

# HS-SPME-GC-O-MS分析玫瑰花露中的易挥发性成分

苗潇潇, 李美萍, 李平, 冯笑笑, 任宏彬, 张生万\*  
(山西大学生命科学学院, 山西 太原 030006)

**摘要:** 采用顶空固相微萃取、气相色谱-质谱联用结合嗅闻仪针对玫瑰花露中易挥发性成分进行萃取条件及气相色谱-质谱分离检测条件的系统研究, 并采用气味活度值结合香气强度值评价主要成分对总体香味的贡献。选用Rtx-Wax色谱柱, 顶空固相微萃取的最优参数为: 50/30  $\mu\text{m}$  二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷固相微萃取头、样品用量8.0 mL/20.0 mL样品瓶、萃取温度75  $^{\circ}\text{C}$ 、萃取时间40 min、平衡时间20 min、解吸时间4 min。结果表明, 经气相色谱-嗅闻-质谱联用分析, 共检出92种化合物, 其中, 73种已被确定结构, 占易挥发成分总量的98.77%。气味活度值及香气强度值分析表明, 丁香酚、玫瑰醚、香茅醇、芳樟醇、丁香酚甲醚、苯乙醇为玫瑰花露的主体香气成分。其结果为玫瑰花露香气特征及其开发利用提供了一定的理论依据。

**关键词:** 顶空固相微萃取; 气相色谱-嗅闻-质谱; 玫瑰花露; 易挥发性成分

## Analysis of Volatile Compounds in Rose Hydrolat by Headspace Solid-Phase Micro Extraction and Gas Chromatography-Olfactometry-Mass Spectrometry

MIAO Xiaoxiao, LI Meiping, LI Ping, FENG Xiaoxiao, REN Hongbin, ZHANG Shengwan\*  
(College of Life Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** The volatile compounds in rose hydrolat were analyzed by headspace solid-phase micro extraction (HS-SPME) and gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (GC-O-MS). Extraction conditions and GC-MS conditions were systematically studied and the contributions of the main components to the overall aroma of rose hydrolat were evaluated by odor activity value (OAV) and aroma intensity (AI) value. The optimal extraction efficiency was achieved under the following conditions on Rt-Wax column: 50/30  $\mu\text{m}$  divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) SPME fiber, 8.0 mL of sample in a 20 mL vial; temperature, 75  $^{\circ}\text{C}$ ; extraction time, 40 min; equilibrium time, 20 min; and desorption time, 4 min. The results showed that a total of 92 compounds were detected, 73 compounds of which were structurally identified, accounting for 98.77% of the total volatile substances. Evaluation based on OAV and AI values indicated that eugenol, rose oxide, geraniol, linalool, eugenol methyl ether, and benzene ethanol were the main aroma components. The results of this study can provide a theoretical basis for the study on aroma characteristics of rose hydrolat and the development and application of rose hydrolat.

**Key words:** headspace solid-phase micro extraction; gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (GC-O-MS); rose hydrolat; volatile compounds

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201612028

中图分类号: TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 12-0156-07

引文格式:

苗潇潇, 李美萍, 李平, 等. HS-SPME-GC-O-MS分析玫瑰花露中的易挥发性成分[J]. 食品科学, 2016, 37(12): 156-162.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201612028. <http://www.spkx.net.cn>

MIAO Xiaoxiao, LI Meiping, LI Ping, et al. Analysis of volatile compounds in rose hydrolat by headspace solid-phase micro extraction and gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry[J]. Food Science, 2016, 37(12): 156-162. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201612028. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2015-11-02

作者简介: 苗潇潇 (1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品化学。E-mail: 1452242778@qq.com

\*通信作者: 张生万 (1955—), 男, 教授, 学士, 研究方向为食品化学、化学计量学。E-mail: zswan@sxu.edu.cn

玫瑰是蔷薇科蔷薇属落叶丛生灌木<sup>[1]</sup>,其花朵最主要的用途是作为精油的提取原料<sup>[2]</sup>,在生产过程中,通常采用水蒸气蒸馏法提取,产生大量的玫瑰水溶液,称玫瑰花露,又称纯露、水精油<sup>[3]</sup>。玫瑰花露成分天然纯净,香味清新怡人,具有抗过敏、消炎、抗菌等作用<sup>[4]</sup>,可用于开发玫瑰饮料<sup>[5-7]</sup>、玫瑰口服液<sup>[8]</sup>等保健食品,是食品、化妆品和清新剂等的重要原料,具有较高的开发利用价值。

香气是反映玫瑰花露质量的重要指标,是人们通过嗅觉即可感觉到的挥发性物质,这些成分的种类、浓度、感觉阈值及化合物之间的相互作用赋予了玫瑰花露特有的香味,所以对其易挥发性成分的研究具有重要的意义。目前对玫瑰花露易挥发性成分的研究主要采用二次蒸馏法、活性炭吸附、大孔树脂吸附及顶空固相微萃取(headspace solid-phase micro extraction, HS-SPME)等方法富集,气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用对其进行分离鉴定,共检测出60多种化合物,其中包括醇类、酯类、酸类及芳香族化合物<sup>[3-5,9-10]</sup>。不同化合物对玫瑰花露香气的贡献程度有所不同,目前,GC-嗅闻-MS(GC-olfactometry-MS, GC-O-MS)是鉴别特征香气成分对其香味贡献程度的重要手段<sup>[11-12]</sup>。本研究采用HS-SPME、GC-O-MS联用针对玫瑰花露中的易挥发性成分进行萃取条件及GC-MS联用分离检测条件的系统研究,并采用气味活度值(odor activity value, OAV)结合香气强度值就主要成分对总体香味的贡献进行评价。其结果为玫瑰花露香气特征研究、开发应用及产品质量控制提供了理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

