

不同花期山矾花的香气成分及其相对含量

王艺光¹, 付建新¹, 张超¹, 胡绍庆², 赵宏波¹

(1. 浙江农林大学 风景园林与建筑学院, 浙江 临安 311300; 2. 浙江理工大学 建筑工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 用顶空固相微萃取 (HS-SPME) 结合气相-质谱联用技术 (GC-MS) 对蕾期、半开期、盛花期山矾 *Symplocos sumuntia* 花的挥发性物质进行鉴定。结果表明: 从 3 个花期的山矾花分别鉴定出 35, 39, 42 种挥发物, 属于醇类、酮类、酯类、醛类、芳香族类和酸类化合物, 各时期最主要的花香物质是醇类和酮类。蕾期相对含量高的物质是芳樟醇(20.19%), 双花醇(19.45%), 反式-氧化芳樟醇(12.68%); 半开期的是 β -紫罗兰酮(33.38%), 3,4,5-三甲氧基甲苯(15.29%), 桉油醇(11.90%); 盛花期的是 β -紫罗兰酮(19.14%), 桉油醇(18.17%), 双花醇(13.09%)。因此, 山矾花的主要香气成分为 β -紫罗兰酮、桉油醇、双花醇、反式-氧化芳樟醇、芳樟醇和 3,4,5-三甲氧基甲苯, 其中, β -紫罗兰酮对半开期花香贡献最大, 而盛开期的香气是由多种物质共同贡献。结果为山矾花香利用及昆虫传粉研究提供了科学依据。图 3 表 1 参 39

关键词: 植物学; 山矾; 香气成分; 顶空固相微萃取; 气相-质谱联用技术

中图分类号: S718.43; Q946.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2016)03-0516-08

Flower scent component changes during the flowering process in *Symplocos sumuntia*

WANG Yiguang¹, FU Jianxin¹, ZHANG Chao¹, HU Shaoqing², ZHAO Hongbo¹

(1. School of Landscape Architecture, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, Zhejiang, China)

Abstract: In order to provide a scientific basis for the utilization of floral aroma and the exploration of insect pollination, volatile compounds from the flowers of *Symplocos sumuntia* at the bud stage, middle opening stage, and full opening stage were analyzed by Headspace Solid Phase Micro-extraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that 35, 39, and 42 kinds of volatile compounds were identified from the flowers at the bud, middle opening, and full opening stages, respectively. These volatile compounds mainly belonged to alcohols, ketones, esters, aldehydes, aromatics, and acids with the major categories being alcohols and aldehydes. The relative content of linalool (20.2%), trans-linalool oxide (12.7%), and 2H-pyran-3-ol, 6-ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl (19.5%) were higher at the bud stage. β -ionone (33.4%), eucalyptol (11.9%), and 3,4,5-trimethoxy toluene (15.3%) showed the highest released relative content at the middle opening stage. At the full opening stage, β -ionone (19.1%), eucalyptol (18.2%), and 2H-pyran-3-ol, 6-ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl (13.19%) were the dominate components. Therefore, the main aromatic components from the flowers of *S. sumuntia* were β -ionone, eucalyptol, 2H-pyran-3-ol, 6-ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl-, trans-linalool oxide, linalool, and 3,4,5-trimethoxy toluene. Also, for the scent of flowers, at the middle opening stage β -ionone made the dominate contribution; whereas, at the full opening stage various compounds dominated. [Ch, 3 fig. 1 tab. 39 ref.]

收稿日期: 2015-06-05; 修回日期: 2015-09-15

基金项目: 浙江省农业重大科技专项重点项目(2012C12909-9, 2012C12909-19)

作者简介: 王艺光, 从事观赏植物种质资源和遗传育种研究。E-mail: 1326071105@qq.com。通信作者: 赵宏波, 教授, 博士, 从事观赏植物遗传育种和植物繁殖生态研究。E-mail: zhaohb@zafu.edu.cn

