

# 顶空-固相微萃取法与水蒸气蒸馏法提取山银花挥发性组分的比较

张鹏云<sup>1,2</sup>, 管维<sup>1</sup>, 李蓉<sup>1,\*</sup>, 龙春霞<sup>3</sup>, 卢俊文<sup>1</sup>, 林淑绵<sup>1</sup>, 张峰<sup>4</sup>

(1. 中山海关技术中心, 广东中山 528400; 2. 洛阳市疾病预防控制中心, 河南洛阳 471000;

3. 广东药科大学公共卫生学院, 广东中山 528458; 4. 中国检验检疫科学研究院食品安全研究所, 北京 100176)

**摘要:** 通过单因素试验和正交试验优化顶空-固相微萃取 (headspace solid-phase microextraction, HS-SPME) 法提取山银花挥发性成分的条件, 并采用气相色谱-串联质谱仪和气相色谱-四极杆-飞行时间质谱仪分别对HS-SPME法和水蒸气蒸馏 (steam distillation, SD) 法的提取物进行分析。结果显示, HS-SPME法的优化条件为萃取温度60 °C、平衡时间25 min、萃取时间60 min、解吸时间5 min, 该条件下鉴定出59种组分, 占总量的97.17%, 主要成分为萜烯类、醇类和醛类; SD法的提取物鉴定出68种组分, 占总量的91.69%, 主要成分为醇类、醛类和酮类。两种方法提取的挥发油组分种类及含量差异较大。该研究为山银花的质量鉴定和开发利用提供了科学依据。

**关键词:** 山银花; 顶空固相微萃取法; 水蒸气蒸馏法; 挥发性成分

Comparison of Volatile Components from *Flos Lonicerae* Extracted by Headspace Solid Phase Microextraction and Steam Distillation

ZHANG Pengyun<sup>1,2</sup>, GUAN Wei<sup>1</sup>, LI Rong<sup>1,\*</sup>, LONG Chunxia<sup>3</sup>, LU Junwen<sup>1</sup>, LIN Shumian<sup>1</sup>, ZHANG Feng<sup>4</sup>

(1. Technology Center, Zhongshan Customs, Zhongshan 528400, China; 2. Luoyang Center for Disease Control and Prevention, Luoyang 471000, China; 3. School of Public Health, Guangdong Pharmaceutical University, Zhongshan 528458, China; 4. Institute of Food Safety, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China)

**Abstract:** The conditions for extracting volatile components from *Flos Lonicerae* by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) were optimized by one-factor-at-a-time and orthogonal array design methods. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (GC-QTOF MS) were used to detect the extracts obtained by HS-SPME and steam distillation (SD). The results showed that the optimum conditions of HS-SPME were as follows: extraction temperature 60 °C, equilibrium time 25 min, extraction time 60 min, and desorption time 5 min. Under these conditions, 59 components were identified, accounting for 97.17% of the total amount, and the main components extracted by HS-SPME were terpenes, alcohols and aldehydes; a total of 68 components were identified from the SD extract, accounting for 91.69% of the total amount, with alcohols, aldehydes and ketones being dominant. Accordingly, the types and contents of volatile oil components extracted by the two methods were quite different. This study provides a scientific basis for quality identification, development and utilization of *Flos Lonicerae*.

**Keywords:** *Flos Lonicerae*; headspace solid-phase microextraction; steam distillation; volatile components

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181029-343

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2020) 04-0178-07

引文格式:

张鹏云, 管维, 李蓉, 等. 顶空-固相微萃取法与水蒸气蒸馏法提取山银花挥发性组分的比较[J]. 食品科学, 2020, 41(4): 178-184. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181029-343. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2018-10-29

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项 (2017YFF0211000)

第一作者简介: 张鹏云 (1993—) (ORCID: 0000-0002-3895-1368), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品安全。

E-mail: zhangpyun728@163.com

\*通信作者简介: 李蓉 (1969—) (ORCID: 0000-0002-3728-409X), 女, 研究员, 学士, 研究方向为食品安全检测技术。

E-mail: lirong828@126.com

ZHANG Pengyun, GUAN Wei, LI Rong, et al. Comparison of volatile components from *Flos Lonicerae* extracted by headspace solid phase microextraction and steam distillation[J]. Food Science, 2020, 41(4): 178-184. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181029-343. <http://www.spkx.net.cn>

山银花 (*Flos Lonicerae*) 为忍冬科植物灰毡毛忍冬、红腺忍冬、华南忍冬或黄褐毛忍冬的干燥花蕾或带初开的花<sup>[1]</sup>, 主要分布我国的华南地区, 如四川、广东、湖南、贵州、浙江等<sup>[2]</sup>。2014年国家卫生健康委员会将山银花列入药食同源产品目录中<sup>[3]</sup>。山银花含有黄酮类、有机酸类、皂苷类和挥发油等多种功效成分<sup>[4]</sup>, 在抗炎退热、抗肿瘤、抗过敏与抗动脉粥样硬化等方面有很强的生理活性<sup>[5]</sup>。其挥发油中的柠檬烯具有抑菌、抗肿瘤、抗氧化、抗炎、祛痰平喘、利胆溶石等作用<sup>[6]</sup>;  $\alpha$ -姜黄烯有助于内分泌调节, 且具有抗病毒、抗肿瘤、抑癌、抑菌等生理活性<sup>[7]</sup>;  $\alpha$ -松油醇对多种常见病原菌有较强的抑制作用, 还具有抗痉挛、抗炎等生理活性<sup>[8]</sup>; 芳樟醇具有镇痛、抗焦虑、抗炎、抗肿瘤、抗菌、抗氧化等药理活性, 在临床中应用广泛<sup>[9]</sup>。因此, 研究山银花挥发油成分, 对其开发利用、质量控制具有重要作用。

