

茶梅品种‘冬玫瑰’不同花期及花器官的香气组成成分分析

王 洁, 李辛雷^①, 殷恒福, 范正琪, 李纪元

(中国林业科学研究院亚热带林业研究所, 浙江 杭州 311400)

摘要: 采用固相微萃取和 GC-MS 技术, 分析茶梅品种‘冬玫瑰’(*Camellia sasanqua* ‘Dongmeigui’) 不同花期和花器官的香气组成成分及其相对含量, 并对其变化规律进行了研究。结果表明: 花蕾期、初花期、盛花期和末花期香气组成成分分别有 30、49、42 和 48 种, 共有成分 13 种; 随花朵开放, 各成分的相对含量呈现不同的变化趋势, 其中, 苯乙酮和顺式-芳樟醇氧化物的相对含量随花朵开放呈逐渐升高的趋势, 在初花期、盛花期和末花期二者相对含量的总和均最高, 分别为 20.08%、44.92% 和 62.02%; 随花朵开放, 烷烃类和酚类成分的相对含量逐渐降低, 醛酮类成分的相对含量逐渐升高, 醇类和烯类成分的相对含量先升高后降低, 芳香烃类成分的相对含量先降低后升高。在盛花期, 外轮花瓣、内轮花瓣、雄蕊和雌蕊香气的组成成分分别有 31、48、34 和 24 种, 共有成分 12 种; 其中, 苯乙酮和顺式-芳樟醇氧化物在内轮花瓣和雄蕊中的相对含量总和分别高达 74.29% 和 76.32%。从成分类型看, 外轮花瓣的香气以烯类和醛酮类成分为主, 内轮花瓣和雄蕊的香气以醛酮类和醇类成分为主, 雌蕊的香气以醇类、醛酮类、烷烃类和酚类成分为主。综合分析结果显示: 茶梅品种‘冬玫瑰’花朵香气的组成成分在不同花期和花器官中均存在较大差异; 总体上看, 醛酮类和醇类成分是影响其香气浓郁程度的关键成分, 其中主体成分是苯乙酮和顺式-芳樟醇氧化物, 而内轮花瓣和雄蕊是其香气释放的主要部位。

关键词: 茶梅品种‘冬玫瑰’; 花期; 花器官; 挥发性成分; GC-MS 技术

中图分类号: Q946.8; S685.14 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2018)01-0037-07

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2018.01.05

Analysis on aroma components of *Camellia sasanqua* ‘Dongmeigui’ at different flowering stages and floral organs WANG Jie, LI Xinlei^①, YIN Hengfu, FAN Zhengqi, LI Jiyuan (Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Hangzhou 311400, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2018, 27(1): 37-43

Abstract: Aroma components and their relative contents of *Camellia sasanqua* ‘Dongmeigui’ at different flowering stages and floral organs were analyzed by using solid phase micro-extraction and GC-MS technology, and their variation laws were studied. The results show that there are 30, 49, 42, and 48 aroma components at bud stage, initial flowering stage, full flowering stage, and late flowering stage, respectively, with 13 common components; with the blooming of flowers, relative content of each component shows different variation tendencies, in which, relative contents of acetophenone and *cis*-linaloloxide show a tendency to gradually increase with the blooming of flowers, and the sum of their relative contents reaches the highest at initial flowering stage, full flowering stage, and late flowering stage, which is 20.08%, 44.92%, and 62.02%, respectively; with the blooming of flowers, relative contents of alkanes and phenols gradually decrease, those of aldehydes and ketones gradually increase, those of alcohols and alkenes firstly increase and then decrease, while those of aromatic hydrocarbons firstly decrease and then increase. At full flowering stage, there are 31, 48, 34, and 24 aroma

收稿日期: 2017-06-09

基金项目: 林业公益性行业科研专项(201504707); 国家自然科学基金资助项目(31470697); 浙江省科技计划项目(2013C32075)

