

基于GC-MS和化学计量学的怀菊不同部位挥发性成分差异分析



郭梦真^{1,2}, 李 孟^{1,2}, 邓晓颜^{1,2}, 刘淑桢^{1,2}, 王小兰^{1,2}, 孙孝亚^{1,2}, 张靖柯^{1,2}, 郑晓珂^{1,2}, 冯卫生^{1,2}

1. 河南中医药大学药学院 (郑州 450046)

2. 河南省中药开发工程技术研究中心 (郑州 450046)

【摘要】目的 通过对怀菊不同部位 (花、茎、叶) 挥发性成分进行分析鉴定, 为怀菊资源综合利用奠定理论基础。**方法** 采用水蒸气蒸馏法分别提取不同批次怀菊不同部位中的挥发油, 运用气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 对其组成成分进行分析, 通过谱库检索、文献查询等方式鉴定分析化合物, 采用面积归一化法得到各化合物的相对百分含量, 采用韦恩图、主成分分析和聚类热图分析其成分的差异。**结果** 从怀菊不同部位共鉴定出 62 个挥发性成分, 主要是单萜和倍半萜及其衍生物, 以及少量脂肪族化合物。花、茎和叶中分别鉴定出 32、42 和 40 个挥发性成分, 共有成分 17 个, 特有成分分别为 5、6 和 16 个。化学计量学方法分析结果表明, 主成分分析和聚类热图分析均能将怀菊花、茎和叶分开, 其挥发性成分具有差异性。**结论** 怀菊花、茎和叶中挥发性成分的种类和含量有一定的差异性, 这为怀菊不同部位进一步药用或工业开发提供科学依据。

【关键词】 怀菊; 不同部位; 挥发油; 气相色谱-质谱联用技术; 化学计量学

Analysis of volatile constituents in different parts of Huai chrysanthemum by GC-MS combined with stoichiometry

GUO Mengzhen^{1,2}, LI Meng^{1,2}, DENG Xiaoyan^{1,2}, LIU Shuyan^{1,2}, WANG Xiaolan^{1,2}, SUN Xiaoya^{1,2}, ZHANG Jingke^{1,2}, ZHENG Xiaoke^{1,2}, FENG Weisheng^{1,2}

1. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

2. The Engineering and Technology Center for Chinese Medicine Development of Henan Province China, Zhengzhou 450046, China

Corresponding author: LI Meng, Email: limeng31716@163.com

【Abstract】Objective To analyze and identify the volatile constituents in different parts (flowers, stems and leaves) of Huai chrysanthemum, and to lay a theoretical foundation for the comprehensive utilization for it. **Methods** The volatile oil in different parts of Huai chrysanthemum were extracted by hydrodistillation, respectively. Their constituents were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The compounds were identified by library search and literature screening. The relative percentage of each compound was obtained by the area normalization method. The differences in their chemical compositions were analyzed by Venn diagram, principal component analysis (PCA) and cluster heat map analysis. **Results** A total

DOI: 10.12173/j.issn.1008-049X.202401060

基金项目: 河南省博士后基金; 河南省高等学校重点科研项目 (21B360003); 河南省中医药科学研究专项 (20-21ZY2148)

通信作者: 李孟, 博士, 硕士生导师, 副教授, Email: limeng31716@163.com

of 62 volatile chemical components were identified from different parts of Huai chrysanthemum, including monoterpenes, sesquiterpenes, and their derivatives, as well as a small amount of aliphatic compounds. 32, 42 and 40 volatile components were detected from the flowers, stems and leaves, respectively. Furthermore 17 volatile components were shared by three parts, whereas 5, 6 and 16 volatile components were unique to the flowers, stems and leaves, respectively. The results of stoichiometric analysis showed that both PCA and cluster heat map analysis could separate the flowers, stems and leaves, and their volatile components were different. **Conclusion** The types and contents of the volatile oil in the stems, leaves and flowers of Huai chrysanthemum have certain variability, which provide a scientific basis for the further medicinal or industrial exploitation of different parts of Huai chrysanthemum.

【Keywords】 Huai chrysanthemum; Different parts; Volatile oil; Gas chromatography-mass spectrometry; Chemometrics

菊花是菊科植物菊 *Chrysanthemum morifolium* Ramat 的干燥头状花序，其药用历史可追溯到汉代，《神农本草经》中列为上品，甘、苦、微寒，归肝、肺经，具有清热散风、明目平肝、解毒清热的功效^[1]。菊花的品种多，分布广，由于加工方法和产地变迁等方面的影响，现在全国逐渐形成了九大主流品种^[2]。作为药食同源的一种中药材，菊花在药品、茶饮、食品等方面被全世界广泛应用^[3]。怀菊花因主产于河南古怀庆府而得名，作为“四大怀药”之一，历史悠久，是药用菊花的始祖^[4]。据统计，怀菊花及其饮片的药用量每年多达几千吨，出口一百多个国家。《中国药典（2015年版）》重新收录怀菊^[5]，说明临床对怀菊花的需求量亦不断增加。怀菊花由于受其特殊的生长环境和土壤条件等因素的影响，其化学成分与其他产区菊花存在着一定程度上的差别，在应用上也有其独特的疗效和保健作用^[6]。

