

# 西藏虎头兰花香成分分析

颜凤霞<sup>1</sup>, 李孝绒<sup>2</sup>, 田凡<sup>1</sup>, 王莲辉<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>贵州省林业科学研究院, 贵阳 550005; <sup>2</sup>贵州大学生命科学学院, 贵阳 550025

**摘要:**以盛花期的西藏虎头兰花为试材, 采用手动固相微萃取 (SPME) 结合气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术测定其一天内不同时间及不同花器官释放的花香成分及其相对含量。一天中三个时间点 10:00、14:00 和 18:00 的西藏虎头兰花香分别鉴定出 88 种、87 种和 83 种化合物, 在花器官花瓣、唇瓣和合蕊柱中分别鉴定出 72 种、66 种和 62 种化合物; 包括醛类、醇类、酮类、酯类、萜烯类、烷烃类、醚类、呋喃类、酚类和芳香族十类化合物。全花花香成分主要是  $\alpha$ -蒎烯, 松萜和对甲酚; 花瓣主要花香成分  $\alpha$ -蒎烯, 松萜和  $\beta$ -蒎烯; 唇瓣主要花香成分对甲酚、 $\alpha$ -蒎烯, 松萜; 合蕊柱主要花香成分对甲酚、己醛、1-己醇。结果表明, 西藏虎头兰一天内不同时间段花香成分种类逐渐减少; 花器官花香成分从合蕊柱向花瓣种类逐渐增加, 说明其主要香气释放部位为花瓣; 在不同时间段及花器官中, 萜烯类物质、醇类物质和酯类物质无论种类数量还是相对含量都占有很大比重, 说明萜烯类物质、醇类物质和酯类物质是西藏虎头兰花香的主要组成成分。

**关键词:**西藏虎头兰; 花香成分; SPME; GC-MS 技术

中图分类号: Q945.6+4

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2020)2-0239-11

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2020.2.008

## Analysis of flower aroma components of *Cymbidium tracyanum*

YAN Feng-xia<sup>1</sup>, LI Xiao-rong<sup>2</sup>, TIAN Fan<sup>1</sup>, WANG Lian-hui<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Guizhou Forestry Science Research Institute, Guiyang 550005, China, <sup>2</sup>Guizhou University of Life Sciences, Guiyang 550025, China

**Abstract:** The floral composition and its relative content in flowers of *Cymbidium tracyanum* in the diurnal variation of full blooming stage and different flower organs were determined by solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). In a day at 10:00, 14:00 and 18:00, 88, 87 and 83 compounds were identified respectively in flowers of *C. tracyanum*; 72, 66 and 62 compounds were identified respectively in flower petals, labellum and gynandrium; These include aldehydes, alcohols, ketones, esters, terpenes, alkanes, ethers, furans, phenols, and aromatic ten compounds. The floral constituents are mainly  $\alpha$ -pinene and *p*-cresol; the main aroma components of the petals are  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene; the main floral components of the lips are *p*-cresol and  $\alpha$ -pinene; the main floral component of the column is *p*-cresol, hexanal and 1-hexanol. The species of floral components in *C. tracyanum* gradually decreased during different time periods; the flower constituents of flower organs gradually increased from the column to the petal species, explaining that the main aroma release site is the petal. In different time periods and flower organs, terpenes, alcohols and esters accounted for a large proportion of the amount and relative content, indicating that terpenes, alcohols and esters are the main component of *C. tracyanum* orchid incense.

**Key words:** *Cymbidium tracyanum* L.; flower aroma components; SPME; GC-MS technology

西藏虎头兰 (*Cymbidium tracyanum* L.) 属于兰科兰属附生型多年生草本植物, 其花器官主要分为

合蕊柱、唇瓣、花瓣 (如图 1), 是兰属植物中重要的观赏花卉之一, 具有很高的观赏价值和经济价值<sup>[1,2]</sup>, 其在中国主要分布于贵州西南部、云南西南部至东南部、西藏东南部、缅甸和泰国等海拔 1 200 ~ 1 900 m 的林中树干或分枝上<sup>[3]</sup>。花香是由各种芳香成分共同作用而形成的, 实质是一类低分子量、低沸点、低极性的、具挥发性的小分子混合物, 是构

收稿日期: 2019-09-06 接受日期: 2020-03-09

基金项目: 贵州省科技厅项目 (黔科合平台人才 [2016] 5711); 贵州省林业科研项目 (黔林科合 [2019] 01 号); 贵州省科技厅项目 (黔科合 NY 字 [2006] 3062 号); 贵州省科技厅项目: (黔科合支撑 [2017] 2524); 贵州省科技平台及人才团队计划 (黔科合平台人才 [2017] 5711)

\* 通信作者 Tel: 86-851-83921038; E-mail: gzwanglianhui@163.com

成和影响花卉观赏价值的主要因素之一, 香花育种一直是重要的育种目标<sup>[4]</sup>, 目前在兰属春兰、大花蕙兰、建兰、鼓槌石斛、铁皮石斛等花卉中已有香气成分的研究报道<sup>[5-8]</sup>。但目前未见西藏虎头兰花香挥发性成分和相对含量的日动态变化分析、花器官不同部位花香挥发性成分和相对含量分析的研究报道。固相微萃取技术(SPME)是一种新型无溶剂样品预处理技术, 它通过吸附/脱吸附技术, 富集样品中的挥发性和半挥发性成分, 具有无需有机溶剂、所需样品量少、灵敏度高、操作简单、方便快捷等特

点<sup>[9]</sup>。SPME与GC-MS技术联用, 集采样、萃取、浓缩、进样为一体, 大大提高了分析速度和方法的灵敏度, 这项技术已广泛应用于花卉<sup>[10-13]</sup>、食品<sup>[14,15]</sup>等的挥发性成分检测。

