

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw201810008

引文格式: 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.

QIU S, ZHENG WJ, XIA K, et al. Volatile components in flowers of *Dendrobium moniliforme* [J]. *Guihaia*, 2019, 39(11): 1482–1495.

## 细茎石斛花朵挥发性成分分析

仇 硕<sup>1,2</sup>, 郑文俊<sup>2</sup>, 夏 科<sup>1</sup>, 唐凤鸾<sup>1</sup>, 赵 健<sup>1</sup>, 丁 莉<sup>1</sup>, 赵志国<sup>1\*</sup>( 1. 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

2. 桂林理工大学 旅游与风景园林学院, 广西 桂林 541006 )

**摘 要:** 为了探究细茎石斛花朵释放的挥发性成分特点, 该研究利用固相微萃取 (SPME) 法结合 GC-MS 技术, 检测了花色为黄绿的细茎石斛花朵不同花期、不同部位的挥发性成分和相对含量, 还比较了黄绿色、白色和白色带淡紫色等三种花色的挥发性成分。结果表明: 花色黄绿的细茎石斛花朵挥发性化合物成分总计为 59 种, 其中盛花期最复杂 (含有 41 种), 这些成分归属于烯类、芳香族化合物、含氮化合物、酯类、醇类和醛酮类。在不同花期检测到的挥发性成分中, (1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯相对含量始终最高, 保持在 27% 以上; 始花期和盛花期释放且相对含量较高的成分有顺-芳樟醇氧化物、 $\beta$ -水芹烯、柠檬烯、罗勒烯、(1S-cis)-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8 $\alpha$ -六氢萜和乙酸芳樟酯, 相对含量均高于 5%; 衣兰烯于花蕾期相对含量最高, 衰落期消失。这 8 种化合物可能是细茎石斛花香释放的主要香气成分或特征成分。在花色黄绿的细茎石斛盛开期的两个开花部位中, 花瓣的挥发性成分有 27 种, 蕊柱 17 种, 其中烯类物质分别占 74.16% 和 79.06%, 花瓣可能是细茎石斛主要的释香部位。三个花色的细茎石斛盛花期挥发性化合物均在 40 种左右, 既有成分的差异又有含量的差别, 其中有 25 种为共同含有, 三个花色均是 (1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯相对含量最高, 含量在 27% 左右。这表明烯类物质是影响细茎石斛花香的重要化合物, 不仅对细茎石斛产品开发提供了参考, 而且还为其花香基因工程育种奠定了基础。

**关键词:** 铜皮石斛, 花朵, 香气成分, 气相色谱/质谱联用法

中图分类号: Q946 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2019)11-1482-14

## Volatile components in flowers of *Dendrobium moniliforme*

QIU Shuo<sup>1,2</sup>, ZHENG Wenjun<sup>2</sup>, XIA Ke<sup>1</sup>, TANG Fengluan<sup>1</sup>,  
ZHAO Jian<sup>1</sup>, DING Li<sup>1</sup>, ZHAO Zhiguo<sup>1\*</sup>( 1. *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*; 2. *College of Tourism & Landscape Architecture, Guilin University of Technology, Guilin 541006, Guangxi, China* )

收稿日期: 2019-04-26

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 15001) [ 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(15001) ]。

作者简介: 仇硕 (1977-), 男, 山东平邑人, 博士, 副研究员, 主要从事观赏植物栽培生理及分子生物学研究, (E-mail) qiushuo001@163.com。

\* 通信作者: 赵志国, 研究员, 硕士研究生导师, 主要从事药用植物的引种栽培和生物技术研究, (E-mail) zwskf@139.com。

**Abstract:** In order to understand the volatiles in flowers of *Dendrobium moniliforme*, the constituents and relative contents in different florescences and flower parts of the yellow-green flower color of *D. moniliforme* were determined by solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS), and the volatile components of three kinds colors of *D. moniliforme* were also compared by analyzing the constituents and relative contents determined in flowering stage. The results showed that there were 59 volatile compounds identified at four flowering stages of the yellow-green flower color of *D. moniliforme*, and the flowering stage was the most complicated stage because there were 41 volatile compounds. These compounds belongs to alkenes, aromatic, nitrogenous compound, esters, alcohols, alkanes, aldehydes and ketones. The relative contents of 1R- $\alpha$ -pinene was more than 27%, which was the highest among all compounds at four flowering stages; During the first flowering stage and flowering stage, there were another six compounds including *cis*-linaloloxide,  $\beta$ -phellandrene, limonene, 3,7-dimethyl-1,3,7-octatriene, (1*S*-*cis*)-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene, 1,2,3,5,6,8 $\alpha$ -hexahydro and 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol-acetate, and their relative contents was the highest; The relative contents of ylangene was more than 5% during bud stage, and disappeared during declining stage. Thus, the eight compounds were the major volatile components or the characteristic constituents for *D. moniliforme*. There were 27 components identified in petals and 17 in gynandrium. In petals and gynandrium, the relative content of alkenes compounds was the highest, 74.16% and 79.06%, respectively. And the petals were probably the most important part that could influence the volatile releasing. There were about 40 components identified in the flowering stage of three colors of *D. moniliforme*, differently. And there were 25 common constituents existed in three colors of *D. moniliforme*. Alkenes was the most important compounds for *D. moniliforme*. This plays an important role for aromatic cultivar breeding and essential product development of *D. moniliforme*.

**Key words:** *Dendrobium moniliforme*, flower, volatile component, GC-MS

细茎石斛(*Dendrobium moniliforme*)为兰科石斛属多年生草本植物,又名铜皮石斛,分布于中国大陆和台湾地区以及印度、日本和韩国等地(中国植物志编辑委员会,1980)。细茎石斛具有茎细、花小、药效高等特征,是中药石斛中重要的代表种类之一,其成品药材常被称为“铜皮枫斗”。细茎石斛含有较高的多糖、生物碱及微量元素等(陈云龙等,2001;胡国海等,2010;Muhammad,2018),具有滋阴生津、润肺明目、抗癌防老等功效(黄晓洁,2014;国家药典委员会,2015),民间常用于治疗消化不良、痈疮肿毒及风湿疼痛等疾病(Jiangsu New Medical College,1986)。此外,细茎石斛开花清香宜人,是培育芳香型兰花品种的重要亲本材料,具有较高的观赏价值。

据近年来的报道,细茎石斛的花可制成花茶,且具有茶香协调、芬芳持久的特点。鉴于此,细茎石斛开花时释放的香气物质因而备受关注。张倩倩等(2011)利用水蒸气蒸馏法并结合 GC-MS 法提取细茎石斛粉碎的干燥花中的挥发油,发现挥发油成分主要包括烯、醛、酯和醇类等。张聪等

(2017)采用正己烷回流法并结合 GC-MS 法对细茎石斛鲜花挥发油进行提取和分析鉴定,发现烷烃、烯烃、醇、酮、酸、酯、酚等是其主要的化学成分。据报道,溶剂萃取的成分不一定能真实反映花朵释放的香气成分,而利用固相微萃取(SPME)结合 GC-MS 技术检测鲜花的香气成分则能准确测定花香成分,如对麝香石斛、鼓槌石斛、罗河石斛、细叶石斛、密花石斛以及秋石斛杂交种花朵的挥发性成分的报道(Julsrigival et al., 2013;张莹等,2011;李崇晖等,2015;丁灵等,2016)。

