

引用格式:

张誉湘, 郑雪源, 张睿胤, 郑亚杰, 陈森芬, 周昊倚, 陆英, 彭志雄, 袁建华, 文令, 钟晓红, 唐其. 顶空固相微萃取-气质联用法测定不同时期石虎果实中的挥发性成分[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2022, 48(1): 114–119.

ZHANG Y X, ZHENG X Y, ZHANG R Y, ZHENG Y J, CHEN M F, ZHOU H Y, LU Y, PENG Z X, YUAN J H, WEN L, ZHONG X H, TANG Q. Determination of volatile components in the fruit of *Evodia rutaecarpa* (Juss) Benth var. *officinalis*(Dode) Huang in different periods by HS-SPME-GC-MS[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2022, 48(1): 114–119.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



## 顶空固相微萃取-气质联用法测定不同时期石虎果实中的挥发性成分

张誉湘<sup>1</sup>, 郑雪源<sup>1#</sup>, 张睿胤<sup>1</sup>, 郑亚杰<sup>1,2</sup>, 陈森芬<sup>2</sup>, 周昊倚<sup>1</sup>,  
陆英<sup>1</sup>, 彭志雄<sup>3</sup>, 袁建华<sup>4</sup>, 文令<sup>1</sup>, 钟晓红<sup>1\*</sup>, 唐其<sup>1,2\*</sup>

(1.湖南农业大学园艺学院, 湖南 长沙 410128; 2.国家中药材生产(湖南)技术中心, 湖南 长沙 410128; 3.广西柳州城鑫茂种养专业合作社, 广西 柳州 545201; 4.长沙和茂农业开发有限公司, 湖南 宁乡 410609)

**摘要:** 采用顶空固相微萃取-气质联用技术(HS-SPME-GC-MS)测定 7 月中旬、7 月下旬、8 月中旬、9 月上旬、9 月下旬和 10 月中旬 6 个时期石虎果实中的挥发性成分, 通过 NIST 谱库检索, 结合文献资料对其挥发性成分进行鉴定。结果表明: 6 个时期的石虎果实中共鉴定出 72 种挥发性成分, 其中 47 种为不同时期的共有成分, 萜类化合物占比 51.39%; 倍半萜类化合物的含量占比在 9 月上旬时最高, 单萜类化合物的占比在 8 月中旬达到最高; 含量占比较高的化合物为顺式- $\beta$ -罗勒烯、 $\beta$ -月桂烯和  $\beta$ -水芹烯, 这 3 种化合物含量占比的总和在 8 月中旬最高, 8 月中旬为湖南石虎的最佳采收期。

**关键词:** 石虎; 吴茱萸; 顶空固相微萃取-气质联用; 挥发性成分

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2022)01-0114-06

### Determination of volatile components in the fruit of *Evodia rutaecarpa*(Juss) Benth var. *officinalis*(Dode) Huang in different periods by HS-SPME-GC-MS

ZHANG Yuxiang<sup>1</sup>, ZHENG Xueyuan<sup>1#</sup>, ZHANG Ruiyin<sup>1</sup>, ZHENG Yajie<sup>1,2</sup>, CHEN Miaofen<sup>2</sup>, ZHOU Haoyi<sup>1</sup>,  
LU Ying<sup>1</sup>, PENG Zhixiong<sup>3</sup>, YUAN Jianhua<sup>4</sup>, WEN Ling<sup>1</sup>, ZHONG Xiaohong<sup>1\*</sup>, TANG Qi<sup>1,2\*</sup>

(1.College of Horticulture, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China; 2.National Traditional Chinese Medicinal Herbs Production(Hunan) Technical Center, Changsha, Hunan 410128, China; 3.Guangxi Liucheng Xinmao Planting and Breeding Cooperatives, Liucheng County, Guangxi 545201, China; 4.Changsha Hemao Agricultural Development Co. Ltd, Ningxiang County, Hunan 410609, China)

**Abstract:** In this study, headspace solid phase microextraction(HS-SPME-GC-MS) was used to determine the volatile components in the fruits of *Evodia rutaecarpa* (Juss) Benth var. *officinalis* (Dode) Huang in six periods(Mid-july, late July, mid-August, early September, late September and mid-October). The volatile components were identified by NIST

收稿日期: 2021-01-10

修回日期: 2022-01-11

基金项目: 湖南省科技计划项目(2017ZK3133、2014SK2005); 工业和信息化部中药材扶持项目(2013082830)

