

山桃花香气的日变化规律

王春玲¹, 李小龙¹, 胡增辉¹, 冷平生¹, 段树生²

(1. 北京农学院 园林学院, 北京 102206; 2. 北京市林业工作总站, 北京 100029)

摘要:为了揭示山桃盛花期香气的日变化规律,采用活体植株动态顶空采集法收集一天中不同时间(6:00、9:00、12:00、15:00、18:00、21:00)山桃花释放的香气,再利用自动热脱附-气相色谱/质量色谱联用技术(ATD-GC/MS)鉴定花香成分、并分析其释放量。结果表明:山桃花香成分中共检测出43种挥发性物质,在化学结构上分别属于苯形烃类,醇类、醛类、萜烯类、酮类、脂肪烃类、酯类和其它类,共8大类。不同时间点,山桃花香释放的化合物种类和数量不同,花香成分的种类随时间呈现出逐渐增加的趋势,而释放量则表现出先增加后减少的规律,总释放量在15:00达到最高。在所有的化合物中,1,3-二甲基苯、2-乙基-1-己醇、乙苯、对二甲苯和甲基辛醚是所有时间点共有的主要挥发物质,释放量也较高,从而可推断这些化合物是山桃盛花期香气的主要成分。

关键词:山桃;日变化;花香;ATD-GC/MS

中图分类号:S688 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2015)03-0055-06 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2015.03.0055

释放花香是开花植物的重要特性,同时也是其主要观赏性状,是构成和影响花卉观赏价值的重要因素。山桃(*Prunus davidiana* Carr.)为蔷薇科李属(*Prunus*)落叶小乔木或灌木,是早春开花的树种,花色艳丽、繁茂,并且具有怡人香气,具有很高的观赏价值,在园林绿化中广泛应用^[1-2]。现代医学研究表明,桃花含有山萘酚、香豆精、三叶豆苷、柚皮素和维生素等,故桃花具有较高的食用价值,既是良药,又是天然美容品,还可烹调,具有消食顺气、祛风镇静、养心活血和美容润肤等功效^[3-4],人们日常生活常用桃花制成桃花粥、桃花酒和桃花茶等^[5]。目前来看,对自然状态下山桃花释放的天然香气的研究较少。除张启翔等采用顶空-固相微萃取与气相色谱-质谱联用技术进行了初步分析外^[9],鲜见其它报道,对山桃花香气的释放规律知之甚少。在本试验中,以盛花期的山桃花为试验材料,采用顶空动态采集法与自动热脱附-气相色谱/质谱法(ATD-GC/MS)分析技术相结合的方法,分析山桃花香气的日变化规律,为山桃花香气的进一步开发和应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试材料为北京农学院园林学院苗圃中多年生的山桃,于2013年4月15日选择健康的处于盛花期的山桃植株。

1.2 方法

试验从每个花枝上选取着生的10朵盛开的花,设置6:00、9:00、12:00、15:00、18:00和21:00共6个采样时间点进行测定分析,3次重复。

1.2.1 香气采集 采用动态顶空法采集山桃花释放出的挥发物。用采样袋(355 mm×508 mm, Reynolds, USA)包住选好的山桃花,先用大气采样仪将袋内空气抽干,排除杂质,随后充满经活性炭过滤的空气,重复2次后静置10 min使袋内气体稳定。将Tenax GR吸附管接到抽气端采集花香,整个气路系统用无味硅胶管连接,采集花香时控制大气采样仪流速 $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,采样时间为15 min。

1.2.2 花香分析 采用ATD-GC/MS联用技术分析花香。收集在Tenax GR吸附管中的花香物质通过ATD(Auto Thermal Desorber, TurboMatrix 650, PerkinElmer)进行热脱附。一级热脱附先在 260°C 下保持10 min,之后在 -25°C 冷阶温度保持3 min;二级热脱附在 300°C 下保持5 min,将挥发物输送到GC(Clarius 600, PerkinElmer, Waltham, USA)中。GC色谱柱采用DB-5MS柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$),以He作为载气。GC程序升温:在 40°C 下保持2 min,以 $4^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温至 160°C ,而后以 $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

