

4 种唇形科植物的香气成分分析

李小龙¹, 段树生², 张 洪², 秦永胜², 李 力³, 胡增辉¹, 冷平生^{1*}

(1. 北京农学院 园林学院, 北京 102206; 2. 北京市林业工作总站, 北京 100029;

3. 延庆县园林绿化局 珍珠泉林业工作站, 北京 102107)

摘要: 为研究百里香(*Thymus mongolicus*)、猫薄荷(*Nepeta cataria*)、牛至(*Origanum vulgare*)和蓝花鼠尾草(*Salvia farinacea*) 4 种唇形科植物香气成分, 采用动态顶空采集法采集 4 种植物释放的香气, 然后利用自动热脱附-气相色谱/质谱联用技术(ATD-GC/MS)对香气成分进行鉴定。结果表明, 百里香释放出 47 种香气成分, 猫薄荷 39 种, 牛至 29 种, 蓝花鼠尾草 24 种。这些物质分别属于萜烯、醛、酮、脂肪烃、酯、醇、苯形烃、其他类物质 8 大类。在 4 种植物中, 百里香的香气释放量最高。在 4 种植物香气组分中, 醇类化合物释放量最高, 其次是萜烯化合物, 它们是香气的主要组成种类。2-乙基-1-己醇在 4 种植物中均表现出较高的释放量, 可初步推断为百里香、猫薄荷、牛至和蓝花鼠尾草香气的主要成分。

关键词: 唇形科植物; 百里香; 猫薄荷; 牛至; 蓝花鼠尾草; 香气成分; 释放量

中图分类号: Q949.777.6 文献标志码: A 文章编号: 1004-3268(2014)07-0121-05

Analysis of Aroma Components of Four Lamiaceae Plants

LI Xiao-long¹, DUAN Shu-sheng², ZHANG Hong², QIN Yong-sheng², LI Li³,

HU Zeng-hui¹, LENG Ping-sheng^{1*}

(1. College of Landscape Architecture, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China;

2. General Forestry Station of Beijing Municipality, Beijing 100029, China;

3. Zhenzhuquan Forestry Station, Yanqing County Garden Greening Bureau, Beijing 102107, China)

Abstract: To investigate the aroma components of four Lamiaceae plants, *Thymus mongolicus*, *Nepeta cataria*, *Origanum vulgare* and *Salvia farinacea*, the aroma was collected by dynamic headspace, and the aroma components were identified by automated thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry techque(ATD-GC/MS). The results showed that 47, 39, 29, and 24 components were identified in the aroma of *T. mongolicus*, *N. cataria*, *O. vulgare*, and *S. farinacea*, respectively. These compounds belonged to eight volatile categories including terpene, aldehyde, ketone, fatty hydrocarbon, ester, alcohol, benzenoid hydrocarbon and others. Among these four plants, the release amount of aroma emitted from *T. mongolicus* was the highest. The release amount of alcohol was highest among the aroma components of all these four plants, followed by terpenoid, especially 2-ethyl-1-hexanol which was the main aroma component of these four Lamiaceae plants, terpene was second, so they were the main volatile category of the aroma.

Key words: Lamiaceae plants; *Thymus mongolicus*; *Nepeta cataria*; *Origanum vulgare*; *Salvia farinacea*; aroma components; release amount

收稿日期: 2014-01-10

基金项目: 北京市农业科技项目(20130113)

作者简介: 李小龙(1989-), 男, 北京人, 硕士, 主要从事芳香植物挥发物释放量及其释放规律研究。

E-mail: lxl19892571@163.com

* 通讯作者: 冷平生(1964-), 男, 北京人, 教授, 博士, 主要从事植物生理生态研究。E-mail: lengpsh@tom.com

随着生活水平的提高,人们对环境的要求越来越高,现代的城市绿地的作用已经由单一的绿化、美化、游乐功能,向景观、生态、文化、医疗保健等方面发展。芳香植物由于具有芳香气味,且表现出多种生理生态功能,越来越受到人们的重视,已作为新型的绿化材料广泛用于城市园林绿地建设中^[1-3]。唇形科芳香植物种类繁多,是应用较为广泛的一类芳香植物,除作为提取精油、香料、药用成分的原料外,目前多用于芳香植物园及园林绿地建设中^[4-6]。百里香(*Thymus mongolicus*)、猫薄荷(*Nepeta cataria*)、牛至(*Origanum vulgare*)和蓝花鼠尾草(*Salvia farinacea*)是常用的唇形科芳香植物材料,在北京地区生长良好,具备较高的推广应用潜力,但目前对其在环境中的香化作用,以及自然香气的生理生态功能研究较少。

