

## 4种石斛属植物花朵挥发性成分分析

李崇晖, 黄明忠, 黄少华, 尹俊梅\*

(中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所, 农业部华南作物基因资源与种质创制重点实验室, 海南省热带观赏植物种质创新利用工程技术研究中心, 海南 儋州 571737)

**摘要:** 为了解石斛属植物花朵中的挥发性成分, 利用固相微萃取(SPME)方法结合 GC-MS 技术测定了鼓槌石斛、罗河石斛、细叶石斛和密花石斛盛花期的花朵挥发性成分及其相对含量。结果表明, 从 4 种石斛属植物花朵中共鉴定出挥发性成分 57 种, 包括酯类、萜烯类、醇类、烷类、醛类、酮类、醌类、芳香族和含氮化合物。4 种石斛花朵挥发性成分的组成和含量差异明显。鼓槌石斛和细叶石斛的主要香气成分是 3-葑烯, 相对含量分别为 84.606% 和 71.251%。罗河石斛挥发性成分中水杨酸甲酯相对含量最高(57.449%), 其次为 D-柠檬烯(22.416%)。密花石斛花朵主要挥发性成分是 2-亚甲基-4,8,8-三甲基-4-乙烯基-双环[5.2.0]壬烷(82.013%), 其次为  $\alpha$ -法尼烯(4.699%)。这些对于香型石斛兰品种的培育和兰花精油产品开发提供了参考。

**关键词:** 石斛属; 花朵; 挥发性成分; GC-MS 组成

doi: 10.11926/j.issn.1005-3395.2015.04.014

## Volatile Components in Flowers of Four *Dendrobium* Species

LI Chong-hui, HUANG Ming-zhong, HUANG Shao-hua, YIN Jun-mei\*

(Tropical Crops Genetic Resources Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Key Laboratory of Crop Gene Resources and Germplasm Enhancement in Southern China, Ministry of Agriculture, Hainan Engineering Technology Research Center of Tropical Ornamental Plant Germplasm Innovation and Utilization, Danzhou 571737, China)

**Abstract:** In order to understand the volatiles in flowers of *Dendrobium*, the constituents and relative contents in flowers of *D. chrysotoxum* Lindl., *D. lohohense* T. Tang & F. T. Wang, *D. hancockii* Rolfe, and *D. densiflorum* Lindl. were determined by solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). The results showed that there were 57 volatile compounds identified in four species, including esters, terpenes, alcohols, alkanes, aldehydes, ketones, quinines, aromatics, nitrogenous compounds. The composition and contents of volatiles in flowers were significantly different among four *Dendrobium* species. The main aromatic constituents were 3-carene in *D. chrysotoxum* with relative content of 84.606% and *D. hancockii* (71.251%); methyl salicylate (57.449%) and D-limonene (22.416%) in *D. lohohense*; 2-methylene-4,8,8-trimethyl-4-vinyl-bicyclo[5.2.0]nonane (82.013%) and  $\alpha$ -farnesene (4.699%) in *D. densiflorum*. Thus, these would provide references for aromatic cultivar breeding and essential oil product development of *Dendrobium*.

**Key words:** *Dendrobium*; Flower; Volatile component; GC-MS

石斛属(*Dendrobium*)植物超过 1000 种, 具有药用价值和观赏价值的原生种数量居于兰科植物

之首, 许多种还具有花香<sup>[1]</sup>。石斛兰花色艳丽, 保鲜期长, 是一种观赏价值极高的花卉, 与蝴蝶兰属

收稿日期: 2014-11-10

接受日期: 2015-01-17

基金项目: 中南美洲热带作物种质资源收集与合作研究项目(S2012ZR01311); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(1630032015017); 海南省应用技术研发与示范推广专项(CGSF20130002)资助

作者简介: 李崇晖, 女, 博士, 研究方向为热带花卉生理和分子生物学。E-mail: blchh@sina.com

\* 通信作者 Corresponding author. E-mail: yinjunmei2004@163.com

(*Phalaenopsis*)、文心兰属(*Oncidium*)和卡特兰属(*Cattleya*)并称为世界四大观赏洋兰<sup>[2]</sup>,在切花、盆花、胸花、花束、配餐花等方面得到广泛应用。目前栽培的石斛兰品种多不具香气<sup>[3]</sup>。香气是增加石斛兰观赏价值的重要性状,选育出花色、花香俱佳的品种是石斛兰育种的趋势之一,因此有必要从石斛兰属植物中挖掘有价值的芳香种质资源。对石斛属植物花的香气成分研究报道不多,国外曾对 *D. superbum* (syn. of *D. anosmum*)、麝香石斛(*D. parishii*)、檀香石斛(*D. anosmum*)、*D. antennatum*、*D. buckler* (= *D. schoeninum*)、长梳石斛(*D. brymerianum*)、*D. carniferum*、*D. lichenastrum*、细茎石斛(*D. moniliforme*)、*D. monophyllum*、*D. virgineum*和黑毛石斛(*D. williamsonii*)等花精油的主要成分进行了研究<sup>[4-5]</sup>。国内报道了利用溶剂提取铁皮石斛(*D. catenatum*)、细茎石斛和球花石斛(*D. thyrsoflorum*)等药用石斛花朵的挥发油<sup>[6-8]</sup>。而花朵的挥发性成份才能更真实地反映植物的花香,近年来仅对麝香石斛(*D. parishii*)<sup>[9]</sup>和几个石斛兰杂交种花朵的挥发性成分进行了报道<sup>[3,10]</sup>。本研究采用固相微萃取(SPME)结合气相色谱质谱联用(GC-MS)技术对4种有香气的石斛兰原生种花朵的挥发性成分进行分析鉴定,旨在评价和筛选有价值的芳香石斛兰种质资源,为香型石斛兰品种培育和资源开发利用提供参考。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

4种石斛属(*Dendrobium*)植物盛开的完整花朵采自中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所热带花卉资源圃,包括具有令人愉悦淡香的鼓槌石斛(*D. chrysotoxum*);有较浓郁香气的罗河石斛(*D. lohohense*)和细叶石斛(*D. hancockii*)以及有刺激性气味的密花石斛(*D. densiflorum*)。在开花期间,于晴天上午10:00-12:00采集新鲜花朵立即带回实验室。

### 1.2 仪器

使用安捷伦7890B气相色谱-7000B三重四级杆质谱联用仪(GC-MS)(美国安捷伦公司);固相微萃取(SPME)装置:65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB SPME萃取头、SPME手动进样手柄(美国Supelco公司)。