作者简介: 王 洁(1986—), 女, 山东淄博人, 硕士研究生, 主要从事观赏植物遗传育种方面的研究。

^①通信作者 E-mail: lixinlei2020@163.com

components in outer petals, inner petals, stamens, and pistils, respectively, with 12 common components, in which, the sum of relative contents of acetophenone and *cis*-linaloloxide is as high as 74.29% and 76.32% in inner petals and stamens, respectively. From the aspect of component types, alkenes and aldehydes and ketones are dominant aroma components in outer petals, aldehydes and ketones and alcohols are dominant aroma components in inner petals and stamens, and alcohols, aldehydes and ketones, alkanes, and phenols are dominant aroma components in pistils. The comprehensive analysis results show that there are evident differences in aroma components from flowers of *C. sasanqua* 'Dongmeigui' at different flowering stages and floral organs; in general, aldehydes and ketones and alcohols are key components affecting the aroma intensity, in which, dominant components are acetophenone and *cis*-linaloloxide, while inner petals and stamens are major organs releasing aroma.

Key words: *Camellia sasanqua* 'Dongmeigui'; flowering stage; floral organ; volatile component; GC-MS technology

茶梅 (*Camellia sasanqua* Thunb.) 为山茶属 (*Camellia* Linn.) 植物^[1], 冬季和春季开花, 盛花期在冬季, 是寒冬时期少有的开花植物, 具有较高的观赏价值, 在园林绿化上应用广泛^[2]。与同属的金花茶 (*C. nitidissima* Chi)、山茶 (*C. japonica* Linn.) 及滇山茶 (*C. reticulata* Lindl.) 等种类的观赏品种相比, 茶梅品种多具有香味^[3]²⁵, 香气是其重要的园艺性状。已有研究者对山茶和杜鹃红山茶 (*C. azalea* Wei) 等山茶属植物的香气组成成分进行了研究^[4-6], 明确了主体香气组成成分及其相对含量的变化规律, 为该属植物芳香品种选育及香气组成成分的开发利用奠定一定的理论基础。目前, 虽然有研究者对茶梅花朵的挥发性成分进行了分析^[7], 但对其不同花期及不同花器官中香气组成成分的变化规律尚不清楚。

随着山茶属植物分子生物学研究的深入, 利用生物技术和传统方法培育花色丰富且具芳香气味的品种成为茶梅育种趋势。鉴于此, 作者以具芳香气味的茶梅品种‘冬玫瑰’ (*C. sasanqua* 'Dongmeigui') 为实验材料, 利用 GC-MS 技术分析其不同花期及花器官中香气组成成分及其相对含量, 探讨其中的变化规律, 以期茶梅释香机制的研究以及克隆相关芳香基因和培育芳香型茶梅新品种提供基础研究数据。

1 材料和方法

1.1 材料

实验材料为茶梅品种‘冬玫瑰’的8年生盆栽嫁接苗, 其花型为“托桂型”, 外轮花瓣为大花瓣, 1轮; 内轮花瓣为雄蕊瓣化的小花瓣, 多轮簇拥呈球状。该品种花期可分为花蕾期(大部分花蕾完全伸出萼片, 花蕾变红)、初花期(花瓣微展, 雄蕊被包裹在花瓣

中)、盛花期(花瓣完全张开, 花药发育成熟)和末花期(花瓣出现褶皱, 质地变薄)。

供试的盆栽嫁接苗种植于中国林业科学研究院亚热带林业研究所试验苗圃, 按徐碧玉等^[3]⁸⁵⁻⁹¹的方法进行日常栽培养护。于2016年12月选取生长状况基本一致的盆栽嫁接苗5株, 在不同花期, 在每一株树冠外围南向枝条的顶端分别采摘3朵花, 其中, 盛花期的花朵分为外轮花瓣、内轮花瓣、雄蕊和雌蕊。所采样品分别在采后30 min内置于顶空样品瓶中, 进行挥发性成分萃取。

1.2 方法

1.2.1 香气组成成分提取 以40 ng·μL⁻¹癸酸乙酯0.5 μL为内标物, 采用固相微萃取法, 在40℃条件下使用PDMS/DVB萃取头(65 μm, 美国Supelco公司)萃取30 min后进行GC-MS分析。

1.2.2 GC-MS分析 采用Agilent 6890N-5975B气相色谱-质谱联用仪(美国Agilent公司)进行GC-MS分析。色谱条件: HP-5MS石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)。进样口温度250℃(升温程序: 柱温50℃, 保持2 min; 以3℃·min⁻¹速率升温至80℃, 保持2 min; 再以10℃·min⁻¹速率升温至210℃, 保持1 min; 最后以15℃·min⁻¹速率升温至250℃, 保持5 min)。

