

三个山茶花种 (品种) 香气成分初探

范正琪¹ 李纪元¹ 田 敏¹ 李辛雷¹ 倪 穗²

(¹中国林业科学研究院亚热带林业研究所, 浙江富阳 311400; ²宁波大学, 浙江宁波 315211)

摘 要: 对红山茶品种 ‘克瑞墨大牡丹’、‘香神’、物种攸县油茶的新鲜香气成分进行了 GC/MS 分析, 鉴定了 ‘克瑞墨大牡丹’ 香气成分 37 种, ‘香神’ 香气 27 种, 攸县油茶 34 种, 主要以醇、醛、酯、烯、烷及芳樟醇氧化物为主。‘克瑞墨大牡丹’ 芳樟醇相对含量远高于其它成分, ‘香神’ 以壬醛和芳樟醇含量最高, 而攸县油茶则以顺-芳樟醇氧化物和苯乙醇占优势。两个品种在开花前期醇类含量较高, 后期酯类成分含量增加, 攸县油茶在开花前期醇类物质含量高, 越到后期含量越低。

关键词: 山茶; 香气成分; 花期

中图分类号: S 685.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 0513-353X (2006) 03-0592-05

Preliminary Studies of Aromatic Constituents among Three Species (Variation) of Camellia

Fan Zhengqi¹, Li Jiyuan¹, Tian Min¹, Li Xinlei¹, and Ni Sui²

(¹Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Fuyang, Zhejiang 311400, China; ²Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract: This paper analysed aromatic constituents of three species of *Camellia* flowers. 37 compounds were identified in ‘Kramer’s Supreme’, 27 in ‘Scentsation’ and 34 in *C. grijsii* Hance. The main compounds were alcohol, aldehyde, ester, alkyl, alkene and linoloxide. Linolol was on the top of the compounds list in ‘Kramer’s supreme’. Nonanal and linolol was dominant in ‘Scentsation’. In *C. grijsii* Hance, cis-linoloxide and phenylethyl alcohol kept ahead. The content of alcohol was higher on florescent prophase in two variety, while ester came up on anaphase. In *C. grijsii* Hance, alcohol was descended alone with florescent process.

Key words: *Camellia*; Aromatic constituent; Florescence

山茶 (*Camellia*) 的芳香味是名优茶花重要的园艺性状, 然而在全球推出的上万个茶花品种中, 具有或浓或淡的芳香味的品种却不到 10 个。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。人们对栀子花^[1]、茉莉花^[2]、蔷薇^[3]、杜鹃^[4]、梅花^[5]等的挥发油成分有过研究, 对山茶属茶树的茶叶香味也作过较多的成分分析^[6,7], 但对山茶花香气组成成分的研究却未见报道。本文报道了山茶香花品种和物种的香气成分以及在开花过程中香气组分的变化, 为了解山茶香气释放机理提供可靠的参考依据, 并为进一步克隆香味相关基因导入无香的茶花品种奠定坚实的理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

在茶花盛开季 3 月间采摘山茶香花品种 ‘克瑞墨大牡丹’ (*C. japonica* L. var ‘Kramer’s Supreme’)、‘香神’ (*C. japonica* L. var ‘Scentsation’)、山茶物种攸县油茶 (*C. grijsii* Hance) 新鲜花朵。每个品种或物种在同一单株上分别采集花苞期、盛开期和凋谢期各 3 个样品。

收稿日期: 2005-06-01; 修回日期: 2005-09-26

基金项目: 国家 ‘863’ 项目 (2001AA241202); 浙江省自然科学基金资助项目 (M303383)

1.2 香气提取

于 1 000 mL 圆底烧瓶中加入山茶花 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 (Simultaneous Distillation Extractor) 装置上, 并用水浴 50 加热乙醚, 套式加热器加热。花液沸腾开始计时, 保持微沸萃取 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。此液即为香气提取物。

1.3 GC/MS分析

以 GC/MS (HP6890/5973, 安捷伦公司) 分析香气精油组分。分析条件为 HP-NNOWax 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 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 程序升温为 50 保持 5 min, 以 $3 \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率上升至 210, 保持 10 min, 再以 $3 \cdot \text{min}^{-1}$ 上升至 230; 进样口温度为 250, 离子源温度为 230, 电离方式为 EI, 扫描方式为全扫描方式, 扫描范围为 10 ~ 400 amu; 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 。

