

采用 GC-IMS 对 4 个薄荷品种不同组织部位挥发性物质的研究

谢玉芬^{1,2,4}, 张昆明^{2,4}, 杨文丽^{1,2,4}, 马月玲^{1,3},
刘霄芸^{1,3}, 俞晓燕³, 张光弟^{*1,2,3}

(1. 宁夏大学 农学院, 宁夏 银川 750021; 2. 宁夏食品微生物应用技术与安全控制重点实验室, 宁夏 银川 750021; 3. 宁夏设施园艺(宁夏大学)技术创新中心, 宁夏 银川 750021; 4. 宁夏大学 食品与葡萄酒学院, 宁夏 银川 750021)

摘要: 为了提高不同薄荷品种的不同组织部位的高值化利用,以留兰香、椒样、香槟和葡萄柚为样品,采用气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)技术,分别对4种薄荷的不同组织部位进行挥发性成分的定性分析。从4种薄荷不同部位中共检测出433种挥发性物质,定性出34种挥发性物质,以醇类、酮类、酯类、醛类、烯炔类和杂环类化合物为主。各个品种的薄荷均有其特有的挥发性成分,其中,留兰香薄荷中独有的挥发性成分是1-戊醇和4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮,均在SPR(留兰香部位4)含量较高;椒样薄荷中独有的挥发性成分是乙酸异戊酯和正己醇,其都在PPLS-3(椒样部位3)含量较高;葡萄柚薄荷中独有的挥发性成分是2,3-丁二酮和己醛,在GPR(葡萄柚部位4)和GPLS-3(葡萄柚部位3)含量较高。部位PLS-1是薄荷挥发性成分的主要部位,醇类和酮类化合物是组成薄荷挥发性成分的关键化合物,决定了不同薄荷各自的风味。该研究为薄荷在医药、香精香料、染料、抗氧化剂、调味品、茶饮料等领域的开发利用以及药效各异性提供理论依据,为鉴定薄荷的品种提供有效方法。

关键词: 薄荷;组织部位;气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS技术);挥发性物质特征

中图分类号:S 567 文章编号:1673-1689(2021)12-0088-11 DOI:10.3969/j.issn. 1673-1689.2021.12.011

Study on Volatility in Tissue Parts of Four Different Mint Varieties by GC-IMS

XIE Yufen^{1,2,4}, ZHANG Kunming^{2,4}, YANG Wenli^{1,2,4}, MA Yueling^{1,3},
LIU Xiaoyun^{1,3}, YU Xiaoyan³, ZHANG Guangdi^{*1,2,3}

(1. School of Agriculture, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 2. Ningxia Key Laboratory for Food Microbial-Applications Technology and Safety Control, Yinchuan 750021, China; 3. Technological Innovation Center of Protected Horticulture (Ningxia University), Yinchuan 750021, China; 4. School of Food and Wine, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: In order to improve the high-value utilization of different tissues and different mint varieties, spearmint, pepper, champagne and grapefruit were studied, and the volatile components in different tissue parts of 4 different mint varieties were qualitatively analyzed by gas

收稿日期: 2021-01-19

基金项目: 宁夏回族自治区重点研发(东西部合作)科技支撑计划项目(2018BBF02009)。

* 通信作者: 张光弟(1963—),男,学士,教授,硕士研究生导师,主要从事园艺植物定向栽培与采后保鲜方向研究。

E-mail: zhangguangdi333909@sina.com

chromatography-ion mobility spectroscopy (GC-IMS). The results showed that a total of 433 volatile substances were detected from the different parts of 4 different mint varieties. A total of 34 volatile substances were qualitatively identified, and the main components were alcohols, ketones, esters, aldehydes, olefins and heterocyclic compounds. Each variety of mint had its unique volatile components. Among them, the unique volatile components in spearmint were 1-pentanol and 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H) furanone, both of which had higher content in SPR (spearmint part 4). The unique volatile components in peppermint were isoamyl acetate and n-hexanol, both of which had higher content in PPLS-3 (peppermint part 3). The unique volatile component in grapefruit mint were 2,3-butanedione and hexanal, both of which had higher content in GPR (grapefruit part 4) and GPLS-3 (grapefruit part 3). Part PLS-1 was the main volatile components part of peppermint. Alcohol and ketone compounds were the key compounds of volatile components of peppermint which determined the flavor of different mint varieties. This study could provide a theoretical basis for the development and utilization of mint in medicine, flavors and fragrances, dyes, antioxidants, condiments, tea beverages and etc., and provide an effective method for the identification mint varieties.

Keywords: mint, tissue location, gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS technology), characteristics of volatile substances

薄荷 (*Mentha haplocalyx* Briq.) 是唇形科薄荷属多年生宿根草本植物^[1], 多生长于山野、湿地、河流旁, 广布于北半球的温带地区^[2]。是我国著名的香料植物, 也是第一批药食同源植物, 栽培历史悠久, 应用广泛^[3]。薄荷既是常用的调味品^[4], 又是化妆品的原料^[5-6]; 既有抗菌、消炎、抗氧化、抗病毒等功效^[7-10], 又具有清香、提神、醒脑、解表等作用^[11]。

研究表明, 世界上薄荷属植物有 30 个种, 其中变种有 140 多种, 现今在园艺栽培上已有 600 多个品种^[12]。留兰香、椒样、香樟和葡萄柚是我国常见的 4 个薄荷品种。留兰香薄荷又名绿薄荷、香薄荷、荷兰薄荷, 茎、叶经蒸馏可提取留兰香精油, 可入药也可食用^[13]。椒样薄荷又名胡椒薄荷, 是水薄荷与绿薄荷杂交而成的不育品种, 原产于欧洲^[14]。椒样薄荷油具有令人心旷神怡的甜香味、药香味和椒香味, 广泛应用于口香糖、牙膏、漱口水、薄荷饮料等产品中^[15]。香樟薄荷颜色深绿, 香气清淡, 因其具有一股香樟酒的气味而得名。葡萄柚薄荷是薄荷的新品种之一, 有很浓的葡萄柚味道, 叶片较大, 适合泡茶、拌沙拉、烹调, 及用于咖啡、果汁、甜点等食品, 其精油味道浓郁, 具有很高的利用价值^[16]。

关于薄荷挥发油成分的研究较多^[17-19], 且大多采用茎叶组织作为实验材料, 而研究薄荷根部的文

献较少^[20]。另外, 未见文献记载不同薄荷品种挥发性成分的对比研究。目前对于薄荷香气定性、定量分析主要采用气相色谱-质谱联用 (gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS) 技术, 而 GC-IMS 运用较少。与 GC-MS 相比, GC-IMS 的样品前处理更为简单, 可在较短时间内完成多组分混合物的定性和定量分析, 可保证薄荷中的挥发性物质得到最大程度的保留^[21-23]。因此, 采用 GC-IMS 技术分析不同薄荷品种中不同部位的挥发性物质差异, 明确挥发性物质的种类及含量, 以期为薄荷合理换茬、品种更换、轮作等栽培管理提供理论依据, 为今后薄荷产业发展、薄荷资源可持续利用奠定基础, 为科学利用薄荷营造生态型、保健型、芳香型园林景观提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验地点与材料

