

12个山茶属植物花的挥发性物质研究

邱建生^{1,2}, 张彦雄², 陈菊艳², 田茂娟², 谢正华¹, 陈晓鸣^{1*}

(1. 中国林科院资源昆虫研究所, 国家林业局资源昆虫培育与利用重点实验室 云南 昆明 650224;

2. 贵州省林业科学研究院, 贵阳 550011)

摘要:应用顶空固相微萃取和气相色谱—质谱联用方法, 对贵州、云南两省 12 种山茶属植物物种及类型花的挥发性物质及其相对含量进行分析。共分离鉴定出 237 种挥发性化合物, 占总挥发性化合物种类的 99.58%。主要包括醛类、酮类、醇类、酯类、萜烯类、烷烃类、酸类及其他类等 8 类化合物。以怒江山茶花的挥发物种类最多(88 种), 离蕊金花茶最少(41 种)。有 51 种化合物为 12 个物种及类型中的多数植物所共有。其中, 100% 共有的 5 种; 90% 共有的 8 种; 80% 共有的 10 种; 70% 共有的 10 种; 50% 共有的 18 种; 50% 以下共有的 100 种。有 86 种化合物为各物种所独有。归类分析表明, 醇类比例最高, 达 29.87%; 萜烯类次之, 为 27.79%; 再次为酯类, 为 22.48%。化合物中相对含量第 1 为 L-芳樟醇, 相对含量达 75.94%; 第 2 为 (Z)-3-己烯酯, 为 42.48%; 第 3 为 庚烷-2-酮, 为 31.67%; 第 4 为 (Z)-3-己烯-1-醇和 (S)-2-庚醇, 分别达 23.79% 和 20.95%。

关键词:山茶属; 植物; 花; 挥发性物质; 化合物

中图分类号: S718.43

文献标识码: A

Study on the Volatile Components in Flowers of 12 *Camellia* Species

QIU Jian-sheng^{1,2}, ZHANG Yan-xiong², CHEN Ju-yan², TIAN Mao-juan², XIE Zheng-hua¹, CHEN Xiao-ming¹

(1. Research Institute of Resources Insects, Chinese Academy of Forestry; Insect Breeding and Utilization of Resources of Key Laboratory of State Forestry Administration, Kunming 650224, Yunnan, China; 2. Guizhou Academy of Forestry, Guiyang 550011, Guizhou, China)

Abstract: The volatile components in the flowers of 12 *Camellia* species were extracted by using headspace solid-phase micro-extraction (HS-SPME) and then analyzed by using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). As the results, 234 compounds were identified, accounting for 99.58% of the total volatile compounds, mainly including aldehydes, ketones, alcohols, esters, terpenes, hydrocarbons, acids and others. The highest number of the volatile compounds (88) were found in *Camellia saluenensis* Stapf ex Bean, and the least (41) were found in *Camellia liberofilamenta* Chang et C. H. Yang. 51 types of compounds were found in most plants of 12 species, among which 5 compounds were owned by 100%, 8 compounds were owned by 90%, 10 compounds were owned by 80%, 10 compounds were owned by 70%, and 18 compounds were owned by 50% of the total plants, respectively. 100 compounds were owned by less than 50% of the total plants. 86 compounds were unique for different species. Classification analysis showed that the content of alcohol compounds were the highest (29.87%), followed by terpene (27.79%) and esters (22.48%). L-Linalool was the compounds with the highest relative amount (75.94%), followed by (Z)-3-Hexenyl acetate (42.48%), Heptan-2-one (31.67%), (Z)-3-Hexen-1-ol (23.79%), and (S)-2-Heptanol (20.95%).

Key words: *Camellia*; plants; flower; volatile components; compounds

收稿日期: 2015-01-25

基金项目: 贵州省科技重大专项, 贵州油茶产业化关键技术研究与示范, 黔科合重大专项字[2009]6004.

作者简介: 邱建生(1965—), 男, 研究员, 在读博士, 研究方向: 授粉昆虫。E-mail: qiu1803@qq.com

* 通讯作者

植物挥发物是植物的次生代谢产物,每种植物均有自身的挥发物物质,并按一定的比例组成该植物的化学指纹图谱^[1]。花的挥发性物质是植物挥发成分的重要组成部分,是植物吸引传粉者^[2-6],防御植食者的主要物质^[7],也是植物分类的重要标记化合物。目前,大约有2 100多种的挥发物已被鉴定和分类^[7],主要归为醛类、酮类、醇类、酯类、萜烯类、烷烃类、酸类、醚类及芳香族等化合物,并按生物合成途径将其分为萜烯类、苯丙酸类/苯环型化合物及脂肪族化合物^[8]。

山茶属植物的花通常都被认为没有香味,对其花的挥发物研究被忽略,因此,只有几种植物如毛茛红山茶(*Camellia reushanxiangiae* C. X. YE)、金花茶(*C. nitidissima* Chi)、茶树(*C. sinensis* Kuntze)、杜鹃红山茶(*C. azalea* Wei)花的挥发物被研究报道^[14-19]。在研究中,作者发现山茶属的很多物种都散发出非常持久和浓烈的挥发性气味,吸引昆虫授粉。因此,选择在贵州、云南比较有代表性的12个山茶属物种及类型,进行了花的挥发物测定。希望通过研究,了解山茶物种花的挥发物的种类构成,组分特征,特征化合物等,为进一步研究花的挥发物与昆虫传粉的相互关系和作用奠定基础。

