

青海玫瑰精油化学成分的研究*

师 治 贤 张 金 霞

(中国科学院西北高原生物研究所)

玫瑰 (*Rosa rugosa* Thunb.) 作为香料闻名世界。在我国,玫瑰有着悠久的栽培历史。自古以来,玫瑰以高雅、柔和和特有香味而闻名。玫瑰花的观赏价值也很高。我国产的玫瑰油以独特的纯正,丰满以及头香清雅和尾香香味甜而别具一格。它不仅能用于生产高级香料和化妆品,还可食用、药用和熏茶(李万英等,1983;杨念慈,1982)。玫瑰香型和化学成分等研究已有些报道(吴承顺等,1985)。但因品种和产地不同,化学成分往往显出较大的差异性。

青海玫瑰是重瓣红玫瑰 (*Rosa rugosa* cv. Plena), 为紫红重瓣栽培品种。根据青海乐都县汤官营玫瑰园的栽培实验结果,该品种收获的鲜花产量一般都高于国内其他地区同类型玫瑰的 30% 以上。为了合理利用这一资源,我们对青海栽培的玫瑰精油化学成分及其含量进行了研究,并于甘肃省苦水地区栽培的同一品种玫瑰精油化学成分及其含量进行了比较和研究。

一、实 验

玫瑰栽培在青海乐都县,玫瑰油的提取是用鲜花采用水蒸气蒸馏而得到芳香、纯正、清亮的油样,全花油的含量在 0.04—0.05% 上下波动。油样经无水硫酸钠干燥,存于冰箱备用。

玫瑰精油的理化常数为:比重 $D_4^{20^\circ\text{C}} = 0.8621$,折光指数 $n_D^{25^\circ\text{C}} = 1.4712$ 。

玫瑰精油化学成分的分离和定量:气相色谱为日本岛津公司 GC-9A 型和 C-R2A 数据处理系统。玻璃毛细管柱 OV-101, 33 米 \times 0.3 毫米,柱温以 2 $^\circ\text{C}$ /分的速度从 80 $^\circ\text{C}$ 到 200 $^\circ\text{C}$ 程序升温,柱温在 200 $^\circ\text{C}$ 保持 30 分钟,载气为氮气,流速是 40 毫升/分,空气 400 毫升/分,氢气 40 毫升/分,尾吹氮气流速为 40 毫升/分,分流比是 40:1,汽化室温度和检测室温度均为 250 $^\circ\text{C}$,氢火焰离子化检测器,进样量为 1 微升。其分离图如图 1。

弹性石英毛细管柱 OV-17,其分离和定性定量条件同玻璃毛细管柱 OV-101。

色谱纯的试剂 C_6 — C_{18} 正构烷烃,用于在玻璃毛细管柱上计算 Kovats 保留指数。

气相色谱-质谱联用 HP-5988A 型,石英毛细管柱 OV-101, 50 米 \times 0.24 毫米, OV-17, 25 米 \times 0.20 毫米,柱温 80 $^\circ\text{C}$ 到 200 $^\circ\text{C}$,程序升温为 2 $^\circ\text{C}$ /分,时间为 30 分钟,载

* 得到中国科学院兰州分院技术条件处资助。

本文 1988 年 8 月 29 日收到。

(续) I 类

表 1 玫瑰精油主要化学组成及其含量

Table 1 The main chemical components and their content of the essential oil from *Rosa rugosa* cv. Plena.

峰号 Peak No.	化学组分 Chemical components	保留指数 Kovats	含量 Content (%)	
			甘肃苦水 Kushi, Gansu	青海乐都 Ledu, Qinghai
1	呋喃醛 2-Furancarboxaldehyde	807	<0.1	<0.1
2	呋喃醇 2-Furanmethanol	832	<0.1	<0.1
3	顺式己烯-3-醇-1 cis-3-Hexenol	851	<0.1	<0.1
4	正己醇 n-Hexanol	859	<0.1	<0.1
5	庚烷醇-2 n-Heptan-2-ol	886	<0.1	<0.1
6	苯甲醛 Benzaldehyde	939	<0.1	<0.1
7	2-蒎烯 α -pinene	945	<0.1	<0.1
8	庚醇 1-Heptanol	955	<0.1	<0.1
9	6-甲基庚烯-5-酮-2 6-Methyl hept-5-en-2-one		<0.1	<0.1
10	β -蒎烯 β -pinene	983	<0.1	<0.1
11	乙酸顺式己烯-3-醇酯 cis-3-Hexenyl acetate	993	<0.1	<0.1
12	乙酸乙酯 n-Hexyl acetate	1 004	<0.1	<0.1
13	苯甲醇 Benzyl alcohol	1 033	<0.1	<0.1
14	反式-罗勒烯 trans-Ocimene	1 044	<0.1	<0.1
15	甲酸异辛酯 Isooctyl formate	1 062	<0.1	<0.1
16	二甲基苯甲醇 Benzenemethanol, α,α -dimethyl- α,α	1 073	<0.1	<0.1
17	芳樟醇 Linalool	1 091	<0.1	<0.1
18	顺式玫瑰醚 cis-Rose oxide	1 097	1.4	1.6
19	反式玫瑰醚 trans-Rose oxide	1 107	0.3	0.7
20	苯乙醇 Phenyl ethyl alcohol	1 117	0.1	0.3

