

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw201509031

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

DING L, LI CH, YIN JM. Analysis on the volatile components in seven cultivars of *Dendrobium* [J]. *Guihaia*, 2016, 36(3):361-368

## 七种秋石斛鲜花挥发性成分差异性分析

丁 灵<sup>1,2</sup>, 李崇晖<sup>2\*</sup>, 尹俊梅<sup>2</sup>

( 1. 海南大学 园艺园林学院, 海口 570228; 2. 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 儋州 571700 )

**摘 要:** 为查明秋石斛不同品种关键赋香成分, 利用固相微萃取 (SPME) 方法结合 GC-MS 技术, 测定了秋石斛 5 个具香气的品种, 即绿天使 (*Dendrobium Hand Green*)、日出 2 号 (*Dendrobium Burana Sunrise No.2*)、白花 607 (*Dendrobium K. B. White 607*)、紫背 256 (*Dendrobium Blue Sapphire 256*)、魅力 (*Dendrobium Burana Charming*) 以及 2 个不具香气的品种, 即红牛 (*Dendrobium Red Bull*)、三亚阳光 (*Dendrobium Sunya Sunshine*) 盛花期的花朵挥发性成分及其相对含量。结果表明: 共鉴定出 45 种挥发性化合物, 其中萜烯类 34 种、芳香族化合物 8 种、酯类 3 种, 5 种具香气的秋石斛花朵所含挥发性成分绝大部分都是萜烯类, 萜烯类对秋石斛的花香起着重要的作用。通过比较发现, 5 种具香气秋石斛的主要赋香成分为 3-萜烯、芳樟醇、 $\alpha$ -可巴烯和  $\alpha$ -法尼烯, 不同品种挥发性成分的组成和含量明显不同。绿天使和日出 2 号的主要香气成分是 3-萜烯, 相对含量分别为 59.343% 和 77.775%, 但日出 2 号中的释放率约为绿天使的 3 倍; 白花 607 主要香气成分为 3-萜烯 (29.170%)、 $\alpha$ -可巴烯 (17.660%)、芳樟醇 (10.990%); 紫背 256 中  $\alpha$ -法尼烯相对含量最高 (42.310%); 魅力中主要香气成分是  $\alpha$ -可巴烯 (33.648%), 邻苯二甲酸二异丁酯 (13.866%) 为其次。2 个不具香气品种中鉴定出化合物较少, 主要挥发性成分释放率较小; 红牛主要挥发性成分是胡莫柳酯 (28.118%), 三亚阳光是异丁子香酚 (27.529%)。这些主要挥发性成分对不同品种秋石斛花的特有香味起决定性作用, 且大部分已被广泛应用于香精香料, 医药, 日化等产品中。该研究结果为香型秋石斛产品开发及品种的培育提供了参考。

**关键词:** 秋石斛, 挥发性成分, SPME, GC-MS, 应用

中图分类号: Q946.91, S682.31 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2016)03-0361-08

## Analysis on the volatile components in seven cultivars of *Dendrobium*

DING Ling<sup>1,2</sup>, LI Chong-Hui<sup>2\*</sup>, YIN Jun-Mei<sup>2</sup>

( 1. College of Horticulture and Landscape Architecture, Hainan University, Haikou, Hainan 570228, China; 2. Tropic Crops Genetic Resources Institute, Chinese Academy of Tropic Agricultural Sciences/Key Laboratory of Crop Gene Resources and Germplasm Enhancement in South China, Ministry of Agriculture, Danzhou 571737, China )

**Abstract:** In order to understand the volatile constituents and relative contents in full-blown flower of five aroma cultivars (*Dendrobium Hand Green*, *Dendrobium Burana Sunrise No.2*, *Dendrobium K. B. White 607*, *Dendrobium Blue Sapphire 256* and *Dendrobium Burana Charming*) and two non-fragrant cultivars (*Dendrobium Red Bull*, and *Den-*

收稿日期: 2015-09-30 修回日期: 2015-12-28

基金项目: 国家农业部“引进国际先进农业科学技术”重点项目 (2011-413); 国家国际合作专项 (2011DFB31690); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (1630032015017, 1630032014014) [Supported by the Introduction of International Advanced Agricultural Science and Technology Key Project of Ministry of Agriculture (2011-413); National and International Cooperation in Special Projects (2011DFB31690); National Nonprofit Institute Research Grant of CATAS-TCGRI (1630032015017, 1630032014014)].

作者简介: 丁灵 (1991-), 女, 河南信阳人, 硕士研究生, 研究方向为热带花卉生理与分子生物学, (E-mail) 1060639000@qq.com。

