

GC-IMS、GC-MS 技术分析龙蒿挥发性成分

后春静¹, 贾爽¹, 柴梦阳¹, 蔡文凯², 户新宇^{1,2}, 郭勤^{*1}

(1. 新疆理工学院 能源化工工程学院, 新疆 阿克苏 843100; 2. 温州大学 温州市微纳米电器件重点实验室, 浙江温州 325035)

摘要: 采用气相色谱-离子迁移谱联用 (gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS) 和气相色谱-质谱联用 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 技术探究了龙蒿挥发性成分。结果表明, 在天山南坡龙蒿生长发育过程中, 精油逐渐积累。GC-IMS 检测结果表明, 龙蒿叶中含有 35 种挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs), 其碳链在 C₂~C₁₀, 主要包括萜烯类 6 种、醛类 12 种、醇类 4 种、呋喃类 1 种、酯类 3 种、酮类 5 种、其他物质 4 种, 且各挥发性成分存在差异。GC-MS 检测结果表明, 龙蒿精油中含有挥发性有机化合物 54 种, 其碳链在 C₇~C₃₂, 其中含有萜烯类 16 种、醇类 12 种、酯类 9 种、酚类 4 种、醛类 2 种等, GC-MS 检测出的有机化合物种类相对较多, 相对分子质量较大。GC-MS 和 GC-IMS 技术互为补充, 可以更加全面获得龙蒿挥发性成分的综合信息, 为龙蒿及其精油的开发利用和分析检测提供新思路。

关键词: 龙蒿; 挥发性成分; 气相色谱-离子迁移谱; 气相色谱-质谱

中图分类号: TS 201 文章编号: 1673-1689(2024)06-0119-09 DOI: 10.12441/spyswjs.20230422001

Analysis of Volatile Components of Tarragon Based on GC-IMS and GC-MS

HOU Chunjing¹, JIA Shuang¹, QI Mengyang¹, CAI Wenkai², HU Xinyu^{1,2}, GUO Qin^{*1}

(1. College of Energy and Chemical Engineering, Xinjiang Institute of Technology, Aksu 843100, China; 2. Wenzhou Key Laboratory of Micro and Nano Electrical Components, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

Abstract: This study utilized gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to investigate the volatile components of tarragon. The results indicated that essential oil accumulation was a gradual process during the growth and development of tarragon on the southern slope of the Tianshan mountains. The detection results of GC-IMS showed that tarragon leaves contained 35 volatile organic compounds (VOCs) with carbon chains ranging from C₂ to C₁₀, mainly including 6 terpenes, 12 aldehydes, 4 alcohols, 1 furan, 3 esters, 5 ketones, and 4 other substances, with significant differences among them. The detection of GC-MS identified 54 volatile organic compounds in tarragon essential oil, with carbon chains ranging from C₇ to C₃₂, including 16 terpenes, 12 alcohols, 9 esters, 4 phenols, and 2 aldehydes etc. GC-MS detected a relatively large number of species with higher relative molecular weight. The

收稿日期: 2023-04-22 修回日期: 2023-09-08

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金青年科学基金项目(2023D01C221, 2021D01B42); 科技兴阿项目(2021-23); 新疆维吾尔自治区天山创新团队计划项目(2021D14013); 大学生创新创业训练计划项目(S202313558008, S202313558013, JWSC2022156); 温州市科协项目(kjfw04, kjfw37)。

* 通信作者: 郭勤(1989—), 男, 硕士, 副教授, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: 2015090@xjtit.edu.cn

complementary use of GC-MS and GC-IMS technologies can provide comprehensive information on the volatile components of tarragon, offering new research perspectives for the development, utilization, analysis and detection of tarragon and its essential oils.

Keywords: tarragon, volatile components, gas chromatography-ion mobility spectrometry, gas chromatography-mass spectrometry

龙蒿 (*Artemisia dracunculus* L.) 是一种菊科蒿属的多年生草本植物^[1], 可食用也可药用, 味辛性温、微麻略苦, 具有清热祛风、开胃、利尿、镇痛、抑菌、抗氧化、抗炎等作用。龙蒿精油作为龙蒿的重要次生代谢产物, 具有独特的香味, 有抗惊厥、抗氧化、降血糖及血脂、镇痛、助眠等作用, 具备较高的经济价值, 广泛应用于食品、美容、医疗等领域^[2-6]。曾浩洋等对龙蒿中化学成分进行分离纯化后得到挥发油、香豆素、生物碱、三萜类、黄酮类及还原糖等物质^[7]。Obolskiy 等将龙蒿提取物在动物体内进行研究, 发现龙蒿有调节葡萄糖代谢失调的功能, 可降低血糖^[8]。龙蒿精油的主要成分根据材料的来源有很大不同, 植物生长环境、品种对精油的化学成分及含量具有一定影响^[9-11]。

近年来, 针对龙蒿精油挥发性成分的测定多采用 GC-MS 技术。GC-MS 技术是鉴定风味物质的传统方法, 具有准确度高、效率高的特点。GC-IMS 技术是一种分离、分析挥发性有机化合物的新技术, 有更高的分离效果和选择性, 能对检测样品进行定性分析, 且检测时无需对样品进行前处理, 具有无损样品的优点, 在风味物质研究中逐渐受到重视^[12-14], 但 GC-IMS 技术检测龙蒿挥发性成分的研究尚少。