细茎石斛是多型性的广布种,植株的大小,花的颜色常因地区不同而有变化,花色包括黄绿色、白色或白色带淡紫红色等三种,有时芳香(中国植物志编辑委员会,1999)。有关三个花色之间是否有香味差别还不清楚,同一花色不同开花时期的释香成分尚未见有报道。因此,本研究采用顶空固相微萃取(HS-SPME)并结合气相色谱/质谱联用(GC-MS)技术,以开花黄绿色的细茎石斛为代表,测定不同开花时期、不同花器官的香气释放成分,同时检测和分析三个花色细茎石斛香气成分

的差异。旨在为其鲜花加工产业提供科学的指导,同时为后续的花香代谢研究奠定基础。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料和仪器

1.1.1 材料 所用的样品为细茎石斛(*Dendrobium moniliforme*),引种于云南文山,种植于广西壮族自治区中国科学院广西植物研究所兰花苗圃中。本研究以花色黄绿的细茎石斛为材料,首先测定花

蕾期、始花期、盛花期和衰落期等四个阶段的香气释放成分(图 1);然后测定和分析蕊柱和花瓣两个部位的香气释放成分;最后测定和分析黄绿色、白色和白色带淡紫红色等三种颜色的细茎石斛盛开期的香气释放成分差别。

1.1.2 仪器 手动固相微萃取进样器(美国 SUPELCO 公司),50/30  $\mu\text{m}$  PDMS /CAR/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 棕色顶空取样瓶、水浴锅(上海精学科学仪器有限公司)。



注: A1-A4. 细茎石斛花色为黄绿色的四个开花时期 A1. 花蕾期; A2. 始花期; A3. 盛花期; A4. 衰落期。B. 花色为白色; C. 花色为白色带淡紫色。

Note; A1-A4. Four flowering stages of the yellow-green flower color of *Dendrobium moniliforme* A1. Bud stage; A2. First flowering stage; A3. Flowering stage; A4. Declining stage. B. White flower color of *D. moniliforme*; C. White with light purple flower color of *D. moniliforme*.

图 1 细茎石斛的开花时期和三种花色的照片

Fig. 1 Flowering stages and three kinds of flower colors of *Dendrobium moniliforme*

### 1.2 方法

1.2.1 花香成分的 GC-MS 分析 同种环境条件下选择生长和开花正常的 15 株(丛)苗作为采集对象,将晴天 9:00—11:00 采集的样品置于棕色顶空取样瓶中,重复 3 次。先将萃取头插入 GC-MS

进样口,250  $^{\circ}\text{C}$  老化 30 min。采集 10 朵鲜花朵置于 40 mL 棕色顶空取样瓶中,插入 50  $\mu\text{m}$ /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 m × 0.25 mm × 0.25 μm);流速为 0.8 mL · min<sup>-1</sup>;载气为高纯度氦气(99.999%),不分流模式。程序升温:起始柱温为 40 °C 保持 3 min,以 3 °C · min<sup>-1</sup>的速率升温到 73 °C,维持 3 min,以 5 °C · min<sup>-1</sup>升温至 220 °C,保持 2 min。

质谱条件:进样口温度维持在 230 °C,离子源温度为 150 °C,电离方式为 EI,电子能量 70 eV,GC-MS 传输线温度为 250 °C,扫描范围为 40~450 amu(Cai et al., 2014)。

1.2.2 挥发性花香成分鉴定分析 根据 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,用 Xcalibur1.2 版本软件,与 NIST98 所提供的标准物质谱图库进行比对,同时根据在相同升温程序下用正构烷烃标准样品(C8~C40)计算得到科瓦茨保留指数(Kovats' Retention Indices, RI)和 NIST 网站上对应物质所列举的相关参考文献进行进一步定性确认;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 细茎石斛(黄绿色花)不同花期挥发性香气成分的比较

经 GC/MS 分析,花色黄绿的细茎石斛不同花期检测到的挥发性化合物成分数量不同,花蕾期 13 种,始花期 21 种,盛花期 41 种,衰落期 11 种,但同一成分可能在不同花期均检测到,如始花期和盛花期均含有 L-氨基丙醇,而在 4 个花期中则均含有(1R)-(+) - $\alpha$  蒎烯等,经最终统计,在整个花朵开放过程中挥发性化合物成分总计为 59 种。由此可见,随着花朵的开放,细茎石斛的挥发性成分的组成逐渐复杂,盛花期的成分最多,而衰落期又减少。香气组分中相对含量较高的化合物名称、出峰时间及相对含量见表 1。由表 1 可知,在细茎石斛不同花期检测到的化合物相对含量较高的有(1R)-(+) - $\alpha$  蒎烯、 $\beta$ -水芹烯、柠檬烯、顺-芳樟醇氧化物、罗勒烯、乙酸芳樟酯、(1S-cis)-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8 $\alpha$ -六氢萘、衣兰烯、2-苯并[1,3]二恶英-5-基-8-甲氧基异黄酮-3-硝基-2H-苯并吡喃、3,6-

二甲氧基-9-(2-苯甲基乙二酯)-9-苻醇、四甲基-磷酰亚胺、己二酸二辛酯和 8-庚基十五烷等 13 种化合物,相对含量均超过 5%。

由花蕾期至衰落期,随着花朵的开放和凋谢,(1R)-(+) - $\alpha$  蒎烯相对含量始终最高,保持在 27% 以上;顺-芳樟醇氧化物于花蕾期至盛花期含量均保持较高,在 10% 以上,于衰落期消失;衣兰烯相对含量逐渐减少,在衰落期消失; $\beta$ -水芹烯于始花期出现,并于盛花期含量达到 5.89%;柠檬烯于始花期和盛花期出现,含量均达到 5%;罗勒烯和(1S-cis)-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8 $\alpha$ -六氢萘于始花期出现,含量分别为 10.83% 和 6.86%,但盛花期均减少,分别为 2.85% 和 3.47%;乙酸芳樟酯仅在盛花期释放,且含量达到 7.44%。这 8 种化合物的含量在细茎石斛四个开花时期的总含量分别达到 60.28%、74.23%、65.15% 和 55.81% [(1R)-(+) - $\alpha$  蒎烯]。这说明这几种化合物可能是细茎石斛花香释放的主要挥发性成分。此外,2-苯并[1,3]二恶英-5-基-8-甲氧基异黄酮-3-硝基-2H-苯并吡喃仅在花蕾期释放,3,6-二甲氧基-9-(2-苯甲基乙二酯)-9-苻醇、四甲基-磷酰亚胺、己二酸二辛酯和 8-庚基十五烷仅在衰落期释放,这五类化合物对细茎石斛的香气释放可能没有贡献,不是主要香气成分。

