

DOI:10.13275/j.cnki.lykxyj.2020.03.015

细叶石斛和翅梗石斛花朵赋香成分的 GC-MS 分析

王元成¹, 曾艺芸¹, 李振坚^{1*}, 刘月新², 马秀红², 孙振元¹

(1. 中国林业科学研究院林业研究所, 国家林业和草原局林木培育重点实验室, 北京 100091; 2. 北京市天竺苗圃, 北京 100621)

摘要: [目的] 本研究明确 2 种浓香型石斛花朵的香气成分及其含量, 探明其香气组成, 以为石斛花的保健开发提供参考。[方法] 采用顶空固相微萃取 (HS-SPME) 结合气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术, 分析了 2 种浓香型石斛花朵的挥发性成分。[结果] 发现细叶石斛花含挥发性成分 52 个, 翅梗石斛花含挥发性成分 35 个, 主要成分皆为烯烃类。[结论] 首次测定了翅梗石斛新鲜花朵的挥发性成分, 其特征香气成分为罗勒烯、 β -石竹烯和 d-柠檬烯。细叶石斛花的特征香气成分为罗勒烯、 β -石竹烯、芳樟醇。

关键词: 兰科; 石斛; 花香; 挥发性成分; 气质联用; 固相微萃取

中图分类号: S682.31

文献标志码: A

文章编号: 1001-1498(2020)03-0116-08

石斛 (*Dendrobium* Sw.) 为兰科多年生附生植物, 是世界重要的濒危植物, 也是我国中药的宝贵资源。石斛花多含有具食用、药用价值的多种生物活性物质, 常用来泡茶和美容, 具有滋阴补虚和生津解郁的保健功效。石斛花为虫媒花, 花香在蜂蝶类授粉和石斛繁殖中发挥着重要的作用^[1-2]。

中国有 80 种以上的石斛属原种, 主要分布于我国云南、广西、贵州、台湾、海南等省份^[3]。石斛属有 12 个组, 最大的组为石斛组, 有超过 40 种以上的原种^[2], 许多种开花有香味, 或淡或浓。吕素华等^[4]发现, 壬醛、 α -蒎烯是铁皮石斛 (*D. officinale* Kimura et Migo.) 鲜花的主要香气成分; 李崇晖等^[5]发现, 鼓槌石斛 (*D. chrysotoxum* Rchb. f.) 花朵的主要赋香成分为 3-萜烯, 罗河石斛 (*D. lohohense* Tang et Wang) 鲜花香气成分为水杨酸甲酯和 D-柠檬烯, 密花石斛为 α -法尼烯; 黄昕蕾等^[6]分析了鼓槌石斛鲜花香气, 影响鼓槌石斛香气的主要物质为 β -罗勒烯、 α -蒎烯和苯乙醛; 仇硕等^[7]分析了细茎石斛 (*D. moniliforme* (L.) Sw.) 鲜花香气成分是

α -蒎烯, 相对含量达 27% 以上; 袁明焱等^[8]分析美花石斛 (*D. loddigesii* Rolfe) 花主成分 (相对质量分数) 为乙酸-2-乙基己酯 (35.29%)、1,3,6-辛三烯 (20.51%)、L-芳樟醇 (4.31%)、L-柠檬烯 (3.00%)。目前, 已对石斛花朵香气成分进行分析的石斛原种有 11 个, 如檀香石斛 (*D. anosmum* Lindl.)、紫瓣石斛 (*D. parishii* Rchb. f.)、铁皮石斛、金钗石斛 (*D. nobile* Lindl.) 和球花石斛 (*D. thyrsiflorum* Rchb. f.) 等^[4-12]。另外, 花期极长的秋石斛类, 多个品种的挥发性成分也有学者进行了研究^[13-14]。

石斛花朵的挥发性成分分析, 许多研究以干燥花为试验材料, 提取方法为水蒸气蒸馏法, 该种试验方法分析的花朵挥发性成分中, 脂肪族类挥发性成分偏多^[12]。近年来, 部分学者在美花石斛、细茎石斛、鼓槌石斛中, 采用固相微萃取结合 GC-MS 法进行花成分分析, 发现赋香成分的种类明显含较多的萜烯类成分^[6-8]。李崇晖等^[5]研究了细叶石斛 (*D. hancockii* Rolfe) 花的挥发性成分, 鉴定

收稿日期: 2019-08-06 修回日期: 2020-03-30

基金项目: 国家林业局 948 项目 (2015-4-10); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目 (CAFYBB2017MB001)

* 通讯作者: 李振坚.zhenjianli@163.com

出 16 个化合物, 以 3-萜烯 (71.25%) 为主。在前人研究的基础上, 本试验选取了细叶石斛和翅梗石斛 (*D. trigonopus* Rchb. f.), 进行花朵挥发性赋香成分的测定。这 2 个种石斛花香味浓郁醇厚, 穿透力强, 花期长。通过 SPME 结合 GC-MS 联合分析, 进一步挖掘特异香气成分, 明确石斛花香利用价值。

