

基于UHPLC-Q-TOF/MS^E技术分析武夷岩茶的化学成分

韩沙沙^{1,2}, 郑伟², 南易^{1,2}, 殷祥昶², 张洁², 陈晓娟², 季守平³, 马百平^{1,2*}

(1. 天津中医药大学研究生院, 天津 300193) (2. 军事科学院军事医学研究院辐射医学研究所, 北京 100850)

(3. 泉州师范学院海洋与食品学院, 福建泉州 362000)

摘要: 利用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法(UHPLC-Q-TOF/MS^E)结合UNIFI数据分析平台在线鉴定了武夷岩茶中104个化合物,包括茶多酚、茶色素、生物碱、氨基酸和脂质。通过主成分分析(PCA)及正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)发现了水仙和肉桂的化学成分具有明显差异,并筛选出19个显著差异性成分,其中水仙样品中表儿茶素、槲皮素-3-*O*-葡萄糖基-鼠李糖基-(对香豆酰基-阿拉伯糖基)葡萄糖苷、茶黄素-3-没食子酸酯等成分的相对含量较高;肉桂样品中5-*O*-对香豆酰基奎宁酸、表没食子儿茶素-3-*O*-(3-*O*-甲基)-没食子酸酯、杨梅素-3-*O*-半乳糖苷、山柰酚-3-*O*-葡萄糖苷等成分的相对含量较高。此方法可用于区分水仙和肉桂成品茶。该研究了解了武夷岩茶的化学组成并阐明了其两个主栽品种水仙和肉桂的化学成分差异性,对合理开发武夷岩茶的应用及药用价值具有指导意义,为武夷岩茶品种的鉴别提供科学依据。

关键词: 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱(UHPLC-Q-TOF/MS^E); 武夷岩茶; 化学成分; 品种鉴别; 差异性成分分析

文章编号: 1673-9078(2022)06-234-247

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.6.0962

Analysis of Chemical Components of Wuyi Rock Tea Based on UHPLC-Q-TOF/MS^E

HAN Shasha^{1,2}, ZHENG Wei², NAN Yi^{1,2}, YIN Xiangchang², ZHANG Jie², CHEN Xiaojuan², JI Shouping³, MA Baiping^{1,2*}

(1. Graduate School of Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China) (2. Institute of Radiation Medicine, Academy of Military Medical Sciences, Academy of Military Sciences, Beijing 100850, China)

(3. College of Oceanology and Food Sciences of Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China)

Abstract: A rapid identification of total 104 compounds in Wuyi rock tea was reported via ultra-high performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UHPLC-Q-TOF/MS^E) combined with the UNIFI data analysis platform, which includes tea polyphenols, tea pigments, alkaloids, amino acids, and lipids. Through principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA), it was found that chemical compositions of Shuixian and Rougui were significantly different, and 19 significant different components were screened out. Among them, the relative contents of epicatechin, quercetin-3-*O*-glucosyl-rhamnosyl-(*p*-coumaroyl-arabinosyl) glucoside, theaflavin-3-gallate and other components in the Shuixian samples were higher; the relative contents of 5-*O*-*p*-coumaroylquinic acid, epigallocatechin-3-*O*-(3-*O*-methyl)-gallate, myricetin-3-*O*-galactoside, myricetin-3-*O*-glucoside and other components in the Rougui samples were higher. This method can be used to distinguish processed Shuixian from Rougui. The study acquainted the chemical compositions of Wuyi rock tea and illuminated the component differences between the two main varieties which are Shuixian and Rougui, which were a guiding significance for the reasonable development of the edible and medicinal value of Wuyi rock tea. It provided a scientific basis for the identification of different varieties of Wuyi rock tea.

引文格式:

韩沙沙,郑伟,南易,等.基于UHPLC-Q-TOF/MS^E技术分析武夷岩茶的化学成分[J].现代食品科技,2022,38(6):234-247,+190

HAN Shasha, ZHENG Wei, NAN Yi, et al. Analysis of chemical components of Wuyi rock tea based on UHPLC-Q-TOF/MS^E [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(6): 234-247, +190

收稿日期: 2021-08-27

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(82074008)

作者简介: 韩沙沙(1997-),女,硕士研究生,研究方向:中药学,E-mail:hanshasha43@foxmail.com

通讯作者: 马百平(1966-),男,博士,研究员,研究方向:中药及天然药物药效物质基础,E-mail:mabaiping@sina.com

Key words: ultra-high performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UHPLC-Q-TOF/MS^E); Wuyi rock tea; chemical components; variety identification; differential components analysis

茶 (*Camellia sinensis*) 有上千年的历史, 是世界上最古老和最受欢迎的饮料之一^[1], 广泛分布在中国、印度、斯里兰卡和肯尼亚等国家^[2]。茶中含有丰富的茶多酚、茶多糖、游离氨基酸、维生素和矿物质等营养物质, 具有一定的抗氧化、抗炎、免疫调节、抗癌、心血管保护、抗糖尿病、抗肥胖、降血糖、肝保护等保健功效^[3-5]。根据加工方式和品质特征, 茶可分为绿茶、白茶、黄茶、乌龙茶、红茶和黑茶六大类^[6,7]。

武夷岩茶具有“岩骨花香”的品质特征, 是独特的风味和香气的综合表现, 属于半发酵的乌龙茶, 具有“中国十大名茶之一”的称号^[8], 产自福建闽北“秀甲东南”武夷山一带, 茶树生长在岩缝之中^[9,10]。其主栽品种为水仙和肉桂^[2], 前者注册为国家茶叶品种, 产量高, 后者注册为省级茶叶品种, 不同品种武夷岩茶的品质风味具有显著差异^[11,12], 因此, 分析代表性品种的化学成分及研究与品质相关的品种差异性具有重要意义。

近年来, 越来越多的研究关注于不同品种影响武夷岩茶滋味品质的原理, 已有研究表明, 不同品种的武夷岩茶鲜茶叶之间非挥发性成分含量分布存在显著差异, 主要差异性成分为儿茶素类和黄酮醇苷类成分^[2,13]。但是, 目前进行的研究主要集中于测定茶多酚、生物碱等特定化学成分的含量^[14,15], 对整体化学成分特征进行比较分析的研究较少, 且尚未有针对水仙和肉桂成品茶中非挥发性成分差异性的研究^[13]。本研究采用 UHPLC-Q-TOF/MS^E 技术结合 PCA 及 OPLS-DA 的方法对水仙和肉桂的非挥发性成分进行整体检测分析, 探究两种名优武夷岩茶之间的差异并寻找潜在差异标志物, 以期对武夷岩茶的深入开发应用、质量控制及品种判别提供科学依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

水仙和肉桂样品来自 A、B、C 三个厂家, 共 12 个水仙样品和 11 个肉桂样品, 详见表 1。

乙腈 (色谱级), Fisher 美国; 甲酸 (质谱级, 纯度 $\geq 99\%$), 上海麦克林生化科技有限公司; 屈臣氏蒸馏水, 广州屈臣氏蒸馏水有限公司。其他试剂均为市售分析纯。对照品: 没食子酸 (Gallic acid)、儿茶素 (Catechin, C), 表儿茶素 (Epicatechin, EC)、儿茶素没食子酸酯 (Catechingallate, CG)、表儿茶素没食

子酸酯 (Epicatechingallate, ECG)、没食子儿茶素 (Gallocatechin, GC)、表没食子儿茶素 (Epigallocatechin, EGC)、没食子儿茶素没食子酸酯 (Gallocatechingallate, GCG)、表没食子儿茶素没食子酸酯 (Epigallocatechin gallate, EGCG)、茶碱 (Theophylline)、茶黄素 (Theaflavin)、茶黄素-3-没食子酸酯 (Theaflavin-3-gallate)、茶黄素-3'-没食子酸酯 (Theaflavin-3'-gallate)、茶黄素-3,3'-双没食子酸酯 (Theaflavin-3,3'-digallate)、茶氨酸 (Theanine)、木犀草素 (Luteolin)、山柰酚 (Kaempferol)、原花青素 B2 (Procyanidin B2), 纯度均大于 98%; 原花青素 B1 (Procyanidin B1), 纯度大于 97%, 均购自成都普瑞法科技开发有限公司。杨梅素 (Myricetin, 纯度 $\geq 98\%$), Sigma。咖啡碱 (Caffeine) 为本实验室自制, HPLC 面积归一化法测定纯度大于 98%。

表 1 武夷岩茶样品信息汇总

Table 1 Summary of Wuyi rock tea sample information

样品编号	品种	生产年份	原料等级	产区	厂家
N1	肉桂	2013 年	特级	武夷山星村镇黄村	A
N2	肉桂	2017 年	一级	武夷山星村镇黄村	A
N3	肉桂	2018 年	一级	武夷山星村镇黄村	A
N4	肉桂	2019 年	特级	武夷山星村镇黄村	A
N5	肉桂	2019 年	一级	武夷山星村镇黄村	A
N6	水仙	2000 年	特级	武夷山吴三地	A
N7	水仙	2016 年	一级	武夷山星村镇黄村	A
N8	水仙	2018 年	特级	武夷山星村镇黄村	A
N9	水仙	2019 年	特级	武夷山星村镇黄村	A
N10	水仙	2019 年	一级	武夷山星村镇黄村	A
N11	水仙	2017 年	一级	武夷山天心岩	B
N12	水仙	2018 年	一级	武夷山天心岩	B
N13	水仙	2018 年	二级	武夷山桂林	B
N14	水仙	2019 年	一级	武夷山桂林	B
N15	肉桂	2013 年	一级	武夷山天心岩	B
N16	肉桂	2017 年	一级	武夷山天心岩	B
N17	肉桂	2017 年	二级	武夷山桂林	B
N18	肉桂	2018 年	一级	武夷山天心岩	B
N19	肉桂	2018 年	二级	武夷山桂林	B
N20	肉桂	2019 年	二级	武夷山桂林	B
N21	水仙	2019 年	一级	永春县湖阳镇白云村	C
N22	水仙	2019 年	特级	永春县湖阳镇白云村	C
N23	水仙	2020 年	特级	永春县湖阳镇白云村	C

