

DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2024.10.024

引文格式:安比芳,陈创业,宋凯洋,等.基于 GC-MS 和电子鼻探究不同方法提取的玫瑰精油挥发性香气成分[J].中国调味品,2024,49(10):153-160.

AN B F, CHEN C Y, SONG K Y, et al. Exploration of volatile aroma components of rose essential oils extracted by different methods based on GC-MS and electronic nose[J]. China Condiment, 2024, 49(10): 153-160.

基于 GC-MS 和电子鼻探究不同方法提取的 玫瑰精油挥发性香气成分

安比芳¹, 陈创业¹, 宋凯洋¹, 乔桂芳¹, 冯作山¹, 陶永霞^{1*}, 刘天志²

(1. 新疆农业大学 食品科学与药学学院, 乌鲁木齐 830052; 2. 新疆和田阳光沙漠玫瑰有限公司, 新疆 和田 848000)

摘要:香气是评价玫瑰精油品质的重要指标,为研究不同方法提取的玫瑰精油的关键香气成分,采用高效气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)结合电子鼻(electronic nose, E-nose)技术对水蒸气蒸馏(hydrodistillation, HD)法和超声辅助水蒸气蒸馏(ultrasonic-assisted extraction, UAE)法提取的新疆大马士革玫瑰精油的挥发性成分进行测定,通过多元统计分析正交偏最小二乘法-判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)挖掘不同方法提取的玫瑰精油差异挥发物,以变量投影重要性(variable importance in projection, VIP)作为 OPLS-DA 模型的主要筛选工具,结合电子鼻数据主成分分析(principal component analysis, PCA)进行对比分析。结果表明,两种方法提取的玫瑰精油中共检测出 69 种挥发性成分,分为醇类、醛类、酯类等 7 大类, VIP>1 的 54 种挥发性化合物,如(R)-(+)- β -香茅醇、1-十九碳烯等对玫瑰精油香气起到贡献作用。电子鼻雷达图结果表明, W5S、W1S 和 W2W 是玫瑰精油中香气成分识别的关键性传感器,通过 PCA 能够很好地区分两种方法提取的精油。综上所述,GC-MS 结合电子鼻技术能够很好地区分不同方法提取的玫瑰精油的香气成分,能为玫瑰精油的区分提供科学依据。

关键词:玫瑰精油;挥发性成分;气相色谱-质谱联用(GC-MS);电子鼻;正交偏最小二乘法(OPLS);主成分分析(PCA)

中图分类号:TS224.4

文献标志码:A

文章编号:1000-9973(2024)10-0153-08

Exploration of Volatile Aroma Components of Rose Essential Oils Extracted by Different Methods Based on GC-MS and Electronic Nose

AN Bi-fang¹, CHEN Chuang-ye¹, SONG Kai-yang¹, QIAO Gui-fang¹,
FENG Zuo-shan¹, TAO Yong-xia^{1*}, LIU Tian-zhi²

(1. College of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China;
2. Xinjiang Hotan Sunshine Desert Rose Co., Ltd., Hotan 848000, China)

Abstract: Aroma is an important index for evaluating the quality of rose essential oils. In order to study the key aroma components of rose essential oils extracted by different methods, the volatile components of Xinjiang *Rosa damascena* essential oils extracted by hydrodistillation (HD) method and ultrasonic-assisted extraction (UAE) method are determined by high performance gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with electronic nose (E-nose) technology, the differential volatiles of rose essential oils extracted by different methods are explored by multivariate statistical analysis orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), the variable importance in projection (VIP) is used as the main screening tool for OPLS-DA model, and the comparative analysis is carried out in

收稿日期:2024-04-30

基金项目:新疆维吾尔自治区重点研发专项项目(2522HXKT1)

作者简介:安比芳(1994—),女,硕士,研究方向:香气成分检测与农产品加工。

* 通信作者:陶永霞(1979—),女,副教授,硕士,研究方向:食品营养与活性物质、农产品加工。

combination with electronic nose data principal component analysis (PCA). The results show that a total of 69 volatile components are detected in the rose essential oils extracted by the two methods, which are divided into 7 categories, such as alcohols, aldehydes and esters and so on, and there are 54 volatile compounds with $VIP > 1$, such as (R)-(+)- β -citronellol and 1-nonadecene, which contribute to the aroma of rose essential oils. The results of electronic nose radar diagram show that W5S, W1S and W2W are the key sensors for aroma component identification of rose essential oils, and PCA could distinguish the essential oils extracted by the two methods well. In summary, GC-MS combined with electronic nose technology can well distinguish the aroma components of rose essential oils extracted by different methods, which can provide a scientific basis for the differentiation of rose essential oils.

