

基于气相色谱-离子迁移谱和化学计量学分析不同颜色怀菊花挥发性成分差异

冯志毅^{1,3}, 直姝彤¹, 张春亚¹, 彭小珂¹, 申曜菲¹, 雷敬卫^{1,3*}, 杨春静^{2,3}

1. 河南中医药大学, 河南 郑州 450046

2. 河南省中医药大学第三附属医院, 河南 郑州 450046

3. 河南省中药质量控制与评价工程技术研究中心, 河南 郑州 450046

摘要: 目的 探究不同颜色怀菊花 *Chrysanthemum morifolium* 挥发性成分差异, 为菊综合资源开发提供理论依据。方法 采用气相色谱-离子迁移谱 (gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS) 对黄、白、紫 3 种颜色怀菊花的挥发性成分进行检测, 结合气相色谱保留指数数据库 (NIST 2020 版) 和 IMS 迁移时间数据库进行鉴定, 运用 VOCal 04.07 数据处理软件, 生成特征谱图以分析差异性成分, 对 GC-IMS 检出的挥发性成分峰体积进行主成分分析 (principal component analysis, PCA) 与正交偏最小二乘判别分析 (orthogonal projections to latent structures discriminant analysis, OPLS-DA), 并以变量投影重要性 (variable importance in projection, VIP) 值 > 1 筛选不同颜色怀菊花的差异标志物。结果 GC-IMS 共检测出 95 个信号峰, 鉴定出 59 种化合物, 包括酮类、萜烯类、醇类、酯类、有机酸类、醛类、杂环化合物、内酯类 8 类化合物。特征图谱显示, 3 种怀菊花样品挥发性成分种类较为一致, 差异主要体现在相对含量上, 黄菊样品中 19 种挥发性成分相对含量明显高于白菊及紫菊; 白菊样品中 12 种挥发性成分相对含量明显高于黄菊和紫菊; 紫菊样品中 14 种挥发性成分相对含量明显高于白菊和黄菊。PCA 及 OPLS-DA 模型能准确地将 3 种颜色的怀菊花分辨开。以 VIP 值 > 1 筛选出 25 种差异标志物。结论 3 种颜色怀菊花挥发性成分具有差异性, 可为不同颜色怀菊花物质基础研究提供数据支持, 为怀菊花综合资源开发提供理论依据, 筛选出的特征挥发性化合物也可开展三者药理药效对比研究提供一定的参考。

关键词: 菊; 怀菊花; 离子迁移谱; 不同颜色; 挥发性有机物; 化学计量学分析; 紫菊

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2025)22-8092-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.22.004

Differences in volatile components among *Chrysanthemum morifolium* with different colors based on gas chromatography-ion mobility spectrometry and chemometric analysis

FENG Zhiyi^{1, 3}, ZHI Shutong¹, ZHANG Chunya¹, PENG Xiaoke¹, SHEN Yaofei¹, LEI Jingwei^{1, 3}, YANG Chunjing^{2, 3}

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

2. The Third Affiliated Hospital of Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

3. Henan Engineering Research Center for Quality Control and Evaluation of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

Abstract: Objective To explore the differences in volatile components among Huai chrysanthemums (*Chrysanthemum morifolium*) of different colors, and to provide a theoretical basis for the comprehensive resource development of Huai chrysanthemums. **Methods** Gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) was used to detect volatile components in the three types of Huai chrysanthemums. Identification was performed by combining the gas chromatography retention index database (NIST 2020 version) with the IMS migration time database. The VOCal 04.07 data processing software was employed to generate characteristic spectrograms for analyzing differential components. Principal component analysis (PCA) and orthogonal projections to latent structures

收稿日期: 2025-09-12

基金项目: 河南省科技攻关项目 (242102310552)

作者简介: 冯志毅, 男, 博士, 副教授, 研究方向为中药性效物质基础研究。E-mail: fengzy8@163.com

*通信作者: 雷敬卫, 男, 博士, 教授, 研究方向为中药分析与质量评价。E-mail: 925390812@qq.com

discriminant analysis (OPLS-DA) were conducted on the peak volumes of volatile components detected by GC-IMS. Marker compounds distinguishing the differently colored Huai chrysanthemums were screened using variable importance in projection (VIP) values > 1. **Results** A total of 95 signal peaks were detected by GC-IMS, with 59 compounds identified, including ketones, terpenes, alcohols, esters, organic acids, aldehydes, heterocyclic compounds, and lactones. Characteristic spectrograms showed that the types of volatile components in the three Huai chrysanthemum samples were relatively consistent, and the differences were mainly reflected in relative contents. The yellow Huai chrysanthemum showed significantly higher levels of 19 volatile components compared to the white and purple varieties. The white Huai chrysanthemum had significantly higher contents of 12 volatile components than the yellow and purple varieties. The purple Huai chrysanthemum exhibited significantly higher levels of 14 volatile components compared to the white and yellow varieties. Both PCA and OPLS-DA models could accurately distinguish the three color variants of Huai chrysanthemum. A total of 25 differential markers were screened with VIP > 1. **Conclusion** There are differences in the volatile components among the three colors of Huai chrysanthemums. The data of this study can provide data support for the research on the material basis of Huai chrysanthemums of different colors and a theoretical basis for the comprehensive resource development of Huai chrysanthemum. The screened characteristic volatile compounds can also provide a reference for the comparative study of their pharmacology and efficacy. **Key words:** *Chrysanthemum morifolium* Ramat.; Huai chrysanthemum; gas chromatography-ion mobility spectrometry; different colors; volatile organic compounds; chemometric analysis; purple Huai chrysanthemum

