

基于 GC-IMS 技术的不同产地青钱柳茶 挥发性成分表征及分析

Characterization and analysis of the volatile components of *Cyclocarya paliurus* tea from different origins based on GC-IMS technology

罗 洁¹ 邹雅倩¹ 田 星^{1,2}

LOU Jie¹ ZUO Yaqian¹ TIAN Xing^{1,2}

(1. 湖南中医药大学药学院, 湖南 长沙 410208; 2. 湖南省中医药民族医药国际联合实验室, 湖南 长沙 410208)

(1. School of Pharmacy, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha, Hunan 410208, China; 2. Hunan TCM and Ethnomedicine Innovation & Development International Laboratory, Changsha, Hunan 410208, China)

摘要:目的: 研究不同产地青钱柳茶挥发性气味物质差异。方法: 以湖南常德、湖南张家界、湖南邵阳、江西修水、贵州黔东南、湖北恩施的青钱柳茶为研究对象, 采用气相色谱—离子迁移谱联用(GC-IMS)技术并结合偏最小二乘判别分析(PLS-DA), 探讨不同产地青钱柳茶中特征差异挥发性物质及其相似度。结果: 不同产地青钱柳茶共检测出 120 种挥发性有机物, 包括部分物质的单体及其多聚体, 分别为醛类 34 种、烯烃类 21 种、醇类 19 种、酮类 16 种、酯类 10 种、羧酸类 8 种、呋喃类 5 种、吡嗪类 4 种、醚类 2 种及苯系物 1 种。其中 γ -松油烯、苯乙烯、4-甲基-1-戊醇、正辛醛为主要特征差异挥发性物质。结论: 不同产地间青钱柳茶挥发性有机物质均存在一定差异($P < 0.05$), GC-IMS 技术可有效实现青钱柳茶的产地鉴别和质量控制。

关键词: 青钱柳茶; 挥发性物质; 气相色谱—离子迁移谱; 偏最小二乘判别; 主成分分析

Abstract: **Objective:** To investigate the differences in volatile odor substances of *Cyclocarya paliurus* tea from different origins.

Methods: Taking *Cyclocarya paliurus* tea from Changde, Zhangjiajie, Shaoyang in Hunan, Xiushui in Jiangxi, Qiandongnan in Guizhou, and Enshi in Hubei as the research subjects, the gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) coupled with partial least squares discriminant analysis

(PLS-DA) was used to investigate the characteristics of different volatiles and their similarities in green strychnine teas from different origins. **Results:** A total of 120 VOCs, including monomers of some substances and their polymers, were detected in *Cyclocarya paliurus* tea from different origins, which were 34 aldehydes, 21 olefins, 19 alcohols, 16 ketones, 10 esters, 8 carboxylic acids, 5 furans, 4 pyrazines, 2 ethers, and 1 benzene species, respectively. Among them, γ -pinene, styrene, 4-methyl-1-pentanol, and n-octanal were the main characteristic difference volatiles. **Conclusion:** There were some differences in the volatile organic compounds of *Cyclocarya paliurus* tea among different origins ($P < 0.05$). It is possible to distinguish between different origins of cymbopogon tea based on the characteristic volatile substances. GC-IMS technology can effectively realize the origin identification and quality control of GC tea.

Keywords: *Cyclocarya paliurus* tea; volatile substances; gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS); partial least squares discriminant analysis (PLS-DA); dynamic principal component analysis

青钱柳(*Cyclocarya paliurus* (Batalin) Iljinsk.)为胡桃科青钱柳属落叶乔木, 广泛分布于湖南、湖北、江西、贵州、广东、广西等地^[1]。青钱柳叶味甜, 常被当作“甜茶”饮用。研究^[2]表明, 青钱柳叶具有良好的降血压、降血糖、降血脂等保健功效。2013 年被国家卫计委批准为“新食品原料”, 以青钱柳叶为原料研制的保健茶已成为中国第一个获美国 FDA 认证的保健茶。目前, 关于青钱柳茶的研究多集中于其化学成分的分离与鉴定及其药理作用的探究^[3], 但受种植条件和生长环境的影响, 不同产地的青钱柳茶的挥发性物质有所不同, 同时由于制作工艺、贮

基金项目: 湖南中医药大学本科生科研创新基金计划(编号: 2023BKS105, 2023BKS190); 湖南中医药大学学科建设“揭榜挂帅”项目(编号: 22JBZ053)

作者简介: 罗洁, 女, 湖南中医药大学在读本科生。

通信作者: 田星(1986—), 女, 湖南中医药大学副教授, 博士。

E-mail: acctianxing@hotmail.com

收稿日期: 2023-10-13 **改回日期:** 2024-04-06

藏环境等条件,不同产地的青钱柳茶质量良莠不齐,不利于青钱柳的品质控制与青钱柳全产业链进一步发展。

近年来出现的气相色谱—离子迁移谱联用(GC-IMS)技术在挥发性有机物的分离和检测方面表现出了显著的效果。与传统的 GC-MS 技术相比,GC-IMS 技术结合了气相色谱和离子迁移谱的优点,具备诸多优势,如响应速度快、灵敏度高、操作方便以及成本低等特点^[4],已被广泛应用于食品品质监控^[5-6]、产品分类鉴别^[7-8]、加工工艺分析^[9-10]、特征风味鉴定^[11-12]等领域。

GC-IMS 技术可有效实现对茶叶成分进行产地鉴别、品种区分、质量控制。罗玉琴等^[13]通过 GC-IMS 技术结合化学计量学方法发现不同产地间白茶挥发性物质存在差异,建立了白茶产地判别模型;金文刚等^[7]采用 GC-IMS 技术结合主成分分析,呈现了不同产地“汉中仙毫”气味指纹差异;Qi 等^[8]基于 HS-GC-IMS 数据建立了柑橘茶风味指纹图谱,为不同柑橘品种的快速鉴定和追溯提供有效手段。但 GC-IMS 技术在不同产地青钱柳茶的产地鉴别和质量控制中应用较少。

研究基于 GC-IMS 技术并结合偏最小二乘判别分析(PLS-DA),选取 6 种不同产地的青钱柳茶作为研究对象,探究不同产地青钱柳茶中挥发性成分差异,并通过构建不同产地的青钱柳茶挥发性物质指纹图谱,以期为青钱柳茶的产地鉴别和质量控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

