

PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵顶空固相萃取结合 GC-MS 分析薰衣草中挥发性成分

刘欣, 王丽丽, 王彩娟, 符继红

(新疆大学石油天然气精细化工教育部重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:建立了一种基于 PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵复合材料结合 GC-MS 的新型微波辅助顶空(HS)固相萃取技术,实现了对薰衣草中微量挥发性成分的快速提取及分析。成功制备了 PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵复合材料。通过单因素实验法确定 HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ 的最佳实验参数,同时对该方法进行方法学考察。获得的最佳萃取条件为:GO@Fe₃O₄ 负载量 2.4 mg,微波功率 600 W,微波时间 10 min,萃取溶剂为正己烷。薰衣草精油中 6 个代表性化合物(芳樟醇、萜品烯-4-醇、乙酸芳樟酯、乙酸薰衣草酯、石竹烯和石竹烯氧化物)的线性范围为 7.5~120 ng,相关系数(R^2)大于 0.998 8,检出限(LOD)为 0.14~0.33 ng,定量限(LOQ)为 0.50~0.80 ng,相对标准偏差(RSD)小于 6.36%。所建立的 HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ 方法具有较高的灵敏度,每次分析仅需要 10 mg 薰衣草样品。在最佳萃取条件下,分析 2 个采摘批次的 18 个薰衣草样品的挥发性成分,共鉴定出 52 个化合物,并采用主成分分析法(PCA)对不同采摘批次的薰衣草样品进行分析。结果表明,微波辅助 HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ 集萃取及富集过程一步完成,是一种快速、简单、灵敏的分析方法,适用于分析天然产物中的挥发性成分。

关键词:聚二甲基硅氧烷(PDMS);GO@Fe₃O₄;固相萃取;气相色谱-质谱(GC-MS);薰衣草精油

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2022)01-0087-12

doi:10.7538/zpxb.2020.0137

Analysis of Volatile Components in Lavender Using PDMS/GO@Fe₃O₄ Sponge Headspace Solid Phase Extraction Combined with GC-MS

LIU Xin, WANG Li-li, WANG Cai-juan, FU Ji-hong

(Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals Ministry of Education,
Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: Lavender (*Lavandula angustifolia* Mill.) is an aromatic herb that belongs to the Labiatae family, which is native to world. In recent years, lavender is widely cultivated in Xinjiang of China. A novel PDMS/GO@Fe₃O₄ sponge headspace solid-phase microextraction (HS-PDMS/GO@Fe₃O₄) using microwave distillation followed by GC-MS was developed to determine the essential oil components in lavender. The PDMS/GO@Fe₃O₄ sponge was successfully synthesized. The prepared PDMS/GO@Fe₃O₄ was characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy

(TEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The PDMS/GO@Fe₃O₄ sponge with high surface area and excellent adsorption capacity were successfully applied in the solid phase extraction process. The effective parameters of HS-PDMS/GO@Fe₃O₄, including the dosage of GO@Fe₃O₄, microwave power, microwave time and type of extraction solvent, were studied and optimized in detail. A single factor method was used to select the optimum extraction conditions in HS-PDMS/GO@Fe₃O₄. The optimal analytical conditions were as follows: GO@Fe₃O₄ dosage of 2.4 mg, microwave power of 600 W, microwave time of 10 min, and *n*-hexane as extraction solvent. The precision of HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ was evaluated and the relative standard deviation (RSD) for determining six representative compounds were below 6.36%. The linearity was good, and the correlation coefficient was more than 0.998 8. The limits of detection (LODs) ranged from 0.14 to 0.33 ng, and the limits of quantification (LOQs) ranged from 0.50 to 0.80 ng, respectively. Only 10 mg of lavender sample was needed in each analysis. The result showed that a total of 18 samples from two different harvest years were analyzed and 52 compounds were identified. The results were further processed with a discriminative study by principal component analysis (PCA) to reveal the relationship among different samples. PCA provided a clear separation between those lavender samples harvested in different years. This method is fast, simple and sensitive for the determination of volatile components in natural products.

Key words: polydimethylsiloxane (PDMS); GO@Fe₃O₄; solid phase extraction; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); lavender essential oil

薰衣草(*Lavandula angustifolia* Mill)是唇型科薰衣草属植物^[1],大面积种植于新疆伊犁地区。薰衣草精油是薰衣草花穗的提取物,广泛应用于日用品、化妆品和食品中,是薰衣草主要的经济产品。此外,薰衣草精油还是一种传统的中草药,具有抑菌、抗焦虑、镇静催眠等作用,收载于卫生部《药品标准》中^[2-3]。

薰衣草精油挥发性成分极为复杂,在植物体内含量较低。传统的提取方法,如水蒸气蒸馏法(HD)和溶剂萃取法^[4-6]可靠性较高,但存在提取时间长、样品用量大、提取效率低和有毒溶剂残留等缺点^[7-8]。顶空固相微萃取(HS-SPME)因其极大地减少了样品量和复杂基质干扰,具有耗时短、富集效率高等优点,现被广泛用于植物精油挥发性成分的提取^[9-11]。SPME技术的关键在于选择石英纤维(吸附剂)进行吸附、富集样品中的待测物质。但是,固相微萃取装置价格昂贵、石英纤维易破损且纤维头材料的选择有限,限制了SPME的使用。因此,制备性质稳定、价格低廉、高性能的新型吸附和富集材料,对开发高效的天然产物精油提取分离

方法具有重要意义。聚二甲基硅氧烷(PDMS)是以硅氧结构为主链构成的有机硅高分子聚合物,其兼具无机和有机材料的特性,对有机物具有良好的亲和力。海绵状的PDMS材料具有更大的比表面积和更强的吸附能力。石墨烯及其衍生物作为良好的吸附材料,其表面积大、表面活性位点多、成本低廉,被认为是有潜力的吸附材料^[12-14]。三氧化二铁(Fe₃O₄)具有粒径小、比表面积大、活性位点多等优点,被广泛应用于样品前处理技术中^[15-16]。

本研究拟制备新型PDMS/GO@Fe₃O₄海绵吸附材料,实现多种材料优势的叠加;建立微波辅助HS-PDMS/GO@Fe₃O₄萃取结合GC-MS法测定不同年份采摘的薰衣草挥发性成分;同时利用主成分分析法(PCA)对薰衣草挥发性成分进行分析,并区分不同采摘批次的薰衣草样品。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-串联质谱

仪:日本 Shimadzu 公司产品;SU8010 扫描电子显微镜(SEM)、H-600 透射电子显微镜(TEM):日本 Hitachi 公司产品;VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:德国 Bruker 公司产品。

