

# 熟制过程对枸杞子挥发性成分的影响

胡云峰,张静敏,王娜

(天津科技大学食品工程与生物技术学院,天津 300457)

**摘要:**本试验以普通干制枸杞为原料,通过三段式干制工艺制备熟制枸杞子,然后利用HS-SPME-GC-MS分析熟制枸杞子中的挥发性成分。结果表明,经过熟制的枸杞子果肉较柔软、厚实,味道酸甜,有独特的药香味,口感协调,颜色呈均一的棕黑色;熟制枸杞子的挥发性风味物质共有81种,酯类16种,醛类18种,酮类18种,醇类17种,呋喃类4种,酸类1种,酚类1种和烃类6种;与普通枸杞相比,熟制枸杞子中新产生了42种挥发性化合物,保留了39种,消失了39种;熟制枸杞子中醛类的相对含量为78.83%,比普通枸杞高25%左右,而酯类、酮类均低10%左右,醇类低5%左右;熟制枸杞子新产生了含量较高的3-甲基丁醛(33.84%)、糠醛(20.14%)和2-甲基丁醛(12.01%),为炮制药品中常见的焦香味物质,赋予了熟制枸杞子独特的药香气味。

**关键词:**熟制枸杞子,挥发性成分,顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用

## Effects of the Cooked Process on Volatile Components of Cooked *Lycium barbarum* L.

HU Yun-feng, ZHANG Jing-min, WANG Na

(College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** In this test, a new product named cooked *Lycium barbarum* L. was taken common dried as the raw material. The processing technology of cooked *Lycium barbarum* L. was composed of 3 stages, and gas chromatography-mass spectrometry was used to investigate the volatile components in the cooked *Lycium barbarum* L. The results showed that, the cooked *Lycium barbarum* L. was soft, delicious sweet and sour. It also had a unique flavor of medicine. The color of the cooked *Lycium barbarum* L. was uniform brownish black. There were 81 volatile compounds in the cooked *Lycium barbarum* L., including 16 esters, 18 aldehydes, 18 ketones, 17 alcohols, 4 furans, 1 acid, 1 phenol, 6 alkene. Compared with the common dried *Lycium barbarum* L., of which 42 were new, 39 were preserved and 39 disappeared, the relative content of aldehydes increased by about 25%, compared with that of common dried *Lycium barbarum* L. The relative content of esters and ketones was about 10% lower, and alcohols were about 5% lower. Some new volatile compounds were produced, including 3-methyl butyraldehyde (33.84%), furfural (20.14%) and 2-methyl butyraldehyde (12.01%). These changes in volatile components endow cooked *Lycium barbarum* L. with a unique medicinal aroma.

**Key words:** cooked *Lycium barbarum* L.; volatile components; head space solid phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS)

中图分类号: TS201.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2020)08-0256-07

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020.08.040

引文格式: 胡云峰,张静敏,王娜.熟制过程对枸杞子挥发性成分的影响[J].食品工业科技,2020,41(8):256-262.

枸杞子,为茄科植物枸杞的成熟果实,具有多种保健功效,是卫生部批准的药食两用食物<sup>[1]</sup>,早在《神农本草经》中就被列为上品,称其为“久服轻身不老、耐寒暑”;有延衰抗老的功效,又名“却老子”<sup>[2]</sup>;其营养价值丰富,含有枸杞多糖、甜菜碱、多酚、类胡萝卜素、黄酮、牛磺酸、维生素和多种微量元素等<sup>[3]</sup>,但采收后的枸杞多数被用于制成干果,产品种类单调成为枸杞产业的一大难题。

在我国传统中药研究理论中,生熟中药除在外形和药性上有所变化外,炮制后的中药还会产生特

殊的“药香”<sup>[4]</sup>。南北朝刘宋时期雷教撰《雷公炮炙论》收藏有300余种药物炮炙加工方法所涉及的炮炙技术有炮法、炙法、焙法、爆法、蒸法、煮法、去芦、去足、制霜、酒制、蜜制、药汁制等,常被奉为准则,沿用至今<sup>[5]</sup>。近年来有关炮制研究多见于黑蒜、红参等的制备,有研究表明以带皮蒜头为原料,在高温高湿环境下经酶解反应加工而成的黑蒜具有抗氧化、抗癌、调节免疫等多种生物活性,是加工过程中多种活性成分增加和生成的结果<sup>[6]</sup>,孙娜等<sup>[7]</sup>在研究中发现人参在炮制加工成红参的过程中不但使各类成分发