\* 通讯作者: 李崇晖, 博士, 副研究员, 研究方向为热带花卉生理和分子生物学, (E-mail) blchh@sina.com。

*drobium* Sunya Sunshine) of *Dendrobium*, were determined by solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). The results showed that there were 45 volatiles identified in seven cultivars, including 34 kinds of terpene, 8 kinds of aromatic and 3 kinds of esters. Five scented varieties volatile components mostly were terpene, and the terpene played an important role in aroma formation of *Dendrobium*. By comparison; main volatiles in five scented *Dendrobium* cultivars were 3-carene, linalool and  $\alpha$ -copaene. Different species' volatiles and relative contents were significantly distinct. The major components of *Dendrobium* Hand Green and *Dendrobium* Burana Sunrise No.2 were 3-carene, the relative contents were 59.343% and 77.775%, but the emission rate of *Dendrobium* Burana Sunrise No.2 was about 3 times of *Dendrobium* Hand Green's; *Dendrobium* K. B. White 607's main volatiles was 3-carene (29.170%),  $\alpha$ -copaene(17.660%), and linalool (10.990%); In *Dendrobium* Blue Sapphire 256's volatiles, the relative contents of  $\alpha$ -farnesene was the highest (42.310%); the main volatiles in *Dendrobium* Burana Charming's were  $\alpha$ -copaene (33.648%), followed by 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester (13.866%). There were identified less volatiles in two non-fragrant cultivars, the main volatiles emission rates were also less; *Dendrobium* Red Bull's main volatile was homosalate (28.118%); the most important volatile was isoeugenol (27.529%) in *Dendrobium* Sunya Sunshine. The main volatile components played a decisive role of the scent in different varieties and most of them had been widely used in flavor, pharmaceutical, cosmetic and other products. Therefore, looking for the key aroma components in different cultivars would provide references for aroma cultivar breeding and products development of *Dendrobium*.

**Key words:** *Dendrobium*, floral volatiles, solid-phase microextraction, GC-MS, application

兰科 (Orchidaceae) 植物因其显著的物种多样性,易于栽培,美妙的花朵香气和传粉机制多样性而闻名 (Chan et al, 2009)。被子植物花香在吸引传粉者传粉中起重要的作用,对兰花挥发性物质的分析表明这些挥发性化合物与引诱授粉的昆虫信息素是相同的 (Mudalige-Jayawickrama et al, 2005)。对花卉而言花香是重要的观赏品质,由于花香的成分、结构及其生物合成过程比较复杂,造成其研究水平还远滞后于花形、花色等花朵的其他重要观赏性状的研究 (张辉秀等, 2013b), 培育芳香型品种已成为国际上兰花育种的主要趋势之一 (张莹等, 2010, 2011)。石斛属 (*Dendrobium* Swartz) 是兰科第二大类 (李崇晖等, 2015), 多数种类具有观赏价值。在国内“Phalaenopsis”系列 (蝴蝶式石斛), 秋季开花, 花梗由茎顶抽出, 被称为秋石斛, 具有很高的观赏价值, 是热带兰重要的切花和盆花产品之一 (李崇晖等, 2013)。目前栽培的秋石斛品种大多不具香气, 对其花香的研究甚少, 仅见 4 个秋石斛品种花朵挥发性成分的报道 (张莹等, 2011, 2012), 对其花香形成机理尚不清楚。因此本研究采用固相微萃取 (SPME) 结合气相色谱质谱联用 (GC-MS) 技术对比了 5 种具香气和 2 种不具香气的秋石斛花朵的挥发性物质组成和释放速率, 确定了不同秋石斛主要赋香成分, 为研究秋石斛花香释放机制, 评价和筛选有价值的芳香秋石斛种质资源, 以及秋石斛相关产品

的开发利用及秋石斛的香气育种打下基础。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料

7 种秋石斛 (*Dendrobium* spp.) 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, 包括具香气的 5 个品种和不具香气的 2 个品种, 各品种及感官描述见表 1。在盛开期间将花盆带回实验室, 于晴天上午 10:00-12:00 采下新鲜完整花朵, 放入固相微萃取 (SPME) 装置。

表 1 7 种秋石斛的气味及感官描述

Table 1 Sensory descriptions of seven *Dendrobium* cultivars

品种 Cultivar	花朵香气 Flower aroma	气味的感官描述 Smell sensory description
绿天使 <i>Dendrobium</i> Hand Green	具有 Scented	淡香, 似茉莉 Light perfume of jasmine
日出 2 号 <i>Dendrobium</i> Burana Sunrise No.2	具有 Scented	浓郁, 厚重草香 Strong smell of the grass
白花 607 <i>Dendrobium</i> K.B. White 607	具有 Scented	栀子花清甜香 Sweet aroma like gardenias
紫背 256 <i>Dendrobium</i> Blue Sapphire 256	具有 Scented	淡香, 略刺鼻 Light perfume
魅力 <i>Dendrobium</i> Burana Charming	具有 Scented	浓香水味 Strong perfume
红牛 <i>Dendrobium</i> Red Bull	不具有 Unscented	淡淡, 令人不愉悦 Lightly unpleasant odour
三亚阳光 <i>Dendrobium</i> Sunya Sunshine	不具有 Unscented	较浓郁, 刺激的味道 Strongly unpleasant odour

表 2 7 种秋石斛的主要挥发性成分及其相对含量

Table 2 Main scent compositions and relative contents in seven *Dendrobium* cultivars