氧化石墨烯(GO):南京 XFNANO 材料科技有限公司产品;PDMS 预聚体(Sylgard 184A)、固化剂(Sylgard 184B)、二甲基硅油:美国 Dow Corning 公司产品;乙酰丙酮铁(Ⅲ)、乙二醇:均为分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司产品;氯化钠、乙醇、正己烷、丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯:均为分析纯,天津致远化学试剂有限公司产品;C₅~C₂₄ 正构烷烃标准品:色谱纯,上海试剂一厂产品。

薰衣草:从新疆伊犁种植基地采摘的法国蓝品种,采摘时间分别为 2012 年和 2017 年,在 -20 ℃密封保存。

1.2 GO@Fe₃O₄ 的制备

根据文献^[17]报道,合成了 GO@Fe₃O₄ 纳米颗粒。称取 30 mg 氧化石墨烯和 100 mg 乙酰丙酮铁(Ⅲ),加入 27.5 mL 乙二醇,超声 30 min 后移入高压釜中,在 180 ℃下反应 16 h,分别用去离子水和无水乙醇冲洗反应产物,最后将所得产物在 60 ℃下真空干燥 3 h,得 GO@Fe₃O₄。

1.3 PDMS/GO@Fe₃O₄ 的制备

分别称取 1.5 g Sylgard 184A、0.15 g Sylgard 184B 和 5 mL 二甲基硅油,混合后超声,形成均匀溶液。称取 2.4 mg GO@Fe₃O₄ 和 3.0 g NaCl,混合均匀后加入上述混合溶液中,以 8 000 r/min 离心 20 min,将沉淀物在 80 ℃固化 12 h。随后将反应产物浸泡在 40 ℃水中,以溶解 NaCl 微粒,再用二氯甲烷和乙醇洗涤 3 次,最后在 60 ℃下真空干燥 3 h,制备得 PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵。对 2.1、2.4、2.8、3.3 mg GO@Fe₃O₄ 负载量进行优化,合成 GO@Fe₃O₄ 负载量不同的 PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵。根据文献^[18]方法制备没有负载 GO@Fe₃O₄ 的 PDMS。

1.4 实验条件

1.4.1 色谱条件 Agilent DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);程序升温:初始温度 50 ℃,保持 1 min,以 3 ℃/min 升至 200 ℃;进样量 1 μL,分流进样,分流比 5:1;载气为氦气,流速 1.0 mL/min。

1.4.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源,电离能量 70 eV,传输线温度 250 ℃,离子源温度 230 ℃,溶剂延迟 5 min,质量扫描范围 m/z 30~500。

1.5 微波辅助 HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ 萃取

称取 10 mg 薰衣草干花和 10 mg PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵于顶空瓶中。将顶空瓶放入微波萃取仪中,在 600 W 微波功率下萃取 10 min。萃取结束后,将 PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵从顶空瓶中取出,放入 PE 管中,随后加入 200 μL 正己烷超声 5 min。最后,使用微量注射器移取 1 μL 正己烷,注入 GC-MS 进行分析。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 透射电镜和扫描电镜 采用透射电镜和扫描电镜对 GO@Fe₃O₄ 和 PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵的结构和形貌进行表征,结果示于图 1。GO@Fe₃O₄ 复合材料的 TEM 图示于图 1a。可见,在 GO 的二维片层材料上分布着尺寸规整的 Fe₃O₄ 纳米颗粒,由于 GO 的片层很薄,在 TEM 电镜中几乎为透明的,并具有明显的褶皱。Fe₃O₄ 纳米颗粒粒径约为 100 nm。GO@Fe₃O₄ 复合材料的 SEM 图示于图 1b。可见,Fe₃O₄ 纳米颗粒紧密负载于氧化石墨烯片层上,呈现不规则形状,而且颗粒尺寸均处于纳米尺寸范围内。复合材料呈现无规则的团簇结构,验证了石墨烯作为基体形成了多个成核点,促进了 Fe₃O₄ 分散生长。PDMS/GO@Fe₃O₄ 的 SEM 图示于图 1c,其呈现宏观孔隙的分层多孔三维互联结构,表面均匀分布 GO@Fe₃O₄ 颗粒突起,使 PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵的骨架表面变得更加粗糙,获得了更大的比表面,提高了复合材料的疏水性。

2.1.2 红外光谱和拉曼光谱 GO@Fe₃O₄、PDMS 和 PDMS/GO@Fe₃O₄ 的红外光谱示于图 2a。GO@Fe₃O₄ 在 3 417 cm⁻¹ 处有 1 个强吸收峰,为 O—H 键的伸缩振动峰,1 668 cm⁻¹ 是 C=O 键的伸缩振动峰,1 056 cm⁻¹ 处是 C—O 键的弯曲振动峰,560 cm⁻¹ 峰来自 Fe—O 的伸缩振动吸收。在 PDMS 的 FTIR 谱图中,大约在 2 964 cm⁻¹ 处可观察到与—CH₃ 对应的伸缩振动峰,这与不对称拉伸振动有关。1 262

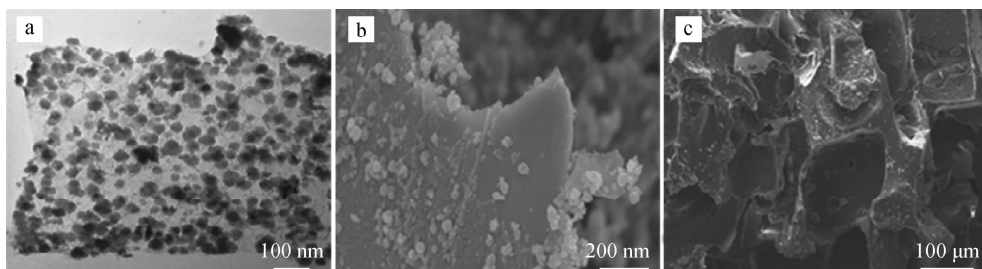


图1 GO@Fe₃O₄ 透射电镜图(a),GO@Fe₃O₄ (b)和PDMS/GO@Fe₃O₄ (c)的扫描电镜图

Fig. 1 Transmission electron microscopy of GO@Fe₃O₄ (a), scanning electron microscopy of GO@Fe₃O₄ (b) and PDMS/GO@Fe₃O₄ (c)

