

# 基于 GC-MS 和多元统计分析鉴别野坝子不同药用部位化学成分

郑朝胚<sup>1,2</sup>, 黄德全<sup>2,3</sup>, 张海瑜<sup>1,2</sup>, 冒德寿<sup>2</sup>, 张建铎<sup>2</sup>, 陈建华<sup>2</sup>, 赵四凤<sup>2,3</sup>, 张承明<sup>2</sup>,  
王 晋<sup>2\*</sup>, 叶艳青<sup>1\*</sup>

(1. 云南民族大学化学与环境学院, 云南 昆明 650500; 2. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南 昆明 650106; 3. 云南民族大学民族医药学院, 云南 昆明 650500)

**摘要:** 目的 对野坝子不同药用部位化学成分进行鉴别。方法 采用 GC-MS 和多元统计分析对野坝子不同药用部位进行鉴别。优化 GC-MS 前处理溶剂, 并采用 PCA、HCA 等多元统计方法, 对挥发性成分进行研究。结果 野坝子花、茎、叶可被明显区分, 花、茎叶化学成分的差异较大, 茎、叶化学成分的差异较小。Fisher 线性判别函数初始验证、留一交叉验证准确率均为 100%。结论 本研究为野坝子不同药用部位的鉴别及其花、茎掺杂样品的含量分析提供了科学依据。

**关键词:** 野坝子; 药用部位; 化学成分; GC-MS; 多元统计分析

中图分类号: R282.5

文献标志码: B

文章编号: 1001-1528(2024)04-1408-05

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2024.04.056

彝药野坝子为唇形科香薷属植物野坝子 *Elsholtzia rugulosa* Hemsl. 的干燥地上部分, 始载于《丽江中草药》, 具有清热解表、消食的功效<sup>[1]</sup>。野坝子是一种具有特殊香味的药食同源植物<sup>[2-3]</sup>, 主要分布于中国西南地区, 在云南被用于凉茶、草药等<sup>[4]</sup>, 当地的少数民族用其治疗感冒、发烧等<sup>[5-10]</sup>。研究表明, 从野坝子中分离出的许多成分具有抗病毒、抗炎活性, 甚至可以缓解阿尔茨海默病症状<sup>[11-19]</sup>。野坝子不同部位的活性作用不同<sup>[20]</sup>, 其中花中活性成分相对含量最高, 叶次之, 茎最少。用野坝子茎叶产品冒充或掺杂到野坝子花药材中来获取不法收益。因此, 有必要对野坝子花茎叶等不同部位进行鉴别。

气相色谱-质谱法具有良好的重复性、高灵敏度, 并对挥发性成分具有良好的分离鉴定效果<sup>[21-24]</sup>。本研究首先采用 GC-MS 对前处理溶剂极性进行优化, 然后采用主成分分析 (PCA)、层次聚类分析 (HCA) 等多元统计方法, 对不同野坝子药用部位挥发性成分进行研究; 通过 Fisher 线性判别分析构建不同野坝子部位判别函数, 初始验证和留一交叉验证 (LOOCV) 进行验证, 相似度分析不同掺杂比例的野坝子茎-野坝子花化学成分含量。

## 1 材料与方法

1.1 试剂 内标物 [氘代甲苯 ( $d_8$ , 纯度>97%)] 购自美国 Sigma Aldrich 公司。甲醇、氯仿、二氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷均购自北京化学试剂公司; 纯水由 Milli-Q 纯水仪 (美国 Millipore 公司) 制备。

1.2 药材 本品为唇形科香薷属植物野坝子的花、茎和

叶, 4 批样品于 2018 年至 2019 年采集于云南丽江 (北纬 26°, 东经 100°, 海拔 2 418 m), 经云南中烟工业有限责任公司技术中心杨光宇研究员鉴定为正品, 按照花、茎、叶等不同部位进行分类处理, 晒干后研磨得粉末。

1.3 GC-MS 分析 精密称取 0.1 g 样品粉末, 置于 10 mL 离心管中, 加 1.5 mL 1  $\mu\text{g/mL}$  氘代甲苯-乙酸乙酯溶液, 超声处理 10 min, 4 000 r/min 离心 8 min, 过滤, 取 500  $\mu\text{L}$  上清液, 即得供试品溶液。