本研究中以西藏虎头兰为试验材料, 利用SPME结合GC-MS技术分析鉴定其盛花期花香成分、含量日变化规律及花器官不同部位花香挥发性成分和相对含量, 以探索西藏虎头兰的特征香气来源, 为兰属植物中其他兰属植物香气形成机制研究提供参考。



图1 西藏虎头兰及其花器官解剖图

Fig. 1 *C. Tracyanum* and anatomical map of *C. Tracyanum*

## 1 材料与仪器

材料来源于贵州省林科院五年生组培苗开花的西藏虎头兰, 花期9~12月, 开花时长30~40天。

所用采样及分析仪器: 手动固相微萃取装置(美国Supelco公司), 萃取纤维为: 2 cm-50/30  $\mu\text{m}$

DVB/CAR/PDMS Stable Flex。HP6890/5975C气相-质谱联用仪(美国安捷伦公司)。

## 2 方法

### 2.1 取样方法

选择处于盛花期(开花第7天)生长势一致、开花正常的6株西藏虎头兰作为采集对象, 进行花香成分测定。分别在10:00、14:00及18:00取西藏虎头兰整朵花测定其花香成分, 进行花香成分日变化动态监测; 解剖西藏虎头兰, 并测定花瓣、唇瓣和蕊柱三个花器官的花香成分。

花香分析采用手动固相微萃取装置(美国Supelco公司): 取混匀样品1.5 g, 置于50 mL固相微萃取仪采样瓶中, 插入装有2 cm-50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS Stable Flex纤维头的手动进样器, 在50℃的平板加热条件下顶空萃取45 min时间后, 移出萃取头并立即插入气相色谱仪进样口(温度250

℃)中, 热解析5 min进样。

### 2.2 分析条件

色谱柱为FB-5MS(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )弹性石英毛细管柱, 柱温40℃(保留2 min), 以2.5℃/min升温至160℃, 再以15℃/min升温至280℃, 运行时间: 58 min; 汽化室温度250℃; 载气为高纯He(99.999%); 柱前压6.88 psi, 载气流量1.0 mL/min; 不分流进样; 溶剂延迟时间: 1 min。

离子源为EI源, 温度230℃; 四极杆温度150℃; 电子能量70 eV; 发射电流34.6  $\mu\text{A}$ ; 倍增器电压1 800 V; 接口温度280℃; 质量范围29~500 amu。

### 2.3 定性定量分析

对总离子流图中的各峰经质谱用计算机数据系统检索及核对Nist 14和Wiley275中标标准质谱图, 确定挥发性化学成分, 用峰面积归一化法测定西藏虎头兰鲜花活体花香各化学成分的相对质量分数及其相对含量。

## 3 结果与分析

### 3.1 西藏虎头兰盛花期花香日变化规律分析

经GC-MS分析西藏虎头花盛花期10:00、14:00和18:00这3个时间点花香释放的总离子流图(图

2),扣除本底杂质后,从西藏虎头花盛花期花朵释放的花香中共鉴定出挥发性成分 89 种。

从表 1 可以看出,在西藏虎头兰 10 点时,鉴定出挥发性成分 88 种,其中萜烯类化合物最多 26 种,百分含量最大,占到总量的 46.821%,其次为醇类 14.540%、醛类 7.057%、酚类 11.01%、酮类 6.676%、呋喃类 2.255%、醚类 1.90% 和芳香族化合物 1.18% 等;主要化学物质依次是化合物  $\alpha$ -蒎烯,松萜占最大 16.33%,桉烯 4.46%、 $\beta$ -蒎烯 6.37%、DL-柠檬烯 5.98%、对甲酚 9.49% 等。14 点时,鉴定出挥发性成分 87 种,其中萜烯类化合物最多 25 种,百分含量最大占到总量的 57.121%,其

次为醇类 9.473%、醛类 5.294% 和酚类 14.189% 等;主要化学物质依次是  $\alpha$ -蒎烯,松萜占最大 18.813%,香桉烯 5.898%、 $\beta$ -蒎烯 7.481%、DL-柠檬烯 8.547%、 $\alpha$ -松油烯 5.544%、对甲酚 13.858% 等。在 18 点时,鉴定出挥发性成分 83 种,其中萜烯类化合物最多 24 种,百分含量最大占到总量的 45.83%,其次为醇类 13.128%、醛类 9.629% 和酚类 16.039% 等;主要化学物质依次是对甲酚占最大 15.932%、 $\alpha$ -蒎烯,松萜占 15.317%、桉烯 3.977%、 $\beta$ -蒎烯 6.156%、DL-柠檬烯 5.971%、 $\alpha$ -松油烯 3.254% 等。