目前, 对山银花挥发油的提取多采用水蒸气蒸馏 (steam distillation, SD) 法和超临界CO<sub>2</sub>流体萃取等方法<sup>[10-12]</sup>, 而顶空-固相微萃取 (head space-solid phase micro-extraction, HS-SPME) 技术是近些年发展起来的前处理方法, 它集采样、萃取、浓缩、进样于一体, 提取温度低、样品用量少、易实现自动化、操作简便<sup>[13-14]</sup>, 还未发现其用在山银花挥发油的提取中。另外, 天然植物挥发油的化学成分存在许多同系物或同分异构体, 仅凭谱库检索容易出现定性错误<sup>[15]</sup>, 保留指数作为色谱的定性参数, 能够反映组分与色谱柱固定相间的相互作用, 具有标准统一、准确度高和重复性好的优点, 可用于鉴定复杂样品的组分<sup>[16-17]</sup>。

本研究以山银花为研究对象, 通过正交试验优化HS-SPME法提取山银花挥发性成分的条件, 并比较HS-SPME法和SD法提取物的组成, 以期得出两种手段的共同点和差异性, 为山银花的鉴别与品质评价提供技术保障, 为山银花的进一步研究开发提供数据支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

山银花干花 (产地: 湖南; 批号: 160501; 水分质量分数9.7%) 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) 广州化学试剂厂; 正构烷烃混合标准品 (C<sub>7</sub>~C<sub>40</sub>) 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 (配电

子电离源及Xcalibur数据处理系统、SPME自动进样手柄) 美国Thermo Fisher公司; 7890B-7200气相色谱-四极杆-飞行时间质谱 (gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry, GC-QTOF MS) 仪 (配有电子电离源、MassHunter B.07 SP2工作站) 美国安捷伦公司; 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS SPME萃取头 美国Supelco公司。

### 1.3 样品前处理方法

#### 1.3.1 HS-SPME法

准确称取1.0 g山银花置于20 mL顶空瓶中, 自动进样器将顶空瓶放在60 °C的孵化炉中平衡25 min后, 将老化过的50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS SPME萃取头插入样品瓶顶空部分进行60 min热吸附, 然后将吸附后的萃取头插入气相色谱进样口, 在250 °C解吸5 min, 最后进入气相色谱-串联质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 系统进行分离检测。

#### 1.3.2 SD法

将山银花剪成约1 cm的小段, 准确称取120.0 g放入2 000 mL的圆底烧瓶中, 加入1 200 mL饱和氯化钠溶液, 浸泡过夜, 参照挥发油测定法甲法提取6 h, 静置30 min, 加入2 mL正己烷萃取<sup>[1]</sup>, 在萃取液中添加适量无水硫酸钠除水干燥, 最后经0.45  $\mu\text{m}$  有机滤膜过滤后作为供试样品进入GC-QTOF MS系统检测。

#### 1.3.3 仪器条件

##### 1.3.3.1 GC-MS分析条件

色谱条件: TR-PESTICIDE弹性石英毛细柱 (30 m×0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ) ; 升温程序: 初始温度40 °C, 保持2 min, 然后以5 °C/min的速率升温至200 °C, 保持2 min, 再以10 °C/min的速率升温至250 °C并保持2 min; 分流比10:1, 色谱柱流速1.2 mL/min; 进样口温度为250 °C; 载气: 99.999%高纯度氦气。

质谱条件: 电子电离源; 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; 质量扫描范围m/z 40~450。

##### 1.3.3.2 GC-QTOF MS分析条件

色谱条件: 色谱柱为HP-5SILMS毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ) ; 载气为高纯氦气, 流速为1.2 mL/min (恒流模式), 分流比为10:1; 进样口温度为250 °C; 程序升温条件: 初始温度40 °C, 保持2 min, 然后以5 °C/min的速率升温至250 °C并保持5 min; 进样量1  $\mu\text{L}$ 。

质谱条件: 电子电离源; 离子源温度230 °C; 电子能量70 eV; 四极杆温度150 °C; 全扫描范围m/z 35~450; 溶剂延迟4.0 min。

### 1.3.4 保留指数的计算

$C_7 \sim C_{40}$ 正构烷烃混标在与山银花样品相同的气相条件下得到总离子流图后，工作站根据保留指数计算公式自动得出各挥发性组分的保留指数。

### 1.3.5 定性分析

对1.3.3.1节方法得到的总离子流图通过自动质谱退卷积定性系统(automated mass spectral deconvolution and identification system, AMDIS)进行处理，所分辨的质谱在NIST 2.2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山银花各挥发性物质的相对含量。

对1.3.3.2节方法得到的总离子流图根据谱库检索结果，结合准确质量测定和保留指数对色谱峰进行定性分析，并运用峰面积归一化法计算山银花挥发油各组分的相对含量。

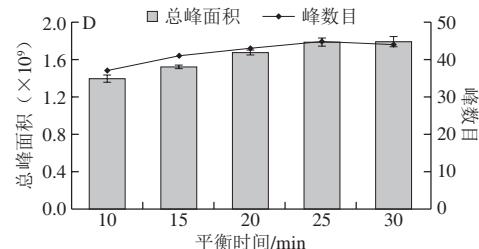
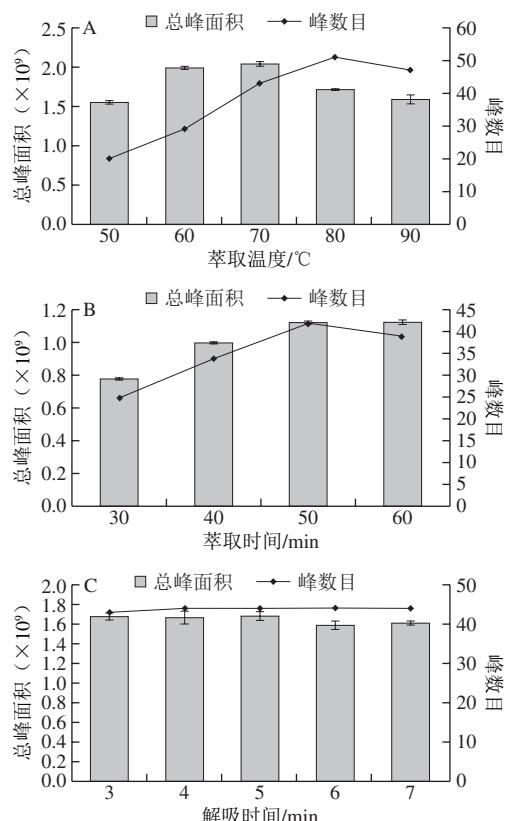
## 2 结果与分析

