

中国不同地区连翘精油成分比较分析

邱智军*, 原江锋, 龚明贵

河南科技大学食品与生物工程学院 河南省食品微生物工程技术研究中心, 洛阳 471023

摘要:为了探讨连翘生长环境和采收时间的影响,对我国主产区连翘精油进行了系统评价。采用 GC-MS 技术对不同产地的青翘 (green Forsythiae Fructus, GF) 和老翘 (ripe Forsythiae Fructus, RF) 中的精油成分进行了分析,为连翘的资源化利用提供参考。共鉴定出 54 种化合物,其中常见化合物 12 种,烯烃和醇类是最丰富的两种成分,且结构多样。基于主成分分析 (PCA) 的质量评价表明,湖北武汉 RF、陕西洛南 RF 和安徽六安 RF 的综合评价得分较高;PCA 和聚类分析 (CA) 能够区分样品中的 GF 和 RF,也表明,采收期和区域环境共同影响连翘精油的成分。从精油成分角度考虑,应优先选用老翘进行开发和利用。应用精油的特性作为连翘采收期和区域环境的化学分类标志是可行的。

关键词:连翘;精油;聚类分析;主成分分析;气相色谱-串联质谱

中图分类号:R931.6

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2023)10-1739-08

DOI:10.16333/j.1001-6880.2023.10.010

Comparative analysis of essential oil components in Forsythiae Fructus from different regions of China

QIU Zhi-jun*, YUAN Jiang-feng, GONG Ming-gui

College of Food and Bioengineering Henan University of Science and Technology;

Henan Engineering Research Center of Food Microbiology, Luoyang 471023, China

Abstract:To explore the impact of growth environment and harvest time of Forsythiae Fructus, systematic evaluation was studied on the essential oil of Forsythiae Fructus from main productive regions of China. This study analyzed the essential oil components in green Forsythiae Fructus (GF) and ripe Forsythiae Fructus (RF) from different producing areas with GC-MS technology and provided reference for the resource utilization of Forsythia suspensa. A total of 54 compounds were identified, of which 12 were common compounds, and the two most abundant components were alkenes and alcohols with a great variety of structures. The quality evaluation based on principal component analysis (PCA) showed that the comprehensive evaluation scores of Hubei Wuhan RF, Shaanxi Luonan RF, and Anhui Lu'an RF were relatively high;PCA and cluster analysis (CA) were able to distinguish GF and RF in the samples. It also showed that the harvest period and regional environment affected the composition of the essential oil of Forsythiae Fructus. From the perspective of essential oil composition, priority should be given to the development and utilization of RF. It is feasible to apply the characteristics of essential oil as the chemotaxonomic markers for the harvest periods and regional environment of Forsythiae Fructus.

Key words:Forsythiae Fructus;essential oil;cluster analysis;principal component analysis;gas chromatography-tandem mass spectrometry

连翘是一种传统大宗药材,是指植物连翘 (*Forsythia suspensa*)^[1] 的干果。连翘常用于中医治疗,具有抗菌、抗炎、抗癌等药理功效^[2-4]。根据果实的成熟度和采收时间,连翘可分为青翘 (green Forsyth-

iae Fructus, GF) 和老翘 (ripe Forsythiae Fructus, RF)。根据气候条件,GF 通常在 7 月下旬至 9 月上旬收获,此时果实几乎成熟,但仍呈绿色,大多数 GF 果实尚未有裂痕。RF 通常在 10 月收获,此时果实完全成熟,呈黄色且开裂。参考《中华人民共和国药典》2020 版^[5],GF 和 RF 在应用中都被称为连翘。

连翘在中国分布十分广泛。根据连翘资源的历

收稿日期:2023-03-06 接受日期:2023-07-18

基金项目:国家自然科学基金 (31870093)

* 通信作者 E-mail: qiuwj2003@163.com

史获取情况,山西、河南和陕西三省分别占总供应量的40%、30%和20%,连翘的资源也分布在安徽和湖北省^[6]。连翘多为野生资源,当地人会在合理的时间段(7月下旬至9月上旬)采摘连翘为抢青,这一现象导致市面上的GF数量要高于RF。近些年来,连翘精油受到了相当大的关注^[7],Jiao等^[8]在连翘中发现了21种精油化合物,精油表现出相对良好的抗菌活性。烯烃、醇和酯是连翘精油中发挥药理作用的主要成分^[9,10]。但是,关于连翘生长环境和采收时间差异的影响,尚未对主产区的连翘精油进行定量系统评价,利用GC-MS技术对不同地区的连翘精油成分进行分析仍值得研究,以促进连翘综合利用。

