

不同种源野生玫瑰鲜花芳香成分的比较研究

冯立国^{1,2}, 生利霞¹, 陶俊¹, 赵兰勇^{2*}, 邵大伟²

(1. 扬州大学园艺与植物保护学院, 江苏扬州 225009; 2. 山东农业大学林学院, 山东泰安 271018)

摘要: 采用顶空固相微萃取(HS-SPME)和气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术分析我国不同产地野生玫瑰鲜花的芳香成分及其相对含量。结果表明: 野生玫瑰的芳香成分及其相对含量差异明显。牟平野生玫瑰共检测出 64 种成分, 醇类化合物是主要香气成分; 荣成野生玫瑰共检测出 48 种成分, 醇类化合物是主要香气成分; 珥春野生玫瑰共检测出 56 种成分, 醇类和酯类化合物是它的主要香气成分; 庄河野生玫瑰共检测出 56 种成分, 醇类化合物是主要香气成分。不同的芳香物质组成, 使野生玫瑰产生不同的香气类型。

关键词: 野生玫瑰; 鲜花; 芳香成分

中图分类号: S 685. 12

文献标识码: A

文章编号: 1671-4652(2009)04-0090-05

Comparative studies on aroma components and contents of wild *Rosa rugosa* in China

FENG Li-guo^{1,2}, SHENG Li-xia¹, TAO Jun¹, ZHAO Lan-yong², SHAO Da-wei²

(1. Coll of Hort and Plant Prot, Yangzhou Univ, Yangzhou 225009, China;

2. Coll of For, Shandong Agric Univ, Taian 271018, China)

ABSTRACT: The chemical constituents and relative contents of fragrance released from fresh flowers of 4 wild *Rosa rugosa* (MP, RCH, HCH, ZHH) were analyzed by means of Head Solid-phase Micro-extraction (HS-SPME) with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the aromatic components and contents of 4 wild roses were obviously different. 64 compounds were identified in MP; 48 compounds were identified in RCH; 56 compounds were identified in HCH; 56 compounds were identified in ZHH. Because of different aromatic components and contents, the odour of fresh flower in different wild roses were delicately different.

KEY WORDS: wild *Rosa rugosa*; fresh flower; aroma constituent

玫瑰(*Rosa rugosa*)是蔷薇科(Rosaceae)蔷薇属落叶灌木,是最古老并占有相当地位的天然香料植物之一,由其鲜花提炼的精油是世界名贵精油之一,有“液体黄金”之美誉。野生玫瑰在我国天然分布于吉林图们江河口、辽宁南部海岸以及山东东部沿海海岸,是我国二级濒危保护植物^[1],也是栽培玫瑰以及蔷薇属花卉育种的重要种质资源。长期以来,国内外对野生玫瑰的研究主要侧重于繁殖技术^[2-3]、生态和种质资源调查^[4-6]及濒危机理研究^[7-8]等方面,一些学者对部分玫瑰栽培品种精油的芳香成分进行了较多的研究和报道^[9-15]。但有关玫瑰鲜花芳香成分的研究报道极少,有关野生玫瑰花香的研究尚未见报道。本文以原产于我国不同地区的野生玫瑰为材料,采用顶空固相微萃取(HS-SPME)和气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术分析其鲜花的芳香成分,旨在填补我国野生玫瑰芳香成分研究的空白,为野生玫瑰种质资源的开发和利用提供基础资料。

收稿日期: 2009-06-16

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2009189); 扬州大学科技创新培育基金资助项目(2008-12-16)

作者简介: 冯立国(1979—),男,山东诸城人,扬州大学讲师、博士,主要从事园林植物种质资源、栽培生理与分子生物学研究。

* 联系作者, E-mail: sdzly369@163.com

1 材料与方法

1.1 样品与仪器

试验材料为原产于我国山东牟平(MP)、山东荣成(RCH)、吉林珲春(HCH)、辽宁庄河(ZHH)的野生玫瑰的鲜花,样品采自山东农业大学花卉试验站玫瑰种质资源圃。

手动 SPME 进样器和 75 μm Carboxen/PDMS 萃取头为美国 Supelco 公司产品。Finnigan Trace MS 气相色谱-质谱联用仪为美国 Finnigan 公司产品。

