

# 杭白菊及其F1代单株头状花序的营养成分比较分析

吕金<sup>1</sup>, 李凤<sup>1</sup>, 马天贵<sup>2</sup>, 周厚高<sup>1,3</sup>, 王凤兰<sup>1</sup>, 陈砚<sup>3</sup>, 罗红辉<sup>1\*</sup>, 伍青<sup>1\*</sup>

(1. 仲恺农业工程学院园艺园林学院, 广东省普通高校热带亚热带花卉与园林植物重点实验室, 广东广州 510225) (2. 息烽都市现代农业扶贫开发投资有限公司, 贵州贵阳 551100)

(3. 仁善田园(广东)农业科技发展有限公司, 广东云浮 527329)

**摘要:** 通过液相质谱联用技术对杭白菊及其F1代优选单株的花朵(头状花序)进行营养成分比较分析。结果表明, 杭白菊、杭F1-17和杭F1-22中分别检测到502、505和496个代谢物, 三者共有代谢物309个。结合差异倍数FC $\geq$ 1.5和 $\leq$ 0.8筛选杭白菊vs杭F1-17和vs杭F1-22的差异代谢物中分别有135和206种上调、144和154种下调, 其中, 杭F1-17和杭F1-22的黄酮类代谢物山奈酚(FC为16.77和18.69)、木犀草素(FC为7.35和3.74)、异鼠李素(FC为3.21和6.38)、人体必须氨基酸之一的甲硫氨酸(FC为103.22和67.71)、主要有机酸苹果酸(FC为306.73和2.76)和柠檬酸(FC为4.82和12.16)、菊花主要保健成分绿原酸(FC为1.53和3.11)等物质的相对含量均明显上调。此外, 与母本杭白菊相比, 杭F1-17特有熊果酸、维生素A和K3等成分, 杭F1-22特有鼠尾草酚、杨梅素、维生素B1等成分。以上研究表明杭白菊F1代优选单株中的主要营养成分相对含量明显较母本高, 同时在F1代单株中还检测到特有营养成分, 且杭F1-17头状花序的托桂特性也为开发观食两用的优良茶用菊新品种提供了参考。

**关键词:** 杭白菊; F1代单株; 茶用菊; 营养成分; 液相质谱

文章编号: 1673-9078(2024)06-53-65

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.6.0540

## Comparative Analysis of the Nutritional Components in Capitulum of Hangzhou White Chrysanthemum and Its F1 Hybrids

LYU Jin<sup>1</sup>, LI Feng<sup>1</sup>, MA Tianguai<sup>2</sup>, ZHOU Hougao<sup>1,3</sup>, WANG Fenglan<sup>1</sup>, CHEN Yan<sup>3</sup>, LUO Honghui<sup>1\*</sup>, WU Qing<sup>1\*</sup>

(1.College of Horticulture and Landscape Architecture, Key Laboratory of Tropical & Subtropical Flowers and Landscape Plants of Guangdong Higher Education Institutions, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China) (2.Xifeng Urban Modern Agricultural Poverty Alleviation and Development Investment Co. Ltd., Guiyang 551100, China) (3.Renshan Tianyuan (Guangdong) Agricultural Science and Technology Development Co. Ltd., Yunfu 527329, China)

**Abstract:** The nutritional components of flowers (capitulum) of Hangzhou white chrysanthemum and its F1 hybrid superior lines were analyzed using liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) technology. The results showed that

引文格式:

吕金,李凤,马天贵,等.杭白菊及其F1代单株头状花序的营养成分比较分析[J].现代食品科技,2024,40(6):53-65.

LYU Jin, LI Feng, MA Tianguai, et al. Comparative analysis of the nutritional components in capitulum of hangzhou white chrysanthemum and its F1 hybrids [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(6): 53-65.

收稿日期: 2023-05-09

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2021]一般225); 云浮市2022年中医药(南药)产业人才项目

作者简介: 吕金(1998-), 男, 在读硕士研究生, 研究方向: 农艺与种业, E-mail: Lv1415926@outlook.com

通讯作者: 罗红辉(1989-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 园艺学, E-mail: hlluo@zhku.edu.cn; 共同通讯作者: 伍青(1990-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 园艺学, E-mail: wuqing@zhku.edu.cn

502, 505, and 496 metabolites were detected in Hangzhou white chrysanthemum, Hang F1-17, and Hang F1-22, respectively. A total of 309 common metabolites were found in the three chrysanthemums. Compared to Hangzhou white chrysanthemum, according to the fold change, namely  $FC \geq 1.5$  and  $\leq 0.8$ , which indicated significant up-regulation and down-regulation, there were 135 and 206 significantly up-regulated metabolites detected in Hangzhou F1-17 and Hangzhou F1-22 respectively, and there were 144 and 154 significantly down-regulated metabolites, respectively. Among the significantly changed metabolites of Hang F1-17 and Hang F1-22, the relative contents of three flavonoid metabolites of kaempferol (FC of 16.77 and 18.69), luteolin (FC of 7.35 and 3.74), isorhamnetin (FC of 3.21 and 6.38); methionine (FC of 103.22 and 67.71), one of the essential amino acids for the human body; the main organic acids of malic acid (FC of 306.73 and 2.76) and citric acid (FC of 4.82 and 12.16); and chlorogenic acid (FC of 1.53 and 3.11), the main health component in chrysanthemum, have all been significantly up-regulated. Additionally, when compared to the female parent Hangzhou white chrysanthemum, components such as ursolic acid, vitamin A, and K3 were only detected in Hang F1-17, while components such as carnosol, myricetin, and vitamin B1 were only detected in Hang F1-22. These results indicate that relative contents of some main nutritional components in the F1 hybrids are obviously higher than that in the female parent, and some specific nutritional components are only detected in the F1 hybrids. Meanwhile, the anemone-typed capitulum of Hang F1-17 also provide references for the development of excellent tea chrysanthemum cultivars for both ornamental and food uses in the future.

**Key words:** Hangzhou white chrysanthemum; F1 hybrids; tea chrysanthemum; nutritional components; LC-MS

菊花 (*Chrysanthemum morifolium* Ramat.) 属菊科 (Asteraceae) 菊属宿根植物, 兼具茶用、观赏、食药等功能, 其茶用和药用部位主要为花朵状的头状花序。我国菊花种类繁多, 依照产地及加工模式可分为杭菊、亳菊、滁菊、贡菊等。杭白菊多产于浙江省桐乡市, 早在 15 年前种植面积已超过 3 000  $\text{hm}^2$ , 年产量可达  $5 \times 10^6$  kg, 占全国饮用菊总量的 90%, 其加工产品远销国内市场、港澳台、东南亚等国家和地区<sup>[1]</sup>, 是国家卫生部首批批准的药食同源道地药材之一, 亦是浙江省传统中药材“浙八味”之一。杭白菊传统品种具有瓣色如白玉、花心如黄金的观赏价值, 用白水冲泡后汁澄清, 显浅黄色; 除了具有观赏价值外, 杭白菊也具有一定的药用功效。李时珍《本草纲目》道: 菊能利五脉, 调四肢, 治头风热补。同时据《中华人民共和国药典》记载, 杭白菊性微寒、味苦、甘, 归肺、肝经, 有清热解毒、平肝明目的功能, 常用于头痛风热、眩晕眼目昏花<sup>[2]</sup>。现代药理研究表明, 杭白菊的营养成分较为复杂, 包含黄酮类、挥发性油、氨基酸、脂肪酸、绿原酸、微量元素等, 具有抗菌、抗氧化、清除生物体内自由基、降血脂、抗心血管疾病等保健功效<sup>[3,4]</sup>; 近年来随着茶药用菊的保健功能和药用价值不断被挖掘, 其相关产业规模逐渐扩大, 同时由于乡村振兴的观光农业发展迅速, 我国对茶药用菊品种多样性的需求日益增大。本论文对开放式授粉选育的杭白菊 F1 代优选单株 17 号 (杭 F1-17)

和 22 号 (杭 F1-22) 进行黄酮类、脂肪酸、氨基酸、绿原酸等关键营养物质成分分析, 比较其与杭白菊营养成分差异, 为以后丰富和开发茶用菊花新品种提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料和试剂