1.4 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。

2 结果与分析

2.1 山茶种间芳香挥发油化合物成分的差异

经浙江大学茶学系 GC/MS 分析, 测得 ‘克瑞墨大牡丹’ 共有芳香挥发油化合物成分 37 种, 相对含量为 29.38%; ‘香神’ 27 种, 相对含量为 25.25%; 攸县油茶 34 种, 相对含量为 67.58%。图 1 为 ‘克瑞墨大牡丹’ 鲜花盛开期挥发油的总离子流图。

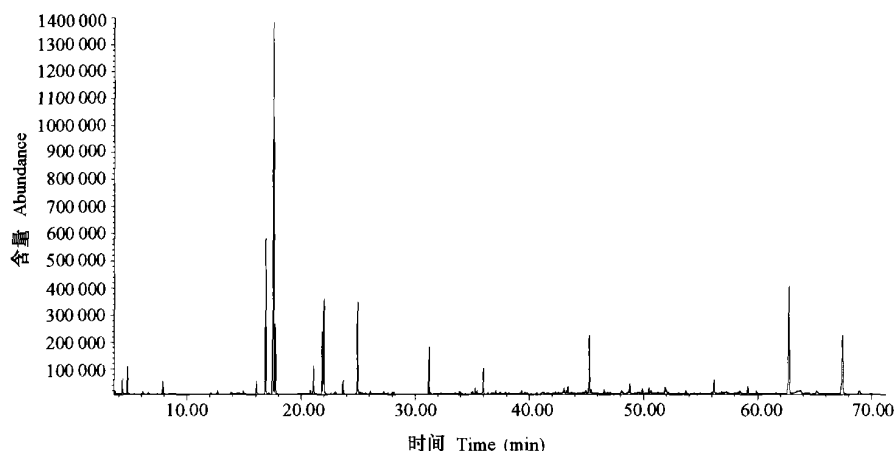


图 1 ‘克瑞墨大牡丹’ 挥发油的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of the essential oil from *C. japonica* L. var. ‘Kramer’s Supreme’

表 1 所示为 3 个种中至少有 1 个种相对含量在 1.00% 以上的主要芳香挥发油化合物。从表中可以看出 3 个种的化合物类型大多类似, 基本以醇类为主, 酯类、醛类、烯烃类和烷烃类为辅, 但含量却大不相同。与攸县油茶相比, ‘克瑞墨大牡丹’ 和 ‘香神’ 的化合物成分更为相似, 芳樟醇的相对含量较高。‘克瑞墨大牡丹’ 芳香化合物中以芳樟醇为主, 排在次位的顺 - 芳樟醇氧化物 明显低于芳樟醇含量; ‘香神’ 以壬醛含量最高, 芳樟醇含量第二, 2 - 羟基 - 苯甲酸苯甲酯是其特有的相对含量较高的化合物。攸县油茶的化合物成分与前两者大不相同, 以顺 - 芳樟醇氧化物 含量最高, 苯乙醇的含量也相对高, 这是前两者所没有的, 另外芳樟醇环氧化物和 (2 - 甲基) - 丁基 - 环戊烷较

高，芳樟醇含量却较少，没有酯类。

表 1 山茶种间香气成分差异

保留时间 Retain time (min)	化合物名称 Component name	相对含量 Relative content (%)		
		克瑞墨大牡丹 Kramer's Supreme	香神 Scentstation	攸县油茶 C. grisea Hance
4.333	辛烷 Octane	0.3305	1.1262	0.1084
14.927	3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯 3,7-dimethyl-1,3,7-octatriene	0.0696	-	4.4596
16.889	顺-芳樟醇氧化物 Cis-linaloxide	3.3249	2.0632	23.2183
17.555	芳樟醇 Linalool	11.3437	5.1473	2.2056
17.771	壬醛 Nonanal	1.3100	5.4224	0.2087
18.180	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	-	-	18.1624
21.077	芳樟醇环氧化物 2H-Pyran-3-ol, 6-ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl	0.6931	0.3328	5.6211
21.825	-松油醇 (+)- α -terpineol (p-menth-1-en-8-ol)	1.4460	0.6392	0.0460
21.979	水杨酸甲酯 Methyl salicylate	1.9329	-	-
22.982	3-环己烯基-1-乙醛 3-cyclohexene-1-acetaldehyde	0.0445	-	1.0039
24.916	芳樟醇旋光异构体 3,7-dimethyl-(+)-1,6-octadien-3-ol	1.9140	0.4928	0.0519
25.196	(2-甲基)-丁基-环戊烷 (2-methylbutyl)-cyclopentane	0.0141	0.1111	6.8207
45.292	苯甲酸苯乙酯 Benzyl benzoate	0.9127	1.6184	-
48.761	2-羟基-苯甲酸苯甲酯 Benzoic acid, 2-hydroxy-, phenyl	-	2.8631	-
56.187	二十一烷 Heneicosane	0.2805	1.4838	1.2737
67.415	二十四烷 Tetracosane	1.9243	-	-