### 2.1 HS-SPME条件的选择

HS-SPME法的萃取效果受萃取时间、萃取温度、平衡时间、解吸时间等因素的影响<sup>[18]</sup>，因此本研究用峰面积代表萃取物质的量，出峰数代表萃取物质的种类，选择总峰面积和总峰数两个指标考察各因素的萃取效果，确定HS-SPME山银花挥发性成分的较优条件。

#### 2.1.1 单因素试验结果

##### 2.1.1.1 萃取温度的选择



A.萃取温度；B.萃取时间；C.解吸时间；D.平衡时间。

Fig. 1 Effect of various factors on the extraction of volatile compounds from *Flos Lonicerae*

称取山银花样品1.0 g，在萃取时间30 min、平衡时间10 min、解吸时间3 min的条件下，研究不同萃取温度(50、60、70、80、90 °C)的萃取效果，每个水平重复3次，结果如图1A所示。随着萃取温度的升高，山银花挥发性成分的总峰面积先增大后减小，在70 °C时达到最大值，而峰数目也呈先增加后减小的趋势，在80 °C时达到最大。进一步分析时发现当萃取温度超过70 °C时，先出峰的一些组分响应变低，峰面积减小，而这些组分是山银花挥发性物质的主要成分。这可能是因为温度升高后加快了分子运动速率，使目标物更易被富集吸附，才出现峰数目和峰面积都增大的现象<sup>[19]</sup>，但温度过高时，低沸点组分在竞争吸附中处于劣势地位，造成部分流失<sup>[20-21]</sup>。为了能更真实地反映山银花的香气组成，本研究选择70 °C为较优萃取温度。

##### 2.1.1.2 萃取时间的选择

在2.1.1.1节结果的基础上，研究萃取时间(30、40、50、60 min)对山银花挥发性成分的影响，每个水平重复3次，结果如图1B所示。随着萃取时间的延长，挥发性成分的总峰面积不断增大，当萃取时间超过50 min时变化不明显；而峰数目随着萃取时间的延长呈先上升后降低趋势，并在50 min时达到最大值。这是因为萃取时间可以影响顶空和萃取头纤维涂层之间分析物的平衡<sup>[22]</sup>。当萃取时间不足时，目标物被吸附不充分；萃取时间过长时，已经被吸附的组分可能出现脱附现象，造成峰数减少<sup>[23-24]</sup>。综合考虑，本研究将萃取时间为50 min。

##### 2.1.1.3 解吸时间的选择

在2.1.1.1节和2.1.1.2节结果的基础上，研究不同解吸时间(3、4、5、6、7 min)的萃取效果，每个水平重复3次，结果如图1C所示。当解吸时间延长时，挥发性物质的峰数目基本不变，而总峰面积在3~5 min时变化不明显，超过5 min时略有减小，说明5 min时已解吸完全。若解吸时间不足，不但影响检测结果，还会污染后续样品，但解吸时间过长会缩短萃取头的使用寿命<sup>[25-26]</sup>。因此，本研究选择5 min为较佳的解吸时间。

##### 2.1.1.4 平衡时间的选择

在以上结果的基础上，研究不同平衡时间(10、

15、20、25、30 min) 的萃取效果, 每个水平重复3次, 结果如图1D所示。随着平衡时间的延长, 挥发性成分的总峰面积和峰数目均呈上升趋势, 当平衡时间超过25 min时, 变化平缓。这说明25 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25 min。

### 2.1.2 正交试验结果

在单因素试验基础上, 选择萃取温度、萃取时间和平衡时间作为3个影响因素, 采用 $L_9(3^3)$ 正交表进行3因素3水平正交试验, 优化试验参数, 试验设计及结果如表1所示。

表1 正交试验设计及结果

Table 1 Results and analysis of orthogonal array experiments

试验号	A萃取温度/℃	B萃取时间/min	C平衡时间/min	峰数目 <i>i</i>	总峰面积 <i>j</i>
1	80	60	20	47	1 353 872 349
2	60	50	30	33	1 608 155 297
3	80	40	30	45	1 292 050 554
4	60	60	25	37	1 696 715 074
5	70	60	30	41	1 572 470 649
6	80	50	25	46	1 417 238 217
7	70	50	20	42	1 448 924 348
8	70	40	25	40	1 372 637 749
9	60	40	20	32	1 585 896 158
$k_{1j}$	34.0	39.0	40.3		
$k_{2j}$	41.0	40.3	41.0		
$k_{3j}$	46.0	41.7	39.7		
$R_j$	12.0	2.7	1.3		
$k_{1j}$	1 630 255 509.2	1 416 861 487.0	1 462 897 618.3		
$k_{2j}$	1 464 677 582.1	1 491 439 287.1	1 495 530 346.5		
$k_{3j}$	1 354 387 039.9	1 541 019 357.2	1 490 892 166.5		
$R_j$	275 868 469.3	124 157 870.2	32 632 728.2		

由表1可知, 当以峰数目为萃取效果考察指标时, 较优组合为 $A_3B_3C_2$ , 从极差可知, 3个因素对萃取效果的影响程度为 $A>B>C$ , 即萃取温度影响最大, 萃取时间和平衡时间次之; 当以总峰面积为考察指标时, 较优组合为 $A_1B_3C_2$ , 从极差可知, 3个因素对萃取效果的影响大小同样为 $A>B>C$ 。由此可以看出, 萃取温度对峰数目和峰面积影响均较大, 但是2个考察指标得到的萃取温度不一致, 这可能是因为温度较高时, 高沸点化合物析出被萃取, 峰数目增多, 但是竞争吸附使低沸点组分被吸附量减少, 响应降低, 总峰面积减小。而从离子流图中看出, 山银花挥发性成分主要是低沸点化合物, 综合考虑最终确定HS-SPME法萃取山银花挥发性成分的较优组合为 $A_1B_3C_2$ , 即: 萃取温度60 ℃、萃取时间60 min、平衡时间25 min。

