

基于 GC-IMS 比较不同干燥方式对柴达木枸杞中挥发性物质的影响

高以丹^{1,2}, 胡娜^{1,2}, 王洪伦^{1,2*}

¹中国科学院西北高原生物研究所 青海省藏药重点研究实验室, 西宁 810008;

²中国科学院大学, 北京 100049

摘要:柴达木枸杞作为青藏高原特有的中药材之一, 为探究不同干燥方式对柴达木枸杞品质以及挥发性成分的影响。本文采用自然阴干、热风烘干、真空冷冻干燥以及微波干燥的方式处理柴达木枸杞鲜果, 通过气相色谱-离子迁移谱联用(GC-IMS)法分析枸杞鲜果和各类枸杞干果的挥发性成分的变化, 构建挥发性成分的差异谱图, 并进行主成分分析。从样品中共鉴别出了 52 种挥发性有机物质以及部分物质的单体和二聚体, 包括醛类、烯醛类、酯类、酮类和醇类等。差异图和主成分分析图表明枸杞干燥后挥发性有机物发生了显著的变化, 冷冻干燥后的枸杞中挥发性有机物质的种类和含量与枸杞鲜果较为相近, 但与其他干燥方式干燥后的枸杞干果差异较大, 而热风烘干和微波干燥后的枸杞干果中挥发性有机物种类非常相似。通过建立一种利用 GC-IMS 检测分析枸杞中挥发性成分的方法, 结果表明与其他干燥方式相比, 冷冻干燥法能够有效保留枸杞中的挥发性成分, 使枸杞保持较高的品质, 该研究结果为后续柴达木枸杞的质量评价和加工提供一定的参考依据。

关键词:柴达木枸杞; 不同干燥方式; 挥发性风味物质; 气相色谱-离子迁移谱联用技术; 主成分分析

中图分类号: R932

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2022)12-1989-11

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2022.12.001

Effect of different drying methods on volatile components in *Lycium barbarum* fruits from Qaidam based on GC-IMS

GAO Yi-dan^{1,2}, HU Na^{1,2}, WANG Hong-lun^{1,2*}

¹Qinghai Provincial Key Laboratory of Tibetan Medicine Research, Northwest Institute of Plateau Biology,

Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: As one of the unique Chinese medicinal materials in Qinghai-Tibet Plateau, in order to compare the effects of different drying methods on the quality and volatile components of *Lycium barbarum* fruits from Qaidam was compared. *L. barbarum* fruits samples were dried by different methods including natural shade, hot air, vacuum freeze and microwave drying. Gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) was used to compare the changes of volatile components in the fresh *L. barbarum* fruits and various dried *L. barbarum* fruits after different treatments. The spectrogram differences of volatile components were compared and principal component analysis (PCA) was carried out. A total of 52 kinds of volatile organic compounds and monomers or dimers of some substances were detected from the samples, including aldehydes, olefinic aldehydes, esters, ketones and alcohols. The diagrams of difference and principal component analysis showed that the volatile organic compounds in *L. barbarum* fruits have changed significantly after drying. The types and contents of volatile organic substances in *L. barbarum* fruits after freeze drying are similar to those of fresh *L. barbarum* fruits, but are quite different from those dried by other drying methods. The content of volatile organic compounds in the dried *L. barbarum* fruits after hot air drying and microwave drying is very similar. Establishment of a method for the detection and analysis of volatile components in *L. barbarum* fruits by GC-IMS. The results show that compared with other drying methods, the freeze-drying method can effectively retain the volatile components in *L. barbarum* fruits, so that *L. barbarum* fruits maintains a higher quality. The results provide a cer-

收稿日期: 2022-04-26

接受日期: 2022-10-12

基金项目: 青海省科技厅县域创新试点县建设专项(2020-0407-NCC-0001)

* 通信作者 Tel: 86-013997384106; E-mail: hlwang@nwipb.cas.cn

tain reference for the subsequent quality evaluation and processing of *L. barbarum* fruits.

Key words: *Lycium barbarum* from Qaidam; diffenert drying methods; volatile flavor compounds; gas chromatography-ion mobility spectrometry; principal component analysis

枸杞 (*Lycium barbaum* L.), 为茄科 (Solanaceae) 枸杞属 (*Lycium* L.) 的一种落叶小灌木, 广泛分布于我国西北地区, 是宝贵的“药食同源”型植物资源。枸杞果实颗粒饱满, 汁水丰富, 微甜, 富含甜菜碱、黄酮、枸杞多糖、胡萝卜素、核黄素、抗坏血酸等多种活性成分^[1,2]。枸杞果实作为中药材被称为“枸杞子”, 据《本草纲目》记载, 枸杞具有明目清肝, 滋阴补肾、壮阳、降血糖、抗衰老和抗疲劳等作用; 藏医用枸杞子可治疗由“心热”引起的头痛、健忘、失眠、情绪反常及妇科病等; 现代医学证明其具有增强免疫、降低血糖、抗氧化、延缓衰老、促进肿瘤细胞凋亡、降血脂等作用^[3-8]。由于枸杞药用价值高, 但其鲜果易受微生物的侵染很难长期保存, 目前枸杞都以干果的形式入药, 较常见的枸杞干果制作工艺主要包括晒干、热风烘干、微波干燥和真空冷冻干燥等^[9]。