研究表明，菊花及其茎叶均含有以单萜类和倍半萜类及其含氧衍生物为主的挥发油类成分、黄酮类成分等^[7-8]。近年来对许多野生药材的过度开发，导致生态环境遭到破坏，中药资源严重缺乏，因此进一步研究药用植物的非药用部位具有深远的意义^[9-10]。目前，关于菊花及其非药用部位挥发性成分的研究主要是杭白菊，以及少量的皇菊、神农香菊等^[11-18]，而关于怀菊花及其非药用部位挥发性成分的研究较少。课题组前期对怀菊花及其茎叶的非挥发性成分进行了相关研究，取得了部分研究成果^[19-22]。基于此，本研究立足于当前中医药发展现状，采用气相色谱-质谱联用技术（gas

chromatography-mass spectrometry, GC-MS），针对怀菊花、茎和叶的挥发性成分进行分析和鉴定，并结合化学计量学方法对怀菊不同部位挥发性成分的种类及含量进行比较分析，探究其差异性，以期对怀菊的综合资源开发提供科学依据。

1 材料

1.1 主要仪器

TSQ 8000EVO/TRACE1310 气相色谱-质谱联用仪（美国赛默飞公司）；ZNCL-T 数显磁力电热套搅拌器（杭州振和科学仪器有限公司）；BSA224S 万分之一电子天平（北京赛多利斯科学仪器有限公司）。

1.2 主要药品与试剂

正己烷（色谱纯，山东禹王和天下新材料有限公司）；无水硫酸钠（分析纯，天津市风船化学试剂科技有限公司）；药材怀菊花及其茎和叶均采自河南省焦作市，由河南中医药大学药学院董诚明教授鉴定为菊科植物怀菊花 *Chrysanthemum morifolium* Ramat 的干燥头状花序、茎、叶，药材的具体来源信息见表 1。

2 方法与结果

2.1 挥发性成分的提取

参照《中国药典（2020年版）》四部通则 2204 挥发油测定法甲法^[23]，即水蒸气蒸馏法提取挥发油。称取不同批次怀菊花、茎、叶粉末各 20 g，置于 1 000 mL 圆底烧瓶中，料液比 1 : 25 g/mL，浸泡 1 h 后，采用水蒸气蒸馏法提取 6 h，冷却后，加适量正己烷进行萃取，正己烷层采用无水硫酸

钠放置过夜脱水，过滤，挥尽正己烷，得挥发油。取 0.1 mL 挥发油，用正己烷稀释定容至 1 mL，过 0.22 μm 微孔滤膜，4℃保存，备用。

提取得到的怀菊花挥发油颜色均为宝蓝色；茎的挥发油颜色为草绿色；叶的挥发油颜色为湖蓝色（图 1）。3 个部位挥发油的密度均小于水。

2.2 怀菊不同部位挥发性成分的GC-MS分析

2.2.1 GC-MS分析条件^[24]

色谱条件：色谱柱为 HP-5MS(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱；载气为高纯氮气，

流速为 1.0 mL/min；进样量为 0.6 μL，分流比为 20 : 1；进样口温度为 280℃；采用程序升温：初始温度 60℃，保持 3 min；以 5℃/min 速度升温至 120℃，保持 2 min；采用 2℃/min 速度升温至 180℃，保持 2 min；再以 8℃/min 速度升温至 240℃，保持 5 min；最后以 10℃/min 程序升温至 280℃，保持 5 min。

质谱条件：采用电子电离（EI）离子源，电子能量为 70 eV；离子源温度为 230℃；加速电压为 200 eV；设定溶剂延迟为 2.5 min，扫描质量范围为 30~445 amu。

表1 怀菊药材产地来源及部位

Table 1. Sources and parts of Huai chrysanthemum

编号	来源	部位	编号	来源	部位
A1	温县张羌镇南张羌村	花	B4	温县张羌镇南张羌村	叶
A2	武陟县西陶镇张武村	花	B5	温县赵堡镇郑老庄村	叶
A3	武陟县北郭乡东安村	花	B6	武陟县西陶镇张武村	叶
A4	温县赵堡镇郑老庄村	花	C1	武陟县北郭乡东安村	茎
A5	温县黄庄镇北镇村	花	C2	武陟县大封镇赵庄村	茎
A6	武陟县大封镇赵庄村	花	C3	温县黄庄镇北镇村	茎
B1	武陟县北郭乡东安村	叶	C4	温县张羌镇南张羌村	茎
B2	武陟县大封镇赵庄村	叶	C5	温县赵堡镇郑老庄村	茎
B3	温县黄庄镇北镇村	叶	C6	武陟县西陶镇张武村	茎

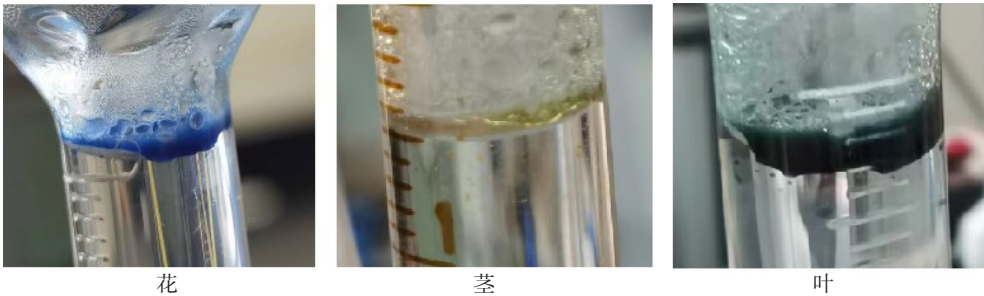


图1 怀菊不同部位挥发油的性状

Figure 1. The characteristics of volatile oils from different parts of Huai chrysanthemum