菊花实验材料由广州厚德农业科技有限公司基地提供 (东经 113.36°, 北纬 23.39°), 其中杭白菊作为母本种植于上述基地中周围有上百种类型菊花集中栽培的菊花花圃, 通过虫媒、风媒传播花粉, 天然杂交获得种子, 之后对播种生长得到的 F1 代单株进行优株筛选。本实验选择与母本杭白菊表型差异明显的黄色单株 22 号 (杭 F1-22) 和心花托桂型的单株 17 号 (杭 F1-17) 进行后续的营养成分比较分析。三种菊花均为露天栽培, 相同水肥管理措施养护, 于盛花期进行采样, 即所采花朵是管状心花已开放 50%~75% 的头状花序, 每个品种采约 10 g 花朵并于液氮中研磨成粉末后冻存于  $-80$  °C。实验所用试剂有色谱纯的甲醇 (99.9%, Thermo)、乙腈 (99.9%, Thermo)、2-氯苯丙氨酸 (98.5%, Aladdin)、甲酸 (99.9%, TCI)、甲酸铵 (99.9%, Sigma)、 $\text{H}_2\text{O}$  (Millipore)。

### 1.2 仪器和设备

H1850-R 冷冻离心机, 湖南湘仪; Vortex Mixer

QL-866 混匀仪, 海门其林贝尔; SCIENTZ-48 组织研磨器, 宁波新芝; 0.22  $\mu\text{m}$  PTFE 滤膜, 天津津腾; KW-100TDV 超声波清洗器, 昆山舒美; UltiMate 3000 液相色谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司; Q Exactive<sup>TM</sup> Plus 组合型四极杆 Orbitrap<sup>TM</sup> 质谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 代谢物提取

精确称量 1.1 中冻存的花朵样本粉末 200 mg ( $\pm 1\%$ ) 于 2 mL 离心管中, 准确加入 0.6 mL 2-氯苯丙氨酸溶液 ( $4 \times 10^{-6}$  g/L, 用  $-20$   $^{\circ}\text{C}$  预冷甲醇配制后储存在  $-20$   $^{\circ}\text{C}$ ), 涡旋振荡 30 s; 接着加入 100 mg 玻璃珠, 置于组织研磨器中 60 Hz 继续匀浆研磨 90 s; 室温超声提取 15 min;  $13\ 780 \times g$   $4$   $^{\circ}\text{C}$  离心 10 min, 取上清液 300  $\mu\text{L}$  过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜, 所得滤液加入到色谱样品检测瓶中。每个品种重复上述提取操作 3 次, 且 3 次重复所得滤液分别进行后续液相质谱检测。

#### 1.3.2 色谱条件

代谢物成分检测委托苏州帕诺米克生物科技有限公司进行, 液相色谱仪器采用 Thermo Ultimate 3000, 使用 ACQUITY UPLC<sup>®</sup>HSS T3 1.8  $\mu\text{m}$  (2.1 mm $\times$ 150 mm) 色谱柱, 自动进样器温度设为  $8$   $^{\circ}\text{C}$ , 流量为 0.25 mL/min, 柱温  $40$   $^{\circ}\text{C}$ , 进样 2  $\mu\text{L}$  进行梯度洗脱。正离子模式, 流动相为 0.1% ( $V/V$ ) 甲酸水 (C) 和 0.1% ( $V/V$ ) 甲酸乙腈 (D), 梯度洗脱程序为: 0~1 min, 2% D; 1~9 min, 2%~50% D; 9~12 min, 50%~98% D; 12~13.5 min, 98% D; 13.5~14 min, 98%~2% D; 14~20 min, 2% D。负离子模式, 流动相为 5 mmol/L 甲酸铵水 (A) 和乙腈 (B), 梯度洗脱程序为: 0~1 min, 2% B; 1~9 min, 2%~50% B; 9~12 min, 50%~98% B; 12~13.5 min, 98% B; 13.5~14 min, 98%~2% B; 14~17 min, 2% B。

#### 1.3.3 质谱条件

质谱分析仪器为 Thermo Q Exactive<sup>TM</sup> Plus 组合型四极杆 Orbitrap<sup>TM</sup>, 电喷雾离子源 (ESI), 正负离子电离模式, 正离子喷雾电压为 3.50 kV, 负离子喷雾电压为 2.50 kV, 鞘气 30 arb, 辅助气 10 arb。毛细管温度  $325$   $^{\circ}\text{C}$ , 以分辨率 70 000 进行全扫描, 扫描范围 81~1 000, 并采用 HCD 进行二级裂解, 碰撞电压为 30 eV, 同时采用动态排除去除无必要的 MS/MS 信息。

### 1.4 数据处理及代谢物鉴定分析

通过 Proteowizard 软件将获得的原始数据转换成 mzXML 格式, 利用 R 的 XCMS 程序包进行峰识别 (Peaks Identification)、峰过滤 (Peaks Filtration)、峰对齐 (Peaks Alignment); 利用 Excel2022 进行数据分析。代谢物的鉴定首先根据精确分子量进行确认 (分子量误差为  $\leq 30 \times 10^{-6}$ ), 后续根据 MS/MS 碎片模式对 Human Metabolome Database (HMDB)、METLIN、Massbank、LipidMaps、mzCloud 及帕诺米克自建标准品数据库 (<http://query.biodeep.cn>) 确认获得代谢物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 杭白菊与其 F1 代单株花朵的农艺特性比较

人们所说的菊花花朵通常是指由外轮舌状花瓣和内轮管状心花组成的头状花序。头状花序是菊花的重要观赏部位, 其颜色、类型、花径等因素影响着花序的观赏性。托桂花型 (Anemone Type) 是观赏植物花型中的一种, 以单花朵 (或花序) 外轮花瓣较宽大而内轮花瓣较细小为主要特征<sup>[5]</sup>。杭白菊 (图 1a) 经过开放式自然杂交授粉后除了出现金黄色头状花序的 F1 代单株 22 号 (图 1c), 还出现了有托桂心花特性的 F1 代单株 17 号, 其盛花期外轮舌状花瓣托起如桂花花瓣状的管状心花 (图 1b), 具有较为独特的观赏价值。本研究以这两个与杭白菊母本头状花序表型明显不一样的 F1 代单株为代表, 进行后续营养成分的比较分析。

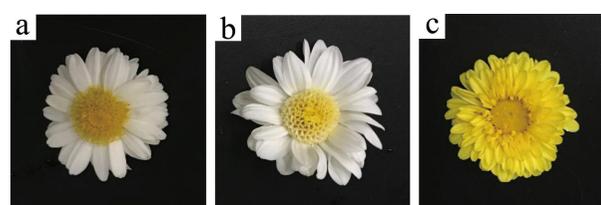


图 1 杭白菊及其 F1 代单株头状花序表型

Fig.1 Capitulum of Hangzhou white chrysanthemum and its F1 hybrids

注: a 为杭白菊母本; b 为杭白菊 F1 代单株 17 号, 即杭 F1-17; c 为杭白菊 F1 代单株 22 号, 即杭 F1-22。

### 2.2 杭白菊与其 F1 代单株头状花序的差异代谢物筛选

通过 LC-MS/MS 分析进一步比较杭白菊与其 F1 代单株头状花序中的代谢物差异。三个品种样品正离子模式下的总离子流 (TIC) 色谱图如图 2 所

示, 负离子模式下 TIC 如图 3 所示。在正负离子模式下, 0~14 min 的保留时间内, 各个离子流峰较独立, 说明化合物获得较好的分离效果, 可用于后续的质谱分析检测。此外, 不同菊花样品的图谱中存在峰形和出峰时间的差别, 说明杭白菊 F1 代单株头状花序的代谢物成分与杭白菊有差别, 这与 Ouyang 等<sup>[6]</sup>报道不同茶用菊花品种的营养成分存在差别的研究有相似性, 本研究是从杭白菊与其 F1 代优选单株营养成分存在差异的角度开展。

