等功效^[10]; 华南远志主要用于治疗肺结核、黄疸、跌打损伤等, 且具有潜在抗阿尔茨海默病的作用^[11]。近年来, 有关远志属种间化学成分差异性的研究方面主要集中于皂苷类、吡啶类、寡糖酯类等成分, 尚缺乏有关远志属药用植物挥发性成分的差异性和比较分析^[12]。

顶空-气相色谱-离子迁移谱法 (HS-GC-IMS) 是一种相对较新的仪器分析技术, 可用于在常压低温条

件下分离和检测挥发性有机化合物, 具有操作简单、检测高效、灵敏度高、选择性强等优点^[13]。此外, 与其他检测技术相比, HS-GC-IMS 具有优异的高分离效率, 可以在较短的时间内获得分析结果, 其三维光谱结果包括保留时间、漂移时间和信号强度等, 使得定性分析更加准确。近年来, HS-GC-IMS 被广泛应用于蔬菜、水果、中药材等挥发性化合物的研究^[14]。

本研究采用 HS-GC-IMS 建立远志属 6 种药用植物远志、卵叶远志、瓜子金、黄花倒水莲、小花远志和华南远志的 HS-GC-IMS 特征图谱, 基于主成分分析 (principal component analysis, PCA)、偏最小二乘法-判别分析 (partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA)、聚类分析等区分远志、卵叶远志、瓜子金、黄花倒水莲、小花远志和华南远志, 旨在系统辨识远志属 6 种药用植物的挥发性成分, 阐释其特征性物质差异, 为远志属药用植物品种鉴别及应用提供依据。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

FlavourSpec[®]气相色谱-离子迁移谱联用仪 (山东海能科学仪器有限公司); 电热鼓风干燥箱 (上海一恒科学仪器有限公司); XS-02 型多功能高速粉碎机 (上海兆申科技有限公司); FA2104 型十万分之一电子分析天平 (上海民桥精密科学仪器有限公司)。

1.2 试剂

所有样本均于 2022 年 6 月采集, 其中远志 *P. tenuifolia* Willd. 采自陕西省榆林市的远志标准化种植基地, 卵叶远志 *P. sibirica* L. 和瓜子金 *P. japonica* Houtt. 采自陕西省宝鸡市, 黄花倒水莲 *P. fallax* Hemsl.、小花远志 *P. arvensis* Willd. 和华南远志 *P. glomerata* Lour. 分别采自广西壮族自治区桂林市、桂平市和广东省韶关市, 由陕西中医药大学杨新杰副教授鉴定, 凭证标本保存在陕西省秦岭中药材应用开发工程中心, 见表 1。

表 1 远志属 6 种药用植物样品信息

Table 1 Sample information of six medicinal plants in genus *Polygala*

样品信息	编号	经度	纬度	海拔/m	采集时间	凭证标本号
远志	PT1~PT5	110°18'23"	38°04'09"	1 109.20	2022-06-15	QLZCY-PT-220615
卵叶远志	PS1~PS5	107°17'15"	33°59'41"	1 302.55	2022-06-22	QLZCY-PS-220622
瓜子金	PJ1~PJ5	107°32'52"	34°03'45"	910.25	2022-06-22	QLZCY-PJ-220622
黄花倒水莲	PF1~PF5	110°49'17"	24°25'30"	453.30	2022-06-25	QLZCY-PF-220625
小花远志	PA1~PA5	109°54'12"	23°33'17"	352.60	2022-06-10	QLZCY-PA-220610
华南远志	PG1~PG5	113°40'36"	25°03'10"	105.50	2022-06-26	QLZCY-PG-220626

2 方法

2.1 检测条件

气相-离子迁移谱单元：色谱柱为 MXT-5 (15 m×0.53 mm, 1 μm), 分析时间 45 min, 柱温为 60 °C, 载气/漂移气 N₂, IMS 温度 45 °C。自动顶空进样单元：孵化温度 60 °C, 孵化时间 15 min, 进样体积 500 μL, 进样针温度 85 °C, 孵化转速 500 r/min。气相色谱条件：E1 漂移气体积流量 0~30 min, 150 mL/min; E2 气相载气体积流量 0~2 min, 2 mL/min; 2~10 min, 10 mL/min; 10~20 min, 100 mL/min; 20~45 min, 150 mL/min。

2.2 样品的测定

精密称取 100 mg 远志属 6 种药用植物根的干燥粉末 (过五号筛), 放入 20 mL 顶空进样瓶中, 60 °C 孵育 15 min, 照“2.1”项方法进行测定。

2.3 数据分析

6 种远志属药用植物样品均为 5 次重复, 利用仪器自带的 VOCal 软件、NIST 和 IMS 数据库完成分析谱图、定性和定量分析, 通过 Reporter 插件、Gallery Plot 插件和 Dynamic PCA 插件实现谱图差异、指纹图谱对比等进行, 基于 SMICA 14.0 软件和可视化多变量数据聚类的网络工具 (<https://www.metaboanalyst.ca/MetaboAnalyst/docs/>) 开展 PCA、PLS-DA 和可视化分析。

3 结果与分析

3.1 远志属 6 种药用植物中挥发性物质差异对比

利用 GC-IMS 仪器自带 VOCal 分析软件中的 Reporter 插件程序, 生成远志属 6 种药用植物根中挥发性化合物的气相-离子迁移三维谱图 (图 1-A) 及二维俯视图 (图 1-B)。由图 1-B 可知, 不同来源远志属样品间挥发性化合物具有一定差异, 且大多数信号在保留时间 100~800 s 和漂移时间 1.0~1.6 ms 内, 标注的区域 A 内挥发性成分以远志中含量

