

本文引用: 谢 瑜, 杨梅萍, 王艾琳, 张小英, 饶 斌, 向 韵, 雷 昌. 基于 GC-IMS 和化学计量学分析不同颜色永顺莓茶挥发性有机物差异[J]. 湖南中医药大学学报, 2026, 46(3): 509-519.

基于 GC-IMS 和化学计量学分析不同颜色永顺莓茶挥发性有机物差异

谢 瑜¹, 杨梅萍¹, 王艾琳¹, 张小英³, 饶 斌³, 向 韵², 雷 昌^{2*}

1. 湖南中医药大学第二附属医院, 湖南 长沙 410005; 2. 湖南中医药大学, 湖南 长沙 410128;

3. 永顺县半山生态农业发展有限公司, 湖南 永顺 416700

〔摘要〕 目的 探讨不同颜色永顺莓茶挥发性有机物(VOCs)差异, 为永顺莓茶的开发利用提供理论依据。方法 采用气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)对永顺紫色莓茶和绿色莓茶的 VOCs 进行检测, 结合气相色谱保留指数数据库(NIST 2020 版)和 IMS 迁移时间数据库进行鉴定, 运用 VOCal 04.03 数据处理软件, 生成特征谱图以分析差异性成分, 对 GC-IMS 检出的 VOCs 峰体积进行主成分分析(PCA)、“最近邻”指纹分析、正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA), 并以变量投影重要度(VIP)值>1 和聚类分析(CA)筛选不同颜色永顺莓茶的特征标志物。结果 从 2 种不同颜色永顺莓茶共获得了 115 种 VOCs, 定性鉴别出 91 种, 包括醛类 25 种、酮类 16 种、醇类 15 种、酯类 11 种、萜类 5 种、吡嗪类 5 种、呋喃类 5 种、羧酸类 5 种及 4 种其他类成分。GC-IMS 特征图谱显示, 2 种永顺莓茶样品挥发性有机物种类基本一致, 差异主要体现在相对含量上。PCA、“最近邻”指纹分析及 OPLS-DA 模型可以将 2 种颜色的永顺莓茶分辨开。以 VIP 值>1 和 CA 分析筛选出 21 种 VOCs 可作为特征标记物用于两者区分。结论 两种不同颜色永顺莓茶的 VOCs 具有差异性, 筛选出的特征 VOCs 可为两者的药效、物质基础及综合资源开发利用提供科学研究依据。

〔关键词〕 莓茶; 气相色谱-离子迁移谱; 挥发性有机物; 不同颜色; 化学计量学

〔中图分类号〕 R284.1

〔文献标志码〕 A

〔文章编号〕 doi:10.3969/j.issn.1674-070X.2026.03.010

Comparative analysis of VOCs in different-colored Yongshun vine tea based on GC-IMS and chemometrics

XIE Yu¹, YANG Meiping¹, WANG Ailin¹, ZHANG Xiaoying³, RAO Bin³, XIANG Yun², LEI Chang^{2*}

1. The Second Hospital of Hunan University of Chinese Medicine, Changsha, Hunan 410005, China; 2. Hunan University of Chinese Medicine, Changsha, Hunan 410128, China; 3. Yongshun Banshan Ecological Agriculture Development Co., Ltd., Yongshun, Hunan 416700, China

〔Abstract〕 **Objective** To explore the differences in volatile organic compounds (VOCs) among different-colored Yongshun vine tea and provide a theoretical basis for its development and utilization. **Methods** Gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) was employed to check the VOCs in purple and green Yongshun vine tea. Identification was performed by combining the gas chromatography retention index database (NIST 2020) with the IMS migration time database. The VOCal 04.03 data processing software was used to generate characteristic fingerprints for analyzing differential components. Principal component analysis (PCA), "nearest-neighbor" fingerprint analysis, and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) were conducted on the peak volumes of VOCs checked by GC-IMS. Characteristic markers distinguishing the different-colored Yongshun vine tea were

〔收稿日期〕 2025-11-26

〔基金项目〕 湖南省科技特派员服务乡村振兴项目——紫色莓茶培育关键技术研究及应用(2024RC8309)。

〔通信作者〕 * 雷 昌, 男, 高级实验师, E-mail: 401583231@qq.com。

screened by using variable importance in projection (VIP) values > 1 and cluster analysis (CA). **Results** A total of 115 VOC peaks were checked in two different-colored Yongshun vine tea samples, among which 91 VOCs were identified, including 25 aldehydes, 16 ketones, 15 alcohols, 11 esters, 5 terpenoids, 5 pyrazines, 5 furans, 5 carboxylic acids, and 4 other types of components. GC-IMS fingerprints showed that the types of VOCs in the two samples were relatively consistent, while the differences were mainly reflected in relative contents. PCA, "nearest-neighbor" fingerprint analysis, and OPLS-DA models could clearly distinguish the two types of Yongshun vine tea. A total of 21 VOCs were screened as characteristic markers based on $VIP > 1$ and CA. **Conclusion** Significant differences in VOCs were observed between the two different-colored Yongshun vine tea samples. The screened characteristic VOCs can provide a scientific reference for further studies on their pharmacological, material basis, and comprehensive resource development and utilization.

[**Keywords**] vine tea; GC-IMS; volatile organic compounds; different-colored; chemometrics

莓茶又称为藤茶、土家甘露茶、长寿藤等,由葡萄科藤本植物显齿蛇葡萄(*Ampelopsis grossedentata*)叶加工制作而成^[1]。其外表面覆盖一层白色粉末,初尝微带苦涩,而后回味甘甜,兼备茶饮和药材的双重属性。莓茶不仅可用于治疗腹泻、支气管炎、呼吸道感染等疾病,兼备润喉和抗菌消炎功效^[2],同时富含黄酮、氨基酸及多种矿物质元素,被称为植物界的“黄酮之王”与“血管清洁工”^[3],具有抗肿瘤、抗衰老、护肝、提高免疫力、抗氧化等药用价值^[4]。

莓茶主要分布在长江流域以南,尤以武陵山区的永顺县资源最为丰富^[1],独特的地理气候环境造就了其优异的品质。永顺莓茶有“贡茶”“黄酮之王”“土家神茶”等誉称,2019年9月,“永顺莓茶”正式成为国家地理标志保护农产品。永顺莓茶蕴藏丰富的品种资源,通过绿叶株的扦插繁殖,其性状分化显著,展现出从深紫红到淡紫的各种色泽。使用全为深紫红色或紫红色的新鲜叶片加工莓茶时,成品依旧呈现紫红色。与此相反,以浅紫色、绿色新鲜叶片加工的莓茶,则在成品中紫色色调减退,呈现白色。当前,紫色莓茶在市场上相较于绿色鲜莓茶更为畅销,其价格亦远超后者,彰显出极大的开发与应用潜力。尽管颜色差异能帮助消费者辨别两种莓茶种类,然而,一些不诚信的商贩采用诸如染色等手段将原本绿色的莓茶改造成紫色,以此谋取更多利润。这种行为不仅破坏了莓茶市场的秩序,亦侵害了消费者的权益。

茶叶品质的综合评估涵盖外观、汤色、香气、口感以及叶底等多个维度,其中香气作为判定茶叶品质的核心指标,其本质是多种挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)共同决定的^[5]。近年来,对永顺莓茶风味的研究呈现出增长趋势^[6],然而针对

