

山茶品种‘克瑞墨大牡丹’香气成分分析

范正琪, 李纪元, 田敏, 李辛雷

(中国林业科学研究院亚热带林业研究所, 浙江 富阳 311400)

摘要: 采用 GC/MS 法从‘克瑞墨大牡丹’鲜花挥发油中鉴定出香气化合物 37 种, 可分为醇类、烯醇氧化物类、醛类、酯类、烯类、酸类、烷烃类和萜类化合物等 8 类, 其中醇类物质含量最高, 占挥发油总量的 54.84%。香气的主体特征成分为芳樟醇、顺-芳樟醇氧化物 II、水杨酸甲酯、二十四烷、芳樟醇旋光异构体、 α -松油醇、壬醛等 7 种化合物, 芳樟醇含量占挥发油总量的 39.97%。

关键词: 山茶; 克瑞墨大牡丹; 香气成分

中图分类号: S685.14 文献标识码: A

Analysis of Aroma Constituents of *Camellia* Variety Kramer's Supreme

FAN Zhengqi, LI Jiyuan, TIAN Min, LI Xinlei

(Research Institute of Subtropical Forestry, CAF, Fuyang 311400, Zhejiang, China)

Abstract: The essential oil from Kramer's supreme was analyzed by GC/MS method. 37 compounds were identified, which occupied 54.84% in the total essential oil, and they belonged to alcohol, alkenone/alcoholic oxide, aldehyde, ester, alkene, acid, alkyl, and Phenanthrene. Alcohol is on the top of the compounds list. The characteristic constituents of aroma are Linalool, cis-Linaloloxide II, Methyl Salicylate, 3,7-dimethyl(+)-1,6-Octadiene-3-ol, α -Terpineol, Nonanal, Tetracosane. The Linalool was found to be 39.97% in the total essential oil.

Key words: *Camellia*; Kramer's supreme; aroma constituents

山茶(*Camellia* L.)的芳香味是名优茶花重要的园艺性状。世界十大名优茶花品种中,5种就具有芳香味。然而,在全球推出的上万个茶花品种中,只有不到10个具有或浓或淡的芳香味,绝大多数品种没有芳香味,培育花色丰富且具芳香的茶花品种是当今国际上的育种趋势。虽然人们对其它植物鲜花的挥发油的分析如梔子花(*Gardenia jasminoides* Ellis)^[1]、茉莉花(*Jasminum sambac* Ait)^[2]、蔷薇(*Rosa* L.)^[3]、杜鹃(*Rhododendron* L.)^[4]都有过研究,也有对山茶属茶树(*C. sinensis* L.)的茶叶香味

作过较多的成分分析^[5,6],但对山茶花的香气的组成成分却从未见报道。‘克瑞墨大牡丹’(*C. japonica* L. var. ‘Kramer's supreme’)是少数几个香花品种中的一个,由美国加州克瑞墨兄弟苗圃的A. Kramer先生^[7]选育,呈鲜艳的火鸡红色,为牡丹型巨型花,散发芬芳的香味,具有很高的观赏价值。本文以‘克瑞墨大牡丹’品种的鲜花为试材,对其挥发油成分进行分析,为系统了解茶花香气形成与释放机理,进而为芳香茶花品种育种特别是分子育种提供理论依据。

收稿日期: 2004-08-31

基金项目: 国家“863”子课题“茶花育种技术及耐寒芳香茶花新品种培育研究”(2001AA241202); 浙江省自然科学基金“芳香型山茶花香气形成与释放机理”(M303383)

作者简介: 范正琪(1976—),女,浙江桐乡人,硕士,助理研究员,从事林木遗传育种研究

1 材料与方 法

1.1 材 料

1.1.1 植物材料 中国林科院亚热带林业研究所栽培的山茶品种‘克瑞墨大牡丹’新鲜花朵。

1.1.2 设备和试剂 气相色谱-质谱(GC/MS)联用仪(HP6890/5973,安捷仑公司),并时蒸馏萃取装置,真空浓缩装置,水浴锅、套式加热器等;分析纯乙醚(使用前应进一步蒸馏纯化),无水 Na_2SO_4 等。