质谱条件: 四级杆温度150℃, 离子源温度230℃, 接口温度280℃。电子轰击电离, 电子能量70 eV, 质量扫描范围30~500 amu。

1.3 数据分析

根据质谱数据和GC-MS联用仪标准图谱数据库的检索结果鉴定成分, 根据各化合物峰面积与内标物峰面积计算各组成成分的相对含量。

2 结果和分析

2.1 不同花期花朵香气的组成成分分析

2.1.1 组成成分的 GC-MS 分析 在花蕾期、初花

期、盛花期和末花期,茶梅品种‘冬玫瑰’花朵香气的组成成分分别有 30、49、42 和 48 种,主要组成成分及其相对含量见表 1。

由表 1 可见:在花蕾期,1,3-二甲基苯、 α -蒎烯、丁香酚、十四烷、2,6-二叔丁基苯酚、十五烷、2,6-二

表 1 不同花期茶梅品种‘冬玫瑰’花朵香气的主要组成成分及其相对含量

Table 1 Main components and their relative contents in aroma from flowers of *Camellia sasanqua* ‘Dongmeigui’ at different flowering stages

编号 No.	保留时间/min Retention time	成分 Component	在不同花期的相对含量/% ¹⁾ Relative content at different flowering stages ¹⁾			
			BS	IFS	FFS	LFS
1	4.064 2	<i>o</i> -xylene	4.57	7.64	—	1.17
2	4.123 5	1,3-dimethyl-benzene	5.17	—	—	—
3	4.723 0	2-ethyl-1-butanol	—	—	—	2.48
4	4.723 1	2-methyl-1-pentanol	—	4.14	—	—
5	5.559 9	α -pinene	4.88	1.33	1.14	0.43
6	5.838 9	camphene	2.15	0.24	0.35	0.05
7	7.002 2	(<i>E,E</i>)-2,4-nonadienal	—	—	1.00	—
8	7.328 7	octanal	—	—	1.06	0.31
9	8.088 4	2-ethyl-1-hexanol	1.90	0.95	0.31	0.16
10	9.049 9	acetophenone	—	7.48	30.27	44.11
11	9.685 0	<i>cis</i> -linaloloxide	—	12.60	14.65	17.91
12	10.035 2	linalool	2.01	6.83	5.79	3.10
13	10.159 7	(<i>E</i>)-2-nonen-1-ol	1.93	—	—	—
14	10.219 2	6-ethenyldihydro-2,2,6-trimethyl-2H-pyran-3(4H)-one	—	1.47	2.32	1.23
15	11.050 0	3,6-dimethylene-1,7-octadiene	1.17	—	—	—
16	12.154 1	epoxylinalol	—	2.35	2.85	2.71
17	12.836 6	undecane	1.07	—	—	—
18	13.477 7	6,7-dimethyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydronaphthalene	—	—	5.84	5.33
19	15.584 7	tridecane	3.61	1.39	0.74	0.39
20	16.902 3	α -cubebene	1.04	0.95	0.68	0.30
21	17.157 5	eugenol	8.31	3.10	—	—
22	17.590 7	2,6,10-trimethyl-dodecane	1.06	1.06	—	—
23	18.006 3	(-)- β -elemene	—	0.95	1.27	1.08
24	18.202 2	tetradecane	15.65	6.26	3.34	1.87
25	18.516 7	1-cyclohexene	1.08	1.06	0.35	—
26	18.682 9	cubebene	—	0.85	1.47	0.73
27	18.938 1	[<i>s</i> -(<i>E,E</i>)]-1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-1,6-cyclodecadiene	0.97	1.41	0.75	0.50
28	19.193 3	2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol	10.96	5.60	2.04	1.27
29	19.377 3	neoclovene	—	1.04	0.40	0.23
30	19.786 9	(+)- <i>epi</i> -bicyclosesquiphellandrene	—	2.39	2.01	0.96
31	19.964 9	3-methyl-tetradecane	1.01	0.55	—	—
32	20.238 0	2-isopropyl-5-methyl-9-methylene-bicyclo[4.4.0]dec-1-ene	—	4.83	8.33	4.17
33	20.505 1	2,3-dehydro-4-oxo- β -ionone	—	1.10	0.52	0.29
34	20.689 1	pentadecane	8.34	3.62	2.00	1.14
35	21.039 2	butylated hydroxytoluene	10.34	5.86	2.62	1.62
36	21.276 6	δ -cadinene	—	1.35	0.99	0.47
37	21.887 9	14-pentadecenoic acid	2.03	—	—	—
38	23.045 3	hexadecane	3.15	1.54	0.91	0.43
39	25.283 0	heptadecane	1.50	0.59	0.36	0.21
40	25.811 2	2-(1-phenylethyl)-phenol	1.92	0.87	—	—