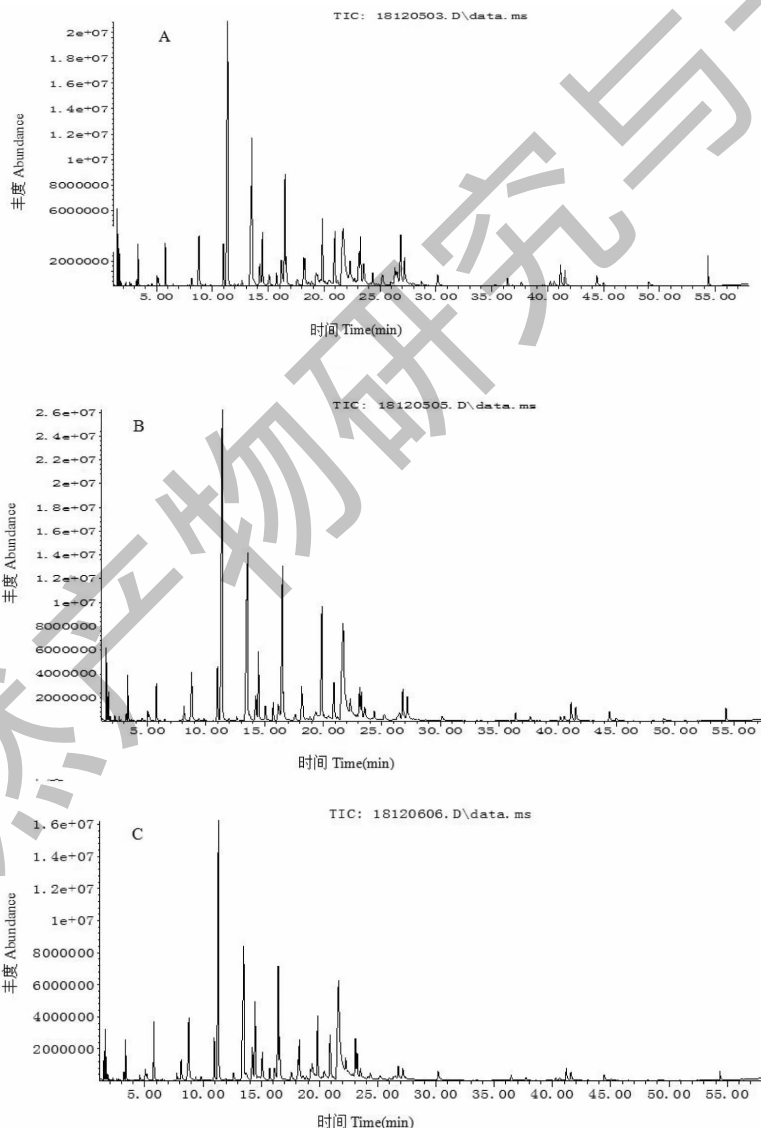


图 2 西藏虎头兰盛花期日变化花香成分总离子流图

Fig. 2 Total ion current chromatogram of aromatic constituents from *C. tracyanum* of diurnal variation

注: A: 10:00; B: 14:00; C: 18:00。

表1 西藏虎头兰日变化花香成分种类及相对含量

Table 1 Species and relative contents of aroma components from *C. tracyanum* of diurnal variation

类型 Type	化合物 Compound	保留时间 $t_R$ (min)	相对含量 Relative content			
			10:00	14:00	18:00	
醛类 Aldehyde	乙醛 Acetaldehyde	1.571	0.60	0.582	0.543	
	2-甲基丙醛 2-Methylpropanal	2.002	0.01	0.002	0.005	
	3-甲基丁醛 3-Methylbutanal	2.768	0.06	0.024	0.047	
	2-甲基丁醛 2-Methylbutanal	2.877	0.02	0.008	0.02	
	( <i>E</i> )-2-戊烯醛 ( <i>E</i> )-2-Pentenal	4.571	0.08	0.089	0.23	
	己醛 Hexanal	5.777	1.37	1.162	2.188	
	( <i>E</i> )-2-己醛 ( <i>E</i> )-2-Hexenal	7.771	0.05	0.064	0.356	
	庚醛 Heptanal	9.829	0.09	0.091	0.21	
	( <i>E</i> )-2-庚烯醛 ( <i>E</i> )-2-Heptenal	12.623	0.33	0.225	0.519	
	辛醛 Octanal	15.083	0.43	0.497	1.136	
	苯基乙醛 Phenylethanal	17.528	0.21	0.083	0.135	
	( <i>E</i> )-2-辛烯醛 ( <i>E</i> )-2-Octenal	18.263	1.31	0.533	2.354	
	壬醛 Nonanal	20.831	0.83	1.052	1.007	
	丁香醛 A Lilac aldehyde A	23.516	0.87	0.202	0.327	
	( <i>E</i> )-2-壬烯醛 ( <i>E</i> )-2-Nonenal	24.129	-	-	0.111	
	丁香醛 D Lilac aldehyde D	24.331	0.56	0.443	0.292	
	$\beta$ -半环柠檬醛 $\beta$ -Cyclocitral	27.279	0.24	0.237	0.149	
	合计 Total			7.057	5.294	9.629
	醇类 Alcohol	乙醇 Ethanol	1.676	0.376	0.318	0.279
		丙醇 Propanol	2.038	0.002	0.001	0.004
1-戊烯-3-醇 1-Penten-3-ol		3.211	0.220	0.164	0.291	
3-甲基-1-丁醇 3-Methyl-1-butanol		4.21	0.032	0.006	0.017	
1-戊醇 1-Pentanol		5.038	0.460	0.395	0.501	
( <i>Z</i> )-2-戊烯醇 ( <i>Z</i> )-2-Pentenol		5.169	0.384	0.384	0.357	
顺式-3-己烯醇 cis-3-Hexenol		8.129	0.498	0.721	1.152	
1-己醇 1-Hexanol		8.787	3.056	2.825	4.348	
( <i>E</i> )-2-辛烯醇 ( <i>E</i> )-2-Octenol		19.256	0.769	0.145	0.471	
辛醇 Octanol		19.394	0.853	0.177	1.003	
芳樟醇 Linalool		20.95	2.812	1.149	2.133	
苯乙醇 Benzeneethanol		22.305	1.740	0.624	0.665	
4-萜品醇 4-Terpineol		25.195	0.420	0.32	0.355	
丁香醇 A Lilac alcohol A		27.185	1.428	1.101	0.625	
榄香醇 Elemol		44.393	0.708	0.645	0.542	
反式橙花叔醇 Trans-Nerolidol		44.98	0.241	0.192	0.151	
$\gamma$ -桉叶醇 $\gamma$ -Eudesmol		48.136	0.049	0.027	0.022	
$\beta$ -桉叶醇 $\beta$ -Eudesmol		49.025	0.251	0.165	0.091	
$\alpha$ -桉叶醇 $\alpha$ -Eudesmol		49.117	0.241	0.114	0.121	
合计 Total				14.540	9.473	13.128

