

• XXXX •

基于GC-IMS和GC-MS分析不同基原豫产辛夷中挥发性成分差异

陈琳^{1,2,3,4,5}, 纪宝玉^{1,2,3,4,5,6,7,8}, 王海波^{2,3,4*}, 何江龙¹, 李诺¹, 李堂帅¹, 许双全¹,
付宇航^{1,6}, 陈随清^{1,6}, 裴莉昕^{1,6*}

- (1. 河南中医药大学药学院, 郑州 450046; 2. 河南省药品医疗器械检验院, 郑州 450018;
3. 国家药品监督管理局中药材及饮片质量控制重点实验室, 郑州 450018;
4. 河南省中药质量控制工程研究中心, 郑州 450018; 5. 道地药材品质保障与资源持续利用全国重点实验室, 北京 100700; 6. 河南省中药资源与中药化学重点实验室, 郑州 450046;
7. 河南省道地药材生态种植工程技术研究中心, 郑州 450046;
8. 豫药全产业链研发河南省协同创新中心, 郑州 450046)

[摘要] 目的: 构建豫产辛夷药材中不同基原的挥发性有机物指纹图谱, 阐释不同基原豫产辛夷药材挥发性有机物成分差异, 实现对豫产辛夷药材不同基原的精准辨识。方法: 采用气相色谱-质谱(GC-MS)和气相色谱-迁移谱(GC-IMS)技术相结合的方法对3个豫产辛夷药材品种玉兰、大毛桃、小毛桃的挥发性有机物进行检测, 对比分析其挥发性有机物的差异, 使用LAV软件的Gallery Plot插件进行指纹图谱分析, 借助主成分分析(PCA)法对指纹图谱筛选出的差异峰进行分析, 研究辨识辛夷药材基原并建立基原判别标准。结果: 利用GC-MS在大毛桃中筛选出16种挥发性成分, 小毛桃中筛选出14种挥发性成分, 玉兰中筛选出9种挥发性成分, 筛选出共有挥发性成分7种。基于软件内置的NIST数据库和IMS数据库, 从3种辛夷药材中共鉴定出51种挥发性有机物, 其中包括醇类(16种)、烯炔类(13种)、醛类(10种)、酯类(5种)、酮类(5种)、吡嗪类(1种)和苯类(1种); 3种辛夷部分挥发性有机物的峰强度存在较明显的差异, 进一步对比指纹图谱和峰高, 3种辛夷共有43种含量差异较大的挥发性有机物, 其中玉兰有14种含量较高的成分, 大毛桃有10种, 小毛桃有19种。玉兰中以烯炔类化合物的相对含量较高, 大毛桃中醇类、醛类、酮类、苯类化合物的相对含量较高, 而小毛桃中具有较高含量的酯类化合物。结论: 可通过GC-MS和GC-IMS技术相结合的方法实现对辛夷药材有机挥发性成分的对比分析, 快速、精确地辨识不同基原的豫产辛夷药材, 为后期开展不同基原辛夷药材的整体差异研究提供重要参考, 为该类药材的质量控制和应用提供科学依据。

[关键词] 辛夷; 挥发性成分; 气相色谱-离子迁移谱联用(GC-IMS); 气相色谱-质谱(GC-MS)

[中图分类号] R284; R282; R289 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(XXXX)XX-0001-10

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20250619

[网络出版地址]

[网络出版日期] XXXX-XX-XX



Analysis of Differences in Volatile Components of Different Origins in Magnoliae Flos Produced in Henan Province Based on GC-IMS and GC-MS

CHEN Lin^{1,2,3,4,5}, JI Baoyu^{1,2,3,4,5,6,7,8}, WANG Haibo^{2,3,4*}, HE Jianglong¹, LI Nuo¹, LI Tangshuai¹,
XU Shuangquan¹, FU Yuhang^{1,6}, CHEN Suiqing^{1,6}, PEI Lixin^{1,6*}

- (1. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China;
2. Henan Institute for Drug and Medical Device Control, Zhengzhou 450018, China;

[收稿日期] 2025-03-01

[基金项目] 国家药品监督管理局中药材及饮片质量控制重点实验室开放基金项目(KF202406); 河南省科协科普项目(HNKP2024219); 中央本级重大增减支项目“名贵中药资源可持续利用能力建设项目”(2060302)

[第一作者] 陈琳, 在读硕士, 从事中药质量评价研究, E-mail: lin17836964216@163.com

[通信作者] *裴莉昕, 博士, 副教授, 从事中药质量评价研究, E-mail: xlp@aliyun.com;

*王海波, 硕士, 主任药师, 从事中药质量控制研究, E-mail: haibowang99@163.com

3. NMPA Key Laboratory for Quality Control of Traditional Chinese Medicine (TCM)
(Chinese Materia Medica and Prepared Slices), Zhengzhou 450018, China;
4. Henan Province Engineering Research Center for Quality Control of TCM, Zhengzhou 450018, China;
5. State Key Laboratory for Quality Ensurance and Sustainable Use of Dao-Di Herbs, Beijing 100700, China;
6. Henan Key Laboratory of TCM Resources and Chemistry, Zhengzhou 450046, China;
7. Henan Provincial Engineering and Technology Research Center for Ecological Planting of Genuine Medicinal Materials, Zhengzhou 450046, China;
8. Collaborative Innovation Center of Research and Development on the Whole Industry Chain of Yu-Yao, Zhengzhou 450046, China)

[Abstract] Objective: This paper aims to construct volatile organic compound fingerprint profiles of different origins in Magnoliae Flos medicinal materials produced in Henan province and elucidate the differences in volatile organic compound components of different origins in Magnoliae Flos medicinal materials produced in Henan province, so as to achieve precise identification of different origins in Magnoliae Flos medicinal materials produced in Henan province. **Methods:** The combination of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) technology was used to detect the volatile organic compounds of three varieties of Magnoliae Flos medicinal materials produced in Henan province: Yulan, Damaotao, and Xiaomaotao. The differences in volatile organic compounds of the three varieties were compared and analyzed. The Gallery Plot plug-in of LAV software was used to conduct fingerprint profile analysis, and the difference peaks screened out by the fingerprints were analyzed with the help of the principal component analysis (PCA) method, thereby studying and identifying the origins of Magnoliae Flos medicinal materials as well as establishing the criteria for the identification of the origins. **Results:** GC-MS was used to screen 16 volatile components in Damaotao, 14 volatile components in Xiaomaotao, 9 volatile components in Yulan, and 7 common volatile components. Based on the built-in NIST database and IMS database of the software, a total of 51 volatile organic compounds were identified from the three kinds of Magnoliae Flos medicinal materials, including alcohols (16 kinds), alkenes (13 kinds), aldehydes (10 kinds), esters (5 kinds), ketones (5 kinds), pyrazines (1 kind), and benzenes (1 kind). The peak intensities of some volatile organic compounds in the three kinds of Magnoliae Flos were significantly different, and the fingerprint profile and peak height were further compared, revealing that 43 volatile organic compounds with significant content differences existed among the three kinds of Magnoliae Flos, including 14 kinds of high-content components in Yulan, 10 kinds in Damaotao, and 19 kinds in Xiaomaotao. Among the compounds in Yulan, the relative content of alkenes was higher, while the relative contents of alcohols, aldehydes, ketones, and benzene compounds were higher in Damaotao, and the relative content of esters was higher in Xiaomaotao. **Conclusion:** The organic volatile components of Magnoliae Flos medicinal materials can be compared and analyzed by the combination of GC-MS and GC-IMS technology, and the Magnoliae Flos medicinal materials with different origins can be quickly and accurately identified, which provides an important reference for the research on the overall differences of Magnoliae Flos medicinal materials with different origins in the later stage and provides a scientific basis for the quality control and application of such medicinal materials.

