

单承莺,马世宏,张卫明,等.衢州产玫瑰精油化学成分 GC-MS 分析[J].江苏农业科学,2014,42(12):339-341.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.12.115

衢州产玫瑰精油化学成分的 GC-MS 分析

单承莺^{1,2}, 马世宏¹, 张卫明¹

(1. 南京野生植物综合利用研究院, 江苏南京 210042; 2. 南京农业大学食品与科技学院, 江苏南京 210095)

摘要:采用 ISO 9842—2003《玫瑰精油国际标准》,对浙江衢州引种的保加利亚大马士革玫瑰所提精油,以 GC-MS 技术进行成分分析。结果表明,该地区 2013 年产的玫瑰精油具有天然玫瑰花香,香气柔和;相对密度、折光指数、旋光度、冻点等理化指标基本达到国标要求;而其中各主香成分即香茅醇、橙花醇、香叶醇、苯乙醇含量与标准尚有一定差距但差距不大,可见衢州产大马士革玫瑰在进一步改进种植与提炼工艺后有达到国际标准的可行性。

关键词:大马士革玫瑰;精油;GC-MS 分析;主香成分

中图分类号: S685.120.1; O657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)12-0339-03

玫瑰为蔷薇科蔷薇属的著名芳香植物,其所产的玫瑰精油被誉为“精油皇后”,是世界上用途最为广泛的高品质香料之一。因玫瑰的品种不同,所产玫瑰精油的香型也分为 3 种,即纯甜型、清甜型和浓甜型;纯甜型是世界上最受欢迎的香型,别称国际香型,主要来源于大马士革玫瑰(*Rosa damascena* Miller),其传统主产地为保加利亚,目前土耳其、摩洛哥等也皆有种植^[1]。

中国的玫瑰资源以重瓣玫瑰(*Rosa rugosa*)及其杂交种为主,传统产区有甘肃苦水和山东平阴,其玫瑰资源主要生产玫瑰花茶、玫瑰酱等食品,其提炼的玫瑰精油香型属于浓甜型,并非国际香型,因此市场接受度不高^[2]。为了拓展国内的玫瑰精油产业,不少地区开始引种大马士革玫瑰,但引种成功的地区并不多。2011 年起浙江九九红集团开始在浙江衢州山区引种保加利亚大马士革玫瑰,并生产出了精油产品,但其精油质量如何,未曾进行过评价。因此,本研究采用 ISO 9842—2003《玫瑰精油国际标准》对该地区所产精油进行评析,以确定其商业品质,为衢州市玫瑰产业的开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 原材料

2 份引种的大马士革玫瑰精油样品为 2013 年、2012 年产

的精油,皆由浙江九九红集团提供。

1.2 方法

1.2.1 理化指标的测定 依照 ISO 9842—2003《玫瑰精油国际标准》的规定对大马士革玫瑰精油成分的相对密度、折光指数、旋光度、冻点等进行测定并分析。

1.2.2 化学成分的分析

1.2.2.1 色谱条件 采用毛细管气相色谱-质谱联用(GC-MS)法,仪器为安捷伦 7890A-5975C 型色谱仪;分析柱:石英毛细管柱 30 m×0.25 mm,柱温 40~260 ℃,40 ℃保持 10 min,以 5 ℃/min 升温至 260 ℃;气化温度 240 ℃;载气为高纯 He,流速 1 mL/min,进样口温度 200 ℃。

1.2.2.2 质谱条件 EI 离子源,能量 70 eV,离子源温度 230 ℃,离化电流分辨率 1 000,扫描范围 30~600 mAu,采用 NIST98 质谱数据系统自动检索(图谱库存量 14 万张)。各组分含量由色谱峰面积用归一化法计算得到。