6 种青钱柳茶:分别产自湖南常德(Q1)、湖南张家界(Q2)、湖南邵阳(Q3)、江西修水(Q4)、贵州黔东南(Q5)和湖北恩施(Q6),市售;

WAX 毛细管色谱柱:15 m×0.53 mm,膜厚 1 μm,美国 RESTEK 公司。

1.1.2 主要仪器设备

GC-IMS 仪器:FlavourSpec® 型,山东海能科学仪器有限公司;

分析天平:E02140 型,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司。

1.2 方法

1.2.1 样品处理 精密称取 1 g 样品,置于 20 mL 顶空瓶中,80 ℃ 孵育 20 min,采用自动顶空进样,每次进样体积为 500 μL,每个样本平行测定 3 次。

1.2.2 GC-IMS 测定条件 根据文献^[12]的方法,采用 GC-IMS 技术对 6 种不同产地青钱柳茶样品中的挥发性气味物质进行分析。色谱柱类型为 WAX 毛细管色谱柱(15 m×0.53 mm,1 μm),色谱柱温度 60 ℃,IMS 温度 45 ℃,分析时间 50 min,载气/漂移气为 N₂(纯度 ≥

99.999%),载气初始流量 2.0 mL/min,20 min 内升至 100.0 mL/min,漂移气流量恒定为 150 mL/min。

1.2.3 数据处理 使用 FlavourSpec® 风味分析仪配套的分析软件 VOCal 分析谱图,对不同产地青钱柳茶中的挥发性物质进行定性分析。通过 Reporter 插件分析 6 种不同产地青钱柳茶样品的谱图得到其差异性。使用 Gallery Plot 插件建立 6 种不同产地的青钱柳茶样品的指纹图谱,从而判断其挥发性气味有机物的差异。为了更全面地比较样品,同时使用 SIMCA 14.1 软件进行偏最小二乘判别分析(PLS-DA),以快速比较样品间差异并获得其特征性差异化合物。

2 结果与分析

2.1 不同产地青钱柳茶挥发性有机物 GC-IMS 谱图分析

利用气相色谱—离子迁移谱联用(GC-IMS)技术对 6 种不同产地青钱柳茶挥发性物质进行分析,使用 Reporter 插件得到不同产地青钱柳茶挥发性有机物二维平面俯视图。由于挥发性有机物的浓度和性质不同,每种化合物可能以单体、二聚体或三聚体形式存在从而在 RIP 峰两侧呈现为一个或多个斑点。

如图 1 所示,不同产地的青钱柳茶中所含挥发性成分已被有效分离,且部分挥发性物质含量出现升高或降低,呈现出明显的差异性。贵州黔东南产青钱柳茶(Q5)中挥发性有机物含量最高,而江西修水产青钱柳茶(Q4)中挥发性有机物含量最低,可能是受生长环境、采收时间^[14]、加工方式^[15]和生长年限^[16]等影响,从而导致青钱柳茶的品质有所差异。

2.2 不同产地青钱柳茶挥发性有机物定性分析

对 6 种不同产地的青钱柳茶挥发性有机物定性分析(见图 2),共检测出 120 种挥发性有机物(见表 1)。这些物质可分为 10 大类,包括醛类 34 种(含 10 种二聚体)、烯烃类 21 种(含 8 种多聚体)、醇类 19 种(含 6 种多聚体)、酮类 16 种(含 4 种二聚体)、酯类 10 种(含 1 种二聚体)、羧酸类 8 种(含 4 种二聚体)、呋喃类 5 种、吡嗪类 4 种、醚类 2 种及苯系物 1 种。其中,醛类化合物中主要的呈香物质为具有苹果香的苯甲醛,具有绿叶清香的反式-2-己烯醛,具有玫瑰花香的壬醛,具有茉莉花香味的正辛醛;烯烃化合物中香味物质有呈花香和果味的 α-法尼烯,呈丁香味的 β-石竹烯,柑橘味香气的 γ-松油烯;此外,醇类化合物中有具有绿色嫩叶清香气味的叶醇,酯类化合物的呈香物质为有愉快果香气味的乙酸丁酯等,这与寇晓琳^[14]、陈玮玲等^[17]的研究基本一致。上述芳香物质大多为简单结构的小分子有机物,包括醛类、醇类等化合物,这些呈香物质共同构成了青钱柳茶独特的青香、果香和花香特征香味。

对不同产地的青钱柳茶中所检测出的挥发性有机物进行分类及定性分析。由图 3 可知,其挥发性物质成分的含量与其峰体积成正比。中国青钱柳种植广泛、物种多样,受雨水气候、土壤条件、光照时长等影响,不同产地

间青钱柳的化学成分有所差异。青钱柳叶化学种类成分多样,同时受采摘季节、贮藏条件等影响^[18],含量差异较大。6 种不同产地的青钱柳茶中挥发性有机物总含量由高至低依次为:贵州黔东南(Q5)、湖南邵阳(Q3)、湖南常德

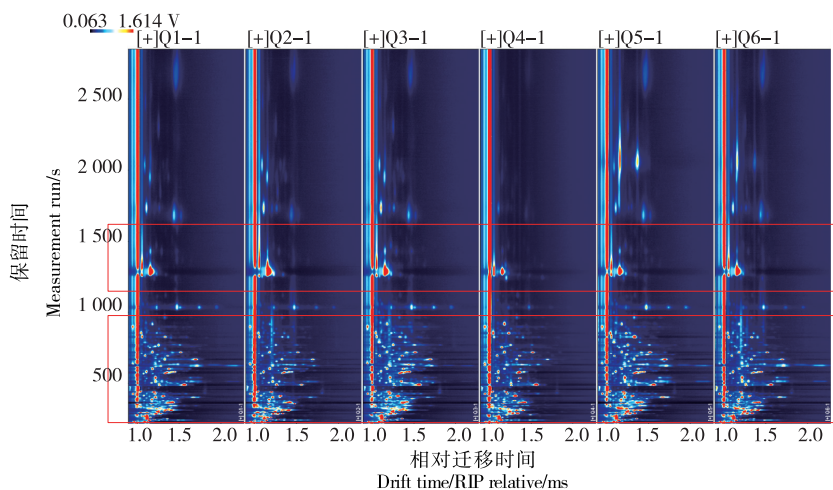


图 1 不同产地青钱柳茶的 GC-IMS 二维谱图

Figure 1 GC-IMS two-dimensional spectra of *Cyclocarya paliurus* tea from different origins

