

商洛油用牡丹花精油挥发性成分 SPME/GC-MS 分析

郭耀东¹, 王佳蒙¹, 张 昂², 岳田利³

(1. 商洛学院 健康管理学院, 陕西 商洛 726000; 2. 秦皇岛出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 河北 秦皇岛 066004; 3. 西北农林科技大学 食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100)

摘 要:油用牡丹是我国近年来大力发展的一类新兴木本油料作物, 在陕西省商洛等地实施乡村振兴和精准扶贫战略中广泛种植。采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱分析法(SPME-GC/MS)对商洛油用牡丹花精油组分进行分析鉴定。结果表明, 在商洛油用牡丹花精油样品中一共鉴定得到 59 种不同组分, 分别属于萜烯类、酯类、醇类、芳香族、烷烃类等物质。精油主要成分为顺式氧化芳樟醇、 α -松油醇、反式氧化芳樟醇、橙花醇和 3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇五类物质相对含量最高, 分别为 25.36%、22.13%、17.94%、4.67% 和 4.64%, 共计 74.74%。

关键词:油用牡丹; 精油; SPME GC/MC; 商洛

1 引言

牡丹(*Paeonia suffruticosa* Andr.), 起源于我国的一类芍药科芍药属植物, 具有较强的观赏性, 被誉为“花中之王”^[1~3]。同时具有较强的药用和食用(油用)价值^[4]。根据用途和功能的不同, 牡丹可分观赏型牡丹、药用牡丹和油用牡丹等^[4~5]。油用牡丹是我国近年来大力发展的一类重要木本油料作物, 以牡丹籽为原料生产的食用油——牡丹籽油不饱和脂肪酸含量达到 80% 以上, 特别是亚麻酸含量超过 30%, 具有极高的营养价值和经济价值^[6]。由于上述优点, 油用牡丹已成为包括陕西在内的我国多省区实施乡村振兴和精准扶贫战略广泛种植的一类特色作物, 其中商洛市商南等地近年来新增种植面积超过 0.2 万 hm^2 。但与此同时, 也存在着一些问题, 如在油用牡丹开发利用过程中产生的牡丹花瓣等副产物难以得到充分利用, 造成了大量资源浪费。

植物精油是从植物中提取分离的具有芳香气味的挥发性油状物质^[7]。研究表明从牡丹花中分离制备的牡丹花精油具有较强的抗氧化、抗衰老等生理活性, 在化妆品、药品和保健食品中具有较好的应用前景^[7~12]。笔者采用固相微萃取(SPME)和气相色谱质谱联用(CC-MS)法, 对陕

西省商洛地区种植的油用牡丹花精油的挥发性成分及组成分析鉴定, 确定牡丹花精油产品组分, 以为当地牡丹精油产品开发以及油用牡丹资源的综合开发利用提供一定参考借鉴。

2 材料和方法

2.1 试验材料

油用牡丹鲜花花瓣: 凤丹牡丹, 2018 年 4 月采于商洛市商南县油用牡丹种植基地。

2.2 主要试剂

NaCl、石油醚、 Na_2SO_4 , 均为分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

2.3 主要仪器设备

7890B-5977B 型气相色谱-质谱联用仪: 美国 Agilent 公司; MPS 多功能样品前处理平台: 德国 Gerstel 公司; 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相萃取纤维: 美国 Sigma-Aldrich Supelco 公司; EYELA N-1100 型旋转蒸发仪: 上海爱朗仪器有限公司; DHG-9123A 型电热鼓风干燥箱: 上海齐欣公司; HK-02A 型粉碎机: 广州旭朗机械设备有限公司。

2.4 油用牡丹花精油提取制备

参考相关文献, 将牡丹花瓣置于干燥箱中, 于 45℃ 下干燥。粉碎机破碎后, 分批取 25 g 置于

收稿日期: 2018-09-19 修回日期: 2018-11-20

基金项目: 陕西省重点研发计划重点项目(2016MSZD-N-1-31), 陕西省科学技术研究发展计划社会发展攻关项目(2014K13-18), 商洛学院食品科学与工程专业带头人支持计划, 国家质检总局科研项目(2014QK134), 商洛市科技计划项目(S2014-01-11)。

第一作者简介: 郭耀东(1983-), 男, 陕西潼关人, 博士, 讲师, 主要从事健康食品制造及质量安全控制技术研究。

通信作者: 张昂(1982-), 男, 陕西蓝田人, 博士, 高级工程师, 主要从事食品分析检测方面的研究。

500 mL 烧瓶,加入 375mL 4% NaCl 溶液,加热 6h 直到无精油流出,蒸馏后向提取液中加入少量 NaCl,用石油醚萃取后,加入无水 Na_2SO_4 干燥,密封保存于 -18°C 冰箱中,放置过夜后,滤除固体 Na_2SO_4 。在真空状态下用旋转蒸发仪进行浓缩,合并得到牡丹精油,装入密闭容器放入冰箱保存待测^[13]。

