园艺学报，2019，46 (2)：375－384.
Acta Horticulturae Sinica
doi：10.16420/j.issn.0513-353x.2018-0196；http：//www. ahs. ac. cn

玫瑰不同品种花瓣挥发性成分分析

姚晨阳[1,2]，葛　红[2]，吴　华[3]，贾瑞冬[2]，赵　鑫[2]，吕英民[1,*]，杨树华[2,*]

（[1]北京林业大学园林学院，北京 100083；[2]中国农业科学院蔬菜花卉研究所，国家花卉改良中心，北京 100081；[3]北京工商大学理学院，北京 100048）

摘　要：以同一栽培条件下的 5 个玫瑰品种盛开期的花瓣为材料，采用顶空固相微萃取（HS－SPME）和气相色谱—质谱联用（GC－MS）技术，定性并定量分析了不同玫瑰的挥发性成分组成及其含量差异。共检测到 49 种挥发性成分，包括醇类、酯类、醛类、萜烯、酚类、酮类、烷烃、酸类和醚类共 9 大类。其中，苯乙醇、香茅醇、橙花醇、香叶醇及其乙酸酯类化合物相对含量较高，且在主成分分析中对第一、第二主成分贡献较大，是主要挥发性成分。不同玫瑰品种的主要挥发性成分释放量存在显著差异，其中丰花玫瑰花瓣中香茅醇、香茅醛、乙酸香茅酯的释放量显著高于其他 4 个品种；单瓣白玫瑰和重瓣红玫瑰中橙花醇、香叶醇、橙花醛、香叶醛，以及 β－蒎烯和顺式 β－罗勒烯的释放量均显著高于其他品种。聚类分析将 5 种玫瑰聚为两组，一组为紫枝玫瑰和日本四季玫瑰，另一组为重瓣红玫瑰、单瓣白玫瑰和丰花玫瑰。

关键词：玫瑰；挥发性成分；气相色谱—质谱联用；主成分分析；聚类分析

中图分类号：S 685.12　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0513-353X（2019）02-0375-10

Petal Volatile Components Among Different Varieties of *Rosa rugosa*

YAO Chenyang[1,2], GE Hong[2], WU Hua[3], JIA Ruidong[2], ZHAO Xin[2], LÜ Yingmin[1,*], and YANG Shuhua[2,*]

（[1]*College of Landscape Architecture, Beijing Forestry University, Beijing* 100083, *China*; [2]*National Flowers Improvement Center of China, Institute of Vegetables and Flowers, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing* 100081, *China*; [3]*School of Sciences, Beijing Technology and Business University, Beijing* 100048, *China*）

Abstract: The petal volatile components and their contents among five varieties of *Rosa rugosa* Thunb. were assayed qualitatively and quantitatively by using Head Solid-phase Micro-extraction（HS－SPME）and Gas Chromatography-Mass Spectrometry（GC－MS）. The compositions and relative contents were analyzed. Forty-nine volatile compounds were detected, including alcohols, esters, aldehydes, terpenes, phenols, ketones, alkanes, acids and ethers. The main volatile components including phenylethyl alcohol, citronellol, nerol, geraniol and their acetate esters were contributed to the first and second principal components in the principal component analysis. The releasing amounts（RA）of the major aromatic components were significantly different among the varieties. There were significantly higher RA of citronellol, citronellal, and citronellol acetate in *R. rugosa* 'Fenghua' than the other 4 varieties. Moreover, the higher RA of geraniol, geranial, nerol, neral, *cis*-β-ocimene and β-pinene were observed

收稿日期：2018－12－07；**修回日期：**2019－01－14

基金项目：“十三五”重点研发项目课题（2018YFD1000401）；北京市科委科技计划课题（D161100001916004）；北京市大兴区与中国农业科学院科技合作项目；国家科技支撑计划课题（2012BAD01B0704）；农业部园艺作物生物学与种质创制重点实验室项目

* 通信作者 Author for correspondence（E-mail：lvyingmin@bjfu.edu.cn，yangshuhua@caas.cn）

in the *R. rugosa* f. *alba* and *R. rugosa* f. *plena* than the other varieties. Five *Rosa rugosa* were clustered into two groups by clustering analysis. Among the first group，there were *R. rugosa*‘Zizhi’and *R. rugosa* from Japan，while *R. rugosa* f. *alba*，*R. rugosa* f. *plena* and *R. rugosa*‘Fenghua’were clustered in the second group.

Keywords：*Rosa rugosa*；volatile components；gas chromatography-mass spectrometry；principal component analysis；cluster analysis

近年来，原产于中国的玫瑰（*Rosa rugosa* Thunb.）和来自欧洲的大马士革蔷薇（*R. damascene* Mill.），已经被广泛应用于玫瑰精油、纯露等产品的开发，成为极具特色的香精香料植物（Ueyama et al.，1990；Agarwal et al.，2005）。