Key words: rose essential oils; volatile components; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); electronic nose; orthogonal partial least squares (OPLS); principal component analysis (PCA)

随着我国玫瑰种植面积日益扩大,玫瑰花产量连创新高^[1],玫瑰作为全球重要的药食同源木本植物之一^[2],不仅富含营养物质,而且含有非常珍贵的玫瑰精油,其香气浓郁、清甜怡人,是精油中的精品,有“液体黄金”之美誉^[3],具有抗氧化^[4-6]、抑菌^[7-9]、抗焦虑^[10-12]等功效,故被广泛应用于食品、医疗和高档化妆品中^[13]。随着技术的不断创新,精油的提取方法多种多样,王虎虎等^[14-15]通过水蒸气蒸馏法从玫瑰中提取精油,周亚军等^[16-17]通过高压脉冲电场协同酶法辅助提取精油,马金璞等^[18]通过超声微波协同萃取法从苦水玫瑰中提取精油,吴启康等^[19]通过有机溶剂萃取法提取精油。随着提取方法和玫瑰品种的多样化,市场上的精油仿制品越来越多,如何通过正确的方法辨别各种精油成为目前研究的热点。

玫瑰精油中含有大量的挥发性香气成分,而挥发性化合物是构成和影响玫瑰精油品质的重要因素之一,直接决定了玫瑰精油的香气特征,香气特征的形成不仅受浓度与味道特征的影响,而且与阈值密不可分^[20]。气体检测技术因准确、高效等特点已经在食品、医药、化工等诸多领域得到了应用^[21-23],电子鼻检测技术可以模拟人类的“嗅觉”,将收集到的气体挥发信号通过传感器阵列进行识别,最后经信号传感器转化输出为电信号,进而对不同香气精准识别,将电子鼻和 GC-MS 两种方法结合对比结果具有良好的验证和互补作用,成为现阶段研究的重点^[24-25]。关天琪等^[26]采用电子鼻结合 GC-MS 技术分析了两种粗粮面包的挥发性风味成分,李孟凡等^[27]利用 GC-MS 和电子鼻技术测定了小麦和碎麦中的挥发性成分,黄晨等^[28-29]采用 GC-MS 和电子鼻技术分别分析了不同烘烤度橡木对荔枝白兰地风味的影响和 6 种糖炒燕山板栗的风味成分,区别效果较好,研究方法新颖,但是采用 GC-MS 结合电子鼻技术分析不同方法提取的玫瑰精油中挥发性成分的研究鲜少见到。因此,本研究将通过 GC-MS 和电子鼻技术对 UAE 法和 HD 法提取的玫瑰精油中关键香气成分和特征进行测定,并采用 OPLS-DA 和 PCA 进行对比分析,以 $VIP > 1$ 为指标筛选出挥发性强的物质,

旨在为鉴定和比较两种方法提取的玫瑰精油的香气特征、优化玫瑰精油提取方法、稳定精油品质提供更加可靠的参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

新疆和田大马士革玫瑰:新疆和田瑰觅玫瑰有限公司;超声辅助水蒸气蒸馏法和水蒸气蒸馏法提取得到的精油:实验室自制。

1.2 仪器与设备

PEN3 电子鼻系统 德国 Airsense 公司;QP2010 SE 气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司;JSB30-1 电子计重秤 上海浦春计量仪器有限公司;XMP-10H 超声波清洗机 小美超声仪器(昆山)有限公司;SXKW 数电电热套 北京市永光明医疗仪器有限公司;DLSB-5/20 低温冷却液循环泵 郑州长城科工贸有限公司;水蒸气蒸馏装置 天中市华唐实验设备科技有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 玫瑰精油的制备方法

水蒸气蒸馏(HD)法:称取新鲜的大马士革玫瑰花 200 g 放入 5 000 mL 蒸馏烧瓶中,加入 15%氯化钠溶液,料液比为 1:4 (g/mL),蒸馏 4 h,得到玫瑰精油。重复以上步骤,得到一定量的精油后将其取出备用。

超声辅助水蒸气蒸馏(UAE)法:称取新鲜的大马士革玫瑰花 200 g 放入 5 000 mL 蒸馏烧瓶中,加入 15%氯化钠溶液,料液比为 1:4 (g/mL),超声功率 200 W 条件下超声 25 min,蒸馏 4 h,得到超声辅助提取的玫瑰精油。重复以上步骤,得到一定量的精油后将其取出备用。

1.3.2 GC-MS 分析条件

GC 条件:SH-Rxi-5Sil MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μ m),进样温度 280 $^{\circ}$ C;升温程序:初始温度 50 $^{\circ}$ C,保持 1 min,以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 320 $^{\circ}$ C,保持 5 min;载气为 He,流量为 1.0 mL/min,进样量为 0.5 μ L;采用分流模式进样。

MS 条件:电子电离源;电子能量 70 eV;离子源温度 200 $^{\circ}$ C;四极杆温度 120 $^{\circ}$ C;传输线温度 220 $^{\circ}$ C;全

扫描模式,质量扫描范围(m/z):35~600 amu。

1.3.3 电子鼻分析

本试验采用直接顶空吸气法,分别取 UAE 法和 HD 法提取的精油 2.0 g 置于 10 mL 顶空瓶中,加盖密封,室温下放置 30 min,插入电子鼻探头吸取顶端空气进行测定。测定条件:采样时间为 1 s/组;传感器自清洗时间为 120 s;传感器归零时间为 10 s,样品准备时间为 5 s;进样流量为 400 mL/min;分析采样时间为 120 s。在对每个样品数据采集的过程中,通过查看每个传感器响应信号的变化曲线、每个时间点的信号值和星型雷达图或柱状指纹图,可以清晰考察各个传感器在试验分析过程中的响应情况,并通过传感器选择设置可以查看在不同传感器数量情况下的响应情况。由于每个传感器对某一类特征气体响应剧烈,可以确定样品分析过程中主要挥发出了哪一类特征气体。

