

“白天堂”百合不同开花期香气成分动态变化研究

张辉秀¹, 胡增辉¹, 冷平生¹, 王文和¹, 徐芳², 赵静¹

(1. 北京农学院 园林学院, 北京 102206; 2. 北京林业大学 生物中心, 北京 100083)

摘要:采用活体植株动态顶空套袋-吸附采集法与 ATD-GC/MS(自动热脱附-气质联用)分析技术,研究了不同开花期麝香百合“白天堂”香气变化规律。结果表明:“白天堂”百合在释香过程中香气成分的数量和含量均发生了变化。在“白天堂”初开期、半开期、盛花期和衰败期 4 个阶段,分别检测出 14、25、37 和 12 个香气组分。随着“白天堂”花的开放,其香气成分的含量逐渐增大,在盛花期达到最大,随后逐渐降低。其主要香气成分为乙苯、邻二甲苯、1,3-二甲苯、2-乙基-1-己醇、己醛、2,6-二甲苯-1,3,5,7-辛四烯和 3,7-二甲苯-1,3,6-辛三烯等物质。

关键词:“白天堂”;不同开花期;香气成分;动态变化

中图分类号:S 682.2⁺9 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2012)16-0068-04

“白天堂”百合(‘White Heaven’)属麝香百合杂种系(*Longiflorum hybrids*),形如喇叭,花筒较长,外形似炮筒,花色纯白,气味清甜芳香,是国内常见百合切花品种之一。花香是衡量切花品质的重要指标。由于花香是由挥发性的次生代谢物组成,成分复杂,质量水平低,随着分析技术的进步,相关花香成分的分析研究逐渐受到重视^[1-7]。近年来,回瑞华等^[8]采用同时蒸馏-萃取法提取百合花挥发油,张继等^[9-10]利用水蒸汽蒸馏法分别分析了“西伯利亚”百合和巴巴拉百合挥发油成分,沈文胜等^[11]和范燕萍等^[12]用顶空固相微萃取技术分析东方百合种系花香成分,这些研究是对离体百合精油和挥发性成分进行测定,不能完全反映自然状态下百合花香成分的真实性。动态顶空套袋-吸附采集法与 ATD-GC/MS(自动热脱附-气质联用)分析技术,可进行活体植株挥发物成分分析,能较好的反映试验材料的自然状态。随着花朵的发育、花朵的形态结构以及内在的生理代谢过程都会发生相应的变化,花香释放成分与强度也会相应变化,但相关的研究不多见,因此,现以麝香百合杂种系列“白天堂”百合为试验材料,采用活体植株动态顶空套袋-吸附采集法与 ATD-GC/MS 分析技术,研究了百合花不同发育阶段花香成分和释放量的变化,以期了解百合花

发育与花香释放的关系。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验材料为麝香百合品种“白天堂”,栽种在花盆内,选择生长势一致且健康的百合花植株进行采样,重复采样 3 次,并且采集日光温室空气作为对照。根据花被片张开程度和嗅觉状况将百合花发育阶段分为 4 个时期(初开期、半开期、盛花期和衰败期)。①初开期:花被片略张开,颜色由绿变白。②半开期:花被片开放度更大,散发出较淡的香气。③盛花期:花被片全部开放,散发浓郁的香气。④衰败期:花被片开始萎蔫,香气变淡(图 1)。