较高, 区域 B 内则黄花倒水莲中含量较高。

以远志为参比的差异谱图, 扣除信号峰示意其余谱图 (图 1-C), 发现以远志根样本为背景参照, 卵叶远志的谱图变化较小, 而瓜子金、黄花倒水莲、华南远志、小花远志的谱图中均出现大量红色斑点。结果说明, 作为中药材远志药用的卵叶远志及远志种所含挥发性物质较少, 瓜子金、黄花倒水莲、华南远志、小花远志 4 种远志属药用植物根中挥发性物质含量相对丰富。

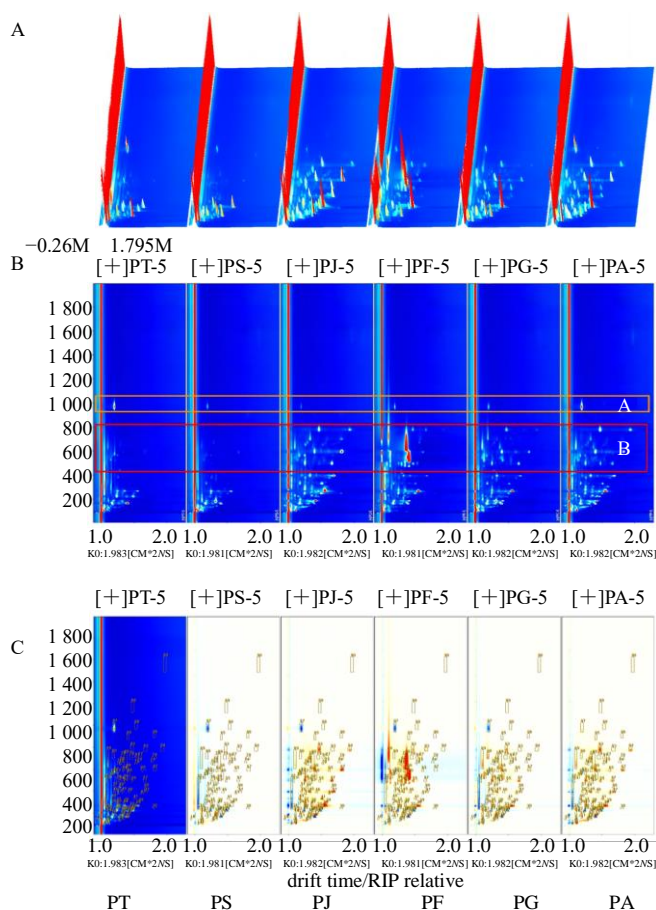
3.2 远志属 6 种药用植物中挥发性成分的定性分析

气相离子迁移谱分析从远志属 6 种药用植物根中共检测出 90 种挥发性有机物, 其中瓜子金、小花远志和华南远志中均检出 71 种, 黄花倒水莲、远志和卵叶远志中各检出 58、45 和 36 种进一步与 NIST 数据库和 IMS 数据库比对后, 定性鉴别得到 76 种, 包括 38 种醛类、10 种醇类、10 种酯类、9 种酮类以及呋喃类等其他成分 9 种 (表 2)。其中, 醇类和酮类成分数目最多的为华南远志 (分别为 8 种和 6 种), 醛类和酯类成分数目最多的为小花远志 (分别为 36 种和 9 种)。可知, 6 种远志属药用植物检出化合物种类存在差异, 推测原因为物种不同从而化合物存在差异积累有关。

3.3 远志属 6 种药用植物的 HS-GC-IMS 特征图谱

为了全面直观的分析远志属 6 种药用植物根中挥发性物质的组成差异, 对 30 份样品的挥发性成分进行测定, 获得 HS-GC-IMS 二维图谱中所有待鉴定信号峰, 生成挥发性成分特征图谱 (图 2), 数字表示未鉴定明确的挥发性化合物, 颜色越深, 则含量越高。结果表明, 远志属 6 种药用植物中的组内样本较为相似, 但组间差异显著。

由图 2 可知, 瓜子金和小花远志挥发性成分组成类似, 二者中反式-2-壬醛、(E)-2-己烯醛、(Z)-2-



A-顶空-气相色谱-离子迁移谱 3D 图, B-顶空-气相色谱-离子迁移谱图, C-顶空-气相色谱-离子迁移谱差异图。

A HS-GC-IMS three-dimensional diagram, B HS-GC-IMS plots, C HS-GC-IMS difference plots.

图 1 顶空-气相色谱-离子迁移谱图

Fig. 1 HS-GC-IMS plots

表 2 远志属 6 种药用植物中挥发性成分定性分析

Table 2 Qualitative analysis of volatile compounds in six medicinal plants in genus *Polygala*

