

# 基于多元统计方法和顶空-气相色谱-质谱联用技术对瓜馥木不同部位挥发性成分的比较研究\*

胡海波<sup>1,3,4</sup>, 李耀利<sup>2\*\*</sup>, 程庚金生<sup>1,3</sup>, 邓婧怡<sup>1,3</sup>, 李加林<sup>1,3</sup>,  
程齐来<sup>1,3</sup>, 黄浩<sup>1,3,4</sup>

(1. 赣南医学院药学院 赣州 341000; 2. 北京大学药学院 北京 100191; 3. 国家中药现代化工程技术研究中心  
客家中医药资源研究分中心 赣州 341000; 4. 鲁汶大学动物研究所 鲁汶 3000)

**摘要:**目的 分析瓜馥木中的挥发性成分,比较根、茎、叶和虫瘿中所含挥发性成分的差异。方法 采用顶空-气相色谱-质谱(HS-GC-MS)联用技术分析瓜馥木不同部位的挥发性成分,并利用XCMS-ONLINE的组学方法和多元统计方法分析处理数据,包括偏最小二乘法判别分析(PLS-DA)、正交校正的偏最小二乘法分析(OPLS-DA),辅以保留指数(RI)完成各挥发性成分的定性和半定量分析。结果 共定性出41种挥发性成分,其中根含24种成分,茎含38种成分,叶含35种成分,虫瘿含25种成分,各部位的共有成分19种。结论 瓜馥木挥发性成分主要是烯烃类和脂肪烃衍生物类,不同部位的挥发性成分有显著差异,研究结果将为该药材的质量标准科学制定和民间使用提供依据和借鉴,并为进一步的药效评价、资源开发利用奠定基础。

**关键词:**瓜馥木 香藤 保留指数 气相色谱-质谱 XCMS online PLS-DA OPLS-DA

doi: 10.11842/wst.20190412006 中图分类号: R284.1 文献标识码: A

番荔枝科植物瓜馥木 *Fissistigma oldhamii*(Hemsl.) Merr. 主要分布于我国长江以南多省<sup>[1]</sup>,首载于《植物名实图考》,谓之广香藤,曰:“产南安(今江西省赣州市大庾岭附近的南安),绿叶毛涩,黄背赭纹,极似各树寄生,惟褐茎长劲为异。俚医用以解毒、养血、清热<sup>[2]</sup>。”《中华本草》亦收载为广香藤,以干燥根入药,性平、味微辛,具祛风除湿、活血止痛等功效,可用于治疗风湿痹痛、腰痛、胃痛、跌打损伤等症<sup>[3]</sup>。实地调查表明客家地区多使用瓜馥木地上部分,用于治疗 and 预防妇科和产科炎症等,称为“香藤”,与记载的广香藤用根存在差异<sup>[4]</sup>。瓜馥木主要含有生物碱、黄酮、类黄酮-倍半萜杂合结构、呋喃酮类、环戊烯酮类、苷类、有机酸、挥发油等成分,其中生物碱、黄酮和有机酸类成分具有较高的生物活性<sup>[5,6]</sup>。药理学研究证明其中的有机酸具抗关节炎作用,生物碱具镇痛作用和心血管

生物活性,可用于治疗心律不齐与慢性心肌供血不足,生物碱亦有抗肿瘤活性,对 W<sub>256</sub>、S<sub>37</sub>、S<sub>180</sub> 等瘤株有抑制作用等<sup>[7-11]</sup>。

目前对于瓜馥木挥发性成分的研究中,均是基于气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分析超临界CO<sub>2</sub>流体和水蒸气蒸馏提取的挥发油,仅采用标准质谱库定性<sup>[12,13]</sup>。为此,本文首次采用顶空气相质谱联用技术(HS-GC-MS)直接对瓜馥木药材的粉末进行挥发性成分分析,并结合程序升温保留指数(RI值)进行定性,并基于XCMS-online软件对不同样品的质谱数据进行提取和对齐,以提高定性准确性;同时针对药用部位的药用差异问题,运用偏最小二乘法判别分析法(PLS-DA)、及正交校正的偏最小二乘法分析(OPLS-DA)两种多元统计分析方法进行数据的分析和比较不同部位挥发性成分,首次探讨瓜馥木挥发性成分的分