菊花为菊科植物菊 *Chrysanthemum morifolium* Ramat. 的干燥头状花序, 具有散风清热、平肝明目、清热解毒的功效, 常用于治疗风热感冒、头痛眩晕、目赤肿痛、眼目昏花、疮痍肿毒^[1]。现代药理研究表明, 菊花具有抗炎^[2-3]、抗氧化^[4-5]、抗菌抗病毒^[6]、抗动脉粥样硬化及心血管药理作用^[7], 怀菊花为四大怀药之一, 外观性状多有记载, 多为黄白色, 少带有浅红色或棕红色的花, 花心细小、浅棕色, 质松而柔软^[8]。目前紫色怀菊花亦有栽培, 怀紫菊 1 号于 2020 年成功通过河南省中药材品种鉴定专业委员会鉴定, 是目前四大怀药主产区规模化种植的唯一紫色菊花栽培品种^[9]。不同颜色菊花的药效有所差异, 当代中药著作《中药临床手册》提出: “白菊花味甘, 清热力稍弱, 长于平肝明目; 黄菊花味苦, 泄热力较强, 常用于疏散风热。”^[10]紫菊花瓣中含有丰富天然色素花青素苷, 具有抗氧化、抗肿瘤、延缓或防止视网膜锥变性和抗心血管疾病的发生等多种保健功能^[11]。菊花中所含的化学成分是其发挥药效的物质基础, 菊花化学成分多样, 主要包括黄酮类、萜类及有机酸类等^[12-13], 其中黄酮类和有机酸类成分不仅与菊花的药理作用密切相关, 还影响其颜色、营养价值和抗氧化能力^[14-15]。目前, 对于菊花药材的化学成分分析研究多集中在不同品种^[16]、不同来源^[17]、不同商品规格^[18]和不同采收加工方法^[19]上, 而对紫色菊花化学成分研究较少, 对不同颜色菊花挥发性化学成分的整体分析和显著差异性化学成分研究也较少。从药用菊花产业的角度看, 药用菊花新品种选育应更加重视市场需求

和栽培需求, 大花径、药效成分含量高、兼具观赏性等性状应成为药用菊花品种选育的目标^[20], 探究不同颜色怀菊花的挥发性成分差异, 可以为菊花的新品种选育提供一定的依据。

气相色谱-离子迁移谱 (gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS) 是一种可快速分离挥发性气体并灵敏检测挥发性有机成分的新兴技术, 具有操作简单、适用范围广泛、测试成本低、敏度高、精准度高、痕量识别气体等优势^[21]。该技术通过生成基于挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 特征轮廓的三维可视化图谱, 结合化学计量学分析能够快速有效区分不同类别的样品^[22]。现已广泛应用于中药检测方面, 包括产地鉴别、真伪鉴别、品种鉴别、评估不同炮制技术对中药的影响、评估中药的采收与存储期等, 为中药的规范化提供了一定参考依据^[23]。本研究以不同颜色怀菊花为主要研究对象, 采用 GC-IMS 技术检测挥发性成分, 并结合化学计量学对其种类和相对含量进行分析, 从化学成分角度探究不同颜色怀菊花挥发性物质差异, 为不同颜色怀菊花开发利用提供理论依据。

1 材料

1.1 仪器与试剂

Flavour Spec[®]气相离子迁移 (德国 GAS 公司); CTC-PAL3 静态顶空自动进样装置 (瑞士 CTC Analytics AG 公司); MXT-5 毛细管色谱柱 (15 m×0.53 mm, 1.0 μm, 美国 Restek 公司)。

1.2 药材

3 种菊花的编号及产地见表 1, 经河南中医药

表 1 3 种菊花样品信息

Table 1 Information of three *Chrysanthemum morifolium* samples

编号	种类	产地
YGH1	怀黄菊	武陟县北樊村
YGH2	怀黄菊	武陟县北樊村
YGH3	怀黄菊	武陟县北樊村
YGB1	怀白菊	武陟县小南张村
YGB2	怀白菊	武陟县小南张村
YGB3	怀白菊	武陟县小南张村
YGZ1	怀紫菊	武陟县三阳村
YGZ2	怀紫菊	武陟县三阳村
YGZ3	怀紫菊	武陟县三阳村

大学药学院陈随清教授鉴定均为菊科植物菊 *C. morifolium* Ramat. 的干燥头状花序。

2 方法

2.1 样品处理方法

3 种菊花阴干净制后打粉，过一号筛，准确称取 0.5 g 待测样品置于 20 mL 顶空瓶中，在 80 °C 条件下恒温孵育 15 min 后进行进样分析，每种菊花各测定 3 个批次。

2.2 检测条件

2.2.1 顶空进样条件 孵化温度 80 °C；孵化时间 15 min；进样体积 200 μ L；孵化转速 100 r/min；进样针温度 110 °C；孵化时间 15 min；不分流进样。

2.2.2 GC 条件 色谱柱温度设置为 60 °C；采用高纯度氮气（纯度 $\geq$ 99.999%）作为载气；采用程序升压模式：初始体积流量 2.0 mL/min 维持 2 min，随后在 8 min 内线性增加至 10.0 mL/min，再于 10 min 内线性升至 100.0 mL/min，最后保持 20 min 结束分析，色谱运行时间为 40 min；进样口温度控制在 80 °C。

2.2.3 IMS 条件 采用氙源（ ^3H ）作为电离源；迁移管长度为 53 mm；电场强度设置为 500 V/cm；迁移管温度为 45 °C；漂移气：高纯氮气（纯度 $\geq$ 99.999 %），体积流量 150.0 mL/min；正离子模式。

2.3 数据处理

基于目标化合物的保留时间及迁移时间数据，结合 VOCal 分析软件中集成的气相色谱保留指数数据库（NIST 2020 版）和 IMS 数据库，对目标化合物进行定性分析。运用 VOCal 04.07 数据处理软件中的 Reporter 和 Gallery Plot 功能模块，分别生成挥发性成分的三维谱图、二维谱图、差异谱图以及特征谱图，这些可视化结果用于不同颜色怀菊花样

品间挥发性有机化合物的比较分析。

3 结果与分析

3.1 不同颜色怀菊花 GC-IMS 谱图对比分析

GC-IMS 的三维谱图见图 1，其中 X 轴表示迁移时间， Y 轴代表保留时间， Z 轴对应信号峰强度。图谱能够清晰呈现不同样品间挥发性有机物的分布差异。为便于观察，图 2 为该三维谱图的俯视图。整个图背景为蓝色，横坐标 1.0 处红色竖线为经过归一化处理反应离子峰（reagent ion peak, RIP）。RIP 峰两侧的每个点代表 1 种挥发性有机物。颜色代表物质的峰强度，从蓝色到红色，颜色越深表示峰强度越大。为进一步直观对比不同颜色怀菊花挥发性成分的差异，选取怀黄菊样品的谱图作为参比，其他样品的谱图扣减参比，得到不同样品的差异对比图，见图 3。如果目标样品和参比中的挥发性有机物含量一样，则扣减后的背景为白色，红色代表该物质的浓度在目标样品中高于参比，蓝色代表该物质的浓度在目标样品中低于参比。

