

12 个石斛属寡花组和顶叶组物种花的挥发性成分分析

郭玉华¹, 洪小雨^{1,2}, 黄明忠¹, 李明瑞³, 李崇晖¹, 陆顺教¹, 尹俊梅^{1*}

1. 中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所, 海南海口 571101; 2. 华中农业大学园艺林学学院, 湖北武汉 430070;
3. 云南农业大学资源与环境学院, 云南昆明 650500

摘 要: 石斛是著名的观赏和药用植物, 为探讨石斛属寡花组和顶叶组石斛物种花朵中的挥发性成分, 采用固相微萃取 (SPME) 法和气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术, 对 5 种寡花组和 7 种顶叶组石斛植物盛花期花朵的挥发性成分进行测定和分析。结果表明: 供试的 12 种石斛属植物花朵中共鉴定出挥发性成分 74 种, 其中烯类 36 种、醛类 13 种、醇类 12 种、酯类 3 种、酮类 5 种、烷烃类 3 种、芳香族类 2 种; 挥发性物质种类较多的是寡花组中的竹叶石斛, 有 47 种, 其次是顶叶组中的鼓槌石斛和苏瓣石斛, 分别有 37 种和 35 种, 最少的是顶叶组中的黄法式石斛, 仅有 18 种, 大多石斛的挥发性物质种类均在 20 种以上, 并且大多以烯类化合物为主, 仅有顶叶组中的小黄花石斛和密花石斛以醛类化合物为主。对挥发性成分进行聚类分析, 发现除了少数石斛未聚到原先的分组外, 其余的均聚到一起, 说明石斛花朵挥发性物质可以作为石斛分组的依据。研究结果可作为顶叶组石斛植物品种选育、资源开发和利用提供一定的参考依据, 对石斛属植物分组具有借鉴意义。

关键词: 石斛属; 寡花组; 顶叶组; 香气成分分析

中图分类号: S31 文献标志码: A

Flower Volatile Components of Twelve Species from *Holochrysa* and *Densiflora* Groups in *Dendrobium*

GUO Yuhua¹, HONG Xiaoyu^{1,2}, HUANG Mingzhong¹, LI Mingrui³, LI Chonghui¹, LU Shunjiao¹, YIN Junmei^{1*}

1. Tropical Crops Genetic Resources Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou, Hainan 571101, China;
2. School of Horticulture and Forestry, Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei 430070, China; 3. College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming, Yunnan 650500, China

Abstract: *Dendrobium* are famous for the ornamental and medicinal value. In order to explore the volatile components in the flowers of *Dendrobium* in Sect. *Holochrysa* and Sect. *Chrysotoxae* Kraenzl., the volatile components in the flowers of five *Dendrobium* in Sect. *Holochrysa* and seven *Dendrobium* in Sect. *Chrysotoxae* Kraenzl. were extracted by solid phase micro extraction (SPME) and analyzed via gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Results showed that 74 volatile components were identified from the flowers of the species, 47 of which from *D. hancockii* in Sect. *Holochrysa* were the main volatile components; Secondly, there were 37 and 35 volatile components from *D. chrysotoxum* and *D. harveyanum* in the Sect. *Chrysotoxae* Kraenzl., respectively. The least component species was *D. farmeri* in the Sect. *Chrysotoxae* Kraenzl. with only 18 volatile components. Most of the species of volatile substances in *Dendrobium* were more than 20, and most of which were alkenes, except *D. kenkinsii* and *D. densiflorum* in the Sect. *Chrysotoxae* Kraenzl. mainly contained aldehydes. Cluster analysis of volatile ingredients showed that all the *Dendrobium* flowers were clustered together except a few *Dendrobium* plants were not clustered in the original grouping, which indicated that the volatile substances in *Dendrobium* flowers could be used as a reference for *Dendrobium* grouping. This study would provide references for the breeding, resource exploration and utilization of *Dendrobium*, and exert significant value on the grouping of *Dendrobium*.

收稿日期 2023-08-01; 修回日期 2023-09-02

基金项目 海南省重点研发计划项目 (No. ZDYF2022XDNY219)。

作者简介 郭玉华 (1979—), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 园艺作物资源与栽培。*通信作者 (Corresponding author): 尹俊梅 (YIN Junmei), E-mail: yinjunmei2004@163.com。

Keywords: *Dendrobium*; Sect. *Holochrysa*; Sect. *Chrysotoxae* Kraenzl.; volatile components analysis

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2024.07.019

兰科(Orchidaceae)石斛属(*Dendrobium* SW.)植物具有重要的观赏价值和药用价值,是世界著名的观赏和药用植物,所有中国产石斛属植物均列入《中国国家重点保护野生植物名录》^[1]。花香是由植物花朵散发出来具有香气的物质^[2]。不同植物的花香都是由不同的化学成分组成,即使化学成分只有细微差别,所产生的气味也是千差万别,浓淡不一。植物的花香不仅对植物本身具有重要意义,如吸引昆虫等传粉者帮助植物繁殖、驱赶天敌自我保护、抵御各种非生物胁迫等,同时也是植物重要观赏性状之一^[3]。植物花香具有可调节人的心理、生理机能,改变人的精神状态,杀菌驱虫、净化空气等功效,如茉莉[*Jasminum sambac* (L.) Aiton]花香可使人凝神静气、理气解郁、平静心态;天竺葵(*Pelargonium hortorum* Bailey)花香有平复神经、消除疲劳、促进睡眠的功效^[4]。

香气成分是衡量石斛药用价值和观赏价值的重要标准之一,选育花色和花香俱佳石斛品种的趋势日益凸显,所以有必要挖掘出石斛中的芳香种质资源。目前,国内已有学者对石斛花的香气成分进行了相关研究。郝瑞杰^[5]认为,上千种石斛的花香化合物中,主要花香化合物有 12 种,其中包含柠檬烯、罗勒烯、月桂烯、芳樟烯、 β -蒎烯、 α -蒎烯、石竹烯等。李崇晖等^[6]采用固相微萃取(SPME)法萃取 4 种石斛花朵的挥发性成分,结果表明,鼓槌石斛(*D. chrysotoxum*)和细叶石斛(*D. hancockii*)的主要挥发性成分是 3-蒎烯;罗河石斛(*D. lohohense*)的主要香气成分为水杨酸甲酯和 D-柠檬烯;密花石斛(*D. densiflorum*)的主要香气成分为 2-亚甲基-4,8,8-三甲基-4-乙烯基-双环[5.2.0]壬烷和 α -法尼烯。吕素华等^[7]研究发现,壬醛、 α -蒎烯是铁皮石斛(*D. officinale*)鲜花的主要香气成分。黄昕蕾等^[8]分析了鼓槌石斛(*D. chrysotoxum*)鲜花的香气,发现影响鼓槌石斛香气的主要物质为 β -罗勒烯、 α -蒎烯和苯乙醛。袁明焱等^[9]分析发现美花石斛(*D. loddigesii* Rolfe)鲜花的主要成分为乙酸 2-乙基己酯(35.29%)、1,3,6-辛三烯(20.51%)、L-芳樟醇(4.31%)、L-柠檬烯(3.00%)。仇硕等^[10]分析了细茎石斛(*D. moniliforme* L. Sw.)鲜花的香气成