化合物 Compound	保留时间 Retention time (min)	相对含量 Relative content (%)						
		绿天使 <i>Dendrobium</i> Hand Green	日出 2 号 <i>Dendrobium</i> Burana Sunrise No.2	白花 607 <i>Dendrobium</i> K. B. White 607	紫背 256 <i>Dendrobium</i> Blue Sapphire 256	魅力 <i>Dendrobium</i> Burana Charming	红牛 <i>Dendrobium</i> Red Bull	三亚阳光 <i>Dendrobium</i> Sunya Sunshine
萜烯类 Terpene								
<i>D</i> -柠檬烯 <i>D</i> -Limonene	—	—	—	—	0.561	—	—	—
罗勒烯 Ocimene	6.241	1.221	0.804	0.567	—	—	—	—
3-葑烯 3-Carene	6.577	59.343	77.775	29.170	1.345	1.982	2.350	—
芳樟醇 Linalool	8.16	—	8.722	10.990	7.091	0.349	6.593	3.699
2-乙烯基-1,1-二甲基-3-亚甲基环己烷 2-ethenyl-1,1-dimethyl-3-methylene- Cyclohexane	8.73	0.310	—	10.725	—	—	2.253	—
别罗勒烯 Allo-ocimene	11.195	0.742	1.267	—	0.236	0.190	—	—
1,3,5,5-四甲基-1,3-环己二烯 1,3,5,5-tetramethyl-1,3-Cyclohexadiene	13.051	0.825	1.078	—	—	—	—	—
2-甲基-1-亚甲基-3-(1-甲基乙烯基) 环戊烷 2-methyl-1-methylene-3-(1-methylethenyl) Cyclopentane	14.388	—	—	0.116	—	—	—	—
长叶环烯 Longicyclene	15.119	—	0.764	0.300	0.231	2.303	—	—
衣兰烯 Ylangene	15.186	3.510	—	4.466	5.009	8.825	—	—
$\alpha$ -可巴烯 $\alpha$ -Copaene	15.307	10.941	4.457	17.660	17.248	33.648	—	—
$\alpha$ -葑澄茄油烯 $\alpha$ -Cubebene	15.514	—	0.250	0.737	0.818	1.557	—	—
(-)- $\beta$ -波旁烯 (-)- $\beta$ -Bourbonene	15.55	1.230	—	—	—	—	—	—
[ <i>S</i> -( <i>Z</i> , <i>E</i> )]-1,5-二甲基-8-(1-甲基乙烯基)- 1,5-环癸二烯 [ <i>S</i> -( <i>Z</i> , <i>E</i> )]-1,5-dimethyl-8-(1-methylethenyl)-,1,5-Cyclodecadiene	15.627	—	1.545	—	0.175	—	—	—
$\beta$ -榄香烯 $\beta$ -Elemene	16.052	0.218	—	—	—	2.242	—	—
石竹烯 Caryophyllene	16.286	0.438	0.103	4.110	1.759	0.172	—	—
大根香叶烯 D Germacrene D	16.493	—	—	0.256	0.244	—	—	—
$\gamma$ -芹子烯 Selina-3,7(11)-diene	16.586	0.268	—	—	—	—	—	—
$\alpha$ -愈创木烯 $\alpha$ -Guaiene	16.677	—	—	0.123	—	—	—	—
(-)-马兜铃烯 (-)-Aristolene	16.778	—	0.119	0.376	0.306	0.189	—	—
$\beta$ -人参烯 $\beta$ -Panasinsene	16.894	0.759	—	1.945	2.269	2.243	—	—
别香橙烯 Allo-aromadendrene	17.011	1.037	0.371	—	—	—	9.709	15.022
蛇麻烯 Humulene	17.163	0.463	0.084	1.197	1.916	1.347	—	—
$\gamma$ -依兰油烯 $\gamma$ -Muurolene	17.285	0.718	—	0.811	0.656	1.521	10.966	23.995

续表2

化合物 Compound	保留时间 Retention time (min)	相对含量 Relative content (%)						
		绿天使 <i>Dendrobium</i> Hand Green	日出 2 号 <i>Dendrobium</i> Burana Sunrise No.2	白花 607 <i>Dendrobium</i> K. B. White 607	紫背 256 <i>Dendrobium</i> Blue Sapphine 256	魅力 <i>Dendrobium</i> Burana Charming	红牛 <i>Dendrobium</i> Red Bull	三亚阳光 <i>Dendrobium</i> Sunya Sunshine
(+)-喇叭烯 (+)-ledene	17.459	0.292	—	—	—	—	1.129	2.526
$\beta$ -萜澄茄油烯 $\beta$ -Cubebene	17.589	2.114	—	1.514	2.263	1.690	—	—
$\alpha$ -香柑油烯 $\alpha$ -bergamotene	17.708	—	—	—	0.597	—	—	—
$\alpha$ -依兰油烯 $\alpha$ -Muurolene	17.85	2.831	0.889	5.452	4.629	7.891	1.266	2.615
$\alpha$ -法尼烯 $\alpha$ -Farnesene	17.93	—	0.523	—	42.310	—	—	—
$\delta$ -杜松萜烯 $\delta$ -Cadinene	18.008	—	—	0.713	—	—	1.254	3.169
顺-衣兰油-4(14),5-二烯 <i>cis</i> -muurolo-4(14),5-diene	18.127	1.516	—	0.161	—	—	—	—
1(10),4-杜松二烯 Cadina-1(10),4-diene	18.438	5.053	0.326	5.949	4.663	5.403	—	—
顺-衣兰油-3,5-二烯 <i>cis</i> -muurolo-3,5-diene	18.649	0.067	0.080	0.435	—	—	—	—
(Z)-2,6,10 三甲基-1,5,9-十一碳三烯 (Z)-2,6,10-trimethyl-,1,5,9-undecatriene	18.82	—	—	—	—	—	0.638	—
芳香族化合物 Aromatic								
水杨酸甲酯 Methyl salicylate	10.518	—	—	—	4.442	0.758	0.778	3.359
m-氨基苯乙炔 m-Aminophenylacetylene	12.194	—	0.235	—	—	—	—	—
异丁子香酚 Isoeugenol	14.817	—	—	—	—	—	—	27.529
1,2-甲氧基苯 1,2-dimethoxy Benzene	17.75	—	—	—	—	—	4.238	2.377
邻苯二甲酸二异丁酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis (2-methylpropyl) ester	24.913	—	—	0.114	—	13.866	3.637	—
邻苯二甲酸二乙酯 Diethyl phthalate	28.304	—	—	—	—	—	10.608	7.291
邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	28.606	—	—	—	—	9.385	3.299	—
胡莫柳酯 Homosalate	30.183	—	—	—	—	—	28.118	—
酯类 Ester								
乙酸芳樟酯 Linalyl acetate	15.647	4.486	—	—	—	—	—	—
磷酸三丁酯 Tributyl phosphate	18.267	0.145	—	0.121	0.440	—	0.755	1.570
水杨酸-2-乙基己酯 2-Ethylhexyl salicylate	26.21	—	—	—	—	—	5.045	—