2.5 固相微萃取条件

固相萃取纤维头在 270°C 下老化 30 min。移取 1 mL 牡丹花精油于 20 mL 顶空瓶中,加盖密封,置于 MPS 进样前处理台,平衡 20 min,萃取 45 min。进样口解析 6 min。

2.6 气相色谱质谱分析(GC/MS)条件

色谱条件:DB-5MS 色谱柱, $30\text{ m} \times 0.25$

$\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$;进样口温度, 270°C ;进样模式,不分流进样;恒流模式,柱流量 $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;初始温度 40°C ,保持 3 min, $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升至 160°C ,然后以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升至 270°C ,保持 6 min。

质谱条件:传输线温度, 270°C ;EI 离子源;离子源温度, 230°C ;四级杆温度, 150°C ;溶剂延迟, 1 min;扫描方式,全扫描(Full Scan);扫描范围, m/z 25-450。

3 结果与分析

采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱分析法(SPME-GC/MS)对商洛油用牡丹花精油进行分析,共分离得到 99 种成分,总离子流图如图 1 所示。

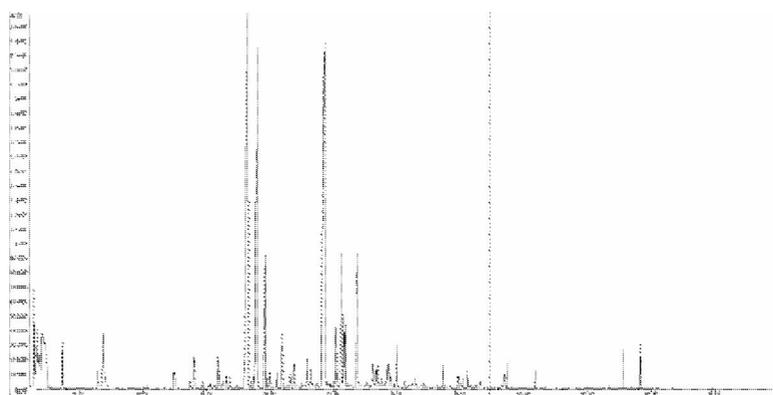


图 1 商洛油用牡丹花精油总离子流

进一步通过检索标准物质质谱数据库,并采用面积归一法进行定量处理,计算不同组分相对含量。在商洛油用牡丹花精油中共鉴定出 59 种不同成分,占出峰物质总量的 94.16%。鉴定出的各化学组分名称及相对含量等信息如表 1,续表 1 所示。

由表 1,续表 1 可知,已鉴定出的商洛油用牡丹花精油组分主要为萜烯类、芳香族、醛酮类、醇类、酯类、烷烃类和酚类等。其中顺式氧化芳樟醇、 α -松油醇、反式氧化芳樟醇、橙花醇和 3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇五类物质相对含量最高,分别为 25.36%、22.13%、17.94%、4.67% 和 4.64%,共计 74.74%。上述物质均属于单萜烯类物质,表明萜烯类物质为商洛油用牡丹精油主要成分。

刘俊民等对菏泽牡丹花精油组分进行了分析,其研究表明牡丹花精油中主要组分为樟脑、 α -芳樟醇和松油醇等单萜烯类物质,与笔者

研究结果具有相似性^[14]。于荟等和李双等分别对菏泽牡丹精油组分进行的分析结果表明牡丹花精油中含有较多的芳香族类物质;与笔者研究结果具有一定差异性^[15-16]。说明牡丹花精油组成具有多样性特征,并由于栽培品种、地域和提取制备方法不同而存在一定差异性。

现有研究表明植物原料中含有的单萜烯类物质一般具有较为独特的香气以及抑菌、抗癌、抗病毒等活性功能^[17]。笔者研究发现的商洛油用牡丹精油中含量较高的顺式氧化芳樟醇(呋喃型)和反式氧化芳樟醇(呋喃型)等芳樟醇氧化物是植物精油中的常见组分,具有较为突出的木香、甜香和花香等香气,是目前食物、日化香精香料的主要来源^[12,17-19]。 α -松油醇不仅是一类用途广泛的香精香料,同时也具有良好的抑菌作用^[14,20]。橙花醇则具有较强的玫瑰和橙花香气,作为一类贵重香料广泛用于食品和化妆品等领域^[17]。