3.2 不同颜色怀菊花挥发性成分的定性分析

采用软件内置的 NIST 和 IMS 数据库分别对不同颜色怀菊花的挥发性成分进行定性分析，共检出 95 个信号峰，并从中鉴定出 59 种挥发性化合物，其中 32 种化合物有单体和二聚体 2 种信号峰。鉴定出的挥发性化合物包括酮类、萜烯类、醇类、酯类、酸类、醛类、杂环化合物、内酯类 8 类。见表 2，表中名称列数字代表未鉴定出化合物。

3.3 不同颜色怀菊花的挥发性成分特征图谱整体对比分析

为更清晰地展现不同颜色怀菊花挥发性成分的差异特征，本研究采用 LAV 软件的 Gallery Plot 模块对 3 种颜色怀菊花药材进行特征图谱分析，结果见图 4。图谱中每一行表示单个样品中检测到的所有信号峰，每一列代表同一挥发性成分在不同样品中的信号峰。通过该图谱可直观地获取各样品完整的挥发性成分信息，并有效对比样品间挥发性成分的差异。通过对不同颜色怀菊花挥发性成分进行对比分析，可观察出不同颜色怀菊花的部分挥发性有机物的峰响应值（相对含量）存在明显差异，相对含量的高低可由斑点的暖度判别，深蓝色<天蓝色<黄色<橙色<红色，由图 4 可以非常直观看出几组样本间挥发性组分差异。由图可见，黄色框中，每一列中代表怀黄菊挥发性成分的 3 个斑点大多数暖于其余 2 种菊花，绿色框中代表怀白菊挥发性成