收稿日期:2019-06-24

作者简介:胡云峰(1966-),女,硕士,研究员,研究方向:农产品加工与贮藏,E-mail:hu-yf@163.com。

基金项目:天津市林果现代产业技术体系(ITTFPRS2018010)。

生转化,而且生成活性更强的新化合物,红参在抗肿瘤、抗疲劳、抗衰老等方面的活性增强。

熟制是一个恒温恒湿的处理过程,枸杞在熟制过程中经过发酵获得的新型枸杞产品不仅抗氧化活性显著高于普通干制枸杞子<sup>[8]</sup>,同时在口感上也有所改善,酸甜适口,有独特的药香味。但是,目前对熟制枸杞的相关文献报道很少,还没有对枸杞熟制前后挥发性成分的研究,为了进一步阐述枸杞熟制前后挥发性成分的变化,为今后对熟制枸杞的研究提供理论依据。本实验采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS)对普通干制枸杞及熟制枸杞的挥发性成分进行萃取和测定,气相色谱质谱联用技术具有方便、精确、快速的优点,结合固相微萃取已在挥发性成分分析方面得到广泛应用<sup>[9]</sup>,从而确定了化合物的化学组成和相对百分含量并进行对比研究,为以熟制枸杞为原料的健康食品提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

普通干制枸杞 宁夏中宁枸杞有限责任公司。

SPME 进样器 (DVB/CAR/PDMS 萃取头) 美国 Supelco 公司;GCMS QP-2010 气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司;DL-101 型电热恒温鼓风干燥箱 天津市中环实验电炉有限公司;PL203/01 电子分析天平 特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 熟制枸杞子的制备 参考胡云峰等<sup>[8]</sup>和吴中华等<sup>[10]</sup>的方法稍作修改,熟制工艺为:干制预处理阶段温度为 60 ℃,时间为 12 h;熟化阶段温度为 72 ℃,时间为 24 h,相对湿度 65%;定型阶段温度 45 ℃,干制 12 h。

1.2.2 感官评价 熟制枸杞子的感官评价由经过培训的小组进行评估,随机抽取了 10 个成员(21~40 岁),男女数量比为 1:1。按照表 1 对熟制枸杞子进行感官评价。

1.2.3 固相微萃取法 参照文献[11-13]方法,稍作

修改,将固相微萃取头在气相色谱仪的进样口经 250 ℃老化 15 min 备用,称取 5 g 样品置于 15 mL 的顶空瓶中,插入已老化好的 SPME 针头,在 60 ℃恒温水浴锅中顶空萃取 30 min,取出萃取头,萃取完成后立即进样进行测定,GC/MS 进样口(温度 250 ℃)中,热解析 15 min 进样,拔出萃取头。

1.2.4 检测条件 GC 条件:日本岛津公司 GC/MS QP-2010 气相色谱-质谱联用仪,Rtx-5MS 30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm 毛细管柱,程序升温:初始温度 40 ℃,保持 3 min,以 4 ℃/min 升至 150 ℃,保持 1 min,再以 8 ℃/min 升至 250 ℃,保持 6 min。进口样温度 250 ℃,进样方式:分流,分流比:10:1,载气为 He,纯度 99.99%,柱流速:1.0 mL/min。

MS 条件:EI 源,电子能量 70 eV,离子源温度 200 ℃,传输线温度:220 ℃;扫描方式:全扫描,扫描范围 30~550 m/z,溶剂延迟时间 1.5 min。每个样品重复 3 次取平均值。

1.2.5 挥发性成分的图谱分析 对熟制枸杞子进行挥发性成分分析,以普通枸杞样品为对照,采用气相色谱-质谱(GC-MS)进行分离测定。通过检索 NIST11 数据库标准色谱,并结合有关文献标准色谱图核准分析,确定枸杞各种挥发性风味物质的化学成分。根据气相色谱分析结果,并用 TIC 峰面积归一法定量计算出各化学成分的相对含量。所测出各挥发性风味物质化合物成分相对含量为其色谱峰占总峰面积的百分数。

