

不同石斛兰香气成分的 GC-MS 分析

张莹¹, 王雁², 李振坚², 田敏¹

(1. 中国林科院 亚热带林业研究所, 浙江 富阳 311400; 2. 中国林科院 林业研究所, 北京 100091)

摘要: 利用 GC/MS 技术分析了四种石斛兰 *Dendrobium Nora Tokunaga*、*Dendrobium Green Lantern*、*Dendrobium Spider Lily* 和 *Dendrobium Little Green Apples* 花朵的香气成分。结果表明, 四种石斛兰香气成分的种类和含量存在明显差异, 其中 *Dendrobium Nora Tokunaga* 有香气成分 15 种, 相对含量为 79.62%; *Dendrobium Green Lantern* 有 31 种, 相对含量 94.97%; *Dendrobium Spider Lily* 有 88 种, 相对含量 87.45%; *Dendrobium Little Green Apples* 有 79 种, 相对含量 89.49%。烯烃类、醇类和醛类三类化合物占四种石斛兰挥发物总量的 63.33%、81.64%、70.47% 和 66.31%。己醛、2-己烯醛和丁羟甲苯是四种石斛兰共有的主要香气成分, 石竹烯是 *Dendrobium Green Lantern* 和 *Dendrobium Spider Lily* 的特征香气成分, *Dendrobium Little Green Apples* 的苹果香气可能来源于花朵中乙酸乙酯的果香气息。

关键词: 石斛; 香气成分; GC/MS 技术

中图分类号: S682.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2011)03-0422-05

GC-MS analysis on aroma components in four *Dendrobium* cultivars

ZHANG Ying¹, WANG Yan², LI Zhen-Jian², TIAN Min¹

(1. *Research Institute of Subtropical Forest, Chinese Academy of Forestry, Fuyang 311400, China;*

2. Research Institute of Forestry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: The aroma components of four *Dendrobium* cultivars (*Dendrobium Nora Tokunaga*, *Dendrobium Green Lantern*, *Dendrobium Spider Lily* and *Dendrobium Little Green Apples*) were analyzed by GC/MS technology. The results showed that there were differences in both aroma components and relative contents among the four *Dendrobium* cultivars. There were 15 aroma components in *Dendrobium Nora Tokunaga*, and the relative content was 79.62%. 31 aroma components in *Dendrobium Green Lantern* and the relative content was 94.97%. 88 aroma components in *Dendrobium Spider Lily* and the relative content was 87.45%. 79 aroma components in *Dendrobium Little Green Apples* and the relative content was 89.49%. Alkyl, alcohol and aldehyde were the major compounds, and their relative contents were 63.33%, 81.64%, 70.47% and 66.31% in the four cultivars respectively. Hexanal, 2-hexenal and butylated hydroxytoluene were the major aroma components of the four *Dendrobium* cultivars, and caryophyllene was the major aroma components of *Dendrobium Green Lantern* and *Dendrobium Spider Lily*. The apple odor of *Dendrobium Little Green Apples* was originated from ethyl acetate probably.

Key words: *Dendrobium*; aroma components; GC/MS

石斛兰 (*Dendrobium*) 为兰科 (Orchidaceae) 第二大属, 与卡特兰 (*Cattleya*)、蝴蝶兰 (*Phalaenopsis*) 和文心兰 (*Oncidium*) 被列为世界四大观赏洋兰

(Bill 等, 2002; 王雁等, 2007)。在石斛属 1000 多个原生种中, 迄今已有 170 种被育种家使用, 培育出了大量杂交品种 (Kamemoto & Amore, 1999)。培育

收稿日期: 2010-09-17 修回日期: 2010-12-11

基金项目: 浙江省自然科学基金 (Y3100242) [Supported by the Natural Science Foundation Project of Zhejiang Province (Y3100242)]

作者简介: 张莹 (1982-), 女, 山东菏泽人, 硕士, 助理研究员, 从事园林植物应用等研究, (E-mail) lingchenzy@163.com.