2.2.2 GC-MS分析结果

经 GC-MS 分析得到不同批次怀菊花、茎、叶挥发性成分总离子流图（图 2）。由图可以看出，花（A1~A6）、叶（B1~B6）各自的挥发油总离子流图较为相似，茎（C1~C6）的挥发油总离子流图与其他部位之间色谱峰的分布、个数及峰高具有明显差异。运用 Xcalibur 工作站的 NIST 标准质谱图库并查阅相关文献，经基峰、相对丰度等几个方面进行比较，按峰面积归一化法确定出各组分的相对含量，并计算不同批次中怀

菊不同部位的挥发性成分含量的均值（表 2）^[25]。怀菊的花、茎、叶 3 个部位共鉴定出 62 个化合物，花、茎、叶分别鉴定出 32、42 和 40 种挥发性成分。从化合物的组成可以看出，怀菊不同部位挥发性成分主要是萜类及其衍生物，以及少量脂肪族化合物。其中萜类及其衍生物共 44 种，包括单萜类 13 种、倍半萜类 31 种；脂肪族化合物共 15 种，包括烷烃 6 种、酯类 6 种、醇类 2 种、酮类 1 种；除此之外还有 2 种芳烃和 1 种硅烷类化合物。

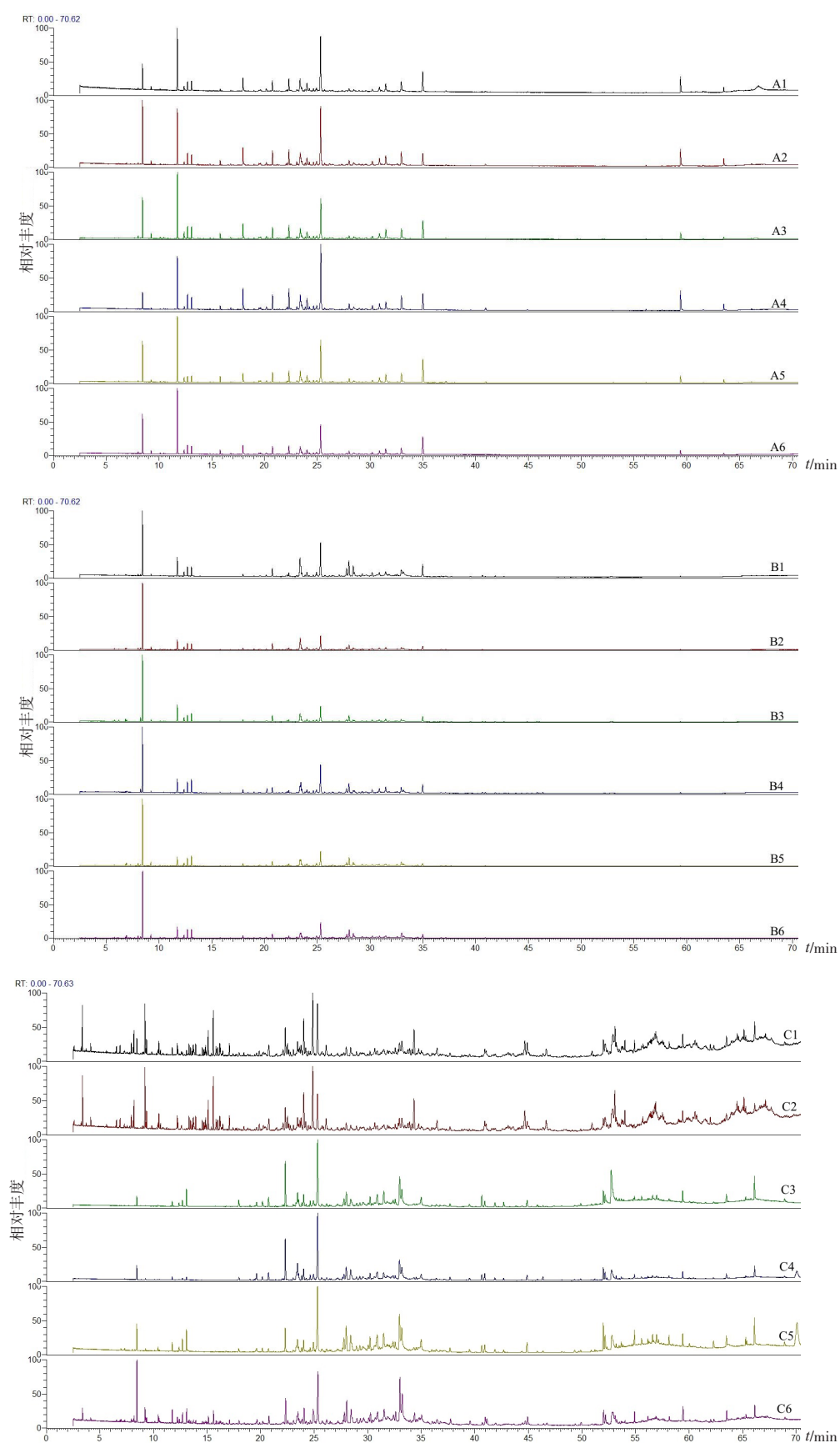


图2 不同批次怀菊不同部位挥发油的总离子流图

Figure 2. The total ion chromatogram in different batches of different parts of Huai chrysanthemum

表2 怀菊不同部位挥发油成分分析
Table 2. Analysis of volatile oil composition in different parts of Huai chrysanthemum

