

DOI:10.13275/j.cnki.lykxyj.2022.01.015

基于 GC-MS 的五种石斛花朵挥发性成分鉴定与差异性分析

王元成¹, 张 萌¹, 周晓星², 单玉莹¹, 孙振元¹, 李振坚^{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. 农业农村部规划设计研究院, 北京 100125)

摘要: [目的] 药用石斛花朵有解郁补虚、清热消炎功效, 常用于茶饮、食疗。研究 5 种石斛花朵的挥发性成分及其含量, 探明其香气组成, 以期对石斛花保健功效的开发提供参考。[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, 分析了肿节石斛、棒节石斛、玫瑰石斛、束花石斛、报春石斛花朵的挥发性成分。[结果] 5 种石斛花朵中, 共鉴定出 110 个挥发性成分, 主要成分为烷类、烯类、醇类、酮类等。肿节石斛、棒节石斛、玫瑰石斛、束花石斛的花朵挥发性成分皆为首次测定。[结论] 不同石斛花朵的芳香成分不尽相同, 肿节石斛为芳樟醇、罗勒烯、 β -石竹烯; 棒节石斛为罗勒烯、 β -石竹烯; 玫瑰石斛为 d-柠檬烯、蒎烯、罗勒烯; 束花石斛为罗勒烯、蒎烯、芳樟醇。棒节石斛和肿节石斛中含有具有解郁功效的 β -石竹烯。

关键词: 石斛; 固相微萃取; 气相色谱; 质谱; 挥发性; 石竹烯

中图分类号: S682.31

文献标志码: A

文章编号: 1001-1498(2022)01-0132-09

石斛 (*Dendrobium Sw.*) 具有滋阴补虚, 生津清热的功效, 是中国中药的宝贵资源。石斛属植物种类繁多, 花中含有多种生物活性成分, 常用来泡茶和食疗, 有食用、药用价值, 具有滋阴和解郁功效。石斛花为虫媒花, 花色丰富, 花香浓郁, 花中挥发性成分在昆虫授粉和物种繁衍中至关重要^[1-2]。

中国有 80 种以上的石斛原种, 主要分布于中国云南、广西、贵州、台湾、海南等省份^[3]。不同石斛含有的香气成分不同, 郝瑞杰认为, 上千种花香化合物中, 主要花香化合物有 12 种, 其中, 包含有柠檬烯、罗勒烯、月桂烯、芳樟烯、 β -蒎烯、 α -蒎烯、石竹烯等^[4]。近年来, 学者对多种石斛的挥发性成分进行了研究, 李崇晖等发现, 鼓槌石斛 (*D. chrysotoxum Rchb. f.*)、细叶石斛 (*D. hancockii Rolfe*) 花的特征香气成分为 3-葑烯 (71.25%)^[5]。罗河石斛 (*D. lohohense Tang et*

Wang) 鲜花特征香气成分为水杨酸甲酯和 D-柠檬烯, 密花石斛为 α -法尼烯^[5]。吕素华等发现, 壬醛、 α -蒎烯是铁皮石斛 (*D. officinale Kimura et Migo*) 鲜花的主要香气成分^[6]; 黄昕蕾等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^[7]; 袁明焱等分析美花石斛 (*D. loddigesii Rolfe*) 鲜花, 主成分为乙酸-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%)^[8]; 仇硕等分析了细茎石斛 (*D. moniliforme L. Sw.*) 鲜花香气成分, α -蒎烯相对含量到达 27% 以上^[9]。目前, 获得石斛花朵香气成分的石斛种达 12 个, 还包括檀香石斛 (*D. anosmum Lindl.*)、紫瓣石斛 (*D. parishii Rchb. f.*)、金钗石斛 (*D. nobile Lindl.*) 和球花石斛 (*D. thyriflorum Rchb. f.*)、报春石斛 (*D. primulinum*

收稿日期: 2021-05-31 修回日期: 2021-09-27

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFD1000403)

* 通讯作者: 李振坚, 博士, 副研究员。主要研究方向: 兰花种质创新与代谢组学。Email: zhenjianli@163.com

Lindl.) 等^[10-16]。花期极长的秋石斛 (Phalaenopsis type *Dendrobium*) 中的多个品种, 也有学者进行了花朵挥发性成分研究^[17-18]。

花提取方法的不同影响着挥发性成分分析。部分学者在美花石斛、细茎石斛、鼓槌石斛等石斛中, 采用了固相微萃取结合 GC-MS 法, 对花朵香气进行成分分析, 发现赋香成分明显, 含较多的萜烯类成分^[5,7-8]。与传统的干燥花用水蒸气蒸馏法提取相比较, 成分更加丰富和准确^[18]。生物碱是中药药典规定的石斛的药效成分^[19], 本试验选取了 5 种高生物碱含量的常见石斛中药种类^[3,20-23], 进行了花朵挥发性成分的测定和分析。比较 5 种石斛挥发性成分的共性和特异性, 考察石斛花的保健和药用功效。试验采用了固相微萃取法, 通过 SPME 结合 GC-MS 联合分析, 挖掘特异香气成分, 探究石斛花香利用价值。