1 材料及方法

1.1 材料

12个山茶属植物(来源):西南红山茶(*Camellia Pitardii* Coh. Stuart)(贵阳开阳)、怒江山茶(*Camellia saluenensis* Stapf ex Bean)(威宁黑石)、滇山茶(*Camellia reticulata* Lindl.)(腾冲西山坝)、日本山茶(*Camellia japonica* L.)(贵州省林科院)、宛田红花油茶(*Camellia polyodonta* How)(贵州省林科院)、怒江山茶(生态类型)(*Camellia Pitardii* Coh. Stuart)(盘县大山)(红山茶组)、普通油茶(*Camellia oleifera* Abel.)(贵州省林科院)、越南油茶(*Camellia vietnamsensis* T. C. Huang ex Hu)(贵州省林科院)、长瓣短柱茶(*Camellia grijsi* Hance)(贵州省林科院)(油茶组)、安龙瘤果茶(*Camellia anlungensis* H. T. Chang)(贵州省林科院)(瘤果茶组)、贵州离蕊金花茶(*Camellia liberofilamenta* Chang et C. H. Yang)(贵州省林科院)(古茶组)、博白大果油茶(*Camellia gigantocarpa* Hu et Huang)(贵州省林科院)(离蕊茶组)。

1.2 方法

花期划分:始花期(花蕾打开—开放)、盛花期

(花完全盛开—凋谢)、谢花期(花瓣开始枯萎—脱落)。花的形态分为花苞、松蕾、开放、凋谢、落花。12个油茶植物的花全部为处在盛花期,已开放的花。

挥发物测定:对不同种类的山茶植物物种及类型,采用顶空固相微萃取法收集挥发物,然后采用GC/MS测定各化学成分的相对质量分数。

仪器:HP6890/5975C GC/MS联用仪(美国安捷伦公司)。手动固相微萃取装置(美国Supelco公司),萃取纤维头为:2 cm - 50/30 μm DVB/CAR/PDMS StableFlex。

取样品约AAA μg ,置于BBB μL 固相微萃取仪采样瓶中,插入装有2 cm - 50/30 μm DVB/CAR/PDMS StableFlex纤维头的手动进样器,在85 $^{\circ}\text{C}$ 左右顶空萃取30 min取出,快速移出萃取头并立即插入气相色谱仪进样口(温度250 $^{\circ}\text{C}$)中,热解析3 min进样。

色谱柱为ZB-5MSI 5% Phenyl-95% DiMethylpolysiloxane (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)弹性石英毛细管柱,柱温45 $^{\circ}\text{C}$ (保留2 min),以4 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至220 $^{\circ}\text{C}$,保持2 min;汽化室温度250 $^{\circ}\text{C}$;载气为高纯He(99.999%);柱前压7.62 psi,载气流量1.0 mL $\cdot \text{min}^{-1}$;不分流进样;溶剂延迟时间:1.5 min

离子源为EI源;离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$;四极杆温度150 $^{\circ}\text{C}$;电子能量70eV;发射电流34.6 μA ;倍增器电压1 615 V;接口温度280 $^{\circ}\text{C}$;质量范围20 ~ 450 amu。

对总离子流图中的各峰经质谱计算机数据系统检索及核对Nist2005和Wiley275标准质谱图,确定了X种挥发性化学成分,用峰面积归一化法测定了各化学成分的相对质量分数。

2 结果及分析

2.1 挥发性物质的鉴定

12个山茶属植物物种及类型花的挥发性物质,共鉴定出237种,占总挥发物种类的99.58%,包括醛类、酮类、醇类、酯类、萜烯类、烷烃类、酸类及其他化合物等8类化合物。挥发物种类最多的是怒江山茶88种,最少的是离蕊金花茶41种。总体看,12种山茶植物花的挥发性物质,种类丰富,但差异较大。

12个山茶属植物物种及类型共有的化合物有5种,分别为:乙醛、乙醇、L-芳樟醇、3-戊酮、3-甲基-1-丁醇。

90%共有的8种,分别为:乙酸乙酯、水杨酸甲酯、2-庚酮、二甲基硫醚、1-戊烯-3-醇、己醇、(Z)-乙酸-3-己烯酯、(S)-2-庚醇。

80%共有的10种,分别为:丁烷、(Z)- α -甲基丁酸-3-己烯酯、乙酸-1-己酯、(Z)-罗勒烯、丁醛、3-甲基-丁醛、2-乙基呋喃、(E)-2-己烯-1-醇、(E)-乙酸-2-己烯酯、1-辛烯-3-醇。

70%共有的10种,分别为:丁醛、3-甲基-丁醛、2-乙基呋喃、(E)-2-己烯-1-醇、(E)-乙酸-2-己烯酯、1-辛烯-3-醇、(E)- β -罗勒烯、烯丙基醚、(Z)-3-己烯-1-醇、2-甲基丁醛。