Key words: botany; *Symplocos sumuntia*; scent components; SPME; GC-MS

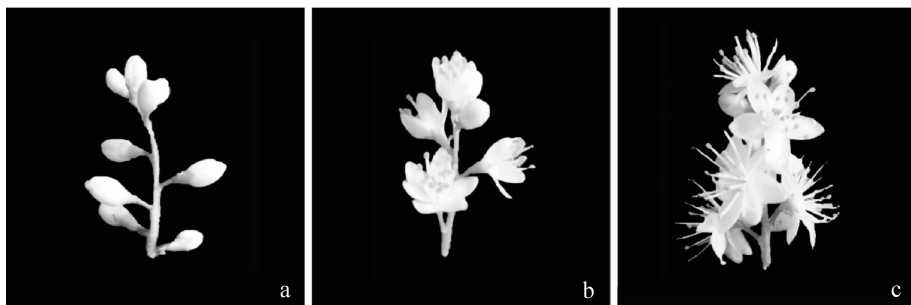
山矾 *Symplocos sumuntia* 又名山桂花，是山矾科 Symplocaceae 山矾属 *Symplocos* 常绿灌木或小乔木，分布于长江以南各省区^[1]。山矾科仅山矾属 1 属，该属多种植物有清热解毒、理气止痛、止血生肌、化痰止咳等重要的药用价值^[2]。由于山矾枝繁叶茂，四季常绿，开花繁密并具有强烈的芳香，又可作为一种极具潜力的观赏植物进行开发利用^[3]。目前，关于山矾花香方面的研究报道较少。罗心毅等^[4]通过水蒸汽蒸馏法获得山矾精油，共鉴定出 68 种化学成分；余爱农等^[5]利用 60H 型硅胶吸收山矾花香，再通过溶剂洗脱后，进行气相-质谱联用技术(GC-MS)分析并鉴定出 22 个挥发性化学成分。由于水蒸汽加热过程中会使一些香味物质变性损失，而用硅胶吸附香气所需时间过长，容易引起花瓣褐化，并且温度升高和缺乏气体交换会影响其正常生理进程，进而影响挥发物的释放^[6]，所以上述 2 种方法可能会造成部分花香成分的损失或变化。植物花香成分及释放量在很大程度上受花朵发育程度的影响^[7-8]，现已发现玫瑰 *Rosa rugosa*，百合 *Lilium brownii*，金鱼草 *Antirrhinum majus*，枇杷 *Eriobotrya japonica*，文心兰 *Oncidium 'Sharry Baby'*，桂花 *Osmanthus fragrans* 等多种植物的花香随着开花进程表现出不同的变化规律，基本呈现为半开期和盛开花香物质种类和释放量明显增加^[9-14]。固相微萃取技术作为一种简便且有效的花香采集方法，集采样、浓缩、萃取为一体，通过萃取头表面涂层吸附挥发性物质，可以在花香采样后立即测定，避免了鲜花离体时间过长导致花香成分变化的问题，现已应用于多种植物花香的采样^[15]。本研究采用顶空固相微萃取(HS-SPME)结合 GC-MS 分析山矾不同开花时期花香成分和相对含量的变化，探索山矾鲜花自然环境中真实的香气组成及释放规律，旨在为山矾野生植物资源及其花香的开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品与仪器

试验材料为栽于浙江农林大学植物园内 5 年生以上的山矾原种，生长状态良好，能正常开花结实。采样时间选择 2015 年 3 月开花期晴天上午，采集花枝后立即带回实验室进行香气测定，按不同开花状态分为 3 个时期(图 1)：蕾期(花瓣紧闭，已基本显色)、半开期(花药、花丝露出，花瓣微张)和盛花期(花瓣完全开展)。

SPME 进样手柄和 100 μm PDMS 萃取纤维头由美国 Supelco 公司制造，GC-MS QP 2010 Plus 气相色谱-质谱联用仪为日本岛津公司产品。



a. 蕾期；b. 半开期；c. 盛花期。

图 1 试验用不同时期的山矾花

Figure 1 Different flower developing stages of *Symplocos sumuntia*

1.2 试验方法

试验方法及条件参照参考文献[14]，并作适当修改，具体如下：取样前先将与手柄组装后的萃取纤维头在气相色谱的进样口处老化，老化时间 1 h，老化温度 230 $^{\circ}\text{C}$ ；然后随机选取 20 朵处于相同发育阶段的花置于 100 mL 的锥形瓶中，并用封口膜密封，平衡 10 min 再插入老化后的萃取头，室温下萃取 40 min；最后将取样后的萃取头插回进样口进行 GC-MS 分析，重复 3 次·时期⁻¹。

GC 条件：色谱柱为 Restek Rtx-Wax 气相柱(30 m $\times$ 0.25 mm)；载气为高纯氦气(99.999%)，柱前压

为49.5 Pa, 柱流量 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 取样时间 1 min。进样口温度为 $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 程序升温为柱起始温度 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min, 以 $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升至 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。

MS 条件: 电子轰击源为 EI; 电子能量 70 eV; 离子源温度 $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 接口温度 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 溶剂切除时间 2 min, 扫描质量范围为 33~650, 扫描间隔 0.3 s, 收集时间 3~52 min。

根据离子流峰面积归一化法计算各组份在总挥发物中的相对含量。对采集到的质谱图用 NTST08 及 NTST08s 进行分析, 并按各峰的质谱裂片图与有关文献^[16]进行核对, 确定挥发性物质的化学成分。

2 结果与分析

2.1 开花过程中香气物质种类比较

试验得到山矾不同开花时期 GC-MS 总离子流色谱图(图 2)。通过对各组分图谱分析及资料核实, 分别从蕾期、半开期、盛花期检测出 35, 39, 42 种挥发物, 主要包括醇类、酮类、酯类、醛类、芳香族类和酸类六大类(表 1)。