收稿日期:2014-10-13

基金项目:北京市教育科技提升计划资助项目(PXM2013-014207-000079, PXM2014-014207-000081);北京市农业科技资助项目(20130113)

第一作者简介:王春玲(1990-),女,在读硕士,从事园林植物与观赏园艺研究。E-mail:elenawang@qq.com。

通讯作者:冷平生(1964-),博士,教授,从事园林植物生理与生态研究。E-mail:lengpsh@tom.com。

的速度升温至 270℃,保持 3 min。MS(Clarus 600T, PerkinElmer, Waltham, USA)电离模式为 EI,电子能量 70 eV,质谱扫描范围为 29~600 amu,接口和离子源温度分别为 250℃和 220℃。

1.2.3 花香成分鉴定和定量分析 用 Turbo-Mass ver5.4.2 软件中的 NIST08 搜索库初步鉴定挥发物的成分,并确定其峰面积,通过 α -蒎烯做外部标准,确定各化学成分的释放量。标准曲线方程式 $y=673\ 826.17x-353\ 429.61$,相关系数 $R^2=0.990\ 4$ 。

2 结果与分析

2.1 花香成分和含量的变化

由表 1 可知,在盛开期山桃花释放的花香中共鉴定出 43 种挥发性物质,可分为苯形烃类、醇类、醛类、萜烯类、酮类、脂肪烃类、酯类和其它类共 8 大类。挥发性物质成分种类在日变化中呈现出逐渐增多的规律。在 6:00 时测定出的挥发性物质种类最少(19 种),21:00 时山桃释放的挥发性物质种类最多,为 40 种。在山桃花香气成分

中,脂肪烃类物质数量最多(10 种),并且在不同时间段的脂肪烃类物质数量变化规律与山桃花香总成分变化规律相同。在香气成分中,也检测到较多的苯形烃类物质;在 6:00 至 12:00 均释放出 8 种苯形烃类物质,15:00 至 21:00 释放出 9 种。醇类物质的数量随时间变化较大,在 6:00 和 9:00 时山桃仅释放出 1 种,而在其它时间点均检测到了 5 种。在 6:00 时,检测到 3 种醛类挥发性物质,在 9:00 和 12:00 则增加到 5 种,而在 15:00 以后则增加到了 6 种。山桃花在 6:00 未释放出酮类物质,而随时间酮类物质数量逐渐增加,在 21:00 时达到了 4 种。在山桃花花香中仅检测到 2 种萜类挥发性物质和 2 种酯类物质。

在释放量上,山桃花香的总释放量随时间呈先升高后降低的趋势。6:00 时最少($114.02\pm12.85\ \mu\text{g}$),到 15:00 时挥发性物质成分总释放量达到最高值为($360.81\pm27.09\ \mu\text{g}$),约为 6:00 时的 3 倍,而后逐渐降低,但在 21:00 时花香的总释放量也较高,为($211.13\pm30.68\ \mu\text{g}$)。

表 1 山桃花香成分及释放量分析
Table 1 The floral composition and release amount of *P. davidiana* Carr

