

岛津 Off-Flavor 气味分析系统检测茶叶中香气成分

GCMSMS-196

摘要： 本文利用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样器结合 Off-Flavor 气味分析数据库建立了 150 种气味物质的检测方法，并用该方法对市售某品牌绿茶、红茶、乌龙茶和普洱茶等茶叶中的气味物质进行定性和半定量分析。本方法操作简便，分析速度快，能够有效检测茶叶中的各种香气成分。

关键词： Off-Flavor 气味分析系统 茶叶 香气成分

茶叶香气是茶叶中的挥发性香气组分，包括醇、醛、酮、酸、酯、内酯、酚、杂环、过氧化物、硫化物等 11 类约 700 种化合物，茶树品种、树龄、生长环境、制茶工艺、储藏方法等都会导致成品茶中香气组成、香气物质百分含量有较大差异。茶叶香气是决定茶叶品质的重要因素之一，因此茶叶香气分析一直受到茶叶研究者的关注。

茶叶香气主要通过气相色谱 - 质谱联用仪检测，茶叶香气的提取和分离是茶叶香气分析的基础。固相微萃取是一种新型非溶剂型选择性萃取法，因其成本

低、精度高、重现性好、操作简便等特点而广泛应用于食品、环境行业。

本文利用岛津 AOC-6000 多功能自动进样器和 GCMS-TQ8050 NX 结合岛津气味分析数据库，在无需标准品的情况下，创建出 150 种挥发性物质 MRM 和 SCAN 同时扫描的分析方法，不仅可以简单快速地筛查茶叶中的各种香气成分，给出半定量结果，还可以得到数据库以外香气成分的信息。可为茶叶香气成分的研究提供帮助。

■ 实验部分

1.1 仪器与试剂

岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8050 NX
AOC-6000 多功能自动进样器

1.2 分析条件

1.2.1 SPME 参数

SPME 纤维：SPME FIB_P_100/10, PDMS

老化温度：260°C

平衡温度：80°C

1.2.1 GC-MS/MS 参数

色谱柱：InertCap Pure-Wax, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温程序：50°C (5 min) _10°C /min_250°C (10 min)

进样口温度：250°C

载气压力：83.5 kPa

平衡时间：5 min

萃取时间：30 min

解吸时间：2 min

进样方式：分流进样

分流比：5:1

离子源温度：200°C

接口温度：250°C

检测器电压：调谐电压 +0.3 kv

采集方式：FASST (SCAN+MRM 同时采集)

■ 样品前处理

称取 1.0 g 粉碎均匀的茶叶样品，置于顶空瓶中密封，采用 AOC-6000 固相微萃取（SPME）装置按照 1.2 方法进行在线样品前处理，用 GCMS-TQ8050 NX 进行检测。

■ 结果与讨论

3.1 气味分析方法建立流程

采用气味分析方法包中的 TQ_MS_Wax_AART 方法采集 C9~C30 正构烷烃标品，用于计算气味物质的保留时间。正构烷烃标品色谱图见图 1。使用 TQ_MS_Wax_Correct_MRM 方法测定 4- 溴氟苯、1,2- 二氯苯 -d4、苊 -d10 等 3 个校正内标，校正内标标品色谱图见图 2。

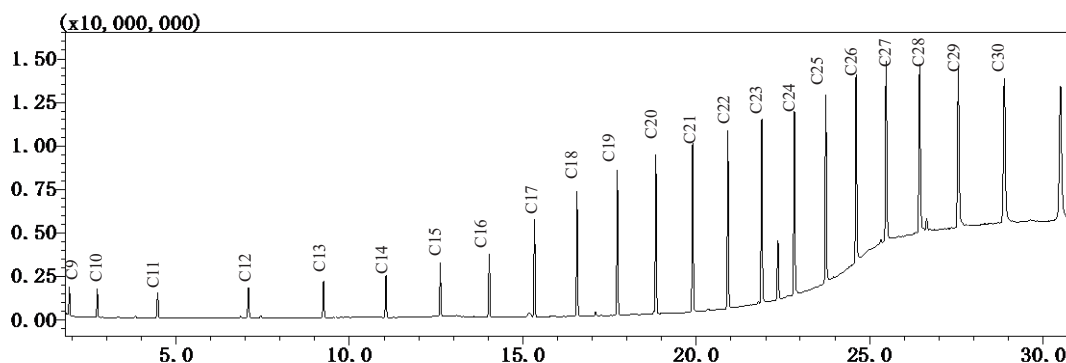


图 1 正构烷烃标品色谱图

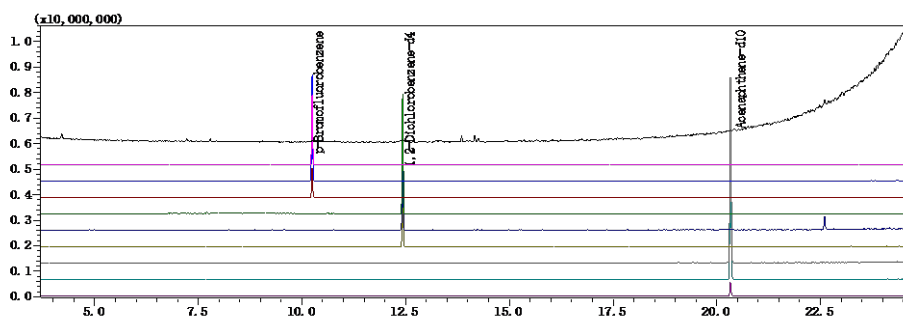


图 2 校正内标标品色谱图

利用以上所得数据及 Off-Flavor 气味分析数据库自动创建 150 种气味物质的定性半定量方法。Off-Flavor 气味分析数据库创建方法界面和方法创建完成界面见图 3。

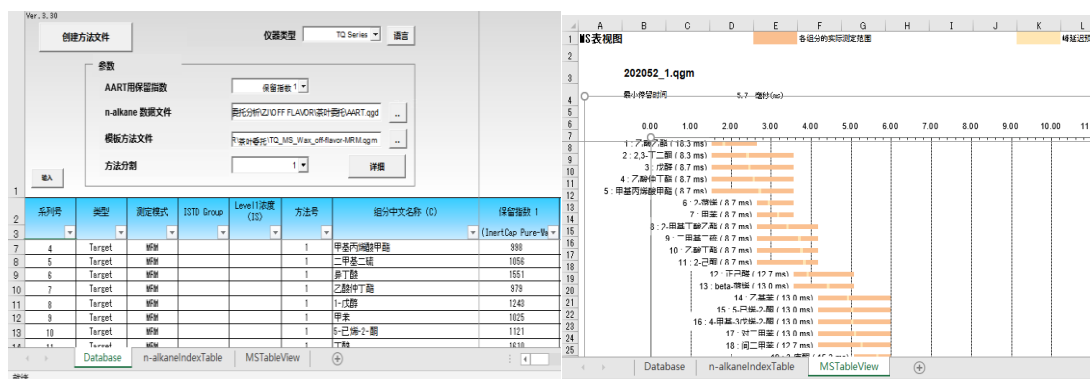


图 3 Off-Flavor 气味分析数据库方法创建界面

3.2 茶叶样品测试

利用创建的方法对市售的绿茶、红茶、乌龙茶、普洱茶样品进行检测,得到样品色谱图和筛查结果如下。另外,对 150 种挥发性物质外的主要未知化合物通过 NIST 谱库定性,结果见下表。

