GC-MS 分析使用不同提取工艺获得的沙枣花挥发性成分

张瑜，程卫东

（石河子大学食品学院，新疆石河子 832003）

摘要：这项研究采用水蒸气蒸馏法、有机溶剂浸提法、真空泵抽取吸附采集法、固相微萃取法以及超临界 CO_2 萃取法对新疆沙枣花挥发油进行提取，并探讨不同提取方法对沙枣花挥发性化合物成分的影响。通过气相色谱-质谱（GC-MS）联用技术对沙枣花挥发油的化学成分进行分析鉴定，用峰面积归一法确定各组分的相对含量。共分离鉴定出 139 种化合物，其中共检测出烃类 22 种（占 21.3%）、醛类 10 种（占 1.38%）、酯类 47 种（占 62.18%）、酮类 7 种（占 0.6%）、醇类 21 种（占 9.52%）、酸类 14 种（占 1.86%）、苯环类 7 种（占 1.66%）、酚类 5 种（占 1.14%）、其它物质 6 种（占 0.33%）。其中共有成分 4 种，分别是 2,3-丁二醇、苯乙酸乙酯、苯乙醇、反式-肉桂酸乙酯。

关键词：挥发性成分；沙枣花；气相色谱-质谱连用仪（GC-MS）

文章篇号：1673-9078(2018)07-241-250 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.7.036

GC-MS Analysis of the Volatile Compounds Derived from *Elaeagnus Angustifolia* under Different Extraction Conditions

ZHANG Yu, CHENG Wei-dong

(Food College of Shihezi University, Shihezi 832003, China)

Abstract: In this study, steam distillation, organic solvent extraction, vacuum pump extraction and adsorption, solid phase microextraction (SPME), and supercritical CO_2 extraction were used to extract the volatile oil of *E. angustifolia* flower grown in Xinjiang, and examined the effects of these different extraction methods on of the profile of the obtained volatile compounds. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to analyze and identify the chemical constituents of volatile oil from the *E. angustifolia* flowers, with the relative amount of each component being determined using the peak area normalization method. A total of 139 compounds were isolated and identified, including 22 hydrocarbon (21.3%), 10 aldehydes (1.38%), 47 esters (62.18%), 7 ketones (0.6%), 21 alcohols (9.52%), 14 acids (1.86%), 7 benzenes (1.66%), 5 phenols (1.14%), and 6 other species (0.33%). Among which, four kinds of components, namely2,3- butanediol, ethyl phenylacetate, phenethyl alcohol and ethyl trans-cinnamate were found.

Key words: volatile components; flowers of *E.angustifolia* L; GC-MS

沙枣，别名：七里香、香柳、刺柳、桂香柳、银柳、银柳胡颓科、红豆。拉丁文：*Elaeagnus angustifolia Linn*，胡颓子科、胡颓子属落叶乔木或小乔木，高 5~10 米，无刺或具刺，刺长 30~40 mm，棕红色，发亮；幼枝密被银白色鳞片，老枝鳞片脱落，红棕色，光亮[1]。花期 5~6 月，果期 9 月。沙枣 3 月下旬树液开始流动，4 月中旬开始萌芽，5 月底至 6 月初进入花期，花期为 3 周左右，7 月上旬见幼果，8 月下旬果实成型，10 月份果实成熟，果期 100 d 左右。花可提芳香油，作调香原料，用于化妆、皂用香精中；也是蜜源植物[2]。木材坚韧细密，可做家具、农具，也可做燃料，是沙漠地区农村燃料的主要来源之一。沙枣除饲用外，还是很好的造林、绿化、薪碳，防风固沙树种。沙枣粉还可以酿酒、酿醋、制酱油和果酱等，糟粕仍可饲用。沙枣花香味独特且浓郁，是新疆地区很好的蜜源植物，含芳香油，可提取香精、香料。树液可提制沙枣胶，为阿拉伯胶的代用品。花、果、枝、叶又可入药治烧伤、支气管炎、消化不良、神经衰弱等。沙枣的多种经济用途受到广泛重视，已成为西北地区主要

收稿日期：2018-03-19

基金项目：国家发改委高新技术项目-新疆兵团特色果蔬工程研究中心项目（国家地方工程中心）（KH0032）；兵团英才（新疆维吾尔自治区软科学研究计划）（A0213-60016）

作者简介：张瑜（1990-），女，在读研究生，研究方向：果蔬贮藏与加工

通讯作者：程卫东（1968-），男，教授，硕士学位，研究方向：果蔬贮藏与加工

造林树种之一[1~3]。从饲用角度看，沙枣在建立人工饲料林上具有重要意义。

沙枣花天然挥发性成分主要包括烃类、酯类、醇类和醛类等物质，各成分的含量和比例受多种因素的制约，包括品种、地理环境、土壤环境，以及施肥、灌溉、花采后放置时间和加工工艺等。沙枣花挥发油具有通便、利尿、镇痛、抑菌的作用，以及抗组织胺，能够缓解精神紧张，及抗焦虑和镇痛[2,4]。本实验分别对水蒸气蒸溜法、有机溶剂浸提法、气囊采集法、固相微萃取法、超临界 CO_2 法提取沙枣花挥发油并采用气相色谱质谱（GC-MS）联用技术进行分析，以确定新疆石河子坚果沙枣花的主要化学成分，为后期沙枣花特征香气的研究做基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

沙枣花：2016 年 5 月下旬采摘新疆石河子市盛花期沙枣花，于阴凉通风处自然阴干，封装于保鲜袋后贮藏在-20 ℃冰箱内备用。

1.2 主要仪器设备

旋转蒸发仪（RE52-98），上海亚荣生化仪器厂；快速恒温数显水箱（HH-42），常州国华电器有限公司；电子天平（LP1002），常熟市衡器厂；Tenax-TA 采样管（不锈钢，内径 5 mm），上海迈隆科技有限公司；SKC 空气采样泵（224-44XR），美国 SKC 公司；热解析仪（ULTRA-UNITY），英国 Markes 公司；GC-MS 质谱色谱连用仪（6890），美国 Agilent 公司。