	序号 No.	保留时间/min Retention time	主要成分 Main component	释放量/μg Release amount					
				6:00	9:00	12:00	15:00	18:00	21:00
苯形烃类 Benzenoid and derivatieve	1	2.36	苯	2.81±0.05	3.47±0.42	4.08±0.10	3.98±0.29	3.09±0.16	2.49±0.24
	2	3.78	甲苯	3.41±0.03	4.78±0.97	5.87±0.59	4.92±0.64	3.98±0.62	3.01±0.11
	3	6.01	乙苯	19.65±4.54	36.99±11.55	56.05±6.35	51.80±6.04	38.52±8.89	30.17±4.73
	4	6.26	1,3-二甲苯	29.12±3.62	51.77±15.70	76.00±9.14	73.48±8.73	53.63±10.89	43.81±6.09
	5	6.66	对甲基苯丙胺	6.11±2.87	17.22±2.22	2.86±0.75	1.04±0.15	1.20±0.12	1.12±0.22
	6	6.93	对二甲苯	10.32±1.37	23.72±2.37	28.38±2.85	27.05±2.08	20.17±3.84	16.92±2.72
	7	9.27	苯甲醛	1.90±0.30	4.16±1.35	3.02±0.92	2.88±0.50	2.41±0.56	2.66±0.45
	8	11.07	对二氯苯	1.71±0.11	3.31±0.44	4.09±0.31	4.21±0.49	3.01±0.12	2.84±0.18
	9	21.42	邻苯二甲酸	-	-	-	3.43±1.28	1.37±0.14	1.67±0.03
		合计		75.03±11.35	145.45±28.89	180.38±19.81	172.82±18.24	127.41±24.83	104.73±14.48
醇类 Alcohol	10	1.89	1,3-丁二醇	-	-	15.68±2.09	17.28±0.41	10.87±0.46	8.88±0.26
	11	2.22	水合戊醇	-	-	4.01±1.97	2.96±0.40	2.76±0.34	2.35±0.14
	12	10.63	2-乙基,1-癸醇	-	-	1.37±0.13	1.34±0.04	1.15±0.09	1.02±0.02
	13	11.72	2-乙基-1-己醇	23.31±0.14	40.06±9.21	58.85±11.12	68.98±10.74	40.21±5.81	43.94±10.81
	14	21.25	2-己基辛醇			2.49±0.07	2.38±0.09	1.68±0.19	1.67±0.05
		合计		23.31±0.14	40.06±9.21	82.43±11.05	92.97±10.99	56.69±6.30	57.88±11.11

