

## 8种市售金银花露饮料的挥发性化合物测定分析

曾鸣<sup>1,2,3\*</sup>, 曾辉<sup>1,3</sup>, 荣光<sup>2</sup>, 崔翠翠<sup>2</sup>, 吴明辉<sup>1,3</sup>, 李开<sup>1,3</sup>, 宋昊<sup>1,3</sup>

(1. 北京一轻研究院, 北京 101111; 2. 北京一轻食品集团有限公司, 北京 102600;  
3. 北京市食品工业研究所, 北京 101111)

**摘要:** **目的** 比较分析市售金银花露饮料的挥发性化合物。**方法** 采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用(headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)技术测定8种金银花露饮料, 结合含量分析和主成分分析讨论异同。**结果** 共鉴定出129个化合物, 包含萜类、醛类、醇类、杂环、酮类、酯类等物质。半定量分析结果表明: 8种产品的挥发性成分总量相差较大, 范围覆盖11.98~76.61 μg/g。在8种产品中都有检出的化合物共33个, 主要包括芳樟醇、2-乙基-1-己醇、 $\alpha$ -松油醇、糠醛、苯甲醛、香叶醇等, 仅在某1种产品中检出的化合物共29个, 主要包括3-戊烯-2-酮、乙酸薄荷酯、异蒲勒醇、肉桂醛等。主成分分析提取了4个主成分累计贡献率达87.00%, 其中前3个主成分综合的主要分别是醛类、芳香族、萜类物质, 说明这些物质可以作为衡量金银花露饮料品质的重要指标。**结论** 为金银花露生产企业把控产品品质提供了相关理论依据。

**关键词:** 金银花露饮料; 顶空固相微萃取-气相色谱质谱法; 挥发性化合物; 主成分分析

### Determination and analysis of volatile compounds in 8 kinds of commercial honeysuckle beverages

ZENG Ming<sup>1,2,3\*</sup>, ZENG Hui<sup>1,3</sup>, RONG Guang<sup>2</sup>, CUI Cui-Cui<sup>2</sup>, WU Ming-Hui<sup>1,3</sup>, LI Kai<sup>1,3</sup>, SONG Hao<sup>1,3</sup>

(1. Beijing Industrial Technology Research Institute, Beijing 101111, China; 2. Beijing Yiqing Food Group Co., Ltd., Beijing 102600, China; 3. Beijing Food Industry Research Institute, Beijing 101111, China)

**ABSTRACT: Objective** To compare and analyze the volatile compounds in the commercial honeysuckle beverages. **Methods** The volatile components of eight honeysuckle beverages were determined by headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). The similarities and differences of eight products was discussed by relative content analysis and principal component analysis. **Results** A total of 129 compounds, including terpenes, aldehydes, alcohols, heterocycles, ketones, esters, etc., were identified. The results of semi-quantitative analysis showed that the total volatile components of the eight products varied greatly, ranging from 11.98 μg/g to 76.61 μg/g. 33 compounds, including linalool, 2-ethyl-1-hexyl alcohol,  $\alpha$ -terpineol, furfural, benzaldehyde, vanilla alcohol, etc., were identified in all the eight products. 29 compounds, including 3-pentene-2-one, menthyl acetate, isopulegol, cinnamaldehyde, etc., were identified in only one product. The cumulative contribution rate of 4 principal components was 87.00% by principal component analysis, and the first three principal components mainly integrated aldehyde, aromatic and terpene, which may serve as important indicators to measure the quality of honeysuckle beverages. **Conclusion** This study provided a theoretical basis for the manufacturers to control the quality

\*通讯作者: 曾鸣, 博士, 主要研究方向为天然产物开发及应用。E-mail: zm3279@163.com.

\*Corresponding author: ZENG Ming, Ph.D, Beijing Industrial Technology Research Institute, Beijing 101111, China. E-mail: zm3279@163.com

of the product.

**KEY WORDS:** honeysuckle beverages; headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry; volatile compound; principal component analysis

## 1 引言

金银花(*Lonicera japonica* Thunb.), 是忍冬科忍冬属的多年生半常绿藤本植物, 因其初开为白色, 后转为黄色, 故名金银花。金银花的干燥花蕾是一种药材, 具有清热解毒等功效。此外, 金银花也是国家卫健部门批准的既是食品又是中药材的物质, 经加工可制成金银花露作为食品饮料销售。

金银花露饮料以金银花蒸馏液为主要原料, 配以或不配甜味剂、防腐剂等原辅料制备而成, 且不添加食用香精, 只利用金银花蒸馏液天然挥发性物质形成产品风味。金银花蒸馏液的制备工艺和白酒的制备工艺类似, 是采用蒸馏方法制备的: 金银花中的挥发性成分随水蒸气蒸出, 共同冷凝在收集罐中, 形成金银花蒸馏液。

目前有关金银花挥发性成分的其他研究主要集中在金银花花蕾<sup>[1-3]</sup>、金银花挥发油<sup>[4-9]</sup>。针对金银花露挥发性成分的研究不多: 马力等<sup>[10]</sup>、李奇等<sup>[11]</sup>采用气相色谱法(gas chromatography, GC)测定了金银花露产品中的芳樟醇含量。刘田园等<sup>[12]</sup>研究了金银花露与水提液共制备过程中的成分变化规律。曾鸣等<sup>[13]</sup>测定分析了金银花露不同蒸馏段挥发性成分的差异。其他有关金银花露的研究还包括: 防腐剂含量的测定<sup>[14,15]</sup>和副产物利用<sup>[16,17]</sup>。

市售金银花露产品大部分是风味饮料, 实行企业标准备案制。产品中添加金银花蒸馏液的含量、质量没有统一的标准, 挥发性风味成分中是否含有不良化合物也有待研究。因此, 本研究采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用(headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)技术<sup>[18-22]</sup>,

对 8 种市售金银花露产品挥发性化合物的含量、种类进行了测定分析, 并结合主成分分析<sup>[23-25]</sup>, 旨在为金银花露生产企业把控产品品质提供相关理论依据。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