2 结果与分析

2.1 2 份玫瑰精油的理化指标

2012 年、2013 年 2 份玫瑰精油在外观、颜色等方面差异不大,在其他理化指标上略有差异,具体见表 1。

表 1 2 份玫瑰精油的理化指标

年份	外观	颜色	气味	20/20 ℃ 相对密度	20 ℃下的 折光指数	20 ℃下的旋光度 (°)	冻点 (℃)
2012	液体,结晶较多	淡黄色	特征玫瑰香	0.858 4	1.461 5	-4.3	21.0
2013	液体,结晶较少	淡黄色	特征玫瑰香	0.859 1	1.461 0	-4.1	18.5
参考标准	液体,多少有结晶	淡黄色	特征玫瑰香	0.848 0~0.862 0	1.453 0~1.464 0	-5.0~-2.0	约 20.0

2.2 2 份玫瑰精油的化学成分

2.2.1 2 份玫瑰精油总离子流图谱比较 由图 1 可知,2013 年的玫瑰精油样品分离出 38 种成分,其中 26 种成分可以鉴定出来;2012 年的玫瑰精油样品分离出 40 种成分,其中 27 种成分能鉴定出来,且两者在组分上有较大差异。

2.2.2 2 份玫瑰精油成分含量的比较 由表 2 可知,2013 年产的玫瑰精油主成分中含量较多的前 10 位依次为香茅醇

收稿日期:2014-03-14

基金项目:国家科技支撑计划(编号:2012BAD36B01)。

作者简介:单承莺(1981—),女,江苏苏州人,博士研究生,副研究员,从事特产资源成分分析与质量控制等研究。Tel:(025)85289916;
E-mail:shancy81@hotmail.com。

