

不同方法提取库买提杏干挥发性成分的比较分析

陈琪¹, 任新雅¹, 庄建取¹, 陈舒畅¹, 柏晨¹, 黄文书^{1,2}

(1. 新疆农业大学食品科学与药学院, 新疆乌鲁木齐 830052)

(2. 新疆果品采后科学与技术重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830052)

摘要: 为了比较不同萃取方法对库买提杏干挥发性成分的萃取效果, 从而找到更适合杏干挥发性成分分析的方法, 采用气相色谱-质谱法 (Gas Chromatography-mass Spectrometer, GC-MS) 结合保留指数 (Retention index, RI) 对提取挥发性成分进行分离鉴定, 对比分析了两种不同溶剂的同时蒸馏萃取法 (Simultaneous Distillation Extraction, SDE) 和顶空固相微萃取法 (Head Space Solid-phase Micro-extraction, HS-SPME) 提取杏干挥发性成分的效果。结果表明: 两种方法提取到的杏干挥发性成分差异明显, 两种方法共提取出 46 种挥发性成分, 共有成分 6 种。其中, HS-SPME 检测出 24 种, 以醇类 (7 种)、酮类 (5 种)、酯类 (6 种) 为主; 主要化合物有芳樟醇 5.22%、 α -蒎品醇 10.48%、香叶醇 2.55%、香叶基丙酮 3.05%、 β -紫罗兰酮 18.8%、乙酸香叶酯 2.95%、二氢猕猴桃内酯 17.7%、邻苯二甲酸二丁酯 3.77% 等。SDE (二氯甲烷) 检测出 25 种, 以醇类 (7 种)、酯类 (6 种)、烷烃 (5 种) 类为主, 主要化合物有芳樟醇 9.87%、松油醇 9.71%、植醇 2.34%、 β -紫罗兰酮 6.55%、邻苯二甲酸二丁酯 4.04%、丁基羟基甲苯 5.46%、二十四烷 2.15%、二十六烷 3.75% 等。SDE (乙醚、正戊烷) 检测出 18 种, 以醇类 (3 种)、酮类 (3 种)、酯类 (3 种)、烷烃类 (5 种) 为主, 主要的化合物有芳樟醇 3.48%、松油醇 3.74%、邻苯二甲酸二异辛酯 3.67% 等。HS-SPME 和 SDE 法各有优点和缺点, 结合起来, 更能全面、准确地分析鉴定杏干的挥发性成分。

关键词: 杏干; 同时蒸馏萃取法; 顶空固相微萃取法; 挥发性成分

文章编号: 1673-9078(2020)08-290-298

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.8.0070

Comparative Analysis of the Volatile Components Extracted from Dried Kumaiti Apricots by Different Methods

CHEN Qi¹, REN Xin-ya¹, ZHUANG Jian-qu¹, CHEN Shu-chang¹, BAI Chen¹, HUANG Wen-shu^{1,2}

(1. College of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

(2. Xinjiang Key Laboratory of Postharvest Science and Technology, Urumqi 830052, China)

Abstract: In order to compare the effects of different extraction methods on the volatile components of dried Kumaiti apricots, and then develop a more suitable method for the analysis of these volatile components, gas chromatography-mass spectrometry combined with retention index evaluation was used to separate and identify the extracted volatile components. The outcomes of simultaneous distillation extraction (SDE) with two different solvents and headspace solid phase microextraction (HS-SPME) to extract volatile components from dried apricots were compared. The results showed that the volatile components extracted from the dried apricots by the two methods were significantly different. A total of 46 volatile components were extracted by the two methods, with 6 common components. Among them, 24 volatile components were detected by HS-SPME, mainly including 7 alcohols, 5 ketones and 6 esters; the main compounds were linalool (5.22%), α -terpineol (10.48%), geraniol (2.55%), geranylacetone (3.05%), β -ionone (18.8%), geranyl acetate (2.95%), dihydro kiwi lactone (17.7%), and dibutyl phthalate (3.77%). SDE (with dichloromethane) detected 25 volatile components, including 7 alcohols, 6 esters, and 5 alkanes, with the main

引文格式:

陈琪,任新雅,庄建取,等.不同方法提取库买提杏干挥发性成分的比较分析[J].现代食品科技,2020,36(8):290-298

CHEN Qi, REN Xin-ya, ZHUANG Jian-qu, et al. Comparative analysis of the volatile components extracted from dried Kumaiti apricots by different methods [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(8): 290-298

收稿日期: 2020-01-19

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目 (31660465); 中国科学院“西部青年学者”项目 (2017-XBQNXZ-A-010)

作者简介: 陈琪 (1995-), 女, 在读硕士, 研究方向: 农产品加工

通讯作者: 黄文书 (1975-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 农产品加工

compounds as linalool (9.87%), terpineol (9.71%), phytol (2.34%), β -ionone (6.55%), dibutyl phthalate (4.04%), butylated hydroxytoluene (5.46%), tetracosane (2.15%), and hexadecane (3.75%). Eighteen volatile components were detected by SDE (with diethyl ether and n-pentane), mainly including 3 alcohols, 3 ketones, 3 esters (and 5 alkanes, with the main compounds as linalool (3.48%), terpineol (3.74%), and diisooctyl phthalate (3.67%). The HS-SPME and SDE methods had their own advantages and disadvantages. The combined use of the two methods provide a more comprehensive and accurate analysis of the volatile components of dried apricots.