7890A-5975C 气相色谱质谱联用仪(美国 Agilent 公司); 手动进样器及 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS 萃取头(美国 Supelco 公司)。

$\text{C}_7\sim\text{C}_{30}$  饱和正构烷烃标准品(色谱纯, 美国 Supelco 公司); 环己酮标准品(纯度 > 99.0%, TCI 公司)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 样品处理

购买金银花露市售饮料共 8 种, 详见表 1。所有饮料样品均为透明澄清溶液, 测定时直接吸取。

#### 2.2.2 HS-SPME 处理条件

取 5 mL 金银花露饮料样品, 置于 15 mL 固相微萃取采样瓶中, 加入内标物环己酮, 密封后放入 50  $^{\circ}\text{C}$  水浴中平衡 15 min, 之后将萃取头插入采样瓶中, 于 50  $^{\circ}\text{C}$  水浴中继续顶空萃取 40 min, 之后于 240  $^{\circ}\text{C}$  解吸 5 min。

#### 2.2.3 气相色谱-串联质谱条件

##### (1) 气相色谱条件

DB-WAX 石英毛细柱(30 m $\times$ 250  $\mu\text{m}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ )色谱柱; 进样口温度: 240  $^{\circ}\text{C}$ ; 柱温箱程序升温过程: 初始温度 40  $^{\circ}\text{C}$  保持 3 min, 以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升至 120  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 4 min, 再以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升温至 200  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 4 min, 再以 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升至 240  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 8 min; 载气为氦气, 流速 1.0 mL/min, 不分流。

表 1 市售金银花露饮料列表  
Table 1 Listing of honeysuckle beverages

编号	配方	产地	包装形式	保质期
①	水、金银花、木糖醇	湖北	玻璃瓶	18 个月
②	水、金银花、山梨酸钾、柠檬酸	湖北	玻璃瓶	18 个月
③	金银花蒸馏液、白砂糖、苯甲酸钠、维生素 C	湖北	玻璃瓶	18 个月
④	水、金银花、白砂糖	山东	玻璃瓶	24 个月
⑤	水、金银花、低聚果糖、柠檬酸、山梨酸钾	湖北	玻璃瓶	18 个月
⑥	水、金银花、苯甲酸钠	湖北	玻璃瓶	24 个月
⑦	水、金银花、山梨酸钾、柠檬酸	湖北	玻璃瓶	18 个月
⑧	水、白砂糖、金银花、维生素 C	湖北	玻璃瓶	12 个月

## (2)质谱条件

电子电离(electron ionization, EI)源; 电子能量 70 eV; 传输线温度 240 °C; 离子源温度 230 °C; 四极杆温度 150 °C; 质量扫描范围 20.00 ~ 500.00  $m/z$ 。

## 2.2.4 定性和定量分析

定性分析: 利用标准质谱库对各化合物进行检索, 并通过  $C_7$ - $C_{30}$  饱和正构烷烃作为对照标准计算保留指数, 对照相关文献报道, 综合定性。

定量分析: 采用内标法半定量, 计算公式如下:

$$\text{挥发性化合物含量}(\mu\text{g/g}) = \frac{\text{组分峰面积} \times \text{内标物质量}}{\text{内标物峰面积} \times \text{样品质量}}$$

## 2.2.5 数据处理

采用 Microsoft Excel 2019 和 Origin 9.0 处理实验数据及绘图, 采用 SPSS 19.0 进行主成分分析。

## 3 结果与分析

## 3.1 8 种金银花露饮料挥发性成分的 GC-MS 测定结果

相较于 GC 主要用于研究已知挥发性化合物<sup>[10,11]</sup>, HS-SPME-GC-MS 能富集大量未知挥发性化合物并通过质

谱轰击碎片、色谱分离时间等信息来鉴定它们。通过谱库检索结合保留指数对比, 在 8 种市售金银花露饮料产品中共鉴定出 129 个化合物, 主要是醛类、醇类、萜类、酮类、酯类等物质, 采用内标法半定量确定各化合物在不同产品中的相对含量, 具体见表 2 所示。其中数量较多的是萜类、醛类物质, 萜类物质主要包括柠檬烯、芳樟醇、 $\alpha$ -松油醇、香叶醇、橙花醇、异薄荷酮、胡薄荷酮、二氢芳樟醇、D-香芹酮等, 醛类物质主要包括大量的不饱和脂肪醛如 (E)-2-丁烯醛、(E)-2-戊烯醛、(E)-2-己烯醛、(E)-2-庚烯醛、(E)-2-辛烯醛、(E)-2-壬烯醛、(E,E)-2,4-己二烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛等。另外值得关注的是, 8 种产品普遍检出了吡啶类、咪唑类等具有刺激性的化合物, 例如吡啶、3-乙基吡啶、4-乙基吡啶、3-乙基-4-甲基吡啶、2-甲基-5-乙基吡啶、2-甲基咪唑、2-乙酰基咪唑、5-甲基咪唑、糠醛、糠醇等。其中咪唑类化合物可能是金银花蒸馏受热过程中发生美拉德反应生成的产物; 而吡啶类化合物是金银花自身生成的挥发性成分还是农药残留衍生物, 值得进一步研究。此外, 这些吡啶类、咪唑类化合物在⑥号和⑧号样品中检出相对较少, 说明有可能通过控制原料品质和加工工艺来控制产品品质。

表 2 不同金银花露饮料中的挥发性成分及含量  
Table 2 Volatile components and contents in different honeysuckle beverages

