

基于GC-IMS和GC-MS比较不同桑叶茶的香气成分

廖国钊¹, 时小东^{1*}, 王嘉¹, 吉子伍支¹, 殷浩², 吴劲轩², 夏文银², 张浩仁²

(1. 成都大学食品与生物工程学院, 四川成都 610106)

(2. 四川省农业科学院特种经济动植物研究所, 四川南充 637000)

摘要: 为探究不同原料桑叶茶香气成分的差异, 利用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术 (Headspace Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 和气相色谱-离子迁移色谱 (Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry, GC-IMS) 技术, 结合偏最小二乘法判别分析 (Partial Least Squares Discriminant Analysis, PLS-DA), 对春梢、芽、一芽一叶、嫩叶、成熟叶 5 种不同桑叶茶香气成分进行分析。结果表明: GC-MS 鉴定出 25 种挥发性成分, GC-IMS 鉴定出 62 种挥发性成分, 通过 PLS-DA, 春梢、芽、一芽一叶、嫩叶、成熟叶制成的不同桑叶茶之间有明显区分, 计算预测变量重要性投影 (Variable Importance In Projection, VIP), 共筛选出 17 种特征香气成分: 其中雪松醇、(Z)-5-十三烯、2-正戊基呋喃、2-6-二甲基环己醇、苯甲酰基异硫氰酸酯、苯乙醛、辛醇、1-庚烯、2-丁酮、2-庚酮、乙酸甲酯、乙酸、2-己烯醛、乙酸乙酯、甲硫基丙醛、2-己酮、3-羟基-2-丁酮 (去除重复检出)。这些特征香气物质主要呈现水果、大豆、黄油、辛辣、木香、坚果等感官特征。该研究为桑叶茶原料选择提供了一定数据支撑。

关键词: HS-SPME-GC-MS; GC-IMS; 桑叶茶; 香气; PLS-DA

文章编号: 1673-9078(2025)01-262-272

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.1.1481

Comparison of Aroma Components of Different Mulberry Leaf Teas Based on GC-MS and GC-IMS

LIAO Guozhao¹, SHI Xiaodong^{1*}, WANG Jia¹, JIZI Wuzhi¹, YIN Hao²,

WU Jingxuan², XIA Wenyin², ZHANG Haoren²

(1.College of Food and Biological Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

(2.Institute of Special Economic Animal and Plant, Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Nanchong 637000, China)

Abstract: To explore the differences of aroma components of mulberry leaf tea from different raw materials using headspace solid-phase microextraction gas chromatography mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) and gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) combined with partial least squares discriminant analysis (PLS-DA). The aroma components of five different mulberry leaf teas, including spring shoots, buds, one bud and one leaf, tender leaves,

引文格式:

廖国钊,时小东,王嘉,等.基于GC-IMS和GC-MS比较不同桑叶茶的香气成分[J].现代食品科技,2025,41(1):262-272.

LIAO Guozhao, SHI Xiaodong, WANG Jia, et al. Comparison of aroma components of different mulberry leaf teas based on GC-MS and GC-IMS [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(1): 262-272.

收稿日期: 2023-12-13

基金项目: 四川省科技计划项目 (2023JDRC0038); 国家现代农业产业技术体系资助项目 (CARS-18-SY219); 四川省科技创新苗子工程项目 (MZGC20230124); 成都大学大学生创新创业训练计划项目 (S202311079114; CDUCX2023551); 南充市科技计划项目 (23YYJCYJ0045)

作者简介: 廖国钊 (1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 1049762551@qq.com

通讯作者: 时小东 (1988-), 男, 博士, 高级实验师, 研究方向: 药食同源资源开发与利用, E-mail: shixiaodong@cdu.edu.cn

and mature leaves were analyzed. The results showed that 25 volatile components were identified by GC-MS, whereas 62 volatile components were identified by GC-IMS, respectively. Through PLS-DA, clear differences between different mulberry leaf teas made of spring shoots, buds, one bud and one leaf, tender leaves, and mature leaves were identified. The variable importance in projection (VIP) of predictors was calculated, and 17 characteristic aroma components were screened: Cedrol, (z)-5-Tridecene, 2-Pentylfuran, 2-6-Dimethylcyclohexanol, Benzoyl isothiocyanate, Phenylacetaldehyde, Octanol, 1-Heptene, 2-Butanone, 2-Heptanone, Methyl acetate, Acetic acid, 2-Hexenal, Ethyl acetate, Methional, 2-Hexanone, and 3-Hydroxy-2-butanone. These characteristic aroma substances mainly present sensory characteristics such as fruit, soybean, butter, spicy, wood incense, and nuts. This study provides support for the selection of mulberry leaf tea raw materials.

Key words: HS-SPME-GC-MS; GC-IMS; mulberry leaf tea; aroma; PLS-DA

我国有 5 000 多年栽桑养蚕的历史，历史上是“丝绸之路”的起点，如今仍是世界最大的蚕桑生产国与丝绸出口国，蚕桑资源丰富。桑叶产量丰富，每公顷桑园每年可生产 25~30 t 桑叶^[1]。桑叶中富含人体必需氨基酸^[2]、多糖^[3]以及多酚类、生物碱类等多种活性物质^[4]，被列入我国国家卫生健康委员会确认的“药食同源”名录^[5]。研究人员应用现代生物技术工具对桑叶中的活性成分与其生物活性之间的关系进行了大量研究，发现它具有抗菌^[6]、抗炎^[7]、抗肿瘤^[8]、降血糖^[9]和降压^[10,11]等药用功效。因此，桑叶是功能性食品的理想来源。近年来，桑叶被广泛用作食品原料，如桑叶茶^[12]、桑叶酸奶^[13]、桑叶面条^[14]、桑叶蛋糕^[15]等。目前最常见的加工产品是桑叶茶^[16]。桑叶茶最早被记录在本草纲目中，历史悠久。现在，许多地方已经建立了桑叶茶的地方标准，一般采用直接烘干或自然发酵的方式生产^[17]。以往的研究对桑叶茶加工工艺、保健营养价值等综合研究方面较多，而关于桑叶茶的风味的研究较少。

挥发性香气成分对食品风味有显著影响，GC-MS 是首选的挥发性化合物分析技术，是一种常用且有效的香气分析技术，迄今为止，已从各种食品中鉴定出 1 万多种挥发性化合物^[18]。GC-MS 具有技术成熟、谱库齐全的优点^[19]。但是 GC-MS 检测出的大多是分子量较大，且含量较高的挥发性成分^[20]，若一些气味强度高的挥发性化合物的浓度太低，则无法通过 GC-MS 进行检测^[21]，并且其结果不能很好地区分样品中的同分异构体^[22]。由于食物样品的复杂性，在分析之前通常需要繁琐的预处理，并且检测时间过长可能无法满足许多样品的快速检测要求。GC-IMS 作为一种新的气相分离和检测技术，结合了 GC 的高分离能力和离子迁移率光谱法 (IMS) 的快速响应，具有无需预处理和灵敏度高

的优点，能检出许多小分子且含量低的挥发性成分，已经广泛应用于食品风味分析^[23]。

本研究为了更全面地了解不同桑叶茶的香气成分差异，选取春梢 (SS)、芽 (Bud)、一芽一叶 (BL)、嫩叶 (TL)、成熟叶 (ML) 5 种不同原料制成的桑叶茶作为研究对象，综合 GC-MS 和 GC-IMS 技术对桑叶茶挥发性香气组分进行比较分析，探究桑叶茶风味特征。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

