

顶空-气相色谱-质谱法分析牡丹鲜花精油中的挥发性成分

于 荟¹, 马文平¹, 刘延平¹, 李建新¹, 刘俊民²

(1. 菏泽市产品检验检测研究院, 山东 菏泽 274000; 2. 菏泽尧舜牡丹生物科技有限公司, 山东 菏泽 274000)

摘 要: 选用TG-5MS毛细管柱作为色谱分离柱, 并采用顶空-气相色谱-质谱法分析由超临界CO₂流体萃取、亚临界流体萃取、水蒸气蒸馏、有机溶剂萃取4种方法制得的6种牡丹精油中的挥发性成分, 共鉴定出32种挥发物, 包括芳香烃类、醇类、酯类、烷烃类、醚类、酮类、醛类7类物质, 不同精油挥发物组成及相对含量均有明显差异, 共有成分为1,3,5-三甲氧基苯、 γ -壬内酯和十六烷, 且1,3,5-三甲氧基苯在6种牡丹精油中的相对含量均最高。超临界CO₂流体萃取的牡丹精油花香浓郁, 得率最高, 适宜制备牡丹精油; 水蒸气蒸馏提取的牡丹精油得率最低, 但其天然香味物质最丰富, 适宜制备牡丹花水。

关键词: 油用牡丹; 牡丹鲜花精油; 顶空-气相色谱-质谱法; 挥发性成分

Analysis of Volatile Components in Peony Essence Oil by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry

YU Hui¹, MA Wenping¹, LIU Yanping¹, LI Jianxin¹, LIU Junmin²

(1. Heze Institute of Product Inspection and Testing, Heze 274000, China;

2. Heze Yao and Shun Peony Biotechnology Co. Ltd., Heze 274000, China)

Abstract: The volatile components of 6 essential oils from peony flowers extracted by 4 different methods, namely supercritical CO₂ extraction, subcritical fluid extraction, steam distillation extraction and organic solvent extraction (with three different solvents, respectively), were analyzed by headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS) with a TG-5MS capillary column. A total of 32 volatile components were detected, including arenes, alcohols, esters, alkanes, ethers, ketones and aldehydes. The composition and relative contents of volatile components were significantly different among six peony essential oils. 1,3,5-Trimethoxybenzene, γ -nonanolactone and cetane were common to these 6 samples. 1,3,5-Trimethoxybenzene was the most abundant volatile component for all these oils. The peony essential oil extracted by supercritical CO₂ extraction emitted a heavy flowery scent and showed the highest yield among the four extraction methods suggesting supercritical CO₂ extraction is suitable for industrial production of peony essential oil. Although steam distillation extraction provided the lowest yield of peony essential oil, the oil extracted by this method contained the most abundant natural flavor components and thus it is suitable for the production of peony flower water.

Key words: oil-producing peony; peony essential oil; headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS); volatile component

中图分类号: TQ654.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2015)18-0167-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201518030

牡丹是我国的特色花卉, 花大、色艳极具观赏性, 且牡丹根皮(俗称丹皮)具有清热凉血、活血化淤、退虚热的功效, 因此在我国民间, 牡丹一直被用作观赏花卉和药用植物。近些年, 专家从1 500多个牡丹品种中筛选出凤丹与紫斑2种单瓣牡丹原种, 用作木本油料作物, 并在山东菏泽、安徽等地广泛种植^[1-2]。油用牡丹籽油营养丰富, 不饱和脂肪酸含量高达90%, 其中 α -亚麻酸占40%以上, 多项指标都超过了橄榄油, 2011年被国家卫

生部批准为新资源食品^[3-6]。油用牡丹目前绝大多数为凤丹牡丹, 其大规模种植伴随产生大量牡丹副产物—凤丹牡丹鲜花, 如不能加以利用将造成资源大量浪费。

牡丹鲜花香味浓郁, 且具有较高开发利用价值, 李莹莹^[7-8]、刘建华^[9]、程明^[10]、Kumar^[11]等分别采用水蒸气蒸馏-气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用、固相微萃取-GC-MS(solid phase microextraction-GC-MS, SPME-GC-MS)、