分, α -蒎烯的相对含量到达 27%以上。由此可以看出,萜类物质是石斛属花朵的主要香气物质种类,烷类和醇类化合物也是石斛花朵香气成分的重要组成成分^[9-11],常见的有(E)-氧化芳樟醇、芳樟醇、马鞭草烯醇等,其中,芳樟醇普遍存在于大多数石斛花朵中且为主要的赋香成分^[11-13]。

目前有关寡花组和顶叶组石斛品种花朵挥发性成分描述和收录的文献还较欠缺。本研究以 5 种寡花组和 7 种顶叶组石斛植物花朵为研究材料,利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术对其盛花期花朵的挥发性成分进行分析,确定花朵挥发性成分并计算其相对含量;初步分析这 12 种石斛花朵挥发性成分的共性和特性,并进行聚类分析。研究结果为石斛植物资源评价、品种选育、花香代谢产物研究和药效成分分析提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

供试石斛样品均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,经黄明忠副研究员鉴定,具体信息见表 1,花的形态见图 1。

1.2 方法

1.2.1 顶空固相微萃取分析 每种石斛选取 3 株长势良好、无病虫害的植株作为采集对象,于上午 11:00—11:30 采集盛花期开放 2~3 d,具有香气的生长良好、无病虫害的新鲜花朵,混样,液氮速冻保存于-80℃超低温冰箱中。将混样剪碎置于 20 mL 螺纹口透明顶空瓶中,用聚四氟乙烯硅胶隔垫密封。先将 65 μ m PDMS-DVB(SupelcoCo.)于 250℃老化 25 min,样品置于 45℃平衡 15 min,吸附 15 min,萃取头取出立即插入 GC 进样口,解析附 1 min,进行 GC-MS 测定。

1.2.2 GC-MS 分析 色谱条件:利用 Agilent 7810B-5977BMSD GC-MS 联用仪(美国安捷伦公司),色谱柱为 DB-5 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m);载气为高纯度氦气,流速为 1.0 mL/min。升温程序从 40℃开始,3℃/min 升温至 100℃,然后在 5℃/min 升温至 245℃,保持 1 min,然后 280℃运行 3 min。

表 1 12 种石斛信息
Tab. 1 Information of 12 *Dendrobium* species

分组 Group	编号 No.	种名 Species name	来源 Resource	采集部位 Collection site	采集时间 Collection time
寡花组	D1	竹叶石斛 (<i>D. hancockii</i>)	中国云南	花朵	2022-05-28
	D2	唐氏石斛 (<i>D. denneanum</i>)	中国云南	花朵	2022-04-28
	D3	流苏石斛 (<i>D. fimbriatum</i>)	中国云南	花朵	2022-04-28
	D4	短棒石斛 (<i>D. capillipes</i>)	中国云南	花朵	2022-04-28
	D5	黄花石斛 (<i>D. dioxanthum</i>)	中国云南	花朵	2022-04-29
顶叶组	D6	苏瓣石斛 (<i>D. harveyanum</i>)	中国云南	花朵	2022-05-28
	D7	红灯笼石斛 (<i>D. amabile</i>)	中国云南	花朵	2022-05-28
	D8	黄法式石斛 (<i>D. farmeri</i>)	中国云南	花朵	2022-05-28
	D9	鼓槌石斛 (<i>D. chrysotoxum</i>)	中国云南	花朵	2022-05-27
	D10	聚石斛 (<i>D. lindleyi</i>)	中国云南	花朵	2022-05-28
	D11	小黄花石斛 (<i>D. kenkinsii</i>)	中国云南	花朵	2022-05-28
	D12	密花石斛 (<i>D. densiflorum</i>)	中国云南	花朵	2022-05-28

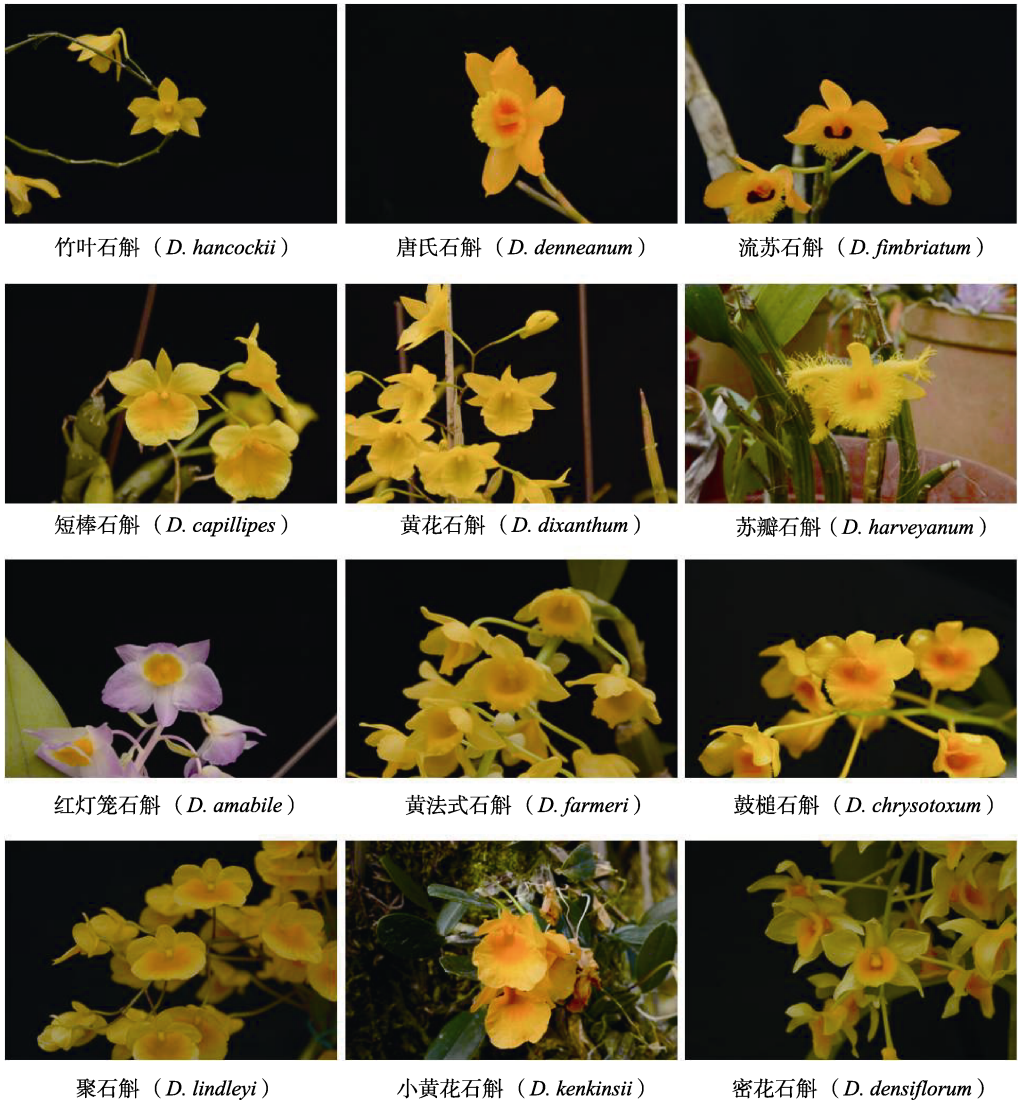


图 1 12 种石斛样品花朵
Fig. 1 Flowers of 12 *Dendrobium* species

质谱条件：电离模式 EI，离子源温度为 230 ℃，电子能量为 70 eV，传输线温度为 250 ℃。质谱以 1 s 的间隔在 30~350 amu 离子质荷比 (m/z) 范围内扫描。

