

金银花不同发育时期挥发性成分的 HS-SPME-GC-MS 分析

蒲俊杰¹, 刘 谦^{1,2}, 李 佳^{1,2}, 刘振华^{1,2}, 张永清^{1,2}, 贺吉香^{1*}, 蒲高斌^{1,2,3*}

1. 山东中医药大学, 山东 济南 250355

2. 山东省中药质量控制与全产业链建设协同创新中心, 山东 济南 250355

3. 山东省中医药组学工程技术研究中心, 山东 济南 250355

摘要: 目的 探讨金银花 *Lonicerae Japonicae Flos* 不同发育时期挥发性成分的差异。方法 采用顶空固相微萃取-气质联用技术 (HS-SPME-GC-MS), 结合保留指数方法, 对米蕾期 (RB)、三青期 (TG)、二白期 (TW)、大白期 (BW)、银花期 (HS)、金花期 (GF) 6 个不同时期金银花的挥发性成分进行定性定量分析, 并通过主成分分析和聚类分析对 6 个不同生长时期的金银花挥发性物质进行判定、区分和聚集。结果 GC-MS 共鉴定出 260 种挥发性物质, 对 260 个物质进行主成分分析可简化为 5 个主成分, 累积方差贡献率达 86.65%, 可反映样品的大部分信息; 通过主成分分析和聚类分析将 6 个不同生长时期金银花样品分为 4 类: 其中 RB 和 TG 归为 1 个集群; TW 单独归为 1 个集群, BW 和 HS 归为 1 个集群; GF 单独归为 1 个集群。结论 聚集在一起的金银花样品挥发性物质相似, 将 RB 与 TG, TW, BW 与 HS, GF 分为 4 个不同的商品等级, 该研究结果可为金银花混合采摘以及后期的生产加工提供理论依据。

关键词: 金银花; 忍冬; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用; 挥发性成分; 主成分分析; 保留指数

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)09-2818-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.09.026

Analyses of volatile components in *Lonicerae Japonicae Flos* at different growth stages by HS-SPME-GC-MS

PU Jun-jie¹, LIU Qian^{1,2}, LI Jia^{1,2}, LIU Zhen-hua^{1,2}, ZHANG Yong-qing^{1,2}, HE Ji-xiang¹, PU Gao-bin^{1,2,3}

1. Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China

2. Shandong Provincial Collaborative Innovation Center for Quality Control and Construction of the Whole Industrial Chain of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China

3. Shandong Research Center of Engineering and Technology for Omics of TCM, Jinan 250355, China

Abstract: Objective To investigate the differences of volatile substances in different developmental stages of Jinyinhua (*Lonicerae Japonicae Flos*). **Methods** Headspace Solid -Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography (HS-SPME-GC-MS) and retention index method were used to analyze the volatile components of *Lonicera Japonica* in six different stages, including RB, TG, TW, BW, HS and GF, Principal component analysis and cluster analysis were used to determine, distinguish, and aggregate volatile substances of *Lonicera Japonica* in six different growth stages. **Results** A total of 260 volatile substances were identified by GC-MS, which could be simplified into five principal components by principal component analysis. The cumulative variance contribution rate of the 260 volatile substances reached 86.65%, which could reflect most of the information of the samples. By principal component analysis and cluster analysis, six samples of *Lonicera Japonica* at different growth stages were divided into four categories: RB and TG were grouped into a cluster; TW was divided into one cluster, while BW and HS were divided into one cluster. GF was classified as a single cluster. **Conclusion** The volatile substances of *Lonicera Japonica* gathered together were similar, RB and TG, TW, BW and HS, and GF were divided into four different commodity grades. The research results can provide a theoretical basis for honeysuckle mixed picking and later production and processing.

Key words: *Lonicerae Japonicae Flos*; *Lonicera japonica* Thunb.; HS-SPME-GC-MS; volatile components; principal component analysis; retention index

收稿日期: 2021-11-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (81872963); 中央本级重大增减支项目 (2060302); 山东省高等学校科技计划项目 (2019KJ004); 山东省重大科技创新工程 (2019JZZY011020)

作者简介: 蒲俊杰 (1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为药物分析学。E-mail: junjiepu1995@163.com