气味依然是目前判断药材优劣的重要手段之一, 药材中所含挥发性成分使药材具有特有的气味^[10], 因此挥发性有机物质可作为评价药材质量的重要指标。研究发现不同的干燥方式会对枸杞子中的某些化学成分产生不同程度的影响, 进而导致枸杞子中挥发性有机物质发生显著变化^[9,11]。柴达木枸杞是青藏高原特有的中药材之一, 主要产于柴达木盆地, 因高原独特的环境, 受海拔气候等地理因素的影响, 柴达木枸杞的形状、大小、色泽以及营养成分种类与含量上与其他枸杞有着显著差异。先前 Qu 等^[11] 利用气相色谱-质谱法 (GC-MS) 分别检测了宁夏枸杞鲜果、晒干、烘干、冻干后的枸杞中的挥发性风味物质, 并对各种风味成分进行主成分分析。从 4 种样品中检测到醇类、杂环类、烃类、酯类、醚类、酸类、醛类、酚类和酮类等 9 种挥发性成分, 它们共同赋予了枸杞独特的风味, 枸杞经干燥后挥发性风味物质明显增多。尽管研究已证实不同干燥方式对宁夏枸杞中挥发性成分具有影响, 但不同干燥方式对柴达木枸杞中挥发性物质影响却鲜有报道。同时由于 GC-MS 技术具有操作耗时较长, 样品前处理复杂等缺点, 因此为更好地开展对枸杞挥发性成分的研究, 亟需建立一种适宜快速的现代检测方法。

气相色谱-离子迁移谱联用技术 (gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS) 是近年来新

兴的一种挥发性物质分析检测技术^[12-14], 它将气相色谱与离子迁移谱相结合对样品中挥发性成分进行快速检测, 与 GC-MS 技术相比, 该技术具有更加快速灵敏、操作简单, 分析结果更加稳定等优点, 同时无需任何特殊的样品前处理, 即可快速检测痕量挥发性有机化合物^[15-17]。GC-IMS 技术目前可被应用于中药材中挥发性有机物质鉴定, 从而为药材的质量评价和生产提供一定的理论参考。如 Shi 等^[18] 基于 GC-IMS 技术对侧柏叶和不同炒制程度侧柏炭的气味进行检测; Wang 等^[10] 利用 GC-IMS 技术比较了不同干燥方式对太子参挥发性成分的影响; Lin 等^[19] 利用 GC-IMS 技术监测加速破坏条件下苦杏仁挥发性物质变化; Liang 等^[20] 基于 GC-IMS 技术鉴别了不同年份新会陈皮中的挥发性风味物质。因此本研究利用 GC-IMS 技术, 对柴达木枸杞鲜果、自然阴干、热风烘干、冷冻干燥以及微波干燥后的枸杞干果中的挥发性物质以及主要成分进行检测分析, 对比不同干燥方式对枸杞品质的影响, 以期后续柴达木枸杞子的质量评价和加工提供一定的参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

柴达木枸杞: 采自青海省海西蒙古族藏族自治州都兰县诺木洪农场, 选择成熟度一致, 大小和颜色均匀, 无病害以及无机械损伤的鲜果, 鲜果采后立即放入装有冰袋的泡沫箱, 一天内运抵实验室进行后期处理。

1.2 仪器与设备

DGH-9140A 电热鼓风干燥箱 (上海一恒科学仪器有限公司); LGJ-10B 真空冷冻干燥机 (北京四环科学仪器厂); ORW08S-2Z-1T 微波干燥机 (南京奥润微波科技); FlavourSpec[®] 风味分析仪 (GAS 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

样品 1 (N-5): 随机称取无处理的, 大小颜色均一的枸杞鲜果 2 g, 每组重复测定三次取平均值。

样品 2 (5Z-1): 随机称取颜色大小均一的枸杞鲜果, 将枸杞平铺于干燥清洁的过滤网中, 分为 3 组, 在同一条件下放置于通风处自然阴干, 10 d 后待枸杞果实中水分不发生变化后, 称取制成的枸杞

干果 2 g, 每组重复测定三次取平均值。

样品 3(5H-1): 随机选择颜色大小均一的枸杞鲜果, 将枸杞平铺于干燥清洁的过滤网中, 分为 3 组, 在同一条件下放置于烘箱中 45 °C 温度下烘干 24 h, 再在 55 °C 温度下烘 48 h, 最后在 65 °C 温度下烘 36 h, 待枸杞果实中水分不发生变化后随机称取枸杞干果 2 g, 每组重复测定三次取平均值。

样品 4(5W-1): 随机选择颜色大小均一的枸杞鲜果, 将枸杞平铺于干燥清洁的托盘中, 分为 3 组, 在同一条件下置于微波干燥机中, 温度设定为 55 °C, 功率为 550 W, 干燥 30 min 待枸杞果实中水分不发生变化后, 随机称取得到的枸杞干果后 2 g, 每组重复测定三次取平均值。

样品 5(5L-1): 随机选择颜色大小均一的枸杞鲜果, 将枸杞平铺于干燥清洁的托盘中, 分为 3 组, 在同一条件下置于真空冷冻干燥机中, 温度为 -40 °C, 干燥 6 d 后待枸杞果实中水分不发生变化后取出, 随机称取得到的冻干后的枸杞干果 2 g, 每组重复测定三次取平均值。

1.3.2 样品前处理

直接称取 2 g 枸杞置于 20 mL 顶空瓶中, 60 °C 孵化 15 min 后进样测试。

1.3.3 GC-IMS 色谱条件

顶空进样条件: 自动取样器的孵育温度 60 °C, 孵育时间 15 min。自动顶空进样加热方式为振荡加热, 振荡速率 500 r/min, 注射针温度 85 °C, 进样量 500 μ L。

GC 条件: 色谱柱: MXT-5 型, 柱长 15 m, 内径: 0.53 mm, 厚度: 1 μ m; 色谱柱温度设定为 60 °C, 载气为 N_2 (纯度 $\geq 99.999\%$), 载气流速设定为: 初始流速为 2.0 mL/min, 保持 2 min; 在 10 min 内增加到 10.0 mL/min, 接着在第 20 min 时增加到 100.0 mL/min。IMS 条件: 载气为 N_2 (纯度 $\geq 99.99\%$); 流速 150 mL/min; IMS 温度 45 °C。

1.3.4 软件分析

采用 GC-IMS 配套的软件, 将检测出的挥发性有机物质的迁移时间和保留时间, 通过与系统内置的气相保留指数数据库 (NIST) 和离子迁移谱数据库 (IMS) 进行匹配, 对挥发性成分进行定性分析。通过 laboratory analytical viewer (LAV) 软件获得 GC-IMS 谱图, 对枸杞中挥发性有机物质进行分析。