有研究已对多种唇形科植物的挥发油进行了测定。贺莉娟等^[7]利用水蒸气蒸馏法和气相色谱/质谱(GC/MS)技术检测到 9 种唇形科植物挥发油成分差异显著。杨敏丽等^[8]、邓雪华等^[9]利用 GC/MS 技术分别对百里香和牛至精油进行了研究,表明百里香和牛至精油主要成分均为香荆芥酚。但这些研究多采用水蒸气蒸馏萃取法提取植物精油,测定结果并不能代表唇形科植物自然状态释放的香气。

动态顶空采集法是有效收集自然状态下植物挥发物的方法,再结合先进的自动热脱附-气相色谱/质谱(ATD-GC/MS)技术鉴定成分和释放量,是国际公认的进行植物挥发物研究的手段。本研究以百里香、猫薄荷、牛至和蓝花鼠尾草为试验材料,采用动态顶空采集法与 ATD-GC/MS 技术相结合的方法,检测其香气成分和释放量,确定其主要自然香气物质,为揭示生理生态功能,以及唇形科植物的开发和应用奠定基础。

1 材料和方法

1.1 植物材料

以北京市延庆县珍珠泉乡芳香植物种植基地内的 2 年生百里香、猫薄荷、牛至和 1 年生蓝花鼠尾草实生苗为材料,于 2012 年 9 月选择生长一致、健康的植株进行试验。每种植物 3 个重复。

1.2 香气采集

采用动态顶空采集法^[10]采集 4 种植物释放出的挥发物。用采样袋(355 mm×508 mm, Reynolds, USA)包住选好的植株,先用大气采样仪将袋内空气抽干,排除杂质,随后充满经活性炭过滤的空

气,重复 2 次并静置 10 min 使袋内气体稳定。将 Tenax GR 吸附管接到抽气端采集花香,整个气路系统用无味硅胶管连接,采集花香时控制大气采样仪流速 0.3 L/min,采样时间 15 min。

1.3 花香分析

采用 ATD-GC/MS 联用技术分析花香。收集在 Tenax GR 吸附管中的花香物质通过 ATD(Auto Thermal Desorber, TurboMatrix 650, PerkinElmer)进行热脱附。一级热脱附在 260 °C 下保持 10 min,冷阶温度-25 °C 下保持 3 min,二级热脱附在 300 °C 下保持 5 min,将挥发物输送到 GC(Clarius 600, PerkinElmer, Waltham, USA)。GC 中色谱柱采用 DB-5MS 柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),以 He 作为载气。GC 变温程序:在 40 °C 下保持 2 min,以 4 °C/min 的速度升温至 160 °C,以 20 °C/min 的速度升温至 270 °C,保持 3 min。MS(Clarius 600T, PerkinElmer, Waltham, USA)电离模式为 EI,电子能量 70 eV,质谱扫描范围为 29~600 amu,接口和离子源温度分别为 250 °C 和 220 °C。

1.4 花香成分鉴定和定量分析

用 TurboMass Ver5.4.2 软件中的 NIST08 搜索库初步鉴定挥发物的成分,并确定其峰面积,通过 α-萘烯作外部标准,确定各化学成分的释放量。标准曲线方程式 $y=673\ 826.17x-383\ 429.61$, $R^2=0.990\ 4$ 。

