

玫瑰干花精油提取方法比较研究

毛佩芝¹, 王龙虎^{2*}, 雷高明²(1.宁波市妇女儿童医院, 浙江 宁波 315000; 2.浙江大学药学院, 杭州 310058)

摘要:目的 对比研究玫瑰精油3种提取方法,探讨所得玫瑰干花精油化学成分的变化。方法 料液比为1:8,加5%氯化钠溶液静置4h,蒸馏时间为3h,分别用蒸馏萃取同步法、溶剂萃取分离法、二次蒸馏法得到玫瑰干花精油,应用GC-MS定性分析其化学成分。结果 蒸馏萃取同步法和二次蒸馏法各鉴定出22种化合物,溶剂萃取分离法鉴定出5种化合物,三者的化学成分中既有共同组分,也存在一定的差异性。结论 先加正己烷的蒸馏萃取同步法可以克服油水分离困难,有利于提升水蒸气法的精油回收。

关键词: 玫瑰干花; 水蒸气蒸馏法; 气相色谱-质谱法; 玫瑰精油

中图分类号: R284.2

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2017)04-0538-04

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2017.04.014

Comparative Study of Extraction Methods of Rose Flower Essential Oil

MAO Peizhi¹, WANG Longhu^{2*}, LEI Gaoming²(1.Ningbo Women & Children's Hospital, Ningbo 315000, China; 2.College of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To study on three methods for extraction of rose flower essential oil, to investigate the changes of the chemical constituents. **METHODS** The conditions were: solid to liquid ratio 1 : 8, adding 5% concentration of sodium chloride and standing for 4 h, distillation for 3 h. Rose essential oil were isolated using simultaneous distillation and extraction method, solvent extraction separation method and secondary distillation method, respectively. The chemical compositions were analyzed using GC-MS. **RESULTS** The 22 components were identified by simultaneous distillation and extraction method and secondary distillation method, respectively; 5 components were identified by solvent extraction separation method, the essential oils obtained by three methods contained common components and also showed differences. **CONCLUSION** The method of adding hexane before distillation can overcome the difficulty of oil-water separation, which is beneficial to the recovery of oil via steam distillation.

KEY WORDS: dried rose flowers; steam distillation; GC-MS; rose essential oil

玫瑰花是蔷薇科植物玫瑰(*Rosa rugosa* Thumb.)的干燥花蕾。玫瑰花性甘温、微苦、无毒,具有疏肝理气、和血调经的功能,用于肝胃气痛,食少呕恶、月经不调、跌扑伤痛等^[1]。从玫瑰中提取的精油为鲜花油之冠,具有优雅柔和、芬芳细腻、甜香若蜜的玫瑰花香,是一种珍贵的天然香料,被称为“液体黄金”。玫瑰精油具有抗菌消炎、抗氧化、抗抑郁、抗血栓、改善血液循环等多种重要的生物活性,被广泛地应用于食品、医药、化妆品及保健品等领域中^[2-5]。目前对玫瑰精油提取的主要原料是鲜花,鲜花由于花期短、贮藏困难,精油含量低等因素使其存在一定的局限性,考虑到市场上多以玫瑰干花销售,目前对玫瑰干花的分析多停留在利用顶空固相微萃取技术分析鉴定玫瑰花挥发性化合物的成分及百分含量^[6-7],而用水蒸气蒸馏法对玫瑰干花的化学成分研究较少,而且不同水蒸气蒸馏方法对于玫瑰干花的比

较研究尚未见报道。故本实验以蒸馏萃取同步法、溶剂萃取分离法、二次蒸馏法分别蒸馏玫瑰干花精油,考察不同提取方法对所得玫瑰干花精油成分的影响,为进一步开发利用玫瑰干花资源提供科学依据。

1 仪器与材料

Agilent 6890/5975 色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司)。

玫瑰干花样品由华东医药股份有限公司提供,经浙江大学药学院徐娟华副教授鉴定为山东产大马士革玫瑰干花(*Rosa damascena*);二氯甲烷、正己烷、氯化钠、无水硫酸钠均为分析纯(西陇化工股份有限公司)。