本研究从中国五个省(主要产区)采集了13批

连翘,采用GC-MS结合主成分分析(PCA)和聚类分析(CA)对其精油成分进行了分析和质量评价。其中,基于PCA的质量评价模型用于不同批次连翘的综合质量评估^[11],CA则用于不同批次连翘的无监督分类分析^[12]。

1 材料与方法

1.1 植物材料

2018年,共从五个省份采集了13批次连翘(S1~S13),包括9批次GF和4批次RF(见表1)。经河南科技大学园艺与植物保护学院张巧明副教授鉴定为木犀科植物连翘 *Forsythia suspensa* 的干燥果实。所有材料在室温下在干燥器中避光保存,使用前用粉碎机(40目)粉碎。

表1 样品采集信息

Table 1 Sample collection information

样品 Sample	类型 Type	产地 Producing area	时间 Time
S1	GF	河南卢氏 Henan Lushi	2019.07
S2	GF	河南信阳 Henan Xinyang	2019.07
S3	GF	陕西洛南 Shaanxi Luonan	2019.07
S4	GF	陕西西安 Shaanxi Xi'an	2019.07
S5	GF	湖北武汉 Hubei Wuhan	2019.07
S6	GF	安徽六安 Anhui Lu'an	2019.07
S7	GF	陕西太白 Shaanxi Taibai	2019.08
S8	GF	山西长治 Shanxi Changzhi	2019.09
S9	GF	山西太原 Shanxi Taiyuan	2019.09
S10	RF	安徽六安 Anhui Lu'an	2019.10
S11	RF	湖北武汉 Hubei Wuhan	2019.10
S12	RF	陕西洛南 Shaanxi Luonan	2019.10
S13	RF	河南卢氏 Henan Lushi	2019.10

1.2 方法

1.2.1 精油提取

参考《中华人民共和国药典》2020版^[5]的挥发油测定法,连翘精油通过水蒸汽蒸馏方法获得。将粉碎后的25g连翘样品浸泡在300mL蒸馏水中,使用加热套加热至沸,保持微沸5h,直到精油体积不再增加,结束加热,获得黄色精油,4℃避光保存备用。重复三次,所得精油的产率以百分比(V/W)表示。

1.2.2 GC-MS分析

使用配备DB-5MS毛细管柱(30m×0.25mm;

膜厚0.25μm)的GC/MS-Trace-DSQ系统(Thermo Fisher Scientific, America)分析来自不同地区的连翘精油。流速为1mL/min的高纯度氦气作为载气。吹扫流速为3.0mL/min。温度编程如下:从60℃(保持2min)到130℃,速率为4℃/min,然后从130℃到260℃(维持20min),速率为5℃/min。进样体积1μL(分流比1/50),进样口温度250℃。MS在220℃的界面温度下以电子轰击模式(70eV)运行;离子源温度为200℃,溶剂延迟时间为4min,质量范围为40~600amu,扫描速率为6次/s。通过将其质谱与NIST质谱库相匹配,确定了精油的

化学成分。单个组分的相对面积(relative area, RA)表示为鉴定化合物的百分比。

1.2.3 统计分析

使用 SPSS 软件版本 25.0 进行基于精油化学成分的 PCA 和 CA 分析。散点图由 Origin 9.0 绘制。

2 结果与讨论

2.1 连翘精油产量

来自不同地区的连翘样品的精油产量不同。GF 精油的产率范围为 1.13% ~ 2.34%, 而 RF 精油的产率在 1.42% ~ 1.82% 之间(见表 2)。其中, S1 河南卢氏 GF (2.34%) 和 S13 河南卢氏 RF (1.82%) 的精油产量最高, S9 山西太原 GF 和 S11 湖北

武汉 RF (1.13%) 的精油产量最低。从药用植物中提取的精油具有广泛的药理应用, 如抗菌、抗氧化、抗肿瘤、抗糖尿病和抗衰老功效^[13-15]。有报道, 来自陕西杨凌的鼠尾草中精油产量在 0.91% ~ 1.62% 之间^[16]; 红花中精油的产量为 1.60%^[17]。与这些药材相比, 连翘样品的精油产率(1.13% ~ 2.34%) 相对较高, 值得进一步研究。对于不同地区的药用植物, 不同的精油产量被认为与环境条件有关, 如降水、温度、太阳辐射、土壤条件和连翘物种的基因型^[18]; 另一方面, 对于同一地区的 GF 和 RF, 精油产量可能在采收期、发育阶段和连翘物种上表现出差异^[19]。