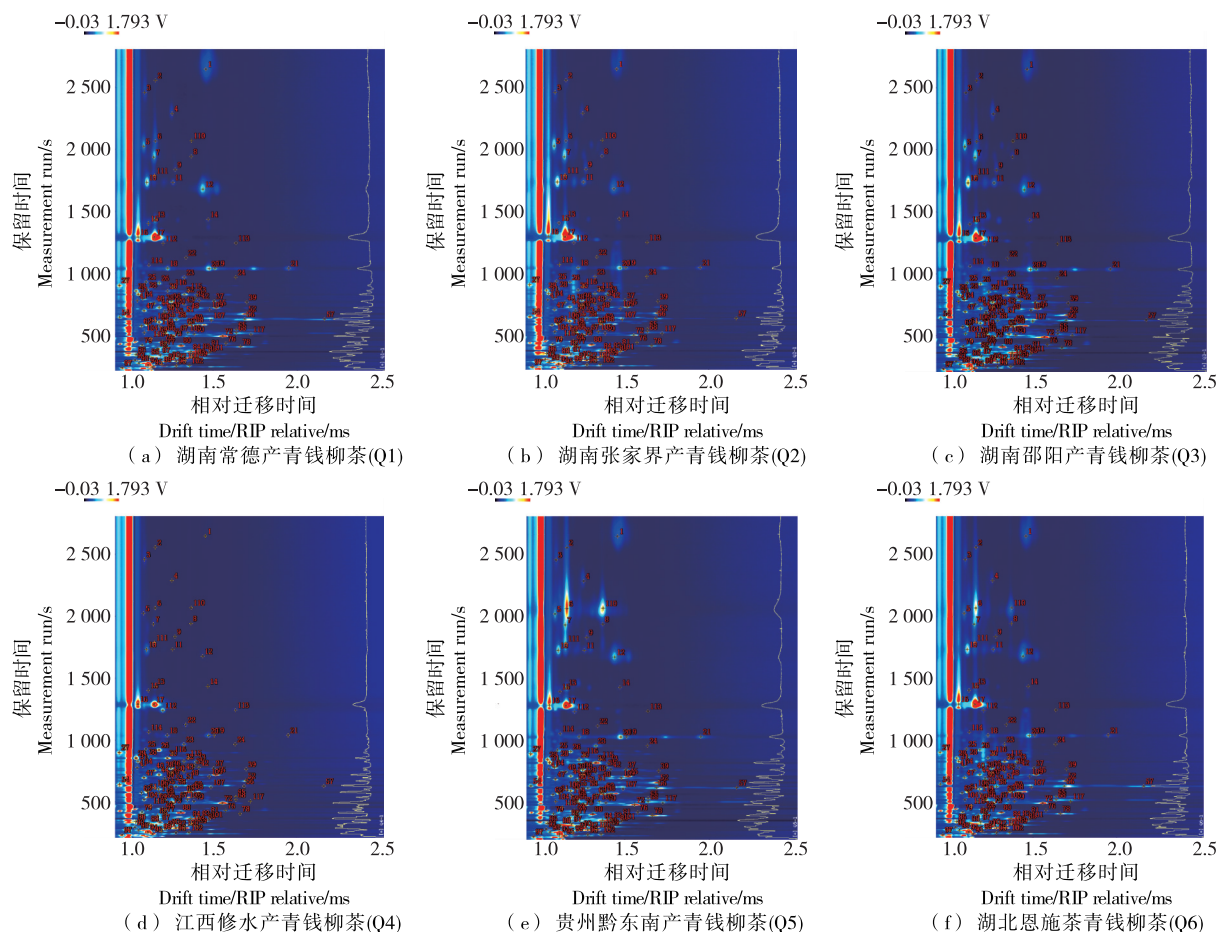


图 2 不同产地青钱柳茶挥发性有机物定性分析

Figure 2 Qualitative analysis of volatile organic compounds of different origins of *Cyclocarya paliurus* tea

表 1 不同产地青钱柳茶挥发性有机物定性分析结果

Table 1 Results of the qualitative analysis of volatile organic compounds in *Cyclocarya paliurus* tea of different origins