1 材料和方法

1.1 实验材料

5 种石斛分别为肿节石斛 (*D. pendulum* Roxb.)、棒节石斛 (*D. findlayanum* Par. ex Rchb. f.)、玫瑰石斛 (*D. crepidatum* Lindl. ex Paxt.)、束花石斛 (*D. chrysanthum* Lindl.)、报春石斛 (图 1)。5 种石斛均采集于云南省西双版纳, 存放于中国林业科学研究院科研联栋温室。5 种石斛由中国林科院李振坚副研究员鉴定, 实验地点为中国林科院国家林木遗传育种重点实验室。开花后采集盛花期花



图 1 5 种石斛花朵特征图

Fig. 1 Flower characteristics of five *Dendrobium* species

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

1.2 实验方法

每种石斛选 3 株长势良好的植株作为采集对象, 于晴天 10:00—10:30 am 采集盛花期的鲜花 1 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 $^{\circ}\text{C}$ 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, 吸附在纤维上的化合物置于 250 $^{\circ}\text{C}$ 解吸附 5 min。萃取纤维头使用前, 需要在 250 $^{\circ}\text{C}$ 老化 30 min。重复采样 3 次, 以空白顶空瓶为对照。

利用 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。采用聚类分析的方法, 对 5 种石斛的 110 个挥发性成分数据进行分析, 获得树状关系图。

2 结果和分析

2.1 花朵挥发性成分测定

采用 GC-MS 方法分析, 对 5 种石斛鲜花的成分进行测定, 共鉴定得到 110 个挥发性成分, 主要成分为烯类、烷类、醇类、酮类 (表 1)。如图 2 所示, 根据花中的挥发性物质离子流峰图, 肿节石斛共鉴定出 40 个化学成分, 棒节石斛共鉴定出 47 个化学成分, 玫瑰石斛共鉴定出 30 个化学成分, 束花石斛共鉴定出 35 个化学成分, 报春石斛共鉴定出 61 个化学成分。

石斛种类不同, 挥发性成分组成不同 (表 1)。肿节石斛挥发性成分以烷类、烯类、醇类、酯类化合物为主 (表 2), 主要包括芳樟醇、环五聚二甲基硅氧烷、水杨酸甲酯、罗勒烯、 β -石竹烯。棒节石斛挥发性成分以烯类、酯类化合物为主, 主要包括罗勒烯、环五聚二甲基硅氧烷、醋酸辛酯、 β -石竹烯、八甲基环四硅氧烷; 玫瑰石斛挥发性成分以烯类及烷类化合物为主, 主要包括环五聚二甲基硅氧烷、d-柠檬烯、八甲基环四硅氧烷、蒎烯、罗勒烯。束花石斛以烷类化合物为主, 主要包括环五聚二甲基硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、罗勒烯、蒎烯、芳樟醇、十二甲基环六硅氧烷。报春石斛以酯类及醇类化合物为主, 主要包括醋酸辛酯、正辛

表1 5种石斛花朵气质联用测定挥发油成分
Table 1 Volatile constituents in flowers of five *Dendrobium* by GC-MS