表 2 连翘样品精油中的化合物

Table 2 Compounds in the essential oils of Forsythiae Fructus samples

化合物 Compound	t_R (min)	相对峰面积 Relative peak area												
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13
3-蒎烯 3-Carene	5.35	8.27	9.24	5.32	10.17	8.18	9.90	8.95	1.34	7.42	9.97	4.85	9.65	6.26
α -蒎烯 α -Pinene	5.39	13.90	10.45	13.57	19.14	18.50	14.73	15.74	11.70	17.16	14.69	11.19	10.50	6.88
茨烯 Camphene	5.59	0.85	-	0.86	0.65	-	-	-	1.38	0.74	0.76	3.86	0.82	0.79
3-环己烯-1-甲醇 3-Cyclohexene-1-methanol	6.23	-	0.08	0.06	0.09	0.06	0.07	0.08	0.09	0.11	0.07	-	-	-
柠檬烯 Limonene	6.55	3.04	2.66	3.56	2.61	2.74	3.62	3.04	4.85	3.10	3.20	3.23	3.84	5.52
β -侧柏烯 β -Thujene	6.71	0.08	0.07	0.10	0.09	-	-	0.06	0.11	-	0.09	0.08	-	0.07
β -松油烯 β -Terpinene	6.82	1.61	1.15	1.50	1.53	1.70	1.34	1.52	-	1.34	-	-	-	-
β -蒎烯 β -Pinene	6.94	22.13	18.76	19.40	19.40	21.01	21.93	20.92	10.26	20.19	23.86	24.24	25.21	24.10
α -侧柏烯 (-)- α -Thujene	7.45	0.31	0.16	0.23	-	0.09	-	0.41	2.81	2.13	0.22	0.18	1.10	-
顺式辣薄荷醇 <i>cis</i> -Piperitol	7.52	1.76	0.20	1.35	-	0.09	0.57	1.74	-	1.53	-	-	0.53	2.81
4-异丙基甲苯 <i>p</i> -Isopropyltoluene	7.75	-	0.37	0.34	0.21	0.28	0.40	0.26	0.30	0.39	-	-	-	0.35
柠檬烯 Dipentene	7.98	-	1.29	1.81	-	1.41	-	1.55	4.71	-	1.44	1.63	2.11	1.50
桉叶油醇 Eucalyptol	8.11	2.67	3.60	3.52	3.74	3.28	3.77	3.06	1.49	2.10	3.60	4.83	1.52	3.43
香叶醇 Geraniol	8.17	6.08	6.82	6.10	5.36	4.68	5.38	8.68	4.59	6.24	5.12	5.70	6.14	5.60
萜品油烯 Terpinolene	8.2	0.73	-	0.71	0.54	0.47	-	0.76	6.74	-	0.65	1.68	1.64	0.50
β -月桂烯 β -Myrcene	8.66	1.61	3.21	2.93	2.27	1.95	1.96	2.44	8.00	1.25	2.40	3.04	2.25	2.08
二丙酮醇 Diacetone alcohol	8.98	1.60	0.85	-	0.32	1.64	1.08	0.34	0.76	-	-	0.52	0.57	-

续表 2 (Continued Tab. 2)