液质联用 LC-MS/MS 检测结果表明, 在杭白菊、杭 F1-17 和杭 F1-22 头状花序中分别检测出了 502、505 和 496 个代谢物, 三者共有 309 个代谢物 (图 4)。

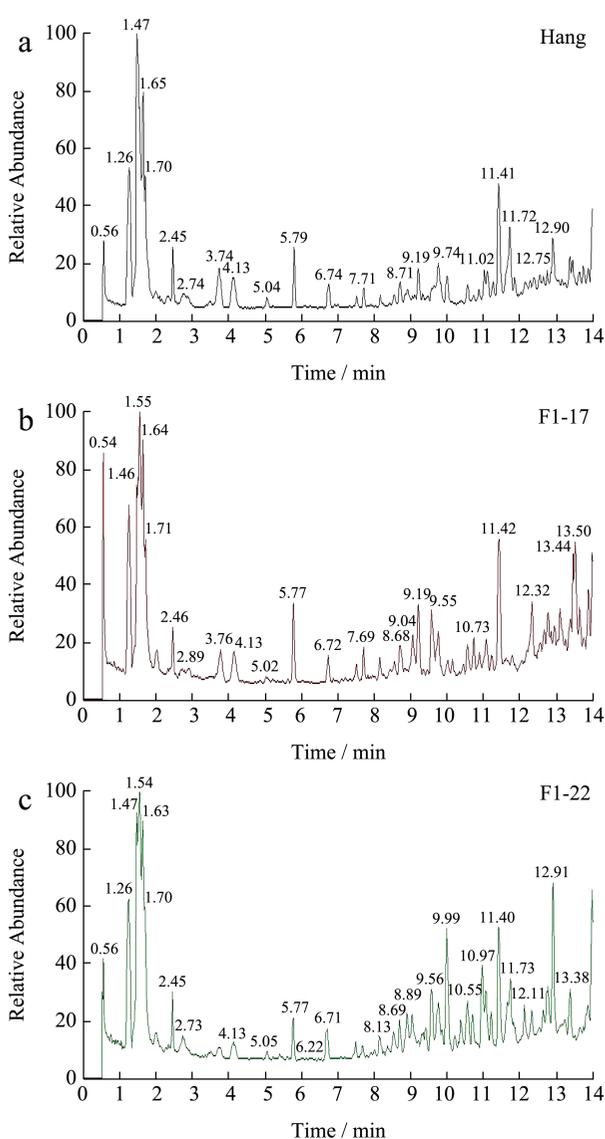


图 2 三种菊花 (a~c) 正离子模式下总离子流图

Fig.2 Total ion chromatograms of the three chrysanthemums (a~c) in positive ion mode

注: 横坐标代表保留时间, 纵坐标代表离子相对丰度, 即最强峰为 100%, 其它离子峰对其归一化所得的强度, 下同。

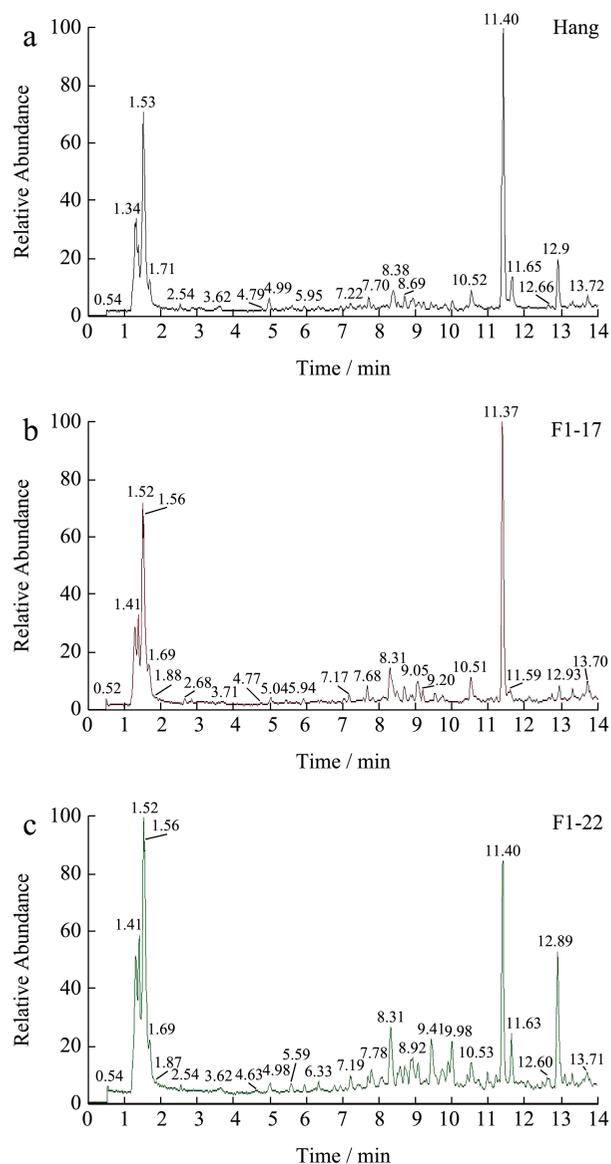


图 3 三种菊花 (a~c) 负离子模式下总离子流图

Fig.3 Total ion chromatograms of the three chrysanthemums (a~c) in negative ion mode

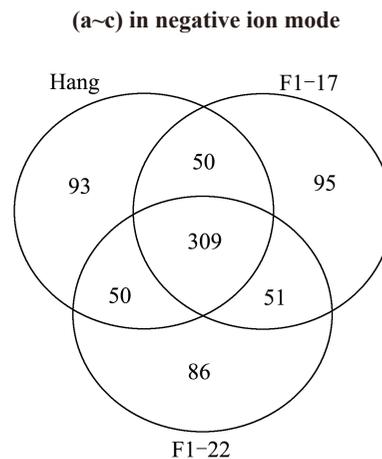


图 4 杭白菊、杭 F1-17 和杭 F1-22 的代谢物韦恩图

Fig.4 Venn diagram of metabolites detected in Hangzhou white chrysanthemum and its F1 hybrids

表 1 杭白菊vs杭F1-17的关键差异代谢物

Table 1 Significantly changed metabolites in Hangzhou white chrysanthemum vs the ones in Hang F1-17

排名	名称	化学式	保留时间/s	电离模式	输入分子量	精确分子量	物质分类	Fold Change	变化类型
Up-1	L- 苹果酸 L-Malic acid	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	193.32	[M-H]-	133.01	134.02	羧酸及其衍生物	360.53	Up
Up-2	芥酸 Erucic acid	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	768.74	[M]+	338.34	338.31	脂肪酰	193.71	Up
Up-3	L- 蛋氨酸 L-Methionine	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S	153.41	[M+H]+	149.99	149.05	羧酸及其衍生物	103.22	Up
Up-4	10- 羟基癸酸 10-Hydroxydecanoic acid	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	69.98	[M-H]-	187.07	188.14	羧酸及其衍生物	72.36	Up
Up-5	蜜二糖 Melibiose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	249.24	[M-H <sub>2</sub> O-H]-	323.09	342.11	有机氧化合物	61.01	Up
Up-6	异戊酸 Isovaleric acid	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	69.45	[M+H]+	103.07	102.06	脂肪酰	53.68	Up
Up-7	海藻糖 Trehalose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	114.16	[M-H]-	341.10	342.11	有机氧化合物	50.12	Up
Up-8	鸟苷酸 GMP	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub> P	238.86	[M-H]-	362.04	363.05	嘌呤核苷酸	43.23	Up
Up-9	葡萄糖醛酸 D-Glucuronic Acid	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	72.92	[M]-	194.03	194.04	有机氧化合物	42.84	Up
Up-10	司帕沙星 Sparfloxacin	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	528.89	[M+H]+	393.18	392.16	喹啉及其衍生物	40.07	Up
Down-1	甲基丙二酸 Methylmalonic acid	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	467.73	[M-H]-	117.01	118.02	羧酸及其衍生物	0.01	Down
Down-2	刺槐黄素 Acacetin	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	568.25	[M-H]-	283.06	284.06	黄酮类	0.01	Down
Down-3	L- 脯氨酸 L-Proline	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	98.74	[M+H]+	116.07	115.06	羧酸及其衍生物	0.02	Down
Down-4	间苯二酚 1,3-Benzenediol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	172.70	[M+H]+	111.04	110.03	酚类	0.02	Down
Down-5	腺苷 Adenosine	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	290.87	[M+H]+	268.10	267.09	嘌呤核苷类	0.02	Down
Down-6	地奥司明 Diosmin	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> O <sub>15</sub>	535.95	[M-H]-	607.15	608.17	黄酮类	0.02	Down
Down-7	L- 苏氨酸 L-Threonine	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	91.56	[M-H]-	118.04	119.05	羧酸及其衍生物	0.02	Down
Down-8	甘露糖 D-Mannose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	92.57	[M-H]-	179.05	180.06	有机氧化合物	0.03	Down
Down-9	甜菜碱 Betaine	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	93.53	[M+H]+	118.08	117.07	羧酸及其衍生物	0.04	Down
Down-10	亚精胺 Spermidine	C <sub>7</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	75.33	[M+H]+	146.02	145.15	有机氮化合物	0.17	Down