### 1.3 数据处理

表格的制作采用 Microsoft Word 2010 软件,柱状图的制作采用 Microsoft Excel 2010 软件。

## 2 结果与分析

### 2.1 熟制枸杞子的感官评定结果

采用感官评价方法,对熟制枸杞子样品的色泽、干爽度、肉质、口感、气味进行了较全面的分析,结果见表 2,通过三段式干制工艺制备的熟制枸杞子颜色呈均一的棕黑色,肉质厚,质地柔软,干爽度好,基本无果粒粘连现象;口感协调,无苦味,有酸甜口味,相

表 1 感官评价标准(分)  
Table 1 Standard of sensory evaluation(score)

项目	评价单项分值			
	10~8	8~6	6~4	4~1
色泽	黑色,色泽均匀一致	黑褐色,色泽均匀一致	部分黑色,部分黑褐色,色泽不均匀	部分褐色,部分红褐色,色泽不均匀
干爽度	不黏连,干爽度好	个体间略有黏连	个体部分黏连	个体黏连严重
肉质	肉质柔软且厚	肉质较柔软,较厚	肉质软烂或偏硬	肉质过软或过硬
口感	酸甜适口,有中药味,口感协调	酸甜适口,中药味较轻或口感略发苦	有浓重中药味或苦味明显	基本无味
气味	很好	较好	一般	较差

表 2 熟制枸杞子的感官评定结果(分)  
Table 2 Sensory evaluation results of cooked *Lycium barbarum* L.(score)

评价指标	色泽	干爽度	肉质	口感	气味	总分
分值	8.8 ± 0.12	8.8 ± 0.08	8.8 ± 0.12	8.9 ± 0.09	8.6 ± 0.08	43.9 ± 0.30

比较普通枸杞无生涩味,酸味相对较重,有独特的药香味。

## 2.2 熟制枸杞子挥发性成分图谱分析

固相微萃取分别提取两种样品的香气成分,通过气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪分析,熟制枸杞子和普通枸杞样品挥发性成分的总离子流图见图1,挥发性成分的GC-MS分析结果见表3。

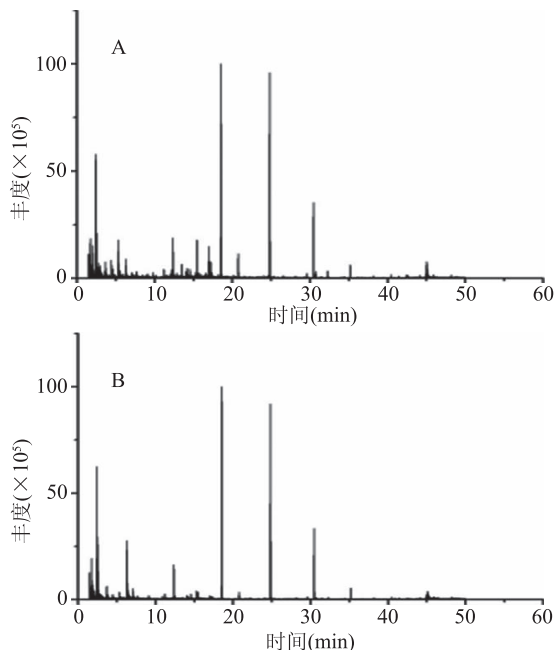


图1 普通枸杞和熟制枸杞子挥发性成分的总离子流图  
Fig.1 Total ion flow diagram of volatile components of common *Lycium barbarum* L. and cooked *Lycium barbarum* L.  
注:A:普通枸杞;B:熟制枸杞。

## 2.3 熟制枸杞中各类挥发性化合物种类分析

熟制枸杞子中各类化合物种类分析结果见图2。结合表3可以得到,在熟制枸杞中检测出了81种挥发性化合物,普通枸杞中检测出了78种;在酯类上,熟制枸杞和普通枸杞有10种相同酯类,与普通枸杞相比,熟制枸杞新产生了6种酯类,消失了9种;醛类上,熟制枸杞和普通枸杞有12种相同的醛类,熟制枸杞新产生了6种醛类,消失了9种;酮类上,熟制枸杞和普通枸杞有4种相同酮类,熟制枸杞新产生了14种酮类,消失了14种;醇类上,熟制枸杞和普通枸杞有8种相同醇类,熟制枸杞新产生了9种醇类,消失了7种;呋喃类上,熟制枸杞和普通枸杞含有2种相同呋喃类,熟制枸杞新产生了2种呋喃类;熟制枸杞和普通枸杞都含有1种相同的酸类、酚类和烃类,熟制枸杞新产生的烃类有5种。