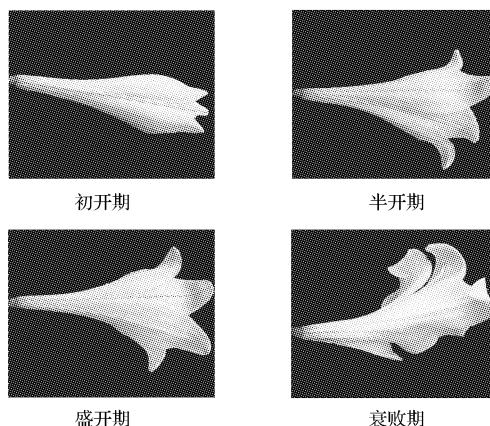


图 1 “白天堂”百合不同开花阶段示意图

Fig. 1 Different flowering phases of ‘White Heaven’ lily

1.2 试验方法

试验在北京农学院科技园日光温室内进行,温室

第一作者简介:张辉秀(1985-),女,四川内江人,硕士,现主要从事园林植物栽培生理与生态研究工作。

责任作者:冷平生(1964-),男,博士,教授,现主要从事栽培生理与园林生态及植物生理生态等研究工作。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31071817);北京市属高等学校人才强教计划资助项目(PXM2009-014207-076874)。

收稿日期:2012-05-15

为东西走向,内设风机、水帘和遮阳网等通风降温设备,温室内温度(25.8 ± 2.10) $^{\circ}\text{C}$,光照强度(418.5 ± 39.2) $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.2.1 香气成分采集 利用动态顶空套袋采样技术,将采样袋(355 mm \times 508 mm, Reynolds, USA)套在活体百合花植株上,首先利用大气采样仪(北京市劳动保护科学研究所制的 QC-1 型)抽尽袋内空气,随即向袋内充入经活性炭过滤的空气,当袋内气体体积达到采样袋近 3/4 体积时,停止充气,接通装有吸附剂—Tenax GR 的吸附管采集百合花香,整个气路用无味的硅胶管连接。采样仪体积流速为 0.3 L/min,采样时间为 20 min。

1.2.2 ATD-GC/MS 分析条件 ATD (Auto Thermal Desorber, TurboMatrix 650 型号, PerkinElmer 公司生产)工作条件:一级热脱附温度 260 $^{\circ}\text{C}$,冷阱温度为 -25 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,二级冷阱温度为 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,四通阀温度 230 $^{\circ}\text{C}$,传输线 250 $^{\circ}\text{C}$ 。GC (Gas Chromatography, Clarus 600 型号, PerkinElmer 公司生产)工作条件:色谱柱为 DB-5MS 柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm),载气为 He。程序升温过程为起始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,然后以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 160 $^{\circ}\text{C}$,保持 0 min;最后升温至 270 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min。MS (Mass Spectrometry, Clarus 600T 型号, PerkinElmer 公司生产)工作条件:电离方式为 EI;电子能量为 70 eV;质谱扫描范围为 29~600 amu;接口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度为 220 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.3 香气成分定性分析 通过 GC/MS 分析可得到不同品种百合花香成分 GC/MS 原始数据—总离子流图,图中各峰代表的化学信息使用 TurboMass Ver 5.4.2 版本软件,经过计算机检索 NIST/WILEY 标准谱图库兼颜色谱保留时间确认及筛选,对其花香成分进行定性分析。

1.2.4 香气成分定量分析 试验模拟挥发物进样条件,选用 α -蒎烯(Fluka 公司生产,分子量 136.23,密度为 0.858 g/mL,纯度 99%以上)为标准品,分别稀释不同倍数,通过 GC/MS 分析得到相应的 GC/MS 总离子流图,根据 α -蒎烯标准品的峰面积和浓度绘制标准曲线,得到标准曲线方程式 $y = 673\,826.17x - 383\,429.61$,相关系数 $R^2 = 0.9904$,建立外标定量法,用特征离子的质量色谱(Mass Chromatography, MC)对各种化合物释放量进行定量分析。

2 结果与分析

由图 2 可知,在相同的试验条件下,比较不同开花期的“白天堂”动态顶空挥发性成分的 GC-MS 及总离子流色谱图的相对强度可知,随着“白天堂”花从初开期、半开期到盛开期的变化过程中,其挥发性香气成分增

多,浓度逐渐增大,在盛开期达到最大,随后成分减少,含量逐渐降低。从保留时间看,花香成分主要在 8 min 与 14 min 左右集中出现,经计算机谱库(NIST/WILEY)检索及资料分析,且扣除空气本底杂质,得到“白天堂”百合花香主要成分,通过外标定量法初步确定每种成分的释放量(表 1)。

