

花香挥发物的主要成分及其影响因素

李莹莹

(菏泽学院 园林工程系, 山东 菏泽 274015)

摘要:花的芳香来源于植物体内合成并释放到空气中的多种挥发性香气成分。这些成分不仅是植物诱引昆虫授粉,防御食草动物侵害以及参与体内各种次生代谢的重要物质,而且也会通过人的嗅觉系统给人们带来美的享受。综述了近年来国内外对植物花香挥发成分的鉴定及影响因素等方面的研究进展;分析了花香挥发物主要由烷烃类、烯类、醇类、酮类、醛类、醚类、酯类及芳香族化合物等组成,按照生物合成途径这些香气化合物又可分为萜烯类、苯丙酸类/苯环型化合物和脂肪族化合物等三大类。花香挥发物的形成与植物基因型、发育阶段、激素以及温光等环境条件等有关。

关键词:花香;挥发性成分;影响因素

中图分类号:Q 945.79 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2012)06-0184-04

植物花的芳香来源于花瓣(或花被)释放的多种挥发性香气成分^[1]。花香挥发物的释放不仅是植物诱引昆虫授粉、受精的重要表达信号^[2],也是植物对食草生物主动防御的适应机制^[3-4]。而且,植物的花香能使人的嗅觉产生愉悦的感觉,带给人们美的享受,是观赏植物的重要品质指标之一^[5]。近年来,随着花香挥发物提取和检测技术的不断发展,许多植物花的挥发性香气成分及特征物质已被鉴定出来^[6],其影响因素相关的研究也取得了较大的进展^[7]。现根据国内外的文献资料对植物花香挥发物的主要成分及花香挥发物形成的影响因素进行了简要概述,旨在为观赏植物花香的理论研究提供参考。

1 花香挥发物的主要成分

大多数植物的花瓣(或整个花器官)都能散发出一系列的低分子量、低极性、低水溶性、高蒸汽压以及高脂溶性的挥发物,这些挥发物混合在一起就形成了植物的

花香^[8]。到目前为止,已有 2 000 多种花香物质从 90 个属 991 种植物分类群中被鉴定出来^[9-10],主要包括烷烃类、烯类、醇类、醛类、酮类、醚类、酯类和芳香族化合物等,而通常按照生物合成途径将其分为萜烯类化合物、苯丙酸类/苯环型化合物和脂肪族化合物等三大类^[3,8]。

1.1 萜烯类化合物

萜烯类化合物对植物花香的贡献较大,几乎所有植物的花香挥发物中都含有萜烯类化合物,而且最常见的是单萜烯和倍半萜烯,如石竹烯、金合欢烯、橙花叔醇、雪松烯等^[5],其中单萜烯主要有含氧单萜烯(如芳樟醇、香茅醇、香叶醇、橙花醇、松油醇等)、直链单萜烯(如月桂烯、罗勒烯等)、单环单萜烯(柠檬烯、伞花烃、紫罗酮等)及双环单萜烯(蒎烯、香桉烯等)等^[11]。玫瑰每个花期花香挥发物的主要成分中均含有萜烯类化合物,在盛花期,含有较多的 β -香茅醇、香叶醇、橙花醇和 α -月桂烯^[12]。Jabalpurwala等^[11]对柑橘属花香挥发物进行了主成分分析,结果表明,前 2 个主成分的累积贡献率达 83%,而且芳樟醇、柠檬烯和月桂烯在第 1 主成分上具有最高的荷载值。香石竹花瓣中的石竹烯含量约为 354.5 $\mu\text{g/gFW}$ ^[8];桂花花香挥发

作者简介:李莹莹(1980-),女,博士,讲师,研究方向为观赏植物遗传育种,现主要从事园林植物相关的教学科研工作。

基金项目:泰安市大学生科技创新行动计划资助项目(2010D2005)。

收稿日期:2012-01-04

The average percentages in the apple orchard of whole country and fruits cultivated areas in Liaoning were respectively 12.64% and 38.11%. Meanwhile, the apple yield fell between 2001 and 2002 and then enhanced year by year. The average proportions in the apple total output of whole country and fruit total productions in Liaoning were respectively 6.05% and 34.99%. Moreover, the per unit area yield of Liaoning apple went up every year and improved over one times during the 10 years. The average increased rate reached 10% every year. Several suggestions were proposed aimed at the development of apple industry in Liaoning province in future.

