

GC-MS分析不同生长期荸荠杨梅果实挥发油化学成分

徐元芬¹, 刘信平², 张 驰^{1,2,*}

(1.湖北民族学院生物科学与技术学院, 湖北 恩施 445000;

2. 湖北民族学院 生物资源保护与利用湖北省重点实验室, 湖北 恩施 445000)

摘 要: 采用水蒸气蒸馏法提取荸荠杨梅不同生长期果实中的挥发油, 气相色谱-质谱联用技术进行挥发油成分检测, 并对不同生长阶段的荸荠杨梅果实的挥发油化学成分进行分析比较。结果表明, 3 个不同生长阶段的样品挥发油中共检出85 个成分, 其中烯类物质占主要优势(34%~48%)。不同生长期果实中含有相同的组分, 且总含量最高可达40%, 表明不同生长期荸荠杨梅果实挥发油的基础物质具有一定相似性, 但采摘于2013年5月26日、6月6日、6月15日3 个不同时间的荸荠杨梅独有挥发油组分存在差异, 尤其是最高含量组分, 分别为 α -石竹烯(36.9%)、绿叶白千层烯(34.2%)和 π -芹子烯(31.8%)。

关键词: 荸荠杨梅; 挥发油; 气相色谱-质谱; 不同成熟度

Chemical Composition of the Volatile Oils of *Myrica rubra* cv. Biqi Fruits at Different Developmental Stages Analyzed by GC-MS

XU Yuanfen¹, LIU Xinping², ZHANG Chi^{1,2,*}

(1. School of Biological Science and Technology, Hubei Nationality University, Enshi 445000, China;

2. Key Laboratory of Biologic Resources Protection and Utilization of Hubei Province, Hubei Nationality University, Enshi 445000, China)

Abstract: The volatile oils of *Myrica rubra* cv. Biqi fruits at different developmental stages were extracted by steam distillation, and their chemical components were identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). A total of 85 volatile oil components were identified and quantified from fruits at three developmental stages, which were predominated by alkenes (34%–48%). Some volatile components were detected simultaneously in the volatile oils of *Myrica rubra* cv. Biqi fruits from three developmental stages, which together accounted for up to 40% of the total amount of identified compounds, indicating that the basic volatile components of *Myrica rubra* cv. Biqi fruits at different stages of maturity are quite similar. However, there were differences in unique volatile oil components, especially in the most abundant ones, which were caryophyllene (36.9%), viridiflorene (34.2%) and selinene (31.8%) in the fruits harvested on May 26, June 6, and June 15, 2013, respectively.

Key words: *Myrica rubra* cv. Biqi; volatile oil; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); different maturities

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602015

中图分类号: TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 02-0087-05

引文格式:

徐元芬, 刘信平, 张驰. GC-MS分析不同生长期荸荠杨梅果实挥发油化学成分[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 87-91.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602015. <http://www.spkx.net.cn>

XU Yuanfen, LIU Xinping, ZHANG Chi. Chemical composition of the volatile oils of *Myrica rubra* cv. Biqi fruits at different developmental stages analyzed by GC-MS[J]. Food Science, 2016, 37(2): 87-91. (in Chinese with English abstract)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602015. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2015-04-10

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目(21461009/61263030); 湖北省科技厅重点基金项目(2011CDA011); 湖北民族学院大学生科技创新项目(2013Z083); 2013年湖北省生物工程专业产业人才项目

