

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw202003056

夏科, 赵志国, 吴巧芬, 等. 七种石斛花朵挥发性成分分析 [J]. 广西植物, 2021, 41(7): 1104-1111.

XIA K, ZHAO ZG, WU QF, et al. Volatile components in flowers of seven *Dendrobium* [J]. *Guihaia*, 2021, 41(7): 1104-1111.

# 七种石斛花朵挥发性成分分析

夏科, 赵志国, 吴巧芬, 蒋庆鸿, 仇硕\*

(广西植物功能物质研究与利用重点实验室, 广西壮族自治区广西植物研究所, 广西桂林 541006)  
中国科学院

**摘要:** 为了解几种石斛属植物鲜花挥发性成分, 该文利用固相微萃取 (SPME) 法结合 GC-MS 技术分析了 7 种石斛 (含 2 个品种) 花朵挥发性成分及其相对含量。结果表明: (1) 从 7 种石斛 (含 2 个品种) 中共鉴定出 52 种挥发性化合物, 包括萜烯类、酯类、芳香族化合物、含氮化合物、烷烃类、醇类和酮类等 7 类, 其中萜烯类总相对含量最高, 为 83.25%~94.93%, 为主要挥发性成分。(2) 7 种石斛共同含有 (1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯、D-柠檬烯和顺式- $\beta$ -罗勒烯等 3 种成分, 每个品种的相对含量存在差异。其中, 顺式- $\beta$ -罗勒烯在鼓槌石斛、细叶石斛、流苏石斛、翅梗石斛和春石斛 'H1' 等 5 种石斛中的含量均最高, 分别达到 46.09%、46.40%、39.02%、65.96% 和 54.34%; (1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯在鼓槌石斛、流苏石斛、翅梗石斛、春石斛 'H1' 和春石斛 '818' 等 5 种石斛中的相对含量相对较高, 分别为 34.11%、25.61%、15.26%、21.11% 和 23.21%; D-柠檬烯在翅萼石斛和翅梗石斛中的含量较高, 分别为 16.02% 和 6.86%, 而在其他 5 种石斛中的含量均较低。(3)  $\beta$ -蒎烯在流苏石斛和翅萼石斛中的相对含量高达 19.39% 和 45.95%, 桉烯仅在春石斛 '818' 中能检测到 (12.24%)。这些含量较高的成分可能为主要的香气成分或特征性香气成分。综上结果认为, 7 种石斛花朵挥发性成分既含有相同的成分也含有不同成分, 且含量随种类的不同而不同。这些结果可为研究石斛属植物花香代谢以及产品开发等提供参考价值。

**关键词:** 石斛属, 花朵, 花香成分, SPME, GC-MS

中图分类号: Q946 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2021)07-1104-08

## Volatile components in flowers of seven *Dendrobium*

XIA Ke, ZHAO Zhiguo, WU Qiaofeng, JIANG Qinghong, QIU Shuo\*

(Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization, Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and Chinese Academy of Sciences, Guilin 541006, Guangxi, China)

**Abstract:** In order to understand the differences of the volatiles in flowers of seven *Dendrobium* (including 2 cultivars) species, the components and relative contents were determined by solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). The results were as follows: (1) There are 52 volatile components identified, and these compounds belong to terpenoids, esters, aromatics, nitrogenous compounds, alcohols and ketones. In all seven, the terpenoids was the main volatiles because the relative content was the most abundant and ranged from 83.25% to 94.93%. (2) There were three components including (1R)-(+)- $\alpha$ -pinene, D-limonene and

收稿日期: 2020-08-06

基金项目: 国家自然科学基金(31560567); 广西科技攻关项目(桂科攻 1598006-3-11); 广西植物研究所基本业务费项目(桂植业 19001) [Supported by the National Natural Science Foundation of China(31560567); Guangxi Technology R &amp; D Program (1598006-3-11); Fundamental Research Fund of Guangxi Institute of Botany(19001)].

作者简介: 夏科 (1985-), 硕士, 助理研究员, 主要从事药用植物栽培研究, (E-mail) xiake4502@163.com。

\*通信作者: 仇硕, 博士, 副研究员, 主要从事园林植物栽培生理和分子生物学研究, (E-mail) qiushuo001@163.com。

*cis*- $\beta$ -ocimene existed in all 7 species, but the relative content was different in the 7 species. In *D. chrysotoxum*, *D. hancockii*, *D. fimbriatum*, *D. trigonopus* and *D. nobile* 'H1', the most abundant components was *cis*- $\beta$ -ocimene with relative content of 46.09%、46.40%、39.02%、65.96% and 54.34%, respectively. Then (1R)-(+)- $\alpha$ -pinene, in *D. chrysotoxum*, *D. fimbriatum*, *D. trigonopus*, *D. nobile* 'H1' and '818', the relative content was 34.11%, 25.61%, 15.26%, 21.11% and 23.21%, respectively. For D-limonene, the relative contents in *D. cariniferum* and *D. trigonopus* were higher than in other species with 16.02% and 6.86%. (3) Another, the relative contents of  $\beta$ -pinene in *D. fimbriatum* and *D. cariniferum* were 19.39% and 45.95%. But sabinene was measured only in *D. nobile* '818' (12.24%). Thus, these components with higher relative content were the major volatile components or the characteristic components for the 7 *Dendrobium* species. In summary, there were some common components and some different components in these *Dendrobium* species, and the relative content were also different in different species. These results would provide references for researching the metabolism of aroma components and products development of these *Dendrobium* species.