表1 (续)

峰号 Peak No.	化学组分 Chemical components	保留指数 Kovats	含量 Content (%)	
			甘肃苦水 Kushi, Gansu	青海乐都 Ledu, Qinghai
21	香茅醛 Citronellal	1 137	0.2	0.2
22 >	α -松油醇 α -Terpineol	1 184	0.4	0.4
23 >	香茅醇 Citronellol	1 214	49.2	51.0
24 >	橙花醇 Nerol	1 225	<0.1	<0.1
25 >	乙酸苯乙醇酯 Acetic acid, 2-phenyl ethyl ester	1 229	<0.1	<0.1
26 >	香叶醇 Geraniol	1 239	13.7	1.0
27	香叶醛 Geranial	1 248	<0.1	<0.1
28 >	甲酸香茅酯 Citronellyl formate	1 256	<0.1	<0.1
29 >	十一烷酮-2 2-Undecanone	1 277	<0.1	<0.1
30 >	十一烷醇-2 2-Undecanol	1 294	<0.1	<0.1
31 >	乙酸香茅酯 Citronellyl acetate	1 339	3.7	2.5
32 >	乙酸橙花酯 Neryl acetate	1 352	<0.1	<0.1
33 >	丁香油酚 Eugenol	1 354	0.6	0.2
34 >	乙酸香叶酯 Geranyl acetate	1 371	0.3	0.4
35 >	甲基丁香油酚 Methyl eugenol	1 371	1.6	2.6
36 >	α -古巴烯 α -Copaene	1 377	<0.1	<0.1
37 >	十二烷醇-2 2-Dodecanol	1 394	<0.1	<0.1
38 >	香木兰烯 Aromadendrene	1 417	<0.1	0.2
39	α -香柠檬烯 α -Bergamolene		<0.1	0.2
40	α -檀香烯 α -Santalene		<0.1	<0.1
41	桂皮酸乙酯 Ethyl cinnamate	1 443	<0.1	<0.1

表1 (续)

峰号 Peak No.	化学组分 Chemical components	保留指数 Kovats	含量 Content (%)	
			甘肃苦水 Kushi, Gansu	青海乐都 Ledu, Qinghai
42	(2)- β -法泥烯 (2)- β -Farnesene	1 451	<0.1	<0.1
43	去氢白晶烯 Calamenene		<0.1	<0.1
44	别香木兰烯 Alloaromadendrene	1 462	2.1	3.7
45	γ -某洛烯 γ -Murolene	1 469	0.8	1.0
46	十三烷酮-2 2-Tridecanone	1 479	2.1	2.5
47	十三烷醇-2 2-Tridecanol	1 491	0.8	1.3
48	α -Himachalene		0.5	0.7
49	γ -杜松烯 γ -Cadinene	1 503	<0.1	<0.1
50	α -橙花叔醇 α -Nerolidol	1 513	<0.1	<0.1
51	δ -杜松烯 δ -Cadinene	1 514	<0.1	<0.1
52	榄香酮素 Elemicin		0.2	0.2
53	石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide		0.4	0.7
54	十四烷酮-2 2-Tetradecanone	1 574	0.3	0.3
55	橙花叔醇异构体 Nerolidol isomer		0.2	0.3
56	喇叭醇 Ledol		0.1	0.4
57	石竹烯醇-1 Caryophyllenol-1		0.7	0.4
58	β -桉叶油醇 β -Eudesmol		0.4	0.6
59	2,3-双氢法泥醇 Farnesol, 2,3-dihydro		0.1	0.5
60	顺式-法泥醇 cis-Farnesol	1 679	1.1	1.3
61	十五烷酮-2 2-pentadecanone	1 679	0.5	0.7
62	十五烷醇-2 2-pentadecanol	1 689	0.2	0.4

表 1 (续)

峰号 Peak No.	化学组分 Chemical components	保留指数 Kovats	含量 Content (%)	
			甘肃苦水 Kushi, Gansu	青海乐都 Ledu, Qinghai
63	正十七烷 Heptadecane	1 700	0.2	0.2
64	反式-法泥醇 trans-Farnesol	1 719	2.9	3.1
65	石竹烯醇 ¹¹ Caryophyllenol 11		0.6	0.6
66	顺,反-法泥醛 cis, trans-Farnesal		0.2	0.2
67	反,反-法泥醛 trans, trans-Farnesal		<0.1	<0.1
68	苯甲酸苯甲酯 Benzoic acid, phenyl methyl ester		0.3	0.6
69	正十八烷 Octadecane	1 800	<0.1	0.2
70	努特卡酮 Nootkatone	1 801	<0.1	0.2
71	十七烷酮-2 2-Heptadecanone	1 883	<0.1	<0.1
72	十七烷醇-2 2-Heptadecanol	1 893	<0.1	<0.1
73	正十九烷 Nonadecane	1 900	<0.4	0.5
74	正十六酸 Hexadecanoic acid	1 958	<0.1	<0.1
75	正二十烷 Eicosane	2 000	<0.2	0.2
76	p-乙酰氧基桂皮醇 trans-p-Acetoxy-cinnamic alcohol		<0.1	<0.1
77	正二十一烷 Heneicosane	2 100	0.9	1.1
78	正二十二烷 Docasane	2 200	0.1	0.1
79	正二十三烷 Tricosane	2 300	1.2	1.4
80	正二十四烷 Tetracosane	2 400	<0.1	0.1
81	正二十五烷 Tentacosane	2 500	0.6	0.6