[Keywords] Magnoliae Flos; volatile component; gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

辛夷为木兰科植物玉兰、望春花或武当玉兰的干燥花蕾。现代研究表明,辛夷含有萜烯类、醇类、酯类和醛酮类等多种挥发性成分^[1-3],具有抗炎^[4-5]、抗氧化^[6]、抗菌^[7]、抗过敏^[8-10]等多种药理活性。据考证,今以河南的辛夷产量大、质量佳,为道地产区^[11-12]。河南(豫产)的辛夷主要集中在河南省南召县,被誉为“中国辛夷之乡”,豫产辛夷的主要基原包括望春花[大毛桃(长卵圆形,淡黄灰色,个体较大)、小毛桃(短长卵圆形,淡黄灰色,个体稍小)]和玉兰,其中望春花为优质基原,而在主流产品中并没有武当玉兰。辛夷来源复杂且不同基原间化学成分和含量差异较大,作为一种具有独特药效和香

气的中药材,其真伪鉴别和质量控制对于相关产品的开发利用至关重要。据文献记载辛夷药材的来源繁杂^[13],玉兰亚属的罗田玉兰、凹叶木兰、滇藏木兰、椭圆玉兰、紫花玉兰都曾作为辛夷药材流通;此外,在生产实践中玉兰优良无性系常以嫁接方式进行扩大繁殖^[14],进一步增加了辛夷的品种类型,这给辛夷的药材鉴别和质量控制带来了挑战。目前,国内外辛夷药材的真伪鉴定方法主要集中在传统经验鉴别、显微鉴别及《中华人民共和国药典》成分的理化鉴别等;也有研究人员将DNA条形码技术应用用于辛夷药材的真伪鉴定^[15]。不同的鉴别方法各有所长但也存在一定的局限性,如经验鉴别主观性

强,显微鉴别专属性差,高效液相色谱法(HPLC)鉴定操作繁琐耗时,分子鉴定技术难度相对较高、耗时较长等;因此,急需开创一种快速、准确的辛夷药材真伪鉴定方法,这对加快不同基原辛夷药材的整体差异性研究具有重要意义,有利于完善中药饮片的快速鉴别体系。

气相色谱-质谱(GC-MS)作为一种经典且成熟的检测方法,检测范围广、灵敏度高,能够对挥发性成分进行精准的定性和定量分析,尤其适用于复杂基质中痕量化合物的鉴定,擅长对多种化合物进行详细的分子鉴定。此前,已有研究利用GC-MS技术检测辛夷不同开花阶段的挥发性成分差异进行了检测^[16],但GC-MS对小分子风味物质灵敏度不够,无法全面地解析辛夷特征香气物质及其香气特征。气相色谱-离子迁移谱联用(GC-IMS)作为近年来新发展起来的一项挥发性化合物的痕量检测技术,在挥发性成分分析方面的优势使得其在食品、化工等相关领域的研究和应用得以深入发展^[17-18],具有分析迅速、灵敏度高、检测限低等优点,可对不同样品进行较好分类,能够对气态离子进行痕量分析,更能有效区别各品种之间的差异,通过迁移时间和保留时间的二维分离,增强对同分异构体和痕量差异成分的区分能力,被广泛应用于食品类挥发性成分分析、食品掺假鉴别、品种溯源等研究^[19-20]。GC-IMS技术在中药领域的应用相对较少,随着技术的不断发展和完善,以及中药现代化进程的加速推进,GC-IMS技术在中药领域的应用具备切实的可行性^[21-22]。但GC-IMS缺乏完整的数据库,在风味物质的定性方面存在局限性。因此,GC-MS和GC-IMS技术结合可实现从定性到定量、从整体到细节的多维度分析,显著提升不同基原药材的鉴别准确性,这些互补技术的联合使用提供了更全面的化学特征,从而提高了分析结果的稳健性和可靠性^[23]。

本研究以不同基原豫产辛夷中挥发性成分差异为切入点,系统收集不同基原辛夷药材,首次使用GC-MS和GC-IMS相结合的方法研究辛夷挥发性成分的差异。对GC-IMS检出的挥发性成分进行主成分分析(PCA)和定性鉴别,以期揭示不同基原豫产辛夷挥发性成分差异,从挥发性有机物层面建立不同基原豫产辛夷的快速鉴别新方法,为辛夷药材的质量控制、等级划分与评价研究提供参考,也为其他芳香性药材的鉴定和质量控制提供理论支撑。

1 材料

1.1 样品 采集河南省南召县产3个品种辛夷样品,玉兰为“农家种”玉兰 *Magnolia denudata*(YL),“大毛桃”为望春花 *Magnolia biondii*(DT),“小毛桃”为望春花 *Magnolia biondii*(XT),经河南中医药大学裴莉昕副教授鉴定均符合2020年版《中华人民共和国药典》要求。

1.2 仪器 TB-215D型十万分之一电子天平(美国丹佛 Denver公司);高速万能粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司);Flavour Spec[®]型气相色谱离子迁移谱联用仪(德国G.A.S.公司);CTC-PAL 3型静态顶空自动进样装置(瑞士CTC Analytics AG公司);TSQ 8000 Evo型GC-MS仪(赛默飞世尔科技有限公司)。

1.3 材料 正构酮:2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮、正己烷(均为分析纯,阿拉丁公司);99.999%氮气;20 mL顶空瓶(山东海能科学仪器有限公司);DB-WAX毛细管色谱柱(0.53 mm×15 m,1.0 μm,美国Restek公司)。

2 方法

2.1 GC-MS测定 样品前处理:参考前期实验方法^[24],准确称取不同辛夷样品粉末1.428 6 g置于10 mL量瓶中,正己烷定容,40 °C超声30 min后进样,功率90 W,每个样品测定3组平行。

GC条件:HP-5MS弹性石英毛细管柱(0.25 mm×30 m,0.25 μm),载气高纯氮气,进样量1 μL,柱内流量1.0 mL·min⁻¹,分流比30:1,程序升温(初始温度50 °C,恒温3 min;以4 °C·min⁻¹速率升温至180 °C,保持10 min;以20 °C·min⁻¹速率升温至260 °C,保持10 min)。

MS条件:电子轰击离子源(EI),电离源接口温度280 °C,电子碰撞能量70 eV,离子源温度230 °C,溶剂延迟时间4 min,扫描方式为全扫描,检测范围 m/z 35~550。