1.2 仪器与设备

Waters ACQUITY I-Class 超高效液相色谱系统, Waters 公司, Milford, MA, 美国; VION-IMS-Q-TOF 质谱系统, Waters 公司, Wilmslow, 英国; UNIFI 1.9.4 软件; Waters ACQUITY™ HSS T3 C18 色谱柱 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm), Waters, 爱尔兰; Sartorius BP211D 1/10 万电子天平, 美国 Sartorius 公司; 舒美 KQ-600E 数控超声波清洗器, 江苏昆山市超声仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 对照品溶液的制备

为了区分茶叶中的同分异构体, 将混合对照品溶液制备为 a 和 b。a: 称取没食子酸、C、CG、GC、GCG、茶碱、咖啡碱、茶黄素、茶黄素-3-没食子酸酯、茶黄素-3,3'-双没食子酸酯、茶氨酸、木犀草素、杨梅素、原花青素 B2 各 0.3 mg, 分别加入 75% (V/V) 乙醇 1 mL 溶解, 摇匀, 制得各对照品储蓄液, 再分别取各对照品储蓄液 100 μL, 混匀即得。b: 称取 EC、ECG、EGC、EGCG、茶黄素-3'-没食子酸酯、山柰酚、原花青素 B1 各 0.3 mg, 分别加入 75% (V/V) 乙醇 1 mL 溶解, 摇匀, 制得各对照品储蓄液, 再分别取各对照品储蓄液 100 μL, 混匀即得。

1.3.2 供试品溶液的制备

分别称取各武夷岩茶粉末 0.2 g (过 40 目筛), 精密称定, 置于 100 mL 具塞锥形瓶中, 精密加入 75% (V/V) 乙醇溶液 10 mL, 密塞, 摇匀, 称重, 超声处理 30 min, 冷却至室温, 用 75% (V/V) 乙醇补足失重, 摇匀, 0.22 μm 针式过滤器滤过, 取续滤液, 即得。

取各茶叶样品续滤液 200 μL 置于具塞锥形瓶中作为质量控制样品 (Quality Control, QC), 在 UHPLC-Q-TOF/MS^E 分析过程中, 每 6 个样品中插入 QC 样品, 以确定检测结果的准确性。

1.3.3 UHPLC-Q-TOF/MS^E 分析

超高效液相色谱条件: 色谱柱: Waters ACQUITY™ HSS T3 C18 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); 流动相: 0.1%甲酸水溶液 (A)-乙腈 (B); 梯度洗脱 (0~1 min, 2% B; 1~2 min, 2%~4% B; 2~4 min, 4%~7% B; 4~8 min, 7%~12% B; 8~10 min, 12% B; 10~14 min, 12%~13.5% B; 14~20 min, 13.5%~37.5% B; 20~22 min, 37.5%~60% B; 22~23 min, 60%~61.5%

B; 23~26 min, 61.5%~76.5% B; 26~27 min, 76.5%~95% B; 流速: 0.5 mL/min; 柱温 45 °C; 进样量 1 μL。

飞行时间质谱条件: 电喷雾电离离子源 (ESI), 离子化模式为正、负离子模式, 离子源温度为 110 °C, 脱溶剂气体为氮气, 流速为 850 L/h, 温度为 450 °C。正离子模式下毛细管电压为 3 kV, 低能量扫描时能量为 6 eV, 高能量扫描时能量为 35~55 eV。负离子模式下毛细管电压为 2.5 kV, 锥孔电压为 50 V, 低能量扫描时能量为 6 eV, 高能量扫描时能量为 30~50 eV。扫描范围为 100~1500 u。准确质量数用 Leucineenkephalin 作校正液。

1.4 数据处理

1.4.1 UNIFI 数据库及分析方法的建立

应用 UNIFI 1.9.4 软件的数据库管理系统, 查阅相关文献建立茶叶化学成分数据库 (349 个化合物), 包括化合物名称、分子式、化学结构式和碎片离子信息等, 并导入 UNIFI 软件中。分析方法中设定加合离子峰的种类 (负离子模式为 [M-H]⁻、[M+HCOO]⁻, 正离子模式为 [M+H]⁺、[M+Na]⁺、[M+H-H₂O]⁺)。

1.4.2 定性分析

建立 UHPLC-Q-TOF/MS^E 方法用于表征武夷岩茶中化学成分, 并结合 UNIFI 数据分析平台, 根据精确分子量, 碎片信息和化合物的保留时间等对武夷岩茶中化学成分进行在线鉴定, 得到初步分析结果, 利用筛选方法进一步处理 (设定质量误差 -5~5 Mu, 响应值 >2000), 将 UNIFI 筛选后的化合物与对照品的裂解规律进行核对, 并参考相关文献, 完成各化学成分的人工识别和定性分析。具体鉴定步骤如图 1 所示。

1.4.3 多元统计学分析

利用 Umetrics Ezinfo 3.0 软件 (Waters 公司, Manchester, 英国) 对所有水仙与肉桂样品在 0~27 min 内的 UHPLC-Q-TOF/MS^E 指纹图谱进行 PCA 分析和 OPLS-DA 分析, 两者差异性成分的筛选条件: 变量重要性投影 (Variable Important In Projection, VIP) >7.0 (通常认为 VIP>1.0 的变量对模型有意义, VIP 越大, 变量的贡献率越大。为得到差异更加显著的成分, 比较了多个 VIP 筛选得到的结果, 最终选择以 VIP>7.0 为筛选条件)。通过参考 UNIFI 数据库, 对照品以及相关文献对筛选出的成分进行鉴定, 再利用 Origin 2019b 软件 (OriginLab 公司, 美国) 对筛选后的成分进行热图绘制。

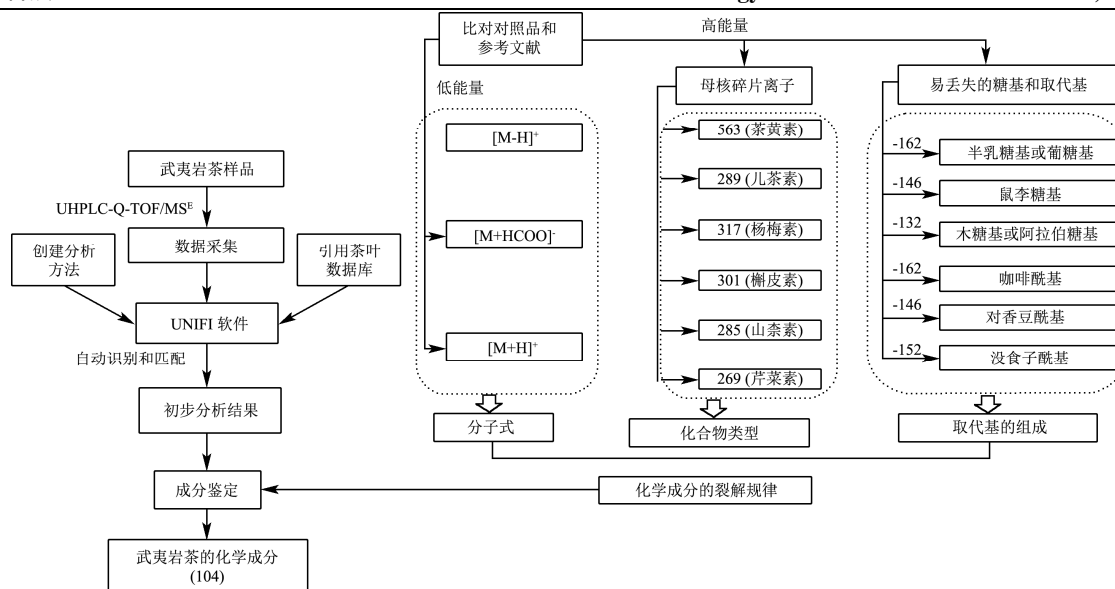


图 1 UHPLC-Q-TOF/MS^E 结合 UNIFI 数据库快速鉴定武夷岩茶中化合物示意图

Fig.1 Schematic map of rapid identification of compounds in Wuyi rock tea by UHPLC-Q-TOF/MS^E combined with UNIFI database

