

滇红玫瑰精油超临界 CO₂ 萃取工艺、挥发性成分及抗氧化活性研究

Study on supercritical CO₂ extraction process, volatile components and antioxidant activity of rose oil from Dianhong rose

刘劲芸 常 健 蒋卓芳

LIU Jin-yun CHANG Jian JIANG Zhuo-fang

徐重军 陈 婉 吴 恒

XU Chong-jun CHENG Wan WU Heng

(云南中烟新材料科技有限公司, 云南 昆明 650106)

(Yunnan Tobacco Industrial Hi-Tech Material Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650106, China)

摘要:目的:综合利用云产滇红玫瑰花资源,提高产品附加值。方法:以玫瑰花精油得率为判别指标,通过单因素试验和响应面试验优化超临界 CO₂ 萃取玫瑰花精油的提取工艺;通过气相色谱—质谱技术分析不同精油的成分及相对含量,并评价不同玫瑰精油的抗氧化活性。结果:超临界 CO₂ 萃取玫瑰花精油的最佳工艺参数为:玫瑰花粉末颗粒 40 目,萃取压力 25.5 MPa、萃取温度 45.5 °C、萃取时间 123 min, CO₂ 流量 20 L/h, 该工艺条件下玫瑰花精油得率为 1.185%;不同产地滇红玫瑰精油中共鉴定出 74 种挥发性成分,安宁产的滇红玫瑰精油挥发性物质总量最高;不同产地滇红玫瑰精油均具有较好的自由基清除能力,但不同产地的抗氧化能力存在明显差异。结论:超临界 CO₂ 萃取的滇红玫瑰精油品质较好,可作为一种天然抗氧化剂应用。

关键词:玫瑰花;精油;超临界 CO₂ 萃取;挥发性成分;气相色谱—质谱;抗氧化

Abstract: Objective: Comprehensive utilization of Dianhong rose resources to improve the added value of products. **Methods:** The single-factor experiment and response surface experiment were used to optimize the extraction process of supercritical CO₂ with essential oil yield as the measurement index. The composition and

基金项目:云南中烟工业有限责任公司科技项目(编号:JB2022XY03);中国烟草总公司重大科技项目(编号:110202101068[XX-13])

作者简介:刘劲芸,女,云南中烟新材料科技有限公司助理研究员,硕士。

通信作者:吴恒(1987—),男,云南中烟新材料科技有限公司助理研究员,硕士。E-mail:yunnan200-2@163.com

收稿日期:2022-09-09 **改回日期:**2022-11-30

relative content of different rose oils were analyzed by GC-MS. The components and relative contents of different rose oils were analyzed by GC-MS, and the antioxidant activities of different rose oils were evaluated. **Results:** The results showed that the optimal extraction parameters were as followed: particle size of 40 mesh, extraction pressure of 25.5 MPa, extraction temperature of 45.5 °C, extraction time of 123 min, CO₂ flow rate of 20 L/h. Under these conditions, the essential oil yield of rose was 1.185%. A total of 74 compounds were identified from different Dianhong rose oil, and the total volatile substances of Anning Dianhong rose essential oil were the highest. The essential oil of Yunnan Dianhong rose had good ability to scavenge free radicals. The antioxidant activities of essential oil from different producing areas were obviously different. **Conclusion:** The essential oil extracted by supercritical CO₂ has good quality and can be used as a natural antioxidant.

Keywords: rose; essential oil; supercritical fluid CO₂ extraction; volatile constituent; GC/MS; antioxidant

滇红玫瑰是云南食用玫瑰中用量最大的品种,属于法国蔷薇的变种,以其为原材料可制作成花茶、鲜花饼、玫瑰糖、玫瑰饮料、玫瑰酸奶、玫瑰保健品等产品^[1-2]。云南种植滇红的历史已近 20 年,栽培面积数百公顷,开发的相关产品生产规模日益扩大,广受市场青睐^[3]。

滇红玫瑰挥发性成分主要由醇类、醛类、酯类、烷烃类、酮类等多种化合物组成^[4-5]。目前,玫瑰精油常见的提取方法——蒸馏法和溶剂提取法,都存在挥发性成分得率低、高温加热时间长、头香物质损失、有效成分被破坏等问题。超临界 CO₂ 萃取技术具备安全性高,萃取效

果好,低温下操作,不使用有机溶剂等优点,用于名贵香精的提取,能有效萃取得到高品质产品^[6-7]。但目前关于滇红玫瑰的超临界 CO₂ 萃取工艺及其精油成分和活性研究还鲜见报道。

研究拟优化超临界 CO₂ 萃取滇红玫瑰精油的提取工艺,并对昆明、曲靖、安宁 3 个产地滇红玫瑰精油的挥发性成分及抗氧化活性进行分析比较,以期云产滇红玫瑰的综合开发利用提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

玫瑰花:采于云南昆明、曲靖、安宁,经鉴定为蔷薇科蔷薇属“滇红”玫瑰品种,将其花瓣阴干后粉碎过筛,备用;

CO₂ 气体(纯度 ≥ 99.0%)、He(纯度 > 99.999%):广州市谱源气体有限公司;

无水乙醇、石油醚(90~120 ℃):西陇科学股份有限公司;

无水硫酸钠:分析纯,潍坊达康化工有限公司;

抗坏血酸:上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

2,2-联苯基-1-苦基肼基(DPPH)、2,2-联氨-双(3-乙基苯并噻唑-6-磺酸)二胺盐(ABTS):美国 Sigma 公司;