作者简介: 张誉湘(1998—), 女, 湖南岳阳人, 硕士研究生, 主要从事中药资源开发与利用, m13787856952@163.com; #并列第一作者, 郑雪源(1997—), 男, 河南郑州人, 硕士, 主要从事药用植物成分分析, 767516657@qq.com; \*通信作者, 钟晓红, 博士, 教授, 主要从事中药资源开发与利用, xh-zhong@163.com; \*通信作者, 唐其, 博士, 副教授, 主要从事药用植物遗传改良研究, tangqi@hunau.edu.cn

spectrum database retrieval and combined with literature. The results showed that a total of 72 volatile components were identified from the fruits of *E. rutaecarpa* var. *officinalis* from six periods, 47 of which were common components from different periods. The percentage of terpenoids was 51.39%. The content proportion of sesquiterpenoids went to the summit in early September. The proportion of monoterpenoids reached the peak in mid-August. The compounds with high content were *cis*- $\beta$ -ocimene,  $\beta$ -Myrcene, and  $\beta$ -Phellandrene, the total content of three compounds achieved to the summit in mid-August, suggesting this time point was the optimal time for harvesting.

**Keywords:** *Evodia rutaecarpa*(Juss) Benth var. *officinalis*(Dode) Huang; Euodiae Fructus; headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry; volatile components

芸香科植物石虎 *Evodia rutaecarpa*(Juss) Benth var. *officinalis*(Dode) Huang 的干燥近成熟果实是药材吴茱萸(Euodiae Fructus)的3种来源之一。吴茱萸为中国大宗传统常用中药,具有散寒止痛、降逆止呕、助阳止泻之功效<sup>[1]</sup>。据报道<sup>[2]</sup>,各产地吴茱萸的采收时间各有不同。目前对吴茱萸挥发性成分的检测主要通过水蒸气蒸馏提取<sup>[3]</sup>,且对其本源挥发性成分的研究较少。本研究中,采集了6个时期(7月中旬、7月下旬、8月中旬、9月上旬、9月下旬、10月中旬)的石虎果实,采用顶空固相微萃取-气质联用技术(HS-SPME-GC-MS)对不同时期石虎果实中的挥发性成分进行检测与解析,分析其变化趋势,旨在进一步了解和利用其挥发性成分,明确湖南石虎的最佳采收期。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

2018年7月17日、7月31日、8月14日、9月1日、9月29日、10月24日于湖南农业大学国家中药材生产(湖南)技术中心试验基地采集了扦插于同一母本的3株石虎果实,经50℃干燥2d,备用。

### 1.2 主要仪器与装置

MODULYOD-230 冷冻干燥机,赛默飞世尔科技有限公司出品;GCMS-QP2010 型气相色谱-质谱联用仪(包括 GC/MS solution 色谱工作站和 NIST.14、NIST.17 质谱数据库),日本岛津公司出品;固相微萃取装置、固相微萃取进样手柄、萃取纤维头(85  $\mu$ m PA),上海安谱实验科技有限公司出产。

### 1.3 样品预处理

将同一时期采集的样品混合冷冻干燥至恒重,

使用球磨机打粉并过筛(孔径 25.4 mm)。取约 0.1 g 样品,放置在顶空样品瓶中,备用。

### 1.4 萃取纤维针头老化

设定气化室温度为 240℃,将萃取纤维针头插入气相色谱仪的气化室,老化 40 min 后取出。

### 1.5 萃取与解吸附

固相微萃取装置的温度设为 70℃,顶空瓶置于样品槽内预热 40 min 后,将萃取进样手柄插入顶空样品瓶中,萃取 40 min。进样口温度设为 240℃,将萃取完成后的萃取进样手柄插入气相色谱仪进样口中,解析 5 min。

### 1.6 GC-MS 条件

采用 CD-WAX 色谱柱(30.0 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m),柱内温度 60℃,进样口温度 240℃;进样方式为无分流,载气气体流速 0.98 mL/min;离子源为 EI 源,离子源温度为 200℃,接口温度为 220℃,电子能量为 70 eV,质荷比扫描范围为 45~500 m/z。气相色谱仪升温条件:初始温度为 60℃,保持 2 min;以 3℃/min 升至 100℃,保持 5 min;再以 3℃/min 升至 190℃,保持 5 min;最后以 10℃/min 升至 220℃,保持 5 min。MS 采集时间为 70 min。

### 1.7 挥发性成分的检测与定性

利用 GC/MS solution 中的 NIST.14、NIST.17 标准谱库检索色谱图中可能存在的化合物,并结合文献资料进行定性分析,推测化合物的结构。采用峰面积归一化法计算各成分的相对含量。

