

· 药学基础 ·

不同热风干燥方式对瓜蒌化学成分的影响

焦焕然^{1,2}, 张敏敏¹, 赵恒强¹, 刘伟¹, 刘孟建³, 崔莉^{1*}

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

2. 山东中医药大学, 济南 250355; 3. 济南禾宝中药材有限公司, 济南 271100)

[摘要] 目的: 比较不同干燥方式对瓜蒌化学成分的影响。方法: 采用常温晾干、晒干、热风干燥(40, 60, 80 °C)、变温干燥(50~80, 80~50 °C)等方式干燥瓜蒌, 通过高效液相色谱法(HPLC)比较不同方式处理后瓜蒌皮、籽中核苷类成分和黄酮类成分的含量差异, 流动相乙腈-0.2%乙酸水溶液(3:7)(A)-乙腈(B)梯度洗脱(0~15 min, 97%~95%B; 15~30 min, 95%~90%B; 30~35 min, 90%~87%B; 35~40 min, 87%~86.5%B; 40~48 min, 86.5%~97%B; 48~50 min, 97%B), 检测波长选择 260 nm, 流速设定 0.4 mL·min⁻¹。采用气相色谱-离子迁移谱法(GC-IMS)比较不同方式处理后样品中挥发性成分变化, SE-54 毛细管色谱柱(0.32 mm×30 m, 0.25 μm), 于 80 °C, 500 r·min⁻¹ 孵育 15 min, 进样针温度 85 °C, 进样量 400 μL, 分析时间 35 min, 载气为高纯氮气, 载气流速 2.0 mL·min⁻¹, 漂移气体流速 150 mL·min⁻¹, IMS 探测器温度 45 °C。结果: 尿苷、腺苷、腺嘌呤在 50 °C 以上的热风干燥处理后含量较高, 较低温度干燥有利于保持胞苷、胞嘧啶、芦丁、木犀草苷和 2'-脱氧腺苷的稳定。GC-IMS 技术可较好地实现不同方式处理后瓜蒌样品的分析和识别, 80 °C 热风干燥和变温干燥后具有更多的挥发性成分。结论: 40 °C 和 60 °C 热风干燥能较好地保留核苷类和黄酮类成分, 并且挥发性成分与传统干燥方式下相似, 具有高效可控、适宜工业化生产等优势。

[关键词] 热风干燥; 瓜蒌; 核苷类; 挥发性成分; 气相色谱-离子迁移谱法(GC-IMS); 黄酮类

[中图分类号] R22; R28; R931; O657 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2021)23-0137-08

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20211652

[网络出版地址] <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20210518.1019.001.html>

[网络出版日期] 2021-05-18 13:41

Effect of Different Hot Air Drying Methods on Chemical Constituents of Trichosanthis Fructus

JIAO Huan-ran^{1,2}, ZHANG Min-min¹, ZHAO Heng-qiang¹, LIU Wei¹, LIU Meng-jian³, CUI Li^{1*}

(1. Shandong Analysis and Test Center, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences),

Jinan 250014, China; 2. Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China;

3. Jinan Hebao Chinese Traditional Medicinal Co. Ltd., Jinan 271100, China)

[Abstract] **Objective:** To compare the effects of different drying methods on the chemical constituents of Trichosanthis Fructus. **Method:** Trichosanthis Fructus was dried by means of air drying, sun drying, hot air drying (40, 60, 80 °C) and variable temperature drying (50-80, 80-50 °C). The contents of nucleosides and flavonoids in Trichosanthis Fructus peels and seeds treated by different methods were compared by high performance liquid chromatography (HPLC), mobile phase was acetonitrile-0.2% acetic acid aqueous solution (3:7) (A)-acetonitrile (B) for gradient elution (0-15 min, 97-95%B; 15-30 min, 95%-90%B; 30-35 min, 90%-87%B; 35-40 min, 87%-86.5%B; 40-48 min, 86.5%-97%B; 48-50 min, 97%B), the detection wavelength was 260 nm, and the flow rate was 0.4 mL·min⁻¹. Gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) was used to compare the changes of volatile components in the samples treated by different

[收稿日期] 20210315(005)

[基金项目] 山东省重点研发计划项目(2019GSF108035, 2017CXGC1304); 济南市农业应用技术创新计划项目(201913)

[第一作者] 焦焕然, 在读硕士, 从事中药资源与质量控制研究, Tel: 0531-82605348, E-mail: jhr1104325070@163.com

[通信作者] * 崔莉, 博士, 副研究员, 从事药食两用资源开发研究, Tel: 0531-82605319, E-mail: cui0617@163.com

treatments. The volatile components were incubated on a SE-54 capillary column (0.32 mm×30 m, 0.25 μm) at 80 °C and 500 r·min⁻¹ for 15 min, the injection temperature was 85 °C, the injection volume was 400 μL, the analysis time was 35 min, carrier gas was high purity nitrogen, the flow rate of carrier gas was 2.0 mL·min⁻¹, the flow rate of drift gas was 150 mL·min⁻¹, and the temperature of IMS detector was 45 °C. **Result:** The contents of uridine, adenosine and adenine were higher after hot air drying at >50 °C. Low temperature drying was conducive to maintaining the stability of cytidine, cytosine, rutin, luteolin and 2'-deoxyadenosine. GC-IMS technology could realize the analysis and identification of *Trichosanthis Fructus* samples after different treatments. There were more volatile components after hot air drying at 80 °C and variable temperature drying. **Conclusion:** Hot air drying at 40 °C and 60 °C can retain nucleosides and flavonoids, and the volatile components are similar to those in traditional drying methods, which has the advantages of high efficient, controllable and suitable for industrial production.

