

不同方法提取的玫瑰油的成分分析

张静菊, 郭永来, 赵汝诗, 李洪英

平阴县玫瑰研究所, 山东 济南

收稿日期: 2022年1月18日; 录用日期: 2022年2月21日; 发布日期: 2022年2月28日

摘要

玫瑰油的提取方法不同, 不仅得率不同, 玫瑰油中所含的化学成分也有很大差异。水蒸气蒸馏法提取的玫瑰油中, 共检出78种成分, 主要成分为香茅醇和香叶醇, 香茅醇含量为37.524%, 香叶醇含量为10.322%; 用二氧化碳超临界萃取法提取的玫瑰油中, 共检出65种成分, 主要成分为苯乙醇和2,6-二甲基十七烷, 含量分别为18.102%、16.93%; 分子蒸馏法提取的玫瑰油中, 共检出了78种成分, 主要成分为苯乙醇和香茅醇, 苯乙醇含量为22.606%, 香茅醇含量为12.015%。

关键词

玫瑰油, 提取方法, 化学成分

Composition Analysis of Rose Oil Extracted by Different Methods

Jingju Zhang, Yonglai Guo, Rushi Zhao, Hongying Li

Pingyin Rose Research Institute, Jinan Shandong

Received: Jan. 18th, 2022; accepted: Feb. 21st, 2022; published: Feb. 28th, 2022

Abstract

The extraction methods of rose essential oil are different, not only the yield is different, but the chemical components contained in rose oil are also very different. In the rose oil extracted by steam distillation, a total of 78 components were detected, the main components were citronellol and geraniol, the contents of citronellol and geraniol were 37.524% and 10.322% respectively. Extracted with carbon dioxide supercritical extraction method, a total of 65 components were detected in the rose oil, and the main components were phenethyl alcohol and 2,6-dimethylheptadecane, the contents of which were 18.102% and 16.93%, respectively. In the rose oil extracted by molecular distillation, a total of 78 components were obtained, the main components were phenethyl

alcohol and citronellol, the content of phenethyl alcohol was 22.606%, and the content of citronellol was 12.015%.

Keywords

Rose Oil, Extraction Method, Chemical Composition

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

玫瑰油是香料工业重要的天然香原料，被称为“液体黄金”，由于其价格昂贵，仅用于高级香水、高级化妆品和芳香理疗油中。目前，国内外玫瑰油生产主要采用水蒸气蒸馏法，这种方法设备投资少、工艺简单、操作容易，但出油率低，仅为万分之三。为了提高玫瑰油的得率，近年来研究成功了二氧化碳超临界萃取法[1] [2]和分子蒸馏提取技术[3]，使玫瑰鲜花的出油率达到了万分之十，从而大大提高了玫瑰油的生产效率，降低了玫瑰油的生产成本。玫瑰油的提取方法不同，不仅得率不同，玫瑰油中所含的化学成分亦有很大差异。本文对水蒸气蒸馏、二氧化碳超临界萃取和分子蒸馏三种方法提取的玫瑰油的化学成分进行了分析比较，希望能够为玫瑰油的生产、使用和研究提供参考。

2. 材料与方

2.1. 试验材料

玫瑰花为平阴重瓣红玫瑰初开之鲜花。在五月份玫瑰花盛花初期，于清晨八点以前，采自山东省济南市平阴县玫瑰研究所生产试验园。

2.2. 试验方法

2.2.1. 玫瑰油的制取

1) 水蒸气蒸馏玫瑰油的制取：设备为 1.5 m³ 循环式蒸馏装置，由蒸馏釜、复馏柱、冷凝器、油水分离器组成，低压蒸汽锅炉提供水蒸汽作为热源。将重瓣红玫瑰鲜花 200 kg 和 0.5 m³ 去离子水加入蒸馏釜中，通入水蒸气进行直接加热，沸腾后调节水蒸气进气阀至蒸馏速率为 1700 ml/min；沸腾后初 30 min 冷凝温度控制在 28℃ 左右，30 min 后调节冷凝温度至 45℃。蒸馏时间 120 min。蒸馏结束后从油水分离器中取出玫瑰油，加入少许无水硫酸钠至玫瑰油中吸去其中的水分。