峰号	保留时间 (min)	化合物名称	分子式	相对分子质量	平均相对含量 (%)		
					花	叶	茎
1	5.80	α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	—	0.29 ± 0.12	—
2	6.19	樟脑萜	C ₁₀ H ₁₆	136	0.13 ± 0.05	0.18 ± 0.11	—
3	6.93	皮蝇磷	C ₁₀ H ₁₆	136	0.10 ± 0.06	0.64 ± 0.29	—
4	8.03	4-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.33 ± 0.13	0.39 ± 0.27	—
5	8.18	2, 6, 7-三甲基癸烷	C ₁₃ H ₂₈	184	—	—	0.34 ± 0.42
6	8.25	波斯菊萜	C ₁₀ H ₁₄	134	—	0.64 ± 0.29	—
7	8.44	桉树脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154	5.92 ± 2.52	19.06 ± 5.70	1.33 ± 1.18
8	9.19	十一烷	C ₁₁ H ₂₄	156	—	—	0.82 ± 0.86
9	9.25	松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.58 ± 0.26	0.79 ± 0.35	—
10	9.35	2, 4, 6-三甲基癸烷	C ₁₃ H ₂₈	184	—	—	0.82 ± 0.86
11	10.12	2-甲基-1-(2, 2, 3-三甲基环丙基)-1-丙烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.21 ± 0.07	0.24 ± 0.08	0.07 ± 0.05
12	11.73	(-)-樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	152	10.08 ± 2.98	3.72 ± 0.92	0.44 ± 0.27
13	12.21	环己基甲基二甲氧基硅烷	C ₉ H ₂₀ O ₂ Si	188	—	—	0.23 ± 0.24
14	12.38	冰片	C ₁₀ H ₁₈ O	154	—	1.30 ± 0.28	0.25 ± 0.22
15	12.71	(-)-4-萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.71 ± 0.47	2.32 ± 0.38	0.40 ± 0.33
16	13.09	松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.71 ± 0.47	2.76 ± 0.56	0.79 ± 0.66
17	14.84	1, 1, 5, 6-四甲基茛满	C ₁₃ H ₁₈	174	0.18 ± 0.03	—	—
18	15.58	2, 6, 11-三甲基十二烷	C ₁₅ H ₃₂	212	—	—	0.80 ± 0.95
19	15.80	乙酸冰片酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.88 ± 0.34	0.25 ± 0.09	—
20	17.95	乙酸松油酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	2.79 ± 1.10	1.01 ± 0.21	0.46 ± 0.28
21	18.45	香芹醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	—	0.15 ± 0.02	—
22	19.01	雪松烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.25 ± 0.03	0.35 ± 0.07	0.12 ± 0.04
23	19.55	β -葑烯茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	204	—	0.20 ± 0.07	—
24	19.62	β -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	—	—	0.54 ± 0.37
25	20.74	β -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	2.84 ± 0.45	2.69 ± 0.77	0.93 ± 0.32
26	22.05	顺式-摩勒-3,5二烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.23 ± 0.06	0.19 ± 0.05	0.26 ± 0.17
27	22.18	α -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.48 ± 0.08	0.48 ± 0.10	—
28	22.31	(E)- β -金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	204	3.22 ± 0.69	0.95 ± 0.04	3.40 ± 2.31
29	22.49	顺式-2, 4a, 5, 6, 9a-六氢-3, 5, 5, 9-四甲基苯并环庚烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.29 ± 0.08	0.15 ± 0.03	0.40 ± 0.34
30	23.04	δ -杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	204	—	0.34 ± 0.10	0.36 ± 0.05
31	23.06						

续表2

峰号	保留时间 (min)	化合物名称	分子式	相对分 子质量	平均相对含量 (%)		
					花	叶	茎
41	25.32	β-柏木萜烯	C ₁₅ H ₂₄	204	—	9.27 ± 0.83	6.60 ± 3.79
42	27.77	桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	220	—	1.84 ± 0.35	0.91 ± 0.57
43	28.01	氧化石竹烯	C ₁₅ H ₂₄ O	220	1.14 ± 0.25	4.18 ± 0.78	1.91 ± 1.05
44	28.40	4(15), 5, 10(14)-大根香叶三烯-1-醇	C ₁₅ H ₂₄ O	220	—	1.94 ± 1.01	1.63 ± 0.90
45	28.45	α-菖蒲醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.65 ± 0.12	0.68 ± 0.12	0.13 ± 0.09
46	29.25	异香橙烯环氧化物	C ₁₅ H ₂₄ O	220	—	0.13 ± 0.04	0.46 ± 0.17
47	30.21	萆澄茄油烯醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.81 ± 0.16	1.09 ± 0.23	1.01 ± 0.57
48	30.88	T-松烷醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.59 ± 0.24	1.24 ± 0.38	1.31 ± 0.75
49	32.96	7-表-顺-倍半香桉烯水合物	C ₁₅ H ₂₆ O	222	2.88 ± 0.48	2.05 ± 0.65	—
50	32.96	红没药醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	—	—	2.90 ± 1.72
51	34.99	母菊萹	C ₁₄ H ₁₆	184	5.41 ± 1.90	2.85 ± 0.91	—
52	37.19	1, 4-二甲基-7-乙烷基萹	C ₁₄ H ₁₄	182	0.31 ± 0.14	—	—
53	39.50	异水菖蒲酮	C ₁₅ H ₂₄ O	220	—	0.17 ± 0.05	—
54	40.66	(2E,13Z)-2, 13-十八烷二烯-1-醇	C ₁₈ H ₃₄ O	266	—	—	0.73 ± 0.72
55	40.92	植物酮	C ₁₈ H ₃₆ O	268	—	—	0.84 ± 0.29
56	44.68	正二十烷	C ₂₀ H ₄₂	282	—	—	0.53 ± 0.65
57	44.88	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	—	—	0.99 ± 0.29
58	46.36	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	—	—	0.34 ± 0.24
59	52.00	(9Z, 11E)-十八碳二烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	—	0.06 ± 0.02	1.43 ± 0.74
60	52.16	亚麻酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	—	—	1.11 ± 0.25
61	52.78	叶绿醇	C ₂₀ H ₄₀ O	296	—	—	2.95 ± 1.88
62	59.42	二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	352	2.20 ± 1.05	—	1.07 ± 0.27

