

顶空-固相微萃取法与水蒸气蒸馏法提取 沙棘挥发油组分的比较研究

张鹏云^{1,2}, 李蓉^{1*}, 卢俊文¹, 张朋杰¹, 陈丽斯¹, 张峰³

(1. 中山出入境检验检疫局 检验检疫技术中心, 广东 中山 528400; 2. 广东药科大学 公共卫生学院, 广东 中山 528458; 3. 中国检验检疫科学研究院 食品安全研究所, 北京 100176)

摘要: 优化了顶空-固相微萃取法(HS-SPME)提取沙棘挥发性成分的条件, 并采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分别对HS-SPME法和水蒸气蒸馏法(SD)的提取物进行分析。结果显示, 在萃取温度为70℃, 萃取时间为50 min, 解吸时间为7 min, 平衡时间为20 min条件下, HS-SPME法鉴定出76种组分, 占挥发性物质总量的90.19%, 主要成分为酯类、醛类和酮类; 而SD法提取物共鉴定出56种组分, 占挥发性物质总量的91.98%, 主要成分为酯类。2种方法共有组分为20种。两种方法提取的沙棘挥发油组分的种类及含量差异较大, HS-SPME法更适合沙棘挥发性组分的快速检测。

关键词: 沙棘; 顶空固相微萃取法; 水蒸气蒸馏法; 挥发性成分; 气相色谱-质谱(GC-MS)

中图分类号: O657.6 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2019)06-0699-07

Comparison of Volatile Components in *Hippophae Rhamnoides* L. Extracted by Headspace Solid Phase Microextraction and Steam Distillation

ZHANG Peng-yun^{1,2}, LI Rong^{1*}, LU Jun-wen¹, ZHANG Peng-jie¹, CHEN Li-si¹, ZHANG Feng³

(1. Inspection and Quarantine Technology Center, Zhongshan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhongshan 528400, China; 2. School of Public Health, Guangdong Pharmaceutical University, Zhongshan 528458, China; 3. Institute of Food Safety, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China)

Abstract: The conditions for extracting volatile components in *Hippophae rhamnoides* L. by headspace solidphase microextraction (HS-SPME) were optimized. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to detect the extracts by HS-SPME and steam distillation (SD). Results showed that the optimum conditions for HS-SPME were as follows: the extraction temperature and the extraction time were 70 °C and 50 min, respectively, and the desorption time and the equilibrium time were 7 min and 20 min, respectively. Under this condition, 76 components were identified from the HS-SPME extracts, accounting for 90.19% of the total, and the main components were esters, aldehydes and ketones, respectively, while 56 components were identified from the SD extracts, accounting for 91.98% of the total, and the main components were esters. 20 common components were detected in both the extracts. There are great differences in the types and contents of volatile oil in *Hippophae rhamnoides* L. extracted by the two extraction methods. The HS-SPME is more suitable for the rapid detection of volatile components in *Hippophae rhamnoides* L.

Key words: *Hippophae rhamnoides* L.; headspace solidphase microextraction (HS-SPME); steam distillation (SD); volatile components; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

沙棘(*Hippophae rhamnoides* L.)又名酸刺, 是胡颓子科沙棘属植物的干燥成熟果实, 是一种药食同源植物^[1], 在抗肿瘤、抗氧化、抗过敏、保护心脑血管系统、增强免疫力等方面具有明显的药理作用, 并广泛应用于化妆品、医药保健品、食品等领域, 具有较高的经济价值^[2-5]。此外, 沙棘适应能力强, 耐旱、耐寒、耐盐碱、抗风沙, 对生态环境的改善也具有积极作用, 主要在我国西北、西南、东北

收稿日期: 2018-08-30; 修回日期: 2019-03-03

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0211000)

* 通讯作者: 李蓉, 研究员, 研究方向: 食品安全检测技术, E-mail: lirong828@126.com

等地区种植^[6]。近些年人们对沙棘的研究主要集中在黄酮类、氨基酸、脂肪酸等化学成分^[7]，而对于其挥发油的报道相对较少，如杜然等^[8]利用超临界 CO₂ 萃取法从西藏产沙棘中提取挥发油，并鉴定出 14 种化合物，主要成分为不饱和脂肪酸；卢金清等^[9]采用水蒸气蒸馏法结合气相色谱-串联质谱技术提取并鉴定沙棘挥发油成分，最终鉴定出 46 个组分，主要成分为脂肪酸类化合物；胡兰等^[10]利用水蒸气蒸馏法提取新疆两个产地的沙棘挥发油，分别鉴定出 44 种和 50 种组分，主要成分为烷烃类和醇类化合物，两者有 17 种共同组分。由此看出不同产地沙棘挥发油所含化合物种类及含量差异较大。

