

基于 GC-IMS 技术分析留兰香薄荷及其 饲喂草鱼的挥发性组分

杨文丽^{1,2}, 王江龙^{1,2}, 张浩宇^{1,2}, 张昆明^{1,2}, 贾毅男^{1,2}, 俞晓燕⁴, 张光弟^{*1,2,3,4}

(1. 宁夏大学 食品与葡萄酒学院, 宁夏 银川 750021; 2. 宁夏大学 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. 宁夏大学 农学院, 宁夏 银川 750021; 4. 宁夏设施园艺(宁夏大学)技术创新中心, 宁夏 银川 750021)

摘要: 为了区分留兰香薄荷茎叶饲喂草鱼与对照草鱼肌肉挥发性组分的不同, 作者以鱼-花(薄荷)共生闭环系统中的新鲜留兰香薄荷(*Mentha spicata* L.)茎叶按鱼体质量的 10% 配合常规饲料饲喂草鱼, 利用气相色谱-离子迁移谱技术测定留兰香薄荷及薄荷饲喂草鱼、对照草鱼的挥发性有机物(Volatile organic compounds, VOCs)指纹图谱, 并进行定性分析。研究发现, 在留兰香薄荷茎叶中可检测到 VOCs 129 种, 可定性的以醇、酮和醛类为主的 VOCs 有 30 种, 其中叶片中含量相对较多; 在薄荷饲喂草鱼和对照草鱼中检测到 VOCs 83 种, 能定性出 45 种; 由指纹图谱结合定性分析发现, 薄荷饲喂草鱼中双戊烯、苯乙醇、芳樟醇等含量比对照草鱼的高, 而具有臭味的邻甲酚以及海水味、腥臭味的反式-2-戊烯醛含量大幅降低, 且检测到留兰香薄荷 VOCs 中有 6 种芳樟醇、异戊醛向其饲喂草鱼中转移明显, 使原有的 2-甲基丁酸乙酯、2-乙基呋喃的含量大幅降低; 进一步通过主成分分析证实, 薄荷饲喂草鱼与对照草鱼之间 VOCs 差异显著, 可以各自聚为一类。结果表明, 留兰香薄荷叶片中 VOCs 的含量远高于茎; 薄荷饲喂草鱼 VOCs 的含量远高于对照草鱼, 且留兰香薄荷中的具有木香、花香特征的芳樟醇及苹果香、桃子香特点的异戊醛向其饲喂的草鱼中发生转移, 含量提升; 而使原有影响草鱼风味的一些腥臭味物质如邻甲酚、反式-2-戊烯醛等降低, 这为科学定向利用药食兼用薄荷属植物, 改善水产品挥发性风味物质提供理论依据。

关键词: 留兰香薄荷; 草鱼; 鱼-花共生系统; 气相色谱-离子迁移谱技术; 挥发性有机物; 指纹图谱
中图分类号: S 963 文章编号: 1673-1689(2022)01-0084-11 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2022.01.011

Analysis of Volatile Components of Spearmint and Grass Carps Fed by Spearmint Based on GC-IMS

YANG Wenli^{1,2}, WANG Jianglong^{1,2}, ZHANG Haoyu^{1,2}, ZHANG Kunming^{1,2},
JIA Yinan^{1,2}, YU Xiaoyan⁴, ZHANG Guangdi^{*1,2,3,4}

(1. College of Food and Wine, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 2. Ningxia Key Laboratory of Food Microbial Application Technology and Safety Control, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 3. School of Agriculture, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 4. Ningxia Horticultural Technology Innovation (Ningxia University), Yinchuan 750021, China)

收稿日期: 2021-04-25

基金项目: 宁夏回族自治区重点研发项目(2018BBF02009-1, 2018BBF02009-4)。

* 通信作者: 张光弟(1963—), 男, 教授, 硕士研究生导师, 主要从事植物源物质的高值利用、果蔬采后生理与保鲜研究。

E-mail: zhangguangdi333909@sina.com

Abstract: The difference between the volatile components in the muscles of grass carp fed with spearmint stems and leaves and the control grass carp was distinguished. In this experiment, fresh spearmint (*Mentha spicata* L.) stems and leaves in the fish-flower (mint) symbiosis closed-loop system were fed to grass carp at 10% of the fish body mass together with the conventional feed. The fingerprint and qualitative analysis of volatile organic compounds of grass carp fed with spearmint and peppermint and control grass carp were conducted using gas chromatography-ion mobility spectrometry technology. 129 kinds of VOCs could be detected in the stems and leaves of spearmint, and 30 kinds identified VOCs were mainly alcohols, ketones and aldehydes. Among them, the content of the leaves was relatively high. 83 kinds of VOCs were detected in mint feeding and control grass carp, and 45 kinds of VOCs could be qualitatively identified. From the fingerprint and qualitative analysis, it was found that the contents of dipentene, phenethyl alcohol and linalool in mint feeding grass carp were higher than those of the control. The contents of odorous o-cresol, seawater and fishy trans-2-pentenal were greatly reduced. Moreover, linalool and isovaleraldehyde in 6 kinds of VOCs were detected in peppermint and significantly transferred to the feeding grass carp, which greatly reduced the original ethyl 2-methylbutyrate and 2-ethylfuran content in the control grass carp. It was further confirmed by principal component analysis that the VOCs difference between the mint feeding and the control grass carp was significant, and could be grouped into one category. The content of VOCs in the leaves of spearmint was much higher than that in the stems. The content of VOCs in the grass carp fed with mint was much higher than that in the control grass carp. The transfer of linalool with woody and floral characteristics and isovaleraldehyde with the characteristics of apple and peach flavor to the grass carp fed with mint was observed and their contents increased, which reduced some fishy smell substances affected the flavor of grass carp such as o-cresol and trans-2-pentenal. It could provide a theoretical basis for the scientific and directional utilization of medicinal and edible plants of mint and the improvement of volatile flavor substances of aquatic products.