DB-5MS 毛细管柱:30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国 AGILENT 公司。

1.2 仪器与设备

超临界 CO₂ 流体萃取仪:NP5000 型,美国 Newport 公司;

气相/质谱联用仪:Agilent 8860-5977B 型,美国 Agilent 公司;

旋转蒸发仪:R-210 型,德国 Buch 公司;

电子分析天平:JE203G 型,瑞士 Mettler 公司;

紫外可见分光光度计:UV2600 型,日本岛津公司。

1.3 方 法

1.3.1 超临界 CO₂ 萃取单因素试验 以昆明滇红玫瑰作为试验对象,称取干燥的昆明滇红玫瑰花瓣粉末 500.00 g 装入萃取釜中,开启 CO₂,萃取时设置分离釜 I 压力 9.0 MPa、分离温度 29 ℃,分离釜 II 压力 6.0 MPa、分离温度 25 ℃,夹带剂使用 10% 无水乙醇。工艺参数分别到达设定值时,开始连续萃取。以玫瑰精油得率为考察指标,固定粒度为 40 目、萃取温度 45 ℃、萃取压力 20 MPa、萃取时间 150 min、CO₂ 流量 15 L/h,研究不同参数:原料粒度(未粉碎及 20,40,60,80 目样品)、时间(60,90,120,150,180 min)、压力(15,20,25,30,35 MPa)、温度(35,40,45,50,55 MPa)和 CO₂ 流量(10,15,20,25,30 L/h)对玫瑰精油得率的影响。待萃取完成后从分离釜底部收集玫瑰精

油,4 ℃ 冷藏 12 h 后过滤称量,并按式(1)计算得率。

$$Y = \frac{M_2}{M_1} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

Y——得率,%;

M₁——玫瑰花精油的质量,g;

M₂——玫瑰花的质量,g。

1.3.2 响应面试验设计 基于单因素试验结果,根据不同因素对精油萃取得率影响变化趋势大小,选取萃取压力、萃取温度和萃取时间 3 个主要影响因素,以玫瑰花精油得率为响应值,通过 Design-Expert 12.0 提供的 Box-Behnken 方法设计响应面试验来优化超临界 CO₂ 萃取条件。

1.3.3 GC-MS 检测条件 采用响应面试验优化出的超临界 CO₂ 萃取参数对 3 个产地的滇红玫瑰进行萃取,分别得到不同产地的玫瑰精油用无水硫酸钠干燥,经有机相针式滤头过滤,进行 GC-MS 分析。

(1) 气相色谱条件:色谱柱为 DB-5MS(30 m×0.25 mm,0.25 μm);进样口温度为 220 ℃;载气为高纯氮气,流速为 1 mL/min;分流比为 5:1,进样量 1 μL;溶剂延迟 2 min;进样口温度 200 ℃;程序升温:起始柱温为 60 ℃,保持 1 min,以 8 ℃/min 的速率升至 170 ℃,保持 3 min,以 12 ℃/min 的速率升至 260 ℃,保持 18 min。

(2) 质谱条件:电子轰击离子源;电子能量为 70 eV;离子源温度为 220 ℃;传输线温度为 220 ℃;扫描范围为 30~500 amu,溶剂延迟 2 min。

1.3.4 定性、定量分析

(1) 定性分析:通过 MassLynx V4.1 化学工作站数据处理系统,在 Nist2008 和 WILEY 标准谱库中检索,结合相关文献进行谱图解析,进行定性分析。

(2) 定量分析:采用峰面积归一化法,通过各挥发性成分的峰面积占总峰面积之比值计算各挥发性成分的相对含量。按式(2)计算玫瑰精油样品中挥发性成分的相对含量。

$$X = \frac{A_s}{A_i} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

X——每个化合物的相对含量,%;

A_s——每个化合物的积分峰面积;

A_i——总峰面积。

1.3.5 抗氧化活性测定

(1) DPPH 自由基清除率:将不同玫瑰精油分别用乙醇稀释成体积分数为 0.1%,0.2%,0.4%,1.0%,2.0%,5.0%,10.0% 的样液,参考文献[8]的试验方案,取不同体积分数精油样液 50 μL 与 150 μL 的 0.1 mmol/L DPPH

溶液,于 96 微孔板中混合均匀。避光常温反应 30 min,在 517 nm 处检测吸光度 A_1 。同时测定 DPPH 溶液与无水乙醇混合后的吸光度 A_0 ,以 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 抗坏血酸为阳性对照,用同样方法测定抗坏血酸对 DPPH 自由基的抑制率。按式(3)计算 DPPH 自由基清除率。

$$R_{\text{fcs}} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

R_{fcs} ——自由基清除率,%;

A_0 ——DPPH 溶液或 ABTS 溶液与无水乙醇混匀后的吸光度;

A_1 ——玫瑰精油与 DPPH 溶液或 ABTS 溶液混匀后的吸光度。

(2) ABTS 自由基清除率:参考文献[9]的试验方案,配制 ABTS 反应液。制备 ABTS(7 mmol/L)和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液(2.6 mmol/L)。混匀后避光,在常温下保存 12~16 h,检测时将上述溶液稀释到吸光值 0.7 ± 0.02 ,备用。将不同玫瑰精油分别用乙醇稀释成 0.1%,0.2%,0.4%,1.0%,2.0%,5.0%,10.0%(体积比)样液,取 50 μL 不同浓度精油样液与 150 μL ABTS 反应液混合,反应 30 min,在 734 nm 处检测吸光度 A_1 ,同时测定 ABTS 与无水乙醇混合后的吸光度 A_0 ,以 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 抗坏血酸为阳性对照,用同样方法测定抗坏血酸对 ABTS 自由基的抑制率。按式(3)计算 ABTS 自由基清除率。