Key words: dried apricots; simultaneous distillation extraction; head space solid-phase micro-extraction; volatile components

杏属蔷薇科杏属落叶乔木^[1], 是新疆重要的经济树种之一。新疆是世界杏属植物起源中心之一, 是我国杏的主产区, 栽培历史悠久, 品种资源丰富, 果实品质优异^[2]。截至 2017 年底, 新疆杏栽培面积 12.612 万 hm^2 , 年产量 98.839 万 t ^[3]。杏干的香气物质在其风味形成中起着重要作用, 是影响杏干品质的重要因素之一, 也与人类健康和营养密切相关^[4]。

常见的提取杏中香气成分的方法有: 水蒸气蒸馏萃取法、溶剂萃取法^[5]、同时蒸馏萃取法 (SDE)、超临界流体萃取法 (supercritical fluid extraction, SFE)^[6]、固相微萃取法 (solid-phase micro-extraction, SPME)^[7]等。研究表明: 溶剂萃取法提取的主要是烷烃类化合物, 水蒸气蒸馏萃取法提取的主要化合物为 C_6 醛类、 C_6 醇类、内酯类、萜烯醇类、酮类、烷烃类等, 而烷烃类化合物对杏香气贡献率很小^[8,9]。SDE 合并了蒸馏提取和溶剂萃取, 只需少量溶剂就可以有效提取大量挥发性成分, SFE 提取杏香气成分的得率和提取的香气成分中芳香物质的含量都相对较高, 但 SFE 需要较高压力, 设备的投资和维修费用较高^[6]。SPME 适合萃取含量微小的挥发、半挥发性物质, 具有准确性高、缩短样品的制备时间、操作简单、不使用有机溶剂、价格低廉等优点^[10], 在食品的香气成分分析上得到广泛的应用。

本文以新疆库买提杏干为研究对象, 研究了两种不同溶剂的同时蒸馏萃取法 (SDE) 和顶空固相微萃取法 (HS-SPME) 结合气相色谱-质谱检测新疆杏干的挥发性成分, 旨在比较不同提取方法对杏干香气成分的差异, 从而找到更适合杏干挥发性成分的提取方法。

1 材料与方法

1.1 原料

库买提鲜杏样品 2018 年 6 月采购于新疆乌鲁木齐市九鼎农产品果蔬批发市场, 选取杏果果皮颜色由绿色自然转为全黄、大小均一且完好无损的果实。

二氯甲烷 (色谱纯)、乙醚、正戊烷、氯化钠 (均为分析纯), 天津市光复科技发展有限公司。

1.2 主要仪器设备

6890N 气相色谱仪, 7890A 气相色谱 5975C 质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; 手动 SPME 进样器, 30/50 μm PDMS/DVB/CAR 固相微萃取头, 65 μm PDMS/DVB 固相微萃取头, 美国 Supelco 公司; ME204 型电子天平, 瑞士 Mettler 公司; 固相微萃取手动套装, 青岛贞正分析仪器有限公司; 同时蒸馏萃取装置, 安徽科腾实验仪器设备; 热泵干燥箱, 宏涛科技; 分析研磨粉碎机 IKA-A11, 德国 IKA 公司; N-1001 旋转蒸发仪, 上海爱朗仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

取色泽均匀, 大小均一的鲜杏, 沿杏果赤道线切分, 去核, 称取 1 kg 杏果, 杏碗朝上摆放于热泵干燥箱内, 进行干制, 干制温度为 40 $^{\circ}\text{C}$, 在果实质量损失为 80% 时取出样品。取出样品用液氮速冻, 置于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保藏, 备用。

1.3.2 HS-SPME 条件

随机取 15 g 杏样, 加入 2 mL 饱和 NaCl 溶液混匀粉碎, 准确称取粉碎样品 (准确至 0.1 mg) 2 g 于 20 mL 顶空瓶中, 旋紧盖帽, 将顶空瓶置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 金属浴中平衡 10 min, 将活化好的萃取头插入顶空瓶中并推出纤维吸附头, 并使其距离被吸附物表面 2 mm 左右, 静置吸附 60 min 后, 将吸附头收回针管后拔出, 立即进样。在气相色谱进样口保持 5 min 解吸附, 之后拔出。

1.3.3 SDE 条件

参照陈美霞^[5]的方法并作改动。准确称取杏样 40.00 g 置于 1000 mL 圆底烧瓶中 (试样烧瓶), 并加入 400 mL 2% NaCl 溶液, 量取 50 mL 二氯甲烷 (乙醚、正戊烷各 25 mL) 于 100 mL 圆底烧瓶中 (溶剂烧瓶)。打开冷凝水, 试样烧瓶用电热套加热, 溶剂烧瓶用水浴加热, 水浴温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ (乙醚、正戊烷的水浴温度为 35 $^{\circ}\text{C}$), 蒸馏萃取 2 h, 萃取完毕, 将溶剂烧瓶内的溶剂导入分液漏斗中, 摇匀, 待溶液分层稳定后, 将下层的有机相过盛有 30 g 无水硫酸钠的漏斗,

并收集有机相,上层水溶液从分液漏斗上端倒出,用 30 mL 二氯甲烷对溶剂烧瓶、分液漏斗及漏斗进行冲洗,合并两次二氯甲烷萃取液于旋蒸瓶中,真空 60 °C 旋转蒸发近干,用 5 mL 色谱纯二氯甲烷溶液复溶,备用。

1.3.4 GC-MS 分析条件

GC 条件: 色谱柱 Agilent 19091S-431UI HP-5 ms Ultra Inert-60 °C~325 °C (350 °C): 15 m×250 μm×0.25 μm, 载气为氦气(纯度>99.99%), 进样口温度 280 °C, 不分流进样, 初始温度为 50 °C 保持 2 min, 柱流速以 2 °C/min 升到 150 °C, 再以 4 °C/min 升到 230 °C 保持 10 min。MS 条件: 离子源 EI, 离子源温度 230 °C, MS 四级杆温度 150 °C, 辅助加热器 240 °C, 质量扫描范围 30~500 u。