收稿日期:2019-06-15

修回日期:2019-07-19

\* 国家自然科学基金委员会地区基金项目(81660639):基于质谱联用和激光显微切割技术的瓜馥木药用部位及安全性评价研究,负责人:胡海波;江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ150941):香藤的药用部位评价研究,负责人:胡海波。

\*\* 通讯作者:李耀利,博士,讲师,主要研究方向:生药鉴定及质量控制。

布差异性。研究结果将为该药材的质量标准科学制定和民间使用提供依据和借鉴,并为进一步的药效评价、资源开发利用奠定基础。

## 1 仪器与材料

Shimadzu QP2010 PLUS型GC-MS联用仪(日本岛津公司);CP9205型气相色谱柱(Agilent, VF-WAXms, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 2.5 mL 顶空针(德国Hamilton公司); 18-09-1307-TF型顶空气相小瓶(日本岛津公司, 配备有硅酮/PTFE隔垫和磁性瓶盖); 101型电热鼓风干燥箱(北京市光明医疗仪器有限公司); BO-500Y型多功能粉碎机(永康铂欧五金厂); 2号和3号药典筛(思科仪器筛筛厂); AB135-S型分析天平(瑞士梅特勒-托利多集团)。正构烷烃(C7-C30)标准溶液(SIGMA-ALDRIC 批号:XA17133V)。实验用瓜馥木药材由赣南医学院药学院胡海波老师于2016年11月采于江西省崇义县阳岭国家森林公园,并鉴定为番荔枝科瓜馥木属瓜馥木 *Fissistigma oldhamii* (Hemsl.) Merr. 的干燥植株(编号XT-CY1601), 凭证标本保存于赣南医学院中药标本馆。

## 2 方法

### 2.1 瓜馥木药材粉末样品的制备

将采集的新鲜瓜馥木根、茎、叶、虫瘿(多见, 茎上)4个部位分离, 置于烘箱中在40℃条件下干燥。粉碎机粉碎, 过药典筛2-3号筛(24-50目), 取中间粉末混匀。各部位样品重复取样6次, 分别命名为G1-G6、J1-J6、Y1-Y6、CY1-CY6。

### 2.2 HS-GC-MS条件

精密称取0.1 g瓜馥木各部位粉末, 置于10 mL顶空瓶中。在100℃下加热30 min, 振荡器转速250 rpm, 顶空进样体积1 mL, 进样针温度120℃, 针清洗时间10 min。

色谱柱 Agilent VF-WAXms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气为高纯氮气(>99.999%), 流量为1.2 mL·min<sup>-1</sup>。进样口温度230℃, 分流比20:1, 柱温35℃, 柱流量1 mL·min<sup>-1</sup>, 升温程序: 35℃保持3 min, 以5℃·min<sup>-1</sup>升到220℃, 保持5 min, 以20℃·min<sup>-1</sup>升到240℃, 保持2 min。

离子源为EI源, 离子源温度: 200℃; 接口温度: 230℃。溶剂切割时间: 1.00 min。扫描方式: Scan模

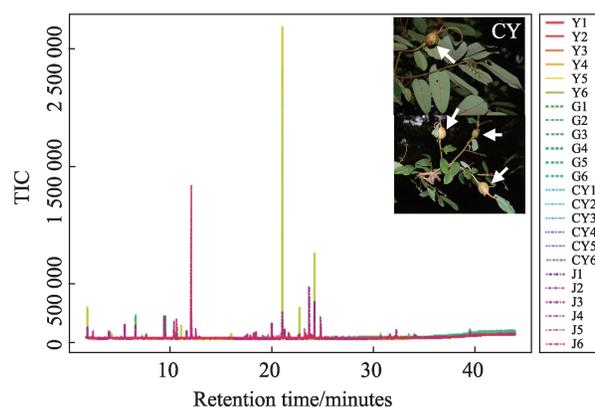


图1 瓜馥木不同部位挥发性成分总流离子图

注: Y1-6, 叶; G1-6, 根; CY1-6, 虫瘿; J1-6, 茎

式, 分子量扫描范围: 35-600 amu, 扫描速率 0.30 s/scan。离子化能量 70 eV。

### 2.3 定性和半定量分析

使用岛津气质工作站(GCMS solution Version 2.70)对以上条件得到的GC-MS数据进行解析: 所得瓜馥木中成分的质谱裂解图与NIST11、NIST11s质谱裂解库及文献中的质谱数据进行比对; 通过正构烷烃混标(C7-C30)方法计算各化合物的保留指数(RI)<sup>[14-17]</sup>, 并与美国国家标准局建立的NIST Chemistry WebBook在线查询系统中的文献值和其它文献值进行对照。