2 结果与分析

经检测 4 种唇形科植物香气挥发物质成分和释放量存在明显差异(表 1)。4 种唇形科植物共释放出 58 种挥发性物质,其中百里香 47 种、猫薄荷 39 种、牛至 29 种、蓝花鼠尾草 24 种。这些化合物可分为苯形烃、醇、醛、萜烯、酮、脂肪烃、酯和其他类 8 类,百里香中的脂肪烃类物质(10 种)远高于猫薄荷、牛至和蓝花鼠尾草(均为 5 种)。猫薄荷中醛类物质和萜类物质均检测出 9 种,百里香和蓝花鼠尾草中醛类物质相近,分别为 8 种和 7 种,牛至中醛类物质最少(5 种),百里香中萜烯类物质数量为 7 种,与牛至相同,蓝花鼠尾草中萜烯类物质最少,仅 1 种。蓝花鼠尾草中苯形烃类物质(6 种)多于百里香(3 种)、猫薄荷(4 种)和牛至(3 种)。在释放量上,百里香香气的总释放量最高,其次为猫薄荷和牛至,而蓝花鼠尾草香气总释放量最低,仅为百里香的 1/8。

表 1 百里香、猫薄荷、牛至和蓝花鼠尾草香气成分及释放量

序号	类型	保留时间/min	主要成分	释放量/ μg			
				百里香	猫薄荷	牛至	蓝花鼠尾草
1	苯形烃类	3.40	甲苯	1.29 \pm 0.12	1.01 \pm 0.04	1.28 \pm 0.021	1.21 \pm 0.13
2		5.54	乙苯				0.85 \pm 0.03
3		5.80	对二甲苯	2.20 \pm 0.20	1.09 \pm 0.07	1.60 \pm 0.13	1.17 \pm 0.08
4		6.44	α,α -二甲基苯甲醇				1.01 \pm 0.04
5		8.75	苯甲醛		0.88 \pm 0.06		0.80 \pm 0.05
6		10.92	4-异丙基甲苯	8.32 \pm 1.23	2.41 \pm 0.80	3.08 \pm 0.58	0.87 \pm 0.13
			合计	11.82 \pm 1.53	5.4 \pm 0.72	5.96 \pm 0.69	5.91 \pm 0.18
7	醇类	5.50	3-己烯-1-醇	25.54 \pm 0.18	1.67 \pm 0.08	1.31 \pm 0.03	
8		9.46	1-辛烯-3-醇	4.92 \pm 0.33	1.33 \pm 0.29	0.90 \pm 0.02	
9		10.07	3-辛醇	5.06 \pm 0.82			
10		11.22	2-乙基-1-己醇	56.62 \pm 10.86	42.81 \pm 17.47	35.81 \pm 1.53	12.81 \pm 4.12
11		18.63	4-甲基-2-丙基-1-戊醇	2.34 \pm 0.06			
			合计	94.48 \pm 12.02	45.81 \pm 17.36	38.03 \pm 1.56	12.81 \pm 4.12
12	醛类	2.42	戊醛	6.38 \pm 1.6	3.75 \pm 0.53	2.25 \pm 0.41	4.38 \pm 1.39
13		4.09	乙醛	8.03 \pm 0.94	6.89 \pm 1.88	2.27 \pm 0.25	2.74 \pm 0.36
14		5.41	2-己烯醛		1.56 \pm 0.14		
15		6.83	庚醛	1.72 \pm 0.07	1.41 \pm 0.14		0.94 \pm 0.03
16		8.51	2-乙基己醛	5.73 \pm 0.95	3.29 \pm 0.67	3.03 \pm 0.15	2.11 \pm 0.74
17		8.63	2-庚烯醛	1.46 \pm 0.24	1.55 \pm 0.57		0.83 \pm 0.06
18		10.27	辛醛	2.23 \pm 0.15	3.09 \pm 0.87		1.16 \pm 0.20
19		13.93	壬醛	2.01 \pm 0.16	2.4 \pm 0.38	1.90 \pm 0.20	1.24 \pm 0.11
20		17.54	癸醛	0.95 \pm 0.08	1.05 \pm 0.06	0.88 \pm 0.04	
			合计	28.51 \pm 2.58	24.99 \pm 2.67	10.33 \pm 0.85	13.41 \pm 1.17
21	萜烯类	7.51	水芹烯	2.10 \pm 0.33		1.00 \pm 0.01	
22		7.72	α -蒎烯	12.31 \pm 1.53	2.97 \pm 1.59	1.07 \pm 0.03	
23		9.07	4-甲基-1-异丙基-二环[3.1.0]-2-己烯	0.89 \pm 0.11	1.02 \pm 0.061	1.44 \pm 0.23	
24		9.21	β -蒎烯	5.43 \pm 0.62	2.33 \pm 1.25	0.97 \pm 0.06	
25		9.73	β -月桂烯	2.81 \pm 0.44	2.11 \pm 0.34	1.87 \pm 0.24	1.71 \pm 0.64
26		11.07	d-柠檬烯	3.81 \pm 0.73	15.74 \pm 12.68		
27		11.41	α -罗勒烯		4.57 \pm 3.77	3.68 \pm 0.36	
28		11.79	β -罗勒烯		5.94 \pm 2.92		
29		12.14	松油烯	0.95 \pm 0.06	0.84 \pm 0.03	1.00 \pm 0.13	
30		14.68	2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯		1.23 \pm 0.31		
			合计	28.31 \pm 3.54	36.74 \pm 10.95	11.04 \pm 0.14	1.71 \pm 0.64
31	酮类	6.33	3-庚酮	2.44 \pm 0.17	1.35 \pm 0.12	1.21 \pm 0.06	0.98 \pm 0.21
32		6.55	环己酮	2.05 \pm 0.36		1.39 \pm 0.09	
33		9.34	5,5-二甲基-2,4-己二酮	5.08 \pm 0.14	2.36 \pm 0.73	2.93 \pm 0.21	
34		9.63	5-甲基-3-庚酮	41.42 \pm 1.79	2.62 \pm 0.34		
35		12.2	3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯-4-酮	1.55 \pm 0.54	1.36 \pm 0.58		
36		18.41	4-甲基-3-庚酮	1.07 \pm 0.09			
37		28.45	2,5,6-三甲基-4-庚烯-3-酮	1.33 \pm 0.18	1.03 \pm 0.22	1.27 \pm 0.30	
			合计	54.94 \pm 2.45	8.72 \pm 0.83	6.80 \pm 0.47	0.98 \pm 0.21
38	脂肪烃	2.32	5-甲基-1-己烯	2.25 \pm 0.15			
39		3.81	2-辛烯	4.40 \pm 0.41	3.18 \pm 0.4	1.81 \pm 0.04	1.34 \pm 0.07
40		6.74	壬烷	1.50 \pm 0.11	1.22 \pm 0.14		
41		11.91	2,2,3-三甲基-5-乙基-庚烷	5.19 \pm 0.79		1.86 \pm 0.26	

