

文章编号: 1674-7054(2022)03-0271-10



红、绿鹧鸪茶鲜叶挥发性物质的比较

施琦¹, 李娟玲², 余文刚¹, 陶均³

(1. 海南大学 园艺学院, 海口 570228; 2. 海南大学 林学院, 海口 570228;

3. 海南大学 热带作物学院, 海口 570228)

摘要: 为明确红、绿鹧鸪茶鲜叶之间挥发性物质的差异, 解析不同品种鹧鸪茶香味差异的机制, 采用 GC-MS(gas chromatography-mass spectrometry)技术对红、绿两种鹧鸪茶鲜叶的低分子量挥发性代谢物进行非靶向代谢组学分析, 利用多元统计分析, 寻找二者间的差异代谢物。采用 GC-MS 方法, 从红、绿鹧鸪茶鲜叶中共鉴定出挥发性物质 156 种; 主成分分析和正交偏最小二乘法判别分析结果表明, 红、绿鹧鸪茶鲜叶间的代谢物差异明显, 15 种存在显著差异。进一步分析结果表明, 香味决定物质橙花叔醇含量在红、绿色鹧鸪茶之间差异极显著。

关键词: 鹧鸪茶; 挥发性物质; GC-MS; 差异代谢物; 香味

中图分类号: S 571.1; S 502.4 **文献标志码:** A

引用格式: 施琦, 李娟玲, 余文刚, 等. 红、绿鹧鸪茶鲜叶挥发性物质的比较 [J]. 热带生物学报, 2022, 13(3): 271-280. DOI: [10.15886/j.cnki.rds wxb.2022.03.010](https://doi.org/10.15886/j.cnki.rds wxb.2022.03.010)

鹧鸪茶 [*Mallotus oblongifolius* (Miq.) Muell. Arg] 是一种常绿野生灌木, 俗称山苦茶、五月茶、毛茶等^[1], 在海南有着悠久的饮用历史和深厚的文化底蕴, 具有清热抗炎、利胆、助消化、开胃和解油腻等功效, 曾一度被誉为茶制品中的“灵芝草”^[2]。茶叶里的香气是衡量其品牌质量的主要指标^[3], 香气主要来源于各种有机挥发性化合物, 主要有 3 类, 即萜烯类、苯丙酸类/苯环类和其他脂肪酸衍生物^[4]。挥发性物质代谢组学能够全面系统地分析香味里相关代谢物的种类和含量, 越来越多地应用于园艺植物研究。SAVOID 等^[5]发现, 在干旱胁迫下, 单萜类的物质, 如芳樟醇、橙花醇和松油醇, 在白葡萄果实成熟的最后阶段显著增加。覃少昌等^[6]利用代谢组学鉴定了鹧鸪茶挥发性成分的种类, 但影响鹧鸪茶香味的物质尚未明确。笔者所在的研究团队长期进行鹧鸪茶种植资源的收集、鉴定和培育研究, 发现了 2 种鹧鸪茶(鲜叶为红色和绿色)具有不同的香味, 但不知其差异的原因和机

制。本研究利用 GC-MS(gas chromatography-mass spectrometry)法对红、绿鹧鸪茶鲜叶间的挥发性物质进行代谢组学分析, 使用主成分分析(PCA)和正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA), 寻找二者之间的差异代谢物, 解析两种鹧鸪茶香味差异的原因, 为进一步利用挥发性物质, 开发功能性鹧鸪茶品种打下基础, 促进鹧鸪茶产业的快速发展。

1 材料与方法

1.1 试验材料 红、绿鹧鸪茶鲜叶(图 1)采自海南大学园艺学院实验基地, 采集时间为 2020-11-06, 采集完后用液氮速冻, 并存放于-80 °C 冰箱。

1.2 样品的制备 从-80 °C 冰箱取出鹧鸪茶鲜叶样品进行液氮研磨, 旋涡混匀, 称取每个样本 2 g, 置于顶空瓶中。分别添加饱和 NaCl 溶液和 10 μL 内标溶液(芳樟醇同位素, (+/-)-linalool-D3)。

1.3 GC 条件 色谱柱: DB-wax(30 cm × 0.25 mm ×

收稿日期: 2021-08-21 修回日期: 2021-10-25

基金项目: 海南省重点研发计划项目(ZDYF2020104)