### 1.3 方法

参照Dormont等<sup>[11]</sup>的SPME方法萃取花朵挥发性成分,并略有调整。先将萃取头插入GC-MS进样口,250 $^{\circ}\text{C}$ 老化30 min。每种石斛随机选取1朵花置于40 mL棕色螺纹口样品瓶中,用PTFE/硅胶隔垫密封,在室温(25 $^{\circ}\text{C}$ )<sup>[10]</sup>平衡15 min后,将萃取头插入样品瓶中,距离花朵2 cm的高度,顶空萃取富集待测物,45 min后取出萃取头插入GC-MS进样口,250 $^{\circ}\text{C}$ 热解吸附3 min后进行分析。色谱分析条件:HP-5MSI高级惰性GC/MS色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ );升温程序:60 $^{\circ}\text{C}$  2 min,以6  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升至300 $^{\circ}\text{C}$ ,保持4 min。载气为高纯He,载气流量为1 mL  $\text{min}^{-1}$ ,分流比为20:1。GC-MS接口温度:300 $^{\circ}\text{C}$ ,电子轰击(EI)离子源:-70 eV,离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$ ,四级杆温度:150 $^{\circ}\text{C}$ ,数据采集模式:全扫描,扫描范围:50~450 amu。各组分质谱经计算机谱库(NIST11)检索和资料分析进行鉴定。

## 2 结果和分析

从图1可以看出,4种石斛属植物花朵挥发性成分的组成不同,共鉴定出57种化合物,各种分别占总挥发性成分的99.583%(鼓槌石斛)、99.34%(密花石斛)、99.763%(罗河石斛)和99.877%(细叶石斛),包括酯类、醛类、萜烯类、醇类、醌类、酮类、烷类、芳香族和含氮化合物(表1)。

### 2.1 花朵挥发性成分

鼓槌石斛中鉴定出20种挥发性成分,其中3-萜烯含量最高,相对含量达84.606%,其他的挥发性成分主要有乙酸辛酯、甲酸辛酯、苯乙醛、 $\alpha$ -蒎烯、芳樟醇、 $\gamma$ -松油烯、1,3,5,5-四甲基-1,3-环己二烯等,总相对含量占14.197%。密花石斛中鉴定出15种挥发性化合物,以2-亚甲基-4,8,8-三甲基-4-乙炔基-双环[5.2.0]壬烷为主(82.013%),其余主要成分有 $\alpha$ -法尼烯、三氯乙酸十一碳-10-烯酯、2-甲基-2-丙烯酸己酯、Z,Z,Z-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯、3,7,11,15-四甲基-2-十六碳烯-1-醇、2-十五烷酮、[S-(Z,E)]-1,5-二甲基-8-(1-甲基乙炔基)-1,5-环癸二烯、薰衣草三烯等,总相对含量达15.275%。罗河石斛中鉴定出23种挥发性物质,其中水杨酸甲酯相对含量最高(57.449%),其次为D-柠檬烯

