

小黄花茶 (*Camellia luteoflora* Y.K.Li) 花和叶中挥发性成分的分析

金塘, 代玉烜, 王东, 徐海霞, 王丽

(四川大学生命科学学院, 四川成都 610064)

摘要: 本文利用 GC-MS 对小黄花茶 (*Camellia luteoflora* Y.K.Li) 的挥发性成分进行检测, 分析和比较不同提取方法、不同器官间挥发性成分的异同。采用超声辅助提取法(Ultrasonic-Assisted Extraction, UAE)和顶空固相微萃取提取法(Head Space Solid-Phase Micro-Extractions, HS-SPME)分别提取小黄花茶花和叶的挥发油, 利用气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 对其成分进行分析, 用 NIST08.LIB 标准质谱检索库定性, 并用峰面积归一法进行定量分析。结果显示花和叶中共检测到 137 种挥发性成分, 鉴定出 121 种。花中共鉴定到 74 种化合物, 其中含有 15 种萜类化合物, 1 种甾类化合物, 11 种芳香族化合物, 及 46 种脂肪族化合物, 含量最高的为芳樟醇 (16.71%); 叶中共鉴定到 72 种化合物, 含有 23 种萜类化合物, 2 种甾类化合物, 14 种芳香族化合物, 及 33 种脂肪族化合物, 含量最高的是反式-2-己烯醛 (20.63%); 花和叶中共有芳樟醇、反式-2-己烯醛和己醛等 25 种化合物, 分别占花挥发油含量的 44.82%, 叶的 47.69%。本文从小黄花茶中鉴定到多种具有药理活性和吸引虫害的挥发性成分, 为了解小黄花茶挥发性成分奠定了基础, 为虫害防治及开发利用提供了理论依据。

关键词: 小黄花茶; 挥发油; 气相色谱-质谱联用法; 超声辅助提取; 顶空固相微萃取

文章篇号: 1673-9078(2021)07-250-258

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.7.0011

Analysis of Volatile Components in Flowers and Leaves of *Camellia luteoflora* Y.K.Li

JIN Tang, DAI Yu-xuan, WANG Dong, XU Hai-xia, WANG Li

(College of life science, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The volatile components of *Camellia luteoflora* Y.K.Li were detected by GC-MS. The differences in volatile composition of *Camellia luteoflora* Y.K.Li from organs by different extraction methods were compared. The essential oil of *C. luteoflora* was extracted by ultrasonic-assisted extraction (UAE) and head space solid-phase micro-extractions (HS-SPME), respectively. Their components were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and further identified by NIST08.LIB standard mass spectrometry library. The peak area normalization method was used to quantitatively analyze these compounds. A total of 137 volatile components were detected in flowers and leaves, and 121 were identified. The 74 compounds were identified in flowers, including 15 terpenoids, 1 steroids, 11 aromatic compounds and 46 aliphatic compounds. The content of linalool (16.71%) was the highest. The 72 compounds were identified in leaves, including 23 terpenoids, 2 steroids, 14 aromatic compounds and 33 aliphatic compounds. Trans-2-hexenal (20.63%) had the highest content. There were 25 compounds both in flowers and leaves, including linalool, trans-2-hexenal and hexanal, which accounted for 44.82% of flowers and 47.69% of leaves, respectively. In this work, a variety of volatile components with pharmacological activities and attracting insect pests were identified in *C. luteoflora*, which laid a foundation for understanding the volatile components of *C. luteoflora* and provided a theoretical basis for pests control and relative product development and utilization.

引文格式:

金塘,代玉烜,王东,等.小黄花茶 (*Camellia luteoflora* Y.K.Li) 花和叶中挥发性成分的分析[J].现代食品科技,2021,37(7):250-258,+249

JIN Tang, DAI Yu-xuan, WANG Dong, et al. Analysis of volatile components in flowers and leaves of *Camellia luteoflora* Y.K.Li [J].

Modern Food Science and Technology, 2021, 37(7): 250-258, +249

收稿日期: 2021-01-05

基金项目: 四川省科技计划项目 (2017SZ0186)

作者简介: 金塘 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 植物资源与天然产物; 通讯作者: 王丽 (1969-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 资源植物学

Key words: *Camellia luteoflora* Y.K.Li; volatile oil; gas chromatography-mass spectrometry; ultrasonic-assisted extraction; headspace solid-phase microextraction

小黄花茶 (*Camellia luteoflora* Y.K.Li), 隶属于山茶科山茶属, 是我国的特有物种, 目前仅在贵州赤水及四川泸州发现其分布^{[1],[2]}。小黄花茶因具有与金花茶同样的花色及其分布的狭域性而受到人们的关注, 但相关研究目前主要集中在植物生理、种群生态、繁育等领域^[3]。野生小黄花茶虫害较多, 常受天牛科、叶甲科、蚜虫科、蚂蚁和潜叶蛾的侵害^[4]。植物的挥发油往往对植食性昆虫具有引诱和寄主定位作用。如油菜中的 3 种硫氰酸酯对蓝莴象甲 (*Ceutorhynchus assimilis*) 成虫有强烈的引诱作用^[5]。茶树叶中的(Z)-3-己烯-1-醇, (Z)-3-己烯乙酸酯和芳樟醇会吸引茶小绿叶蝉 (*Empoasca onukii*) 成虫^[6], 这种吸引力会引起或加剧虫害。病虫害被认为是影响小黄花茶正常繁衍生长的主要因素之一, 因此, 研究小黄花茶的挥发油成分, 对其栽培管理过程中病虫害的防治具有十分重要的意义。