## 2.4 熟制枸杞中各类挥发性化合物相对含量分析

熟制枸杞子各类化合物的相对含量结果见图3。结合表3可知,在熟制枸杞子中检测出的81种挥发性化合物中占色谱流出组分总含量的97.93%,其中各类成分的相对含量占总成分分别为酯类3.01%、醛类78.83%、酮类3.96%、醇类9.09%、呋喃类1.85%、酸类0.02%、酚类0.04%、烃类1.13%。在普通枸杞中检测出的78种挥发性化合物中占色谱流

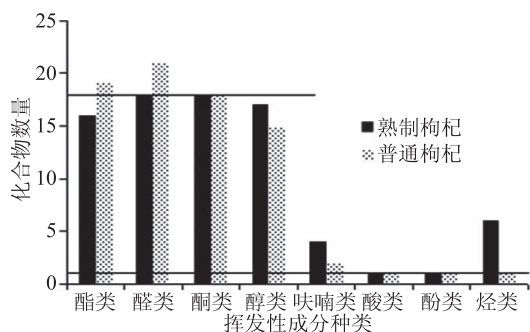


图2 枸杞子中各类挥发性成分的数量

Fig.2 Quantities of volatile compounds of *Lycium barbarum* L. 出组分总含量的98.15%,其中各类成分的相对含量占总成分分别为酯类12.27%、醛类53.8%、酮类14.27%、醇类15.49%、呋喃类0.87%、酸类0.22%、酚类0.17%、烃类1.06%。熟制枸杞子和普通枸杞的挥发性成分相对含量差别大小依次为醛类、酯类、酮类、醇类、呋喃类、烃类,熟制枸杞中的醛类比普通枸杞高约25%,酯类、酮类比普通枸杞均低10%左右,醇类低5%左右,其他则无明显差异。

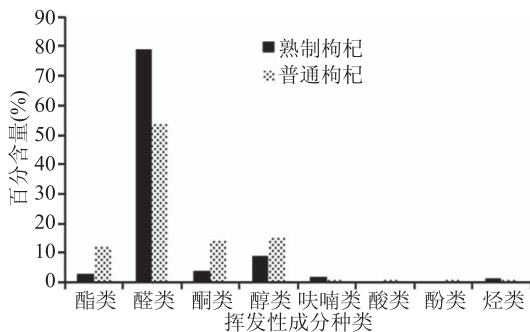


图3 黑枸杞中各类挥发性成分的相对含量

Fig.3 Relative content of various volatile components of *Lycium barbarum* L.

## 2.5 各类化合物对熟制枸杞子气味的影响

酯类化合物是具有芳香气味的挥发性物质,是枸杞香气的重要组成部分。与普通枸杞相比,熟制枸杞中乙酸甲酯相对含量降低1.65%,乙酸乙酯降低2.58%,二氢猕猴桃内酯降低1.06%。乙酸甲酯具有麻醉和刺激作用,人接触较高浓度的本品,可引起眼、鼻、咽喉和呼吸道刺激症状;乙酸乙酯浓度较高时有刺激性气味,易挥发,对空气敏感<sup>[14]</sup>;油酸乙酯有强烈的醚似的气味<sup>[15]</sup>,二氢猕猴桃内酯带有香豆素样香气,并有麝香样气息,以上化合物含量的降低使熟制枸杞的风味更柔和。

醛类化合物的刺激性随着分子量的增大而减小,并逐渐出现愉快的香气,孔翠萍等<sup>[16]</sup>研究表明,2-甲基丁醛、3-甲基丁醛在炮制品中的含量比生品和清炒品的要高,为炮制药品中常见的焦香味物质。熟制枸杞中含有3-甲基丁醛33.84%、2-甲基丁醛12.01%、糠醛20.14%,远高于普通枸杞。崔小兵等<sup>[17]</sup>的研究表明,糠醛具有杏仁的气味。而醛类中戊醛、己醛、2-苯基-2-丁烯醛具有醛的刺激性气味,普通枸杞高于熟制枸杞,醛类化合物的变化增加了熟制枸杞的愉快香气,减少了刺激性气味。

表3 熟化枸杞子挥发性成分的GC-MS分析结果

Table 3 GC-MS analysis results of volatile components in cooked *Lycium barbarum* L.

