

基于气相-离子迁移谱的不同干燥方式下金银花挥发性成分分析

王燕^{1,2}, 卢恒², 张敏敏², 王晓², 邹晓菊^{1*}, 李丽丽^{2*}

1. 云南中医药大学中药学院, 云南 昆明 650000

2. 齐鲁工业大学(山东省科学院), 山东省分析测试中心, 山东 济南 250014

摘要: 目的 通过分析不同干燥方式(晒干、阴干、低温烘干、蒸制杀青-烘干)对金银花 *Lonicerae Japonicae Flos* 挥发性成分的影响, 发现金银花保留挥发性成分的最佳干燥方式。方法 采用气相离子迁移谱(GC-IMS)技术分析不同干燥方式下金银花中挥发性成分并对其进行差异分析。结果 4种干燥方式下, 金银花中共鉴定出48个挥发性成分, 包括醛类(14个)、醇类(10个)、酮类(5个)、吡嗪类(6个)、吡咯类(1个)、呋喃类(2个)、酯类(5个)、酸类(2个)、其他类(3个)。经过显著性差异检验, 发现了34个差异性挥发性成分。晒干法中挥发性成分种类更为丰富, 总体含量更高; 蒸制杀青-烘干法中挥发性成分种类最少, 总体含量较低。阴干与低温烘干法之间差异较小, 这2种方法保留挥发性成分的能力优于蒸制杀青-烘干法, 但次于晒干法。结论 不同干燥方式下挥发性成分存在明显差异, 综合对比后得出晒干是金银花保留挥发性成分和风味的最佳干燥方式, 为金银花干燥方式的优化、芳香健康功效及风味品质的研究提供科学理论指导。

关键词: 气相离子迁移谱; 金银花; 干燥方式; 挥发性成分; 晒干; 阴干; 低温烘干; 蒸制杀青-烘干; 醛类; 醇类; 酮类; 吡嗪类; 吡咯类; 呋喃类; 酯类; 酸类

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)12-3801-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.12.027

Analysis of volatile compounds in *Lonicerae Japonicae Flos* with different drying methods based on gas chromatography-ion mobility spectrometry

WANG Yan^{1,2}, LU Heng², ZHANG Min-min², WANG Xiao², ZOU Xiao-ju¹, LI Li-li²

1. College of Traditional Chinese Medicine, Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650000, China

2. Shandong Analysis and Test Center, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China

Abstract: Objective Through analyzing the effects of different drying methods (sun drying, shade drying, low-temperature drying, drying after steaming processing) on the volatile compounds of Jinyinhua (*Lonicerae Japonicae Flos*, LJF), the optimal drying method for retaining volatile compounds of LJF was obtained. **Methods** Gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) was used to analyze the volatile compounds in LJF with different drying methods, and the differences were analyzed. **Results** A total of 48 volatile compounds were identified in LJF with the four drying methods, including aldehydes (14), alcohols (10), ketones (5), pyrazines (6), pyrroles (1), furans (2), esters (5), acids (2) and others (3). Thirty-four differential volatile components were found by significant difference test. The types of volatile components were more abundant by sun drying method, and the total content was higher. The types of volatile components were the least by drying after steaming processing method, and the total content was lower. The difference between shade drying and low-temperature drying methods was small. The ability of these two methods to retain volatile compounds was better than that of the drying after steaming processing method, but weaker than the sun drying method. **Conclusion** In the study, obvious differences were found in volatile compounds of LJF with different drying methods. And the sun drying method is the best for retaining volatile compounds and flavor of LJF. The research results can provide scientific and theoretical guidance for the study of the optimization of drying methods, the fragrance and health effects and the flavor quality of LJF.

收稿日期: 2021-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(21904080); 山东省重点研发计划(重大科技创新工程)(2021CXGC010508); 财政部和农业农村部: 国家现代农业产业技术体系(CARS-21); 名贵中药资源可持续利用能力建设项目(2060302)

作者简介: 王燕(1997—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物分离分析。E-mail: 17862938331@163.com

*通信作者: 邹晓菊(1973—), 女, 教授, 博士, 研究方向为遗传及分子生物学。E-mail: xiaojuzou@163.com

李丽丽(1989—), 女, 副研究员, 博士, 研究方向为天然产物分离分析。E-mail: lililou@126.com

Key words: gas chromatography-ion mobility spectrometry; *Lonicerae Japonicae Flos*; different drying methods; volatile compounds; sun drying; shade drying; low-temperature drying; drying after steaming processing; aldehydes; alcohols; ketones; pyrazines; pyrroles; furans; esters; acids

金银花为忍冬科忍冬属植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb.的干燥花蕾或带初开的花,味甘性寒,气味芳香,具有清热解毒、疏散风热等功效^[1]。金银花香气浓郁,甜润感十足,其浓郁的芳香气源自金银花中挥发性成分^[2]。这类成分约占金银花总成分的1%,化学组成复杂,数目繁多,具有显著的抗菌、抗病毒等作用^[3]。以金银花挥发性成分为原料制成的产品也越来越多,如金银花露、金银花尾酒酿造的风味食醋^[4]、金银花纯化固态发酵酒等^[5]。

金银花挥发性成分研究多是采用气相色谱-质谱联用技术(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)。王莹等^[6]采用 GC-MS 法分析金银花与4个来源山金银花挥发性成分的差异;郭向阳^[7]采用 GC-MS 法分析金花、银花以及叶片挥发性成分的异同;侯冬岩等^[8]采用 GC-MS 法分析云南、山东、辽宁等不同产地金银花挥发性成分差异。GC-MS 技术样品提取过程耗时长、检测费用高、谱图解析复杂^[9]。GC 与 IMS 技术联合应用,这使得 GC 的选择性与 IMS 的灵敏度协同作用。气相离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)具有高分离度、高灵敏度、谱图直观可视化的优点且稳定性好、响应速度快、经济,特别适合于一些挥发性成分的痕量分析^[10]。GC-IMS 首先在气相色谱中进行预分离,然后预分离后的产物离子再根据其在电场中迁移速度的差异进一步分离,得到保留时间、迁移时间、离子强度的三维矩阵,获得更加丰富的化学信息^[11]。

新鲜的金银花水分含量高,容易发生褐变,不易保存。已报道的金银花的干燥方式有阴干法、晒干法、低温烘干法、蒸制杀青-烘干法等^[12]。金银花挥发性成分的种类和含量受干燥方式的影响,杨金平等^[13]基于气相色谱-质谱联用技术研究了烘干对金银花挥发性成分的影响,发现烘干后的金银花中 α -胡椒烯、6-十一醇等挥发性成分含量显著降低。已有研究指出^[14-15],蒸制杀青-烘干后绿原酸、木犀草苷等非挥发性药效成分含量明显高于晒干法、阴干法和低温烘干法。但基于 GC-IMS 的不同干燥方式下金银花的挥发性成分研究尚未见报道。本实验对金银花鲜样分别进行晒干、阴干、低温烘干、蒸制杀青-烘干处理,通过 GC-IMS 对不同干燥方法下金