50%以上共有的18种,分别为:2-甲基-1-丁醇、 β -石竹烯、(E)-7-甲基-1,6-二氧杂螺[4,5]癸烷、6-甲基-5-庚烯-2-酮、4-戊烯醛、(2)-甲基-1-丙醇、(E)-芳樟醇氧化物、十五烷、 α -蒎烯、(Z)-戊酸-3-己烯酯、2-戊基呋喃、甲苯、 β -月桂烯、十六烷、(Z)-芳樟醇氧化物、(Z)-丁酸-3-己烯酯、(Z)-异丁酸-3-己烯酯、去氢土臭素。50%以下共有的化合物为100种(表1)。

12个山茶物种及类型的独有成分为86种,占总挥发物种类的34.04%。分述如下:

第1为怒江山茶,独有成分为12种,分别为(Z)-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯、1-十五碳烯、(Z)-2-戊烯-3-醇、(Z)-2-戊烯醛、十四烷、苯乙酸乙酯、癸醛、苯乙酸甲酯、乙酸香叶酯、(Z)-2-庚烯-4-醇、2-丁烯醛、2,3-二丁酮。

第2为为滇山茶、博白大果油茶、安龙瘤果茶,均为11种,其中,滇山茶为(Z,E)- α -金合欢烯、1,4-杜松二烯、 α -二去氢菖蒲烯、 α -衣兰油烯、 γ -芹子烯、(E)-2-己烯-1-醇、1-己醇、大根香叶烯B、樟脑、正庚醛、 α -萜澄茄油烯;博白大果油茶为对羟基苯乙酮、3-甲基环己-3-烯-1-酮、 δ -古芸烯、Z,Z,Z-7,10,13-十七碳三烯醛、Z,Z-10,12-十六碳二烯醛、白菖烯、 β -桉叶醇、 α -杜松烯、(Z)-3-己烯醇苯甲酸酯、酸己酯;安龙瘤果茶为2,4-戊二烯醛、2-(2-丙炔氧基)-乙醇、(E)-异戊酸-2-己烯酯、7-十四烷、(E)-3-十四烷、十七烷、3,6-二甲基十一烷、2,2,6-三甲基环己酮、辛醛、戊醛、异丁醛。

第3为越南油茶9种、分别是5-叔丁基-1,3-环戊二烯、蒎烯、 α -侧柏烯、丁基苯、 β -蒎烯、 γ -衣兰油烯、(E,E)- α -法尼烯、优香芹酮、丁酸己酯。

第4怒江山茶(生态类型)8种,为柠檬醛、甲基丁香酚、4,6-二甲基十二烷、2,6,8-三甲基-癸烷、蒎

烯、(R)-2-辛醇、(E)-3-己烯-1-醇、甲酸异戊酯。

第5为普通油茶,共有7种,为(E)-3-甲基-1,3-戊二烯、乙酸-2-甲基丁酯、 α -柏木烯、环己醇、 β -榄香烯、乙酰基噻吩邻甲基脞、 δ -杜松烯。

第6为日本山茶花及宛田红花油茶,独有成分各5种,日本山茶花为1-十二烯、邻二甲苯、2,4-二甲基-1-庚烯、富马酸二甲酯、1,2,3-三甲基-苯。宛田红花油茶为10,14-三甲基-2-十五烷酮、2,6-二甲-十一烷、十三烷、异石竹烯、2-辛醇。

第7为长瓣短柱油茶有4种,别罗勒烯、(Z)-茉莉酮、 β -紫罗兰酮、2-丁烯醛。

第8为贵州离蕊金花茶有3种,肉桂酸甲酯、2-戊酮、2-丁醇。

2.2 共同挥发性组分及其分析

将12个山茶物种及类型的花挥发物,按萜烯类、醇类、酯类、酮类、醛类、烷烃类、酸类及其他归类分析,结果表明:醇类化合物在各物种中的比例最大,相对含量平均为29.87%,最高达56.43%;其次为萜烯类化合物,平均27.79%,最高达到76.79%;再次为酯类,平均22.48%,最高48.25%;酮类、醛类、烷烃类、酸类及其他类化合物所占比例较小。

2.2.1 醇类化合物 醇类化合物在12个山茶植物的挥发物组分构成中比例最大,种类最多,有5种相对含量超过30%,5种在20%~30%之间(最高的西南红茶达到相对含量达56.43%)(图1)。相对含量最高的醇是(Z)-3-己烯-1-醇和(S)-2-庚醇,分别达23.79%和20.95%。(Z)-3-己烯-1-醇,在日本山茶花、博白大果油茶、安龙瘤果茶、怒江山茶、滇山茶相对含量均超过10%,在普通油茶、西南红茶和越南油茶中达到20%以上。(S)-2-庚醇,在宛

