

不同加工工艺与收集时段对‘大马士革’ 玫瑰花水香气成分的影响

李爱萍¹, 徐晓俞¹, 陈峥², 俞秀红³, 黄旭旻¹, 郑开斌^{1,4}

(¹福建省农业科学院作物研究所, 福州 350013; ²福建省农业科学院农业生物资源研究所, 福州 350003; ³福建省科技开发中心, 福州 350003;
⁴福建省农业科学院亚热带农业研究所, 福建漳州 363005)

摘要: 【目的】了解水蒸气蒸馏与共水蒸馏两种不同提取工艺以及不同收集时段对‘大马士革’玫瑰花水香气成分的影响, 为玫瑰花水的合理加工及利用提供参考。【方法】通过固相微萃取取样, 气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 分析, 对各成分质谱通过计算机谱库 (NIST/WILEY) 检索和资料分析, 然后结合文献进行人工谱图解析, 对不同提取工艺以及不同收集时段的‘大马士革’玫瑰花水主要香气成分进行鉴定和定量。【结果】利用水蒸气蒸馏工艺提取的‘大马士革’玫瑰花水的香气成分在种类数量和相对含量上都高于共水蒸馏得到的‘大马士革’玫瑰花水, 且香茅醇和苯乙醇的相对含量也都高于共水蒸馏得到的‘大马士革’玫瑰花水, 因此水蒸气蒸馏提取的‘大马士革’玫瑰花水香气丰润, 甜香味更浓郁, 品质比共水蒸馏提取的‘大马士革’玫瑰花水更好。无论是共水蒸馏还是水蒸气蒸馏的‘大马士革’玫瑰花水都是在第二时段得到的醇类化合物的数量和含量最高。共水蒸馏以第二时段收集的花水玫瑰主体香气最强, 水蒸气蒸馏的第一时段和第二时段收集的花水主体香气相当, 因此共水蒸馏提取的‘大马士革’玫瑰花水以第二时段收集的花水 (即第二个与鲜花等重量的花水) 的质量最佳, 生产上以收集第一时段花水 (即第一个与鲜花等重量的花水) 和第二时段花水为宜; 水蒸气蒸馏提取的‘大马士革’玫瑰花水以第一时段收集的花水 (即第一个与鲜花等重量的花水) 的质量最佳, 生产上以收集第一时段、第二时段和第三时段花水为宜。【结论】水蒸气蒸馏提取的‘大马士革’玫瑰花水香气优于共水蒸馏提取的花水; 生产上采用共水蒸馏工艺提取的‘大马士革’玫瑰花水以收集前两个时段的花水为宜, 水蒸气蒸馏工艺提取的以收集前3个时段的花水为宜。

关键词: ‘大马士革’玫瑰; 花水; 香气成分; 水蒸气蒸馏; 共水蒸馏; 收集时段

Effects of Different Processing Techniques and Collecting Periods on the Aroma Constituents of *Rosa damascena* Flower Water

LI AiPing¹, XU XiaoYu¹, CHEN Zheng², YU XiuHong³, HUANG XuMin¹, ZHENG KaiBin^{1,4}

(¹Crop Research Institute, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou 350013; ²Institute of Agrobiological Resources, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou 350003; ³Scientific and Technological Developing Center of Fujian Province, Fuzhou 350003; ⁴Institute of Subtropical Agriculture, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Zhangzhou 363005, Fujian)

Abstract: 【Objective】 The objective of this experiment is to clarify the impacts of different extraction processes (water steam distillation and coeno-water distillation) and collecting periods on the aroma constituents of *Rosa damascena* flower water, and to provide reference for the reasonable processing and utilization of rose water. 【Method】 The dominant aroma compositions of *R. damascena* flower water from different extraction processes and collecting periods were identified and quantified by using the following methods: sampled by solid phase micro extraction first, then the constituent was isolated by gas chromatography- mass

收稿日期: 2016-07-19; 接受日期: 2016-11-06

基金项目: 福建省科技计划重点项目 (2014S0026)、福建省属公益类科研院所专项 (2015R1026-6)

联系方式: 李爱萍, E-mail: ap1909@163.com. 通信作者郑开斌, E-mail: k03163@163.com

spectrometry (GC-MS), and each constituent was retrieved and analyzed by the computer spectral database (NIST/WILEY), finally confirmed artificially referring to data. 【Result】 Types and relative percentage of aroma constituents of *R. damascena* flower water extracted by water steam distillation were all higher than that extracted by coeno-water distillation, as well as the relative percentage of geraniol and benzyl alcohol. Therefore, *R. damascena* flower water extracted by water steam distillation was rich in aroma and sweet smell, and the quality was superior to that extracted by coeno-water distillation. Whether *R. damascena* flower water extracted by coeno-water distillation or water steam distillation had the maximum quantity and content of alcohols in the second period. However, the main aroma of *R. damascena* flower water extracted by coeno-water distillation and collected in the second period was the strongest, while the main aroma of *R. damascene* rose water extracted by water steam distillation and collected in the first period was as strong as that collected in the second period. Therefore, *R. damascena* flower water extracted by coeno-water distillation and collected in the second period (the second weight which is equal to flowers) had the best quality, and the first (the first weight which is equal to flowers) and second periods were suitable for collecting in the production of rose water. While *R. damascena* flower water from the first period (the first weight which is equal to flowers) extracted by water steam distillation had the best quality, and the first, second and third periods were suitable for collecting in the production of rose water. 【Conclusion】 The aroma of *R. damascene* rose water extracted by water steam distillation is superior to that extracted by coeno-water distillation. *R. damascena* flower water extracted by coeno-water distillation and collected in the first two periods is applicable in the production, while rose water extracted by water steam distillation and collected in the first three periods is applicable.

Key words: *Rosa damascena*; flower water; aroma constituents; water steam distillation; coeno-water distillation; collection period

0 引言

【研究意义】油用玫瑰 (*Rosa rugosa*) 是蔷薇科蔷薇属的一类精油植物, 是宝贵的香料资源^[1]。从玫瑰花中提取的玫瑰精油有液体黄金之称, 被认为花油之冠^[2]。用于提取精油的玫瑰品种很多, 但主要以保加利亚的‘大马士革’玫瑰品种为主, 其产品享誉全球^[3]。玫瑰花经过蒸馏后得到的天然产物主要有玫瑰精油和玫瑰花水, 而玫瑰花水的产量远远高于玫瑰精油。因此, 了解并掌握玫瑰花水的香气成分组成及其受提取工艺的影响程度, 明确玫瑰花水主要化合物对其香气形成的贡献, 对玫瑰花水的合理加工及利用具有重要指导意义。【前人研究进展】目前关于玫瑰提取物的研究主要集中在玫瑰精油方面, 对于玫瑰香气成分的研究也主要集中在玫瑰精油^[3-13]和玫瑰花自然香气方面^[14-20]。杨柳等^[3]对‘大马士革’1号玫瑰精油香气成分进行分析, 认为主要成分为香茅醇和香叶醇, ‘大马士革’1号玫瑰精油香茅醇含量高于保加利亚市售的玫瑰精油, 而香叶醇的含量低于保加利亚市售的玫瑰精油。黄朝情等^[4]通过比较妙峰山玫瑰花瓣在储存4 d后提取精油的化学成分变化, 说明储存对玫瑰精油香气成分有明显影响, 冷藏对玫瑰精油成分有一定保护作用。郭永来等^[5]用分子蒸馏技术从经水蒸气蒸馏提油后的格拉斯玫瑰花渣中提取玫瑰精油, 其所含化学成分的种类较为丰富。玫瑰鲜花中的