不同色泽永顺莓茶中 VOCs 的差异性探讨却鲜见文献提及。气味气相色谱-离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)作为一种新颖的挥发性物质快速分析工具,巧妙地融合了气相色谱出色的分离能力与离子迁移谱的快速响应特性及高度敏感度,同时大幅简化了烦琐的样品前处理步骤^[7-8]。该技术在食品风味解析^[9-10]、茶叶品质鉴定^[11-13]以及中药材种类区分^[14]等领域展现出显著的应用价值。鉴于此,本研究选取永顺紫色莓茶与绿色莓茶作为研究主体,借助 GC-IMS 技术对 VOCs 进行差异性比较分析,旨在探究两种不同颜色永顺莓茶在品质上的异同,进而为永顺莓茶的鉴别、产品研发与市场推广提供理论依据。

1 材料

1.1 莓茶来源

绿色莓茶和紫色莓茶样品由永顺县半山生态农业发展有限公司提供,2种莓茶的产地信息及外观分别见表1和图1。

1.2 主要设备

20 mL 顶空瓶(山东海能科学仪器有限公司);MXT-5 毛细管色谱柱(15 m $\times$ 0.53 mm, 1.0 μ m)(美国 Restek 公司);FlavourSpec®气相离子迁移谱联用仪、VOCal 数据处理软件(0.4.10 vision)(德国 G.A.S. 公司);CTC-PAL 3 静态顶空自动进样装置(瑞士 CTC Analytics AG 公司);AL104 型电子分析天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]。

2 方法

2.1 样品的制备

取不同产地不同批次(共6批次)的永顺绿色莓

表 1 样品信息表

Table 1 Sample information

序号	种类	批次	产地
1	永顺绿色莓茶	2024051201	永顺县爱民村
2	永顺绿色莓茶	2024060701	永顺县爱民村
3	永顺绿色莓茶	2024062201	永顺县合亲村
4	永顺绿色莓茶	2024070501	永顺县合亲村
5	永顺绿色莓茶	2024051901	永顺县三家田村
6	永顺绿色莓茶	2024062901	永顺县三家田村
7	永顺紫色莓茶	2024051202	永顺县爱民村
8	永顺紫色莓茶	2024060702	永顺县爱民村
9	永顺紫色莓茶	2024062202	永顺县合亲村
10	永顺紫色莓茶	2024070502	永顺县合亲村
11	永顺紫色莓茶	2024051902	永顺县三家田村
12	永顺紫色莓茶	2024062902	永顺县三家田村



绿色莓茶干品

紫色莓茶干品

图 1 不同颜色永顺莓茶的干品代表

Fig.1 Representative images of dried Yongsun vine tea of different colors

茶和永顺紫色莓茶,相同颜色样品混合,粉碎,过 80 目筛得永顺绿色莓茶样品(YSMC-1)和永顺紫色莓茶样品(YSMC-2)。分别准确称取样品 1 g 置于 20 mL 顶空瓶中,于 80 ℃条件下培养 15 min 后进行取样操作;每份样本需检测 3 组平行样本,以确保结果的可靠性。

2.2 顶空进样条件

孵化温度:80 ℃;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:110 ℃。

2.3 GC 条件

色谱柱温度:60 ℃;载气:高纯氮气(纯度≥99.999%);程序升压:初始流量 2.0 mL/min 保持 2 min,在 8 min 内线性升至 10.0 mL/min,再在 10 min 内线性增至 100.0 mL/min,保持 10 min;总运行时间:30 min;进样口温度:80 ℃。

2.4 IMS 条件

电离源:氙源(³H);迁移管长度:98 mm;电场强

度:500 V/cm;迁移管温度:45 ℃;漂移气:高纯氮气(纯度≥99.999%);流速:150.0 mL/min;正负离子模式:正离子。

2.5 数据处理

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 0.4.03 软件内置的 GC 保留指数数据库(NIST 2020)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 11.x、Gallery Plot 1.1.0.2 和 Dynamic PCA 0.0.3 等插件分别生成 VOCs 的三维谱图、二维谱图、差异谱图、指纹谱图及主成分分析(principal component analysis, PCA)图,用于样品间 VOCs 的对比。使用 SIMCA 14.1 和 TB tools v2.119 软件用于正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares–discrimination analysis, OPLS–DA)和热图聚类分析(cluster analysis, CA)。

3 结果

3.1 不同颜色永顺莓茶 VOCs 的鉴定

通过 GC–IMS 技术对永顺莓茶中的 VOCs 进行测定,其定性谱图见图 2—3。图中每一点对应一种化合物,通过将 VOCs 的气相色谱保留时间和离子迁移时间与 GC–IMS 内嵌的 NIST 和 IMS 数据库进行对照,在两种样本中合计识别出了 115 种 VOCs,鉴定出 91 种(表 2),具体分类如下:醛类 25 种、酮类 16 种、醇类 15 种、酯类 11 种、萜类 5 种、吡嗪类 5 种、呋喃类 5 种、羧酸类 5 种以及 4 种其他类型的成分。

3.2 不同颜色永顺莓茶 VOCs 的谱图对比分析

基于 GC–IMS 法采集到样品 VOCs 信息,通过生成三维谱图(图 4A)和二维俯视图(图 4B),可直接对比样品间的 VOCs 差异。为更清晰地展示不同颜色永顺莓茶中 VOCs 的异同,以 YSMC-1 样品的谱图为准,通过从 YSMC-2 样品的谱图中减去此基准图,结果见图 4C。通过 GC–IMS 差异图,可以直接观察到两种不同颜色永顺莓茶 VOCs 含量存在显著差异,这与三维谱图和俯视图的观察结果一致。