1.3 数据处理

通过 NIST2.0 标准谱库对 GC-MS 原始数据进行检索，鉴定成分并按峰面积归一化计算各成分百分含量。质谱图库检索匹配度 $\geq 90\%$ 的化合物，通过 CAS 号查询化合物名称，并结合相关文献确定石斛属花朵的挥发性成分。采用 Microsoft Excel 2020 软件对试验数据进行整理分析，采用 Origin 2023 软件进行聚类分析。

2 结果与分析

2.1 石斛属不同组品种的挥发性成分

依据 GC-MS 条件对供试石斛品种进行挥发性成分测定，依次得到 12 个石斛品种挥发性成分的总离子流图（图 2）。对总离子流图中各信号峰经质谱数据系统检索比对，确定挥发性组分中的化合物名称，并用峰面积归一化法进行定量分析，计算出化合物相对含量。

对石斛属 5 个寡花组和 7 个顶叶组不同品种的盛花期花朵挥发性成分进行鉴定，共检测出 74 种挥发性物质，其中，烯类 36 种、醛类 13 种、醇类 12 种、酯类 3 种、酮类 5 种、烷烃类 3 种、

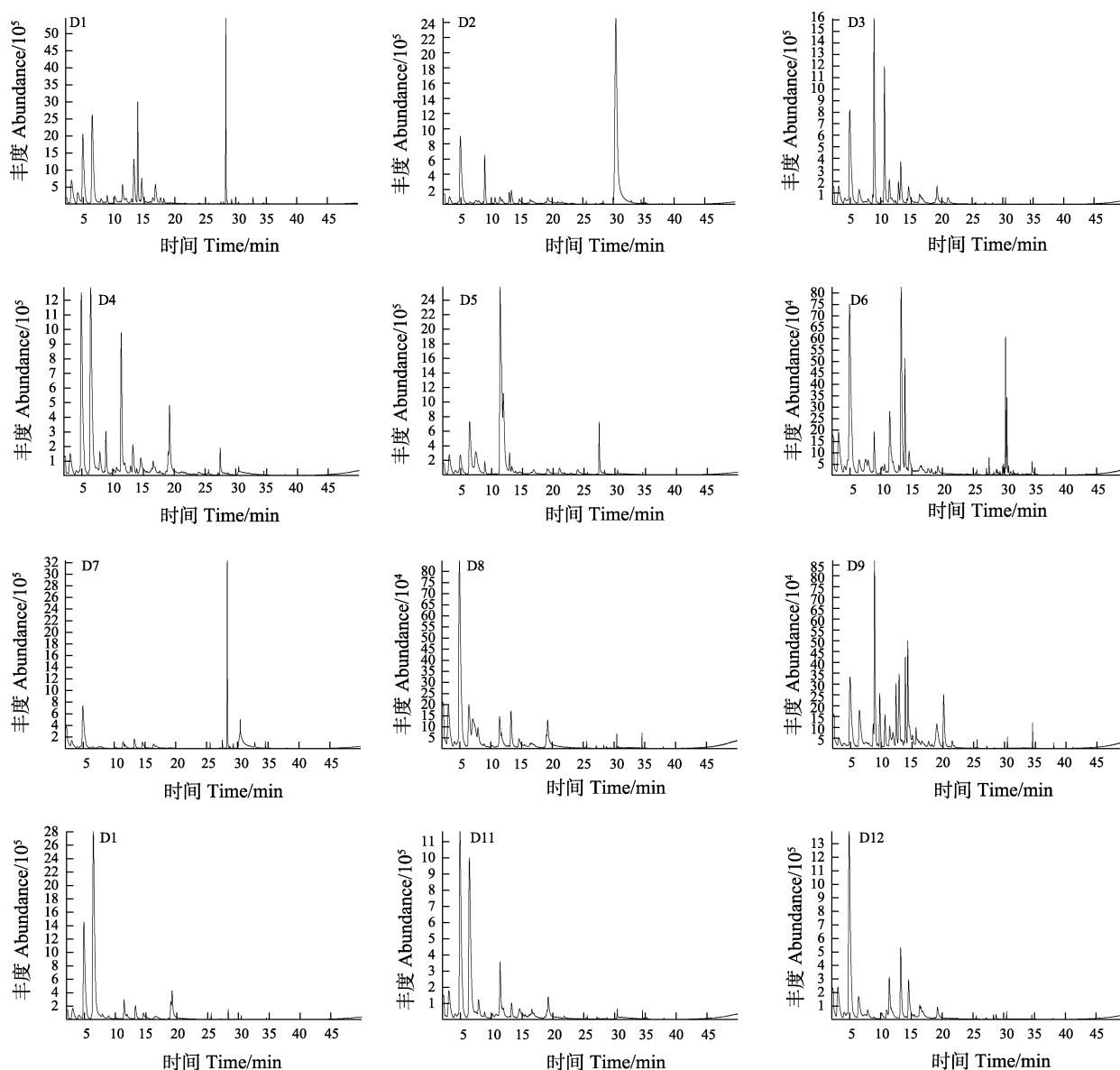


图 2 12 种石斛花朵挥发性物质总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatograms of volatile oil from 12 *Dendrobium* flowers

芳香族类 2 种（表 2）。研究结果表明，石斛属花朵中的挥发性物质组成丰富，并且不同品种的石斛花朵挥发性物质组成存在较大差异。供试的 12 种石斛属花朵挥发性物质种类较多的是寡花组中的竹叶石斛，有 47 种；其次是顶叶组中的鼓槌石斛和苏瓣石斛，分别有 37 种和 35 种，最少的是顶叶组中的黄法式石斛，仅有 18 种；其余石斛的挥发性物质种类均在 20 种以上。

供试石斛属花朵中的挥发性物质大多以烯类化合物为主，仅有顶叶组中的小黄花石斛和密花石斛以醛类化合物为主。其中竹叶石斛中的烯类化合物最多，有 24 种，苏瓣石斛次之，有 21 种，

