基于 UPLC-Q-TOF-MS 与 GC-MS 技术的刺五加不同部位化学成分差异比较

常雪林[1]，任晓蕾[1]，庄岩[1]，刘娜[2]，陈明[2]，霍金海[1*]

（1.黑龙江省中医药科学院中药研究所，黑龙江哈尔滨 150036）

（2.黑龙江省中医药科学院中医临床研究所，黑龙江哈尔滨 150036）

摘要：为了探究刺五加不同部位（茎、叶、果）化学成分差异，首次联合 UPLC-Q-TOF-MS 与 GC-MS 完整表征刺五加茎、叶、果挥发与非挥发代谢组成分。结合主成分分析（Principal Component Analysis，PCA）、正交偏最小二乘-判别分析（Orthogonal Partial Least Squares Discriminant Analysis，OPLS-DA）和聚类分析等化学模式识别方法筛选刺五加不同部位之间的差异性成分。以 VIP>1、P<0.05 为筛选条件，从鉴定出的 177 个非挥发性成分共筛选出 47 个差异成分，包括 13 个黄酮类，16 个苯丙素类，7 个三萜类，6 个有机酸类，3 个氨基酸类和 2 个其他类。87 个挥发性成分中筛选出 24 个挥发性差异成分，包括 11 个烯烃类，6 个醇类，3 个酮类，2 个脂肪酸类，1 个倍半萜类和 1 个芳香烃类。其中叶片富集黄酮、茎富集苯丙素/木脂素、果实富集单/倍半萜挥发性成分。该研究对刺五加不同部位化学成分进行了全面分析，明确了不同部位间化学成分差异,为其资源开发、质量评价及综合利用提供科学依据。

关键词：刺五加；不同部位；气相色谱-质谱联用；液相色谱-质谱联用分析

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2027.8.0892

Comparative Analysis of Chemical Constituents in Different Parts of *Acanthopanax senticosus* Based on UPLC-Q-TOF-MS and GC-MS

CHANG Xuelin[1], REN Xiaolei[1], ZHUANG Yan[1], LIU Na[2], CHEN Ming[2], HUO Jinhai[1*]

(1.Institute of Chinese Materia Medica, Heilongjiang Academy of Chinese Medical Sciences, Harbin 150036, China)

(2.Institute of Clinical Chinese Medicine, Heilongjiang Academy of Chinese Medical Sciences, Harbin 150036, China)

Abstract: To investigate the chemical differences among different organs (stems, leaves, and fruits) of *Acanthopanax senticosus*, volatile and non-volatile metabolites were comprehensively characterized for the first time by the combined application of UPLC-Q-TOF-MS and GC-MS. Multivariate statistical analyses, including principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), were conducted to identify and evaluate differential markers among the three organs. Using variable importance in projection (VIP) > 1 and P < 0.05 as the screening criteria, 47 non-volatile differential metabolites were identified from 177 characterized non-volatile compounds, including 13 flavonoids, 16 phenylpropanoids, 7 triterpenoids, 6 organic acids, 3 amino acids, and 2 other compounds. In addition, 24 volatile differential compounds were screened from 87 identified volatile constituents, comprising 11 olefins, 6 alcohols, 3 ketones, 2 fatty acids, 1 sesquiterpene, and 1 aromatic hydrocarbon. The differential constituents exhibited distinct tissue-specific distribution patterns, with flavonoids predominantly enriched in leaves, phenylpropanoids and lignans enriched in stems, and mono- and sesquiterpenes mainly enriched in fruits. This study systematically elucidated the chemical differences among different organs of *Acanthopanax senticosus*, providing a scientific basis for its resource development, quality evaluation, and comprehensive utilization.

Key words: *Acanthopanax senticosus*; Differential markers; gas chromatography-mass spectrometry; liquid chromatograph mass spectrometer analysis

刺五加（*Acanthopanax senticosus* (Rupr. et Maxim.) Harms）为五加科植物，主产于我国东北地区，其中黑龙

收稿日期：2026-6-12；修回日期：2026-08-07；接受日期：2026-08-07

基金项目：黑龙江省重点研发计划（2025ZX05A05）；2025 年黑龙江省中医药创新团队及人才支持项目-霍金海；黑龙江省自然科学基金项目（LH2024H061）

作者简介：常雪林（2000-），女，硕士研究生，研究方向：中药学，E-mail：15514904357@163.com

通讯作者：霍金海（1981-），男，博士，研究员，研究方向：中药学，E-mail：jinhaihuo@126.com

江为道地产区，是兼具药用和食用价值的重要植物资源[1]。富含三萜皂苷、黄酮、木脂素、酚酸等多种活性物质[2-5]，具有较高的营养价值和开发潜力。其中刺五加叶可作山野菜或代用茶饮用[6,7]，刺五加果因风味独特、营养丰富，在果酒、果汁等深加工产品中应用潜力较大[8,9]。

刺五加传统利用部位以根及根茎为主，但该部位采收后植株难以再生，长期无序采挖已造成野生资源储量持续下降[10]。相比之下，茎、叶、果等地上部位具有可再生、产量大的特点，开展其综合利用研究对资源保护与可持续发展具有现实意义。已有研究表明，刺五加不同部位化学组成存在一定差异，其中叶和果富含黄酮及三萜皂苷类成分，而茎中木脂素类成分相对丰富，不同部位具有各自的化学组成特点和开发价值[1,11]。然而，目前对刺五加地上部位的成分研究仍较为薄弱，尚难以为其开发利用提供充分依据。

近年来，UPLC-Q-TOF-MS 因具有高分辨率、高灵敏度及高通量等特点，被广泛应用于植物非挥发性化合物的快速鉴定；GC-MS 则适用于挥发性化合物的分离与分析。两种技术联合应用能够充分发挥各自优势，实现挥发性与非挥发性化学成分的互补检测[12,13]。结合 PCA、OPLS-DA 等化学计量学分析方法，可进一步筛选差异化合物和特征标志物，已成为植物资源品质评价和部位差异分析的重要技术手段[14]。

目前，关于刺五加不同部位化学组成已有一定研究，但现有研究主要围绕紫丁香苷、金丝桃苷、总黄酮等少数指标成分开展[15]，对挥发性化合物关注相对不足，难以全面反映不同部位的风味及品质特征。同时，缺乏对不同部位化学组成的整体解析，对部位间差异化学成分及特征标志物的系统筛选仍较少，限制了刺五加不同部位品质评价及差异化开发利用。

本研究以刺五加的茎、叶、果为研究对象，采用 UPLC-Q-TOF-MS 与 GC-MS 联用技术结合化学计量学方法，对三个部位的化合物进行比较分析，旨在明确不同部位挥发性与非挥发性特征代谢物，筛选具有部位特异性的差异标志物，并据此探讨各部位的差异化开发利用方向，以期为刺五加地上资源的深度开发与品质评价提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

ACQUITY^{TM} 超高效液相色谱仪，美国 Waters 公司；Triple TOF^{TM}5600+型质谱仪（配电喷雾离子源 ESI 和大气压化学电离源 APCI），美国 AB SCIEX 公司；Clarus 680-SQ 8T 气相色谱-质谱联用仪（EI 源），美国 PerkinElmer 公司；LGR20-W 型高速冷冻离心机，北京京立离心机有限公司。

乙腈、甲醇（色谱纯），美国 Merck 公司；甲酸（色谱纯），赛默飞世尔科技公司；石油醚（60~90 ℃，分析纯），西陇科学股份有限公司。

1.2 药材来源与鉴定

刺五加植株于 2025 年 9 月采自黑龙江省方正红旗林场，随机采集 10 株植株样品，经霍金海研究员鉴定为刺五加 *Acanthopanax senticosus* (Rupr. et Maxim.) Harms，采集的样品按部位分为茎、叶、果，经阴干、粉碎、过 40 目筛后备用。本研究旨在比较同一生长时期刺五加不同部位的化学组成差异，因此统一选择果实成熟期（2025 年 9 月）采集样品，以减少生长阶段差异对不同部位比较结果的影响，提升各部位间数据的可比性。

1.3 试验方法

1.3.1 UPLC-Q-TOF-MS 测定非挥发性成分

1.3.1.1 色谱条件

色谱柱：ACQUITY UPLC BEH C18（100 mm×2.1 mm，1.7 μm）；柱温：35 ℃；进样量：2 μL；流速：0.3 mL min^{-1}；流动相：乙腈（A）-水（B），流动相中均添加 0.1%（φ）甲酸，梯度洗脱条件见表 1[16]。

表 1 刺五加化学成分分析梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program for the analysis of chemical constituents in *Acanthopanax senticosus*

Time/min	0.1 Formic acid in water/%(*V*/*V*)	0.1% Formic acid in acetonitrile/%(*V*/*V*)
0	95	5
10	65	35

20	0	100
20.1	95	5
25	95	5

1.3.1.2 质谱条件

离子化模式为电喷雾正、负离子模式，正、负离子源电压分别为 5 500、-4 500 V，离子源温度为 550 ℃，去簇电压（DP）分别为 80、-80 V，碰撞能量（CE）分别为 35、-35 eV，碰撞能量扩展（CES）分别为 15、-15 eV，雾化气（gas1）和辅助气（gas2）均为 55 psi，气帘气（curtain gas）为 35 psi，一级质谱母离子扫描范围为 *m/z* 80~1 500。采用信息依赖采集（IDA）模式，对响应值超过 100 cps 的前 8 个离子进行二级质谱扫描，子离子扫描范围为 *m/z* 50-1 500，开启动态背景扣除（DBS）[16]。

1.3.1.3 供试品溶液的制备

分别取 10 棵独立植株样品的茎、叶、果粉末各约 1.0 g，精密称定，置具塞锥形瓶中，加入 70%（*φ*）甲醇溶液 30 mL，密塞，称定重量，超声（250 W，40 kHz）处理 50 min，放冷至室温，用 70%（*φ*）甲醇溶液补足至原来的重量，摇匀，12 000 r min^{-1} 高速离心 10 min，取上清液，经 0.22 μm 微孔滤膜滤过，取续滤液作为供试品溶液。每个部位共检测 10 个独立生物学样本，各样品分别进行 LC-MS 检测。

1.3.1.4 LC-MS 成分分析

通过检索中国知网、Pubmed、Pubchem、SciFinder Scholar 及 Chemical Book 等数据库建立刺五加数据库，包括化合物名称、分子式、精确相对分子质量及特征碎片离子等信息。将 UPLC-Q-TOF-MS 采集的数据导入 Peak View 软件进行峰识别及质谱数据解析，在误差小于 1.0×10^{-6} 范围内进行分子式匹配，并结合保留时间、二级质谱碎片及相关文献进行化合物鉴定。导出各化合物峰面积数据，经 Excel 整理后导入 SIMCA 14.1 软件进行主成分分析（PCA）和正交偏最小二乘判别分析（OPLS-DA）。

1.3.2 GC-MS 测定挥发性成分

1.3.2.1 色谱条件

色谱柱：Elite-5MS（30 m×0.25 mm，0.25 μm）；程序升温：初始温度 40 ℃，保持 2 min；以 1 ℃ min^{-1} 速率升温至 54 ℃，保持 2 min；再以 2 ℃ min^{-1} 速率升温至 154 ℃，保持 2 min；再以 15 ℃ min^{-1} 速率升温至 250 ℃，保持 2 min。进样量为 5 μL，分流比为 50:1，流速为 1.0 mL min^{-1}，进样口温度为 250 ℃。

1.3.2.2 质谱条件

采用电子轰击离子源（EI），电子能量 70 eV，离子源温度 230 ℃，接口温度 280 ℃，载气为高纯氦气，扫描范围为 *m/z* 50~550，溶剂延迟时间 6 min。数据采集和分析采用 TurboMass 软件。

1.3.2.3 GC-MS 供试品溶液的制备

按照《中国药典》2025 年版（通则 2204 甲法）提取挥发油。由于挥发油提取需样品量较大，将 10 棵独立植株同一部位样品混合均匀后制备混合样。分别称取各部位粉末 300 g 置于 5 L 的圆底烧瓶中，加 10 倍量水，提取 5 h。放冷，读取挥发油体积，分别移取各部位挥发油 0.2 mL，加入适量无水硫酸钠脱水干燥，精密加入石油醚（60~90 ℃）2 mL 稀释，经 0.22 μm 微孔滤膜滤过，即得。各部位混合样平行制备 3 份，并分别进行 GC-MS 分析。

1.3.2.4 GC-MS 成分分析

将 GC-MS 采集的数据导入 TurboMass Ver 6.1.0 软件进行分析，数据经 NIST 谱库检索，以正反匹配度大于 800 为筛选条件并结和文献报道的保留时间、二级质谱信息，对色谱峰进行定性分析，采用峰面积归一法计算相对百分含量，用于比较不同部位挥发性成分组成差异。