¹⁾ BS: 花蕾期 Bud stage; IFS: 初花期 Initial flowering stage; FFS: 盛花期 Full flowering stage; LFS: 末花期 Late flowering stage. —: 未检出 Undetected.

叔丁基对甲苯酚的相对含量远高于其余成分,但随花朵开放这些成分的相对含量明显下降,在初花期、盛花期和末花期其相对含量较低或极低而无法检出。邻二甲苯、芳樟醇、6,7-二甲基-1,2,3,5,8,8a-六氢萘和2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基-双环[4.4.0]十二-1-烯等成分的相对含量也较高,且随花朵开放呈先升高后降低的趋势。苯乙酮和顺式-芳樟醇氧化物在花蕾期均未检出,而在初花期、盛花期和末花期这2种成分的相对含量明显高于其余成分,且随花朵开放呈逐渐升高的趋势,其相对含量均在末花期达到最高,在初花期、盛花期和末花期二者的相对含量总和分别达到20.08%、44.92%和62.02%,为‘冬玫瑰’花朵香气的主要组成成分。

由表1还可见:各花期的共有成分有13种,其中芳樟醇、十四烷、2,6-二叔丁基苯酚、十五烷和2,6-二叔丁基对甲苯酚的相对含量在各花期均在1%以上,维持在较高的水平,也是‘冬玫瑰’整个花期花朵

香气的主要组成成分。

2.1.2 组成成分的类型分析 对不同花期茶梅品种‘冬玫瑰’花朵香气的组成成分进行归类,可划分为7类成分,即芳香烃类、烯类、醛酮类、醇类、酚类、烷烃类和其他(包括酯类和醌类),不同花期各类成分的相对含量见表2。

由表2可见:在花蕾期,烷烃类和酚类成分的相对含量明显高于其余类型,但随花朵开放明显降低。醛酮类成分的相对含量随花朵开放逐渐升高,在末花期达到最高(45.94%);且在盛花期和末花期,醛酮类成分的相对含量在7类成分中均最高。在各花期,醇类和烯类成分的相对含量均较高,且随花朵开放总体上呈先升高后降低的趋势。醇类成分相对含量的最高值出现在末花期,为27.07%;烯类成分相对含量的最高值出现在盛花期,为21.40%。各花期芳香烃类成分的相对含量均介于5%~10%之间,并随花朵开放呈先降低后升高的趋势。

表2 不同花期茶梅品种‘冬玫瑰’花朵香气的主要组成成分的类型及其相对含量¹⁾

Table 2 Main component types and their relative contents in aroma from flowers of *Camellia sasanqua* ‘Dongmeigui’ at different flowering stages¹⁾

花期 Flowering stage	各类成分的相对含量/% Relative content of each type of component						
	芳香烃类 Aromatic hydrocarbons	烯类 Alkenes	醛酮类 Aldehydes and ketones	醇类 Alcohols	酚类 Phenols	烷烃类 Alkanes	其他 Else
BS	9.74	12.16	0.56	6.46	31.35	35.91	2.73
IFS	8.49	21.03	10.65	26.87	15.43	17.55	—
FFS	5.84	21.40	35.17	24.11	4.66	8.83	—
LFS	7.05	12.14	45.94	27.07	2.89	4.55	0.34

¹⁾ BS: 花蕾期 Bud stage; IFS: 初花期 Initial flowering stage; FFS: 盛花期 Full flowering stage; LFS: 末花期 Late flowering stage. —: 未检出 Undetected.