Keywords: *Mentha spicata* L, grass carp, coexistence system of fish and flowers, gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS), volatile organic compounds, fingerprint

留兰香薄荷(*Mentha spicata* L.)是一种唇形科薄荷属直立多年生草本植物^[1],原产欧洲,20世纪80年代初从美国引入我国,目前在河南、浙江等省份有较广泛栽培^[2-3]。留兰香薄荷是一种药食兼用的芳香植物,通常作为草药、茶食用,具有抗败血症、抗炎、抗氧化和抗菌活性等作用;其嫩茎、叶为主要食用部分,富含钙、磷、铁等多种微量元素和维生素,可用于泡茶、凉拌,味道清凉爽口,可清热解毒,深受人们的青睐,是一种开发前景很好的特色芳香植物^[4-7]。由于薄荷叶强烈的香气,薄荷叶可做调味料食用,是重要的天然香料之一,自古以来被用于医药行业^[8-9]。留兰香薄荷精油是以留兰香植物的花、茎和叶片为原料的挥发性成分的富集物,具有

凉爽、清新和香甜的气味^[10],其中叶片挥发油出油率为0.45%,茎挥发油出油率为0.2%,被广泛应用于食品、制药和化妆品等行业^[11-13]。王中华等^[14-15]研究表明,留兰香薄荷茎叶粉含有多种有机酸和有利于提高机体免疫功能的黄酮类化合物,提油后的留兰香植物材料仍残留醇类、酮类、酯类等挥发性活性物质,这些成分能促进肠道腺体分泌、促进营养物质的消化、促进动物的食欲和提高采食量、优化营养物质的利用与代谢。

草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*),是鲤科雅罗鱼亚科草鱼属,与鲢、鳙和青鱼并称为“四大家鱼”^[16],是中国主要的淡水鱼类养殖对象之一,由于长期生长在池塘或湖泊中,不可避免地带有土腥味等异

味,令消费者不易接受^[17]。近年来,由于草鱼养殖在产量不断增加的同时普遍出现了肉质下降的现象^[18],随着人们生活水平的提高,鱼肉消费的需求已从数量型转变为质量型^[19],这对草鱼养殖品质改善提出了新的要求。鱼肉的肉质通常会被外部环境因素所影响,如投喂机制、饲料的组成等均可以影响到肌肉的组织结构、代谢等^[20]。目前已有将薄荷作为饲料添加剂应用到尖吻鲈的相关报道,结果表明薄荷具有促进鱼类生长、增重和提高饲料转化率、影响血液生化指标和细菌总数的作用^[21]。同时根据薄荷在中兽医理论及国外畜禽上使用的研究,结合薄荷的药理作用,将药食同源薄荷属植物应用到水产品养殖生产中,通过调整投喂机制、饲料(饵)组成来改善鱼肉的肉质风味^[22],从而达到品质提升,使其对开发更具特色的水产品具有一定的价值。这也符合胡建平^[23]在水产养殖中应用中草药替代化学合成药物,解决化学药物、抗生素等引发的病原菌抗(耐)药性和养殖鱼类药物残留超标等问题。

鱼-菜共生系统作为新型的循环水养殖模式,以生态循环为特点,以资源互补互利为思路,实现“鱼肥水—菜净水—水养鱼”的和谐共生关系^[24],生态环保优势明显,通过产出鱼、菜两种作物以提高氮素的回收率,并且可以通过自身净化水体减少废水排放,提高水的利用率。邹艺娜等^[25]研究表明,投入系统的饵料中氮素以氨氮的形式排出鱼体外后,在微生物作用下转化为亚硝酸盐氮及硝酸盐氮,进一步被植物吸收利用,提高了氮的利用效率。本鱼-花(薄荷)共生闭环系统利用薄荷发达的根系及其生长时对氮和磷需求较高等特性,在养殖时形成“鱼肥水—薄荷净水—水养鱼”的生态循环系统,达到鱼-花(薄荷)和谐共生的理想状态。

气相色谱-离子迁移谱技术(Gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)是一种将离子迁移谱技术和气相色谱技术两者结合的检测技术,具有检测速度快、操作方法简便、设备便携等优点,是一种方便的食物风味化学分析工具^[26-27],目前已广泛应用于食物风味分析、品质检测等多个领域。和传统的GC-MS相比,GC-IMS仪器无需真空,样品无需富集浓缩且不会对样品基质产生破坏及分析的温度更低,一些热稳定性较差的挥发性物质能够更真实地被检出。通过直接顶空进样的方式GC-IMS可快速检测被测样品中

的VOCs,在食物的风味分析中具有较大的应用潜力^[28-30],常用于鉴别样品的真伪、新鲜度、货架期、品种品质^[31]等方面。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

供试留兰香薄荷、薄荷饲喂草鱼、对照草鱼均来自宁夏贺兰县光明渔村科海渔业试验基地。留兰香薄荷为鱼-花(薄荷)共生闭环系统中浮板直插后5~6月龄样品,于2019年7月进行采集,同时把茎与叶片分样后保存在-18℃冰箱备用。薄荷饲喂草鱼的方法是按鱼体质量的10%将新鲜的薄荷茎和叶片剪碎,从2019年9月开始,每天上午09:00、下午16:00分两次在投喂常规饲料前进行饲喂,对照草鱼只投喂常规饲料。薄荷饲喂草鱼、对照草鱼于2019年11月中旬随机从养殖池塘取平均体质量为(785.0±4.5)g的样品鱼各3条,保存在-18℃冰箱备用。

Flavour Spec[®]气相离子迁移谱联用仪:德国G.A.S公司产品;AL204型电子分析天平:梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产品。

1.2 样品处理

-18℃留兰香薄荷经常温解冻,分别称取剪碎的薄荷叶片与茎各1g混合,置于20mL顶空瓶中,70℃孵育20min后进行样品测定,每个样品平行测定3次。-18℃保存的薄荷饲喂草鱼和对照草鱼各3条,经常温解冻去鳞去皮后取背部肌肉组织去刺粉碎,分别称取3g混合,置于20mL顶空瓶中,45℃孵育20min后进行样品测定,每个样品平行测定3次。

1.3 样品的分析条件

1.3.1 薄荷的分析条件

1) 气相色谱-离子迁移谱条件 分析时间为45min,色谱柱类型为FS-SE-54-CB-1(15m×0.68mm×0.53mm),色谱柱温度为60℃,载气为高纯度氮气(纯度≥99.999%),IMS探测器温度为45℃。

2) 自动顶空进样条件 顶空孵育温度为70℃,孵育时间为20min,进样体积为2000μL(不分流模式),加热方式为振荡加热,进样针温度为85℃,孵育转速为500r/min。

3) 气相色谱条件 漂移气流量(E1):150mL/min。气相载气流量程序设定为(E2):0~2min,2mL/min;

2~10 min, 从 2 mL/min 上升到 10 mL/min;10~20 min, 从 10 mL/min 急速上升到 100 mL/min;20~25 min, 从 100 mL/min 上升到 150 mL/min;然后流速保持为 150 mL/min 至分析结束。

1.3.2 薄荷饲喂草鱼与对照草鱼的分析条件

1) 气相色谱-离子迁移谱条件 分析时间为 30 min, 色谱柱类型为 FS-SE-54-CB-1(15 m×0.68 mm×0.53 mm), 色谱柱温度为 40 ℃, 载气为高纯氮气(纯度≥99.999%), IMS 探测器温度为 45 ℃。

2) 自动顶空进样条件 顶空孵育温度为 45 ℃, 孵育时间为 20 min, 进样体积为 5 000 μL(不分流模式), 加热方式为振荡加热, 进样针温度为 85 ℃, 孵育转速为 500 r/min。