2.2 GC-IMS测定 参考严林等^[25]的方法采用GC-IMS测定辛夷挥发性成分,并略作修改。准确称取不同辛夷样品粉末0.1 g置于20 mL顶空瓶中,80 °C孵育15 min后进样100 μL,不分流进样;孵化转速500 r·min⁻¹,进样针温度85 °C。每个样品测定3组平行。

GC条件:色谱柱温度60 °C;载气高纯氮(纯度≥99.999%);程序升压,初始流量2.00 mL·min⁻¹保持2 min,在8 min内线性增至10.00 mL·min⁻¹,在10 min内线性增至100.00 mL·min⁻¹,保持30 min。

色谱运行时间 50 min;进样口温度 80 °C。

IMS 条件:电离源氙源(3H);迁移管长度 53 mm;电场度:500 V·cm⁻¹;迁移管温度 45 °C;漂移气高纯氮气(纯度≥99.999%);流速 150 mL·min⁻¹;正离子模式。

2.3 数据处理 GC-MS:基于NIST数据库,对样本的挥发性成分进行质谱定性,通过峰面积归一法对得到的各挥发性成分进行相对定量。

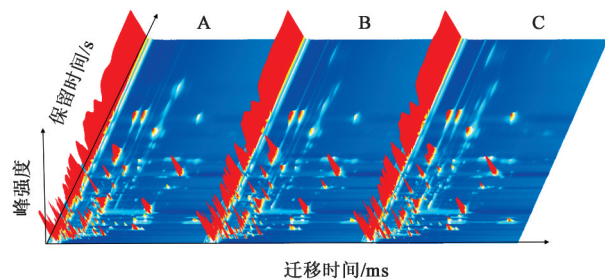
GC-IMS:检测 6 种酮的混和对照品,建立保留时间和保留指数的校准曲线,随后通过目标物的保留时间计算出该物质的保留指数,使用 VOCal 软件内置的 GC 保留指数(NIST 2020)数据库和 IMS 迁移时间数据库检索和比对,对目标物进行定性分析。利用 VOCal 数据处理软件中的 Reporter、GalleryPlot 和 DynamicPCA 等插件分别生成挥发性成分的三维谱图、二维谱图、差异谱图、指纹图谱,用于样品间挥发性有机物的对比。使用迈维云平台云工具进行无指导的 PCA 分析和正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)。

3 结果与分析

3.1 基于GC-MS的不同基原豫产辛夷药材挥发性成分差异性分析 利用GC-MS对不同基原豫产辛夷药材(大毛桃、小毛桃、玉兰)进行定性分析,揭示了挥发性成分的显著差异。将3种辛夷药材的图谱进行对比,逐一查看色谱峰,挑选峰强度较高、峰型较好、基线干扰少、重复性好、分离度较高、色谱保留较好的特征化合物,其中,大毛桃筛选出的16种挥发性成分,小毛桃筛选出的14种挥发性成分,玉兰筛选出的9种挥发性成分,筛选出的共有挥发性成分有7种,分别为(+)-樟脑、 α -松油醇、 β -石竹烯、(-)-菊酯 D、(2E, 4S, 7E)-4-isopropyl-1, 7-dimethylcyclodeca-2, 7-dienol、甲基反亚油酸酯和亚油酸乙酯,共有挥发性成分均在大毛桃样品中含量较高。3种样品挥发性成分差异性较大。其中,不同基原之间望春花(大、小毛桃)与玉兰峰型存在明显差异,(+)-樟脑、(-)-菊酯 D 等共有化合物相对含量较低,而 9, 12-十八二烯酸(9Z, 12Z)-, (2E, 6E, 10E)-3, 7, 11, 15-四甲基-2, 6, 10, 14-十六碳四烯-1-基酯和加尔加拉文等化学成分较望春花含量高。对于同基原不同种质的大毛桃、小毛桃,在峰型上表现出一定的相似性,说明他们在挥发性成分的种类上存在一定的重叠,共有成分除以上7种外还有金合欢烯、-杜松烯、A-桉烯茄醇、金合欢醇和亚油酸三甲基硅烷酯等。在大毛桃样品中,还检测出萘、

T-杜松醇、7-甲基-Z-十四癸烯-1-醇乙酸酯和正二十七烷等成分,小毛桃中检测出的独有成分有 9-desoxo-9-x-乙酰氧基-3, 8, 12-三-O-乙酰炔醇和(2E, 6E)-3, 7, 11-三甲基十二烷-2, 6, 10-三烯-1-基硬脂酸酯等。这种分析不仅为中药材辛夷的质量控制和鉴别提供了科学依据,也深化了对不同基原间化学成分差异性的理解。见增强出版附加材料。

3.2 基于GC-IMS的不同基原豫产辛夷药材挥发性成分对比差异分析 通过对大、小毛桃和玉兰3种豫产辛夷药材样品进行GC-IMS分析,成功采集到这些药材中挥发性有机物的详细信息,并生成三维谱图,图中每个点都代表一种挥发性有机物,这些点的色泽深浅直观地反映该成分检测的信号强弱^[26],见图1。从图1可以看出,辛夷不同挥发性有机物在气相色谱中的保留时间和离子迁移时间展现出了显著差异,这为辛夷药材中挥发性有机物的定性和定量分析提供了重要依据,同时3种辛夷药材的三维谱图相似度较高,为便于肉眼更加直观发现挥发性有机物间的差异,因此对其进行降维处理^[27]。



注:A.玉兰;B.大毛桃;C.小毛桃(图2-图4同)

图1 样品中挥发性成分GC-IMS三维谱

Fig. 1 GC-IMS three-dimensional spectrum of volatile components in samples

从二维俯视图可以看出3种辛夷药材的特征谱信息有一定差异,且部分挥发性成分的含量呈现升高或降低,见图2。同时,为更直观对比样品中挥发性成分的差异,选取玉兰样品谱图作为参比,将望春花品种(大毛桃、小毛桃)的谱图扣减参比玉兰中的信号峰,得到不同样品的差异谱图,当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,而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,见图3。如图3所示,3种辛夷挥发性物质被气相离子迁移谱较好地分离开来,且在不同品种辛夷中,部分挥发性物质含量有升有降,大、小毛桃样品图中出现大量红点和少量蓝点,说明望春花品

