

橙花精油组分的定性定量分析

► 王振鹏 赵镇文

(分析测试中心质谱组 Tel: 010-62554495 Email: wang_82713@iccas.ac.cn)

在植物精油领域，橙花精油^[1]作为一种具有独特理化性质与广泛应用价值的天然产物而备受关注。它隶属于芸香科柑橘属植物所衍生的精油范畴，其主要产地集中在摩洛哥和意大利等地理气候条件适宜的地区。

由于橙花精油的获取过程较为复杂，需要耗费大量人力物力，加之其原料稀缺，使得橙花精油的价格相对昂贵。为了攫取高额利润促使一些不法商家，采用不正当手段生产混掺或合成的橙花精油产品。这些伪劣产品主要以合成沉香醇（赋予花香特征）和柠檬烯（带来果香气息）为主要成分进行仿制，虽然在香味方面一定程度的模仿了天然橙花精油，但由于缺乏天然精油中众多复杂成分的协同作用，其品质和功效与天然橙花精油存在较大差距，且价格相对低廉许多。

为了能有效鉴别橙花精油产品的真伪，尝试利用气相色谱质谱联用仪对正品橙花精油进行定性定量分析，确定其中各组分的化学结构及含量，把这些信息确定后，可以作为鉴定橙花精油真伪的一个参照标准。

一、实验过程

1.1 样品制备

用色谱纯乙醇把橙花精油和苦橙花精油样品配置成 1:100 (V/V) 待测溶液。

1.2 仪器型号和参数

使用日本岛津公司 GCMS-QP2010 ultra 型气质联用仪，配备 DB-5 ms 石英毛细管色谱柱，氦气作载气（纯度：99.999%），进样口温度：250 °C，接口温度：250 °C，离子源温度：200 °C，电子轰击能量：70eV。色谱升温过程：50 °C 保持 2 min，以 20 °C/min 的升温速度升到 250 °C，保持 20 min。进样量为 1 uL。

2. 数据处理

对检测得到的色谱图中色谱峰进行积分处理，并对每个色谱峰物质做出的质谱图进行标准质谱图库（NIST 14）检索，所得结果如表-1 和表-2 所列。

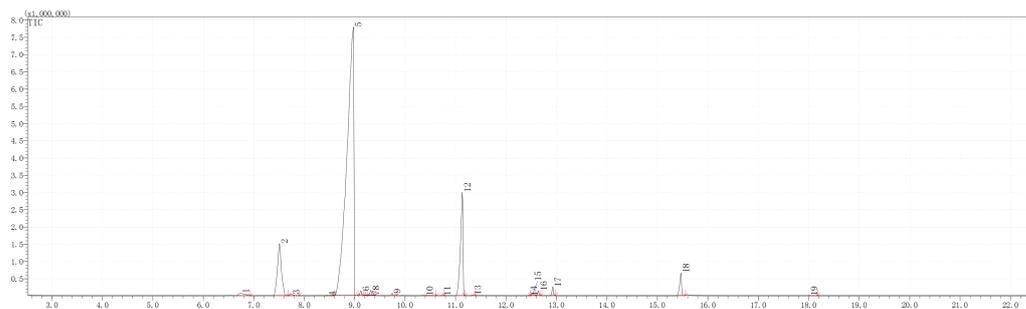


图 1、橙花精油 TIC 图

表 1、橙花精油组分及含量

峰号	保留时间	峰面积%	物质名称	CAS 编号
1	6.74	0.75	beta.-Myrcene	123 - 35 - 3
2	7.509	8.58	Limonene	138 - 86 - 3
3	7.739	0.32	3-Octen-5-yne	28935 - 76 - 4
4	8.459	0.07	(3E)-2,7-Dimethyl-3-octen-5-yne	55956 - 33 - 7
5	8.971	75.71	Linalool	78 - 70 - 6
6	9.121	0.26	Phenylethyl Alcohol	60-12-8
7	9.204	0.07	3-Octen-5-yne, 2,7-dimethyl-	55956 - 33 - 7
8	9.321	0.36	Ethanone, 1-(1,2,2,3-tetramethylcyclopentyl)-, (1R-cis)-	59642 - 07 - 8
9	9.742	0.17	Acetic acid, phenylmethyl ester	140 - 11 - 4
10	10.384	0.09	Terpineol	
11	10.73	0.02	Dihydrocarvyl acetate	20777 - 49 - 5
12	11.134	10.6	Linalyl acetate	115 - 95 - 7
13	11.336	0.06	1,7-Nonadien-4-ol, 4,8-dimethyl-	17920 - 92 - 2
14	12.451	0.02	2-(2-Methylenecyclopropyl)-2-propanol	126434 - 25 - 1
15	12.532	0.18	Benzoic acid, 2-(formylamino)-, methyl ester	41270 - 80 - 8
16	12.643	0.29	2,6-Octadien-1-ol, 2,7-dimethyl-	22410 - 74 - 8
17	12.928	0.57	2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate, (Z)-	141 - 12 - 8
18	15.467	1.85	1,6,10-Dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-	7212 - 44 - 4
19	18.008	0.03	Benzyl Benzoate \$ Benzoic acid, phenylmethyl ester	120 - 51 - 4

