

陈亮,胡雅宁,吴志明,等.迷迭香叶片干燥前后精油成分 GC-MS 分析[J].江苏农业科学,2019,47(24):171-176.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.24.041

迷迭香叶片干燥前后精油成分 GC-MS 分析

陈亮,胡雅宁,吴志明,杨军,辛秀兰,郑长亮,罗帅,刘泽楠

(北京电子科技职业学院生物工程学院,北京 100176)

摘要:采用气相色谱-质谱联用技术分析迷迭香叶片干燥前后的精油样品,考察干燥对精油成分的影响。结果表明,在迷迭香叶片干燥前后提取的精油中共鉴定出 151 种成分,鲜迷迭香叶片精油中含有 99 种成分,干迷迭香叶片精油中含有 95 种成分,其中 42 种是共有成分。干燥前后精油醇类、酯类等成分含量差异较小,但是组成成分有变化。迷迭香叶精油主要成分为桉叶油醇、樟脑、4,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚-3-烯-2-酮、龙脑等,它们的含量较稳定,干燥对松油醇和微量成分的影响较大。

关键词:气相色谱-质谱联用(GC-MS);迷迭香;精油;成分分析;干燥

中图分类号:O657.63;R284.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2019)24-0171-06

迷迭香(*Rosmarinus officinalis* L.)别称艾菊,系唇形科迷迭香属植物迷迭香的全草,原产于地中海地区。1981 年由中国科学院植物研究所北京植物园将迷迭香首次在我国引种成功^[1]。迷迭香是一种名贵的天然香料植物,生长季节会散发一种清香气味,有清心提神的功效,具有镇静安神、醒脑作用,对消化不良和胃痛均有一定疗效。也可用于治疗失眠、心悸、头痛、消化不良等多种疾病。外用可治疗外伤和关节炎,还具有强壮心脏、促进代谢、促进末梢血管的血液循环等作用,有较强的收敛作用,可以调理油腻的肌肤,促进血液循环,刺激毛发再生,改善脱发现象。从迷迭香的花和叶片中能提取具有优良抗氧化性的抗氧化剂,已广泛用于医药、油炸食品、富油食品及各类油脂的保鲜保质中^[2-3]。

迷迭香精油是一种无色至淡黄色挥发性液体,其对呼吸系统很有益处,感冒、支气管炎等呼吸系统疾病,都能使用迷迭香精油进行辅助治疗。迷迭香精油最著名的功效,就是能增进记忆力,使人头脑清醒、条理分明,最适合用脑过度的人使用。迷迭香香精可用于香料、空气清新剂、驱蚊剂以及杀菌、杀虫等日用化工行业中^[4-5]。

本研究通过气相色谱-质谱联用(GC-MS)的方法检测迷迭香叶片干燥前后分别提取迷迭香精油的精油成分,旨在研究干燥对迷迭香精油成分的影响^[6-8]。

1 材料与方法

收稿日期:2018-10-15

基金项目:北京电子科技职业学院校内重点课题(编号:2017Z005-002-KXZ);北京电子科技职业学院科研团队建设与学术带头人培养项目(编号:DTR201703/CJGX2018-SZJS-015/001);北京电子科技职业学院科研团队项目(编号:TD201602);北京电子科技职业学院校内课题(编号:2018Z002-040-KXY,2017Z001-003-KXZ)。

作者简介:陈亮(1986—),男,博士,副教授,主要从事小浆果产品的研究与开发。E-mail:406858217@qq.com。

通信作者:辛秀兰,博士,教授,主要从事小浆果资源的研究与推广。E-mail:leon200482085@sina.com。

1.1 材料、试剂与仪器

鲜迷迭香叶片、干迷迭香叶片,采自河南平顶山;乙醚、无水硫酸钠均为分析纯,购自北京化工厂;水为超纯水。

水蒸气蒸馏仪器,定制;7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪,购自安捷伦科技有限公司;efficiency 4000 旋转蒸发仪,购自海道夫公司。