编号 No.	保留时间 t_R /min	化合物 Compounds	相对质量分数 Relative contents/%				
			肿节石斛 <i>D. pendulum</i>	棒节石斛 <i>D. findlayanum</i>	玫瑰石斛 <i>D. crepidatum</i>	束花石斛 <i>D. chrysanthum</i>	报春石斛 <i>D. primulinum</i>
1	3.612	正戊醇 1-Pentanol	0.08	0.32	0.11	0.10	0.02
2	3.714	丁酸 Butyric acid	—	—	—	0.02	—
3	3.715	2-甲基-2-丁烯-1-醇 2-Methyl-2-buten-1-ol	—	0.13	—	—	—
4	3.794	异戊酸甲酯 Methyl isovalerate	—	—	—	0.04	—
5	4.154	特戊酸 Pivalic acid	—	—	—	0.03	—
6	4.256	正己醛 Hexanal	0.35	0.21	0.24	0.93	—
7	4.261	丁酸乙酯 Ethyl butyrate	—	—	—	0.01	—
8	4.406	1-辛烯 1-Octene	—	—	0.01	—	—
9	4.596	六甲基环三硅氧烷 Hexamethyl cyclotrisiloxane	0.56	0.88	0.57	3.11	0.23
10	4.867	1,3-辛二烯 1,3-Octadiene	—	0.13	—	—	—
11	5.472	2-甲基丁酸乙酯 Ethyl 2-methylbutanoate	—	—	—	—	0.01
12	5.594	3-甲基丁酸乙酯 Ethyl 3-methylbutanoate	—	—	—	—	0.01
13	5.620	叶醇 Leaf alcohol	—	0.42	—	—	—
14	6.025	正己醇 Hexanol	0.67	1.18	0.06	0.85	0.70
15	6.272	乙酸异戊酯 Isoamyl acetate	—	—	—	—	0.08
16	6.333	2-甲基丁基乙酸酯 2-Methylbutylacetate	—	—	—	—	0.03
17	6.664	2-庚酮 2-Heptanone	0.14	—	0.90	1.50	—
18	6.775	2-正丁基呋喃 2-Butylfuran	0.05	0.11	—	1.00	—
19	6.955	甲氧基苯肟 Oxime-,methoxy-phenyl-	0.55	0.57	0.69	—	0.20
20	7.507	乙酸戊酯 Pentyl acetate	—	0.07	—	—	—
21	7.997	侧柏烯 4-Methyl-1-(1-methylethyl) bicyclo [3.1.0]hex-2-ene	1.23	0.71	—	0.73	0.50
22	8.003	崖柏烯 Thujene	—	—	3.34	—	—
23	8.273	蒎烯 (+)- α -Pinene	3.49	—	7.78	8.88	2.39
24	8.417	惕各酸乙酯 Ethyl tiglate	—	—	—	0.05	—
25	8.817	2-烯酸乙酯 Ethyl-(2E)-pent-2-enoate	—	—	—	—	0.01
26	8.932	12,13-二氢-7H-二苯并 [a,g] 咪唑 3,4-Dihydro-1,2,5,6-dibenzcarbazole	—	—	0.05	—	—
27	9.281	苯甲醛 Benzaldehyde	0.02	0.04	—	0.01	0.01
28	9.690	正庚醇 Heptan-1-ol	0.20	0.17	—	—	0.39
29	10.083	1-辛烯-3-醇 Oct-1-en-3-ol	0.40	1.20	—	0.19	0.16
30	10.274	甲基庚烯酮 6-Methylhept-5-en-2-one	—	—	—	0.13	—
31	10.308	3-辛酮 3-Octanone	—	0.39	—	0.84	1.05
32	10.385	八甲基环四硅氧烷 Octamethyl cyclotetrasiloxane	4.38	6.55	9.51	14.87	0.59
33	10.494	仲辛酮 2-Octanone	—	0.07	—	—	—
34	10.529	月桂烯 Myrcene	3.58	—	3.56	1.79	—
35	10.831	辛醇 3-Octanol	—	0.12	—	—	0.17
36	10.913	己酸乙酯 Ethyl hexanoate	—	—	—	—	0.02

续表 1

编号 No.	保留时间 t_R /min	化合物 Compounds	相对质量分数 Relative contents/%				
			肿节石斛 <i>D. pendulum</i>	棒节石斛 <i>D. findlayanum</i>	玫瑰石斛 <i>D. crepidatum</i>	束花石斛 <i>D. chrysanthum</i>	报春石斛 <i>D. primulinum</i>
37	11.090	正辛醛 Octanal	—	—	—	—	0.09
38	11.519	乙酸己酯 Hexyl acetate	—	—	—	—	0.85
39	12.228	d-柠檬烯 (+)-Limonene	2.03	2.96	10.38	0.50	2.56
40	12.336	桉叶油醇 Cineole	0.73	—	2.11	0.21	0.65
41	12.402	苯甲醇 Benzyl alcohol	—	—	—	—	0.27
42	12.755	水杨醛 Salicylaldehyde	0.12	0.13	—	—	—
43	12.761	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	—	—	0.18	0.16	—
44	13.110	罗勒烯 (<i>Z</i>)- β -ocimene	5.82	17.26	6.02	13.63	—
45	13.569	γ -松油烯 γ -Terpinene	0.42	—	—	—	1.27
46	13.728	顺式-3-辛烯-1-醇 <i>cis</i> -3-Octen-1-ol	4.42	—	—	—	—
47	13.750	苯乙酮 Acetophenone	—	—	0.08	—	1.51
48	14.202	正辛醇 Octan-1-ol	0.93	2.69	0.02	—	16.26
49	14.752	2-乙基-1,6-二恶螺 [4.4]-壬烷 2-Ethyl-1,6-dioxaspiro[4.4]nonane	—	—	—	—	0.02
50	15.057	2-壬酮 2-Nonanone	—	0.08	—	—	0.19
51	15.082	苯甲酸甲酯 Methyl benzoate	—	—	—	0.41	—
52	15.465	芳樟醇 Linalool	8.03	0.78	0.58	7.16	3.07
53	15.632	3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇 3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol	0.80	—	—	—	—
54	15.668	壬醛 Nonanal	—	—	—	0.13	—
55	15.908	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	—	—	0.29	0.05	0.73
56	16.070	乙酸庚酯 Heptylacetat	—	—	—	—	1.18
57	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	4.50	0.89	—	—	0.90
58	16.583	辛酸甲酯 Methyl octylate	—	0.02	—	—	0.06
59	17.324	2-(4-甲基-3-环己烯基)丙醛 <i>1-p</i> -Menth-1-ene-9-al	—	—	0.31	—	—
60	17.415	环五聚二甲基硅氧烷 Decamethyl cyclopentasiloxane	7.17	9.53	15.14	15.88	0.82
61	17.924	顺-3-壬烯-1-醇 <i>cis</i> -3-Nonen-1-ol	—	0.10	—	—	—
62	18.285	乙酸苯酯 Benzyl acetate	—	—	—	—	0.12
63	18.720	苯甲酸乙酯 Ethyl benzoate	0.13	—	—	0.07	0.01
64	19.121	4-萜烯醇 4-Terpineol	0.07	0.18	0.60	—	—
65	19.606	水杨酸甲酯 Methyl salicylate	7.01	0.10	2.32	3.33	—
66	19.775	丁酸己酯 Hexyl butyrate	—	—	—	—	0.11
67	19.845	惕各酸异戊酯 Isoamyl tiglate	—	0.10	—	—	—
68	19.987	辛酸乙酯 Ethyl caprylate	—	—	—	—	0.27
69	20.342	(-)-马鞭草烯酮 2-Pinen-4-one	0.16	—	—	—	—
70	20.746	醋酸辛酯 Octyl acetate	0.18	9.40	—	—	34.59
71	21.917	3-甲基-2-丁烯基3-甲基-2-丁烯酸酯 3-Methylbut-2-enyl 3-methylbut-2-enoate	—	0.24	—	—	—
72	22.009	苯乙酸乙酯 Ethyl 2-phenylacetate	—	—	—	—	0.01