1.2 方 法

1.2.1 采样 3月份‘克瑞墨大牡丹’开花盛期采收鲜花,分别在3个不同的单株上采集,为3个重复。

1.2.2 香气提取 于1000 mL圆底烧瓶中加入鲜花30 g,沸水350 mL,同时加入内标物癸酸乙酯100 μL ($0.2 \mu\text{g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$);于250 mL烧瓶中,加入重蒸纯化乙醚30 mL。将上述两烧瓶安装到SDE装置上,并用水浴50 $^\circ\text{C}$ 加热乙醚,套式加热器加热鲜花。待鲜花液开始沸腾后开始计时,于保持微沸状态下萃取1 h,香气萃取结束后,将萃取乙醚液倒入50 mL试管内,同时加入5~10 g无水 Na_2SO_4 ,并用锡铂纸密封,脱水过夜。脱水后的萃取液于真空干燥器中常温浓缩至0.2 mL,转入0.5~1 mL离心管,此液即为香气提取物。

1.2.3 MS-GC分析 以GC/MS(HP6890/5973,安捷仑公司)分析香气精油组分。分析条件为HP-INNOWax 30 m \times 0.32 mm \times 0.5 μm 毛细管柱;载气为高纯He(99.999%),流速为1.0 mL \cdot min $^{-1}$;程序升温为50 $^\circ\text{C}$ 保持5 min,以3 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率上升至210 $^\circ\text{C}$,保持10 min,再以3 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 上升至230 $^\circ\text{C}$;进样口温度为250 $^\circ\text{C}$,离子源温度为230 $^\circ\text{C}$,电离方式为EI,扫描方式为scan,扫描范围为10~400;进样方式为不分流进样;采样延迟时间为3.5 min;进样量为2 μL 。

1.2.4 香精油组分定性和定量方法 香气精油经GC/MS分析,各组分质谱数据进行NIST库检索,对照拟和指数,同时结合标样,参考文献[8]进行定性,根据各组分峰面积与内标癸酸乙酯峰面积之比进行定量,所得相对含量为3个重复的平均值。

2 结果与分析

2.1 香气化合物总体成分

通过SDE法,‘克瑞墨大牡丹’鲜花香气精油得率为0.67%,GC/MS总离子流图见图1,每个峰表示1种化合物。共鉴定出香气化合物成分37种,具体的化合物名称、分子式、分子量及相对含量见表1。