表 1 4 种石斛属植物花的挥发性成分相对含量

Table 1 Relative contents of volatiles in flowers of four *Dendrobium* species

| 化合物<br>Compound                                                                                                                                                                                                                                                      | 保留时间<br>Retention time<br>(min) | 相对含量 Relative content (%)     |                               |                             |                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                 | 鼓槌石斛<br><i>D. chrysotoxum</i> | 密花石斛<br><i>D. densiflorum</i> | 罗河石斛<br><i>D. lohohense</i> | 细叶石斛<br><i>D. hancockii</i> |
| <b>酯类 Ester</b>                                                                                                                                                                                                                                                      |                                 |                               |                               |                             |                             |
| 三氯乙酸十一碳-10-烯酯 Trichloroacetic acid undec-10-enyl ester                                                                                                                                                                                                               | 3.150                           | —                             | 2.377                         | —                           | —                           |
| 2-甲基-2-丙烯酸己酯 2-Methyl-2-propenoic acid hexyl ester                                                                                                                                                                                                                   | 5.107                           | —                             | 2.613                         | —                           | —                           |
| 甲酸辛酯 Formic acid octyl ester                                                                                                                                                                                                                                         | 5.517                           | 2.401                         | —                             | —                           | —                           |
| 水杨酸甲酯 Methyl salicylate                                                                                                                                                                                                                                              | 10.525                          | —                             | —                             | 57.449                      | —                           |
| 乙酸辛酯 Acetic acid octyl ester                                                                                                                                                                                                                                         | 10.746                          | 6.615                         | —                             | —                           | —                           |
| 3-甲基-2-丁烯酸-3-甲基丁-2-烯酯<br>3-Methyl-2-butenic acid 3-methylbut-2-enyl ester                                                                                                                                                                                            | 11.671                          | 0.036                         | —                             | —                           | —                           |
| 2-羟基-苯甲酸乙酯 2-Hydroxy-benzoic acid ethyl ester                                                                                                                                                                                                                        | 12.604                          | —                             | —                             | 0.105                       | —                           |
| (6,6-二甲基双环[3.1.1]庚-2-烯-2-)-甲基乙基碳酸酯<br>(6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)methyl ethyl carbonate                                                                                                                                                               | 13.018                          | —                             | —                             | —                           | 0.131                       |
| 磷酸三丁酯 Tributyl phosphate                                                                                                                                                                                                                                             | 18.196                          | 0.031                         | 0.007                         | —                           | 0.076                       |
| 邻苯二甲酸环己基甲基-2-苯基酯<br>Phthalic acid cyclohexylmethyl 2-phenylethyl ester                                                                                                                                                                                               | 19.591                          | 0.015                         | —                             | —                           | —                           |
| 异丁酸香茅酯 Citronellyl isobutyrate                                                                                                                                                                                                                                       | 24.814                          | —                             | 0.369                         | —                           | —                           |
| 2-乙基己基水杨酸酯 2-Ethylhexyl salicylate                                                                                                                                                                                                                                   | 24.950                          | —                             | —                             | 0.298                       | —                           |
| 8-甲基-壬酸甲酯 8-Methyl-nonanoate                                                                                                                                                                                                                                         | 25.554                          | —                             | 0.459                         | —                           | —                           |
| <b>醛类 Aldehyde</b>                                                                                                                                                                                                                                                   |                                 |                               |                               |                             |                             |
| 苯乙醛 Benzeneacetaldehyde                                                                                                                                                                                                                                              | 3.968                           | 2.726                         | —                             | —                           | —                           |
| <b>萜烯类 Terpene</b>                                                                                                                                                                                                                                                   |                                 |                               |                               |                             |                             |
| (1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯 (1R)-(+)- $\alpha$ -Pinene                                                                                                                                                                                                                    | 3.663                           | 1.300                         | —                             | —                           | 1.761                       |
| 3-蒎烯 3-Carene                                                                                                                                                                                                                                                        | 4.302                           | 84.606                        | —                             | —                           | 71.251                      |
| D-柠檬烯 D-Limonene                                                                                                                                                                                                                                                     | 4.607                           | —                             | —                             | 22.416                      | —                           |
| $\gamma$ -松油烯 $\gamma$ -Terpinene                                                                                                                                                                                                                                    | 4.705                           | 0.380                         | —                             | —                           | —                           |
| 薰衣草三烯 Santolina triene                                                                                                                                                                                                                                               | 4.741                           | —                             | 0.543                         | —                           | —                           |
| (+)-4-蒎烯 (+)-4-Carene                                                                                                                                                                                                                                                | 6.134                           | 0.097                         | —                             | —                           | —                           |
| 芳樟醇 Linalool                                                                                                                                                                                                                                                         | 6.776                           | 0.548                         | —                             | —                           | —                           |
| 3-甲基-6-(1-甲基乙缩醛)-环己烯<br>3-Methyl-6-(1-methylethylidene)-cyclohexene                                                                                                                                                                                                  | 7.019                           | —                             | —                             | 0.126                       | —                           |
| 1,3,5,5-四甲基-1,3-环己二烯 1,3,5,5-Tetramethyl-1,3-cyclohexadiene                                                                                                                                                                                                          | 7.911                           | 0.227                         | —                             | —                           | 0.264                       |
| 别罗勒烯 <i>allo</i> -Ocimene                                                                                                                                                                                                                                            | 8.341                           | 0.194                         | —                             | 0.401                       | 0.102                       |
| 松油烯-4-醇 Terpinen-4-ol                                                                                                                                                                                                                                                | 9.584                           | 0.079                         | —                             | —                           | —                           |
| 柠檬醛 Citral                                                                                                                                                                                                                                                           | 12.413                          | —                             | —                             | —                           | 0.121                       |
| 顺-衣兰油-4(14),5-二烯 <i>cis</i> -Muurola-4(14),5-diene                                                                                                                                                                                                                   | 15.132                          | —                             | —                             | 0.074                       | —                           |
| [S-(Z,E)]-1,5-二甲基-8-(1-甲基乙烯基)-1,5-环癸二烯<br>[S-(Z,E)]-1,5-Dimethyl-8-(1-methylethenyl)-1,5-cyclodecadiene                                                                                                                                                              | 15.460                          | —                             | 0.658                         | 0.056                       | —                           |
| $\beta$ -榄香烯 $\beta$ -Elemene                                                                                                                                                                                                                                        | 15.510                          | —                             | —                             | 0.599                       | 0.280                       |
| 4-(1,5-二甲基-1,4-己二烯基)-1-甲基-环己烯<br>4-(1,5-Dimethyl-1,4-hexadienyl)-1-methyl-cyclohexene                                                                                                                                                                                | 16.137                          | —                             | —                             | 0.073                       | —                           |
| $\alpha$ -愈创木烯 $\alpha$ -Guaiene                                                                                                                                                                                                                                     | 16.543                          | —                             | —                             | 2.049                       | —                           |
| Z,Z,Z-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯<br>Z,Z,Z-1,5,9,9-Tetramethyl-1,4,7-cycloundecatriene                                                                                                                                                                                  | 16.859                          | —                             | 1.302                         | 0.142                       | 0.355                       |
| [1aR-(1 $\alpha\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha\beta$ ,7 $\beta\alpha$ )]-1a,2,3,4,4a,5,6,7b-八氢-1,1,4,7-四甲基-1H-环丙基[e]萹 [1aR-(1 $\alpha\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha\beta$ ,7 $\beta\alpha$ )]-1a,2,3,4,4a,5,6,7b-Octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-1H-cycloprop[e]azulene | 17.336                          | —                             | —                             | 5.610                       | —                           |

续表(Continued)