2 方法与结果

2.1 GC-MS 条件

色谱条件: DB-5 弹性石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度 250 °C; 程序升

作者简介: 毛佩芝, 女, 硕士, 中级药师 Tel: 15825558863
Tel: 13600542020 E-mail: wang2000@zju.edu.cn

E-mail: maopeizhi@163.com

*通信作者: 王龙虎, 男, 博士, 研究员

温, 起始温度 50 °C, 保持 4 min, 以 8 °C·min⁻¹ 升温至 270 °C, 保持 10 min; 氮气作载气(纯度 ≥ 99.999%), 载气流量 0.8 mL·min⁻¹; 1 μL 进样, 不分流。采用面积归一化法定量。

质谱条件: 接口温度 270 °C; 电子轰击离子源(EI); 离子源电压 350 V; 离子源温度 190 °C; 发射电流 150 μA; 扫描时间 0.5 s; 质量扫描范围 *m/z* 29~540。

2.2 水蒸气蒸馏法工艺

准确称取 200 g 玫瑰干花与蒸馏水以 1:8 的料液比混合, 置于 5 000 mL 圆底烧瓶中, 加入含有 5%氯化钠的蒸馏水溶液, 静置 4 h。连接实验装置, 并自冷凝管向测定器的刻度部分添加蒸馏水至溢入蒸馏烧瓶为止, 以电热套加热, 保持不同时间的微沸状态进行提取, 共提取 3 h, 停止加热。

2.2.1 蒸馏萃取同步法 蒸馏实验开始前预先在提取器中加入 10 mL 捕集溶剂正己烷, 蒸馏过程中玫瑰花所含的大量水溶性芳香化合物融入到蒸馏水中, 煮沸的玫瑰水蒸气经过冷凝后变成冷却液, 回流至提取器中, 大量挥发性芳香化合物被正己烷捕获。待冷却后, 取出正己烷溶剂层, 并用一定体积的正己烷冲洗提取器内壁, 将所有溶剂收集到一起后, 将其定容至 20 mL 量瓶内, 用 GC-MS 测定其化合物组分, 结果见表 1 和图 1。

2.2.2 溶剂萃取分离法 玫瑰干花精油蒸馏结束时提取器中约得到 0.1 mL 玫瑰干花精油, 此时用正己烷萃取玫瑰干花精油成分, 并用一定体积的正己烷冲洗提取器内壁, 将所有溶剂收集到一起后, 将其定容至 20 mL 量瓶内, 用 GC-MS 测定其化合物组分, 结果见表 2 和图 2。

2.2.3 二次蒸馏法 在整个玫瑰干花精油蒸馏过程中打开旋塞, 直接接收馏出液, 并定时添加蒸馏水以避免玫瑰花水蒸干。所收集的 500 mL 馏出液每次用 100 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 无水硫酸钠脱水, 静置过夜后用旋转蒸发器加热蒸馏除去二氯甲烷, 得到少量黄色透明液体, 取样用 GC-MS 测定其化合物组分, 结果见表 3 和图 3。

2.3 数据处理方法

用 Agilent 6890 气相色谱, Agilent 5975 质谱-计算机连用仪器进行分析鉴定, 得到总离子流图谱, 将总离子流图谱通过 Nist05 谱库检索, 结合有关文献进行人工图谱解析, 确定玫瑰干花精油的成分。

表 1 蒸馏萃取同步法所得玫瑰干花精油化学成分

Tab. 1 Chemical compositions of rose essential oil extracted by simultaneous distillation and extraction method