将细茎石斛的挥发性成分划分为烯类、芳香族化合物、含氮化合物、酯类、醇类和醛酮类等 6 类,4 个花期 6 类化合物的组分及相对含量变化如表 2 所示。由表 2 可知,花期不同,各类化合物的相对含量变化明显。从花蕾期至衰落期均是烯类物质相对含量最高,分别达到 67.81% (5 种)、90.23% (14 种)、70.88% (14 种) 和 56.35% (3 种),其中均以(1R)-(+) - $\alpha$  蒎烯含量最高;花蕾期含量相对较高的还有芳香族化合物,达到 22.19%;始花期其他化合物含量均相对较低;盛花期除含有较多的烯类外,含氮化合物、酯类、醇类、醛酮类均高于 5%,芳香族化合物 3.71%;衰落期醇类 18.85%、醛酮类 8.95%、酯类 8.02%、含氮化合物 6.28,而芳香族化合物仅为 0.57%。

### 2.2 黄绿色花的细茎石斛花朵不同部位挥发性成分的比较

经 GC/MS 分析,测得花色黄绿的细茎石斛盛

表 1 黄绿色花的细茎石斛不同开花期的主要香气成分及其含量变化  
Table 1 Changes of the main scent compositions and relative content in *Dendrobium moniliforme* with yellow-green flower color during blooming

序号 No.	保留时间 Retain time (min)	化合物名称 Compound name	相对含量 Relative content (%)			
			花蕾期 Bud stage	始花期 First flowering stage	盛花期 Flowering stage	衰落期 Declining stage
1	1.207	<i>N</i> -甲基苯乙胺 <i>N</i> -methyl-2-phenylethanamine	—	—	—	0.57
2	1.243	<i>L</i> -氨基丙醇 <i>L</i> -alaninol	—	0.19	0.16	—
3	8.285	$\alpha$ -侧柏烯 2-methyl-5-(1-methylethyl)-bicyclo [3.1.0]hex-2-ene	—	0.36	0.69	—
4	8.462	( <i>E</i> )- $\beta$ -罗勒烯 ( <i>E</i> )-3,7-dimethyl-1,3,6-Octatriene	—	0.79	—	—
5	8.502	(1 <i>R</i> )-(+)- $\alpha$ 蒎烯 1 <i>R</i> - $\alpha$ -pinene	38.06	31.84	27.61	55.81
6	9.906	侧柏烷 4-methylene-1-(1-methylethyl)-bicyclo [3.1.0]hexane	—	—	1.54	—
7	9.924	侧柏烯 4-methyl-1-(1-methylethyl)-bicyclo [3.1.0]hex-2-ene	2.98	0.85	1.90	—
8	10.004	$\beta$ -蒎烯 $\beta$ -pinene	4.55	4.29	2.86	—
9	10.488	$\beta$ -水芹烯 $\beta$ -phellandrene	—	2.37	5.89	—
10	10.581	2-丙基吡啶 2-propyl-pyridine	—	—	0.48	—
11	10.594	氰乙酰胺 2-cyano-acetamide	—	—	0.94	—
12	10.612	月桂烯 $\beta$ -myrcene	—	1.60	2.59	—
13	10.688	三环蒎 1,7,7-trimethyl-tricyclo [2.2.1.0(2,6)] heptane	—	—	0.61	—
14	11.692	伪柠檬烯 1-methylene-4-(1-methylethenyl)-cyclohexane	—	—	—	0.31
15	11.7	柠檬烯 Limonene	—	6.13	5.13	—
16	11.82	间羟胺 (-)- $\alpha$ -(1-aminoethyl)- <i>m</i> -hydroxy-benzyl alcohol	—	—	0.27	—
17	13.593	顺-芳樟醇氧化物 <i>cis</i> -linaloloxide	13.08	12.25	10.34	—
18	13.677	1, <i>N</i> -二甲基-4-硝基-组氨酸 1, <i>N</i> -dimethyl-4-nitro-histidine	—	—	—	0.20
19	13.735	$\alpha$ -甲基- $\alpha$ -(4-甲基-3-戊烯基) 环氧甲醇 $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[4-methyl-3-pentenyl] oxiranemethanol	3.97	—	—	—
20	13.993	罗勒烯 3,7-dimethyl-1,3,7-octatriene	—	10.83	2.85	—
21	14.05	乙酸芳樟酯 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol-acetate	—	—	7.44	—
22	16.378	环丁醇 Cyclobutanol	—	1.84	1.32	0.24
23	16.395	2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2 <i>H</i> -呋喃-3-醇 2,2,6-trimethyl-6-ethenyltetrahydro-2 <i>H</i> -Pyran-3-ol	—	—	1.83	—
24	16.444	2-氨基-5-甲基己烷 2-hexanamine-5-methyl-acetamide	—	—	0.48	—

续表 1

序号 No.	保留时间 Retain time (min)	化合物名称 Compound name	相对含量 Relative content (%)			
			花蕾期 Bud stage	始花期 First flowering stage	盛花期 Flowering stage	衰落期 Declining stage
25	17.36	1,3-双(1-甲基己基), 1,3-环戊二烯 1,3-bis(1-methylethyl)-1,3-cyclopentadiene	—	3.76	—	—
26	17.364	1-(2,4-二甲基苯基)乙醇 1-(2,4-dimethylphenyl) ethanol	—	1.10	—	—
27	17.368	1-( $\alpha$ -(1-金刚烷基)-苯亚甲基) 氨基硫脲 1-[ $\alpha$ -(1-adamantyl) benzylidene] thiosemicarbazide	—	—	0.59	—
28	17.377	3-重氮-1,7,7-三甲基双环 [2.2.1] 庚烷-2-酮 3-diazo-1,7,7-trimethylbicyclo [2.2.1] heptan-2-one	—	—	2.04	—
29	17.386	2,7,7-三甲基-双环 [3.2.0] 庚-2-烯-6-酮 2,7,7-trimethyl-bicyclo [3.1.1] hept-2-en-6-one	—	—	1.13	—
30	17.395	5-氨基异噁唑 5-aminoisoxazole	—	—	1.30	—
31	17.413	马鞭草烯醇 (1S)-,4,6,6-trimethyl-bicyclo [3.1.1] hept-3-en-2-one	—	—	2.05	—
32	20.273	3,6-二甲氧基-9-(2-苯甲基乙二酯)-9-芴醇 3,6-dimethoxy-9-(2-phenylethynyl)-fluoren-9-ol	—	—	—	18.61
33	20.296	4-(4-氯苯)-2,6-二苯基吡啶 4-(4-chlorophenyl)-2,6-diphenylpyridine	3.77	2.17	1.05	—
34	21.748	$\alpha$ -柏木烯 [3R] ( $3\alpha$ , $3\alpha$ . $\beta$ ., $7\beta$ , $8\alpha$ . $\alpha$ ) ]-2,3,4,7,8,8 $\alpha$ -hexa- hydro-3,6,8,8-tetramethyl-1H-3a,7-methanoazulene	—	—	4.52	—
35	21.762	(1S- <i>cis</i> )-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8 $\alpha$ -六氢萘 (1S- <i>cis</i> )-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene, 1,2,3,5, 6,8 $\alpha$ -hexahydro	—	6.86	3.47	—
36	21.766	衣兰烯 Ylangene	9.14	3.95	2.42	—
37	21.77	$\alpha$ -3,4-三甲基-苯乙胺 $\alpha$ ,3,4-trimethyl-benzeneethanamine	4.21	—	—	—
38	21.806	3-苯基哌啶 3-phenyl-piperidine	—	—	0.18	—
39	21.868	$\alpha$ -葎澄茄油烯 $\alpha$ -cubebene	—	—	0.39	—
40	21.89	N-甲基-5-甲氧基-1H-吡啶-3-乙胺 5-methoxy-3-(2-methylamino) ethyl-indole	—	3.50	0.19	—
41	21.89	可巴烯 Copaene	—	3.95	—	—
42	23.778	3,5-二甲基胺 3,5-dimethylamphetamine	—	—	0.66	—
43	23.938	2-氨基苯甲酸-3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇酯 2-aminobenzoate-3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol	—	—	0.32	—
44	24.631	$\beta$ -葎澄茄油烯 $\beta$ -cubebene	—	—	1.10	—
45	24.698	2-苯并 [1,3] 二恶英-5-基-8-甲氧基异黄酮-3-硝基--2H-苯并吡喃 2-benzo [1,3] dioxol-5-yl-8-methoxy-3-nitro-2H-chromene	14.21	—	0.79	—
46	25.617	四甲基-磷酰亚胺 Tetramethyl-phosphorocyanidic diamide	0.76	—	—	6.08
47	25.621	1-(4-吡啶基)-脞基-乙烷 1-(4-pyridinyl)-ethanone-oxime	—	0.43	0.12	—
48	25.63	2,4-二甲基胺 2,4-dimethylamphetamine	2.38	—	0.88	—
49	28.25	4-甲基戊基酯-2-三氟甲基苯甲酸 4-methylpentylester-2-trifluoromethylbenzoic acid	—	—	—	2.23