续表 1 Continuing Table 1

	序号 No.	保留时间/min Retention time	主要成分 Main component	释放量/ μg Release amount					
				6:00	9:00	12:00	15:00	18:00	21:00
醛类 Aldehyde	15	2.74	3-甲基戊醛	-	5.94 \pm 0.52	-	-	-	-
	16	4.5	己醛	2.27 \pm 0.51	4.94 \pm 1.23	7.00 \pm 1.07	6.56 \pm 1.06	4.09 \pm 1.14	3.46 \pm 0.64
	17	7.3	庚醛	-	1.15 \pm 0.38	5.22 \pm 0.29	6.77 \pm 0.23	1.74 \pm 0.12	4.98 \pm 0.51
	18	9.03	2-乙基己醛	3.04 \pm 0.41	5.58 \pm 0.13	9.16 \pm 0.55	10.17 \pm 0.39	6.52 \pm 0.33	5.73 \pm 0.76
	19	10.54	2-乙基-2-己烯醛	-	-	1.77 \pm 0.11	1.92 \pm 0.08	1.46 \pm 0.10	1.39 \pm 0.05
	20	14.45	壬醛	1.56 \pm 0.21	2.49 \pm 0.31	4.44 \pm 0.50	5.23 \pm 0.43	3.57 \pm 0.20	3.21 \pm 0.17
	21	18.06	癸醛	-	-	-	1.59 \pm 0.17	1.28 \pm 0.05	1.29 \pm 0.09
		合计		6.88 \pm 0.97	20.11 \pm 0.85	37.61 \pm 1.14	32.27 \pm 1.31	18.68 \pm 1.51	20.09 \pm 1.64
萜烯类 Terpenoid	22	8.23	β -罗勒烯	1.27 \pm 0.18	1.92 \pm 0.28	2.45 \pm 0.20	2.31 \pm 0.15	1.76 \pm 0.22	1.55 \pm 0.23
	23	11.62	d-柠檬烯	1.26 \pm 0.13	1.57 \pm 0.18	2.41 \pm 0.32	2.03 \pm 0.11	1.61 \pm 0.22	1.49 \pm 0.10
		合计		2.53 \pm 0.27	3.49 \pm 0.46	4.87 \pm 0.39	4.34 \pm 0.04	3.37 \pm 0.44	3.04 \pm 0.32
酮类 Ketone	24	6.8	2,2-二甲基,3-戊酮	-	2.62 \pm 0.37	3.33 \pm 0.43	3.94 \pm 0.26	3.69 \pm 0.80	3.45 \pm 0.04
	25	7.05	环己酮	-	2.24 \pm 0.15	4.65 \pm 1.67	3.16 \pm 0.12	2.43 \pm 0.16	2.25 \pm 0.13
	26	16.38	3-甲基-4-庚酮	-	-	-	2.39 \pm 0.17	1.71 \pm 0.14	1.56 \pm 0.11
	27	29	2,5,6-三甲基-4-庚烯-3-酮	-	-	-	2.88 \pm 0.12	1.55 \pm 0.32	1.58 \pm 0.06
		合计			4.86 \pm 0.28	7.98 \pm 1.01	12.37 \pm 0.37	9.39 \pm 0.64	8.83 \pm 0.23
脂肪烃类 Fattyhydrocarbon	28	2.63	1-庚烯	-	-	3.64 \pm 0.42	3.94 \pm 0.33	2.07 \pm 0.27	2.19 \pm 0.23
	29	2.81	2-庚烯	-	-		4.58 \pm 0.89	2.64 \pm 0.25	2.28 \pm 0.19
	30	2.92	6-甲基-3-戊烯	-	-	4.36 \pm 0.42	3.65 \pm 0.44	3.31 \pm 0.40	2.61 \pm 0.25
	31	4.2	3-辛烯	3.53 \pm 0.51	6.37 \pm 3.87	10.53 \pm 1.38	12.81 \pm 4.23	7.36 \pm 0.89	6.52 \pm 3.76
	32	10.81	5-十四烯	-	2.51 \pm 0.27	3.67 \pm 0.21	3.77 \pm 0.20	2.60 \pm 0.29	2.52 \pm 0.07
	33	11.4	2,2,4,4,6,6-五甲基庚烷	-	-	3.13 \pm 0.51	3.19 \pm 0.06	2.18 \pm 0.23	1.89 \pm 0.11
	34	12.43	2,2,3,3-三甲基,5-乙基庚	2.74 \pm 0.67	4.54 \pm 0.34	8.63 \pm 0.67	8.55 \pm 0.22	5.71 \pm 0.67	4.37 \pm 0.12
	35	12.9	2,2,3,4-四甲基戊烷	-	2.97 \pm 0.08	-	-	-	2.84 \pm 0.17
	36	13.26	2,3,4-三甲基癸烷	-	2.27 \pm 0.14	3.87 \pm 0.34	4.27 \pm 0.56	2.69 \pm 0.18	2.16 \pm 0.10
	37	19.2	4-十三烯	-	-	3.19 \pm 0.38	3.35 \pm 0.31	-	2.15 \pm 0.16
		合计		6.28 \pm 1.06	18.68 \pm 4.35	41.05 \pm 3.42	48.15 \pm 5.04	28.60 \pm 2.52	29.57 \pm 4.39
酯类 Ester	38	2	乙酸乙酯	1.93 \pm 0.28	1.88 \pm 0.28	-	-	-	-
	39	21.94	2-甲基丙酸-2-乙基己酯	-	-	1.66 \pm 0.10	1.62 \pm 0.16	1.06 \pm 0.13	0.91 \pm 0.03
		合计		1.93 \pm 0.28	1.88 \pm 0.28	1.66 \pm 0.10	1.62 \pm 0.16	1.06 \pm 0.13	0.91 \pm 0.03
其它类 Others	40	7.2	6-氨基-2-甲基-2-己醇	-	-	-	-	5.82 \pm 0.28	0.99 \pm 0.02
	41	7.27	N-十二烷基甲胺	6.46 \pm 0.35		2.53 \pm 0.40	-	-	-
	42	17.12	萘	-	1.45 \pm 0.06	2.14 \pm 0.17	2.06 \pm 0.20	1.54 \pm 0.01	1.52 \pm 0.13
	43	27.56	甲基辛醚	1.83 \pm 0.22	4.16 \pm 0.37	10.93 \pm 0.72	15.24 \pm 1.30	6.60 \pm 1.34	5.72 \pm 0.39
		合计		8.29 \pm 0.49	5.61 \pm 0.44	15.62 \pm 0.37	17.31 \pm 1.47	13.97 \pm 1.25	8.24 \pm 0.39
		总计		114.02 \pm 12.85	225.94 \pm 23.22	342.85 \pm 7.90	360.81 \pm 27.09	238.14 \pm 36.41	211.13 \pm 30.68