*通信作者: 贺吉香 (1975—), 女, 副教授, 主要从事药物分析研究。E-mail: 987850250@qq.com

蒲高斌 (1979—), 男, 教授, 主要从事中药资源研究。E-mail: gbpu@163.com

金银花为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb. 的干燥花蕾或带初开的花, 具有清热解毒、疏散风热等功效, 常用于治疗痈肿疔疮、喉痹、丹毒、热毒血痢、风热感冒、温热发病等症^[1]。挥发油是金银花的有效成分之一, 其化学成分和种类较多, 含有丰富的醇、醛、酯、酮、烷、烯等成分^[2-3], 常用于医药、香料、食品等工业^[4-6]。目前, 金银花挥发油的提取方法主要有水蒸气蒸馏法^[7]、超临界 CO₂ 萃取法^[8]、超声辅助提取法^[9]等。其中水蒸气蒸馏法提取时间长、温度高, 易造成热不稳定及易氧化成分的破坏及挥发损失^[10]; 超临界 CO₂ 萃取法较难萃取相对分子质量高的物质且设备投资较大, 成本较高^[11]; 超声辅助提取法超声波能量分布不均匀, 应用主要集中在小型实验室阶段, 工业规模的生产应用还很有限^[12]; 而本实验所用的固相微萃取法作为一种新颖的样品前处理技术, 集采样、萃取、浓缩、进样于一体, 具有待测物质用量少、无损伤等优点以及可与气相色谱-质谱联用, 已在研究样品的挥发性成分中广泛应用, 取得了很好的结果^[13-15]。由于提取方法及品种的差异导致金银花挥发油成分相差较大, 同时金银花在不同发育时期成分差异也很显著, 因此有必要对金银花挥发性物质开展动态研究。以“华金 6 号”6 个不同发育时期的金银花为原料, 采用顶空固相微萃取-气质联用技术 (headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 提取其挥发性物质, 并对得到的挥发性物质的相对含量进行主成分分析 (principal component analysis, PCA) 和聚类分析 (hierarchical cluster analysis, HCA)。

研究表明金银花挥发性成分具有抗菌、抗病毒、解热、消炎、降胆固醇、调血脂、抑制癌症、预防和调节心血管疾病等药理和生理作用^[16-18]。金银花挥发性成分的全面提取鉴定, 对于完善金银花药材的质量标准以及药效作用具有重要意义。本研究旨在为后期金银花抗性育种及药理活性的研究提供一定的借鉴。

1 仪器与材料

1.1 材料

“华金 6 号”金银花于 2021 年 5 月采自山东中医药大学药用植物园, 根据发育时期将其分为 6 类, 从早到晚分别为米蕾期 (RB)、三青期 (TG)、二白期 (TW)、大白期 (BW)、银花期 (HS)、金花期 (GF), 具体见表 1。材料采摘后液氮速冻, -80 °C

保存备用。经山东中医药大学张永清教授鉴定为忍冬科植物忍冬 *L. japonica* Thunb. 的花蕾。氯化钠 (分析纯, 成都市科龙化工试剂厂), 正己烷 (色谱纯, 德国 Merck 公司), C₇~C₄₀ 正构混标烷烃标准品 (北京振翔科技有限公司)。

表 1 金银花样品信息

Table 1 Sample information of *Lonicera japonica*

发育 时期	样品 编号	发育 时期	样品 编号	发育 时期	样品 编号
米蕾期	RB1	三青期	TG1	二白期	TW1
米蕾期	RB2	三青期	TG2	二白期	TW2
米蕾期	RB3	三青期	TG3	二白期	TW3
米蕾期	RB4	三青期	TG4	二白期	TW4
米蕾期	RB5	三青期	TG5	二白期	TW5
米蕾期	RB6	三青期	TG6	二白期	TW6
大白期	BW1	银花期	HS1	金花期	GF1
大白期	BW2	银花期	HS2	金花期	GF2
大白期	BW3	银花期	HS3	金花期	GF3
大白期	BW4	银花期	HS4	金花期	GF4
大白期	BW5	银花期	HS5	金花期	GF5
大白期	BW6	银花期	HS6	金花期	GF6

1.2 仪器

8890-5977B 型 GC-MS 气质联用仪 (美国 Agilent 公司), MS105DU 型电子天平 (瑞士 Mettler Toledo 公司), MM400 型球磨仪 (德国 Retsch 公司); 120 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头 (美国 Agilent 公司), SPME AllowCond 型固相微萃取装置 (瑞士 CTC Analytics AG 公司), Fiber Conditioning Station 型老化装置 (瑞士 CTC Analytics AG 公司)。