2 结果与分析

2.1 武夷岩茶化学成分的鉴定

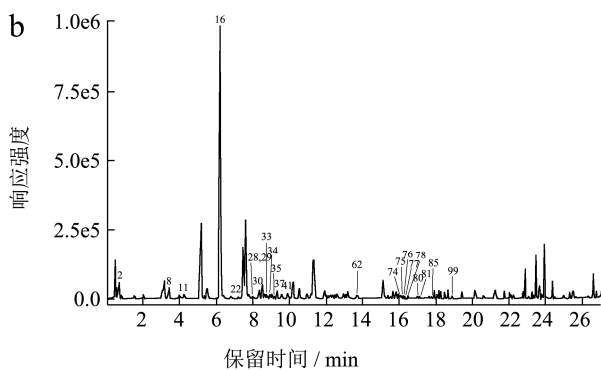
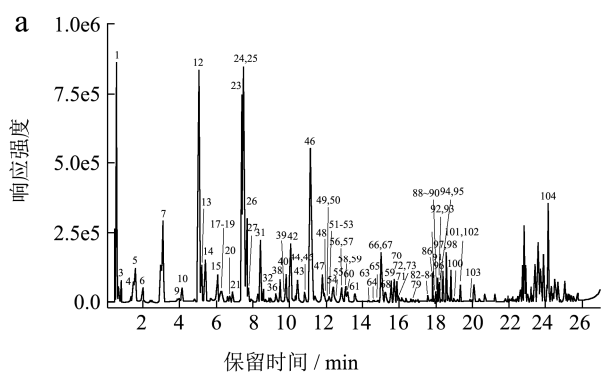


图 2 用 UHPLC-Q-TOF/MS^E 分析的 QC 样品在不同离子模式下的 BPI 色谱图

Fig.2 BPI chromatograms of QC samples analyzed by UHPLC-Q-TOF/MS^E in different ion modes

注: a: 负离子模式; b: 正离子模式。

采用已建立的 UHPLC-Q-TOF/MS^E 方法快速分析武夷岩茶样品, 负、正离子模式下 QC 样品的基峰强

度离子流图 (Base Peak Ion Chromatogram, BPI Chromatogram), 见图 2。

通过 UNIFI 结合茶叶数据库处理后得到相应化合物的保留时间、化学式、质量数误差、标识的高能量碎片数目等信息, 并与对照品及相关文献^[13,16-27]进行对照和确证, 鉴定了武夷岩茶中 104 个化合物, 其中包括 16 个儿茶素、40 个黄酮醇及黄酮苷、9 个原花青素类、2 个水解单宁类、13 个酚酸、8 个茶色素、14 个生物碱、1 个氨基酸、1 个脂质类成分。鉴定结果详见表 2。

2.1.1 武夷岩茶中化学成分的质谱裂解途径

武夷岩茶中富含茶多酚类成分, 其主要种类是儿茶素、黄酮醇、酚酸和原花青素^[28]。利用 UHPLC-Q-TOF/MS^E 技术结合 UNIFI 数据分析平台可以表征出武夷岩茶中茶多酚类成分, 且其中多为儿茶素和黄酮醇及黄酮苷类成分。

儿茶素类化合物在质谱条件下容易脱去中性碎片 CO、CO₂、H₂O 及 C₂H₂O 等, 例如色谱峰 23, 在负离子模式下, 存在 m/z 289.0719 [M-H]⁻ 的准分子离子峰, 负离子高能量时依次出现碎片离子 m/z 245.1229 [M-H-CO₂]⁻、227.1127 [M-H-CO₂-H₂O]⁻、205.0943 [M-H-2(C₂H₂O)]⁻、203.1143 [M-H-CO₂-C₂H₂O]⁻、179.0347 [M-H-C₆H₆O₂]⁻ (丢失 B 环)、165.0188 [M-H-C₇H₈O₂]⁻ (C 环 1, 2 键断裂)、137.0699 [M-H-C₈H₈O₃]⁻ (C 环 1, 3 键断裂), 125.0248 [M-H-C₉H₈O₃]⁻ (C 环 1, 4 键断裂)。化合物的二级质谱裂解碎片, 与对照品及参考文献^[29]一致, 鉴定该化合物为 EC。裂解途径见图 3。

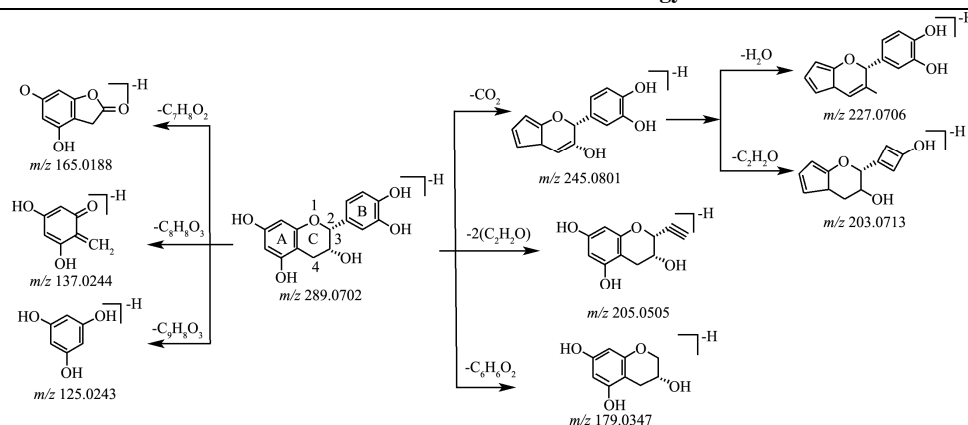


图3 EC的质谱裂解途径

Fig.3 Chemical structure and fragmentation pathway for EC

黄酮苷类化合物在质谱条件下多以糖苷键断裂为主, 例如色谱峰 86。在负离子模式下, 色谱峰 86 存在 m/z 1049.2749 $[M-H]^-$ 的准分子离子峰, 负离子高能量时依次出现碎片离子 m/z 917.2296 $[M-H-Ara]^-$ 、301.0351 $[M-H-Ara-Glc-Rha-Glc-(p-coumaroyl)]^-$ 。在正离子模式下, 色谱峰 86 存在 m/z 1051.2891 $[M+H]^+$ 的准分子离子峰, 正离子高能量时出现碎片离子 m/z 303.0494 $[M+H-Ara-Glc-Rha-Glc-(p-coumaroyl)]^+$ 。化合物的二级质谱裂解碎片, 与参考文献^[18,20,23]一致, 鉴定该化合物为槲皮素-3-*O*-葡萄糖基-鼠李糖基-(对香豆酰基-阿拉伯糖基)葡萄糖苷。见图 4。

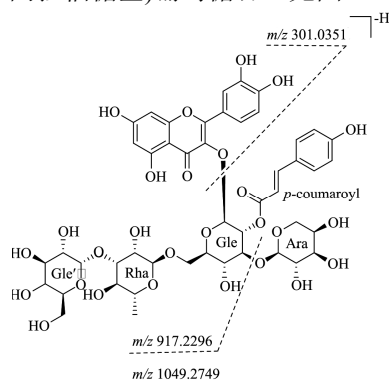


图4 槲皮素-3-*O*-葡萄糖基-鼠李糖基-(对香豆酰基-阿拉伯糖基)葡萄糖苷的质谱裂解途径

Fig.4 Chemical structure and fragmentation pathway for quercetin-3-*O*-glucosyl-rhamnosyl-(*p*-coumaroyl-arabinosyl) glucoside

此外, 对于含有葡萄糖基或半乳糖基的黄酮醇苷异构体, 在反相液相色谱分离中, 一般含半乳糖基的黄酮醇苷的色谱保留时间小于含葡萄糖基的黄酮醇苷

的色谱保留时间^[16], 例如色谱峰 38 (杨梅素-3-*O*-半乳糖苷)和色谱峰 40 (杨梅素-3-*O*-葡萄糖苷)。

2.2 水仙和肉桂的成分差异性

2.2.1 PCA

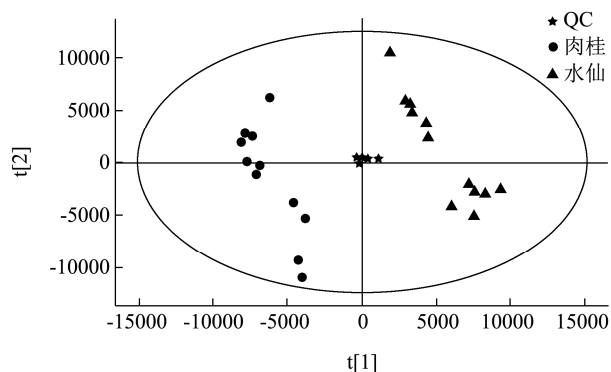


图5 负离子模式下水仙和肉桂的PCA的得分图

Fig.5 PCA score plot of Shuixian and Rougui in negative ion mode

PCA 是一种通过降维将多个变量转化成一组新的互相无关的几个综合变量, 使其中每个新的变量能够反映出原始变量信息的统计方法, 是一种无监督的统计学方法^[30]。由于正离子模式表征的大多数化合物响应强度较低, 不具有代表性, 因此对负离子模式下 0~27 min 的指纹图谱数据进行 PCA 分析, 如图 5 所示, 武夷岩茶的 QC 样品聚类较好, 说明液质分析方法的稳定性良好; 水仙和肉桂在 PCA 图上存在明显的分布差异, 水仙位于第 1 主成分的负轴, 肉桂位于第 1 主成分的正轴, 即水仙和肉桂在化学成分上有明显差异。