### 2.2 HS-SPME-GC-MS法的结果与分析

按照2.1节得到的HS-SPME条件对山银花挥发性成分进行萃取并通过GC-MS进行检测, 得到山银花挥发性物质的总离子流图(图2), 再利用AMDIS和保留指数进行定性分析。结果显示, 共检测到73个峰, 鉴定

出59种组分(表2), 占挥发性物质总量的97.17%, 分别为17种萜烯类化合物(61.63%)、13种醇类化合物(12.98%)、9种醛类化合物(8.23%)、5种酮类化合物(2.65%)、7种酯类化合物(2.60%)和8种其他种类化合物(9.08%)。其中, 柠檬烯的含量最高, 占挥发性物质总量的51.52%, 其次为4-异丙基甲苯(7.46%)、正己醛(4.52%)、 $\beta$ -蒎烯(3.80%)、正辛醇(2.96%)、正己醇(2.37%)、苯乙醇(1.69%)、壬醛(1.67%)、樟脑(1.25%)、 $\beta$ -月桂烯(1.24%)等。

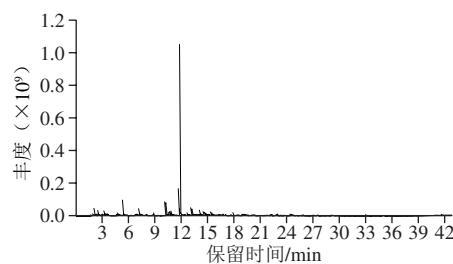


图2 HS-SPME提取物的总离子流图

Fig. 2 Total ion current chromatogram of HS-SPME extract

表2 HS-SPME提取物的GC-MS分析

Table 2 Results of GC-MS analysis of HS-SPME extract

序号	组分	分子式	CAS号	保留指数		匹配度	相对含量/%
				计算值	参考值		
1	1-penten-3-ol 1-戊烯-3-醇	$C_5H_{10}O$	616-25-1	684	684	884	884
2	pentanal 戊醛	$C_5H_{10}O$	110-62-3	699	699	929	929
3	propanoic acid 丙酸	$C_3H_6O_2$	79-09-4	710	700	939	939
4	1-pentanol 1-戊醇	$C_5H_{12}O$	71-41-0	768	765	943	943
5	(Z)-2-pentenol 顺-2-戊烯醇	$C_5H_{10}O$	1576-95-0	773	767	955	955
6	hexanal 正己醛	$C_6H_{12}O$	66-25-1	802	800	962	968
7	2-methyl-2-pentenal 2-甲基-2-戊烯醛	$C_5H_{10}O$	623-36-9	834	837	891	891
8	(E)-2-hexenal (E)-2-己烯醛	$C_6H_{10}O$	6728-26-3	856	854	920	920
9	cis-3-hexene-1-ol 顺-3-己烯-1-醇	$C_6H_{12}O$	928-96-1	859	857	916	916
10	4-methyl-3-penten-1-ol 4-甲基-3-戊烯-1-醇	$C_6H_{12}O$	763-89-3	863	868	858	874
11	1-hexanol 正己醇	$C_6H_{14}O$	111-27-3	872	868	973	974
12	heptanal 庚醛	$C_7H_{14}O$	111-71-7	904	901	914	914
13	$\alpha$ -thujene $\alpha$ -侧柏烯	$C_{10}H_{16}$	2867-05-2	928	929	926	926
14	$\alpha$ -pinene $\alpha$ -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	80-56-8	934	937	933	933
15	camphene 茵烯	$C_{10}H_{16}$	79-92-5	949	952	907	907
16	sabinene 桧烯	$C_{10}H_{16}$	3387-41-5	975	974	915	917
17	$\beta$ -pinene $\beta$ -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	127-91-3	978	979	937	937
18	5-hepten-2-one, 6-methyl- 甲基庚烯酮	$C_7H_{14}O$	110-93-0	990	986	882	882
19	$\beta$ -myrcene $\beta$ -月桂烯	$C_{10}H_{16}$	123-35-3	993	991	938	942
20	octanal 正辛醛	$C_8H_{16}O$	124-13-0	1 006	1 003	919	919
21	$\alpha$ -terpinene $\alpha$ -松油烯	$C_{10}H_{16}$	99-86-5	1 019	1 017	881	881
22	p-cymene 4-异丙基甲苯	$C_{10}H_{14}$	99-87-6	1 027	1 025	939	942
23	D-limonene 柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	5989-27-5	1 032	1 030	913	913
24	$\gamma$ -terpinene $\gamma$ -松油烯	$C_{10}H_{16}$	99-85-4	1 062	1 060	951	951
25	1-octanol 正辛醇	$C_8H_{18}O$	111-87-5	1 076	1 071	962	962
26	pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl- 3-乙基-2,5-甲基吡嗪	$C_6H_{12}N_2$	13360-65-1	1 084	1 082	881	881
27	terpinolene 茜品油烯	$C_{10}H_{16}$	586-62-9	1 091	1 088	865	865
28	linalool 芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	78-70-6	1 104	1 099	886	890
29	nonanal 壬醛	$C_9H_{18}O$	124-19-6	1 107	1 104	952	952
30	phenylethylalcohol 苯乙醇	$C_8H_{10}$	60-12-8	1 123	1 116	944	944

