

doi: 10.12452/j.fxcxb.25061502

基于HS-GC-IMS技术解析不同干燥工艺对西红花挥发性成分的影响

王嘉习¹, 吴风云¹, 张弛¹, 骆紫义¹, 洪丹尧¹, 高爽¹, 栾洁²,
巴剑波^{2*}, 陆颖洁^{1*}, 韩婷^{1*}

(1. 中国人民解放军海军军医大学 药学院, 上海 200433; 2. 中国人民解放军海军特色医学中心, 上海 200433)

摘要: 该研究通过顶空-气相色谱-离子迁移谱(HS-GC-IMS)技术, 对西红花鲜样和不同干燥方法(阴干、加热板干燥、烘箱干燥、真空干燥及冻干)样品中的75个挥发性化合物进行定性和相对定量分析, 并构建了西红花挥发性成分的指纹图谱。通过聚焦于西红花不同干燥过程中挥发性成分的动态变化, 运用主成分分析、偏最小二乘判别分析和聚类热图对样品进行识别和差异性分析, 筛选出27种关键差异化合物, 解析不同干燥工艺对西红花中挥发性成分的影响, 揭示了不同干燥方法通过不同程度作用于西红花中物理(高温挥发)、化学(光热分解)、生化反应影响西红花中的挥发性成分, 造成西红花药材品质的多样性。阴干样本中的挥发性成分种类最丰富, 加热板干燥样本中的藏红花醛含量最高(2.91 mg/g), 烘箱和真空干燥样本中的酯类和酮类丰度最高, 冻干样本中的成分稳定性最高。研究可为未来根据实际应用场景选择不同的干燥方法提供理论指导。

关键词: 西红花; 干燥工艺; 挥发性成分; 顶空-气相色谱-离子迁移谱; 藏红花醛

中图分类号: O657.7; R282 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)01-0050-11

Analysis of the Effect of Different Drying Processes on the Volatile Components in Saffron by HS-GC-IMS

WANG Jia-xi¹, WU Feng-yun¹, ZHANG Chi¹, LUO Zi-yi¹, HONG Dan-yao¹, GAO Shuang¹,
LUAN Jie², BA Jian-bo^{2*}, LU Ying-jie^{1*}, HAN Ting^{1*}

(1. School of Pharmacy, Naval Medical University, Shanghai 200433, China;
2. Naval Medicine Center of PLA, Shanghai 200433, China)

Abstract: In this study, headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) was employed to qualitatively and quantitatively analyze 75 volatile compounds in fresh saffron samples and those subjected to various drying methods (shade-drying, hot plate-drying, oven-drying, vacuum-drying, and freeze-drying), and a fingerprint profile of volatile components in saffron was established. By focusing on the dynamic changes of volatile components during different drying processes, principal component analysis (PCA), partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA), and clustered heatmap analysis were applied to discriminate and analyze differences among samples. Twenty-seven key differential compounds were screened to elucidate the effects of different drying techniques on the volatile components of saffron. The results revealed that different drying methods affect the volatile components through varying degrees of physical (high-temperature volatilization), chemical (photothermal decomposition), and biochemical reactions, thereby influencing the diversity in the quality of saffron: shade-dried samples contained the richest variety of volatile components; hot plate-dried samples had the highest content of safranal (2.91 mg/g); oven-dried and vacuum-dried samples showed the highest abundance of esters and ketones; freeze-dried samples exhibited the highest compositional stability. This study provides theoretical guidance for selecting ap-

收稿日期: 2025-06-15; 修回日期: 2025-08-26

基金项目: 海军军医大学药理学系雏鹰计划

* 通讯作者: 韩婷, 博士, 教授, 研究方向: 中药活性物质及品质调控, E-mail: hanting@smmu.edu.cn
陆颖洁, 博士, 讲师, 研究方向: 中药活性物质的原位表征, E-mail: fgbddxc@126.com
巴剑波, 博士, 教授, 研究方向: 药物生物安全, E-mail: bevon@126.com

网络首发日期: 2025-11-28

appropriate drying methods based on practical application scenarios.

Key words: saffron; drying process; volatile components; HS-GC-IMS; safranal

西红花为鸢尾科植物番红花(*Crocus sativus* L.)的干燥柱头^[1],《本草纲目》中记载其具有活血化瘀、解郁安神等功效,现代研究表明,西红花具有保护肝肾、抗肿瘤、保护神经系统及心血管系统等药理作用^[2]。随着西红花种植规模与产量的持续增长,如何提升其品质稳定性已成为西红花产业发展的核心科学问题。在采后加工环节中,干燥工艺作为品质形成的关键控制点,与西红花药材的最终质量密切相关。干燥过程中的温湿度将直接影响酶促反应速率及微生物的存活率,从而控制有效成分降解,确保其临床功效的稳定性^[3]。但目前对于西红花的干燥工艺无统一规范,中国河南省地方标准(DB41/T 2013-2020)中指出:柱头采收后需置于阴凉通风处阴干,或采用40℃以下低温烘干干燥工艺^[4]。浙江省地方标准《西红花生产技术规程》(DB33/T 530-2014)规定,西红花需要低温60℃以下烘干^[5]。大规模种植户在实际生产过程中采用依靠人工经验的隔水蒸干法,小规模个体户则采用加热板干燥法。因此,对不同干燥工艺获得的西红花进行系统研究,对于规范当前西红花前处理过程、提高其品质有重要意义。

作为一种珍贵的食品香料,西红花中的挥发性成分和风味组成是评价其质量的重要因素之一。如藏红花醛具有独特的香气和多种生物活性(如抗氧化、抗肿瘤、神经保护)等。目前,对西红花干燥工艺的研究主要集中在宏观品质评价(如色泽、水分含量)和非挥发性活性成分(如西红花苷)的检测^[6-7],而对于西红花中重要挥发性成分的动态变化关注较少。在检测技术层面,常用的气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术虽然可定性定量分析挥发性化合物,但对痕量挥发性组分分析的灵敏度有限,且难以区分同分异构体,无法全面解析干燥过程中复杂香气成分的交互作用^[8-9]。这些局限性使得GC-MS在挖掘西红花中更多挥发性成分方面仍存在挑战。近年来,顶空-气相色谱-离子迁移谱(HS-GC-IMS)技术凭借其高灵敏度、无需复杂前处理和卓越的异构体分辨能力,成为食品与中药材挥发性成分分析领域的重要工具^[10]。该技术通过结合气相色谱的分离能力与离子迁移谱的快速检测优势,可实现数百种挥发性有机物的非靶向筛查与三维图谱可视化,特别适用于热加工过程中痕量香气物质的动态追踪^[11-12]。相较于传统GC-MS,HS-GC-IMS具有更低的检出限,在实时原位分析和应对基质效应方面表现优异,为揭示不同干燥工艺对西红花挥发性成分的细微影响提供了全新支持。

本研究旨在通过系统整合HS-GC-IMS技术与多元统计分析,阐明烘箱干燥、加热板干燥、真空干燥、阴干和冻干5种干燥工艺对西红花中关键挥发性成分的保留规律与品质调控机制。不仅为西红花干燥工艺的选择和优化提供理论依据,还将推动西红花加工产业标准化升级,为我国西红花药材的品质稳定提供支持,助力传统药材品质评价体系的现代化转型。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 FlavourSpec®气相色谱-离子迁移谱联用仪(山东海能科学仪器有限公司),电热恒温鼓风干燥箱(型号:DHG-9203A,上海一恒科技有限公司),加热板(型号:KWF-1500,中山市爱拓思电器有限公司),真空干燥器(型号:DZF-6050,巩义市予华仪器有限责任公司),冻干仪机(型号:DGJ-10C/10E,上海博登生物科技有限公司),电子天平(型号:PX85ZH/PMK,奥豪斯仪器(常州)有限公司)。