1 仪器与材料

1.1 试验仪器

试验仪器选用美国 Agilent 公司 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪, 全自动进样装置, 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 和 65 μm PDMS/DVB SPME 萃取头 (美国 Supelco 公司), 20 mL 白色顶空进样瓶。

1.2 试验材料

2018 年采自 3 年生细叶石斛、翅梗石斛盛花期花朵, 翅梗石斛花瓣厚蜡质, 细叶石斛花大, 2 种石斛皆为黄花, 花期长 (图 1)。采样地点为中国林业科学研究院科研联栋温室。材料引种自中国云南省西双版纳, 由中国林科院林业所李振坚副研究员鉴定。

选 3 株长势良好的植株作为采集对象, 于晴天 10:00—10:30 采集盛花期花朵置于 20 mL 顶空瓶内, 静置 30 min, 采用固相微萃取法进样。在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下顶空瓶的密闭环境中, 使用萃取头萃取 30 min 进样。萃取完成后, 将吸附在纤维上的化合物在 250 $^{\circ}\text{C}$ 下解吸附 5 min。萃取纤维头使用前, 需在 250 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 30 min。重复采样 3 次, 以空白顶空瓶为对照。

2 试验方法

2.1 GC-MS 分析条件

色谱柱为 HP-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

石英毛细管柱。电离方式 EI, 电子能量 70 eV。进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 扫描质量数范围 30~500 amu。升温程序为初始柱温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 以 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 80 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 再以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 180 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min, 再以 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 成分分析

利用 Amdis 质谱数据解卷积处理数据减少本底干扰, 拆分共流出峰。计算机谱库检索采集到的花朵成分质谱图, 使用 MassHunter 软件通过检索 NIST 11 标准谱库质谱图库, 并结合相关文献, 确定细叶石斛和翅梗石斛鲜花挥发性物质的化学成分。确定花朵中挥发性成分后, 再根据离子流峰面积归一化法, 计算各成分的相对含量。

3 结果与分析

3.1 2 种石斛花的挥发性成分

采用 GC-MS 方法分析, 得到细叶石斛和翅梗石斛花挥发性成分的总离子流图 (图 2)。细叶石斛花的挥发性物质分离出 78 个色谱峰, 共鉴定出 52 个化学成分, 占总挥发性含量的 80.97%; 翅梗石斛花中的挥发性物质分离出 42 个色谱峰, 共鉴定出 35 个化学成分, 占总挥发性含量的 85.36%。最终确定 2 种石斛的挥发性化合物, 共有 72 个 (表 1)。

2 种石斛花朵的挥发性成分组成丰富。细叶石斛花获得 52 个挥发性化合物 (表 1), 相对含量 1% 以上的有 10 个, 分别为: 罗勒烯 (27.60%)、 β -石竹烯 (22.40%)、芳樟醇 (6.73%)、十二甲基环六硅氧烷 (2.51%)、月桂烯 (2.33%)、d-柠檬烯 (2.26%)、紫苏烯 (2.00%)、环五聚二甲基硅氧烷 (1.74%)、(3E)-3,7-二甲基辛-1,3,6-三烯



细叶石斛 *D. hancockii* Rolfe



翅梗石斛 *D. trigonopus* Rchb. f.

图 1 2 种浓香型石斛开花状

Fig. 1 Morphological characteristics in florescence of two fragrant *Dendrobium* species

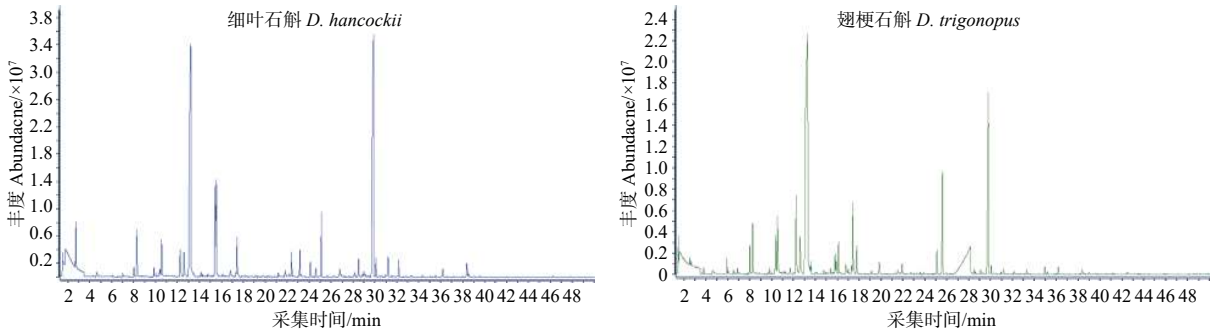


图2 2种浓香型石斛花挥发成分的总离子流图

Fig. 2 Ion chromatogram of volatile constituents in two *Dendrobium* species flower