无水硫酸钠（AR）、二氯甲烷（XAR），天津市科威化工有限公司；乙酸乙酯（AR），天津市福辰化学试剂厂；正己烷（AR），天津市博迪化工有限公司；无水乙醇（AR），天津市凯通化学试剂公司。

1.2.1 沙枣花挥发物的提取方法

1.2.1.1 水蒸气蒸馏法

准确称取 100 g 自然阴干的沙枣花，放入水蒸气挥发油油提取设备中，在蒸馏瓶内加入蒸馏水进行蒸馏，馏出液采用分析纯二氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥 24 h 后过滤，将滤液通过旋转蒸发仪旋蒸浓缩，收集二氯甲烷溶剂，得到具有独特芳香气味的淡黄色液体即为沙枣花挥发油[5]。挥发油得率为 0.29%。

1.2.1.2 有机溶剂浸提法

准确称取 100 g 自然阴干的沙枣花，放入 1000 mL 烧杯中，加入 500 mL 无水乙醇，置于 40 ℃水浴锅中浸提 8 h，用旋转蒸发仪浓缩，收集无水乙醇，得到淡黄色沙枣花挥发油[6]。挥发油得率 0.41%。

1.2.1.3 真空泵抽取吸附采集法

将装有 Tenax TA 的采样管一端与空气采样泵连接，另一端深入保鲜袋中的沙枣花当中。启动泵，空转速率 3 L/min，采样时速率 2 L/min，采集 30 min 使得沙枣花挥发性香气物质吸附于 Tenax TA 填料上。采集过程中不时翻动保鲜袋，使得挥发性香气物质在保鲜袋中混合均匀。采集完毕后将采样管密封包装，两天内进行分析[7~9]。

采用热解析仪和气质连用仪对香气成分进行分析。

1.2.1.4 固相微萃取

取自然阴干的沙枣花 100 g，放入 200 mL 锥形瓶中，用封口胶将瓶口密封，固相微萃取器在采样前先进行老化（将萃取器针头插入 GC-MS 进样口中，进行 240 ℃高温热解老化 15 min[10]）。将老化后的萃取器针头插入密封的盛有沙枣花的锥形瓶，萃取 40 min 后立即拔出萃取剂针头，插入 GC-MS 进样口进行分析[11]。

1.2.1.5 超临界 CO_2 萃取

准确称取 100 g 自然阴干的沙枣花装入 1 L 的超临界 CO_2 萃取釜中进行萃取。萃取温度 45 ℃、萃取压力 24.83 MPa、萃取时间 1 h。收集萃取的沙枣花挥发油，得率为 0.27%[12]。

1.3 GC-MS 分析条件

色谱条件：色谱柱为 Supelco18275-06APTE-5Capillary 柱（30.0 m×250 μm×0.25 μm）；柱流量（恒流）0.8 mL/min；进样口温度 250 ℃；进样量为 0.2 μL，分流比为 50:1；氮气为载气；FID 检测器，检测温度 300 ℃；采用程序升温，初始温度为 60 ℃，然后以 2 ℃/min 的速率升到 180 ℃，再以 15 ℃/min 的速率升到 290 ℃（保持 15 min）[13]。

质谱条件：GC-MS（AgilentHP6890Ⅱ连接 HP-5973N 质量检测器）的色谱柱和色谱条件与 GC-FID 一致。质谱的质量检测范围为 29~420 u；电子倍增电压（EMV）为 1435 V；电离电压为 70 eV；离子源温度为 230 ℃；四级杆温度为 150 ℃[14]。

1.4 数据处理

1.4.1 定性分析

实验数据处理由 GC 自带 QEIDT 软件系统处理，将所测得各挥发物的谱图与 NIST2008 和 Wiley9 谱库中标准物质的谱图比对，仅报道匹配度大于 80%的物

质。其他数据处理采用 Origin 8.6 及 Excel 进行处理。

1.4.2 相对含量分析

根据面积归一化法，用各个物质的峰面积占总峰面积的百分比来表示该物质的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 水蒸气蒸馏法提取沙枣花挥发物质的化学成分

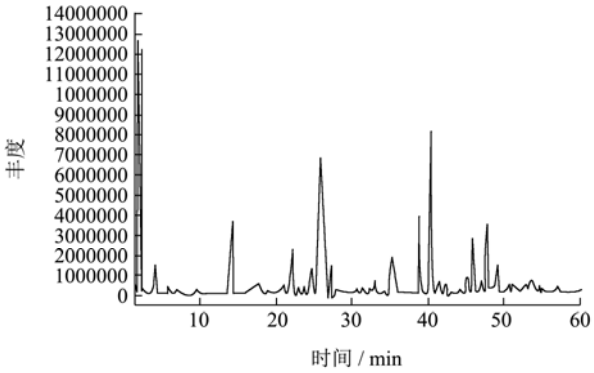


图 1 水蒸气蒸馏法提取沙枣花挥发性成分总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatogram of volatile compounds in flowers of E.angustifolia by steam distillation extraction

结合系统图库检索、谱图解析及图 1，从基峰、相对峰度等方面进行比较，共鉴定出 46 种化合物（仅当相似度 80%以上时予以确认[15~17]），用峰面积归一法确定各组分相对含量，主要成分为 2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、正己烷、甲基环戊烷、环己烷、反式-肉桂酸乙酯。

水蒸气蒸馏法提取的沙枣花挥发油中挥发性化合物主要以醇、酯、醛、酮、酸、烷烃类为主，其中酯类物质 5 种，醇类物质 10 种，酸类物质 8 种，醛类物质 4 种，酮类物质 3 种，烃类物质 9 种，酚类物质 4 种，其它物质 3 种。

