DOI:10.13193/j.issn.1673-7717.2025.08.025

基于 GC-MS 技术的大果木姜子代谢组学特征研究

胡双燕[1,2,3],陈敬忠[1,2,3],孙庆文[1,2,3],周明杨[1,2,3],杨春梅[1,2,3],童炳丽[4]
(1.贵州中医药大学药学院,贵州 贵阳 550025;2.贵州省中药民族药材种质资源保存及评价工程研究中心,贵州 贵阳 550025;
3.贵州省中药生药学重点实验室,贵州 贵阳 550025;4.贵州师范大学生命科学学院,贵州 贵阳 550025)

摘要:目的 探讨道地产区与非道地产区的大果木姜子在代谢组成上的差异。方法 利用超临界流体萃取法(Supercritical fluid extraction,SFE-CO_2)及气相色谱-质谱联用仪(Gas chromatograph-mass spectrometer,GC-MS)对66批次大果木姜子的挥发性成分进行定性和定量分析,并结合聚类分析(Cluster analysis,HCA)、主成分分析(Principal component analysis,PCA)、正交偏最小二乘法-判别分析(Orthogonal partial least squares-discriminant analysis,OPLS-DA),根据总体变量特征系数VIP≥2筛选大果木姜子道地与非道地产区间的差异代谢物。结果 大果木姜子超临界流体萃取挥发油结果表明其含量在18%~33%之间,且道地产区挥发油含量要显著高于非道地产区。挥发油代谢组学特征结果表明大果木姜子道地与非道地产区间存在明显差异,其中1,4,7,-环十一碳三烯,1,5,9,9-四甲基-,Z,Z,Z-、β-古巴烯、双环大牻牛儿烯这类萜类化合物可以作为大果木姜子道地与非道地差异识别代谢产物,并且沿着其分布小流域南盘江、北盘江、郁江组成模式可划分为3个化学型。结论 大果木姜子挥发性成分代谢物在道地与非道地产区之间存在显著差异,可为后续的大果木姜子道地鉴别及质量评价提供一定参考价值。

关键词:大果木姜子;超临界流体萃取法;气相色谱-质谱联用;聚类分析;主成分分析;正交偏最小二乘法-判别分析;道地鉴别
中图分类号:R284.1 **文献标志码**:A **文章编号**:1673-7717(2025)08-0119-10

Study on Metabonomics Characteristics of Daguomujiangzi(Fructus Cinnamomi) Based on GC-MS Technology

HU Shuangyan[1,2,3],CHEN Jingzhong[1,2,3],SUN Qingwen[1,2,3],ZHOU Mingyang[1,2,3],YANG Chunmei[1,2,3],TONG Bingli[4]
(1. College of Pharmacy,Guizhou University of Traditional Chinese Medicine,Guiyang 550025,Guizhou,China;
2. Engineering Research Center for Conservation and Evaluation of Germplasm Resources of Traditional Chinese Medicine and Ethnic Medicinal Materials in Guizhou Province,Guiyang 550025,Guizhou,China;
3. Guizhou Key Laboratory for Raw Material of Traditional Chinese Medicine,Guiyang 550025,Guizhou,China;
4. College of Life Science,Guizhou Normal University,Guiyang 550025,Guizhou,China)

Abstract:*Objective* To investigate the differences in metabolic composition between the genuine and non-genuine production areas of Daguomujiangzi(Fructus Cinnamomi). *Methods* The volatile components of 66 batches of Daguomujiangzi(Fructus Cinnamomi) were qualitatively and quantitatively analyzed by supercritical fluid extraction(SFE-CO_2) and gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS),combined with cluster analysis(HCA),principal component analysis(PCA) and orthogonal partial least squares-discriminant analysis(OPLS-DA). According to the characteristic coefficient of the overall variable VIP≥2,the differential metabolites between the genuine and non-genuine estate areas were screened. *Results* The results of supercritical fluid extraction(SFE-CO_2) of the volatile oil of Daguomujiangzi(Fructus Cinnamomi) showed that its content ranged from 18% to 33%,and the content of volatile oil in the genuine production area was significantly higher than that in the non-genuine production area. The results of volatile oil metabolomics showed that there were obvious differences between the genuine and non-genuine production areas of Daguomujiangzi(Fructus Cinnamomi),among which 1,4,7,-Cyclo undecatriene,1,5,9,9-tetramethyl-Z,Z,Z-,beta-copaene,bicyclic dabanerene and terpenoids could be used as the metabolites for identifying the differences between the genuine and non-genuine production areas of Daguomujiangzi(Fructus Cinnamomi) and the metabolism of Daguomujiangzi(Fructus Cinnamomi) can be classified into two categories,namely,the South Panjiang River,North Panjiang River and Yujiang River,along the sub-watersheds of Daguomujiangzi(Fructus Cinnamomi). The composition pattern of the South Panjiang,North Panjiang and Yujiang rivers can be classified into three chemotypes. *Conclusion* There were significant differences in volatile component metabolites between the genuine and non-genuine production areas,which could

基金项目:国家自然科学基金联合基金项目(U1812403-2);贵州省基础研究计划项目(黔科合基础-ZK〔2022〕一般314);贵州省科技支撑计划项目(黔科合支撑〔2023〕一般049);贵州省高层次创新型人才项目(黔科合平台人才-GCC〔2023〕077);贵州中医药大学博士启动基金项目(贵中医启动〔2023〕31号)
作者简介:胡双燕(1998-),女,贵州遵义人,硕士在读,研究方向:中药及民族药资源分类鉴定与质量控制。
通讯作者:孙庆文(1978-),男,贵州普安人,教授,硕士研究生导师,硕士,研究方向:中药资源和栽培的教学与科研。E-mail:1016923718@qq.com。

provide certain reference value for the subsequent identification and quality evaluation of the genuine production areas of Daguomujiangzi(Fructus Cinnamomi).

Keywords: Daguomujiangzi(Fructus Cinnamomi); SFE - CO_2; GC - MS; HCA; PCA; OPLS - DA; genuine identification

大果木姜子系樟科(Lauraceae)樟属植物米槁(*Cinnamomum migao* H. W. Li)成熟果实,是仅分布于滇黔桂交界干热河谷的中国特有珍稀濒危物种[1],是贵州著名道地药材和少数民族习用药材,已被收录在《贵州省中药材、民族药材质量标准·第二册》(2019 年版)[2-3]。目前大果木姜子主要以全果和果实精油提取物入药,其主要活性成分主要为挥发性成分,具有温中散寒、理气止痛的功效,常用于治疗胃痛、腹痛、胸痛、风湿性关节炎、呕吐及胸闷等[4-13]。相关研究表明南盘江一带为大果木姜子的主要道地产区,但是针对大果木姜子道地产区与非道地产区在代谢组成上是否存在差异尚缺乏研究[14]。