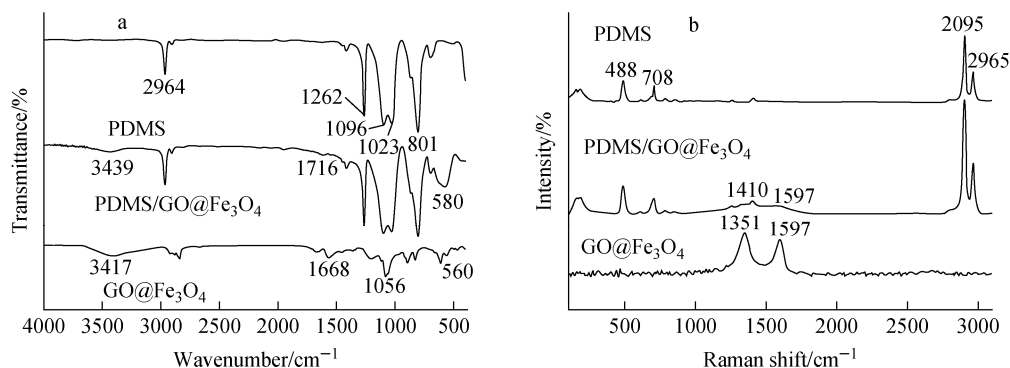


图2 PDMS,GO@Fe₃O₄ 和 PDMS/GO@Fe₃O₄ 的红外光谱(a)和拉曼光谱(b)

Fig. 2 FTIR (a) and Raman (b) spectra of PDMS, GO@Fe₃O₄ and PDMS/GO@Fe₃O₄

cm⁻¹是归属于硅氧烷基团中 Si—CH₃ 的弯曲振动吸收峰,1 023~1 096 cm⁻¹是归属于硅氧烷基团中 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰,801 cm⁻¹归属于硅氧烷基团中 Si—CH₃ 的摇摆振动吸收峰。在 PDMS/GO@Fe₃O₄ 的 FTIR 谱图中,1 716 cm⁻¹处观察到吸收峰对应石墨烯片层上的含氧官能团羰基 C=O 振动,在 3 439 cm⁻¹处出现较宽而微弱的吸收,对应 O—H 的伸缩振动峰。在 801~1 262 cm⁻¹之间的吸收峰与 PDMS 相似。此外,在 580 cm⁻¹处出现强而宽的吸收峰,归属于 Fe—O 的伸缩振动峰,是氧化铁的晶格吸收。结果表明,本实验成功制备了 PDMS/GO@Fe₃O₄ 复合材料。

GO@Fe₃O₄ 的拉曼光谱在 1 351 cm⁻¹ (D 峰) 和 1 597 cm⁻¹ (G 峰) 上显示了 2 个突出的峰,示于图 2b。PDMS 在 488 cm⁻¹ 和 708 cm⁻¹ 处出现的峰分别对应于 Si—O—Si 和 Si—C 的拉伸振动,其他峰值出现在 ~2 905 cm⁻¹ 和 ~2 965 cm⁻¹ 处,对应于 PDMS 中—CH₃ 基团的对称和非对称振动。与 PDMS 光谱相比,由于

基质中存在 GO@Fe₃O₄, PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵光谱中的特征峰强度增强,复合材料 G 峰没有发生变化,表明 PDMS 在聚合过程中对 GO@Fe₃O₄ 的微观结构没有影响。

2.2 PDMS/GO@Fe₃O₄ 的重现性

本实验考察了 PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵制备的重现性。使用 3 批独立制备的 PDMS/GO@Fe₃O₄ 对薰衣草中挥发性化合物进行提取。萃取后,将 PDMS/GO@Fe₃O₄ 解吸,并对萃取剂进行 GC-MS 分析。计算 PDMS/GO@Fe₃O₄ 萃取的芳樟醇、萜品烯-4-醇、乙酸芳樟酯、乙酸薰衣草酯、石竹烯和石竹烯氧化物 6 种代表性化合物的重现性,其相对标准偏差 (RSD) 分别为 2.42%、3.78%、1.59%、3.67%、4.33% 和 3.40%,表明 PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵具有良好的重现性。

2.3 HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ 萃取条件的优化

为了获得最佳的萃取效率,本实验对微波辅助 HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ 的萃取条件进行优化。选取薰衣草精油中芳樟醇、萜品烯-4-醇、乙酸芳樟酯、乙酸薰衣草酯、石竹烯和石竹

烯氧化物 6 个代表性挥发性化合物的峰面积和薰衣草挥发性化合物的总峰面积为考察指标,平行实验 3 次。

2.3.1 不同 GO@Fe₃O₄ 负载量的 PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵 GO@Fe₃O₄ 在 PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵材料中负载量的大小直接影响萃取效率。本实验考察了 GO@Fe₃O₄ 负载量分别为 2.1、2.4、2.8、3.3 mg 时,制备的 PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵对薰衣草挥发性化合物提取效率的影响,结果示于图 3。可知,GO@Fe₃O₄ 负载量的变化对 PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵萃取效率影响较大。在 GO@Fe₃O₄ 负载量由 2.1 mg 增大到 2.4 mg 时,6 个薰衣草代表性化合物的峰面积和总峰面积均达到最大值。随着 GO@Fe₃O₄ 负载量从 2.4 mg 增大到 3.3 mg,PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵的萃取效率降低。这可能是因为过量的 GO@Fe₃O₄ 负载量会降低 PDMS 海绵孔洞的比表面积,从而影响萃取效率。因此,选择 2.4 mg 为最佳的 GO@Fe₃O₄ 负载量。

2.3.2 微波功率的影响 本实验考察了 300、400、500、600、700 W 微波功率对 HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ 萃取薰衣草挥发性化合物效率的影响,结果示于图 4a。可见,在 300~600 W 微波功率时,薰衣草挥发性化合物的峰面积和总峰面积随着微波功率的增加而增加,当微波功率为 600 W 时,萃取效率达到最大值,随后萃取效率逐渐降低。样品温度随着微波功率的增加而增大,高温有助于薰衣草中挥发性化合物

的释放,但固相萃取是放热过程,温度过高会降低 HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ 的萃取效率。因此,选择 600 W 为 HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ 萃取的最佳微波功率。

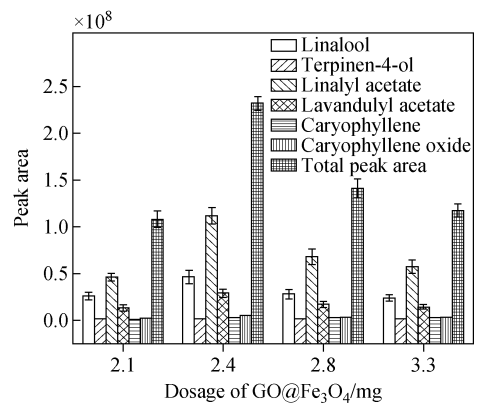


图 3 GO@Fe₃O₄ 负载量对 PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵萃取效率的影响
Fig. 3 Effect of GO@Fe₃O₄ dosage on the PDMS/GO@Fe₃O₄ extraction efficiency

