

基于气相色谱-离子迁移谱法比较刺梨和无籽刺梨挥发性成分差异

赵荣飞^{1,2*}, 张红霞^{1,2}, 金佳幸^{1,2,3}, 程劲松^{1,2}

(1. 安顺学院化学化工学院, 安顺 561000; 2. 贵州省教育厅金刺梨研究与开发工程中心, 安顺 561000;
3. 安顺学院, 贵州省高校乡村振兴研究中心, 安顺 561000)

摘要: **目的** 比较刺梨和无籽刺梨的挥发性成分差异, 构建两种刺梨挥发性成分的指纹图谱。**方法** 采用气相色谱-离子迁移谱法(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)对刺梨和无籽刺梨的挥发性成分进行分析。通过 Gallery Plot 软件构建两种刺梨挥发性成分的指纹图谱, 比较两种刺梨挥发性成分的差异, 确定其主要特征挥发性成分。**结果** 从刺梨和无籽刺梨中共检出 73 种挥发性成分, 鉴定出 56 种挥发性成分, 包括酯类 25 种、醛类 15 种、酮类 8 种、醇类 4 种、萜类 2 种、酸类 1 种、硫醚 1 种。刺梨和无籽刺梨挥发性成分差异显著, 二者差异的主要标志物为香茅醇、壬酸、2-羟基-4-甲基戊酸乙酯、2-甲基丁酸甲酯、2-甲基丁醛、二甲基硫醚。**结论** 刺梨的挥发性成分比无籽刺梨更为丰富, 二者挥发性成分指纹图谱差异明显, 本研究可为刺梨挥发性成分的研究及刺梨的开发利用提供数据参考。

关键词: 气相色谱-离子迁移谱法; 刺梨; 无籽刺梨; 挥发性成分

Comparison of volatile components of *Rosa roxburghii* Tratt and *Rosa sterilis* based on gas chromatography-ion mobility spectrometry

ZHAO Rong-Fei^{1,2*}, ZHANG Hong-Xia^{1,2}, JIN Jia-Xing^{1,2,3}, CHENG Jin-Song^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anshun University, Anshun 561000, China; 2. Engineering Center of Research and Development of *Rosa Sterilis* of Guizhou Provincial Education Department, Anshun 561000, China;
3. Research Center for Rural Revitalization in Guizhou Province, Anshun University Guizhou, Anshun 561000, China)

ABSTRACT: Objective To compare the differences of volatile components of *Rosa roxburghii* Tratt and *Rosa sterilis*, and construct the fingerprints of volatile components of 2 kinds of roxburgh rose. **Methods** The volatile components of *Rosa roxburghii* Tratt and *Rosa sterilis* were analyzed by gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS). The fingerprints of volatile components of 2 kinds of roxburgh rose were constructed by Gallery plot software, and the differences of volatile components between the 2 kinds of roxburgh rose were compared to determine the main characteristic volatile components. **Results** A total of 73 volatile components were

基金项目: 贵州省教育厅自然科学研究项目(黔教合 KY 字[2018]008)、贵州省教育厅特色领域项目(黔教合 KY 字[2020]064)、贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2018]321)

Fund: Supported by the Natural Science Research Project of Education Department of Guizhou Provincial of China (Qianjiaohe KY zi[2018]008), the Special Field Project of Education Department of Guizhou Provincial of China (Qianjiaohe KY zi[2020]064), and the Guizhou Provincial Department of Education Youth Science and Technology Talent Growth Project (Qianjiaohe KY zi[2018]321)

***通信作者:** 赵荣飞, 硕士, 副教授, 主要研究方向为天然产物提取与检测。E-mail: 44723318@qq.com

***Corresponding author:** ZHAO Rong-Fei, Master, Associate Professor, School of Chemistry and Chemical Engineering, Anshun University, Xueyuan Road, Anshun 561000, China. E-mail: 44723318@qq.com

detected from *Rosa roxburghii* Tratt and *Rosa sterilis*, where a total of 56 volatile components were identified respectively, including 25 kinds of esters, 15 kinds of aldehydes, 8 kinds of ketones, 4 kinds of alcohols, 2 kinds of terpenes, 1 kind of acid and 1 kind of sulfide. The difference in volatile components between the 2 kinds of roxburgh rose were very significant, the differential markers were citronellol, nonanoic acid, ethyl 2-hydroxy-4-methyl pentanoate, methyl 2-methylbutyrate, 2-methylbutana, dimethyl sulfide. **Conclusion** The volatile components of *Rosa roxburghii* Tratt are more abundant than *Rosa sterilis*, and their fingerprints are significantly different, which provides a data reference for the study of volatile components and this work lays a foundation for the development and utilization of *Rosa roxburghii* Tratt.