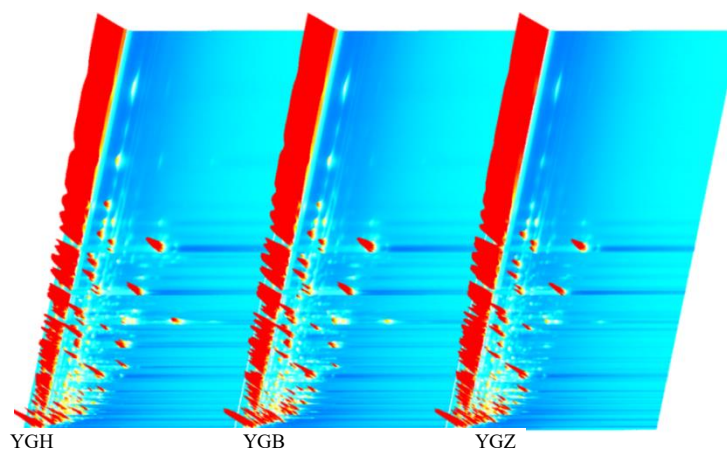


图 1 样本中挥发性成分 GC-IMS 三维谱图

Fig. 1 GC-IMS 3D spectrogram of volatile components in samples

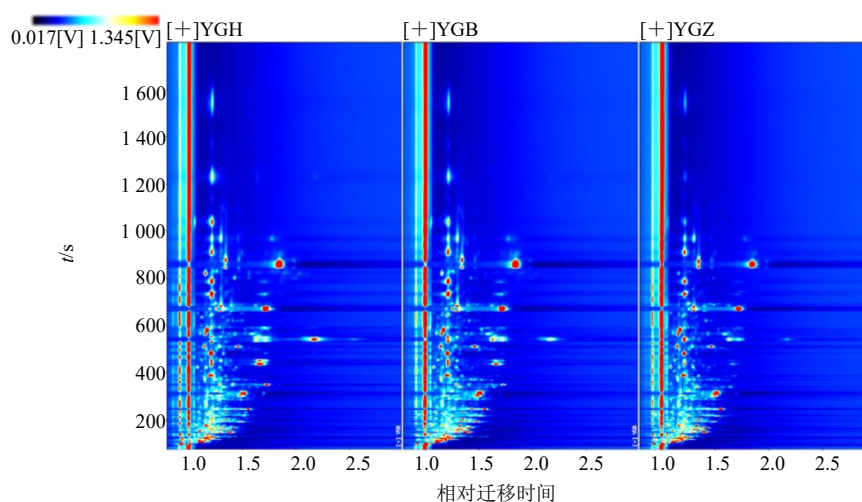


图 2 样本中挥发性成分 GC-IMS 二维谱图

Fig. 2 GC-IMS 2D spectrogram of volatile components in samples

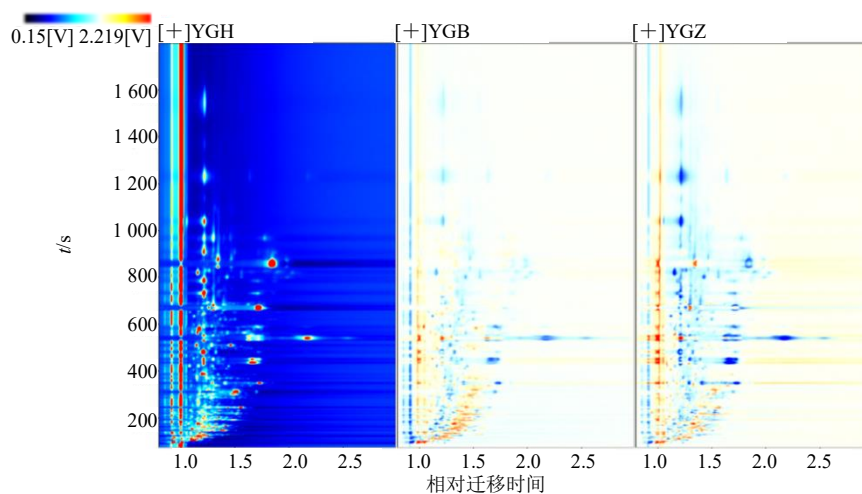


图 3 样本中挥发性成分 GC-IMS 差异谱图

Fig. 3 GC-IMS differential spectrogram of volatile components in samples

表 2 气相离子迁移谱图定性结果

Table 2 Qualitative results of GC-IMS

编号	中文名称	CAS 号	分子式	相对分子质量	保留指数	t/s	相对迁移时间
1	异薄荷酮-M	C491076	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 129.8	860.213	1.349 48
2	异薄荷酮-D	C491076	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 129.0	858.223	1.842 29
3	(+)- α -松油醇-M	C98555	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 172.6	968.645	1.304 93
4	(+)- α -松油醇-D	C98555	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 172.6	968.645	1.783 82
5	(R/S)-芳樟醇-M	C78706	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 097.4	786.202	1.216 26
6	(R/S)-芳樟醇-D	C78706	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 096.7	784.647	1.712 87
7	苯甲醛-M	C100527	C ₇ H ₆ O	106.1	962.6	511.398	1.148 90
8	苯甲醛-D	C100527	C ₇ H ₆ O	106.1	962.9	512.268	1.469 20
9	2,2-二甲基-3-亚甲基双环[2,2,1]庚烷-M	C79925	C ₁₀ H ₁₆	136.2	949.3	482.329	1.208 53
10	2,2-二甲基-3-亚甲基双环[2,2,1]庚烷-D	C79925	C ₁₀ H ₁₆	136.2	950.1	483.898	1.724 57
11	γ -丁内酯-M	C96480	C ₄ H ₆ O ₂	86.1	919.1	421.965	1.076 75
12	γ -丁内酯-D	C96480	C ₄ H ₆ O ₂	86.1	918.8	421.357	1.301 26
13	(R)- α -蒎烯-M	C7785708	C ₁₀ H ₁₆	136.2	934.8	452.367	1.214 52
14	(R)- α -蒎烯-D	C7785708	C ₁₀ H ₁₆	136.2	935.3	453.279	1.668 64
15	α -蒎烯-M	C80568	C ₁₀ H ₁₆	136.2	926.5	435.950	1.217 92
16	α -蒎烯-D	C80568	C ₁₀ H ₁₆	136.2	927.4	437.774	1.661 84
17	乙酸-2-甲基丁基酯-M	C624419	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	876.1	349.765	1.289 30
18	乙酸-2-甲基丁基酯-D	C624419	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	874.9	347.982	1.731 52
19	3-羟基-2-丁酮-M	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	705.2	175.843	1.071 28
20	3-羟基-2-丁酮-D	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	703.1	174.523	1.331 47
21	1-戊烯-3-酮	C1629589	C ₅ H ₈ O	84.1	676.9	160.570	1.308 00
22	乙酸乙酯	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	596.0	131.722	1.333 51
23	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇-M	C624157	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 259.9	1 234.078	1.224 25
24	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇-D	C624157	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 259.9	1 234.078	2.184 47
25	4-甲氧基苯乙酮	C100061	C ₉ H ₁₀ O ₂	150.2	1 339.8	1 540.260	1.224 25
26	香叶醇甲酸酯	C105862	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	182.3	1 301.1	1 383.480	1.224 25
27	(Z)-香叶醇	C106252	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 231.7	1 141.128	1.223 46
28	苯甲酸	C65850	C ₇ H ₆ O ₂	122.1	1 197.8	1 038.754	1.219 99
29	龙脑	C507700	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 150.4	910.750	1.216 79
30	2-乙酰基-2-噻唑啉	C29926418	C ₅ H ₇ NOS	129.2	1 112.9	820.759	1.159 08
31	(E,E)-2,4-辛二烯醛-M	C30361285	C ₈ H ₁₂ O	124.2	1 117.3	830.731	1.262 25
32	(E,E)-2,4-辛二烯醛-D	C30361285	C ₈ H ₁₂ O	124.2	1 118.0	832.545	1.778 66
33	丙酸己酯-M	C2445763	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.2	1 105.8	804.734	1.429 09
34	丙酸己酯-D	C2445763	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.2	1 105.2	803.524	1.989 19
35	乙酸庚酯	C112061	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.2	1 113.1	821.318	2.046 54
36	α -蒎品油烯-M	C586629	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 072.5	733.740	1.218 23
37	α -蒎品油烯-D	C586629	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 072.5	733.740	1.713 34
38	γ -蒎品烯-M	C99854	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 063.8	716.312	1.213 89
39	γ -蒎品烯-D	C99854	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 065.2	719.035	1.700 31
40	2-苯乙醛-M	C122781	C ₈ H ₈ O	120.2	1 053.2	695.430	1.255 65
41	2-苯乙醛-D	C122781	C ₈ H ₈ O	120.2	1 053.5	696.056	1.531 37
42	2,3-二氢-4-羟基-2,5-二甲基-3-呋喃酮-M	C3658773	C ₆ H ₈ O ₃	128.1	1 049.9	689.209	1.208 25
43	2,3-二氢-4-羟基-2,5-二甲基-3-呋喃酮-D	C3658773	C ₆ H ₈ O ₃	128.1	1 049.2	687.887	1.627 04
44	1-辛烯-3-醇-M	C3391864	C ₈ H ₁₆ O	128.2	985.5	566.012	1.155 70
45	1-辛烯-3-醇-D	C3391864	C ₈ H ₁₆ O	128.2	985.9	566.947	1.592 98
46	β -月桂烯-M	C123353	C ₁₀ H ₁₆	136.2	997.8	596.499	1.291 14
47	β -月桂烯-D	C123353	C ₁₀ H ₁₆	136.2	996.8	594.708	1.714 99
48	6-甲基-5-庚烯-2-酮	C110930	C ₈ H ₁₄ O	126.2	991.2	580.379	1.171 26

表 2 (续)