2 结果与分析

2.1 不同干燥方式处理枸杞干果

枸杞鲜果和不同干燥方式处理后获得的枸杞干果样品如图 1 所示, 从处理条件上看, 烘干和微波干燥条件下处理温度较高, 但耗时较短, 微波干燥仅需 30 min 即可得到枸杞干果, 而冷冻干燥法和自然则通过低温或环境获得枸杞干果, 但缺点是耗时较长, 除此之外, 与其他条件相比, 自然阴干法能够大批量处理样品。从感官上看, 冷冻干燥后的枸杞颗粒较为饱满, 色泽鲜艳; 而自然阴干和热风烘干后的枸杞果实发生失水皱缩, 颜色变为深红色; 微波干燥后的枸杞品质较差, 失水较为严重, 果皮颜色变为深红色, 部分出现微焦黄。



图 1 枸杞鲜果和不同干燥方式处理后获得的枸杞干果

Fig. 1 Fresh *L. barbarum* fruits and dried *L. barbarum* fruits treated with different drying methods

注: a: 枸杞鲜果; b: 自然阴干后的枸杞干果; c: 热风烘干后的枸杞干果; d: 微波干燥后的枸杞干果; e: 真空冷冻干燥后的枸杞干果。Note: a: Fresh *L. barbarum* fruits; b: Dry *L. barbarum* fruits after natural shade drying; c: Dry *L. barbarum* fruits after hot air drying; d: Dry *L. barbarum* fruits after microwave drying; e: Dry *L. barbarum* fruits after vacuum freeze drying.

2.2 不同干燥方式处理枸杞干果中挥发性有机物的气相离子迁移谱分析

利用 GS-IMS 技术对其挥发性有机风味物质进行鉴定分析, 采用差异对比模式得到枸杞鲜果以及不同干燥方式处理后的枸杞中挥发性有机物质的气

相离子迁移谱如图 2 所示, 水平方向表示离子迁移时间、竖直方向表示气相色谱保留时间, 左侧为处理后的反应离子峰 (RIP), 每个 RIP 峰两侧的每一个点代表一种挥发性有机物。颜色代表物质的浓度, 白色表示浓度较低, 红色表示浓度较高, 颜色越深表

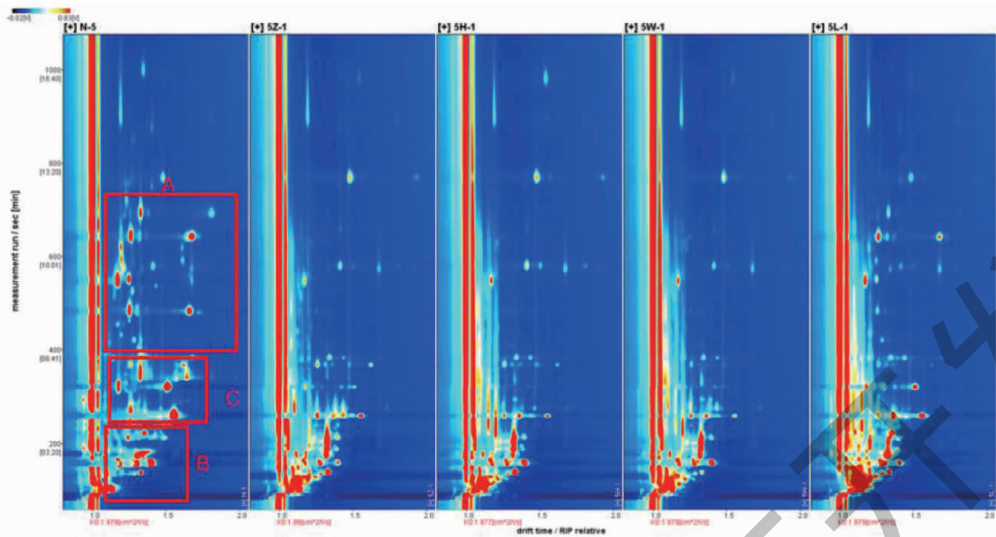


图2 不同干燥方式处理后的枸杞干果中挥发性有机物的 GC-IMS 谱图

Fig. 2 GC-IMS spectra of volatile organic compounds in dried *L. barbarum* fruits treated with different drying methods

示浓度越大^[21-24]。结果中可以看出枸杞中的主要挥发性有机物质在迁移时间 0.8 ~ 1.8 ms 和保留时间 100 ~ 800 ms 之间,每个样品含有多个反应离子峰,说明不同干燥方式处理的枸杞中含有多种挥发性风味物质,但每种挥发性有机物质的浓度不同,图中区域 A 和区域 C 中的挥发性有机物质的种类和含量在干燥后的枸杞中明显减少,区域 B 中的挥发性有机物质的种类和含量增加,从图中可以直观地看出区域 A 和区域 B 中挥发性成分在冷冻干燥后的样品中含量和种类均比其余干燥方式多,区域 C 中的挥发性成分在自然阴干的枸杞样品中保留较多。

2.3 不同干燥方式处理枸杞干果中挥发性有机物定性分析

尽管 GC-IMS 二维谱图能够直观地显示出不同干燥方式处理后获得的枸杞干果中所含挥发性有机物主成分含量及差异,但无法对样品中的单个物质做出准确的判断,采用软件内置的 NIST 和 IMS 数据库通过气相色谱的保留指数和迁移谱的相对迁移时间对不同干燥方式处理后的枸杞样品中挥发性有机风味物质进行二维定性。不同干燥方式处理后的枸杞样品中挥发性有机风味物质的定性结果如图 3 和表 1 所示,根据每种物质特征峰的保留指数与迁移时间不同,共定性检测出 52 种挥发性有机物质,其中醛类化合物 17 种,占比约为 51.9%,酮类化合物 8 种,占比约为 19.2%,醇类化合物 6 种,占比约为 17.3%,除此之外还包括呋喃和酯类化合物等,