续表 1

序号 No.	保留时间 Retain time (min)	化合物名称 Compound name	相对含量 Relative content (%)			
			花蕾期 Bud stage	始花期 First flowering stage	盛花期 Flowering stage	衰落期 Declining stage
50	28.303	十一碳-2-烯基酯-3-三氟甲基苯甲酸 Undec-2-enyl ester-3-trifluoromethylbenzoic acid	—	0.48	—	—
51	28.629	2-(金刚烷-1-基)-N-(1-金刚烷-1-基乙基)-乙酰胺 2-(adamantan-1-yl)-N-(1-adamantan-1-ylethyl)-acetamide	1.05	—	—	—
52	29.422	1H-菲并(9,10-D)咪唑-2-胺 1H-phenanthro [9,10-d]imidazol-2-amine	—	—	0.36	—
53	33.531	安非他酮 1-(3-chlorophenyl)-2-((1,1-dimethylethyl) amino)-1-propanone	—	—	—	0.23
54	33.562	2(5H)-噻吩酮 2(5H)-thiophenone	—	—	0.22	—
55	34.252	2-[(2-硝基苯基)亚甲基氨基]胍 2-nitro-diaminomethylidenhydrazone-benzaldehyde	0.68	—	—	—
56	36.384	2,4-苯并喹啉 2,4-dimethyl-benzo [h]quinoline	—	—	0.20	—
57	36.623	甲基乙基 N,N-二甲基乙酰胺 Ethyl methyl N,N-dimethylphosphoroamidate	—	—	0.15	—
58	36.629	己二酸二辛酯 Hexanedioic acid, 1,6-, bis(2-ethylhexyl) ester-hexanedioic acid	—	—	—	5.97
59	36.717	8-庚基十五烷 8-heptyl-pentadecane	—	—	—	8.95
		合计	98.84	99.54	99.06	99.2

注：“—”表示该成分未检测到。下同。

Note: “—” means not detected. The same below.

表 2 黄绿色花的细茎石斛不同花期的香气成分分类

Table 2 Classification of scent compositions of different florescences of *Dendrobium moniliforme* with yellow-green flower color

花期 Florescence	化合物名称 Compound name	组分 No.	相对含量 Relative content (%)	花期 Florescence	化合物名称 Compound name	组分 No.	相对含量 Relative content (%)
花蕾期 Bud stage	烯类 Alkenes	5	67.81	始花期 First flowering stage	烯类 Alkenes	14	90.23
	芳香族化合物 Aromatic	3	22.19		芳香族化合物 Aromatic	1	2.17
	含氮化合物 Nitrogenous compound	4	4.87		含氮化合物 Nitrogenous compound	1	3.50
	酯类 Esters	—	—		酯类 Esters	1	0.48
	醇类 Alcohol	1	3.97		醇类 Alcohol	3	3.13
	醛、酮类 Aldehydes and ketones	—	—		醛、酮类 Aldehydes and ketones	1	0.43
	盛花期 Flowering stage	烯类 Alkenes	14		70.88	衰落期 Declining stage	烯类 Alkenes
芳香族化合物 Aromatic		5	3.71	芳香族化合物 Aromatic	1		0.57
含氮化合物 Nitrogenous compound		11	5.63	含氮化合物 Nitrogenous compound	2		6.28
酯类 Esters		2	7.76	酯类 Esters	2		8.20
醇类 Alcohol		4	5.36	醇类 Alcohol	2		18.85
醛、酮类 Aldehydes and ketones		6	5.92	醛、酮类 Aldehydes and ketones	1		8.95

表 3 细茎石斛两种花朵部位的主要香气成分及其含量变化  
Table 3 Changes of main scent compositions and relative content in two flower parts  
of *Dendrobium moniliforme* during blooming