3.3 不同颜色永顺莓茶 VOCs 的指纹谱图比对分析

指纹图谱(图 5)结果显示,2 种不同颜色永顺莓

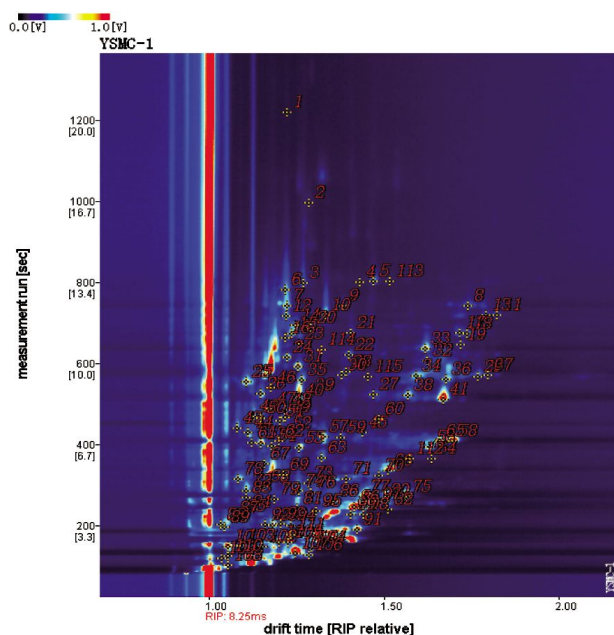


图 2 绿色莓茶中挥发性有机物 GC-IMS 的定性谱图

Fig.2 Qualitative GC-IMS spectra of VOCs in green vine tea

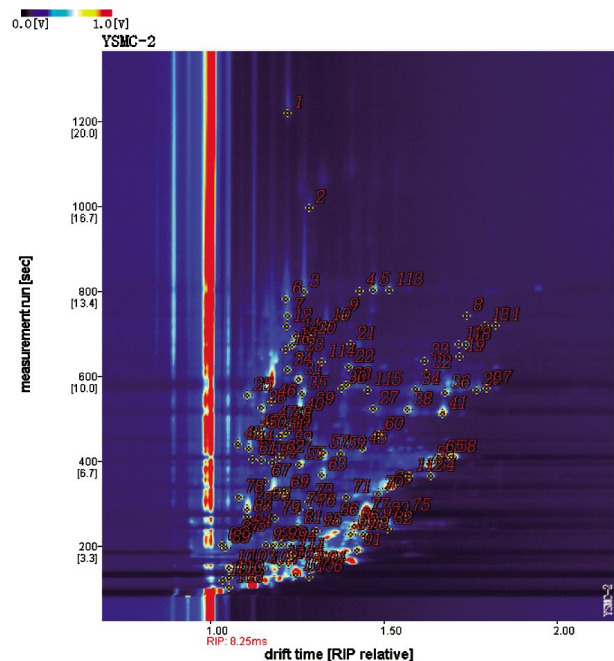


图 3 紫色莓茶中挥发性有机物 GC-IMS 的定性谱图

Fig.3 Qualitative GC-IMS spectra of VOCs in purple vine tea

茶 VOCs 的种类基本一致,但含量存在明显不同;永顺绿色莓茶(YSMC-1)样品中庚醛、2-蒎烯、芳樟醇、(-)-水芹烯、糠醛、萜品烯、苯乙醛、蒎烯、反式-2-戊烯醛、3-甲基-2-丁烯醛、异丁醛、2-乙烷基-3,5-二甲基吡嗪、4-异丙基甲苯、反-2-辛烯醛、1-辛烯-3-醇、丁酸异戊酯、双戊烯、2-环己烯-1-酮、(Z)-4-庚烯醛、2,3,5-三甲基吡嗪、反式-2,4-庚二烯醛、己醛等物质含量较高。

永顺紫色莓茶(YSMC-2)样品中 2-庚酮、2-丁酮、反式-2-己烯醛、壬醛、1-戊醇、异戊酸、2-正戊基呋喃、丙醛、丁醛、四氢芳樟醇、丁酸、2-乙基吡嗪、2,3-戊二酮、甲基庚烯酮、乙酸甲酯、2-甲基吡嗪、乙酸乙酯、3-甲基-2-(5H)-呋喃酮、环戊酮、羟基丙酮、甲酸丁酯、正己醇、苯甲醛、2-己酮、顺-2-戊烯-1-醇、2-庚醇、乙酸丙酯、3-壬酮、丁香酚、4,5-二甲基噻唑、4-庚酮、2-乙酰基呋喃、丁酸香叶酯、异丙基甲基甲醇、辛酸甲酯、2-己醇、仲辛醇、苧醇等物质含量较高。

3.4 不同颜色永顺莓茶 VOCs 的化学计量学分析

3.4.1 主成分分析(PCA) 为了研究不同颜色永顺莓茶中风味物质差异,采用 VOCal 0.4.03 软件进行 YSMC-1 和 YSMC-2 两组不同颜色的永顺莓茶样品中 VOCs 的主成分分析,结果如图 6 所示。可以看出前两个主成分(principal component, PC)累积贡献率为 91.6%,前 3 个 PC 累积贡献率为 96.3%,变量间相关性较好,对原始变量的解释程度高;平行样本间聚集紧密,平行性良好。而样本间的区分度显著提升,各组间的差异性更加突出,这充分显示两者之间存在明显区别,说明不同颜色的永顺莓茶样品中 VOCs 的含量存在一定差异,与指纹谱图的直观分析结果一致。

3.4.2 “最近邻”指纹图谱分析 “最近邻”指纹图谱分析方法是一种以距离作为判断依据的聚类分析手段,可反映样品间相似程度并实现分类,当样品之间距离加大,则其相似度则随之递减^[15]。由图 7 可见,通过对两种不同颜色永顺莓茶的“最近邻”指纹图谱进行分析,可以直观地观察到绿色莓茶(YSMC-1)与紫色莓茶(YSMC-2)的 VOCs 呈现出明显的聚类特征,两者间的欧式距离显著,且相似度低,这充分揭示了它们的 VOCs 存在较大差异性。这一发现与先前的指纹图谱及 PCA 结果相吻合,进一步证实了不同颜色莓茶中 VOCs 成分有显著区别。

3.4.3 正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA) OPLS-DA 旨在最大化非分类相关信息的区分度,聚焦于与分类高度关联的因素,特别适合用于对比分析两类样本。通过 R^2 和 Q^2 来对该方法的可靠性和预测能力进行评估,当 $R^2 > 0.5$ 且 $Q^2 > 0.5$ 时,即表明该方法具备可靠性^[16]。为明确区分永顺紫色莓茶与绿色