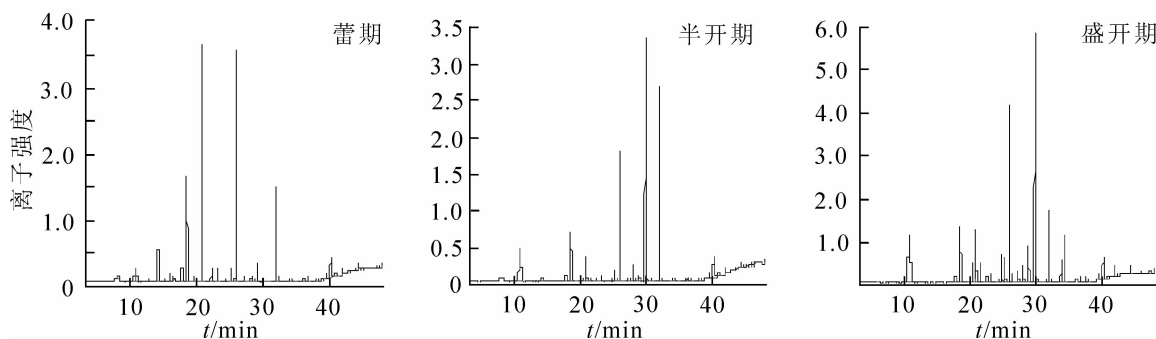


图 2 山矾 GC-MS 总离子流色谱图

Figure 2 Total ionic chromatogram of *Symplocos sumuntia*

2.2 开花过程中挥发物成分及其相对含量的变化

从图 3 可以看出: 醇类和酮类是各时期相对含量较高的化合物。对各类物质差异性分析可知, 醇类在开花过程中呈现高-低-高的变化趋势; 酮类和芳香族类在半开期相对含量达到最高, 然后逐渐降低; 醛类的相对含量在盛花期达到最高; 酯类和酸类在各个开花阶段的挥发量并无显著差异。

蕾期山矾花的挥发性成分中, 醇类的相对含量最高, 占 63.95%, 主要成分包括芳樟醇(20.19%)、双花醇(19.45%), 反式-氧化芳樟醇(12.68%), 桉油醇(3.86%)等; 酯类化合物相对含量占 10.68%, 主要有乙酸-4-己烯-1-醇酯(4.89%), 反油酸甲酯(4.37%)等; 芳香类化合物相对含量占 9.36%, 最高的是 3,4,5-三甲氧基甲苯(7.79%)(表 1)。

半开期山矾花的挥发性成分中, 以酮类和醇类化合物为主, 相对含量分别占 36.88% 和 34.06%, 主要包括 β -紫罗兰酮(33.38%), 反式- β -紫罗兰酮(2.40%), 双花醇(10.05%), 桉油醇(11.90%), 反式-氧化芳樟醇(5.74%), 芳樟醇(2.10%) 等; 芳香族化合物的相对含量占 15.90%, 其中相对含量最高的是 3,4,5-三甲氧基甲苯(15.29%); 酯类化合物(4.70%)中相对含量最高的是反油酸甲酯(3.38%)。

盛花期山矾花的挥发性成分中, 以醇类化合物为主, 相对含量占 55.29%, 主要成分包括桉油醇(18.17%), 双花醇(13.09%), 反式-氧化芳樟醇(6.55%), 芳樟醇(5.49%), 紫丁香醇的不同异构体(3.54%)等; 酮类化合物相对含量占 21.16%, 主要成分是 β -紫罗兰酮(19.14%), 反式- β -紫罗兰酮

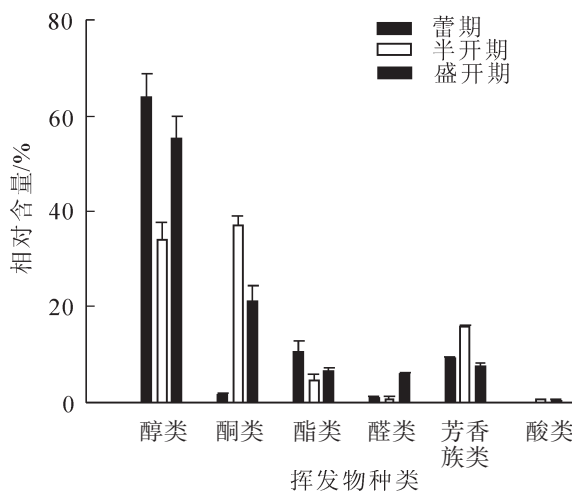


图 3 山矾花不同发育状态的主要挥发物种类比较
Figure 3 Comparison of main volatile categories from the flowers of *Symplocos sumuntia* at different flowering stages

表 1 山矾花不同发育时期的主要挥发物成分及其相对含量

Table 1 Main volatiles compositions and relative contents at different flowering stages of *Symplocos sumuntia*