1.2 方法

1) HS-SPME 取样: 取样前先将固相微萃取头在气相色谱进样口老化 2 h, 老化温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 。称取刚刚完全开放的鲜花花瓣 5 g, 迅速置于 15 mL 样品瓶中, 盖上盖子, 将老化好的萃取头插入样品瓶顶空部分, 室温(25 $^{\circ}\text{C}$)吸附 40 min。

2) GC-MS 分析: 吸附完成后将固相微萃取头抽回, 插入气相色谱-质谱联用仪, 250 $^{\circ}\text{C}$ 解吸 2 min, 启动仪器采集数据。色谱条件: DB-5 弹性石英毛细管色谱柱, 长 60 m, 内径 0.32 mm, 液膜厚 1.0 μm ; 进样量 0.2 μL , 载气为氦气(99.99 %), 流量 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 分流比 100 : 1; 程序升温, 进样口 250 $^{\circ}\text{C}$, 柱温起始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$, 再以 8 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$, 最后以 12 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$ 保持 7 min。质谱条件: GC-MS 接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 电离方式 EI, 电子能量 70 eV, 发射电流 200 μA ; 扫描质量范围 29~600 amu。重复 2 次。

3) 芳香成分分析: 香味组分经气相色谱分离, 不同组分形成各自的色谱峰, 用气相色谱-质谱-计算机联用仪进行分析鉴定。各组分质谱经计算机谱库(NIST/WILEY)检索及资料分析, 再结合有关文献进行人工谱图解析, 确认香味物质的各个化学成分, 运用峰面积归一化法, 求得各成分相对含量, 并求 2 次重复的平均值。

2 结果与分析

不同类型野生玫瑰鲜花芳香组分的总离子流图见图 1~4; 各组分质谱经计算机谱库(NIST/WILEY)检索及资料分析, 检出的主要芳香成分及相对含量列入表 1, 各芳香成分分类统计的结果列入表 2。

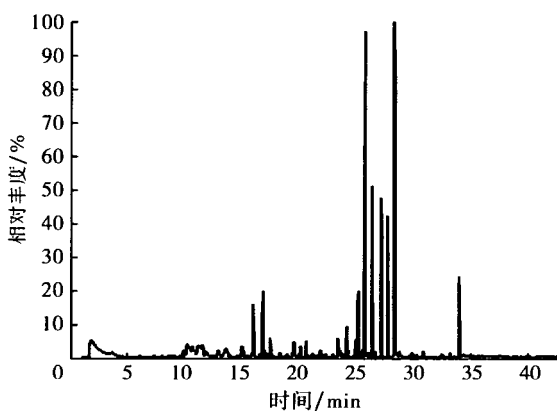


图1 牟平野生玫瑰鲜花芳香成分的总离子流图
Fig.1 Total ionic chromatogram of aroma components in fresh flower of MP

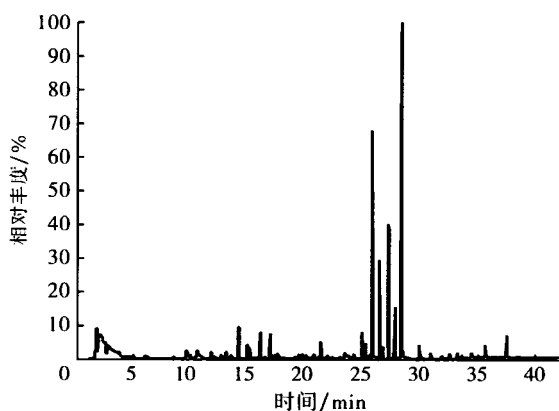


图2 荣成野生玫瑰鲜花芳香成分的总离子流图
Fig.2 Total ionic chromatogram of aroma components in fresh flower of RCH

由表 1、2 可见, 野生玫瑰鲜花芳香成分主要包括醇类、醛类、酮类、酯类、酸类、酚类、醚类、萜烯类及烷烃化合物, 但种类及相对含量存在差异。

牟平野生玫瑰共检测出 64 种芳香成分, 醇类化合物含量最高, 达到 69.60%, 是主要香气成分。萜烯类、醛类和酯类化合物含量也较高, 分别为 14.35%、6.44%和 5.54%(表 2)。含量较多的芳香成分

表 1 野生玫瑰鲜花主要芳香成分及其相对含量*
Tab.1 Main aromatic compounds and their relative contents in fresh flower of wild *R. rugosa*