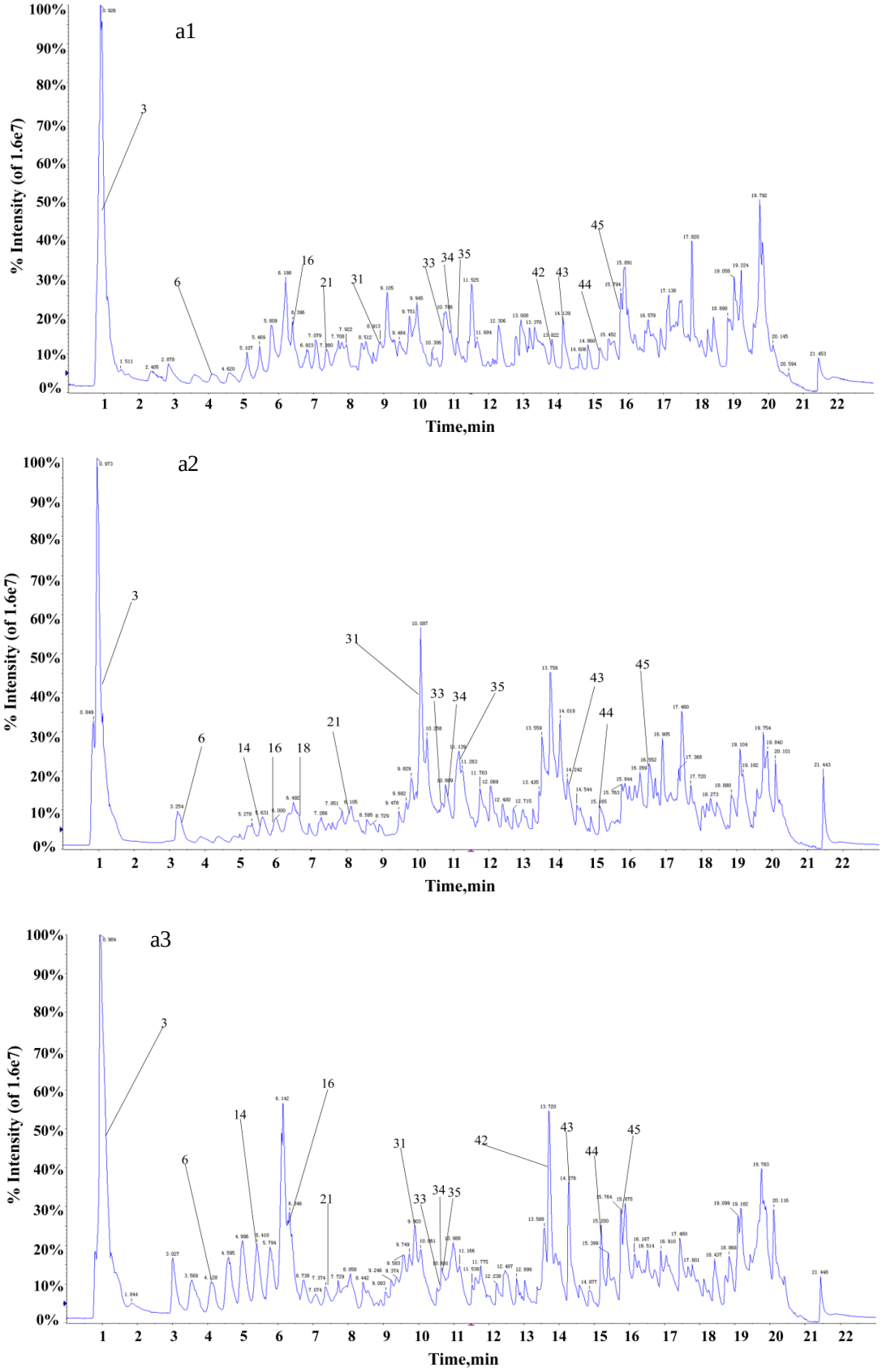
1.4 数据分析

于 SIMCA 14.1 进行主成分分析（PCA）、和正交偏最小二乘判别分析（OPLS-DA），同时结合变量投影重要性（variable importance inprojection，VIP）和 T 检验进一步筛选出差异化合物。筛选标准为 $P<0.05$ 及 VIP>1。使用 Tbtools2.476 绘制聚类热图。

2 结果与讨论

2.1 UPLC-Q-TOF-MS 及 GC-MS 色谱图采集

LC-MS 及 GC-MS 总离子流图见图 1，由 LC-MS 图可见，不同部位色谱峰分布及响应强度存在明显差异。各部位均检测到较为丰富的化学成分。GC-MS 结果显示不同部位挥发性成分存在差别，其中果实的色谱峰较为丰富，且部分峰响应较高，其挥发性成分相对更为多样。



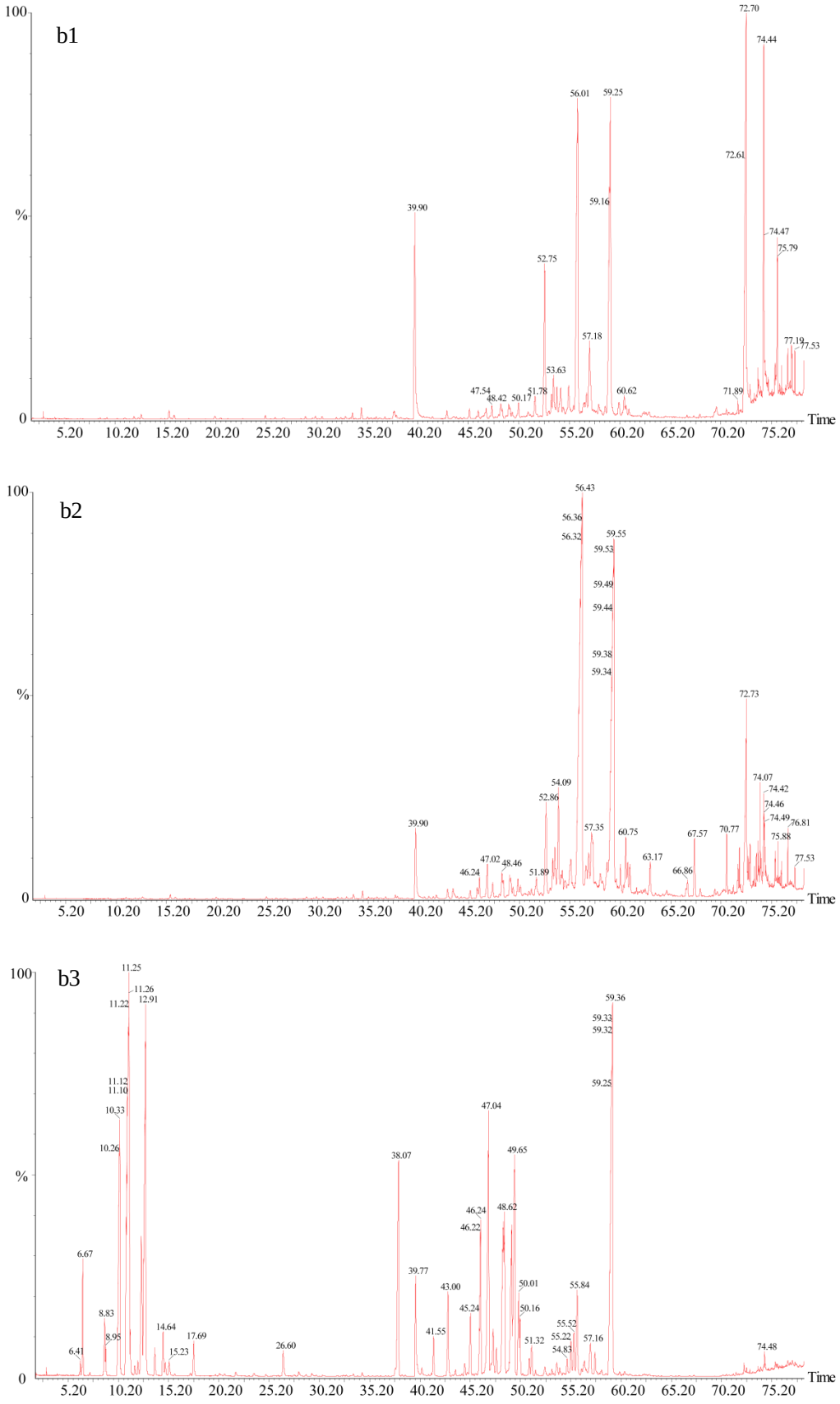


图 1 刺五加不同部位的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatograms (TICs) of different parts of *Acanthopanax senticosus*

注：a：LC-MS；b：GC-MS；1：茎；2：叶；3：果。图中数字对应 LC-MS 序号。

2.2 化学成分分析

UPLC-Q-TOF-MS 共鉴定出 177 种非挥发性化学成分，GC-MS 共鉴定出 87 种挥发性化学成分。结合 OPLS-DA 模型分析结果，以 VIP>1 且 $P<0.05$ 为筛选条件，从刺五加中共筛选出 47 个非挥发性差异成分，包括 13 个黄酮类，16 个苯丙素类，7 个三萜类，6 个有机酸类，3 个氨基酸类和 2 个其他类。详情见表 2。筛选出 24 个挥发性差异成分。包括 11 个烯烃类，6 个醇类，3 个酮类，2 个脂肪酸类，1 个倍半萜类和 1 个芳香烃类。具体成分及其相对含量结果如表 3 所示。

表 2 刺五加正、负离子模式下差异成分鉴定

Table 2 Identification of differential chemical constituents of *Acanthopanax senticosus* in positive and negative ion modes

No.	t_R/min	Ion Mode	Measure *m/z*	Theoretical *m/z*	Error 1.0×10⁻⁶	Formula	MS/MS Ions	Compound	Compound Class	Organ	References
1	0.86	$[M-H]^-$	503.162 3	503.161 8	1.1	$C_{18}H_{32}O_{16}$	503.162 6$[M-H]^-$，341.109 6$[M-H-C_6H_{10}O_5]^-$，323.099 7$[M-H-C_6H_{10}O_5-H_2O]^-$，249.061 3 $[M-H-C_6H_{10}O_5-H_2O-C_3H_6O_2]^-$，221.066 9 $[M-H-C_6H_{10}O_5-H_2O-C_3H_6O_2-CO]^-$，179.056 8 $[M-H-C_6H_{10}O_5-H_2O-C_3H_6O_2-CO-C_2H_2O]^-$	D-(+)-松三糖（D-(+)-Melezitose）	其他	茎、叶、果	[17]
2	0.89	$[M-H]^-$	341.109 2	341.108 9	0.8	$C_{12}H_{22}O_{11}$	341.110 2$[M-H]^-$，179.057 1$[M-H-C_6H_{10}O_5]^-$，161.045 6$[M-H-C_6H_{10}O_5-H_2O]^-$，119.036 3$[M-H-C_6H_{10}O_5-H_2O-C_2H_2O]^-$	蔗糖（Sucrose）	其他	茎、叶、果	[18]
3	0.92	$[M+H]^+$	175.117 5	175.119 0	-8.1	$C_6H_{14}N_4O_2$	175.117 5$[M+H]^+$，158.029 0$[M+H-NH_3]^+$，30.097 2$[M+H-NH_3-CO]^+$，116.070 6$[M+H-NH_3-CH_2N_2]^+$，112.086 5$[M+H-NH_3-CO-H_2O]^+$	精氨酸（Arginine）	氨基酸	茎、叶、果	[19]
4	0.99	$[M-H]^-$	133.015 4	133.014 3	8.4	$C_4H_6O_5$	133.013 8$[M-H]^-$，115.005 0$[M-H-H_2O]^-$，87.012 4$[M-H-CO]^-$	苹果酸（Malic acid）*	有机酸	茎、叶、果	[20]
5	3.1	$[M-H]^-$	447.114 7	447.114 9	-0.3	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.095 0$[M-H]^-$，285.040 7$[M-H-C_6H_{10}O_5]^-$	木犀草苷（Cynaroside）*	黄酮	茎、叶、果	[20]
6	3.79	$[M+H]^+$	166.086 3	166.086 3	-0.1	$C_9H_{11}NO_2$	166.086 3$[M+H]^+$，120.080 9$[M+H-HCOOH]^+$，103.054 9$[M+H-HCOOH-NH_3]^+$	苯丙氨酸（Phenylalanine）*	氨基酸	茎、叶、果	[21]
7	3.99	$[M-H]^-$	579.138 2	579.134 5	6.4	$C_{26}H_{28}O_{15}$	579.138 1$[M-H]^-$，339.051 9$[M-H-C_{11}H_{12}O_6]^-$，284.032 4$[M-H-C_{11}H_{19}O_9]^-$	山柰酚 3-O-桑布双糖苷（Leucoside）	黄酮	果	[20]
8	4.12	$[M-H]^-$	353.088 1	353.086 7	3.9	$C_{16}H_{18}O_9$	353.088 1$[M-H]^-$，191.055 4$[M-H-C_9H_6O_3]^-$，161.023 8$[M-H-C_7H_{12}O_6]^-$	隐绿原酸（Cryptochlorogenic acid）	苯丙素	茎、叶、果	[22]
9	0.87	$[M-H]^-$	191.057 0	191.056 1	4.4	$C_7H_{12}O_6$	191.056 1$[M-H]^-$，173.046 1$[M-H-H_2O]^-$，155.035 1$[M-H-2H_2O]^-$，137.024 5$[M-H-3H_2O]^-$，127.040 9$[M-H-2H_2O-CO]^-$，109.030 6$[M-H-3H_2O-CO]^-$	奎宁酸（Quinic acid）*	有机酸	茎、叶、果	[21]
10	4.19	$[M-H]^-$	353.087 9	353.088 1	-0.6	$C_{16}H_{18}O_9$	353.089 6$[M-H]^-$，191.056 7$[M-H-C_9H_6O_3]^-$，179.035 5$[M-H-C_7H_{10}O_5]^-$，135.045 9$[M-H-C_7H_{10}O_5-CO_2]^-$	绿原酸（Chlorogenic acid）*	苯丙素	茎、叶、果	[21]
11	4.62	$[M-H]^-$	179.036 0	179.036 1	-0.5	$C_9H_8O_4$	179.032 7$[M-H]^-$，135.045 2$[M-H-CO_2]^-$，134.036 7$[M-2H-CO_2]^-$，117.036 7$[M-H-CO_2-H_2O]^-$	咖啡酸（Caffeic acid）*	苯丙素	茎、叶、果	[21]
12	5.33	$[M+HCOO]^-$	417.142 2	417.142 0	-0.6	$C_{17}H_{24}O_9$	417.139 3$[M+HCOO]^-$，209.081 9$[M-H-C_6H_{10}O_5]^-$，194.057 5 $[M-H-C_6H_{10}O_5]^-$，179.034 6 $[M-H-C_6H_{10}O_5-CH_3]^-$，176.048 3 $[M-H-C_6H_{10}O_5-H_2O]^-$，151.039 2$[M-H-C_6H_{10}O_5-CH_3-CO]^-$	刺五加苷 B（Syringin）*	苯丙素	茎、叶、果	[21]
13	5.37	$[M-H]^-$	335.077 2	335.077 2	0	$C_{16}H_{16}O_8$	335.079 3$[M-H]^-$，179.035 4$[M-H-C_7H_8O_4]^-$，161.025 0$[M-H-C_7H_8O_4-H_2O]^-$，	5-O-咖啡酰莽草酸	苯丙素	叶、果	[2]