种的辛夷样品,挥发性成分浓度高于玉兰,呈现出相对差异,进一步证实了不同品种辛夷的GC-IMS特征谱存在明显差异。

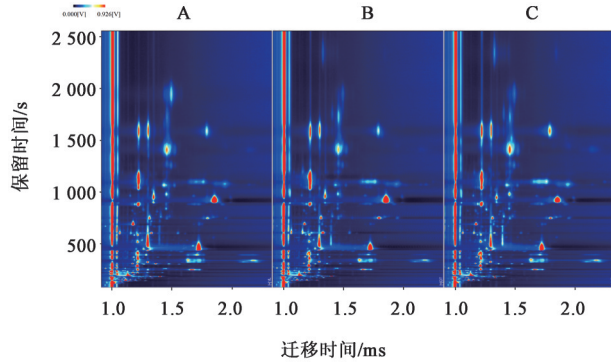


图2 样品中挥发性成分GC-IMS二维谱

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

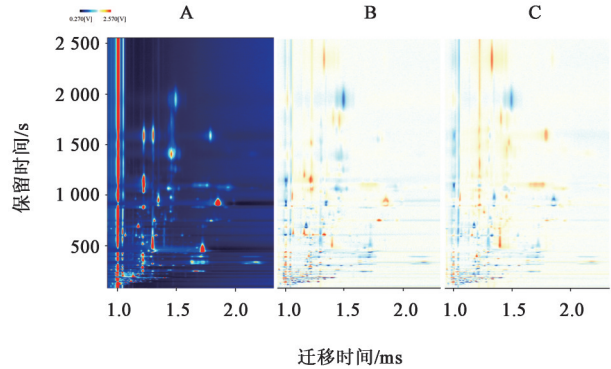


图3 样品中挥发性成分GC-IMS差异谱

Fig. 3 GC-IMS difference spectrum of volatile components in samples

3.3 不同基原豫产辛夷药材挥发性有机物的定性鉴别 基于大、小毛桃和玉兰3种豫产辛夷的挥发性有机物的保留时间、迁移时间和保留指数,采用软件内置的NIST和IMS数据库分别对3种辛夷药材中挥发性成分进行分析,定性谱图见图4。样品中共测定出挥发性成分61种,鉴定出51种,剩余10种为未知成分,见增强出版附加材料。中可以看出,挥发性有机物主要包括醇类(16种)、烯炔类(13种)、醛类(10种)、酯类(5种)、酮类(5种)、吡嗪类(1种)和苯类(1种),部分被鉴定出来的挥发性有机物包括同一物质的不同形态,即单体和二聚体(二者具有相同的化学式和CAS号,但形态不同,二聚体在单体洗脱后才出现)。由于二聚体的形态较单体大,其在色谱分析中的迁移时间相对较长。因此,在谱图中二聚体通常靠右侧。其中,有16种化合物在测定中同时被检出有单体和二聚体的形态,这一发现揭示了辛夷药材中挥发性成分的复杂性。

在化学分析领域,往往将单体和二聚体这两种不同聚合程度的化合物同时被检测到时,视为对目标化合物更精准定性的重要依据,因此这一方法能够提供更全面的化学信息,从而增加化合物定性的准确性和可靠性^[27-28]。

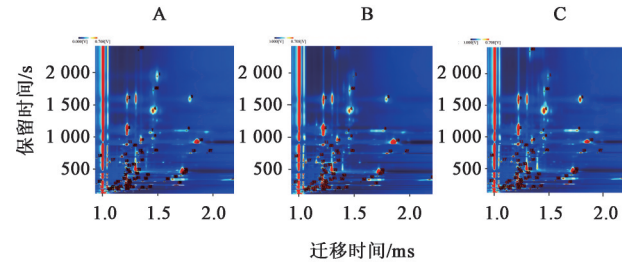
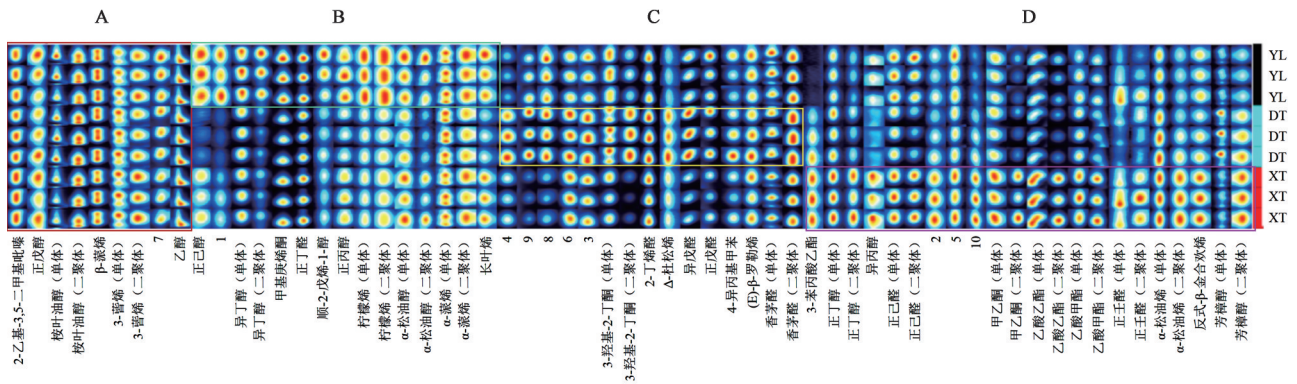


图4 样品中挥发性成分GC-IMS的定性谱

Fig. 4 Qualitative GC-IMS spectrum of volatile components in samples

3.4 不同基原豫产辛夷药材挥发性成分指纹图谱比对分析 为更直观对比不同辛夷药材挥发性有机物的差异,使用LAV软件的Gallery Plot插件对大、小毛桃和玉兰3种豫产辛夷药材进行指纹图谱分析。从图5中可以看出每种样品的完整挥发性有机物信息及样品之间挥发性有机物的差异,通过对比3种豫产辛夷药材的挥发性有机物的峰强度,结合峰高均值,可以看出3种药材的部分挥发性有机物的含量存在明显差异。通过对3种辛夷中挥发性物质的比较分析,发现区域A的化合物在3种药材中的峰响应值差异性较小,如2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、戊醇、桉叶油醇、 β -蒎烯、3-萜烯等共8种已被定性物质;区域B的化合物在玉兰药材中的峰响应值整体较高,如正己醇、异丁醇(单体、二聚体)、柠檬烯(单体、二聚体)、甲基庚烯酮、顺-2-戊烯-1-醇等共14种已被定性物质;区域C的化合物在大毛桃药材中的峰响应值整体较高,如3-羟基-2-丁酮、2-丁烯醛、 Δ -杜松烯、异戊醛、2-丁烯醛等共10种已被定性物质;而区域D的化合物在小毛桃药材中的峰响应值整体较高,如3-苯丙酸乙酯、正丁醇、异丙醇、正己醛、甲乙酮、乙酸乙酯、正壬醛等共19种已被定性物质可作为识别小毛桃特征的挥发性有机物。

3.5 不同基原豫产辛夷药材挥发性有机物的相对定量分析 实验结果表明,醛类挥发性物质在3种辛夷药材中相对含量均最高,在大毛桃(DT)中含量最高,相对含量达30.26%;且醇类和酮类挥发性物质在大毛桃(DT)中含量也最高,相对含量分别为29.58%、12.7%;而大毛桃中萜烯类物质含量相对较少,与玉兰药材差异性较大;小毛桃中酯类物质含



注:图中每一行代表一个样品中选取的全部信号峰,每一列代表同一挥发性有机物在不同样品中的信号峰;区域A的化合物在3种药材中的峰响应值差异较小;区域B的化合物在玉兰药材中的峰响应值整体较高;区域C的化合物在大毛桃药材中的峰响应值整体较高;区域D的化合物在小毛桃药材中的峰响应值整体较高