紫枝玫瑰花露 山西省晋城市民和生物有限公司; NaCl(分析纯) 天津市光复科技发展有限公司; 环己醇(色谱纯) 上海试剂一厂; C<sub>6</sub>~C<sub>40</sub>正构烷烃(色谱纯) 上海安谱科学仪器有限公司。内标溶液:称取0.0210g环己醇,加入10mL玫瑰花露,摇匀即为内标溶液。

50/30 μm 二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS)、65 μm PDMS/DVB、75 μm CAR/PDMS、100 μm PDMS萃取头及萃取手柄 美国Supelco公司; 7890A-5975C GC-MS联用仪 美国Agilent公司; DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器 郑州长城科工贸有限公司; ODP3嗅闻仪 德国Gerstel公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 HS-SPME的分离富集

准确移取8.0 mL玫瑰花露置于20 mL顶空瓶中,按

0.35 g/mL的质量浓度加入NaCl,再用带有橡胶隔垫的瓶盖密封,放入集热式恒温加热磁力搅拌器中,在65 °C温度条件下搅拌平衡20 min,然后将50/30 μm DVB/CAR/PDMS微萃取头插入顶空瓶中距液面1 cm处,萃取40 min,待GC-O-MS分析。

#### 1.2.2 GC-O-MS分析条件

##### 1.2.2.1 GC条件

进样口温度250 °C;载气He;流速0.8 mL/min;Rtx-Wax色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);程序升温:初温60 °C,以2 °C/min速率升至94 °C,保持8 min,以2 °C/min升至速率130 °C,保持3 min,以2 °C/min速率升至180 °C,以10 °C/min速率升至230 °C,保持10 min。

##### 1.2.2.2 MS条件

电子电离源;电子电离能量70 eV;离子源温度230 °C;四极杆温度150 °C;质量扫描范围m/z 33~500;质谱库为NIST 05;扫描模式为全扫描。

##### 1.2.2.3 嗅闻条件

ODP3嗅闻仪的传输线温度250 °C,气体为N<sub>2</sub>,接口温度为180 °C。

#### 1.2.3 定性与定量分析

按1.2.2节GC-O-MS联用分析条件,将HS-SPME后的萃取头插入GC进样口,解吸4 min,进行色谱扫描。

##### 1.2.3.1 定性分析

采用MS、保留指数(retention index, RI)和嗅闻3种方法进行结构鉴定。MS是通过人工解析并使用计算机标准质谱库NIST 05进行对照确定。RI定性是按1.2.2节GC色谱条件下,通过对C<sub>6</sub>~C<sub>40</sub>正构烷烃的色谱扫描,按文献[13]方法计算得到各化合物的RI,并与相应文献值对照,即可对物质进行有效鉴定。嗅闻是将评价员描述的化合物香味特征与文献报道对比。

##### 1.2.3.2 定量分析

采用面积归一化法对各化合物的相对含量进行定量分析,并在8 mL玫瑰花露中,加入0.2 mL内标溶液,利用内标法<sup>[14]</sup>对玫瑰花露的主体香气成分进行定量分析。

#### 1.2.4 香气成分的评价

##### 1.2.4.1 OAV的计算

根据内标法对玫瑰花露主体香气成分进行的定量分析结果和各化合物在水中的嗅觉阈值,按下式计算OAV<sup>[15]</sup>。

$$OAV = \frac{C}{OT}$$

式中:C为根据内标法计算出的该化合物的质量浓度/(μg/L);OT为该化合物在水中的嗅觉阈值/(μg/L)。

##### 1.2.4.2 香气强度

由3位评价员在嗅闻仪检测口记录得到香气成分的保留时间、香味特征和强度,强度分为0、1、2、3、4五个等级,根据0表示无、1表示微弱、2表示中等、3表

示较明显、4表示非常明显来打分,并尽可能地对所感觉到的香味进行描述,与文献报道的化合物香气特征进行对比。

### 1.2.5 条件优化试验设计

#### 1.2.5.1 单因素试验

选取对萃取效果有影响的因素,分别进行单因素试验,以物质出峰数目和总峰面积为主要考察指标,确定试验萃取头种类(50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS、65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB、75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS、100  $\mu\text{m}$  PDMS)、样品用量(2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mL)、萃取温度(35、45、55、65、75  $^{\circ}\text{C}$ )、萃取时间(20、30、40、50、60 min)、平衡时间(10、20、30、40、50 min)、解吸时间(2、3、4、5、6 min)条件。考察其中单一因素条件时,固定其他因素条件如1.2.1节所述。