香茅醇主要存在于采用水蒸气蒸馏提取的玫瑰油中, 苯乙醇主要存在于花渣中。张静菊等^[6]用 GC-MS 分析方法, 对分子蒸馏法提取的玫瑰精油成分进行分析, 共鉴定出 78 种化学成分。虞伊林等^[14]研究了上海崇明地区的紫枝玫瑰花期中不同月份和不同开放状态下自然香气成分的相对含量及变化, 认为上海崇明地区紫枝玫瑰的较佳自然香气状态为 5 月份的全期花朵。冯立国等^[15]分析了中国不同产地野生玫瑰鲜花的芳香成分及其相对含量, 结果表明野生玫瑰的芳香成分及其相对含量差异明显。DOBSON 等^[16]收集了玫瑰鲜花不同部位的自然香气成分, 并进行了分析, 发现尽管玫瑰花瓣正面和背面两个表皮层组织细胞的形态不同, 但都能够产生和散发香味挥发物, 苔黑酚氧甲基转移酶 (OOMT)^[21]是参与气味分子生物合成的酶。REN 等^[22]从‘大马士革’玫瑰 4 个花期中鉴定出了 89 个挥发性成分, 以醛类、萜类和烷烃类化合物为主, 发现不同花期的香气成分差异较大, 以盛花期花朵挥发的香气组分最多, 相对含量最高。AGARWAL 等^[23]以二氯甲烷作为溶剂对玫瑰水进行萃取, 对萃取得到的挥发性浓缩物进行成分分析表明, 挥发物主要包括 2-苯乙醇 (69.7%—81.6%)、芳樟醇 (1.5%—3.3%)、香茅醇 (1.8%—7.2%)、橙花醇 (0.2%—4.2%) 和香叶醇 (0.9%—7.0%), 含量与玫瑰氧化物和所有其他次要特征的化合物一起上升。GC-MS 是研究玫瑰及其提取物香气成分的主要手段。曾晓艳等^[24]利用 GC-MS

法对玫瑰花和月季花挥发油成分进行分析,比较玫瑰花和月季花的主要化学成分。HOSNI 等^[25]用 GC-MS 法对野生蔷薇挥发油组分进行了定性分析。【本研究切入点】近年来,玫瑰花水在化妆品及食品方面的应用已日益广泛,但对玫瑰花水的研究报道甚少,对不同工艺条件下玫瑰花水香气成分的研究未见报道,不同时段收集的玫瑰花水的香气成分变化也未见研究。

【拟解决的关键问题】采用 GC-MS 法对利用共水蒸馏以及水蒸气蒸馏法得到的‘大马士革’玫瑰花水进行香气成分分析,以对不同加工方法提取的玫瑰鲜花水质量进行评价;同时对不同收集时段玫瑰花水的香气成分进行比较分析,探讨导致玫瑰花水香气成分差异的诱因,为玫瑰花水最适宜收集时段的确定提供理论依据。

1 材料与方法

试验于2014年4月在福建省农业科学院作物研究所进行。

1.1 试验材料与仪器

试验所用玫瑰鲜花为2014年4月17日采自福建省泰宁县海拔400 m左右的‘大马士革’玫瑰(*Rosa damascena*)种植基地。鲜花于早晨太阳升起前、露水未干前采收完毕,半开,开放度为酒杯状,外围2—3层花瓣展开,不露蕊,呈淡粉红色^[26]。

Agilent 7890/5975C 气相色谱/质谱联用仪,美国 NYSE: A 公司;手动 SPME 进样器、65 μm PDMS/DVB 萃取头,美国 Supelco 公司。

1.2 试验设计与样品制备

称取开放度为酒杯状的‘大马士革’玫瑰鲜花各15 kg,分别置于100 L 蒸馏罐中,料液比为1:4,并分别进行共水蒸馏(花泡在水中与水一起蒸馏,液相温度在100℃左右,压力为常压,时间以第3时段收集结束即终止)和水蒸气蒸馏(将鲜花放置于提取罐中,不加水,直接通入水蒸气蒸馏。通入蒸汽温度在170℃左右,压力为常压,时间以第3时段收集结束即终止),共两种蒸馏方法处理。

分别收集共水蒸馏和水蒸气蒸馏的首个15 kg 玫瑰花水为第一时段玫瑰花水(即第一个与鲜花等重量的花水),再收集15 kg 玫瑰花水为第二时段玫瑰花水(即第二个与鲜花等重量的花水),之后再收集15 kg 玫瑰花水为第三时段玫瑰花水(即第三个与鲜花等重量的花水),共3个时间段处理。分别取各时段花水100 mL 作为样品备用。然后分别将两

种蒸馏工艺各自3个时段花水混合,制成生产上统称的玫瑰花水,各取100 mL 玫瑰花水作为样品备用。

1.3 试验方法

1.3.1 HS-SPME 取样 参照 JIROVETZ 等^[27]利用固相微萃取/气相色谱的方法测定‘大马士革’玫瑰精油的取样方法,并经过多次预试验进行优化,将吸附温度控制在恒温下,由于花水的香气挥发速度低于精油,试验延长了吸附时间,以保证香气吸附充分。取样前先将固相微萃取头在丙酮中浸泡30 min,接着在气相色谱进样口老化30 min,老化温度250℃。用移液枪移取5 mL 的各处理玫瑰花水样品,置于20 mL 样品瓶中,盖上盖子,将老化好的萃取头插入样品瓶顶空部分,25℃吸附40 min。

1.3.2 GC-MS 分析 参照 LEI 等^[28]对‘大马士革’玫瑰花水中的苯乙醇及玫瑰精油和花水中的化学组分进行快速定量的方法,并经过多次预试验进行优化,使程序升温相对缓慢,以使低沸点组分和高沸点组分在色谱柱中都有适宜的保留,使色谱峰分布均匀且峰形对称。在吸附完成后将固相微萃取头抽回,插入气相色谱-质谱联用仪,250℃解吸3 min,并进行数据采集。色谱条件:HP-5MS 标准色谱柱;进样量1 μL ,载气为纯氦气(99.99%),流量3 mL $\cdot\text{min}^{-1}$,不分流;程序升温,进样口250℃,柱温起始温度50℃保持2 min,以5℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至120℃保持15 min,再以5℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至180℃保持2 min,最后以30℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至280℃保持2 min。质谱条件:GC-MS 接口温度250℃;离子源温度230℃,电离方式EI,电子能量70 eV,发射电流200 μA ;扫描质量范围25—550 amu。