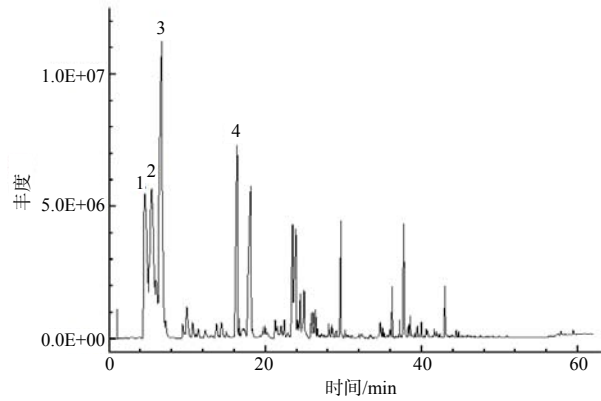
### 1.8 数据分析与统计

采用 Microsoft Excel 2019 进行数据整理与统计;运用 Origin 2018 绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 挥发性成分解析

石虎果实中的挥发性成分总离子流图如图 1 所示。6 个时期的石虎果实中共鉴定出 72 种挥发性成分(表 1), 其中, 共有成分有 47 种。72 种成分中包含醇类(26.39%)、芳香烃类(1.39%)、烯炔类(29.17%)、酮类(11.11%)、吡唑类(1.39%)、醛类(4.17%)、酯类(12.50%)、醚类(11.11%)和酚类(2.77%)共 9 种化合物, 其中萜类化合物占比 51.39%, 包括单萜类化合物(36.11%)和倍半萜类化合物(15.28%)。6 个时期石虎果实的主要挥发性成分为顺式- $\beta$ -罗勒烯、 $\beta$ -月桂烯和  $\beta$ -水芹烯, 平均含量占比均超过 10%。



1  $\beta$ -月桂烯; 2  $\beta$ -水芹烯; 3 顺式- $\beta$ -罗勒烯; 4 芳樟醇。

图 1 石虎果实挥发性成分总离子流图

Fig.1 Total ion flow diagram of volatile components of the fruits of *Evodia rutaecarpa*

表 1 不同时期石虎果实的挥发性成分

Table 1 The volatile components of the fruits of *Evodia rutaecarpa* in different periods

