

# 基于 PTR-TOF-MS 与 GC-MS 技术的 武夷水仙和武夷肉桂香气特征分析

邱晓红<sup>1</sup>, 张丹丹<sup>1</sup>, 韦航<sup>2</sup>, 郑德勇<sup>1</sup>, 李小晶<sup>2</sup>, 林燕萍<sup>3</sup>, 叶乃兴<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>福建农林大学园艺学院 茶学福建省高校重点实验室, 福州 350002; <sup>2</sup>福建出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 福州 350003; <sup>3</sup>武夷学院茶与食品学院, 武夷山 354300

**摘要:**采用质子传递反应-飞行时间质谱仪(Proton Transfer Reaction-Time of Flight-Mass Spectrometry, PTR-TOF-MS)与气相色谱-质谱联用技术(Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS)对不同品种武夷岩茶(水仙、肉桂)香气成分进行分析,结果表明:武夷水仙以反式橙花叔醇、(*E,E*)-2,4-庚二烯醛、芳樟醇及其氧化物等为主;武夷肉桂是反式橙花叔醇、 $\alpha$ -法尼烯、苯甲醛为主,且在武夷山肉桂中存在高浓度的  $m/z$  207、223、281、291 几个未知化合物。2 种分析技术所检测到的香气成分和相对含量比例差异显著,两者各有优劣,相互补充,联合分析更加完整,更有利于准确地进行香气分析,同时发现 PTR-TOF-MS 法更能真实地反映茶叶香气的完整信息。

**关键词:**武夷岩茶;质子传递反应-飞行时间质谱仪(PTR-TOF-MS);气相色谱-质谱法(GC-MS);香气成分  
中图分类号:TS272;R917 文献标识码:A DOI:10.16333/j.1001-6880.2018.7.017

## Analysis of Aroma of Different Varieties of Wuyi Rock Tea by PTR-TOF-MS and GC-MS

QIU Xiao-hong<sup>1</sup>, ZHANG Dan-dan<sup>1</sup>, WEI Hang<sup>2</sup>, ZHENG De-yong<sup>1</sup>, LI Xiao-jing<sup>2</sup>, LIN Yan-ping<sup>3</sup>, YE Nai-xing<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>College of Horticulture, Fujian Agriculture and Forestry University /Key Laboratory of Tea Science in Universities of Fujian Province, Fuzhou 350002, China;

<sup>2</sup>Quangzhou Entry-Exist Inspection & quarantine bureau of P. R. C, Quangzhou 362000, China;

<sup>3</sup>College of Life Sciences, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

**Abstract:** The volatile compositions of two different cultivated varieties of Wuyi Rock Tea, which named Wuyi Rougui and Wuyi Shuixian, were analysed by proton transfer reaction-time of flight-mass spectrometry (PTR-TOF-MS) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results show that, the volatile compositions of Wuyi Shuixian were mainly trans-nerolidol, (*E,E*)-2,4-heptadienal, linalool and its oxide, while there were trans-nerolidol,  $\alpha$ -farnesene, benzaldehyde and its relative content in Wuyi Rougui. Meanwhile the concentration of  $m/z$  207, 223, 281, 291 were high in Wuyi Rougui. The compositions of volatile compounds detected in Wuyi Rock tea were great different by applying different analysis methods. It also indicated that the combination analysis was needed to provide a more complete and accurate results of the aroma. PTR-TOF-MS could be a good method to determine the aroma of tea leaves.

**Key words:** Wuyi rock tea; proton transfer reaction-time of flight-mass spectrometry (PTR-TOF-MS); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); aroma components

武夷岩茶属于闽北乌龙茶,是中国十大名茶之一<sup>[1]</sup>。因其独有的“岩骨花香”而“名满天下”,其中“武夷肉桂”和“武夷水仙”是武夷岩茶的主要品类,

年总产量约占武夷岩茶的 70% 左右。而香气是评价武夷岩茶品质优劣的最重要因子之一<sup>[2]</sup>,不同茶树品种、自然环境与栽培条件、做青加工工艺等对茶叶香气品质都有明显的影响<sup>[3-5]</sup>。周玲<sup>[6]</sup>采用 GC-MS 初步检出武夷水仙的香气成分 41 种,其中碳氢化合物 11 种、醇类 10 种、醛类 1 种、酮类 7 种、酯类 11 种、其它 1 种。姚月明<sup>[7]</sup>等以水仙作对比,对武夷肉桂香气进行了 GC 分析,发现两品种都含有较丰富的香叶醇、芳樟醇及其氧化物,都具有高沸点香