类别	化合物名称	分子式	保留时间	相对含量(%)	
				熟制枸杞	普通枸杞
酯类	乙酸甲酯	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1.601	0.91	2.56
	乙酸乙酯	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2.025	0.89	3.47
	二氢猕猴桃内酯	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	32.273	0.22	1.28
	棕榈酸甲酯	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	40.448	0.01	0.32
	棕榈酸乙酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	41.42	0.26	0.18
	油酸乙酯	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	43.694	0.02	0.04
	己酸甲酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	9.786	0.07	0.78
	甲酸庚酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	11.678	0.01	0.09
	己酸乙酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	12.842	0.35	0.62
	4-羟基-3-戊烯内酯	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	7.515	0.02	0.23
	(1,2-二甲基-1-丙烯基)乙酸酯	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	18.171	-	0.37
	水杨酸甲酯	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	20.509	-	0.07
	丙位辛内酯	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	22.806	-	0.03
	正戊基丁内酯	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	26.574	-	0.26
	顺式-十八烷酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	42.853	-	0.05
	丙酸甲酯	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2.155	-	1.10
	丙酸乙酯	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	3.185	-	0.57
	γ-乙基-γ-丁内酯	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	14.843	-	0.16
	3-酮庚酸甲酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	13.830	-	0.09
	2,2-二甲基-丙基丙酸酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	12.845	0.04	-
	3-羟基丁酸叔丁酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	13.255	0.08	-
	γ-壬内酯	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	26.401	0.01	-
	肉豆蔻酸甲酯	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	36.651	0.03	-
	γ-戊内酯	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	10.678	0.02	-
	丁酸异丙酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	11.475	0.07	-
总计				3.01	12.27
醛类	3-甲基丁醛	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2.415	33.84	18.69
	2-甲基丁醛	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2.520	12.01	7.45
	戊醛	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2.956	0.57	2.00
	己醛	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	5.305	1.69	7.33
	糠醛	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	6.28	20.14	4.08
	庚醛	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	8.884	0.08	0.26
	5-甲基糠醛	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	9.241	0.02	0.10
	辛醛	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	12.989	0.04	0.01
	苯乙醛	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	14.547	1.19	1.37
	癸醛	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	21.082	1.51	0.04
	β-环柠檬醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	21.538	0.04	0.19
	2-苯基-2-丁烯醛	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	23.343	0.01	0.08
	2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	20.764	-	4.01
	庚二烯醛	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	13.282	-	0.06
	5-乙基-2-糠醛	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	15.008	-	0.06
	反式-2-壬烯醛	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	19.267	-	0.08
	2,4-二甲基苯甲醛	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	19.822	-	0.10
	3,5-二甲基苯甲醛	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	20.174	-	0.45
	异丁醛	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	1.723	-	4.99
	反式-2-己烯醛	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	7.064	-	0.70
	苯甲醛	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	11.197	-	1.75
	桃醛	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	16.633	0.06	-