在枸杞样品中,醛类化合物、酮类化合物以及醇类化合物为其挥发性物质的主要组成成分。检测过程中发现部分化合物在离子迁移谱中出现多个信号,这是由于部分成分同时检测出其二聚体和单体,单体和二聚体为一种物质,但由于该类化合物浓度较高,促进电离区质子化分子与中性分子结合生成二聚体,同时由于化合物质子亲和力高于水的质子亲和力,从而导致反应物的质子向这类高质子亲和力化合物转移,进而生成二聚体或多聚体^[18]。由于二聚体质量大于单体,因此同一物质保留时间相同,但在迁移管上的迁移时间不同。

2.4 不同干燥方式处理枸杞干果中挥发性有机物的指纹图谱对比

为了进一步研究不同干燥方式对枸杞中挥发性成分的影响,采用指纹图谱进行分析。指纹图谱能够显示不同样品中所含挥发性有机物质的斑点强度从而进行分析比较,从而确定样品中不同单个物质的变化^[25,26]。不同干燥方式处理后枸杞中挥发性有机物的指纹图谱如图 4 所示,指纹图谱中每一行代表一个枸杞样品中选取的全部信号峰,每一列代表同一挥发性有机物在不同枸杞样品中的信号峰,每个单元代表不同时间物质的含量,颜色代表挥发性化合物的含量,颜色越亮,含量越高^[27]。

将指纹图谱中不同样品的特征挥发性物质被分为 A、B、C、D 四个不同的区域,区域 A 中的物质包括反-2-壬烯醛、2,4-庚二烯醛、1-己醇、(E,E)-2,4-壬二烯醛、1-戊醇、异戊醇、3-羟基己酸乙酯、3-戊酮、

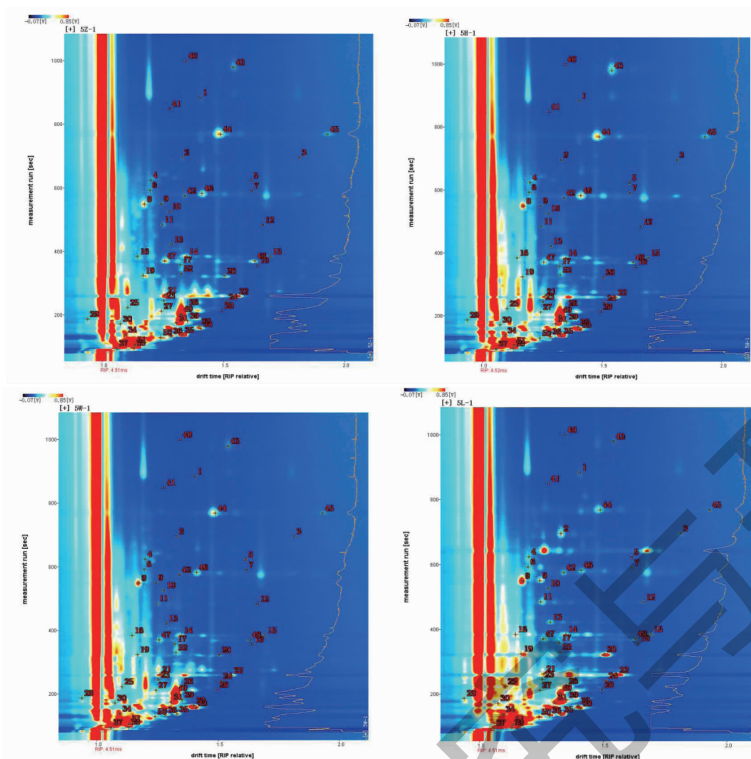


图 3 不同干燥方式处理后的枸杞干果中挥发性有机物定性分析

Fig. 3 Qualitative analysis of volatile organic compounds in dried *L. barbarum* fruits of treated with different drying methods

表 1 不同干燥方式处理后的枸杞干果中挥发性成分定性结果表

Table 1 Qualitative results of volatile components in dried *L. barbarum* fruits treated with different drying methods

序号 No.	化合物 Compound	CAS 编号 CAS#	分子式 Formula	分子量 Molecular weight	保留指数 Retention index	保留时间 t_R (s)	迁移时间 Migration time(ms)	注 Note
1	反-2-壬烯醛 (<i>E</i>)-2-Nonenal	C18829566	$C_9H_{16}O$	140.2	1 148.9	883.144	1.406 41	
2	反-2-辛烯醛 (<i>E</i>)-2-Octenal	C2548870	$C_8H_{14}O$	126.2	1 071.8	69 4.632	1.331 45	单体 Monomer
3	反-2-辛烯醛 (<i>E</i>)-2-Octenal	C2548870	$C_8H_{14}O$	126.2	1 071.8	69 4.632	1.814 94	二聚体 Dimer
4	(<i>E,E</i>)-2,4-庚二烯醛 (<i>E,E</i>)-2,4-Heptadienal	C4313035	$C_7H_{10}O$	110.2	1 036.9	62 3.007	1.200 97	单体 Monomer
5	(<i>E,E</i>)-2,4-庚二烯醛 (<i>E,E</i>)-2,4-Heptadienal	C4313035	$C_7H_{10}O$	110.2	1 036.3	62 1.879	1.617 15	二聚体 Dimer
6	2,4-庚二烯醛 2,4-Heptadienal	C5910850	$C_7H_{10}O$	110.2	1 020.2	59 1.424	1.198 22	单体 Monomer
7	2,4-庚二烯醛 2,4-Heptadienal	C5910850	$C_7H_{10}O$	110.2	1 018.9	58 9.168	1.618 52	二聚体 Dimer
8	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-Methyl-5-hepten-2-one	C110930	$C_8H_{14}O$	126.2	995.7	54 7.794	1.176 5	
9	2-正戊基呋喃 2-Pentylfuran	C3777693	$C_9H_{14}O$	138.2	996.3	54 9.103	1.246 02	
10	1-辛烯-3-酮 1-Octen-3-one	C4312996	$C_8H_{14}O$	126.2	985.2	52 5.988	1.278 26	