1.3.5 HS-SPME 提取优化

采用单因素优化的方法逐步筛选萃取温度、萃取时间、饱和 NaCl 添加量。以挥发性组分数量和总峰面积为指标, 饱和 NaCl 添加量(2 mL)、萃取温度(60 °C)以及萃取时间(60 min), 分析比较 30/50 μm PDMS/DVB/CAR 和 65 μm PDMS/DVB 两种萃取头对杏干挥发性成分的萃取效果; 以最优萃取头筛选不同萃取温度(30、40、50、60、70 °C)的萃取效果; 以最优萃取头和萃取温度筛选不同饱和 NaCl 添加量(2、3、4、5、6 mL)的萃取效果; 以最优萃取头、最优萃取温度以及最优饱和 NaCl 添加量来筛选萃取时间(30、40、50、60、70 min)对杏干挥发性成分的萃取效果, 确定最佳萃取条件, 单因素优化条件见表 1。

表 1 HS-SPME 提取单因素优化实验设计

Table 1 HS-SPME extraction parameters used in single factor design optimatio

试验因子	试验参数				
萃取头类型	PDMS/DVB/CAR			PDMS/DVB	
	30/50 μm			65 μm	
萃取温度/°C	30	40	50	60	70
饱和 NaCl 添加/mL	2	3	4	5	6
萃取时间/min	30	40	50	60	70

1.4 数据处理

保留指数测定: 由 GC-MS 得出 C8-C27 正构烷烃标样和杏干样品中各挥发性成分色谱峰的保留时间(RI), 经计算机标准质谱库进行检索匹配, 对基峰、质核比和相对峰度等方面进行分析, 结合化合物的保留指数^[11], 再根据保留指数数据库(NIST 数据库)和查阅相关文献来定性^[12-26]。最终鉴定结果以质谱相似度以及 RI 值接近度最高的化学结构为准, 同时采用

面积归一化法计算各香气成分的相对百分含量。数据采用 WPS 2019 分析, 图片采用 Origin 8.5 绘制。保留指数计算公式如下:

$$RI=100 \times n+100 \times [(RT_{unknown}-RT_n) \div (RT_{n+1}-RT_n)]$$

式中: RI 为待测组分的保留指数; $RT_{unknown}$ 为待测组分的保留时间; RT_n 、 RT_{n+1} 为待测组分前后正构烷烃的保留时间; n 为正构烷烃的碳原子数^[11]。

2 结果与讨论

2.1 HS-SPME 提取条件优化

65 μm PDMS/DVB 萃取头和 30/50 μm PDMS/DVB/CAR 萃取头提取效果如图 1a 所示, 由图可知, 65 μm PDMS/DVB 萃取头提取的化合物个数和峰面积均远远大于 30/50 μm PDMS/DVB/CAR 萃取头。65 μm PDMS/DVB 萃取头提取到的挥发性成分有 33 种。由此选定 65 μm PDMS/DVB 萃取头来提取杏干挥发性成分。SPME 不仅受纤维厚度和极性的影响, 还受萃取温度、萃取时间等参数的影响^[27]。萃取温度对提取效果的影响如图 1b, 随着温度的增加, 提取到的挥发性化合物个数和总峰面积呈现逐渐上升再下降的趋势, 当温度设为 60 °C 时, 提取的化合物个数和总峰面积最大, 因此, 提取温度选择为 60 °C。温度升高, 挥发性成分数量和峰面积逐渐增大, 当温度为 60 °C 时, 提取到的挥发性成分数量和峰面积达到最大, 再升高温度, 挥发性成分数量和峰面积反而会下降, 这可能是由于较高的温度可以加速使挥发性成分从样品到顶空的扩散速度, SPME 是一个放热过程, 高温会使分配系数降低, 从而降低挥发性成分的萃取量^[28]。饱和氯化钠添加量对提取效果的影响如图 1c, 随着饱和氯化钠体积的增加, 提取到的杏干挥发性成分的个数和总峰面积均呈下降趋势, 当取 2 mL 饱和氯化钠时, 提取到的挥发性成分和总峰面积最大。因此, 饱和氯化钠的体积选定为 2 mL。向样品中加入饱和氯化钠可增强离子浓度, 降低极性有机物在水中的溶解度, 即起到盐析作用, 使石英纤维固定相能吸附更多的分析组分, 可有效提高萃取效率。随着饱和氯化钠体积的增加, 提取到挥发性化合物的个数和峰面积反而减小, 这可能是由于液体体积过多, 不利于分析物质挥发到液面上空, 并且会造成上空体积减小, 对萃取头的固定相和顶空空间、顶空空间和溶液之间的平衡系数有一定影响, 从而使杏干香气化合物萃取量降低^[29]。萃取时间对提取效果的影响如图 1d, 由图可知, 当提取时间为 60 min 时, 提取到的挥发性化合物个数和总峰面积最大, 因此, 选择提取的时间为 60

min。当萃取时间为超过 60 min 时, 提取到的挥发性成分数量和峰面积反而减少, 这是因为随着萃取时间的延长, 越来越多的水分子在萃取头固定层凝聚, 水分子的存在不但影响萃取头继续萃取香气化合物, 还会导致已被萃取头吸附的香气化合物解吸附^[29]。