化合物名称	相对含量/%				化合物名称	相对含量/%			
	MP	RCH	HCH	ZHH		MP	RCH	HCH	ZHH
醇类					乙酸-顺式-3-己烯酯	Δ	1.37	6.19	Δ
乙醇	0.35	2.80	0.14	Δ	乙酸-反式-2-己烯酯	Δ	Δ	2.34	Δ
2-甲基-1-丙醇	0.22	Δ	0.13	0.67	乙酸香茅酯	0.21	0.16	1.04	0.16
2-戊醇	Δ	Δ	Δ	0.08	乙酸橙花酯	Δ	Δ	0.34	Δ
3-甲基-2-丁醇	0.07	Δ	Δ	Δ	乙酸苯甲酯	Δ	Δ	Δ	0.12
正丁醇	Δ	0.20	0.11	0.13	乙酸香叶酯	Δ	0.27	1.13	Δ
α-萜品醇	Δ	1.70	Δ	Δ	乙酸苯乙酯	0.23	0.62	11.94	0.51
异戊醇	1.02	1.24	Δ	1.67	乙酸苯丙酯	0.21	Δ	0.22	0.19
1-戊醇	Δ	0.77	Δ	0.20	邻苯二甲酸二乙酯	2.80	Δ	1.30	8.31
2-庚醇	0.96	0.85	Δ	1.42	邻苯二甲酸异丁酯	Δ	0.54	Δ	0.06
2-甲基-2-丁烯-1-醇	0.62	0.46	Δ	Δ	邻苯二甲酸二丁酯	Δ	1.24	0.06	0.13
顺式-4-庚烯-2-醇	Δ	Δ	Δ	0.14	酸类				
正己醇	4.23	2.03	2.27	0.83	乙酸	0.28	0.33	0.30	1.28
3-己烯-1-醇	4.26	1.83	Δ	Δ	3-甲基丁酸	Δ	Δ	Δ	0.38
3-辛醇	Δ	0.24	Δ	Δ	正辛酸	Δ	Δ	Δ	0.08
(E)-2-己烯-1-醇	1.12	0.40	0.68	0.06	苯甲酸	0.11	Δ	Δ	0.12
(Z)-2-己烯-1-醇	0.07	Δ	0.05	Δ	酚类				
反式氧化芳樟醇	Δ	Δ	Δ	0.08	苯酚	0.07	Δ	Δ	0.10
氧化橙花醇	0.06	Δ	0.04	Δ	甲基丁香酚	0.16	0.64	0.24	2.38
2-丙基-1-戊醇	Δ	0.37	0.14	0.19	丁子香酚	Δ	0.15	0.05	0.31
芳樟醇	0.20	0.37	0.11	Δ	醚类				
β-香茅醇	16.74	12.11	11.69	5.00	顺式-玫瑰醚	Δ	Δ	Δ	0.10
橙花醇	6.35	4.95	4.28	0.08	反式-玫瑰醚	0.12	Δ	0.07	Δ
香叶醇	6.20	6.83	4.17	0.16	丁子香酚甲醚	Δ	Δ	0.09	0.24
苯甲醇	5.79	2.75	2.41	3.21	萜烯类				
异香叶醇	0.09	Δ	0.15	0.06	α-蒎烯	0.61	0.18	Δ	Δ
苯乙醇	21.17	22.89	20.44	34.54	2,6-二甲基-2,6-辛二烯	0.15	Δ	0.22	Δ
苯丙醇	0.08	Δ	0.05	0.06	α-月桂烯	2.83	2.38	4.25	Δ
醛类					D-柠檬烯	2.94	Δ	3.58	Δ
己醛	0.21	Δ	0.06	0.08	β-水芹烯	0.18	Δ	Δ	Δ
(E)-2-己烯醛	0.77	Δ	0.08	0.17	顺式-β-罗勒烯	0.96	0.16	0.81	Δ
香茅醛	0.27	Δ	0.15	0.06	反式-β-罗勒烯	Δ	0.40	Δ	Δ
安息香醛	1.25	0.52	0.44	0.91	3-蒎烯	0.13	Δ	Δ	Δ
对-异丙基苯甲醛	Δ	Δ	0.06	Δ	别罗勒烯	0.69	0.18	0.62	Δ
苯乙醛	Δ	Δ	0.43	Δ	紫苏烯	0.09	0.16	0.05	Δ
(Z)-柠檬醛	1.16	0.29	0.38	Δ	(E)-2,6-二甲基-1,3,5,	0.09	Δ	0.08	Δ
5-异丙基-2-甲基-1-环戊	0.30	Δ	0.16	0.10	7-辛四烯				
烯基甲醚					γ-杜松烯	1.25	Δ	0.31	Δ
(E)-柠檬醛	2.48	1.10	1.14	Δ	β-榄香烯	0.61	0.33	0.07	0.42
酮类					α-柏木烯	0.10	Δ	0.08	0.23
丙酮	Δ	Δ	Δ	2.88	反式-α-香柠檬烯	0.51	0.18	0.06	Δ
2-戊酮	Δ	Δ	Δ	0.89	异	0.15	Δ	Δ	0.08
2-庚酮	1.36	0.32	0.70	4.19	γ-依兰油烯	0.29	0.92	Δ	0.13
5-庚烯-2-酮	Δ	Δ	Δ	0.21	大根香叶烯 D	1.07	0.57	Δ	0.95
3-羟基-2-丁酮	0.06	2.33	Δ	0.89	α-葎澄茄油烯	0.32	Δ	Δ	Δ
6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.07	0.18	Δ	0.10	8,9-脱氢-环异长叶烯	0.24	Δ	Δ	Δ
2-壬酮	Δ	Δ	Δ	0.28	α-花柏烯	0.73	0.52	Δ	0.18
甲基壬基酮	0.20	Δ	0.11	0.20	(E,E)-α-金合欢烯	0.21	0.24	0.39	Δ
2-十三酮	0.11	Δ	0.17	Δ	白菖油萜环氧化物	0.20	Δ	0.04	Δ
长叶松香芹酮	0.10	0.26	Δ	Δ	轴烯	Δ	0.16	Δ	Δ
酯类					烷烃类				
乙酸正己酯	2.09	0.56	7.13	0.69	正十三烷	Δ	Δ	Δ	0.18