代谢组学是系统生物学的重要组成部分,其通过系统研究新陈代谢动态过程中代谢产物的变化规律,从而揭示机体生命活动代谢本质[15]。目前对代谢组学的研究分析较多,包括核磁共振(Nuclear magnetic resonance, NMR),气相色谱 - 质谱(Gas chromatograph - mass spectrometer, GC - MS),液相色谱 - 质谱(Liquid chromatography - mass spectrum, LC - MS)等,已广泛应用于中药材的分析和鉴定中[16-18]。大果木姜子含有大量挥发油,文献报道气相色谱 - 质谱联用技术(GC - MS)对挥发性成分检测具有更高灵敏性和适用性,目前已广泛应用在农药残留、中药材挥发油等方面的检测;其挥发油的提取方法主要有水蒸气蒸馏法(Steam distillation, SD)、索氏提取法(Soxhlet method)、超临界流体萃取法(Supercritical fluid extraction, SFE - CO_2)等[19-21],其中以 SFE - CO_2 提取法最为高效清洁,尤其适合于对药材、生物、食品和化妆品等的提取和纯化。基于此,本研究将使用 SFE - CO_2 对大果木姜子药材进行提取后,利用 GC - MS 技术对大果木姜子道地和非道地产区精油代谢组学特征进行研究,以期为其临床应用和道地性成因的进一步确定提供可靠的科学依据。

1 材料与方法

1.1 大果木姜子采集与前处理 根据野外实际分布情况选择预估树龄大于 20 年植株作为本实验取样目标。采样范围涉及米槁所有已知种群(个体),在 2020 年 11 月初果实成熟时进行取样,选择成熟果实(青色转黑色)作为取样目标。在大果木姜子道地产区南盘江流域的 10 余个种群(个体)采集样本 30 批次,而在郁江、龙江、北盘江等非道地产区的 10 余个种群(个体)获得采集样本 36 批次(见表 1)。以上所采集样品均由贵州中医药大学药学院孙庆文教授鉴定为樟科(Lauraceae)樟属植物米槁(*Cinnamomum migao* H. W. Li)的成熟果实大果木姜子,凭证标本保存于贵州省中药生药学重点实验室。将收获材料置于 4 ℃车载冰箱带回实验室,并将所有果实使用低温冷冻干燥至恒重后粉碎过 40 目筛待进一步处理。

1.2 大果木姜子精油测定 仪器设备:超临界萃取装置(Spe - ed SFE - 2,美国 ASI 公司),万分之一天平(FA2014,良平仪器),气相色谱 - 质谱仪(GC 7890A - MS 5975C,美国 Agilent 公司),VF - 5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)。

参考李天祥等[22]方法进行部分调整,精密称定大果木姜子药材粉末 3.00 g(过 40 目筛),置于 0.5 mL 萃取釜中,加压至 30 Mpa,釜内温度保持在 300 K 静态萃取 20 min,然后静态萃取 20 min,收取萃取产物,每个样本技术重复 3 次,将所获得产物进行精密称定后计算精油得率。

表 1 66 批次大果木姜子采集信息表

采样时间	采样地点		样品编号	批次
	行政区	地点		
2020 年 10 月 16 日	罗甸县	罗悃镇平艾村	PA	5
2020 年 10 月 16 日	罗甸县	逢亭镇公里村	GL	5
2020 年 10 月 17 日	罗甸县	罗悃镇冗瓦村	RW	2
2020 年 10 月 17 日	罗甸县	罗悃镇架良村	JL	2
2020 年 10 月 20 日	荔波县	玉屏街道	XC	2
2020 年 10 月 20 日	荔波县	茂兰镇茂兰村	ML	2
2020 年 10 月 23 日	望谟县	大观镇纳上村	NSLC	1
2020 年 10 月 23 日	望谟县	复兴镇坝碰村	BP	1
2020 年 10 月 23 日	望谟县	油迈瑶族乡打寒村	DH	2
2020 年 10 月 24 日	望谟县	王母街道祥乐村	XL	1
2020 年 10 月 24 日	望谟县	乐元镇由么村	YM	4
2020 年 10 月 24 日	望谟县	蔗香镇望南村	WN	3
2020 年 10 月 29 日	册亨县	坡妹镇纳福村	NF	1
2020 年 10 月 29 日	册亨县	岩架镇板弄村	BN	1
2020 年 10 月 29 日	册亨县	双江镇洛法村	LF	1
2020 年 10 月 31 日	贞丰县	连环乡连环村	LH	4
2020 年 10 月 31 日	天峨县	向阳镇交念屯	JN	3
2020 年 11 月 1 日	乐业县	逻西乡林那屯	LN	4
2020 年 11 月 1 日	那坡县	德隆乡团结村	TJ	4
2020 年 11 月 3 日	富宁县	归朝镇那毕村	NB	4
2020 年 11 月 3 日	富宁县	木央镇为独村	WD	3
2020 年 11 月 5 日	广南县	杨柳井乡普弄村	PL	4
2020 年 11 月 5 日	隆林县	克长乡克娘村	KN	1
2020 年 11 月 5 日	隆林县	隆或镇马卡村	MK	2
2020 年 11 月 8 日	紫云县	大营镇大岩村	DY	4

将提取的精油加入 10 mL 乙酸乙酯(AR,天津科密欧)后过 0.45 μm 有机相滤膜待上机测试。色谱条件:采用 VF - 5MS 毛细管柱;程序升温:50 ℃保持 1 min,然后以 3 ℃·min^{-1}升温至 120 ℃,然后再以 2 ℃·min^{-1}升温至 170 ℃,再以 15 ℃·min^{-1}升温至 280 ℃。进样量:1 μL;进口温度:250 ℃;载气:He;流速:1 mL·min^{-1}。质谱条件:离子源温度 230 ℃;四极杆温度 150 ℃;接口温度 280 ℃;电子能量 70 eV;质量数扫描范围质荷比:30 ~ 600。

2 数据统计

对 GC - MS 注释得到二级离子裂解碎片,使用 NIST 2011 标准质谱图库检索,保留匹配置信度高于 80% 峰,并结合相关文献确定化学成分,总离子流图见插页Ⅺ图 1。组间差异性比较使用“Hmisc”包进行组间差异比较,并使用“ggplot2”进行可视化。同时使用 MetaboAnalyst(https://www.metaboanalyst.ca/)进行 OPLS - DA 分析,判别大果木姜子在道地和非道地产区是否存在明显差异。

3 结果与分析

3.1 大果木姜子精油含量组成差异 66 份大果木姜子样本经超临界流体 CO_2 提取的精油含量表明,道地产区大多数批次精油含量要高于非道地产区。其中道地产区 GL - 1 精油含量高达 0.97 g(30%),最低的 DY - 2 精油含量仅为 0.29 g(9%)。而非道地产区 JN 精油含量高达 0.72 g(24%),最低的 NB - 4 精油含量仅为 0.17 g(5%)(插页Ⅺ图 2a)。同时组

间差异比较结果显示,大果木姜子道地精油含量要显著高于非道地产区($P<0.05$),其中道地产区精油含量中位数为 0.70 g(23%),而非道地产区仅为 0.55 g(18%)(插页XLI图 2b)。

3.2 基于 GC-MS 分析大果木姜子成分组成 大果木姜子精油成分主要以萜类、酚酸类、醇类、不饱和脂肪酸等为主,利用 MS 获得的准分子离子峰精确相对分子质量信息,碎片信息并结合保留时间、紫外吸收数据,结合 NIST 2011 标准质谱图库检索和相关文献,共从大果木姜子精油中鉴定出相对可靠物质信息 549 个。道地产区主要以 α-松油醇(CAS:98-55-5)、环己甲醇,4-乙烯基-α,α,4-三甲基-3-(1-甲基乙烯基)-,[1R-(1α,3α,4β)]-(CAS:639-99-6)、1,8-桉叶素(CAS:470-82-6)相对峰面积最高。非道地产区主要以 γ-榄香烯(CAS:2061283-07-4)、萜品烯四醇(CAS:562-74-3)、苯甲醛,4-(1-甲基乙基)-(CAS:122-03-2)相对峰面积最高。但大果木姜子指标性成分 1,8 桉叶素相对峰面积在所有批次峰面积相对较小。549 个成分中前 20 个成分组成的相对峰面积见插页XLII图 3。

