

白姜花不同开花时期的香味组分及其变化

李瑞红¹, 范燕萍^{1,2,*}

华南农业大学¹园艺学院, ²花卉研究中心, 广州 510642

Changes in Floral Aroma Constituents in *Hedychium coronarium* Koenig during Different Blooming Stages

LI Rui-Hong¹, FAN Yan-Ping^{1,2,*}

¹College of Horticulture, ²Flower Research Organization, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China

摘要: 采用顶空固相微萃取和气相色谱-质谱(GC-MS)技术, 鉴定处于花蕾期、始花期、盛花期和衰老期的白姜花香味组分的结果表明, 白姜花的香味组分共有49种, 主要成分为单萜类、倍半萜类、酯类、酮酚类。花蕾期有30种, 始花期有43种, 盛花期和衰老期均为37种。单萜类化合物含量随着花的发育和衰老而逐渐增多, 衰老期达到最高。酯类中, 除了戊酸甲基苯甲酯外, 其他酯类含量随着花的发育成熟而升高。初步确认, L-沉香醇、1,8-桉油醇、3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯、乙酸月桂酯、苯甲酸甲酯为白姜花的特征香气。

关键词: 白姜花; 开花期; 香味组分; 气相色谱-质谱(GC-MS)分析

姜花是单子叶植物纲姜亚纲, 为姜科姜花属多年生草本植物。姜科花卉约有50个属1500多种, 其中, 多数姜花品种香味浓郁。香气成分是构成和影响花卉观赏价值的主要因素之一, 因此研究花发育过程中的香味组分及其含量变化, 对植物中香味物质代谢调控和香味植物的育种是重要的。国外对观赏植物的香气成分研究的报道已不少(Dudareva等1998; Guterma等2002; Schlumberger等2004), 目前国内对花香释放的研究主要集中于熏茶用的香气植物, 而对观赏植物香气的研究较少。范燕萍等(2003)认为, 白姜花主要香气成分为L-沉香醇、1,8-桉油醇、罗勒烯和月桂烯等, 但白姜花不同开花阶段的香味组分变化, 则尚未见报道。本文采用顶空固相微萃取和气相色谱-质谱(GC-MS)技术, 对白姜花发育过程中的香味组分作了定性和定量分析, 并结合其嗅感阈值, 确定了其特征香气。

材料与方 法

试验于2005年10~11月在本校花卉实验室和测试中心进行。姜花(*Hedychium coronarium* Koenig)购于广州市芳村姜花生产基地, 鲜花样品分别于花蕾期、始花期、盛花期、衰老期采集, 采样期的确定以感观分析为主(杨萍和范燕萍2005)。花蕾期指大部分花蕾完全伸出苞叶, 花

蕾颜色变白时; 始花期指部分小花完全伸出苞叶, 花瓣微展时; 盛花期指部分小花花瓣完全张开, 花蕊完全伸出花瓣时; 衰老期指部分小花花梗向下弯曲, 花瓣边缘出现皱褶时。取1.0 g新鲜姜花花瓣, 置于4 mL螺口玻璃瓶中, 加入5 μL 的31.6 $\text{ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ 癸酸乙酯作为内标物, 用聚四氟乙烯衬里的硅橡胶垫密封, 将100 μm 聚二甲基氧烷(PMDS)萃取纤维头插入螺口玻璃瓶中, 于25 $^{\circ}\text{C}$ 下顶空取样30 min后, 用FinnigaTrace MS气质联用仪(美国日电公司)分析其香味组分。气相色谱条件为: 色谱柱用DB-5石英毛细管柱(30 $\text{m}\times 0.25$ mm); 载气为高纯氦气, 分流比20:1, 柱前压50 Pa, 流量15 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 取样时间2 min; 程序升温: 柱起始温度40 $^{\circ}\text{C}$, 保持2 min, 以10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至250 $^{\circ}\text{C}$, 保持5 min。质谱条件为: GC-MS的接口温度250 $^{\circ}\text{C}$, 电子轰击源EI; 离子源温度170 $^{\circ}\text{C}$; 电子能量70 eV; 扫描质量范围29~410 aum ; 扫描时间0.3 s, 间隔0.2 s。采集到的质谱图用WILEY/MAINLIB库进行分析, 按各峰的质谱裂片图与有关资料进行

收稿 2006-10-19 修定 2007-01-09

资助 广东省科技厅科技攻关项目(2002C2010302)和广州市科技局重点科技攻关项目(2003Z1-E0023)。

*通讯作者(E-mail: fanypl@hotmail.com; Tel: 020-85288266)。

核对, 以确定白姜花的挥发性物质化学成分; 采用内标法进行定量分析。按公式: 香味各组分的含量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)=各组分的峰面积/内标的峰面积 \times 内标质量/0.5 计算。

