

· 基础研究 ·

四种石斛花氨基酸和挥发性成分比较[△]曲继旭¹, 贺雨馨¹, 孙志蓉^{1*}, 苏娟¹, 廖晓康², 杨继勇²

(1. 北京中医药大学 中药学院, 北京 102488; 2. 贵州省赤水市信天中药产业开发有限公司, 贵州 赤水 564700)

[摘要] 目的: 分析比较金钗、鼓槌、铁皮和紫皮4种石斛花的氨基酸组分和挥发性成分。方法: 采用氨基酸自动分析仪测定石斛花的氨基酸含量, 并用4种相关的非生物学指标对其营养价值进行全面评价; 通过GC-MS技术分析鉴定石斛花的挥发性成分, 用峰面积归一化法测定各化合物的相对含量。结果: 4种石斛花均包括人体必需的氨基酸7种, 除鼓槌石斛花外, 其他3种石斛花均符合理想蛋白的条件。金钗、铁皮和紫皮3种石斛花氨基酸总评分和化学总评分更接近于1, 但数值相差不大, 而氨基酸比值系数分为金钗>紫皮>铁皮>鼓槌, 综合表明, 金钗石斛花营养价值最高, 紫皮、铁皮石斛花次之, 而鼓槌石斛花最低。从紫皮、鼓槌、铁皮和金钗石斛花的挥发性成分中分别分析鉴定出37、31、26、21种化合物, 其挥发性成分分别占总量的53.44%、61.74%、73.72%、63.17%, 所含的挥发性成分主要是醛类、烷烃类、酯类、醇类和含氮化合物, 其中金钗石斛花较其他3种差异更明显。结论: 金钗石斛花营养价值高于其他3种石斛花, 4种石斛花的挥发性成分有较大差异, 且部分物质含香气和丰富的药理活性, 可为石斛花的开发利用提供科学依据。

[关键词] 石斛花; 氨基酸; 挥发性成分; 营养评价

Comparison of Amino Acids and Volatile Constituents in Four Kinds of Dendrobium Flowers

QU Ji-xu¹, HE Yu-xin¹, SUN Zhi-rong^{1*}, SU Juan¹, LIAO Xiao-kang², YANG Ji-yong²

(1. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 102488, China;

2. Chishui Xintian Traditional Chinese Medicine Industry Development Co., Ltd, Chishui 564700, China)

[Abstract] **Objective:** In order to analyze the amino acid composition and the volatile constituents from flower of *Dendrobium nobile*, *D. chrysotoxum*, *D. officinale* and *D. devonianum*. **Methods:** The amino acid composition in *Dendrobium* flowers were measured by amino acid analyzer, and the relevant non-biological indexes were used to evaluate the nutritional values. The volatile constituents were analyzed by GC-MS, and the relative percentage of the oil constituents was calculated from the GC peak areas. **Results:** The four kinds of *Dendrobium* flowers contained 7 essential amino acids (EAA). In addition to the *D. chrysotoxum* flower, the three other *dendrobium* flowers are ideal for the ideal protein. The total scores of the AAS and CS scores of the three kinds of *dendrobium* were closer to 1, but the difference was not significant. And SRC(*D. nobile*) > SRC(*D. devonianum*) > SRC(*D. officinale*) > SRC(*D. chrysotoxum*). The results showed that the nutritional value of *D. nobile* flower was the highest, and *D. devonianum* flower and *D. officinale* flower was similar, and *D. chrysotoxum* flower was the lowest. A total of 37, 31, 26, 21 compounds were identified from the volatile components of *D. devonianum* flower, *D. chrysotoxum* flower, *D. officinale* flower and *D. nobile* flower, of which representing 53.44%, 61.74%, 73.72%, 63.17% of the oil were characterized. The volatile constituents of four kinds of *Dendrobium* flowers were mainly aldehydes, alkanes, esters, alcohols and nitrogen compounds, which *D. nobile* flower was more obvious differences than the other three. **Conclusion:** The nutritive value of *D. nobile* flower is higher than that of the other *Dendrobium* flowers. The volatile components in four kinds of *Dendrobium* flowers are different. Some volatile constituents contain aroma and rich pharmacological activity, which can a scientific basis for the further development and utilization of *Dendrobium* flowers.

