林业科学研究 2014,27(5):651～656
Forest Research

文章编号:1001-1498(2014)05-0651-06

卡特兰不同花期的香气成分及其变化

郑宝强[1], 赵志国[2], 任建武[2], 王 雁[1*]

(1. 中国林业科学研究院林业研究所,国家林业局林木培育重点实验室,北京 100091;
2. 北京林业大学生物科学与技术学院,北京 100083)

摘要:采用活体植株动态顶空套袋－吸附采集法与 GC/MS(气相色谱/质谱联用)分析技术, 研究了卡特兰'大新 1 号'的香气成分及不同花期的香气变化规律。结果表明:卡特兰花蕾期的香气组成成分有 42 种,始花期有 39 种,盛花期有 66 种,衰落期有 56 种;随着花朵的开放,烯类化合物的相对含量呈先上升后下降的趋势,烷烃类和苯类化合物的相对含量总体呈上升趋势,醇类和醛酮类化合物的相对含量总体呈下降趋势。从感官分析与 GC/MS 的测试结果综合判断,烯类物质是影响卡特兰香气的重要化合物,3,7－二甲基－1,3,6－辛三烯、α－蒎烯、β－月桂烯、D－柠檬烯、苯甲醛、苯甲酸甲酯是卡特兰'大新 1 号'的特征香气化合物。

关键词:卡特兰;花期;香气成分;GC/MS 技术

中图分类号:S682.31 **文献标识码**:A

Changes of Aroma Components in *Cattleya* in Different Florescence

ZHENG Bao-qiang[1], *ZHAO Zhi-guo*[2], *REN Jian-wu*[2], *WANG Yan*[1]

(1. Key Laboratory of Tree Breeding and Cultivation, State Forestry Administration, Research Institute of Forestry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China; 2. College of Biological Sciences and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China.)

Abstract: The changes of aroma components in *Rhyncholaeliocattleya* King of Taiwan 'Ta Shin #1' in different florescence were analyzed by dynamic headspace collection and TCT-GC/MS. The results indicted that there were 42 components at bud stage, 39 at first flowering dates, 66 at flowering stage and 56 at declining period. With the flower blooming and senescence, the contents of alkenes increased at first and then decreased, the contents of alkanes and benzenes increased, while the contents of alcohol and aldehydes decreased. Based on the results of organoleptic evaluation and GC/MS, it was found that alkenes was the most important compounds for 'Ta Shin #1' volatile. 3,7-dimethyl-1,3,6-Octatriene, Alpha.-pinene, Beta-myrcene, D-limonene, benzaldehyde, and benzoic acid methyl ester were the characteristic constituents of aroma.

Key words: *Cattleya*; florescence; aroma components; GC/MS

卡特兰属兰科(Orchideceae)树兰族(Epidendreae),又名卡多利亚兰、卡多丽雅兰、卡得利亚兰、嘉德丽雅兰[1],有"热带兰之王"之称,哥伦比亚、巴西、哥斯达黎加等国都以卡特兰为国花[2]。香气成分是构成和影响花卉观赏价值的主要因子之一,培育花大、色艳且芳香的品种是卡特兰育种的重要趋势之一。目前,国内外对杓兰[3]、蝴蝶兰[4]、石斛兰[5]、文心兰[6-7]等兰科植物的挥发性成分进行了研究,但大部分研究仅停留在对特定时段花香的简单测定及分析水平上。花香的释放是伴随着花朵的

收稿日期:2013-01-29

基金项目:中央级公益性科研院所专项"卡特兰新品种选育和种苗快繁研究"(K0060);北京市园林绿化局计划项目(Y1HH200900304)

作者简介:郑宝强(1981—),男,助理研究员,主要从事园林植物与观赏园艺研究.

* 通讯作者.

开放而产生的,花朵从花蕾期到衰落期的发育过程中,香气成分及其在开花过程中香气组分的变化是一个动态过程,目前关于卡特兰香气成分以及在开花中的动态变化尚未见相关研究报道。动态顶空套袋-吸附采集法与GC/MS联用分析技术,是一种采集-吸附-分析相结合的、活体植株挥发物成分分析的试验技术,该技术不仅可以有效排除外界挥发物的干扰,而且对样品破坏性小、较真实地反映花香成分及其释放量,比较适合于近自然状态下植物挥发物的定性、定量分析[9],目前,该技术已经在珍珠梅[10]、梅花[11-12]、桂花[13]、菊花[14]等植物的香气成分分析中成功应用。本研究利用动态顶空套袋-吸附采集法与GC/MS联用技术对卡特兰的香气成分及其变化进行分析,明确卡特兰花朵发育过程中的香气组分及其含量变化,为研究其香气形成机制以及芳香品种的育种提供一定理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验在中国林业科学研究院科研温室中进行,实验品种为杂种卡特兰'大新1号'(*Rhyncholaeliocattleya* King of Taiwan 'Ta Shin#1')。

