

贵州省团体标准
《贵州茶叶中风味挥发性物质的测定
气相色谱质谱法》

编制说明

T/GZTPA

贵州省农产品质量安全监督检验测试中心

二〇二一年十月

目 录

《贵州茶叶中风味挥发性物质的测定	1
气相色谱质谱法》	1
编制说明	1
(征求意见稿)	1
1 工作简况	1
2 主要工作过程	3
第一阶段：查阅资料	3
第二阶段：确定检测方法	3
第三阶段：标准起草	3
第四阶段：方法验证	4
第五阶段：征求意见	4
第六阶段：送审稿	4
3 标准的编写原则	4
4、标准技术内容及确定依据	5
7 作为强制性标准或推荐性标准的建议	15
8 专利及涉及知识产权情况	15
9 重大分歧意见的处理经过	15
10 贯彻标准的要求和措施建议	15
11 废止现行有关标准的建议	15
12 推广应用的预期效果	15
13 参考文献	16
[19]《化学分析中不确定度的评估指南》北京：中国计量出版社 2002	16

《贵州茶叶中风味挥发性物质的测定

气相色谱质谱法》

编制说明

（征求意见稿）

1 工作简况

贵州绿茶生长在“低纬度、高海拔、多云雾、寡日照”的贵州高原，奇特的自然条件，成就了贵州绿茶品质特征，在此环境中生长的茶树鲜叶肥壮、内含物丰富、持嫩性强，加工而成的茶叶最具唯一性，贵州绿茶的品质特征归结为：嫩、香、鲜、浓、醇。茶叶挥发性香气成分是决定茶叶品质和风味的重要因素之一，通常由不同芳香物质以不同浓度组合对人类嗅觉神经综合作用形成的茶叶的特有的香型，绿茶中的挥发性成分一部分来自于鲜叶原料，大部分是制造过程中由其他物质转化而来，不同的生产工艺对直接影响这茶叶的香气风格，分析茶叶中挥发性香气成分对于改善和提高茶叶的香气品质具有重要意义。

香气是决定茶叶品质特征的重要因素之一，对茶叶风格特征的形成、评级与消费导向等都具有十分重要的作用。红茶则呈现出“甜香”、“果香”、“蜜香”等香气。实际上，香气是不同的芳香物质通过不同的浓度组合，对嗅觉器官的刺激或者激活作用，产生了各种各样的显香风格，如廉明等分析研究了我国4种红茶的挥发性成分，研究结果表明，4种红茶中的醇类物质含量较高，其中滇红以芳樟醇、香叶醇含量较高，祁红、正山小种和金骏眉中的 α -紫罗酮、 β -紫罗等酮类化合物则高于滇红，不同化合物比例，形成了各自的香气特质，如“祁门香”、“滇香”等。卢艳等则研究分析了不同价位正山小种红

茶挥发性成分，结果表明不同价位红茶中各组分含量有较大差异。

目前，国内外已有不少关于茶叶香气成分分析的报道，如郭桂义等研究了不同时期信阳毛尖春茶的化学成分和品质差异，结果表明，不同时期、不同品种、不同嫩度茶叶的主要化学成分和感官品质存在差异；代毅等采用固相微萃取法对西湖、越州、钱塘 3 产区龙井茶的香气物质进行分析，结果得出，芳樟醇、丁酸-反-3-己烯酯等成分是龙井茶中的主要香气成分，构成了龙井茶的特征风味；韩孝坤等研究了洞庭碧螺春新茶的香气组成；李凤凤等对碧螺珍珠和铁观音 2 种茶叶的香气进行了分析和比较，结果表明，2 种茶叶香气组成上总体相似，高沸点化合物含量均较高，其含量主要有橙花叔醇、吲哚、2-苯乙醇和 α -法呢烯等；程权等采用顶空固相微萃取(HS-SPME)结合 GC \times GC-TOFMS 分析了闽南乌龙茶中的挥发性成分，共分析鉴定了 2 000 余种挥发性成分，但是并未对主要成分进行定量分析；朱荫等采用 GC \times GC-TOFMS 技术鉴定出西湖龙井茶样品中存在的 522 种共性成分，然而所采用的前处理方法是同时蒸馏萃取，不利于茶叶挥发性成分的准确定量分析。