1.3.6 统计分析 采用 Excel、SPSS Statistics 26、GraphPad Prism 软件进行统计分析。不同产地玫瑰精油的挥发性成分和自由基清除率分别进行独立样本 t 检验。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 原料粒度对玫瑰精油得率的影响 由图 1 可知,玫瑰粉粒度为 40 目时,萃取效率较好。原料粒度过大,

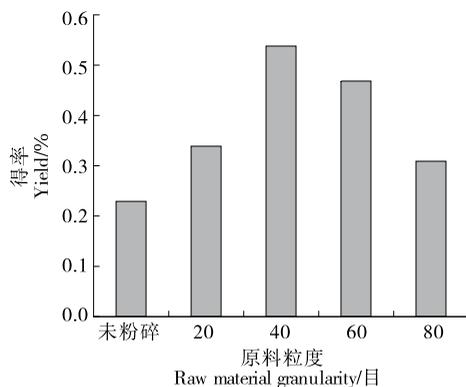


图 1 原料粒度对精油得率的影响

Figure 1 Effects of raw material particle size on the extraction yield of essential oil

CO₂与玫瑰花接触不充分,精油的溶解度降低。而玫瑰花粒度较小,流体扩散系数减小,CO₂流体受阻,还容易造成原料淤积在萃取釜的底部^[10]。所以,将玫瑰花瓣粉碎到 40 目开展后续萃取试验。

2.1.2 萃取时间对玫瑰精油得率的影响 由图 2 可知,当萃取时间为 60~120 min 时玫瑰精油得率逐渐增大,且 120 min 时达最大,再继续延长萃取时间,精油得率略有下降。其原因可能是,刚开始萃取时 CO₂ 流体与玫瑰花接触不充分,得率较小;萃取时间增加后,得率逐渐增大;当萃取时间超过 120 min 后,大部精油已被萃取出来,再继续延长萃取时间,可能萃取出蜡质、色素等大分子杂质类成分,在冷藏过滤去除杂质的过程中会损失部分精油,造成最终得到的玫瑰花精油的质量有所降低^[11]。因此,萃取时间选择 120 min 左右为宜。

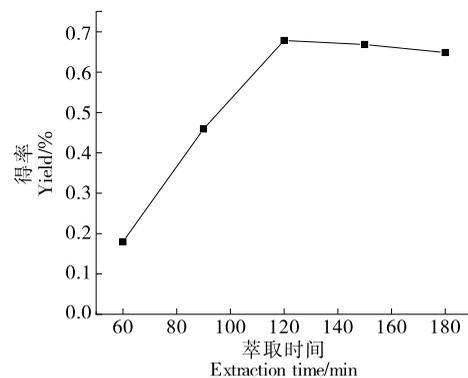


图 2 萃取时间对精油得率的影响

Figure 2 Effects of extraction time on the extraction yield of essential oil

2.1.3 萃取压力对玫瑰精油得率的影响 由图 3 可知,在萃取压力为 15~25 MPa 时精油得率与压力呈正相关性。当萃取压力 >25 MPa 时,得率呈缓慢下降趋势,而且玫瑰精油中杂质增多。因为压力较低时萃取出的多为挥发性成分,而压力过大后,一些大分子物质也被萃取出

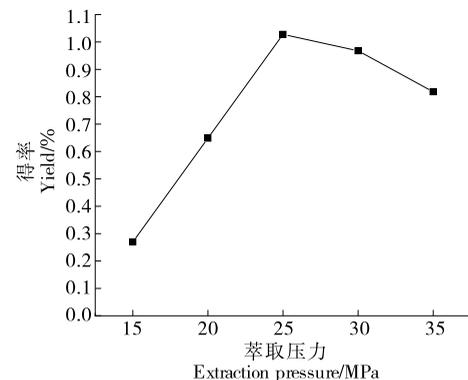


图 3 萃取压力对精油得率的影响

Figure 3 Effects of extraction pressure on the extraction yield of essential oil

来。而且随着压力的进一步增大,CO₂ 流体传质速率和扩散能力有所降低^[12]。考虑到玫瑰精油品质 and 安全性等因素,选择最适萃取压力为 25 MPa。

2.1.4 萃取温度对玫瑰精油得率的影响 由图 4 可知,玫瑰精油得率随温度的升高先不断提高,当温度超过 45 °C 后得率逐渐降低。温度增高 CO₂ 流体蒸气压增大,使精油的溶解度增大。但温度超过最佳值后会导致流体密度下降,影响精油在 CO₂ 中的溶解,导致得率下降,而且温度过高会造成热敏性成分变质,影响玫瑰精油品质^[13]。所以萃取温度选择 45 °C 左右为宜。

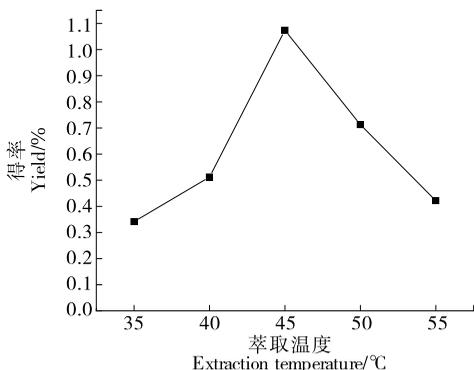


图 4 萃取温度对精油得率的影响

Figure 4 Effects of extraction temperature on the extraction yield of essential oil

