

顶空固相微萃取法分析毛药山茶花香气成分

宋晓虹, 彭力, 石祥刚, 戴盛桃, 叶创兴*

(中山大学生命科学学院, 广州 510275)

摘要: 采用顶空固相微萃取法提取了毛药山茶鲜花的香气成分, 通过气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对香气成分进行了分析。共检测到 50 种香气成分, 鉴定出 19 种, 占总香气含量的 71.72%。毛药山茶花香气成分主要为芳香族化合物、倍半萜、烷烃、烯烃和脂肪酸酯, 其中倍半萜在总香气中的比例最高, 为 46.31%, 其次为烷烃, 为 19.79%。

关键词: 毛药山茶花; 香气; HS-SPME; GC-MS

中图分类号: S685.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2009)04-0561-03

The aroma components from the flowers of *Camellia rensanxiangiae* by HS-SPME

SONG Xiao-Hong, PENG Li, SHI Xiang-Gang,
DAI Sheng-Tao, YE Chuang-Xing*

(College of Life Sciences, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Aroma components of fresh flowers of *Camellia rensanxiangiae* were extracted by HS-SPME and analyzed by GC-MS. Total 50 components were detected, 19 of them were identified, which accounted for 71.72%. The result indicated that the main aroma components were aromatic compound, sesquiterpenoid, alkane, alkene, and fatty acid ester. The content of sesquiterpenoids is the highest, accounting for 46.31%, the next is alkane, accounting for 19.79%.

Key words: Flowers of *Camellia rensanxiangiae*; aroma components; HS-SPMS; GC-MS

毛药山茶(*Camellia rensanxiangiae*)是2001年发表的新种(叶创兴等, 2001), 系统上属于山茶属毛蕊茶组(*Camellia* Sect. *Eriandria* Coh. St), 其最重要的特点是花药有毛, 易于识别, 花药有毛的种类在山茶属仅有此种, 此外此种花小而多, 纯白色, 具有清香。山茶属植物的花具有香气的种类较少, 已报道的有琉球连蕊茶(*C. lutchuensis*)、蒙自连蕊茶(*C. forrestii*)、长瓣短柱茶(*C. grijsii*)和五柱滇山茶(*C. yunnanensis*)等(冯国楣, 1985)。范正琪等(2005)对具有香味的山茶花品种“克瑞墨大牡丹”的香气成分进行了研究, 共鉴定出 37 种香气成分, 其

中芳樟醇含量最高。

植物香气成分的提取方法有溶剂提取法(Scherier等, 1978)、顶空法(Noble等, 1978)、吹扫捕集法(Stashenko等, 1992)、固相萃取法(Mangas等, 1996)和同时蒸馏提取法(Soles等, 1982)等, 这些方法中有些需要经过加热处理, 受热后不稳定的香气成分易发生变质, 使得分析出的结果与真实情况存在一定差异。有些方法需要的样品量较多, 给实验造成一定的困难。顶空固相微萃取技术是20世纪90年代以来发明并发展起来的一种香气提取技术。该方法无需溶剂, 无需加热, 防止了由于加热

收稿日期: 2007-12-17 修回日期: 2008-03-25

基金项目: 张宏达科学研究基金[Supported by the Science Foundation of Zhang Hongda]

作者简介: 宋晓虹(1975-), 女, 讲师, 主要从事植物资源的研究。

* 通讯作者(Author for correspondence, E-mail: lssycx@mail.sysu.edu.cn)

等处理过程对被测样品组分的破坏,需要样品量少,操作简便,易于自动化和与其他技术在线联用,目前已成为分析香气成分的一种主要方法(Alexandra & Janusz, 1996; 马继平等, 2002)。

王冬梅等(2005)曾采用有机溶剂萃取法提取了毛药山茶花的挥发油成分,通过 GC-MS 法对挥发油成分进行了分析,确定其中含量最高的香气成分为苯乙醇,并对比了不同花期的毛药山茶花中的香气成分,发现不同花期香气成分中苯乙醇的含量均最高,为 46.34%~61.50%,从开花初期到晚期,苯乙醇的含量逐渐降低。

王冬梅等(2005)所采用的溶剂提取法可将毛药山茶花中的所有挥发性成分提取出来,由于植物中不同成分的挥发性强弱不尽相同,植物自然释放出的香气成分的组成和含量与其挥发油成分的组成及含量并不完全吻合,人们嗅到的植物香气为植物在自然条件下所释放出的化学成分。为了分析毛药山茶鲜花自然释放出的香气成分的组成,本研究采用顶空固相微萃取法提取了毛药山茶鲜花的香气成分,通过 GC-MS 对毛药山茶鲜花的香气成分进行了分析。本研究可为毛药山茶的进一步开发提供理

