

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:lx119892571@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,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 (Clarus 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 (Clarus 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±0.12	1.01±0.04	1.28±0.021	1.21±0.13
2		5.54	乙苯				0.85±0.03
3		5.80	对二甲苯	2.20±0.20	1.09±0.07	1.60±0.13	1.17±0.08
4		6.44	α,α -二甲基苯甲醇				1.01±0.04
5		8.75	苯甲醛		0.88±0.06		0.80±0.05
6		10.92	4-异丙基甲苯	8.32±1.23	2.41±0.80	3.08±0.58	0.87±0.13
		合计	11.82±1.53	5.4±0.72	5.96±0.69	5.91±0.18	
7	醇类	5.50	3-己烯-1-醇	25.54±0.18	1.67±0.08	1.31±0.03	
8		9.46	1-辛烯-3-醇	4.92±0.33	1.33±0.29	0.90±0.02	
9		10.07	3-辛醇	5.06±0.82			
10		11.22	2-乙基-1-己醇	56.62±10.86	42.81±17.47	35.81±1.53	12.81±4.12
11		18.63	4-甲基-2-丙基-1-戊醇	2.34±0.06			
		合计	94.48±12.02	45.81±17.36	38.03±1.56	12.81±4.12	
12	醛类	2.42	戊醛	6.38±1.6	3.75±0.53	2.25±0.41	4.38±1.39
13		4.09	乙醛	8.03±0.94	6.89±1.88	2.27±0.25	2.74±0.36
14		5.41	2-己烯醛		1.56±0.14		
15		6.83	庚醛	1.72±0.07	1.41±0.14		0.94±0.03
16		8.51	2-乙基己醛	5.73±0.95	3.29±0.67	3.03±0.15	2.11±0.74
17		8.63	2-庚烯醛	1.46±0.24	1.55±0.57		0.83±0.06
18		10.27	辛醛	2.23±0.15	3.09±0.87		1.16±0.20
19		13.93	壬醛	2.01±0.16	2.4±0.38	1.90±0.20	1.24±0.11
20		17.54	癸醛	0.95±0.08	1.05±0.06	0.88±0.04	
			合计	28.51±2.58	24.99±2.67	10.33±0.85	13.41±1.17
21	萜烯类	7.51	水芹烯	2.10±0.33		1.00±0.01	
22		7.72	α -蒎烯	12.31±1.53	2.97±1.59	1.07±0.03	
23		9.07	4-甲基-1-异丙基-二环[3.1.0]-2-己烯	0.89±0.11	1.02±0.061	1.44±0.23	
24		9.21	β -蒎烯	5.43±0.62	2.33±1.25	0.97±0.06	
25		9.73	β -月桂烯	2.81±0.44	2.11±0.34	1.87±0.24	1.71±0.64
26		11.07	d-柠檬烯	3.81±0.73	15.74±12.68		
27		11.41	α -罗勒烯		4.57±3.77	3.68±0.36	
28		11.79	β -罗勒烯		5.94±2.92		
29		12.14	松油烯	0.95±0.06	0.84±0.03	1.00±0.13	
30		14.68	2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯		1.23±0.31		
		合计	28.31±3.54	36.74±10.95	11.04±0.14	1.71±0.64	
31	酮类	6.33	3-庚酮	2.44±0.17	1.35±0.12	1.21±0.06	0.98±0.21
32		6.55	环己酮	2.05±0.36		1.39±0.09	
33		9.34	5,5-二甲基-2,4-己二酮	5.08±0.14	2.36±0.73	2.93±0.21	
34		9.63	5-甲基-3-庚酮	41.42±1.79	2.62±0.34		
35		12.2	3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯-4-酮	1.55±0.54	1.36±0.58		
36		18.41	4-甲基-3-庚酮	1.07±0.09			
37		28.45	2,5,6-三甲基-4-庚烯-3-酮	1.33±0.18	1.03±0.22	1.27±0.30	
			合计	54.94±2.45	8.72±0.83	6.80±0.47	0.98±0.21
38	脂肪烃	2.32	5-甲基-1-己烯	2.25±0.15			
39		3.81	2-辛烯	4.40±0.41	3.18±0.4	1.81±0.04	1.34±0.07
40		6.74	壬烷	1.50±0.11	1.22±0.14		
41		11.91	2,2,3-三甲基-5-乙基-庚烷	5.19±0.79		1.86±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 ± 0.14		1.14 ± 0.07	
43		13.74	十三烷	1.30 ± 0.22	1.17 ± 0.30		0.73 ± 0.01
44		17.54	癸烷				0.81 ± 0.06
45		18.64	5-十三烯			1.52 ± 0.21	
46		20.58	4-十三烯	1.26 ± 0.11			
47		21.42	3,3,4-三甲基己烷	1.23 ± 0.14			
48		23.99	十六烷	0.93 ± 0.13	0.92 ± 0.03		0.74 ± 0.01
49		27.07	7-甲基-十三烷	5.92 ± 0.41	3.13 ± 1.91	3.31 ± 0.40	1.56 ± 0.62
		合计		26.35 ± 2.4	9.61 ± 1.27	9.64 ± 0.68	5.18 ± 0.65
50	酯类	3.6	3-甲基-丁酸甲酯	1.68 ± 0.09	1.23 ± 0.05		
51		9.34	2-甲基戊酸丁酯				1.76 ± 0.96
52		10.36	乙酸叶醇酯	3.63 ± 0.13			
53		15.86	亚硫酸二(2-乙基己基)酯	1.28 ± 0.07			
54		24.5	三甲基乙酸对硝基苯酯	1.68 ± 0.09	1.48 ± 0.14	0.92 ± 0.08	0.79 ± 0.03
		合计		8.26 ± 0.21	2.71 ± 0.15	0.92 ± 0.08	2.55 ± 0.96
55	其他类	2.75	2-甲基丁腈				0.75 ± 0.06
56		6.44	2-乙烯基-二环[2.1.1]-2-己烯	1.83 ± 0.10	13.05 ± 3.08	1.03 ± 0.07	
57		8.87	5-乙基-2(5H)呋喃酮	10.20 ± 1.04			
58		16.52	萘	1.29 ± 0.23	0.78 ± 0.04		
		合计		13.32 ± 1.56	13.82 ± 3.11	1.03 ± 0.07	0.75 ± 0.06
		总计		239.81 ± 25.85	157.79 ± 17.88	67.69 ± 4.09	30.22 ± 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 $(41.42 \pm 1.79) \mu\text{g}$, 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,d-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-乙烯基-二环[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.
- [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.

(上接第 115 页)