| 峰号 | 化合物类型 | 保留时间/min | 化合物名称                           | 分子式  | 相对分子质量 | 相对含量/% |       |       |       |       |       |
|----|-------|----------|---------------------------------|--|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
|    |       |          |                                 |  |        | a      | b     | c     | d     | e     | f     |
| 1  | 醇类    | 2.806    | 2-甲基-3-丁烯-2-醇*                  | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O               | 86     | 0.02   | 0.11  | 0.11  | 0.03  | 0.04  | 0.13  |
| 2  |       | 11.440   | 2, 6-二甲基辛基-1, 7-二烯-3, 6-二醇      | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 170    | 0.37   | 1.56  | 1.26  | —     | —     | 1.45  |
| 3  |       | 16.435   | 芳樟醇* <sup>m</sup>               | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154    | 8.97   | 7.70  | 8.05  | 10.03 | 11.77 | 8.96  |
| 4  |       | 16.690   | 反式-4-(异丙基)-1-甲基环己-2-烯-1-醇*      | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154    | 0.24   | 0.23  | 0.23  | 0.30  | 0.39  | 0.28  |
| 5  |       | 19.734   | 顺式-4-(异丙基)-1-甲基环己-2-烯-1-醇*      | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154    | 0.27   | 0.29  | 0.32  | 0.35  | 0.38  | 0.28  |
| 6  |       | 23.424   | 右旋龙脑 <sup>m</sup>               | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154    | 4.26   | 1.34  | 0.62  | 0.93  | —     | 1.36  |
| 7  |       | 24.958   | 2-(4-甲基-2, 4-环己二烯-1-基)-2-丙醇*    | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 152    | 1.68   | 0.82  | 0.85  | 1.37  | 1.33  | 1.20  |
| 8  |       | 25.862   | 反式薄荷烯醇* <sup>m</sup>            | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154    | 0.57   | 0.49  | 0.63  | 0.71  | 0.62  | 0.30  |
| 9  |       | 27.185   | 3, 7-二甲基-6-辛烯-1-醇               | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O              | 156    | 0.13   | —     | —     | 0.11  | 0.12  | —     |
| 10 |       | 28.471   | 橙花醇* <sup>m</sup>               | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154    | 0.28   | 0.17  | 0.22  | 0.42  | 0.37  | 0.19  |
| 11 |       | 29.644   | (E,E)-2, 6-二甲基-3, 5, 7-辛三烯-2-醇* | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 152    | 3.30   | 2.41  | 2.33  | 1.77  | 1.85  | 2.18  |
| 12 |       | 29.781   | 顺式香芹醇* <sup>m</sup>             | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 152    | 0.05   | 0.13  | 0.09  | 0.03  | 0.03  | 0.09  |
| 13 |       | 30.195   | 2-(4-甲基苯基)丙-2-醇*                | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O              | 150    | 0.19   | 0.31  | 0.22  | 0.09  | 0.11  | 0.21  |
| 14 |       | 30.547   | 香叶醇* <sup>m</sup>               | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154    | 0.05   | 0.01  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  |
| 15 |       | 35.952   | 紫苏醇* <sup>m</sup>               | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 152    | 0.23   | 0.28  | 0.23  | 0.11  | 0.09  | 0.20  |
| 16 |       | 39.125   | 4-异丙基苯醇*                        | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O              | 150    | 0.10   | 0.30  | 0.18  | 0.04  | 0.04  | 0.15  |
| 17 |       | 39.944   | 桉油烯醇* <sup>n</sup>              | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 220    | 0.35   | 0.35  | 0.24  | 0.12  | 0.08  | 0.18  |
| 18 |       | 50.898   | 4-异丙氧基丁醇*                       | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>  | 132    | 0.04   | 0.06  | 0.03  | 0.03  | 0.03  | 0.03  |
| 19 |       | 59.403   | 6, 9-戊二烯醇*                      | C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O              | 224    | 0.12   | 0.05  | 0.09  | 0.06  | 0.03  | 0.04  |
| 20 | 烯炔类   | 3.890    | 桉烯* <sup>m</sup>                | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136    | 0.03   | 0.08  | 0.15  | 0.06  | 0.08  | 0.09  |
| 21 |       | 4.697    | $\beta$ -月桂烯* <sup>m</sup>      | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136    | 12.30  | 19.15 | 21.84 | 17.09 | 19.91 | 20.55 |
| 22 |       | 5.551    | $\beta$ -水芹烯 <sup>m</sup>       | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136    | 10.45  | 10.42 | 12.14 | 9.11  | 8.66  | 10.36 |
| 23 |       | 6.065    | 反式- $\beta$ -罗勒烯 <sup>m</sup>   | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136    | 0.86   | 0.48  | 0.50  | 0.60  | —     | 0.25  |
| 24 |       | 6.887    | 顺式- $\beta$ -罗勒烯* <sup>m</sup>  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136    | 23.96  | 22.85 | 21.90 | 22.99 | 22.30 | 18.46 |
| 25 |       | 7.315    | 萜品油烯* <sup>m</sup>              | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136    | 0.21   | 0.18  | 0.37  | 0.39  | 0.80  | 0.33  |
| 26 |       | 9.968    | 别罗勒烯* <sup>m</sup>              | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 136    | 1.57   | 1.35  | 1.61  | 1.60  | 2.40  | 1.45  |
| 27 |       | 10.715   | (6Z)-2, 6-二甲基-1, 6-辛二烯          | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>                | 138    | 0.72   | 2.89  | 2.33  | —     | 0.29  | 2.72  |
| 28 |       | 12.296   | 波斯菊萜                            | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>                | 134    | 0.41   | —     | 0.30  | 0.24  | 0.25  | 0.30  |
| 29 |       | 14.318   | 顺式柠檬醛 <sup>m</sup>              | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 152    | —      | 1.27  | 1.03  | —     | —     | 1.13  |
| 30 |       | 16.967   | 反式- $\beta$ -古巴烯* <sup>n</sup>  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204    | 0.37   | 0.16  | 0.10  | 0.03  | 0.08  | 0.04  |
| 31 |       | 17.698   | $\beta$ -榄香烯* <sup>n</sup>      | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204    | 10.03  | 7.97  | 8.06  | 9.52  | 8.12  | 7.27  |
| 32 |       | 18.238   | $\beta$ -石竹烯* <sup>n</sup>      | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204    | 0.85   | 0.67  | 0.67  | 0.77  | 0.66  | 0.53  |