论依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS): Voyager (Finnigan 公司); 手动 SPME 进样器(美国 Supelco 公司, 萃取纤维头为 100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)); 挥发油提取器; 电热套; 无水硫酸钠等。

1.2 实验材料

毛药山茶新鲜花朵采自广州中山大学茶园, 标本由叶创兴鉴定。

1.3 实验方法

1.3.1 顶空固相微萃取法(Head Space-Solid phase microextraction, HS-SPME)提取香气成分 先将固相微萃取头在气相色谱的进样口于 220 $^{\circ}\text{C}$ 老化 30 min。取毛药山茶鲜花 10 g 置于 25 mL 样品瓶中, 加盖封口, 插入装有 100 μm PDMS 萃取头的手动进样器, 室温吸附 10 h。将手动进样器抽出, 插入气质联用仪, 于 180 $^{\circ}\text{C}$ 解吸 10 min, 进行 GC-MS 测定。

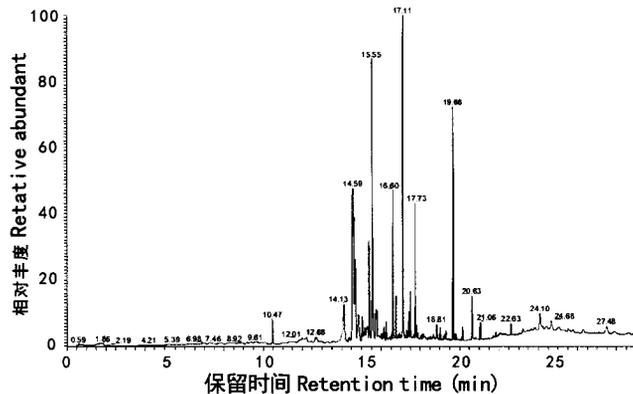


图 1 毛药山茶鲜花香气成分总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatography of aroma components from fresh flowers of *C. renshanxiangiae* extracted by HS-SPME

1.3.2 GC-MS 分析 以 GC-MS(Voyager, Finnigan 公司)分析毛药山茶鲜花的香气成分。分析条件为 SGE-BPX5 25 m \times 0.22 mm \times 0.25 μm 5% 苯基(等同)聚硅苯-硅氧烷毛细管柱; 载气为高纯 He (99.999%), 流速为 1.0 mL/min; 程序升温为 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度上升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 进样口温度为 180 $^{\circ}\text{C}$, 离子源温度为 200 $^{\circ}\text{C}$, 电离方式为 EI, 扫描范围为 0~450 amu, 进样方式为不分流进样; 采样延迟时间为 1 min。

1.3.3 香气组成定性和定量方法 香气经 GC-MS 分析, 各组分质谱数据进行 NIST 库检索进行定性, 峰面积归一化法定量。

2 结果

2.1 毛药山茶鲜花香气总体成分

顶空固相微萃取法得到的毛药山茶鲜花的香气成分的总离子流图见图 1。顶空固相微萃取法得到

毛药山茶鲜花香气成分共 50 种, 鉴定出 19 种, 占总香气成分的 71.72%, 具体化合物名称、分子式、分子量及相对含量见表 1。

表 1 毛药山茶鲜花香气成分组成及含量

Table 1 Content of aroma components extracted by HS-SPME from fresh flowers of *C. renshanzhiangiae*