第一作者: 施琦(1996-) 园艺学院 2019 级硕士研究生. E-mail: 1522275461@qq.com

通信作者: 李娟玲(1972-) 女, 副教授, 硕士生导师, 研究方向: 植物种质资源开发利用. E-mail: lji0728@126.com



图1 红、绿鹧鸪茶鲜叶

0.25 μm); 载气为氦气(99.999%), 柱平均流速 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 进入采样口的平均温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 程序升温 40 $^{\circ}\text{C}$ 以后保持 5 min, 再以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 继续上升至 220 $^{\circ}\text{C}$, 然后 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 继续上升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 并保持 2.5 min。MS 条件: 接口温度 260 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 4 级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$; 电离方式 EI^+ , 电子能量 70 eV; 扫描质量范围 20 ~ 400 amu。

1.4 数据处理 对原始数据进行帕莱托(par) 换算处理, 得出数据矩阵, 导入 SIMCA-AP 软件进行主成分分析, 再依据 OPLS-DA 模型变量投影数值 $\text{VIP} > 1$ 且单变量分析 $P < 0.5$ 进行差异性代谢产物筛选。

2 结果与分析

2.1 GC-MS 原始数据的分析和处理 红、绿鹧鸪茶鲜叶挥发性物质总离子图见图 1。红、绿鹧鸪茶鲜叶中共检测出 156 种挥发性物质(表 1, 2), 其中绿叶鹧鸪茶检测到的挥发性物质总数(123 种)比红叶鹧鸪茶(108 种)多。2 种材料中共同检测到挥发性物质有 76 种, 从 2 份材料所检出挥发性物质来看, 萜类所占的比例最大, 其中倍半萜占 26.2%, 单萜衍生物(单萜醇、单萜醛)占 6.4%, 说明鹧鸪茶挥发性物质以萜类为主。

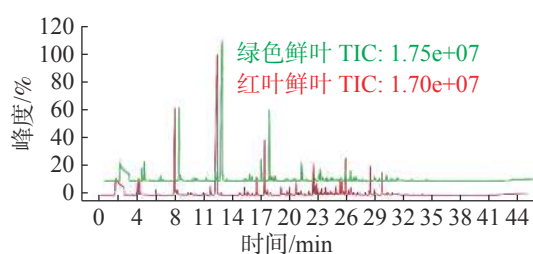


图2 红、绿鹧鸪茶鲜叶挥发性物质总离子图

2.2 挥发物质含量的比较分析 统计结果表明, OPLS-DA 模型建立的 R^2 和 Q^2 值均大于 0.5, 表明该模型可用于分析差异化挥发性物质, 具有较高的可靠性。在 OPLS-DA 模型结果中通过筛选

表1 红、绿鹧鸪茶鲜叶的挥发性物质含量

编号	保留时间/min	化合物	相对质量分数/%	
			红色鲜叶	绿色鲜叶
		酯 Ester		
1	12.82	正己酸乙酯 Hexanoicacid, ethylester	0.34	0.15
2	13.50	甲酸戊酯 Formicacid, pentylester	0.02	0.01
3	13.94	顺-4-己烯基丁酯 (E)-Hex-4-en-1-ylbutyrate	0.02	0.01
4	13.94	乙酸正己酯 Aceticacid, hexylester	0.06	0.03
5	14.82	顺-3-己酸乙酯 Ethyl(Z)-3-hexenoate	0.08	0.09
6	15.25	乙酸叶醇酯 Leafacetate	0.95	0.91
7	26.64	水杨酸甲酯 Methylsalicylat	0.40	0.14
8	18.58	辛酸乙酯 Octanoicacid, ethyleste	0.02	0.02
9	29.01	2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇二异丁酸酯 2, 2, 4-trimethyl-1, 3-pentanediol diisobutyrate	—	0.03
10	12.50	甲酸异戊酯 1-Butanol, 3-methyl-, formate	—	0.02
11	13.65	顺式-3-己烯醇碳酸甲酯 1-cis-Hexenylmethylcarbonate	—	0.01
12	16.06	2-己烯酸乙酯 2-Hexenoicacid, ethylester	—	0.04
13	24.13	(Z)-己酸-3-己烯酯 3-hexenylester, (Z)-Hexanoicacid	0.14	0.03
14	14.77	(E)-3-己烯酸乙酯 Ethyl(E)-3-hexenoate	0.08	0.04