表 1 化学传感器及其对应的敏感物质类型

Table 1 Chemical sensors and their corresponding sensitive substance types

阵列序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	芳香成分、苯类
2	W5S	对氮氧化合物很灵敏
3	W3C	氨水,对芳香成分灵敏
4	W6S	主要对氢气有选择性
5	W5C	短链烷烃芳香成分
6	W1S	对短链烷烃灵敏
7	W1W	对硫化物灵敏
8	W2S	对乙醇灵敏
9	W2W	芳香成分,对有机硫化物灵敏
10	W3S	对烷烃灵敏

1.4 数据处理

采用 Excel 整理数据,对总离子流图中各峰经质谱计算机数据系统检索,采用 NIST17-1. Lib 谱库检索对比,选择匹配度大于 80% 的峰,用峰面积归一化法确定各挥发性成分的相对含量,两种不同方法提取的精油重复测定 3 次,并利用 SIMCA 14.1 软件进行 OPLS-DA,电子鼻数据通过 WinMuster 软件检测,并对数据进行 PCA;采用 Origin 2022 软件制图。

2 结果与分析

2.1 GC-MS 测定结果

2.1.1 两种不同方法提取的玫瑰精油主要挥发性成分分析

通过 GC-MS 对两种方法提取的玫瑰精油中的挥发性成分进行检测和分析,在两种方法提取的玫瑰精油中共鉴别出 69 种已知化合物,见表 2。通过 OPLS-DA 对两种不同方法提取的精油进行判别分析,以变量投影重要性(variable importance in projection, VIP)作为 OPLS-DA 模型重要的差异代谢物的筛选工具,充分考量 UAE 法和 HD 法提取的玫瑰精油中挥发物数据

特征,利用降维算法对数据进行投影,进一步用柱状图可视化表征具体化合物对样品的总体贡献度, VIP 值越大,挥发物的重要性越强,与其他组的差异越明显,以 $VIP>1$ 为筛选条件,筛选出具有主要贡献的挥发性香气成分,筛选结果见表 2,发现 $VIP>1$ 的化合物有(R)-(+)- β -香茅醇、1-十九碳烯、十三烷二酸环乙撑酯、2-[(2R,4aR)-4a,8-二甲基-2,3,4,5,6,7-六氢-1H-萘-2-基]丙-2-醇、苯乙醇、芳樟醇、柠檬醛、 α -松油醇、 γ -萜品醇、正十七烷、金合欢醛、正二十一烷、 $C_{20}H_{40}$ 、乙酸二甲基苄基原酯、双(1-甲基-2-羟乙基)醚、兔耳草醛、香茅油、二苯醚等 54 种,这 54 种化合物在玫瑰精油中起到极大的贡献作用,是最主要的区别 UAE 法和 HD 法提取的玫瑰精油的潜在标记挥发性香气成分。

由表 2 可知,UAE 法提取的玫瑰精油和 HD 法提取的玫瑰精油挥发性成分差异较大,且每类物质的相对含量和种类有较大的差异,通过查阅文献,龙明华等^[30]研究发现这是由于超声过程中破坏了细胞,减缓了精油扩散,导致其他物质溶出,导致精油的香气成分有较大的差异。UAE 法和 HD 法提取的精油中共检测出 69 种挥发性物质,UAE 法精油中检测出 37 种,HD 法精油中检测出 43 种,划分为 7 大类,分别是醇类、醛类、炔类、酚类、酮类、酯类和其他类。检测出的挥发性物质中醇类和炔类化合物最丰富,其中醇类 22 种、醛类 6 种、炔类 12 种、酚类 1 种、酮类 1 种、酯类 13 种、其他类 14 种,仅在 UAE 法提取的玫瑰精油中检测出了酚类和酮类物质,结果见图 1。UAE 法提取的玫瑰精油中检测出相对含量较高的挥发性成分有正二十一烷、香茅油、2-[(2R,4aR)-4a,8-二甲基-2,3,4,5,6,7-六氢-1H-萘-2-基]丙-2-醇、棕榈酸,相对含量分别为 55.07%、6.24%、4.06%、2.65%;HD 法提取的玫瑰精油中检测出相对含量较高的挥发性成分有苯乙醇、正二十一烷、十三烷二酸环乙撑酯、2-(2-羟基丙氧基)-1-丙醇,相对含量分别为 12.11%、10.12%、22.06%、7.77%,正二十一烷是两种提取方法精油中均检测出的挥发性物质,但是 UAE 法提取的玫瑰精油中的相对含量远高于 HD 法提取的玫瑰精油。