续表 1 (Continued Tab. 1)

类型 Type	化合物 Compound	保留时间 $t_R$ (min)	相对含量 Relative content		
			10:00	14:00	18:00
萜烯类 Terpene	1,3-戊二烯 1,3-Pentadiene	1.861	0.01	0.055	0.047
	2-丁烯 2-Butenone	2.182	0.02	0.019	0.013
	(Z)-3-甲基-1,3-戊二烯 (Z)-3-Methyl-1,3-pentadiene	2.622	0.07	0.075	0.028
	三环烯, 三环萜 Tricyclene	10.625	0.01	0.012	0.008
	$\alpha$ -崖柏烯 $\alpha$ -Thujene	10.974	2.20	2.709	2.133
	$\alpha$ -蒎烯松萜 $\alpha$ -Pipene	11.358	16.33	18.813	15.317
	莜烯 Camphene	11.956	0.12	0.121	0.069
	桉烯 Sabinene	13.466	4.46	5.898	3.977
	$\beta$ -蒎烯 $\beta$ -Pinene	13.527	6.37	7.481	6.156
	$\beta$ -月桂烯 $\beta$ -Myrcene	14.431	0.52	1.062	1.779
	$\alpha$ -水芹烯 $\alpha$ -Phellandrene	15.051	0.21	0.277	0.598
	$\alpha$ -松油烯 $\alpha$ -Terpinene	15.725	0.61	0.751	0.647
	对伞花烃 <i>p</i> -Cymene	16.257	0.21	0.262	0.33
	DL-柠檬烯 DL-Limonene	16.49	5.98	8.547	5.971
	3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯 3-Ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene	16.595	1.44	0.985	2.402
	$\gamma$ -松油烯 $\gamma$ -Terpinene	18.158	1.24	1.534	1.012
	反式桉烯水合物 trans-Sabinene hydrate	18.872	0.18	0.131	0.175
	$\alpha$ -松油烯 $\alpha$ -terpinolene	19.84	3.51	5.544	3.254
	对聚伞花烯 <i>p</i> -Cymenene	20.04	0.16	0.125	0.02
	1,3,8- <i>p</i> -孟三烯 1,3,8- <i>p</i> -Menthatriene	21.216	0.22	0.148	-
	反式-柠檬烯氧化物 trans-Limonene oxide	22.713	0.14	-	-
	$\delta$ -榄香烯 $\delta$ -Elemene	33.511	0.02	0.045	0.031
	$\beta$ -榄香烯 $\beta$ -Elemene	36.405	0.40	0.405	0.316
	( <i>E</i> )- $\beta$ -法呢烯 ( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnesene	39.674	0.03	0.037	0.02
	瓦伦烯 Valencene	41.134	1.38	1.173	0.844
	$\alpha$ -芹子烯 $\alpha$ -Selinene	41.539	0.98	0.912	0.683
	合计 Total			46.821	57.121
酮类 Ketone	2-丁酮 2-Butanone	2.233	0.06	0.09	0.035
	1-戊烯-3-酮 1-Penten-3-one	3.151	0.00	0.03	0.005
	3-戊酮 3-Pentanone	3.344	0.84	0.876	0.897
	3-辛酮 3-Octanone	14.19	0.72	0.466	0.62
	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-Methyl-5-hepten-2-one	14.238	0.67	0.918	1.455
	马鞭草烯酮 Verbenone	26.842	3.52	1.691	0.709
	香叶基丙酮 Geranyl acetone	39.524	0.04	0.036	0.018
	六氢呋喃丙酮 Hexahydrofarnesyl acetone	53.628	0.01	0.007	0.003
	2-己烷酮 2-Heptadecanone	54.343	0.82	0.341	0.371
合计 Total			6.676	4.455	4.113
酯类 Ester	乙酸甲酯 Methyl acetate	1.873	0.03	0.007	0.028
	壬内酯 Nonlacton	35.252	0.14	0.053	0.071

续表 1 (Continued Tab. 1)

类型 Type	化合物 Compound	保留时间 $t_R$ (min)	相对含量 Relative content		
			10:00	14:00	18:00
	棕榈酸甲酯 Methyl palmitate	54.581	0.02	0.02	0.025
合计 Total			0.19	0.08	0.124
酚类 Phenol	愈创木酚 Guaiacol	20.467	0.34	0.194	-
	对甲酚 p-Cresol	21.684	9.49	13.858	15.932
	对-甲氧甲酚 p-Creosol	26.319	1.18	0.137	0.107
合计 Total			11.01	14.189	16.039
呋喃类 Furan	2-甲基呋喃 2-Methylfuran	2.283	0.01	0.008	0.01
	2-乙基呋喃 2-Ethylfuran	3.416	0.02	0.051	0.102
	2,4-二甲基呋喃 2,4-Dimethylfuran	3.655	0.01	0.028	0.019
	2-丁基呋喃 2-Butylfuran	9.379	0.08	0.081	0.124
	2-戊基呋喃 2-Pentylfuran	14.47	2.13	1.905	2.57
合计 Total			2.255	2.073	2.825
醚类 Ether	对甲基苯甲醚 p-Methylanisole	16.157	1.52	0.831	0.642
	藜芦醚 Veratrol	23.566	0.38	0.443	0.139
合计 Total			1.90	1.274	0.781
芳香族化合物 Aromatic	3,4-二甲氧基甲苯 3,4-Dimethoxytoluene	28.703	0.29	0.038	-
	3,5-二甲氧基甲苯 3,5-Dimethoxytoluene	30.147	0.89	0.374	0.938
合计 Total			1.18	0.412	0.938
烷烃类 Alkane	十四烷 Tetradecane	36.826	0.03	0.009	-
	十六烷 Hexadecane	46.451	0.02	0.01	0.007
	(正)十七(碳)烷 Heptadecane	50.804	0.03	0.023	-
合计 Total			0.08	0.042	0.007

注：“-”表示未检测到或不存在。

Note:“-” means that it is not detected or does not exist.