[Keywords] hot air drying; *Trichosanthis Fructus*; nucleosides; volatile components; gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS); flavonoids

瓜蒌为葫芦科植物栝楼 *Trichosanthes kirilowii* 或双边栝楼 *T. rosthornii* 的干燥成熟果实,具有宽胸散结、润燥滑肠、清热涤痰的作用,栝楼的果实、果皮、果仁(籽)和根茎均可入药^[1]。干燥是中药材生产中保障药效的重要环节,可抑制微生物的繁殖、减弱酶活性、减缓许多水分介导的反应^[2]。瓜蒌的传统干燥方式为秋分时节果实为青绿色时将果实连果梗剪下,置于通风避阳处阴干^[3]。瓜蒌的体积较大、果皮厚、含糖分高、水分多,大约需要吊挂近半年时间方可晾干^[4],因此传统干燥方式存在效率低、受气候影响较大、易霉变腐烂的缺点,无法保证产品的质量和产量^[5],而热风干燥因其操作简单、成本低,且对环境、设备、技术等要求不高,是目前常用的产品干燥加工方法^[6]。

采后干燥对药用植物来说相当于干旱胁迫,会对植物的活性成分产生影响,也被认为是保持植物有益特性的关键步骤^[7]。目前对瓜蒌干品的成分分析主要集中在黄酮类、多糖类、氨基酸类等^[8-10],而对核苷类成分的研究报道较少,干燥工艺的相关研究也主要集中在瓜蒌皮药材,对全瓜蒌的研究相对较少。如张黄琴等^[5]以黄酮、氨基酸、腺苷等40种资源性化学成分为指标,对传统与现代干燥加工方式的瓜蒌皮进行了综合评价;于京平等^[11]研究了干燥过程中栝楼果皮外观特征与内在多元药效成分的动态变化规律,确定了一种最佳采收加工方法;冯静等^[12]基于干燥过程中干燥特性和色差的变化,考察了不同干燥条件对全栝楼外观品质的影响,但没有对化学成分变化进行深入讨论。在产品干燥加工过程中,挥发性成分也是评价干燥产品品质的重要指标之一^[13],但目前对瓜蒌干燥前后挥发性成

分变化尚不明确。基于此,本实验拟采用气相色谱-离子迁移谱法(GC-IMS)分析瓜蒌在热风干燥与传统干燥方式下挥发性成分的变化,并结合高效液相色谱法(HPLC)比较瓜蒌中核苷类成分、黄酮类成分的差异,以考察不同干燥条件对瓜蒌化学成分的影响,为优化瓜蒌干燥工艺、提高其产品质量和产量提供实验依据和技术支撑。

1 材料

FlavourSpec®型气相离子迁移谱联用仪(德国G.A.S.公司),1120型高效液相色谱仪(美国Agilent公司),MS205DU型电子分析天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司],R210型旋转蒸发器(瑞士Buchi公司),FW100型高速万能粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司),GZX-9140 MBE型数显鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司医疗设备厂)。

2'-脱氧腺苷对照品(阿拉丁试剂有限公司,批号39924,纯度≥98%),腺苷、腺嘌呤、尿苷对照品(国药集团化学试剂有限公司,批号分别为F20180315, W20190620, W20190128,纯度分别为≥98%, ≥98%, ≥99%),胞嘧啶对照品(上海佰晔生物科技有限公司,批号LJ0127B5010J,纯度≥98%),胞苷、芦丁对照品(上海源叶生物科技有限公司,批号分别为MM0316YA12, Y06J8S37439,纯度均≥98%),木犀草苷、异槲皮苷对照品(成都曼思特生物科技有限公司,批号分别为MUST-15071711, MUST-11121801,纯度均≥98%),水为超纯水,乙腈、甲醇、乙酸为色谱纯,其余试剂均为分析纯。瓜蒌于2019年11月采自济南禾宝中药材有限公司公司药材种植基地,经山东中医药大学李佳教授鉴定为葫芦科植物栝楼 *T. kirilowii* 的成熟果实。

2 方法与结果

2.1 瓜蒌的不同干燥方式处理 选取大小相似、成熟度相近的瓜蒌,分别编号标记,随机分成7组,模拟生产中瓜蒌自然晾干方式,取短绳系住瓜蒌柄,悬空吊挂,分别采用不同方式进行干燥。其中常温晾干即将瓜蒌置于室内阴凉处,在室温下自然晾干;常温晒干即将瓜蒌置于室内向阳的窗户处,在室温条件下自然晒干;40,60,80℃热风干燥,以及50~80℃变温干燥和80~50℃变温干燥,于鼓风干燥箱内进行,变温干燥过程采用间歇式干燥,以防持续高温造成瓜蒌底部开裂,50~80℃变温干燥即50℃热风干燥24h后取出,在室温下晾12h后80℃热风干燥24h,再次取出在室温下晾12h,重复该过程,80~50℃变温干燥即先进行80℃热风干燥后进行50℃热风干燥。当前后2次测得质量差<0.1g时,认为达到此干燥条件下的终点,停止干燥。

2.2 核苷及黄酮类成分的检测

2.2.1 供试品溶液的制备 瓜蒌切开分为皮和籽,分别粉碎过60目筛备用。精密称定瓜蒌皮和瓜蒌籽粉末各0.5g,置于具塞锥形瓶中,加入80%甲醇25mL,超声提取(240W,40kHz)40min,真空抽滤,将滤液于45℃旋转蒸发至干。加入水-乙腈-甲醇(4:9:3)2.5mL复溶后过0.22μm滤膜,备用。

2.2.2 色谱条件^[14] Merck ZIC®-HILIC 色谱柱(2.1mm×150mm,3.5μm),流动相乙腈-0.2%乙酸水溶液(3:7)(A)-乙腈(B)梯度洗脱(0~15min,97%~95%B;15~30min,95%~90%B;30~35min,90%~87%B;35~40min,87%~86.5%B;40~48min,86.5%~97%B;48~50min,97%B),柱温35℃,进样量5μL,检测波长260nm,流速0.4mL·min⁻¹。