3) 气相色谱条件 漂移气流量(E1):150 mL/min。气相载气流量程序设定为(E2):0~2 min, 2 mL/min; 2~10 min, 从 2 mL/min 上升到 10 mL/min;10~20 min, 从 10 mL/min 急速上升到 100 mL/min;20~30 min, 从 100 mL/min 上升到 150 mL/min。

1.4 数据分析

通过 LAV(Laboratory analytical viewer)软件的 Gallery Plot 插件, 来绘制留兰香薄荷和薄荷饲喂草鱼与对照草鱼的 GC-IMS 指纹图谱。利用 LAV 软件进行薄荷饲喂草鱼与对照草鱼 VOCs 的差异图谱分析。采用 GC-IMS Library Serach 软件通过内置的 2014 年 NIST 气相保留指数数据库及 IMS 数据库对检测到的 VOCs 进行定性分析, 其中定性是通过保留指数和迁移时间二维定性, 两个都需要匹配;保留指数是采用和检测样品一样的方法, 进样 1 mg/L 的 C4~C9 的正构酮混合物(保留指数通过查询 NIST 已知), 然后建立正构酮的保留指数和保留时间的标准曲线, 之后读取样品中目标化合物的保留时间, 通过上述方程可以计算该物质的保留指数。采用仪器插件 Dynamic PCA 进行动态主成分分析, 采用 Microsoft Excel 2019 对数据进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 留兰香薄荷茎和叶片挥发性有机物的指纹图谱差异特征与定性分析

2.1.1 指纹图谱差异特征 采用 Flavour Spec® 系统自带的 LAV 软件内置的 Gallery Plot 插件框选所有 VOCs 组分信号峰, 对留兰香薄荷指纹图谱进行分析。由图 1 可知, 在留兰香薄荷叶片与茎中共

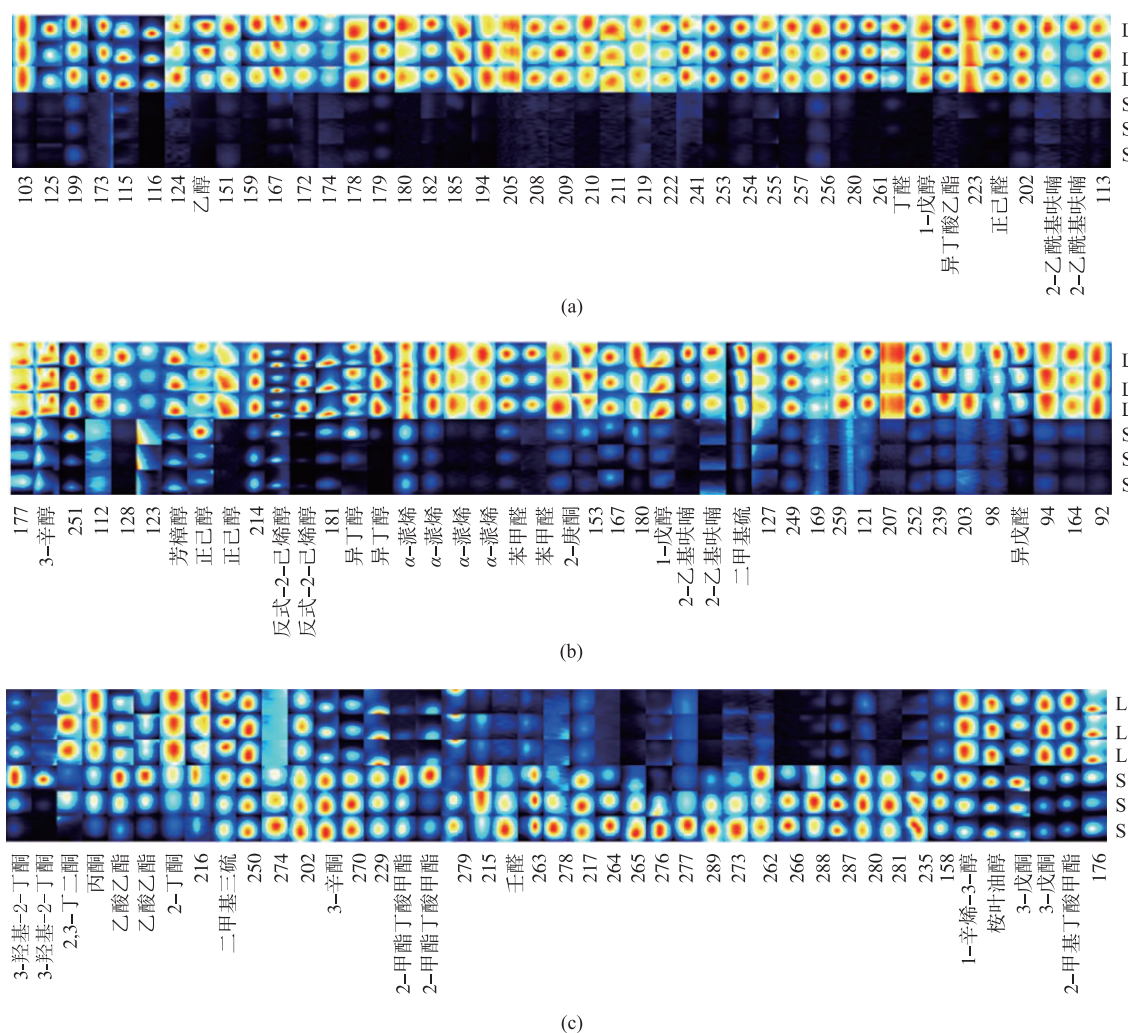
检测到 VOCs 129 种, 分别为醇类、酮类、酯类、醛类、硫类、杂环类和萜烯类, 主要为醇类、酮类和醛类, 其中醇类物质含量相对较高, 且其在叶片中含量更高。叶片中的 2-乙基呋喃、2-庚酮、苯甲醛、 α -蒎烯、异丁酸乙酯、反式-2-己烯醇、芳樟醇和 3-辛醇等的含量远大于茎, 且 2-乙酰基呋喃、正己醛、异丁酸乙酯、1-戊醇、丁醛、乙醇、异戊醛等是在叶片中独有的。仅有少量物质在茎中的含量更高或独有, 而壬醛、2-甲基丁酸甲酯和 3-辛酮等在茎中的含量远高于叶片。

2.1.2 定性分析 通过 GC-IMS Library Serach 软件, 根据气相色谱的保留指数(RI)、保留时间(RT)和 IMS 迁移时间(DT)对其进行定性分析, 用 2014 年 NIST 气相保留指数数据库与 IMS 迁移时间数据库资料检索鉴定化合物, 在留兰香薄荷的叶片与茎中共可定性检出 30 种挥发性有机物, 其中醇类化合物 9 种, 占 30.00%; 酮类化合物 7 种, 占 23.33%; 酯类化合物 4 种, 占 13.33%; 醛类化合物 5 种, 占 16.67%; 硫类化合物 2 种, 占 6.67%; 杂环类化合物 2 种, 占 6.67%; 萜烯类化合物 1 种, 占 3.33%。由此可知, 留兰香薄荷叶片与茎的主要挥发性成分为醇类、酮类、醛类和酯类化合物等组分, 且以醇类化合物含量相对最高(见表 1)。