### 3.2 西藏虎头兰不同花器官花香变化规律分析

图 3 为西藏虎头兰盛花期不同花器官花香释放的总离子流图,扣除本底杂质后,从西藏虎头兰盛花期花瓣、唇瓣及合蕊柱释放的花香中共鉴定出挥发性成分 86 种(表 2),由萜烯类、醇类、醛类、酮类、酯类、芳香族类、烷烃类、醚类、呋喃类、酚类十大类组成。

从表 2 可以看出,西藏虎头兰花香挥发性成分在花瓣中 72 种、唇瓣中 66 种及合蕊柱中 62 种,由花瓣到唇瓣到合蕊柱呈递减过程。花瓣中,萜烯类化合物最多 22 种,相对含量最大占到总量的 64.223%,其次为醇类 9.147%、酮类 5.19%、酚类 9.573%、醛类 2.512%、呋喃类 0.15%、烷烃类 0.06%、酯类 0.123%、醚类 0.331% 和芳香族化合物 0.546%;主要化学物质是  $\alpha$ -蒎烯,松萜占比 30.242% 最大,其次  $\beta$ -蒎烯 12.502%、对甲酚

9.53%、桉烯 6.049%、DL-柠檬烯 6.081% 等。唇瓣中,也是萜烯类化合物最多 18 种,百分含量最大占到总量的 43.854%,其次为醇类 12.063%、醛类 8.685%、酚类 16.928%、酮类 5.648%、呋喃类 3.652%、烷烃类 0.032%、醚类 0.869%、酯类 0.107% 和芳香族化合物 0.145%;主要化学物质是对甲酚占比最大 16.172%,其次  $\alpha$ -蒎烯,松萜 3.103%、 $\alpha$ -松油烯 15.160%、1-己醇 4.975% 和 DL-柠檬烯 11.613% 等。合蕊柱中,萜烯类、醛类及醇类化合物最多,都为 14 种,百分含量分别为 10.851%、16.504%、26.699%,酮类 4.842%、烷烃类 0.086%、酯类 0.09%、醚类 1.282%、呋喃类 3.934% 及芳香族化合物 0.271%;主要化学物质依次是对甲酚占比最 26.804%,己醛 5.264%、1-己醇 15.747%、(E)-2-辛烯醛 4.606%、而  $\alpha$ -蒎烯,松萜百分含量降低到 0.582%。

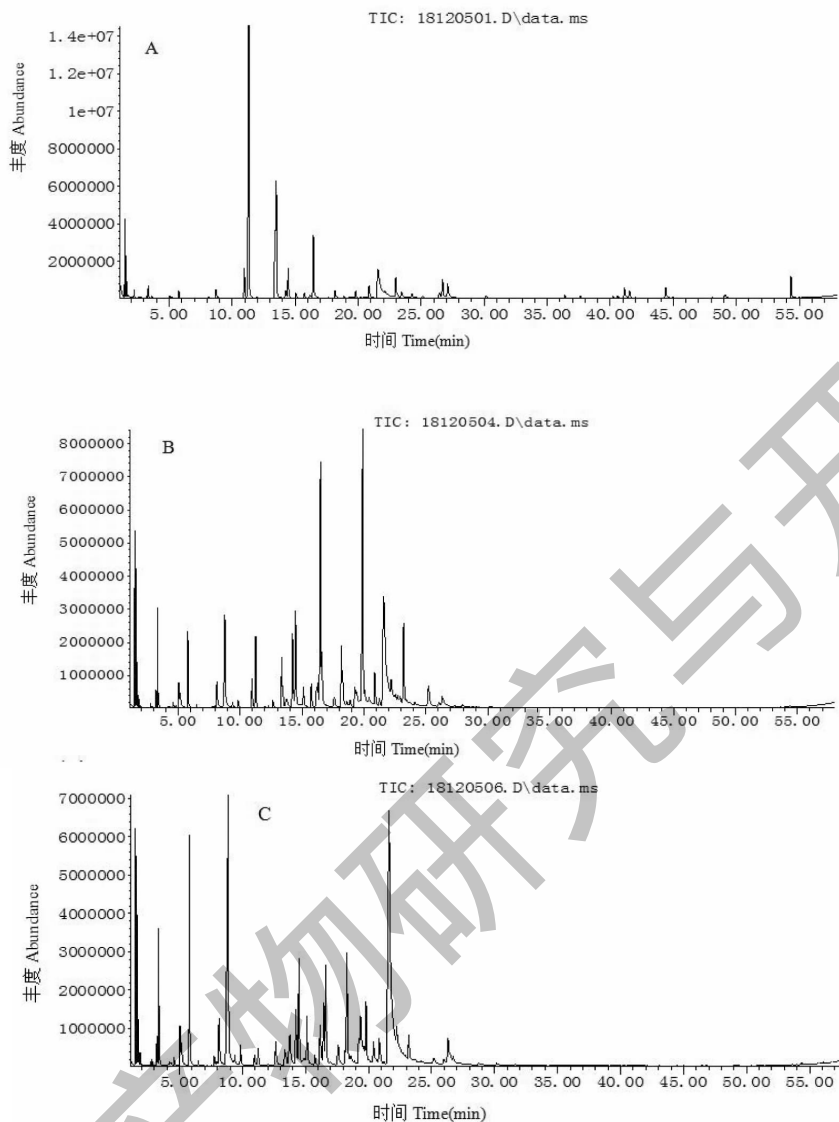


图3 西藏虎头兰不同花器官花香成分总离子流图

Fig. 3 Total ion chromatogram of aroma components of different floral organs of *C. tracyanum*

注:A:花瓣;B:唇瓣;C:合蕊柱。Note:A;Petal;B;Labellun;C;Gynandrium.