1.1.2 试剂 5批西红花样品购于上海崇明(上海恒品西红花种植专业合作社),采收时间为2023年11月。批号分别为:20231113、20231116、20231120、20231124、20231127。其中加热板干燥的西红花由采收基地直接干燥获得,干燥方法见“1.2.1”。西红花样本由浙江中医药大学秦路平教授鉴定为*Crocus sativus* L.的新鲜柱头,保存在海军军医大学药系生药学教研室。

1.2 实验方法

1.2.1 不同西红花的干燥工艺 烘箱热风干燥法:将西红花平铺于样品盘中,温度设置为60℃,干燥时间为30 min;加热板干燥法:将西红花平铺于样品盘中,上面覆盖一层硅胶垫,温度设置为90℃,干燥时间为20 min;真空干燥法:将西红花样本放入真空干燥箱中,压力设定为0.1 MPa,干

燥时间为 12 h; 冷冻干燥法: 将新鲜的西红花柱头置于 -20°C 中冷冻 12 h 后取出, 放入冷冻干燥机中 24 h; 阴干: 在 15°C , 相对湿度 35% 的环境下自然干燥 3 d。

1.2.2 检测条件 自动顶空进样单元: 顶空取样, 以 500 r/min 转速孵化, 进样量 500 μL , 并在进样周期内冲洗 1 min, 避免冷凝效应。GC-IMS 单元: 气相色谱柱的温度为 60°C , GC 和 IMS 的载气和漂移气均为氮气(纯度 $\geq 99.99\%$), 流速如下: 0~2 min, 2.0 mL/min; 2~10 min, 10 mL/min; 10~20 min, 50 mL/min; 20~30 min, 100 mL/min。IMS 采用 3H 放射电离源和漂移管(长度: 98 mm), 漂移电压为 5 kV, 温度为 60°C , 漂移气体流速为 150 mL/min, 电离模式采用正离子模式。

1.2.3 样品制备 分别称取 150 mg 不同方法干燥的西红花样品, 置于 20 mL 顶空进样瓶中, 60°C 孵育 10 min 后按照“1.2.2”方法进行测定。

1.2.4 数据处理分析 通过 VOCal 软件查看分析谱图, 使用 NIST 和 IMS 数据库对挥发性成分进行定性和定量分析; 利用 Reporter 插件对比各样品间的谱图差异, Gallery Plot 插件对比指纹图谱。主成分分析(PCA)、偏最小二乘判别分析(PLS-DA)分析使用 SIMCA 14.1 软件完成, 聚类热图通过可视化多变量数据聚类分析网络平台(<https://hiplot.cn/>)绘制。

2 结果与讨论

2.1 不同干燥方法的西红花性状

如图 1 所示, 同一起来源的新鲜西红花样品经不同干燥方法: 烘箱干燥(A)、加热板干燥(B)、真空干燥(C)、阴干(D)、冷冻干燥(E)处理后, 性状呈现明显的差异。根据《中国药典》(2025 版)^[1], 西红花性状应呈线形, 三分枝, 长约 3 cm; 暗红色, 上部较宽而略扁平, 顶端边缘显不整齐的齿状, 内侧有一短裂隙, 下端有时残留一小段黄色花柱; 体轻, 质松软, 无油润光泽, 干燥后质脆易断。从图 1 中可以看出, 不同干燥方法的西红花在形态方面: 加热板干燥>烘箱干燥>真空干燥>阴干>冷冻干燥, 加热板干燥的样品形态保持最好, 可能是由于使用加热板干燥时西红花表面覆盖了一层硅胶垫, 有利于维持西红花的形态。烘箱干燥、真空干燥和阴干的样品均有一定程度的皱缩, 整体形态保持较好, 冻干样品由于低温环境破坏细胞结构, 使样品更加脆弱易损, 影响其完整性。色泽方面: 加热板干燥>冷冻干燥>阴干=烘箱干燥=真空干燥, 加热板干燥的样品颜色饱满均匀, 冷冻干燥的样品颜色鲜亮, 阴干、烘箱干燥和真空干燥的样品颜色较暗沉。长度方面: 加热板干燥(平均长度 3.0 cm)>烘箱干燥(平均长度 2.7 cm)>真空干燥(平均长度 2.3 cm)>阴干(平均长度 2.2 cm)>冷冻干燥(平均长度 2.0 cm), 加热板干燥的样品舒展程度最高, 烘箱干燥、真空干燥和阴干的样品差别较小, 冷冻干燥的样品长度最短。

2.2 气相色谱-离子迁移谱分析

基于 HS-GC-IMS 对新鲜西红花样品和不同干燥方法(烘箱干燥、加热板干燥、真空干燥、阴干和冷冻干燥)处理后的西红花样品进行分析, 将漂移时间和反应离子峰(RIP)位置进行归一化处理后, 获得新鲜西红花样品和不同干燥方法西红花样品的 GC-IMS 谱图(图 2), RIP 右侧的每个点表示从样品中检测到的挥发性成分, 横坐标为漂移时间, 纵坐标为气相色谱保留时间, 颜色代表各物质的信号强度, 红色表示信号强度高, 蓝色表示信号强度低, 颜色越深, 强度越大。从图 2 可以看出, 大部分信号出现在保留时间 50~380 s(红框)、420~550 s(橙框)、700~1100 s(黄框)区段内和漂移时间 1.00~2.00 ms 之间, 不同样品中信号的数量和强度差别较大, 说明经不同干燥方法处理的西红花样品在挥发性化合物种类和含量上有较大差别, 如阴干的西红花样品中化合物种类明显增多, 化合物含量也与其他样品有显著差异; 冻干的西红花样品中化合物种类较鲜样略有减少, 多数含量下降明显; 加热板干燥的样

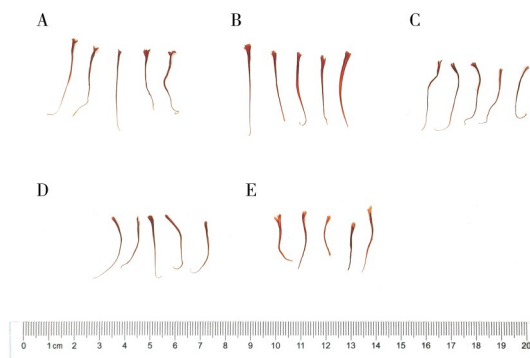


图 1 不同烘干方式获得的西红花柱头
Fig. 1 Saffron stigmas obtained by different drying methods

A: oven-dried; B: hot plate-dried; C: vacuum-dried; D: shade-dried; E: freeze-dried(A: 烘箱干燥; B: 加热板干燥; C: 真空干燥; D: 阴干; E: 冷冻干燥)

品中化合物种类较鲜样略有不同,部分化合物的含量明显提升;真空干燥和烘箱干燥的样品中化合物种类相近,含量有所不同。GC-IMS谱图展示的化合物横纵坐标参数和信号强度可为后续化合物的定性和半定量分析提供依据。