[Keywords] *Dendrobium* flowers; amino acids; volatile constituents; nutritional evaluation

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.20170904003

[△] [基金项目] 省部级石斛专项(赤科合02号, 赤中药科合[2013]号)

* [通信作者] 孙志蓉, 博士, 教授, 研究方向: 中药质量与开发; Tel: (010)84738334, E-mail: zrs67@126.com

石斛属(*Dendrobium* Sw.)为兰科第二大属,包括约1000种植物,截止目前我国记载的石斛共74种2变种,产于秦岭以南诸省区,尤其云南南部为多^[1]。其中,金钗石斛*Dendrobium nobile* Lindl.、鼓槌石斛*Dendrobium chrysotoxum* Lindl.和铁皮石斛*Dendrobium officinale* Kimura et Migo.已列入2015年版《中华人民共和国药典》^[2],紫皮石斛*Dendrobium devonianum* Paxt.因野生及栽培产量较大,质量类似铁皮石斛,具有很大的开发空间^[3]。中药石斛始载于《神农本草经》,并列为上品,常用于热病伤津、口干烦渴、病后虚热等病症,现代药理学研究表明石斛还具有抗衰老、增强免疫力等作用^[4],是我国传统的名贵中药材。近年来,石斛花被人们开发成保健品,以花茶形式饮用,研究者们已对部分石斛花的挥发性成分进行了研究^[5-6],但有关石斛花营养价值及紫皮石斛花挥发性成分未见报道。本实验以金钗、鼓槌、铁皮和紫皮4种石斛花为材料,采用氨基酸自动分析法和气质联用色谱技术对其营养价值及挥发性成分进行分析比较,以期为石斛花的开发利用提供理论依据。

1 材料

1.1 材料

实验所用石斛花样品经北京中医药大学孙志蓉教授鉴定为兰科石斛属植物金钗石斛*Dendrobium nobile* Lindl.(贵州赤水市信天中药产业开发有限公司提供)、鼓槌石斛*Dendrobium chrysotoxum* Lindl.(云南德润康股份有限公司提供)、铁皮石斛*Dendrobium officinale* Kimura et Migo.(浙江杭州小香生态农业科技有限公司提供)、紫皮石斛*Dendrobium devonianum* Paxt(湖北林科院提供)的干燥花。

1.2 仪器

日立L-8900型氨基酸自动分析仪;美国Agilent 7890A/5975C气质联用仪,萃取针材质:ACAR/PDMS/DVB;METTLER-AE240型1/100000电子分析天平(瑞士梅特勒公司)。

2 方法

2.1 氨基酸测定方法

称取一定质量的样品(含50 mg蛋白)于20 mL的水解管中,加入16 mL 6 mol·L⁻¹的盐酸溶液,真空脱气30 min,充氮封管,在110℃下水解22~24 h

取出,取出冷却开管,用去离子水无损转移到50 mL容量瓶中,并定容。准确量取1 mL水解液于小瓶中,于真空中脱酸抽干,加1 mL水再抽干,再加1 mL水再抽干备用。采用日立L-8900氨基酸分析仪(2622# PH离子交换色谱柱,60 mm×4.5 μm;柱温为57℃;柱后衍生,衍生反应温度为135℃;进样量为20 μL;流速:衍生试剂为0.35 mL·min⁻¹,缓冲液为0.4 mL·min⁻¹)进行氨基酸含量检测,上机前准确加入1 mL 0.02 mol·L⁻¹的盐酸溶液充分溶解,后用0.22 μm的水相滤膜过滤后,进行上机分析。由于采用酸水解法处理样品,因此本实验不考虑色氨酸的检测。

2.2 营养价值评价方法

参照Bano方法计算氨基酸评分值(Amino Acid Score, AAS)^[7],参照FAO推荐的方法测定化学评分(Chemical Score, CS)^[8],参照朱圣陶等^[9]研究方法计算氨基酸比值(ratio of amino acid, RAA)、氨基酸比值系数(RC)和氨基酸比值系数分(SRC)。

$$\text{AAS} = \text{待测蛋白中某种必需氨基酸含量} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) / \text{FAO评分模式某种氨基酸含量} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \quad (1)$$

$$\text{CS} = \text{待测蛋白中某种必需氨基酸含量} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) / \text{鸡蛋评分模式中该种氨基酸含量} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \quad (2)$$

$$\text{RAA} = \text{待测蛋白质氨基酸含量} / \text{FAO评分模式氨基酸含量} \quad (3)$$

$$\text{RC} = \text{氨基酸比值} / \text{氨基酸比值之均数} \quad (4)$$

$$\text{SRC} = 100 - \text{CV} \times 100 \quad (5)$$

式中:CV是RC的变异系数, CV = 标准差/均数。

2.3 挥发性成分测定方法

2.3.1 GC条件 色谱柱为DB-5MS毛细管柱(30 mm×0.25 mm, 0.25 μm),载气为氮气,流速为1 mL·min⁻¹,分流,分流比为5:1;进样温度为250℃,柱箱温度为40℃;按程序升温(起始温度为40℃,保持2 min;以5℃·min⁻¹升至160℃,保持0 min;以8℃·min⁻¹升至250℃,保持10 min;总用时50.25 min)。