3.3 基于距离计算不同产地大果木姜子化学型划分 将使用 NIST 2011 数据库处理后获得的 549 成分有效数据,对所得 66 批次的大果木姜子进行分析。使用 person 相关性计算样本间的欧式距离进行聚类分析,结果如插页XLIII图 4 所示。不同批次的样本总体聚为了 4 类,第一类主要靠近北盘江流域的部分样本,主要为 MK-2、PL-4、PL-1、PL-2、LH-1、LF-1,但是同样有部分道地产区样本被聚类在这一支上。而第二类主要是南盘江末端(红水河末端)为主的居群聚为一类,主要为 JN-2、LN-1、LN-2、LN-4、TJ-1 的样本,但也有少部分其他样本被聚为一类。第三类为南盘江流域道地产区类群,部分道地产区类群全部聚类为一支。第四类为郁江流域的部分类群,主要包括 NB-4、NB-3、WD-2、WD-3 等类群聚类,但是也有部分其他类群被聚类到了这一支(插页XLIII图 4)。

将 66 批次的大果木姜子样本进行非监督主成分分析(PCA)判断大果木姜子组间差异性。从主成分的解释度看,前 5 个成分对组间变异的解释度为 38.9%,总体而言解释度较低,但从 PCA 分析的结果来看,大果木姜子道地和非道地种群间在 PC1 轴距离上存在了明显的区别,虽然部分样本与道地产区种群在空间聚集存在重合,但大多数样本均在空间距离存在明显的区分,而在 PC2 轴上道地产区样本与非道地产区样本区分度相对较小。同样地,随着提取主成分解释度的降低,道地产区与非道地产区空间距离差异程度在逐步降低(插页XLI图 5)。

因此,结合聚类热图和 PCA 分析结果,可以将大果木姜子化学代谢组学特征划分为 3 个化学型。第一个化学型为主要以红水河道地产区为主的化学型 1(chemotype1),主要包括 GL、PA、JL、WN、YM 等种群,第二个化学型为主要以红水河末端和郁江类群为主的化学型 2(chemotype2),主要包括 JN、LN、TJ、NB、WD 等种群,第 3 个化学型为主要以靠近北盘江和樟江流域为主的化学型 3(chemotype3),主要包括 PL、MK、LH、ML 等种群。上述结果进一步说明道地产区与非道地产区的大果木姜子中化学成分存在明显差异。

3.4 OPLS-DA 分析 PCA 分析结果表明不同居群的大果木姜子在化学成分组成存在一定差异,因此将 66 批次注释到 549 有效数据筛选后仅保留在 20 样本以上均出现的化学成分参与计算,在计算前对数据进行标准化后,采用有监督模式的 OPLS-DA 分析对大果木姜子代谢组成特征进行分析。OPLS-DA 分析的得分图结果表明,大果木姜子道地和非道地种群被明显分成了两组,说明大果木姜子道地和非道地种群存在明显区别(插页XLIV图 6)。同时为了验证 OPLS-DA 分析模型的可靠性和准确性,对模型的可靠性进行了交叉验证($n=1000$),结果表明:模型中 $R^2X=0.510$,$R^2Y=0.848$,$Q_2=0.443$,迭代计算结果说明模型并没有过拟合,验证了 OPLS-DA 模型的构建结果稳定可靠,能够表征大果木姜子道地与非道地种群间的差异(插页XLIV图 7)。

3.5 大果木姜子差异代谢产物的筛选与鉴定 为了筛选出大果木姜子道地与非道地种群差异代谢物,将进一步分析两组数据的整体差异性,根据总体变量特征系数(VIP)筛选二者的代谢物差异。OPLS-DA 通常以 VIP 值来描述变量的贡献程度,一般以 VIP≥2 成分作为差异代谢产物。基于 VIP 构成得分图结果筛选结果显示:1,4,7,-环十一碳三烯,1,5,9,9-四甲基-,Z,Z,Z-(1,4,7,-Cycloundecatriene,1,5,9,9-tetramethyl-,Z,Z,Z-,CAS:1000062-61-9)、β-古巴烯(beta-copaene,CAS:18252-44-3)、双环大牻牛儿烯(bicyclogermacrene,CAS:24703-35-3)这类萜类化合物可以作为大果木姜子道地与非道地种群的差异识别代谢产物(插页XLV图 8)。

3.6 大果木姜子差异代谢产物在不同化学型的含量差异比较 因大果木姜子油的质量控制成分为 1,8 桉叶素,故此在进行差异代谢产物比较时同时将一并纳入进行组间差异比较。(1R,2S,6S,7S,8S)-8-Isopropyl-1-methyl-3-methylenetricyclo[4.4.0.02,7]decane-rel 组间差异显示:化学型 1 和化学型 2 间存在极显著差异($P<0.001$),并且化学型 1 中位数低于化学型 2。同样化学型 1 和化学型 3 间存在极显著差异($P<0.001$),并且化学型 1 中位数低于化学型 3。而化学型 2 和化学型 3 间并不存在显著不同,但化学型 2 中位数低于化学型 3(插页XLV图 9a);(1S,2E,6E,10R)-3,7,11,11-Tetramethylbicyclo[8.1.0]undeca-2,6-diene 的组间差异比较与(1R,2S,6S,7S,8S)-8-Isopropyl-1-methyl-3-methylenetricyclo[4.4.0.02,7]decane-rel 存在相似的趋势:化学型 1 和化学型 2 间存在极显著差异($P<0.001$),并且化学型 1 中位数低于化学型 2。同样化学型 1 和化学型 3 间存在极显著差异($P<0.001$),并且化学型 1 中位数低于化学型 3。而化学型 2 和化学型 3 间并不存在显著不同,但化学型 2 中位数低于化学型 3(插页XLV图 9b);1,4,7,-Cycloundecatriene,1,5,9,9-tetramethyl-,Z,Z,Z-组间差异比较结果显示:化学型 1 和化学型 2 间存在显著差异($P<0.05$),并且化学型 1 中位数低于化学型 2。但化学型 1 和化学型 3 间存在极显著差异($P<0.001$),且化学型 1 中位数低于化学型 3。而化学型 2 和化学型 3 间并不存在显著不同,但化学型 2 中位数低于化学型 3(插页XLV图 9c);而 1.8 桉叶素在 3 个化学型间不存在显著差异,但以化学型 2 中位数相对峰面积最高(插页XLV图 9d)。

4 讨论

4.1 大果木姜子化学型的划分及驱动因素 化学型指同一物种在形态学上无明显差异,但在代谢组学特征上存在明显不同,化学型成因通常是物种基因和外界环境共同作用的产物,其属于一种物种生态型,也是中药材道地性的重要外在表现。饮片质量和药效往往取决于药材化学成分,而对化学型的分类研究是药用植物种质资源评价和品种开发利用的重要理论指导。在中药材中,同一中药材具有不同化学型已在香薷、青蒿、广藿香广泛发现,相关研究报道,含有大量挥发油的中药材其化学型较丰富,这也跟植物挥发油成分积累容易受日照、根际