作者简介: 徐元芬(1992—), 女, 硕士研究生, 主要从事食品化学研究. E-mail: 1019253767@qq.com

*通信作者: 张驰(1965—), 男, 教授, 硕士, 主要从事植物生物化学及硒资源研究. E-mail: zhtzu@163.com

杨梅 (*Myrica rubra*) 为我国特色水果, 宋代的《食疗本草》和明代的《本草纲目》中对杨梅的药用功效均有记载^[1]。杨梅提取物中含有的酚类化合物, 能有效地抑制肠癌病灶和结肠肿瘤的发生发展, 而且具有抗菌、抗氧化等保健作用^[2-3]。有关杨梅的研究前期主要集中在栽培、贮藏保鲜及一些功能性成分等方面, 而今关于杨梅挥发油成分的研究也开始受到关注。挥发油是一类具挥发性、可随水蒸气蒸馏出来的油状液体的总称, 多具香气, 广泛分布于植物界, 含有丰富的化学成分, 有多方面的功效^[4-5], 如抗虫、抗炎等。挥发油组分会受到品种、环境和生理状况等因素的影响, 想要系统地分析杨梅的挥发油成分是很困难的。就品种而言, 杨梅科植物分为2个属, 50多个种^[6]。中国杨梅有1个属6个种, 5个变种^[7-9], 浙江的东魁杨梅、荸荠种杨梅、丁岙梅、晚稻梅占我国杨梅总面积和产量的60%以上, 其中荸荠种以果实香气浓郁、颜色深黑的优点赢得市场, 目前全国栽培面积、产量仅次于东魁^[9]。刘涛等^[10]研究了黔产荸荠杨梅果实挥发油的化学成分, 从挥发油中检出51个色谱峰, 鉴定了32个化合物, 占挥发油总量的94.64%, 主要化合物为: 石竹烯(20.29%)、棕榈酸乙酯(18.35%)等。对其他杨梅品种的挥发油研究相关报道显示, 东魁、丁岙等挥发油成分大部分主要成分都含有棕榈酸、石竹烯^[11-14]。但对不同生长期的荸荠杨梅果实挥发油成分的比较分析尚未报道。本实验旨在为其在食品添加、香料、化妆品、医药等领域的综合利用及深加工提供理论基础, 也为荸荠杨梅的香气成分开发、致香成分的变化特性分析、果实成熟度的判断等提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

分别于2013年5月26日、6月6日、6月15日采摘湖北民族学院校园内长势基本一致、无机械损伤、无病虫害的荸荠杨梅果实(以下简称杨梅), 采摘当天即贮藏在一18℃冰箱中, 按采摘时间顺序依次编号为1号、2号和3号。从外观上来看, 1号样品平均个体体积均比2号和3号样品小, 2、3号样品差异不明显。色泽上, 1号样品多为黄绿色, 2号样品带有紫红色, 3号样品紫黑色较2号样品更深。

超纯水、无水乙醚(分析纯) 天津市光复科技发展有限公司; 无水硫酸钠(分析纯) 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

GC6890/MS5975i气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用仪

美国Agilent公司; HWS26型数显恒温水浴锅、HHS型数显鼓风干燥箱 上海博迅实业有限公司医疗设备厂; RT-02A小型高速粉碎机 弘荃机械企业有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

分别将杨梅果实取出解冻, 称取900 g于60℃条件下烘24 h, 粉碎制得果肉和种子混合物, 置于1 000 mL圆底烧瓶内, 加入600 mL超纯水, 利用《中国药典》中记载的挥发油提取装置进行水蒸气蒸馏, 此处并不采用回流而是直接用锥形瓶接收, 蒸馏4 h, 待其完全冷却后, 再加入300 mL超纯水蒸馏4 h。置于分液漏斗中, 加乙醚萃取多次, 合并萃取液。将萃取液置于通风处并加入无水硫酸钠浓缩至1~2 mL, 放置冰箱中冷藏备用。

1.3.2 GC-MS分析

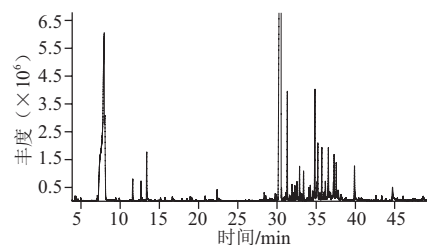
GC条件: 色谱柱为弹性石英毛细管柱HP-5MS(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)。升温程序: 初始温度为60℃, 保温2 min后以5℃/min升温到160℃, 并保持1 min, 再以10℃/min升温到240℃, 保温2 min。载气为高纯氮气, 载气流量为10 mL/min, 进样量为0.1 μL。