2.3.2 MS条件 EI电离源,能量为70 eV,倍增电压为1800 V;离子源温度为230℃,接口温度为250℃,四级杆温度为150℃,扫描范围为m/z 40~400,间隔0.3 s。

2.3.3 样品测定 样品研碎加入20 mL顶空瓶中,至瓶身一半位置,盖紧瓶盖。插入ACAR/PDMS/DVB

萃取头，于 70 ℃ 下萃取 50 min 后，将萃取头插入气质联用仪进样口，在 250 ℃ 进样口解吸 5 min，进行分析。采集到的质谱图利用计算机谱库进行检索，鉴定样品中的挥发性成分，并用峰面积归一化法分析各成分的相对含量，检索谱图库为 NIST 08。

3 结果与分析

3.1 4 种石斛花蛋白的氨基酸组分比较

由表 1 可知，4 种石斛花均含 17 种氨基酸(色氨酸未测)，其中均包括人体所必需氨基酸 7 种，但氨基酸含量存在差异，其氨基酸总量(TAA)排序为紫皮 > 鼓槌 > 铁皮 > 金钗。植物必需氨基酸的种类、含量及组成比例是评价氨基酸营养价值优劣的重要

指标，根据 FAO/WHO 建议的理想蛋白条件：必需氨基酸/总氨基酸的值(EAA/TAA)应在 40% 左右，必需氨基酸/非必需氨基酸的值(EAA/NEAA)应在 60% 以上。数据表明 4 种石斛花 EAA/TAA 值排序分别为金钗 > 紫皮 > 铁皮 > 鼓槌，除鼓槌石斛花外，其余石斛花均在 40% 左右。而 EAA/NEAA 值排序为金钗 > 紫皮 > 铁皮 > 鼓槌，EAA/TAA 值同样是除鼓槌石斛花外，其余石斛花均大于 60%。该结果表明金钗、紫皮和铁皮 3 种石斛花符合优质蛋白质的标准。金钗、紫皮和铁皮 3 种石斛花 EAA 含量最高的均为亮氨酸，而鼓槌石斛花则以苏氨酸最高；所含的蛋氨酸均最低。金钗、紫皮和铁皮 3 种石斛花 NEAA 含量最高的均为谷氨酸，而鼓槌石斛花则以天冬氨酸最高；所含的胱氨酸含量均最低。

表 1 4 种石斛花蛋白的氨基酸组成

编号	氨基酸组成	氨基酸质量分数(%)			
		金钗石斛花	鼓槌石斛花	铁皮石斛花	紫皮石斛花
1	苏氨酸(THR)*	0.24	0.32	0.26	0.32
2	缬氨酸(VAL)*	0.27	0.19	0.29	0.37
3	蛋氨酸(MET)*	0.09	0.02	0.02	0.04
4	异亮氨酸(ILE)*	0.23	0.05	0.25	0.34
5	亮氨酸(LEU)*	0.43	0.09	0.45	0.58
6	苯丙氨酸(PHE)*	0.23	0.12	0.25	0.31
7	赖氨酸(LYS)*	0.31	0.19	0.29	0.42
8	天冬氨酸(ASP)	0.47	1.92	0.51	0.74
9	丝氨酸(SER)	0.24	0.23	0.27	0.33
10	谷氨酸(GLU)	0.58	0.49	0.62	0.76
11	甘氨酸(GLY)	0.25	0.22	0.24	0.32
12	丙氨酸(ALA)	0.30	1.44	0.33	0.42
13	胱氨酸(GYS)	0.07	0.02	0.02	0.05
14	酪氨酸(TYR)	0.18	0.14	0.22	0.27
15	组氨酸(HIS)**	0.15	0.11	0.10	0.15
16	精氨酸(ARG)**	0.27	0.08	0.28	0.32
17	脯氨酸(PRO)	0.16	0.06	0.18	0.20
氨基酸总量(TAA)		4.47	5.69	4.58	5.94
必需氨基酸总量(EAA)		1.80	0.98	1.81	2.38
非必需氨基酸总量(NEAA)		2.25	4.52	2.39	3.09
EAA/TAA		40.27	17.22	39.52	40.07
EAA/NEAA		80.00	21.68	75.73	77.02

注：* 为必需氨基酸；** 为半必需氨基酸。

3.2 4 种石斛花蛋白的营养价值评价

植物蛋白质的营养价值与蛋白质含量、氨基酸种类含量和 EAA 所占比例等相关,目前国际上均以 FAO/WHO 推荐的必需氨基酸模式和标准鸡蛋蛋白的必需氨基酸模式作参比,下面采用 4 种非生物学指标对 4 种石斛花蛋白进行营养价值的评价,可以更好地阐述不同石斛花蛋白的营养价值。