查阅文献可知，目前对茶叶中挥发性成分检测的方法比较多，按提取方法分有常压水蒸气蒸馏并同时萃取法(SDE)、减压蒸馏萃取法(VDE)、顶空分析法(HAS)、超临界二氧化碳萃取法(SFE)等方法；按质谱分有高分辨质谱、飞行时间质谱、四级杆质谱等；进样方式有液体进样、气体进样、固体进样等方式；采用方法的不同，检定出来的挥发性成分组分种类有差别，目前已鉴定出 2000 余种成分，但是这也使得不同研究单位研究出的成果不能充分利用，不利用研究的延续性。茶叶中主要挥发性成分(含量较高，对茶叶香气形成有贡献)不超过 100 种，绝大多数的含量很低，对人体嗅觉的感知可以忽略，研究茶叶主要香气成分有助于茶叶风味的定格，也有助于加工工艺的改良运用。

为提高我省茶叶研究水平，有助于我省茶叶挥发性成分的研究，让数据具有可比性，可用性，让研究成果更好的服务于企业。

本标准便于研究单位开展茶叶中挥发性成分的检测分析，加快我省茶叶的香气骨架的解密和风味形成的关键点。

2 主要工作过程

接到贵州省团体标准制定项目后，成立了李俊为首席专家的标准起草小组，贵州省农产品质检中心相关人员为工作组成员，制定了工作方案，具体步骤如下：

第一阶段：查阅资料

2021年2月至3月，查阅资料，了解农业部相关的标准、公告、法律法规。收集国内相关茶叶中挥发性成分的提取和测定方法。比较研究国内现有的不同测定方法的优缺点，为标准的起草作了充分的准备。为确定方法分析步骤、仪器测试条件及方法技术参数的评价，本单位实验室进行了大量的方法研究、验证实验和数据统计、为标准的起草提供了可靠的第一手资料。

第二阶段：确定检测方法

2021年4月至5月，根据现有资料，确定了茶叶中挥发性成分的测定方法，以固相微萃取为茶叶中挥发性成分的提取方法，GC-MS fullscan扫描为检测定性定量方法；通过对分析方法相关参数的优化了，确定的了分析茶叶挥发性成分的最佳分析条件。

第三阶段：标准起草

2021年6月，根据GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第一部分：标准的结构和编写规则》，结合现有参考文献及我单位制定的地方标准，研究起草了

标准草稿。

第四阶段：方法验证

2021年7月，单位起草好标准草稿后，对本行业检测水平高的单位进行了方法的验证。

第五阶段：征求意见

方法验证后，根据验证的结果和反馈的意见，起草了征求意见稿，最后形成了送审稿。

第六阶段：送审稿

3 标准的编写原则

本标准的编写制定过程中以提高测试方法选择性、精密度、灵敏度、准确度和分析效率，并且适合大范围推广为总原则。力求反映科学技术的先进成果和先进经验，同时不把标准的水平定的很高。使用性能的普遍性包括方法精密度、准确度、灵敏度等方面能满足要求，同时气相色谱仪的拥有量和使用量亦与日俱增，在确保标准保持技术上的先进性的同时，又具有经济上的合理性。遵循了标准制定过程中的先进性、经济性和适用性原则。

在标准的制定过程中严格遵循国家有关方针、政策、法规和规章，严格执行强制性国家标准和行业标准。与同体系标准及相关的各种基础标准以及配套使用的取样、试剂规格等标准相衔接，遵循了政策和协调统一性原则。

在标准制定过程中力求做到：技术内容的叙述正确无误；文字表达准确、简明、易懂；标准的构成严谨合理；内容编排、层次划分等符合逻辑与规定。

4、标准技术内容及确定依据

4.1 内标溶液配制与使用

本标准采用乙酸苯乙酯作为半定量标准物质，准确称取乙酸苯乙酯标准物质（精确至±0.0002g），用正己烷配置为标准溶液，浓度为 50 μg/mL。称取茶叶样品 0.2g（精确至 0.0001 g）至 20 mL 顶空样品瓶中，加入 0.2g（精确至 0.001 g）氯化钠，用玻璃棒混匀，同时加入 1 μL 浓度为 50 μg/mL 内标乙酸苯乙酯溶液，相当于乙酸苯乙酯在茶叶中的浓度我为 250 μg/kg。