3.2.1 绿茶样品测试结果

分别称取 3 种市售绿茶样品 1.0 g 至 20 mL 的顶空瓶中,加盖密封。按照 1.2 方法进行处理并测试,得到测试结果如下。

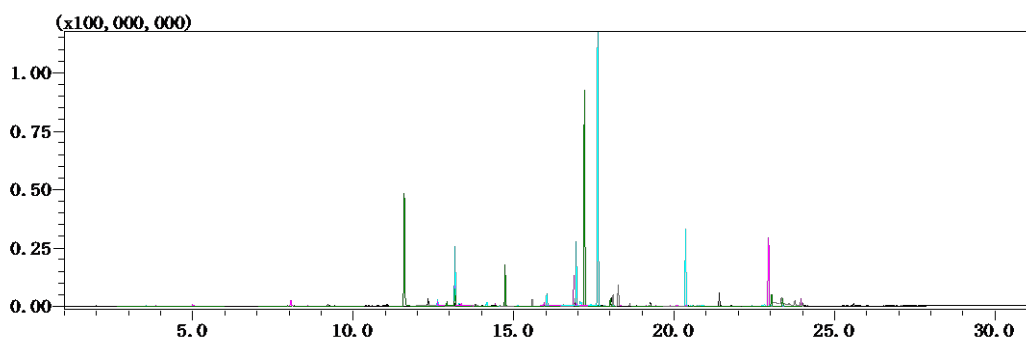


图 4 绿茶样品色谱图

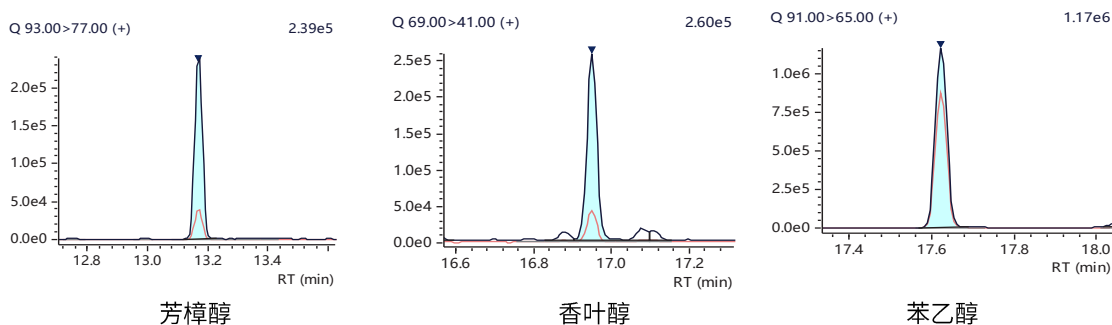


图 5 绿茶样品中部分组分 MRM 图

表 1 绿茶样品气味分析系统筛查结果

No.	名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	绿茶 1 (pg/mg)	绿茶 2 (pg/mg)	绿茶 3 (pg/mg)	气味特征
1	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6	1.85	0.03	1.27	N.D	菠萝香味
2	2,3- 丁二酮	Diacetyl	431-03-8	2.43	0.28	0.31	0.21	黄油香味
3	戊醛	Pentanal	110-62-3	1.99	3.98	3.69	3.77	杏仁味, 麦芽味
4	正己醛	Hexanal	66-25-1	3.85	0.08	0.06	0.03	青草气, 苹果香味
5	4- 甲基 -3 戊烯 -2- 酮	Mesityl oxide	141-79-7	5.00	0.18	0.23	0.14	甜味
6	1- 戊醇	1-Pentanol	71-41-0	8.06	0.75	0.87	0.54	香油味
7	苯乙烯	Styrene	100-42-5	7.96	0.01	N.D	0.01	香油味
8	2- 甲基吡嗪	2-Methylpyra-zine	109-08-0	8.17	0.03	0.08	0.03	爆米花的香味
9	3- 羟基 -2- 丁酮	Acetoin	513-86-0	8.58	0.30	0.36	0.45	奶油香气
10	正辛醛	Octanal	124-13-0	8.78	0.14	N.D	N.D	脂蜡香, 茉莉花香

11	2-乙基吡嗪	2-Ethylpyrazine	13925-00-3	9.57	0.01	0.04	0.01	花生酱香, 木香
12	乙二醇单丁醚	Butyl cellosolve	111-76-2	10.89	N.D	N.D	0.06	甜味, 醚味
13	1,2,4,5-四甲苯	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	95-93-2	11.31	N.D	0.01	N.D	甜味
14	乙酸	Acetic acid	64-19-7	11.59	31.6	29.7	27.0	酸味
15	2-乙基己醇	2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	12.33	0.45	0.41	0.65	青香, 玫瑰花香
16	癸醛	n-Decanal	112-31-2	12.44	0.06	0.06	0.10	脂蜡香, 橙皮香
17	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	12.63	0.32	0.26	0.14	杏仁味, 焦糖味
18	2-壬基醇	2-Nonanol	628-99-9	12.93	0.05	0.05	0.04	黄瓜味
19	2-甲氧基-3-异丁基吡嗪	2-Isobutyl-3-methoxy pyrazine	24683-00-9	12.67	0.01	0.02	N.D	香料味, 青椒味
20	芳樟醇	Linalool	78-70-6	13.17	5.88	4.17	3.50	花香, 薰衣草香
21	异佛尔酮	Isophorone	78-59-1	13.69	0.05	0.02	0.02	薄荷香, 樟脑味
22	苯乙醛	Phenylacetaldehyde	122-78-1	14.31	0.15	0.10	0.07	甜味, 蜂蜜味
23	薄荷脑	L-Menthol	89-78-1	14.42	0.03	N.D	0.06	香味, 薄荷味
24	苯乙酮	Acetophenone	98-86-2	14.43	0.07	0.06	0.06	芳香味, 杏仁味
25	马鞭烯醇	Verbenol	473-67-6	14.80	0.08	0.09	0.07	甜味, 薄荷味
26	2-羟基苯甲醛	Salicylaldehyde	90-02-8	14.77	0.01	N.D	0.01	草药味, 烤面包味
27	α -松油醇	alpha-Terpineol	98-55-5	15.13	0.29	0.24	0.80	薄荷味、茴香味
28	十二醛	n-Dodecanal	112-54-9	15.34	0.36	0.31	0.42	脂肪香气, 类似松叶油和橙油的强烈香气
29	水杨酸甲酯	Methyl salicylate	119-36-8	16.04	0.37	0.34	0.45	薄荷味
30	香叶醇	Geraniol	106-24-1	16.95	2.06	1.59	2.53	天竺葵香气, 玫瑰香气
31	2-甲基萘	2-Methylnaphthalene	91-57-6	16.94	0.02	0.03	0.03	甜味
32	愈创木酚	Guaiacol	90-05-1	17.01	0.01	0.01	0.01	甜味, 药味
33	alpha-紫罗酮	alpha-Ionone	127-41-3	17.02	0.07	0.10	0.03	暖的木香, 紫罗兰香气
34	苯甲醇	Benzyl alcohol	100-51-6	17.21	12.8	12.0	2.05	甜味, 芳香味
35	1-甲基萘	1-Methylnaphthalene	90-12-0	17.35	0.02	0.02	0.02	甜味
36	苯乙醇	2-Phenylethanol	60-12-8	17.62	10.6	5.71	1.41	蜂蜜、香料、玫瑰、丁香花香气
37	beta-紫罗酮	beta-Ionone	79-77-6	18.02	0.67	0.90	0.30	紫罗兰和海藻香气
38	庚酸	Enanthic acid	111-14-8	18.10	4.19	2.58	1.49	青香, 橙香
39	十二醇	1-Dodecanol	112-53-8	18.34	0.15	0.15	0.12	蜡脂香气
40	辛酸	Caprylic acid	124-07-2	19.26	2.71	3.90	2.89	奶酪味
41	4-甲基苯酚	p-Cresol	106-44-5	19.44	0.02	0.02	0.05	草药气味