表2

序号	组分	分子式	CAS号	保留指数		匹配度		相对含量/%
				计算值	参考值	正匹配	反匹配	
31	<i>trans</i> -1-methyl-4-(1-methylvinyl)cyclohex-2-en-1-ol 反式-1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己-2-烯-1-醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	7212-40-0	1127	1123	903	906	0.87
32	chrysanthene 菊油环酮	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	473-06-3	1131	1123	921	921	0.40
33	camphor 樟脑	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	76-22-2	1151	1145	941	941	1.25
34	<i>trans</i> -menthone 胡薄荷酮	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	89-80-5	1160	1154	893	893	0.29
35	undecane, 3-methyl-3-甲基十一烷	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	1002-43-3	1171	1170	878	878	0.21
36	menthol 薄荷脑	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	89-78-1	1180	1174	803	819	0.26
37	naphthalene 萍蓬草	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	91-20-3	1192	1182	908	914	0.11
38	decanal 姜醛	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	112-31-2	1209	1206	941	941	0.35
39	$\beta$ -cyclocitral $\beta$ -环己酮	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	432-25-7	1228	1220	842	860	0.31
40	<i>trans</i> -chrysanthenyl acetate 反式-乙酸菊酯	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	50764-55-1	1240	1239	944	947	0.94
41	D-carvone 右旋香芹酮	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	2244-16-8	1253	1246	861	868	0.23
42	linalyl acetate 乙酸芳樟酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	115-95-7	1259	1257	911	911	0.20
43	1-decanol 1-癸醇	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	112-30-1	1278	1273	933	933	0.81
44	bornyl acetate 乙酸冰片酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	76-49-3	1292	1285	900	900	0.24
45	thymol 百里酚	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	89-83-8	1316	1306	882	887	0.30
46	tridecane, 3-methyl-3-甲基十三烷	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	6418-41-3	1371	1371	802	802	0.11
47	copaene 可巴烯	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub>	3856-25-5	1383	1376	829	829	0.13
48	$\alpha$ -cedrene $\alpha$ -雪松烯	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub>	469-61-4	1422	1411	817	847	0.17
49	caryophyllene 石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub>	87-44-5	1429	1419	941	941	0.53
50	$\alpha$ -bergamotene $\alpha$ -香柑油烯	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub>	17699-05-7	1442	1435	889	889	0.17
51	(E)- $\beta$ -farnesene (E)- $\beta$ -金合欢烯	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub>	18794-84-8	1461	1457	808	808	0.16
52	$\alpha$ -curcumene $\alpha$ -姜黄烯	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	644-30-4	1490	1483	941	943	0.54
53	dihydroactinidiolide 二氢猕猴桃内酯	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	17092-92-1	1548	1548	933	933	0.31
54	caryophyllene oxide 石竹烯氧化物	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> O	1139-30-6	1597	1593	854	854	0.13
55	cedrol 雪松醇	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	77-53-2	1618	1598	820	828	0.22
56	1,1'-biphenyl, 2,2',5,5'-tetramethyl-2,2',5,5'-四甲基联苯基	C <sub>16</sub> H <sub>38</sub>	3075-84-1	1673	1663	804	804	0.13
57	diisobutyl phthalate 邻苯二甲酸二异丁酯	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	84-69-5	1879	1870	944	944	0.45
58	dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	84-74-2	1972	1965	904	904	0.15
59	hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester 己二酸二(2-乙基己)酯	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	103-23-1	2406	2398	915	915	0.33

## 2.3 SD-GC-QTOF MS法分析

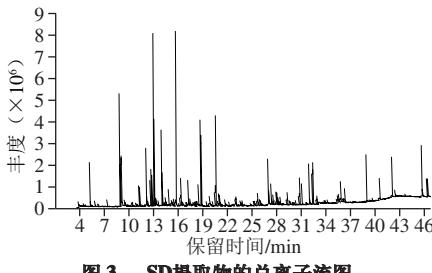


Fig. 3 Total ion current chromatogram of SD extract

利用GC-QTOF MS检测SD法提取的山银花挥发油，得到山银花挥发油总离子流图（图3），并对各色谱峰进行定性分析。结果显示，共检测到102个峰，鉴定出其中68种组分（表3），占挥发性物质总峰面积的91.69%，分别为20种醇类化合物（36.44%）、7种醛类化合物（14.20%）、10种酮类化合物（10.35%）、6种酚类化合物（9.54%）、10种酯类化合物（7.85%）、3种酸类化合物（1.70%）和12种其他种类化合物（11.62%）。

其中含量最高的组分为 $\alpha$ -松油醇（9.45%），其次是芳樟醇（8.23%）、苯甲醛（7.00%）、4-乙烯基-2-甲氧基苯酚（5.54%）、大马士酮（4.61%）、苯乙腈（4.54%）、脱氢芳樟醇（4.20%）、3-乙烯基吡啶（3.75%）、3-糠醛（2.95%）、顺-芳樟醇氧化物（2.83%）等。