化合物 Compound	t_R (min)	相对峰面积 Relative peak area												
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13
辛酸乙酯 Ethyl caprylate	9.24	-	0.78	0.52	0.65	0.43	0.44	0.58	-	1.04	0.77	-	0.95	0.62
2-茨酮 Bornan-2-one	9.83	1.05	0.35	0.28	1.67	0.32	0.84	1.71	2.02	0.94	0.59	-	-	0.85
4-二甲氨基-2-硝基苯甲醛 Benzaldehyde, 4-(dimethylamino)-2-nitro-	11.15	0.46	0.37	0.53	-	0.41	0.32	0.24	0.58	-	0.52	0.39	0.33	-
葑酮 Fenchone	11.64	-	0.06	0.56	0.07	0.46	0.28	0.05	-	0.15	-	-	-	0.13
香芹醇 Carveol	12.34	0.60	1.05	0.70	0.76	0.52	1.00	0.52	-	0.47	0.61	0.68	-	-
<i>N,N</i> -双(2-羟基乙基)-间甲苯胺 <i>N,N</i> -Di(hydroxyethyl)- <i>m</i> -toluidine	12.67	0.26	0.27	0.38	-	0.25	0.20	0.22	-	0.40	0.14	0.36	0.48	-
(-)-反式-松香芹醇 trans-(-)-Pinocarveol	12.8	-	0.56	0.09	0.52	2.57	1.67	0.51	0.12	-	0.07	0.34	0.35	0.22
顺-对-烯-2-醇-1 p-Menth-2-en-1-ol, stereoisomer (8CI)	12.95	-	0.09	0.31	0.11	0.10	-	-	-	-	0.08	0.15	0.15	0.15
1-金刚烷乙胺 Rimantadine	13.43	-	0.07	-	0.06	0.07	-	-	-	-	0.05	-	0.08	-
1,2-二甲基-3-(1-甲烯基)环戊醇 1,2-Dimethyl-3-(1-methylethenyl)-cyclopentanol	13.89	0.06	0.12	0.08	0.08	-	-	-	-	-	-	-	0.07	1.05
香芹酮 Carvone	14.52	2.26	2.85	1.27	1.69	1.32	1.01	0.96	1.06	1.39	2.50	2.03	2.32	1.89
异龙脑 <i>DL</i> -Isoborneol	16.39	2.82	-	-	-	-	-	-	0.12	0.36	0.33	-	0.88	0.07
蒎紫红素 Isothujol	17.46	-	-	0.05	0.85	0.79	-	0.34	-	1.61	-	0.06	-	-
左旋龙脑 <i>L</i> (-)-Borneol	18.21	0.31	0.28	-	-	0.47	-	0.08	1.57	-	0.82	0.52	0.09	0.34
派烷胺 Isopinocampheylamine	18.89	0.05	-	-	0.06	-	-	0.06	0.06	-	0.05	0.07	-	0.08
葑醇 Fenchol	19.45	0.31	0.62	0.36	-	0.25	0.30	0.25	-	1.20	0.25	0.31	0.37	-
α -松油醇 α -Terpineol	19.96	2.23	2.37	2.14	2.28	2.20	2.18	2.19	0.65	2.04	2.17	2.05	3.04	2.20
1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)环己醇乙酸酯 1-Methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexano acetate	21.18	0.18	-	-	-	-	-	0.09	0.08	-	-	-	-	-
芳樟醇 Linalool	22.07	3.80	4.05	3.88	3.45	3.27	3.12	3.83	7.13	4.75	4.28	3.95	5.49	6.27
1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯 1,6-Hexanediol dimethacrylate	22.76	0.12	0.77	0.14	0.05	0.06	-	0.13	1.52	-	0.77	0.85	-	1.14
2,4-十二碳二烯醛 Dodecadienal	23.44	0.14	-	0.38	0.18	0.43	0.40	0.10	-	0.08	0.08	0.37	0.37	0.09
美西律 Mexiletine	24.11	-	-	-	0.05	-	0.33	-	0.11	0.35	-	-	-	0.06
丁香酚 Eugenol	24.43	0.46	0.70	-	0.47	-	0.45	0.72	0.57	0.83	0.50	0.46	0.22	-
柠檬醛 Citral	24.96	0.90	1.08	1.22	1.69	1.58	1.23	0.90	0.79	0.74	1.72	2.51	1.77	1.05
绿花白千层醇 Viridiflorol	25.5	2.53	3.96	2.83	1.62	1.96	2.48	2.47	2.68	2.43	3.25	3.14	3.80	3.40

续表 2(Continued Tab. 2)