序号	保留指数	化合物名称	CAS 号	含量/( $\mu\text{g/g}$ )							
				①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
1	1008	3-戊烯-2-酮	625-33-2	-	-	-	-	0.09	-	-	-
2	1033	(E)-2-丁烯醛	123-73-9	-	-	0.04	0.61	2.40	0.99	0.98	-
3	1045	2-乙基丙烯醛	922-63-4	-	-	-	-	0.36	-	-	-
4	1055	2,3-戊二酮	600-14-6	-	-	-	0.04	0.12	-	-	-
5	1068	正丁基环己烷	1678-93-9	0.24	0.20	0.20	0.25	0.23	0.19	0.20	0.16
6	1075	正己醛	66-25-1	0.09	0.07	0.13	0.55	0.53	0.45	0.15	0.07
7	1087	2-甲基-2-丁烯醛	1115-11-3	-	0.01	0.01	0.04	0.70	0.01	0.22	-
8	1100	十一烷	1120-21-4	0.10	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
9	1120	(E)-3-戊烯-2-酮	3102-33-8	-	-	-	-	0.11	-	-	-
10	1122	(E)-2-戊烯醛	1576-87-0	-	-	-	-	0.85	-	0.08	-
11	1137	丙酸丁酯	590-01-2	-	-	-	0.02	-	-	0.01	-
12	1145	正丁醇	71-36-3	0.06	0.07	0.04	0.07	-	-	0.03	-
13	1148	3-庚酮	106-35-4	0.07	0.02	0.07	0.01	0.07	0.03	0.08	0.09
14	1172	丙烯酸正丁酯	141-32-2	-	0.02	-	0.03	-	0.04	0.09	0.10
15	1175	正戊基环己烷	4292-92-6	0.15	0.07	0.10	0.10	-	-	0.12	0.16
16	1176	2-庚酮	110-43-0	-	-	0.08	-	0.15	0.43	0.08	-
17	1177	吡啶	110-86-1	0.76	0.13	-	0.18	0.39	-	0.15	-
18	1178	正庚醛	111-71-7	-	0.04	0.07	0.11	0.48	0.10	0.06	0.06

续表 2

序号	保留指数	化合物名称	CAS 号	含量/( $\mu\text{g/g}$ )							
				①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
19	1181	2-乙基己醛	123-05-7	-	0.01	0.07	0.02	-	0.31	0.07	0.14
20	1192	柠檬烯	138-86-3	0.20	0.16	0.13	0.14	0.24	0.21	0.19	0.32
21	1200	十二烷	112-40-3	0.07	0.06	0.03	0.03	0.07	0.04	0.06	0.03
22	1201	2-环己烯醇	822-67-3	-	1.15	-	0.10	-	-	-	-
23	1203	桉叶油醇	470-82-6	0.06	-	-	-	0.09	-	0.04	0.01
24	1210	2-甲基呋喃	534-22-5	-	-	-	-	1.71	-	0.47	-
25	1211	(E)-2-己烯醛	6728-26-3	-	-	0.13	0.09	0.98	0.53	-	-
26	1216	丁酸丁酯	109-21-7	0.33	0.14	0.16	0.06	0.06	0.06	0.09	0.01
27	1232	$\alpha$ -蒎烯	80-56-8	-	-	-	-	0.06	-	-	0.16
28	1235	(Z)-4-庚烯醛	6728-31-0	-	-	-	-	0.04	-	-	-
29	1250	苯乙烯	100-42-5	2.03	2.61	0.01	0.01	-	2.22	0.40	2.66
30	1251	3-辛酮	106-68-3	-	-	-	-	0.15	-	-	-
31	1295	3-甲基吡啶	108-99-6	0.09	0.03	-	0.03	-	-	-	-
32	1300	十三烷	629-50-5	0.07	0.06	0.05	0.02	0.10	0.07	0.09	0.02
33	1318	(E)-2-庚烯醛	18829-55-5	0.05	0.03	0.03	0.09	0.18	0.09	0.06	0.05
34	1320	2-庚醇	543-49-7	0.06	0.03	0.04	0.06	-	0.16	0.03	0.01
35	1333	甲基庚烯酮	110-93-0	0.18	0.17	0.04	0.03	0.33	0.15	0.10	0.01
36	1353	正己醇	111-27-3	0.07	0.02	0.03	0.03	0.17	0.20	0.12	0.01
37	1361	甲基环戊烯醇酮	1120-73-6	-	-	0.02	-	-	-	-	-
38	1376	3-乙基吡啶	536-78-7	0.26	0.05	0.01	0.09	0.30	0.20	0.04	-
39	1382	叶醇	928-96-1	0.09	0.06	0.03	0.11	0.26	0.16	0.08	3.66
40	1386	2-壬酮	821-55-6	0.06	-	0.01	-	0.03	0.04	0.01	0.05
41	1390	正壬醛	124-19-6	0.15	0.15	0.09	0.13	0.37	0.38	0.22	0.65
42	1393	3-辛醇	589-98-0	0.08	0.02	-	-	-	-	-	0.04
43	1395	(E,E)-2,4-己二烯醛	142-83-6	-	-	0.01	0.01	0.12	0.06	0.03	-
44	1400	十四烷	629-59-4	0.05	0.02	0.01	0.01	0.04	0.06	0.03	0.03
45	1402	3,5-己二烯-2-醇	69668-82-2	-	-	-	0.01	0.04	-	-	-
46	1404	(E)-2-己烯-1-醇	928-95-0	-	-	-	-	0.02	-	0.02	0.01
47	1424	(E)-2-辛烯醛	2548-87-0	0.05	0.03	0.05	0.09	0.27	0.23	0.06	0.09
48	1440	(Z)-芳樟醇氧化物	5989-33-3	0.49	0.05	0.09	0.07	0.39	0.51	0.06	0.52
49	1451	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	0.10	0.02	0.05	0.07	0.29	0.13	0.05	0.06
50	1455	糠醛	98-01-0	0.17	0.03	1.60	0.65	4.68	7.22	0.09	3.60
51	1457	(E,Z)-2,4-庚二烯醛	4313-02-4	-	-	-	-	0.17	-	-	-
52	1458	异薄荷酮	491-07-6	-	-	0.02	-	-	0.03	0.12	0.11
53	1462	6-甲基-5-庚烯-2-醇	1569-60-4	0.04	0.02	-	-	0.05	0.03	0.02	0.02
54	1468	(E)-芳樟醇氧化物	34995-77-2	0.33	0.06	0.07	-	-	0.32	-	0.44