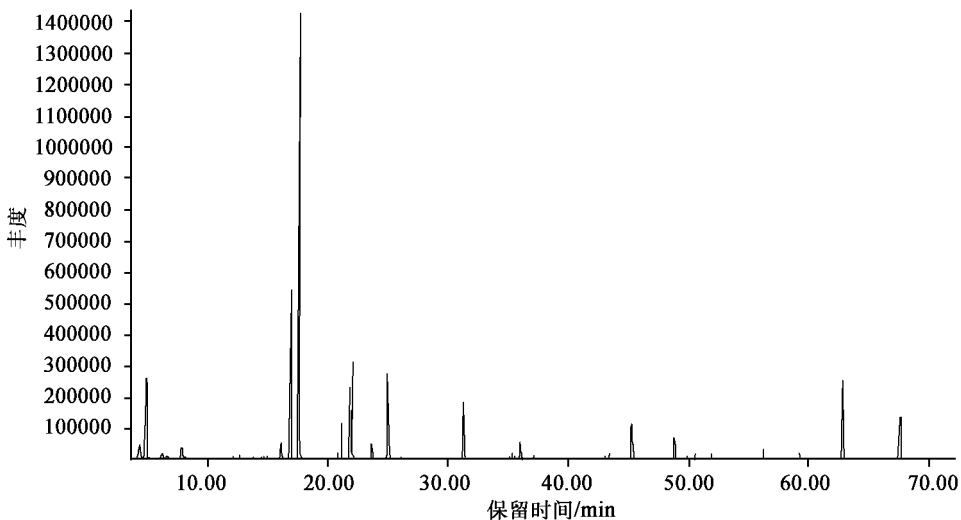


图1 ‘克瑞墨大牡丹’鲜花挥发油的总离子流图

由表1可以看出:‘克瑞墨大牡丹’鲜花的香气成分十分复杂,相对含量也有很大的差异,最高的有11.3437,最低的却只有0.0141。各成分出峰时间顺序基本是按照分子量由小到大排列的,即分子量小的先出峰。环状的比链状的出峰迟;有双键的比

无双键的出峰迟;直链的比支链的出峰迟。各种化合物中有多组是同分异构体,如分子量114的有2个,均为烷烃;分子量136的有4个,均为烯;分子量154的有3个,均为芳樟醇的同分异构体等。

表 1 山茶品种‘克瑞墨大牡丹’香气成分

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	分子量	相对含量±标准误差
1	3.731	3-甲基-庚烷 3-methyl Heptane	C ₈ H ₁₈	114	0.0716±0.0117
2	4.333	辛烷 Octane	C ₈ H ₁₈	114	0.3305±0.0390
3	6.136	3-己烯-1-醇(Z)-3-Hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	100	0.0829±0.0225
4	7.911	庚醛 Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	114	0.2057±0.1070
5	10.511	苯甲醛 Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	106	0.0798±0.1129
6	12.083	β-月桂烯. beta.-Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.0296±0.0211
7	12.664	辛醛 Octanal	C ₈ H ₁₆ O	128	0.0698±0.0094
8	13.842	D-柠檬烯 D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.0545±0.0044
9	14.419	别罗勒烯 Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.0241±0.0174
10	14.927	3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯 3,7-dimethyl-1,3,7-Octatriene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.0696±0.0061
11	16.089	顺-芳樟醇氧化物 I cis-Linaloxide	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.3642±0.0037
12	16.889	顺-芳樟醇氧化物 II cis-Linaloxide	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	3.3249±0.1756
13	17.555	芳樟醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154	11.3437±1.2981
14	17.771	壬醛 Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142	1.3100±0.1311
15	21.077	芳樟醇环氧化物 6-ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl-2H-pyran-3-ol	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	0.6931±0.0211
16	21.825	α-松油醇 alpha-Terpinol	C ₉ H ₁₄ O	138	1.4460±0.0600
17	21.979	水杨酸甲酯 Methyl Salicylate	C ₈ H ₈ O ₃	152	1.9329±0.1278
18	22.982	3-环己烯基-1-乙醛 3-Cyclohexene-1-acetaldehyde	C ₈ H ₁₂ O	124	0.0445±0.0050
19	23.657	橙花醇 Nerol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.3499±0.0094
20	24.916	芳樟醇旋光异构体 3,7-二甲基(+)-1,6-辛二烯-3-醇 (2-甲基)-丁基-环戊烷(2-methylbutyl)-Cyclopentane	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.9140±0.2372
21	25.196	(2-甲基)-丁基-环戊烷(2-methylbutyl)-Cyclopentane	C ₁₀ H ₂₀	140	0.0141±0.0200
22	33.922	2,3,6-三甲基-癸烷 2,3,6-trimethyl Decane	C ₁₃ H ₂₈	184	0.0385±0.0285
23	35.961	2,4-二异丁基-苯甲醇 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-Phenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.3893±0.1844
24	39.284	雪松醇 Cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.0356±0.0259
25	43.046	十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	240	0.0924±0.0718
26	45.292	苯甲酸苯乙酯 Benzyl Benzoate	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212	0.9127±0.3713
27	45.406	菲 Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178	0.0745±0.0531
28	46.56	十八烷 Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	254	0.0554±0.0426
29	48.826	邻苯二甲酸双丁酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis-butyl ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.3590±0.0866
30	49.915	十九烷 Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	268	0.0902±0.0280
31	50.484	α-雪松烯氧化物 alpha-Cedrene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.0649±0.0487
32	51.893	间苯二甲酸双丁酯 Dibutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.1236±0.0532
33	51.942	正十六酸 n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.0231±0.0327
34	53.73	1,15-十五二烯 1,15-Hexadecadiene	C ₁₅ H ₂₈	208	0.0511±0.0422
35	56.187	二十一烷 Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	296	0.2805±0.0455
36	59.144	二十二烷 Docosane	C ₂₂ H ₄₆	310	0.1076±0.0803
37	67.415	二十四烷 Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	338	1.9243±0.6304