2.2 薄荷饲喂草鱼与对照草鱼的挥发性有机物二维谱图、指纹图谱差异特征、定性分析及 PCA 分析

2.2.1 二维谱图分析 利用 GC-IMS 对薄荷饲喂草鱼与对照草鱼鱼肉进行检测, 分别检测到相应的 VOCs。通过机载 LAV 分析软件 Reporter 插件制作二维谱图(见图 2), 可直观看出被检样品中 VOCs 在色谱图上的分布, 以及同一组分的 RIP(Reaction ionpeak, 经归一化处理的反应离子峰)、RT 及 DT 特点。大部分信号出现在离子迁移时间、保留时间分别为 1.0~1.5 ms 和 100~700 s 的区域, 通过对比图 BH-CY、CK-CY 中的 A、B、C、D 区域可明显看出, 在薄荷饲喂草鱼中含有一些比较明显的特征峰, 这些特征峰所代表的薄荷饲喂草鱼与对照草鱼 VOCs 组分在后续的 PCA 分析中进行进一步分析, 整个谱图代表了样品的全部顶空成分。

2.2.2 指纹图谱差异特征 根据机载的 Gallery Plot 插件制作了薄荷饲喂草鱼与对照草鱼的指纹图谱。由图 3 可知, 在薄荷饲喂草鱼与对照草鱼中共能检测到 VOCs 83 种。指纹图谱已直观展示两个样



(a)~(c)构成整个指纹图谱;L代表叶子,S代表茎;每一行为一个样品中所含的 VOCs,每一列为不同样品之间同一种化合物的对比;颜色亮度代表 VOCs 的含量的高低,颜色越亮,含量越高。

图 1 留兰香薄荷叶片与茎挥发性有机物指纹图谱比较

Fig. 1 Comparison of fingerprint of volatile components in leaves and stems of *Mentha spicata* L.

表 1 留兰香薄荷叶片与茎挥发性有机物定性物质

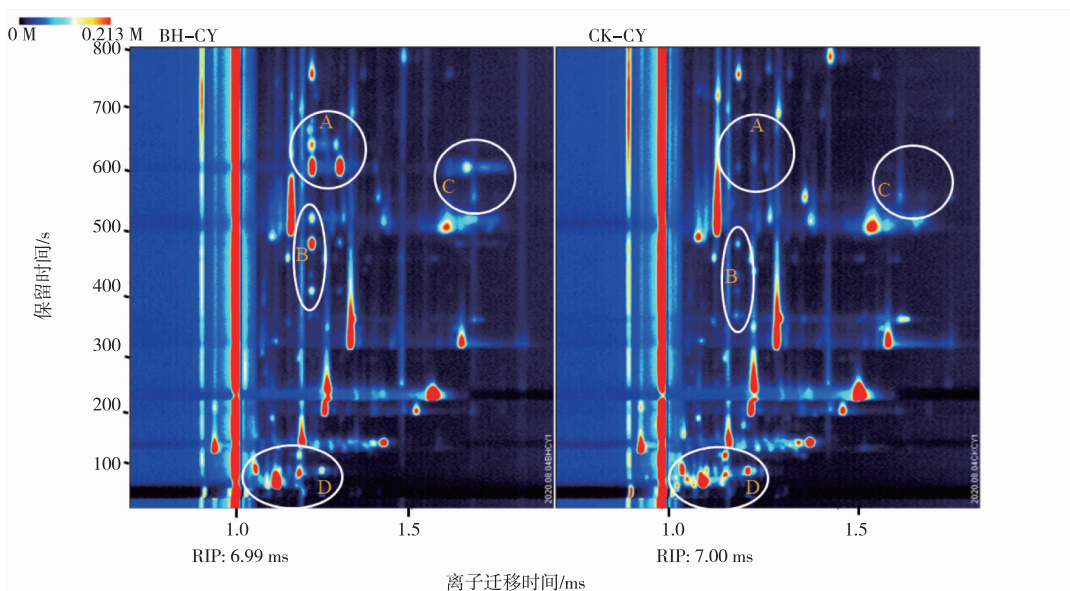
Table 1 Qualitative constituents of volatile components in leaves and stems of spearmint

化合物种类	序号	化合物名称	GAS 号	分子式	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms	相对峰体积	
								L	S
醇类	1	桉叶油醇	C470826	C ₁₀ H ₁₈ O	1 041.20	662.42	1.72	10 519.15	5 710.21
	2	乙醇	C64175	C ₂ H ₆ O	524.00	107.84	1.04	1 098.05	79.55
	3	3-辛醇	C589980	C ₈ H ₁₈ O	1 004.80	599.04	1.81	15 424.74	5 493.06
	4	芳樟醇	C78706	C ₁₀ H ₁₈ O	1 111.60	799.11	1.22	8 357.32	3 079.72
	5	反式-2-己烯醇	C928950	C ₆ H ₁₂ O	858.10	341.45	1.18	1 678.09	1 167.83
	6	1-戊醇	C71410	C ₅ H ₁₂ O	771.90	244.92	1.25	636.78	151.45
	7	1-辛烯-3-醇	C3391864	C ₈ H ₁₆ O	980.80	553.41	1.60	2 285.29	1 359.90
	8	异丁醇	C78831	C ₄ H ₁₀ O	642.80	156.59	1.17	1 505.78	424.20
	9	正己醇	C111273	C ₆ H ₁₄ O	873.70	362.90	1.33	1 937.70	60.50