2.2 盛花期不同花器官香气的组成成分分析

2.2.1 组成成分的GC-MS分析 在盛花期,茶梅品种‘冬玫瑰’的外轮花瓣、内轮花瓣、雄蕊和雌蕊香气的组成成分分别有31、48、34和24种,内轮花瓣香气的组成成分最多,其次是雄蕊和外轮花瓣,而雌蕊香气的组成成分明显较少。不同器官香气的主要组成成分及其相对含量见表3。

由表3可见:总体上看,在不同花器官中,苯乙酮和顺式-芳樟醇氧化物的相对含量明显高于其余成分,为各花器官香气的主体成分。其中,苯乙酮的相对含量在内轮花瓣和雄蕊中分别达到49.11%和61.27%,在外轮花瓣中达到24.07%,而在雌蕊中仅为0.96%;顺式-芳樟醇氧化物在外轮花瓣中未检

出,但在内轮花瓣和雄蕊中相对含量分别达到25.18%和15.05%,在雌蕊中相对含量也达到9.21%;苯乙酮和顺式-芳樟醇氧化物在内轮花瓣和雄蕊中相对含量的总和分别达到74.29%和76.32%,说明这2种成分是内轮花瓣和雄蕊香气的主体成分。除主体成分外,内轮花瓣和雄蕊中相对含量较高的成分还有芳樟醇(分别为6.37%和5.65%),外轮花瓣中相对含量较高的成分则为2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基-双环[4.4.0]十二-1-烯和6,7-二甲基-1,2,3,5,8,8a-六氢萘(分别为14.64%和11.50%),雌蕊中相对含量较高的成分则为十四烷和1-辛醇(分别为10.41%和9.90%)。

由表3还可见:盛花期各花器官的共有成分有

12 种,其中,芳樟醇、环氧芳樟醇和 2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基-双环[4.4.0]十二-1-烯的相对含量在各花器官中均达到 1% 以上,维持在较高的水平;而苯乙酮的相对含量在外轮花瓣、内轮花瓣和雄蕊中均最高(均在 24% 以上),仅在雌蕊中较低(0.96%)。

十四烷、2,6-二叔丁基苯酚、十五烷和 2,6-二叔丁基对甲苯酚 4 种共有成分的相对含量在外轮花瓣和雌蕊中均较高(均在 3% 以上),在内轮花瓣和雄蕊中均较低,且这 4 种共有成分也是该品种不同花期花朵的共有成分(表 1)。

表 3 盛花期茶梅品种‘冬玫瑰’不同花器官香气的主要组成成分及其相对含量

Table 3 Main components and their relative contents in aroma from different floral organs of *Camellia sasanqua* ‘Dongmeigui’ at full flowering stage

