

桑叶茶挥发性成分的 GC-MS 分析

梁贵秋, 李全, 陆飞, 周晓玲, 吴婧婧, 陆春霞

(广西蚕业科学研究所, 广西南宁 530007)

摘要: 利用顶空固相微萃取方法对桑叶茶中的挥发性成分进行提取, 并用气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 对化合物进行分析和分类, 并经过 NIST05 谱库检索对比。结果表明: 在桑叶茶中共检测出 42 种挥发性成分, 主要有醛类 10 种、酮类 9 种、醇类 4 种、酯类 3 种、酸类 2 种、烃类 10 种、杂环类化合物 4 种, 其中含量较高的化合物为醛类、酮类, 分别占总化合物含量的 24.67%、22.36%。

关键词: 桑叶茶; 固相微萃取; 气质联用; 挥发性成分

文章编号: 1673-9078(2013)5-1157-1159

GC-MS Analysis of the Volatile Components of Mulberry Leaf Tea

LIANG Gui-qiu, LI Quan, LU Fei, ZHOU Xiao-ling, WU Jing-jing, LU Chun-xia

(Guangxi Research Institute of Sericulture, Nanning 530007, China)

Abstract: Volatile components in mulberry leaf tea were extracted by headspace solid phase micro extraction method using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technique. NIST 05 spectrum-search showed that 42 volatile compounds existed in mulberry leaf tea, including 10 aldehydes, 9 ketones 4 alcohols, 3 esters, 2 acids, 10 alkanes and 4 other compounds. Among the volatile compounds, aldehydes and ketones showed high contents, being of 24.67% and 22.36%, respectively.

Key words: mulberry leaf tea; volatile compounds; gas chromatography-mass spectrometry

桑叶富含人体所需的 17 种氨基酸, 粗蛋白, 粗脂肪, 维生素、矿物质等, 具有重要的食用、药用价值。桑叶的药用价值从东汉时《神农本草经》到明朝李时珍《本草纲目》等历代医书都有记载。现代医学认为: “桑叶具有降血压、降血脂和血糖的作用, 对高血压、高血脂和糖尿病有明显的治疗作用, 无毒副作用”。桑叶在中国医学中被列为中药, 1993 年, 国家卫生部又将其列为药食两用品种, 是“药食同源”植物。以桑叶为原料加工而成的桑叶茶是营养与保健作用相结合的上佳植物饮品之一。通常茶多酚、茶碱、茶叶的香气是评价茶叶品质的 3 个重要指标^[1], 其中茶叶的香气来自其所含的挥发性成分^[2], 因此对桑叶绿茶的挥发性成分进行分析具有重要的意义。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

1.1.1 实验样品

桑叶茶, 由广西蚕业科学研究所提供。

1.1.2 桑叶茶加工的工艺流程^[3]

桑鲜叶→摊青→切叶→杀青→揉捻→毛火→整形→摊凉
→高温短时间提香→成品茶真空包装、冷藏

收稿日期: 2013-01-12

基金项目: 广西壮族自治区科技厅项目 (桂农业函 2009692 号)

作者简介: 梁贵秋 (1975-), 女, 硕士, 研究方向: 桑蚕资源综合利用

1.1.3 主要仪器^[4]

气相色谱-质谱联用仪, 6890N/5975B, 美国 Agilent 科技有限公司产品; 固相微萃取手动进样器, 美国 SUPELCO 公司产品; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司生产; 固相微萃取纤维头, 50/30 μm DVB/CAR/PDMS (Gray/plain Hub), 美国 SUPELCO 公司产品。

1.2 实验方法

桑叶茶用万能粉碎机磨碎后过 60 目筛, 取桑叶茶粉 2 g 于 20 mL 密封顶空样品瓶并加入 6 mL 热水浸泡 5 min 后, 在 35 $^{\circ}\text{C}$ 平衡 30 min, 固相微萃取头使用前老化 30 min, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下萃取 50 min, 于 250 $^{\circ}\text{C}$ 脱附 3 min, 进样进行 GC-MS 分析。

气相色谱条件: HP-5MS 毛细管色谱柱 (30 m \times 250 μm , 0.25 μm); 载气为高纯 He, 流速: 1.0 mL/min; 柱温升温程序: 起始温度 35 $^{\circ}\text{C}$, 保持 6 min, 然后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$ 。采用不分流进样, 进样口温度 270 $^{\circ}\text{C}$ 。

质谱条件: 色谱-质谱接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 电子轰击离子源 (EI); 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 质量扫描范围 10 amu~450 amu。