实验结果

1 不同发育时期白姜花的香味组分

白姜花发育期间(花蕾期、始花期、盛花期、衰老期)的挥发性成分的总离子流图如图1~4, 各组分质谱图经计算机谱库(WILEY/MAINLIB)检索及资料分析得出各时期的主要香味成分和含量如表1。

从图1~4和表1可见:(1)花蕾期检测出的香味组分有30种, 其中单萜类、倍半萜类、酯类、烃类是主要成分。含量较多的成分有蒎烯、3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯、4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯、

别罗勒烯、L-沉香醇、1,8-桉油醇、反-石竹烯、反- α -金合欢烯、戊酸甲基苯甲酯等。(2)始花期检测出的香味组分有43种, 以单萜类、酯类、烃类为主要成分。含量较多的有蒎烯、3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯、4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯、别罗勒烯、L-沉香醇、1,8-桉油醇等。(3)盛花期检测出的香味组分有37种, 主要包括单萜类、酯类、酮酚类。含量较多的成分有蒎烯、3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯、4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯、别罗勒烯、L-沉香醇、1,8-桉油醇、反- α -金合欢烯、苯甲酸甲酯、乙酸苄酯、丁酸苯乙酯、戊酸苯乙酯、苯甲酸戊酯、丁子香酚、顺式-茉莉酮、3-(4,8-二甲基-3,7-壬三烯)-呋喃、2-甲基-丁醛肟、吡啶等。(4)衰老期检测出的香味组分有37种, 主要成分有单萜类、酯类、酮酚类。含量较多的有蒎烯、3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯、