**Key words:** *Dendrobium*, flowers, aroma components, SPME, GC-MS

石斛属(*Dendrobium* Swartz)为兰科(Orchidaceae)植物三大属之一,其原种约有2 000种,我国有60多种(王雁等,2007)。石斛属植物的花有白色、黄色、绿色、粉红色、粉紫色、紫红色、红棕色和棕色等诸多颜色,形态各异,具有很高的观赏价值,是世界“四大观赏洋兰”,也被誉为“父亲节之花”。此外,许多石斛属植物还具有增强免疫力、抗氧化、抗癌、健胃护肝等功效,具有较高的药用价值,如铁皮石斛、金钗石斛、鼓槌石斛等为药用类石斛(国家药典委员会,2020)。

花香是花朵重要观赏性状,由于其成分、结构及生物合成过程比较复杂,因此花香的研究比花形和花色等重要观赏性状进展缓慢(李艳华等,2010)。近年来,对观赏植物的花香成分研究报道较多,如姜花、梅花和玫瑰等(范燕萍等,2007;赵印泉等,2010;Feng et al.,2010)。利用有机溶剂蒸馏法提取香型石斛精油成分是比较常用的一种分析方法。李满飞等(1991)分析金钗石斛精油成分时发现,单萜、倍半萜或其衍生物成分为主香成分。张倩倩等(2011)研究表明,烯、醛、酯和醇类化合物是构成细茎石斛花精油成分的主要物质。李长田等(2011)提取鼓槌石斛干花精油成分发现,亚油酸、谷甾醇和长链烃类等含量较高。然而,溶剂萃取法所得的成分不一定真实地反映花朵释放的香气成分,而固相萃取(SPME)方法结合气相色谱质谱联用(GC-MS)却能快速有效地检测到石斛属植物中的原始花香成分。目前,该方法已成为分析香型植物花朵原始成分最普遍的方法。李崇晖等(2015)采用SPME萃取4种石斛花朵挥发性成分,研究结果发现这4种石斛的挥发

性成分总体上以萜烯类、酯类和烷类为主;张莹等(2011)利用SPME分析4种秋石斛的花香成分,结果显示己醛、2-己烯醛和丁羟甲苯是4种秋石斛共有的主要香气成分;仇颂等(2019)采用该技术分析细茎石斛在不同花期花朵挥发性成分的变化,通过比较发现细茎石斛的挥发性成分组成逐渐复杂,盛花期的成分最多,而衰落期又减少,如依兰烯于花蕾期相对含量最高而衰落期消失。这些研究结果将为利用SPME进一步研究观赏石斛花香成分提供重要参考。基于前人的研究基础,本文采用SPME方法结合GC-MS技术,分析7种芳香型石斛(含2个品种)花朵挥发性成分,旨在评价和筛选有价值的芳香型石斛种质资源,为芳香型石斛品种的培育、花香物质代谢研究和产品开发利用等提供参考。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料

供试材料包括鼓槌石斛(*Dendrobium chrysotoxum*)、细叶石斛(*D. hancockii*)、流苏石斛(*D. fimbriatum*)、翅萼石斛(*D. cariniferum*)、翅梗石斛(*D. trigonopus*)和2个春石斛品种'H1'和'818'(*D. nobile* 'H1'和*D. nobile* '818'),均栽培于广西植物研究所花卉资源圃。

### 1.2 仪器

手动固相微萃取进样器(美国SUPELCO公司);50/30  $\mu$ m PDMS/DVB萃取头(美国SUPELCO公司);6890N-5975B气相色谱-质谱仪GC-MS(美国Agilent公司);40 mL顶空取样瓶、

水浴锅(上海精学科学仪器有限公司)。

### 1.3 花香成分的 GC-MS 分析

于5月中旬在石斛花朵盛花期,上午(10:00—12:00)采集每个品种的鲜花朵10朵置于50 mL棕色螺旋纹取样瓶中,重复3次,插入预先老化30 min的50/30  $\mu\text{m}$  PDMS /CAR /DVB 纤维头,于40  $^{\circ}\text{C}$ 下顶空萃取30 min。萃取完成后,取出纤维头,插入GC-MS进样口,解析5 min后,进样分析。

色谱条件:HP-5MS 石英毛细管色谱柱(30 mm  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ );流速1 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>;载气为高纯度氦气(99.999%),不分流模式。程序升温:进样口温度250  $^{\circ}\text{C}$ ,柱温35  $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min,先以5  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至80  $^{\circ}\text{C}$ ,再以8  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至180  $^{\circ}\text{C}$ ,最后以8  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至250  $^{\circ}\text{C}$ 。

质谱条件:进样口温度维持在250  $^{\circ}\text{C}$ ;离子源温度为230  $^{\circ}\text{C}$ ;电离方式为EI;电子能量70 eV;GC-MS传输线温度为250  $^{\circ}\text{C}$ ;扫描范围为30~500 amu(Dormont et al., 2014)。