表 2 两种不同颜色莓茶中挥发性有机物的定性分析

Table 2 Qualitative analysis of VOCs in two different-colored vine tea samples

序号	化合物	CAS 号	分子式	保留指数	保留时间/s	相对迁移时间/ms
1	Geranyl butyrate	106-29-6	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	1 559.6	1 219.252	1.226 38
2	Eugenol	97-53-0	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1 352.7	996.176	1.288 44
3	Tetrahydrolinalool	78-69-3	C ₁₀ H ₁₂ O	1 125.0	797.479	1.272 39
4	Methyl octanoate	111-11-5	C ₉ H ₁₈ O ₂	1 128.1	799.940	1.432 22
5	n-Nonanal	124-19-6	C ₉ H ₁₈ O	1 130.3	801.622	1.472 36
6	Linalool	78-70-6	C ₁₀ H ₁₈ O	1 105.4	782.398	1.221 45
7	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine-M	13925-07-0	C ₈ H ₁₂ N ₂	1 079.9	741.896	1.225 20
8	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine-D	13925-07-0	C ₈ H ₁₂ N ₂	1 079.7	741.470	1.742 55
9	3-Nonanone	925-78-0	C ₉ H ₁₈ O	1 080.1	742.323	1.382 65
10	(E)-2-Octenal-M	2548-87-0	C ₈ H ₁₄ O	1 068.3	718.448	1.335 79
11	(E)-2-Octenal-D	2548-87-0	C ₈ H ₁₄ O	1 069.0	719.727	1.825 03
12	γ-Terpinene	99-85-4	C ₁₀ H ₁₆	1 067.5	716.764	1.222 29
13	2-Phenylacetaldehyde	122-78-1	C ₈ H ₈ O	1 055.6	693.394	1.248 13
14	(+)-Limonene	138-86-3	C ₁₀ H ₁₆	1 038.7	661.624	1.220 01
15	p-Cymene	99-87-6	C ₁₀ H ₁₄	1 030.1	645.976	1.720 48
16	3-Methylbutyl butanoate	106-27-4	C ₉ H ₁₈ O ₂	1 046.1	675.375	1.408 39
17	n-Octanal	124-13-0	C ₈ H ₁₆ O	1 015.6	620.555	1.401 81
18	1-Phellandrene	4221-98-1	C ₁₀ H ₁₆	1 011.8	614.055	1.226 24
19	3-Methyl-2-cyclopenten-1-one	2758-18-1	C ₆ H ₈ O	980.9	553.365	1.107 82
20	Benzaldehyde-M	100-52-7	C ₇ H ₆ O	967.5	524.886	1.150 93
21	Benzaldehyde-D	100-52-7	C ₇ H ₆ O	966.8	523.497	1.471 58
22	3-Octanol-M	589-98-0	C ₈ H ₁₈ O	992.4	579.066	1.394 79
23	3-Octanol-D	589-98-0	C ₈ H ₁₈ O	987.4	567.675	1.771 76
24	3-Methyl-2(5H)-furanone	22122-36-7	C ₅ H ₆ O ₂	988.5	570.158	1.380 75
25	2-Pentyl furan	37776-93-2	C ₉ H ₁₄ O	998.0	591.023	1.256 54
26	2,3,5-Trimethylpyrazine	14667-55-1	C ₇ H ₁₀ N ₂	1 007.3	606.416	1.625 87
27	(E,E)-2,4-Heptadienal	43130-35-4	C ₇ H ₁₀ O	1 023.7	634.707	1.618 97
28	1-Octen-3-ol	3391-86-4	C ₈ H ₁₆ O	987.6	568.140	1.594 81
29	1-Octen-3-one-M	4312-99-6	C ₈ H ₁₄ O	983.1	558.208	1.265 77
30	1-Octen-3-one-D	4312-99-6	C ₈ H ₁₄ O	984.5	561.389	1.680 09
31	2-Furanmethanol, 5-methyl-	38572-58-1	C ₆ H ₈ O ₂	965.2	520.197	1.570 36
32	2-Hexanol	626-93-7	C ₆ H ₁₄ O	965.2	520.176	1.286 69
33	(E)-2-Heptenal-M	18829-55-5	C ₇ H ₁₂ O	959.7	509.076	1.258 94
34	(E)-2-Heptenal-D	18829-55-5	C ₇ H ₁₂ O	960.9	511.418	1.672 11
35	Dihydro-5-methyl-2(3H)-furanone	108-29-2	C ₅ H ₈ O ₂	939.0	469.183	1.128 86
36	γ-Butyrolactone	96-48-0	C ₄ H ₆ O ₂	922.8	440.091	1.083 08
37	1-(2-Furanyl)-ethanone-M	11926-27-3	C ₆ H ₆ O ₂	916.2	428.755	1.112 56
38	1-(2-Furanyl)-ethanone-D	11926-27-3	C ₆ H ₆ O ₂	916.2	428.847	1.440 48
39	6-Methyl-5-hepten-2-one	110-93-0	C ₈ H ₁₄ O	974.3	539.169	1.177 60
40	Ethyl 3-hydroxybutanoate	54054-14-6	C ₆ H ₁₂ O ₃	948.2	486.536	1.177 60
41	α-Pinene	80-56-8	C ₁₀ H ₁₆	947.2	484.593	1.221 84
42	(R)-α-pinene	7785-70-8	C ₁₀ H ₁₆	937.3	465.970	1.221 21
43	Ethylpyrazine	13925-00-3	C ₆ H ₈ N ₂	936.1	463.867	1.150 76
44	(Z)-4-Heptenal	67283-10-3	C ₇ H ₁₂ O	900.3	402.784	1.149 31
45	2-Heptanone-M	110-43-0	C ₇ H ₁₄ O	893.5	392.145	1.259 92
46	2-Heptanone-D	110-43-0	C ₇ H ₁₄ O	894.0	392.802	1.631 88
47	Heptanal-M	111-71-7	C ₇ H ₁₄ O	910.1	418.514	1.328 73

续表 2

序号	化合物	CAS 号	分子式	保留指数	保留时间/s	相对迁移时间/ms
48	Heptanal-D	111-71-7	C ₇ H ₁₄ O	903.9	408.536	1.698 64
49	2-Heptanol	543-49-7	C ₇ H ₁₆ O	908.9	416.530	1.378 33
50	4,5-Dimethylthiazole	3581-91-7	C ₅ H ₇ NS	934.8	461.438	1.488 66
51	Cyclohexen-2-one	930-68-7	C ₆ H ₈ O	900.6	403.243	1.124 70
52	1-Hexanol-M	111-27-3	C ₆ H ₁₄ O	873.7	365.752	1.324 77
53	1-Hexanol-D	111-27-3	C ₆ H ₁₄ O	872.8	364.556	1.637 69
54	(E)-2-Hexenal	6728-26-3	C ₆ H ₁₀ O	848.6	335.083	1.514 54
55	Butanoic acid	107-92-6	C ₄ H ₈ O ₂	813.4	296.388	1.160 43
56	3-Methylbutanoic acid-M	503-74-2	C ₅ H ₁₀ O ₂	838.8	323.814	1.216 21
57	3-Methylbutanoic acid-D	503-74-2	C ₅ H ₁₀ O ₂	838.2	323.073	1.488 57
58	Methylpyrazine	109-08-0	C ₅ H ₆ N ₂	831.1	315.250	1.394 42
59	Pentyl formate	638-49-3	C ₆ H ₁₂ O ₂	819.7	302.957	1.283 95
60	1-Hexanal-M	66251-17-5	C ₆ H ₁₂ O	802.5	285.269	1.258 12
61	1-Hexanal-D	66251-17-5	C ₆ H ₁₂ O	787.5	270.774	1.565 93
62	(Z)-2-Penten-1-ol	1576-95-0	C ₅ H ₁₀ O	786.7	270.044	1.446 70
63	2-Furaldehyde	1998-1-1	C ₅ H ₄ O ₂	830.6	314.713	1.084 33
64	2-Hexanone-M	591-78-6	C ₆ H ₁₂ O	781.9	265.154	1.188 94
65	2-Hexanone-D	591-78-6	C ₆ H ₁₂ O	779.9	263.040	1.503 39
66	1-Pentanol-M	71-41-0	C ₅ H ₁₂ O	758.1	240.637	1.253 01
67	1-Pentanol-D	71-41-0	C ₅ H ₁₂ O	757.3	239.792	1.514 07
68	Cyclopentanone	120-92-3	C ₅ H ₈ O	784.8	268.222	1.108 23
69	(E)-2-Pentenal	1576-87-0	C ₅ H ₈ O	750.4	233.127	1.108 23
70	3-Methyl-2-butenal	107-86-8	C ₅ H ₈ O	776.4	259.256	1.359 00
71	3-Penten-2-one	625-33-2	C ₅ H ₈ O	734.9	218.821	1.073 50
72	Diethyl sulfide	352-93-2	C ₄ H ₁₀ S	706.2	194.608	1.046 43
73	n-Pentanal-M	110-62-3	C ₅ H ₁₀ O	712.5	199.691	1.184 81
74	n-Pentanal-D	110-62-3	C ₅ H ₁₀ O	699.9	189.689	1.426 05
75	Propyl acetate	109-60-4	C ₅ H ₁₀ O ₂	715.1	201.840	1.162 86
76	Butyl formate	592-84-7	C ₅ H ₁₀ O ₂	716.3	202.852	1.207 06
77	Hydroxyacetone	116-09-6	C ₃ H ₆ O ₂	711.1	198.549	1.235 18
78	Acetic acid-M	64-19-7	C ₂ H ₄ O ₂	616.0	146.892	1.056 11
79	Acetic acid-D	64-19-7	C ₂ H ₄ O ₂	616.0	146.892	1.154 52
80	Acetic acid ethyl ester	141-78-6	C ₄ H ₈ O ₂	623.0	149.869	1.094 17
81	Butanal	123-72-8	C ₄ H ₈ O	610.1	144.408	1.294 85
82	2,3-Pentanedione	600-14-6	C ₅ H ₈ O ₂	640.3	157.555	1.228 22
83	2-Methylpropanal	78-84-2	C ₄ H ₈ O	565.6	127.013	1.286 92
84	2-Butanone	78-93-3	C ₄ H ₈ O	575.7	130.756	1.248 69
85	Propanal	123-38-6	C ₃ H ₆ O	486.7	101.137	1.056 11
86	Methyl acetate	79-20-9	C ₃ H ₆ O ₂	541.9	118.599	1.037 59
87	2-Methyl-2-propenal	78-85-3	C ₄ H ₆ O	559.6	124.807	1.056 08
88	3-Methyl-2-butanol	598-75-4	C ₅ H ₁₂ O	679.9	176.660	1.234 83
89	4-Heptanone	123-19-3	C ₇ H ₁₄ O	873.0	364.799	1.575 05
90	Benzenemethanol	100-51-6	C ₇ H ₈ O	1 023.2	633.888	1.323 86
91	2-Octanol	123-96-6	C ₈ H ₁₈ O	987.3	567.573	1.456 36