色谱条件: DB-35 GC 色谱柱 (30 m  $\times$  0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ); 进样口温度 280  $^{\circ}\text{C}$ ; 载气氦气, 体积流量 1 mL/min; 进样体积 1.0  $\mu\text{L}$ ; 分流进样, 分流比 10 : 1; 初始温度 80  $^{\circ}\text{C}$ , 以 60  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 275  $^{\circ}\text{C}$ , 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 295  $^{\circ}\text{C}$ , 并保持 1 min。质谱条件: 电子轰击电离 (EI); 电子能量 70 eV; 传输线温度 300  $^{\circ}\text{C}$ ; 离子源温度 280  $^{\circ}\text{C}$ ; 全扫描模式; 溶剂延迟时间 2 min。

1.4 数据预处理和统计分析 归一化处理时使用内标法进行量化, 各挥发性成分含量的计算公式为  $C_i = (A_i/A_0) \times (M_0/M)$ 。

其中,  $C_i$  为气味成分含量,  $A_i$  为对应成分峰面积,  $A_0$  为内标物峰面积,  $M_0$  为内标物质量,  $M$  为样品质量。

方差分析 (ANOVA)、Fisher 判别分析、初始验证、留一交叉验证 (LOOCV) 采用 SPSS 22.0 软件进行, PCA 分析采用 SIMCA-P+ 软件进行, 层次聚类分析 (HCA) 及其他图片绘制采用 OriginPro 2017 软件进行, 相似度分析由 Chempattern 2017 pro 软件进行。

收稿日期: 2023-05-21

基金项目: 国家自然科学基金 (21462051, 81660717); 云南中烟科技项目 (2022XL01)

作者简介: 郑朝胚 (1997—), 女, 硕士生, 研究方向为烟草化学。E-mail: 2533776978@qq.com

\* 通信作者: 王 晋 (1984—), 男, 博士, 研究员, 研究方向为烟草化学。E-mail: wangjin@iccas.ac.cn

叶艳青 (1967—), 女, 硕士, 教授, 研究方向为天然产物分离分析。E-mail: yey—qing@163.com

2 结果

2.1 提取溶剂 比较 20% 甲醇-二氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷的提取效果，结果见图 1，可知 20% 甲醇-二氯甲烷提取物的相对峰面积最大，乙酸乙酯提取物的总峰个数最多，这可能是由于野坝子中极性成分含量高，种类少，使得

20% 甲醇-二氯甲烷溶剂提取物的相对峰面积最大；乙酸乙酯极性中等，能够萃取野坝子中大部分化合物，因此其总峰个数最多。为了降低柱污染的风险，同时尽可能多的分离野坝子中的化合物，本研究选择乙酸乙酯作为提取溶剂。

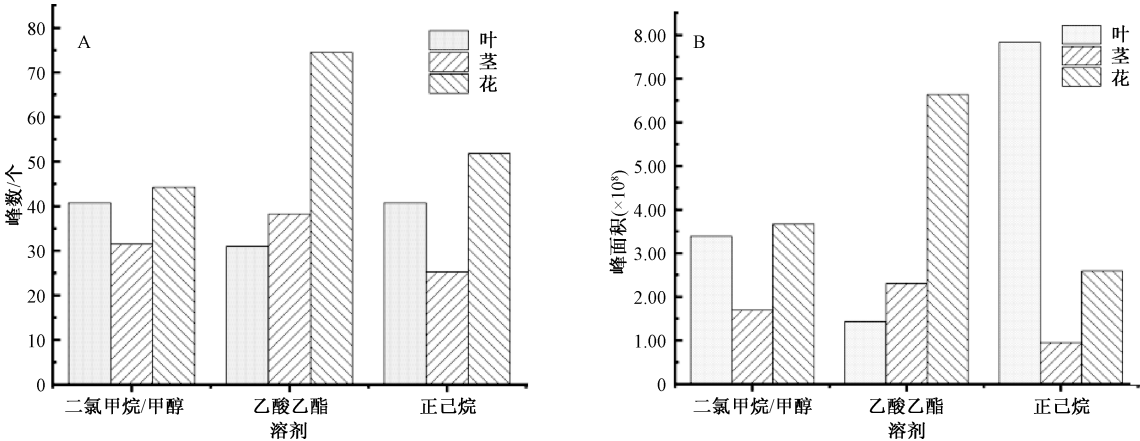


图 1 不同溶剂前处理的总峰数 (a) 和总峰面积 (b)