银花的挥发性成分进行分析,筛选不同干燥方式下的差异成分,为优化金银花干燥方式提供科学依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Flavour Spec[®]气相离子迁移谱联用仪,德国 G.A.S.公司;CPA225D 型十万分之一电子分析天平,德国 Sartorius 公司;FW100 型高速万能粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司;FNO 烘干脱水温湿度自控仪,郑州福农达农业科技有限公司;ZTXY-101 快速水分测定仪,南宁众思盛实验设备有限公司。

1.2 材料

金银花采自平邑金银花标准化种植基地(郑城镇武城村),经齐鲁工业大学(山东科学院)王晓研究员鉴定为忍冬科忍冬属植物忍冬 *L. japonica* Thunb.的新鲜花蕾,品种为大毛花,采收时间为2021年5月19日(二白花期)。将新鲜金银花分别进行晒干、阴干、低温烘干、蒸制杀青-烘干处理,研磨成粉,过药典四号筛,密封备用。不同干燥处理方式如下。

1.2.1 晒干 将新鲜金银花均匀平铺在干燥洁净的竹编簸箕上,平铺厚度约 0.3 cm,放于阳光充足处进行自然干燥,自然晒至足干(达到安全含水量 10%,含水量使用水分测定仪进行测量,下同),日晒时间共 72 h。

1.2.2 阴干 将新鲜金银花均匀平铺在干燥洁净的竹编簸箕上,平铺厚度约 0.3 cm,放于阴凉通风处进行干燥,晾至足干,阴干时间共 140 h。

1.2.3 低温烘干 将新鲜金银花平摊至不锈钢托盘内,平铺厚度约 0.3 cm,使用 FNO 烘干脱水温湿度自控仪器进行烘干。温控参数设置^[16]初始温度为 38 °C,1 h 内线性升温至 41 °C,恒温 1 h;然后 1 h 升温至 44 °C,恒温 2 h;然后 1 h 内线性升温至 47 °C,恒温 1 h;然后 1 h 内线性升温至 50 °C,恒温 1 h;然后 1 h 内线性升温 53 °C,恒温 1 h;然后 1 h 内线性升温到 57 °C;再 1 h 内线性升温至 66 °C,;恒温 1 h,下同),烘干至足干,烘干时间共 14 h。

1.2.4 蒸制杀青-烘干 将新鲜金银花平铺在蒸笼内,平铺厚度约 0.3 cm,放到水浴锅上加热,以上汽时间计算,蒸制 2 min^[17],然后再用 FNO 烘干脱水

温湿度自控仪器烘干, 烘干至足干, 烘干时间 14 h。

2 方法

2.1 样品制备

准确称取 100 mg 金银花粉末于顶空进样瓶中, 每种干燥方式平行 6 份。

2.2 GC-IMS 分析条件

顶空进样条件: 顶空孵育温度 80 °C, 孵育时间 15 min, 孵育转速 500 r/min, 进样针温度 85 °C, 进样体积 200 μL。

GC-IMS 条件: 色谱柱 (FS-SE-54-CB-1, 15 m×0.53 mm×1 μm, 德国 G.A.S.公司); 柱温 45 °C; 载气/漂移气为高纯氮气 (质量分数≥99.999%); IMS 探测器温度 45 °C; 漂移气体积流量为 150 mL/min; 气相载气体积流量设置为初始体积流量 2 mL/min, 维持 2 min; 然后 23 min 内线性升至 100 mL/min; 再 10 min 内线性升至 150 mL/min, 维持 1 min; 梯度洗脱时间共 36 min。

2.3 数据处理

金银花中挥发性成分, 采用仪器配套的 GC×IMS Library Search 软件, 通过内置的 NIST 气相保留指数数据库和 IMS 迁移时间数据库进行定性分析。仪器配套的 LAV (laboratory analytical viewer)

软件用于样品图谱的查看及主成分分析 (principal component analysis, PCA), 通过 Reporter 插件和 Gallery Plot 插件绘制不同样品的差异图谱和指纹图谱, 采用 Mev 软件对数据进行非参数检验。

3 结果与分析

3.1 不同干燥方式金银花外观性状分析

金银花鲜样干燥后, 外观性状发生了显著变化, 不同干燥方式金银花的外观性状见图 1。晒干后的金银花为黄棕色, 阴干后的金银花为黄色、绿色相间, 低温烘干后的金银花为淡绿色, 蒸制杀青-烘干的金银花为黄色且明显皱缩。相比较而言, 低温烘干法比其它干燥方式得到的金银花样品外观性状好。

3.2 金银花中挥发性成分定性分析

在 GC-IMS 中, 通过将挥发性成分的气相保留时间和离子迁移时间与 GC×IMS Library Search 内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库比对, 共定性出 48 个化合物, 包括 14 个醛类、10 个醇类、5 个酮类、6 个吡嗪类、5 个酯类、2 个呋喃类、2 个酸类、1 个吡咯类和 3 个其他类成分, 结果见表 1 和图 2。

3.3 不同干燥方式下金银花挥发性成分差异性分析

通过 LAV 软件中 Reporter 插件直接对比不同干燥方式下金银花样品的谱图, 见图 3。该谱图直



图 1 不同干燥方式下金银花的外观性状

Fig. 1 Appearance characters of LJF with different drying methods

表 1 金银花中挥发性成分

Table 1 Volatile compounds identified in LJF

序号	化合物名称	CAS	分子式	相对分子质量	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms	备注	处理方法			
									晒干	阴干	低温烘干	蒸制杀青-烘干
1	壬醛 (<i>n</i> -nonanal)	C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1108.6	365.829	1.486 6		√	√	√	√
2	芳樟醇 (linalool)	C78706	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1104.6	361.543	1.216 0		√	√	√	√
3	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪 (2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine)	C13925070	C ₈ H ₁₂ N ₂	136.2	1070.9	327.432	1.231 7		√	√	√	√
4	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪 (2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine)	C13925070	C ₈ H ₁₂ N ₂	136.2	1071.4	327.907	1.736 5	二聚体	√	√	√	√
5	反式-2-辛烯醛 [(<i>E</i>)-2-octenal]	C2548870	C ₈ H ₁₄ O	126.2	1057.6	314.910	1.818 4	二聚体	√	√	√	
6	反式-2-辛烯醛 [(<i>E</i>)-2-octenal]	C2548870	C ₈ H ₁₄ O	126.2	1058.5	315.771	1.334 1		√	√	√	
7	壬醛 (<i>n</i> -nonanal)	C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1107.6	364.729	1.942 5	二聚体	√	√	√	√
8	2,4-庚二烯醛 [(<i>E,E</i>)-2,4-heptadienal]	C4313035	C ₇ H ₁₀ O	110.2	1012.4	275.715	1.617 2	二聚体	√	√	√	√