收稿日期: 2015-01-07

作者简介: 于荟(1988—), 女, 工程师, 硕士, 研究方向为功能性食品。E-mail: c_yuhui@163.com

顶空-GC-MS (headspace-GC-MS, HS-GC-MS) 联用等技术鉴定分析观赏及药用牡丹鲜花挥发性成分, 发现牡丹花瓣中含有丰富的天然香味物质, 包括醇类、萜烯类、芳香烃类、烷烃类等多种化合物, 可用作食品、化工中的天然香料; 牡丹鲜花具有可食性, 加入牡丹鲜花瓣制作生产的牡丹糕、牡丹茶香甜可口、营养丰富; 此外研究者还发现牡丹鲜花提取物具有抗氧化性并对羟自由基引起的DNA损伤具有保护作用^[12-14]。凤丹牡丹为白色或浅粉色单瓣牡丹^[15-16], 现多为油用, 相对于观赏与药用牡丹, 其花瓣的采摘并不影响其主要产籽功用, 而且种植面积大并不断扩增^[1], 经HS-SPME-GC-MS法分析发现^[15-18], 凤丹花瓣中含有罗勒烯、香茅醇、壬醛、1,3,5-三甲氧基苯、十五烷等多种挥发性成分, 可用于制备天然香料, 但目前尚未见相关文献报道, 本实验采用水蒸气蒸馏、超临界CO₂流体萃取、亚临界流体萃取、有机溶剂提取4种方法制得6种凤丹牡丹鲜花精油, 并采用HS-GC-MS法鉴定分析不同凤丹牡丹精油制品挥发物成分组成, 旨在为牡丹鲜花的深加工、牡丹鲜花精油国家标准的制定提供科学依据, 凤丹牡丹鲜花的深加工, 有利于拉长油用牡丹产业链条、提高资源利用率。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

凤丹牡丹鲜花: 2014年采摘于山东省菏泽市牡丹园; 甲醇、乙醇、正己烷(均为色谱纯) 美国Fisher公司。

Trace ISQ GC-MS联用仪(配有电子电离源、Xcalibur数据处理系统及Trice plus RSH顶空自动进样器) 美国热电公司; TH32-500LX3超临界CO₂流体萃取设备温州市成东药机有限公司; NCF-6短程分子蒸馏设备西安纽塞特设备有限公司。

1.2 方法

1.2.1 HS条件

样品振荡温度50℃; 振荡时间20 min; 进样量1 000 μL。

1.2.2 GC条件

色谱柱: TG-5MS石英毛细柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序: 40℃保持1 min, 以5℃/min升至260℃, 保持10 min; 载气: 高纯氦气; 分流比10:1。

1.2.3 MS条件

传输线温度200℃; 电子电离源; 电离电压70 eV; 离子源温度250℃; 质量扫描范围35~450 u。

1.2.4 牡丹精油的制备

1.2.4.1 超临界CO₂流体萃取

将牡丹花瓣装超临界流体萃取设备萃取釜中, 萃取

温度45℃, 萃取压力28 MPa, 萃取时间3 h, CO₂流量30 kg/h, 分离釜一压力9 MPa, 温度50℃, 分离釜二压力6 MPa, 温度30℃, 从分离釜一中获得牡丹鲜花精油浸膏。牡丹鲜花精油浸膏经除水后置于分子蒸馏设备中精制, 温度120℃, 真空度不大于10 Pa, 收集得到1号牡丹精油。

1.2.4.2 亚临界流体萃取

将牡丹花瓣放入萃取罐, 选择丁烷作为亚临界萃取剂, 萃取压力1.0 MPa, 萃取温度45℃, 萃取时间4 h, 随后, 溶剂携带萃取出的精油组分进入蒸发罐, 经溶剂蒸发、7~8次循环浸提、收料等过程得到2号牡丹精油。

1.2.4.3 水蒸气蒸馏提取

将牡丹花瓣置于水面以上, 料液比为1:2.5(g/mL), 装料体积为萃取罐容积的一半, 初始馏出液温度控制在25~30℃, 30 min后, 馏出液温度为45~50℃, 共蒸馏2.5 h。冷凝收集得到的冷却液, 经石油醚萃取, 即得到的石油醚液, 减压回收石油醚得到3号牡丹精油。

1.2.4.4 有机溶剂提取

使用乙酸乙酯、正己烷、石油醚3种有机溶剂连续回流提取牡丹花瓣油脂成分, 料液比为1:3(g/mL), 提取液经减压蒸馏除去溶剂, 得精油浸膏, 然后用乙醇去除浸膏中的蜡质及高沸点油脂等, 回收溶剂后分别得到4、5、6号3种牡丹精油。