图5 样品中挥发性成分指纹图谱

Fig. 5 Fingerprints of volatile components in samples

量明显高于大毛桃和玉兰,相对含量为9.32%,酯类物质可作为区分小毛桃与另外2种辛夷药材挥发性物质成分的标准之一;大毛桃、小毛桃和玉兰在苯类中含量相对其他含量较低,为0.95%、0.68%和0.75%;而吡嗪类挥发性物质在大毛桃、小毛桃和玉兰中的相对含量差异较小,为3.96%、3.98%和3.91%。见表1。

对3种辛夷药材中不同种类挥发性物质含量进行统计分析。在醇类挥发性物质中,大毛桃中芳樟醇(单体)的相对含量为6.41%,显著高于玉兰和小毛桃,可作为大毛桃样品挥发性物质成分定量标准之一,而玉兰和小毛桃中桉叶油醇(二聚体)的相对含量达到峰值,为4.58%和4.47%;在萜烯类挥发性物质中,玉兰和小毛桃中 α -松油烯(单体)的相对含量达到峰值,为2.79%和2.68%,高于大毛桃,而大毛桃中 α -蒎烯(单体)的相对含量达到峰值,为2.46%;在醛类挥发性物质中,玉兰、大毛桃、小毛桃3种辛夷药材均含有较高的正丁醛,相对含量分别为8.46%、7.44%和7.9%,3种药材的醛类挥发性物质含量差异性相对较小;小毛桃中酯类挥发性物质明显高于玉兰及大毛桃,且玉兰与小毛桃中酯类挥发性物质含量趋势相同,可作为区分大毛桃样品与玉兰、小毛桃的标准之一;其中,小毛桃中乙酸乙酯(二聚体)的相对含量达到峰值,为3.18%,可作为小毛桃挥发性物质成分定量的标准之一;玉兰、大毛桃和小毛桃在酮类化合物中以甲基庚烯酮相对含量较高,相对含量分别为5.72%、4.39%和5.17%,以玉兰药材中相对含量最高,可作为玉兰挥发性物质成分定量的标准之一。见增强出版附加材料。

3.6 基于化学计量学分析方法的不同基原豫产辛

夷药材的分类辨识 PCA可以直观地看出样品之间差异的大小。为判断通过指纹图谱中含量差异筛选的不同基原豫产辛夷药材特征挥发性有机物的准确性,进一步评价GC-IMS技术用于辛夷药材快速真伪鉴别的可行性。将筛选出含量差异较大的51种挥发性有机物的峰体积作为变量,导入迈维云平台进行无指导的PCA分析。发现不同基原辛夷药材能较好分离,第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)分别占总方差贡献率的47.88%和35.12%,累积贡献率83%,说明通过对原始数据进行线性变换和降维,核心成分有效的保留,PCA模型能够较好反应大、小毛桃和玉兰3种豫产辛夷药材挥发性风味物质的总体特征,且3种辛夷样本之间距离较远,图像无重叠,区分度较高,说明PCA分析可根据挥发性有机物有效区分出不同品种辛夷间的差异。OPLS-DA通过去除不相关的差异来筛选差异变量。OPLS-DA评价模型中预测参数 $R^2X=0.817$, $R^2Y=0.989$, $Q^2=0.977(P<0.01)$,说明模型稳定可靠,不存在过拟合现象。见增强出版附加材料。

4 讨论

挥发性有机物是植物的次生代谢产物,在生态系统中是重要的化学信息传递物质,在净化环境,调节植物生长、发育和繁衍,抵御环境胁迫及预防病虫害,改变大气质量等方面均具有重要作用^[29]。2020年版《中华人民共和国药典》记载,辛夷干花蕾中的挥发油为其药材质量评定的重要有效物质,其挥发性物质的化学成分是其开发利用的重要评价指标^[30-31]。目前,采用GC法或GC-MS法分析、鉴定辛夷中挥发性物质已有较多报道。如李卫民等^[32]采用水蒸气蒸馏(HD)法提取辛夷挥发油并鉴定出

表1 不同基原辛夷药材挥发性成分相对含量表 ($\bar{x}\pm s, n=3$)

Table 1 Relative volatile components content of different original Xinyi ($\bar{x}\pm s, n=3$)

分类	化合物	相对含量/%			分类	化合物	相对含量/%			
		玉兰	大毛桃	小毛桃			玉兰	大毛桃	小毛桃	
醇类	α -松油醇(单体)	1.82±0.01	2.01±0.09	2.05±0.02	萜烯类	Δ -杜松烯	0.37±0.00	0.59±0.02	0.44±0.01	
	α -松油醇(二聚体)	0.86±0.02	0.97±0.12	1.35±0.04		柠檬烯(单体)	1.12±0.03	0.85±0.01	0.83±0.02	
	芳樟醇(单体)	3.74±0.02	6.41±0.19	3.56±0.03		柠檬烯(二聚体)	1.03±0.01	0.87±0.01	0.88±0.02	
	芳樟醇(二聚体)	0.53±0.01	0.73±0.04	0.79±0.01		醛类	香茅醛(单体)	2.04±0.15	1.93±0.03	1.95±0.01
	正己醇	0.42±0.03	0.16±0.00	0.32±0.02			香茅醛(二聚体)	5.78±0.01	6.01±0.01	5.55±0.03
	顺-2-戊烯-1-醇	0.57±0.07	0.37±0.02	0.38±0.02			正己醛(单体)	1.50±0.01	1.26±0.02	1.55±0.03
	正戊醇	0.53±0.04	0.53±0.04	0.52±0.04		正己醛(二聚体)	0.98±0.11	0.53±0.04	1.00±0.03	
	桉叶油醇(单体)	3.47±0.37	3.61±0.11	2.95±0.18		2-丁烯醛	5.85±0.34	6.75±0.06	6.18±0.23	
	桉叶油醇(二聚体)	4.58±0.02	4.61±0.00	4.47±0.04		正戊醛	1.82±0.26	1.89±0.13	1.24±0.16	
	正丁醇(单体)	1.31±0.04	1.48±0.05	1.65±0.03		异戊醛	2.97±0.22	3.92±0.04	2.42±0.12	
	正丁醇(二聚体)	0.45±0.05	0.54±0.07	0.87±0.11		正丁醛	8.46±0.24	7.44±0.13	7.90±0.26	
	异丁醇(单体)	2.39±0.06	2.06±0.04	2.04±0.04		正壬醛(单体)	0.44±0.16	0.33±0.08	0.55±0.07	
	异丁醇(二聚体)	2.40±0.14	1.02±0.11	1.23±0.14		正壬醛(二聚体)	0.20±0.08	0.20±0.04	0.33±0.05	
	正丙醇	0.75±0.05	0.52±0.01	0.64±0.03		酯类	乙酸乙酯(单体)	1.41±0.08	1.24±0.02	1.90±0.02
	乙醇	4.16±0.01	4.14±0.00	3.99±0.02			乙酸乙酯(二聚体)	1.66±0.22	1.19±0.12	3.18±0.35
异丙醇	0.85±0.02	0.42±0.02	1.15±0.08	乙酸甲酯(单体)	1.08±0.14		1.16±0.01	1.45±0.07		
萜烯类	反式- β -金合欢烯	1.43±0.04	1.34±0.10	1.71±0.03	乙酸甲酯(二聚体)	1.69±0.06	1.25±0.08	2.34±0.15		
	长叶烯	0.86±0.05	0.58±0.03	0.82±0.01	3-苯丙酸乙酯	0.09±0.01	0.34±0.07	0.45±0.00		
	(E)- β -罗勒烯	1.58±0.11	1.66±0.12	1.55±0.12	酮类	甲基庚烯酮	5.72±0.20	4.39±0.23	5.17±0.18	
	α -松油烯(单体)	2.79±0.13	2.37±0.10	2.68±0.12		3-羟基-2-丁酮(单体)	1.85±0.09	2.04±0.04	1.61±0.15	
	α -松油烯(二聚体)	0.39±0.06	0.23±0.02	0.37±0.06		3-羟基-2-丁酮(二聚体)	2.53±0.20	4.28±0.12	0.99±0.35	
	3-萜烯(单体)	1.41±0.07	1.51±0.01	1.48±0.02	甲乙酮(单体)	1.05±0.07	1.07±0.04	1.29±0.04		
	3-萜烯(二聚体)	1.27±0.04	1.17±0.03	1.27±0.03	甲乙酮(二聚体)	0.93±0.20	0.92±0.14	2.25±0.46		
	β -蒎烯	1.90±0.04	1.94±0.02	1.85±0.02	吡嗪类	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	3.91±0.03	3.96±0.05	3.98±0.02	
	α -蒎烯(单体)	2.51±0.02	2.46±0.02	2.38±0.02		苯类	4-异丙基甲苯	0.75±0.15	0.95±0.17	0.68±0.11
	α -蒎烯(二聚体)	1.85±0.01	1.77±0.02	1.83±0.11						