续表 1

序号	化合物名称	CAS	分子式	相对分子质量	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms	备注	处理方法				
									晒干	阴干	低温烘干	蒸制杀青-烘干	
9	2,4-庚二烯醛 [(E,E)-2,4-heptadienal]	C4313035	C ₇ H ₁₀ O	110.2	1015.6	278.299	1.195	1	√	√	√	√	
10	2-甲基-3-乙基吡嗪 (2-methyl-3-ethylpyrazine)	C15707230	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.2	985.5	256.764	1.157	8	√	√	√	√	
11	2-甲基-3-乙基吡嗪 (2-methyl-3-ethylpyrazine)	C15707230	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.2	984.2	256.046	1.597	4	二聚体	√	√	√	√
12	1-辛烯-3-酮 (1-octen-3-one)	C4312996	C ₈ H ₁₄ O	126.2	980.9	254.179	1.679	3	√	√	√	√	
13	反式-2-庚烯醛 [(E)-2-heptenal]	C18829555	C ₇ H ₁₂ O	112.2	957.4	241.258	1.664	4	√	√	√	√	
14	5-甲基-2-呋喃甲醇 (5-methyl-2-furanmethanol)	C3857258	C ₆ H ₈ O ₂	112.1	958.2	241.689	1.560	1	√	√	√	√	
15	2-乙酰呋喃 (2-acetylfuran)	C1192627	C ₆ H ₆ O ₂	110.1	909.2	216.726	1.445	7	√	√	√	√	
16	2-戊基呋喃 (2-pentylfuran)	C3777693	C ₉ H ₁₄ O	138.2	997.0	263.488	1.248	7	√	√	√	√	
17	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪 (2,3-diethyl-5-methylpyrazine)	C18138040	C ₉ H ₁₄ N ₂	150.2	1154.2	418.346	1.281	0	√	√	√	√	
18	2-庚醇 (2-heptanol)	C543497	C ₇ H ₁₆ O	116.2	908.6	216.431	1.369	1	√	√	√	√	
19	2-丁氧基乙醇 (2-butoxyethanol)	C111762	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.2	900.7	212.704	1.196	6	√	√	√	√	
20	反式-2-己烯-1-醇 [(Z)-3-hexen-1-ol]	C928961	C ₆ H ₁₂ O	100.2	850.7	194.759	1.511	8	√	√	√	√	
21	苯胺 (aniline)	C62533	C ₆ H ₇ N	93.1	812.6	182.750	1.426	6	√	√	√	√	
22	甲基吡嗪 (methyl pyrazine)	C109080	C ₃ H ₆ N ₂	94.1	796.1	177.781	1.401	0	√	√	√	√	
23	2-甲基丙烯酸 (2-methylpropionic acid)	C79312	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	780.8	173.502	1.358	4	√	√	√	√	
24	反式-2-戊烯醛 (trans-2-pentenal)	C1576870	C ₅ H ₈ O	84.1	750.3	166.452	1.350	4	√	√	√	√	
25	2,3-戊二酮 (pentan-2,3-dione)	C600146	C ₅ H ₈ O ₂	100.1	685.6	152.569	1.307	3	√	√	√	√	
26	3-甲基丁醛 (3-methylbutanal)	C590863	C ₅ H ₁₀ O	86.1	650.3	147.282	1.195	9	√	√	√	√	
27	醋酸乙酯 (ethyl acetate)	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	613.3	141.915	1.331	2	√	√	√	√	
28	丁醛 (butanal)	C123728	C ₄ H ₈ O	72.1	599.3	139.937	1.284	3	√	√	√	√	
29	己烯酸 [(E)-2-hexenoic acid]	C13419697	C ₆ H ₁₀ O ₂	114.1	1041.4	300.296	1.296	1	√	√	√	√	
30	2-乙酰吡咯 (2-acetylpyrrole)	C1072839	C ₆ H ₇ NO	109.1	1031.7	291.859	1.491	3	√	√	√	√	
31	乙酸己酯 (hexyl acetate)	C142927	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	1005.3	270.015	1.417	3	√	√	√	√	
32	3-呋喃甲醇 (3-furanmethanol)	C4412913	C ₅ H ₆ O ₂	98.1	975.4	251.099	1.102	9	√	√	√	√	
33	2-庚酮 (2-heptanone)	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	891.8	208.584	1.624	1	√	√	√	√	
34	2-乙基己醇 (2-ethylhexanol)	C104767	C ₈ H ₁₈ O	130.2	1033.0	292.946	1.418	8	√	√	√	√	
35	苯甲醛 (benzaldehyde)	C100527	C ₇ H ₆ O	106.1	960.1	242.746	1.461	3	二聚体	√	√	√	√
36	反式-2-庚烯醛 [(E)-2-heptenal]	C18829555	C ₇ H ₁₂ O	112.2	964.1	244.898	1.250	6	√	√	√	√	
37	苯甲醛 (benzaldehyde)	C100527	C ₇ H ₆ O	106.1	962.8	244.181	1.147	2	√	√	√	√	
38	α-蒎烯 (α-pinene)	C80568	C ₁₀ H ₁₆	136.2	925.0	224.568	1.672	7	√	√	√	√	
39	γ-丁内酯 (γ-butyrolactone)	C96480	C ₄ H ₆ O ₂	86.1	903.7	214.230	1.297	7	√	√	√	√	
40	己腈 (hexanenitrile)	C628739	C ₆ H ₁₁ N	97.2	870.2	201.295	1.579	8	√	√	√	√	
41	己醛 (hexanal)	C66251	C ₆ H ₁₂ O	100.2	797.0	178.088	1.558	5	√	√	√	√	
42	乙酰甲基甲醇 (acetoin)	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	711.5	157.739	1.325	3	√	√	√	√	
43	2-甲基丁醇 (2-methylbutanol)	C137326	C ₅ H ₁₂ O	88.1	714.3	158.359	1.230	4	√	√	√	√	
44	甲基乙基酮 (ethyl methyl ketone)	C78933	C ₄ H ₈ O	72.1	586.4	138.125	1.240	8	√	√	√	√	
45	2,3-丁二酮 (2,3-butanedione)	C431038	C ₄ H ₆ O ₂	86.1	566.5	135.417	1.164	7	√	√	√	√	
46	丙醛 (propanal)	C123386	C ₃ H ₆ O	58.1	510.6	128.125	1.144	6	√	√	√	√	
47	乙酸甲酯 (methyl acetate)	C79209	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	538.1	131.673	1.188	2	√	√	√	√	
48	乙酸己酯 (hexyl acetate)	C142927	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	1018.7	280.878	1.896	8	二聚体	√	√	√	√