42	乙二醇苯醚	2-Phenoxyethanol	122-99-6	20.08	0.06	0.04	0.10	甜味, 花香味
43	丙位癸内酯	gamma-Decalactone	706-14-9	20.16	0.01	N.D	0.01	脂肪和桃子香气
44	壬酸	Pelargonic acid	112-05-0	20.36	12.5	15.9	11.4	青香味, 油脂香味
45	丁香酚	Eugenol	97-53-0	20.35	0.01	0.01	0.02	干甜的花香和辛香, 丁香油香气
46	4-乙基苯酚	p-Ethylphenol	123-07-9	20.39	0.01	0.01	0.03	香料味
47	1-十四醇	1-Tetradecanol	112-72-1	20.50	0.06	0.08	0.11	椰子香气
48	己内酰胺	Caprolactam	105-60-2	20.52	0.07	0.08	0.09	杏仁味, 焦糖味
49	正癸酸	Capric acid	334-48-5	21.41	3.04	4.30	2.41	油脂味
50	4-丙烯基-2-甲氧基苯酚	Isoeugenol	97-54-1	22.08	0.05	0.04	0.06	芳香气味的
51	香豆素	Coumarin	91-64-5	23.04	0.41	0.28	0.38	甜味, 青香味
52	二苯甲酮	Benzophenone	119-61-9	23.35	0.16	0.12	0.12	杏仁味, 焦糖味
53	苯乙酸	Phenylacetic acid	103-82-2	23.96	1.37	1.74	N.D	花香味, 蜂蜜味
54	香兰素	Vanillin	121-33-5	24.00	0.65	0.47	0.55	香草味

注: N.D 表示未检测出。

表 2 绿茶样品 SCAN 定性结果

No.	名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	绿茶 1	绿茶 2	绿茶 3	气味特征
					相似度 %	相似度 %	相似度 %	
1	反式芳樟醇氧化物	trans-Linalool oxide	34995-77-2	12.01	81	82	81	强烈木香花香气, 樟脑味
2	丁酸顺式-3-己烯酯	cis-3-Hexenyl butyrate	16491-36-4	14.00	-	-	92	水果青香, 奶油芳香
3	亚硝酸异戊酯	Isoamyl nitrite	110-46-3	14.02	-	81	-	水果香味
4	二甘醇单乙醚	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-	111-90-0	14.14	92	-	88	微弱特殊愉快气味
5	糠醇	2-Furanmethanol	98-00-0	14.58	85	86	89	微弱香气, 焦香味
6	顺式-茉莉酮	Jasmone	488-10-8	18.05	88	-	-	茉莉花香, 芹菜籽香气
7	麦芽醇	Maltol	118-71-8	18.18	92	89	93	焦糖香, 草莓香
8	3-乙酰基吡咯	Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-	1072-82-8	18.25	90	90	92	花香, 清香, 酒香
9	反式-橙花叔醇	Nerolidol	40716-66-3	19.13	86	82	89	玫瑰、苹果香气
10	(+)-雪松醇	Cedrol	77-53-2	19.95	85	-	80	温和的杉木芳香
11	二氢猕猴桃内酯	Actinidiolide, dihydro	17092-92-1	22.13	85	90	81	香豆素香气, 麝香气息
12	邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl Phthalate	84-66-2	22.35	94	92	93	芳香族化合物的气味
13	苯甲酸	Benzoic acid	65-85-0	22.85	93	95	96	杏仁味, 焦糖味
14	植物醇	Phytol	150-86-7	24.59	94	93	89	芳香气味的
15	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate	84-74-2	25.26	90	87	93	芳香气味的

注: 本次定性检索结果给出的是相似度大于 80% 以上的化合物。

经查阅文献, 绿茶中的香气成分主要是青叶醇、紫罗酮、顺式-茉莉酮、橙花叔醇、芳樟醇、香叶醇、苯乙醛、吡嗪、呋喃衍生物等化合物。本实验中绿茶样品共检出 69 种香气成分, 检出的主要化合物有 2- 甲氧基 -3- 异丁基吡嗪、芳樟醇、香叶醇、alpha- 紫罗酮、beta- 紫罗酮、苯乙醇、反式芳樟醇氧化物、顺式-茉莉酮、反式-橙花叔醇等, 与文献报道的绿茶香气成分基本一致。