2.2 GC-MS 分析 共鉴定出 75 种挥发性或半挥发性成分，具体见表 1。其中，烷烃类 22 种，醇类 15 种，醛酮类 7 种，酸类 5 种，酯类 9 种，酚类 1 种，其他类 16 种；野坝子花中挥发性成分显著多于茎、叶中，茎、叶中成分相近。

另外，野坝子花中特有的活性成分为异芳樟烯环氧化物、甲醚 (-) -异长叶酚、橙花醇-环氧乙酸酯、3-甲基-丁酸、5-羟甲基亚氨基戊酸酯、丁香三环烷二醇等。

表 1 不同药用部位中各成分含量测定结果

名称	保留时间/ min	野坝子叶/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	野坝子茎/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	野坝子花/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	F 值	P 值
2,4-二甲基-1-庚烯	3.23	ND	0.42	0.56	32.13	0
3-甲基-丁酸	3.64	ND	ND	2.34	320.39	0
呋喃	5.43	ND	ND	1.00	648.61	0
3-甲基-2(5H)-呋喃酮	6.09	ND	0.24	3.49	176.00	0
顺式-5-乙烯基四氢- $\alpha,\alpha,5$ -三甲基-2-呋喃甲醇	8.80	ND	ND	1.87	712.44	0
反-氧化芳樟醇	9.24	ND	ND	1.65	606.14	0
L-芳樟醇	9.65	ND	ND	0.81	58.02	0
2-甲基-2-丙酸	10.81	ND	ND	2.56	173.48	0
(3R,6S)-2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-吡喃-3-醇	11.55	ND	ND	1.10	288.73	0
2-羟基-苯甲酸甲酯	12.09	ND	0.87	1.22	116.36	0
2-氰基-2-甲基-1-环丁醇	12.23	ND	ND	0.93	268.97	0
3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯	12.24	ND	ND	3.32	8.91	0.01
香薷酮	12.39	0.38	0.90	7.92	129.90	0
4-t-丁基-3-氰基-6-甲基-1-2(1H)-吡啶酮	13.71	ND	0.58	ND	8.24	0.01
胡椒酮	13.84	1.07	0.60	4.74	631.27	0
脱氢香樟酮	15.35	54.02	33.81	101.9	197.02	0
4-乙酰基-1-氨基甲酰基-5-甲基吡唑	15.91	2.68	1.90	18.16	705.09	0
$\beta$ -波旁烯	17.67	ND	0.69	0.72	8.03	0.01
二甲基庚二烯酮	17.69	0.91	0.55	3.61	256.12	0
5-羟甲基亚氨基戊酸酯	18.47	ND	ND	1.10	514.70	0
石竹烯	18.61	4.87	2.46	15.09	366.52	0
2,4-庚二烯甲酯	18.88	ND	ND	1.03	450.03	0
$\alpha$ -葎草烯	19.56	4.35	3.18	3.11	11.29	0
3,4-氢-2H-1,5-(3"-t-丁基)苯二氧杂环庚烷	21.11	ND	0.48	0.26	7.14	0.01
1-(2-甲氧基乙烯基)环丙烷	21.84	4.00	3.54	58.78	1 624.65	0
(+) 桉油烯醇	22.62	0.38	0.57	3.31	121.03	0
(-) -氧化石竹烯	22.71	1.40	1.11	4.76	315.84	0