类别	化合物	保留 指数	保留时 间/s	迁移时 间/ms	类别	化合物	保留 指数	保留时 间/s	迁移时 间/ms
醛类	水杨醛	1 822.1	2 556.851	1.160 91	烯烃	3-异丙基-6-亚甲基-1-环己烯	1 214.5	689.487	1.217 77
	苯乙醛	1 770.9	2 288.093	1.259 86		双戊烯	1 206.1	677.680	1.216 26
	(2 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-2,4-辛二烯醛	1 668.9	1 833.734	1.278 04		α -水芹烯(单体)	1 176.9	626.023	1.222 15
	苯甲醛(单体)	1 554.9	1 431.849	1.159 86		α -水芹烯(二聚体)	1 176.9	626.023	1.691 87
	苯甲醛(二聚体)	1 554.9	1 431.849	1.473 82		α -水芹烯(三聚体)	1 176.6	625.385	2.165 51
	壬醛(单体)	1 404.8	1 033.680	1.481 30		月桂烯	1 174.8	621.558	1.285 04
	壬醛(二聚体)	1 405.6	1 035.481	1.952 24		桉烯(单体)	1 132.0	539.289	1.220 19
	反-2-辛烯醛	1 441.7	1 120.012	1.343 62		桉烯(二聚体)	1 132.7	540.565	1.640 77
	正辛醛	1 300.5	824.327	1.404 01		β -蒎烯(单体)	1 117.8	514.417	1.222 15
	反式-2-己烯醛(单体)	1 235.5	720.184	1.184 89		β -蒎烯(二聚体)	1 117.8	514.417	1.296 84
	反式-2-己烯醛(二聚体)	1 235.5	720.184	1.521 41		β -蒎烯(三聚体)	1 118.1	515.055	1.640 77
	3-甲基-2-丁烯醛(单体)	1 218.0	694.605	1.094 59		α -蒎烯(单体)	1 037.7	402.811	1.220 19
	3-甲基-2-丁烯醛(二聚体)	1 217.7	694.093	1.361 06		α -蒎烯(二聚体)	1 038.3	403.449	1.666 32
	庚醛(单体)	1 199.3	668.114	1.332 21	醇类	二烯丙基二硫(单体)	1 487.8	1 237.927	1.206 60
	庚醛(二聚体)	1 200.2	669.389	1.701 70		二烯丙基二硫(二聚体)	1 488.7	1 240.129	1.639 87
	反式-2-戊烯醛(单体)	1 155.0	582.018	1.114 06		3-呋喃甲醇	1 803.7	2 456.677	1.097 70
	反式-2-戊烯醛(二聚体)	1 155.0	582.165	1.364 78		叶醇(单体)	1 405.6	1 035.481	1.234 62
	正己醛(单体)	1 102.4	488.907	1.267 36		叶醇(二聚体)	1 405.6	1 035.481	1.513 69
	正己醛(二聚体)	1 102.8	489.545	1.562 16		正己醇(单体)	1 372.1	962.877	1.333 31
	戊醛	1 006.4	367.098	1.428 51		正己醇(二聚体)	1 372.1	962.877	1.636 43
	异戊醛	932.7	308.614	1.410 53		顺-2-戊烯醇	1 339.7	897.520	0.947 71
	2-甲基丙烯醛	897.9	285.311	1.224 58		正戊醇(单体)	1 268.7	771.421	1.254 76
	丁醛	901.1	287.367	1.284 46		正戊醇(二聚体)	1 268.7	771.421	1.510 35
	缩醛	912.0	294.564	1.040 21		CIS-4-庚烯醇	1 257.1	753.146	1.154 97
	丙醛	820.0	239.391	1.145 79		异戊醇(单体)	1 224.1	703.319	1.246 21
	异丁醛	832.5	246.245	1.284 46		异戊醇(二聚体)	1 224.8	704.318	1.483 52
	丙烯醛	872.6	269.548	1.062 27		1-戊烯-3-醇	1 183.0	638.777	0.948 97
	(2 <i>Z</i>)-戊-2-烯醛(单体)	1 118.2	515.254	1.096 56		正丁醇(单体)	1 165.0	601.788	1.182 85
	(2 <i>Z</i>)-戊-2-烯醛(二聚体)	1 118.9	516.333	1.353 61		正丁醇(二聚体)	1 165.4	602.426	1.381 35
	2-甲基-2-戊烯醛(单体)	1 171.1	614.002	1.160 42		异丁醇(单体)	1 111.7	504.213	1.174 99
	2-甲基-2-戊烯醛(二聚体)	1 171.4	614.542	1.494 10		异丁醇(二聚体)	1 111.7	504.213	1.393 14
	(<i>E</i> , <i>E</i>)-2,4-己二烯醛	1 416.1	1 059.521	1.122 50		乙醇	952.0	322.322	1.123 73
	(<i>E</i>)-2-庚烯醛	1 333.1	884.738	1.263 89	酮类	丙硫醇	841.7	251.386	1.363 19
烯烃	α -法尼烯	1 838.1	2 647.251	1.460 50		4-甲基-1-戊醇	1 316.3	853.136	1.358 27
	β -石竹烯	1 627.0	1 674.179	1.443 42		甲基庚烯酮	1 350.3	918.378	1.184 85
	γ -松油烯(单体)	1 262.0	760.797	1.212 90		羟基丙酮(单体)	1 316.2	852.896	1.045 81
	γ -松油烯(二聚体)	1 262.0	760.812	1.703 88		羟基丙酮(二聚体)	1 316.7	853.954	1.234 24
	苯乙烯(单体)	1 270.7	774.610	1.054 76		3-羟基-2-丁酮(单体)	1 301.6	826.443	1.058 87
	苯乙烯(二聚体)	1 270.2	773.844	1.421 20		3-羟基-2-丁酮(二聚体)	1 302.2	827.501	1.333 12
						2-庚酮	1 190.7	655.359	1.269 32

续表 1

类别	化合物	保留 指数	保留时 间/s	迁移时 间/ms	类别	化合物	保留 指数	保留时 间/s	迁移时 间/ms
酯类	环戊酮	1 149.0	570.539	1.336 14	羧酸类	丁酸(二聚体)	1 724.2	2 067.563	1.374 97
	2,3-戊二酮	1 068.4	441.076	1.204 47		异丁酸(单体)	1 693.6	1 934.601	1.152 29
	1-戊烯-3-酮(单体)	1 047.2	414.291	1.082 62		异丁酸(二聚体)	1 694.9	1 940.103	1.372 79
	1-戊烯-3-酮(二聚体)	1 046.7	413.653	1.314 52		丙酸(单体)	1 642.3	1 731.032	1.110 94
	3-甲基-2-戊酮	1 029.6	393.245	1.481 58		丙酸(二聚体)	1 642.3	1 731.032	1.264 26
	4-甲基-2-戊酮	1 023.6	386.230	1.176 95		醋酸(单体)	1 506.0	1 287.715	1.057 70
	2-戊酮	1 003.5	363.909	1.371 52		醋酸(二聚体)	1 505.4	1 285.914	1.154 88
	2,3-丁二酮	970.0	335.686	1.189 91	呋喃类	2-乙酰基呋喃	1 544.3	1 399.419	1.120 00
	丁酮	920.2	300.047	1.248 22		2-乙基呋喃	974.5	339.113	1.046 51
	丙酮	844.1	252.756	1.119 00		2,5-二甲基呋喃	952.4	322.614	1.375 96
	丁内酯	1 713.9	2 021.778	1.092 20		2-正丁基呋喃	1 147.2	567.157	1.185 66
	正己酸乙酯	1 250.2	742.414	1.332 96		2-正戊基呋喃	1 243.9	732.753	1.255 97
	乙酸丁酯	1 089.2	469.137	1.257 53	吡嗪类	2,3-二甲基吡嗪	1 353.7	925.331	1.106 49
	丁酸乙酯(单体)	1 057.5	427.046	1.216 26		2,5-二甲基吡嗪	1 321.3	862.419	1.112 97
	丁酸乙酯(二聚体)	1 057.5	427.046	1.579 85		2-甲基吡嗪(单体)	1 280.5	790.467	1.086 85
	正丙酸乙酯	981.1	344.139	1.463 89		2-甲基吡嗪(二聚体)	1 279.8	789.410	1.394 68
	醋酸甲酯	857.7	260.638	1.199 37		2-乙酰基吡嗪	1 656.2	1 784.048	1.154 43
	乙酸乙酯	904.2	289.423	1.339 61	醚类	甲硫醚	805.1	231.509	0.964 57
	乙酸丙酯	997.0	356.933	1.483 01		二甲基二硫醚	1 087.1	466.230	1.134 21
羧酸类	2-甲基丁基乙酸酯	1 111.1	503.138	1.727 94	苯系物	对二甲苯	1 148.0	568.625	1.078 68
	丁酸(单体)	1 723.8	2 065.757	1.160 91					