以乙酸苯乙酯为内标，采用内标相对定量法（假定校正因 F=1），按公式

(1) 计算：

$$\rho_i = \rho_{is} \frac{A_i}{A_{is}} \quad (1)$$

式中：

ρ_i — 试验中某种风味挥发物质的质量浓度(ng · kg⁻¹)；

ρ_{is} — 试验中内标的质量浓度(ng · kg⁻¹)；

A_i — 试验中某种风味挥发物质的色谱峰面积；

A_{is} — 试验中内标的色谱峰面积。

计算结果应扣除空白值，计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，保留两位小数。

4.2 气相色谱条件的确定

4.2.1 色谱柱的选择：

茶叶中挥发性成分在极性玻璃毛细管柱上具有很好的保留，而且各成分的

保留性质差别较大，物质比较好分离，因此采用了实验室常规使用的 HP-FFAP(50 m×200 μm, 0.3 μm); 色谱柱 2: DB-WAX(30 m×250 μm, 0.25μm) 毛细管气相色谱柱或等效柱，色谱图如下图：

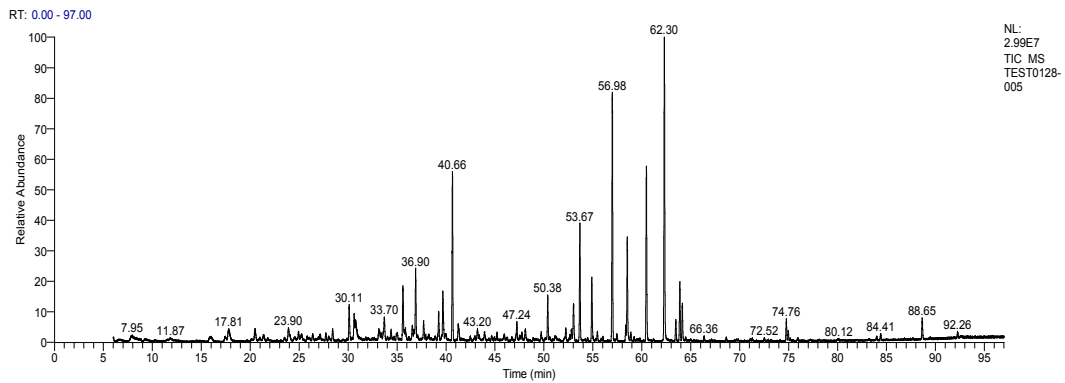


图 1. 贵州典型绿茶风味挥发性物质特征图谱—安顺普定朵呗毛峰绿茶

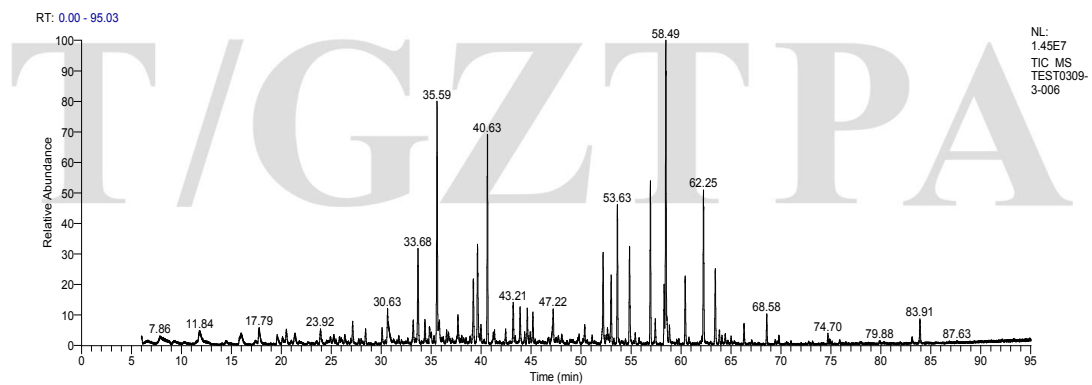


图 2. 贵州典型红茶风味挥发性物质特征图谱—遵义红

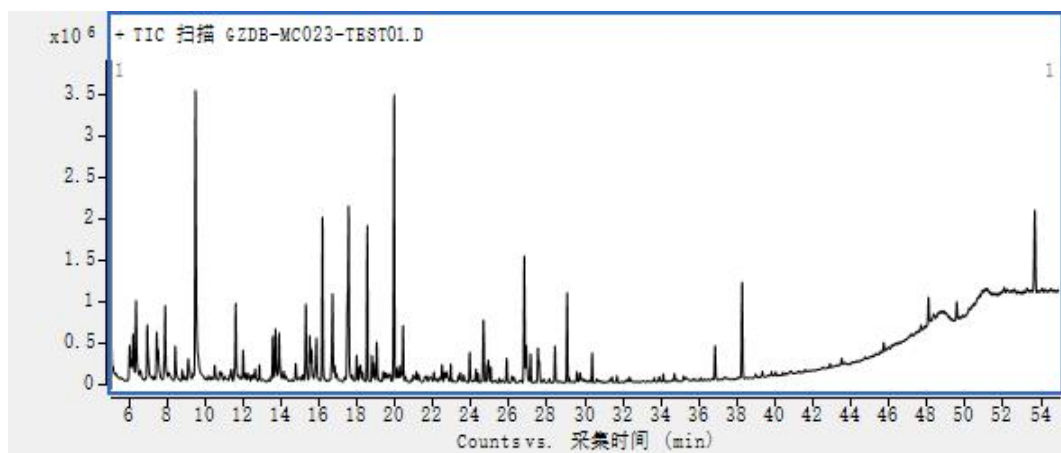


图 3. 贵州典型绿茶风味挥发性物质特征图谱—抹茶 1 号

4.2.2 检测器的选择

质谱检测器（MS）具有灵敏度高，专一性好，准确度高等特点。较适合与微量及痕量分析。MS 都是通用型检测器，质谱工作站均配有 NIST 库，可用于质谱图解析分析，定性未知物，无需标准溶液的使用，能快速、高效、低成本的对茶叶中挥发性化合物进行定性分析，可采用面积归一法、内标物半定量法定量茶叶中挥发性成分，实现快速、高效、低成本的定性定量分析茶叶中挥发性成分。