表1 细叶石斛和翅梗石斛花的挥发性成分

Table 1 Volatile constituents in *D. hancockii* and *D. trigonopus* flower

序号 No.	保留时间 Retain time/min	化合物 Constituents	相对百分含量 Relative content/%	
			细叶石斛	翅梗石斛
1	3.612	正戊醇 Pentanol	—	0.04
2	3.793	异戊酸甲酯 Methyl isovalerate	—	0.10
3	4.610	六甲基环三硅氧烷 Hexamethylcyclotrisiloxane	0.29	0.64
4	5.909	惕各酸甲酯 Methyl tiglate	—	0.37
5	6.025	正己醇 Hexanol	—	0.06
6	6.670	2-庚酮 2-Heptanone	0.15	—
7	6.863	甲氧基苯基脒 2-Oxime-2-methoxy-phenyl	—	0.22
8	7.092	庚醛 Heptanal	—	0.04
9	7.885	己酸甲酯 Methyl hexoate	—	0.04
10	8.008	α -侧柏烯 2-Methyl-5-(1-methylethyl)-bicyclo[0.3.0]hex-2-ene	0.57	—
11	8.287	α -蒎烯 α -Pinene	0.06	—
12	9.688	正庚醇 Heptan-1-ol	—	0.09
13	9.819	桉烯 Sabinene	0.51	—
14	10.004	β -蒎烯 β -Pinene	0.25	—
15	10.276	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-Methylhept-5-en-2-one	—	0.05
16	10.324	3-辛酮 3-Octanone	0.15	0.18
17	10.386	八甲基环四硅氧烷 Octamethylcyclotetrasiloxane	0.32	1.79
18	10.536	月桂烯 β -Myrcene	2.33	2.92
19	11.153	(-)- β -蒎烯 (-)- β -Pinene	0.08	—
20	11.273	异戊酸异丁酯 Isobutyl isovalerate	—	0.05
21	11.504	对二氯苯 1,4-Dichlorobenzene	0.04	—
22	12.240	d-柠檬烯 (+)-Limonene	2.26	4.82
23	12.346	桉叶油醇 Cineole	0.18	—
24	12.591	(E)-B-罗勒烯 (E)-3,7-Dimethylocta-1,3,6-triene	—	2.79
25	12.595	(3E)-3,7-二甲基辛-1,3,6-三烯 1,3,6-Octatriene,3,7-dimethyl-,(3E)-	1.34	—
26	13.316	罗勒烯 (Z)- β -Ocimene	27.60	43.67
27	13.525	3-异丙烯基-5,5-二甲基-环戊烯 3-Isopropenyl-5,5-dimethylcyclopentene	0.11	—
28	13.606	γ -松油烯 γ -Terpinene	0.03	0.42
29	14.144	正辛醇 1-Octanol	0.36	0.04
30	14.684	2-乙基-1,6-二噁螺[4.4]-壬烷 2-Ethyl-1,6-dioxaspiro[4.4]-nonane	0.05	—
31	14.776	萜品油烯 Terpinolene	0.12	—