现有研究表明，表征玫瑰香气的挥发性成分主要包括醇类、酯类、醛类、萜烯类、酸类、酮类、醚类、酚类等物质。例如，大马士革蔷薇（*R. damascena*）盛开期花朵挥发性成分中苯乙醇相对含量可达 40%以上，其余为香茅醇、香叶醇、橙花醇及其酯类和其他萜烯类等物质（Picone et al.，2004；孙雨安 等，2014；晏慧君 等，2016）。玫瑰（*R. rugosa*）中则以香茅醇、苯乙醇相对含量较多，香叶醇、橙花醇次之，辅以其他酯类、醛类和萜烯类等（冯立国 等，2009；陈红艳 等，2011；虞伊林 等，2012）。但是，不同原产地玫瑰（*R. rugosa*）的挥发性成分也存在一定的差异。冯立国等（2009）报道，采集 4 个不同地区的野生玫瑰花瓣，其挥发性成分及其相对含量差异明显，其中来自东北珲春的花瓣较其他 3 个地区的检测出了更多酯类物质。花朵发育状态和采收时期也显著影响其挥发性成分，例如玫瑰品种‘唐紫’的主要挥发性成分在花初开期已经形成，但大部分成分在花半开期至盛开期含量最高（冯立国 等，2008）。虞伊林等（2012）报道，在上海栽培的可连续开花的紫枝玫瑰花瓣中香叶醇和橙花醇含量在 5 月达到最高值后逐渐降低。此外，喻亚飞等（2015）报道，产自湖南汨罗的玫瑰鲜花蕾、盛开期花瓣以及干燥花朵的挥发性物质数量和种类也存在明显差异。因此，玫瑰挥发性成分的生物合成及释放受到自身遗传特性、发育阶段及各种外界环境等因素的综合影响。

中国玫瑰种质资源丰富，经过长期自然或人工选育形成了许多栽培变型和品种，并广泛应用，筛选符合香精香料生产的优良基因型对于玫瑰产业发展有着重要意义。但是目前相关研究在采集或栽培地点、取样时间或时期上都不太一致，在不同程度上受到了其他因素的影响，不能很好地反映不同玫瑰挥发性成分的真实状况。本研究中选取同一栽培地点和取样条件下的 5 个玫瑰品种，采用顶空固相微萃取（HS－SPME）和气相色谱—质谱联用（GC－MS）技术，分析其挥发性成分及其含量，并进行主成分分析和聚类分析，定性并定量分析不同玫瑰的挥发性成分组成及其含量差异，为玫瑰种质资源的精准评价与应用提供研究基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

选取常见栽培的单瓣白玫瑰（*R. rugosa* f. *alba*）、重瓣红玫瑰（*R. rugosa* f. *plena*）、丰花玫瑰（*R. rugosa*‘Fenghua’）、紫枝玫瑰（*R. rugosa*‘Zizhi’）和来自日本的多季开花玫瑰品种（简称日本四季玫瑰，*R. rugosa*‘Ribensiji’）为试验材料，于 2016 年 5 月 23 日早上 7—9 时在中国农业科学院蔬菜花卉研究所基地采集成年植株中部枝条的盛开期花朵，用冰盒带回实验室。称取花瓣各 1.5 g，分别置于 20 mL 样品瓶中，密封待测。样品重复 3 次。

1.2　试验方法

SPME 手动进样器和 DVB/CAR/PDMS 萃取头（50/30 μm）为美国 Supelco 公司产品；气相色谱—质谱联用仪为美国 Agilent 公司产品，为 7890B GC 系统及 5977A MSD。

先将固相微萃取头置于气相色谱进样口于 250 ℃条件下老化 2 h，向样品瓶中注射 1 μL 0.816 μg · μL^{-1} 的 2－甲基－3－庚酮（2-Methyl-3-heptanone）（标准品，购于 SIGMA 公司），于室温条件下静置、平衡 1 h 后，将萃取头插入样品瓶上空约 1/3 处，室温条件下吸附 40 min。

将固相微萃取头从样品瓶中抽出，插入气相色谱—质谱联用仪中，于 250 ℃下解析 3 min。色谱条件：美国 Agilent 公司的 DB-WAX 毛细管色谱柱，长 30 m，内径 0.32 mm，膜厚 0.152 μm，载气为纯氦气（99.99%），流量 1.0 mL · min^{-1}，不分流。柱温 40 ℃，保持 4 min，以 2 ℃ · min^{-1} 升温至 160 ℃，再以 15 ℃ · min^{-1} 升温至 250 ℃，保持 5 min。质谱条件：电离方式为 EI，电子能量 70 eV，电流 200 μA，离子源温度 230 ℃，接口温度 250 ℃，扫描质量范围 29～600 amu，试验重复 3 次。

各挥发性成分经计算机谱库（NIST 2014/WILEY）检索及相关文献查阅分析，结合科瓦茨保留指数（Kovats' Retention Indices，RI）对其进行定性分析。依据总电子流各色谱峰平均峰面积，按照峰面积归一法，求各挥发性成分相对含量（各组分的峰面积/所有组分总峰面积 ×100%）。以 0.816 μg · μL^{-1} 的 2－甲基－3－庚酮 1 μL 为标准品，求得各挥发性成分相对于标准品的释放量（ng · g^{-1}）=（各组分的峰面积/标准品的峰面积）× 标准品体积（μL）× 标准品浓度（μg · μL^{-1}）× 1 000/样品量（g）。

采用 SPSS 18.0 对花瓣挥发性成分的相对含量进行主成分分析和聚类分析。运用邓肯氏新复极差法对挥发性成分的释放量进行平均数的差异显著性分析。

2　结果与分析

2.1　玫瑰花瓣挥发性成分鉴定及相对含量分析

对 5 个玫瑰品种盛开期花瓣挥发性成分进行鉴定分析，共检测鉴定出 49 种挥发性成分，分别属于醇类、酯类、醛类、萜烯类、酚类、酮类、烷烃类、酸类和醚类（表 1）。

表 1　5 种玫瑰盛花期可检测的挥发性成分及其相对含量

Table 1　The detectable volatile compounds and their relative contents among five *Rosa rugosa* varieties at the full opening stage