续表 1 百里香、猫薄荷、牛至和蓝花鼠尾草香气成分及释放量

序号	类型	保留时间/min	主要成分	释放量/ μg			
				百里香	猫薄荷	牛至	蓝花鼠尾草
42		12.73	2,3,4-三甲基癸烷	2.38 \pm 0.14		1.14 \pm 0.07	
43		13.74	十三烷	1.30 \pm 0.22	1.17 \pm 0.30		0.73 \pm 0.01
44		17.54	癸烷				0.81 \pm 0.06
45		18.64	5-十三烯			1.52 \pm 0.21	
46		20.58	4-十三烯	1.26 \pm 0.11			
47		21.42	3,3,4-三甲基己烷	1.23 \pm 0.14			
48		23.99	十六烷	0.93 \pm 0.13	0.92 \pm 0.03		0.74 \pm 0.01
49		27.07	7-甲基-十三烷	5.92 \pm 0.41	3.13 \pm 1.91	3.31 \pm 0.40	1.56 \pm 0.62
		合计		26.35 \pm 2.4	9.61 \pm 1.27	9.64 \pm 0.68	5.18 \pm 0.65
50	酯类	3.6	3-甲基-丁酸甲酯	1.68 \pm 0.09	1.23 \pm 0.05		
51		9.34	2-甲基戊酸丁酯				1.76 \pm 0.96
52		10.36	乙酸叶醇酯	3.63 \pm 0.13			
53		15.86	亚硫酸二(2-乙基己基)酯	1.28 \pm 0.07			
54		24.5	三甲基乙酸对硝基苯酯	1.68 \pm 0.09	1.48 \pm 0.14	0.92 \pm 0.08	0.79 \pm 0.03
		合计		8.26 \pm 0.21	2.71 \pm 0.15	0.92 \pm 0.08	2.55 \pm 0.96
55	其他类	2.75	2-甲基丁腈				0.75 \pm 0.06
56		6.44	2-乙烯基-二环[2.1.1]-2-己烯	1.83 \pm 0.10	13.05 \pm 3.08	1.03 \pm 0.07	
57		8.87	5-乙基-2(5H)-呋喃酮	10.20 \pm 1.04			
58		16.52	萘	1.29 \pm 0.23	0.78 \pm 0.04		
		合计		13.32 \pm 1.56	13.82 \pm 3.11	1.03 \pm 0.07	0.75 \pm 0.06
		总计		239.81 \pm 25.85	157.79 \pm 17.88	67.69 \pm 4.09	30.22 \pm 5.13