另一方面, 中国拥有 4000 多年的茶历史, 早在《神农本草经》中就有用茶叶“解毒”的记载。据调查, 四川省泸州的山民将小黄花茶的花风干后作为茶饮, 其茶品呈淡黄色, 并具有特殊的香气。茶的挥发性成分不仅是评价茶品质的重要指标之一^[7], 而且还具有抗肿瘤、抗过敏、抗炎和抗氧化等药理活性^[8]。植物的挥发性成分较为复杂, 其组成还受植物的生长器官、生长环境等因素的影响。前人虽然检测了小黄花茶叶片中茶多酚和咖啡碱的含量^[9], 但对于其挥发性成分的研究却未见报道。因而, 人们对小黄茶的化学成分、保健价值等还缺乏相应的认识, 这种饮用方式存在一定的风险性。

挥发性成分的提取常用水蒸气蒸馏法、压榨法、溶剂萃取法等。不同的提取方法在其组成上有所差异。相较而言, 超声辅助提取法 (Ultrasonic-Assisted Extraction, UAE) 具有时间短、易操作、得率高和成本低等特性, 华燕青等人^[10]在提取薄荷挥发油时发现 UAE 的平均得率、薄荷醇和薄荷酮的得率明显高于水蒸气蒸馏法; 顶空固相微萃取法 (Head Space Solid-Phase Micro-Extractions, HS-SPME) 则具有易操作、简便、提取得率高、重复性好和减少对样品预处理的优点, 常用于致香成分研究^[11], 王强强^[12]等人在提取八角茴香中的烯烴类、酮类、芳香烴类化合物时发现, HS-SPME 要优于溶剂萃取法。

因此, 本文采用 HS-SPME 和 UAE 两种方法分别提取小黄花茶的花和叶的挥发油, 并利用气相色谱-

质谱联用法 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS) 对其成分进行分析, 研究不同提取方法对其挥发性成分组成的影响, 以及不同器官间的挥发油成分的差异, 以期小黄花茶栽培管理中的虫害防治和开发利用提供理论依据和相应的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料采集

小黄花茶 (*Camellia luteoflora* Y.K.Li) 的叶和花于 2020 年 10 月采集于四川省泸州市古蔺县。

1.2 实验试剂和仪器

正己烷 (AR), 无水 Na_2SO_4 (AR), 液氮, SB25-12DTN 超声波清洗机 (600 W), BUCHI R-300 旋转蒸发器, GCMS-QP2010 Plus (日本 SHIMADZU), 萃取头 (50/30 μm DVB/CAR/PDMS)。

1.3 方法

1.3.1 样品预处理

液氮中研磨叶子至粉碎, 过 60 目筛。

1.3.2 挥发油提取

HS-SPME: 分别称取 2 g 花和叶, 加入 20 mL 顶空瓶中, 水浴锅 60 °C, 平衡 30 min, 萃取 45 min, 270 °C 下解析 2 min, 270 °C 老化 30 min, 将此法提取的花挥发油样品命名为 GH, 叶挥发油样品命名为 GY。

UAE: 分别取 2 g 花和叶子的粉末放入三角烧瓶, 按照料液比 1:20 加入 40 mL 正己烷, 80 °C 水浴超声 1 h 后取出过滤, 重复提取两次, 合并滤液, 减压浓缩后加入 2 mL 正己烷充分溶解, 600 r/min 离心 10 min, 将此法提取的花挥发油样品命名为 CH, 叶挥发油样品命名为 CY。

1.3.3 气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 联用分析

GC-MS 条件: DB-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm); 载气: 高纯度氦气; 流速: 1 mL/min; 分流比: 5:1; 进样量 1 μL 。EI 电力源, 能量 70 eV; 离子源温度 200 °C; 接口温度 220 °C; 溶剂延迟 0.1 min, 扫描范围 33~500 m/z 。

升温程序 1: 40 °C 保持 5 min, 以 5 °C/min 的速度上升到 150 °C, 保持 2 min, 以 10 °C/min 的速度继续上升到 280 °C, 保持 3 min。