序号 Number	挥发性成分 Volatile compound	相对含量/% Relative content 单瓣白玫瑰 *R. rugosa* f. *alba*	重瓣红玫瑰 *R. rugosa* f. *plena*	丰花玫瑰 *R. rugosa* 'Fenghua'	紫枝玫瑰 *R. rugosa* 'Zizhi'	日本四季玫瑰 *R. rugosa* 'Ribensiji'
醇类 Alcohols						
C1	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	20.20	22.68	15.77	27.26	22.74
C2	香茅醇 Citronellol	16.66	15.48	24.99	16.06	16.92
C3	香叶醇 Geraniol	17.21	12.74	11.13	11.35	9.97
C4	橙花醇 Nerol	13.87	9.19	6.06	9.76	11.86
C5	苯甲醇 Benzyl alcohol	0.43	1.20	0.49	1.43	1.19
C6	异香叶醇 Isogeraniol	0.49	0.35	0.30	0.26	0.23
C7	叶醇 *cis*-3-Hexen-1-ol	—	0.39	—	0.49	0.53
C8	芳樟醇 Linalool	0.35	0.24	0.12	0.14	0.13
C9	2－庚醇 2-Heptanol	0.28	0.06	0.19	0.03	0.12
C10	马鞭烯醇 *cis*-Verbenol	0.20	0.47	0.17	0.14	0.21

续表 1

序号 Number	挥发性成分 Volatile compound	相对含量/% Relative content 单瓣白玫瑰 *R. rugosa* f. *alba*	重瓣红玫瑰 *R. rugosa* f. *plena*	丰花玫瑰 *R. rugosa* ‘Fenghua’	紫枝玫瑰 *R. rugosa* ‘Zizhi’	日本四季玫瑰 *R. rugosa* ‘Ribensiji’
C11	反式－桃金娘烯醇 *trans*-3(10)-Caren-2-ol	0.19	—	—	0.06	—
C12	7－甲基－3－亚甲基－6－辛烯醇 7-Methyl-3-methylene-6-Octen-1-ol	0.16	0.11	—	—	—
C13	正己醇 *n*-Hexanol	0.07	0.08	0.15	0.06	—
C14	2－乙基己醇 2-Ethyl hexanol	0.05	0.06	0.06	0.07	0.20
酯类 Esters						
C15	乙酸香叶酯 Geranyl acetate	7.30	14.34	9.97	13.04	11.71
C16	乙酸香茅酯 Citronellol acetate	2.15	5.14	11.86	6.36	7.47
C17	乙酸橙花酯 Neryl acetate	—	—	0.90	—	4.69
C18	2－甲基丙酸 1－（1,1－二甲基乙基）－2－甲基－1,3－丙二基酯 2-methyl-propanoic acid 1-(1,1-dimethylethyl) -2-methyl-1,3-propanediyl ester	0.97	0.78	0.79	0.86	1.01
C19	乙酸己酯 Hexyl acetate	—	—	0.98	0.06	0.15
C20	1－甲基－4－（1－甲基乙烯基）环己醇乙酸酯 Cyclohexanol,1-methyl-4-(1-meth-ylethenyl)-,acetate	0.50	—	—	—	—
C21	4－己烯－1－醇乙酸酯 4-Hexen-1-ol,acetate	—	0.02	0.74	—	—
C22	乙酸叶醇酯 *cis*-3-hexenyl acetate	—	—	0.39	0.64	—
C23	2,4,4－三甲基－3－羟基戊烷醇－2－甲基丙酸酯 Propanoic acid,2-methyl-,3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	0.24	0.16	0.13	0.14	—
醛类 Aldehydes						
C24	橙花醛 Neral	6.40	5.96	3.70	3.11	—
C25	香叶醛 Geranial	4.73	3.66	1.23	1.73	1.79
C26	香茅醛 Citronellal	0.52	0.50	1.89	0.40	0.46
C27	1,3,4－三甲基－3－环己烯－1－醛 1,3,4-trimethyl-3-Cyclohexene-1-carbox aldehyde	0.51	—	—	—	—
C28	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	0.13	0.14	0.09	0.12	0.12
C29	2－亚乙基－6－甲基－3,5－庚二烯 2-ethylidene-6-methyl-3,5-Heptadienal	0.10	0.06	0.07	0.06	0.14
萜烯 Terpenes						
C30	*α*－法呢烯 *α*-Farnesene	1.76	2.56	1.65	4.09	2.55
C31	*β*－蒎烯 *β*-Pinene	0.69	0.56	0.29	0.24	0.15
C32	顺式－*β*－罗勒烯 *cis*-*β*-ocimene	0.46	0.34	0.17	0.19	—
C33	柠檬烯 *D*-Limonene	—	0.34	—	0.37	—
C34	左旋－*β*－蒎烯 (-)-*β*-Pinene	0.25	—	0.28	—	—
C35	*γ*－榄香烯 *γ*-Elemene	0.21	—	—	—	—
C36	紫苏烯 Perillen	0.16	0.16	0.21	0.09	0.15
C37	*β*－广藿香烯 *β*-Patchoulene	0.16	0.22	0.12	0.28	0.17
C38	反式－*β*－罗勒烯 *trans*-*β*-Ocimene	0.14	0.11	0.06	0.07	0.08
C39	*α*－可巴烯 *α*-Copaene	0.09	0.03	0.05	0.04	0.27
酚类 Phenols						
C40	甲基丁香酚 Methyl eugenol	1.24	0.87	2.25	0.55	2.39
C41	2,3,5,6－四甲基苯酚 2,3,5,6-tetramethyl- Phenol	0.52	0.22	1.19	0.15	0.51
C42	异甲基丁香酚 Isoeugenol methyl ether	0.04	0.03	0.07	—	1.53
酮类 Ketones						
C43	2－庚酮 2-Heptanone	—	—	0.43	—	—
C44	2－十一酮 2-Undecanone	0.25	0.01	0.37	0.03	0.15
烷烃 Alkanes						
C45	正十一烷 *n*-Undecane	0.23	0.50	0.04	0.04	0.02
C46	正十五烷 *n*-Pentadecane	—	13.10	0.04	0.07	0.21
C47	正十三烷 *n*-Tridecane	0.01	9.20	0.06	0.05	0.08