利用XCMS-online<sup>[18,19]</sup>在线质谱数据分析系统辅助定性: 将GC-MS数据转换成cdf格式后上传到XCMS-online在线分析系统, 基于荷质比和保留时间对离子碎片进行数据对齐分析, 并转换数据为Excel格式后进行人工的筛零处理, 排除平行进样中的单次进样误差和辅助找出特异性成分。

利用SMICA-P软件进行多元统计方法进行半定量分析: 将上述对齐和排零后得的数据, 进行PLS-DA分析和OPLS-DA分析。获得VIP大于1的数据, 即组间显著差异的主要成分信息, 并以其碎片离子的强度作为半定量指标, 完成差异成分的相对含量比较<sup>[20,21]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 GC-MS定性分析

依照上述条件对瓜馥木不同部位共24份样品的挥发性成分进行分析, 得出的总离子流图(图1)。经质谱解析共鉴定出41个挥发性成分(表1), 它们的峰面积之和占总峰面积的90%以上(根、茎、叶和虫瘿分

表1 瓜馥木不同部位挥发性成分

序号	保留时间 校正	CAS号	中文名称	英文名称	化学式	根	茎	叶	虫瘦	RI实 验值	RI文 献值*
1	2.353	78-84-2	异丁醛	Propanal, 2-methyl-	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O				+	814	810
2	3.465	590-86-3	异戊醛	Butanal, 3-methyl-	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O			+	+	913	915
3	5.483	80-56-8	α-蒎烯	α-Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>		+	+		1014	1014
4	6.557	79-92-5	蒎烯	Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	+	+	+	+	1055	1054
5	7.210	66-25-1	正己醛	Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O		+	+	+	1080	1080
6	7.640	127-91-3	β-蒎烯	β-Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>		+			1096	1097
7	9.505	99-83-2	α-水芹烯	α-Phellandrene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	+	+	+		1157	1158
8	10.232	123-35-3	β-月桂烯	β-Myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	+	+	+		1161	1161
9	10.372	5989-54-8	(S)-(-)-柠檬烯	L-Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	+	+	+		1191	1193
10	10.602	99-84-3	薄荷-1,3-二烯	p-Mentha-1(7),3-diene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	+	+	+		1199	1206
11	11.055	6728-26-3	2-己烯醛	2-Hexenal, (E)-	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	+	+	+	+	1215	1220
12	11.577	502-99-8	罗勒烯	Ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>		+	+		1234	1232
13	12.043	13877-91-3	β-罗勒烯	β-Ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	+	+	+	+	1250	1251
14	12.502	99-87-6	p-伞花烃	p-Cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	+	+	+	+	1266	1268
15	13.368	3188-00-9	2-甲基四氢呋喃-3-酮	3(2H)-Furanone, dihydro-2-methyl-	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		+		+	1297	1288
16	15.828	928-96-1	顺-3-己烯醇	3-Hexen-1-ol, (Z)-	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	+	+	+	+	1386	1383
17	17.585	17699-14-8	(-)-α-萜荜茄油烯	α-Cubebene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	+	+	+	+	1453	1449
18	18.222	3856-25-5	α-可巴烯	α-Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	+	+	+	+	1477	1472
19	18.442	14912-44-8	依兰烯	Ylangene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	+	+	+	+	1486	1499
20	19.100	5208-59-3	β-波旁烯	(-)-β-Bourbonene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>		+	+		1512	1515
21	19.338	100-52-7	苯甲醛	Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	+	+	+	+	1522	1522
22	19.988	78-70-6	芳樟醇	Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	+	+	+	+	1549	1547
23	20.653	76-49-3	乙酸冰片酯	Bornyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>		+			1575	1577
24	20.905	17334-55-3	白蒿烯	Calarene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>		+		+	1585	1591
25	21.025	87-44-5	β-石竹烯	β-Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	+	+	+	+	1590	1594
26	21.263	475-20-7	长叶烯	Longifolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>		+	+	+	1600	1590
27	22.648	25246-27-9	香树烯	Alloaromadendrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>		+	+		1659	1646
28	22.742	6753-98-6	α-石竹烯	α-Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	+	+	+	+	1663	1663
29	23.228	30021-74-0	γ-衣兰油烯	γ-Muurelene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	+	+	+	+	1684	1684
30	23.358	21747-46-6	(+)-喇叭烯	(+)-Ledene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>		+	+		1689	1688
31	23.508	98-55-5	α-松油醇	α-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	+	+	+	+	1695	1696
32	23.645	23986-74-5	右旋大根香叶烯	Germacrene D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>		+	+		1702	1702
33	23.875	523-47-7	β-杜松烯	β-Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>		+	+		1707	1720
34	24.045	4630-07-3	巴伦西亚橘烯	Valencen	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	+	+	+	+	1712	1713
35	24.218	24703-35-3	(+)-双环大根香叶烯	(+)-Bicyclogermacrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	+	+	+	+	1728	1728
36	24.795	483-76-1	δ-杜松烯	δ-Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>		+	+		1754	1758
37	25.313	16728-99-7	γ-杜松烷二烯	γ-Cadina-1,4-diene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>		+			1777	1797
38	30.710	7212-44-4	橙花叔醇	Nerolidol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	+	+	+	+	2039	2041
39	32.140	77-53-2	雪松醇	Cedrol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	+	+	+	+	2112	2112
40	32.29	6750-60-3	桉油烯醇	Espatulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	+	+	+	+	2120	2121
41	33.498	1209-71-8	γ-桉叶油醇	γ-Eudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	+		+		2186	2180