KEY WORDS: gas chromatography-ion migration spectrometry; *Rosa roxburghii* Tratt; *Rosa sterilis*; volatile components

0 引言

刺梨(*Rosa roxburghii* Tratt)属蔷薇科蔷薇属落叶灌木植物, 又名缙丝花、送春归、刺石榴、野石榴等, 不同产地其名称各有差异, 主要分布在我国陕西、甘肃、贵州、四川等省和西藏自治区。刺梨属药食两用植物, 富含黄酮^[1]、有机酸及维生素 C^[2]、多糖^[3]、超氧化物歧化酶^[4]、多酚^[5]等生物活性物质。现代药理学研究表明, 刺梨具有解毒^[6]、抗氧化^[7-8]、抗肿瘤^[9-10]、抗动脉粥样硬化^[11-12]、防治糖尿病^[13-14]等作用。以刺梨为原料开发的食品、保健品种类日益丰富。无籽刺梨(*Rosa sterilis*)亦属蔷薇科蔷薇属落叶灌木植物, 为 1985 年在贵州发现的刺梨新品种^[15], 因其果实无籽而得名。无籽刺梨果实成熟时外表颜色呈金黄色, 故也称为金刺梨。

目前, 对无籽刺梨的研究主要集中在种植、理化性质及活性成分的分析、食品开发等方面^[16]。对刺梨挥发性成分的研究虽有少量报道, 如付慧晓^[17]和张丹等^[18]分别用气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对普通刺梨和无籽刺梨的挥发性成分进行分析, 研究结果均显示普通刺梨和无籽刺梨的挥发性成分存在一定的差异, 但对于一些小分子(C₂~C₁₁)^[19]含量低于 GC-MS 检出限的挥发性成分, 则无法被检测, 而这些小分子化合物含量虽低, 但往往对食品的气味具有较大的贡献。气相色谱-离子迁移谱法(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)是近年来出现的一种新型分离分析技术。该技术兼具气相色谱的分离优势和离子迁移谱的检测优势, GC-IMS 的检出限比 GC-MS 更低, 可达 ng~pg 级, 且不用对样品进行提取、富集等前处理, 可以比较真实地反映样品的气味组成, 该方法已得到广泛的应用, 主要集中在中药^[20-21]、医药代谢产物^[22-23]、环境^[24]、茶叶^[25-26]、食品^[27-30]等领域, 可将 GC-IMS 作为对刺梨挥发性成分研究的很好补充。本研究拟采用 GC-IMS 对无籽刺梨和普通刺梨挥发性成分进行分析, 以构建两种刺梨挥发性成分的指纹图谱; 同时, 比较两种

刺梨挥发性成分的差异, 确定其特征挥发性成分, 为刺梨挥发性成分的研究、改善产品风味和天然香料等的开发利用提供数据参考。

1 材料与方法

1.1 材料

1 号样: 普通刺梨(贵农 5 号), 2020 年 9 月中旬采自安顺市东屯乡市新村; 2 号样: 无籽刺梨, 2020 年 9 月中旬采自贵州天赐贵宝食品有限公司刺梨种植基地, 分别选取黄色、金黄色, 成熟度达 95% 的果实为材料, 见图 1。普通刺梨果实近球形, 萼片宿存, 表皮多硬刺, 果肉黄色, 果实内有多粒坚硬的种子; 无籽刺梨果实椭圆形, 萼片宿存, 近萼片处有少量短刺, 果肉橙色, 表皮光滑几乎无刺, 果实内可见有因雄性不育而呈软毛状的种子^[31], 偶见 2~3 粒发育正常的种子。



图 1 无籽刺梨(左)和刺梨(右)

Fig.1 *Rosa sterilis* (Left) and *Rosa roxburghii* Tratt (Right)

1.2 仪器与设备

XPR204/AC 万分之一天平(瑞士梅特勒托利多公司); FlavourSpec®风味分析仪(德国 G.A.S 公司); MXT-5 色谱柱(15 m×0.53 mm, 1 μm, 美国 RESTEK 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的处理

将两种刺梨洗净, 去籽切成小碎丁后, 各直接称取 2 g 分别置于 20 mL 顶空瓶中, 60°C 孵育 15 min 后进样。每个样品平行测定 3 次。

1.3.2 GC-IMS 条件

采用自动顶空进样; 进样体积 500 μL ; 孵育时间 15 min; 孵育温度 60 $^{\circ}\text{C}$; 进样针温度 65 $^{\circ}\text{C}$; 孵化转速 500 r/min; 色谱柱为 MXT-5 (15 m \times 0.53 mm, 1 μm , 固定相为 5%-二苯基-95%二甲基聚硅氧烷); 柱温 60 $^{\circ}\text{C}$; 分析时间 20 min; 载气/漂移气 N_2 (纯度 99.999%); 初始流速 2 mL/min, 保持 2 min; 20 min 内线性升至 100 mL/min; 漂移气流量 150 mL/min; IMS 温度 45 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 数据处理

基于仪器配套的 VOCal 内置美国国家标准技术研究所(National Institute of Standards and Technology, NIST)数据库(2014 版)和 IMS 数据库对挥发性成分进行定性分析; 用 Reporter 插件直接对比样品之间的谱图差异; 用 Gallery Plot 插件进行指纹图谱分析; 用 Dynamic PCA 插件进行主成分和相似度分析。