2 方法

2.1 HS-SPME 条件

固相微萃取条件参考 Wang 等^[19]方法进行, 部分实验条件进行了优化。从 -80 °C 冰箱中取出样品进行液氮研磨, 涡旋混合均匀, 每个样本称取约 1 g 于顶空瓶中, 分别加入饱和氯化钠溶液, 10 μL 内标溶液。在 100 °C 恒温条件下, 震荡 5 min, 使用 120 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头插入样品顶空瓶, 顶空萃取 15 min, 于 250 °C 下解吸 5 min。采样前萃取头在 Fiber Conditioning Station 中加热老化 5 min, 每个样品重复 6 次。

2.2 GC-MS 条件

2.2.1 GC 条件 石英毛细管色谱柱: Agilent HP-5 MS (250 μm×0.25 μm, 30 m); 载气为高纯氦气 (纯度不小于 99.999%); 恒流体积流量 1.0 mL/min, 进样口温度 250 °C, 不分流进样, 溶剂延迟 3.5 min。

程序升温: 40 °C 保持 3.5 min, 以 10 °C/min 升至 100 °C, 再以 7 °C/min 升至 180 °C, 最后以 25 °C/min 升至 280 °C, 保持 5 min。

2.2.2 MS 条件 离子源: 电子轰击源 (EI), 离子源温度 230 °C, 四级杆温度 150 °C, 质谱接口温度 280 °C, 电子能量 70 eV, 扫描方式为全扫描模式 (SCAN), 质量扫描范围 m/z 50~500。

2.3 检索定性

将各色谱峰对应的质谱图与 NIST 05、NIST 05s 标准谱库比对, 结合保留指数 (retention index, RI) 定性挥发性物质及其相对含量。

2.4 数据分析

采用 R 软件的内置统计 prcomp 函数对代谢物含量数据归一化并进行 PCA; 使用 R 软件 pheatmap 包绘制热图, 对不同样本的代谢物进行 HCA。

3 结果与分析

3.1 不同生长时期金银花挥发性物质的比较

依照上述 GC-MS 条件对金银花挥发性成分进行分析, 得出的总离子流图见图 1。经质谱解析, 金银花 6 个不同发育时期中共分离鉴定出 260 个挥发性成分, 它们的峰面积之和占总峰面积的 99% 以上, 可以反映金银花样品中挥发性成分的总体特征。通过 HS-SPME-GC-MS 与 RI 分析, 共鉴定出 260 种挥发性物质, 包含 14 种类型的挥发性物质: 萜类 (44 种)、酮类 (30 种)、醇类 (17 种)、酯类 (61 种)、烃类 (25 种)、醛类 (26 种)、酸类 (4 种)、醚类 (3 种)、杂环类 (31 种)、卤代烃 (3 种)、腈类 (3 种)、酚类 (4 种)、胺类 (4 种) 和其他类 (5 种)。

将鉴定出的 260 种挥发性物质进行分类及相对含量分析, 结果表明 (表 2), 醛类、酯类、杂环类、

酮类、萜类是金银花挥发性物质中最主要的 5 类, 占总含量的 80%~90%。醛类中的己醛、(E)-2-己醛、苯乙醛和苯甲醛, 酯类中的 3-甲基丁烷-2-基(E)-2-甲基丁-2-烯酸酯、3,4-二甲基苯甲酸甲酯、十六酸甲酯和乙酸芳樟酯, 杂环类的异喹啉和 6-甲基-3(2H)-吡嗪酮, 酮类的 2,5-二羟基-4-异丙基-2,4,6-环庚三烯-1-酮和 1-二氢茛酮, 萜类的甲基异冰片和香叶醇在金银花中的相对含量较高。金银花样品中部分挥发性物质相对含量高、香气阈值低且具有独特的香型, 对其香气有明显的贡献, 如在天然具香植物中普遍存在的香叶醇, 多具有花香或具玫瑰的自然香气^[20]; 乙酸芳樟酯有类似铃兰、薰衣草等香精油的幽雅香气^[21]; α -萜烯油烯具有柑橘样香气^[22], 己醛具有青味等。在检测出的 260 种物质中, 有 204 种是 6 个金银花样品中的共有成分。其中, 植物醇、亚油酸、木蜡酸甲酯、亚麻酸甲酯、十六酸甲酯、植酮、亚油酸甲酯、己醛、十四烷、(E)-2-庚烯醛等几十种物质均在已有研究中被检测出来且相对含量较高^[2-3,8-9,23], 说明本研究检测到的挥发性成分具有较好的代表性。