序号	出峰时间/min	化合物名称	英文名称	峰面积/%
1	6.99	2-戊基呋喃	2-Pentyl furan	0.36
2	8.18	苯乙醛	Phenylacetaldehyde	0.76
3	9.55	3-萜烯	3-carene	0.93
4	9.78	苯乙醇	Phenethyl alcohol	1.82
5	12.21	香茅醇	Citronellol	0.88
6	12.59	2-乙酰基呋喃	2-Acetylfuran	0.86
7	12.72	香叶醇	Geraniol	2.59
8	14.61	丁香酚	Eugenol	30.78
9	15.38	丁香酚甲醚	Methyl eugenol	17.09
10	16.83	2-十三酮	2-Tridecanone	0.70
11	18.60	十四醛	Myristinaldehyde	0.62
12	18.82	二苯甲酮	Benzophenone	1.13
13	21.07	柠檬烯	Limonene	1.69
14	21.35	乙酸正十七烷基酯	Acetic acid heptadecyl ester	1.87
15	21.38	五甲基环戊二烯	Pentamethyl cyclopentadiene	0.51
16	22.53	十九烷	Nonadecane	0.33
17	24.69	金合欢烯	Farnesene	0.68
18	24.96	二十一烷	Heneicosane	3.94
19	27.20	二十三烷	Tricosane	15.09
20	28.22	二十四烷	Tetracosane	0.99
21	29.24	二十五烷	Pentacosane	6.62
22	31.13	二十七烷	Heptacosane	1.52
合计				91.76

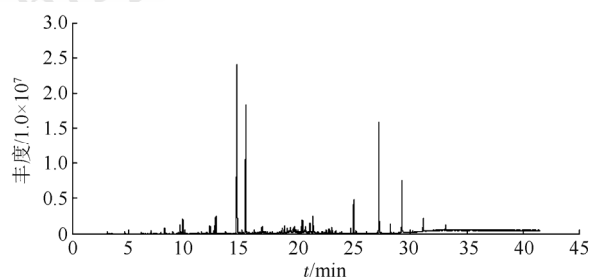


图 1 蒸馏萃取同步法所得玫瑰干花精油总离子流色谱图
Fig. 1 Total ion chromatogram of rose essential oil extracted by simultaneous distillation and extraction method

表 2 溶剂萃取分离法所得玫瑰干花精油化学成分

Tab. 2 Chemical compositions of rose essential oil extracted by solvent extraction separation method

序号	出峰时间/min	化合物名称	英文名称	峰面积/%
1	24.95	二十一烷	Heneicosane	10.06
2	27.19	二十三烷	Tricosane	54.67
3	28.22	二十四烷	Tetracosane	3.53
4	29.23	二十五烷	Pentacosane	24.65
5	31.13	二十七烷	Heptacosane	6.24
合计				99.15

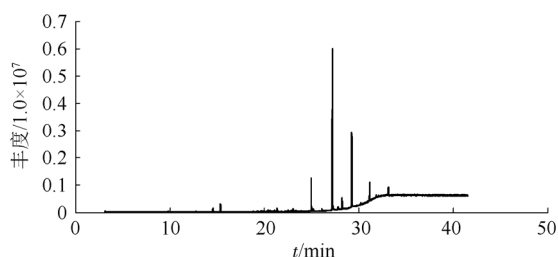


图2 溶剂萃取分离法所得玫瑰干花精油总离子流色谱图
Fig. 2 Total ion chromatogram of rose essential oil extracted by solvent extraction separation method

表3 二次蒸馏法所得玫瑰干花精油化学成分

Tab. 3 Chemical compositions of rose essential oil extracted by secondary distillation

序号	出峰时间/min	化合物名称	英文名称	峰面积/%
1	3.47	糠醇	Furfuryl alcohol	0.30
2	6.12	5-甲基呋喃醛	5-Methyl furfural	0.55
3	7.91	苯甲醇	Phenylmethyl alcohol	1.18
4	8.10	苯乙醛	Phenylacetaldehyde	0.62
5	9.87	苯乙醇	Phenethyl alcohol	41.16
6	11.36	松油醇	Terpineol	0.19
7	12.13	香茅醇	Citronellol	0.75
8	12.64	香叶醇	Geraniol	1.62
9	14.54	丁香酚	Eugenol	28.55
10	15.30	丁香酚甲醚	Methyl eugenol	11.77
11	18.72	二苯甲酮	Benzophenone	0.71
12	19.12	三甲基氯硅烷	Tributylchlorosilane	0.45
13	19.59	甜没药醇	Bisabolol	0.27
14	20.98	柠檬烯	Limonene	0.64
15	21.26	乙酸正十七烷基酯	Acetic acid heptadecyl ester	0.55
18	24.87	二十一烷	Heneicosane	0.86
19	27.10	二十三烷	Tricosane	3.81
20	27.69	油酰胺	Octadecenoamide	0.23
21	28.13	二十烷	Eicosane	0.77
22	29.15	二十二烷	Docosane	1.71
合计				96.69