1.2 试验方法

1.2.1 迷迭香精油的提取 取鲜、干迷迭香叶片各 20 g,剪碎,分别置于 1 000 mL 圆底烧瓶中,加入超纯水 300 mL,用挥发油提取器提取迷迭香精油 2 h,各自收集馏出液。

1.2.2 迷迭香精油的萃取 将馏出液置于分液漏斗中,加入等体积的乙醚振荡后,静置萃取,取乙醚层,用旋转蒸发仪蒸发至样液呈淡黄色,无乙醚味为止,样品再经无水硫酸钠干燥,10 000 r/min 离心 10 min,取上清液,转入气相色谱瓶中,进行 GC-MS 检测。

1.2.3 GC-MS 分析条件

1.2.3.1 气相色谱条件 色谱柱为 DB-5 ms(30 m × 250 μm,0.25 μm);进样口温度为 260 ℃;程序升温:50 ℃保持 1 min,以 5 ℃/min 升温到 260 ℃,保持 5 min;载气为氦气;载气流速为 1 mL/min;分流比为 20:1。

1.2.3.2 质谱条件 离子源为电子轰击源(EI);电子能量为 70 eV;离子源温度为 230 ℃;四极杆温度为 150 ℃;接口温度为 260 ℃;扫描范围为 10~500 amu;进样量为 0.2 μL。