续表 1

编号	保留时间/min	化合物	相对质量分数/%	
			红色鲜叶	绿色鲜叶
15	15.30	3-甲基丙酸-3-己烯酯 3-cis-3-Hexenyliso-butyrate	0.15	—
16	3.18	乙酸乙酯 EthylAcetate	0.01	—
17	13.79	2-甲基丙酸-3-己烯酯 Butanoicacid, (3E)-3-hexen-1-ylester	0.02	—
18	27.45	水杨酸乙酯 Ethylsalicylate	0.02	—
19	36.28	棕榈酸乙酯 Hexadecanoicacid, ethylester	0.01	—
20	13.76	己烯-1-基丙酸酯 Propanoicacid, 4-hexen-1-ylester	—	0.02
		醛 Aldehyde	0.00	0.00
21	1.98	乙醛 Acetaldehyde	2.84	2.44
22	2.34	丙醛 Propanal	—	1.21
23	3.05	丁醛 Butanal	0.01	0.01
24	4.81	戊醛 Hexanal	0.02	0.02
25	8.14	反式-2-甲基-2-丁烯醛 2-Methylcrotonaldehyde	0.11	0.58
26	9.33	反式-2-戊烯醛 (E)-Pent-2-en-1-al	0.07	0.10
27	11.08	庚醛 Heptanal	0.02	0.10
28	12.38	反式-2-己烯醛 trans-2-Hexenal	53.97	52.23
29	17.60	(E, E)-2, 4-己二烯醛 (E, E)-2, 4-Hexadienal	0.87	0.66
30	19.28	(E, E)-2, 4-庚二烯醛 trans, trans-2, 4-Heptadienal	0.20	0.20
31	25.17	2-乙基苯甲醛 3-3-Ethylbenzaldehyde	—	0.05
32	26.29	反-2-己烯-4-氧代醛 (E)-4-Oxohex-2-enal	—	0.04
33	9.57	3-己烯醛 3-Hexenal	0.17	0.04
34	31.26	2-甲基-正丁醛 2-Methylbutyraldehyde	—	0.24
35	20.65	苯甲醛 Benzaldehyde	—	0.04
36	15.40	(E)-2-庚烯醛 trans-2-Heptenal	0.01	—
37	20.25	癸醛 Decana	0.02	—
		酮 Ketone	0.00	0.00
38	5.94	1-戊烯-3-酮 2-1-Penten-3-on	—	0.33
39	30.25	b-紫罗酮 b-Ionone	0.30	0.16
40	15.84	甲基庚烯酮 1-Methyl-5-hepten-2-one	0.06	0.02
41	32.16	3, 4, 8, 8a-四氢-8a-甲基-1, 6(2H, 7H)-萘二酮 10-Methyl-5(10)-octalin-1, 6-dione	—	0.01
42	28.42	a-紫罗酮 a-Ionone	0.47	—
43	31.31	4-[2, 2, 6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮 3-Buten-2-one, 4-(2, 2, 6-trimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl)	0.05	—
		酸 Acid	0.00	0.00
44	25.27	对氯苯氧乙酸 (3aS, 3bR, 4S, 7R, 7aR)-7-methyl-3	—	0.15
45	28.27	己酸 Hexanoicacid	0.58	0.71
46	30.54	反式-3-己烯酸 trans-3-Hexenoicacid	—	0.17
47	30.85	反式-2-己烯酸 trans-2-Hexenoicacid	0.04	—
48	30.76	3-己烯酸 2-Hexenoicacid	0.06	0.31
49	32.59	三氯乙酸 Trichloroaceticacid, dodec-9-yn	0.01	—
		醇 Alcohol	0.00	0.00