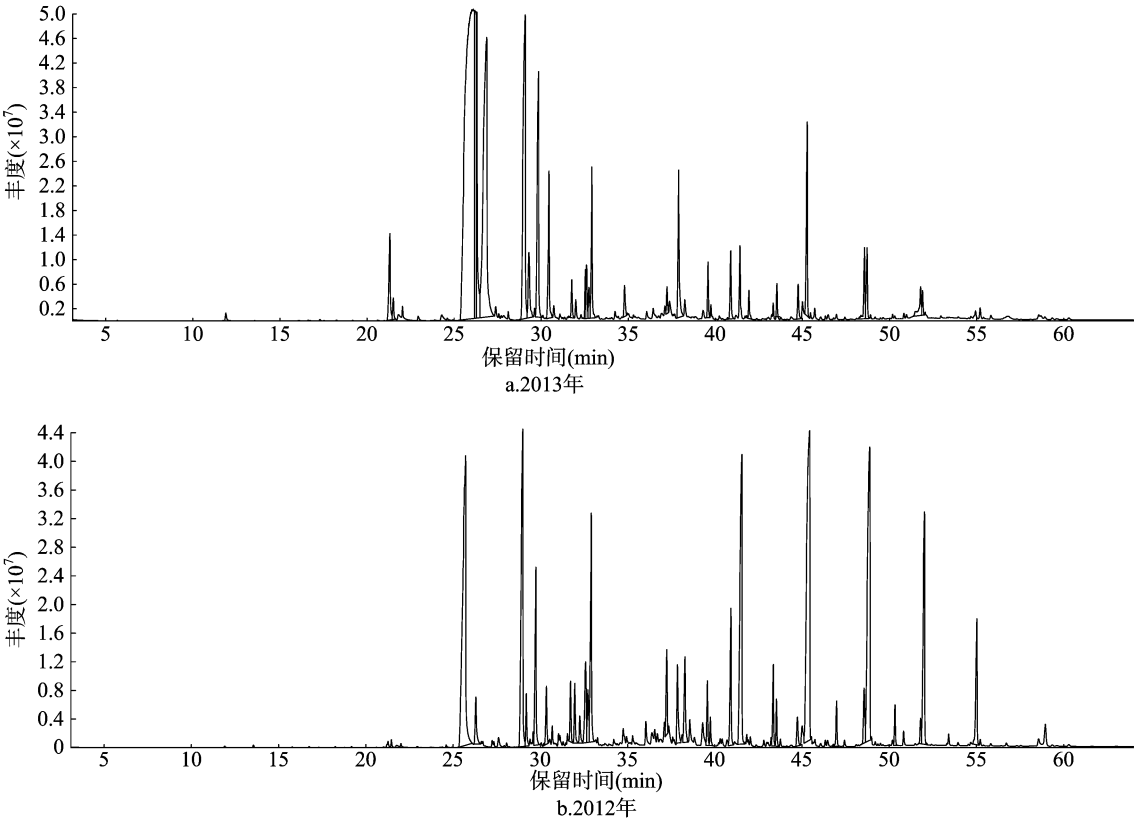


图1 2份玫瑰精油总离子流图示

表2 2013 年玫瑰精油中的化学成分

序号	保留时间 (min)	分子式	分子质量	化合物 名称	相对含量 (%)
1	21.309	C ₁₀ H ₁₈ O	154	芳樟醇	1.632
2	21.509	C ₁₀ H ₁₈ O	154	玫瑰醚	0.363
3	26.086	C ₁₀ H ₂₀ O	156	香茅醇	46.071
4	26.821	C ₁₀ H ₁₈ O	154	香叶醇	12.508
5	29.053	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198	乙酸香茅酯	9.486
6	29.307	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	丁香酚	1.576
7	29.821	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	乙酸香叶酯	5.044
8	30.436	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178	丁香酚甲醚	2.193
9	31.753	C ₁₅ H ₂₄	204	毕茄澄烯	0.594
10	31.993	C ₁₅ H ₂₄	204	雪松烯	0.277
11	32.541	C ₁₅ H ₂₄	204	β-金合欢烯	0.516
12	32.601	Cl ₃ H ₂₆ O	198	六氢假紫罗酮	0.873
13	32.741	C ₁₅ H ₂₄	204	依兰油烯	0.496
14	32.895	C ₁₅ H ₂₄	204	α-金合欢烯	1.991
15	34.779	C ₁₅ H ₂₄ O	220	环氧金合欢烯	0.530
16	37.218	C ₁₇ H ₃₆	240	正十七烷	0.473
17	37.887	C ₁₅ H ₂₆ O	222	金合欢醇	2.429
18	39.577	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	十六酸	0.726
19	41.408	C ₁₉ H ₄₀	268	正十九烷	1.051
20	41.922	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	棕榈酸甲酯	0.410
21	43.540	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	十八酸	0.481
22	45.263	C ₂₁ H ₄₄	296	正二十一烷	3.213
23	48.551	C ₂₃ H ₄₆	322	二十三烯	1.036
24	48.771	C ₂₃ H ₄₈	324	正二十三烷	1.126
25	51.778	C ₂₆ H ₅₂	364	二十六烯	0.746
26	51.892	C ₂₄ H ₅₀	338	正二十四烷	0.342

表3 2012 年玫瑰精油中的化学成分

序号	保留时间 (min)	分子式	分子质量	化合物 名称	相对含量 (%)
1	25.679	C ₁₀ H ₂₀ O	156	香茅醇	14.164
2	26.313	C ₁₀ H ₁₈ O	154	香叶醇	1.065
3	28.979	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198	乙酸香茅酯	8.783
4	29.748	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	乙酸香叶酯	3.147
5	30.349	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178	丁香酚甲醚	1.063
6	31.739	C ₁₅ H ₂₄	204	毕茄澄烯	1.095
7	31.973	C ₁₅ H ₂₄	204	雪松烯	1.033
8	32.260	C ₁₅ H ₂₄	204	β-金合欢烯	0.531
9	32.594	C ₁₃ H ₂₆ O	198	六氢假紫罗酮	1.895
10	32.735	C ₁₅ H ₂₄	204	依兰油烯	1.039
11	32.922	C ₁₅ H ₂₄	204	α-金合欢烯	4.232
12	37.245	C ₁₇ H ₃₆	240	正十七烷	1.798
13	37.853	C ₁₅ H ₂₆ O	222	金合欢醇	1.610
14	38.274	C ₁₅ H ₂₂ O	218	甜橙醛	1.931
15	39.570	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	十六酸	0.994
16	39.751	C ₁₆ H ₃₂ O	240	十六醛	0.435
17	40.913	C ₁₉ H ₃₈	266	十九烯	2.389
18	41.481	C ₁₉ H ₄₀	268	正十九烷	8.804
19	43.346	C ₂₀ H ₄₂	282	正二十烷	1.254
20	43.546	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	十八酸	0.651
21	45.364	C ₂₁ H ₄₄	296	正二十一烷	14.744
22	46.987	C ₂₂ H ₄₆	310	正二十二烷	0.679
23	48.551	C ₂₃ H ₄₆	322	二十三烯	1.123
24	48.818	C ₂₃ H ₄₈	324	正二十三烷	11.366
25	50.328	C ₂₄ H ₅₀	338	正二十四烷	0.604
26	51.992	C ₂₅ H ₅₂	352	正二十五烷	5.499
27	55.012	C ₂₇ H ₅₆	380	正二十七烷	2.528