续表 1

名称	保留时间/ min	野坝子叶/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	野坝子茎/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	野坝子花/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	<i>F</i> 值	<i>P</i> 值
2-[2- <i>H</i> 3]甲基吡嗪	23.19	ND	ND	2.35	421.73	0
环氧化蛇麻烯 II	23.38	4.21	2.11	1.04	146.66	0
葎草烯醇-II	23.96	1.27	0.50	2.41	4.04	0.06
11,11-二甲基-4,8-二亚甲基双环[7.2.0]十一烷-3-醇	24.03	ND	ND	1.33	719.73	0
异芳樟烯环氧化物	24.48	ND	ND	4.43	794.15	0
(1 <i>R</i> ,7 <i>S</i> , <i>E</i> )-7-异丙基-4,10-二亚甲基环癸-5-烯醇	24.82	ND	ND	5.37	1 313.03	0
4-异丙烯基-4,7-异甲基-1-氧杂螺[2.5]辛烷	24.95	ND	ND	8.81	1 003.62	0
6-庚基-2,3,4,5-四氢吡啶	25.14	ND	ND	1.21	432.56	0
1,1,4,7-四甲基十氢-1 <i>H</i> -环丙[ <i>e</i> ]萘-4,7-二醇	25.88	ND	ND	1.71	765.50	0
橙花醇-环氧乙酸酯	26.21	ND	ND	7.67	9 785.71	0
异桉油烯醇	26.26	ND	ND	0.25	2.98	0.10
2-亚甲基-(3β,5α)-胆碱-3-醇	26.47	ND	ND	1.98	744.37	0
(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,7 <i>R</i> )-5-异丙基-1-甲基-3,8-二恶三环[5.1.0.02,4]辛烷	26.79	ND	ND	1.31	260.65	0
甲醚(-)-异丁子香酚	27.10	ND	ND	2.61	233.21	0
顺式-( <i>Z</i> )-α-双沙伯烯环氧化物	27.65	ND	ND	1.59	403.09	0
1-氧化双环外雪松烯	27.84	ND	ND	12.37	986.84	0
α-乙酸阔叶缬草醇酯	28.44	ND	ND	1.20	247.11	0
新植二烯	28.53	1.21	ND	ND	229.08	0
6,10,14-三甲基-十五烷-2-酮	28.63	0.89	0.36	2.84	605.43	0
甲氧基新戊腈	29.08	ND	ND	0.82	8.27	0.01
3-甲氧基-3-甲基丁-1-炔	29.09	ND	ND	16.69	981.92	0
丁香三环烷二醇	29.18	ND	ND	9.68	889.03	0
(3 <i>S</i> ,3 <i>aS</i> ,6 <i>R</i> ,7 <i>R</i> ,9 <i>aS</i> )-6-羟基-1,1,7-三甲基十氢-3 <i>a</i> ,7-甲基环戊二烯[8]环烯-3-醋酸酯	29.19	ND	ND	0.88	169.83	0
3-甲基-2-丁烯环丁酯	30.85	ND	ND	0.40	8.96	0.01
十六烷酸	31.11	7.80	8.45	17.75	32.85	0
乙二酸环己基癸酯	32.93	ND	ND	1.69	24.21	0
( <i>Z</i> )-18-十八烷-9-烯内酯	34.12	1.30	1.06	6.32	172.90	0
( <i>Z</i> , <i>Z</i> , <i>Z</i> )-9,12,15-十八碳三烯酸	34.23	14.21	6.31	10.37	15.42	0
硬脂酸	34.75	1.35	0.88	2.74	68.71	0
十四烷酰胺	34.87	ND	1.95	1.08	76.86	0
十六酰胺	34.93	2.64	5.23	4.07	9.89	0.01
亚油酸乙酯	37.81	1.38	3.39	2.20	5.59	0.03
油酸酰胺	37.93	28.02	49.41	33.31	9.33	0.01
异瑟模环烯醇	39.29	ND	ND	1.31	598.46	0
2-甲基-十六烷(22)	39.71	3.80	1.68	3.89	41.72	0
三十烷	40.30	ND	ND	0.67	8.90	0.01
二十七烷	40.31	2.36	1.47	7.83	138.69	0
2-苯甲酰氧基-4,4,8-甲基-三环[6.3.1.0(1,5)]十二烷-9-醇	41.07	ND	ND	2.83	1 296.96	0
3-乙基-二十四烷	41.39	ND	ND	0.79	368.24	0
2-甲基-二十烷	41.65	ND	ND	1.36	623.81	0
11-癸基-十四烷	42.72	1.92	1.03	3.71	129.09	0
脱氧-西利多尼醇	43.28	0.80	9.54	2.68	0.96	0.42
二十五烷	43.28	4.02	3.95	7.84	2.19	0.17
β-谷甾醇	43.55	5.04	4.54	5.06	0.08	0.93
十六烷	43.89	14.72	5.25	39.09	6.13	0.02
( <i>Z</i> )-13-二十二烯酰胺	44.22	29.62	26.31	29.01	0.13	0.88
三十碳六烯	44.79	2.79	ND	2.71	23.92	0
2-甲基-十八烷	45.78	6.30	4.73	5.77	1.11	0.37