注:表中“+”代表含有该成分,空白代表不含该成分;\*在NIST Chemistry WebBook数据中查询。

别为94.52%、91.48%、90.79%、90.96%),可以反映瓜馥木样品中挥发性成分的总体特征。从图中可看出,

24份样品中的大量成分已被表征出,且主要色谱峰均得到较好的分离;通过XCMS online表征出不同颜色

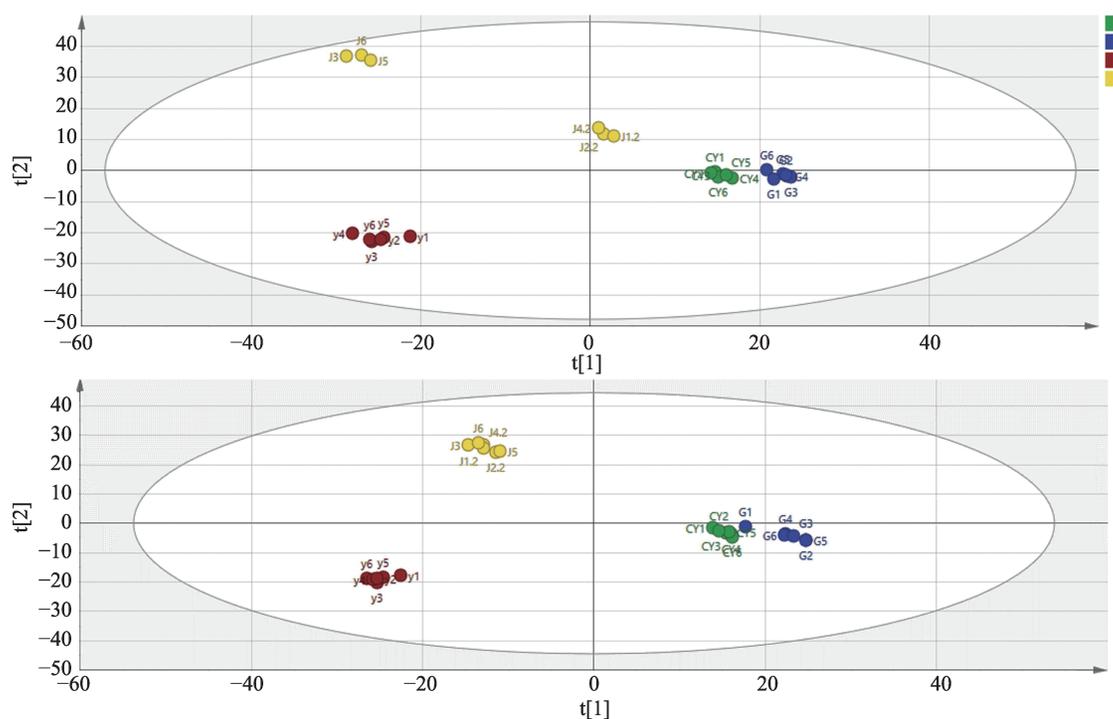


图2 瓜馥木不同部位的24份样品PLS-DA(a上图)和OPLS-DA得分图(b下图)