续表

类别	化合物名称	分子式	保留时间	相对含量(%)	
				熟制枸杞	普通枸杞
	2-丁基-2-辛烯醛	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	26.593	0.08	-
	2-甲基-2-丁烯醛	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	3.832	0.53	-
	2-甲基丙醛	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	1.746	6.33	-
	2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	19.445	0.02	-
	丁醛	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	1.692	0.67	-
总计				78.83	53.80
酮类	3-辛烯-2-酮	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	14.383	0.32	0.14
	5-甲基-2(5H)呋喃酮	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	10.127	0.03	0.35
	1-(2-甲基-1-环戊烯-1-环己)-酮	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	16.989	0.06	6.18
	甲基庚烯酮	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	12.229	0.09	1.07
	2,3-丁二酮	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1.875	-	0.66
	3,4-二甲基-2-己酮	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	1.903	-	1.01
	4-环戊烯-1,3-二酮	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	8.047	-	0.11
	2-庚酮	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	8.412	-	0.16
	环己酮	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	8.520	-	0.02
	5,5-二甲基-2(5H)呋喃酮	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	10.731	-	0.06
	2-环己烯-1-酮	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	13.505	-	2.06
	1,1,3-三甲基环己烯酮	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	15.204	-	0.28
	3,5-辛二烯-2-酮	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	16.606	-	0.64
	2,6,6-三甲基-2,4-环庚二烯酮	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	17.555	-	0.06
	1,1,3-三甲基环己烯酮	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	17.675	-	0.03
	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	19.433	-	0.16
	4-(2,6,6-三甲基-1-环己基-1-烯基)-3-丁烯-2-酮	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	30.663	-	0.29
	4-(2,6,6-三甲基-1,2-环氧环己基)-3-丁烯-2-酮	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	30.75	-	0.99
	3,5-辛二烯-2-酮	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	16.366	0.01	-
	3-羟基-2-丁酮	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	3.160	0.21	-
	2-甲基四氢呋喃-3-酮	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	5.523	0.18	-
	4-戊烯-1,3-二酮	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	8.066	0.12	-
	3-甲基环戊酮	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	8.518	0.03	-
	2-环己烯-1-酮	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	13.298	0.05	-
	3,4,4-三甲基-2-环戊烯-1-酮	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	17.013	0.91	-
	马鞭草烯酮	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	17.343	0.32	-
	大马土酮	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O	27.054	0.06	-
	紫罗兰酮	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	27.32	0.02	-
	香叶基丙酮	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	29.363	0.06	-
	beta-紫罗兰酮	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	30.569	0.10	-
	4-(2,6,6-三甲基-1,2-环氧环己基)-3-丁烯-2-酮	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	30.668	0.11	-
	3,5,5-三甲基-3-环己烯-1-酮	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	15.480	1.28	-
总计				3.96	14.27
醇类	3-甲基-3-丁烯-1-醇	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	3.56	0.10	0.80
	3-甲基-正丁醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	3.672	2.5	2.23
	1-戊醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	4.420	0.98	2.4
	异戊烯醇	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	4.599	0.17	0.94
	苯基乙醇	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	17.326	0.26	0.67
	(E)-氧化芳樟醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	16.368	0.08	0.25
	2,6-二甲基环己醇	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	17.227	0.11	1.90
	苜蓿醇	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	14.185	0.02	1.52
	4-己烯-1-醇	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	7.148	-	0.17
	1-辛烯-3-醇	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	12.07	-	0.44

续表

类别	化合物名称	分子式	保留时间	相对含量(%)	
				熟制枸杞	普通枸杞
	顺- $\alpha, \alpha$ -5-三甲基-5-乙炔基四氢化呋喃-2-甲醇	$C_{10}H_{18}O_2$	15.72	-	0.22
	顺-2-戊烯-1-醇	$C_5H_{10}O$	4.474	-	1.04
	1-戊烯-3-醇	$C_5H_{10}O$	2.745	-	2.60
	2,7-二甲基-1-辛醇	$C_{10}H_{22}O$	25.367	-	0.28
	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-环己醇	$C_{10}H_{20}O$	17.934	-	0.03
	2-庚醇	$C_7H_{16}O$	4.884	0.11	-
	2,3-丁二醇	$C_4H_{10}O_2$	5.154	0.01	-
	糠醇	$C_5H_6O_2$	7.084	2.11	-
	二氢香芹醇	$C_{10}H_{18}O$	17.013	0.48	-
	2-乙基-正癸醇	$C_{12}H_{26}O$	25.379	0.08	-
	异丁醇	$C_4H_{10}O$	2.169	0.51	-
	顺-2-己烯-1-醇	$C_6H_{12}O$	8.328	0.01	-
	5-甲基-2-呋喃甲醇	$C_6H_8O_2$	10.792	0.08	-
	2,5-二甲基四氢化吡喃-2-醇	$C_8H_{16}O_2$	11.206	1.48	-
总计				9.09	15.49
呋喃类	2-乙酰基呋喃	$C_6H_6O_2$	9.096	0.60	0.59
	5-甲基-2-乙酰基呋喃	$C_7H_8O_2$	11.598	0.85	0.28
	2-甲基呋喃	$C_5H_6O$	1.965	0.26	-
	2-正戊基呋喃	$C_9H_{14}O$	12.249	0.14	-
总计				1.85	0.87
酸类	4-甲基-3-戊烯酸	$C_6H_{10}O_2$	11.982	0.02	0.22
总计				0.02	0.22
酚类	愈创木酚	$C_7H_8O_2$	16.261	0.04	0.17
总计				0.04	0.17
烃类	柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	13.532	0.21	1.06
	乙苯	$C_8H_{10}$	7.305	0.07	-
	间二甲苯	$C_8H_{10}$	7.651	0.11	-
	邻二甲苯	$C_8H_{10}$	8.479	0.02	-
	氧化环己烯	$C_6H_{10}O$	10.890	0.36	-
	4-甲基-十四烷	$C_{15}H_{32}$	32.284	0.36	-
总计				1.13	1.06
合计				97.93	98.15