* Δ 为未检测到或不存在。

有苯乙醇、β-香茅醇、橙花醇、香叶醇、苯甲醇,各占芳香物质总量的 21.17%、16.74%、6.35%、6.20% 和 5.79%。其次为 3-己烯-1-醇、正己醇、D-柠檬烯、α-月桂烯、邻苯二甲酸二乙酯、E-柠檬醛、乙酸正己酯,各占芳香物质总量的 2%~5%。另外 2-庚酮、安息香醛、γ-杜松烯、(Z)-柠檬醛、(E)-2-己烯-1-醇、

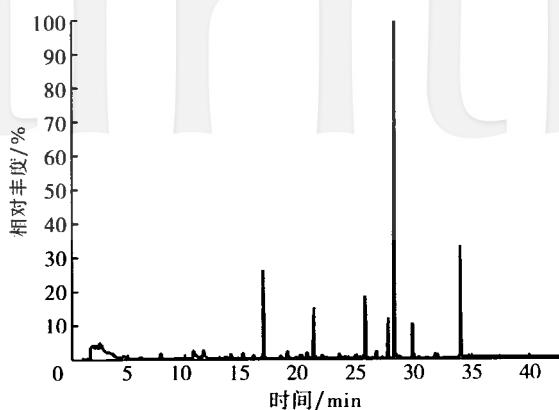


图3 琿春野生玫瑰鲜花芳香成分的总离子流图
Fig. 3 Total ionic chromatogram of aroma components in fresh flower of HCH

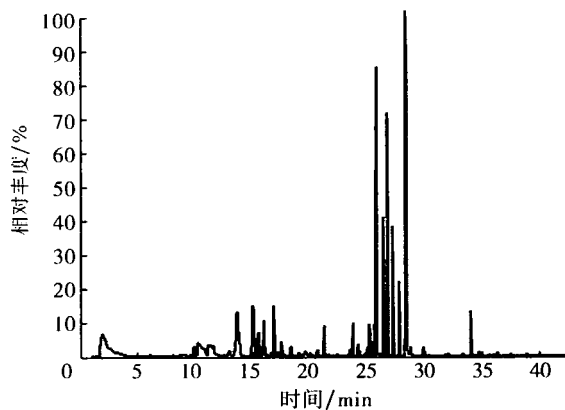


图4 庄河野生玫瑰鲜花芳香成分的总离子流图
Fig. 4 Total ionic chromatogram of aroma components in fresh flower of ZHH