3.2.2 红茶样品测试结果

分别称取 3 种市售红茶样品 1.0 g 至 20 mL 的顶空瓶中, 加盖密封。按照 1.2 方法进行处理并测试, 得到测试结果如下。

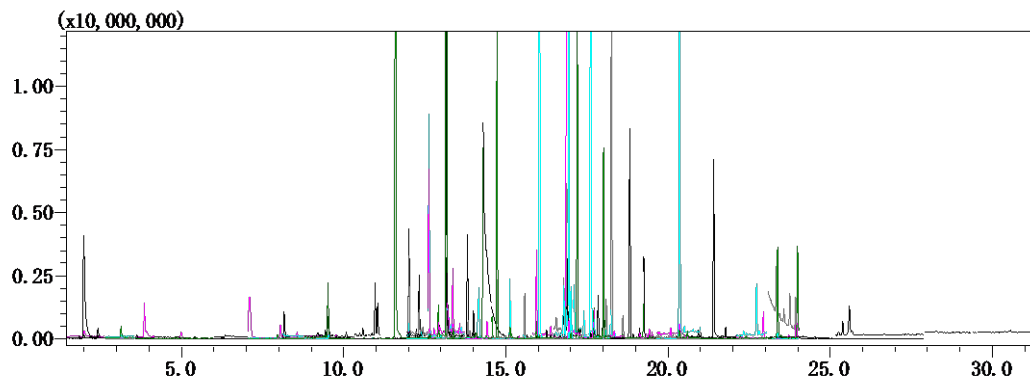


图 6 红茶样品色谱图

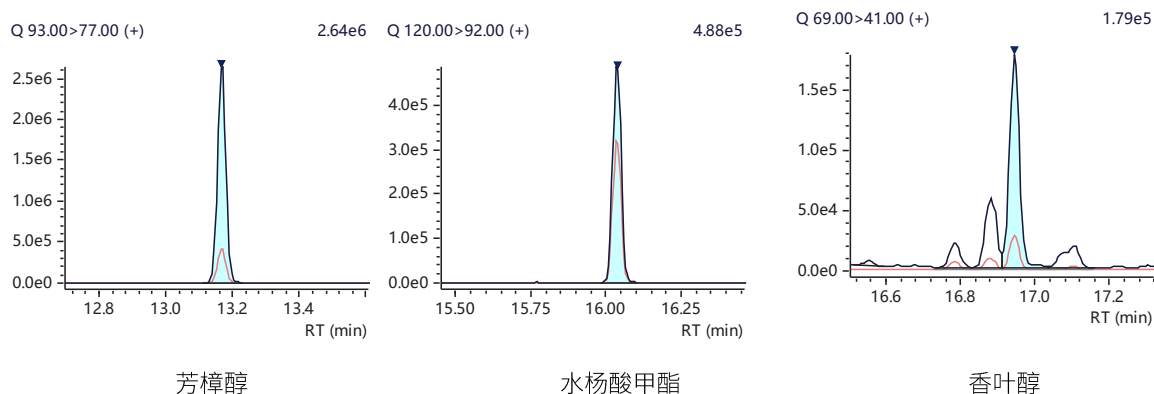


图 7 红茶样品中部分组分 MRM 图

表 3 红茶样品气味分析系统筛查结果

No.	名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	红茶 1 (pg/mg)	红茶 2 (pg/mg)	红茶 3 (pg/mg)	气味特征
1	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6	1.84	0.04	N.D	0.03	菠萝香味
2	2,3- 丁二酮	Diacetyl	431-03-8	2.43	0.51	0.26	0.82	黄油香味
3	戊醛	Pentanal	110-62-3	1.99	74.2	36.2	47.4	杏仁味, 麦芽味
4	正己醛	Hexanal	66-25-1	3.86	0.90	0.47	1.72	青草气, 苹果香味
5	4- 甲基 -3 戊烯 -2- 酮	Mesityl oxide	141-79-7	4.99	0.06	0.03	0.10	甜味
6	1- 戊醇	1-Pentanol	71-41-0	8.05	0.15	0.08	1.75	香油味
7	苯乙烯	Styrene	100-42-5	7.96	0.01	0.02	0.02	香油味

8	2- 甲基吡嗪	2-Methylpyra- zine	109-08-0	8.17	0.19	0.04	1.82	爆米花的香味
9	3- 羟基 -2- 丁酮	Acetoin	513-86-0	8.57	0.44	0.12	0.94	奶油香气
10	仲辛酮	2-Octanone	111-13-7	8.70	N.D	N.D	0.04	皂味
11	正辛醛	Octanal	124-13-0	8.77	0.03	N.D	0.13	脂蜡香, 茉莉花香
12	2- 乙基吡嗪	2-Ethylpyrazine	13925-00- 3	9.56	0.08	0.01	0.74	花生酱香, 木香
13	乙二醇单丁醚	Butyl cellosolve	111-76-2	10.88	0.01	0.01	0.01	甜味, 醚味
14	1,2,4,5- 四甲苯	1,2,4,5-Tetra- methylben- zene	95-93-2	11.31	0.01	0.01	0.01	甜味
15	乙酸	Acetic acid	64-19-7	11.59	24.0	14.1	70.6	酸味
16	2- 乙基己醇	2-Ethyl-1-hexa- nol	104-76-7	12.33	0.37	0.41	0.41	青香, 玫瑰花香
17	癸醛	n-Decanal	112-31-2	12.43	0.05	0.06	0.08	脂蜡香, 橙皮香
18	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	12.63	0.92	0.76	2.63	杏仁味, 焦糖味
19	2- 壬基醇	2-Nonanol	628-99-9	12.93	0.16	0.13	0.19	黄瓜味
20	2- 甲氧基 -3- 异丁基 吡嗪	2-Isobutyl-3-me- thoxy pyrazine	24683-00- 9	12.67	0.01	0.02	0.14	香料味, 青椒味
21	芳樟醇	Linalool	78-70-6	13.17	49.7	56.4	6.09	花香, 薰衣草香
22	5- 甲基呋喃醛	5-Methyl furfural	620-02-0	13.37	0.20	0.06	1.60	杏仁味, 焦糖味
23	异佛尔酮	Isophorone	78-59-1	13.68	0.01	0.02	0.05	薄荷香, 樟脑味
24	苯乙醛	Phenylacetalde- hyde	122-78-1	14.30	4.84	12.4	6.23	甜味, 蜂蜜味,
25	薄荷脑	L-Menthol	89-78-1	14.41	0.03	0.03	0.05	香味, 薄荷味
26	苯乙酮	Acetophenone	98-86-2	14.42	0.05	0.05	0.18	芳香味, 杏仁味
27	马鞭烯醇	Verbenol	473-67-6	14.80	0.03	0.02	N.D	甜味, 薄荷味
28	2- 甲基丁酸	2-Methyl butyric acid	116-53-0	14.74	2.77	1.23	9.55	奶酪味
29	2- 羟基苯甲醛	Salicylaldehyde	90-02-8	14.78	0.02	0.02	0.06	草药味, 烤面包味
30	α - 松油醇	alpha-Terpineol	98-55-5	15.13	1.01	1.02	0.27	薄荷味, 茴香味
31	十二醛	n-Dodecanal	112-54-9	15.34	0.30	0.25	0.39	脂肪香气, 类似松 叶油和橙油的强烈 香气
32	水杨酸甲酯	Methyl salicylate	119-36-8	16.04	3.62	3.26	7.48	薄荷味
33	香叶醇	Geraniol	106-24-1	16.95	1.51	1.67	27.4	天竺葵香气, 玫瑰 香气
34	2- 甲基萘	2-Methylnaph- thalene	91-57-6	16.93	0.03	0.03	0.03	甜味
35	愈创木酚	Guaiacol	90-05-1	17.01	0.02	0.01	0.02	甜味, 药味
36	alpha- 紫罗酮	alpha-Ionone	127-41-3	17.01	0.30	0.24	0.32	暖的木香, 紫罗兰 香气
37	苯甲醇	Benzyl alcohol	100-51-6	17.20	1.86	1.78	30.7	甜味, 芳香味
38	1- 甲基萘	1-Methylnaph- thalene	90-12-0	17.34	0.02	0.02	0.02	甜味

39	苯乙醇	2-Phenylethanol	60-12-8	17.62	7.53	4.63	32.1	蜂蜜、香料、玫瑰、丁香花香气
40	beta- 紫罗酮	beta-Ionone	79-77-6	18.02	1.45	1.27	2.39	紫罗兰和海藻香气
41	庚酸	Enanthic acid	111-14-8	18.09	1.72	1.59	5.17	青香, 橙香, 皂香
42	十二醇	1-Dodecanol	112-53-8	18.34	0.14	0.12	0.13	蜡脂香气
43	4- 乙基 -2- 甲氧基苯酚	p-Ethylguaiacol	2785-89-9	18.92	0.01	N.D	0.01	香辛料和丁香油香气
44	辛酸	Caprylic acid	124-07-2	19.25	4.40	2.98	6.66	奶酪味
45	4- 甲基苯酚	p-Cresol	106-44-5	19.43	N.D	N.D	0.21	草药气味
46	乙二醇苯醚	2-Phenoxyethanol	122-99-6	20.08	0.05	0.05	0.13	甜味, 花香味
47	丙位癸内酯	gamma-Decalactone	706-14-9	20.16	0.02	0.01	0.06	脂肪和桃子香气
48	壬酸	Pelargonic acid	112-05-0	20.35	15.3	10.5	19.5	青香味, 油脂香味
49	丁香酚	Eugenol	97-53-0	20.34	0.10	0.07	0.08	干甜的花香和辛香, 丁香油香气
50	4- 乙基苯酚	p-Ethylphenol	123-07-9	20.39	0.02	0.01	0.04	香料味
51	1- 十四醇	1-Tetradecanol	112-72-1	20.50	0.09	0.10	0.13	椰子香气
52	己内酰胺	Caprolactam	105-60-2	20.51	0.09	0.08	0.08	杏仁味, 焦糖味
53	正癸酸	Capric acid	334-48-5	21.41	3.60	2.09	6.93	油脂味
54	4- 丙烯基 -2- 甲氧基苯酚	Isoeugenol	97-54-1	22.07	0.07	0.04	0.07	芳香气味
55	香豆素	Coumarin	91-64-5	23.03	0.01	0.01	0.18	甜味, 青香味
56	二苯甲酮	Benzophenone	119-61-9	23.34	0.10	0.10	0.15	杏仁味, 焦糖味
57	苯乙酸	Phenylacetic acid	103-82-2	23.95	0.86	0.76	2.22	花香味, 蜂蜜味
58	香兰素	Vanillin	121-33-5	23.99	1.46	0.91	1.54	香草味