### 1.4 花香成分的鉴定

根据不同石斛属花朵GC-MS总离子流色谱图,解析各个峰所对应的质谱图,将所得到的质谱数据,采用Xcalibur 1.2版本软件,与NIST98所提供的标准物质谱图库及相关文献进行比对;根据离子流峰面积归一化法计算各组分在总挥发物中的相对含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 7种石斛挥发性成分的组分比较

根据7种石斛(含2个品种)花朵挥发性物质GC-MS总离子流色谱图,共分析得到萜烯类、酯类、芳香族化合物、含氮化合物、烷烃类、醇类和酮类等7类成分,各组分统计结果见表1。由表1可知,萜烯类在所有石斛中种类最多(5~16种),且相对含量最高,为83.25%~94.93%,是7种石斛花朵中的主要挥发性成分。鼓槌石斛含有17种组分,包括萜烯类11种、含氮化合物3种、烷烃类2种和醇类1种,占总挥发性成分的98.02%,其中萜烯类占94.93%;细叶石斛含有20种组分,包括萜烯类11种、酯类3种、芳香族化合物4种、烷烃类1种和酮类1种,占总挥发性成分的95.56%,其中萜烯类占92.39%;流苏石斛含有15种组分,包括萜烯类9种、芳香族化合物3种、含氮化合物2

种和烷烃类1种,占总挥发性成分的98.12%,其中萜烯类占94.60%;翅萼石斛含有13种物质,包括萜烯类7种、芳香族化合物2种、含氮化合物3种和酮类1种,占总挥发性成分的97.89%,其中萜烯类占93.99%;翅梗石斛含有11种物质,包括萜烯类5种、芳香族化合物1种和含氮化合物5种,占总挥发性成分的98.27%,其中萜烯类占91.83%;春石斛‘H1’含有22种物质,包括萜烯类16种、酯类1种、芳香族化合物1种、含氮化合物1种、烷烃类2种和醇类1种,占总挥发性成分的97.27%,其中萜烯类占89.74%;春石斛‘818’含有14种物质,包括萜烯类7种、酯类1种、含氮化合物2种和烷烃类4种,占总挥发性成分的96.82%,其中萜烯类占83.25%。由此可见,不同石斛的挥发性种类存在差异,春石斛‘H1’所含物质种类虽然相对较多,但萜烯类占89.74%;鼓槌石斛含物质种类虽然相对较少,但萜烯类占94.93%。

### 2.2 7种石斛挥发性成分比较

7种石斛(含2个品种)的挥发性成分统计见表2。从表2可以看出,7种石斛共检测到52种挥发性成分,共同含有(1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯、D-柠檬烯和顺式- $\beta$ -罗勒烯等3种挥发性成分,其相对含量在每个品种中差异很大。顺式- $\beta$ -罗勒烯在鼓槌石斛、细叶石斛、流苏石斛、翅梗石斛和春石斛‘H1’等5种石斛中含量均最高,分别达到46.09%、46.40%、39.02%、65.96%和54.34%,推测为这5种石斛中的主要香气成分之一;而在翅萼石斛和春石斛‘818’中含量仅有2.04%和8.13%。(1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯在鼓槌石斛、流苏石斛、翅梗石斛、春石斛‘H1’和春石斛‘818’等5种石斛中的相对含量均相对较高,为15.26%~34.11%,推测为这些石斛的主要香气成分之一;而在细叶石斛和翅萼石斛中的含量很低,仅有1%。D-柠檬烯在翅萼石斛和翅梗石斛中的含量为16.02%和6.86%,推测为这两种石斛的主要香气成分之一;而在其他5种石斛中的相对含量低于5.0%。 $\beta$ -蒎烯在流苏石斛和翅萼石斛中的相对含量较高,分别为19.39%和45.95%,推测为这两种石斛的主要香气成分之一,在鼓槌石斛、细叶石斛和春石斛‘H1’中的相对含量相对较低,分别为4.87%、0.78%和1.65%;而在翅梗石斛和春石斛‘818’中检测不到。桉烯仅在春石斛‘818’中能检测到且相对含量较高,为12.24%,是其主要的特征性香气成分之一。 $\beta$ -水

表 1 7 种石斛的挥发性成分类别

Table 1 The category of volatile components in seven *Dendrobium* species

组分类别 Category	1	2	3	4	5	6	7
萜烯类 Terpenoids	11	11	9	7	5	16	7
酯类 Ester	—	3	—	—	—	1	1
芳香族化合物 Aromatic	—	4	3	2	1	1	—
含氮化合物 Nitrogenous compound	3	—	2	3	5	1	2
烷烃类 Alkane	2	1	1	—	—	2	4
醇类 Alcohol	1	—	—	—	—	1	—
酮类 Ketone	—	1	—	1	—	—	—
总数 Total	17	20	15	13	11	22	14
萜烯类相对含量 Terpenoids relative content (%)	94.93	92.39	94.60	93.99	91.83	89.74	83.25
总相对含量 Total relative content (%)	98.02	95.56	98.12	97.89	98.27	97.27	96.82

注: 1. 鼓槌石斛; 2. 细叶石斛; 3. 流苏石斛; 4. 翅萼石斛; 5. 翅梗石斛; 6. 春石斛‘H1’; 7. 春石斛‘818’。“—”表示未检测到。下同。

Note: 1. *D. chrysotoxum*; 2. *D. hancockii*; 3. *D. fimbriatum*; 4. *D. cariniferum*; 5. *D. trigonopus*; 6. *D. nobile* ‘H1’; 7. *D. nobile* ‘818’. “—” means not detected. The same below.