表2 野生玫瑰鲜花芳香成分及含量分类统计*

Tab. 2 Assoeted Statistic of Main aromatic compounds and their relative contents in fresh flower of wild *Rosa rugosa*

名称	化合物相对含量/%								
	醇类	醛类	酮类	酯类	酸类	酚类	醚类	萜烯类	烷烃类
MP	69.60	6.44	1.90	5.54	0.39	0.23	0.12	14.35	△
RCH	62.79	1.91	3.09	4.76	0.33	0.79	△	6.38	△
HCH	46.86	2.90	0.98	31.69	0.30	0.29	0.16	10.56	△
ZHH	48.58	1.32	10.84	10.17	1.86	2.79	0.34	1.99	0.18

* △ 为未检测到或不存在。

大根香叶烯 D 及异戊醇的含量均超过 1%(表 1)。

荣成野生玫瑰共检测出 48 种芳香成分,其中醇类化合物的含量为 62.79%,是主要香气成分。萜烯类、酯类和酮类化合物的含量也较高,分别为 6.38%、4.76%和 3.09%(表 2)。含量较多芳香成分有苯乙醇、 β -香茅醇、香叶醇和橙花醇,分别占芳香物质总量的 22.89%、12.11%、6.83%和 4.95%,其次为乙醇、苯甲醇、 α -月桂烯、3-羟基-2-丁酮、3-己烯-1-醇、 α -萜品醇、乙酸-顺式-3-己烯酯、异戊醇、邻苯二甲酸二丁酯及(E)-柠檬醛,其相对含量为 1%~3%(表 1)。

琿春野生玫瑰共检测出 56 种芳香成分,醇类化合物和酯类化合物是主要香气成分,其相对含量分别为 46.86%和 31.69%,萜烯类化合物含量也较高,为 10.56%(表 2)。含量较多的成分有苯乙醇、乙酸苯乙酯、 β -香茅醇、乙酸正己酯、乙酸-顺式-3-己烯酯,其相对含量分别为 20.44%、11.94%、11.69%、7.31%、6.19%,其次为橙花醇、 α -月桂烯、香叶醇和 D-柠檬烯,各占芳香物质总量的 4.28%、4.25%、4.17%和 3.58%。另外,苯甲醇、乙酸-反式-2-己烯酯、正己醇、邻苯二甲酸二乙酯、(E)-柠檬醛、乙酸香叶酯、乙酸香茅酯的相对含量为 1%~3%(表 1)。

庄河野生玫瑰共检测出 56 种成分,醇类化合物是主要香气成分,相对含量为 48.58%;酮类和酯类化合物的相对含量分别为 10.84%和 10.17%(表 2)。各芳香成分中苯乙醇的含量为 34.54%,其他含量较多的有邻苯二甲酸二乙酯、 β -香茅醇、2-庚酮和苯甲醇,分别占芳香物质总量的 8.31%、5.00%、4.19%和 3.21%,丙酮、甲基丁香酚、异戊醇、2-庚醇、乙酸、2-丁酮的相对含量为 1%~3%,而橙花醇和香叶醇的相对含量非常低,分别为 0.08%和 0.16%(表 1)。

3 讨论

本研究表明,我国不同原产地的野生玫瑰,其鲜花的天然香气成分差异较大,牟平野生玫瑰、荣成野生玫瑰和庄河野生玫瑰以醇类化合物为主,而琿春野生玫瑰的主要香气成分由醇类化合物和酯类化

合物共同构成。四者共有的主要香气成分为苯乙醇和 β -香茅醇。牟平野生玫瑰鲜花含有较多的 β -香茅醇、橙花醇和香叶醇;荣成野生玫瑰 β -香茅醇、橙花醇、香叶醇的含量也较高;琿春野生玫瑰花香成分较完全,含量也较多,尤其是乙酸苯乙酯的含量达11.94%,香气浓郁;庄河野生玫瑰 β -香茅醇、橙花醇、香叶醇的含量明显低于其他野生玫瑰,乙酸香茅酯、乙酸苯乙酯及乙酸橙花酯、乙酸香叶酯的含量也较低或无,其香气偏淡。