化合物 Compound	t_R (min)	相对峰面积 Relative peak area													
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	
α -毕橙茄醇 (-)- α -Cadinol	26.38	-	-	2.00	0.09	0.09	1.04	-	1.30	0.85	2.63	2.75	1.06	-	
肉豆蔻醚 Myristicin	27.49	-	1.87	2.04	2.32	2.66	-	-	-	1.52	1.22	1.67	2.44	1.61	
香橙烯 Aromadendrene	28.72	-	-	0.07	-	-	-	0.09	-	-	0.08	-	0.07	0.07	
石竹烯 Caryophyllene	30.11	0.06	-	-	-	0.11	-	-	0.07	0.13	0.08	0.13	-	-	
α -雪松烯 (-)- α -Himachalene	31.09	-	0.08	-	-	0.08	-	-	-	-	-	0.11	0.06	0.12	
葑澄茄油烯 Cubebene	32.72	0.07	0.09	0.06	0.09	0.08	0.05	0.07	-	0.05	0.08	0.47	0.07	0.06	
β -葑澄茄烯 (-)- β -Cadinene	33.27	-	-	-	0.06	-	0.08	-	-	0.07	-	0.13	0.08	0.06	
<i>T</i> -杜松醇 <i>T</i> -Cadinol	34.58	0.74	0.27	1.16	0.58	-	1.03	-	0.70	0.95	-	-	0.07	0.30	
十六碳三烯酸乙酯 Ethyl 6,9,12-Hexadecatrienoate	35.62	0.12	-	0.54	1.36	0.75	1.01	0.14	0.22	0.09	0.16	-	0.08	0.17	
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	36.14	0.13	-	0.09	0.10	-	-	0.08	0.18	0.21	-	-	0.12	-	
环己基己酸烯丙酯 Allyl cyclohexanecarboxylate	36.88	0.20	-	-	0.28	0.12	0.15	0.16	0.10	0.20	-	0.18	0.14	0.13	
棕榈油酸 Palmitoleic acid	37.5	0.21	0.28	0.18	0.22	0.17	-	0.20	-	-	0.23	0.26	0.25	0.60	
合计 Total		84.71	81.90	83.22	87.53	87.60	84.36	86.24	80.76	86.55	90.10	88.97	91.08	82.62	
产率 Yield (%)		2.34	1.72	1.43	2.04	1.91	1.44	1.78	1.80	1.13	1.50	1.42	1.52	1.82	

2.2 连翘精油成分

通过 GC-MS 鉴定的精油的详细成分在样品中表现出显著的化学多态性。在所有样品提取的精油中总共有 54 种化合物被鉴定识别,占总成分的比例在 80.76% 至 91.08% 之间(见表 2)。在这些样品中,烯烃是精油中最丰富的成分,其次是醇类。

随着寻求自然本源疗法的兴起,基于精油的芳香疗法已在国内广泛应用。连翘精油被证明能够通过促进生物活性成分透皮吸收,从而实现缓解外部综合征的功能^[2,20]。同时,连翘精油中的化合物还具有诸多用途,比如:用作化妆品香料(3-萜烯、 α -蒎烯和 β -蒎烯);镇咳和抑菌(柠檬烯)^[21];抗炎和退热(桉叶油醇、绿花白千层醇和香芹酮)^[22];抗慢性支气管炎(香叶醇)^[16];香水和除臭剂制备(β -月桂烯)^[23];医药和肥皂工业(α -松油醇)^[24];作为合成维生素 E 和维生素 A 的原料(芳樟醇和柠檬醛)^[25]。从表 2 可以看出, α -蒎烯和 β -蒎烯是连翘

精油的主要成分,占比较高,其他的研究在连翘中也观察到了这种现象^[8]。

2.3 主成分分析

对连翘精油中 12 种常见化合物的主成分分析 (PCA) 表明,特征值大于 1 的 3 个主成分对于总方差的累计贡献率达到 77.24%,所以,这 3 个主成分 (PC1、PC2 和 PC3) 被用于综合评价样品的精油成分(见表 3)。 β -月桂烯、3-蒎烯、 α -松油醇、芳樟醇、 β -蒎烯和柠檬烯对 PC1 均有较高的载荷,说明 PC1 主要反映了这些化合物的信息。另外,绿花白千层醇、 α -蒎烯、香芹酮对 PC2 具有较高的载荷,柠檬醛、香叶醇和桉叶油醇对 PC3 具有较高的载荷,也可以得出类似的结论。基于 PC1 和 PC2 评分的散点图中连翘样品被划分成 3 个象限组(见图 1),第一象限组包括 S13、S12、S2、S11 和 S10,第三象限组只有一个 S8,第四象限组包括 S1、S3、S9、S7、S6、S5 和 S4。其中,第一象限组中样品主要是 RF(除了

表 3 PCA 组分矩阵
Table 3 PCA component Matrix

化合物 Compound	主成分 Principal component		
	1	2	3
β -月桂烯 β -Myrcene	-0.866	-	0.215
芳樟醇 Linalool	-0.817	0.444	-0.129
α -松油醇 α -Terpineol	0.84	0.372	-0.222
3-蒎烯 3-Carene	0.844	-	-0.278
β -蒎烯 β -Pinene	0.759	0.469	-
柠檬醛 Citral	0.441	0.235	0.751
香叶醇 Geraniol	0.304	-	-0.689
α -蒎烯 α -Pinene	0.370	-0.881	-
香芹酮 Carvone	0.351	0.698	0.102
柠檬烯 Limonene	-0.706	0.446	-
绿花白千层醇 Viridiflorol	-	0.926	-
桉叶油醇 Eucalyptol	0.519	-	0.592