样品：桑叶茶实验样品来自四川省农业科学院蚕业研究所。不同桑叶茶冲泡后的叶底如图 1 所示。

正构酮：2- 丁酮、2- 戊酮、2- 己酮、2- 庚酮、2- 辛酮和 2- 壬酮（均为分析纯），阿拉丁公司；99.999% 氮气，山东海能科学仪器有限公司。



图 1 不同桑叶茶冲泡后的叶底图片

Fig.1 Leaf bottom images of different mulberry leaf teas after brewing

1.2 仪器与设备

ESJ120-4 电子分析天平，沈阳龙腾电子有限公司；7000 D 气相色谱 - 三重四级杆质谱联用仪，美国安捷伦公司；DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头 120 μm ，上海创赛科技有限公司；Fiber Conditioning Station 老化装置，瑞士思特斯分析仪器有限公司；Agitator 样品加热箱，瑞士思特斯分析仪器有限公司；DB-1 MS 毛细管色谱

柱 (60 m×250 μm , 0.25 μm), 美国安捷伦公司; FlavourSpec® 气相离子迁移谱, 德国 G.A.S. 公司; CTC-PAL 3 静态顶空自动进样装置, 瑞士思特斯分析仪器有限公司; MXT-5 毛细管色谱柱 (30 m×0.53 mm, 1.0 μm), 美国 Restek 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用 (HS-SPME-GC-MS) 测定

样品前处理: 不同桑叶茶样品准确称取 1.00 g, 每个样品称量 3 组平行, 置于 20 mL 顶空瓶内, 加盖密封, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下平衡 30 min。固相微萃取头提前在老化装置中 250 $^{\circ}\text{C}$ 下活化 5 min, 然后插入顶空瓶内样品正上方, 萃取 50 min 进行富集, 再插入 GC-MS 仪器进样口, 并在 250 $^{\circ}\text{C}$ 条件下解析 5 min。

GC 条件: 采用不分流模式进样, 载气为恒流 1.2 mL/min 流速的氦气 (纯度不小于 99.999%), 溶剂延迟 3.5 min; 升温程序: 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保持 3 min, 先以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$, 然后以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$, 保持 12 min。

MS 条件: 电子电离源; 电子能量 70 eV; 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 接口温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 质量扫描范围 35~500 m/z 。

1.3.2 气相色谱-离子迁移色谱 (GC-IMS) 测定

样品前处理: 准确称取桑叶茶样品 1.00 g 置于 20 mL 顶空瓶中, 80 $^{\circ}\text{C}$ 孵育 15 min 后进样, 每个样品测定 3 组平行。

顶空进样条件: 孵化温度: 80 $^{\circ}\text{C}$; 孵化时间: 15 min; 进样体积: 500 μL ; 不分流进样; 孵化转速: 500 r/min; 进样针温度: 85 $^{\circ}\text{C}$ 。

GC 条件: 色谱柱温度: 60 $^{\circ}\text{C}$; 载气: 高纯氮 (纯度 $\geq$ 99.999%); 程序升压: 初始流量 2.00 mL/min 保持 2 min, 在 8 min 内线性增至 10.00 mL/min, 在 10 min 内线性增至 100.00 mL/min, 保持 20 min。色谱运行时间: 40 min; 进样口温度: 80 $^{\circ}\text{C}$ 。

IMS 条件: 电离源: 氚源 (^3H); 迁移管长度: 53 mm; 电场强度: 500 V/cm; 迁移管温度: 45 $^{\circ}\text{C}$; 漂移气: 高纯氮气 (纯度 $\geq$ 99.999%); 流量: 150 mL/min; 正离子模式。

1.4 数据处理及统计分析

GC-MS: 基于 NIST 数据库, 对样本的挥发性成分进行质谱定性, 通过峰面积归一法对得到的各

挥发性成分进行相对定量。

GC-IMS: 检测 6 种酮的混标, 建立保留时间和保留指数的校准曲线, 随后通过目标物的保留时间计算出该物质的保留指数, 使用 VOCal 软件内置的 GC 保留指数 (NIST 2020) 数据库和 IMS 迁移时间数据库检索和比对, 对目标物进行定性分析。利用 VOCal 数据处理软件中的 Reporter、Gallery Plot 插件分别生成挥发性成分的三维谱图、二维谱图、差异谱图、指纹图谱, 用于样品间挥发性有机物的对比。

通过 MetaboAnalyst 网站对数据进行数据处理, 包括缺失值填充和 z-score 归一化, 并制作热图和 PLS-DA 分析, 计算 VIP 值, 进行可视化作图, 以 $\text{VIP} \geq 1$ 为条件筛选差异香气成分。

2 结果与分析

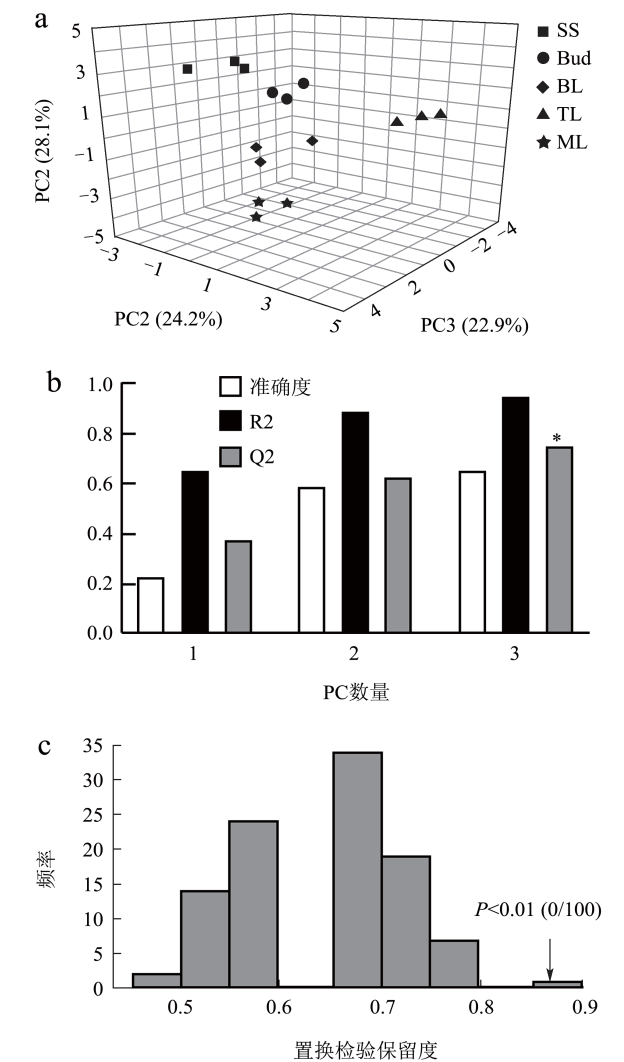
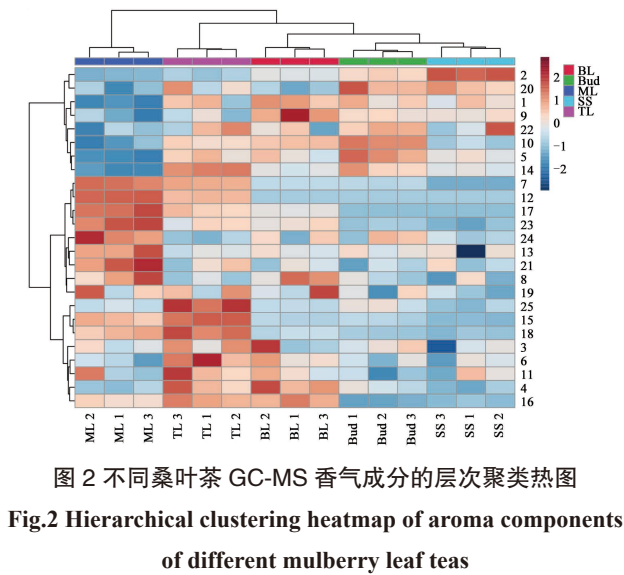
2.1 基于 HS-SPME-GC-MS 对不同桑叶茶的香气成分特征分析