在 UAE 法和 HD 法提取的玫瑰精油中共同检测出的挥发性物质有 11 种,分别是 2-[(2R,4aR)-4a,8-二甲基-2,3,4,5,6,7-六氢-1H-萘-2-基]丙-2-醇、 β -桉叶醇、金合欢醇、香叶醇、正二十一烷、乙酸香茅酯、乙酸香叶酯、棕榈酸、顺式-柠檬醛、 β -石竹烯、顺-11,14-二十碳二烯酸, VIP 值分别为 1.016 8,1.012 4,1.013 5,1.012 5,1.016 5,1.015 4,1.003 6,1.015 3,0.963 1,0.712 6,0.994 8,其中前 8 个化合物的 $VIP>1$,可以作为起主要贡献作用的物质,其贡献率大小为 2-[(2R,4aR)-4a,8-二甲基-2,3,4,5,6,7-六氢-1H-萘-2-基]丙-2-醇>正二十一烷>乙酸香茅酯>金合欢醇>香叶醇> β -桉叶醇>棕榈酸>乙酸香叶酯。

续 表

序号	物质种类	化合物中文名称	化合物英文名称	CAS 号	保留时间/ min	相对含量/%		个数		VIP
						UAE	HD	UAE	HD	
39	炔类	诱虫烯	9-Tricosene, (Z)-	27519-2-4	19.107	0.81±0.06	nd			1.009 6
40		2-甲基二十六烷	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-	1561-02-0	26.614	0.11±0.15	nd			0.993 6
41	酚类	(1S,4aR,8aR)-7-异亚丙基-1,4a-二甲基癸氢-1-萘酚	1-Naphthalenol, decahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyliden)	473-4-1	16.45	0.13±0.02	nd	1	0	0.996 2
42	酮类	法尼基丙酮	5,9,13-Pentadecatrien-2-one, 6,10,14-trimethyl-, (E,E)-	1117-52-8	18.618	0.22±0.01	nd	1	0	1.015 5
43	酯类	1-甲基-4-(1-甲基乙基)环己醇乙酸酯	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, acetate	10198-23-9	7.180	nd	4.22±1.23	4	11	0.945 6
44		乙酸-3,5,5-三甲基己酯	3,5,5-Trimethylhexyl acetate	58430-94-7	9.389	nd	0.57±0.06			1.006 1
45		乙酸二甲基苄基原酯	Benzenethanol, .alpha., .alpha.-dimethyl-, acetate	151-5-3	11.57	nd	0.76±0.02			1.016 0
46		乙酸香茅酯	6-Octen-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate	150-84-5	11.937	0.78±0.03	0.16±0.00			1.015 4
47		顺-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇乙酸酯	2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate, (Z)-	141-12-8	12.096	nd	0.48±0.00			1.016 5
48		乙酸香叶酯	Geranyl acetate	105-87-3	12.351	0.29±0.01	0.79±0.02			1.003 6
49		乙酸- α -(三氯甲基)苄酯	Benzenemethanol, α -(trichloromethyl)-, acetate	90-17-5	14.724	nd	3.65±0.11			1.015 6
50		苯甲酸苄酯	Benzylbenzoate	120-51-4	17.142	nd	2.04±0.04			1.016 0
51		柳酸苄酯	Benzoic acid, 2-hydroxy-, phenylmethyl ester	118-58-1	18.264	nd	0.07±0.05			0.736 0
52		苯乙酸苯乙酯	Benzeneacetic acid, 2-phenylethyl ester	102-20-5	18.737	nd	4.73±0.10			1.016 1
53		3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇苯甲酸酯	6-Octen-1-ol, 3,7-dimethyl-, benzoate	10482-77-6	18.749	0.13±0.03	nd			0.982 7
54		十三烷二酸环乙撑酯	Ethylene brassylate	105-95-3	19.848	nd	22.06±0.15			1.016 8
55		3,7-二甲基辛-6-烯基-4-甲基戊酸酯	Pentanoic acid, 4-methyl-, 3,7-dimethyl-6-octenyl-, (E)-	71662-18-5	22.202	0.17±0.01	nd			1.003 4
56		双(1-甲基-2-羟乙基)醚	1-Propanol, 2,2'-oxybis-	108-61-2	7.646	nd	3.78±0.07	8	8	1.016 4
57		香茅油	Citronellol	106-22-9	10.197	6.24±0.13	nd			1.016 5
58		二苯醚	Diphenyl ether	101-84-8	12.751	nd	0.64±0.02			1.015 9
59		guaia-3,9-diene	(1R, 3aS, 8aS)-7-Isopropyl-1,4-dimethyl-1,2,3,3a,6,8a-hexa	36577-33-0	13.317	nd	0.03±0.04			0.997 2
60		月桂酸	Dodecanoic acid	143-7-7	14.597	0.22±0.01	nd			1.015 5
61		二氢黄樟素	1,3-Benzodioxole, 5-propyl-	94-58-6	14.8	nd	0.55±0.02			1.014 7
62		顺-11,14-二十碳二烯酸	5-Heptadecene, 1-bromo-	56600-21-6	16.496	1.45±0.20	0.41±0.02			0.994 8
63	其他类	肉豆蔻酸	Tetradecanoic acid	544-63-8	16.877	0.44±0.04	nd			1.009 3
64		反,反-西基乙酸	2,6,10-Dodecatrien-1-ol, 3,7,11-trimethyl-, acetate, (E,E)-	4128-17-0	17.525	0.14±0.02	nd			0.998 5
65		6,7-二乙基-1,1,4,4-四甲基-1,2,3,4-四氢萘	8-Ethyl-4,6,6,8-tetramethyl-3,4,6,7-tetrahydro-1H-cyclop	55741-10-1	17.696	nd	0.14±0.04			0.953 4
66		7-乙酰基-6-乙基-1,2,3,4-四氢-1,1,4,4-四甲基萘	7-Acetyl-6-ethyl-1,1,4,4-tetramethyltetralin	88-29-9	18.618	nd	0.05±0.07			0.953 4
67		棕榈酸	n-Hexadecanoic acid	57-10-3	18.991	2.65±0.09	0.18±0.04			1.015 3
68		亚油酸	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	60-33-3	20.641	0.89±0.03	nd			1.015 9
69		亚麻酸	9,12,15-Octadecatrienoic acid, (Z,Z,Z)-	463-40-1	20.705	0.46±0.03	nd			1.012 0