1.2 卡特兰挥发性物质的测定

1.2.1 香气采集 采用活体植株动态顶空套袋-吸附采集法[8]。将卡特兰的释香过程分为4个阶段,即花蕾期、始花期、盛花期和衰落期,每次采样选在10:00—14:00进行。同种温室环境条件下选择生长、开花正常的3株作为采集对象,每个处理采样时间为30 min,每株重复采样2次。

1.2.2 TCT-GC/MS分析 Turbo Matrix 650工作条件:二级热脱附技术,一级热脱附温度为260 ℃,保持10 min;二级热脱附技术温度为300 ℃,保持5 min。注入量为4.1%。色谱柱为30 m×0.32 mm×0.25 μm的Elite-5 MS石英毛细管柱。

MS工作条件:电离方式为电子电离源(EI);电子能量为70 eV;扫描质核比范围为29～500;接口温度为260 ℃;离子源温度为220 ℃;溶剂延迟1 min。

GC工作条件:初始温度40 ℃,保持2 min,然后以6 ℃·min^{-1}的速率升到180 ℃,然后以15 ℃·min^{-1}的速率升至270 ℃,保持3 min。载气为N_2,载气流速为2 mL·min^{-1}。

1.2.3 香气成分定性和定量方法 使用Xcalibur1.2版本软件并检索NIST98标准谱图库,对基峰、相对丰度和保留时间3个参数进行直观比较,结合拟合指数,对各香气成分进行定性;用总离子流峰面积归一化法计算各成分在总挥发物中的相对百分含量。

1.2.4 香气的感官测定 取4个花期的卡特兰各5盆,分别放到环境条件一致的房间,30 min后对花香进行感官鉴定。将香气浓度分为5个等级[15]:0、0.5、1.0、1.5、2.0,等级越高,香气浓度越大。根据卡特兰开放过程中的嗅觉感官评定不同花期的香气浓度并确定其香气浓度指数。

2 结果与分析

2.1 不同花期挥发性香气成分

图1所示:从卡特兰花蕾中检测到42种挥发性物质,3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯、甲苯和壬烷含量较高,分别占总量的36.05%、12.14%和9.40%;始花期中检测出39种挥发性物质,主要以3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯为主,占60.31%,其次含有7.14%的苯甲醛和4.36%的甲苯;盛花期中检测出66种挥发性物质,在4个时期中组成最为复杂,总量分别是花蕾期和初花期的1.55、1.69倍,其中3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯占38.52%,苯甲醛占11.60%,甲苯占5.62%,在盛花期检测到2.43%的2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯,此化合物在其它3个时期均未检出;在衰败期检测到56种挥发性物质,其中,壬烷占34.58%,甲苯占10.91%,正十五烷占8.20%。香气组分中相对含量较高的化合物名称、出峰时间及相对含量见表1。

由表1可知:随着花朵的开放,花香逐渐释放,在初花期3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯急剧升高,其相对含量由花蕾期的36.05%上升到60.31%,甲苯、壬烷等化合物的相对含量却急剧下降,由此推断,3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯对卡特兰的花蕾期和初花期香气释放有贡献,是卡特兰花蕾期和初花期的主要香气成分。由花蕾期至衰落期,随着花朵的开放和凋谢,α-蒎烯、苯甲醛、β-月桂烯、D-柠檬烯、苯甲酸甲酯的相对含量都在盛花期达到最高,随后下降;3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯在盛花期虽然含量有所下降,但也达到了38.52%,是盛花期的主要香气成分。在衰败期,3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯相对含量仅为1.71%,壬烷、甲苯、正十五烷含量都较高,可能与此段时间的香气释放有关系。