注：—表示未检出。

将怀菊不同部位的挥发油成分按类别计算其平均相对含量(图3),由图可见,怀菊花、叶、茎中分别鉴定出单萜类成分9、13和6个,相对含量分别占其总挥发油的20.67%,33.34%和3.28%;分别鉴定出倍半萜类成分19、24和20个,相对含量分别占各部位的40.29%,28.32%和27.7%。花中β-紫穗槐烯(12.89%)、左旋樟脑(10.08%)、桉树脑(5.92%)、母菊萹(5.41%)、β-古巴烯(3.39%)、(E)-β-金合欢烯(3.22%)、2-甲基-5-(6-甲基庚-5-烯-2-基)双环[3.1.0]己烷-2-醇(2.88%)、β-石竹烯(2.84%)、乙酸松油酯(2.79%)等为主要成分;叶中桉树脑(19.06%)、β-柏木萜烯(9.27%)、氧化石竹烯(4.18%)、β-古巴烯(4.11%)、左旋樟脑(3.72%)、母菊萹(2.85%)、松油醇(2.76%)、乙酸冰片酯(2.76%)、β-石竹烯(2.69%)等为主要成分;茎中β-柏木萜烯(6.6%)、(E)-β-金合欢烯(3.4%)、叶绿醇(2.95%)、红没药醇(2.9%)、

2,4-二叔丁基苯酚(2.13%)等为主要成分。结果表明,怀菊不同部位挥发性成分种类和含量差异较大。

2.3 怀菊不同部位共有成分和特有成分分析

利用联川生物云平台(<https://www.omicstudio.cn>)绘制怀菊不同部位挥发油成分的韦恩图(图4)^[25]。怀菊花特有成分5个,占挥发性成分总含量的

2,4- 二叔丁基苯酚 (2.13%)、 α - 姜黄烯 (1.91%)、亚麻酸甲酯 (1.11%) 等,以脂肪族类化合物为主。怀菊花和叶共有成分 26 个,叶和茎共有成分 25 个,花和茎共有成分 18 个。韦恩图显示了怀菊不同部位挥发性成分种类所具有的异同点。

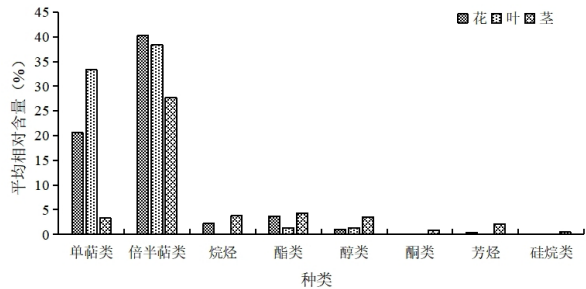


图3 怀菊不同部位挥发性成分类别及含量
Figure 3. Types and contents of volatile components in different parts of Huai chrysanthemum

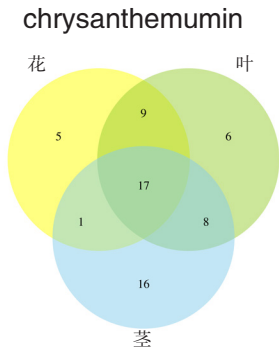


图4 怀菊不同部位挥发油成分韦恩图
Figure 4. The Venn diagram of volatile components in different parts of Huai chrysanthemum

怀菊花、茎、叶中所含共有成分 17 个,包括桉树脑、左旋樟脑、(-)-4- 萜品醇、松油醇、 β - 古巴烯、 α - 香柠檬烯、氧化石竹烯、母菊萹等,其共有成分相对百分含量见图 5。结果表明,怀菊不同部位共同成分的相对含量存在较大差异。

2.4 怀菊不同部位挥发性成分主成分分析

为了直观判断怀菊不同部位之间挥发油成分是否存在差异,对不同批次怀菊花、茎、叶挥发油成分的相对含量的原始数据进行主成分分析 (principal component analysis, PCA), 并利用 SIMCA 14.1 软件绘制 PCA 图 (图 6)^[25]。PCA 得分图是通过分析不同样品之间的距离判断各样品挥发性成分的差异程度,载荷图根据不同化合物与原点之间的距离和方向确定各种挥发油成分与各个主成分之间的相关性^[26]。由图可知,

第一主成分贡献率为 40%, 第二主成分贡献率为 30.1%, 累计贡献率为 70.1%, 说明这两部分能反应绝大部分样品信息。在 PCA 得分图中显示, 怀菊不同部位处于相对独立的空间, 表明怀菊不同部位挥发性成分有显著差别, 同时说明主成分分析能够对怀菊不同部位进行有效地区分。

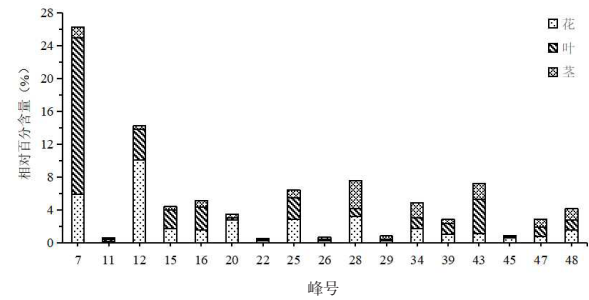


图5 怀菊不同部位共有成分堆积图
Figure 5. The stacked plot of the common components in different parts of Huai chrysanthemum