表3 SD提取物的GC-QTOF MS分析结果  
Table 3 Results of GC-QTOF MS analysis of SD extract

序号	组分	分子式	CAS号	保留指数		匹配度		相对含量/%
				计算值	参考值	得分	得分为1	
1	3-furaldehyde 3-糠醛	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	498-60-2	91.62	829	832	96.021 2	96.021 1
2	2-hexenal,(E)-(E)-2-己烯醛	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	6728-26-3	81.36	851	854	98.072 3	98.073 2
3	ethanone,1-(2-furanyl)-2-呋喃基甲基酮	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1192-62-7	86.81	909	911	110.036 3	110.036 8
4	benzaldehyde 苯甲醛	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	100-52-7	81.23	959	962	106.041 8	106.041 9
5	pyridine-3-ethenyl-3-乙烯基吡啶	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	1121-55-7	86.36	966	975	105.058 3	105.057 8
6	hexanoic acid 己酸	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	142-62-1	83.48	983	990	—	116.083 7
7	2-cyclopenten-1-one,3,4-dimethyl-3,4-二甲基-2-环戊烯酮	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	30434-64-1	81.00	995	986	110.072 8	110.073 2
8	D-limonene 柠檬烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	5989-27-5	86.23	1028	1031	136.124 8	136.125 2
9	benzyl alcohol 苯甲醇	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	100-51-6	81.00	1033	1036	108.057 3	108.057 5
10	benzenoacetaldehyde 苯乙醛	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	122-78-1	86.83	1042	1045	120.057 6	120.057 5
11	cis-linalool oxide 顺-芳樟醇氧化物	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	5989-33-3	87.98	1070	1074	170.130 3	170.130 7
12	pyrazine,2,6-diethyl-2,6-二乙基吡嗪	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	13067-27-1	84.89	1077	1084	136.098 5	136.100 0
13	trans-linalool oxide (furanoid) 反式-芳樟醇氧化物 (呋喃)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	34995-77-2	88.39	1086	1086	—	170.130 7
14	limonol 芳樟醇	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	78-70-6	90.11	1099	1099	154.135 9	154.135 8
15	hotrienol 脱氢芳樟醇	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	29957-43-5	88.00	1102	1107	152.120 1	152.120 1
16	phenylethyl alcohol 苯乙醇	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	60-12-8	87.66	1111	1116	122.072 6	122.073 2
17	benzyl nitrile 苯乙腈	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	140-29-4	94.39	1135	1144	117.057 9	117.057 8
18	camphor 樟脑	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	76-22-2	85.14	1146	1145	152.119 7	152.120 1
19	cis-ocimenol 顺-罗勒烯醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	7643-59-6	84.76	1153	1157	154.135 7	154.135 8
20	trans-ocimenol 反-罗勒烯醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	7643-60-9	87.55	1164	1169	154.136 2	154.135 8
21	terpinen-4-ol 4-萜烯醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	562-74-3	85.05	1180	1177	154.136 1	154.135 8
22	p-cymen-8-ol 对伞花烃-8-醇	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1197-01-9	81.09	1186	1183	150.104 0	150.104 5
23	a-terpineol a-松油醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	98-55-5	92.04	1194	1189	154.136 1	154.135 8
24	safraanol 藏红花醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	116-26-7	88.65	1198	1201	150.104 1	150.104 5
25	2-(4-methylcyclohex-3-en-1-yl)propanal 2-(4-甲基-3-环己-1-基-1-丙烯)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	29548-14-9	86.17	1219	1229	152.119 5	152.120 1
26	neraniol 橙花醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	106-25-2	81.07	1224	1228	154.135 8	154.135 8
27	D-carvone 右旋香芹酮	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	2244-16-8	85.07	1243	1246	150.104 3	150.104 5
28	benzene, 1,3-bis(1,1-dimethyl ethyl)-1,3-二叔丁基苯	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	1014-60-4	85.82	1247	1247	190.172 0	190.172 2
29	geraniol 香叶醇	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	106-24-1	88.23	1250	1255	154.136 1	154.135 8
30	thymol 百里酚	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	89-83-8	90.61	1290	1291	150.104 9	150.104 5
31	carvacrol 香芹酚	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	499-75-2	94.17	1297	1299	150.104 2	150.104 5
32	4-hydroxy-3-methoxystyrene 4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	7786-61-0	90.99	1308	1317	—	150.068 1
33	(E)-3,7-dimethyl-2,6-octadienoic acid (E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	4698-08-2	82.94	1349	1355	168.115 4	168.115 0
34	eugenol 丁香酚	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	97-53-0	94.34	1350	1357	164.083 9	164.083 7
35	naphthalene, 1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl-1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	30364-38-6	85.27	1353	1354	172.125 7	172.125 2
36	benzoic acid, 2-formyl-, methyl ester 2-醛基苯甲酸甲酯	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	4122-56-9	85.05	1364	—	164.047 1	164.047 3
37	$\beta$ -damascenone 大马士酮	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	23726-93-4	93.37	1378	1386	190.135 7	190.135 8
38	naphthalene, 1,2-dihydro-1,4,6-trimethyl-1,4,6-三甲基-1,2-二氢萘	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	55682-80-9	89.24	1389	—	172.125 4	172.125 2
39	$\beta$ -lonone $\beta$ -紫罗酮	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	79-77-6	84.96	1478	1486	192.151 4	192.151 4
40	$\alpha$ -curcumene $\alpha$ -姜黄烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	644-30-4	83.18	1480	1483	202.172 3	202.172 2
41	2,4-di- <i>tert</i> -butylphenol 2,4-二叔丁基苯酚	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O	96-76-4	87.78	1505	1503	206.167 1	206.167 1