2.3.3 微波辐射时间的影响 本实验考察了 2、4、6、8、10、12 min 微波辐射时间对 HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ 萃取效果的影响,结果示于图 4b。可见,随着微波辐射时间从 4 min 增加到 10 min,化合物的峰面积和总峰面积逐渐增大,当微波辐射时间为 10 min 时,萃取效率达到最大值;随着萃取时间从 10 min 延长到 12 min,化合物的峰面积减小,HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ 萃取效率降低。这是由于萃取是一个平衡过程,

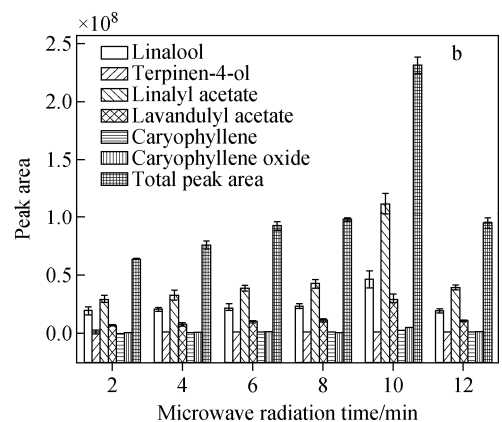
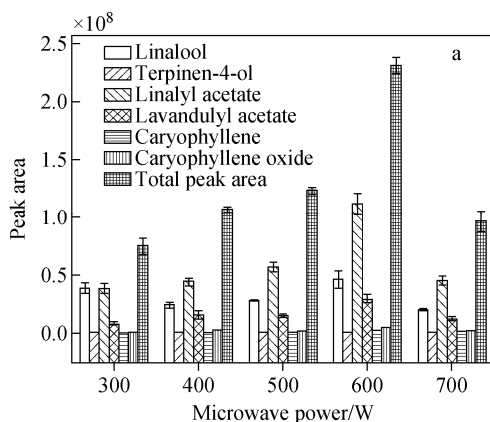


图 4 微波功率(a)和微波照射时间(b)对萃取效率的影响

Fig. 4 Effects of microwave power (a) and microwave radiation time (b) on the extraction efficiency

需要一定的时间达到萃取平衡。同时,随着萃取时间的延长,萃取体系的温度升高,有助于对挥发性化合物进行快速萃取。但是,过长的微波辐射时间会造成萃取体系的温度过高,降低了 HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ 的萃取效率。因此,选择微波辐射时间 10 min。

2.3.4 萃取溶剂的影响 萃取溶剂是萃取过程中重要的因素之一,其需要具有较好的萃取效率、环保且毒性低等特性。本实验考察了乙醇、正己烷、丙酮、乙酸乙酯等 4 种溶剂对 PDMS/GO@Fe₃O₄ 吸附挥发性化合物萃取效率的影响,结果示于图 5。可知,不同萃取溶剂对薰衣草挥发性化合物的萃取效率具有显著差异,其中萃取效率最高的是正己烷,6 个代表性化合物的峰面积和总峰面积均达到最大值。因此,选择正己烷作为萃取溶剂。

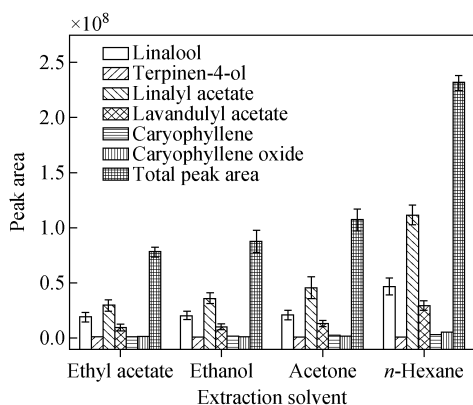


图 5 萃取溶剂对萃取效率的影响

Fig. 5 Effect of the extraction solvents on the extraction efficiency

2.4 方法验证

在 HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ 最佳萃取条件下,对线性范围、相关系数、检出限及精密度等条件进行了考察,结果列于表 1。芳樟醇、萜品烯-4-醇、乙酸芳樟酯、乙酸薰衣草酯、石竹烯和石竹烯氧化物的标准曲线线性关系良好,线性范围为 7.5~120 ng,相关系数(R^2)大于 0.998 8,检出限(LOD)和定量限(LOQ)范围分别为 0.14~0.33 ng 和 0.50~0.80 ng;连续进样 6 次,化合物峰面积的 RSD 均小于 7%,表明 HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ 方法的重现性和精密度较好。

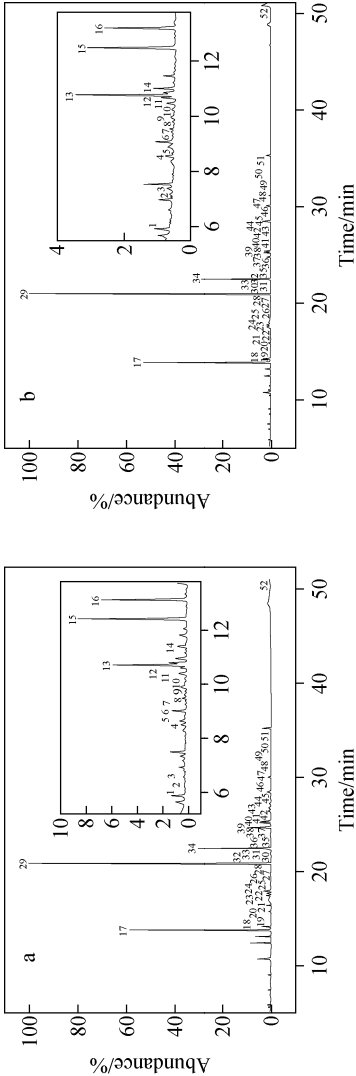
薰衣草挥发性成分复杂,需通过样品前处理技术对其进行分离富集,再用相应的仪器进行检测分析,样品前处理已成为分析中的关键技术。近年来,为了克服传统的水蒸气蒸馏法(SD)和溶剂萃取法的样品及有机溶剂用量大、提取效率低和提取时间长等缺点,HS-SPME 技术被广泛应用于天然产物挥发性成分的提取。但是,商品化的 SPME 技术具有纤维涂层材料种类选择有限、成本较高等缺点,限制了 SPME 的使用。本实验建立的 HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ 法每次分析仅需 10 mg PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵复合材料和 10 mg 薰衣草样品,方法重现性好,RSD 低于 7%。