1.2.5 成分测定方法

取6种牡丹鲜花精油各800 μL置于25 mL顶空进样瓶中, 密封后放入自动顶空进样器振荡提取。经GC分离、检测得GC-MS总离子流图, 将图中各色谱峰的MS图与NIST 2011谱库标准谱图比对, 选择拟合度大于80%的峰, 参考相关文献确定精油挥发性组分; 采用面积归一法确定各成分相对含量, 并对6种方法制取的牡丹精油挥发性成分差异进行比较。

2 结果与分析

2.1 牡丹精油得率及感官评定

1~6号牡丹精油的得率(相对于牡丹鲜花)及感官评价结果见表1。牡丹花瓣的含油量极低, 超临界CO₂流体萃取牡丹精油得油率最高, 工业得油率可达0.60%, 低于相类似方法条件下玫瑰精油的得率1.0%^[19]; 水蒸气蒸馏法制取牡丹精油的得率最低, 工业得油率仅为0.1%, 相类似方法条件下玫瑰精油的得率可达0.27%~0.46%^[20-21], 这可能是由于凤丹为单瓣牡丹, 虽具牡丹特殊香气但香味较玫瑰淡。3号牡丹精油为无色且香味浓郁; 其他5种精油均有颜色, 香味较淡, 5种精油之间香味、颜色均有明显差别。

表1 6种牡丹精油得率及感官评价
Table 1 Yields and sensory evaluation of six peony essential oils

指标	超临界CO ₂ 流体萃取	亚临界流体萃取	水蒸气蒸馏萃取	有机溶剂萃取		
				乙酸乙酯	正己烷	石油醚
得率/%	0.60	0.51	0.10	0.50	0.47	0.47
感官评价	浅黄色, 室温有结晶, 香味较浓	淡黄色, 室温有结晶, 香味较淡	无色, 室温无结晶, 香味浓郁	黄色, 室温无结晶, 香味较淡, 有刺鼻气味	黄红色, 室温无结晶, 香味较淡, 有刺鼻气味	黄色, 室温无结晶, 香味较淡, 有油脂气味

2.2 牡丹精油GC-MS总离子流图

TG-5MS毛细管柱属于弱极性柱, 挥发物按照沸点增高的顺序出峰, 其效果与DB-5、HP-5MS、Ultra-2类似, 6种牡丹精油经TG-5MS毛细管柱分离, MS检测得到总离子流图如图1、2所示。6种牡丹精油组分得到很好的分离, 不同精油挥发物组成存在一定的差异, 经有机溶剂提取的3种牡丹精油组分少于1~3号牡丹精油, 且峰面积较低; 与超临界相比, 亚临界流体萃取的牡丹精油组分较少, 峰面积较低; 经水蒸气蒸馏提取的牡丹精油分离得到的组分最多。

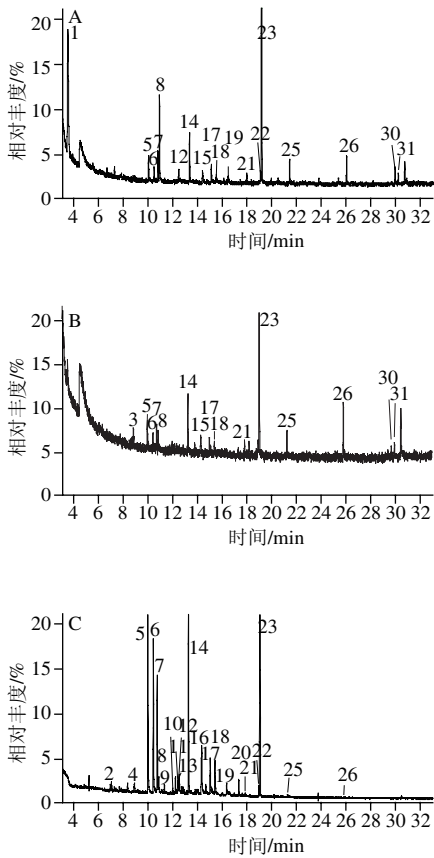
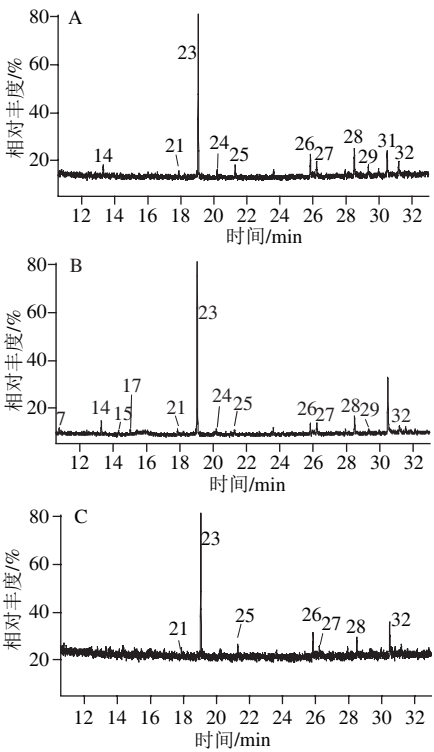