续表 1

序号 No.	保留时间 Retain time/min	化合物 Constituents	相对百分含量 Relative content/%	
			细叶石斛	翅梗石斛
32	15.111	苯甲酸甲酯 Methyl benzoate	0.69	—
33	15.393	紫苏烯 Perillene	2.00	0.31
34	15.600	芳樟醇 Linalool	6.73	—
35	15.797	异戊酸异戊酯 Isoamyl isovalerate	—	0.42
36	16.110	3-亚甲基-1,1-二甲基-2-乙烯基环己烷 2-Ethenyl-1,1-dimethyl-3-methylenecyclohexane	—	1.46
37	16.257	(-)- α -侧柏酮 (-)- α -Thujone	0.02	—
38	16.453	对薄荷-1,3,8-三烯 1,3,8-p-Menthatriene	0.03	—
39	16.829	(3E,5E)-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯(3E,5E)-2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene	0.51	—
40	17.304	别罗勒烯 Allo-ocimene	—	0.39
41	17.334	2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯 2,6-Dimethyl-2,4,6-octatriene	0.19	—
42	17.420	环五聚二甲基硅氧烷 Decamethylcyclopentasiloxane	1.74	4.08
43	17.490	烟酮 3,5,5-Trimethylcyclohexane-1,2-dione	—	0.10
44	17.768	甲基-2-烯基-3-甲基丁酸酯 3-Methylbut-2-enyl 3-methylbutanoate	—	0.55
45	19.121	4-萜烯醇 4-Terpineol	—	0.18
46	19.592	水杨酸甲酯 Methyl salicylate	0.43	0.02
47	19.805	α -松油醇 α -Terpineol	0.04	—
48	20.296	(-)-马鞭草烯酮 (-)-Verbenone	0.09	—
49	20.466	2,6-二甲基-3(E),5(E),7-辛三烯-2-醇E,E-2,6-Dimethyl-3,5,7-octatriene-2-ol	0.03	—
50	21.190	橙花醇 Nerol	0.13	—
51	21.789	顺式-柠檬醛 Neral	0.14	—
52	23.141	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 Geranial	0.56	—
53	25.101	十二甲基环六硅氧烷 Dodecamethylcyclohexasiloxane	2.51	1.39
54	25.628	惕各酸叶醇酯 (Z)-3-Hexenyl tiglate	0.33	—
55	25.590	甲基(2E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸酯 Methyl (2E)-3,7-dimethyl-2,6-octadienoate	—	3.01
56	26.790	甲苯-2,4-二异氰酸酯 Toluene 2,4-diisocyanate	0.37	—
57	28.508	β -榄香烯 (5S,7R,10S)-(-)-1-methyl-1-vinyl-2,4-diisopropenyl-cyclohexane	0.87	—
58	28.864	5-甲基-1,3-二氢苯并咪唑-2-酮 5-Methylbenzimidazol-2(3H)-one	0.10	—
59	29.118	石竹烯 (4Z)-4,11,11-trimethyl-8-methylidenebicyclo[7.2.0]undec-4-ene	0.14	—
60	29.321	1,3,5-三甲氧基苯 1,3,5-Trimethoxybenzene	0.07	—
61	29.850	β -石竹烯 β -Caryophyllene	22.4	14.35
62	30.565	香树烯 (-)-allo-Aromadendrene	0.34	—
63	30.965	2-亚甲基-4,8,8-三甲基-4-烯双环[5.2.0]壬烷 2-Methylene-4,8,8-trimethyl-4-vinylbicyclo[5.2.0]nonane	0.10	—
64	31.186	α -石竹烯 α -Caryophyllene	0.98	0.21
65	32.136	十四甲基环七硅氧烷 Tetradecamethyl cycloheptasiloxane	—	0.15
66	33.230	α -法呢烯 Farnesene	—	0.16
67	35.517	橙花叔醇 Nerolidol	0.06	—
68	35.824	顺式-3-己烯醇苯甲酸酯 cis-3-Hexenyl benzoate	0.20	—
69	36.176	石竹素 Caryophyllene oxide	0.56	0.25
70	43.735	苯甲酸正辛酯 Octyl benzoate	1.20	—
71	46.227	邻苯二甲酸二异丁酯 Bis(2-methylpropyl) 3,4,5,6-tetrauteriobenzene-1,2-dicarboxylate	0.23	—
72	50.245	酞酸丁酯 Dibutyl phthalate	0.10	—

(1.34%)和苯甲酸正辛酯(1.20%)。罗勒烯、 β -石竹烯、芳樟醇3个成分含量皆高于4%，皆是常见的香味化合物。衡量各个成分对整体花香的贡献大小，除相对含量外，还要结合嗅觉气味存在的最小浓度值(嗅感阈值)来判断。细叶石斛获得的挥发性成分主要为烯炔类，烯炔类嗅感阈值相对较低，有利于香味的感知^[15-19]。据此得出细叶石斛的特征香气成分为罗勒烯、 β -石竹烯、芳樟醇；花中还含月桂烯、d-柠檬烯、紫苏烯等成分，共同构成细叶石斛的赋香成分，形成了细叶石斛的独特香气。其他含量较低的呈香成分还有 α -律草烯、 β -榄香烯、 α -侧柏烯、香树烯、 β -蒎烯、苯甲酸甲酯、水杨酸甲酯等。

翅梗石斛花中获得35个挥发性物质(表1)，相对含量1%以上的有10个，分别为：罗勒烯(43.67%)、 β -石竹烯(14.35%)、d-柠檬烯(4.82%)、环五聚二甲基硅氧烷(4.08%)、甲基(2E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸酯(3.01%)、月

桂烯(2.92%)、(E)-B-罗勒烯(2.79%)、八甲基环四硅氧烷(1.79%)、3-亚甲基-1,1-二甲基-2-乙炔基环己烷(1.46%)、十二甲基环六硅氧烷(1.39%)。罗勒烯、 β -石竹烯和d-柠檬烯3个成分含量皆高于4%，皆是常见的香气化合物。据此得出翅梗石斛的特征香气成分为罗勒烯、 β -石竹烯和d-柠檬烯；花中还含月桂烯(2.92%)、(E)-B-罗勒烯(2.79%)是罗勒烯的异构体。其他含量较低的呈香成分还有 γ -松油烯、别罗勒烯、紫苏烯、 α -律草烯、异戊酸异戊酯等。