							135.046 1[M-H-$C_7H_8O_4$-CO_2]$^-$	（5-O-caffeoylshikimic acid）			
14	5.44	[M+H]$^+$	205.097 2	205.097 2	0.3	$C_{11}H_{12}N_2O_2$	205.097 1[M+H]$^+$，188.069 6[M+H-NH_3]$^+$，170.059 2[M+H-NH_3-OH]$^+$，142.064 8[M+H-COOH-NH_3]$^+$，130.064 8[M-$C_2H_4NO_2$]$^+$，118.064 7[M-$C_3H_4NO_2$]$^+$	色氨酸（Tryptophan）	氨基酸	茎、叶、果	[9]
15	5.68	[M-H]$^-$	367.103 6	367.103 9	-1	$C_{17}H_{20}O_9$	367.104 3[M-H]$^-$，193.050 3[M-H-$C_7H_{10}O_5$]$^-$，191.056 2[M-H-$C_{10}H_8O_3$]$^-$，134.038 1[M-H-$C_7H_{10}O_5$-$C_2H_3O_2$]$^-$	5-O-阿魏酰奎宁酸（5-O-Feruloylquinic acid）	苯丙素	茎、叶、果	[21]
16	6.3	[M+H]$^+$	163.038 3	163.039 0	-3.9	$C_9H_6O_3$	163.038 3[M+H]$^+$，145.028 2[M+H-H_2O]$^+$，135.044 0[M+H-CO]$^+$，117.034 3[M+H-CO-H_2O]$^+$，107.049 1[M+H-CO-C_2H_4]$^+$	7-羟基香豆素（7-Hydroxycoumarin）	香豆素	茎、叶、果	[21]
17	6.47	[M-H]$^-$	609.150 0	609.145 0	8.2	$C_{27}H_{30}O_{16}$	609.150 0[M-H]$^-$，301.036 7[M-H-$C_{12}H_{20}O_9$]$^-$，271.025 6[M-H-$C_{12}H_{20}O_9$-CH_2O]$^-$	芦丁（Rutin）*	黄酮	茎、叶、果	[23]
18	6.51	[M+Na]$^+$	377.084 1	377.084 3	-0.5	$C_{16}H_{18}O_9$	377.085 5[M+Na]$^+$，359.069 8[M+Na-H_2O]$^+$，215.053 2[M+Na-$C_6H_{10}O_5$]$^+$，197.043 4[M+Na-$C_6H_{10}O_5$-H_2O]$^+$，185.019 8[M+Na-$C_6H_{10}O_5$-CH_2O]$^+$	东莨菪苷（scopolin）	香豆素	叶	[21]
19	6.72	[M-H]$^-$	463.218 9	463.218 9	0	$C_{21}H_{20}O_{12}$	463.090 1[M-H]$^-$，301.035 2[M-H-$C_6H_{10}O_5$]$^-$，300.028 9 [M-2H-$C_6H_{10}O_5$]$^-$，271.024 5[M-H-$C_6H_8O_5$]$^-$，255.029 3[M-H-$C_6H_8O_5$-O]$^-$	金丝桃苷（Hyperoside）	黄酮	茎、叶、果	[20]
20	6.76	[M-H]$^-$	477.066 4	477.066 4	0	$C_{21}H_{18}O_{13}$	477.070 5[M-H]$^-$，301.036 5[M-H-$C_6H_8O_6$]$^-$，283.025 5[M-H-$C_6H_8O_6$-H_2O]$^-$，255.029 2[M-H-$C_6H_8O_6$-H_2O-CO]$^-$，178.996 7 [M-H-$C_6H_8O_6$-$C_6H_3O_3$]$^-$，151.003 8[M-H-$C_6H_8O_6$-$C_7H_2O_4$]$^-$	槲皮素-7-O-葡萄糖醛酸苷（Quercetin 7-glucuronide）	黄酮	叶、果	[11]
21	7.37	[M+H]$^+$	423.092 4	423.092 2	0.4	$C_{19}H_{18}O_{11}$	423.092 3[M+H]$^+$，243.046 8[M+H-$C_9H_8O_4$]$^+$，163.038 8[M+H-$C_9H_8O_4$-CH_4O_4]$^+$，145.029 4[M+H-$C_9H_8O_4$-CH_4O_4-H_2O]$^+$	芒果苷（Mangiferin）	黄酮	茎、叶、果	[24]
22	7.53	[M-H]$^-$	515.119 9	515.120 4	-1	$C_{25}H_{24}O_{12}$	515.255 0[M-H]$^-$，353.086 1[M-H-$C_9H_6O_3$]$^-$，191.055 3[M-H-2$C_9H_6O_3$]$^-$	3，5 二咖啡酰奎宁酸（3,5-Dicaffeoylquinic acid）	苯丙素	茎、叶、果	[23]
23	7.68	[M-H]$^-$	447.094 9	447.092 2	6.1	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.094 9[M-H]$^-$，301.035 8[M-H-$C_6H_{10}O_4$]$^-$，300.027 8[M-2H-$C_6H_{10}O_4$]$^-$，271.024 8[M-H-$C_6H_{10}O_4$-CH_2O]$^-$，255.030 3[M-H-$C_6H_{10}O_4$-CH_2O-O]$^-$，243.029 8[M-H-$C_6H_{10}O_4$-$C_2H_2O_2$]$^-$，151.003 6[M-H-$C_6H_{10}O_4$-$C_7H_2O_4$]$^-$	槲皮苷（Quercitrin）*	黄酮	茎、叶、果	[23]
24	7.72	[M-H]$^-$	557.131 1	557.130 1	1.8	$C_{27}H_{26}O_{13}$	557.135 0[M-H]$^-$，395.099 8[M-H-$C_9H_6O_3$]$^-$，233.066 6[M-H-2$C_9H_6O_3$]$^-$	1-Ac-3，5-diCQA	苯丙素	叶、果	[20]
25	7.81	[M-H]$^-$	417.155 1	417.155 8	-1.7	$C_{22}H_{26}O_8$	417.155 9[M-H]$^-$，402.133 4[M-H-CH_3]$^-$，387.111 3[M-H-2CH_3]$^-$，181.050 6[M-H-$C_{13}H_{16}O_4$]$^-$，166.027 9[M-H-$C_{13}H_{16}O_4$-CH_3]$^-$，	(+)-丁香脂素（(+)-Syringaresinol）*	木脂素	茎、叶、果	[25]

							151.005 2[M-H-$C_{13}H_{16}O_4$-2CH_3]$^-$				
26	8.4	[M-H]$^-$	463.089 1	463.089 2	-0.1	$C_{21}H_{20}O_{12}$	463.090 7[M-H]$^-$，301.036 8[M-H-$C_6H_{10}O_5$]$^-$，300.028 9[M-H-$C_6H_{10}O_5$-H]$^-$，271.025 9 [M-H-$C_6H_{10}O_5$-H-CO]$^-$，255.030 9 [M-H-$C_6H_{10}O_5$-CO-H_2O]$^-$	异槲皮苷（Isoquercetin）*	黄酮	茎、叶、果	[23]
27	8.48	[M-H]$^-$	395.098 7	395.098 4	0.8	$C_{18}H_{20}O_{10}$	395.201 8[M-H]$^-$，335.075 4[M-H-CH_3COOH]$^-$，233.065 8[M-H-$C_9H_6O_3$]$^-$	1-乙酰基-咖啡酰奎宁酸（1-Ac-3-CQA）	苯丙素	叶、果	[23]
28	8.49	[M-H]$^-$	431.101 0	431.097 3	8.7	$C_{21}H_{20}O_{10}$	431.101 0[M-H]$^-$，285.024 7[M-H-$C_6H_{10}O_4$]$^-$，284.033 5[M-2H-$C_6H_{10}O_4$]$^-$，255.030 8[M-2H-$C_6H_{10}O_4$-CO]$^-$，227.035 1[M-2H-$C_6H_{10}O_4$-CO-CHO]$^-$	阿福豆苷（Afzelin）*	黄酮	叶	[11]
29	8.84	[M-H]$^-$	529.136 0	529.134 1	3.7	$C_{26}H_{26}O_{12}$	529.136 0[M-H]$^-$，367.105 4[M-H-$C_9H_6O_3$]$^-$，353.089 4[M-H-$C_{10}H_8O_2$]$^-$，191.056 5[M-H-$C_{19}H_{14}O_6$]$^-$，173.044 9[M-H-$C_{19}H_{14}O_6$-H_2O]$^-$	3-O-阿魏酰基-5-O-咖啡酰奎宁酸（3-O-Feruloyl-5-caffeoylquinic acid）	苯丙素	叶、果	[11]
30	9.32	[M-H]$^-$	447.093 7	447.093 3	0.9	$C_{21}H_{20}O_{11}$	447.094 5[M-H]$^-$，301.036 1[M-H-$C_6H_{10}O_4$]$^-$，300.027 9[M-2H-$C_6H_{10}O_4$]$^-$，271.025 3[M-H-$C_6H_{10}O_4$-CH_2O]$^-$，255.029 8[M-H-$C_6H_{10}O_4$-CH_2O-O]$^-$，243.029 8 [M-H-$C_6H_{10}O_4$-$C_3H_2O_2$]$^-$，151.003 7[M-H-$C_6H_{10}O_4$-$C_7H_2O_4$]$^-$	紫云英苷（Astragalln）	黄酮	茎、叶	[20]
31	9.94	[M+H]$^+$	223.060 3	223.060 1	0.7	$C_{11}H_{10}O_5$	223.060 6[M+H]$^+$，207.029 6[M+H-CH_4]$^+$，162.032 9[M+H-CH_4-CHO_2]$^+$，134.039 0[M+H-CH_4-CHO_2-CO]$^+$	7-羟基-6，8-二甲氧基香豆素（Isofraxidin）	香豆素	茎、叶、果	[20]
32	10.06	[M-H]$^-$	515.119 9	515.120 5	-1.2	$C_{25}H_{24}O_{12}$	515.121 0[M-H]$^-$，353.088 6[M-H-$C_9H_6O_3$]$^-$，191.056 1[M-H-$C_{18}H_{12}O_6$]$^-$，135.045 6[M-H-$C_{17}H_{16}O_{10}$]$^-$	异绿原酸 B（IsochlorogenicacidB）	苯丙素	茎、叶、果	[21]
33	10.65	[M+H]$^+$	287.055 4	287.055 0	1.4	$C_{15}H_{10}O_6$	287.055 5[M+H]$^+$，258.058 3[M+H-CO]$^+$，213.056 2[M+H-CO-HCOOH]$^+$，153.018 2[M+H-$C_7H_6O_2$]$^+$，121.027 5[M+H-$C_6H_{10}O_4$-H_2O]$^+$	山柰酚（Kaempferol）	黄酮	茎、叶、果	[20]
34	10.67	[M+H]$^+$	287.055 3	287.055 0	0.9	$C_{15}H_{10}O_6$	287.054 1[M+H]$^+$，241.049 1[M+H-CH_2O_2]$^+$，153.018 3[M+H-CH_2O_2-C_7H_4]$^+$	木犀草素（Luteolin）	黄酮	茎、叶、果	[26]
35	10.82	[M+H]$^+$	517.133 6	517.134 1	-0.9	$C_{25}H_{24}O_{12}$	517.133 6[M+H]$^+$，499.121 8[M+H-H_2O]$^+$，319.080 8[M+H-$C_9H_{10}O_5$]$^+$，291.069 9[M+H-$C_9H_{10}O_5$-CO]$^+$，163.039 2[M+H-$C_{16}H_{18}O_9$]$^+$，145.027 5[M+H-$C_{16}H_{18}O_9$-H_2O]$^+$	异绿原酸 A（Isochlorogenic acid A）*	苯丙素	茎、叶、果	[21]
36	11.37	[M-H]$^-$	577.135 4	577.135 7	-0.6	$C_{30}H_{26}O_{12}$	577.137 5[M-H]$^-$，193.051 1[M-H-$C_{19}H_{12}O_9$]$^-$	原花青素 B1（Procyanidin B1）	黄酮	叶、果	[27]
37	12.03	[M-H]$^-$	1 219.613 9	1 219.613 6	0.3	$C_{59}H_{96}O_{26}$	1 219.512 6[M-H]$^-$，749.455 3[M-H-$C_{18}H_{30}O_{14}$]$^-$，469.160 1[M-H-$C_{18}H_{30}O_{14}$-$C_{16}H_{40}O_3$]$^-$	刺五加皂苷 D1（Ciwujianoside D1）	三萜	叶、果	[28]
38	12.43	[M-H]$^-$	1 203.621 4	1 203.616 8	3.8	$C_{59}H_{96}O_{25}$	1 203.629 7[M-H]$^-$，733.459 9[M-H-$C_{18}H_{30}O_{14}$]$^-$，	ciwujianosides	三萜	茎、叶、果	[27]