1.1.1 实验地点 实验地点位于宁夏贺兰县光明渔村科海渔业基地。

1.1.2 植物材料 源于鱼-花 (薄荷) 闭环共生系统中浮板栽培模式, 4 个不同薄荷品种 (留兰香、椒样、香樟和葡萄柚) 均为多年生 (2 年生)。以长度比 3:2:3 将板上植株分为 3 个部位, 其中 0~15 cm 为部位

1, 15~25 cm 为部位 2, 25~40 cm 为部位 3, 浮板下 3~5 cm 长度的根系为部位 4。分别称取 10 g 装入自封袋中, 用于 GC-IMS 分析, 其标记见表 1。

表 1 4 种薄荷的不同部位标记

Table 1 Different part markers of four kinds of mint

品种	部位 1	部位 2	部位 3	部位 4
留兰香	SPLS-1	SPLS-2	SPLS-3	SPR
椒样	PPLS-1	PPLS-2	PPLS-3	PPR
香槟	CPLS-1	CPLS-2	CPLS-3	CPR
葡萄柚	GPLS-1	GPLS-2	GPLS-3	GPR

1.1.3 仪器 FlavourSpec® 风味分析仪: 德国 G.A.S. 公司产品; SQP 电子天平: 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司产品。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理 将各部位样品从自封袋中取出, 剪碎混匀, 称取每个部位样品各 0.5 g, 将薄荷样于 20 mL 顶空进样瓶中, 70 °C 条件下孵育 20 min, 经顶空进样用气相离子迁移谱 FlavourSpec® 进行测试, 每个样品平行测定 2 次。

1.2.2 分析条件 色谱柱类型为 FS-SE-54-CB-1 (15 mm×0.53 mm, 1 μm), 载气为高纯氮气(纯度 ≥ 99.999%), 载气流量(初始载气流量 2 mL/min 条件下保持 2 min; 10 min 内上升到 10 mL/min; 20 min 内上升到 100 mL/min; 25 min 内上升到 150 mL/min, 保持 30 min; 分析时间 55 min), 漂移气流量 150 mL/min, 柱温 60 °C, 离子迁移过程在 45 °C 下进行, 进样针温度 85 °C, 进样体积 100 μL。

1.2.3 数据分析方法 采用软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库对物质进行定性分析。采用软件 Laboratory Analytical Viewer (LAV) 的 Gallery Plot 插件, 绘制薄荷 GC-IMS 指纹图谱。利用软件 LAV 进行不同薄荷品种的不同部位之间挥发性物质的差异图谱分析, 通过使用软件 The Unscrambler X 10.4 进行主成分分析并使用 TBtools 做可视化热图。采用软件 Microsoft Excel (2016 版) 对数据进行处理。

2 结果与分析

2.1 4 种薄荷不同部位挥发性成分的 GC-IMS 定性分析

根据保留时间和迁移时间, 通过软件 GCxIMS Library Search 检索鉴定化合物, 总鉴定化合物见表 2。结果显示, 在 4 种薄荷的不同部位中共分析鉴定

出 34 种挥发性物质, 其中包含醇 11 种、酮 10 种、醛 4 种、烯烃 3 种、杂环化合物 3 种、酯 2 种、酚类 1 种。留兰香、椒样、香槟、葡萄柚薄荷中分别鉴定出挥发性物质为 27、26、22、26 种。

4 种薄荷所含挥发性物质中多以醇类、酮类等为主。4 种薄荷均含的挥发性物质有 16 种, 分别为 1-丁醇、顺-3-己烯醇、1-辛烯-3-醇、芳樟醇、苯乙醇、α-松油醇、1-辛醇、2-庚酮、2-己酮、2-丁酮、2-辛酮、乙酸乙酯、苯甲醛、苯酚、柠檬烯和 α-蒎烯。4 种薄荷各部位中较高的是芳樟醇、苯乙醇、α-松油醇。其中, 芳樟醇对大肠杆菌具有抗菌活性^[24-25]; 1-丁醇可防止过氧化对细胞膜的破坏, 降低细胞膜渗透率^[26-27]; 1-辛烯-3-醇不仅可抑制黄曲霉生长^[1], 还有一定的杀虫作用^[28]; α-松油醇对轮枝镰刀菌、黄曲霉、桔青霉、枯草芽孢杆菌、酵母菌等有抑菌作用^[29]; 1-辛醇对病虫害具有防控效果^[30]; 乙酸乙酯具有抗肿瘤活性^[31]; 苯甲醛是一种对黑色素合成限速酶(酪氨酸酶)具有抑制作用的生物活性物质^[32], 还可作为食品合成香料, 此外还有止咳平喘和杀虫抑菌等功效^[33]; 柠檬烯具有广谱抗菌性, 可抑制真菌及细菌^[34], 同时预防癌症、镇咳祛痰的活性显著, 另外化感作用明显, 不同浓度的柠檬烯对莱茵衣藻细胞生长有抑制或诱导死亡的作用^[35]; α-蒎烯具有抗腺病毒作用^[36-37]。

椒样、香槟、葡萄柚薄荷中都有苯乙醇、丁醛和苯酚; 留兰香、葡萄柚薄荷中都有 2-丁酮、2-己烯醇和 2,5-二甲基吡嗪, 其中 2-己烯醇具有水果味和青草味^[38]; 留兰香、椒样、葡萄柚薄荷中都有苯乙酮、2,3-戊二酮和戊醛, 其中, 2,3-戊二酮是一种奶香型香料, 可制备药物、防腐剂等^[39]。留兰香、椒样、香槟薄荷中都有桉叶油醇和 2-甲基吡嗪, 其中, 桉叶油醇可用于抑菌和急性神经性面部疼痛的镇痛^[40], 而且与补骨脂素配伍使用能够增强补骨脂素的抗肿瘤活性^[41]。

同时, 留兰香薄荷中独有 1-戊醇和 4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮, 其中, 4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮对单增李斯特菌 AI-2 类群体感应有一定的干扰效应^[42]; 椒样薄荷中独有乙酸异戊酯和正己醇, 其中, 乙酸异戊酯广泛用于配制各种果味食品及日化香精^[43]; 葡萄柚薄荷中独有 2,3-丁二酮和己醛, 其中, 己醛在适当浓度下具有显著抑制草莓球腔菌孢子萌发和菌丝生长的作用^[44]。

表 2 4 种薄荷的不同部位中挥发性物质的定性分析

Table 2 Qualitative analysis of volatile substances in different parts of four mint varieties