续表 1

编号 No.	保留时间 t_R /min	化合物 Compounds	相对质量分数 Relative contents/%				
			肿节石斛 <i>D. pendulum</i>	棒节石斛 <i>D. findlayanum</i>	玫瑰石斛 <i>D. crepidatum</i>	束花石斛 <i>D. chrysanthum</i>	报春石斛 <i>D. primulinum</i>
73	22.519	乙酸苯乙酯 Phenethyl acetate	—	—	—	—	0.02
74	23.006	3,5-二甲氧基甲苯 1,3-Dimethoxy-5-methylbenzene	2.12	0.70	—	—	—
75	23.100	水杨酸乙酯 Ethyl salicylate	—	—	0.14	—	0.05
76	24.028	二氢果素 (-)-Dihydroedulan II	—	0.02	—	—	—
77	24.272	丁酸庚酯 Heptyl butyrate	—	—	—	—	0.04
78	24.503	壬酸乙酯 Ethyl nonanoate	—	—	—	—	0.01
79	24.811	丙酸辛酯 Octyl propanoate	—	—	—	—	0.29
80	24.964	香草乙酮 Apocynin	—	—	0.04	—	—
81	25.089	十二甲基环六硅氧烷 Dodecamethyl cyclohexasiloxane	2.07	2.89	3.46	5.06	0.78
82	25.199	茶螺烷 2,6,10,10-Tetramethyl-1-oxaspiro[4.5]dec-6-ene	—	0.05	—	—	—
83	25.577	甲基(2E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸酯 Methyl (2E)-3,7-dimethyl-2,6-octadienoate	1.70	0.40	—	—	—
84	25.612	顺式-3-己烯醇 2-甲基-2-丁烯酸酯 (Z)-3-Hexenyl tiglate	—	0.42	—	—	—
85	26.636	异丁酸辛酯 Octyl isobutyrate	—	—	—	—	0.34
86	28.649	丁酸辛酯 Octyl butyrate	—	—	—	—	2.83
87	29.437	乙酸癸酯 Decyl acetate	—	—	—	—	1.23
88	29.745	β -石竹烯 β -Caryophyllene	5.65	7.21	—	—	—
89	30.397	α -愈创木烯 α -Guaiene	1.47	—	—	—	—
90	30.407	2-甲基丁酸辛酯 Octyl 2-methylbutanoate	—	—	—	—	0.36
91	30.456	苯甲酸异戊酯 Isoamyl benzoate	—	0.12	—	—	—
92	31.172	α -律草烯 α -Caryophyllene	0.30	0.12	—	0.53	—
93	31.790	水杨酸丁酯 Butyl salicylate	0.05	—	—	—	—
94	32.145	十四甲基环七硅氧烷 Tetradecamethyl cycloheptasiloxane	0.30	0.66	0.40	0.89	0.09
95	32.916	(E)-2-甲基-2-丁烯酸苯甲酯 Benzyl tiglate	—	—	—	—	0.02
96	33.278	α -法尼烯 Farnesene	—	4.71	—	—	—
97	33.315	2,4-二叔丁基苯酚 2,4-Di-t-butylphenol	—	—	0.03	—	—
98	34.268	2-甲基-2-烯酸辛酯 Octyl 2-methylbut-2-enoate	—	—	—	—	2.31
99	35.505	反式-橙花叔醇 (\pm)-trans-Nerolidol	—	—	—	—	0.06
100	36.132	苯甲酸己酯 Hexyl benzoate	—	0.14	—	—	—
101	36.399	辛基己酸酯 Octyl hexanoate	—	—	—	—	0.04
102	36.523	2,4,4-三甲基戊烷-1,3-二基双(2-甲基丙酸酯) 2,4,4-Trimethylpentane-1,3-diyl bis(2-methylpropanoate)	—	—	—	0.01	—
103	38.508	十六烷基环八硅氧烷 Hexadecamethyl cyclooctasiloxane	0.13	—	—	0.21	0.03
104	40.017	2,6-吡啶二甲酸 Dipicolinic acid	—	—	0.02	—	—
105	43.722	苯甲酸辛酯 Octyl benzoate	—	1.06	—	—	0.88
106	44.030	十八甲基环九硅氧烷 Octadecamethyl cyclononasiloxan	—	—	—	—	0.01
107	45.317	2-苯乙酸辛酯 Octyl 2-phenylacetate	—	—	—	—	0.01
108	45.763	植酮 6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone	—	0.05	—	—	0.05
109	47.369	水杨酸-2-乙基己酯 2-Ethylhexyl salicylate	—	—	—	—	6.33
110	55.077	2-十九烷酮 2-Nonadecanone	0.49	—	—	—	—