注:-代表未检出。

熟制枸杞酮类化合物的相对含量为 3.96% , 普通枸杞的相对含量则为 14.27% , 这是因为枸杞熟制过程中发生了化学反应<sup>[8]</sup> , 导致蛋白质、氨基酸等的氨基和糖及脂肪氧化的醛、酮等羰基反应消耗了一定的酮类化合物<sup>[18]</sup>。芳香酮的羰基直接连在芳香环上, 按羰基数目又可分为一元酮、二元酮和多元酮, 低级酮具有令人愉快的气味<sup>[17]</sup>。熟制枸杞新产生了马鞭草烯酮、大马士酮、紫罗兰酮、3,5-辛二烯-2-酮、香叶基丙酮等低级酮类化合物, 赋予其类似樟脑、薄荷脑的药香。2,3-丁二酮、2-庚酮、3,4-二甲基-2-己酮等其他酮类化合物赋予普通枸杞一般的果香。

醇类化合物在香气中占有重要地位。醇类化合物, 尤其是环单萜类醇和芳香族醇化合物是调配香精的主要成分<sup>[19]</sup> , 还有许多醇类化合物可以作为合成香料的中间体使用。熟制枸杞中新产生的醇类化

合物有 2-庚醇、糠醇、异丁醇、2,3-丁二醇、二氢香芹醇等, 其中 2-庚醇具有青草-草药气味, 略带有醚香和油香的气味, 2,3-丁二醇被添加到白酒中, 以改善白酒的风味; 二氢香芹醇有留兰香气, 用于食品薄荷香型香精的制备, 也用作食品的人造香辛料, 这些醇类化合物使熟制枸杞呈现出吸引人的香味。

熟制枸杞新产生了 2-甲基呋喃和 2-正戊基呋喃, 2-甲基呋喃用于合成菊酯类农药及香精香料<sup>[20]</sup> , 2-正戊基呋喃具有豆香、果香、泥土、青香及类似蔬菜的香韵。熟制枸杞中 5-甲基-2-乙酰基呋喃相对含量为 0.85% , 是普通枸杞 3.5 倍, 它具有焦香、咖啡等香气。熟制枸杞新出现的乙苯、间二甲苯、邻二甲苯具有芳香气味<sup>[21]</sup>。

### 3 结论

经固相微萃取和 GC-MS 检测, 熟制枸杞子中共含有 81 种挥发性化合物, 其中酯类、醛类、酮类、醇

类数量都较多,呋喃类、酸类、酚类、烃类较少;与普通枸杞相比,熟制枸杞子中新产生了14种酮类、9种醇类、6种酯类、6种醛类、5种烃类、2种呋喃类,消失了14种酮类、9种酯类、9种醛类、7种醇类;与普通枸杞相比,熟制枸杞子中醛类的相对含量为78.83%,比普通枸杞高25%左右,而酯类、酮类均低10%左右,醇类低5%左右,其他类挥发性成分则无明显差异;熟制枸杞新产生了一些挥发性成分,含量较高的为3-甲基丁醛(33.84%)、糠醛(20.14%)和2-甲基丁醛(12.01%),为炮制药品中常见的焦香味物质,赋予了熟制枸杞独特的药香气味。