2) 二氧化碳超临界萃取玫瑰油的制取：萃取设备为江苏宏博机械制造有限公司生产，型号为 HB121-50-05，由萃取釜、分离釜 I、分离釜 II、冷凝机、压缩机等组成。将重瓣红玫瑰鲜花加入二氧化碳超临界萃取设备的萃取釜中，设置萃取压力为 30 MPa，萃取温度为 40℃，流量为 30 L/h，分离釜 I 温度为 15℃，分离釜 II 温度为 40℃，萃取时间 120 min。从分离釜 II 中取出玫瑰浸膏，用实验室短程蒸馏装置除去植物蜡等高分子物质即得玫瑰油。

3) 分子蒸馏玫瑰油的制取：分子蒸馏装置为广东汉维机电有限公司生产，型号为“MD-S80II”，由进料漏斗、蒸馏柱、刮膜机、真空泵、扩散泵、冷阱、冷凝装置、控制器等组成。首先用精馏后的 60℃~80℃ 石油醚萃取重瓣红玫瑰鲜花，石油醚与玫瑰鲜花之比为 4:1，静态萃取 120 分钟，每隔 30 分钟搅拌一次，

后过滤,花渣再加入4倍的石油醚萃取,重复萃取四次,将滤液浓缩并回收石油醚,蒸干石油醚后即得到玫瑰浸膏,再用无水乙醇在 -18°C 冷冻后过滤,浓缩滤液并回收乙醇,制得玫瑰净油,玫瑰净油用分子蒸馏装置分离纯化即得。先将工艺条件设置为进料温度 45°C 、系统真空度 10 Pa 、冷却温度 15°C 、柱温度 50°C 、刮膜机转速 200 r/min 、蒸馏速度 1.2 ml/min ,脱除玫瑰净油中残留的溶剂;然后再将蒸馏条件调整为进料温度 65°C 、冷却温度 30°C 、系统真空度 5 Pa 、蒸馏温度 125°C 、刮膜机转速 300 r/min 、蒸馏速度 1.5 ml/min ,脱除玫瑰净油中的植物蜡和色素等高分子物质,冷凝收集的蒸出物即是纯净的玫瑰油。

2.2.2. 玫瑰油化学成分的分析

采用GC-MS检测分析。

1) 分析仪器

气相色谱仪为美国Agilent公司生产的Agilent 6890N Gcsgstem。

质谱仪为美国Agilent公司生产的Agilent 5973 inert Mass Selective Detector。

2) 色谱分离条件

载气为氦气,检测器为火焰离子化检测器。色谱柱为 $0.25\text{ mm} \times 60\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ HP-5MS弹性石英毛细柱。

柱温箱初始温度为 40°C 恒温保持 4.0 min ,然后线性程序升温从 40°C 升至 320°C ,速率 8°C/min ,最后在 320°C 保持恒温 5.0 min 。

进样口温度为 250°C ,检测器温度为 300°C ,载气流速为 1.0 ml/min ,进样量为 $0.4\text{ }\mu\text{l}$,分流比为 $1/30$ 。

3) 质谱检测条件

离子源为EI源,离子源温度为 230°C ,EM电压为 1952 V ;质量数范围为 $m/245.0\sim 450.0$;四极杆温度为 150°C 。

4) 定性定量方法

化学成分定量采用面积归一化法,定性采用质谱数据库检索。

3. 结果与分析

为了便于比较,将分子蒸馏、二氧化碳超临界萃取和水蒸气蒸馏三种方法提取的玫瑰油的化学成分含量其中之一在1%以上的成分汇总列于表1中。

分子蒸馏和水蒸气蒸馏玫瑰精油中均分析出了78种成分,二氧化碳超临界萃取玫瑰油中分析出了65种成分。从表1中可以看出,三种玫瑰油中含量在1%以上的共性成分有15种,除此之外,分子蒸馏玫瑰油和水蒸气蒸馏玫瑰油中相同的成分仅有1种,分子蒸馏和二氧化碳超临界萃取玫瑰油中则有5种成分相同,而水蒸气蒸馏和二氧化碳超临界萃取玫瑰油中则没有相同的成分。这说明提取方法不同,玫瑰油的化学成分是存在较大差异的。