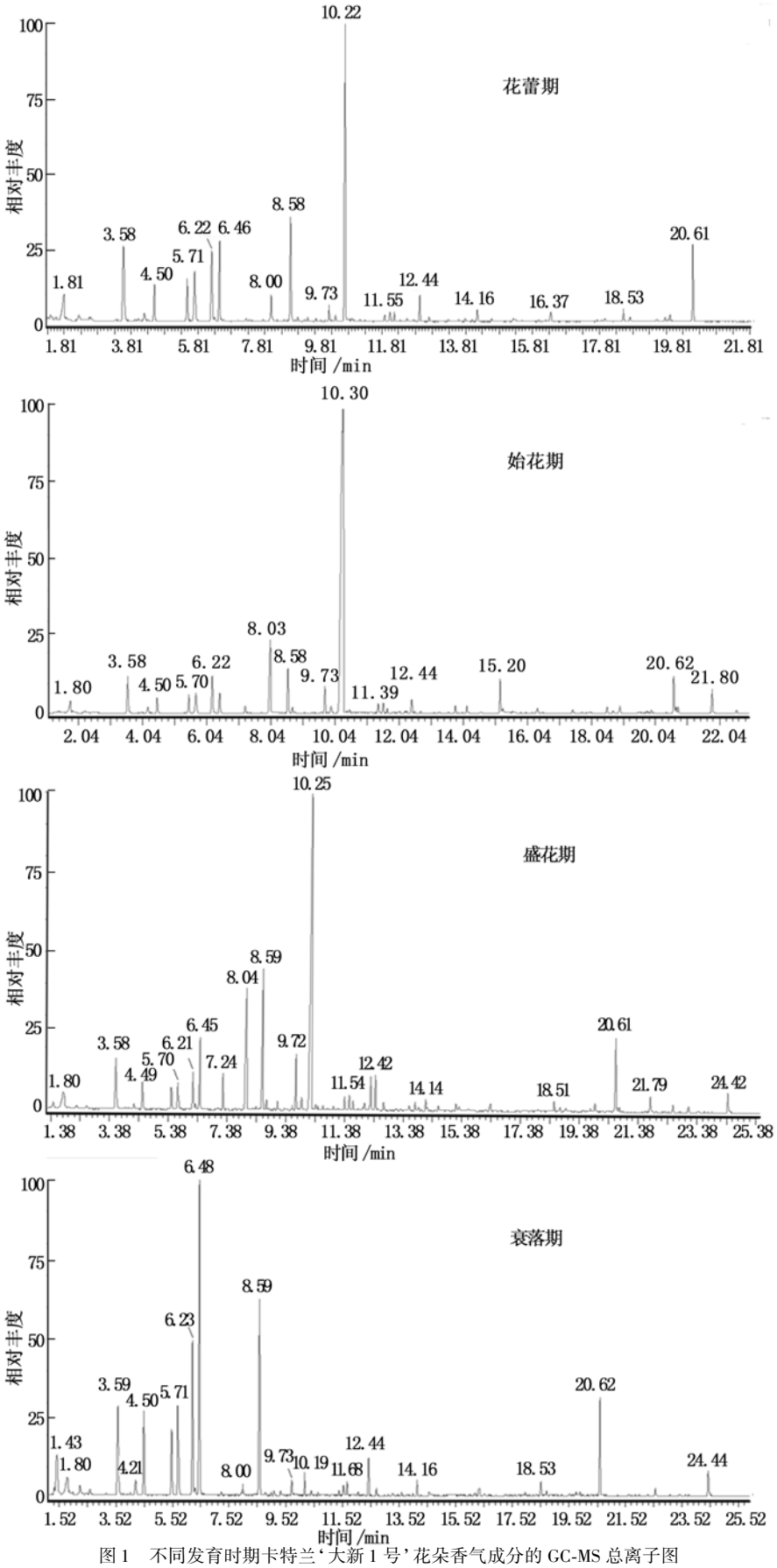

图 1　不同发育时期卡特兰‘大新 1 号’花朵香气成分的 GC-MS 总离子图

表1 卡特兰‘大新1号’释香过程中的主要香气成分及其含量的变化

序号	保留时间/min	分子质量	化合物名称	相对含量/%			
				花蕾期	始花期	盛花期	衰败期
1	1.43	58	异丁烷	—	—	0.87	—
2	1.45	72	2-甲基丁烷	—	—	—	6.69
3	1.79	132	1-甲基己基氢过氧化物	6.10	—	3.81	3.93
4	1.80	86	正己烷	—	1.71	—	—
5	1.99	84	4-甲基戊烯	—	—	—	0.45
6	2.60	86	戊醛	1.01	—	—	0.69
7	3.52	86	丁内酯	—	0.92	—	—
8	3.58	92	甲苯	12.14	4.36	5.62	10.91
9	4.21	100	己醛	1.28	0.68	0.65	1.71
10	5.49	106	乙苯	5.32	1.88	1.82	6.18
11	5.70	106	1,3-二甲基苯	—	2.53	—	—
12	5.71	106	邻二甲苯	8.39	—	2.83	—
13	5.71	106	对二甲苯	—	—	—	11.13
14	8.00	106	苯甲醛	3.44	7.14	11.60	1.06
15	8.22	128	壬烷	9.40	1.79	5.47	34.58
16	8.25	136	α-蒎烯	0.36	0.65	2.35	0.32
17	8.72	136	β-月桂烯	0.18	0.46	0.72	—
18	9.73	136	D-柠檬烯	1.88	2.16	3.82	—
19	10.19	136	3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	36.05	60.31	38.52	1.72
20	10.98	134	2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯		—	2.43	—
21	11.39	136	苯甲酸甲酯	—	0.78	0.87	—
22	11.68	142	壬醛	0.96	—	0.60	1.01
23	11.72	154	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	1.11	0.78	0.95	0.82