通过顶空固相微萃取与气相-质谱联用的方法对 5 种不同桑叶茶进行分析鉴定, 逐一查看色谱峰, 挑选峰强度较高、峰型较好、基线干扰少、重复性好、分离度较高、色谱保留较好的特征化合物, 筛选出的 25 种共有挥发性成分, 具体结果见表 1, HS-SPME-GC-MS 鉴定出的化合物碳链介于 C6~C15 之间。通过挥发性成分峰面积表示其含量, 绘制结合了层次聚类分析 (Hierarchical Cluster Analysis, HCA) 的热图, 挥发性成分名称以表 1 编号展示, 结果见图 2。热图是对实验数据分布情况进行分析的直观可视化方法, 可以使得香气成分差异具象化展示, 由图 2 可知, 各种桑叶茶样本聚类效果较好, 均有较好的分类。由图可知, 己醛、长叶烯、甲苯、2-正戊基呋喃、2,6-二叔丁基苯酚、辛醇、苯乙烯在成熟叶中含量较低; 2,5-二甲基吡嗪、苯乙醛、3-乙基-4-甲基-吡咯-2,5-二酮、二氢猕猴桃内酯、2,3-壬二烯酸乙酯、2,2-二甲基-3,4-辛二烯、 β -紫罗酮、苯甲酰基异硫氰酸酯在成熟叶中含量较高, 而上述 8 种挥发性成分在春梢中含量较低; 雪松醇、2,6-二甲基环己醇、(Z)-5-十三烯、乙苯、对二甲苯、1-庚烯、1-环辛烯-5-炔、L- α -松油醇在嫩叶中含量较高。己醛、二氢猕猴桃内酯为桑叶茶提供了特有的大豆味; 吡嗪类物质散发的烘焙香是茶叶杀青和烘干过程中产生的特殊风味^[24]。

表 1 不同桑叶茶香气成分GC-MS鉴定结果

Table 1 GC-MS identification results of aroma components of different mulberry leaf teas

序 号	保留时 间/min	中文名称	英文名称	分子式	感官特征	相对含量/%				
						SS	Bud	BL	TL	ML
1	5.03	甲苯	Toluene	C ₇ H ₈	水果味, 甜味	4.77	4.78	4.79	4.58	4.33
2	5.75	己醛	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	豆腥味, 青草味	3.31	2.84	2.55	2.28	2.10
3	7.28	乙苯	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	栗香	3.10	3.16	3.12	3.06	3.06
4	7.49	1- 环辛烯 -5- 炔	1-Cycloocten-5-yne,(Z)-	C ₈ H ₁₀	/	14.62	14.94	15.49	15.29	15.08
5	8.06	苯乙烯	Styrene	C ₈ H ₈	脂肪香	5.78	6.14	5.91	5.71	5.42
6	8.11	对二甲苯	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	甜香	10.39	10.21	10.15	10.01	9.93
7	8.62	2,5- 二甲基吡嗪	Pyrazine,2,5-dimethyl-	C ₆ H ₈ N ₂	烘焙香, 坚果香	0.00	0.42	0.58	0.90	1.27
8	9.96	苯甲酰基异硫氰酸酯	Benzoyl isothiocyanate	C ₈ H ₅ NOS	奶油香	2.68	2.66	2.68	2.58	2.63
9	10.76	2- 正戊基呋喃	Furan,2-pentyl-	C ₉ H ₁₄ O	绿豆, 黄油	2.57	2.54	2.62	2.46	2.36
10	11.07	辛醇	Octanal	C ₈ H ₁₆ O	甜味	2.07	2.30	2.29	3.24	2.99
11	11.78	1- 庚烯	1-Heptene	C ₇ H ₁₄	脂肪	23.86	22.91	22.69	22.24	22.27
12	12.2	苯乙醛	Benzeneacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	花香, 甜香	0.00	0.00	0.00	0.18	0.40
13	12.89	2,2- 二甲基 -3,4 辛二烯	3,4-Octadiene, 2,2-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₈	/	2.29	2.22	2.15	2.05	2.16
14	13.73	壬醛	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	橙子, 玫瑰香	4.94	5.02	4.86	4.80	4.65
15	13.89	2,6- 二甲基环己醇	Cyclohexanol, 2,6-dimethyl-	C ₈ H ₁₆ O	/	0.96	1.06	1.07	1.25	1.35
16	16.03	L-α- 松油醇	L-α-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	树木, 紫丁香	1.07	0.98	1.26	1.37	1.42
17	17.18	3- 乙基 -4- 甲基 - 吡咯 -2,5- 二酮	1H-Pyrrole-2,5-dione,3-ethyl-4-methyl-	C ₇ H ₉ NO ₂	/	0.00	0.00	0.21	0.36	0.60
18	22.02	(Z)-5- 十三烯	(Z)-5-Tridecene	C ₁₃ H ₂₆		0.79	0.79	0.80	0.86	0.90
19	22.41	2- 甲基 - 丙酸 -3- 羟基 -2,2,4- 三甲基 戊基酯	Propanoic acid,2-methyl-,3-hydroxy2,2,4-trimethylpentyl ester	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	/	1.44	1.43	1.42	1.38	1.39
20	23.36	长叶烯	Longifolene	C ₁₅ H ₂₄	木质芳香	2.86	2.85	2.65	2.55	2.48
21	25.13	β- 紫罗酮	trans-β-Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	紫罗兰	2.62	2.52	2.47	2.41	2.50
22	25.57	2,6- 二叔丁基苯酚	Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	/	3.06	3.07	2.95	2.86	2.80
23	26.02	二氢猕猴桃内酯	2(4H)-Benzofuranone,5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-,(R)-	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	香豆素, 麝香	2.46	2.54	2.77	2.82	3.15
24	26.89	2,3- 壬二烯酸乙酯	Nona-2,3-dienoicacid, ethyl ester	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	/	1.50	1.50	1.47	1.41	1.44
25	27.23	雪松醇	Cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	木香, 辛香	2.86	3.12	3.05	3.32	3.28