| 化合物<br>Compound                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 保留时间<br>Retention time<br>(min) | 相对含量 Relative content (%)     |                               |                             |                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                 | 鼓槌石斛<br><i>D. chrysotoxum</i> | 密花石斛<br><i>D. densiflorum</i> | 罗河石斛<br><i>D. lohohense</i> | 细叶石斛<br><i>D. hancockii</i> |
| (4aR-反)-十氢-4a-甲基-1-亚甲基-7-(1-甲基乙缩醛)-萘 (4aR- <i>trans</i> )-Decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethylidene)-naphthalene                                                                                                                                                                       | 17.537                          | -                             | -                             | 0.380                       | -                           |
| $\alpha$ -法尼烯 $\alpha$ -Farnesene                                                                                                                                                                                                                                                                  | 17.970                          | -                             | 4.699                         | -                           | -                           |
| [1S-(1 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha\beta$ )]-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙缩醛)-萘 [1S-(1 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha\beta$ )]-1,2,3,5,6,7,8,8a-Octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethylidene)-azulene                                                                                   | 17.982                          | -                             | -                             | 3.888                       | -                           |
| (-)- $\alpha$ -人参烯 (-)- $\alpha$ -Panasinene                                                                                                                                                                                                                                                       | 18.235                          | -                             | -                             | 0.408                       | -                           |
| $\beta$ -蛇麻烯 $\beta$ -Humulene                                                                                                                                                                                                                                                                     | 18.353                          | -                             | -                             | 0.281                       | -                           |
| 1-亚甲基-2b-羟甲基-3,3-二甲基-4b-(3-甲基-2-丁烯基)-环己烷 1-Methylene-2b-hydroxymethyl-3,3-dimethyl-4b-(3-methylbut-2-enyl)-cyclohexane                                                                                                                                                                             | 21.481                          | -                             | -                             | 0.015                       | -                           |
| 3,7,11,15-四甲基-2-十六碳烯-1-醇 3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol                                                                                                                                                                                                                                    | 24.093                          | 0.132                         | 1.547                         | -                           | 0.170                       |
| <b>醇类 Alcohol</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                 |                               |                               |                             |                             |
| 苯乙醇 Phenylethyl alcohol                                                                                                                                                                                                                                                                            | 7.367                           | 0.109                         | -                             | -                           | -                           |
| 3-亚甲基-环戊醇 3-Methylene-cyclopentanemethanol                                                                                                                                                                                                                                                         | 8.430                           | 0.158                         | -                             | -                           | -                           |
| <b>醌类 Quinone</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                 |                               |                               |                             |                             |
| 叔丁基氢醌 <i>t</i> -Butylhydroquinone                                                                                                                                                                                                                                                                  | 11.623                          | 0.020                         | -                             | -                           | 0.117                       |
| <b>酮类 Ketone</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                 |                               |                               |                             |                             |
| 4-苯基-2-丁酮 4-Phenyl-2-butanone                                                                                                                                                                                                                                                                      | 11.903                          | -                             | -                             | 1.248                       | -                           |
| 3-癸烯-5-酮 3-Decen-5-one                                                                                                                                                                                                                                                                             | 13.272                          | -                             | -                             | -                           | 0.201                       |
| 1-(6-甲基-7-乙二酰双环[4.1.0]庚-1-基)-乙酮 1-(6-Methyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl)-ethanone                                                                                                                                                                                                                 | 13.282                          | 0.177                         | -                             | -                           | -                           |
| 2-十五烷酮 2-Pentadecanone                                                                                                                                                                                                                                                                             | 21.634                          | -                             | 1.536                         | -                           | 0.164                       |
| 螺旋[3.5]壬-1-酮 Spiro[3.5]nonan-1-one                                                                                                                                                                                                                                                                 | 24.777                          | -                             | -                             | 2.812                       | -                           |
| <b>烷类 Alkane</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                 |                               |                               |                             |                             |
| 2-亚甲基-4,8,8-三甲基-4-乙烯基-双环[5.2.0]壬烷 2-Methylene-4,8,8-trimethyl-4-vinyl-bicyclo[5.2.0]nonane                                                                                                                                                                                                         | 16.100                          | -                             | 82.013                        | -                           | 18.933                      |
| [1S-(1R*,9S*)]-10,10-二甲基-2,6-双(亚甲基)-双环[7.2.0]十一烷 [1S-(1R*,9S*)]-10,10-Dimethyl-2,6-bis(methylene)-bicyclo[7.2.0]undecane                                                                                                                                                                           | 16.262                          | -                             | -                             | -                           | 0.165                       |
| 1,5-二甲基-7-乙二酰双环[4.1.0]庚烷 1,5-Dimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane                                                                                                                                                                                                                                   | 25.151                          | -                             | 0.365                         | -                           | -                           |
| <b>芳香族化合物 Aromatic</b>                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                 |                               |                               |                             |                             |
| 1,4-二甲氧基苯 1,4-Dimethoxy-benzene                                                                                                                                                                                                                                                                    | 9.631                           | -                             | -                             | 1.256                       | -                           |
| 2-环戊基苯酚 2-Cyclopentyl-phenol                                                                                                                                                                                                                                                                       | 20.138                          | -                             | -                             | 0.041                       | -                           |
| <b>含氮化合物 Nitrogenous compound</b>                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                 |                               |                               |                             |                             |
| 1-(1-氧代丁基)-1,2-二氢吡啶 1-(1-Oxobutyl)-1,2-dihydropyridine                                                                                                                                                                                                                                             | 6.688                           | -                             | -                             | -                           | 5.903                       |
| (1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha\alpha$ ,8 $\alpha\alpha$ )-1,4,4 $\alpha$ ,5,6,7,8,8 $\alpha$ -八氢-9,9-二甲基-1,4-酞嗪甲醇 (1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha\alpha$ ,8 $\alpha\alpha$ )-1,4,4 $\alpha$ ,5,6,7,8,8 $\alpha$ -Octahydro-9,9-dimethyl-1,4-methanophthalazine                              | 15.810                          | -                             | 0.157                         | -                           | -                           |
| (1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha\alpha$ ,10 $\alpha\alpha$ )-1,4,4 $\alpha$ ,5,6,9,10,10 $\alpha$ -八氢-11,11-二甲基-1,4-环辛甲醇[d]邻二氮杂苯 (1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha\alpha$ ,10 $\alpha\alpha$ )-1,4,4 $\alpha$ ,5,6,9,10,10 $\alpha$ -Octahydro-11,11-dimethyl-1,4-methanocycloocta[d]pyridazine | 16.292                          | -                             | 0.695                         | 0.036                       | -                           |
| 2-氨基-N-氧代-3-甲基吡啶 2-Amino-3-methylpyridine-N-oxide                                                                                                                                                                                                                                                  | 24.512                          | 0.019                         | -                             | -                           | -                           |

-: 未检测到。

-: Not detected.

(22.416%), 其余的主要有  $\alpha$ -愈创木烯、4-苯基-2-丁酮、螺旋[3.5]壬-1-酮、[1aR-(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\beta$ a)]-1a,2,3,4,4a,5,6,7b-八氢-1,1,4,7-四甲基-1H-环丙基[e]萹、[1S-(1 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ \beta)]-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)-萹、1,4-二甲氧基苯等,总相对含量达17.049%。细叶石斛中鉴定出16种挥发性化合物,以3-萜烯为主(71.251%),其次为2-亚甲基-4,8,8-三甲基-4-乙烯基-双环[5.2.0]壬烷(18.933%), $\alpha$ -蒎烯和1-(1-氧代丁基)-1,2-二氢吡啶的总相对含量占7.664%。

4种植物花朵挥发性成分中未见共有成分,仅3-萜烯、2-亚甲基-4,8,8-三甲基-4-乙烯基-双环[5.2.0]壬烷、Z,Z,Z-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯、3,7,11,15-四甲基-2-十六碳烯-1-醇、磷酸三丁酯等少量组分存在于两种以上植物中。其中3-萜烯是鼓槌石斛和细叶石斛的主要挥发性成分,2-亚甲基-4,8,8-三甲基-4-乙烯基-双环[5.2.0]壬烷