花大、色艳且芳香的品种是石斛兰育种的重要趋势之一,但目前栽培石斛兰多不具有香味。国内外已利用 GC/MS 技术对苹果、柑橘等水果的香气物质进行了研究(Scalzo 等,2001;Minh 等,2002),观赏植物香气成分的分析仅见茉莉花(高丽萍等,2001;Watanabe 等,1993)、姜花(范燕萍等,2007)等,石斛兰香气的研究尚未见相关报道。本论文将报道利用固相微萃取法结合 GC/MS 技术对四种石斛兰新鲜花朵的挥发性香气成分及含量进行的分析结果,以期对石斛兰香气形成、释放机理及芳香型新品种选育提供一定理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料

样品为具清香味的石斛兰品种 *Dendrobium Nora Tokunaga* (*D. atrovioiaceum* 'Pygmy' × *D. rhodostictum*)、*Dendrobium Green Lantern* (*Dendrobium Dawn Maree* × *Dendrobium cruentum*) 和 *Dendrobium Spider Lily* (*Dendrobium Roy Tokuna-*

ga × *D. alexandrae*) 以及具淡淡苹果香的 *Dendrobium Little Green Apples* (*Dendrobium Green Elf* × *D. convolutum*) 盛开的完整花朵,材料采集于中国林科院亚林所种苗基地。

1.2 方法

1.2.1 香气采集 每种材料选 5 株作为采集对象,每株重复采样 3 次,将晴天 10:00~11:00 采集的样品置于玻璃瓶中,采用固相微萃取法,40 °C 下,65 μm PDMS/DVB 萃取头萃取 30 min 进样。

1.2.2 GC/MS 分析 采用美国 Agilent6890N 气相色谱仪-5975B 质谱仪,色谱柱 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm HP-5MS 石英毛细管柱。GC/MS 条件:电离方式 EI,电子能量 70 eV,进样口温度 250 °C,柱温 35 °C 保持 2 min,以 5 °C · min⁻¹ 升至 80 °C,再以 8 °C · min⁻¹ 升至 180 °C,再以 8 °C · min⁻¹ 升至 250 °C;四级杆温度 150 °C,离子源温度 230 °C,接口温度 280 °C;扫描质量数范围 30~500 amu。成分鉴定:根据质谱数据和 GC/MS 气质联用仪标准图谱数据库的检索结果定性;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。