编号	中文名称	CAS 号	分子式	相对分子质量	保留指数	t/s	相对迁移时间
49	(-)- β -蒎烯-M	C127913	C ₁₀ H ₁₆	136.2	976.2	543.215	1.218 36
50	(-)- β -蒎烯-D	C127913	C ₁₀ H ₁₆	136.2	975.3	540.976	1.637 93
51	1,4-二氯苯	C106467	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.0	1 019.9	634.111	1.122 03
52	(E,E)-2,4-庚二烯醛	C4313035	C ₇ H ₁₀ O	110.2	1 022.2	638.141	1.610 10
53	β -罗勒烯-M	C13877913	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 041.6	673.514	1.295 42
54	β -罗勒烯-D	C13877913	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 040.4	671.275	1.717 13
55	(R/S)-柠檬烯-M	C138863	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 026.7	646.200	1.211 93
56	(R/S)-柠檬烯-D	C138863	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 027.4	647.544	1.710 71
57	未鉴定	未知	未知	未知	1 030.7	653.365	1.083 49
58	3-甲基丁酸-2-甲基丙酯-M	C589593	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.2	1 014.4	624.561	1.369 46
59	3-甲基丁酸-2-甲基丙酯-D	C589593	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.2	1 013.6	623.145	1.877 84
60	3-甲基丁酸丁酯	C109193	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.2	1 028.5	649.449	1.386 99
61	丁酸乙酯	C105544	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	792.6	245.114	1.559 21
62	3-甲基-2-丁烯醛-M	C107868	C ₅ H ₈ O	84.1	780.5	233.285	1.088 22
63	3-甲基-2-丁烯醛-D	C107868	C ₅ H ₈ O	84.1	780.2	232.996	1.359 07
64	1-戊醇-M	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	759.2	215.397	1.250 29
65	1-戊醇-D	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	761.0	216.84	1.515 70
66	(E)-2-戊烯醛-M	C1576870	C ₅ H ₈ O	84.1	748.3	206.742	1.103 44
67	(E)-2-戊烯醛-D	C1576870	C ₅ H ₈ O	84.1	746.8	205.588	1.355 80
68	1-丁醇, 2-甲基-M	C137326	C ₅ H ₁₂ O	88.1	731.4	194.047	1.235 06
69	1-丁醇, 2-甲基-D	C137326	C ₅ H ₁₂ O	88.1	728.6	192.028	1.478 72
70	正戊醛	C110623	C ₅ H ₁₀ O	86.1	691.1	166.780	1.421 40
71	3-甲基丁醛	C590863	C ₅ H ₁₀ O	86.1	649.5	150.183	1.397 45
72	乙醇	C64175	C ₂ H ₆ O	46.1	508.7	106.360	1.117 42
73	2-甲基-1-丙醇-M	C78831	C ₄ H ₁₀ O	74.1	606.5	135.158	1.170 18
74	2-甲基-1-丙醇-D	C78831	C ₄ H ₁₀ O	74.1	607.1	135.367	1.369 72
75	2-丁酮	C78933	C ₄ H ₈ O	72.1	579.1	126.385	1.242 82
76	乙酸甲酯	C79209	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	526.9	111.215	1.189 39
77	2-甲基丙醛	C78842	C ₄ H ₈ O	72.1	544.8	116.206	1.288 11
78	乙酸	C64197	C ₂ H ₄ O ₂	60.1	621.0	140.039	1.043 09
79	未鉴定	未知	未知	未知	563.6	121.692	1.149 21
80	2-甲基-2-丙烯醛	C78853	C ₄ H ₆ O	70.1	591.2	130.184	1.212 43
81	未鉴定	未知	未知	未知	632.8	144.165	1.193 64
82	1-羟基-2-丙酮	C116096	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	695.0	169.268	1.042 62
83	丙酸	C79094	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	657.2	153.026	1.103 11
84	2-己烯醛-M	C505577	C ₆ H ₁₀ O	98.1	849.5	312.375	1.172 97
85	2-己烯醛-D	C505577	C ₆ H ₁₀ O	98.1	848.7	311.262	1.516 07
86	异戊酸-M	C503742	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	832.9	290.956	1.227 56
87	异戊酸-D	C503742	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	832.6	290.678	1.490 07
88	1-己醇-M	C111273	C ₆ H ₁₄ O	102.2	869.2	339.636	1.327 63
89	1-己醇-D	C111273	C ₆ H ₁₄ O	102.2	868.8	339.079	1.644 73
90	2-丁氧基乙醇	C111762	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.2	900.4	388.316	1.201 57
91	1-(2-呋喃基)-乙酮	C1192627	C ₆ H ₆ O ₂	110.1	911.3	407.509	1.122 29
92	2-糠醛-M	C98011	C ₅ H ₄ O ₂	96.1	829.7	287.062	1.083 30
93	2-甲基丁酸-M	C116530	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	843.4	304.308	1.210 66
94	2-甲基丁酸-D	C116530	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	842.3	302.917	1.471 88
95	未鉴定	未知	未知	未知	889.3	369.956	1.426 39

M-单体; D-二聚体。

M-monomer; D-dimer.