注:化合物中 M、D 分别为同一个物质的单体、二聚体。

莓茶之间的特性,对两组样本中的 91 种 VOCs 的峰体积结果归一化处理后进行 OPLS-DA 分析,结果如图 8A 所示。 $R^2X=0.912$, $Q^2=0.994$, 两组样品

之间的距离较大,表明两组之间存在明显差距,与之前所得结论一致。通过 Permutation Tast 对 OPLS-DA 模型进行置换检验($n=200$ 次),验证该模型的

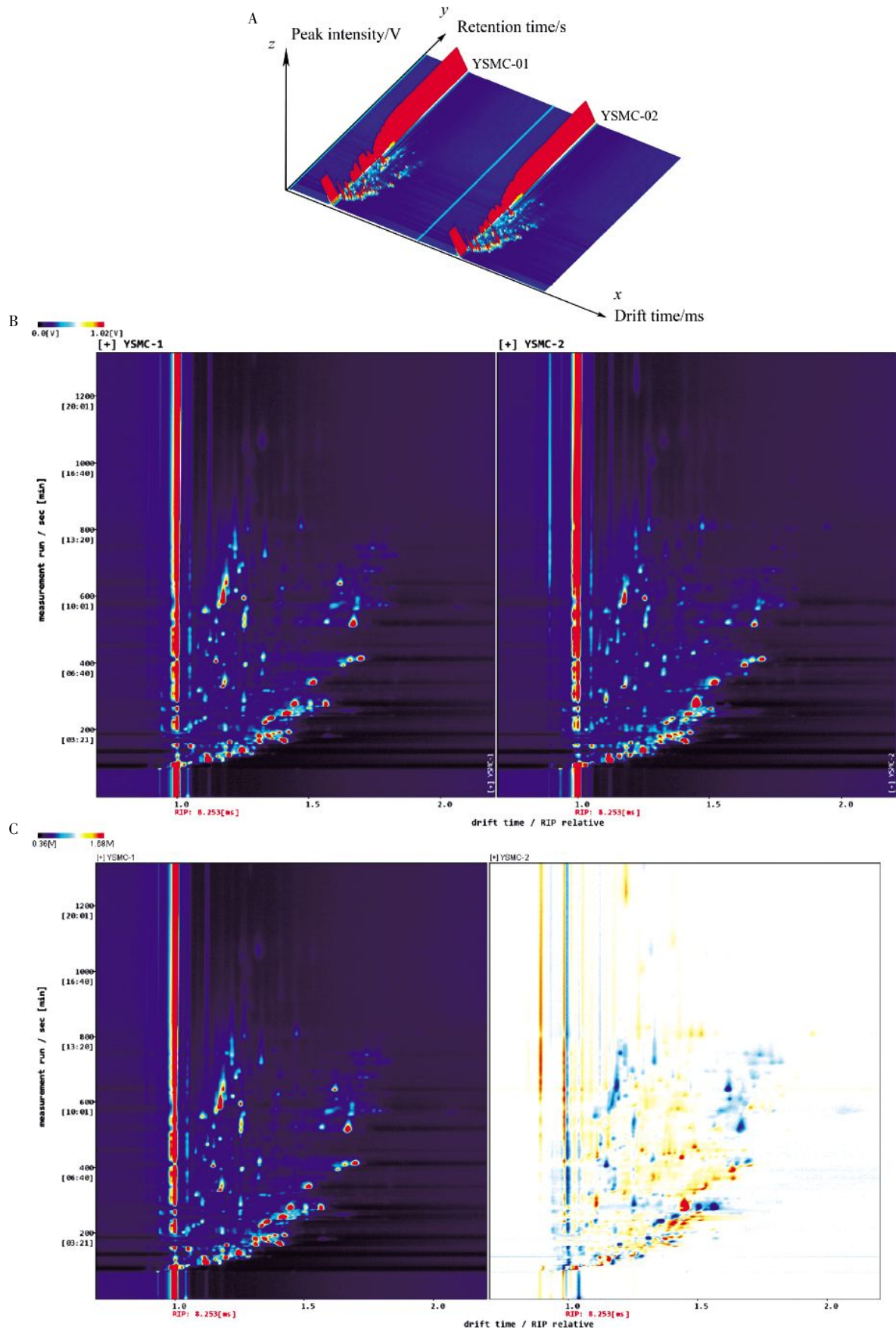


图 4 不同颜色莓茶挥发性有机物 GC-IMS 的 3D(A)、2D(B)、差异对比图(C)

Fig.4 GC-IMS 3D (A), 2D (B), and difference comparison (C) plots of VOCs in different-colored vine tea samples

注:横轴(x 轴)代表迁移时间,纵轴(y 轴)表示保留时间,垂直轴(z 轴)则对应信号峰值强度。其中整个图背景为蓝色,横坐标 1.0 处红色竖线为 RIP 峰,RIP 峰两侧的点代表 1 种 VOCs。色彩映射物质峰强度,由蓝至红渐变,色度加深象征着峰强度的递增。两者 VOCs 一致,则扣除减后的背景为白色,红色代表该物质的质量浓度高于参比,蓝色代表该物质的质量浓度低于参比。