46.071%、香叶醇 12.508%、乙酸香茅酯 9.486%、乙酸香叶酯 5.044%、正二十一烷 3.213%、金合欢醇 2.429%、丁香酚甲醚 2.193%、 α -金合欢烯 1.991%、芳樟醇 1.632%、丁香酚 1.576%，其中以长链烷烃和烯烃为主的玫瑰蜡成分占 7.951%。由表 3 可见，2012 年产的玫瑰精油主成分中含量较多的前 10 位依次为正二十一烷 14.744%、香茅醇 14.161%、正二十三烷 11.366%、正十九烷 8.804%、乙酸香茅酯 8.783%、正二十五烷 5.499%、 α -金合欢烯 4.232%、乙酸香叶酯 3.147%、正二十七烷 2.528%、十九烯 2.389%，其中以长链烷烃和烯烃为主的玫瑰蜡成分高达 50.779%。

在大马士革玫瑰精油中，萜醛类化合物是玫瑰香气成分中不可缺少的组成部分，它赋予玫瑰精油以新鲜的头香和天然感，而玫瑰精油中的清成分主要是玫瑰醚、芳樟醇及其氧化物。香茅醇、香叶醇、苯乙醇以及它们的酯类是构成玫瑰花香的基本成分，是玫瑰的主体香气成分。丁香酚、丁香酚甲醚及毕茄澄烯等辛香成分主要是辅助玫瑰的甜香，从而使香气甜浓，但辛香过重而清成分又较少时会使香气偏干。金合欢醇及其酯类主要是增强玫瑰的香甜气味，使之更充实并有厚实的底蕴。另外，以直链烷烃为代表的玫瑰蜡可以起到定香的作用，但过多的长链烷烃也会使精油带有油脂气^[3-6]。

3 结论与建议

由表 4 可知，2 份样品虽然离国际标准都有差距，但是 2013 年的样品在几项主要成分指标中均接近国际标准指标，可以说质量尚可；而 2012 年的样品则与国际标准差异很大，构成玫瑰精油香气成分的主要化合物含量较低，而蜡质含量极高，可见质量不高。这可能是由于生产方在 2012 年是首次提取精油，工艺等尚未成型；2013 年对玫瑰花在种植、采收、精油提取工艺流程各方面进行了相应的改进与优化，因此 2013 年产的精油质量得到较大的提升。

本试验按照 ISO 9842—2003《玫瑰精油国际标准》的要求对衢州生产的玫瑰精油成分进行了分析，结果显示，衢州玫

表 4 2 份玫瑰精油主要成分与国际标准的比较

年份	主要成分含量(%)				
	香茅醇	橙花醇	香叶醇	苯乙醇	玫瑰蜡
2012	14.161	—	1.065	—	50.779
2013	46.071	—	12.508	—	7.951
参考标准	34~44	6~9	12~18	0~2	—

瑰精油的外观和物理指标基本符合大马士革玫瑰精油的国家标准要求；但主要特征成分香茅醇、橙花醇和香叶醇含量尚未完全符合大马士革玫瑰精油规定范围。衢州玫瑰精油与原产地保加利亚大马士革玫瑰精油差异的原因有待进一步研究，这可能与衢州玫瑰生长的土壤质地、灌溉条件以及加工工艺等因素有一定的关系^[7]。因此，建议衢州玫瑰生产区在今后玫瑰种植与生产中从改善玫瑰生长环境入手不断提高玫瑰精油质量，以取得进入国际市场的资质，最终获得较好的效益。