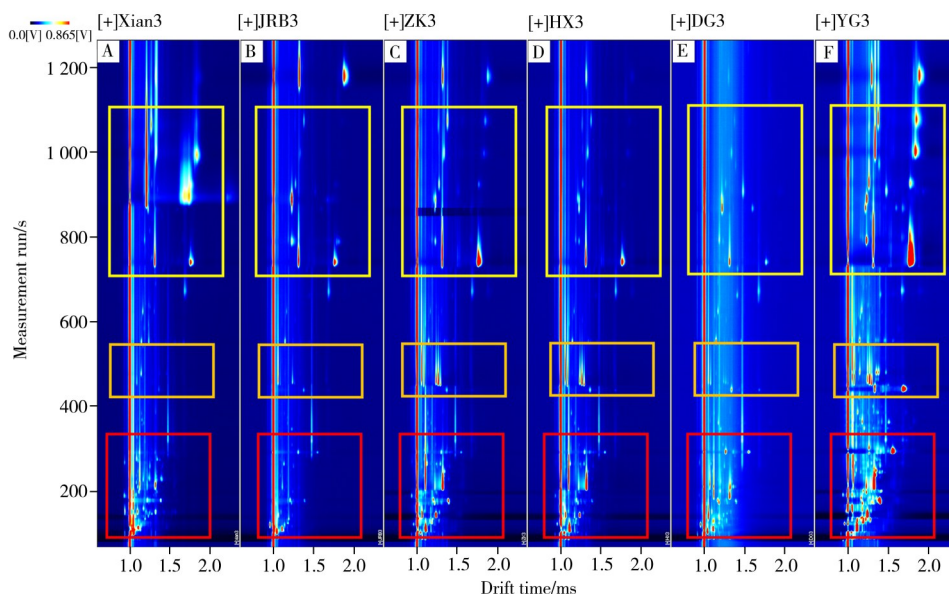


图2 不同样品的HS-GC-MS二维图谱

Fig. 2 Two-dimensional HS-GC-IMS spectra of different samples

A: fresh sample(Xian); B: hot plate-dried(JRB); C: vacuum-dried(ZK); D: oven-dried(HX); E: freeze-dried(DG); F: shade-dried(YG)

在GC-IMS谱图的基础上,以鲜样为基准得到的离子迁移谱差异图可进一步说明阴干、冻干、加热板干燥、真空干燥和烘箱干燥样品与新鲜样品之间化合物种类和含量的差异。从图3中可以看出,不同样品间的挥发性化合物差异主要集中在保留时间0~400 s范围和漂移时间0.8~1.8 ms范围(绿框),相对于其他干燥方法样品,阴干样品的蓝色区域明显较小,说明阴干可以减少部分挥发性化合物的损失,同时,阴干样品中有较多特有红色区域,说明阴干过程中产生了部分鲜样中没有的化合物;而相对于其他干燥方法样品,加热板干燥的样品则有大面积蓝色区域,说明在加热板干燥过程中会损失更多的挥发性化合物。

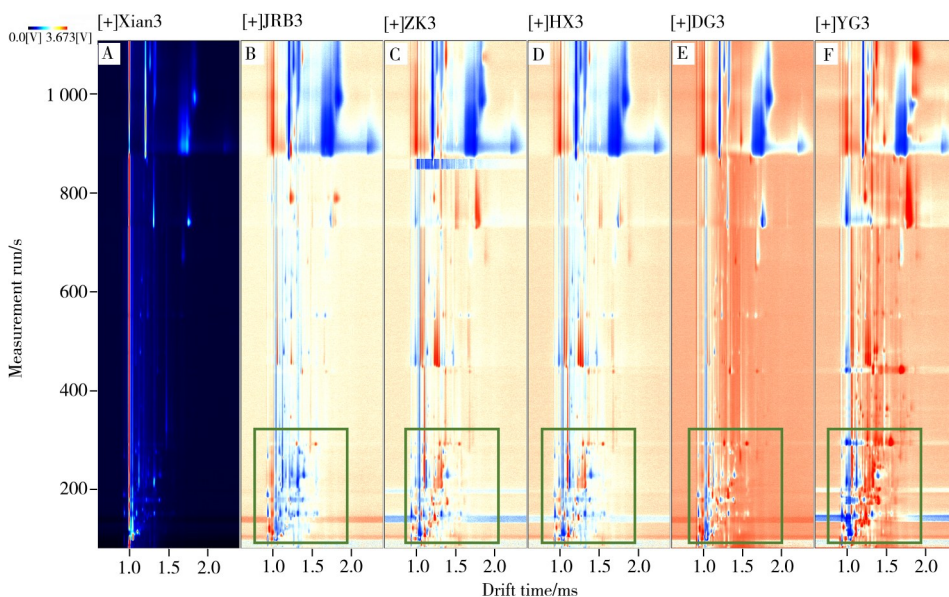


图3 以西红花鲜样为基准的HS-GC-MS二维差异图谱

Fig. 3 Difference spectra of HS-GC-IMS relative to fresh saffron

A: fresh sample; B: hot plate-dried; C: vacuum-dried; D: oven-dried; E: freeze-dried; F: shade-dried

2.3 定性鉴别分析

基于HS-GC-IMS从新鲜的西红花样品和不同干燥方法处理后的西红花样品中共检测出75个挥发性化合物,经过NIST和IMS数据库比对,确定68个已知的挥发性化合物(见表1)。其中,酮类14个,醛类13个,酯类15个,醇类9个,萜烯类5个,烃类5个,有机酸类3个,呋喃类和吡嗪类各2个;此外,还检测出8个二聚体化合物:藏红花醛、(*E, E*)-2, 4-辛二烯醛、异佛尔酮、4-酮基异佛尔酮、葫芦巴内酯、芳樟醇、异蒲勒醇和对伞花烃。在挥发性化合物分离和鉴定过程中,检测技术的不同会影响所检测化合物的浓度^[13]。相较于当前西红花挥发性成分研究中最常用的GC-MS技术,本研究通过HS-GC-IMS技术的高灵敏度和便捷前处理实现了对西红花中挥发性成分的高保真检测,在鲜品西红花和不同干燥方法西红花样品中成功检测到8个挥发性化合物的二聚体,同时根据相同的漂移时间确定了多对同分异构体,如(*E*)-2-庚烯醛和3-庚烯-2-酮,为揭示西红花干燥过程中的风味变化提供了更多依据^[14]。