序号 No.	保留时间/min Retention time	成分 Component	在不同花器官中的相对含量/% ¹⁾ Relative content in different floral organs ¹⁾			
			OPe	IPe	St	Pi
1	4.687 5	1-propoxy-pentane	—	3.67	—	—
2	4.705 2	2-ethyl-1-butanol	—	—	2.37	—
3	6.539 3	1-heptanol	—	—	—	2.51
4	7.073 6	(<i>E,E</i>)-2,4-nonadienal	—	—	0.31	6.40
5	7.732 3	octanal	—	—	—	8.13
6	8.070 5	2-ethyl-1-hexanol	—	—	—	2.04
7	9.049 9	acetophenone	24.07	49.11	61.27	0.96
8	9.079 4	1-octanol	—	—	—	9.90
9	9.684 9	<i>cis</i> -linaloloxide	—	25.18	15.05	9.21
10	9.987 6	nonanal	—	—	—	6.31
11	10.023 2	linalool	1.67	6.37	5.65	8.32
12	10.207 2	6-ethenyldihydro-2,2,6-trimethyl-2H-pyran-3(4H)-one	4.37	1.17	1.12	—
13	12.136 2	epoxylinolol	3.57	3.86	2.80	2.06
14	12.694 1	methyl salicylate	—	0.13	1.09	—
15	13.470 0	6,7-dimethyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydronaphthalene	11.50	1.66	—	—
16	15.584 6	tridecane	0.89	0.08	0.30	1.91
17	18.006 3	(-)- β -elemene	2.24	0.36	0.33	0.09
18	18.202 2	tetradecane	5.14	0.26	1.28	10.41
19	18.938 1	[<i>s</i> -(<i>E,E</i>)]-1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-,1,6-cyclodecadiene	1.58	0.19	0.19	—
20	18.944 1	cubebene	2.67	0.33	0.35	—
21	19.193 3	2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol	3.63	0.19	0.62	7.55
22	19.786 9	(+)- <i>epi</i> -bicyclosiquiphellandrene	2.82	0.35	0.38	—
23	20.143 0	γ -selinene	1.26	0.20	0.14	—
24	20.238 0	2-isopropyl-5-methyl-9-methylene-bicyclo[4.4.0]dec-1-ene	14.64	2.45	2.35	2.25
25	20.623 8	(+)-aromadendrene	1.68	0.25	0.22	0.40
26	20.689 1	pentadecane	3.12	0.21	0.56	5.44
27	21.039 2	butylated hydroxytoluene	4.84	0.32	0.72	8.40
28	21.276 6	δ -cadinene	1.44	0.20	0.13	—
29	23.045 3	hexadecane	1.16	0.07	0.17	2.32
30	25.283 0	heptadecane	—	0.03	—	1.15
31	25.799 2	2-(1-phenylethyl)-phenol	—	—	0.11	1.35

¹⁾ OPe: 外轮花瓣 Outer petal; IPe: 内轮花瓣 Inner petal; St: 雄蕊 Stamen; Pi: 雌蕊 Pistil. —: 未检出 Undetected.

2.2.2 组成成分的类型分析 对盛花期茶梅品种‘冬玫瑰’不同花器官的香气组成成分进行归类,也可划分为 7 类成分,即芳香烃类、烯类、醛酮类、醇类、酚类、烷烃类和其他(包括酯类和醚类),不同花器官中各类成分的相对含量见表 4。

由表 4 可见:在外轮花瓣的香气中,烯类成分的相对含量最高,为 33.11%;其次为醛酮类成分,相对含量为 29.21%。内轮花瓣和雄蕊的香气组成均以醛酮类成分为主,相对含量分别高达 50.79% 和 63.07%;其次为醇类成分,其相对含量分别也达到

35.54%和26.09%;其余各类成分的相对含量均较低。在雌蕊的香气中,各类成分的相对含量差异不明显,其中醇类成分的相对含量最高(34.61%),其次为

醛酮类、烷烃类和酚类成分,其相对含量分别为22.69%、22.03%和17.30%。

表 4 盛花期茶梅品种‘冬玫瑰’不同花器官香气的主要组成成分的类型及其相对含量¹⁾

Table 4 Main component types and their relative contents in aroma from different floral organs of *Camellia sasanqua* ‘Dongmeigui’ at full flowering stage¹⁾

花器官 Flowering stage	各类成分的相对含量/% Relative content of each type of component						
	芳香烃类 Aromatic hydrocarbons	烯类 Alkenes	醛酮类 Aldehydes and ketones	醇类 Alcohols	酚类 Phenols	烷烃类 Alkanes	其他 Else
OPe	12.39	33.11	29.21	5.24	8.47	11.56	—
IPe	2.08	6.37	50.79	35.54	0.51	4.44	0.26
St	—	5.93	63.07	26.09	1.45	2.36	1.09
Pi	—	3.44	22.69	34.61	17.30	22.03	—

¹⁾ OPe: 外轮花瓣 Outer petal; IPe: 内轮花瓣 Inner petal; St: 雄蕊 Stamen; Pi: 雌蕊 Pistil. —: 未检出 Undetected.