注:Y1-6,叶;G1-6,根;CY1-6,虫瘿;J1-6,茎

的样品质谱数据对比,挥发性成分在不同部位中存在显著差异,叶的成分强度明显高于其他部分,可能是由于叶具有较多的油细胞<sup>[4]</sup>而分泌出的成分。

从瓜馥木不同部位中共鉴定出19种共有成分,分别为菽烯、2-己烯醛、 $\beta$ -罗勒烯、*p*-伞花烃、顺-3-己烯醇、(-) $\alpha$ -萜澄茄油烯、 $\alpha$ -可巴烯、 $\beta$ -波旁烯、苯甲醛、芳樟醇、 $\beta$ -石竹烯、 $\alpha$ -石竹烯、 $\gamma$ -衣兰油烯、 $\alpha$ -松油醇、巴伦西亚橘烯、(+)-双环大根香叶烯、橙花叔醇、雪松醇、桉油烯醇。

其次,不同部位间存在22种差异性成分,这些成分仅在瓜馥木的某个部位或某几个部位被检测到。如白菖烯、2-甲基四氢呋喃-3-酮仅在瓜馥木虫瘿、茎的挥发性成分中; $\beta$ -罗勒烯仅在茎、叶的挥发性成分中;正己醛和长叶烯则仅在根中未被检测到(表1)。

### 3.2 不同部位的多元统计分析比较

由上述可见,瓜馥木不同部位间的成分差异明显。为更好比较分析部位间差异,对获取的GC-MS数据进行多元统计分析,包括最小二乘法判别分析方法(PLS-DA)和正交校正的偏最小二乘分析方法(OPLS-DA)。基本思想是根据已知样品集特征,选定适合的判别准则,建立成分表达量和样品之间的关系模型来实现对样品类别的预测和判断分析。将XCMS online

导出的 excel 数据进行除零处理后,导入SIMCA-P软件上建模,利用PLS-DA分析方法筛选不同模型后的自动拟合求解,预测后创建PAR模型, $R^2X = 0.922$ , $R^2Y = 0.908$ , $Q^2 = 0.899$ 。其中 $R^2X$ 和 $R^2Y$ 分别表示所建模型对 $X$ 和 $Y$ 矩阵的解释率, $Q^2$ 标示模型的预测能力,理论上 $R^2$ 、 $Q^2$ 数值越接近1说明模型越好<sup>[20-22]</sup>。PLS-DA模型建立成功,24份瓜馥木样品明显聚集成4类,即4个药用部位,结果表明部位间的挥发性成分差异明显,但茎的聚类效果欠佳(图2-a)。

因此,为去除自变量 $X$ 中与分类变量 $Y$ 无关的数据变异,使分类信息主要集中在主成分中,模型变得简单和易于解释<sup>[23]</sup>,同时也为了获得和验证导致组间显著差异的相关成分信息,进一步开展OPLS-DA分析,创建PAR模型后自动拟合获得 $R^2X = 0.957$ , $R^2Y = 0.993$ , $Q^2 = 0.98$ ,说明模型建立良好。24份瓜馥木样品在OPLS-DA分析方法中4个部位各聚集成一类,在创建模型下部位间的差异较PLS-DA方法中更为显著(图2-b)。

在图2中可以清楚地看到瓜馥木4个部位挥发性成分的离散度。除了茎的数据分散程度比较大,叶、根和虫瘿的6组数据都聚为一类,结果显示瓜馥木根、叶和虫瘿的挥发性成分存在明显差异。