4.2.3 仪器条件选择

由于需要测定复杂基质中的目标化合物，为了将目标化合物与基质干扰进行分离，调整柱温箱程序升温条件，使出峰时间在 90min 内流出，以保证分析灵敏度的同时，使干扰尽量分离。采用程序升温是因为在检测样品中，尽量使样品中的杂质洗脱出色谱柱，而不影响下一针的分离检测。确定条件：

- 1、色谱柱（FFAP 柱, 50 m×200 μ m, 0.3 μ m）；
- 2、进样口温度 250 $^{\circ}$ C，进样 1 μ L，不分流，柱流量（1 mL/min）；
- 3、程序升温：40 $^{\circ}$ C 保持 2 min，然后以 2 $^{\circ}$ C/min 程序升温至 220 $^{\circ}$ C，保持 4 min；
- 4、检测器温度 230 $^{\circ}$ C，传输线温度 240 $^{\circ}$ C。

4.3 样品前处理条件的确定

4.3.1 提取方法的选择

茶叶挥发性香气成分是决定茶叶品质和风味的关键因素，通常由不同芳香物质以不同浓度组合对人类嗅觉神经综合作用的结果，分析茶叶中挥发性香气成分对于改善和提高茶叶的香气品质具有重要意义。对于茶叶挥发性香气成分的前处理传统方法一般采用同时蒸馏萃取法(simultaneous-dist extraction，

SDE)、加速溶剂萃取法(pressurized liquid extraction, PLE)、顶空共蒸馏法(headspace co-distillation, HCD)等。但这些方法不仅耗时,而且在处理过程中难以保证茶叶原有风格特征,容易造成部分挥发性香气成分损失或分解变化。固相微萃取(solid-phase micro extration, SPME)是近年来应用较多的一种新的采样技术,它无须有机溶剂,且能够与气相或液相色谱仪联用。本文为了能更好的确保茶叶原有风格特征,采用直接顶空固相微萃取方法结合全二维气相四级杆飞行时间质谱方法,对茶叶中重要挥发性香气成分进行定性、定量分析。