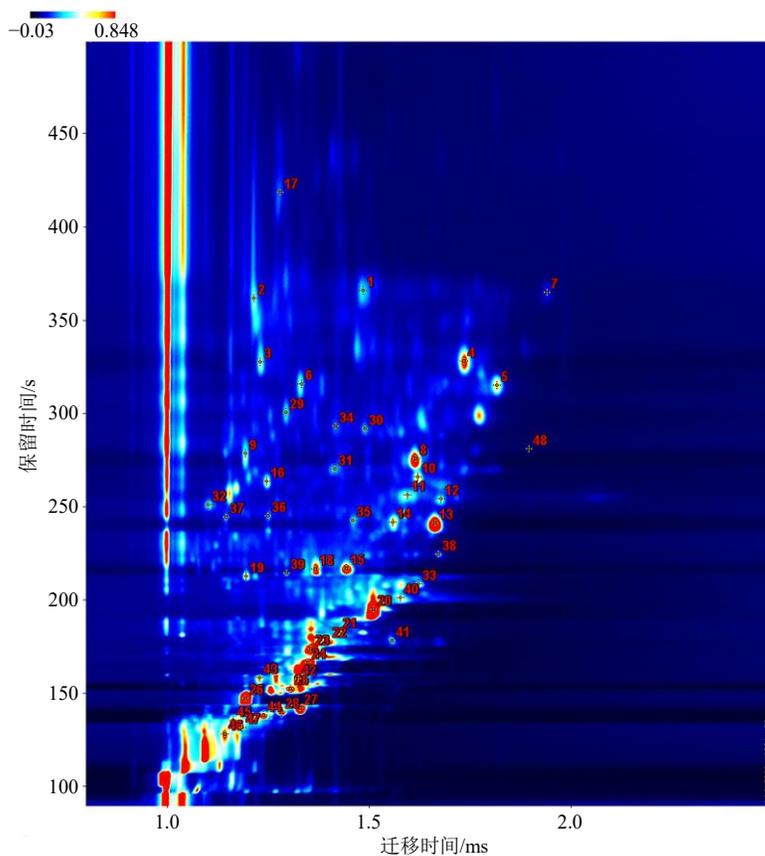


图2 金银花中挥发性成分的GC-IMS图(数字代表定性挥发性成分,白色代表含量较低,红色代表含量较高)

Fig. 2 GC-IMS diagram of volatile compounds of LJF (number represents volatile compounds, white represents lower content and red represents higher content)

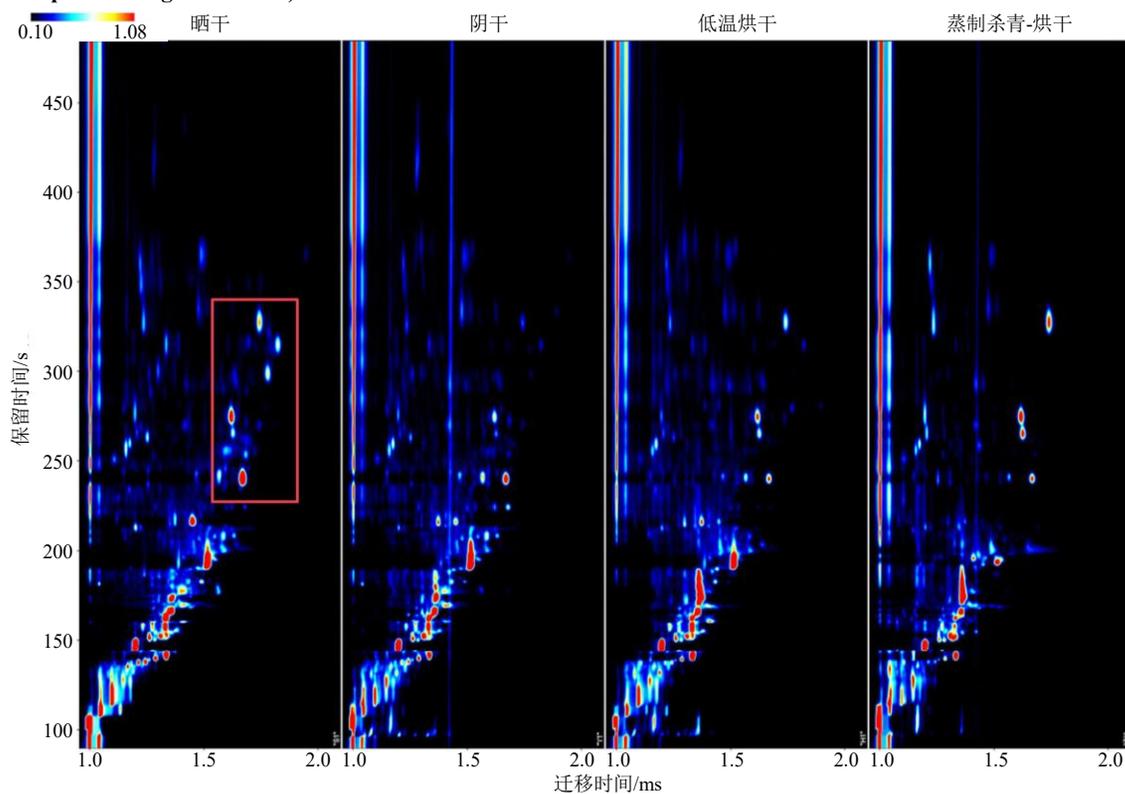


图3 不同干燥方式金银花挥发性成分的GC-IMS对比图

Fig. 3 GC-IMS comparison plot of volatile compounds of LJF with different drying methods

观的反映了不同干燥方式下金银花挥发性成分的种类和含量差异显著。如图 3 所示，晒干处理的金银花样品亮点多，挥发性成分更为丰富，部分成分的含量也较高。

选取低温烘干的金银花样品谱图作为参比，其它干燥处理的谱图扣减参比，得到不同干燥方式下金银花的差异图，见图 4。扣减后的谱图中，相同含量物质抵消为白色，红色表示该物质含量比低温烘干后所得物质含量高，蓝色表示该物质含量比低温烘干后所得物质含量低，颜色越深表示差异越大。从图中可以看出同一干燥方式（低温烘干样品 1 和低温烘干样品 2）扣减后的挥发性成分基本抵消为