2.1.5 CO₂ 流量对玫瑰精油得率的影响 从图 5 可知,在 10~20 L/h 时 CO₂ 流量增加,萃取溶剂与玫瑰粉料液比升高,有利于 CO₂ 溶剂扩散,玫瑰精油得率也升高。当 CO₂ 流量超过 20 L/h 后,过大的流量使 CO₂ 溶剂与玫瑰粉接触不充分,精油得率逐渐降低。而且持续增加 CO₂ 流量会使得 CO₂ 消耗过大,增加了生产能耗,因此优选 CO₂ 流量为 20 L/h。

2.2 响应面优化试验

根据单因素试验得出的结果,以萃取压力、萃取温度

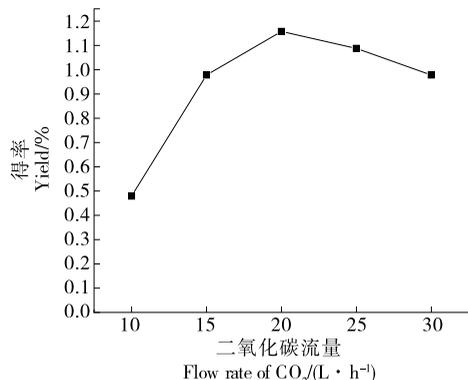


图 5 CO₂ 流量对精油得率的影响

Figure 5 Effects of carbon dioxide flow rate on the extraction yield of essential oil

和萃取时间为响应变量,进行响应面实验,因素水平取值见表 1,试验结果见表 2。

对试验结果(表 2)进行多元回归分析,对各因素开展回归拟合,得到回归方程为:

$$Y = 1.18 + 0.045 0A + 0.038 8B + 0.118 8C - 0.012 5AB - 0.027 5AC + 0.030 0BC - 0.210 5A^2 - 0.198 0B^2 - 0.518 0C^2 \quad (4)$$

由表 3 可知,模型 $P < 0.000 1$, 回归模型的 $R^2 = 0.999 5, R^2_{adj} = 0.999 0$, 表明该二次方程模型高度显著,方程对试验拟合良好,试验设计可靠。失拟项值为 0.050 4 ($P > 0.05$), 不显著,说明该方程的精确性和可靠性都良好,能用此回归方程模型来取代真实试验,并对试验的精油得率进行预测和分析。变异系数 (CV) 为 1.44% ($< 5\%$), 表明试验模型具有重复性。由回归方程中的 F 检验数值可知,各因素对滇红玫瑰精油得率影响的顺序依次为时间 > 压力 > 温度。

表 1 响应面设计因素与水平表

Table 1 Factors and levels in the response surface experiments

水平	A 萃取压力/MPa	B 萃取温度/°C	C 萃取时间/min
1	20	40	90
0	25	45	120
-1	30	50	150

表 2 响应面实验方案与结果

Table 2 Response surface experiment scheme and results

水平	A	B	C	得率/%
1	0	0	0	1.18
2	1	-1	0	0.77
3	0	0	0	1.17
4	0	0	0	1.17
5	1	0	1	0.26
6	0	-1	1	0.35
7	0	0	0	1.18
8	-1	1	0	0.79
9	-1	0	1	0.41
10	1	0	-1	0.54
11	-1	0	-1	0.58
12	-1	-1	0	0.83
13	1	1	0	0.68
14	0	1	-1	0.51
15	0	1	1	0.32
16	0	-1	-1	0.66
17	0	0	0	1.18

表 3 响应面试验回归模型方差分析[†]

Table 3 Response surface experimental regression model analysis of variance

项目	方差和	自由度	方差	F 值	P 值	显著性
模型	1.760 0	9	0.195 3	1 719.53	<0.000 1	***
A	0.016 2	1	0.016 2	142.64	<0.000 1	***
B	0.012 0	1	0.012 0	105.77	<0.000 1	***
C	0.112 8	1	0.112 8	993.32	<0.000 1	***
AB	0.000 6	1	0.000 6	5.50	0.051 4	
AC	0.003 0	1	0.003 0	26.64	0.001 3	**
BC	0.003 6	1	0.003 6	31.70	0.000 8	**
A ²	0.186 6	1	0.186 6	1 642.75	<0.000 1	***
B ²	0.165 1	1	0.165 1	1 453.44	<0.000 1	***
C ²	1.130 0	1	1.130 0	9 947.79	<0.000 1	***
残差	0.000 8	7	0.000 1			
失拟项	0.000 7	3	0.000 2	7.50	0.050 4	
纯误差	0.000 1	4	0.000 0			
总和	1.760 0	16				

[†] * 为显著, $P < 0.05$; ** 为中度显著, $P < 0.01$; *** 为高度显著, $P < 0.001$ 。

3 个因素之间交互作用的三维空间响应面图,如图 6 所示,图 6(b)和图 6(c)中响应面曲线坡度较陡,表明时间和压力以及时间和温度的交互影响显著;而图 6(a)响应面曲线坡度较平,表明温度和压力之间交互影响不显著。

通过软件 Dsign-Expert V12.0.3 分析得到优化后的预测条件:提取压力 25.48 MPa,萃取温度 45.52 °C,动态萃取时间 123.47 min,在此条件下,玫瑰精油得率的预测值为 1.187%。考虑到试验的可操作性,调整参数为萃取压力 25.5 MPa、萃取温度 45.5 °C、动态萃取时间 123 min,并在此条件下进行 3 次平行验证实验,所测得昆明滇红玫瑰花精油得率的平均值为 1.185%,与软件模型预测的最佳值(1.187%)十分接近,进一步说明了响应模