续表 1

序号 Number	挥发性成分 Volatile compound	相对含量/% Relative content 单瓣白玫瑰 *R. rugosa* f. *alba*	重瓣红玫瑰 *R. rugosa* f. *plena*	丰花玫瑰 *R. rugosa* ‘Fenghua’	紫枝玫瑰 *R. rugosa* ‘Zizhi’	日本四季玫瑰 *R. rugosa* ‘Ribensiji’
酸类 Acids						
C48	乙酸 Acetic acid	0.07	13.6	0.08	0.09	0.10
醚类 Ethers						
C49	玫瑰醚 Rose oxide	—	—	0.47	—	—

注：— 未检出。

Note：— Not detected.

其中，醇类物质最多，达到 14 种；萜烯类和酯类物质分别为 10 种和 9 种，醛类和酮类物质分别为 6 种和 2 种，酚类和烷烃类物质各 3 种，酸类和醚类物质各只有 1 种。5 个玫瑰品种中均检测到的挥发性成分有 29 种，占所有种类的 59%，包括苯乙醇、香茅醇、香叶醇、橙花醇、苯甲醇等醇类和乙酸香茅酯、乙酸香叶酯等部分酯类，以及香叶醛、香茅醛、α－法呢烯、β－蒎烯、紫苏烯、β－广藿香烯、甲基丁香酚、乙酸等。不同玫瑰品种之间也检测出了特异挥发性成分。单瓣白玫瑰中检测出特有的 γ－榄香烯、1,3,4－三甲基－3－环己烯－1－醛和 1－甲基－4－（1－甲基乙烯基）环己醇乙酸酯；乙酸叶醇酯仅在丰花玫瑰和紫枝玫瑰中被检测出；单瓣白玫瑰和紫枝玫瑰检测出反式－桃金娘烯醇；7－甲基－3－亚甲基－6－辛烯醇仅在单瓣白玫瑰和重瓣红玫瑰中少量存在。

对玫瑰花瓣挥发性成分进行相对定量分析，结果表明单瓣白玫瑰、重瓣红玫瑰、丰花玫瑰、紫枝玫瑰和日本四季玫瑰中醇类物质的相对含量均最多，分别为 70.15%、63.04%、59.71%、67.11% 和 64.10%（表 1）。其中，苯乙醇、香茅醇、香叶醇、橙花醇居于醇类物质前列，4 种醇类的累计相对含量在 5 个品种中均占到全部挥发性成分的一半以上，苯甲醇、异香叶醇、叶醇、芳樟醇等其他 10 种醇类在各品种中的累积贡献均不足 3%。酯类物质在各品种中的相对含量较高，除单瓣白玫瑰相对含量（11.16%）略低于醛类物质（12.39%）外，其他 4 个玫瑰品种的酯类物质相对含量均达到 20%以上，仅次于醇类物质。其中，乙酸香叶酯和乙酸香茅酯最为主要，前者的相对含量在 5 个品种中的变化范围为 7.3%～14.34%，后者为 2.15%～11.86%。玫瑰花瓣中的醛类物质主要以橙花醛、香叶醛、香茅醛等为主，在不同品种中相对含量的变化幅度为 2.51%～12.39%，其中单瓣白玫瑰最高，日本四季玫瑰最低。总挥发性成分中可检测到的萜烯类物质较多，包括 α－法呢烯、β－蒎烯、顺式 β－罗勒烯、紫苏烯、β－广藿香烯等挥发性成分，其相对含量变化幅度较小，保持在 2.83%～5.39%之间。5 个玫瑰品种中均检测到酚类物质，其中日本四季玫瑰酚类物质相对含量明显高于其他 4 个品种，达到 4.43%。此外，各玫瑰品种花瓣中烷烃类和酸类物质的相对含量较小，均在 1%以下。

2.2　玫瑰花瓣主要挥发性成分释放量分析

以 2－甲基－3－庚酮为内标，计算并分析玫瑰花瓣中 14 个主要挥发性成分的释放量，发现不同玫瑰品种的主要挥发性成分释放量存在显著差异（图 1）。其中，苯乙醇和苯甲醇在重瓣红玫瑰中释放量最高，前者显著高于丰花玫瑰、紫枝玫瑰和日本四季玫瑰，后者则显著高于其他 4 个品种。香茅醇、香茅醛、乙酸香茅酯的释放量在丰花玫瑰中显著高于其他 4 个品种，分别是释放量最低的品种的 2.86 倍、5.52 倍和 8.11 倍。香叶醇、橙花醇、香叶醛、橙花醛的释放量在单瓣白玫瑰、重瓣红玫瑰中明显均高于其他 3 个品种，但乙酸香叶酯只在重瓣红玫瑰中释放量最高，显著高于其他 4 个品种。乙酸橙花酯仅在丰花玫瑰和日本四季玫瑰中可以检测到。萜烯类物质中，α－法呢烯在重瓣红玫瑰和紫枝玫瑰中释放量较高，并与其他 3 个品种存在显著性差异；β－蒎烯和顺式 β－罗勒烯