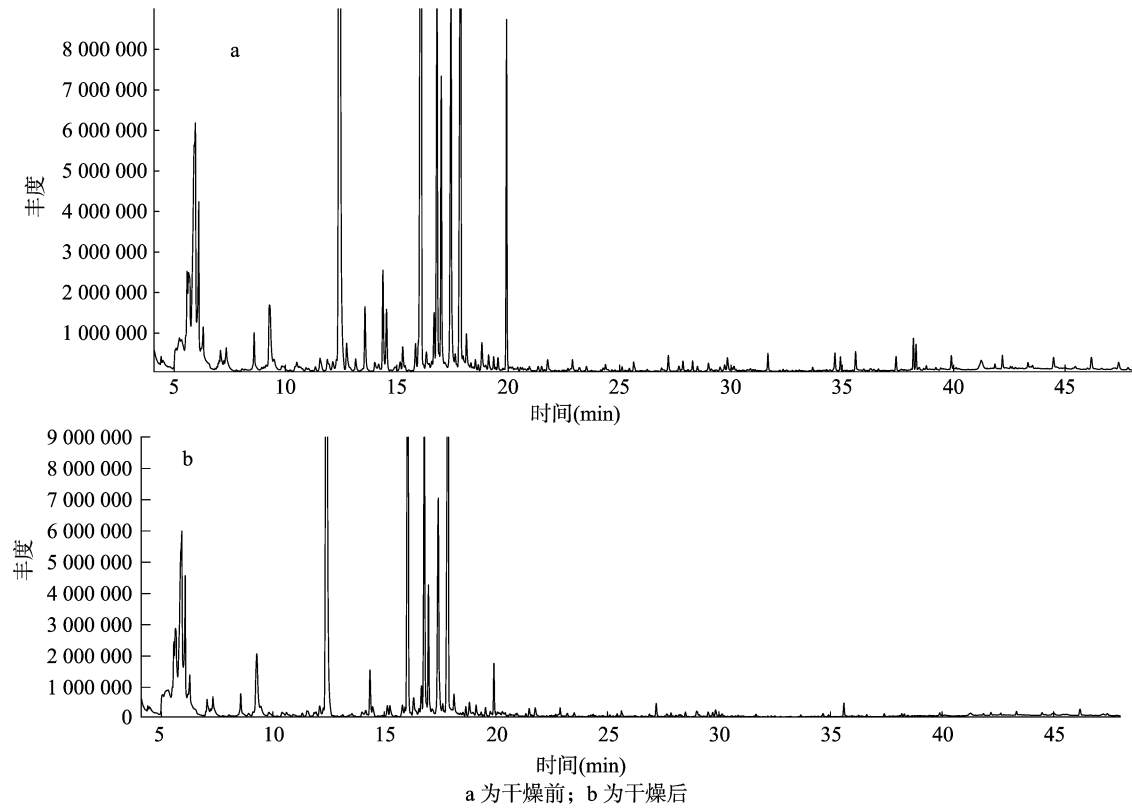
2 结果与分析

2.1 鲜、干迷迭香叶片提取精油成分 GC-MS 分析

图 1 为鲜、干迷迭香叶片提取精油成分的 GC-MS 总离子流色谱图,各组分鉴定结果如表 1 所示。

从表 1 中可以看出,采用 GC-MS 在鲜叶、干叶精油中共鉴定出 151 种成分,这些成分主要有醇类 28 种、酯类 31 种、醛酮类 22 种、酸类 7 种、萜烯类 21 种、酚类 5 种、苯类 9 种、烷类 17 种、其他类 11 种。

在鲜迷迭香叶片提取精油中,共检测出 99 种成分,相对含量为 93.05%。其中,醇类占 36.27%、酯类占 7.15%、



a 为干燥前; b 为干燥后
图1 干燥前后迷迭香叶片精油成分的 GC-MS 分析结果

表 1 干燥前后迷迭香叶片精油成分比较

序号	中文名	相对含量(%)	
		鲜叶	干叶
醇类			
1	桉叶油醇	20.97	22.05
2	萜品醇	5.89	0.66
3	α -松油醇		5.50
4	3-(1-二乙氧基)-2-甲基丁烷-1,4-二醇	2.28	3.26
5	芳樟醇	1.22	0.90
6	松油醇	0.91	
7	顺- β -松油醇	0.86	0.10
8	反-2,7-二甲基-4,6-辛二烯-2-醇	0.78	
9	异蒲勒醇	0.37	0.66
10	香茅醇	0.62	0.65
11	2,5-二甲基-3,4-己二醇	0.56	
12	香叶醇	0.46	0.36
13	顺-1-甲基-4-丙基-2-环己烯-1-醇	0.37	
14	反-1-甲基-4-丙基-2-环己烯-1-醇	0.32	0.60
15	对甲基苯异丙醇		0.30
16	内-草氨酸-1,7,7-三甲基-二环[2.2.1]庚-2-醇	0.08	0.29
17	(1R)-1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚-2-醇		0.27
18	(S)-顺马鞭草烯醇		0.18
19	2,5-二甲基-2-己醇		0.18
20	D-香茅醇		0.16
21	苯乙醇	0.13	
22	蘑菇醇	0.07	0.13
23	2-羟基桉叶油醇	0.12	
24	2-甲基-2-己醇	0.12	
25	2,2-二甲基-1,3-丙二醇		0.11

表 1(续)

