

## 山楂果实生长期挥发性成分变化趋势及评价

刘天祎<sup>1,2</sup>, 王玉春<sup>1\*</sup>, 李存满<sup>1\*</sup>, 任杰<sup>2</sup>

(1. 河北科技大学河北省分析测试研究中心, 石家庄 P 050018; 2. 河北科技大学理学院, 石家庄 050018)

**摘要** **目的:** 探究生长期山楂果实中挥发性成分的生长变化趋势。**方法:** 采用气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 对不同生长阶段山楂果实中的挥发性成分进行定量定性分析, 考察其动态变化并进行统计分析。色谱柱为 HP-5 (30 m × 0.32 mm, 0.25 μm), 柱温为程序升温 (初温 60 °C, 以 10 °C · min<sup>-1</sup> 的速率升温至 250 °C, 保持 33 min), 进样口温度为 280 °C。离子源为电子轰击源 (EI), 离子源温度为 230 °C。**结果:** 果实中共测出 57 个代表性挥发性成分, 其中 16 个成分在生长前期存在, 后期消失; 有 12 个成分在生长前期不存在。11-癸基-二十四烷含量最高且逐渐升高, 丙烯酸十六酯含量逐渐降低。**结论:** 本文对山楂成分在生长期的动态变化的考察, 为进一步合理开发和利用山楂果实提供参考。

**关键词:** 山楂果实; 挥发性成分; 气相色谱质谱联用; 生长期; 定性定量分析; 统计分析

中国分类号: R 917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793 (2025) 03-0417-09

doi: 10.16155/j.0254-1793.2024-0238

## Variation trend and evaluation of volatile components in hawthorn fruit at different growth stages

LIU Tian-yi<sup>1,2</sup>, WANG Yu-chun<sup>1\*</sup>, LI Cun-man<sup>1\*</sup>, REN Jie<sup>2</sup>

(1. Hebei Research Center of Analysis and Testing, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. College of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract Objective:** To explore the growth trend of volatile components in hawthorn fruit at different growth stages. **Methods:** The volatile components in hawthorn fruits at different growth stages were quantitatively and qualitatively analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and their dynamic changes were investigated and statistically analyzed. The chromatographic column used was HP-5 (30 m × 0.32 mm, 0.25 μm), while the column temperature was programmed (initial temperature 60 °C, increased to 250 °C at a rate of 10 °C · min<sup>-1</sup>, maintained for 33 min), and the inlet temperature was 280 °C. The ion source was an electron bombardment source (EI), with an ion source temperature of 230 °C. **Results:** A total of 57 representative volatile components were detected, of which 16 components disappeared in the later stage of growth, and 12 components were not present in the early stage of growth. The content of 11-decyl-tetracosane was the highest and gradually increased, and the content of hexadecyl acrylate gradually decreased. **Conclusion:** The investigation of the dynamic changes of volatile

\* 通信作者 李存满 Tel: (0311) 81669045; E-mail: lcm\_hebei@sina.com

王玉春 Tel: (0311) 81669049; E-mail: 15116341@qq.com

第一作者 Tel: 17303199798; E-mail: 1471974103@qq.com

components in hawthorn fruit during the growth period provides a reference for further rational development and utilization of hawthorn fruit.

**Keywords:** hawthorn fruit; volatile components; GC-MS; growth period; qualitative and quantitative analysis; statistical analysis

随着人们健康意识的不断提高,一些药用植物中有效成分的研究和开发成为当下热点。研究发现,随着植物的生长发育,特定的生长阶段会引发植物代谢产物的变化,从而导致活性成分的类型和含量发生变化。这种变化通常受到多种因素的影响,包括生长环境、光照、温度、水分、营养状态等<sup>[1]</sup>。杨留长等<sup>[2]</sup>利用近红外光谱法对羊栖菜生长过程中的活性成分进行快速定量分析,发现在羊栖菜的生长过程中,多糖、多酚和岩藻黄质的含量变化很大。王艳慧等<sup>[3]</sup>采用HPLC法和HS-GC/MS法研究了化州柚生长过程中外果皮、中果皮、果瓢的成分动态变化情况,发现外果皮的化学成分最为丰富,而中果皮、果瓢中挥发性成分极少。因此,了解植物在不同成长期内活性成分的变化,对于科学、合理地选择采摘时间,优化种植管理,提高产品质量具有重要意义。

山楂(*Crataegus pinnatifida* Bunge)作为一种广泛应用于食品和药品行业的药食同源植物<sup>[4]</sup>,含有丰富的营养和生物活性成分,如黄酮、酚酸、三萜、挥发性物质等类成分,具有抗氧化、降血压、降血脂、抗癌等多种生物活性<sup>[5-6]</sup>。其中,挥发性成分通常具有特定的香味或药用价值,是植物的重要组成部分<sup>[7]</sup>。挥发性成分对植物的生长发育<sup>[8]</sup>、交流<sup>[9]</sup>、繁殖<sup>[10]</sup>以及防止食物氧化、抑制微生物生长、提高食物的风味<sup>[11]</sup>和口感等功能具有影响。Ahmet Dursun等<sup>[12]</sup>以果皮颜色作为山楂成熟度分级的指标,研究了成熟期对果实品质特性、感官特性和挥发性成分的影响,发现成熟和过熟的山楂具有最高水平的酯类,较低的pH值和较低的水果硬度。刘天琪等<sup>[13]</sup>对山楂及其制品的挥发性成分进行分析和比较,发现生山楂和炒山楂的药理活性更丰富。Bouville等<sup>[14]</sup>利用HS-SPME-GC/MS法对冷冻、干燥和新鲜的山楂花中的挥发性成分进行了考察,发现鲜花更优于前两者,且天然提取物成分取决于季节、地点等。