序号	化合物	CAS 号	分子式	保留指数	保留时间/ s	迁移时间/ ms	各部位相对峰面积			
							PLS-1	PLS-2	PLS-3	PR
	留兰香薄荷									
1	2-己酮	C591786	C ₆ H ₁₂ O	782.5	165.555	1.162	6.89	5.41	3.20	2.79
2	2-庚酮	C110430	C ₇ H ₁₄ O	904.1	245.115	1.258	5.61	3.14	3.38	4.82
3	乙酸乙酯	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	611.3	111.930	1.116	3.38	3.49	6.48	3.81
4	戊醛	C110623	C ₅ H ₁₀ O	743.7	148.980	1.177	2.75	5.56	3.98	4.89
5	2-辛酮	C111137	C ₈ H ₁₆ O	1 008.3	366.405	1.330	2.94	3.32	3.91	9.73
6	1-丁醇	C71363	C ₄ H ₁₀ O	658.1	122.265	1.190	2.24	4.21	5.20	8.07
7	环己酮	C108941	C ₆ H ₁₀ O	890.3	233.415	1.169	3.35	3.05	2.89	36.70
8	柠檬烯	C138863	C ₁₀ H ₁₆ O	1 069.0	473.460	1.730	1.99	3.11	6.68	38.80
9	2,3-戊二酮	C600146	C ₅ H ₈ O ₂	658.8	122.460	1.237	2.72	3.51	3.61	14.10
10	2-甲基吡嗪	C109080	C ₅ H ₈ N ₂	860.8	210.990	1.103	3.64	2.32	3.96	24.10
11	芳樟醇	C78706	C ₁₀ H ₁₈ O	1 123.7	603.135	1.729	2.23	2.27	10.60	60.40
12	苯乙酮	C98862	C ₈ H ₈ O	1 081.0	498.810	1.160	5.71	3.47	6.35	2.64
13	1-辛醇	C111875	C ₈ H ₁₈ O	1 056.9	449.280	1.468	8.16	8.68	9.00	1.54
14	2-丁酮	C78933	C ₄ H ₈ O	595.7	109.005	1.047	2.40	5.49	3.09	13.00
15	α-蒎烯	C80568	C ₁₀ H ₁₆ O	979.7	326.430	1.229	1.46	10.60	5.25	33.60
16	苯乙醇	C60128	C ₈ H ₁₀ O	1 119.8	592.605	1.655	3.30	2.41	3.93	37.40
17	2-戊酮	C107879	C ₅ H ₁₀ O	677.5	127.335	1.109	9.72	4.24	3.11	2.94
18	α-松油醇	C98555	C ₁₀ H ₁₈ O	1 168.9	741.390	1.761	1.96	2.84	10.40	23.90
19	2,5-二甲基吡嗪	C123320	C ₆ H ₈ N ₂	881.8	226.590	1.484	3.22	2.03	10.80	9.56
20	1-辛烯-3-醇	C3391864	C ₈ H ₁₆ O	1 000.0	354.120	1.631	2.26	2.47	8.57	29.00
21	2-己烯醇	C2305217	C ₆ H ₁₂ O	862.8	212.355	1.194	2.39	2.66	10.60	9.01
22	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮	C3658773	C ₆ H ₈ O ₃	1 080.6	498.030	1.602	1.63	3.59	15.50	23.60
23	桉叶油醇	C470826	C ₁₀ H ₁₈ O	1 029.8	400.530	1.732	2.53	4.29	3.00	25.70
24	苯酚	C108952	C ₆ H ₆ O	987.7	336.960	1.085	1.75	3.08	15.10	26.40
25	1-戊醇	C71410	C ₅ H ₁₂ O	718.9	140.010	1.264	2.16	3.62	5.12	15.00
26	顺-3-己烯醇	C928961	C ₆ H ₁₂ O	853.8	206.115	1.241	1.34	5.72	21.80	28.20
27	苯甲醛	C100527	C ₇ H ₆ O	984.2	332.280	1.474	3.29	3.80	4.90	4.38
	椒样薄荷									
1	2-辛酮	C111137	C ₈ H ₁₆ O	1 001.7	356.655	1.332	3.29	4.36	6.42	3.21
2	2-庚酮	C110430	C ₇ H ₁₄ O	903.0	244.140	1.263	2.98	6.21	4.99	3.30
3	1-丁醇	C71363	C ₄ H ₁₀ O	640.8	118.170	1.192	4.43	4.21	4.97	2.98
4	2-己酮	C591786	C ₆ H ₁₂ O	750.6	151.710	1.179	4.63	5.03	3.16	3.72
5	乙酸乙酯	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	629.4	115.635	1.088	3.07	4.46	3.71	5.54
6	2,3-戊二酮	C600146	C ₅ H ₈ O ₂	671.7	125.775	1.286	3.84	3.36	6.07	3.60
7	苯乙醇	C60128	C ₈ H ₁₀ O	1 132.2	626.730	1.296	3.76	2.89	7.27	3.99
8	芳樟醇	C78706	C ₁₀ H ₁₈ O	1 108.7	563.940	1.216	2.63	3.77	40.10	3.03
9	柠檬烯	C138863	C ₁₀ H ₁₆ O	1 051.8	439.725	1.207	4.25	5.97	46.00	1.74

续表

序号	化合物	CAS 号	分子式	保留指数	保留时间/ s	迁移时间/ ms	各部位相对峰体积			
							PLS-1	PLS-2	PLS-3	PR
10	顺-3-己烯醇	C928961	C ₆ H ₁₂ O	836.1	194.610	1.249	4.58	3.82	9.03	2.44
11	桉叶油醇	C470826	C ₁₀ H ₁₈ O	1 031.3	403.065	1.730	4.83	4.78	26.60	1.83
12	苯乙酮	C98862	C ₈ H ₈ O	1 077.0	490.230	1.158	2.14	3.52	13.60	5.72
13	1-辛烯-3-醇	C3391864	C ₈ H ₁₆ O	955.9	297.375	1.608	2.52	6.20	26.70	2.47
14	丁醛	C123728	C ₄ H ₈ O	604.1	110.565	1.113	3.94	6.74	3.06	3.69
15	1-辛醇	C111875	C ₈ H ₁₈ O	1 059.9	455.130	1.469	9.85	9.12	1.49	8.64
16	戊醛	C110623	C ₅ H ₁₀ O	695.8	132.600	1.175	6.46	4.79	2.41	4.51
17	2-戊酮	C107879	C ₅ H ₁₀ O	677.5	127.335	1.113	6.17	5.95	2.10	5.16
18	2-甲基吡嗪	C109080	C ₅ H ₆ N ₂	800.7	174.525	1.390	6.20	5.79	2.13	5.08
19	2-丁酮	C78933	C ₄ H ₈ O	589.1	107.835	1.043	6.39	2.44	11.50	2.88
20	正己醇	C111273	C ₆ H ₁₄ O	879.3	224.640	1.331	7.93	1.32	25.80	12.80
21	苯乙烯	C100425	C ₈ H ₈	886.5	230.295	1.041	6.01	2.17	14.70	3.28
22	乙酸异戊酯	C123922	C ₇ H ₁₄ O	880.1	225.225	1.292	3.56	1.72	44.80	8.62
23	α-松油醇	C98555	C ₁₀ H ₁₈ O	1 215.0	919.815	1.236	2.44	7.81	17.50	2.47
24	苯酚	C108952	C ₆ H ₆ O	981.1	328.185	1.085	1.91	9.65	34.10	2.90
25	苯甲醛	C100527	C ₇ H ₆ O	982.9	330.525	1.471	2.70	10.00	10.60	2.30
26	α-蒎烯	C80568	C ₁₀ H ₁₆ O	915.7	255.645	1.232	10.30	12.30	17.50	1.31
	香槟薄荷									
1	2-己酮	C591786	C ₆ H ₁₂ O	798.0	173.160	1.187	3.78	5.85	3.51	3.58
2	2-庚酮	C110430	C ₇ H ₁₄ O	906.7	247.455	1.260	3.11	3.37	5.18	5.30
3	丁醛	C123728	C ₄ H ₈ O	612.3	112.125	1.116	3.96	4.23	2.63	7.69
4	苯甲醛	C100527	C ₇ H ₆ O	923.3	262.860	1.473	3.79	3.45	4.25	4.75
5	2-辛酮	C111137	C ₈ H ₁₆ O	1 009.2	367.770	1.330	2.28	2.92	7.49	11.70
6	苯乙醇	C60128	C ₈ H ₁₀ O	1 132.0	626.145	1.299	3.28	2.84	3.07	58.90
7	芳樟醇	C78706	C ₁₀ H ₁₈ O	1 116.1	582.855	1.217	2.52	2.15	7.99	76.70
8	柠檬烯	C138863	C ₁₀ H ₁₆ O	1 068.0	471.315	1.637	1.86	2.83	11.70	44.20
9	1-辛烯-3-醇	C3391864	C ₈ H ₁₆ O	989.3	339.105	1.597	3.16	1.76	12.40	29.40
10	桉叶油醇	C470826	C ₁₀ H ₁₈ O	1 071.0	477.555	1.294	2.15	2.88	7.08	21.40
11	1-辛醇	C111875	C ₈ H ₁₈ O	1 061.1	457.470	1.467	20.90	16.00	28.40	1.17
12	乙酸乙酯	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	633.8	116.610	1.324	3.53	2.62	3.81	13.90
13	环己酮	C108941	C ₆ H ₁₀ O	890.6	233.610	1.471	2.50	2.49	10.90	9.33
14	苯酚	C108952	C ₆ H ₆ O	984.8	333.060	1.085	2.58	2.14	10.10	21.70
15	α-蒎烯	C80568	C ₁₀ H ₁₆ O	968.8	312.585	1.235	2.33	2.35	10.50	19.80
16	顺-3-己烯醇	C928961	C ₆ H ₁₂ O	837.7	195.580	1.251	2.21	2.23	14.20	33.20
17	α-松油醇	C98555	C ₁₀ H ₁₈ O	1 170.8	748.215	1.220	2.00	2.44	16.20	34.50
18	二异丁基酮	C108838	C ₉ H ₁₈ O	978.7	325.065	1.326	1.95	3.17	8.41	19.20
19	1-丁醇	C71363	C ₄ H ₁₀ O	665.0	124.020	1.194	1.93	3.69	6.37	18.40
20	2-甲基吡嗪	C109080	C ₅ H ₆ N ₂	813.4	181.350	1.391	1.81	3.82	10.70	10.90
21	2-丁酮	C78933	C ₄ H ₈ O	588.0	107.640	1.049	1.83	3.99	7.99	12.80
22	苯乙烯	C100425	C ₈ H ₈	868.2	216.255	1.422	1.36	6.21	18.80	20.10
	葡萄柚薄荷									
1	乙酸乙酯	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	610.3	111.735	1.086	3.63	3.27	4.54	5.04
2	1-丁醇	C71363	C ₄ H ₁₀ O	671.7	125.775	1.189	2.70	4.41	4.28	5.92