图1 超临界CO₂萃取(A)、亚临界流体萃取(B)、水蒸气蒸馏(C)提取牡丹精油的总离子流图

Fig.1 TIC of peony essential oils extracted by supercritical CO₂ extraction (A), subcritical fluid extraction (B) and steam distillation extraction (C)



A. 乙酸乙酯提取; B. 正己烷提取; C. 石油醚提取; 峰号所代表的挥发性物质同表2。

图2 有机溶剂提取牡丹精油的总离子流图

Fig.2 TIC of peony essential oil extracted with three different organic solvents

2.3 牡丹精油挥发性成分组成

表2显示了6种牡丹精油的挥发性成分组成及相对含量。6种精油经HS-GC-MS检测分析, 共鉴定出32种挥发性物质, 包括芳香烃类、醇类、酯类、烷烃类、醚类、酮类、醛类共7类物质, 不同精油挥发物组成及同一组分在不同精油中的相对含量均有所差异。

1号精油分离出18种成分, 包括芳香烃类(53.15%)、烷烃类(22.66%)、醇类(19.09%)、醛类(6.62%)、酯类(1.52%)和醚类(0.88%), 主体呈香物质为1,3,5-三甲氧基苯、辛烷、天然壬醛、芳樟醇及其氧化物、 α -萜品醇和十六烷; 2号精油15种成分, 包括芳香烃类(63.66%)、醇类(18.97%)、烷烃类(9.22%)、酯类(4.96%)和醛类(3.19%), 主体成香物质为1,3,5-三甲氧基苯、芳樟醇及其氧化物、十六烷、 α -萜品醇、 γ -壬内酯和桉树醇; 3号精油22种成分, 挥发性物质种类最多, 包括醇类(48.09%)、芳香烃类(44.86%)、醛类(4.39%)、酮类(1.41%)、醚类(0.48%)、烷烃类(0.21%)和酯类(0.14%), 主体成香物质为1,3,5三甲氧基苯、芳樟醇及其氧化物、 α -萜品醇、3-苯丙醇、橙花醇和肉桂醛; 4号精油分离出11种组分, 包括芳香烃类(54.12%)、酯类(28.27%)、烷烃类(13.26%)、醇类(4.35%); 5号精油分离出13种组分, 包括芳香烃类(60.95%)、酯类(21.53%)、醇类

(10.48%)、烷烃类(7.04%)；6号精油仅分离出7种组分，包括芳香烃类(61.01%)、酯类(23.77%)、烷烃类(15.22%)。经有机溶剂萃取得到的3种精油主体成香物质相似，主要为1,3,5-三甲氧基苯、肉豆蔻酸异丙酯、十六烷、邻苯二甲酸二甲氧基乙酯、邻苯二甲酸二丁酯，经4、5号牡丹精油中均鉴定出 α -萜品醇，6号牡丹精油中未检出。

表2 6种牡丹精油挥发性成分HS-GC-MS分析
Table 2 Volatile components of peony essential oils analyzed by HS-GC-MS