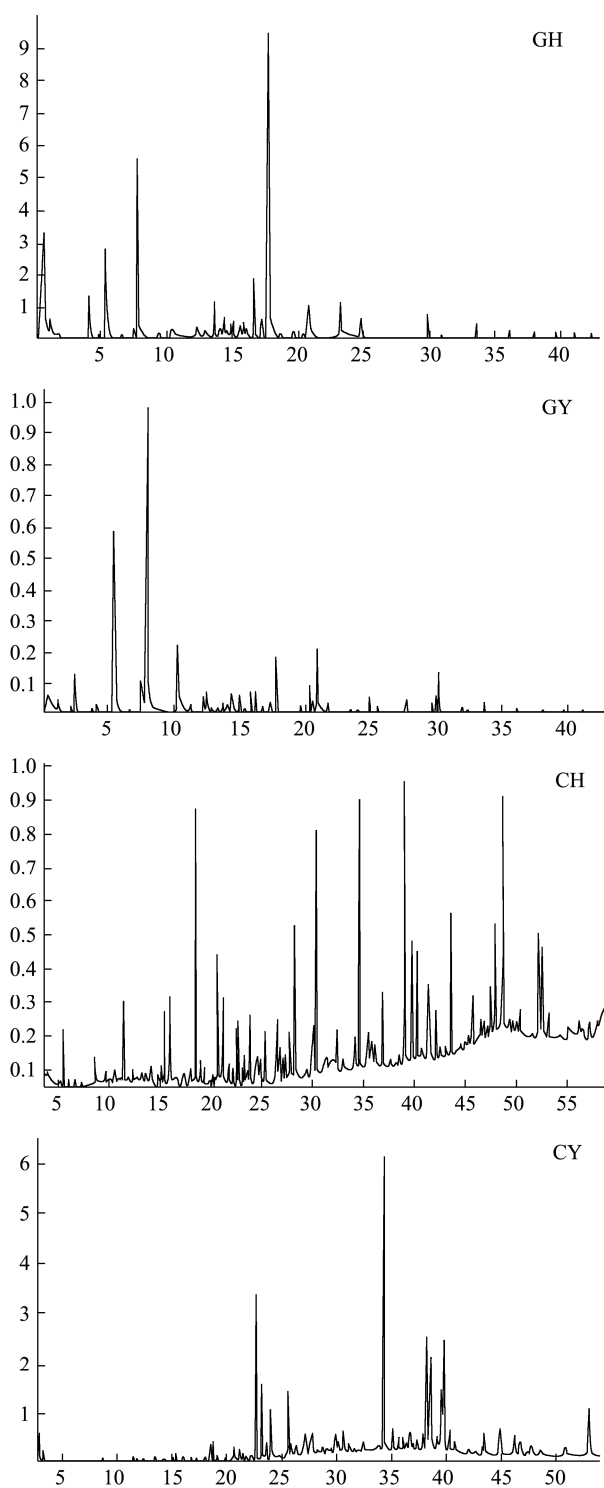


图1 样品GH、GY、CH和CY的总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatograms of GH, GY, CH and CY

升温程序2: 50℃保持5 min, 以10℃/min的速度上升到260℃, 保持2 min, 以5℃/min的速度继续上升到290℃, 保持15 min。

质谱检索: NIST08.LIB。

1.4 数据处理

利用NIST 98.L谱库对得到的质谱图进行串连检

索和人工解析, 质谱匹配度>80%作为物质鉴定标准, 使用面积归一法计算相对含量。

2 结果与讨论

2.1 总离子流图

样品GH和GY采用升温程序1, 样品CH和CY采用升温程序2, 总离子流图如图1所示。

2.2 四个样品挥发性成分的组成

鉴定出的化学成分和相对含量如表1所示。

从小黄花茶中共检测到137种化学成分, 鉴定出121种。花中共检测到88种, 鉴定出74种, 其中GH中有46种, CH中有28种。叶中共检测到85种, 鉴定出72种, 其中GY中有49种, CY中有24种。

2.2.1 HS-SPME法的提取组分

GH样品中检测到50种挥发性成分, 鉴定出46种, 占该样品挥发性成分含量的98.53%。包含13种萜类化合物(38.36%)、9种芳香族化合物(8.47%)和24种脂肪族化合物(51.70%), 各类中含量最高的分别为芳樟醇(33.12%)、甲苯(4.43%)和反式-2-己烯醛(17.51%)。

GY样品中检测到51种挥发性成分, 鉴定出49种, 占该样品挥发性成分含量的99.47%。包含17种萜类化合物(9.21%)、10种芳香族化合物(4.05%)和22种脂肪族化合物(86.21%), 各类中含量最高的分别为芳樟醇(2.14%)、间氯二苯(1.13%)和反式-2-己烯醛(40.73%)。

2.2.2 UAE法的提取组分

CH样品中检测到31种挥发性成分, 鉴定出28种, 占该样品挥发性成分含量的63.59%。包含2种萜类化合物(2.83%)、1种甾类化合物(10.58%)、2种芳香族化合物(4.26%)和23种脂肪族化合物(45.92%), 各类中含量最高的分别为1,6,10,14,18,22-Tetracosahexaen-3-ol, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl-, (all-E)- (1.68%)、(3BETA,23E)-9,19-环羊毛甾-23-烯-3,25-二醇(10.58%)、Terephthalic acid, di(2-ethylhexyl) ester (4.09%)和三十六烷(9.17%)。

CY样品中检测到36种挥发性成分, 鉴定出24种, 占该样品挥发性成分含量的72.31%。包含6种萜类化合物(31.49%)、2种甾类化合物(3.76%)、5种芳香族化合物(11.93%)和11种脂肪族化合物(25.13%), 各类中含量最高的分别为角鲨烯(17.31%)、为星鱼甾醇(2.03%)、维生素E(9.34%)和 α -香树脂醇乙酸酯(9.84%)。