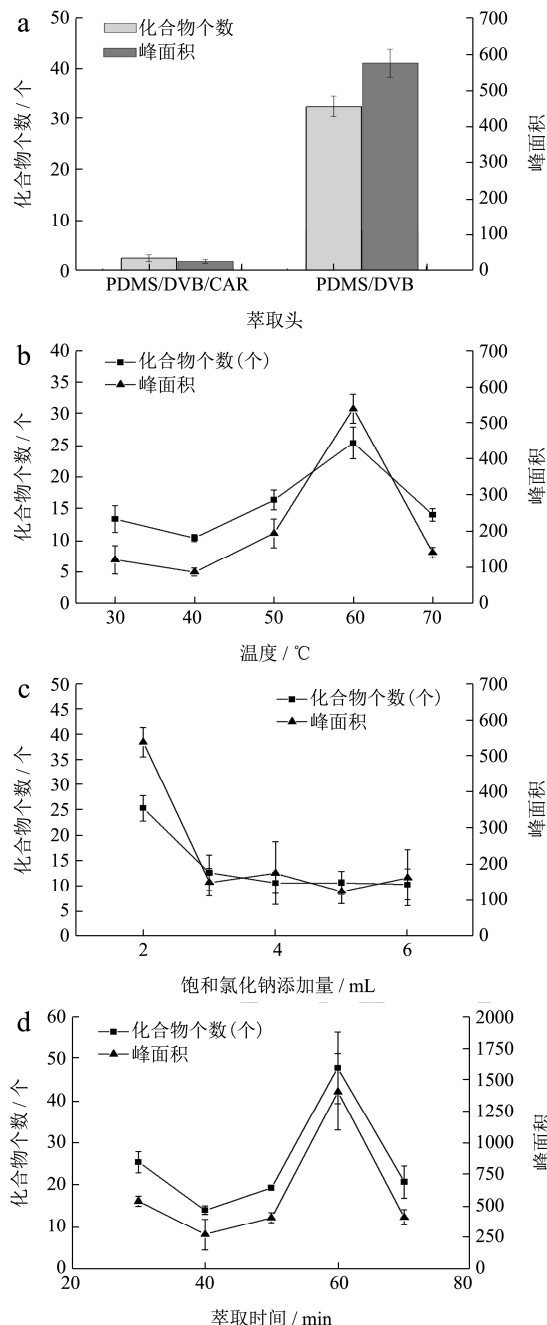


图1 提取条件对杏干挥发性成分提取效果的影响

Fig.1 Effect of extraction conditions on extraction of volatile components from dried apricots (n=3)

注: a: 萃取头类型, b: 萃取温度, c: 饱和氯化钠添加量, d: 萃取时间。

2.2 SDE 与 HS-SPME 提取杏干挥发性成分数

量比较

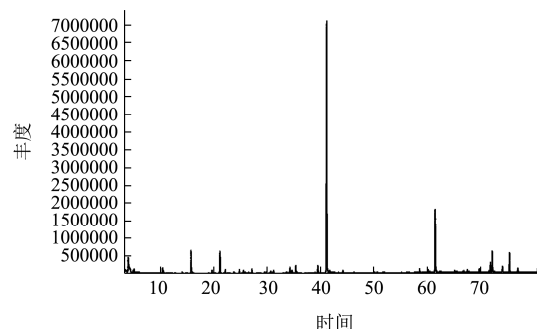


图2 SDE (乙醚、正戊烷) 提取杏干挥发性成分总离子流图

Fig.2 The total ion chromatogram of components from dried apricots by SDE (ether, N-pentane)

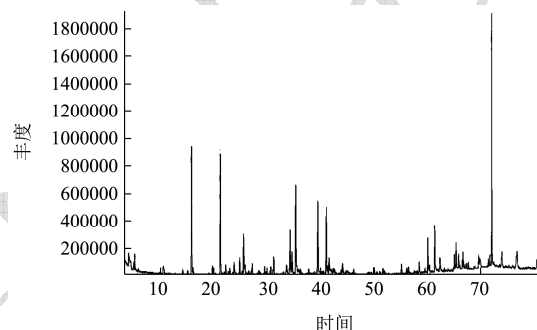


图3 SDE (二氯甲烷) 提取杏干挥发性成分总离子流图

Fig.3 The total ion chromatogram of components from dried apricots by SDE (dichloromethane)

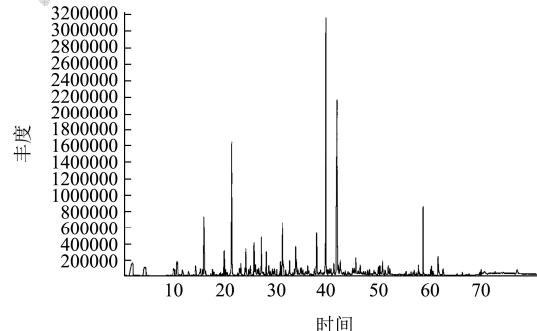


图4 HS-SPME 提取杏干挥发性成分总离子流图

Fig.4 The total ion chromatogram of components from dried apricots by HS-SPME

使用优化过的 HS-SPME 提取条件和两种不同溶剂 SDE 提取杏干挥发性成分, 经 GC-MS 分析。得到的总离子流图如图 2、图 3、图 4 所示, 挥发性成分如表 2 所示。结果表明, 总共检测到 46 种挥发性成分, 其中, HS-SPME 检测出 24 种, SDE (二氯甲烷) 检测出 25 种, SDE (乙醚、正戊烷) 检测出 18 种。两种方法比较, SDE (二氯甲烷) 和 HS-SPME 可以提取出相对较多的挥发性成分, 但均不能完全提取出杏干的挥发性成分。