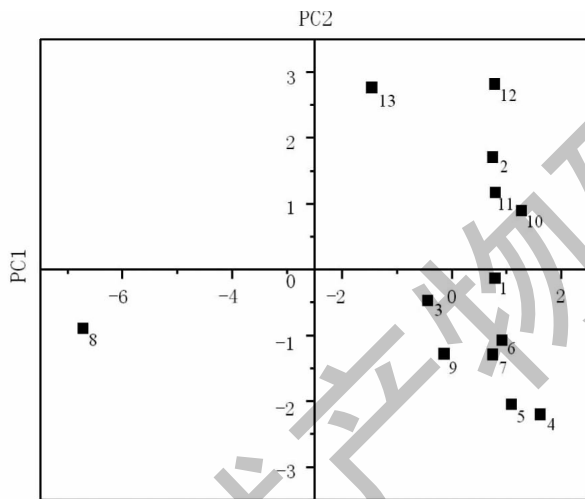


图 1 PCA 二维散点图
Fig. 1 PCA 2D scatterplot

RF 是不同的,连翘果实中的精油成分受到了收获期和发育程度的很大影响。针对每个样品,PCA 计算得到其三个方差贡献率最大的主成分,以它们的成分得分为自变量,其相应的方差贡献率作为权重系数,构建基于线性加权的连翘质量评价函数: $H = 0.39425 * PC1 + 0.24478 * PC2 + 0.13336 * PC3$,从而得到它的综合得分 H(见表 4)。得分越高,评价质量越好^[26]。由表 4 可知,得分最高三个样品分别是湖北武汉 RF(S11)、陕西洛南 RF(S12)和安徽六安 RF(S10)。有研究表明^[27],在连翘苷、连翘酯苷 A、齐墩果酸、熊果酸、芦丁等诸多活性成分方面,GF 要优于 RF。然而,对于精油成分而言,如上所述,连翘中 RF 的综合得分优于 GF。Feng 等^[28]在连翘果精油成分的 PCA 研究中也发现不同采收时期连翘药材挥发油类成分间存在差异。因此,基于精油成分的观点,可优选 RF 的开发和利用。

S2),第四象限组则都是 GF。显然,样品中的 GF 和

表 4 样品质量评价排序
Table 4 Sample quality evaluation ranking

排序 Rank	PC1	PC2	PC3	H 值 H value	批号 Number
1	0.8	1.17	2.7	0.96	S11
2	0.78	2.82	-0.98	0.86	S12
3	1.27	0.9	0.94	0.84	S10
4	0.75	1.71	-0.66	0.63	S2
5	1.61	-2.2	0.86	0.21	S4

续表 4(Continued Tab. 4)

排序 Rank	PC1	PC2	PC3	H 值 H value	批号 Number
6	0.79	-0.13	-0.85	0.17	S1
7	0.92	-1.07	0.25	0.14	S6
8	-1.46	2.77	-0.13	0.09	S13
9	1.09	-2.05	0.97	0.06	S5
10	-0.44	-0.47	0.15	-0.27	S3
11	0.75	-1.29	-2.15	-0.31	S7
12	-0.14	-1.28	-1.52	-0.57	S9
13	-6.72	-0.89	0.42	-2.81	S8

2.4 聚类分析

聚类分析(CA)是仅基于样品自身特征,依据相似性实现样品聚集的过程^[29]。为了研究连翘精油成分与区域之间的相关性,用欧几里得距离测量了样品间的相似度,采用 Ward 方法对连翘精油中的 54 种化合物进行了聚类分析。13 批样品按 CA 分成了 4 类(见图 2)。第一类由 S4 和 S5 组成,都是 GF;第二类由 S1、S2、S3、S6、S7、S9 组成,也都是 GF;第三类包含了 S10、S11、S12 和 S13,都属于 RF;S8(山西长治 GF)则是一个单独的类别,即第四类。CA 能够区分样品中的 GF 和 RF。除 S2 河南信阳 GF 外,CA 的结果与 PCA 基本一致。所以,连翘样品中的 GF 和 RF 通过 12 种常见化合物和精油中的 54 种化合物都能够进行有效区分。