芹烯在鼓槌石斛和春石斛‘818’中能检测到且相对含量差异较大,在‘818’中较高,为 27.62%,推测为其主要香气成分之一;而在鼓槌石斛中仅为 0.26%。月桂烯在流苏石斛中相对含量为 6.24%,在鼓槌石斛、细叶石斛、翅梗石斛和春石斛‘H1’中相对含量较低,低于 5%;而在翅萼石斛和春石斛‘818’中未检测到。3-萜烯仅在翅萼石斛中检测到且相对含量较高,为 20.10%,推测为其主要的特征性香气成分之一。石竹烯在细叶石斛、春石斛‘H1’和春石斛‘818’中检测到,其相对含量差异较大,在细叶石斛中较高,为 35.87%,推测为其主要香气成分之一;而在‘H1’和‘818’中较低,分别为 2.24%和 1.86%。

从表 2 还可以看出,7 种石斛除了含有共同的香气成分外,每种石斛还具有其独特的挥发性成分。鼓槌石斛单独含有 4-甲基-1,5-庚二烯、丙酰胺和环丙甲醇等成分,但相对含量较低,为 1.29%;细叶石斛单独含有  $\beta$ -榄香烯、乙酸己酯、顺-丁酸-3-己烯酯、乙酸辛酯、3-甲基-2(3H)-咪喃苯和 2-壬酮等 6 种成分,相对含量也较低,为 2.18%;流苏石斛单独含有双环 [5.2.0] 壬烷、2-亚甲基-4,8,8-三甲基-4-乙烯和 1,3,5-三氟苯 2 种成分,相对含量仅为 0.80%。翅萼石斛单独含有萜品油烯、3-萜烯、3-(3,4-二甲基苯基磺酰基)-丙酰胺、2,4-二甲基苯丙胺和 2-甲基-6-亚甲基-1,7-辛二烯-3-酮等 5 种成分,相对含量较高,为 25.86%;翅梗石斛单独含有 3-氯-N-甲基丙胺成分(1.03%);春石斛‘H1’

单独含有  $\alpha$ -愈创木烯、广藿香烯、法尼烯、顺式-3-己烯酸己烯酯、顺式-3-己烯醇苯甲酸酯和正辛醇等 6 种成分,相对含量较高,为 9.07%;春石斛‘818’单独含有桉烯、(E)2-(亚甲基环丙基)丙-2-基酯-2-丁烯酸、2-氨基恶唑和 2-乙烯-1,1-二甲基-3-亚甲基-环己烷等 4 种成分,相对含量较高,为 22.21%。

### 3 讨论与结论

#### 3.1 萜烯类化合物是 7 种石斛的主要挥发性成分

花香物质是植物长期进化的产物,成分十分复杂,主要包括萜烯类化合物、苯基/苯丙烷类和脂肪酸及其衍生物等(Hanson, 2003)。石斛属植物花香成分研究报道相对较多,李崇晖等(2015)测定 4 种石斛属挥发性成分时发现,鼓槌石斛和细叶石斛含量较多的是萜烯类(87.56%和 74.30%),密花石斛含量较多的是烷类(82.38%),罗河石斛含量最多的是酯类(57.85%)。杨晓蓓等(2019)测定流苏石斛花香成分时发现,含量最高的为萜烯类物质(96.5%)。丁灵等(2016)对 7 种秋石斛的挥发性成分研究显示,其中 5 个品种萜烯类含量均大于 70%,只有 2 个品种含量相对较低(35.52%和 51.02%)。仇硕等(2019)研究结果表明,细茎石斛在不同花期、不同释香部位及不同花色品种中萜烯类的含量始终最高,尤其是(1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯,推测此化合物为细茎石斛的主