随着植物生长过程的进行,山楂的有效成分也会发生变化。目前,对于山楂果实中挥发性成分研究较少。本文利用GC-MS法对山楂果实不同生长期挥

发性成分的变化进行考察,并对挥发性成分的变化趋势进行统计分析,可以指导山楂果实的采收期,更好地利用山楂果实的药用和保健功能,为进一步合理开发和利用山楂提供依据。

## 1 材料

### 1.1 材料与试剂

选取石家庄市同一地块、相同品种、不同地理位置的7棵山楂树,从2023年8月21日开始,每隔7d采摘1次,直至成熟,共采摘8次,每次采摘的7棵树样本为一组,共8组样本(G1~G8)。

柠檬酸三乙酯(山东西亚化学工业有限公司,批号R2325);乙腈、甲醇(色谱纯,迪马科技有限公司)。

### 1.2 仪器

7000E三重四极杆气质联用仪(安捷伦公司),KQ-300E超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司)

## 2 实验方法

### 2.1 山楂中挥发性成分提取

将采摘的每一批(7棵树)新鲜山楂果实清洗干净,晾干表面水分,去蒂、去核、粉碎,分别准确称取(精确至0.0001g)打碎的果浆2g,分别加入柠檬酸三乙酯( $1.125\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ )0.10 mL作为内标物,再分别加入二氯甲烷30 mL超声提取(功率400 W,频率40 kHz)提取30 min,提取2次,过滤合并滤液,将滤液旋转蒸发至接近蒸干,再用二氯甲烷定容至10 mL,用0.22  $\mu\text{m}$ 有机相滤膜过滤后,即得供试品溶液。

### 2.2 气相色谱质谱条件

采用HP-5(30 m  $\times$  0.32 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ )色谱柱,进样量为1.0  $\mu\text{L}$ ,程序升温(初温为60  $^{\circ}\text{C}$ ,以10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至250  $^{\circ}\text{C}$ ,保持33 min),进样口温度为280  $^{\circ}\text{C}$ ,载气为氦气,载气流速为1.0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,进样分流比为10:1。

电子轰击离子源(EI),离子源温度为230  $^{\circ}\text{C}$ ,四极杆温度为180  $^{\circ}\text{C}$ ,传输线温度为180  $^{\circ}\text{C}$ ,溶剂延迟时间为3 min。

### 2.3 数据处理

基于NIST 20.L数据库,对样品进行质谱定性。

采用内标法,以内标物柠檬酸三乙酯来定量各挥发性成分的含量。IBM SPSS Statistics 27 计算平均值和标准差, Origin 2021 绘制点线图, SIMCA 14.1 软件进行正交偏最小二乘判别分析。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同生长期山楂挥发性成分鉴定

利用 GC-MS 对 8 批山楂果实样品的 56 个挥发性成分进行定性定量分析(总离子流图见图 1)。微

量挥发性成分本文暂不考察,因此本文针对的是峰面积在 200 000 以上的成分。以每批 7 棵树 90% 以上果实含有的挥发性成分作为本批果实含有的成分,8 批样品共检测出 57 个代表性挥发性成分,其中醇类化合物 7 个,酸类化合物 4 个,烯烃类化合物 6 个,烷烃类化合物 9 个,酯类化合物 10 个,酚类化合物 4 个,醛类化合物 3 个,酮类化合物 4 个,炔烃类化合物 1 个,其他化合物 9 个(表 1)。