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	化合物 Compound	CAS 编号 CAS#	分子式 Formula	分子量 Molecular weight	保留指数 Retention index	保留时间 t_R (s)	迁移时间 Migration time (ms)	注 Note
11	反-2-庚烯醛 (<i>E</i>)-2-Heptenal	C18829555	$C_7H_{12}O$	112.2	963.6	48 4.119	1.249 04	单体 Monomer
12	反-2-庚烯醛 (<i>E</i>)-2-Heptenal	C18829555	$C_7H_{12}O$	112.2	963.1	48 3.247	1.664 18	二聚体 Dimer
13	乙酸甲酯 Methyl hexanoate	C106707	$C_7H_{14}O_2$	130.2	927.8	42 1.832	1.288 44	
14	庚醛 Heptanal	C111717	$C_7H_{14}O$	114.2	903.2	38 3.815	1.350 52	单体 Monomer
15	庚醛 Heptanal	C111717	$C_7H_{14}O$	114.2	902.9	38 3.444	1.695 77	二聚体 Dimer
16	顺-4-庚烯醛 (<i>Z</i>)-4-Heptenal	C6728310	$C_7H_{12}O$	112.2	902.7	38 3.054	1.147 47	
17	1-己醇 1-Hexanol	C111273	$C_6H_{14}O$	102.2	883.6	3 56.79	1.323 73	单体 Monomer
18	1-己醇 1-Hexanol	C111273	$C_6H_{14}O$	102.2	883.4	35 6.453	1.642 7	二聚体 Dimer
19	2-己烯醛 2-Hexenal	C505577	$C_6H_{10}O$	98.1	855.7	32 2.728	1.170 81	单体 Monomer
20	2-己烯醛 2-Hexenal	C505577	$C_6H_{10}O$	98.1	855.4	3 22.39	1.506 51	二聚体 Dimer
21	己醛 Hexanal	C66251	$C_6H_{12}O$	100.2	797.6	26 2.098	1.262 92	单体 Monomer
22	己醛 Hexanal	C66251	$C_6H_{12}O$	100.2	792.7	25 7.488	1.557 74	二聚体 Dimer
23	1-戊醇 1-Pentanol	C71410	$C_5H_{12}O$	88.1	778.6	24 4.494	1.255 12	单体 Monomer
24	1-戊醇 1-Pentanol	C71410	$C_5H_{12}O$	88.1	775.0	24 1.141	1.512 5	二聚体 Dimer
25	反-2-戊烯醛 (<i>E</i>)-2-Pentenal	C1576870	C_5H_8O	84.1	754.6	22 2.931	1.106 18	单体 Monomer
26	反-2-戊烯醛 (<i>E</i>)-2-Pentenal	C1576870	C_5H_8O	84.1	755.4	22 3.637	1.353 03	二聚体 Dimer
27	异戊醇 Isopentyl alcohol	C123513	$C_5H_{12}O$	88.1	741.5	2 11.98	1.245 91	单体 Monomer
28	异戊醇 Isopentyl alcohol	C123513	$C_5H_{12}O$	88.1	742.8	2 13.04	1.497 42	二聚体 Dimer
29	1-戊烯-3-醇 1-Penten-3-ol	C616251	$C_5H_{10}O$	86.1	707.9	18 6.314	0.939 82	
30	1-戊烯-3-酮 1-Penten-3-one	C1629589	C_5H_8O	84.1	685.8	17 1.614	1.076 95	单体 Monomer
31	1-戊烯-3-酮 1-Penten-3-one	C1629589	C_5H_8O	84.1	690.1	17 4.009	1.307 95	二聚体 Dimer
32	2-甲基丁醛 2-Methylbutanal	C96173	$C_5H_{10}O$	86.1	669.5	16 3.558	1.401 54	
33	3-甲基丁醛 3-Methylbutanal	C590863	$C_5H_{10}O$	86.1	650.9	15 4.848	1.409 13	
34	乙酸乙酯 Ethyl acetate	C141786	$C_4H_8O_2$	88.1	610.4	1 37.43	1.098 02	单体 Monomer
35	乙酸乙酯 Ethyl acetate	C141786	$C_4H_8O_2$	88.1	608.3	13 6.559	1.332 4	二聚体 Dimer

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	化合物 Compound	CAS 编号 CAS#	分子式 Formula	分子量 Molecular weight	保留指数 Retention index	保留时间 t_R (s)	迁移时间 Migration time(ms)	注 Note
36	丁醛 Butanal	C123728	C ₄ H ₈ O	72.1	602.8	13 4.381	1.285 19	
37	乙醇 Ethanol	C64175	C ₂ H ₆ O	46.1	486.7	9 5.447	1.059 75	单体 Monomer
38	乙醇 Ethanol	C64175	C ₂ H ₆ O	46.1	489.7	96.29	1.133 2	二聚体 Dimer
39	3-戊酮 3-Pentanone	C96220	C ₅ H ₁₀ O	86.1	701.5	18 1.778	1.354 69	
40	(E,E)-2,4-壬二烯醛 (E,E)-2,4-Nonadienal	C5910872	C ₉ H ₁₄ O	138.2	1 188.6	99 9.252	1.347 63	
41	4-羟基己酸乙酯 Ethyl 3-hydroxyhexanoate	C2305251	C ₈ H ₁₆ O ₃	160.2	1 136.0	84 8.307	1.280 99	
42	己酸乙酯 Ethyl hexanoate	C123660	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	1 010.5	57 3.903	1.343 26	
43	癸醛 Decanal	C112312	C ₁₀ H ₂₀ O	156.3	1 182.0	97 8.951	1.543 53	
44	正壬醛 n-Nonanal	C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1 104.2	76 8.408	1.490 04	单体 Monomer
45	正壬醛 n-Nonanal	C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1 104.2	76 8.408	1.932 21	二聚体 Dimer
46	辛醛 Octanal	C124130	C ₈ H ₁₆ O	128.2	1 014.8	5 81.61	1.413 83	
47	2-庚酮 2-Heptanone	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	893.5	36 9.729	1.258 61	单体 Monomer
48	2-庚酮 2-Heptanone	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	893.5	36 9.729	1.631 21	二聚体 Dimer
49	2-羟基-3-甲基-2-丁酮 3-Hydroxy-2-butanone	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	730.0	20 2.827	1.327 52	
50	甲基乙基酮 Ethyl methyl ketone	C78933	C ₄ H ₈ O	72.1	589.6	12 9.237	1.243 01	
51	3-氟苯基丙酮 2-Propanone	C67641	C ₃ H ₆ O	58.1	520.9	10 5.572	1.135 27	
52	糠醛 Furfural	C98011	C ₅ H ₄ O ₂	96.1	861.8	32 9.954	1.328 59	

