

大马士革玫瑰精油香气特征成分分析

王维恩, 曹佳佳, 韩海洪, 赵维元
(青海师范大学化学化工学院, 青海 西宁 810008)

摘要: **目的** 分析大马士革玫瑰精油香气特征成分。**方法** 新疆伊宁产大马士革玫瑰精油的分析采用 J&W. HP-5 弹性石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 柱前压 30 kPa; 分流比 50 : 1; 以 4 ℃/min 的速率由 80 ℃升温至 290 ℃, 恒温 30 min。色谱进样口温度 280 ℃; 载气 99.999% 高纯氮; 载气体积流量 1.2 mL/min。**结果** 从中分析鉴定了 64 种成分, 其中有 15 种留香值较高的玫瑰赋香成分, 主要为 (-) - (S) - 香茅醇、香叶醇、橙花醇、(-) - 玫瑰醚、玫瑰呋喃等单萜类芳香物质, 共同形成纯甜雅致的玫瑰花香气的头香, 并且芳樟醇和金合欢醇又调和了一些兰花清香的色调。**结论** 该方法准确稳定, 重复性好, 可用于大马士革玫瑰精油的质量控制。
关键词: 大马士革玫瑰; 精油; 赋香成分; 头香; GC-MS
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1001-1528(2021)06-1653-03
doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2021.06.051

大马士革玫瑰 *Rosa damascene* Mill 亦称突厥玫瑰, 是蔷薇科蔷薇属蔷薇组植物, 原产小亚细亚, 在南欧栽培悠久, 供制香精原料, 经济价值很高, 我国各地近年已有引种栽培, 供观赏及提取香精用^[1-3], 其香味甚浓, 香型属于纯甜型, 在世界上最受欢迎, 又称国际香型, 通常花为红色。玫瑰精油被广泛地应用于化妆品、食品和医药工业中, 不仅香味宜人, 而且具有美容养颜、保护皮肤之功效, 属化妆品中的精品, 还具有抗菌、抗氧化、镇静、镇痛、抗抑郁、心理放松、增强记忆、改善性功能障碍等临床疗效^[4-8]。玫瑰精油赋香主成分指的是所带有香气最为浓郁者, 主要有 260 种左右, 其中大马士革玫瑰精油的赋香成分有香茅醇、香叶醇、橙花醇、芳樟醇、苯乙醇、玫瑰醚、橙花醚、玫瑰呋喃、紫苏烯、玫瑰四氢呋喃、*p*-薄荷-1-烯-9-醛、 β -紫罗兰酮、 β -大马烯酮、 β -二氢大马酮、苯乙基异丁酸酯、苯乙基-2-甲基丁酸酯、惕格酸苄酯等^[9-13]。

本实验对新疆伊犁地区引种栽培的大马士革玫瑰精油进行 GC-MS 分析, 研究其香气特征成分的类型和含量, 发现 15 种香比强值和留香值较高的香气特征成分, 包括香茅醇 (27.25%)、香叶醇 (13.17%)、橙花醇 (27.25%)、芳樟醇 (1.49%)、乙酸香叶酯 (0.799%)、香茅醇乙酸酯 (0.715%)、玫瑰醚 (0.58%)、苯乙醇 (0.41%)、乙酸苯乙酯 (0.391%)、反式-玫瑰醚 (0.215%)、异香叶醇 (0.186%)、橙花醚 (0.148%)、金合欢醇 (0.106%)、戊酸苯乙酯 (0.099%)、玫瑰呋喃 (0.02%) 等, 可为该植物质量控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 大马士革玫瑰 (疆伊宁市慕香农业发展有限公司); 大马士革玫瑰精油 (上海回恩国际贸易有限

公司)。Agilent7890A/5975C GC/MS 气相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent 公司)。

1.2 分析条件 色谱进样口温度 280 ℃; 载气 99.999% 高纯氮; 载气体积流量 1.2 mL/min; 载气线速度 40 cm/s; J&W. HP-5 弹性石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm; 0.25 μm); 柱前压 30 kPa; 分流比 50 : 1; 进样量 1 μL; 以 4 ℃/min 的速率由 80 ℃升温至 290 ℃, 恒温 30 min。MSD 离子源为 EI 源; 离子源温度 230 ℃; 四极杆温度 150 ℃; 离子源电离能 70 eV; 质谱与色谱接口温度 280 ℃; 使用美国 Nist14 谱库。