							469.158 3[M-H-$C_{18}H_{30}O_{14}$-$C_5H_{44}O_{10}$]$^-$				
39	12.57	[M-H]$^-$	329.234 5	329.233 4	3.3	$C_{18}H_{34}O_5$	329.233 3[M-H]$^-$，229.143 6[M-H-$C_6H_{12}O$]$^-$，211.134 0 [M-H-$C_6H_{12}O$-H_2O]$^-$，171.102 3[M-H-$C_6H_{12}O$-H_2O-C_3H_4]$^-$	(-)-pinellic acid	脂肪酸	茎、叶、果	[20]
40	12.85	[M-H]$^-$	1 245.632 1	1 245.627 4	3.8	$C_{61}H_{98}O_{26}$	1 245.642 2[M-H]$^-$，733.458 4[M-H-$C_{20}H_{32}O_{15}$]$^-$，511.170 0 [M-H-$C_{41}H_{67}O_{10}$]$^-$，469.160 4 [M-H-$C_{41}H_{67}O_{10}$-C_2H_2O]$^-$，307.104 3 [M-H-$C_{41}H_{67}O_{10}$-$C_8H_{16}O_2$]$^-$	ciwujianoside C4	三萜	叶、果	[23]
41	13.06	[M-H]$^-$	793.440 8	793.440 8	0	$C_{42}H_{66}O_{14}$	793.444 1[M-H]$^-$，631.390 5[M-H-$C_6H_{10}O_5$]$^-$	竹节参皂苷IVa（Chikusetsusaponin IVa）	三萜	茎、叶、果	[29]
42	13.64	[M+H]$^+$	455.351 6	455.352 0	-0.7	$C_{30}H_{46}O_3$	455.352 6[M+H]$^+$，437.340 8[M+H-H_2O]$^+$，409.346 5 [M+H-H_2O-CO]$^+$，203.179 6 [M+H-H_2O-CO-$C_{14}H_{22}O$]$^+$，189.163 0 [M+H-H_2O-CO-$C_{15}H_{24}O$]$^+$，147.116 2 [M+H-H_2O-CO-$C_{15}H_{24}O$-C_3H_6]$^+$	桦木酮酸（Betulonic acid）	三萜	茎、果	[29]
43	14.28	[M+H-$H_2$0]+	439.357 1	439.357 1	0.1	$C_{30}H_{48}O_3$	439.356 6[M+H-H_2O]$^+$，393.351 5[M+H-H_2O-CO]$^+$，203.180 8[M+H-CH_2O-$C_{14}H_{24}O$]$^+$	齐墩果酸（Oleanolic acid）	三萜	茎、叶、果	[28]
44	15.21	[M+H]$^+$	455.352 3	455.352 0	0.7	$C_{30}H_{46}O_3$	455.352 3[M+H]$^+$，437.343 9[M+H-H_2O]$^+$，409.348 0 [M+H-H_2O-CO]$^+$，391.342 4[M+H-2H_2O-CO]$^+$，203.179 3[M+H-2H_2O-CO-$C_{14}H_{20}$]$^+$	熊果酸（Ursolic acid）*	三萜	茎、叶、果	[11]
45	15.71	[M+H]$^+$	353.102 5	353.102 0	1.4	$C_{20}H_{16}O_6$	353.101 9[M+H]$^+$，219.081 3[M+H-$C_8H_6O_2$]$^+$，191.085 8 [M+H-$C_8H_6O_2$-CO]$^+$，135.045 2[M+H-$C_{12}H_{10}O_4$]$^+$	桧脂素（savinin）	木脂素	茎、叶、果	[21]
46	16.64	[M-H]$^-$	295.229 0	295.227 9	3.7	$C_{18}H_{32}O_3$	295.229 0[M-H]$^-$，277.218 0[M-H-H_2O]$^-$，195.139 9 [M-H-H_2O-C_6H_{10}]$^-$	13-HODE	脂肪酸	茎、叶、果	[21]
47	18.99	[M-H]$^-$	271.228 9	271.228 8	0.3	$C_{16}H_{32}O_3$	271.228 8[M-H]$^-$，225.223 0[M-H-CH_2O_2]$^-$，197.191 5[M-H-CH_2O_2-CO]$^-$	3-羟基十六烷酸（-Hydroxyhexadecanoic acid）	脂肪酸	茎、叶、果	[21]

*注：经对照品比对确认的化合物。

表 3 刺五加不同部位中挥发性成分及平均相对百分含量

Table 3 Volatile constituents and their average relative percentages in different parts of *Acanthopanax senticosus*

No.	tR/min	Formula	Compound	Mean Rel. Abund /wt.%			Compound Class
				Fruit	Stem	Leaf	
1	10.54	$C_{10}H_{16}$	月桂烯（*β*-Myrcene）	6.78±0.39	—	—	烯烃
2	11.46	$C_{10}H_{16}$	水芹烯（*α*-Phellandrene）	16.67±1.03	—	0.07±0.01	烯烃
3	12.73	$C_{10}H_{14}$	邻-异丙基苯（o-Cymene）	2.74±0.8	—	—	芳香烃
4	13.18	$C_{10}H_{16}$	(+)-柠檬烯（D-Limonene）	10.3±0.33	—	—	烯烃
5	38.22	$C_{15}H_{24}$	*δ*-榄香烯（*δ*-EIemene）	5±0.19	—	0.33±0.02	烯烃
6	43.13	$C_{15}H_{24}$	*β*-石竹烯（Caryophyllene）	1.77±0.01	0.37±0.1	0.54±0.03	烯烃
7	46.37	$C_{15}H_{24}$	(E)-*β*-金合欢烯（cis-*β*-Farnesene）	3.22±0.08	—	—	烯烃
8	47.17	$C_{15}H_{24}$	Germacrene D	7.03±0.28	—	1.63±0.1	烯烃
9	48.6	$C_{15}H_{24}$	*α*-香柠檬烯（*α*-Bergamotene）	6.59±0.93	0.87±0.37	1.78±0.15	烯烃
10	49.45	$C_{15}H_{24}$	*α*-法呢烯（*α*-Farnesene）	4.11±0.14	—	1.87±0.1	烯烃
11	50.13	$C_{15}H_{24}$	Sesquisabinene	1.84±0.53	—	1.11±0.07	烯烃
12	52.74	$C_{15}H_{24}O$	桉油烯醇（Espatuleno）	0.27±0.01	8.58±0.05	5.33±0.26	醇类
13	53.41	$C_{15}H_{24}O$	Salvial-4(14)-en-1-one	—	1.23±0.04	2.02±0.34	酮类
14	55.94	$C_{15}H_{24}O$	异桉油烯醇（Isospathulenol）	1.89±0.04	1.7±0.05	5.83±0.22	醇类
15	57.16	$C_{15}H_{26}O_2$	没药醇氧化物 B（Bisabolol oxide B）	—	7.75±0.08	—	醇类
16	59.48	$C_{15}H_{26}O$	*α*-红没药醇（Bisabolol oxide B）	14.77±0.63	26.54±0.3	35.9±0.71	醇类
17	60.6	$C_{15}H_{24}O$	6-Isopropenyl-4，8a-dimethyl-1，2，3，5，6，7，8，8a-octahydro-2-naphthalenol（IDON）	—	1.78±0.62	3.06±0.34	醇类
18	63.15	$C_{15}H_{18}$	愈创奥（Azulol）	—	—	1.95±0.11	倍半萜
19	67.56	$C_{18}H_{36}O$	植酮（Hexahydrofarnesyl acetone）	—	—	2.3±0.09	酮类
20	70.77	$C_{18}H_{30}O$	法尼基丙酮（Farnesyl acetone）	—	—	1.69±0.05	酮类
21	72.67	$C_{16}H_{32}O_2$	棕榈酸（n-Hexadecanoic acid）	0.25±0.05	26.75±1.62	9.96±0.78	脂肪酸
22	74.06	$C_{20}H_{40}O$	植物醇（Phytol）	—	—	2.39±0.43	醇类
23	74.42	$C_{18}H_{32}O_2$	亚油酸（Linoleic）	0.22±0.07	14.17±0.64	5.6±0.78	脂肪酸
24	75.76	$C_{30}H_{50}$	角鲨烯（Squalene）	—	—	1.89±1.11	烯烃

2.3 非挥发性化学成分及裂解规律解析

2.3.1 黄酮类化合物

黄酮类化合物是刺五加中的主要活性成分之一，从刺五加差异成分中共推测鉴定出 13 个黄酮类化合物，其中叶中的黄酮类含量相对较高。黄酮类化合物正负离子模式下均有响应，其中以负离子模式响应更为明显。在质谱裂解过程中通常先掉落糖基，通过中性丢失鼠李糖（146 u）、葡萄糖（162 u）和芸香糖（308 u），分别生成相应的苷元碎片离子[M-H-146]$^-$、[M-H-162]$^-$和[M-H-308]$^-$的特征碎片离子，糖基掉落后的黄酮苷元容易发生 RDA 裂解，产生 *m/z* 151、135、133 等特征离子。同时，还伴随中性小分子（如 H_2O、CH_3、CO、CO_2 等）的丢失。以化合物 19（tR=6.72 min）为例，在负离子模式下准分子离子峰为 *m/z* 463.090 1，推测其分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$，失去葡萄糖残基（-162 u）得到 *m/z* 301.035 2 的黄酮苷元离子［M-H-$C_6H_{10}O_5$］$^-$，该离子通过氢重排失去中性氢自由基，生成碎片离子 *m/z* 300.027 6［M-2H-$C_6H_{10}O_5$］$^-$；C3 位发生脱羰反应及电荷转移（-29 u），生成 *m/z* 为 271.024 5［M-2H-$C_6H_{10}O_5$-CO-H］$^-$的碎片离子，该离子既可失去一分子 CO（-28 u），生成 *m/z* 为 243.029 6［M-2H-$C_6H_{10}O_5$-CO-H-CO］$^-$的碎片离子，又可进一步脱氧（-16 u）形成具有环丁二烯结构的碎片 *m/z* 255.029 3［M-2H-$C_6H_{10}O_5$-CO-H-O］$^-$。对比参考文献的裂解碎片结合建立的数据库推测鉴定为金丝桃苷。二级质谱图及裂解规律见图 2。

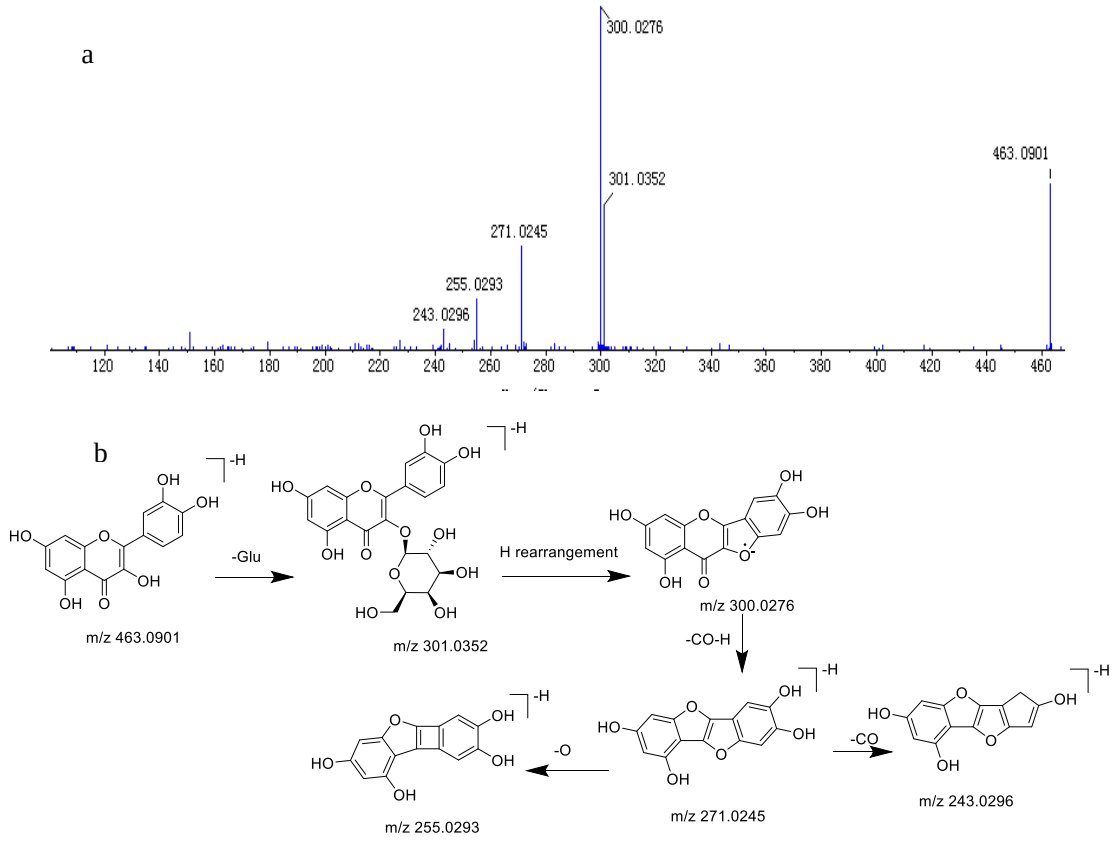


图 2 金丝桃苷在负离子模式下的二级质谱图(a)和可能的裂解途径(b)

Fig.2 MS/MS spectrum of hyperoside in negative ion mode (a) and its proposed fragmentation pathway (b)

2.3.2 苯丙素类化合物

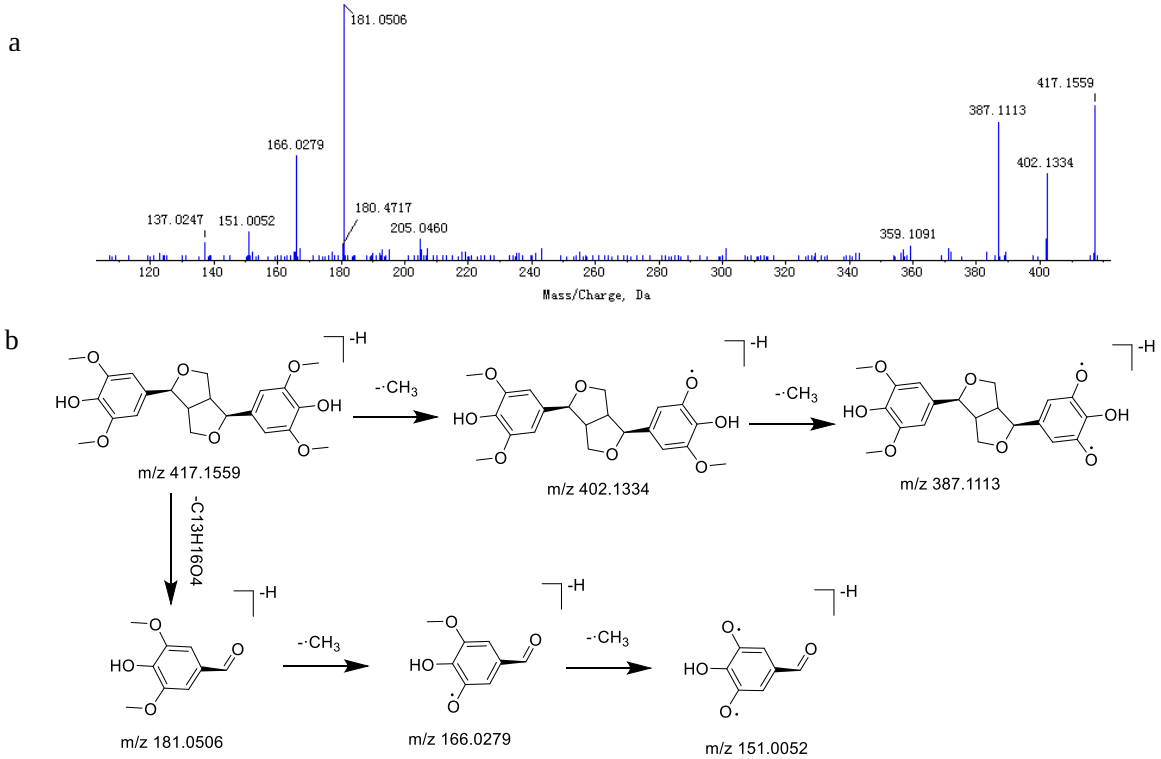


图 3 (+)-丁香脂素在负离子模式下的二级质谱图(a)和可能的裂解途径(b)