分别在单瓣白玫瑰、重瓣红玫瑰中的释放量显著高于其他 3 个品种。

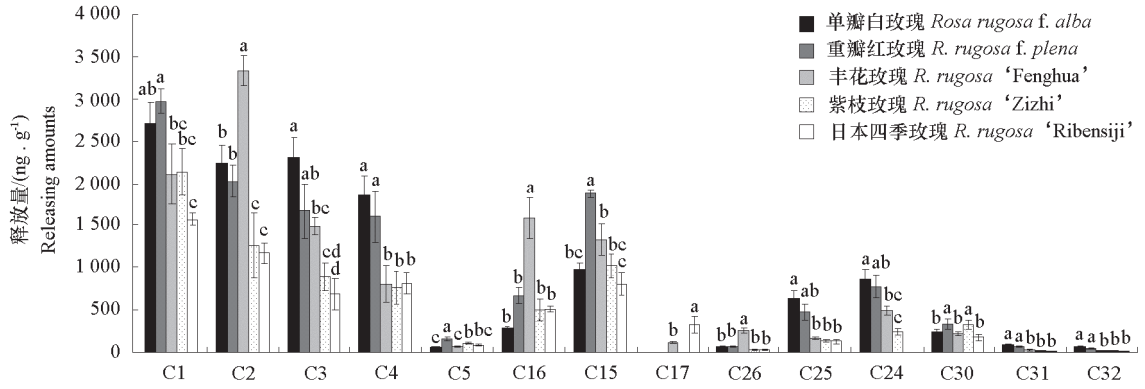


图 1　5 个玫瑰品种花瓣中主要挥发性成分释放量分析

挥发性成分编号见表 1。

Fig. 1　The releasing amounts of major volatile compounds from the petals among five *Rosa rugosa* varieties

Volatile compound number see Table 1.

2.3　主成分分析

对 5 个玫瑰品种花瓣挥发性成分的主成分分析发现，前 3 种主成分累计贡献率达到 91.205%（> 85%），可有效表示原数据的大部分信息（表 2）。其中，对第一主成分贡献较大的挥发性成分主要为香叶醇等 15 种（表 2，粗体下划线），贡献率为 43.2%；对第二主成分贡献较大的主要挥发性成分有香茅醇等 10 种（表 2，粗体下划线），贡献率为 27.3%；对第三主成分贡献较大的主要挥发性成分为乙酸香叶酯、α－可巴烯和正十三烷，贡献率为 19.7%。综合分析前 3 个主成分，贡献率较大的苯乙醇、香茅醇、香叶醇、橙花醇、香叶醛、橙花醛、乙酸香茅酯、乙酸香叶酯、β－蒎烯和顺式－β－罗勒烯等在玫瑰挥发性成分中相对含量均较高，是 5 种玫瑰的主要挥发性物质。

表 2　主成分分析的成分载荷矩阵

Table 2　Component matrix of principal component analysis（PCA）

编号 Number	化合物 Compound	第 1 主成分 1st PC	第 2 主成分 2nd PC	第 3 主成分 3rd PC
C1	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	**0.821**	－0.315	0.476
C2	香茅醇 Citronellol	0.520	**0.809**	0.268
C3	香叶醇 Geraniol	**0.997**	0.067	－0.003
C4	橙花醇 Nerol	**0.901**	－0.278	－0.316
C5	苯甲醇 Benzyl alcohol	**0.839**	－0.309	－0.441
C6	异香叶醇 Isogeraniol	**0.995**	0.073	－0.003
C7	叶醇 *cis*-3-Hexen-1-ol	－0.502	－0.708	0.459
C8	芳樟醇 Linalool	**0.968**	－0.210	－0.079
C9	2－庚醇 2-Heptanol	0.761	0.474	－0.441
C10	马鞭烯醇 *cis*-Verbenol	0.493	－0.254	0.668
C11	反式－桃金娘烯醇 *trans*-3(10)-Caren-2-ol	0.741	－0.192	－0.585
C12	7－甲基－3－亚甲基－6－辛烯醇 7-methyl-3-methylene-6-Octen-1-ol	**0.898**	－0.392	－0.062
C13	正己醇 n-Hexanol	0.521	0.729	0.439
C14	2－乙基己醇 2-Ethyl hexanol	－0.580	0.072	－0.333
C15	乙酸香叶酯 Geranyl acetate	0.327	－0.028	**0.905**
C16	乙酸香茅酯 Citronellol acetate	－0.115	**0.891**	0.435
C17	乙酸橙花酯 Neryl acetate	－0.659	0.253	－0.442