型的准确性和可行性。根据优化后的参数对安宁、曲靖的滇红玫瑰进行超临界 CO₂ 萃取,玫瑰精油得率分别为 1.198% 和 1.176%。

2.3 玫瑰花精油挥发性成分分析

按 1.3.3 的检测条件对 3 个产地滇红玫瑰精油进行化学成分分析,采用峰面积归一化法,计算出玫瑰精油中各挥发性成分的相对含量,分析鉴定结果见表 4。

从不同产地滇红玫瑰精油中共鉴定了 74 种挥发性成分,其中,昆明、曲靖、安宁产的精油中分别鉴定出了 66,67,69 种挥发性成分。3 个产地滇红玫瑰精油共有挥发性成分为香茅醇、正二十一烷、香叶醇、苯乙醇、芳樟醇、正二十三烷、法尼醇、乙酸香叶酯、乙酸橙花酯、丁香酚等 60 种,这些挥发性成分构成了云产滇红玫瑰香气的主要成分,与相关文献报道^[4,14-15]相符。同一种挥发性成分在不同产地精油中的相对含量差异显著性分析如表 4 所示,其中,产地间存在显著差异有 55 种成分,这些差异可能是因地理位置和气候环境的不同造成的。昆明、安宁滇红玫瑰精油含量最高的挥发性成分为香茅醇,分别为 18.278% 和 21.160%。而曲靖滇红玫瑰精油含量最多的为正二十一烷(14.538%),其次为香茅醇(13.313%)。香茅醇、香叶醇、苯乙醇、玫瑰醚等在玫瑰精油的香气成分中起主要作用;橙花醇及其类似物带来橘子和柠檬香韵;芳樟醇及其氧化物形成了滇红玫瑰的清新头香;丁香酚及甲基丁香酚具有明显的辛香,对玫瑰的特征花香有促进作用,让香气更加浓烈;还有相对含量较高的直链烷烃能起到定香作用,使香气持久^[16-18]。

2.4 玫瑰花精油抗氧化活性

2.4.1 清除 DPPH 自由基能力 由图 7 可知,不同产地滇红玫瑰精油的 DPPH 自由基清除能力均随精油浓度的增加而逐渐增强。当玫瑰精油体积分数从 0.1% 递增到 10% 时,昆明滇红玫瑰精油对 DPPH 自由基的清除能力从 66.95% 上升至 99.54%,玫瑰精油体积分数为 1%

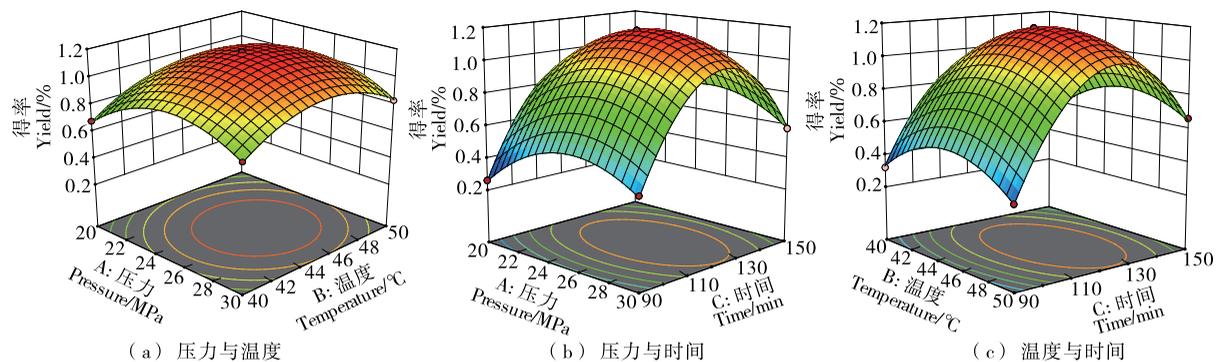


图 6 萃取压力、萃取温度和萃取时间对玫瑰精油得率的响应面图

Figure 6 Response surface plots of the rose essential yields affected by extraction pressure, extraction temperature and extraction time

表 4 不同玫瑰花精油挥发性成分及相对含量比较[†]

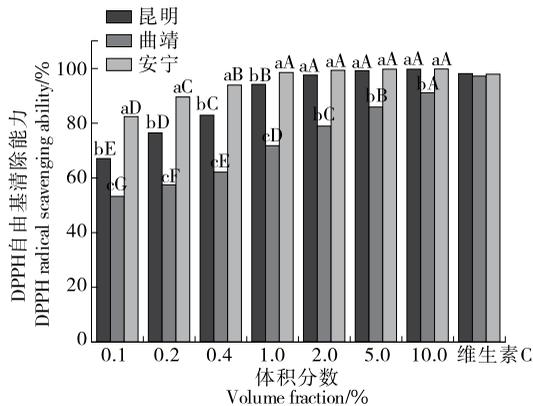
Table 4 Comparison of volatile components and relative contents of essential oils from three varieties of Dianhong rose