顶空-固相微萃取技术(HS-SPME)是近些年发展起来的前处理方法，集采样、萃取、浓缩、进样于一体，具有操作简便、样品使用量少、无需溶剂、易实现自动化、分析速度快^[11]等优势。而传统的水蒸气蒸馏法(SD)使用的装置简单、易操作、避免了有机溶剂萃取造成的污染，但该方法温度高、耗时长、易出现焦糊现象，且挥发油得率低^[12]。因此本研究利用 HS-SPME 法萃取沙棘挥发性成分，并比较了 HS-SPME 法和 SD 法对沙棘挥发油化学成分的影响，以期得出 2 种提取方法的共同点和差异性，为沙棘的鉴别与品质评价提供技术保障，为其进一步研究开发提供基础数据。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

沙棘干药材(产地：内蒙古，批号：180201)，水分为 7.8%，总灰分为 3.8%，购自湖南省南国药都中药饮片有限公司。氯化钠、无水硫酸钠、正己烷均为分析纯，购自广州化学试剂厂；正构烷烃混合标准品(C7~C40，美国 o2si 公司)。

1.2 仪器与设备

TSQ 8000 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪(美国 Thermo 公司)：配电子电离源及 Xcalibur 数据处理系统、TRIPLUS RSH 自动进样器、固相微萃取自动进样手柄、20 mL 顶空样品瓶(配有聚四氟乙烯垫的螺纹密封盖)；DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头(50/30 μm，美国 Supelco 公司)。

1.3 样品前处理

1.3.1 顶空固相微萃取法 准确称取 2.0 g 沙棘置于 20 mL 顶空瓶中，用自动进样器将顶空瓶置于 70 °C 孵化炉中平衡 20 min，再将老化过的 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头插入样品瓶顶空部分热吸附 50 min，之后将吸附后的萃取头插入气相色谱进样口，于 250 °C 条件下解吸 7 min，最后进 GC-MS 系统分离检测。

1.3.2 水蒸气蒸馏法 准确称取 200.0 g 沙棘放入 2 000 mL 圆底烧瓶中，加入 1 500 mL 饱和氯化钠溶液，浸泡过夜，参照 2015 版《中国药典》一部挥发油测定法甲法提取 5 h，静置 30 min，加入 2 mL 正己烷萃取，在萃取液中添加适量无水硫酸钠除水干燥，过 0.45 μm 有机滤膜后作为样品储备液，稀释 10 倍后进 GC-MS 系统分离检测。

1.4 仪器条件

1.4.1 顶空固相微萃取法 色谱条件：TR-PESTICIDE 弹性石英毛细柱(30 m × 0.25 mm，0.25 μm)；升温程序：初始温度 40 °C，保持 2 min，然后以 5 °C/min 升至 190 °C，再以 3 °C/min 升至 225 °C，最后以 10 °C/min 升至 250 °C 并保持 3 min；分流比 10 : 1，流速 1.2 mL/min；进样口温度为 250 °C；载气：高纯度(99.999%)氦气。

质谱条件：EI 离子源；离子源温度：280 °C；传输线温度：280 °C；电子轰击能量：70 eV；扫描方式：全扫描(Scan)；质量扫描范围 m/z 40~450，溶剂延迟 4.0 min。

1.4.2 水蒸气蒸馏法 色谱条件：TR-PESTICIDE 弹性石英毛细柱(30 m × 0.25 mm，0.25 μm)；升温程序：初始温度 40 °C，保持 2 min，然后以 8 °C/min 升至 190 °C，再以 3 °C/min 升至 225 °C，最后以 10 °C/min 升至 250 °C 并保持 10 min；分流进样，分流比 10 : 1，流速 1.2 mL/min；进样口温度为 250 °C；载气：高纯度(99.999%)氦气；进样量 1 μL。

质谱条件与“1.4.1”相同。

1.5 数据处理

1.5.1 保留指数的计算 C7~C40 正构烷烃混标与沙棘样品在相同的气相条件下得到总离子流图后，

工作站根据公式自动得出各挥发性组分的保留指数。保留指数的计算公式如下：

$$RI = 100n + 100(RT_x - RT_n) / (RT_{n+1} - RT_n)$$

式中： RI 为待测化合物的保留指数； n 为正构烷烃的碳原子数； RT_x 为待测化合物的保留时间 (min)； RT_n 和 RT_{n+1} 分别为碳原子数为 n 、 $n+1$ 正构烷烃的保留时间 (min)，且 $RT_{n+1} > RT_x > RT_n$ 。

1.5.2 定性分析 将得到的总离子流图通过自动质谱退卷定性系统 (AMDIS) 进行处理，所分辨的质谱在 NIST2.2 标准谱库中检索，根据匹配度和保留指数进行核对，只记录正匹配和反匹配均大于 800 的化合物，并用峰面积归一化法计算沙棘各挥发性物质的相对含量。

1.5.3 数据统计与图像处理 本研究的数据统计和图像处理均在 Microsoft Excel 表格中完成。扣除总离子流图中的杂质和柱流失的峰后，对目标峰进行积分，再利用软件将具体信息导入 Excel 表格中，即得到各条件下的沙棘挥发性物质的峰面积和峰数目。