续表

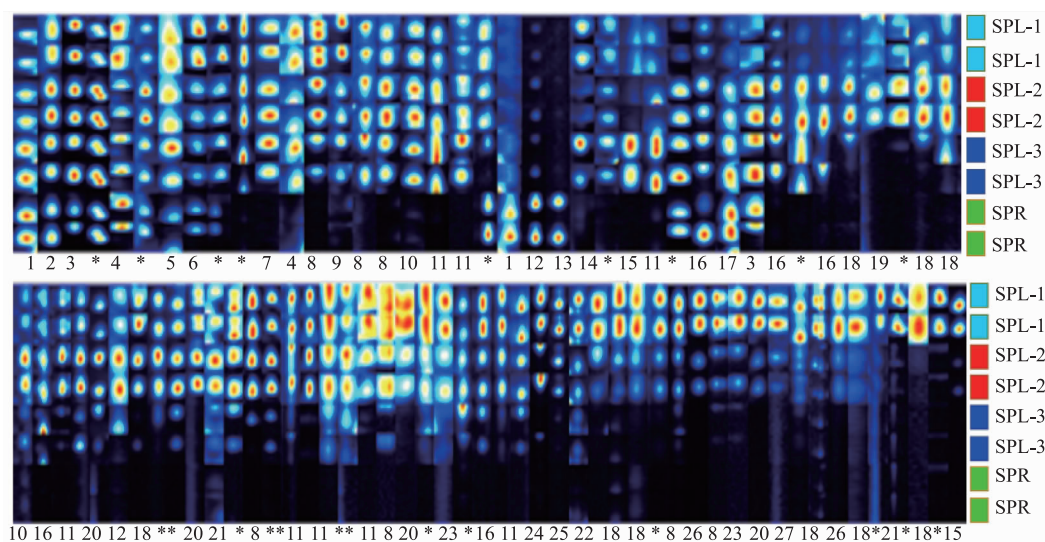
序号	化合物	CAS 号	分子式	保留指数	保留时间/ s	迁移时间/ ms	各部位相对峰体积			
							PLS-1	PLS-2	PLS-3	PR
3	2-辛酮	C111137	C ₈ H ₁₆ O	988.5	338.130	1.741	1.96	4.90	5.64	9.32
4	丁醛	C123728	C ₄ H ₈ O	608.2	111.345	1.117	3.71	3.66	2.60	13.90
5	2,3-丁二酮	C431038	C ₄ H ₆ O ₂	545.3	101.010	1.183	5.13	2.60	2.81	15.50
6	2,3-戊二酮	C600146	C ₅ H ₈ O ₂	676.0	126.945	1.287	4.07	1.86	6.84	14.50
7	柠檬烯	C138863	C ₁₀ H ₁₆ O	1 072.7	481.065	1.728	2.34	2.36	8.16	37.00
8	α -松油醇	C98555	C ₁₀ H ₁₈ O	1 216.2	925.080	1.301	2.49	2.51	5.84	34.70
9	苯乙醇	C60128	C ₈ H ₁₀ O	1 133.2	629.655	1.293	2.49	2.57	5.95	24.40
10	芳樟醇	C78706	C ₁₀ H ₁₈ O	1 091.5	522.405	1.725	2.73	2.72	4.41	25.50
11	2-戊酮	C107879	C ₅ H ₁₀ O	697.7	133.185	1.111	4.42	5.13	6.12	2.41
12	2-己酮	C591786	C ₆ H ₁₂ O	808.8	178.815	1.188	6.59	3.93	4.96	2.55
13	2-庚酮	C110430	C ₇ H ₁₄ O	902.5	243.750	1.263	5.85	5.27	2.32	4.79
14	戊醛	C110623	C ₅ H ₁₀ O	738.0	146.835	1.173	3.26	6.08	3.29	4.44
15	苯甲醛	C100527	C ₇ H ₆ O	919.0	258.765	1.473	4.51	6.49	1.89	10.50
16	2-己烯醇	C2305217	C ₆ H ₁₂ O	855.8	207.480	1.173	6.71	8.70	1.71	6.63
17	1-辛醇	C111875	C ₈ H ₁₈ O	1 060.3	455.910	1.467	6.43	2.42	10.90	2.95
18	2-丁酮	C78933	C ₄ H ₈ O	590.2	108.030	1.047	4.06	2.03	5.75	11.60
19	苯乙酮	C98862	C ₈ H ₈ O	1 043.7	424.710	1.181	2.95	2.13	7.55	17.10
20	2,5-二甲基吡嗪	C123320	C ₆ H ₈ N ₂	912.3	252.525	1.504	2.26	2.69	11.40	10.30
21	顺-3-己烯醇	C928961	C ₆ H ₁₂ O	851.5	204.555	1.234	2.38	2.39	7.65	31.50
22	己醛	C66251	C ₆ H ₁₂ O	796.5	172.380	1.571	2.24	2.44	14.20	13.50
23	α -蒎烯	C80568	C ₁₀ H ₁₆ O	985.6	334.230	1.299	2.16	2.60	10.10	19.00
24	苯乙烯	C100425	C ₈ H ₈	882.1	226.785	1.405	2.14	2.24	20.40	26.60
25	1-辛烯-3-醇	C3391864	C ₈ H ₁₆ O	984.0	332.085	1.580	1.83	4.49	5.62	19.20
26	苯酚	C108952	C ₆ H ₆ O	996.1	348.660	1.086	1.87	3.88	7.89	12.50