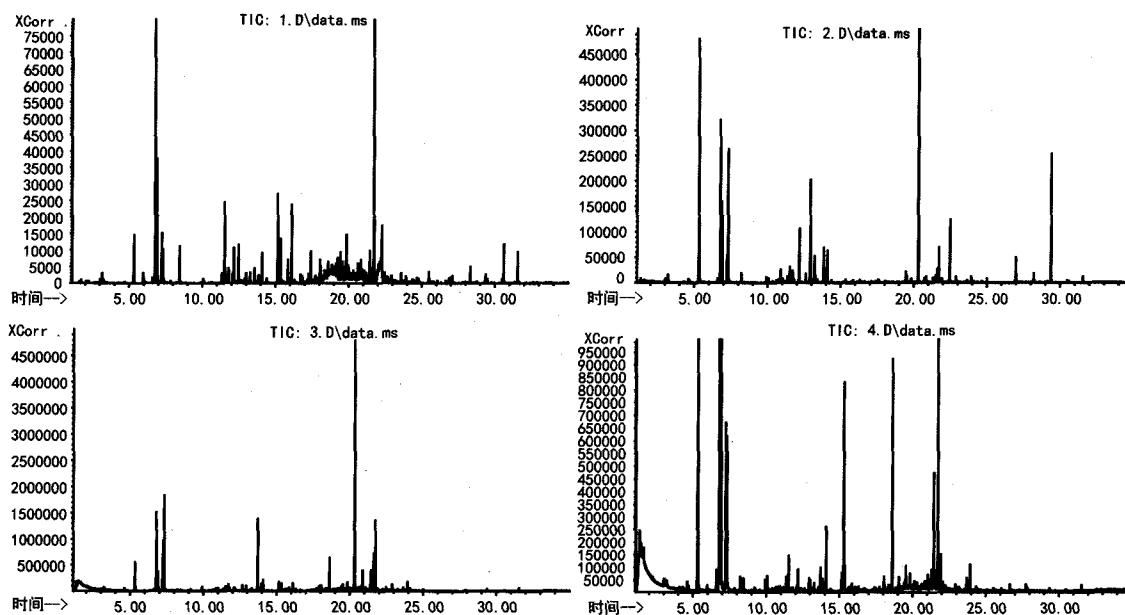


图 1 四种石斛兰挥发性成分的 GC/MS 总离子流图

Fig. 1 Ion chromatogram of scent compositions in four *Dendrobium*

2 结果与分析

2.1 四种石斛兰挥发性化合物的分类

图 1 为四种石斛兰鲜花盛开期挥发性成分的总

离子流图。经 GC/MS 分析,测得 *Dendrobium Nora Tokunaga* 共有挥发性化合物成分 15 种,相对含量为 79.62%; *Dendrobium Green Lantern* 有 31 种,相对含量为 94.97%; *Dendrobium Spider Lily* 有 88 种,相对含量为 87.45%; *Dendrobium Little*

Green Apples 有 79 种, 相对含量为 89.49%。由此可见, 石斛兰的品种不同, 其挥发物的组分之间差异明显。将鉴定出的四种石斛兰的挥发性成分划分为烯烃类、醇类、醛类、酮类、酯类、烷烃类和其它(包括胺、酸和烯/醇氧化物等)共 7 类化合物, 各类的组分及含量如表 1 所示。

由表 1 可知, *Dendrobium Nora Tokunaga* 中烯烃类化合物的组分和含量最高, 其次是醛类化合物, 两者的相对含量总和高于 50%, 在 15 种化合物中相对含量在 1.00% 以上的组分有 14 种, 相对含量达 78.75%。*Dendrobium Spider Lily* 中烯烃类化

合物的组分有 24 种, 相对含量为 36.39%, 醇类化合物其次, 烷烃类化合物的组分也较多, 有 13 种化合物, 但相对含量仅有 4.36%。*Dendrobium Green Lantern* 和 *Dendrobium Little Green Apples* 中醛类化合物的相对含量最高, 其次是醇类和烯烃类化合物, 相对含量在 1.00% 以上的组分均不到总数的一半, 但相对含量却分别达 88.53% 和 69.77%。总之, 在四种石斛兰花朵的挥发物中, 烯烃类、醇类、醛类这 3 种化合物的组分和相对含量均占有绝大部分的比例, 而酮类和酯类的比例都很低, 说明烯烃类、醇类、醛类化合物在石斛兰的香味中起着重要作用。

表 1 四种石斛兰香气化合物分类

Table 1 Classification to the scent compositions of four *Dendrobium* cultivars

品种 Cultivars	化合物名称 Component name	总组分 No.	总相对含量(%) Relative content	含量在 1% 以上的组分 No. (>1%)	1% 以上组分的相对含量 Relative content(%)
<i>Dendrobium Nora Tokunaga</i>	烯烃类 Alkenes	4	24.89	3	24.02
	醇类 Alcohol	3	15.85	3	15.85
	醛类 Aldehydes	3	22.59	3	22.59
	酮类 Ketones	0	0	0	0
	酯类 Esters	2	5.26	2	5.26
	烷烃类 Alkanes	1	1.98	1	1.98
	其它 Others	2	9.05	2	9.05
	合计 Total	15	79.62	14	78.75
<i>Dendrobium Green Lantern</i>	烯烃类 Alkenes	4	23.45	3	22.75
	醇类 Alcohol	8	23.74	6	23.14
	醛类 Aldehydes	5	34.45	3	33.45
	酮类 Ketones	1	1.04	1	1.04
	酯类 Esters	4	1.52	0	0
	烷烃类 Alkanes	7	10.37	2	8.15
	其它 Others	2	0.40	0	0
	合计 Total	31	94.97	15	88.53
<i>Dendrobium Spider Lily</i>	烯烃类 Alkenes	24	36.39	4	30.52
	醇类 Alcohol	18	20.23	3	16.11
	醛类 Aldehydes	11	13.85	3	11.11
	酮类 Ketones	6	1.69	0	0
	酯类 Esters	5	2.42	0	0
	烷烃类 Alkanes	13	4.36	1	1.18
	其它 Others	11	8.51	1	5.92
	合计 Total	88	87.45	12	64.84
<i>Dendrobium Little Green Apples</i>	烯烃类 Alkenes	25	14.03	1	6.92
	醇类 Alcohol	14	22.68	4	19.54
	醛类 Aldehydes	9	29.60	3	26.81
	酮类 Ketones	3	1.27	0	0
	酯类 Esters	5	0.90	0	0
	烷烃类 Alkanes	11	12.77	2	10.37
	其它 Others	12	8.24	1	6.13
	合计 Total	79	89.49	11	69.77