24	12.72	152	(1S)-1,7,7-三甲基-二环[2.2.1]庚-2-酮	0.60	0.23	—	0.75
25	14.16	156	癸(烷)醛	1.51	0.79	0.73	1.20
26	15.20	154	牻牛儿醇	—	3.03	—	—
27	18.53	198	十四烷	1.45	0.51	0.71	1.11
28	18.73	204	(1R,2S,7S,9S)-3,3,7-三甲基-8-亚甲基-三环[5.4.0.02,9]十一碳烯	0.58	—	—	0.46
29	18.89	156	1,4-二甲基萘	—	—	—	0.22
30	18.94	204	[1R-(1R),4]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]4-十一烯	—	0.73	—	—
31	20.75	204	(S)-1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己基)环己烯	—	0.48	—	—
32	20.80	212	正十五烷	—	2.85	5.20	8.20
33	21.84	222	橙花叔醇	—	2.18	—	—

注:“—”该成分未检测到。

2.2 不同花期挥发性香气类别与含量

将卡特兰的香气成分划分为烯类、醇类、醛酮类、烷烃类、苯类和其它(包括酯类、萘类和酚类等)共6类,4个花期阶段6类化合物的组分及相对含量变化如图2所示:花期不同,各类化合物的相对含量变化明显。在花蕾期以烯类和苯类化合物为主,分别占总香气成分的39.20%和26.34%;随着花朵进入始花期,烯类化合物增加幅度最大,占总香气成分的65.44%;进入盛花期后,还是以烯类化合物为主,占49.70%,醛酮类和烷烃类化合物含量有所上升,分别占14%左右;在衰败期,烯类化合物含量只有3.43%,烷烃类和苯类化合物的相对含量较高,分别占51.96%和29.07%。由此可知:随着花朵的开放和凋谢,烯类化合物呈先上升后下降的趋势,烷烃类和苯类化合物的相对含量总体呈上升趋势,在始花期含量达到最低后,其相对含量一直上升,在衰落期达到最高;醇类和醛酮类化合物的相对含量总体呈下降趋势,其中醇类化合物的相对含量在初花期达到最高后降低,醛酮类物质的相对含量在盛花期达到最高后降低。