编号	化合物	CAS 号	分子式	相对分子质量	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms
1	乙醇	C64175	C ₂ H ₆ O	46.1	491.0	101.034	1.047 68
2	丙酮	C67641	C ₃ H ₆ O	58.1	522.6	110.268	1.115 47
3	丙烯腈	C107131	C ₃ H ₃ N	53.1	535.8	114.376	1.089 20
4	正丁醛	C123728	C ₄ H ₈ O	72.1	586.0	131.398	1.113 39
5	正丁醛 D	C123728	C ₄ H ₈ O	72.1	586.0	131.398	1.283 07
6	1	未鉴定	*	未鉴定	614.7	142.291	1.290 91
7	醋酸乙酯	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	625.6	146.616	1.094 61
8	醋酸乙酯 D	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	624.1	146.030	1.334 49
9	1-戊烯-3-醇	C616251	C ₅ H ₁₀ O	86.1	633.2	149.743	0.945 46
10	2	未鉴定	*	未鉴定	666.2	164.071	1.196 96
11	2-甲基丁醛	C96173	C ₅ H ₁₀ O	86.1	668.1	164.936	1.401 63
12	3	未鉴定	*	未鉴定	668.1	164.909	1.308 80
13	1,4-二氧己环 M	C123911	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	708.0	187.594	1.111 95
14	1,4-二氧己环 D	C123911	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	701.0	182.763	1.326 93
15	戊醛 M	C110623	C ₅ H ₁₀ O	86.1	707.4	187.106	1.185 59
16	戊醛 D	C110623	C ₅ H ₁₀ O	86.1	708.9	188.191	1.421 79
17	3-羟基-2-丁酮	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	739.1	210.448	1.330 00
18	异戊醇 M	C123513	C ₅ H ₁₂ O	88.1	761.7	228.857	1.245 42
19	异戊醇 D	C123513	C ₅ H ₁₂ O	88.1	754.6	222.947	1.389 05
20	异戊醇 T	C123513	C ₅ H ₁₂ O	88.1	755.6	223.741	1.489 14
21	4	未鉴定	*	未鉴定	755.8	223.968	1.154 91
22	5	未鉴定	*	未鉴定	755.8	223.968	1.460 91
23	6	未鉴定	*	未鉴定	760.4	227.738	1.429 60
24	反式-2-戊烯醛 M	C1576870	C ₅ H ₈ O	84.1	765.6	232.254	1.101 61

表 2 (续)

编号	化合物	CAS号	分子式	相对分子质量	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms
25	反式-2-戊烯醛 D	C1576870	C ₅ H ₈ O	84.1	765.0	231.734	1.355 22
26	4-甲基噻唑	C693958	C ₄ H ₅ NS	99.2	781.5	246.304	1.052 53
27	1-戊醇 M	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	785.4	249.862	1.249 92
28	1-戊醇 D	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	782.9	247.620	1.506 59
29	1-戊醇 T	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	784.1	248.685	1.807 10
30	3-甲基-2-丁烯醛	C107868	C ₅ H ₈ O	84.1	794.2	257.907	1.087 12
31	7	未鉴定	*	未鉴定	800.9	264.282	1.457 81
32	8	未鉴定	*	未鉴定	802.6	265.382	1.154 32
33	正己醛 M	C66251	C ₆ H ₁₀ O	100.2	804.7	267.882	1.254 48
34	正己醛 D	C66251	C ₆ H ₁₀ O	100.2	804.4	267.597	1.359 47
35	正己醛 T	C66251	C ₆ H ₁₀ O	100.2	803.5	266.797	1.558 18
36	(E)-2-己烯醛	C6728263	C ₆ H ₁₀ O	98.1	823.3	286.485	1.176 96
37	(Z)-2-己烯醛 M	R218138	C ₆ H ₁₀ O	98.1	841.9	306.380	1.257 43
38	(Z)-2-己烯醛 D	R218138	C ₆ H ₁₀ O	98.1	841.9	306.422	1.370 67
39	(Z)-2-己烯醛 T	R218138	C ₆ H ₁₀ O	98.1	841.4	305.859	1.596 74
40	2-己烯醛 M	C505577	C ₆ H ₁₀ O	98.1	863.8	331.692	1.179 30
41	2-己烯醛 D	C505577	C ₆ H ₁₀ O	98.1	861.5	328.890	1.514 73
42	2-庚酮 M	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	901.0	380.197	1.261 52
43	2-庚酮 D	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	900.0	378.772	1.624 74
45	庚醛 M	C111717	C ₇ H ₁₄ O	114.2	910.7	394.691	1.330 78
46	庚醛 D	C111717	C ₇ H ₁₄ O	114.2	910.5	394.424	1.431 56
47	庚醛 T	C111717	C ₇ H ₁₄ O	114.2	910.5	394.457	1.691 86
48	乙二醇叔丁基醚	C111762	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.2	911.0	395.246	1.202 90
49	己酸甲酯 M	C106707	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	935.4	434.260	1.285 23
50	己酸甲酯 D	C106707	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	934.7	433.139	1.670 91
51	9	未鉴定	*	未鉴定	943.1	447.376	1.199 45
52	10	未鉴定	*	未鉴定	963.3	483.761	1.359 71
53	γ-丁内酯 M	C96480	C ₄ H ₆ O ₂	86.1	967.8	492.263	1.081 31
54	γ-丁内酯 D	C96480	C ₄ H ₆ O ₂	86.1	968.0	492.657	1.300 87
55	甲硫基丙醇	C505102	C ₄ H ₁₀ OS	106.2	971.2	498.802	1.481 40
56	(E)-2-庚烯醛 M	C18829555	C ₇ H ₁₂ O	112.2	972.6	501.528	1.252 78
57	(E)-2-庚烯醛 D	C18829555	C ₇ H ₁₂ O	112.2	971.5	499.269	1.663 64
58	11	未鉴定	*	未鉴定	978.2	512.405	1.358 45
59	苯甲醛	C100527	C ₇ H ₆ O	106.1	986.8	529.746	1.152 25
60	4-戊内酯	C108292	C ₅ H ₈ O ₂	100.1	989.7	535.770	1.419 52
61	甲基庚烯酮	C110930	C ₈ H ₁₄ O	126.2	1 004.6	564.007	1.170 20
62	2-戊基呋喃	C3777693	C ₉ H ₁₄ O	138.2	1 007.6	569.341	1.254 36
63	12	未鉴定	*	未鉴定	1 013.9	580.530	1.203 23
64	己酸乙酯	C123660	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	1 020.3	592.289	1.337 84
65	(E,E)-2,4-庚二烯醛	C4313035	C ₇ H ₁₀ O	110.2	1 020.5	592.605	1.621 98
66	辛醛 M	C124130	C ₈ H ₁₆ O	128.2	1 023.2	597.560	1.405 02
67	辛醛 D	C124130	C ₈ H ₁₆ O	128.2	1 021.4	594.171	1.821 38
68	2-甲基丁酸丁酯	C15706737	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.2	1 038.2	626.005	1.376 44
69	2-乙酰基吡咯	C1072839	C ₆ H ₇ NO	109.1	1 043.1	635.629	1.102 58
70	1,8-桉叶素	C470826	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 049.1	647.595	1.290 41
71	苯乙醛 M	C122781	C ₈ H ₈ O	120.2	1 052.9	655.271	1.258 25
72	苯乙醛 D	C122781	C ₈ H ₈ O	120.2	1 052.0	653.493	1.528 86
73	13	未鉴定	*	未鉴定	1 059.7	669.356	1.574 72
74	14	未鉴定	*	未鉴定	1 060.4	670.697	1.770 94
75	丁基硫醚	C544401	C ₈ H ₁₈ S	146.3	1 060.5	670.935	1.294 69
76	E-2-辛烯醛 M	C2548870	C ₈ H ₁₄ O	126.2	1 074.6	700.980	1.332 38
77	E-2-辛烯醛 D	C2548870	C ₈ H ₁₄ O	126.2	1 073.7	699.130	1.593 61
78	E-2-辛烯醛 T	C2548870	C ₈ H ₁₄ O	126.2	1 073.7	698.926	1.818 40
79	异戊酸异戊酯	C659701	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.3	1 075.2	702.361	1.458 02
80	5-乙基二氢-2(3H)-呋喃酮 M	C695067	C ₆ H ₁₀ O ₂	114.1	1 078.0	708.441	1.189 12
81	5-乙基二氢-2(3H)-呋喃酮 D	C695067	C ₆ H ₁₀ O ₂	114.1	1 076.0	703.973	1.531 74
82	壬醛 M	C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1 109.2	780.586	1.472 88
83	壬醛 D	C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1 109.6	781.591	1.674 93
84	壬醛 T	C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1 108.8	779.456	1.938 77
85	反式-2-壬醛	C18829566	C ₉ H ₁₆ O	140.2	1 150.3	886.663	1.407 32
86	十甲基环五硅氧烷	C541026	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370.8	1 154.6	898.620	1.808 88
87	水杨酸甲酯	C119368	C ₈ H ₈ O ₃	152.1	1 178.4	967.714	1.194 92
88	癸醛	C112312	C ₁₀ H ₂₀ O	156.3	1 185.0	987.690	1.533 77
89	反-2-癸烯醛	C3913711	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 234.7	1 152.400	1.483 34
90	三乙酸甘油酯	C102761	C ₉ H ₁₄ O ₆	218.2	1 332.0	1 559.265	1.972 46