2.2 四种石斛兰主要挥发性成分的比较

表 2 为四种石斛兰中至少有一个种相对含量在 1.00% 以上的化合物名称、出峰时间及相对含量。从表 2 中可看出, 四种石斛兰含有较多相同的化合物成分, 但相同化合物的相对含量却差异明显, 如丁羟甲

苯在 *Dendrobium Nora Tokunaga* 中相对含量为 19.74%, 在 *Dendrobium Little Green Apples* 中相对含量为 6.92%, 而在 *Dendrobium Green Lantern* 中仅有 1.80%。(E)-2-己烯醛、3-己烯-1-醇、乙酸 3-甲基庚酯和丁羟甲苯这四种化合物相对含量为 50.31%,

表 2 四种石斛兰花朵的主要挥发性成分及相对含量

Table 2 The main scent compositions and relative content of the four *Dendrobium* cultivars

序号 No.	保留时间 Retain time (min)	化合物名称 Component name	相对含量 Relative content (%)			
			<i>Dendrobium</i> Nora Tokunaga	<i>Dendrobium</i> Green Lantern	<i>Dendrobium</i> Spider Lily	<i>Dendrobium</i> Little Green Apples
1	3.65	乙酸乙酯 Ethyl acetate	—	—	—	6.13
2	5.32	己醛 Hexanal	3.18	15.74	2.65	10.71
3	6.77	(E)-2-己烯醛 2-Hexenal,(E)-	17.50	11.12	7.33	14.44
4	6.89	3-己烯-1-醇 3-Hexen-1-ol	8.26	5.41	1.99	9.31
5	7.22	反式-2-己烯-1-醇 2-Hexen-1-ol,(E)-	3.13	1.78	4.70	4.47
6	7.30	己醇 1-Hexanol	—	9.01	9.42	4.69
7	8.21	庚醛 Heptanal	—	0.60	0.11	0.40
8	10.89	6-甲基-5-庚烯-2-酮 5-Hepten-2-one,6-methyl-	—	1.04	—	—
9	11.51	顺-3-己烯-1-醇 乙酸 3-Hexen-1-ol,acetate,(Z)-	4.46	—	0.49	1.07
10	12.14	2-乙基正己醇 1-Hexanol,2-ethyl-	—	—	0.32	0.82
11	12.16	7-异丙基-2,3-二氮杂双环[2.2.1]庚烷-2-烯 2,3-Di-azabicyclo[2.2.1]hept-2-ene,7-isopropyl-	—	3.83	—	—
12	12.91	反式-2-辛烯醛 2-Octenal,(E)-	—	6.59	0.51	0.43
13	13.20	2-Decen-1-ol	—	1.66	—	0.10
14	13.70	反芳樟醇氧化物 Linalool oxide trans	—	—	5.92	—
15	14.07	壬醛 Nonanal	—	—	1.13	1.66
16	14.08	3-甲基-环己醇 Cyclohexanol,3-methyl-	—	1.93	—	—
17	15.15	乙酸 3-甲基庚酯 3-Methylheptyl acetate	4.81	—	—	—
18	15.20	(反,反)-2,6-壬二烯醛 2,6-Nonadienal,(E,E)-	1.91	—	0.40	0.26
19	15.27	十甲基环五硅氧烷 Cyclopentasiloxane,decamethyl-	—	—	0.63	5.37
20	15.33	反式-2-壬醛 2-Nonenal,(E)-	—	—	0.68	0.71
21	15.34	2,3-二甲基-1-戊烯 1-Pentene,2,3-dimethyl-	2.29	—	—	—
22	16.10	2-羟基-3-氰基吡啶 2-Hydroxy-3-cyanopyridine	4.24	—	—	—
23	18.60	十二甲基环六硅氧烷 Cyclohexasiloxane,dodecamethyl-	—	—	—	5.00
24	19.44	2,6,11-三甲基十二烷 Dodecane,2,6,11-trimethyl-	1.98	—	—	0.34
25	19.83	十四烷 Tetradecane	—	—	1.18	0.48
26	19.84	草酸,异丁基壬基酯 Oxalic acid,isobutyl nonyl ester	3.49	0.20	—	—
27	20.31	石竹烯 Caryophyllene	—	17.12	20.51	—
28	20.85	α -石竹烯. alpha.-Caryophyllene	—	—	1.95	—
29	20.84	草酸烯丙基辛基酯 Oxalic acid,allyl octyl ester	1.77	—	—	—
30	21.60	α -法呢烯 alpha.-Farnesene	—	—	2.85	—
31	21.72	丁羟甲苯 Butylated Hydroxytoluene	19.74	1.80	5.21	6.92
32	22.47	橙花叔醇 Nerolidol 2	—	3.34	—	—
33	26.98	十七烷 Heptadecane	—	1.20	0.25	—
34	29.37	10-甲基十九烷 10-Methylnonadecane	—	6.96	—	0.13
35	30.60	5-十八烯 5-Octadecene	2.00	—	—	—