三种玫瑰油所含的主体香成分(即大量香成分)是不同的。分子蒸馏玫瑰油中主体香成分为苯乙醇和香茅醇,含量分别为 22.606% 和 12.015% ;水蒸气蒸馏玫瑰油中主体香成分为香茅醇和香叶醇[4][5],含量分别为 37.524% 和 10.322% ;二氧化碳超临界萃取的玫瑰油中主体香成分亦为苯乙醇和香茅醇,含量分别为 18.102% 和 10.547% 。分子蒸馏玫瑰油和二氧化碳萃取玫瑰油中主体香成分是相同的,这说明这两种玫瑰油提取方法相似度较高,同时也说明玫瑰花中含量最多的香成分为苯乙醇;二氧化碳超临界萃取的玫瑰油中烷类含量较高,又表现出了主要成分的差异性。水蒸气蒸馏玫瑰油中香茅醇含量大于三分之一,而苯乙醇含量仅为 2.011% ,这虽然与苯乙醇在水中的溶解度高有关,但更多表现的则是香茅醇的易挥发性。

Table 1. The chemical composition and content of three kinds of rose oils
表 1. 三种玫瑰精油的化学成分及含量

分子式	名称	含量(%)		
		分子蒸馏	CO ₂ 萃取	水蒸气蒸馏
C ₁₀ H ₁₈ O	芳樟醇	0.036	0.07	3.886
C ₁₀ H ₁₈	2,6-二甲基-2,6-辛二烯	1.319	1.052	3.750
C ₁₉ H ₄₀	2,6-二甲基十七烷	0.067	16.93	0.561
C ₁₀ H ₂₀ O	橙花醛	1.433	1.365	0.830
C ₁₀ H ₁₈ O	香茅醇	12.015	10.547	37.524
C ₁₃ H ₂₆ O	香叶醇	6.772	4.885	10.322
C ₁₀ H ₁₈ O	十三酮	0.557	2.059	6.531
C ₈ H ₁₀ O	橙花醇	2.329	2.012	3.678
C ₁₁ H ₁₄ O ₂	苯乙醇	22.606	18.102	2.011
C ₁₃ H ₂₄ O ₄	丁子香酚甲醚	3.815	3.468	6.587
C ₆ H ₁₂ O	4-甲基-3-戊烯-1-醇		2.511	
C ₁₉ H ₃₈	十七烷酸甲酯	1.301	3.626	
C ₁₅ H ₂₆ O	丁子香酚	6.194	2.722	3.851
C ₁₆ H ₂₂ O ₄	马兜铃酮	3.753	1.256	2.707
C ₁₂ H ₁₆	亚油酸乙酯	1.227	2.845	
C ₂₄ H ₃₈ O ₄	二十三烷	0.708	3.362	2.002
C ₂₀ H ₃₆ O ₂	9-二十三烯	2.607		0.162
C ₂₁ H ₄₄ O ₂	香叶酸	2.407	0.853	
C ₂₃ H ₄₈	紫苏醇	1.061		
C ₁₈ H ₃₆	苯甲酸	1.242	1.861	
C ₂₃ H ₄₆	苯乙酸	4.156	1.338	0.091
C ₁₅ H ₂₆ O	亚麻酸乙酯	1.013		
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	二十五烷	0.221	5.563	3.039
C ₁₄ H ₁₀	十六酸	4.925		
C ₁₆ H ₁₆ O ₂	3-萜醇乙酸酯	4.765	2.312	
C ₁₈ H ₃₆ O ₂	硬脂酸	1.476		