注:表中相对含量为各香气成分含量与内标含量之比值。

2.2 香气化合物组分含量及分类

‘克瑞墨大牡丹’香气中鉴定的 37 种化合物,可分为醇类、烯/醇氧化物类、醛类、酯类、烯类、酸类、烷烃类和菲类化合物等 8 类。从表 2 中可以看出,组分与相对含量之间不呈正相关,组分多的含量不一定高,而组分少的含量也不一定低,其中烷烃类化合物组分最多,但相对含量并不是最高的,占挥发油总量的 10.59%。醇类物质组分仅次于烷烃类,共有 7 种化合物,其含量却远远高于其它类别的化合物,占挥发油总量的 54.84%,在香气成分中占有主导地位。

表 2 ‘克瑞墨大牡丹’香气化合物分类

化合物种类	组分	相对含量	占挥发油总量/%
醇类	7	15.5614	54.84
烯/醇氧化物类	4	4.4471	15.67
酯类	4	3.3281	11.73
烷烃类	10	3.0052	10.59
醛类	5	1.7098	6.02
烯类	5	0.2289	0.81
菲类	1	0.0745	0.26
酸类	1	0.0231	0.08
合计	37	28.3781	100

位。含量第二的为烯/醇氧化物类物质,占挥发油总量的15.67%,有4种化合物。烯类物质组分较多,但其相对含量却很低,只占挥发油总量的0.81%。

2.3 香气主体特征成分

‘克瑞墨大牡丹’香气成分中含量较高的化合物依次为芳樟醇、顺-芳樟醇氧化物 II、水杨酸甲酯、二十四烷、芳樟醇旋光异构体、 α -松油醇、壬醛,相对含量均在1.00以上,这7种化合物占了挥发油总量的81.74%,其中芳樟醇含量最高,占挥发油总量的39.97%,其它化合物含量明显低于芳樟醇,排在第二的顺-芳樟醇氧化物 II 只占11.72%,另外5种都没有超过7%。其余26种化合物总共才占挥发油总量的18.26%,因此‘克瑞墨大牡丹’香气的主体特征成分为含量最高的前7种化合物,芳樟醇起着主导作用(表3)。

表3 ‘克瑞墨大牡丹’香气主体特征成分

化合物名称	相对含量	占挥发油总量/%
芳樟醇	11.343 7 \pm 1.298 1	39.97
顺-芳樟醇氧化物 II	3.324 9 \pm 0.175 6	11.72
水杨酸甲酯	1.932 9 \pm 0.127 8	6.81
二十四烷	1.924 3 \pm 0.630 4	6.78
芳樟醇旋光异构体	1.914 0 \pm 0.237 2	6.74
α -松油醇	1.446 0 \pm 0.060 0	5.10
壬醛	1.310 0 \pm 0.131 1	4.62
合计	23.195 8	81.74