2.2 4 种薄荷不同部位特征挥发性物质的 GC-IMS 指纹图谱分析

2.2.1 留兰香薄荷不同部位的挥发性物质分析 由图 1 可知,留兰香薄荷中不同部位挥发性化合物含量由高到低为 SPLS-1>SPLS-2>SPLS-3>SPR。其中,SPLS-1 部位中主要包括 1-丁醇、2-己烯醇、2-庚酮、顺-3-己烯醇、1-辛烯-3-醇、柠檬烯、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮、 α -松油醇、苯甲醛、2-丁酮、2,3-戊二酮、戊醛、1-戊醇、 α -蒎烯、桉叶油醇、苯酚和 2-辛酮; α -松油醇含量最高,其次为柠檬烯;2-戊酮和 2-己酮含量较低。SPLS-2 部位中主要包括乙酸乙酯、2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、芳樟醇、苯乙醇;芳樟醇含量最高,其次为苯乙醇;戊醛含量较低。SPLS-3 部位中主要为环己酮,其含量最高;2-己烯醇、2,5-二甲基吡嗪、苯乙酮、1-辛醇、苯甲醛含量较低。SPR 部位中主要包括 2-戊酮、2-己

酮、苯乙酮、1-辛醇;苯乙酮含量最高,其次为 2-戊酮;2-甲基吡嗪、环己酮含量较低。

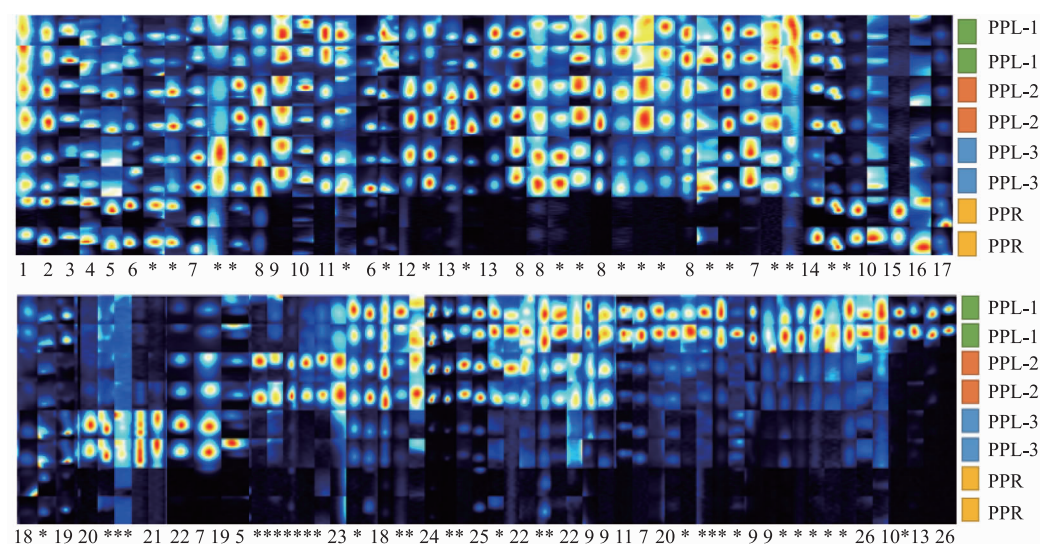
2.2.2 椒样薄荷不同部位的挥发性物质分析 由图 2 可知,椒样薄荷中不同部位特征挥发性化合物含量由高到低为 PPLS-1>PPLS-3>PPLS-2>PPR。其中,PPLS-1 部位中主要包括 1-丁醇、顺-3-己烯醇、1-辛烯-3-醇、柠檬烯、桉叶油醇、2-甲基吡嗪、2-辛酮、苯甲醛和 α -蒎烯;柠檬烯含量最高,其次为 1-辛烯-3-醇;乙酸乙酯含量较低。PPLS-2 部位中主要包括乙酸乙酯、2-庚酮、苯乙酮、芳樟醇、 α -松油醇和苯酚; α -松油醇含量最高,其次为芳樟醇;2-戊酮、1-丁醇、1-辛醇和戊醛含量较低。PPLS-3 部位中主要为 2-丁酮、2,3-戊二酮、乙酸异戊酯、正己醇、苯乙烯和苯乙醇;其中,苯乙醇含量最高;2-己酮、2-庚酮和丁醛含量较低。PPR 部位中主要包括 2-戊酮、2-己酮、1-辛醇、戊醛和丁醛;戊醛含量最



数字与表 2 中序号对应的化合物一致,* 表示未识别。

图 1 留兰香薄荷不同部位挥发性化合物的GalleryPlot 示意图

Fig. 1 Schematic diagram of GalleryPlot of volatile compounds in different parts of spearmint



数字与表 2 中序号对应的化合物一致,* 表示未识别。

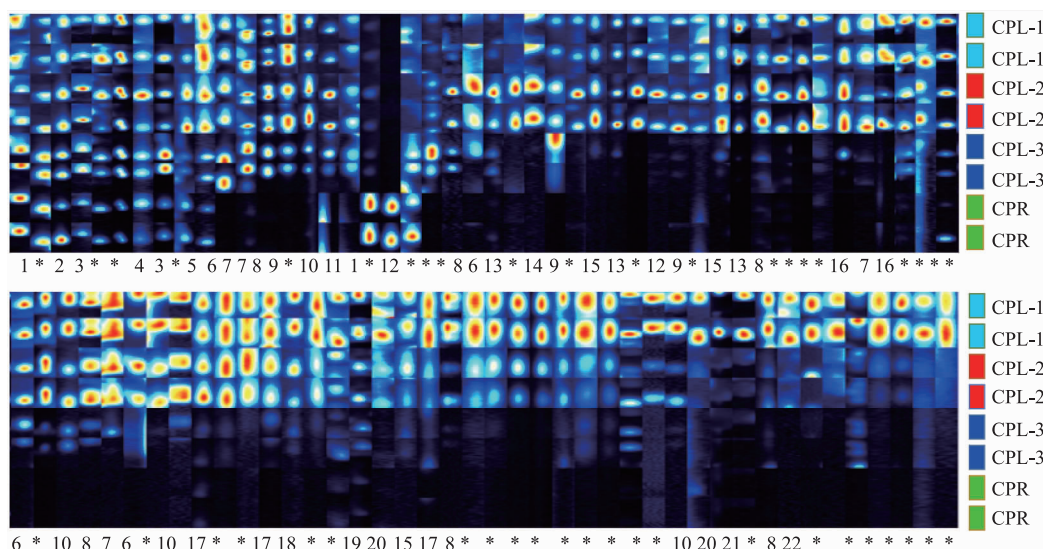
图 2 椒样薄荷不同部位挥发性化合物的 GalleryPlot 示意图

Fig. 2 Schematic diagram of GalleryPlot of volatile compounds in different parts of pepper mint