2.2 有机溶剂浸提法提取沙枣花挥发物质的化学成分

经 GC-MS 联用仪分析，有机溶剂浸提法提取的沙枣花挥发物质在 2.7 min 开始出峰，在 36.2 min 时出现峰值，在 61.3 min 停止出峰。

有机溶剂浸提法提取的沙枣花挥发物中含 38 种化合物，其中酯类最多 17 种，醇类物质 5 种，酸类物质 5 种，醛类、酮类各 2 种，烃类物质 3 种，酚类物质 3 种，其它物质 1 种。含量最多的物质为反式-肉桂酸乙酯（43.33%）、二十烷基苯甲酸酯（8.88%）、2,3-丁二醇（6.21%）。

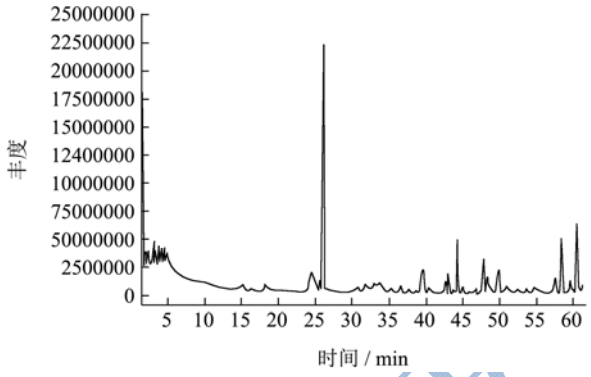


图 2 有机溶剂浸提法提取沙枣花挥发性成分总离子流图

Fig.2 Total ion current chromatogram of volatile compounds in flowers of E.angustifolia by organic solvent extraction

2.3 真空泵抽取吸附采集法提取沙枣花挥发物质的化学成分

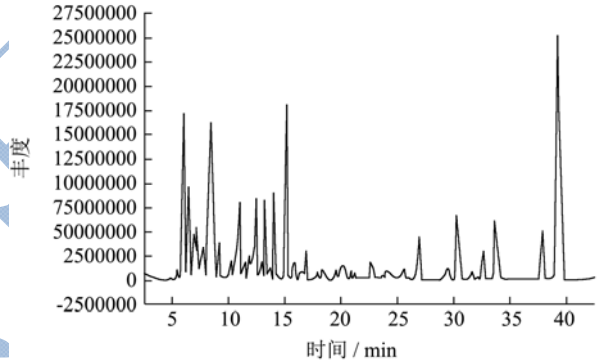


图 3 真空泵抽取吸附法提取沙枣花挥发性成分总离子流图

Fig.3 Total ion current chromatogram of volatile compounds in flowers of E.angustifolia by vacuum pump extraction adsorption extraction

经 GC-MS 测定，真空泵抽取吸附采集法提取的沙枣花挥发物中共检测到 69 种化合物(仅当相似度在 80%以上予以确认)，其中检测出酯类物质 24 种，醇类物质 14 种，醛类物质 4 种，酸类物质 6 种，酮类物质 1 种，苯环类物质 5 种，烃类物质 6 种，苯环类物质 6 种，其它物质 3 种。在 2.5 min 开始出峰，37.2 min 出现最高峰，61.6 min 出峰结束。其中含量比较高的物质是反式-肉桂酸乙酯（12.8%）、乙酸乙酯（7.7%）、2-甲基丁酸乙酯（7%）。

2.4 固相微萃取法提取沙枣花挥发物质的化学成分

经 GC-MS 检测，固相微萃取法提取的沙枣花挥发物质中检测到 36 种化合物，其中烃类 5 种，酯类物

质 16 种，醇类物质 6 种，醛类物质 5 种，酮类物质 1 种，其它物质 3 种。在 1.48 min 开始出峰，在 26.43 min 出现最高峰，61.34 min 出峰结束。其中含量较高的物质有反式-肉桂酸乙酯（69.35%）、肉桂酸甲酯（17.32%）、苯乙烯（7.24%）。

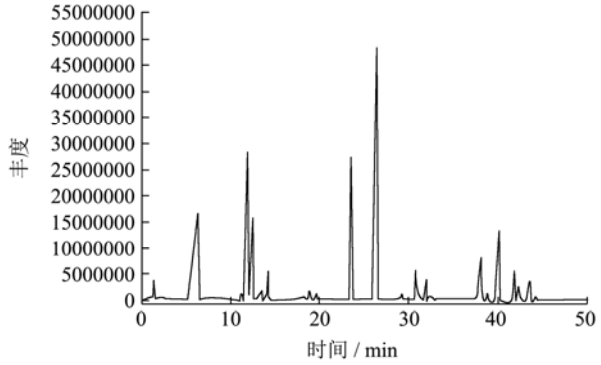


图 4 固相微萃取法提取沙枣花挥发性成分总离子流图

Fig.4 Total ion current chromatogram of volatile compounds in flowers of E.angustifolia by SPME extraction

2.5 超临界 CO_2 萃取法提取的沙枣花挥发物质的化学成分

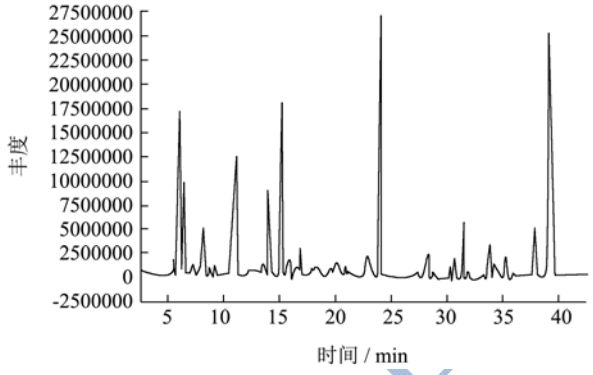


图 5 超临界 CO_2 萃取法提取沙枣花挥发性成分总离子流图

Fig.5 Total ion current chromatogram of volatile compounds in flowers of E.angustifolia by SPME extraction

经 GC-MS 检测，超临界 CO_2 萃取法提取的沙枣花挥发物中共检测到 34 种化合物，其中烃类物质 5 种，酯类物质 18 种，醇类物质 5 种，酸类物质 3 种，醛酮类物质各 1 种，其它物质 1 种。