收稿日期:2017-10-12 接受日期:2018-03-16

基金项目:福建省“2011 协同创新中心”中国乌龙茶产业协同创新中心专项(闽教科[2015]75 号);福建省科技厅对外合作项目(2013J0001);福建检验检疫局科技计划(FK2 015-18;FK2013-43);中国博士后科学基金(2012M 511440)

\* 通信作者 Tel:86-015306078980; E-mail: ynxtea@126.com

气成分突出的特点。

近年来,茶叶香气成分的检测手段越来越丰富,主要有气相色谱、质谱、极谱、红外光谱和紫外光谱、电子鼻等,其中气相色谱(Gas Chromatography, GC)和气相色谱-质谱联用技术(Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS)一直是茶叶香气的主流分析方法<sup>[8,9]</sup>。随着分析仪器的发展和研究的深入,质子传递反应-飞行时间质谱仪(Proton Transfer Reaction-Time of Flight-Mass Spectrometry, PTR-TOF-MS),是近年来兴起的一种痕量挥发性有机物在线检测技术,目前已经广泛应用于大气环境污染监测<sup>[10]</sup>、医学诊断<sup>[11]</sup>、植物代谢<sup>[12]</sup>、公共安全(爆炸、化学武器的使用)<sup>[13]</sup>、食品成分和质量检验<sup>[14]</sup>、产品分类<sup>[15]</sup>和茶叶产品原产地判别<sup>[16]</sup>等领域对痕量有机物的检测。

目前,将 PTR-TOF-MS 与 GC-MS 联合探究茶叶香气成分分析尚未见报道,本研究首次采用 PTR-TOF-MS 与 GC-MS 分别对武夷水仙和武夷肉桂直接进行检测分析,比较了这 2 种不同检测技术在不同品种武夷岩茶中的检测效果,探究武夷岩茶香气成分的化学组成,为揭示武夷岩茶香气品质的形成机理提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

供试样品由武夷山市香江茶业有限公司提供,其中武夷水仙样品 33 个,武夷肉桂 34 个。样品用复合铝箔袋密封,保存于 25 °C 的样品储藏室中待用。

### 1.2 仪器与设备

PTR-TOF-MS1000 奥地利 Ionicon 公司; Agilent 7890A/5975C GC-MS 联用仪,美国安捷伦公司; 85  $\mu\text{m}$  PDMS 固相萃取头,美国 Supelco 公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 GC-MS 技术分析茶叶香气成分

进样口温度 250 °C, GC-MS 接口温度 280 °C; 升温程序: 起始柱温 50 °C 保持 5 min, 以 3 °C/min 的速度升至 150 °C, 再以 15 °C/min 的速度升至 250 °C, 并保持 1 min; 载气氦气(纯度 > 99.999%); 流速 1.0 mL/min; 手动进样, 不分流, 进样后, 推出萃取头, 250 °C 条件下解析 2 min。EI 离子源, 电离能 69.9 eV; 离子源温度 230 °C, 四级杆温度 150 °C; 扫描质量范围  $m/z$  10 ~ 350。

准确称取 3.00 g 的干茶样品(未经过任何前处

理), 于 60 mL 的顶空瓶中, 将其置于 70 °C 恒温水浴锅中平衡, 同时采用装有 85  $\mu\text{m}$  PDMS 型号的固相萃取头(试验前先将其置于 270 °C 柱温下老化 30 min)的手动进样器垂直插入于瓶盖正上方进行顶空萃取, 30 min 后立即对所富集的香气进行 GC-MS 分析。

#### 1.3.2 PTR-TOF-MS 技术分析茶叶香气成分

准确称取 3.00 g 的干茶样品(未经过任何前处理), 于 60 mL 的顶空瓶中, 在 70 °C 恒温水浴锅中水浴 5 min 后, 让顶空瓶上部香气挥发物保持平衡后, 将玻璃瓶与 PTR-TOF-MS 的进样口瓶盖相连接, 让其香气挥发物漂移至 PTR-TOF-MS 仪器进行检测。仪器条件设置如下: PTR-TOF-MS 的漂移管电压 640 V, 漂移管温度 60 °C, 漂移管压力 225 pa, 电场强度  $E/N$  (electric field strength/gas number density) 140 Townsend (Td, 1 Td =  $10^{-17}$  V·cm<sup>2</sup>), 漂移管中气体流量 40 sccm, 扫描范围为  $m/z$  13-500。每个样品以每秒一张全谱图的采集速率测量 30 秒, 测量顺序随机。每个样品连续扫描 5 次, 取中间 3 次扫描质谱数据进行平均, 得到样品平均值。取一空瓶, 在相同的条件下进行检测连续扫描空气 5 次, 取后 3 次扫描质谱数据进行平均, 得空白平均值。样品平均值减去空白平均值即得到进行统计分析的 PTR-TOF-MS 质谱数据, 每个样品独立进行 3 次试验, 取平均值。