2.3 瓜蒌中挥发性成分的检测^[15] 精密称定瓜蒌皮和瓜蒌籽粉末各1.0g,置于20mL顶空瓶中;于80℃,500r·min⁻¹孵育15min;顶空进样时,进样针温度85℃,进样量400μL。SE-54毛细管色谱柱(0.32mm×30m,0.25μm),柱温45℃,分析时间设定35min,载气为高纯氮气(纯度≥99.999%),载气流速2.0mL·min⁻¹,漂移气体流速150mL·min⁻¹,IMS探测器温度45℃。采用GC×IMS Library Search软件,通过美国国家标准与技术研究院(NIST)气相保留指数数据库和IMS迁移时间数据库进行挥发性成分的定性分析。将LAV(laboratory analytical viewer)软件用于样品图谱的分析,通过Reporter插件和Gallery Plot插件绘制不同样品的差

异图谱、指纹图谱并进行主成分分析(PCA)。

2.4 干燥方式对瓜蒌中核苷类成分的影响 瓜蒌皮与籽中6种核苷类成分含量变化分别见表1,2。结果发现经不同干燥方式处理后,瓜蒌皮中尿苷在80~50℃变温干燥处理后含量最高,瓜蒌籽中尿苷在50~80℃变温干燥处理后含量最高,不同温度热风干燥的瓜蒌皮和籽中尿苷含量都明显高于常温晾干和常温晒干的样品,说明尿苷在40℃及以上热风干燥处理下保留度较好。瓜蒌皮中腺嘌呤在40℃热风干燥和2种变温干燥处理下含量较高,籽中腺嘌呤在80,60℃热风干燥处理下含量较高,可见变温和高温处理更有利于瓜蒌中腺嘌呤的保留。瓜蒌皮与籽中腺苷均在80,60℃处理后含量较高,而传统干燥方式下含量极低,说明高温恒温处理下腺苷保留度较好。瓜蒌皮中胞苷在60℃热风干燥处理下含量明显高于其他处理组,籽中胞苷在40℃热风干燥处理下含量最高,而80℃高温及变温处理下胞苷的含量极低或未检测出,推测60℃以上高温处理可能会破坏胞苷。2'-脱氧腺苷与胞嘧啶在瓜蒌中含量较低,皮和籽中的2'-脱氧腺苷在80℃热风干燥处理后未检测出,胞嘧啶在80℃热风干燥和变温干燥后均未检测出,表明2'-脱氧腺苷和胞嘧啶热稳定性较差,易被高温破坏。总之,40℃热风干燥下核苷类成分的种类和含量优于其他处理方式,而变温干燥则对某些特定成分的保留效果更好。

2.5 干燥方式对瓜蒌中黄酮类成分的影响 由表3可知,瓜蒌皮中芦丁在常温晾干、晒干处理下含量最高,40℃热风干燥次之;瓜蒌籽中芦丁在40℃热风干燥处理下含量最高,高温热风干燥下芦丁含量较少,说明传统干燥方式和40℃热风干燥都能够较好地保留芦丁。瓜蒌皮与籽中木犀草苷在60℃热风干燥处理下均高于其他处理,而80℃热风干燥和变温干燥处理后,皮与籽中均未检测到木犀草苷,可见木犀草苷易被高温破坏。瓜蒌皮中异槲皮苷变温干燥后含量较高,籽中异槲皮苷则为常温晾干和40℃热风干燥处理后含量较高。总体来看,由于黄酮类化合物容易高温降解,也容易在长期晾干和晒干过程中氧化破坏或发生光降解^[16],所以低温热风干燥更有利于黄酮类成分的保留。40℃和60℃热风干燥有利于保留芦丁和木犀草苷,40℃热风干燥和变温干燥有利于异槲皮苷的稳定。

2.6 不同干燥方式对瓜蒌挥发性成分的影响

2.6.1 GC-IMS定性分析 比较不同挥发性风味成分的保留时间和离子迁移时间,并利用GC×IMS

表1 不同干燥方式对瓜蒌皮中核苷类成分含量的影响($\bar{x}\pm s, n=3$)

Table 1 Effects of different drying methods on nucleosides in Trichosanthis Fructus peels ($\bar{x}\pm s, n=3$) mg·g⁻¹

干燥方式	2'-脱氧腺苷	腺苷	腺嘌呤	尿苷	胞嘧啶	胞苷
常温晾干	0.016 6±0.001 6	0.011 4±0.004 6	0.126 9±0.060 9	0.058 1±0.017 7	0.028 0±0.003 1	0.042 7±0.014 6
常温晒干	0.017 3±0.000 4	0.012 1±0.003 3	0.182 4±0.010 3	0.066 4±0.012 0	0.035 1±0.005 0	0.047 2±0.009 7
40 °C热风干燥	0.033 2±0.005 8	0.008 0±0.009 4	0.224 6±0.042 5	0.259 7±0.111 2	0.023 2±0.004 2	0.046 0±0.024 1
60 °C热风干燥	0.010 4±0.004 0	0.085 8±0.070 3	0.075 4±0.008 8	0.393 6±0.065 9	0.001 2±0.002 1	0.122 6±0.050 1
80 °C热风干燥	-	0.210 3±0.027 2	0.012 3±0.019 4	0.429 6±0.034 7	-	0.010 8±0.018 7
50~80 °C变温干燥	0.015 3±0.009 3	0.014 4±0.003 0	0.292 7±0.040 4	0.479 4±0.019 5	-	0.008 5±0.014 7
80~50 °C变温干燥	0.002 6±0.004 6	0.003 5±0.006 1	0.251 0±0.040 3	0.485 7±0.011 3	-	0.033 2±0.029 4