短棒石斛和鼓槌石斛均达 16 种，有 4 种石斛的烯类化合物少于 10 种，最少的是小黄花石斛和密花石斛，仅有 7 种。供试石斛属花朵的挥发性物质中，醛类化合物的种类仅次于烯类，不同种间差异不大，大多均有 10 种左右，其中黄法式石斛的醛类化合物最少，仅有 5 种。醇类、酯类和酮类化合物在 12 种石斛属花朵中普遍存在，醇类化合物在竹叶石斛和流苏石斛中种类最多，达到 7 种，黄法式石斛和密花石斛最少，仅有 1 种；酯类和酮类化合物在供试 12 种石斛中的种类均较少，均少于 5 种；此外，还在少数石斛中检测到烷烃类和芳香族类化合物，其中竹叶石斛中含有这 2 类物质（表 2）。

表 2 12 种石斛属花朵的主要挥发性物质类别及数量

Tab. 2 Classification and number of main volatile components in 12 *Dendrobium* flowers

组别 Group	编号 No.	烯类 Alkene	醛类 Aldehyde	醇类 Alcohols	酯类 Esters	酮类 Ketone	芳香族类 Aromatics	烷烃类 Alkanes	合计 Total
寡花组	D1	24	10	7	2	1	1	2	47
	D2	12	7	3	1	3	0	3	29
	D3	10	9	7	1	1	0	0	28
	D4	16	10	3	2	1	0	0	32
	D5	11	9	6	2	2	0	0	30
顶叶组	D6	21	8	3	1	2	0	0	35
	D7	9	7	3	2	2	0	1	24
	D8	9	5	1	1	1	1	0	18
	D9	16	9	6	1	3	2	0	37
	D10	11	10	2	1	2	1	0	27
	D11	7	10	4	1	2	0	1	25
	D12	7	10	1	1	2	0	0	21

通过比较分析发现，供试的 12 种石斛属种质资源花朵中检测到的挥发性物质组成差异较大，共有成分有 7 种，分别为月桂烯、3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯、反式-2-戊烯醛、反式-2-己烯醛、反式-2-辛烯醛、丙烯酸异冰片酯和 1-戊烯-3-酮。除了 2 组石斛所含有的共有成分外，寡花组石斛中的共有成分有(+)- α -蒎烯、桉烯、3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯、 β -石竹烯、正己醛和(E)-2-庚烯醛；顶叶组石斛中的共有成分有正己醇（表 3）。

进一步分析发现，月桂烯、(+)-3-蒎烯、D-柠檬烯、罗勒烯、3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯、 β -石竹烯和 α -芹子烯是主要的烯类化合物，大多香气阈值均较低，也是典型的花香成分。正己醛、庚醛和反式-2-己烯醛是主要的醛类化合物，而醇类化合物以正己醇为主（表 3）。

2.2 不同组石斛属挥发性物质含量分析

挥发性物质组成及含量的差异造成了香气的

差异。研究结果表明，供试的 12 种石斛中烯类和醛类含量均占绝对优势，2 类成分的总含量均超过 60%。在总挥发性物质的占比中，除小黄花石斛和密花石斛的醛类化合物的占比高于烯类化合物外，其他石斛都是烯类化合物占比较高，苏瓣石斛的烯类化合物占比显著高于其他石斛，占 60%，其次为竹叶石斛、短棒石斛和黄法式石斛，分别占 51%、50%、50%，小黄花石斛最少，仅占 28%。醛类化合物在小黄花石斛和密花石斛中占比最高，为其主要的花香成分，分别占 40%和 48%，在竹叶石斛中最少，只占 21%。醇类化合物是导致香气类型差异的重要部分，在供试的 12 种石斛中普遍存在，在流苏石斛中占比最大，占 25%，在黄法式石斛、聚石斛和密花石斛中占比最少，分别占 6%、7%和 5%。酯类化合物和酮类化合物在石斛中的占比均不高，酯类化合物还具有宜人的清香，是石斛属花朵挥发性物质的组成

表 3 12 种石斛属花朵的主要挥发性成分及含量
Tab. 3 Components and contents of main volatiles in 12 *Dendrobium* flowers

编号 No.	成分 Compound		相对含量 Relative content/%											
	中文名 Chinese name	英文名 English name	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12
1	α -侧柏烯	α -thujene	0.20	0.18	0.83	0.22	—	—	—	—	1.25	0.26	0.68	—
2	(+)- α -蒎烯	(1R)-2,6,6-(+)- α -pinene	1.02	5.86	21.80	3.08	1.41	3.46	—	1.19	12.92	0.74	—	0.30
3	4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)双环[3.1.0]2-己烯	4-methylene-1-(1-methylthyl)-Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene	—	0.08	—	0.09	—	—	—	—	3.73	—	—	—
4	桉烯	sabinene	0.27	0.93	16.04	0.82	0.06	0.81	—	—	2.60	—	1.04	—
5	月桂烯	β -yrcene	3.39	1.29	3.71	12.71	37.29	8.25	2.32	13.14	2.16	2.99	6.86	6.44
6	(-)- α -蒎烯	(-)- α -pinene	—	—	—	—	—	—	—	1.59	—	—	0.67	—
7	(+)-3-萜烯	(+)-3-carene	1.28	1.35	—	1.56	15.87	—	—	4.41	1.83	1.07	1.92	—
8	松油烯	α -terpinene	—	—	0.35	—	—	—	—	—	4.10	—	—	—
9	D-柠檬烯	D-limonene	0.81	—	2.67	0.79	2.21	0.59	—	0.21	6.50	0.39	—	—
10	3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene	7.39	2.15	6.52	3.04	1.24	18.49	3.92	—	0.50	2.40	1.96	11.31
11	2-蒎烯	α -pinene	—	—	—	—	—	—	—	—	0.34	—	—	—
12	罗勒烯	β -ocimene	9.67	—	—	0.39	0.26	6.91	—	—	5.23	—	—	0.16
13	γ -松油烯	γ -terpinene	0.32	0.05	0.39	—	0.11	0.29	—	—	8.77	0.04	—	0.09
14	(6E)-1-乙基-6-亚乙基环己烯	1-ethyl-6-ethylidenecyclohexene	0.40	—	—	0.37	—	—	—	—	1.45	0.06	—	—
15	α -水芹烯	α -phellandrene	—	—	—	—	—	—	—	2.77	—	0.24	0.30	0.35
16	萜品油烯	terpinolene	0.14	—	0.09	0.19	—	—	—	—	1.29	—	—	—
17	2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯	2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene	0.99	—	—	0.34	0.06	0.54	—	—	0.68	—	—	—
18	别罗勒烯	(4E,6Z)-2,6-dimethylocta-2,4,6-triene	0.62	—	—	—	—	0.35	—	—	0.24	—	—	—
19	β -榄香烯	(1S,2S,4R)-1-Ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)cyclohexane	0.16	—	—	—	—	0.63	1.18	—	—	—	—	—
20	[1R-(1R*,4Z,9S*)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]4-十一烯	(1R,4Z,9S)-4,11,11-trimethyl-8-methylidenebicyclo[7.2.0]undec-4-ene	0.12	—	—	0.23	—	—	0.12	—	—	—	—	—
21	香树烯	alloaromadendrene	0.03	0.18	—	—	—	—	0.06	—	—	—	—	—
22	β -石竹烯	caryophyllene	10.80	0.21	0.07	0.17	0.26	0.11	25.32	0.27	—	0.59	—	0.26
23	β -毕澄茄烯	β -cubebene	0.24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	(+)-环苜蓿烯	humulene	—	—	—	—	—	0.11	—	—	—	—	—	—
25	[1S-(1 α ,4 α ,7 α)]-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢化-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)奥	α -guaiene	0.04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	α -律草烯	humulene	0.31	—	—	—	—	0.17	0.69	—	—	0.03	—	—
27	反式-摩勒-4(15),5二烯	cis-muurolo-4(15),5-diene	0.02	—	—	—	—	0.31	0.07	—	—	—	—	—
28	(+)- γ -古芸烯	(+)- γ -gurjunene	—	—	—	—	—	0.40	—	—	—	—	—	—
29	(+)- β -芹子烯	(+)- β -selinene	—	—	—	—	—	5.07	—	—	—	—	—	—
30	α -芹子稀	α -selinene	—	62.95	—	—	—	2.83	20.39	—	—	—	—	—
31	δ -愈创木烯	(3S,3aS,5R)-3,8-dimethyl-5-prop-1-en-2-yl-1,2,3,3a,4,5,6,7-octahydroazulene	—	—	—	—	0.05	0.35	—	0.31	—	—	—	—

