

贵州产春兰花香成分分析

方永杰¹, 王道平², 白新祥¹

(1. 贵州大学, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要:以贵州产春兰为试材, 采用顶空固相微萃取(HS-SPME)和气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术, 在不同条件下对春兰花香气进行检测鉴定, 以探明春兰的花香气形成的原理, 促进国兰花香新品种的培育。结果表明:活体常温萃取 30 min 和 24 h 条件下分别都检测鉴定出了 4 种成分;取下花朵加热 65℃萃取 30 min 的条件下检测鉴定出 14 种成分。香气成分主要为烷烃类、醇类、醛类、酮酯类和烯类等。在 3 种情况下都检测出了 β -金合欢烯、1,9-癸二炔、E,E- α -金合欢烯、橙花叔醇, 其中橙花叔醇的相对含量较高。

关键词:春兰;香气成分;贵州

中图分类号:S 682.31 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2013)14-0092-03

春兰(*Cymbidium goeringii*)属兰科兰属植物, 原产于中国, 主要分布于江苏、浙江、贵州、福建、广东、四川、云南、安徽、江西、甘肃、台湾等地。兰花是中国的传统名花之一, 具有悠久的栽培历史, 开花时有特别幽雅的花香, 为室内布置的佳品。花香是国内外花文化和花卉鉴赏的重要内容, 在花卉栽培育种、芳香植物利用领域受到了广泛的关注。目前在玫瑰(*Rosa rugosa*)、山茶(*Camellia japonica*)、桂花(*Osmanthus fragrans*)等花卉中已有香气成分研究的报道^[1-3]。兰科植物香气成分的研究正受到国内外学者的关注, 冯立国等^[4]鉴定出蕙兰(*Cymbidium faberi*)花香成分 33 种, 张莹等^[5]对 3 种文心兰(*Oncidium*)的香气成分进行了报道。关于春兰香气成分的研究较少, 彭红明^[6]以产自河南的春兰为材料进行过研究。现运用 HS-SPME/GC-MS 联用技术对产自贵州的野生春兰挥发性成分进行分析, 旨在为春兰的鉴赏、育种及其香气成分的研究提供参考, 为进一步研究国兰特征香气成分及兰花香料香精产业的发展提供参考和理论依据。

第一作者简介:方永杰(1988-), 男, 硕士, 现主要从事兰科植物花香化学成分研究工作。

责任作者:白新祥(1979-), 男, 博士, 副教授, 现主要从事兰科花卉资源的遗传多样性与保护利用研究工作。E-mail: 254715174@qq.com.

基金项目:贵州省科技厅自然科学基金资助项目(黔科合 J 字[2008]2047 号);贵州省科技厅社会发展科技攻关资助项目(黔科合 SY 字[2008]3020 号);贵州大学人才引进基金资助项目(贵大人基合字[2007]41 号)。

收稿日期:2013-03-27

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试春兰于 2010 年采自贵州省雷公山自然保护区, 栽培 2 a 后开花, 生长势健壮、无病虫害。试验材料盆栽种植于贵州大学林学院苗圃内, 正常水肥管理。

仪器:HP6890/5975C GC/MS 联用仪(美国安捷伦公司)。手动固相微萃取装置(美国 Supelco 公司), 萃取纤维头为 2 cm-50/30 μ m DVB/CAR/PDMS StableFlex。

1.2 试验方法

取样品约 3.0 g, 置于 5 mL 固相微萃取仪采样瓶中, 插入装有萃取纤维头的手动进样器, 在活体条件下常温分别顶空萃取 30 min 和 24 h, 然后取下花朵加热至 65℃顶空萃取 30 min 取出, 快速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 3 min 进样。

色谱柱为 ZB-5MSI 5% Phenyl-95% DiMethylpolysiloxane(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)弹性石英毛细管柱, 柱温 40℃(保留 2 min), 以 4℃/min 升温至 240℃, 保持 2 min。汽化室温度 250℃, 载气为高纯 He(99.999%), 柱前压 7.62 psi, 载气流量 1.0 mL/min, 不分流进样, 溶剂延迟时间 1.5 min。