醛类物质中, 己醛随着金银花的生长呈先增加后减少的趋势, (E)-2-己醛呈减少趋势, 苯甲醛呈增加趋势, 苯乙醛呈先减少后增加趋势; 酯类物质中, 3-甲基丁烷-2-基(E)-2-甲基丁-2-烯酸酯和乙酸芳樟酯呈减少趋势, 十六酸甲酯无规律可循; 杂环类物质中, 异喹啉和 6-甲基-3(2H)-吡嗪酮呈先增加后减少趋势; 酮类物质中, 2,5-二羟基-4-异丙基-2,4,6-环庚三烯-1-酮呈先增加后减少趋势, 1-二氢茛酮呈先减少后增加趋势; 萜类物质中, 甲基异冰片呈先增加后减少趋势, 香叶醇呈先减少后增加趋势。综上, 不同生长时期金银花间挥发性成分种类与总量变化无明显规律性。

3.2 金银花挥发性物质的 PCA 分析

PCA 常用来研究如何通过少数几个主成分来揭示多个变量的内部结构, 即从原始变量中通过少数几个主成分来揭示多个变量的内部结构, 即从原始变量中导出少数几个主成分, 使其尽可能多地保留原始变量的信息, 且彼此间互不相关, 通常数学上的处理就是将原来多个指标作线性集合, 作为新的综合指标^[24]。通过 R 软件对 6 个金银花样品 260 个挥发性物质的相对含量进行 PCA。分析得到各主成分的特征值、方差贡献率、累积方差贡献率见表 3。由表 3 可知, 特征值大于 1 的共 15 个主成分,

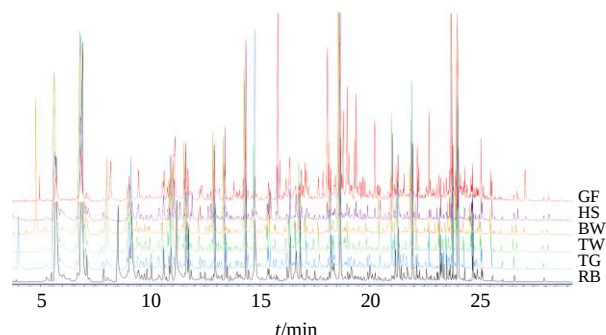


图 1 金银花不同时期挥发性物质总离子流色谱图

Fig. 1 GC-MS chromatogram of volatile components from different stages of *Lonicerae Japonicae Flos*

表 2 不同金银花样品挥发性物质种类及相对含量

Table 2 Chemical categories and relative amounts of identified volatile compounds from *Lonicerae Japonicae Flos*

种类	相对百分含量/%					
	RB	TG	TW	BW	HS	GF
醛	30.08±1.30	27.44±1.61	32.43±1.48	28.28±1.36	24.93±1.58	13.70±1.53
酯	20.69±0.53	18.58±1.16	15.50±0.38	14.72±0.21	17.75±0.35	33.87±0.76
杂环化合物	14.77±1.50	19.90±0.80	14.72±1.23	14.76±1.29	13.18±1.21	5.33±0.33
酮	12.19±0.96	11.33±0.67	12.26±0.97	14.72±0.76	16.02±1.24	13.67±0.48
烃	8.71±0.48	9.26±0.48	7.54±0.63	5.76±0.46	4.67±0.25	2.06±0.08
萜	7.52±0.59	7.21±0.38	7.82±0.51	9.56±0.74	12.02±0.89	22.97±1.22
酸	0.23±0.04	0.16±0.05	0.09±0.01	0.12±0.03	0.20±0.03	0.59±0.14
醚	0.45±0.04	0.44±0.04	0.37±0.03	0.21±0.03	0.24±0.01	0.42±0.02
卤代烃	0.11±0.02	0.17±0.02	0.14±0.02	0.17±0.01	0.13±0.02	0.08±0.01
腈	—	—	—	< (0.01±0.00)	0.16±0.02	1.47±0.07
酚	1.04±0.10	1.60±0.15	4.47±0.64	4.18±0.61	3.67±0.45	2.12±0.25
醇	2.27±0.08	2.16±0.21	2.32±0.11	4.26±0.11	4.16±0.49	2.53±0.24
胺	1.73±0.11	1.50±0.13	2.02±0.06	2.77±0.25	2.39±0.17	0.86±0.13
其他	0.22±0.01	0.24±0.05	0.30±0.02	0.50±0.05	0.48±0.03	0.32±0.03