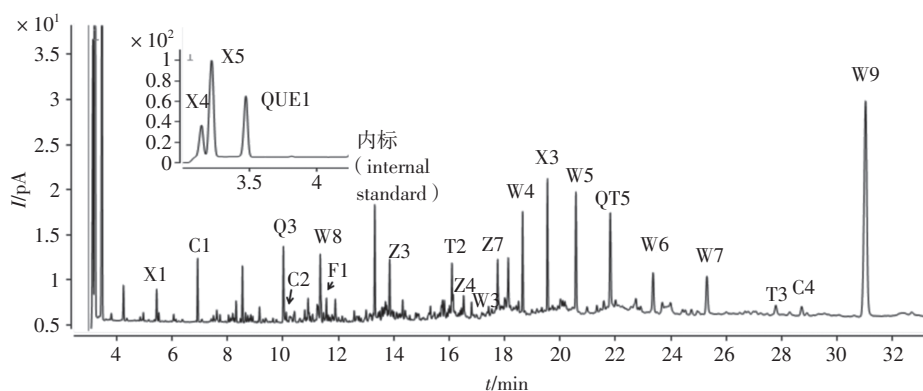


图 1 山楂果实挥发性成分的 GC-MS 总离子流图

Fig. 1 GC-MS total ion chromatogram of volatile components in hawthorn fruit

表 1 山楂果实中挥发性成分

Tab. 1 Volatile components in hawthorn fruit

类别 (types)	保留时间 (retention time)/min	挥发性成分 (volatile component)	分子式 (molecular formula)	编号 (number)
有机酸 (organic acids)	5.035	4a, 7b-dihydroxy-3-(hydroxymethyl)-1, 1, 6, 8-tetramethyl-9a-((2-methylpropanoyl)oxy)-5-oxo-1a, 1b, 4, 4a, 5, 7a, 7b, 8, 9, 9a-decahydro-1h-cyclopropa[3, 4]benzo[1, 2-e]azulen-9-yl 2-methylbutanoate.ac derivative	C <sub>31</sub> H <sub>44</sub> O <sub>9</sub>	S1
	5.822	油酸(oleic acid)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	S2
	15.820	油酸, 3-(十八烷氧基)丙酯(oleic acid, 3-(octadecyloxy)propyl ester)	C <sub>39</sub> H <sub>76</sub> O <sub>3</sub>	S3
	26.455	acetic acid, 10, 13-dimethyl-2-oxo-2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17-tetradecahydro-1h-cyclopenta[a]phenanthren-17-yl ester	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	S4
烯烃 (alkenes)	5.322	2-亚丙烯基环丁烯(2-propenylidene-cyclobutene)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	X1
	11.055	7-十四碳烯(7-tetradecene)	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	X2
	19.544	17-正戊二烯(17-pentatriacontene)	C <sub>35</sub> H <sub>70</sub>	X3
	3.144	5-(1-甲基亚乙基)-1, 3-环戊二烯(5-(1-methylethylidene)-1, 3-cyclopentadiene)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	X4
	3.217	1-乙烯基-3-亚甲基-环戊烯(1-vinyl-3-methylidenecyclopentene)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	X5
	3.811	7, 7-二甲基-1, 3, 5-环庚三烯(7, 7-dimethyl-1, 3, 5-cycloheptatriene)	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	X6
烷烃 (alkanes)	11.293	1, 1-二(十二烷氧基)-十六烷(1, 1-bis(dodecyloxy)-hexadecane)	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub> O <sub>2</sub>	W1
	12.570	十九烷(nonadecane)	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	W2
	16.803	9-己基十七烷(9-hexyl-heptadecane)	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	W3
	18.649	十八烷(octadecane)	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	W4
	20.574	3-乙基-5-(2-乙基丁基)十八烷(3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-octadecane)	C <sub>44</sub> H <sub>90</sub>	W5
	23.350	11-(1-乙基丙基)-二十一烷(11-(1-ethylpropyl)-heneicosane)	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	W6

表 1(续)

类别 (types)	保留时间 (retention time)/min	挥发性成分 (volatile component)	分子式 (molecular formula)	编号 (number)	
烷烃 (alkanes)	25.300	正三十一烷 (hentriacontane)	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	W7	
	11.353	1,3-双(十八烷氧基)丙烷 (octadecane, 1,1'-[1,3-propanediylbis(oxy)]bis)	C <sub>39</sub> H <sub>80</sub> O <sub>2</sub>	W8	
	30.989	11-癸基-二十四烷 (11-decyl-tetracosane)	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	W9	
醇类 (alcohols)	6.405	3,3-亚乙二氧基-4,4-二甲基-雄甾烷-17,19-二醇 (3,3-ethylenedioxy-4,4-dimethyl-androstane-17,19-diol)	C <sub>23</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	C1	
	10.112	2-甲基-1-十六烷醇 (2-methyl-1-hexadecanol)	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O	C2	
	14.896	2-(十八氧基)乙醇 (2-(octadecyloxy)-ethanol)	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	C3	
	28.692	2,2,4-三甲基-3-(3,8,12,16-四甲基-3,7,11,15-十四烯基十七烷)-环己醇 (2,2,4-trimethyl-3-(3,8,12,16-tetramethyl-heptadeca-3,7,11,15-tetraenyl)-cyclohexanol)	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O	C4	
	23.989	(Z)-2-(9-十八碳烯氧基)乙醇 ((Z)-2-(9-octadecenyl)-ethanol)	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	C5	
	32.605	2,6,10,15,19,23-六甲基-10,11-二十四碳-2,6,14,18,22-五烯-10,11-二醇 (tetracosane-2,6,14,18,22-pentaene-10,11-diol, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl-)	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	C6	
	32.344	羽扇豆醇 (lupeol)	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	C7	
	酯类 (esters)	9.021	异胆酸乙酯 (ethyl iso-allocholate)	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> O <sub>5</sub>	Z1
		12.248	5-(7-异丙基-10-甲基-1,5-二硫杂螺[5.5]十一烷基-2)-戊酸甲酯 (5-(7-isopropyl-10-methyl-1,5-dithia-spiro[5.5]undec-2-yl)-pentanoic acid, methyl ester)	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	Z2
		13.640	丙烯酸十六酯 (hexadecyl acrylate)	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	Z3
16.527		1,2-苯二甲酸丁辛酯 (1,2-benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester)	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	Z4	
16.982		3,5-二(1,1-二甲基乙基)-4-羟苯基丙酸丁酯 (3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, ethyl ester benzenepropanoic acid)	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	Z5	
15.589		1,2-苯二甲酸,2-乙基己基丁酯 (1,2-benzenedicarboxylic acid, butyl 2-ethylhexyl ester)	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	Z6	
17.744		碳酸二十烷基乙烯基酯 (eicosyl vinyl ester carbonic acid)	C <sub>23</sub> H <sub>44</sub> O <sub>3</sub>	Z7	
3.361		蓖麻油酸丁酯 (n-butyl ricinoleate)	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>3</sub>	Z8	
3.402		(Z,Z)-9-十六碳烯酸(Z)-9-十八碳烯酯 ((Z,Z)-9-hexadecenoic acid, 9-octadecenyl ester)	C <sub>34</sub> H <sub>64</sub> O <sub>2</sub>	Z9	
14.209		1,2-丙二醇,3-(十六烷氧基)-二乙酸酯 (1,2-propyleneglycol 3-(hexadecyloxy) diacetate)	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	Z10	
酚类 (phenols)	11.557	2,4-二叔丁基苯酚 (2,4-di-tert-butylphenol)	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	F1	
	14.570	苯酚,2,6-bis(1,1-二甲基乙基)-4-乙基- (phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-ethyl-)	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O	F2	
	20.967	苯酚,2,2'-亚甲基双[6-(1,1-二甲基乙基)-4-甲基- (phenol, 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-)]	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	F3	
	9.373	4-烯丙基苯酚 (4-(2-propenyl)-phenol)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	F4	
醛类 (aldehyde)	11.647	naphtho[1,2-b]furan-9-carboxaldehyde, dodecahydro-4,6-dihydroxy-5a-methyl-3-methylene-2-oxo-, 2tms	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	Q1	
	20.223	2-[4-甲基-6-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)hexa-1,3,5-trienyl]cyclohex-1-en-1-carboxaldehyde	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O	Q2	
	10.024	(Z)-3-苯基丙烯醛 ((Z)-3-phenylacrylaldehyde)	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	Q3	
酮类 (ketones)	14.785	Z-5-甲基-6-烯-11-酮 (Z-5-methyl-6-heneicosen-11-one)	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O	T1	
	16.137	7,9-二叔丁基-1-氧杂螺环-(4,5)癸-6,9-二烯-2,8-二酮 (7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione)	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	T2	
	27.811	β-白檀酮 (β-amyrone)	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O	T3	
	17.128	1-(5,6,7,8-四氢-2,8,8-三甲基-4H-环庚[b]呋喃-5-基)-乙酮 (1-(5,6,7,8-tetrahydro-2,8,8-trimethyl-4H-cyclohepta[b]furan-5-yl)-ethanone)	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	T4	
炔烃 (alkynes)	3.472	2,4-辛二炔 (2,4-octadiene)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	QUE1	