薛敦渊等^[16]在国内较早测定和分析了苦水玫瑰鲜花的化学成分,从其鲜花头香中鉴定了63个化合物,以香茅醇、乙酸香茅酯含量较高,相对含量分别为30.8%、18.1%;另外,香橙烯、顺式-玫瑰醚、 γ -依兰油烯、正二十一烷和2-十三烷酮的含量也较高,与本研究结果差异明显,这可能是由植物材料、栽培条件、分析仪器等因素不同造成的,至于野生与栽培玫瑰鲜花芳香成分的具体差异尚需进一步研究。

余珍等^[9]曾采用GC及GC/MS方法分析了法国玫瑰精油、摩洛哥玫瑰精油、甘肃苦水玫瑰精油及山东平阴玫瑰精油的化学成分,发现其主要化学成分均为香茅醇、香叶醇、苯乙醇、金合欢醇及其酯类、芳樟醇、玫瑰醚、丁香酚、甲基丁香酚。可见野生玫瑰鲜花香气中相对含量较高的苯乙醇、 β -香茅醇、橙花醇及香叶醇在栽培玫瑰鲜花提炼的精油中含量也较高,说明野生玫瑰鲜花具有较高的精油利用价值,但由于精油在制备过程中会发生组分逃逸、降解、热重排、异构化、水解等副反应,从而使精油的香气与鲜花的香气存在明显的差别^[16],因此,野生玫瑰精油与其鲜花及栽培玫瑰精油芳香成分的异同尚需深入、系统地研究。

参考文献:

- [1] 傅立国,金鉴明. 中国植物红皮书——稀有濒危植物:第一册[M]. 北京:科学出版社,1992.
- [2] 刘海峰,全炳武,郭孟瑶,等. 野生玫瑰扦插繁殖技术的研究[J]. 延边大学农学学报,2006,28(2):83-87.
- [3] 赵钢,陈建军,范立芹,等. 野生玫瑰组培快繁育苗技术的研究[J]. 吉林林业科技,2008,37(5):1-5.
- [4] 秦忠时,胡群,何兴元,等. 野生玫瑰分布及其生态群落类型[J]. 生态学杂志,1994,13(6):52-54.
- [5] 姬璐璐. 鲅鱼圈地区野生玫瑰种质资源调查研究[J]. 辽宁林业科技,2006(4):44-46.
- [6] 李玉舒,张启翔. 我国东北地区野生玫瑰种质资源状况调查[J]. 北京农业职业学院学报,2007,21(6):35-38.
- [7] 张淑萍,王仁卿,杨继红,等. 胶东海岸野生玫瑰(*Rosa rugosa*)的濒危现状与保护策略[J]. 山东大学学报:理学版,2005,40(1):112-118.
- [8] 陈建军,刘毅,吴景才,等. 野生玫瑰濒危机理的研究[J]. 吉林林业科技,2008,7(2):1-6.
- [9] 余珍,易元芬,吴玉,等. 几种玫瑰油的化学成分及香气比较[J]. 云南植物研究,1994,16(1):75-80.
- [10] 吴承顺,汪沂,赵德修,等. 玫瑰芳香油主要化学成分研究[J]. 植物学报,1985,27(5):510-515.
- [11] 吴秋霞,张军,傅道韞,等. 平阴玫瑰精油的成分分析[J]. 色谱,1991,9(3):179-181.
- [12] 马学毅,潘惠平,赵凡智,等. 引种欧洲香型玫瑰精油化学成分研究[J]. 分析测试学报,1993,12(5):1-6.
- [13] Hasan B, Nilgün G B. The effects of harvest date, fermentation duration and Tween 20 treatment on essential oil content and composition of industrial oil rose (*Rosa damascena* Mill.) [J]. Industrial Crops and Products, 2005, 21: 251-255.
- [14] 王淑敏,刘春明,邢俊鹏,等. 玫瑰花中挥发油成分的超临界萃取及质谱分析[J]. 质谱学报,2006,27(1):45-49.
- [15] Özel M Z, Gögüs F, Lewis A C. Comparison of direct thermal desorption with water distillation and superheated water extraction for the analysis of volatile components of *Rosa damascena* Mill. using GCxGC-TOF/MS [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 566: 172-177.
- [16] 薛敦渊,陈宁,李兆琳,等. 苦水玫瑰鲜花香气成分研究[J]. 植物学报,1989,31(4):289-295.

(责任编辑 刘明寿)