2.2 花香成分释放量随时间的变化

山桃花一天中不同时段香气的释放量存在明显差异(见图 1)。在所有的挥发物种类中,苯形烃类物质在山桃各个时段的挥发性物质中均表现出最高的释放量,其释放规律呈先上升再降低的

趋势,苯形烃类物质在 6:00 时的释放量最低,约为释放量最高值 12:00($180.38 \pm 19.81 \mu\text{g}$)时的 1/2(见图 1A);醛类(图 1C)和萜烯类(图 1D)物质呈现相同的规律。醇类物质是山桃花香中另一类释放量较高的化合物,其在 15:00 时的释放量

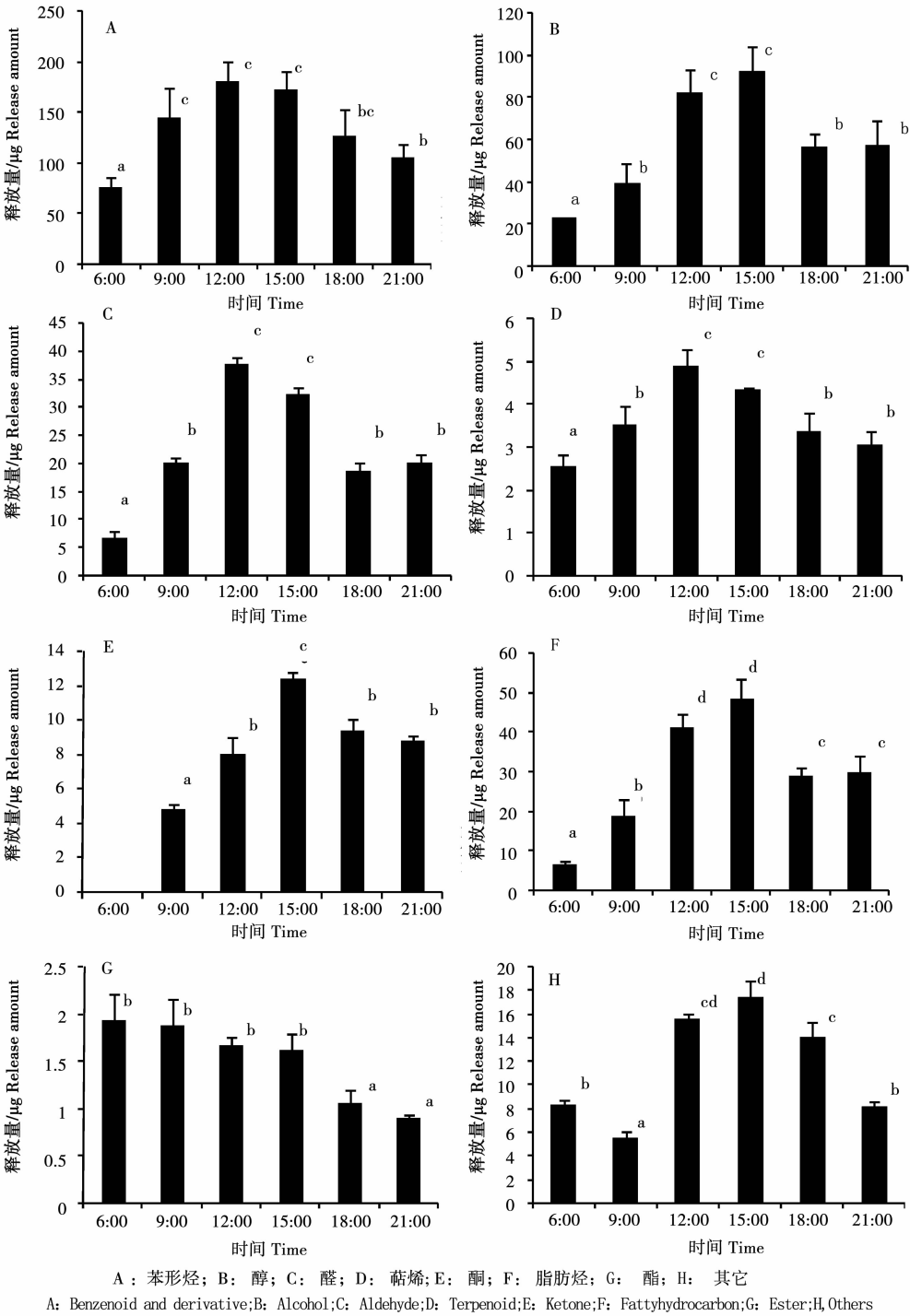


图 1 山桃各类花香成分释放量随时间的变化

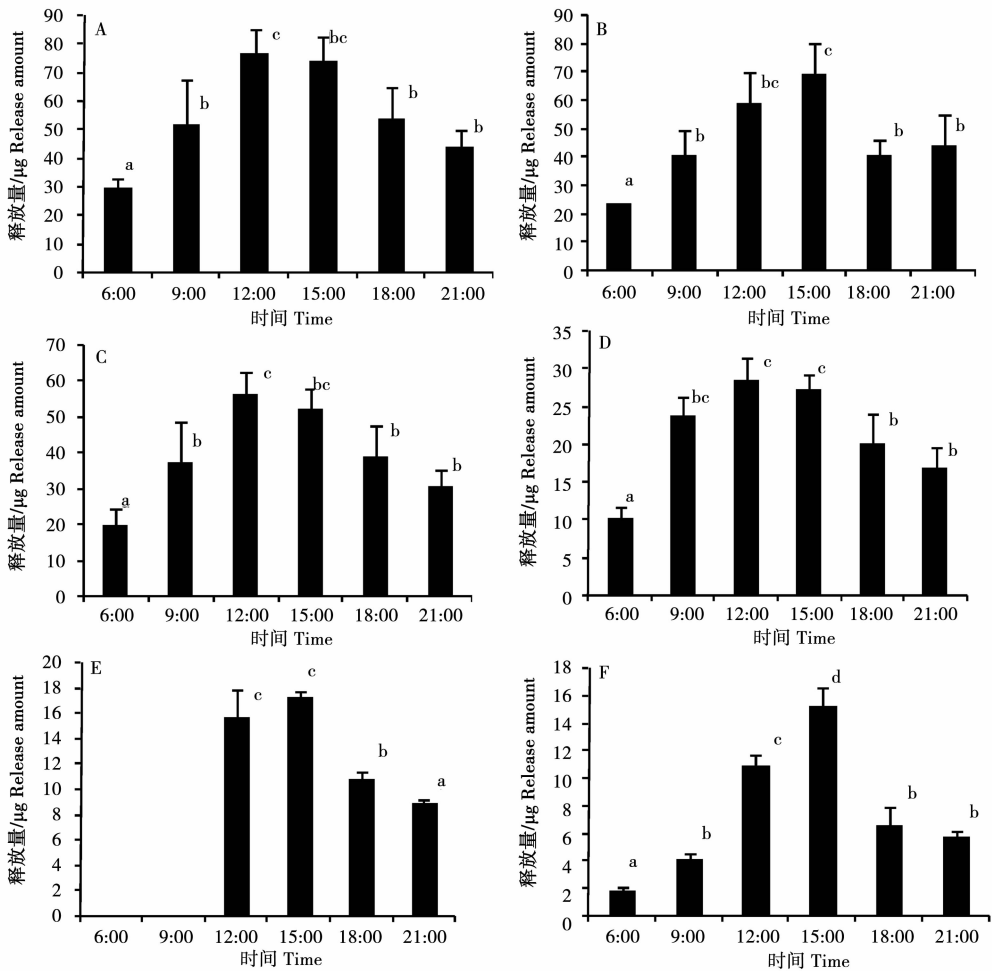
Fig. 1 The release amount patterns of different aroma categories emitted from *P. davidiana* Carr. with time