表1 西红花样品中挥发性成分定性分析

Table 1 Qualitative analysis of volatile components in saffron samples

No.	Category	Volatile compound	CAS#	Molecular formula	M_w	Retention index	Retention time/s	Drift time/a. u.
1	醛	Butanal(丁醛)	123-72-8	C ₄ H ₈ O	72.1	857.6	113.6	1.110
2		Heptanal(庚醛)	111-71-7	C ₇ H ₁₄ O	114.2	897.4	152.2	1.334
3		Butanal, 3-methyl-(3-甲基丁醛)	590-86-3	C ₅ H ₁₀ O	86.1	916.8	178.3	1.396
4		Benzaldehyde(苯甲醛)	100-52-7	C ₇ H ₆ O	106.1	958.4	266.4	1.083
5		Benzaldehyde-d(苯甲醛二聚体)	100-52-7	C ₇ H ₆ O	106.1	964.6	263.1	1.252
6		(<i>E</i>)-Hept-2-enal((<i>E</i>)-2-庚烯醛)	18829-55-5	C ₇ H ₁₂ O	112.2	982.1	303.3	1.263
7		Pentanal(戊醛)	110-62-3	C ₅ H ₁₀ O	86.1	931.9	201.5	1.414
8		Benzene acetaldehyde(苯乙醛)	122-78-1	C ₈ H ₈ O	120.2	1050.5	554.3	1.254
9		Safranal-d(藏红花醛二聚体)	116-26-7	C ₁₀ H ₁₄ O	150.2	1134.9	1184.6	1.896
10		Safranal(藏红花醛)	116-26-7	C ₁₀ H ₁₄ O	150.2	1135.4	1190.5	1.297
11		(<i>E, E</i>)-2, 4-Octadienal ((<i>E, E</i>)-2, 4-辛二烯醛)	30361-28-5	C ₈ H ₁₂ O	124.2	1107.9	929.1	1.267
12		(<i>E, E</i>)-2, 4-Octadienal-d((<i>E, E</i>)-2, 4-辛二烯醛二聚体)	30361-28-5	C ₈ H ₁₂ O	124.2	1107.9	929.1	1.782
13	酮	Nonanal(壬醛)	124-19-6	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1105.5	909.3	1.480
14		3-Heptanone(3-庚酮)	106-35-4	C ₇ H ₁₄ O	114.2	880.5	134.0	1.222
15		1-(Acetyloxy)-2-propanone (1-乙酰氧基-2-丙酮)	592-20-1	C ₅ H ₈ O ₃	116.1	873.5	127.4	1.191
16		2-Butanone(2-丁酮)	78-93-3	C ₄ H ₈ O	72.1	890.5	144.1	1.242
17		3-Hepten-2-one(3-庚烯-2-酮)	1119-44-4	C ₇ H ₁₂ O	112.2	938.3	212.3	1.229
18		1-Octen-3-one(1-辛烯-3-酮)	4312-99-6	C ₈ H ₁₄ O	126.2	979.9	297.9	1.371
19		3-Methyl-2(5H)-furanone(γ-巴豆内酯)	22122-36-7	C ₅ H ₆ O ₂	98.1	989.2	321.5	1.472
20		1-Penten-3-one(1-戊烯-3-酮)	1629-58-9	C ₅ H ₈ O	84.1	1035.5	484.5	1.082
21		Methyleyclopentenolone (甲基环戊烯醇酮)	80-71-7	C ₆ H ₈ O ₂	112.1	1035.5	484.5	1.152
22		4-Nonanone(4-壬酮)	4485-09-0	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1033.7	476.5	1.354
23		Isophorone-d(异佛尔酮二聚体)	78-59-1	C ₉ H ₁₄ O	138.2	1084.6	753.6	1.776
24		Isophorone(异佛尔酮)	78-59-1	C ₉ H ₁₄ O	138.2	1084.5	752.6	1.315
25		4-Ketoisophorone-d (4-酮基异佛尔酮二聚体)	1125-21-9	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	298.4	1116.4	1003.5	1.838
26		4-Ketoisophorone(4-酮基异佛尔酮)	1125-21-9	C ₉ H ₁₂ O ₂	152.2	1116.6	1005.0	1.327
27		Homofuraneol(酱油酮)	27538-09-6	C ₇ H ₁₀ O ₃	142.2	1129.4	1127.8	1.339
28	酯	Sotolone-d(葫芦巴内酯二聚体)	28664-35-9	C ₆ H ₈ O ₃	128.1	1100.7	870.7	1.600
29		Sotolone(葫芦巴内酯)	28664-35-9	C ₆ H ₈ O ₃	128.1	1100.9	872.3	1.217
30		Ethyl acetate(乙酸乙酯)	141-78-6	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	898.4	153.4	1.092
31		Butyl propanoate(丙酸丁酯)	590-01-2	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	894.2	148.3	1.285
32		(<i>Z</i>)-3-Hexen-1-ol-formate((<i>Z</i>)-3-己烯-1-醇甲酸酯)	33467-73-1	C ₇ H ₁₂ O ₂	128.2	903.9	160.4	1.170
33		Amyl acetate(乙酸戊酯)	628-63-7	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	916.6	177.9	1.272
34		Ethyl isobutanoate(异丁酸乙酯)	97-62-1	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	931.7	201.3	1.192
35		Propyl acetate(乙酸丙酯)	109-60-4	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	1004.6	366.9	1.177
36		Butyl formate(甲酸丁酯)	592-84-7	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	1003.2	362.2	1.511

(续表 1)

No.	Category	Volatile compound	CAS#	Molecular formula	M_w	Retention index	Retention time/s	Drift time/a. u.
37	酯	Propanedioic acid, diethyl ester (丙二酸二乙酯)	105-53-3	C ₇ H ₁₂ O ₄	160. 2	1 030. 6	463. 4	1. 242
38		Butanoic acid, 3-methylbutyl ester (3-甲基丁酸丁酯)	109-19-3	C ₉ H ₁₈ O ₂	158. 2	1 034. 5	480. 2	1. 383
39		Methyl benzoate(苯甲酸甲酯)	93-58-3	C ₈ H ₈ O ₂	136. 1	1 091. 0	798. 2	1. 187
40		Diethyl succinate(丁二酸二乙酯)	123-25-1	C ₈ H ₁₄ O ₄	174. 2	1 170. 4	1 631. 3	1. 307
41		Butyl isobutanoate(异丁酸丁酯)	97-87-0	C ₈ H ₁₆ O ₂	144. 2	929. 0	196. 8	1. 319
42	醇	Pentyl butanoate(丁酸戊酯)	540-18-1	C ₉ H ₁₈ O ₂	158. 2	1 070. 8	665. 5	1. 407
43		Benzyl alcohol(苯甲醇)	100-51-6	C ₇ H ₈ O	108. 1	999. 2	349. 5	1. 205
44		Ethanol(乙醇)	64-17-5	C ₂ H ₆ O	46. 1	957. 3	247. 8	1. 476
45		Heptanol(庚醇)	53535-33-4	C ₇ H ₁₆ O	116. 2	957. 0	247. 3	1. 405
46		2-Butanol(2-丁醇)	78-92-2	C ₄ H ₁₀ O	74. 1	1 050. 9	556. 6	1. 146
47		5-Octen-1-ol, (Z)-((Z)-5-辛烯-1-醇)	64275-73-6	C ₈ H ₁₆ O	128. 2	1 072. 7	677. 1	1. 670
48		Linalool(芳樟醇)	78-70-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154. 3	1 112. 6	901. 4	1. 206
49		Linalool-d(芳樟醇二聚体)	78-70-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154. 3	1 104. 5	901. 2	1. 703
50		Isopulegol(异蒲勒醇)	89-79-2	C ₁₀ H ₁₈ O	154. 3	1 125. 0	1 083. 6	1. 378
51		Isopulegol-d(异蒲勒醇二聚体)	89-79-2	C ₁₀ H ₁₈ O	154. 3	1 124. 8	1 082. 3	1. 852
52	萜烯	(R)-Alpha-pinene((R)-α-蒎烯)	7785-70-8	C ₁₀ H ₁₆	136. 2	929. 1	197. 0	1. 232
53		Alpha-phellandrene(α-水芹烯)	99-83-2	C ₁₀ H ₁₆	136. 2	963. 1	259. 8	1. 062
54		Camphene(莰烯)	79-92-5	C ₁₀ H ₁₆	136. 2	945. 9	225. 9	1. 205
55		Limonene(柠檬烯)	138-86-3	C ₁₀ H ₁₆	136. 2	1 028. 6	455. 5	1. 298
56		Alpha-terpinolene(α-松油烯)	586-62-9	C ₁₀ H ₁₆	136. 2	1 090. 2	792. 7	1. 232
57	烃	2, 4-Dimethylheptane (2, 4-二甲基庚烷)	2213-23-2	C ₉ H ₂₀	128. 3	821. 1	87. 2	1. 062
58		1, 2-Dimethylbenzene(1, 2-二甲苯)	95-47-6	C ₈ H ₁₀	106. 2	892. 0	145. 7	1. 055
59		Isopropylbenzene(枯烯)	98-82-8	C ₉ H ₁₂	120. 2	918. 8	181. 2	1. 172
60		p-Cymene-d(对伞花烃二聚体)	99-87-6	C ₁₀ H ₁₄	134. 2	1 025. 5	442. 8	1. 695
61		p-Cymene(对伞花烃)	99-87-6	C ₁₀ H ₁₄	134. 2	1 026. 1	445. 1	1. 336
62	酸	Pentanoic acid(戊酸)	109-52-4	C ₅ H ₁₀ O ₂	102. 1	913. 1	172. 9	1. 187
63		Phenol(苯酚)	108-95-2	C ₆ H ₆ O	94. 1	940. 5	216. 2	1. 118
64		2-Methylpentanoic acid(2-甲基戊酸)	97-61-0	C ₆ H ₁₂ O ₂	116. 2	1 030. 2	461. 7	1. 268
65	杂环	2-n-Butyl furan(2-正丁基呋喃)	4466-24-4	C ₈ H ₁₂ O	124. 2	885. 3	138. 7	1. 172
66		Furan, 2, 5-dimethyl- (2, 5-二甲基呋喃)	625-86-5	C ₆ H ₈ O	96. 1	937. 7	211. 3	1. 365
67		2-Acetyl-3-methylpyrazine (2-乙酰-3-甲基吡嗪)	23787-80-6	C ₇ H ₈ N ₂ O	136. 2	1 063. 7	624. 6	1. 176
68		Tetramethylpyrazine(川芎嗪)	1124-11-4	C ₈ H ₁₂ N ₂	136. 2	1 100. 9	872. 3	1. 691
69		Unknown-7(未知化合物7)	-	-	-	867. 5	122. 0	0. 957
70		Unknown-6(未知化合物6)	-	-	-	879. 4	133. 0	1. 279
71		Unknown-1(未知化合物1)	-	-	-	844. 4	103. 2	1. 045
72		Unknown-2(未知化合物2)	-	-	-	926. 3	192. 7	0. 938
73		Unknown-3(未知化合物3)	-	-	-	978. 3	294. 1	1. 557
74		Unknown-4(未知化合物4)	-	-	-	897. 4	152. 3	0. 939
75		Unknown-5(未知化合物5)	-	-	-	1 039. 4	501. 9	1. 054