2 结果与讨论

2.1 顶空-固相微萃取条件的优化

据文献报道，顶空-固相微萃取法中的萃取温度、萃取时间、解吸时间、平衡时间等条件对挥发性成分的萃取效果影响显著^[13]。本研究以峰面积代表萃取物质的量，出峰数代表萃取物质的种类，通过总峰面积和总峰数来评价萃取效果，确定 HS-SPME 萃取沙棘挥发油成分的较优条件。

2.1.1 萃取温度的选择 准确称取沙棘 2.0 g 于 20 mL 顶空瓶中，在萃取时间为 30 min，解吸时间为 3 min，平衡时间为 10 min 的条件下，考察不同萃取温度 (40、50、60、70、80 °C) 的萃取效果，每个水平重复 3 次。结果显示，随着萃取温度的升高，沙棘挥发性物质的总峰面积不断增大，且当温度超过 70 °C 时，总峰面积急剧上升；而出峰数目随萃取温度的升高呈先增加后降低的趋势，并在 70 °C 时达到最大。研究发现当萃取温度达到 80 °C 时，保留时间靠后的几个组分的峰响应突然变大，峰面积约为 70 °C 时的 4 倍，而先出峰的一些组分响应却降低，且峰形变差，因此造成 80 °C 下挥发性成分的总峰面积较大，峰数目却减少的结果。这可能是因为在低温条件下，挥发性物质在基质间扩散缓慢，需较长时间才能达到动态平衡，当温度升高后挥发性组分的运动速率加快，更加有利于萃取头对目标物的富集吸附^[14-15]。但温度过高会使低沸点组分在竞争吸附中处于劣势地位，造成部分化合物流失^[16]。考虑到萃取效果的全面性，本研究选定 70 °C 为较优萃取温度。

2.1.2 萃取时间的选择 实验考察了不同萃取时间 (30、40、50、60 min) 对沙棘挥发性成分萃取效果的影响。结果显示，当萃取时间为 30~50 min 时，总峰面积和峰数目均随着萃取时间的增加而逐渐增大，而当萃取时间为 60 min 时，虽然总峰面积略有增加，但出峰数却明显降低，这是因为随着萃取时间的延长，分析物逐渐在萃取头、顶空和样品 3 相中达到平衡，然后被萃取头吸附^[17]。当萃取时间不足时，目标物被吸附不充分；若萃取时间较长，已经被萃取头吸附的挥发性组分可能逸出，出现解吸现象^[18]。综合考虑，本研究选择萃取时间为 50 min。

2.1.3 解吸时间的选择 在确定萃取温度、萃取时间的基础上，考察了不同解吸时间 (3、5、7、9、11 min) 的萃取效果。结果显示，当解吸时间由 3 min 增加到 5 min 时，总峰面积和总峰数均略有增加；而解吸时间大于 5 min 后，总峰面积和总峰数均无显著变化。这是由于解吸时间较短时，待测物解吸不完全，不但影响检测结果，还会污染后续样品^[19]；解吸时间过长时，虽然挥发性组分能够充分解吸，但会导致峰形变宽，部分组分发生氧化，缩短萃取头的使用寿命^[14-15,20]。综合考虑，本研究选择解吸时间为 7 min。

2.1.4 平衡时间的选择 实验考察了不同平衡时间 (10、15、20、25、30 min) 的萃取效果。结果显示，随着平衡时间的增加，总峰面积和出峰数的总体变化不明显。当平衡时间超过 10 min 时，总峰面积稍有增加，在 20 min 时达到最大值。表明 20 min 时挥发性物质在气相中已达到平衡状态，因此本研究选择平衡时间为 20 min。

2.2 HS-SPME/GC-MS 法检测结果与分析

在优化后的 HS-SPME 萃取条件下对沙棘挥发性成分进行提取并通过 GC-MS 检测，得总离子流图 (图 1A)，再利用 AMDIS 和保留指数进行定性分析。最终检出 106 个峰，鉴定出 76 种组分，占挥发

性物质总含量的 90.19%，包含 20 种酯类 (31.84%)、17 种醛类 (31.51%)、9 种酮类 (10.30%)、13 种烯烴类 (6.44%)、7 种醇类 (5.86%) 以及 10 种其他种类化合物 (4.25%)。其中，含量最高的组分为甲基十六碳-9-烯酸酯 (9.42%)，其次为壬醛 (9.40%)、糠醛 (7.24%)、棕榈酸甲酯 (5.96%)。

2.3 SD/GC-MS 法检测结果与分析

对 SD 法提取的沙棘挥发油成分采用 GC-MS 检测得到沙棘挥发油总离子流图 (图 1B)。结果显示，提取物中共检出 93 个峰，鉴定出 56 种组分，占挥发性物质总峰面积的 91.98% (表 1)，主要为 21 种酯类化合物 (83.74%)、7 种烯烴类化合物 (4.25%)、5 种酮类化合物 (0.59%)、5 种醛类化合物 (0.98%)、2 种有机酸类化合物 (0.72%)、3 种醇类化合物 (0.56%) 和 13 种其他种类化合物 (1.13%)。其中有 4 种组分的相对百分含量超过 10%，分别是甲基十六碳-9-烯酸酯 (18.61%)、棕榈酸甲酯 (16.21%)、亚油酸甲酯 (13.41%)、(Z)-9-十八烯酸甲酯 (12.78%)，这 4 种酯类化合物占挥发性组分总量的 61.01%，构成了沙棘挥发油的主要成分。