表2 不同干燥方式对瓜蒌籽中核苷类成分含量的影响($\bar{x}\pm s, n=3$)

Table 2 Effect of different drying methods on nucleosides in Trichosanthis Fructus seeds ($\bar{x}\pm s, n=3$) mg·g⁻¹

干燥方式	2'-脱氧腺苷	腺苷	腺嘌呤	尿苷	胞嘧啶	胞苷
常温晾干	0.006 5±0.006 6	0.003 1±0.002 7	0.025 5±0.001 0	0.031 4±0.009 8	0.004 5±0.007 8	0.202 9±0.069 3
常温晒干	0.002 3±0.004 0	-	0.047 8±0.033 3	0.043 6±0.005 5	0.014 3±0.012 6	0.163 9±0.048 1
40 °C热风干燥	0.019 4±0.007 8	0.029 4±0.005 0	0.096 7±0.026 0	0.261 0±0.107 7	0.026 2±0.003 3	0.410 2±0.074 6
60 °C热风干燥	0.022 1±0.004 9	0.037 8±0.006 0	0.143 5±0.008 7	0.283 3±0.087 7	0.009 2±0.016 0	0.130 4±0.032 8
80 °C热风干燥	-	0.103 0±0.071 3	0.207 3±0.022 3	0.215 9±0.190 8	-	-
50~80 °C变温干燥	0.050 9±0.030 2	0.016 1±0.001 2	0.101 4±0.019 9	0.338 1±0.072 4	-	0.004 9±0.008 4
80~50 °C变温干燥	0.000 6±0.001 0	0.019 8±0.005 0	0.051 0±0.017 9	0.267 9±0.073 5	-	0.046 3±0.074 7

表3 不同干燥方式对瓜蒌皮、瓜蒌籽中黄酮类成分含量的影响($\bar{x}\pm s, n=3$)

Table 3 Effect of different drying methods on flavonoids in Trichosanthis Fructus peels and seeds ($\bar{x}\pm s, n=3$) mg·g⁻¹

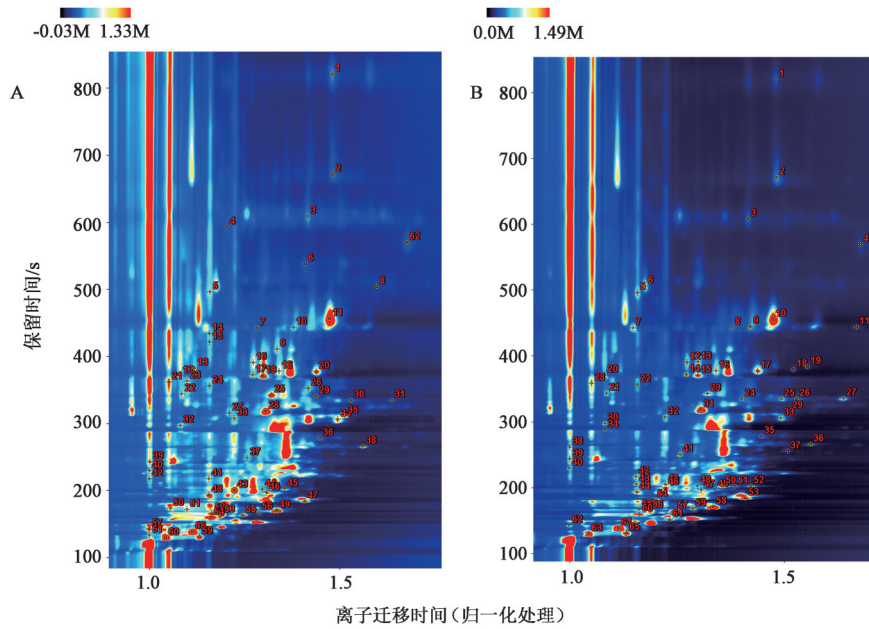
干燥方式	瓜蒌皮			瓜蒌籽		
	木犀草苷	异槲皮苷	芦丁	木犀草苷	异槲皮苷	芦丁
常温晾干	0.031 6±0.004 4	0.017 4±0.009 5	0.279 8±0.016 6	0.013 0±0.012 5	0.016 7±0.018 4	0.047 1±0.006 1
常温晒干	0.026 6±0.001 8	0.006 6±0.005 7	0.245 0±0.038 2	-	0.133 7±0.133 2	0.171 0±0.078 5
40 °C热风干燥	0.025 0±0.003 4	0.008 7±0.002 8	0.169 8±0.027 0	0.054 0±0.002 0	0.158 3±0.374 1	0.189 1±0.014 5
60 °C热风干燥	0.068 2±0.007 6	0.003 6±0.003 2	0.114 5±0.010 9	0.078 0±0.009 7	0.016 4±0.018 0	0.094 6±0.041 9
80 °C热风干燥	-	-	0.089 5±0.002 8	-	-	0.067 2±0.007 6
50~80 °C变温干燥	-	0.198 3±0.024 5	0.012 3±0.010 9	-	0.037 6±0.024 0	0.035 1±0.030 4
80~50 °C变温干燥	-	0.140 2±0.012 9	0.017 3±0.001 2	-	0.077 2±0.022 3	0.093 0±0.005 9

Library Search 内置数据库进行匹配, 从而对挥发性风味物质进行定性分析, 见图1。结果从瓜蒌皮中识别的化合物共62种, 主要包括13种醛类, 12种酮类, 11种醇类, 4种醚类, 10种烷烃类, 5种酯类, 4种芳香族类和3种吡嗪; 从瓜蒌籽中识别的化合物共有65种, 包括11种醛类, 15种酮类, 11种醇类, 2种醚类, 12种烷烃类, 6种酯类, 5种芳香族类和3种吡嗪。说明瓜蒌皮和瓜蒌籽的挥发性成分种类及组成基本相似。