表 1(续)

| 峰号 | 化合物类型 | 保留时间/<br>min | 化合物名称                                     | 分子式  | 相对分子质量 | 相对含量/% |      |      |      |      |      |
|----|-------|--------------|---|--|--------|--------|------|------|------|------|------|
|    |       |              |   |  |        | a      | b    | c    | d    | e    | f    |
| 33 | 烯烃类   | 20.214       | 大根香叶烯 <sup>n</sup>                        | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204    | 0.11   | 0.02 | 0.04 | —    | —    | —    |
| 34 |       | 21.536       | $\alpha$ -石竹烯* <sup>n</sup>               | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204    | 0.39   | 0.19 | 0.21 | 0.30 | 0.24 | 0.17 |
| 35 |       | 22.024       | (6E)-2, 6-二甲基辛-2, 6-二烯*                   | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>                | 138    | 0.37   | 0.19 | 0.30 | 0.46 | 0.41 | 0.32 |
| 36 |       | 23.923       | 右旋大根香叶烯* <sup>n</sup>                     | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204    | 3.68   | 2.26 | 2.57 | 5.73 | 5.19 | 3.62 |
| 37 |       | 24.136       | $\beta$ -瑟林烯* <sup>n</sup>                | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204    | 0.27   | 0.17 | 0.17 | 0.48 | 0.42 | 0.29 |
| 38 |       | 24.482       | $\alpha$ -瑟林烯* <sup>n</sup>               | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204    | 1.12   | 0.85 | 0.83 | 1.46 | 1.21 | 1.03 |
| 39 |       | 26.424       | $\alpha$ -金合欢烯* <sup>n</sup>              | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 204    | 0.67   | 0.23 | 0.32 | 1.09 | 0.81 | 0.62 |
| 40 |       | 42.981       | $\gamma$ -樟脑烯 <sup>m</sup>                | C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>                | 272    | —      | 0.46 | 0.51 | —    | —    | —    |
| 41 | 芳香烃类  | 7.078        | 邻-异丙基苯                                    | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>                | 134    | —      | —    | 0.01 | —    | 0.03 | 0.01 |
| 42 | 醚类    | 9.451        | $\alpha$ -氧化蒎烯* <sup>m</sup>              | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 152    | 0.49   | 2.18 | 1.69 | 0.12 | 0.37 | 1.91 |
| 43 |       | 10.803       | 玫瑰呔喃 <sup>m</sup>                         | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O              | 150    | —      | —    | —    | 0.29 | 0.29 | —    |
| 44 |       | 11.401       | 紫苏烯 <sup>m</sup>                          | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O              | 150    | —      | —    | —    | 0.18 | 0.33 | —    |
| 45 |       | 12.153       | 环氧芳樟醇 <sup>m</sup>                        | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 170    | —      | 0.21 | —    | —    | —    | —    |
| 46 |       | 13.441       | 环氧罗勒烯* <sup>m</sup>                       | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 152    | 0.33   | 1.18 | 0.76 | 0.67 | 0.79 | 1.18 |
| 47 |       | 18.349       | 玫瑰呔喃氧化物 <sup>m</sup>                      | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | 166    | —      | 0.16 | 0.15 | —    | —    | 0.24 |
| 48 |       | 36.435       | 甲基丁香酚                                     | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | 178    | 0.02   | —    | —    | —    | —    | —    |
| 49 |       | 38.313       | 1, 2-15, 16-二环氧十六烷*                       | C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> | 254    | 0.29   | 0.22 | 0.22 | 0.34 | 0.24 | 0.31 |
| 50 | 醛类    | 9.745        | 金合欢醛 <sup>n</sup>                         | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 220    | —      | —    | 0.07 | 0.04 | 0.03 | 0.16 |
| 51 |       | 26.657       | 4-异丙基苯甲醛                                  | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O              | 148    | —      | 0.42 | 0.32 | —    | —    | 0.28 |
| 52 |       | 35.189       | 2-乙基丁醛*                                   | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O               | 100    | 0.08   | 0.18 | 0.13 | 0.24 | 0.11 | 0.27 |
| 53 | 酮类    | 14.358       | 左旋樟脑 <sup>m</sup>                         | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 152    | 0.84   | —    | —    | 0.52 | 0.60 | —    |
| 54 |       | 16.526       | 2-[(Z)-丁-2-烯基]-3-甲基环戊-2-烯-1-酮*            | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O              | 150    | 0.33   | 0.36 | 0.30 | 0.15 | 0.18 | 0.22 |
| 55 |       | 21.293       | 4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮*                     | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O               | 138    | 0.68   | 1.60 | 1.23 | 0.61 | 0.58 | 1.63 |
| 56 |       | 29.073       | 2-十三烷酮                                    | C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O              | 198    | 0.15   | —    | —    | 0.23 | 0.28 | 0.43 |
| 57 |       | 37.165       | 2-十五烷酮*                                   | C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O              | 226    | 0.39   | 0.32 | 0.27 | 0.27 | 0.27 | 0.40 |
| 58 |       | 37.804       | (-)-马鞭草烯酮                                 | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O              | 150    | 0.27   | 0.28 | 0.24 | —    | —    | —    |
| 59 |       | 43.442       | 4-甲基-2(H)-呔喃酮*                            | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | 98     | 0.02   | 0.06 | 0.02 | △    | △    | 0.03 |
| 60 |       | 45.812       | (10Z, 13Z)-10, 13-正癸二烯-2-酮*               | C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O              | 278    | 0.04   | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |
| 61 | 吡唑类   | 22.487       | 3-甲基吡唑*                                   | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>   | 82     | 0.58   | 2.17 | 1.49 | 0.54 | 0.45 | 1.94 |
| 62 | 酯类    | 26.651       | 乙酸香叶酯 <sup>m</sup>                        | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 196    | 0.22   | —    | —    | 0.20 | 0.15 | —    |
| 63 |       | 28.111       | (Z)-3, 7-二甲基-2, 6-亚辛基-1-醇丙酸酯 <sup>m</sup> | C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> | 210    | 0.34   | —    | —    | 0.38 | 0.24 | —    |
| 64 |       | 28.610       | 顺-3-己烯基丁酯*                                | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 170    | 0.18   | 0.09 | 0.07 | 0.15 | 0.25 | 0.13 |
| 65 |       | 31.965       | 异戊酸香叶基酯* <sup>m</sup>                     | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> | 238    | 0.10   | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.03 | 0.03 |
| 66 |       | 37.730       | N-甲基邻氨基苯甲酸甲酯*                             | C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>  | 165    | 2.89   | 1.67 | 0.86 | 3.29 | 3.80 | 3.24 |
| 67 |       | 38.535       | 6, 9-十八碳二烯酸甲酯*                            | C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 294    | 0.46   | 0.21 | 0.26 | 0.34 | 0.26 | 0.31 |
| 68 |       | 40.568       | (6Z,9Z,12Z,15Z)-十八碳四烯酸甲酯*                 | C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> | 290    | 0.22   | 0.09 | 0.13 | 0.27 | 0.22 | 0.24 |
| 69 |       | 42.976       | 邻氨基苯甲酸甲酯                                  | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>  | 151    | 1.39   | —    | —    | 1.76 | 2.62 | 0.94 |
| 70 |       | 49.960       | 环丁烷羧酸 3-甲基丁酯*                             | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 170    | 0.01   | 0.03 | 0.03 | 0.11 | 0.04 | 0.08 |
| 71 | 酚类    | 41.078       | 2-甲氧基(2-丙烯基)-苯酚                           | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | 164    | 0.02   | —    | 0.01 | 0.01 | △    | △    |
| 72 |       | 43.911       | 丹皮酚*                                      | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>  | 166    | 0.08   | 0.04 | 0.07 | 0.81 | —    | 0.03 |