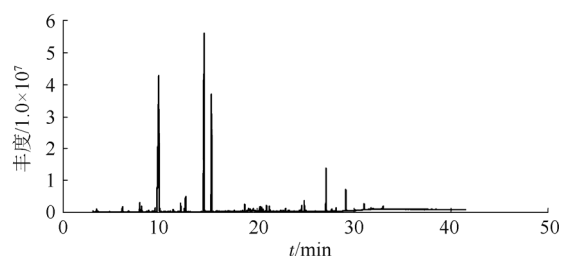


图3 二次蒸馏法所得玫瑰干花精油总离子流色谱图
Fig. 3 Total ion chromatogram of rose essential oil extracted by secondary distillation

3 讨论

玫瑰干花精油的成分及含量与文献报道的玫

瑰鲜花精油有所差别,这与玫瑰干花为鲜花经过预处理并进行加工后作为药材使用的样品有关^[8-9]。本实验以玫瑰干花为原料,用3种不同的水蒸气蒸馏法提取玫瑰干花精油,所测得的精油成分及含量也差别较大。

目前精油的提取方法有水蒸气蒸馏法、超临界萃取法、溶剂萃取法和固相微萃取法等^[10-11]。国内外工业化制备玫瑰精油依然以传统的水蒸气蒸馏法为主。它提取的玫瑰精油质量好,但是得油率很低^[12]。超临界萃取法的优点在于绿色环保,精油得率高,但技术复杂,设备较贵,工业化应用较少^[13-14]。作为水蒸气蒸馏工艺的改进,蒸馏萃取同步法将水蒸气蒸馏和溶剂萃取合二为一,在实际应用方面具有较大的优势^[15]。

为了研究新工艺的可行性,本实验考察蒸馏萃取同步法、溶剂萃取分离法、二次蒸馏法3种工艺从玫瑰干花提取精油的方法。3种工艺提取玫瑰干花精油的得率分别为0.066%,0.054%和0.062%。实验结果表明,蒸馏萃取同步法用正己烷为萃取剂,在蒸馏过程同步萃取而富集精油,可提高产品得率。溶剂萃取分离法是采用后溶剂萃取工艺,所以,难以克服回流过程芳香物质损失的问题。二次蒸馏法的优点是产品质量稳定,但是再次蒸馏收率下降。综合比较,作为水蒸气蒸馏工艺的改进方法,蒸馏萃取同步法显得更加有效。

玫瑰精油的色泽和香气是决定玫瑰精油质量的重要因素。蒸馏萃取同步法所得精油为淡黄色液体,香气甜而饱满,有厚重优雅的底香,具有较好的玫瑰花香,成分较为全面,而且比较均匀。溶剂萃取分离法所得精油为黄色液体,气息虽然香甜,但略显单薄,油脂味也较重。二次蒸馏法所得精油为黄色液体,气息清新香甜,具备特征玫瑰香,但留香不够持久,缺少厚重的底香。

本实验以玫瑰干花为研究对象,比较了不同蒸馏提取方法所得精油的得率、色泽、香气以及化学组成等,结果表明,蒸馏萃取同步法是提取玫瑰干花精油的最优方案。蒸馏萃取同步法将水蒸气蒸馏和溶剂萃取合二为一,提高了玫瑰精油提取效率。与传统的水蒸气蒸馏法相比较,该工艺方法能够减少蒸馏时间,尽可能防止一些热敏物质发生氧化、聚合等反应,在蒸馏的同时不断地用溶剂对芳香性成分进行萃取,仅需要少量溶