根据已有标样(C9-C22 正构烷烃)的色谱保留时间,计算各样品中每个成分的保留指数 KI (Kovats Index),对比 NIST (National Institute of Standards and Technology, 即美国国家标准与技术研究所) 08 标准谱库中的 KI 值及质谱信息对每个成分进行定性分析。每个成分的物质含量以相对含量表示,去除色谱柱流失物。

1.4 数据处理与分析

香气成分经过气相色谱分离,形成各自的色谱峰,采用气相色谱-质谱-计算机联用仪进行分析鉴定。各成分质谱通过计算机谱库(NIST/WILEY)检索和资料分析,然后结合文献进行人工谱图解析,确定香气的各个化学成分,运用峰面积归一化法,求得各成分的相对含量。

2 结果

2.1 不同提取工艺条件下‘大马士革’玫瑰花水的香气成分比较

玫瑰花水的生产主要采用共水蒸馏和水蒸气蒸馏两种方法, 运用 GC-MS 法得到的两种蒸馏方法提取的‘大马士革’玫瑰花水的总离子流图见图 1, 检出的两种玫瑰花水的香气成分及相对含量见表 1。

从表 1 可见, 玫瑰花标志性香气成分的苯乙醇、香茅醇、橙花醇和香叶醇^[29]中, 水蒸气蒸馏得到的‘大马士革’玫瑰花水的苯乙醇、香茅醇的相对含量分别是 31.08%和 50.77%, 高于共水蒸馏得到的‘大马士革’玫瑰花水的 12.27%和 46.94%。而水蒸气蒸馏得到的‘大马士革’玫瑰花水检测到香叶醇, 相对含量 8.15%, 未检测到橙花醇; 共水蒸馏得到的‘大马士革’玫瑰花水检测到橙花醇, 相对含量 7.62%, 未检测到香叶醇。

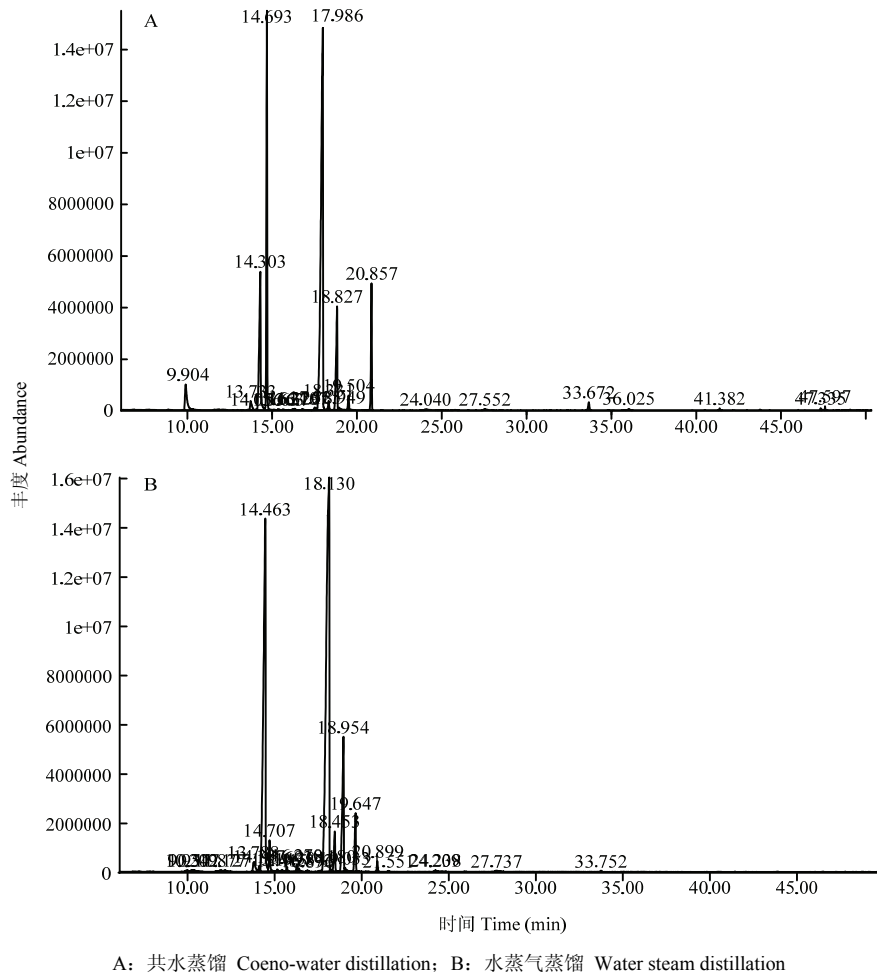


图 1 两种蒸馏方法提取的‘大马士革’玫瑰花水香气成分总离子流图

Fig. 1 Total ionic chromatogram of aroma constituents of *R. damascena* flower water extracted by two distillation way

共水蒸馏提取的‘大马士革’玫瑰花水检出香气成分 19 种, 水蒸气蒸馏的‘大马士革’玫瑰花水共检出香气成分 22 种。水蒸气蒸馏的‘大马士革’玫瑰花水的醇类化合物、萜烯类化合物和其他类化合物的种类数量高于共水蒸馏的, 但醛类化合物、酯类化合物、烷类化合物的数量低于共水蒸馏的‘大马士革’玫瑰花水。

共水蒸馏提取的‘大马士革’玫瑰花水的香气成分相对含量为 70.60%, 低于水蒸气蒸馏得到的花水的香气成分 (相对含量为 97.91%), 其中醇类化合物、萜烯类化合物、醛类化合物、酮类化合物以及其他类化合物的相对含量均低于水蒸气蒸馏得到的花水。

表 1 2 种加工工艺条件下提取‘大马士革’玫瑰花水香气成分及其相对含量

Table 1 Aroma constituents and relative percentage of *R. damascena* flower water extracted by two different distillation ways