注: Up 表示上调, Down 表示下调, 下同。

表 2 杭白菊vs杭F1-22的关键差异代谢物

Table 2 Significantly changed metabolites in Hangzhou white chrysanthemum vs the ones in Hang F1-22

编号	名称	化学式	保留时间/s	电离模式	输入分子量	精确分子量	物质分类	Fold Change	变化类型
Up-1	槲皮素 Quercetin	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	636.97	[M-H]-	301.03	302.04	黄酮类	408.67	Up
Up-2	焦谷氨酸 Pyroglutamic acid	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	32.57	[M-H]-	128.07	129.04	羧酸及衍生物	219.94	Up
Up-3	全反式维 A 酸 all-trans-Retinoic acid	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	808.48	[M-H]-	299.14	300.20	脂类	106.03	Up
Up-4	异戊酸 Isovaleric acid	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	69.45	[M+H]+	103.07	102.06	脂肪酰	76.06	Up
Up-5	蛋氨酸 L-Methionine	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S	153.41	[M+H]+	149.99	149.05	羧酸及衍生物	67.71	Up
Up-6	龙胆酸 Gentisic acid	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	737.46	[M-H]-	153.01	154.02	苯及取代衍生物	67.58	Up
Up-7	硬脂酸 Stearic acid	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	814.51	[M-H]-	283.26	284.27	脂肪酰	62.27	Up
Up-8	异泽兰黄素 Eupatilin	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub>	780.01	[M-H]-	343.08	344.08	黄酮类	60.72	Up
Up-9	组胺 Histamine	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	124.64	[M+H]+	112.08	111.07	有机氮化合物	45.09	Up
Up-10	刺槐黄素 Acacetin	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	568.25	[M-H]-	283.06	284.06	黄酮类	39.76	Up
Down-1	甲基丙二酸 Methylmalonic acid	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	467.73	[M-H]-	117.01	118.02	羧酸及衍生物	0.01	Down
Down-2	二氢尿嘧啶 Dihydrouracil	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	119.55	[M-H]-	112.98	114.04	二嗪类	0.01	Down
Down-3	腺苷 Adenosine	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	290.87	[M+H]+	268.10	267.09	嘌呤核苷类	0.01	Down
Down-4	异亮氨酸 L-Isoleucine	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	224.29	[M+H]+	132.10	131.09	羧酸及衍生物	0.01	Down
Down-5	羟基丙酮酸 Hydroxypyruvic acid	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	826.05	[M+H]+	105.04	104.01	羟基酸及其衍生物	0.01	Down
Down-6	泛酸 Pantothenic acid	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub>	363.95	[M+H]+	220.11	219.11	有机氧化合物	0.01	Down
Down-7	L-脯氨酸 L-Proline	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	98.74	[M+H]+	116.07	115.06	羧酸及衍生物	0.02	Down
Down-8	二甲基砷 Dimethyl sulfone	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	462.43	[M+H]+	95.08	94.00	砷类	0.02	Down
Down-9	D-甘露糖 D-Mannose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	92.57	[M-H]-	179.05	180.063	有机氧化合物	0.03	Down
Down-10	α 酮异戊酸 alpha-Ketoisovaleric acid	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	118.83	[M-H]-	115.03	116.04	酮酸及其衍生物	0.03	Down

结合差异倍数 FC (Fold Change) 来进一步筛选杭白菊 vs F1 代单株的差异代谢物, 筛选标准为  $FC \geq 1.5$  和  $FC \leq 0.8$ 。首先, 杭白菊 vs 杭 F1-17 共有 359 个代谢物 (图 4), 且杭 F1-17 头状花序中有 135 种代谢物上调, 144 种下调。如表 1 所示, 相比于杭白菊, 杭 F1-17 头状花序中十大上调差异代谢物的差异倍数情况如下: L- 苹果酸 FC 为 360.53、芥酸 FC 为 193.71、L- 蛋氨酸 FC 为 103.22、10- 羟基癸酸 FC 为 72.36、蜜二糖 FC 为 61.01、异戊酸 FC 为 53.68、海藻糖 FC 为 50.12、鸟苷酸 FC 为 43.23、D- 葡萄糖醛酸 FC 为 42.84、司帕沙星 FC 为 40.07, 说明上调代谢物中有 3 种有机氧化合物、2 种羟基酸及其衍生物、2 种脂肪酰、1 种羧酸及衍生物、1 种嘌呤核苷酸、1 种喹啉及其衍生物。

表 1 中还可看出, 相比于杭白菊, 杭 F1-17 头状花序中十大下调差异代谢物的差异倍数情况如下: 甲基丙二酸和刺槐黄素的 FC 均为 0.01, L- 脯氨酸、间苯二酚、腺苷、地奥司明和 L- 苏氨酸的 FC 均为 0.02, D- 甘露糖 FC 为 0.03, 甜菜碱 FC 为 0.04, 亚精胺 FC 为 0.17, 说明下调代谢物中有 4 种羧酸及衍生物、2 种黄酮类、1 种酚类、1 种有机氮化合物、1 种嘌呤核苷类、1 种有机氧化合物。可见杭 F1-17 中上调幅度大的差异代谢物主要为有机氧化合物和羟基酸及其衍生物等, 而下调幅度大的差异代谢物主要为羧酸及衍生物和黄酮类等。

杭白菊 vs 杭 F1-22 也有 359 个共同代谢物 (图 4), 且杭 F1-22 头状花序中有 206 种代谢物上调, 154 种下调。如表 2 所示, 相比于杭白菊, 杭 F1-22 头状花序中十大上调差异代谢物的差异倍数情况如下: 槲皮素 FC 为 408.67、焦谷氨酸 FC 为 219.94、全反式维 A 酸 FC 为 106.03、异戊酸 FC 为 76.06、L- 蛋氨酸 FC 为 67.71、龙胆酸 FC 为 67.58、硬脂酸 FC 为 62.27、异泽兰黄素 FC 为 60.72、组胺 FC 为 45.09、刺槐黄素 FC 为 39.76, 说明上调代谢物中有 3 种黄酮类、2 种羧酸及衍生物、2 种脂肪酰、1 种脂类、1 种苯及取代衍生物、1 种有机氮化合物。

表 2 中还可看出, 相比于杭白菊, 杭 F1-22 头状花序中十大下调差异代谢物的差异倍数情况如下: 甲基丙二酸、二氢尿嘧啶、腺苷、异亮氨酸、羟基丙酮酸和泛酸的 FC 均为 0.01, L- 脯氨酸和二甲基砷的 FC 均为 0.02, D- 甘露糖和  $\alpha$ - 酮异戊酸的 FC 均为 0.03, 说明下调代谢物中有 3 种羧酸及衍生物、2 种有机氧化合物、1 种嘌呤核苷类、1 种砷

类、1 种酮酸及其衍生物、1 种二嗪类、1 种羟基酸及其衍生物。可见杭 F1-22 中上调幅度大的差异代谢物主要为黄酮类和羧酸及衍生物等, 而下调幅度大的差异代谢物主要为羧酸及衍生物和有机氧化合物等。