M-单体; D-二聚体; *-未定性。

M-monomer; D-dimer; *-Undetermined.

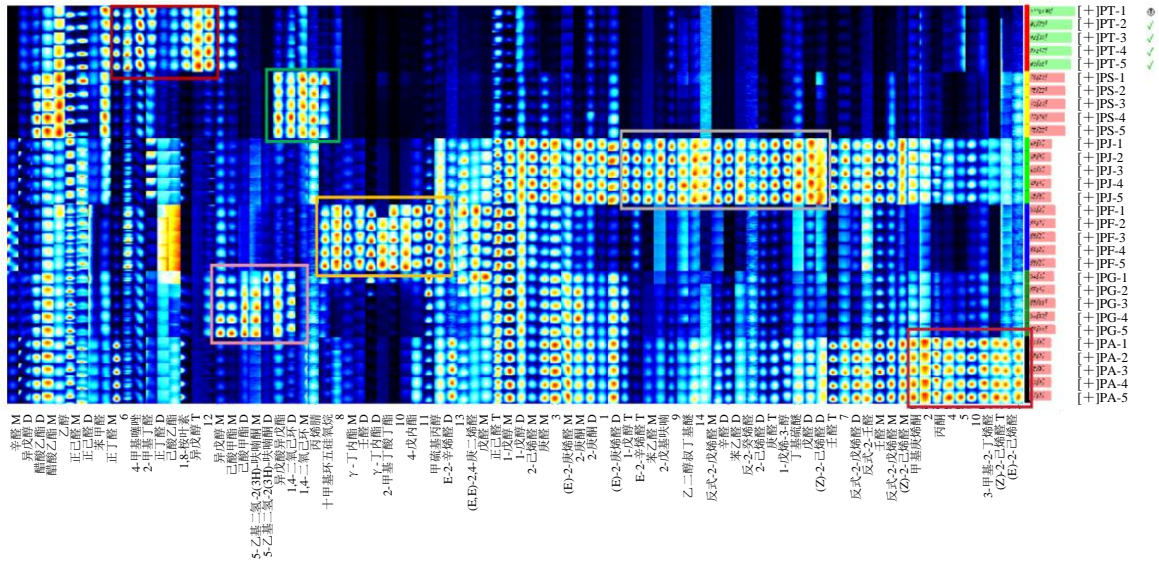


图2 远志属6种药用植物中挥发性成分的特征图谱比较

Fig. 2 Comparison of fingerprints of volatile compounds of six medicinal plants in genus *Polygala*