序号	t/min	化合物	相对含量/%		
			蕾期	半开期	盛花期
1	10.605	桉油醇 eucalyptol	3.86 ± 1.46 c	11.9 ± 1.54 b	18.17 ± 1.90 a
2	12.844	乙酸己酯 hexyl acetate	0.80 ± 0.00	—	0.59 ± 0.00
3	14.069	乙酸-4-己烯-1-醇酯 4-hexen-1-ol, acetate	4.89 ± 0.99	0.49 ± 0.18	1.38 ± 0.85
4	14.600	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	0.28 ± 0.00	—	—
5	15.121	正己醇 1-hexanol	0.24 ± 0.07	—	—
6	15.479	十二甲基环六硅氧烷 cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	0.24 ± 0.00	—	—
7	15.936	叶醇 leaf alcohol	0.73 ± 0.02	—	0.16 ± 0.00
8	16.406	壬醛 nonanal	0.38 ± 0.07	—	—
9	17.66	顺式-氧化芳樟醇 cis-linalool oxide	1.52 ± 0.15 a	0.61 ± 0.05 b	0.80 ± 0.12 b
10	18.195	乙二醇丁醚醋酸酯 2-butoxyethyl acetate	0.20 ± 0.00	—	—
11	18.431	反式-氧化芳樟醇 trans-linalool oxide	12.68 ± 0.72 a	5.74 ± 0.36 b	6.55 ± 0.83 b
12	19.415	癸醛 decanal	0.68 ± 0.14	—	—
13	19.424	苯甲醛 benzaldehyde	—	0.38 ± 0.12	0.17 ± 0.01
14	20.244	丁香醛 A Lilac aldehyde A	—	0.48 ± 0.00	1.69 ± 0.16
15	20.595	芳樟醇 linalool	20.19 ± 1.18 a	2.10 ± 0.29 c	5.49 ± 0.99 b
16	20.810	丁香醛 B lilac aldehyde B	—	0.54 ± 0.00	2.05 ± 0.17
17	21.397	丁香醛 C lilac aldehyde C	—	0.45 ± 0.00	1.54 ± 0.12
18	21.922	(-)-4-萜品醇 (-)-terpinen-4-ol	—	0.16 ± 0.04	0.18 ± 0.04
19	22.128	脱氢芳樟醇 hotrienol	1.32 ± 0.12 a	0.52 ± 0.29 b	0.46 ± 0.08 c
20	22.497	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	—	0.12 ± 0.00	0.40 ± 0.05
21	22.962	二甲基硅烷二醇 silanediol, dimethyl-	1.10 ± 0.32	0.51 ± 0.13	0.79 ± 0.06
22	24.225	α-松油醇 α-terpineol	0.39 ± 0.05	0.24 ± 0.04	0.36 ± 0.05
23	24.755	紫丁香醇 B lilac alcohol B	—	0.17 ± 0.00	2.13 ± 0.16
24	25.77	双花醇 2H-pyran-3-ol, 6-ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl-	19.45 ± 1.31 a	10.05 ± 0.77 b	13.09 ± 0.85 b
25	26.295	紫丁香醇 C lilac alcohol C	—	0.24 ± 0.04	0.66 ± 0.06
26	27.155	双丙甘醇 2-propanol,1,1'-oxybis-	0.58 ± 0.11	0.46 ± 0.02	—
27	27.221	紫丁香醇 A lilac alcohol A	—	—	0.75 ± 0.06
28	27.46	二氢-β-紫罗兰酮 2H-β-ionone	0.33 ± 0.06 b	0.72 ± 0.11 a	0.32 ± 0.03 b
29	27.81	反式-β-紫罗兰酮(E)-β-ionone	0.12 ± 0.00	2.40 ± 0.31	1.52 ± 0.21
30	28.037	香叶基丙酮(E)-Geranylacetone	0.62 ± 0.11	—	—
31	28.053	苄醇 benzyl alcohol	—	0.22 ± 0.00	0.23 ± 0.02
32	28.257	2-(2-羟基丙氧基)-1-丙醇 1-propanol, 2-(2-hydroxypropoxy)-	0.49 ± 0.06 a	0.29 ± 0.03 b	0.16 ± 0.01 b
33	28.841	苯乙醇 phenylethyl alcohol	0.32 ± 0.03 b	0.40 ± 0.15 b	1.98 ± 0.18 a
34	29.066	苯甲腈 benzyl nitrile	1.26 ± 0.21 a	0.41 ± 0.06 b	0.42 ± 0.02 b
35	29.734	β-紫罗兰酮 β-ionone	0.60 ± 0.06 c	33.38 ± 1.76 a	19.14 ± 3.12 b
36	30.046	二氢-β-紫罗兰酮 2H-β-ionone	0.17 ± 0.02	0.31 ± 0.00	0.18 ± 0.04
37	30.546	1-十三醇 n-tridecan-1-ol	0.27 ± 0.01	0.23 ± 0.05	0.17 ± 0.01
38	30.786	4-(2,2,6-三甲基-7-氧杂二环 [4.1.0]-1-庚基)-3-丁烯-2-酮 3-buten-2-one, (2,2,6-trimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl)	—	0.28 ± 0.07	—
39	31.301	橙花醚 2H-pyran, 3,6-dihydro-4-methyl-2-(2-methyl-1-propenyl)-	—	—	0.15 ± 0.02
40	31.879	3,4,5-三甲氧基甲苯 3,4,5-trimethoxy toluene	7.79 ± 0.38 b	15.29 ± 0.37 a	3.99 ± 0.64 c
41	32.154	邻甲氧基苯甲酸甲酯 benzoic acid, 2-methoxy-, methyl ester	0.51 ± 0.03 a	0.40 ± 0.09 ab	0.22 ± 0.04 b
42	33.712	3-甲基-庚-1,6-二亚乙基三胺-3-醇 3-methyl-hepta-1,6-dien-3-ol	—	0.21 ± 0.06	1.1 ± 0.12
43	34.322	1,2,4-三甲氧基苯 1,2,4-Trimethoxybenzene	0.31 ± 0.05	0.43 ± 0.00	2.42 ± 0.21
44	36.066	棕榈酸甲酯 hexadecanoic acid, methyl ester	0.28 ± 0.00	0.32 ± 0.00	0.37 ± 0.17
45	37.52	1,2,3-三甲氧基苯 1,2,3-trimethoxybenzene	—	—	0.36 ± 0.05