表 2 7 种石斛花挥发性成分分析  
Table 2 Volatiles components seven of *Dendrobium* species

化合物 Compound	保留时间 Retention time (min)	相对含量 Relative content (%)						
		1	2	3	4	5	6	7
崖柏烯 thujene	7.889	1.17	—	—	—	—	0.24	5.58
(1R)-(+) - $\alpha$ -蒎烯 (1R) -(+) - $\alpha$ -pinene	8.254	34.11	0.99	25.61	1.01	15.26	21.11	23.21
$\beta$ -蒎品烯 $\beta$ -terpinene	9.266	1.97	—	0.41	—	—	0.74	—
$\beta$ -蒎烯 $\beta$ -pinene	9.604	4.87	0.78	19.39	45.95	—	1.65	—
桉烯 Sabenene	10.008	—	—	—	—	—	—	12.24
$\beta$ -水芹烯 $\beta$ -phellandrene	10.541	0.26	—	—	—	—	—	27.62
月桂烯 $\beta$ -myrcene	10.612	2.60	2.49	6.24	—	3.43	1.72	—
D-柠檬烯 D-Limonene	11.327	2.17	0.63	2.68	16.02	6.86	1.31	4.61
反式- $\beta$ -罗勒烯 <i>trans</i> - $\beta$ -ocimene	11.487	0.85	1.15	0.52	5.72	0.32	0.69	—
顺式- $\beta$ -罗勒烯 <i>cis</i> - $\beta$ -ocimene	11.532	46.09	46.40	39.02	2.04	65.96	54.34	8.13
$\alpha$ -罗勒烯 $\alpha$ -ocimene	11.994	0.85	—	—	—	—	—	—
蒎品油烯 Terpinolene	13.157	—	—	—	3.15	—	—	—
3-萜烯 3-carene	13.619	—	—	—	20.10	—	—	—
芳樟醇 Linalool	14.215	—	2.36	—	—	—	0.99	—
4-甲基-1,5-庚二烯 4-methyl-1,5-heptadiene	14.459	0.79	—	—	—	—	—	—
4E,6Z)-2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯 (4E,6Z)-2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene	14.89	—	0.68	—	—	—	0.26	—
1,3,5,5-四甲基-1,3-环己二烯 1,5,5,6-tetramethyl-1,3-cyclohexadiene	14.916	—	—	0.20	—	—	0.18	—
$\beta$ -榄香烯 $\beta$ -elemene	22.254	—	0.35	—	—	—	—	—
石竹烯 Caryophyllene	22.632	—	35.87	—	—	—	2.24	1.86
双环 [5.2.0] 壬烷, 2-亚甲基-4,8,8-三 甲基-4-乙烯 2-methylene-4,8,8-trimethyl-4-vinyl- bicyclo [5.2.0] nonane,	23.107	—	—	0.53	—	—	—	—
$\alpha$ -愈创木烯 $\alpha$ -guaiane	23.414	—	—	—	—	—	0.18	—
$\alpha$ -石竹烯 $\alpha$ -caryophyllene	23.925	—	0.69	—	—	—	0.24	—
广藿香烯 Patchoulene	24.107	—	—	—	—	—	0.52	—
法尼烯 Farnesene	25.12	—	—	—	—	—	3.33	—
乙酸己酯 Hexyl acetate	11.305	—	0.10	—	—	—	—	—
(E)2-(亚甲基环丙基)丙-2-基酯-2-丁烯酸 (E) 2-(methylene cyclopropyl) prop-2-yl ester-2-butenic acid	14.068	—	—	—	—	—	—	6.60
顺-丁酸-3-己烯酯 <i>cis</i> -3-hexenyl butyrate	16.502	—	0.25	—	—	—	—	—
乙酸辛酯 Cetyl acetate	17.24	—	0.81	—	—	—	—	—
顺式-3-己烯酸己烯酯 ( <i>cis</i> )-3-hexenyl ester butanoic acid	20.425	—	—	—	—	—	0.19	—
苯甲酸甲酯 Methyl benzoate	14.099	—	0.36	1.64	—	—	—	—
1,3,5-三氟苯 1,3,5-trifluoro benzene	15.578	—	—	0.27	—	—	—	—
水杨酸甲酯 Methylsalicylate	17.048	—	0.32	0.27	—	—	—	—
3-(3,4-二甲基苯基磺酰基)-丙酰胺 3-(3,4-dimethylphenylsulfonyl) propanamide	21.642	—	—	—	0.68	—	—	—

续表 2

化合物 Compound	保留时间 Retention time (min)	相对含量 Relative content (%)						
		1	2	3	4	5	6	7
(+/-)- $\alpha$ -2,6-三甲基-苯乙胺 (+/-)- $\alpha$ -2,6-trimethyl benzeneethanamine	22.605	—	0.38	—	—	2.85	—	—
2,4-二甲基苯丙胺 2,4-dimethylamphetamine	22.619	—	—	—	1.08	—	—	—
3-甲基-2(3H)-呋喃苯 3-methyl-2(3H)-benzofuranone	23.245	—	0.30	—	—	—	—	—
顺式-3-己烯醇苯甲酸酯 cis-3-hexenyl benzoate	26.781	—	—	—	—	—	0.33	—
N-甲基-4-吡啶乙胺 N-methyl-4-pyridineethanamine	9.448	1.02	—	—	—	0.56	—	—
2-丙基吡啶 2-propylpyridine	10.124	—	—	—	0.59	0.85	—	—
氯乙酰胺 Chloro acetamide	11.265	0.20	—	0.82	0.52	0.99	—	0.36
N,N-二甲基-磷酸胺 N,N-dimethyl dimethylphosphoric amide	11.616	—	—	0.27	0.18	0.16	0.10	—
2-氨基恶唑 2-amino oxazole	12.576	—	—	—	—	—	—	3.19
丙酰胺 Propanamide	19.936	0.11	—	—	—	—	—	—
3-氯-N-甲基丙胺 3-chloro-N-methylpropylamine	22.623	—	—	—	—	1.03	—	—
2-乙烯-1,1-二甲基-3-亚甲基-环己烷 2-ethenyl-1,1-dimethyl-3-methylenecyclohexane	14.135	—	—	—	—	—	—	0.18
三氟乙酰熏衣草 Trifluoroacetyl-lavandulol	14.477	—	—	—	—	—	2.17	0.43
1,3,5,7,9-十甲基环戊硅氧烷 1,3,5,7,9-pentaethylcyclopentasiloxane	20.082	1.06	0.28	0.25	—	—	—	0.81
十二甲基五硅氧烷 Dodecamethyl pentasiloxane	24.422	0.31	—	—	—	—	0.22	2.00
环丙甲醇 Cyclopropyl carbinol	10.199	0.39	—	—	—	—	—	—
正辛醇 1-octanol	13.602	—	—	—	—	—	4.52	—
2-壬酮 2-nonanone	13.784	—	0.37	—	—	—	—	—
2-甲基-6-亚甲基-1,7-辛二烯-3-酮 2-methyl-6-met-1,7-octadien-3-one	14.001	—	—	—	0.85	—	—	—