Key words: apple; Liaoning province; industry; area; yield

物的主要成分中有芳樟醇、 α -紫罗酮、 β -紫罗酮等^[13-14]；密密巴默万带兰的主要香气成分中也含有芳樟醇、罗勒烯、橙花叔醇等萜烯类物质^[15]。

1.2 苯丙酸类化合物/苯环型化合物

植物花香挥发物中广泛含有苯丙酸类/苯环型化合物，如丁子香酚、异丁子香酚、苯甲醇、苯乙醇、乙酸苯甲酯、苯甲酸甲酯、乙酸苯乙酯、苯甲酸苯甲酯等。仙女扇的主要花香挥发物为丁子香酚、异丁子香酚及其甲基化产物^[16]；矮牵牛花中含有苯甲酸甲酯、异丁子香酚、苯甲酸苯甲酯、苯甲醛、苯甲醇、苯乙醇及苯乙醛等^[17]，其中苯甲酸甲酯的含量最高^[18]。苯乙醇是月季花香挥发物的特征成分之一^[19]，其含量超过月季总花香挥发物总组分的 50%^[18]。许多观赏植物花香挥发物中也含有苯乙醇，如万带兰^[15]、牡丹^[20]、芍药^[21]、玫瑰^[12]等。乙酸苯甲酯、丁子香酚是梅花花瓣香气的重要成分^[22]。紫藤花瓣的特征香气成分是 6-甲氧基-4 氢-1-苯并吡喃-7-醇和 6,7-二甲氧基-4 氢-1-苯并吡喃，它们赋予紫藤花特定的烟熏味^[23]；蜡梅花中的乙酸苄酯和水杨酸甲酯占总花香含量的 50%以上^[24]。

1.3 脂肪族化合物

脂肪族的直链烷烃、烯、醇、醛、醚、酯等化合物也是花香挥发物的部分组成成分，其中挥发性含氧化合物种类较多^[9]。Schade 等^[8]在香石竹花瓣中检测出 13 种花香挥发物，其中含有正己醛、(2E)-己烯醛、1-己醇、2-己醇、3-己烯-1-醇和壬醛等 6 种脂肪族化合物，其中 (2E)-己烯醛是对香石竹的花香贡献较大的成分之一。盛开的玫瑰花中含有较多的乙酸正己酯等脂肪族化合物^[12]。桂花花瓣中含有乙酸-4-己烯酯和 γ -癸酸内酯等脂肪族化合物^[13-14]。

2 花香挥发物形成的影响因素

2.1 基因型

花的香气成分是植物分类的重要标记化合物^[25,11]，不同基因型的花香挥发物种类和含量具有较大的差异，能体现种属和品种的差异性^[26-27]。Jabalpurwala 等^[11]分析比较了不同柑橘属花香挥发物的主要成分及其相对含量，结果表明，挥发物总含量在柚子中最多，葡萄柚和甜橙中较少，酸橙、柑橘、柠檬中最少，而且需要昆虫授粉品种的挥发物总含量较高，同时需要蜜蜂授粉的花中 1-正己醇和芳樟醇的含量最高。Georgieva 等^[28]研究龙胆属不同种间花香挥发物的差异结果表明，蓝花的马利筋龙胆花香挥发物中直链饱和脂肪烃含量较多，烷基苯含量较低，而黄色的黄龙胆及黄斑龙胆的花中不含上述 2 种花香挥发物。

许多研究表明，不同品种间花香挥发物的差异也较大。如月季的花香挥发物总量与品种有关，如芳香品种

‘Savoy’和‘Lovely Dream’挥发物含量最高，而非芳香品种‘Plaza Roja’、‘Peckoubo’和‘Cool Water’的挥发物总量含量低^[1]。曹慧等^[13]分别从金桂中鉴定出 20 种，银桂中鉴定出 13 种，丹桂中鉴定出 9 种香气成分，3 种桂花有顺式罗勒烯、乙酸-4-己烯酯、顺式芳樟醇氧化物、反式芳樟醇氧化物、 β -芳樟醇、 α -紫罗酮、 β -紫罗酮和 γ -癸酸内酯等 8 种共有物质，并指出对花香挥发物色谱指纹图谱利用相似度评价法和主成分分析法可以对不同品种的桂花样本进行归类和鉴别。