### 1.4 数据处理

由 PTR-TOF-MS 分析得到的质谱数据由其自带的内部文库、结合其精确的离子质量以及其同位素的规律特征、及查对有关质谱资料对其进行初步识别, 确定其挥发性化合物。

由 GC-MS 分析得到的质谱数据经计算机在 NIST14 标准谱库进行检索, 查对有关质谱资料, 对基峰、质核比和相对丰度等方面进行分析, 分别对各峰所代表的挥发性物质的化学结构和名称加以确认。其相对含量采用峰面积归一法分析, 即以各香气组分的峰面积占总峰面积之比表示组分相对含量。

采用 Excel 2010 及 Pirouette 4.5 (informetrix, USA) 软件对 PTR-TOF-MS、GC-MS 的数据分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 武夷岩茶香气成分 PTR-TOF-MS 与 GC-MS 检测图谱比较

采用 PTR-TOF-MS 与 GC-MS 分别对 2 个不同

品种的武夷岩茶样品进行香气成分分析,分别得到各个样品的总离子流图,见图1。图1A、B分别为PTR-TOF-MS检测武夷水仙、武夷肉桂香气成分的典型质谱图,如图所示,2个不同品种的武夷岩茶均在质荷比 $m/z$ 15~160的范围内出现了大量的质量峰,响应值有高有低,分别对应于不同的化合物;武夷水仙和武夷肉桂谱图存在明显的差异,特别是在

质荷比200以后,武夷肉桂中出现 $m/z$ 207、223、281、291几个未知化合物。图1C、D分别为GC-MS检测武夷水仙与武夷肉桂香气成分的典型总离子流图,从图中可以看出2个不同品种的武夷岩茶香气组分有较高的相似度,难以从谱图上直接区分不同品种的武夷岩茶。

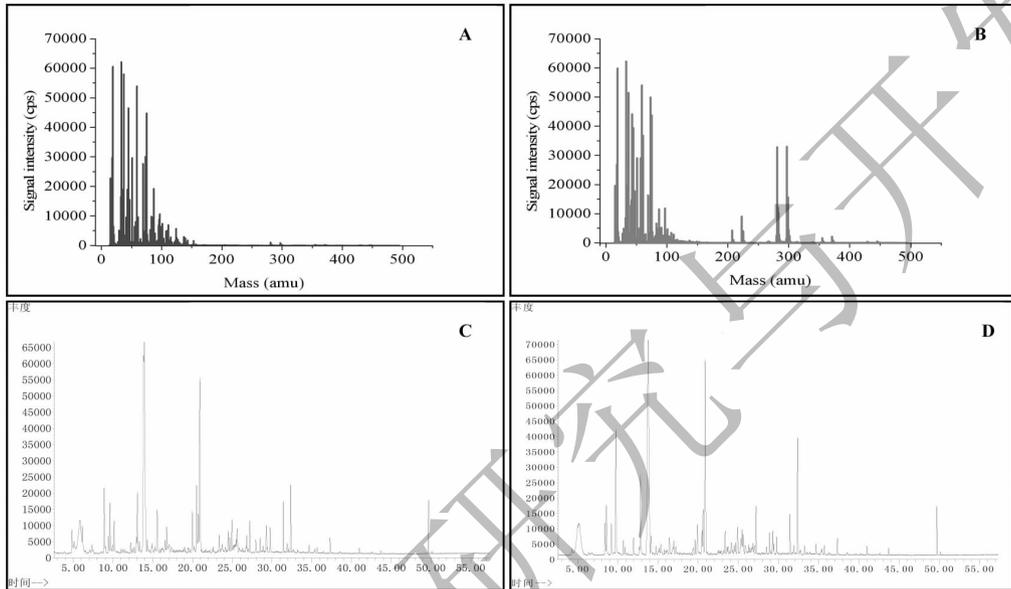


图1 PTR-TOF-MS与GC-MS的武夷岩茶香气成分的典型质谱图

Fig. 1 Typical Mass Spectrum of Aroma Components in Wuyi Rock Tea Based on PTR-TOF-MS and GC-MS

注:A:武夷水仙PTR-TOF-MS单次扫描样品谱图;B:武夷肉桂PTR-TOF-MS单次扫描样品谱图;C:武夷水仙GC-MS检测谱图;D:武夷肉桂GC-MS检测谱图