2.3 SDE 与 HS-SPME 提取杏干挥发性成分比较

比较两种方法提取到的挥发性成分可知: SDE(乙醚、正戊烷)方法提取到的主要成分有芳樟醇 3.48%、 α -松油醇 3.74%、 β -紫罗兰酮 1.37%、邻苯二甲酸二异辛酯 3.67%等。SDE(二氯甲烷)提取到的主要成分有芳樟醇 9.87%、松油醇 9.71%、(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(甲酸橙花酯) 1.04%、香叶醇 3.5%、苦碟子醇 1.5%、尤德斯马-4(15), 7-二烯-1 β -醇 1.14%、植醇 2.34%、4-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-2-丁酮(脱氢二氢- β -紫罗兰酮) 7.33%、 β -紫罗兰酮 6.55%、6,10,14-三甲基-5,9,13-十五碳三烯-2-酮(金合欢基丙酮) 2.53%、二氢猕猴桃内酯 1.29%、邻苯二甲酸二丁酯 4.04%、反式-13-十八烯酸甲酯 1.2%、9,12,15-十八三烯酸乙酯 1.41%、1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萜 4.41%、丁基羟基甲苯 5.46%、二十四烷 2.15%、二十六烷 3.75%、二十七烷 1.35%等。HS-SPME 方法提取到的主要成分有顺式芳樟醇氧化物 1.03%、芳樟醇 5.22%、松油醇 10.48%、2,6-二甲基-7-辛烯-2,6-二醇 2.01%、香叶醇 2.55%、2-甲基-4-(2,6,6-三甲基环己-1-烯基)-丁-2-烯-1-醇 1.51%、(E)-6,10-二甲基-5,9-十一二烯-2-酮(香叶基丙酮) 3.05%、 β -紫罗兰酮 18.8%、5-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-己烯-1-醇醋酸酯 1.47%、壬基-2-甲基丁酸酯 1.15%、乙酸香叶酯 2.95%、二氢猕猴桃内酯 17.7%、邻苯二甲酸二丁酯 3.77%、1,2-二氢-1,1,6-三甲基萜 3.88%等。两种方法提取到的杏干主要挥发性成分差异明显且互有交叉。其中, 1,2,3,4-四氢-1,6,8-三甲基萜、1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萜、尤德斯马-4(15), 7-二烯-1 β -醇、丁基羟基甲苯、5-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-己烯-1-醇醋酸酯、壬基-2-甲基丁酸酯等在前人的研究中未见报道。SDE 提取杏干香气成分时, 是将样品加热至沸腾, 相比 HS-SPME 萃取温度 60 °C 较高, 可以提取出一些高沸点、大分子的挥发性物质。两种方法均可提取出芳樟醇、 α -松油醇、香叶醇、 β -紫罗兰酮这 4 种挥发性化合物, 再次验证了前人学者的研究: 杏果实的特征香气成分有萜类(芳樟醇、香叶醇、 α -松油醇)和酮类^[30-32]。Sochor 等^[33]认为杏果中与花香有关的主要物质是紫罗酮和芳樟醇。

2.4 SDE 与 HS-SPME 提取杏干挥发性成分种类比较

比较测得的挥发性成分种类和含量可知(图 5):

SDE(乙醚、正戊烷)检测到醇类 3 种、醛类 1 种、酮类 3 种、酯类 3 种、芳烃类 2 种、烷烃类 5 种、酚类 1 种, 其中相对含量较高的是酚类 58.84%、醇类 7.64%、酯类 4.71%。SDE(二氯甲烷)检测到醇类 7 种、酮类 4 种、酯类 6 种、芳烃类 3 种、烷烃类 5 种, 其中相对含量较高的是醇类 29.1%、酮类 17.28%、芳烃类 10.94%。HS-SPME 法检测到醇类 7 种、醛类 1 种、酮类 5 种、酯类 6 种、芳烃类 3 种、烷烃类 2 种, 其中相对含量较高的是酯类 27.96%、醇类 25.46%、酮类 23.79%。对于酚类挥发性化合物, 在化合物种类及其相对含量两个方面来说, SDE(乙醚、正戊烷)优于 SDE(二氯甲烷)和 HS-SPME, 对于酮类、酯类挥发性化合物, 在化合物种类及其相对含量两个方面来说, HS-SPME 优于 SDE(乙醚、正戊烷)和 SDE(二氯甲烷)。本实验与前人学者侯伟伟^[6]提取出的库买提杏香气成分比较: 其采用水蒸气蒸馏—溶剂萃取法提取出库买提杏香气共 20 种, 其中醇类物质居多, 酯类物质种类较少, 但含量较高; 其采用超临界 CO₂ 萃取法提取库买提杏香气 43 种, 但此方法操作繁琐, 耗时长。本实验两种方法提取出的酮类、酯类物质在种类上较前者更加丰富, 两种方法共提取出 46 种挥发性成分; 共同点是都提取出芳樟醇、2,6-二叔丁基对甲酚、邻苯二甲酸二丁酯。

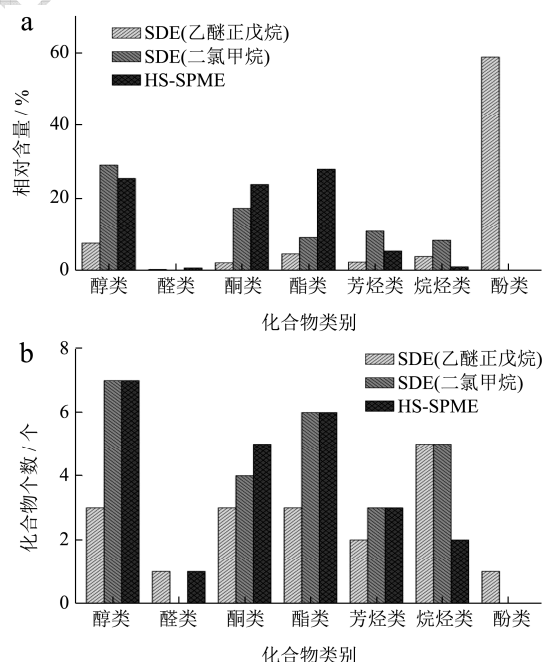


图 5 SDE 与 HS-SPME 提取杏干挥发性组分对比图

Fig.5 The comparison chart of volatile components from dried apricots by SDE and HS-SPME