高,其次为丁醛;乙酸异戊酯、正己醇和苯乙烯含量较低。

2.2.3 香槟薄荷不同部位的挥发性物质分析 由图 3 可知,香槟薄荷中不同部位特征挥发性化合物含量由高到低为 CPLS-1>CPLS-2>CPLS-3>CPR。其中,CPLS-1 部位中主要包括 2-丁酮、1-丁醇、2-甲基吡嗪、顺-3-己烯醇、苯乙烯、2-庚酮、 α -蒎烯、柠檬烯、二异丁基酮、2-辛酮、桉叶油醇和 α -松油

醇;柠檬烯含量最高,其次为 α -松油醇。CPLS-2 部位中主要包括乙酸乙酯、环己酮、1-辛烯-3-醇、苯酚、芳樟醇、苯乙醇和苯甲醛;芳樟醇含量最高,其次为苯乙醇;2-戊酮、1-丁醇、2-己酮含量较低。CPLS-3 部位中主要为丁醛,其含量最高;环己酮、1-辛醇和苯甲醛含量较低。CPR 部位中主要包括 2-己酮和 1-辛醇,其中,1-辛醇含量最高;顺-3-己烯醇、 α -蒎烯和 2-甲基吡嗪含量较低。



数字与表 2 中序号对应的化合物一致,* 表示未识别。* 表示未识别。

图 3 香槟薄荷不同部位挥发性化合物的 GalleryPlot 示意图

Fig. 3 Schematic diagram of GalleryPlot of volatile compounds in different parts of champagne mint

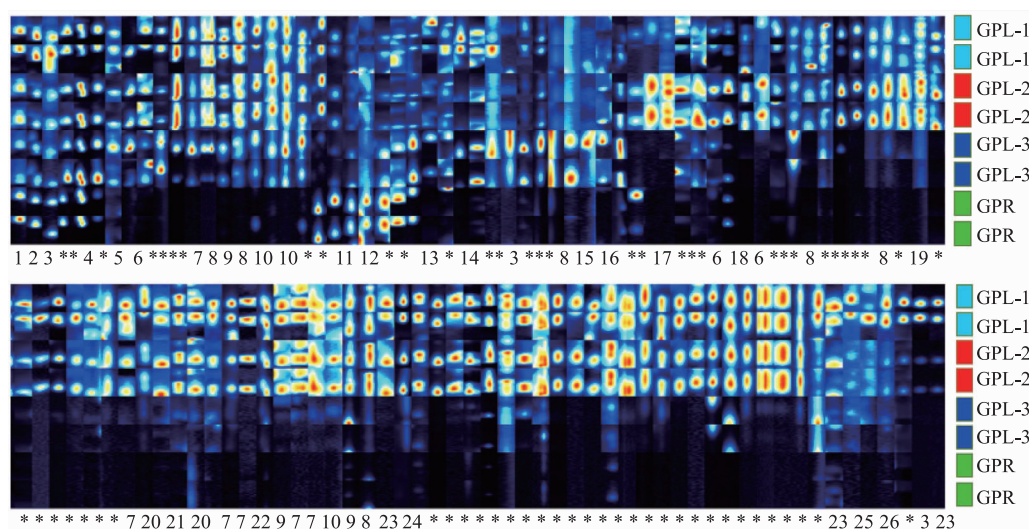
2.2.4 葡萄柚薄荷不同部位的挥发性物质分析

由图 4 可知,葡萄柚薄荷中不同部位特征挥发性化合物含量由高到低为 GPLS-2>GPLS-1>GPLS-3>GPR。其中,GPLS-1 部位中主要包括 1-丁醇、戊醛、顺-3-己烯醇、苯乙烯、2,5-二甲基吡嗪、 α -蒎烯、2-辛酮、1-辛烯-3-醇、苯酚、柠檬烯、芳樟醇、苯乙醇、 α -松油醇和己醛; α -松油醇含量最高,其次为柠檬烯;2-庚酮和 2-己酮含量较低。GPLS-2 部位中主要包括 2-丁酮、乙酸乙酯、2,3-戊二酮、2,3-丁二酮、

苯乙酮和 1-辛醇;2,3-戊二酮含量最高,其次为苯乙酮;2-戊酮、1-丁醇、2-己酮含量较低。GPLS-3 部位中主要为丁醛,其含量最高;戊醛、1-辛烯-3-醇和 2-己烯醇含量较低。GPR 部位中主要包括 2-戊酮和 2-己酮,其中,2-戊酮含量最高;顺-3-己烯醇、苯乙烯和苯甲醛含量较低。

2.3 4种薄荷中不同部位的挥发性物质比较

2.3.1 挥发性组分分析 结合表 2 和图 1~4 可知, 总体而言, 各个部位的挥发性物质含量由高到低为



数字与表 2 中序号对应的化合物一致,* 表示未识别。* 表示未识别。

图 4 葡萄柚薄荷不同部位挥发性化合物的 GalleryPlot 示意图

Fig. 4 Schematic diagram of GalleryPlot of volatile compounds in different parts of grapefruit mint

PLS-1>PLS-2>PLS-3>PR。各部位中均含的挥发性物质共 16 种,分别为 1-丁醇、顺-3-己烯醇、1-辛烯-3-醇、芳樟醇、苯乙醇、 α -松油醇、1-辛醇、2-庚酮、2-己酮、2-丁酮、2-辛酮、乙酸乙酯、苯甲醛、苯酚、柠檬烯和 α -蒎烯。其中,部位 PLS-1 和 PLS-2 中,均是椒样薄荷中 α -蒎烯和香樟薄荷中 1-辛醇含量较高;部位 PLS-3 中,椒样薄荷中的柠檬烯和芳樟醇含量较高,留兰香薄荷中的顺-3-己烯醇含量较高,而葡萄柚薄荷中苯甲醛含量较低;部位 PR 中,柠檬烯、芳樟醇和苯乙醇的含量相对于其他部位更高,而 1-辛醇在其部位的含量低于其他部位。

2.3.2 特征挥发性物质热图和 PCA 分析 通过挥发性化合物相对峰体积对 4 种薄荷不同部位中挥发性物质进行可视化热图聚类分析(见图 5)和主成分分析(见图 6),可以更直观地看出 4 种薄荷不同部位中挥发性化合物的差异。从聚类分析可得,4 种薄荷的不同部位可聚为 4 类,其中,留兰香薄荷中 SPLS-1 和 SPLS-2 部位聚为第一类,而 SPLS-3 和 SPR 部位聚为第二类,葡萄柚薄荷的 4 个部位为第三类,椒样和香樟薄荷的 4 个部位为第四类。由 PCA 分析可以看出,4 种薄荷的各部位中,第一主成分 PC-1 贡献率为 69%,第二主成分 PC-2 贡献率为 17%,二者累计贡献率为 86%,这基本代表了样品的全部特征信息。4 种薄荷中各部位点分别汇聚,而 4 种薄荷不同部位间集合间距差异明显,说明不同部位之间存在差异性,特征成分在 4 种薄荷部位中的分布具有特征性,可利用主成分进行放大。从 PC-1 来看,独有部位 SPLS-3 聚集于 PC-1 负半轴,其他部位都聚集于 PC-1 正半轴部分,说明部位 SPLS-3 与其他部位主要在 PC-1 上差异较大;从 PC-2 来看,部位 SPLS-1、SPLS-2、SPLS-3、SPR、CPLS-1、CPLS-2、CPLS-3、CPR、PPLS-2 和 PPLS-3 都聚集于 PC-2 负半轴,可见检测装置不能将两种样品区分开,说明留兰香和香樟薄荷具有一定相似性,而部位 GPLS-1、GPLS-2、GPLS-3、GPR、PPLS-1 和 PPR 都聚集于 PC-2 正半轴,说明葡萄柚和椒样薄荷具有一定相似性,可根据品种的差异选取不同部位的薄荷加以利用。PCA 结果显示 4 种薄荷中各部位基本可以很好地被区分开,且该结果与热图聚类分析结果具有一定相似性。