以 25 种挥发性成分作为因变量，不同桑叶茶作为自变量，通过 PLS-DA 分析（图 3a），可以实现 5 种桑叶茶样品的有效区分。本次分析中，PC1、PC2 和 PC3 的方差贡献率分别为 24.2%、28.1% 和 22.9%，累计方差贡献率达 75.2%。使用 k 折交叉验证（k=5）和置换检验评估模型性能，结果如图 3b、3c 所示，其中 R^2 是相关性系数，代表模型的拟合性好坏程度，数值为 0.946，表明模型解释能力较好；Q2 表示 PLS-DA 模型的预测效果，数值为 0.746 > 0.5，模型预测效果较好。经过 100 次置换检验，如图 3 所示，图中横坐标代表模型准确率，纵坐标代表 100 次置换检验中各模型准确频数，箭头为本次 PLS-DA 模型准确率所在位置。因此该结果可用于不同桑叶茶的差异分析。

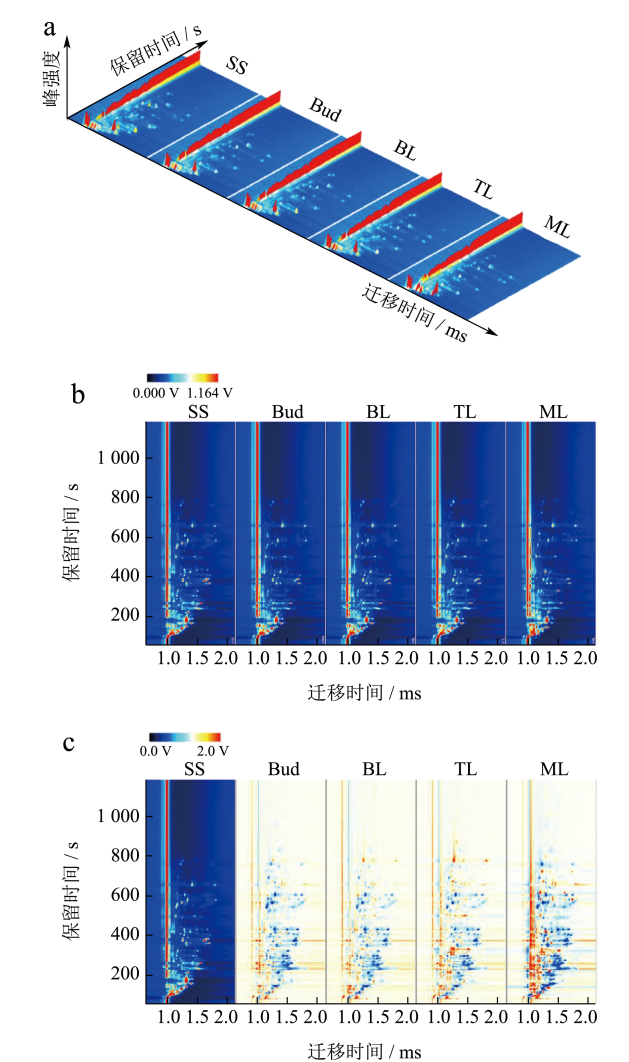


表 2 不同桑叶茶香气成分GC-IMS鉴定结果

Table 2 GC-IMS identification results of aroma components of different mulberry leaf teas

序号	保留 时间 /s	中文名称	英文名称	分子式	感官特征	相对含量/%				
						SS	Bud	BL	TL	ML
1	330.04	2- 己烯醛	2-Hexenal M	C ₆ H ₁₀ O	油脂香, 杏仁香	0.70	0.61	0.61	0.61	0.63
2	333.23	2- 己烯醛	2-Hexenal D	C ₆ H ₁₀ O		0.85	0.71	0.69	0.83	1.04
3	267.36	1- 己醛	1-hexanal D	C ₆ H ₁₂ O	豆腥味, 青草味	3.06	2.68	2.69	2.59	2.44
4	385.20	2- 庚酮	2-Heptanone M	C ₇ H ₁₄ O	奶油	2.18	2.23	2.27	2.26	2.15
5	382.10	2- 庚酮	2-Heptanone D	C ₇ H ₁₄ O		4.57	3.48	3.17	2.97	2.68
6	389.19	庚醛	Heptanal D	C ₇ H ₁₄ O	柑橘, 脂肪, 绿色, 坚果	2.17	2.26	2.29	2.27	2.22
7	390.08	庚醛	Heptanal M	C ₇ H ₁₄ O		0.14	0.19	0.20	0.21	0.27
8	367.48	1- 己醇	1-Hexanol M	C ₆ H ₁₄ O	香蕉, 花, 青草	1.32	1.37	1.39	1.38	1.33
9	367.48	1- 己醇	1-Hexanol D	C ₆ H ₁₄ O		0.40	0.33	0.31	0.30	0.28
10	269.58	己醛	Hexanal M	C ₆ H ₁₂ O	豆腥味, 青草味	0.88	1.04	1.11	1.12	1.16
11	238.56	1- 戊醇	1-Pentanol M	C ₅ H ₁₂ O	香脂, 水果, 绿色, 辛辣, 酵母	0.76	0.85	0.88	0.86	0.81
12	239.89	1- 戊醇	1-Pentanol D	C ₅ H ₁₂ O		2.01	1.73	1.66	1.59	1.46
13	190.94	戊醛	Pentanal	C ₅ H ₁₀ O	杏仁, 苦味, 麦芽, 油, 辛辣	1.28	1.32	1.31	1.29	1.25
14	167.77	2- 甲基丁醛	2-methyl Butanal	C ₅ H ₁₀ O	杏仁, 可可, 发酵, 榛子, 麦芽	2.45	2.65	2.78	2.88	2.64
15	504.51	苯甲醛	Benzaldehyde M	C ₇ H ₆ O	苦杏仁, 焦糖, 樱 桃, 麦芽, 烤胡椒	1.27	1.36	1.42	1.47	1.45
16	505.23	苯甲醛	Benzaldehyde D	C ₇ H ₆ O		1.08	1.19	1.26	1.35	1.33
17	140.07	2- 丁酮	2-Butanone	C ₄ H ₈ O	水果清香	8.52	8.56	8.11	8.01	7.56
18	585.17	己酸乙酯	Ethyl hexanoate M	C ₈ H ₁₆ O ₂	苹果皮, 白兰地, 过热水果, 菠萝	1.70	1.81	1.81	1.82	1.80
19	586.18	己酸乙酯	Ethyl hexanoate D	C ₈ H ₁₆ O ₂		0.89	0.96	0.95	0.95	0.96
20	662.76	2- 乙基 -1- 己醇	2-Ethyl-1-hexanol D	C ₈ H ₁₈ O	青草, 玫瑰	0.97	1.17	1.19	1.20	1.29
21	659.54	2- 乙基 -1- 己醇	2-Ethyl-1-hexanol M	C ₈ H ₁₈ O		2.03	2.37	2.44	2.45	2.54
22	427.93	甲硫基丙醛	Methional M	C ₄ H ₈ OS	煮熟的土豆, 大豆	1.36	1.32	1.30	1.33	1.47
23	427.93	甲硫基丙醛	Methional D	C ₄ H ₈ OS		1.24	1.43	1.50	1.43	1.35
24	609.64	己酸	Hexanoic acid M	C ₆ H ₁₂ O ₂	奶酪, 油, 辛辣, 酸	1.01	0.74	0.67	0.60	0.55
25	606.34	己酸	Hexanoic acid D	C ₆ H ₁₂ O ₂		0.26	0.19	0.19	0.17	0.16
26	231.76	反式 -2- 戊烯醛	(E)-2-Pentenal M	C ₅ H ₈ O	油脂, 青草	0.41	0.45	0.46	0.48	0.52
27	231.76	反式 -2- 戊烯醛	(E)-2-Pentenal D	C ₅ H ₈ O		0.83	0.72	0.70	0.72	0.93
28	151.30	乙酸	Acetic acid D	C ₂ H ₄ O ₂	酸, 水果, 辛辣, 醋	1.55	1.56	1.58	1.55	1.67
29	153.45	乙酸	Acetic acid M	C ₂ H ₄ O ₂		1.92	2.54	2.89	2.97	3.08
30	258.14	2- 己酮	2-Hexanone M	C ₆ H ₁₂ O	辛辣, 甜味	0.42	0.34	0.32	0.30	0.27
31	259.27	2- 己酮	2-Hexanone D	C ₆ H ₁₂ O		1.28	0.89	0.75	0.66	0.58
32	620.81	反式 -2,4- 庚二 烯醛	(E,E)-2,4- Heptadienal	C ₇ H ₁₀ O	脂肪, 青草	0.43	0.48	0.52	0.49	0.60

