

文章编号: 1001-1498(2006)05-0612-04

杭州满陇桂雨公园 4 个桂花品种香气组分的研究*

金荷仙^{1, 2}, 郑 华³, 金幼菊⁴, 陈俊愉⁵, 王 雁¹

(1. 中国林业科学研究院林业研究所, 北京 100091; 2. 浙江林学院园林学院, 浙江 临安 311300; 3. 中国林业科学研究院资源昆虫研究所, 云南 昆明 650224; 4. 北京林业大学森林生物实验中心, 北京 100083; 5. 北京林业大学园林学院, 北京 100083)

摘要:采用活体植株动态顶空套袋采集法与 TCT-GC/MS 联用分析技术相结合, 采集分析了杭州满陇桂雨公园 4 个不同桂花品种的香气组分, 通过与周围空气对照的比较, 确定氧化芳樟醇、芳樟醇、紫罗兰酮、2H-紫罗兰酮、紫罗兰酮、香叶醇、罗勒烯等为桂花香气的主要挥发性有机成分; 但不同桂花品种群的品种之间释放的挥发物在组分和相对含量上都存在差异。四季桂品种群的‘佛顶珠’含芳樟醇和紫罗兰酮较高, 检测不到香叶醇; 银桂品种群的‘玉玲珑’桂中含紫罗兰酮和顺式氧化芳樟醇较高; 金桂品种群的‘小叶金’桂中含较多的芳樟醇、罗勒烯和紫罗兰酮; 丹桂品种群的‘朱砂丹’桂中含较多的芳樟醇、氧化芳樟醇和反式香叶醇。

关键词:杭州; 桂花; 挥发性化合物; 动态顶空采集法

中图分类号: S685.13

文献标识码: A

Research on Major Volatile Components of 4 *Osmanthus* fragrance Cultivars in Hangzhou Manlong Guiyu Park

JIN He-xian^{1, 2}, ZHENG Hua³, JIN You-ju⁴, CHEN Jun-yu⁵, WANG Yan¹

(1. Research Institute of Forestry, CAF, Beijing 100091; 2. School of Landscape Architecture, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang China; 3. Research Institute of Resources Insects, CAF, Kunming 650224, Yunnan, China; 4. Experimental Center of Forest Biology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 5. College of Landscape Architecture, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Linabol oxide, linabol, α -ionone, dihydro- α -ionone, β -ionone, geraniol, ocimene, etc. were examined by dynamic headspace collection and TCT-GC/MS analysis from 4 *Osmanthus* fragrance cultivars in Hangzhou Manlong Guiyu Park, comparing with the surrounding air (CK). The results of comparing the volatile compounds in this 4 cultivars showed that there were some differences not only in their relative contents but also in the component's content. There are more content of linabol and ionone in *Osmanthus fragrans*'s 'Foding Zhu', but no geraniol can be detected. *Osmanthus fragrans*'s 'Yulinglong' contains more ionone and cis-linabol oxide. More linabol, ocimene and ionone were detected in *Osmanthus fragrans*'s 'Xiaoye Jin'. *Osmanthus fragrans*'s 'Zhusha Dan' contains more content of linabol, linabol oxide and trans-geraniol.

Key words: Hangzhou; *Osmanthus* fragrance; volatile compounds; dynamic headspace collection

桂花 (*Osmanthus fragrans* Lour.) 主产于我国南部, 现栽种于中国的东部、中部和南部等地, 是我国十大传统名花之一, 是中国继梅花国际登录后被国际园艺学会正式授权的另一种植物^[1]。这种小型

收稿日期: 2006-01-05

基金项目: 北京市自然科学基金项目 (6012009) 资助

作者简介: 金荷仙 (1964—), 女, 浙江东阳人, 博士。主要从事园林艺术、园林植物配置及花香对人体健康的影响研究。联系方式: 13810714849, zgy1-jhx@263.net

*在桂花香气采样过程中, 承蒙杭州满陇桂雨公园管理处吴宝莲等先生的大力协助, 北京林业大学樊慧硕士参加了采样的部分工作, 在分析过程中, 得到北京林业大学生物中心陈华君老师的帮助, 谨致谢意!