注：ND 表示该成分未检测到。

2.3 PCA、HCA 分析 将野坝子不同药用部位 GC-MS 数据导入 SIMCA-P+软件进行 PCA 分析，结果见图 2。由此可知，第一、第二组分的方差解释率分别为 49.7%、27.0%，总方差解释率为 76.7%；3 个药用部位可明显分为 3 类，且不同类别之间界限清晰，同一类别之间样品点较聚集；茎、叶之间成分差异较小，但两者与花之间成分差异较大，与

GC-MS 分析结果一致。

然后，采用 Origin 软件进行 HCA 分析，结果见图 3。由此可知，距离选择 7.8~12.6 时，12 批样品可分为 3 类，即茎、叶为一类，花为 2 类，表明茎叶与花之间存在显著的差异，与 PCA 分析结果一致。另外，花分为 2 类，可能是由于样品间个体差异造成的；叶聚类到一起，与茎存在

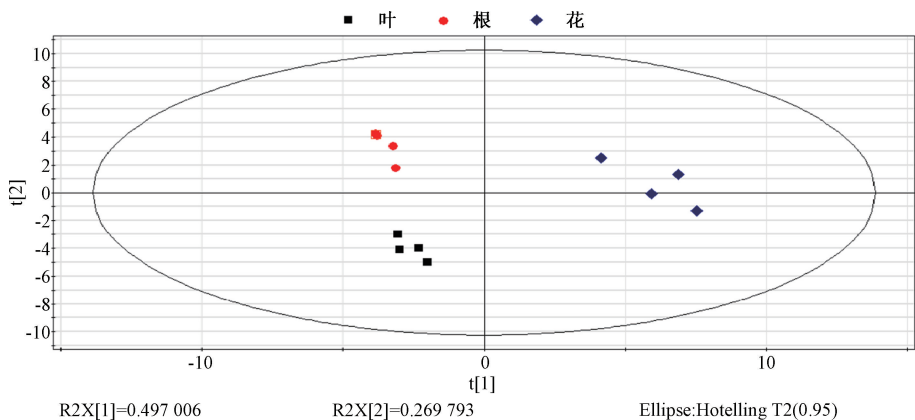


图 2 野坝子不同药用部位 PCA 分析图

一定的差异。

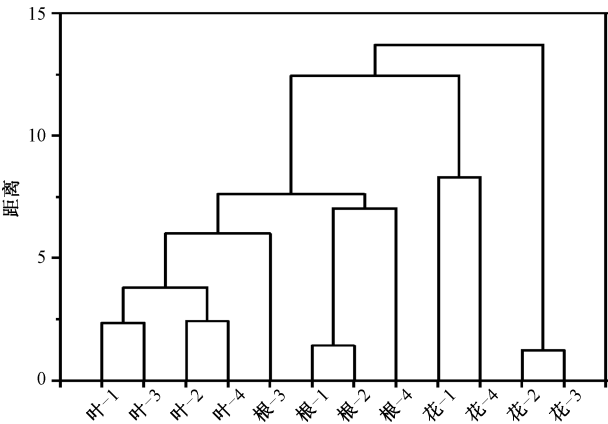


图 3 野坝子不同药用部位 HCA 图

2.4 函数判别及验证 采用 Fisher 线性判别函数进行分析，由于花与茎、叶存在显著差异，可直接采用异芳樟烯环氧化物、橙花醇-环氧乙酸酯等作为检测指标进行区分；对于茎、叶，将其数据导入 SPSS 软件进行 Fisher 判别，结果见表 2。通过逐步分析，筛选出 5 种成分作为函数指标，构建了 Fisher 判别的分类函数。在判别分析中将上述成分代入函数中，函数值最大的即为其对应的药用部位。

表 2 野坝子茎、叶 Fisher 判别方程

成分	药用部位	
	茎	叶
氧化石竹烯	4 468.222	-586.723
香薷酮	-7 344.958	1 013.489
新植二烯	37 630.614	-5 180.547
三十碳六烯	-3 334.293	461.234
桉油烯醇	-5 977.864	818.693
常量	-18 662.183	-366.799