作者以阴干后的龙蒿叶为原料, 采用石油醚萃取法提取龙蒿精油, 分析龙蒿精油得率在生长过程中的变化规律。采用 GC-IMS 技术检测龙蒿叶中的 VOCs, 使用 GC-MS 技术分析特定采摘时间 (4 月 30 日) 的龙蒿精油。GC-MS 与 GC-IMS 技术互为补充, 可以更为全面地获得龙蒿中 VOCs 的信息, 为龙蒿中 VOCs 的分析检测提供新的研究思路。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

龙蒿采摘自新疆维吾尔自治区阿克苏地区温宿县博孜墩柯尔克孜民族乡 (海拔 1 500~3 500 m, 平均气温 7.8 °C), 于 2022 年 4 月—6 月采摘 5 次; 石油醚 (分析纯): 天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 设备与仪器

A11 basic 型研磨粉碎机: 德国 IKA 公司; 索氏提取器: 科伯实验仪器有限公司; RV 10B 型旋转蒸发仪: 上海人和科学仪器有限公司; HD-G819 型电子天平: 海达仪器有限公司; Agilent 7890/Agilent 5975 型 GC-MS 联用仪: 美国安捷伦公司; FlavourSpec® 风味分析仪: 德国 GA.S 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 龙蒿精油的制备 参照文献^[15-17]中的方法, 并略加修改, 利用石油醚萃取法提取龙蒿精油。将采摘后的龙蒿叶阴干后粉碎, 置于 250 mL 圆底烧瓶中, 按照 $m_{\text{龙蒿叶}}:V_{\text{石油醚}}=1\text{ g}:30\text{ mL}$ 加入石油醚, 随后在 45 °C 水浴中加热提取 2 h, 于 4 °C 保存备用, 根据下式计算龙蒿精油得率:

$$R=\frac{m_1}{m_2}\times 100\%,$$

式中: R 为龙蒿精油得率, %; m_1 为精油质量, g; m_2 为龙蒿叶质量, g。

1.3.2 GC-IMS 检测条件 顶空进样量 100 μL , 进样针温度 85 °C。孵育条件: 温度 60 °C, 时间 20 min, 转速 500 r/min。GC-IMS 条件: MXT-5 金属毛细管色谱柱 (15 m \times 0.53 mm \times 1 μm), 分析时间为 30 min, 载气、漂移气为高纯度氮气 (纯度 $\geq 99.999\%$), 检测器温度为 45 °C, 色谱柱温度为 60 °C, 漂移气流量始终为 150 mL/min; 载气流量: 先以 2.00 mL/min 保持 2 min, 之后逐渐升速, 在 2~10 min 升至 10.00 mL/min, 10~20 min 升至 100.00 mL/min, 保持 10 min。

1.3.3 GC-MS 检测条件 GC 条件: HP-5 MS 5% Phenyl Methyl Silox (30 m \times 250 $\mu\text{m}\times$ 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱; 载气为高纯氮气 (纯度 $\geq 99.999\%$); 载气流量为 1.0 mL/min; 进样口温度为 250 °C; 升温程序: 80 °C 保留 2 min, 5 °C/min 升至 200 °C, 再以 10 °C/min 升至 300 °C, 保持 10 min; 进样体积 1.0 μL ; 分流体积比 30:1。

MS 条件: 接口温度为 250 °C, 电离方式为 EI, 离子源温度为 230 °C, 四级杆温度为 150 °C, 电离电

压为 70 eV, 质量扫描方式为全扫描, 扫描范围为 m/z 30~500, 用 NIST05.LIB 谱库检索加以确认。

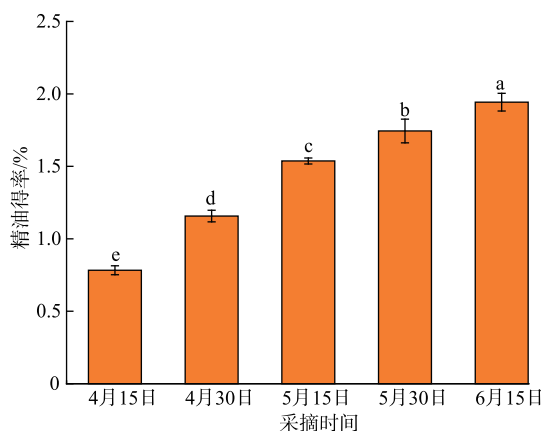
1.4 数据处理

FlavourSpec[®] 风味分析仪配备的 VOCal Reporter、Gallery Plot、Dynamic PCA 分析软件, 可从不同角度处理分析数据; 通过 GC-IMS Library Search 定性分析软件采集和分析样品的 VOCs; 利用 NIST05.LIB 谱库对 GC-MS 检测出的化学成分进行分析鉴定, 各组分的相对含量使用面积归一化法确定; 使用 Origin、SPSS 等软件进行数据处理与绘图, 结果以 $(\bar{X} \pm S)$ 表示, $P < 0.05$ 为差异显著。

2 结果与分析

2.1 不同采摘时间龙蒿精油得率

图 1 为各采摘时间龙蒿精油得率, 由此可知, 在龙蒿生长发育过程中, 精油逐渐积累, 6月15日采集的样品中龙蒿精油得率达到最大。本研究的龙蒿精油得率(0.78%~1.94%)高于包建平采用相同工艺提取种植于新疆昌吉的龙蒿精油得率(0.2%~0.8%)^[18]和刘天猛采用水蒸气蒸馏提取的青海龙蒿精油得率(0.67%)^[19]。Moghaddam 等研究发现, 龙蒿精油产量会受到产地、生长季节、气候条件、提取方式等多种因素影响^[20]。