a、b、c、d、e、f 分别表示 07-17、07-31、08-14、09-01、09-29、10-24 等 6 个时期；“\*”为 6 个时期的共有成分；“m”为单萜类化合物；“n”为倍半萜类化合物；“△”表示相对含量低于 0.01%；“—”表示未检测到。

## 2.2 萜类化合物的含量变化

6 个时期石虎果实中的关键挥发性成分的含量变化如图 2、图 3 所示。从图 2 可知, 72 种化合

物中萜类化合物的含量占比均超过 80%, 可见萜类化合物是石虎果实中的主要挥发性成分。从图 3-a 可以看出, 单萜类化合物的占比在 8 月中旬最高,

6个时期的含量差异不大。单萜类成分的主要化合物为顺式- $\beta$ -罗勒烯,  $\beta$ -月桂烯和  $\beta$ -水芹烯;  $\beta$ -月桂烯的含量变化最大, 其含量变化达 9.53%; 顺式- $\beta$ -罗勒烯的含量在 7 月最高, 8 月中旬时含量占比减少, 9 月上旬含量占比增大, 而后 2 个时期持续减少; 这 3 种化合物含量占比的总和在 8 月中旬最高(55.9%)。从图 3-b 可以看出, 倍半萜类化合物的含量占比在 9 月上旬时最高。 $\beta$ -榄香烯、右旋大根香叶烯和  $\alpha$ -瑟琳烯为主要的倍半萜类成分,  $\beta$ -榄香烯的含量占比在 7 月中旬最高, 右旋大根香叶烯和瑟琳烯在 9 月上旬达到最高值。