2.6.2 不同干燥方式瓜蒌皮样品的GC-IMS 运用LAV中的Reporter插件对比分析样品之间的谱图差异, 可直观反映经不同干燥方式处理后瓜蒌皮中挥

发性成分的差异, 见图2。图中每个点代表1种化合物, 颜色越深越红代表含量越高。结果发现7种不同干燥方式处理的瓜蒌皮样品中挥发性成分的种类和含量差别明显, 具有各自不同的特征谱信息, 从图中红色方框区域可以看出, 与传统方式相比, 热风干燥后瓜蒌皮中的挥发性成分种类更丰富、含量更高。

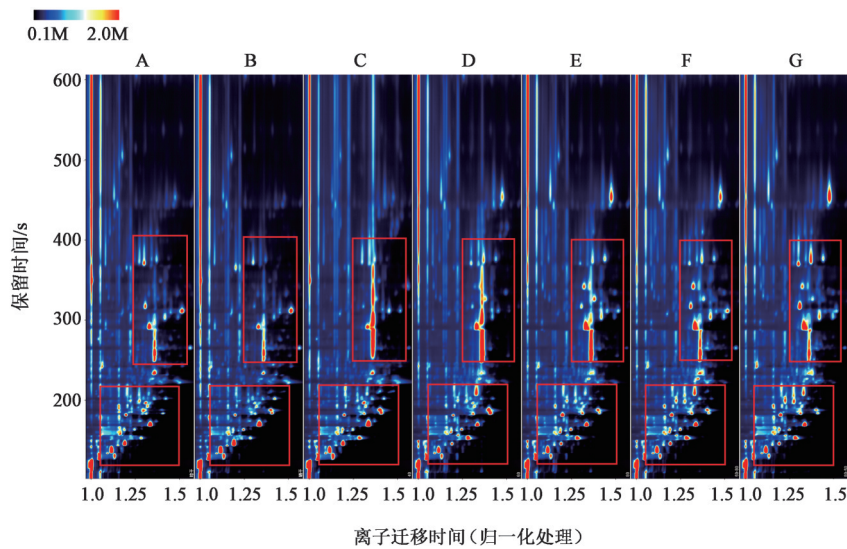
2.6.3 瓜蒌皮的GC-IMS指纹图谱分析 为了更加准确地对比不同干燥方式对瓜蒌皮挥发性成分的影响, 使用LAV软件的Gallery Plot插件进行指纹图谱分析, 见图3。图中每行代表1种干燥方式下样品中选取的全部信号峰, 每列代表同一挥发性成分在



A. 瓜蒌皮; B. 瓜蒌籽(图6同); 图谱的反应离子峰(RIP)均为8.15 ms

图1 瓜蒌的GC-IMS定性分析

Fig. 1 GC-IMS qualitative analysis of Trichosanthis Fructus



A. 常温晾干; B. 常温晒干; C. 40 °C热风干燥; D. 60 °C热风干燥; E. 80 °C热风干燥; F. 50~80 °C变温干燥; G. 80~50 °C变温干燥; 图谱的RIP均为8.14 ms(图4同)

图2 不同干燥方式瓜蒌皮的GC-IMS

Fig. 2 GC-IMS of Trichosanthis Fructus peels dried by different methods

不同干燥方式下的信号峰。结果发现不同干燥方式处理的瓜蒌皮中有相同的挥发性成分,同时也有各自不同的特征成分。如图中红色方框所示,60 °C热风干燥,80 °C热风干燥和变温干燥具有共同特征风味区域;常温晾干和常温晒干具有共同风味区域;60 °C热风干燥和40 °C热风干燥具有共同风味区域。

指纹图谱表明,在低温热风干燥后醇类成分含量降低,醛类和酮类成分增加,推测可能是来自酯

类成分的热分解,以及氧化反应发生后加热生成的碳氢化合物^[17],也有可能是还原糖、氨基酸、蛋白质或含氮化合物一起加热,从而产生大量的醛类、酮类等化合物^[18]。80 °C热风干燥和变温干燥后总体挥发性成分增多,可能是由于干燥进程的加快减少了原有挥发性成分的损失,也可能是高温诱导和糖基物质水解等化学反应产生了新成分;高温热风干燥后出现更多的含氮杂环化合物,可能是由于高温使美拉德反应更加剧烈,但这些变化过程均有待