综上, 杭白菊 vs 杭 F1-17、杭白菊 vs 杭 F1-22 的共有代谢物, 分别占杭 F1-17、杭 F1-22 检出总数的 61.18%、62.29%; 杭 F1-17 和杭 F1-22 的特有代谢物分别占各自检出总数的 18.81% (95/505) 和 17.33% (86/496), 这些结果表明, 杭 F1-17、杭 F1-22 与杭白菊之间的代谢物种类存在一定差异。

### 2.3 黄酮类成分比较分析

黄酮类化合物的含量通常是评价茶用菊花营养品质的主要指标<sup>[7]</sup>, 其中菊花头状花序中常见的主要有橙皮素、金合欢素、芹菜素、木犀草素、橙皮苷、香叶木素、圣草酚、金合欢素 -7- 葡萄糖苷、芹菜素 -7- 葡萄糖苷和木犀草素 -7- 葡萄糖苷等<sup>[7]</sup>。因此本研究首先重点比较了这些黄酮类代谢物在杭白菊与其 F1 代单株后代中的相对含量差异。如表 3 所示, 杭 F1-17 和杭 F1-22 中山奈酚、木犀草素、异鼠李素相对含量均较杭白菊上调, FC 分别为 16.77 和 18.69、7.35 和 3.74、3.21 和 6.38; 而两者的地奥司明、芹菜素、香叶木素均较杭白菊下调, FC 分别为 0.22 和 0.60、0.17 和 0.60、0.16 和 0.22。相比于杭白菊, 在杭 F1-17 中明显上调的有黄芩素、木犀草素 -7-O- 葡萄糖苷, FC 分别是 3.41、1.80; 明显下调的有木犀草素 -7-O- 鼠李糖苷、芍药色素 3- 葡萄糖苷、槲皮素、金合欢素等, FC 分别是 0.71、0.49、0.43、0.19。在杭 F1-22 中明显上调的有槲皮素、金合欢素、芍药色素 3- 葡萄糖苷、木犀草素 -7-O- 鼠李糖苷、圣草酚、柚皮素, FC 分别是 408.67、39.76、14.23、5.76、2.60、2.48; 明显下调的有矢车菊素 3- 葡萄糖苷、白杨素、黄芩素, FC 分别是 0.51、0.35、0.14。在两个 F1 代单株中均明显上调的山奈酚广泛存在于水果、蔬菜、茶叶等植物中, 具有防癌、抗炎、抗氧化的功能<sup>[8]</sup>, 相对于其他日常饮食的黄酮类物质, 高摄入山奈酚还会明显降低患乳腺癌、肺癌、胰腺癌等多种癌症风险<sup>[8]</sup>。此外, 研究表明, 槲皮素具有抗癌、抗肿瘤活性的功能, 通过在油枣中提取到的槲皮素发现能够有效抗肿瘤活性<sup>[9]</sup>。说明, 通过选育杭白菊 F1 代优良单株是提高特定黄酮类营养活性成分的有效手段之一。

表 3 黄酮类代谢物相对含量比较分析

Table 3 Comparative analysis of relative contents of flavonoid metabolites

编号	黄酮类代谢物名称	杭白菊 vs 杭 F1-17		杭白菊 vs 杭 F1-22	
		Fold Change	变化类型	Fold Change	变化类型
1	山奈酚 (Kaempferol)	16.77	Up	18.69	Up
2	木犀草素 (Luteolin)	7.35	Up	3.74	Up
3	黄芩素 (Baicalein)	3.41	Up	0.14	Down
4	异鼠李素 (Isorhamnetin)	3.21	Up	6.38	Up
5	木犀草素-7-O-葡萄糖苷 (Luteolin 7-glucoside)	1.80	Up	1.16	—
6	矢车菊素 3-葡萄糖苷 (Cyanidin 3-glucoside)	1.41	—	0.51	Down
7	柚皮素 (Naringenin)	1.28	—	2.48	Up
8	5,7-二羟基黄酮 (白杨素, 5,7-Dihydroxyflavone)	1.27	—	0.35	Down
9	圣草酚 (Eriodictyol)	1.17	—	2.60	Up
10	矢车菊素 3-芸香糖苷 (Cyanidin 3-rutinoside)	1.05	—	1.18	—
11	黄芩苷 (Baicalin)	0.79	Down	0.97	—
12	橙皮素 (Hesperetin)	0.76	Down	—	—
13	木犀草素-7-O-鼠李糖苷 (忍冬苷, Scolymoside)	0.71	Down	5.76	Up
14	芍药色素 3-葡萄糖苷 (Peonidin-3-glucoside)	0.49	Down	14.23	Up
15	槲皮素 (Quercetin)	0.43	Down	408.67	Up
16	芹菜苷 (Apiin)	0.23	Down	0.82	—
17	地奥司明 (Diosmin)	0.22	Down	0.60	Down
18	金合欢素 (刺槐黄素, Acacetin)	0.19	Down	39.76	Up
19	芹菜素 (Apigenin)	0.17	Down	0.60	Down
20	山奈素 (Kaempferide)	0.17	Down	0.86	—
21	香叶木素 (Diosmetin)	0.16	Down	0.22	Down

注: —表示无差异,  $FC \geq 1.5$  表示 Up (即上调),  $FC \leq 0.8$  表示 Down (即下调), 下同。

#### 2.4 氨基酸和主要有机酸成分比较分析

氨基酸是菊花散发香味的化合物之一,也是菊花营养的主成分之一。本研究检测到杭白菊含有 22 种氨基酸 (表 4), 大部分与高学玲等<sup>[10]</sup>报道的杭白菊氨基酸种类相同, 而杭 F1-17 和杭 F1-22 也同时包含人体所需的 8 种氨基酸。精氨酸、酪氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、赖氨酸是增香氨基酸, 同时脯氨酸和精氨酸与菊花甘味密切相关<sup>[10]</sup>。相比于杭白菊, 杭 F1-17 中甲硫氨酸、谷氨酸、缬氨酸、半胱氨酸、丙氨酸、鸟氨酸、瓜氨酸和两个主要有机酸 (苹果酸和柠檬酸) 的相对含量均明显上调, FC 分别是 103.22、9.36、6.62、5.51、4.88、2.12、1.68 和 360.73、4.82; 杭 F1-22 中甲硫氨酸、半胱氨酸、瓜

氨酸、丙氨酸、鸟氨酸和两个主要有机酸的相对含量均明显上调, FC 分别是 67.71、4.44、2.52、1.95、1.88 和 2.76、12.16; 此外, 杭 F1-17 和杭 F1-22 中的脯氨酸、组氨酸、赖氨酸、异亮氨酸、精氨酸、亮氨酸等相对含量均明显下调, FC 分别是 0.02 和 0.02、0.15 和 0.25、0.49 和 0.34、0.55 和 0.01、0.65 和 0.18、0.66 和 0.28 等。表明, 杭 F1-17 和杭 F1-22 中人体所需八大氨基酸之一的甲硫氨酸的相对含量均较杭白菊显著上调, 甲硫氨酸人体不能合成, 必须由外部所得, 具有降血压、抗抑郁症、心肌保护等作用<sup>[2]</sup>。此外, 本研究首次在杭白菊中检测到的茶氨酸并未在杭 F1-17 和杭 F1-22 中检测到, 茶氨酸具有保护神经系统降血压、延缓衰老、调节免疫力的功能<sup>[11]</sup>。

表 4 氨基酸和主要有机酸代谢物相对含量比较分析

Table 4 Comparative analysis of relative contents of amino acids and main organic acids