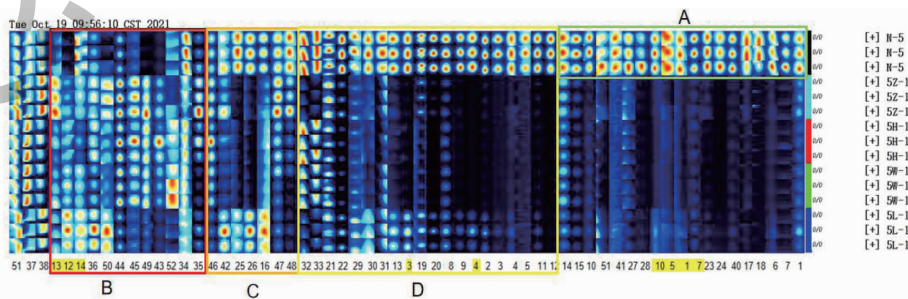


图 4 不同干燥方式处理后的枸杞干果中挥发性有机物的指纹图谱

Fig. 4 Gallery plot of volatile organic compounds from dried *L. barbarum* fruits treated with different drying methods

注:图中化合物序号与表 1 一致;黄色标注的化合物为数据库中没有的物质,无法被定性。Note:The compound numbers in the figure are consistent with those in Table 1;Substances marked in yellow are substances not in the database and cannot be characterized.

1-辛烯-3-酮和庚醛等,与鲜果相比,这些物质在枸杞干燥后含量大幅下降,但不同干燥方式下含量差异不大。区域 B 中的部分物质在枸杞干燥后含量上升,其中乙酸乙酯在自然阴干后的枸杞中含量上升;糠醛在烘干和微波干燥后的枸杞中含量上升;癸醛、3-羟基-2-丁酮和壬醛在自然阴干、烘干和微波干燥后的枸杞中含量上升;丁酮和丁醛在自然阴干、烘干和真空冷冻干燥后的枸杞中含量上升。区域 C 中的物质在枸杞干燥后含量下降,其中 2-庚酮在烘干、微波干燥和真空冷冻干燥后的枸杞中含量下降;顺-4-庚烯醛、反-2-戊烯醛和己酸乙酯在自然阴干、烘干和微波干燥后的枸杞中含量下降;辛醛在真空冷冻干燥后的枸杞中含量下降。区域 D 中的物质在枸杞干燥后含量大幅下降,且在不同干燥方式下含量存在差异,其中反-2-庚烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、反-2-辛烯醛、2-正戊基呋喃、6-甲基 5-庚烯 2-酮、2-己烯醛、己酸甲酯、1-戊烯-3-酮、1-戊烯-3-醇和己醛等在真空冷冻干燥后的枸杞中的含量高于其他干燥枸杞;2-甲基丁醛和 3-甲基丁醛在烘干和微波干燥后的枸杞中的含量高于其他干燥枸杞。

指纹图谱不仅能够准确显示出枸杞中单个挥发

性有机风味物质,并通过其图谱上的光斑强度判断不同挥发性有机物质在枸杞中的含量,图中结果说明枸杞鲜果干燥后其内部会挥发性有机风味物质发生了显著变化,同时不同干燥方式对枸杞种挥发性有机风味物质影响不同。

2.5 不同干燥方式处理枸杞干果样品相似度分析

主成分分析(principal component analysis,PCA)是一种用于检验多个变量之间相关性的多元统计方法,其主要通过测试物中挥发性物质的信号强度来突出各样品间的差异。不同干燥方式处理后枸杞干果样品的主成分分析图如图 5 所示,以 PC-1 和 PC-2 分别为横坐标与纵坐标作图,PAC 图可以直观显示不同样品间的差异,样品之间距离近则代表差异小,距离远则代表差异明显。本研究结果显示主成分累计贡献率 85%,其中第一主成分(PC1)贡献率为 71%,第二主成分贡献率为 14%。从图中可以直观地看出与鲜果相比,4 种枸杞干果中,真空冷冻干燥后的枸杞中挥发性有机物的含量与枸杞鲜果较为接近,但与其他枸杞干果差异较大,而烘干和微波干燥后的枸杞干果的距离极为接近,说明二者中挥发性有机物含量非常相似。

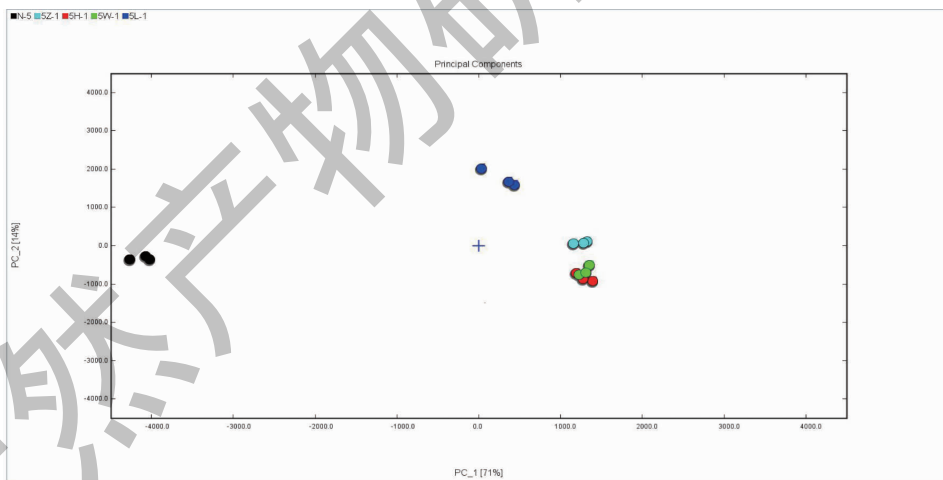


图 5 不同干燥方式处理后的枸杞干果样品的主成分分析图

Fig. 5 PCA diagrams of dried *L. barbarum* fruits samples treated with different drying methods