#### 1.2.5.2 正交试验

根据单因素试验结果,确定HS-SPME-GC-O-MS分析玫瑰花露中易挥发性成分条件的正交试验因素与水平,如表1所示。

表1 正交试验因素与水平

Table 1 Factors and levels used in orthogonal array experiments

水平	因素			
	A萃取头种类	B样品用量/mL	C萃取时间/min	D萃取温度/ $^{\circ}\text{C}$
1	50/30 $\mu\text{m}$ DVB/CAR/PDMS	4.0	30	55
2	65 $\mu\text{m}$ PDMS/DVB	6.0	40	65
3	75 $\mu\text{m}$ CAR/PDMS	8.0	50	75

## 2 结果与分析

### 2.1 HS-SPME条件的选择

#### 2.1.1 萃取头的选择

表2 不同萃取头对萃取效果的影响

Table 2 Effect of different SPME fiber types on the extraction efficiency

指标	萃取头种类			
	50/30 $\mu\text{m}$ DVB/CAR/PDMS	65 $\mu\text{m}$ PDMS/DVB	75 $\mu\text{m}$ CAR/PDMS	100 $\mu\text{m}$ PDMS
峰个数	90	74	78	72
总峰面积	$4.35 \times 10^{10}$	$2.73 \times 10^{10}$	$3.10 \times 10^{10}$	$1.82 \times 10^{10}$

由表2可知,萃取温度为65  $^{\circ}\text{C}$ 时,50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS萃取头吸附得到的玫瑰花露有效峰个数和总峰面积,明显大于其他3种萃取头,吸附效果最好,故本实验选择该萃取头用于玫瑰花露易挥发性成分的分离富集。

#### 2.1.2 样品用量的选择

在HS-SPME中,样品用量的多少、液面上部空间的大小、微萃取头承载能力等因素会直接影响挥发性成分的萃取效果。从图1可知,样品用量为2 mL和4 mL时,样品用量太少,色谱峰的强度低且数量少,含量低、不

易挥发的物质难以检测;10 mL时,样品用量太多,色谱峰的分度降低,且由于顶空瓶为20 mL,取10 mL样品时,萃取头与液面距离太近,不利于萃取操作,故样品用量选为8.0 mL。

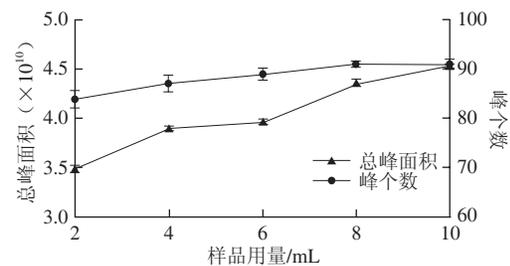


图1 样品用量对萃取效果的影响

Fig. 1 Effect of different sample volumes on the extraction efficiency

#### 2.1.3 萃取温度的选择

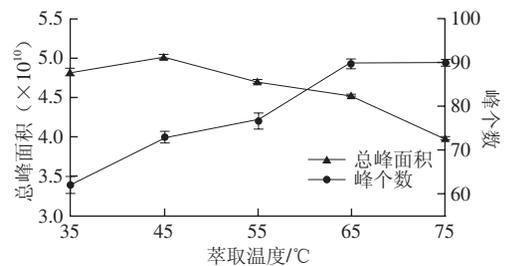


图2 萃取温度对萃取效果的影响

Fig. 2 Effect of different extraction temperatures on the extraction efficiency

萃取温度能有效地影响萃取头吸附挥发性物质的种类数和总含量。如图2所示,温度从35  $^{\circ}\text{C}$ 升到65  $^{\circ}\text{C}$ ,有效峰个数明显增加,这是由于萃取温度升高,加强了挥发性物质的分子热运动,加大其扩散,从液体中溢出,缩短平衡时间,从而使某些低温条件下半挥发和难挥发性的物质挥发。继续升温,峰个数无明显增加,达到萃取头的最大吸附量,萃取头上的挥发性物质浓度也达到平衡。但随着温度升高,总峰面积有下降趋势,其原因是大分子质量不易挥发的物质挥发,并吸附在萃取头上,导致小分子质量的物质吸附的量略减少,最终导致总峰面积减少。综合考虑,萃取温度选为65  $^{\circ}\text{C}$ 。

#### 2.1.4 萃取时间的选择

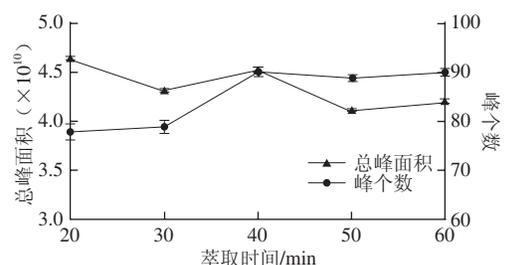


图3 萃取时间对萃取效果的影响

Fig. 3 Effect of different extraction times on the extraction efficiency

在其他条件不变的前提下, 萃取纤维头要形成最大吸附效果, 则需在顶空瓶内达到吸附与解吸的动态平衡。随着萃取时间的延长, 萃取头中的物质浓度增加, 尤其是大分子质量不易挥发的物质浓度增大, 但同时也会使小分子质量物质吸附的量减少, 最终导致总峰面积呈下降趋势。从图3可知, 萃取时间达到40 min时, 萃取的化合物数量及总峰面积最大, 且萃取时间继续延长其峰个数和总峰面积没有明显增加, 故萃取时间选为40 min。