是密花石斛的主要挥发成分和细叶石斛的次主要成分。4种植物均含特有成分,鼓槌石斛中独有的酯类化合物有乙酸辛酯、甲酸辛酯、3-甲基-2-丁烯酸,3-甲基丁-2-烯酯、邻苯二甲酸环己基甲基-2-苯基酯;醛类化合物有苯乙醛;萜烯类化合物有 $\gamma$ -松油烯、(+)-4-萜烯、芳樟醇、松油烯-4-醇;以及少量醇类化合物,如苯乙醇、3-亚甲基-环戊醇;还有1-(6-甲基-7-乙二酰双环[4.1.0]庚-1-基)-乙酮和2-氨基-N-氧代-3-甲基吡啶。密花石斛特有的酯类化合物有三氯乙酸十一碳-10-烯酯、2-甲基-2-丙烯酸己酯、异丁酸香茅酯和8-甲基-壬酸甲酯;萜烯类有薰衣草三烯、 $\alpha$ -法尼烯;1,5-二甲基-7-乙二酰双环[4.1.0]庚烷;含氮化合物有1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢-9,9-二甲基-(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-1,4-酞嗪甲醇。罗河石斛特有的酯类化合物有水杨酸甲酯、2-羟基-苯甲酸乙酯和2-乙基己基水杨酸酯;萜烯类化合物有D-柠檬烯、3-甲基-6-(1-甲基乙缩醛)-环己烯、顺-衣

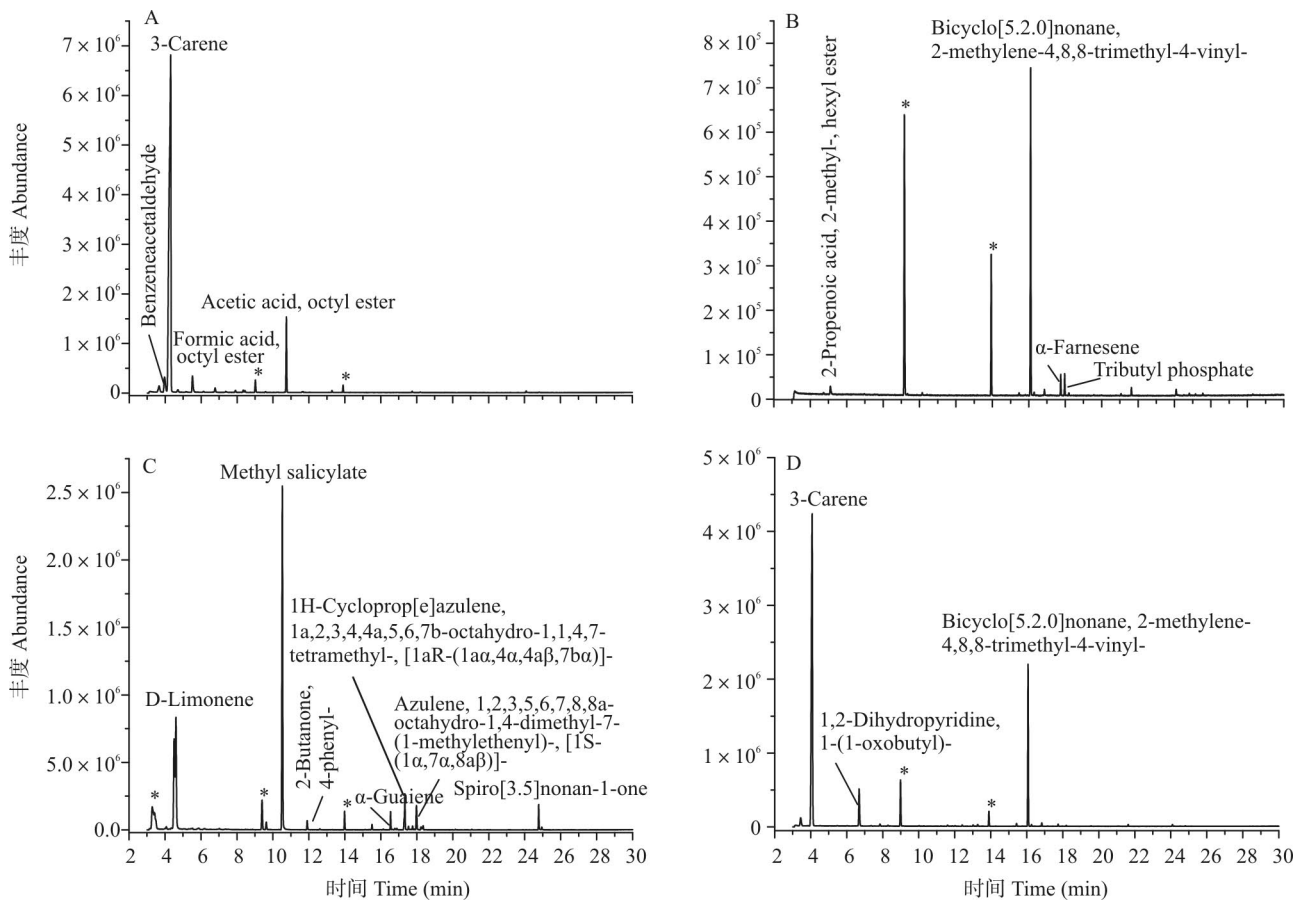


图1 石斛属花朵挥发性成分的总离子流图。A: 鼓槌石斛; B: 密花石斛; C: 罗河石斛; D: 细叶石斛; \*: 含硅的色谱柱流失物质。

Fig. 1 Total ion current chromatograms of volatiles in *Dendrobium* flowers. A: *D. chrysotoxum*; B: *D. densiflorum*; C: *D. lohohense*; D: *D. hancockii*;

\*: Silicious materials flow away from chromatographic column.

兰油-4(14),5-二烯、4-(1,5-二甲基-1,4-己二烯基)-1-甲基-环己烯、 $\alpha$ -愈创木烯、(-)- $\alpha$ -人参烯、 $\beta$ -蛇麻烯、1a,2,3,4,4a,5,6,7b-八氢-1,1,4,7-四甲基-[1aR-(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,4a $\beta$ ,7b $\alpha$ )]-1H-环丙基[e]萹、1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)-[1S-(1 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8a $\beta$ )]-萹; 酮类化合物有 4-苯基-2-丁酮和螺旋[3.5]壬-1-酮; 1-亚甲基-2b-羟甲基-3,3-二甲基-4b-(3-甲基-2-丁烯基)-环己烷; 芳香族化合物有 2-环戊基苯酚、1,4-二甲氧基苯、(4aR-反)-十氢-4a-甲基-1-亚甲基-7-(1-甲基乙缩醛)-萹。细叶石斛特有成分有(6,6-二甲基双环[3.1.1]庚-2-烯-2-)-甲基乙基碳酸酯、柠檬醛、3-癸烯-5-酮、[1S-(1R\*,9S\*)]-10,10-二甲基-2,6-bis(亚甲基)-双环[7.2.0]十一烷、1-(1-氧代丁基)-1,2-二氢