表 1 样品 GH、GY、CH 和 CY 的 GC-MS 分析结果

Table 1 Analysis results of GH, GY, CH and CY by GC-MS

化合物类别	名称	保留时间 /min	分子式	含量/%			
				GH	GY	CH	CY
萜类化合物 (30 种)	1-五烯-3-醇	2.12	C ₅ H ₁₀ O	-	0.05	-	-
	1-戊烯-3-酮	2.18	C ₅ H ₈ O	-	0.33	-	-
	反式-2-戊烯醇	3.78	C ₅ H ₈ O	-	0.45	-	-
	α-蒎烯	11.24	C ₁₀ H ₁₆	0.07	0.21	-	-
	(±)-beta-水芹烯	12.91	C ₁₀ H ₁₆	0.11	-	-	-
	月桂烯	13.68	C ₁₀ H ₁₆	1.62	-	-	-
	β-蒎烯	13.70	C ₁₀ H ₁₆	-	0.28	-	-
	4-萹烯	14.61	C ₁₀ H ₁₆	0.14	0.42	-	-
	香芹烯	15.07	C ₁₀ H ₁₆	0.68	0.56	-	-
	α-松节烯	15.47	C ₁₀ H ₁₆	0.21	-	-	-
	罗勒烯	15.85	C ₁₀ H ₁₆	0.59	-	-	-
	γ-松油烯	16.21	C ₁₀ H ₁₆	0.3	0.75	-	-
	α-异松油烯	17.30	C ₁₀ H ₁₆	-	0.37	-	-
	别罗勒烯	18.70	C ₁₀ H ₁₆	0.12	-	-	-
	(+)-β-香茅醇	13.53	C ₁₀ H ₂₀ O	0.09	-	-	-
	芳樟醇	17.72	C ₁₀ H ₁₈ O	33.12	2.14	-	-
	4-萹品醇	20.32	C ₁₀ H ₁₈ O	0.16	1.01	-	-
	α-松油醇	20.76	C ₁₀ H ₁₈ O	1.15	0.2	-	-
	β-环柠檬醛	21.73	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.36	-	-
	反式芳樟醇氧化物	11.82	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	-	-	-	0.07
	石竹烯	27.69	C ₁₅ H ₂₄	-	0.31	-	-
	α-反式柑油烯	29.84	C ₁₅ H ₂₄	-	0.09	-	-
	α-金合欢烯	30.22	C ₁₅ H ₂₄	-	1.61	-	-
	大根香叶烯	30.70	C ₁₅ H ₂₄	-	0.07	-	-
	植物醇	22.72	C ₂₀ H ₄₀ O	-	-	1.15	2.29
	叶绿醇	25.61	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	-	-	-	2
	角鲨烯	34.31	C ₃₀ H ₅₀	-	-	-	17.31
	2,3 环氧角鲨烯	36.07	C ₃₀ H ₅₀ O	-	-	-	0.93
	1,6,10,14,18,22-Tetracosahexaen-3-ol, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl-,(all-E)-	42.15	C ₃₀ H ₅₀ O	-	-	1.68	-
	木栓酮	52.99	C ₃₀ H ₅₀ O	-	-	-	8.89
甾类化合物 (3 种)	(3BETA,23E)-9,19-环羊毛甾 -23-烯-3,25-二醇	48.77	C ₃₀ H ₅₀ O ₂	-	-	10.58	-
	豆甾-7-烯醇	47.53	C ₂₇ H ₅₆ O	-	-	-	1.73
	星鱼甾醇	44.85	C ₂₈ H ₄₆ O	-	-	-	2.03
芳香族化合物 (19 种)	甲苯	4.11	C ₇ H ₈	4.43	0.67	-	0.07
	苯乙烯	9.41	C ₈ H ₈	0.33	0.05	-	-
	邻二甲苯	8.45	C ₈ H ₁₀	0.11	-	-	-
	苯甲醛	12.37	C ₇ H ₆ O	0.83	-	-	-
间氯二苯	14.38	C ₆ H ₄ Cl ₂	1.12	1.13	-	-	

转下页

接上页

间异丙基甲苯	14.91	C ₁₀ H ₁₄	0.45	0.58	-	-
苯乙醛	15.64	C ₈ H ₈ O	0.75	-	-	-
1,2-二乙苯	15.87	C ₁₀ H ₁₄	-	0.73	-	-
1,3-二乙基苯	16.07	C ₁₀ H ₁₄	0.39	0.44	-	-
对溴异丙苯	17.16	C ₁₀ H ₁₃ Br	0.06	0.14	-	-
叔戊基苯	18.97	C ₁₁ H ₁₆	-	0.04	-	-
3-乙基苯甲醛	19.89	C ₉ H ₁₀ O	-	0.07	-	-
萘	20.52	C ₁₀ H ₈	-	0.2	-	-
1-己烯苯环	16.38	C ₁₂ H ₁₆	-	-	0.17	-
二丁基苯酚	18.80	C ₁₄ H ₂₂ O	-	-	-	0.72
维生素E	39.80	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	-	-	-	9.34
对甲氧基肉桂酸辛酯	27.87	C ₁₈ H ₂₆ O ₃	-	-	-	0.93
邻苯二甲酸单乙基己基酯	30.61	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	-	-	-	0.87
Terephthalic acid, di(2-ethylhexyl) ester	40.30	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	-	-	4.09	-
乙醇	0.58	C ₂ H ₆ O	11.65	-	-	-
己烷	1.15	C ₆ H ₁₄	-	0.66	-	-
三甲基丁烷	1.18	C ₇ H ₁₆	1.43	-	-	-
正丁醛	1.73	C ₄ H ₈ O	0.07	-	-	-
2-甲基-丁醛	1.84	C ₅ H ₁₀ O	0.11	-	-	-
2-乙基呋喃	2.43	C ₆ H ₈ O	0.05	3.09	-	-
3-羟基-2-丁酮	2.63	C ₄ H ₈ O ₂	0.1	-	-	-
3-己酮	4.86	C ₆ H ₁₂ O	0.31	-	-	-
己醛	5.42	C ₆ H ₁₂ O	9.45	20.25	-	-
二磷酸二异辛酯	7.50	C ₁₆ H ₃₆ O ₇ P ₂	0.77	3.01	-	-
反式-2-己烯醛	7.82	C ₆ H ₁₀ O	17.51	40.73	-	-
顺-4-己烯-1-醇	8.12	C ₆ H ₁₂ O	-	4.12	-	-
甲酸己酯	8.68	C ₇ H ₁₄ O ₂	-	0.1	-	-
庚醛	9.96	C ₇ H ₁₄ O	0.04	0.09	-	-
3-甲基-2,4-己二烯	10.30	C ₇ H ₁₂	1.26	6.45	-	-
2-丁烯酸乙酯	11.65	C ₇ H ₁₂ O ₂	0.04	-	-	-
2-庚烯醛	12.28	C ₇ H ₁₂ O	0.04	-	-	-
5-甲基-3-酮-4-己烯	12.44	C ₇ H ₁₂ O	-	0.87	-	-
1-辛烯-3-酮	13.19	C ₈ H ₁₄ O	0.04	-	-	-
松萘醇	13.28	C ₈ H ₁₆ O	-	0.11	-	-
甲基庚烯酮	13.55	C ₈ H ₁₄ O	-	0.11	-	-
庚二烯醛	13.93	C ₇ H ₁₀ O	-	0.14	-	-
己酸乙酯	14.05	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.26	-	-	-
反式-2-(2-戊烯基)呋喃	14.09	C ₉ H ₁₂ O	-	0.32	-	-
.alpha.-Methyl-.alpha.-[4-methyl-3-pentenyl] oxiranemethanol	16.72	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	3.62	0.12	-	-
2-壬酮	17.45	C ₉ H ₁₈ O	-	0.08	-	-
壬醛	17.85	C ₉ H ₁₈ O	-	0.58	-	-
反式-2-壬烯醛	19.70	C ₉ H ₁₆ O	0.3	-	-	-