2.1.5 平衡时间的选择

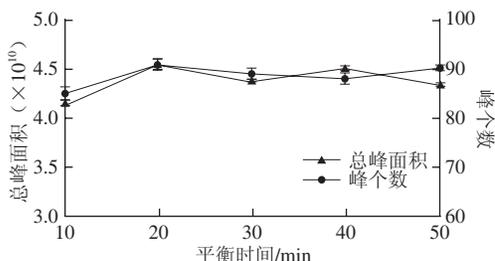


图4 平衡时间对萃取效果的影响

Fig. 4 Effect of different equilibrium times on the extraction efficiency

从图4可知, 平衡时间为20 min时, 萃取玫瑰花露挥发性物质的效果相对最好, 故平衡时间选为20 min。

2.1.6 解吸时间的选择

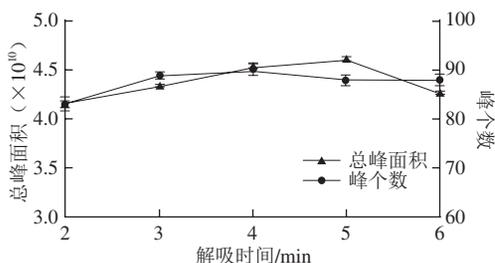


图5 解吸时间对萃取效果的影响

Fig. 5 Effect of different desorption times on the extraction efficiency

挥发性物质在高温条件下有利于解吸, 但也可能会使萃取纤维头上的一些物质分解, 故需选择合适的解吸时间。从图5可知, 解吸时间为4 min时峰个数达到最大, 继续延长解吸时间, 挥发性物质数量差异不明显, 此时总峰面积也较大, 故解吸时间选为4 min。

2.1.7 正交试验结果

因解吸时间、平衡时间对萃取效果影响不太明显, 但萃取头种类、样品用量、萃取时间及萃取温度相互之间对萃取效果有较大的影响, 所以在单因素试验的基础上, 设计了如表1所示的四因素三水平的正交试验。正交试验结果与分析如表3、4所示。

由表4可知, 以检出峰个数为考察指标时, 极差的大小顺序为A>D>B>C, 即各因素对萃取效果影响的大小

为: 萃取头种类>萃取温度>样品用量>萃取时间, 较优组合为A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>。当考虑对挥发物吸附量的影响时, 则选取总峰面积为考察指标, 各因素对其影响的大小顺序为A>B>D>C, 极差最大的因素仍为萃取头种类, 且远大于样品用量、萃取温度和萃取时间, 即萃取头种类影响最大, 样品用量次之, 较优组合为A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>1</sub>。由以上结果可知, 萃取头种类对检出峰个数和挥发物吸附量影响最大, 50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头萃取效果最好; 萃取温度和样品用量次之; 萃取时间则也有一定的影响。综合考虑, 最终确定较优组合为A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>, 即选用50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头, 取样8 mL在75 °C萃取40 min。将最终确定的较优组合与正交表中第3组试验结果进行比较验证, 较优组合得到92个色谱峰, 总峰面积为3.58×10<sup>10</sup>, 证明最终确定的较优组合效果更好。

表3 正交试验设计及结果

Table 3 Orthogonal array design with experimental results

试验号	A萃取头种类	B样品用量	C萃取时间	D萃取温度	峰个数	总峰面积
1	1	1	1	1	74	3.49×10 <sup>10</sup>
2	1	2	2	2	82	3.45×10 <sup>10</sup>
3	1	3	3	3	90	3.54×10 <sup>10</sup>
4	2	1	2	3	73	2.00×10 <sup>10</sup>
5	2	2	3	1	63	2.32×10 <sup>10</sup>
6	2	3	1	2	69	2.44×10 <sup>10</sup>
7	3	1	3	2	67	2.35×10 <sup>10</sup>
8	3	2	1	3	80	2.36×10 <sup>10</sup>
9	3	3	2	1	69	2.83×10 <sup>10</sup>

表4 正交试验对峰个数和总峰面积影响极差分析

Table 4 Range analysis of peak number and total peak area

差异来源	峰个数				总峰面积			
	A萃取头种类	B样品用量	C萃取时间	D萃取温度	A萃取头种类	B样品用量	C萃取时间	D萃取温度
k <sub>1</sub>	82	71	74	69	3.49×10 <sup>10</sup>	2.61×10 <sup>10</sup>	2.75×10 <sup>10</sup>	2.88×10 <sup>10</sup>
k <sub>2</sub>	68	75	75	73	2.25×10 <sup>10</sup>	2.71×10 <sup>10</sup>	2.76×10 <sup>10</sup>	2.75×10 <sup>10</sup>
k <sub>3</sub>	72	76	73	81	2.51×10 <sup>10</sup>	2.94×10 <sup>10</sup>	2.74×10 <sup>10</sup>	2.63×10 <sup>10</sup>
R	14	5	1	12	1.24×10 <sup>10</sup>	3.26×10 <sup>9</sup>	2.42×10 <sup>8</sup>	2.51×10 <sup>8</sup>
较优水平	A <sub>1</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>
主次因素	A>D>B>C				A>B>D>C			