表 1 (续)

类别 (types)	保留时间 (retention time)/min	挥发性成分 (volatile component)	分子式 (molecular formula)	编号 (number)
其他 (others)	14.098	1,7-二异丙基萘(1,7-di-iso-propylnaphthalene)	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub>	QT1
	29.498	大青素(clerodin)	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>7</sub>	QT2
	16.409	10aH-2, 12a-methano-1H, 4H-cyclopropa[5, 6][1, 3]dioxolo[2', 3']cyclopenta[1', 2':9, 10]cyclodeca[1, 2-d][1, 3]dioxin-15-ol, 1a, 2, 7a, 13, 14, 14a-hexahydro-1, 1, 6, 6, 9, 9, 11, 13-octamethyl-, [1aR-(1aα, 2a, 7aα, 7b <sup>s</sup> *, 10aα, 12aα, 13a, 14aα, 15R*)]-	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub>	QT3
	19.154	N-苯基-1-萘胺(N-phenyl-1-naphthalenamine)	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N	QT4
	21.812	4a, 7b-dihydroxy-3-(hydroxymethyl)-1, 1, 6, 8-tetramethyl-9a-((2-methylpropanoyl)oxy)-5-oxo-1a, 1b, 4, 4a, 5, 7a, 7b, 8, 9, 9a-decahydro-1h-cyclopropa[3, 4]benzo[1, 2-e]azulen-9-yl 2-methylbutanoate	C <sub>29</sub> H <sub>42</sub> O <sub>8</sub>	QT5
	32.198	桦木脑(betulin)	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	QT6
	28.923	过氧化麦角甾醇me 衍生物(ergosterol peroxide me derivative)	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	QT7
	13.703	9-(acetyloxy)-4a, 7b-dihydroxy-3-(hydroxymethyl)-1, 1, 6, 8-tetramethyl-5-oxo-1, 1a, 1b, 4, 4a, 5, 7a, 7b, 8, 9-decahydro-9ah-cyclopropa[3, 4]benzo[1, 2-e]azulen-9a-yl 2-methylbutanoate, acetate	C <sub>29</sub> H <sub>40</sub> O <sub>9</sub>	QT8
	17.192	异乌药内酯(isolinderenolide)	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	QT9

### 3.2 不同生长期山楂挥发性成分的相对含量测定

本实验以柠檬酸三乙酯计,对山楂果实中挥发性成分进行相对含量测定。首先以 C1、Q3、内标、X3 和 W9 为考察指标,对测定方法的精密度、稳定性以及重复性进行了考察。连续进样供试品溶液 6 次,上述 5 个成分峰面积的 RSD 在 1.0%~3.2%,说明方法精密度良好。供试品溶液在放置 0、1.0、2.0、4.0、8.0 h 分别测定,上述 5 个成分峰面积的 RSD 在 2.7%~4.5%,说明稳定性良好。同时制备 5 份供试品溶液进行测定,上述 5 个成分峰面积的 RSD 在 2.3%~5.6%,说明方法的重复性良好。

在 57 个代表性成分中,有 29 个成分在生长阶段一直存在(以 \* 标出);有 16 个成分在生长前期存在,后期消失(以 \*\* 标出);有 12 个成分在生长前期不存在,后期出现(以 \*\*\* 标出),见表 2。VIP 可进一步直观反映化合物对模型的贡献度, VIP > 1.0 的化合物对模型的贡献度高于平均水平,即对样本分类的影响具有统计学意义,为差异标志物<sup>[15]</sup>。通过 SIMCA 计算, VIP > 1 的成分一共有 27 个(以 \_ 标出,见表 2),实验结果表明,27 个成分在生长过程中含量差异较大。

### 3.3 山楂果实代表性挥发性成分的统计分析

以 57 个代表性成分作为因变量,不同采摘时间作为自变量,通过正交偏最小二乘判别分析(图

2-A),可以实现不同生长期的山楂果实样品有效区分。本次分析中的自变量拟合指数( $R_x^2$ )为 0.774,因变量拟合指数( $R_y^2$ )为 0.681,模型预测指数( $Q^2$ )为 0.523,  $R^2$  和  $Q^2$  超过 0.5 表示模型拟合结果可接受<sup>[16]</sup>。其中, G1 时期采摘的山楂果实分布在横轴的正半轴, G8 时期采摘的山楂果实分布在横轴的负半轴。其他时期采摘的山楂分布也有明显区别,且同一时期采摘的山楂重复性良好,说明不同生长期的山楂挥发性成分存在一定差异。经过 200 次置换检验,如图 2-B 所示,  $R^2$  在 Y 轴的截距小于 0.4,  $Q^2$  回归线与纵轴的相交点小于 0,说明模型不存在过拟合,模型验证有效,认为该结果可用于山楂果实生长期挥发性成分的分析。

对 VIP > 1 的 27 个成分按类做其生长期-含量折线图(图 3)。从图 3 明显发现,大部分有机酸在 9 月中旬含量达到最高,后期消失;大部分烷烃类呈先降低后增高趋势,9 月上旬含量最低;小部分烯烃类先升高后降低,在 8 月末含量最高,大部分烯烃在后期出现;醛类只阶段性存在;酚类在后期含量较多;醇类在前期存在较多;大部分酮类和酯类先降低后增高,9 月中旬左右含量最低;其他物质含量也有相应变化,如 QT1、QT3、QT6、QT8 只在前期存在;QT7、QT2 只在后期存在;QT4、QT5 先降低后升高,QT9 先升高后降低。