离子源为 EI 源, 离子源温度 230℃, 四极杆温度 150℃, 电子能量 70 eV, 发射电流 34.6 μ A, 倍增器电压 1 206 V, 接口温度 280℃, 质量范围 20~450 amu。

对总离子流图中的各峰经质谱计算机数据系统检索及核对 Nist2005 和 Wiley275 标准质谱图, 确定挥发性化学成分, 用峰面积归一化法测定了各化学成分的质量分数。

2 结果与分析

从图 1 可以看出, 根据春兰香气成分的 GC-MS 总

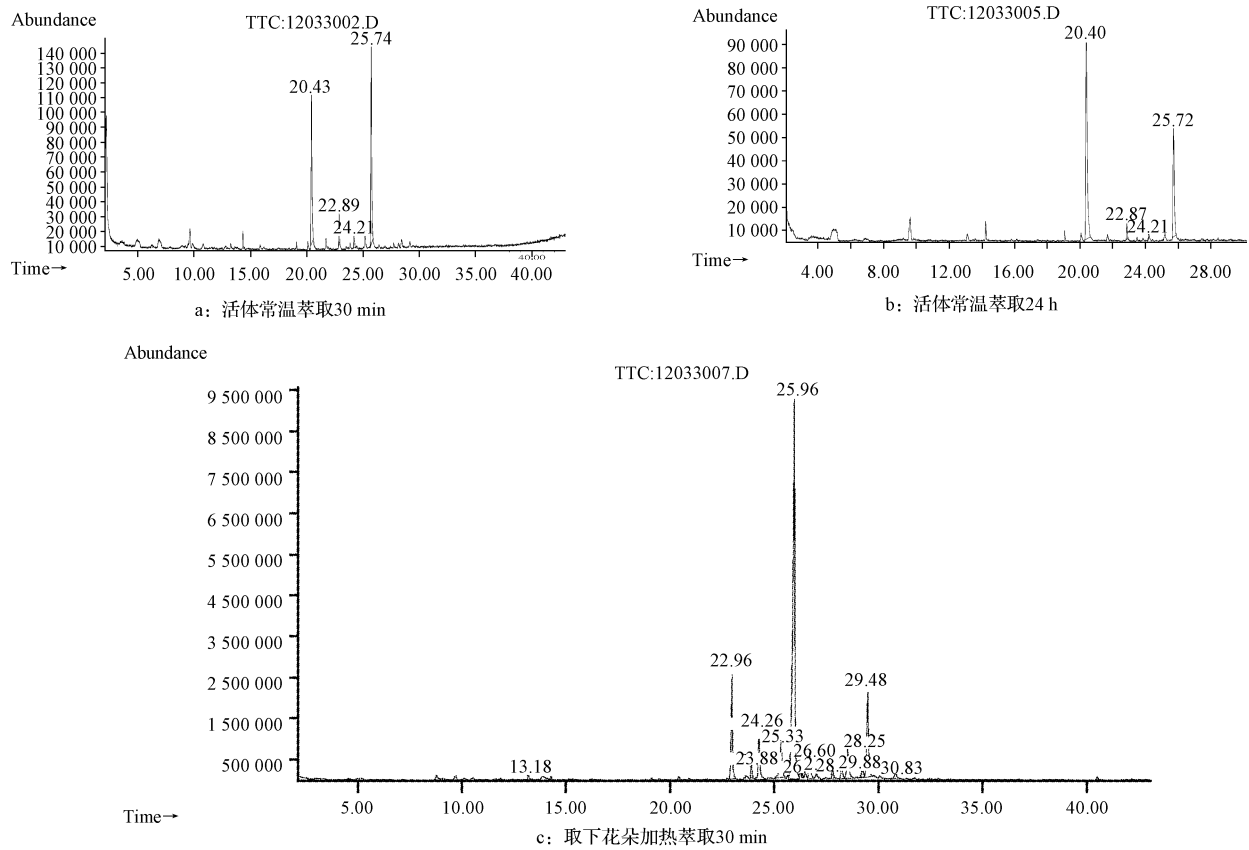


图1 春兰香气成分的 GC-MS 总离子流色谱图

离子流图,以质谱数据和 GC-MS 气质联用仪标准图谱数据库的检索结果进行了鉴定。根据离子流峰面积归一化法计算各组分在总挥发物种的相对含量。

由表1可知,试验用春兰下山苗在活体条件下常温萃取30 min,共检出4种香气成分,分别为1,9-癸二炔、 β -金合欢烯、(E,E)- α -金合欢烯和橙花叔醇;相对含量分别为39.396%、4.888%、2.847%和52.869%,主要成分是橙花叔醇。在活体条件下常温萃取24 h检出成分与常温下一样,但相对含量有所差异,分别为65.282%、3.090%、0.792%和30.836%,1,9-癸二炔和橙花叔醇的相对含量较高。在取下花朵然后加热萃取30 min的情况下,检测出的成分有所增加,共有14种,包括醛类、烯类、烷烃类、醇类、酯类和酸类等,分别为(Z)-2-壬烯醛,相对含量为0.453%; β -金合欢烯,占9.466%;(E)- α -香柠檬烯,占1.118%;(E,E)- α -金合欢烯,占5.355%;4-tert-butyl-1,2-benzendithiol,占6.594%;橙花叔醇,占54.043%;十六烷,占0.383%;对伞花烃,占3.244%;甲基茉莉酸酯,占0.856%;6-Nonyl acid,占1.482%;1,9-癸二炔,占4.440%;香橙烯,占1.056%;顺式金合欢烯,占10.691%;十六烷酸,占0.818%。其中,橙花叔醇、顺式金合欢烯、 β -金合欢烯的相对含量较高。

表1 春兰主要香气成分及其相对含量

试验条件	保留时间 /min	化合物名称	分子式	分子量	相对含量/%
活体 常温 萃取 30 min	20.436	1,9-Decadiyne(1,9-癸二炔)	C ₁₀ H ₁₄	134	39.396
	22.891	β -Farnesene(β -金合欢烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	4.888
	24.212	E,E- α -Farnesene(E,E- α -金合欢烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	2.847
	25.776	Nerolidol(橙花叔醇)	C ₁₅ H ₂₆ O	222	52.869