吡啶。

## 2.2 挥发性成分的组成

由图 2 可知,石斛兰种类不同,其花朵挥发性成分的组成也不同。鼓槌石斛以萹烯类化合物含量最高(相对含量为 87.563%),其次是酯类(9.098%)和醛类(2.726%);密花石斛以烷类为主(82.378%),其次是萹烯类(8.749%)和酯类(5.825%);罗河石斛以酯类为主(57.852%),萹烯类次之(36.518%),再次是酮类(4.060%);细叶石斛以萹烯类为主(74.304%),烷类次之(19.378%),此外还有含氮化合物(5.903%)(图 2)。

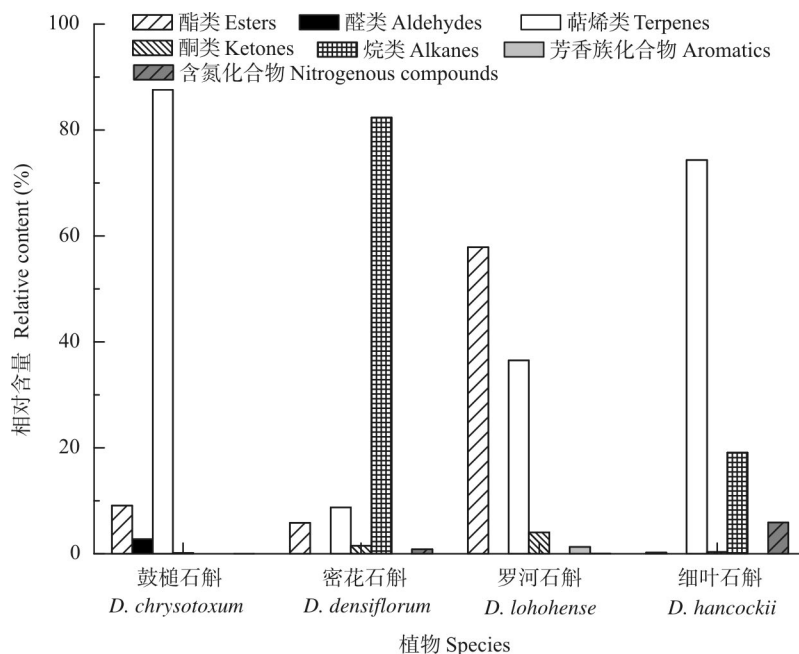


图 2 4 种石斛属植物花朵的挥发性化合物组成

Fig. 2 Composition of volatiles in four *Dendrobium* species

## 3 讨论

### 3.1 几种石斛属植物花朵挥发性组成和含量

利用 GC-MS 技术对石斛属植物花朵挥发性成分进行分析的报道并不多。有研究表明 2-乙酰基酯是 *D. superbum* 中的主要挥发性成分<sup>[4]</sup>,麝香石斛细胞培养物、从檀香石斛、*D. antennatum*、*D. buckler* (syn. of *D. schoeninum*)、长梳石斛(*D. brymerianum*)、*D. carniferum*、*D. lichenastrum*、细茎石斛(*D. moniliforme*)、*D. monophyllum*、*D.*

*virginum* 和黑毛石斛(*D. williamsonii*)花朵提取的精油的主要成分是芳樟醇<sup>[5]</sup>。利用溶剂提取药用石斛花朵挥发油进行 GC-MS 分析,铁皮石斛的花朵挥发油主要含有醛类、酯类、烷类和醇类等化合物<sup>[6]</sup>;细茎石斛花朵挥发油主要含有萹烯类、酯类和醇类等化合物<sup>[7]</sup>;球花石斛挥发油的主要成分为脂肪酸类、苯丙素类和烷类等化合物<sup>[8]</sup>。采用 SPME 和 GC-MS 技术,有研究报道  $\alpha$ -法尼烯等倍半萹是麝香石斛细胞培养物精油中的主要成分;而花朵中的主要挥发性成分为 2-十五烷酮等酮类,但倍

半萜类化合物的相对含量极少<sup>[5,9]</sup>。石斛杂交种 *D. Nora Tokunaga*、*D. Green Lantern*、*D. Spider Lily*、*D. Little Green Apples* 的主要挥发性成分为烯烴类、醇类和醛类,共有的主要香气成分为己醛、2-己烯醛和丁羟甲苯。石竹烯是 *D. Green Lantern* 和 *D. Spider Lily* 的特征香气成分,乙酸乙酯是 *D. Little Green Apples* 苹果香气的主要来源<sup>[3,10]</sup>。

本研究首次采用 SPME 和 GC-MS 技术从鼓槌石斛、密花石斛、罗河石斛和细叶石斛 4 种石斛属植物花朵中鉴定出 57 种化合物,总体上以萜烯类、酯类和烷类为主,如鼓槌石斛以萜烯类为绝对主要组分,如 3-萜烯(84.606%),酯类次之(如乙酸辛酯, 6.615%);密花石斛以烷类为主,如 2-亚甲基-4,8,8-三甲基-4-乙炔基-双环[5.2.0]壬烷(82.013%),其次是萜烯类(如  $\alpha$ -法尼烯, 4.699%)和酯类;罗河石斛以酯类为主,如水杨酸甲酯(57.449%),萜烯类次之,如 D-柠檬烯(22.416%);细叶石斛以萜烯类为主要组分,如 3-萜烯(71.251%),烷类次之,如 2-亚甲基-4,8,8-三甲基-4-乙炔基-双环[5.2.0]壬烷(18.933%)。这些表明不同的石斛花朵挥发性成分不同,特别是主要组分的组成和含量差别明显。