表 2 山楂果实中挥发性成分含量  
Tab. 2 Contents of volatile components in hawthorn fruit

成分 (component)	含量 (content) / (mg · kg <sup>-1</sup> )							
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8
S1**	0.19 ± 0.06	0.26 ± 0.03	0.32 ± 0.13	0.17 ± 0.1	0.58 ± 0.39	—	—	—
S2**	0.32 ± 0.06	0.26 ± 0.07	0.31 ± 0.13	0.21 ± 0.13	0.54 ± 0.23	—	—	—
S3*	0.51 ± 0.32	0.54 ± 0.07	0.28 ± 0.06	0.2 ± 0.07	—	—	0.36 ± 0.17	0.61 ± 0.22
S4**	1.57 ± 0.98	2.39 ± 1.32	1.59 ± 1.29	—	—	—	—	—
X1**	0.37 ± 0.2	0.63 ± 0.31	0.29 ± 0.18	0.07 ± 0.01	—	—	—	—
X2*	2.87 ± 1.51	1.74 ± 0.52	2.18 ± 0.54	1.12 ± 0.44	3.72 ± 2.28	1.32 ± 0.71	0.54 ± 0.14	0.61 ± 0.31
X3*	1.47 ± 0.56	2.27 ± 0.53	2.24 ± 0.94	0.56 ± 0.13	1.5 ± 0.89	2.23 ± 0.74	1.98 ± 0.45	4.51 ± 0.85
X4***	—	—	—	—	124.29 ± 21.86	106.81 ± 34.63	129.21 ± 40.55	194.15 ± 37.39
X5***	—	—	—	—	278.29 ± 49.21	243.1 ± 88.88	286.31 ± 94.77	449.19 ± 79.66
X6***	—	—	—	—	2.2 ± 0.74	2.41 ± 0.97	1.82 ± 0.56	2.58 ± 1.15
W1*	0.53 ± 0.28	0.69 ± 0.16	0.68 ± 0.11	0.5 ± 0.21	1.12 ± 0.73	0.7 ± 0.35	0.37 ± 0.09	0.47 ± 0.13
W2*	2.26 ± 1.57	1.04 ± 0.08	0.74 ± 0.21	0.34 ± 0.08	0.41 ± 0.1	0.47 ± 0.12	0.51 ± 0.09	0.7 ± 0.1
W3*	2.27 ± 1.34	1.85 ± 0.22	1.22 ± 0.33	0.46 ± 0.08	0.62 ± 0.25	0.88 ± 0.27	1.16 ± 0.67	1.41 ± 0.47
W4*	2.14 ± 0.6	3.37 ± 0.67	2.81 ± 1.16	1.28 ± 0.51	1.6 ± 0.72	2.44 ± 0.65	1.67 ± 0.17	4.12 ± 0.86
W5*	0.89 ± 0.55	2.02 ± 0.31	1.4 ± 0.31	0.52 ± 0.1	1.05 ± 0.28	2.12 ± 1.07	1.68 ± 0.76	5.13 ± 2.69
W6*	0.37 ± 0.14	0.64 ± 0.16	0.72 ± 0.28	0.23 ± 0.04	0.7 ± 0.23	1.86 ± 0.83	1.45 ± 0.91	3.74 ± 1.66
W7*	0.75 ± 0.4	1.78 ± 0.87	1.87 ± 0.79	0.45 ± 0.12	1.36 ± 0.49	3.04 ± 0.75	5.2 ± 1.26	9.13 ± 2.45
W8*	0.46 ± 0.13	0.64 ± 0.28	1.04 ± 0.35	0.22 ± 0.06	0.31 ± 0.08	0.36 ± 0.06	0.52 ± 0.33	0.8 ± 0.21
W9*	22.91 ± 11.7	55.3 ± 8.73	58.73 ± 18.58	23.46 ± 6.59	50.79 ± 12.41	92.79 ± 22.26	196.49 ± 89.87	197.22 ± 67.58
C1**	0.32 ± 0.11	0.33 ± 0.06	0.23 ± 0.15	0.1 ± 0.03	—	—	—	—
C2*	0.58 ± 0.37	0.7 ± 0.11	0.47 ± 0.18	0.22 ± 0.05	—	0.43 ± 0.12	0.64 ± 0.22	1.44 ± 0.52
C3*	0.57 ± 0.3	0.71 ± 0.2	0.43 ± 0.17	0.25 ± 0.07	—	0.35 ± 0.07	0.44 ± 0.15	0.7 ± 0.19
C4*	0.52 ± 0.08	0.8 ± 0.56	0.94 ± 0.44	0.52 ± 0.15	0.68 ± 0.18	1.08 ± 0.46	1.7 ± 0.77	1.29 ± 0.46
C5***	—	—	—	—	—	1.38 ± 1.17	10.16 ± 7.09	11.83 ± 5.88
C6*	0.31 ± 0.23	0.68 ± 0.12	0.77 ± 0.15	0.58 ± 0.16	1.02 ± 0.36	1.85 ± 0.12	3.27 ± 1.09	2.67 ± 0.74
C7***	—	—	—	—	—	3.28 ± 0.22	5.61 ± 2.32	9.77 ± 4.52
Z1**	0.32 ± 0.09	0.28 ± 0.3	—	—	—	—	—	—
Z2*	0.53 ± 0.27	0.32 ± 0.06	0.33 ± 0.04	0.17 ± 0.06	—	0.5 ± 0.17	0.52 ± 0.09	—
Z3*	7.85 ± 3.55	5.63 ± 1.71	6.5 ± 1.41	4.15 ± 1.61	13.66 ± 10.66	5.1 ± 2.77	2.58 ± 0.63	1.98 ± 0.85
Z4*	0.41 ± 0.2	0.57 ± 0.26	0.81 ± 0.2	0.36 ± 0.09	0.3 ± 0.04	0.47 ± 0.12	0.49 ± 0.18	0.98 ± 0.32
Z5*	0.7 ± 0.23	0.85 ± 0.32	1.3 ± 0.34	0.94 ± 0.5	2.28 ± 2.14	0.41 ± 0.1	0.51 ± 0.19	0.99 ± 0.31
Z6**	—	—	0.4 ± 0.07	0.17 ± 0.05	—	—	—	—
Z7*	2.26 ± 1.5	2.2 ± 0.35	1.54 ± 0.59	0.5 ± 0.17	0.69 ± 0.15	1.21 ± 0.26	1.45 ± 0.62	2.6 ± 0.74
Z8***	—	—	—	—	1.74 ± 0.18	1.17 ± 0.44	1.36 ± 0.56	2.19 ± 0.33
Z9***	—	—	—	—	1.04 ± 0.3	0.96 ± 0.41	0.89 ± 0.34	1.47 ± 0.28
Z10**	0.59 ± 0.86	0.39 ± 0.2	0.31 ± 0.12	0.1 ± 0.04	—	—	—	—
F1*	2.09 ± 0.6	2.82 ± 0.68	0.55 ± 0.41	0.96 ± 0.15	0.88 ± 0.07	1.45 ± 0.3	1.51 ± 0.19	2.28 ± 0.38
F2**	0.23 ± 0.15	0.16 ± 0.03	0.13 ± 0.02	0.09 ± 0.04	—	—	—	—
F3*	0.67 ± 0.49	1.44 ± 0.35	0.97 ± 0.33	0.39 ± 0.11	0.61 ± 0.15	1.53 ± 0.33	1.8 ± 0.44	3.08 ± 1.42