达到最高,几乎为 6:00 时的 4 倍(见图 1B)。山桃花在 9:00 时释放出少量的酮类物质,之后释放量逐渐增大,在 15:00 时达到峰值,而后逐渐降低(见图 1E)。其他类物质在 9:00 时为最低值($5.61\pm0.44\text{ }\mu\text{g}$),不到 15:00 时其他类物质释放量的 1/3(图 1H)。在山桃花香成分中,酯类物质释放量最低,且表现出逐渐降低的变化规律,释放量从 6:00 时的 $1.93\pm0.28\text{ }\mu\text{g}$ 降低到 21:00 时的 $0.91\pm0.03\text{ }\mu\text{g}$,减少了 53%(见图 1G)。

2.3 几种主要成分释放量随时间的变化

从图 2 看出,山桃几种主要花香成分释放量日变化差异。1,3-二甲基苯、2-乙基-1-己醇、乙苯、对二甲苯和甲基辛醚在山桃各时间段均检测到。1,3-二甲基苯是山桃花香中释放量最高的成

分,其释放量呈现出与总释放量相似的先增加后降低的规律(图 2A)。2-乙基-1-己醇的释放量也较高,在 15:00 时释放量达到最大($68.98\pm10.74\text{ }\mu\text{g}$),占总释放量的 18.42%(图 2B)。乙苯和对二甲苯的释放量表现出与 1,3-二甲基苯相同的变化规律(图 2C,图 2D)。而甲基辛醚释放量在 15:00 时达到最高($15.24\pm1.30\text{ }\mu\text{g}$),约为 6:00 时释放量的 8 倍。1,3-丁二醇仅在 12:00 至 21:00 的山桃花香中检测到,在 15:00 达到最高值,随后释放量逐渐降低(图 1E)。从中可以看出,山桃香气的主要成分为 1,3-二甲基苯、2-乙基-1-己醇、乙苯、对二甲苯、甲基辛醚。而其它苯形烃类和醇类物质也是其重要的组成成分。



A: 1,3-二甲基苯; B: 2-乙基-1-己醇; C: 乙苯; D: 对二甲苯; E: 1,3-丁二醇; F: 甲基辛醚
A: Benzene,1,3-dimethyl-;B: 1-hexanol,2-ethyl-;C: Ethylbenzene;D: P-xylene;E: 1,3-butanediol;F: Methyloctyl ether

图 2 山桃主要挥发物质释放量日变化

Fig. 2 The release amounts of main aroma components in *P. davidiana* Carr.

3 结论与讨论

本试验采用动态顶空采集法收集了自然状态下山桃花释放的花香,并用 ATD-GC/MS 分析技术对其成分的释放量进行分析,可知一天中的各个不同时间段山桃花香释放的化合物种类和数量均不相同,随着时间变化,花香物质的种类呈现出逐渐增加的趋势,而总释放量则表现出先增加后减少的规律,且在 15:00 达到最高。植物释放花香的规律性变化主要受自身昼夜节律及环境因素的影响^[10-13]。由于山桃花属于日间授粉的植物,其授粉者为白天活动的昆虫,因此释放花香以招引昆虫传粉,故在白天香气释放量高,这种挥发性物质释放量变化昼夜节律性是植物为适应外界环境和后代的繁殖而与昆虫长期协同进化的结果^[10]。同一天中温度较高、光照较强、湿度较低的时段植物花香释放量较高,其日变化规律与净光合速率和气孔导度的日变化规律一致性较强,从 6:00 开始植物光合作用和蒸腾作用逐渐增强,伴随的次生代谢物释放量逐渐增加,之后随温度和光照下降的同时,植物逐渐处于水分亏缺状态,保卫细胞失水、气孔关闭,由于气孔阻力的加大,蒸腾作用减弱,总挥发物释放量降低^[11-12]。