表2 水仙和肉桂中鉴定出的化学成分

Table 2 Chemical compositions identified in Shuixian and Rougui

序号	保留时间/min	模式	准分子离子峰(m/z)	质量偏差/ μ	分子式	化合物名称	化合物类型	二级碎片	参考文献
1	0.54	[M-H] ⁻	191.0562	0.1	C ₇ H ₁₂ O ₆	奎宁酸	酚酸	173.0454,113.0246,85.0295	[19]
2	0.65	[M+H] ⁺	175.1082	0.4	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃	茶氨酸	氨基酸	158.0816,130.0508,97.0288,84.0444	对照品
3	0.80	[M-H] ⁻	609.1246	-0.4	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₄	茶双没食子儿茶素 C	茶色素	305.0661,179.0347,167.0351,165.0190,137.0242,125.0244	[13]
4	1.49	[M-H] ⁻	343.0669	-0.2	C ₁₄ H ₁₆ O ₁₀	3- <i>O</i> -没食子奎宁酸	酚酸	191.0561,169.0143,125.0243	[19]
5	1.57	[M-H] ⁻	169.0142	0	C ₇ H ₆ O ₅	没食子酸	酚酸	153.0186,125.0239,137.0128	对照品
6	1.99	[M-H] ⁻	343.0669	-0.2	C ₁₄ H ₁₆ O ₁₀	3- <i>O</i> -没食子奎宁酸或其同分异构体	酚酸	191.0561,169.0143,125.0243	[19]
7	3.09	[M-H] ⁻	305.0664	-0.3	C ₁₅ H ₁₄ O ₇	GC	儿茶素	179.0347,165.0188,125.0248	对照品
8	3.40	[M+H] ⁺	181.0724	0.4	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	可可碱	生物碱	138.0663,122.0592,110.0716,108.0561,69.0447,67.0286	[13]
9	4.07	[M-H] ⁻	353.0881	0.3	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	3- <i>O</i> -咖啡酰基奎宁酸或其同分异构体	酚酸	191.0561,179.0351	[19]
10	4.14	[M-H] ⁻	761.1358	-0.1	C ₃₇ H ₃₀ O ₁₈	茶双没食子儿茶素 B 或 E	茶色素	609.1249,591.1142	[23]
11	4.33	[M+H] ⁺	181.0724	0.4	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	茶叶碱	生物碱	138.0663,122.0592,110.0716,108.0561,69.0447,67.0286	对照品
12	5.07	[M-H] ⁻	305.0667	0.1	C ₁₅ H ₁₄ O ₇	EGC	儿茶素	179.0347,165.0188,125.0248	对照品
13	5.21	[M-H] ⁻	337.0929	0	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	3-对香豆酰基奎宁酸	酚酸	191.0559,93.0345,173.0458,119.0503	[19]
14	5.41	[M-H] ⁻	289.0719	0.1	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	C	儿茶素	179.0347,165.0188,125.0248	对照品
15	6.09	[M-H] ⁻	633.0732	-0.1	C ₂₇ H ₂₂ O ₁₈	Strictinin	酚酸	481.0638,463.0521,300.9987,275.0196	[3]
16	6.15	[M+H] ⁺	195.0883	0.7	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	咖啡碱	生物碱	180.0649,138.0664,123.0429,111.0554,110.0713,83.0602,69.0445	对照品
17	6.21	[M-H] ⁻	353.0880	0.2	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	5- <i>O</i> -咖啡酰基奎宁酸或其同分异构体	酚酸	191.0561,179.0351	[19]
18	6.28	[M-H] ⁻	577.1350	-0.1	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	原花青素 B1	原花青素	407.0772,305.0665,289.0718,167.0350,125.0245	对照品
19	6.28	[M-H] ⁻	913.1469	0	C ₄₄ H ₃₄ O ₂₂	茶双没食子儿茶素 A 或 D	茶色素	743.1252,591.1139,573.1036,289.0716,125.0244	[23]
20	6.70	[M-H] ⁻	577.1351	-0.1	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	原花青素 B2	原花青素	407.0772,305.0665,289.0718,167.0350,125.0245	对照品
21	6.89	[M-H] ⁻	337.0929	0	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	4-对香豆酰基奎宁酸或其同分异构体	酚酸	191.0559,93.0345,173.0458,119.0503	[19]
22	7.15	[M+H] ⁺	867.2133	0.2	C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈	原花青素 C1	原花青素	577.1331,289.0711,177.0551,151.0392	[13]
23	7.41	[M-H] ⁻	289.0719	0.1	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	EC	儿茶素	137.0244,109.0298,93.0348	对照品
24	7.50	[M-H] ⁻	457.0778	0.1	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₁	EGCG	儿茶素	439.0672,331.0460,305.0666,269.0458,169.0145,125.0246	对照品

续表 2

序号	保留时间/min	模式	准分子离子峰(m/z)	质量偏差/ μ	分子式	化合物名称	化合物类型	二级碎片	参考文献
25	7.50	[M-H] ⁻	915.1628	0.3	C ₄₄ H ₃₆ O ₂₂	Assamicain C	原花青素	457.0772,305.0664,169.0143,125.0244	[13]
26	7.68	[M-H] ⁻	337.0929	0	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	5-对香豆酰基奎宁酸或其同分异构体	酚酸	191.0559,93.0345,173.0458,119.0503	[19]
27	7.77	[M-H] ⁻	471.0940	0.8	C ₂₃ H ₂₀ O ₁₁	表没食子儿茶素-3- <i>O</i> -(4- <i>O</i> -甲基)没食子酸酯	儿茶素	305.0665,269.0448,183.0301,139.0401,125.0347	[13]
28	7.79	[M+H] ⁺	747.1553	-0.2	C ₃₇ H ₃₀ O ₁₇	茶双没食子儿茶素 F	茶色素	595.1657,587.1193,481.0766,463.0667,271.0611	[13]
29	7.79	[M+H] ⁺	595.1657	0	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	Nicotiflorin	黄酮苷	411.1631,271.0611	[13]
30	8.30	[M+H] ⁺	418.1503	0.6	C ₂₁ H ₂₃ NO ₈	Puerin V 或其同分异构体	黄酮类生物碱	400.1392,250.1078,205.0500,177.0549,139.0393	[27]
31	8.42	[M-H] ⁻	457.0776	0	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₁	GCG	儿茶素	331.0459,305.0666,269.0452,193.0141	对照品
32	8.58	[M-H] ⁻	593.1509	-0.3	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	Vicenin-2	黄酮苷	503.1195,473.1091,383.0771,353.0665	-
33	8.78	[M+H] ⁺	899.1671	0.6	C ₄₄ H ₃₄ O ₂₁	表没食子儿茶素-没食子酸酯 -(4 β →8)-表儿茶素-没食子酸酯	原花青素	745.1403,576.1227,455.0615,301.0349,151.0402	[13]
34	8.89	[M+H] ⁺	418.1500	0.4	C ₂₁ H ₂₃ NO ₈	Puerin V 或其同分异构体	黄酮类生物碱	289.0708,271.0605,177.0551,153.0188,139.0393	[27]
35	9.16	[M+H] ⁺	275.0917	0.3	C ₁₅ H ₁₄ O ₅	表阿夫儿茶精	儿茶素	165.0185,139.0393,111.0440	[13]
36	9.28	[M-H] ⁻	635.0891	0.1	C ₂₇ H ₂₄ O ₁₈	1.4.6-三- <i>O</i> -没食子酰基- β -D-葡萄糖基	可水解单宁	483.0785,465.0678,313.0569,169.0143	[13]
37	9.28	[M+H] ⁺	418.1500	0.3	C ₂₁ H ₂₃ NO ₈	Puerin V 或其同分异构体	黄酮类生物碱	289.0708,271.0605,177.0551,153.0188,139.0393	[27]
38	9.50	[M-H] ⁻	479.0833	0.2	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₃	杨梅素-3- <i>O</i> -半乳糖苷	黄酮醇苷	317.0278,316.0224,271.0246	[16]
39	9.72	[M-H] ⁻	625.1412	0.2	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₇	杨梅素-3- <i>O</i> -鼠李糖基-葡萄糖苷	黄酮醇苷	316.0216,317.0284,3009976,301.0350	[16]
40	9.81	[M-H] ⁻	479.0834	0.2	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₃	杨梅素-3- <i>O</i> -葡萄糖苷	黄酮醇苷	317.0278,316.0224,271.0246	[16]
41	9.91	[M+H] ⁺	402.1549	0.2	C ₂₁ H ₂₃ NO ₇	Puerin III	黄酮类生物碱	311.1142,250.1085,205.0500,177.0551,147.0445	[27]
42	10.08	[M-H] ⁻	471.0936	0.3	C ₂₃ H ₂₀ O ₁₁	表没食子儿茶素-3- <i>O</i> -(3- <i>O</i> -甲基)-没食子酸酯	儿茶素	305.0665,269.0448,183.0301,139.0401,125.0347	[13]
43	10.45	[M-H] ⁻	563.1406	-0.1	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	芹菜素-6- <i>C</i> -阿拉伯糖基-8- <i>C</i> -葡萄糖苷	黄酮苷	431.0980,401.0868,269.0459	[13]
44	10.85	[M-H] ⁻	771.1985	-0.4	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₁	槲皮素-3- <i>O</i> -葡萄糖基-鼠李糖基-半乳糖苷	黄酮醇苷	609.1451,301.0349	[16]
45	10.9	[M-H] ⁻	609.0888	0.2	C ₂₉ H ₂₂ O ₁₅	表没食子儿茶素-3,5-二- <i>O</i> -没食子酸酯	儿茶素	457.0776,305.0666,287.0561,169.0143	[13]
46	11.17	[M-H] ⁻	441.0828	0.1	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₀	ECG	儿茶素	289.0716,169.0142,125.0245	对照品
47	11.81	[M-H] ⁻	771.1985	-0.5	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₁	槲皮素-3- <i>O</i> -葡萄糖基-鼠李糖基-葡萄糖苷	黄酮醇苷	609.1451,301.0349	[16]
48	11.91	[M-H] ⁻	593.1511	-0.1	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	牡荆素-2"- <i>O</i> - β -D-葡萄糖苷或其同分异构体	黄酮苷	431.0997,413.0878	[13]
49	12.05	[M-H] ⁻	609.0886	0	C ₂₉ H ₂₂ O ₁₅	没食子儿茶素-3,5-二- <i>O</i> -没食子酸酯	儿茶素	457.0776,305.0666,287.0561,169.0143	[13]
50	12.05	[M-H] ⁻	400.1405	0.3	C ₂₁ H ₂₃ NO ₇	Puerin I	黄酮类生物碱	287.0561,125.0244	[27]
51	12.11	[M-H] ⁻	609.1465	0.4	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	槲皮素-3- <i>O</i> -鼠李糖基-半乳糖苷	黄酮醇苷	577.1557,301.0342,125.0243	[16]
52	12.16	[M-H] ⁻	593.1511	-0.1	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	牡荆素-4"- <i>O</i> - β -D-葡萄糖苷或其同分异构体	黄酮苷	431.0997,413.0878,	[13]
53	12.17	[M-H] ⁻	441.0828	0.1	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₀	CG	儿茶素	289.0716,169.0142,125.0245	对照品