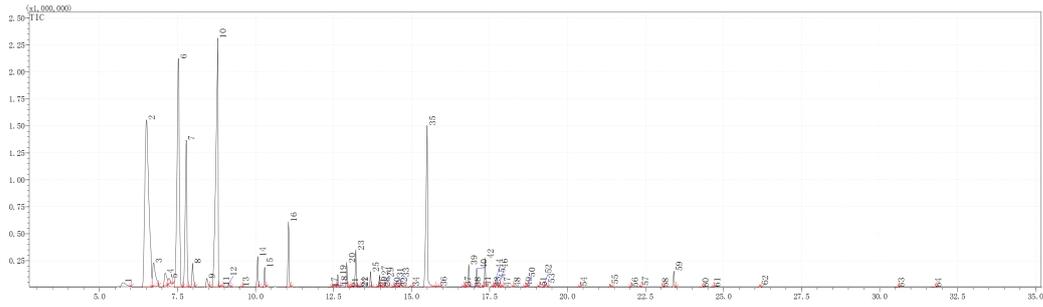


图 2、苦橙花精油 TIC 图。

表 2、苦橙花精油组分及含量

峰号	保留时间	峰面积%	物质名称	CAS 编号
1	5.751	0.67	(1S)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene	7785 - 26 - 4
2	6.508	24.07	Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-	3387 - 41 - 5
3	6.737	2.34	beta.-Myrcene	123 - 35 - 3
4	7.108	1.13	(1S)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene	7785 - 26 - 4
5	7.228	0.32	Cyclohexene, 4-methyl-3-(1-methylethylidene)-	99805 - 90 - 0
6	7.53	19.21	Limonene	138 - 86 - 3
7	7.781	8.82	1,3,7-Octatriene, 3,7-dimethyl-	502 - 99 - 8
8	7.982	1.24	alpha.-Pinene	80 - 56 - 8
9	8.441	0.51	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	586 - 62 - 9
10	8.79	19.53	Linalool	78 - 70 - 6
11	8.894	0.05	2-Pentene, 4-bromo-	1809 - 26 - 3
12	9.133	0.14	3-Octen-5-yne, 2,7-dimethyl-, (E)-	55956 - 33 - 7
13	9.519	0.04	cis-7-Decen-1-ol	21661 - 97 - 2
14	10.07	1.15	Terpinen-4-ol	562 - 74 - 3
15	10.295	0.71	Terpineol	
16	11.059	2.41	Linalyl acetate	115 - 95 - 7
17	12.367	0.02	1,5-Heptadiene, 2,5-dimethyl-3-methylene-	74663 - 83 - 5
18	12.521	0.09	3H,4H-Pyrrolo[1,2-a]pyrazine	71257 - 37 - 9
19	12.636	0.39	2,6-Octadien-1-ol, 2,7-dimethyl-	22410 - 74 - 8
20	12.925	0.76	2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate	16409 - 44 - 2
21	13.023	0.01	Copaene	3856 - 25 - 5
22	13.088	0.04	Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-	110823 - 68 - 2
23	13.214	1.26	Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-	110823 - 68 - 2
24	13.32	0.01	(Z,Z)-.alpha.-Farnesene	
25	13.686	0.49	cis-.alpha.-Bisabolene	29837 - 07 - 8
26	13.9	0.03	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (Z)-	3879 - 26 - 3
27	13.974	0.34	1,6,10-Dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-methylene-	77129 - 48 - 7