编号	代谢物名称	杭白菊 vs 杭 F1-17		杭白菊 vs 杭 F1-22	
		Fold Change	变化类型	Fold Change	变化类型
1	甲硫氨酸 *(Methionine)	103.22	Up	67.71	Up
2	谷氨酸 (Glutamic Acid)	9.36	Up	0.82	—
3	缬氨酸 *(Valine)	6.62	Up	0.36	Down
4	半胱氨酸 (Cysteine)	5.51	Up	4.44	Up
5	丙氨酸 (Alanine)	4.88	Up	1.95	Up
6	鸟氨酸 (Ornithine)	2.12	Up	1.88	Up
7	瓜氨酸 (Citrulline)	1.68	Up	2.52	Up
8	犬尿氨酸 (Kynurenine)	1.25	—	1.08	—
9	丝氨酸 (Serine)	1.22	—	0.25	Down
10	苯丙氨酸 *(Phenylalanine)	1.06	—	0.52	Down
11	酪氨酸 (Tyrosine)	0.79	Down	0.34	Down
12	天冬氨酸 (Aspartic Acid)	0.78	Down	0.31	Down
13	亮氨酸 *(Leucine)	0.66	Down	0.28	Down
14	精氨酸 (Arginine)	0.65	Down	0.18	Down
15	异亮氨酸 *(Isoleucine)	0.55	Down	0.01	Down
16	色氨酸 *(Tryptophan)	0.53	Down	0.90	—
17	赖氨酸 *(Lysine)	0.49	Down	0.34	Down
18	天冬酰胺 (Asparagine)	0.32	Down	0.70	Down
19	组氨酸 (Histidine)	0.15	Down	0.25	Down
20	脯氨酸 (Proline)	0.02	Down	0.02	Down
21	苏氨酸 *(Threonine)	0.02	Down	0.99	—
22	茶氨酸 (L-Theanine)	—	—	—	—
23	苹果酸 (Malic Acid)	360.73	Up	2.76	Up
24	柠檬酸 (Citric Acid)	4.82	Up	12.16	Up

注: \* 为人体必须氨基酸。—表示在杭 F1 代单株中未检测到。

## 2.5 菊花三大主要保健成分比较分析

不同品种菊花之间的营养成分含量和功能有差异。菊花是药食同源的植物, 2020 版中国药典将菊花头状花序中三大主要营养保健成分绿原酸 (Chlorogenic Acid)、木犀草苷 (Luteolin 7-glucoside)、3,5-二咖啡酰基奎宁酸 (3,5-Di-O-caffeoylquinic Acid) 等作为评价菊花药食品质的标志性物质, 并作为评价菊花质量的标准<sup>[2]</sup>。如表 5 所示, 相比于杭白菊, 杭 F1-17 和杭 F1-22 单株头状花序中绿原酸的相对含量均明显上调, FC 分别为 1.54 和 3.11, 三者的绿原酸一级质谱图均含有相同的  $m/z$ , 为 355.1, 其二级图谱特征碎片都有 163.04 (图 5), 与 Long 等<sup>[12]</sup>报道的杭白菊绿原酸含有共同的特征碎片。绿原酸是咖啡酸 (Caffeic Acid) 与奎尼酸 (Quinic Acid) 经过脱

水缩合而成的一种缩酚酸<sup>[13]</sup>, 现有研究证明其具有抗菌、降血脂、抗病毒、抗肿瘤、清除自由基等多种生物活性功能<sup>[14,15]</sup>, 其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制作用较为显著, 即通过改变细菌细胞膜通透性, 加速细胞内容物外渗并溶解细菌的细胞膜和细胞壁<sup>[16]</sup>。Ouyang 等<sup>[6]</sup>通过 UPLC-Q-TOF-MS/MS 测定 10 个茶用菊花品种的营养成分, 表明杭白菊与金丝皇菊、贡菊、福白菊等品种在某些营养成分含量丰度上高度相似; 此外, 木犀草素、异绿原酸 C、芹菜素-7-葡萄糖苷、隐绿原酸、芹菜素和绿原酸是鉴别不同茶用菊花品种的重要标志性物质。这与本研究的结果有一定相似性, 即杭白菊与其 F1 代优选单株的木犀草素、绿原酸、芹菜素等物质含量丰度存在明显差异 (表 3 和表 5)。

表 5 菊花三大主要保健成分相对含量比较分析

Table 5 Comparative analysis of relative contents of three main health components in chrysanthemum

编号	化合物名称	杭白菊 vs 杭 F1-17		杭白菊 vs 杭 F1-22	
		Fold Change	变化类型	Fold Change	变化类型
1	绿原酸 Chlorogenic Acid	1.54	Up	3.11	Up
2	木犀草苷 Luteolin 7-glucoside	1.81	Up	1.16	—
3	3,4-二咖啡酰基奎宁酸 3,4-Di-O-caffeoylquinic Acid	5.54	Up	14.39	Up

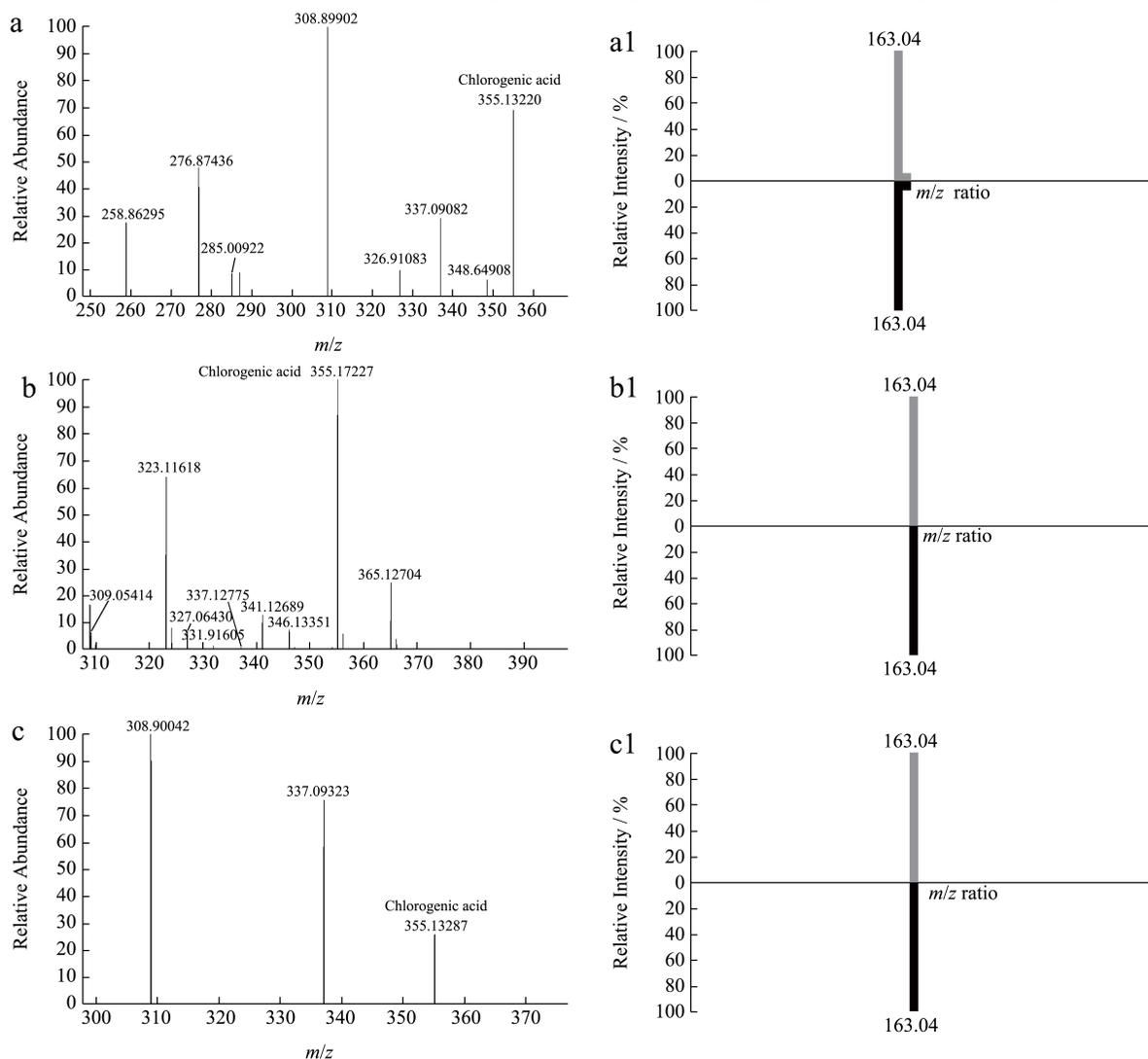


图 5 杭白菊及其 F1 代单株中的绿原酸质谱鉴定

Fig.5 Mass spectrometry of chlorogenic acid of Hang white chrysanthemum and its F1 hybrids