### 3.2 几种石斛花朵的赋香成分

本研究中鼓槌石斛花朵具有令人愉悦的淡香,细叶石斛和罗河石斛有比较浓郁的花香,密花石斛的香气比较刺鼻,这些感官上的差异是由各种赋香成分的组成和含量不同引起的。3-萜烯具有香甜的气味<sup>[12]</sup>,且嗅感阈值较低<sup>[13]</sup>,在鼓槌石斛和细叶石斛挥发性成分中相对含量最高,是其主要的赋香成分。鼓槌石斛中的芳樟醇,是普遍存在于有香味的蝴蝶兰属(*Phalaenopsis*)植物中的香气成分<sup>[14-15]</sup>,且乙酸辛酯(具水果香气)、 $\alpha$ -蒎烯(松木香气)、苯乙醛(杏仁香气)、 $\gamma$ -松油烯(青草香和柑橘香气)、苯乙醇(玫瑰香气)<sup>[12]</sup>,对鼓槌石斛的花香有一定的贡献。 $\alpha$ -蒎烯和  $\beta$ -榄香烯(茴香味)的嗅感阈值较低<sup>[16-17]</sup>,对细叶石斛香气也有一定的贡献。2-亚甲基-4,8,8-三甲基-4-乙炔基-双环[5.2.0]壬烷作为许多昆虫和植物之间化学通信的重要物质<sup>[18-19]</sup>,是密花石斛花朵的主要挥发性成分,其在细叶石斛挥发性物质中的相对含量也仅次于 3-萜烯, 2-亚甲基-4,8,8-三甲基-4-乙炔基-双环[5.2.0]壬烷对于这两种石斛吸引昆虫传粉具有重要作用。 $\alpha$ -法尼烯是单瓣茉莉鲜花的主要香气成分之一<sup>[20]</sup>,在密花石斛挥发性成

分中相对含量较高(4.699%);此外,三氯乙酸十一碳-10-烯酯、2-甲基-2-丙烯酸己酯、3,7,11,15-四甲基-2-十六碳烯-1-醇、2-十五烷酮等 4 种物质的相对含量均超过了 1.5%;其中, 2-十五烷酮是麝香石斛花朵主要挥发性成分<sup>[9]</sup>。罗河石斛挥发性物质中水杨酸甲酯(具特殊的草药气味)相对含量最高,其也是鸟足兰属植物 *Satyrium microrrhynchum* 的主要挥发性成分,在吸引昆虫传粉过程中起到十分重要的作用<sup>[21]</sup>。D-柠檬烯(柠檬香)是罗河石斛花朵第二大挥发性成分(22.416%),且其嗅感阈值相对较低<sup>[13,22]</sup>,因此对罗河石斛花香的贡献较大。

### 3.3 特有香气成分与资源利用潜力

花香不仅能够吸引传粉者,还因其使人感官愉悦而深受消费者喜爱。为传粉生物学研究和挖掘芳香资源,对兰科植物,如杓兰属(*Cypripedium*)<sup>[23]</sup>、红门兰属(*Orchis*)、奇唇兰属(*Stanhopea*)<sup>[24]</sup>、虾脊兰属(*Calanthe*)<sup>[25]</sup>等花朵挥发性成分的研究报道颇多。在我国古代,兰花,尤其是具有令人愉悦香气的兰属植物倍受人们喜爱,如地生兰类蕙兰、春兰、建兰等,花小、花色淡雅、颜色单一,多具有浓郁的芳香。蕙兰的主要花香成分为桉油精(14.49%)、(E)-4-己基萜烯-6-炔(8.97%)等;墨兰的主要花香成分为甲基-异丁香酚(17.70%)、6-氧代庚酸甲酯(14.16%)等;春兰鲜花的主要花香成分为  $\alpha$ -芹子烯(30.05%)、十二烷(14.75%)等<sup>[26]</sup>;建兰的主要花香成分为茉莉酸甲酯(21.563%)、茉莉酮酸甲酯(19.628%)和金合欢醇(10.710%)<sup>[27]</sup>。然而,现代许多洋兰观赏品种在传统育种过程中已经失去了原本的香气<sup>[28]</sup>。如蝴蝶兰、石斛兰等热带兰,虽然花大色艳,却大多没有花香。迄今仍没有简单、有效、可靠的培育香型兰花的方法。许多有香气和没有香气的种间存在杂交不亲和现象,传统育种获得香气后代非常困难。然而在一些杂交成功的育种实例中,后代的香气很淡或者完全没有产香能力。因此,为了提高兰花品质,通过转入关键酶基因调节香气成分合成的分子育种已备受重视<sup>[14]</sup>。这就需要对有香气的兰花种质资源的香气成分进行研究,挖掘特异香气成分和基因资源。

石斛属植物蕴藏着丰富的花香种质资源。Kaiser 等调查了石斛属 140 种植物的香气分布,认为 40% 的物种具有花香、果香和草本香气<sup>[5]</sup>,对石斛属有香气种质资源的挖掘有利于香型品种的培

育。本研究的4种石斛中,罗河石斛挥发性成分中萜烯类化合物的种类最多(15种),其次为鼓槌石斛(9种),其中的单萜类成分,如鼓槌石斛中的芳樟醇、罗河石斛中的D-柠檬烯都是宝贵的兰花香气成分;鼓槌石斛和细叶石斛中的主要挥发性成分3-萜烯是花、果香气的重要成分之一,是重要的香料资源,也有很好的药用活性<sup>[29]</sup>。鼓槌石斛挥发性成分中还含有具玫瑰香气的苯乙醛和苯乙醇,表明存在这类香气成分的合成途径,对于挖掘香气基因资源有重要价值。因此,鼓槌石斛、罗河石斛和细叶石斛对于香型石斛兰品种的培育和兰花精油产品开发具有很好的应用价值。