活体 常温 萃取 24 h	20.394	1,9-Decadiyne(1,9-癸二炔)	C ₁₀ H ₁₄	134	65.282
	22.870	β -Farnesene(β -金合欢烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	3.090
	24.181	E,E- α -Farnesene((E,E)- α -金合欢烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.792
	25.723	Nerolidol(橙花叔醇)	C ₁₅ H ₂₆ O	222	30.836
取下 花朵 加热 至 65℃ 萃取 30 min	13.176	2-Nonenal,(Z)-((Z)-2-壬烯醛)	C ₉ H ₁₆ O	140	0.453
	22.954	β -Farnesene(β -金合欢烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	9.466
	23.887	Trans- α -Bergamotene((E)- α -香柠檬烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	1.118
	24.254	(E,E)- α -Farnesene((E,E)- α -金合欢烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	5.355
	25.335	4-tert-butyl-1,2-benzendithiol	C ₁₀ H ₁₄ S ₂	198	6.594
	25.954	Nerolidol(橙花叔醇)	C ₁₅ H ₂₆ O	222	54.043
	26.321	Hexadecane(十六烷)	C ₁₆ H ₃₄	226	0.383
	26.667	p-cymene(对伞花烃)	C ₁₀ H ₁₄	134	3.244
	27.790	Methyl epojasmonate(甲基茉莉酸酯)	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	224	0.856
	28.220	6-Nonyl acid	C ₉ H ₁₄ O ₂	154	1.482
	28.514	1,9-Decadiyne(1,9-癸二炔)	C ₁₀ H ₁₄	134	4.440
	29.217	Aromadendrene(香橙烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	1.056
	29.490	Cis-farnesol(顺式金合欢醇)	C ₁₅ H ₂₆ O	222	10.691
	30.132	Hexadecanoic acid(十六烷酸)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.818