注: — 未检测到。下同。

Note: — Not detected. The same below.

## 1.2 方法

使用美国安捷伦公司 7890B 气相色谱-7000B 三重四级杆质谱联用仪 (GC-MS); 美国 Supelco 公司固相微萃取 (SPME) 装置: 65  $\mu$ m PDMS/DVB

SPME 萃取头、SPME 手动进样手柄。采用李崇晖等 (2013) 的方法来萃取花朵中挥发性成分和气质联用分析。各成分质谱经计算机谱库 NIST11 检索及相关文献分析进行鉴定, 并根据离子流峰面积计算

各组分在总挥发物中的相对含量及各成分的释放率。

挥发性物质释放率 =  $A / (m \cdot t)$ 。式中,  $A$  为挥发性物质的峰面积,  $m$  为样品的鲜质量(g),  $t$  为顶空萃取时间(h)。

## 2 结果与分析

### 2.1 7种秋石斛花朵的挥发性成分概况

从7个品种花朵中共萃取、鉴定出45种挥发性化合物(表2)。其中,从绿天使鉴定出23种化合物,占总挥发性成分的93.282%;从日出2号鉴定出19种化合物,占总挥发性成分的94.844%;从白花607鉴定出27种化合物,占总挥发性成分的97.895%;从紫背256鉴定出23种化合物,占总挥发性成分的99.205%;从魅力鉴定出19种化合物,占总挥发性成分的95.562%;从红牛鉴定出17种化合物,占总挥发性成分的92.637%;从三亚阳光鉴定出11种化合物,占总挥发性成分的93.152%。

### 2.2 各品种花朵的主要挥发性成分

从绿天使鉴定出主要挥发性成分是3-萜烯(59.343%),其次是 $\alpha$ -可巴烯(10.941%);日出2号中鉴定出的挥发性化合物相对含量超过1%的有6种,主要香气成分是3-萜烯(77.775%),其次是芳樟醇(8.722%);白花607中相对含量超过1%的有11种,挥发性成分中相对含量都较高的有3-萜烯(29.170%)、芳樟醇(10.990%)、2-乙烷基-1,1-二甲基-3-亚甲基环己烷(10.725%)和 $\alpha$ -可巴烯(17.660%);紫背256中相对含量超过1%的有12种,挥发性成分中 $\alpha$ -法尼烯相对含量最高(42.310%),其次是 $\alpha$ -可巴烯(17.248%);魅力中相对含量超过1%的有14种,主要挥发性成分是 $\alpha$ -可巴烯(33.648%),其次是邻苯二甲酸二异丁酯(13.866%)、邻苯二甲酸二丁酯(9.835%);红牛中相对含量超过1%的有14种,主要挥发性成分是胡莫柳酯(28.118%),其次是邻苯二甲酸二乙酯(10.966%)、 $\gamma$ -依兰油烯(10.608%)和别香橙烯(9.709%);三亚阳光中相对含量超过1%的有9种,最主要的是异丁子香酚(27.529%),其次是 $\gamma$ -依兰油烯(23.955%)和别香橙烯(15.022%)。

### 2.3 挥发性成分的组成

45种挥发性化合物中萜烯类34种、芳香族化合物8种、酯类3种。秋石斛品种不同,其花朵挥发性成分的组成也不同(图1):日出2号、白花607相对含

量超过1%的全是萜烯类,分别是94.844%、93.180%;绿天使除了少量乙酸芳樟酯(4.486%)、紫背256除了少量水杨酸甲酯(4.442%)外,均只有萜烯类挥发性成分(分别为88.796%、90.500%)。魅力以萜烯类化合物含量最高(70.651%),其次是酯类(23.251%)。红牛和三亚阳光相似,萜烯类和芳香族化合物相对含量相差不大,但是红牛芳香族化合物(49.901%)稍多于萜烯类化合物(35.520%),三亚阳光萜烯类(51.026%)稍多于芳香族化合物(37.198%),最少的是酯类,分别是5.045%、1.570%(均以含量超过1%的化合物计算)。