MS条件: 电子电离方式, 灯丝电流0.6 mA, 电子能量70 eV, 离子源温度200℃, 扫描范围为50~550 u, 溶剂延迟时间3.0 min。

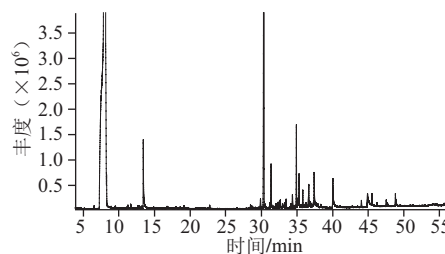
1.4 质谱检索和数据处理

对各样品进行GC-MS分析后得到总离子图, 各分离组分利用NIST 05-Wiley质谱库检索, 结合相对保留时间和相关参考文献确认化学成分。通过Shimadzu GC-MS solution数据处理系统, 采用峰面积归一法确定相对含量。

2 结果与分析



A. 1号样品



B. 2号样品

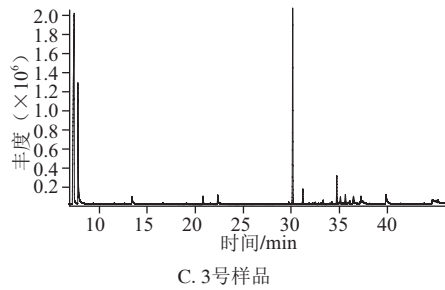


图1 荸荠杨梅果实不同生长期挥发油总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatograms of volatile oils from *Myrica rubra* cv. Biqu fruits during its development

GC-MS总离子流色谱图见图1。通过软件分析, 2013年5月26日采收的果实挥发油鉴定出54种化合物, 6月6采收的果实挥发油鉴定出42种化合物, 6月15日采收的果实挥发油鉴定出22种化合物, 分别占其挥发油总相对含量的97.85%、97.32%、88.73% (以峰面积计), 不同生长时间采摘的果实挥发油成分及相对含量见表1。

表1 样品中挥发油化学成分分析结果

Table 1 Analytical results of chemical components of volatile oils from *Myrica rubra* cv. Biqu fruits

序号	保留时间/min	化合物	分子式	相对分子质量	相对含量/%		
					1	2	3
1	4.259	2,4,5-三甲基-1,3-二氧戊环 2,4,5-trimethyl-1,3-dioxolane	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	0.14	—	—
2	6.552	己醛 hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	—	0.04	—
3	6.557	反-2-甲基环戊醇 trans-2-methylcyclopentanol	C ₆ H ₁₂ O	100	—	—	0.02
4	7.137	1,3-二氧戊环-2-甲醚 1,3-dioxolane-2-methanol	C ₆ H ₁₀ O ₃	104	0.09	—	—
5	7.250	乙酸乙酯 ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88	—	—	0.03
6	7.419	1,1-二乙氧基乙烷 1,1-diethoxy-ethane	C ₆ H ₁₄ O ₂	118	0.08	—	22.10
7	7.922	糠醛 furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96	26.10	21.20	14.80
8	8.932	2,5-环辛二烯-1-醇醋酸酯 2,5-cyclooctadiene-1-ol, acetate	C ₉ H ₁₆ O ₂	96	—	0.13	—
9	9.466	2-乙氧基-3-氯丁烷 2-ethoxy-3-chlorobutane	C ₆ H ₁₃ ClO	136.5	0.01	—	—
10	10.150	1,5-二甲基-1H-咪唑 1,5-dimethyl-1H-imidazole	C ₅ H ₈ N ₂	96	—	0.09	—
11	11.278	乙酰基呋喃 acetylfuran	C ₆ H ₆ O ₂	100	—	0.06	—
12	11.646	2-甲氧基-1,3-二氧戊环 2-methoxy-1,3-dioxolane	C ₆ H ₁₀ O ₃	104	1.40	—	—
13	12.566	2,3-二羟基丙醛 2,3-dihydroxypropanal	C ₃ H ₆ O ₃	90	—	0.21	—
14	12.899	3-硝基丙酸 3-nitropropanoic acid	C ₃ H ₅ NO ₄	119	—	0.34	—
15	13.215	苯甲醛 benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	106	0.20	0.16	—
16	13.441	5-甲基糠醛 5-methylfurfural	C ₆ H ₆ O ₂	110	1.70	8.10	1.40
17	15.214	2,3-二羟基丙醛 2,3-dihydroxypropanal	C ₃ H ₆ O ₃	90	0.21	—	—
18	16.736	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	120	0.22	0.01	—
19	17.963	顺式氧化芳樟醇 cis-linalool oxide	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	170	0.25	—	—
20	18.591	α-甲基-α-[4-甲基-3-戊烯]环氧乙烷 α-methyl-α-[4-methyl-3-pentenyl]oxiranemethanol	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.14	—	—
21	19.025	芳樟醇 linalool	C ₁₀ H ₁₆ O	154	0.15	—	—
22	19.038	β-松油醇 terpinolol, cis-π	C ₁₀ H ₁₆ O	154	—	—	0.03
23	19.190	壬醛 nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142	0.11	0.03	0.07
24	20.922	3-(1,1-二甲基乙基)-2,5-咪唑二酮 3-(1,1-dimethylethyl)-2,5-furandione	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	—	—	1.30
25	21.700	2-环辛烯-1-羧酸 2-cyclooctene-1-carboxylic acid	C ₉ H ₁₄ O ₂	154	0.10	—	—
26	21.804	L-薄荷醇 L(-)-menthol	C ₁₀ H ₁₈ O	156	—	—	0.05
27	22.254	3-甲基-4-乙基-2,5-咪唑二酮 3-methyl-4-propyl-2,5-furandione	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	1.10	—	1.50
28	22.744	十二烷 dodecane	C ₁₂ H ₂₆	170	—	0.02	—
29	22.749	4-羟基-4-甲基己基-5-烯酸叔丁酯 4-hydroxy-4-methylhex-5-enoic acid,tert-butyl ester	C ₁₁ H ₂₀ O ₃	200	0.03	—	—