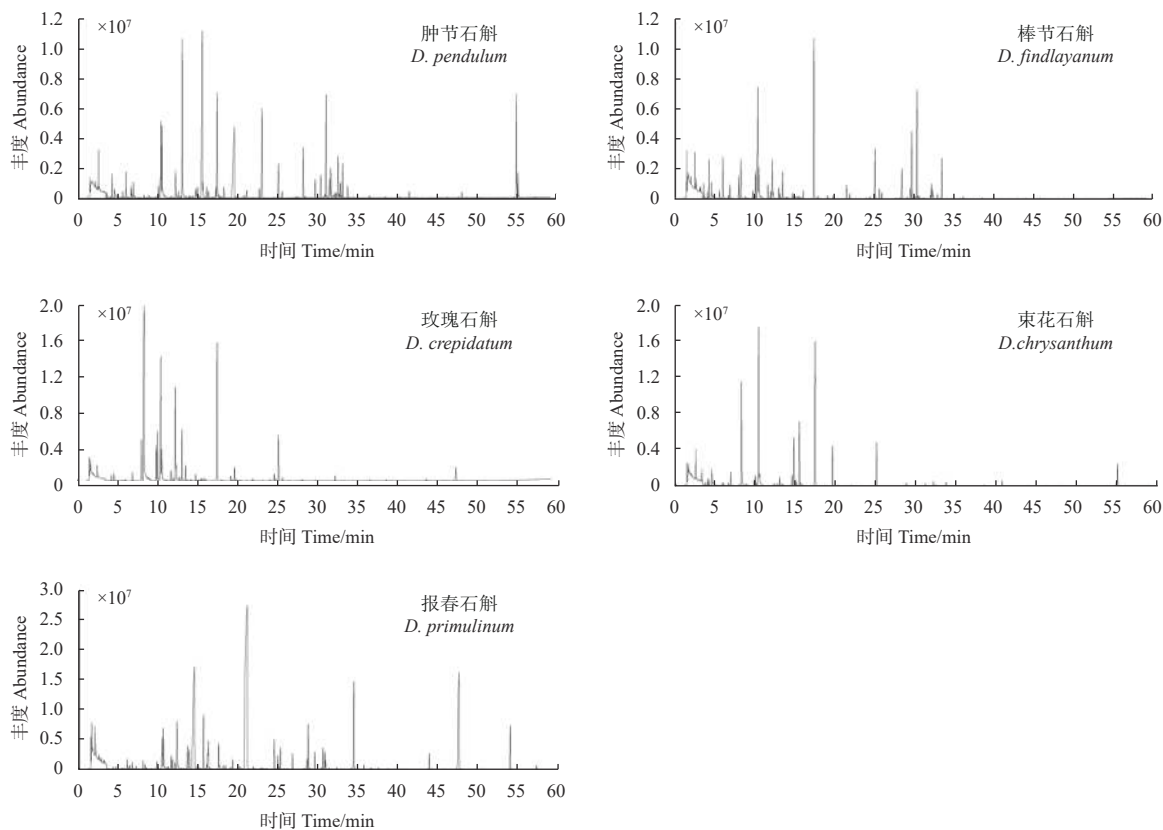


图 2 5 种石斛花挥发性物质离子流峰图

Fig. 2 Total ion chromatograms onfloral volatile components of five *Dendrobium* flower