种类 Types	成分 Components	共水蒸馏 Coeno-water distillation		水蒸气蒸馏 Water steam distillation	
		相对含量 Rp (%)	保留时间 Rt (min)	相对含量 Rp (%)	保留时间 Rt (min)
醇类 Alcohols	芳樟醇 Linalool	0.9088	13.734	0.8574	13.788
	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	12.2665	14.303	31.0777	14.463
	4-萜烯醇 Terpinen-4-ol	0.0978	16.321	0.2161	16.387
	α -松油醇 α -Terpinol	0.0990	16.794	0.0463	16.873
	香茅醇 Citronellol	46.9492	17.986	50.7673	18.130
	橙花醇 Nerol	7.6159	18.827	/	/
	香叶醇 Geraniol	/	/	8.1457	18.954
	异香叶醇 Isogeraniol	/	/	0.1377	18.178
	苯甲醇 Benzyl alcohol	/	/	0.0901	11.878
萜烯类 Terpenes	β -月桂烯 β -Myrcene	/	/	0.1968	10.345
	9-十九烯 9-Nonadecene	0.0483	47.337	/	/
	1-(甲基环丙基)-1-环戊烯 1-(Methyl cyclopropyl)-1-cyclopentene	/	/	0.1242	12.130
	3-乙基-1,5-辛二烯 3-Ethyl-1,5-octadiene	/	/	0.0976	15.148
	α -2-二甲基-1-环己烯-1-乙醛 α -2-Dimethyl-1-cyclohexene-1-acetaldehyde	/	/	0.0565	21.550
醛类 Aldehydes	3,5-二甲基苯甲醛 3,5-Dimethyl benzaldehyde	0.2940	17.525	/	/
	(+)-香茅醛 (+)-Citronellal	0.0737	15.363	/	/
	柠檬醛 Citral	0.5702	18.334	1.9813	18.453
	(E)-柠檬醛 (E)-citral	0.8764	19.507	2.7909	19.647
酯类 Esters	乙酸苯乙酯 Phenethyl acetate	0.1885	18.950	/	/
酮类 Ketones	崖柏酮 Chrysanthone	0.0693	16.214	/	/
	薄荷酮 Menthone	/	/	0.3177	16.268
酚类 Phenols	丁香酚 Eugenol	0.1407	24.040	0.0530	24.239
	甲基丁香酚 Methyl eugenol	0.1140	27.552	0.1470	27.737
	2,4-二叔丁基苯酚 2,4-Bis(1,1-dimethylethyl)-phenol	0.1153	36.025	/	/
	3-丙烯基-6-甲氧基苯酚 3-Allyl-6-methoxyphenol	/	/	0.0382	24.209
烷类 Alkanes	3-二十烷 3-Eicosane	0.0624	15.639	/	/
	十九烷 Nonadecane	0.0808	47.594	/	/
其他 Others	玫瑰醚 Rose oxide	0.0295	14.058	0.2795	14.106
	橙花醚 Nerolin	/	/	0.0992	15.417
	3-辛炔 3-Octyne	/	/	0.2391	15.693
	2-苯乙基酯溴乙酸 2-Bromoacetic acid phenethyl ester	/	/	0.1510	19.034
合计 Total		70.600		97.910	

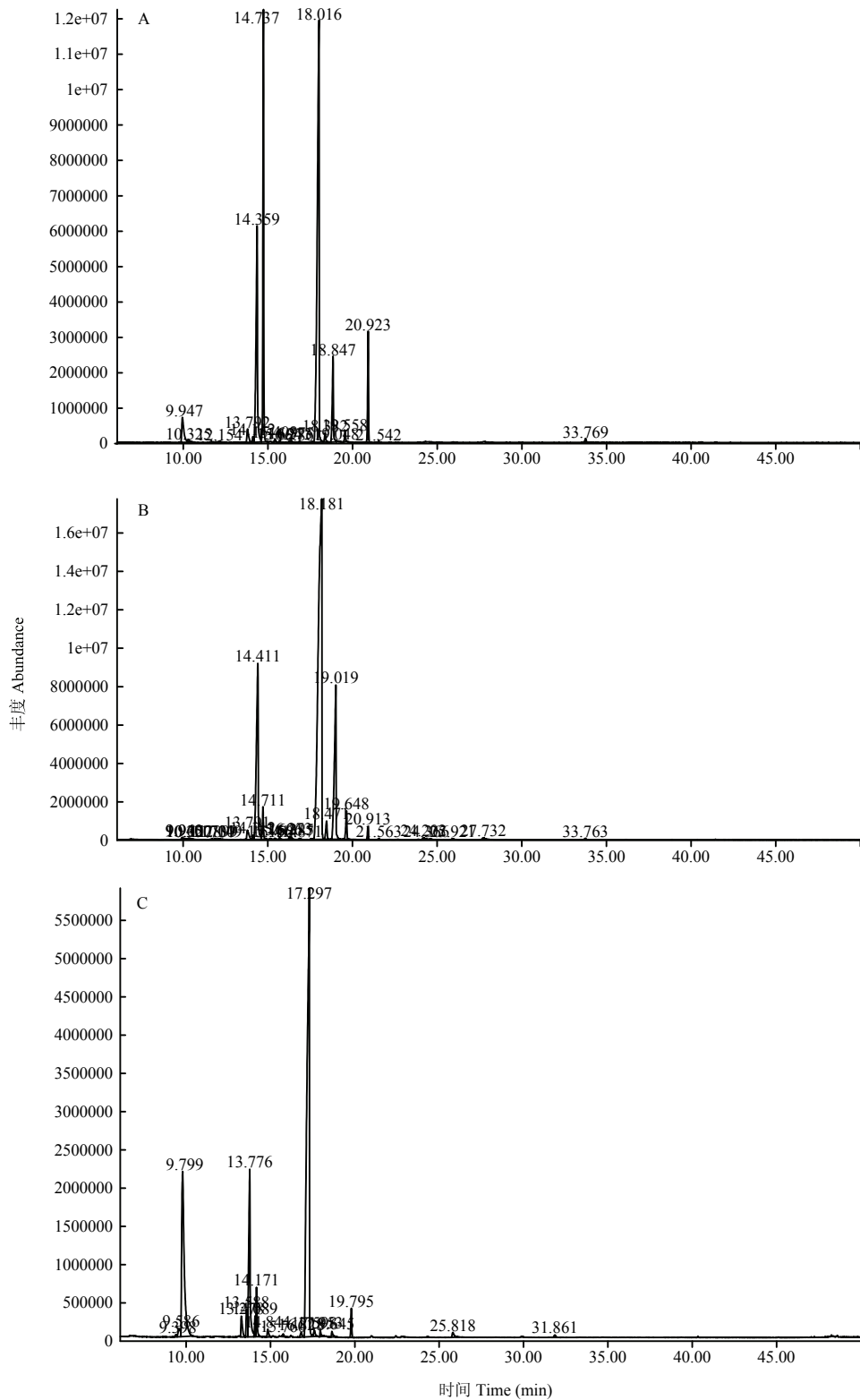
Rp 为相对含量; Rt 为保留时间 Rp is relative percentage; Rt is retention time