2 结果与分析

由气相色谱-质谱并结合计算机联用技术检测得

到桑叶茶挥发性成分的总离子图如图1所示。

各组分质谱经计算机谱库检索及文献资料分析确认化合物种类,运用峰面积归一化法,求得各组分的种类和相对含量如表1所示。

对所分析鉴定出的化合物按官能团进行分类,结果如表2所示。

表1和表2的分析结果表明:桑叶茶挥发性物质主要包括醛类、酮类、醇类、酯类、酸类、烃类以及杂环类化合物,分别占挥发性化合物总含量的24.76%、22.36%、20.85%、1.73%、11.82%、15.24%、3.34%,含量最高的为醛类化合物。

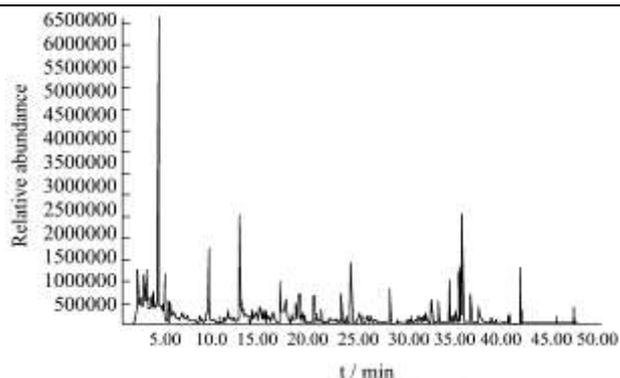


图1 桑椹果酒挥发性成分总离子图

Fig.1 GC/MS total ion current of volatile compounds of mulberry leaf tea

表1 桑叶茶挥发性成分的GC/MS分析结果

Table 1 GC/MS analysis result of volatile compounds of mulberry leaf tea

序号	化合物名称	分子式	分子量	峰面积相对含量/%	风味特征
醛类化合物					
1	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	156.26	0.58	
2	己醛	C ₆ H ₁₂ O	100.16	3.16	青香、果香、叶香、木香
3	2-甲基丁醛	C ₅ H ₁₀ O	86.13	3.97	水果香
4	3-甲基-2-丁烯醛	C ₅ H ₈ O	84.12	2.38	脂肪香
5	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	114.19	0.37	甜杏、坚果香
6	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	106.12	3.05	苦杏仁、樱桃及坚果香气
7	反式-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	110.15	5.01	呈青草、脂肪、水果和香辛料似香味
8	2,4-二甲基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	134.18	0.80	
9	2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛	C ₁₀ H ₁₄ O	150.22	2.27	
10	2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-羧醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152.23	3.08	
酸类化合物					
11	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	2.19	强烈的刺激性气味
12	5-甲基邻氨基苯甲酸	C ₈ H ₉ NO ₂	151.16	9.63	
醇类化合物					
13	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	122.16	10.62	柔和的花香
14	芳樟醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	8.20	有铃兰花香、木香香气
15	3-己烯-1-醇	C ₆ H ₁₂ O	100.16	0.48	
16	苜醇	C ₇ H ₈ O	108.13	1.55	微弱的芳香味
酮类化合物					
17	(1S,5R)-1-苯基-3-氧杂双环[3.1.0]	C ₁₁ H ₁₀ O ₂	203.06	4.02	
18	己-2-酮	C ₆ H ₁₂ O	98.14	1.73	
19	甲位紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	192.151	0.44	紫罗兰花香
20	2,2,6-三甲基环己酮	C ₉ H ₁₆ O	140.22	1.11	
21	3,5,5-三甲基环己-2-烯酮	C ₉ H ₁₄ O	138.21	0.73	
22	3,5-辛二烯-2-酮	C ₈ H ₁₂ O	124.18	4.39	
22	4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯基-1-基)-3-丁烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₀ O	192.3	1.24	

转下页

接上页

23	ALPHA-大马酮	C ₁₃ H ₂₀ O	192.151	0.29	玫瑰、苹果、黑加仑、薄荷气息
24	(E)-2,6-二甲基-2,6-十一碳二烯-10-酮	C ₁₃ H ₂₂ O	194.31	2.71	
25	4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯基)-3-丁烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₀ O	192.151	5.94	
26	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208.3	1.93	

酯类化合物

27	丁酸丁酯	C ₈ H ₁₆ O	144.21	0.40	新鲜的甜果香韵, 梨-菠萝香
28	香紫苏内酯	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	250.38	0.45	木香
29	二氢猕猴桃内酯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180.12	0.88	奶香、茶香