2.2 发育阶段

花香挥发物的释放受植物发育调节^[7,29]，一般花芽没有花的香味，花的特征芳香气味是随着花瓣的展开在开花期显现出来^[8]。Watanabe 等^[30]从多花茉莉的开放花朵中制备粗酶提取液并处理花芽，结果花芽中的前体物质形成了花香化合物，并指出参与花香化合物形成终反应的各种酶或者是重新诱导形成的或者是开花后被激活的。将香石竹花朵按发育状态分为 4 个阶段，并分析各个阶段花香挥发物的含量^[8]，结果表明，随着整朵花的开放与衰老各种花香挥发物的百分含量变化明显，苯环类物质特别是安息香醛和苯甲醇以及类异戊二烯石竹烯的含量在花发育的各个时期均远高于脂肪酸衍生物的含量，但其峰值分别在盛花期、衰老期和盛花期出现。该研究还发现各种花香挥发物的含量水平在花发育过程中变化明显而且相互之间不相关，在香气特征浓郁的盛开期时，10 种花香挥发物中的 1-己醛、(2E)-己烯醛、安息香醛、苯甲酸苄酯和石竹烯的含量达最高，其中 (2E)-己烯醛和苯甲酸苄酯对香石竹的花香贡献较大，而且随着花的衰老在盛花期含量达峰值的上述 5 种化合物除 1-己醛外其含量明显降低，但也发现随着花的衰老 1-己醇和苯甲醇的含量出现上升趋势，而其它花香挥发物成分特别是 1-己醛和 3-己烯-1-醇在整个花发育过程中含量变化不明显。这种复杂的发育调节模式导致花香挥发物成分混合量的变化，花发育过程中香味的微小变化正是由此引起的。Shang 等^[31]研究了白玉兰鲜花盛花期与萎蔫后的花香挥发物成分，结果表明，萎蔫白玉兰中仍然含有鲜花挥发物的主要成分，但单萜烯类和倍半萜烯类含量远低于盛花期的含量，氧化产物如烯醇类、烯酮类只有痕量或已不存在，而且烷烃类含量也低。密密巴默万带兰花朵在初开期花香挥发物中芳樟醇和罗勒烯的含量高；然而，与萜烯类化合物相反，盛花期的苯环类/苯丙烷类如苯甲酸甲酯、乙酸苯甲酯和乙酸苯乙酯的含量高于初开期^[15]。

2.3 激素

激素会影响花香挥发物的产生，但对各种植物的影响差异较大^[1,8]。Underwood 等^[32]研究表明，矮牵牛 (*Petunia* \times *hybrida*) 花瓣在授粉后 36 h 内，随着内源乙

烯生成的加快,花瓣中苯甲酸甲酯、苯甲醛、苯乙醛、苯甲醇、苯乙醇、异丁香酚及苯甲酸苄酯等7种主要花香挥发物的合成及释放均明显减少,而且外源乙烯处理花瓣10 h后,所有花香挥发物的含量都有所减少,而转乙烯非敏感基因 *etr-1* 的花香挥发物含量不受外源乙烯处理的影响,但对于切花香豌豆花而言,外源乙烯和内源乙烯处理均使花香挥发物含量减少^[33]。研究表明,乙烯主要在3个水平上对苯丙环类花香挥发物生物合成进行负调控^[34]。如乙烯能降低苯丙环类物质形成时限速前体物质反式肉桂酸和苯甲酸的合成^[32];在矮牵牛衰老过程中,乙烯会在转录水平调控 BSMT、BPBT 和 PAL 的生物合成^[35];乙烯还能在翻译后水平上降低 BSMT 的活性^[35]。

2.4 环境条件

Barkman 等^[3]指出许多环境条件的不同会使不同种群间花香挥发物的种类和含量差异扩大化,即环境条件对花香挥发物有影响。许多光暗试验证明光周期和能量供应是影响苯环类挥发物生物合成规律的主要因素^[34],受光周期的影响矮牵牛 Mitchell 只在夜间释放苯环类物质,如苯甲酸甲酯、异丁香酚、苯甲酸苯甲酯、苯甲醛、苯甲醇、苯乙醇及苯乙醛等^[17]。Nakamura 等^[36]在众多矮牵牛品种中选择出了白天释放香味(挥发物成分主要是异丁香酚)的蓝色矮牵牛品种‘Celebrity Blue’,并推测与该品种花瓣组织的高 pH 和大量二甲花翠素的积累有关。低温也是影响花香挥发物的关键因子之一,Shang 等^[31]报道白玉兰鲜花冷冻样品只含有几种主要挥发物,大多数含氧化合物及单萜烯类与倍半萜烯类还有烷烃类含量均为痕量或不存在。

此外,花香挥发物的采集方法及采集条件不同也会影响花香挥发物的组分及含量^[20,37-38]。

3 展望

花香挥发物是植物次生代谢产物^[39],因为其生物合成的亚细胞定位及其合成过程中的竞争途径不明,而且植物次生代谢网络错综复杂,一个完整的任何植物物种香味表征还没有深入透彻的了解^[7],因此还有待长期深入地进行研究。另外,许多控制花香产物合成的关键酶和相应的基因也已获得,今后,随着花香挥发物分离鉴定技术与分子生物学的进一步结合与发展以及植物次生代谢工程研究的深入,观赏植物花香挥发物的形成机制与影响将会取得更大进展。