4.3.3 定性定量方法的确定

1、保留指数定性

在相同的条件下进行样品测定,被测试样中目标化合物色谱峰的保留指数与标准中提供化合物或查阅资料的保留指数相比较,相对误差应在 $\pm 2.0\%$ 之内。

2、物质鉴定定性

实验质谱数据采用 NIST 标准谱库自动检索相识度匹配与人工解析相结合,查阅有关质谱资料,对质荷比、相对峰度、分子离子峰等进行分析,质谱信息的正向和反向匹配相似度 ≥ 800 的色谱峰可定性。

3、定量分析

内标相对定量

以乙酸苯乙酯为内标,采用内标相对定量法(假定校正因子 $F=1$),按公式(1)计算:

$$\rho_i = \rho_{is} \frac{A_i}{A_{is}} \text{-----} \quad (1)$$

式中:

ρ_i — 试验中某种风味挥发物质的质量浓度 (ng · kg⁻¹);

ρ_{is} — 试验中内标的质量浓度 (ng · kg⁻¹);

A_i — 试验中某种风味挥发物质的色谱峰面积;

A_{is} — 试验中内标的色谱峰面积。

计算结果应扣除空白值, 计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示, 保留两位小数。

面积归一法定量

试样中某种风味挥发物质的百分比 Y 按式(2)计算, 通过测定相应峰面积对所有成分峰面积总和的百分数来计算给定组分 i 的含量:

$$Y_i = \frac{A_{s_i}}{\sum A_{s_i}} \text{-----} \quad (2)$$

式中:

Y_i — 试样中某种风味挥发物质占总风味挥发物质的百分比, 单位为百分率 (%);

A_{s_i} — 试样测定液中组分 i 的峰面积;

$\sum A_s$ — 试样测定液中各风味挥发物质的峰面积之和。

结果保留3位有效数字。

4.4 方法精密度

按照相同的前处理条件进行分析检测, 重复 5 次, 其精密度结果见附表。结果表明, 该方法回收率较高, 精密度较好, 达到了定量分析的要求, 因此固相微萃取提取气相质谱法检测含量能够满足检测的定量要求, 是一种简便、快速、实用的茶叶中挥发性成分检测方法。

按照上述方法对 12 只茶叶中挥发性香气成分进行定性与相对定量分析。检出物的定性是采用全扫描后和标准谱库相匹配, 所检索的化合物正向和方向匹配相似度均大于 800 以上, 其中有一半以上的化合物的匹配度超过 900, 验证了本方法对茶叶中挥发性成分定性结果的准确性较高。在所鉴定的 77 种化合物中, 日内相对标准偏差均低于 18.3%, 日间相对标准偏差均低于 21.6%。

因此，采用的基于顶空固相微萃取结合全二维飞行时间质谱分析方法，可满足茶叶中挥发性香气成分的定性定量检测要求。

4.5 准确度

根据《化学分析中不确定度的评估指南》，准确度为测定平均值与真值的相符程度。准确度的测定为某一稳定样品中加入已知量的标准物质（将标准物质的量作为真值）称加标样品；同时测定样品和加标样品；加标样品扣除样品值后与标准物质的误差即为该方法的准确度。

4.6 方法的实用性

采用如实施例 1 的方法分别对贵州不同类型茶叶（绿茶、红茶、抹茶）进行实际样品检测分析。称取茶叶样品 0.2g（精确至 0.000 1 g）至 20 mL 顶空样品瓶中，加入 0.2g（精确至 0.00 1 g）氯化钠，用玻璃棒混匀，同时加入 50 ng 的内标乙酸苯乙酯，用顶空瓶盖将其密封。然后将顶空瓶放入到固相微萃取加热装置中，在 60 °C 条件下平衡 20 min，利用固相微萃取纤维头吸附 20 min，最后在 250 °C 进样口解析进行气相色谱质谱分析。实现了简便、准确、快速、高效的茶叶中多种挥发性成分同时检测，其检测结果见下表。