2.5 薰衣草挥发性成分分析

对不同采收期的 18 个薰衣草样品(2012 年(A1~A8)和 2017 年(B1~B10))的挥发性化合物进行提取,其总离子流色谱图示于图 6。通过 GC-MS 计算机谱库检索,并结合保留指数,共鉴定出 52 个化合物。准确称取 6 份 B3 平行样品,在最佳的萃取条件下提取分析,计算化合物峰面积的 RSD 值,结果列于表 2。可知,薰衣草挥发性化合物以烯烃类、酯类、醇类、酮类为主,不同年份采摘的薰衣草挥发性成分及含量差异较大,但是乙酸芳樟酯和芳樟醇仍是 2 个主要成分,这与文献^[19]报道一致。其中,2012 年采摘的薰衣草主要挥发性化合物是乙酸芳樟酯(27.31%~39.87%)、芳樟醇(15.09%~20.89%)、乙酸薰衣草酯(10.26%~12.69%)、2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇(5.09%~9.44%)、反式-芳樟醇氧化物(3.64%~6.79%)、环氧- α -萜烯乙酸酯(2.51%~5.44%)和石竹烯氧化物(1.06%~2.19%)等;2017 年采摘的薰衣草主要挥发性化合物是乙酸芳樟酯(47.71%~56.12%)、芳樟醇(22.17%~26.67%)、乙酸薰衣草酯(5.27%~11.79%)、石竹烯(2.04%~3.61%)、顺式-芳樟醇氧化物(1.36%~1.78%)、萜品烯-4-醇(0.95%~2.16%)和(*Z*)- β -法呢烯(0.55%~1.20%)等。2012 年采摘的薰衣草样品中,乙酸芳樟酯、芳樟醇、石竹烯的相对含量低于 2017 年的薰衣草样品;而 2012 年的薰衣草样品中,反式-芳樟醇氧化物、石竹烯氧化物和环氧- α -萜烯乙酸酯的相对含量高于 2017 年的薰衣草样品。其原因是乙酸芳樟酯、芳樟

表 1 方法验证
Table 1 Method validation

化合物 Compound	线性范围 Linear range/ng	相关系数 Correlation coefficient	回归方程 Regression equation	检出限 LOD/ng	定量限 LOQ/ng	含量 Content/ (mg/g)	精密度 Precision/%
芳樟醇 Linalool	15~120	0.9994	$y=4.11\times10^8x-7.79\times10^5$	0.33	0.67	0.44 ± 0.05	4.44
萜品烯-4-醇 Terpinen-4-ol	7.5~60	0.9989	$y=2.89\times10^8x-2.16\times10^4$	0.14	0.50	0.02 ± 0.01	3.92
乙酸芳樟酯 Linalyl acetate	15~120	0.9988	$y=3.29\times10^8x-8.22\times10^5$	0.25	0.60	1.29 ± 0.13	3.88
乙酸薰衣草酯 Lavandulyl acetate	7.5~60	0.9996	$y=3.65\times10^8x-4.42\times10^5$	0.17	0.57	0.31 ± 0.02	3.35
石竹烯 Caryophyllene	7.5~60	0.9998	$y=3.93\times10^8x-2.20\times10^5$	0.21	0.80	0.05 ± 0.01	6.36
石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide	7.5~60	0.9988	$y=3.21\times10^8x-3.77\times10^5$	0.17	0.64	0.03 ± 0.01	2.07



注: a. 2012 年; b. 2017 年
图 6 不同采收期的薰衣草挥发性化合物的总离子流色谱图
Fig. 6 Total ion chromatograms of lavender volatile components in different harvest years

表 2 不同采收期的薰衣草样品挥发性成分
Table 2 Volatile components of lavender in different harvest years

峰号 No.	化合物 Compound	保留时间 Retention time/min	保留指数		含量 Content/%										相对标准偏差 RSD/%								
			Retention index		2017																		
			实验值 Experimental value	文献值 Literature value	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	B1	B2		B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
1	α -蒎烯 α -Pinene	6.93	932	931	—	0.14	—	—	—	0.16	—	0.36	0.10	0.09	—	0.11	0.06	—	0.14	0.04	0.04	0.05	3.67
2	4-甲基-2-戊烯内酯 4-Methyl-2-pentenolide	7.35	946	946	0.16	0.11	0.16	0.18	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05	0.04	—	—	4.12
3	玫瑰烯 Camphene	7.49	950	950	—	0.32	0.25	0.56	—	0.30	0.14	0.31	0.08	0.04	0.08	0.14	0.09	0.09	0.12	0.06	0.04	0.07	3.54
4	β -蒎烯 β -Pinene	8.50	983	983	0.09	0.10	0.27	0.27	—	0.06	0.06	0.14	—	0.07	—	0.05	0.05	0.05	0.08	—	—	0.04	5.77
5	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	8.63	988	983	—	—	—	—	—	0.08	0.12	—	0.29	0.28	0.22	0.21	0.17	0.21	0.26	0.28	0.16	0.16	5.69
6	3-辛酮 3-Octanone	8.81	993	994	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05	0.05	—	0.09	0.05	0.06	0.06	0.06	0.05	—	3.51
7	β -月桂烯 β -Myrcene	9.01	1000	1000	0.19	0.17	0.36	0.26	—	0.17	0.22	—	0.30	0.39	0.40	0.59	0.39	0.45	0.32	0.41	0.30	0.58	6.25
8	α -芹烯 α -Phellandrene	9.89	1019	1019	0.11	0.10	—	—	—	0.09	—	—	0.03	0.03	—	0.05	—	—	0.08	0.05	0.03	—	4.36
9	乙酸己酯 Hexyl acetate	9.94	1020	1018	—	0.27	0.20	0.18	—	—	0.09	—	0.07	0.11	0.10	0.25	0.09	0.06	0.12	0.07	0.07	0.09	2.42
10	D-柠檬烯 D-Limonene	10.62	1034	—	—	0.13	—	—	—	0.10	0.09	0.12	0.05	0.04	0.11	0.15	0.11	0.10	0.14	0.08	0.05	0.11	4.33
11	桉树油 Eucalyptol	10.72	1037	1037	0.90	1.61	1.53	1.34	1.27	1.29	0.95	1.17	0.53	0.46	0.77	0.81	0.74	0.58	1.01	0.56	0.40	0.57	3.84
12	薰衣草内酯 Lavander lactone	10.80	1038	1036	0.31	0.95	1.03	1.42	0.63	0.35	0.38	0.10	0.07	0.05	—	—	0.05	—	—	—	0.02	0.04	4.48
13	反式- β -罗勒烯 <i>trans</i> - β -Ocimene	10.96	1042	1042	0.10	0.12	0.21	0.19	—	0.14	0.22	—	0.37	0.37	0.56	0.63	0.46	0.68	0.64	0.46	0.34	0.49	2.76
14	β -罗勒烯 β -Ocimene	11.41	1051	1046	0.11	0.07	0.15	0.12	—	0.08	0.11	—	0.22	0.20	0.30	0.54	0.28	0.39	0.27	0.31	0.23	0.41	5.70
15	反式-芳樟醇氧化物 <i>trans</i> -Linalool oxide	12.42	1073	1074	3.72	5.67	6.40	6.79	4.93	3.64	3.74	3.70	1.14	1.21	1.17	0.83	1.16	0.75	0.75	0.75	0.51	0.61	3.86
16	顺式-芳樟醇氧化物 <i>cis</i> -Linalool oxide	13.12	1087	1088	1.06	1.66	1.56	1.61	1.48	1.49	1.57	0.69	1.78	1.41	1.47	1.52	1.53	1.47	1.57	1.47	1.36	1.53	4.91
17	芳樟醇 Linalool	13.82	1103	1103	17.7	15.1	17.3	15.1	17.1	18.6	19.3	20.9	25.7	26.7	25.5	25.3	22.2	23.2	25.0	24.7	24.1	24.9	4.44
18	樟脑 Camphore	15.81	1144	1145	0.36	0.39	0.42	0.46	0.37	0.39	0.27	0.39	0.14	0.11	0.15	0.33	0.18	0.20	0.15	0.15	0.14	0.18	4.87
19	松香片酮 Pinocarvone	16.43	1157	1164	0.70	1.32	1.15	1.49	1.30	0.72	1.17	0.50	0.10	—	0.13	0.06	0.18	—	0.07	0.07	0.05	—	3.40