再分别采用初始验证和留一交叉验证方法对其进行验证，结果见表 3。由此可知，Fisher 判别函数对茎、叶的初始验证准确率均为 100%，留一交叉验证的准确率也为 100%，表明该方法可实现茎、叶的鉴别。

2.5 花中掺杂不同茎含量的研究 由于野坝子花活性成分相对含量、商业价值较高，同时其茎较便宜，因此，市场

表 3 野坝子茎、叶 Fisher 判别方程验证结果

验证方法	统计参数	部位	预测部位		总计
			茎	叶	
初始验证	个数/个	茎	4	0	4
		叶	0	4	4
	准确率/%	茎	100	0	100
		叶	0	100	100
留一交叉验证	个数/个	茎	4	0	4
		叶	0	4	4
	准确率/%	茎	100	0	100
		叶	0	100	100

上花中常掺杂茎。本实验向花粉末中分别添加 5%、10%、15%、20%、25%、30% 茎粉末，样品编号 5~10 进行 GC-MS 分析，为了对花、茎混合物进行量化，以花为母本，采用相似度分析进行处理，结果见图 4。由此可知，不同含量混合物相似度有所差异，并且随着茎含量增加而降低。以相似度为横坐标（X），茎含量为纵坐标（Y）进行回归，得方程为  $Y = -137.55X + 127.77$  ( $R^2 = 0.998\ 0$ )，在相似度 5%~30% 范围内线性关系良好。

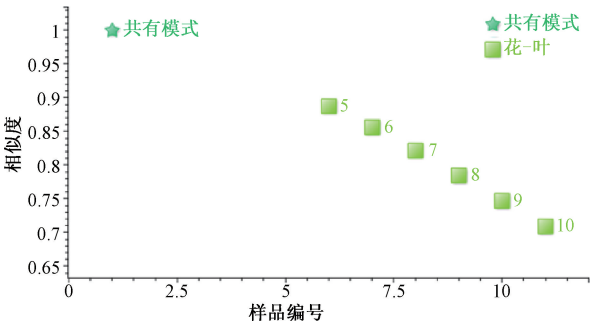


图 4 野坝子花、茎混合物相似度

3 讨论与结论

由于野坝子不同药用部位成分不同，价值不同，为解决市场中野坝子不同药用部位掺杂的问题，本研究采用 GC-MS 和多元统计分析相结合的方法对野坝子不同药用部位进行了鉴别研究。首先对前处理溶剂进行优化，结果表明乙酸乙酯能萃取的分子极性分布范围广、成分种类多，适合作为前处理溶剂。PCA、HCA 分析表明，野坝子花、

茎、叶成分存在明显差异，花与茎、叶相对差异最大，茎、叶相对差异较小，但是也能明显区分，花中挥发性成分明显多于茎、叶。通过 Fisher 判别分析，构建了野坝子茎和叶的判别方程，通过初始验证和留一交叉验证其准确率均为 100%。另外，采用相似度分析方法，对不同掺杂量的野坝子花-茎的样品进行研究，结果表明，其茎含量与相似度在一定范围内线性关系良好，满足方程  $Y = -137.55X + 127.77$  ( $R^2 = 0.9980$ )。综上所述，本实验方法可广泛应用于野坝子不同药用部位的鉴别及野坝子花-茎掺杂样品的含量分析。

参考文献：

[ 1 ] 周杨晶, 陈国强. 彝药野坝子的化学成分, 药理作用及综合应用研究进展[J]. 中医药导报, 2021, 27(8): 53-55; 60.

[ 2 ] 杨 莎. 野巴子的生药学研究[D]. 成都: 成都中医药大学, 2012.

[ 3 ] 文美琼, 李 璐, 杨申明, 等. 彝药野坝子花总黄酮的提取及对活性氧自由基的清除作用[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(6): 1444-1445.

[ 4 ] 杨本雷. 中国彝族药学[M]. 昆明: 云南民族出版社, 2004: 46-48.

[ 5 ] Liu R, Meng F R, Zhan L, et al. Luteolin isolated from the medicinal plant *Elsholtzia rugulosa* (Labiatae) prevents copper-mediated toxicity in beta-amyloid precursor protein Swedish mutation overexpressing SH-SY5Y cells[J]. *Molecules*, 2011, 16(3): 2084.