续表 1

编号	保留时间/min	化合物	相对质量分数/%	
			红色鲜叶	绿色鲜叶
50	3.99	乙醇 Ethanol	3.25	1.98
51	10.75	1-戊烯-3-醇 1-Penten-3-ol	0.32	0.20
52	16.75	反式-3-己烯-1-醇 (E)-3-Hexen-1-ol	0.11	0.18
53	17.35	叶醇 Leafalcohol	12.04	12.05
54	17.90	反式-2-己烯醇 trans-2-Hexen-1-ol	0.43	0.37
55	20.12	1-乙基己醇 2-Ethyl-1-hexanol	0.13	0.14
56	28.87	苯甲醇 Benzylalcohol	0.41	0.55
57	29.61	苯乙醇 PhenylethylAlcohol	0.46	0.82
58	13.54	1-戊醇 1-Pentanol	0.03	0.03
59	19.44	2-二甲基-6-庚烯-1-醇 2-methyl-6-Hepten-1-ol	0.07	0.07
60	6.34	2-丁醇 2-Butanol	—	0.01
61	12.04	3-甲基-2-戊醇 3-Methyl-2-pentanol	0.19	—
62	20.61	3-乙基-4-甲基戊烷-1-醇 3-Ethyl-4-methylpentan-1-ol	0.05	—
		呋喃 Furan	0.00	0.00
63	4.24	2-乙基呋喃 2-Ethylfuran	2.06	2.33
64	14.68	2-(2-戊烯基)呋喃 cis-2-(2-Pentenyl)furan	0.09	0.17
65	14.70	(E)-2-(1-戊烯基)呋喃 E-2-(1-pentenyl)-Furan	0.13	0.14
66	12.59	1-正戊基呋喃 2-Pentylfuran	0.04	0.02
		烷烃 Alkane	0.00	0.00
67	11.27	十二烷 Dodecane	0.02	0.05
68	15.13	2, 2, 6-三甲基环庚烷 2, 2, 6-trimethyl-Cyclohexanone	0.04	0.02
69	14.34	十三烷 Tridecane	—	0.01
70	22.49	2-亚甲基-4, 8, 8-三甲基-4-乙烯基-二环[520]壬烷 2-methylene-4, 8, 8-trimethyl-4-vinyl-Bicyclo[520]nonane	—	0.13
71	4.45	2, 2, 4, 6, 6-五甲基庚烷 2, 2, 4, 6, 6-pentamethyl-Heptane	—	0.02
72	24.77	1-甲基二环[410]庚烷 1-Methylbicyclo[410]heptane	—	0.04
73	21.83	环辛烷 Cyclooctane	—	0.02
74	38.44	环十四烷 Cyclotetradecane	0.02	—
		烯烃 Olefins	0.00	0.00
75	8.01	4, 8-二甲基-1, 7-壬二烯 4, 8-Dimethyl-1, 7-nonadiene	—	0.29
76	9.76	2, 3-二甲基-1-戊烯 2, 3-Dimethyl-1-pentene	0.17	0.12
77	21.19	顺木罗拉-4(14)-二烯 cis-muurolo-4(14), 5-diene	0.20	0.14
78	22.06	2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基-二环-1-癸烯(440) 2-Isopropyl-5-methyl-9-methylene-bicyclo-1-decene(440)	0.88	0.30
79	27.47	(3e, 7e)-4, 8, 12-三甲基十三碳-1, 3, 7, 11-四烯 (3E, 7E)-4, 8, 12-trimethyltrideca-1, 3, 7, 11-tetraene	—	0.11
80	9.55	3-乙-1-戊烯 3-Ethyl-1-pentene	—	0.09
81	19.26	1-乙基环己烯 4-Ethylcyclohexene	—	0.05
82	25.78	奥昔菊环 Azulene	—	0.25
83	6.20	4-乙烷基-1, 5-辛二烯 4-Ethyl-1, 5-octadiene	0.01	—
84	17.47	4-甲基-1, 4-己二烯 4-Methyl-1, 4-hexadiene	0.20	—

续表 1

编号	保留时间/min	化合物	相对质量分数/%	
			红色鲜叶	绿色鲜叶
		酚 Phenolics	0.00	0.00
85	34.53	丁香酚 Eugenol	0.01	0.05
86	29.5	4-硝基-4-甲苯酚 4-Methyl-2-nitrophenol	—	0.02
		醚 Ether	0.00	0.00
87	2.15	二甲基硫醚 Dimethylsulfide	0.29	1.48
88	10.42	1-乙基噻吩 1-ethyl-Thiophene	0.01	—
89	1.83	乙醚 Ethylether	—	0.31
		含氮化合物 Nitrogenouscompound	0.00	0.00
90	2.82	1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基环三硅氮烷 Hexamethylcyclotrisiloxane	—	0.03
91	14.91	4-(4, 8-二甲基-3, 7-壬二烯基)吡啶 (E)-4, 8-Dimethylnona-1, 3, 7-triene	0.11	0.05
92	26.54	苯基 Oxime-methoxy-phenyl	—	0.16
93	26.84	N, N-二丁基甲酰胺 N, N-Dibutylformamide	0.02	—
		含氧化合物 Oxygenatedcompound	0.00	0.00
94	11.17	十甲基环五硅氧烷 Decamethylcyclopentasiloxane	0.04	0.13
95	5.73	八甲基环四硅氧烷 Octamethylcyclotetrasiloxane	0.11	—
96	11.68	氧化环己烯 7-Oxabicyclo[410]heptane	0.60	0.81
97	2.92	八甲基三硅氧烷 Octamethyl-Trisiloxane	—	0.02
98	8.54	十甲基四硅氧烷 Decamethyl-Tetrasiloxane	—	0.01
99	2.92	八甲基三硅氧烷 octamethyl-Trisiloxane	—	0.02
		单萜类 Monoterpenes	0.00	0.00
100	10.28	b-月桂烯 b-Myrcene	0.04	0.02
101	10.1	beta-水芹烯 b-Phellandrene	0.02	0.03
102	19.37	(1S, 3S)-反式-4-萹烯 (+)-4-Carene	0.03	0.02
103	13.34	b-罗勒烯 b-Ocimene	0.02	—
104	19.52	环己烯 Cyclohexen	0.02	—
105	18.86	(-)-cis-萹烯 (-)-cis-Carane	0.01	—
		倍半萜类 Sesquiterpenes	0.00	0.00
106	19.09	α -葎澄茄油烯 α -Cubebene	0.60	0.62
107	26.39	α -蒎烯 α -Copaene	—	0.19
108	19.72	伊兰烯 Ylangene	0.43	0.43
109	19.92	番茄红素 Copaene	—	0.10
110	20.48	B-波旁烯 beta-Bourbonene	0.29	0.22
111	20.94	α -古芸烯 α -Gurjunene	0.23	0.19
112	25.25	顺-乙-番茄红素 cis-b-Copaene	—	0.17
113	23.60	白菖烯 Aristolene	—	0.04
114	22.46	α -愈创木烯 α -Guaiene	—	2.58
115	23.75	香橙烯 Aromandendrene	—	0.32
116	22.86	环苜蓿烯 Cyclosativene	—	0.83
117	23.08	(+)-苜蓿烯 (+)-Sativene	0.05	0.09