参考文献

- [1] Borda A M, Clark D G, Huber D J, et al. Effects of ethylene on volatile emission and fragrance in cut roses: the relationship between fragrance and vase life[J]. Postharvest Biology and Technology, 2011, 59: 245-252.
- [2] da Silva U F, Borba E L, Semir J, et al. A simple solid injection device for the analyses of *Bulbophyllum* (Orchidaceae) volatiles[J]. Phytochemistry, 1999, 50: 31-34.
- [3] Barkman T J, Beaman J H, Gage D A. Flora fragrance variation in *Cypripedium*: implications for evolutionary and ecological studies[J]. Phytochemistry, 1997, 44: 875-882.
- [4] Nogueira P C, Bitttrich V, Shepherd G J, et al. The ecological and taxonomic importance of flower volatiles of *Clusia* species (Guttiferae) [J]. Phytochemistry, 2004, 56: 443-452.
- [5] Cherri-Martin M, Jullien F, Heizmann P, et al. Fragrance heritability in hybrid tea roses[J]. Scientia Horticulturae, 2007, 113: 177-181.
- [6] Li Z G, Lee M R, Shen D L. Analysis of volatile compounds emitted from fresh *Syringa oblata* flowers in different florescence by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 576: 43-49.
- [7] Chan W S, Abdullah J O, Namasivayam P. Isolation, cloning and characterization of fragrance-related transcripts from *Vanda Mimi Palmer* [J]. Scientia Horticulturae, 2011, 127: 388-397.
- [8] Schade F, Legge R L, Thompson J E. Fragrance volatile of developing and senescing carnation flowers[J]. Phytochemistry, 2001, 56: 703-710.
- [9] Knudsen J T, Eriksson R, Gershenzon J, et al. Diversity and distribution of floral scent[J]. Bot Rev, 2006, 72: 1-120.
- [10] Dunkel M, Schmidt U, Struck S, et al. Super Scent—a database of flavours and scents[J]. Nucleic Acid Res, 2009, 37: 291-294.
- [11] Jabalpurwala F A, Smoot J M, Rouseff R L. A comparison of citrus blossom volatiles[J]. Phytochemistry, 2009, 70: 1428-1434.
- [12] 冯立国, 生利霞, 赵兰勇, 等. 玫瑰花发育过程中芳香成分及含量的变化[J]. 中国农业科学, 2008, 41: 4341-4351.
- [13] 曹慧, 李祖光, 沈德隆. 桂花品种香气成分的 GC/MS 指纹图谱研究[J]. 园艺学报, 2009, 36: 391-398.
- [14] Wang L M, Li M T, Jin W W, et al. Variations in the components of *Osmanthus fragrans* Lour. essential oil at different stages of flowering[J]. Food Chemistry, 2009, 114: 233-236.
- [15] Mohd-Hairul A R, Namasivayam P, Lian G E C, et al. Terpenoid, benzenoid, and phenylpropanoid compounds in the floral scent of *Vanda Mimi Palmer* [J]. J. Plant Biol, 2010, 53: 358-366.
- [16] Koeduka T, Louie G V, Orlova I, et al. The multiple phenylpropene synthases in both *Clarkia breweri* and *Petunia hybrida* represent two distinct protein lineages. [J]. The Plant Journal, 2008, 54: 362-374.
- [17] Verdonk J C, Ric De Vos C H, Verhoeven H A, et al. Regulation of floral scent production in *Petunia* revealed by targeted metabolomics[J]. Phytochemistry, 2003, 62: 997-1008.
- [18] van Schie C C, Haring M A, Schuurink R C. Regulation of terpenoid and benzenoid production in flowers[J]. Current Opinion in Plant Biology, 2006 (9): 203-208.
- [19] Sakai M, Hirata H, Sayama H, et al. Production of 2-phenylethanol in roses as the dominant floral scent compound from L-phenylalanine by two key enzymes, a PLP-dependent decarboxylase and a phenylacetaldehyde reductase [J]. Biosci. Biotechnol. Biochem, 2007, 71: 2408-2419.
- [20] 周海梅, 戚军超, 董苗菊, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱分析牡丹花的挥发性成分[J]. 化学分析计量, 2008, 17: 21-23.
- [21] 黄雪, 王超, 王晓茵, 等. 芍药‘杨妃出浴’和‘大富贵’花香成分初探[J]. 园艺学报, 2010, 37(5): 817-822.
- [22] 赵印泉, 潘会堂, 张启翔, 等. 梅花花朵香气成分时空动态变化的研究[J]. 北京林业大学学报, 2010, 32: 201-206.
- [23] Demyttenaere J, Syngel K V, Markuse A P, et al. Synthesis of 6-methoxy-4H-1-benzopyran-7-ol, a character donating component of the fragrance of

wisteria sinensis [J]. Tetrahedron, 2002, 58; 2163-2166.