### 参考文献

- [1]段文杰.枸杞子的药理作用及价值[J].黑龙江医药,2013,26(1):127-128.
- [2]江苏新医学院.中药大词典(上册)[M].上海:上海人民出版社,1997:1518.
- [3]苏国辉,米雪松.中药材枸杞子药食同源的机理[J].生命科学,2015,27(8):1070-1075.
- [4]郭艳霞.美拉德反应与地黄炮制机理的关系研究[D].济南:山东大学,2012.
- [5]孙卫东,刘倡.古法红参、大力参、糖参加工炮制方法[J].人参研究,2018,30(5):57-59.
- [6]王育红,汤高奇,郑其良,等.黑蒜的加工、组分及生物活性研究进展[J].中国农学通报,2015,31(35):91-96.
- [7]孙娜,徐钢,徐珊,等.人参炮制对其化学成分和药理作用的影响[J].中国药房,2016,27(6):857-859.
- [8]胡云峰,陈君然,胡晗艳,等.熟制枸杞子的加工工艺及功能特性[J].农业工程学报,2017,33(8):309-314.
- [9]常培培,梁燕,张静,等.5种不同国色樱桃番茄品种果实挥发性物质及品质特性分析[J].食品科学,2014,35(22):215-221.
- [10]吴中华,李文丽,赵丽娟,等.枸杞分段式变温热风干燥特性及干燥品质化[J].农业工程学报,2015,31(11):287-293.
- [11]D'Agostino M F, Sanz J, Castro Martínez, et al. Statistical analysis for improving data precision in the SPME GC-MS analysis of black berry (*Rubus ulmifolius* Schott) volatile[J]. Talanta, 2014, 125:248-256.
- [12]Lu Xiao, Jiyun Lee, Zhang Gong, et al. HS-SPME GC/MS characterization of volatiles in raw and dry-roasted almonds (*Prunus dulcis*) [J]. Food Chemistry, 2014, 151:31-39.
- [13]Aumatell Riu M, Miró P, Cayuela Serra A, et al. Assessment of the aroma profiles of low-alcohol beers using HS-SPME-GC-MS[J]. Food Research International, 2014, 57(3):196-202.
- [14]Altintas A, Kosar M, Kirimer N, et al. Composition of the essential oils of *Lycium barbarum* and *L. ruthenicum* fruits [J]. Chemistry of Natural Compounds, 2006, 42(1):24-25.
- [15]王艺菲.蓝果忍冬(*Lonicera caerulea* L.)主要生理活性物质和挥发性化合物成分鉴定及遗传多样性研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2014.
- [16]孔翠萍,刘华红,于生,等.顶空GC-MS测定白术不同炮制品中焦香味醛类物质的含量[J].海峡药学,2014(12):90-91.
- [17]崔小兵,李伟,文红梅,等.UPLC法测定白术不同炮制品中5-羟甲基糠醛及糠醛的含量[J].南京中医药大学学报:自然科学版,2012,28(5):477-478.
- [18]肖怀秋,李玉珍,林亲录.美拉德反应及其在食品风味中的应用研究[J].中国食品添加剂,2005(2):27-30.
- [19]张美艳,孟宏昌.蒸煮工艺对砀山梨汁香气组成的影响[J].食品与发酵工业,2013,39(4):142-145.
- [20]郭彧.香荚兰豆挥发性成分及其质量标准研究[D].武汉:湖北中医药大学,2013.
- [21]杨云,刘德云,张沛林,等.气相色谱-质谱法测定空气清新剂中7种苯类化合物[J].广东化工,2016,43(21):164-166.

## 《食品工业科技》影响力

《食品工业科技》目前已被美国《化学文摘》CA、英国《食品科技文摘》FSTA、日本科学技术振兴机构数据库JST、中国科学论文统计源CSTPCD、北大核心期刊、RCCSE中国核心学术期刊、中国生物医学文献服务系统SinoMed收录期刊、中国农业核心期刊、中国科技论文在线、中国知网、万方数据、重庆维普、超星、博看等国际、国内重要检索系统或数据库收录。

在2019年9月发布的《中国学术期刊影响因子年报(自然科学与工程技术·2019版)》中,期刊的影响力指数(CI值)在全国“食品科学技术”51种期刊中排名第2;在2019年11月发布的《中国科技核心期刊指标检索报告》中核心综合评价总分排名第3。