续表3

序号	组分	分子式	CAS号	匹配得分		保留指数 计算值	参考值	准确相对分子质量 实验值	相对 理论值	相对 含量/%
				匹 配 得 分	匹 配 得 分					
42	nerolidol 橙花叔醇	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O	7212-44-4	83.22	1560	1564	—	222.1984	0.11	
43	cedrol 雪松醇	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	77-53-2	90.76	1609	1608	222.1982	222.1984	0.35	
44	$\alpha$ -bisabolol oxide B $\alpha$ -甜没药萜醇氧化物B	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	26184-88-3	93.11	1655	1655	238.1935	238.1933	2.48	
45	bisabolol oxide B 甜没药萜醇氧化物B	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	55399-12-7	91.38	1660	1666	238.1934	238.1933	0.61	
46	1,1'-biphenyl-2,2',5,5'-tetramethyl- 2,2',5,5'-四甲基联苯基	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>	3075-84-1	90.42	1672	1663	210.1413	210.1409	1.05	
47	1,1'-biphenyl-3,4-dieethyl- 3,4'-二乙基-1,1'-联苯	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>	61141-66-0	82.16	1683	1692	210.1413	210.1409	0.45	
48	2,6-diisopropylnaphthalene-2,6-二异丙基萘	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>	24157-81-1	88.13	1718	1728	212.1565	212.1565	0.20	
49	benzyl benzoate 邻苯二甲酸苄酯	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	120-51-4	89.21	1765	1762	212.0840	212.0837	0.68	
50	phenanthrene 菲	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	85-01-8	86.26	1779	1775	178.0779	178.0783	0.21	
51	cis-9-hexadecenal 顺-9-十六烯醛	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	56219-04-6	80.77	1781	1780	—	238.2297	0.19	
52	hexahydrofarnesyl acetone 植酮	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	502-69-2	87.95	1840	1844	268.2768	268.2766	1.41	
53	di-sec-butyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	4489-61-6	86.75	1856	1855	278.1512	278.1518	1.25	
54	2-heptadecanone 2-十七酮	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O	2922-51-2	87.78	1899	1902	254.2615	254.2610	2.17	
55	farnesyl acetone 法尼基丙酮	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	1117-52-8	82.84	1908	1913	262.2297	262.2297	0.34	
56	hexadecanoic acid, methyl ester 十六酸甲酯	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	112-39-0	92.05	1924	1926	270.2564	270.2559	2.14	
57	isophytol 异植物醇	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	505-32-8	80.00	1945	1948	—	296.3079	0.11	
58	butyyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	84-74-2	90.15	1950	1957	278.1514	278.1518	0.46	
59	hexadecanoic acid, ethyl ester 棕榈酸乙酯	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	628-97-7	80.00	1992	1993	284.2714	284.2715	0.07	
60	geranylmalol 含香基芳樟醇	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1113-21-9	87.21	2021	2034	—	290.2610	0.22	
61	linoleic acid, methyl ester 亚油酸甲酯	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	112-63-0	90.10	2089	2092	294.2551	294.2559	0.71	
62	linolenic acid, methyl ester 亚麻酸甲酯	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	301-00-8	86.06	2095	2098	292.2401	292.2402	0.28	
63	2(3H)-furanone, 5-dodecylidihydro- 5-十一烷基-2(3H)-呋喃酮	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	730-46-1	80.45	2098	2105	—	254.2246	0.67	
64	3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol 3,7,11,15-四甲基己烯-1-醇(叶绿醇)	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	102608-53-7	84.31	2111	2116	—	296.3079	1.70	
65	methyl stearate 硬脂酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	112-61-8	85.20	2125	2128	298.2869	298.2872	0.16	
66	linoleic acid 亚油酸	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	60-33-3	88.45	2139	2133	280.2398	280.2402	0.83	
67	2,2-methylenebis(6-tert-butyl-4- methylphenol) 2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	119-47-1	94.77	2401	2398	340.2405	340.2402	1.58	
68	tetracosanoic acid, methyl ester 二十四酸甲酯	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	2442-49-1	87.68	2726	2728	382.3807	382.3811	1.87	

注: 保留指数计算值通过实验结果计算获得, 参考值通过<http://webbook.nist.gov/chemistry/>搜索获得; —未检出该化合物分子离子或未找到该化合物保留指数的参考值。

#### 2.4 HS-SPME法与SD法提取物挥发性组分比较

经比较发现, HS-SPME法和SD法提取物的组分种类及含量差异较大。两种方法共鉴定出116种化合物, 其中有11种为共有组分, 即: (E)-2-己烯醛、D-柠檬烯、芳樟醇、苯乙醇、樟脑、右旋香芹酮、百里酚、 $\alpha$ -姜黄烯、雪松醇、2,2',5,5'-四甲基联苯基和邻苯二甲酸二丁酯, 共有组分占各自总量的56.48% (HS-SPME法) 和12.38% (SD法)。HS-SPME法提取物的主要成分为萜烯类化合物, 含量最高的D-柠檬烯占总量的51.52%, 其次为醇类化合物, 而SD法中仅鉴定出两种萜烯类化合物, 分别为D-柠檬烯和 $\alpha$ -姜黄烯且均在HS-SPME法中检出; SD法提取物的主要成分为醇类化合物, 其次为醛类化合物, 含量最高的 $\alpha$ -松油醇未在HS-SPME法中检测到。

这可能是因为HS-SPME法提取温度低, 加热时间短, 对一些低分子质量、高挥发性物质有较强的富集作

用, 组分不易被破坏<sup>[27-28]</sup>。而传统的SD法样品用量大, 浸泡和提取时间长, 加热温度高, 所以提取的挥发油组分沸点较高, 但这可能会使部分沸点低、挥发性强的组分流失, 一些组分甚至发生分解或变性, 易破坏山银花原有的香气成分<sup>[29-30]</sup>。由此可知, HS-SPME法对一些低沸点的萜烯类和小极性化合物有较好的选择性; SD法更适合分析高沸点的酯类及大极性的醇类等化合物。

### 3 结 论

本研究通过单因素试验和正交试验优化了HS-SPME法萃取山银花挥发性成分的条件, 即: 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS SPME萃取头、1.0 g样品、萃取温度60  $^{\circ}\text{C}$ 、萃取时间60 min、平衡时间25 min以及解吸时间5 min。在该优化条件下, 鉴定出59种组分, 占挥发性物质总量的97.17%, 含量最高的组分为柠檬烯。

比较HS-SPME法和SD法提取物的共性和差异。结果显示, 二者的组分种类及含量差异较大, 共鉴定出116种化合物, 有11种共同组分。其中, HS-SPME法提取物中低沸点、易挥发的萜烯类化合物较多, SD法提取物中酯类及大极性的醇类化合物较多。因此, 结合2种方法共同分析山银花的挥发性成分能够得到更加全面的信息。本研究为山银花药材及相关产品的质量评价和控制提供了参考价值。