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

序号	t/min	化合物	相对含量/%		
			蕾期	半开期	盛花期
46	37.996	邻苯二甲酸二乙酯 diethyl phthalate	0.16 ± 0.00	0.17 ± 0.00	0.10 ± 0.00
47	39.052	吲哚 indole	—	0.17 ± 0.00	0.14 ± 0.02
48	40.149	反油酸甲酯 methyl elaidate	4.37 ± 0.70	3.38 ± 0.87	3.92 ± 0.71
49	40.886	亚油酸乙酯 linoleic acid ethyl ester	0.58 ± 0.14	0.26 ± 0.06	0.33 ± 0.05
50	43.134	反式-4-(反-4-戊基)环己基)-1-环己甲酸 4-氟苯酯[1,1'-bicyclohexyl]-4-carboxylic acid, 4'-pentyl-, 4-fluorophenyl ester	—	0.27 ± 0.02	1.71 ± 0.00
51	47.357	油酸 oleic acid	0.12 ± 0.00	0.69 ± 0.00	0.41 ± 0.20

说明: a, b, c 代表多重比较 SNK 检验在 $P \leq 0.05$ 显著性水平下的差异显著; “—” 该成分未检测出。

(1.52%); 芳香族化合物相对含量占 7.43%, 主要包括 3,4,5-三甲氧基甲苯(3.99%), 1,2,4-三甲氧基苯(2.42%)等; 酯类化合物的相对含量占 6.44%, 主要包括反油酸甲酯(3.92%)和反式-4-(反-4-戊基-环己基)-1-环己甲酸 4-氟苯酯(1.71%)等; 醛类化合物的相对含量占 5.86%, 以丁香醛的不同异构体(5.28%)为主。

2.3 主要香气成分的动态变化

在所检测的挥发性物质中, 相对含量较高的挥发性物质包括 β -紫罗兰酮、桉油醇、双花醇、反式-氧化芳樟醇、芳樟醇、3,4,5-三甲氧基甲苯, 这些挥发物构成了山矾的主要呈香成分, 且各物质在不同开花时期呈动态变化。 β -紫罗兰酮的相对含量在蕾期很低(0.60%), 到半开期迅速上升, 成为相对含量最高的物质(33.38%), 在盛花期稍有所降低(19.14%); 桉油醇的相对含量在山矾开花进程中呈现不断上升的趋势; 双花醇、反式-氧化芳樟醇以及芳樟醇均在蕾期有较高的相对含量, 到半开期和盛花期明显降低; 3,4,5-三甲氧基甲苯的相对含量从蕾期到盛花期表现为先上升后降低的趋势, 半开期分别是蕾期和盛花期的近 2 倍和近 5 倍。

3 讨论

本研究从 3 个时期的山矾花中共检测到 51 种挥发物, 其中盛花期为 42 种, 而罗心毅等^[4]则从山矾花精油中检测到 68 种化合物, 可能是由于精油提取过程中带入了花瓣的内源物质, 这种差异性在玫瑰精油与玫瑰鲜花香气中同样存在^[17]。余爱农等^[5]用硅胶吸附采集花香的方法仅检测出山矾头香成分 22 种, 说明采用该方法有大量花香组分未检测出。本研究还对不同开花时期的花香成分进行测定发现多种挥发物质具有规律性变化, 且各组分对呈香起到了一定的作用。