续表 2

序号	保留时间/min	模式	准分子离子峰(m/z)	质量偏差/Mu	分子式	化合物名称	化合物类型	二级碎片	参考文献
54	12.40	[M-H] ⁻	463.0882	0	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	槲皮素-3- <i>O</i> -半乳糖苷	黄酮醇苷	301.0337	[16]
55	12.50	[M-H] ⁻	568.1460	-0.1	C ₂₈ H ₂₇ NO ₁₂	(-)-8-乙基-2-吡咯烷酮-表没食子儿茶素-3- <i>O</i> -没食子酸酯	黄酮类生物碱	416.1350,398.1239,289.0716,236.0927,169.0142,125.0244	[17]
56	12.85	[M-H] ⁻	609.1454	-0.7	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	槲皮素-3- <i>O</i> -鼠李糖基-葡萄糖苷	黄酮醇苷	577.1557,301.0342,125.0243	[16]
57	12.85	[M-H] ⁻	568.1457	-0.3	C ₂₈ H ₂₇ NO ₁₂	(-)-6-(5'' <i>S</i>)- <i>N</i> -乙基-2-吡咯烷酮-表没食子儿茶素-3- <i>O</i> -没食子酸酯	黄酮类生物碱	416.1350,398.1239,301.0342,289.0716,236.0927,169.0142,125.0244	[17]
58	13.08	[M-H] ⁻	755.2035	-0.5	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₀	山柰酚-3- <i>O</i> -葡萄糖基-鼠李糖基-半乳糖苷	黄酮醇苷	593.1492,285.0401	[16]
59	13.09	[M-H] ⁻	431.0984	0.1	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	牡荆素	黄酮	269.0454	[26]
60	13.18	[M-H] ⁻	463.0882	0	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	槲皮素-3- <i>O</i> -葡萄糖苷	黄酮醇苷	301.0337	[16]
61	13.59	[M-H] ⁻	577.1560	-0.2	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	牡荆素-2''- α - <i>L</i> -鼠李糖苷	黄酮苷	431.0976,413.0876,269.0453	[13]
62	13.64	[M+H] ⁺	579.1709	0.1	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	牡荆素-2''- α - <i>L</i> -鼠李糖苷或其同分异构体	黄酮苷	431.0976,413.0876,269.0453	[13]
63	14.34	[M-H] ⁻	533.1308	0.8	C ₂₅ H ₂₆ O ₁₃	3-苯丙酰基,4-咖啡酰基奎宁酸	酚酸	353.0657,383.0770,443.0967,191.0326	[19]
64	14.60	[M-H] ⁻	593.1506	-0.6	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	山柰酚-3- <i>O</i> -鼠李糖基-半乳糖苷	黄酮醇苷	285.0391	[16]
65	14.78	[M-H] ⁻	433.0778	0.2	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	槲皮素-3- <i>O</i> -阿拉伯糖苷	黄酮醇苷	301.0335	[13]
66	15.04	[M-H] ⁻	755.2031	-0.9	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₀	山柰酚-3- <i>O</i> -葡萄糖基-鼠李糖基-葡萄糖苷	黄酮醇苷	593.1492,285.0401	[16]
67	15.09	[M-H] ⁻	447.0931	-0.2	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	山柰酚-3- <i>O</i> -半乳糖苷	黄酮醇苷	285.0399,162.8391	[16]
68	15.25	[M-H] ⁻	425.0878	0	C ₂₂ H ₁₈ O ₉	表阿夫儿茶素精-3- <i>O</i> -没食子酸酯	儿茶素	273.0768,255.0662,169.0143,125.0244	[13]
69	15.57	[M-H] ⁻	455.0982	-0.2	C ₂₃ H ₂₀ O ₁₀	表儿茶素-3- <i>O</i> -(3- <i>O</i> -甲基)没食子酸酯	儿茶素	289.0716,183.0300,125.0244	[13]
70	15.74	[M-H] ⁻	593.1507	-0.5	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	山柰酚-3- <i>O</i> -鼠李糖基-葡萄糖苷	黄酮醇苷	285.0391	[16]
71	15.88	[M-H] ⁻	447.0932	0	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	山柰酚-3- <i>O</i> -葡萄糖苷	黄酮醇苷	285.0399,162.8391	[16]
72	15.97	[M-H] ⁻	317.0303	0	C ₁₅ H ₁₀ O ₈	杨梅素	黄酮醇	271.0244,178.9985,151.0037,109.0295	对照品
73	15.99	[M-H] ⁻	897.1522	0.2	C ₄₄ H ₃₄ O ₂₁	表没食子儿茶素-3- <i>O</i> -没食子酸酯-(4 β →8)-表儿茶素-3- <i>O</i> -没食子酸酯	原花青素	745.1407,305.0666,178.9985,151.0037,137.0245	[13]
74	16.04	[M+H] ⁺	554.1658	0.1	C ₂₈ H ₂₇ NO ₁₁	(-)-8- <i>N</i> -乙基-2-吡咯烷酮-表儿茶素-3- <i>O</i> -没食子酸酯	黄酮类生物碱	311.0915,303.0510,255.0657,250.1080,205.0499,191.0346,177.0549,165.0555	[17]
75	16.09	[M+H] ⁺	554.1659	0.2	C ₂₈ H ₂₇ NO ₁₁	(-)-6-(5'' <i>S</i>)- <i>N</i> -乙基-2-吡咯烷酮-表儿茶素-3- <i>O</i> -没食子酸酯	黄酮类生物碱	311.0915,303.0510,255.0657,250.1080,205.0499,191.0346,177.0549,165.0555	[17]
76	16.19	[M+H] ⁺	453.1183	0.3	C ₂₄ H ₂₀ O ₉	表儿茶素-[8,7- <i>e</i>]-4 β -(3,4-二羟基苯基)-二氢-2(3H)-吡喃酮	儿茶素	311.0915,217.0502,191.0346,135.0445	[13]