白色，而与其它干燥方式相比色差明显。从图 4 中可以看出，晒干法与低温烘干法的差异最大，蒸制杀青-烘干法与低温烘干法的差异次之，阴干法与低温烘干法的差异最小。

使用 LAV 软件对不同干燥方式下金银花的挥发性成分进行 PCA，使用 PC1 和 PC2 绘制得分图（图 5），前 2 个主成分的累计贡献率为 76%。不同干燥方式处理的金银花样品在图中有明显的分离，蒸制杀青-烘干处理的金银花样品聚集在图的左边，阴干和低温烘干的金银花样品在图的右下方，晒干处理的金银花样品在图的右上方。晒干法和蒸制杀青-烘干法的距离最远，差异最大。阴干法和低温烘

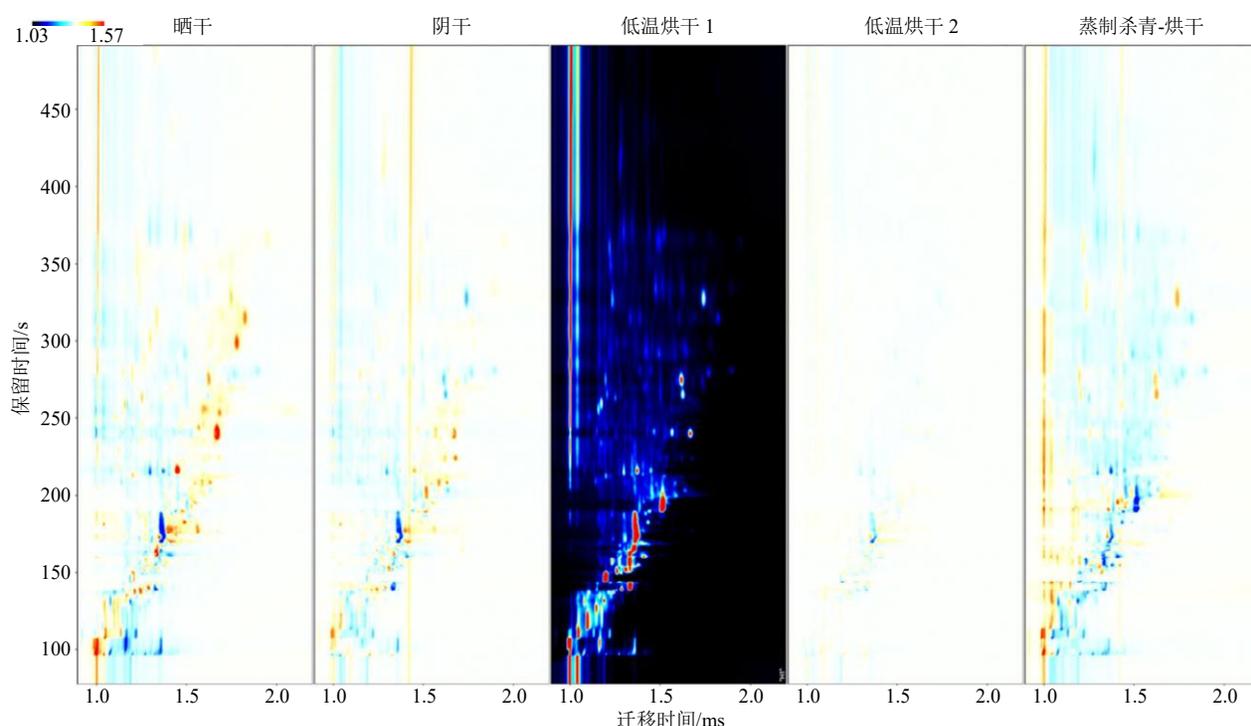


图 4 不同干燥方式金银花挥发性成分的 GC-IMS 差异图

Fig. 4 GC-IMS difference plot of volatile compounds of LJF with different drying methods

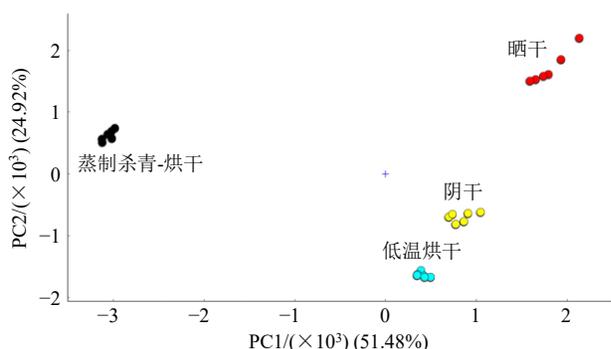


图 5 不同干燥方式金银花挥发性成分的 PCA 得分图

Fig. 5 PCA score diagram of volatile compounds of LJF with different drying methods

干法距离最近，差异最小。

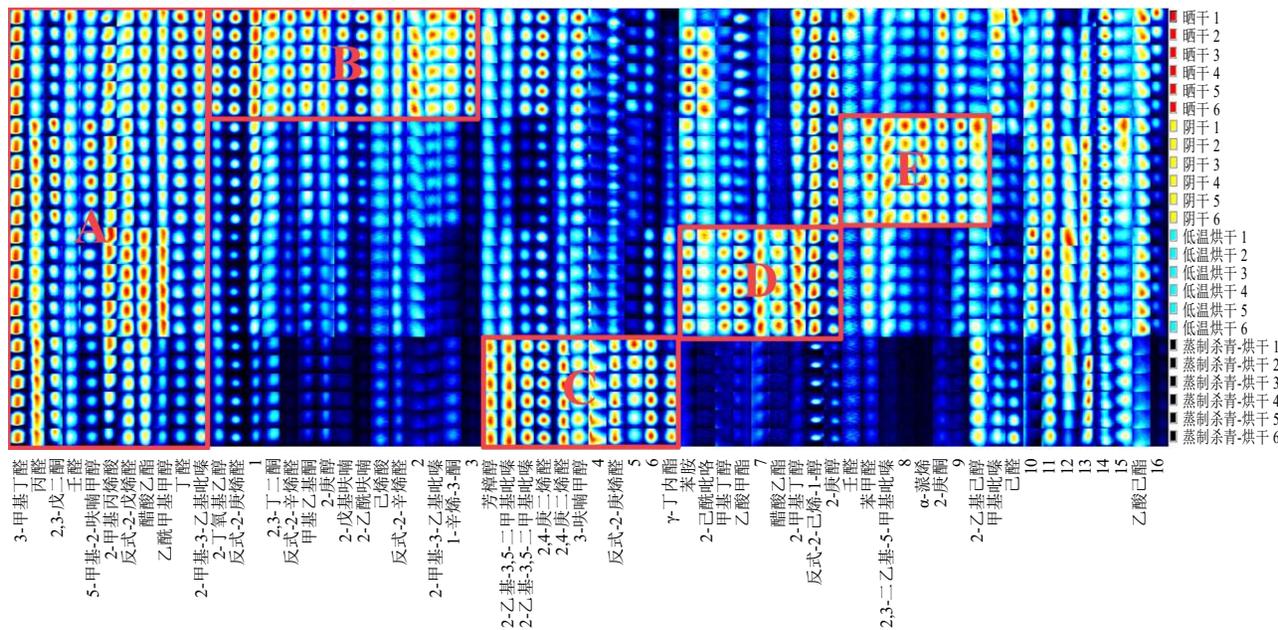
使用 Mev 软件对不同干燥方式的金银花样品两两组别间进行非参数检验 (Wilcoxon, Mann-Whitney test)，并进行本杰明-霍克伯格校正 (Benjamini-Hochberg Correction, FDR)，同时计算两两组别之间的倍率。通过 P (FDR) 值 < 0.01 和倍率 > 2 筛选差异化合物。结果显示晒干与蒸制杀青-烘干法、晒干与阴干法、晒干与低温烘干法、低温烘干与蒸制杀青-烘干法、阴干与蒸制杀青-烘干法、低温烘干与阴干法分别含有 24、6、11、18、20、5 个差异挥发性成分。由此可以发现不同干燥