3.1 醇类

山矾醇类化合物中, 桉油醇、双花醇、反式-氧化芳樟醇、芳樟醇相对含量较大, 其中以萜醇类为主, 其具有花香、果香和蜜香香气^[18]。桉油醇是桉树 *Eucalyptus robusta* 叶和樟树 *Cinamomum camphora* 叶挥发油主要组成成分^[19-20], 在吸引昆虫方面有一定作用^[21], 其相对含量随着开花进程不断升高, 对花香可能有较大的影响。双花醇、芳樟醇均是金银花挥发油的主要成分^[22], 芳樟醇还是桂花^[23]、百合^[10]、薰衣草 *Lavandula angustifolia*^[24]等多种鲜花的主要芳香物质; 反式-氧化芳樟醇是氧化芳樟醇的一种呋喃型立体异构体, 具有木香、花香^[18], 以上 3 种醇类都在蕾期相对含量最高, 到半开期和盛花期降低, 说明对蕾期的花香呈现起到重要的作用。

3.2 醛酮类

酮类化合物在开花进程中呈先升高后降低的变化趋势, 其主要成分是 β -紫罗兰酮。 β -紫罗兰酮作为多种成熟水果中的主要芳香物质^[25-27], 具有甜香、木香和果香^[28], 在山矾花的半开期达到非常高的相对含量, 说明 β -紫罗兰酮对花香的形成发挥了重要的作用。醛类化合物虽然在整个开花过程相对含量都较低, 但由于丁香醛及其不同异构体的嗅觉阈值较低^[29], 且含量呈逐渐上升趋势, 所以可能对盛花期花香也有一定的贡献。

3.3 酯类、芳香族类

酯类物质是梔子花 *Gardenia jasminoides*^[30]和许多果实^[31]香气的主要成分,在山矾不同开花时期的变化并无显著性差异。3,4,5-三甲氧基甲苯是不同开花期的主要芳香族类化合物,还是合成脑功能改善药艾地苯醌和辅酶 Q1~Q10 等泛醌类化合物的重要中间体^[32],如需利用山矾花的药用价值,可以选择在其挥发量达到最高值的半开期进行采摘。

综上所述,不同开花时期山矾花香成分差异显著,挥发物的种类在蕾期最少,盛开期最多。从相对含量上看, β -紫罗兰酮对半开期花香贡献最大,而盛开期的香气是由多种物质共同作用的结果,主要有 β -紫罗兰酮、桉油醇、双花醇、反式-氧化芳樟醇、芳樟醇、3,4,5-三甲氧基甲苯和丁香醛等。山矾花香成分的这种变化与花发育的程度密切相关^[7-8],可能受多种因素的影响:开花过程中不同酶的激活状态会促进某种香气成分的形成,比如类胡萝卜素裂解酶和芳樟醇合成酶分别与 β -紫罗兰酮和芳樟醇的合成有关^[33];王洁等^[34]对厚朴 *Magnolia officinalis* 及徐瑾等^[35]对菊花 *Chrysanthemum × morifolium* 的研究表明:不同花部器官香气物质有明显的差异,所以花的开展程度、雌雄蕊是否露出可能会影响花香;而激素^[36-37]、花朵授粉状态^[38-39]也会引起花香成分组成和含量的变化。因此,对于影响山矾在不同开花时期香气变化的机制有待进一步的研究。

4 参考文献

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴: 第3册[M]. 北京: 科学出版社, 1974: 311 – 312.
- [2] 谢宗万, 余友岑. 全国中草药名鉴: 上册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1996: 666.
- [3] 张智, 何桂娥, 高洪勤, 等. 山矾属植物研究现状及其园林应用前景[J]. 中国农学通报, 2012, **28**(22): 308 – 311.
ZHANG Zhi, HE Gui'e, GAO Hongqin, et al. Researches on the *Symplocos* and its prospect of landscape application [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2012, **28**(22): 308 – 311.
- [4] 罗心毅, 辛克敏, 洪江. 山矾花精油化学成分的研究[J]. 广西植物, 1994, **14**(1): 90 – 93.
LUO Xinyi, XIN Kemin, HONG Jiang. The chemical constituents of the essential oil from *Symplocos sumunlia* [J]. *Guihaia*, 1994, **14**(1): 90 – 93.
- [5] 余爱农, 谭志斗, 甘华兵. 新鲜山矾花头香成分的研究[J]. 精细化工, 2003, **20**(1): 26 – 28.
YU Ainong, TAN Zhidou, GAN Huabing. Studies of chemical constituents of top notes in fresh flowers of *Symplocos caudata* Wall. Ex A. DC. [J]. *Fine Chem*, 2003, **20**(1): 26 – 28.
- [6] DUDAREVA N, PICHERSKY E. *Biology of Floral Scent* [M]. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [7] CHAN W S, ABDULLAH J O, NAMASIVAYAM P. Isolation, cloning and characterization of fragrance-related transcripts from Vanda Mimi Palmer [J]. *Sci Hortic*, 2011, **127**(3): 388 – 397.
- [8] INNA G, MOSHE S, NAAMA M, et al. Rose scent: genomics approach to discovering novel floral fragrance-related genes [J]. *Plant Cell*, 2002, **14**(10): 2325 – 2338.
- [9] 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**(12): 4341 – 4351.
FENG Liguang, SHENG Lixia, ZHAO Lanyong, et al. Changes of the aroma constituents in the course of *Rosa rugosa* Thunb. flower development [J]. *Sci Agric Sin*, 2008, **41**(12): 4341 – 4351.
- [10] 张辉秀, 冷平生, 胡增辉, 等. ‘西伯利亚’百合花香随开花进程变化及日变化规律[J]. 园艺学报, 2013, **40**(4): 693 – 702.
ZHANG Huixiu, LENG Pingsheng, HU Zenghui, et al. The floral scent emitted from *Lilium* ‘Siberia’ at different flowering stages and diurnal variation [J]. *Acta Hortic Sin*, 2013, **40**(4): 693 – 702.
- [11] DUDAREVA N, ANDERSSON S, ORLOVA I, et al. The nonmevalonate pathway supports both monoterpene and sesquiterpene formation in snapdragon flowers [J]. *Proc Nat Acad Sci USA*, 2005, **102**(3): 933 – 938.
- [12] 芦艳, 鲁周民, 樊美丽, 等. 枇杷花开放过程挥发性物质变化研究[J]. 园艺学报, 2013, **40**(11): 2245 – 2254.
LU Yan, LU Zhoumin, FAN Meili, et al. Changes of volatile components during different stages of loquat flowers [J]. *Acta Hortic Sin*, 2013, **40**(11): 2245 – 2254.