38种化合物,主要有桉油精、金合欢醇等;赵欧等^[33]从辛夷挥发油中鉴定出34种成分,主要成分是桉油精、樟脑等;魏鹏程等^[34]用HD法所得挥发油有30种成分,主要成分是桉油精、 β -蒎烯,同时用蒸馏萃取(SDE)法研究辛夷成分,鉴定出桉油精、 β -蒎烯、 α -松油醇等30种成分。但是利用GC-MS和GC-IMS技术相结合从气态离子出发对辛夷挥发油进行痕量分析的报道较少。

本研究通过GC-MS技术对豫产辛夷药材(大毛桃、小毛桃、玉兰)的挥发性成分进行定性分析,揭示了不同基原及同基原不同种质间的化学成分差异,为种质鉴别、质量评价及资源开发提供了科学依据。筛选出的7种共有成分[如(+)-樟脑、 α -松油醇、 β -石竹烯等]可能为辛夷药材的核心活性物质。

(+)-樟脑具有抗炎、镇痛作用^[35]; β -石竹烯是已知的植物抗菌和抗焦虑成分^[36]; α -松油醇则与抗微生物活性相关^[37]。这些共有成分的存在可能解释了辛夷传统功效(如通鼻窍、抗炎)的共同物质基础。共有成分在大毛桃中含量较高,提示其可能具有更显著的药效潜力。而大毛桃与小毛桃在峰型上存在一定相似性及共有成分(如金合欢烯、杜松烯等)的重叠,符合同基原(望春花)的遗传背景一致性,这些共有成分可作为望春花种质鉴别的化学依据。

本研究采用GC-IMS技术从大、小毛桃和玉兰3种豫产辛夷药材样品中检测出挥发性成分61种,经软件内置的NIST和IMS数据库成功鉴定出51种。其中,醛、醇、萜烯、酮类化合物占比较高,在大毛桃、小毛桃、玉兰中总占比分别为89.91%、

86.02%、89.41%。其中,醛类和酮类(如2-丁烯醛、3-羟基-2-丁酮)在医药领域常与抗氧化、抗菌活性相关^[38-39];萜烯类(如 β -蒎烯、桉叶油醇)则是香料和化妆品工业的重要原料^[40]。这种组成特征与辛夷的传统药用价值及现代工业应用需求高度契合。指纹图谱结果表明多种挥发性有机物在三种药材中均有较高的峰响应值,如2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、戊醇、桉叶油醇、 β -蒎烯、3-萜烯等,说明三者的物质基础在一定程度上较为相似,这些成分在化工、医药、能源、食品、香料及化妆品产业等领域均有广泛应用,其中,在化工及医药领域的应用相对较多^[41];玉兰药材中正己醇、异丁醇等14种已被定性物质的峰响应值整体较高,大毛桃药材中3-羟基-2-丁酮、2-丁烯醛等共10种已被定性物质的峰响应值整体较高,而小毛桃药材中的峰响应值整体较高,共19种已被定性物质可作为识别小毛桃特征的挥发性有机物。还有部分未定性的化合物在大毛桃样品亦有相对较高的含量,可能包含新型萜类衍生物或酯类物质。这些成分可能具有抗炎、神经调节等活性,需通过核磁共振谱(NMR)或高分辨质谱(HRMS)进一步解析结构,并结合体外活性筛选验证其药效。

对辛夷中挥发性物质进行比较分析发现,2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、戊醇、桉叶油醇、 β -蒎烯、3-萜烯在3种花中差异较小,己醇、2-甲基-1-丙醇、甲基庚烯酮、丁醛、顺-2-戊烯-1-醇等物质在玉兰中含量较高,其中甲基庚烯酮在玉兰中的相对含量与大、小毛桃中有显著差异,该成分具有果香和木香特性,是香料工业的潜在原料,同时可作为玉兰的定量鉴别标志物;芳樟醇、3-羟基-2-丁酮、反-2-丁烯醛、杜松烯、3-甲基-丁醛、戊醛等物质在大毛桃中含量较高。芳樟醇在大毛桃样品中的相对含量达到峰值,明显高于玉兰和小毛桃,其抗菌、镇静作用可能增强药材的药效价值,可作为大毛桃样品挥发性物质成分定量的标准之一;3-苯丙酸乙酯、丁醇、2-丙醇、己醛、2-丁酮、乙酸乙酯、壬醛等物质在小毛桃中含量较高。其中,乙酸乙酯的相对含量达到峰值,其作为溶剂和香料成分的特性,可能反映小毛桃在挥发油提取或香精制备中的独特优势。结合19种高响应物质,小毛桃的化学特征图谱可为其种质鉴别提供依据。PCA结果表明,GC-IMS能够清晰地区分3种辛夷的挥发性香气特征,凸显其在中药材品种鉴别中的高效性和可靠性。相比传统GC-MS,GC-IMS无需复杂前处理,更适合快速质控场景。