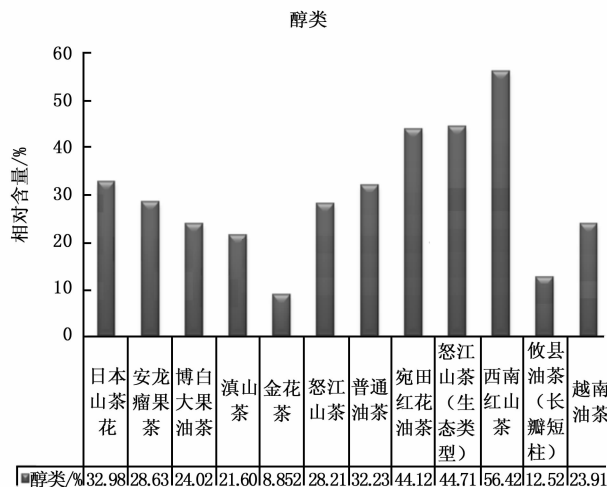


图1 醇类化合物

表1 12个山茶属物种及类型花的挥发物50%以下共有化合物汇总

序号	化合物名称	百分数/%	物种编号	序号	化合物名称	百分数/%	物种编号	序号	化合物名称	百分数(%)	物种编号
1	α -华澄茄油烯	0.07,0.48	JK	34	醋酸	0.08,0.04	DE	67	α -异松油烯	0.15,0.31,0.12	AFG
2	3-甲基-2-丁醇	0.39,1.53	IL	35	(Z)-戊酸-3-己烯酯	0.26,0.11	IL	68	o-伞花烃	0.23,0.10,0.33	AEF
3	(E)-丁酸-2-己烯酯	1.22,0.31	EJ	36	(E)-香叶醇	0.82,0.19	IL	69	4-甲基-十三烷	0.26,0.20,0.08	FIL
4	水杨酸乙酯	0.04,0.09	CI	37	1-十三碳烯	0.19,0.05	IK	70	己醛	0.27,0.44,0.26	IKL
5	2-甲基十四烷	0.12,0.13	IL	38	2-己醇	0.01,0.02	IL	71	(Z)-3-己烯丙酸	0.07,0.10,0.07	IKL
6	1-十四碳烯	0.14,0.04	IL	39	庚酯	0.03,0.01	IL	72	2,8-二甲基-十一烷	0.15,0.06,0.03	FIL
7	(E)-2-戊烯醛	0.04,0.02	IL	40	苯乙醇	0.50,0.03	IL	73	异丁醇	0.04,0.21,0.30	IJL
8	异丁子香酚	0.17,0.06	IL	41	2-甲基-4-戊烯醛	1.39,1.26	JK	74	1,3-己二烯	0.00,0.01,0.08	ABF
9	α -葎草烯	0.11,0.10	CK	42	4-乙酰基-1-甲基环己烯	0.03,0.04	AB	75	2-丁酮	0.03,0.04,0.05	IJL
10	(+)-香橙烯	0.04,0.05	JK	43	茶香酮	0.13,0.14	AJ	76	3-甲基-2-丁酮	0.06,0.04,0.11	BCF
11	香橙烯	0.01,0.17	AC	44	(Z)-3-壬烯-1-醇	0.14,0.04	IL	77	十四烷	0.15,0.14,0.05	EIL
12	6-甲基-5-庚烯-2-醇	0.14,0.22	IL	45	2-甲基-2,4(Z),6(E)-辛-3-烯	0.01,0.01	IL	78	(Z)-3-己烯己酸酯	0.12,0.13,0.04	EIL
13	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.44,0.04	IL	46	苯甲醇	0.25,0.07	BH	79	β -杜松烯	0.04,0.31,0.05	ACG
14	可巴烯	4.80,0.03	KL	47	5-甲基十一烷	0.32,2.06	EG	80	对伞花烃	0.01,0.07,0.04,0.05	BGIL
15	壬醇	0.94,0.17	IL	48	丁香酚	0.03,18.69	IL	81	α -衣兰烯	0.07,0.08,0.09,0.44	ACFG
16	异丁酸己酯	0.20,0.12	EH	49	1-苯基乙醇	0.03,1.03	AC	82	2,7,7-三甲基二环[3,1,1]庚-4-酮	0.13,0.01,0.18,0.44	ABFG
17	2-乙基-3-烯基环氧乙烷	1.12,0.68	IL	50	1-苯基乙酮	1.88,24.88	AC	83	α -可巴烯	0.02,0.05,0.07,0.11	ACFG
18	乙酸异戊酯	0.03,0.12	AF	51	2-辛烯醇	0.77,0.03	IL	84	β -环柠檬醛	0.08,0.10,0.04,0.04	EIKL
19	4-庚烯-2-酮	0.89,0.57	BC	52	1-辛醇	0.42,0.27	IL	85	苯乙醛	0.09,0.55,0.17,0.08	EIKL
20	庚醛	0.14,4.38	EG	53	橙花醇	0.39,0.13	IL	86	(Z)-2-己烯基丁酸酯	0.09,0.09,0.11,0.04	IJKL
21	乙酸戊酯	0.05,0.01	AL	54	(E)-2-壬烯醛	0.54,1.89	IJ	87	远藤-冰片	0.28,0.51,1.66,0.32	AEFH
22	(Z)-3-己烯甲酸	0.05,0.06	IL	55	香叶基丙酮	0.02,0.01,0.17	ABE	88	苯甲醛	0.06,0.24,0.31,0.23,0.05	BEFIL
23	(E)-2-庚烯醛	0.13,0.03	IL	56	2-戊基乙酸酯	0.13,0.18,0.12	ABC	89	2-戊醇	0.07,0.15,0.21,0.14,0.11	BCDFH
24	β -蒾品烯	0.25,0.26	AF	57	1,8-桉叶素	0.10,0.05,0.05	GIL	90	乙酸甲酯	0.03,0.02,0.13,0.06,0.18	ABCDJ
25	β -波旁烯	0.10,0.30	GK	58	2-己酮	0.04,0.02,0.06	BCF	91	1-甲氧基-1-丁烯-3-炔	0.02,0.01,0.01,0.06,0.04	ABCFH
26	长叶烯	0.09,0.03	GL	59	2,4-二甲基癸烷	0.09,0.50,0.60	EHI	92	1-庚醇	0.22,0.25,0.50,0.17,1.00	EGIKL
27	八氢四甲基萘甲醇	0.05,0.04	CE	60	(Z)-3-己烯丙酸	0.07,0.10,0.07	IKL	93	(E)-2-(2-戊烯基)呋喃	0.09,0.10,0.04,0.10,0.39	ACDEF
28	棕榈酸	0.02,0.44	BH	61	3-辛酮	0.15,0.24,0.21	GIL	94	大根香叶烯-D	0.10,1.59,0.21,0.22,0.10	ACFK
29	2-丙烯醛	0.08,0.11	IK	62	壬醛	1.10,0.26,0.14	EIL	95	(Z)-2-戊烯-1-醇	0.04,0.01,0.05,0.06,0.06	ABCHL
30	γ -杜松烯	0.15,0.04	CK	63	α -紫穗槐烯	0.01,0.17,0.05	ACK	96	γ -松油烯	0.29,0.55,0.27,0.38,0.20	ABEFG
31	4-甲基-癸烷	0.07,0.27	EG	64	1-戊醇	0.08,0.62,0.15	IJL	97	苯甲酸甲酯	0.06,0.02,0.08,0.26,0.43	ABCDH
32	蒾品烯-4-醇	0.06,0.15	AE	65	(Z)-3-己烯基丁酯	0.89,4.60,0.42	IJK	98	L-樟脑	0.07,0.02,0.04,0.03,0.35	ABDEH
33	1-十二烯	0.16,0.08	IL	66	(Z)-3-己烯-1-醇	12.34,23.22,15.98	IJK	99	α -蒾品醇	1.19,0.39,4.31,0.82,0.20	FGIKL
								100	大根香叶烯-A	0.03,0.54,0.06,0.07,0.07	ACDFH