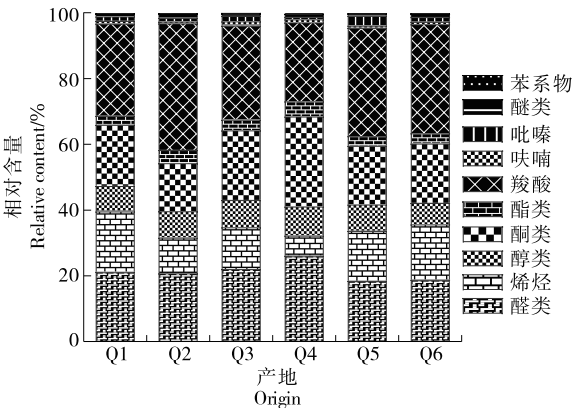


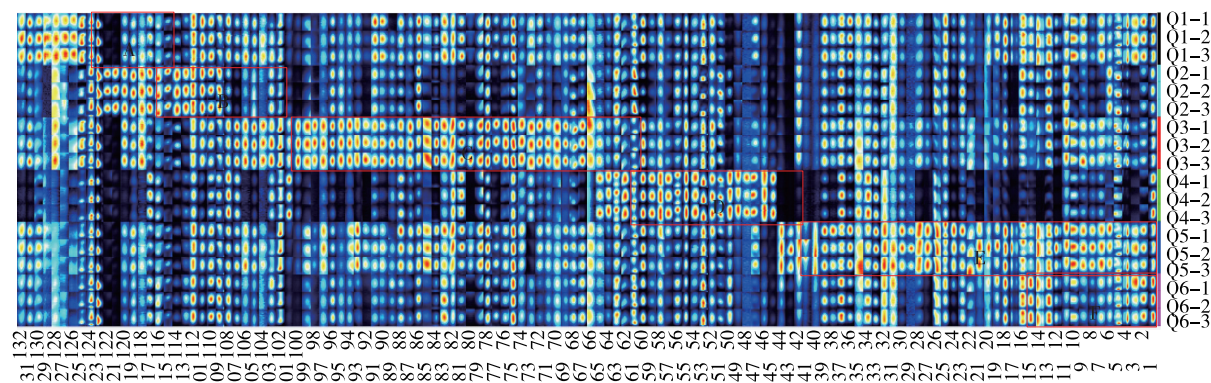
图 3 不同产地青钱柳茶中各类挥发性有机物相对含量
Figure 3 Relative contents of various types of volatile organic compounds in *Cyclocarya paliurus* tea of different origins

(Q1)、湖北恩施(Q6)、湖南张家界(Q2)、江西修水(Q4)。与其他产地的青钱柳茶样本相比,江西修水产青钱柳茶(Q4)中各类挥发性有机物相对含量具有明显差异($P < 0.05$),其挥发性有机物相对含量递减顺序为:醛类、酮类、羧酸类、醇类、烯炔类、酯类、醚类、呋喃类、吡嗪类、苯系物。其他 5 个不同产地的青钱柳茶中占比较高的挥发性有机物种类相对含量递减顺序基本相同,依次为:羧酸

类、醛类、酮类、烯炔类、醇类;占比较低的挥发性有机物种类(酯类、吡嗪、呋喃、醚类、苯系物)的相对含量有所差异。杨玉莹等^[19]发现湖北恩施、江西修水产地的青钱柳中富含黄酮类化合物,品质较好,与试验结果有所差异,可能是采摘月份、茶叶加工工艺不同所致。

2.3 不同产地青钱柳茶中挥发性有机物指纹图谱

由图 4 可知,6 种不同产地的青钱柳茶中特征挥发性有机物具有明显差异(图中红框中挥发性物质在不同产地的青钱柳茶中信号峰强度较高)。湖南常德产青钱柳茶(Q1)中 α -法尼烯、 β -石竹烯、 γ -松油烯等烯炔类物质较为丰富(A 区域);湖南张家界产青钱柳茶(Q2)中富含酯类物质(B 区域),如乙酸甲酯、乙酸丙酯、 γ -丁内酯等;湖南邵阳产青钱柳茶(Q3)中 3-甲基-2-丁烯醛、苯乙醛、苯甲醛等醛类、醇类(C 区域)物质的含量较高;江西修水产青钱柳茶(Q4)中 *E*-2-辛烯醛、*Z*-4-庚烯醛、*E*-2-戊烯醛、6-甲基-5-庚烯-2-酮、1-羟基-2-丙酮等烯醛类、酮类物质含量较高;贵州黔东南产青钱柳茶(Q5)中富含羧酸类、醛类、烯炔类物质(E 区域),如丁酸、2-甲基丙酸、水杨醛、壬醛、庚醛、*E*-2-庚烯醛、*E*-2-己烯醛等;湖北恩施产青钱柳茶(Q6)中 α -水芹烯、月桂烯等烯炔类物质含量较高,其烯炔类化合物与贵州黔东南产青钱柳茶(Q5)中的相似度