2.2 释香过程中芳香挥发油化合物的变化

‘克瑞墨大牡丹’是少数香花品种之一，为研究其香气成分在整个开花物候期中的变化，分别在花苞期、盛花期及凋谢期取样进行测定。在测定的 37 种成分中，大部分由于相对含量较低，在开花过程中的含量变化不明显，各种成分在花苞期含量最低，芳樟醇含量从花苞逐渐开放到盛开呈上升趋势，凋谢时有所下降。其它成分在整个过程中一直都是上升的，苯甲酸苯乙酯和二十四烷上升特别明显，到花朵凋谢时超过了芳樟醇的含量。3 个时期香气成分总的相对含量分别为 15.23%、28.38%、55.66%，由此可见，香气成分是从逐渐开放的花朵中缓慢释放出来的，在即将凋谢时达到顶峰（图 2）。

由图 3 可知，品种‘香神’在花苞期只有芳樟醇和壬醛的含量较高，其它成分都极少；在盛花期芳樟醇和壬醛含量增加，壬醛含量超过芳樟醇，且苯甲醇、苯甲酸苯乙酯、顺-芳樟醇氧化物、2-羟基-苯甲酸苯甲酯含量都较高；在花朵的凋谢期芳樟醇、壬醛、苯甲醇、苯甲酸苯乙酯、顺-芳樟醇氧化

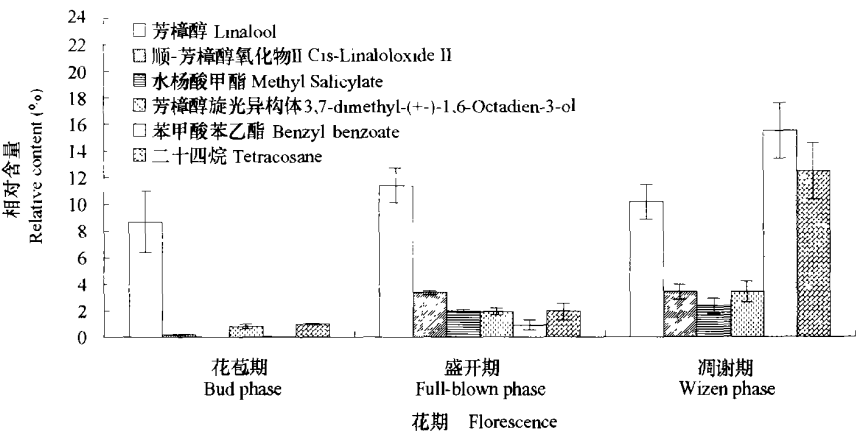


图 2 ‘克瑞墨大牡丹’香气成分在开花过程中的变化

Fig. 2 Variation of aromatic constituents during different florescence in ‘Kramer’s Supreme’

物 都继续上升, 而 2-羟基-苯甲酸苯甲酯不能被检测到。3个时期的总相对含量分别为 8.88%、24.25%、37.60%, 具有明显的上升趋势, 香气成分的释放状态与‘克瑞墨大牡丹’类似。

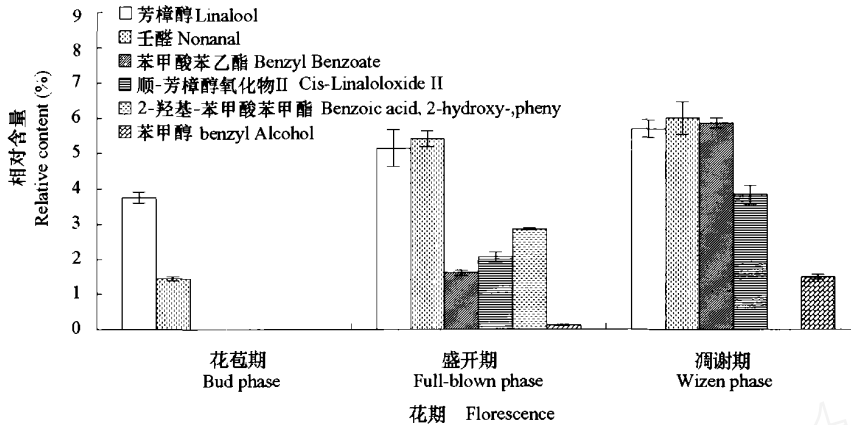


图 3 ‘香神’香气成分在开花过程中的变化

Fig 3 Variation of aromatic constituents during different florescence in ‘Scentation’