2.4 不同干燥方法西红花样品的 HS-GC-IMS 指纹图谱

基于 HS-GC-IMS 获得的挥发性有机物响应特征，构建了新鲜西红花和不同干燥方法西红花样品的 HS-GC-IMS 指纹图谱(图 4)，横轴为样品中检测出的不同化合物，纵轴为不同干燥样品在同一批次的 3 个重复，亮度为化合物响应值，越亮代表含量越高。通过指纹图谱对不同干燥方法西红花样品中的特征化合物进行整理归纳，可以实现初步聚类。

由 HS-GC-IMS 指纹图谱可见，不同干燥方法对西红花中挥发性成分的种类和含量均产生了较大的影响。在西红花鲜样中主要含有芳樟醇、乙酸乙酯、庚醛、丁二酸二乙酯、芳樟醇二聚体，而经不同干燥方法处理后，这几种成分在各组干燥样品中的含量均显著下降，同时，不同干燥方法处理后的样品挥发性成分差异明显。阴干的样品中挥发性成分种类最多，有 67 个，其中既包含其余干燥方法中检测出的成分(如异佛尔酮、丙酸丁酯、葫芦巴内酯、1, 2-二甲苯等)，又有阴干样品中特有的成分(如

异佛尔酮二聚体、 α -松油烯、川芎嗪、4-酮基异佛尔酮二聚体、2-正丁基呋喃、庚醇、(Z)-3-己烯-1-醇甲酸酯、(E, E)-2, 4-辛二烯醛、苯甲醇、(Z)-5-辛烯-1-醇、苯酚、(R)- α -蒎烯、3-甲基丁醛、1-乙酰氧基-2-丙酮、 α -水芹烯、4-壬酮、3-甲基丁酸丁酯、异蒲勒醇二聚体、甲酸丁酯、戊醛、对伞花烺二聚体); 在加热板干燥和冷冻干燥的样品中, 也分别检测到含量较高的部分成分, 如在加热板干燥后含量较高的成分有藏红花醛、藏红花醛二聚体, 在冷冻干燥后含量较高的成分有2, 5-二甲基呋喃、苯甲酸甲酯、苯甲醛二聚体、壬醛、葫芦巴内酯二聚体、对伞花烺、丁酸戊酯、乙酸丙酯、1-辛烯-3-酮、异丁酸乙酯; 在真空干燥和烘箱干燥的样品中含量显著升高的部分成分相同, 有戊酸、丙二酸二乙酯、2-甲基戊酸、1-戊烯-3-酮、柠檬烯、3-庚烯-2-酮、丁醛、异丁酸丁酯、乙醇、2, 4-二甲基庚烷、2-丁酮、异蒲勒醇。

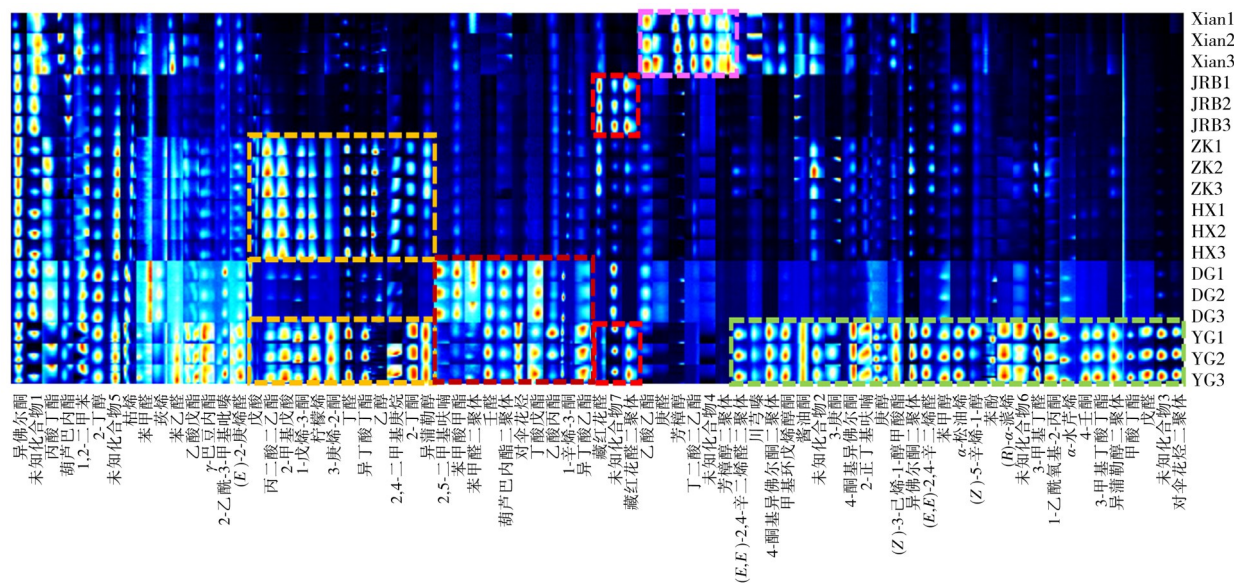


图4 基于HS-GC-IMS构建的西红花样品挥发性化合物指纹图谱

Fig. 4 Volatile compound fingerprint profile of saffron samples based on HS-GC-IMS analysis