3.2.1 氨基酸评分(AAS)和化学评分(CS) 4 种石斛花的 AAS 和 CS 见表 2。AAS 值表示被测蛋白与 FAO 标准蛋白的接近程度,CS 值表示待测蛋白与标准鸡蛋蛋白的接近程度,AAS 值和 CS 值越接近 1,说明待测蛋白与模式蛋白越接近,氨基酸营养价值越高。由表 2 可知,金钗、铁皮、紫皮 3 种石斛花的 AAS 总评分和 CS 总评分更接近于 1,但数值相近,说明这 3 种石斛花的必需氨基酸模式均能够满足人体需求,营养价值均较高。当以 FAO 模式的 AAS 为参考标准时,AAS 最小的氨基酸为第一限制氨基酸,由表 2 可知,4 种石斛花的第一限制氨基酸均为蛋氨酸 + 胱氨酸(Met + Cys);当以

全鸡蛋蛋白模式的 CS 为参考标准时,CS 最小的氨基酸为第一限制氨基酸,由表 2 可知,4 种石斛花的第一限制氨基酸均为蛋氨酸 + 胱氨酸;综合表明 4 种石斛花的第一限制氨基酸均为蛋氨酸 + 胱氨酸。

3.2.2 氨基酸比值系数(RC)和氨基酸比值系数分(SRC) RC 是根据氨基酸平衡理论,利用 WHO/FAO 的氨基酸模式进行蛋白质质量评价。RC 表示与模式氨基酸相当量的待测蛋白氨基酸的比值,若待测蛋白氨基酸组成与氨基酸模式一致,则 RC 都应等于 1,RC > 1 表示该氨基酸相对过剩,RC < 1 表示该氨基酸相对不足,RC 最小的氨基酸为第一限制氨基酸。由表 3 可知,4 种石斛花的第一限制氨基酸均为蛋氨酸 + 胱氨酸,现代研究认为氨基酸不足影响蛋白质的营养价值,氨基酸过剩也会限制氨基酸的营养价值,SRC 是采用各种必需氨基酸偏离氨基酸模式的离散度来评价蛋白质的质量,当待测蛋白的 RC 越分散,表明这些氨基酸在氨基酸平衡上的负贡献越大,RC 变小,蛋白质的营养价值

表 2 4 种石斛花蛋白的氨基酸评分(AAS)和化学评分(CS)

必需氨基酸	FAO 评分模式/ mg·g ⁻¹	标准鸡蛋蛋白/ mg·g ⁻¹	AAS				CS			
			金钗	鼓槌	铁皮	紫皮	金钗	鼓槌	铁皮	紫皮
Thr	40	51	1.34	1.41	1.42	1.35	1.05	1.10	1.11	1.06
Val	50	73	1.21	0.67	1.27	1.25	0.83	0.46	0.87	0.85
Met + Cys	35	55	0.58 *	0.10 *	0.12 *	0.19 *	0.37 *	0.06 *	0.08 *	0.12 *
Ile	40	66	1.29	0.22	1.36	1.43	0.78	0.13	0.83	0.87
Leu	70	88	1.37	0.23	1.40	1.39	1.09	0.18	1.12	1.11
Phe + Tyr	60	100	1.53	0.76	1.71	1.63	0.92	0.46	1.03	0.98
Lys	55	64	1.26	0.61	1.15	1.29	1.08	0.52	0.99	1.10
Trp	10	16	—	—	—	—	—	—	—	—
总评分			1.23	0.55	1.23	1.24	0.86	0.38	0.86	0.87

注:* 表示所对应的氨基酸为第一限制氨基酸;—表示未检出。

表 3 4 种石斛花氨基酸比值(RAA)、氨基酸比值系数(RC)和氨基酸比值系数分(SRC)

石斛花		Thr	Val	Met + Cys	Ile	Leu	Phe + Tyr	Lys	$\bar{x}$	SRC
金钗	RAA	0.006 0	0.005 4	0.002 6	0.005 8	0.006 1	0.006 8	0.005 6	0.005 5	75.156 6
	RC	1.090 9	0.981 8	0.467 5 *	1.045 5	1.116 9	1.242 4	1.024 8	0.995 7	
鼓槌	RAA	0.008 0	0.003 8	0.000 6	0.001 3	0.001 3	0.004 3	0.003 5	0.003 2	21.249 7
	RC	2.500 0	1.187 5	0.178 6 *	0.390 6	0.401 8	1.354 2	1.079 5	1.013 2	
铁皮	RAA	0.006 5	0.005 8	0.000 6	0.006 3	0.006 4	0.007 8	0.005 3	0.005 5	57.986 7
	RC	1.181 8	1.054 5	0.103 9 *	1.136 4	1.168 8	1.424 2	0.958 7	1.004 1	
紫皮	RAA	0.008 0	0.007 4	0.001 1	0.008 5	0.008 3	0.009 7	0.007 6	0.007 2	61.508 4
	RC	1.111 1	1.027 8	0.158 7 *	1.180 6	1.150 8	1.342 6	1.060 6	1.004 6	