不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

图 1 不同采摘时间龙蒿精油得率

Fig. 1 Essential oil yield of tarragon at different picking times

2.2 基于 GC-IMS 分析不同采摘时间龙蒿叶挥发性成分

2.2.1 不同采摘时间龙蒿叶挥发性成分变化规律分析 图 2 为不同采摘时间龙蒿叶挥发性成分的 GC-IMS 三维谱图, 可以直接地观察到不同采摘时

间龙蒿叶挥发性成分存在差异。为便于分析, 通过俯视图(见图 3)对比挥发性成分的差异性。依据气相色谱保留时间和 IMS 漂移时间, 通过 Library Search 定性分析软件对照 GC-IMS 库对龙蒿叶挥发性成分定性分析。由图 3 可知, 不同采摘时间龙蒿叶挥发性成分种类差异不大, 但相对含量存在较大差异, 4月绿色方框内的挥发性成分相对含量明显高于 5、6月, 而 6月红色方框内的挥发性成分相对含量最高。

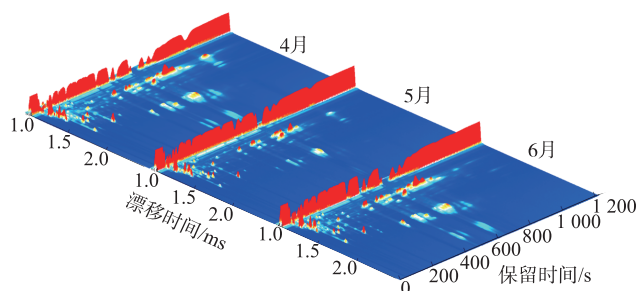
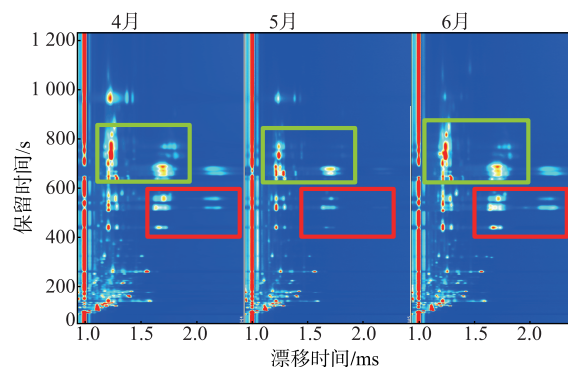


图 2 不同采摘时间龙蒿叶中 VOCs 的 GC-IMS 三维谱图

Fig. 2 GC-IMS three-dimensional spectra of VOCs in tarragon leaves at different picking times



每个日期的横坐标 1.0 处的红色竖线是经过归一化处理的反应离子峰, 反应离子峰两侧分布的点代表挥发性有机化合物, 颜色的深浅代表物质含量的高低, 红色代表物质含量较高, 白色代表物质含量较低, 每一个点代表一种物质。

图 3 不同采摘时间龙蒿叶中 VOCs 的 GC-IMS 二维谱图特征峰位置点

Fig. 3 Characteristic peak position point of GC-IMS two-dimensional spectra of VOCs in tarragon leaves at different picking times

通过定性分析, 龙蒿叶中检测出 35 种 VOCs, 如表 1 所示。35 种 VOCs 的碳链均在 $C_2 \sim C_{10}$, 主要包括萜烯类 6 种、醛类 12 种、醇类 4 种、呋喃类 1 种、酯类 3 种、酮类 5 种、其他化合物 4 种。其中萜烯类物质对龙蒿的独特气味有较大贡献, 如 α -蒎烯具有

樟脑香、木香^[21], β -蒎烯具有干木、树脂样气味^[21],月桂烯具有胡椒香、辛香,柠檬烯具有橙子香、柠檬香^[21], γ -松油烯具有木香、柠檬香^[22], β -罗勒烯具有药草香、草香、果香^[22]。