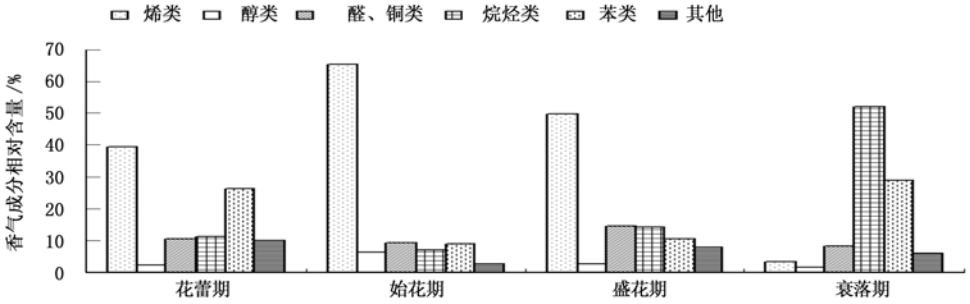

图 2　卡特兰‘大新 1 号’不同花期挥发性香气类别及其含量

2.3　卡特兰香气成分的感官评定结果

表 2 表明:卡特兰花朵在花蕾期略有香气,初花期时释放出其特有的香气,至盛花期花朵香气最浓郁,随着开放时间的延长,花香逐渐变淡。

表 2　卡特兰‘大新 1 号’不同花期的香气感官评定结果及香气浓度指数

花期	香气感官评定	浓度指数
花蕾期	略有香气	0.5
始花期	香气清新	1.5
盛花期	香气浓郁	2.0
衰落期	淡淡香气	1.0

3　结论与讨论

本研究从卡特兰花朵的不同发育时期共检测到烯类、醇类、醛酮类、烷烃类、苯类等多种挥发性成分。从花蕾期到凋谢期,卡特兰花内的挥发性成分不断变化。随着花朵的开放,香气成分的种类和含量逐渐增多,并随着花朵的开放释放量增加,在盛花期达到最多,这与文心兰[7]、腊梅[15]释香过程中香气组分的变化规律一致。在感官体验上,其香型也由初花期的清香逐步转变为盛花期浓郁花香。有研究指出,香气不仅与挥发性物质含量有直接关系,还与挥发性物质种类的多少有关,由于感官互作,香气成分种类多时香气会更为强烈[16],所以盛花期香气种类多也是其香气浓郁的原因之一。

仅凭某种香气成分含量的高低不能准确判断其对样品整体香气贡献的大小,不同的香气化合物对样品香味的贡献依据其香气值(浓度/嗅感阈值)来划分,具有较高香气值的成分构成样品的特征香气[17]。卡特兰的香气构成以烯类化合物为主,这与其它兰科植物如蝴蝶兰[4]、石斛兰[5]、文心兰[6,7]香气构成相一致。烯类化合物阈值非常低,它们对嗅觉的影响是相互增效的[18]。在花朵开放过程中,α-蒎烯、β-月桂烯、D-柠檬烯含量不断升高,在盛开期达到最高水平,虽然 3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯在盛花期没有达到最高值,但仍然是香气的主体成分,苯甲醛和苯甲酸甲酯也在盛花期达到最高值,结合感官分析,卡特兰花朵香气此时达到最浓。随着花朵的凋谢,以上成分迅速减少,花的香气也大大减弱,因此,它们应该是影响卡特兰香气释放的主要成分。研究表明,3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯[19]、苯甲醛[20]、柠檬烯[21]、β-月桂烯[22]、α-蒎烯[23]这些化合物的阈值较低,因此这几种化合物为卡特兰的特征香气化合物。烯类化合物主要呈现出淡雅幽香[24],香气中烯类化合物和酯类化合物相对含量的比例关系会引起香气感官特征的改变,酯类化合物与香气浓度和刺激性相关,含量越高,香气浓度越高,刺激性越强[25],在盛花期苯甲酸甲酯虽然只有 0.87%,但相对含量高于其它花期,其应该对卡特兰香气的构成有重要影响。另外,在盛花期还检测出含量较高而其它 3 个时期都没有的 2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯,但其香气阈值和香气类型未曾报道,是否为卡特兰的特征香气物质需要进一步确认。

卡特兰‘大新 1 号’的花香是由各种芳香成分共同作用而形成的,本文作者认为:3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯、α-蒎烯、β-月桂烯、D-柠檬烯、苯甲醛、苯甲酸甲酯等香味化合物共同作用形成卡特兰的独特香味。其主体香气成分 3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯,具有的橙花油气味,是文心兰[7]的特征香气;苯甲酸甲酯具有浓郁的冬青油香气,是费约果果实的特征香气[26];柠檬烯、β-月桂烯具有橘子味[21],α-蒎烯具有松油味[23],它们是蜜柑[27-28]和芒果[29]的特征香气;苯甲醛属于青草型香气成分,是樱桃[17]和杏[30]的特征香气;这些香型的协调配合组成了‘大新 1 号’浓郁香甜并带水果味的香味。

参考文献:

[1] 王　雁,陈振皇,郑宝强,等. 卡特兰[M]. 北京:中国林业出版社, 2012:15.

[2] Chadwick A A, Arthur E C. The Classic Cattleyas[M]. Portland: Timber press, 2006:190.

[3] Barkman T J, Beaman J H, Gage D A. Floral fragrance variation in *Cypripedium*: Implications for evolutionary and ecological studies [J]. Phytochemistry, l999, 44(5): 875 - 882.

[4] 杨淑珍,范燕萍. 蝴蝶兰2个品种挥发性成分差异性分析[J]. 华南农业大学学报, 2008,29(1):114 - 117.

[5] 张 莹,王 雁,李振坚. 不同石斛兰香气成分的 GC-MS 分析[J]. 广西植物, 2011,31(3):422 - 426.