3 讨论和结论

对花的挥发性成分的研究结果表明:苯乙酮具有强烈的山楂香味和甜香^[8],而芳樟醇氧化物则具有百合花或玉兰花香型^[4];挥发性香气组成成分的含量直接影响香气的表达^[9]。本研究中,茶梅品种‘冬玫瑰’花朵香气中苯乙酮和顺式-芳樟醇氧化物的相对含量在初花期至末花期均较高,说明这2种成分可能为该品种花朵香气的主体成分,对整体香气表达起主导作用,而这些香气的主体成分在不同花期的变化规律尚不清楚,有待进一步深入研究。不同植物的香气组成成分存在较大差异^[10],茶梅品种‘冬玫瑰’花朵香气的主体成分与茶[*Camellia sinensis* (Linn.) O. Ktze.]花朵香气中的成分^[11-12]类似,但与山茶花朵香气的主体成分^[6]有一定差异。茶梅品种‘冬玫瑰’花朵中苯乙酮相对含量最高,其次为顺式-芳樟醇氧化物和芳樟醇等成分;而山茶品种‘克瑞墨大牡丹’(‘Kramer’s Supreme’)花朵中芳樟醇相对含量最高,其次为顺式-芳樟醇氧化物、水杨酸甲酯和十四烷等^[6]。这种同属的不同种类植物花朵香气组成成分的差异一方面可能与其产地生境的差异有关,另一方面也可能与不同种类次生代谢物合成途径的遗传差异有关,具体原因有待进一步研究。

醛酮类和醇类成分的香气值一般较高^[4,13],而本研究中,醛酮类成分在茶梅品种‘冬玫瑰’花朵香气中相对含量最高,且随着花朵开放其相对含量持续增高,而醇类成分的相对含量在各花期均较高,说明醛

酮类和醇类成分是茶梅品种‘冬玫瑰’花朵香气浓度的关键成分。通常烯类成分的嗅感阈值较低,且对嗅觉有增效作用^[8],如 α -蒎烯和蒎烯等是多种具有浓郁芳香气味花朵的主体成分^[14-15];茶梅品种‘冬玫瑰’花朵中烯类成分较多,且相对含量在各花期均相对较高,并随花朵开放而升高,仅在末花期降低,说明烯类成分对茶梅品种‘冬玫瑰’花朵香气也可能有主导作用。花朵的香气是在开放过程中逐渐释放的,茶梅品种‘冬玫瑰’花朵香气的释放也如此,但在其香气组成成分中烷烃类和酚类成分的相对含量在花蕾期较高,随花朵开放呈明显下降趋势,在初花期、盛花期和末花期均较低,说明这2类成分不是茶梅品种‘冬玫瑰’花朵香气的主体成分,但该品种花朵香气的各组成成分在花朵开放过程中的变化趋势可能受各类成分的代谢途径以及相关酶活性的变化等因子影响^[6,16]。

张莹等^[16]认为,植物的释香部位是花瓣,雌蕊、雄蕊和蜜腺等也能散发少量香气;李辛雷等^[5]认为,杜鹃红山茶的花瓣和雄蕊是释放香气的主要部位;山茶品种‘克瑞墨大牡丹’的所有花瓣的花香绝对挥发量是所有雄蕊的3倍以上,但相同质量雄蕊的香气绝对挥发量却明显高于花瓣^[6];而徐碧玉等^[3,19]认为,茶梅花香的主要释放部位为雄蕊。本研究中,茶梅品种‘冬玫瑰’内轮花瓣和雄蕊中苯乙酮和顺式-芳樟醇氧化物2种成分的相对含量均最高,而在外轮花瓣中二者的相对含量明显很低或无,茶梅品种‘冬玫瑰’的内轮花瓣主要由雄蕊瓣化发育而来,说明该品种花朵的雄蕊可能是其香气的主要释放器官。植物

产生香气的部位通常为花器官的基本薄壁组织或特化的腺状表皮细胞^[17], 花器官对花香的释放并不取决于其组成成分的挥发特性, 而取决于这些成分合成区域膜结构上的某些载体对其选择性的释放特性^[13, 18], 但茶梅品种‘冬玫瑰’花朵香气组成成分的来源途径、亚细胞定位及相关酶活性的变化等尚不明确, 有待进一步研究。