脂肪族
共计 69 种

转下页

接上页

甘菊环	20.50	C ₁₀ H ₈	0.17	-	-	-
Butanoic acid,4-hexen-1-yl ester	20.60	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	-	0.36	-	-
水杨酸甲酯	20.88	C ₈ H ₈ O ₃	1.98	4	-	-
水杨酸乙酯	23.25	C ₉ H ₁₀ O ₃	2.16	-	-	-
5-甲基-5-丙基壬烷	23.47	C ₁₃ H ₂₈	0.19	-	-	-
3-甲基-5-丙基壬烷	23.49	C ₁₃ H ₂₈	-	0.09	-	-
十四烷	26.89	C ₁₄ H ₃₀	0.06	-	-	0.22
Tetrapentacontane, 1,54-dibromo	26.56	C ₅₄ H ₁₀₈ Br ₂	-	-	1.42	-
α -紫罗酮	27.83	C ₁₃ H ₂₀ O	-	0.51	-	-
β -紫罗酮	29.68	C ₁₃ H ₂₀ O	-	0.42	-	-
二十烷	30.35	C ₂₀ H ₄₂	-	-	6.59	-
10-甲基十九烷	31.00	C ₂₀ H ₄₂	0.09	-	-	-
2,4-二甲基庚烷	5.43	C ₉ H ₂₀	-	-	1.98	-
2,4-二甲基-1-庚烯	6.01	C ₉ H ₁₈	-	-	0.22	-
4-甲基辛烷	6.66	C ₉ H ₂₀	-	-	0.2	-
全氟辛基乙醇	8.67	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O	-	-	1.45	-
2,5-二甲基壬烷	9.64	C ₁₁ H ₂₄	-	-	0.15	-
3,6-二甲基癸烷	10.50	C ₁₂ H ₂₆	-	-	0.23	-
3,7-二甲基癸烷	11.43	C ₁₂ H ₂₆	-	-	1.41	0.11
5-(2-甲基丙基)壬烷	12.31	C ₁₃ H ₂₈	-	-	0.26	-
2,3,5,8-四甲基癸烷	12.35	C ₁₄ H ₃₀	-	-	-	0.11
3-乙基-3-甲基癸烷	15.15	C ₁₃ H ₂₈	-	-	-	0.08
紫罗烯	16.77	C ₁₃ H ₁₈	-	-	-	0.14
1-十四烯	21.47	C ₁₄ H ₂₈	-	-	-	0.21
二十一烷	21.72	C ₂₁ H ₄₄	-	-	0.17	-
1,2-环氧十八烷	23.03	C ₁₈ H ₃₆ O	-	-	0.34	-
2-甲基-7-十八炔	23.28	C ₁₉ H ₃₆	-	-	0.47	-
维生素 C 双棕榈酸酯	24.03	C ₃₈ H ₆₈ O ₈	-	-	-	2.24
正十五碳醛	25.32	C ₁₅ H ₃₀ O	-	-	1.18	-
诱虫烯	26.34	C ₂₃ H ₄₆	-	-	0.44	-
十八烷腈	26.76	C ₁₈ H ₃₅ N	-	-	0.86	-
亚油酸乙酯	27.74	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	-	-	1.12	-
异氰酸十八酯	28.26	C ₁₉ H ₃₇ NO	-	-	4.07	-
1-二十七烷醇	30.08	C ₂₇ H ₅₆ O	-	-	2.03	-
17-三十五碳烯	52.63	C ₃₅ H ₇₀	-	-	3.92	-
三十六烷	38.61	C ₃₆ H ₇₄	-	-	9.17	5.44
六十烷	35.15	C ₆₀ H ₁₂₂	-	-	-	1.4
四十四烷	36.87	C ₄₄ H ₉₀	-	-	2.68	-
α -香树脂醇乙酸酯	38.23	C ₃₂ H ₅₂ O ₂	-	-	-	9.84
β -香树脂醇乙酸酯	38.44	C ₃₂ H ₅₂ O ₂	-	-	-	5.34
1-溴三十烷	47.99	C ₃₀ H ₆₁ Br	-	-	5.56	-

注：“-”表示在 GC-MS 中未检测到。

2.2.3 两种提取方法的挥发性成分的种类差异

HS-SPME 提取到 23 种萜类 (23.84%)、13 种芳香族化合物 (6.27%) 和 38 种脂肪族化合物 (69.10%)，未鉴定出的成分占 0.79%。UAE 提取 7 种萜类 (17.50%)、3 种甾类 (7.31%)、7 种芳香族化合物 (8.25%) 和 32 种脂肪族化合物 (36.22%)，未鉴定出的成分占 30.72%。相较而言，HS-SPME 的鉴定率更高，提取到更多的萜类和芳香族类，没有提取到甾类。