己烯醛、反-2-癸烯醛、2-己烯醛、E-2-辛烯醛、反式-2-戊烯醛、3-甲基-2-丁烯醛、庚醛、壬醛、辛醛、戊醛、苯乙醛等醛类物质，以及1-戊烯-3-醇、乙二醇叔丁基醚、2-戊基咪喃、丙酮、甲基庚烯酮、丁基硫醚、三乙酸甘油酯等物质相对含量远高于远志、卵叶远志、华南远志和黄花倒水莲。同时，远志和卵叶远志中挥发性成分数目较少，且大多数相对含量偏低，远志中仅有2-甲基丁醛、正丁醛、1,8-桉叶素、己酸乙酯、异戊醇等几种物质含量高于其余样本，卵叶远志中仅有1,4-二氧己环、丙烯腈等物质含量高于其余样本。黄花倒水莲样本和华南远志样本中存在与瓜子金和小花远志相似的挥发性成分及各自的特征成分。3-羟基-2-丁酮、 γ -丁内酯、2-

甲基丁酸丁酯、4-戊内酯等物质在黄花倒水莲样本中含量远高于其余5种样本，为其特征性挥发性成分。5-乙基二氢-2(3H)-咪喃酮、异戊酸异戊酯为华南远志的特征成分。

3.4 PCA

以所有样品的挥发性化合物特征峰强度值作为特征参数变量，对远志属6种药用植物中所含挥发性化合物进行PCA分析。结果表明，第1主成分(PC1)贡献率和第2主成分(PC2)贡献率分别为54.1%和29.0%，累积贡献率达到83.1%，PCA模型可以作为分离模型。由图3可知，远志属6种药用植物能够各自聚为一类，且不同种间能够区分开来，证实受物种差异影响，远志属6种药用植物所含挥

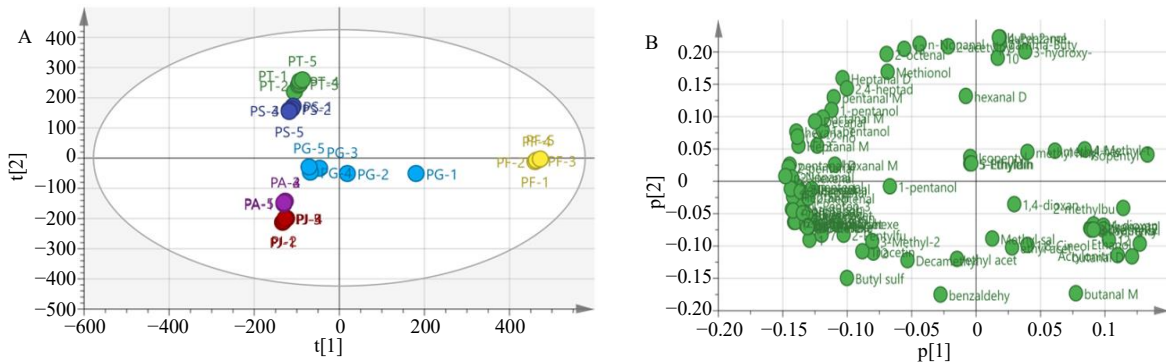


图3 远志属6种药用植物的PCA分析图(A-得分图, B-载荷图)

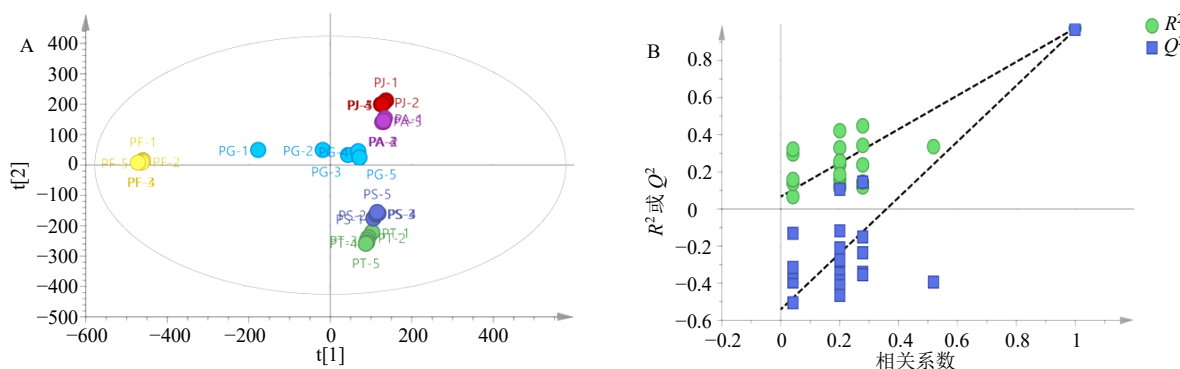
Fig. 3 PCA analysis charts of of six medicinal plants in genus *Polygala* (A-score chart, B-load chart)

发性成分存在差异。

3.5 PLS-DA

PLS-DA 是一种有监督模式识别的分析方法，其通过建立样本的特征属性描述与样本分类目标之间的关系，以提高模型的分类精确度。以远志属 6 种药用植物中 90 个挥发性成分对应的强度为变量，SIMCA 软件进行分析后得到 PLS-DA 模型。结果表

明，模型累积解释能力参数 R^2_X 和 R^2_Y 分别为 0.986 和 0.982，预测能力参数 (Q^2) 为 0.901，具有较好的预测和解释能力。由图 4 可知，PLS-DA 结果与 PCA 一致，能够有效区分远志属 6 种药用植物样品。其中，除华南远志组内样品稍微分散外，其余 5 种远志属样品组内集中情况良好，说明远志属 6 种药用植物的挥发性成分种间差异远大于种内差异。



A-得分图, B-置换图。

A-score chart, B-permutation chart.