构成 *Dendrobium* Nora Tokunaga 的主要香气成分;己醛、(E)-2-己烯醛、己醇和石竹烯这四种化合物的相对含量为 52.99%,构成 *Dendrobium* Green Lantern 的主要香气成分;(E)-2-己烯醛、反式-2-己烯-1-醇、己醇、反芳樟醇氧化物、石竹烯和丁羟甲苯这 6 种化合物的相对含量为 53.09%,构成 *Dendrobium* Spider Lily 的主要香气成分;乙酸乙酯、己醛、(E)-2-己烯醛、3-己烯-1-醇、十甲基环五硅氧烷和丁羟甲苯这 6 种化合物的相对含量为 52.88%,构成 *Dendrobium* Little Green Apples 的主要香气

成分。此外,四种石斛兰均有其独有的化合物成分,如 3-甲基-环己醇、橙花叔醇、反芳樟醇氧化物和乙酸乙酯分别为 *Dendrobium* Nora Tokunaga、*Dendrobium* Green Lantern、*Dendrobium* Spider Lily 和 *Dendrobium* Little Green Apples 特有的相对含量较高的化合物。

3 结论与讨论

白明霞等(1999)在研究丁香 25 个种和品种的

芳香物质时,发现绝大部分品种的丁香其芳香物质成分主要有11种;杨淑珍等(2008)在对2种蝴蝶兰的香气成分差异性分析中发现,2个品种挥发性成分的组成有很大区别,但均以萜烯类化合物为主。本次对四种石斛兰的香气成分分析结果表明,四种石斛兰花朵的挥发物组成差异显著,*Dendrobium Nora Tokunaga*的挥发物组成最为简单,有挥发性化合物成分15种,以烯烃类和醛类化合物为主;*Dendrobium Spider Lily*的挥发物组成较为复杂,有挥发性化合物成分88种,以烯烃类和醇类化合物为主。

仅凭某种香气成分含量的高低不能准确判断其对样品整体香气贡献的大小,不同的香气化合物对样品香味的贡献依据其香气值(浓度/嗅感阈值)来划分,具有较高香气值的成分构成样品的特征香气(张序等,2007)。本研究利用固相微萃取和GC/MS技术分析出己醛、2-己烯醛、3-己烯-1-醇、(E)-2-己烯-1-醇和丁羟甲苯这5种化合物是4个石斛兰品种共有的相对含量在1.00%以上的香气成分,其中己醛、(E)-2-己烯醛和丁羟甲苯的嗅感阈值较低(Echeverrfa等,2004;Aaby等,2002),因此可以确定这3种化合物是四种石斛兰的主要特征香气成分;石竹烯和己醇在*Dendrobium Green Lantern*和*Dendrobium Spider Lily*中的相对含量较高,其中石竹烯的嗅感阈值较低,己醇的嗅感阈值稍高(Echeverrfa等,2004),所以石竹烯是这2种石斛兰的特征香气成分,而已醇对它们的香气贡献不大。