续表 2

序号	保留指数	化合物名称	CAS 号	含量/( $\mu\text{g/g}$ )							
				①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
55	1471	4-乙烯基吡啶	100-43-6	1.59	0.53	0.14	0.65	2.66	1.91	0.47	-
56	1485	胡薄荷酮	89-80-5	-	-	-	-	-	-	0.03	0.10
57	1486	(E,E)-2,4-庚二烯醛	4313-03-5	-	-	-	0.01	0.44	0.05	-	-
58	1490	2-乙基-1-己醇	104-76-7	2.70	1.52	8.75	14.03	18.17	5.82	7.72	3.93
59	1496	2-乙酰基呋喃	1192-62-7	0.17	0.01	0.08	-	0.27	0.47	0.03	0.07
60	1508	D-樟脑	464-49-3	0.08	0.02	-	-	0.23	-	-	-
61	1512	苯甲醛	100-52-7	0.26	0.16	0.50	0.55	2.76	6.39	0.12	0.26
62	1517	2-壬醇	628-99-9	-	-	-	-	0.14	-	0.04	-
63	1527	(E)-2-壬烯醛	18829-56-6	-	-	-	-	0.22	0.20	-	-
64	1539	3-乙基-4-甲基吡啶	529-21-5	0.38	0.07	-	0.06	0.21	-	0.01	-
65	1542	芳樟醇	78-70-6	10.29	1.31	1.89	1.27	14.35	9.32	1.83	17.48
66	1553	正辛醇	111-87-5	0.19	0.08	0.08	0.11	0.84	0.62	0.12	0.05
67	1558	乙酸薄荷酯	89-48-5	-	-	-	-	-	-	-	0.72
68	1560	5-甲基呋喃醛	620-02-0	0.16	-	0.11	0.12	1.36	1.74	-	-
69	1564	异蒲勒醇	89-79-2	-	-	-	-	-	-	-	0.22
70	1579	(Z)-3-辛烯-1-醇	20125-84-2	-	-	-	0.05	0.41	0.41	-	-
71	1592	2-甲基-5-乙烯基吡啶	140-76-1	1.15	0.34	0.07	0.15	1.06	0.20	0.28	-
72	1593	薄荷脑	1490-04-6	-	-	-	-	-	-	-	0.18
73	1599	4-萜烯醇	562-74-3	0.21	0.07	0.06	0.03	0.92	0.17	0.04	0.11
74	1606	二氢芳樟醇	29957-43-5	2.32	0.46	0.11	0.04	2.58	0.14	0.37	0.02
75	1613	苯甲酸甲酯	93-58-3	-	-	-	0.05	-	0.44	-	-
76	1628	(S)-(+)-6-甲基-1-辛醇	110453-78-6	0.70	0.54	-	-	-	-	-	-
77	1631	苯乙醛	122-78-1	-	-	0.05	0.11	1.20	1.73	-	-
78	1637	L-薄荷醇	2216-51-5	-	-	-	-	-	-	7.69	5.96
79	1639	苯乙酮	98-86-2	-	-	0.13	0.16	-	1.08	-	-
80	1655	糠醇	98-00-0	0.53	0.01	0.03	0.04	0.39	0.65	0.08	-
81	1662	正壬醇	143-08-8	0.33	0.23	0.01	0.06	0.20	0.19	0.07	-
82	1676	(Z)-柠檬醛	106-26-3	-	-	-	-	0.10	-	-	-
83	1694	$\alpha$ -松油醇	98-55-5	1.37	0.16	0.40	0.50	2.61	2.70	0.21	7.91
84	1697	$\gamma$ -萜品醇	586-81-2	-	-	-	-	-	-	-	0.64
85	1714	苯丙酮	93-55-0	-	-	-	-	-	0.18	-	-
86	1723	2-十一醇	1653-30-1	0.06	0.01	0.05	-	0.06	0.06	0.02	-
87	1725	橙花醛	141-27-5	0.06	0.02	0.02	-	0.17	0.15	-	-
88	1727	D-香芹酮	2244-16-8	-	-	-	-	-	-	0.25	0.51
89	1735	2,6-二氯吡啶	2402-78-0	-	-	0.02	-	-	0.07	-	-
90	1736	3,5-二甲基苯甲醛	5779-95-3	-	-	-	0.04	-	-	-	-