续表 2

序号	保留时间/min	模式	准分子离子峰(m/z)	质量偏差/ μ	分子式	化合物名称	化合物类型	二级碎片	参考文献
77	16.28	[M+H] ⁺	554.1656	-0.1	C ₂₈ H ₂₇ NO ₁₁	(-)-6-(5'' <i>R</i>)- <i>N</i> -乙基-2-吡咯烷酮-表儿茶素-3- <i>O</i> -没食子酸酯	黄酮类生物碱	311.0923,303.0507,299.0558,262.1079,250.1087,205.0498,189.0550,177.0550,165.0554	[17]
78	16.42	[M+H] ⁺	554.1656	-0.1	C ₂₈ H ₂₇ NO ₁₁	(-)-8- <i>N</i> -乙基-2-吡咯烷酮-儿茶素-3- <i>O</i> -没食子酸酯	黄酮类生物碱	262.1085,250.1080,205.0500,189.0553,177.0551,165.0554,153.0186,139.0392	[17]
79	16.79	[M-H] ⁻	413.0878	0	C ₂₁ H ₁₈ O ₉	Chafurosides A	黄酮苷	383.0769,293.0453,269.0454,125.0245	-
80	16.96	[M+H] ⁺	929.1776	0.5	C ₄₅ H ₃₆ O ₂₂	8-Oolonghomobisflavans A	原花青素	443.0989,305.0662,289.0716,183.0300,125.0244	[13]
81	17.05	[M+H] ⁺	433.1133	0.3	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	芹菜素-6- <i>C</i> - β - <i>D</i> -葡萄糖苷	黄酮苷	337.0711,297.07600,283.0608270.0789	[19]
82	17.57	[M-H] ⁻	551.0830	-0.2	C ₂₇ H ₂₀ O ₁₃	Epitheaflagallin-3- <i>O</i> -gallate	茶色素	399.0718,381.0615,261.0404,233.0453,169.0142,125.0245	[13]
83	17.61	[M-H] ⁻	1079.2879	-0.6	C ₄₈ H ₅₆ O ₂₈	槲皮素-3- <i>O</i> -葡萄糖基-鼠李糖基-(对香豆酰基-葡萄糖基)葡萄糖苷(Teaghrelin-1)	黄酮醇苷	917.2346,301.0352,145.0296	[18,20]
84	17.61	[M-H] ⁻	1063.2932	-0.4	C ₄₈ H ₅₆ O ₂₇	山柰酚-3- <i>O</i> -葡萄糖基-鼠李糖基-(对香豆酰基-葡萄糖基)葡萄糖苷(Teaghrelin-2)	黄酮醇苷	901.2346,615.1928,285.0404,145.0296	[18,20]
85	17.70	[M+H] ⁺	867.1760	-0.7	C ₄₄ H ₃₄ O ₁₉	表阿夫儿茶精-3- <i>O</i> -没食子酸酯-(4 β →6)-表没食子儿茶素-3- <i>O</i> -没食子酸酯	原花青素	697.1529,481.1148,325.0712,255.0660,153,0187,139.0393	[13]
86	17.85	[M-H] ⁻	1049.2784	0.4	C ₄₇ H ₅₄ O ₂₇	槲皮素-3- <i>O</i> -葡萄糖基-鼠李糖基-(对香豆酰基-阿拉伯糖基)葡萄糖苷	黄酮醇苷	903.2411,755.1834,431.0982,301.0350,145.0296	[18,20,23]
87	17.94	[M-H] ⁻	917.2357	0	C ₄₂ H ₄₆ O ₂₃	槲皮素-3- <i>O</i> -葡萄糖基-鼠李糖基-对香豆酰基-葡萄糖苷	黄酮醇苷	887.2250,771.1909,463.0887,301.0351,145.0296	[18]
88	18.01	[M-H] ⁻	301.0354	0	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	槲皮素	黄酮醇	257.0507,178.9988,151.0037,149.0243,107.0138	[13]
89	18.01	[M-H] ⁻	1063.2944	0.7	C ₄₈ H ₅₆ O ₂₇	槲皮素-3- <i>O</i> -葡萄糖基-鼠李糖基-对香豆酰基-葡萄糖基-7- <i>O</i> -鼠李糖基	黄酮醇苷	901.2412,755.1829,301.0713,161.0246	[18,20]
90	18.09	[M-H] ⁻	285.0405	0.1	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	木犀草素	黄酮醇苷	257.0612,133.0297,151.0037,107.0138	对照品
91	18.14	[M-H] ⁻	563.1191	-0.4	C ₂₉ H ₂₄ O ₁₂	茶黄素	茶色素	545.1085,407.0771,281.0453,269.0454,241.0505,125.0244	对照品
92	18.21	[M-H] ⁻	1033.2827	-0.4	C ₄₇ H ₅₄ O ₂₆	山柰酚-3- <i>O</i> -葡萄糖基-鼠李糖基-(对香豆酰基-阿拉伯糖基)葡萄糖苷	黄酮醇苷	887.2625,869.2353,609.1273,285.0401	[18,20,23]
93	18.24	[M-H] ⁻	1047.2986	-0.1	C ₄₈ H ₅₆ O ₂₆	山柰酚-3- <i>O</i> -葡萄糖基-鼠李糖基-对香豆酰基-葡萄糖基-7- <i>O</i> -鼠李糖基	黄酮醇苷	1033.2819,901.2406,755.1829,285.0391	[18,20]
94	18.26	[M-H] ⁻	739.2408	0.1	C ₃₆ H ₃₅ O ₁₇	山柰酚-3- <i>O</i> -鼠李糖基-对香豆酰基-葡萄糖苷	黄酮醇苷	593.1310,431.0982,285.0402	[13]

续表 2

序号	保留时间/min	模式	准分子离子峰(<i>m/z</i>)	质量偏差/Mu	分子式	化合物名称	化合物类型	二级碎片	参考文献
95	18.36	[M-H] ⁻	901.2410	0.2	C ₄₂ H ₄₆ O ₂₂	山柰酚-3- <i>O</i> -葡萄糖基-鼠李糖基-对香豆酰基-葡萄糖苷	黄酮醇苷	755.1937,593.1307,285.0401,145.0298	[18]
96	18.42	[M-H] ⁻	715.1304	-0.1	C ₃₆ H ₂₈ O ₁₆	茶黄素-3-没食子酸酯	茶色素	697.1187,563.1193,241.0507,169.0143	对照品
97	18.61	[M-H] ⁻	867.1412	-0.2	C ₄₃ H ₃₂ O ₂₀	茶黄素-3,3'-双没食子酸酯	茶色素	715.1300,563.1193,545.1086,241.0505,169.0143	对照品
98	18.61	[M-H] ⁻	715.1302	-0.3	C ₃₆ H ₂₈ O ₁₆	茶黄素-3'-没食子酸酯	茶色素	697.1187,563.1193,241.0507,169.0143	对照品
99	18.86	[M+HCOO] ⁻	493.2291	0	C ₂₁ H ₃₆ O ₁₀	Geranyl 6- <i>O</i> -β-D-xylopyranosyl-β-D-glucoside	可水解单宁	447.2237,315.1816,267.0670,162.8394	[13]
100	18.99	[M-H] ⁻	881.1573	0.2	C ₄₄ H ₃₄ O ₂₀	原花青素 B2-3,3'-二- <i>O</i> -没食子酸酯	原花青素	711.1370,389.0663	[13]
101	19.36	[M-H] ⁻	483.1287	-0.2	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₀	1,3-二-对香豆酰基-奎宁酸	酚酸	321.0965,337.0724,191.0551,173.0454,169.0143,145.9655,93.0352	[19]
102	19.36	[M-H] ⁻	285.0403	-0.2	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	山柰酚	黄酮醇	255.0675,239.0752,211.0825	对照品
103	19.88	[M-H] ⁻	483.1287	-0.2	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₀	3,5-二-对香豆酰基-奎宁酸	酚酸	321.0965,337.0724,191.0551,173.0454,169.0143,145.9655,93.0352	[19]
104	24.16	[M-H] ⁻	555.2843	-0.2	C ₂₅ H ₄₈ O ₁₁ S	Sulfoquinovosylmonoacylglycerol (C ₁₆)	脂质	483.2721,299.0441,225.0073	[21]

注: 质量偏差/Mu=(相对分子质量_{实测值}-相对分子质量_{理论值})×10⁻³。

表3 水仙与肉桂的差异性成分鉴定列表

Table 3 Identification list of differential components in Shuixian and Rougui

序号	化合物名称	保留时间/min	准分子离子峰[M-H](m/z)	质量偏差/Mu	分子式	化合物类型	主要存在品种	峰面积差异倍数	VIP
12	EGC	5.13	305.0667	0.0	C ₁₅ H ₁₄ O ₇	儿茶素	水仙	1.2	9.1
14	EC	7.47	289.0717	0.0	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	儿茶素	水仙	1.4	10.9
24	GCG	7.57	457.0778	0.2	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₁	儿茶素	水仙	1.1	8.7
26	5-对香豆酰基奎宁酸	7.69	337.0929	0.0	C ₁₆ H ₁₈ O ₈	酚酸	肉桂	1.7	8.8
38	杨梅素-3-O-半乳糖苷	9.57	479.0832	0.1	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₃	黄酮醇苷	肉桂	2.3	11.8
40	杨梅素-3-O-葡萄糖苷	9.89	479.0830	-0.1	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₃	黄酮醇苷	肉桂	2.4	10.7
42	表没食子儿茶素-3-O-(3-O-甲基)-没食子酸酯	10.17	471.0933	0.0	C ₂₃ H ₂₀ O ₁₁	儿茶素	肉桂	1.3	7.6
45	表没食子儿茶素-3,5-二-O-没食子酸酯	11.04	609.0887	0.2	C ₂₉ H ₂₂ O ₁₅	儿茶素	水仙	7.2	8.2
46	ECG	11.28	441.0828	0.1	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₀	儿茶素	水仙	1.2	7.8
49	没食子儿茶素-3,5-二-O-没食子酸酯	12.17	609.0885	0.0	C ₂₉ H ₂₂ O ₁₅	儿茶素	水仙	8	7.4
58	山柰酚-3-O-葡萄糖基-鼠李糖基-半乳糖苷	13.18	755.2036	-0.4	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₀	黄酮醇苷	肉桂	1.7	8.8
66	山柰酚-3-O-葡萄糖基-鼠李糖基-葡萄糖苷	15.11	755.2035	-0.5	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₀	黄酮醇苷	肉桂	1.6	15.8
67	山柰酚-3-O-半乳糖苷	15.18	447.0934	0.1	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	黄酮醇苷	肉桂	3.3	10.5
70	山柰酚-3-O-鼠李糖基-葡萄糖苷	15.79	593.1507	-0.5	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	黄酮醇苷	肉桂	1.9	8.3
71	山柰酚-3-O-葡萄糖苷	15.93	447.0934	0.1	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	黄酮醇苷	肉桂	2.2	7.8
86	槲皮素-3-O-葡萄糖基-鼠李糖基-(对香豆酰基-阿拉伯糖基)葡萄糖苷	17.87	1049.2775	-0.5	C ₄₇ H ₅₄ O ₂₇	黄酮醇苷	水仙	2.5	13.3
92	山柰酚-3-O-葡萄糖基-鼠李糖基-(对香豆酰基-阿拉伯糖基)葡萄糖苷	18.23	1033.2825	-0.5	C ₄₇ H ₅₄ O ₂₆	黄酮醇苷	水仙	1.9	9.7
96	茶黄素-3-没食子酸酯	18.44	715.1300	-0.5	C ₃₆ H ₂₈ O ₁₆	茶色素	水仙	1.6	7.2
97	茶黄素-3,3'-双没食子酸酯	18.61	867.1409	-0.5	C ₄₃ H ₃₂ O ₂₀	茶色素	水仙	1.5	9.2