表 2 5 种石斛花朵挥发油成分组成

Table 2 Volatile components from five *Dendrobium* species

成分类型 Type of Components	肿节石斛 <i>D. pendulum</i>		棒节石斛 <i>D. findlayanum</i>		玫瑰石斛 <i>D. crepidatum</i>		束花石斛 <i>D. chrysanthum</i>		报春石斛 <i>D. primulinum</i>	
	种类	含量/%	种类	含量/%	种类	含量/%	种类	含量/%	种类	含量/%
酯类 Esters	5	9.07	11	12.07	2	2.46	7	3.92	30	52.12
醇类 Alcohol	10	16.33	11	7.29	7	3.77	6	8.56	11	22.48
烷类 Alkanes	7	19.11	7	21.45	5	29.08	6	40.02	9	3.47
烯类 Alkenes	9	23.99	7	33.10	6	31.09	6	26.06	4	6.72
酮类 Ketones	3	0.79	4	0.59	3	1.02	3	2.47	4	2.80
醛类 Aldehydes	3	0.49	3	0.38	3	0.73	4	1.23	2	0.10
芳香化合物 Aromatic compounds	3	2.72	4	1.40	2	0.72	1	1	1	0.20
含氮化合物 Nitrogenous compound	0	0.00	0	0.00	2	0.07	0	0.00	0	0.00
有机酸 Organic acids	0	0.00	0	0.00	0	0.00	2	0.05	0	0.00
合计 Total	40	72.50	47	76.28	30	68.94	35	83.31	61	87.89

注: 5种石斛的成分含量皆为相对含量。

Note: The component contents were relative from five *Dendrobium* species

醇、水杨酸-2-乙基己酯。

如表 1 所示, 不同石斛花朵致香成分差异较大, 5 种石斛中含量最高的典型花香成分有罗勒烯、蒎烯、芳樟醇、d-柠檬烯、 β -石竹烯等。这些

成分多数是以萜烯类成分为主的香味成分, 具挥发性, 有芳香气味, 也称挥发性精油, 其中, 罗勒烯以棒节石斛 (17.26%) 的最高, d-柠檬烯以玫瑰石斛 (10.38%) 的最高, 蒎烯以束花石斛 (8.88%)

的最高, 芳樟醇以肿节石斛 (8.03%) 的最高。其中, 4 种石斛中含有罗勒烯, 棒节石斛含量为 17.26%, 束花石斛含量为 13.63%, 其余 2 个种的罗勒烯含量高于 5%, 报春石斛不含罗勒烯。

硅氧烷 (硅油) 是化妆品的优质原料, 有良好的铺展性和护肤功能。每种石斛中皆含硅氧烷 5~6 个 (表 1), 5 种石斛中共含 7 个硅氧烷, 其中, 以环五聚二甲基硅氧烷、八甲基环四硅氧烷含量最高。硅氧烷与大部分的醇和其他化妆品溶剂有很好的相容性, 属于化妆品原料中的合成油脂, 其中, 束花石斛中 7 个硅氧烷的总含量达 40.02%, 玫瑰石斛含量达 29.08%。

玫瑰石斛中还含有 2 个含氮化合物, 2, 6-吡啶二甲酸, 12,13-二氢-7H-二苯并 [a, g] 咪唑, 含量较低。这类化合物往往为生物碱^[3], 具有良好的生理活性。

2.2 石斛种类与挥发性成分比较

5 种石斛鉴定出的 110 个成分, 依据化学结构不同, 可分为 9 种类型 (表 2), 主要以烷类、烯类含量最高, 醇类、酯类化合物其次。酯类化合物在不同石斛中, 含量差异较大, 报春石斛中酯类化合物含量极高; 醛类和芳香化合物在 5 种石斛中含量低。玫瑰石斛中含有 2 个含氮化合物, 束花石斛中含有 2 个酸类化合物。

含量较高的挥发性成分中, 烯类的成分常常可释放香味。罗勒烯、蒎烯、d-柠檬烯、 β -石竹烯、月桂烯、 α -律草烯、 α -法尼烯、 α -愈创木烯、 γ -松油烯、侧柏烯等多种, 是典型的香味成分^[24-26]。醇类中有香味的成分主要为芳樟醇。烷类也是花挥发性成分的重要构成成分, 如硅氧烷。

石斛属 5 个种花朵中, 报春石斛含 61 个挥发性成分, 其中, 独有成分占 30 个。棒节石斛含酯类化合物 11 个, 玫瑰石斛仅含 2 个。在肿节石斛中水杨酸甲酯含量较高, 具有特殊草药气味^[27]。报春石斛中酯类成分达 30 个, 且含量最高, 束花石斛、玫瑰石斛和肿节石斛中, 酯类成分含量偏低。