表 1 GC-IMS 鉴定龙蒿叶的 VOCs

Table 1 Identification of VOCs in tarragon leaves by GC-IMS

类别	中文名称		分子式	相对保留指数	保留时间/s	漂移时间/ms
萜烯类(6种)	α -蒎烯	单体	C ₁₀ H ₁₆	929.8	442.262	1.214 74
		二聚体	C ₁₀ H ₁₆	931.0	444.238	1.293 12
		聚合物	C ₁₀ H ₁₆	931.6	445.225	1.666 01
	β -蒎烯	单体	C ₁₀ H ₁₆	974.1	522.766	1.217 12
		二聚体	C ₁₀ H ₁₆	974.4	523.260	1.288 37
		聚合物	C ₁₀ H ₁₆	974.9	524.247	1.647 01
	月桂烯	单体	C ₁₀ H ₁₆	992.0	559.313	1.221 29
		二聚体	C ₁₀ H ₁₆	992.3	559.807	1.283 36
		聚合物	C ₁₀ H ₁₆	992.0	559.313	1.641 46
	柠檬烯	单体	C ₁₀ H ₁₆	1 036.5	637.687	1.217 84
		二聚体	C ₁₀ H ₁₆	1 036.5	637.687	1.289 15
		聚合物	C ₁₀ H ₁₆	1 037.2	638.976	1.653 96
	γ -松油烯	单体	C ₁₀ H ₁₆	1 058.7	679.497	1.211 01
		二聚体	C ₁₀ H ₁₆	1 057.4	677.040	1.700 22
		聚合物	C ₁₀ H ₁₆	1 057.1	676.426	2.163 05
	β -罗勒烯	单体	C ₁₀ H ₁₆	1 047.5	658.010	1.217 81
		二聚体	C ₁₀ H ₁₆	1 048.3	659.513	1.712 73
	醛类(12种)	戊醛	单体	C ₅ H ₁₀ O	696.2	186.940
二聚体			C ₅ H ₁₀ O	695.7	186.610	1.422 51
2-甲基丁醛		单体	C ₅ H ₁₀ O	664.5	169.772	1.161 71
		二聚体	C ₅ H ₁₀ O	663.8	169.442	1.400 99
3-甲基丁醛		单体	C ₅ H ₁₀ O	651.8	163.830	1.171 84
		二聚体	C ₅ H ₁₀ O	651.8	163.830	1.409 85
(E)-2-戊烯醛		单体	C ₅ H ₈ O	750.9	229.530	1.107 27
		二聚体	C ₅ H ₈ O	749.8	228.540	1.361 74
1-己醛		单体	C ₆ H ₁₂ O	791.0	266.508	1.254 13
		二聚体	C ₆ H ₁₂ O	790.0	265.517	1.556 71
3-甲基-2-丁烯醛		单体	C ₅ H ₈ O	780.7	256.603	1.090 81
		二聚体	C ₅ H ₈ O	780.3	256.273	1.355 41
(E)-2-己烯醛		单体	C ₆ H ₁₀ O	849.5	329.071	1.181 25
		二聚体	C ₆ H ₁₀ O	848.0	327.237	1.514 55
2-甲基-2-丙烯醛			C ₄ H ₆ O	577.5	132.882	1.046 68
2-甲基丙醛			C ₄ H ₈ O	564.5	128.120	1.281 47
2-甲基-2-戊烯醛		单体	C ₆ H ₁₀ O	825.3	301.578	1.159 12
		二聚体	C ₆ H ₁₀ O	825.7	301.963	1.498 68
(Z)-4-庚烯醛		C ₇ H ₁₂ O	895.0	387.808	1.150 47	
庚醛		C ₇ H ₁₄ O	897.1	390.888	1.325 78	
呋喃类(1种)	2-乙基呋喃	单体	C ₆ H ₈ O	699.9	189.582	1.047 77
		二聚体	C ₆ H ₈ O	699.0	188.921	1.302 24

续表 1

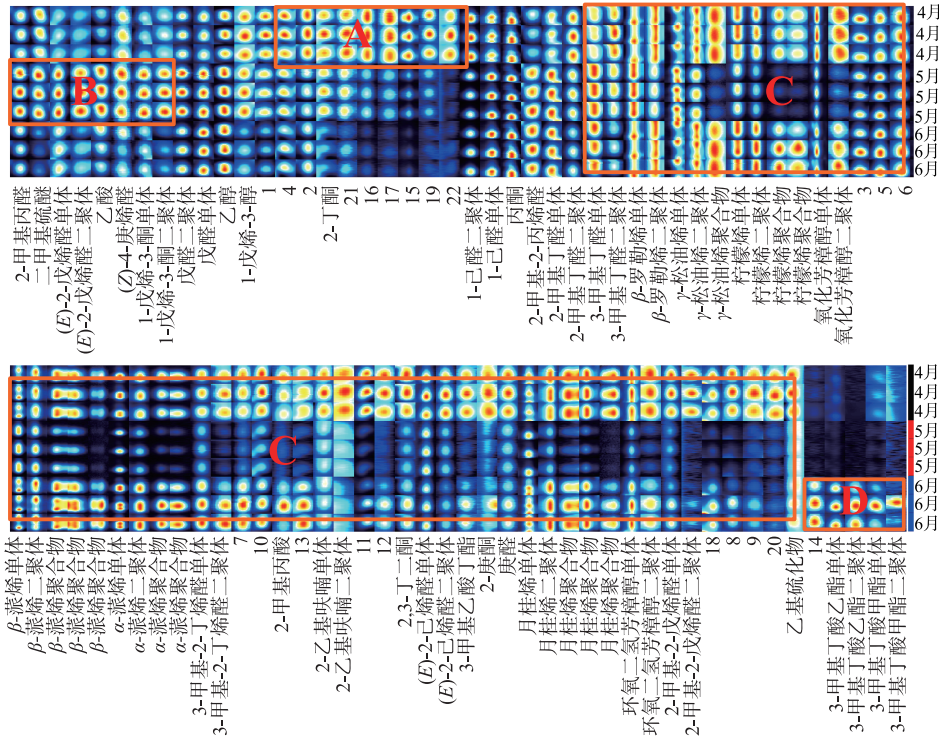
类别	中文名称		分子式	相对保留指数	保留时间/s	漂移时间/ms
醇类(4种)	氧化芳樟醇	单体	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1 084.6	731.786	1.237 04
		二聚体	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1 083.3	728.884	1.805 85
	环氧二氢芳樟醇	单体	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1 100.4	765.492	1.241 81
		二聚体	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1 099.0	762.421	1.805 85
	乙醇		C ₂ H ₆ O	505.6	108.540	1.046 68
	1-戊烯-3-醇		C ₅ H ₁₀ O	687.6	181.199	1.340 73
酯类(3种)	3-甲基丁酸乙酯	单体	C ₇ H ₁₄ O ₂	845.4	324.179	1.256 56
		二聚体	C ₇ H ₁₄ O ₂	844.3	322.956	1.654 00
	3-甲基丁酸甲酯	单体	C ₆ H ₁₂ O ₂	766.8	243.596	1.201 93
		二聚体	C ₆ H ₁₂ O ₂	766.6	243.449	1.532 95
	3-甲基乙酸丁酯		C ₇ H ₁₄ O ₂	870.3	354.702	1.308 65
酮类(5种)	丙酮		C ₃ H ₆ O	533.1	117.278	1.113 60
	2,3-丁二酮		C ₄ H ₆ O ₂	576.8	132.618	1.166 84
	2-丁酮		C ₄ H ₈ O	597.6	140.643	1.247 99
	1-戊烯-3-酮	单体	C ₅ H ₈ O	686.4	180.553	1.079 63
		二聚体	C ₅ H ₈ O	687.2	180.957	1.310 64
	2-庚酮		C ₇ H ₁₄ O	886.4	375.874	1.265 22
其他(4种)	乙酸		C ₂ H ₄ O ₂	598.8	141.085	1.057 73
	2-甲基丙酸		C ₄ H ₈ O ₂	771.2	247.684	1.156 01
	乙基硫化物		C ₄ H ₁₀ S	712.6	198.809	1.041 43
	二甲基硫醚		C ₂ H ₆ S	544.9	121.240	0.959 67