续表 2

编号 Number	化合物 Compound	第 1 主成分 1st PC	第 2 主成分 2nd PC	第 3 主成分 3rd PC
C18	2－甲基丙酸 1－（1,1－二甲基乙基）－2－甲基－1,3－丙二基酯 2-methyl-propanoic acid 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester	**0.956**	0.251	－0.055
C19	乙酸己酯 Hexyl acetate	－0.061	**0.979**	0.194
C20	1－甲基－4－（1－甲基乙烯基）环己醇乙酸酯 Cyclohexanol,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-,acetate	0.790	－0.129	－0.590
C21	4－己烯－1－醇乙酸酯 4-Hexen-1-ol, acetate	0.013	**0.968**	0.250
C22	乙酸叶醇酯 *cis*-3-hexenyl acetate	－0.308	0.557	0.286
C23	2,4,4－三甲基－3－羟基戊烷醇－2－甲基丙酸酯 Propanoic acid,2-methyl-,3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	**0.985**	0.027	0.060
C24	橙花醛 Neral	**0.958**	－0.039	0.282
C25	香叶醛 Geranial	**0.923**	－0.340	－0.039
C26	香茅醛 Citronellal	0.189	**0.948**	0.255
C27	1,3,4－三甲基－3－环己烯－1－醛 1,3,4-trimethyl-3-Cyclohexene-1-carboxaldehyde	0.790	－0.129	－0.590
C28	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	**0.877**	－0.242	0.344
C29	2－亚乙基－6－甲基－3,5－庚二烯醛 2-ethylidene-6-methyl-3,5-Heptadienal	0.613	0.212	－0.640
C30	*α*－法呢烯 *α*-Farnesene	0.188	－0.501	0.743
C31	*β*－蒎烯 *β*-Pinene	**0.975**	－0.157	0.077
C32	顺式－*β*－罗勒烯 *cis*-*β*-Ocimene	**0.984**	－0.159	0.080
C33	柠檬烯 *D*-Limonene	－0.012	－0.592	0.799
C34	左旋－*β*－蒎烯（－）-*β*-Pinene	0.619	0.730	－0.267
C35	*γ*－榄香烯 *γ*-Elemene	0.790	－0.129	－0.590
C36	紫苏烯 Perillen	0.672	0.624	0.270
C37	*β*－广藿香烯 *β*-patchoulene	0.523	－0.521	0.659
C38	反式－*β*－罗勒烯 *trans*-*β*-Ocimene	**0.965**	－0.199	－0.077
C39	*α*－可巴烯 *α*-Copaene	－0.223	－0.036	－**0.810**
C40	甲基丁香酚 Methyl eugenol	0.177	**0.907**	－0.115
C41	2,3,5,6－四甲基苯酚 2,3,5,6-tetramethyl- Phenol	0.270	**0.961**	－0.004
C42	异甲基丁香酚 Isoeugenol methyl ether	－0.621	－0.046	－0.516
C43	2－庚酮 2-Heptanone	0.006	**0.974**	0.225
C44	2－十一酮 2-Undecanone	0.415	**0.872**	－0.259
C45	正十一烷 *n*-undecane	0.616	－0.434	0.527
C46	正十五烷 *n*-pentadecane	－0.600	－0.250	0.335
C47	正十三烷 *n*-tridecane	－0.279	0.186	**0.801**
C48	乙酸 Acetic acid	0.600	0.158	0.708
C49	玫瑰醚 Rose oxide	0.006	**0.974**	0.225
特征值 Characteristic value		21.660	13.397	9.634
方差贡献率/% Variance contribution rate		43.203	27.341	19.661
累计贡献率/% Cumulative contribution rate		43.203	71.545	91.205

注：粗体下划线表示贡献较大的主要挥发性成分。

Note：The values with bold & underline emphasize those compounds with significant contributions.

2.4　玫瑰品种聚类分析

对 5 个玫瑰品种的挥发性成分及含量采用平方欧式距离类平均法进行聚类分析。在遗传距离为 25 时紫枝玫瑰和日本四季玫瑰聚为一组，单瓣白玫瑰、重瓣红玫瑰和丰花玫瑰聚为一组；在遗传距离为 14 时单瓣白玫瑰和重瓣红玫瑰聚为一个亚组，丰花玫瑰为另一亚组；紫枝玫瑰和日本四季玫瑰在遗传距离为 1 时聚在一起，说明这两种玫瑰挥发性物质特征值最为接近；其次遗传距离较近的为单瓣白玫瑰和重瓣红玫瑰，并与丰花玫瑰再次聚在一起（图 2），这 3 种玫瑰挥发性物质特征也较为相似。

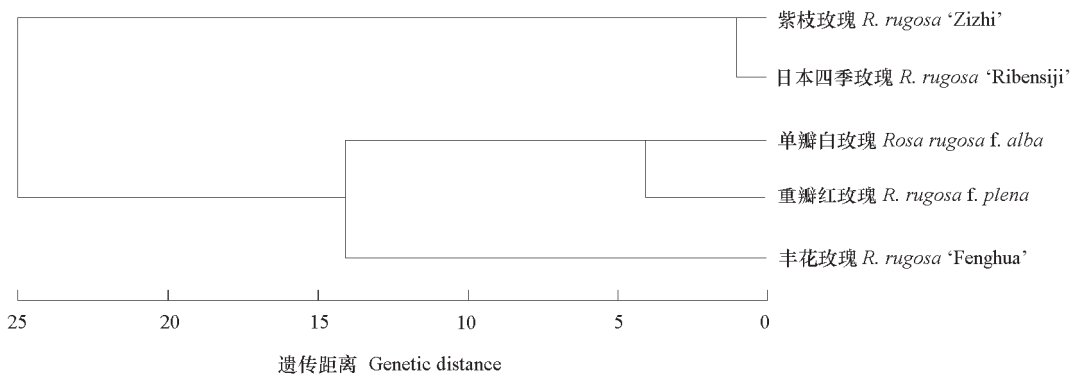


图 2　基于花瓣挥发性成分的 5 个玫瑰品种聚类分析树状图

Fig. 2　Cluster analysis of five *Rosa rugosa* varieties based on the volatile compounds of the petals

3　讨论

玫瑰中精油或活体花朵中的挥发性成分较为丰富，主要以醇类、酯类、萜烯和醛类为主，少量的烷烃、酮类、酸类酚类和醚类物质为辅。本研究中分析了盛开期玫瑰花瓣的挥发性成分，鉴定出其主要挥发性物质包括苯乙醇、香茅醇、橙花醇、香叶醇、乙酸香茅酯、乙酸香叶酯、香叶醛、橙花醛、α－法呢烯等，与前人研究结果（冯立国 等，2008，2009；陈红艳 等，2011；虞伊林 等，2012；喻亚飞 等，2015；侯佳 等，2016）基本一致。挥发性物质的含量容易受花朵开放状态或采集时期影响。冯立国等（2009）发现玫瑰品种‘唐紫’在花蕾期的挥发性物质主要为萜烯类，相对含量达 50%以上，而初开期和盛开期以醇类、酯类和萜烯类为主。虞伊林等（2012）在不同月份采集紫枝玫瑰的花朵检测发现，无论全开期还是半开期，醇类物质相对含量均最高，其次为萜烯和酯类，但两者的排序受采集月份和开放程度影响。花朵不同部位释放的挥发性物质种类也存在差异。本研究以花瓣为材料，发现各玫瑰品种盛花期花瓣挥发性物质中的醇类、酯类和醛类相对含量较多，萜烯类仅列 4 ～ 5 位，这与整个花朵测定的结果不尽相同。对大马士革蔷薇的花瓣、花托和花蕊分别采集测定发现，花托中挥发性物质以萜烯类为主，花蕊和花瓣则分别以酚类和醇类为主（孙雨安等，2014），推测玫瑰花瓣中萜烯类较低可能是由于萜烯类物质主要来源于花托部位。