2.2.4 花叶挥发油成分综合分析

综合两种提取方法的结果，花挥发油中含有 15 种萜类化合物 (20.78%)，1 种甾类化合物 (5.34%)，11 种芳香族化合物 (6.42%)，46 种脂肪族化合物 (48.52%)；含量最高的为芳樟醇 (16.71%)，其次是反式-2-己烯醛 (8.83%)、乙醇 (5.88%)、(3BETA,23E)-9,19-环羊毛甾-23-烯-3,25-二醇 (5.34%) 和己醛 (4.77%)，含量不低于 1% 的有 16 种，未鉴定出 14 种。

叶挥发油中含有 23 种萜类化合物 (20.61%)，2 种甾类化合物 (1.90%)，14 种芳香族化合物 (8.06%)，33 种脂肪族化合物 (56.39%)；含量最高的为反式-2-己烯醛 (20.63%)，其次为己醛 (10.26%)、角鲨烯 (8.77%)、 α -香树脂醇乙酸酯 (4.98%) 和维生素 E (4.73%)，含量不低于 1% 的有 18 种，未鉴定出 13 种 (图 2)。

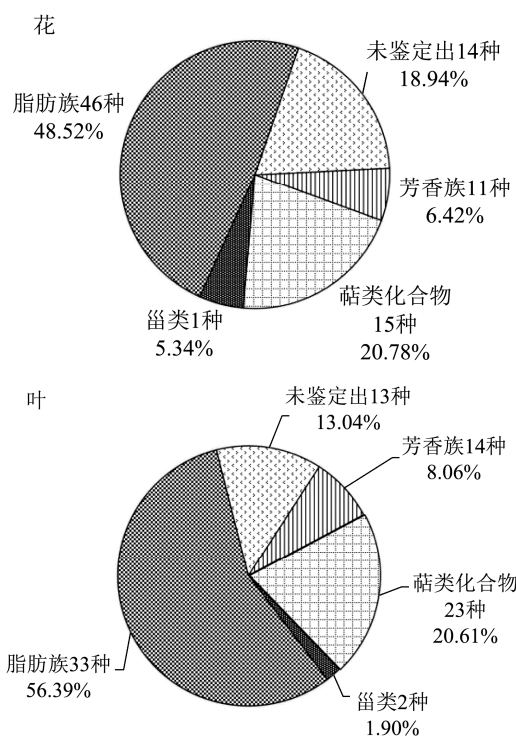


图 2 小黄花茶花和叶的挥发油各类化合物种类及含量占比
Fig.2 Types and contents of volatile oil in *Camellia luteoflora*

Y.K.Li

花和叶中共同检测到的化合物有 25 种，分别占花挥发性成分含量的 44.82%，叶的 47.69%，其中含量差异最大的为芳樟醇，相差 15.62%，其次为反式-2-己烯醛和己醛，分别相差 11.80% 和 5.49% (图 3)。

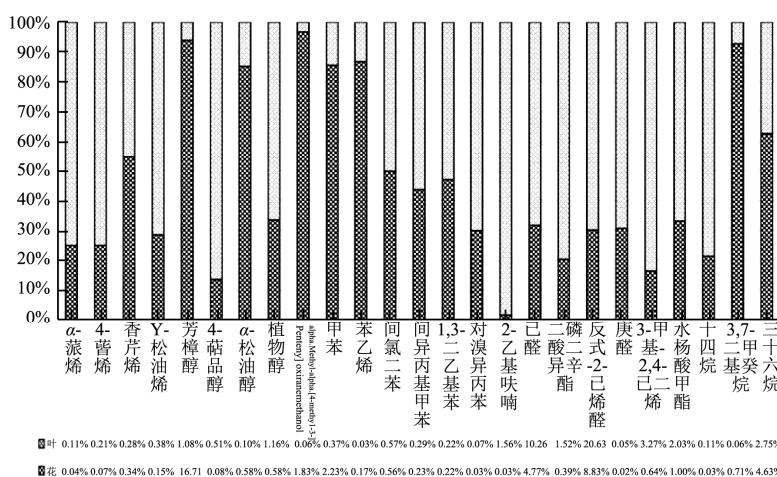


图 3 小黄花茶花和叶共有化合物及含量的百分比堆积图

Fig.3 Percentage accumulation diagram of common compounds and their contents in flowers and leaves of *Camellia luteoflora* Y.K.Li

3 结论

3.1 小黄花茶花和叶挥发性成分的差异

小黄花茶中共鉴定出 121 种成分，包括 25 种花和叶共有、49 种花特有、以及 47 种叶特有的化合物。

花叶共有成分中，花中含量高于叶的有 8 种，叶中含量高于花的有 17 种，花和叶中含量相差大于 1% 的有 10 种。其中芳樟醇、反式-2-己烯醛和己醛的含量差异较为明显。花的特有成分中，含量高于 1% 的化合物有 10 种。主要有乙醇、(3BETA,23E)-9,19-环羊毛甾-23-烯-3,25-二醇、二十烷、1-溴三十烷和水杨酸乙酯等。