从左至右对应化合物依次为 α -法尼烯、 β -石竹烯、 γ -松油烯(单体)、 γ -松油烯(二聚体)、2-乙酰基呋喃、苯乙烯(单体)、苯乙烯(二聚体)、2-甲基丙烯醛、醋酸(单体)、醋酸(二聚体)、醋酸甲酯、乙酸丙酯、丁内酯、4-甲基-2-戊酮、(2*E*,4*E*)-2,4-辛二烯醛、戊醛、异戊醛、异丁醛、缩醛、丙烯醛、正丁醇(单体)、正丁醇(二聚体)、对二甲苯、甲硫醚、3-甲基-2-丁烯醛(单体)、3-甲基-2-丁烯醛(二聚体)、3-甲基-2-丁烯醛、苯乙醛、苯甲醛(单体)、苯甲醛(二聚体)、正辛醛、丙醛、(2*Z*)-戊-2-烯醛(单体)、(2*Z*)-戊-2-烯醛(二聚体)、2-甲基-2-戊烯醛(单体)、2-甲基-2-戊烯醛(二聚体)、(*E*,*E*)-2,4-己二烯醛、丙酸(单体)、丙酸(二聚体)、2,3-二甲基吡嗪、2-甲基吡嗪、正辛醛、叶醇(单体)、叶醇(二聚体)、4-甲基-1-戊醇、正戊醇(单体)、正戊醇(二聚体)、异丁醇(单体)、异丁醇(二聚体)、丙硫醇、正己酸乙酯、丁酸乙酯(单体)、丁酸乙酯(二聚体)、2-甲基丁基乙酸酯、环戊酮、2,3-戊二酮、3-甲基-2-戊酮、2-戊酮、丁酮、2-乙基呋喃、2,5-二甲基呋喃、二甲基二硫醚、反-2-辛烯醛、*CIS*-4-庚烯醇、反式-2-戊烯醛(单体)、反式-2-戊烯醛(二聚体)、正己醛(单体)、正己醛(二聚体)、甲基庚烯醇、羟基丙酮(单体)、羟基丙酮(二聚体)、1-戊烯-3-酮(单体)、1-戊烯-3-酮(二聚体)、2,3-丁二酮、丙酮、顺-2-戊烯醇、1-戊烯-3-醇、乙酸乙酯、二烯丙基二硫(单体)、二烯丙基二硫(二聚体)、丁酸(单体)、丁酸(二聚体)、异丁酸(单体)、异丁酸(二聚体)、水杨醛、壬醛(单体)、壬醛(二聚体)、庚醛(单体)、庚醛(二聚体)、(*E*)-2-庚烯醛、反式-2-己烯醛(单体)、反式-2-己烯醛(二聚体)、丁醛、3-呋喃甲醇、正己醇(单体)、正己醇(二聚体)、异戊醇(单体)、异戊醇(二聚体)、乙醇、3-羟基-2-丁酮(单体)、3-羟基-2-丁酮(二聚体)、2-庚酮、2,5-二甲基吡嗪、2-乙酰基吡嗪、3-异丙基-6-亚甲基-1-环己烯、双戊烯、桉烯(单体)、桉烯(二聚体)、 β -蒎烯(单体)、 β -蒎烯(二聚体)、 β -蒎烯(三聚体)、 α -蒎烯(单体)、 α -蒎烯(二聚体)、乙酸丁酯、正丙酸乙酯、2-正丁基呋喃、2-正戊基呋喃、 α -水芹烯(单体)、 α -水芹烯(二聚体)、 α -水芹烯(三聚体)、月桂烯,其中数字序号 1、6、7、45、46、47、66、67、68、69、70、71 表示未鉴定出的峰

图 4 不同产地青钱柳茶中挥发性有机物指纹图谱

Figure 4 Gallery fingerprint of VOCs in *Cyclocarya paliurus* tea of different origins

较高(F 区域),这可能与两地的气候类型相似有关^[18]。而这些关键挥发性物质可能影响不同产地青钱柳茶的风味和品质,与杨玉堂等^[19]、甘爽等^[20]的研究结果基本一致。

2.4 不同产地青钱柳茶中挥发性有机物偏最小二乘判别分析

对 6 种不同产地青钱柳茶中挥发性有机物进行 PLS-DA 分析,如图 5 所示。湖南张家界产青钱柳茶(Q2)的风味与醋酸甲酯、正己醛、乙酸丙酯的相关性较强;2,3-丁二酮、反式-2-己烯醛与江西修水产青钱柳茶(Q4)的风味相关性较强,贵州黔东南产青钱柳茶(Q5)的风味主要与丁酸、2-甲基-2-戊烯醛、 γ -松油烯相关性较强,与指纹图谱研究结果基本一致。同时,为了明确不同产地青钱柳茶的特征差异挥发性物质,研究通过 PLS-DA 的变量投影重要度(VIP)进行分析。当 VIP 值>1 时,通常认为该化合物为特征差异化合物。研究共获得了 50 种特征差异挥发性化合物,其中 γ -松油烯、苯乙烯、4-甲基-1-戊醇、正辛醛为主要特征差异化合物。此外,对模型进行了可靠性验证, Q^2 和 R^2 的截距分别为 -0.765 和 0.360,表明该

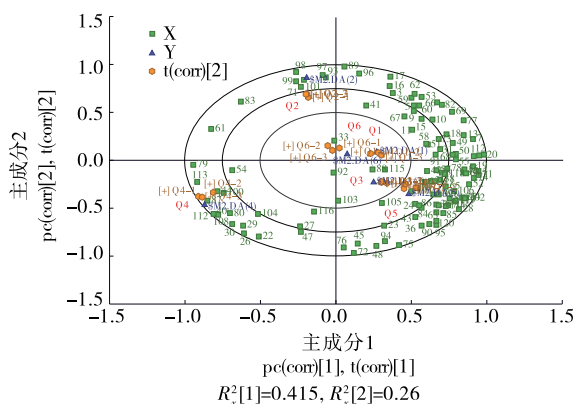


图 5 不同产地青钱柳茶的 PLS-DA 图

Figure 5 PLS-DA of *Cyclocarya paliurus* tea from different origins

模型未过度拟合,具有统计学意义^[21]。因此,可以根据特征挥发性物质来区分不同产地的青钱柳茶。

3 结论

基于 GC-IMS 技术分析 6 种不同产地青钱柳茶的挥发性气味成分,共检测出 120 种挥发性有机物,包括单体

及部分物质的多聚体。对其二维谱图、指纹图谱及相似度综合分析,结果表明不同产地的青钱柳茶挥发性有机物均存在明显差异。其中 γ -松油烯、苯乙烯、4-甲基-1-戊醇、正辛醛为主要特征差异化合物,可以根据特征挥发性物质来区分不同产地的青钱柳茶。总之,通过构建不同产地青钱柳茶的 GC-IMS 挥发性物质二维谱图、指纹图谱以及 PLS-DA 分析,可有效实现对不同产地青钱柳茶挥发性气味物质的分离与鉴别并进行可视化分析。