注: a: 各类成分相对含量; b: 各类成分数量。

表 2 HS-SPME 与 SDE 提取杏干挥发性成分比较

Table 2 Comparison between SDE and HS-SPME extraction of volatile components of dried apricots

类别	序号	RT/min	谱库保留指数 a	实验保留指数 b	定性方法	化合物		化学式	相对含量/%		
						英文名称	中文名称		乙醚 正戊烷	二氯 甲烷	HS-SPME
醇类	1	14.09	1066	1064	MS, RI	cis-Linaloloxide	顺式芳樟醇氧化物	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	-	-	1.03
	2	15.74	1104	1093	MS, RI	Linalool	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	3.48	9.87	5.22
	3	21.17	1190	1180	MS, RI	alpha-Terpineol	松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	3.74	9.71	10.48
	4	23.78	1229	1221	MS, RI	2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, (Z)-	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	-	1.04	-
	5	23.95	1237	1224	MS, RI	7-Octene-2,6-diol, 2,6-dimethyl-	2,6-二甲基-7-辛烯-2,6-二醇	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	-	-	2.01
	6	25.54	1267	1248	MS, RI	Geraniol	香叶醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.42	3.5	2.55
	7	26.97	1187	1271	MS	1,7-Nonadien-4-ol, 4,8-dimethyl-	4,8-二甲基-1,7-壬二烯-4-醇	C ₁₁ H ₂₀ O	-	-	2.66
	8	33.68	1571	1377	MS	Spatulenol	苦碟子醇	C ₁₅ H ₂₄ O	-	1.5	-
	9	42.41	ND	1521	MS	2-Methyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)but-2-en-1-ol	2-甲基-4-(2,6,6-三甲基环己-1-烯基)丁-2-烯-1-醇	C ₁₄ H ₂₄ O	-	-	1.51
	10	44.19	1690	1552	MS	Eudesma-4(15),7-dien-1β-ol	尤德斯马-4(15), 7-二烯-1β-醇	C ₁₅ H ₂₄ O	-	1.14	-
	11	65.57	2114	2098	MS, RI	Phytol	植醇	C ₂₀ H ₄₀ O	-	2.34	-
醛类	12	22.97	1214	1208	MS, RI	1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl-	β-环柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	0.52	-	0.9
酮类	13	35.39	1424	1404	MS, RI	2-Butanone, 4-(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-	脱氢二氢-β-紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	-	7.33	-
	14	36.034	1427	1415	MS, RI	alpha-Ionone	α-紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	-	-	0.42
	15	37.77	1453	1443	MS, RI	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-	香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	-	-	3.05
	16	39.58	1488.4	1473	MS, RI	β-Ionone	β-紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	1.37	6.55	18.8
	17	44.22	ND	1553	MS	2,5-cyclohexadien-1-one, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroperoxy-4-methyl-	2,6-双(1,1-二甲基乙基)-4-过氧基-4-甲基-2,5-环己二烯-1-酮	C ₁₅ H ₂₄ O ₃	0.46	-	-
	18	45.44	ND	1574	MS	4-Hydroxy-β-ionone	4-羟基-β-紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	-	-	0.97
	19	60.27	1921	1904	MS, RI	5,9,13-Pentadecatrien-2-one, 6,10,14-trimethyl-	金合欢基丙酮	C ₁₈ H ₃₀ O	0.46	2.53	-
	20	60.26	1919	1904	MS, RI	5,9,13-Pentadecatrien-2-one, 6,10,14-trimethyl-, (E,E)-	法尼基丙酮	C ₁₈ H ₃₀ O	-	-	0.55
	21	66.07	ND	2119	MS	(3E,5E,7E)-6-Methyl-8-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-3,5,7-octatrien-2-one	(3E, 5E, 7E)-6-甲基-8-(2,6,6-三甲基-1-环己烯基)-3,5,7-辛三烯-2-酮	C ₁₈ H ₂₆ O	-	0.87	-

转下页

酯类	22	27.92	ND	1285	MS	4-Hexen-1-ol, 5-methyl-2- (1-methylethenyl)-, acetate	5-甲基-2- (1-甲基乙烯基) -4-己烯-1-醇醋酸酯	C ₁₇ H ₁₉ N ₂ O ₂ FS	-	-	1.47
	23	28.44	1289	1293	MS,RI	cis,cis-Nepetalactone	顺, 顺-荆芥内酯	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	-	-	0.92
	24	32.49	1583	1358	MS	Neryl (S)-2-methylbutanoate	壬基-2-甲基丁酸酯	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	-	-	1.15
	25	33.71	1392	1377	MS,RI	Geranyl acetate	乙酸香叶酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	-	-	2.95
	26	41.76	1535	1510	MS,RI	Actinidiolide, dihydro-	二氢猕猴桃内酯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0.48	1.29	17.7
	27	58.6	1967.4	1854	MS	Dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.56	4.04	3.77
	28	58.62	ND	1855	MS	Phthalic acid, isobutyl octyl ester	邻苯二甲酸异丁基辛基酯	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	-	0.69	-
	29	65.25	2120	2085	MS	trans-13-Octadecenoic acid, methyl ester	反式-13-十八烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	-	1.2	-
	30	66.73	ND	2146	MS	9,12-Octadecadienoic acid, ethyl ester	9,12-十八二烯酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	-	0.52	-
	31	66.89	2153	2153	MS,RI	Ethyl 9,12,15-octadecatrienoate	9,12,15-十八三烯酸乙酯	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	-	1.41	-
	32	75.48	2545	2524	MS,RI	Diisooctyl phthalate	邻苯二甲酸二异辛酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	3.67	-	-
芳烃类	33	24.81	1239	1237	MS,RI	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,6,8-trimethyl-	1,2,3,4-四氢-1,6,8-三甲基萘	C ₁₃ H ₁₈	-	1.07	0.75
	34	25.84	ND	1253	MS	Benzene, 4-(2-butenyl)-1,2-dimethyl-, (E)-	(E)- 4- (2-丁烯基) -1,2-二甲基- 苯	C ₁₂ H ₁₆	-	-	0.88
	35	31.08	1349	1335	MS,RI	Naphthalene, 1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl-	1,2-二氢-1,1,6-三甲基萘	C ₁₃ H ₁₆	-	-	3.88
	36	34.31	1258	1387	MS	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl-	1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘	C ₁₃ H ₁₈	1.24	4.41	-
	37	35.37	1021	1403	MS	o-Cymene	邻伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	1.23	-	-
烷烃类	38	41.12	1533.3	1499	MS,RI	Butylated Hydroxytoluene	丁基羟基甲苯	C ₁₅ H ₂₄ O	-	5.46	-
	39	46.31	1600	1589	MS,RI	Hexadecane	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	-	0.55	0.59
	40	51.77	1700	1688	MS,RI	Heptadecane	十七烷	C ₁₇ H ₃₆	-	-	0.63
	41	67.59	1800	2182	MS	Octadecane	十八烷	C ₁₈ H ₃₈	0.26	-	-
	42	71.92	2000	2380	MS	Eicosane	二十烷	C ₂₀ H ₄₂	0.49	0.63	-
	43	74.19	2400	2477	MS,RI	Tetracosane	二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	1.25	2.15	-
	44	77.04	2600	2574	MS,RI	Hexacosane	二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	0.86	3.75	-
	45	80.79	2700	2674	MS,RI	Heptacosane	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	1.12	1.35	-
	46	41.21	1533.3	1500	MS,RI	Butylated Hydroxytoluene	2, 6-二叔丁基对甲酚	C ₁₅ H ₂₄ O	58.84	-	-