2.2 玫瑰花露易挥发成分分析

对玫瑰花露按实验方法进行测定, 其总离子流色谱图如图6所示, 解析结果见表5。

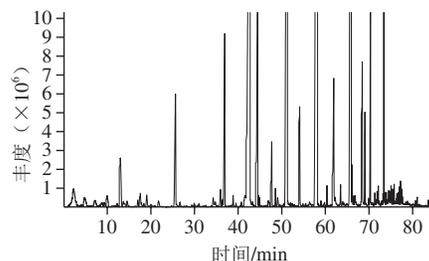


图6 玫瑰花露挥发性成分总离子流色谱图

Fig. 6 Total ion current chromatogram of the volatile components of rose hydrolat

表5 HS-SPME-GC-MS分析玫瑰花露挥发性成分结果  
Table 5 HS-SPME-GC-MS analytical results for the volatile components of rose hydrolat

序号	保留时间/min	RI		化合物	匹配度	相对含量/%	结构鉴定方法
		实验值	文献值				
1	1.965	910	893	乙酸乙酯	88	0.21	MS, Odor, RI
2	2.264	946	947	乙醇	78	0.77	MS, RI
3	4.806	1120		2-乙烯基-2,6,6-三甲氧基-2H-吡喃	50	0.37	MS
4	7.169	1208/1208		D-柠檬烯	94	0.23	MS, Odor, RI
5	8.753	1251		罗勒烯	96	0.12	MS
6	9.966	1284/1260		4-萜烯	97	0.31	MS, RI
7	12.234	1335		甲基庚烯酮	86	0.06	MS
8	13.002	1351		玫瑰醚	91	1.33	MS, Odor
9	14.034	1373		3-丙基-1,4-戊二烯	53	0.07	MS
10	14.543	1394/1362		叶醇	94	0.13	MS, Odor, RI
11	16.996	1428/1421		1-甲基-4-(1-甲基乙炔基)苯	96	0.11	MS, RI
12	17.453	1436/1441		cis-氧化芳樟醇	90	0.10	MS, RI
13	17.583	1438/1442		乙酸	80	0.14	MS, Odor, RI
14	18.402	1451/1451		庚醇	86	0.05	MS, RI
15	19.053	1462		3,6-二氢-4-甲基-2-(2-甲基-1-丙炔基)-2H-呋喃	70	0.23	MS
16	20.024	1478		1-甲基-3-(1-甲基乙炔基)-环己烯	94	0.06	MS
17	21.750	1505		1-甲基-4-(1-甲基乙炔基)-环己烯	91	0.15	MS
18	25.647	1550/1546		芳樟醇	90	2.08	MS, Odor, RI
19	26.666	1562		异胡薄荷醇	96	0.08	MS
20	29.953	1600		$\alpha$ ,4-二甲基-1-乙基-3-环己烯	87	0.06	MS
21	31.026	1614		月桂烯醇	90	0.05	MS
22	34.288	1657		2,6-二甲基-5,7-辛二烯-2-醇*	90	0.19	MS
23	34.794	1663		3-甲基戊酸	72	0.08	MS
24	35.959	1679		2,6-二甲基-5,7-辛二烯-2-醇*	78	0.29	MS
25	36.432	1685		2,6,6-三甲基-1-甲醇-2-环己烯	98	0.09	MS
26	36.922	1691/1694		$\alpha$ -松油醇	90	2.67	MS, Odor, RI
27	38.859	1719		1,3-环庚二烯	64	0.15	MS
28	39.533	1729		戊酸	91	0.04	MS, Odor
29	40.761	1748		4-甲基苯乙酮	95	0.07	MS, Odor
30	41.652	1761/1766		老烟醚	86	0.34	MS, RI
31	42.711	1777/1768		香茅醇	96	16.47	MS, Odor, RI
32	43.334	1786		7-甲基-3-亚甲基-6-辛烯-1-醇	83	0.07	MS
33	44.464	1803/1823		乙酸苯乙酯	83	4.30	MS, Odor, RI
34	44.677	1806		大马酮	94	0.09	MS
35	44.956	1810		3,7-二甲基-3,6-辛二烯-1-醇	89	0.10	MS
36	46.927	1838/1833		己酸	90	0.08	MS, RI
37	47.111	1840		愈创木酚	93	0.06	MS
38	47.694	1849/1850		香叶醇	83	0.85	MS, Odor, RI
39	48.540	1861/1847		苯甲醇	97	0.21	MS, Odor, RI
40	49.049	1868		2-甲基丙酸苯乙酯	83	0.17	MS
41	49.591	1875		—	—	0.03	—
42	50.471	1888		侧柏油	43	0.03	MS
43	51.271	1899/1907		苯乙醇	94	15.15	MS, Odor, RI
44	51.766	1907		$\alpha$ -乙炔基苯乙醚	94	0.02	MS
45	52.055	1912		—	—	0.04	—
46	54.113	1945/1943		庚酸	86	1.01	MS, Odor, RI
47	54.873	1957		2-甲基-丁酸苯乙酯	78	0.04	MS
48	56.349	1981		2,6-二甲基-7-辛烯-2,6-二醇	91	0.08	MS
49	58.174	2011		丁香酚甲醚	98	20.93	MS, Odor
50	58.331	2014		—	—	0.03	—
51	59.027	2026		—	—	0.08	—
52	59.831	2041		橙花叔醇	91	0.07	MS
53	60.421	2051/2069		辛酸	86	0.20	MS, RI
54	61.916	2078		4-己烷-2,5-二氢-2,5-二氧-3-呋喃乙酸	78	2.00	MS