续表 1

化合物种类	序号	化合物名称	CAS 号	分子式	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms	相对峰体积	
								L	S
酮类	1	3-戊酮	C96220	C ₅ H ₁₀ O	709.50	195.00	1.11	750.90	535.30
	2	丙酮	C67641	C ₃ H ₆ O	541.40	113.88	1.12	2 482.79	1 202.07
	3	3-辛酮	C106683	C ₈ H ₁₆ O	987.50	568.23	1.72	4 844.24	11 381.39
	4	2,3-丁二酮	C431038	C ₄ H ₆ O ₂	600.00	136.89	1.18	346.71	162.27
	5	2-庚酮	C110430	C ₇ H ₁₄ O	896.30	396.63	1.62	1 393.38	469.27
	6	3-羟基-2-丁酮	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	723.20	204.95	1.33	516.90	635.61
	7	2-丁酮	C78933	C ₄ H ₈ O	610.70	141.57	1.24	580.22	327.58
酯类	1	乙酸乙酯	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	626.90	148.98	1.10	341.75	352.95
	2	2-甲基丁酸甲酯	C868575	C ₆ H ₁₂ O ₂	779.70	251.94	1.53	5 028.44	1 346.66
	3	异丁酸乙酯	C97621	C ₆ H ₁₂ O ₂	760.80	235.17	1.56	155.30	11.20
	4	2-甲基丁酸乙酯	C7452791	C ₇ H ₁₄ O ₂	848.60	328.97	1.65	355.23	737.21
醛类	1	异戊醛	C590863	C ₅ H ₁₀ O	662.40	166.53	1.40	2 188.58	275.53
	2	壬醛	C124196	C ₉ H ₁₈ O	1 089.20	756.41	1.48	120.06	378.66
	3	苯甲醛	C100527	C ₇ H ₆ O	954.50	498.81	1.47	389.43	64.82
	4	丁醛	C123728	C ₄ H ₈ O	583.70	130.07	1.28	1 213.90	65.21
	5	正己醛	C66251	C ₆ H ₁₂ O	799.10	271.05	1.56	1 937.70	60.50
硫类	1	二甲基硫	C75183	C ₂ H ₆ S	562.50	121.68	0.96	1 800.37	327.44
	2	二甲基三硫	C3658808	C ₂ H ₆ S ₃	973.50	537.62	1.30	309.24	293.95
杂环类	1	2-乙基呋喃	C3208160	C ₆ H ₈ O	709.00	194.61	1.30	152.89	48.63
	2	2-乙酰基呋喃	C1192627	C ₆ H ₆ O ₂	907.30	414.18	1.45	169.84	26.87
萜烯类	1	α-蒎烯	C80568	C ₁₀ H ₁₆	931.20	455.13	1.73	506.92	37.97

注:L代表叶片,S代表茎;峰体积数值的大小代表 VOCs 含量的高低,峰体积越大含量越高,峰体积越小含量越低。



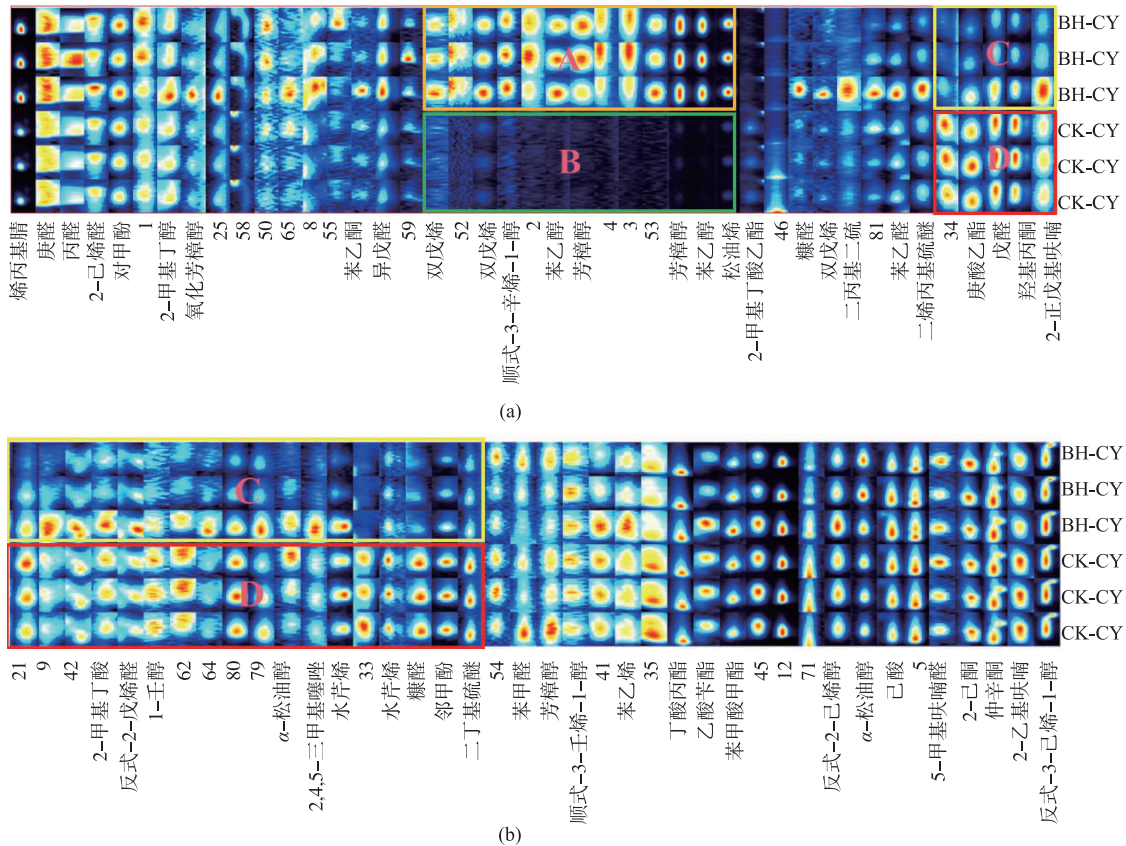
BH-CY 为薄荷饲喂草鱼,CK-CY 为对照草鱼;纵坐标是气相色谱的保留时间,横坐标是离子迁移时间;整个图的背景为蓝色,红色的垂直线为 RIP 峰,RIP 峰右侧的每一个点代表一种 VOCs,颜色代表物质的含量,白色表示物质含量较低,红色表示物质含量较高,颜色越深表示含量越高。

图 2 薄荷饲喂草鱼与对照草鱼气相离子迁移谱图差异分析

Fig. 2 Difference analysis of gas phase ion mobility spectra between mint feeding and control grass carp

品间 VOCs 差异, 从图中 A、B 区域可明显看出, 在薄荷饲喂草鱼中双戊烯、顺式-3-辛烯-1-醇、苯乙醇、芳樟醇、 α -松油醇含量较高, 其中芳樟醇、 α -松油醇具有抗氧化活性和体外抗菌活性^[32], 在图的 C、

D 区域, 庚酸乙酯、戊醛、羟基丙酮、2-正戊基咪喃、2-甲基丁酸、反式-2-戊烯醛、1-壬醇等在薄荷饲喂草鱼中的含量较低。



(a)、(b)构成整个指纹图谱; 图中每一行代表薄荷饲喂草鱼与对照草鱼所含的 VOCs, 每一列为薄荷饲喂草鱼与对照草鱼之间同一种 VOCs 的对比, 颜色的深浅程度代表 VOCs 含量高低, 颜色越深, 代表含量越高。

图 3 薄荷饲喂草鱼与对照草鱼挥发性有机物指纹图谱比较

Fig. 3 Comparison of volatile component fingerprints between grass carp fed with mint and control