同时,利用“最邻近”指纹图谱分析判断样本间的差异,该方法是一种基于距离判别的聚类分析方法,它指的是空间中两点之间的真实距离,或向量的自然长度(即点到原点的距离),反映了研究对象之间的亲密程度^[28]。不同干燥方式处理后枸杞干果样品的“最近邻”指纹分析如图 6 所示,可以看出 5L-1 和 N-5 的距离相对接近,5W-1 与 N-5 距离最

远,说明冷冻干燥后枸杞干果中挥发性成分与枸杞鲜果最为接近,而微波干燥后的枸杞干果中挥发性物质流失较多,与枸杞鲜果差异较大。这与指纹图谱结果一致,进一步说明微波干燥法并不适用于枸杞干燥加工,而冷冻干燥法能够最大程度保留枸杞中挥发性物质,使枸杞保持较高的品质。

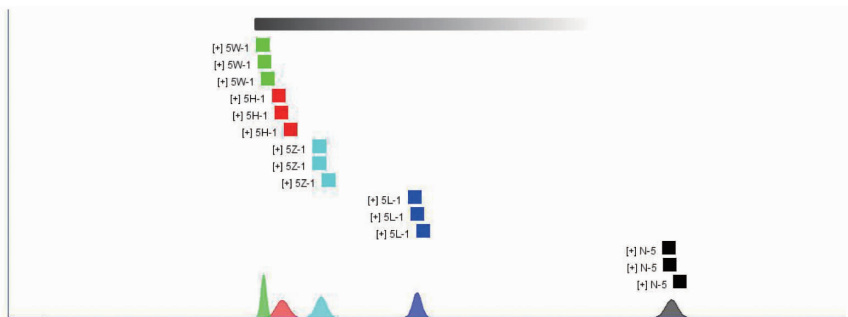


图6 不同干燥方式处理后的枸杞干果样品的“最近邻”指纹分析

Fig. 6 "Nearest neighbor" fingerprint analysis of dried *L. barbarum* fruits samples treated with different drying methods

3 讨论与结论

本研究首次将 GC-IMS 技术应用于不同干燥方式下柴达木枸杞的挥发性成分分析。通过采用自然阴干、热风烘干、真空冷冻干燥以及微波干燥的方式处理柴达木枸杞鲜果,在我们处理的样品中发现,自然阴干、热风烘干以及冷冻干燥后的枸杞依然保持鲜艳的色泽,味微甜,而微波干燥后的枸杞样品果实脆而小且色泽微黄,但是由于感官评价受到个人主观性影响,因此利用 GC-IMS 技术对枸杞样品气味进行客观性数据化的分析,比较了不同干燥方式对枸杞中挥发性有机物质的影响。通过该技术共从枸杞样品中鉴定出 52 种挥发性有机物质,其中醛类化合物、酮类化合物以及醇类化合物为枸杞挥发性有机物主成分,结果 Qu 等^[11]利用 GC-MS 检测结果类似,但与 GC-MS 分析结果相比,本研究结果检测出化合物数量更多,这可能是由于 GC-IMS 技术能够准确检测出低含量挥发性有机物质或柴达木枸杞与宁夏枸杞本身所含挥发性成分差异性所致。尽管 GC-MS 技术是挥发性有机物质分析的首选,但该技术样品前处理复杂,数据分析繁琐,对于组分相似或相近的物质分离能力存在局限性。而 GC-IMS 技术同时结合了 GC 和 IMS 技术的优势,对于样品无需进行前处理,分析周期短,同时还能够对低含量的挥发性有机物质进行准确分析,因此 GC-IMS 技术在物质挥发性物质分析方面有着极大的优势。

本研究发现,与枸杞鲜果相比,不同干燥方式处理后所得枸杞中的挥发性物质发生了显著变化,说明不同干燥方式会显著影响枸杞中挥发性有机风味物质。对 4 种干燥后的枸杞进行比较,发现真空冷冻干燥后的枸杞中挥发性有机风味物质的含量与枸杞鲜果较为接近,但与其他枸杞差异较大,而烘干和微波干燥后的枸杞干果中挥发性有机物含量非常相

似。说明枸杞干燥过程中的环境温度可能对枸杞样品中挥发性有机物质种类和含量影响较大,枸杞作为中药材之一,其中必然含有许多稳定性较差的挥发性成分,温度升高后,这些成分遇热被分解,这可能也是导致烘干和微波干燥后的枸杞中挥发性有机物质含量较为相似的原因之一,从指纹图谱中可以看出,烘干和微波干燥后醇类化合物含量减少,可能是由于醇类化合物沸点较低,随着温度的升高而被蒸发,此外高温条件下某些醇类化合物易发生酯化或氧化生成酮和醛,这可能是干燥后的枸杞样品中某些醛类化合物和酮类化合物含量升高的原因之一。微波干燥后的枸杞中酯类化合物含量显著降低。而冷冻干燥后的枸杞中无论是醛类化合物、酮类化合物以及醇类化合物的含量均高于其他干燥方式处理后的枸杞,从结果中可以看到该方法能够将枸杞中挥发性有机风味物质种类与含量维持在最接近枸杞鲜果的水平,这可能是由于冷冻干燥处于较低的温度中,减缓了果实中化学反应的发生,因此使不够稳定的挥发性成分被保留下来。