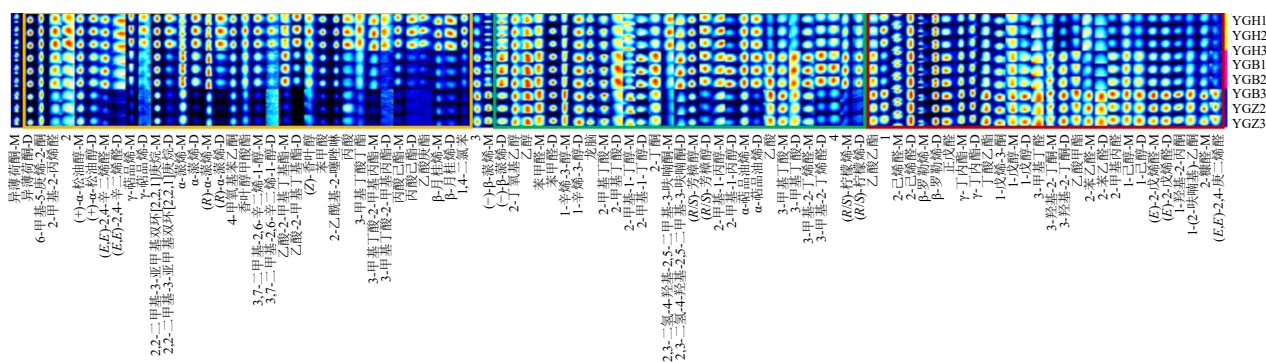


图 4 样本中挥发性成分特征谱图

Fig. 4 Characteristic spectrogram of volatile components in samples

分的斑点大部分暖于其余 2 种菊花, 红色框中则是怀紫菊大部分最暖。由此可知, 怀黄菊样品中挥发性成分相对含量明显高于其余 2 种菊花的为: 异薄荷酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、2-甲基-2-丙醛、(+)- α -松油醇、(E,E)-2,4-辛二烯醛、 γ -松油烯、茨烯、 α -蒎烯、(R)- α -蒎烯、4-甲氧基苯乙酮、甲酸香叶酯、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇 (芳樟醇)、乙酸异丁酯、(Z)-香叶醇、苯甲酸、2-乙酰基-2-噻唑啉、丙酸、异戊酸丁酯、3-甲基丁酸-2-甲基丙酯、丙酸己酯、乙酸庚酯、 β -月桂烯。怀白菊样品中挥发性成分相对含量明显高于其余 2 种菊花的为: (-)- β -蒎烯、苯甲醛、1-辛烯-3-醇、冰片、2-甲基丁酸、异戊醇、2-丁酮、(R/S)-芳樟醇、2-甲基-1-丙醇 (异丁醇)、 α -异松油烯、乙酸、异戊酸、3-甲基-2-丁烯醛、(R/S)-柠檬烯。怀紫菊样品中挥发性成分相对含量明显高于其余 2 种菊花的为: 2-己烯醛、 β -罗勒烯、正戊醛、 γ -丁内酯、丁酸乙酯、1-戊烯-3-酮、1-戊醇、3-甲基丁醛、3-羟基-2-丁酮、乙酸甲酯、2-苯乙醛、2-甲基丙醛、1-己醇、(E)-2-戊烯醛、1-羟基-2-丙酮、1-(2-呋喃基)-乙酮、2-糠醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛。

3.4 主成分分析 (principal component analysis, PCA)

PCA 是一种广泛应用的数据降维技术, 能够有效揭示样本间的内在联系, 并最大化保留数据的方差信息^[24], 本研究基于检测的 95 个峰, 采用 Dynamic PCA 对所有菊花样品进行分析, 由图 5 可知, 第 1 主成分 (PC1) 贡献率为 68.4%, 第 2 主成分 (PC2) 贡献率为 25.6%, 第 3 主成分 (PC3) 贡献率为 4.3%, 三者累积贡献率为 98.3%, 涵盖了大多数样本的数据信息, 足以反映怀菊花样本中的主要信息。PCA 得分图显示, 3 种怀菊花样品的差异情况比较理想, 不存在区域重叠现象。

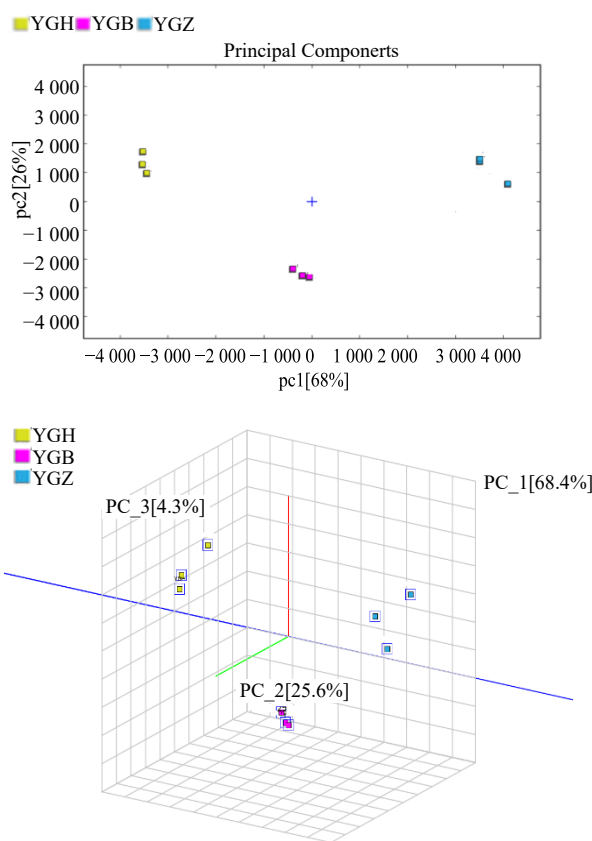


图 5 样本中挥发性成分 PCA 得分图

Fig. 5 PCA score plot of volatile components in samples

3.5 正交偏最小二乘判别分析 (orthogonal projections to latent structures discriminant analysis, OPLS-DA)

OPLS-DA 是一种应用于数据降维和模式识别的统计技术, 其基于偏最小二乘回归原理, 能够有效处理多维数据集, 实现数据集的分类、识别、可视化及未来趋势的预测^[25], 将不同颜色菊花鉴定出的成分峰体积作为变量进行 OPLS-DA, 由图 6 可见, 3 种菊花区分明显, OPLS-DA 模型的自变量拟

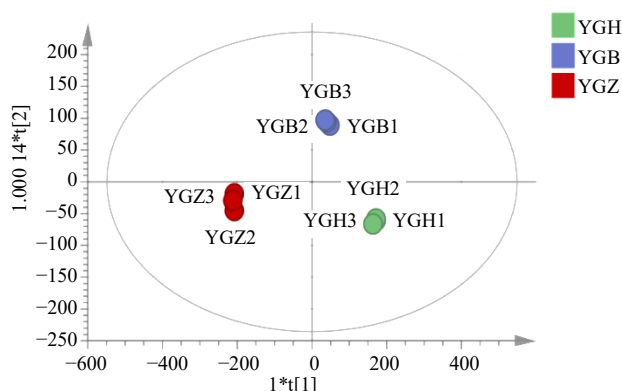


图 6 样本中挥发性成分 OPLS-DA 模型

Fig. 6 OPLS-DA model of volatile components in samples

合常数 (R^2_X) 和因变量拟合常数 (R^2_Y) 分别为 0.985 和 0.994, Q^2 为 0.99, 说明模型有较好的解释性和预测能力。200 次置换检验结果如图 7 所示。