Xian1-3: fresh samples, JRB1-3: hot plate-dried samples, ZK1-3: vacuum-dried samples, HX1-3: oven-dried samples, DG1-3: freeze-dried samples, YG1-3: shade-dried samples

新鲜的西红花样品由于水分含量较高导致其挥发性成分难以释放, 而干燥过程则会影响西红花中的物理、化学、酶促反应, 进而改变其化合物构成, 使挥发性成分释放, 赋予西红花特殊的颜色、味道和气味^[15-16]。挥发性成分的差异可能代表了不同干燥方法对西红花挥发性成分的影响机制不同, 而相同成分的保留也说明不同干燥方法可能对西红花挥发性成分具有相同的影响机制^[17-19]。根据指纹图谱对化合物的初步聚类可以发现, 在特征化合物角度, 真空干燥和烘箱干燥具有较高相似性并与阴干具有部分相似性, 阴干和冷冻干燥、加热板干燥有部分相似性的同时还具有独特性, 指纹图谱的初步聚类为后续讨论影响机制提供了依据。

2.5 PCA分析和PLS-DA分析

PCA是一种无监督降维分析方法, 通过数据降维将多个指标转化为少数综合指标, 提取关键特征并揭示变量之间的关系, 且转换后的得分信息还可开展进一步的判别分析。将鲜样和不同方法干燥后的西红花样品中定性出的68个挥发性化合物峰体积导入SIMCAP14.1软件进行主成分分析, 发现前3个主成分的累计贡献率达到83.6%, 表明主成分有效捕获了数据的主要变异。由PCA得分图(图5A)可见, 鲜样和不同干燥方法西红花样品组间差异明显, 说明不同干燥工艺对西红花样品中挥发性成分差异产生了显著影响。由PCA载荷图(图5B)可见, PC1正方向(横坐标轴右侧)高载荷成分有4-酮基异佛尔酮、对伞花烺、藏红花醛二聚体等, 负方向高载荷成分有芳樟醇、丁二酸二乙酯、乙酸乙酯等, PC2正方向(纵坐标轴上方)高载荷成分有丙二酸二乙酯、柠檬烯、3-庚酮等, 负方向高载荷成分有芳樟醇、葫芦巴内酯、川芎嗪等。

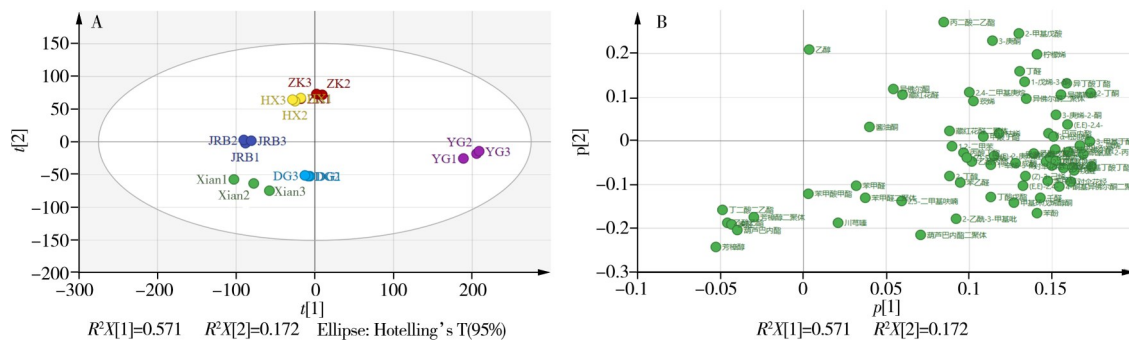


图5 PCA分析得分图(A)与载荷图(B)

Fig. 5 Score plot(A) and loading plot(B) of PCA

PLS-DA 是一种有监督降维分析方法, 通过数据降维和特征提取揭示不同组别对目标变量的差异化影响, 同时通过变量重要性投影值(VIP)锁定对分类贡献显著的标志物, 揭示不同干燥工艺对西红花中挥发性成分的作用机制, 为工艺优化提供依据。将鲜样和不同方法干燥后的西红花样品中定性出的 68 个挥发性化合物峰体积导入 SIMCAP14. 1 软件进行 PLS-DA 分析, 成功建立了干燥工艺与挥发性成分的分类模型($R^2X=0.975$, $R^2Y=0.984$, $Q^2=0.955$), 具有很强的解释力和预测力。为确保模型的可靠性, 对模型进行 200 次置换测试, 如图 6B 所示, Q^2 与回归线之间的截距小于 0, 证明模型可靠, 没有过度拟合($R^2=0.0258$, $Q^2=-0.652$)。由 PLS-DA 得分图可见, 不同干燥工艺组显著分离, 加热板干燥组集中分布于 LV1 正方向(横坐标轴右侧), 阴干组集中分布于 LV1 负方向, 而冻干组、真空干燥组和烘箱组则分别沿 LV2 轴分散, 表明干燥工艺对成分的影响具有多维差异性。基于 PLS-DA 模型筛选关键差异挥发性成分, 计算各化合物的 VIP 值。如图 6C 所示, 共筛选出藏红花醛、酱油酮、芳樟醇二聚体等 27 种 VIP>1 的化合物, 这些成分对区分鲜样和不同干燥方法样品贡献显著, 确定为关键差异物。需要注意的是, 虽然异佛尔酮是西红花中的特征挥发性成分之一, 但其在各组间的差距较小, $VIP < 1$, 因此未作为关键差异物^[8]。