表2 西藏虎头兰花不同器官花香成分及相对含量

Table 2 Aroma components and relative contents of different floral organs of *C. tracyanum*

类型 Type	化合物 Compound	保留时间 $t_R$ (min)	相对含量 Relative content		
			花瓣 Petal	唇瓣 Labellun	合蕊柱 Gynandrium
醛类 Aldehyde	乙醛 Acetaldehyde	1.56	0.87	1.225	1.699
	2-甲基丙醛 2-Methylpropanal	2.012	-	0.008	0.013
	3-甲基丁醛 3-Methylbutanal	2.755	0.046	0.093	0.101
	2-甲基丁醛 2-Methylbutanal	2.87	0.014	0.029	0.049
	(E)-2-戊烯醛 (E)-2-Pentenal	4.607	0.014	0.210	0.226
	己醛 Hexanal	5.767	0.59	2.355	5.264

续表 2(Continued Tab. 2)

类型 Type	化合物 Compound	保留时间 $t_R$ (min)	相对含量 Relative content		
			花瓣 Petal	唇瓣 Labellum	合蕊柱 Gynandrium
	( <i>E</i> )-2-己烯醛 ( <i>E</i> )-2-Hexenal	7.993	0.01	0.073	0.328
	庚醛 Heptanal	9.846	0.018	0.295	0.633
	( <i>E</i> )-2-庚烯醛 ( <i>E</i> )-2-Heptenal	12.673	0.049	0.391	1.040
	辛醛 Octanal	15.087	0.179	0.574	1.633
	苯基乙醛 Phenylethanal	17.623	0.054	0.227	0.216
	( <i>E</i> )-2-辛烯醛 ( <i>E</i> )-2-Octenal	18.247	0.177	1.653	4.606
	壬醛 Nonanal	20.831	0.223	1.497	0.645
	$\beta$ -半环柠檬醛 $\beta$ -Cyclocitral	27.247	0.268	0.055	0.051
合计 Total			2.512	8.685	16.504
萜烯类 Terpene	1,3-戊二烯 1,3-Pentadiene	1.851	0.002	0.044	0.009
	2-丁烯 2-Butenone	2.172	0.035	0.005	0.005
	三环烯,三环萜 Tricyclene	10.627	0.014	-	-
	$\alpha$ -崖柏烯 $\alpha$ -Thujene	10.965	2.889	1.193	0.358
	$\alpha$ -蒎烯,松萜 $\alpha$ -Pipene	11.318	30.242	3.103	0.582
	莰烯 Camphene	11.974	0.1	-	-
	桉烯 Sabinene	13.414	6.049	2.205	0.461
	$\beta$ -蒎烯 $\beta$ -Pinene	13.504	12.502	0.759	0.461
	$\beta$ -月桂烯 $\beta$ -Myrcene	14.421	0.871	0.943	-
	$\alpha$ -水芹烯 $\alpha$ -Phellandrene	15.058	0.367	0.341	-
	$\alpha$ -松油烯 $\alpha$ -Terpinene	15.732	0.479	1.057	0.368
	对伞花烯 <i>p</i> -Cymene	16.219	0.155	1.161	0.474
	DL-柠檬烯 DL-Limonene	16.446	6.081	11.613	1.889
	3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯 3-Ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene	16.557	0.435	2.640	3.756
	$\gamma$ -松油烯 $\gamma$ -Terpinene	18.16	0.711	2.520	0.394
	反式桉烯水合物 trans-Sabinene hydrate	18.864	0.171	0.236	-
	$\alpha$ -松油烯 $\alpha$ -terpinolene	19.801	0.718	15.160	2.023
	对聚伞花烯 trans-Sabinene hydrate	20.063	-	0.402	-
	1,3,8- <i>P</i> -孟三烯 <i>p</i> -Cymenene	21.242	-	0.328	0.056
	反式-柠檬烯氧化物 trans-Limonene oxide	22.712	-	0.144	-
	$\delta$ -榄香烯 $\delta$ -Elemene	33.504	0.041	-	-
	$\beta$ -榄香烯 $\beta$ -Elemene	36.399	0.356	-	-
	( <i>E</i> )- $\beta$ -法呢烯 ( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnesene	39.676	0.041	-	-
	瓦伦烯 Valencene	41.12	1.078	-	-
	$\alpha$ -芹子烯 $\alpha$ -Selinene	41.523	0.886	-	0.015
合计			64.223	43.854	10.851
醇类 Alcohol	乙醇 Ethanol	1.664	0.353	0.407	1.265
	丙醇 Propanol	2.042	-	0.009	0.007
	1-戊烯-3-醇 1-Penten-3-ol	3.217	0.126	0.407	0.455



续表 2(Continued Tab. 2)