注: ND 表示未查找到, -表示未检测出。

3 结论

本实验对 HS-SPME 的影响因素: 萃取头类型、萃取温度、饱和氯化钠添加量、萃取时间进行了优化筛选, 研究发现, 选用 65 μm PDMS/DVB 萃取头、60 $^{\circ}\text{C}$ 、2 mL 饱和氯化钠、萃取 60 min 时, 提取效果最优。两种方法共提取出 46 种挥发性成分, 共有成分 6 种。其中, HS-SPME 检测出 24 种, SDE (二氯甲烷) 检测出 25 种, SDE (乙醚、正戊烷) 检测出 18 种。对比两种不同溶剂的 SDE 和 HS-SPME 提取到的杏干挥发性成分差异明显, 研究发现, 两种不同溶剂的 SDE 和 HS-SPME 提取杏干挥发性成分各有优劣, 提取出的香气成分部分重叠、部分互补, 综合两种方法, 才能够更全面、科学、客观地鉴定分析杏干挥发性成分。

参考文献

- [1] 孙浩元, 杨丽, 张俊环, 等. 杏种质资源研究进展[J]. 经济林研究, 2017, 35(3): 251-258
SUN Hao-yuan, YANG Li, ZHANG Jun-huan, et al. Research progress on apricot germplasm resources [J]. Economic Forest Research, 2017, 35(3): 251-258
- [2] 谢辉, 艾尼瓦尔·肉孜, 王乔, 等. 新疆杏产业发展现状分析及前景展望[J]. 中国果树, 2019, 2: 108-112
XIE Hui, ANIWAR Rozi, WANG Qiao, et al. Xinjiang apricot industry development status analysis and prospect [J]. Chinese Fruit Trees, 2019, 2: 108-122
- [3] 新疆维吾尔自治区统计局. 新疆统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 1998-2018
Xinjiang Uygur Autonomous Region Statistics Bureau. Xinjiang Statistical Yearbook [M]. Beijing: China Statistics Press, 1998-2018
- [4] 张上隆, 陈昆松. 果实品质形成与调控的分子生理[M]. 北京: 中国农业出版社, 2007: 184-202
ZHANG Shang-long, CHEN Kun-song. Molecular Physiology of Fruit Quality Formation and Regulation [M]. Beijing: China Agricultural Press, 2007: 184-202
- [5] 陈美霞. 杏果实风味物质的组成及其遗传特性的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2005
CHEN Mei-xia. Study on the composition and genetic characteristics of apricot fruit flavors [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2005
- [6] 侯伟伟. 新疆库买提杏香气成分的提取及分析研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2011
HOU Wei-wei. Study on the extraction and analysis of aroma components of Xinjiang kumati apricot [D]. Urumqi: Xinjiang Agricultural University, 2011
- [7] Jian rong Feng. The Characterization of Volatiles in the 14 Main Apricots Cultivated in Chinese Xinjiang Evaluated using HP-SPME with GC-MS [C]. XVI International Symposium on Apricot Breeding and Culture and XV Chinese National Symposium on Plum and Apricot. Wuhan, China, 2015: 39-40
- [8] Gomez E, Ledbetter C A, Hartsell P L. Volatile compounds in apricot, plum, and their interspecific hybrids [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1993, 41(10): 1669-1676
- [9] Takeoka G R, Flath R A, Mon T R, et al. Volatile constituents of apricot [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1990, 38(2): 471-477
- [10] Hiroyuki K, Heather L, Tanusz P. Applications of solid-phase microextraction in food analysis [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 880: 35-36
- [11] 林杰. 茶叶香气的图谱分析及在茶叶品质真实性鉴定中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2013
LIN Jie. Atlas analysis of tea aroma and its application in authenticity identification of tea quality [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013
- [12] 文瑞芝, 曾栋, 黄自知, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析柚木光辐射前后的挥发性成分[J]. 林产化学与工业, 2017, 37(1): 135-140
WEN Rui-zhi, ZENG Dong, HUANG Zi-zhi, et al. Headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of volatile components in teak before and after light radiation [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2017, 37(1): 135-140
- [13] 赵晓敏. 库尔勒香梨采后衰老过程中蜡质层结构及组分变化的研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2015
ZHAO Xiao-min. Studies on the structure and composition changes of wax layer in the post-harvest senescence of korla pear [D]. Urumqi: Xinjiang Agricultural University, 2015
- [14] 苗丽坤. 不同储存条件对野菊花挥发油成分的影响[C]//第十届中国香料香精学术研讨会论文集. 北京: 中国香料香精化妆品工业协会, 2014: 69-79
MIAO Li-kun. Effects of different storage conditions on the volatile oil composition of wild chrysanthemums [C] //Proceedings of the 10th Chinese Spicy Flavor Symposium. Beijing: China Fragrance, Flavors and Cosmetics Industry Association, 2014: 69-79
- [15] 路瑶. 稻壳和麦秆及其萃取物的逐级氧化[D]. 徐州: 中国矿