Note:A:PTR-TOF-MS single scan sample spectrum of Wuyi Shuixian;B:PTR-TOF-MS single scan sample spectrum of Wuyi Rougui;C:GC-MS detection spectrum of Wuyi Shuixian D:GC-MS detection spectrum of WuyiRougui

## 2.2 武夷肉桂和武夷水仙香气成分差异比较

### 2.2.1 基于PTR-TOF-MS的武夷肉桂和武夷水仙香气成分分析

由PTR-TOF-MS分析得到的质谱数据经计算机在其自带的内部库并结合相关文献及质谱解析方法进行核对,然后再从检测获得的精确离子质量、信号强度、实际成分等方面进行比较,初步鉴定共有化学成分200余种。武夷水仙与武夷肉桂主要香气物质的化学成分质荷比检测值与理论值、主要含量(单位ppb)如表1所示。含量比较高的物质有: $m/z$ 33.0335(甲醇)、59.0491(丙酮)、45.0335(乙醛)、69.0699( $\alpha$ -法尼烯片段)、73.0648(正丁醛)、75.0441(丙酸丁酯)等,有些物质可以确定其成分,有些物质只能推测是某种碎片离子,不能确定具体是什么成分。

不同品种的武夷岩茶的香气成分有着明显的差异,在武夷水仙中含量显著高于武夷肉桂的质量峰有: $m/z$ 45.0335(乙醛)、69.0335(呋喃片段和倍半萜片段)、83.0491(甲基-呋喃)、83.0855、(顺-3-己烯-1-醇或 $\alpha$ -法尼烯片段)、87.0441(*c*-丁内酯)、87.0804(戊烯醇)、109.0648(苯甲醇)、124.0917(金合欢烯片段),显著低于武夷肉桂的质量峰为: $m/z$ 43.0542(乙醇)、61.0284(乙酸乙酯或乙酸丁酯等)、73.0648(正丁醛),以及当质荷比大于200以后,武夷肉桂中出现了几个较高的质量峰,由于这部分其质量峰较为复杂,取其整数部分表示,分别为:207(未知化合物)、223(未知化合物)、281(未知化合物)、291(未知化合物),这部分化合物也是区分武夷肉桂与武夷水仙的主要物质,是今后关注的重点研究对象。

表1 基于PTR-TOF-MS的不同品种武夷岩茶香气成分含量排名前25的浓度值(ppb)

Table 1 Concentrations of the top 25 aroma components of different varieties of Wuyi Rock tea based on PTR-TOF-MS (ppb)

检测值 Detection value	理论值 Theoretical value	化学式 Chemical formula	分类 Classification	推测化合物 Conjectured compound	武夷水仙 Wuyi Shuixian	武夷肉桂 Wuyi Rougui
33.0335	33.033	CH <sub>3</sub> O	醇类	甲醇	8584.61 ± 439.08	5029.51 ± 331.5
34.0372	34.037	CH <sub>3</sub> O	醇类	甲醇同位素	8333.94 ± 444.16	4871.4 ± 166.76
41.0132	47.013	n. a.	n. a.		2658.18 ± 129.92	586.81 ± 60.81
41.0261	47.025	n. a.	n. a.		2654.78 ± 129.92	585.56 ± 60.81
41.0386	41.038	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	醇类/酯类	碎片离子	2700.55 ± 107.68	1116.89 ± 71.91
42.0338	42.042	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	醇类/酯类	碎片离子	2712.13 ± 139.93	1394.87 ± 77.91
43.0542	43.054	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	醇类	乙醇	6215.7 ± 223.77	3778.49 ± 141.49
44.0621	44.062	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	醇类	乙醇同位素	5335.39 ± 323.25	3668.16 ± 109.49
45.0335	45.034	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	醛类	乙醛	4372.12 ± 278.47	3635.33 ± 217.31
57.0335	57.034	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	醛类/酯类	醛(反式-2-己烯醛,己醛,癸醛), 酯(2-甲基丁酸甲酯,2-甲基 丁酸乙酯,丙酸丁酯)	2436.51 ± 278.47	3557.68 ± 109.49
57.0699	57.069	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	醇类	醇(1-丁醇,1-戊醇,1-己醇,2-甲基- 1-丙醇,戊醇,异戊醇,1-庚醇)	2415.61 ± 323.25	3212.61 ± 141.49
59.0491	59.049	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	醛类	丙醛	6670.61 ± 483.48	4250.85 ± 234.25
61.0284	61.028	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	酯类	酯(乙酸乙酯,乙酸丁酯,乙酸2-甲 基丁酯,乙酸己酯,乙酸丙酯)	3211.92 ± 120.85	2169.64 ± 122
69.0335	69.034	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	呋喃类	碎片离子	2157.9 ± 129.24	918.73 ± 88.81
69.0699	69.07	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	碳氢化合物	α-法尼烯片段	2117.45 ± 105.87	911.78 ± 90.19
73.0648	73.065	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	醛类	正丁醛	5308.23 ± 388.34	3644.31 ± 126.53
75.0441	75.044	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	酯类	丙酸丁酯	3988.92 ± 108.24	3419.31 ± 155.85
75.0809	75.08	n. a.	n. a.	n. a.	3965.79 ± 108.24	3356.71 ± 155.85
81.0699	81.071	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	醇类/醛类	芳樟醇/α-法尼烯/反 式-2-己烯醛碎片离子	3211.92 ± 150.36	247.81 ± 32.35
83.0491	83.086	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	呋喃类	甲基-呋喃	3205.34 ± 136.98	246.07 ± 56.44
83.0855	83.086	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	醇类/醛类/ 碳氢化合物	醇((Z)-3-己烯-1-醇,(E)-2- 己烯-1-醇,5-己烯-1-醇)/ 醛(己醛)/碳氢化合物 (α-法尼烯)碎片离子	3189.44 ± 179.49	243.64 ± 55.48
85.0648	85.063	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O	醇类/酸类	酯(乙酸己酯)/酸(2- 甲基丁酸)碎片离子	1159.89 ± 93.58	201.51 ± 41.64
87.0441	87.044	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	酯类	γ-丁内酯	2094.91 ± 108.78	802.39 ± 59.83
87.0804	87.08	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	醇类	戊烯醇	2091.44 ± 101.15	792.47 ± 47.88
97.0648	97.065	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> OH	醛类/呋喃	己二烯/乙基呋喃	1573.7 ± 93.58	467.41 ± 69.64