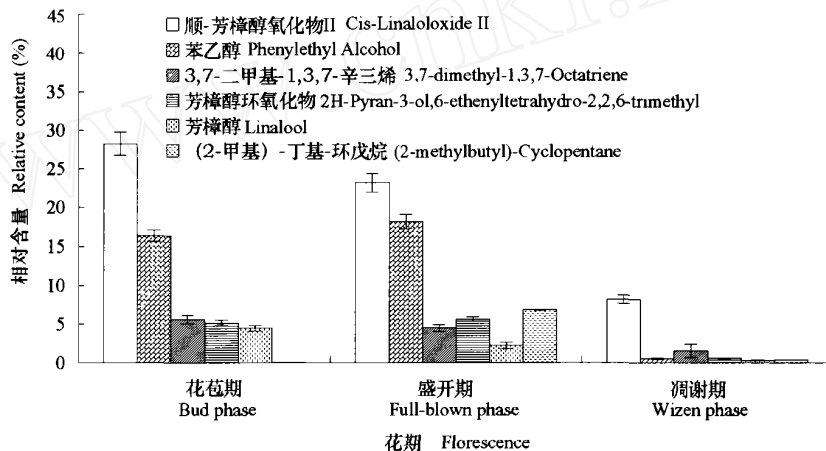


图 4 攸县油茶香气成分在开花过程中的变化

Fig 4 Variation of aromatic constituents during different florescence in *C. grijsii* Hance

攸县油茶的花为白色, 单瓣, 具有芳香味, 是 1 个具有培育芳香茶花品种潜力的亲本物种。其香气主要成分, 分别是顺-芳樟醇氧化物 II、苯乙醇、3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯、芳樟醇环氧化物、芳樟醇、(2-甲基)-丁基-环戊烷。花苞期顺-芳樟醇氧化物、3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯、芳樟醇的含量比后面两个时期都要高, 呈明显的下降趋势, 苯乙醇、芳樟醇环氧化物在盛花期略比花苞期高, 凋谢期也显著下降, (2-甲基)-丁基-环戊烷较多的出现在盛花期, 凋谢期含量下降 (图 4)。在整个开花过程中, 3 个时期香气成分的总相对含量为 67.36%、67.58%、13.72%, 可知在花苞期与盛花期释放香气成分总量基本相同, 只是各个成分都发生了变化, 而在凋谢期香气成分都非常低, 这是与前面两个品种最大的不同之处。

3 讨论

本研究在少数几种有芳香味的山茶种质中, 选用了品种‘克瑞墨大牡丹’、‘香神’和物种攸县油茶, 品种间和物种间的香气成分有很大的差异。两个品种间虽然成分较为相似, 但几个主要成分的含量相差较大。攸县油茶与前两者的差异更大, 芳樟醇环氧化物、苯乙醇含量很高。白明霞等^[9]

在研究丁香 25个种和品种的芳香气味物质时,也发现种间的差异十分显著。而在山茶的几种主要特征成分中,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,苯乙醇具有香甜的水果味。不同的芳香成分及含量可调出不同的香型,‘克瑞墨大牡丹’散发浓郁香甜的花香味,‘香神’具有清香淡雅的花香类型,而攸县油茶使人感觉到清新气爽略带水果味的香味。