图 4 远志属 6 种药用植物的 PLS-DA 分析图

Fig. 4 PLS-DA analysis charts of six medicinal plants in genus *Polygala*

VIP 值是样品中每种挥发性化合物对样品的差异性影响程度大小的量化指标，VIP 值越大，差异越显著。经过对获得的挥发性化合物进行筛选，有 14 种 $VIP > 1.2$ 的挥发性化合物，分别是 2-甲基丁酸丁酯 ($VIP=3.15953$)、水杨酸甲酯 ($VIP=3.15414$)、4-甲基噻唑 ($VIP=2.88227$)、2-乙酰基吡咯 ($VIP=2.38218$)、4-戊内酯 ($VIP=2.13787$)、5-乙基二氢-2(3*H*)-咪喃酮 M ($VIP=1.88847$)、正己醛 ($VIP=1.85899$)、2-甲基丁醛 ($VIP=1.65376$)、辛醛 D ($VIP=1.63228$)、丙酮 ($VIP=1.60837$)、1,4-二氧己环 D ($VIP=1.51495$)、壬醛 M ($VIP=1.26401$)、(E)-2-庚烯醛 D ($VIP=1.24827$)、异戊醇 M ($VIP=1.2353$)，为远志属 6 种药用植物的物种鉴别和品质差异贡献最大的特征性挥发物。

3.6 远志属 6 种药用植物的聚类分析

图 5 为最近邻-欧氏距离图，以全部挥发性物质为分析对象，对 6 种样本进行主成分分析和最邻近分析，结果显示瓜子金和小花远志样本非常相似。远志和卵叶远志因其挥发性物质都很少比较相近，黄花倒水莲样本和华南远志样本因存在部分含量类似的挥发性物质而比较相似。

以远志属 6 种药用植物 30 个样品所含挥发性

成分强度开展最近邻-欧氏距离分析，发现远志属 6 种药用植物中间没有重叠，区分良好。进一步分析表明，远志、卵叶远志距离较近，瓜子金、小花远志距离较近，黄花倒水莲、华南远志距离较近。同时，小花远志组内样品正态分布最为集中，其挥发性成分的个体差异最小。为了进一步明确筛选出的 14 种成分是否能够作为区分和识别远志属 6 种药用植物的特征挥发性成分，以它们的峰强度值绘制聚类热图 (图 6)。结果表明，聚类分析与 PCA、PLS-DA、欧式距离等结果一致，筛选出的 14 种特征挥发性成分能有效将远志属 6 种药用植物进行区分和识别，且能够直观呈现成分在不同物种间的相对含量，可作为鉴别远志属 6 种药用植物的标志性物质。

4 讨论

远志属药用植物资源丰富，以远志、卵叶远志及瓜子金等为代表的中药材含有丰富的皂苷类、寡糖酯类、吡喃类等成分，在治疗炎症、心血管和中枢神经性系统疾病中发挥重要作用^[15-16]。远志属药用植物挥发性成分方面，报道有基于气相色谱-质谱 (GC-MS) 技术对远志、瓜子金等的挥发油类成分进行检测和解析，发现富含酯类、烃类等成分，且表

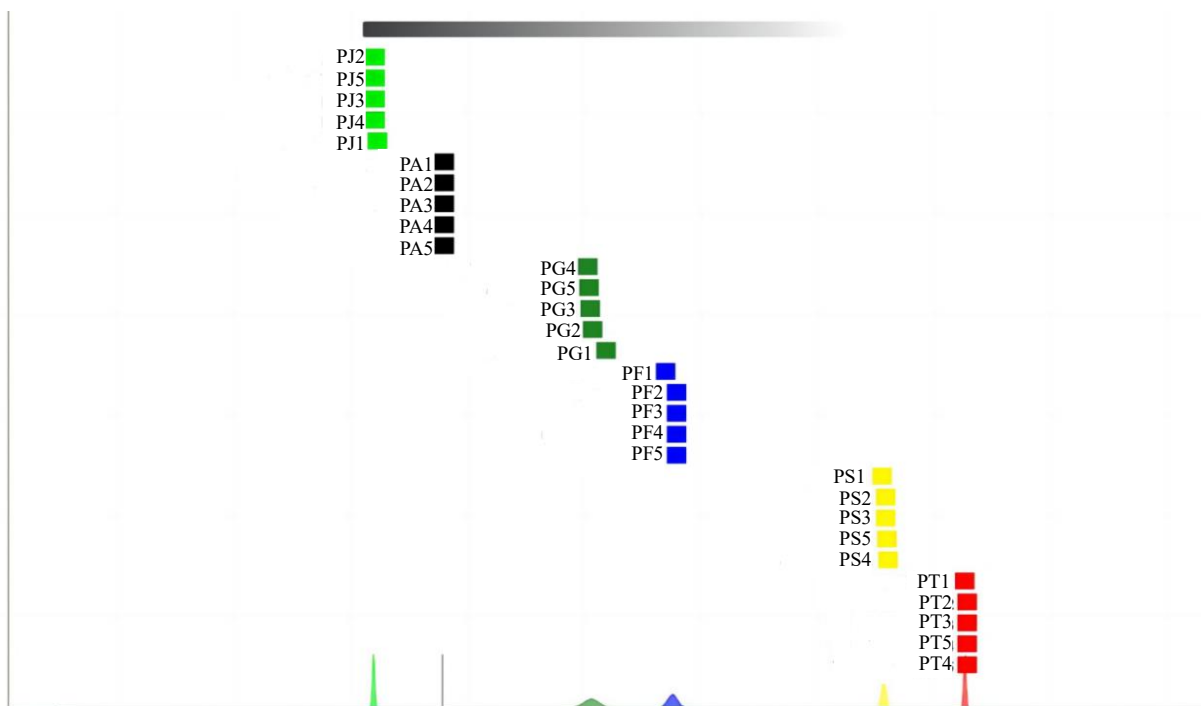


图 5 远志属 6 种药用植物的最近邻-欧氏距离图

Fig. 5 Nearest neighbor-Euclidean distance diagram among six medicinal plants in genus *Polygala*