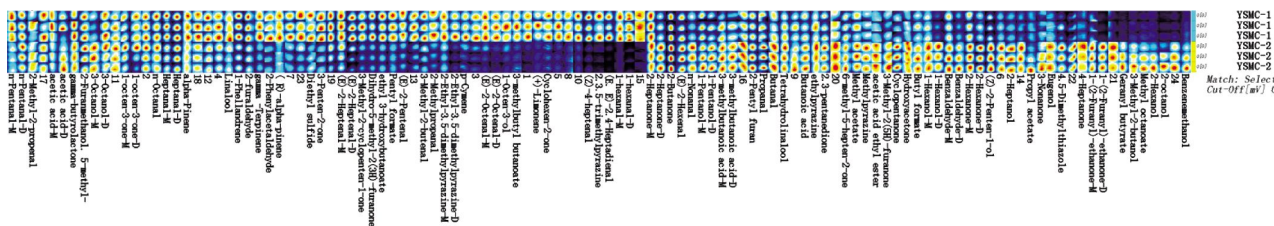


图5 两种不同颜色莓茶中挥发性有机物的指纹谱图

Fig.5 Fingerprint spectra of VOCs in two different-colored vine tea samples

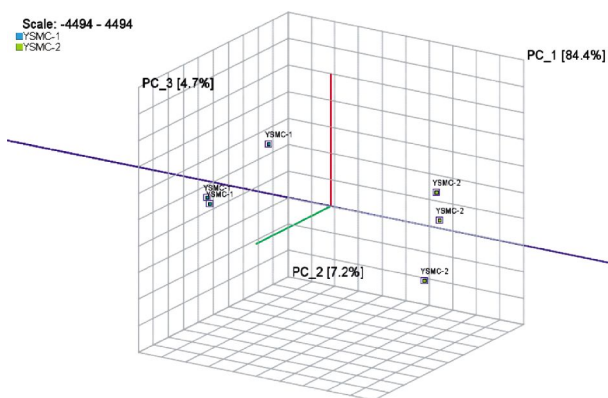


图6 两种不同颜色莓茶中挥发性有机物的 PCA 图

Fig.6 PCA of VOCs in two different-colored vine tea samples

预测性能,结果如图8B所示,得到 $R^2 = -0.258$ 、 $Q^2 = -0.732$,同时明显看出所有左侧的 Q^2 、 R^2 值均比右侧的原始点低,且 $Q^2 < 0$,说明 OPLS-DA 模型无过拟合现象,建立模型的预测能力良好。

此外,为量化各个变量对模型解释力的贡献,本研究基于 OPLS-DA 模型计算了 VOCs 变量的投影重要度值(variable importance in projection, VIP)。VIP 值 > 1 被视为对整体判别分析模型具有显著贡献的关键变量,其值的大小直接反映了相应挥发性成分在区分两组样本中的差异贡献度,数值越大,意味着该成分在分类决策中的作用越关键。结果如图8C所示,共有 21 种 VOCs(红色标记)表现出一定的差异(VIP > 1.0),根据 VIP 大小排序依次为顺-2-戊烯-1-醇、(E)-2-庚烯醛(D)、己醛(D)、反式-2,4-庚二烯醛、2-丁酮、(Z)-4-庚烯醛、2-庚酮(D)、丁酸香

叶酯、3-甲基-2-环戊烯-1-酮、反式-2-己烯醛、(E)-2-庚烯醛(M)、2-己酮(D)、1-辛烯-3-醇、2-乙酰基呋喃(D)、己醛(M)、乙酸(M)、庚醛(D)、戊醛(M)、2-乙烷基-3,5-二甲基吡嗪(M)、2-乙酰基呋喃(M)、反-2-辛烯醛(M)。表明这 21 种 VOCs 对不同颜色永顺莓茶的区分起关键作用。

3.4.4 热图聚类分析(CA) 为了更清晰地区分永顺紫色莓茶和绿色莓茶样品,以筛选出的 21 种差异 VOCs 为变量,采用 TBtools 软件对两种不同颜色莓茶样品进行聚类热图分析(图 9),结果显示,两组样品中 VOCs 含量分布差异明显。永顺绿色莓茶(YSMC-1)中的(E)-2-庚烯醛(D)、己醛(D)、反式-2,4-庚二烯醛、(Z)-4-庚烯醛、3-甲基-2-环戊烯-1-酮、(E)-2-庚烯醛(M)、1-辛烯-3-醇、己醛(M)、乙酸(M)、庚醛(D)、戊醛(M)、2-乙烷基-3,5-二甲基吡嗪(M)、反-2-辛烯醛(M)含量明显高于永顺紫色莓茶(YSMC-2),可作为永顺绿色莓茶的特征标记物。永顺紫色莓茶(YSMC-2)中顺-2-戊烯-1-醇、2-丁酮、2-庚酮(D)、丁酸香叶酯、反式-2-己烯醛、2-己酮(D)、2-乙酰基呋喃(D)、2-乙酰基呋喃(M)含量明显高于永顺绿色莓茶(YSMC-1),可作为永顺紫色莓茶的特征标记物。