注:物种编号中大写字母代表的物种分别是 A:越南油茶, B:长瓣短柱油茶, C:博白大果油茶, D:贵州离蕊金花茶, E:安龙榴果茶, F:日本山茶花, G:苑田红花油茶, H:西南红茶, I:怒江山茶, J:普通油茶, K:滇山茶, L:怒江山茶(生态类型)

田红花油茶上达到 20.95%。各物种中出现频率在 70% 以上的醇有 (Z)-3-己烯-1-醇、(S)-2-庚醇、己醇、乙醇 4 种。

2.2.2 萜类化合物 在 12 个山茶物种及类型的花挥发物组构成中,萜烯类化合物相对含量比例普遍低于醇类,只有 4 个物种高于 40%,其余在 10%~25% 之间,但金花茶中萜烯类的相对含量高达 76.79%,为所有化合物中最高(图 2)。在萜烯类化合物中出现频率最高、相对含量最大为 L-芳樟醇。

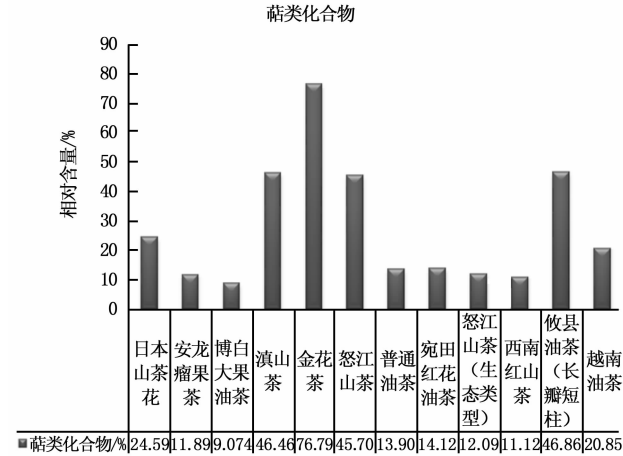


图 2 萜烯类化合物

在安龙瘤果茶、宛田红花油茶、西南红茶中, L-芳樟醇相对含量均超过 10%。而在日本山茶花、长瓣短柱茶、离蕊金花茶、怒江山茶、滇山茶则分别达到 20.07%、41.35%、75.94%、39.27%、35.997%。 α -萜品醇在滇山茶上达到 19.81%, α -蒎烯在越南油茶中达到 9.72%,(Z)-罗勒烯在普通油茶中达到 8.59%。其他萜烯类的比例较小。

2.2.3 酯类化合物 酯类化合物在 12 个山茶植物花的挥发物中,有 6 个物种超过 20%,3 个在 10%~20% 之间(图 3)。酯类中,(Z)-3-己烯酯出现频率最高,除金花茶外,其余物种均有,在越南油茶、安龙瘤果茶、普通油茶、博白大果茶上,分别达到 42.479%、37.587%、36.39%。其他仅水杨酸甲酯在博白大果油茶上达到 9.87%。