表 2

峰号 No.	化合物 Compound	保留时间 Retention time/min	保留指数		含量 Content/%										相对标准偏差 RSD/%								
			Retention index		2012																		
			实验值 Experimental value	文献值 Literature value	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	B1	B2		B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
20	薰衣草醇 Lavandulol	16.85	1165	1170	—	0.62	0.43	0.47	0.43	—	0.27	1.17	0.60	0.35	0.11	0.75	0.08	0.28	0.86	0.76	0.63	0.24	3.92
21	吡喃型芳樟醇氧化物 Pyranoid linalool oxide	17.00	1168	1167	—	0.68	0.34	0.30	0.74	—	—	—	0.07	0.10	—	0.12	0.08	0.18	0.09	0.37	0.17	0.18	2.62
22	(—)-冰片 (—)-Borneol	17.09	1170	1173	0.20	1.15	0.47	0.70	0.95	0.23	0.71	0.93	0.11	0.23	0.12	0.07	0.13	0.07	0.22	0.58	0.23	—	7.08
23	异冰片 Isborneol	17.25	1174	1164	—	0.68	0.14	—	0.75	—	0.67	—	0.08	0.24	—	0.13	—	—	0.08	0.12	0.02	—	4.91
24	萜品烯-4-醇 Terpinen-4-ol	17.47	1178	1178	0.55	1.01	0.58	0.29	0.37	0.50	1.21	0.61	2.05	1.98	2.16	1.06	1.80	1.01	0.95	1.40	1.14	1.24	3.92
25	隐品酮 Cryptone	17.69	1183	1183	0.46	0.60	0.58	0.99	0.51	0.50	0.54	0.57	0.21	0.15	0.28	0.24	0.30	0.25	0.30	0.35	0.18	0.16	3.12
26	2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇 2,6-Dimethyl-3,7-octadien-2,6-diol	17.95	1188	1186	5.09	9.44	6.01	7.60	—	—	6.11	5.76	0.68	0.47	0.79	0.34	0.83	—	0.37	0.33	0.26	0.32	2.62
27	丁酸辛酯 Octyl butyrate	18.15	1192	—	0.14	0.43	0.41	0.50	0.36	0.09	0.34	—	0.13	0.11	0.15	0.21	0.15	0.17	0.17	0.22	0.13	0.11	3.78
28	甲酸异冰片酯 Isobornyl formate	19.66	1224	1223	0.12	0.18	—	0.17	0.30	0.26	0.19	0.25	0.05	0.08	—	0.07	—	0.05	0.05	0.10	0.03	—	6.32
29	乙酸芳樟酯 Linalyl acetate	20.90	1250	1250	38.2	33.4	34.1	27.3	33.8	31.7	35.4	39.9	54.1	53.7	52.0	48.7	56.1	51.4	47.7	48.2	53.8	53.6	3.88
30	8-羟基芳樟醇 8-Hydroxylinalool	21.36	1259	—	0.40	—	0.34	0.50	1.02	0.16	0.06	0.14	—	0.04	0.10	0.06	—	0.04	—	0.03	—	—	1.59
31	E-8-羟基香叶醇 E-8-hydroxygeraniol	21.93	1271	—	0.12	—	—	—	—	—	0.10	—	0.02	0.09	0.09	—	—	0.05	0.05	0.06	0.05	0.03	2.69
32	内-2-甲基-2-降冰片醇 endo-2-Methyl-2-norbornanol	22.00	1273	—	0.34	0.21	0.76	0.56	0.31	0.49	0.19	0.55	—	0.05	0.24	0.12	0.17	0.08	0.08	—	0.05	0.10	4.57
33	乙酸苧酯 Bornyl acetate	22.36	1280	1280	0.27	0.44	0.36	0.50	0.42	0.56	0.22	0.41	0.08	0.15	0.15	0.22	0.17	0.13	0.14	0.16	0.13	0.08	4.20
34	乙酸薰衣草酯 Lavandulyl acetate	22.47	1283	1283	12.4	10.7	10.7	10.6	11.2	12.7	10.3	12.1	5.27	5.67	6.36	9.92	6.72	11.6	11.8	11.7	10.7	9.47	3.35
35	柠檬烯二环氧 Limonene diepoxide	23.31	1300	1294	—	0.17	0.14	0.23	0.38	0.18	0.22	0.24	—	—	0.15	0.09	0.09	—	0.09	0.09	0.03	0.06	2.65
36	4-甲基-3-庚烯-2-酮 4-Methyl-3-hepten-2-one	24.01	1316	—	0.18	0.22	0.13	—	—	0.35	0.24	0.25	0.11	0.11	0.15	0.05	0.12	0.08	0.12	0.08	0.07	0.04	3.86
37	丁酸环己基酯 Cyclohexanyl butyrate	24.24	1321	—	0.14	—	0.39	—	—	—	0.18	—	—	0.03	0.06	—	—	—	—	0.03	—	0.04	2.42