3.2 挥发性化合物的分类

72个香气化合物，可分为7类，分别为烷烃类、醛类、酮类、酯类、醇类、烯炔类和其他类(表2)。2种石斛中，烯炔类化合物的相对含量均最高。萜烯类化合物通常具有提神、抗菌消炎和镇痛作用^[20]。细叶石斛中烯炔类含量为63.28%，翅梗石斛中烯炔类化合物的相对含量为70.04%。

表2 细叶石斛和翅梗石斛花朵香气化合物分类

Table 2 Classification to the scent compositions of *D. hancockii* and *D. trigonopus* flowers

化合物类型 Component type	总组分Component number		相对含量Relative content/%		含量在1%以上的成分No. ($\geq 1\%$)	
	细叶石斛	翅梗石斛	细叶石斛	翅梗石斛	细叶石斛	翅梗石斛
烯炔类	22	10	63.28	70.04	6	5
醇类	7	5	7.53	0.41	1	—
烷烃类	6	6	4.99	9.51	2	4
酯类	8	8	3.85	4.55	1	1
醛类	2	1	0.70	0.04	—	—
酮类	5	3	0.51	0.33	—	—
其他类	2	2	0.11	0.47	—	—
合计	52	35	80.97	85.36	10	10

3.3 两种石斛花香气的的主要赋香成分

2种石斛分析共得到72个化合物，其中，共有成分15个。2种石斛花香味皆浓，单花开3~5周，香味散发范围广。2个石斛种，特征赋香成分、含量存在差异。翅梗石斛香味较浓郁，细叶石斛清香宜人。细叶石斛、翅梗石斛皆含有的罗勒烯，前者为27.60%，后者含量高达43.67%。细叶石斛中 β -石竹烯含量高于翅梗石斛。细叶石斛含有芳樟醇(6.73%)，翅梗石斛中并未检测到。细叶石斛(52个)含有的呈香成分多，挥发性成分比翅梗石斛(35个)多17个，香味构成丰富、含量较

为均衡。

细叶石斛和翅梗石斛所含有的主要赋香成分中，有罗勒烯、 β -石竹烯、d-柠檬烯、月桂烯，为当前植物中常见的天然香味化合物。这4种香气成分，在2种石斛中相对含量高，香气丰富，功能各异。除提供香味外，多数香气有抗炎活性。

2种石斛罗勒烯含量皆为最高，罗勒烯有花香、草香并伴有橙花油气息，有很强的甜香味^[21]，对人体免疫系统提供辅助功能，并参与调节工蜂的采粉行为；(E)-B-罗勒烯是罗勒斯的同分异构体，是蜜蜂族群社会规则中的一个信息素，可部分抑制

工蜂卵巢的发育。

β -石竹烯为双环倍半萜型化合物, 在 2 种石斛花中相对含量皆超过 10%, 具有淡的丁香香气, 为食用香料^[22], 具有平喘、祛痰、抗炎作用^[23-25]。 β -石竹烯具有抗广泛性焦虑、抑郁的作用^[26-27]; α -石竹烯也是 β -石竹烯的同分异构体, 具有温和的丁香香气^[28]; 石竹素为 β -石竹烯的氧化物。

细叶石斛中含有芳樟醇, 是天然的萜烯香料, 常作为香水或香料使用, 为使用频率最高的家用香料。芳樟醇具有铃兰类鲜爽型花香特征, 香气阈值为 10 bpm^[29-30]; 同时, 芳樟醇还具有镇痛、抗炎、抗菌等药理活性^[31], 可由 α -蒎烯或 β -蒎烯经过月桂烯合成, 可作食用香精及工业生产中的重要中间体, 罗勒烯由芳樟醇为原料制备而来。 α -蒎烯经过高温 (160℃) 裂解合成月桂烯, 进一步合成芳樟醇。

在 2 种石斛中, d-柠檬烯和月桂烯含量都较高。d-柠檬烯是单环单萜烯, 自然界中广泛存在, 2 种石斛中以翅梗石斛含量较高, 呈橙皮愉悦香味, 柠檬烯香气阈值为 10 bpm^[30], 具有消炎、抗菌、修复酒精造成的肝损伤^[32-34]。月桂烯又称香菜烯, 是合成香料的重要原料。具有清淡的香脂香气, 香气阈值为 13~15 bpm^[30], 可改善人体信息素分泌, 增加异性好感; 月桂烯有镇痛、显著的抗炎和抗分解代谢作用^[35-36]。月桂烯可由芳樟醇脱水形成, 也可由 β -蒎烯高温合成。