2.2.4 醛类化合物 12 个山茶植物花的挥发物成分中,醛类化合物的平均含量为 4.58%,最少的是博白大果油茶 0.803%,最多的是宛田红花油茶 11.05%,其他的如金花茶 9.213%、日本山茶 7.11%、西南红茶 5.532%、怒江山茶(生态类型) 4.487%、安龙瘤果茶 4.129%、普通油茶 3.313% (图 4)。相对含量较高种类为乙醛达到 8.797%。

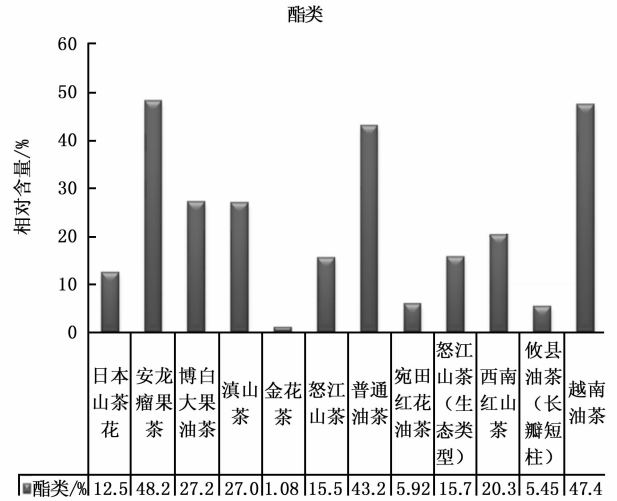


图 3 酯类化合物

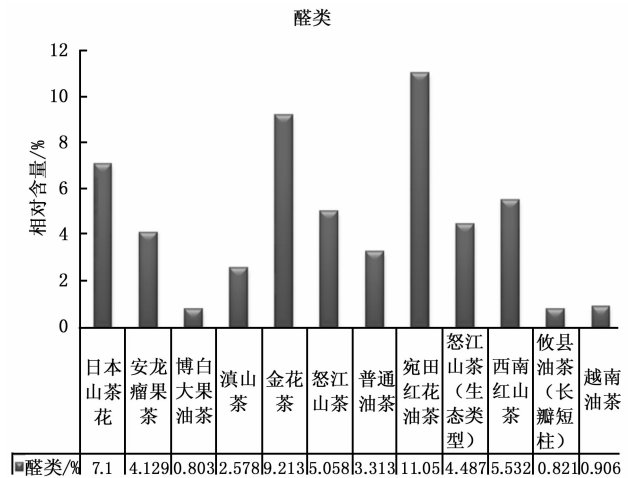


图 4 醛类化合物

2.2.5 酮类化合物 12 个山茶植物中,酮类化合物平均 6.2%,但博白大果油茶、长瓣短柱茶却分别高达 30.50% 和 32.82% (图 5)。具体种类上,两者各不相同,博白大果油茶挥发物中的酮类为 1-苯基乙酮,相对含量 24.88%,其次为庚烷-2-酮,含量 4.343%,其他酮占 1.281%;长瓣短柱茶中含量最高的为庚烷-2-酮达 31.668%,其他仅占 1.148%。

2.2.6 酸类化合物 酸类在山茶植物花的挥发物中含量最低,平均 0.383%,最高的仅为 1% (图 6)。

2.2.7 烷烃类化合物 烷烃类在 12 个山茶植物中较其他类化合物少,平均仅有 1.96%,但在宛田红花油茶中达到 10.5%,主要种类是丁烷、5-甲基十一烷、十五烷,分别为 4.502%、2.064% 和 1.52% (图 7)。