在本实验中,发现 1,3-二甲基苯、2-乙基-1-己醇、乙苯、对二甲苯和甲基辛醚是山桃花香的主要成分。而在张启翔等的实验中发现,苯甲醛、苯甲醇和乙酸苯甲酯是山桃花挥发物的主要成分^[5],这可能与山桃的生长环境、生长状态以及试

验方法的不同有关,而对于山桃花香的释放机理有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] 赵钹,赵良华. 优良的园林树种-山桃[J]. 新疆林业, 2006(2):36.
- [2] 李晓燕,马强,赵灵芝,等. 山桃的种植及利用[J]. 内蒙古农业科技,2007(2):112-115.
- [3] 马建忠,张有成,徐小东,等. 桃花的药用价值研究[J]. 中医学报,2013,28(7):1020-1023.
- [4] 徐文. 食品美容有奇效[J]. 海洋世界,2002,1(1):38.
- [5] 刘世辉. 桃花美容胜桃花[J]. 东方食疗与保健,2004, 3(3):27.
- [6] 王利平,刘扬琨,袁身淑,等. 梅花香气成分初探[J]. 园艺学报,2002,30(1):42-44.
- [7] 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(4): 201-206.
- [8] 王翔培,郝俊杰,李雨生,等. 桃枝挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(16): 11-18.
- [9] 张启翔,赵印良,周斯建,等. 不同类型梅花品种及近缘种山桃挥发性成分分析[J]. 安徽农业科学,2011,39(26): 16164-16165.
- [10] 邓晓军,陈晓亚,杜家玮. 植物挥发性物质及其代谢工程[J]. 植物生理与生物分子生物学学报,2004,30(1): 11-18.
- [11] 王红星,乔传英,古红梅. 影响植物次生代谢产物形成的因素[J]. 安徽农业科学,2007,35(35): 11376-11377,11405.
- [12] 陈晓亚. 植物次生代谢研究[J]. 世界科技与发展,2006, 28(5):1-4.
- [13] Dudareva N, Pichersky E, Jonathan Gershenzon. Biochemistry of Plant Volatiles[J]. Plant Physiology, 2004, 135: 1893-1902.

Daytime Variation of Floral Scent of *Prunus davidiana* Carr.

WANG Chun-ling¹, LI Xiao-long¹, HU Zeng-hui¹, LENG Ping-sheng¹, DUAN Shu-sheng²

(1. College of Landscape Architecture, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206;

2. General Forestry Station of Beijing Municipality, Beijing 100029)

Abstract: In order to explore the daytime variation pattern of floral scent emitted from *Prunus davidiana* Carr. at the full-bloom stage, using dynamic headspace method, the floral scent was collected at different time points (6:00, 9:00, 12:00, 15:00, 18:00, 21:00), the components and release amounts were analyzed by ATD-GC/MS technique. The results showed that 43 volatile compounds were detected, belonging to 8 volatile categories, including benzenoid and derivative, alcohol, aldehyde, terpenoid, ketone, fatty hydrocarbon, ester and others. The total release amount firstly increased, and then decreased along with time, and reached the peak at 15:00. Among the components, 1,3-dimethyl-benzene, 2-ethyl-1-hexanol, ethylbenzene, p-xylene and methyl-octyl-ether showed relatively higher release amounts, which were thought as the main components of the floral scent emitted from *P. davidiana* Carr. at the full-bloom stage.

Keywords: *Prunus davidiana* Carr.; daytime variation; floral scent; ATD-GC/MS