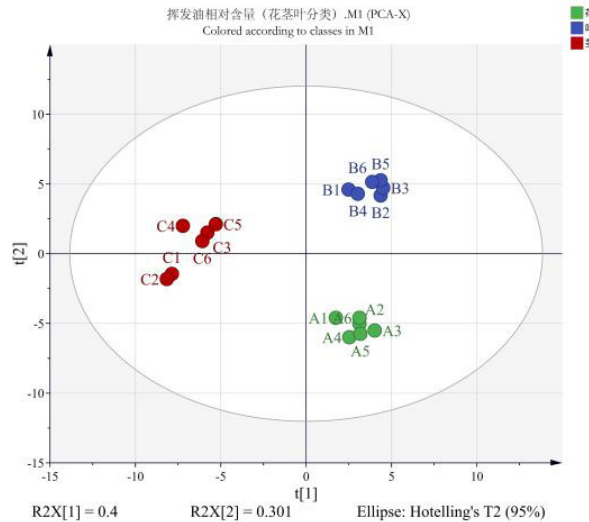


图6 怀菊不同部位挥发性成分分析得分图
Figure 6. The score scatter plot of volatile components analysis in parts of Huai chrysanthemum

载荷图中各个挥发性成分与原点的距离越远, 该成分对应主成分的相关性越高, 说明这些化合物可能就是区分不同部位的关键化合物^[27]。由图 7 可知, 各个挥发油成分在载荷图中各象限的分布较为分散。 β - 榄香烯、 α - 姜黄烯、红没药醇、(2E,13Z)-2,13- 十八烷二烯-1- 醇、(9Z,11E)- 十八碳二烯酸甲酯、叶绿醇分布在第一象限内,

17 种, 且相对含量存在较大差异。通过韦恩图、PCA 及聚类热图分析, 发现怀菊不同部位挥发性成分及相对含量存在一定差异。花和叶的成分及相对含量更为相似, 聚为一类, 其次与茎聚为一类。从类别角度看, 怀菊不同部位挥发性成分主要是萜类及其衍生物, 以及少量脂肪族化合物, 花中 β -紫穗槐烯含量最高, 叶中桉树脑含量最高, 茎中 β -柏木萜烯含量最高。

怀菊不同批次、不同部位挥发油的提取率及成分的含量存在波动性, 本研究挥发油的制备是在同一条件下进行, 这种情况可能是受样品采集时间、干燥时间、储存条件等因素的影响^[28]。刘晓薇等^[24]采用 GC-MS 技术对 4 个商品规格怀菊花(大怀菊、小怀菊、小黄菊、珍珠菊)的挥发油成分进行比对分析, 本研究所用样品为小怀菊(黄色), (-)-樟脑、桉树脑、(E)- β -金合欢烯、 β -石竹烯等主要成分含量与该文献中基本一致。吴仁海等^[29]采用 GC-MS 对怀菊、杭菊、野菊的茎叶挥发油成分进行分析, 其中怀菊茎叶含最高的是桉树脑, 与本研究一致。桉树脑与樟脑的气味相似, 具有抗炎和镇痛作用^[30]。怀菊花与茎、叶气味不同, 推测可能是与所含成分组成和含量的差异有关。

化学计量学将多变量方法引入到化学研究中, 计算出研究对象的信息, 以及在对大量样本进行处理时可快速、全面地鉴别归类^[31]。化学计量学依赖于各种数理统计方法, 可以在海量数据中充分提取出可用的化学信息加以分析提炼, 而且还可对中药成分进行定性与定量研究。化学计量学的方法既能提高图谱辨识度, 又能快速准确鉴别药材, 主要包括 PCA、聚类分析、判别分析和人工神经网络等^[32]。本研究引入化学计量学的方法对怀菊不同部位挥发性成分进行差异分析, 找出怀菊挥发油中对质量控制具有显著贡献的主要因子成分, 以期对怀菊不同部位进一步药用或工业开发提供科学依据。