续表 2

序号	保留 时间 /s	中文名称	英文名称	分子式	感官特征	相对含量/%				
						SS	Bud	BL	TL	ML
33	781.81	2,4- 辛二烯醛	(E,E)-2,4-Octadienal M	C ₈ H ₁₂ O	青草	0.62	0.77	0.90	1.03	0.99
34	778.34	2,4- 辛二烯醛	(E,E)-2,4-Octadienal D	C ₈ H ₁₂ O		0.12	0.14	0.18	0.22	0.20
35	573.00	2- 正戊基呋喃	2-Pentylfuran	C ₉ H ₁₄ O	绿豆, 黄油	1.75	1.30	1.20	1.12	1.02
36	497.10	(E)-2- 庚烯醛	(E)-2-Heptenal D	C ₇ H ₁₂ O	辛辣, 蔬菜	0.09	0.11	0.11	0.11	0.11
37	495.74	(E)-2- 庚烯醛	(E)-2-Heptenal M	C ₇ H ₁₂ O		0.45	0.49	0.48	0.49	0.46
38	284.51	乙酸丁酯	Butyl acetate M	C ₆ H ₁₂ O ₂	有刺激性, 生梨香	0.25	0.28	0.30	0.31	0.29
39	284.51	乙酸丁酯	Butyl acetate D	C ₆ H ₁₂ O ₂		0.23	0.23	0.24	0.23	0.21
40	433.57	己酸甲酯	Hexanoic acid methyl ester D	C ₇ H ₁₄ O ₂	水果, 清新味, 甜味	0.42	0.28	0.23	0.20	0.18
41	433.93	己酸甲酯	Hexanoic acid methyl ester M	C ₇ H ₁₄ O ₂		0.75	0.56	0.49	0.46	0.46
42	409.07	丙酸丁酯	Butyl propanoate M	C ₇ H ₁₄ O ₂	苹果, 玫瑰	0.69	0.74	0.76	0.76	0.70
43	408.35	丙酸丁酯	Butyl propanoate D	C ₇ H ₁₄ O ₂		0.31	0.33	0.35	0.35	0.31
44	762.87	芳樟醇	Linalool M	C ₁₀ H ₁₈ O	花香	0.16	0.13	0.15	0.15	0.14
45	759.73	芳樟醇	Linalool D	C ₁₀ H ₁₈ O		0.68	0.58	0.63	0.64	0.59
46	725.18	2- 乙烷基 -3,5-二甲基吡嗪	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine M	C ₈ H ₁₂ N ₂	坚果香	0.28	0.28	0.31	0.33	0.40
47	726.75	2- 乙烷基 -3,5-二甲基吡嗪	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine D	C ₈ H ₁₂ N ₂		0.03	0.03	0.04	0.04	0.05
48	551.36	1- 辛烯 -3- 醇	1-Octen-3-ol D	C ₈ H ₁₆ O	蘑菇, 泥土, 蔬菜, 肉汤	0.19	0.14	0.12	0.11	0.11
49	549.51	1- 辛烯 -3- 醇	1-Octen-3-ol M	C ₈ H ₁₆ O		1.46	1.15	1.10	1.05	0.98
50	563.09	甲基庚烯酮	5-Hepten-2-one, 6-methyl-	C ₈ H ₁₄ O	柑橘, 蘑菇, 胡椒, 橡胶, 草莓	0.90	0.78	0.77	0.80	0.79
51	425.65	1	1	/	/	0.55	0.47	0.44	0.46	0.72
52	368.65	2	2	/	/	1.95	1.99	2.01	1.99	1.94
53	188.88	3- 羟基 -2- 丁酮	2-Butanone, 3-hydroxy-	C ₄ H ₈ O ₂	黄油, 奶油, 青椒	17.30	18.68	19.00	19.05	19.42
54	153.59	乙酸乙酯	Ethyl Acetate	C ₄ H ₈ O ₂	芳香, 白兰地, 葡萄	2.18	1.75	1.52	1.43	1.46
55	147.82	2- 丁醇	2-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	清香, 木香	0.95	0.93	0.87	0.86	1.09
56	129.87	2,3- 丁二酮	2,3-Butanedione	C ₄ H ₆ O ₂	黄油, 糕点, 酵母	1.47	1.54	1.50	1.52	1.49
57	124.07	乙酸甲酯	Acetic acid methyl ester	C ₃ H ₆ O ₂	辛辣, 刺激性, 水果	2.19	1.94	1.75	1.83	1.72
58	118.99	丙醛	Propanal	C ₃ H ₆ O	花香, 辛辣	0.98	0.85	0.77	0.76	0.78
59	112.92	3	3	/		0.87	0.95	0.91	0.90	1.10
60	112.27	乙醇	Ethanol	C ₂ H ₆ O		10.69	11.34	11.80	11.90	12.02
61	142.95	丁醛	Butanal	C ₄ H ₈ O	香蕉, 绿色, 辛辣	1.28	1.38	1.35	1.37	1.41
62	321.32	4	4	/	/	0.28	0.29	0.32	0.37	0.37