常青灌木最早在皇家花园种植,后来扩展到民间。它既是优良的园林绿化树种,也是著名的香花植物。桂花栽培历史悠久,在南岭以北至秦岭淮河流域以南的广大地区均有种植,并形成了苏州、咸宁、成都、杭州和桂林等历史上极富盛名的“五大桂花产区”^[2-6]。有研究人员用气相色谱/质谱联用(GC/MS)技术对具有较高沸点组分(相对于低沸点的易挥发组分而言)的桂花净油(桂花浸膏的乙醇萃取物或脱水桂花原料经超临界 CO₂ 萃取后的乙醇提取精制产物)进行了分析^[7, 8],也有研究人员对新鲜采摘的桂花进行水蒸气蒸馏处理,并用顶空捕集等技术收集各馏出物组分,进行化学成分分析^[2],但这些方法存在 2 大缺陷,即:(1)因实验要求必须从活体植株上分离,这使植株受到采摘、剪切等机械损伤;(2)用机械压榨或溶剂萃取法得到的净油,以及用水蒸气蒸馏得到的馏出物,与人体嗅觉接触到的花香气味属于挥发性不同的组分,实际上未能确切反映自然状态下桂花香气的化学成分组成状况。本文

采用活体植株动态顶空捕集法,在不损伤和破坏植株的密闭条件下,高效富集自然状态下桂花释放的挥发性物质,并通过合理的热脱附(TCT)温度设置使被吸附物质充分解吸(且不引入其它有机溶剂造成背景干扰),随后立即由 GC/MS 联用仪分析确定挥发性组分的化学成分及其相对含量,从而较为逼真地反映桂花自然散发的香气物质。

1 材料与方 法

1.1 桂花挥发性组分的捕集

1.1.1 试验材料及采样时间 2001 年 10 月 13 日,在杭州满陇桂雨公园采集‘小叶金桂(*O. fragrans* ‘Xiaoye Jin’),‘玉玲珑’桂(*O. fragrans* ‘Yu Linglong’),‘朱砂丹’桂(*O. fragrans* ‘Zhusha Dan’)及‘佛顶珠’(*O. fragrans* ‘Fo Ding Zhu’)香气(表 1)。采样袋及吸附管密封套均为优良惰性材料,试样分析前置于干燥器中低温(17~18)保存,同时采集空气进行分析。

表 1 桂花品种及其采集、分析时间

植物材料	采样时间(月 日 T时:分)	天气状况	样品分析时间(年 月 日)
‘玉玲珑’桂(银桂品种群)	10-13 T16:48 - 17:18	多云转晴	2001-11-09
‘小叶金桂’(金桂品种群)	10-13 T17:53 - 18:23	多云转晴	2001-11-09
‘朱砂丹’桂(丹桂品种群)	10-13 T15:27 - 15:57	多云转晴	2001-11-09
‘佛顶珠’桂(四季桂品种群)	10-13 T15:55 - 16:25	多云转晴	2001-11-09

1.1.2 采集方法 采用活体植株动态顶空采集法^[9, 10]。吸附剂为 TenaxGR(含 30% Tenax TA 的石墨化碳混合物, Tenax TA 为 2,6-二苯基对甲醚)。采集后的吸附管经热脱附(Theamal Cryo-Trapping desorption, TCT)装置,直接将采集的挥发物导入 GC/MS 进行测定。TenaxGR 吸附剂对低沸点(350 以下)化合物有良好的吸附及热脱附性能,但不适用于高沸点(350 以上)化合物的定量脱附。由于植物的挥发性成分沸点一般低于 350 ,而且这种采集方法不破坏植株,因此可用于检测自然状态下植株的挥发性成分及其组成的动态变化。循环吸附采集可将原本含量很低的挥发性组分充分累积富集,并通过合理的温度设置使其脱附完全,在仪器上得以检测出来。

1.1.3 空白实验 抽尽采样袋中的空气,充入过滤空气,接吸附管,循环采气。

1.2 桂花香气成分的鉴定

1.2.1 实验仪器 TCT-GC/MS 型号: CP-4010PTI/

TCT(Chrompack 产品, Varian 公司), Trace™ GC 2000(CE Instruments 公司), Voyager MS(Finnigan, Thernal-Quest 公司)。