表 2(续)

成分 (component)	含量 (content)/(mg · kg <sup>-1</sup> )							
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8
F4***	—	—	—	—	—	—	0.73 ± 0.16	1.31 ± 0.33
Q1**	1.83 ± 2.05	0.15 ± 0.03	0.13 ± 0.03	0.09 ± 0.01	—	—	—	—
Q2**	1.68 ± 0.7	1.27 ± 0.42	2.33 ± 0.34	1.52 ± 0.3	—	—	—	—
Q3***	—	—	—	—	—	1.59 ± 0.3	8.35 ± 3.49	16.97 ± 6.69
T1*	0.72 ± 0.23	1.01 ± 0.19	0.73 ± 0.23	0.34 ± 0.07	0.34 ± 0.18	0.48 ± 0.17	0.6 ± 0.1	1.08 ± 0.29
T2*	0.51 ± 0.23	0.92 ± 0.32	0.57 ± 0.13	0.24 ± 0.05	—	0.42 ± 0.1	0.42 ± 0.1	0.83 ± 0.21
T3*	0.49 ± 0.38	1.31 ± 0.52	1.1 ± 0.31	—	0.88 ± 0.22	1.16 ± 0.82	2.06 ± 1.01	2.3 ± 0.75
T4**	0.5 ± 0.31	0.42 ± 0.15	0.45 ± 0.09	0.35 ± 0.17	0.53 ± 0.33	—	—	—
QUE1***	—	—	—	—	151.88 ± 28.31	134.43 ± 66.46	152.68 ± 49.98	224.64 ± 44.55
QT1**	0.9 ± 0.87	0.35 ± 0.2	0.27 ± 0.11	0.12 ± 0.07	—	—	—	—
QT2***	—	—	—	—	0.94 ± 2	1.83 ± 2	4.05 ± 6	5.21 ± 3
QT3**	0.73 ± 0.19	0.42 ± 0.06	0.37 ± 0.15	0.23 ± 0.08	—	—	—	—
QT4*	1.24 ± 0.45	0.73 ± 0.22	0.9 ± 0.16	0.63 ± 0.13	0.5 ± 0.12	0.7 ± 0.1	0.79 ± 0.09	1.43 ± 0.19
QT5*	2.12 ± 1.15	2.24 ± 0.87	2.12 ± 0.77	0.76 ± 0.21	1.57 ± 0.57	2.92 ± 1.15	3.09 ± 0.87	9.3 ± 3.69
QT6**	0.8 ± 0.53	2.27 ± 0.6	—	—	—	—	—	—
QT7***	—	—	—	—	—	0.5 ± 0.21	1.3 ± 0.49	1.32 ± 0.63
QT8**	0.6 ± 0.19	0.92 ± 0.48	0.45 ± 0.14	0.25 ± 0.04	—	—	—	—
QT9*	0.46 ± 0.16	0.48 ± 0.08	0.39 ± 0.09	0.29 ± 0.13	1.24 ± 1.07	0.43 ± 0.15	0.3 ± 0.15	—
总量	70.41 ± 36.33	105.79 ± 23.6	101.91 ± 33.16	42.76 ± 13.09	647.66 ± 137.18	622.75 ± 229.84	834.55 ± 307.55	1 179.45 ± 271.85

注 (note): 数据以  $\bar{x} \pm S$  表示, “—” 为未检测出 (Data are expressed as  $\bar{x} \pm S$ , “—” is not detected)