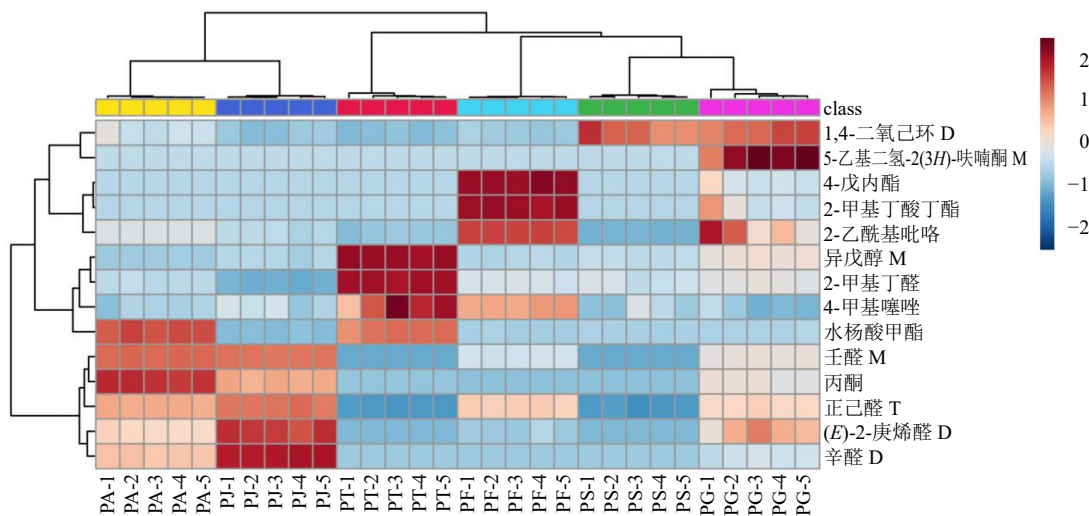


图 6 远志属 6 种药用植物挥发性成分的聚类热图

Fig. 6 Clustering heat map of volatile compounds of six medicinal plants in genus *Polygala*

现出良好的抗氧化活性^[17-18]。目前，远志属药用植物的品种和产地鉴别则主要是采用 HPLC 指纹图谱^[19]、ATR-FTIR^[20]和 DNA 条形码^[21]等技术进行。借鉴挥发性成分等在人参、西洋参鉴别中的成功经验^[22]，探讨远志属药用植物间挥发性成分的差异及其在品种鉴别中的应用，具有较好的理论和实践意义。

因此，本研究通过 HS-GC-IMS 方法对远志属 6

种药用植物远志、卵叶远志、瓜子金、黄花倒水莲、华南远志、小花远志中的挥发性化合物进行了检测和分析，共检测到 90 个特征信号，定性鉴别出 76 种，包括 38 种醛类、10 种醇类、10 种酯类、9 种酮类以及呋喃类等其他成分 9 种。相关研究表明，醛类、醇类、酮类等挥发性成分多表现出特异的香气，且因物种和产地不同而存在差异。远志属药用植物所产生的气味各异，分析原因可能与它们所含

的挥发性成分种类和含量的差异相关。其中,在本研究建立的特征图谱可视化识别体现中,瓜子金的特征性成分最多,包括戊醛、丁基硫醚、1-戊烯-3-醇、庚醛、2-己烯醛、反-2-癸烯醛、苯乙醛、辛醛、E-2-辛烯醛、乙二醇叔丁基醚、2-戊基呋喃等;卵叶远志所含特征性成分最少,仅有3种,分别为1,4-二氧己环、丙烯腈、十甲基环五硅氧烷。2-甲基丁醛、正丁醛、1,8-桉叶素、己酸乙酯、异戊醇为该识别模式下远志的特征性成分,3-羟基-2-丁酮、 γ -丁内酯、2-甲基丁酸丁酯、4-戊内酯为黄花倒水莲的特征性挥发性成分,5-乙基二氢-2(3H)-呋喃酮、异戊酸异戊酯、己酸甲酯为华南远志的特征成分,三乙酸甘油酯、丙酮、(E)-2-己烯醛、(Z)-2-己烯醛、甲基庚烯酮、3-甲基-2-丁烯醛为小花远志的标志性成分。可知,通过气相色谱离子迁移谱和 HS-GC-IMS 特征图谱检测到的挥发性成分种类和差异,能够可视化的实现远志属6种药用植物的快速鉴别,也在黄精等^[23]的研究结果一致。

PCA、PLS-DA 和最近邻-欧氏距离分析结果均表明,远志属6种药用植物种内差异较小,种间距离较远,能很好的各组样品区分开来。整体来看,远志和卵叶远志、瓜子金和小花远志因所含挥发物的种类及相对含量较为相似,距离较近。同时,基于 PLS-DA 分析的 VIP 值筛选出2-甲基丁酸丁酯、水杨酸甲酯等14种对样本鉴别和品质差异贡献最大的特征性成分,并进一步进行双向聚类分析后证实了上述成分可作为远志属6种药用植物鉴别的标志性物质,与相关研究一起拓宽了挥发性成分在中药鉴别领域的应用^[24]。

综上,HS-GC-IMS 技术在中药材挥发性成分研究表现良好,体现在快速的定性和定量分析,以及结合化学模式识别可实现不同品种、产地、炮制的鉴别等。本研究通过对远志属6种药用植物的挥发性成分进行研究,为远志属药用植物的快速鉴别及品质评价等提供了研究基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] Lacaille-Dubois M A, Delaude C, Mitaine-Offer A C. A review on the phytopharmacological studies of the genus *Polygala* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2020, 249: 112417.