续表1

序号	保留时间/min	化合物	分子式	相对分子质量	相对含量/%		
					1	2	3
30	26.573	十一醛 undecanal	C ₁₁ H ₂₀ O	170	0.01	—	—
31	27.930	二氢-(-)-新丁香三环烯-1,1-dihydro-(-)-neoclovene-1,1	C ₁₃ H ₂₀	206	0.02	—	—
32	28.484	1,5,9,9-四甲基-(-)-三竹烯-11 三环[6.2.1.0(4.11)]十一烷-5-烯 (-)-tricyclo[6.2.1.0(4.11)]undec-5-ene, 1,5,9,9-tetramethyl- (isocaryophyllene-11)	C ₁₃ H ₂₄	204	—	6.10	—
33	28.502	长叶松萜烯 longifolene-(V4)	C ₁₃ H ₂₄	204	0.14	—	—
34	28.974	肉桂酸乙酯 ethyl (2E)-3-phenyl-2-propenoate	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	176	0.06	—	—
35	29.187	古芸烯 γ-gurjunene	C ₁₃ H ₂₄	204	0.01	—	—
36	29.430	α-榄香烯 α-elemen	C ₁₃ H ₂₄	204	0.04	—	—
37	29.880	4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]十一烷-4-烯 4,11,11-trimethyl-8-methylenebicyclo[7.2.0]undec-4-ene	C ₁₃ H ₂₄	204	0.05	0.26	—
38	30.622	α-石竹烯 caryophyllene	C ₁₃ H ₂₄	204	36.90	0.32	—
39	30.821	顺-1-亚乙烯基-7α-甲基-1H-茚 cis-1-ethylenedioctahydro-7α-methyl-1H-indene	C ₁₃ H ₂₀	164	0.02	0.11	—
40	31.064	香树烯 alloaromadendren	C ₁₃ H ₂₄	204	1.60	—	—
41	31.385	π-石竹烯 π-caryophyllene	C ₁₃ H ₂₄	204	—	0.91	3.10
42	32.057	2-异丙基-4a,8-二甲基-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘 2-isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene	C ₁₃ H ₂₄	204	3.10	—	—
43	32.239	α-萜烯油烯 α-cubebene	C ₁₃ H ₂₄	204	0.03	—	—
44	32.347	π-芹烯 π-selinene	C ₁₃ H ₂₄	204	0.02	0.07	31.8
45	32.672	氯代十六烷 hexadecyl chloride	C ₁₆ H ₃₃ Cl	260.5	—	0.01	—
46	32.811	α-雪松烯 α-himachalene	C ₁₃ H ₂₄	204	0.04	—	—
47	32.984	金合欢烯 farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.06	0.32	—
48	33.132	4,4,5,8-四甲基-2-苯基-二氢吡喃 4,4,5,8-tetramethyl-2-chromanol	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206	—	0.02	—
49	33.262	桉油烯醇 (-)-spathulenol	C ₁₅ H ₂₆ O	220	—	0.08	—
50	33.474	绿叶白千层烯 viridiflorene	C ₁₅ H ₂₄	204	—	34.20	—
51	33.999	5,5-二甲基-4-(3-甲基-1,3-丁二烯基)-1-氧杂螺[2.5]辛烷 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-1-oxaspiro[2.5]octane	C ₁₆ H ₂₆ O	206	0.14	—	—
52	34.693	1,2-二甲基-3,5-二(1-甲基乙基)-环己烷 1,2-dimethyl-3,5-bis(1-methylethyl)-cyclohexane	C ₁₄ H ₂₄	192	0.01	—	—
53	34.979	石竹烯醇 caryophyllenyl alcohol	C ₁₃ H ₂₀ O	222	12.20	10.10	5.20
54	35.299	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	C ₁₃ H ₂₀ O	220	0.26	5.10	—