1.2.2 仪器的工作条件 热脱附(TCT)的主要条件:载气压力 20 kPa,色谱进样口温度 250 (10 min),冷阱富集温度 -120 ,进样时冷阱骤然升温至 260 (1 min)。GC 的工作条件:色谱条件为 CP-Sil8 Low Bleed/MS 柱(60 m ×0.25 mm ×0.25 μm);程序升温:40 保持 3 min 后,以 6 ·min⁻¹ 速率升至 250 ,再保持 3 min;停止采集后,色谱柱在 270 继续运行 5 min;MS 的工作条件:离子化方式 EI 源;电子能量 70 eV;质量范围 m/z 29~350; GC/MS 接口温度 250 ;离子源温度 200 ,灯丝发射电流 150 μA^[10]。

1.2.3 挥发性物质的鉴定 采用 Xcalibur 1.2 版本软件, NIST98 谱图库,结合经典气相色谱保留时间数据和相关化学经验进行桂花香气组分中各化学成分的鉴定。

2 结果与分析

2.1 对照空气组分的主要化学成分

把采样过程中进入惰性袋内并起到循环流动载气作用的过滤空气组分作为挥发物分析的空白本底,其化学成分种类及相对含量、强度等是确定植物挥发性组分中化学成分的参照。

分析显示,惰性袋内对照空气组分的主要化学成分为 4-甲基-3-庚酮 (15.83%)、甲苯 (4.90%)、苯

(4.69%)、癸烷 (4.54%)、己内酰胺 (3.87%)、壬醛 (3.71%)、甲酸乙酸酐 (3.59%)、三氯甲烷 (3.39%)、乙酸乙酯 (2.94%)、丙酮 (2.88%)、十一烷 (2.35%)、1,3-二甲基苯 (2.27%)、癸醛 (1.98%)等。在各桂花品种挥发物的谱图中如果出现上述成分,必须严格甄别,如果数量级相同,则应予以剔除。

2.2 不同桂花品种香气组分的差异

表 2 不同桂花品种挥发性组分中主要化学成分的比较

保留时间 /min	化合物名称	分子式	相对含量 /%			
			玉玲珑	小叶金	朱砂丹	佛顶珠
6.20	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	2.22	0.19	-	-
9.43	己醛	C ₆ H ₁₂ O	0.37	0.05	1.33	-
15.90	(E)乙酸-3己烯酯	C ₈ H ₁₄ O ₂	3.89	0.12	-	-
17.29	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	-	22.76	4.29	1.11
18.12	顺式氧化芳樟醇 (呋喃型)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	37.71	14.11	13.50	1.56
18.62	反式氧化芳樟醇 (呋喃型)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	9.77	16.63	21.08	7.34
19.05	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	2.35	25.12	29.07	48.79
18.96	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	1.42	-	-	-
19.09	6-乙烷基二氢-2,2,6-三甲基-2-氢吡喃-3[4H]酮	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	1.82	-	0.56	-
20.94	6-乙烷基四氢-2,2,6-三甲基-2-氢吡喃-3醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	2.29	1.20	2.77	0.48
22.99	反式香叶醇	C ₁₀ H ₁₈ O	4.78	-	17.84	-
25.48	(E)-4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯)基-3-丁烯-2酮	C ₁₃ H ₂₀ O	8.84	0.10	0.18	11.55
27.37	紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	1.51	4.61	0.08	0.78
27.64	2H-紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₂ O	5.59	3.48	0.30	6.73
28.44	5-己基二氢-2[3H]呋喃酮	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	5.10	1.14	8.96	0.10
28.73	紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	12.34	10.48	0.05	21.54