从表 1 可以看出,百里香、猫薄荷、牛至和蓝花鼠尾草中不同种类香气成分的释放量也存在明显差异。在所有的化合物种类中,醇类物质的释放量最高,百里香中醇类物质的释放量远高于蓝花鼠尾草,约为蓝花鼠尾草的 8 倍。萜烯类物质是另一类在 4 种植物香气中释放量较高的化合物,且在猫薄荷中释放量最高,明显高于牛至和蓝花鼠尾草,较牛至和蓝花鼠尾草分别高 2 倍和 20.5 倍。百里香的酮类物质的释放量远高于其他 3 种植物,比猫薄荷高近 6 倍,比蓝花鼠尾草则高近 55 倍。百里香和猫薄荷的醛类物质的释放量相近,明显高于牛至和蓝花鼠尾草,与醛类物质释放规律相似的是苯形烃类和酯类物质。脂肪烃类物质与醇类物质释放规律相似。其他类物质释放量最高的是猫薄荷,牛至和蓝花鼠尾草中释放量较少,约为猫薄荷的 1/13 和 1/18。

在百里香、猫薄荷、牛至和蓝花鼠尾草中的香气成分中,释放量最高的物质均为 2-乙基-1-己醇,分别占 4 种植物总释放量的 23.61%、27.13%、52.90%和 42.39%。在百里香中,5-甲基-3-庚酮也

表现出较高的释放量,达到(41.42 \pm 1.79) μg , 3-己烯-1-醇、 α -蒎烯和 5-乙基-2(5H)-呋喃酮的释放量也较高。除 2-乙基-1-己醇外, α -柠檬烯、2-乙烯基-二环[2.1.1]-2-己烯和乙醛也是猫薄荷释放的主要挥发物质,共占其总释放量的 22.61%。牛至主要挥发物质中还有 α -罗勒烯、7-甲基十三烷和苯甲醛,而在蓝花鼠尾草香气中戊醛和乙醛也是 2 种释放量较高的挥发性成分。

3 结论与讨论

唇形科植物是重要芳香植物类群,广泛应用于医药、食品、饮料、化妆、日用品等领域,目前在园林绿化及芳香植物园建设中也是常用的芳香植物材料,具有较高的应用价值和经济价值。百里香、猫薄荷、牛至和蓝花鼠尾草是几种应用广泛的唇形科芳香植物,研究其自然香气成分,对其应用和功能的发掘具有重要意义。本研究采集植物自然状态下释放出的香气,经 ATD-GC/MS 技术鉴定,对其成分和释放量进行了分析,发现香气主要由苯形烃、醇、醛、