2 结果与分析

2.1 两种刺梨挥发性成分定性分析

从两种共检出 73 个峰信号, 利用 VOCal 内置的 NIST

数据库和 IMS 数据库对两种刺梨挥发性成分进行定性分析, 共计鉴定了 56 种挥发性成分, 包括酯类 25 种、醛类 15 种、酮类 8 种、醇类 4 种、萜类 2 种、酸类 1 种、硫醚 1 种, 具体见表 1。在上述的化合物中酯类、醛类、酮类和醇类化合物主要来源于脂肪酸或氨基酸的氧化, 其阈值都较低, 对刺梨果实的香味感官贡献较大, 其中酯类化合物表现出香甜的特征, 醛类、酮类和醇类化合物表现出青香的特征^[32]。而香茅醇和 β -罗勒烯这两种萜烯类化合物主要来源于萜类合成途径, 这类化合物具有浓郁的香味, 其阈值较低, 对刺梨果实香味感官贡献也较大, 香茅醇具有新鲜玫瑰似特殊香气, β -罗勒烯具有草香、花香并伴有橙花油气息。

2.2 两种刺梨挥发性成分差异对比

以普通刺梨的谱图作为参比, 无籽刺梨的谱图扣减参比, 得到两种刺梨挥发性成分的 GC-IMS 二维差异谱图(图 2), 由图 2 可以看出, 普通刺梨和无籽刺梨的挥发性成分存在明显差异, 普通刺梨主要呈蓝色的区域, 说明此区域的挥发性成分在无籽刺梨中较普通刺梨少; 无籽刺梨主要呈红色的区域, 说明此区域的挥发性成分在无籽刺梨中较普通刺梨多。

表 1 刺梨与无籽刺梨中挥发性成分定性分析

Table 1 Qualitative analysis of volatile components in *Rosa roxburghii* Tratt and *Rosa sterilis*

序号	化合物名称	CAS 号	分子式	保留指数	保留时间/s	相对迁移时间/ms
1	大马土酮	C23726934	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$	1510.7	1080.158	1.41403
2	反式-2,4-癸二烯醛	C25152845	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	1455.6	1000.936	1.41603
3	香茅醇(A)	C106229	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	1402.4	924.354	1.34391
4	壬酸(A)	C112050	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	1361.1	864.938	1.5703
5	2-癸烯醛	C3913711	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	1407.9	932.277	1.49217
6	辛酸乙酯单体	C106321	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	1271.7	736.483	1.48014
7	辛酸乙酯二聚体	C106321	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	1271.1	735.572	2.01294
8	乙酸苯甲酯	C140114	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	1161.5	577.974	1.32528
9	壬醛单体	C124196	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	1114.0	509.651	1.47461
10	壬醛二聚体	C124196	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	1112.1	506.918	1.94842
11	壬酮单体	C821556	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	1098.2	486.877	1.41008
12	壬酮二聚体	C821556	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	1098.8	487.788	1.8802
13	苯甲酸乙酯	C93890	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	1202.1	636.276	1.26075
14	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯(A)	C10348477	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$	1070.3	446.847	1.89445
15	苯乙醛	C122781	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	1048.1	414.806	1.25092
16	β -罗勒烯	C13877913	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	1050.5	418.301	1.7024
17	2-甲基丁酸丁酯	C15706737	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	1044.4	409.563	1.97363
18	丁酸异戊酯	C106274	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	1057.4	428.205	1.97194
19	乙酸己酯单体	C142927	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	1023.5	379.557	1.39112
20	乙酸己酯二聚体	C142927	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	1022.5	378.021	1.90865
21	辛醛	C124130	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	1012.9	364.19	1.82185
22	己酸乙酯	C123660	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	1005.9	354.201	1.80547
23	甲基庚烯酮	C110930	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	996.6	340.755	1.18148
24	庚烯醛单体	C18829555	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	959.6	310.021	1.25846
25	庚烯醛二聚体	C18829555	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	960.0	310.405	1.67609
26	己酸甲酯	C106707	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	927.6	283.565	1.68955
27	乙酸戊酯	C628637	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	919.1	276.452	1.77365

表 1(续)

序号	化合物名称	CAS 号	分子式	保留指数	保留时间/s	相对迁移时间/ms
28	丙酸丁酯	C590012	C ₇ H ₁₄ O ₂	913.1	271.527	1.70282
29	庚醛	C111717	C ₇ H ₁₄ O	904.9	264.688	1.69102
30	庚酮	C110430	C ₇ H ₁₄ O	895.7	257.027	1.63643
31	乙酸异戊酯	C123922	C ₇ H ₁₄ O ₂	878.3	247.178	1.75447
32	丙酸异丁酯	C540421	C ₇ H ₁₄ O ₂	850.5	233.226	1.73381
33	异戊酸乙酯	C108645	C ₇ H ₁₄ O ₂	851.5	233.773	1.68364
34	2-甲基丁酸乙酯	C7452791	C ₇ H ₁₄ O ₂	828.1	222.009	1.66741
35	乙酸丁酯	C123864	C ₆ H ₁₂ O ₂	807.3	211.613	1.62905
36	己醛	C66251	C ₆ H ₁₂ O	791.0	203.405	1.56266
37	2-甲基丁酸甲酯(A)	C868575	C ₆ H ₁₂ O ₂	775.3	196.576	1.53464
38	乙酸异丁酯	C110190	C ₆ H ₁₂ O ₂	761.9	191.443	1.6209
39	2-甲基丙酸乙酯	C97621	C ₆ H ₁₂ O ₂	747.1	185.769	1.57103
40	乙酸丙酯	C109604	C ₅ H ₁₀ O ₂	700.7	167.937	1.48611
41	戊烯醛	C1576870	C ₅ H ₈ O	733.1	180.365	1.36345
42	戊酮	C107879	C ₅ H ₁₀ O	690.1	163.884	1.37154
43	甲基丁醛	C590863	C ₅ H ₁₀ O	633.8	150.915	1.40793
44	乙酸乙酯	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	594.3	141.999	1.34323
45	甲酸乙酯	C109944	C ₃ H ₆ O ₂	503.4	121.465	1.19496
46	乙醇	C64175	C ₂ H ₆ O	435.2	106.064	1.13161
47	乙酸苯乙酯	C103457	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1290.4	763.325	1.32633
48	苯甲醛	C100527	C ₇ H ₆ O	962.8	312.719	1.15326
49	苯甲醛二聚体	C100527	C ₇ H ₆ O	964.0	313.74	1.47815
50	二甲基硫醚(B)	C75183	C ₂ H ₆ S	483.1	116.892	0.96587
51	己烯醇	C928950	C ₆ H ₁₂ O	861.9	238.97	1.51562
52	正戊醇	C71410	C ₅ H ₁₂ O	760.9	191.053	1.5192
53	异戊醇	C123513	C ₅ H ₁₂ O	725.6	177.51	1.24425
54	2-甲基丁醛(B)	C96173	C ₅ H ₁₀ O	640.4	152.404	1.16063
55	2-丁酮	C78933	C ₄ H ₈ O	539.5	129.611	1.24709
56	环己酮	C108941	C ₆ H ₁₀ O	889.6	252.826	1.15638