峰号 Peak No.	保留时间 Retention time (min)	化合物名称 Components	分子式 Molecular formula	相对含 量(%) Relative content
1	10.46	苯乙醇 Phenylethanol	C ₈ H ₁₀ O	1.27
2	14.13	柏木烯 Cedrene	C ₁₅ H ₂₄	1.90
3	14.38	石竹烯 Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.23
4	14.59	8(15)-柏木烯 Cedr-8(15)-ene	C ₁₅ H ₂₄	7.83
5	14.86	橙花叔醇乙酯 Nerolidol acetate	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	1.33
6	15.40	正十五烷 Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	4.94
7	15.55	α-法尼烯 α-Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	14.27
8	15.76	δ-榄香烯 δ-Elemene	C ₁₅ H ₂₄	1.45
9	15.82	杜松烯 Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	1.46
10	16.28	橙花叔醇 nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.92
11	16.60	正十六烷 Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	7.59
12	17.11	柏木醇 Cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	16.49
13	17.31	3-甲基十五烷 3-Methylpentadecane	C ₁₆ H ₃₄	0.38
14	17.43	6,9-十七碳二烯 6,9-Heptadecadiene	C ₁₇ H ₃₂	0.50
15	17.51	8-十七碳烯 8-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	2.36
16	17.73	正十八烷 Heptadecane	C ₁₈ H ₃₈	6.88
17	19.01	2,4,6-三叔丁基苯酚 2,4,6-Tri-tert-butylphenol	C ₁₈ H ₃₀ O	0.64
18	19.30	反式-法尼醇 Trans-Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.43
19	21.06	棕榈酸异丙酯 Isopropyl Palmitate	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0.85

2.2 毛药山茶鲜花香气成分含量及分类

从表 1 可看出, 通过顶空固相萃取法得到的毛药山茶鲜花香气成分主要为芳香族化合物、倍半萜及其氧化物、烷烃、烯烃和脂肪酸酯, 其中倍半萜及其氧化物所占比例最高(46.31%), 其次是烷烃(19.79%), 烯烃类(2.86%), 芳香族化合物(1.91%), 脂肪酸酯(0.85%)。倍半萜类化合物大多具有温和的甜香、花香和木香(何坚等, 1996), 长链烷烃类化合物本身不具有香味, 但具有定香作用。分析认为是毛药山茶鲜花中高含量的倍半萜类化合物和烷烃类化合物使其清香怡人, 同时香味持久。

3 讨论

本文通过 GC-MS 分析了顶空固相微萃取法得到的毛药山茶鲜花香气成分。毛药山茶鲜花释放出的倍半萜及其氧化物类化合物和烷烃类化合物的含量较高, 此结果与感官嗅到其香味为清香一致, 可作为新的观赏植物加以开发。

参考文献:

- 何坚, 孙宝国. 1996. 香料化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社
- Alexandra S, Janusz P. 1996. Analysis of flavor volatiles using headspace solid-phase microextraction[J]. *J Agric Food Chem*, 44(8): 2187-2193
- Fan ZQ(范正琪), Li JY(李纪元), Tian M(田敏), et al. 2005. Analysis of aroma constituents of *Camellia* variety Kramer's supreme(山茶品种‘克瑞墨大牡丹’香气成分分析)[J]. *Fore Res* (林业科学研究), 18(4): 412-415
- Feng GM(冯国楣). 1985. *Camellia* flowers(茶花史话)[J]. *World Agric*(世界农业), 2: 48-51
- Ma JP(马继平), Wang HW(王涵文), Guan YF(关亚凤). 2002. New Technologies of Solid-Phase Microextraction(固相微萃取新技术)[J]. *Chin J Chromatography*, 20(1): 16-20
- Mangas JJ, Gonzalez MP, Rodriguez R, et al. 1996. Solid-phase extraction and determination of trace aroma and flavour components in cider by GC-MS[J]. *Chromatographia*, 42(1/2): 101-105
- Noble AC. 1978. In *Analysis of Foods and Beverages, Headspace Techniques*[M]. New York: Academic Press, 203-208
- Scherier P, Drawert F, Schmid M. 1978. Changes in the composition of neutral volatile components during the production of apple brandy[J]. *J Sci Fd Agric*, 29(8): 728-736
- Soles KM, Ough CS, Kunkee RE. 1982. Ester concentration differences in wines fermented by various species and strains of yeasts[J]. *Am J Enol Vitic*, 33(1): 94-98
- Stashenko H, Macku C, Shibamoto T. 1992. Monitoring volatile chemicals formed from must during yeast fermentation[J]. *J Agric Food Chem*, 40(11): 2257-2259
- Wang DM(王冬梅), Miao H(苗晖), Ye CX(叶创兴). 2005. Study of aroma compounds of the flower of *Camellia renshanzhiangiae*(毛药山茶花香气成分的研究)[J]. *Bull Bot Society Guangdong Province*(广东省植物学会会刊), 15: 53-60
- Ye CX(叶创兴), Zheng XQ(郑新强). 2001. A new species of the genus *Camellia* from Guangdong, China(毛药山茶—中国广东山茶属一新种)[J]. *Acta Phytotax Sin*(植物分类学报), 39(2): 160-162