依据挥发性成分的数量和类型等的不同, 进行聚类分析。束花石斛和玫瑰石斛聚为姐妹枝, 2 个种含有挥发性成分的类型和数量相近 (图 3); 报春石斛处于亲缘关系树的外围, 与其他 4 个种差异较大。110 个种成分中, 棒节石斛的独有成分有 14 个。这种成分和含量的差异, 在树状图上, 得以体现。

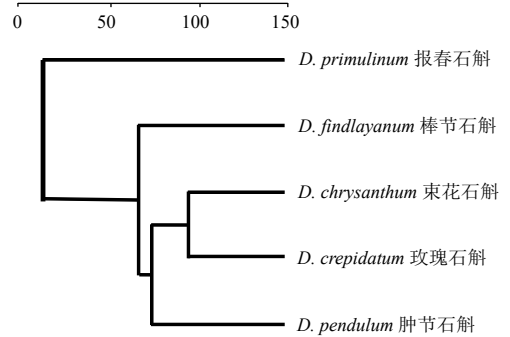


图 3 5 种石斛挥发油成分的树状图

Fig. 3 The clustering trees of volatile components from five *Dendrobium* Species

3 讨论

5 种石斛花中含有多个活性成分, 花香成分多为萜烯类化合物, 这类化合物通常具有提神、抗菌消炎和镇痛作用^[28], 其中, 罗勒烯有花香、草香并伴有橙花油气息, 具很强的甜香味^[29]。罗勒烯可由芳樟醇为原料进行制备。d-柠檬烯是单环单萜烯, 呈橙皮愉悦香味, 香气阈值为 10 bpm^[4], 具有消炎、抗菌、修复酒精造成的肝损伤^[30-31]。月桂烯可由芳樟醇脱水形成, 也可由 β -蒎烯高温合成, 具有清淡的香脂香气, 香气阈值为 13~15 bpm^[4]。月桂烯有镇痛、显著的抗炎和抗分解代谢作用^[32-33]。

5 种石斛中均含有芳樟醇和 d-柠檬烯, 芳樟醇在束花石斛中相对含量较高, 是天然的萜烯香料, 具有铃兰类鲜爽型花香特征, 常作为香水或香料使用, 为天然芳樟油、玫瑰木油等的主要成分^[34]; 芳樟醇香气阈值为 10 bpm^[4], 具有抗菌抗炎、镇静催眠、止痛抗肿瘤等医疗作用^[35]; 芳樟醇可由 α -蒎烯或 β -蒎烯高温裂解为月桂烯后合成。d-柠檬烯在玫瑰石斛中含量较高, 是玫瑰石斛的特征成分。

石斛除滋阴补虚外, 还含有 β -石竹烯解郁成分。在前人对石斛属的研究中, 金钗石斛、翅梗石斛、细叶石斛中含有 β -石竹烯^[7-13]。 β -石竹烯为双环倍半萜型化合物, 仅在棒节石斛和肿节石斛花中发现, 相对含量皆超过 5%。 β -石竹烯为食用香料, 具有平喘、祛痰、抗炎作用^[36-39], 也有抗广泛性焦虑、抑郁的作用^[40]。铁皮石斛中含有微量石竹烯, 本研究发现了肿节石斛和棒节石斛中含有石竹烯成分。

本研究表明, 肿节石斛、棒节石斛、玫瑰石斛、束花石斛、报春石斛的主要香气组分, 与已

有11种石斛主要香气组分有显著差别。目前,已测定了石斛香味成分的种类中,含有石竹烯、芳樟醇等成分的石斛种类较多^[5-18],这些成分,在兰科植物和其他观赏芳香植物中存在较多^[16,28]。颜沛沛等研究报春石斛花香成分相对含量,在1天内随着时间而变化,发现乙酸乙酯在下午含量较高。本研究上午采样中,并未发现该成分,其余主要成分如醋酸辛酯、正丁醇、d-柠檬烯等与其一致^[41]。

明确石斛花朵的香气组分,有助于更好的开发石斛种质资源,发掘石斛价值,助推代茶饮的研发和石斛新资源食品的利用。

4 结论

5种石斛花朵挥发性成分的定性和相对含量分析,共鉴定得到110个成分。棒节石斛芳香成分主要包括罗勒烯、 β -石竹烯;束花石斛芳香成分主要包括罗勒烯、蒎烯、芳樟醇;玫瑰石斛芳香成分主要包括d-柠檬烯、蒎烯、罗勒烯;肿节石斛芳香成分主要包括芳樟醇、罗勒烯、 β -石竹烯;报春石斛芳香成分主要包括醋酸辛酯、正辛醇。

参考文献:

[1] Pichersky E, Dudareva N. Scent engineering: toward the goal of controlling how flowers smell[J]. Trends Biotechnol, 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] 郝瑞杰. 植物花香研究[M]. 北京: 中国林业出版社, 2014.