表 4 红茶样品 SCAN 定性结果

No.	名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	红茶 1	红茶 2	红茶 3	气味特征
					相似度 %	相似度 %	相似度 %	
1	2- 甲基丁醛	Butanal, 2-methyl-	96-17-3	1.99	91	88	90	咖啡香气, 水果、巧克力味
2	异戊醛	Butanal, 3-methyl-	590-86-3	2.01	89	87	91	果香, 脂香, 动物香, 杏仁香
3	反式 -2- 己烯醛	2-Hexenal, (E)-	6728-26-3	7.12	88	92	88	新鲜水果、绿叶清香气
4	2- 庚醇	2-Heptanol	543-49-7	9.52	90	-	-	鲜柠檬香气, 青草 - 草药气味, 略有醚香和油香
5	正己醇	1-Hexanol	111-27-3	10.08	93	85	92	脂肪香, 水果香气
6	2- 己烯醇	trans-2-Hexenol	2305-21-7	10.97	93	91	90	青香, 果香, 蔬菜香, 草香
7	反式芳樟醇氧化物	trans-Linalool oxide	34995-77-2	12.01	90	90	91	木香花香气, 樟脑味

8	2-乙酰基咪喃	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	1192-62-7	12.39	-	-	92	甜味和焦糖香气
9	异丁酸叶醇酯	cis-3-Hexenyl iso-butyrate	41519-23-7	14.01	82	-	-	玫瑰香气, 香蕉和葡萄香味
10	二甘醇单乙醚	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-	111-90-0	14.13	91	91	90	微弱特殊愉快气味
11	糠醇	2-Furanmethanol	98-00-0	14.58	92	-	92	微弱香气, 焦香味
12	3-甲基戊酸	Pentanoic acid, 3-methyl-	105-43-1	16.26	-	-	88	酸的草药气味, 青草香
13	反式-2-己烯酸	2-Hexenoic acid	1191-04-4	18.22	92	90	90	特殊持久的油脂香气
14	3-乙酰基吡咯	Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-	1072-82-8	18.25	-	-	92	花香, 清香, 酒香
15	反式-橙花叔醇	Nerolidol	40716-66-3	19.12	85	88	89	玫瑰、苹果香气
16	5-甲基-2-苯基-2-己醛	5-Methyl-2-phenyl-2-hexenal	21834-92-4	19.44	83	-	-	苦可可、坚果、蜜糖、烘烤和青草香味
17	香叶酸	Geranic acid	459-80-3	22.01	-	-	89	油脂青香、蔬果香气
18	二氢猕猴桃内酯	Actinidiolide, dihydro	17092-92-1	22.13	84	89	92	香豆素香气, 麝香气息
19	邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl Phthalate	84-66-2	22.34	91	89	81	微弱的芳香族化合物的气味
20	苯甲酸	Benzoic acid	65-85-0	22.86	95	90	95	杏仁味, 焦糖味
21	植物醇	Phytol	150-86-7	24.59	94	94	91	芳香气味
22	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate	84-74-2	25.26	93	93	94	芳香气味

注：本次定性检索结果给出的是相似度大于 80% 以上的化合物。

经查阅文献, 红茶中的香气成分主要是醇类, 如香叶醇、芳樟醇、橙花醇、苯甲醇、苯乙醇等。此外, 香叶酸、芳樟醇氧化物、愈创木酚、2-己烯醛、水杨酸甲酯等化合物也是红茶中常检出的香气成分。本实验中红茶样品共检出 80 种香气成分, 检出的主要化合物有芳樟醇、 α -松油醇、香叶醇、苯甲醇、苯乙醇、2-庚醇、正己醇、糠醇、反式-橙花叔醇、水杨酸甲酯、愈创木酚、 α -紫罗酮、 β -紫罗酮、香兰素等, 与文献报道的红茶香气成分基本一致。