方式下挥发性成分差异显著。其中晒干与蒸制杀青-烘干法, 阴干与蒸制杀青-烘干法的差异较大, 而晒干与阴干法、低温烘干与阴干法之间差异较小。

3.4 不同干燥方式下金银花 GC-IMS 指纹图谱分析

为了进一步了解金银花不同干燥方式下挥发性成分的变化情况, 通过 Gallery Plot 插件绘制了晒

干、阴干、低温烘干、蒸制杀青-烘干处理的金银花挥发性成分的 GC-IMS 指纹图谱, 结果见图 6。每种干燥方式有 6 个平行样, 最右侧为样品名称, 底部为挥发性物质的定性结果, 未知但差异比较大的成分用数字编号 (1~16), 每个亮点的颜色越深代表化合物含量越大。



红色代表含量较高, 白色代表含量较低, 黑色代表含量极低或未检出, 1~16-未知但差异比较大的成分 red represents higher content, white represents lower content, and black represents very low content or no detection, 1—16-unknown components but their with large differences

图 6 不同干燥方式下金银花挥发性成分的指纹图谱

Fig. 6 Fingerprint of volatile compounds of LJF by GC-IMS with different drying methods

从图 6 可以看出, 不同干燥方式下挥发性成分组成存在明显的差异, 晒干的样品中红色亮点最多, 含挥发性成分种类最丰富、部分成分含量较高; 蒸制杀青-烘干的样品中红色亮点最少, 含挥发性成分种类最少、大部分成分含量较低, 2 种干燥方式差异最大。将不同干燥方式下金银花样品的指纹图谱分成 A、B、C、D、E 5 个部分。A 区域为 5 种干燥方式下金银花样品共有的挥发性成分, 包括 3-甲基丁醛、反式-2-戊烯醛、壬醛、2,3-戊二酮、2-甲基-3-乙基吡嗪、乙酸乙酯等成分。B 区域挥发性成分在晒干金银花中含量较高, 包括反式-2-辛烯醛、反式-2-庚烯醛、1-辛烯-3-酮、2-丁氧基乙醇、2-乙酰吡喃、2-戊基吡喃等成分, 且 2-乙酰吡喃和反式-2-辛烯醛在蒸制杀青-烘干样品中未检出。C 区域挥发性成分在蒸制杀青-烘干这一干燥方式下含量较高, 包括芳樟醇、2,4-庚二烯醛、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、 γ -丁内酯等成分。除了 A 和 C 区域, 蒸制杀青-烘干

在 B、D、E 区域的挥发性成分含量非常低。D 区域挥发性成分在低温烘干金银花中含量较高, 包括乙酸甲酯、乙酸己酯、2-甲基丁醇等成分。E 区域挥发性成分在阴干金银花中下含量较高, 包括苯甲醛、2,3-二乙基-5-甲基吡嗪、2-庚酮、 α -蒎烯等成分, 而且 α -蒎烯在蒸制杀青-烘干样品中未检出。由此可见, 挥发性成分的种类和含量可以作为区分金银花不同干燥方式的重要指征^[18-19]。

3.5 不同干燥方式下金银花挥发性成分的变化

基于特征挥发性成分的峰体积, 比较不同挥发性成分在不同干燥方式金银花样品中的含量。通过 GC-IMS 技术从不同干燥方式下金银花中一共定性出 48 个化合物, 筛选出 34 种差异性成分, 包括 2 个呋喃类、1 个吡咯类、4 个吡嗪类、5 个酮类、8 个醛类、7 个醇类、4 个酯类、1 个酸类和 2 个其他类成分。

呋喃类物质具有一种令人愉悦的果香味、甜

味^[20], 2-乙酰呋喃和 2-戊基呋喃在不同干燥方式下的含量次序均为晒干法>阴干法>低温烘干法>蒸制杀青-烘干法。晒干法中 2-乙酰呋喃的含量为阴干法、低温烘干法、蒸制杀青-烘干法的 2.47、4.19、9.40 倍, 2-戊基呋喃的含量为阴干法、低温烘干法的 1.42、1.83 倍, 而 2-乙酰呋喃蒸制杀青-烘干后未检出。

吡咯类物质具有花香味^[21], 2-乙酰吡咯在不同干燥方式下的含量次序为晒干法>低温烘干法>阴干法>蒸制杀青-烘干法, 其在晒干法中的含量为阴干法、低温烘干法、蒸制杀青-烘干法的 1.36、1.46、4.34 倍。

吡嗪类物质具有烤香、坚果香、咖啡香等香味^[22], 2-甲基-3-乙基吡嗪和甲基吡嗪均以晒干法含量最高, 蒸制杀青-烘干法含量最低, 其在晒干法中的含量分别是蒸制杀青-烘干法的 3.71、2.04 倍。2,3-二乙基-5-甲基吡嗪在不同干燥方式下的含量次序为阴干法>低温烘干法>晒干法>蒸制杀青-烘干法, 阴干法中 2,3-二乙基-5-甲基吡嗪的含量为晒干法、阴干法、低温烘干法、蒸制杀青-烘干法的 1.79、1.53、6.93 倍。以上 3 种吡嗪类物质均在蒸制杀青-烘干法中含量最低, 但是 2-乙基-3,5-二甲基吡嗪在蒸制杀青-烘干法中含量最高, 其在蒸制杀青-烘干法中的含量约为晒干法、阴干法、低温烘干法的 1.41、5.14、2.23 倍。