28	14.037	0.03	1,6,10-Dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-methylene-	77129 - 48 - 7
29	14.165	0.13	cis-.alpha.-Bisabolene	29837 - 07 - 8
30	14.371	0.02	1,3-Bis-(2-cyclopropyl,2-methylcyclopropyl)-but-2-en-1-one	
31	14.464	0.03	1,3,6,10-Dodecatetraene, 3,7,11-trimethyl-, (Z,E)-	26560 - 14 - 5
32	14.586	0.02	Decane \$\$ n-Decane	124 - 18 - 5
33	14.659	0.26	.alpha.-Farnesene	502 - 61 - 4
34	14.976	0.06	1,6,10-Dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-methylene-	77129 - 48 - 7
35	15.5	9.34	1,6,10-Dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-	7212 - 44 - 4
36	15.867	0.08	1,2-Epoxy-5,9-cyclododecadiene	943 - 93 - 1
37	16.64	0.04	Undecane, 2-methyl-	7045 - 71 - 8
38	16.729	0.02	2-Tetradecyne	638 - 60 - 8
39	16.835	0.74	2-Tridecene, (Z)-	41446 - 59 - 7
40	17.086	0.6	1,4-Nonadiene, 2-nitro-, (Z)-	80255 - 19 - 2
41	17.272	0.06	Dodecanal	112 - 54 - 9
42	17.36	0.91	Geraniol	106 - 24 - 1
43	17.576	0.03	2,6,10-Dodecatrienal, 3,7,11-trimethyl-, (E,E)-	502 - 67 - 0
44	17.648	0.05	3-Tetradecene, (Z)-	41446 - 67 - 7
45	17.736	0.29	2,6,9,11-Dodecatetraenal, 2,6,10-trimethyl-, (E,E,E)-	17909 - 77 - 2
46	17.812	0.06	2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, (Z)-	106 - 25 - 2
47	17.901	0.02	Tetradecane, 1-iodo-	19218 - 94 - 1
48	18.215	0.02	Octadecane, 1-(ethenyloxy)-	930 - 02 - 9
49	18.594	0.02	2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate	16409 - 44 - 2
50	18.692	0.03	Carbonic acid, hexyl prop-1-en-2-yl ester	
51	19.056	0.05	2-Tridecene, (Z)-	41446 - 59 - 7
52	19.223	0.01	1,6,11-Dodecatriene, (Z)-	96165 - 45 - 6
53	19.322	0.19	Undecane, 2-methyl-	7045 - 71 - 8
54	20.358	0.04	Octadecane, 1-(ethenyloxy)-	930 - 02 - 9
55	21.36	0.1	Tridecane \$\$ n-Tridecane	629 - 50 - 5
56	21.997	0.01	3-Tetradecyn-1-ol	55182 - 74 - 6
57	22.323	0.05	Dodecane	112 - 40 - 3
58	22.968	0.01	Octane, 2-methyl-	3221 - 61 - 2
59	23.406	0.65	Tricosane, 2-methyl-	1928 - 30 - 9
60	24.259	0.01	Nonane, 3,7-dimethyl-	17302 - 32 - 8
61	24.628	0.03	Dodecane, 2-methyl-	1560 - 97 - 0
62	26.166	0.15	Tricosane, 2-methyl-	1928 - 30 - 9
63	30.531	0.03	Undecane, 3,7-dimethyl-	17301 - 29 - 0
64	31.714	0.03	Formic acid, 2-ethylhexyl ester	

三、结论

从分析数据来看,橙花和苦橙花作为原料萃取得到的精油在组成成分上存在显著差异。橙花精油中主要含有 19 种物质,苦橙花精油中主要含有 64 种物质,

这些物质主要是包括单萜醇类（如：沉香醇、橙花醇）、单萜烯类（以右旋柠檬烯为代表）、酯类（如：乙酸沉香酯）以及倍半萜酮类（如：素馨酮）等。这些成分在香气形成、生物活性和发挥性等方面都扮演着重要角色。除上述这些主要成分外，精油中还含有很多微量成分，它们决定着精油独特的气味特征。这些微量成分虽然含量相对较少，但却对精油的香气轮廓起着至关重要的调控作用，它们相互协同或拮抗，共同塑造了清新、优雅且富有层次感的气味。

对橙花精油成分的深入研究，不仅有助于我们对真伪橙花精油的鉴别，也为进一步开发利用橙花精油在香料、化妆品、医药等领域的应用提供了重要的理论依据。

参考文献：

1. 喻晖清，张亚丽，房媛，耿梦云，李楠楠，橙花中化学成分及药理作用研究进展，*生物化工*，2025年，第2期，231-233

致谢：

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！