要花香成分。这表明不同的石斛品种,其挥发性成分存在差异。本研究采用 SPME 萃取 7 种石斛(含 2 个品种)花朵挥发性成分,发现 7 种石斛的萜烯类总相对含量较高,为 83.25%~94.93%,在花香成分中占主导地位,说明萜烯类是这 7 种石斛的主要赋香成分,也有可能是石斛属大部分植物的主要赋香成分。

### 3.2 7 种石斛的花香成分分析

不同的花香物质对花朵香味的的影响很大,香气成分对香味的贡献大小是依据其香气值(释放浓度/嗅感阈值)来决定,香气值越大,对香味贡献就越大(Boonbumrung et al., 2001)。研究报道, $\alpha$ -蒎烯、D-柠檬烯、顺式- $\beta$ -罗勒烯、芳樟醇、3-萜烯和石竹烯等嗅感阈值相对较低(Hodgson et al.,

2010;Boonbumrung et al., 2001;Chen et al., 2006;Echeverri et al., 2004),而 D-柠檬烯、顺式- $\beta$ -罗勒烯和芳樟醇等是比较重要的香气活性物质(Cai et al., 2014),它们在赋予植物花香特点中扮演着重要角色。本研究采用 SPME 萃取法结合 GC-MS 检测 7 种石斛(含 2 个品种)鲜花朵的花香成分,共检测到 52 种挥发性成分,其中共同含有(1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯、D-柠檬烯和顺式- $\beta$ -罗勒烯等 3 种成分。在这些挥发性成分中,D-柠檬烯、顺式- $\beta$ -罗勒烯、反式- $\beta$ -罗勒烯、芳樟醇、萜品油烯和乙酸己酯等属于已报道的香气活性物质,既可以为香气物质的开发提供理论支撑,也可以提取香精(Cai et al., 2014;夏科等, 2018),乙酸芳樟酯还可以提取食用香料(张蕊等, 2014)。52 种香气成分中,顺-

丁酸-3-己烯酯(细叶石斛)、三氟乙酰熏衣草(春石斛“H1”和“818”)和环丙甲醇(鼓槌石斛)等3种香气成分属于石斛属植物的首次报道。此外,在细叶石斛中检测出相对含量较高的石竹烯(35.87%)、在流苏石斛中检测到相对含量较高的 $\beta$ -蒎烯(19.39%)和月桂烯(6.24%)。本文首次提取和检测了翅萼石斛、翅梗石斛和春石斛‘H1’和‘818’鲜花花朵香气成分,发现翅萼石斛除了含有3种共同成分以外,还含有相对含量较高的 $\beta$ -蒎烯(45.95%)和3-萜烯(20.10%),这两种成分可能为其独特的香气成分;翅梗石斛含有相对含量很高的顺式- $\beta$ -罗勒烯(65.95%),这一成分可能是其特征香气成分;春石斛‘H1’的花香成分比‘818’复杂,体现在香气成分种类更多。

### 3.3 石斛属植物花香成分差异分析

目前,用于测定石斛属植物花香成分的方法主要有 SPME 法结合 GC-MS 技术、水蒸气蒸馏法结合 GC-MS 技术以及机溶剂萃取法结合 GC-MS 技术。本研究所采用的 SPME 萃取法结合 GC-MS 检测 7 种石斛(含 2 个品种)鲜花花朵香气成分,共检测到 52 种挥发性成分,每种石斛检测数量为 11~22 种。李崇晖等(2015)采用同样方法检测鼓槌石斛等 4 个种,检测数量为 15~23 种,与本研究的检测数量基本一致。李崇晖等(2015)发现鼓槌石斛 3-萜烯的含量最高,(1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯含量极低,未检测到顺式- $\beta$ -罗勒烯,同时检测到的细叶石斛 3-萜烯含量最高,未检测到顺式- $\beta$ -罗勒烯和石竹烯。而本研究检测到的鼓槌石斛顺式- $\beta$ -罗勒烯和(1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯含量也较高,未检测到 3-萜烯,细叶石斛顺式- $\beta$ -罗勒烯和石竹烯含量较高。造成这种差异的原因很可能是地域不同引起的,具体原因有待于进一步研究。杨晓蓓等(2019)采用同样方法提取流苏石斛挥发性成分,并检测到 23 种,其中 $\alpha$ -蒎烯和 $\beta$ -蒎烯含量较高,本文检测到较高的为顺式- $\beta$ -罗勒烯、(1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯和 $\beta$ -蒎烯。张莹等(2011)利用相同提取方法检测了 4 种石斛兰杂交种的香气成分,数量分别为 15、31、79、88 种,差别较大;而丁灵等(2016)对 7 种秋石斛栽培种的鲜花进行检测,数量在 11~23 种之间。仇硕等(2019)检测到细茎石斛盛花期的香气成分为 41 种。这些结果说明,石斛属不同种(或品种)之间的鲜花香气成分数量存在差异,造成数量差异的原因可能是检测条件不同引起的,也可能因