55	35.477	蓝桉醇 cubenol	C ₁₃ H ₂₀ O	222	2.80	0.21	0.07
56	35.516	绿叶白千层醇 viridiflorol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.06	—	3.90
57	35.625	柠檬烯-6-醇特戊酸酯 limonen-6-ol, pivalate	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236	—	0.03	—
58	35.820	表蓝桉醇 epiglobulol	C ₁₃ H ₂₀ O	222	1.01	0.19	0.04
59	36.314	韦得醇 widdrol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.05	—	—
60	36.696	8-异长叶烷醇 isolongifolan-8-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.07	0.01	0.05
61	36.852	4,4-二甲基-四环(6.3.2.0(2.5).0(1.8))十三烷-9-醇 4,4-dimethyl-tetracyclo[6.3.2.0(2.5).0(1.8)]tridecan-9-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	220	0.04	—	—
62	36.969	白菖蒲烯环氧化物 calarene epoxide	C ₁₅ H ₂₆ O	220	1.50	0.05	—
63	37.320	π-杜松醇 π-cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	—	0.03	—
64	37.428	对甲氧基肉桂酸乙酯 3-(4-methoxyphenyl)-2-propenoic acid,ethyl ester	C ₁₅ H ₁₈ O ₃	206	2.50	5.20	2.80
65	38.430	2,6,10-三甲基-十四烷 2,6,10-trimethyl-tetradecane	C ₁₇ H ₃₆	240	0.06	—	—
66	38.824	异香橙烯环氧化物 isoaromadendrene epoxide	C ₁₅ H ₂₆ O	220	0.73	—	—
67	38.946	1-氧化香树烯 aromadendrene oxide-(1)	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.09	—	—
68	41.065	顺-7-十六碳烯醇 Z-7-hexadecenal	C ₁₆ H ₃₀ O	238	—	0.06	—
69	42.791	邻苯二甲酸二异丁酯 diisobutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.05	—	—
70	43.537	2-十七烷酮 2-heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	254	0.92	—	—
71	44.053	8-甲基壬酸甲酯 methyl 8-methyl-nonanoate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	186	—	—	0.11
72	44.066	棕榈酸甲酯 hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.04	—	—
73	44.109	25-甲基十六酸甲酯 heptacosanoic acid,25-methyl-,methyl ester	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	438	—	—	0.21
74	44.911	邻苯二甲酸-8-甲基壬叔酯 phthalic acid, butyl 8-methylnonyl ester	C ₂₅ H ₄₀ O ₄	362	1.02	—	—
75	44.941	棕榈酸 hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	—	1.21	0.08
76	45.527	棕榈酸乙酯 ethyl palmitate	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.08	1.13	0.07
77	47.555	11,14-十八碳二烯酸甲酯 methyl 11,14-octadecadienoate	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	—	0.02	—