表 3 主成分的方差贡献率

Table 3 Variance contribution rates of principal components

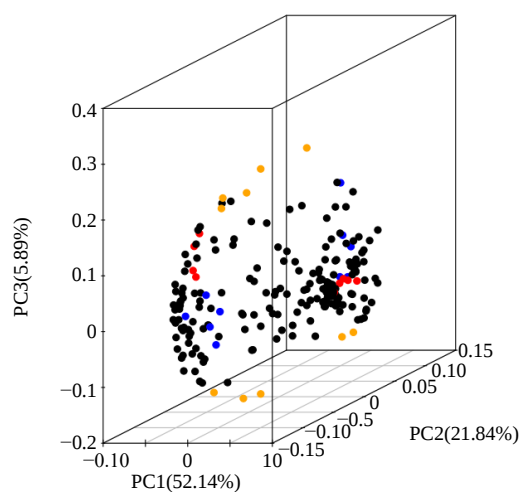
主成分	特征值	方差贡献率/%	累积贡献率/%
PC1	11.64	52.14	52.14
PC2	7.53	21.84	73.98
PC3	3.91	5.89	79.87
PC4	3.26	4.08	83.94
PC5	2.65	2.70	86.65
PC6	2.28	2.00	88.65
PC7	2.14	1.76	90.41
PC8	1.82	1.27	91.68
PC9	1.66	1.06	92.74
PC10	1.51	0.88	93.62
PC11	1.41	0.76	94.38
PC12	1.34	0.69	95.07
PC13	1.32	0.67	95.74
PC14	1.12	0.48	96.22
PC15	1.05	0.43	96.64
PC16	0.98	0.37	97.01

总方差 86.65% 的贡献率来自前 5 个主成分, 其方差贡献率依次为 52.14%、21.84%、5.89%、4.08% 和 2.70%, 说明这 5 个主成分反映了金银花样品的绝大部分信息。因此 6 个金银花样品检测出的 260 种物质降到 5 个不相关的主成分, 成功达到了降维目的。

由表 3 可知, 第 1、2、3 主成分分别解释了总变异的 52.14%、21.84%、5.89%。以 PC1、PC2 和 PC3 为三维坐标轴, 绘制其因子负荷散点图, 得到 260 种金银花挥发性物质的三维因子载荷散点图 (图 2)。

图 2 反映了不同的挥发性物质对主成分的影响, PC1 中载荷较高的正影响挥发性物质主要有 α -卡迪诺、十八醛、2-十五烷酮、反式 2,4-二甲基噻吩, S,S-二氧化物、N-苄基甘氨酸乙酯; 载荷较高的负影响挥发性物质有 2-辛烯醛、2,4-戊二炔基-苯、1,3-二氢-1-甲基-2H-苯并咪唑-2-酮。PC1 的差异主要集中在杂环类物质。PC2 中载荷较高的正影响挥发性物质主要有 (5R,8aR)-5-氢丙啶、磷酰基硫代二氟化物、N,N,S-三甲基-4-氨基苯硫酚、3-乙基-1H-1,2,4-三唑、2-乙基-1,3,2-二氧杂硼环烷-4-酮; 载荷较高的负影响挥发性物质主要有香叶醇、1-二氢茛酮、香叶酸、3,4-二甲基苯甲酸甲酯、1-(3-乙氧基苯基)丙酮。PC2 的主要差异集中在萜类和酮类物质。PC3 中载荷较高的正影响挥发性物质主要有奈洛利多 1、2-丁基-2-辛醇、(R*,R*)-4-甲基- α -(1-甲基-2-丙烯基)-苯甲醇、4-(1-甲基)苯酚、4-甲基苯甲酸环己酯; 载荷较高的负影响挥发性物质主要有正壬醛、十五烷、甲酸 2-甲氧基苯酯、3,5-二甲氧基甲苯、2-己基-1-癸醇。PC3 的差异主要集中在醇类物质。

由图 3 可知, 6 个不同生长时期的金银花品种来看, PC1 得分最高的是 GF, PC2 得分最高的是 BW, PC3 得分最高的是 TW。6 个金银花样品可区分为 4 类, 其中 RB 和 TG 归为 1 个集群; TW 单独归为 1 个集群, BW 和 HS 归为 1 个集群; GF 单独归为 1 个集群。同一个集群的金银花样品所含物质相似, 含有相似物质的金银花可以考虑混合采集应用到后续的生产与加工中。