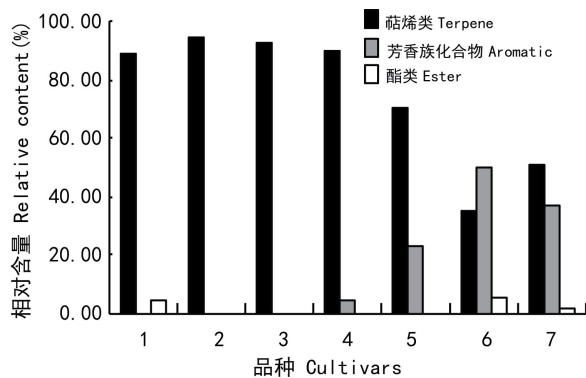


图1 7种秋石斛花朵的挥发性化合物组成

Fig. 1 Composition of volatiles in seven *Dendrobium* cultivars

### 2.4 主要挥发性成分的释放率

日出2号中3-萜烯释放率最高,为绿天使的3倍,更是其他品种的15倍以上,此外日出2号其他主要挥发性成分释放率都较高。白花607,日出2号与紫背256芳樟醇释放率较高。5种具香气的秋石斛均有 $\alpha$ -可巴烯的释放且释放率相差不明显,2种不具香气品种无 $\alpha$ -可巴烯的释放。只有日出2号和紫背256中释放 $\alpha$ -法尼烯且紫背256释放率约为日出2号的10倍,在红牛主要挥发性成分中胡莫柳酯释放率最大,其余品种中均无释放。三亚阳光中异丁子香酚释放率最大,其余品种中均无释放。结果见表3。

## 3 讨论

### 3.1 主要挥发性化合物

花香气成分是植物挥发物的重要组成部分,主要包括萜烯类、苯基/苯丙烷类和脂肪酸及其衍生物等(张辉秀等,2013b)。在‘西伯利亚’百合、山腊



表 3 7 种秋石斛的主要挥发性成分释放率  
Table 3 Emission rate of main components in seven *Dendrobium* cultivars

化合物 Compound	释放率 Emission rate ( $A \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ )						
	绿天使 <i>Dendrobium</i> Hand Green	日出 2 号 <i>Dendrobium</i> Burana Sunrise No.2	白花 607 <i>Dendrobium</i> K. B White 607	紫背 256 <i>Dendrobium</i> Blue Sapphine 256	魅力 <i>Dendrobium</i> Burana Charming	红牛 <i>Dendrobium</i> Red Bull	三亚阳光 <i>Dendrobium</i> Sunya Sunshine
3-萜烯 3-Carene	$2.40 \times 10^6$	$7.46 \times 10^6$	$1.34 \times 10^5$	$1.74 \times 10^4$	$3.37 \times 10^4$	$5.11 \times 10^3$	—
芳樟醇 Linalool	—	$8.36 \times 10^5$	$5.06 \times 10^4$	$9.19 \times 10^4$	$5.94 \times 10^3$	$1.43 \times 10^4$	$5.98 \times 10^3$
$\alpha$ -可巴烯 $\alpha$ -Copaene	$4.42 \times 10^5$	$4.27 \times 10^5$	$8.14 \times 10^4$	$2.23 \times 10^5$	$5.72 \times 10^5$	—	—
别香橙烯 Alloaromadendrene	$4.19 \times 10^4$	$3.56 \times 10^4$	—	—	—	$2.11 \times 10^4$	$2.43 \times 10^4$
$\gamma$ -依兰油烯 $\gamma$ -Muurolene	$2.90 \times 10^4$	—	$3.74 \times 10^3$	$8.50 \times 10^3$	$2.58 \times 10^4$	$2.39 \times 10^4$	$3.88 \times 10^4$
$\alpha$ -法尼烯 $\alpha$ -Farnesene	—	$5.02 \times 10^4$	—	$5.48 \times 10^5$	—	—	—
异丁子香酚 Isoeugenol	—	—	—	—	—	—	$4.45 \times 10^4$
邻苯二甲酸二异丁酯 1,2-Benzenedicar- boxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	—	—	—	—	$2.36 \times 10^5$	$7.91 \times 10^3$	—
邻苯二甲酸二乙酯 Diethyl phthalate	—	—	—	—	—	$2.31 \times 10^4$	$1.18 \times 10^4$
邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	—	—	—	—	$1.59 \times 10^5$	$7.18 \times 10^3$	—
胡莫柳酯 Homosalate	—	—	—	—	—	$6.12 \times 10^4$	—

梅、欧洲水仙、蝴蝶兰、红门兰、奇唇兰属等花的挥发性成分中,萜烯类化合物最多(徐年军等,2006;杨淑珍等,2008;李艳华等,2010;Reis et al,2004);双瓣茉莉(张芊等,2015)、大花蕙兰(张莹等,2010)花香成分中萜烯类和酯类是主要挥发性物质。风信子的香味主要是由酯类化合物决定的(王江永等,2013);梅花中苯基/苯丙烷类芳香族的化合物相对百分含量占有绝对的优势(赵印泉等,2011)。格罗兰花的主要香味成分是脂肪酸等粘液状物质(杨慧君,2011)。

本研究中 5 种具香气的秋石斛花朵所含挥发性成分绝大部分都是萜烯类,说明萜烯类对秋石斛的花香起着重要的作用。不具香气的红牛和三亚阳光中萜烯类化合物和芳香族化合物含量相当,其中相对含量最高的成分分别是胡莫柳酯、异丁子香酚。