Fig.3 MS/MS spectrum of (+)-syringaresinol in negative ion mode (a) and its proposed fragmentation pathway (b)

苯丙素类化合物是含有一个或几个 C6-C3 单位的化合物，包括简单苯丙素、香豆素和木脂素。从刺五加差异成分中共鉴定出 15 个苯丙素类化合物，以化合物 25（tR=7.81 min）为例，在负离子模式下准分子离子峰为 *m/z* 417.155 9，推测其分子式为 $C_{22}H_{26}O_8$，连续失去两分子 CH_3 分别产生 *m/z* 402.133 4［M-H- CH_3]$^-$、*m/z* 387.111 3［M-H-2CH_3]$^-$的碎片离子，准分子离子峰 *m/z* 417.155 9 可直接自中央对称轴发生均裂，产生丁香酰基特征碎片离子 *m/z* 181.050 6[M-H-$C_{13}H_{16}O_4$]$^-$，接着连续失去两分子 CH_3 产生 *m/z* 166.027 9 和 151.005 2 的碎片离子。通过对比参考文献的裂解碎片并结合对照品鉴定为(+)-丁香脂素。二级质谱图及裂解规律见图 3。

2.3.3 氨基酸类化合物

从刺五加差异成分中共推测鉴定出 3 个氨基酸类化合物，游离氨基酸在正离子模式下通常具有较好的响应，其裂解行为主要表现为特征性中性分子的丢失，如脱氨（-NH_3）和脱甲酸（-HCOOH），同时伴随侧链断裂及重排反应等。以化合物 6 为例，在正离子模式下保留时间为 3.79 min，准分子离子峰 *m/z* 166.086 3[M+H]$^+$，推测其分子式为 $C_9H_{11}NO_2$。首先中性丢失一分子 HCOOH 产生 *m/z* 120.080 9[M+H-HCOOH]$^+$的碎片离子峰，随后失去 NH_3 产生碎片离子 *m/z* 103.054 9[M+H-HCOOH-NH_3]$^+$。对比参考文献的裂解碎片结合对照品鉴定为苯丙氨酸。二级质谱图及裂解规律见图 4。

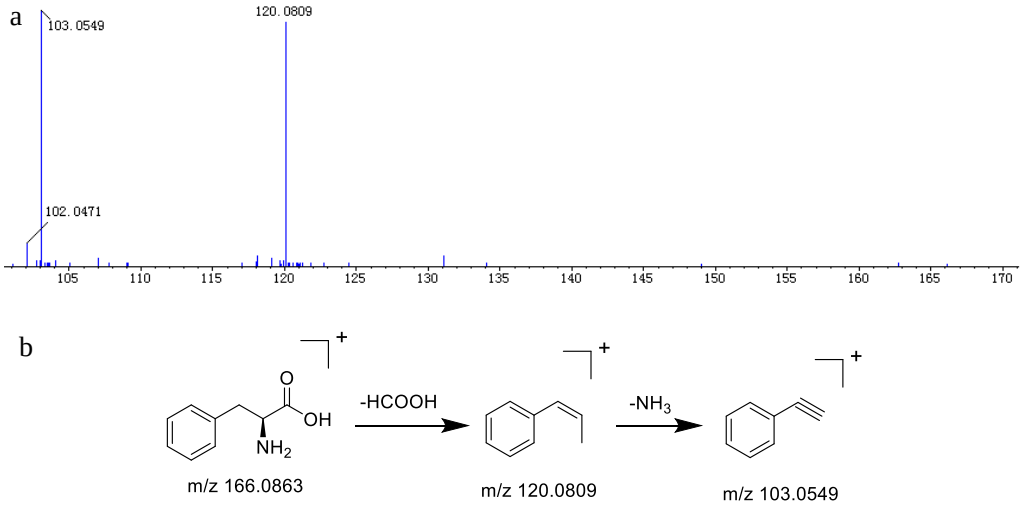
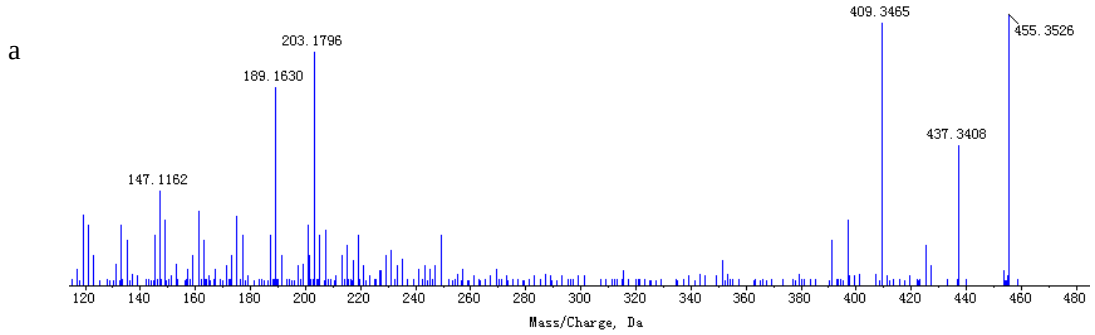


图 4 苯丙氨酸在正离子模式下的二级质谱图(a)和可能的裂解途径(b)

Fig.4 MS/MS spectrum of phenylalanine in positive ion mode (a) and its proposed fragmentation pathway (b)

2.3.4 三萜类化合物

三萜类化合物常以游离形式或与糖结合成皂苷的形式存在，故糖基环裂或糖苷键断裂、H_2O、CO_2 等中性丢失为三萜类的主要裂解特征。以化合物 42 为例，在正离子模式下显示保留时间为 13.64 min，推测其分子式为 $C_{30}H_{46}O_3$。准分子离子峰 *m/z* 455.352 6[M+H]$^+$，羧基和环上的氢发生重排，连续失去一分子 H_2O 和 CO，产生 *m/z* 437.340 8[M+H-H_2O]$^+$和 *m/z* 409.346 5[M+H-H_2O-CO]$^+$的碎片离子峰；之后脱去一分子 $C_{14}H_{22}O$ 和一分子 $C_{15}H_{24}O$ 得到 *m/z* 203.179 6[M+H-H_2O-CO-$C_{14}H_{22}O$]$^+$和 *m/z* 189.163 0[M+H-H_2O-CO-$C_{15}H_{24}O$]$^+$的碎片离子峰；丢失 1 分子 C_3H_6，产生 *m/z* 147.116 2[M+H-H_2O-CO-$C_{15}H_{24}O$-C_3H_6]$^+$的碎片离子峰。对比参考文献的裂解碎片结合建立的数据库鉴定为桦木酮酸，二级质谱图及裂解规律见图 5。



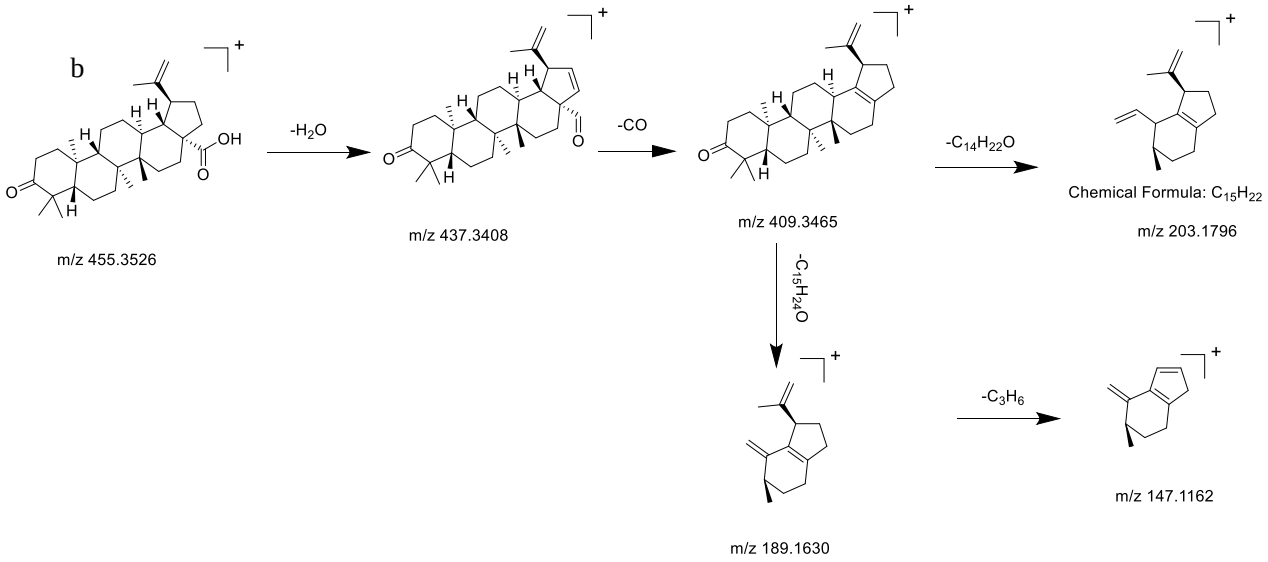


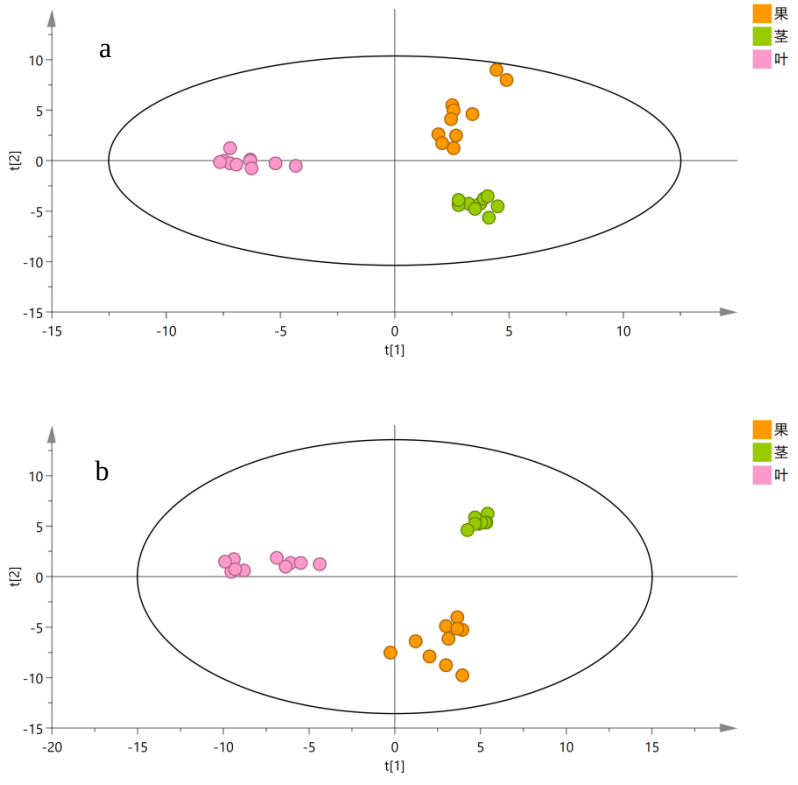
图 5 桦木酮酸在正离子模式下的二级质谱图(a)和可能的裂解途径(b)

Fig.5 MS/MS spectrum of betulinic acid in positive ion mode (a) and its proposed fragmentation pathway (b)

2.4 化学计量学分析

2.4.1 PCA 分析

为了明确刺五加不同药用部位的化学成分差异，将刺五加不同部位的 LC-MS 及 GC-MS 原始数据进行 PCA 分析，得分图如图 6 所示。结果显示，每组样品均呈现良好的聚类，说明仪器稳定性好并且方法具有较好的重现性。刺五加的茎、叶、果部位均分别呈现出组内聚类，组间明显分离的趋势，并且聚类结果高度趋同，表明其不同部位中的化学成分存在一定的差异。



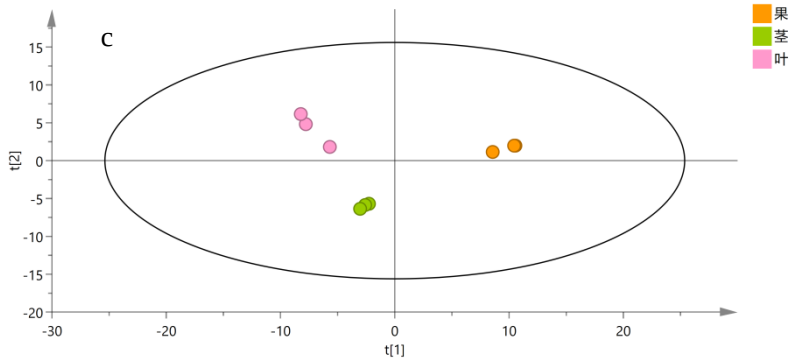


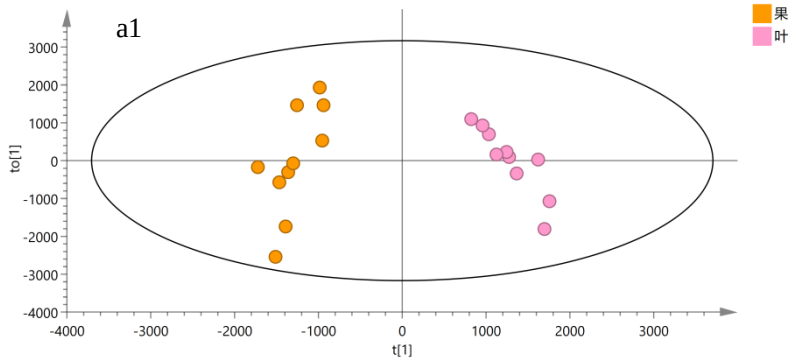
图 6 不同部位主成分分析(PCA)分析图

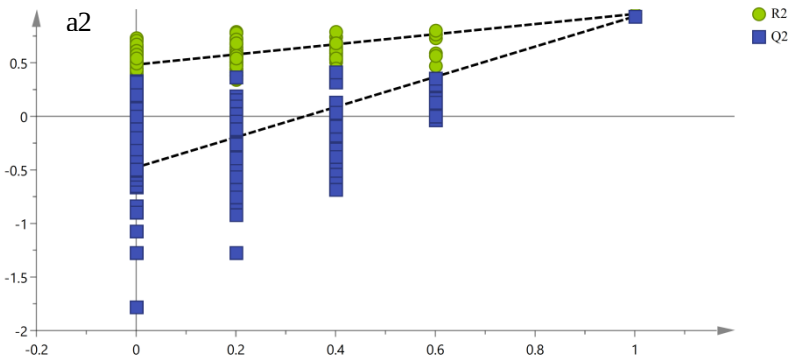
Fig.6 PCA score plots of different parts