剂即可实现对精油的高效萃取,既保证了玫瑰精油的品质,又提高了玫瑰精油的得率。蒸馏萃取同步法对传统水蒸气蒸馏法的改进以及初次对玫瑰干花水蒸气蒸馏的尝试都对玫瑰精油工业的发展提供了一定的参考价值。

REFERENCES

- [1] WANG H, YAO L. Domestic-overseas current situation and research progress of oil-bearing rose [J]. Flavour Fragrance Cosmetics(香料香精化妆品), 2012, 4(2): 47-51.
- [2] WANG H Y, WANG J T. Research and application status of rose ethereal oil [J]. Cereals Oils(粮食与油脂), 2015, 28(10): 5-9.
- [3] KOVACHEVA N, RUSANOV K, ATANASSOV I. Industrial cultivation of oil bearing rose oil production in Bulgaria during 21ST century [J]. Biotechnol Biotechnol Eq, 2010, 24(2): 1793-1798.
- [4] ZHOU X S, JIANG Y M, BI Y, et al. Extraction of essential oil from KU-shui rose and component analysis by GC/MS [J]. Sci Technol Food Indust(食品工业科技), 2009, 30(11): 226-229.
- [5] HUANG C Q, GUO B L, HUANG W H, et al. Analysis of chemical component of essential oil from rose leaf cultivated in Beijing Miaofeng mountain by GC/MS [J]. J Beijing Univ Agric(北京农学院学报), 2011, 26(1): 46-50.
- [6] QIAN Z Y, LI J, WANG C. Analysis of volatile compounds from flower of *rosa rugosa* thumb with solid phase microextraction by GC/MS [J]. Mod Sci Instrum(现代科学仪器), 2013(6): 108-111.
- [7] LUO S W, ZHAO F Y, LUO G T, et al. Extraction and identification of volatile components in rose by GC/MS [J]. J Nanchang Univ(Nat Sci)(南昌大学学报:理科版), 2006, 30(6): 577-579.
- [8] YU Z W, YANG Z N, YU T H. The study on the volatile flavor compounds of different source dried *rosa rugosa* thumb [J]. J Jiangxi Norm Univ(Nat Sci Ed)(江西师范大学学报:自然科学版), 2011, 35(4): 340-342.
- [9] YU Y L, WANG Q Y, YAO L. Research on the aroma constituents and contents of *rosa rugosa* 'Purple Branch' [J]. J Shanghai Jiaotong Univ(Agric Sci)(上海交通大学学报:农业科学版), 2012, 30(2): 80-87.
- [10] KONG L Y, ZHANG K Q, XUE X L. Components analysis of volatile oil from the flowers of *Syringa reticulata* by GC-MS [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药理学), 2015, 32(5): 585-588.
- [11] GONG M H, CHI Y X, ZHANG J R, et al. Comparison of aroma differences among rose essential oils obtained by different methods [J]. Fine Chem(精细化工), 2010, 27(11): 1094-1099.
- [12] ZHANG L G, ZHANG C, NI L J, et al. Rectification of Chinese herbs' volatile oils and comparison with conventional steam distillation [J]. Sep Purif Technol, 2011, 77(2): 261-268.
- [13] REVERCHON E, PORTA G D, GORGOGLIONE D. Supercritical CO₂ extraction of volatile oil from rose concrete [J]. Flavour Fragrance J, 1997, 12(1): 37-41.
- [14] DAI L, SHAN Y H, WANG Z X, et al. Technical optimization on supercritical CO₂ extraction of rose essential oil [J]. Sci Technol Food Indust(食品工业科技), 2015, 36(3): 266-269.
- [15] ZHANG L G, ZHANG C, NI L J, et al. Rectification of Chinese herbs' volatile oils and comparison with conventional steam distillation [J]. Sep Puri Technol, 2011, 77(2): 261-268.

收稿日期: 2016-08-10

(本文责编: 曹粤锋)