[6] 张 莹,李辛雷,陈 胜,等. 三种文心兰挥发性成分的比较[J]. 植物生理学通讯, 2010,46(2): 178 - 179.

[7] 张 莹,李辛雷,王 雁,等. 文心兰不同花期及花朵不同部位香气成分的变化[J]. 中国农业科学,2011,44(1):110 - 117.

[8] Agelopoulos N G, Pickett J A. Headspace analysis in chemical analysis in chemical ecology: Effects of different sampling methods on ratios of volatile compounds present in headspace samples [J]. Journal of Chemical Ecology, 1998, 24(7):1161 - 1172.

[9] 郑 华,金幼菊,李文彬,等. 绿化植物气味污染的仪器检测技术[J]. 林业实用技术, 2002(5):30.

[10] 李海东,高 岩,金幼菊. 珍珠梅花挥发性物质日动态变化的研究[J]. 内蒙古农业大学学报, 2004,25(2):54 - 59.

[11] 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.

[12] 金荷仙,郑 华,金幼菊,等. 杭州满陇桂雨公园4个桂花品种香气组分的研究[J]. 林业科学研究, 2006,19(5):612 - 615.

[13] 金荷仙,陈俊愉,金幼菊,等. "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(1):49 - 51.

[14] 孙 明,刘 华,张启翔,等. 3个地被菊品种香气成分的分析[J]. 沈阳农业大学学报,2008, 39(1): 92 - 95.

[15] 谢 超,王建辉,龚正礼. 腊梅释香过程中香气成分的分析研究[J]. 茶叶科学, 2008, 28(4): 282 - 288.

[16] Johannes H F B, Hendrik N J K, Jacques P R, *et al*. Sensory evaluation of character impact components in an apple model mixture [J]. Chemical Senses, 2002, 27:485 - 494.

[17] 张 序,姜远茂,彭福田. '红灯'甜樱桃果实发育进程中香气成分的组成及其变化[J]. 中国农业科学, 2007,40(6):1222 - 1228.

[18] Ribéreau G, Glories Y, Maujean A, *et al*. Handbook of enology [M]. American: Wiley & Sons Ltd., 2000, 178 - 205.

[19] López M L, Villatoro C, Fuentes T, *et al*. Volatile compounds, quality parameters and consumer acceptance of 'Pink Lady' apples stored in different conditions [J]. Postharvest Biologyand Technology, 2007, 43: 55 - 66.

[20] 杨荣华. 柚果皮油特征香气成分的分析[J]. 浙江农业科学, 2003(3):109 - 111.

[21] TØnder D, Petersen M A, Poll L, *et al*. Discrimination between freshly made and stored reconstituted orange juice using GC odor profiling and aroma values [J]. Food Chemistry, 1998, 61(12): 223 - 229.

[22] Ahmed E M, Dennison R A, Dougherty R H, *et al*. Flavor and odor thresholds in water of selected orange juice components [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1978, 26(1): 187 - 191.

[23] Plotto A, Margaría C A, Goodner K L, *et al*. Odour and flavour thresholds for key aroma components in an orange juice matrix: terpenes and aldehydes[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2004, 19: 491 - 498.

[24] 李祖光,曹 慧,朱国华. 三种桂花在不同开花期头香成分的研究[J]. 林产化学与工业, 2008,28(3): 75 - 80.

[25] 黄新安,宛晓春,夏 涛. 小花茉莉清香品质研究[J]. 茶业通报, 2007,29(2):73 - 74.

[26] 张 猛,汤浩茹,王 丹,等. 费约果果实香气成分的 GC-MS 分析[J]. 食品科学, 2008,29(8): 489 - 491

[27] Elmaci Y, Altug T. Flavor characterization of three *Mandarin* cultivars (Satsuma, Bodrum, Clemantine) by using GC/MS flavor profile analysis techniques [J]. Journal of Food Quality, 2005, 28: 163 - 170.

[28] 乔 宇,谢笔钧,张 妍,等. 三种温州蜜柑果实香气成分的研究[J]. 中国农业科学, 2008,41(5): 1452 - 1458.

[29] 魏长宾,邢姗姗,刘胜辉,等. 紫花芒果实香气成分的 GC-MS 分析[J]. 食品科学, 2010,31(2): 220 - 223.

[30] 陈美霞,陈学森,周 杰,等. 杏果实不同发育阶段的香味组分及其变化[J]. 中国农业科学, 2005,38(6): 1244 - 1249.