类型 Type	化合物 Compound	保留时间 $t_R$ (min)	相对含量 Relative content		
			花瓣 Petal	唇瓣 Labellum	合蕊柱 Gynandrium
	3-甲基-1-丁醇 3-Methyl-1-butanol	4.219	0.013	0.014	0.039
	1-戊醇 1-Pentanol	5.042	0.243	1.046	1.189
	(Z)-2-戊烯醇 (Z)-2-Pentenol	5.186	0.139	0.733	0.897
	顺式-3-己烯醇 cis-3-Hexenol	8.129	0.329	1.248	1.894
	1-己醇 1-Hexanol	8.713	1.177	4.975	15.747
	(E)-2-辛烯醇 (E)-2-Octenol	19.263	-	1.024	0.933
	辛醇 Octanol	19.355	0.197	0.757	2.773
	芳樟醇 Linalool	20.864	1.162	-	-
	苯乙醇 Benzeneethanol	22.12	0.572	0.850	1.118
	4-萜品醇 4-Terpineol	25.116	0.276	0.577	0.343
	丁香醇 A Lilac alcohol A	27.095	1.729	-	-
	榄香醇 Elemol	44.397	1.599	-	0.011
	反式橙花叔醇 trans-Nerolidol	44.986	0.248	-	-
	$\gamma$ -桉叶醇 $\gamma$ -Eudesmol	48.12	0.125	-	-
	$\beta$ -桉叶醇 $\beta$ -Eudesmol	49.037	0.333	0.016	0.028
	$\alpha$ -桉叶醇 $\alpha$ -Eudesmol	49.129	0.526	-	-
合计 Total			9.147	12.063	26.699
酮类 Ketone	2-丁酮 2-Butanone	2.223	0.258	0.006	0.007
	1-戊烯-3-酮 1-Penten-3-one	3.196	0.022	0.056	0.303
	3-戊酮 3-Pentanone	3.342	0.646	1.899	1.990
	3-辛酮 3-Octanone	14.211	0.26	3.566	2.315
	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-Methyl-5-hepten-2-one	14.252	0.761	-	-
	马鞭草烯酮 Verbenone	26.693	1.987	0.054	0.215
	香叶基丙酮 Geranyl acetone	39.555	0.039	-	-
	六氢呋喃丙酮 Hexahydrofarnesyl acetone	53.628	0.006	0.019	0.012
	2-己烷酮 2-Heptadecanone	54.342	1.211	0.048	0.062
合计 Total			5.19	5.648	4.842
呋喃类 Furan	2-甲基呋喃 2-Methylfuran	2.295	-	0.004	0.004
	2-乙基呋喃 2-Ethylfuran	3.416	-	0.198	0.092
	2,4-二甲基呋喃 2,4-Dimethylfuran	3.643	0.13	-	-
	2-丁基呋喃 2-Butylfuran	9.375	0.02	0.184	0.265
	2-戊基呋喃 2-Pentylfuran	14.441	2.071	3.266	3.573
合计 Total			0.15	3.652	3.934
烷烃类 Alkane	辛烷 Octane	5.724	0.03	-	-
	十三烷 Tridecane	31.62	-	-	0.057
	十五烷 Pentadecane	41.761	-	0.016	0.029
	十六烷 Hexadecane	46.469	-	0.016	-
	(正)十七(碳)烷 Heptadecane	50.816	0.037	-	-

续表 2(Continued Tab. 2)

类型 Type	化合物 Compound	保留时间 $t_R$ (min)	相对含量 Relative content		
			花瓣 Petal	唇瓣 Labellum	合蕊柱 Gynandrium
合计 Total			0.067	0.032	0.086
酯类 Ester	乙酸甲酯 Methyl acetate	1.866	0.015	0.045	0.081
	壬内酯 Nonlacton	35.455	-	0.055	-
	棕榈酸甲酯 Methyl palmitate	54.456	0.108	0.007	0.009
合计 Total			0.123	0.107	0.09
芳香族化合物 Aromatic	3,4-二甲氧基甲苯 3,4-Dimethoxytoluene	28.753	-	0.070	0.157
	3,5-二甲氧基甲苯 3,5-Dimethoxytoluene	30.136	0.546	0.075	0.114
合计 Total			0.546	0.145	0.271

注：“-”表示未检测到或不存在。

Note:“-” means that it is not detected or does not exist.

综上,西藏虎头兰鲜花全花的花香成分共 89 种,包括醛类、醇类、酮类、酯类、萜烯类、烷烃类、醚类、喃类、酚类及芳香族化合物十类。在一天中不同时间点花香成分都包括以上十个类别,但有一定差异,总数在减少,其中 10:00 时花香种类 88 种、14:00 时 87 种、18:00 时 83 种;14 点比 10 点少了一种反式-柠檬烯氧化物,18 点出现了一种新物质(*E*)-2-壬烯醛;对于主要物质相对含量从 10 点到 18 点  $\alpha$ -蒎烯,松萜相对含量先上升后下降,14 点出现最高 18.813%,而对甲酚呈现上升趋势,18 点时最高 15.932%,这些成分的相对含量均表现出明显的日变化,但萜烯类物质、醇类物质和酯类物质无论数量还是相对含量都占有很大比重,说明萜烯类物质、醇类物质和酯类物质是西藏虎头兰花香的主要成分。

西藏虎头兰各花器官花香组成成分不同,其中花瓣花香成分 72 种、唇瓣 66 种,合蕊柱 62 种,萜烯类物质、醇类物质和酯类物质在三个花器官中相对含量都占有很大比重。但含量有差异,花瓣中  $\alpha$ -蒎烯,松萜占比 30.242% 最大,其次  $\beta$ -蒎烯 12.502%、对甲酚 9.53%、桉烯 6.049%、*DL*-柠檬烯 6.081%;唇瓣中对甲酚占比最大 16.172%、 $\alpha$ -蒎烯,松萜 3.103%、 $\alpha$ -松油烯 15.160%、1-己醇 4.975% 和 *DL*-柠檬烯 11.613%;合蕊柱中对甲酚占比最 26.804%、己醛 5.264%、1-己醇 15.747%、(*E*)-2-辛烯醛 4.606%、 $\alpha$ -蒎烯、松萜 0.582%;相对含量最大的  $\alpha$ -蒎烯、松萜从花瓣到合蕊柱逐渐降低,对甲酚呈上升趋势。结果说明花瓣为西藏虎头兰主要的释香花器官。

#### 4 讨论与结论

花香是由各种挥发性成分共同作用形成的,各

成分对花香的贡献可以通过其香气值(含量/嗅感阈值)衡量,具有较高香气值的成分可作为花的特征香气<sup>[16,17]</sup>。本研究利用快捷、简单、无溶剂的顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术对西藏虎头兰鲜花的香气成分进行了分析鉴定。