续表5

序号	保留时间/min	RI		化合物	匹配度	相对含量/%	结构鉴定方法
		实验值	文献值				
55	62.260	2084		—	—	0.10	—
56	63.486	2107		3,7-二甲基-1,7-辛二醇	52	0.24	MS
57	64.294	2122		四氢- $\alpha,\alpha,5$ -三甲基-5-(4-甲基-3-环己烯)-2-呋喃甲醚	98	0.13	MS
58	65.889	2153/2157		丁香酚	98	16.58	MS, Odor, RI
59	66.131	2158/2157		壬酸	93	0.42	MS, RI
60	66.565	2166		异丁香酚甲醚	95	0.11	MS, Odor
61	66.850	2172		2-甲氧基-3-(2-丙炔基)苯酚	80	0.14	MS
62	67.024	2175		—	—	0.06	—
63	68.450	2203		羟基香茅醇	83	1.63	MS, Odor
64	68.770	2211		—	—	0.01	MS
65	69.061	2217		5-(2-丙炔基)-1,2,3-三甲氧基苯	95	0.84	MS
66	69.918	2237		—	—	0.07	—
67	70.350	2246		香茅酸	93	2.67	MS, Odor
68	70.821	2257		$\beta$ -vatiene	78	0.05	MS
69	71.381	2270		n-癸酸	98	0.12	MS
70	71.737	2278		—	—	0.06	—
71	71.896	2281		2-壬烯酸	86	0.10	MS
72	72.019	2284		橙花酸	90	0.07	MS
73	72.377	2292		—	—	0.04	—
74	72.976	2311/2321		2,4-二叔丁基苯酚	96	0.04	MS, RI
75	73.249	2322		4-(2-丙炔基)苯酚	96	0.07	MS
76	73.468	2332		香叶酸	87	2.37	MS, Odor
77	73.701	2342		—	—	0.08	—
78	74.042	2356		合欢醇	96	0.13	MS
79	74.533	2376		—	—	0.16	—
80	75.095	2400		—	—	0.13	—
81	75.804	2441		—	—	0.11	—
82	76.444	2478/2485		月桂酸	92	0.10	MS
83	76.774	2497		—	—	0.07	—
84	77.057	2512		—	—	0.10	—
85	77.307	2525		4-(2-丙炔基)-2,6-二甲氧基苯酚	99	0.10	MS
86	77.407	2531		邻苯二甲酸异丁酯辛酯	90	0.16	MS
87	77.738	2548		—	—	0.04	—
88	78.446	2586		—	—	0.02	—
89	78.838	2606		—	—	0.02	—
90	80.698	2689/2680		邻苯二甲酸二丁酯	96	0.03	MS, RI
91	81.098	2706		草酸丁酯苯乙酯	78	0.06	MS
92	83.666	2800		苯乙酸苯乙酯	90	0.05	MS

注：—,结构未确定；\*,质谱难以区分的立体异构体之一。Odor, 嗅闻。

从图6和表5可知, 玫瑰花露挥发性成分共分离得到92种化合物, 确定结构73种, 占玫瑰花露挥发性成分的98.77%。其中醇类化合物23种(相对含量为41.88%)、酚类化合物8种(相对含量为38.03%)、酸类化合物14种(相对含量为9.40%)、酯类化合物8种(相对含量为5.02%), 烯类化合物10种(相对含量为1.35%)以及醛酮和其他化合物10种(相对含量为3.09%)。这些易挥发成分中相对含量在1%以上的主要是丁香酚甲醚、丁香酚、香茅醇、苯乙醇、乙酸苯乙酯、 $\alpha$ -松油醇、芳樟醇、羟基香茅醇、4-己烷-2,5-二氢-2,5-二氧-3-呋喃乙酸、香茅酸、香叶酸、玫瑰醚等。

2.3 玫瑰花露特征香气分析

根据嗅闻实测香气，与文献[10,16-17]中的描述进行对比，并利用各成分香气特征与其强度绘制玫瑰花露主要香气分布雷达图，如图7所示，同时用香气强度值和OAV确定玫瑰花露的特征香气成分及其贡献程度，其结果见表6。