保留时间/min	化合物名称	相对含量/%			保留时间/min	化合物名称	相对含量/%		
		昆明	曲靖	安宁			昆明	曲靖	安宁
2.823	戊醛	0.022	0.009	0.014	14.654	β -波旁烯	0.058	0.099	0.110
4.009	己醛	0.015	0.019	0.009	14.782	β -榄香烯	0.031	0.034	0.113
4.877	叶醇	0.019	0.017	0.014	14.909	甲基丁香酚	0.846	0.768	1.448
5.090	正己醇	0.085	0.044	0.062	15.462	β -石竹烯	0.525	0.837	0.389
5.678	庚醛	0.097	0.056	0.048	16.154	α -石竹烯	0.448	0.767	0.392
6.349	α -蒎烯	0.639	0.631	0.785	16.864	十五烷	0.657	0.804	—
6.458	苯甲醛	3.293	4.017	2.614	16.985	α -葑草烯	0.153	0.179	0.263
6.745	桉烯	0.031	0.066	0.048	17.129	大根香叶烯-D	0.297	—	0.391
6.955	庚醇	0.017	0.008	—	17.253	法尼烯	—	0.087	0.208
7.213	左旋- β -蒎烯	0.166	0.435	0.136	17.335	α -布藜烯	0.146	0.094	0.202
7.353	月桂烯	0.442	0.794	0.446	17.622	十二酸	0.077	0.164	0.196
7.564	对伞花烃	0.016	0.018	0.033	18.179	反式-橙花叔醇	0.222	0.250	0.068
7.945	γ -松油烯	0.036	0.087	0.022	18.922	十六烷	0.146	0.173	0.068
8.095	邻异丙基甲苯	0.018	0.087	—	19.426	愈创醇	0.077	0.068	0.080
8.152	3-萜烯	—	0.019	0.024	19.506	十七烯	—	—	0.208
8.191	DL-柠檬烯	0.346	0.250	—	19.624	辛酸正丁酯	1.895	0.836	1.307
8.253	苯甲醇	0.554	0.867	0.634	20.151	β -桉叶醇	1.814	0.944	0.980
8.466	罗勒烯	0.067	0.085	0.095	20.205	α -桉叶醇	1.888	1.268	1.350
8.745	α -蒎品油烯	0.052	0.173	0.040	20.356	正十七烷	1.827	3.590	1.896
9.347	3-甲基-6-(1-甲基亚乙基)-2-环己烯-1-酮	0.058	0.041	0.038	21.057	法尼醇	5.086	5.482	4.382
9.535	芳樟醇	2.884	2.901	3.758	21.057	正十八烷	—	—	0.318
9.596	壬醛	0.077	0.196	0.173	22.245	十九烯	0.735	0.872	1.006
9.734	芳樟醇氧化物	0.380	0.497	—	23.044	正十九烷	5.827	6.734	5.032
9.831	苯乙醇	6.692	6.718	8.129	23.527	正二十一烷	10.681	14.538	8.408
10.052	玫瑰醚	0.059	0.096	0.113	23.962	棕榈酸	0.077	0.033	0.069
10.401	香茅醛	0.017	0.029	0.034	24.156	癸酸乙酯	4.956	5.580	4.391
10.505	橙花醚	0.059	0.080	0.059	25.230	正癸酸- β -苯乙酯	1.003	0.889	1.655
10.768	甲酸苯乙酯	0.146	0.067	0.129	26.150	二十三烯	0.750	0.844	0.209
11.143	4-萜烯醇	0.166	0.336	0.197	26.351	正二十三烷	7.006	7.512	5.704
11.413	松油醇	0.757	0.507	0.769	26.538	丁酸香叶酯	—	—	0.068
12.048	香茅醇	18.278	13.313	21.160	27.056	亚油酸乙酯	0.044	0.009	0.075
12.175	(Z)-橙花醛	0.477	0.351	0.270	27.496	丙酸香茅酯	1.281	0.687	1.687
12.475	香叶醇	9.001	7.884	9.272	28.458	亚麻酸乙酯	0.127	0.041	0.022
12.686	(E)-橙花醛	0.458	0.431	0.343	31.453	二十四烯	—	—	0.513
14.033	乙酸橙花酯	2.436	2.094	2.930	31.853	正二十四烷	—	—	0.653
14.187	丁香酚	1.290	1.561	1.693	34.507	正二十五烷	0.866	0.404	0.338
14.521	乙酸香叶酯	2.497	1.267	3.298	35.432	正二十六烷	—	—	0.325

† —为未检出。

时 DPPH 自由基清除率已超过 90%。曲靖滇红玫瑰花精油对 DPPH 自由基的清除能力相对较弱,玫瑰精油体积分数为 10%时 DPPH 自由基清除率达到约 90%。安宁滇红玫瑰花精油具有较强抗氧化能力,玫瑰精油体积分数为

0.2%时 DPPH 自由基清除率已达到约 90%,随着精油体积分数持续增加,DPPH 自由基清除率趋向于 100%。方差分析表明:不同体积分数曲靖滇红玫瑰花精油的 DPPH 自由基清除能力均呈高度显著性差异($P < 0.001$),

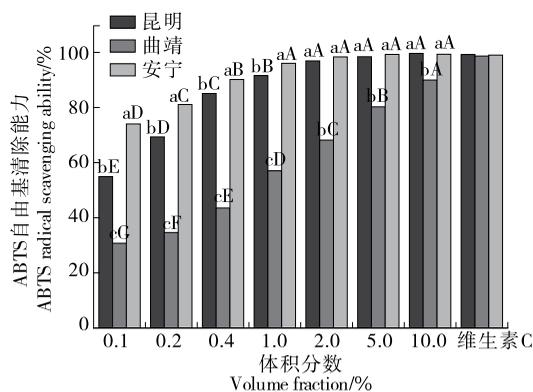


小写字母不同表示相同体积分数不同产地之间的差异显著 ($P < 0.001$); 大写字母不同表示相同产地不同体积分数之间的差异显著 ($P < 0.001$)

图7 不同玫瑰花精油对 DPPH 自由基的清除能力
Figure 7 DPPH radical scavenging ability of different rose essential oils