在 2.45 min 开始出峰，在 37.12 min 出现最高峰，在 60.74 min 出峰结束。其中含量较高的物质有反式-肉桂酸乙酯（23.55%）、肉桂酸乙酯（10.48%）、肉桂酸甲酯（9.34%）。

表 1 5 种方法提取的沙枣花挥发性成分组成

Table 1 Compsition of odor components derived from flowers of E.angustifolia by five kinds of extraction methods

类别	化合物序号(#)	保留时间/min	化合物	定性依据	相对含量/%				
					水蒸气蒸馏法	有机溶剂浸提法	真空泵抽取吸附采集法	固相微萃取法	超临界 CO_2 萃取法
烃类	1	1.7468	2-甲基戊烷	MS,RI,S	7.34±0.01	-	-	-	-
	2	1.7866	3-甲基戊烷	MS.RI,S	5.25±0.05	-	-	-	-
	3	1.8511	正己烷	MS,RI	12.89±0.03	-	-	-	-
	4	2.0128	甲基环戊烷	MS,RI	11.82±0.02	-	-	-	-
	5	2.2402	环己烷	MS,S	12.88±0.01	-	-	-	-
	6	2.4192	顺式-1,3-二甲基环戊烷	MS,RI,S	2.07±0.01	-	-	-	-
	7	2.5318	庚烷	MS,RI	0.42±0.02	-	-	-	-
	8	7.4153	癸烷	MS,RI	-	-	0.33±0.02	-	-
	9	9.4279	正十一烷	MS,RI,S	-	-	0.19±0.01	-	-
	10	12.0874	正十二烷	MS,RI	-	-	0.62±0.02	-	0.34±0.01
	11	12.2692	右旋柠檬烯	MS,RI	-	-	0.82±0.01	-	-
	12	14.1046	苯乙烯	MS,RI,S	-	-	2.63±0.02	6.82±0.04	1.74±0.02
	13	18.3008	正十四烷	MS,RI,S	-	-	0.32±0.01	0.07±0.01	-
	14	20.8335	正十三烷	MS,RI	-	-	-	-	0.05±0.01
	15	26.4618	正癸烯	MS,RI.S	0.1±0.01	-	-	-	-
	16	26.7046	右旋大根香叶烯	MS,RI	-	-	-	0.11±0.02	-

转下页

接上页

	17	27.2139	正十五烷	MS,RI,S	-	-	-	-	0.43±0.01
	18	32.5357	正三十四烷	MS,RI,S	-	-	-	-	0.05±0.01
	19	36.5722	新植二烯	MS,RI	-	0.11±0.02	-	-	-
	20	40.0635	二十烷	MS,RI	-	-	-	-	3.84±0.01
	21	44.4173	双酚基丙烷	MS,RI,S	-	0.09±0.02	-	0.05±0.01	-
	22	61.353	3,5-豆甾二烯	MS,RI,S	-	0.15±0.02	-	0.10±0.01	-
	1	2.6029	3-羟基-2-丁酮	MS,RI,S	-	-	-	0.18±0.02	-
	2	6.4466	2-庚酮	MS,RI	0.09±0.02	-	-	-	-
	3	9.831	2-辛酮	MS,RI	0.13±0.01	-	-	-	-
酮类	4	15.2433	2,3-二氢-3,5 二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮	MS,RI	-	0.17±0.01	-	-	-
	5	16.6039	甲基庚烯酮	MS,RI	-	-	0.30±0.01	-	-
	6	26.5609	苯乙酮	MS,RI	0.03±0.01	-	-	-	-
	7	36.7133	植酮	MS,RI	-	0.07±0.02	-	-	1.04±0.02
	1	5.522	异丁醛	MS,RI,S	-	-	0.25±0.01	-	-
	2	6.4203	异戊醛	MS,RI	-	-	2.02±0.03	0.06±0.02	-
	3	11.6808	苯乙醛	MS,RI,S	0.03±0.01	0.04±0.02	-	0.04±0.01	-
	4	13.0145	2-己烯醛	MS,RI	-	-	0.66±0.02	-	-
醛类	5	13.9014	壬醛	MS,RI	-	-	-	0.02±0.01	0.21±0.01
	6	18.3583	5-羟甲基糠醛	MS,RI,S	-	0.22±0.01	-	-	-
	7	19.7581	肉桂醛	MS,RI	-	-	-	0.09±0.01	-
	8	19.8184	反式-肉桂醛	MS,RI	0.06±0.01	-	-	-	-
	9	22.7015	苯甲醛	MS,RI	0.05±0.01	-	0.65±0.01	0.11±0.02	-
	10	23.3254	2-丁基-2-辛烯醛	MS,RI,S	0.06±0.01	-	-	-	-
	1	6.0463	乙酸乙酯	MS,RI,S	-	-	4.93±0.02	-	1.00±0.01
	2	6.2584	甲酸乙酯	MS,RI,S	-	-	-	-	3.94±0.01
	3	6.866	丙酸乙酯	MS,RI	-	-	0.48±0.01	-	-
	4	6.9956	异丁酸乙酯	MS,RI	-	-	1.40±0.01	-	-
	5	7.7097	2-甲基丁酸甲酯	MS,RI	-	-	1.00±0.01	-	0.05±0.01
	6	7.8763	异戊酸甲酯	MS,RI	-	-	0.15±0.01	-	-
	7	8.1903	丁酸乙酯	MS,RI,S	-	-	1.38±0.01	-	6.58±0.01
	8	8.54	2-甲基丁酸乙酯	MS,RI,S	-	-	4.59±0.01	-	0.97±0.01
	9	8.8665	异戊酸乙酯	MS,RI,S	-	-	0.71±0.02	-	-
	10	10.1442	乙酸异戊酯	MS,RI	-	-	0.40±0.02	-	-
	11	11.8943	己酸甲酯	MS,RI	-	-	0.92±0.01	-	0.28±0.03
	12	12.7674	丙二酸二乙酯	MS,RI,S	-	0.01±0.01	-	-	-
	13	12.7977	丁酸丁酯	MS,RI	-	-	0.06±0.01	-	1.24±0.01
	14	13.2699	己酸乙酯	MS,RI	-	-	2.29±0.02	-	1.79±0.01
	15	16.372	庚酸乙酯	MS,RI	-	-	0.24±0.01	-	-
	16	16.8136	2-己烯酸乙酯	MS,RI	-	-	0.15±0.02	-	-
酯类	17	18.1728	辛酸甲酯	MS,S	-	-	0.09±0.01	-	-
	18	19.5937	辛酸乙酯	MS,RI	-	-	0.29±0.01	-	-