续表 2

序号	保留指数	化合物名称	CAS 号	含量/( $\mu\text{g/g}$ )							
				①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
91	1746	间甲基苯乙酮	585-74-0	-	-	-	-	-	0.04	-	-
92	1758	突厥烯酮	23696-85-7	-	-	-	-	-	0.02	-	-
93	1768	D-香茅醇	106-22-9	-	-	-	-	0.34	-	-	-
94	1790	邻羟基苯乙酮	118-93-4	-	-	0.04	-	-	-	-	-
95	1797	橙花醇	106-25-2	0.48	0.07	0.10	0.07	0.85	0.56	0.06	0.66
96	1801	(E,E)-2,4-癸二烯醛	25152-84-5	-	-	-	0.01	0.12	0.03	0.02	0.04
97	1815	(E)- $\beta$ -大马士酮	23726-93-4	0.24	0.04	0.05	0.06	0.56	0.48	0.14	-
98	1820	8-甲基噻啉	17372-78-0	-	-	-	-	-	0.29	-	-
99	1846	香叶醇	106-24-1	0.66	0.06	0.22	0.18	2.16	1.33	0.17	3.52
100	1852	愈创木酚	90-05-1	0.09	0.01	0.03	-	0.04	-	-	-
101	1858	苯甲酸丁酯	136-60-7	-	-	-	-	0.18	-	0.05	-
102	1866	十一醇	112-42-5	0.24	0.09	0.23	-	-	-	-	-
103	1869	苯甲醇	100-51-6	0.37	-	-	0.32	0.40	0.24	0.12	-
104	1903	苯乙醇	60-12-8	0.22	0.01	0.01	0.09	0.27	0.16	0.07	0.39
105	1935	$\beta$ -紫罗兰酮	79-77-6	-	-	-	-	0.21	0.36	0.02	-
106	1936	(+)-P-薄荷-1-烯-9-醇	18479-68-0	0.36	-	-	-	-	-	-	-
107	1963	2-乙酰基吡咯	1072-83-9	-	-	-	-	0.05	0.13	-	-
108	1967	正癸烯	872-05-9	1.97	0.30	0.23	0.20	0.25	0.38	0.55	1.05
109	1982	联苯	92-52-4	-	0.02	0.01	0.01	0.16	0.89	0.02	0.01
110	1995	苯酚	108-95-2	0.09	0.01	0.16	0.16	0.63	2.85	0.43	0.01
111	2006	甲基丁香酚	93-15-2	0.11	0.01	0.03	-	0.09	0.05	0.01	-
112	2016	2-吡咯甲醛	1003-29-8	-	-	-	-	-	0.03	-	-
113	2024	4-乙基-2-甲氧基苯酚	2785-89-9	0.08	-	0.67	-	-	-	-	-
114	2032	肉桂醛	104-55-2	-	-	-	-	-	0.08	-	-
115	2082	亚甲基丁二酸二丁酯	2155-60-4	0.03	0.01	0.03	0.25	0.05	-	0.02	-
116	2090	愈创醇	489-86-1	-	-	-	-	-	0.06	-	-
117	2108	惕各酸苜酯	37526-88-8	-	-	-	-	0.01	0.06	-	-
118	2160	丁香酚	97-53-0	0.11	0.01	0.01	0.03	0.45	0.13	0.02	1.36
119	2166	4-乙基苯酚	123-07-9	0.13	-	-	-	-	-	0.01	-
120	2180	对甲酰基苯甲酸甲酯	1571-08-0	-	-	-	0.09	-	-	-	-
121	2189	$\alpha$ -毕橙茄醇	481-34-5	-	-	-	-	-	0.06	-	-
122	2190	对乙烯基愈创木酚	7786-61-0	-	-	-	-	0.20	-	-	-
123	2215	棕榈酸甲酯	112-39-0	-	-	-	0.04	-	-	-	-
124	2233	氨基酸甲酯	134-20-3	0.29	0.02	0.03	0.03	0.31	0.12	0.12	-
125	2341	异丁香酚	97-54-1	-	-	-	-	-	-	-	0.06
126	2343	二氢猕猴桃内酯	15356-74-8	-	-	-	-	0.07	-	-	-
127	2537	邻苯二甲酸二异丁酯	84-69-5	0.03	0.10	0.07	0.05	0.04	0.06	0.06	0.07
128	2629	苯甲酸苜酯	120-51-4	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.07	0.01	-
129	2695	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	0.03	0.07	0.05	0.04	0.03	0.04	0.03	0.05

注:“-”表示未检出。

### 3.2 不同金银花露产品挥发性成分的比较

不同厂家金银花露饮料中醇、醛、萜、酮、酯、杂环、其他类化合物的含量如图 1 所示。

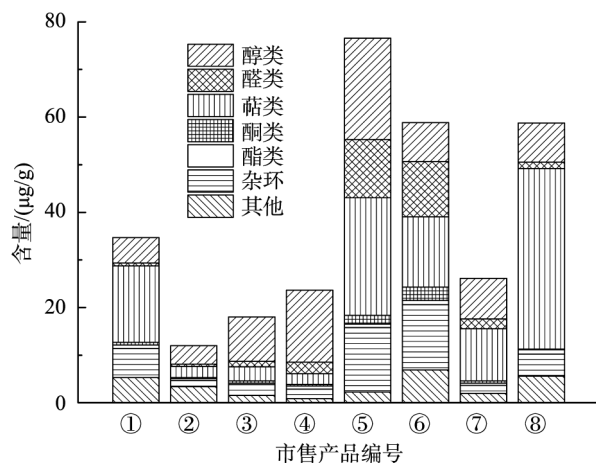


图 1 不同金银花露饮料中各类挥发性成分的含量

Fig.1 Content of volatile components in different honeysuckle beverages

由图 1 可知, 8 种不同市售金银花露产品的挥发性成分总量相差较大, 范围覆盖 11.98  $\mu\text{g/g}$  到 76.61  $\mu\text{g/g}$ , 最低与最高相差 6 倍多。其中⑤、⑥、⑧号产品含有的挥发性成分总量相对较多, ②号产品含有的挥发性成分最少, 这与不同产品中金银花蒸馏液的添加量不同有较大关系, 其次灭菌工艺不同也可能导致挥发性成分降解程度不同。

就组成而言, 不同金银花露产品既有相似也有不同。在①、⑤、⑥、⑦、⑧号产品中, 萜类是占比最高的一类化合物, 醇类或杂环类是占比第二的化合物; 而在②、③、④号产品中, 醇类是占比最高的一类化合物, 占比第二的则分别是杂环类、萜类、醛类化合物。

具体到单个化合物, 在 8 种产品中都有检出的化合物共 33 个(合称为共有化合物 1), 主要包括芳樟醇、2-乙基-1 己醇、 $\alpha$ -松油醇、糠醛、苯甲醛、香叶醇等; 在 7 种产品中有检出的化合物共 13 个(合称为共有化合物 2), 主要包括苯乙烯、4-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙炔基吡啶等。上述 46 种化合物(共有化合物 1+共有化合物 2)含量之和在各产品中的占比大都超过了 80%, 体现出了这些金银

花露产品一定的共性, 具体见表 3。它们各自又在不同产品中有不同的含量, 构成了金银花露产品一定的个性。此外, 上述 8 种产品共有化合物中的 2-乙基-1 己醇、正丁基环己烷, 在此前关于金银花露及金银花油挥发性成分的研究中均未见报道<sup>[4-13]</sup>。其中 2-乙基-1 己醇具有花香、生青气味, 在多个产品中与芳樟醇含量水平相当甚至高于芳樟醇含量, 对金银花露风味可能有重要贡献, 未来值得进一步深入研究。

此外, 有 29 个化合物仅在某一产品中检出, 其中仅在⑤号产品检出的化合物有 9 个, 仅在⑥号产品检出的化合物有 8 个, 仅在⑧号产品检出的化合物有 5 个, 体现了⑤、⑥、⑧号产品的一些独特性。这些化合物包括 3-戊烯-2-酮、乙酸薄荷酯、异蒲勒醇、肉桂醛等。