而昆明滇红精油在体积分数为 0.1%~2.0% 时 DPPH 自由基清除能力呈高度显著性差异 ($P < 0.001$); 安宁滇红精油在体积分数为 0.1%~1.0% 时 DPPH 自由基清除能力呈高度显著性差异 ($P < 0.001$); 在体积分数为 0.1%~1.0% 时, 相同体积分数不同产地玫瑰花精油的 DPPH 自由基清除能力呈高度显著性差异 ($P < 0.001$)。

2.4.2 清除 ABTS 自由基能力 由图 8 可知, 试验范围内, 3 个产地滇红玫瑰花精油对 ABTS 自由基都有不同程度的清除作用, 且变化规律与 DPPH 自由基清除能力结果相似。方差分析结果也与 DPPH 自由基清除能力方差分析结果相似。因此可认为: 当体积分数为 0.1%~1.0% 时, 不同产地滇红玫瑰花精油自由基清除能力存在明显



小写字母不同表示相同体积分数不同产地之间的差异显著 ($P < 0.001$); 大写字母不同表示相同产地不同体积分数之间的差异显著 ($P < 0.001$)

图8 不同玫瑰花精油对 ABTS 自由基的清除能力
Figure 8 ABTS radical scavenging ability of different rose essential oils

差异, 抗氧化能力强弱依次为安宁、昆明、曲靖产精油。安宁滇红玫瑰精油中含量较高的香茅醇(18.278%)、香叶醇(9.001%)和丁香酚(1.290%)已被研究证实具有一定的抗氧化活性^[19-21], 可能是滇红玫瑰精油发挥抗氧化作用的主要物质, 还有待进一步研究验证。

3 结论

研究通过超临界流体萃取法对云南不同产地的滇红玫瑰花进行萃取, 考察了原料颗粒大小、萃取时间、萃取压力、萃取温度和二氧化碳流量对玫瑰花精油得率的影响, 并采用 Box-Behnken 试验设计优化精油的提取工艺条件。以 GC-MS 气相色谱质谱联用技术对不同精油进行定性、半定量分析, 比较了不同滇红玫瑰精油挥发性成分和相对含量的差异。进一步利用 DPPH 法和 ABTS 法评价了不同玫瑰精油的抗氧化活性。结果表明, 超临界 CO₂ 萃取滇红玫瑰花精油的最优工艺参数为: 玫瑰花粉末颗粒大小为 40 目, 萃取压力 25.5 MPa, 萃取温度 45.5 °C、萃取时间 123 min, CO₂ 流量 20 L/h。从不同滇红玫瑰精油中共鉴定出 74 种挥发性成分, 其中安宁滇红玫瑰精油挥发性物质总量最高, 达到 1 646.891 mg/g, 含量最高的成分为香茅醇。3 种云南滇红玫瑰花精油都具有较好的 DPPH 自由基、ABTS 自由基清除能力, 且不同产地精油抗氧化能力存在明显差异。超临界 CO₂ 萃取法能有效萃取滇红玫瑰精油, 采用该法萃取的玫瑰精油品质较好, 可作为一种天然香料和抗氧化剂应用在食品、药品、保健品、护肤品等方面。然而滇红玫瑰精油抗氧化的主要成分还需要进一步研究。

参考文献

- [1] 黄树增, 陈青, 赵多雷, 等. 大理州种植的加工型玫瑰品种及规范种植技术[J]. 现代园艺, 2018(9): 41-42.
HANG S Z, CHEN Q, ZHAO D L, et al. Processing rose varieties and standard planting techniques planted in Dali [J]. Modern Horticulture, 2018(9): 41-42.
- [2] 张凤梅, 刘哲, 司晓喜, 等. 玫瑰精油香味成分分析及在卷烟加香中的应用[J]. 烟草科技, 2020, 53(5): 47-56.
ZHANG F M, LIU Z, SI X X, et al. Aroma component analysis on mainstream cigarette smoke flavored with rose essential oil [J]. Tobacco Science and Technology, 2020, 53(5): 47-56.
- [3] 施蕊, 钱晓慧, 栾云鹏, 等. 基于代谢组学分析云南滇红和墨红玫瑰花色差异[J]. 云南中医学院学报, 2020, 43(2): 18-24.
SHI R, QIAN X H, LUAN Y P, et al. Metabolomics reveals the causes of different flower colors about Yunnan roses [J]. Journal of Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, 2020, 43(2): 18-24.
- [4] 杨秦, 李杭橙, 肖洪, 等. 云南滇红玫瑰与墨红玫瑰香气成分比较与分析[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(8): 41-42.
YANG Q, LI H C, XIAO H, et al. The analysis and comparison of