综上所述,GC-MS和GC-IMS技术联合分析在中药材挥发性成分研究方面表现良好,GC-MS擅长检测中高沸点成分,GC-IMS对低沸点成分敏感,二者联用可覆盖更广的挥发性成分范围(如从乙酸乙酯到长链烷烃),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的鉴别。本研究以不同基原豫产辛夷中挥发性成分差异为切入点,收集了2种不同基原及同基原不同种质的豫产辛夷药材,采用GC-MS和GC-IMS技术相结合的方法对豫产辛夷药材挥发性成分进行测定,GC-MS鉴定的活性成分(如 β -石竹烯、樟脑)与GC-IMS筛选的高含量成分(如芳樟醇)结合,可指导抗炎、抗菌功效的定向提取。运用PCA方法对GC-IMS检出的挥发性成分进行分析,从而揭示了不同基原和种质的豫产辛夷挥发性成分差异,不仅为辛夷药材的质量控制、等级划分与评价研究提供参考,还推动了质量控制标准的制定和资源多领域开发的潜力,为其他芳香性药材的鉴定和质量控制提供理论支撑。

[利益冲突] 本文不存在任何利益冲突。

[参考文献]

- [1] 王萍,张海燕,刘英孟,等. 辛夷挥发油的化学成分、药理作用及临床应用研究进展[J]. 中国药房,2022,33(3):378-384.
WANG P, ZHANG H Y, LIU Y M, et al. Research progress on chemical constituents, pharmacological effects and clinical application of volatile oil from *Magnolia liliflora* [J]. China Pharm, 2022, 33(3): 378-384.
- [2] 万楷杨,李秋芳. 不同产地望春花药材中挥发油的化学成分分析[J]. 亚太传统医药,2020,16(2):63-68.
WAN K Y, LI Q F. Analysis of the chemical constituents of essential oil in *Magnolia denudata* Desr. from different producing areas [J]. Asia-Pac Tradit Med, 2020, 16(2): 63-68.
- [3] LI J N, WEN J F, TANG G Q, et al. Development of a comprehensive quality control method for the quantitative analysis of volatiles and lignans in *Magnolia biondii* Pamp. by near infrared spectroscopy [J]. Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc, 2020, 230(C): 118080.
- [4] 曾蔚欣,刘淑娟,王弘,等. 标准望春花油的抗炎作用研究[J]. 中国药学杂志,2013,48(5):349-354.
ZENG W X, LIU S J, WANG H, et al. Assessment of anti-inflammatory effect of standard *Magnolia biondii* oil [J]. Chin Pharm J, 2013, 48(5): 349-354.
- [5] GIL T Y, JIN B R, PARK Y J, et al. Effects of magnoliae flos on atopic dermatitis-like inflammation evaluated via extracellular signal-regulated kinase or signal transducers and

- activators of transcription 1/3 signalling pathways [J]. *Acta Derm Venereol*, 2023, 103:adv11593.
- [6] JUERGENS L J, WORTH H, JUERGENS U R. New perspectives for mucolytic, anti-inflammatory and adjunctive therapy with 1,8-cineole in COPD and asthma: Review on the new therapeutic approach [J]. *Adv Ther*, 2020, 37(5): 1737-1753.
- [7] 程嘉莉, 马江, 肖爱华, 等. 不同干燥方式对红花玉兰花瓣挥发油成分及抗氧化、抗菌活性的影响 [J]. *食品科学*, 2020, 41(19):132-139.
- CHENG J L, MA J, XIAO A H, et al. Effect of different drying methods on chemical composition, antioxidant and antibacterial activities of essential oils from buds of *Magnolia wufengensis* [J]. *Food Sci*, 2020, 41(19): 132-139.
- [8] LIN Y Y, XU J, JIA Q Q, et al. Cell membrane chromatography coupled online with LC-MS to screen anti-anaphylactoid components from *Magnolia biondii* Pamp. targeting on Mas-related G protein-coupled receptor X2 [J]. *J Sep Sci*, 2020, 43(13):2571-2578.
- [9] ZHANG X, WU X M, HAN L H, et al. New furofuran and tetrahydrofuran lignans from the flower buds of *Magnolia biondii* Pamp and their antiallergic effects [J]. *Nat Prod Res*, 2023, 37(18): 3083-3092.
- [10] PHAN H T L, NAM Y R, KIM H J, et al. *In-vitro* and *in-vivo* anti-allergic effects of magnolol on allergic rhinitis via inhibition of ORA1 and ANO1 channels [J]. *J Ethnopharmacol*, 2022, 289:115061.
- [11] 马蕊, 张飞, 陈随清. 辛夷(望春花)本草考证 [J]. *亚太传统医药*, 2017, 13(16): 53-56.
- MA R, ZHANG F, CHEN S Q. Textual research on *Magnoliae Flos* (*Magnolia biondii* Pamp.) [J]. *Asia-Pac Tradit Med*, 2017, 13(16): 53-56.
- [12] 倪天宇, 张水利, 汤丽, 等. 经典名方中辛夷的本草考证 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2023, 29(8): 80-92.
- NI T Y, ZHANG S L, TANG L, et al. Herbal textual research on *Magnoliae Flos* in famous classical formulas [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2023, 29(8): 80-92.
- [13] 傅大立. 辛夷植物研究进展 [J]. *经济林研究*, 2000(3): 61-64.
- FU D L. Research progress on magnolia [J]. *Non-wood For Res*, 2000(3): 61-64.
- [14] 陈瑶, 孙李勇, 赵雨萌, 等. 中国玉兰嫁接繁殖技术研究进展 [J]. *世界林业研究*, 2021, 34(4): 84-88.
- CHEN Y, SUN L Y, ZHAO Y M, et al. Research advances in magnolia grafting propagation techniques in China [J]. *World For Res*, 2021, 34(4): 84-88.
- [15] 张心怡, 邱雨轩, 胡杨, 等. 中药辛夷及其近缘种的DNA条形码分子鉴定 [J]. *南京中医药大学学报*, 2023, 39(11): 1086-1094.
- ZHANG X Y, QIU Y X, HU Y, et al. Molecular identification of *Magnoliae Flos* and its relatives based on DNA barcoding [J]. *J Nanjing Univ Tradit Chin Med*, 2023, 39(11): 1086-1094.
- [16] HU M L, BAI M, YE W, et al. Variations in volatile oil yield and composition of "Xin-yi" (*Magnolia biondii* Pamp. flower buds) at different growth stages [J]. *J Oleo Sci*, 2018, 67(6): 779-787.
- [17] ZHU H, ZHU D, SUN J. 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.
- [18] ALIAÑO-GONZÁLEZ M J, MONTALVO G, GARCÍA-RUIZ C, et al. Assessment of volatile compound transference through firefighter turnout gear [J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2022, 19(6): 3663.
- [19] 王维皓, 杨立新. 羌活挥发性成分GC-MS分析 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2020, 26(23): 153-160.
- WANG W H, YANG L X. GC-MS analysis of volatile oil of *Notopterygium inchum* and *Notopterygium franchetii* [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2020, 26(23): 153-160.
- [20] 赵莉, 孟晓伟, 李家荣, 等. 基于HS-GC-MS的降香真伪鉴别 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2024, 30(2): 156-163.
- ZHAO L, MENG X W, LI J R, et al. Identification of *dalbergia odorifera* and its counterfeits by HS-GC-MS [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2024, 30(2): 156-163.
- [21] 王雨晨, 张敏敏, 马文雅, 等. 基于GC-IMS比较不同干燥方式对太子参挥发性成分的影响 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2022, 28(20): 100-107.
- WANG Y C, ZHANG M M, MA W Y, et al. Effect of different drying methods on volatile components in *Pseudostellariae Radix* based on GC-IMS [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2022, 28(20): 100-107.
- [22] 冯靖雯, 郭小红, 张砚, 等. 不同花期闹羊花中挥发性成分的GC-IMS分析 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2021, 27(10): 85-92.
- FENG J W, GUO X H, ZHANG Y, et al. GC-IMS analysis of volatile components in *Rhododendri mollis* flos at different flowering stages [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2021, 27(10): 85-92.
- [23] GAI L L, LI K, NIU D B. The scent of time: Analyzing the differences in volatile organic compounds of *Camellia oleifera* oil with different oil-tea tree ages using GC-IMS and GC-MS [J]. *Food Chem*, 2025, 482: 144016.
- [24] 罗会俊, 程庚金生, 彭金年. 辛夷正己烷萃取物的GC-MS分析 [J]. *赣南医学院学报*, 2012, 32(4): 497-498.
- LUO H J, CHENG G J S, PENG J N. Studies on n-hexane extract of *Flos Magnoliae* by GC-MS [J]. *J Gannan Med Univ*, 2012, 32(4): 497-498.
- [25] 严林, 宋亚南, 贾哲, 等. HS-GC-IMS结合化学计量学分析栀子炭炮制过程中挥发性成分的变化 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2025, 31(14): 190-197.
- YAN L, SONG Y N, JIA Z, et al. Analysis of volatile component changes during processing of *Gardeniae Fructus carbonisata* by HS-GC-IMS combined with chemometrics [J].