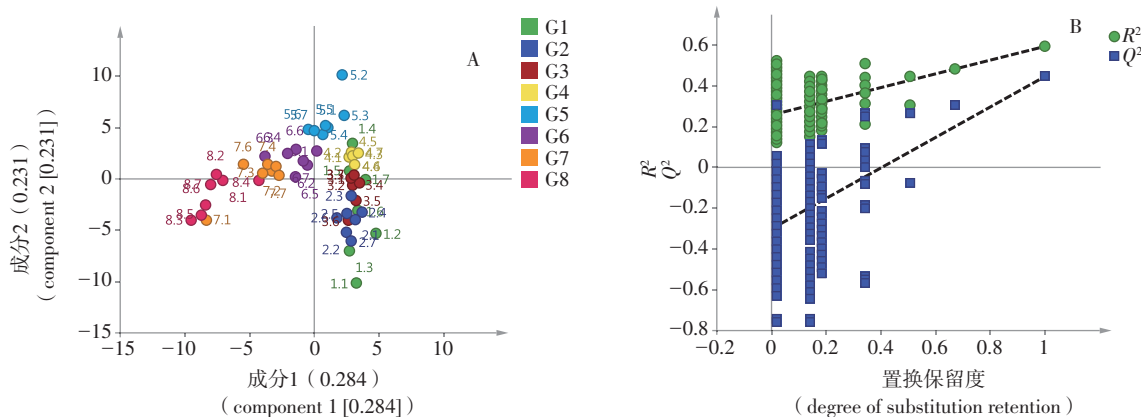


图 2 不同生长期山楂挥发性成分的 OPLS-DA (A) 和模型交叉验证结果 (B)

Fig. 2 OPLS-DA model of volatile components in hawthorn fruit at different growth stages (A) and the cross-validation results (B)

#### 4 结论

采用 GC-MC 技术, 对不同生长阶段山楂的挥发性成分进行比较分析, 结果表明同生长期山楂的挥发性成分含量差异显著。生长期山楂中共检测出 57 个代表性挥发性成分, 从含量上明显看出, 11- 癸基 - 二十四烷 (W9) 含量最高且逐渐升高; 丙烯酸十六酯

(Z3) 含量逐渐降低; (Z)-3- 苯基丙烯醛 (Q3)、4- 烯丙基苯酚 (F4)、7- 十四碳烯 (X2)、17- 正戊二烯 (X3) 等 12 个成分在将近成熟至成熟存在, 这可能是山楂成熟时散发果香的原因; 油酸、(3E)-3- 丙 -2- 烯亚基环丁烯 (X1)、1,7- 二异丙基萘 (QT1) 等 15 个成分随着山楂的生长逐渐消失, 而生长过程中大部

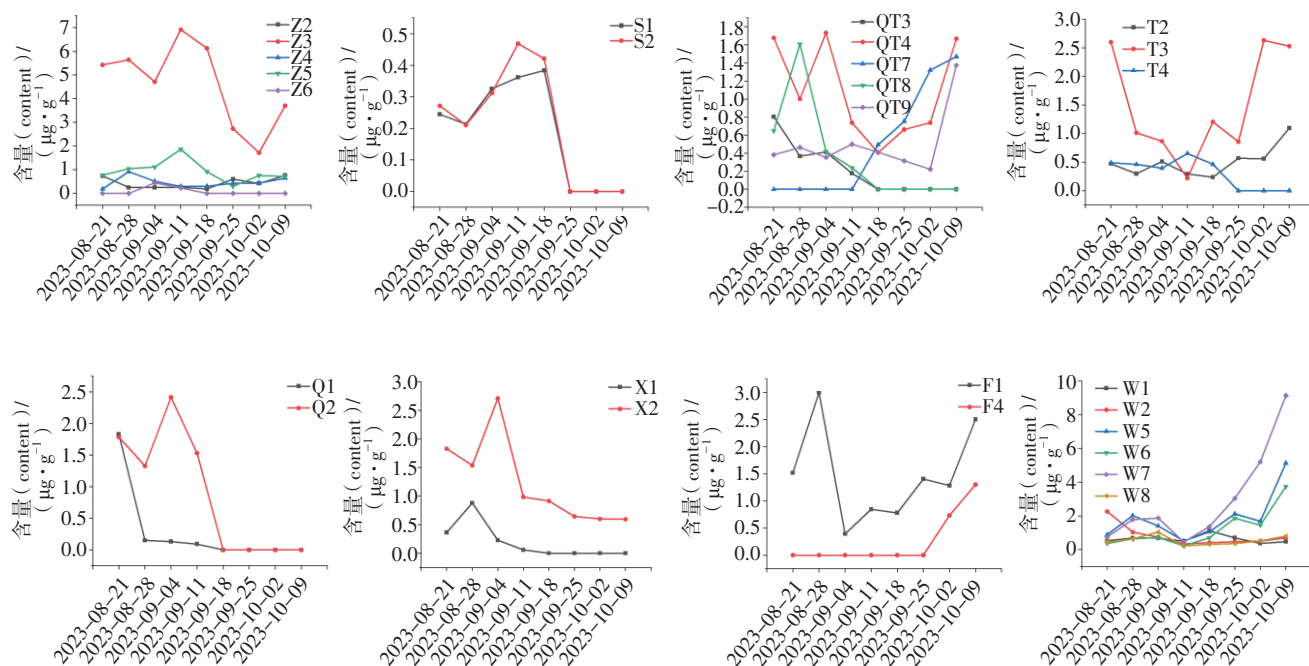


图3 VIP > 1 的挥发成分含量变化折线图

Fig. 3 The contents changes of volatile components with VIP > 1

分酸性成分的消失可能是山楂在未成熟到成熟酸味减弱的原因。基于VIP值进一步筛选出在生长过程中差异较大的27个成分,该27个成分都有明显的升高和降低趋势。

本文对在生长过程中山楂果实的挥发性成分动态变化进行了统计分析,为山楂果实进一步的开发和利用提供了理论参考。由于不同生长期山楂果实的挥发性成分含量可能受到其他因素影响,还需进一步控制变量并增加实验样本。

参考文献

[1] 刘瑞英, 闫家荫, 段东喆, 等. 柿叶主要成分及其在不同生长时期的动态变化[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(20): 84  
LIU RY, YAN JY, DUAN DZ, *et al.* Main components of persimmon leaves and their dynamic changes in different growth periods[J]. Food Res Dev, 2020, 41(20): 84