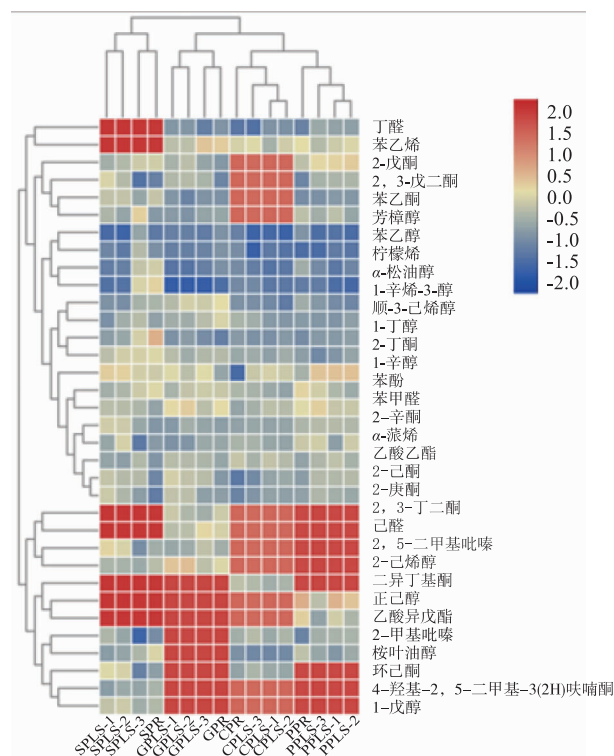


图 5 4 种薄荷中不同部位挥发性化合物 TBtools 热图分析

Fig. 5 TBtools heat map analysis of volatile compounds in different parts of four kinds of mint

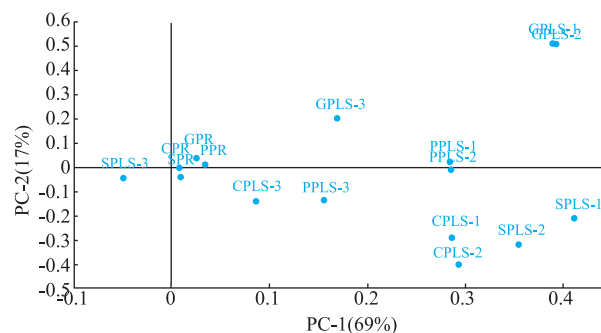


图 6 4 种薄荷中不同部位挥发性物质 PCA 分析

Fig. 6 PCA analysis of volatile substances in different parts of four kinds of mint

3 结 语

通过 GC-IMS 方法对 4 种薄荷不同部位中的挥发性成分进行分析,共定性出 34 种挥发性成分,醇类和酮类物质组成及含量占据了很大优势, α -松油醇、苯乙醇、芳樟醇等是 4 种薄荷挥发性成分的主要构成物质;柠檬烯等烯烃类物质含量仅次于酮类。4 种薄荷中检测出 16 种共有成分,包括 1-丁

醇、顺-3-己烯醇、1-辛烯-3-醇、芳樟醇、苯乙醇、 α -松油醇、1-辛醇、2-庚酮、2-己酮、2-丁酮、2-辛酮、乙酸乙酯、苯甲醛、苯酚、柠檬烯和 α -蒎烯。4 种薄荷中,留兰香薄荷独有 1-戊醇和 4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮,在部位 SPR 含量较高;椒样薄荷中独有乙酸异戊酯和正己醇,在部位 PPLS-3 含量

较高;葡萄柚薄荷独有 2,3-丁二酮和己醛,在部位 GPR 含量最高,而己醛在部位 GPLS-3 含量最高。部位 PLS-1 是薄荷挥发性成分的主要部位,醇类和酮类化合物作为薄荷挥发性成分的关键化合物,决定了不同薄荷品种各自的风味。该研究可为薄荷的品种鉴定及不同部位的合理利用提供理论依据。

参考文献:

- [1] 华燕青. 薄荷化学成分及其提取方法研究进展[J]. 陕西农业科学, 2018, 64(4): 83-86.
- [2] 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, 2015.
- [3] 谢玉芬, 贾毅男, 王江龙, 等. 葡萄柚薄荷茎叶组织风味物质的 GC-IMS 分析[J]. 扬州大学学报(农业与生命科学版), 2021, 42(4): 58-63.
- [4] 刘锐锋. 清凉香料应用研究进展[J]. 特种经济动植物, 2020, 23(8): 26-28.
- [5] 黄华来. 茶香薄荷中草药牙膏香精的研制[J]. 香料香精化妆品, 2012(3): 54-56.
- [6] 杨嘉萌. 植物提取物在化妆品中的应用及展望[J]. 日用化学工业, 2013, 43(4): 313-316.
- [7] 马秋, 章勇, 王照国, 等. 5 种植物精油抑菌活性及其化学成分研究[J]. 植物保护, 2020, 46(4): 161-167.
- [8] 蓝培元. 薄荷的主要化学成分和药理作用研究进展[J]. 医学食疗与健康, 2020, 18(17): 208-209.
- [9] 陈春宇, 董汉玉, 纪瑞峰, 等. 基于中医药理论的芳香类中药防治新型冠状病毒肺炎(COVID-19)的作用探讨[J]. 中草药, 2020, 51(11): 3051-3061.
- [10] 陈扬, 苏同生, 伍洁洁. 中药香囊在新型冠状病毒肺炎中的应用探讨[J]. 陕西中医药大学学报, 2021, 44(1): 15-20.
- [11] 王思思, 王斌, 廖阳, 等. 永州薄荷精油成分分析及其与异蛇蛇蜕浸液复配剂抑菌效果研究[J]. 天然产物研究与开发, 2020, 32(9): 1545-1551.
- [12] 谢琳. 薄荷属种质资源遗传多样性研究[D]. 海口: 海南大学, 2013.
- [13] 王少铭, 侯颖辉, 刘济明, 等. 贵州不同地区品种间留兰香薄荷精油成分比较[J]. 中国调味品, 2019, 44(2): 141-145.
- [14] 刘绍华. 栽培条件对椒样薄荷油质量的影响[J]. 天然产物研究与开发, 2001(3): 55-57.
- [15] 徐春生, 马晓玲. 气相色谱-质谱法对椒样薄荷油的成分分析与品质评价[J]. 口腔护理用品工业, 2018, 28(1): 31-33.
- [16] 王静, 李荣, 姜子涛. 葡萄柚薄荷精油成分的气相色谱-质谱法鉴定和抗氧化活性[J]. 食品科学, 2013, 34(15): 91-94.
- [17] 蒲维维, 杨万政, 王捷. 薄荷挥发油提取工艺的研究[J]. 内蒙古石油化工, 2011, 37(22): 6-7.
- [18] 平晟, 朱才会, 晏婷, 等. 薄荷不同部位挥发油成分比较研究[J]. 武汉轻工大学学报, 2015, 34(2): 31-35.
- [19] 吴司琪, 伍振峰, 张小飞. HS-GC-MS 法分析江西产薄荷不同部位的挥发性成分[J]. 中国药房, 2016, 27(21): 2959-2961.
- [20] 吴怡. LED 补光对亚洲薄荷生理性状、精油含量及自然香气的影响[D]. 上海: 上海交通大学, 2016.
- [21] 柳璇璇, 张浩宇, 马月玲, 等. 香樟薄荷和日本薄荷茎叶组织中挥发性组分的分析[J]. 食品工业, 2021, 42(17): 270-277.
- [22] DAMIANI T, CAVANNA D, SERANI A, et al. GC-IMS and FGC-Enose fingerprint as screening tools for revealing extra virgin olive oil blending with soft-refined olive oils: a feasibility study[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 159: 1-8.
- [23] LIU D Y, BAI L, FENG X, et al. Characterization of *Jinhua ham* aroma profiles in specific to aging time by gas chromatography-ion mobility spectrometry(GC-IMS)[J]. *Meat Science*, 2020, 168: 1-7.
- [24] 吴克刚, 赵欣欣, 段雪娟, 等. 芳樟醇气相抗菌活性与作用机制[J]. 食品科学, 2020, 41(1): 61-67.
- [25] 郭俸钰, 陈文学, 陈海明, 等. 芳樟醇对大肠杆菌的抑菌作用机制[J]. 现代食品科技, 2020, 36(4): 113-118.
- [26] 熊海楠. 磷脂酶 D 在常温货架期间冷藏荔枝褐变过程中的作用[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2016.
- [27] 李伟丽. 桃磷脂酶 D 家族基因鉴定及其在桃果实采后低温适应性中的作用分析[D]. 上海: 上海大学, 2014.
- [28] 李春晓, 阎婷, 董言德, 等. 1-辛烯-3-醇对我国稻田区主要媒介蚊种的引诱作用研究[J]. 寄生虫与医学昆虫学报, 2019, 26(2): 88-91.
- [29] 白懋嘉, 刘布鸣, 柴玲, 等. 桉叶素-松油醇型复合精 6 种霉菌的抑制作用研究[J]. 香料香精化妆品, 2017(5): 11-16.
- [30] 林龄蓓, 郭丽, 刘新军, 等. 7 种挥发性化合物结合黄板引诱效果的探究[J]. 赣南师范大学学报, 2020, 41(6): 83-86.
- [31] 梁光平, 杨俊, 张珏, 等. 蟹爪叶盾蕨抗肿瘤活性提取物的筛选[J]. 中南药学, 2020, 18(10): 1674-1676.

- [32] 乔薇,巫晓琴,黎峰,等. 苯甲醛及其类似物对酪氨酸酶抑制作用的研究[J]. 中山大学学报(自然科学版),2007,46(5): 41-44.
- [33] 王锋,刘娟秀,罗益远,等. 基于 HS-GC-MS 技术分析苍耳草与苍耳子挥发性成分差异[J]. 中华中医药杂志,2016,31(12): 5289-5291.
- [34] 郝静梅,盛冉,孙志高,等. 柠檬烯抗菌性研究进展[J]. 食品与发酵工业,2017,43(2):274-278.
- [35] 周律,赵静娴,徐庆欢,等. 桉树脑和柠檬烯对莱茵衣藻光合特性的影响[J]. 水生生物学报,2016,40(6):1234-1240.
- [36] 魏凤香,商蕾,高虹,等. α -蒎烯抗腺病毒作用机制研究[J]. 哈尔滨医科大学学报,2020,54(3):248-252.
- [37] CHEN L, DUNG Y, HOU Y P, et al. Regulation of Cl-electrolyte permeability in epithelia by active traditional Chinese medicine monomers for diarrhea[J]. *Curr Drug Targets*, 2020, 21(9):902-909.
- [38] 关丽娜,刘艳香,刘明,等. 挤压温度对豌豆粉特征风味化合物的影响[J]. 食品工业科技,2021,42(12):269-278.
- [39] 楼允豪. 2,3-戊二酮的合成研究[J]. 香料香精化妆品,2011(2):8-9,13.
- [40] DEALBUQUERQUE M J, DAMASCENO M, SANTOS S, et al. Acute and neuropathic orofacial antinociceptive effect of eucalyptol[J]. *Inflammopharmacology*, 2017, 25(2):247-254.
- [41] 马兴苗,周静,范玲,等. 桉油精对补骨脂素体外抗肿瘤活性的增效作用研究[J]. 中成药,2013,35(5):903-908.
- [42] 吴雅茜,刘颖,张瀛,等. 4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)咪唑酮对单增李斯特菌 AI-2 类群体感应的干扰效应[J]. 食品工业科技,2018,39(22):87-92.
- [43] 王桂英,黄科林,韦杰龙. 乙酸异戊酯的性质、应用及发展前景[J]. 大众科技,2020,22(4):38-41.
- [44] 童志超,徐艳群,李栋,等. 草莓叶主要挥发性物质的测定及其对草莓球腔菌的抑菌效果[J]. 核农学报,2021,35(2):498-507.

科技信息

海洋所在新颖 P 掺杂 MoS₂/g-C₃N₄ 光催化杀菌材料研究中取得进展

随着海洋经济的发展,海洋环境中生物污损问题日益严重。近几年来,以半导体为基础的新型绿色光催化防污技术得到广泛关注。中国科学院海洋研究所段继周课题组研究员张杰与哈尔滨工业大学联合构建出一种新颖的 P 掺杂 MoS₂/g-C₃N₄ 层状结构复合材料的方法,显著提高了杀菌率。

内电场的形成在促进光生载流子分离中具有重要作用,通常被认为是提高光催化效率的有效方法。科研人员合成了新颖的 P 掺杂 MoS₂/g-C₃N₄ 层状结构复合材料,可以暴露更多活性位点,并通过形成 Mo-N 键产生强相互作用用于光催化杀菌。通过实验和理论证实,P 掺杂的 MoS₂/g-C₃N₄ 异质结构不仅产生双层内建电场来驱动电荷的转移,还有利于分离氧化还原位点进一步促进光生载流子的分离。优化后的光催化材料在可见光照射下对大肠杆菌表现出较高的光催化杀菌效率(99.99%),比 P 掺杂 g-C₃N₄ (44.73%)和 P 掺杂 MoS₂ (61.69%)的杀菌率显著提高。该研究为设计和合成具有双层内建电场效应的层状复合光催化杀菌材料提供了新方法。

[信息来源] 中国科学院理化技术研究所. 海洋所在新颖 P 掺杂 MoS₂/g-C₃N₄ 光催化杀菌材料研究中取得进展[EB/OL]. (2021-11-26). https://www.cas.cn/syky/202111/t20211118_4814678.shtml