红色表示 PC1 中载荷较大的物质, 蓝色表示 PC2 中载荷较大的物质, 橙色 PC3 中载荷较大的物质

red is the heavy loading material in PC1, blue is the heavy loading material in PC2, orange is the heavy loading material in PC3

图 2 金银花样品中 260 种挥发性物质的 3D 载荷散点图
Fig. 2 3D loading plots derived from 260 volatile components of *Lonicerae Japonicae Flos*

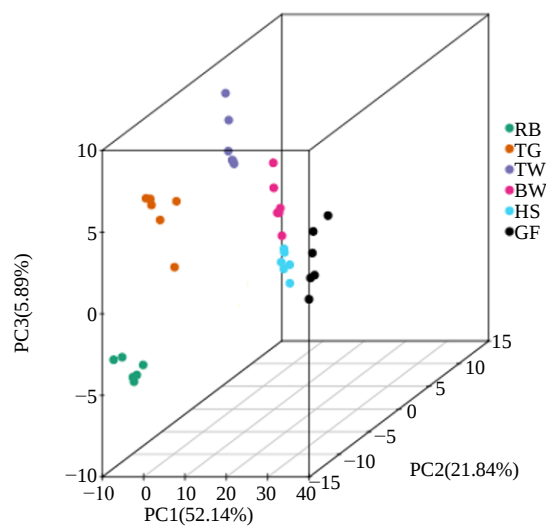


图 3 金银花样品主成分 3D 得分图

Fig. 3 PCA 3D scores of *Lonicerae Japonicae Flos*

3.3 金银花挥发性物质的聚类分析

代谢物含量数据采用 unit variance scaling (UV) 归一化处理, 通过 R 软件 pheatmap 包绘制热图, 对代谢物在不同样本间的积累模式进行 HCA, 结果见图 4。