注: A 为普通刺梨特有挥发性成分, B 为无籽刺梨特有挥发性成分。

2.3 两种刺梨挥发性成分指纹图谱分析

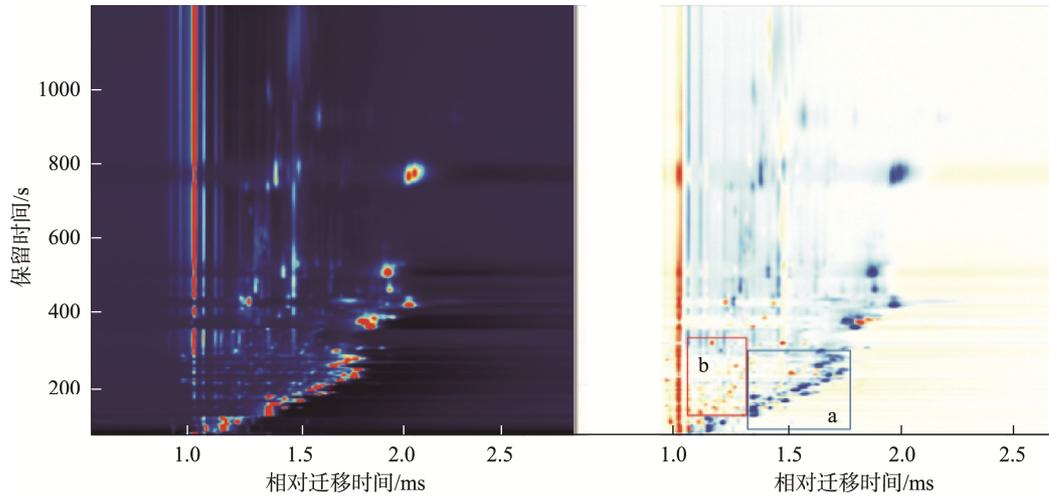
由图 3 两种刺梨挥发性成分的指纹图谱可知, 两个品种刺梨挥发性成分差异十分显著, 且普通刺梨中的挥发性成分种类更为丰富。其中, 普通刺梨中的 2 种萜类(香茅醇、 β -罗勒烯)、1 种酸类(壬酸)、8 种醛类(2-癸烯醛、壬醛、庚醛等)、19 种酯类(辛酸乙酯、乙酸苯甲酯、苯甲酸乙酯等)、4 种酮类(2-壬酮、2-庚酮、2-戊酮等)含量较高, 其中挥发性成分香茅醇、壬酸、2-羟基-4-甲基戊酸乙酯、2-甲基丁酸甲酯、未知物 2、6 和 10 为普通刺梨所特有; 无籽刺梨中的 4 种醛类[(*E,E*)-2,4-癸二烯醛、(*E*)-2-己烯醇、辛醛等)、4 种酯类(乙酸己酯、丙酸异丁酯、乙酸戊酯等)、3 种酮类(β -大马士酮、2-丁酮、环己酮)、2 种醇类(1-戊醇、异戊醇)和 1 种含硫的醚类(二甲基硫醚)含量最高, 其中挥发性成分 2-甲基丁醛、二甲基硫醚和未知物 17 为无籽刺梨所特有。

植物挥发性成分主要来自于脂肪酸代谢、氨基酸代

谢和萜类合成途径, 有研究表明, 同属不同品种的植物之间由于挥发性成分的组分和含量不同, 其果实将具有独特的香味, 这与植物的次生代谢会受到不同品种、栽培条件等多种因素的影响有关^[33]。普通刺梨和无籽刺梨挥发性成分的差异会使两者风味存在差异。如普通刺梨特有的香茅醇具有新鲜玫瑰似特殊香气, 壬酸会带来椰子香, 而无籽刺梨特有的二甲基硫醚则给样品大蒜香, 普通刺梨中含量更丰富的酯类赋予果实香甜味, 含量更丰富的醛类则赋予青香。