转下页

接上页

	19	21.2462	山梨酸乙酯	MS,RI	-	-	0.19±0.02	-	-
	20	22.9066	γ-戊基丁内酯	MS,RI,S	0.40±0.01	-	-	-	-
	21	23.6431	肉桂酸甲酯	MS,RI,S	0.48±0.04	-	-	16.33±0.05	8.09±0.02
	22	23.7894	癸酸乙酯	MS,RI	-	-	-	0.05±0.01	-
	23	23.7994	苯乙酸-2-甲基丙酯	MS,RI	-	-	-	0.11±0.01	-
	24	25.62	苯甲酸甲酯	MS,RI,S	-	-	0.38±0.01	0.02±0.01	-
	25	26.9164	苯甲酸乙酯	MS,RI	-	-	1.33±0.02	0.08±0.01	1.22±0.02
	26	29.2164	肉桂酸丙酯	MS,RI	-	0.06±0.01	-	0.35±0.02	-
	27	29.5417	苯乙酸甲酯	MS,RI	-	-	0.34±0.01	0.05±0.01	-
	28	29.8157	十六酸乙酯	MS,RI,S	-	-	-	-	1.27±0.02
	29	30.2491	苯乙酸乙酯	MS,RI	0.19±0.02	0.05±0.02	1.89±0.03	0.38±0.02	1.07±0.02
	30	35.7065	肉桂酸乙酯	MS,RI	-	-	0.07±0.01	-	9.07±0.01
	31	36.212	对羟基肉桂酸乙酯	MS,RI,S	0.10±0.01	-	-	-	-
	32	37.9289	反式-肉桂酸甲酯	MS,RI	-	-	1.52±0.04	-	2.14±0.02
	33	38.6099	棕榈酸甲酯	MS,RI	-	0.19±0.02	-	0.12±0.02	-
	34	39.2087	反式-肉桂酸乙酯	MS,RI	6.84±0.05	7.32±0.03	8.20±0.02	65.42±0.03	20.36±0.05
	35	39.857	9-十六碳烯酸乙酯	MS,RI,S	-	0.03±0.01	-	0.01±0.01	-
	36	40.3724	棕榈酸乙酯	MS,RI	-	0.11±0.01	-	0.05±0.01	-
	37	40.7342	9-十八烯酸乙酯	MS,RI	-	-	-	-	10.85±0.03
	38	42.6364	亚油酸甲酯	MS,RI,S	-	0.22±0.01	-	0.28±0.01	-
	39	42.7857	油酸甲酯	MS,RI,S	-	0.29±0.01	-	0.35±0.02	-
	40	43.4044	硬脂酸甲酯	MS,RI	-	0.05±0.01	-	0.05±0.01	-
	41	44.1777	亚油酸乙酯	MS,RI	-	0.06±0.02	-	-	-
	42	44.3245	油酸乙酯	MS,RI	-	1.00±0.02	-	0.05±0.01	1.24±0.04
	43	44.9079	十八酸乙酯	MS,RI,S	-	0.13±0.01	-	-	-
	44	49.0832	二十酸乙酯	MS,RI,S	-	0.10±0.01	-	-	1.75±0.03
	45	51.2531	2-单棕榈酸甘油酯	MS,RI	-	0.08±0.02	-	-	-
	46	57.2543	2-甲基丁酸二十二酯	MS,RI	-	0.36±0.02	-	-	-
	47	60.4468	二十烷基苯甲酸酯	MS,RI	-	1.51±0.03	-	-	-
	1	3.4551	1-戊醇	MS,RI	0.10±0.01	-	0.52±0.02	-	-
	2	5.4529	糠醇	MS,RI	-	0.71±0.01	-	-	-
	3	6.5266	乙醇	MS,RI	-	-	3.15±0.01	1.08±0.02	-
	4	9.0865	正庚醇	MS,RI	0.06±0.01	-	-	-	-
	5	9.2502	异丁醇	MS,RI,S	-	-	1.08±0.02	-	0.15±0.01
	6	11.0183	1-戊烯-3-醇	MS,RI,S	-	-	2.33±0.04	-	-
	7	11.2048	2-乙基己醇	MS,RI	0.06±0.01	-	-	-	-
	8	11.3784	苯甲醇	MS,RI	0.26±0.01	-	0.98±0.02	0.04±0.01	-
	9	12.4029	异戊醇	MS,RI	-	-	3.00±0.02	-	0.76±0.02
	10	12.6441	桉叶油醇	MS,RI,S	-	-	0.11±0.01	-	-
醇类	11	14.2576	苯乙醇	MS,RI	4.95±0.05	0.03±0.02	1.98±0.03	0.97±0.03	0.85±0.02
	12	15.9039	顺式-2-戊烯醇	MS,RI	-	-	0.53±0.02	-	-
	13	16.9307	正己醇	MS,RI,S	-	-	0.84±0.01	-	-
	14	18.4356	香茅醇	MS,RI	0.13±0.01	-	-	-	-