[ 6 ] Liu B, Deng A J, Yu J Q, et al. Chemical constituents of the whole plant of *Elsholtzia rugulosa* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2012, 14(2): 89-96.

[ 7 ] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴 (第三册) [M]. 北京: 科学出版社, 1974.

[ 8 ] 云南省植物研究所. 云南植物志 (第一卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1977.

[ 9 ] Han H B, Diao Y, Wei H P, et al. ICP-AES determination of elements in *Elsholtzia rugulosa* Hemsl. after microwave assisted digestion[J]. *Appl Mech Mater*, 2014, 543-547: 1136-1139.

[ 10 ] Hang X M, Wolfe L M. Stigma receptivity over the lifetime of the hermaphroditic flower of *Elsholtzia rugulosa* was negatively correlated with pollen viability[J]. *Plant Signal Behav*, 2016, 11(12): e1259052.

[ 11 ] Zhang X M. Floral volatile sesquiterpenes of *Elsholtzia rugulosa* (Lamiaceae) selectively attract Asian honey bees[J]. *J Appl Entomol*, 2018, 142(3): 359-362.

[ 12 ] Zhang L S, Tao A E, Zhao F Y. The complete chloroplast

genome sequence of the medicinal plant *Elsholtzia rugulosa* Hemsl (Labiatae) [J]. *Mitochondrial DNA Part B*, 2020, 5(2), 1548-1549.

[ 13 ] Zheng C P, Yang S F, Huang D Q, et al. GC-MS combined with multivariate analysis for the determination of the geographical origin of *Elsholtzia rugulosa* Hemsl. in Yunnan province[J]. *RSC Adv*, 2022, 12(33): 21287-21296.

[ 14 ] Zhao L, Hou L, Sun H J, et al. Apigenin isolated from the medicinal plant *Elsholtzia rugulosa* prevents  $\beta$ -Amyloid 25-35-induces toxicity in rat cerebral microvascular endothelial cells [J]. *Molecules*, 2011, 16(5): 4005-4019.

[ 15 ] Liu A L, Liu B, Qin H L, et al. Anti-influenza virus activities of flavonoids from the medicinal plant *Elsholtzia rugulosa* [J]. *Planta Med*, 2008, 74(8): 847-851.

[ 16 ] Zuo G Y, Wang G C, Zhao Y B, et al. Screening of Chinese medicinal plants for inhibition against clinical isolates of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) [J]. *J Ethnopharmacol*, 2008, 120(2): 287-290.

[ 17 ] Rana V S, Devi L R, Verdeguer M. *Elsholtzia blanda* Benth.: New citral-rich chemotypes from India[J]. *J Herbs Spices Med Plants*, 2012, 18(2): 132-139.

[ 18 ] Liu A L, Lee S M Y, Wang Y T, et al. *Elsholtzia*: review of traditional uses, chemistry and pharmacology[J]. *J Chin Pharm Sci*, 2007, 16(2): 73-78.

[ 19 ] Guo Z Q, Liu Z Z, Wang X H, et al. *Elsholtzia*: phytochemistry and biological activities[J]. *Chem Eng J*, 2012, 6(1): 147.

[ 20 ] Zhang F P, Yang Q Y, Wang G, et al. Multiple functions of volatiles in flowers and leaves of *Elsholtzia rugulosa* (Lamiaceae) from southwestern China[J]. *Sci Rep*, 2016, 6(1): 27616.

[ 21 ] Katerinopoulou K, Kontogeorgos A, Salmas C E, et al. Geographical origin authentication of agri-food products: alpha review[J]. *Foods*, 2020, 9(4): 489.

[ 22 ] Krajnc B, Bontempo L, Luis Araus J, et al. Selective methods to investigate authenticity and geographical origin of mediterranean food products[J]. *Food Rev Int*, 2020, 37(6): 656-682.

[ 23 ] Fang S M, Ning J M, Huang W J, et al. Identification of geographical origin of Keemun black tea based on its volatile composition coupled with multivariate statistical analyses[J]. *J Sci Food Agric*, 2019, 99(9): 4344-4352.

[ 24 ] 孙琰奇, 王 晋, 陈彦君, 等. 基于 HS-SPME-GC/MS 指纹图谱及化学计量学的野坝子蜂蜜鉴别[J]. 食品工业科技, 2020, 41(3): 221-227.