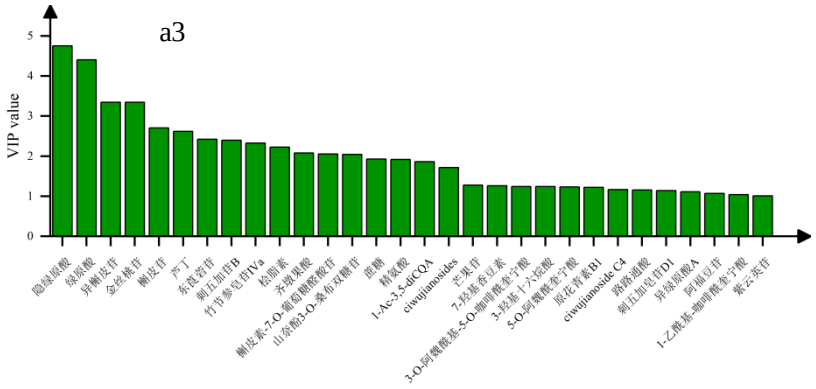
注：a：正离子；b：负离子；c：挥发油。

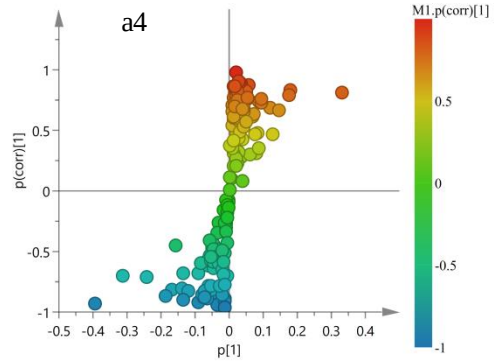
2.4.2 OPLS-DA 分析

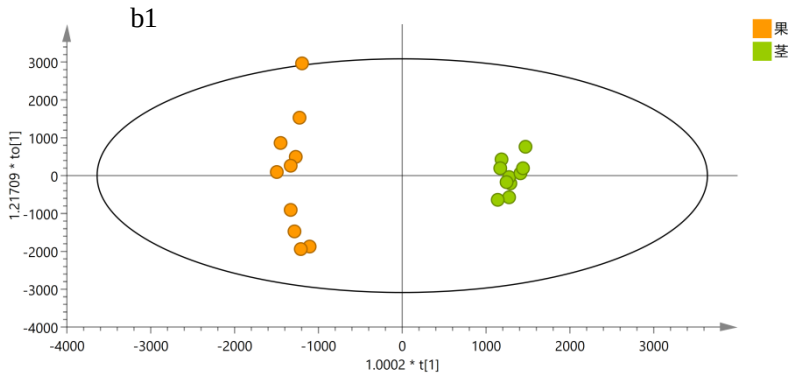
为进一步区分刺五加不同部位间的化学成分差异，在 PCA 的基础上将茎、叶、果成分进行两两比较并建立 OPLS-DA 模型。不同部位之间非挥发性 OPLS-DA 图、200 次置换检验图、VIP 图以及 S-Plot 图见图 7，挥发性成分结果见图 8。结果显示，不同部位间存在显著差异。OPLS-DA 模型参数见表 4。$R^2(Y)$ 均大于 0.95，Q^2 均大于 0.9，表明所建立的模型稳定且有较强的预测能力。200 次交叉置换检验结果显示，Q^2 回归线截距均小于 0，说明模型不存在过拟合，模型验证有效。根据 VIP>1、P<0.05 对成分进行筛选，非挥发性成分中，果-叶、果-茎及茎-叶分别筛选出 30、28 和 25 个差异化合物；挥发性成分分别筛选出 14、15 和 13 个差异化合物。为直观展示刺五加不同部位代表性差异成分的分布特征，结合 OPLS-DA 筛选结果，并综合化合物响应强度、化学类别代表性及部位分布特征，选取 12 种代表性差异化合物进行丰度可视化分析，结果见图 9。结果表明水芹烯、(+)-柠檬烯和山奈酚 3-O-桑布双糖苷仅在果实中检出；没药醇氧化物 B 仅在茎中检出；阿福豆苷仅在叶中检出，可作为专属质量标志物。

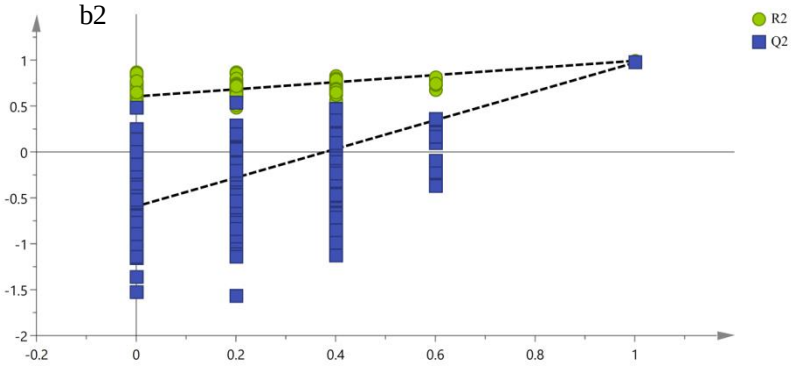


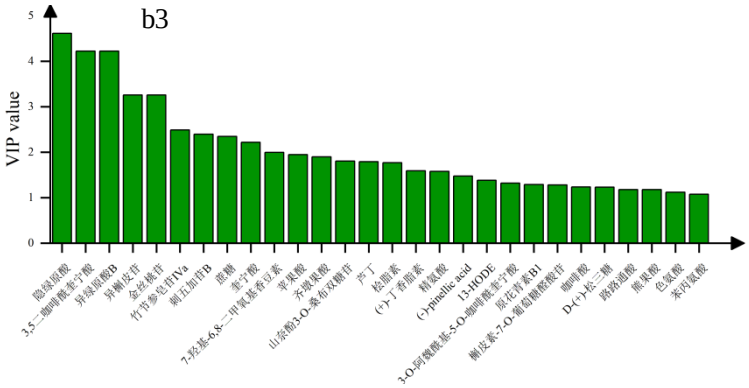


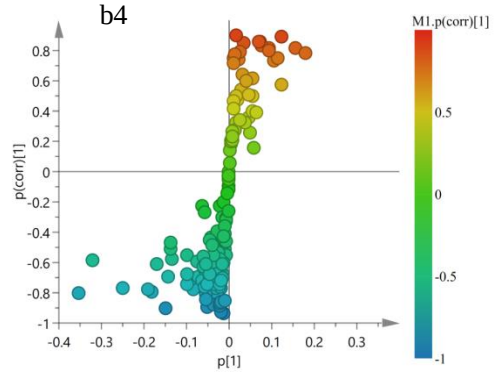

a3
VIP value
隐绿原酸
绿原酸
异槲皮苷
金丝桃苷
槲皮苷
芦丁
东莨菪苷
蜀五加苷B
竹节参皂苷IVa
桧脂素
齐墩果酸
槲皮素-7-O-葡萄糖醛酸苷
山奈酚3-O-桑布双糖苷
蔗糖
精氨酸
1-Ac-3,5-diCQA
ciwujianosides
芒果苷
7-羟基香豆素
3-O-阿魏酰基-5-O-咖啡酰奎宁酸
3-羟基十六烷酸
5-O-阿魏酰奎宁酸
原花青素B1
ciwujianoside C4
胭脂通酸
蜀五加皂苷D1
异绿原酸A
阿福豆苷
1-乙酰基-咖啡酰奎宁酸
紫云英苷


a4
M1.p(corr)[1]
p(corr)[1]
p[1]


b1
果
茎
1.21709 * to[1]
1.0002 * t[1]


b2
R2
Q2


b3
VIP value
隐绿原酸
3,5-二-咖啡酰奎宁酸
异绿原酸B
异槲皮苷
金丝桃苷
竹节参皂苷IVa
蜀五加苷B
蔗糖
奎宁酸
7-羟基-6,8-二甲氧基香豆素
平果果酸
齐墩果酸
山奈酚3-O-桑布双糖苷
芦丁
桧脂素
(+)-丁香脂素
精氨酸
(-)-pinellic acid
13-HODE
3-O-阿魏酰基-5-O-咖啡酰奎宁酸
槲皮素-7-O-葡萄糖醛酸苷
原花青素B1
咖啡酸
D-(+)-松二糖
胭脂通酸
熊果酸
色氨酸
苯丙氨酸


b4
M1.p(corr)[1]
p(corr)[1]
p[1]

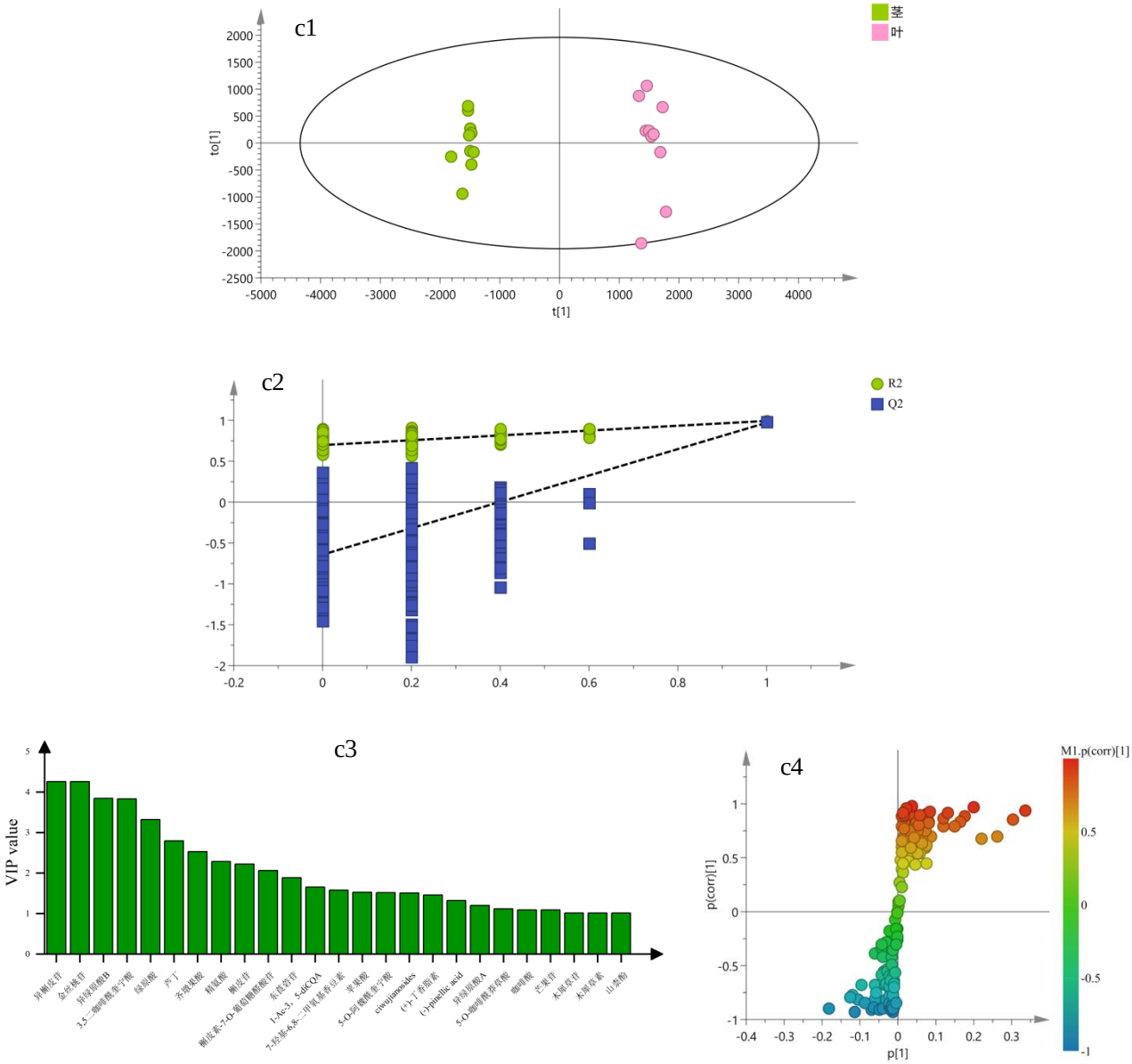
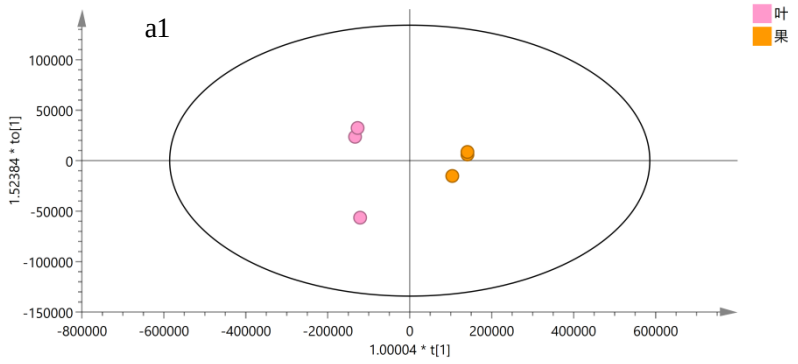
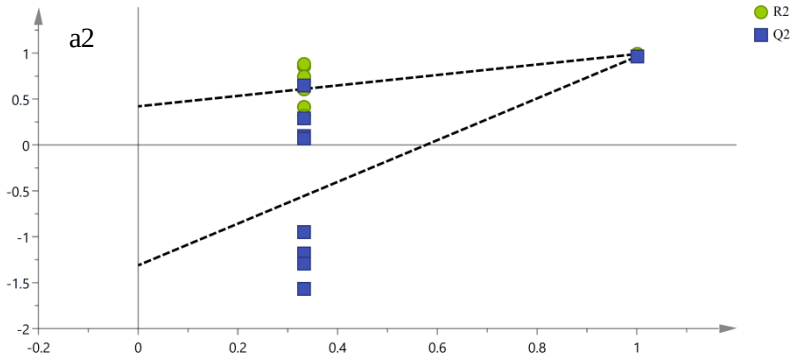