2.2.8 其他化合物 在 12 个山茶植物花的挥发物

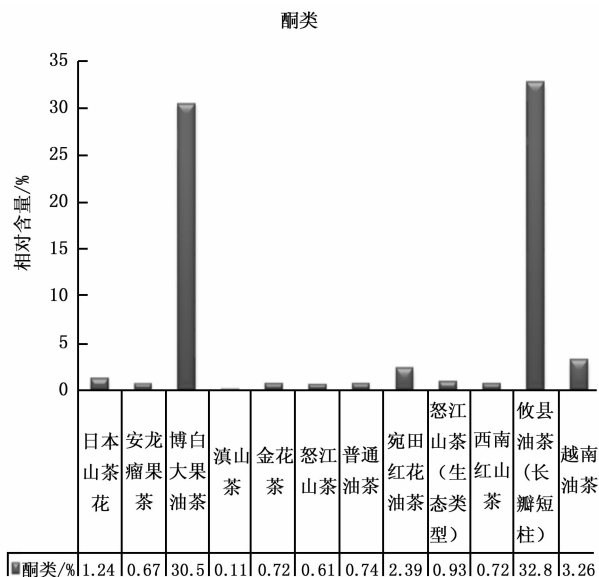


图5 酮类化合物

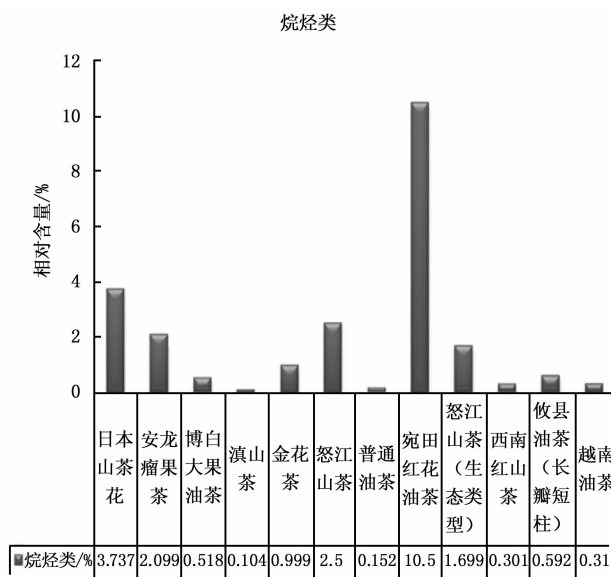


图7 烃类化合物

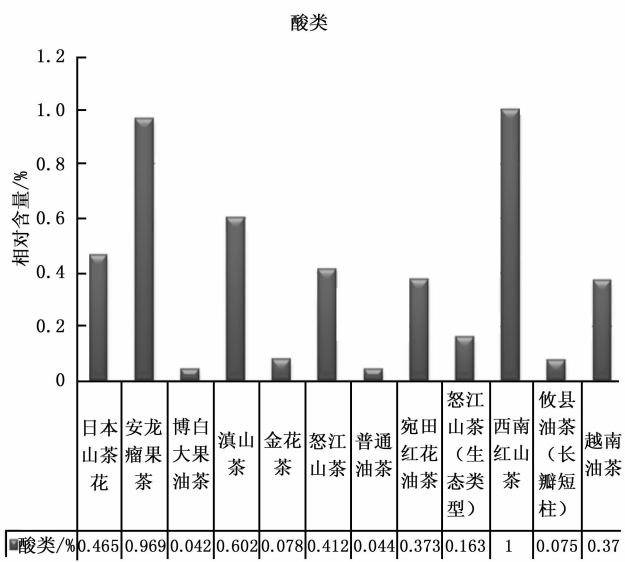


图6 酸类化合物

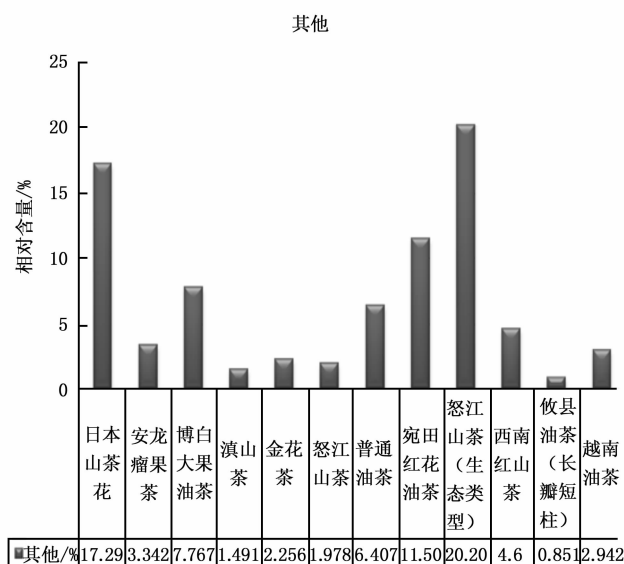


图8 他化合物

中,其他化合物主要有丁香酚、烯丙基醚、二甲基硫醚、2-戊基呋喃等(图8)。丁香酚在怒江山茶(生态类型)的花挥发物中,占有很高的比例,达到18.687%。

3 讨论

通过对12个山茶属物种及类型花的挥发物质的分析,鉴定挥发性物质多达237种,化合物种类丰富,组分构成复杂,从挥发物上反映出中国西南区山茶属植物的生物多样性。醇类、萜烯类、酯类、酮类的一些化合物,在某些山茶物种挥发物组分构成中占有很高比例,具有明显的种内特征,如怒江山茶

(生态类型)中的丁香酚,长瓣短柱茶(攸县油茶)中的庚烷-2-酮,博白大果油茶中的1-苯基乙酮及离蕊金花茶中的L-芳樟醇等,值得进行深入研究。

挥发物中的醇类、萜烯类、酯类、酮类及其他化合物,以不同比例构成的各物种的挥发物组分,显示出多个类型,具有各组的单元特征,如古茶组中的金花茶形成了以L-芳樟醇为主的“萜”型组分特征。红山茶组中的西南红山茶形成“酚-醇”型的特征。瘤果茶组中的瘤果茶形成“酯-醇”型的特征,以及油茶组中的长瓣短柱茶形成的“萜-酮-醇”型的组分特征等,对从组分特征上研究各组之间关系提供参考。

乙醛等化合物,在 12 个山茶植物中相对含量均超过 1%,出现频率也很高如 L-芳樟醇为 100%,(Z)-3-己烯-1-醇和(Z)-3-己烯酯为 91.67%,(S)-2-庚醇为 83.3%,乙醛、己醇及乙醇均为 75%,成为构成山茶属植物花挥发物的骨干化合物。对山茶植物的授粉昆虫具有重要的生物学和生态学意义。