在开花过程中花的香气组分逐步发生变化。郭友嘉等^[10]对茉莉花采后的未成熟期、成熟期和枯萎期的香气进行了研究,在前期和后期醇类组分所占比例较大,在旺盛释香时,则酯类香气组分所占比例较大,同时其香型也由清香逐步转变为浓郁花香。本研究分析了3个种在开花过程中其香气成分的变化,结果发现每个种的香气组分不只在含量上发生变化,而且组分类型也有不同。两个品种开花早期都表现为醇类物质含量较高,而在后期酯类物质含量较高,并且越到后期其成分越丰富,总含量也越高。攸县油茶却截然不同,其酯类含量非常少,多为醇类或醇的氧化物,并且越到开花后期其含量越少。香气含量可能与物种的花型相关,‘克瑞墨大牡丹’和‘香神’都为牡丹型的重瓣花,有助于香气成分保留在重重叠叠的花瓣之间,直至凋谢时还有较高的浓度;而攸县油茶是单瓣花,花未开时香气成分较多,花一开香气随即散发,到凋落时已几乎散失殆尽。

从本研究所知,山茶品种及物种间的香气成分差异较大,这为培育多样的芳香新品种提供了条件。

参考文献:

- 1 张银华,熊秀芳,徐盈.湖北梔子花挥发油的GC/MS分析.武汉植物学研究,1999,17(1):61~63
Zhang Y H, Xiong X F, Xu Y. Analysis of Hubei volatile oil of *Gardenia flower* by GC/MS. Journal of Wuhan Botanical Research, 1999, 17(1): 61~63 (in Chinese)
- 2 孙守威,马娅萍,吴承顺.“同时蒸馏-萃取”分析茉莉花香成分.植物学报,1985,26:186~191
Sun S W, Ma Y P, Wu C S. The fragrance components of the *Jasminum sambac* (L.) aiton collected by simultaneous steam distillation and solvent extraction. Acta Botanica Sinica, 1985, 26: 186~191 (in Chinese)
- 3 赵秀英,张振杰,张宏利,汪佑民.黄蔷薇花精油化学成分的研究.西北植物学报,1994,14(5):154~156
Zhao X Y, Zhang Z J, Zhang H L, Wang Y M. Studies on chemical compounds of the essential oil from flowers of *Rosa hugonis* Hemsl. Acta Bot Boreal Occident Sin, 1994, 14(5): 154~156 (in Chinese)
- 4 蒲自连,梁健.淡黄杜鹃植物挥发油化学成分的研究.应用与环境生物学报,1999,5(4):371~373
Pu Z L, Liang J. Chemical constituents of the essential oil from *Rhododendron flavidum*. Chin. J. Appl Environ Biol, 1999, 5(4): 371~373 (in Chinese)
- 5 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.园艺学报,2005,32(6):1139
Jin H X, Chen J Y, Jin Y J. Comparison of different cultivars of *Prunus mume*'s major gas ingredients. Acta Horticulturae Sinica, 2005, 32(6): 1139 (in Chinese)
- 6 朱旗,施兆鹏,童京汉,任春梅.GCMS测定绿茶及速溶绿茶的游离脂肪酸.茶叶科学,2001,21(2):137~139
Zhu Q, Shi Z P, Dong J H, Ren C M. Analysis of free fatty acids in green tea and instant green tea by GC/MS. Journal of Tea Science, 2001, 21(2): 137~139 (in Chinese)
- 7 陈睿,李志远,李金盛,陈美惠,陈亚忠.英德高香型茶叶香气及化学组成特征研究.饮料工业,1999,2(4):13~16
Chen R, Li Z Y, Li J S, Chen X H, Chen Y Z. Research on the fragrance and chemical composition characteristics of Yingde rich fragrance type tea. Beverage Industry, 1999, 2(4): 13~16 (in Chinese)
- 8 有机质谱专业委员会.现代有机质谱技术及应用.北京:中国人民公安大学出版社,1999.284
Organic Mass Spectrometry Specialty Committee. Modern organic mass spectrometry technology and application. Beijing: Chinese People's Public Security University Press, 1999. 284 (in Chinese)
- 9 白明霞,祝长龙,刘平.丁香芳香气味物质的收集与测定.吉林林学院学报,1999,15(1):53~55
Bai M X, Zhu C L, Liu P. Collection and measuring of *Lilac* odors matter. Journal of Jilin Forestry University, 1999, 15(1): 53~55 (in Chinese)
- 10 郭友嘉,戴亮,任清,杨兰萍.用吸附-热脱捕集进样法研究茉莉花香释放过程中化学成分.色谱,1994,12(2):110~113
Guo Y J, Dai L, Ren Q, Yang L P. A study on the chemical constituents of the headspace volatiles from the flower of *Jasminum sambac* (L.) aiton by an adsorption-thermal desorption sampling device. Chinese Journal of Chromatography, 1994, 12(2): 110~113 (in Chinese)