序号	中文名	相对含量(%)	
		鲜叶	干叶
26	反-2-乙基-2-己烯-1-醇	0.07	
27	4,4-二甲基-3-己醇	0.07	
28	3,3,7,11-四甲基三环[5.4.0.0(4,11)]-十一烷-1-醇	0.07	
合计		36.27	36.43
酯类			
29	左旋乙酸冰片酯	3.53	0.92
30	3-甲基-2-羟基丁酸甲酯		3.16
31	丙酸丙酯	0.83	2.35
32	3-甲基-2-羟基丁酸乙酯	0.52	1.23
33	邻苯二甲酸异癸辛酯	0.32	
34	11,14-十八烷二烯酸甲酯	0.32	
35	(E)-9-十八烯酸甲酯	0.25	
36	邻苯二甲酸丁环己酯		0.24
37	邻苯二甲酸二丁酯	0.23	
38	邻苯二甲酸二环己酯	0.18	
39	[1 α ,2 α -(Z)]-3-氧代-2-(2-戊烯基)-环戊乙酸甲酯	0.11	0.17
40	醋酸-11,13-二甲基-12-十四烯-1-酯		0.14
41	邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯		0.14
42	棕榈酸甲酯	0.14	0.04
43	磷酸三丁酯	0.13	0.13
44	戊酸甲酯	0.12	
45	5-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-己烯-1-醇乙酸酯	0.11	
46	甲酸苄酯		0.09
47	3,4-二甲氧基苯甲酸甲酯		0.08
48	酞酸二乙酯	0.08	
49	己二酸二异辛酯	0.08	0.05
50	亚硫酸甲基环己烷乙酯		0.07
51	2-丙醇,2-亚硝基-醋酸酯		0.07
52	10,13-十八烷二烯酸甲酯		0.05
53	避蚊酯	0.04	0.02
54	邻苯二甲酸双-2-乙氧基乙酯	0.04	
55	硬脂酸甲酯	0.04	
56	甲基环己烷异己基亚硫酸酯		0.04
57	邻苯二甲酸丁基十四烷基酯		0.03
58	邻苯二甲酸二异丁酯	0.03	
59	4-脱氧-2,3-二-O-甲基-1 β -苄基-六-4-吡喃糖醛酸甲酯	0.05	0.07
合计		7.15	9.09
醛酮类			
60	樟脑	14.63	10.80
61	4,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚-3-烯-2-酮	9.22	11.43
62	苯乙醛	0.57	
63	胡椒酮	0.25	0.28
64	异佛尔酮		0.19
65	柠檬醛	0.19	0.09
66	胡薄荷酮	0.08	0.18
67	5-异丙烯基-2-甲基环戊烷-1-甲醛		0.15
68	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	0.15	
69	6,6-二甲基-二环[3.1.1]庚-2-酮	0.15	
70	1,3,3-三甲基-二环[2.2.1]庚-2-酮	0.12	
71	(S)-1,4,5,6,7,7 α -六氢-7 α -甲基-2H-茛-2-酮		0.11
72	香叶基丙酮		0.10
73	6,6-二甲基-2-乙烯二环[3.1.1]庚-3-酮	0.10	
74	2-羟基-5-甲基苯乙酮		0.09

表 1(续)

序号	中文名	相对含量(%)	
		鲜叶	干叶
75	2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛	0.07	0.08
76	3-(丁-3-烯基)-环己酮	0.07	
77	8-异亚丙基-双环[4.3.0]壬-2-酮	0.07	0.06
78	2,6,6-三甲基-2,4-环己烯-1-酮	0.06	
79	2-亚乙基-6-甲基-3,5-庚二烯醛		0.05
80	青叶醛	0.03	
81	(S)-4,5,6,7,8,8 α -六氢-8 α -甲基-2(1H)-甘菊环酮	0.03	
合计		25.76	23.64
酸类			
82	1,3-间苯二丙烯酸		2.14
83	丙酸		0.14
84	月桂酸	0.06	0.11
85	α -甲基-苯丙氨酸	0.09	
86	1,3-噻唑烷-2-甲酸		0.08
87	2-(2-氟苯基)-2H-1,2,3-三氮唑-4-羧酸	0.07	
88	十八碳-9-烯酸		0.04
合计		0.22	2.51
萜烯类			
89	龙脑	5.00	6.71
90	(-)-4-萜品烯	3.46	2.45
91	异龙脑	0.31	
92	2-甲基-二环[3.2.0]庚-2-烯		0.28
93	α -水芹烯	0.28	0.22
94	7 α -乙基-2,6-二甲基-8-氧代-二环[4.4.0]十二烷-1-烯	0.21	0.27
95	茨烯	0.10	0.20
96	α -萜品烯	0.29	0.09
97	萜品烯	0.19	0.06
98	4-亚甲基-1-异丙基-二环[3.1.0]己烯	0.17	
99	右旋萜二烯	0.15	0.17
100	萜品油烯	0.17	
101	氧化石竹烯	0.13	
102	合成右旋龙脑	0.12	
103	月桂烯		0.11
104	4-亚甲基-1-甲基-2-(2-甲基-1-丙烯基-1-烯)-环庚烷		0.10
105	1-十八烯	0.07	
106	2-甲基-5-异丙基双环[3.1.0]己-2-烯	0.06	
107	环氧化异香树烯	0.05	
108	2,5-二甲基-3-乙烯基-1,4-己二烯		0.05
109	[1R-(1R*,3E,7E,11R*)]-1,5,5,8-四甲基-12-氧杂二环[9.1.0]十二烷-3,7-二烯	0.07	0.09
合计		10.83	10.80
酚类			
110	香芹酚		0.26
111	2-甲氧基-3-烯丙基苯酚	0.20	
112	(E)-2-甲氧基-4-(1-丙烯基苯酚)		0.21
113	3-叔丁基苯酚		0.12
114	4,5-二甲基-2-乙基苯酚		0.05
合计		0.20	0.64
苯类			
115	间异丙基甲苯		0.28
116	2,4-二甲基苯乙烯		0.19
117	4-异丙基甲苯	0.18	
118	对二甲苯		0.05
119	1-甲氧基-2-甲基-4-(甲硫基)苯	0.10	