由上述研究结果可见: 茶梅品种‘冬玫瑰’不同花期的香气组成成分中共有成分有 13 种, 在不同花器官中共有成分有 12 种, 各花期以及各花器官中均存在的共有成分有 7 种, 其中, 芳樟醇、十四烷、2,6-二叔丁基苯酚、十五烷和 2,6-二叔丁基对甲苯酚的相对含量不但在各花期均较高(均在 1% 以上), 也是盛花期各花器官中相对含量较高的共有成分, 这些共有成分构成了茶梅品种‘冬玫瑰’花香的基础成分, 是茶梅品种‘冬玫瑰’整个花期花朵香气的主要成分。其中, 十四烷、2,6-二叔丁基苯酚、十五烷和 2,6-二叔丁基对甲苯酚 4 种共有成分的相对含量在外轮花瓣和雌蕊中均较高(均在 3% 以上), 在内轮花瓣和雄蕊中均较低, 从化学成分方面也佐证了茶梅品种‘冬玫瑰’的内轮花瓣与雄蕊起源相同。

综合分析结果表明: 茶梅品种‘冬玫瑰’花朵中苯乙酮相对含量最高, 其次为顺式-芳樟醇氧化物, 二者为花朵香气的主体成分, 是影响其香气表达程度的关键成分。在花朵开放过程中, 各成分相对含量变化不尽相同, 2 种主体成分的相对含量呈现逐渐升高趋势。盛花期茶梅品种‘冬玫瑰’花朵的内轮花瓣和雄蕊是香气释放的主要部位, 其香气组成成分的种类及其主体成分苯乙酮和顺式-芳樟醇氧化物的相对含量明显高于外轮花瓣和雌蕊。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志: 第四十九卷第三分册[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 12.
- [2] 林 田, 李天菲, 杨 华, 等. 茶梅品种资源的收集保存、鉴定评价及种质创新[J]. 植物遗传资源学报, 2012, 13(2): 207-211.
- [3] 徐碧玉, 林 田, 李天菲, 等. 茶梅[M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 2007.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 范正琪, 李纪元, 李辛雷, 等. 基于 HS-SPME/GC-MS 分析山茶品种‘克瑞墨大牡丹’花器官香气成分[J]. 植物研究, 2014, 34(1): 136-142.
- [7] 徐文晖, 梁 倩. 茶梅花挥发油化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(10): 89-91.
- [8] 曾 亮, 傅丽亚, 罗理勇, 等. 不同品种和花期茶树花挥发性物质的主成分和聚类分析[J]. 食品科学, 2015, 36(16): 88-93.
- [9] 郑宝强, 赵志国, 任建武, 等. 卡特兰不同花期的香气成分及其变化[J]. 林业科学研究, 2014, 27(5): 651-656.
- [10] 乜兰春, 孙建设, 黄瑞虹. 果实香气形成及其影响因素[J]. 植物学通报, 2004, 21(5): 631-637.
- [11] 甘秀海, 梁志远, 王道平, 等. 3 种山茶属花香气成分的 HS-SPME/GC-MS 分析[J]. 食品科学, 2013, 34(6): 204-207.
- [12] 吴颖瑞, 龙启发, 蒋小华, 等. SPME-GC/MS 联用分析六堡茶茶花香气成分[J]. 广西植物, 2016, 36(11): 1389-1395.
- [13] 徐 瑾, 李莹莹, 郑成淑, 等. 菊花不同花期及花序不同部位香气成分和挥发研究[J]. 西北植物学报, 2012, 32(4): 722-730.
- [14] 王 洁, 杨志玲, 杨 旭, 等. 不同花期厚朴雌雄蕊和花瓣香气组成成分的分析 and 比较[J]. 植物资源与环境学报, 2011, 20(4): 42-48.
- [15] 陈玉蓉, 李霁昕, 杭 洁, 等. 类胡萝卜素与“大马士革”玫瑰花香气构成的相关性分析[J]. 食品科学, 2016, 37(10): 170-175.
- [16] 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.
- [17] EFFMERT U, GROBE J, RÖSE U S R, et al. Volatile composition, emission pattern, and localization of floral scent emission in *Mirabilis jalapa* (Nyctaginaceae) [J]. American Journal of Botany, 2005, 92(1): 2-12.
- [18] GOODWIN S M, KOLOSOVA N, KISH C M, et al. Cuticle characteristics and volatile emissions of petals in *Antirrhinum majus* [J]. Physiologia Plantarum, 2003, 117(3): 435-443.

(责任编辑: 郭严冬)