续表1

序号	保留 时间/min	化合物	分子式	相对分 子质量	相对含量/%		
					1	2	3
78	47.573	9,12-十八烷二烯酸甲酯 9,12-octadecadienoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	0.06	—	—
79	47.703	2-甲基-十八烷二烯醇 2-methyl-ZZ-3,13-octadecadienol	C ₁₉ H ₃₆ O	280	—	0.01	—
80	47.750	2-亚甲基-胆甾烷-3-醇 2-methylenecholestan-3-ol	C ₂₈ H ₄₈ O	400	—	0.08	—
81	48.639	(Z,Z)-9,12-十八烷二烯酸 (Z,Z)-9,12-octadecadienoic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	0.03	—	—
82	48.830	顺-9-反-11-十八烷二烯酸乙酯 ethyl 9cis,11trans-octadecadienoate	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	—	1.01	—
83	54.644	雌甾-1,3,5 (10)-三烯-17-醇 estra-1,3,5(10)-trien-17-ol	C ₁₈ H ₃₀ O	256	—	0.03	—
84	55.671	二十七烷 heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	380	—	0.04	—
85	56.074	2-十六烷醇 2-hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	242	—	0.02	—
合计					97.85	97.32	88.73

注：—未检出。

由表1可知，3个样品中共鉴定出85种组分，包括10种醛类、19种醇类、15种酯类、4种酮类、9种烷类、18种烯类和10种其他化合物。3个不同生长期的样品挥发性成分种类相差很大，因此分别对3个样品的挥发性化合物种类及相对含量进行统计，以便分析比较。

表2 杨梅果实不同生长期挥发性化合物种类及含量
Table 2 Chemical classes and relative contents of volatile compounds in *Myrica rubra* cv. Biqu fruits during its development

类别	1号		2号		3号	
	数量	相对含量/%	数量	相对含量/%	数量	相对含量/%
醛类	7	28.55	8	29.81	3	16.24
醇类	10	16.72	10	10.76	8	9.39
酯类	8	3.84	6	7.52	5	3.22
酮类	2	2.02	1	0.06	2	2.80
烷	7	1.97	2	0.06	1	22.10
烯	15	41.49	9	47.33	2	34.90
其他	5	3.26	6	1.78	1	0.08
合计	54	97.85	42	97.32	22	88.73

由表2可以看出，1、2、3号样品鉴定出的组分依次减少，分别有54、42、22个组分，占挥发性成分总量的97.85%、97.32%、88.73%。占主导的挥发性化合物为烯类化合物，占离子流的34%~48%，代表性化合物为 α -石竹烯、绿叶白千层烯、 π -芹子烯、香树烯等，其次是醛类（16%~30%）和醇类化合物（9%~17%）。

表3 杨梅果实不同生长发育期挥发油共有组分
Table 3 Volatile components detected simultaneously in *Myrica rubra* cv. Biqu fruits at different developmental stages

化合物	分子式	相对 分子质量	相对含量/%		
			1	2	3
糠醛 furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96	26.10	21.20	14.80
5-甲基糠醛 5-methylfurfural	C ₆ H ₆ O ₂	110	1.70	8.10	1.40
壬醛 nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142	0.11	0.03	0.07
π -芹子烯 π -selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.02	0.07	31.80
石竹烯醇 caryophyllenyl alcohol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	12.20	10.10	5.20
蓝桉醇 cubenol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	2.80	0.21	0.07
表蓝桉醇 epiglobulol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.01	0.19	0.04
8-异长叶烷醇 isolongifolan-8-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.07	0.01	0.05
对甲氧基肉桂酸乙酯 3-(4-methoxyphenyl)-2-propenoic acid,ethyl ester	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	206	2.50	5.20	2.80
棕榈酸乙酯 ethyl palmitate	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.08	1.13	0.07

由表3可知，3个样品相同组分共有10种，其中含量较高的有糠醛（14%~27%）、石竹烯醇（5%~13%）、5-甲基糠醛（1%~9%）和对甲氧基肉桂酸乙酯（2%~6%），这4种组分的含量在各样品中皆排在前10位，且1号样品中糠醛（26.10%）、石竹烯醇（12.20%）、5-甲基糠醛（1.70%）和对甲氧基肉桂酸乙酯（2.50%），总含量可达40%以上。可见不同生长期的杨梅果实挥发油基准物质具有一定的相似性。对甲氧基肉桂酸乙酯具有防晒、免疫、抑菌等功能^[15-17]，被广泛应用。张洁等^[18]在对东魁杨梅果实贮藏期挥发性有机化合物成分变化的研究中，新鲜杨梅果实挥发性成分中糠醛相对含量为2.35%，本实验中的糠醛类物质相对含量有所提高，可能是在贮藏过程中发生变化，且杨梅品种也不同。