1.3 制备方法

1.3.1 水蒸气蒸馏 大马士革玫瑰鲜花用食盐腌渍 (4 : 1), 冷藏保存, 10 d 内放入 1 000 mL 圆底烧瓶中, 水蒸气蒸馏 2 h (花水比 1 : 4), 蒸馏出的玫瑰纯露收集于磨口瓶中冷藏, 水蒸气蒸馏玫瑰纯露, 蒸馏液盐析后用乙醚萃取, 无水硫酸钠干燥, 得到淡黄色样品。

1.3.2 乙醚萃取 将水蒸气蒸馏后的样品浸出液再行乙醚萃取, 无水硫酸钠干燥后得到分析样品。

2 结果

GC/MS 总离子流图中检测到 65 个峰, 鉴定了 64 种成分, 其中无环单萜烯醇有 8 种, 分别为香茅醇 (27.25%)、香叶醇 (13.17%)、橙花醇 (27.25%)、芳樟醇 (1.49%)、 α -萜品醇 (0.432%)、4-萜烯醇 (0.215%)、异香叶醇 (0.186%)、金合欢醇 (0.106%); 脂肪醇和脂环醇 5 种, 分别为苯基乙醇 (0.410%)、1-己醇 (0.049%)、柳杉二醇 (0.097%)、 δ -杜松醇 (0.079%)、10-表-*r*-桉叶油醇 (0.067%); 酯类有 12 种, 较为特征的有乙酸香叶酯 (0.799%)、香茅醇乙酸酯 (0.715%)、乙

收稿日期: 2020-09-21

基金项目: 国家自然科学基金 (21165014); 青海省青藏高原药用动植物资源重点实验室项目 (2017-ZJ-y13)

作者简介: 王维恩 (1971—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为天然产物化学。Tel: 13997228516, E-mail: weienwang@126.com

酸异丁子香酚酯（0.464%）、乙酸苯乙酯（0.391%）；萜烯及脂肪烯烃共 22 种，较为特征的有石竹烯（0.628%）、大根香叶烯（0.522%）、 α -愈创木烯（0.475%）、 α -萜烯（0.421%）、蛇麻烯（0.366%）、 α -布黎烯（0.366%）、9-十九烯（6.408%）；脂肪烷烃 10 种，较为特征的有十九烷（18.21%）、二十一烷（6.976%）、十七烷（2.774%）、二十五烷（1.856%）、二十烷（1.383%），并还有玫瑰醚、反式-玫瑰醚、橙花醚、玫瑰呋喃、 β -柠檬醛、1-羟基-2[丙-2-烯基]-4, 5-亚甲基二羟基苯等。见图 1、表 1。