参考文献

- 1 中国药典 2020 年版. 一部 [S]. 2020: 233.
- 2 杨建宇, 刘冠军, 刘白云, 等. 中华中医药道地药材系列汇讲 (13): 道地药材怀菊花的研究近况 [J]. 现代医学与健康研究, 2020, 4(13): 98-101. [Yang JY, Liu GJ, Liu BY, et al. A series of lectures on traditional Chinese medicine of China genuine medicinal materials (13): the recent research status of genuine medicinal materials *Huai chrysanthemum* [J]. Modern Medicine and Health Research, 2020, 4(13): 98-101.] <https://d.wanfangdata.com.cn/periodical/xdxyjkyj202013046>.
- 3 高素霞, 刘国彬, 王飞, 等. 药用菊花不同品种抗蚜性评价 [J]. 中国植保导刊, 2023, 43(9): 60-64. [Gao SX, Liu GB, Wang F, et al. Evaluation of aphid resistance of different medicinal *chrysanthemums* varieties [J]. China Plant Protection, 2023, 43(9): 60-64.] DOI: 10.3969/j.issn.1672-6820.2023.09.010.
- 4 代震, 利顺欣, 陈随清, 等. 怀菊花种质资源品质评价 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(6): 48-54. [Dai Z, Li SX, Chen SQ, et al. Quality evaluation on germplasm resources of *Huai chrysanthemi* Flos [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2017, 23(6): 48-54.] DOI: 10.13422/j.cnki.syfjx.2017060048.
- 5 袁一平, 孔李婷, 郭兆娟, 等. 怀菊花的历史源流分析及其现代技术标准体系初步设计 [J]. 中国现代中药, 2018, 20(1): 117-121. [Yuan YP, Kong LT, Guo ZJ, et al. Analysis on the historical origin of *Huai chrysanthemum* and preliminary design of modern technical standard system [J]. Modern Chinese Medicine, 2018, 20(1): 117-121.] DOI: 10.13313/j.issn.1673-4890.20170607002.
- 6 余永亮, 许兰杰, 杨红旗, 等. 河南花类道地药材资源的区域分布及其产业现状分析研究 [J]. 中国中药杂志, 2019, 44(5): 899-904. [Yu YL, Xu LJ, Yang HQ, et al. Research on regional distribution and industrial status analysis of genuine medicinal resources of flowers in Henan province [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2019, 44(5): 899-904.] DOI: 10.19540/j.cnki.cjmm.20181226.002.
- 7 周衡朴, 任敏霞, 管家齐, 等. 菊花化学成分、药理作用的研究进展及质量标志物预测分析 [J]. 中草药, 2019, 50(19): 4785-4795. [Zhou HP, Ren MX, Guan JQ, et al. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of *Chrysanthemum morifolium* and predictive analysis on quality markers [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2019, 50(19): 4785-4795.] DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.19.030.
- 8 刘夏进, 李懿, 宿树兰, 等. 药用菊非药用部位的资源化利用现状与展望 [J]. 中草药, 2020, 51(15): 4075-4081. [Liu XJ, Li Y, Su SL, et al. Status and prospects of resource utilization of non-medicinal parts of medicinal

- Chrysanthemum morifolium*[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2020, 51(15): 4075–4081.] DOI: [10.7501/j.issn.0253-2670.2020.15.028](https://doi.org/10.7501/j.issn.0253-2670.2020.15.028).
- 9 张月荣, 刘晓丽, 詹海杰, 等. 中药非药用部位在动物生产中的应用[J]. 饲料研究, 2023, 46(3): 148–153. [Zhang YR, Liu XL, Zhan HJ, et al. Application of non-medicinal parts of traditional Chinese medicine in animal production[J]. Feed Research, 2023, 46(3): 148–153.] DOI: [10.13557/j.cnki.issn1002-2813.2023.03.030](https://doi.org/10.13557/j.cnki.issn1002-2813.2023.03.030).
- 10 张微, 李吉平, 刘洋, 等. 道地药材发展现状及创新驱动机制研究[J]. 齐齐哈尔医学院学报, 2023, 44(5): 479–482. [Zhang W, Li JP, Liu Y, et al. Research on development status and innovation driving mechanism of authentic medicinal materials[J]. Journal of Qiqihar Medical University, 2023, 44(5): 479–482.] DOI: [10.3969/j.issn.1002-1256.2023.05.019](https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-1256.2023.05.019).
- 11 海城英, 白秀云, 陈亨业, 等. 气质联用结合化学计量学对中国白菊特征挥发性成分的研究[J]. 化学试剂, 2021, 43(5): 584–589. [Hai CY, Bai XY, Chen HY, et al. Study on characteristic volatile components of Chinese White Chrysanthemum by GC–MS combined with chemometrics[J]. Chemical Reagent, 2021, 43(5): 584–589.] DOI: [10.13822/j.cnki.hxsj.2021008155](https://doi.org/10.13822/j.cnki.hxsj.2021008155).
- 12 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. [Ding YL, Wang HD, Tang GW, et al. HS–GC–IMS analysis and fingerprint study of volatile organic compounds in five species medicinal and edible *Chrysanthemum morifolium* Ramat [J]. Food & Machinery, 2022, 38(9): 52–58.] DOI: [10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.90145](https://doi.org/10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.90145).
- 13 宋佳慧, 夏熠珣, 沈慧娟, 等. 8种饮用菊茶汤的感官风味与活性成分比较[J]. 食品工业科技, 2021, 42(12): 24–31. [Song JH, Xia YX, Shen HJ, et al. Comparison of the sensory quality and active ingredients of 8 kinds of *Chrysanthemum* tea infusion[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(12): 24–31.] DOI: [10.13386/j.issn1002-0306.2020090088](https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020090088).
- 14 Kuang CL, Luy D, Shen GH, et al. Chemical composition and antimicrobial activities of volatile oil extracted from *Chrysanthemum morifolium* Ramat[J]. J Food Sci Technol, 2018, 55(7): 2786–2794. DOI: [10.1007/s13197-018-3203-1](https://doi.org/10.1007/s13197-018-3203-1).
- 15 Sun QL, Hua S, Ye JH, et al. Flavonoids and volatiles in *Chrysanthemum morifolium* Ramat flower from Tongxiang County in China[J]. Afr J Biotechnol, 2010, 9 (25): 3817–3821. DOI: [10.5897/AJB2010.000-3252](https://doi.org/10.5897/AJB2010.000-3252).
- 16 Wu YB, Yan ZM, Zhao JJ, et al. Headspace solid–phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry of volatile components of *Chrysanthemum morifolium* Ramat[J]. Trop J Pharm Res, 2016, 15(10): 2241–2244. DOI: [10.4314/tjpr.v15i10.24](https://doi.org/10.4314/tjpr.v15i10.24).
- 17 Yang M, Tian X, Zhang M, et al. A holistic comparison of flavor signature and chemical profile in different harvesting periods of *Chrysanthemum morifolium* Ramat. based on metabolomics combined with bioinformatics and molecular docking strategy[J]. RSC Adv, 2022, 12(54): 34971–34989. DOI: [10.1039/d2ra05698d](https://doi.org/10.1039/d2ra05698d).
- 18 杨丹. 传统药用菊花品种差异比较及质量标准研究[D]. 北京: 中国中医科学院, 2022.
- 19 Zeng M, Li M, Chen Y, et al. A new bisepoxyignan dendranlignan A isolated from *Chrysanthemum* flower inhibits the production of inflammatory mediators via the TLR4 pathway in LPS–induced H9c2 cardiomyocytes[J]. Arch Biochem Biophys, 2020, 690: 108506. DOI: [10.1016/j.jabb.2020.108506](https://doi.org/10.1016/j.jabb.2020.108506).
- 20 Li Meng, Zeng Mengnan, Zhang Jingke, et al. Anti-inflammatory Dendranacetylene A, a new polyacetylene glucoside from the flower of *Chrysanthemum morifolium* Ramat[J]. Nat Prod Res, 2021, 35(24): 5692–5698. DOI: [10.1080/14786419.2020.1825425](https://doi.org/10.1080/14786419.2020.1825425).
- 21 Zhang B, Li M, Shi J, et al. Six sesquiterpenoids from the stems and leaves of *Chrysanthemum morifolium* Ramat and their anti-asthma activities[J]. Fitoterapia, 2023, 171: 105633, DOI: [10.1016/j.fitote.2023.105633](https://doi.org/10.1016/j.fitote.2023.105633).
- 22 Chen WJ, Zeng, MN, Li, M, et al. Four new sesquiterpenoids from *Dendranthema morifolium* (Ramat.) kitam flowers[J]. Phytochem Lett, 2018, 23, 52–56. DOI: [10.1016/j.phytol.2017.11.009](https://doi.org/10.1016/j.phytol.2017.11.009).
- 23 中国药典 2020 年版. 四部[S]. 2020: 233.
- 24 刘晓薇, 张飞, 陈随清, 等. 不同商品规格怀菊花的质量特征分析[J]. 中华中医药杂志, 2018, 33(6): 2650–2655. [Liu XW, Zhang F, Chen SQ, et al. Analysis on quality characteristics in different commercial grades of *Huai chrysanthemi* Flos[J]. Chinese Journal of Traditional Chinese Medicine, 2018, 33(6): 2650–2655.] DOI: [10.1016/j.phytol.2017.11.009](https://doi.org/10.1016/j.phytol.2017.11.009).