微生物等环境因子强烈影响有关[23-26]。对于大果木姜子而言,其不同种群具有丰富的化学型已有报道,周涛等[27]对 40 个样本按照周围山脉和流域划分红水河型、盘江型、岑王老山型,并认为海拔、太阳辐射和日照时数等相对大尺度环境因子是影响大果木姜子化学型的重要原因,而物种内在遗传因素对于大果木姜子化学型的形成并无明显影响。课题组的前期研究也表明,大果木姜子种群内遗传变异远高于种群间的遗传变异,也从侧面证实了遗传因素并非大果木姜子道地性形成主要原因[28]。本研究发现,大果木姜子基原植物米槁主要分布在不同小流域,并且对 66 批次药材的研究结果表明其可以沿着居群所在的小流域划分成 3 ~ 4 个化学型,且通过前期研究也证实了不同小流域其根际微生物对其品质形成有着十分重要的影响。因此推测小流域间细微的环境差异可能才是决定其化学型形成的重要因素。

4.2 大果木姜子道地性指标成分 3 种差异代谢物有 1,4,7,-环十一碳三烯,1,5,9,9-四甲基-,Z,Z,Z-、β-古巴烯、双环大牻牛儿烯,虽然在道地产区中位数较小,但是组内变异较低,且上述几种成分均具有一定药理活性[29],能够作为大果木姜子道地与非道地种群的识别标志性成分。课题组前期研究表明大红水河流域是大果木姜子道地产区,而 OPLS-DA 的分析结果也表明了红水河流域的大果木姜子在代谢物组成方面存在显著不同,并且能够很好地被区别开来[14],从挥发油含量来看,道地种群的精油含量总体上也显著高于非道地产区。上述结果都证实了道地产区大果木姜子与非道地产区存在显著不同,而对于在不同种群间没有明显基因型差异的大果木姜子而言,其药材道地性的成因必定是受到环境因子的影响[30]。根据前期研究结果证实,根际微生物在大果木姜子化学成分积累方面具有重要意义,说明道地产区的生物和非生物的环境作用可能是影响大果木姜子道地性形成模式的重要驱动力。

参考文献

[1] 中华人民共和国环境保护部. 中国生物多样性红色物种名录·高等植物卷[M]. 2013.
[2] 贵州省药品监督管理局. 贵州省中药材民族药材质量标准(第二册)[S]. 2019:11-12.
[3] 邱德文, 杜江. 贵州十大苗药研究[M]. 北京: 中医古籍出版社, 2008:4-117.
[4] 赵山, 李鸿玉, 邱德文, 等. 大果木姜子资源, 生态调查——贵州、桂北及湘黔桂接壤区[J]. 贵阳中医学院学报, 1991, 13(3): 59-61, 35.
[5] 魏晴, 陈代凤, 覃亚雪, 等. 大果木姜子黄酮的提取工艺优化及抗氧化活性研究[J]. 中国饲料, 2022(13): 52-57, 65.
[6] 刘杰, 郭江涛, 刘耀, 等. 大果木姜子挥发油的提取工艺优化、成分分析及抗氧化活性[J]. 食品工业科技, 2022, 43(19): 211-219.
[7] 周杨, 晏婷, 郑林, 等. GC-MS 同时测定大果木姜子油中 11 种挥发性成分的含量[J]. 中国中药杂志, 2023, 48(6): 1568-1577.
[8] 郭江涛, 张永萍, 刘杰, 等. 大果木姜子不同部位挥发油成分及其抗氧化活性分析[J]. 食品工业科技, 2023, 44(17): 306-315.
[9] 王健, 魏晴, 徐文芬, 等. 大果木姜子精油及浸膏对心肌损伤大鼠的保护作用[J]. 实用医学杂志, 2023, 39(7): 804-812.
[10] 孙恒灿, 张丽艳, 李军, 等. 大果木姜子油调控 miR-328 基因抗心律失常 H9c2 细胞的机制研究[J]. 中药材, 2024, 47(1): 168-175.
[11] 晏婷, 周祖英, 骆弟元, 等. GC-MS 分析三种不同方法提取大果木姜子鲜果、干果挥发油成分[J]. 中药材, 2022, 45(1): 123-129.
[12] 简梨娜, 郭江涛, 刘耀, 等. 大果木姜子醇提物及不同萃取物体外抗氧化能力研究[J]. 粮食与油脂, 2022, 35(1): 139-143.
[13] 黄凯, 刘杰, 黄彩河, 等. 不同来源大果木姜子挥发油及脂肪油成分的比较分析[J]. 中国药房, 2020, 31(16): 1961-1966.
[14] 陈敬忠. 米槁果实化学成分的地理变异及道地性成因分析[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020.
[15] SHAH N J, SURESHKUMAR S, SHEWADE D G. Metabolomics: a tool ahead for understanding molecular mechanisms of drugs and diseases[J]. Indian J Clin Biochem, 2015, 30(3): 247-254.
[16] LIU C X, CHEN F F, FAN X Y, et al. Combined NMR and MS-based metabonomics and real-time PCR analyses reveal dynamic metabolic changes of *Ganoderma lucidum* during fruiting body growing[J]. Food Res Int, 2024, 180: 114056.
[17] VERNI M C, MATOS T S, ALBERTO M R, et al. UHPLC-MS/MS and GC-MS metabolic profiling of a medicinal *Flourensia fiebrigii* chemotype [J]. Chem Biodivers, 2024, 21(4): e202301978.
[18] XU S Y, BAI C H, CHEN Y L, et al. Comparing univariate filtration preceding and succeeding PLS-DA analysis on the differential variables/metabolites identified from untargeted LC-MS metabolomics data[J]. Anal Chim Acta, 2024, 1287: 342103.
[19] AYUB M A, CHOOBKAR N, HANIF M A, et al. Chemical composition, antioxidant, and antimicrobial activities of P. roxburghii oleoresin essential oils extracted by steam distillation, superheated steam, and supercritical fluid CO_2 extraction[J]. J Food Sci, 2023, 88(6): 2425-2438.
[20] MU J L, WU G, CHEN Z Z, et al. Identification of the fatty acids profiles in supercritical CO_2 fluid and Soxhlet extraction of *Samara* oil from different cultivars of *Elaeagnus mollis* Diels seeds[J]. J Food Compos Anal, 2021, 101: 103982.
[21] 林泉松, 谭劼, 周在富, 等. 超临界 CO_2 萃取牛蒡子植物油的工艺研究[J]. 食品安全导刊, 2022(4): 122-124.
[22] 李天祥, 王静康. 超临界 CO_2 萃取大果木姜子精油的研究[J]. 中药材, 2003, 26(3): 178-180.
[23] 程慧娟. 2 种化学型香樟叶片形态和光合生理及叶内生菌与精油相关性研究[D]. 南昌: 江西农业大学, 2021.
[24] 欧晓华, 罗可可, 邓文静, 等. 广藿香化学型分型及形成时期研究[J]. 中成药, 2022, 44(4): 1209-1213.
[25] 王婷婷, 戴仕林, 刘潺潺, 等. 2 种化学型的黄花蒿萜类代谢物及其相关基因表达分析[J]. 南京中医药大学学报, 2022, 38(9): 770-779.
[26] 朱金莲, 杨礼攀, 唐仁华, 等. 6 种香薷属植物挥发油化学型分析及其系统学意义探究[J]. 中药材, 2022, 45(1): 108-114.
[27] 周涛, 杨占南, 江维克, 等. 民族药大果木姜子果实挥发油成分的变异及其规律[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(7): 852-856.
[28] 李丽霞, 刘济明, 黄小龙, 等. 米槁天然种群遗传多样性的 ISSR 标记分析[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2018, 46(7): 15-22.
[29] UDDIN M A, SHAHINUZZAMAN M, RANA M S, et al. Study of chemical composition and medicinal properties of volatile oil from clove buds (eugenia caryophyllus)[J]. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 2017, 8(2): 895-899
[30] 郑春松, 付长龙, 叶蕨芝, 等. 关于全国药材道地性评价共识指南制定方法的提议与思考[J]. 中华中医药杂志, 2016, 31(6): 2045-2047.