2.4 两种刺梨挥发性成分主成分分析

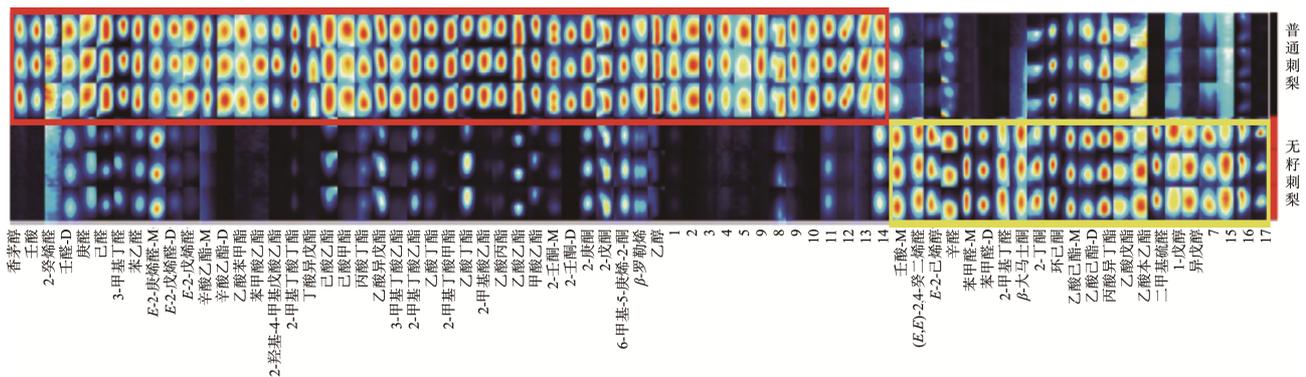
从图 4 可知, 第一主成分(PC1)的贡献率为 95%, 第二主成分(PC2)的贡献率为 3%, 两种主成分的累计贡献率为 98%, 表明两种主成分的信息能代表两种刺梨样品风味的主要特征。另外从图 4 中很明显看出, 两种刺梨各自聚类, 且相隔距离很远, 表明两种刺梨挥发性成分存在显著差异。



注: 横坐标 1.0 处红色竖线为反应离子峰, 峰两侧的每一个点代表一种挥发性有机物。蓝色区域说明该物质在无籽刺梨中较普通刺梨中低, 如图中 a 区域, 红色区域说明该物质在无籽刺梨中较普通刺梨中多, 如图中 b 区域。同样的, 颜色越深, 说明差异越大。

图 2 刺梨与无籽刺梨中挥发性成分的 GC-IMS 差异谱图

Fig.2 GC-IMS differential spectra of volatile components in *Rosa roxburghii* Tratt and *Rosa sterilis*



注: 每一行代表一个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样品中的信号峰; -M、-D 表示同一个物质的单体 (Monomer) 与二聚体 (Dimer), 数字编号的是未鉴定出的峰; 红框区域为普通刺梨的特征峰区域, 黄框区域为无籽刺梨的特征峰区域。

图 3 刺梨与无籽刺梨挥发性成分指纹图谱

Fig.3 Volatile components fingerprint of volatile components of *Rosa roxburghii* Tratt and *Rosa sterilis*

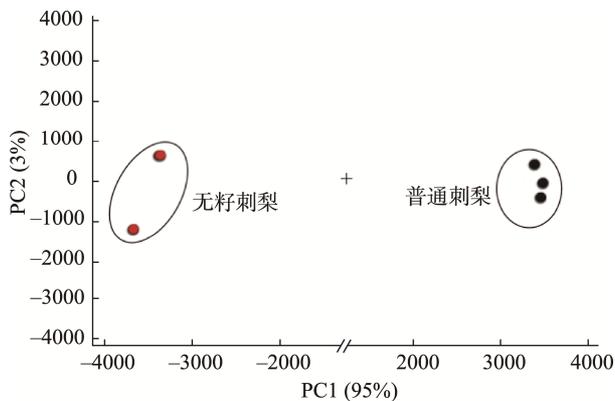


图 4 刺梨与无籽刺梨主成分分析图

Fig.4 Principal component analysis plot of volatile components of *Rosa roxburghii* Tratt and *Rosa sterilis*

3 讨论与结论

有研究指出, 果实香气物质中的直链脂肪族醇、醛、酮和酯类物质主要来源于脂肪酸氧化; 支链脂肪族醇、醛、酮和酯类物质主要来源于氨基酸代谢; 萜类化合物主要来源于萜类合成途径^[33]。从本研究结果可知, 两种刺梨果实中的挥发性成分以直链脂肪族物质为主, 普通刺梨中有来自萜类合成途径的两种萜类, 结合文献研究分析^[33], 在两种刺梨果实成熟过程中, 脂肪酸的 β 氧化过程比较活跃, 产生了较多的直链脂肪族醇、醛、酮和酯类, 但由于不同果品脂肪酸 β -氧化酶活性和专一性决定了丁酸、乙酸形成相应酯的转化速率及其比例, 可能是两种刺梨果实中这些挥发性物质浓度有差异的原因之一。