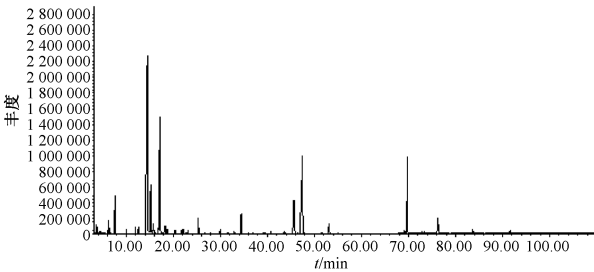


图 1 大马士革玫瑰精油 GC-MS 总离子流图

表 1 大马士革玫瑰精油 GC-MS 分析结果

峰号*	t_R /min	分子式	成分名	相对含量/%
1	3.164	$C_{10}H_{16}$	α -萜烯	0.421
2	3.609	$C_6H_{14}O$	1-己醇	0.049
3	3.689	$C_{10}H_{16}$	β -萜烯	0.071
4	3.729	$C_{10}H_{16}$	β -萜烯	0.183
5	4.180	$C_{10}H_{16}$	4-萜烯	0.015
6	4.384	$C_{10}H_{16}$	D-柠檬烯	0.053
7	4.552	$C_{10}H_{14}$	α -聚伞花烯	0.070
8	4.619	$C_{10}H_{16}$	反式- β -罗勒烯	0.021
9	4.874	$C_{10}H_{16}$	γ -松油烯	0.024
10	5.443	$C_{10}H_{16}$	异松油烯	0.020
11	6.007	$C_{10}H_{14}O$	玫瑰呋喃	0.020
12	6.136	$C_{10}H_{18}O$	玫瑰醚	0.580
13	6.553	$C_{10}H_{18}O$	反式-玫瑰醚	0.215
14	7.564	$C_{10}H_{18}O$	芳樟醇	1.49
15	7.738	$C_{10}H_{16}O$	橙花醚	0.148
16	9.987	$C_{10}H_{18}O$	4-萜烯醇	0.215
17	11.927	$C_{10}H_{18}O$	α -萜品醇	0.432
18	12.572	$C_{10}H_{16}O$	β -柠檬醛	0.396
19	14.459	$C_{10}H_{20}O$	香茅醇	27.252
20	15.200	$C_{10}H_{18}O$	橙花醇	6.113
21	15.551	$C_{10}H_{18}O$	异香叶醇	0.186
22	15.707	$C_{12}H_{20}O_2$	香茅醇乙酸酯	0.715
23	15.853	$C_{12}H_{20}O_2$	乙酸苯乙酯	0.391
24	16.790	$C_8H_{10}O$	苯基乙醇	0.410
25	17.123	$C_{10}H_{18}O$	香叶醇	13.170
26	18.111	$C_{15}H_{24}$	石竹烯	0.628
27	18.256	$C_{12}H_{20}O_2$	乙酸香叶酯	0.799
28	18.738	$C_{15}H_{24}$	α -愈创木烯	0.475
29	20.418	$C_{15}H_{24}$	蛇麻烯	0.366
30	21.696	$C_{15}H_{32}$	正十五烷	0.345
31	22.039	$C_{15}H_{24}$	大根香叶烯	0.522
32	22.676	$C_{15}H_{24}$	aciphyllene	0.126
33	23.106	$C_{15}H_{24}$	α -布黎烯	0.366
34	23.717	$C_{15}H_{24}$	α -金合欢烯	0.059
35	24.401	$C_{15}H_{24}$	δ -杜松萜烯	0.054
36	25.327	$C_{10}H_{10}O_3$	1-羟基-2[丙-2-烯基]-4,5-亚甲基二羟基苯	1.455
37	26.687	$C_{13}H_{18}O_2$	戊酸苯乙酯	0.099
38	27.920	$C_{16}H_{34}$	正十六烷	0.078
39	29.957	$C_{12}H_{14}O_3$	乙酸异丁子香酚酯	0.464
40	31.544	$C_{15}H_{26}O$	金合欢醇	0.106
41	32.980	$C_{17}H_{34}$	8-十七烯	0.299
42	34.442	$C_{17}H_{36}$	十七烷	2.774
43	36.936	$C_{15}H_{26}O$	10-表-r-桉叶油醇	0.067
44	39.226	$C_{15}H_{28}O_2$	柳杉二醇	0.097

续表 1

峰号*	t_{R}/min	分子式	成分名	相对含量/%
45	39.540	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	δ -杜松醇	0.079
46	40.720	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	十八烷	0.226
47	43.435	—	未知	0.056
48	43.668	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$	全反式-乙酸金合欢醇酯	0.230
49	45.611	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}$	9-十九烯	6.408
50	47.474	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	十九烷	18.210
51	51.513	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}$	9-二十烯	0.123
52	53.076	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	二十烷	1.383
53	68.641	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}$	10-二十一烯	0.103
54	68.995	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$	2-苯基乙基- β -苯丙酸	0.354
55	69.383	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}$	1-二十一烯	0.209
56	69.770	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	二十一烷	6.976
57	70.963	$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_4$	庚二酸二(苯乙基)酯	0.062
58	71.260	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$	香茅醇癸酸酯	0.071
59	72.800	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	二十四烷	0.202
60	73.343	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$	二甲基丙二酸二[2-苯乙基]酯	0.127
61	76.262	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	二十五烷	1.856
62	78.136	$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_2$	香茅醇肉豆蔻酸酯	0.075
63	79.205	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	二乙基丙二酸壬基苯酯	0.097
64	79.812	$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_3$	碳酸二十烷基-丙-1-烯-2-基酯	0.152
65	83.621	$\text{C}_{26}\text{H}_{54}$	二十六烷	0.569