基于 GC – MS 技术的大果木姜子代谢组学特征研究

(正文见 119 – 122 页)

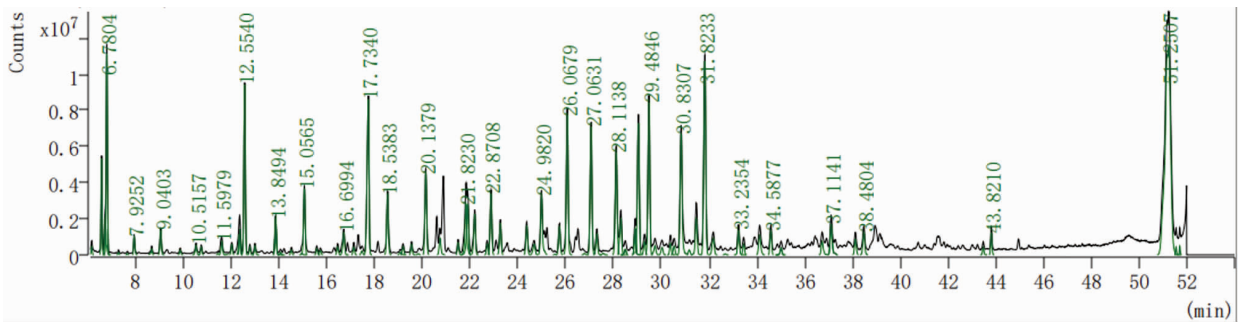


图 1 大果木姜子 GC – MS 总离子流图

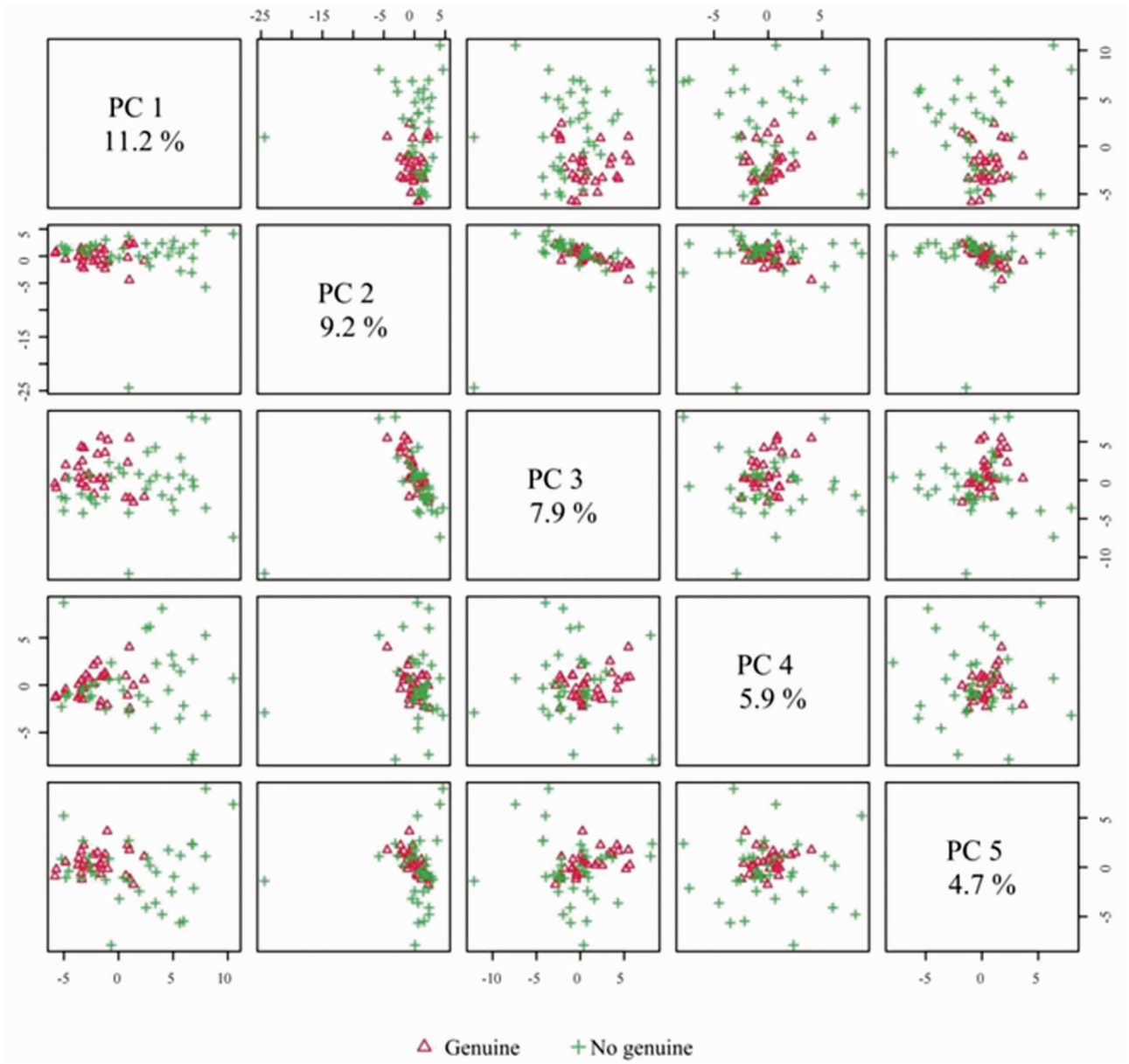