- [13] 张莹, 李辛雷, 王雁, 等. 文心兰不同花期及花朵不同部位香气成分的变化[J]. 中国农业科学, 2011, **44**(1): 110 – 117.
ZHANG Ying, LI Xinlei, WANG Yan, *et al.* Changes of aroma components in *Oncidium* ‘Sharry Baby’ in different florescence and flower parts [J]. *Sci Agric Sin*, 2011, **44**(1): 110 – 117.
- [14] 侯丹, 付建新, 张超, 等. 桂花品种‘堰虹桂’‘玉玲珑’和‘杭州黄’的香气成分及释放节律[J]. 浙江农林大学学报, 2015, **32**(2): 208 – 220.
HOU Dan, FU Jianxin, ZHANG Chao, *et al.* lower scent composition of *Osmanthus fragrans* ‘Yanhong Gui’ ‘Yu Linglong’ and ‘Hangzhou Huang’, and their emission patterns [J]. *J Zhejiang A & F Univ*, 2015, **32**(2): 208 – 220.
- [15] BARTÁK P, BEDNÁŘ P, ČÁP L, *et al.* SPME-A valuable tool for investigation of flower scent [J]. *J Sep Sci*, 2003, **26**(8): 715 – 721.
- [16] 施钧慧, 汪聪慧. 香料质谱图集[R]. 北京: 中国质谱学会, 1992.
- [17] 薛敦渊, 陈宁, 李兆琳, 等. 苦水玫瑰鲜花香气成分研究[J]. 植物学报, 1989, **31**(4): 289 – 295.
XUE Dunyuan, CHEN Ning, LI Zhaolin, *et al.* Studies on the chemical composition of the head space essential oil of fresh flower of Kushui rose (*Rosa setata* × *R. rugosa*) [J]. *Acta Bot Sin*, 1989, **31**(4): 289 – 295.
- [18] 黄致喜, 王慧辰. 萜类香料化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [19] 马丽, 蓝亮美, 郭占京, 等. 2种桉叶挥发油含量和化学成分周年变化[J]. 精细化工, 2015, **32**(3): 300 – 303.
MA Li, LAN Liangmei, GUO Zhanjing, *et al.* Annual change of contents and chemical compositions of essential oils from leaves of *E. exerta* and *E. urophylla* [J]. *Fine Chem*, 2015, **32**(3): 300 – 303.
- [20] 刘亚, 李茂昌, 张承聪, 等. 香樟树叶挥发油的化学成分研究[J]. 分析试验室, 2008, **27**(1): 88 – 92.
LI Ya, LI Maochang, ZHANG Chengcong, *et al.* Study on the chemical constituents of the volatile oil from *Cinamomum camphora* leaves [J]. *Chin J Anal Lab*, 2008, **27**(1): 88 – 92.
- [21] KUHNS E H, MARTINI X, TRIBUANI Y, *et al.* Eucalyptol is an attractant of the redbay ambrosia beetle, *Xyleborus glabratus* [J]. *J Chem Ecol*, 2014, **40**(4): 355 – 362.
- [22] 何文斐. 金银花药材及其注射液的指纹图谱研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
HE Wenfei. *Fingerprint Studies on Flos Lonicerae and Its Preparation* [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2003.
- [23] CAI Xuan, MAI Rongzhang, ZOU Jingjing, *et al.* Analysis of aroma-active compounds in three sweet osmanthus (*Osmanthus fragrans*) cultivars by GC-olfactometry and GC-MS [J]. *J Zhejiang Univ Sci B Biom Biot*, 2014, **15**(7): 638 – 648.
- [24] VENSKUTONIS P R, DAPKEVICIUS A, BARANAUSKIENE M. Composition of the essential oil of lavender (*Lavandula angustifolia* Mill.) from Lithuania [J]. *J Essent Oil Res*, 1997, **9**(1): 107 – 110.
- [25] GUILLOT S, PEYTAVI L, BUREAU S, *et al.* Aroma characterization of various apricot varieties using headspace-solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry [J]. *Food Chem*, 2006, **96**(1): 147 – 155.
- [26] TANDON K S, BALDWIN E A, SHEWFELT R L. Aroma perception of individual volatile compounds in fresh tomatoes (*Lycopersicon esculentum* Mill.) as affected by the medium of evaluation [J]. *Postharvest Biol Technol*, 2000, **20**(3): 261 – 268.
- [27] 魏好程, 王贵禧, 梁丽松, 等. HS-SPME在桃果实挥发性芳香物质分析中应用研究[J]. 食品科学, 2007, **28**(7): 347 – 351.
WEI Haocheng, WANG Guixi, LIANG Lisong, *et al.* Study on headspace solid-phase microextraction for rapid analysis of volatile flavor compounds in peach fruits [J]. *Food Sci*, 2007, **28**(7): 347 – 351.
- [28] 孙宝国, 何坚. 香料化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [29] CASTRO-VÁZQUEZ L, DÍAZ-MAROTO M C, PÉREZ-COELLO M S. Aroma composition and new chemical markers of Spanish citrus honeys [J]. *Food Chem*, 2007, **103**(2): 601 – 606.
- [30] 谭谊谈, 薛山, 唐会周. 不同花期栀子花的香气成分分析[J]. 食品科学, 2012, **33**(12): 223 – 227.
TAN Yitan, XUE Shan, TANG Huizhou. Analysis of aroma constituents in *Gardenia jasminoides* at different flowering stages [J]. *Food Sci*, 2012, **33**(12): 223 – 227.
- [31] 乜兰春, 孙建设, 黄瑞虹. 果实香气形成及其影响因素[J]. 植物学通报, 2004, **21**(5): 631 – 637.
NIE Lanchun, SUN Jianshe, HUANG Ruihong. The biosynthesis and affecting factors of aroma in some fruits [J].