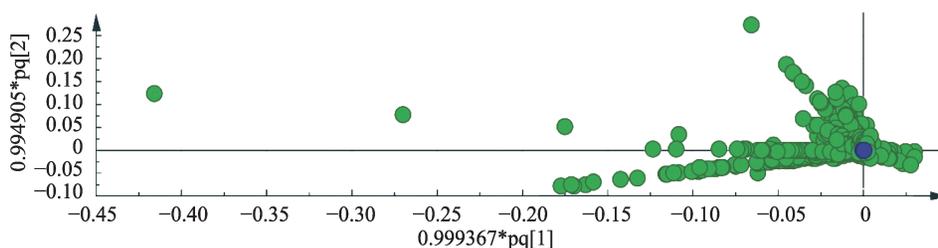


图3 瓜馥木不同部位的24份样品OPLS-DA散点荷载图

表2 瓜馥木不同部位挥发性成分相对含量的比较

序号	名称	相对含量/%				主要离子荷质比/( $m \cdot z^{-1}$ )
		根	茎	叶	虫瘿	
1	萘烯	70.981	19.604	7.124	2.290	92.9500
2	2-己烯醛	5.526	7.158	83.033	4.283	42.1613
3	$\beta$ -罗勒烯	0.782	68.119	29.778	1.321	92.9526
4	p伞花烃	16.087	58.847	17.549	7.517	119.8840
5	顺-3-己烯醇	8.580	10.359	63.249	17.812	67.0276
6	(-) $\alpha$ -萜澄茄油烯	13.193	17.716	32.588	36.503	161.0630
7	$\alpha$ -可巴烯	8.111	29.376	27.550	34.964	94.1043
8	$\beta$ -波旁烯	7.850	36.966	43.181	12.003	104.9320
9	苯甲醛	25.203	8.587	55.179	11.032	77.0184
10	芳樟醇	2.539	73.310	18.391	5.760	70.9828
11	$\beta$ -石竹烯	1.342	5.864	91.972	0.822	104.9180
12	$\alpha$ -石竹烯	2.267	8.676	87.871	1.186	92.9744
13	$\gamma$ -衣兰油烯	2.425	38.892	27.968	30.715	160.8360
14	$\alpha$ -松油醇	10.138	62.003	17.304	10.555	59.0584
15	巴伦西亚橘烯	66.366	14.262	10.535	8.837	206.8930
16	(+)-双环大根香叶烯	2.395	22.500	74.039	1.066	121.8920
17	橙花叔醇	16.978	19.141	56.594	7.287	69.0199
18	雪松醇	15.948	27.221	10.602	46.229	94.9959
19	桉油烯醇	9.305	42.864	19.179	28.651	69.0933

### 3.3 共有成分的半定量分析

基于上述结果,我们采用判别结果更优的OPLS-DA方法计算各部位间差异。即通过计算变量投射重要度<sup>[20,21]</sup>(Variable Importance for the Projection, VIP)衡量各成分的表达模式对各组样本分类判别的影响强度和解释能力,从而辅助差异性标志物的筛选(即VIP值 > 1.0)。

运用OPLS-DA分析除零后的数据,自动拟合生成散点荷载图(图3),距离离子簇较远的碎片离子具更高的VIP值,预示着标记物的存在。筛选出VIP值大于1的离子碎片。根据这些离子的保留时间和质荷比在GC-MS数据中靶向查找,整理出与之对应的共有成分(表2)。并计算各离子碎片在不同部位(每个部位6组

平行数据)的强度平均值,作为相对含量(%)的比较基准。

## 4 结论

本文首次采用顶空气相色谱联用方法对24份瓜馥木不同部位的药材粉末进行挥发性成分分析,并结合正构烷烃混标方法计算各成分RI值辅助定性,较先前报道仅数据库比对更为准确。其次,利用XCMS online软件对多次进样的数据进行数据对齐处理,排除了单次进样误差和多次手动比对误差。同时采用SMICA-P软件对GC-MS表征的不同样品成分进行PLS-DA、OPLS-DA方法的数据统计和比较分析,获得了准确的不同部位间差异成分结果。分析表明,瓜馥

木不同营养器官(根、茎、叶、虫瘿)间的挥发性化学成分存在明显差异。

结果显示瓜馥木挥发性成分主要是烯炔类和脂肪烃衍生物类,因采用进样和数据分析方法与先前研究不同,结果与文献报道存在不少差异<sup>[10,12,13]</sup>。共性定出41种挥发性成分,根、茎、叶和虫瘿分别含有24、38、35和25种,其中共有组分19种。值得注意的是,共有组分在瓜馥木不同部位含量差异显著。如:菝烯在根中含量最高; $\beta$ -石竹烯几乎只存在于叶子中,相对含量超过90%,且 $\beta$ -石竹烯属于单萜类化合物,是一种植物通讯信号分子,与植物防御启动密切相关<sup>[24]</sup>,但茎在受虫感染后形成的虫瘿中却相对含量极低,可能是因为叶中的分泌组织更为丰富的缘故<sup>[4]</sup>,具体原因值