续表 3 12 种石斛属花朵的主要挥发性成分及含量
Tab. 3 Components and contents of main volatiles in 12 *Dendrobium* flowers (continued)

编号 No.	成分 Compound		相对含量 Relative content/%											
	中文名 Chinese name	英文名 English name	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12
32	(-)- α -人参烯	α -panasinsanene	—	—	—	0.07	—	0.25	—	—	—	—	—	—
33	β -去二氢菖蒲烯	1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-1-methylene-4-isopropyl-naphthalene	0.07	—	—	0.03	—	0.14	—	—	—	—	—	—
34	羟基石竹烯	caryophylla-4(12),8(13)-dien-5 α -ol	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	8-十七烷烯	8-heptadecene	0.03	0.07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
36	(1S,2E,4R,7E,11E)-2,7,11-西柏三烯-4-醇	(1R,2E,4S,7E,11E)-4-isopropyl-1,7,11-trimethyl-2,7,11-cyclotetrad ecatrien-1-ol	—	—	—	—	—	0.18	—	0.27	—	—	—	—
37	反式-2-戊烯醛	(E)-2-pentenal	2.99	0.16	1.09	0.48	0.83	0.80	0.72	2.42	0.60	1.05	0.65	1.37
38	正己醛	hexanal	16.64	16.96	22.85	25.11	5.09	28.60	27.98	—	10.55	23.39	35.20	46.35
39	反式-2-己烯醛	trans-2-hexanal	22.30	0.36	3.77	26.92	12.36	2.32	0.95	1.81	5.87	49.57	31.39	6.37
40	庚醛	heptanal	0.93	0.15	1.05	2.78	—	2.01	0.89	—	0.57	1.14	3.10	2.12
41	苯甲醛	benzaldehyde	0.36	—	—	0.39	—	0.17	—	—	0.42	—	—	1.26
42	(E)-2-庚烯醛	(E)-2-heptenal	1.50	0.12	0.53	0.52	0.08	0.96	0.27	—	—	0.13	0.67	1.25
43	反式-2-辛烯醛	(E)-2-octenal	4.33	1.26	3.71	2.71	0.19	3.10	3.27	1.34	6.74	1.28	2.26	7.21
44	反式-2-癸烯醛	(E)-2-decenal	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.44	0.31	0.29
45	壬醛	nonanal	—	—	0.87	1.94	0.12	—	—	4.37	1.10	1.07	0.91	1.36
46	反式-2-十一烯醛	E-2-undecenal	—	—	0.10	—	—	—	—	—	—	0.11	—	—
47	β -环柠檬醛	β -cyclocitral	0.09	—	—	—	0.16	—	—	—	0.61	—	0.19	—
48	柠檬醛	citral	0.15	—	—	0.50	1.47	—	—	—	—	—	—	—
49	反式-2-壬烯醛	(E)-2-nonenal	0.19	2.23	3.23	7.09	0.74	0.94	0.28	2.75	1.93	5.61	3.47	2.45
50	正戊醇	1-pentanol	—	—	0.52	—	—	—	—	—	—	—	—	—
51	正己醇	1-hexanol	0.35	—	0.62	0.98	8.06	2.55	1.08	35.91	0.81	2.17	1.34	1.32
52	(E)-氧化芳樟醇	trans-linalool oxide (furanoid)	0.28	0.12	—	—	—	—	—	—	0.60	—	0.26	—
53	3,5-二甲基环己醇	3,5-dimethylcyclohexanol	—	—	1.15	—	0.22	0.81	2.08	—	4.35	—	—	—
54	芳樟醇	linalool	4.02	—	1.04	—	0.92	—	—	—	—	—	0.42	—
55	(1 α ,2 α ,5 α)-4,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚-3-烯-2-醇	(1 α ,2 α ,5 α)-4,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-ol	—	—	0.44	1.42	0.56	—	—	—	4.44	2.01	0.61	—
56	4-萜烯醇	terpinen-4-ol	—	—	0.42	—	—	—	—	—	4.90	—	—	—
57	α -松油醇	α -terpineol	—	0.32	1.39	—	1.08	—	—	—	—	—	—	—
58	马鞭草烯醇	(S)-(-)-verbenone	0.07	0.28	—	0.10	—	—	—	—	0.43	—	—	—
59	香茅醇	citronellol	0.03	—	—	—	0.22	—	—	—	—	—	—	—
60	榄香醇	2-[(1R,3S,4S)-4-ethenyl-4-methyl-3-prop-1-en-2-ylcyclohexyl]propan-2-ol	0.03	—	—	—	—	0.14	0.68	—	—	—	—	—
61	(1S,2E,4R,7E,11E)-2,7,11-西柏三烯-4-醇	(1R,2E,4S,7E,11E)-4-isopropyl-1,7,11-trimethyl-2,7,11-cyclotetrad ecatrien-1-ol	0.12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
62	(Z)-戊-2-烯-1-基乙酸酯	(2Z)-pent-2-en-1-yl acetate	0.22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
63	丙烯酸异冰片酯	isobornyl acrylate	0.05	0.08	0.12	0.10	0.05	0.21	0.14	0.38	0.10	0.06	0.13	0.11
64	丙酸香叶酯	geranyl propionate	—	—	—	1.71	4.49	—	0.06	—	—	—	—	—
65	1-戊烯-3-酮	1-penten-3-one	6.39	1.86	4.6	3.15	4.4	6.96	5.97	26.45	1.06	3.02	5.49	9.21

续表 3 12 种石斛属花朵的主要挥发性成分及含量
Tab. 3 Components and contents of main volatiles in 12 *Dendrobium* flowers (continued)