3.6 关键差异物质分析

变量投影重要性因子 (variable importance in projection, VIP) 常用于 OPLS-DA 模型关键变量的分析, 可以反映物质对模型分类的贡献程度, VIP 值越大, 说明贡献率越大^[26]。由图 8 可知, VIP 值大于 1 的有 25 种, 分别为异薄荷酮、 β -罗勒烯、 α -蒎烯、2,2-二甲基-3-亚甲基双环[2,2,1]庚烷、苯甲酸、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇、(-)- β -蒎烯、 α -蒎品油烯、(R/S)-芳樟醇、乙醇、2-丁酮、4-甲氧基苯乙酮、2-甲基丁基乙酸酯、(R)- α -蒎烯、6-甲基-5-庚烯-2-酮、2-乙酰基-2-噻唑啉、3-羟基-2-丁酮、龙脑、(R/S)-

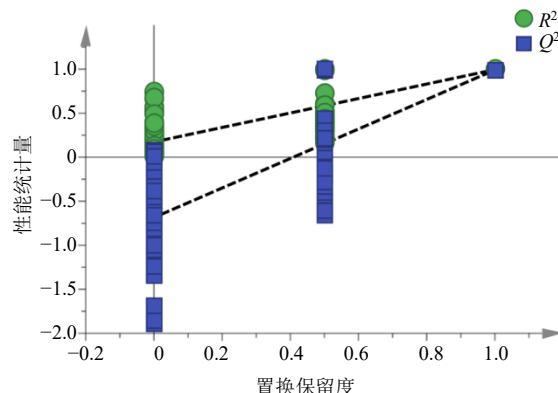


图 7 样本中挥发性成分置换检验图

Fig. 7 Permutation test plot of volatile components in samples

柠檬烯、2-甲基-1-丁醇、2-己烯醛、苯甲醛、正戊醛、3-甲基-2-丁烯醛。

4 讨论

本研究采用 GC-IMS 技术从 3 种颜色怀菊花样品中共检测出 95 个信号峰, 经软件内置的 NIST 和 IMS 数据库定性鉴别出 59 种挥发性化合物, 其中酮类、萜烯类、醇类、醛类为主要成分。对比分析怀黄菊、怀白菊和怀紫菊挥发性有机物的种类和相对含量差异, 发现三者挥发性有机物的种类上差异较小, 而三者的差异主要体现在部分挥发性成分的相对含量上。其中, 怀黄菊样品中 4 种萜烯类成分、3 种醇类成分、2 种醛类成分、3 种酮类成分、3 种酯类成分、3 种酸类成分和 1 种含硫杂环化合

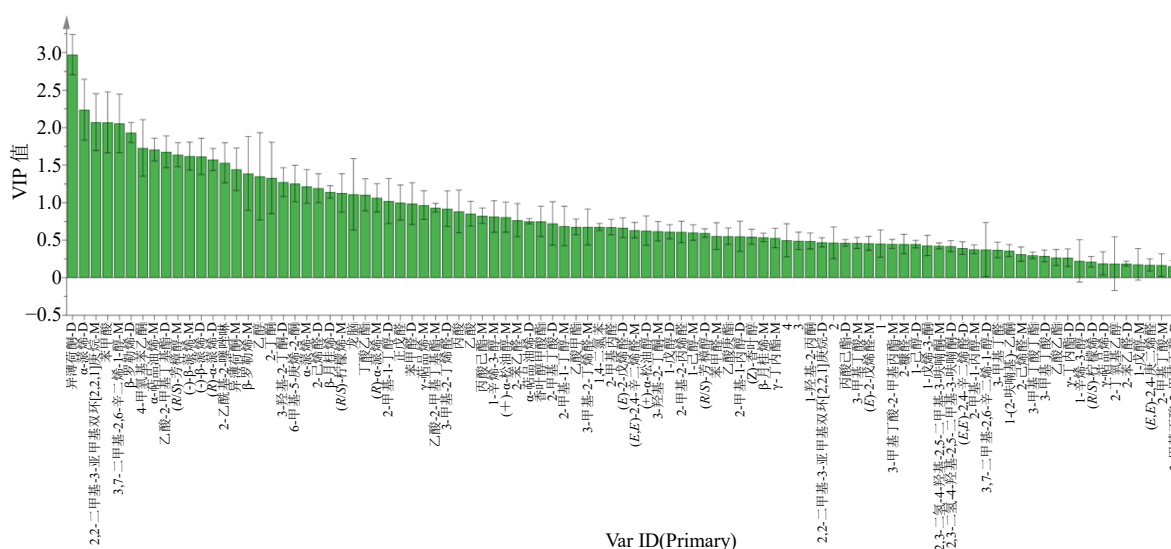


图 8 样本中挥发性成分 VIP 图

Fig. 8 VIP plot of volatile components in samples

物含量明显高于怀白菊及怀紫菊,分别为萜烯类 γ -松油烯、蒎烯、 α -蒎烯、 β -月桂烯;醇类 (+)- α -松油醇、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇、(Z)-香叶醇;醛类 2-甲基-2-丙烯醛、(E,E)-2,4-辛二烯醛;酮类异薄荷酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、4-甲氧基苯乙酮,酯类甲酸香叶酯、乙酸异丁酯、异戊酸丁酯;酸类成分苯甲酸、丙酸和含硫杂环化合物 2-乙酰基-2-噻唑啉。怀白菊样品中 3 种萜烯类成分、3 种醇类成分、2 种醛类成分、3 种酸类成分和 1 种酮类成分含量明显高于怀黄菊和怀紫菊,分别为萜烯类 (-)- β -蒎烯、 α -异松油烯、(R/S)-柠檬烯;醇类 1-辛烯-3-醇、冰片、(R/S)-芳樟醇;醛类成分苯甲醛、3-甲基-2-丁烯醛;酸类乙酸、异戊酸、2-甲基丁酸和酮类成分 2-丁酮。怀紫菊样品中 5 种醛类成分、2 种酯类成分、2 种醇类成分、2 种酮类成分、1 种内酯类成分、2 种含呋喃环的化合物含量明显高于怀白菊和怀黄菊,分别为醛类 2-己烯醛、正戊醛、3-甲基丁醛、(E)-2-戊烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛;酯类丁酸乙酯、乙酸甲酯;醇类 1-戊醇、1-己醇;酮类 1-戊烯-3-酮、3-羟基-2-丁酮;内酯类 γ -丁内酯和含呋喃环的化合物 1-(2-呋喃基)-乙酮、2-糠醛。