气为氦气,流速 40 毫升/分,分流比 40:1,毛细管柱出口直接插入离子源,色谱-质谱接口处温度为 280℃,EI 电离源,电离电压 70eV,线性扫描方式,范围 35—400a.m.u;扫描速度一个周期 2 秒,电离源温度 200℃。以 OV-101 柱色谱和质谱联用得到的质谱图借用

文献 Stenhagen, E.A. (1974), Hellen, S.R. (1978), Jennings, W., (1980), 同时计算 Kovats 指数。某些组分在 OV-101 柱上分离不够理想, 则用 OV-17 柱进行分离, 得到理想的质谱图, 结合 Kovats 指数的计算, 进行双重鉴定。其化学组成和含量如表 1。

二、结果和讨论

青海乐都栽培的玫瑰和甘肃苦水栽培的玫瑰是同一品种, 经用毛细管色谱的分离和质谱的鉴定, 在化学组成上并无大的差异, 其含量除香叶醇的含量差别较大外, 其他组分的含量十分接近。苦水栽培的玫瑰中香叶醇含量为 13.7%, 而青海乐都栽培的仅为 1.0%。这些差异, 主要受地理位置, 土壤类型以及土壤中某些营养成分, 特别是土壤的 pH 值的不同, 将某些芳香成分在合成过程中受到不同的影响。而玫瑰的香型好坏, 纯正与否, 并不完全取决于高含量的组分, 这主要是一种天然的, 十分微妙的各组分的配比, 正是这些组分的恰当比例, 决定了玫瑰的香型。因此, 由化学组成和含量的结果来看, 青海乐都栽培的玫瑰和甘肃苦水地区栽培的玫瑰, 香型基本是同一香型。

青海高原特殊的生态条件。给玫瑰鲜花的产量提高和产油率的增高提供了优势, 其鲜花产量一般高于国内其他地区同种玫瑰鲜花产量的 30% 以上。出油率高 2—4%。因此, 进一步研究培育不同香型系列的玫瑰, 选择合适的生长条件, 注意营养成分的比例, 这样会使青海栽培的玫瑰质量提高, 产生更好的经济效益。

参 考 文 献

- 李万英、王文中, 1983, 我国玫瑰资源初探, 园艺学报, 10(3): 209—215。
吴承顺、汪沂、赵德修、孙守威、马娅萍、陈建, 1985, 玫瑰芳香油化学成分研究, 植物学报, 27(5): 510—515。
杨念慈, 1982, 浅谈油用玫瑰花的品种及其应用, 香料与香精, (4): 8—12。
Hellen, S.R., and Milne G.W.A., EPA/NIH, 1978, "Mass Spectral Date Base," U.S.A. Printing Office, Washington.
Jennings, W., and Shibamoto, T., 1980, "Qualitative Analyses of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography," Academic Press, New York.
Stennagen, E., Abrahamsson and McLafferty, FW, 1974, "Registry of Mass Spectral Date," Vol. 1—2, John Wiley and Sons, Inc, New York.

THE CHEMICAL COMPONENTS OF ESSENTIAL OIL OF *ROSA RUGOSA* THUNBERG FROM QINGHAI

Shi Zhixian Zhang Jinxia

(Northwest Plateau Institute of Biology, Academia Sinica)

The plant of *Rosa rugosa* Thunb. cultivated in Ledu, Qinghai, China is characterized as *Rosa rugosa* cv. Plena with violet-red flowers.

The essential oil extracted by steam distillation from its flowers which can be used also as medicine and food. The chemical components of this essential oil have been determined by GC-MS and Kovats index. Eighty components and their contents have been identified, such as citronelloi, cis-rosa oxide, geranioi, trans-rosa oxide, citronellyl acetate, methyl eugenol geranyl acetate, alloarona-dendrene etc. Sample from Kushui, Gansu Province has been compared.

摘 文 卷 二

年万英,王文中,1982,青海高原玫瑰精油,园艺学报,10(2): 209-212.
吴家顺,王文中,1988,玫瑰精油,甘肃农业,1988(2): 27(2): 210-212.
陈念敏,1982,玫瑰精油的化学成分及其用途,香料香精工业,1(1): 8-12.
Hellen, S.R. and Wain, G.W.A., B.P.A./N.I.H., 1978, Mass Spectral Data Base, U.S.A. Printing Office, Washington.
Iinaga, W. and Shibamoto, T., 1980, Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography, Academic Press, New York.
Stenhagen, E., Abrahamson and Melander, F.W., 1974, Registry of Mass Spectral Data, Vol. 1-1, John Wiley and Sons, Inc, New York.