注：* 峰号同图 1。

3 讨论与结论

大马士革玫瑰精油 GC/MS 分析检测到 65 个峰，鉴定了 64 种成分，主要有无环单萜烯醇、脂肪醇、脂环醇、酯类、萜烯、脂肪烯烃、脂肪烷烃及微量的醚、醛和芳香烃；还发现 15 种芳香成分^[6-7]，据文献分析，大马士革玫瑰精油主要赋香成分是（S）-香茅醇、香叶醇、橙花醇、玫瑰醚、玫瑰呋喃等单萜类芳香物质共同形成甜美雅致的玫瑰花香气的头香。另外，又从中检测到特征性花蜡成分。

新疆伊宁产大马士革玫瑰精油中主要赋香成分在 GC/MS 分析谱图中分别在芳樟醇、香茅醇、橙花醇、香叶醇和苯乙醇呈现出特征谱线，可作为其质量控制的参考指标。另外，相比文献 [10-11]，新疆伊宁产大马士革玫瑰精油中主要赋香成分中变化较大的是橙花醇含量较高，所以多了一分清新的气息。玫瑰精油成分因品种、产地、制备方法等差异而有所不同，可认为是以玫瑰次生代谢产物类型和数量动态变化为标志的化学适应性表现，但不同玫瑰精油中香值较高的成分具有特征性的组成和含量，可作为质量标志物去探讨其香型^[12-15]，如某一组特征的主成分群体现在化学谱图中具有指纹特征。所以，结合化学分析谱图来构建电子鼻系统及其智能化分析系统，将解决香料化学研究的瓶颈，从而为其气味研究和应用开启更为有趣的美好前景。

参考文献：

[1] Arthur O T, Thomas D. The big book of herbs-A comprehensive illustrated reference to herbs of flavor and fragrance [M]. Colorado: Interweave Press, 2000: 501-508.

[2] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志（第 37 卷）[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 360-389.

[3] 林祥云. 调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 212.

[4] 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.

[5] 罗坤垛, 马晓红, 姚 雷, 等. 2 种玫瑰精油的镇静催眠作用[J]. 上海交通大学学报（农业科学版）, 2018, 36(6): 26-31.

[6] Safieh M, Mahboobeh S, Sodابه B, *et al.* Therapeutic efficacy of rose oil: A comprehensive review of clinical evidence[J]. *Avicenna J Phytomed*, 2017, 7(3): 206-213.

[7] Abbas G, Ali M N, Fatemeh S, *et al.* Classification of essential oil composition in *Rosa damascene* Mill. genotypes using an electronic nose[J]. *J Appl Res Med Aromat Plants*, 2017, 4: 27-34.

[8] Masoumeh R, Khadijeh I, Morteza T. Effect of aerobic training and *Rosa damascene* supplement on the memory of obese women [J]. *Int Arch Sci*, 2019: 6(3): 136-140.

[9] 林祥云. 香料香精辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 367-373.

[10] Jeffrey B. Common fragrance and flavor materials [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(3): 585-585.

[11] 侯颖辉, 李德文, 于二汝, 等. 4 个食用玫瑰品种在贵阳地区的生物学性状及其精油成分差异[J]. 西南农业学报, 2019, 32(10): 2419-2424.

[12] Günter Berger R. Scent and chemistry. The molecular world of odors. by güntner ohloff, wilhelm pickenhagen and philip kraft [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2012, 51(13): 3058-3058.

[13] 彭 任, 陆兔林, 胡立宏, 等. 中药饮片质量标志物（Q-marker）研究进展[J]. 中草药, 2020, 51(10): 2603-2610.

[14] 王 辉, 姚 雷. 油用玫瑰国内外发展现状和研究进展[J]. 香料香精化妆品, 2012(2): 47-51.

[15] 周 围, 王 波, 刘倩倩, 等. 基于电子鼻和 GC-MS 对不同品种玫瑰“活体”香气的研究[J]. 香料香精化妆品, 2017(2): 1-6; 72.