序号 No.	保留时间 Retain time (min)	化合物名称 Compound name	相对含量 Relative content (%)	
			花瓣 Petal	蕊柱 Gynandrium
1	8.285	$\alpha$ -侧柏烯 2-methyl-5-(1-methylethyl)-bicyclo [3.1.0] hex-2-ene	0.81	—
2	8.502	(1R)-(+)- $\alpha$ 蒎烯 1R- $\alpha$ -pinene	33.69	64.32
3	9.906	侧柏烷 4-methylene-1-(1-methylethyl)-bicyclo [3.1.0] hexane	1.37	0.94
4	10.004	$\beta$ -蒎烯 $\beta$ -pinene	3.44	2.69
5	10.488	$\beta$ -水芹烯 $\beta$ -phellandrene	6.18	2.67
6	10.581	2-丙基吡啶 2-propyl-pyridine	—	1.69
7	10.594	氰乙酰胺 2-cyano-acetamide	—	2.03
8	10.612	月桂烯 $\beta$ -myrcene	3.22	—
9	10.688	三环萜 1,7,7-trimethyl-tricyclo [2.2.1.0(2,6)] heptane	0.82	—
10	11.7	柠檬烯 Limonene	5.58	—
11	11.82	间羟胺 (-)- $\alpha$ -(1-aminoethyl)-m-hydroxy-benzyl alcohol	0.56	—
12	13.593	顺-芳樟醇氧化物 <i>cis</i> -linaloloxide	13.86	—
13	13.993	罗勒烯 3,7-dimethyl-1,3,7-octatriene	2.59	—
14	14.05	乙酸芳樟酯 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol-acetate	9.54	—
15	16.378	环丁醇 Cyclobutanol	1.94	—
16	16.395	2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-咪喃-3-醇 2,2,6-trimethyl-6-ethenyltetrahydro-2H-Pyran-3-ol	2.11	—
17	16.444	2-氨基-5-甲基己烷 2-hexanamine-5-methyl-acetamide	—	0.58
18	17.368	1-( $\alpha$ -(1-金刚烷基)-苯亚甲基) 氨基硫脲 1-[ $\alpha$ -(1-adamantyl) benzylidene] thiosemicarbazide	0.78	—
19	17.377	3-重氮-1,7,7-三甲基双环 [2.2.1] 庚烷-2-酮 3-diazo-1,7,7-trimethylbicyclo [2.2.1] heptan-2-one	—	2.52
20	17.386	2,7,7-三甲基-双环 [3.2.0] 庚-2-烯-6-酮 2,7,7-trimethyl-bicyclo [3.1.1] hept-2-en-6-one	—	1.37
21	17.395	5-氨基异噁唑 5-aminoisoxazole	1.37	0.92
22	17.413	马鞭草烯醇 (1S)-,4,6,6-trimethyl-bicyclo [3.1.1] hept-3-en-2-one	0.47	1.75
23	20.296	4-(4-氯苯)-2,6-二苯基吡啶 4-(4-chlorophenyl)-2,6-diphenylpyridine	1.34	3.18
24	21.748	$\alpha$ -柏木烯 [3R] (3 $\alpha$ ,3 $\alpha$ . $\beta$ .,7 $\beta$ ,8 $\alpha$ . $\alpha$ )]-2,3,4,7,8,8 $\alpha$ -hexahydro-3,6,8,8-tetramethyl-1H-3a,7-methanoazulene	—	5.90
25	21.762	(1S- <i>cis</i> )-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8 $\alpha$ -六氢萘 (1S- <i>cis</i> )-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene, 1,2,3,5,6,8 $\alpha$ -hexahydro	1.60	3.48
26	21.766	衣兰烯 Ylangene	3.45	—
27	21.868	$\alpha$ -葎澄茄油烯 $\alpha$ -cubebene	0.52	—
28	21.89	N-甲基-5-甲氧基-1H-吡啶-3-乙胺 5-methoxy-3-(2-methylamino) ethyl-indole	0.37	—
29	23.778	3,5-二甲基胺 3,5-dimethylamphetamine	0.79	—
30	23.938	2-氨基苯甲酸-3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇酯 2-aminobenzoate-3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol	0.45	—
31	24.631	$\beta$ -葎澄茄油烯 $\beta$ -cubebene	1.35	—
32	24.698	2-苯并 [1,3] 二恶英-5-基-8-甲氧基异黄酮-3-硝基-2H-苯并吡喃 2-benzo [1,3] dioxol-5-yl-8-methoxy-3-nitro-2H-chromene	—	0.93
33	25.621	1-(4-吡啶基)-脞基-乙烷 1-(4-pyridinyl)-ethanone-oxime	0.17	—
34	25.63	2,4-二甲基胺 2,4-dimethylamphetamine	1.04	4.50
		总计 Total	99.41	99.47

表 4 细茎石斛花朵两种部位的香气成分分类

Table 4 Classification of scent compositions of different florescences in two flower parts of *Dendrobium moniliforme*

开花部位 Flower part	化合物名称 Compound name	组分 No.	相对含量 Relative content (%)	开花部位 Flower part	化合物名称 Compound name	组分 No.	相对含量 Relative content (%)
花瓣 Petal	烯类 Alkenes	11	74.16	蕊柱 Gynandrium	烯类 Alkenes	5	79.06
	芳香族化合物 Aromatic	3	3.47		芳香族化合物 Aromatic	2	4.11
	含氮化合物 Nitrogenous compound	6	5.73		含氮化合物 Nitrogenous compound	4	9.14
	酯类 Esters	2	9.99		酯类 Esters	0.00	0.00
	醇类 Alcohol	2	4.05		醇类 Alcohol	0	0.00
	醛、酮类 Aldehydes and ketones	3	2.01		醛、酮类 Aldehydes and ketones	5	7.16

花期花瓣含挥发性化合物 27 种,蕊柱 17 种。由此可见,花瓣的香气组成更为复杂。两个部位香气组分中相对含量较高的化合物名称、出峰时间及其相对含量见表 3。由表 3 可知,两个部位含有 9 种共同的化合物,其中多数含量差异较大。构成花瓣的主要香气成分有 (1R)-(+)- $\alpha$  蒎烯 (33.69%)、 $\beta$ -水芹烯 (6.18%)、柠檬烯 (5.58%)、顺-芳樟醇氧化物 (13.86%)、乙酸芳樟酯 (9.54%),其相对总含量达到 68.85%;蕊柱中的主要香气成分有 (1R)-(+)- $\alpha$  蒎烯 (64.32%)、 $\alpha$ -柏木烯 (5.90%),相对含量总和达到 70.22%。花瓣及蕊柱中其余化合物含量较低。

表 4 结果显示了同类化合物在不同花朵部位中的组分及其相对含量。花瓣中相对含量最高的是烯类化合物,含有 11 种,相对总含量达到 74.16%;其次是酯类化合物,占 9.99%。蕊柱中烯类化合物组分仅有 5 种,但相对总含量却最高,占 79.06%;其次是含氮化合物和醛酮类,分别占 9.14% 和 7.16%;蕊柱中不含酯类和醇类化合物。

### 2.3 不同花色品种挥发性成分的比较

表 5 结果显示了三个花色细茎石斛盛花期的挥发性化合物的名称、出峰时间及其相对含量。由表 5 可知,黄绿色的细茎石斛共检测出 41 种化合物,白色的细茎石斛 38 种,白色带淡紫色的细茎石斛 35 种。其中有 25 种化合物是三个花色的细茎石斛共同含有的,但相对含量不完全一致。构成黄绿色细茎石斛的主要挥发性成分有 (1R)-(+)- $\alpha$  蒎烯

(27.61%)、 $\beta$ -水芹烯 (5.87%)、柠檬烯 (5.13%)、顺-芳樟醇氧化物 (10.32%) 及乙酸芳樟酯 (7.99%),其相对总含量达到 56.92%;而白色细茎石斛的主要挥发性成分为 (1R)-(+)- $\alpha$  蒎烯 (28.85%)、顺-芳樟醇氧化物 (11.73%) 及乙酸芳樟酯 (10.23%),其相对总含量达到 50.81%;白色带淡紫色的细茎石斛的主要挥发性成分有 (1R)-(+)- $\alpha$  蒎烯 (27.61%)、顺-芳樟醇氧化物 (10.97%)、乙酸芳樟酯 (8.63%)、月桂烯 (5.06%)、1-亚甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己烷 (5.43%)、柠檬烯 (6.89%),其相对总含量达到 64.59%。