PCA 分析及 OPL-DA 分析结果表明,黄白紫三种颜色怀菊花挥发性成分相对含量具有一定差异,本文通过 VIP 值 > 1 筛选出 25 种关键差异物质,分别为异薄荷酮、 β -罗勒烯、 α -蒎烯、2,2-二甲基-3-亚甲基双环[2,2,1]庚烷、苯甲酸、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇、(-)- β -蒎烯、 α -蒎烯油烯、(R/S)-芳樟醇、乙醇、2-丁酮、4-甲氧基苯乙酮、2-甲基丁基乙酸酯、(R)- α -蒎烯、6-甲基-5-庚烯-2-酮、2-乙酰基-2-噻唑啉、3-羟基-2-丁酮、龙脑、(R/S)-柠檬烯、2-甲基-1-丁醇、2-己烯醛、苯甲醛、正戊醛、3-甲基-2-丁烯醛。这些物质的含量差异可能与 3 种颜色怀菊花药效差异有关,但仍需要进一步的实验探索。

综上,本研究利用 GC-IMS 技术对不同颜色怀菊花样品挥发性成分进行分析,结果表明不同颜色怀菊花样品挥发性组分存在差异,实验数据补充了紫色怀菊花的化学成分研究,为不同颜色怀菊花开发利用提供依据,本研究筛选出的特征挥发性有机物也可开展三者药理药效对比研究提供一定的参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 中国药典 [S]. 一部. 2025: 232-233.

- [2] Liu D, Zhu Q Q, Zhang L, *et al.* Identification of the anti-inflammatory quality markers of *Chrysanthemi Flos* (Juhua) using spectrum-effect relationships combined with bioactivity re-evaluation [J]. *Biomed Chromatogr*, 2023, 37(6): e5630.
- [3] Tian D, Yang Y, Yu M, *et al.* Anti-inflammatory chemical constituents of *Flos Chrysanthemi Indici* determined by UPLC-MS/MS integrated with network pharmacology [J]. *Food Funct*, 2020, 11(7): 6340-6351.
- [4] Li Y, Liu X J, Su S L, *et al.* Evaluation of anti-inflammatory and antioxidant effects of *Chrysanthemum* stem and leaf extract on zebrafish inflammatory bowel disease model [J]. *Molecules*, 2022, 27(7): 2114.
- [5] Li Y F, Yang P Y, Luo Y H, *et al.* Chemical compositions of *Chrysanthemum teas* and their anti-inflammatory and antioxidant properties [J]. *Food Chem*, 2019, 286: 8-16.
- [6] Hodaei M, Rahimmalek M, Arzani A. Variation in bioactive compounds, antioxidant and antibacterial activity of Iranian *Chrysanthemum morifolium* cultivars and determination of major polyphenolic compounds based on HPLC analysis [J]. *J Food Sci Technol*, 2021, 58(4): 1538-1548.
- [7] Basu A, Das A S, Majumder M, *et al.* Antiatherogenic roles of dietary flavonoids chrysin, quercetin, and luteolin [J]. *J Cardiovasc Pharmacol*, 2016, 68(1): 89-96.
- [8] 宋·苏颂,撰.胡乃长,王致谱,辑注.图经本草: 辑复本 [M]. 福州: 福建科学技术出版社, 1988: 58.
- [9] 王海华,刘兢文,路翠红.菊花新品种怀紫菊 1 号的选育 [J]. 农业科技通讯, 2022(5): 309-311.
- [10] 李俊. 药用菊花的品种和功用 [J]. 中原医刊, 1986, 13(1): 48-49.
- [11] 刘海英,邢晨涛,李凤阳,等.响应面法优化紫色菊花花瓣中花青素苷的提取工艺 [J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2017, 45(6): 58-64.
- [12] 冯卫生,陈文静,郑晓珂,等.怀菊花中黄酮类化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2017, 52(17): 1497-1502.
- [13] Zhang B B, Zeng M N, Li M, *et al.* Guaiane-type sesquiterpenoids from *Dendranthema morifolium* (Ramat.) S. kitam flowers protect H9c2 cardiomyocyte from LPS-induced injury [J]. *Nat Prod Commun*, 2019, 14(7): 1934578X19864179.
- [14] 王德胜,黄艳梅,石岩,等.菊花化学成分及药理作用研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2018, 46(23): 9-11.
- [15] 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.
- [16] 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.

- [17] 张星海. 不同来源菊花化学成分、抗炎作用及其机理的研究 [D]. 南京: 南京中医药大学, 2014.
- [18] 刘晓薇. 怀菊花商品规格等级及其质量特征研究 [D]. 郑州: 河南中医药大学, 2018.
- [19] 覃珊. 产后加工、采收期和花序不同部位对菊花质量影响的研究 [D]. 济南: 山东大学, 2011.
- [20] 李先良, 刘笑笑, 吴佳新, 等. 药用菊花种质资源及其育种研究进展 [J]. 种子科技, 2024, 42(23): 91-93.
- [21] 管佳宁, 桂新景, 范雪花, 等. 气相色谱-离子迁移谱技术在中药质量评价中的应用研究进展 [J]. 药物评价研究, 2024, 47(8): 1891-1905.
- [22] Zhu H, Zhu D Z, Sun J M. Application of GC-IMS coupled with chemometric analysis for the classification and authentication of geographical indication agricultural products and food [J]. *Front Nutr*, 2023, 10: 1247695.
- [23] 宁晓蓓, 张敏敏, 刘杰, 等. 气相色谱-离子迁移谱在中药分析中的应用研究进展 [J]. 山东化工, 2025, 54(9): 131-135.
- [24] 刘振平, 甘芳瑗, 刘国政, 等. 基于气相离子迁移谱技术的五倍子花中蜂蜜成熟度模型鉴别研究 [J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(8): 265-271.
- [25] 任娟, 刘晓, 李伟东, 等. 基于指纹图谱和化学计量学的白芍不同炮制品成分差异研究 [J]. 世界中医药, 2024, 19(14): 2048-2054.
- [26] 古锶钰, 郑静怡, 许程剑, 等. 基于电子鼻与气相色谱-离子迁移谱的不同熬制温度下黑虎掌菌汤挥发性风味物质变化分析 [J/OL]. 现代食品科技, [2025-08-08]. <https://doi.org/10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.12.1349>.

[责任编辑 王文倩]