注: 物质后缀 M、D 或 P 分别为同一个物质的单体、二聚体和多聚体。

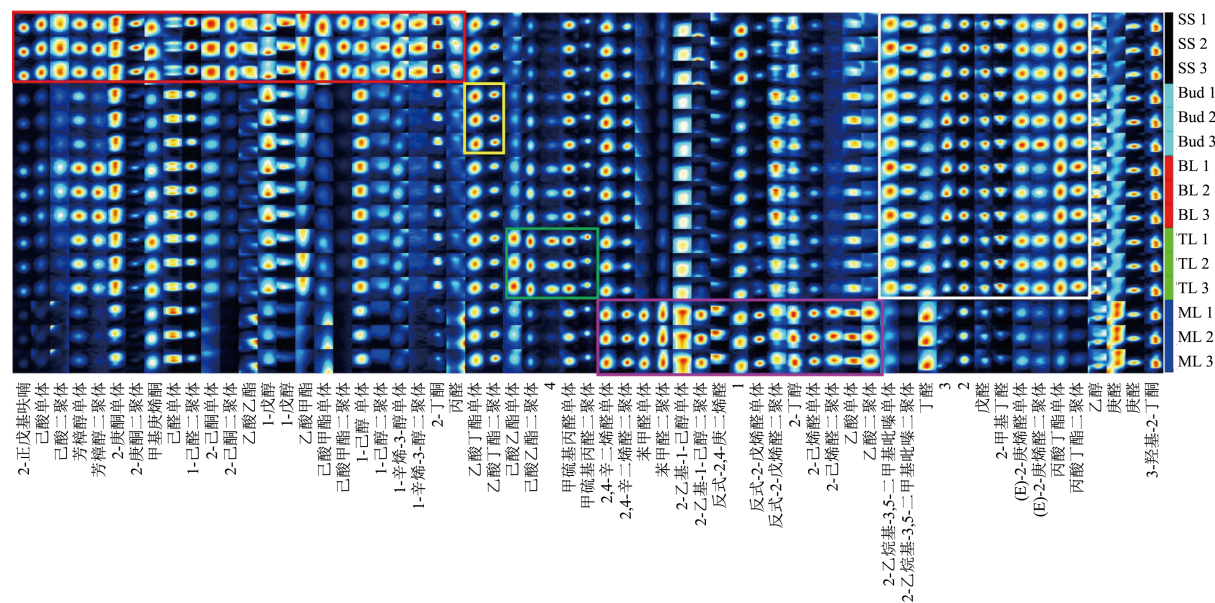


图 5 不同桑叶茶中香气成分指纹图谱

Fig.5 Fingerprint of aroma components in different mulberry leaf teas

2.2 基于GC-IMS对不同桑叶茶的香气成分特征分析

利用 GC-IMS 技术对不同桑叶茶样品中的挥发性成分进行测定，5 种桑叶茶样品中共测定出 62 个信号峰,其中 4 种物质未能被定性（使用数字表示），GC-IMS 鉴定出的化合物碳链介于 C2~C10 之间，挥发性组分明细表见表 2,GC-IMS 谱图如图 4 所示。图 4a 为 GC-IMS 的三维谱图，三个坐标轴分别表示迁移时间（X 轴）、保留时间（Y 轴）和信号峰强度（Z 轴），从图中可以直观看出不同样品中挥发性有机物的差异。为了便于观察，下面取俯视图进行对比，如图 4b 所示。从图 4b 可以看出不同桑茶叶样品中的挥发性有机物存在一定差异。为进一步直观对比其挥发性成分的差异，选取 SS-1 样品的谱图作为参比，其他样品的谱图扣减参比，得到不同样品的差异对比图，如图 4c 所示。如果目标样品和参比中的挥发性有机物含量一样，则扣减后的背景为白色，而红色代表该物质的浓度在目标样品中高于参比，蓝色代表该物质的浓度在目标样品中低于参比。

进一步对样品中挥发性物质进行比较，对所有挥发性物质进行指纹图谱分析，见图 5。通过对不同桑叶茶样品中挥发性物质进行比较分析，结果表明：如红框中所示：2- 戊基呋喃、己酸、芳樟醇、2- 庚酮、6- 甲基 -5- 庚烯 -2- 酮、己醛、2- 己

酮、乙酸乙酯、己酸甲酯、己醇、戊醇、1- 辛烯 -3- 醇、2- 丁酮、丙醛在春梢样品中含量较高。如黄框所示：己酸乙酯在芽样品中含量较高。如绿色框所示：(E,E)-2,4- 辛二烯醛、苯甲醛、4 号未知峰在嫩叶样品中含量较高。如紫色框所示：2- 乙基 -1- 己醇、(E,E)-2,4- 庚二烯醛、1 号未知峰、(E)-2- 戊烯醛、2- 丁醇、2- 己烯醛、乙酸、2- 乙基 -3,5- 二甲基吡嗪、丁醛、3 号未知峰在成熟叶样品中含量较高。如白色框所示：乙酸丁酯、甲硫醛、2 号未知峰、戊醛、2- 甲基丁醛、(E)-2- 庚烯醛、丙酸丁酯在春梢、芽、一芽一叶、嫩叶样品中含量较高。

以 62 种挥发性成分作为因变量，不同桑叶茶作为自变量，通过 PLS-DA 分析（图 6），可以实现 5 种桑叶茶样品的有效区分。本次分析中，PC1、PC2 和 PC3 的方差贡献率分别为 58.1%、26.4% 和 9%，累计方差贡献率达 93.5%。使用 k 折交叉验证（k=5）和置换检验评估模型性能，结果如图 6 所示， R^2 为 0.984，模型解释能力较好；Q2 为 0.964>0.5，模型预测效果较好。经过 100 次置换检验，如图 3 所示，本次模型准确率较高。因此该结果可用于不同桑叶茶 GC-IMS 结果的差异分析。

2.3 基于PLS-DA分析的桑叶茶香气成分差异分析

借助偏最小二乘判别分析（PLS-DA），获得各挥发性成分预测变量重要性 VIP 值，如图 7 所示，

GC-MS 和 GC-IMS 挥发性成分名称分别以表 1 和表 2 中编号展示。通过 VIP 值>1 筛选差异香气成分。

在 GC-MS 检测到的物质中，雪松醇、(Z)-5-十三烯、2- 正戊基呋喃、2-6- 二甲基环己醇、苯甲酰基异硫氰酸酯、苯乙醛、辛醇、1- 庚烯 8 种挥发性香气组分 VIP 值大于 1；在 GC-IMS 检测到的物质中，2- 丁酮、2- 庚酮、乙酸甲酯、乙酸、2- 己烯醛、乙酸乙酯、甲硫基丙醛、2- 正戊基呋喃、2- 己酮、3- 羟基-2- 丁酮 10 种挥发性香气组分 VIP 值大于 1，认为这些香气物质可能在本次 PLS-DA 判别模型中的贡献较大。