注:“nd”表示未检出。

2.1.2 UAE 法和 HD 法提取的玫瑰精油差异挥发性成分判别分析
为了更好地识别不同方法提取的玫瑰精油的特征香

气成分,本研究通过 OPLS-DA 筛选 UAE 法和 HD 法提取的玫瑰精油的特征性挥发物,OPLS-DA 模型总体评价参数有 R_x^2 、 R_y^2 和 Q^2 ,其中 R_x^2 (cum) = 0.979,

$R_y^2(\text{cum})=1$, 数值均趋近于 1, 说明本研究建立的 X 矩阵(UAE 法、HD 法提取的玫瑰精油的挥发物响应面积)和 Y 矩阵(分类变量)对数据的解释率较高, 预测值 $Q^2(\text{cum})=0.999$, 大于推荐值 0.5^[31], 说明本研究建立的评估模型可用。

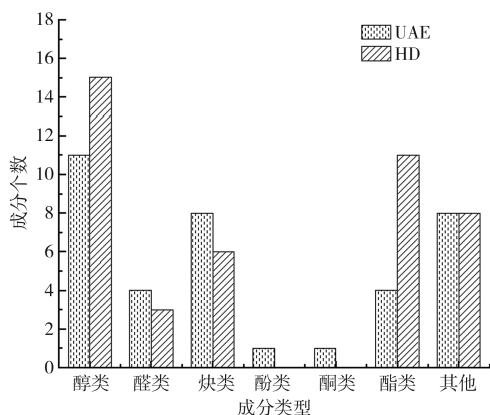


图 1 两种方法提取的玫瑰精油挥发性成分类型和个数

Fig. 1 Types and number of volatile components of rose essential oils extracted by the two methods

UAE 法和 HD 法提取的玫瑰精油挥发物得分图见图 2。

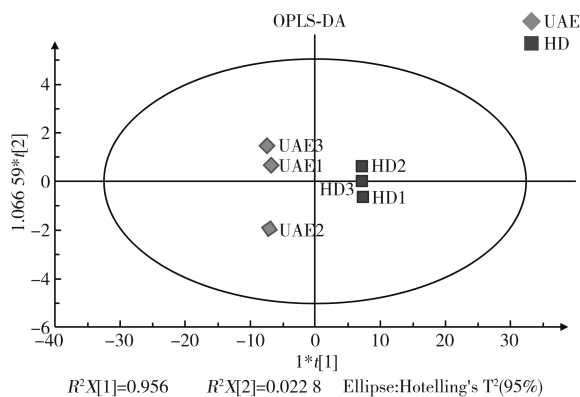


图 2 UAE 法和 HD 法提取的玫瑰精油挥发物 OPLS-DA 图

Fig. 2 OPLS-DA diagram of rose essential oil volatiles extracted by UAE method and HD method

由图 2 可知, 从得分点的聚合程度来看, UAE 法提取的玫瑰精油挥发物得分点较分散, 组内差异明显, HD 法提取的玫瑰精油挥发物得分点较紧凑, 数据之间的拟合性较高; UAE 法提取的玫瑰精油挥发物得分信号点位于 95% 置信区间左侧, HD 法提取的玫瑰精油挥发物得分信号点位于 95% 置信区间右侧, 且二者信号点之间互不交叉重叠, 表明 UAE 法提取的玫瑰精油和 HD 法提取的玫瑰精油挥发物成分组间差异明显, OPLS-DA 模型可以实现 UAE 法和 HD 法提取的玫瑰精油挥发物的合理分类。

OPLS-DA 模型的 200 次置换检验结果图见图 3。

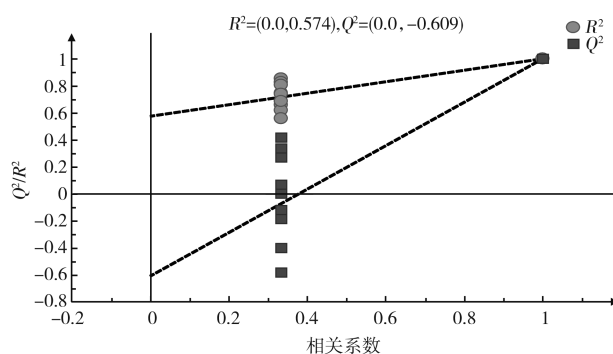


图 3 200 次交叉置换检验分析图

Fig. 3 200 cross permutation test analysis diagram

OPLS-DA 模型的 200 次置换检验分析主要用于评估本试验建立的 OPLS-DA 模型的稳定性和可靠性。置换检验中的 R^2 表示 OPLS-DA 模型的解释率, Q^2 表示随即模拟变量的预测值^[32], 置换检验中的 Q^2 在纵轴的截距为 -0.516, 小于 OPLS-DA 模型的 Q^2 值, 且图中最右侧 R^2 、 Q^2 点均高于最左侧点, R^2 与 Q^2 的回归线与横坐标交叉小于 0, 随即检验 Q^2 下降, 置换保留度降低, 分类变量 Y 比例增加, 说明本研究建立的 OPLS-DA 模型稳定可靠, 可以对 UAE 法和 HD 法提取的玫瑰精油的挥发性香气成分进行考察。