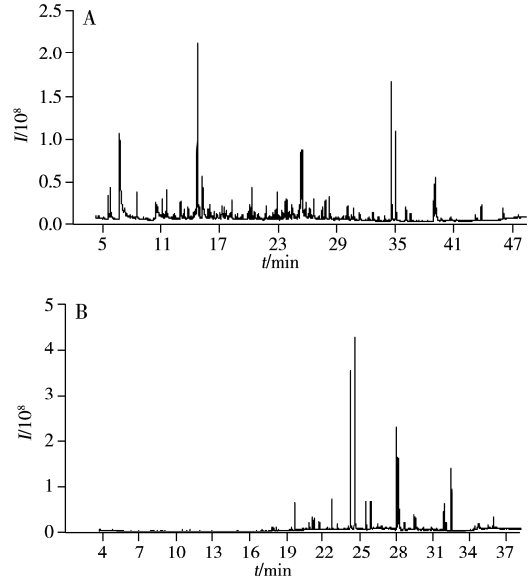


图 1 HS-SPME(A)和 SD 法(B)提取物的总离子流图
Fig. 1 Total ion chromatograms of HS-SPME(A) and SD(B) extracts

表 1 HS-SPME 法和 SD 法提取得到的沙棘挥发性成分

Table 1 Extraction of the volatile components from *Hippophae rhamnoides* L. by HS-SPME and SD method

No.	Formula	Component	Retention index		Relative content (%)	
			RI_{exp}	$RI_{lit}^{[22]}$	HS-SPME	SD
1	C ₅ H ₁₂ O	3-Methyl-1-butanol(3-甲基-1-丁醇)	734	736	0.13	-
2	C ₄ H ₁₀ O ₂	2, 3-Butanediol(2, 3-丁二醇)	788	788	1.67	-
3	C ₆ H ₁₂ O	Hexanal(正己醛)	802	800	2.10	-
4	C ₅ H ₄ O ₂	3-Furaldehyde(3-糠醛)	830	832	-	0.24
5	C ₅ H ₄ O ₂	Furfural(糠醛)	836	833	7.24	-
6	C ₅ H ₁₀ O ₂	3-Methylbutanoic acid(3-甲基丁酸)	858	863	0.52	-
7	C ₅ H ₁₀ O ₂	2-Methylbutanoic acid(2-甲基丁酸)	866	861	0.16	-
8	C ₈ H ₁₀	<i>m</i> -Xylene(间二甲苯)	866	866	-	0.01
9	C ₇ H ₁₄ O	Heptanal(庚醛)	903	901	1.64	0.03
10	C ₇ H ₁₄ O ₂	Hexanoic acid, methyl ester(己酸甲酯)	926	925	0.12	-
11	C ₇ H ₆ O	Benzaldehyde(苯甲醛)	965	962	1.41	-
12	C ₆ H ₆ O ₂	5-Methyl-2-furaldehyde(5-甲基-2-呋喃醛)	970	965	0.82	-
13	C ₈ H ₁₄ O	6-Methyl-5-hepten-2-one(6-甲基-5-庚烯-2-酮)	989	986	1.22	-
14	C ₉ H ₁₄ O	2-Pentylfuran(2-正戊基呋喃)	993	993	0.27	0.02
15	C ₆ H ₁₂ O ₂	Hexanoic acid(己酸)	999	990	0.48	-
16	C ₈ H ₁₆ O	Octanal(正辛醛)	1 005	1 003	1.61	-
17	C ₈ H ₁₆ O ₂	Heptanoic acid, methyl ester(庚酸甲酯)	1 026	1 023	0.29	-
18	C ₁₀ H ₁₆	Limonene(柠檬烯)	1 030	1 030	0.29	0.02
19	C ₁₀ H ₁₈ O	Eucalyptol(桉叶油醇)	1 033	1 032	0.09	-
20	C ₈ H ₈ O	Benzeneacetaldehyde(苯乙醛)	1 050	1 045	1.70	0.02
21	C ₈ H ₁₄ O	(<i>E</i>)-2-Octenal(反-2-辛烯醛)	1 062	1 060	0.75	-
22	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	Linalool oxide(芳樟醇氧化物)	1 076	1 074	0.92	0.07
23	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	<i>trans</i> -Furanic linalool oxide(反式-呋喃芳樟醇氧化物)	1 091	1 086	0.18	0.02
24	C ₁₀ H ₁₂	1-Isopropenyl-3-methylbenzene(1-异丙烯基-3-甲基苯)	1 089	1 082	-	0.02
25	C ₁₁ H ₂₀	1-Undecyne(1-十一炔)	1 104	1 095	-	0.07
26	C ₉ H ₁₈ O	Nonanal(壬醛)	1 106	1 104	9.40	-
27	C ₈ H ₁₀ O	Phenylethyl alcohol(苯乙醇)	1 123	1 116	3.03	-
28	C ₉ H ₁₆ O	<i>trans</i> -3-Nonen-2-one(反式-3-壬烯-2-酮)	1 144	1 144	0.55	-
29	C ₁₀ H ₁₆ O	Camphor(樟脑)	1 149	1 145	1.35	0.02