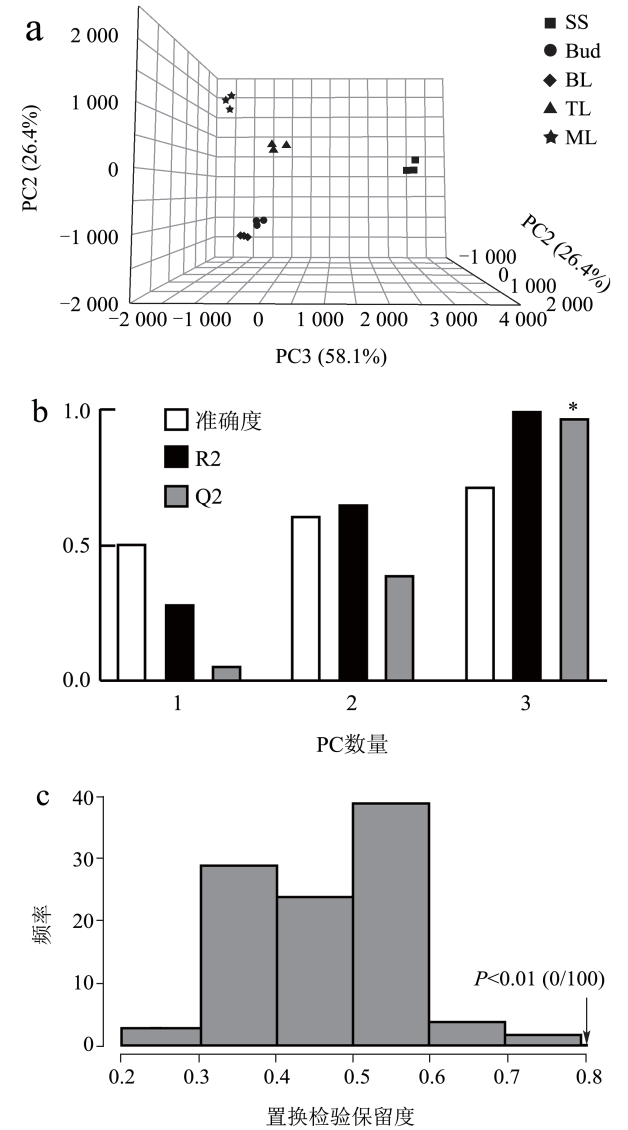


图 6 不同桑叶茶 GC-IMS 香气成分的 PLS-DA (a) 、
k 折交叉验证 (b) 和置换检验图 (c)

Fig.6 PLS-DA (a), k-fold cross validation (b) and
permutation test plots (c) of aroma components of different
mulberry leaf tea by GC-IMS

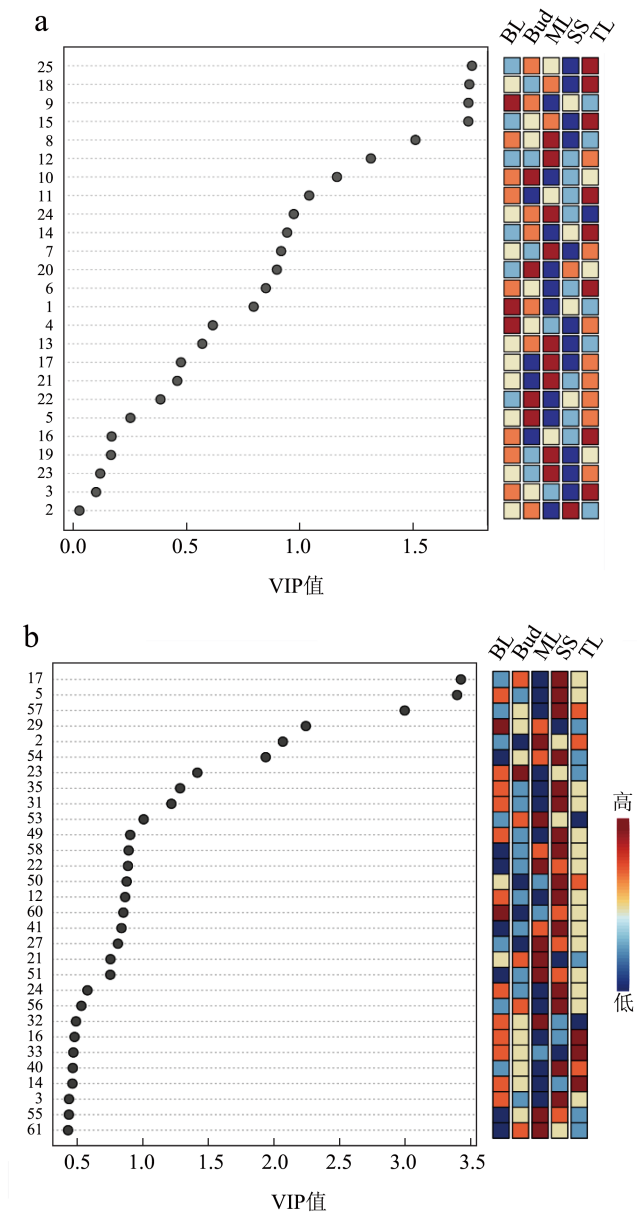


图 7 不同桑叶茶 GC-MS (a) 和 GC-IMS (b) 香气成分的
预测变量重要性 (VIP) 得分图

Fig.7 Variable importance in projection (VIP) score plots of
aroma components of different mulberry leaf teas by
GC-MS (a) and GC-IMS (b)

上述 17 种挥发性成分中有 4 种酮、3 种醇、3 种醛、3 种酯、2 种烯烃、1 种呋喃、1 种酸。大多数醛、酮、醇、酯、呋喃和吡嗪来源于美拉德反应或脂质降解^[25]。雪松醇在春梢和芽中含量较低，在其余 3 种桑叶茶中含量更高，是许多茶叶的特征香气物质^[26,27]，也是侧柏精油的主要成分^[28]，带有木香、辛香。2- 正戊基呋喃阈值较低，散发出绿豆、黄油味，是让人不快的异味来源之一^[29,30]。一些前体物质在热处理后会诱导呋喃的形成，如抗坏血酸、美

拉德反应体系、不饱和脂肪酸以及胡萝卜素和有机酸^[31], GC-MS 与 GC-IMS 共同检测出该物质, 检测结果不同, 其形成与加工过程密切相关。酯类则主要来自于醇和酸的酯化反应, 通常赋予食物水果味^[30], 乙酸甲酯和乙酸乙酯分别具有水果、辛辣和白兰地、葡萄风味, 在春梢中含量最高; 苯甲酰基异硫氰酸酯则具有奶油香气, 成熟叶中含量最高。苯乙醛是许多食物的重要风味物质, 在红茶中是主要挥发性醛类物质^[32], 前体物质为苯丙氨酸^[33], 成熟叶苯乙醛含量高于一芽一叶, 由于含量较低, 其余 3 种中未检出该成分, 醛类化合物的气味阈值普遍较低^[34], 对桑叶茶香气有重要的潜在作用。辛醇在春梢中含量较高, 在成熟叶中含量较低, 具有甜香, 醇类主要来源于脂肪氧化。1-庚烯在嫩叶和一芽一叶中含量较高, 在芽和春梢中含量较低, 具有脂肪香气。酮类主要来源于类胡萝卜素类及脂类物质的降解反应, 大多具有果甜香或奶香味^[35], 如 2-丁酮、2-庚酮、2-己酮、3-羟基-2-丁酮, 除 3-羟基-2-丁酮外, 其余 3 种醛类在春梢中含量最高, 在成熟叶中含量最低, 而 3-羟基-2-丁酮则在成熟叶中含量最高。

3 结论

本研究利用 HS-SPME-GC-MS 和 GC-IMS 技术分析春梢、芽、一芽一叶、嫩叶、成熟叶 5 种不同原料的桑叶茶的香气成分, 通过 HS-SPME-GC-MS 检测出 25 种香气成分, 化合物碳链介于 C6~C15 之间, 其中雪松醇、(Z)-5-十三烯、2-正戊基呋喃、2-6-二甲基环己醇、苯甲酰基异硫氰酸酯、苯乙醛、辛醇、1-庚烯为特征香气物质; 通过 GC-IMS 检测出 62 种香气成分, 化合物碳链介于 C2~C10 之间, 其中 2-丁酮、2-庚酮、乙酸甲酯、乙酸、2-己烯醛、乙酸乙酯、甲硫基丙醛、2-正戊基呋喃、2-己酮、3-羟基-2-丁酮为特征香气物质。这些香气物质使桑叶茶呈现出水果、大豆、黄油、辛辣、木香、坚果等感官特征。通过聚类分析和偏最小二乘法判别分析显示: 春梢、芽、一芽一叶、嫩叶、成熟叶制成的不同桑叶茶聚类效果好, 不同桑叶茶之间有明显区分。本研究检测了不同原料桑叶茶的香气差异, 为桑叶茶原料选择提供了一定数据支撑。

参考文献

[1] LIU Y, XIAO Y, XIE J, et al. Dietary supplementation with

flavonoids from mulberry leaves improves growth performance and meat quality, and alters lipid metabolism of skeletal muscle in a Chinese hybrid pig [J]. *Animal Feed Science and Technology*, 2022, 285: 115211.