注:n. a 为未知化合物。

Note;n. a is an unknown compound.

### 2.2.2 基于GC-MS的武夷肉桂和武夷水仙香气成分分析

采用GC-MS分析武夷肉桂和武夷水仙香气成分,共鉴定了140余种化合物,包括醇类、酯类、酚类、酮类、醛类、烃类、呋喃、吡嗪、吡咯和咪唑等化合物。

不同品种的武夷岩茶香气品质差异明显(表

2),经鉴定初步检出武夷水仙含量较高的香气成分为反式橙花叔醇、(E,E)-2,4-庚二烯醛、芳樟醇及其氧化物、α-紫罗酮、α-法尼烯、苯甲腈、(E,E)-3,5-辛二烯酮、水杨酸甲酯、(Z)-己酸-3-己烯酯等几种化合物构成了武夷水仙赋香物质的基础,其相对含量为40.61%;从武夷肉桂中鉴定出的化合物,含量较高的香气成分为反式橙花叔醇、α-法尼烯、苯甲

醛、水杨酸甲酯、芳樟醇氧化物、香叶醇、苯甲腈、吡啶、顺茉莉酮、(*E,E*)-3,5-辛二烯酮等,这几种化合

物构成了武夷肉桂赋香物质的基础,其相对含量为 41.07%,与前人研究结果相一致<sup>[17,18]</sup>。

表 2 基于 GC-MS 的不同品种武夷岩茶香气成分含量排名前 25 的相对含量(峰面积%)

Table 2 Concentrations of the top 25 aroma components of different varieties of Wuyi Rock tea based on GC-MS (Peak area%)