2.2.3 定性分析 根据气相色谱的保留指数(RI)、保留时间(RT)和IMS迁移时间(DT)对VOCs进行定性分析(见表2),在薄荷饲喂草鱼与对照草鱼中共可定性出45种VOCs。表中为样品中所有已鉴定的物质,化合物的属性包括名称、保留指数、保留时间、迁移时间、气味特征以及相对峰体积。其中醇类11种,占24.44%;醛类9种,占20.00%;酯类5种,占11.11%;酮类4种,占8.89%;萜烯类4种,占8.89%;杂环类4种,占8.89%;硫醚类4种,占8.89%;酸类2种,占4.44%;酚类2种,占4.44%。由此可知,被检样品的主要VOCs为醇类、醛类和酯类等组分,且以醇类物质含量相对最高。

由表1和表2可知,通过薄荷饲喂草鱼后检测

到的具有木香、花香的芳樟醇及苹果香、桃子香的异戊醛,其在薄荷饲喂草鱼中的含量分别为对照草鱼的7.3倍和1.6倍;具有果香的2-甲基丁酸乙酯和豆香及麦芽香的2-乙基咪喃的含量分别低于对照草鱼;青果实香的反式-2-己烯醇以及杏仁香、坚果香、水果香的苯甲醛在薄荷饲喂草鱼和对照草鱼中的含量变化不大。结合图3和表2可知,具有葱香的烯丙基腈,鱼腥味、坚果香的庚醛,溶剂味的丙醛,果香味、青草味的2-己烯醛,烟熏、草药味的对甲酚,花果香的氧化芳樟醇,果香、杏仁香的苯乙酮,苹果香、桃子香的异戊醛在薄荷饲喂草鱼中的含量已高于对照草鱼。薄荷饲喂草鱼中具有生土豆味的糠醛和苯酚味(臭味、燃烧味)的邻甲酚等含量

表 2 薄荷饲喂草鱼与对照草鱼挥发性有机物定性物质

Table 2 Qualitative analysis of volatile components from mint feeding and control grass carp

化合物种类	序号	化合物名称	CAS号	分子式	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms	气味特征	相对峰体积	
									BH-CY	CK-CY
醇类	1	芳樟醇	C78706	C ₁₀ H ₁₈ O	1 113.30	576.95	1.22	木香、花香 ^a	1 418.178	193.989
	2	苯乙醇	C60128	C ₈ H ₁₀ O	1 113.00	576.25	1.30	玫瑰花香 ^a	1 787.382	218.554
	3	反式-2-己烯醇	C928950	C ₆ H ₁₂ O	864.90	210.67	1.51	青果实香 ^a	516.032	544.328
	4	顺式-3-辛烯-1-醇	C20125842	C ₈ H ₁₆ O	1 062.20	459.66	1.30	蘑菇香 ^a	97.652	30.763
	5	反式-3-己烯-1-醇	C928972	C ₆ H ₁₂ O	868.30	213.23	1.25	DNC	1 486.474	1 497.339
	6	2-甲基丁醇	C137326	C ₅ H ₁₂ O	769.40	155.71	1.23	DNC	168.705	175.036
	7	α-松油醇	C98555	C ₁₀ H ₁₈ O	1 161.20	718.75	1.30	柑橘、紫丁香、花香、木香 ^a	578.268	478.433
	8	顺式-3-壬烯-1-醇	C10340235	C ₉ H ₁₈ O	1 159.30	712.64	1.37	DNC	59.130	60.723
	9	1-壬醇	C143088	C ₉ H ₂₀ O	1 166.60	737.26	1.52	玫瑰香、橙香 ^a	53.933	77.340
	10	氧化芳樟醇	C60047178	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1 081.60	500.63	1.26	花果香 ^a	174.242	155.115
	11	糠醇	C98000	C ₅ H ₆ O ₂	847.50	198.58	1.36	甜香 ^a	64.586	60.965
醛类	1	庚醛	C111717	C ₇ H ₁₄ O	893.80	233.41	1.35	鱼腥味、坚果香 ^a	191.736	188.333
	2	苯乙醛	C122781	C ₈ H ₈ O	1 052.50	440.74	1.26	玫瑰花香 ^a	374.608	411.516
	3	2-己烯醛	C6728263	C ₆ H ₁₀ O	879.10	221.41	1.19	果香味、青草味 ^a	72.178	61.395
	4	糠醛	C98011	C ₅ H ₄ O ₂	813.60	177.85	1.07	生土豆味 ^a	147.669	246.660
	5	丙醛	C123386	C ₃ H ₆ O	478.00	88.34	1.03	溶剂味 ^a	130.997	103.227
	6	异戊醛	C590863	C ₅ H ₁₀ O	648.00	115.44	1.18	苹果香、桃子香 ^a	480.354	296.563
	7	戊醛	C110623	C ₅ H ₁₀ O	738.30	142.89	1.18	果香味、面包味 ^a	212.988	308.181
	8	反式-2-戊烯醛	C1576870	C ₅ H ₈ O	782.10	161.57	1.36	海水味、腥臭味 ^a	303.208	313.861
	9	苯甲醛	C100527	C ₇ H ₆ O	917.50	254.75	1.47	杏仁香、坚果香、水果香 ^a	127.841	141.452
酮类	1	2-己酮	C591786	C ₆ H ₁₂ O	796.30	168.56	1.20	面包香 ^a	1 267.162	1 227.738
	2	羟基丙酮	C116096	C ₃ H ₆ O ₂	663.80	119.36	1.24	DNC	320.309	515.691
	3	苯乙酮	C98862	C ₈ H ₈ O	1 051.00	437.86	1.57	果香、杏仁香 ^a	94.966	92.201
	4	仲辛酮	C111137	C ₈ H ₁₆ O	988.60	336.62	1.33	苹果香 ^a	3 152.237	3 148.533
酯类	1	丁酸丙酯	C105668	C ₇ H ₁₄ O ₂	909.40	247.16	1.26	果香、杏仁香 ^a	2 059.932	2 264.205
	2	乙酸苄酯	C140114	C ₉ H ₁₀ O ₂	1 160.90	717.86	1.31	茉莉花香 ^a	322.716	386.401
	3	苯甲酸甲酯	C93583	C ₈ H ₈ O ₂	1 074.10	484.28	1.60	花香、果香 ^a	2 072.363	2 073.219
	4	2-甲基丁酸乙酯	C7452791	C ₇ H ₁₄ O ₂	833.90	189.81	1.23	果香 ^a	129.082	207.362
	5	庚酸乙酯	C106309	C ₉ H ₁₈ O ₂	1 095.60	532.75	1.41	菠萝香 ^a	195.207	345.686
酸类	1	己酸	C142621	C ₆ H ₁₂ O ₂	976.00	319.90	1.64	酸味 ^a	1 312.798	1 235.207
	2	2-甲基丁酸	C116530	C ₅ H ₁₀ O ₂	867.20	212.40	1.48	DNC	121.613	127.065
萜烯类	1	水芹烯	C99832	C ₁₀ H ₁₆	996.20	347.24	1.69	胡椒香 ^a	269.378	396.613
	2	苯乙烯	C100425	C ₈ H ₈	897.10	236.19	1.42	芳香气味 ^a	236.600	237.163
	3	双戊烯	C138863	C ₁₀ H ₁₆	1 024.20	390.30	1.22	柠檬香 ^a	183.968	54.129
	4	松油烯	C99865	C ₁₀ H ₁₆	1 061.90	459.09	1.22	柑橘、柠檬香 ^a	898.952	235.540
酚类	1	对甲酚	C106445	C ₇ H ₈ O	1 052.10	439.86	1.15	烟熏、草药味 ^a	202.575	189.959
	2	邻甲酚	C95487	C ₇ H ₈ O	1 067.40	470.30	1.11	苯酚味(臭味、燃烧味) ^a	414.573	688.185