续表 2

峰号 No.	化合物 Compound	保留时间 Retention time/min	保留指数		含量 Content/%										相对标 准偏差 RSD/ %								
			Retention index		2012																		
			实验值 Experimental value	文献值 Literature value	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	B1	B2		B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
38	2-乙酰氧基-1,8-桉树脑 2-Acetoxy-1,8-cineole	25.18	1341	1344	—	1.60	1.77	1.82	1.66	1.49	—	—	0.80	1.07	1.00	0.64	1.15	0.43	0.44	0.85	0.33	0.54	5.30
39	环氧-萜烯乙酸酯 Epoxy- α -terpenyl acetate	25.31	1344	—	5.44	3.93	2.51	—	2.53	2.96	—	4.74	0.69	—	—	—	—	0.31	0.40	—	0.26	—	3.45
40	醋酸乙烯酯 Nerol acetate	25.85	1356	1357	—	0.09	—	—	—	—	0.08	—	0.10	0.29	0.14	0.23	—	0.17	0.14	0.16	—	0.14	4.56
41	4,7-二甲基-5-癸炔-4,7-二醇 4,7-Dimethyl-5-decyne-4,7-diol	26.39	1368	1354	0.82	0.83	0.74	0.81	0.63	0.51	0.56	0.54	0.02	0.05	0.17	0.08	0.16	0.08	0.11	0.12	0.06	0.04	3.78
42	(3Z)-2-甲基-3-辛烯-2-醇 (3Z)-2-Methyl-3-octen-2-ol	26.53	1371	—	0.48	0.27	0.39	0.37	—	0.29	—	0.48	0.06	—	—	0.06	0.08	—	—	—	—	0.07	3.12
43	3,7-二甲基辛基-2,6-二烯基乙酸酯 3,7-Dimethylocta-2,6-dienyl acetate	26.75	1376	—	—	—	—	0.37	—	—	0.34	—	—	—	0.29	0.40	0.40	0.37	0.34	0.35	0.37	0.27	5.03
44	(Z)- β -石竹烯 (Z)- β -Caryophyllene	27.85	1405	1404	0.33	0.26	—	—	0.35	0.30	—	—	—	—	—	—	0.07	—	—	—	—	—	2.93
45	石竹烯 Caryophyllene	28.42	1413	1413	1.15	0.64	1.23	1.07	0.97	0.87	1.13	2.07	1.46	1.45	1.50	1.91	1.25	2.01	1.98	1.80	1.65	1.57	6.36
46	反式- α -香柠檬烯 <i>trans</i> - α -Bergamotene	29.10	1429	1426	—	—	—	—	—	—	—	0.09	0.04	0.05	0.06	0.11	—	0.09	0.10	0.06	0.06	0.06	4.25
47	(Z)- β -法呢烯 (Z)- β -Farnesene	30.04	1450	1450	0.71	0.43	0.54	0.24	0.71	0.62	0.46	0.72	0.74	0.69	0.67	1.20	0.55	1.05	1.08	0.97	0.79	0.78	4.35
48	大根香叶烯 D Germacrene D	31.07	1474	1474	0.32	0.09	0.22	—	—	0.25	0.27	0.35	0.26	0.29	0.28	0.45	0.19	0.33	0.32	0.34	0.29	0.29	2.46
49	γ -茂丁烯 γ -Murolene	32.45	1506	1502	—	—	0.13	0.20	0.30	0.32	0.10	0.27	0.07	0.03	0.08	0.08	0.05	0.09	0.09	0.04	—	0.07	5.84
50	石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide	35.22	1574	1574	1.90	1.43	1.42	1.65	1.62	1.48	1.06	2.19	0.43	0.31	0.64	0.58	0.55	0.49	0.54	0.47	0.30	0.32	2.07
51	叔丁醇 τ -Cadinol	37.56	1632	1632	0.49	0.39	—	—	—	—	0.27	0.11	0.05	0.07	0.09	—	0.04	—	0.03	—	—	—	3.62
52	草酸环十五烷-2-酮 Oxacyclopentadecan-2-one	50.85	1929	—	0.20	—	0.14	0.13	—	—	—	0.09	—	—	0.07	—	0.09	0.06	—	—	—	0.04	3.57

注：文献值为 DB-5MS 色谱柱上保留指数；—表示未检测出；RSD% (B3, $n=6$)

醇和石竹烯等单萜类化合物性质不稳定,容易发生自氧化;乙酸芳樟酯氧化生成具有多个化学官能团(羟基、氧代和环氧衍生物)的氧化产物;芳樟醇、石竹烯氧化会生成芳樟醇氧化物和石竹烯氧化物。这说明,即便采收后的薰衣草在低温环境下密封保存,但过长的保存时间仍然会导致其中不稳定化合物氧化分解。

2.6 主成分分析

本工作采用主成分分析法分析不同采收批次薰衣草挥发性成分的差异,以鉴定出的 52 种挥发性成分峰面积为变量,对 18 个薰衣草样品进行分析。由分析结果可知,第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)的贡献率分别为

70%、8.4%,表明所建立的主成分分析模型区分度较好。18 个薰衣草样品根据采摘时间的不同被准确区分为 2 组,即 2012 年(A1~A8)和 2017 年(B1~B10),示于图 7a。各变量与主成分之间的相关系数在载荷值上得以体现,距离原点较远的点权重值越大,其决定样品区分的作用就越大。对 2012 年分组中,贡献最大的化合物是乙酸薰衣草酯,其次为石竹烯氧化物、2-乙酰氧基-1,8-桉叶素、反式-芳樟醇氧化物和 2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇;对 2017 年分组中,贡献最大的化合物是乙酸芳樟酯,呈高度正相关,其次为(*Z*)- β -法呢烯、石竹烯、芳樟醇,示于图 7b。

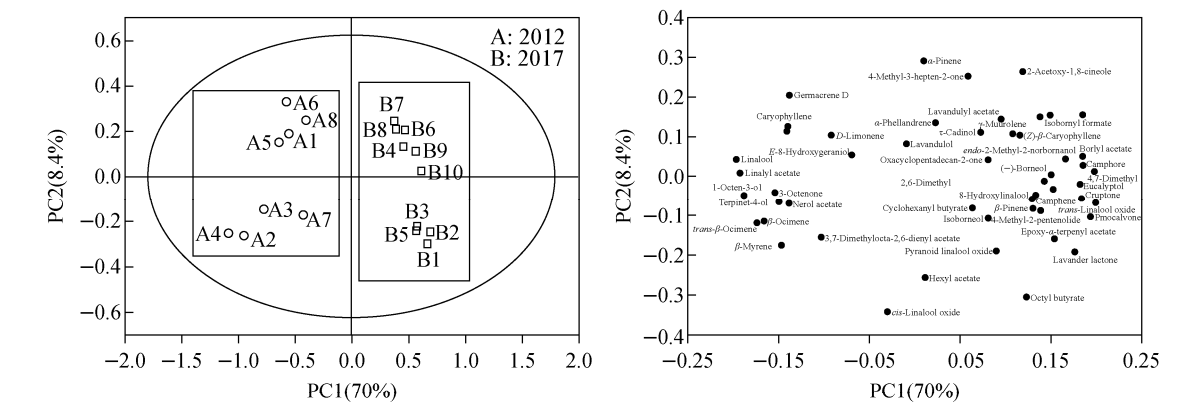


图 7 主成分分析得分图(a)和载荷图(b)
Fig. 7 Score plot Principal component analysis (a) and loading plot (b)