注: a、b、c 图分别为杭白菊、杭 F1-17、杭 F1-22 的同一保留时间下多个代谢物的一级质谱图; a1、b1、c1 则是 a、b、c 中所标注绿原酸物质的二级质谱图。

木犀草素-7-O-葡萄糖苷 (Luteolin 7-glucoside) 又名木犀草苷, 其在杭 F1-17 和杭 F1-22 中的相对含量均较杭白菊上调, FC 分别为 1.81 和 1.16(表 5), 三者中检测到的木犀草苷一级质谱图均含有相同的  $m/z$ , 为 447.1, 其二级图谱特征碎片都有 285.04 (图 6),

与 Yang 等<sup>[17]</sup>报道的杭白菊木犀草素-7-O-葡萄糖醛酸苷含有共同的特征碎片。菊花含有的木犀草素和木犀草素-7-O-葡萄糖苷具有显著的降血脂、降血压以及双向免疫调节作用<sup>[18]</sup>, 说明两个 F1 代单株较母本杭白菊含有更多的心血管保健物质成分。

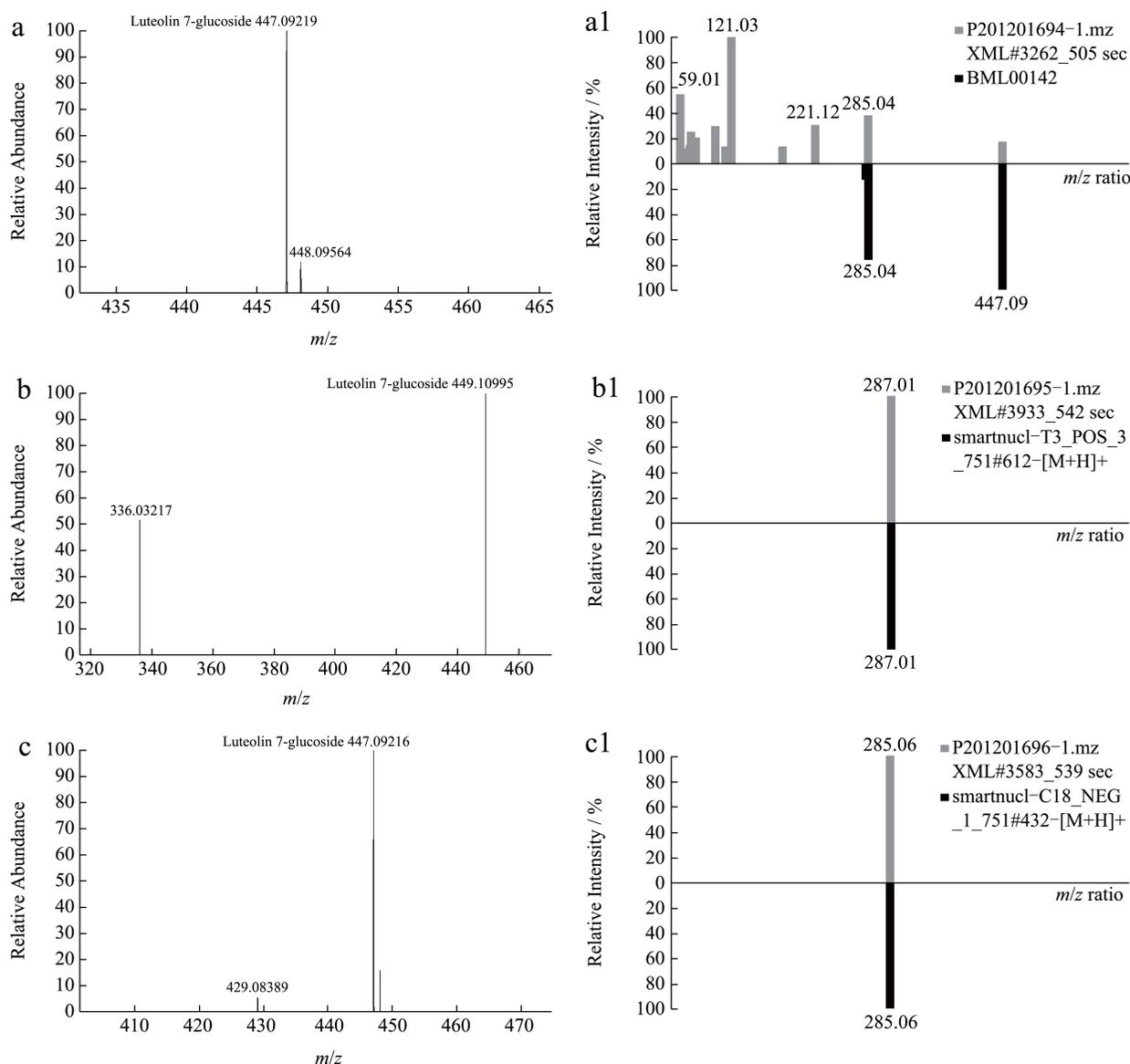


图6 杭白菊及其F1代单株中的木犀草苷质谱鉴定

Fig.6 Mass spectrometry of Luteolin 7-glucoside of Hang white chrysanthemum and its F1 hybrids

注: a、b、c图分别为杭白菊、杭F1-17、杭F1-22的同一保留时间下多个代谢物的一级质谱图; a1、b1、c1则是a、b、c中所标注木犀草苷物质的二级质谱图。

此外, 3,4-二咖啡酰基奎宁酸(3,4-Di-O-caffeoylquinic Acid)又名异绿原酸B, 是3,5-二咖啡酰基奎宁酸(异绿原酸A, 3,5-Di-O-caffeoylquinic Acid)的异构体, 其在杭F1-17和杭F1-22中的相对含量均较杭白菊明显上调, FC分别为5.54和14.39(表5)。徐瑞豪等<sup>[19]</sup>研究菊花中3种咖啡酰基奎宁酸类化合物对血管内皮细胞损伤模型小鼠的药理作用及其机制, 发现3种咖啡酰基奎宁酸均对受损的血管内皮细胞有较好疗效, 其中3,4-O-二咖啡酰基奎宁酸的效果最好。

## 2.6 其他代谢物成分比较分析

除了上述几类关键代谢物, 本研究在杭白菊中还检测到叶黄素(Lutein)、脂肪酸和水溶性维生素C、B2、B3、B5、B6等。叶黄素仅由植物合成, 是植物色素的主要成分, 其中以菊科含量最高<sup>[20]</sup>。研究证明, 植物叶黄素具备优良的抗氧化功能, 食用后对视觉起到保护作用, 它的抗氧化能力能够抵御游离基在人体内造成的细胞与器官损伤, 能够增强抵抗力, 预防白内障、动脉硬化<sup>[21]</sup>。另外, 人体所必需的脂肪酸包括亚麻酸和亚油酸, 本

研究在杭 F1-17 和杭 F1-22 中均检测出不饱和脂肪酸亚油酸 (Linoleic Acid), 不饱和脂肪酸对人体有降血压、降血脂、抗血栓、抗动脉硬化、预防心血管病、增强记忆力、预防老年痴呆、防癌等多种功效<sup>[22]</sup>。本研究在 F1 代单株中还检测到某些特有物质, 这些物质未在母本杭白菊中发现, 如莫匹罗星 (Mupirocin)、熊果酸 (Ursolic Acid)、维生素 A 和维生素 K3 等。莫匹罗星是天然的抗生素, 具有抑制细菌蛋白质合成的作用<sup>[23]</sup>; 熊果酸存在于水果、蔬菜和药草中, 具有多种潜在的药理活性, 包括抗炎、抗氧化、抗病毒、保护心肌缺血损伤和抗肿瘤活性<sup>[24]</sup>。杭 F1-22 中检测到了鼠尾草酚 (Carnosol)、米格列醇 (Miglitol)、杨梅素 (Myricetin)、维生素 B1 等; 鼠尾草酚为迷迭香中的一种酚类二萜, 能够抑制实验诱导性的癌变并呈现有效的抗氧化、抗炎、抗增生、抗肿瘤的特性<sup>[25]</sup>; 米格列醇通过抑制患者中的复合碳水化合物分解成葡萄糖来起到抗糖尿病的作用<sup>[26]</sup>; 杨梅素是一种类黄酮化合物, 广泛存在于许多天然植物中。杨梅素已被证明具有多种生物学功能, 包括保护心血管、免疫调节和抗炎、抗癌、降血糖等作用<sup>[27-30]</sup>。