但每一种香气成分对果实香味的贡献取决于其风味阈值, 只有含量超过其味感阈值的少数物质对果实的风味起重要作用。本研究仅仅对两种刺梨果实的挥发性成分进行定性分析, 虽然能从指纹图谱中各物质颜色深浅对物质含量进行比较, 但由于没有对挥发性差异成分进行定量分析, 所以不能判断两种刺梨的特征香味成分, 在后续的研究中可增加对挥发性成分的定量分析, 结合相关阈值确定其特征香味物质。另外, 本研究仅对某一个时间、地点采集到的刺梨挥发性成分进行了分析, 所得实验数据对研究刺梨挥发性成分还有欠缺。下一步还可对不同成熟期、不同地点的刺梨挥发性成分做进一步研究。

综上, 本研究采用 GC-IMS 从无籽刺梨和普通刺梨中共检出 73 种挥发性成分, 但由于 GC-IMS 内置软件的数据库还不够完善, 故只鉴定出其中的 56 种挥发性成分, 包括酯类 25 种、醛类 15 种、酮类 8 种、醇类 4 种、酸类 1 种、硫醚 1 种、萜类 2 种。通过构建刺梨的 GC-IMS 风味指纹图谱, 能很好分辨两种刺梨的特征风味物质的差异。其中, 香茅醇(呈玫瑰香)、壬酸(呈尘土气味)、2-羟基-4-甲基戊酸乙酯(呈果香)、2-甲基丁酸甲酯(呈醚香、果香、青香)为普通刺梨特有挥发性成分, 2-甲基丁醛(呈坚果香)、二甲基硫醚(呈大蒜香)为无籽刺梨特有挥发性成分。与付慧晓等^[17]和张丹等^[18]的研究结果相比, GC-IMS 检测出的刺梨和无籽刺梨挥发性成分种类与 GC-MS 具有明显的不同, 付慧晓等^[17]的研究结果表明, 从普通刺梨和无籽刺梨中共检出了 49 种挥发性成分, 其中烯类 20 种、酯类 12 种, 醛类和醇类各 5 种、烷烃类 3 种、酸、酮、醚、芳香类各 1 种, 而张丹等^[18]的研究结果则显示, 从普通刺梨和无籽刺梨中共检出了 59 种挥发性成分, 其中烯类 19 种、酯类 16 种、醇类 10 种、醛类 7 种、酸类 3 种、酮、呋喃、醚、烷烃类各 1 种。本研究的结果与上述两人的研究结果呈现差异的主要原因是 GC-IMS 在检测小分子挥发性成分的灵敏度相较于 GC-MS 更高。表明 GC-IMS 可作为研究样品挥发性成分方法的很好补充, 本研究为刺梨挥发性风味物质及不同品种刺梨的风味鉴别提供理论依据和技术支持。