3 结论与讨论

该试验采用顶空固相微萃取与气相色谱-质谱联用技术,以贵州产春兰的下山 2 a 驯化苗为试材,在活体条件下常温萃取 30 min 和 24 h 及取下花朵加热至 65℃ 萃取 30 min 3 种条件下,测定了其花香成分。3 种试验条件下都检测到了 1,9-癸二炔、 β -金合欢烯、(E,E)- α -金合欢烯和橙花叔醇,其中 β -金合欢烯、(E,E)- α -金合欢烯和橙花叔醇 3 种物质出现时的保留时间大致相同,而 1,9-癸二炔在 3 种情况下出现的保留时间却差别很大。在相对含量上,橙花叔醇的相对含量在 3 种情况下都很高,可以确定为春兰的主要花香挥发性成分。不过由于春兰野生种与不同品种的香气不同,同时受地域、气候条件、栽培管理条件、植株长势的影响,春兰的花香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。

在活体条件下常温萃取 30 min 和 24 h 所检测出的物质种类一样,保留时间相同,不同的是相对含量,因此对于试验来说萃取时间在 30 min 即可,超过这个界限对试验结果的影响并不大。同时由离子流图可以看出,在常温下萃取丰度很低(10 000)时才能得到试验的离子流图,而且峰很少,意味着对于兰花等香味比较淡雅的植物常温下萃取结果很不明显,受条件影响很大。而在取下花朵后加热的情况下,检测出的物质数量和丰度都明显上升。

在 3 种检测结果中都存在 β -金合欢烯、(E,E)- α -金合欢烯这 2 种物质,而且出现时的保留时间也大致相同,但是相对含量却有差别,同时这 2 种物质也具有香

味,因此也可认为是春兰的花香成分的构成物质。在兰花香气成分的研究中,微量成分也是值得深入研究不容忽视的内容。

兰花由于其香味淡雅或者没有香味,而活体条件下检测出的结果受环境、试验条件的影响,并不能客观反映兰花挥发性成分的内容,因此通常都是采用取下花朵进行测定的方法。但是如果通过活体的测定和取下花朵后检测相结合的方法来对比分析兰花的主要香气成分,会更有说服力。而离体法测定的方法以破坏兰苗为代价,试验结果差异也较大,因此探索植物花香活体测定的装置和方法很有必要。

参考文献

- [1] 冯立国,生利霞,赵兰勇,等. 玫瑰花发育过程中方向成分及含量的变化[J]. 中国农业科学,2008,41(12):4341-4351.
- [2] 范正琪,李纪元,田敏,等. 三个山茶花种(品种)香气成分初探[J]. 园艺学报,2006,33(3):592-596.
- [3] 金荷仙,陈俊愉,金幼菊. 南京不同类型梅花品种香气成分的比较研究[J]. 园艺学报,2005,32(6):1139.
- [4] 冯立国,周力,陶俊,等. 蕙兰花香成分研究[J]. 安徽农业科学,2009,37(35):17465-17466.
- [5] 张莹,李辛雷,王雁,等. 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,2011,44(1):110-117.
- [6] 彭红明. 中国兰花挥发及特征花香成分研究[D]. 北京:中国林业科学研究院,2009.
- [7] 杨慧君,姚娜,李璐滨,等. 建兰花香成分的 GC-MS 分析[J]. 中国农学通报,2011,27(16):104-109.
- [8] 黄雪,王超,王晓茜,等. 芍药‘杨妃出浴’和‘大富贵’花香成分初探[J]. 园艺学报,2010,37(5):104-109.

Study on Aromatic Components in *Cymbidium goeringii* in Guizhou Province

FANG Yong-jie¹, WANG Dao-ping², BAI Xin-xiang¹

(1. Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025; 2. The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550002)

Abstract: Taking *Cymbidium goeringii* from Guizhou Province as test material, using the methods of headspace solid-phase microextraction(HS-SPME) and gas chromatography-mass spectroscopy(GC-MS) under different conditions, the aromatic components in *Cymbidium goeringii* and the principle of the formation were ascertained, the Chinese cymbidium cultivation of new varieties was promoted. The results showed that there were 4 kinds of components was identified under the different conditions(*in vivo*, room temperature and extract 30 min; *in vivo*, room temperature and extract 24 h), 14 kinds of components was identified under the condition(*in vitro*, heat and extract 30 min). Including alkanes, alcohols, aldehydes, ketones, esters and terpenes etc. β -Farnesene, 1,9-Decadiyne, E, E- α -Farnesene, Nerolidol were identified under the 3 conditions. The relative content of Nerolidol was relatively high.

Key words: *Cymbidium goeringii*; aromatic components; Guizhou