花香是由各种芳香成分共同作用而形成的,我们推测己醛、(E)-2-己烯醛、3-己烯-1-醇和丁羟甲苯等香味化合物共同作用形成四种石斛兰的清香气息;有研究表明乙酸乙酯是苹果的主要特征香气成分之一(乜兰春,2006),由此我们推断*Dendrobium Little Green Apples*所散发的淡淡的苹果香气可能来源于其特有成分乙酸乙酯的果香气息。花朵香气的释放受多种因素的影响(范正琪等,2006;李海东等,2004),本文仅分析了一定条件下部分石斛兰品种的香气成分,香气成分的变化规律与外界环境等因子的关系还有待于进一步研究。

参考文献:

- 王雁,李振坚,彭红明. 2007. 石斛兰—资源、生产、应用[M]. 北京:中国林业出版社
Aaby K, Haffner K, Skrede G. 2002. Aroma quality of Graven-

- stein apples influenced by regular and controlled atmosphere storage[J]. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, **35**: 254—259
Bai MX(白明霞), Zhu CL(祝长龙), Liu P(刘平). 1999. Collection and measuring of Lilac odors matter(丁香芳香物质物质的收集与测定)[J]. *J Jilin Fore Univ*(吉林林学院学报), **15**(1):53—55
Bill L, Wayne H, Geoff S. 2002. *Dendrobium and its relatives* [M]. Oregon: Timber Press
Echeverrfa G, Fuentes T, Graell J, et al. 2004. Aroma volatile compounds of 'Fuji' apples in relation to harvest date and cold storage technology[J]. *Postharvest Bio Tech*, **32**:29—44
Fan YP(范燕萍), Wang XR(王旭日), Yu RC(余让才). 2007. Analysis on the aroma components in several species of *Hedychium*(不同种姜花香气成分分析)[J]. *Acta Hort Sin*(园艺学报), **34**(1):231—234
Fan ZQ(范正琪), Li JY(李纪元), Tian M(田敏). 2006. Preliminary studies of aromatic constituents between three species(variation) of *Camellia*(三个山茶花种(品种)香气成分初探)[J]. *Acta Hort Sin*(园艺学报), **33**(3):592—596
Gao LP(高丽萍), Wang LM(王黎明), Zhang YQ(张玉琼). 2001. Studies on the aroma releasing enzymes of Jasmine flowers(茉莉花香气释放酶的研究)[J]. *J Tea Sci*(茶叶科学), **21**(2):140—143
Kamemoto H, Amore TD. 1999. *Breeding Dendrobium Orchids in Hawaii*[M]. Hawaii: University of Hawaii's Press
Li HD(李海东), Gao Y(高岩), Jin YJ(金幼菊). 2004. The daily dynamic variances of the vocs releasing from flower of *Siberia kirilowii*(Regel) Maxim(珍珠梅花挥发性物质日动态变化的研究)[J]. *J Inner Mongolia Agric Univ*(内蒙古农业大学学报), **25**(2):54—59
Minh TNT, Thanh LX, Ue A, et al. 2002. Volatile constituents of Vietnamese pummelo, orange, tangerine and lime peel oils[J]. *Flavour Fragrance J*, **17**:169—174
Scalzo RL, Testoni A, Genna A. 2001. 'Annurca' apple fruit, a southern Italy apple cultivar: textural properties and aroma composition[J]. *Food Chem*, **73**(3):333—343
Watanabe N, Watanabe S, Nakajima R, et al. 1993. Formation of flower fragrance compound sbyenzymatication during flower opening[J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, **57**(7):1 101—1 106
Yang SZ(杨淑珍), Fan YP(范燕萍). 2008. Analysis on the volatile components in two cultivars of *Phalaenopsis*(蝴蝶兰2个品种挥发性成分差异性分析)[J]. *J South China Agric Univ*(华南农业大学学报), **29**(1):114—117
Ye LC(乜兰春), Sun JS(孙建设), Chen HJ(陈华君). 2006. Study on fruit aroma of different apple cultivars(苹果不同品种果实香气物质研究)[J]. *Sci Agric Sin*(中国农业科学), **39**(3):641—646
Zhang X(张序), Jiang YM(姜远茂), Peng FT(彭福田). 2007. Changes of aroma components in 'Hongdeng' sweet cherry during fruit development('红灯'甜樱桃果实发育进程中香气成分的组成及其变化)[J]. *Sci Agric Sin*(中国农业科学), **40**(6): 1 222—1 228