参考文献

- [1] 杜薇, 刘国文. 刺梨总黄酮的含量测定及资源利用[J]. 食品科学, 2003, 24(1): 112-114.
- [2] DU W, LIU GW. Determination of content of total flavonoids in Cili and resources development prospect [J]. Food Sci, 2003, 24(1): 112-114.
- [3] 安华明, 刘明, 杨曼, 等. 刺梨有机酸组分及抗坏血酸含量分析[J]. 中国农业科学, 2011, 44(10): 2094-2100.
- [4] AN HM, LIU M, YANG M, et al. Analysis of main organic acid compositions in *Rosa roxburghii* Tratt [J]. Sci Agric Sin, 2011, 44(10): 2094-2100.
- [5] 唐健波, 肖雄, 杨娟, 等. 响应面优化超声辅助提取刺梨多糖工艺研究[J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(2): 314-320.
- [6] TANG JB, XIAO X, YANG J, et al. Optimization of ultrasonic assisted extraction of polysaccharides from *Rosa roxburghii* Tratt using response surface methodology [J]. Nat Product Res Dev, 2015, 27(2): 314-320.
- [7] 吴素玲, 张卫明, 孙晓明, 等. 刺梨 SOD 活力测定研究[J]. 食品科学, 2005, 26(11): 58-62.
- [8] WU SL, ZHANG WM, SUN XM, et al. Studies on determination of SOD activity in *Rosa roxburghii* Tratt [J]. Food Sci, 2005, 26(11): 58-62.
- [9] 孙红艳, 胡凯中, 郭志龙, 等. 超声波法提取刺梨多酚的工艺优化及体外抑菌活性研究[J]. 中国食品添加剂, 2016, (2): 57-61.
- [10] SU HY, HU KZ, GUO ZL, et al. Study on the extraction technology and antibacterial activity of polyphenols from fruits of *Rosa roxburghii* Tratt by ultra sonic assistance [J]. China Food Addit, 2016, (2): 57-61.
- [11] 何江, 张爱华, 李军, 等. 强化 SOD 刺梨汁对燃煤污染型砷中毒患者的排砷解毒作用及抗氧化能力的影响[J]. 中华地方病学杂志, 2008, 27(1): 92-94.
- [12] HE J, ZHANG AIH, LI J, et al. Observation on effect of SOD enriched cili juice on arsenic excretion and anti-oxidation in arsenism patients caused by coal-burning [J]. Chin J Endemiol, 2008, 27(1): 92-94.
- [13] 张晓玲, 瞿伟菁, 孙斌, 等. 刺梨黄酮的体外抗氧化作用[J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(4): 396-400.
- [14] ZHANG XL, QU WJ, SUN B, et al. Antioxidant effect of flavonoids from *Rosa roxburghii* Tratt in vitro [J]. Nat Product Res Dev, 2005, 17(4): 396-400.
- [15] 方玉梅, 韩世明. 刺梨根、茎、叶中黄酮的抗氧化活性[J]. 北方园艺, 2021, (14): 51-54.
- [16] FANG YM, HAN SM. Antioxidant activity of flavonoids from roots, stems and leaves of *Rosa roxburghii* Tratt [J]. North Hortic, 2021, (14): 51-54.
- [17] 戴志凯, 余丽梅, 杨小生, 等. 刺梨三萜化合物 CL1 体外抗人子宫内腺癌作用[J]. 时珍国医国药, 2011, 22(7): 1656-1658.
- [18] DAI ZK, YU LM, YANG XS, et al. Effect of triterpenoids CL1 from *Rosa roxburghii* Tratt on human endometrial adenocarcinoma in vitro [J]. Lishizhen Med and Materia Med, 2011, 22(7): 1656-1658.
- [19] LIU W, LI SY, HUANG XE, et al. Inhibition of tumor growth in vitro by a combination of extracts from *Rosa roxburghii* Tratt and fagopyrum cymosum [J]. Asian Pac J Cancer Prev, 2012, 13(5): 2409-2414.
- [20] 汪俊军, 刘小传, 刘效林, 等. 刺梨汁对金黄地鼠的抗动脉粥样硬化作用[J]. 中国动脉硬化杂志, 2001, 9(1): 17-20.
- [21] WANG JJ, LIU XC, LIU XL, et al. Effect of *Rose roxburghii* Tratt juice on atherosclerosis in hypercholesterolemic hamsters [J]. Chin J Arterios, 2001, 9(1): 17-20.
- [22] 胡文尧, 白焰, 韩宪法, 等. 刺梨抗动脉粥样硬化作用的研究[J]. 中国药理学杂志, 1994, 29(9): 529-532.
- [23] HU WY, BAI Y, HAN XF, et al. Anti-atherosclerosis effect of *Rosa roxburghii* Tratt [J]. Chin Pharm J, 1994, 29(9): 529-532.
- [24] 张晓玲, 瞿伟菁, 孙斌, 等. 刺梨黄酮对实验性糖尿病的预防作用[J]. 营养学报, 2004, 26(6): 474-476.
- [25] ZHANG XL, QU WJ, SUN B, et al. The preventive effect of flavonoid of *Rosa roxburghii* Tratt on diabetic mice [J]. Acta Nutr Sin, 2004, 26(6): 474-476.
- [26] 梁欣妍, 张瑜, 丁筑红. 挤压超微粉碎刺梨果渣对糖尿病小鼠血糖及组织抗氧化活性的影响[J]. 食品科技, 2017, 42(10): 97-101.
- [27] LIANG XY, ZHANG Y, DING ZH. Effects of the extrusion-and-superfine rinding *Rosa roxburghii* pomace on glycemia and antioxidant activity in diabetic mice [J]. Food Sci Technol, 2017, 42(10): 97-101.