图 4 为不同采摘时间龙蒿叶的 VOCs 指纹图谱,将所有信号峰的指纹图谱进行对比分析,发现不同采摘时间龙蒿叶挥发性成分存在差异;将不同采摘时间龙蒿叶挥发性成分指纹图谱进行对比,根据挥发性成分的种类和相对含量对 3 个采摘时间进行区分。由图 4 可知,主要挥发性成分为萜烯类,其次为醛类、醇类、酮类、酯类等。A 区域中的 2-丁酮在 4 月相对含量较高。B 区域中 2-甲基丙醛、二甲基硫醚、(E)-2-戊烯醛(单体、二聚体)、(Z)-4-庚烯醛、1-戊烯-3-酮(单体、二聚体)在 5 月相对含量相对较高。C 区域中的 β-罗勒烯(单体、二聚体)、γ-松油烯(单体、二聚体)在 5 月相对含量最高,但柠檬烯(单体、二聚体、聚合物)、β-蒎烯(单体、二聚体、聚合物)、α-蒎烯(单体、二聚体、聚合物)、月桂烯(单体、二聚体、聚合物)在 4、6 月相对含量较高。D 区域内 3-甲基丁酸乙酯(单体、二聚体)和 3-甲基丁酸甲酯(单体、二聚体)是 6 月龙蒿叶中特有的物质。

2.2.2 不同采摘时间龙蒿叶挥发性成分主成分分析
FlavourSpec[®] 风味分析仪配套的 Dynamic PCA 分析软件能够对数据进行主成分分析,直观显示不同采摘时间龙蒿叶挥发性成分差异^[23-24]。图 5 为不同采摘时间龙蒿叶挥发性成分的主成分分析图,第 1 主成分贡献率为 62%,第 2 主成分贡献率为 32%,2 个主成分的累积贡献率为 94%,不同采摘时间样本的间距较大,说明龙蒿在生长发育过程中挥发性成分差异明显。由此可知,GC-IMS 能够快速分类鉴别龙蒿叶挥发性成分,对于监测龙蒿生长过程中挥发性成分动态变化具有重要意义。

2.3 基于 GC-MS 分析龙蒿精油挥发性成分

对提取所得龙蒿精油进样分析,采用气相色谱处理及面积归一化法从其总离子流色谱图中计算各组分的相对含量,通过 GC-MS 总离子流色谱检测,所得质谱图经 NIST05.LIB 谱库检索,并结合文献进行核准校验,确定龙蒿精油化学组成。



图中行代表一个样品的信号峰,列代表同一物质在不同采摘时间的信号峰,每个点代表一个组分,标号为数字的挥发性成分表示在谱库中未定性。

图 4 不同采摘时间龙蒿叶的 VOCs 指纹图谱

Fig. 4 VOCs fingerprint of tarragon leaves at different picking times

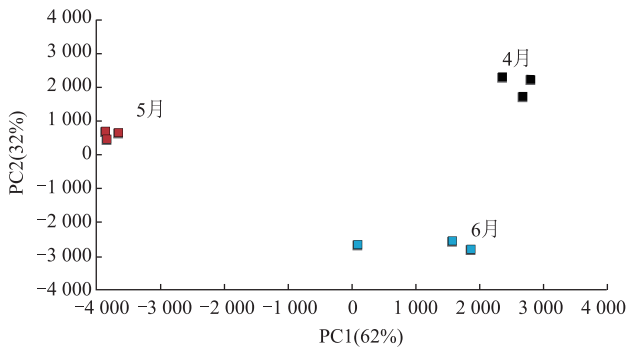


图 5 不同采摘时间龙蒿叶 VOCs 的 PCA 分析

Fig. 5 PCA analysis of VOCs in tarragon leaves at different picking times

图 6 为龙蒿叶采摘阴干后提取的精油化学成分色谱图,表 2 为采用 GC-MS 鉴定的龙蒿精油中的 VOCs,共检测出 54 种 VOCs。其中,萜烯类 16 种、醇类 12 种、酯类 9 种、酚类 4 种、醛类 2 种等,相对含量超过 1% 的有 14 种,由高到低分别为:亚麻酸乙酯 (16.72%)、 β -罗勒烯 (7.01%)、叶绿醇 (6.10%)、 β -谷甾醇 (6.03%)、豆甾醇 (5.12%)、棕榈