表 1 商洛油用牡丹花精油组分分析结果

序号	保留时间/min	英文名称	中文名称	分子式	相对分子质量	相对含量/%
1	1.629	Ethanol	乙醇	C ₂ H ₆ O	46	0.63
2	1.829	Acetic acid, methyl ester	乙酸甲酯	C ₃ H ₆ O ₂	74	0.19
3	2.637	Acetic acid	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	60	0.03
4	2.808	1-Butanol	正丁醇	C ₄ H ₁₀ O	74	0.02
5	6.859	Furfural	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	96	2.73
6	9.37	Cyclohexanone	环己酮	C ₆ H ₁₀ O	98	0.02
7	10.026	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	2-呋喃基甲基酮	C ₆ H ₆ O ₂	110	0.08
8	10.366	Oxime-, methoxy-phenyl-	甲氧基苯肼	C ₈ H ₉ NO ₂	151	0.12
9	12.516	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5-甲基-糠醛	C ₆ H ₆ O ₂	110	0.74
10	13.499	α -Methylstyrene	α -甲基苯乙烯	C ₉ H ₁₀	118	0.01
11	13.72	Phenol	苯酚	C ₆ H ₆ O	94	0.19
12	14.032	β -Myrcene	月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	136	1.17
13	14.483	Hexanoic acid	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	0.01
14	14.703	trans-3-Carene-2-ol	3-薷烯-2-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.14
15	14.767	α -Phellandrene	α -水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.08
16	15.3	α -Terpinen	α -松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.11
17	15.935	Limonene	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136	1.02
18	16.295	Benzyl alcohol	苯甲醇	C ₇ H ₈ O	108	0.17
19	16.366	β -Ocimene	β -罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.15
20	16.569	Benzeneacetaldehyde	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	120	0.36
21	16.872	trans- β -Ocimene	(E)- β -罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.25
22	17.387	γ -Terpinene	γ -松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.08
23	17.607	Acetophenone	苯乙酮	C ₈ H ₈ O	120	0.03
24	18.14	cis-Linalool oxide	顺式氧化芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	25.36
25	18.967	trans-Linalool oxide (furanoid)	反式氧化芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	17.94
26	19.61	Linalool	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.10
27	19.621	1,5,7-Octatrien-3-ol, 3,7-dimethyl-	二氢芳樟醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	1.29
28	20.015	Phenylethyl Alcohol	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	122	0.42
29	20.961	Cosmen	波斯菊萜	C ₁₀ H ₁₄	134	1.18
30	22.937	trans-Linalool 3, 7-oxide+3,7-oxide	反式-3,7-氧化芳樟醇 (吡喃型)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.92
31	23.231	Linalool oxide	氧化芳樟醇(吡喃型)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.63
32	24.297	L- α -Terpineol	α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	22.13
33	25.207	Arosol	苯氧乙醇	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	2.01
34	25.648	Nerol	橙花醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	4.67
35	25.795	Benzenepropanol	苯丙醇	C ₉ H ₁₂ O	136	1.59
36	25.905	Quinoline	苯并吡啶	C ₉ H ₇ N	129	1.76
37	26.861	2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-	3,7-二甲基-2,6-辛 二烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	4.64
38	27.514	trans-Citral	柠檬醛 a	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.14
39	27.605	Cinnamaldehyde	肉桂醛	C ₉ H ₈ O	132	0.18
40	29.195	Cinnamyl alcohol	肉桂醇	C ₉ H ₁₀ O	134	0.47
41	32.127	1,3-Pentanediol, 2,2,4-trimethyl-, 1-isobutyrate	2-甲基-丙酸 3-羟基- 2,2,4-三甲基戊基酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	216	0.14
42	33.515	Tetradecane	十四烷	C ₁₄ H ₃₀	198	0.02
43	33.662	Benzene, 1,3,5-trimethoxy-	1,3,6-三甲氧基苯	C ₉ H ₁₂ O ₃	168	0.54
44	33.845	(±)-Eldanolid		C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	0.03
45	34.838	Peonol	丹皮酚	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	0.32
46	35.251	Dimethyl phthalate	邻苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	0.25

续表 1 商洛油用牡丹花精油组分分析结果

序号	保留时间/min	英文名称	中文名称	分子式	相对分子质量	相对含量/%
47	35.582	Diisopropyl adipate	己二酸二异丙酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	230	0.35
48	37.677	Pentadecane	十五烷	C ₁₅ H ₃₂	212	0.02
49	38.459	Ethylparaben	对羟基苯甲酸乙酯	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	0.56
50	38.679	1,2,3,4-Tetramethoxybenzene	1,2,3,4-四甲氧基苯	C ₁₀ H ₁₄	134	0.55
51	40.857	Diethyl Phthalate	邻苯二甲酸二乙酯	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222	0.36
52	40.986	Txib	2,2,4-三甲基戊二醇异丁酯	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	286	0.04
53	41.62	Hexadecane	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226	0.05
54	43.164	Tributyl phosphate	磷酸三丁酯	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266	0.02
55	44.9	Heptadecane	十七烷	C ₁₇ H ₃₆	240	0.02
56	46.95	Octadecane	十八烷	C ₁₈ H ₃₈	254	0.01
57	47.841	Diisobutyl phthalate	邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.43
58	49.137	Dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.52
59	49.661	Hexadecanoic acid, ethyl ester	十六酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.01