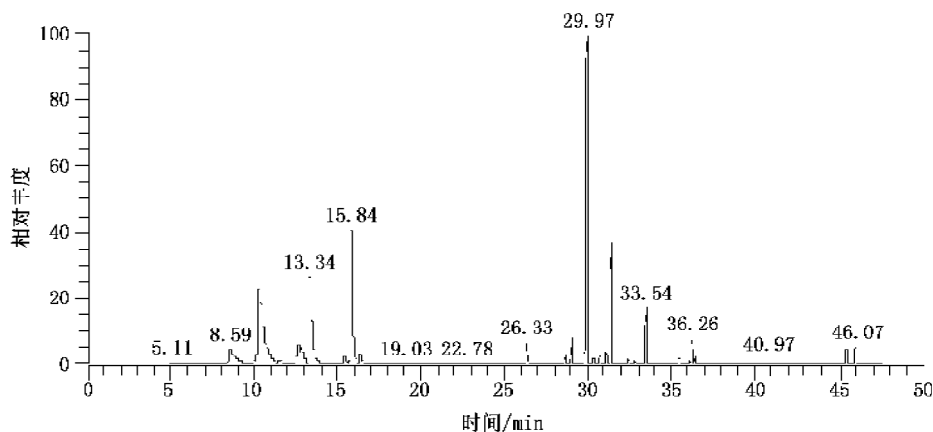


图1 白姜花花蕾期香味组分的总离子流图

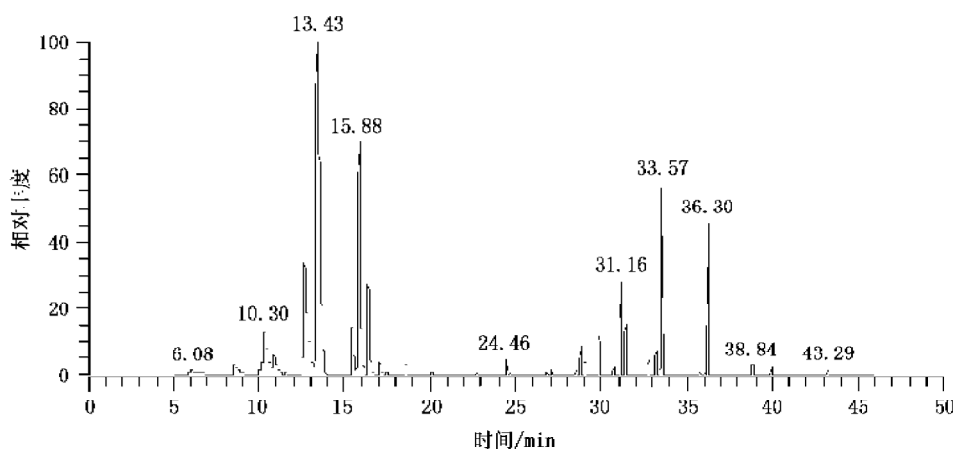


图2 白姜花始花期香味组分的总离子流图

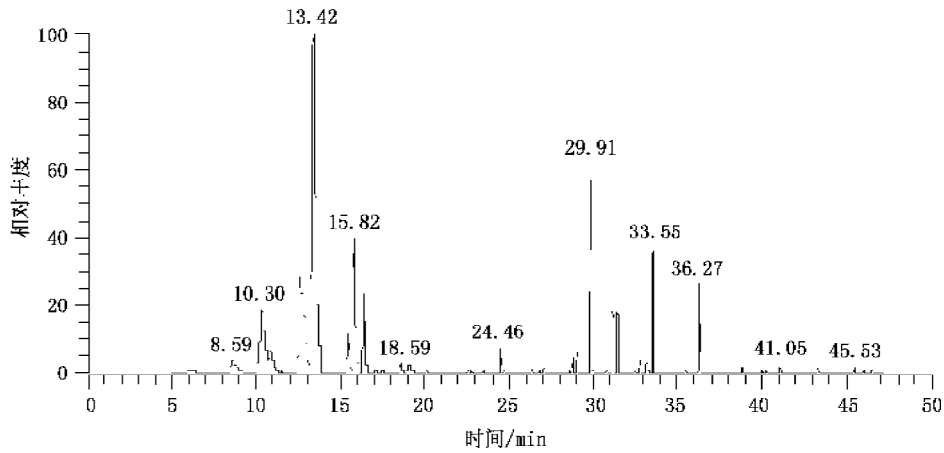


图3 白姜花盛花期香味组分的总离子流图

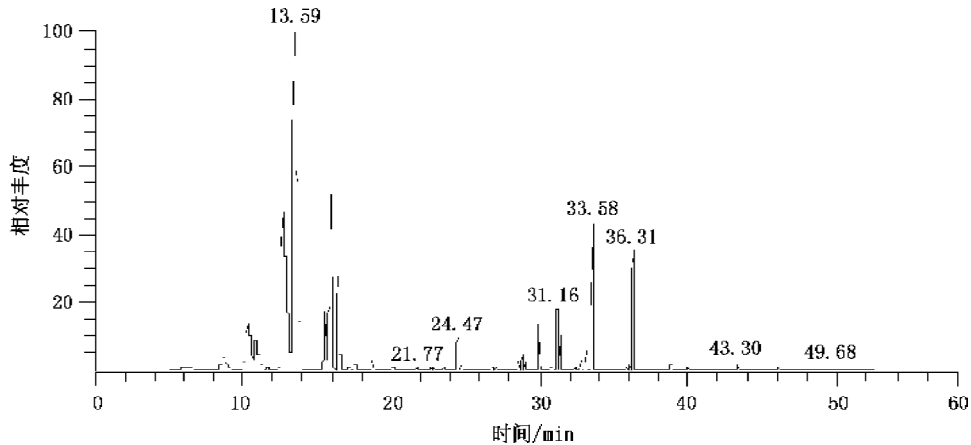


图4 白姜花衰老期香味组分的总离子流图

4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯、L-沉香醇、1,8-桉油醇、反- α -金合欢烯、乙酸月桂酯、苯甲酸甲酯、乙酸卞酯、丁酸苯乙酯、戊酸苯乙酯、戊酸甲基苯甲酯、丁子香酚、顺式-茉莉酮、3-(4,8-二甲基-3,7-壬三烯)-呋喃、吡啶等。

2 不同花期白姜花中各种香味组分的变化

白姜花的香味组分主要是单萜类、倍半萜类、酯类、酮酚类,在不同花期其香味组分和含量变化较大。从它们的类别来说,(1)在白姜花的香味组分中,单萜类化合物是主要的,鉴定出的单萜类化合物主要有蒎烯、3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯、4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯、L-沉香醇、1,8-桉油醇。从表1可以看出,单萜类化合物随着花的发育和衰老,其含量在不断增加。在倍半萜类中,除了反- α -金合欢烯,其他倍半萜类如