(续表1)

No.	Formula	Component	Retention index		Relative content(%)	
			$R_{I_{exp}}$	$R_{I_{lit}}^{[22]}$	HS-SPME	SD
30	C ₁₀ H ₁₈ O	Menthone(胡薄荷酮)	1 158	1 154	0.19	-
31	C ₉ H ₁₆ O	(E)-2-Nonenal(反式-2-壬烯醛)	1 164	1 162	0.61	-
32	C ₉ H ₂₀ O	1-Nonanol(1-壬醇)	1 176	1 173	0.14	-
33	C ₁₀ H ₁₈ O	L-4-terpineol(L-4-萜品醇)	1 184	1 182	0.49	-
34	C ₁₀ H ₈	Naphthalene(萘)	1 191	1 182	0.63	-
35	C ₁₀ H ₁₈ O	α -Terpineol(α -松油醇)	1 195	1 189	-	0.03
36	C ₁₀ H ₁₄ O	Safranal(藏花醛)	1 205	1 201	0.47	0.01
37	C ₁₀ H ₂₀ O	Decanal(癸醛)	1 208	1 206	0.48	-
38	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Nonanoic acid, methyl ester(壬酸甲酯)	1 227	1 225	1.37	-
39	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	trans-Chrysanthenyl acetate(反式-乙酸菊烯酯)	1 239	1 239	0.36	-
40	C ₁₀ H ₁₆ O	Pulegone(长叶薄荷酮)	1 246	1 237	0.40	-
41	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Phenethyl acetate(乙酸苯乙酯)	1 263	1 258	0.37	-
42	C ₉ H ₁₈ O ₂	Nonanoic acid(壬酸)	1 267	1 273	-	0.02
43	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	Bornyl acetate(乙酸龙脑酯)	1 290	1 285	0.95	-
44	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	Isobutyl benzoate(苯甲酸异丁酯)	1 310	1 321	0.45	-
45	C ₁₃ H ₁₆	1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalene(1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘)	1 361	1 354	0.14	0.02
46	C ₁₄ H ₃₀	3-Methyltridecane(3-甲基十三烷)	1 369	1 371	0.20	-
47	C ₁₃ H ₁₈ O	β -Damascenone(大马士酮)	1 378	1 386	-	0.02
48	C ₁₅ H ₂₄	Copaene(可巴烯)	1 382	1 376	0.43	-
49	C ₁₅ H ₂₄	β -Bourbonene(β -波旁烯)	1 392	1 384	0.70	-
50	C ₁₂ H ₂₄ O	Dodecanal(月桂醛)	1 412	1 409	0.11	-
51	C ₁₅ H ₂₄	α -Cedrene(α -雪松烯)	1 421	1 411	0.69	-
52	C ₁₅ H ₂₄	Caryophyllene(石竹烯)	1 427	1 419	1.13	-
53	C ₁₃ H ₂₀ O	α -Ionone(α -紫罗酮)	1 435	1 426	1.21	0.10
54	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	Isopentyl benzoate(苯甲酸异戊酯)	1 437	1 439	-	0.04
55	C ₁₅ H ₂₄	Calarene(白菖烯)	1 440	1 432	0.42	-
56	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	Isopentyl benzoate(苯甲酸异戊酯)	1 445	1 439	0.52	-
57	C ₁₃ H ₂₂ O	trans-Geranylacetone(反式-香叶基丙酮)	1 458	1 453	0.84	-
58	C ₁₃ H ₂₀ O	β -Ionone(β -紫罗酮)	1 478	1 486	-	0.09
59	C ₁₅ H ₂₄	γ -Murolene(γ -衣兰油烯)	1 484	1 477	0.52	-
60	C ₁₅ H ₂₂	α -Curcumene(α -姜黄烯)	1 487	1 483	0.34	0.03
61	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	5,6-Dihydro-6-pentyl-2H-pyran-2-one(5,6-二氢-6-戊基-2H-吡喃-2-酮)	1 490	1 501	4.25	-
62	C ₁₅ H ₂₄	Valencene(朱栾倍半萜)	1 501	1 492	0.15	-
63	C ₁₅ H ₂₄	α -Murolene(α -衣兰油烯)	1 508	1 499	0.38	-
64	C ₁₅ H ₂₈	1-Pentadecyne(1-十五炔)	1 510	1 518	-	0.15
65	C ₁₃ H ₂₆ O	Tridecanal(十三醛)	1 514	1 512	0.83	-
66	C ₁₅ H ₂₄	β -Cadinene(β -葑澄茄烯)	1 519	1 518	-	0.04
67	C ₁₅ H ₂₄	γ -Cadinene(γ -葑澄茄烯)	1 522	1 513	0.29	-
68	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	Dodecanoic acid, methyl ester(十二酸甲酯)	1 527	1 526	0.24	-
69	C ₁₅ H ₂₄	δ -Cadinene(δ -葑澄茄烯)	1 532	1 524	0.83	-
70	C ₁₅ H ₂₄	Dauca-4(11),8-diene	1 539	1 532	0.26	-
71	C ₁₅ H ₂₀	α -Calacorene(α -二去氢菖蒲烯)	1 541	1 542	-	0.03
72	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	Dihydroactinidiolide(奇异果内酯)	1 547	1 532	1.44	-
73	C ₁₅ H ₂₄ O	Caryophyllene oxide(石竹烯氧化物)	1 596	1 581	0.74	-
74	C ₁₄ H ₂₈ O	Tetradecanal(十四烷醛)	1 616	1 613	1.43	-
75	C ₁₅ H ₂₆ O	α -Cadinol(α -葑澄茄醇)	1 656	1 653	-	0.10
76	C ₁₆ H ₁₈	2,2',5,5'-Tetramethyl-1,1'-biphenyl(2,2',5,5'-四甲基联苯)	1 672	1 663	-	0.44
77	C ₁₆ H ₁₆	1,3-Diphenyl-1-butene(1,3-二苯基-1-丁烯)	1 679	-	-	0.13
78	C ₁₅ H ₃₀ O	1-Pentadecanal(十五醛)	1 718	1 715	0.30	0.67
79	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	Methyl tetradecanoate(肉豆蔻酸甲酯)	1 728	1 725	0.83	0.75
80	C ₁₆ H ₂₆ O	2,6-Ditert-butyl-4-ethylphenol(2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚)	1 760	1 754	-	0.08
81	C ₁₄ H ₁₀	Phenanthrene(菲)	1 778	1 775	-	0.08
82	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Tetradecanoic acid, ethyl ester(十四酸乙酯)	1 792	1 794	-	0.11
83	C ₂₀ H ₄₂	2,6,10,14-Tetramethylhexadecane(2,6,10,14-四甲十六烷)	1 806	1 792	-	0.07
84	C ₁₆ H ₃₂ O	Hexadecanal(十六醛)	1 820	1 817	0.59	-
85	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Pentadecanoic acid, methyl ester(十五碳酸甲酯)	1 823	1 820	-	0.09
86	C ₁₈ H ₃₆ O	Hexahydrofarnesyl acetone(植酮)	1 847	1 844	0.28	0.37
87	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	Diisobutyl phthalate(邻苯二甲酸二异丁酯)	1 877	1 870	0.39	-
88	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	Methyl hexadec-9-enoate(甲基十六碳-9-烯酸酯)	1 907	1 904	9.42	18.61