2.2 不同提取工艺不同收集时段‘大马士革’玫瑰花水的香气成分比较

共水蒸馏各时段收集的‘大马士革’玫瑰花水的香气成分的离子流图见图 2, 水蒸气蒸馏各时段收集

的‘大马士革’玫瑰花水的香气成分的离子流图见图 3; 检出的两种不同提取工艺按不同时段收集的‘大马士革’玫瑰花水香气成分及其相对含量见表 2。

由表 2 可知, 玫瑰花标志性香气成分的苯乙醇、



A: 第一时段 The first period; B: 第二时段 The second period; C: 第三时段 The third period。下同 The same as below

图 2 共水蒸馏 3 个时段收集的‘大马士革’玫瑰花水香气成分总离子流图

Fig. 2 Total ionic chromatogram of aroma constituents of *R. damascena* flower water extracted by coeno-water distillation way collected during third periods

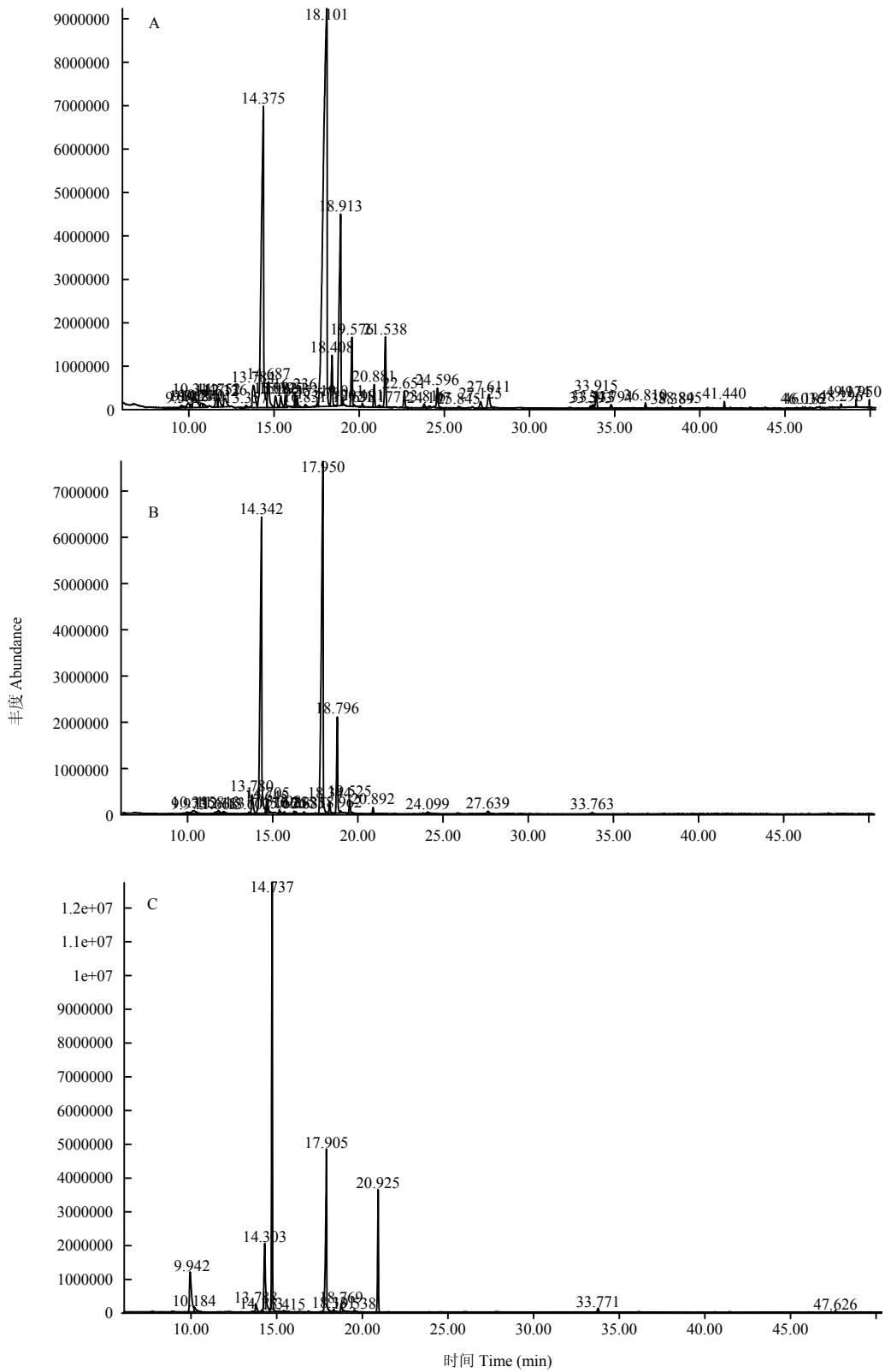


图 3 水蒸气蒸馏 3 个时段收集的‘大马士革’玫瑰花水香气成分总离子流图

Fig. 3 Total ionic chromatogram of aroma constituents of *R. damascena* flower water extracted by water steam distillation way collected during third periods

续表 2 Continued table 2

Types	Components	共水蒸馏 Coeno-water distillation						水蒸气蒸馏 Water steam distillation					
		时段 I 相对含量 Rp I (%)	保留时间 Rt (min)	时段 II 相对含量 Rp II (%)	保留时间 Rt (min)	时段 III 相对含量 Rp III (%)	保留时间 Rt (min)	时段 I 相对含量 Rp I (%)	保留时间 Rt (min)	时段 II 相对含量 Rp II (%)	保留时间 Rt (min)	时段 III 相对含量 Rp III (%)	保留时间 Rt (min)
酯类	己酸苯乙酯	/	/	/	/	/	/	0.2436	19.011	/	/	/	/
Esters	Hexanoic acid phenylethyl ester	/	/	/	/	/	/	0.0769	25.844	/	/	/	/
	乙酸香叶酯 Geranyl acetate	/	/	/	/	/	/	0.0169	46.181	/	/	/	/
	甲酸香草酯 Citronellyl formate	0.0940	21.544	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	丁酸香茅酯 Citronellyl butyrate	/	/	/	/	0.3555	17.950	/	/	/	/	/	/
	甲酸芳樟酯 Linalyl formate	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	甲酸香叶酯 Geranyl formate	/	/	0.0990	25.921	/	/	/	/	/	/	/	/
酚类	Eugenol	/	/	0.1921	24.203	/	/	0.1204	24.107	0.2371	24.099	/	/
Phenols	(Z)-异丁子香酚 (Z)-isoeugenol	/	/	0.0037	24.364	/	/	/	/	/	/	/	/
	甲基丁香酚 Methyl eugenol	/	/	0.2631	27.730	0.4887	25.818	/	/	0.4189	27.639	/	/
烷类	1,2-二亚乙基环丁烷	/	/	/	/	/	/	0.6615	11.752	/	/	/	/
Alkanes	1,2-Diethylidene cyclobutane	/	/	/	/	/	/	0.4916	16.238	0.1567	16.256	/	/
	乙烯基环己烷 Vinylcyclohexane	/	/	/	/	/	/	2.6293	21.538	/	/	/	/
	小茴香烷 Fenchane	/	/	/	/	/	/	0.6275	33.915	/	/	/	/
	甲基丙烯基环戊烷	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	Methyl propenyl cyclopentane	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.1052	47.626
	十九烷 Nonadecane	/	/	0.1034	12.147	/	/	/	/	/	/	/	/
其他类	1-甲基三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Others	1-Methyltricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane	/	/	/	/	/	/	0.8767	27.611	/	/	/	/
	丁香酚甲醚 Methyl eugenol	0.3793	14.112	0.2680	14.112	2.0142	13.591	/	/	/	/	0.2183	14.112
	玫瑰醚 Rose oxide	0.0778	15.693	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	异丁烯基琥珀酸酐	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	Isobutenyl succinic anhydride	/	/	/	/	/	/	/	/	0.3759	12.111	/	/
	(Z)-2,7-二甲基-3-辛烯-5-炔	/	/	/	/	/	/	/	/	0.5501	14.645	/	/
	(Z)-2,7-dimethyl-3-octene-5-alkyne	/	/	0.0914	15.411	0.5692	14.842	/	/	0.3376	15.399	/	/
	左旋玫瑰醚 L-rose oxide	/	/	/	/	/	/	/	/	0.1378	15.675	/	/
	橙花醚 Nerolin	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	7-十六炔 7-Hexadecyne	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	合计 Total	71.525		97.163		72.066		92.187		97.692		37.182	