三种玫瑰油的特征也是不同的。分子蒸馏玫瑰油和二氧化碳超临界萃取玫瑰油颜色为淡黄色，凝固点较低；水蒸气蒸馏玫瑰油颜色为黄色或橙黄色，凝固点较高。水蒸气蒸馏玫瑰油香气浓郁、飘逸，但往往存在焦糊、发酵气息；分子蒸馏玫瑰油香气淡雅、持久，但易携带溶剂残留气息；超临界萃取玫瑰油香气清幽、稳重，但头香稍显不足。

4. 结论与讨论

1) 玫瑰油的提取方法不同, 所含化学成分也不同。分子蒸馏提取技术和二氧化碳超临界萃取技术均属于萃取法, 玫瑰油得率较高, 主体香成分均为苯乙醇[1] [6] [7], 证明玫瑰鲜花中含量最多的香成分为苯乙醇; 水蒸气蒸馏玫瑰油中苯乙醇含量极低, 说明水蒸气蒸馏不能将玫瑰鲜花中大量的苯乙醇提取出来, 这是导致水蒸气蒸馏法玫瑰油得率低的主要原因。因此在玫瑰油的生产过程中应尽可能地优化提取条件, 选择适宜的提取方法。

2) 分子蒸馏玫瑰油香气接近自然花香, 且具有较高的出油率, 但是玫瑰油中残留的有机溶剂对其香气影响较大。选择适宜的萃取介质, 消除对玫瑰油天然属性的影响, 则是一个很值得进一步探讨的问题。

3) 二氧化碳超临界萃取玫瑰油头香不足, 可能与二氧化碳的选择性有关, 亦或是提取过程中采用了过高的压力所致。较大的设备投资, 过高的生产成本, 也同时限制了其生产应用。如能降低生产成本, 改善萃取工艺, 提高玫瑰油的香气质量, 这种玫瑰油生产方法将是非常有发展前景的。

4) 三种玫瑰油生产方法各有优缺点。水蒸气蒸馏法工艺简单, 设备投资少, 生产安全性高; 但出油率低, 玫瑰油香气欠佳, 需外加蒸汽热源, 三废排放多, 环境污染严重。分子蒸馏法出油率高, 玫瑰油香气好; 但一般有机溶剂易燃易爆, 生产安全性低, 玫瑰油中易产生溶剂残留, 影响玫瑰油的天然香气。二氧化碳超临界萃取法出油率高, 玫瑰油天然属性好; 但设备投资大, 生产成本低, 安全性低, 玫瑰油香气不足。如果能选择无毒、无味、不可燃、效率高的萃取溶剂, 分子蒸馏法将是生产玫瑰油的最佳方法。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 郭永来, 张静菊, 刘泗明. 超临界二氧化碳萃取玫瑰浸膏的研究[J]. 香料香精化妆品, 2018(1): 17-19.
- [3] 郭永来, 吕传润, 赵杰, 等. 利用分子蒸馏技术提取玫瑰油的工艺研究[J]. 香料香精化妆品, 2010(4): 11-13.
- [4] 刘纪正, 刘建华, 董福英, 等. 平阴玫瑰油化学成分的研究[J]. 山东科学, 1990, 3(4): 1-8.
- [5] 张海云, 吕传润, 孟宪水, 等. 新品种丰花玫瑰与紫枝玫瑰出油率及成分的探讨[J]. 香料香精化妆品, 2009(2): 11-16.
- [6] 张静菊, 郭永来, 李凤英, 等. 用分子蒸馏技术提取的玫瑰精油的成分分析[J]. 香料香精化妆品, 2011(4): 17-20.
- [7] 郭永来, 梁丽, 张静菊, 等. 利用亚临界流体萃取玫瑰油的研究[J]. 香料香精化妆品, 2021(4): 17-20.