由表 2 和表 6 还可看到,同类化合物在 3 个花色细茎石斛盛花期的组分及其相对含量也不完全一致。黄绿色细茎石斛相对含量最高的是烯类化合物,达到 70.88%,组分有 14 种;含氮化合物等其他类化合物含量在 3.71%~7.76%;白色细茎石斛和白色带淡紫色的细茎石斛含量最高的也都是烯类化合物,相对含量分别达到 65.21% 和 71.11%,组分分别有 12 种和 14 种;白色细茎石斛含量较多的依次还有酯类 11.49%、醛酮类 8.67%、醇类 5.51%、含氮化合物 4.9% 和芳香族化合物 3.75%;而白色带淡紫色的细茎石斛含量较多的还有酯类、醇类和醛酮类,含量分别达到 8.63%、5.99% 和 5.30%。

## 3 讨论与结论

### 3.1 细茎石斛的主要挥发性物质成分

张倩倩等 (2011) 利用水蒸气蒸馏法提取细茎

表 5 细茎石斛三种花色的主要香气成分及其含量变化  
Table 5 Changes of main scent compositions and relative content in three flower colors of *Dendrobium moniliforme* during blooming

序号 No.	保留时间 Retain time (min)	化合物名称 Compound name	相对含量 Relative content (%)		
			黄绿色 Yellow-green	白色 White	白色带淡紫色 White with light purple
1	1.243	L-氨基丙醇 L-alaninol	0.16	—	—
2	8.285	$\alpha$ -侧柏烯 2-methyl-5-(1-methylethyl)-bicyclo [3.1.0]hex-2-ene	0.68	1.62	1.23
3	8.502	(1R)-(+) - $\alpha$ 蒎烯 1R- $\alpha$ -pinene	27.61	28.85	27.61
4	9.906	侧柏烷 4-methylene-1-(1-methylethyl)-bicyclo [3.1.0]hexane	1.30	3.86	1.75
5	9.924	侧柏烯 4-methyl-1-(1-methylethyl)-bicyclo [3.1.0]hex-2-ene	1.90	2.54	1.01
6	10.004	$\beta$ -蒎烯 $\beta$ -pinene	2.86	1.70	4.84
7	10.488	$\beta$ -水芹烯 $\beta$ -phellandrene	5.87	0.90	0.68
8	10.581	2-丙基吡啶 2-propyl-pyridine	0.48	0.36	—
9	10.594	氰乙酰胺 2-cyano-acetamide	0.94	—	0.73
10	10.612	月桂烯 $\beta$ -myrcene	2.59	3.96	5.06
11	11.692	伪柠檬烯 1-methylene-4-(1-methylethenyl)-cyclohexane	—	3.34	5.43
12	10.688	三环萜 1,7,7-trimethyl-tricyclo [2.2.1.0(2,6)]heptane	0.61	—	—
13	11.7	柠檬烯 Limonene	5.13	4.48	6.89
14	11.82	间羟胺 (-)- $\alpha$ -(1-aminoethyl)-m-hydroxy-benzyl alcohol	0.27	—	—
15	13.593	顺-芳樟醇氧化物 <i>cis</i> -linaloloxide	10.32	11.73	10.97
16	13.73	顺- $\alpha$ , $\alpha$ -5-三甲基-5-乙烯基四氢呋喃-2-甲醇 <i>cis</i> - $\alpha$ , $\alpha$ ,5-trimethyl-2-5-ethenyltetrahydro-furanmethanol	—	4.05	1.97
17	13.73	氯乙酰胺 2-chloro-acetamide	—	0.28	—
18	13.735	$\alpha$ -甲基- $\alpha$ -(4-甲基-3-戊烯基) 环氧甲醇 $\alpha$ -methyl- $\alpha$ -[4-methyl-3-pentenyl] oxiranemethanol	—	0.18	1.97
19	13.993	罗勒烯 3,7-dimethyl-1,3,7-octatriene	2.85	1.71	0.84
20	14.05	乙酸芳樟酯 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol-acetate	7.99	10.23	8.63
21	14.05	苯丙醇胺 Phenylpropanolamine	—	0.16	—
22	14.206	丁酸-1-乙烯基-1,5-二甲基-4-己烯基酯 1,5-dimethyl-1-vinyl-4-hexenyl butyrate	—	0.39	—
23	16.378	环丁醇 Cyclobutanol	1.32	0.32	0.98
24	16.395	2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-呋喃-3-醇 2,2,6-trimethyl-6-ethenyltetrahydro-2H-Pyran-3-ol	1.83	0.96	1.13
25	16.444	2-氨基-5-甲基己烷 2-hexanamine-5-methyl-acetamide	0.48	—	—
26	17.36	1,3-双(1-甲基己基), 1,3-环戊二烯 1,3-bis(1-methylethyl)-1,3-cyclopentadiene	—	—	2.52
27	17.368	1-( $\alpha$ -(1-金刚烷基)-苯亚甲基) 氨基硫脲 1-[ $\alpha$ -(1-adamantyl) benzylidene] thiosemicarbazide	0.59	0.23	0.46
28	17.377	3-重氮-1,7,7-三甲基双环 [2.2.1] 庚烷-2-酮 3-diazo-1,7,7-trimethylbicyclo [2.2.1] heptan-2-one	2.04	0.31	—
29	17.382	1-(2-吡啶) 乙胺 $\alpha$ -methyl- $\alpha$ -pyridinemethanamine	—	1.14	—