72 个成分中, 含有 16 种酯类物质, 苯甲酸甲酯有令人陶醉的甜香而闻名^[37]; 水杨酸甲酯具有特殊草药气味, 在吸引昆虫传粉中起到重要作用, 且有抗广泛性焦虑、抑郁的作用^[27]。成分中含有 5 种硅氧烷, 3 种硅氧烷含量高于 1% 以上, 其中, 以环五聚二甲基硅氧烷含量较高, 可广泛使用于化妆品和人体护理产品中, 与大部分的醇和其他化妆品溶剂有很好的相容性。硅氧烷有良好的铺展性, 可用于皮肤护理。

4 讨论

中国是石斛属内石斛组的主要分布地区, 中药石斛主要来源于石斛组。细叶石斛是石斛组花香纯正的种。石斛属花开浓香型的种类较少, 除石斛组外, 黑毛组花香较为典型的种为翅梗石斛。细叶石斛和翅梗石斛花瓣蜡质, 花期长, 花香浓, 穿透力强。

植物花香化合物是植物花朵释放的次生代谢产物, 由许多低分子量、易挥发的化合物混合而成。花香是由植物花朵内所有挥发性香味组分共同作用形成的, 具有吸引昆虫传粉和防御功能^[2]。李崇晖等^[8]测定 25℃ 下萃取出细叶石斛花的挥发性成分, 鉴定出 16 种成分, 其主要成分是 3-萜烯 (71.25%), 该实验获得挥发性成分种类少 (16 种), 而不同萃取温度, 对萃取效率、萃取量及萃取成分影响较大, 因此, 与本文结果差异的主要原因推测是固相萃取温度的不同^[38-39]。本实验通过不同实验条件 (萃取温度 40℃), 拆出共流峰减少本底干扰, 再对细叶石斛的挥发性成分测定, 发现其呈香成分丰富 (52 个), 其特征香气成分为罗勒烯、石竹烯、芳樟烯。本研究实验结果与细叶石斛的香味类型更接近。郝瑞杰^[30]发现, 上千种花香化合物中, 主要花香化合物有 12 种, 有柠檬烯、罗勒烯、月桂烯、芳樟烯、 β -蒎烯、 α -蒎烯、石竹烯等。细叶石斛含有的此类香气成分达 8 种, 香气成分丰富, 含量高, 是典型的花香味。

鲜花的香气成分常用萃取法或水蒸气蒸馏法来提取^[40-41]。利用有机溶剂萃取以及水蒸汽蒸馏法, 高温会破坏植物结构, 导致挥发物的分解或流失, 同时 pH 条件会改变花朵中原有的挥发物成分^[42]。采集新鲜花朵, 通过固相微萃取技术, 结果将更有利于分析花朵的挥发性成分。新鲜花朵的顶空固相微萃取方法, 测得香味化合物含量偏多, 并能减少成分损失, 使结果接近于植株的真实状态^[43]。固相微萃取结合 GC-MS 分析石斛盛花期鲜花, 得到的成分以烯炔类居多, 同时香味成分明显。

5 结论

本研究运用了 SPME 和 GC-MS 技术, 分析 2 种香花型石斛盛花期花朵的挥发性成分。细叶石斛共鉴定分离挥发性组分 52 个, 含烯炔类 22 个、酯类 8 个、醇类 7 个、烷炔类 6 个、酮类 5 个、醛类 2 个。翅梗石斛共鉴定得到挥发性组分 35 个, 含烯炔类 10 个、酯类 8 个、醇类 5 个、烷炔类 6 个、酮类 3 个、醛类 1 个。细叶石斛的特征香气成分是罗勒烯、 β -石竹烯和芳樟醇; 翅梗石斛的特征香气成分是罗勒烯、 β -石竹烯和 d-柠檬烯。本试验研究明确了翅梗石斛中罗勒烯香气含量高, 远高

于其它成分, 香味浓郁; 细叶石斛中罗勒烯和石竹烯含量均衡, 呈香成分丰富, 香气宜人。

致谢 感谢中国林业科学研究院林木遗传育种国家重点实验室的试验支持。

参考文献:

- [1] Pichersky E, Dudareva N. Scent engineering: toward the goal of controlling how flowers smell[J]. *Tren Biotech*, 2007, 25(3): 105-110.
- [2] Dudareva N, Pichersky E. Biochemical and molecular genetic aspects of floral scents[J]. *Plant Physiol*, 2000, 122(3): 627-633.
- [3] 李振坚, 王元成, 韩 彬, 等. 石斛属植物生物碱成分研究进展[J]. *中草药*, 2019, 50(13): 3246-3254.
- [4] 吕素华, 徐 萌, 张新风, 等. 11个铁皮石斛杂交家系鲜花的挥发性成分分析[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2016, 22(6): 52-57.
- [5] 李崇晖, 黄明忠, 黄少华, 等. 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*, 2015, 23(4): 454-462.
- [6] 黄昕蕾, 郑宝强, 王 雁. 鼓槌石斛不同花期香气成分及盛花期香气日变化规律研究[J]. *林业科学研究*, 2018, 31(4): 142-149.
- [7] 仇 硕, 郑文俊, 夏 科, 等. 细茎石斛花朵挥发性成分分析[J]. *广西植物*, 2019, 39(11): 1482-1495.
- [8] 袁明焱, 王雅琴, 李一泽, 等. 基于SPME-GC-MS法分析美花石斛花的香气组成[J]. *香料香精化妆品*, 2018, 46(4): 23-25, 69.
- [9] Jakaphum J, Thanapat S, Chalernpol K, *et al.* Determination of volatile constituents of Thai fragrant orchids by gas chromatography-mass spectrometry with solid-phase microextraction[J]. *CMU. J. Nat. Sci*, 2013, 12(1): 43-57.
- [10] 曲继旭, 贺雨馨, 孙志蓉, 等. 四种石斛花氨基酸和挥发性成分比较[J]. *中国现代中药*, 2018, 20(4): 387-394.
- [11] 霍 昕, 周建华, 杨遇嘉, 等. 铁皮石斛花挥发性成分研究[J]. *中华中医药杂志*, 2008, 23(8): 735-737.
- [12] 张冬英, 范黎明, 龚舒静, 等. 鼓槌石斛花总黄酮及挥发性成分研究[J]. *食品科技*, 2014, 39(10): 198-202.
- [13] 丁 灵, 李崇晖, 尹俊梅. 七种秋石斛鲜花挥发性成分差异性分析[J]. *广西植物*, 2016, 36(3): 361-368, 288.
- [14] 张 莹, 王 雁, 李振坚, 等. 不同石斛兰香气成分的GC-MS分析[J]. *广西植物*, 2011, 31(3): 422-426.
- [15] Minh Tu N T, Onishi Y, Choi H S, *et al.* Characteristic odor components of *Citrus sphaerocarpa* Tanaka (Kabosu) cold-pressed peel oil[J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(10): 2908-2913.
- [16] Boonbumrung S, Tamura H, Mookdasanit J, *et al.* Characteristic aroma components of the volatile oil of yellow keaw Mango fruits determined by limited odor unit method[J]. *Food Sci Technol Res*, 2001, 7(3): 200-206.
- [17] 张 莹, 李辛雷, 田 敏, 等. 大花蕙兰鲜花香气成分的研究[J]. *武汉植物学研究*, 2010, 28(3): 381-384.
- [18] Chen M X, Chen X S, Wang X G, *et al.* Comparison of Headspace solid-phase microextraction with simultaneous steam distillation extraction for the analysis of the volatile constituents in Chinese apricot[J]. *Agr Sci Chin*, 2006, 5(11): 879-884.
- [19] Pino J A, Marbot R, Vazquez C. Characterization of volatiles in strawberry guava (*Psidium cattleianum* Sabine) Fruit[J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(12): 5883-5887.
- [20] Xu N, Bai H, Yan X, *et al.* Analysis of volatile components in essential oil of *Chimonanthus nitens* by capillary gas chromatography-mass spectrometry[J]. *J Instr Anal*, 2006, 25(1): 90-93.
- [21] Gerard F A, Iolanda F, Joan L, *et al.* β -Ocimene a key floral and foliar volatile involved in multiple interactions between plants and other organisms[J]. *Molecules*, 2017, 22(7): 1148.
- [22] 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.
- [23] Rose V B R, Bernardo M, Pierluigi C, *et al.* Aroma profile of *Rubus ulmifolius* flowers and fruits during different ontogenetic phases[J]. *Chem Biodivers*, 2016, 13(12): 1776-1784.
- [24] Yoo H J, Jwa SK. Efficacy of β -caryophyllene for periodontal disease related factors[J]. *Arch Oral Biol*, 2019, 61(2): 113-118.
- [25] Fidyk K, Fiedorowicz A, Strzadala L, *et al.* β -caryophyllene and β -caryophyllene oxide-natural compounds of anticancer and analgesic properties[J]. *Cancer Med*, 2016, 5(10): 3007-3017.
- [26] Amine B, Shamma AM, Elyazia AM. β -Caryophyllene, *et al.* a CB2 receptor agonist produces multiple behavioral changes relevant to anxiety and depression in mice[J]. *Phys Beh*, 2014, 135(2): 119-124.
- [27] Zheng L J. Use of caryophyllene compound composition in medicine for treating general anxiety neurosis and depression [J]. *China. CN20061048947 [P]*. 2007, 07. 11
- [28] Nguyen L T, Myslivečková Z, Szotáková B, *et al.* The inhibitory effects of β -caryophyllene, β -caryophyllene oxide and α -humulene on the activities of the main drug-metabolizing enzymes in rat and human liver in vitro[J]. *Chem Biol Interact*, 2017, 49: 123-128.
- [29] 范正琪, 李纪元, 田 敏, 等. 山茶品种‘克瑞墨大牡丹’香气成分分析[J]. *林业科学研究*, 2005, 18(4): 412-415.
- [30] 郝瑞杰. 植物花香研究 [M]. 北京: 中国林业出版社, 2014
- [31] Prakash, A, Vadivel V, Rubini D, *et al.* Antibacterial and antibiofilm activities of linalool nanoemulsions against *Salmonella typhimurium*[J]. *Food Biosci*, 2019, 7(1): 57-65.
- [32] Lesgards JF, Baldovini N, Vidal N, *et al.* Anticancer activities of essential oils constituents and synergy with conventional therapies[J]. *Phytother Res*, 2014, 28(10): 1423-1446.
- [33] 付柏婷, 张 萍. D-柠檬烯对衣霉素诱导的胰腺MIN6细胞损伤的保护作用[J]. *天然产物研究与开发*, 2018, 30(10): 1793-1797, 1804.
- [34] Bacanlı M, Anlar H G, Aydin S, *et al.* D-limonene ameliorates diabetes and its complications in streptozotocin-induced diabetic rats[J]. *Food Chem Toxicol*, 2017, 36(9): 434-442.
- [35] Rao V S N, Menezes A M S, Viana G S B. Effect of myrcene on nociception in mice[J]. *J Pharm Pharmacol*, 1990, 42(12): 877-885.
- [36] Rufino A T, Ribeiro M, Sousa C, *et al.* Evaluation of the anti-inflammatory, anti-catabolic and pro-anabolic effects of E-caryophyllene,