尤其是 L-芳樟醇,是一种普遍存在于植物中,并构成植物花部挥发物的重要化合物。由芳樟醇合酶(LIS)催化牻牛儿基焦磷酸酯(geranyl pyrophosphate, GPP)合成^[15]。对昆虫的嗅觉定向、定位寄主,植物吸引传粉者都有重要作用^[16-18]。对麻疯树(*Jatropha carcas* L.)的研究显示,在其花部与叶部最常见的大量成分为罗勒烯与芳樟醇,其次为脂肪烷类。中华蜜蜂对麻疯树的花部挥发物均能做出反应,对芳樟醇与所有脂肪醛的反应尤其高。芳樟醇等能激起中华蜜蜂反应的起始剂量在 0.4~4 μg 之间,EAG 反应强度与化合物的剂量呈正相关^[19]。作者在 12 个山茶属植物花的挥发物研究中也发现,以蜜蜂为主要传粉昆虫的几种植物如金花茶(*C. nitidissima* Chi)、日本山茶花(*Camellia japonica* L.)、怒江山茶(*Camellia saluenensis* Stapf ex Bean)、滇山茶(*Camellia riticulata* Lindl.)^[20]、西南红山茶,其芳樟醇含量均高于 30%,而在蜜蜂传粉很少的博白大果油茶、越南油茶、普通油茶中,芳樟醇的含量仅有 4.999%、6.694% 和 2.011%,进一步说明 L-芳樟醇对蜜蜂等授粉昆虫具有较强的吸引作用,值得深入研究。

参考文献:

- [1] 张雯雯,郑 华,张 弘. 蝴蝶蜜源与非蜜源植物挥发物的差异[J]. 福建农林科技大学学报(自然科学版),2011,40(3):302-306.
- [2] Cesar Rodriguez-Saona, Leonardo Parra, Andrés Quiroz, et al. Variation in highbush blueberry floral volatile profiles as a function of pollination status, cultivar, time of day and flower part: implications for flower visitation by bees[J]. Ann Bot, 2011, 107(8):1377-90.
- [3] Andrews ES, Theis N, Adler LS. Pollinator and herbivore attraction to Cucurbitafloral volatiles[J]. Journal of Chemical Ecology,2007, 33(9):1682-1691.
- [4] Pat G. Willmer, Clive V. Nuttman, Henson, et al. Knudsen. Floral volatiles controlling ant behavior[J]. Functional Ecology, 2009, 23(5), 888-900.
- [5] Kelsey J. R. P. Byers, H. D. Bradshaw Jr and Jeffrey A. et al. Three floral volatiles contribute to differential pollinator attraction in monkeyflowers (*Mimulus*) [J]. J. Exp Biol, 217(4), 614-623.
- [6] Pichersky E., Gershenzon J. The formation and function of plant volatiles: Perfumes for pollinator attraction and defense. Curr. Opin. [J]. Plant Biol, 2002, 5(3):237-243.
- [7] Dunkel M, Schmidt U, Struck S, et al. SuperScent—a database of flavors and scents [J]. Nucleic Acids Research, 2009, 37: 291-294.
- [8] 李莹莹. 花香挥发物的主要成分及其挥发物[J]. 北方园艺, 2012,(6):184-187.
- [9] 宋晓虹,彭力,石祥刚. 戴盛桃,叶创兴,顶空固相微萃取法分析毛茛红山茶花香成分[J]. 广西植物, 2009, 29(4): 561-563.
- [10] 顾亚萍,钱 和. 茶树花香成分研究及其香精的制备[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(1):187-189.
- [11] 甘秀海,梁志远,王道平,等. 3 种山茶属花香成分的 HS-SPME/GC-MS 分析[J]. 《食品科学》,2013, 34(6): 204-207.
- [12] 范正琪,李纪元,田 敏,等. 三个山茶花种(品种)香气成分初探[J]. 园艺学报,2006,33(3): 592-596.
- [13] 黄永林,陈月圆,文勇新,等. 金花茶的挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 食品科技, 2009, 34(8):257-259.
- [14] 李辛雷,孙振元,李纪元,等. 气相色谱-质谱联用分析杜鹃红山茶挥发性成分[J]. 食品科学,2012,33(16):130-136.
- [15] 樊荣辉,黄敏玲,钟准钦,等. 花香的生物合成调控及基因工程研究进展[J]. 中国细胞生物学学报, 2011, 33(9): 1028-1036.
- [16] 余国辉,程 萍,张文庆,等. 美洲斑潜蝇蛹期化学环境对成虫嗅觉定位的影响[J]. 昆虫学报,2005,48(1):68-73.
- [17] 陈友铃,方丽娜,吴文洲. 信息化合物对荔枝小蜂选择行为的影响[J]. 生态学报,2010,30(11):2949-2957.
- [18] 路常宽,王晓勤,张巨山,等. 羊毛丽金龟对植物挥发物挥发性成分的触角电位反应,昆虫学报[J], 2009, 52(12): 1379-1384.
- [19] 罗长维. 麻疯树传粉昆虫组成及主要传粉者行为生态学研究[D]. 中国林科院, 2012.
- [20] 李林庶,董坤,王友文. 意大利蜜蜂为腾冲红花油茶授粉效果研究[J], 中国蜂业,2012,63(22):18-21.