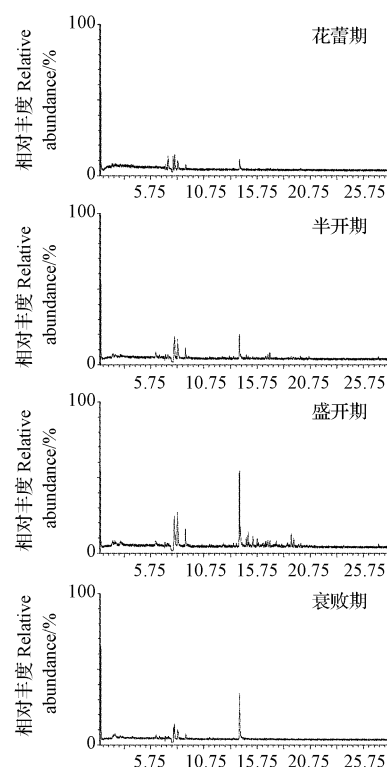


图 2 “白天堂”百合不同开花期花香成分总离子流图

Fig. 2 Ion chromatogram of floral scent components in different flowering period of 'White Heaven' lily

由表 1 可知,“白天堂”百合花发育 4 个时期共鉴定出 37 种化合物,检测出的成分主要有萜烯类、醇类、醛类、酮类、酯类、芳香烃类和烷烃类七大类,但不同发育期各类香气成分释放量变化很大(图 3)。初开期香气成分较少,半开期逐渐增加,盛开期最多,随后下降。在 38 种花香成分中,2-乙基-1-己醇释放量最大,在盛开期达 10.39 μg ,其次为乙苯、邻二甲苯、己醛、2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯、3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯、三甲基环氧乙烷、甲苯、2-乙基-1-癸醇等,可能是“白天堂”主要挥发性香气成分,是香气的主要来源。初开期共检测出 14 种化合物,且各种化合物浓度释放量都较小。半开期共鉴定出 25 种化合物,主要是芳香族类、萜烯类、醇类和醛类化合物,其主要成分有乙苯、邻二甲苯、1,3-二甲基苯、2-乙基-1-己醇、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇(芳樟醇)、己醛和顺乌头酸酐等;盛开期共鉴定出 38 种化合物,主要为烷烃类、芳香族类、萜烯类、醇类和醛类化合物,其主要成分有三甲基环氧乙烷、乙苯、邻二甲苯、1,3-二甲基苯、2-乙

表 1

“白天堂”花香成分及释放量分析结果

Table 1

Analysis result of floral composition and relative content of ‘White Heaven’ lily