烃类化合物

30	六甲基环三硅氧烷	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222.46	3.20	
31	p-伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	134.22	1.13	
32	十甲基环五硅氧烷	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370.77	2.66	
33	十二甲基环六硅氧烷	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	444.92	2.28	
34	2,6,10,14-四甲基十六烷	C ₂₀ H ₄₂	282.55	0.31	
35	十四烷	C ₁₄ H ₃₀	198.39	1.30	
36	2,6-二甲基十一烷	C ₁₃ H ₂₈	184.36	0.70	
37	十五烷	C ₁₅ H ₃₂	212.41	1.37	
38	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226.44	0.48	
39	右旋萜二烯	C ₁₀ H ₁₆	136.23	1.81	似鲜花的清淡香气

杂环类化合物

40	对二乙苯	C ₁₀ H ₁₄	134.22	0.75	
41	邻异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134.22	1.02	
42	1,2,3-三甲苯	C ₉ H ₁₂	120.19	1.13	

醛类是桑叶茶芳香物质的主要成分之一，共检测到 10 种，占挥发性物质总含量的 24.67%。醛类物质阈值较低^[5]，认为对桑叶茶的风味贡献较大；酮类化合物占挥发性化合物总含量的 22.80%，主要的呈香物质为甲位紫罗兰酮和 ALPHA-大马酮；醇类物质共检测到 4 种，却占总挥发性物质含量的 20.85%，以苯乙醇和芳樟醇为主，分别占挥发性物质总含量的 10.62% 和 8.20%。醇类化合物通常认为是由氨基酸降解产生的，所检测到的苯乙醇、芳樟醇和苜醇是桑叶茶的主体香味成分之一，具有微弱的花香和芳香味；烃类化合物共鉴定出 10 种，占挥发性化合物总含量的 15.24%，包括 8 种烷烃和 2 种烯烃。烷烃类物质一般无气味或气味微弱^[6]。萜烯类是重要的香气物质，具有令人愉悦的芳香气味和极低的阈值^[7]；酯类物质通常赋予一种香甜的果香，是重要的呈香物质^[8]。桑叶茶中鉴定出的酯类化合物有 3 种，虽然占挥发性成分的含量不高（1.73%），但都是桑叶茶中的呈香物质，

丁酸丁酯具有新鲜的果香，梨、波罗香气；二氢猕猴桃内酯具有奶香、茶香；香紫苏内酯具有木香香味，对桑叶茶的呈香具有一定的作用；另外，桑叶茶中还检测到 3 种杂环类化合物，它们对桑叶茶的呈香作用不明显。

表 2 桑叶绿茶中挥发性化合物的种类及含量

Table 2 Comparison of volatile compounds of mulberry leaf tea

化合物类型	数量/种	相对含量/%
醛类化合物	10	24.76
酮类化合物	10	22.80
醇类化合物	4	20.85
酯类化合物	3	1.73
酸类化合物	2	11.82
烃类化合物	10	15.24
杂环类化合物	3	2.90
合计	42	100.01

3.1 桑叶茶香气物质的含量及相互之间的不同比例构成了其独特的风味，对于其特征香气物质的鉴定还

3 结论

有待于进一步研究。该茶是否以某种香气成分赋予特征香型,其余香气成分只起“助香”作用或者香气之间具有互补互掩作用,还有待于进一步研究。

3.2 桑叶茶的香气物质主要来源于桑叶本身的香气物质和加工过程产生的香气物质。现有资料很少见桑叶茶香气研究的相关报道,由于桑叶茶最终的香气特征是由各种挥发性成分的含量,感觉阈值及其相互作用决定的,因此,桑叶茶中各种挥发性物质对总的香气特征形成的作用大小尚需进一步研究。

参考文献

- [1] 张来,余正文,杨占南,等.SPME-GC-MS 分析瀑布毛峰茶叶的赋香成分[J].光谱实验室,2012,29(2): 672-676
- [2] 于欣然,岳文杰,李金辉,等.茶叶香气研究进展[J].茶叶科学技术,2008,3:9-12
- [3] 李全,梁贵秋,陆飞,等.对桑绿茶加工工艺的探讨[J].广西蚕业,2009,46(4):47-50
- [4] 梁贵秋,陆春霞,李全,等.桑椹果酒挥发性成分的 GCMS 分析[J].现代食品科技,2012,28(12):1800-1802
- [5] 弓志清,朱丹宇,刘春泉.超高压处理对即时板栗仁风味成分的影响[J].中国食品学报,2011,3:210~215
- [6] 张莉,王华.桑椹汽酒挥发性成分的气相色谱-质谱分析[J].蚕业科学,2010,36(1):152-156
- [7] 李华,涂正顺,王华.猕猴桃果酒香气成分的气相色谱/质谱分析[J].分析化学,2002,30(6):695-698
- [8] 蔡长河,陈玉旭,曾庆孝,等.冷冻处理对荔枝香气成分的影响[J].食品科学,2007,28(12):404-408