Rp I 为时段 I 相对含量; Rp II 为时段 II 相对含量; Rp III 为时段 III 相对含量; Rt 为保留时间

Rp I is relative percentage of first period; Rp II is relative percentage of second period; Rp III is relative percentage of third period; Rt is retention time

香茅醇、橙花醇和香叶醇中, 共水蒸馏和水蒸气蒸馏的 3 个时段都能检测到苯乙醇和香茅醇。共水蒸馏的第一和第二时段能检测到橙花醇, 但 3 个时段均检测不到香叶醇。水蒸气蒸馏的第一和第二时段能检测到香叶醇, 但检测不到橙花醇, 在水蒸气蒸馏的第三时段检测到橙花醇。从玫瑰花香的饱满度考虑, 水蒸气蒸馏提取的花水品质优于共水蒸馏提取的花水。

共水蒸馏‘大马士革’玫瑰鲜花在第一时段、第二时段及第三时段收集的花水分别检出香气成分 14 种、22 种和 11 种, 第二时段的香气种类最多, 而且萜烯类化合物的种类是最多, 第三时段香气种类最少; 3 个时段的香气成分种类都以醇类化合物为主。水蒸气蒸馏‘大马士革’玫瑰鲜花在第一时段、第二时段及第三时段收集的花水分别检出香气成分 24 种、18 种和 9 种, 第一时段的香气种类最多, 而且萜烯类的种类也最多, 第三时段香气种类同样最少; 3 个时段的香气成分种类也都是以醇类化合物为主。

共水蒸馏与水蒸气蒸馏两种不同提取工艺条件下, 都是以第二时段收集的‘大马士革’玫瑰花水检测到的香气成分相对含量最高, 分别为 97.16% 和 97.69%, 而且香气成分相对含量以醇类化合物含量最高, 分别为 92.72% 和 92.19%。第二时段收集的共水蒸馏的‘大马士革’玫瑰花水检测到的香气成分中, 萜烯类化合物、醛类化合物、酯类化合物、酚类化合物、烷类化合物和醇类化合物相对含量都分别高于第一和第三时段; 但水蒸气蒸馏的‘大马士革’玫瑰花水在第一时段收集, 检测到的香气成分中萜烯类化合物、醛类化合物、酯类化合物和烷类化合物相对含量都分别高于第二和第三时段。

3 讨论

3.1 不同蒸馏提取方法对‘大马士革’玫瑰花水香气的影响

利用水蒸气蒸馏技术提取的‘大马士革’玫瑰花水的香气成分在种类数量和相对含量上都高于共水蒸馏得到的花水, 且醇类化合物、萜烯类化合物、醛类化合物、酮类化合物的相对含量也都分别高于共水蒸馏得到的花水, 尤其是萜烯类化合物。这可能是因为萜烯类化合物具有高挥发性的属性, 使其极易随着水蒸气被蒸馏收集下来, 萜烯类化合物是玫瑰头香的必要组成部分。醇类化合物是玫瑰的主体香气成分, 此类化合物的含量决定了玫瑰花水的品质; 而‘大马士革’玫瑰花水的醛类化合物以萜烯醛中的柠檬醛和香

茅醛为主, 柠檬醛具有强烈的柠檬香气, 香茅醛具有强烈清新的柑橘、香茅和玫瑰香气^[30]。因此, 水蒸气蒸馏提取的‘大马士革’玫瑰花水香气丰润, 且头香保留更好, 总体品质优于共水蒸馏提取的花水。

从玫瑰香气的标志性成分(香茅醇、橙花醇、香叶醇、苯乙醇)来看, 水蒸气蒸馏技术得到的‘大马士革’玫瑰花水的香茅醇和苯乙醇的相对含量都高于共水蒸馏得到的‘大马士革’玫瑰花水; 虽然水蒸气蒸馏技术得到的‘大马士革’玫瑰花水未检测到橙花醇, 而共水蒸馏得到的‘大马士革’玫瑰花水未检测到香叶醇, 但因橙花醇与香叶醇是同分异构体, 二者同样具有甜的花香、木香、柑橘香、柠檬香的香气特征^[20], 因此, 水蒸气蒸馏得到的‘大马士革’玫瑰花水和共水蒸馏得到的‘大马士革’玫瑰花水都具有玫瑰特征香气, 但水蒸气蒸馏技术得到的‘大马士革’玫瑰花水的甜香气味更浓郁。

3.2 不同收集时间段对玫瑰花水香气的影响

研究表明不同时段收集的‘大马士革’玫瑰花水香气成分差异较大, 因此, 花水的香气差异也较大。无论是共水蒸馏还是水蒸气蒸馏的‘大马士革’玫瑰花水都是在第二时段得到的醇类化合物的数量和含量最高, 这可能是因为醇类化合物挥发性较萜烯类化合物低, 沸点在 200℃ 以上, 化学性质比较稳定, 因此随着蒸馏时间的延长在第二个时段得到; 而萜烯类化合物沸点基本在 100—200℃, 挥发性较强, 极易随着水蒸气被蒸馏得到, 因此, 萜烯类化合物在水蒸气蒸馏工艺中在第一时段就大量收集得到, 而在共水蒸馏工艺中, 需随着蒸馏时间延长, 蒸馏温度提高, 在第二个时段得到; 玫瑰花水所含的醛类化合物主要有苯乙醛、柠檬醛和香茅醛, 它们的沸点都在 200℃ 左右, 因此较易随着水蒸气在第一时段和第二时段蒸馏得到, 而在共水蒸馏工艺中的第二个时段才得到。