注:* 表示所对应的氨基酸为第一限制氨基酸。

越差。由表 3 看出, SRC(金钗) > SRC(紫皮) > SRC(铁皮) > SRC(鼓槌), 结果表明金钗石斛花营养价值最高, 紫皮、铁皮石斛花次之, 而鼓槌石斛花最低。

3.3 4 种石斛花蛋白的挥发性成分分析

依据 GC-MS 条件对 4 种石斛花的挥发性成分进行分析, 分析鉴定结果见表 4。结果表明, 从金钗、鼓槌、铁皮和紫皮 4 种石斛花的挥发性成分分别鉴定出 37、31、26、21 种化合物, 质量分数分别为 63.17%、61.74%、73.72% 和 53.44%, 主要为醛类、烷烃类、酯类、醇类和含氮化合物。其中, 金钗、鼓槌、铁皮和紫皮石斛花共有的挥发性成分有 3 种, 分别为 2, 6-二叔丁基对甲酚(鼓槌 2.30%, 紫皮 1.62%, 铁皮 0.76%, 金钗 0.67%)、十四烷(金钗 1.23%, 铁皮 0.67%, 鼓槌 0.50%, 紫皮 0.25%) 和十六烷(紫皮 3.05%, 铁皮 0.92%, 金钗 0.84%, 鼓槌 0.48%)。金钗石斛花中乙醇含量最高, 质量分

数达 16.06%; 其他挥发性成分质量分数大于 2% 的化合物有 7 种, 分别是正己烷(5.97%)、顺-2, 3-二甲基-环丁酮(4.22%)、1, 1'-(2-甲基-1-亚丙烯基)双-苯(3.71%)、十二烷(3.27%)、十三烷(3.09%)、甲氧基乙酸丁酯(2.51%) 和柏木脑(2.49%)。鼓槌石斛花中乙醛含量最高, 质量分数达 27.25%; 其他挥发性成分质量分数大于 2% 的化合物有 5 种, 分别是偶氮甲烷(11.16%)、甲基醚(3.73%)、头孢噻肟(3.59%)、2, 6-二叔丁基对甲酚(2.30%) 和丁氧硫氰醚(2.25%)。铁皮石斛花中挥发性成分以乙醛(26.64%) 为主; 其余质量分数大于 2% 的成分有 5 种, 分别为正丁基异氰酸乙酸酯(10.99%)、偶氮甲烷(10.04%)、头孢噻肟(5.35%)、壬醛(4.19%) 和丁氧硫氰醚(3.98%)。紫皮石斛花挥发性成分中含量较高的成分为头孢噻肟(16.76%)、乙醛(13.90%) 和偶氮甲烷(12.07%), 其余质量分数大于 2% 的挥发性成分为十六烷(3.05%)。

表 4 4 种石斛花挥发油 GC-MS 分析结果

峰号	化合物名称	分子式	质量分数(%)			
			金钗	鼓槌	铁皮	紫皮
1	乙醚 Ether	C ₄ H ₁₀ O	—	—	—	1.53
2	偶氮甲烷 Dimethy diazene, 1-oxide	C ₂ H ₆ N ₂ O	—	11.16	10.04	12.07
3	1-丁氧基-2-丙醇 Glycol-1-monobutyl-1, 2-propylene	C ₇ H ₁₆ O ₂	—	0.02	—	0.04
4	头孢噻肟 Cefotaxime sodium	C ₁₆ H ₁₇ N ₅ O ₇ S ₂	—	3.59	5.35	16.76
5	乙醛 acetdehyde	C ₂ H ₄ O	—	27.25	26.64	13.90
6	1-庚烯-3-醇 1-Hepten-3-ol	C ₇ H ₁₃ O	—	—	—	0.84
7	顺式-2-壬烯-1-醇 cis-2-Nonen-1-ol	C ₉ H ₁₈ O	—	—	—	0.12
8	庚酸 Heptanoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	—	—	—	0.01
9	壬醛 Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	1.29	—	4.19	0.77
10	十六烷 n-Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	0.84	0.48	0.92	3.05
11	(±)-3-羟基月桂酸 3-Hydroxydodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	—	—	—	0.01
12	缩水甘油基十六烷基醚 Glycidyl hexadecyl ether	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	—	—	—	0.03
13	三丙二醇甲醚 Tripropyleneglycolmonomethylethe	C ₁₀ H ₂₂ O ₄	—	0.13	1.61	0.04
14	十一烷 Undecane	C ₁₁ H ₂₄	1.10	0.48	—	0.58
15	氯代十四烷 1-Chlorotetradecane	C ₁₄ H ₂₉ Cl	—	—	—	0.26
16	长叶烯 Longifolene	C ₁₅ H ₂₄	—	0.20	0.19	0.46
17	十四烷 n-tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	1.23	0.50	0.67	0.25
18	2, 6-二叔丁基对甲酚 2, 6-Di-tert-butyl-p-cresol	C ₁₅ H ₂₄ O	0.67	2.30	0.76	1.62
19	2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇二异丁酸酯 2-Methy propanoic acid, 2, 2-dimethyl-1-(1-methylethyl)-1, 3-propanediylester	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	—	0.55	1.85	0.80
20	十九烷 Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	—	0.88	—	0.28
21	油酸 Oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	—	—	0.02	0.02
22	硫化丙烯 Propylene sulfide	C ₃ H ₆ S	—	1.79	—	—
23	甲酸-2-甲基丙基酯 2-methylpropylformic acid ester	C ₅ H ₁₀ O ₂	—	0.04	0.09	—