不同原产地玫瑰（冯立国 等，2008）或不同玫瑰品种之间（冯立国 等，2009；陈红艳 等，2011；虞伊林 等，2012）也存在挥发性成分的明显差异。但这些研究结果都包含了不同基因型与环境差异交互造成的影响。本研究在同一栽培条件下对 5 个玫瑰品种的盛花期花瓣进行测定分析，发现各挥发性成分在不同玫瑰品种中均有种类和含量的差异。例如，丰花玫瑰花瓣中香茅醇、香茅醛、乙酸香茅酯的释放量最高，并显著高于其他 4 个品种；单瓣白玫瑰和重瓣红玫瑰中互为同分异构体的橙花醇和香叶醇、橙花醛和香叶醛，以及 β－蒎烯和顺式 β－罗勒烯的释放量都明显高于其他品种；重瓣红玫瑰中苯乙醇、苯甲醇释放量也显著高于丰花玫瑰、紫枝玫瑰和日本四季玫瑰。这些结果表明，不同玫瑰品种在花香物质形成的苯类/苯丙素类化合物或萜烯类化合物合成途径中存在一定的差异。目前，蔷薇属植物花香物质合成途径分子机制备受关注，萜烯类化合物和苯类/苯丙素类化合物合成途径中的许多关键酶基因相继被克隆（Wu et al.，2004；王海萍，2012；Magnard et al.，2015；王佳，2016）。但是，仍有许多挥发性物质的合成途径尚不完全清楚，一些重要合成酶未被发现或者其基因还没有被克隆。本研究结果为深入开展相关分子机制解析工作提供了有力的表型数据。

利用检测到的挥发性成分对不同玫瑰品种进行聚类分析，发现紫枝玫瑰和日本四季玫瑰聚成一组，而单瓣白玫瑰、重瓣红玫瑰和丰花玫瑰聚为一组，并且单瓣白玫瑰和重瓣红玫瑰的遗传距离相对更近。对比以往的玫瑰种质资源亲缘关系研究结果，无论采用花粉细胞形态（李玉舒，2006），还是利用 RAPD、ISSR、SRAP 等分子标记技术（武蕾，2005；高蕾和姚雷，2010；徐宗大 等，2011），紫枝玫瑰总是和其他 4 个玫瑰品种单独聚类，而单瓣白玫瑰、重瓣红玫瑰和丰花玫瑰都聚为一类，即采用花瓣挥发性成分与其他表型或分子方法的聚类分析结果一致，表明不同玫瑰品种的花瓣挥发性成分可以很好地反映其亲缘关系。

总之，通过对 5 个玫瑰品种花瓣的挥发性成分开展测定分析，全面掌握了这些玫瑰种质资源挥发性物质类别与具体成分的特点及其差异变化，通过这些挥发性成分建立并验证了上述玫瑰品种的亲缘关系，为玫瑰种质资源花香品质评价以及筛选利用提供了试验基础。

References

Agarwal S G，Gupta A，Kapahi B K，Baleshwar，Thappa R K，Suri O P. 2005. Chemical composition of rose water volatiles. Journal of Essential Oil Research，17 (3)：265－267.

Chen Hong-yan，Liao Rong-su，Yang Jin-zhao，Song Ke-ke. 2011. Analysis of volatile chemical compounds from the flower of *Rosa rugosa.* Food Science and Technology，36 (11)：186－196. (in Chinese)
陈红艳，廖蓉苏，杨今朝，宋可珂. 2011. 玫瑰花挥发性化学成分的分析研究. 食品科技，36 (11)：186－196.

Feng Li- guo，Sheng Li- xia，Tao Jun，Zhao Lan-yong，Shao Da-wei. 2009. Comparative studies on aroma components and contents of wild *Rosa rugosa* in China. Journal of Yangzhou University（Agricultural and Life Science Edition），30 (4)：93－97. (in Chinese)
冯立国，生利霞，陶　俊，赵兰勇，邵大伟. 2009. 不同种源野生玫瑰鲜花芳香成分的比较研究. 扬州大学学报（农业与生命科学版），30 (4)：93－97.

Feng Li-guo，Sheng Li-xia，Zhao Lan-yong，Yu Xiao-yan，Shao Da-wei，He Xiao-di. 2008. Changes of the aroma constituents and contents in the course of *Rosa rugosa* Thunb. flower development. Scientia Agricultura Sinica，(12)：4341－4351. (in Chinese)
冯立国，生利霞，赵兰勇，于晓艳，邵大伟，何小弟. 2008. 玫瑰花发育过程中芳香成分及含量的变化. 中国农业科学，(12)：4341－4351.

Gao Lei，Yao Lei. 2010. ISSR analysis of genetic relationships between nine varieties of rose. Journal of Shanghai Jiao Tong University（Agricultural Science），28 (5)：449－452. (in Chinese)
高　蕾，姚　雷. 2010. 9 个油用玫瑰品种遗传关系的 ISSR 分析. 上海交通大学学报（农业科学版），28 (5)：449－452.