峰号	英文名	中文名	保留时间/min	分子式	相对含量/%					
					1号	2号	3号	4号	5号	6号
1	n-octane	辛烷	3.55	C ₈ H ₁₈	17.80	—	—	—	—	—
2	benzaldehyde	苯甲醛	6.96	C ₇ H ₆ O	—	—	0.58	—	—	—
3	cinole	桉树醇	8.87	C ₁₀ H ₁₈ O	—	2.12	—	—	—	—
4	benzyl alcohol	苯甲醇	8.91	C ₈ H ₈ O	—	—	0.76	—	—	—
5	cis-linalool oxide	顺- α,β -5-三甲氧基-5-乙基四氢化呋喃-2-甲酯	10.00	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	2.49	2.92	14.46	—	—	—
6	trans-linalool oxide	反- α,β -5-三甲氧基-5-乙基四氢化-2-呋喃甲酯	10.44	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	1.20	1.53	8.29	—	—	—
7	linalool	芳樟醇	10.76	C ₁₀ H ₁₈ O	2.00	3.20	6.13	—	1.91	—
8	nonyl aldehyde	天然壬醛	10.87	C ₉ H ₁₈ O	6.05	1.83	0.83	—	—	—
9	myrcenol	月桂烯醇	11.33	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	0.48	—	—	—
10	l-camphor	左旋樟脑	12.00	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	0.40	—	—	—
11	(2E)-2-nonenal	反-2-壬烯醛	12.42	C ₉ H ₁₆ O	—	—	0.69	—	—	—
12	benzoic acid	苯甲酸	12.45	C ₇ H ₆ O ₂	1.08	—	0.42	—	—	—
13	2,6-dimethyl-5,7-octadien-2-ol	2,6-二甲基-5,7-辛二烯-2-醇	12.53	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	1.03	—	—	—
14	DL- α -Terpineol	α -萜品醇	13.28	C ₁₀ H ₁₈ O	3.85	5.11	10.44	4.35	4.28	—
15	2,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol	2,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇	14.31	C ₁₀ H ₁₈ O	1.39	2.19	—	—	3.02	—
16	3-phenylpropyl alcohol	3-苯丙醇	14.35	C ₉ H ₁₀ O	—	—	3.09	—	—	—
17	neryl alcohol	橙花醇	15.03	C ₁₀ H ₁₈ O	1.46	1.90	2.57	—	1.27	—
18	cinnamaldehyde	肉桂醛	15.42	C ₉ H ₈ O	0.57	1.35	2.29	—	—	—
19	cinnamyl alcohol	肉桂醇	16.36	C ₉ H ₁₀ O	0.65	—	0.84	—	—	—
20	cyclodecanone	环癸酮	17.34	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	1.01	—	—	—
21	gamma-nonanolactone	γ -壬内酯	17.86	C ₉ H ₁₆ O ₂	1.05	3.58	0.14	2.29	2.13	3.05
22	methyl Eugenol	丁香酚甲醚	18.95	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	0.88	—	0.48	—	—	—
23	1,3,5-trimethoxybenzene	1,3,5-三甲氧基苯	19.05	C ₉ H ₁₀ O ₃	53.15	63.66	44.86	54.12	60.95	61.01
24	dimethyl phthalate	邻苯二甲酸二甲酯	20.19	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	—	—	—	3.05	2.30	—
25	pentadecane	十五烷	21.29	C ₁₅ H ₃₂	1.78	2.37	0.13	3.47	2.17	5.90
26	hexadecane	十六烷	25.84	C ₁₆ H ₃₄	2.26	5.39	0.08	7.08	4.86	9.33
27	butylmethyl phthalate	邻苯二甲酸二甲氧基乙酯	26.22	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	—	—	—	5.51	5.68	5.62
28	isopropyl myristate	肉豆蔻酸异丙酯	28.5	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	—	—	—	8.40	5.66	7.81
29	diisobutyl phthalate	邻苯二甲酸二异丁酯	29.35	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	—	—	—	4.03	1.86	—
30	benzene, (trimethoxymethyl)-	原苯甲酸三甲酯	29.71	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	1.52	1.38	—	—	—	—
31	heptadecane	十七烷	29.97	C ₁₇ H ₃₆	0.81	1.45	—	2.71	—	—
32	dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	31.2	C ₁₈ H ₂₂ O ₄	—	—	—	4.99	3.90	7.28

注：—未检出。

李莹莹^[7]、Li Shanshan^[17]、周海梅^[18]、张静^[22]等均采用SPME-GC-MS联用法分析了不同品种牡丹鲜花中的挥发性成分，所检出牡丹鲜花挥发性成分较牡丹精油数量多，种类有显著差异，如从牡丹鲜花瓣中检出大量牡丹