图 5 不同批次大果木姜子主成分分析(PCA)得分图

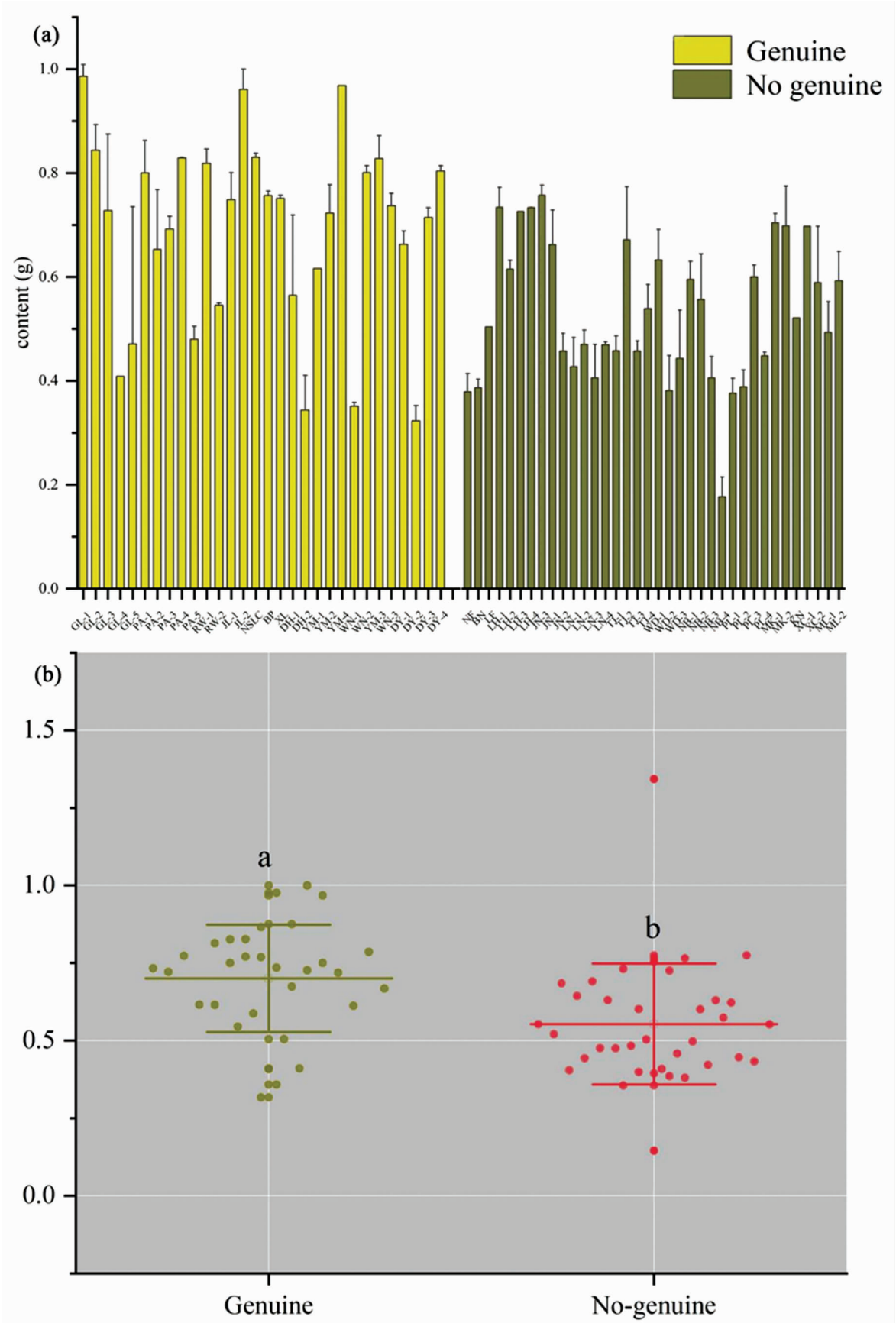
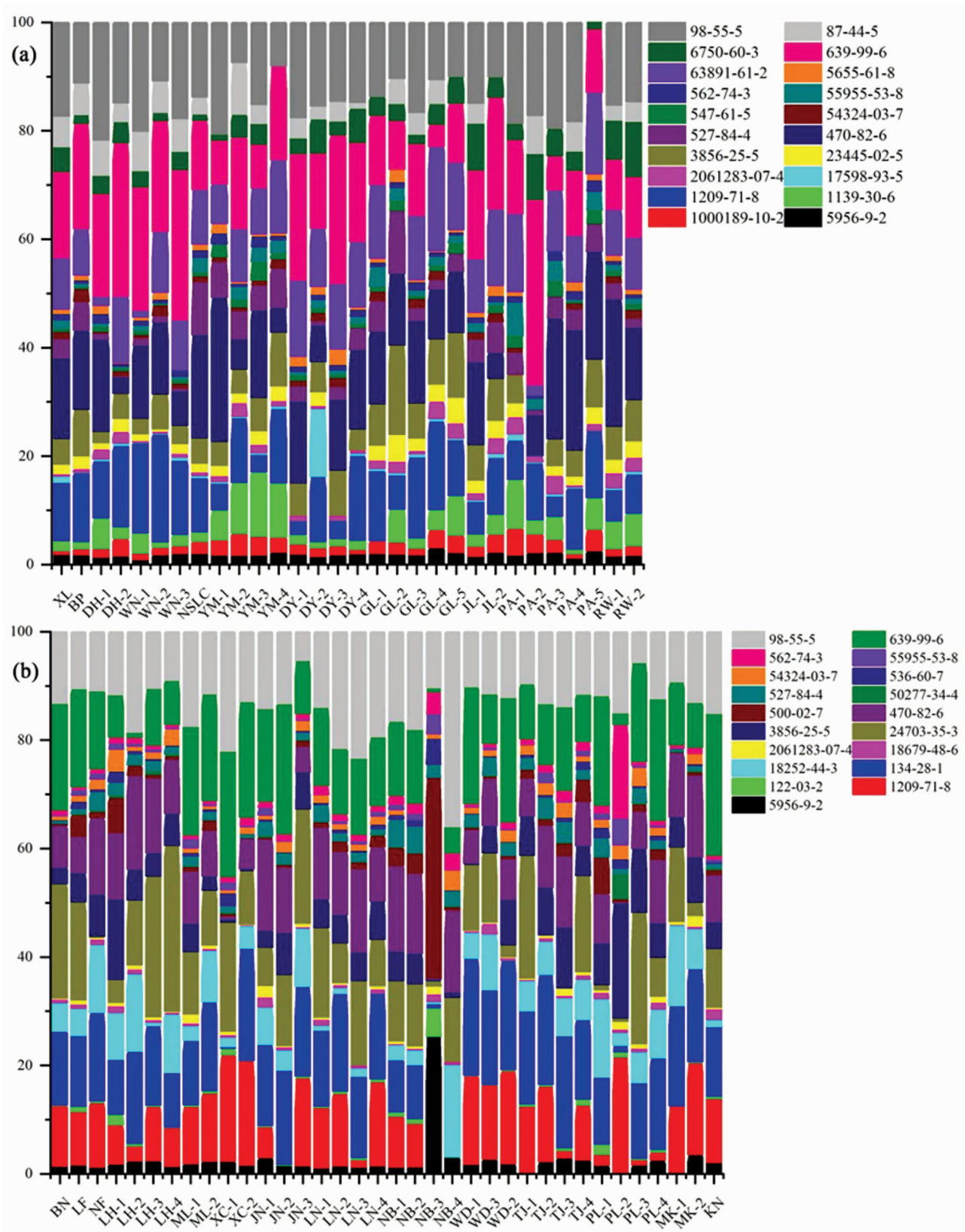
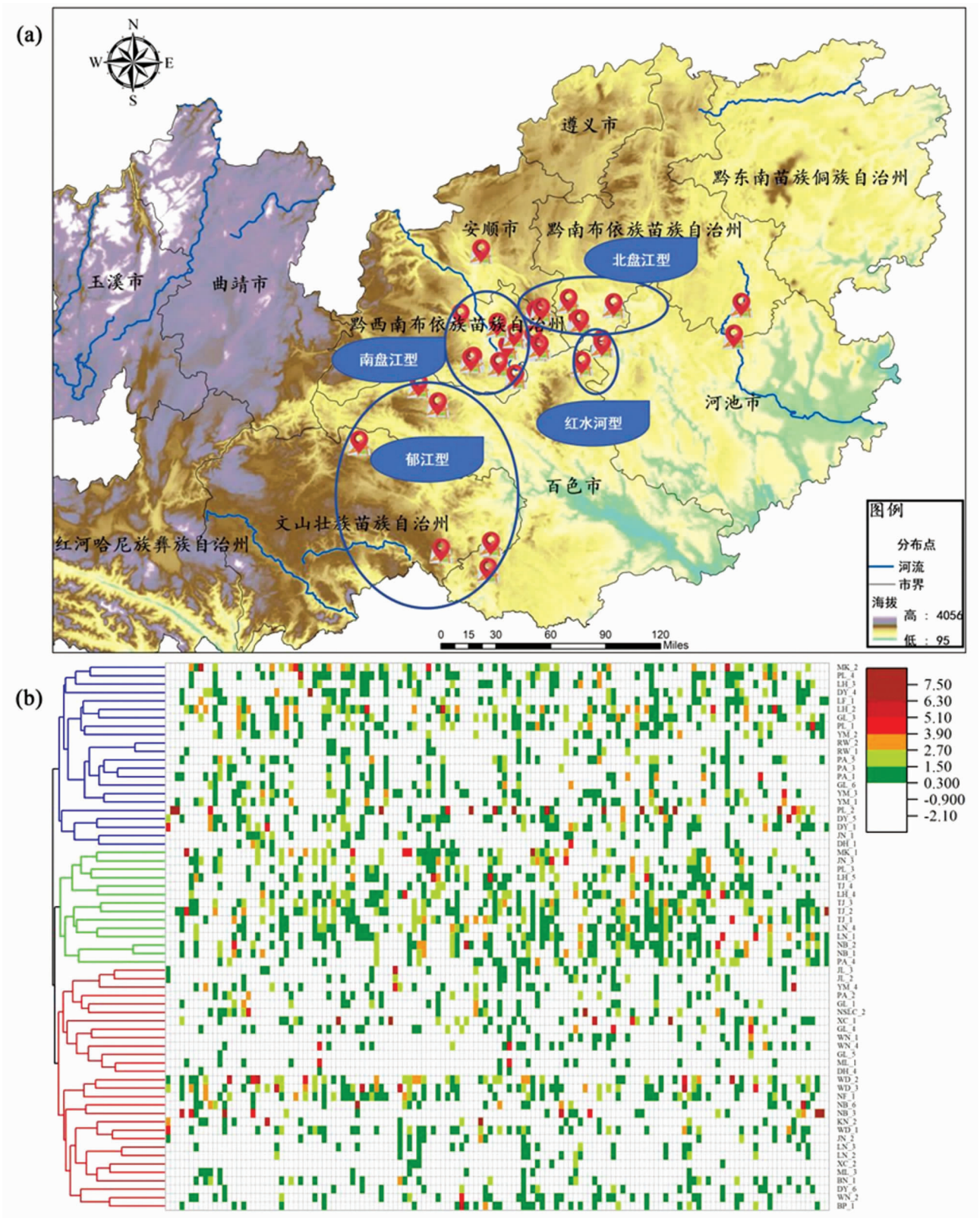