酸 (4.42%)、六十碳烷 (3.71%)、榄香素 (2.87%)、斯巴醇 (1.94%)、草蒿脑 (1.88%)、维生素 E (1.68%)、岩藻甾醇 (1.59%)、芝麻素 (1.26%)、菜油甾醇 (1.20%)。Fraternale 等研究了种植于意大利的龙蒿中精油成分,发现精油主要成分是草蒿脑 (73.3%),

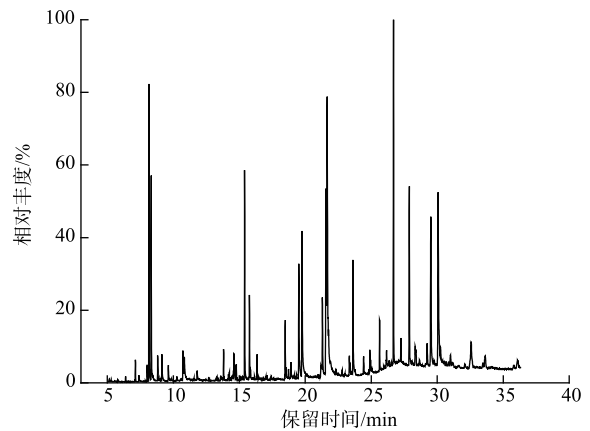


图 6 龙蒿精油 VOCs 的 GC-MS 总离子流色谱图

Fig. 6 GC-MS total ion flow chromatogram of VOCs in tarragon essential oil

其次是柠檬烯(5.4%)、(E)- β -罗勒烯(5.3%)、 β -蒎烯(3.4%)和(Z)- β -罗勒烯(3.0%)^[25]。Sharafati 等使用 GC-MS 检测出龙蒿精油中 19 种化合物,主要有甲基香芹酚(84.83%)、反式罗勒烯(3.86%)、(Z)- β -罗勒烯(3.42%)、D-柠檬烯(1.79%)和 α -蒎烯

(0.57%)^[26]。相比较而言,新疆天山南麓高海拔区域野生龙蒿精油成分更为丰富,龙蒿的化学成分因气候条件、地理位置、土壤类型、生长季节、品种的不同而差异很大,龙蒿收获后采用的不同保存方法也会对其产生显著影响^[27-31]。

表 2 GC-MS 鉴定龙蒿精油的 VOCs

Table 2 Identification of VOCs in tarragon essential oil by GC-MS

保留时间/min	名称	相对含量/%	保留时间/min	名称	相对含量/%
6.38	α -蒎烯	0.06	16.85	长叶烯醛	0.06
7.13	β -蒎烯	0.27	17.85	缬草三酯	0.05
7.40	β -月桂烯	0.18	18.29	棕榈醛	0.02
8.02	D-柠檬烯	0.27	18.49	叶绿醇	6.10
8.16	β -罗勒烯	7.01	19.76	棕榈酸	4.42
9.01	萜品烯	0.05	20.98	1-金刚烷甲酮	0.11
9.63	别罗勒烯	0.37	21.20	苯甲酸-2-苯乙酯	0.56
9.87	3-环己烯-1-甲醇	0.09	21.67	亚麻酸乙酯	16.72
10.58	百里香酚	0.09	22.76	柠檬酸乙酰基三丁酯	0.11
10.73	草蒿脑	1.88	22.97	二十六醇	0.68
11.18	香草醇	0.02	24.82	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	0.23
11.69	3-甲基-3-丙基戊醇	0.02	25.64	六十碳烷	3.71
12.56	硬脂基氯	0.02	25.96	间苯二酸双(2-乙基己基)酯	0.54
12.68	δ -榄香烯	0.36	26.37	十氢番茄红素	0.55
12.81	石竹烯	0.44	26.57	D- δ -生育酚	0.66
13.22	β -律草烯	0.09	27.75	γ -生育酚	0.33
13.42	α -芹子烯	0.04	28.34	维生素 E	1.68
13.60	甲基丁香酚	0.24	28.66	芝麻素	1.26
14.18	(E)- β -金合欢烯	0.27	29.24	菜油甾醇	1.20
14.34	香树烯	0.06	29.52	豆甾醇	5.12
14.45	丙位癸内酯	0.14	30.09	β -谷甾醇	6.03
14.59	毕澄茄烯	0.74	30.26	岩藻甾醇	1.59
15.06	β -倍半水芹烯	0.17	30.68	豆甾-7-烯-3-醇	0.50
15.27	二氢猕猴桃内酯	0.10	31.01	羽扇豆醇乙酸酯	0.70
15.41	榄香素	2.87	31.47	白桦脂醇	0.17
15.78	斯巴醇	1.94	33.48	抗氧化剂 1076	0.27
15.85	石竹素	0.24	33.95	何帕烯	0.07

3 结 语

作者以龙蒿为研究对象,采用 GC-IMS 和 GC-MS 技术分别检测龙蒿叶及其精油中的挥发性成分,龙蒿精油在龙蒿生长发育过程中逐渐积累,精油得率在前期上升速度较快,到后期上升速度减缓。龙蒿精油的化学组成及含量受产地、气候条件等因素的影响^[32-33],GC-IMS 检测出 35 种 VOCs,其