表 1(续)

序号	中文名	相对含量(%)	
		鲜叶	干叶
120	间二甲苯	0.03	
121	2,3,4,5,6,7,8,9-八氢-1,1,4,4,9,9-六甲基-1H-三茚	0.16	
122	1-甲基萘	0.06	0.09
123	反-1-亚乙基八氢-1H-茚	0.04	
合计		0.41	0.77
烷类			
124	十四烷	0.20	0.19
125	1,1'-(1,4-丁基)环己烷		0.20
126	十六烷		0.08
127	十五烷	0.03	0.05
128	7,9-二甲基十六烷	0.05	
129	二十烷	0.17	
130	3,6-二甲基癸烷	0.05	
131	十七烷		0.04
132	环十六烷		0.04
133	3-甲氧基己烷	1.00	2.44
134	2-乙基-1,3-二氧戊环烷	1.57	
135	1-(1-二乙氧基)-丁烷		1.93
136	(E)-2-亚乙基-1,7,7-三甲基-二环[2.2.1]庚烷	0.07	
137	2,2-二甲基-6-亚甲基-环己烷	0.03	0.05
138	内-2-甲基二环[3.3.1]壬烷	0.05	
139	螺[2,4,5,6,7,7 α -六氢-2-氧代-4,4,7 α -三甲基苯并呋喃]-7,2'-环氧乙烷	0.05	
140	1-碘十三烷		0.03
合计		3.27	5.05
其他			
141	二乙烯三胺		8.45
142	氯化氰	7.46	
143	二乙二醇二丁醚	0.90	
144	4,5-二氢-5,5-二甲基-4-异亚丙基-1H-吡唑	0.18	
145	2,6-二氯-3-硝基吡啶	0.18	
146	苜基2,3-脱水- β -D-吡喃核糖苷	0.09	
147	2,5-二甲氧基-2,5-二氢呋喃	0.07	
148	6-氯-3-乙基-2-甲基-4-苯基喹啉		0.07
149	N-甲基-1-金刚烷乙酰胺	0.06	
150	对甲氧基苯甲酰胺		0.06
151	N-(2-氟苯)-噻吩-2-甲胺		0.03
合计		8.94	8.61
总计		93.05	97.54

醛酮类占 25.76%、酸类占 0.22%、萜烯类占 10.83%、酚类占 0.20%、苯类占 0.41%、烷类占 3.27%、其他类占 8.94%。其主要成分为桉叶油醇(20.97%)、樟脑(14.63%)、4,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚-3-烯-2-酮(9.22%)、氯化氰(7.46%)、萜品醇(5.89%)和龙脑(5.00%)等。