序号 No.	保留时间	主要成分	释放量 Release amount / μg			
	Retention time/ min		Main component	初开期	半开期	盛开期
烷烃类						
1	2.37	三甲基环氧乙烷 trimethyl oxirane		1.40±0.05	4.23±0.01	0.71±0.01
2	13.79	5-乙基-2,2,3-三甲基庚烷 5-ethyl-2,2,3-trimethyl heptane		0.86±0.03	0.93±0.00	
3	15.41	3,6-二甲基辛烷 3,6-dimethyl octane			0.69±0.00	
4	15.33	2,6-二甲基辛烷 2,6-dimethyl octane			0.75±0.02	
5	15.53	3,3,5-三甲基癸烷 3,3,5-trimethyl decane		0.63±0.02	1.19±0.01	
6	15.75	3,3,8-三甲基癸烷 3,3,8-trimethyl decane	0.60±0.08	0.78±0.07	2.35±0.03	
7	16.22	2,8-二甲基十一烷 2,8-dimethyl undecane		0.73±0.04	0.83±0.01	0.45±0.04
8	18.04	3,3-二甲基十一烷 3,3,5-trimethyl undecane			1.05±0.02	
9	14.98	2,3,4-二甲基十一烷 2,3,4-trimethyl undecane			1.57±0.02	
10	15.85	2,2,11,11-四甲基十二烷 2,2,11,11-tetramethyl dodecane		0.78±0.20	1.06±0.01	
11	27.17	十六烷 hexadecane	0.96±0.06	0.95±0.03	1.00±0.01	
12	27.72	十九烷 nonadecane			0.66±0.02	
芳香族类						
13	5.36	甲苯 toluene			3.48±0.13	
14	7.96	乙苯 ethylbenzene	3.88±0.05	2.32±0.15	7.17±0.05	3.73±0.03
15	8.26	邻二甲苯 o-xylene	0.62±0.06	3.61±0.15	6.87±0.11	2.53±0.07
16	9.01	1,3-二甲基苯 1,3-dimethyl benzene		2.15±0.15	3.14±0.15	1.44±0.01
17	13.51	1,4-二氯苯 1,4-dichloro benzene			1.09±0.03	
萜烯类						
18	12.59	β-月桂烯 beta-myrcene		0.42±0.07	0.68±0.02	
19	14.31	2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯 2,6-dimethyl-1,3,5,7-octatetraene	0.68±0.02	1.37±0.09	5.24±0.06	
20	14.72	1,3,8-对孟三烯 1,3,8-menthatriene			0.72±0.00	
21	16.75	3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯(罗勒烯) 3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene(ocimene)	0.84±0.06	1.14±0.02	4.50±0.03	0.39±0.06
22	17.85	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇(芳樟醇) 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol(linalool)	0.15±0.03	1.50±0.01	1.40±0.05	1.18±0.08
醇类						
23	14.08	2-乙基-1-己醇 2-ethyl-1-hexanol	0.23±0.02	3.26±0.02	10.39±0.13	7.12±0.08
24	14.17	2-乙基-1-癸醇 2-ethyl-1-decanol		1.18±0.09	3.37±0.02	
25	18.60	3,5-二甲基-3-庚醇 3,5-dimethyl-3-heptanol	0.67±0.04	0.63±0.02	1.24±0.01	
醛类						
26	6.20	己醛 hexanal	0.96±0.02	3.90±0.06	6.35±0.06	1.57±0.01
27	11.27	2-乙基己醛 2-ethyl hexanal		0.73±0.03	0.83±0.00	
28	14.97	壬醛 nonanal	0.95±0.07	0.86±0.04	0.72±0.03	0.34±0.05
29	16.95	癸醛 decanal		0.61±0.02	0.86±0.01	
酮类						
30	9.16	环己酮 cyclohexanone	0.22±0.03	1.12±0.06	2.29±0.00	
31	10.17	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-heptene-2-one			0.72±0.01	
酯类						
32	16.55	乙酸二甲基乙氧基酯 acetic acid dimethylethoxy ester			0.73±0.01	
33	18.95	苯甲酸甲酯 benzoic Acid methyl ester		0.71±0.03	1.09±0.03	
34	19.36	亚硫酸二(2-乙基己基)酯 sulfurous acid di(2-ethylhexyl)ester			2.01±0.02	
其它类						
35	7.26	3,5-二甲基苯丙胺 3,5-dimethylamphetamine			0.76±0.01	
36	10.65	顺乌头酸酐 cis-aconitic anhydride	1.86±0.07	1.59±0.04	1.08±0.01	0.46±0.06
37	19.85	萘 naphthalene	0.90±0.02	0.88±0.03	1.00±0.00	0.63±0.02