得关注研究; $\alpha$ -蒎烯可以异构化并脱氢形成对伞花烃(具有祛痰和抗炎作用),同时 $\alpha$ -蒎烯还可通过催化加氢生成蒎烷,再经生物转化反应生成芳樟醇<sup>[25,26]</sup>,瓜馥木挥发油中同时含有 $\alpha$ -蒎烯、对伞花烃和芳樟醇,因此猜测在瓜馥木中可能含有某生物酶能将这几种化合物进行转化,值得进一步研究的价值。本研究属于代谢组学方法在中药质量研究方面的应用<sup>[27-29]</sup>,研究结果将为瓜馥木药材质量标准的科学制定和民间使用提供依据和借鉴,并为深入比较瓜馥木不同药用部位的药理作用及资源开发利用奠定基础。

**致谢** 衷心感谢北京大学药学院生药学研究室刘广宇老师在实验过程中所提供的指导和帮助。

## 参考文献

- 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志第30册. 北京:科学出版社, 1979:162-163.
- 吴其浚. 植物名实图考. 北京:中华书局, 1963: 473-474.
- 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 《中华本草》第3册. 上海:上海科学技术出版社, 1999: 8-9.
- 胡海波, 杨燕芳, 黄浩, 等. 香藤的性状和显微研究. 时珍国医国药, 2015, 7: 1653-1654.
- 李琰, 杨世林, 徐丽珍, 等. 瓜馥木属植物化学成分研究概况. 国外医药·植物药分册, 1999, 14(3): 115-117.
- 彭新生. 瓜馥木活性成分的研究. 广州:广州中医药大学硕士研究生学位论文, 2005.
- Chia Y C, Chang F R, Wu Y C. Fissohamione, a novel furanone from *fissistigma odhamii*. *Tetrahedron Lett*, 1999, 40(42): 7513-7514.
- 钟圣海. 瓜馥木中化学成分及其生物活性研究. 海口:海南师范大学硕士研究生学位论文, 2016.
- Lu S T, Wu Y C, Leou S P. Alkaloids of formosan *fissistigma* and *goniothalamus* species. *Phytochemistry*, 1985, 24(8): 1829-1834.
- 傅春燕, 刘永辉, 陈代武, 等. 瓜馥木总黄酮提取纯化及其清除自由基活性研究. 中药材, 2011, 34(3): 446-449.
- Hwang T L, Li G L, Lan Y H, et al. Potent inhibition of superoxide anion production in activated human neutrophils by isopedicin, a bioactive component of the Chinese medicinal herb *Fissistigma odhamii*. *Free Radical Bio Med*, 2009, 46: 520-528.
- 伍艳婷, 傅春燕, 刘永辉, 等. 瓜馥木挥发油化学成分的GC-MS分析. 中药材, 2017(2): 364-368.
- 李叶, 尹文清, 段少卿. 瓜馥木挥发油GC-MS分析. 粮食与油脂, 2010(6): 17-19.
- Kovots E S. Gas chromatographic characterization of organic compounds retention indexes of aliphatic halide, alcohols, aldehydes and ketones. *Helv Chim Acta*, 1958, 41: 1915-1932.
- Vandendool H, Kratz P D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *J Chromatogr A*, 1963, 11(C): 463-471.
- Richmond R. Calibrated salvage of gas chromatography capillary column retention indices. *J Chromatogr A*, 1996, 742(1/2): 131-134.
- 徐小娜, 蒋军辉. GC-MS联用技术分析徐长卿挥发性化学成分. 南华大学学报(自然科学版), 2011, 25(2): 84-88.
- Huan T, Forsberg E M, Rinehart D, et al. Systems biology guided by XCMS Online metabolomics. *Nat Methods*, 2017, 14(5): 461-462.
- Forsberg E M, Huan T, Rinehart D, et al. Data processing, multi-omic pathway mapping, and metabolite activity analysis using XCMS Online. *Nat Protoc*, 2018, 13(4): 633-651.
- Hyuk H S, Doo Y K, Soyeun W, et al. An approach for simultaneous determination for geographical origins of Korean *Panax ginseng* by UPLC-QTOF/MS coupled with OPLS-DA models. *J Gin Res*, 2013, 37(3): 341-348.
- Triba M N, Le Moyec L, Amathieu R, et al. PLS/OPLS models in metabolomics: the impact of permutation of dataset rows on the K-fold cross-validation quality parameters. *Mol BioSyst*, 2015, 11(1): 13-19.
- 杨兴鑫, 董金材, 胡海波, 等. 基于多元统计分析的3种法定基源黄精化学成分比较研究. 中国中医药信息杂志, 2018, 25(5): 71-76.
- 李俊南, 侯艳, 孙凤宇, 等. OPLS方法的原理及其在代谢组学数据判别分析中的应用. 中国卫生统计, 2014, 31(5): 765-769.
- 刘武, 阮颖, 刘春林. 植物防御信号分子 $\beta$ -罗勒烯的研究进展. 植物生理学报, 2012, 48(2): 103-110.
- 李伟, 陈小鹏, 王琳琳, 等.  $\beta$ -石竹烯+双戊烯+ $\alpha$ -蒎烯体系气相色谱分析. 广西大学学报(自然科学版), 2017, 42(5): 1864-1869.
- 杨海宽. 芳樟醇合成橙花叔醇的工艺研究. 长沙:中南林业科技大学硕士研究生学位论文, 2010.
- 范刚, 周林, 赖先荣, 等. 基于代谢组学技术的中药质量控制研究思