在干迷迭香叶片提取精油中,共检测出 95 种成分,相对含量为 97.54%。其中,醇类占 36.43%、酯类占 9.09%、醛酮类占 23.64%、酸类占 2.51%、萜烯类占 10.80%、酚类占 0.64%、苯类占 0.77%、烷类占 5.05%、其他类占 8.61%。其主要成分为桉叶油醇(22.05%)、4,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚-3-烯-2-酮(11.43%)、樟脑(10.80%)、二乙烯三胺(8.45%)、龙脑(6.71%)和 α -松油醇(5.50%)等。

2.2 鲜、干迷迭香叶片提取精油中成分比较

2.2.1 醇类成分比较 2 种精油中共检出 28 种醇类成分,其中共有成分为 11 种,2 种精油中含量最高的都是桉叶油醇,它在鲜迷迭香叶片提取精油中的含量为 20.97%,在干迷迭香叶片提取精油中的含量为 22.05%。桉叶油醇有樟脑气息和清凉的草药味道,在精油中常有存在,也可用于食用香精,是这 2 种精油中的主要成分之一。在鲜迷迭香叶片提取精油中含有 5.89% 的萜品醇,在干迷迭香叶片提取精油中含量仅为 0.66%,萜品醇有樟脑气味和辛辣味。但在干迷迭香叶片精油中含有结构类似的 α -松油醇,可能在干燥过程中导致了结构的变化。

2.2.2 酯类成分比较 2 种精油中共检出 31 种酯类成分,

其中共有成分为 9 种,在 2 种精油中含量较高的 2 种酯类分别是左旋乙酸冰片酯、丙酸丙酯,两者在鲜迷迭香叶片提取精油中的含量分别为 3.53%、0.83%,在干迷迭香叶片提取精油中的含量分别为 0.92%、2.35%。左旋乙酸冰片酯具有森林的新鲜香气,是室内喷雾香精、浴用香精、爽身粉的重要组成部分,丙酸丙酯也是一种重要的呈香成分。

2.2.3 醛酮类成分比较 2 种精油中共检出 22 种醛酮类成分,其中共有成分为 7 种,在 2 种精油中含量较高的 2 种醛酮类分别是樟脑、4,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚-3-烯-2-酮,两者在鲜迷迭香叶片提取精油中的含量分别为 14.63%、9.22%,在干迷迭香叶片提取精油中的含量分别为 10.80%、11.43%。樟脑有较浓的清香气,味略苦而凉爽,常存在于很多天然精油中。

2.2.4 酸类成分比较 2 种精油中共检出 7 种酸类成分,其中共有成分为 1 种,2 种精油中共有的是月桂酸,它在鲜迷迭香叶片提取精油中的含量为 0.06%,在干迷迭香叶片提取精油中的含量为 0.11%,它是一种有月桂油香的刺激性物质。

2.2.5 萜烯类成分比较 2 种精油中共检出 21 种萜烯类成分,其中共有成分为 9 种,在 2 种精油中含量较高的 2 种萜烯类分别是龙脑、(-)-4-萜品烯,两者在鲜迷迭香叶片提取精油中的含量分别为 5.00%、3.46%,在干迷迭香叶片提取精油中的含量分别为 6.71%、2.45%,龙脑香气清凉尖刺,微带药香、木香、胡椒香。(-)-4-萜品烯香气飘逸,有木香、微焦而凉的口味,其为迷迭香精油中的主要成分之一。

2.2.6 酚类成分比较 2 种精油中共检出 5 种酚类成分,没有共有成分。在干迷迭香精油中含有微量的香芹酚(0.26%),香芹酚为无色至浅黄色液体,底香似百里香酚,但焦苦气较重,香气浓烈留香较长,可溶于油脂,具尖刺清凉带焦苦的草药香气,略有辛香。

2.2.7 苯类成分比较 2 种精油中共检出 9 种苯类成分,共有成分为 1 种,是 1-甲基萘,它在鲜叶中相对含量为 0.06%,在干叶中相对含量为 0.09%,9 种成分均为微量成分。