4 结论与展望

笔者采用 SPME-GC/MS 法对商洛油用牡丹花精油挥发性成分进行分析鉴定,一共鉴定得到 59 种不同成分。其中主要成分为顺式氧化芳樟醇(呋喃型)、α-松油醇、反式氧化芳樟醇(呋喃型)、橙花醇和 3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇,均属于单萜烯类物质。

基于植物精油具有的生物活性功能特征,笔者研究团队在后续研究中将进一步对商洛油用牡丹花精油的体外抗氧化、抑菌等生物活性功能进行分析,全面评价揭示油用牡丹花精油功能价值,为牡丹精油产品开发及油用牡丹高附加值综合利用提供科学数据支持。

参 考 文 献:

[1] 郑殿升,刘旭,黎裕. 起源于中国的栽培植物[J]. 植物遗传资源学报, 2012, 13(01): 1-10.

[2] 陈平平. 中国牡丹的科学价值和经济,文化意义[J]. 南京晓庄学院学报, 1998, 14(04): 27-34.

[3] 贺春玲,徐珊珊,张淑霞,等. 9种牡丹花粉的蛋白质和矿物元素含量分析[J]. 核农学报, 2015, 29(11): 2158-2164.

[4] 张涛,高天姝,白瑞英,等. 油用牡丹利用与研究进展[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2015, 32(02): 143-149.

[5] 李光胜,张来起,魏建华,等. 药用牡丹 GAP 生产技术规程(草案)[J]. 现代中药研究与实践, 2003, 17(05): 20-23.

[6] 王顺利,任秀霞,薛璟祺,等. 牡丹籽油成分,功效及加工工艺的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(03): 139-146.

[7] 陈建烟,李永裕,吴少华. 植物精油生物活性作用机理研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(09): 1312-1318, 1322.

[8] Stojkovic S, Petrovic S, Kukic J, et al. Chemical composition and antimicrobial and antioxidant activi-

ty of *Seseli rigidum* flower essential oil[J]. Chemistry of natural compounds, 2009, 45(02): 253-256.

[9] Zhang X X, Sun J Y, Niu L X, et al. Chemical Compositions and Antioxidant Activities of Essential Oils Extracted from the Petals of Three Wild Tree Peony Species and Eleven Cultivars[J]. Chemistry & biodiversity, 2017, 14(11): e1700282.

[10] Duarte M C T, Duarte R M T, Rodrigues R A F, et al. Essential Oils and Their Characteristics[J]. Essential Oils in Food Processing: Chemistry, Safety and Applications, 2017: 1-19.

[11] 滑艳,邓雁如,汪汉卿. 各种挥发油的药理活性及在医学方面的应用[J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(05): 467-470.

[12] 徐洁华,文首文. 薰衣草挥发性有机物及其药理功效研究进展[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(04): 979-980.

[13] 李双. 牡丹花精油的提取、分析及抗氧化性研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2005.

[14] 刘俊民,吴震生,朱宗磊,等. 牡丹鲜花精油的工业化提取及挥发性组分的 GC-MS 分析[J]. 中国食物与营养, 2014, 20(06): 57-60.

[15] 于荟,马文平,刘延平,等. 顶空-气相色谱-质谱法分析牡丹鲜花精油中的挥发性成分[J]. 食品科学, 2015, 36(18): 167-171.

[16] 李双,王成忠,唐晓璇,等. 不同提取方法对牡丹精油理化性质和成分的影响[J]. 食品工业, 2015, 36(07): 170-174.

[17] 庞雪威,王积武,吴志莲,等. 植物性食品原料中单萜类化合物形成机理及生物活性综述[J]. 中国酿造, 2016, 35(06): 24-29.

[18] 谷运瑾,钱莉群,李步详,等. 芳樟醇氧化物的合成[J]. 香料香精化妆品, 2013, (S1): 28-31.

[19] 佚名. 香料解析(三十二): 氧化芳樟醇[J]. 国内外香化信息, 2014(05): 16-18.

[20] 欧阳秋丽,贾雷,陶能国,等. α-松油醇对意大利青霉的抑制作用[J]. 食品科学, 2014, 35(11): 32-35.