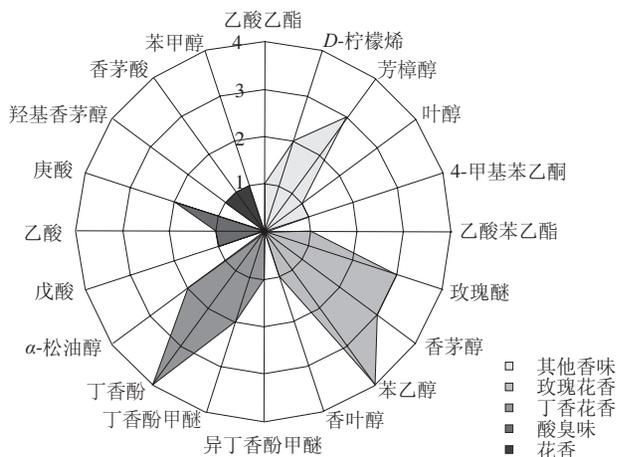


图7 玫瑰花露主要香气分布雷达图

Fig. 7 Radar diagram for the main aroma components of rose hydrolat

由图7可知，玫瑰花露的香气主要由玫瑰花香和丁香花香组成，绿茶清香的芳樟醇、柠檬香气的D-柠檬烯和青草气息的叶醇对于整体香气呈玫瑰花香的玫瑰花露有补充、协调气味的作用，其他花香对玫瑰花露的香气也有一定烘托辅助的作用。另外，乙酸、庚酸和戊酸呈不好闻的酸臭味，图上分布面积小，香气强度低，对其主体香气影响微弱。

表6 玫瑰花露香气成分闻香特点及OAV  
Table 6 Aroma characteristics and OAV of rose hydrolat

香气成分	香味特点	香气强度值	含量/( $\mu\text{g/L}$ ) (内标法)	阈值/ ( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>[17-18]</sup>	OAV
乙酸乙酯	淡淡的甜味	1	10 477.70	250	41.91
D-柠檬烯	似柠檬的香气，略带柠檬苦	2	6 731.92	10	673.19
玫瑰醚	清甜的花香香气，似玫瑰香气	3	33 893.99	0.5	67 787.99
叶醇	青草香气	1	3 860.90	70	55.16
乙酸	刺鼻的酸味	2	13 610.96	—	—
芳樟醇	绿茶清香，花香	3	28 433.32	6	4 738.89
$\alpha$ -松油醇	丁香花香气	2	115 317.54	280	411.85
戊酸	苦味，臭味	1	1 115.22	3 000	0.37
4-甲基苯乙酮	苦杏仁味	1	3 054.03	—	—
香茅醇	甜玫瑰香气	3	453 663.01	40	11 341.58
乙酸苯乙酯	甜的玫瑰花香	1	16 643.17	—	—
香叶醇	甜玫瑰香气	1	6 414.30	75	85.52
苯甲醇	花香	1	6 146.00	10 000	0.61
苯乙醇	清甜的玫瑰花香，蜂蜜味	4	585 261.74	1 000	585.26
庚酸	臭味	2	31 772.53	3 000	10.59
丁香酚甲醚	丁香香气	2	897 274.17	820	1 094.24
丁香酚	强烈的丁香香气，略带苦味	4	703 691.98	6	117 282
异丁香酚甲醚	丁香香气，味淡	1	4 117.83	—	—
羟基香茅醇	淡的鲜花香	1	58 626.79	—	—
香茅酸	苦的花香	1	58 599.73	—	—

注：—：气味阈值未查到，OAV值不能确定。

由表6和图7可知，通过嗅闻得到的几种玫瑰花露易挥发性成分，其香气强度值和OAV基本相符，相互补充。这些物质中，OAV小于1的有2种，分别是戊酸和苯甲醇，说明其对玫瑰花露的香味基本无影响，OAV大于1的有12种，说明对玫瑰花露香气有一定程度的贡献<sup>[19]</sup>。其中，OAV和香气强度值最大的是丁香酚，具有丁香香气，对玫瑰花露香气的贡献最大；丁香酚甲醚在玫瑰花露中的相对含量最高，香气类似丁香酚，但强度较弱，OAV也比丁香酚小，是提供丁香花香的重要物质之一。苯乙醇、香茅醇和玫瑰醚在玫瑰花露中的相对含量比较高，OAV均大于500，带有典型的玫瑰花香，苯乙醇更具有香甜的蜂蜜味，都是玫瑰花露中玫瑰香气的主要来源。另外，芳樟醇、 $\alpha$ -松油醇、D-柠檬烯的OAV都大于100，香气强度值也都较大，对玫瑰花露的香气组成起到重要作用。而乙酸和庚酸，OAV均很低，对其香气的影响也很小。这些物质中，丁香酚和丁香酚甲醚的含量最高，有别于文献[20-21]苯乙醇含量最高，使玫瑰花露除具有香甜的玫瑰花香，还带有特别的丁香花香，这可能与玫瑰的产地、品种、采摘玫瑰季节以及玫瑰花露不同的提取工艺有关。

玫瑰花露特征香气的分析结果，结合其挥发性成分的抑菌、镇静、抗氧化、抗肿瘤等活性<sup>[22-25]</sup>，有助于下一步对玫瑰花露生物活性物质及其保健功效的研究。