3 结论

本工作制备了具有高效吸附性能的 PDMS/GO@Fe₃O₄ 复合海绵材料,建立了微波辅助 HS-PDMS/GO@Fe₃O₄ 结合 GC-MS 分析薰衣草中挥发性成分的新型样品前处理技术。该方法具有较高的灵敏度,每次分析仅需 10 mg PDMS/GO@Fe₃O₄ 海绵复合材料和 10 mg 薰衣草样品,方法重现性好,RSD 低于 7%。在优化的萃取条件下,对不同年份采摘的 18 个薰衣草样品进行萃取分析,共确定了 52 个挥发性化合物。通过 PCA 分析,薰衣草样品可按照采摘年份的不同被准确区分。

参考文献:

[1] 朱燕,赵洁,刘兵,符继红. 基于 GC-MS 结合偏最小二乘判别分析的薰衣草精油指纹图谱研究[J]. 中国调味品,2017,42(9):14-18.

ZHU Yan, ZHAO Jie, LIU Bing, FU Jihong, Research on fingerprint spectrum of lavender essential oil with partial least squares discriminant analysis and GC-MS[J]. China Condiment, 2017, 42(9): 14-18(in Chinese).

[2] PORTO C D, DEBORHA D, KIKIC I. Flavour compounds of *Lavandula angustifolia* L. to use in food manufacturing: comparison of three different extraction methods[J]. Food Chem, 2009, 112(4): 1 072-1 078.

[3] XIAO Z B, LI Q, NIU Y W, ZHOU X, LIU J H, XU Y B, XU Z Q. Odor-active compounds of different lavender essential oils and their correlation with sensory attributes[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 108: 748-755.

[4] COSTA P, GONCALVES S, VALENTAO P, ANDRADE P B, ALMEIDA C, NOGUEIRA

- JOSÉ M F, ROMANO A. Metabolic profile and biological activities of *Lavandula pedunculata subsp. lusitanica* (Chaytor) Franco: studies on the essential oil and polar extracts[J]. Food Chem, 2013, 141(3): 2 501-2 506.
- [5] CHEN F, XU M, YANG X, LIU J, XIAO Y, YANG L. An improved approach for the isolation of essential oil from the leaves of *Cinnamomum longepaniculatum* using microwave-assisted hydrodistillation concatenated double-column liquid-liquid extraction [J]. Sep Purif Technol, 2018, 195: 110-120.
- [6] PENG Y, BISHOP K S, QUEK S Y. Compositional analysis and aroma evaluation of Feijoa essential oils from New Zealand grown cultivars [J]. Molecules, 2019, 24(11): 2 053.
- [7] LIU Z, DENG B, LI S, ZOU Z. Optimization of solvent-free microwave assisted extraction of essential oil from *Cinnamomum camphora* leaves[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 124: 353-362.
- [8] JING C, HUANG R, SU Y, LI Y, ZHANG C. Variation in chemical composition and biological activities of *Flos Chrysanthemi indic* essential oil under different extraction methods[J]. Biomolecules, 2019, 9(10): 518.
- [9] WANG Y, YANG C, LI S, YANG L, WANG Y, ZHA J, JIANG Q. Volatile characteristics of 50 peaches and nectarines evaluated by HP-SPME with GC-MS[J]. Food Chem, 2009, 116 (1): 356-364.
- [10] WU D, CHEN K, XU M, SONG G, HU Y, CHENG H. Rapid analysis of essential oils in fruits of *Alpinia oxyphylla* Miq. by microwave distillation and simultaneous headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Anal Methods, 2014, 6(24): 9 718-9 724.
- [11] FU J, ZHAO J, ZHU, Y, TANG J. Rapid analysis of the essential oil components in dried lavender by magnetic microsphere-assisted microwave distillation coupled with HS-SPME followed by GC-MS[J]. Food Anal Methods, 2017, 10(7): 2 373-2 382.
- [12] BORAH B, RAJITHA G, DASH R K. Correlation between the thickness and properties of the ethanol treated GO-PDMS based composite materials[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(23): 20 216-20 224.
- [13] SOYSAL F, IPLAK Z, BENGÜ GETIREN, GKALP C, YILDIZ N. Synthesis of GO-Fe₃O₄-PANI nanocomposite with excellent NIR absorption property[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 578: 123 623.
- [14] ZHAO J, CHEN H, YE H, ZHANG B, XU L. Poly(dimethylsiloxane)/graphene oxide composite sponge: a robust and reusable adsorbent for efficient oil/water separation[J]. Soft Matter, 2019, 15(45): 9 224-9 232.
- [15] YAN S, QI T, CHEN D, LI Z, LI X, PAN S. Magnetic solid phase extraction based on magnetite/reduced graphene oxide nanoparticles for determination of trace isocarbophos residues in different matrices[J]. J Chromatogr A, 2014, 1 347: 30-38.
- [16] WU J, ZHAO H, XIAO D, CHUONG P, HE J, HE H. Mixed hemimicelles solid-phase extraction of cephalosporins in biological samples with ionic liquid-coated magnetic graphene oxide nanoparticles coupled with high-performance liquid chromatographic analysis[J]. J Chromatogr A, 2016, 1 454: 1-8.
- [17] 王辉, 浮燕, 卢松, 陆晶晶. 氧化石墨烯负载磁性 Fe₃O₄ 复合纳米材料的制备及其对液压油中苯胺吸附性质的研究[J]. 山东化工, 2016, 45(22): 12-15.
- WANG Hui, FU Yan, LU Song, LU Jingjing. Preparation of GO@Fe₃O₄ material and its application in the adsorption of amidobenzene [J]. Shandong Chemical Industry, 2016, 45(22): 12-15(in Chinese).
- [18] ZHAO X, LI L, LI B, ZHANG J, WANG A. Durable superhydrophobic/superoleophilic PDMS sponges and their applications in selective oil absorption and in plugging oil leakages[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(43): 18 281-18 287.
- [19] LYCZKO J, JALOSZYNSKI K, SURMA M, GARCIA GARVI J M, CARBONELL BAR-RACHINA A A, SZUMNY A. Determination of various drying methods' impact on odour quality of true Lavender (*Lavandula angustifolia* Mill.) flowers[J]. Molecules, 2019, 24(16): 2 900.
- (收稿日期: 2020-12-14; 修回日期: 2021-02-21)