[2] 杨留长, 曹小青, 丁淇淳, 等. 近红外光谱法快速测定羊栖菜生长过程中的活性成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(8): 204  
YANG LC, CAO XQ, DING HC, *et al.* Rapid determination of active components in the growth process of *Sargassum fusiforme* by near infrared spectroscopy[J]. J Food Saf Qual Insp, 2023, 14(8): 204

[3] 王艳慧, 黄洁文, 杨丽莹, 等. 化州柚果实不同部位成分生长过程中动态变化研究[J]. 中药材, 2023, 46(10): 2504  
WANG YH, HUANG JW, YANG LY, *et al.* Study on the dynamic changes of different parts of Huazhou pomelo fruit during the growth

process[J]. J Chin Med Mater, 2023, (10): 2504

[4] 杨龙彦, 张欣敏, 唐华萍, 等. 山楂提取物挥发性成分分析及应用研究[J]. 科技与创新, 2020(4): 152  
YANG LY, ZHANG XM, TANG HP, *et al.* Volatile components analysis and application of hawthorn extract[J]. Sci Technol Innov, 2020(4): 152

[5] 董嘉琪, 陈金鹏, 龚苏晓, 等. 山楂的化学成分、药理作用及质量标志物(Q-Marker)预测[J]. 中草药, 2021, 52(9): 2801  
DONG JQ, CHEN JP, GONG SX, *et al.* Chemical constituents, pharmacological effects and quality marker(Q-Marker) prediction of hawthorn[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2021, 52(9): 2801

[6] 金日生, 单琴, 蒋义, 等. 一种黑芝麻复合固体饮料的工艺研究[J]. 农产品加工, 2020(13): 23  
JIN RS, SHAN Q, JIANG Y, *et al.* Research on the process of a black sesame compound solid beverage[J]. Acad Period Farm Prod Process, 2020(13): 23

[7] SUN P, SCHUURINK RC, CAISSARD JC, *et al.* My way: noncanonical biosynthesis pathways for plant volatiles[J]. Trends Plant Sci, 2016, 21(10): 884

[8] 李素欣, 姜清彬, 张晖, 等. 醉香含笑不同树高处心材挥发性成分的差异[J]. 东北林业大学学报, 2024, 52(1): 128  
LI SX, JIANG QB, ZHANG H, *et al.* Differences in volatile components of heart and sapwood at different tree heights[J]. J Northeast Forest Univ, 2024, 52(1): 128

[9] ROSENKRANZ M, CHEN Y, ZHU P, *et al.* Volatile terpenes—mediators of plant-to-plant communication[J]. Plant J, 2021, 108(3): 617

- [ 10 ] AGNÈS B, BLANDE JD. Volatile-mediated plant-plant interactions: volatile organic compounds as modulators of receiver plant defence, growth, and reproduction [ J ]. *J Exp Bot*, 2021, 73: 511
- [ 11 ] 项锋, 叶继锋, 侯齐书. 基于 PCA 和 PLS-DA 算法的不同生长阶段贯叶金丝桃药材 HPLC 指纹图谱研究 [ J ]. *药物分析杂志*, 2020, 40( 3 ): 568  
XIANG F, YE JF, HOU QS. Study on HPLC fingerprint of *Hypericum perforatum* at different growth stages based on PCA and PLS-DA algorithms [ J ]. *Chin J Pharm Anal*, 2020, 40( 3 ): 568
- [ 12 ] DURSUN A, CALISKAN O, GULER Z, *et al.* Effect of harvest maturity on volatile compounds profiling and eating quality of hawthorn (*Crataegus azarolus* L.) fruit [ J ]. *Sci Hortic*, 2021, 288( 15 ): 110398
- [ 13 ] 刘天琪, 江汉美, 李书帆. HS-SPME-GC-MS 分析山楂及其制品的挥发性成分 [ J ]. *现代食品科技*, 2021, 37( 5 ): 250  
LIU TQ, JIANG HM, LI SF. Analysis of volatile components of hawthorn and its products by HS-SPME-GC-MS [ J ]. *Mod Food Technol*, 2021, 37( 5 ): 250
- [ 14 ] BOUVILLE AS, FONTE KD, PORTES P, *et al.* Forgotten perfumery plants-Part II: new insights into the development of novel fragrant ingredients-hawthorn case study [ J ]. *Chem Biodivers*, 2024, 21( 6 ): 15
- [ 15 ] 邵淑贤, 徐梦婷, 林燕萍, 等. 基于电子鼻与 HS-SPME-GC-MS 技术对不同产地黄观音乌龙茶香气差异分析 [ J ]. *食品科学*, 2023, 44( 4 ): 232  
SHAO SX, XU MT, LIN YP, *et al.* Based on electronic nose and HS-SPME-GC-MS technology, the aroma differences of Huangguanyin Oolong tea from different producing areas were analyzed [ J ]. *Food Sci*, 2023, 44( 4 ): 232
- [ 16 ] 王震. 不同生长期穿心莲药材 HPLC 指纹图谱及化学模式识别 [ J ]. *药物分析杂志*, 2021, 41( 3 ): 410  
WANG Z. HPLC fingerprint and chemical pattern recognition of *Andrographis paniculata* in different growth periods [ J ]. *Chin J Pharm Anal*, 2021, 41( 3 ): 410

( 本文于 2024 年 4 月 15 日收到 )

### 《药物分析杂志》编辑部声明

本刊采用在线投稿系统, 作者稿件一经本刊审核通过, 确定录用, 可优先数字出版, 同时被中国学术期刊网络出版总库等数据库收录, 进入因特网提供信息服务, 并通过本刊在线系统等实现全文查询。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬, 不再另付。

本刊未委托其他任何机构或个人代理征收稿件, 所有稿件须登录本刊网站 (<http://www.ywfxzz.cn>) 在线投稿, 并须提交加盖公章的单位介绍信。

本刊未委托其他任何机构或个人代收任何费用, 所有收费按本刊缴费通知办理。