1-辛烯-3-酮具有药香味, 反式-2-辛烯醛具有青香、脂肪味^[23-24], 两者均以晒干法含量最高, 蒸制杀青-烘干法含量最低。晒干法中 1-辛烯-3-酮的含量为蒸制杀青的 2.73 倍, 而反式-2-辛烯醛在蒸制杀青-烘干后未检出。依据 Pei 等^[25]关于 C8 化合物在热降解过程中降解的报道, 推测 1-辛烯-3-酮、反式-2-辛烯醛在蒸制杀青过程中热降解导致含量大幅度下降。2,3-丁二酮具有奶油味^[26], 在不同干燥方式下的含量次序为晒干法>阴干法>蒸制杀青-烘干法>低温烘干法, 其在晒干法中的含量为阴干法、蒸制杀青-烘干法、低温烘干法的 1.55、2.18、2.06 倍。

己醛具有青草香、果香^[27], 在不同干燥方式下含量次序为晒干法>蒸制杀青-烘干法>低温烘干法>阴干法, 其在晒干法中的含量为阴干法、低温烘干法、蒸制杀青-烘干法的 1.53、2.06、1.29 倍。反式 2-庚烯醛具有果香味^[28], 在不同干燥方式下含量次序为晒干法>阴干法>蒸制杀青-烘干法>低

温烘干法, 其在晒干法中的含量为阴干法、蒸制杀青-烘干法、低温烘干法的 1.86、2.91、2.71 倍。

2-庚醇具有药草香、青香^[29], 在不同干燥方式下的含量次序为晒干法>阴干法>低温烘干法>蒸制杀青-烘干法, 其在晒干法中的含量为阴干法、低温烘干法、蒸制杀青-烘干法的 1.17、1.43、2.49 倍。芳樟醇具有花香、青香及木香^[30], 对细菌和真菌具有显著的抑制作用^[31], 在不同干燥方式下的含量次序为蒸制杀青-烘干法>晒干法>低温烘干法>阴干法, 其在蒸制杀青-烘干法中的含量为晒干法、阴干法、低温烘干法的 1.66、2.12、1.99 倍。2-甲基丁醇^[32]具有葡萄味、果味, 在不同干燥方式下含量次序为低温烘干法>晒干法>阴干法>蒸制杀青-烘干法, 其在低温烘干法中的含量为晒干法、阴干法、蒸制杀青-烘干法的 1.31、1.72、6.38 倍。

酯类物质具有典型的果香和花香^[33], 醋酸乙酯、乙酸己酯、乙酸甲酯均在低温烘干法中含量最高, 晒干法中含量次之, 阴干法与蒸制杀青-烘干法中含量较低。乙酸乙酯还具有抗炎、抗血栓、保护急性肝损伤等作用^[34]。 α -蒎烯具有树脂香、松香^[35], 在不同干燥方式下含量次序为阴干法>晒干法>低温烘干法>蒸制杀青-烘干法, 其在阴干法中的含量为晒干法、低温烘干法、蒸制杀青-烘干法的 2.70、3.88、15.52 倍。

4 讨论

本研究首次将 GC-IMS 技术应用于不同干燥方式下金银花的挥发性成分分析。基于 GC-IMS 技术可以快速、准确的对金银花不同干燥方式下挥发性成分进行鉴别, 本研究在金银花中共鉴别出 48 种成分, 包括醛类、醇类、酮类、吡嗪类、吡咯类、呋喃类、酯类、酸类。GC-IMS 指纹图谱直观的看出不同干燥方式下挥发性成分的差异。

GC-IMS 技术可以对挥发性成分进行定性定量分析, 挥发性成分的变化与金银花的风味和药效密切相关。呋喃类成分具有果香、甜味, 吡咯类成分具有花香, 吡嗪类成分具有烤香、坚果香、咖啡香, 酮类成分具有青香、药香, 醛类成分具有果香、花香及青香, 醇类成分具有花香、青香、药草香, 酯类成分具有花香和果香^[36-38]。

通过对不同干燥方式下差异挥发性成分的含量对比分析, 发现高温蒸制杀青处理的金银花中醛类、醇类、吡嗪类、呋喃类、吡咯类、酯类挥发性成分种类减少、含量大幅度降低, 风味明显变淡。造成

此现象的原因一方面可能是热敏感、易降解的成分经高温蒸制杀青后损失；另一方面可能是高温蒸制过程抑制了金银花风味物质合成酶的活性^[39-40]。晒干法中金银花挥发性成分种类较多，总体含量较高，保留风味最佳，因此，晒干法是将金银花用于香精调制或者卷烟、食醋等日化品加香的最佳干燥方式^[41-42]。通过差异分析发现阴干与低温烘干法之间差异较小，这2种方法保留风味物质的能力优于蒸制杀青-烘干法，但次于晒干法。