- myrcene and limonene in a cell model of osteoarthritis[J]. Environ Toxicol Pharmacol, 2015, 49(1): 141-150.
- [37] Feng Y, Zhang A. A floral fragrance, methyl benzoate, is an efficient green pesticide[J]. Sci Rep, 2017, 7(1): 1-9.
- [38] Aguilar C, Penalver S, Pocurull E, *et al.* Solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection for the determination of pesticides in aqueous samples[J]. J. Chromatogr. A, 1998, 795(1): 105-115.
- [39] Soto V C, Maldonado I B, Jofre V P, *et al.* Direct analysis of nectar and floral volatile organic compounds in hybrid onions by HS-SPME/GC-MS: Relationship with pollination and seed production[J]. Microchem J, 2015, 122(1): 110-118.
- [40] Flath R A, Ohinata K. Volatile components of the orchid *Dendrobium superbum* Rchb. f.[J]. J Agric Food Chem, 1982, 30(5): 841-842.
- [41] Jakaphun J, Thanapat S, Chalermopol K, *et al.* Chemical composition of the essential oils from cell culture of *Dendrobium parishii* Rchb. f.[J]. CMU J Nat Sci, 2013, 12(2): 735-737.
- [42] Vainstein A, Lewinsohn E, Pichersky E, *et al.* Floral fragrance. New inroads into an old commodity[J]. Plant Physiol, 2001, 127(4): 1383-1389.
- [43] Jakaphun J, Thanapat S, Chalermopol K, *et al.* Determination of volatile constituents of Thai fragrant orchids by gas chromatography-mass spectrometry with solid-phase microextraction[J]. CMU J Nat Sci, 2013, 12(1): 43-57.

Aroma Constituents in Flower of *Dendrobium hancockii* and *D. trigonopus* Based on SPME-GC-MS Analysis

WANG Yuan-cheng¹, ZENG Yi-yun¹, LI Zhen-jian¹, LIU Yue-xin², MA Xiu-hong², SUN Zhen-yuan¹

(1. Research Institute of Forestry, Chinese Academy of Forestry; Key Laboratory of Tree Breeding and Cultivation, National Forestry and Grassland Administration, Beijing 100091, China; 2. Tianzhu Nursery, Beijing 100621, China)

Abstract: [Objective] To analyze the aroma components and the relative contents in the flowers of two *Dendrobium* species, *D. hancockii* and *D. trigonopus*. [Method] The volatile constituents and their contents were analyzed by solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). [Result] For the first time, the volatile constituents were analyzed in fresh flowers of *D. trigonopus* and thirty-five compounds were characterized. Fifty-two compounds were characterized in *D. hancockii*. The main volatile constituent in both the two species was olefin. [Conclusion] The characteristic aroma components are (Z)- β -Ocimene, β -Caryophyllene and Linalool in *D. hancockii* flower. The characteristic aroma components are (Z)- β -Ocimene, β -Caryophyllene and d-(+)-Limonene in *D. trigonopus* flower.

Keywords: Orchidaceae; *Dendrobium*; floral scent; volatile constituents; GC-MS; SPME

(责任编辑: 张 研)