注:表中为扣除对照空气本底后的数据,-表示在实验所用仪器分析条件下未检出。

从表 2和图 1可以看出,采自同一天同一时段的不同桂花品种,香气成分存在差异。‘佛顶珠’的芳樟醇含量最高,为 48.79%,‘玉玲珑’含量最低,仅有 2.35%,‘朱砂丹’和‘小叶金’中的含量较为接近,分别为 29.07%和 25.12%;不同的桂花品种顺式氧化芳樟醇含量也不同,‘佛顶珠’含顺式氧化芳樟醇 1.56%,‘玉玲珑’含 37.71%,‘小叶金’和‘朱砂丹’中的含量较为接近,分别为 14.11%和 13.50%;‘佛顶珠’、‘玉玲珑’、‘小叶金’和‘朱砂丹’的反式氧化芳樟醇含量分别为 7.34%、9.77%、16.63%和 21.08%;‘小叶金’的罗勒烯含量最高,为 22.76%,‘朱砂丹’和‘佛顶珠’分别仅含 4.29%和 1.11%,在‘玉玲珑’中检测不到此物质;‘佛顶珠’的紫罗兰酮含量最高,为 21.54%,其次为‘玉玲珑’12.34%和‘小叶金’10.48%,‘朱砂丹’中的紫罗兰酮含量很低,仅为 0.05%;同样,‘佛顶珠’

中 2H-紫罗兰酮含量最高,为 6.73%,其次是‘玉玲珑’和‘小叶金’,分别为 5.59%和 3.48%,‘朱砂丹’的含量也很低;‘小叶金’和‘玉玲珑’的紫罗兰酮分别为 4.61%和 1.51%,而其它 2种桂花中的含量很低;‘朱砂丹’中含 17.84%的反式香叶醇,‘玉玲珑’中含 4.78%,其余 2种桂花中未检出反式香叶醇;朱砂丹中含 8.96%的 5-己基二氢-2[3H]-呋喃酮,‘玉玲珑’含 5.10%,‘小叶金’和‘佛顶珠’分别含 1.14%和 0.10%;‘玉玲珑’和‘小叶金’含一定量的(E)乙酸-3己烯酯,而在其余 2个桂花品种中未检测到该化合物。