2.2 电子鼻分析

2.2.1 电子鼻典型图谱分析

采用电子鼻测试 UAE 和 HD 两种方法提取的玫瑰精油, 结果见图 4。

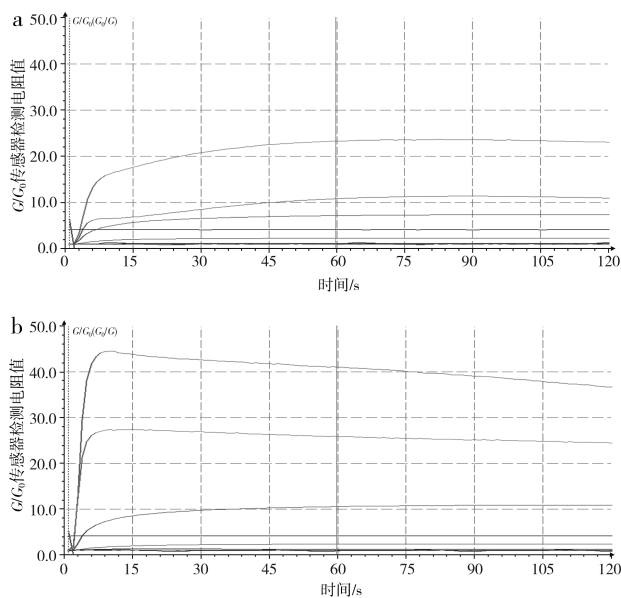


图 4 UAE 法(a)和 HD 法(b)提取的精油电子鼻测试典型图谱

Fig. 4 Electronic nose test typical chromatograms of essential oils extracted by UAE method (a) and HD method (b)

该响应值为样品经过电子鼻传感器引起电阻变化 G 与空气经过传感器引起的电阻变化 G_0 的比值, 每条

曲线分别显示了相对应传感器响应值随着时间延长的变化。由图 4 可知,HD 法提取的精油响应值>UAE 法提取的精油响应值。由于 UAE 法提取精油时,超声使玫瑰花瓣的组织受损,使细胞液和蜡质流出,掺杂在玫瑰精油中,蜡质会使精油在室温状态下呈现微固态,香气成分不易挥发,进而影响整体的响应值。而 HD 法提取的精油呈液态,玫瑰花瓣的组织结构未被破坏,蜡质极少,挥发性成分含量明显上升,因而整体响应值相应提高。

2.2.2 电子鼻雷达图

利用电子鼻的 10 个传感器对不同方法提取的玫瑰精油风味物质响应值进行比较,结果见图 5。

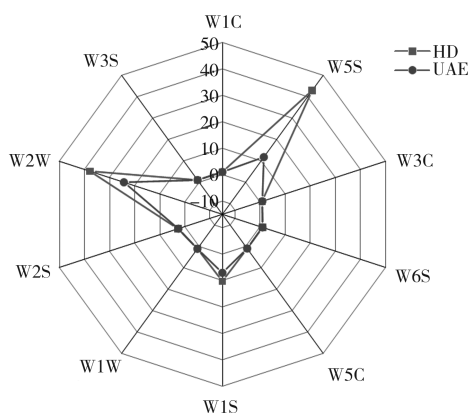


图 5 UAE 法和 HD 法提取的玫瑰精油挥发物电子鼻雷达图

Fig. 5 Electronic nose radar diagram of rose essential oil volatiles extracted by UAE method and HD method

由图 5 可知,UAE 法提取的玫瑰精油传感器 W2W 的响应值最高,表明其中有机硫化物含量较多,其次是 W5S 和 W1S,而传感器 W1C、W3C、W6S、W5C、W1W、W3S 的响应值差异极小;HD 法提取的玫瑰精油传感器 W5S 的响应值最高,表明其氮氧化合物含量较多,其次是 W2W,而传感器 W1C、W3C、W6S、W5C、W1S、W1W、W2S、W3S 的响应值与 UAE 法提取的精油的响应值基本一致,表明两种方法提取的玫瑰精油中芳香成分、氢气、烷烃芳香成分、硫化物、乙醇等基本一致,差异极小。综上所述,两种方法提取的精油都对 W5S 和 W2W 最敏感,证明其中的氮氧化合物和有机硫化物含量最高,其次是短链烷烃含量较高。电子鼻主要通过 W5S、W1S、W2W 传感器区分不同提取方法提取的精油,其他 7 个传感器虽然对玫瑰精油香气具有响应值,但是两种方法提取的精油之间的差异微小,直观上不具有较明显的区分样品的能力。HD 法提取的玫瑰精油传感器 W5S、W1S、W2W 均显著高于 UAE 法提取的玫瑰精油,由此可知,HD 法提取的精油中氮氧化合物、短链烷烃类、有机硫化物类含量可能最多。仅根据雷达图观察传感器响应值无法准确区分