综上所述，本研究建立了不同干燥方式下金银花挥发性成分的GC-IMS快速分析方法，通过综合比较不同干燥方式对金银花挥发性成分种类、含量以及外观形态的影响，确定晒干法最适合保留金银花的风味，是将金银花制作芳香健康功效的食品、香料的最佳干燥方式。本研究为金银花干燥方式的优化、芳香健康功效及风味品质的研究提供科学理论指导。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 林德洪. 金银花挥发油特征香气组分研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [2] 林德洪, 陈中, 张伟, 等. GC-O 和 GC-MS 结合鉴定金银花精油中的特征香气组分 [J]. 山东化工, 2020, 49(11): 106-111, 120.
- [3] 杨金平, 高玲, 管仁伟, 等. 烘干对金银花挥发性成分的影响 [J]. 时珍国医国药, 2016, 27(4): 869-871.
- [4] 孙优兰, 黄永光, 唐东亚, 等. 基于香气活性值及感官属性对金银花尾酒酿造风味食醋特征的分析 [J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(15): 233-242.
- [5] 马宇, 黄永光, 唐东亚, 等. 金银花纯花固态发酵酒风味特征及活性功能成分分析 [J]. 食品科学, 2018, 39(24): 249-255.
- [6] 王莹, 张静茹, 韦智江, 等. 金银花与 4 个来源山银花挥发性成分差异比较研究 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2020, 22(11): 33-37.
- [7] 郭向阳. 金银花不同部位挥发性成分的分析及评价 [J]. 香料香精化妆品, 2020(6): 16-25.
- [8] 侯冬岩, 李铁纯, 刁全平, 等. 不同产地金银花挥发性成分的研究 [J]. 鞍山师范学院学报, 2017, 19(6): 39-43.
- [9] 朱丽娜, 孟新涛, 徐斌, 等. 基于气相离子迁移谱检测的轮南白杏气调包装果实采后风味物质变化 [J]. 现代食品科技, 2019, 35(8): 294-303.
- [10] 李丽丽, 张敏敏, 李蒙, 等. 不同干燥方法下西洋参的挥发性成分研究 [J]. 山东科学, 2020, 33(3): 62-67.
- [11] 江津津, 谢佩桦, 任芳, 等. 基于气相离子迁移谱和顶空固相微萃取的新会柑普茶的风味分析 [J]. 食品工业科技, 2020, 41(12): 214-220.
- [12] 王永香, 罗勇, 沈娟, 等. 不同产地加工方法对江苏省东海县种植基地金银花质量影响的研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(14): 2665-2669.
- [13] 杨金平, 高玲, 管仁伟, 等. 烘干对金银花挥发性成分的影响 [J]. 时珍国医国药, 2016, 27(4): 869-871.
- [14] 刘天亮, 董诚明, 齐大明, 等. 不同产地及加工方式金银花的质量评价 [J]. 中药材, 2020, 43(3): 582-586.
- [15] 宋健, 张会敏, 石俊英. 金银花最佳产地加工方法一杀青烘干干燥法 [J]. 中药材, 2008, 31(4): 489-491.
- [16] 王言和. 金花葵花蕾采摘烘干技术要点 [J]. 河南农业, 2019(35): 44-45.
- [17] 李哲, 赵振华, 玄静, 等. 金银花干燥加工研究进展 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2019, 21(8): 156-159.
- [18] He J, Ye L H, Li J H, et al. Identification of *Ophiopogon Radix* from different producing areas by headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry analysis [J]. *J Food Biochem*, 2021: e13850.
- [19] Zhang H P, Wen H, Chen J J, et al. Volatile compounds in fruit peels as novel biomarkers for the identification of four *Citrus* species [J]. *Molecules*, 2019, 24(24): 4550.
- [20] 田丽梅, 缪恩铭, 曾婉俐, 等. 金银花热裂解产物的 GC-MS 分析 [J]. 中国农学通报, 2017, 33(5): 116-121.
- [21] 周斌, 任洪涛. 不同产地咖啡豆香气成分分析 [J]. 食品研究与开发, 2016, 37(2): 128-132.
- [22] Gong Y, Kerrihard A L, Pegg R B. Characterization of the volatile compounds in raw and roasted Georgia pecans by HS-SPME-GC-MS [J]. *J Food Sci*, 2018, 83(11): 2753-2760.
- [23] 杨芳, 杨莉, 张振宇, 等. 基于气相-离子迁移谱对竹燕窝菌汤风味成分的分析 [J]. 食品工业科技, 2020, 41(23): 8-14.
- [24] Lu X S, Hou H, Fang D L, et al. Identification and characterization of volatile compounds in *Lentinula edodes* during vacuum freeze-drying [J]. *J Food Biochem*, 2021, doi: 10.1111/JFBC.13814.
- [25] Pei F, Yang W J, Ma N, et al. Effect of the two drying approaches on the volatile profiles of button mushroom (*Agaricus bisporus*) by headspace GC-MS and electronic nose [J]. *LWT Food Sci Technol*, 2016, 72: 343-350.
- [26] 郑宇, 赵翠梅, 吴亚楠, 等. 山西老陈醋风味物质组成特征及风味轮分析 [J]. 食品科学技术学报, 2019, 37(4): 24-34.
- [27] Garrido-Delgado R, Dobao-Prieto M, Arce L, et al. Determination of volatile compounds by GC-IMS to assign

- the quality of virgin olive oil [J]. *Food Chem*, 2015, 187: 572-579.
- [28] 宋建新. 枣果实成熟及干燥过程中特征性香气的研究 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2019.
- [29] Su K R, Zhang X, Liu S Q, *et al.* Identification of key odorants in honeysuckle by headspace-solid phase microextraction and solvent-assisted flavour evaporation with gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatograph-olfactometry in combination with chemometrics [J]. *PLoS One*, 2020, 15(8): e0237881.
- [30] Guo Y, Chen D, Dong Y F, *et al.* Characteristic volatiles fingerprints and changes of volatile compounds in fresh and dried *Tricholoma matsutake* Singer by HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2018, 1099: 46-55.
- [31] 薛建, 敬洪霞, 孙清, 等. 野扇花香气成分初步分析 [J]. 贵州农业科学, 2019, 47(12): 111-114.
- [32] 邵宇辰. 变温焙烤对山核桃品质、营养及风味的影响 [D]. 南昌: 南昌大学, 2021.
- [33] Yang L Z, Liu J, Wang X Y, *et al.* Characterization of volatile component changes in jujube fruits during cold storage by using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Molecules*, 2019, 24(21): 3904.
- [34] 李书帆, 刘毅, 江汉美, 等. HS-SPME-GC-MS 法分析乌梅与炮制品中挥发性成分 [J]. 湖北农业科学, 2021, 60(9): 113-116.
- [35] 李源栋, 刘秀明, 蒋举兴, 等. 气相色谱/质谱法结合保留指数分析甜橙油中香味成分 [J]. 食品与生物技术学报, 2017, 36(4): 438-442.
- [36] 刘玉兰, 李锦, 王格平, 等. 花椒籽油与花椒油风味及综合品质对比分析 [J]. 食品科学, 2021, 42(14): 195-201.
- [37] 金友兰, 黄甜, 蒋容港, 等. 不同类型发花砖茶特征香气成分研究 [J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(3): 188-196.
- [38] 安骏, 孟祥永, 陈铁柱, 等. SPME-GC-MS 结合 GC-O 对浓香花生油特征风味物质研究 [J]. 粮食与食品工业, 2018, 25(4): 34-37.
- [39] 李盼盼, 庞林江, 吴列洪, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱的不同加工工艺紫薯风味特性 [J]. 浙江农业科学, 2019, 60(12): 2330-2333, 2336.
- [40] Hu X, Wang R R, Guo J J, *et al.* Changes in the volatile components of candied kumquats in different processing methodologies with headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Molecules*, 2019, 24(17): 3053.
- [41] 李尚秀, 祝永仙, 赵升逵, 等. GC-MS 分析三角枫成熟叶的挥发性成分 [J]. 光谱实验室, 2013, 30(3): 1496-1500.
- [42] 解民, 张琳. 金银花萃取物致香成分研究及其在烟草中的应用 [J]. 食品工业, 2015, 36(3): 115-117.

[责任编辑 郑礼胜]