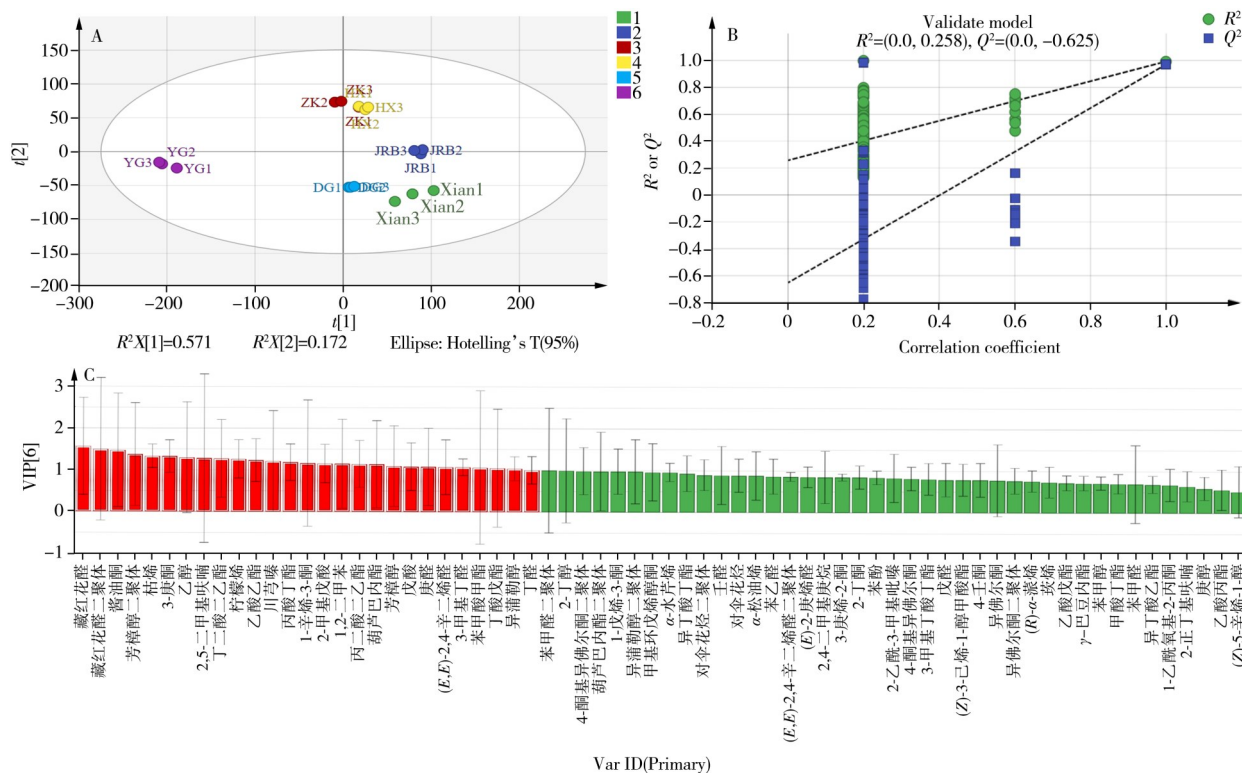


图6 PLS-DA 得分图(A)、置换测试(200次)(B)与VIP筛选(C)

Fig. 6 Score plot(A), permutation test(200 iterations)(B) and VIP-selected compounds(C) of PLS-DA

2.6 聚类热图分析

二维层次聚类分析(2D HCA)是一种将聚类热图和树状图相结合的分析方法,可以同时展示数据的矩阵分布和行、列两个维度的层次聚类结构,是数据探索和模式识别的强大工具。通过可视化多变量数据聚类分析网络平台(<https://hiplot.cn/>),将西红花样品中经过VIP筛选出的27种关键差异化合物和鲜品及不同干燥方法的西红花样品进行二维层次聚类分析。如图7所示,横向表示关键差异化合物,纵向表示不同干燥方式,右侧标尺数值表示各挥发性风味物质的峰体积,热图中相应颜色对应标尺中的峰体积范围,红色越深表示相对含量越高,蓝色越深表示相对含量越低。树状图中高度为欧氏距离,欧氏距离越短,样品相关程度越高。从图中可以看出西红花样品可分成5类,阴干(I)、冻干(III)和加热板干燥(IV)样品各自单独分为一类,烘箱干燥和真空干燥样品聚为一类(II),鲜样单独一类(V)。

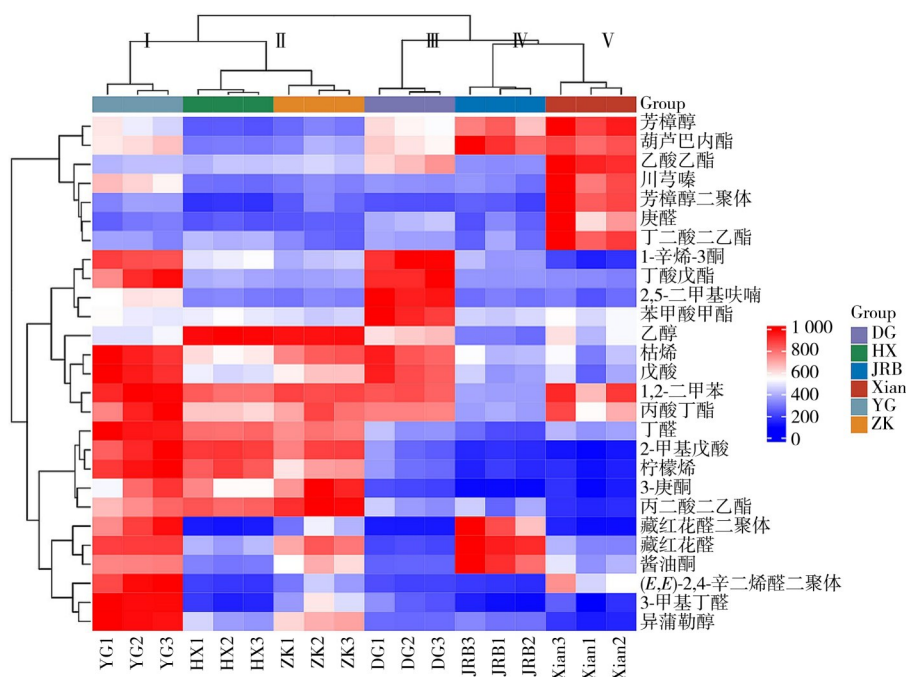


图7 关键差异化合物的二维层次聚类分析

Fig. 7 Two-dimensional hierarchical clustering analysis (HCA) of key differential compounds

从关键差异化合物含量角度分析, I类含量较高的有异蒲勒醇、3-甲基丁醛、(E, E)-2, 4-辛二烯醛二聚体、酱油酮、藏红花醛、藏红花醛二聚体、丙二酸二乙酯、3-庚酮、柠檬烯、2-甲基戊酸、丁醛、丙酸丁酯、1, 2-二甲苯、戊酸、枯烯、丁酸戊酯、1-辛烯-3酮; II类含量较高的有丙二酸二乙酯、3-庚酮、柠檬烯、2-甲基戊酸、丁醛、丙酸丁酯、1, 2-二甲苯、戊酸、枯烯、乙醇; III类含量较高的有丙酸丁酯、1, 2-二甲苯、戊酸、枯烯、乙醇、苯甲酸甲酯、2, 5-二甲基呋喃、丁酸戊酯、1-辛烯-3酮; IV类含量较高的有酱油酮、藏红花醛、藏红花醛二聚体、葫芦巴内酯、芳樟醇; V类含量较高的有丙酸丁酯、1, 2-二甲苯、庚醛、芳樟醇二聚体、川芎嗪、乙酸乙酯、葫芦巴内酯、芳樟醇。根据不同类别中的高含量关键差异化合物,可以推测出不同干燥方法对西红花中挥发性成分的影响机制:阴干样品中醛类(3-甲基丁醛、(E, E)-2, 4-辛二烯醛二聚体)、醇类(异蒲勒醇)、萜烯类(柠檬烯)等低热稳定性成分较多,藏红花醛、藏红花醛二聚体等西红花代谢产物和戊酸、2-甲基戊酸、丁醛等微生物代谢产物的含量也较多,说明以阴干为代表的低温避光干燥方式减少了西红花中低热稳定性成分的分解,保留了植物细胞内酶活性和微生物酶的活性,使西红花和微生物代谢产物增多;加热板干燥的样品中挥发性成分含量与其他样品相比普遍大幅下降,但藏红花醛的含量与其他样品相比有所增加,考虑到高温不利于醛类化合物的保留,说明高温会促进西红花中藏红花醛的产生,而产生的途径应为藏红花醛前体物质的热分解,因此以加热板干燥为代表的短时高温干燥方式通过热分解前体物质,增加西红花中重要活性成分藏红花醛的含量,但会严重影响其他挥发性成分的保留,并破坏酶活性、减少西红花和微生物代谢产物生成,造成挥发性化合物种类的下降;烘箱干燥和真空干燥样品中挥发性