续表 1

编号	保留时间/min	化合物	相对质量分数/%	
			红色鲜叶	绿色鲜叶
118	27.91	大根香叶烯 BGermanacra-1(10), 4, 7(11)-triene	0.14	0.23
119	24.81	g-衣兰油烯 g-Muurolole	0.94	0.88
120	23.79	(1r, 9r, e)-4, 11, 11-三甲基-8-亚甲基双环[720]-4-烯 (1R, 9R, E)-4, 11, 11-Trimethyl-8-methylenebicyclo[720]undec-4-ene	0.91	0.51
121	23.11	表姜烯酮 Epizonarene	0.04	—
122	24.5	(-)-b-恰米烯 (-)-b-Chamigrene	—	0.10
123	25.41	α -布藜烯 α -Bulnesene	—	1.44
124	25.6	g-芹子烯 g-Selinene	—	0.27
125	23.58	(-)-g-萆澄茄烯 (-)-g-Cadinene	—	0.20
126	32.99	(+)-g-古芸烯 (+)-g-Gurjunene	0.04	0.02
127	21.17	大牛儿烯 DGermanacreneD	0.41	0.09
128	22.00	乙酰丙烯 Beta-ylangene	—	0.07
129	22.66	石竹烯 Caryophyllene	2.58	—
130	22.59	4, 11, 11-三甲基-8-亚甲基二环[7.2.0]-4-十一烯 4, 11, 11-Trimethyl-8-methylene-bicyclo[720]undec-4-ene	1.58	0.50
131	24.23	异喇叭烯 Isoledene	0.04	0.12
132	24.34	律草烯 Humulene	0.66	0.27
133	26.36	Δ -杜松烯 1-Isopropyl-4, 7-dimethyl-1, 2, 3, 5, 6, 8a-hexahydronaphthalene	1.62	0.97
134	25.58	(1ar)-1abeta, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7b β -八氢-1, 1, 3abeta, 7-四甲基-1-环丙烯[a]萘 (1aR)-1abeta, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7bbeta-Octahydro-1, 1, 3abeta, 7-tetramethyl-1H-cyclopropa[a]naphthalene	—	0.34
135	26.9	铜烯 Cubenene	0.10	0.08
136	21.13	双环二苯醚 Bicyclosesquiphellandrene	—	0.04
137	23.7	(s, 1z, 6z)-8-异丙基-1-甲基-5-亚甲基环十基-1, 6-二烯 (S, 1Z, 6Z)-8-Isopropyl-1-methyl-5-methylenecyclodeca-1, 6-diene	0.29	—
138	27.15	α -衣兰油烯 1b-Cadina-4, 9-diene	0.04	—
139	23.27	异长叶烯 Isolongifolene	—	0.02
140	25.83	双环大牛儿烯 Bicyclogermacrene	0.87	0.27
141	25.85	榄香烯异构体 Elemeneisomer	0.63	0.27
142	25.50	b-芹子烯 b-Selinene	0.16	—
143	20.91	莎草烯 (-)-Cyperene	0.07	—
144	25.63	a-衣兰油烯 a-Muurolole	0.44	—
145	20.98	d-芹子烯 delta-Selinene	0.04	—
146	22.89	b-愈创木烯 beta-Guaiene	0.13	—
		单萜醇 Monoterpenol	0.00	0.00
147	21.54	芳樟醇 Linalool	0.08	0.08
148	28.37	香叶醇 Geraniol	0.40	1.55
149	33.88	桉油烯醇 Espatulenol	0.38	0.14
150	35.74	异斯巴硫烯醇 Espatulenol	0.04	0.01