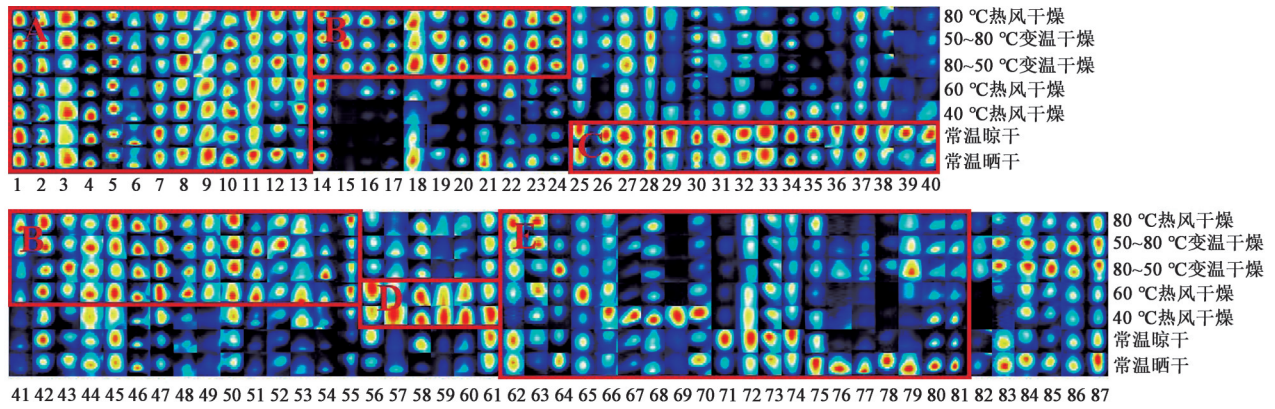


图3 不同干燥方式瓜蒌皮中挥发性成分的GC-IMS指纹谱
A. 不同方式干燥后的共有挥发性成分(1. 丙酮;2. 2-丙醇;3. 2,3-丁二酮;4. 环己酮;5. 甲基丙基甲酮;6. 乙酸乙酯;7-13. 未识别化合物);
B. 60 °C热风干燥,80 °C热风干燥和变温干燥后的共有挥发性成分(14. 二甲硫醚;15. 3-甲基乙酸丁酯;16. 苯乙烯;17. 苯甲醛;18. 1-戊醇;
19. 2,3-戊二酮;20. 正庚醛;21. 丙酸乙酯;41. 2,5-二甲基吡嗪;42. 甲基乙基酮;43. 二甲硫醚;44. 1-辛烯-3-醇;22-24,45-55. 未识别化
合物);C. 常温晒干和常温晾干后的共有挥发性成分(25. 邻二甲苯;26. 叶醇;27. 壬醛;28. 甲基吡嗪;29. 六甲基环三硅氧烷;30. 顺式-3-己烯
醇;31. 己醛;32-40. 未识别化合物);D. 60 °C热风干燥和40 °C热风干燥后的共有挥发性成分(56. 戊醛;57. 二甲基酮;58. 2,3-戊二酮;59-
61. 未识别化合物);E. 不同方式干燥后特有挥发性成分(62. 柠檬烯;64. α -蒎烯;70. 六甲基二硅氧烷;74. 二甲基二硫醚;76. 1-辛醇;77. 甲
基正戊基酮;其余均为未识别化合物)

图3 不同干燥方式瓜蒌皮中挥发性成分的GC-IMS指纹谱

Fig. 3 GC-IMS fingerprint of volatile components in *Trichosanthis Fructus* peels dried by different methods

进一步研究。常温晾干和常温晒干后醇类成分保留较多,烯类成分含量下降,应该是在光照下多烯类成分发生光降解,另外,干燥时间过长引起的组织结构破坏、氧化反应和气味挥发也是传统干燥下挥发性成分减少的原因。

2.6.4 不同干燥方式瓜蒌籽样品 GC-IMS

可知,不同干燥方式的瓜蒌籽挥发性成分可通过GC-IMS得到较好的分离检测,不同处理组之间挥发性物质的组成和含量均有较明显的差别,具有各自不同的特征谱信息。图中红色方框区域可以明显看出与传统方式相比,热风干燥后瓜蒌籽的挥发性成分种类和含量均更高,与瓜蒌皮相似。

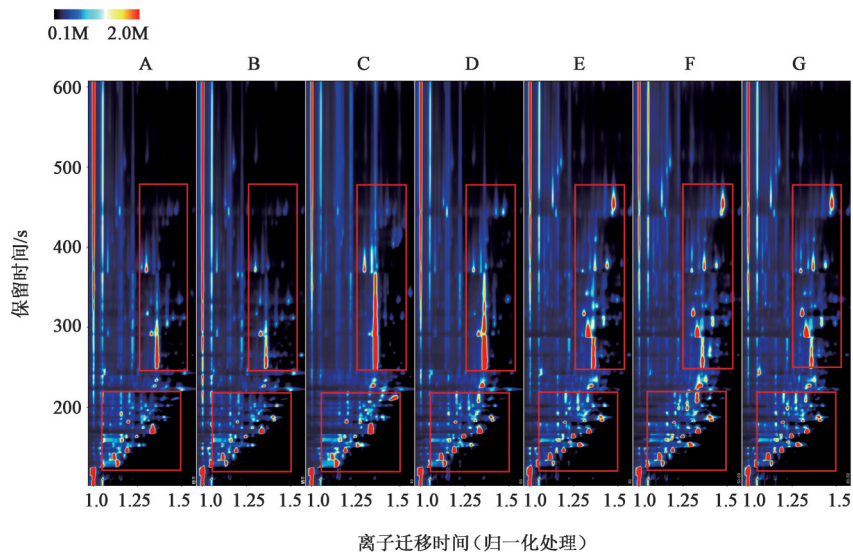


图4 不同干燥方式瓜蒌籽的GC-IMS

Fig. 4 GC-IMS of *Trichosanthis Fructus* seeds dried by different methods

2.6.5 瓜蒌籽的GC-IMS指纹图谱分析 如图5中红色方框所示,60 °C热风干燥,80 °C热风干燥和变温干燥具有共同特征风味区域,常温晾干和常温晒干具有共同风味区域。与瓜蒌皮比较,瓜蒌籽在热