续表 5

序号 No.	保留时间 Retain time (min)	化合物名称 Compound name	相对含量 Relative content (%)		
			黄绿色 Yellow-green	白色 White	白色带淡紫色 White with light purple
30	17.386	2,7,7-三甲基-双环 [3.2.0]庚-2-烯-6-酮 2,7,7-trimethyl-bicyclo [3.1.1] hept-2-en-6-one	1.13	—	0.79
31	17.395	5-氨基异噁唑 5-aminoisoxazole	1.30	0.29	—
32	17.413	马鞭草烯醇 (1S)-,4,6,6-trimethyl-bicyclo [3.1.1] hept-3-en-2-one	2.05	3.64	2.05
33	17.435	3 氯-N-甲基丙胺 3-chloro-N-methylpropylamine	—	0.40	0.26
34	20.273	3,6-二甲氧基-9-(2-苯甲基乙二酯)-9-茛醇 3,6-dimethoxy-9-(2-phenylethynyl)-fluoren-9-ol	—	0.87	—
35	20.296	4-(4-氯苯氧基)-8-氟-2-三氟甲基-喹啉 4-(4-chlorophenoxy)-8-fluoro-2-trifluoromethyl-quinoline	—	0.69	—
36	20.296	4-(4-氯苯)-2,6-二苯基吡啶 4-(4-chlorophenyl)-2,6-diphenylpyridine	1.07	—	0.89
37	21.748	$\alpha$ -柏木烯 [3R] (3 $\alpha$ ,3 $\alpha$ . $\beta$ .,7 $\beta$ .,8 $\alpha$ . $\alpha$ .)--2,3,4,7,8,8 $\alpha$ -hexa- hydro-3,6,8,8-tetramethyl-1H-3a,7-methanoazulene	4.52	—	—
38	21.762	(1S-cis)-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8 $\alpha$ -六氢萘 (1S-cis)-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene, 1,2,3,5, 6,8 $\alpha$ -hexahydro	2.45	1.82	0.61
39	21.766	衣兰烯 Ylangene	2.42	2.56	2.33
40	21.806	3-苯基哌啶 3-phenyl-piperidine	0.19	1.79	0.54
41	21.868	$\alpha$ -葎澄茄油烯 $\alpha$ -cubebene	0.39	—	—
42	21.89	N-甲基-5-甲氧基-1H-吲哚-3-乙胺 5-methoxy-3-(2-methylamino) ethyl-indole	0.19	1.16	2.04
43	23.778	3,5-二甲基胺 3,5-dimethylamphetamine	0.66	0.68	0.97
44	23.938	2-氨基苯甲酸-3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇酯 2-aminobenzoate-3,7-dimethyl-1,6-Octadien-3-ol	0.32	—	—
45	24.631	$\beta$ -葎澄茄油烯 $\beta$ -cubebene	1.10	1.12	0.75
46	24.698	2-苯并 [1,3] 二恶英-5-基-8-甲氧基异黄酮-3-硝基-2H-苯并吡 喃 2-benzo [1,3] dioxol-5-yl-8-methoxy-3-nitro-2H-chromene	0.79	0.45	0.76
47	24.649	(+)-表二环倍半水芹烯 (+)-Epi-bicyclosesquiphellandrene	—	—	1.09
48	25.621	1-(4-吡啶基)-脞基-乙烷 1-(4-pyridinyl)-ethanone-oxime	0.12	—	—
49	25.63	2,4-二甲基胺 2,4-dimethylamphetamine	0.88	0.36	0.66
50	29.422	1H-菲并(9,10-D)咪唑-2-胺 1H-phenanthro [9,10-d] imidazol-2-amine	0.36	—	—
51	33.562	2(5H)-噻吩酮 2(5H)-thiophenone	0.22	0.17	0.41
52	36.384	2,4-苯并喹啉 2,4-dimethyl-benzo [h] quinoline	0.20	—	—
53	36.623	甲基乙基 N,N-二甲基乙酰胺 Ethyl methyl N,N-dimethylphosphoroamidate	0.15	0.23	0.20
54	36.717	8-庚基十五烷 8-heptyl-pentadecane	—	—	0.30
		总计 Total	98.33	99.53	99.35

石斛干花挥发油,结合 GC-MS 检测,鉴定出 29 个化合物,包括烯类、醛类、酯类和醇类等成分,其中相对含量大于 5.0% 的有 2,4,4 三甲基-二戊烯

(11.17%)、5,5-二甲基-2-己烯(11.12%)、 $\beta$ -石竹烯(6.47%)、异土木香内酯(5.95%) 和 1,3,3 二甲基丁烯-1,1-二苯基(5.20%)等;张聪等(2017)采用正

表 6 细茎石斛白色和白色带淡紫色盛花期的香气成分分类

Table 6 Classification of scent compositions of different florescences in flowering stage of white and white with light purple flower colors of *Dendrobium moniliforme*

花色 Flower color	化合物名称 Compound name	组分 No.	相对含量 Relative content (%)	花色 Flower color	化合物名称 Compound name	组分 No.	相对含量 Relative content (%)
白色 White	烯类 Alkenes	12	65.21	粉红色 White with light purple	烯类 Alkenes	14	71.11
	芳香族化合物 Aromatic	5	3.75		芳香族化合物 Aromatic	5	2.64
	含氮化合物 Nitrogenous compound	9	4.90		含氮化合物 Nitrogenous compound	6	4.86
	酯类 Esters	3	11.49		酯类 Esters	1	8.63
	醇类 Alcohol	4	5.51		醇类 Alcohol	4	5.99
	醛、酮类 Aldehydes and ketones	5	8.67		醛、酮类 Aldehydes and ketones	5	5.30

己烷回流法提取细茎石斛鲜花挥发性成分,并用 GC-MS 分析鉴定,分离出 91 个色谱峰,鉴定出 72 个化合物,主要包括烷烃、烯烃、醇、酮、酸、酯、酚等,其中相对含量较高的有二十一烷(38.957%)、二十三烷(13.558%)、二十二烷(5.245%)。本研究利用固相微萃取(SPME)法提取细茎石斛鲜花挥发性成分,经用 GC-MS 技术检测,发现细茎石斛不同花期、不同部位以及不同花色虽有一定成分及含量的差异,但总的挥发性成分有 59 种,这些成分归属于烯类、芳香族化合物、含氮化合物、酯类、醇类和醛酮类等。其中,含量高于 5% 的有(1R)-(+) - $\alpha$  蒎烯、顺-芳樟醇氧化物、衣兰烯、 $\beta$ -水芹烯、柠檬烯、罗勒烯、(1S-cis)-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8 $\alpha$ -六氢萘及乙酸芳樟酯等。这说明水蒸气蒸馏法提取的成份相对较少,也可能与提取的干花有关。正己烷回流法提取的成分最多。但是,本研究采用的 SPME 提取技术不需要有机试剂提取,具有处理快捷简便、材料用量少以及易于与气相等技术联用的特点。

石斛属植物种类丰富,已报道有些种类具有花香、果香或草本香气等(Julsrigival et al., 2013; 李崇晖等,2015)。张莹等(2011)报道 4 个秋石斛品种的主要香气成分为烯烃类、醇类和醛类;丁灵等(2016)也报道 5 个秋石斛品种的香气成分主要是萜烯类以及少量芳香族化合物和酯类;李崇晖

(2015)报道野生种鼓槌石斛和细叶石斛花香成分以烯类化合物为主,但罗河石斛和密花石斛则以酯类和烷类为主。本研究结合 GC-MS 的分析结果,花色为黄绿色的细茎石斛四个花期检测到的挥发性成分中,含量较高的均是烯类化合物,盛花期高达 90.23%。两个花器官烯类化合物占 74.16%和 79.06%。花色为白色和白色带淡紫色的盛花期挥发性成分检测分析表明,烯类化合物分别占 65.21%和 71.11%。从挥发性成分组分分类看,不同开花时期、不同开花部位以及不同花色的细茎石斛,烯类化合物成分最多,含有芳香族化合物、含氮化合物、酯类、醇类及酚醛类。此外,张倩倩等(2011)的鉴定结果认为烯类化合物是最多的,而张聪等(2017)报道则认为烷烃相对含量最高,还包含烯烃、醇、酮、酸、酯、酚等。

### 3.2 细茎石斛花香释放的主要香气成分

植物花香程度与花朵的发育程度有关。一般始花期和盛花期花香释放量较高,花香成分含萜烯类较高的植物也是半开期和盛花期释放量较高(冯立国等,2008;张辉秀等,2013)。本研究结果与这一观点一致,花黄色的细茎石斛于始花期和盛花期花香释放种类丰富。随着花朵的开放和凋谢,主要挥发性成分(1R)-(+) - $\alpha$  蒎烯是典型的单萜类物质,相对含量始终最高,保持在 27% 以上,但其嗅觉阈值较低,具松木香味,推测此化合物为