本研究发现微波干燥和热风干燥对柴达木枸杞中挥发性有机物质影响最大,而冷冻干燥的处理方式能够将枸杞中挥发性物质最大程度保留下来,除此之外,由于微波干燥和冷冻干燥对加工设备要求较高,增加了枸杞加工成本,而自然阴干处理方式对环境要求较高,因此尽管热风干燥后的枸杞挥发性有机物质流失较大,但由于其成本低,可大批量处理,依然是目前枸杞干燥的主要方式。综上所述,本研究建立了不同干燥方式下柴达木枸杞中挥发性成分的 GC-IMS 快速分析方法,通过比较不同干燥方式对柴达木枸杞中外观形态、挥发性成分种类及含量的影响,确定微波干燥法并不适用于枸杞干果的加工处理,冷冻干燥法作为能够最大程度保留枸杞

中挥发性有机物质的最有效方式,但如何降低其加工成本成为日后亟需解决的问题。

综上,本研究建立了一种利用 GC-IMS 分析柴达木枸杞中挥发性有机物质的方法,并通过比较不同干燥方式对枸杞中挥发性有机物质的影响,结果发现干燥后的枸杞种挥发性有机物质发生了显著变化,确定冷冻干燥法能够最大程度保留枸杞中挥发性有机物质,较适宜于枸杞的干燥加工。

参考文献

- Jiang L, Yang Y, Jiang RG. Pharmacological action of chinese wolfberry and its comprehensive processing utilization [J]. *Sci Technol Food Ind (食品工业科技)*, 2018, 39: 330-334.
- Huang T, Yan YM, Liu J, et al. Physical and chemical qualities and sensory evaluation of fresh fruits of *Lycium barbarum* L. [J]. *Food Res Dev (食品研究与开发)*, 2021, 42: 19-27.
- Zhu W, Zhou SX, Liu JH, et al. Prebiotic, immuno-stimulating and gut microbiota-modulating effects of *Lycium barbarum* polysaccharide [J]. *Biomed Pharmacother*, 2020, 121: 109591.
- Zhao GF, Jia X, He JH, et al. The role of *Lycium barbarum* polysaccharide in the prevention and treatment of diabetes [J]. *J Jilin Med Univ (吉林医药学院学报)*, 2019, 40: 442-444.
- Xue SJ, Hu XH, Zhu L, et al. Protective functions of *Lycium barbarum* polysaccharides in H₂O₂-injured vascular endothelial cells through anti-oxidation and anti-apoptosis effects [J]. *Biomed Rep*, 2019, 11: 207-214.
- Guo MP, Zhao JN, Shi WL, et al. Advances of Gouqi (*Lycium*) in research of anti-aging [J]. *Guid J Tradit Chin Med Pharm (中医药导报)*, 2019, 25: 124-128.
- Li XK, Jing LL, Jiang RH, et al. Effect of *Lycium barbarum* polysaccharides on the chemotherapy of malignant glioma of the brain [J]. *Chin J Cancer Prev Treat (中华肿瘤防治杂志)*, 2020, 27: 1503-1507.
- Aikeshan W. Preliminary study on the isolation and purification of total flavonoids from *Lycium barbarum* and its lipid-lowering and anti-cancer activities [D]. Urumqi: Xinjiang Medical University (新疆医科大学), 2020.
- Qin K, Yan YM, Mi J, et al. Effects of drying methods on chinese wolfberry quality [J]. *Ningxia J Agric Forest Sci Technol (宁夏农林科技)*, 2015, 56: 26-27.
- Wang YC, Zhang MM, Ma WY, et al. Effect of different drying methods on volatile components in *Pseudostellariae Radix* based on GC-IMS [J]. *Chin J Exp Tradit Med From (中国实验方剂学杂志)*: 2022, 28, 20: 100-107.
- Qu YQ, Zhang TG, Liu DH. Comparison of volatile flavor components in wolfberry with different drying methods and principal component analysis [J]. *Sci Technol Food Ind (食品工业科技)*, 2015, 36: 296-300.
- Gong Y, Liu DH. Influence of ozone and ultraviolet combination on volatile flavor and functional components of dried Gouji. [J]. *Food Ferment Ind (食品与发酵工业)*, 2015, 41: 159-164.
- Wang S, Chen H, Sun B. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) [J]. *Food Chem*, 2020, 315: 126-158.
- Capitain C, Weller P. Non-targeted screening approaches for profiling of volatile organic compounds based on gas chromatography-ion mobility spectroscopy (GC-IMS) and machine learning [J]. *Molecules*, 2021, 26: 5457.
- Jurado-Campos N, Martín-Gómez A, Saavedra D, et al. Usage considerations for headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry as a suitable technique for qualitative analysis in a routine lab [J]. *J Chromatogr A*, 2021, 1640: 461937.
- Wang S, Chen H, Sun B. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) [J]. *Food Chem*, 2020, 315: 126158.
- Witkiewicz Z, Perycz U, Maziejuk M, et al. Coupling gas chromatography with ion mobility spectrometry [J]. *LC-GC Europe*, 2016, 29: 294-303.
- Shi DH, Dai YP, Lu Q, et al. Primary study on identification of carbonizing degree of *Platycladi Cacumen* based on odor detection by GC-IMS [J]. *Chin Tradit Herb Drugs (中草药)*, 2021, 52: 6510-6517.
- Lin SZ, Du FM, Lin LJ, et al. Monitoring variation of volatile components in *Semen Armeniacae Amarum* under accelerated damage conditions by GC-IMS technology [J]. *J. Guangzhou Univ Tradit Chin Med (广州中医药大学学报)*, 2019, 36: 1247-1251.
- Liang TY, Yang J, Dong H, et al. Identification of volatile flavor substances in xinhui tangerine peel in different years based on GC-IMS technology [J]. *China Condiment (中国调味品)*, 2020, 45: 168-173.
- Chen SP, Liu HC, Yang WY, et al. Effect of different drying methods on the volatile flavor of nine-process dried tangerine peel [J]. *Guangdong Agric Sci (广东农业科学)*, 2022, 49: 142-150.
- Liu D, Bai L, Fdeng X, et al. Characterization of Jinhua ham aroma profiles in specific to aging time by gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) [J]. *Meat Sci*, 2020, 168: 108178.