图 2 超临界流体萃取下大果木姜子精油含量组成



注:图中右上角数字表示该化学成分 CAS 号。

图 3 基于 GC – MS 分析下成分组成的相对峰面积(前 20)



注:图中右上角数字表示该化学成分 CAS 号。

图 4 不同批次大果木姜子代谢产物聚类热图

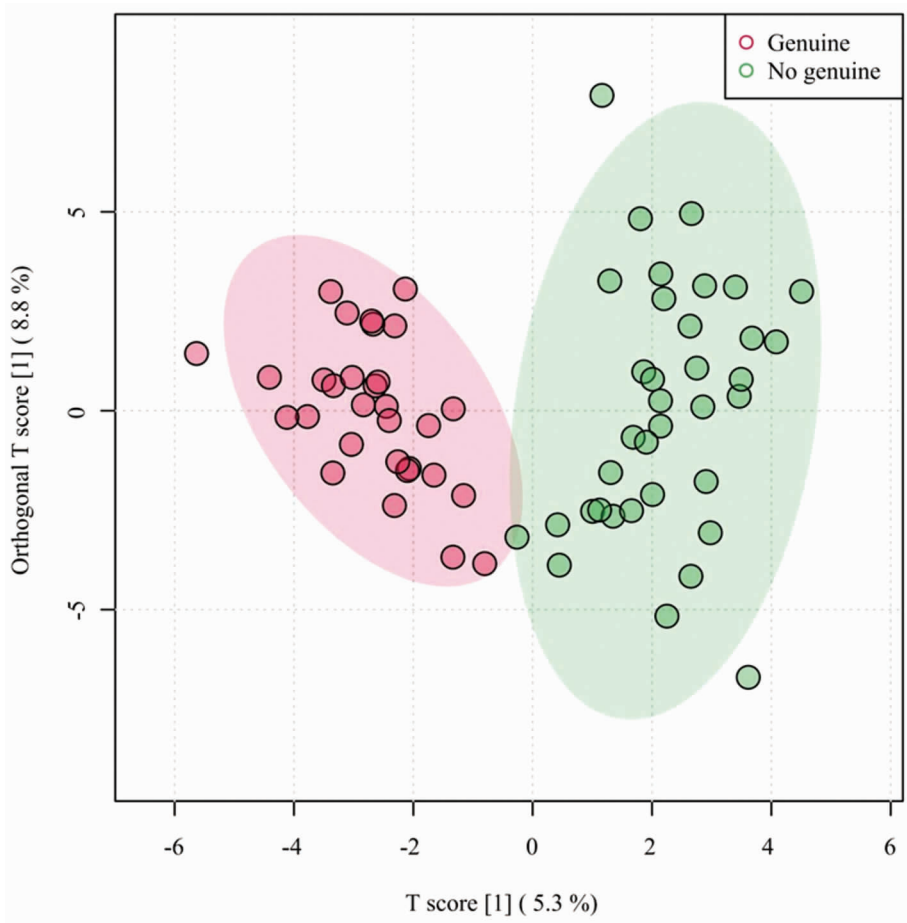


图 6 大果木姜子不同产地 OPLS – DA 的得分图