### 3 结论

本研究对杭白菊及其两个 F1 代优良单株 (杭 F1-17 和杭 F1-22) 的头状花序进行营养成分比较, 结果表明, 三者的共有代谢物大约占 F1 代单株代谢物检出总数的 60%, 说明三种菊花头状花序的营养成分存在一定差异。杭 F1-17 和杭 F1-22 中的黄酮类代谢物山奈酚、木犀草素、异鼠李素等营养成分的相对含量均较杭白菊母本明显上调。三种菊花氨基酸种类较齐全, 均可作为氨基酸摄入来源, 其中杭 F1-17 和杭 F1-22 中的甲硫氨酸相对含量分别是母本杭白菊的 103.22 和 67.71 倍。绿原酸在杭 F1-17 和杭 F1-22 中的相对含量分别是母本杭白菊的 1.54 和 3.11 倍。此外, 杭 F1-17 和杭 F1-22 中还检测到杭白菊中未检测到的人体必需亚油酸; 杭 F1-17 中还特有熊果酸、维生素 A 和 K3 等; 杭 F1-22 中特有鼠尾草酚、杨梅素、维生素 B1 等。综上所述这些结果表明杭 F1-17 和杭 F1-22 具有较高的营养价值, 且头状花序表型比母本杭白菊更有特色, 说明以杭白菊为母本进行新品种培育可同时丰富茶用菊花的茶药用品质与观赏价值, 且通过选育杭白菊 F1 代优良单株是提高特定营养活性成分的有效手段之一, 为以后开发更多观食两用的优良茶用菊

新品种提供参考, 也为开拓茶用菊市场和产品附加值提供了思路。

### 参考文献

- [1] 唐珊秀,潘玖顺,刘双娣.资源县杭白菊栽培技术[J].南方园艺,2009,20(2):42-43.
- [2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典一部[M].北京:中国医药科技出版社,2020.
- [3] 张会敏,陈睿,鲜小林.中国功能菊花的研究进展[J].中国农学通报,2022,38(14):38-46.
- [4] 张玉,朱玲敏,徐颂文,等.菊花的营养成分、加工制品及香气成分研究进展[J].食品工业,2020,41(4):247-251.
- [5] 牛雅静,张蒙蒙,孟昕.观赏植物托桂花型的研究进展[J].安徽农业科学,2021,49(24):29-32.
- [6] OUYANG H, FAN Y, WEI S, et al. Study on the chemical profile of *Chrysanthemum morifolium* and the evaluation of the similarities and differences between different cultivars [J]. *Chemistry & Biodiversity*, 2022, 19(8): e202200252.
- [7] 邓玺玮,周正莲,易亚乔,等.菊花中黄酮类化合物及挥发油的研究进展[J].湖南中医药大学学报,2014,34(11):61-64.
- [8] IMRAN M, SALEHI B, SHARIFI-RAD J, et al. Kaempferol: a key emphasis to its anticancer potential [J]. *Molecules*, 2019, 24(12): 2277.
- [9] 王争争,赵邑,潘微微,等.油枣中黄酮类化合物抗肿瘤活性研究[J].中国食品学报,2023,23(3):90-98.
- [10] 高学玲,贺曼曼,邹敏亮,等.不同品种药用菊花中游离糖类及游离氨基酸含量的HPLC分析[J].天然产物研究与开发,2012,24(5):639-643.
- [11] 王锡洪,梁慧玲,毛斌瑀,等.茶氨酸的开发利用现状与展望[J].中国茶叶,2021,43(3):6-10.
- [12] LONG W, BAI X, WANG S, et al. UHPLC-QTOF-MS-based untargeted metabolomics and mineral element analysis insight into the geographical differences of *Chrysanthemum morifolium* Ramat cv. "Hangbaiju" from different origins [J]. *Food Research International*, 2023, 163: 112186.
- [13] WANG L, PAN X, JIANG L, et al. The biological activity mechanism of chlorogenic acid and its applications in food industry: a review [J]. *Frontiers in Nutrition*, 2022, 9: 943911.
- [14] NAVEED M, HEJAZI V, ABBAS M, et al. Chlorogenic acid (CGA): a pharmacological review and call for further research [J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2018, 97: 67-74.
- [15] LU H, TIAN Z, CUI Y, et al. Chlorogenic acid: a comprehensive review of the dietary sources, processing effects, bioavailability, beneficial properties, mechanisms of action, and future directions [J]. *Comprehensive Reviews in*

- Food Science and Food Safety, 2020, 19(6): 3130-3158.
- [16] 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.
- [17] YANG M, SUN S, JIA X, et al. Study on mechanism of hepatoprotective effect of *Chrysanthemum morifolium* Ramat. based on metabolomics with network analysis and network pharmacology [J]. Journal of Chromatography B, 2023, 1222: 123711.
- [18] 李志浩,李鹏,朱雪松,等.反相高效液相色谱法同时测定神农香菊中绿原酸木犀草素和蒙花苷的含量[J].医药导报,2010,29(4):527-529.
- [19] 徐瑞豪,樊慧,张莉,等.怀菊花中咖啡酰基奎宁酸类化合物通过调节ERK/MAPK信号通路改善LPS诱导的HUVEC血管内皮细胞损伤[J].药学报,2019,54(7):1207-1213.
- [20] JOHNSON E. A biological role of lutein [J]. Food Reviews International, 2004, 20(1): 1-16.
- [21] 郑樱,陈新彬,马岩,等.叶黄素生物学功能与相关慢性疾病的研究进展[J].中国食物与营养,2023,29(3):51-55,10.
- [22] CZUMAJ A, ŚLEDZIŃSKI T. Biological role of unsaturated fatty acid desaturases in health and disease [J]. Nutrients, 2020, 12(2): 356.
- [23] 莫梓童.黄绵马酸BB联合抗生素对表皮葡萄球菌生物被膜作用研究[D].广州:广东药科大学,2021.
- [24] 孙娜莎,陈祺松,田港.熊果酸对心肌缺血损伤的保护作用及相关机制研究[J].心电与循环,2022,41(4):335-340,345.
- [25] O'NEILL E, DEN HARTOGH D, AZIZI K, et al. Anticancer properties of carnosol: a summary of *in vitro* and *in vivo* evidence [J]. Antioxidants, 2020, 9(10): 961.
- [26] TAN K, TESAR C, WILTON R, et al. Interaction of antidiabetic  $\alpha$ -glucosidase inhibitors and gut bacteria  $\alpha$ -glucosidase [J]. Protein Science, 2018, 27(8): 1498-1508.
- [27] FELICE M, MAUGERIA A, DE SARRO G, et al. Molecular pathways involved in the anti-cancer activity of flavonols: a focus on Myricetin and Kaempferol [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(8): 4411.
- [28] WANG L, WU H, YANG F, et al. The protective effects of myricetin against cardiovascular disease [J]. Journal of Nutritional Science and Vitaminology (Tokyo), 2019, 65(6): 470-476.
- [29] HOU D, GU Y, WANG D, et al. Therapeutic effects of myricetin on atopic dermatitis *in vivo* and *in vitro* [J]. Phytomedicine, 2022, 102: 154200.
- [30] QIAN J, ZHANG J, CHEN Y, et al. Hypoglycemic activity and mechanisms of myricetin [J]. Natural Product Research, 2022, 36(23): 6177-6180.