### 3.2 挥发性成分对秋石斛花香味的贡献

一般从释放量上来看,释放量明显高于其他化合物的成分,可能是主要的香气组分。在栀子花、桂花、黄金小神童和铁皮石斛中发现其主要香气成分均为芳樟醇(陈彤等,2006;蔡杰等,2008;杨秀莲

等,2014;张明等,2015)。 $\beta$ -罗勒烯和芳樟醇为浓香型百合花香特征物质(张辉秀等,2013a),在万代兰(*Vanda Mimi Palmer*)中罗勒烯、芳樟醇、乙酸苄酯和苯乙酸乙酯含量最高(Mohd-Hairul et al,2010)。 $\beta$ -石竹烯可作为衡量依兰香花挥发油品质的重要参考(郭玉华等,2014)。在丁香中发现丁香酚、(-)- $\alpha$ -芹子烯含量最高(蔡君龙等,2015)。

本研究结果与其它芳香型观赏花卉的花香成分有一定的联系,但与张莹等(2012)对 4 种秋石斛的研究结果不同,可能是因为所选的秋石斛品种不同导致的。大量研究显示香气的影响因素除了化合物的相对含量,也由该种香气成分的阈值决定(王江永等,2013)。

绿天使和日出 2 号的主要香气成分是 3-萜烯,其具有强烈的松木样香气(何丽芝等,2011),且嗅觉阈值较低(Boonbumrung et al,2001),但是这 2 个品种的香味不同,可能是因为日出 2 号中 3-萜烯的释放率远远高于绿天使,所以日出 2 号的味道更浓郁。绿天使的香味和茉莉有点相似,可能是因为其释放成分有双瓣茉莉(张芊等,2015)的主成分乙酸

芳樟酯(4.486%),罗勒烯(1.221%)和福建单瓣茉莉(邓传远等,2014)的主成分之一的 $\beta$ -萜蒎烯(2.114%)混合导致。

白花607挥发性成分中3-萜烯、 $\alpha$ -可巴烯、芳樟醇、2-乙炔基-1,1-二甲基-3-亚甲基环己烷相对含量较高,其香味与栀子花和百合花香味类似,可能因其含栀子和百合的主成分芳樟醇较高的缘故。绿天使和白花607挥发性成分大部分相似,但是香味白花607较明显,可能是因为绿天使中缺少芳樟醇,前人研究发现,芳樟醇是普遍存在于有香味的兰花植物中的香气成分(李崇晖等,2015;杨淑珍等,2008;杨慧君,2011),其嗅感阈值较低(Chen et al,2006),具有浓青带甜的气息,香气柔和但不甚持久(徐年军等,2006;杨慧君,2011)。虽然绿天使也缺少2-乙炔基-1,1-二甲基-3-亚甲基环己烷,但2-乙炔基-1,1-二甲基-3-亚甲基环己烷是无香的紫薇品种‘多花粉’挥发性成分最主要的成分(徐婉等,2014),可能对花香味的贡献不大。

紫背256挥发性成分中 $\alpha$ -法尼烯相对含量最高, $\alpha$ -法尼烯也是单瓣茉莉(邓传远等,2014),栀子花(蔡杰等,2008;谭谊谈等,2012)的主要成分,但是两植物的香味差别较大,可能是因为紫背256挥发性成分中第二大物质 $\alpha$ -可巴烯(17.248%)的影响, $\alpha$ -可巴烯主要存在于一些香料作物中(陈建华等,2013;刘红星等,2011),是一种已知的能吸引多种昆虫种类的化学物(喻谨等,2014);魅力中主要挥发性成分是 $\alpha$ -可巴烯(33.648%),其次是邻苯二甲酸二异丁酯(13.866%),邻苯二甲酸二异丁酯有轻微果香味。

不具香气的2品种中鉴定出的化合物较少(共17种)且与有香气的秋石斛共有的挥发性成分相比释放率相对较小。红牛中主要挥发性成分是胡莫柳酯(水杨酸三甲环己酯),其次是邻苯二甲酸二乙酯和 $\gamma$ -依兰油烯,水杨酸酯类气味比较强烈,留存时间长,具很高稳定性;有研究发现寒兰中邻苯二甲酸二乙酯只在无香寒兰中可以大量检测出来,因而认为其对寒兰花香不产生影响(杨慧君,2011),其可能对秋石斛香味也无贡献;三亚阳光中最主要的是异丁子香酚,其次是 $\gamma$ -依兰油烯和别香橙烯,在墨兰(魏丹等,2013)和梅系品种“青岛朱砂”(赵印泉等,2011)中发现异丁子香酚为主要香气成分之一,异丁子香酚有强烈的康乃馨香气(陈兴才,1993),在不香的2品种中 $\gamma$ -依兰油烯相对含量都较高,释

放率也较高,在玫瑰的花蕾期也发现 $\gamma$ -依兰油烯含量最高(冯立国等,2008)。因萜烯类化合物香气较清淡,所以不具香气的2品种的气味可能分别由有强烈气味的胡莫柳酯和异丁子香酚导致。

在5种具香气的秋石斛中发现4种及以上品种中都含的主要香气成分是3-萜烯、芳樟醇、 $\alpha$ -可巴烯,如前面的讨论这些香气物质也都是其他植物的赋香成分,它们可能为大部分秋石斛共有的赋香成分。综上所述由特征香气中的某一种或某几种主成分主导,加上另外一些相对分子质量较小的分子的不同成分和水平的组合协同作用组成的复杂混合物形成了5种秋石斛不同的特有的香气(王江永等,2013;Mohd-Hairul et al,2010)。