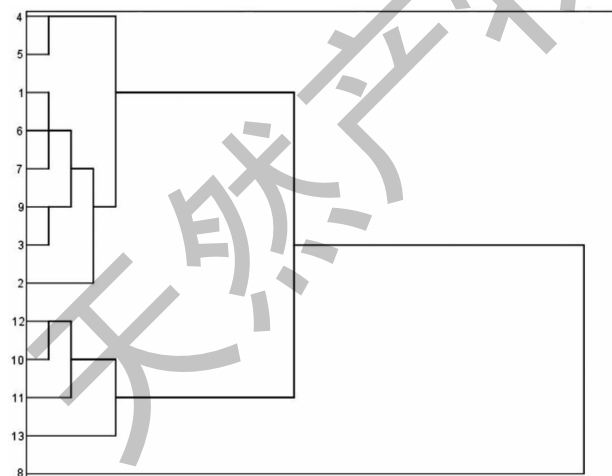


图 2 连翘样品聚类分析图

Fig. 2 Clustering analysis diagram of *Forsythiae Fructus* samples

复杂的环境因素会影响精油的理化性质^[30], PCA 和 CA 分析中,S8 山西长治 GF 作为单独分类的存在也表明这一点。CA 没有识别出更多明确的

区域特征,其原因可能是收获期因素对精油理化性质的影响更大。上述结果分析表明,将精油的特征用作连翘收获期和发育阶段的化学分类标记是可行的。

3 结论

本研究以精油成分为研究对象,系统比较分析了不同产地和采收期连翘果实的精油成分组成和含量,结果表明区域环境和采收期两方面因素共同影响着连翘的精油组成状况。本研究提供了连翘精油化学成分变化的初步数据,而连翘精油组成直接决定着其诸多生物活性,因此,为了进一步确定连翘精油组成的变化规律,从而指导连翘精油资源在医疗保健和食品工业领域的开发利用,还需要进行多年采样,在规模更大、采样条件更准确的样本上开展广泛、深入的实验研究。

参考文献

- Yuan JF, Liu XQ, Yang JX, et al. *Forsythia suspense* leaves, a plant; extraction, purification and antioxidant activity of main active compounds [J]. *Eur Food Res Technol*, 2014, 238: 527-533.
- Zhu MF, Tang Y, Zheng Q, et al. Effects of different extraction methods on composition and antibacterial activity of volatile oil from *Forsythiae Fructus*, *Schinzonepetae Herba* and *Menthae Haplocalycis Herba* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs (中草药)*, 2018, 49: 2845-2854.
- Kuo PC, Hung HY, Nian CW, et al. Chemical constituents and anti-inflammatory principles from the fruits of *Forsythia suspensa* [J]. *J Nat Prod*, 2017, 80: 1055-1064.
- Tian D, Shi MQ, Wang Y. Volatile oil from *Forsythia suspense*: chemical constituents and pharmacological effects [J]. *Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发)*, 2018, 30: 1834-1842.
- Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (中华人民共和国药典) [M].