风干燥后也呈现醇类成分降低、醛类和酮类成分增加的趋势,同时,瓜蒌籽不同方式干燥后特有挥发性成分更多,推测瓜蒌籽中的挥发性成分比瓜蒌皮更易受干燥方式和温度的影响。

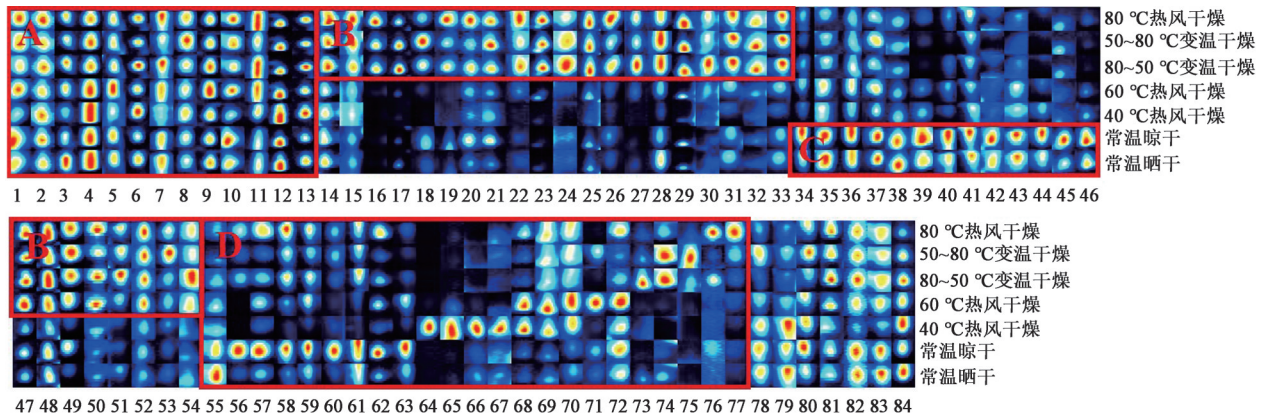


图5 不同干燥方式瓜蒌籽挥发性成分的GC-IMS指纹谱
A. 不同方式干燥后的共有挥发性成分(1. 2-乙基己醇; 2. 丙酸乙酯; 3. 乙酸乙酯; 4. 苯甲醛; 5. 戊醛; 6~13. 未识别化合物); B. 60 °C热风干燥, 80 °C热风干燥和变温干燥后的挥发性成分(14. 甲基丙基甲酮; 15. 1-辛烯-3-醇; 16. 苯乙烯; 17. 1-己醇; 18. 3-甲基丁基乙酸酯; 19. 壬醛; 20. 1-辛烯-3-醇; 21. 丙酮; 47. 2,5-二甲基吡嗪; 48. 甲基乙基甲酮; 49. 二甲硫醚; 50. 丙烯酸甲酯; 22~33, 51~54. 未识别化合物); C. 常温晒干和常温晾干后的共有挥发性成分(34. 二甲基二硫醚; 35. 顺式-3-己烯醇; 36. 邻二甲苯; 37~46. 未识别化合物); D. 不同方式干燥后特有挥发性成分(56. 己醛; 70. 辛醛; 72. 甲基丁基甲酮; 73. 1-辛醇; 76. α -蒎烯; 其余均为未识别化合物)

图5 不同干燥方式瓜蒌籽挥发性成分的GC-IMS指纹谱

Fig. 5 GC-IMS fingerprint of volatile components in *Trichosanthis Fructus* seeds dried by different methods

2.6.6 不同干燥方式下挥发性成分的PCA 使用LAV软件对指纹图谱数据进行PCA处理,经拟合后选用前2个主成分进行分析,见图6。结果发现不同干燥方式下瓜蒌皮PCA处理的第1主成分(PC1)和第2主成分(PC2)累计贡献率68%,说明热风干燥与传统干燥后的瓜蒌皮中挥发性成分有较为明显的差异,80 °C热风干燥与2种变温干燥方式处理后风味相近;不同干燥方式瓜蒌籽样品PCA处理的PC1和PC2累计贡献率72%,热风干燥与传统干燥的样品也区分良好,80 °C热风干燥与2种变温干燥方式处理后相似度较高,常温晾干和常温晒干处理相似度较高。说明采用GC-IMS技术可较好地实现不同温度热风干燥后瓜蒌样品的分析和识别。

3 讨论

目前,中药材采后加工存在诸多难点,由于在干燥过程中受温度影响,极易引起理化性质和生物活性的改变^[19],热风干燥过程中会发生酶促、氧化、水解等反应,造成一些成分的降解或转化^[20],如何在尽可能保留有效成分的同时,简便高效地进行干燥是亟待解决的问题。本文结合HPLC和GC-IMS技术比较了不同温度热风干燥与传统干燥方式下瓜蒌成分的差异,结果显示核苷类成分胞苷、胞嘧啶和2'-脱氧腺苷,黄酮类成分芦丁、木犀草苷的热稳定性均较差,不适宜高温处理,核苷类成分尿苷、腺苷、腺嘌呤热稳定性较好,总体而言,40 °C和60 °C热风干燥保留的黄酮类和核苷类成分种类最多。GC-IMS技术可较好地实现传统干燥及不同温

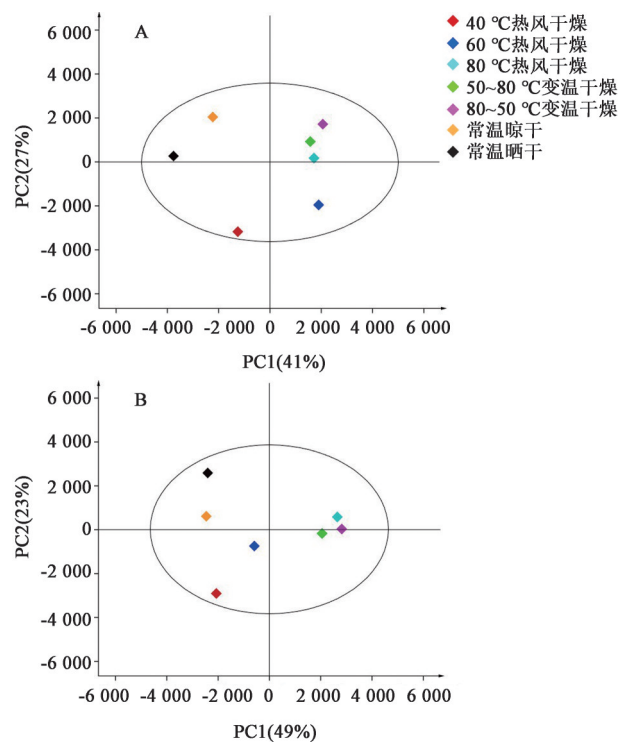


图6 不同干燥方式下瓜蒌中挥发性成分的PCA得分

Fig. 6 PCA scores of volatile components in *Trichosanthis Fructus* dried by different methods