两种不同方法提取的玫瑰精油,故有必要利用 PCA 进一步的分析。

2.2.3 PCA

为进一步确定不同提取方法对玫瑰精油香气的影响,对两种不同方法提取的玫瑰精油的 10 个电子鼻传感器响应值进行 PCA,结果见图 6。

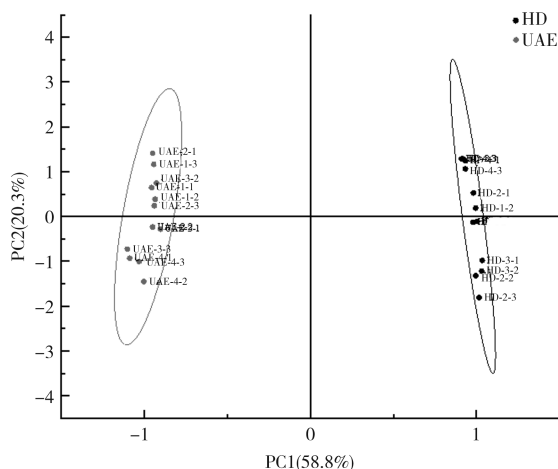


图 6 UAE 法和 HD 法提取的玫瑰精油电子鼻 PCA 图

Fig. 6 Electronic nose PCA diagram of rose essential oils extracted by UAE method and HD method

由图 6 可知,PC1 的贡献率为 58.8%,PC2 的贡献率为 20.3%,前两个主成分的累计贡献率为 79.1%,主成分 PC1 的贡献率明显大于主成分 PC2,表明电子鼻采集到的信息能够代表其大多数挥发性物质的信息,不同方法提取的玫瑰精油挥发物在主成分 PC1 上可以明显区分。相同挥发物有其指定的信号点位置,UAE 法提取的精油挥发性成分采集范围比 HD 法提取的精油采集范围大,且信号点相对分散,证明组内挥发物差异较大,而 HD 法提取的玫瑰精油信号点分布较聚集,证明其组内挥发性成分差异较小,且两种方法提取的玫瑰精油信号点互不重叠,距离较远,说明电子鼻技术能够很好地区分不同提取方法提取的玫瑰精油挥发性香气物质,这与 GC-MS 分析挥发性成分结果一致。

3 结论

本研究利用 GC-MS 结合电子鼻技术检测 UAE 法和 HD 法提取的玫瑰精油中特征挥发性物质,GC-MS 共检测出 69 种挥发性物质,可分为 7 大类,分别为醇类、醛类、炔类、酯类、酮类、酚类、其他类化合物,其中炔类和醇类挥发性物质含量最多。通过 OPLS-DA 筛选出 54 种 VIP>1 的挥发性物质,而 UAE 法和 HD 法提取的玫瑰精油共同检测出的 11 种挥发性物质中有 8 个物质 VIP>1,其主要贡献率大小为 2-[(2R,4aR)-4a,8-二甲基-2,3,4,5,6,7-六氢-1H-萘-2-基]丙-2-醇>正二十一烷>乙酸香茅酯>金合欢醇>香叶醇> β -桉叶醇>棕榈酸>乙酸香叶酯,这 8 种共有化合物在玫瑰精

油中起到极大贡献作用,是最主要的区别 UAE 法和 HD 法提取的玫瑰精油的潜在标记挥发性香气成分。通过电子鼻雷达图可以分辨出不同方法提取的精油中各化合物含量的多少,结合 PCA 发现该方法能够将 UAE 法和 HD 法提取的玫瑰精油很好地区分开,该结果与 GC-MS 分析结果一致,有较高的可靠性,可为后期不同方法提取的玫瑰精油鉴别提供理论依据和借鉴。精油在生活中越来越常见,应用亦越来越广泛,今后可在此基础上联合其他技术对挥发性香气成分的合成进行更深入的研究,以揭示不同品种玫瑰精油香气的形成机制。

参考文献:

- [1]曹华.沙产业升级有了新目标[N].新疆日报(汉),2022-03-15(5).
- [2]张诗瑶,王力,张颖,等.食用玫瑰产业发展现状与对策[J].黑龙江农业科学,2023(7):86-91.
- [3]WEI A, SHIBAMOTO T. Antioxidant activities and volatile constituents of various essential oils[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2007, 55(5): 1737.
- [4]KANG Y X, WU K W, SUN J, et al. Preparation of Kushui rose (*Rosa setata* × *Rosa rugosa*) essential oil fractions by double molecular distillation: aroma and biological activities[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 175(1): 175.
- [5]GE Q, MA X J. Composition and antioxidant activity of anthocyanins is isolated from Yunnan edible rose (Anning)[J]. Food Science and Human Wellness, 2013(2): 68-74.
- [6]MULYANA Y T, SOHADI W, INAYAH F, et al. Effect aromatherapy of rose essential oil (*Rosa damascena* Mill) to decrease number a bacterial in air of conditioned room[J]. Jurnal Medika Planta, 2011, 1: 49-58.
- [7]杨正青,薛文昊,苗延青.玫瑰精油的提取及抑菌活性研究[J].广东化工,2019,46(5):28-29.
- [8]桂雨豪,孟潇,陈庆生,等.植物精油的抑菌性探究及其在化妆品中的应用[J].日用化学工业,2019,49(3):187-192.
- [9]谢志新,林蓓琪,林阳君,等.植物精油空气清新剂联合负离子增湿器抑菌作用研究[J].化工设计通讯,2023,49(5):196-198.
- [10]丁鸣,马晓红,张楠,等.2种玫瑰精油对小鼠的抗焦虑作用[J].上海交通大学学报(农业科学版),2019,37(6):25-29.
- [11]DAGLI R, AVCU M, METIN M, et al. The effects of aromatherapy using rose oil (*Rosa damascena* Mill.) on preoperative anxiety: a prospective randomized clinical trial[J]. European Journal of Integrative Medicine, 2019, 26(1): 37042.
- [12]UYSAL M, DORU H Y, SAPMAZ E, et al. Investigating the effect of rose essential oil in patients with primary dysmenorrhea[J]. Complementary Therapies in Clinical Practice, 2016, 24: 45-49.
- [13]吕凤.植物精油在化妆品中的功效应用[N].中国医药报,2021-12-14(7).
- [14]王虎虎,徐翠香,高强.水蒸气蒸馏法提取玫瑰精油的影响因素研究[J].云南化工,2020,47(11):69-70.
- [15]YANG Z Q, XUE W H, MIAO Y Q, et al. Study on extraction and antibacterial activity of rose essential oil[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(5): 28-29.
- [16]周亚军,李圣桡,王淑杰,等.高压脉冲电场协同酶法辅助提取玫瑰精油工艺优化[J].食品科学,2020,41(6):270-277.
- [17]ZHOU Y J, XUE C M, ZHANG S S, et al. Effects of high intensity pulsed electric fields on yield and chemical composition of rose essential oil[J]. International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 2017, 10(3): 295-301.
- [18]马金璞,施生玲,张钰璇,等.超声微波协同萃取法提取兰州苦水玫瑰精油及抑菌活性的研究[J].中国粮油学报,2023(12):151-157.
- [19]吴启康,田晓静,高丹丹,等.有机溶剂萃取法提取挥发油研究进展[J].农产品加工,2018(10):58-59,62.
- [20]GUO X Y, SCHWAB W, HO C T, et al. Characterization of the aroma profiles of oolong tea made from three tea cultivars by both GC-MS and GC-IMS[J]. Food Chemistry, 2021, 376(4): 131933.
- [21]RICCARDO D F, DELVANA M, GIAMPIERO S, et al. Quantitatively unravelling the effect of altitude of cultivation on the volatiles fingerprint of wheat by a chemometric approach[J]. Food Chemistry, 2022, 370(4): 131296.
- [22]WANG Y H, ZHAO J W, XU F, et al. GC-MS, GC-O and OAV analyses of key aroma compounds in Jiaozhi steamed bread[J]. Grain & Oil Science and Technology, 2020, 3(1): 9-17.
- [23]王铁龙,许凌云,杨冠山,等.智能感官分析技术在食品风味中的研究进展[J].食品安全质量检测学报,2023,14(8):37-43.
- [24]TAN J Z, XU J. Applications of electronic nose (E-nose) and electronic tongue (E-tongue) in food quality-related properties determination: a review[J]. Artificial Intelligence in Agriculture, 2020, 4(1): 104-115.
- [25]SONG J X, CHEN Q Q, BI J F, et al. GC/MS coupled with MOS E-nose and flash GC E-nose for volatile characterization of Chinese jujubes as affected by different drying methods[J]. Food Chemistry, 2020, 331: 127201.
- [26]关天琪,安玉红,陈旭,等.电子鼻结合气相色谱-质谱联用技术分析 2 种粗粮面包的挥发性风味成分[J].食品科技,2023,48(3):282-290.
- [27]李孟凡,唐培安,陈二虎,等.基于电子鼻与气相色谱-质谱法探究小麦与碎麦挥发性香气成分差异[J].食品安全质量检测学报,2023,14(12):15-22.
- [28]黄晨,郭德军,游刚,等.基于 GC-MS 和电子鼻技术分析不同烘烤度橡木对荔枝白兰地风味的影响[J].食品工业科技,2024(2):252-259.
- [29]杨银,梁建兰. GC-MS 结合电子鼻、电子舌分析 6 种糖炒燕山板栗的风味成分[J].食品工业科技,2024(2):269-279.
- [30]龙明华,张鹏,王智民.超声波辅助提取洋葱精油的工艺优化[J].贵州农业科学,2016,44(11):149-151.
- [31]XU J Y, ZHANG Y, YAN F, et al. Monitoring changes in the volatile compounds of tea made from summer tea leaves by GC-IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. Foods, 2022, 12(1): 146.
- [32]YAN C, FU Y J, LI P, et al. Characterization of traditional Chinese sesame oil by using headspace solid-phase microextraction GC-MS, electronic nose, sensory evaluation, and rapidox[J]. Foods, 2022, 11(22): 3555.