叶的特有成分中, 含量高于 1% 的化合物有 8 种, 主要有角鲨烯、木栓酮、维生素 E 和 α -香树脂醇乙酸酯等。

植物次生代谢产物的产生和分布通常有种属、器官、组织以及生长发育时期的特异性。宋双红^[13]等发现黄芩 (*Scutellaria baicalensis*) 的花、茎叶、根和种子挥发油的成分和相对含量各不相同。张康健研究杜仲 (*Eucommia ulmoides*) 叶次生代谢物生长的积累动态时认为其叶片中的次生代谢产物有些不能被转移和运输^[14]。因此, 小黄花茶的花和叶在挥发性组分上的差异性, 可能与其器官间挥发油含量的积累和贮存的独立性, 以及其代谢途径的不完全开放性有关。

3.2 HS-SPME 法和 UAE 法的提取组分差异

两种方法提取的挥发性成分几乎完全不同。从总离子图看, HS-SPME 法所测的化合物保留时间集中在 0.5~21 min 内, 是一些沸点较低、分子量较小的化合物。UAE 法所得化合物 GC-MS 保留时间集中在 12~48 min 内, 沸点较高、分子量较大。

HS-SPME 法是集采样、萃取、浓缩、进样于一体的无溶剂提取技术, 简单易行, 在香气研究中得到广泛应用^[15]。在小黄花茶中, HS-SPME 提取得到的萜类化合物达到总量的 38.36% (花), 远超 UAE 的 2.83% (花), 而且鉴定率高达 99.21%, 敏感度极高。此外, 在芳樟醇的提取上, HS-SPME 法 (33.12%) 显著优于 UAE 法 (2.14%)。

与 HS-SPME 相比, UAE 法所得的挥发油物质较少。胡均鹏等人^[16]比较了不同提取方法对安化茯砖茶挥发油成分的影响, 认为 UAE 法中超声波对挥发性物质具有一定的破坏作用, 此外所使用溶剂的极性也会影响到其组成。本研究中对芳香族类化合物的提取以 UAE 法更优, 可达总量的 11.93% (叶), 高于 HS-SPME 法的 4.05% (叶), 且能提取到更多的直链和带支链烷烃。此外, UAE 还提取到较高含量的角鲨烯 (17.31%), 对其超声时间、功率和温度等条件进一步优化后有望成为从小黄花茶中提取物角鲨烯的方法。

3.3 小黄花茶挥发油中具有生物活性的成分

小黄花茶中挥发性油中含量较高的有芳樟醇、角鲨烯、甲苯、维生素 E、己醛、反式-2-己烯醛和水杨酸甲酯等, 这些成分除了可作香料、化工原料外, 大都具有一定的生物活性。如芳樟醇作为香料和调味剂应用于化妆品和食品加工中, 是合成维生素 E、A 的重要中间体, 另外具有镇痛、抗焦虑、镇静催眠、抗

炎、抗肿瘤、抗菌和抗氧化等作用^{[17],[18]}, 且天然芳樟醇因具有旋光性而在医药价值上高于合成芳樟醇。茶叶中, 芳樟醇是含量很高的香气成分之一, 与信阳毛尖 (10.35%)^[7]和龙井茶 (13.75%)^[19]等相比, 小黄花茶中的含量高达 33.12%, 作为饮品其香气更浓。

此外, 反式-2-己烯醛能显著抑制梨果黑斑病菌的孢子萌发和菌丝生长^[20], 并可通过熏蒸方式来防治松材线虫^[21]; 角鲨烯是一种珍贵的天然产物, 具有保健、防癌抗癌、抗氧化和防辐射等作用, 广泛应用于日化、医药和食品等领域^[22]; 天然维生素 E 稳定, 不仅是理想的食品抗氧化剂, 还具有抗不育和抗衰老功能。因此, 小黄花茶挥发油具有较大的开发利用潜力。

3.4 小黄花茶挥发油成分与虫害

据报道, 芳樟醇对叶甲科的马铃薯甲虫 (*Leptinotarsa decemlineata*) 雄虫具有很强的引诱作用^[23]; 己醛能够引诱蚜科的茶蚜 (*Toxoptera aurantii*)^[24]。郭晓春等研究了油茶挥发物对刺股沟臀肖叶甲的引诱, 发现壬醛 (2.21%)、芳樟醇 (12.96%) 和香叶醇 (7.52%) 具有明显的引诱效果^[25]。虫害是造成野生小黄花茶种群数量稀少的主要原因之一, 其昆虫主要来源于天牛科、叶甲科、蚜科等^[4]。我们推测其虫害原因可能与该植物中所含的上述挥发性成分有关, 但尚需后续实验进行验证。因此, 在栽培管理上除了喷洒药物和熏蒸防治措施外, 还应该通风, 降低栽培温度以减少其挥发油的散发, 从而减少对害虫的吸引。

总之, 小黄花茶含有多种具有生物活性和药用价值的成分, 具有很好的开发利用价值。然而这其中也不乏昆虫的“引诱剂”, 因此需要进一步研究小黄花茶的自我防御机制, 并采取相应的措施, 从而提高小黄花茶的栽培管理水平。

参考文献

- [1] 曾范安, 杨方成. 我省发现一个新的油茶物种-小黄花茶 *Camellia lutea* y.K.Li, sp.nov. [J]. 贵州林业科技, 1982, 1: 15-16
ZENG Fan-an, YANG Fang-cheng. *Camellia lutea* y. K. Li, sp.nov, a new species of *Camellia oleifera* was discovered in our province [J]. Guizhou Forestry Science and Technology, 1982, 1: 15-16
- [2] 陈锋, 王馨. 四川山茶科植物新记录种-小黄花茶 [J]. 福建林业科技, 2016, 43(4): 167-168
CHEN Feng, WANG Xin. *Camellia luteoflora* Li ex Chang, a newly recorded species of the Aceae from Sichuan Province [J]. Journal of Fujian Forestry Science and Technology, 2016, 43(4): 167-168