尽管还有一些相同的组分，但每个样品所独有的主成分有一定的差异，除上述几种相同化合物外，1号样品含量较高化合物还有 α -石竹烯（36.9%）、5,5-二甲基-4-(3-甲基-1,3-丁二烯基)-1-氧杂螺[2.5]辛烷（3.1%）、香树烯（1.6%）和白菖油萜环氧化物（1.5%）等，2号样品还有绿叶白千层烯（34.2%）、1,5,9,9-四甲基-（异石竹烯-II）三环[6.2.1.0 (4,11)]十一烷-5-烯（6.1%）、石竹烯氧化物（5.1%）和棕榈酸（1.21%）等，3号样品有 π -芹子烯（31.8%）、1,1-二乙氧基乙烷（22.1%）、绿叶白千层醇（3.9%）和 π -石竹烯（3.1%）等。

石竹烯及其衍生物具有许多生物活性，可以作为香味剂，同时具有局麻、抗炎、驱除蚊虫、抗焦虑和抑郁、镇咳和祛痰、镇痛和抗炎、细胞毒性等特性，石竹烯除了药理方面作用，在环保、空气清洁各方面也有比较广的用途^[19-20]。多处研究^[21-22]指出石竹烯是杨梅的主要特征香气成分，本实验2号样品中也有检测出石竹烯，但其含量较1号明显降低， α -石竹烯和 π -石竹烯总和仅为1.13%。与此相应的石竹烯醇、石竹烯氧化物和石竹烯，3者总和加起来的3个样品的相对含量分别为49.36%、16.32%和8.3%，相继减少。刘涛等^[10]对黔产荸荠杨梅果实挥发油成分分析结果显示石竹烯含量为20.29%，与2号样品较接近，样品采摘时间也是6月份。同样许玲玲等^[23]在东魁杨梅鲜果精油中检测到的石竹烯相对含量为38.24%，实验材料选择时只说明选取的是生长期一致的果实，而张泽煌等^[24]检测到的石竹烯相对含量仅为0.5%，选取的是完全成熟的果实作为实验材料，这组数据也证明完全成熟的杨梅果实石竹烯相对含量降低。

3 结 论

本实验对不同成熟阶段的荸荠杨梅果实挥发性成分进行研究，在此之前并未见到相关报道。本实验3个样品中共检测出85种组分，包括10种醛类、19种醇类、

15 种酯类、4 种酮类、9 种烷类、18 种烯类和10 种其他化合物(表1), 占主导地位的是烯类化合物。1号样品组分种类较多, 3号样品组分含量比较集中, π -芹子烯和1,1-二乙氧基乙烷含量总和就达到了54%。这些差异来源于果实的成熟过程, 在发育成熟过程中的果实的品质(如颜色、质地、味道)发生很大的变化。本研究为杨梅资源的利用开阔了思路, 同样也为其综合利用和深加工提供了新途径。

参考文献:

- [1] 钟瑞敏, 张振明, 王羽梅, 等. 杨梅叶芳香精油的成分鉴定及抗氧化活性[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2006, 34(3): 49-53. DOI:10.3321/j.issn:1000-565X.2006.03.011.
- [2] 凌关庭. 杨梅提取物及其抗氧化作用[J]. 粮食与油脂, 2009(4): 38-41. DOI:10.3969/j.issn.1008-9578.2009.04.013.
- [3] YANG Z F, CAO S F, ZHENG Y H. Chinese bayberry fruit extract alleviates oxidative stress and prevents 1,2-dimethylhydrazine-induced aberrant crypt foci development in rat colon carcinogenesis[J]. Food Chemistry, 2011, 125: 701-705.
- [4] 黄罗生, 顾燕飞, 李红. 中药挥发油及芳香性药物的研究进展[J]. 中国中药杂志, 2009(12): 1605-1611.
- [5] 温悦. 挥发油提取方法研究概况[J]. 中国药业, 2010(12): 84-85. DOI:10.3969/j.issn.1006-4931.2010.12.062.
- [6] 曾继吾, 甘廉生, 黄永红, 等. 广东杨梅品种资源及其生态地理分布概况[J]. 广东农业科学, 2008(2): 24-27. DOI:10.3969/j.issn.1004-874X.2008.02.008.
- [7] 吴亚梅, 陈健, 李维锋, 等. 杨梅的综合研究与利用[J]. 食品科技, 2007, 32(10): 75-78. DOI:10.3969/j.issn.1005-9989.2007.10.022.
- [8] 何新华, 潘鸿, 余金彩, 等. 杨梅研究进展[J]. 福建果树, 2006(4): 16-23. DOI:10.3969/j.issn.1004-6089.2006.04.006.
- [9] 陈方永. 我国杨梅研究现状与发展趋势[J]. 中国南方果树, 2012, 41(5): 31-36. DOI:10.13938/j.issn.1007-1431.2012.05.021.
- [10] 刘涛, 龙本文, 罗欢, 等. 荸荠杨梅的挥发油成分分析[J]. 化学试剂, 2014(9): 809-811. DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2014.09.010.
- [11] 李怀林, 杨晓虹, 李刚, 等. 长白山水杨梅挥发油成分GC-MS分析[J]. 长春中医学院学报, 2005(2): 31-32. DOI:10.3969/j.issn.1007-4813.2005.02.022.
- [12] 刘涛, 金吉芬, 彭志军, 等. 丁香杨梅挥发油成分及抗肿瘤活性的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2014(11): 1839-1842.
- [13] 刘涛, 洪达, 罗福贤, 等. 黔东南魁杨梅挥发油的气-质联用分析及抗氧化活性研究[J]. 化学试剂, 2014(10): 916-918; 945. DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2014.10.011.
- [14] 刘涛, 彭志军, 金吉芬, 等. 东方明珠杨梅挥发油成分及抗肿瘤活性研究[J]. 湖北农业科学, 2014(18): 4418-4421. DOI:10.3969/j.issn.0439-8114.2014.18.048.
- [15] KOSUGE T, YOKOTA M, SUGIYAMA K, et al. Studies on anticancer principles in Chinese medicines. II. Cytotoxic principles in *Biota orientalis* (L.) Endl. and *Kaempferia galanga* L.[J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1985, 33(12): 5565-5567. DOI:10.1248/cpb.33.5565.
- [16] 刘桦, 吴芬芬, 蒋韵, 等. 对甲氧基肉桂酸乙酯的免疫药理研究[J]. 南京铁道医学院学报, 1997, 16(1): 25-26.
- [17] 刑彦美. 防晒剂对甲氧基肉桂酸酯的合成研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2010.
- [18] 张洁, 郭金星, 张汝忠, 等. 东魁杨梅果实储藏期挥发性有机化合物成分的变化[J]. 浙江农林大学学报, 2012(1): 143-150. DOI:10.3969/j.issn.2095-0756.2012.01.024.
- [19] 刘晓宇, 陈旭冰, 陈光勇. β -石竹烯及其衍生物的生物活性与合成研究进展[J]. 林产化学与工业, 2012, 32(1): 104-110.
- [20] 陈旭冰, 全诚, 陈光勇. β -石竹烯的研究进展[J]. 山东化工, 2011(40): 34-36. DOI:10.3969/j.issn.1008-021X.2011.07.010.
- [21] 程焕, 陈健乐, 林雯雯, 等. SPME-GC/MS联用测定不同品种杨梅中挥发性成分[J]. 中国食品学报, 2014, 14(9): 263-270.
- [22] 康文怀, 徐岩, 范文来, 等. 基于HS-SPME和GC/MS定量分析杨梅特征香气成分[J]. 食品工业科技, 2009, 30(12): 380-384. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2009.12.060.
- [23] 许玲玲, 杨晓东, 韩铮, 等. 东魁杨梅树叶和果实精油成分的比较与分析[J]. 食品科学, 2009, 30(10): 248-251. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2009.10.059.
- [24] 张泽煌, 林旗华, 钟秋珍. 10 个杨梅品种果实的香气成分研究[J]. 福建农业学报, 2013, 28(6): 552-556. DOI:10.3969/j.issn.1008-0384.2013.06.009.