精油中不含的萜烯类化合物，这主要是因为工业化生产牡丹精油程序复杂，在加热提取、溶剂浓缩过程中损失部分挥发性成分。与其他3种方法相比，采用有机溶剂加热萃取的精油，各组分信号值均较低，且多为高沸点的酯类化合物和烷烃类，几乎不含低沸点的小分子挥发物，说明有机溶剂萃取对牡丹精油组分破坏最大。水蒸气蒸馏提取和超临界CO₂流体萃取方法制得的牡丹精油成香物质种类最多，能最大程度保留牡丹花香，1号精油较3号精油低沸点挥发物少，这可能是因为超临界CO₂流体萃取得到的浸膏在分子蒸馏精致过程中损失部分低沸点呈香物质；3号精油品质最好但得率最低，进一步改变其制备工艺，采用干燥后蒸馏、过热水蒸气蒸馏^[23]等其他蒸馏方法对其得率可能会有影响。6种牡丹精油的共有成分为1,3,5-三甲氧基苯、 γ -壬内酯和十六烷，且1,3,5-三甲氧基苯在6种牡丹精油中的相对含量均最高，是风丹牡丹精油呈现飘香气味的主要来源物质^[17]。

与玫瑰精油相反^[24-25]，超临界牡丹精油含有大量以C₂₀~C₃₀为主的蜡质成分，且呈香物质含量较低，感官表现为牡丹精油香味较玫瑰精油淡，采用GC-MS方法得到的牡丹精油总离子流图谱复杂，这为低沸点挥发性成分的鉴定增加难度。

3 结 论

风丹牡丹精油成分复杂，呈香物质相对含量低，且含有大量的蜡质成分，与GC-MS相比，HS-GC-MS方法在分析牡丹精油挥发物方面具有较强优势，且弱极性柱TG-5MS适用于牡丹精油挥发性成分的分离。

采用水蒸气蒸馏提取的牡丹精油得率较低为0.1%，且水蒸气蒸馏得到馏出液（牡丹花水）后需要使用有机溶剂进一步萃取精油，这不适用于工业大规模生产牡丹精油，而且存在溶剂残留。但该方法得到的牡丹精油挥发物种类最多，精油品质最好，其主体成香物质为1,3,5-三甲氧基苯、芳樟醇及其氧化物、 α -萜品醇、3-苯丙醇、橙花醇和肉桂醛，因此，如何改进常规水蒸气蒸馏工艺以提高牡丹精油得率成为今后的研究重点。此外，水蒸气蒸馏法适宜制备具有特征牡丹花香的牡丹花水，以对牡丹进行深加工利用。

采用超临界CO₂流体萃取的到的牡丹精油，得率最高为0.6%，且挥发性物质种类较多，主体呈香物质为1,3,5-三甲氧基苯、辛烷、天然壬醛、芳樟醇及其氧化物、 α -萜品醇和十六烷，适用于工业化生产，但采用超临界方法制得的牡丹鲜花精油常温为半固态，影响使用性，需进一步摸索产品工艺。

2015年国务院办公厅发布《关于加快木本油料产业发展的意见》，指出要大力发展油用牡丹等木本油料

作物, 同年山东省政府发布《山东省牡丹产业发展规划(2015—2020年)》, 提出到2020年, 全省油用牡丹种植面积达到370万 hm^2 。伴随油用牡丹的大规模种植和发展, 届时将产生大量的牡丹鲜花副产物, 凤丹牡丹作为油用牡丹的主要品种, 含有丰富的天然香味物质, 但尚未被深加工利用, 本实验通过比较6种牡丹精油得率及香气成分, 认为水蒸气蒸馏法和超临界 CO_2 流体萃取法适宜制备凤丹牡丹花水与牡丹精油; 蒸馏法制备的凤丹精油品质虽好, 但得率极低, 不适用大规模生产, 其工艺尚需进一步改进。凤丹精油成分分析方法的选择及组分的鉴定为进一步制备相应国家标准提供参考依据。

参考文献:

- [1] 山东省人民政府. 山东省牡丹产业发展规划(2015—2020年)[R]. 济南: 山东省人民政府, 2015.
- [2] 张衷华, 唐中华, 杨逢建, 等. 两种主要油用牡丹光合特性及其微环境影响因子分析[J]. 植物研究, 2014, 34(6): 770-775.
- [3] 陈慧玲, 杨彦伶, 张新叶, 等. 油用牡丹研究进展[J]. 湖北林业科技, 2013, 42(5): 41-44.
- [4] 韩雪源, 张延龙, 牛立新, 等. 不同产地‘凤丹’牡丹籽油主要脂肪酸成分分析[J/OL]. (2014-05-26) [2015-01-07]. <http://www.spkx.net.cn/CN/article/searchArticle.do#>.
- [5] 王昌涛, 张萍, 董银卯. 超临界 CO_2 提取牡丹籽油的工艺以及成分分析[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(8): 96-99.
- [6] LI Shanshan, YUAN Ruyu, CHEN Liguang, et al. Systematic qualitative and quantitative assessment of fatty acids in the seeds of 60 tree peony (*Paeonia* section Moutan DC.)[J]. Food Chemistry, 2015, 173(15): 133-140.
- [7] 李莹莹, 郑成淑. 固相微萃取-气相色谱-质谱法测定牡丹花挥发油中各成分[J]. 理化检验: 化学分册, 2012, 48(11): 1274-1279.
- [8] 李莹莹. 静态顶空-气相色谱-质谱法测定4种牡丹花的挥发性成分[J]. 理化检验: 化学分册, 2013, 49(3): 334-336.
- [9] 刘建华, 董福英, 程传格, 等. 菏泽牡丹花挥发油化学成分分析[J]. 山东化工, 1999(3): 35-36.
- [10] 程明, 张永欣, 冯学锋, 等. 赤芍和白芍新鲜花瓣正己烷提取成分GC-MS分析[J]. 中国野生植物资源, 2012, 31(3): 17-19.
- [11] KUMAR N, MOTTO M G. Volatile constituents of peony flowers[J]. Phytochemistry, 1985, 25(1): 250-253.
- [12] LI Chonghui, DU Hui, WANG Liangsheng, et al. Flavonoid composition and antioxidant activity of tree peony (*Paeonia* section Moutan) yellow flowers[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(18): 8496-8503.
- [13] FAN Jinling, ZHU Wenxue, KANG Huaibin, et al. Flavonoid constituents and antioxidant capacity in flowers of different Zhongyuan tree peony cultivars[J]. Journal of Functional Food, 2012, 4(1): 147-157.
- [14] XIAO Wang, SHI Xingang, ZHENG Chengchao, et al. Effects of extract from peony flowers on removal of reactive oxygen species and preventing DNA damage caused by hydroxyl radical[J]. Food and Ferment Industries, 2004, 30(7): 55-58.
- [15] 孙强. 凤丹花挥发性成分测定及化学计量学分析[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2012.
- [16] 孙强, 李梅青, 吴悠, 等. 两种凤丹鲜花挥发性成分的HS/SPME/GC/MS分析[J]. 光谱实验室, 2013, 30(1): 145-150.
- [17] LI Shanshan, CHEN Liguang, XU Yanjun, et al. Identification of floral fragrances in tree peony cultivars by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Scientia Horticulturae, 2012, 142(7): 158-165.
- [18] 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.
- [19] 韩荣伟, 庄桂东, 安桂香, 等. 利用SFE-MD技术分离提纯玫瑰精油及其成分分析[J]. 精细化工, 2006, 23(6): 553-557.
- [20] 张睿, 魏安智, 杨途熙, 等. 3种不同香型玫瑰精油特性的研究[J]. 西北植物学报, 2004, 23(10): 1768-1771.
- [21] 周围, 周小平, 赵国宏, 等. 中国苦水玫瑰油香气成分的研究[J]. 色谱, 2002, 20(6): 560-564.
- [22] 张静, 周小婷, 胡立盼, 等. SPME-GC-MS测定不同品种牡丹花挥发性物质成分分析[J]. 西北林学院学报, 2013, 28(4): 136-143.
- [23] OZEL M, CLIFFORD A A. Superheated water extraction of fragrance compounds from *Rosa canina*[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2004, 19(4): 354-359.
- [24] 应丽亚. 玫瑰精油化学成分及其功能性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012: 45-56.
- [25] 余峰, 张彬, 周武, 等. GC-MS与HELP法分析玫瑰精油化学成分[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 237-240.