注: 质量偏差/Mu=(相对分子质量_{实测值}-相对分子质量_{理论值})×10⁻³。

2.2.2 OPLS-DA

OPLS-DA 是一种有监督的模式识别方法,可以强化组间差异。为充分了解水仙与肉桂的显著差异性成分,对实验数据进一步进行 OPLS-DA 分析。如图 6 所示,水仙与肉桂分类明显,与 PCA 结果一致,且组内聚类效果较好,可以看出 OPLS-DA 模型分类效果更为显著。

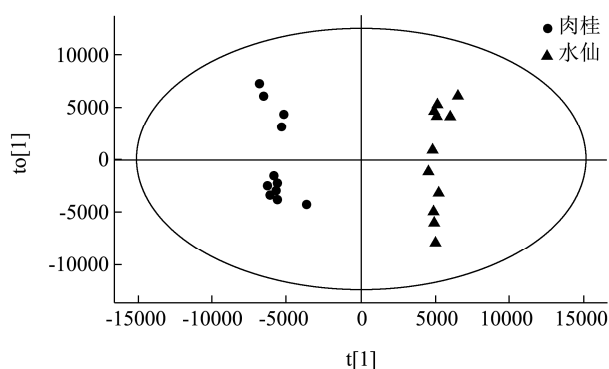


图 6 负离子模式下水仙和肉桂的 OPLS-DA 得分图

Fig.6 OPLS-DA score plot of Shuixian and Rougui in negative

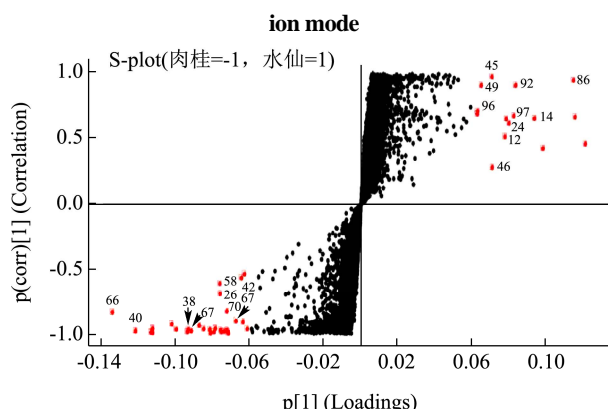


图 7 水仙和肉桂的 S-Plot 分析图

Fig.7 S-Plot of Shuixian and Rougui

注: 仅显示已鉴定出的差异性成分, 序号与表 3 对应。

通过 $VIP > 7.0$ 进行差异性成分的筛选(图 7), 结合 UNIFI 数据库、对照品和相关文献, 鉴定出水仙与肉桂之间的 19 个差异性成分, 其中包含 7 个儿茶素、9 个黄酮醇苷、1 个酚酸、2 个茶色素。差异性成分信息详见表 3。水仙和肉桂在负离子模式下的色谱图中差异性成分色谱峰的指认如图 9 所示。

2.2.3 差异性成分的相对含量分析

基于 19 个差异性成分的峰面积归一化值, 利用 Origin 2019b 软件进行聚类热图分析, 归一化值对应左侧的颜色刻度条, 与差异性成分的相对含量成正比。从图 9 中可以看出, 水仙样品中相对含量较高的差异性成分: 儿茶素类、酰化黄酮醇苷类、茶色素类; 肉桂样品中相对含量较高的差异性成分: 酚酸类、甲基儿茶素类、杨梅素糖苷类、山柰酚糖苷类。聚类热图

显示水仙样品主要分为 3 类, 分别是①武夷山吴三地的水仙样品(A 厂家); ②武夷山星村镇黄村(A 厂家)、武夷山天心岩和桂林的水仙样品(C 厂家); ③永春县湖阳镇白云村的水仙样品(B 厂家)。肉桂样品主要分为 2 类, 分别是①武夷山星村镇黄村的肉桂样品(A 厂家); ②武夷山天心岩和桂林的肉桂样品(C 厂家)。

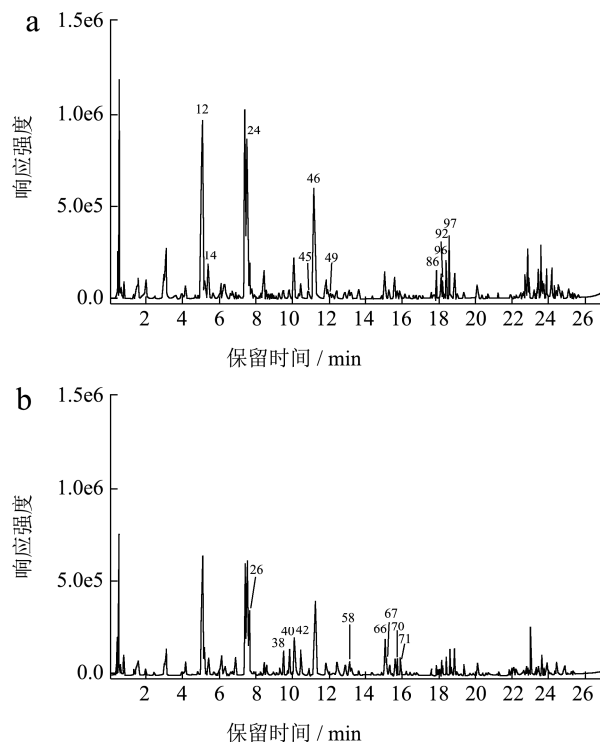


图 8 负离子模式下水仙与肉桂中差异性成分的对比如谱图

Fig.8 Comparison of BPI chromatogram between Shuixian and Rougui in negative ion mode

注: a: 水仙; b: 肉桂; 差异性成分在水仙中相对含量高的色谱峰: 12、14、24、45、46、49、86、92、96、97; 差异性成分在肉桂中相对含量高的色谱峰: 26、38、40、42、58、66、67、70、71; 色谱峰序号与表 3 对应。

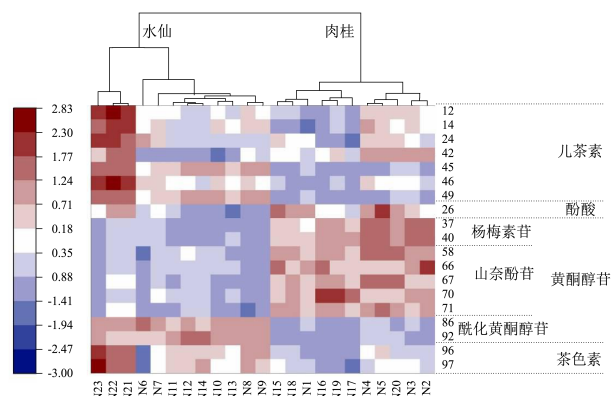


图 9 水仙与肉桂间差异性成分的聚类热图分析

Fig.9 Analysis of clustering heat map of differential components between Shuixian and Rougui

注: 图中右侧序号与表 3 相对应。

3 结论

3.1 采用UHPLC-Q-TOF/MS^E对武夷岩茶进行快速、全面的定性分析,基本上实现了对主要非挥发性成分的鉴定,涵盖了液质指纹图谱中的大多数色谱峰。通过PCA、OPLS-DA和聚类热图对不同武夷岩茶的液质指纹图谱进行分析评价,建立区分和鉴别水仙、肉桂成品茶的OPLS-DA模型,并鉴定两者之间19个主要差异成分,其中水仙样品中儿茶素、酰化黄酮醇苷、茶色素相对含量较高,肉桂样品中酚酸、甲基儿茶素、杨梅素糖苷、山柰酚糖苷的相对含量较高。

3.2 本研究明确了武夷岩茶的非挥发性化学成分组成,为武夷岩茶的品质、药理活性研究以及深度开发奠定了基础;并且明确了武夷岩茶水仙与肉桂的成分差异性。利用建立的液质指纹图谱结合多元统计方法就可以客观区分、鉴别水仙和肉桂。