- Beijing:China Medical Science Press,2020;8.
- 6 Wang Z, Xia Q, Liu X, et al. Phytochemistry, pharmacology, quality control and future research of *Forsythia suspensa* (Thunb.) Vahl; a review[J]. J Ethnopharmacol, 2018, 210: 318-339.
 - 7 Hussain I, Khan AU, Ullah R, et al. Chemical composition, antioxidant and anti-bacterial potential of essential oil of medicinal plant *Isodon rugosus*[J]. J Essent Oil Bear Pl, 2017, 20:1607-1613.
 - 8 Jiao J, Fu YJ, Zu YG, et al. Enzyme-assisted microwave hydro-distillation essential oil from *Fructus forsythia*, chemical constituents, and its antimicrobial and antioxidant activities[J]. Food Chem, 2012, 134:235-243.
 - 9 Zhang Q, Zhu HX, Tang ZS, et al. Study on essential oil separation from *Forsythia suspensa* oil-bearing water body based on vapor permeation membrane separation technology [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2018, 43:1642-1648.
 - 10 Guo Q, Wan ZM, Lin LM, et al. Researches on chemical constituents in medicinal plants in genus *Forsythiae*[J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志), 2009, 15: 74-79.
 - 11 Lee LC, Liong CY, Osman K, et al. Comparison of several variants of principal component analysis (PCA) on forensic analysis of paper based on IR spectrum[C]//AIP Conference Proceedings, 2016, 1750:060012.
 - 12 Wu ZF, Zheng Q, Yang M, et al. Analysis and study on quality control methods and modes of traditional Chinese medicine preparations[J]. China J Chin Mat Med(中国中药杂志), 2012, 37:1332-1336.
 - 13 Alarcon L, Pena A, Velasco J, et al. Chemical composition and antibacterial activity of the essential oil of *Ruilopezia bracteosa*[J]. Nat Prod Commun, 2015, 10:655-656.
 - 14 Raafat K, Habib J. Phytochemical compositions and antidiabetic potentials of *Salvia sclarea* L. essential oils[J]. J Oleo Sci, 2018, 67:1015-1025.
 - 15 Muhammad A, Abdul S, Muhammad J, et al. Neuroprotective and anti-aging potentials of essential oils from aromatic and medicinal plants[J]. Front Aging Neurosci, 2017, 9:168.
 - 16 Lv Y, Zhang L, Li N, et al. Geraniol promotes functional recovery and attenuates neuropathic pain in rats with spinal cord injury [J]. Can J Physiol Pharmacol, 2017, 95: 1389-1395.
 - 17 Turgumbayeva AA, Ustenova GO, Yeskalieva BK, et al. Volatile oil composition of *Carthamus Tinctorius* L. flowers grown in Kazakhstan[J]. Ann Agri Environ Med, 2018, 25:87-89.
 - 18 Patel RP, Singh R, Rao BR, et al. Differential response of genotype \times environment on phenology, essential oil yield and quality of natural aroma chemicals of five *Ocimum* species [J]. Ind Crop Prod, 2016, 87:210-217.
 - 19 Cui Y, Wang Q, Shi X, et al. Simultaneous quantification of 14 bioactive constituents in *Forsythia suspensa* by liquid chromatography-electrospray ionisation-mass spectrometry [J]. Phytochem Anal, 2010, 21:253-260.
 - 20 Li WZ, Zhao N, Liang Z, et al. Effects of *Forsythia suspensa* volatile oil loaded nanomicellar on transdermal and transmucosal drug delivery of phillyrin *in vitro* [J]. J Chin Med Mater (中药材), 2016, 39:134-137.
 - 21 Bizyaev SN, Tkachev AV. Reactions of 3-carene, limonene, and α -pinene nitroschlorides with imidazole, benzotriazole, and indole[J]. Russ Chem Bull, 2012, 61:589-595.
 - 22 Morcia C, Malnati M, Terzi V. *In vitro* antifungal activity of terpinen-4-ol, eugenol, carvone, 1, 8-cineole (eucalyptol) and thymol against mycotoxigenic plant pathogens[J]. Food Addit Contam, 2012, 29:415-422.
 - 23 Arno BP, Leif J. Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: a critical review [J]. Chemsuschem, 2009, 2:1072-1095.
 - 24 Zhu W, Liu X, Wang Y, et al. Discovery of a novel series of α -terpineol derivatives as promising anti-asthmatic agents: their design, synthesis, and biological evaluation [J]. Eur J Med Chem, 2017, 143:419.
 - 25 Ngome MT, Alves JG, Oliveira AC, et al. Linalool, citral, eugenol and thymol: control of planktonic and sessile cells of *Shigella flexneri*[J]. Amb Express, 2018, 8:105.
 - 26 Vajčnerová I, Šácha J, Ryglóvá K, et al. Using the cluster analysis and the principal component analysis in evaluating the quality of a destination[J]. Acta Univ Agric Silv Mendelianae Brun, 2016, 64:677-682.
 - 27 Bai Y, Li J, Liu W, et al. Pharmacokinetic of 5 components after oral administration of Fructus Forsythiae by HPLC-MS/MS and the effects of harvest time and administration times [J]. J Chromatogr B, 2015, 993-994:36-46.
 - 28 Feng X, Shi H, Yang GY, et al. Dynamic changes of volatile components in *Forsythia suspensa* at different harvest periods based on GC-MS and chemometrics analysis [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2022, 47:54-61.
 - 29 Anwar S, Crouch RA, Ali NA, et al. Hierarchical cluster analysis and chemical characterisation of *Myrtus communis* L. essential oil from Yemen region and its antimicrobial, antioxidant and anti-colorectal adenocarcinoma properties [J]. Natl Prod Res, 2017, 31:2158-2163.
 - 30 Khalid KA, El-Ghorab AH. The effect of presowing low temperature on essential oil content and chemical composition of *Calendula officinalis* [J]. J Essent Oil Bear Pl, 2006, 9:32-41.