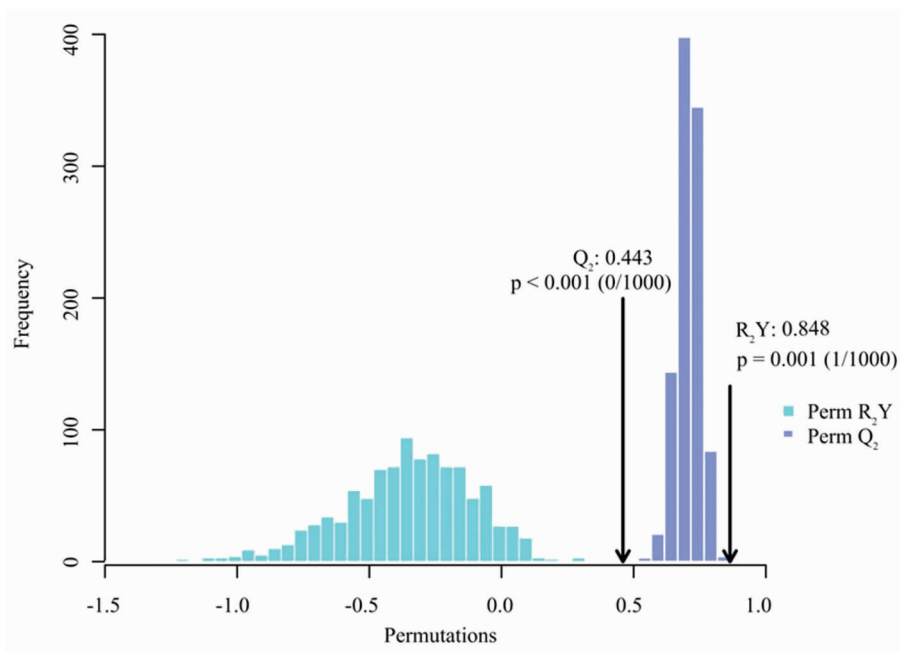


图 7 大果木姜子不同居群的 OPLS – DA 分析排列交叉验证

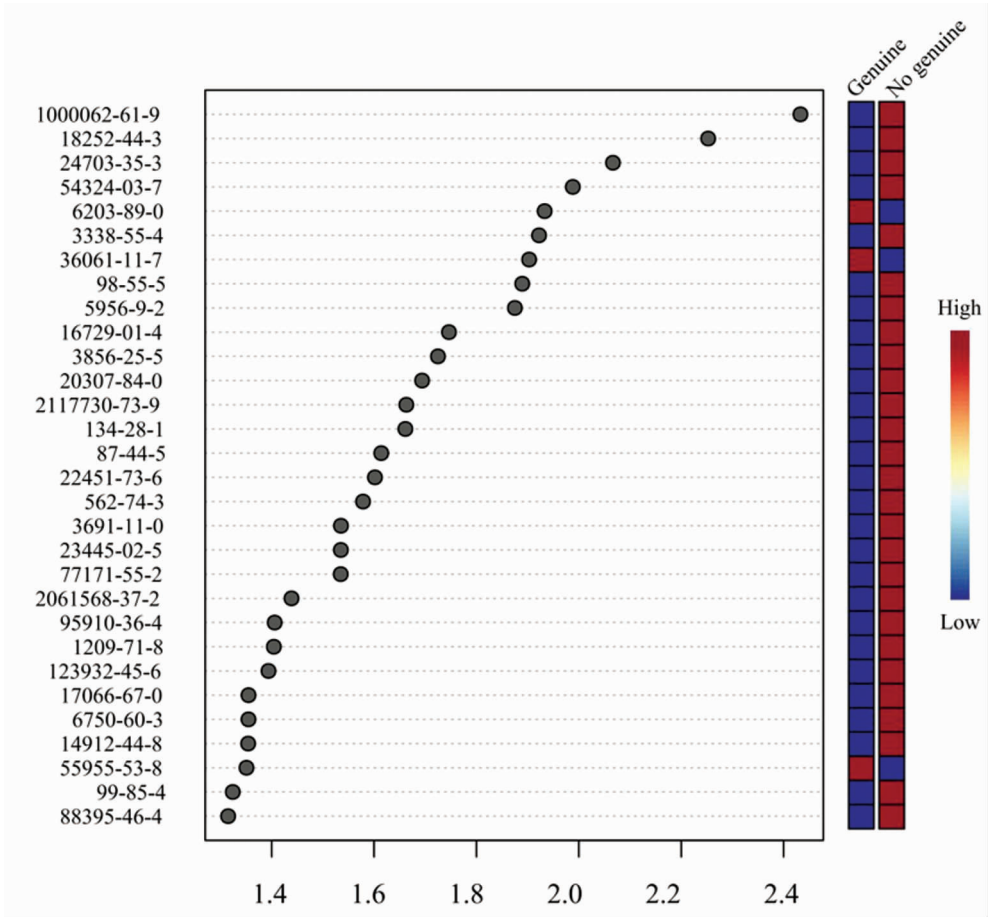


图 8 大果木姜子道地与非道地居群差异代谢产物得分图(前 20)

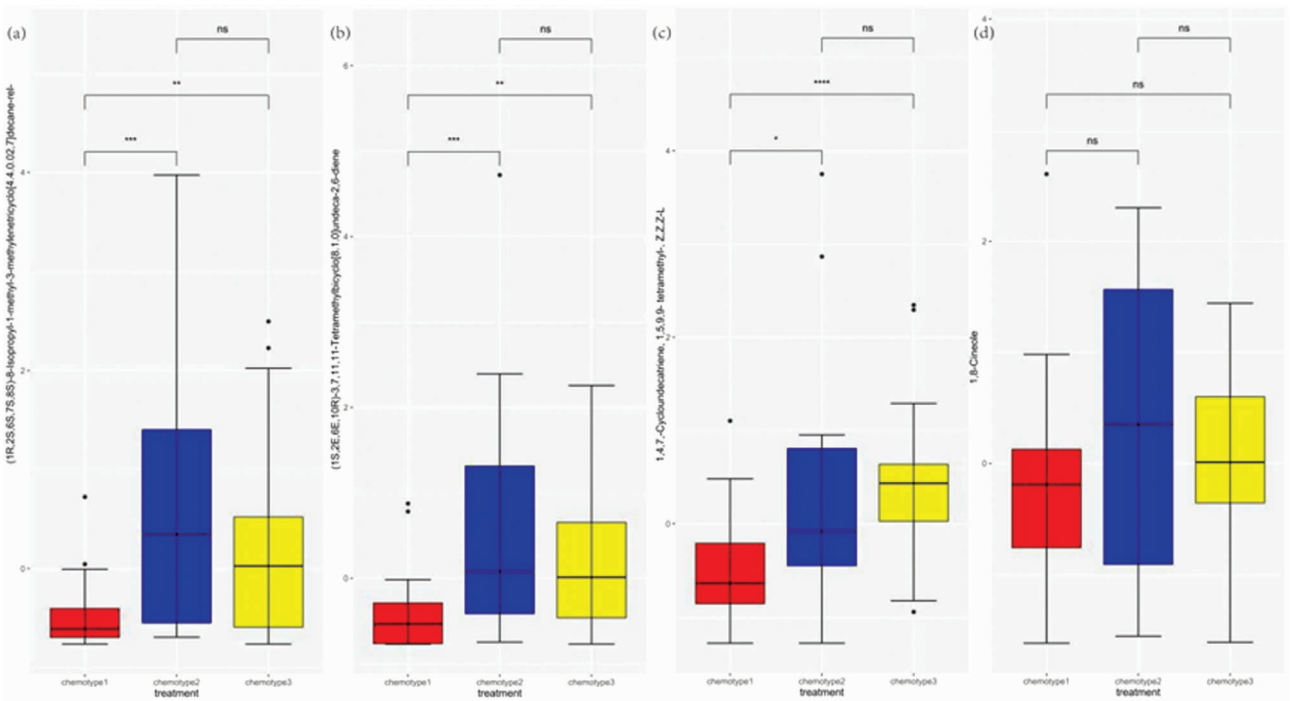


图 9 不同化学型大果木姜子代谢差异物的相对峰面积