3 小结与讨论

并时蒸馏萃取装置(SDE)为改进的水蒸汽蒸馏装置,它比传统的水蒸汽蒸馏法更能充分收集到低沸点的有机物,特别是对植物精油的提取,使其更能接近自然挥发的香气成分。

本研究首次通过SDE法提取山茶香花品种‘克瑞墨大牡丹’鲜花挥发性精油,并采用GC/MS分析精油组分,得到香气化合物共有37种,醇类物质居首位,相对含量占挥发油总量的54.84%,其中芳樟醇不仅在醇类物质而且在所有的化合物中相对含量都是最高的,占挥发油总量的39.97%,其它有效成分主要有顺-芳樟醇氧化物 II、水杨酸甲酯、二十四烷、芳樟醇旋光异构体、 α -松油醇、壬醛。本研究结果与其它芳香型观赏花卉的花香成分具有较大的差别,栀子花的主体香味成分是由酯类物质贡献的,带有强烈甜味的水果香^[1];茉莉花独特的茉莉型香气的主要组分是乙酸苯甲酯、茉莉酮和茉莉内酯,具有茉莉清香的组分是乙酸顺-3-乙烯醇、顺-3-己烯醇、苯甲醇和苯甲酸顺-3-乙烯酯^[9];在蔷薇、杜鹃等花卉中1,8-桉油酸、丁香酚、 β -蒎烯、顺、反- α -金合烯等化合物的含量相对较高^[3,10,4,11]。因此‘克瑞墨大牡丹’

具有不同于其它芳香型花卉的独特香味,其主体香气成分芳樟醇具有铃兰类的鲜爽型花香,芳樟醇氧化物具有百合花或玉兰花香型,水杨酸甲酯具有冬青油香型,松油醇具有紫丁香香型,壬醛有愉快的杏子香^[2],这些香型的协调配合组成了‘克瑞墨大牡丹’花香浓郁鲜爽的物质基础。碳十一以上的烷烃含量较为丰富,其本身并不组成香气成分,但它们可以起到定香的作用,使花香浓郁而留长^[13]。

‘克瑞墨大牡丹’是少数具有令人愉快清香的茶花名贵品种之一,其挥发油可用于多种香型化妆品、香皂香精及高级香水香精,根据GC/MS分析测定的挥发油主要成分,可以调香得到具有茶花香味的香料,供化妆品工业和香精香料产业的广泛应用。此外,‘克瑞墨大牡丹’为培育芳香型山茶新品种提供了亲本,本实验室开展了大量杂交育种工作,并已获得杂交种子。鉴定‘克瑞墨大牡丹’等芳香型山茶的香气成分,可进一步了解其香气形成机理及这一过程中的关键性酶,将这些酶基因克隆出来导入没有香味的山茶优良品种中,为提高山茶观赏价值培育芳香型山茶提供了一条切实可行的捷径。

参考文献:

- [1] 张银华,熊秀芳,徐盈.湖北栀子花挥发油的GC/MS分析[J].武汉植物学研究,1999,17(1):61~63
- [2] 孙守威,马娅萍,吴承顺.“同时蒸馏萃取”分析茉莉花香成分[J].植物学报,1985,26:186~191
- [3] 赵秀英,张振杰,张宏利,等.黄蔷薇花精油化学成分的研究[J].西北植物学报,1994,14(5):154~156
- [4] 蒲自连,梁健.淡黄杜鹃植物挥发油化学成分的研究[J].应用与环境生物学报,1999,5(4):371~373
- [5] 朱旗,施兆鹏,董京汉,等.GC/MS测定绿茶及速溶绿茶的游离脂肪酸[J].茶叶科学,2001,21(2):137~139
- [6] 陈睿,李志远,李金盛,等.英德高香型茶叶香气及化学组成特征研究[J].饮料工业,1999,2(4):13~16
- [7] 高继银,陈绍云,徐碧玉.世界名贵茶花[M].杭州:浙江科学技术出版社,1998:53
- [8] 有机质谱专业委员会.现代有机质谱技术及应用[M].北京:中国人民公安大学出版社,1999:284
- [9] 张丽霞,王日为.茉莉花香气研究进展[J].福建茶叶,1999,5:4~7
- [10] 罗心毅.小果蔷薇精油的化学成分[J].云南植物研究,1988,10(4):483~485
- [11] 张继,马君义,黄爱仑,等.千里香杜鹃挥发性成分的分析研究[J].园艺学报,2002,29(4):386~388
- [12] 苗爱清,李家贤,何玉媚.秀红碎茶香气的化学组成[J].广东农业科学,1998,4:25~27
- [13] 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