3 结论与讨论

4个桂花品种的香气中较普遍存在的化合物主要是氧化芳樟醇、芳樟醇、紫罗兰酮、2H-紫罗兰酮、紫罗兰酮、香叶醇、罗勒烯等,但不同品种群的

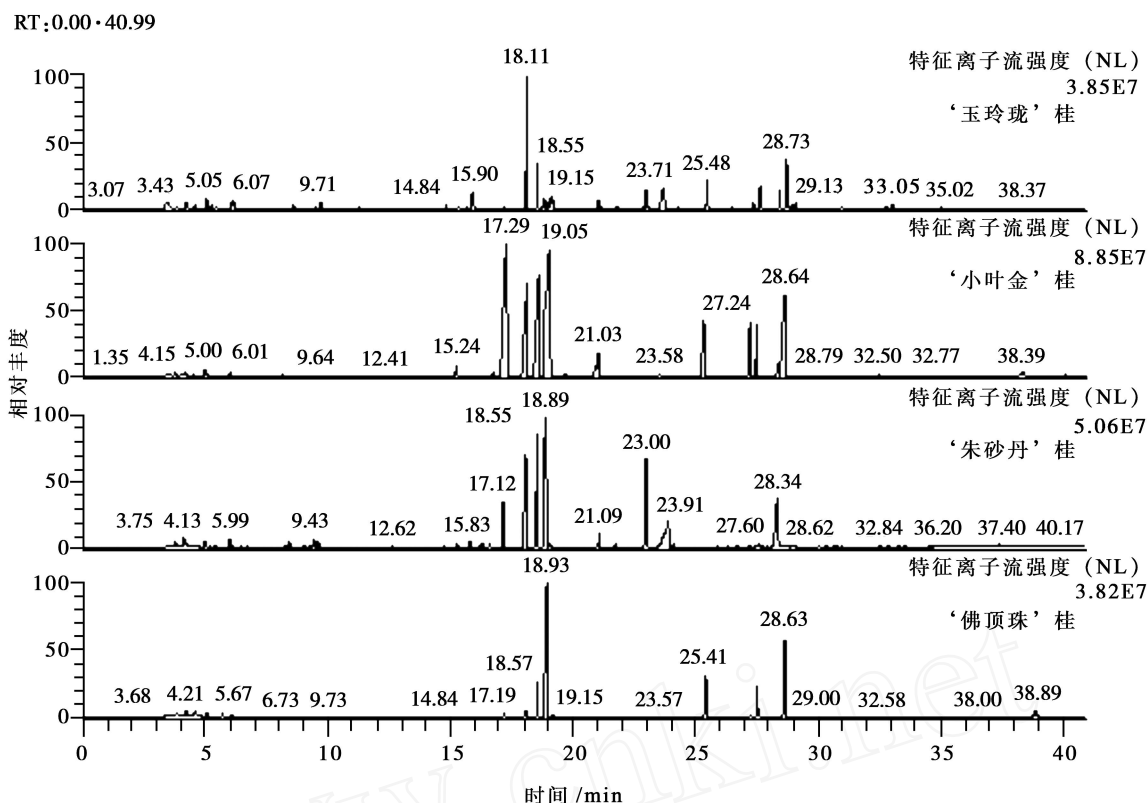


图 1 不同桂花品种香气的 TCT-GC/MS 分析总离子流 (TIC)

品种之间释放的气体组分存在差异。四季桂品种群的‘佛顶珠’含芳樟醇和紫罗兰酮较高,检测不到香叶醇;银桂品种群的‘玉玲珑’桂中含紫罗兰酮和顺式氧化芳樟醇较高;金桂品种群的‘小叶金’桂中含较多的芳樟醇、罗勒烯和紫罗兰酮,丹桂品种群的‘朱砂丹’桂中含较多的芳樟醇、氧化芳樟醇和反式香叶醇。‘玉玲珑’桂和‘小叶金’桂中含一定量的(E)乙酸-3-己烯酯,其余2个桂花品种中未检测到此化合物。与以往关于桂花香气研究不同的是,本研究采用活体植株动态顶空套袋捕集法,在循环密闭条件下高效富集自然状态下的桂花挥发性组分,较其它研究工作中采用蒸馏、压榨或溶剂萃取等方法得到的精油或浸膏更能逼真地反映桂花自然释放的香气物质,挥发性组分检测结果中的各成分与以往研究结果存在差异,但其中检测到的相同化合物,如氧化芳樟醇、芳樟醇、2H-紫罗兰酮、紫罗兰酮等,在色谱保留时间的先后顺序上,本研究与以往研究具有一致性。由于本研究采用的气体收集和分析检测技术具有更好的近自然性和高效准确性,因此,本研究方法能广泛适用于活体花卉植物香气的研究,研究结果可以为植物品种分类提供辅助依据,对于进一步深入探讨桂花等植物香气组分在园

林植物配置中的应用,具有重要的园林植物化学生态意义。

参考文献:

- [1] 向其柏,刘玉莲.中国桂花品种国际登录权的申报[J].林业科技开发,2002,16(1):63~65
- [2] 阿诺尼丝 D P.调香笔记——花香油和花香精[M].王建新译.北京:中国轻工业出版社,1999
- [3] 中国花卉协会桂花分会.中国桂花[M].上海:上海科学技术出版社,1996
- [4] 臧德奎,向其柏,刘玉莲.中国桂花品种的起源与演化[A].见:向其柏.中国桂花——申报桂花品种国际登录权论文集() [C].长春:吉林科学技术出版社,2002:1~12
- [5] 杨康民,朱文江.桂花[M].上海:上海科学技术出版社,2000
- [6] 沈立新.杭州桂花及栽培品种的主要特性[J].浙江林业科技,2000,20(5):56~59
- [7] 麦秋君.桂花净油化学成分分析[J].广东工业大学学报,2000,17(1):73~75
- [8] 巫华美,陈训,何香银,等.贵州桂花油的化学成分[J].云南植物研究,1997,19(2):213~216
- [9] 金荷仙,陈俊愉,金幼菊.‘南京晚粉’梅花香气成分的初步研究[J].北京林业大学学报,2003,25(特刊):49~51
- [10] 金荷仙,陈俊愉,金幼菊.南京不同类型梅花品种香气成分的比较研究[J].园艺学报,2005,32(6):1139