4 讨论

本研究首次采用 GC-IMS 技术对永顺地区的绿色莓茶与紫色莓茶中 VOCs 进行了全面比较分析,

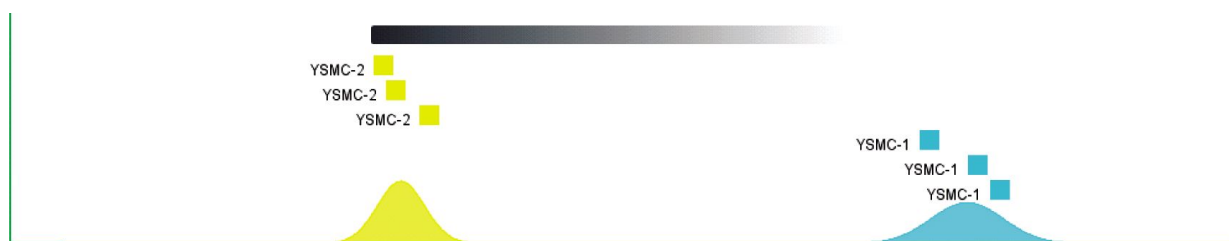


图7 “最近邻”指纹图谱分析

Fig.7 "Nearest-neighbor" fingerprint analysis

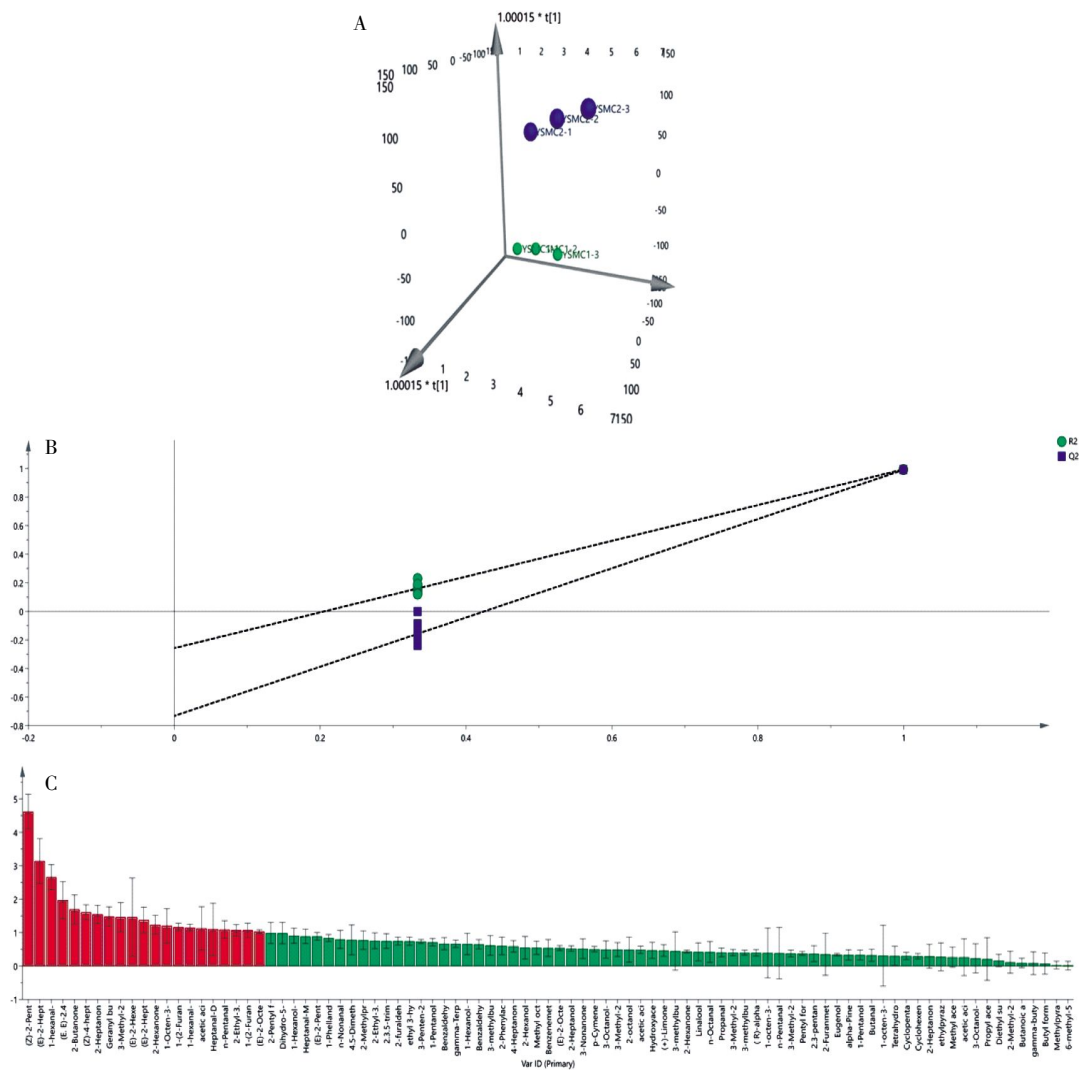


图 8 OPLS-DA 分析的 VIP 值图

Fig.8 VIP plot from OPLS-DA analysis

注: A. OPLS-DA 得分图; B. OPLS-DA 模型的 Permutation Test 图; C. VIP 值图。

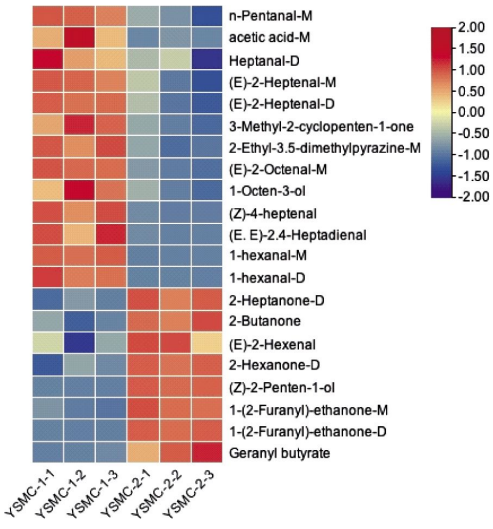


图 9 热图聚类分析

Fig.9 Clustering heatmap analysis

共检测出 115 个信号峰, 鉴定出 91 种 VOCs, 显著多于刘巧芳等^[6]通过 GC-MS 技术在不同加工流程

的莓茶中识别出的挥发性化合物种类(56 种), 这种差异或许可归因于 GC-IMS 的高敏感性特性, 以及其无须样品预处理的优点。醛类、酮类、醇类、酯类化合物是永顺莓茶 VOCs 的主要部分, 分别占已鉴定已知物质的 33.3%、21.3%、20.0% 和 14.7%, 四者总和接近所有已知化合物的 90%。醛类物质系由不饱和脂肪酸经氧化反应衍生而成, 其特征性香气包含青草香、果香与花香, 为茶香的多样性和复杂性贡献了重要元素^[17]。酮类化合物实则通过氧化不饱和脂肪酸生成的, 常见于果实、甜与奶油香型中, 随着碳链长度的增加, 其花香成分愈发显著^[18]。尽管大多数酮类物质的阈值较高, 对风味的直接贡献有限, 但它们以其稳定性及持久的香气特性, 对于风味的整体提升起到了积极的作用。醇类化合物主要源自脂肪的氧化过程, 展现出包括清雅、甘甜、醇厚以及

果香等多种风味特征,可分为饱和醇与不饱和醇两大类。不饱和醇的阈值通常低于饱和醇,因此,其在风味构成中扮演着更为重要的角色^[19]。酯类物质通常具有果香、花香等使人感到愉悦的芳香特质。在茶叶的发酵过程中,醇类和酸类化合物通过相互作用产生^[17]。

通过 GC-IMS 指纹图谱对比分析了绿色莓茶和紫色莓茶 VOCs 的种类和相对含量差异,发现两者在 VOCs 的种类上差异较小,而两者的差异主要体现在部分 VOCs 的相对含量上。其中,绿色莓茶中庚醛、2-萜烯、芳樟醇、(-)-水芹烯等 22 种 VOCs 相对含量较高;紫色莓茶中 2-庚酮、2-丁酮、反式-2-己烯醛、壬醛等 38 种 VOCs 相对含量较高。庚醛是茶叶清新香气的关键挥发性化合物^[20]。(-)-水芹烯是一种单萜烯类化合物,属于 α -萜烯的异构体,其香气特征表现为柑橘香、药草香与青草香,同时展现出抗菌、抗真菌、杀虫及利尿等生物活性^[21]。2-萜烯等萜烯类化合物具有多种关键的功能活性,不仅显著抑制酒精引发的肝细胞损害,促进肝细胞修复,还能抑制炎症细胞因子产生、缓解炎症反应^[22]。萜品烯是广泛存在于天然香草植物中的成分,其气味类似新长出嫩叶的青草般清新香气,其分子存在两种形式: α -萜品烯与 γ -萜品烯,这些化合物被发现具有抗菌、抗氧化等多种生物活性作用^[23]。基于当前市场定价的比较,发现永顺紫色莓茶的售价显著高于绿色莓茶。综合考虑成本效益,在寻求抗炎抗菌、肝脏保健功效以及适合糖尿病患者的应用场景下,建议优先选择绿色莓茶,其是更为经济且有效的选择。丁香酚可产生浓郁的丁香香气和特殊辛辣味,具有麻醉、抗菌消炎、解热镇痛及抗氧化等生物活性,并且还能够驱蚊避虫^[24]。壬醛具有浓郁的玫瑰香,可通过激活组蛋白脱乙酰酶抑制细菌转移,从而保护肠道免遭细菌侵扰^[25]。因此,若以抗炎、抗菌、护肝为需求,绿色莓茶是更经济的选择;若以丁香香气、肠道保护为需求,可优先选择紫色莓茶。

PCA、“最近邻”指纹图谱分析和 OPLS-DA 分析结果显示,永顺紫色莓茶和绿色莓茶的 VOCs 相对含量存在一定差异,其中,顺-2-戊烯-1-醇、(E)-2-庚烯醛、己醛、反式-2,4-庚二烯醛、2-丁酮等 21 种 VOCs 可以对两种不同颜色莓茶实现较好的分类,

并进一步通过 CA 验证了本研究筛选出差异成分的可靠性。永顺绿色莓茶中(E)-2-庚烯醛-D、己醛-D 等 13 种 VOCs 可作为其特征标记物,其中己醛、(E)-2-庚烯醛可抑制病害生长,提示永顺绿色莓茶贮藏稳定性优于紫色莓茶^[26-27]。紫色莓茶中顺-2-戊烯-1-醇、丁酸香叶酯等 8 种 VOCs 可作为其特征标记物,其中丁酸香叶酯可用于香精调配^[28]。