- [15] 时圣德. 贵州蔷薇属新分类群[J]. 贵州科学, 1985, 9(1): 11–12.
SHI SD. New taxa of *Rosa* from Guizhou [J]. Guizhou Sci, 1985, 9(1): 11–12.
- [16] 杨皓, 李婕玲, 范明毅, 等. 无籽刺梨研究进展与展望[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(10): 38–42.
YANG H, LI JL, FAN MY, *et al.* Research progress and prospect of *Rosa sterilis* [J]. Jiangsu Agric Sci, 2016, 44(10): 38–42.
- [17] 付慧晓, 王道平, 黄丽荣, 等. 刺梨和无籽刺梨挥发性香气成分分析[J]. 精细化工, 2012, 29(9): 875–878.
FU XH, WANG DP, HUANG LR, *et al.* Analysis of the volatile aroma compounds of *Rosa roxburghii* Tratt and *Rosa sterilis* [J]. Fine Chem, 2012, 29(9): 875–878.
- [18] 张丹, 韦广鑫, 王文, 等. 安顺普定刺梨与无籽刺梨营养成分及香气物质比较研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(12): 149–154, 177.
ZHANG D, WEI GX, WANG W, *et al.* Comparative research on basic ingredients and volatile aroma compounds of *Rosa roxburghii* Tratt and *Rosa sterilis* D.shi [J]. Sci Technol Food Ind, 2016, 37(12): 149–154, 177.
- [19] 谭艳, 王国庆, 吴锦铸, 等. 基于 GC-MS 与 GC-IMS 技术对四种柚皮精油挥发性风味物质的检测[J]. 食品工业科技, 2021, 42(15): 256–268.
TAN Y, WANG GQ, WU JZ, *et al.* Analysis of volatile flavour components in four pomelo peel essential oils based on GC-MS and GC-IMS [J]. Sci Technol Food Ind, 2021, 42(15): 256–268.
- [20] 周倩, 戴衍朋, 郭威, 等. 基于顶空-气相色谱-离子迁移谱的生、炙甘草饮片挥发性有机物指纹图谱分析[J]. 中国中药杂志, 2020, 45(16): 3857–3862.
ZHOU Q, DAI YP, GUO W, *et al.* Analysis of volatile organic compounds (VOCs) fingerprint of raw and honey-fried licorice based on headspace-gas-chromatography ion-mobility spectrometry (HS-GC-IMS) [J]. China J Chin Mater Med, 2020, 45(16): 3857–3862.
- [21] 杨冰月, 罗瑶, 姬海月, 等. 基于 HS-GC-IMS 技术分析款冬花蜜炙前后挥发性有机物的差异性[J]. 中草药, 2022, 53(6): 1854–1861.
YANG BY, LUO Y, JI HY, *et al.* Analysis of volatile organic compounds of raw and honey baked *Farfarae flos* based on headspace-gas-chromatography ion-mobility spectrometry [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2022, 53(6): 1854–1861.
- [22] TIAN H, WEN H, YANG X, *et al.* Exploring the effects of anthocyanins on volatile organic metabolites of alzheimer's disease model mice based on HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. Microchem J, 2021, 162: 105848.
- [23] 王彤, 曾沛炎, 王明蝶, 等. 基于气相离子迁移谱研究肺隐球菌患者呼出气中特征挥发性有机物[J]. 分析测试学报, 2020, 39(4): 467–472.
WANG T, ZENG PY, WANG MD, *et al.* Investigation on characteristic VOCs in exhaled breath of patients suffering pulmonary cryptococcal disease by gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2020, 39(4): 467–472.
- [24] 杨晓芳, 焦茹媛, 朱新梦, 等. 抗生素发酵制药工程中异味的特征与关键污染物识别[J]. 环境工程学报, 2020, 14(8): 2020–2029.
YANG XF, JIAO RY, ZHU XM, *et al.* Profiling and identification of fermentation odorants from industrial production of antibiotics [J]. Chin J Environ Eng, 2020, 14(8): 2020–2029.
- [25] 敬思群, 吴飞虎, 程金生, 等. GC-IMS 技术与 HS-SPME/GC-MS 技术分析 3 种茶叶风味成分[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(8): 167–176.
JING SQ, WU FH, CHENG JS, *et al.* Detection of flavor components in three tea products by GC-IMS combined with HS-SPME/GC-MS [J]. Food Res Dev, 2022, 43(8): 167–176.
- [26] 曾桥, 吕生华, 段洁, 等. 基于气相离子迁移谱技术分析杜仲叶茯砖茶加工过程中挥发性成分[J]. 食品工业科技, 2021, 42(21): 73–82.
ZENG Q, LV SH, DUAN J, *et al.* Analysis of volatile compounds in the manufacturing process of eucommia ulmoides leaves fu brick tea based on gas chromatography-ion mobility spectrometry method [J]. Sci Technol Food Ind, 2021, 42(21): 73–82.
- [27] 徐丽萍, 郝凤娇, 任宏伟, 等. 蜂蜜酒发酵前后挥发性风味成分的迁移变化[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(14): 4626–4633.
XU LP, HAO FJ, REN HW, *et al.* Migration and change of volatile flavor components in mead before and after fermentation [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(14): 4626–4633.
- [28] ZHU W, BENKOWITZ F, KILMARTIN PA. Volatile-based prediction of sauvignon blanc quality gradings with static headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) and interpretable machine learning techniques [J]. J Agric Food Chem, 2021, 69(10): 3255–3265.
- [29] 朱联旭, 李崇勇, 孟怡璠, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱分析镇巴腊肉贮藏过程中挥发性风味成分变化[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(15): 4832–4839.
ZHU LX, LI CY, MENG YF, *et al.* Analysis of the volatile flavor compound changes of Zhenba bacon during storage based on gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(15): 4832–4839.
- [30] 钱建中, 陈通, 赵明月, 等. 不同干燥条件下猪肉脯风味指纹图谱的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(18): 7397–7402.
QIAN JZ, CHEN T, ZHAO MY, *et al.* Study on flavor fingerprint of dried pork slices under different drying conditions [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(18): 7397–7402.
- [31] 陈兴银, 石建明, 彭昌琴, 等. 雄性不育无籽刺梨花药发育过程中生理特性的初步研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2018, 26(6): 604–610.
CHEN XY, SHI JM, PENG CQ, *et al.* Studies on physiological and biochemical characters of male sterile *Rosa sterilis* during anther development stage [J]. J Trop Subtropical Bot, 2018, 26(6): 604–610.
- [32] 段亮亮, 田兰兰, 郭玉蓉, 等. 采用主成分分析法对六个苹果品种果实香气分析及分类[J]. 食品工业科技, 2012, 33(3): 85–88, 267.
DUAN LL, TIAN LL, GUO YR, *et al.* Principle component analysis and classification of aroma components of six apple cultivars [J]. Sci Technol Food Ind, 2012, 33(3): 85–88, 267.
- [33] 李秋棉, 罗均, 李雪萍, 等. 果实香气物质的合成与代谢研究进展[J]. 广东农业科学, 2012, 39(19): 104–107.
LI QJ, LUO J, LI XP, *et al.* Advances in the study on the biosynthesis and metabolism of volatile compounds in fruits [J]. Guangdong Agric Sci, 2012, 39(19): 104–107.

(责任编辑: 郑丽 张晓寒)

作者简介



赵荣飞, 硕士, 副教授, 主要研究方向为天然产物提取与检测。

E-mail: 44723318@qq.com