3.2.3 乌龙茶样品测试结果

分别称取 3 种市售乌龙茶样品 1.0 g 至 20 mL 的顶空瓶中, 加盖密封。按照 1.2 方法进行处理并测试, 得到测试结果如下。

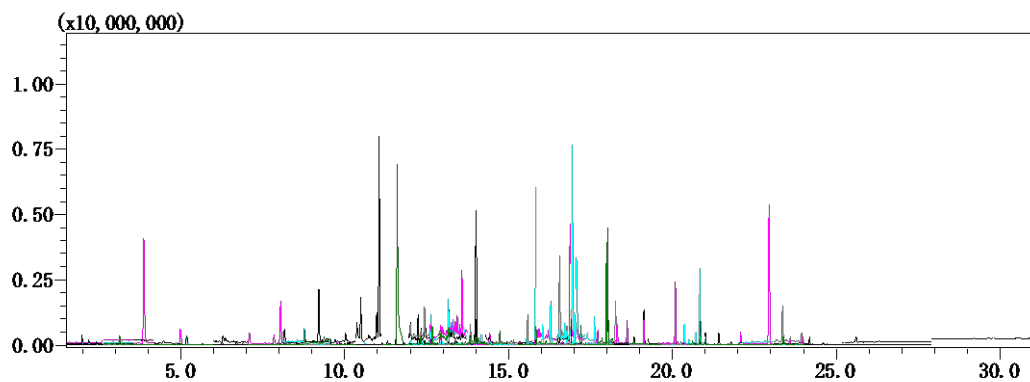


图 8 乌龙茶样品色谱图

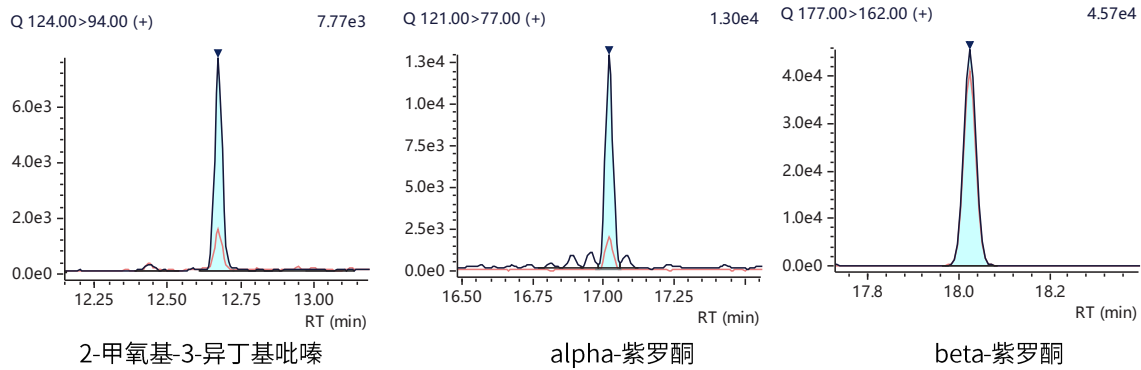


图9 乌龙茶样品中部分组分 MRM 图

表5 乌龙茶样品气味分析系统筛查结果

No.	名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	乌龙茶 1 (pg/mg)	乌龙茶 2 (pg/mg)	乌龙茶 3 (pg/mg)	气味特征
1	2,3- 丁二酮	Diacetyl	431-03-8	2.43	N.D	0.13	N.D	黄油香味
2	正己醛	Hexanal	66-25-1	3.88	2.13	2.60	2.51	青草气, 苹果香味
3	4- 甲基 -3 戊烯 -2- 酮	Mesityl oxide	141-79-7	4.99	0.09	0.20	0.22	甜味
4	2- 庚酮	2-Heptanone	110-43-0	6.36	0.04	0.03	0.03	皂香
5	双戊烯	Limonene	138-86-3	6.70	0.07	0.09	0.09	薄荷味, 柑橘味
6	1- 戊醇	1-Pentanol	71-41-0	8.05	0.37	N.D	N.D	香油味
7	苯乙烯	Styrene	100-42-5	7.96	N.D	0.01	N.D	香油味
8	2- 甲基吡嗪	2-Methylpyrazine	109-08-0	8.16	0.09	0.12	0.08	爆米花的香味
9	乙酸己酯	n-Hexyl acetate	142-92-7	8.28	N.D	N.D	0.13	水果味, 香草味
10	3- 羟基 -2- 丁酮	Acetoin	513-86-0	8.57	N.D	N.D	0.06	奶油香气
11	仲辛酮	2-Octanone	111-13-7	8.70	0.03	N.D	N.D	皂味
12	正辛醛	Octanal	124-13-0	8.78	0.62	0.80	0.64	脂蜡香, 茉莉花香
13	(E)-2- 庚烯醛	trans-2-Heptenal	18829-55-5	9.38	0.63	N.D	N.D	脂肪香, 杏仁香
14	2- 乙基吡嗪	2-Ethylpyrazine	13925-00-3	9.56	0.03	0.05	0.03	花生酱香, 木香
15	1,2,4,5- 四甲苯	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	95-93-2	11.31	0.01	0.01	0.01	甜味
16	乙酸	Acetic acid	64-19-7	11.60	12.6	13.4	12.9	酸味
17	2- 乙基己醇	2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	12.33	0.06	0.08	0.08	青香, 玫瑰花香
18	癸醛	n-Decanal	112-31-2	12.44	0.28	0.29	0.27	脂蜡香、橙皮香
19	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	12.63	0.11	0.10	0.09	杏仁味, 焦糖味
20	2- 壬基醇	2-Nonanol	628-99-9	12.93	0.09	0.09	0.09	黄瓜味
21	2- 甲氧基 -3- 异丁基 吡嗪	2-Isobutyl-3-methoxy pyrazine	24683-00-9	12.67	0.04	0.04	0.03	香料味, 青椒味

22	芳樟醇	Linalool	78-70-6	13.17	0.32	0.37	0.44	花香, 薰衣草香
23	异佛尔酮	Isophorone	78-59-1	13.68	0.01	0.01	0.01	薄荷香, 樟脑味
24	苯乙醛	Phenylacetaldehyde	122-78-1	14.31	0.12	0.12	0.07	甜味, 蜂蜜味,
25	薄荷脑	L-Menthol	89-78-1	14.43	0.04	0.04	0.04	香味, 薄荷味
26	苯乙酮	Acetophenone	98-86-2	14.43	0.02	0.02	0.02	芳香味, 杏仁味
27	马鞭烯醇	Verbenol	473-67-6	14.80	0.11	0.06	0.09	甜味, 薄荷味
28	2-羟基苯甲醛	Salicylaldehyde	90-02-8	14.78	0.01	0.01	0.01	草药味, 烤面包味
29	α -松油醇	alpha-Terpineol	98-55-5	15.13	0.03	N.D	0.04	薄荷味, 茴香味
30	(E,E)-2,4-壬二烯醛	trans,trans-2,4-Nonadienal	5910-87-2	15.15	0.05	0.06	0.05	青香, 蜡脂香
31	马鞭草烯醇	Verbenone	1196-01-6	15.04	0.02	0.03	0.03	薄荷味, 茴香味
32	十二醛	n-Dodecanal	112-54-9	15.33	0.56	0.79	0.59	脂肪香气, 类似松叶油和橙油的强烈香气
33	水杨酸甲酯	Methyl salicylate	119-36-8	16.04	0.04	0.07	0.06	薄荷味
34	反式-2,4-癸二烯醛	trans,trans-2,4-Decadienal	25152-84-5	16.51	0.03	0.03	0.03	蜡脂味
35	香叶醇	Geraniol	106-24-1	16.95	0.50	0.66	0.72	天竺葵和玫瑰香气
36	2-甲基萘	2-Methylnaphthalene	91-57-6	16.93	0.01	0.01	0.01	甜味
37	α -紫罗酮	alpha-Ionone	127-41-3	17.01	0.16	0.16	0.13	暖木香, 紫罗兰香气
38	十一醇	1-Undecanol	112-42-5	17.11	0.22	0.18	0.21	柑橘的果香
39	苯甲醇	Benzyl alcohol	100-51-6	17.21	0.10	0.15	0.30	甜味, 芳香味
40	1-甲基萘	1-Methylnaphthalene	90-12-0	17.35	N.D	0.01	N.D	甜味
41	苯乙醇	2-Phenylethanol	60-12-8	17.62	0.07	0.08	0.15	蜂蜜、香料、玫瑰、丁香花香气
42	β -紫罗酮	beta-Ionone	79-77-6	18.02	0.72	0.68	0.60	紫罗兰和海藻香气
43	庚酸	Enanthic acid	111-14-8	18.10	0.49	0.49	0.47	青香, 橙香, 皂香
44	十二醇	1-Dodecanol	112-53-8	18.31	0.37	0.31	0.30	蜡脂香气
45	辛酸	Caprylic acid	124-07-2	19.26	0.74	0.71	0.63	奶酪味
46	壬酸	Pelargonic acid	112-05-0	20.36	0.77	0.75	0.55	青香味, 油脂香味
47	正癸酸	Capric acid	334-48-5	21.41	0.28	0.23	0.15	油脂味
48	4-丙烯基-2-甲氧基苯酚	Isoeugenol	97-54-1	22.08	0.25	N.D	0.13	芳香气
49	二苯甲酮	Benzophenone	119-61-9	23.36	0.06	0.07	0.05	杏仁味, 焦糖味
50	苯乙酸	Phenylacetic acid	103-82-2	23.96	0.72	0.68	0.66	花香味, 蜂蜜味
51	香兰素	Vanillin	121-33-5	24.00	0.03	0.03	0.03	香草味
52	肉桂酸	Cinnamic acid	621-82-9	26.67	0.03	0.04	0.02	有桂皮香气