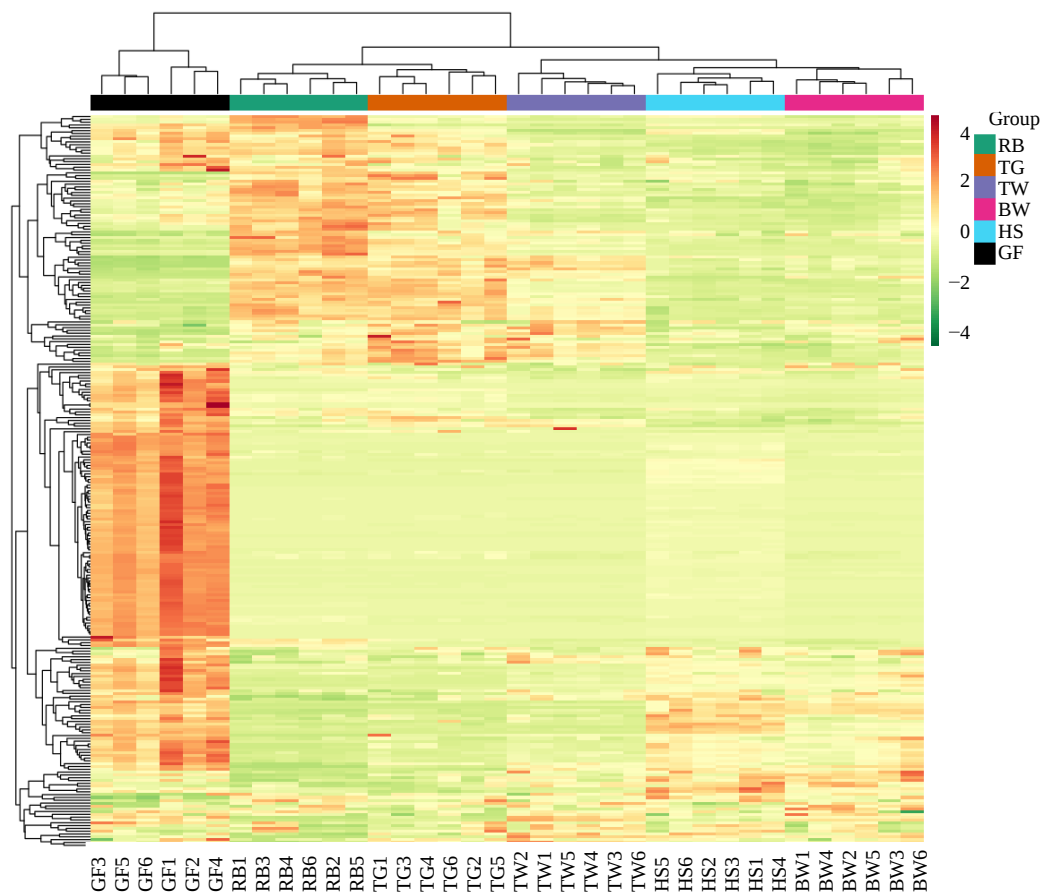


图 4 金银花样品的聚类热图

Fig. 4 Hierarchical cluster analysis diagram of *Lonicerae Japonicae Flos*

结果表明, 6 个金银花样品可区分为 4 类, 其中 RB 和 TG 归为 1 个集群; TW 单独归为 1 个集群, BW 和 HS 归为 1 个集群; GF 单独归为 1 个集群。主成分分析结果和积累分析结果一致, 说明通过两者的分析, 均可对 6 个金银花样品进行分类。

4 讨论

本研究采用 HS-SPME-GC-MS 法对 6 个不同发育时期金银花的挥发性物质进行定性定量分析, 供试的 6 个金银花样品共鉴定出 260 种挥发性物质, 其中包括萜类、酮类、醇类、酯类、烃类、醛类、酸类、醚类、杂环类化合物、卤代烃、腈类、酚类、胺类和其他类 14 种类型的挥发性物质。应用 GC-MS 技术, 多人对金银花挥发油进行过分析研究, 如王玲娜等^[9]用超声辅助石油醚提取法从“华金 6 号”金银花中鉴定出 34 个化合物, 其主要成分为有机烃、酸、酯、酮类等化合物, 含量较高的为 2-十七烷酮(19.15%)、邻苯二甲酸二丁酯(10.54%)、2-十九烷酮(8.70%)、2,4-双-(1,1-二甲乙基)-苯酚(5.55%), 没有鉴定出萜类、醛类等成分; 管仁伟等^[7]用水蒸气蒸馏法从“九丰一号”金银花中鉴定出 49 个化合物, 其中以烯醇类、酯类、烷烃类为主, 含量较高的为棕榈酸甲酯(13.99%)、抗坏血酸二棕榈酸酯(7.22%)、亚麻酸甲酯(9.20%)、正二十九烷(8.77%)。前人对金银花挥发油的提取鉴定无论是从种类还是数量上都相对较少, 这可能与金银花品种或提取工艺有关。近年来, HS-SPME-GC-MS 法广泛应用于中药挥发油提取, 但在金银花中应用甚少, 因此该实验采用 HS-SPME-GC-MS 法获得了相对多的挥发油种类及数量, 为金银花的挥发性成分的研究和开发利用提供重要的依据。

据报道, 本实验鉴定出金银花的 260 种挥发性成分中, 部分成分与蚜虫的趋化作用有关, 如 1-己醇、己醛、反式-2-己醛、水杨酸甲酯、甲基异己烯基酮、苯甲醛、正辛醛、正壬醛等物质对蚜虫均有不同程度的吸引作用^[25-28]; 2,6-壬二烯醛、L- α -松油醇、香叶基丙酮等物质对蚜虫均具有不同程度的趋避作用^[29-30], 下一步可采取有针对性的措施来培育抗蚜的金银花品种。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 中国药典 [S] 一部. 2020: 237-239.
[2] 边丽华, 周洁, 刘伟, 等. 不同品系金银花果实挥发性成分气相色谱-质谱联用分析 [J]. 中华中医药杂志,

2017, 32(9): 4177-4180.