- Chin J Exp Tradit Med Form, 2025, 31(14): 190-197.
- [26] 金文刚, 刘俊霞, 赵萍, 等. 基于顶空气相色谱-离子迁移谱分析洋县不同色泽糙米蒸煮后挥发性风味物质差异[J]. 食品科学, 2022, 43(18): 258-264.
- JIN W G, LIU J X, ZHAO P, et al. Analysis of volatile flavor components in cooked unpolished rice of different colors from Yangxian County by headspace-gaschromatography-ion mobility spectroscopy[J]. Food Sci, 2022, 43(18): 258-264.
- [27] 金文刚, 赵萍, 姜鹏飞, 等. 基于GC-IMS技术结合多元统计模型分析不同色泽小米粥挥发性有机物差异[J]. 食品科学, 2023, 44(6): 277-284.
- JIN W G, ZHAO P, JIANG P F, et al. Analysis of differential volatile organic compounds in different colored millet porridges by gas chromatography-ion mobility spectrometry combined with multivariate statistical analysis [J]. Food Sci, 2023, 44(6): 277-284.
- [28] RODRÍGUEZ-MAECKER R, VYHMEISTER E, MEISEN S, et al. Identification of terpenes and essential oils by means of static headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Anal Bioanal Chem, 2017, 409(28): 6595-6603.
- [29] 刘帆, 阚金涛, 张玉锋, 等. 利用GC-IMS分析两个槟榔种质雌花挥发性风味物质差异[J]. 中国南方果树, 2024, 53(2): 75-82.
- LIU F, KAN J T, ZHANG Y F, et al. Analysis of differences of volatile substances in female flowers of two arecanut germplasms by GC-IMS [J]. South China Fruits, 2024, 53(2): 75-82.
- [30] 傅大立, 赵东欣, 孙金花, 等. 10种国产玉兰属植物挥发油成分及系统学意义[J]. 林业科学, 2005, 41(3): 68-74.
- FU D L, ZHAO D X, SUN J H, et al. Component of volatile oils in 10 Chinese species of Yulania genus and its phylogenetic implication [J]. Sci Silvae Sin, 2005, 41(3): 68-74.
- [31] DONG S S, LIU M, LIU Y, et al. The genome of *Magnolia biondii* Pamp. provides insights into the evolution of Magnoliales and biosynthesis of terpenoids [J]. Hortic Res, 2021, 8(1): 38.
- [32] 李卫民, 田恒康. 辛夷二氧化碳超临界萃取物的化学成分研究[J]. 中国民族医药杂志, 1999(S1): 137-138.
- LI W M, TIAN H K. Study on chemical constituents of supercritical CO₂ extraction product from *Magnolia biondii* [J]. J Med Pharm Chin Minor, 1999(S1): 137-138.
- [33] 赵欧, 梁逸曾. 辛夷挥发油不同提取方法的研究[J]. 质谱学报, 2007, 28(2): 106-113.
- ZHAO O, LIANG Y Z. Volatile oil obtained from yulan magnolia flower bud with different methods [J]. J Chin Mass Spectrom Soc, 2007, 28(2): 106-113.
- [34] 魏鹏程, 赵铭钦, 刘鹏飞, 等. 不同蒸馏方法提取辛夷挥发油的比较分析[J]. 现代食品科技, 2013, 29(2): 358-361.
- WEI P C, ZHAO M Q, LIU P F, et al. Comparative analysis of different distillation extraction of Flos Magnoliae volatile oil [J]. Mod Food Sci Technol, 2013, 29(2): 358-361.
- [35] DOS S E, LEITÃO M M, AGUERO I C N, et al. Analgesic and anti-inflammatory articular effects of essential oil and camphor isolated from *Ocimum kilimandscharicum* Gürke leaves [J]. J Ethnopharmacol, 2021, 269: 113697.
- [36] NOOR A A M. Exploring the therapeutic potential of terpenoids for depression and anxiety [J]. Chem Biodivers, 2024, 21(10): e202400788.
- [37] AN N T G, HUONG L T, SATYAL P, et al. Mosquito larvicidal activity, antimicrobial activity, and chemical compositions of essential oils from four species of myrtaceae from central vietnam [J]. Plants (Basel), 2020, 9(4): 544.
- [38] 李孟昊. 紫苏风味保健醋制备及生物活性研究[D]. 太原: 中北大学, 2023.
- LI M H. Preparation and biological activity study of *Perilla frutescens* flavored health vinegar [D]. Taiyuan: North University of China, 2023.
- [39] 王艺翰. 甘草查尔酮E的合成工艺研究[D]. 常州: 常州大学, 2023.
- WANG Y H. Study on the synthesis process of licochalcone E [D]. Changzhou: Changzhou University, 2023.
- [40] SHARMA K, LANZILOTTO A, YAKUBU J, et al. Effect of essential oil components on the activity of steroidogenic cytochrome P450 [J]. Biomolecules, 2024, 14(2): 203.
- [41] 刘雪. 广玉兰功能性成分分析和资源化利用基础研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2021.
- LIU X. The basic study on functional components analysis and resource utilization of *Magnolia grandiflora* [D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2021.

[责任编辑 顾雪竹]