化合物种类数量介于阴干和加热板干燥之间, 部分植物和微生物代谢产物较多(如柠檬烯、丙二酸二乙酯、丁醛等), 而部分则较少(如藏红花醛、3-甲基丁醛、酱油酮等), 同时藏红花醛和藏红花醛二倍体的含量差异明显, 说明样品中仅存在部分酶促反应, 另一部分则受到抑制, 而根据乙醇含量较高, 推测烘箱环境(高温胁迫)和真空环境(无氧胁迫)使西红花和微生物的代谢发生改变, 增强了无氧代谢途径, 因此以烘箱干燥为代表的短时高温干燥和真空干燥为代表的长时恒温真空干燥, 会抑制植物和微生物的部分酶促反应, 同时次高温和真空环境对挥发性成分的长时间保留造成不利影响; 冷冻干燥的样品中挥发性成分的种类整体较少, 丁醛、2-甲基戊酸、柠檬烯、藏红花醛等代谢产物含量较低, 说明真空冷冻干燥方式通过低温抑制酶的活性和生化反应的发生, 同时鲜样中的部分化合物在冻干过程中可以更好地保留。

藏红花醛是影响西红花特征风味的最重要因素之一, 通过对不同干燥方法获得的西红花样品进行藏红花醛含量的定量分析, 得到以下结果: 加热板干燥—2.91 mg/g; 真空干燥—2.05 mg/g; 冻干—0.20 mg/g; 烘箱干燥—0.86 mg/g; 阴干—1.93 mg/g。西红花中藏红花醛的产生途径主要为酶促反应和非酶(酸、碱、高温)条件^[17,20-21], 对比阴干和加热板干燥样品的藏红花醛含量, 发现高温对样品中藏红花醛的含量提升更为明显, 说明从藏红花醛含量的角度考虑, 加热板干燥效果最好; 从保留更多挥发性成分的角度考虑, 阴干效果最好且藏红花醛含量也较多, 整体风味更复杂; 而真空干燥和烘箱干燥的优势在于总体成分中酯类和酮类含量更丰富, 形成独特的风味; 从长期贮藏稳定性的角度考虑, 冻干样品中的成分可能最稳定, 但需要一定条件才能将其风味激发。

3 结 论

本研究基于HS-GC-IMS技术系统解析了阴干、加热板干燥、烘箱干燥、真空干燥及冻干对西红花挥发性成分的影响, 结合多元统计分析, 筛选出27种可用于区分西红花干燥方法的关键差异化合物, 揭示了干燥方法对关键风味物质的保留规律及作用机制。阴干通过低温避光与通风条件, 显著保留醛类、醇类等低热稳定性成分, 酶活性持续激活促进藏红花醛生成, 挥发性成分种类最丰富(67个), 整体风味最复杂; 加热板干燥(90 °C, 20 min)短时高温促进了大量藏红花醛及其二聚体生成, 但也造成较多挥发性化合物损失; 烘箱干燥(60 °C, 30 min)与真空干燥(0.1 MPa, 12 h)中高温和缺氧环境可能对西红花和微生物中代谢造成胁迫, 影响西红花和微生物的部分酶促反应, 导致样品中部分代谢产物较多, 具有特殊的风味; 冻干(-20 °C)虽可最大程度保留天然成分, 但代谢产物减少, 风味释放受限。总体来说, 不同干燥方法通过不同程度作用于西红花中物理(如挥发性化合物的高温挥发)、化学(如藏红花前体物质的热分解)、生化反应(西红花和微生物中的酶促反应), 进而影响西红花中的挥发性成分。

不同的干燥方法所得产品, 在外观、风味和主要成分保留等方面各有优劣, 实际生产中对于不同干燥方法的选择, 取决于干燥后西红花具体用途所对应的需求, 追求极致风味复杂度选择阴干; 追求高质量外观、最高藏红花醛含量和标志性香气强化选择加热板干燥; 需要特定风味和化合物保留及良好外观则选择烘箱或真空干燥; 侧重长期贮藏稳定性选择冻干, 但需考虑后续风味激发。

参考文献:

- [1] National Pharmacopoeia Committee. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China (Part I)*. Beijing: China Medical Science and Technology Press (国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部. 北京: 中国医药科技出版社), **2025**; 134.
- [2] Lei C X, Liu H L. *Northwest Pharm. J.* (雷彩霞, 刘会玲. 西北药学杂志), **2024**, 39(4): 235-241.
- [3] Ordoudi S A, Cagliani L R, Lalou S, Naziri E, Tsimidou M Z, Consonni B. *Food Res. Int.*, **2015**, 70: 1-6.
- [4] DB41/T 2013-2020. Technical Specifications for Saffron Production. Henan Provincial Local Standard(西红花生产技术规程. 河南省地方标准).
- [5] DB33/T 530-2014. Technical Regulation for Production of Saffron Crocus (*Crocus sativus* L.). Zhejiang Provincial Local Standard(西红花生产技术规程. 浙江省地方标准).
- [6] Bashir S, Hussain S Z, Jan N, Naseer B, Zargar I A, Murtaza I, Yaseen M. *Food Chem.*, **2025**, 476: 143511.

- [7] Tong Y F, Zhu X Y, Yan Y Q, Liu R X, Gong F, Zhang L, Hu J N, Fang L, Wang R W, Wang P. *Int. J. Anal. Chem.*, **2015**, 2015: 953164.
- [8] Amanpour A, Sonmezdag A S, Kelebek H, Selli S. *Food Chem.*, **2015**, 182: 251–256.
- [9] Xu W, Tao H Y, Yang X W. *Mod. Chin. Med.* (徐崑, 陶海燕, 杨秀伟. 中国现代中药), **2008**, 10(5): 15–17, 46.
- [10] Hu S M, Guo H Y, Lu H, Liu W, Wang X, Zhao H Q. *J. Instrum. Anal.* (胡思萌, 郭焕滢, 卢恒, 刘伟, 王晓, 赵恒强. 分析测试学报), **2024**, 43(11): 1843–1850.
- [11] Zhang M, Zhou C, Su W, Tan R, Ma I, Pan W, Li W. *Food Chem.*, **2025**, 469: 142599.
- [12] He Z, Zhang Y, Al-Dalali S, Yan W, Cui Y, Yang Z, Sun H, Mao R. *J. Food Meas. Charact.*, **2025**, 19(5): 3319–3333.
- [13] Aliakbarzadeh G, Sereshti H, Parastar H. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2016**, 408(12): 3295–3307.
- [14] Jiang M, Kulsing C, Nolvachai Y, Marriott P. *Anal. Chem.*, **2015**, 87(11): 5753–5761.
- [15] Giaccio M. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **2004**, 44(3): 155–172.
- [16] Masi E, Taiti C, Heimler D, Vignolini P, Romani A, Mancuso S. *Food Chem.*, **2016**, 192: 75–81.
- [17] Cossignani L, Urbani E, Simonetti M S, Maurizi A, Chiesi C, Blasi F. *Food Chem.*, **2014**, 143: 446–451.
- [18] Farag M A, Hegazi N, Dokhalahy E, Khattab A R. *Food Chem.*, **2020**, 331: 127358.
- [19] Neri L, Giancaterino M, Rocchi R, Tylewicz U, Valbonetti L, Faieta M, Pittia P. *Innov. Food Sci. Emerg.*, **2021**, 67: 102592.
- [20] Sereshti H, Ataolahi S, Aliakbarzadeh G, Zarre S, Poursorkh Z. *J. Food Sci. Technol.*, **2018**, 55(4): 1350–1359.
- [21] Rodríguez-Bustamante E, Sánchez S. *Crit. Rev. Microbiol.*, **2007**, 33(3): 211–230.

(责任编辑: 丁 岩)