细茎石斛的基本花香成分之一。顺-芳樟醇氧化物于始花期和盛花期含量都保持较高,均在10%以上,于衰落期消失; $\beta$ -水芹烯于始花期出现,盛花期含量达到5.89%;柠檬烯于始花期和盛花期出现,含量分别为6.13%和5.13%;罗勒烯和(1S-cis)-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8 $\alpha$ -六氢萘于始花期出现,含量分别为10.83%和6.86%,但盛花期均减少,分别为2.85%和3.47%;而乙酸芳樟酯则仅在盛花期释放,且含量仅为7.44%。以上说明这8种化合物可能是细茎石斛花香释放的主要香气成分或特征成分。这些主要香气成分中,乙酸芳樟酯属于酯类,(1S-cis)-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8 $\alpha$ -六氢萘是芳香族类,其余成分均属于烯类化合物,其中衣兰烯是倍半萜类,其余都是单萜及其衍生物。王小婧(2008)研究表明,蒎烯类物质可以杀菌抗菌、抗癌、利胆消炎、医疮止痒,并对人体呼吸系统、心血管系统、中枢神经系统等有保健作用;顺-芳樟醇氧化物是桂花的主要香气物质,可以提取香精(Cai et al., 2014;夏科等,2018);乙酸芳樟酯是制备高级香精不可缺少的香料,也是我国规定暂时允许使用的食用香料(张蕊,2014)。这些细茎石斛主要香气成分的检测为其精油的开发提供了支撑。

### 3.3 细茎石斛的主要释香部位及不同花色之间的挥发性成分差异

本研究检测结果表明,不同部位的挥发性组分存在一定差异,且相同成分在不同部位中的相对含量也不完全相同,这与苑兆和等(2008)对石榴以及张莹等(2011)对文心兰不同开花部位香气物质的研究结果类似。本研究花色黄绿的细茎石斛的花瓣比蕊柱含有的挥发性化合物多10种,主要构成成分有(1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -水芹烯、柠檬烯、顺-芳樟醇氧化物和乙酸芳樟酯等5种,而蕊柱主要含有(1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯和 $\alpha$ -柏木烯。因此,花瓣可能是细茎石斛主要的释香部位。

本研究检测到三个花色的细茎石斛挥发性化合物均在40种左右,其中有25种为共同含有。在三种花色的主要挥发性成分中(盛花期为例),(1R)-(+)- $\alpha$ -蒎烯、顺-芳樟醇氧化物和乙酸芳樟酯是共同含有的主要释香成分,花色为黄绿色的

还含有 $\beta$ -水芹烯和柠檬烯等2种主要成分,而花白色带淡紫色的细茎石斛还含有月桂烯、伪柠檬烯和柠檬烯等3种主要成分。因此,三个花色的细茎石斛既有相同的挥发性成分,又有不同的挥发性成分。

### 参考文献:

- 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 YL, ZHANG M, HUA YF, et al., 2001. Studies on polysaccharide alkaloids and minerals from *Dendrobium moniliforme* (L.) Sw. [J]. Chin J Chin Mat Med, 26(10): 709-710. [陈云龙, 张铭, 华允芬, 等, 2001. 细茎石斛不同部位有效成分及分布规律研究 [J]. 中国中药杂志, 26(10): 709-710.]
- DING L, LI CH, YIN 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. 七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.]
- Editorial Committee Flora of China, 1999. Flora Reipublicae Popularis Sinicae [M]. Beijing: Science Press, 19: 114. [《中国植物志》编辑委员会, 1999. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 19: 114.]
- HUANG XJ, 2014. Study and application of HPLC Finger printing technology of different origin of *Dendrobium moniliforme* (L.) Sw. [D]. Guangzhou: Guangzhou University of Chinese Medicine. [黄晓洁, 2014. 不同产地细茎石斛的HPLC特征图谱研究及应用 [D]. 广州: 广州中医药大学.]
- HU GH, XIE CJ, LI HC, 2010. Detailed study of trace elements in wild *Dendrobium moniliforme* [J]. J Wenshan Univ, 23(2): 123-125. [胡国海, 解成骏, 李洪潮, 2010. 人工栽培细茎石斛中微量元素含量研究 [J]. 文山学院学报, 23(2): 123-125.]
- Jiangsu New Medical College, 1986. Dictionary of Chinese Materia Medica [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers. [江苏新医学院, 1986. 中药大词典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社.]
- JULSRIGIVAL J, SONGSAK T, KIRDMANEE C, et al., 2013. Determination of volatile constituents of Thai fragrant orchids by gas chromatography-mass spectrometry with solid-phase microextraction [J]. Cmu J Nat Sci, 12(1): 43-57.
- 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.]
- MUHAMMAD NA, 2018. Optimal extraction conditions and antioxidant activity of polysaccharide from *Dendrobium moniliforme* [J]. J Anhui Agric Sci, 46(20): 1-5. [Muhammad Naeem Asghar, 2018. 细茎石斛多糖的提取条件优化及其抗氧化活性研究 [J]. 安徽农业科学, 46(20): 1-5]
- State Pharmacopoeia Commission, 2015. People's Republic of China Pharmacopoeis [M]. Beijing: Chinese Medical Science and Technology Press: 92-93. [国家药典委员会, 2015. 中华人民共和国药典 [M]. 北京: 中国医药科技出版社: 92-93.]
- WANG XJ, 2008. Two kinds of health resources of the main scenic and recreational forest in Beijing [D]. Beijing: Beijing Forestry University. [王小婧, 2008. 北京市主要风景名胜游憩林两种保健资源及其作用初探 [D]. 北京: 北京林业大学.]
- 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.]
- YUAN ZH, YIN YL, LI ZF, 2008. Aromatic substances in *Pomegranate* fruit [J]. Sci Silv Sin, 44(1): 65-69. [苑兆和, 尹燕雷, 李自峰, 2008. 石榴果实香气物质的研究 [J]. 林业科学, 44(1): 65-69.]
- ZHANG C, LIU SJ, YANG L, et al., 2017. Determination of volatile components from flowers of *Dendrobium moniliforme* (L.) Sw. in Yunnan by GC-MS [J]. J Yunnan Agric Univ ( Nat Sci Ed), 32(1): 174-178. [张聪, 刘守金, 杨柳, 等, 2017. GC-MS 法检测云南产细茎石斛花中挥发性成分 [J]. 云南农业大学学报(自然科学版), 32(1): 174-178.]
- 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.]
- 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, LI XL, WANG Y, et al., 2011. Changes of aroma components in *Oncidium Sharry Baby* in different florescence and flower parts [J]. Sci Agric Sin, 44(1): 110-117. [张莹, 李辛雷, 王雁, 等, 2011. 文心兰不同花期及花朵不同部位香气成分的变化 [J]. 中国农业科学, 44(1): 110-117.]
- 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 Y, WANG Y, TIAN M, et al., 2012. Analysis of aroma components in different orchid varieties [J]. J Anal Sci, 28(4): 502-506. [张莹, 王雁, 田敏, 等, 2012. 不同种兰花香气成分分析 [J]. 分析科学学报, 28(4): 502-506.]