表 6 乌龙茶样品 SCAN 定性结果

No.	名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	乌龙茶 1	乌龙茶 2	乌龙茶 3	气味特征
					相似度 %	相似度 %	相似度 %	
1	乙酸烯丙酯	Allyl acetate	591-87-7	1.59	85	90	91	咖啡香气, 水果、巧克力风味
2	壬醛	Nonanal	124-19-6	10.74	84	86	85	水果香味
3	顺式芳樟醇氧化物	cis-Linalool oxide	5989-33-3	11.57	85	83	85	新鲜水果、绿叶清香气
4	反式芳樟醇氧化物	trans-Linalool oxide	34995-77-2	12.01	84	85	87	炒花生香气, 巧克力、奶油风味
5	α -法呢烯	.alpha.-Farnesene	502-61-4	15.83	93	94	93	樟脑味
6	橙花醇	Nerol	106-25-2	16.95	86	87	90	鲜柠檬香气, 青草-草药气味, 略有醚香和油香
7	反式-橙花叔醇	Nerolidol	40716-66-3	19.13	91	87	87	脂肪和水果香气
8	二氢猕猴桃内酯	Actinidiolide, dihydro	17092-92-1	22.13	90	90	89	青香, 果香、蔬菜香和草香
9	植物醇	Phytol	150-86-7	24.60	94	94	95	木香花香气, 樟脑味

注: 本次定性检索结果给出的是相似度大于 80% 以上的化合物。

经查阅文献, 乌龙茶中的香气成分主要有苯甲醇、橙花叔醇、紫罗酮类、芳樟醇及其氧化物、 α -法尼烯、植醇等。本实验中乌龙茶样品共检出 61 种香气成分, 检出的主要化合物有 α -紫罗酮、 β -紫罗酮、苯甲醇、顺式芳樟醇氧化物、反式芳樟醇氧化物、 α -法尼烯、反式-橙花叔醇、植物醇、橙花醇等, 与文献报道的乌龙茶香气成分基本一致。

3.2.4 普洱茶样品测试结果

分别称取 3 种市售普洱茶样品 1.0 g 至 20 mL 的顶空瓶中, 加盖密封。按照 1.2 方法进行处理并测试, 得到测试结果如下。

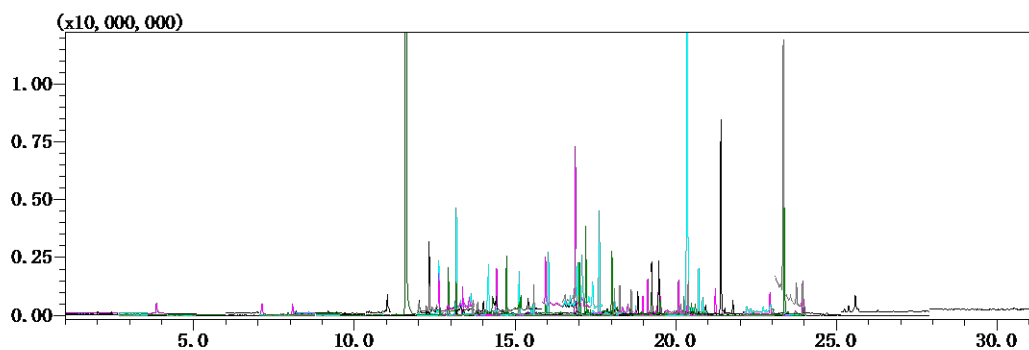


图 10 普洱茶样品色谱图

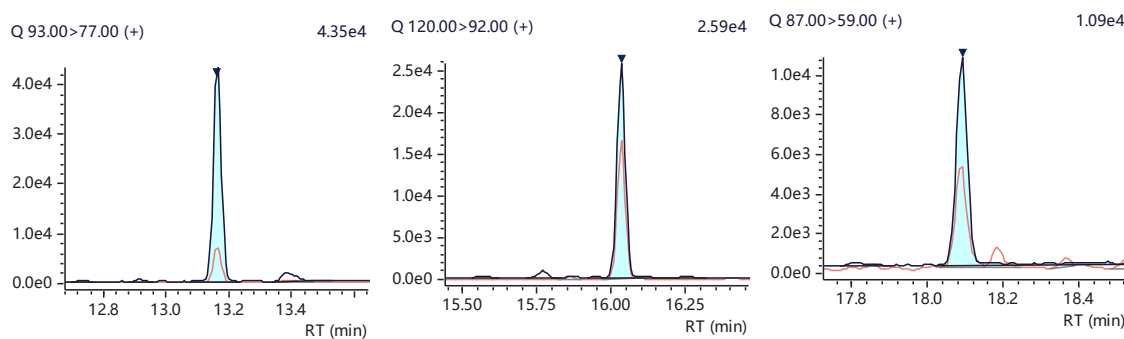


图 11 普洱茶样品中部分组分 MRM 图

表 7 普洱茶样品气味分析系统筛查结果

No.	名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	普洱茶 1 (pg/mg)	普洱茶 2 (pg/mg)	普洱茶 3 (pg/mg)	气味特征
1	2,3- 丁二酮	Diacetyl	431-03-8	2.44	0.20	0.17	0.26	黄油香味
2	戊醛	Pentanal	110-62-3	2.02	2.76	1.34	1.07	杏仁味, 麦芽味
3	正己醛	Hexanal	66-25-1	3.84	0.38	0.13	1.18	青草气、苹果香味
4	4- 甲基 -3 戊烯 -2- 酮	Mesityl oxide	141-79-7	4.99	0.01	0.01	0.01	甜味, 化学味
5	2- 庚酮	2-Heptanone	110-43-0	6.33	N.D	0.01	N.D	皂香
6	1- 戊醇	1-Pentanol	71-41-0	8.07	0.10	0.07	0.29	香油味
7	苯乙烯	Styrene	100-42-5	7.93	0.01	N.D	0.01	香油味
8	2- 甲基吡嗪	2-Methylpyrazine	109-08-0	8.18	0.04	0.06	0.02	爆米花的香味
9	仲辛酮	2-Octanone	111-13-7	8.68	0.02	0.02	0.01	皂味
10	正辛醛	Octanal	124-13-0	8.75	0.04	N.D	0.13	脂蜡香, 茉莉花香
11	2- 乙基吡嗪	2-Ethylpyrazine	13925-00-3	9.56	N.D	0.01	N.D	花生酱香, 木香
12	2- 壬酮	2-Nonanone	821-55-6	10.66	N.D	0.04	N.D	青香, 热奶香
13	1,2,4,5- 四甲苯	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	95-93-2	11.29	0.01	0.01	0.01	甜味
14	乙酸	Acetic acid	64-19-7	11.59	36.3	30.5	18.7	酸味
15	2- 乙基己醇	2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	12.33	0.46	0.20	0.13	青香, 玫瑰花香
16	癸醛	n-Decanal	112-31-2	12.42	0.08	0.05	0.04	脂蜡香, 橙皮香
17	2- 蒈酮	Camphor	76-22-2	12.56	0.13	0.10	0.14	樟脑味
18	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	12.63	0.26	0.10	0.23	杏仁味, 焦糖味
19	2- 壬基醇	2-Nonanol	628-99-9	12.92	0.07	0.06	0.14	黄瓜味
20	2- 甲氧基 -3- 异丁基 吡嗪	2-Isobutyl-3-methoxy pyrazine	24683-00-9	12.67	0.03	0.01	0.12	香料味, 青椒味
21	芳樟醇	Linalool	78-70-6	13.16	1.13	1.07	0.42	花香, 薰衣草香
22	异佛尔酮	Isophorone	78-59-1	13.68	0.09	0.23	0.10	薄荷香, 樟脑味
23	苯乙醛	Phenylacetaldehyde	122-78-1	14.30	0.42	0.14	0.14	甜味, 蜂蜜味