序号 Serial number	保留时间 Retention time	分类 Classification	香气物质 Aroma substances	相对含量 Relative content	
				武夷水仙( <i>n</i> = 33) Wuyi Shuixian	武夷肉桂( <i>n</i> = 34) Wuyi Rougui
1	6.919	酮类	6-甲基-5-庚烯-2-酮	1.44 ± 0.24	0.6 ± 0.01
2	8.534	醛类	苯甲醛	0.79 ± 0.1	4.62 ± 0.1
3	8.718	醛类	( <i>E,E</i> )-2,4-庚二烯醛	5.76 ± 0.67	2.03 ± 0.53
4	9.253	醇类	芳樟醇氧化物	3.13 ± 1.49	3.73 ± 0.16
5	15.422	酮类	$\beta$ -紫罗酮	2.75 ± 0.88	2.12 ± 0.08
6	19.911	酯类	水杨酸甲酯	2.6 ± 0.47	3.94 ± 0.23
7	20.446	醇类	苯乙醇	2.82 ± 1.73	2.04 ± 0.07
8	20.651	吡嗪类	2,5-二甲基吡嗪	1.88 ± 1.89	0.73 ± 0.01
9	23.736	醇类	香叶醇	0.58 ± 0.07	3.44 ± 0.25
10	24.929	酮类	$\alpha$ -紫罗酮	3.28 ± 1.63	0.69 ± 0.07
11	25.599	酯类	茉莉酸内酯	2.03 ± 0.25	0.21 ± 0.16
12	26.815	酮类	( <i>E,E</i> )-3,5-辛二烯酮	1.48 ± 0.43	2.18 ± 0.11
13	27.949	其他	吡啶	0.64 ± 0.33	2.49 ± 0.21
14	29.289	酮类	香叶基丙酮	1.76 ± 2.08	1.26 ± 0.05
15	29.294	酯类	( <i>Z</i> )-( <i>Z</i> )-己酸-3-己烯酯	2.31 ± 0.14	1.64 ± 0.09
16	29.759	碳氢化合物	$\alpha$ -法尼烯	2.22 ± 0.97	4.84 ± 0.03
17	31.428	酮类	3,5-辛二烯酮	2.61 ± 2.07	2.18 ± 0.11
18	32.368	醇类	反式橙花叔醇	7.22 ± 1.6	5.43 ± 0.39
19	32.368	醇类	芳樟醇	3.24 ± 0.43	1.1 ± 0.01
20	35.404	醇类	雪松醇	0.7 ± 0.08	1.03 ± 0.09
21	35.547	酮类	顺茉莉酮	0.73 ± 0.12	2.3 ± 0.02
22	37.321	醇类	苯甲醇	1.65 ± 0.21	0.85 ± 0.17
23	37.322	酯类	二氢猕猴桃内酯	1.23 ± 0.42	1.19 ± 0.01
24	49.703	其他	苯甲腈	2.67 ± 1.21	3.23 ± 0.36
25	49.997	其他	咖啡因	1.62 ± 1.36	2.69 ± 0.16

### 3 讨论与结论

从仪器原理来看:本研究中 GC-MS 使用的离子源为电子电离源(Electron ionization, EI)作为电离手段,香气分子在 EI 离子源轰击下产生有规律的断裂碎片,提供了化合物结构信息<sup>[19]</sup>;PTR-TOF-MS 仪器使用一种软离子化技术,由高纯水挥发的水蒸汽通过电离源区域时,经空心阴极放电产生大量的

$H_3O^+$  离子,与挥发性有机化合物碰撞,发生质子转移,这些质子化的样品分子通过质谱检测得到有机物的分子量,并可利用化学反应动力学原理给出有机物浓度信息<sup>[20]</sup>;从实验操作步骤来看,GC-MS 联用仪要求样品必须能气化,因此不适于难挥发、热不稳定的样品。对于不同的分析目标物要采用不同的样品前处理技术,如萃取、吸附、衍生化等手段,本实验中所采用的固相微萃取技术每萃取一个样品需费

时 60 min。还需依据样品选择仪器色谱柱类型,设定进样口温度、分流比、分析时间等相关参数,这些原因造成依靠 GC-MS 分析一些未知混合物较费时费力,且较容易引入一定误差<sup>[21]</sup>;PTR-TOF-MS 仪对样品组分要求不严格,其化学电离的原理让它适用于大部分难挥发样品,测试无需载气,样品不需要预处理可直接进样。依据样品来源设定分子量扫描范围和每个分子量扫描时间,可在秒量级的时间内获得 pptv 量级的检测灵敏度<sup>[22]</sup>。

本研究分别采用质子传递反应-飞行时间质谱仪(Proton Transfer Reaction-Time of Flight-Mass Spectrometry, PTR-TOF-MS)与气相色谱-质谱联用技术(Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS)对不同品种武夷岩茶(水仙、肉桂)香气成分进行分析,并对两种分析技术在茶叶香气成分分析效果上进行比较,结果表明:武夷水仙与武夷肉桂香气区别明显,武夷水仙以反式橙花叔醇、(E,E)-2,4-庚二烯醛、芳樟醇及其氧化物等为主,并含有  $\alpha$ -紫罗酮、 $\delta$ -杜松烯、蒎品油烯等成分;武夷肉桂是反式橙花叔醇、 $\alpha$ -法尼烯、苯甲醛相对含量多,且含有吡嗪、香叶醇、芳樟醇氧化物等成分,这与周玲<sup>[5]</sup>的研究结果大致相同。且在武夷山肉桂中存在高浓度的  $m/z$  207、223、281、291 几个未知化合物,这部分化合物将是今后重点研究对象。