[24] 周继荣,倪德江. 蜡梅不同品种和花期香气变化及其花茶适制性[J]. 园艺学报, 2010, 37; 1621-1628.

[25] Kuanprasert N, Kuehnle A R, Tang C S. Floral fragrance compounds of some *Anthurium* (Araceae) species and hybrids[J]. Phytochemistry, 1998, 38; 521-528.

[26] 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; 592-596.

[27] Dobson H E, Arroyo J, Bergström G, et al. Interspecific variation in floral fragrances within the genus *Narcissus* (Amaryllidaceae) [J]. Biochemical Systematics and Ecology, 1997, 25; 685-706.

[28] Georgieva E, Handjieva N, Popov S, et al. Comparative analysis of the volatiles from flowers and leaves of three *Gentiana* species[J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2005, 33; 938-947.

[29] Guterman I, Shalit M, Menda N, et al. Rose scent: genomics approach to discovering novel floral fragrance-related genes[J]. The Plant Cell, 2002, 14; 2325-2338.

[30] Watanabe N, Watanabe S, Nakajima R, et al. Formation of flower fragrance compounds from their precursors by enzymatic action during flower opening[J]. Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, 1993, 57; 1101-1106.

[31] Shang C Q, Hu Y M, Deng C H, et al. Rapid determination of volatile constituents of *Michelia alba* flowers by gas chromatography-mass spectrometry with solid-phase microextraction[J]. Journal of Chromatography A, 2002,

942; 283-288.

[32] Underwood B A, Tieman D M, Shibuya K, et al. Ethylene-regulated floral volatile synthesis in *petunia* corollas[J]. Plant Physiol, 2005, 138; 255-266.

[33] Sexton R, Stopford A P, Moodie W T, et al. Aroma production from cut sweet pea flowers (*Lathyrus odoratus*); the role of ethylene[J]. Physiol. Plant 2005, 124; 381-389.

[34] Schuurink R C, Haring M A, Clark D G. Regulation of volatile benzenoid biosynthesis in *petunia* flowers[J]. Trends in plant science, 2006(11); 20-25.

[35] Negre F, Kish C M, Boatright J, et al. Regulation of methylbenzoate emission after pollination in snapdragon and *petunia* flowers[J]. Plant Cell, 2003(15); 2992-3006.

[36] Nakamura K, Matsubara K, Watanabe H, et al. Identification of *Petunia* hybrida cultivars that diurnally emit floral fragrances[J]. Scientia Horticulturae, 2006, 108; 61-65.

[37] Bianchi G, Nuzzi M, Leva A A, et al. Development of a headspace-solid phase micro extraction method to monitor changes in volatile profile of rose (*Rosa hybrida* cv David Austin) petals during processing[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1150; 190-197.

[38] 徐双双,赵先恩,刘玉芹,等. 顶空固相微萃取-气质联用技术分析 5 种荷花的挥发性成分[J]. 分析试验室, 2011, 30; 54-56.

[39] Oyama-Okubo N, Ando T, Watanabe N, et al. Emission mechanism of floral scent in *Petunia axillaris* [J]. Biosci. Biotechnol. Biochem. , 2005, 69; 773-777.

The Main Composition and Affecting Factors of Aroma Volatiles in Flowers

LI Ying-ying

(Department of Garden Engineering, Heze University, Heze, Shandong 274015)

Abstract: In plants, fragrance results from the production and emission of volatile compounds, which are not only the insect attractants for pollination, herbivore defenders, important participants of various secondary metabolism, but also are pleasant to the human sensory system. A great many domestic and overseas studies have been undertaken on the identification and affecting factors of fragrant volatiles, and there's been great progress in recent years. The main compounds of fragrant volatiles in flowers primarily included alkanes, alkenes, alcohols, ketones, aldehydes, ethers, esters and aromatic compounds etc., and on the basis of their mode of biosynthesis these substances could be dominantly divided into terpenes, phenylpropanoids/benzenoids and aliphatic compounds three kinds. Plant genotype, developmental stages, hormones, environmental factors such as temperature and light would influence the formation of flower fragrant volatiles.

Key words: fragrance of flower; aroma volatiles; affecting factors