基-1-己醇、己醛、 β -月桂烯、2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯和3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯等;衰败期共鉴定出12种化合物,主要为芳香族类和醇类化合物,主要成分有乙苯、邻二甲苯、1,3-二甲基苯和2-乙基-1-己醇等。综上可知,“白天堂”在不同开花期花香成分不同。进一步对“白天堂”百合花不同发育期香气成分的质量分数进行分析可知(表1),在开花的4个阶段,38种化合物释放量变化幅度基本在1.00~11.00 μg 之间,其中释放量最高的为醇类2-乙基-1-己醇,释放量从0.23~10.39 μg ,增加了近50倍,其次为芳香族类乙苯和邻二甲苯,分别增加了近3倍和10倍。乙苯释放量从(2.32 \pm 0.15) μg 到(7.17 \pm 0.05) μg ,邻二甲苯释放量从(0.62 \pm 0.06) μg 到(6.87 \pm 0.11) μg 。而某些化合物如顺乌头酸酐和萘等物质释放量较低,基本都低于(1.00 \pm 0.00) μg 。随着开花的进程,3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇(芳樟醇)、壬醛等物质变化情况基本一致,在半开期释放量最高;邻二甲

苯、3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯(罗勒烯)、2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯、2-乙基-1-己醇和己醛等随着花的不断开放,释放量逐渐增大,盛花期最高,随后释放量减少。由此可见,“白天堂”在开花过程中的各种挥发性香气成分的释放规律是不一致的。

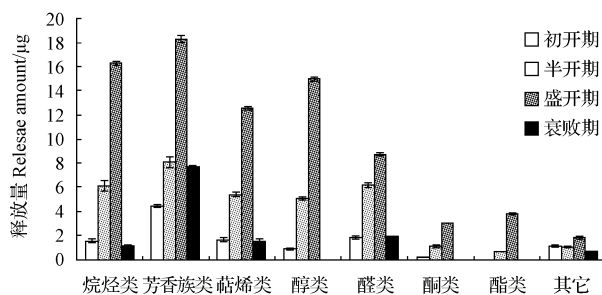


图3 “白天堂”百合不同开花期各类物质释放量变化

Fig.3 Relative content of all components of different flowering stages of ‘White Heaven’ lily

3 结论与讨论

该研究从“白天堂”百合花香中共鉴定出萜烯类、醇类、醛类、酮类、酯类、芳香烃类和烷烃类七大类,共 37 种化合物,与郑洲翔^[13]用顶空固相微萃取技术测定麝香百合香气成分比较,多检测出如乙苯、邻二甲苯、2-乙基-1-己醇、己醛以及 2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯等化合物。“白天堂”百合在不同开花期花香成分和释放量存在很大差异,在初开期、半开期、盛花期和衰败期分别鉴定出 14、25、37、12 种花香成分,花香总量分别为 11.83、33.82、79.56 和 13.00 μg ,显然,随着花朵发育不断成熟,花香成分逐渐增多,释放量逐渐增大,在盛花期花香释放达最高值,这与在水仙花、玫瑰花与紫藤不同开花期花香变化结果一致^[14-16]。在 38 种花香成分中,乙苯、邻二甲苯、2-乙基-1-己醇、己醛、2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯和 3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯等物质变化趋势和花香的嗅觉变化基本一致,由此可推断它们可能是“白天堂”致香的关键化合物。花香的形成和释放规律是个复杂的过程,受多种因素影响,由该研究可推知,温室内温度与光照条件在不同花期基本一致,环境因素对花香释放的影响基本可排除,因此,不同花期花香成分与释放量的变化主要与不同发育阶段花香的合成代谢相关,花朵开放程度等物理因素可能存在影响,但不会是主要的。“白天堂”百合花香形成规律和关键香气化合物的具体来源途径,以及相关酶活性的变化与花香物质的释放关系,还有待于进一步研究。

参考文献

- [1] Negre F, Kish C M, Boatright J, et al. Regulation of Methylbenzoate Emission after Pollination in Snapdragon and *Petunia* Flowers[J]. The Plant Cell, 2003(15): 2992-3006.
- [2] Svensson G P, Hickman M O, Bartram S, et al. Chemistry and Geographic

Variation of Floral Scent in *Yucca filamentosa* (Agavaceae) [J]. American Journal of Botany, 2005, 92: 1624-1631.