转下页

接上页

	15	18.6516	反式-2-己烯-1-醇	MS,RI	0.07±0.01	-	0.19±0.02	-	-
	16	20.9939	肉桂醇	MS,RI	-	0.02±0.01	-	0.15±0.01	-
	17	21.0171	反式-肉桂醇	MS,RI	0.63±0.02	-	-	-	-
	18	22.9529	(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇	MS,S	0.21±0.01	-	0.35±0.02	-	-
	19	24.0603	2,3-丁二醇	MS,RI,S	1.17±0.03	1.05±0.02	0.31±0.01	0.05±0.01	1.75±0.04
	20	29.0981	橙花椒醇	MS,RI	-	-	-	0.02±0.01	1.03±0.01
	21	43.0939	植物醇	MS,RI	-	0.37±0.01	-	-	-
	1	19.1971	苯乙酸	MS,RI	-	0.11±0.01	-	-	-
	2	20.1904	乙酸	MS,RI,S	0.47±0.01	-	0.51±0.02	-	0.45±0.01
	3	23.7819	异丁酸	MS,RI	-	-	0.11±0.01	-	-
	4	24.9245	肉桂酸	MS,RI	0.29±0.01	-	-	-	-
	5	25.0852	反式-肉桂酸	MS,RI	-	0.55±0.01	-	-	-
	6	26.817	2-甲基丁酸	MS,RI	-	-	0.33±0.01	-	-
	7	28.7494	丁酸	MS,RI	-	-	0.02±0.01	-	0.08±0.01
酸类	8	31.6965	己酸	MS,RI	-	-	0.23±0.01	-	-
	9	34.4914	庚酸	MS,RI,S	0.14±0.01	-	-	-	-
	10	37.1613	辛酸	MS,RI	0.45±0.01	-	-	-	-
	11	39.1387	棕榈油酸	MS,RI	0.1±0.01	0.05±0.01	-	-	-
	12	39.6399	棕榈酸	MS,RI,S	0.48±0.01	0.77±0.02	-	-	0.74±0.01
	13	43.6976	亚麻酸	MS,RI	0.03±0.01	-	-	-	-
	14	45.7318	苯甲酸	MS,RI,S	0.12±0.01	0.16±0.01	0.08±0.01	-	-
	1	6.7278	苯	MS,RI	-	-	0.10±0.01	-	-
	2	8.3731	甲苯	MS,RI	-	-	3.27±0.02	-	-
苯环	3	10.3528	乙基苯	MS,RI	-	-	0.63±0.01	-	-
类	4	10.7457	对二甲苯	MS,RI	-	-	0.59±0.01	-	-
	5	11.9575	邻二甲苯	MS,RI	-	-	0.30±0.02	-	-
	6	19.6511	3,5-二甲氧基甲苯	MS,RI	-	-	-	0.34±0.01	-
	7	20.0317	1,4-二氯苯	MS,RI	-	-	0.36±0.01	-	-
	1	47.6079	对烯丙基苯酚	MS,RI,S	0.04±0.01	0.09±0.01	0.04±0.01	-	-
	2	24.3937	顺式-异丁香酚	MS,RI	0.29±0.01	-	-	-	-
酚类	3	25.7007	反式-异丁香酚	MS,RI	2.87±0.03	0.30±0.01	-	-	-
	4	21.3086	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	MS,RI	0.18±0.01	-	-	-	-
	5	60.7192	γ-生育酚	MS,RI	-	0.11±0.01	-	-	-
	1	6.8176	2-乙基呋喃	MS,RI	-	-	0.25±0.01	-	-
	2	6.9686	甲氧基苯基肟	MS,RI	0.19±0.01	-	-	-	-
其它	3	20.3101	茴香脑	MS,RI	-	-	-	0.02±0.01	-
	4	20.5925	吲哚	MS,RI,S	0.22±0.01	-	0.03±0.01	-	-
	5	27.1185	异丁香酚甲醚	MS,RI,S	-	0.08±0.01	-	0.12±0.01	-
	6	55.1299	利卡灵 A	MS,RI	0.18±0.01	-	-	-	-

注：表格中的数值表示平均值±标准方差，n=3；MS 使用 NIST11 检索定性，匹配度大于 80%；RI：保留指数定性；S：标准品比对定性；-：未检出。

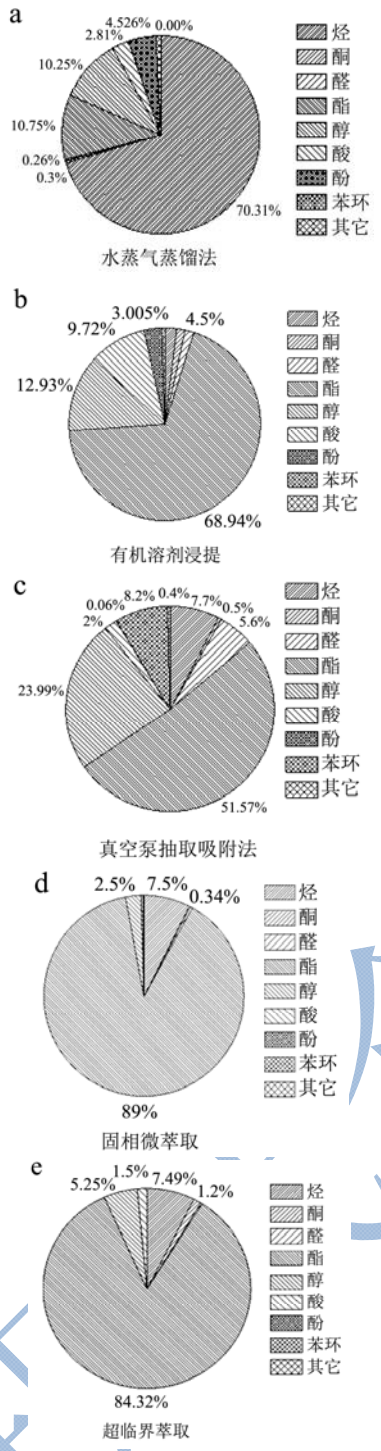


图 6 不同工艺提取沙枣花化合物类别饼状图

Fig.6 Flowers of E.angustifolia compounds pie category by different extraction technology

由图 6 可以看出水蒸气蒸馏法提取的沙枣花挥发物中烃类物质含量为 70%，酯类物质含量为 11%，醇类物质含量为 10%，醛类物质为 5%，酚类物质为 3%；有机溶剂浸提法提取的沙枣花挥发物中酯类物质占 69%，醇类物质占 13%，酚类物质占 10%，酸类物质占 3%，醛酮类各占 2%；真空抽取吸附采集法提取的沙枣花挥发性物质中酯类物质占 52%，醇类物质占 24%，酸类烃类物质各占 8%，酮类物质占 6%，酚类物质占 2%。