参考文献：

- [1] 杨新征, 杨德, 张跃华. 玫瑰的价值及开发前景[J]. 新疆农业科学, 2004, 41(2): 110-112.
- [2] 程 劼, 谢建春, 孙宝国. 国产玫瑰精油的化学成分及香气特征[J]. 中国食品添加剂, 2007, 28(5): 66-70.
- [3] 张 睿, 魏安智, 杨途熙, 等. 商州产大马士革玫瑰精油研究[J]. 西北植物学报, 2005, 25(7): 1477-1479.
- [4] 徐金玉, 李 勇, 张晓敏, 等. 新疆玫瑰精油与保加利亚玫瑰精油化学成分及香气比较[J]. 冷饮与速冻食品工业, 2006, 12(3): 29-31.
- [5] 黄朝情, 郭宝林, 黄文华, 等. 北京妙峰山玫瑰精油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 北京农学院学报, 2011, 26(1): 46-50.
- [6] 王海英, 杨国亭, 任广英, 等. 精制白桦木醋液与日本花柏和侧柏精油的 GC-MS 分析[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(1): 276-279.
- [7] 滕祥金, 郝再彬, 孟 滕. 玫瑰精油的开发利用[J]. 北方园艺, 2011(7): 172-173.

(上接第 310 页)

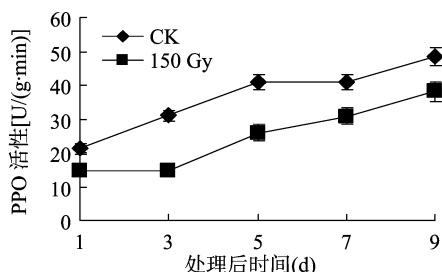


图 5 150 Gy 剂量辐照后香蕉多酚氧化酶活性变化

采用 150 Gy 辐射对香蕉进行处理，试验结果表明，150 Gy 辐射处理对香蕉具有明显的保鲜效果，在保持香蕉果皮颜色和质地、延缓淀粉和可滴定酸的降解、抑制 PPO 活性等方面具有一定的积极作用。康芬芬等也研究了 γ 射线辐照处理对香蕉品质的影响，得出了辐照处理可以延长香蕉的货架期且对香蕉营养品质的影响甚微的结论^[5-6]。本试验结果显示，150 Gy 剂量的辐照处理可延长香蕉的货架期。

150 Gy 剂量可作为香蕉中新菠萝灰粉蚧辐照处理的剂

量。康芬芬等对新菠萝灰粉蚧辐照处理不育剂量进行了研究，结果表明，150 Gy 辐照剂量可阻止 F_1 代繁殖，结合本试验的研究结果可知，150 Gy 剂量的辐照处理可延长香蕉的货架期，对香蕉品质影响甚微。本试验结果显示，150 Gy 剂量可以作为香蕉中新菠萝灰粉蚧辐照处理的剂量。

参考文献：

- [1] 覃振强, 吴建辉, 任顺祥, 等. 外来入侵新菠萝灰粉蚧在中国的风险分析[J]. 中国农业科学, 2010, 43(3): 626-633.
- [2] 张小冬, 陈泽坦, 钟义海, 等. 新菠萝灰粉蚧生活习性初探[J]. 华东昆虫学报, 2008, 17(1): 22-25.
- [3] 张小冬, 陈泽坦, 钟义海, 等. 新菠萝灰粉蚧雌成虫空间分布型的初步研究[J]. 植物保护, 2009, 35(3): 81-83.
- [4] 康芬芬, 魏亚东, 程 瑜, 等. 新菠萝灰粉蚧辐照检疫处理研究初报[J]. 植物检疫, 2011, 25(5): 25-27.
- [5] 康芬芬, 彭扬思, 高健会, 等. γ 射线辐照处理对香蕉品质的影响[J]. 植物检疫, 2010, 24(4): 35-38.
- [6] 孔秋莲, 陈庆隆, 戚文元, 等. 不同辐照检疫处理对进口甜樱桃货架品质的影响[J]. 上海农业学报, 2010, 26(4): 48-52.