### 3.3 主成分分析

主成分分析(principal components analysis, PCA)是一种降维分析方法, 能将复杂多元的数据转化成少数几个彼此不相关的线性组合, 即主成分。将表 1 中的数据标准化, 对其进行 PCA 分析, 结果如表 4 所示, 4 个主成分的累计贡献率达到 87.00%, 可以反映原始变量的绝大部分信息, 其中 PC1 解释了 36.13%的变异, PC2 解释了 20.80%的变异, PC3 解释了 16.62%的变异, PC4 解释了 13.45%的变异。

此外, 由主成分载荷矩阵的载荷系数可提取出对各主成分贡献较大的化合物(载荷系数>0.8 或<-0.8), 具体见表 5~8。由表 5~7 可知, 前 3 个主成分主要综合的是醛类、芳香族、萜类物质, 说明这些物质可以作为衡量金银花露饮料品质的重要指标: PC1 主要综合的是醛类物质, 包括(E)-2-丁烯醛、2-乙基丙烯醛、(E)-2-戊烯醛、正庚醛、(E)-2-己烯醛、(Z)-4-庚烯醛、(E)-2-庚烯醛、(E,E)-2,4-己二烯醛、(E)-2-辛烯醛、(E,Z)-2,4-庚二烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、(E)-2-壬烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛等; PC2 主要综合的是芳香族化合物, 包括苯甲酸甲酯、苯乙酮、苯甲酮、间甲基苯乙酮、联苯、苯酚、肉桂醛、惕各酸苄酯等; PC3 主要综合的是萜类化合物, 包括柠檬烯、 $\alpha$ -蒎烯等、胡薄荷酮、异蒲勒醇、薄荷脑、 $\alpha$ -松油醇、 $\gamma$ -萜品醇、D-香芹酮、香叶醇等。由表 8 可知, PC4 综合的物质较杂, 包括十一烷、2-壬酮、3-辛醇、(+)-P-薄荷-1-烯-9-醇、正癸烯、4-乙基苯酚。

表 3 共有化合物在不同金银花露饮料中的含量占比

Table 3 Percentage of common compounds in different honeysuckle beverages

指标	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
共有化合物 1 占比/%	67.75%	47.52%	85.66%	83.31%	72.05%	69.44%	51.86%	78.75%
共有化合物 2 占比/%	19.23%	32.90%	3.11%	5.41%	8.38%	13.02%	6.70%	4.78%
共有化合物 1+2 合计占比/%	86.98%	80.42%	88.77%	88.72%	80.43%	82.46%	58.55%	83.53%

表 4 主成分特征值及贡献率

Table 4 Eigenvalue and contribution rate of principal components

主成分	特征值	方差贡献率%	累积贡献率%
PC1	46.60	36.13	36.13
PC2	26.83	20.80	56.93
PC3	21.44	16.62	73.54
PC4	17.35	13.45	87.00

表 5 PC1 载荷系数&gt;0.8 或&lt;-0.8 的化合物

Table 5 Compounds with PC1 load factor &gt;0.8 or &lt;-0.8

化合物	PC1 载荷系数
3-戊烯-2-酮	0.837
(E)-2-丁烯醛	0.880
2-乙基丙烯醛	0.837
(E)-3-戊烯-2-酮	0.837
(E)-2-戊烯醛	0.830
正庚醛	0.840
(E)-2-己烯醛	0.957
(Z)-4-庚烯醛	0.837
3-辛酮	0.837
(E)-2-庚烯醛	0.895
甲基庚烯酮	0.828
正己醇	0.844
3-乙基吡啶	0.840
(E,E)-2,4-己二烯醛	0.951
(E)-2-辛烯醛	0.928
1-辛烯-3-醇	0.961
(E,Z)-2,4-庚二烯醛	0.837
4-乙基吡啶	0.940
(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.887
D-樟脑	0.808
(E)-2-壬烯醛	0.944
正辛醇	0.990
5-甲基呋喃醛	0.882
(Z)-3-辛烯-1-醇	0.923
4-萜烯醇	0.894
苯乙醛	0.842
(Z)-柠檬醛	0.837
橙花醛	0.953
D-香茅醇	0.837
(E,E)-2,4-癸二烯醛	0.838
(E)- $\beta$ -大马士酮	0.969
$\beta$ -紫罗兰酮	0.800
对乙基愈创木酚	0.837
二氢猕猴桃内酯	0.837

表 6 PC2 载荷系数&gt;0.8 或&lt;-0.8 的化合物

Table 6 Compounds with PC2 load factor &gt;0.8 or &lt;-0.8

化合物	PC2 载荷系数
2-乙基己醛	0.958
2-庚醇	0.841
苯甲酸甲酯	0.906
苯乙酮	0.912
苯丙酮	0.908
2,6-二氯吡啶	0.903
间甲基苯乙酮	0.908
突厥烯酮	0.908
8-甲基噌啉	0.908
联苯	0.841
苯酚	0.819
2-吡咯甲醛	0.908
肉桂醛	0.908
愈创醇	0.908
惕各酸苄酯	0.840
$\alpha$ -毕橙茄醇	0.908

表 7 PC3 载荷系数&gt;0.8 或&lt;-0.8 的化合物

Table 7 Compounds with PC3 load factor &gt;0.8 or &lt;-0.8

化合物	PC3 载荷系数
柠檬烯	0.879
$\alpha$ -蒎烯	0.967
叶醇	0.930
正壬醛	0.898
胡薄荷酮	0.926
乙酸薄荷酯	0.917
异蒲勒醇	0.917
薄荷脑	0.917
$\alpha$ -松油醇	0.898
$\gamma$ -萜品醇	0.917
D-香芹酮	0.892
香叶醇	0.883
丁香酚	0.956
异丁香酚	0.917



表 8 PC4 载荷系数>0.8 或<-0.8 的化合物  
Table 8 Compounds with PC4 load factor > 0.8 or <-0.8

化合物	PC4 载荷系数
十一烷	0.901
2-壬酮	0.821
3-辛醇	0.923
(+)-P-薄荷-1-烯-9-醇	0.882
正癸烯	0.941
4-乙基苯酚	0.876