- Chin Bull Bot*, 2004, **21**(5): 631 – 637.
- [32] 陈永江, 杨敏, 孔繁虔. 艾地苯醌的合成[J]. 中国医药工业杂志, 1995, **26**(12): 529 – 531.
CHEN Yongjiang, YANG Min, KONG Fanqian. Synthesis idebenone [J]. *Chin J Pharm*, 1995, **26**(12): 529 – 531.
- [33] SIMKIN A J, SCHWARTZ S H, MICHELE A, *et al.* The tomato carotenoid cleavage dioxygenase 1 genes contribute to the formation of the flavor volatiles beta-ionone, pseudoionone, and geranylacetone [J]. *Plant J Cell Mol Biol*, 2004, **40**(6): 882 – 892.
- [34] 王洁, 杨志玲, 杨旭, 等. 不同花期厚朴雌雄蕊和花瓣香气组成成分的分析 and 比较[J]. 植物资源与环境学报, 2011, **20**(4): 42 – 48.
WANG Jie, YANG Zhiling, YANG Xu, *et al.* Analysis and comparison of aroma constituents from pistil-stamen and petal of *Magnolia officinalis* at different flowering stages [J]. *J Plant Resour Environ*, 2011, **20**(4): 42 – 48.
- [35] 徐瑾, 李莹莹, 郑成淑, 等. 菊花不同花期及花序不同部位香气成分和挥发研究[J]. 西北植物学报, 2012, **32**(4): 722 – 730.
XU Jin, LI Yingying, ZHENG Chengshu, *et al.* Studies of aroma compounds in chrysanthemum in different florescence and inflorescence parts and aroma releasing [J]. *Acta Bot Boreal-Occident Sin*, 2012, **32**(4): 722 – 730.
- [36] 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 Biol Technol*, 2011, **59**(3): 245 – 252.
- [37] SCHADEA F, LEGGEB R L, THOMPSON J E. Fragrance volatile of developing and senescing carnation flowers [J]. *Phytochemistry*, 2001, **56**(7): 703 – 710.
- [38] YAKIR E, HILMAN D, HARIR Y, *et al.* Regulation of output from the plant circadian clock [J]. *FEBS J*, 2007, **274**(2): 335 – 345.
- [39] SCHIESTL F P, AYASSE M. Post-pollination emission of a repellent compound in a sexually deceptive orchid: a new mechanism for maximising reproductive success? [J]. *Oecologia*, 2001, **126**(4): 531 – 534.