- 业大学,2013
- LU Yao. Gradual oxidation of rice husks and wheat straw and their extracts [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2013
- [16] 卢岚,杨柳,吴亿勤,等.热重-剑桥滤片捕集-气相色谱/质谱法研究 β -胡萝卜素的热解行为[J].质谱学报,2012,33(2): 109-117
- LU Lan, YANG Liu, WU Yi-qin, et al. Thermogravimetric-cambridge-gas chromatography/mass spectrometry study on the pyrolysis of β -Carotene [J]. Journal of Mass Spectrometry, 2012, 33(2): 109-117
- [17] 杨慧君.中国兰花挥发性成分分析[D].呼和浩特:内蒙古农业大学,2011
- YANG Hui-jun. Analysis of volatile components of Chinese orchid [D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2011
- [18] 朱海滨,张晓龙,李觅,等.不同烘烤阶段 3 种香料植物挥发性成分分析[J].河南农业大学学报,2017,51(3):355-364
- ZHU Hai-bin, ZHANG Xiao-long, LI Mi, et al. Analysis of volatile components of three spice plants in different baking stages [J]. Journal of Henan Agricultural University, 2017, 51 (3): 355-364
- [19] 周艳丽.大蒜 (*Allium sativum* L.) 根系分泌物的化感作用研究及化感物质鉴定[D].杨凌:西北农林科技大学,2007
- ZHOU Yan-li. Study on allelopathic root exudates and identification of allelopathic substances in garlic (*Allium sativum* L.) [D]. Yangling: Northwest A & F University, 2007
- [20] 苗潇潇,李美萍,李平,等.HS-SPME-GC-O-MS 分析玫瑰花露中的易挥发性成分[J].食品科学,2016,37(12):156-162
- MIAO Xiao-xiao, LI Mei-ping, LI Ping, et al. HS-SPME-GC-O-MS analysis of volatile components in rose flower [J]. Food Science, 2016, 37(12): 156-162
- [21] 于晓亮,罗俊,杨洋,等.不同月份黔产辣蓼挥发油的成分分析[J].贵州医科大学学报,2018,43(2):144-153,159
- YU Xiao-liang, LUO Jun, YANG Yang, et al. Analysis of the constituents of volatile oil from hot pepper produced in Guizhou in different months [J]. Journal of Guizhou Medical University, 2018, 43(2): 144-153, 159
- [22] 王庆喜.人参有效成分糖类、挥发油及无机元素的研究[D].长春:吉林大学,2016
- WANG Qing-xi. Studies on saccharides, volatile oils and inorganic elements of ginseng [D]. Changchun: Jilin University, 2016
- [23] 张晓.黑比诺营养系品种葡萄与葡萄酒香气研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2007
- ZHANG Xiao. Study on the aroma of grapes and wine from pinot noir nutritional varieties [D]. Yangling: Northwest A & F University, 2007
- [24] 郝英魁.藏药鬼箭锦鸡儿化学成分的研究[D].天津:天津大学,2007
- HAO Ying-kui. Studies on the chemical constituents of the Tibetan medicine caragana [D]. Tianjin: Tianjin University, 2007
- [25] 尉青竹.不同物流方式下蓝莓品质变化研究[D].天津:天津商业大学,2016
- WEI Qing-zhu. Study on the quality change of blueberry under different logistics modes [D]. Tianjin: Tianjin University of Commerce, 2016
- [26] 曹永.茶叶提取物成分分析及其在卷烟增香提质中的应用[D].广州:华南理工大学,2017
- CAO Yong. Analysis of tea extract composition and its application in cigarette flavor enhancement [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017
- [27] Stanislaw Bogusz, Arlete de Marchi Tavares de Melo, Cláudia Alcaraz Zini, et al. Optimization of the extraction conditions of the volatile compounds from chili peppers by headspace solid phase micro-extraction [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1218(21): 3345-3350
- [28] Xu Yongquan, Wang Chao, Li Changwen, et al. Characterization of aroma-active compounds of Pu-erh tea by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and simultaneous distillation-extraction (SDE) coupled with GC-olfactometry and GC-MS [J]. Food Analytical Methods, 2015, 9(5): 1188-1198
- [29] 李建勋.普洱茶香气成分提取及木香物质定量分析[D].天津:天津科技大学,2014
- LI Jian-xun. Extraction of aroma components and quantitative analysis of woody substances in Pu'er tea [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2014
- [30] 卢娟芳,郑惠文,郑巧,等.新疆杏果实发育过程中香气物质的变化及其特征成分的确定[J].园艺学报,2016,43(10): 1878-1890
- LU Juan-fang, ZHENG Hui-wen, ZHENG Qiao, et al. Changes of aroma substances and the determination of their characteristic components during the development of apricot fruits in Xinjiang [J]. Horticultural Journal, 2016, 43(10): 1878-1890

(下转第 133 页)