根据标准化后的挥发性成分含量数据与成分得分系数矩阵,可计算出不同金银花露饮料的主成分得分。将 8 种产品的 PC1、PC2、PC3 得分作图,结果如图 2 所示。由图 2 可知,②、③、④号产品相互间距离非常近,说明这 3 种产品的相似程度较高。其次是①、⑦号与②、③、④号产品比较接近,说明与它们也有一定的相似性。⑤、⑥、⑧号产品则与其他所有产品相距较远,说明这 3 种产品的独特性较强,主要与它们含有挥发性成分总量较大、含有单独检出的化合物较多有关。

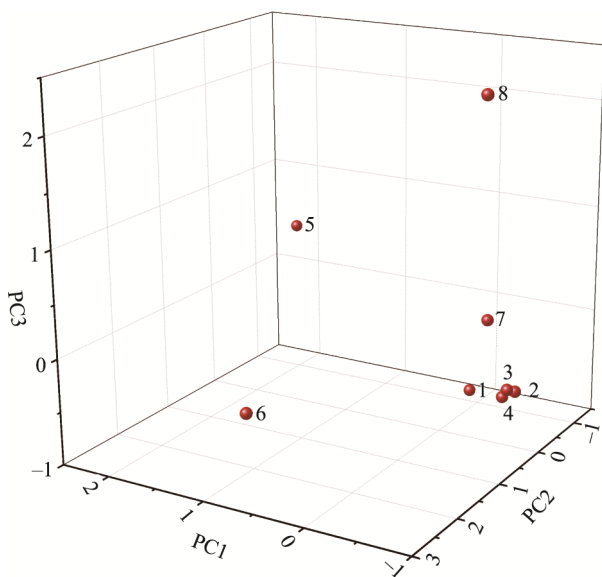


图 2 8 种金银花露饮料在 PC1、PC2、PC3 上的分布  
Fig.2 Distribution of eight honeysuckle beverages on PC1, PC2, and PC3

## 4 结 论

采用 HS-SPME-GC-MS 技术,测定了 8 种市售金银花露饮料中的挥发性成分,共鉴定出 129 个化合物,主要包括萜类、醛类、醇类等物质,其中也有不少的吡啶类、咪唑类化合物,其具体来源有待深入研究。不同金银花露产品的挥发性成分总量和组成有明显差异。此外,不同产品

中既有大量的共有化合物,也有不少的独有化合物,体现了这些产品的共性和个性。主成分分析结果表明,挥发性化合物可简化为 4 个综合指标,其累计方差贡献率达 87.00%,其中前 3 个主成分主要综合的是醛类、芳香族、萜类物质,说明这些物质有可能成为衡量金银花露饮料品质的主要指标。8 种产品的主成分得分分布图能较好的区分产品的异同。相较于 GC 只能定量分析金银花露中一种或数种已知成分,HS-SPME-GC-MS 结合主成分分析能提供更多相似性信息、差异性信息供产品质量分析用。本研究通过测定分析 8 种市售金银花露饮料的挥发性成分,为相关企业把控产品品质提供理论依据。

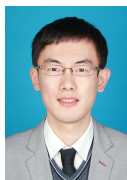
## 参考文献

- [1] 张敏敏,刘代成,王岱杰,等. SPME-GC/MS 联合 HSDE-HPLC-DAD 分析表征金银花新品种中的主要化学成分[J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28(9): 1390-1396, 1413.  
Zhang MM, Liu DC, Wang DJ, et al. Analysis and characterization of the chemical ingredients of *Lonicera japonica* by SPME-GC/MS coupled with HSDE-HPLC-DAD [J]. Nat Prod Res Dev, 2016, 28(9): 1390-1396, 1413.
- [2] 张静茹,白根本,李卫东,等. 花蕾期延长型金银花挥发性成分研究[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(23): 4340-4343.  
Zhang JR, Bai GB, Li WD, et al. Study on volatile components of *Lonicerae japonicae* Flos in bud stage extended type [J]. Chin J Chin Mat Med, 2016, 41(23): 4340-4343.
- [3] 崔婷婷,单长松,吴澎,等. 金银花和红花挥发性成分的顶空固相微萃取气质联用检测与比较[J]. 园艺学报, 2015, 42(11): 2283-2290.  
Cui TT, Shan CS, Wu P, et al. The analysis of volatile flavor compounds of honeysuckle and red honeysuckle [J]. Acta Horticult Sin, 2015, 42(11): 2283-2290.
- [4] 王朝晖,童巧珍,周日宝,等. 湘蕾一号金银花花蕾中挥发油组分的研究[J]. 湖南中医学院学报, 2006, (1): 18-20.  
Wang ZH, Tong QZ, Zhou RB, et al. Research on volatile oil compositions in flower bud of Xiangleiyihao Flos *Lonicera* [J]. J TCM Univ Hunan, 2006, (1): 18-20.
- [5] 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.  
Wang LN, Zou TW, Chen YW, et al. GC-MS analysis of volatile oil compositions in Huajinliuhao Flos *Lonicera* [J]. J Chin Med Mat, 2016, 39(7): 1571-1573.
- [6] 李建军,任美玲,尚星辰,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.  
Li JJ, Ren ML, Shang XC, et al. Extraction of volatile oil from honeysuckle by distillation and its component analysis [J]. J Henan Agri Sci, 2017, 46(12): 144-148.
- [7] 吴娅,李聪,刘慧敏,等.  $\beta$ -葡萄糖苷酶作用武当 2 号金银花茶挥发油成分变化的研究[J]. 湖北医药学院学报, 2020, 39(3): 216-220.  
Wu Y, Li C, Liu HM, et al. Effect of  $\beta$ -glucosidase on volatile oil composition of "Wudang II" *Lonicera japonica* tea [J]. J Hubei Univ Med, 2020, 39(3): 216-220.
- [8] 刘亚,吕兆林,邹小琳,等. 不同品种金银花精油组分对比研究[J]. 北京林业大学学报, 2017, 39(2): 72-81.