VOCs 构成了茶叶风味的核心成分,在决定消费者偏好及选择特定产品方面扮演着关键角色。本研究利用 GC-IMS 技术对不同颜色永顺莓茶挥发性成分进行分析,结果表明不同颜色莓茶中 VOCs 存在一定差异,这不仅揭示了永顺莓茶香气品质的化学物质构成,为永顺紫色莓茶和绿色莓茶的鉴别及选购提供新的方法和思路,也为进一步评估其风味特性、功能评价及开发利用提供了参考。但本研究也存在不足之处:首先,受限于现有数据库资源的匮乏,部分 VOCs 未能得到充分鉴定,接下来可进一步通过电子鼻、气相色谱-质谱联用、气相色谱-嗅味计等技术,实现对 VOCs 的全面、深入分析;并结合感官评价实验,探索永顺莓茶中挥发性物质与茶叶品质之间的关系。其次,由于样本量的限制,目前的分析结果可能存在一定的偏倚,因此,在未来的工作中将扩大样本采集的产地范围和批次数量,以此来提升数学模型的预测精度及差异特征标记物识别的可靠性,并通过开展体外抗氧化、抗炎活性实验,验证特征标记物的功效。

参考文献

- [1] 于 杰. 永顺县莓茶产业发展现状、问题及对策研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2021.
- [2] 王楚婷, 孙 懿, 陈志伟, 等. 藤茶总黄酮对非酒精性脂肪性肝病模型小鼠肠道菌群的影响[J]. 医药导报, 2024, 43(6): 867-873.
- [3] 万厚梅. 试论莓茶栽培在产业脱贫中的应用研究[J]. 农村经济与科技, 2020, 31(8): 181-182.
- [4] 毛小兰, 向世岳, 王莹莹, 等. 永顺县莓茶种植区土壤养分状况分析[J]. 安徽农业科学, 2025, 53(9): 142-146, 188.
- [5] ZENG Q, WANG H, TUO J, et al. Volatile organic compounds in teas: identification, extraction, analysis, and application of tea aroma[J]. Foods, 2025, 14(15): 2574.
- [6] 刘巧芳, 蒋阿婷, 肖娟娟, 等. 不同加工工艺的莓茶风味品质差异分析[J]. 食品科学, 2024, 45(19): 162-171.

- [7] MAN L M, REN W, SUN M Q, et al. Characterization of donkey-meat flavor profiles by GC-IMS and multivariate analysis[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2023, 10: 1079799.
- [8] WANG Z L, YUAN Y X, HONG B, et al. Characteristic volatile fingerprints of four *Chrysanthemum Teas* determined by HS-GC-IMS[J]. *Molecules*, 2021, 26(23): 7113.
- [9] WANG S Q, CHEN H T, SUN B G. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. *Food Chemistry*, 2020, 315: 126158.
- [10] QIAO Y N, CHEN Q Q, BI J F, et al. Investigation of the volatile profile of red jujube by using GC-IMS, multivariate data analysis, and descriptive sensory analysis[J]. *Foods*, 2022, 11(3): 421.
- [11] LIU H C, XU Y J, WU J J, et al. GC-IMS and olfactometry analysis on the tea aroma of Yingde black teas harvested in different seasons[J]. *Food Research International*, 2021, 150: 110784.
- [12] HUANG H R, CHEN X Y, WANG Y, et al. Analysis of volatile compounds and vintage discrimination of raw Pu-erh tea based on GC-IMS and GC-MS combined with data fusion[J]. *Journal of Chromatography A*, 2025, 1743: 465683.
- [13] LIN Y P, WANG Y, HUANG Y B, et al. Aroma identification and classification in 18 kinds of teas (*Camellia sinensis*) by sensory evaluation, HS-SPME-GC-IMS/GC $\times$ GC-MS, and chemometrics[J]. *Foods*, 2023, 12(13): 2433.
- [14] MAO Y C, ZHU L F, FU F H, et al. A comparison of volatile organic compounds in *puerariae lobatae* Radix and *puerariae thomsonii* Radix using gas chromatography-ion migration spectrometry[J]. *Separations*, 2024, 11(1): 31.
- [15] XIANG Y, ZOU M S, OU F L, et al. A comparison of the impacts of different drying methods on the volatile organic compounds in ginseng[J]. *Molecules*, 2024, 29(22): 5235.
- [16] 徐永霞, 白旭婷, 冯媛, 等. 基于 GC-IMS 和化学计量学分析海鲈鱼肉蒸制过程中风味物质的变化[J]. *食品科学*, 2021, 42(22): 270-275.
- [17] 李永焜, 杨涵越, 严志慧, 等. 基于气相-离子迁移谱技术分析“金花”菌发酵紫娟红茶过程中挥发性成分和多酚类物质变化[J]. *食品与发酵工业*, 2025, 51(20): 359-370.
- [18] 徐宁, 陆欢, 冯立国, 等. HS-SPME-GC-MS 法分析卵孢小奥德磨子实体不同部位挥发性成分及营养成分分析[J]. *菌物学报*, 2020, 39(10): 1933-1947.
- [19] 李为兰, 徐柠檬, 杨晶晶, 等. 基于 GC-IMS 指纹图谱分析云南不同产地美味牛肝菌的挥发性成分[J]. *中国食品学报*, 2024, 24(8): 341-356.
- [20] WANG Q W, XIE J L, WANG L L, et al. Comprehensive investigation on the dynamic changes of volatile metabolites in fresh scent green tea during processing by GC-E-Nose, GC-MS, and GC $\times$ GC-TOFMS[J]. *Food Research International*, 2024, 187: 114330.
- [21] 任东, 姜晓娅, 雷京奇, 等. 基于电子鼻结合顶空-气相色谱-质谱法研究草果仁 3 种不同炮制品的差异[J]. *中草药*, 2024, 55(15): 5070-5082.
- [22] 陈绮媚, 钟玉鸣, 古艳霞, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱技术分析梅青柚绿茶挥发性成分[J]. *现代食品科技*, 2025, 41(2): 334-344.
- [23] 甘芝霖, 倪元颖. γ -萜品烯的体内外抗氧化性研究[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(6): 100-105, 113.
- [24] 孔晓军, 刘希望, 李剑勇, 等. 丁香酚的药理学作用研究进展[J]. *湖北农业科学*, 2013, 52(3): 508-511.
- [25] WANG J, HUANG N N, XIONG J, et al. Caprylic acid and nonanoic acid upregulate endogenous host defense peptides to enhance intestinal epithelial immunological barrier function via histone deacetylase inhibition[J]. *International Immunopharmacology*, 2018, 65: 303-311.
- [26] 曹琦, 王建军, 邓丽莉, 等. 己醛处理对脐橙果实贮藏品质的影响[J]. *食品科学*, 2015, 36(20): 252-257.
- [27] 段文彦. (E)-2-庚烯醛对黄曲霉生长的抑制作用研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2024.
- [28] 王璐, 冯翥. 用于丁酸香叶酯合成的褶皱假丝酵母脂肪酶固定化[J]. *食品与生物技术学报*, 2019, 38(11): 137-143.

(本文编辑 苏维)