萜烯、酮、脂肪烃、酯类物质组成。百里香香气成分及释放量明显多于猫薄荷、牛至和蓝花鼠尾草,常用于造景的蓝花鼠尾草香气释放量最少,只达到百里香的 1/8。经鉴定,4 种植物主要香气物质为醇类物质,2-乙基-1-己醇在 4 种植物中的释放量均较高,尤其在牛至中占到香气总释放量的 52.90%。百里香中主要挥发物质为 2-乙基-1-己醇、5-甲基-3-庚酮、3-己烯-1-醇、 α -蒎烯和 5-乙基-2(5H)-呋喃酮,猫薄荷主要挥发物质除 2-乙基-1-己醇外还有 α -柠檬烯、2-乙基-二氢[2,1,1]-2-己烯和乙醛。牛至主要香气成分为 2-乙基-1-己醇、 α -罗勒烯、7-甲基十三烷和苯甲醛。蓝花鼠尾草主要香气成分为 2-乙基-1-己醇、戊醛和乙醛。

参考文献:

- [1] 罗吉,黄妙玲,冀红斌,等. 分子蒸馏用于精油精制及在芳香疗法中的应用[J]. 香料香精化妆品,2008(6):40-43.
 - [2] 翟秀丽,俞益武,吴媛媛,等. 芳香疗法研究进展[J]. 香料香精化妆品,2011(6):45-50.
 - [3] 刘志强. 芳香疗法在园林中的应用研究[J]. 林业调查规划,2005,30(6):91-93.
 - [4] 张海涛,娜日苏,熊凤梅,等. 22 种唇形科植物的抗氧化活性研究[J]. 包头医学院学报,2010,26(3):18-20.
 - [5] 冯时. 唇形科香草植物资源及其应用[J]. 安徽农业科学,2012,40(19):10024-10026.
 - [6] 钟瑞敏,王羽梅,曾庆孝,等. 芳香精油在食品保藏中的应用性研究进展[J]. 食品与发酵工业,2005,31(3):93-98.
 - [7] 贺莉娟,梁逸曾,赵晨曦. 唇形科植物挥发油化学成分的 GC/MS 研究[J]. 化学学报,2007,65(3):227-232.
 - [8] 杨敏丽,郝凤霞,韩军. 宁夏固原百里香挥发油化学成分的 GC-MS 研究[J]. 宁夏大学学报:自然科学版,2004,25(4):353-355.
 - [9] 邓雪华,王光忠,孙丽娟,等. 牛至挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 中药材,2007,30(5):555-557.
 - [10] Raguso R A, Pichersky E. Floral volatiles from *Clarkia breweri* and *C. concinna* (Onagraceae): Recent evolution of floral scent and moth pollination[J]. Plant Syst Evol, 1995, 194: 55-67.
-
- (上接第 115 页)
- [4] Koleva-Gudeva L, Trajkova F. Androgenesis efficiency in anther culture of pepper (*Capsicum annuum* L.) [J]. Acta Hort, 2009, 830: 183-186.
 - [5] Ercan N, Ayar Sensoy F. Androgenic responses of different pepper (*Capsicum annuum* L.) cultivars [J]. Biyoloji Bilimleri Arastirma Dergisi, 2011, 4: 59-61.
 - [6] Olszewska D, Kisiala A, Niklas-Nowak A, et al. Study of *in vitro* anther culture in selected genotypes of genus *Capsicum* [J]. Turkish Journal of Biology, 2013, 37: 1-7.
 - [7] Mitykó J, Andrásfalvy A, Csilléry G, et al. Anther culture response in different genotypes and F₁ hybrids of pepper (*Capsicum annuum* L.) [J]. Plant Breeding, 1995, 114: 78-80.
 - [8] Mythili J B, Thomas P. Some factors influencing the *in vitro* establishment and callusing of anthers in *Capsicum* (*Capsicum annuum* L. var. *Grossum* Sendt) [J]. Indian Journal of Plant Physiology, 1995, 38: 126-130.
 - [9] 银婷. 提高辣椒小孢子胚状体诱导率的研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2010.
 - [10] Supena E D J, Suharsono S, Jacobsen E J, et al. Successful development of a shed-microspore culture protocol for doubled haploid production in Indonesian hot pepper (*Capsicum annuum* L.) [J]. Plant Cell Reports, 2006, 25(1): 1-10.