(续表 1)

No.	Formula	Component	Retention index		Relative content(%)	
			RI_{exp}	$RI_{lit}^{[22]}$	HS-SPME	SD
89	$C_{17}H_{32}O_2$	(11Z)-11-Hexadecenoic acid, methyl ester((11Z)-11-十六碳烯酸甲酯)	1 910	1 913	-	0.11
90	$C_{17}H_{34}O_2$	Hexadecanoic acid, methyl ester(棕榈酸甲酯)	1 928	1 926	5.96	16.21
91	$C_{16}H_{30}O_2$	Palmitoleic acid(棕榈油酸)	1 944	1 951	-	0.70
92	$C_{16}H_{22}O_4$	Dibutyl phthalate(邻苯二甲酸二丁酯)	1 949	1 965	-	0.20
93	$C_{18}H_{34}O_2$	Ethyl 9-hexadecenoate(9-十六碳烯酸乙酯)	1 975	1 977	0.96	7.64
94	$C_{18}H_{36}O_2$	Hexadecanoic acid, ethyl ester(十六酸乙酯)	1 996	1 993	0.58	4.09
95	$C_{20}H_{30}$	Dehydroabietane(脱氢松香烷)	2 051	2 054	-	0.07
96	$C_{21}H_{42}$	Heneicosene(二十一碳烯)	2 077	2 089	-	0.08
97	$C_{19}H_{34}O_2$	Linoleic acid, methyl ester(亚油酸甲酯)	2 098	2 092	3.12	13.41
98	$C_{19}H_{36}O_2$	9-Octadecenoic acid(Z)-, methyl ester((Z)-9-十八碳烯酸甲酯)	2 104	2 103	3.11	12.78
99	$C_{19}H_{36}O_2$	13-Octadecenoic acid, methyl ester(13-十八碳烯酸甲酯)	2 102	2 098	-	2.95
100	$C_{19}H_{36}O_2$	11-Octadecenoic acid, methyl ester(11-十八碳烯酸甲酯)	2 109	2 115	0.91	-
101	$C_{19}H_{38}O_2$	Methyl stearate(硬脂酸甲酯)	2 124	2 128	-	1.11
102	$C_{20}H_{40}O_2$	Hexadecanoic acid, 2-methylpropyl ester(十六酸 2-甲基丙酯)	2 142	2 135	-	0.11
103	$C_{20}H_{36}O_2$	Linoleic acid ethyl ester(亚油酸乙酯)	2 156	2 162	-	2.40
104	$C_{20}H_{38}O_2$	Ethyl oleate(油酸乙酯)	2 163	2 173	-	2.19
105	$C_{20}H_{38}O_2$	(E)-9-Octadecenoic acid ethyl ester(反油酸乙酯)	2 170	2 174	-	0.42
106	$C_{20}H_{40}O_2$	Octadecanoic acid, ethyl ester(硬脂酸乙酯)	2 191	2 195	-	0.14
107	$C_{21}H_{40}O_2$	Pentyl palmitoleate(棕榈油酸戊酯)	2 220	2 226	-	0.24
108	$C_{21}H_{42}O_2$	Hexadecanoic acid, pentyl ester(棕榈酸戊酯)	2 243	-	-	0.16
109	$C_{23}H_{46}$	(Z)-9-Tricosene(顺式-9-二十三烯)	2 271	2 278	-	3.91
110	$C_{20}H_{42}O$	1-Eicosanol(1-二十醇)	2 272	2 281	0.31	-
111	$C_{22}H_{42}O_4$	Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester(己二酸二(2-乙基己基)酯)	2 403	2 398	0.44	-
112	$C_{22}H_{46}O$	Behenic alcohol(二十二醇)	2 472	2 470	-	0.42