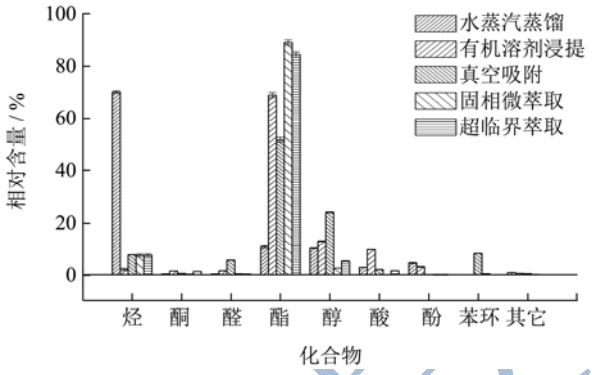


图 7 不同工艺提取沙枣花挥发性成分类柱状图

Fig.7 Flowers of E.angustifolia compounds Histogram by different extraction technology

固相微萃取提取沙枣花挥发物中酯类物质占 89%，烃类物质占 8%，醇类物质占 3%；超临界萃取提取的沙枣花挥发物中酯类物质占 84%，醇类物质占 5%，烃类物质占 8%，酚类物质占 2%，醛类物质占 1%。由此得出沙枣花挥发性成分提取方式中水蒸气蒸馏法的高温作用将大部分酯类、部分醛酮类物质的不饱和键破会，转化成更稳定的烃类物质。因此在后续的实验中可剔除水蒸气蒸馏法，或者采用 30 ℃~40 ℃水浴加热。固相微萃取和超临界萃取方法提取的沙枣花挥发物中酯类物质占到 80%以上，而醇类物质占到 5%以下，酸类物质基本未检测到，由此可知固相微萃取的萃取头更容易吸附酯类物质，或者在检测过程中醇类物质跟酸类物质发生酯化反应。

采用水蒸气蒸馏法、有机溶剂浸提法、真空泵抽取吸附采集法、固相微萃取法及超临界 CO_2 萃取法 5 种不同的方法提取的沙枣花挥发物质经 GC-MS 分析，共检测出 139 种不同的化合物，其中共检测出烃类 22 种（占 21.3%）、醛类 10 种（占 1.38%）、酯类 47 种（占 62.18%）、酮类 7 种（占 0.6%）、醇类 21 种（占 9.52%）、酸类 14 种（占 1.86%）、苯环类 7 种（占 1.66%）、酚类 5 种（占 1.14%）、其它物质 6 种（占 0.33%）。其中五种工艺提取的沙枣花挥发物共检测出的物质有反式-肉桂酸乙酯、苯乙醇、苯乙酸乙酯、2,3-丁二醇。有 11 种物质 3 种提取工艺共有，为苯乙烯、乙酸、苯甲醛、苯乙醛、苯甲酸乙酯、苯甲醇、肉桂酸甲酯、苯甲酸、对烯丙基苯酚、棕榈酸、油酸乙酯。32 种物质两种提取工艺提取的沙枣花挥发油中检测到共有物质有乙酸乙酯、异戊醛、乙醇、丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、异丁醇、正十二烷、异戊醇、橙花椒醇、丁酸丁酯、己酸乙酯、反式-2-己烯-1-醇、(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇、苯甲酸甲酯、苯乙酸甲酯、肉

桂醇、肉桂酸乙酯、反式-肉桂酸甲酯、吲哚、反式-异丁香酚、异丁香酚甲醚、肉桂酸丙酯、植酮、棕榈酸甲酯、棕榈油酸、硬脂酸甲酯、棕榈酸乙酯、亚油酸甲酯、油酸甲酯、双酚 A、二十酸乙酯、3,5-豆甾二烯。综上分析，沙枣花挥发物的主要成分为酯类物质，占全部物质的三分之二，其中反式-肉桂酸乙酯含量最高，为主要成分，其次有苯乙醇、2,3-丁二醇、苯乙酸乙酯。此外，用两种及以上方法提取的沙枣花挥发物中相同化合物有 47 种，可能为主要成分。

3 结论

本实验采用 5 种不同方法提取的沙枣花挥发物经过 GC-MS 分析，共检测出一百多种化合物，以酯类物质为主，反式-肉桂酸乙酯含量最高，依次为 69.35%、43.33%、23.55%、12.8%、8.8%，其次含量相对较高的有肉桂酸甲酯、肉桂酸乙酯、苯乙醇、苯乙烯、乙酸乙酯等，因此可以确定肉桂酸酯是沙枣花香味的主要表现形式。肉桂酸乙酯为无色至淡黄色液体，呈淡的持久的肉桂和草莓香气和甜的蜂蜜香味，具有甜橙和葡萄的香味和底韵，香气持久。本实验采用水蒸气蒸馏法、有机溶剂浸提法、真空泵抽取吸附采集法、固相微萃取法及超临界 CO_2 萃取法提取沙枣花挥发物中反式-肉桂酸乙酯含量与阎鸿建等、乔海军等及黄馨瑶等相比都相对较低，但检测出的种类较多。推测原因可能是：挥发物提取到检测时间间隔太长，导致一些物质发生变化；水蒸气蒸馏法提取中，经过高温处理，可造成某些热敏性化合物分解或者聚合，一些熔点低的物质未被完全收集，采用正己烷溶解，使得可溶于正己烷的物质测定结果含量高，不溶于正己烷的物质测定结果含量较小或未被检测到，从而造成误差；有机溶剂浸提法提取的挥发性化合物只提取出溶于有机溶剂的化合物，其中水溶性物质未被提取，不用加热在低温下即可进行，但是可提取所有溶于有机溶剂的物质，如色素等杂质；真空泵抽取吸附采集法共检测出 69 种化合物，采用热解析仪对吸附管进行脱附，解决了利用二氯甲烷脱附造成的微量或不溶的挥发物难以通过的问题；固相微萃取的萃取头比较灵敏，对空气有较强的吸附作用，可能会带入橡胶塞、空气中的微量物质；超临界 CO_2 萃取法温度可控，无有机溶剂残留，CO_2 稳定，不会发生化学反应，操作简单，速度快，但同样会带入杂质。