续表 1

编号	保留时间/min	化合物	相对质量分数/%	
			红色鲜叶	绿色鲜叶
151	32.26	橙花叔醇 Nerolidol	0.32	0.04
152	34.73	t-毕橙茄醇 tau-Cadinol	0.01	—
153	23.21	单萜醛 MonoterpeneAldehyde	0.00	0.00
		环柠檬醛 2, 6, 6-trimethyl-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde	0.42	0.25
154	25.07	2, 6, 6-三甲基-2-环己烯-1-甲醛	0.10	0.15
		2, 6, 6-trimethylcyclohex-2-ene-1-methanol		
155	24.64	(z)-3, 7-二甲基-2, 6-二烯醛 (z)-3, 7-dimethylocta-2, 6-dienal	—	0.04
156	27.09	6, 6-二甲基双环[311]癸基-2-烯-2-甲醛	0.05	—
		6, 6-dimethyl-Bicyclo[311]hept-2-ene-2-carboxaldehyde		

注:‘—’表示未检测到该物质。

表 2 红、绿鹧鸪茶鲜叶的挥发性物质数量分析

种

种类	红色鲜叶	绿色鲜叶	两者同时含有
酯 Esters	15	15	10
醛 Aldehydes	12	15	10
酮 Ketones	4	4	2
酸 Acids	4	4	2
醇 Alcohols	12	11	10
呋喃 Furans	4	4	4
烷烃 Alkane	3	7	2
烯烃 Olefins	5	8	3
酚 Phenolics	1	2	1
醚 Ethers	2	2	1
含氧化合物 Oxygenated compounds	3	5	2
含氮化合物 Nitrogenous compound	2	3	1
单萜 Monoterpenes	6	3	3
倍半萜 Sesquiterpenes	26	32	18
单萜醇 Monoterpenol	6	5	5
单萜醛 Monoterpene aldehydes	3	3	2
合计	108	123	76

VIP 值>1 且差异显著性 $P<0.05$ 来进行筛选红、绿鹧鸪茶鲜叶间的差异代谢物(表 3)。从检测到的挥发性物质总含量来看,绿色鹧鸪茶鲜叶高,为 $802.53 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;红色鹧鸪茶鲜叶较低,为 $465.84 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。鹧鸪茶绿色鲜叶中醛类、醇类和萜类含量都高于鹧鸪茶红色鲜叶。其中 α -愈创木烯、 α -布藜烯、丙醛、环苜蓿烯、萜澄茄烯只存在于绿色鹧鸪茶鲜叶中。石竹烯、 α -依兰油烯、 α -紫罗酮则只存在于红色鹧鸪茶鲜叶中。另外,红色鹧鸪茶鲜

叶萜类化合物有 5 种,相对含量占 72.4%; 烯烃有 1 种,占 12.1%; 醛 1 种,占 1.4%; 酮 1 种,占 6.4%; 醇 2 种,占 19.6%。其中挥发性成分中含量最高的化合物为石竹烯(35.5%),其次为律草烯(9.06%)。而绿色鹧鸪茶鲜叶萜类化合物有 7 种,相对含量占 69.3%; 烯烃有 1 种,占 3.8%; 醛 2 种,占 22.6%; 醇 2 种,占 4.1%。其中含量最高的化合物为 α -愈创木烯(32.6%)、其次为 α -布藜烯(13.1%)。绿色鹧鸪茶鲜叶未检测到酮类挥发性物质。