共水蒸馏各时段收集的‘大马士革’玫瑰花水都检测不到香叶醇, 而第三时段收集的花水橙花醇也检测不到; 水蒸气蒸馏‘大马士革’玫瑰花水在第一时段和第二时段都检测不到橙花醇, 只在第三时段收集的花水中检测到少量橙花醇。共水蒸馏的‘大马士革’玫瑰花水中第二时段收集的‘大马士革’玫瑰花水的苯乙醇与第一时段收集的花水相当, 高于第三时段收集的花水, 而香茅醇和橙花醇均高于第一时段收集的花水; 因此, 共水蒸馏的‘大马士革’玫瑰花水第二时段收集的花水的玫瑰主体香气最强。以水蒸气蒸馏‘大马士革’玫瑰花水第一时段和第二时段收集的花水的香茅醇相

对含量相当,但第一时段收集的花水的苯乙醇相对含量低于第二时段收集的花水,而香叶醇的相对含量高于第二时段收集的花水。由于苯乙醇具有新鲜面包、清甜的玫瑰样花香的香气特征,香叶醇具有甜的花香、木香、柑橘香、柠檬香的香气特征^[31],因此,第一时段和第二时段收集的水蒸气蒸馏‘大马士革’玫瑰花水主体香气相当。关于试验中水蒸气蒸馏工艺提取的第一、第二时段‘大马士革’玫瑰花水检测不到橙花醇,而共水蒸馏工艺提取的‘大马士革’玫瑰花水检测不到香叶醇的原因尚需进一步研究。

4 结论

水蒸气蒸馏和共水蒸馏得到的‘大马士革’玫瑰花水都具有玫瑰特征香气,但水蒸气蒸馏工艺得到的玫瑰花水的甜香气味更浓郁,且头香保留更好。花水总体品质以水蒸气蒸馏提取优于共水蒸馏提取。

采用共水蒸馏工艺提取的‘大马士革’玫瑰花水以第二时段收集的花水质量最佳,生产上以收集第一和第二时段花水为宜。采用水蒸气蒸馏工艺提取的玫瑰花水以第一时段收集的质量最佳,第三时段花水可以弥补前两个时段花水缺乏橙花醇的缺陷,因此,生产上以收集第一、第二、第三时段花水混合使用为佳,以丰富花水的香气成分。

References

- [1] 王辉,姚雷. 油用玫瑰国内外发展现状和研究进展. 香料香精化妆品, 2012, 4(2): 47-51.
WANG H, YAO L. Domestic-overseas current situation and research progress of oil-bearing rose. *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2012, 4(2): 47-51. (in Chinese)
- [2] NIKBAKHT A, KAFI M. A study on the relationships between Iranian people and Damask rose (*Rosa damascena*) and its therapeutic and healing properties. *Acta Horticulturae*, 2008, 790: 251-254.
- [3] 杨柳,催亚宁,刘松,严道崎,张海燕,潘叶,秦岭. 大马士革玫瑰1号精油香气成分分析. 北京农学院学报, 2015, 30(3): 19-23.
YANG L, CUI Y N, LIU S, YAN D Q, ZHANG H Y, PAN Y, QIN L. Analysis of the aromatic compositions in *Rose damascena*. *Journal of Beijing University of Agriculture*, 2015, 30(3): 19-23. (in Chinese)
- [4] 黄朝情,郭宝林,黄文华,孙江,李玲,刘京晶,高敏,付长珍. 北京妙峰山玫瑰精油化学成分的GC-MS分析. 北京农学院学报, 2011, 26(1): 46-50.
HUANG C Q, GUO B L, HUANG W H, SUN J, LI L, LIU J J, GAO M, FU C Z. Analysis of chemical component of essential oil from roseleaf cultivated in Beijing Miaofeng mountain by GC-MS. *Journal of Beijing University of Agriculture*, 2011, 26(1): 46-50. (in Chinese)
- [5] 郭永来,张静菊,郭峰,马顺. 格拉斯玫瑰渣精油的成分分析. 香料香精化妆品, 2012, 8(4): 17-21.
GUO Y L, ZHANG J J, GUO F, MA S. Component analysis of GRASSE rose residue oil. *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2012, 8(4): 17-21. (in Chinese)
- [6] 张静菊,郭永来,李凤英,李洪英. 用分子蒸馏技术提取的玫瑰精油的成分分析. 香料香精化妆品, 2011, 8(4): 17-20.
ZHANG J J, GUO Y L, LI F Y, LI H Y. Composition analysis of rose oil extracted by molecular distillation. *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2011, 8(4): 17-20. (in Chinese)
- [7] 巩明浩,迟逸仙,张景茹,王蔡真,李春燕,迟玉森. 不同工艺制得玫瑰精油香气差异对比分析. 精细化工, 2010, 27(11): 1094-1099.
GONG M H, CHI Y X, ZHANG J R, WANG C Z, LI C Y, CHI Y S. Comparison of aroma differences among rose essential oils obtained by different methods. *Fine Chemicals*, 2010, 27(11): 1094-1099. (in Chinese)
- [8] 刘玉梅,刘奎钊. 新疆玫瑰精油化学成分的研究. 精细化工, 2002, 19(7): 388-390.
LIU Y M, LIU K F. Study of chemical components of rose essential oil grown in Xinjiang. *Fine Chemicals*, 2002, 19(7): 388-390. (in Chinese)
- [9] 周围,周小平,赵国宏,刘红卫,丁兰,陈立仁. 中国苦水玫瑰油香气成分的研究. 色谱, 2002, 20(6): 560-564.
ZHOU W, ZHOU X P, ZHAO G H, LIU H W, DING L, CHEN L R. Studies of aroma components on essential oil of Chinese Kushui rose. *Chinese Journal of Chromatography*, 2002, 20(6): 560-564. (in Chinese)
- [10] 张峰,王志祥,史益强. 玫瑰精油提取研究. 化工时代, 2007, 21(9): 70-75.
ZHANG F, WANG Z X, SHI Y Q. Advances in extraction of rose essential oil. *Chemical Industry Times*, 2007, 21(9): 70-75. (in Chinese)
- [11] 徐金玉,李勇,张晓敏,杜鹃,冯作山. 新疆玫瑰精油与保加利亚玫瑰精油化学成分及香气比较. 冷饮与速冻食品工业, 2006, 12(3): 109-113.
XU J Y, LI Y, ZHANG X M, DU J, FENG Z S. Comparison on components and aroma of rose essential oil from Xinjiang Province and Bulgaria. *Beverage & Fast Frozen Food Industry*, 2006, 12(3): 109-113. (in Chinese)
- [12] 余珍,易元芬,吴玉,喻学俭,王鹏,丁靖坤. 几种玫瑰油的化学成分及香气比较. 云南植物研究, 1994, 16(1): 75-80.
YU Z, YI Y F, WU Y, YU X J, WANG P, DING J K. The comparison of the chemical constituents and the odour of four rose oils. *Acta Botanica Yunnanica*, 1994, 16(1): 75-80. (in Chinese)