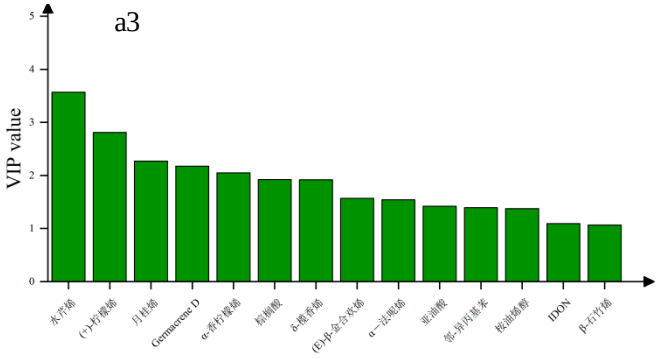
图 7 不同部位的非挥发性 OPLS-DA 组图

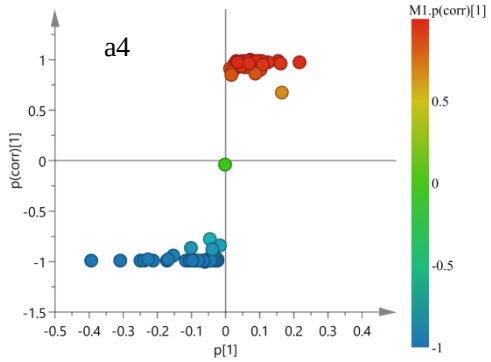
Fig.7 OPLS-DA analysis of non-volatile constituents from different parts

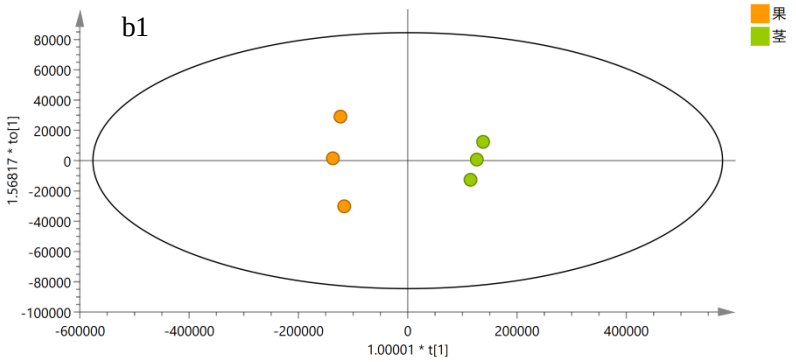
注：a：果-叶；b：果-茎；c：茎-叶；1：OPLS-DA 图；2：200 次置换检验图；3：VIP 图；4：S-Plot 图。

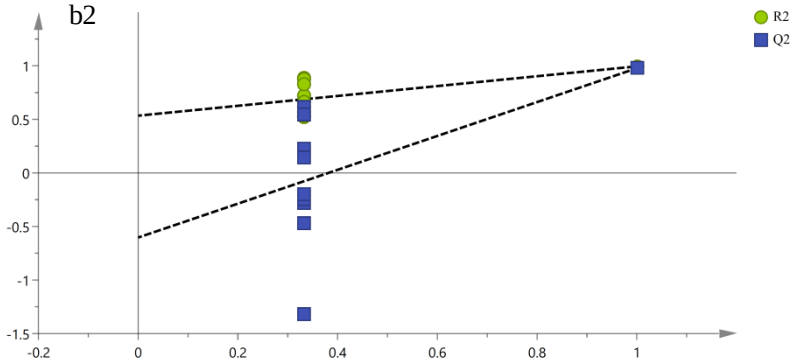



a2
R2
Q2


a3
VIP value


a4
M1.p(corr)[1]
p(corr)[1]
p[1]


b1
果
茎
1.56817 * to[1]
1.00001 * t[1]


b2
R2
Q2

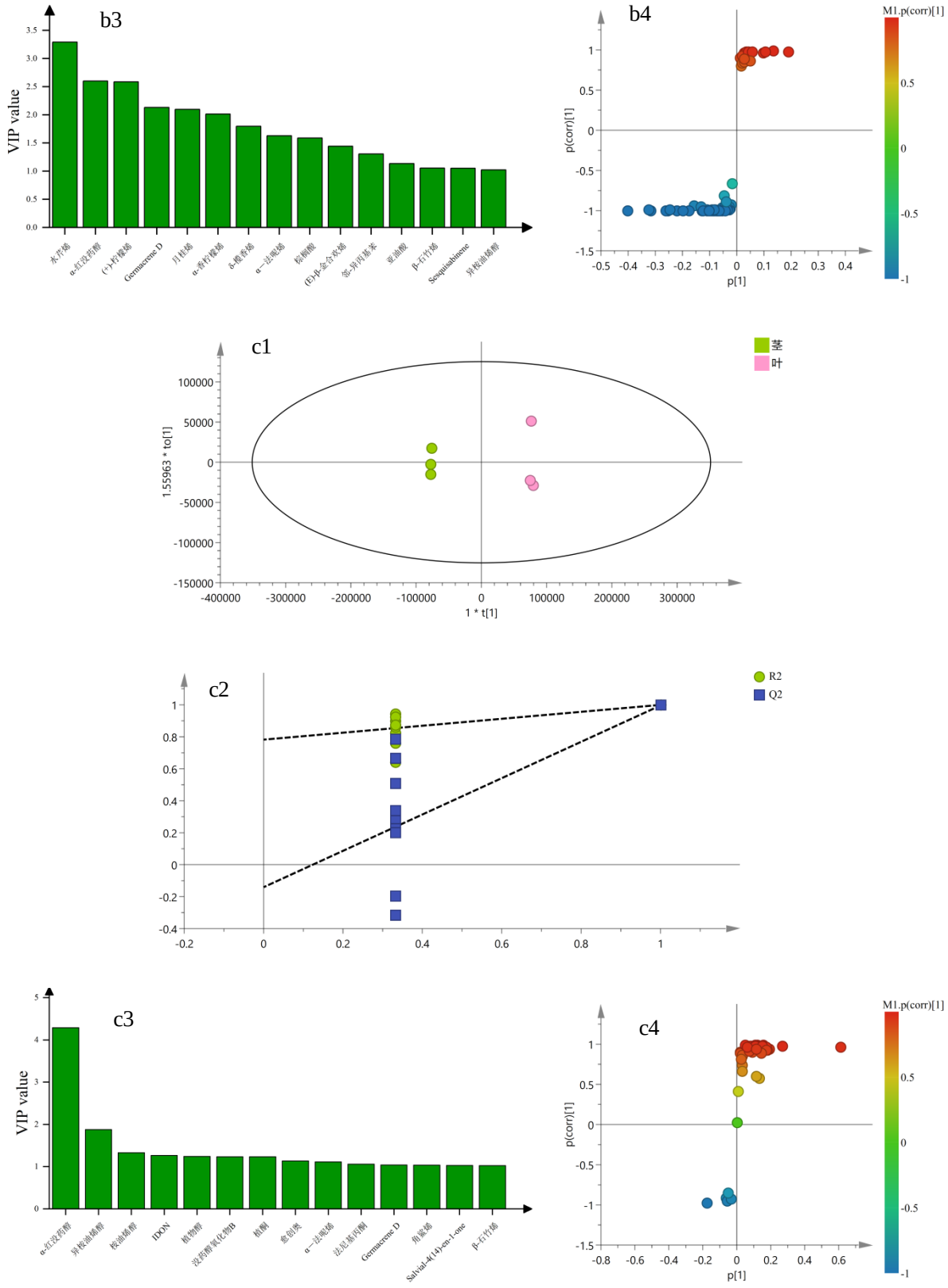


图 8 刺五加不同部位的挥发性 OPLS-DA 组图

Fig.8 OPLS-DA plots of volatile constituents from different parts of Acanthopanax senticosus

注：a：果-叶；b：果-茎；c：茎-叶；1：OPLS-DA 图；2：200 次置换检验图；3：VIP 图；4：S-Plot 图。

表 4 不同部位刺五加 OPLS-DA 模型参数

Table 4 Parameters of OPLS-DA models for different parts of *Acanthopanax senticosus*

	OPLS-DA	R^2X（cum）	R^2Y（cum）	Q^2（cum）	R^2	Q^2
LC-MS	果 VS 叶	0.622	0.956	0.933	0.483	-0.477
	果 VS 茎	0.712	0.993	0.972	0.605	-0.593
	茎 VS 叶	0.789	0.993	0.971	0.698	-0.642
GC-MS	果 VS 叶	0.978	0.990	0.962	0.420	-1.310
	果 VS 茎	0.989	0.995	0.977	0.534	-0.603
	茎 VS 叶	0.990	1.000	0.996	0.782	-0.141

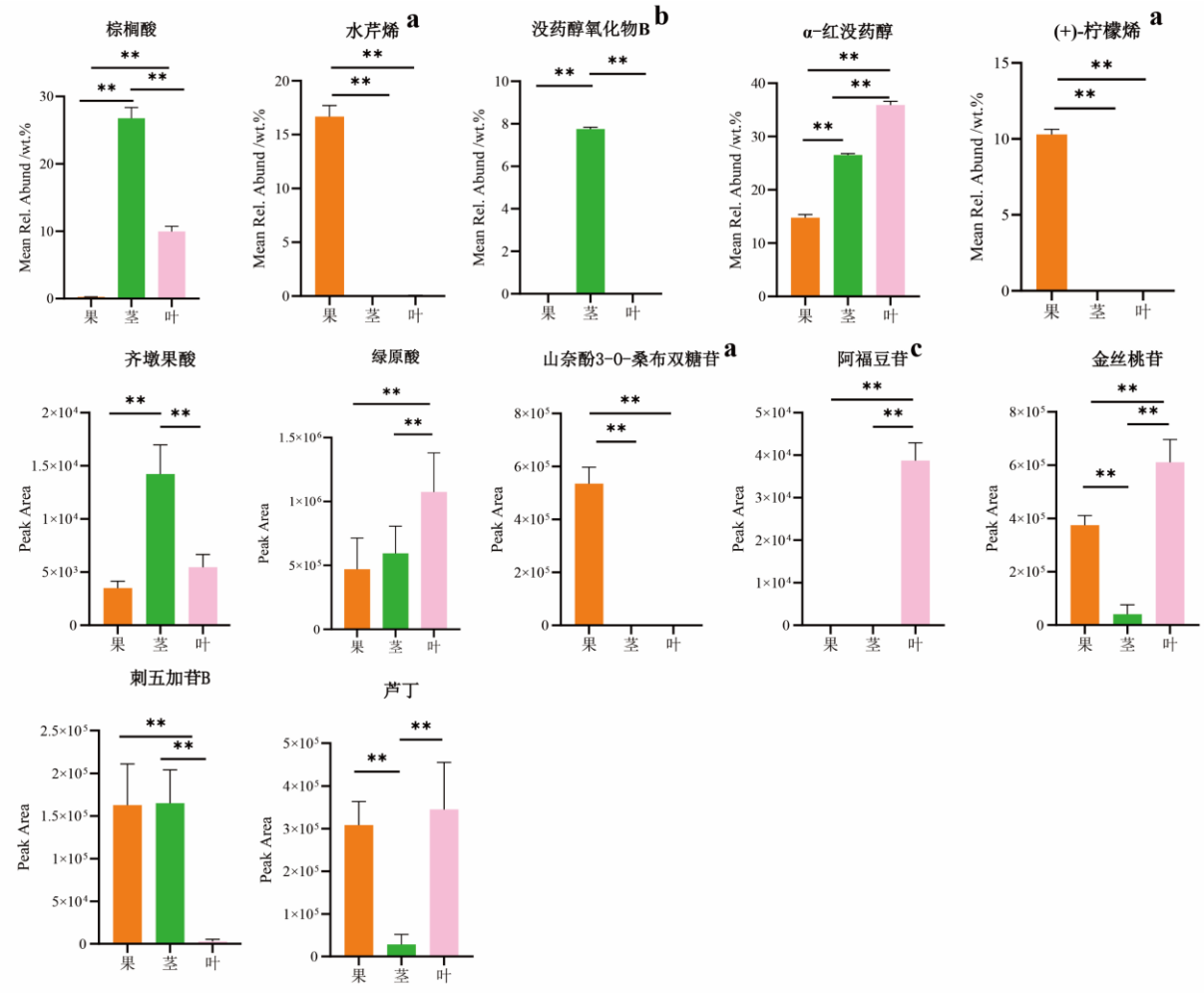


图 9 不同部位差异化合物对比分析结果

Fig.9 Comparative analysis of differential compounds in different plant parts

注：**$P<0.01$；a：果专属；b：茎专属；c：叶专属。

2.4.3 聚类分析

聚类热图如图 10 所示，横轴代表差异成分，纵轴对应不同部位样品。由图 10b 可知，非挥发性成分在不同部位间呈现出明显的分布差异，进一步分析发现，叶片中黄酮类及部分苯丙素类成分（如绿原酸类、芦丁、金丝桃苷和槲皮苷等）相对丰度较高，而茎中苯丙素类及木脂素类成分含量较高，果实中则富集部分有机酸及次生代谢相关产物。由图 10a 可知，挥发性成分在不同部位间呈现出更为明显的分类特征，果、茎、叶三类样品各为一类，其中茎与叶的距离相对较近，表明二者挥发性成分组成相似性较高。果实中主要富集单萜及倍半萜类化合物，而叶片中则以植物醇、角鲨烯等高沸点组分为主，进一步验证了刺五加不同部位在挥发性和非挥发性化学成分组成上的显著差异。