表 4(续)

峰号	化合物名称	分子式	质量分数(%)			
			金钗	鼓槌	铁皮	紫皮
24	3-乙氧基丙胺 3-Ethoxypropylamine	C ₅ H ₁₃ NO	—	0.03	—	—
25	丁氧硫氰醚 Thiocyanicacid, 2-(2-butoxyethoxy) ethylester	C ₉ H ₁₇ NO ₂ S	—	2.25	3.98	—
26	4-甲基戊酸 4-Methylvaleric acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	—	0.19	—	—
27	甲酸异戊酯 Isoamyl-formate	C ₆ H ₁₂ O ₂	—	1.13	—	—
28	5-氨基-1-戊醇 5-Amino-1-pentanol	C ₅ H ₁₃ NO	—	0.14	—	—
29	庚醛 Heptaldehyde	C ₇ H ₁₄ O	—	0.24	—	—
30	D-(+)-松三糖 Melezitose	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	—	0.04	—	—
31	十二烷 Bihexyl	C ₁₂ H ₂₆	3.27	0.32	—	—
32	3-甲基十三烷 3-Methyltridecane	C ₁₄ H ₃₀	—	0.04	—	—
33	2, 6, 10-三甲基十二烷 2, 6, 10-Trimethyldodecane	C ₁₅ H ₃₂	—	0.12	1.20	—
34	十八烷基乙烯基醚 Octadecyl vinyl ether	C ₂₀ H ₄₀ O	—	0.01	—	—
35	2-甲基十六醇 2-Methylhexadecanol	C ₁₇ H ₃₆ O	0.36	0.23	—	—
36	2, 6, 10-三甲基十五烷 2, 6, 10-Trimethylpentadecane	C ₁₈ H ₃₈	—	1.85	—	—
37	2-丙烯酸环己基酯 Cyclohexyl acrylate	C ₉ H ₁₄ O ₂	—	0.42	—	—
38	植烷 Phytane	C ₂₀ H ₄₂	—	1.58	0.49	—
39	十七烷 n-Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	—	0.05	—	—
40	甲基醚 Methyl ether	C ₂ H ₆ O	—	3.73	—	—
41	正丁基异氰酸乙酸酯 Butyl isocyanatoacetate	C ₇ H ₁₁ NO ₃	—	—	10.99	—
42	草酸二异丁酯 Bis(2-methylpropyl) oxalate	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	—	—	0.07	—
43	蘑菇醇 1-Octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	—	—	1.99	—
44	十三烷 Tridecane-	C ₁₃ H ₂₈	3.09	—	0.03	—
45	癸烷 Decane	C ₁₀ H ₂₂	—	—	0.04	—
46	3, 7-二甲基十一烷 3, 7-Dimethyldecane	C ₁₃ H ₂₈	—	—	0.06	—
47	辛基 癸酸酯 Octyl decanoate	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	—	—	1.27	—
48	叔十六硫醇 tert-Hexadecanethiol	C ₁₆ H ₃₄ S	—	—	0.76	—
49	羟甲唑啉 Oxymetazoline	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O	—	—	0.15	—
50	十五烷 n-Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	—	—	0.10	—
51	二十七烷 Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	—	—	0.26	—
52	乙醇 Ethanol	C ₂ H ₆ O	16.06	—	—	—
53	正己烷 n-Hexane	C ₆ H ₁₄	5.97	—	—	—
54	甲氧基乙酸丁酯 Methoxyacetic acid butylester	C ₇ H ₁₄ O ₃	2.51	—	—	—
55	2, 2, 4, 6, 6-五甲基庚烷 2, 2, 4, 6, 6-Pentamethylheptane	C ₁₂ H ₂₆	0.38	—	—	—
56	双戊烯 Dipentene	C ₁₀ H ₁₆	1.54	—	—	—
57	1, 2, 4, 5-四甲苯 1, 2, 4, 5-Tetramethylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	0.37	—	—	—
58	马来酸单(2-乙基己酯) Maleic Acid mono(2-ethylhexyl) ester	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	0.54	—	—	—
59	冰片 Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	1.45	—	—	—
60	顺-2, 3-二甲基-环丁酮 cis-2, 3Dimethyl-cyclobutanone	C ₆ H ₁₀ O	4.22	—	—	—
61	异山梨醇二甲基醚 Isosorbide dimethyl ether	C ₈ H ₁₄ O ₄	1.48	—	—	—
62	丙酸 2-甲基-3-羟基-2, 4, 4-三甲基戊基酯 Propionic acid 2-methyl-3-hydroxy-2, 4, 4-trimethylpentyl ester	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	0.29	—	—	—
63	(1S, 4R, 7R)-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢-1, 4, 9, 9-四甲基-4, 7-甲基萘 (1S, 4R, 7R)-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahydro-1, 4, 9, 9-tetramethyl-4, 7-methyl azulene	C ₁₄ H ₂₂	0.48	—	—	—
64	(+)-长叶环烯 (+)-Longicyclene	C ₁₅ H ₂₄	0.37	—	—	—