[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] 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.

[7] 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.

[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] 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): 1-15.

[10] Jakaphum 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.

[11] Flath R A, Ohinata K. Volatile components of the orchid *Dendrobium*

um superbum Rchb. f.[J]. J Agric Food Chem, 1982, 30(5): 841-842.

[12] 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.

[13] 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.

[14] 霍昕,周建华,杨迦嘉,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.

[15] 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.

[16] 颜沛沛,叶炜,江金兰. 报春石斛花香气成分及其日变化规律[J]. 亚热带植物科学, 2020, 49(3): 168-174.

[17] 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.

[18] 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): 422-425.

[19] 中国药典. 一部[S]. 北京: 科学出版社, 2015.

[20] Luning B. Studies on Orchidaceae alkaloids I. Screening of species for alkaloids[J]. Acta Chem Scand, 1964, 18(12): 1507-1516.

[21] 李振坚,周文雅,韩彬,等. 基于UPLC-Q-TOF-MS技术的玫瑰石斛生物碱研究[J]. 天然产物研究与开发, 2020, 32(3): 482-488, 426.

[22] 王再花,李杰,章金辉,等. 石斛属植物多糖与生物碱含量的比较研究[J]. 中国农学通报, 2015, 31(24): 242-246.

[23] 金蓉鸾,孙继军,张远名. 11种石斛的总生物碱的测定[J]. 南京药学院学报, 1981, 16(1): 9-13.

[24] Pino J A, Marbot R, Vázquez C. Characterization of volatiles in Strawberry Guava (*Psidium cattleianum* Sabine) fruit[J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(12): 5883-5887.

[25] Minh T 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.

[26] 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.

[27] Greene T, Rogers S, Franzen A, et al. A critical review of the literature to conduct a toxicity assessment for oral exposure to methyl salicylate[J]. Crit Rev Toxicol, 2017, 47(2): 98-120.

[28] 徐年军,白海波,严小军,等. 山腊梅中挥发油成分分析[J]. 分析测试学报, 2006, 25(1): 90-93.

[29] 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.

[30] Lesgards J F, 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.

[31] Bacanlı M, Anlar H G, Aydın S, et al. D-limonene ameliorates dia-

- betes and its complications in streptozotocin-induced diabetic rats[J]. *Food Chem Toxicol*, 2017, 36(9): 434-442.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] Yuan C, Shin M, Park Y, *et al.* Linalool alleviates A β 42-induced neurodegeneration via suppressing ROS production and inflammation in fly and rat models of Alzheimer's disease[J]. *Oxid Med Cell Longev*, 2021, 2021(2): 1-10.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] Yoo H J, Jwa S K. Efficacy of β -caryophyllene for periodontal disease related factors[J]. *Arch Oral Biol*, 2019, 61(2): 113-118.
- [39] Amine B, Shamma A M, Elyazia A M, *et al.* β -Caryophyllene, a CB2 receptor agonist produces multiple behavioral changes relevant to anxiety and depression in mice[J]. *Physiology & Behavior*, 2014, 135(2): 119-124.
- [40] 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, 278: 123-128.
- [41] 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.

Floral Volatile Components from Five *Dendrobium* Species Based on SPME-GC-MS

WANG Yuan-cheng¹, ZHANG Meng¹, ZHOU Xiao-xing², SHAN Yu-ying¹, SUN Zhen-yuan¹, LI Zhen-jian¹

(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. Academy of Agricultural Planning and Engineering, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China)

Abstract: [Objective] To identify and analyze the floral volatile components of *Dendrobium*, a medical herb commonly used in China. [Method] The floral volatile components of *Dendrobium pendulum* Roxb., *D. findlayanum* Par. ex Rchb. f., *D. crepidatum* Lindl. ex Paxt., *D. chrysanthum* Lindl. and *D. primulinum* Lindl. were qualitatively analyzed by HS-SPME and GC-MS. [Result] A total of 110 volatile components were identified from the flowers, the main components were alcohols, alkanes, alkenes and ketones. For the first time, the fragrance components were analyzed in fresh flowers of *D. pendulum*, *D. findlayanum*, *D. crepidatum*, and *D. chrysanthum*. [Conclusion] The aroma components of fresh flowers are different among *Dendrobium* species. The aroma components in *D. findlayanum* are basilene and β -caryophyllene, that in *D. chrysanthum* are basilene, pinene and linalool, that in *D. pendulum* are linalool, luollene and β -caryophyllene, that in *D. crepidatum* are d-limonene, pinene and luollene. Both *D. findlayanum* and *D. pendulum* contain β -caryophyllene, a substance with the effect of anti-depression.

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

(责任编辑: 张 研)