石竹烯、反-石竹烯等的含量在花蕾期是最高的,随着白姜花的发育,其含量逐渐降低。(2)酯类主要有乙酸月桂酯、苯甲酸甲酯、乙酸卞酯、丁酸苯乙酯、戊酸苯乙酯、苯甲酸戊酯。有许多酯类是在花蕾期以后才检测到的,其中,乙酸月桂酯和苯甲酸甲酯的含量在衰老期达到最高,而且这2种物质在所有酯类中含量相对较高。戊酸甲基苯甲酯的含量随着花的发育成熟而降低。(3)酮酚类主要有丁子香酚、顺式-茉莉酮、3-(4,8-二甲基-3,7-壬三烯)-呋喃,其中含量最高的是3-(4,8-二甲基-3,7-壬三烯)-呋喃,其含量随着花的发育而增多。(4)含氮化合物主要存在于始花期、盛花期和衰老期,其中含量较高的是2-甲基-丁醛肟和吡啶,其含量随着花的发育而增多。(5)烃类主要存在于花蕾期和始花期,而且其相对含量

表1 不同开花期白姜花的主要香味组分及其含量

组分	含量/ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹				分子式
	花蕾期	始花期	盛花期	衰老期	
单萜类					
蒎烯	0.8119	0.7402	0.9256	1.5062	C ₁₀ H ₁₆
3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯	0.7710	3.7705	7.3261	12.3877	C ₁₀ H ₁₆
4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯	0.0569	0.5288	1.0434	1.7430	C ₁₁ H ₁₈
别罗勒烯	0.0077	0.0023	0.1468	0.0084	C ₁₀ H ₁₆
萜品醇	0.0035	0.0098	0.0240	0.0401	C ₁₀ H ₁₈ O
L-沉香醇	0.8861	0.9189	3.1991	4.0245	C ₁₀ H ₁₈ O
1,8-桉油醇	0.1581	1.2784	2.3840	5.4911	C ₁₀ H ₁₈ O
倍半萜类					
石竹烯	0.0589	0.0169	0.0095	0.0119	C ₁₅ H ₂₄
雪松烯	—	—	0.0027	0.0026	C ₁₅ H ₂₄
榄香烯	0.0291	0.0110	0.0032	0.0061	C ₁₅ H ₂₄
反-石竹烯	1.3340	0.6385	0.2271	0.3645	C ₁₅ H ₂₄
异喇叭烯	—	0.0107	—	0.0357	C ₁₅ H ₂₄
反- α -金合欢烯	0.4116	0.1969	0.2574	0.2663	C ₁₅ H ₂₄
吉马烯	0.0155	0.0063	0.0073	0.0147	C ₁₅ H ₂₄
金合欢烯	0.1536	0.3496	1.1050	1.2475	C ₁₅ H ₂₄
杜松烯	0.0021	0.0008	0.0053	—	C ₁₅ H ₂₄
橙花叔醇	0.0043	0.0034	0.0113	0.0162	C ₁₅ H ₂₄ O
酯类					
乙酸月桂酯	—	0.0080	—	1.5062	C ₁₂ H ₂₀ O ₂
苯甲酸甲酯	0.0447	0.2702	0.6748	1.3673	C ₈ H ₈ O ₂
顺式-3-己烯基-丁酸甲酯	—	—	0.0050	0.0354	C ₁₁ H ₂₀ O ₂
丙酸苯甲酯	—	0.0023	0.0039	0.0110	C ₁₀ H ₂₂ O ₂
苯甲酸乙酯	0.0028	—	0.0080	0.0200	C ₉ H ₁₀ O ₂
乙酸卞酯	—	0.0504	0.0879	0.1397	C ₉ H ₁₀ O ₂
乙酸-2-苯乙酯	—	0.0081	0.0184	0.0252	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
脞基苯丙酸酯	0.0007	0.0071	0.1397	0.0225	C ₉ H ₉ NO ₃
2-甲基-丙酸-苯甲酸酯	—	—	—	0.0499	C ₁₁ H ₁₄ O ₂
丁酸苯乙酯	—	0.0102	0.0206	0.0298	C ₁₁ H ₁₄ O ₂
戊酸苯乙酯	—	0.0076	0.0234	0.0695	C ₁₂ H ₁₆ O ₂
戊酸甲基苯甲酯	1.3442	—	0.0064	0.0070	C ₁₂ H ₁₆ O ₂
葵酸乙酯	0.0632	0.0632	0.0632	0.0632	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
异丁酸苯酯	—	0.0021	0.0064	0.0054	C ₁₁ H ₂₂ O ₂
苯甲酸戊酯	0.0378	—	0.0503	—	C ₁₂ H ₁₆ O ₂
酮酚类					
丁子香酚	0.0017	0.0123	0.0355	0.0318	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
顺式-茉莉酮	0.0030	0.0411	0.1541	0.1162	C ₁₁ H ₁₆ O
2-甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯酚	—	0.0021	0.0068	—	C ₁₀ H ₂₂ O ₂
1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)-苯	—	0.0428	—	0.0091	C ₁₁ H ₁₀ O ₂
3-(4,8-二甲基-3,7-壬三烯)-呋喃	0.0661	0.2636	0.9775	1.1440	C ₁₅ H ₂₂ O
石竹烯氧化物	0.0189	0.0085	—	0.0125	C ₁₅ H ₂₄ O
含氮化合物					
2-甲基-丁醛脞	—	0.0779	0.1539	0.1680	C ₅ H ₁₁ N
苯甲脞	—	0.0085	0.0311	—	C ₈ H ₇ N
噻恩吡啶	—	0.0821	—	—	C ₇ H ₅ NS
吲哚	—	0.0925	0.0940	0.3267	C ₈ H ₇ N
2-甲基-苯亚甲脞	—	0.0084	—	0.0245	C ₈ H ₉ N
2-苯硝基乙烷	—	0.0092	0.0022	—	C ₈ H ₉ NO ₂
烃类					
十六碳烷	0.0032	0.0048	—	—	C ₁₆ H ₃₄
2,4,5-三甲基-二苯甲烷	0.0115	0.0031	—	—	C ₁₆ H ₁₈
十九碳烷	0.0010	0.0027	—	—	C ₁₉ H ₄₀
2,6,10-三甲基-十四碳烷	0.0009	0.0023	—	—	C ₁₇ H ₃₆