编号 No.	成分 Compound		相对含量 Relative content/%											
	中文名 Chinese name	英文名 English name	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12
66	3,5,5-三甲基-3-环己烯-1-酮	3,5,5-trimethylcyclohex-3-en-1-one	—	—	—	—	—	—	—	—	0.32	—	—	—
67	(1R)-(+)-诺蒎酮	bicyclo[3.1.1]heptan-2-one,6,6-dimethyl-,(1R)-	—	0.16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
68	2-十五烷酮	2-pentadecanone	—	0.08	—	—	—	—	—	—	0.07	0.11	—	—
69	α -紫罗兰酮	α -guaiene	—	—	—	—	0.13	0.20	0.56	—	—	—	0.10	0.43
70	十四烷	tetradecane	0.01	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
71	石竹素	caryophylleneoxide	0.54	0.46	—	—	—	—	1.01	—	—	—	—	—
72	正十七烷	heptadecane	—	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—	0.07	—
73	丁苯	butylbenzene	0.02	—	—	—	—	—	—	—	0.24	—	—	—
74	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)苯	1-isopropenyl-4-methylbenzene	—	—	—	—	—	—	—	0.41	0.70	0.05	—	—
合计			47	29	28	32	30	35	24	18	37	27	25	21

注：—表示未检出。
Note: — indicates no detected.

部分，二者中的占比均不超过 10%。烷烃类化合物只在竹叶石斛、唐氏石斛、红灯笼石斛和小黄花石斛 4 种石斛中检测到，在唐氏石斛中占比最高，达 10%，其他石斛中均只有 4%。芳香族类化合物在竹叶石斛、黄法式石斛、鼓槌石斛和聚石斛 4 种石斛中检测到。竹叶石斛是唯一同时检测到烷烃类和芳香族类化合物的石斛（图 3）。

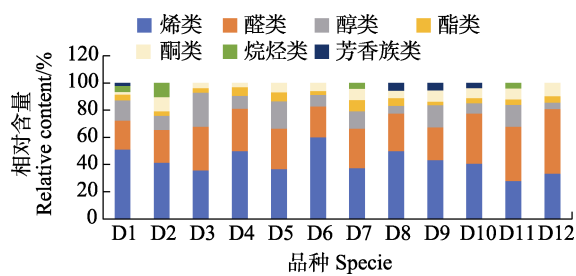


图 3 12 种石斛属植物花的挥发性成分相对含量
Fig. 3 Relative content of volatiles in flowers of 12 *Dendrobium* flowers

2.3 不同组石斛属花朵挥发性成分的聚类分析
利用 Origin 软件对 12 种石斛属植物的花朵香气成分进行聚类分析，热图可对 GC-MS 分析得到的挥发性物质成分数据进行可视化处理，颜色由蓝色到红色代表化合物含量依次增加，颜色越深，物质含量越高。采用 Z 分数[标准化为 $N(0, 1)$]方法对数据进行归一化处理，从聚类分析热图可以看出，12 种石斛属植物聚成 3 个类群，竹叶石斛、流苏石斛和苏瓣石斛为 1 个类群，短棒石斛、

黄花石斛、苏瓣石斛、红灯笼石斛、黄法式石斛、聚石斛、小黄花石斛和密花石斛聚为 1 个类群，该类群又分为 2 个小类群，唐氏石斛、短棒石斛、黄花石斛和红灯笼石斛为 1 个小类群，黄法式石斛、聚石斛、小黄花石斛和密花石斛聚为 1 个小类群，而鼓槌石斛单独成 1 个类群。可以看出寡花组的 5 种石斛全聚为一类，顶叶组石斛中的 5 种石斛又聚为一类，说明根据挥发性物质的种类也可作为石斛分组的参考依据（图 4）。

3 讨论

3.1 石斛兰花朵的主要赋香成分

花朵中的香气成分是植物花朵释放的次生代谢产物，是由各种挥发性香气组分共同作用形成的，具有较高香气值的成分可作为花的特征香气^[14]。已有研究表明，双色茉莉不同原生种及品种之间花香成分的类型一致，萜烯类化合物是最主要的赋香成分^[15-16]。本研究的 12 种石斛花朵中烯类化合物在其总挥发性物质中均占有较高比例，主要的烯类化合物有 D-柠檬烯、桉烯、(+)- α -蒎烯、 α -侧柏烯、 β -石竹烯、罗勒烯、 γ -松油烯、 α -律草烯、月桂烯、毕澄茄烯等。本研究首次测得唐氏石斛、短棒石斛、黄花石斛、苏瓣石斛和小黄花石斛花朵中的挥发性物质，这 5 种石斛的主要花香成分均含有(+)- α -蒎烯、月桂烯、反式-2-己烯醛和 1-戊烯-3-酮。

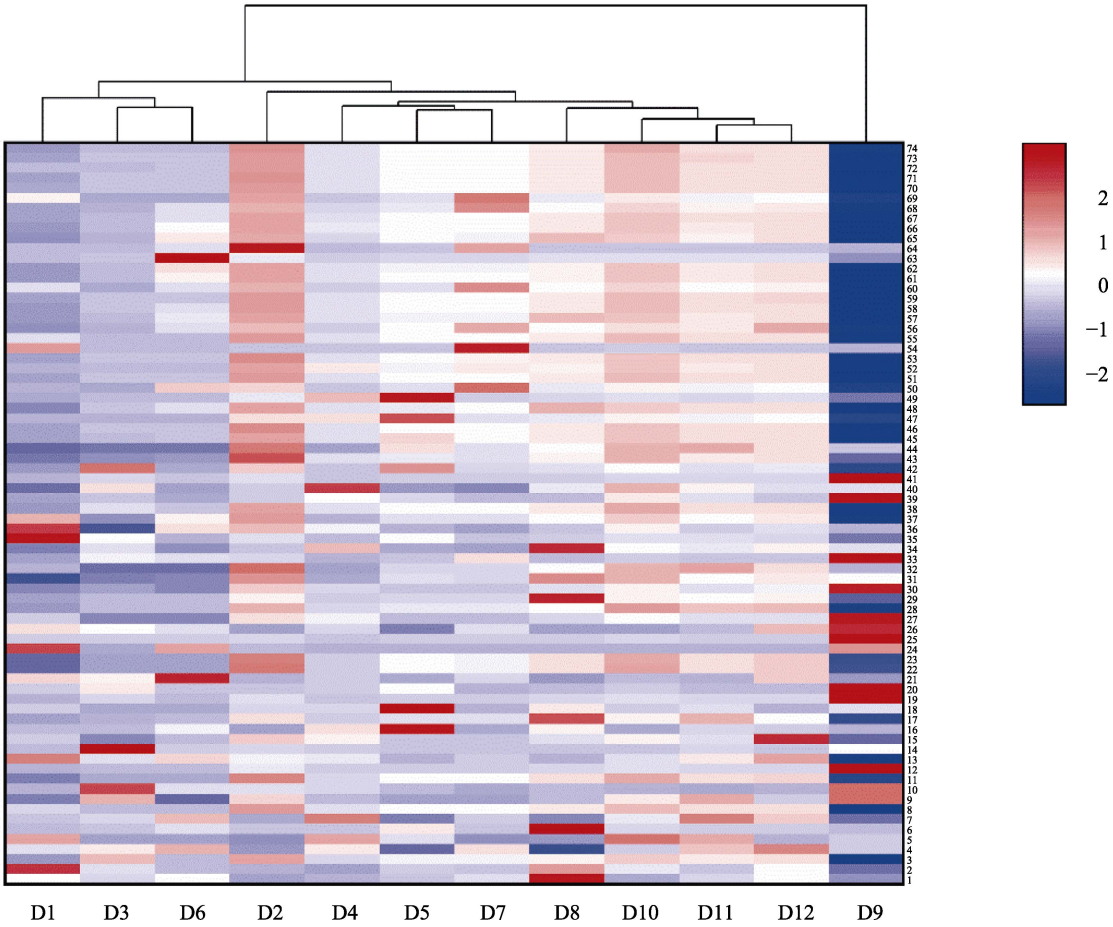


图 4 12 种石斛花朵的挥发性成分聚类分析
Fig. 4 Cluster analysis of volatile components in flowers of 12 *Dendrobium* flowers