3 结论

建立了HS-SPME和GC-MS分离条件为Rtx-Wax色谱柱、50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS萃取头、样品用量8.0 mL/20.0 mL样品瓶、萃取时间40 min、萃取温度75  $^{\circ}\text{C}$ 、平衡时间20 min、解吸时间4 min的HS-SPME-GC-O-MS分析玫瑰花露中易挥发性成分的方法。使用该法检测到92种化合物，确定结构的73种，占易挥发成分总量的98.77%。

采用OAV结合香气强度值对玫瑰花露的香气进行了分析，得出本次实验所用玫瑰花露的主体香气成分为：丁香酚、玫瑰醚、香茅醇、芳樟醇、丁香酚甲醚、苯乙醇。其结果为玫瑰花露香气特征及其开发利用提供了一定的理论依据。

参考文献：

[1] 马猛华, 崔波, 于海峰, 等. 玫瑰花的研究进展[J]. 山东轻工业学院学报, 2008, 22(4): 38-42. DOI:10.3969/j.issn.1004-4280.2008.04.011.  
 [2] 贾佼佼, 苗明三. 玫瑰花的化学、药理及应用分析[J]. 中医学报, 2014, 29(9): 1337-1338.  
 [3] 虞伊林. 玫瑰活体香气和花水成分及含量变化研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.  
 [4] 左安连. 玫瑰纯露特性的研究[C]//第七届中国香料香精学术研讨会论文集. 北京: 中国香料香精化妆品工业协会, 2008: 79-84.

- [5] 石双妮. 玫瑰精油提取后副产物的功效成分分析及利用[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2013.
- [6] 孟秀梅, 李明华. 红椒玫瑰饮料的研制[J]. 食品科技, 2015, 40(6): 112-115. DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2015.06.028.
- [7] 张博昶, 钟宝. 软枣猕猴桃玫瑰饮料的研制[J]. 保鲜与加工, 2015, 15(2): 40-43; 49. DOI:10.3969/j.issn.1009-6221.2015.02.008.
- [8] 王燕. 食用玫瑰保藏技术及其口服液制备工艺研究[D]. 济南: 山东轻工学院, 2012. DOI:10.7666/d.d224629.
- [9] 杜鹃. 玫瑰精油后产物的综合利用研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2006. DOI:10.7666/d.y873643.
- [10] 赵彩云, 薛洁, 蔡旭东. 玫瑰深加工产品关键香气成分的分析[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(12): 157-161.
- [11] 夏玲君, 宋焕禄. 香味检测技术GC/O的应用[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(1): 83-87. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.2006.01.020.
- [12] 于立志, 马永昆. GC-O-MS法检测句容产区巨峰葡萄香气成分分析[J]. 食品科学, 2015, 36(8): 196-200. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201508036.
- [13] 林杰, 陈莹, 施元旭. 保留指数在茶叶挥发物鉴定中的应用及保留指数库的建立[J]. 茶叶科学, 2014, 34(3): 261-270. DOI:10.3969/j.issn.1000-369X.2014.03.010.
- [14] 徐世娟. 烟用天然香原料的成分分析[D]. 昆明: 云南大学, 2012. DOI:10.7666/d.y1720228.
- [15] GARCÍA-GONZÁLEZ D L, TENA N, APARICIO-RUIZ R, et al. Relationship between sensory attributes and volatile compounds qualifying dry-cured hams[J]. Meat Science, 2008, 80(3): 315-325. DOI:10.1016/j.meatsci.2007.12.015.
- [16] 林翔云. 香精香料辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 1-475.
- [17] 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 20-134.
- [18] BOWEN A J, REYNOLDS A G. Aroma compounds in Ontario Vidal and Riesling icewines. I. Effects of harvest date[J]. Food Research International, 2015, 76(3): 540-549. DOI:10.1016/j.foodres.2015.06.046.
- [19] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法[J]. 食品科学, 2008, 29(7): 370-374. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2008.07.082.
- [20] MOEIN M, ZARSHENAS M, DELNAVAZ S. Chemical composition analysis of rose water samples from Iran[J]. Pharmaceutical Biology, 2014, 52(10): 1358-1361. DOI:10.3109/13880209.2014.885062.
- [21] AGARWAL S G, GUPTA A, KAPPAHI B K, et al. Chemical composition of rose water volatiles[J]. Journal of Essential Oil Research, 2005, 17(3): 265-267. DOI:10.1080/10412905.2005.9698897.
- [22] 王军喜, 赵文红, 韩珍, 等. 玫瑰露抑菌效果研究[J]. 广东农业科学, 2012(3): 79-80. DOI:10.3969/j.issn.1004-874X.2012.03.027.
- [23] 黄巧娟, 孙志高. D-柠檬烯抗癌机制的研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(7): 240-244. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201507044.
- [24] 孔晓军, 刘希望. 丁香酚的药理学作用研究进展[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(3): 508-511. DOI:10.3969/j.issn.0439-8114.2013.03.003.
- [25] KATSUYAMA S, OTOWA A, KAMIO S, et al. Effect of plantar subcutaneous administration of bergamot essential oil and linalool on formalin-induced nociceptive behavior in mice[J]. Biomedical Research-Tokyo, 2015, 36(1): 47-54. DOI:10.2220/biomedres.36.47.