- [3] 韩焕金.珍贵濒危物种小黄花茶的文献分析[J].林业科技通讯,2019,6:97-100
HAN Huan-jin. Literature analysis of the rare and endangered species, *Camellia luteoflora* [J]. Forest Science and Technology, 2019, 6: 97-100
- [4] 袁守良,刘邦友.濒危植物小黄花茶生物危害因子的初研[J].贵州环保科技,2006,2:46-48
YUAN Shou-liang, LIU Bang-you. Preliminary study on biological hazard factors of endangered plant *Camellia lutea* y. K. Li, sp.nov [J]. Environmental Protection and Technology, 2006, 2: 46-48
- [5] E Bartlet, M M Blight, A J Hick, et al. The responses of the cabbage seed weevil (*Ceutorhynchus assimilis*) to the odour of oilseed rape (*Brassica napus*) and to some volatile isothiocyanates [J]. Entomologia Experimentalis et Applicata, 1993, 68(3): 295-302
- [6] BIAN Lei, CAI Xiao-ming, LUO Zong-xiu, et al. Design of an attractant for *Empoasca onukii* (Hemiptera: Cicadellidae) based on the volatile components of fresh tea leaves [J]. Journal of Economic Entomology, 2018, 111(2): 629-636
- [7] 张红梅,张义俊,王显锋,等.不同等级信阳毛尖茶香气成分分析[J].江苏农业科学,2014,42(12):329-332
ZHANG Hong-mei, ZHANG Yi-jun, WANG Xian-feng, et al. Analysis of aroma components in Xinyang Maojian tea [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2014, 42(12): 329-332
- [8] 宋昱,史丽颖,卢轩,等.山茶属植物的化学成分及药理活性研究[J].中国药房,2018,29(15):2143-2148
SONG Yu, SHI Li-ying, LU Xuan, et al. Study on chemical constituents and pharmacological activities of *Camellia* [J]. China Pharmacy, 2018, 29(15): 2143-2148
- [9] 张婷,刘海燕,邹天才.贵州8种野生山茶叶片主要化学成分的含量[J].贵州农业科学,2010,38(11):78-80
ZHANG Ting, LIU Hai-yan, ZOU Tian-cai. Main chemical components in leaves of 8 wild *Camellia* species in Guizhou [J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2010, 38(11): 78-80
- [10] 华燕青,李黔蜀,王云云,等.超声辅助蒸馏法提取薄荷挥发油的研究[J].陕西农业科学,2019,65(8):16-18
HUA Yan-qing, LI Qin-shu, WANG Yun-yun, et al. Study on extraction of mint volatile oil by ultrasound-assisted distillation [J]. Shaanxi Journal of Agricultural Sciences, 2019, 65(8): 16-18
- [11] 邓静,王远兴,毛雪金,等.固相微萃取(SPME)在茶叶香气分析中的应用[J].食品工业科技,2014,35(2):346-349,353
DENG Jing, WANG Yuan-xing, MAO Xue-jin, et al. Research progress in solid phase microextraction (SPME) in tea aroma analysis [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(2): 346-349, 353
- [12] 王强强,廖惠云,姚忠,等.固相微萃取和溶剂萃取结合GC-MS分析八角茴香化学成分[J].中国调味品,2020,45(10):130-134
WANG Qiang-qiang, LIU Hui-yun, YAO Zhong, et al. Analysis of chemical components of star anise by solid-phase microextraction and solvent extraction combined with GC-MS [J]. China Condiment, 2020, 45(10): 130-134
- [13] SONG Shuang-hong, WANG Zhe-zhi. Analysis of essential oils from different organs of *Scutellaria baicalensis* [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2010, 33(8): 1265-1270
- [14] 张康健,马希汉,马梅.杜仲叶次生代谢物生长积累动态的研究[J].林业科学,1999,35(2):15-20
ZHANG Kang-jian, MA Xi-han, MA Mei. A study on dynamic accumulation of metabolites during the growth of *Eucommia ulmoides* Oliv [J]. Scientia Silvae Sinicae, 1999, 35(2): 15-20
- [15] 王海滨,徐骅,李芸.固相微萃取技术及其应用现状综述[J].上海环境科学,2006,6:260-262
WANG Hai-bin, XU Ye, LI Yun. A review of application of solid phase micro-extraction [J]. Shanghai Environmental Sciences, 2006, 6: 260-262
- [16] 胡均鹏,贾盟盟,朱良.不同提取方法对安化茯砖茶挥发油成分的影响[J].食品科技,2018,43(5):270-274
HU Jun-peng, JIA Meng-meng, ZHU Liang. Effects of different extraction methods on chemical composition of volatile oils from Anhua Fuzhuan tea [J]. Food Science and Technology, 2018, 43(5): 270-274
- [17] 姜冬梅,朱源,余江南,等.芳樟醇药理作用及制剂研究进展[J].中国中药杂志,2015,40(18):3530-3533
JIANG Dong-mei, ZHU Yuan, YU Jiang-nan, et al. Advances in research of pharmacological effects and formulation studies of linalool [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2015, 40(18): 3530-3533
- [18] 陈尚钊,赵玲华,徐小军.天然芳樟醇资源及其开发利用[J].林业科技开发,2013,27(2):13-17
CHEN Shang-xing, ZHAO Ling-hua, XU Xiao-jun. Natural linalool resource and its development and utilization [J]. Journal of Forestry Engineering, 2013, 27(2): 13-17

(下转第 249 页)