碳链在 C₂~C₁₀,主要包括萜烯类 6 种、醛类 12 种、醇类 4 种、呋喃类 1 种、酯类 3 种、酮类 5 种、其他化合物 4 种,GC-IMS 因其强大的检测能力,在微量化合物、小分子化合物检测方面具有更多的优势。对特定采摘时间(4 月 30 日)的龙蒿精油进行 GC-MS 检测,共鉴定出 54 种 VOCs,其碳链在 C₇~C₃₂,其中含有萜烯类 16 种、醇类 12 种、酯类 9 种、酚类 4 种、醛类 2 种等,GC-MS 检测出的 VOCs 相对分子

质量相对较大。因此,GC-MS 与 GC-IMS 技术可以互为补充,更加全面地检测龙蒿挥发性成分化学组成和含量,为龙蒿及其精油的开发利用、分析检测提供新的研究思路。

参考文献:

- [1] WEINOEHRL S, FEISTEL B, PISCHEL I, et al. Comparative evaluation of two different *Artemisia dracunculus* L. cultivars for blood sugar lowering effects in rats[J]. **Phytotherapy Research**, 2012, 26(4): 625-629.
- [2] AZIZKHANI M, KIASARI F J, TOORYAN F, et al. Preparation and evaluation of food-grade nanoemulsion of tarragon (*Artemisia dracunculus* L.) essential oil; antioxidant and antibacterial properties[J]. **Journal of Food Science and Technology**, 2020, 58(4): 1-8.
- [3] MOHAMMADI M M, SAEB M, NAZIFI S. Experimental hypothyroidism in adult male rats; the effects of *Artemisia dracunculus* aqueous extract on serum thyroid hormones, lipid profile, leptin, adiponectin, and antioxidant factors[J]. **Comparative Clinical Pathology**, 2020, 29(2): 485-494.
- [4] SAFARI H, ANANI S G, NASERI M. *Artemisia dracunculus* L. modulates the immune system in a multiple sclerosis mouse model[J]. **Nutritional Neuroscience**, 2021, 24(11): 843-849.
- [5] RIBNICKY D M, POULEV A, WATFORD M, et al. Antihyperglycemic activity of Tarralin™, an ethanolic extract of *Artemisia dracunculus* L.[J]. **Phytomedicine**, 2006, 13(8): 550-557.
- [6] SHAROPOV F S, SALIMOV A, NUMONOV S, et al. Phytochemical study on the essential oils of tarragon (*Artemisia dracunculus* L.) growing in Tajikistan and its comparison with the essential oil of the species in the rest of the world[J]. **Natural Product Communications**, 2020, 15(12): 1934578X2097739.
- [7] 曾浩洋, 阿布拉江·克依木, 刘艳, 等. 宽裂龙蒿地上部分化学成分研究[J]. **中草药**, 2013, 44(9): 1096-1100.
ZENG H Y, KEYUME A, LIU Y, et al. Chemical constituents from aerial parts of *Artemisia dracunculus* var. *turkestanica*[J]. **Chinese Traditional and Herbal Drugs**, 2013, 44(9): 1096-1100. (in Chinese)
- [8] OBOLSKIY D, PISCHEL I, FEISTEL B, et al. *Artemisia dracunculus* L. (tarragon): a critical review of its traditional use, chemical composition, pharmacology, and safety[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2011, 59(21): 11367-11384.
- [9] EIDI A, ORYAN S, ZARINGHALAM J, et al. Antinociceptive and anti-inflammatory effects of the aerial parts of *Artemisia dracunculus* in mice[J]. **Pharmaceutical Biology**, 2016, 54(3): 549-554.
- [10] 朱海东, 曾茂茂, 何志勇, 等. 不同产地香榧假种皮精油组分分析[J]. **食品与机械**, 2021, 37(6): 62-68.
ZHU H D, ZENG M M, HE Z Y, et al. Effects of origin on the compositions of essential oil from fresh aril of *Torreya grandis* cv. Merrilli prepared by hydro-distillation[J]. **Food & Machinery**, 2021, 37(6): 62-68. (in Chinese)
- [11] GHANBARIASAD A, AZADI S, AGHOLI M, et al. The nanoemulsion-based nanogel of *Artemisia dracunculus* essential oil with proper activity against *Leishmania tropica* and *Leishmania major*[J]. **Nanomedicine Research Journal**, 2021, 6(1): 89-95.
- [12] 宋艺君, 庞来祥, 袁筱, 等. GC-IMS 法比较不同酒龄猕猴桃酒特征香气物质差异[J]. **食品与生物技术学报**, 2023, 42(2): 58-65.
SONG Y J, PANG L X, YUAN X, et al. Difference of specific aroma substances in kiwifruit wine of different ages compared by GC-IMS[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2023, 42(2): 58-65. (in Chinese)
- [13] 杨文丽, 王江龙, 张浩宇, 等. 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[J]. **食品与生物技术学报**, 2022, 41(1): 84-94.
YANG W L, WANG J L, ZHANG H Y, et al. Analysis of volatile components of spearmint and grass carps fed by spearmint based on GC-IMS[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2022, 41(1): 84-94. (in Chinese)
- [14] 谢玉芬, 张昆明, 杨文丽, 等. 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[J]. **食品与生物技术学报**, 2021, 40(12): 88-98.
XIE Y F, ZHANG K M, YANG W L, et al. Study on volatility in tissue parts of four different mint varieties by GC-IMS[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2021, 40(12): 88-98. (in Chinese)
- [15] DJAMILA B, FATIMA Z K, LAHCENE K, et al. Drying methods affect the extracts and essential oil of *Mentha aquatica* L.[J]. **Food Bioscience**, 2021, 41: 101007.
- [16] OUALDI I, DIASS K, AZIZI S E, et al. *Rosmarinus officinalis* essential oils from Morocco: new advances on extraction, GC/MS