度热风干燥后瓜蒌样品的分析和识别,且热风干燥处理的样品挥发性成分更丰富。

综合分析,热风干燥相较于其他干燥方式具有明显优势,40 °C和60 °C热风干燥能较好地保留核苷类和黄酮类成分,与传统的常温晾干和晒干相比也可保留更多的挥发性成分,同时具有高效可控、适宜工业化生产等特点^[21],研究结果与其他药材的

报道基本一致^[22-24],但有研究表明热风干燥对于药材的色泽和某些有效成分有较大的影响^[25],因而在加工生产中可根据不同的生产需要选择适宜的干燥条件,从而加工出最适宜的药材。本研究也存在一定的局限性,分析的化学成分种类还不够全面,对于瓜蒌中的营养物质尚未涉及,同时由于瓜蒌糖类成分含量很高,粉碎后黏性较大,可能导致样品均匀性较差,因此,如何建立更全面的多指标综合检测技术将是下一步研究的重点方向。

[利益冲突] 本文不存在任何利益冲突。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020:116-118.
- [2] TIAN Y, ZHAO Y, HUANG J, et al. Effects of different drying methods on the product quality and volatile compounds of whole shiitake mushrooms[J]. Food Chem, 2016, 197: 714-722.
- [3] 郭庆梅,周凤琴,张卉,等. 瓜蒌的药用部位采收加工和功效的考证[J]. 中华中医药学刊, 2006, 24(10): 1824-1826.
- [4] 郭庆梅,周凤琴. 商品全瓜蒌的干燥加工试验[J]. 现代中药研究与实践, 2009, 23(1): 16-19.
- [5] 张黄琴,刘培,钱大玮,等. 基于多元功效成分的瓜蒌皮药材产地现代干燥加工方法研究[J]. 中草药, 2020, 51(4): 950-964.
- [6] 杨晓红,赵宏亮,丁陈,等. 不同热风干燥温度对番木瓜粉品质与香气成分的影响[J]. 热带作物学报, 2018, 39(2): 372-379.
- [7] SHI X F, CHU J Z, ZHANG Y F, et al. Nutritional and active ingredients of medicinal chrysanthemum flower heads affected by different drying methods [J]. Ind Crop Prod, 2017, 104: 45-51.
- [8] 李丹,刘培,张黄琴,等. 不同产地不同品系瓜蒌皮中多类型资源性化学成分分析与品质评价研究[J]. 南京中医药大学学报, 2020, 36(5): 607-614.
- [9] 楚冬海,张振秋. 瓜蒌化学成分的研究进展[J]. 中华中医药学刊, 2020, 38(7): 198-203.
- [10] 和煥香,郭庆梅. 瓜蒌化学成分和药理作用研究进展及质量标志物预测分析[J]. 中草药, 2019, 50(19): 4808-4820.
- [11] 于京平,刘飞,张永清. 干燥过程中栝楼果皮质量动态分析[J]. 时珍国医国药, 2017, 28(11): 2651-2655.
- [12] 冯静,刘伟,刘田园,等. 不同干燥条件对全栝楼外观品质的影响[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(4): 146-151.
- [13] 张艳荣,吕呈蔚,刘通,等. 不同干燥方式对姬松茸挥发性风味成分分析[J]. 食品科学, 2016, 37(10): 116-121.
- [14] 张敏敏,周思多,赵志国,等. UAE-ZIC-HILIC-DAD同时测定不同产地瓜蒌中核苷和黄酮类成分[J]. 中药材, 2021, 44(3): 136-140.
- [15] 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.
- [16] 赵润怀,段金殿,高振江,等. 中药材产地加工过程传统与现代干燥技术方法的分析评价[J]. 中国现代中药, 2013, 15(12): 1026-1035.
- [17] GE S, CHEN Y Y, DING S H, et al. Changes in volatile flavor compounds of peppers during hot air drying process based on headspace - gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS)[J]. J Sci Food Agric, 2020, 100(7): 3087-3098.
- [18] LI B Y, YANG J, YIN K D, et al. An analysis of flavour compounds of bananas under different drying methods on the basis of GC-MS computer technology [J]. Appl Mech Mater, 2014, 644-650: 5336-5340.
- [19] 刘涛,付春梅,唐玉,等. 不同干燥方式对桑枝提取物物理指纹图谱及其总黄酮含量的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2019, 25(3): 34-38.
- [20] 季德,宁子琬,张雪荣,等. 不同干燥加工方法对天麻药材质量的影响[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(14): 2587-2590.
- [21] 李治芳,温奎申,赵建军,等. 不同干燥方法对沙棘提取物中活性成分含量的影响[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(4): 175-177, 186.
- [22] 张迪,任立飞,刘广彬,等. 不同干燥方式对苜蓿种子代谢物的影响[J]. 草业学报, 2021, 30(3): 158-166.
- [23] 杨雅雯,刘勇,刘雨,等. 不同干燥方法对射干药材干燥特性、外观性状和有效成分的影响[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(2): 366-373.
- [24] 陈衍男,卢恒,郑秀花,等. 不同干燥方式对天麻多指标成分含量的影响[J]. 山东科学, 2019, 32(1): 14-20.
- [25] 徐博,吴翠,徐靓,等. 白芷药材采后各环节影响质量的因素调研与对策建议[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(3): 149-155.

[责任编辑 刘德文]