参考文献

[1] 马丽娟.沙枣的开发利用[J].宁夏科技,2000,4:37
MA Li-juan. The development and utilization of *Elaeagnus angustifolia* [J]. Ningxia Science and Technology, 2000, 4: 37

[2] 邓彦斌,刘忠渊,姜彦成,等.沙枣花蜜的发育解剖学研究[J].植物研究,1998,18(1):34-37
DENG Yan-bin, LIU Zhong-yuan, JIANG Yan-cheng, et al. Study on developmental anatomy of *Elaeagnus angustifolia* nectar [J]. Plant Research, 1998, 18(1): 34-37

[3] 黄俊华,买买提江.新疆胡颓子属植物(Elaeagnus)分类探讨[J].植物研究,2005,25(3):268-270
HUANG Jun-hua, MAI Maitijiang. Xinjiang Elaeagnus plants Classification discussion [J]. Plant Research, 2005, 25(3): 268-270

[4] 王雅,赵坤.沙枣花精油提取工艺优化及开花周期精油含量质量研究[J].食品工业科技,2008,29(5):92-94
WANG Ya, ZHAO Kun. Study on the quality of essential oil essential oil content of flower of *Elaeagnus angustifolia* extraction and flowering cycle [J]. Food Industry Science and Technology, 2008, 29(5): 92-94

[5] 刘晔玮,邸多隆,王勤.沙枣花挥发油的化学成分及其指纹图谱的研究[J].香精香料化妆品,2003,24(7):11-13
LIU Ye-wei, DI Duo-long, WANG Qin. Study on chemical components and fingerprint of volatile oil from *Elaeagnus angustifolia* [J]. Perfume and Perfume Cosmetics, 2003, 24 (7): 11-13

[6] 周民锋,孙欣阳,秦宏兵,等.固相萃取-气相色谱质谱连用测定地表水中 24 种半挥发性有机物[C]//2013 中国环境科学学会学术年会论文集,2013,20:354-358
ZHOU Min-feng, SUN Xin-yang, QIN Hong-bing, et al. SPME-GC-MS determination of 24 kinds of semi volatile organic compounds in surface water [C]// Papers of the Annual Meeting of the Chinese Academy of Environmental Sciences, 2013, 20: 354-358

[7] 王妍,巨涛,王立新.超临界 CO_2 流体萃取及气质联用研究宁夏沙枣花的芳香成分[J].香料香精化妆品,2007(3):1-4
WANG Yan, JU Tao, WANG Li-xin. SFE-CO_2 and GC-MS study on the aromatic components of Ningxia angustifolia flower [J]. Perfume and Perfume Cosmetics, 2007, 3: 1-4

[8] Aviv A, Alexander B Fialkov, Tal A. What can be improved in GC-MS-When multi benefits can be transformed into a GC-MS revolution [J]. Int J Analytical Mass Spectr Chrom, 2013, 6(1): 31-47

[9] 乔海军,杨继涛,杨晰,等.沙枣花挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J].分析检测食品科学,2011,32(16):233-235
QIAO Hai-jun, YANG Ji-tao, YANG Xi, et al. GC-MS analysis of chemical constituents of volatile oil from flowers [J]. Analysis and Detection of Food Science, 2011, 32(16):

233-235

[10] 丁嘉文,陈易彤,谢晓,等.四种不同方法提取沙枣花挥发物的成分分析[J].植物科学学报,2015,33(1):116-125
DING Jia-wen, CHEN Yi-tong, XIE Xiao, et al. Four different extraction methods of volatile constituents of the flowers of Elaeagnus angustifolia [J]. Journal of Plant Science, 2015, 33(1): 116-125

[11] 石翠芳,孙智达,谢笔钧,等.沙枣果肉原花青素的提取、纯化及抗氧化性能的研究[J].农业工程学报,2006,22(3):158-161
SHI Cui-fang, SUN Zhi-da, XIE Bi-jun, et al. Study on extraction of proanthocyanidins from *Elaeagnus angustifolia*, purification and antioxidant properties [J]. Journal of Agricultural Engineering, 2006, 22(3): 158-161

[12] 孙宝国.食用调香术[M].北京:化学工业出版社,2003
SUN Bao-guo. Edible flavoring operation [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003

[13] 宋永快,许圣华.一种干式从芳香类植物提取芳香液和精油的方法,中国,CN200710113722[P]2008-02-06
SONG Yong-kuai, XU Sheng-hua. A dry method for extracting aromatic and essential oils from aromatic plants, Chinese, CN200710113722 [P] 2008-02-06

[14] 甘秀海,赵超,赵阳,等.栀子花精油化学成分及氧化作用的研究[J].食品工业科技,2013,1:77-79
GAN Xiu-hai, ZHAO Chao, ZHAO Yang, et al. Study on the chemical constituents of the essential oil of Gardenia and oxidation [J]. Food Industry Science and Technology, 2013, 1: 77-79

[15] 周海梅,戚军超,董苗菊,等.固相微萃取-气相色谱-质谱分析牡丹花的挥发性成分[J].化学分析计量,2008,17(3):21-23
ZHOU Hai-mei, QI Jun-chao, DONG Miao-ju, et al. SPME-GC-MS analysis of volatile components in peony flower [J]. Chemical Analysis Measurement, 2008, 17(3): 21-23

[16] Henyi Ju, Kuochuan Huang, Yungchuan Liu, et al. Optimization of the extraction of *Alpinia oxyphylla* essence oil in supercritical carbon dioxide [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2010, 87(9): 1063-1070

[17] Marija Radojkovic, Zoran Zekovic, Rezica Sudar, et al. Optimization of solid liquid extraction of antioxidants from black mulberry leaves by response surface methodology [J]. Food Technology and Biotechnology, 2012, 52(3): 146-155

现代食品科技