- [2] ZHANG L, BAI Y, SHU S, et al. Simultaneous quantitation of nucleosides, nucleobases, amino acids, and alkaloids in mulberry leaf by ultra high performance liquid chromatography with triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Separation Science*, 2014, 37(11): 1265-1275.
- [3] YING Z, HAN X, LI J. Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from mulberry leaves [J]. *Food Chemistry*, 2011, 127(3): 1273-1279.
- [4] WEN P, HU T G, LINHARDT R J, et al. Mulberry: A review of bioactive compounds and advanced processing technology [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 83: 138-158.
- [5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2015 年版. 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015.
- [6] CHEN J, CHEN C, LIANG G, et al. In situ preparation of bacterial cellulose with antimicrobial properties from bioconversion of mulberry leaves [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 220: 170-175.
- [7] SURIYAPROM S, SRISAI P, INTACHAISRI V, et al. Antioxidant and anti-inflammatory activity on LPS-Stimulated RAW 264.7 macrophage cells of white mulberry (*Morus alba* L.) leaf extracts [J]. *Molecules*, 2023, 28(11): 4395.
- [8] YANG M Y, WU C H, HUANG T W, et al. Endoplasmic reticulum stress-induced resistance to doxorubicin is reversed by mulberry leaf polyphenol extract in hepatocellular carcinoma through inhibition of COX-2 [J]. *Antioxidants*, 2020, 9(1): 26.
- [9] CHEN S, XI M, GAO F, et al. Evaluation of mulberry leaves' hypoglycemic properties and hypoglycemic mechanisms [J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2023, 14: 973.
- [10] PARK S W, SHIN K C, YOO S K, et al. Effects of an ethanolic extract of mulberry fruit on blood pressure and vascular remodeling in spontaneous hypertensive rats [J]. *Clinical and Experimental Hypertension*, 2019, 41(3): 280-286.
- [11] TSURUDOME N, MINAMI Y, KAJIYA K. Fisetin, a major component derived from mulberry (*Morus australis* Poir.) leaves, prevents vascular abnormal contraction [J]. *Biofactors*, 2022, 48(1): 56-66.
- [12] 梁贵秋, 谢婷婷, 高艳芳, 等. 3 株冠突散囊菌(*Eurotium cristatum*)发酵对桑叶茶品质的影响[J]. *蚕业科学*, 2020, 46(5): 614-621.
- [13] WANG Y, SONG K Y, KIM Y. Effects of thermally treated mulberry leaves on the quality, properties, and antioxidant activities of yogurt [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2022, 46(1): e16139.

- [14] 黄娟,龚壁燃,祁伟亮,等.优质桑叶面条的设计工艺[J].食品工业,2021,42(5):10-13.
- [15] 何冬雪,苏光林,谢文佩.桑叶粉对海绵蛋糕品质及质构性质的影响[J].保鲜与加工,2020,20(5):113-118.
- [16] 张倩,徐丽萍,高新鹏,等.3种不同加工方式对桑叶茶挥发性成分的影响[J].食品安全质量检测学报,2023,14(2):307-315.
- [17] 肖洪,黄先智,沈以红,等.响应面法优化提高发酵桑叶茶中1-脱氧野尻霉素含量工艺[J].食品科学,2014,35(10):46-51.
- [18] SONG H, LIU J. GC-O-MS technique and its applications in food flavor analysis [J]. Food Research International, 2018, 114: 187-198.
- [19] 马宁原,姚凌云,孙敏,等.基于GC-IMS和GC-MS分析不同发酵方式对黄桃酒香气成分的影响[J].食品科学,2023,44(12):306-314.
- [20] 侯晓慧,张婷,张萌,等.基于GC-IMS和HS-SPME-GC-MS分析泾阳茯砖茶的特征风味物质 [J].食品科学,2023,44(14):245-257.
- [21] SONG J, SHAO Y, YAN Y, et al. Characterization of volatile profiles of three colored quinoas based on GC-IMS and PCA [J]. LWT, 2021, 146: 111292.
- [22] WANG S, CHEN H, SUN B. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) [J]. Food Chemistry, 2020, 315: 126158.
- [23] GOU M, BI J, CHEN Q, et al. Advances and perspectives in fruits and vegetables flavor based on molecular sensory science [J]. Food Reviews International, 2021, 39(6): 3066-3079.
- [24] 孙慕芳,郭桂义,张洁.蒸青绿茶和炒青信阳毛尖绿茶香气品质的GC-MS分析[J].食品科学,2014,35(12):151-155.
- [25] STAROWICZ M, ZIELIŃSKI H. How maillard reaction influences sensorial properties (color, flavor and texture) of food products? [J]. Food Reviews International, 2019, 35(8): 707-725.
- [26] 龚受基,滕翠琴,郭德军,等.六堡茶香气特征和真菌群落鉴定分析[J].现代食品科技,2023,39(6):252-262.
- [27] 徐春晖,王远兴.基于GC-MS结合化学计量学方法鉴别3种江西名茶[J].食品科学,2020,41(20):141-150.
- [28] 张俊浩,杨继国,杜高发,等.不同树龄侧柏木精油差异的研究[J].现代食品科技,2017,33(4):96-100.
- [29] BLANDA G, CERRETANI L, COMANDINI P, et al. Investigation of off-odour and off-flavour development in boiled potatoes [J]. Food Chemistry, 2010, 118(2): 283-290.
- [30] JIANG H, DUAN W, ZHAO Y, et al. Development of a flavor fingerprint using HS-GC-IMS for volatile compounds from steamed potatoes of different varieties [J]. Foods, 2023, 12(11): 2252.
- [31] VAN LANCKER F, ADAMS A, OWCZAREK A, et al. Impact of various food ingredients on the retention of furan in foods [J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2009, 53(12): 1505-1511.
- [32] KRAUJALYTE V, PELVAN E, ALASALVAR C. Volatile compounds and sensory characteristics of various instant teas produced from black tea [J]. Food Chemistry, 2016, 194: 864-872.
- [33] 王同林,叶红霞,郑积荣,等.番茄果实中主要风味物质研究进展 [J].浙江农业学报,2020,32(8):1513-1522.
- [34] 张杏民,陈宏宇,王超,等.茯砖茶独特香气形成的物质基础及评价方法研究进展[J].食品科学,2023,44(3):296-305.
- [35] 郭向阳,霍羽佳,王本友,等.采用气相色谱-离子迁移谱分析黄大茶加工过程挥发性成分[J].农业工程学报,2021,37(6):274-281.