续表 2

化合物种类	序号	化合物名称	CAS 号	分子式	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms	气味特征	相对峰体积	
									BH-CY	CK-CY
杂环类	1	2-乙基呋喃	C3208160	C ₆ H ₈ O	685.90	125.42	1.06	豆香、麦芽香 ^a	488.039	588.888
	2	2-正戊基呋喃	C3777693	C ₉ H ₁₄ O	987.20	334.79	1.26	面包香 ^a	103.363	104.783
	3	2,4,5-三甲基噻唑	C13623115	C ₆ H ₉ NS	994.80	345.37	1.15	巧克力香 ^a	44.838	48.970
	4	5-甲基呋喃醛	C620020	C ₆ H ₆ O ₂	971.70	314.41	1.12	甜香、辛香 ^a	85.560	80.825
硫醚类	1	二丁基硫醚	C544401	C ₈ H ₁₈ S	1 084.90	508.00	1.31	紫罗兰叶香 ^a	398.660	489.776
	2	二烯丙基硫醚	C592881	C ₆ H ₁₀ S	846.90	198.15	1.11	蒜香 ^a	119.603	100.360
	3	二丙基二硫	C629196	C ₆ H ₁₄ S ₂	1 117.90	589.12	1.27	洋葱香、蒜香 ^a	67.348	64.070
	4	烯丙基腈	C109751	C ₄ H ₅ N	630.70	111.48	1.12	葱香 ^a	5 647.397	3 642.334

注:^a代表气味特征描述参考 <https://www.chemicalbook.com>, DNC 表示未确定;相对峰体积的大小代表 VOCs 含量的高低,相对峰体积越大含量越高,相对峰体积越小含量越低。

较对照草鱼有所降低。

2.2.4 PCA 分析 主成分分析是一种多元统计分析技术,通过确定几个主成分因子来表示原始样本中许多复杂且难以发现的变量,然后根据主成分因子在不同样本中的贡献率大小来评价样本之间的规律性和差异性^[33]。本研究以选取的特征峰所对应的峰强度值作为特征参数变量,选取第 1、3 主成分进行可视化分析(红色和深绿色分别代表薄荷饲喂草鱼与对照草鱼),结果如图 4 所示。第 1 主成分 PC-1 的贡献率为 58%,第 3 主成分 PC-3 的贡献率为 31%,二者的贡献率之和为 89%,说明基于 VOCs 含量的差异,PCA 可以将薄荷饲喂草鱼与对照草鱼进行有效区分,也表明采用芳香食用型花卉植物薄荷定向饲喂方式可以明显改变草鱼鱼肉中的双戊烯、顺式-3-辛烯-1 醇、芳樟醇、苯乙醇、 α -松油醇、邻甲酚、反式-2-戊烯醛等 VOCs 含量,干预产品风味。这与 Nortvedt 等^[34]研究结果相似,饲料的组成成分会对肉的风味产生影响。

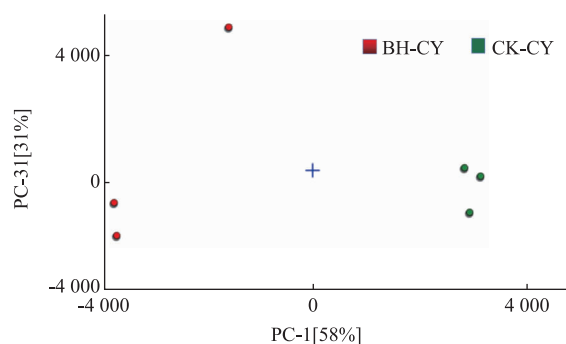


图 4 薄荷饲喂与对照草鱼挥发性组分的 PCA 分析

Fig. 4 PCA analysis of volatile components between mint feeding and control grass carps

3 结语

通过采用 GC-IMS 对留兰香薄荷、薄荷饲喂草鱼的 VOCs 分析发现,留兰香薄荷、薄荷饲喂草鱼 VOCs 种类构成主要包括醛类、醇类、酮类、酯类等。通过指纹图谱特征分析得出,在留兰香薄荷叶片与茎中共检测到 VOCs 129 种,根据气相色谱的保留指数(RI)、保留时间(RT)和离子迁移时间(DT),通过数据库定性出 30 种,说明被检样品的主要 VOCs 以醇类、酮类和醛类为主,并以醇类物质含量相对最高,且其在叶片中含量更多。叶片中乙醇、正己醇、异丁酸乙酯、丁醛、正己醛和 α -蒎烯的含量分别是茎的 13.80、32.03、13.87、18.62、32.03、13.35 倍,说明叶片对薄荷饲喂草鱼中 VOCs 含量的影响明显。留兰香薄荷饲喂草鱼与对照草鱼共检测到 VOCs 83 种,定性出 45 种,其中,双戊烯、顺式-3-辛烯-1-醇、苯乙醇、芳樟醇、 α -松油醇在薄荷饲喂草鱼中含量较高,同时在薄荷中检测到的具有木香、花香的芳樟醇及苹果香、桃子香的异戊醛在薄荷饲喂草鱼中的含量分别为对照草鱼的 7.3 倍和 1.6 倍,说明薄荷中物质转移至草鱼中明显。

通过 PCA 分析发现,薄荷饲喂草鱼与对照草鱼之间的挥发性有机物差异显著,可以各自聚为一类;同时,薄荷饲喂降低了对照草鱼中具有苯酚味(臭味、燃烧味)的邻甲酚和海水味、腥臭味的反式-2-戊烯醛两种令人不愉快的气味物质,说明将具有抗微生物、抗氧化、抗真菌和抗炎活性等作用的薄荷属植物应用到草鱼饲喂生产中是可行的,能达到改变草鱼挥发性风味的作用。