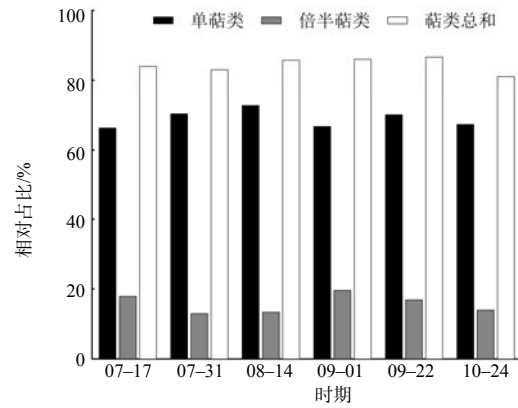
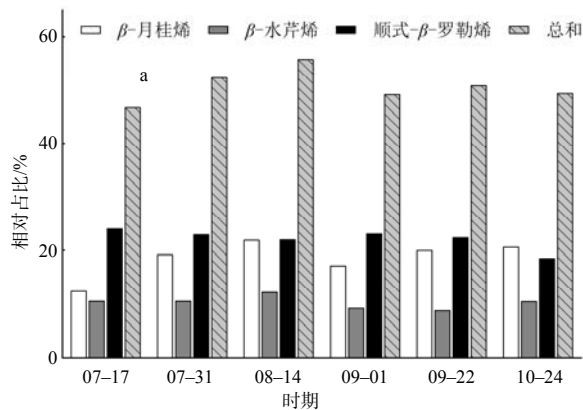


图 2 不同时期石虎果实中萜类成分的含量

Fig.2 Contents of terpenoids of the fruits of *Evodia rutaecarpa* in different periods

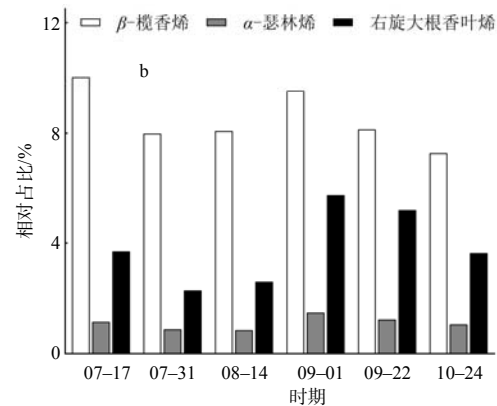


图 3 不同时期石虎果实中关键挥发性成分的含量

Fig.3 The key volatile components of the fruits of *Evodia rutaecarpa* in different periods

### 3 结论与讨论

顶空固相微萃取-气质联用技术操作便捷、灵敏度高, 大大缩短了试验时长, 且无需溶剂提取, 能对样品中本源挥发性成分进行分析。目前, 应用 HS-SPME-GC-MS 技术对石虎中挥发性成分的研究较少。本研究中, 采用 HS-SPME-GC-MS 技术测定了石虎果实中的挥发性成分, 发现其中含有大量顺式- $\beta$ -罗勒烯、 $\beta$ -月桂烯、 $\beta$ -水芹烯, 与 LIU 等<sup>[3]</sup>的研究结果基本一致。但 LIU 等<sup>[3]</sup>研究发现, 8 月湖南石虎果实的挥发油中  $\beta$ -月桂烯的含量是顺式- $\beta$ -罗勒烯的 2 倍, 而本研究发现, 8—10 月, 顺式- $\beta$ -罗勒烯在石虎果实挥发性成分中的占比均较高, 推测可能是由于水蒸气蒸馏法和顶空固相微萃取法对挥发性成分的提取侧重点不同所致。杨占南等<sup>[4]</sup>应用 HS-SPME-GC-MS 技术检测疏毛吴茱萸中的挥发性成分, 共鉴定出 77 种化合物, 其中主要为右旋大根香叶烯、顺式- $\beta$ -罗勒烯、 $\beta$ -榄香烯

和石竹烯。本研究中, 右旋大根香叶烯的平均含量占比只有 3.62%, 石竹烯含量不足 1%, 推测这种差别可能是由于品种和产地不同所致。

本研究中, 石虎果实挥发性成分中含有大量单萜类化合物和倍半萜类化合物, 其中, 榄香烯可用于多种癌症的治疗<sup>[5]</sup>, 月桂烯可用于肾脏炎症的治疗<sup>[6]</sup>, 罗勒烯可开发成抗高温试剂<sup>[7]</sup>, 水芹烯可作为天然的杀虫剂<sup>[8]</sup>, 芳樟醇在食品、日化等领域常被用作天然的食品添加剂与赋香剂<sup>[9]</sup>, 表明石虎果实具有较高的综合利用价值。

吴茱萸的最佳采收期受品种和产地的影响<sup>[10]</sup>。本研究结果表明, 石虎果实中的挥发性成分主要为顺式- $\beta$ -罗勒烯、 $\beta$ -月桂烯和  $\beta$ -水芹烯, 这 3 种化合物含量的占比总和在 8 月中旬最高, 可为湖南石虎最佳采收期的判断提供参考。