夏科等^[17]研究发现，流苏石斛的香气成分含量最高的是罗勒烯，杨晓蓓等^[18]研究发现，流苏石斛香气成分含量最高的是 α -蒎烯和 β -蒎烯，以上研究的供试材料分别来自广西和云南。本研究检测出流苏石斛中香气成分含量最高的是(+)- α -蒎烯、正己醛和桉烯，未检测到罗勒烯，本研究的流苏石斛来自云南，推测同种石斛的主要赋香成分可能由于石斛花朵的采集时间、地点及生长气候等条件的不同而有差异。王元成等^[19]发现黄法式石斛的主要香气成分为芳樟醇、罗勒烯、 β -石竹烯，而本研究发现黄法式石斛的主要赋香成分是(+)- α -蒎烯、月桂烯和(+)-3-萜烯，未检测到罗勒烯和芳樟醇，其成分和相对含量差异较大。丁灵等^[20]研究分析了 7 种不同花色密花石斛的挥发性成分，与本研究密花石斛花朵的主要挥发性成分的组成和含量明显不同。仇硕等^[10]分析测定了 3 种不同花色聚石斛花朵的挥发性成分，与

本研究中的黄法式石斛和密花石斛花朵的主要挥发性化合物种类数量接近，但在含量上均有差异。红灯笼石斛的主要赋香成分是月桂烯、 β -石竹烯、 α -芹子烯，颜沛沛等^[21]研究发现，红灯笼石斛中香气成分含量最高的成分是乙酸辛酯，其余成分也极其相似，而本研究中未检测出乙酸辛酯。李崇晖等^[6]在引种于云南的鼓槌石斛中未检测到顺式- β -罗勒烯，含量最高的为 3-萜烯，而夏科等^[17]通过检测发现，广西的鼓槌石斛中顺式- β -罗勒烯含量较高，未检测到 3-萜烯，本研究种也未检测到 3-萜烯，推测是不同地域、不同环境等因素造成石斛挥发性成分的不同。

3.2 不同种类石斛花朵香气在感官上的差异

王文静等^[22]研究发现，不同种类石斛含有的赋香成分的组成和含量不同，从而导致香气的差异性。蒎烯具有松木香味，蒎烯中含量最高的 α -蒎烯是合成香料的重要原料^[22]。蒎烯、(-)- α -蒎烯

和 β -蒎烯具有松萜特有的强烈松木、针叶及树脂样气息^[23]。本研究中, (+)- α -蒎烯在除红灯笼石斛和密花石斛外, 在其余 10 种石斛花朵中均测得其成分, 而 (-)- α -蒎烯在小黄花石斛以及黄法式石斛中的相对含量较高, 2-蒎烯则为鼓槌石斛的重要赋香成分。月桂烯, 又称香叶烯, 具有令人愉悦的甜橘味和清淡的香脂气味, 是合成香茅醛、薄荷醇和紫丁香醇等香料香精的重要原料和有机中间体^[24], 本研究中的 12 种石斛均含有相对含量较高的月桂烯, 说明月桂烯是石斛属花朵的主要香气成分, 可用于提取精油或制成香水。具有类似甜杏、坚果香气的庚醛^[25]在除黄花石斛和黄法式石斛外的其余石斛中均检测到。正己醛呈青草清香及苹果香味^[26], 在供试所有石斛中均存在, 相对含量最高达 46.35%。研究结果可为培育石斛属芳香品种及其精油的开发应用提供一定的理论参考。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (Part I)[M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020. (in Chinese)
- [2] 张莹, 王雁, 李振坚, 田敏. 不同石斛兰香气成分的 GC-MS 分析[J]. 广西植物, 2011, 31(3): 422-426.
ZHANG Y, WANG Y, LI Z J, TIAN M. GC-MS analysis on aroma components in four *Dendrobium* cultivars[J]. Guihaia, 2011, 31(3): 422-426. (in Chinese)
- [3] 孙仲享, 宋圆圆, 曾任森. 植物挥发物介导的种内与种间关系研究进展[J]. 华南农业大学学报, 2019, 40(5): 166-174.
SUN Z X, SONG Y Y, ZENG R S. Advances in studies on intraspecific and interspecific relationships mediated by plant volatiles[J]. Journal of South China Agricultural University, 2019, 40(5): 166-174. (in Chinese)
- [4] 张俊霞, 臧德奎. 芳香植物的园林应用[J]. 现代园林, 2015, 12(10): 750-755.
ZHANG J X, ZANG D K. Application of aromatic plants in garden landscape[J]. Modern Landscape Architecture, 2015, 12(10): 750-755. (in Chinese)
- [5] 郝瑞杰. 植物花香研究[M]. 北京: 中国林业出版社, 2014.
HAO R J. Research on plant flower fragrance[M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 2014. (in Chinese)
- [6] 李崇晖, 黄明忠, 黄少华, 尹俊梅. 4 种石斛属植物花朵挥发性成分分析[J]. 热带亚热带植物学报, 2015, 23(4): 454-462.
LI C H, HUANG M Z, HUANG S H, YIN J M. Volatile components in flowers of four *Dendrobium* species[J]. Journal of Tropical and Subtropical Botany, 2015, 23(4): 454-462. (in Chinese)
- [7] 吕素华, 徐萌, 张新风, 刘京晶, 斯金平. 11 个铁皮石斛杂交家系鲜花的挥发性成分分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(6): 52-57.
LYU S H, XU M, ZHANG X F, LIU J J, SI J P. Studies on volatile constituents of 11 families of *Dendrobium officinale* flowers[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2016, 22(6): 52-57. (in Chinese)
- [8] 黄昕蕾, 郑宝强, 王雁. 鼓槌石斛不同花期香气成分及盛花期香气日变化规律研究[J]. 林业科学研究, 2018, 31(4): 142-149.
HUANG X L, ZHENG B Q, WANG Y. Study on the aroma components in flowers of *Dendrobium chrysotoxum* at different florescence stages and diurnal variation of full blooming stage[J]. Forestry Research, 2018, 31(4): 142-149. (in Chinese)
- [9] 袁明焱, 王雅琴, 李一泽, 谢勇, 胡江苗, 杨柳. 基于 SPME-GC-MS 法分析美花石斛花的香气组成[J]. 香料香精化妆品, 2018, 46(4): 23-25, 69.
YUAN M Y, WANG Y Q, LI Y Z, XIE Y, HU J M, YANG L. Analysis of aroma components of *Dendrobium loddigesii* Rolfe flower by SPME-GC-MS[J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2018, 46(4): 23-25, 69. (in Chinese)
- [10] 仇硕, 郑文俊, 夏科, 唐凤鸾, 赵健, 丁莉, 赵志国. 细茎石斛花朵挥发性成分分析[J]. 广西植物, 2019, 39(11): 1-15.
QIU S, ZHENG W J, XIA K, TANG F L, ZHAO J, DING L, ZHAO Z G. Volatile components in flowers of *Dendrobium moniliforme*[J]. Guihaia, 2019, 39(11): 1482-1495. (in Chinese)
- [11] PINO J A, MARBOT R, VÁZQUEZ C. Characterization of volatiles in strawberry guava (*Psidium cattleianum* Sabine) fruit[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(12): 5883-5887.
- [12] MINH T N T, ONISHI Y, CHOI H S, KONDO Y, SAWAMURA M. Characteristic odor components of *Citrus sphaerocarpa* Tanaka (Kabosu) cold-pressed peel oil[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(10): 2908-2913.
- [13] BOONBUMRUNG S, TAMURA H, MOOKDASANIT J, NAKAMOTO H, ISHIHARA M, YOSHIKAWA T, VARANYANONDET W. Characteristic aroma components of the volatile oil of yellow keaw mango fruits determined by limited odor unit method[J]. Food Science and Technology Research, 2001, 7(3): 200-206.