- analysis, and antioxidant activity[J]. **Natural Product Research**, 2023, 37(12): 2003-2008.
- [17] AYOUGHI F, BARZEGARL M, SAHARI M A, et al. Chemical compositions of essential oils of *Artemisia dracunculus* L. and endemic *Matricaria chamomilla* L. and an evaluation of their antioxidative effects[J]. **Journal of Agricultural Science and Technology**, 2011, 13(1): 79-88.
- [18] 包建平. 龙蒿精油提取及繁殖方法研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2005.
- [19] 刘天猛. 青藏高原植物适应性进化和精油资源利用探究: 以西藏拟南芥和青海龙蒿为例[D]. 拉萨: 西藏大学, 2018.
- [20] MOGHADDAM M, MIRAN S N K, PIRBALOUTI A G, et al. Variation in essential oil composition and antioxidant activity of cumin (*Cuminum cyminum* L.) fruits during stages of maturity[J]. **Industrial Crops and Products**, 2015, 70: 163-169.
- [21] 宋诗清, 童彦尊, 冯涛, 等. 金佛手香气物质的多维分析及其特征香气物质的确定[J]. 食品科学, 2017, 38(24): 94-100.
SONG S Q, TONG Y Z, FENG T, et al. Multidimensional analysis of odorous compounds in finger citron fruit (*Citrus medica* L. var. *sarcodactylis* Swingle) and identification of key aroma compounds[J]. **Food Science**, 2017, 38(24): 94-100. (in Chinese)
- [22] 牛丽影, 郁萌, 刘夫国, 等. 香橼精油的组成及香气活性成分的 GC-MS-O 分析[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(4): 186-191.
NIU L Y, YU M, LIU F G, et al. Composition and aroma-active components determination of Xiangyuan (*Citrus wilsonii* Tanaka) essential oil by GC-MS-O[J]. **Food and Fermentation Industries**, 2013, 39(4): 186-191. (in Chinese)
- [23] 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.
TANG N, LIU J Y, CHEN X A, et al. Analysis of volatile components in essential oil of fingered citrons *Citrus medica* L. var. *sarcodactylis* Swingle harvested in Guangdong province at different times by GC-MS and GC-IMS[J]. **Food Science**, 2021, 42(16): 193-202. (in Chinese)
- [24] 侯晓健, 张浩宇, 张光弟, 等. 不同成熟度红梅杏品质及挥发性物质研究[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(10): 177-182.
HOU X J, ZHANG H Y, ZHANG G D, et al. Study on the quality and volatile compounds of Hongmei apricot with different maturity[J]. **Food and Fermentation Industries**, 2022, 48(10): 177-182. (in Chinese)
- [25] FRATERNALE D, FLAMINI G, RICCI D. Essential oil composition and antigermination activity of *Artemisia dracunculus* (tarragon)[J]. **Natural Product Communications**, 2015, 10(8): 1469-1472.
- [26] SHARAFATI C R, ROKNI N, RAZAVILAR V, et al. The evaluation of the antibacterial and antioxidant activity of tarragon (*Artemisia dracunculus* L.) essential oil and its chemical composition[J]. **Jundishapur Journal of Microbiology**, 2013, 6(9): 1-6.
- [27] HAZARIKA U, KOVÁCS Z, BODOR Z, et al. Phytochemicals and organoleptic properties of French tarragon (*Artemisia dracunculus* L.) influenced by different preservation methods[J]. **LWT—Food Science and Technology**, 2022, 169: 114006.
- [28] ANTAL T, FIGIEL A, KERÉKES B, et al. Effect of drying methods on the quality of the essential oil of spearmint leaves (*Mentha spicata* L.) [J]. **Drying Technology**, 2011, 29(15): 1836-1844.
- [29] FILDAN A P, PET I, STOIN D, et al. *Artemisia dracunculus* essential oil chemical composition and antioxidant properties[J]. **Revista de Chimie**, 2019, 70(1): 59-62.
- [30] ARABHOSSEINI A, PADHYE S, VAN BEEK T A, et al. Loss of essential oil of tarragon (*Artemisia dracunculus* L.) due to drying[J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 2006, 86(15): 2543-2550.
- [31] ROHLOFF J, DRAGLAND S, MORDAL R, et al. Effect of harvest time and drying method on biomass production, essential oil yield, and quality of peppermint (*Mentha x piperita* L.) [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2005, 53(10): 4143-4148.
- [32] LI W D, LI J J, QIN Z, et al. Insights into the composition and antibacterial activity of *Amomum tsao-ko* essential oils from different regions based on GC-MS and GC-IMS[J]. **Foods**, 2022, 11(10): 1402.
- [33] DENG S Y, LIU Y H, HUANG F, et al. Evaluation of volatile flavor compounds in bacon made by different pig breeds during storage time[J]. **Food Chemistry**, 2021, 357: 129765.

(责任编辑: 许艳超)