- [13] 程劫, 谢建春, 孙宝国. 国产玫瑰精油的化学成分及香气特征. 中国食品添加剂, 2007(5): 66-70.
CHENG J, XIE J C, SUN B G. Composition and aromatic characteristics of rose essential oil produced in China. *China Food Additives*, 2007(5): 66-70. (in Chinese)
- [14] 虞伊林, 王秋云, 姚雷. 玫瑰自然香气成分及含量变化分析. 上海交通大学学报, 2012, 29(2): 80-87.
YU Y L, WANG Q Y, YAO L. Research on the aroma constituents and contents of *Rosa rugosa* ‘Purple Branch’. *Journal of Shanghai Jiaotong University*, 2012, 29(2): 80-87. (in Chinese)
- [15] 冯立国, 生利霞, 陶俊, 赵兰勇, 邵大伟. 不同种源野生玫瑰鲜花芳香成分的比较研究. 扬州大学学报, 2009, 30(4): 90-94.
FENG L G, SHENG L X, TAO J, ZHAO L Y, SHAO D W. Comparative studies on aroma components and contents of wild *Rosa rugosa* in China. *Journal of Yangzhou University*, 2009, 30(4): 90-94. (in Chinese)
- [16] DOBSON H E M, BERGSTROM G, GROTH I. Differences in fragrance chemistry between flower parts of *Rosa rugosa* Thunb. (Rosaceae). *Israel Journal of Botany*, 1990, 39(1): 143-156.
- [17] 张晓林, 林祖铭, 金声, 邢其毅, 马娅萍. 北京妙峰山玫瑰花头香成分的分析研究. 北京大学学报, 1985(4): 8-17.
ZHANG X L, LIN Z M, JIN S, XING Q Y, MA Y P. Analysis study of headspace constituents of fragrance released from rose flower in Beijing Miaofeng mountain. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 1985(4): 8-17. (in Chinese)
- [18] 薛敦渊, 陈宁, 李兆琳, 陈耀祖. 苦水玫瑰鲜花香气成分研究. 植物学报, 1989, 31(4): 289-295.
XUE D Y, CHEN N, LI Z L, CHEN Y Z. Studies on the chemical composition of the head space and essential oil of fresh flower of Kushui rose. *Acta Botanica Sinica*, 1989, 31(4): 289-295. (in Chinese)
- [19] FENG L G, CHEN C, SHENG L X, LIU P, TAO J, SU J L, ZHAO L Y. Comparative analysis of headspace volatiles of Chinese *Rosa rugosa*. *Molecules*, 2010, 15(11): 8390-8399.
- [20] 卜欣, 黄爱今, 孙亦樑, 吴筑平, 刘密新. 墨红鲜花香气(头香)成分分析. 植物学报, 1987, 29(3): 297-301.
BU X, HUANG A J, SUN Y L, WU Z P, LIU M X. Essence constituents of *rosa chinensis* flower. *Journal of Integrative Plant Biology*, 1987, 29(3): 297-301. (in Chinese)
- [21] SCALLIET G, LIONNET C, LE BECHEC M, DUTRON L, MAGNARD J L, BAUDINO S, BERGOUGNOUX V, JULLIEN F, CHAMBRIER P, VERGNE P, DUMAS C, COCK J M, HUGUENEY P. Role of petal-specific orcinol *O*-methyltransferases in the evolution of rose scent. *Plant Physiology*, 2006, 140(1): 18-29.
- [22] REN J W, YANG L N, WANG Y, YAO H J. Chemical profile of floral scent at different flower developmental stages of rose de rescht (*Rosa damascena* Mill.) cultivated in Beijing. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 2016, 19(2): 433-443.
- [23] AGARWAL S G, GUPTA A, KAPPAHI B K, BALESHWAR, THAPPA R, SURI O P. Chemical composition of rose water volatiles. *Journal of Essential Oil Research*, 2005, 17(3): 265-267.
- [24] 曾晓艳, 刘应蛟, 喻亚飞, 徐贝, 钟婧, 刘塔斯. 玫瑰花与月季花的性状鉴别及GC-MS分析. 湖南中医药大学学报, 2015, 35(6): 21-24.
ZENG X Y, LIU Y J, YU Y F, XU B, ZHONG J, LIU T S. Characters identification and GC-MS analysis of *Rosae rugosae* Flos and *Rosae chinensis* Flos. *Journal of Traditional Chinese Medicine University of Hunan*, 2015, 35(6): 21-24. (in Chinese)
- [25] HOSNI K, KERKENNI A, MEDFEI W, BRAHIM N B, SEBEI H. Volatile oil constituents of *Rosa canina* L.: Quality as affected by the distillation method. *Organic Chemistry International*, 2010, 2010: 1-7.
- [26] 冯立国, 生利霞, 赵兰勇, 于晓艳, 邵大伟, 何小弟. 玫瑰花发育过程中芳香成分及含量的变化. 中国农业科学, 2008, 41(12): 4341-4351.
FENG L G, SHENG L X, ZHAO L Y, YU X Y, SHAO D Y, HE X D. Changes of the aroma constituents and contents in the course of *Rosa rugosa* Thunb. flower development. *Scientia Agricultura Sinica*, 2008, 41(12): 4341-4351. (in Chinese)
- [27] JIROVETZ L, BUCHBAUER G, STOYANOVA A, BALINOVA A, ZHANG G J, MA X H. Solid phase microextraction/gas chromatographic and olfactory analysis of the scent and fixative properties of the essential oil of *Rosa damascena* L. from China. *Flavour and Fragrance Journal*, 2005, 20(1): 7-12.
- [28] LEI G M, WANG L H, LIU X S, ZHANG A Y. Fast quantification of phenylethyl alcohol in rose water and chemical profiles of rose water and oil of *Rosa damascena* and *Rosa rugosa* from Southeast China. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2015, 38(7): 823-832.
- [29] 徐易. 玫瑰油国际标准(ISO9842: 2003). 香料香精化妆品, 2003(6): 36-37.
XU Y. International standard of rose oil (ISO9842: 2003). *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2003(6): 36-37. (in Chinese)
- [30] 孙宝国. 食用调香术. 北京: 化学工业出版社, 2003.
SUN B G. *Edible Flavoring Operation*. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. (in Chinese)
- [31] 刘树文. 合成香料技术手册. 北京: 中国轻工业出版社, 2009.
LIU S W. *Technical Handbook of Synthetic Perfume Materials*. Beijing: China Light Industry Press, 2009. (in Chinese)

(责任编辑 赵伶俐)