### 参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 2015年版. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 30.
- [2] 薛红卫, 周超凡. 金银花和山银花的合理使用[J]. 中国新药杂志, 2011, 20(22): 2211-2214.
- [3] 吴寒秋, 许秀丽, 杨晓宇, 等. UHPLC-MS/MS法测定山银花中黄曲霉毒素及其裂解规律[J]. 分析试验室, 2017, 36(2): 235-240. DOI:10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2017.0052.
- [4] 杨倩茹, 赵媛媛, 郝江波, 等. 金银花与山银花化学成分及其差异的研究进展[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(7): 1204-1211. DOI:10.4268/cjcm20160708.
- [5] 李锦燊, 吴洪文. 山银花化学成分与药理活性研究进展[J]. 北方药学, 2014, 11(2): 71-73.
- [6] 曹甜, 刘晓艳, 丁心, 等. 柠檬烯的研究与应用进展[J]. 农产品加工, 2017(16): 51-54. DOI:10.16693/j.cnki.1671-9646(X).2017.08.047.
- [7] 王艳. 姜油树脂中姜黄烯、姜烯和 $\beta$ -倍半水芹烯的分离[D]. 济南: 山东大学, 2012: 4-6.
- [8] PARK M J, GWAK K S, YANG I, et al. Effect of citral, eugenol, nerolidol and  $\alpha$ -terpineol on the ultrastructural changes of Trichophyton mentagrophytes[J]. Fitoterapia, 2009, 80(5): 290-296. DOI:10.1016/j.fitote.2009.03.007.
- [9] 姜冬梅, 朱源, 余江南, 等. 芳樟醇药理作用及制剂研究进展[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(18): 3530-3533. DOI:10.4268/cjcm20151803.
- [10] 丁刚, 张应, 徐进, 等. 不同发育阶段的灰毡毛忍冬花部挥发油成分变化研究[J]. 时珍国医国药, 2017, 28(11): 2756-2759. DOI:10.3969/j.issn.1008-0805.2017.11.069.

- [11] 孙中海, 饶力群. 湖南邵阳地区山银花SFE-CO<sub>2</sub>萃取物成分的GC-MS联用法分析[J]. 湖南农业科学, 2013(9): 21-23. DOI:10.16498/j.cnki.hnnykx.2013.09.024.
- [12] 唐丽君, 周日宝, 刘芙蓉, 等. 超临界CO<sub>2</sub>流体萃取法与水蒸气蒸馏法提取灰毡毛忍冬中挥发油的GC-MS比较研究[J]. 湖南中医药大学学报, 2010, 30(9): 109-113. DOI:10.3969/j.issn.1674-070X.2010.09.032.109.05.
- [13] 肖丹. 顶空固相微萃取技术的应用与展望[J]. 中国卫生工程学, 2015, 14(1): 88-92.
- [14] BALASUBRAMANIAN S, PANIGRAHI S. Solid-phase microextraction (SPME) techniques for quality characterization of food products: a review[J]. Food and Bioprocess Technology, 2011, 4(1): 1-26. DOI:10.1007/s11947-009-0299-3.
- [15] 杨眉, 冒德寿, 李智宇, 等. 气相色谱/飞行时间质谱法分析格蓬油中的挥发性成分[J]. 食品工业科技, 2013, 34(9): 280-284.
- [16] YAN J, LIU X B, ZHU W W, et al. Retention indices for identification of aroma compounds by GC: development and application of a retention index database[J]. Chromatographia, 2015, 78(1): 1-20. DOI:10.1007/s10337-014-2801-y.
- [17] 徐杨斌, 李智宇, 陈启迪, 等. 不同产地香叶油中挥发性成分的GC-TOF/MS分析[J]. 中国测试, 2017, 43(10): 42-46. DOI:10.11857/j.issn.1674-5124.2017.10.009.
- [18] 张小俊, 赵志鸿, 张壮丽, 等. HS-SPME-GC-MS测定艾叶挥发性成分方法优化[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(21): 66-71. DOI:10.13422/j.cnki.syfjx.2014210066.
- [19] EZQUERRO Ó, PONS B, TENA M A T. Development of a headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry method for the identification of odour-causing volatile compounds in packaging materials[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 963(1): 381-392. DOI:10.1016/S0021-9673(02)00211-X.
- [20] 唐进根, 凌娜, 杨晓军. 固相微萃取-气相色谱/质谱测定杨树叶片的挥发性物质[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2010, 39(2): 150-153. DOI:10.13323/j.cnki.jfafu.(nat.sci.).2010.02.014.
- [21] ANGEROSA F, SERVILI M, SELVAGGINI R, et al. Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1054: 17-31. DOI:10.1016/j.chroma.2004.07.093.
- [22] TANKIEWICZ M, MORRISON C, BIZIUK M. Application and optimization of headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-flame-ionization detector (GC-FID) to determine products of the petroleum industry in aqueous samples[J]. Microchemical Journal, 2013, 108: 117-123. DOI:10.1016/j.microc.2012.10.010.
- [23] 初众, 王海茹, 张彦军, 等. HS-SPME-GC-MS技术分析香草兰果皮的挥发性成分[J]. 食品科学, 2016, 37(6): 126-131. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201606022.
- [24] 白俊英, 黄仁华, 陆云梅, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析费约果叶片挥发性香气成分条件优化[J]. 色谱, 2016, 34(8): 778-782. DOI:10.3724/SP.J.1123.2016.04006.
- [25] 魏长庆, 周琦, 刘文玉. HS-SPME-GC-MS分析新疆胡麻油挥发性成分的技术优化[J]. 食品科学, 2017, 38(14): 151-157. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201714023.
- [26] 刘晓慧, 张丽霞, 王日为, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析黄茶香气成分[J]. 食品科学, 2010, 31(16): 239-243.
- [27] LIN L Z, ZHUANG M Z, LEI F F, et al. GC/MS analysis of volatiles obtained by headspace solid-phase microextraction and simultaneous-distillation extraction from *Rabdosia serra* (Maxim.) Hara leaf and stem[J]. Food Chemistry, 2013, 136: 555-562. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.08.048.
- [28] 李铁纯, 侯冬岩, 刁全平, 等. 固相微萃取法与水蒸气蒸馏法提取白胡椒挥发油成分的比较[J]. 鞍山师范学院学报, 2011, 13(4): 43-46. DOI:10.3969/j.issn.1008-2441.2011.04.012.
- [29] 黄晶玲, 卢金清, 肖宇硕, 等. 顶空固相微萃取法与水蒸气蒸馏法联合气相色谱-质谱分析肺节风挥发性成分[J]. 中国医院药学杂志, 2018, 38(10): 1073-1076. DOI:10.13286/j.cnki.chinhosppharmacyj.2018.10.12.
- [30] 胡均鹏, 贾盟盟, 朱良. 不同提取方法对安化茯砖茶挥发油成分的影响[J]. 食品科技, 2018, 43(5): 270-274.