地域不同而存在化学成分及数量的差异(戚辉等,2013)。

此外,张倩倩等(2011)和李文静等(2015)通过水蒸气蒸馏法提取,结合 GC-MS 检测到 5 种石斛的挥发性成分数量为 18~43 种,其中鼓槌石斛 18 种、细茎石斛 29 种。李长田等(2011)和张聪等(2017)分别采用正己烷回流法提取鼓槌石斛和细茎石斛鲜花,用 GC-MS 法分别检测 50 种和 72 种化合物。李玮等(2014)检测到流苏石斛与束花石斛挥发油成分数量分别是 54 种和 62 种。宋小蒙等(2019)分别采用 SPME 萃取法和水蒸气蒸馏法提取金钗石斛干花的挥发性成分进行分析,分别鉴定出 63 种和 24 种化合物。这说明萃取方法不同或者取样不同,都有可能引起检测到的挥发性成分数量及含量的差异,同时证明植物香气物质的复杂性。

### 参考文献:

- BOONBUMRUNG S, TAMURA H, MOOKDASANIT J, et al., 2001. Characteristic aroma components of the volatile oil of Yellow Keaw Mango fruits *Determined* by limited odor unit method [J]. *Food Sci Technol Res*, 7(3): 200-206.
- CAI X, MAI RZ, ZOU JJ, et al., 2014. Analysis of aroma-active compounds in three sweet osmanthus (*Osmanthus fragrans*) cultivars by GC-olfactometry and GC-MS [J]. *J Zhejiang Univ-Sci B (Biomed & Biotechnol)*, 15(7): 638-648.
- CHEN MX, CHEN XS, WANG XG, et al., 2006. Comparison of headspace solid-phase microextraction with simultaneous steam distillation extraction for the analysis of the volatile constituents in Chinese apricot [J]. *Agron Sci Chin*, 5(11): 879-884.
- DING L, LI CH, YI JM, 2016. Analysis on the volatile components in seven cultivars of *Dendrobium* [J]. *Guihaia*, 36(3): 361-368. [丁灵, 李崇晖, 尹俊梅, 2016. 7 种秋石斛鲜花挥发性成分差异性分析 [J]. *广西植物*, 36(3): 361-368.]
- DORMONT L, DELLE VR, BESSIERE JM, et al., 2014. Floral scent emitted by white and coloured morphs in orchids [J]. *Phytochemistry*, 100(6): 51-59.
- ECHEVERRIA G, FUENTES T, GRAELL J, et al., 2004. Aroma volatile compounds of ‘Fuji’ apples in relation to harvest date and cold storage technology: A comparison of two seasons [J]. *Postharvest Boil Technol*, 32(1): 29-44.
- FAN YP, WANG XR, YU RC, et al., 2007. Analysis on the aroma components in several species of *Hedychium* [J]. *Acta Horti Sin*, 34(1): 231-234. [范燕萍, 王旭日, 余让才, 等, 2007. 不同种姜花香气成分分析 [J]. *园艺学报*,