参考文献

- [1] SHEN Y B, PENG Y, ZHU X C, et al. The phytochemicals and health benefits of *Cyclocarya paliurus* (Batalin) Iljinskaja [J]. *Frontiers in Nutrition*, 2023, 6(10): 1158158.
- [2] 陈絮蒙, 王雅靖, 陈枫, 等. 青钱柳活性物质及其代谢调节作用的研究与应用进展[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(12): 336-344.
- [3] CHEN X M, WANG Y J, CHEN L, et al. Research and application progress of active substances and their metabolic regulatory effects of *Cyclocarya paliurus*[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2023, 49(12): 336-344.
- [3] 王凯平, 李文蕊, 宋梦姿, 等. 青钱柳的化学成分、药理作用及产品开发生研究进展[J]. *中国医院药学杂志*, 2023, 43(18): 2 100-2 104.
- [4] WANG K P, LI W R, SONG M Z, et al. Research progress on chemical constituents, biological activities and product development of *Cyclocarya paliurus*[J]. *Chinese Journal of Hospital Pharmacy*, 2023, 43(18): 2 100-2 104.
- [4] HE W, REN F, WANG Y Q, et al. Application of GC-IMS in detection of food flavor substances [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 545(1): 012030.
- [5] 宋艺君, 庞来祥, 袁筱, 等. GC-IMS 法比较不同酒龄猕猴桃特征香气物质差异[J]. *食品与生物技术学报*, 2023, 42(2): 58-65.
- [5] SONG Y J, PANG L X, YUAN X, et al. Difference of specific aroma substances in kiwifruit wine of different ages compared by GC-IMS[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2023, 42(2): 58-65.
- [6] 王熠瑶, 张彦彦, 孙俊, 等. 基于 GC-IMS 技术分析糙米储藏过程中风味物质变化[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(6): 250-255.
- [6] WANG Y Y, ZHANG Z Y, SUN J, et al. Analysis of flavor changes of brown rice during storage based on gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. *Food and Fermentation Industry*, 2020, 46(6): 250-255.
- [7] 金文刚, 陈小华, 耿敬章, 等. 基于气相—离子迁移谱分析不同产地“汉中仙毫”气味指纹差异[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(5): 231-237.
- [7] JIN W G, CHEN X H, GENG J Z, et al. Analysis of "Hanzhong Xianhao" odor fingerprints from different places based on GC-IMS [J]. *Food and Fermentation Industry*, 2021, 47(5): 231-237.
- [8] QI H T, DING S H, PAN Z P, et al. Characteristic volatile fingerprints and odor activity values in different citrus-tea by HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. *Molecules*, 2020, 25(24): 6 027.
- [9] 倪瑞洁, 詹萍, 田洪磊. 基于 GC-IMS 结合多元统计方法分析腌制时间对花椒调味油挥发性物质的影响[J]. *食品科学*, 2022, 43(6): 279-286.
- [9] NI R J, ZHAN P, TIAN H L. Effects of frying time on volatile flavor compounds in fried pepper (*Zanthoxylum bungeanum*) oil as analyzed by gas chromatography-ion mobility spectrometry and multivariate statistical analysis [J]. *Food Science*, 2022, 43(6): 279-286.
- [10] 李湘, 江靖, 李高阳, 等. GC-IMS 结合化学计量学分析不同采收后处理对柑橘果皮挥发性化合物的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(20): 128-134.
- [10] LI X, JIANG J, LI G Y, et al. Effects of different postharvest treatments on volatile compounds in citrus peel analyzed by gas chromatography-ion mobility spectrometry combined with chemometrics[J]. *Food Science*, 2021, 42(20): 128-134.
- [11] 鲁祥凯, 杨彪, 孙莹, 等. 基于 GC-IMS 的白酒特征分析及鉴别[J]. *中国食品学报*, 2023, 23(1): 278-295.
- [11] LU X K, YANG B, SUN Y, et al. Feature analysis and identification of Baijiu based on gas chromatography-ion migration spectrometry[J]. *Chinese Journal of Food Science*, 2023, 23(1): 278-295.
- [12] 丁云龙, 王浩东, 唐国玮, 等. 5 种药食兼用菊花挥发性有机物的 HS-GC-IMS 与指纹图谱[J]. *食品与机械*, 2022, 38(9): 52-58.
- [12] DING Y L, WANG H D, TANG G W, et al. HS-GC-IMS analysis and fingerprinting of volatile organic compounds in five species medicinal and edible *Chrysanthemum morifolium* Ramat[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(9): 52-58.
- [13] 罗玉琴, 韦燕菊, 林琳, 等. 基于 GC-IMS 技术的福建白茶产地判别[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(6): 264-273.
- [13] LUO Y Q, WEI Y J, LIN L, et al. Origin discrimination of Fujian white tea using gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. *Journal of Agricultural Engineering*, 2021, 37(6): 264-273.
- [14] 寇晓琳. 青钱柳茶主要特征性风味成分分析[D]. 南京: 南京林业大学, 2019: 18-19.
- [14] KOU X L. Analysis of main characteristic flavor components of *Cyclocarya paliurus* tea[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2019: 18-19.
- [15] 夏和元, 杨玉莹, 张丹丹, 等. 采收时间及加工方式对青钱柳叶化学成分含量及抗氧化和降血糖活性的影响[J]. *湖北中医药大学学报*, 2021, 23(1): 45-49.
- [15] XIA H Y, YANG Y Y, ZHANG D D, et al. Effects of harvest time and processing method on chemical components and antioxidant and hypoglycemic activities of *Cyclocarya paliurus* leaves [J]. *Journal of Hubei University of Traditional Chinese Medicine*, 2021, 23(1): 45-49.