### 3.3 秋石斛挥发性成分的应用潜力

萜类化合物通常具有提神、抗菌消炎和镇痛作用(徐年军等,2006),挥发性醇类化合物一般具有令人兴奋的、调和性的气味,而且具有抗腐败、抗滤过性病毒等特性(杨慧君,2011)。5种秋石斛中许多挥发性成分都有利用潜力。其中主成分芳樟醇存在于多种植物中,是天然的香精香料,具有医疗保健作用,可用于抗龋齿、驱虫、杀虫(陈尚妍等,2013),作为活性成分,3-萜烯常被用于抗炎、抗菌,也常被直接作为趋避剂活性成分使用(何丽芝等,2011), $\alpha$ -可巴烯,别香橙烯等也广泛用于香精香料和医药工业中,其他一些挥发性成分石竹烯、大根香叶烯、杜松烯、柠檬烯等都广泛应用于日化用品、化妆品、食品香料和医药工业中(徐年军等,2006;杨慧君,2011)。因此7种秋石斛鲜花挥发性成分差异性分析对秋石斛产品开发和芳香秋石斛品种培育研究都具有很好的参考价值。

### 参考文献:

- BOONBUMRUNG S,TAMURA H,MOOKDASANIT J,et al, 2001. Characteristic aroma components of the volatile oil of yellow Keaw mango fruits determined by limited odor unit method [J]. Food Sci Technol Res,7(3): 200-206.
- CAI J,ZHAO C,CHEN L,et al, 2008. Study on the chemical components in flower essential oil of *Gradenia Jasminoides* from Guizhou by SPME-GC-MS [J]. Guizhou Sci,26(3): 49-51. [蔡杰,赵超,程力,等,2008. 黔产栀子花挥发油化学成分 SPME-GC-MS 分析 [J]. 贵州科学,26(3): 49-51.]
- CAI JL,LU JQ,LI Q,et al, 2015. Analysis on volatile components of *Caryophylli flos* from different habitats [J]. Plant Sci J,33(2):251-258. [蔡君龙,卢金清,黎强,等,2015. 不同产地丁子香挥发性成分分析 [J]. 植物科学学报,33(2):251-258.]
- CHAN WS,ABDULLAH JO,NAMASIVAYAM P,et al, 2009. Mo-