- : no detected

2.4 HS-SPME 法与 SD 法提取挥发性组分比较分析

将 HS-SPME 法和 SD 法提取的沙棘挥发性成分结果进行比较(表 1)。结果发现, 2 种方法共鉴定出 112 种化合物, 20 种共同组分(庚醛、2-正戊基呋喃、柠檬烯、苯乙醛、芳樟醇氧化物、反式-呋喃芳樟醇氧化物、樟脑、藏花醛、1,2-二氢-1,1,6-三甲基萘、 α -紫罗酮、 α -姜黄烯、十五醛、肉豆蔻酸甲酯、植酮、甲基十六碳-9-烯酸酯、棕榈酸甲酯、9-十六碳烯酸乙酯、十六酸乙酯、亚油酸甲酯、(Z)-9-十八碳烯酸甲酯), 脂肪酸酯类和醛类化合物是沙棘挥发油的主要成分, 分别占各自挥发性组分总量的 33.09% (HS-SPME 法)和 74.90% (SD 法)。在 SD 法中检测到的相对含量超过 10% 的棕榈酸甲酯、甲基十六碳-9-烯酸酯、亚油酸甲酯、(Z)-9-十八碳烯酸甲酯在 HS-SPME 法中的含量均超过 3%, 但是 SD 法中含量较高的 9-十六碳烯酸乙酯(7.64%)和十六酸乙酯(4.09%)在 HS-SPME 法中的含量均不到 1%。此外, HS-SPME 法萃取物中醛类、酮类、烯炔类、醇类等化合物的种类及含量均高于 SD 法, 如在 HS-SPME 法中含量较高的壬醛(9.40%)和糠醛(7.24%)在 SD 法中均未检出。

根据以上分析可知, HS-SPME 法和 SD 法提取的沙棘挥发性组分的种类及含量差异较大。HS-SPME 法因萃取温度较低, 富集效果强, 加热时间短等特点, 萃取的化合物种类较多, 物质组成比较均衡, 更偏向于低沸点的醛类、酮类、萜烯类等化合物。而 SD 法提取过程中样品浸泡和提取时间较长, 加热温度高, 可能使含量较低的组分损失, 也易造成沸点低、挥发性强的组分流失^[21], 所以提取的组分更倾向于高沸点的脂肪酸酯类化合物。因此, 将两种提取方法结合能够获得更加全面的沙棘挥发油信息, 或者根据研究目的和用途选择合适的前处理方法。

3 结论

本研究优化了 HS-SPME 法萃取沙棘挥发性成分的实验条件, 并结合气相色谱-质谱鉴定出 76 种挥发性组分。此外, 研究还比较了 HS-SPME 法和 SD 法提取物的共性和差异, 结果显示, 两种方法提取的组分种类及含量差异较大, 共鉴定出 112 种化合物, 有 20 种共同组分, 且酯类在两种方法提取物中含量均较高。通过对比 2 种方法的提取化合物得出, HS-SPME 法适合提取低沸点、易挥发的醛类、萜烯类等化合物, SD 法更适合提取脂肪酸酯类等沸点较高的化合物。因此, 结合 2 种方法共同分

析沙棘的挥发性成分能够得到更加全面的信息。本研究为沙棘挥发油的进一步研究奠定了基础, 为沙棘的快速检测、真伪鉴定提供了技术保障。

参考文献:

- [1] *Chinese Pharmacopoeia*. Beijing: Chemical Industry Publisher(中国药典. 北京: 中国医药科技出版社), **2015**: 184 - 185.
- [2] Kumar M S Y, Dutta R, Prasad D, Misra K. *Food Chem.*, **2011**, 127(3): 1309 - 1316.
- [3] Wang J S, Zhang W, Zhu D, Zhu X L, Pang X F, Qu W J. *J. Sci. Food Agric.*, **2011**, 91(8): 1446 - 1451.
- [4] Zang X X, Deng Q C, Cong R H, Ge Y Z, Huang F H, Wei X S, Chen P, Zhang Y. *China Oils Fats*(臧茜茜, 邓乾春, 从仁怀, 葛亚中, 黄凤洪, 魏晓珊, 陈鹏, 张逸. 中国油脂), **2015**, 40(5): 76 - 81.
- [5] Pop R M, Weesepeel Y, Socaciu C, Pintea A, Vincken J P, Gruppen H. *Food Chem.*, **2014**, 147(6): 1 - 9.
- [6] Zhang Y, Huang F H, Ma F L, Zang X X, Chen P, Wei X S, Deng Q C. *China Oils Fats*(张逸, 黄凤洪, 马方励, 臧茜茜, 陈鹏, 魏晓珊, 邓乾春. 中国油脂), **2016**, 41(3): 16 - 20.
- [7] Liu R, Zhang H C. *J. Shanxi Datong Univ. : Nat. Sci.* (刘瑞, 张弘驰. 山西大同大学学报: 自然科学版), **2009**, 25(2): 43 - 44.
- [8] Du R, Zhang H Y, Huang W, Liu J J, Ling J Y. *Lishizhen Med. Mater. Med. Res.* (杜然, 张海燕, 黄炜, 刘俊杰, 凌建亚. 时珍国医国药), **2007**, 18(7): 1660 - 1661.
- [9] Lu J Q, Tang Y X, Yang S, Hu J, Guo Y, Li T, Wang Q. *Mod. Chin. Med.* (卢金清, 唐瑶兴, 杨珊, 胡俊, 郭彧, 李婷, 王琴. 中国现代中药), **2011**, 13(7): 35 - 37.
- [10] Hu L, Rena K S M. *West China J. Pharm. Sci.* (胡兰, 热娜·卡斯木. 华西药学杂志), **2009**, 24(2): 152 - 154.
- [11] Xiao D. *Chin. J. Public Health Eng.* (肖丹. 中国卫生工程学), **2015**, 14(1): 88 - 92.
- [12] Liu J X, Wang K X, Li C P. *Lishizhen Med. Mater. Med. Res.* (刘继鑫, 王克霞, 李朝品. 时珍国医国药), **2008**, 19(1): 97 - 98.
- [13] Zhang X J, Zhao Z H, Zhang Z L, Wang G F, Chen H P, Zou M. *Chin. J. Exp. Tradit. Med. Form.* (张小俊, 赵志鸿, 张壮丽, 王桂芳, 陈慧平, 邹敏. 中国实验方剂学杂志), **2014**, 20(21): 66 - 71.
- [14] Bai J Y, Huang R H, Lu Y M, Yu Y, Wang D. *Chin. J. Chromatogr.* (白俊英, 黄仁华, 陆云梅, 余游, 王丹. 色谱), **2016**, 34(8): 778 - 782.
- [15] Xue Y J, Zhang L, Feng L, Jiang L, Yu Z F. *Sci. Technol. Food Ind.* (薛妍君, 张丽, 冯莉, 姜丽, 郁志芳. 食品工业科技), **2015**, 36(1): 328 - 333.
- [16] Tang J G, Ling N, Yang X J. *J. Fujian Agric. Forestry Univ. : Nat. Sci. Ed.* (唐进根, 凌娜, 杨晓军. 福建农林大学学报: 自然科学版), **2010**, 39(2): 150 - 153.
- [17] Han S F, Ding M, Liu Y Q, Chen S W, Wang L X. *J. Chin. Inst. Food Sci. Technol.* (韩素芳, 丁明, 刘亚群, 陈顺伟, 王丽霞. 中国食品学报), **2010**, 10(4): 278 - 284.
- [18] Chu Z, Wang H R, Zhang Y J, Yao J. *Food Sci.* (初众, 王海茹, 张彦军, 姚晶. 食品科学), **2016**, 37(6): 126 - 131.
- [19] Tat L, Comuzzo P, Stolfo I, Battistutta F. *Food Chem.*, **2005**, 93(2): 361 - 369.
- [20] Ai D, Zhang F X, Yu L L, Su W L, Lin L Y. *J. Food Sci. Biotechnol.* (艾对, 张富新, 于玲玲, 苏伟丽, 林乐英. 食品与生物技术学报), **2015**, 34(1): 40 - 46.
- [21] Huang J L, Lu J Q, Xiao Y S, Meng J M. *Chin. Hosp. Pharm. J.* (黄晶玲, 卢金清, 肖宇硕, 孟佳敏. 中国医院药学杂志), **2018**, 38(10): 1073 - 1076.
- [22] NIST Standard Reference Data, NIST Chemistry WebBook. Standard Reference Data Act[2018 - 08 - 01]. <https://webbook.nist.gov/chemistry/cas-ser/>.

(责任编辑: 周启动)