2.2.8 烷类成分比较 2 种精油中共检出 17 种烷类成分,其中共有成分为 4 种,在 2 种精油中共有的成分是十四烷、十五烷、2,2-二甲基-6-亚甲基-环己烷和 3-甲氧基己烷,其在鲜迷迭香叶片提取精油中的含量分别为 0.20%、0.03%、0.03%、1.00%,在干迷迭香叶片提取精油中的含量分别为 0.19%、0.05%、0.05%、2.44%。

2.2.9 其他类成分比较 2 种精油中共检出 11 种其他类成分,差异较大,没有共有成分。在鲜迷迭香叶片提取精油中含有 7.46% 氯化氰,而在干迷迭香叶片提取精油中没有,氯化氰是一种有毒物质,通过迷迭香的干燥除去了这种成分。在

干迷迭香叶片提取精油中含有 8.45% 二乙烯三胺,而干燥前鲜迷迭香叶片精油中却没有,二乙烯三胺是黄色具有吸湿性的透明黏稠液体,有刺激性氨臭,可燃,呈强碱性,可能由于干燥生成了这种物质。

3 结论

采用气相色谱-质谱联用技术进行分析,以迷迭香干叶片、鲜叶片为原料进行迷迭香精油提取,并用乙醚萃取后,对 2 种精油成分进行分析,共鉴定出 151 种成分,其中鲜迷迭香叶片提取精油、干迷迭香叶片提取精油分别检测到 99、95 种成分,其中 42 种是共有的。鲜迷迭香叶片提取精油、干迷迭香叶片提取精油中主要成分均为桉叶油醇,相对含量分别为 20.97%、22.05%。此外,樟脑、4,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚-3-烯-2-酮和龙脑的含量也较高,在鲜迷迭香叶片提取精油中的含量分别为 14.63%、9.22%、5.00%,在干迷迭香叶片提取精油中的含量分别为 10.80%、11.43%、6.71%。这 5 种物质应为 2 种精油的主要成分。干燥前后精油中醇类、酯类等各类成分含量差异较小,但是组成成分有变化。迷迭香叶片精油主要成分为桉叶油醇、樟脑、4,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚-3-烯-2-酮、龙脑等,它们的含量较稳定,干燥对松油醇和微量成分的影响较大。

参考文献:

- [1] 王文中,王颖. 迷迭香的研究及其应用——抗氧化剂[J]. 中国食品添加剂,2002(5):60-65.
- [2] 黄纪念. 迷迭香抗氧化活性及其作用机理研究和天然抗氧化保健品的研制[D]. 北京:中国农业大学,2003.
- [3] Allaf T, Tomao V, Ruiz K, et al. Deodorization by instant controlled pressure drop autovaporization of rosemary leaves prior to solvent extraction of antioxidants[J]. LWT - Food Science and Technology, 2013,51(1):111-119.
- [4] 廖俊杰,杨伟柱,廖鹏程,等. 粤产迷迭香的挥发油提取及其主要成分分析[J]. 中成药,2007,9(7):1035-1037.
- [5] Olmedo R H, Nepote V, Grosso N R. Preservation of sensory and chemical properties in flavoured cheese prepared with cream cheese base using oregano and rosemary essential oils[J]. LWT - Food Science and Technology, 2013,53(2):409-417.
- [6] 危晴,王晓杰,王维彬,等. 乌骨藤脂肪酸组成成分的 GC-MS 分析[J]. 食品与机械,2013,29(3):31-33.
- [7] 李双石,王晓杰,李淳,等. 乌骨藤超临界萃取油的气相色谱-质谱联用分析[J]. 时珍国医国药,2012,23(11):2763-2765.
- [8] 吴彩霞,刘红丽,卢素格,等. 固相微萃取法与水蒸气蒸馏法提取蜘蛛香挥发油成分的比较[J]. 中国药房,2008,9(12):918-920.