24	薄荷脑	L-Menthol	89-78-1	14.41	0.09	0.04	N.D	香味, 薄荷味
25	苯乙酮	Acetophenone	98-86-2	14.42	0.15	0.11	0.09	芳香味, 杏仁味
26	2- 甲基丁酸	2-Methyl butyric acid	116-53-0	14.75	N.D	0.98	N.D	奶酪味
27	2- 羟基苯甲醛	Salicylaldehyde	90-02-8	14.77	0.02	0.02	0.02	草药味, 烤面包味
28	α - 松油醇	alpha-Terpineol	98-55-5	15.13	0.82	2.18	0.31	薄荷味、茴香味、 脂肪香气, 类似松 叶油和橙油的强烈 香气
29	十二醛	n-Dodecanal	112-54-9	15.33	0.40	0.45	0.40	薄荷味
30	水杨酸甲酯	Methyl salicylate	119-36-8	16.03	0.19	0.13	0.09	天竺葵香气, 玫瑰 香气
31	香叶醇	Geraniol	106-24-1	16.95	0.17	0.22	0.16	甜味
32	2- 甲基萘	2-Methylnaphthalene	91-57-6	16.93	0.03	0.04	0.06	甜味, 药味
33	愈创木酚	Guaiacol	90-05-1	17.01	0.22	0.03	0.15	暖的木香, 紫罗兰 香气
34	alpha- 紫罗酮	alpha-Ionone	127-41-3	17.01	0.13	0.40	0.45	柑橘的果香
35	十一醇	1-Undecanol	112-42-5	17.08	0.18	0.32	0.18	甜味, 芳香味
36	苯甲醇	Benzyl alcohol	100-51-6	17.20	0.55	0.48	0.37	甜味
37	1- 甲基萘	1-Methylnaphthalene	90-12-0	17.34	0.03	0.03	0.05	蜂蜜、香料、玫瑰、 丁香花香气
38	苯乙醇	2-Phenylethanol	60-12-8	17.62	0.35	0.43	0.52	紫罗兰和海藻香气
39	beta- 紫罗酮	beta-Ionone	79-77-6	18.01	0.52	1.03	1.47	青香、橙香, 皂香
40	庚酸	Enanthic acid	111-14-8	18.09	1.25	0.76	0.86	香辛料、丁香油 香气
41	甲基丁香酚	Methyleugenol	93-15-2	18.76	0.07	0.08	0.06	香辛料、丁香油 香气
42	4- 乙基 -2- 甲氧基苯 酚	p-Ethylguaiacol	2785-89-9	18.98	0.09	0.01	0.07	奶酪味
43	辛酸	Caprylic acid	124-07-2	19.25	3.20	2.83	3.03	草药气味
44	4- 甲基苯酚	p-Cresol	106-44-5	19.13	0.16	0.14	0.04	甜味, 花香味
45	乙二醇苯醚	2-Phenoxyethanol	122-99-6	20.08	0.11	0.07	0.06	脂肪、桃子香气
46	丙位癸内酯	gamma-Decalactone	706-14-9	20.15	0.08	0.05	0.06	青香味, 油脂香味
47	壬酸	Pelargonic acid	112-05-0	20.35	13.6	13.2	15.4	香料味
48	4- 乙基苯酚	p-Ethylphenol	123-07-9	20.39	0.11	0.08	0.28	椰子香气
49	1- 十四醇	1-Tetradecanol	112-72-1	20.49	0.06	0.04	0.02	油脂味
50	正癸酸	Capric acid	334-48-5	21.41	4.07	3.53	4.93	甜味, 青香味
51	香豆素	Coumarin	91-64-5	23.03	0.02	0.02	0.01	杏仁味, 焦糖味
52	二苯甲酮	Benzophenone	119-61-9	23.35	0.61	0.09	0.06	花香味, 蜂蜜味
53	苯乙酸	Phenylacetic acid	103-82-2	23.95	0.97	0.74	0.83	香草味
54	香兰素	Vanillin	121-33-5	23.99	0.30	0.15	0.22	

表 8 普洱茶样品 SCAN 定性结果

No.	名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	普洱茶 1	普洱茶 2	普洱茶 3	气味特征
					相似度 %	相似度 %	相似度 %	
1	反式芳樟醇氧化物	trans-Linalool oxide	34995-77-2	12.01	84	90	81	果香、脂香、动物香、杏仁香
2	二甘醇单乙醚	Carbitol	111-90-0	14.14	91	92	92	水果香味
3	草蒿脑	Estragole	140-67-0	16.66	-	-	81	新鲜水果、绿叶清香气
4	1,2,3-三甲氧基苯	1,2,3-Trimethoxybenzene	634-36-6	18.17	93	92	93	炒花生香气, 巧克力、奶油味
5	1,2,4-三甲氧基苯	1,2,4-Trimethoxybenzene	135-77-3	19.47	94	94	91	樟脑味
6	3,7-二甲基辛醇	1-Octanol, 3,7-dimethyl-	106-21-8	20.71	88	-	-	鲜柠檬香气, 青草-草药味, 略有醚香和油香
7	二氢猕猴桃内酯	Actinidiolide, dihydro	17092-92-1	22.13	92	90	91	脂肪和水果香气
8	苯甲酸	Benzoic acid	65-85-0	22.86	95	94	95	青香, 果香, 蔬菜香, 草香
9	蒿本内酯	Ligustilide	81944-09-4	24.23	87	85	85	木香花香气, 樟脑味
10	植物醇	Phytol	150-86-7	24.60	94	95	94	玫瑰香气, 香蕉、葡萄味
11	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate	84-74-2	25.26	91	89	89	微弱特殊愉快气味

注: 本次定性检索结果给出的是相似度大于 80% 以上的化合物。

经查阅文献, 普洱茶中的香气成分主要有 1,2,3-三甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、2,6-二叔丁基对甲苯、芳樟醇、水杨酸甲酯、癸醛、芳樟醇及其氧化物、香叶醇、紫罗酮类、内酯等。本实验中普洱茶样品共检出 65 种香气成分, 检出的主要化合物有癸醛、苯甲醛、芳樟醇、水杨酸甲酯、alpha-紫罗酮、beta-紫罗酮、1,2,3-三甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、丙位癸内酯、反式芳樟醇氧化物、二氢猕猴桃内酯等, 与文献报道的普洱茶香气成分基本一致。

■ 结论

本文使用岛津 AOC-6000 多功能自动进样器和 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪结合 Off-Flavor 气味分析数据库对茶叶中的香气成分进行测定。通过测定正构烷烃和校正用内标, 在无需标准品的情况下, 创建出 150 种挥发性物质 MRM 和 SCAN 同时扫描的分析方法, 对茶叶中的气味物质进行定性和半定量分析。市售的绿茶、红茶、乌龙茶、普洱茶样品中均筛查和定性出多种香气成分, 该方法能有效用于茶叶香气成分的检测, 可为研究茶叶香气成分提供帮助。

岛津应用云