- 34(1): 231-234
- FENG LG, CHEN C, SHENG LX, et al., 2010. Comparative analysis of headspace volatiles of Chinese *Rosa rugosa* [J]. *Molecules*, 15(11): 8390-8399.
- State Pharmacoporia Commission, 2020. People's Republic of China Pharmacopoeia [M]. Beijing: Chinese Medical Science and Technology Press: 92-93. [国家药典委员会, 2020. 中华人民共和国药典 [M]. 北京: 中国医药科技出版社: 92-93.]
- HANSON JR, 2003. Natural products: the secondary metabolites [J]. *Phytochemistry*, 14(66): 1746.
- HODGSON AT, RUDD AF, BRAL D, et al., 2010. Volatile organic compound concentrations and emission rates in new manufactured and site-built houses [J]. *Indoor Air*, 10(3): 178-192.
- LI MF, XU GJ, WU HM, et al., 1991. Chemical constituents of the essential oil from *Dendrobium nobile* Lindl [J]. *Chin J Org Chem*, 11(2): 219-220. [李满飞, 徐国钧, 吴厚铭, 等, 1991. 金钗石斛精油化学成份研究 [J]. *有机化学*, 11(2): 219-220.]
- LI YH, WANG Y, PENG ZH, 2010. Research progression formation mechanism of floral fragrance of Orchid [J]. *J Anhui Agric Sci*, 38(1): 134-136. [李艳华, 王雁, 彭镇华, 2010. 兰花香味形成机理研究进展 [J]. *安徽农业科学*, 38(1): 134-136.]
- LI CT, LI CB, FAN WW, et al., 2011. Study on chemical constituents of volatile oil from flower of *Dendrobium chrysotoxum* Lindl [J]. *J Yunnan Norm Univ*, 31(5): 75-78. [李长田, 李成博, 范卫卫, 等, 2011. 鼓槌石斛干花正己烷提取物的 GC-MS 研究 [J]. *云南师范大学学报*, 31(5): 75-78.]
- LI CH, HUANG MZ, HUANG SH, et al., 2015. Volatile components in flowers of four *Dendrobium* species [J]. *J Trop Subtrop Bot*, 23(4): 454-462. [李崇晖, 黄明忠, 黄少华, 等, 2015. 4 种石斛属植物花朵挥发性成分分析 [J]. *热带亚热带植物学报*, 23(4): 454-462.]
- LI W, SHAO JM, LEI ZX, et al., 2014. Component comparison of volatile oil of *Dendrobium fimbriatum* and *Dendrobium chrysanthum* in Xingyi, Guizhou [J]. *J Guizhou Agric Sci*, 42(9): 55-58. [李玮, 邵进明, 雷战霞, 等, 2014. 流苏石斛与束花石斛挥发油成分 [J]. *贵州农业科学*, 42(9): 55-58.]
- LI WJ, LI JJ, LI GF, et al., 2015. GC-MS analysis of volatile components in flowers of four *Dendrobium* species [J]. *J Chin Med Mat*, 38(4): 777-780. [李文静, 李进进, 李桂锋, 等, 2015. GC-MS 分析 4 种石斛花挥发性成分 [J]. *中药材*, 38(4): 777-780.]
- QI H, CHEN J, YI YQ, et al., 2013. Comparative study on morphology and effective components of *Dendrobium candidum* Wall. from different habitats [J]. *J Guangzhou Univ Tradit Chin Med*, 30(4): 118-121, 165. [戚辉, 陈健, 易燕群, 等, 2013. 不同产地铁皮石斛形态及有效部位成分含量比较 [J]. *广州中医药大学学报*, 30(4): 118-121, 165.]
- QIU S, SHENG WJ, XIA K, et al., 2019. Volatile components in flowers of *Dendrobium moniliforme* [J]. *Guihaia*, 39(11): 1482-1495. [仇硕, 郑文俊, 夏科, 等, 2019. 细茎石斛花朵挥发性成分分析 [J]. *广西植物*, 39(11): 1482-1495.]
- SONG XM, WANG HG, MA CY, et al., 2019. Analysis on volatile components from flower of *Dendrobium nobile* Lindl. by GC-MS [J]. *J Food Sci Bio*, 38(9): 133-138. [宋小蒙, 王洪新, 马朝阳, 等, 2019. GC-MS 分析金钗石斛花挥发性成分 [J]. *食品与生物技术学报*, 38(9): 133-138.]
- WANG Y, LI ZJ, PENG HM, et al., 2007. *Dendrobium*: resources, production, application [M]. Beijing: China Forestry Publishing House. [王雁, 李振坚, 彭红明, 等, 2007. 石斛兰: 资源·生产·应用 [M]. 北京: 中国林业出版社.]
- XIA K, JIANG BS, ZHAO ZG, et al., 2018. Comparative analysis of aromatic components from different cultivars of *Osmanthus fragrans* in Guilin [J]. *Guihaia*, 38(11): 1493-1504. [夏科, 蒋柏生, 赵志国, 等, 2018. 桂林地区不同桂花品种花香成分比较分析 [J]. *广西植物*, 38(11): 1493-1504.]
- YANG XB, WANG YQ, XIE Y, et al., 2019. Analysis of aroma components in *Dendrobium fimbriatum* Hook. flower by SPME-GC-MS [J]. *Deterg Cosmet*, 42(8): 40-43. [杨晓蓓, 王雅琴, 谢勇, 等, 2019. 顶空固相微萃取和气相色谱-质谱联用分析流苏石斛花的香气成分 [J]. *日用化学品科学*, 42(8): 40-43.]
- ZHANG R, 2014. Optimization of the synthesis of linalyl acetate [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology. [张蕊, 2014. 乙酸芳樟酯合成工艺优化 [D]. 上海: 华东理工大学.]
- ZHANG Y, WANG Y, LI ZJ, et al., 2011. GC-MS analysis on aroma components in four *Dendrobium* cultivars [J]. *Guihaia*, 31(3): 422-426. [张莹, 王雁, 李振坚, 等, 2011. 不同石斛兰香气成分的 GC-MS 分析 [J]. *广西植物*, 31(3): 422-426.]
- ZHANG QQ, LIU SJ, FANG CW, et al., 2011. Analysis of chemical constituents of essential oil from flowers of *Dendrobium moniliforme* (L.) Sw. by GC-MS [J]. *Mod Chin Med*, 13(6): 34-35. [张倩倩, 刘守金, 方成武, 等, 2011. 铜皮石斛花挥发性成分的 GC-MS 分析 [J]. *中国现代中药*, 13(6): 34-35.]
- ZHAO YQ, PAN HT, ZHANG QX, et al., 2010. Studies on the volatile constituents from cultivars of *Prunus mume* [J]. *J Trop Subtrop Bot*, 18(3): 310-315. [赵印泉, 潘会堂, 张启翔, 等, 2010. 不同类型梅花品种挥发性成分的研究 [J]. *热带亚热带植物学报*, 18(3): 310-315.]