表 1 贵州典型绿茶风味挥发物质色谱峰对应化合物列表

序号	保留时间 RT	保留指数 RI ^a (FFAP 柱)	识别 ^b	化合物名称	英文名称	cas 号	平均含量	
							相对含量 (%)	含量 (µg/kg)
A1	21.15	1201.03	MS,RI	1-戊醇	1-Pentanol	71-41-0	1.20	71.43
A2	25.86	1300.30	MS,RI	顺-2-戊烯醇	Shun-2-pentenol	1576-95-0	0.42	25.00
A3	30.01	1306.11	MS,RI	3-己烯醇	3-hexenol	928-96-1	2.29	136.31
A4	31.51	1400.10	MS,RI	反式-2-己烯-1-醇	Trans-2-hexene-1-alcohol	928-95-0	0.18	10.71
A5	34.31	1401.07	MS,RI	1-辛烯-3-醇	1-Simene-3-alcohol	3391-86-4	1.37	81.55
A6	36.90	1410.64	MS,RI	2-乙基己醇	2-Ethylhexanol	104-76-7	8.56	509.52
A7	40.68	1501.05	MS,RI	芳樟醇	Althol	78-70-6	4.67	277.98
A8	41.18	1501.45	MS,RI	正辛醇	Positive-octanol	111-87-5	0.65	38.69
A9	43.08	1508.52	MS,RI	二氢胆固醇	Dihydrogen Cholesterol	80-97-7	0.40	23.81
A10	44.59	1600.17	MS,RI	二氢芳樟醇	Dihydrosylol	29957-43-5	1.58	94.05
A11	48.10	1602.67	MS,RI	4-(2-甲基-1,3-二氧戊环-2-基)-1-丁醇	4-(2-methyl-1,3-pentoxyl ring-2-group)-1-butanol	5745-75-5	0.94	55.95