(下转第 233 页)

- Technology, 2022, 248(9): 2 393-2 407.
- [46] CHAN K H, CHANG C K, GAVAHIAN M, et al. The impact of different pretreatment processes (freezing, ultrasound and high pressure) on the sensory and functional properties of black garlic (*Allium sativum* L.)[J]. *Molecules*, 2022, 27(20): 6 992.
- [47] CHEN Y T, CHEN Y A, LEE C H, et al. A strategy for promoting γ -glutamyltransferase activity and enzymatic synthesis of S-allyl-(L)-cysteine in aged garlic via high hydrostatic pressure pretreatments[J]. *Food Chemistry*, 2020, 316: 126347.
- [48] RÍOS-RÍOS K L, GAYTÁN-MARTÍNEZ M, RIVERA-PASTRANA D M, et al. Ohmic heating pretreatment accelerates black garlic processing[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 151: 112218.
- [49] LIU C F, LU L D, YANG C J, et al. Effects of thermal treatment on alliin and its related sulfides during black garlic processing[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2022, 159: 113158.
- [50] 吴鹏, 刘平香, 王玉涛, 等. 基于超高效液相色谱—三重四极杆串联质谱法的黑蒜加工过程中特征成分变化规律[J]. *食品科学*, 2024, 45(1): 82-90.
- WU P, LIU P X, WANG Y T, et al. Changing pattern of characteristic components in black garlic during processing analyzed by ultra-high performance liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2024, 45(1): 82-90.
- [51] ZHANG Z S, LEI M M, LIU R, et al. Evaluation of allin, saccharide contents and antioxidant activities of black garlic during thermal processing[J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2015, 39(1): 39-47.
- [52] BAE S E, CHO S Y, WON Y D, et al. Changes in S-allyl cysteine contents and physicochemical properties of black garlic during heat treatment[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 55(1): 397-402.
- [53] AFZAAL M, SAEED F, RASHEED R, et al. Nutritional, biological, and therapeutic properties of black garlic: A critical review[J]. *International Journal Food Properties*, 2021, 24(1): 1 387-1 402.
- [54] DING Y F, ZHOU X F, ZHONG Y, et al. Metabolite, volatile and antioxidant profiles of black garlic stored in different packaging materials[J]. *Food Control*, 2021, 127: 108131.
- [55] 王聪聪, 郑振佳, 卢晓明, 等. 黑蒜中 5-羟甲基糠醛的生成规律及安全性评价[J]. *食品科学*, 2022, 43(3): 100-105.
- WANG C C, ZHENG Z J, LU X M, et al. Formation and safety evaluation of 5-hydroxymethylfurfural in black garlic[J]. *Food Science*, 2022, 43(3): 100-105.
- [56] LU X M, LI N Y, QIAO X G, et al. Composition analysis and antioxidant properties of black garlic extract[J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2017, 25(2): 340-349.
- [57] LU X, LI N, QIAO X, et al. Effects of thermal treatment on polysaccharide degradation during black garlic processing[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2018, 95: 223-229.
- [58] UTAMA G L, RAHMI Z, SARI M P, et al. Psychochemical changes and functional properties of organosulfur and polysaccharide compounds of black garlic (*Allium sativum* L.)[J]. *Current Research in Food Science*, 2024, 8: 100717.
- [59] SUHARTI A R L S W S. Analysis of total acidity toward bacterial and endophytic fungi profile during black garlic processing from garlic (*Allium sativum* L.) and shallot (*Allium ascalonicum* L.)[J]. *Makara Journal of Science*, 2021, 25(3): 188-194.
- (上接第 167 页)
- [16] 张晓芹, 陈礼平, 王慧玉, 等. 不同产地青钱柳 HPLC 指纹图谱的建立[J]. *中国中医药科技*, 2022, 29(3): 393-396.
- ZHANG X Q, CHEN L P, WANG H Y, et al. Establishment of HPLC fingerprints of *Cyclocarya paliurus* from different origins[J]. *China Traditional Chinese Medicine Science and Technology*, 2022, 29(3): 393-396.
- [17] 陈玮玲, 钟培培, 范琳琳, 等. 固相微萃取—气相色谱—质谱分析青钱柳叶挥发性成分[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(22): 52-58.
- CHEN W L, ZHONG P P, FAN L L, et al. Analysis of volatile compounds in *Cyclocarya paliurus* leaves by SPME-GC-MS[J]. *Food Industry Science and Technology*, 2016, 37(22): 52-58.
- [18] 汪荣斌, 秦亚东, 陈颖, 等. 化学计量学结合指纹图谱评价不同产地青钱柳叶的质量[J]. *中药材*, 2018, 41(4): 917-921.
- WANG R B, QIN Y D, CHEN Y, et al. Chemometrics combined with fingerprinting for evaluating the quality of leaves from different origins of *Cyclocarya paliurus* [J]. *Chinese Materia Medica*, 2018, 41(4): 917-921.
- [19] 杨玉莹, 张丹丹, 罗心遥, 等. 指纹图谱及多成分定量结合化学模式识别法评价不同产地青钱柳质量[J]. *中草药*, 2020, 51(4): 1 082-1 088.
- YANG Y Y, ZHANG D D, LUO X Y, et al. Quality evaluation of *Cyclocarya paliurus* from different habitats by fingerprint and multi-component quantification combined with chemical pattern recognition[J]. *Chinese Herbal Medicine*, 2020, 51(4): 1 082-1 088.
- [20] 甘爽, 陈志丹, 商虎, 等. 基于气相离子迁移谱技术的不同产地乌龙茶挥发性物质分析[J]. *食品与生物技术学报*, 2022, 41(9): 68-77.
- GAN S, CHEN Z D, SHANG H, et al. Analysis of volatile substance of oolong tea from different origins based on gas chromatography-ion mobility technique [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2022, 41(9): 68-77.
- [21] 龚霄, 陈廷慧, 胡小军, 等. 基于 GC-IMS 技术的百香果风味分析[J]. *食品与机械*, 2022, 38(11): 46-52.
- GONG X, CHEN T H, HU X J, et al. Flavor analysis of passion fruit fruit beer based on GC-IMS technique[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(11): 46-52.