- CNKI:SUN:BXYY.0.2018-06-118.
- 25 魏婧,唐丽杰,娄晓月,等.荆条不同部位挥发油成分的 GC-MS 分析[J].食品工业科技,2022,43(12): 310-316. [Wei J, Tang LJ, Lou XY, et al. GC-MS analysis of constituents of volatile oil in different parts of *Vitex negundo* var. *Heterophylla*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(12): 310-316.] DOI: [10.13386/j.issn1002-0306.2021100145](https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021100145).
- 26 田震,徐亚元,李大婧,等.基于 SPME-GC-MS 分析不同干燥方式对香葱挥发油成分的影响[J].食品工业科技,2021,42(4): 232-244. [Tian Z, Xu YY, Li DJ, et al. Analysis of volatile components in dried chives by SPME-GC-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(4): 232-244.] DOI: [10.13386/j.issn1002-0306.2020040349](https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020040349).
- 27 郑文迪,关倩倩,刘长根,等.基于 GC-MS 法对比广西地区酸菜和酸笋风味的差异[J].食品与发酵工业,2020,46(4): 253-257. [Zheng WD, Guan QQ, Liu CG, et al. Comparison of flavors of Suancai and Suansun in Guangxi based on GC-MS [J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(4): 253-257.] DOI: [10.13995/j.cnki.11-1802/ts.022474](https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.022474).
- 28 谢占芳.八种菊花挥发性成分及其抑菌活性研究[D].河南开封:河南大学,2016.
- 29 吴仁海,刘红彦,尹新明,等.菊花茎叶挥发油的 GC-MS 分析[J].河南中医学院学报,2008,23(5): 26-27. [Wu RH, Liu HY, Yin XM, et al. Study on essential oil of Chrysanthemum's tender stems and leaves by GC-MS[J]. Journal of Henan University of Chinese Medicine, 2008, 23(5): 26-27.] DOI: [10.16368/j.issn.1674-8999.2008.05.043](https://doi.org/10.16368/j.issn.1674-8999.2008.05.043).
- 30 陈筱溪.芳香型菊花新品种选育及精油挥发性成分分析[D].成都:四川农业大学,2021.
- 31 田红女,张晓冬,王海燕.HPLC 多组分定量结合化学计量学及灰色关联度的葆宫止血颗粒质量评价[J].中国现代中药,2024-01-09. [Tian HN, Zhang XD, Wang HY. Quality evaluation of Baogong Zhixue granule by HPLC multi-component quantitative combined with chemometrics and grey relational analysis[J]. Modern Chinese Medicine, 2024-01-09.] DOI: [org/10.13313/j.issn.1673-4890.20230614001](https://doi.org/10.13313/j.issn.1673-4890.20230614001).
- 32 于洋,李军,李宝国.化学计量学在中药质量控制研究中的应用[J].中成药,2018,40(5): 1139-1142. [Yu Y, Li J, Li BG. Application of chemometrics in the study of Chinese medicine quality control[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2018, 40(5): 1139-1142.] DOI: [10.3969/j.issn.1001-1528.2018.05.028](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1528.2018.05.028).

收稿日期: 2024 年 01 月 10 日 修回日期: 2024 年 01 月 28 日
本文编辑: 钟巧妮 李 阳