表3 红、绿色鹧鸪茶鲜叶的代谢物差异

编号	化合物	保留时间/min	VIP得分	p值	含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		\log_2 (变化倍数)
					红色鲜叶	绿色鲜叶	
萜 Terpene							
1	橙花叔醇 Nerolidol	32.26	1.42	3.66E-03	20.55	2.77	2.89
2	桉油烯醇 Espatulenol	33.88	1.25	5.07E-03	24.29	9.98	1.28
3	α -愈创木烯 α -Guaiene	22.46	4.34	9.62E-03	—	190.22	-8.44
4	α -布黎烯 α -Bulnesene	25.41	3.20	9.62E-03	—	105.88	-7.6
5	石竹烯 Caryophyllene	22.66	4.05	9.62E-03	165.69	—	8.25
6	α -衣兰油烯 α -Muurolene	22.86	1.66	9.62E-03	28	—	5.68
7	(+)-环苜蓿烯 (+)-Cyclosativene	25.63	2.25	2.84E-02	—	60.92	-6.8
8	g-萜澄茄烯 g-Cadinene	23.58	1.03	2.84E-02	—	14.43	-4.72
9	律草烯 Humulene	24.34	1.36	4.50E-02	42.22	19.6	1.1
烯烃 Olefin							
10	2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基二环-1-癸烯(440) 2-Isopropyl-5-methyl-9-methylene-bicyclo-1-decene(440)	22.06	1.74	3.03E-02	56.6	22.37	1.33
醇 Alcohol							
11	顺-2-戊烯醇 (2Z)-2-Penten-1-ol	15.53	1.04	4.53E-02	30.62	45.82	-0.58
12	苯乙醇 PhenylethylAlcohol	29.61	4.14	5.07E-03	60.77	198.55	-1.7
醛 Aldehyde							
13	反式-2-甲基-2-丁烯醛 2-Methylcrotonaldehyde	8.14	2.00	4.34E-03	6.92	43.12	-2.63
14	丙醛 Propanal	2.34	2.50	2.84E-02	—	88.87	-7.35
酮 Ketone							
15	α -紫罗酮 α -Ionone	28.42	1.73	2.84E-02	30.18	—	5.79

注:‘—’表示未检测到该物质。

3 讨论

植物中的挥发性物质可参与植物防御和辅助授粉;人工提取的含有挥发性物质的精油,其怡人的芳香具有镇静、安神等功效,广泛应用于临床、食品、美容等行业^[7,8]。挥发性化合物由多种复杂的有机化合物共同组成,其代谢途径涉及异戊二烯途径、莽草酸途径、脂肪酸裂解途径等多个复杂的通路。本研究结果表明,在鹧鸪茶叶挥发性物质中,萜类物质占比最大(表1,3)。大部分萜类物质具有抗肿瘤、缓解糖尿病、抑炎等多种医疗保健功效^[9],如石竹烯具有丁香花香味,有平喘、祛痰、抑炎作用^[6];律草烯有平喘、镇咳、祛痰、治

疗气管炎的功效^[10],以上2种物质在红色鹧鸪茶中的含量都显著高于绿色鹧鸪茶(表3),暗示红色鹧鸪茶可能具有一定的保健作用。

在萜类物质中,橙花叔醇是芳香性倍半萜精油的主要成分,赋予水果及鲜花香味(花香、木花香、水果百合香等),可用于制备玫瑰型、丁香型等花香,广泛应用于化妆品、洗涤等领域^[11-12]; α -法呢烯也是决定香味的重要物质;香叶醇具有玫瑰花香;芳樟醇赋予植物铃兰香、木香等。芳樟醇、橙花叔醇和香叶醇互为同分异构体,在体内可相互转化^[13-14],因此,这些物质的含量差异可能是植物香味变化的主要因素。陈泉宾等^[15]在3种乌龙茶(闽南乌龙茶、清香型乌龙茶和闽北乌龙茶)香

气研究中发现,橙花叔醇在香气成分中所占比例最高,为香气中最主要的物质。但不同香型乌龙茶的主要香气成分及含量所占比例是不同的。例如,肉桂香型中香气成分中所占比例从高到低依次为:橙花叔醇、吡啶、芳樟醇及其氧化物等;玉兰香型中香气成分依次为法尼醇、植醇、吡啶;清香型中香气成分以橙花叔醇、芳樟醇为主^[16]。红绿鹧鸪茶叶的橙花叔醇含量明显高于绿叶鹧鸪茶(表3),表明红色鹧鸪茶香味浓厚的原因可能是由于橙花叔醇含量较高所导致的。

本研究通过比较红、绿鹧鸪茶叶挥发性物质的差异,发现两者之间香味差异的原因可能是萜类物质橙花叔醇含量不同造成的。但是,本研究只是从挥发性代谢物的角度分析了红绿两种鹧鸪茶的差异,并未对造成这些差异的遗传基础做分析,也未深入解析这些差异性物质在香味决定中占据的比例,后面将会对这些方面进行深入研究。在红色鹧鸪茶叶中,萜类物质,如石竹烯和律草烯等含量较高的特点预示其更具有开发利用价值。该研究为功能性鹧鸪茶品种的开发和鹧鸪茶产品的研制提供了依据和基础。

参考文献:

- [1] 严武平,李娟玲.海南鹧鸪茶的研究进展[J].*中国农学通报*,2016,32(28):200-204.
- [2] 李娟玲,刘国民,宫庆龙,等.鹧鸪茶种质资源 ISSR 分子标记中的引物筛选[J].*安徽农业科学*,2010,38(5):2257-2260.
- [3] 叶国注,江用文,尹军峰,等.绿茶香气 HS-SPME 提取方法研究[J].*中国茶叶*,2009,31(10):16-19.
- [4] HSIAO Y Y, PAN Z J, HSU C C, et al. Research on orchid biology and biotechnology [J]. *Plant Cell Physiology*, 2011, 52(9): 1467-1486.
- [5] 覃少昌,李娟玲,吴淑敏,等.鹧鸪茶红、绿鲜叶挥发性成分的 GC-MS 分析[J].*衡阳师范学院学报*,2019,40(3):93-98.
- [6] 刘晓宇,陈旭冰,陈光勇. β -石竹烯及其衍生物的生物活性与合成研究进展[J].*林产化学与工业*,2012,32(1):104-110.
- [7] 付复华,李忠海,单杨,等.GC-MS 法分析三种柑橘皮精油成分[J].*食品与机械*,2010,26(3):30-34.
- [8] MURTHY K N C, JAYAPRAKASHA G K, MANTUR S M, et al. Citrus monoterpenes: potential source of phytochemicals for cancer prevention [M]. ACS Symposium Series. 2012
- [9] 宛晓春,李大祥,张正竹,等.茶叶生物化学研究进展[J].*茶叶科学*,2015,35(1):1-10.
- [10] LEGAULT J, PICHETTE A. Potentiating effect of beta-caryophyllene on anticancer activity of alpha-humulene, isocaryophyllene and paclitaxel [J]. *The Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2007, 59(12): 1643-1647.
- [11] NEVES R C S, CAMARA C A G D A. Chemical composition and acaricidal activity of the essential oils from *Vitex agnus-castus* L. (Verbenaceae) and selected monoterpenes [J]. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 2016, 88: 1221-1233.
- [12] 张丽丽,马晓琳,王冬,等.高产橙花叔醇的酵母细胞工厂创建[J].*中国中药杂志*,2017,42(15):2962-2968.
- [13] CHEN Y, WU J, XU Y, et al. Effect of second cooling on the chemical components of essential oils from orange peel (*Citrus sinensis*) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(35): 8786-8790.
- [14] 张正竹,施兆鹏,宛晓春.萜类物质与茶叶香气(综述)[J].*安徽农业大学学报*,2000(1):53-56.
- [15] 陈泉宾,张应根,陈林,等.不同类型乌龙茶香气差异分析[J].*茶叶科学技术*,2013(4):25-30.
- [16] 刘洋,胡军,李海民,等.乌龙茶香气成分研究进展[J].*安徽农业科学*,2009,37(33):16333-16336.

Comparative analysis of volatile components in the fresh leaves of the red- and green-leaf varieties of *Mallotus oblongifolius*

SHI Qi¹, LI Juanling², YU Wengang¹, TAO Jun³

(1. College of Horticulture, Hainan University, Haikou, Hainan 570228; 2. College of Forestry, Hainan University, Haikou, Hainan 570228;

3. College of Tropical Crops, Hainan University, Haikou, Hainan 570228, China)

Abstract: In order to clarify the difference in volatile compounds between the fresh leaves of the red- and green-leaf varieties of *Mallotus oblongifolius* and analyze the mechanism of generation of different aroma in the fresh leaves of these two varieties, the fresh leaves of the red- and green-leaf varieties of *M. oblongifolius* were collected and their low molecular weight volatile metabolites were analyzed by using the gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The differential volatile metabolites in the fresh leaves of both varieties were analyzed by using multivariate analysis. GC-MS analysis showed that there were a total of 156 volatile compounds in the fresh leaves of the red- and green-leaf varieties of *M. oblongifolius*. Principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares discrimination analysis (OPLS-DA) found there were significant differences in 15 volatile compounds between the fresh leaves of the red- and green-leaf varieties of *M. oblongifolius*. Further analysis showed that the fresh leaves of the red- and green-leaf varieties of *M. oblongifolius* were highly significantly different in the content of nerolidol, indicating that nerolidol may be the determinant of the aroma difference between the two varieties of *M. oblongifolius*.

Keywords: *Mallotus oblongifolius*; volatile metabolites; GC-MS; differential metabolites; aroma

(责任编辑:谭正洪 责任编辑:钟云芳)