- aroma components between Dian Hong roses and Mo Hong roses[J]. Food Research and Development, 2017, 38(8): 41-42.
- [5] 王珍珍, 王其刚, 唐开学, 等. 云南主栽食用玫瑰花香成分及关键花香基因表达分析[J]. 植物生理学报, 2019, 55(7): 1 038-1 046.
- WANG Z Z, WANG Q G, TANG K X, et al. Analysis of volatile components and scent-related gene expressions of edible roses in Yunnan[J]. Chinese Journal of Plant Physiology, 2019, 55(7): 1 038-1 046.
- [6] 李力群, 乔月梅, 纪晓东, 等. 采用超临界 CO₂ 萃取—分子蒸馏技术对云产玫瑰油的提取分离及 GC-TOFMS 分析[J]. 香料香精化妆品, 2016, 8(5): 17-21.
- LI L Q, QIAO Y M, JI X D, et al. Analysis of the volatile oils from Yunnan rose by GC-TOFMS with supercritical fluid CO₂ extraction and molecular distillation[J]. Cosmetics, 2016, 8(5): 17-21.
- [7] 刘琳琪, 赵晨曦, 李佩娟, 等. 花椒挥发油超临界 CO₂ 萃取的工艺优化及 GC-MS 分析[J]. 现代食品科技, 2020, 36(5): 73-80.
- LIU L Q, ZHAO C X, LI P J, et al. Optimization of supercritical CO₂ extraction process of essential oil from *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. and its chemical composition analyzed by GC-MS[J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(5): 73-80.
- [8] DWIVEDI S, KHAN M, SRIVASTAVA S K, et al. Essential oil composition of different accessions of *Mentha × piperita* L. grown on the northern plains of India[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2004, 19(5): 437-440.
- [9] MARFIL R, GIMÉNEZ R, MARTÍNEZ O, et al. Determination of polyphenols, tocopherols, and antioxidant capacity in virgin argan oil (*Argania spinosa*, Skeels) [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2011, 113(7): 886-893.
- [10] 刘川铭, 刘猛刚, 缪菊连. 超临界 CO₂ 萃取技术在中药研究中的应用[J]. 广州化工, 2022, 50(1): 21-29.
- LIU C M, LIU M G, MIAO J L. Application of supercritical CO₂ extraction technology in research of traditional Chinese medicine [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(1): 21-29.
- [11] 黄秋伟, 毛立彦, 龙凌云, 等. 热带睡莲精油的超临界 CO₂ 萃取优化及其成分 GC-MS 分析[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(7): 188-195.
- HUANG Q W, MAO L Y, LONG L Y, et al. Optimization of essential oil from tropical water lily extracted by supercritical CO₂ and volatile components of essential oil analysis by GC-MS[J]. Food Research and Development, 2020, 41(7): 188-195.
- [12] 庞敏, 崔秀明. 超临界 CO₂ 提取葛缕子精油及其成分分析[J]. 食品与机械, 2022, 38(1): 175-179.
- PANG M, CUI X M. Extraction of *Carum carvi* L. essential oil by supercritical carbon dioxide and its composition analysis[J]. Food & Machinery, 2022, 38(1): 175-179.
- [13] 马铃, 郭川川, 张峰轶, 等. 白豆蔻精油超临界 CO₂ 萃取工艺优化及挥发性成分分析[J]. 中国酿造, 2022, 41(3): 204-212.
- MA Q, GUO C C, ZHANG F Y, et al. Optimization of supercritical CO₂ extraction process and volatile component analysis of *Amomum cardamomum* essential oil[J]. China Brewing, 2022, 41(3): 204-212.
- [14] 张文, 华佳甜, 褚宁宇, 等. 基于固相微萃取和气相色谱—质谱法的玫瑰‘滇红’不同花期芳香成分的分析[J]. 中国野生植物资源, 2018, 37(2): 26-39.
- ZHANG W, HUA J T, CHU N N, et al. Analysis of aromatic constituents of rose 'Dianhong' at different flowering stage based on solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Wild Plant Resources of China, 2018, 37(2): 26-39.
- [15] 朱艳玲, 赵雷, 陈宣钦, 等. 安宁滇红和紫枝玫瑰精油的出油率和香气成分分析[J]. 食品工业科技, 2017, 38(4): 299-304.
- ZHU Y L, ZHAO L, CHEN X Q, et al. Oil yield and aroma component analysis of Anning Dianhong rose and purple rose essential oil[J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(4): 299-304.
- [16] 宋佳, 孟庆华, 潘仙华, 等. 玫瑰精油化学成分与香型特征的相关性研究[J]. 香料香精化妆品, 2018, 2(1): 5-12.
- SONG J, MENG Q H, PAN X H, et al. Study on the correlation between the chemical components and the odor type of rose essential oil[J]. Flavor and Fragrance Cosmetics, 2018, 2(1): 5-12.
- [17] 赵国建, 赵悦菡, 卢龙啸, 等. 分子蒸馏技术提取玫瑰精油及其成分分析[J]. 特产研究, 2018, 2(1): 5-12.
- ZHAO G J, ZHAO Y H, LU L X, et al. Extraction of rose essential oil by molecular distillation technique and its components analysis [J]. Journal of Specialty Research, 2018, 2(1): 5-12.
- [18] 张文, 倪穗. 固相微萃取—气相色谱—质谱联用法分析 6 个食用玫瑰品种得的芳香成分 [J]. 食品工业科技, 2018(2): 261-266.
- ZHANG W, NI S. Analysis of aromatic components from six edible rose cultivars by solid phase microextraction and chromatography-mass spectrometry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018(2): 261-266.
- [19] SANTOS P L, MATOS J, PICOT L, et al. Citronellol, a monoterpene alcohol with promising pharmacological activities: A systematic review [J]. Food Chemical Toxicology, 2019, 123: 459-469.
- [20] AZAB E F, SALEH A M, YOUSIF S O, et al. New insights into geraniol's antihemolytic, anti-inflammatory, antioxidant, and anticoagulant potentials using a combined biological and in silico screening strategy[J]. Inflammopharmacology, 2022, 30(5): 1 811-1 833.
- [21] 方雪祥, 袁慧慧, 单艳超, 等. 丁香酚与丁香醛缩二甲醇联合抗氧化作用研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(2): 21-26.
- FANG X X, YUAN H H, SHAN Y C, et al. Research on synergistic antioxidant activity of eugenol and syringaldehyde dimethylacetal[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(2): 21-26.