“—”表示未检测到。

均较低。

讨 论

姜花香气是由各种芳香成分共同作用而形成的, 在所有的香气成分中, 各香气成分对花香气的贡献是依据其香气值(相对含量/嗅感阈值)划分的(丁耐克 1996), 其中, 具有较高香气值的成分形成姜花的特征香气。本文结果表明, L-沉香醇和1,8-桉油醇的相对含量较高(表1), 它们的嗅感阈值较低(丁耐克 1996), 因此可以确定其为姜花的特征香气。3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯的含量随着花的发育和成熟而显著增加, 由此可以推断, 它也是姜花的特征香气。本文中检测到大量的酯类物质, 其中含量较高的是乙酸月桂酯和苯甲酸甲酯, 它们含量也是随着花的成熟而上升的, 对姜花香味有较大的贡献, 也应是白姜花香味的特征化合物。

单萜类和酯类是姜花的两类特征香味组分。萜类化合物的生物合成主要有甲羟戊酸途径(Newman 和 Chappd11 1999)和质体途径, 另外还可通过糖苷类前体在糖苷酶催化下形成(Moon 等 1994)。酯类主要来源于苯丙氨酸途径(Moon 等 1994)和其他化合物的转化, 如氨基酸的转化、脂肪酸的氧化和单糖的转化(丁耐克 1996)。在白

姜花中, 这些特征香气组分的具体来源途径和代谢调控机制还需进一步研究。

参考文献

- 丁耐克(1996). 食品风味化. 北京: 中国轻工业出版社
- 范燕萍, 余让才, 黄蕴, 陈玉芬(2003). 姜花挥发性成分的固相微萃取—气相色谱质谱分析. 园艺学报, 30 (4): 475
- 杨萍, 范燕萍(2005). 不同温度冷藏对姜花瓶插品质及香气成分的影响. 见: 张启翔主编. 中国观赏园艺研究进展. 北京: 中国林业出版社, 480~485
- Dudareva N, Raguso RA, Wang JR, Ross JR, Pichersky E (1998). Floral scent production in *Clarkia breweri*. III. Enzymatic synthesis and emission of benzenoid esters. *Plant Physiol*, 116: 599~604
- Guterman I, Shalit M, Menda N, Piestun D, Dafny-Yelin M, Shalev G, Bar E, Davydov O, Ovadis M, Emanuel M et al (2002). Rose scent: genomics approach to discovering novel floral fragrance-related genes. *Plant Cell*, 14: 2325~2338
- Moon JH, Watanabe N, Sakata K, Inagaki J, Yagi A, Ina K, Lou S (1994). Linalyl β -D-glucopyranoside and its 6'-O-malonate as aroma precursors from *Jasminum sambac*. *Phytochemistry*, 36 (6): 1435~1437
- Newman JD, Chappd11 J (1999). Isoprenoid biosynthesis in plants: carbon partitioning within the cytoplasmic pathway. *Cirt Rev Biochem Mol*, 34: 95~106
- Schlumpberger BO, Jux A, Kunert M, Boland W, Wittmann D (2004). Musty-earthly in cactus flowers: characteristics of floral scent production in dehydrogeosmin-producing cacti. *Int J Plant Sci*, 165: 1007~1015