路探讨. 世界科学技术-中医药现代化, 2010, 12(6): 870-875.  
28 齐炼文, 李萍, 赵静. 代谢组学与中医药现代研究. 世界科学技术-中医药现代化, 2006, 6: 79-86.

29 徐凤, 杨东辉, 尚明英, 等. 中药药效物质的“显效形式”、“叠加作用”和“毒性分散效应”——由中药体内代谢研究引发的思考. 世界科学技术-中医药现代化, 2014, 16(4): 688-703.

### Comparative Research on Volatile Components in Different Parts of *Fissistigma oldhamii* Using HS-GC-MS and Multivariate Statistical Analysis

Hu Haibo<sup>1,3,4</sup>, Li Yaoli<sup>2</sup>, Chenggeng Jinsheng<sup>1,3</sup>, Deng Jingyi<sup>1,3</sup>, Li Jialin<sup>1,3</sup>, Cheng Qilai<sup>1,3</sup>, Huang Hao<sup>1,3,4</sup>  
(1. School of Pharmacy, Gannan Medical College, Ganzhou 341000, China; 2. School of Pharmacy, Peking University, Beijing 100191, China; 3. Hakka Medical Resource Research Institute, National Engineering Research Center for Modernization of Traditional Chinese Medicine, Ganzhou 341000, China; 4. Department of Biology, Animal Physiology and Neurobiology Section, KU Leuven, Leuven 3000, Belgium)

**Abstract:** Objective To comparatively perform qualitative and semi-quantitative analysis on the volatile constituents in roots, stems leaves and insect galls of *Fissistigma oldhamii*. Methods The volatile components were analyzed by HS-GC-MS, and the obtained data were treated by XCMS-online and multivariate statistical analysis, including partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA). The retention index (RI) method was used to confirm the result of qualitative analysis, and the semi-quantitative relative percentage content of each component was calculated with the relative fragment ion' strength, which values of variable importance for the projection (VIP) are more than 1. Results There were 41 components identified from 4 parts of *F. oldhamii*, including 19 common components in different parts. The roots, stems, leaves and insect galls had 24, 38, 35 and 25 compounds detected separately. Conclusion The principal volatile constituents were olefins, aliphatic hydrocarbons and their derivatives, which were different in 4 parts. The results would provide basis for the further application, efficacy evaluation, scientific development of quality standard and utilization of *F. oldhamii*.

**Keywords:** *Fissistigma oldhamii*., Xiangteng, Retention index, GC-MS, XCMS online, PLS-DA, OPLS-DA

(责任编辑: 周阿剑, 责任译审: 邹建华)