- [14] 金蕾, 杨美玲, 王纪忠. 植物花香物质代谢的研究进展[J]. 现代园艺, 2019(5): 8-10.
JIN L, YANG M L, WANG J Z. Research progress in plant floral metabolism[J]. Modern Horticulture, 2019(5): 8-10. (in Chinese)
- [15] 张怀辉, 杨晓云, 杨勇, 刘静, 周文忠, 马香艳, 侯英. 温度对不同花期双色茉莉花香成分的影响研究[J]. 云南化工, 2018, 45(6): 26-31.
ZHANG H H, YANG X Y, YANG Y, LIU J, ZHOU W Z, MA X Y, HOU Y. Influences of temperature on fragrances of different flowering time *Brunfelsia acuminata* (Pohl.) Benth[J]. Yunnan Chemical Industry, 2018, 45(6): 26-31. (in Chinese)
- [16] 王金娥, 朱岳麟, 熊常健. 月桂烯的来源及其在香料化学中的应用[J]. 山东化工, 2011, 40(3): 47-50.
WANG J E, ZHU Y L, XIONG C J. Sources and application in perfume chemistry of myrcene[J]. Shandong Chemical Industry, 2011, 40(3): 47-50. (in Chinese)
- [17] 夏科, 赵志国, 吴巧芬, 蒋庆鸿, 仇硕. 七种石斛花朵挥发性成分分析[J]. 广西植物, 2021, 41(7): 1104-1111.
XIA K, ZHAO Z G, WU Q F, JIANG Q H, QIU S. Analysis of volatile components in the flowers of seven species of *Dendrobium*[J]. Guihaia, 2021, 41(7): 1104-1111. (in Chinese)
- [18] 杨晓蓓, 王雅琴, 谢勇, 杨柳. 顶空固相微萃取和气相色谱-质谱联用分析流苏石斛花的香气成分[J]. 日用化学科学, 2019, 42(8): 40-43.
YANG X B, WANG Y Q, XIE Y, YANG L. Analysis of aroma components in *Denrobium fimbriatum* Hook. flower by SPME-GC-MS[J]. Detergent & Cosmetics, 2019, 42(8): 40-43. (in Chinese)
- [19] 王元成, 张萌, 周晓星, 单玉莹, 孙振元, 李振坚. 基于GC-MS的五种石斛花朵挥发性成分鉴定与差异性分析[J]. 林业科学研究, 2022, 35(1): 132-140.
WANG Y C, ZHANG M, ZHOU X X, SHAN Y Y, SUN Z Y, LI Z J. Floral volatile components from five *Dendrobium* species based on SPME-GC-MS[J]. Forest Research, 2022, 35(1): 132-140. (in Chinese)
- [20] 丁灵, 李崇晖, 尹俊梅. 七种秋石斛鲜花挥发性成分差异性分析[J]. 广西植物, 2016, 36(3): 361-368, 288.
DING L, LI C H, YIN J M. Analysis on the volatile components in seven cultivars of *Dendrobium*[J]. Guihaia, 2016, 36(3): 361-368, 288. (in Chinese)
- [21] 颜沛沛, 叶炜, 江金兰. 报春石斛花香气成分及其日变化规律[J]. 亚热带植物科学, 2020, 49(3): 168-174.
YAN P P, YE W, JIANG J L. Compounds and diurnal variation of floral scent emitted from *Dendrobium primulinum*[J]. Subtropical Plant Science, 2020, 49(3): 168-174. (in Chinese)
- [22] 王文静, 吕思佳, 汪庆昊, 何凡, 吴月燕. 植物花香物质代谢与调控研究进展[J]. 分子植物育种, 2021, 19(22): 7612-7617.
WANG W J, LYU S J, WANG Q H, HE F, WU Y Y. Compounds and diurnal variation of floral scent emitted from *Dendrobium primulinum*[J]. Molecular Plant Breeding, 2021, 19(22): 7612-7617. (in Chinese)
- [23] 朱福鸿, 张萃, 魏凤香. α -蒎烯药理及应用研究概况[J]. 药物化学, 2015, 3(3): 23-28.
ZHU F H, ZHANG C, WEI F X. Overview of research on pharmacology and application of α pinene[J]. Hans Journal of Medicinal Chemistry, 2015, 3(3): 23-28. (in Chinese)
- [24] 蒋雁峰, 裴雁, 李菊仁. α -蒎烯合成香料研究进展[J]. 湖南化工, 1999, 29(4): 4-6.
JIANG Y F, PEI Y, LI J R. A study on perfume synthesis from α -pinene[J]. Hunan Chemical Industry, 1999, 29(4): 4-6. (in Chinese)
- [25] 何丽芝, 王婧, 赵振东, 陈玉湘, 古研. 3-蒎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.
HE L Z, WANG J, ZHAO Z D, CHEN Y X, GU Y. Research progress on resources and bioactivity applications of 3-carene[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2011, 31(3): 122-126. (in Chinese)
- [26] 曹琦, 王建军, 邓丽莉, 曾凯芳. 己醛处理对脐橙果实贮藏品质的影响[J]. 食品科学, 2015, 36(20): 252-257.
CAO Q, WANG J J, DENG L L, ZENG K F. Effect of hexanal treatment on storage quality of navel orange fruit[J]. Food Science, 2015, 36(20): 252-257. (in Chinese)