表 4(续)

峰号	化合物名称	分子式	质量分数(%)			
			金钗	鼓槌	铁皮	紫皮
65	雪松烯 Cedrene	C ₁₅ H ₂₄	1.48	—	—	—
66	β-石竹烯 β-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	1.94	—	—	—
67	3, 4, 5-三甲氧基甲苯 3, 4, 5-Trimethoxytoluene	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	0.66	—	—	—
68	α-愈创木烯 α-Guaiacene	C ₁₅ H ₂₄	0.60	—	—	—
69	γ-广藿香烯 γ-Patchoulene	C ₁₅ H ₂₄	1.02	—	—	—
70	1, 2-二溴-2-甲基-十一烷 1, 2-Dibromo-2-methyl-undecane	C ₁₂ H ₂₄ Br ₂	0.28	—	—	—
71	1-溴-3-(2-溴乙基)庚烷 1-Bromo-3-(2-bromoethyl) heptane	C ₉ H ₁₅ Br ₂	0.68	—	—	—
72	α-布黎烯 α-Bulnesene	C ₁₅ H ₂₄	0.26	—	—	—
73	2, 3, 5-三甲基萘 2, 3, 5-Trimethylnaphthalene	C ₁₃ H ₁₄	0.33	—	—	—
74	3, 7, 11-三甲基-1, 6, 10-十二烷三烯-3-醇乙酸酯 Nerolidyl acetate	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	0.27	—	—	—
75	3-甲基十五烷 3-Methylpentadecane	C ₁₆ H ₃₄	0.27	—	—	—
76	柏木脑 Cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	2.49	—	—	—
77	2, 2', 5, 5'-四甲基联苯 2, 2', 5, 5'-Tetramethylbiphenyl	C ₁₆ H ₁₈	0.24	—	—	—
78	1, 1'-(2-甲基-1-亚丙烯基)双-苯 1, 1'-(2-Methyl-1-propenylidene) bis-benzene	C ₁₆ H ₁₄	3.71	—	—	—
79	邻苯二甲酸二异丁酯 Diisobutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.32	—	—	—
80	石斛碱 Dendrobine	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂	1.11	—	—	—

注：—表示未检出。

4 结论与讨论

氨基酸是有机体组织细胞的基本组成成分，也是生命体合成蛋白质的基本原料，且部分氨基酸在生物体内还具有一定的生物活性功能^[10]。亮氨酸是人体必需氨基酸，除了可参与机体蛋白质、糖脂代谢的调控，还影响机体多种激素的分泌，同时还可作为信号分子参与多种生理功能的维持与调控^[11]；赖氨酸也是必需氨基酸，可参与人体的新陈代谢等生理活动，且当食物中赖氨酸的含量不足时，会限制其他氨基酸的利用^[12]。本实验采用氨基酸自动分析仪测定金钗、鼓槌、铁皮和紫皮 4 种石斛花的氨基酸组分，并采用相关的非生物学指标对其氨基酸进行营养评价；结果表明，4 种石斛花均包含人体所必需的氨基酸 7 种，金钗、紫皮和铁皮 3 种石斛花 EAA/TAA 值与 EAA/NEAA 值均符合理想蛋白的标准，而鼓槌石斛花则低于标准。通过 AAS 和 CS 评价法可知，金钗、紫皮和铁皮石斛花均符合 FAO/WHO 模式蛋白，营养价值较高，但三者数值接近，营养价值差异性不高，通过 RC 和 SRC 评价法可知，SRC(金钗) > SRC(紫皮) > SRC(铁皮) > SRC(鼓槌)，金钗石斛花营养价值最高，紫皮与铁皮石斛花次之，鼓槌石斛花最低。通过分析可知，金钗、铁