[2] 倪受东,朱劲松,黄鹏. 中国远志属植物的分布、分类与药用资源分析 [J]. *现代中药研究与实践*, 2010,

24(5): 21-24.

- [3] 曾雷,王彩云,王颂,等. 远志属植物化学成分及其药理活性研究进展 [J]. *林业与环境科学*, 2021, 37(4): 160-175.
- [4] 王世晖,苏琪辉,邓凡莹,等. 一测多评结合指纹图谱分析远志挥发油物质的变化规律 [J]. *药物分析杂志*, 2023, 43(6): 1044-1052.
- [5] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 116.
- [6] Jee W, Lee S H, Ko H M, et al. Anti-obesity effect of polygalin C isolated from *Polygala japonica* houtt. via suppression of the adipogenic and lipogenic factors in 3T3-L1 adipocytes [J]. *Int J Mol Sci*, 2021, 22(19): 10405.
- [7] Li C J, Fu J, Yang J Z, et al. Three triterpenoid saponins from the roots of *Polygala japonica* Houtt [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(7): 1184-1190.
- [8] 郑玉霄,杨晨,张彬,等. 远志 HPLC 指纹图谱及 rbcL 序列分子鉴定研究 [J]. *中草药*, 2024, 55(2): 588-595.
- [9] 万丽,唐辉,刘宝玉,等. 民族植物黄花倒水莲研究进展 [J]. *广西科学院学报*, 2022, 38(4): 319-327.
- [10] Mane M P, Patil R S, Magdum A B, et al. Chemo-profiling by UPLC-QTOF MS analysis and *in vitro* assessment of anti-inflammatory activity of field milkwort (*Polygala arvensis* Willd.) [J]. *S Afr N J Bot*, 2022, 149: 49-59.
- [11] 巫柳岑,林俏雁,谭志滨,等. 华南远志和远志 HPLC 指纹图谱研究 [J]. *时珍国医国药*, 2018, 29(9): 2049-2052.
- [12] Li T, Zhou Z Z, Zhang K, et al. Direct infusion-tandem mass spectrometry combining with data mining strategies enables rapid chemome characterization of medicinal plants: A case study of *Polygala tenuifolia* [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2021, 204: 114281.
- [13] Zhang Y, Tong X Y, Chen B J, et al. Novel application of HS-GC-IMS for characteristic fingerprints and flavor compound variations in citrus *reticulatae* pericarpium during storage with different *Aspergillus niger* fermentation [J]. *Food Chem X*, 2023, 18: 100653.
- [14] Liu H C, Wen J, Xu Y J, et al. Evaluation of dynamic changes and formation regularity in volatile flavor compounds in *Citrus reticulata* 'Chachi' peel at different collection periods using gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *LWT*, 2022, 171: 114126.
- [15] Garg A, Agrawal R, Deshmukh R. Pharmacology of *Polygala tenuifolia* and its significance in traditional Chinese medicine [J]. *Pharmacol Res Mod Chin Med*, 2024, 10: 100341.
- [16] 刘顶鼎,杨菁,刘冬,等. 瓜子金及其组分治疗神经系统疾病的研究进展 [J]. *中国现代应用药理学*, 2020, 37(8): 1015-1018.

- [17] 王世晖, 苏琪辉, 邓凡莹, 等. 一测多评结合指纹图谱分析远志挥发油物质的变化规律 [J]. 药物分析杂志, 2023, 43(6): 1044-1052.
- [18] 肖宇硕, 卢金清, 孟佳敏, 等. 瓜子金挥发油气质联用分析及其抗氧化活性 [J]. 中国医院药学杂志, 2018, 38(7): 728-731.
- [19] 许丽丽, 汪冰, 任榕霞, 等. 基于指纹图谱和多指标含量测定的蜜远志质量评价 [J]. 中草药, 2023, 54(19): 6461-6468.
- [20] 王振杰, 曹珍, 赵建成, 等. ATR-FTIR 结合化学计量学方法快速鉴别 15 种远志药材 [J]. 中药材, 2017, 40(4): 807-810.
- [21] 樊杰, 白妍, 束明月. 远志属 7 种药用植物 ITS1 和 ITS2 序列分析 [J]. 中草药, 2015, 46(4): 562-565.
- [22] 佟鹤芳, 薛健, 童燕玲, 等. 人参和西洋参特有挥发性成分鉴别 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(21): 120-122.
- [23] Song Y J, Guo T, Liu S J, *et al.* Identification of *Polygonati Rhizoma* in three species and from different producing areas of each species using HS-GC-IMS [J]. *LWT*, 2022, 172: 114142.
- [24] 丁云龙, 王浩东, 唐国玮, 等. 5 种药食兼用菊花挥发性有机物的 HS-GC-IMS 与指纹图谱 [J]. 食品与机械, 2022, 38(9): 52-58.

[责任编辑 时圣明]