3.3 据报道,武夷岩茶的化学成分和品质受地理位置^[31-33]、采摘时节^[34]、加工方法、储藏年份^[35]等因素综合影响,本实验所用武夷岩茶样品的品种、厂家和储藏年份不同,但实验结果仍可明确区分水仙和肉桂,表明品种因素对武夷岩茶中化学成分的影响最大。年份等因素对武夷岩茶中化学成分的影响尚待进一步深入研究。

致谢

本论文的武夷岩茶样品来自于武夷山南湖生态茶业、回应生态茶业、泉州华友茶业;感谢舒放先生对本实验的指导和帮助。

参考文献

- [1] Claudia M, Alicja K J, Magdalena G P. Beneficial properties of green tea catechins [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(5): 1744
- [2] Zhao F, Lin H T, Zhang S, et al. Simultaneous determination of caffeine and some selected polyphenols in Wuyi rock tea by high-performance liquid chromatography [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2014, 62(13): 2772-2781
- [3] Ng K W, Cao Z J, Chen H B, et al. Oolong tea: a critical review of processing methods, chemical composition, health effects, and risk [J]. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 2018, 58(17): 2957-2980
- [4] Tang G Y, Meng X, Gan R Y, et al. Health functions and related molecular mechanisms of tea components: an update review [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(24): 6196

- [5] 张国寿,徐晓斌,柴文卿,等.武夷岩茶对酒精性肝损伤大鼠的护肝作用[J].*武夷学院学报*,2020,39(3):1-4
ZHANG Guoshou, XU Xiaobin, CHAI Wenqing, et al. The protective effect of Wuyi rock tea on rats with alcoholic liver injury [J]. *Journal of Wuyi University*, 2020, 39(3): 1-4
- [6] 谢关华,陆安霞,欧阳珂,等.GC-MS结合化学计量学用于探究六大茶类香气形成的差异[J].*食品与发酵工业*,2021,20: 260-270
XIE Guanhua, LU Anxia, OU Yangke, et al. Analysis of the differential aroma formation in six categories of teas by GC-MS combined with chemometrics [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 20: 260-270
- [7] An R, Sun L, Xiang L, et al. Effect of yellowing time on bioactive compounds in yellow tea and their antiproliferative capacity in HepG2 cells [J]. *Food Science & Nutrition*, 2019, 7(5): 1838-1847
- [8] 王鹏杰,张丹丹,邱晓红,等.基于GC-MS和电子鼻技术的武夷岩茶香气分析[J].*福建茶叶*,2017,39(1):16-18
WANG Pengjie, ZHANG Dandan, QIU Xiaohong, et al. Analysis of the aroma in Wuyi rock tea based on GC-MS and electronic nose technology [J]. *Tea in Fujian*, 2017, 39(1): 16-18
- [9] 梁丽云,李静,杨妮,等.不同发酵程度乌龙茶品质研究[J].*茶叶*,2019,45(3):126-130
LIANG Liyun, LI Jing, YANG Ni, et al. Effects of fermentation degree on quality of Oolong tea [J]. *Journal of Tea*, 2019, 45(3): 126-130
- [10] 刘宝顺,刘欣,占仕权,等.岩韵的形成及其影响因素[J].*中国茶叶*,2020,42(10):39-41
LIU Baoshun, LIU Xin, ZHAN Shiquan, et al. Formation of Yanyun of Wuyi rock tea and its influencing factors [J]. *China Tea*, 2020, 42(10): 39-41
- [11] 徐邢燕,陈思,俞晓敏,等.不同烘焙程度与等级肉桂茶品质差异分析[J].*食品科学*,2020,41(13):22-28
XU Xingyan, CHEN Si, YU Xiaomin, et al. Quality differences of different grades of Wuyi Rougui tea with different baking degrees [J]. *Food Science*, 2020, 41(13): 22-28
- [12] 翁睿,郭雅玲.武夷水仙、永春水仙与凤凰水仙的审评比较[J].*福建茶叶*,2016,38(5):1-2
WENG Rui, GUO Yaling. Evaluation comparison of Wuyi Shuixian, Yongchun Shuixian and Fenghuang Shuixian [J]. *Tea in Fujian*, 2016, 38(5): 1-2
- [13] Chen S, Li M, Zheng G Y, et al. Metabolite profiling of 14 Wuyi rock tea cultivars using UHPLC-QTOF MS and

- UHPLC-QqQ MS combined with chemometrics [J]. *Molecules*, 2018, 23(2): 104
- [14] 王丽,张杨玲,林芷青,等.不同焙火程度对水仙品质和抗氧化活性的影响[J].*食品工业*,2021,42(2):179-182
WANG Li, ZHANG Yangling, LIN Zhiqing, et al. Effect of different baking degree on antioxidant activity and quality of Wuyi Shuixian Oolong tea [J]. *The Food Industry*, 2021, 42(2): 179-182
- [15] 李良清,郑文俊,陈荣平,等.不同树龄武夷肉桂生化成分及感官品质比较分析[J].*广东茶业*,2020,5:10-13
LI Liangqing, ZHENG Wenjun, CHEN Rongping, et al. Comparative analysis of the biochemical composition and sensory quality of different ages of Wuyi Rougui [J]. *Guangdong Tea Industry*, 2020, 5: 10-13
- [16] 王智聪,沙跃兵,余笑波,等.超高效液相色谱-二极管阵列检测-串联质谱法测定茶叶中 15 种黄酮醇糖苷类化合物[J].*色谱*,2015,33(9):974-980
WANG Zhicong, SHA Yuebing, YU Xiaobo, et al. Determination of flavonol glycosides in tea samples by ultrahigh performance liquid chromatography-photodiode array detection-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2015, 33(9): 974-980
- [17] Zhang P, Wang W, Liu X H, et al. Detection and quantification of flavoalkaloids in different tea cultivars and during tea processing using UHPLC-TOF-MS/MS [J]. *Food Chemistry*, 2021, 339: 127864
- [18] Hsieh S K, Lo Y H, Wu C C, et al. Identification of biosynthetic intermediates of teaghrelins and teaghrelin-like compounds in Oolong teas, and their molecular docking to the ghrelin receptor [J]. *Journal of Food & Drug Analysis*, 2015, 23(4): 660-670
- [19] Zhong J, Chen N, Huang S, et al. Chemical profiling and discrimination of green tea and Pu-erh raw tea based on UHPLC-Q-Orbitrap-MS/MS and chemometrics [J]. *Food Chemistry*, 2020, 326: 126760
- [20] Dou J, Lee V S, Tzen J T, et al. Rapid identification of acylated flavonol tetraglycosides in oolong teas using HPLC-MSⁿ [J]. *Phytochem Anal*, 2008, 19(3): 251-257
- [21] Scoparo C T, de Souza L M, Dartora N, et al. Analysis of *Camellia sinensis* green and black teas via ultra high performance liquid chromatography assisted by liquid-liquid partition and two-dimensional liquid chromatography (size exclusion × reversed phase) [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1222: 29-37
- [22] Tao S, Chen G, Xu W, et al. Preparation of theasinensin A and theasinensin B and exploration of their inhibitory mechanism on α -glucosidase [J]. *Food & Function*, 2020, 11(4): 3527-3538
- [23] Li Y C, Wu C J, Lin Y C, et al. Identification of two teaghrelins in Shy-jih-chuen Oolong tea [J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2019, 43(4): e12810
- [24] 李鑫磊,俞晓敏,林军,等.基于非靶向代谢组学的白茶与绿茶、乌龙茶和红茶代谢产物特征比较[J].*食品科学*,2020,41(12):197-203
LI Xinlei, YU Xiaomin, LIN Jun, et al. Comparative metabolite characteristics of white tea with green tea, oolong tea and black tea based on non-targeted metabolomics approach [J]. *Food Science*, 2020, 41(12): 197-203
- [25] Rio D D, Stewart A J, Mullen W, et al. HPLC-MSⁿ analysis of phenolic compounds and purine alkaloids in green and black tea [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2004, 52(10): 2807-2815
- [26] Dai W D, Qi D D, Yang T, et al. Nontargeted analysis using ultraperformance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry uncovers the effects of harvest season on the metabolites and taste quality of tea (*Camellia sinensis* L.) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(44): 9869-9878
- [27] Ding Q Z, Zheng W, Zhang B W, et al. Comparison of hypoglycemic effects of ripened Pu-erh tea and raw Pu-erh tea in streptozotocin-induced diabetic rats [J]. *Rsc Advances*, 2019, 9(6): 2967-2977
- [28] Khan N, Mukhtar H. Tea polyphenols in promotion of human health [J]. *Nutrients*, 2018, 11(1): 39
- [29] 刘国强,董静,王弘,等.4 种儿茶素类化合物电喷雾质谱裂解规律的研究[J].*高等学校化学学报*,2009,30(8):1566-1570
LIU Guoqiang, DONG Jing, WANG Hong, et al. ESI fragmentation studies of four tea catechins [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 30(8): 1566-1570
- [30] 陈昆南,傅红燕,王长军.基于 UHPLC/Q-TOF MS 技术对延胡索醋法炮制前后化学成分的研究[J].*化学研究与应用*, 2019,31(9):1618-1622
CHEN Kunnan, FU Hongyan, WANG Changjun. A UPLC/Q-TOF-MS method for rapid identification of components from *Rhizoma corydalis* before and after vinegar processing [J]. *Chemical Research and Application*, 2019, 31(9): 1618-1622

(下转第 190 页)