比较 PTR-TOF-MS 与 GC-MS 检测到的茶叶香气成分结果发现,将相同茶叶样品在这两种仪器上分别对比试验,发现测试结果有所差异:PTR-TOF-MS 与 GC-MS 检测到的茶叶香气成分个数不同(从 PTR-TOF-MS 中共鉴定出挥发性化合物 200 余种,GC-MS 中鉴定出 140 余种),GC-MS 结果大部分包含在 PTR-TOF-MS 的范围内;PTR-TOF-MS 与 GC-MS 检测到的香气成分及其含量不同,有些在 PTR-TOF-MS 中显示浓度较高的物质在 GC-MS 中没有测出,也有物质 GC-MS 响应值很高但在 PTR-TOF-MS 检测中浓度很低,原因可能是色谱柱选型问题,没有将这些物质分离开,或者是由于 GC-MS 出峰少相对浓度高,而 PTR-TOF-MS 出峰多因而相对浓度低。

综上所述,PTR-TOF-MS 与 GC-MS 两种分析技术所检测到的香气成分和相对含量比例差异显著,两者各有优劣,相互补充,在今后的研究中,将 PTR-TOF-MS 与 GC-MS 联用将为后续深入研究茶叶香气成分的化学组成以及揭示茶叶香气品质的形成机理

提供先进的技术支持。

## 参考文献

- 1 Wang ZH(王镇恒). Chinese famous tea annals(中国名茶志)[M]. Bei Jing:China Agriculture Press,2000;331-333.
- 2 Wang XC(宛晓春). Tea biochemistry(茶叶生物化学)[M]. Beijing:China Agriculture Press,2003;39-49.
- 3 Wang L(王力),Lin Z(林智),Lv HP(吕海鹏),et al. Research progress in affecting factors of tea aroma[J]. Food Sci(食品科学),2010,31:293-298.
- 4 Hao ZL(郝志龙),Chen JB(陈济斌),Jin XY(金心怡),et al. Development and performance test of fine manipulation environment control for Oolong tea vibrating fine manipulation equipment[J]. Tran of CSAE(农业工程学报),2013,29:269-277.
- 5 Feng GD(冯国栋),Zhang H(张鸿),Ma YL(马意龙),et al. Effect of cultivated varieties and picking time on active components of teas[J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发),2017,29:1882-1887.
- 6 Zhou L(周玲). Analysis on the volatile constituents and sensory attributes of Oolong tea[D]. Chongqing: Southwest University(西南大学),2006.
- 7 Yao YM(姚月明),Chen YL(陈永霖). Development and utilization of wuyi cinnamon tea varieties[J]. Tea Sci(茶叶科学),1989,9:151-154.
- 8 Horanni R, Engelhardt U H. Detemination of amino acids in white, green, black, oolong, pu-erh teas and tea products[J]. J Food Compos & Anal,2013,31:94-100.
- 9 Liu PP(刘盼盼),Gong ZM(龚自明),Gao SW(高士伟),et al. Research progress in aroma quality evaluation of tea[J]. Hubei Agric Sci(湖北农业科学),2016,55(16):4085-4089.
- 10 Lindinger W, Hansel A, Jordan A. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry(PTR-MS) medical applications, food control and environmental research[J]. Int J Mass Spectrom Ion Process,1998,173:191-241.
- 11 Minguilón M C, Pérez N, Marchand N, et al. Secondary organic aerosol origin in an urban environment; influence of biogenic and fuel combustion precursors[J]. Faraday Discussions,2016,12(03):33-41.
- 12 Righettoni M, Schmid A, Amann A, et al. Correlations between blood glucose and breath components from portable gas sensors and PTR-TOF-MS[J]. J Breath Res,2013,7(03):37-110.
- 13 White IR, Blake RS, Taylor AJ, et al. Metabolite profiling of the ripening of *Mangoes mangifera indica* L. cv. 'Tommy At-