- lecular characterization of a new 1-deoxy-*D*-xylulose 5-phosphate reductoisomerase (DXR) transcript from *Vanda Mimi Palmer* [J]. *Sci Hortic*,121(3): 378–382.
- CHEN JH,SUN W,WONG SW,et al, 2013. Supercritical fluid CO<sub>2</sub> extraction and GC-MS analysis of *Cinnamomum subavenium* essential oil [J]. *Chin Cond*,38(9): 107–111. [陈建华,孙伟,翁少伟,等, 2013. 香桂桂皮精油的超临界 CO<sub>2</sub>萃取及其 GC-MS 分析 [J]. *中国调味品*,38(9):107–111.]
- CHEN MX, CHEN XS, WANG XG, et al, 2006. Comparison of headspace solid-phase microextraction with simultaneous steam distillation extraction for the analysis of the volatile constituents in Chinese apricot [J]. *Agr Sci Chin*,5(11): 879–884.
- CHEN SY,ZHAO LH,XU XJ, 2013. Study on the chemical constituents of the frahrance relesed from fresh flower of gardenia [J]. *Chin For Sci & Technol*,27(2):13–17. [陈尚钊,赵玲华,徐小军, 2013. 天然芳樟醇资源及其开发利用 [J]. *林业科技开发*,27(2):13–17.]
- CHEN T,LI ZG,CAO H,et al, 2006. Study on the chemical constituents of the frahrance released from fresh flowers of gardenia [J]. *J Chin Mass Spectrometry Soc*,27(Suppl.):99–100. [陈彤,李祖光,曹慧,等, 2006. 栀子花香气成分的研究 [J]. *质谱学报*,27(增刊):99–100.]
- CHEN XC, 1993. Sensitization study of eugenol and isoeugenol [J]. *J Fuzhou Univ Sin;Nat Sci Ed*,21(1): 106–110. [陈兴才, 1993. 丁香酚与异丁香酚致敏性研究 [J]. *福州大学学报·自然科学版*,21(1):106–110.]
- DENG CY, GUO SZ, NA HY, et al, 2014. Changes in chemical constituents and contents of essential oils in *Jasminum sambac* ‘Nuifoliatum’ during flower development stages [J]. *J Trop Subtrop Bot*,22(3):292–300. [邓传远,郭素枝,那海燕,等, 2014. 单瓣茉莉花发育过程中香精油成分及含量的变化 [J]. *热带亚热带植物学报*,22(3):292–300.]
- FENG LG,SHENG LX,ZHAO LY,et al, 2008. Changes of the aroma constituents and contents in the course of *Rosa rugosa* Thunb. flower development [J]. *Sci Agric Sin*,41(12):4 341–4 351. [冯立国,生利霞,赵兰勇,等, 2008. 玫瑰花发育过程中芳香成分及含量的变化 [J]. *中国农业科学*,41(12): 4 341–4 351.]
- GUO YH, ZHAO JL, YUAN C, 2014. GC-MS analysis of the volatile oil constitutes of *Cananga odorata*’s flower [J]. *Trop Agric Sci & Technol*,37(4): 17–23. [郭玉华,赵俊凌,元超, 2014. 依兰香花挥发油成分的气相色谱-质谱分析 [J]. *热带农业科技*,37(4):17–23.]
- HE LZ,WANG J,ZHAO ZD,et al, 2011. Research progress on resources and bioactivity applications of 3-Carene [J]. *Chem Ind For Prod*,31(3):122–126. [何丽芝,王婧,赵振东,等, 2011. 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*,31(3):122–126.]
- LI CH, HUANG MZ, HHUANG SH, et al, 2015. Volatile components in flowers of four *Dendrobium* species [J]. *J Trop Subtrop Bot*,23(4):454–462. [李崇晖,黄明忠,黄少华,等, 2015. 4 种石斛属植物花朵挥发性成分分析 [J]. *热带亚热带植物学报*,23(4):454–462.]
- LI CH,REN Y,HUANG SR,et al, 2013. Floral colors of *Phalaenopsis* type *Dendrobium* and their flavonoid composition [J]. *Acta Hortic Sin*,40(1):107–116. [李崇晖,任羽,黄素荣,等, 2013. 蝴蝶石斛兰花色表型及类黄酮成分分析 [J]. *园艺学报*,40(1):107–116.]
- LI YH, WANGY, PENG ZH, 2010. Research progress on foration mechanism of floral fragrance of orchid [J]. *J Anhui Agric Sci*,38(1):134–136,152. [李艳华,王雁,彭镇华, 2010. 兰花香味形成机理研究进展 [J]. *安徽农业科学*,38(1):134–136,152.]
- LIU HX,LIN S,HUANG SC,et al, 2011. Study on chemical component about cinnamomum cassia oil from the different sections of cinnamomum cassia by gas chromatography-Mass spectrometry [J]. *Chin Cond*,36(4):102–110. [刘红星,林森,黄初升,等, 2011. 肉桂三个不同部位提取肉桂油的化学成分比较分析 [J].*中国调味品*,36(4):102–110.]
- MOHD-HAIRUL AR, NAMASIVAYAM P, CHENG LGE, et al, 2010. Terpenoid, benzenoid, and phenylpropanoid compounds in the floral scent of *Vanda Mimi Palmer* [J]. *J Plant Biol*,53(5): 358–366.
- MUDALIGE-JAYAWIRKRAMA RG,CHAMPAGNEh MM,HIEBER D,et al, 2005. Cloning and characterization of two anthocyanin biosynthetic genes from *Dendrobium* orchid [J]. *J Am Soc Hortic Sci*,130(4): 611–618.
- REIS MG,PANSARIN ER,DA SILVA UF,et al, 2004. Pollinator attraction devices (floral fragrances) of some Brazilian orchids [J]. *Arxivoc*,6: 89–97.
- TAN YT,XUE S,TANG HZ, 2012. Analysis of aroma constituents in *Gardenia jasminoides* at different flowering stages [J]. *Food Sci*,33(12):223–227. [谭滇谈,薛山,唐会周, 2012. 不同花期栀子的香气成分分析 [J]. *食品科学*,33(12):223–227.]
- WANG JY, YU LL, QI XL, et al, 2013. Difference in aromatic components between *Hyacinths* and European *Daffodil* by GC-MS [J]. *J Beijing Agric Coll*,28(1):46–49. [王江勇,于兰岭,齐雪龙,等, 2013. 风信子与欧洲水仙香气差别的 GC-MS 初探 [J].*北京农学院学报*,28(1):46–49.]
- WEI D,LI ZG,XU XY,et al, 2013. HS-SPME-GC-MS analysis of volatile aromatic compounds in flesh flower from different species of *Cymbidium* [J]. *Food Sci*,34(16):234–237. [魏丹,李祖光,徐心怡,等, 2013. HS-SPME-GC-MS 联用分析 3 种兰花鲜花的香气成分 [J]. *食品科学*,34(16):234–237.]
- XU NJ,BAI HB,YAN XJ,et al, 2006. Analysis of volatile components in essential oil of *Chimonanthus nitens* by capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. *J Instr Anal Sin*,25(1):90–93. [徐年军,白海波,严小军,等, 2006. 山腊梅中挥发油成分分析 [J]. *分析测试学报*,25(1):90–93.]
- XU W,SHI J,CAI M,et al, 2014. Flower fragrance components of the hybrids between *Lagerstroemia caudata* and *L. Indica* [J]. *Acta Bot Boreal-Occident Sin*,34(2):387–394. [徐婉,石俊,蔡明,等, 2014. 尾叶紫薇与紫薇杂交后代花香气成分分析 [J]. *西北植物学报*,34(2):387–394.]
- YANG HJ, 2011. Analysis on the volatit components of Chinese Orchids [D]. Huhhot: College of Forestry, Inner Mongolia Agricultural University. [杨慧君, 2011. 中国兰花挥发性成分分析 [D]. 呼和浩特:内蒙古农业大学.]
- YANG SZ,FAN YP, 2008. Analysis on the volatile components in two cultivars of *Phalaenopsis* [J]. *J S Chin Agric Univ*,29(1): 114–116. [杨淑珍,范燕萍, 2008. 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*,29(1):114–116.]
- YANG XL,SHI TT,WEN AL,et al, 2015. Variance analysis of