皮和紫皮石斛花必需氨基酸中亮氨酸含量均最高，鼓槌石斛花中苏氨酸最高，而蛋氨酸和胱氨酸均为 4 种石斛花的第一限制氨基酸。故作为食物或饮品用之，可考虑石斛花与其他食物的相互补充。

植物花香主要是由萜烯类、苯型烃类、脂肪酸及其衍生物以及一些含硫、含氮的化合物组成^[13]。本研究通过 GC-MS 分别从紫皮、鼓槌、铁皮和金钗石斛花的挥发性成分中分析鉴定出 37、31、26、21 种化合物，4 种石斛花的挥发性成分仅有 3 种共有化合物，且质量分数也存在较大差异。其中，金钗石斛花与其他 3 种花相比，挥发性成分差异较明显。铁皮石斛花所含醛类、酯类、含氮类居多，此结果与文献 [5] 报道的结果差异不大，而与文献 [6] 的结果差异明显，结果的差异在极大程度上是因为铁皮石斛花的产地所造成的。鼓槌和紫皮石斛花所含的醛类、含氮类成分也较高，而金钗石斛所含的醇类、烷烃类和芳香烃类成分居多。石斛花中所含的部分挥发性成分不仅具有独特的清香气味，而且具有广泛的药理活性。铁皮石斛花中所含的壬醛含量较高，有强的油脂气味，具有玫瑰、柑橘等植物的香气，可用于调制香料或食品调料；金钗石斛中的柏木脑具有香气，可用作香料以及化妆品定香剂^[14]；紫皮石斛花含量较高的头孢噻肟对致病菌生

长有着较好的抑制作用^[15]。

综上所述,综合评价紫皮、鼓槌、铁皮和金钗4种石斛花的氨基酸营养价值,金钗石斛花的营养价值最好,铁皮和紫皮石斛花次之,鼓槌石斛花最低;4种石斛花所含的挥发性成分种类丰富,还具有香气和广泛的药理活性,研究为石斛花的综合开发利用提供参考依据。

参考文献

- [1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志:第19卷[M]. 北京:科学出版社,1999:111.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2015:92,282.
- [3] 顺庆生. 中药石斛的新资源——齿瓣石斛(紫皮)[J]. 中国现代中药,2011,13(11):23-24.
- [4] 邵曰凤,胡粉青,邹澄,等. 石斛属植物化学成分和药理活性研究现状[J]. 天然产物研究与开发,2012,24(增刊1):152-157.
- [5] Huo X, Zhou J H, Yang N J, et al. Determination of chemical constituents of essential oil from flower of *Dendrobium candidum* Wall. ex Lind. [J]. China J Tradit Chin Med Pharm, 2008, 228(9):1105-1115.
- [6] 李文静,李进进,李桂锋,等. GC-MS 分析4种石斛花挥发性成分[J]. 中药材,2015,38(4):777-780.
- [7] Bano Z, Raifaratham S. *Pleurotus mushroom* as a nutritious food[M]// Chang S T, Quimio T H. Tropical mushroom: Biological nature and cultivation methods. Hongkong: The Chinese University Press, 1982:363-380.
- [8] 刘素稳,张泽生,杨海延,等. 马铃薯蛋白的营养价值评价[J]. 营养学报,2008,30(2):208-210.
- [9] 朱圣陶,吴坤. 蛋白质营养价值评价——氨基酸比值系数法[J]. 营养学报,1988,1(2):187-190.
- [10] 王洪荣,季昀. 氨基酸的生物活性及其营养调控功能的研究进展[J]. 动物营养学报,2013,25(3):447-457.
- [11] 吕子全,郭非凡. 内源性代谢分子—亮氨酸调节机体生理功能[J]. 生理科学进展,2012,43(5):337-340.
- [12] Johnson I L, Carpenter K J, Hurrell R F, et al. Some studies of the nutritive value of high-lysine barleys[J]. J Sci Food Agric, 2010, 29(2):127-135.
- [13] Pichersky E, Noel J P, Dudareva N. Biosynthesis of plant volatiles: nature's diversity and ingenuity[J]. Science, 2006, 311:808-811.
- [14] 张正香,罗小龙. 柏树综合利用研究概况[J]. 生物质化学工程,1999(2):29-31.
- [15] 吴楠,吴巧稚,于锋,等. 临床几种主要致病菌对头孢噻肟的耐药现状与趋势[J]. 中国新药杂志,2010,19(7):573-579.

(收稿日期 2017-09-04)