西藏虎头兰鲜花全花的花香成分共 89 种,包括醛类、醇类、酮类、酯类、萜烯类、烷烃类、醚类、喃类、酚类及芳香族化合物十类。全花主要花香成分为  $\alpha$ -蒎烯,松萜、对甲酚、*DL*-柠檬烯、 $\beta$ -蒎烯、桉烯、 $\alpha$ -松油烯; $\alpha$ -蒎烯,松萜相对含量先上升后下降,14 点出现最高 18.813%,而对甲酚呈现上升趋势,18 点时最高 15.932%。

西藏虎头兰花器官的花香成分存在差异,且花瓣为主要的释香花器官。花瓣主要香气成分  $\alpha$ -蒎烯,松萜、 $\beta$ -蒎烯、对甲酚、桉烯、*DL*-柠檬烯;唇瓣主要香气成分对甲酚、 $\alpha$ -蒎烯,松萜、 $\alpha$ -松油烯、1-己醇、*DL*-柠檬烯;合蕊柱主要香气成分对甲酚、己醛、1-己醇、(*E*)-2-辛烯醛,主要物质种类有明显差异,但花香成分无论是日变化或不同花器官中萜烯类物质、醇类物质和酯类物质无论数量还是相对含量都占有很大比重。在方永杰等对蕙兰普通花型进行香气成分检测,认为萜烯类化合物是蕙兰的主要香气成分<sup>[7]</sup>。魏丹等对浙江产蕙兰鲜花进行芳香成分分析,其主要香气成分依次是醇类、烷烃和萜烯类,主要香气物质为桉油精和(*E*)-己基葵烯炔等<sup>[13]</sup>。因此可以确定萜烯类物质、醇类物质和酯类物质为西藏虎头兰的主要花香成分。这些花香成分的协同作用形成了西藏虎头兰特有的香气,这特有的花香也是影响其独特的观赏价值因素之一。挥发性物质

的留香时间与挥发物分子的大小和复杂度成正比<sup>[18]</sup>,西藏虎头兰的香气组分种类较多,分子较大并且结构复杂,各组分留香时间普遍较长且各不相同,这可能是其香气清新悠远的主要原因之一。

总之,西藏虎头兰花香的释放随一天中不同的时间点及不同的花器官,表现出规律性的变化,而这种变化最终受到的花香各成分生物合成的调控,因此探索花香物质生物合成在一天中不同时间点的变化及在花器官上的变化,是揭示花香释放规律性变化的关键,而其花香物质的合成或停止合成如何受发育阶段和环境条件的协同调节仍需进一步研究探索。

#### 参考文献

- Li HM. Research progress on rapid propagation of orchid culture[J]. Agr Res Appl(农业研究与应用),2014(1):53-56.
- Chen HM, Lu FB, Li Z, et al. The tissue culture and rapid propagation of *Cymbidium tracyanum* L. Castler [C]. Research progress of ornamental horticulture in China. Beijing: China Forestry Press House,2015:253-255.
- China botanical records editorial committee. Chinese botanical records[M]. Beijing: Science Press,1999(18):201.
- Pichersky E, Dudareva N. Scent engineering: toward the goal of controlling how flowers smell [J]. Trends Biotechnol, 2007,25(3):105-110.
- Wang YB, et al. Effective components analysis and nutritional value evaluation of 6 species of *Dendrobium* in sect. *Formosae*[J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发),2019,14(1):25-30.
- Zhang Y, Li XL, Tian M, et al. Analysis of aroma components in *Cymbidium cultivars*[J]. J Wuhan Bot Res(武汉植物学研究),2010,28(3):381-384.
- Fang YJ, Wang TP, Bai XX. Analysis of the aroma components of the orchid in the spring of Guizhou[J]. North Horticult(北方园艺),2013(14):92-94.
- Huang XL, Zheng BQ, Wang Y. Study of aroma compounds in flowers of *Dendrobium chrysotoxum* in different florescence stages and diurnal variation of full blooming stage[J]. Forest Res(林业科学研究),2018,31:142-149.
- Arthur CL, Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. Anal Chem,1990,62:2145-2148.
- Wang YN, Jia LY, Fan BQ, et al. Analysis of floral volatile components from 2 different colors *Caryopteris mongolica* Bunge by headspace solid-phase microextraction and GC-MS [J]. J Tradit Chin Veter Med(中兽医医药杂志),2018,37(3):14-17.
- Yang HJ, Yao N, Li LB, et al. GC-MS analysis of *Cymbidium ensifolium* volatile components[J]. Chin Agr Sci Bull(中国农学通报),2011,27:104-109.
- Zhang Y, Li XL, Wang Y, et al. Changes of aroma components in oncidium sharry baby in different florescence and flower parts [J]. Sci Agr Sin(中国农业科学),2011,44:110-117.
- Wei D, Li ZG, Xu XY, et al. HS-SPME-GC-MS analysis of volatile aromatic compounds in flesh flower from different species of *Cymbidium*[J]. Food Sci(食品科学),2013,34:234-237.
- Yang Y, Shi WZ, Wang ZH. Effects of heating temperature on the volatile compounds of white shrimp [J]. Food Sci(食品科学),2015,36:126-130.
- Flamini G, Tebano M, Cioni PL. Volatiles emission patterns of different plant organs and pollen of *Citrus limon* [J]. Anal Chim Acta,2007,589:120-124.
- Kai L. The scent of orchids: olfactory and chemical investigations [J]. Phytochemistry,1993,14:302-302.
- Krist S, Unterweger H, Bandion F, et al. Volatile compound analysis of SPME headspace and extract samples from roasted Italian chestnuts (*Castanea sativa* Mill.) using GC-MS [J]. Eur Food Res Tech,2004,219:470-473.
- Tan KH, Nishida R. Zingerone in the floral synomone of *Bulbophyllum baileyi* (Orchidaceae) attracts bactrocera fruit flies during pollination [J]. Biochem Syst Eco,2007,35:334-341.