#### 参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 化

- 学工业出版社, 2005.
- [2] 刘珊珊, 尹元元, 闫利华, 等. 吴茱萸药用植物资源调查[J]. 中国中医药信息杂志, 2016, 23(9): 5-9.
- [3] LIU S S, LIU Z X, WEI H, et al. Chemical compositions, yield variations and antimicrobial activities of essential oils from three species of *Euodiae Fructus* in China[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 138: 111481.
- [4] 杨占南, 何前松, 彭全材, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定疏毛吴茱萸挥发性化学成分[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(10): 2501-2505.
- [5] LIU Y, CHEN L X, ZHANG R N, et al. Efficacy and safety of elemene combined with chemotherapy in advanced gastric cancer: a meta-analysis[J]. *Medicine*, 2020, 99(11): e19481.
- [6] ISLAM A U S, HELLMAN B, NYBERG F, et al. Myrcene attenuates renal inflammation and oxidative stress in the adrenalectomized rat model[J]. *Molecules*, 2020, 25(19): 4492.
- [7] 田正凤, 罗青云, 左照江. 罗勒烯在香樟抗高温胁迫中的作用[J]. 植物生理学报, 2020, 56(3): 547-555.
- [8] 夏克坚, 任宇红, 聂丽娟, 等.  $\beta$ -水芹烯的合成与应用[J]. 南昌大学学报(理科版), 2001, 25(4): 380-382.
- [9] 宗朕, 程磊, 陈卓静, 等. 食品用萜类化合物的生物合成研究进展[J]. 中国酿造, 2018, 37(9): 22-27.
- [10] 黎丹, 曹亮, 李顺祥, 等. 不同采收期对吴茱萸品质的影响[J]. 中南药学, 2015, 13(8): 858-862.

责任编辑: 毛友纯  
英文编辑: 柳 正

(上接第 94 页)

- [25] DESHPANDE L M, JONES R N, FRITSCH T R, et al. Occurrence and characterization of carbapenemase-producing Enterobacteriaceae: report from the SENTRY antimicrobial surveillance program(2000-2004)[J]. *Microbial Drug Resistance*, 2006, 12(4): 223-230.
- [26] 王丽, 王玲, 郭辉杰, 等. 不同宿主来源香港海鸥菌耐药表型和耐药基因分析[J]. 中国公共卫生, 2018, 34(6): 907-911.
- [27] SKÖLD O. Sulfonamide resistance: mechanisms and trends[J]. *Drug Resistance Updates*, 2000, 3(3): 155-160.
- [28] 黄金伟, 陈苏伟, 黄建胜, 等. 嗜麦芽寡养单胞菌 *sul1*、*sul2* 基因与复方新诺明耐药关系[J]. 中华医院感染学杂志, 2009, 19(6): 618-620.
- [29] POIREL L, CATTOIR V, SOARES A, et al. Novel Ambler class A  $\beta$ -lactamase LAP-1 and its association with the plasmid-mediated quinolone resistance determinant QnrS1[J]. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2007, 51(2): 631-637.
- [30] WAX R G, LEWIS K, SALYERS A A, et al. 细菌抗菌药性: 第 2 版[M]. 刘玉庆, 白华, 胡明, 等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [31] ROSENGREN L B, WALDNER C L, REID-SMITH R J. Associations between antimicrobial resistance phenotypes, antimicrobial resistance genes, and virulence genes of fecal *Escherichia coli* isolates from healthy grow-finish pigs[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2009, 75(5): 1373-1380.
- [32] 罗力文, 鄢明辉, 游春苹, 等. 细菌分型方法研究进展[J]. 中国微生态学杂志, 2020, 32(7): 836-841.
- [33] 张淑红, 杨广珠, 赖泽冰, 等. 华南地区食品中非 O157 致泻大肠杆菌分布特点及分型研究[J]. 现代食品科技, 2017, 33(3): 266-273.
- [34] 吴少鹏, 王国华, 赵效南, 等. 山东省某地区奶牛源大肠埃希菌的血清型、耐药特性及分子特性[J]. 微生物学报, 2020, 60(3): 486-498.
- [35] 江婉琳, 马勋, 王静, 等. 新疆克拉玛依地区奶牛源致病性大肠杆菌的血清型、系统进化群及 MLST 分析[J]. 中国畜牧兽医, 2021, 48(4): 1414-1422.

责任编辑: 邹慧玲  
英文编辑: 柳 正