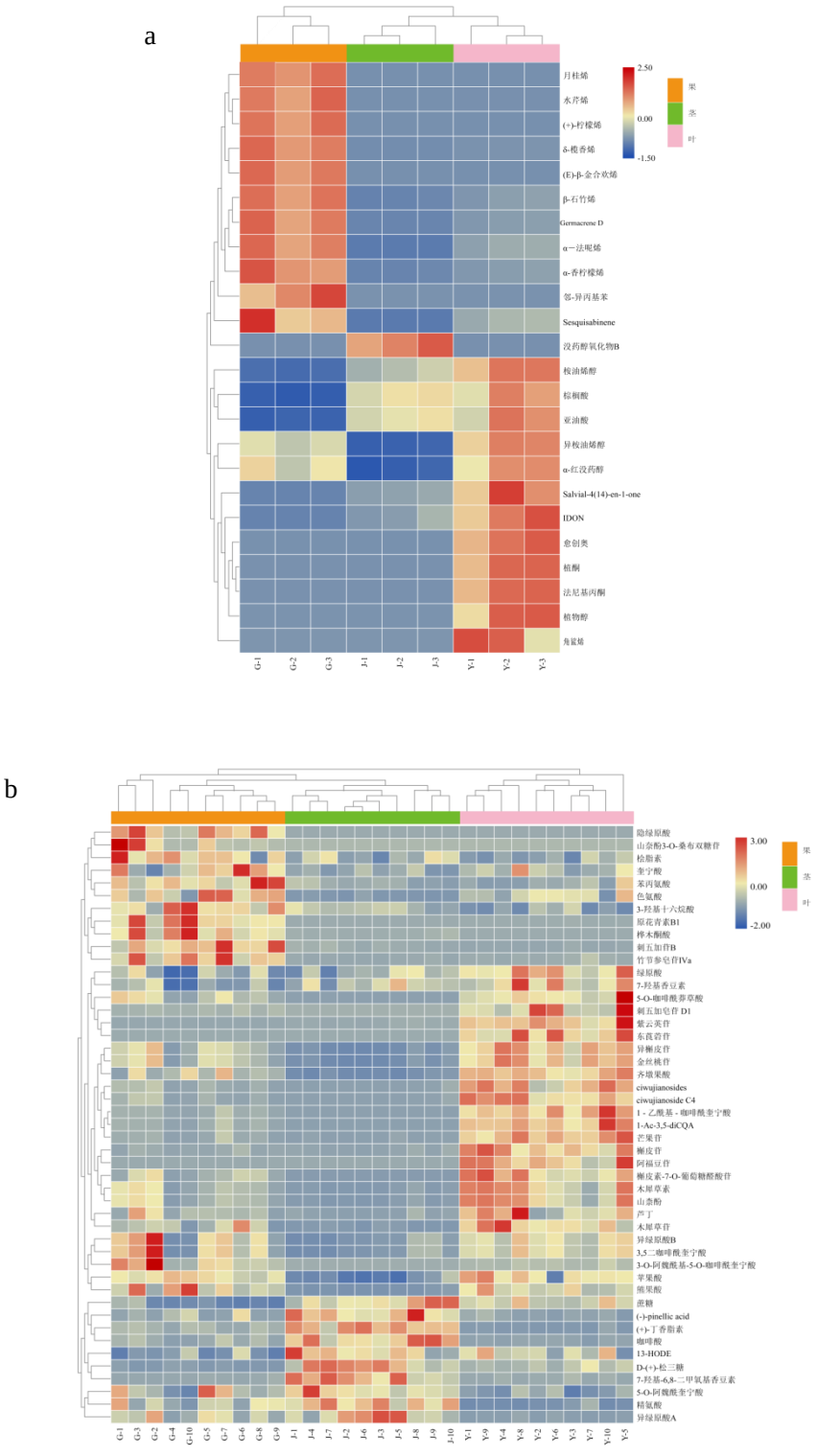


图 10 刺五加不同部位差异成分聚类热图

Fig.10 Heatmap of differential constituents in different parts of Acanthopanax senticosus

注：a：GC-MS；b：LC-MS。

2.5 讨论

结果表明，刺五加不同部位挥发性和非挥发性成分组成均存在明显差异，并呈现出显著的组织特异性[4]。其中，叶片富集黄酮类和酚酸类成分，茎中苯丙素（木脂素）类成分相对丰富，果实则富集部分有机酸及挥发性萜

类成分，这一分布特征与植物不同器官的生理功能及次生代谢规律基本一致[30]。叶片是植物进行光合作用的主要器官，长期暴露于光照环境，黄酮类物质不仅具有清除活性氧和抗氧化作用，还能够吸收紫外线、减轻光氧化损伤，因此通常在叶片中大量积累[31,32]。茎部承担机械支撑和物质运输功能，木质化程度较高，苯丙烷代谢途径活跃，有利于木脂素类成分的形成和积累，因此刺五加苷 B、刺五加苷 E 等木脂素类物质主要富集于茎[33]。果实在成熟过程中需要通过挥发性代谢物参与抗逆防御、抵御病原菌侵染及种子传播，因此柠檬烯、水芹烯等单萜类化合物含量较高[34,35]。

《中国药典》[36]现行标准主要收载刺五加根及根茎（或茎），对于地上部位尤其叶和果的质量评价指标尚缺乏系统研究。本研究筛选获得了一批具有组织特异性的差异标志物，其中叶片富集金丝桃苷、阿福豆苷等黄酮类成分，茎中刺五加苷 B 及没药醇氧化物 B 含量较高，果实则以水芹烯、(+)-柠檬烯及山奈酚 3-O-桑布双糖苷等为代表。这些具有部位特异性的化学成分可作为不同药用部位质量评价的候选指标，为刺五加地上资源的分类利用及质量标准完善提供参考。

LC-MS 与 GC-MS 联合分析实现了刺五加不同部位挥发性和非挥发性成分的同步表征。与单一分析平台相比，双平台联合分析提高了化学成分覆盖度，使不同类型代谢物得到更加全面的解析，为差异标志物筛选及不同部位质量评价提供了更加完整的化学依据[37]。

本研究仍存在一定局限性。GC-MS 数据每组仅设置 3 个重复，样本量相对有限。筛选得到的差异成分仍需在扩大样本量的基础上进一步验证，以提高模型的稳定性和研究结论的可靠性。样品仅采集于黑龙江同一产地 9 月成熟期，尚未考察不同产地、不同采收时期化学成分的动态变化；差异成分主要依据峰面积筛选，尚缺乏外标法定量验证；此外，本研究主要从化学组成差异开展分析，尚未结合代谢通路及生物活性评价进一步阐明差异成分的形成机制和功能特点。后续将结合不同产地、不同采收期样品开展系统比较，并对筛选得到的部位特异性标志物进行定量分析和活性验证，为刺五加不同部位资源开发及质量标准建立提供更加可靠的实验依据。

3 结论

本研究采用 LC-MS 和 GC-MS 结合化学计量学方法，对刺五加茎、叶、果不同部位的挥发性和非挥发性化学成分进行了比较分析，揭示了不同器官的化学组成差异及特征成分分布规律。结合不同部位的化学组成特点，叶片具有开发代用茶及功能食品的潜力，茎可作为木脂素类活性成分的重要来源，果实可用于果酒及天然香气产品的开发。金丝桃苷、刺五加苷 B、水芹烯等可作为不同部位质量评价的候选指标。本研究为刺五加地上部位资源的分类利用及质量标准完善提供了参考，后续将结合定量分析、代谢通路解析及药理活性评价，进一步验证部位特异性成分的形成机制及应用价值。

参考文献

[1] 薛沾枚,张艳,张备,等.刺五加活性成分、药理作用及其对畜禽生产中的应用[J/OL].饲料工业,2026:1-9(2026-05-12)[2026-07-16].

[2] KOS G, CZARNEK K, SADOK I, et al. Eleutherococcus senticosus (Acanthopanax senticosus): An important adaptogenic plant [J]. Molecules, 2025, 30(12): 2512.

[3] PATYRA A, KOLTUN-JASION M, KUPNIEWSKA K, et al. Eleutherococcus root: a comprehensive review of its phytochemistry and pharmacological potential in the context of its adaptogenic effect [J]. Frontiers in Pharmacology, 2025, 16: 1683795.

[4] ZHANG X, GUAN L, ZHU L, et al. A review of the extraction and purification methods, biological activities, and applications of active compounds in Acanthopanax senticosus [J]. Front Nutr, 2024, 11(11): 1391601.

[5] JIA A, ZHANG Y, GAO H, et al. A review of Acanthopanax senticosus (Rupr and Maxim.) Harms: From ethnopharmacological use to modern application [J]. Journal of ethnopharmacology, 2021, 268(3): 113586.

[6] SHI C, LIANG Z, LI T, et al. Metabolome and microbiome analyses of the anti-fatigue mechanism of Acanthopanax senticosus leaves [J]. Food Funct, 2024, 15(7): 3791-3809.

[7] 于纯淼,廖贤,于苗苗,等.刺五加在中国保健食品中的应用[J].食品与机械,2023,39(8):234-240.

[8] 贾金辉,柴虹宇,程贵兰,等.响应面法优化刺五加果酒的酿造工艺[J].食品研究与开发,2022,43(4):136-142.

[9] 朱丹,李慧敏,马辉,等.刺五加果主要活性成分保健作用及饮料开发研究进展[J].饮料工业,2021,24(6):73-77.

[10] 郑明浩,彭艺璇,刘永武,等.不同采收期刺五加叶调节果蝇睡眠节律研究[J].辽宁中医药大学学报,2026,28(3):25-31.

[11] KWON R H, NA H, KIM J H, et al. Comparative analysis of phenolic compounds and triterpenoid saponins in edible plant parts of Acanthopanax sessilflorus using UPLC-MS and multivariate analyses [J]. Food Research International, 2025, 219: 116990.

[12] WANG X-J, SONG H-C, YANG Y, et al. Chemical profile of terpene glycosides from Meili grape detected by GC-MS and UPLC-Q-TOF-MS [J]. European Food Research and Technology, 2020, 246(11): 2323-2333.

[13] LIU Z, MA C, LIU L-X, et al. Comprehensive investigation on non-volatile and volatile flavor compounds in different varieties of rose tea by UPLC-Q-TOF-MS/MS-based metabolomics and GC-IMS, GC-MS [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2024, 136: 106708.

[14] LI J, YU L, LIANG Y, et al. Chemical analysis of different parts from agarwood columns by artificially agarwood-inducing method based on GC–MS and UPLC-TOF-MS [J]. Fitoterapia, 2024, 178: 106156.

[15] ZHANG S, ZHANG H, DING L, et al. Evaluation and Selection of Excellent Provenances of Eleutherococcus senticosus [J]. Forests, 2023, 14(7): 1359.

[16] 代吉瑞,魏文峰,霍金海,等.不同采收期刺五加叶黄酮类成分动态变化分析[J].中国农学通报,2019,35(12):151-156.

[17] 张雪芹,欧阳海波,林丽霞,等.基于广泛靶向代谢组学分析不同生长发育时期莲雾果皮代谢物的差异[J].热带作物学报,2026,47(3):567-578.

[18] 黄佳伟,孙诗林,张力月,等.基于 UPLC-Q-TOF-MS 和网络药理学技术探讨刺五加蜜的抗氧化作用机制[J/OL].特产研究,2026:1-9(2026-06-07)[2026-07-16].

[19] 石超.刺五加叶提取物对运动疲劳的缓解作用及其机制研究[D].长春:吉林大学,2024.

[20] WAN C, WANG X, LIU H, et al. Characterization of effective constituents in Acanthopanax senticosus fruit for blood deficiency syndrome based on the chinmedomics strategy [J]. Open Chemistry, 2023, 21(1): 20220280.

[21] 徐翔,姜奇瑶,陈云波,等.UPLC-Q-TOF-MS/MS 法分析刺五加提取物化学成分及入血成分[J/OL].中华中医药学刊,2025:1-17(2025-07-11)[2026-07-16].

[22] GRACZYK F, STRZEMSKI M, BALCEREK M, et al. Pharmacognostic evaluation and HPLC-PDA and HS-SPME/GC-MS metabolomic profiling of Eleutherococcus senticosus fruits [J]. Molecules, 2021, 26(7): 1969.

[23] HU J, WU D, SUN Y, et al. Comprehensive analysis of Eleutherococcus senticosus (Rupr. & Maxim.) Maxim. leaves based on UPLC-MS/MS: Separation and rapid qualitative and quantitative analysis [J]. Front Pharmacol, 2022, 13: 16.

[24] 代吉瑞,魏文峰,霍金海,等.不同采收时期刺五加叶化学成分动态分析[J].中南药学,2019,17(4):495-500.

[25] 吴君伟,温琰,徐依,等.五加属植物中木脂素类成分及其药理活性研究进展[J/OL].天然产物研究与开发,2026:1-24(2026-03-27)[2026-07-16].

[26] 仝亚倩,高兴蕾,唐中华,等.刺五加叶中次生代谢物在生长季的动态累积研究[J].中草药,2026,57(9):3538-3547.

[27] WAN C, WANG X, LIU H, et al. Characterization of effective constituents in Acanthopanax senticosus fruit for blood deficiency syndrome based on the chinmedomics strategy [J]. Open Chemistry, 2023, 21(1): 20220280.

[28] ZHOU Y, REN Y S, LI X T, et al. MS/MS molecular networking-guided in-depth profiling of triterpenoid saponins from the fruit of Eleutherococcus senticosus and their neuroprotectivity evaluation [J]. Phytochem Anal, 2023, 34(2): 209-224.

[29] CHANG Y, JIANG Y, CHEN J, et al. Comprehensive analysis of Eleutherococcus senticosus (Rupr. & Maxim.) Maxim. fruits based on UPLC-MS/MS and GC-MS: A rapid qualitative analysis [J]. Food Science & Nutrition, 2024, 12(3): 1911-1927.

[30] SU J, WANG Q, LI Z, et al. Different metabolites in the roots, seeds, and leaves of Acanthopanax senticosus and their role in alleviating oxidative stress [J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry 2021, 2021: 6628880.

[31] AGATI G, TATTINI M. Multiple functional roles of flavonoids in photoprotection [J]. New Phytologist, 2010, 186(4): 786-793.

[32] REN S, CUI J, WANG L, et al. Plant flavonoids: biosynthesis, regulation, and roles in biotic and abiotic stresses [J]. Plant, Cell & Environment, 2026, 49(8): 5664-5684.

[33] VANHOLME R, DE MEESTER B, RALPH J, et al. Lignin biosynthesis and its integration into metabolism [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2019, 56: 230-239.

[34] PANCHAL P, MILLER A J, GIRI J. Organic acids: versatile stress-response roles in plants [J]. Journal of Experimental Botany, 2021, 72(11): 4038-4052.

[35] DUDAREVA N, KLEMPIEN A, MUHLEMANN J K, et al. Biosynthesis, function and metabolic engineering of plant volatile organic

compounds [J]. New Phytologist, 2013, 198(1): 16-32.

[36] 国家药典委.中华人民共和国药典 一部 2025 年版[M].北京:中国医药科学技术出版社,2025.

[37] 李婷,李敏,李昆,等.基于 2 种色谱-质谱联用技术的芪蛭通络胶囊化学成分分析[J].中国药学杂志,2026,61(4):456-466.