作者采用 GC-IMS 对鱼-花(薄荷)共生闭环系统中的留兰香薄荷及其饲喂草鱼 VOCs 的变化情况进行分析,旨在为留兰香薄荷在药食同源、精准加

工及特色水产品养殖生产中的高效利用提供参考,同时为进一步获取高品质的草鱼产品提供理论依据。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 韩卫丽,崔保安,张红英. 留兰香提取物体外抗菌作用初步研究[J]. 中国农学通报,2010,26(1):1-4.
- [3] 荆晓艳,张思文,刘利锋,等. 留兰香提取物挥发性成分分析[J]. 中国调味品,2013,38(12):68-70.
- [4] VAR H A,CAM M. Ready to drink iced teas from microencapsulated spearmint (*Mentha spicata* L.) and peppermint (*Mentha piperita* L.) extracts: physicochemical, bioactive and sensory characterization[J]. **Journal of Food Measurement and Characterization**,2020,14(3):1366-1375.
- [5] HASSANOIN H D,EL-GENDY A G,SALEH I A,et al. Profiling of essential oil chemical composition of some Lamiaceae species extracted using conventional and microwave-assisted hydrodistillation extraction methods via chemometrics tools[J]. **Flavour and Fragrance Journal**,2020,35(3):329-340.
- [6] 赵大芹. 特色绿叶蔬菜:薄荷[J]. 贵州农业科学,2000(5):55.
- [7] 王建. 特色蔬菜:薄荷[J]. 农村百事通,2010(17):31-81.
- [8] 王同军. 留兰香的加工和利用技术[J]. 科学种养,2014(3):59.
- [9] KIANI S,MINAOI S,VARNAKHASTI M G. Real-time aroma monitoring of mint (*Mentha spicata* L.) leaves during the drying process using electronic nose system[J]. **Measurement**,2018,124:447-452.
- [10] 盖旭,李荣,姜子涛. 调味香料留兰香精油的研究进展[J]. 中国调味品,2012,37(1):80-83.
- [11] 张轩铭,侯海荣,张姗姗,等. 山东商河留兰香挥发油品质评价及抗炎活性分析[J]. 中国食品添加剂,2018(8):54-60.
- [12] 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.
- [13] MOKHTARIKHAH G,EBADI M T,AYYARI M. Qualitative changes of spearmint essential oil as affected by drying methods [J]. **Industrial Crops & Products**,2020,153:1-8.
- [14] 王中华,刘秀玲. 留兰香茎叶粉对断奶仔猪营养物质表观消化率和免疫功能的影响[J]. 中兽医学杂志,2017(6):10-11.
- [15] 王中华,丛付臻. 断奶仔猪日粮中添加留兰香茎叶粉的实验研究[J]. 江西畜牧兽医杂志,2011(6):10-11.
- [16] 张爱芳,章海鑫,肖俊,等. 不同池塘养殖模式下草鱼肌肉营养成分及氨基酸组成的比较[J]. 安徽农业科学,2019,47(6):91-93.
- [17] 王雪峰,涂行浩,吴佳佳,等. 草鱼的营养评价及关键风味成分分析[J]. 中国食品学报,2014,14(12):182-189.
- [18] 秦志清. 不同饲料原料对草鱼生长和肌肉品质的影响[J]. 福建水产,2010(1):81-85.
- [19] 毕香梅,郁二蒙,王广军,等. 摄食青草和人工配合饲料的草鱼肌肉营养成分分析及比较[J]. 广东农业科学,2011,38(1):132-134.
- [20] 陈伟兴,刘清振,范兆廷. 鱼类肉质评价及影响因素研究进展[J]. 肉类研究,2012(10):47-53.
- [21] NIU J,LIN H Z,JIANG S G,et al. Comparison of effect of chitin, chitosan, chitosan oligosaccharide and N-acetyl-D-glucosamine on growth performance, antioxidant defenses and oxidative stress status of *Penaeus monodon*[J]. **Aquaculture**,2013,372:1-8.
- [22] 陈伟兴,刘清振,范兆廷. 鱼类肉质评价及影响因素研究进展[J]. 肉类研究,2012,26(10):34-40.
- [23] 胡建平. 中草药在水产养殖中的研究与应用[J]. 河南水产,2017(5):42-43.
- [24] 郭杰匀,张宝龙,高金伟. 鱼菜共生技术在阳台农业中的价值与应用研究[J]. 农业与技术,2019,39(22):59-60.
- [25] 邹艺娜,胡振,张建,等. 鱼菜共生系统氮素迁移转化的研究与优化[J]. 环境工程学报,2015,9(9):4211-4216.
- [26] VAUTZ W,FRANZKE J,ZAMPOLLI S,et al. On the potential of ion mobility spectrometry coupled to GC pre-separation: a tutorial[J]. **Analytica Chimica Acta**,2018,1024:52-64.
- [27] WANG S,CHEN H,SUN B. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. **Food Chemistry**,2020,315:126-158.
- [28] 周倩,戴衍朋,郭威,等. 基于顶空-气相色谱-离子迁移谱的生、炙甘草饮片挥发性有机物指纹图谱分析[J]. 中国中药杂志,2020,45(16):3857-3862.

- [29] 汤酿,刘静宜,陈小爱,等. 基于 GC-MS 和 GC-IMS 联用法分析不同采收期广佛手精油挥发性成分[J]. 食品科学, 2021, 42(16):193-202.
- [30] 葛含光,温华蔚,宋旭,等. 离子迁移谱法检测蒸馏酒中 4 种风味成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2):834-838.
- [31] 弘子姗,谭超,苗玥,等. 基于顶空气相色谱 - 离子迁移谱的不同产地咖啡挥发性有机物指纹图谱分析[J]. 食品科学, 2020, 41(8):243-249.
- [32] ALFATEMI S M H, RAD J S, RAD M S, et al. Chemical composition, antioxidant activity and *in vitro* antibacterial activity of *Achillea wilhelmsii* C. Koch essential oil on methicillin-susceptible and methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* spp[J]. **3 Biotech**, 2015, 5(1):39-44.
- [33] LI M, YANG R, ZHANG H, et al. Development of a flavor fingerprint by HS-GC-IMS with PCA for volatile compounds of *Tricholoma matsutake* Singer[J]. **Food Chemistry**, 2019, 290:32-39.
- [34] NORTVEDT R, TUENE S. Body composition and sensory assessment of three weight groups of Atlantic halibut (*Hippoglossus hippoglossus*) fed three pellet sizes and three dietary fat levels[J]. **Aquaculture**, 1998, 161(1):295-313.

科技信息

澳新拟批准一种来自转基因里氏木霉的凝乳酶作为加工助剂

据澳新食品标准局(FSANZ)消息,2021年11月15日,澳新食品标准局发布178-21号通知,其中A1244号申请,申请将来自转基因里氏木霉的凝乳酶(Chymosin)作为加工助剂。

据通知,该凝乳酶用于某些乳制品的生产中。

[信息来源]食品伙伴网.澳新拟批准一种来自转基因里氏木霉的凝乳酶作为加工助剂[EB/OL]. (2021-11-16).<http://news.foodmate.net/2021/11/612108.html>