Hou Jia，Yin Juan，Wang Li-ping. 2016. Study on aromatic subsances storage position and dynamic release process of rose. Journal of Anhui Agricultural Sciences，44 (22)：122－124. (in Chinese)
侯　佳，尹　娟，王利平. 2016. 玫瑰芳香物质储藏部位与动态释放过程研究. 安徽农业科学，44 (22)：122－124.

Li Yu-shu. 2006. Studies on germplasm resources and cultivars classification of *Rosa rugosa* in China[M. D. Dissertation]. Beijing：Beijing Forestry University. (in Chinese)
李玉舒. 2006. 中国玫瑰种质资源调查及其品种分类研究[硕士论文]. 北京：北京林业大学.

Magnard J L，Roccia A，Caissard J C，Vergne P，Sun P，Hecquet R，Dubois A，Hibrand-Saint Oyant L，Jullien F，Nicolè F，Raymond O，Huguet S，Baltenweck R，Meyer S，Claudel P，Jeauffre J，Rohmer M，Foucher F，Hugueney P，Bendahmane M，Baudino S. 2015. Plant volatiles biosynthesis of monoterpene scent compounds in roses. Science，349 (6243)：81－83.

Picone J M，Clery R A，Watanabe N，MacTavish H S，Turnbull C G N. 2004. Rhythmic emission of floral volatiles from *Rosa damascena semperflorens* cv.‘Quatre Saisons’. Planta，219：468－478

Sun Yu-an，Du Rui，Li Zhen-xing，Yu Wen-hao，Wang Guo-qing. 2014. Determination of volatile components of roses based on headspace-solidphase microextraction and GC－MS. Journal of Henan Agricultural University，48 (4)：461－464. (in Chinese)
孙雨安，杜　瑞，李振兴，于文浩，王国庆. 2014. 基于顶空固相微萃取 GC－MS 的玫瑰花挥发性成分分析. 河南农业大学学报，48 (4)：

461－464.

Ueyama Y，Hashimoto S，Nii H，Furukawa K. 1990. The essential oil from the flowers of *Rosa rugosa* thunb. var. *plena* regel. Flavour & Fragrance Journal，5 (4)：219－222.

Wang Hai-ping. 2012. Cloning and analysis of eugenol synthase gene *RcEGS1* in *Rosa Chinensis*‘Pallida’[M. D. Dissertation]. Wuhan：Huazhong Agricultural University. (in Chinese)

王海萍. 2012. 月月粉丁香酚合成酶基因 *RcEGS1* 的克隆及分析[硕士论文]. 武汉：华中农业大学.

Wang Jia. 2016. Construction of over-expression vector of *RrDXR* and *RrAAT* and genetic transformation study in *Rosa rugosa*[M. D. Dissertation]. Yangzhou：Yangzhou University. (in Chinese)

王　佳. 2016. 玫瑰花香相关基因 *RrDXR* 和 *RrAAT* 超表达载体构建及遗传转化研究[硕士论文]. 扬州：扬州大学.

Wu Lei. 2005. Phylogenetic relationship analyzed using RAPD markers among the germplasm of *Rosa rugosa* Thunb. in Pingyin[M. D. Dissertation]. Tai’an：Shandong Agricultural University. (in Chinese)

武　蕾. 2005. 平阴玫瑰栽培品种种质资源亲缘关系的 RAPD 分析[硕士论文]. 泰安：山东农业大学.

Wu S，Watanabe N，Mita S，Dohra H，Ueda Y，Shibuya M，EbizukaY. 2004. The key role of phloroglucinol *o*-methyltransferase in the biosynthesis of *Rosa chinensis* volatile 1,3,5-trimethoxybenzene. Plant Physiology，135 (1)：95－102.

Xu Zong-da，Zhao Lan-yong，Zhang Ling，Yang Zhi-ying. 2011. Analysis of genetic diversity and construction of fingerprint of *Rosa rugosa* by SRAP. Scientia Agricultura Sinica，44 (8)：1662－1669. (in Chinese)

徐宗大，赵兰勇，张　玲，杨志莹. 2011. 玫瑰 SRAP 遗传多样性分析与品种指纹图谱构建. 中国农业科学，44 (8)：1662－1669.

Yan Huijun，Wang Juan，Chen Min，Wang Qigang，Zhang Hao. 2017. The analysis of scent compounds from *Rosa chinensis*‘Pallida’，*R. damascene* and *R. centifolia* by GC/MS. Journal of Yunnan Agricultural University（Natural Science），(1)：78－82. (in Chinese)

晏慧君，王　娟，陈　敏，王其刚，张　颢. 2017. 大马士革蔷薇（*R. damascene*）、百叶蔷薇（*R. centifolia*）香气成分分析. 云南农业大学学报，(1)：78－82.

Yu Ya-fei，Liu Ying-jiao，Xu Bei，Wen Shi-yong，Tan Wei-min，Liu Ta-si，Su Wen-sheng，Su Xun. 2015. Comparison study of volatile oil in *Rosa rugosa* Thunb. of different collection period and dry samples. Central South Pharmacy，13 (6)：648－651. (in Chinese)

喻亚飞，刘应蛟，徐　贝，文诗咏，谭伟民，刘塔斯，苏文胜，苏　洵. 2015. 不同采收期的汨罗药用玫瑰 GC－MS 成分分析. 中南药学，13 (6)：648－651.

Yu Yi-lin，Wang Qiu-yun，Yao Lei. 2012. Research on the aroma components and contents of *Rosa rugosa*‘Purple Branch’. Journal of Shanghai Jiao Tong University（Agricultural Science），30 (2)：80－87. (in Chinese)

虞伊林，王秋云，姚　雷. 2012. 玫瑰自然香气成分及含量变化分析. 上海交通大学学报（农业科学版），30 (2)：80－87.