- [3] 李海英, 樊启猛, 贺玉婷, 等. 金银花、山银花动态挥发性成分的质量控制 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(22): 148-155.
[4] 李思阳, 黄秀锦, 孙芝杨, 等. 荔枝草金银花复合饮料配方的研究 [J]. 食品与发酵科技, 2018, 54(4): 115-119.
[5] 马勤川, 贾凯, 卢杰, 等. 亚临界 R134a 萃取金银花挥发油 [J]. 食品工业科技, 2012, 33(13): 197-200.
[6] 刘玉峰, 李鲁盼, 马海燕, 等. 金银花化学成分及药理作用的研究进展 [J]. 辽宁大学学报: 自然科学版, 2018, 45(3): 255-262.
[7] 管仁伟, 王亮, 曲永胜, 等. “九丰一号”金银花挥发性成分的 GC-MS 分析 [J]. 中成药, 2014, 36(11): 2367-2371.
[8] 李建军, 连笑雅, 任美玲, 等. 金银花挥发油不同提取工艺比较与成分分析 [J]. 河南农业大学学报, 2017, 51(5): 711-716.
[9] 王玲娜, 邹廷伟, 陈燕文, 等. “华金 6 号”金银花新品种挥发油成分的 GC-MS 分析 [J]. 中药材, 2016, 39(7): 1571-1573.
[10] 刘继鑫, 王克霞, 李朝品. 水蒸气蒸馏法提取中药挥发油存在的问题及解决方法 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(1): 97-98.
[11] Pourmortazavi S M, Hajimirsadeghi S S. Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1163(1/2): 2-24.
[12] 吴诗惠, 王剑波, 开拓, 等. 白及多糖超声提取工艺及其抗氧化活性研究 [J]. 世界中医药, 2020, 15(17): 2556-2560.
[13] 何小稳, 马寅正, 陈锦萍, 等. HS-SPME-GC-MS 法分析海南产黄皮不同部位的挥发性成分 [J]. 中草药, 2018, 49(18): 4241-4249.
[14] Wang K, Ma B, Feng T, et al. Quantitative analysis of volatile compounds of four Chinese traditional liquors by SPME-GC-MS and determination of total phenolic contents and antioxidant activities [J]. *Open Chem*, 2021, 19(1): 518-529.
[15] 邓雨娇, 李燕, 贺亚男, 等. 基于主客观嗅觉评价结合挥发性成分分析优选美洲大蠊去腥除臭炮制方法 [J]. 中草药, 2020, 51(2): 338-347.
[16] 阮之阳, 王兆梅, 黎嘉嘉, 等. 金银花挥发油及残渣浸膏的抗菌活性研究 [J]. 现代食品科技, 2017, 33(10): 77-82.
[17] 陶国琴, 李晨. α -亚麻酸的保健功效及应用 [J]. 食品科学, 2000, 21(12): 140-143.
[18] 孙玉, 郭中原, 陈两绵, 等. 基于分子对接技术筛选金银花抗新型冠状病毒活性成分研究 [J]. 世界中医药, 2021, 16(17): 2520-2526.

- [19] Wang H J, Hua J J, Yu Q Y, *et al.* Widely targeted metabolomic analysis reveals dynamic changes in non-volatile and volatile metabolites during green tea processing [J]. *Food Chem*, 2021, 363: 130131.
- [20] Ho C T, Zheng X, Li S. Tea aroma formation [J]. *Food Sci Hum Well*, 2015, 4(1): 9-27.
- [21] Guo X Y, Wang P. Aroma characteristics of lavender extract and essential oil from *Lavandula angustifolia* Mill [J]. *Molecules*, 2020, 25(23): 5541.
- [22] Guo X Y, Ho C T, Schwab W, *et al.* Aroma compositions of large-leaf yellow tea and potential effect of theanine on volatile formation in tea [J]. *Food Chem*, 2019, 280: 73-82.
- [23] 李建军, 任美玲, 尚星晨, 等. 共水蒸馏法提取金银花挥发油及其成分分析 [J]. 河南农业科学, 2017, 46(12): 144-148.
- [24] 傅德印. 主成分分析中的统计检验问题 [J]. 统计教育, 2007(9): 4-7.
- [25] 韩宝瑜, 周成松. 茶梢和茶花信息物引诱有翅茶蚜效应的研究 [J]. 茶叶科学, 2004(4): 249-254.
- [26] Ahmed N, Darshanee H L C, Khan I A, *et al.* Host selection behavior of the green peach aphid, *Myzus persicae*, in response to volatile organic compounds and nitrogen contents of cabbage cultivars [J]. *Front Plant Sci*, 2019, 10: 79.
- [27] 解海翠, Durieux D, 范佳, 等. 小麦挥发物对蚜虫及其天敌的行为影响——田间有效挥发性信息化合物的筛选 [J]. 应用昆虫学报, 2014, 51(6): 1470-1478.
- [28] Quiroz A, Niemeyer H M. Olfactometer-assessed responses of aphid *Rhopalosiphum padi* to wheat and oat volatiles [J]. *J Chem Ecol*, 1998, 24(1): 113-124.
- [29] 刘婷, 李为争, 游秀峰, 等. 常见植物挥发物对烟蚜的驱避和抑制定殖活性 [J]. 中国烟草学报, 2013, 19(2): 77-84.
- [30] Dardouri T, Gomez L, Schoeny A, *et al.* Behavioural response of green peach aphid *Myzus persicae* (Sulzer) to volatiles from different rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) clones [J]. *Agr Forest Entomol*, 2019, 21(3): 336-345.

[责任编辑 王文倩]