- kins' by real-time measurement of volatile organic compounds[J]. *Metabolomics*, 2016, 12(03):1-11.
- 14 Brillì F, Gioli B, Ciccioì P, *et al.* Proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometric (PTR-TOF-MS) determination of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a biomass fire developed under stable nocturnal conditions[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 97:54-67.
- 15 Campbell-Sills H, Capozzi V, Romano A, *et al.* Advances in wine analysis by PTR-ToF-MS: Optimization of the method and discrimination of wines from different geographical origins and fermented with different malolactic starters[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2016, 397:42-51.
- 16 Zhang DD (张丹丹), Wei H (韦航), Qiu XH (邱晓红), *et al.* Rapid identification of shuixian tea in northern Fujian from different regions by proton transfer reaction-time of flight-mass Spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem* (分析化学), 2017, 45(6):914-921.
- 17 Chen WP (陈文品), Huang P (黄鹏), Yang CJ (扬程景), *et al.* Comparative study on Guangdong Phoenix Shuixian and oolong tea of Fujian Wuyi Shuixian[J]. *Guangdong Tea* (广东茶业), 2012, (05):20-22.
- 18 Soukoulis C, Cappellin L, Aprea E, *et al.* PTR-TOF-MS, a novel, rapid, high sensitivity and non-invasive tool to monitor volatile compound release during fruit post-harvest storage: the case study of apple ripening[J]. *Food Bioprocess Tech*, 2013, 6(10):2831-2843.
- 19 Chen XS (陈晓水), Hou HW (侯宏卫), Bian ZY (边照阳), *et al.* Research progress on application of GC-MS/MS [J]. *J Chin Mass Spectr Soc* (质谱学报), 2013, 34(05):308-320.
- 20 Soukoulis C, Cappellin L, Aprea E, *et al.* PTR-TOF-MS, a novel, rapid, high sensitivity and non-invasive tool to monitor volatile compound release during fruit post-harvest storage: the case study of apple ripening[J]. *Food Bioprocess Tech*, 2013, 6(10):2831-2843.
- 21 López JAS, Wellinger M, Gloess AN, *et al.* Extraction kinetics of coffee aroma compounds using a semi-automatic machine: On-line analysis by PTR-TOF-MS [J]. *Int J Mass Spectrom*, 2016, 401:22-30.
- 22 Meng LZ (孟令芝). Organic spectral analysis (有机波谱分析) [M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2009:12-14.

(上接第 1169 页)

- 8 Chen SG, Qiang S. Recent advances in tenuazonic acid as a potential herbicide[J]. *Pestic Biochem Phys*, 2017, 01:003.
- 9 Horiuchi M, Tokuda, *et al.* Porritoxins, metabolites of *Alternaria porri*, as anti-tumor-promoting active compounds[J]. *Nat Prod Res*, 2006, 20:161-166.
- 10 Zhang XY, Zhang Y, Qi SH, *et al.* Diverse deep-sea fungi from the South China Sea and their antimicrobial activity [J]. *Current Microbiology*, 2013, 67:525-530.
- 11 MA X (马宣), NONG XH (农旭华), Qi SH (漆淑华), *et al.* N-containing compounds of marine-derived fungus *Aspergillus* sp. SCSIO 41501 [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2017, 29:1136-1140.
- 12 Shi X, Wei W, Zhang WJ, *et al.* New tricycloalternarenes from fungus *Alternaria* sp [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2015, 17:143-148.
- 13 SUN H (孙红), GAO SS (高书山) Li M (李明晓), *et al.* Chemical constituents of marine mangrove-derived endophytic fungus *Alternaria tenuissima* EN-192 [J]. *Chin J Oceanol Limnol* (中国海洋科学与湖泊学杂志), 2013, 31:464-470.
- 14 Yuan I, Zhao PJ, Ma J, *et al.* Tricycloalternarenes A-E: Five new mixed terpenoids from the endophytic fungal strain *Alternaria alternate* Ly83 [J]. *Helv Chim*, 2008, 91:1588-1594.
- 15 Ralph-Peter N, Wolfgang G. New tricycloalternarenes produced by the phytopathogenic fungus *Alternaria alternate* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52:593-599.
- 16 Bernd L, Renate E, Wolfgang G, *et al.* Tricycloalternarenes produced by *Alternaria alternata* related to ACTG-toxins [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46:297-303.
- 17 Shi ZZ, Miao FP, Fang ST, *et al.* Sesteralterin and Tricycloalterfurenes A-D: terpenes with rarely occurring frameworks from the Marine-Alga-Epiphytic Fungus *Alternaria alternata* k21-1 [J]. *J Nat Prod*, 2017, 80:2524-2529.
- 18 Yuan L (袁琳), Huang WZ (黄文忠) Zhao PJ (赵沛基), *et al.* Mixed terpenoids from an *Endophyte alternaria* sp. Ly81 cultivated on *Maytenus hookeri* [J]. *Chin New Drugs* (中国新药杂志), 2013, 21:1823-1826.
- 19 Wang QX, Bao L, Yang XL, *et al.* Tricycloalternarenes F-H: Three new mixed terpenoids produced by an endolichenic fungus *Ulocladium* sp. using OSMAC method [J]. *Fitoterapia*, 2013, 85:8-13.
- 20 Yoiprommarat S, Srichomthong K, Deelai S, *et al.* Secondary metabolites of the marine fungus *Paradendryphiella arenariae* BCC 17999 [J]. *Bot Mar*, 2015, 58:331-422.