### 参考文献

- [1] Kuehnle A R. Orchids *Dendrobium* [M]// Anderson N O. Flower Breeding and Genetics. Berlin: Springer, 2007: 539–560.
- [2] Wang Y, Li Z J, Peng H M. *Dendrobium*: Resource, Industry and Application [M]. Beijing: China Forestry Press, 2007: 11.  
王雁, 李振坚, 彭红明. 石斛兰: 资源、生产、应用 [M]. 北京: 中国林业出版社, 2007: 11.
- [3] Zhang Y, Wang Y, Li Z J, et al. GC-MS analysis on aroma components in four *Dendrobium* cultivars [J]. Guihaia, 2011, 31(3): 422–426.  
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.
- [4] Flath R A, Ohinata K. Volatile components of the orchid *Dendrobium superbum* Rchb. f. [J]. J Agric Food Chem, 1982, 30(5): 841–842.
- [5] Julsrigival J, Songsak T, Kirdmanee C, et al. Chemical composition of the essential oils from cell culture of *Dendrobium parishii* Rchb. f. [J]. CMU J Nat Sci, 2013, 12(2): 91–97.
- [6] Huo X, Zhou J H, Yang N J, et al. Determination of chemical constituents of essential oil from flower of *Dendrobium candidum* Wall. ex Lindl. [J]. China J Trad Chin Med Pharm, 2008, 23(8): 735–737.  
霍昕, 周建华, 杨迺嘉, 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.
- [7] Zhang Q Q, Liu S J, Fang C W, et al. Analysis of chemical constituents of essential oil from flowers of *Dendrobium moniliforme* (L.) Sw. by GC-MS [J]. Modern Chin Med, 2011, 13(6): 34–35,40.  
张倩倩, 刘守金, 方成武, 等. 铜皮石斛花挥发性成分的GC-MS分析 [J]. 中国现代中药, 2011, 13(6): 34–35,40.
- [8] Cui J, Liu S, Hu J M. Determination of volatile components from flower of *Dendrobium thyrsiflorum* by GC-MS [J]. Anhui Med Pharm J, 2013, 17(1): 31–32.  
崔娟, 刘圣, 胡江苗. GC-MS法检测球花石斛花中挥发性成分 [J]. 安徽医药, 2013, 17(1): 31–32.
- [9] Julsrigival J, Songsak T, Kirdmanee C, 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] Zhang Y, Wang Y, Tian M, et al. Analysis of aroma components in different orchid varieties [J]. J Anal Sci, 2012, 28(4): 502–506.  
张莹, 王雁, 田敏, 等. 不同种兰花香气成分分析 [J]. 分析科学学报, 2012, 28(4): 502–506.
- [11] Dormont L, Delle-Vedove R, Bessière J M, et al. Floral scent emitted by white and coloured morphs in orchids [J]. Phytochemistry, 2014, 100: 51–59.
- [12] Krist S, Unterweger H, Bandion F, et al. Volatile compound analysis of SPME headspace and extract samples from roasted Italian chestnuts (*Castanea sativa* Mill.) using GC-MS [J]. Eur Food Res Techn, 2004, 219(5): 470–473.
- [13] 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 Techn Res, 2001, 7(3): 200–206.
- [14] Hsiao Y Y, Tsai W C, Chen W H, et al. Floral scent in *Phalaenopsis* [M]// Jaime A, da Silva T. Floriculture, Ornamental and Plant Biotechnology, Vol. 5: Advances and Topical Issues. London UK: Global Science Books, 2008: 147–148.
- [15] Yang S Z, Fan Y P. Analysis on the volatile components in two cultivars of *Phalaenopsis* [J]. J S China Agri Univ, 2008, 29(1): 114–116,119.  
杨淑珍, 范燕萍. 蝴蝶兰2个品种挥发性成分差异性分析 [J]. 华南农业大学学报, 2008, 29(1): 114–116,119.
- [16] Hodgson A T, Rudd A F, Beal D, et al. Volatile organic compound concentrations and emission rates in new manufactured and site-built houses [J]. Indoor Air, 2000, 10(3): 178–192.
- [17] Jirovetz L, Buchbauer G, Denkova Z, et al. Chemical composition, antimicrobial activities and odor descriptions of various *Salvia* sp. and *Thuja* sp. essential oils [J]. Nutrit/Vienna, 2006, 30(4): 152–159.
- [18] Francke W, Schroder W. Bicyclic acetals in systems of chemical communication [J]. Curr Org Chem, 1999, 3(4): 407–443.
- [19] García M, Gonzalez-Coloma A, Donadel O, et al. Insecticidal effects of *Flourensia oolepis* Blake (Asteraceae) essential oil [J]. Biochem Syst Ecol, 2007, 35(4): 181–187.
- [20] Deng C Y, Guo S Z, Na H Y, et al. Changes in chemical constituents and contents of essential oils in *Jasminum sambac* ‘Unifoliatum’ during flower development stages [J]. J Trop Subtrop Bot, 2014, 22(3): 292–300.  
邓传远, 郭素枝, 那海燕, 等. 单瓣茉莉花发育过程中精油成分及含量的变化 [J]. 热带亚热带植物学报, 2014, 22(3): 292–300.
- [21] Johnson S D, Ellis A, Dötterl S. Specialization for pollination



- by beetles and wasps: The role of lollipop hairs and fragrance in *Satyrium microrrhynchum* (Orchidaceae) [J]. *Amer J Bot*, 2007, 94(1): 47–55.
- [22] Zhang Y, Li X L, Tian M, et al. Analysis of aroma components in *Cymbidium* cultivars [J]. *J Wuhan Bot Res*, 2010, 28(3): 381–384.  
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.
- [23] Barkman T J, Beaman J H, Gage D A. Floral fragrance variation in *Cypripedium*: Implications for evolutionary and ecological studies [J]. *Phytochemistry*, 1999, 44(5): 875–882.
- [24] Salzmann C C, Cozzol I S, Schiestl F P. Floral scent in food-deceptive orchids: Species specificity and sources of variability [J]. *Plant Biol*, 2007, 9(6): 720–729.
- [25] Delle-Vedove R, Juillet N, Bessière J-M, et al. Colour-scent associations in a tropical orchid: Three colours but two odours [J]. *Phytochemistry*, 2011, 72(8): 735–742.
- [26] Wei D, Li Z G, Xu X Y, et al. HS-SPME-GC-MS analysis of volatile aromatic compounds in flesh flower from different species of *Cymbidium* [J]. *Food Sci*, 2013, 34(16): 234–237.  
魏丹, 李祖光, 徐心怡, 等. HS-SPME-GC-MS联用分析3种兰花鲜花的香气成分 [J]. *食品科学*, 2013, 34(16): 234–237.
- [27] Yang H J, Yao N, Li L B, et al. GC-MS analysis of *Cymbidium ensifolium* volatile components [J]. *Chin Agri Sci Bull*, 2011, 27(16): 104–109.  
杨慧君, 姚娜, 李潞滨, 等. 建兰花香成分的GC-MS分析 [J]. *中国农学通报*, 2011, 27(16): 104–109.
- [28] Vainstein A, Lewinsohn E, Pichersky E, et al. Floral fragrance: New inroads into an old commodity [J]. *Plant Physiol*, 2001, 127(4): 1383–1389.
- [29] He L Z, Wang J, Zhao Z D, et al. Research progress on resources and bioactivity applications of 3-carene [J]. *Chem Ind For Prod*, 2011, 31(3): 122–126.  
何丽芝, 王婧, 赵振东, 等. 3-萜烯资源及其生物活性应用研究进展 [J]. *林产化学与工业*, 2011, 31(3): 122–126.