- Liu Y, Lv ZL, Zou XL, *et al.* Comparison in essential oil components of different varieties of honeysuckle [J]. *J Beijing For Univ*, 2017, 39(2): 72–81.
- [9] Vukovic N, Kacaniová M, Hleba L, *et al.* Chemical composition of the essential oils from the flower, leaf and stem of *Lonicera japonica* [J]. *Nat Prod Commun*, 2012, 7(5): 641–644.
- [10] 马力, 张枫源, 向福, 等. 气相色谱法测定金银花露中芳樟醇含量[J]. *中国酿造*, 2018, 37(4): 191–195.
- Ma L, Zhang FY, Xiang F, *et al.* Determination of linalool content in *Lonicera japonica* distillate with gas chromatography [J]. *Chin Brew*, 2018, 37(4): 191–195.
- [11] 李奇, 田静. GC 法测定金银花露中芳樟醇的含量[J]. *临床合理用药杂志*, 2014, 7(26): 89–90.
- Li Q, Tian J. Determination of linalool content in *Lonicera japonica* distillate by GC [J]. *Chin J Clin Rat Drug Use*, 2014, 7(26): 89–90.
- [12] 刘田园, 丁惠, 王岱杰, 等. 金银花露与水提液共制备过程中的成分变化规律研究[J]. *食品科技*, 2019, 44(6): 262–270.
- Liu TY, Ding H, Wang DJ, *et al.* Study on the changes of composition during the process of copreparation of *Lonicera japonica* distillate and water extract [J]. *Food Sci Tech*, 2019, 44(6): 262–270.
- [13] 曾鸣, 吴明辉, 刘传备, 等. 金银花露不同蒸馏段挥发性成分的测定分析[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(5): 45–51.
- Zeng M, Wu MH, Liu CB, *et al.* Determination and analysis of volatile components in different distillation fractions of honeysuckle flower [J]. *Sci Tech Food Ind*, 2020, 41(5): 45–51.
- [14] 陆兴毅, 黄忠亮. 金银花露中苯甲酸钠的含量测定方法学研究[J]. *广州化工*, 2015, 43(24): 149–150, 203.
- Lu XY, Huang ZL. Determination of sodium benzoate in distilled liquid of honeysuckle [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2015, 43(24): 149–150, 203.
- [15] 张瑾, 丁晴, 栾洁. HPLC 法同时检测金银花露中 6 种防腐剂含量[J]. *海峡药学*, 2013, 25(9): 80–82.
- Zhang J, Ding Q, Luan J. Determination of six types of preservatives in distilled liquid of honeysuckle by HPLC [J]. *Strait Pharm J*, 2013, 25(9): 80–82.
- [16] 徐俊虎, 郭强, 缪巍, 等. 金银花露与午时茶药渣中温厌氧特性[J]. *环境工程技术学报*, 2017, 7(4): 489–494.
- Xu JH, Guo Q, Miao W, *et al.* Mesophilic anaerobic characteristics of honeysuckle and midday tea herbs residues [J]. *J Env Eng Tech*, 2017, 7(4): 489–494.
- [17] 张思远, 徐一岑, 张锦涛, 等. 金银花露残液提取物抑菌活性的研究[J]. *湖北理工学院学报*, 2017, 33(6): 57–59, 66.
- Zhang SY, Xu YQ, Zhang JT, *et al.* Study of antibacterial activity of extracts from *Lonicera japonica* thunb residual liquid [J]. *J Hubei Polytech Univ*, 2017, 33(6): 57–59, 66.
- [18] 陈金华, 谭斌, 黄建安. 文冠果茶与文冠果金花散茶的香气分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(13): 4332–4339.
- Chen JH, Tan B, Huang JA. Analysis of aroma components in *Xanthoceras sorbifolium* leaf tea and *Xanthoceras sorbifolium* leaf Jinhua tea [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(13): 4332–4339.
- [19] 曹有芳, 刘丹, 徐俊南, 等. 基于电子鼻和气相色谱-质谱联用技术分析不同品种苹果酒香气物质[J]. *中国酿造*, 2020, 39(2): 182–188.
- Cao YF, Liu D, Xu JN, *et al.* Analysis of aroma substances in apple wines brewed with different varieties of apple by electronic nose combined with GC-MS [J]. *Chin Brew*, 2020, 39(2): 182–188.
- [20] 王丽萍, 顾向红, 米江, 等. 枸杞饮料乳酸发酵工艺优化及其风味物质分析[J]. *河南农业大学学报*, 2020, 54(1): 140–149.
- Wang LP, Jie XH, Mi J, *et al.* Optimization of lactic acid fermentation and analysis of flavor substances of goji berry beverage [J]. *J Henan Agric Univ*, 2020, 54(1): 140–149.
- [21] Wawrzyniak R, Jasiewicz B. Straightforward and rapid determination of acrylamide in coffee beans by means of HS-SPME/GC-MS [J]. *Food Chem*, 2019, 301: 125264.
- [22] Moreira N, Araújo AM, Rogerson F, *et al.* Development and optimization of a HS-SPME-GC-MS methodology to quantify volatile carbonyl compounds in Port wines [J]. *Food Chem*, 2019, 270: 518–526.
- [23] Hijaz F, Gmitter FGJ, Bai J, *et al.* Effect of fruit maturity on volatiles and sensory descriptors of four mandarin hybrids [J]. *J Food Sci*, 2020, 85(5): 1548–1564.
- [24] 郭家刚, 杨松, 伍玉菡, 等. 基于主成分与聚类分析的蓝莓品质综合评价研究[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(12): 53–60.
- Guo JG, Yang S, Wu YH, *et al.* Comprehensive evaluation of blueberry quality based on principal component and cluster analysis [J]. *Food Res Dev*, 2020, 41(12): 53–60.
- [25] 姜雪, 刘楠, 孙永, 等. 统计分析方法在食品品质评价中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(1): 13–19.
- Jiang X, Liu N, Sun Y, *et al.* Application of statistical analysis methods in food quality evaluation [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(1): 13–19.

(责任编辑: 于梦娇)

## 作者简介



曾 鸣, 博士, 主要研究方向为天然产物开发及应用。

E-mail: zm3279@163.com