- [3] Kondo M, Oyama-Okubo N, Ando T, et al. Floral Scent Diversity is Differently Expressed in Emitted and Endogenous Components in *Petunia* axillaries Lines[J]. Annals of Botany, 2006, 98: 1253-1259.
- [4] Hendel-Rahmanim K, Masci T, Vainstein A, et al. Diurnal Regulation of Scent Emission in Rose Flowers[J]. Planta, 2007, 226: 1491-1499.
- [5] Johnson S D, Ellis A, D? tterl S. Specialization for Pollination by Beetles and Wasps; The Role of Lollipop Hairs and Fragrance in *Satyrium microrrhynchum* (Orchidaceae) [J]. American Journal of Botany, 2007, 94: 47-55.
- [6] Jürgens A, D? tterl S, Liede-Schumann S, et al. Chemical Diversity of Floral Volatiles in *Asclepiadoideae - Asclepiadeae* (Apocynaceae) [J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2009, 36: 842-852.
- [7] Morinaga S I, Kumano Y, Ota A, et al. Day-Night Fluctuations in Floral Scent and Their Effects on Reproductive Success in *Lilium auratum* [J]. Population Ecology, 2009, 51: 187-195.
- [8] 回瑞华, 侯冬岩, 李铁纯. GC/MS 法分析百合花化学成分[J]. 鞍山师范学院学报, 2003, 5(2): 61-63.
- [9] 张继, 马君义, 姚健, 等. 西伯利亚百合挥发油化学成分的研究[J]. 西北植物学报, 2003, 23(12): 2184-2187.
- [10] 张继, 赵小亮, 马君义, 等. 巴巴拉百合花的天然香气成分研究[J]. 西北植物学报, 2005, 25(4): 786-790.
- [11] 沈文胜, 芮昶, 曹慧, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱法分析香水百合的头香成分[J]. 质谱学报, 2006, 27(增刊): 101-103.
- [12] 范燕萍, 范丽琨. 不同类型百合花瓣挥发性香气成分分析. 中国园艺学会观赏园艺专业委员会 2008 年学术年会论文集[C]. 哈尔滨: 中国园艺学会, 2008: 418-421.
- [13] 郑洲翔. 百合萜类合成相关基因 LIDXR 和 LaDXR 的克隆和功能研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2010: 52-55.
- [14] 黄巧巧, 冯建跃. 水仙花开放期间香气组分变化的研究[J]. 分析测试学报, 2004, 23(5): 110-113.
- [15] 冯立国, 生利霞, 赵兰勇, 等. 玫瑰花发育过程中芳香成分及释放量的变化[J]. 中国农业科学, 2008, 41(12): 4341-4351.
- [16] 李祖光, 李建亮, 曹慧, 等. 紫藤鲜花在不同开花期的头香成分[J]. 浙江林学院学报, 2009, 26(3): 308-313.

Dynamic Changes of Aroma Components of ‘White Heaven’ Lily During Different Florescences

ZHANG Hui-xiu¹, HU Zeng-hui¹, LENG Ping-sheng¹, WANG Wen-he¹, XU Fang², ZHAO Jing¹

(1. College of Landscape Architecture, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206; 2. Biological Center of Forest Plants, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

Abstract: Aroma regular pattern of ‘White Heaven’ lily during different florescences was studied by dynamic headspace collection and ATD-GC/MS (Auto Thermal Desorber-Gas Chromatography/Mass Spectrometry) in this experiment. The results showed that the number and content of aroma components of ‘White Heaven’ lily were changed in the process of flowering. In the four stages of early opening, half-opening, blooming and decaying, 14, 25, 37 and 12 aroma components were detected. With the flowering, the content of aroma components was gradually increased until the blooming reached the maximum, but then decreased gradually. Ethyl benzene, o-xylene, 1,3-dimethylbenzene, 2-ethyl-1-hexanol, hexanal, 2,6-dimethyl-1,3,5,7-octatetraene and 3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene and other substances were the main aroma components.

Key words: ‘White Heaven’; different florescences; aroma components; dynamic changes