A12	53.69	1702.28	MS,RI	2,2,6-三甲基-6-乙烯基 四氢-2H-呋喃-3-醇	2,2,6-trimethyl-6-vinyl tetrahydrogen-2H-furan-3-alcohol	14049-11-7	4.36	259.52
A13	58.54	1801.33	MS,RI	香叶醇	Xiangfoliol	106-24-1	4.79	285.12
A14	60.49	1812.97	MS,RI	苯甲醇	Benzoyl-methanol	100-51-6	5.62	334.52
A15	62.32	1900.38	MS,RI	苯乙醇	Benzoyl-alcohol	1960/12/8	5.25	312.50
A16	68.64	2000.70	MS,RI	反式-橙花叔醇	Trans-Ool	40716-66-3	0.22	13.10
A17	78.19	2117.11	MS,RI	A-毕橙茄醇	1-Pentalol	481-34-5	0.14	8.33
醇类合计							42.64	2538.10
B1	7.37	#N/A	MS,RI	戊醛	Glutaraldehyde	110-62-3	2.75	163.69
B2	11.59	1005.38	MS,RI	己醛	Achexaldehyde	66-25-1	2.74	163.10
B3	14.27	1100.56	MS,RI	2-氟-4-(三氟甲基)苯甲 醛	2-fluorine-4- (trifluoromethane) benzaldehyde	763-93-9	1.00	59.52
B4	17.26	1107.95	MS,RI	庚醛	Hepptanaldehyde	111-71-7	1.45	86.31
B5	19.44	1200.32	MS,RI	2-己烯醛	2-hexenin	505-57-7	0.71	42.26
B6	23.85	1212.42	MS,RI	辛醛	Sytnanaldehyde	124-13-0	0.97	57.74
B7	30.72	1329.05	MS,RI	壬醛	Nononyaldehyde	124-19-6	2.38	141.67
B8	33.17	1400.52	MS,RI	反-2-辛烯醛	Anti-2-oclinaldehyde	2548-87-0	0.78	46.43
B9	37.61	1500.02	MS,RI	(E,E)-2,4-庚二烯醛	(E,E)-2,4-hepdienaldehyde	4313-03-5	1.52	90.48
B10	37.73	1500.04	MS,RI	2,4-庚二烯醛	2,4-Ghepdilonin	881395	0.97	57.74
B11	39.70	1500.55	MS,RI	苯甲醛	Benzoaldehyde	100-52-7	2.16	128.57
B12	40.01	1500.68	MS,RI	反-2-十二烯醛	Anti-2-dodecenaldehyde	20407-84-5	0.58	34.52
B13	45.22	1600.33	MS,RI	环柠檬醛	Cyclic citaldehyde	432-25-7	0.61	36.31
B14	46.70	1600.98	MS,RI	反式-2-癸烯醛	Trans-2-decanenaldehyde	3913-81-3	0.31	18.45
B15	47.10	1601.28	MS,RI	苯乙醛	Benzoacetaldehyde	122-78-1	0.17	10.12
B16	49.11	1608.66	MS,RI	9,12,15-十八碳三烯醛	9,12,15-18 carbon triallaldehyde	26537-71-3	0.46	27.38
醛类合计							19.56	1164.29
C1	34.76	1401.41	MS,RI	乙酸	Ethenic acid	64-19-7	0.67	39.88
C2	58.34	1801.15	MS,RI	己酸	Apic Acid	142-62-1	0.67	39.88
C3	64.16	1901.65	MS,RI	庚酸	Heppic acid	111-14-8	1.63	97.02
C4	64.45	1902.10	MS,RI	反式-3-己烯酸	Trans-3-hexadiene acid	1577-18-0	0.12	7.14
C5	74.98	2100.78	MS,RI	壬酸	Nononylic acid	112-05-0	0.69	41.07
酸类合计							3.78	225.00
D1	24.67	1300.05	MS,RI	1-辛烯-3-酮	1-Synene-3-ketone	4312-99-6	0.38	22.62
D2	27.09	1300.72	MS,RI	6-甲基-5-庚烯-2 酮	6-methyl-5-hepenene-2 ketone	110-93-0	0.72	42.86
D3	30.36	1310.40	MS,RI	甲基庚基甲酮	Methylheppmethmethone	821-55-6	0.19	11.31
D4	31.71	1400.13	MS,RI	3-辛烯-2-酮	3-Synene-2-ketone	1669-44-9	0.20	11.90
D5	39.27	1500.40	MS,RI	3,5-辛二烯-2-酮	3,5-ocadiene-2-ketone	38284-27-4	1.17	69.64
D6	43.92	1600.03	MS,RI	6-甲基-2-庚酮	6-methyl-2-heptonone	928-68-7	1.63	97.02
D7	50.57	1700.17	MS,RI	2,3-辛二酮	2,3-Syndiketone	585-25-1	0.43	25.60
D8	58.68	1801.48	MS,RI	α -紫罗兰酮	α -Violandone	127-41-3	0.15	8.93
D9	58.90	1801.75	MS,RI	香叶基丙酮	Xiangleaf yl acetone	3796-70-1	0.27	16.07
D10	63.50	1900.99	MS,RI	β -紫罗兰酮	β -Violandone	79-77-6	1.00	59.52
D11	63.91	1901.35	MS,RI	茉莉酮	Jasmine one	488-10-8	2.75	163.69
D12	66.40	2000.04	MS,RI	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂 二环[4.1.0]庚-1-基]-3- 丁烯-2-酮	4- [2,2,6-trimethyl-7-oxygen heterocyclic [4.1.0] Geng-1-group] -3-butylene-2-ketone	23267-57-4	0.28	16.67
酮类合计							9.17	545.83
E1	25.66	1300.25	MS,RI	乙酸叶醇酯	Luethyl acetate	3681-71-8	0.17	10.12
E2	35.12	1401.79	MS,RI	乙二醇丁醚醋酸酯	Ethylene glycol-butyl-ether acetate	112-07-2	0.33	19.64
E3	46.39	1600.79	MS,RI	丁内酯	Butantone	96-48-0	0.15	8.93
E4	47.26	1601.43	MS,RI	(Z)-己酸-3-己烯酯	(Z)-hexane acid-3-hexene ester	31501-11-8	1.09	64.88
E5	47.49	1601.67	MS,RI	苯甲酸叶醇酯	Folyl ol benzoate	25152-85-6	0.25	14.88
E6	47.78	1602.07	MS,RI	3,7,11-三甲基-1,6,10-十 二烷三烯-3-醇乙酸酯	3,7,11-trimethyl-1,6,10-dodecane triene-3-alcohol acetate	2306-78-7	0.26	15.48
E7	54.88	1709.36	MS,RI	水杨酸甲酯	Methyl salicylate	119-36-8	0.31	18.45
E8	57.01	1800.41	MS,RI	乙酸苯乙酯(内标)	Benzoyl acetate (internal)	103-45-7	4.20	250.00
酯类合计							6.76	402.38
F1	20.05	1200.50	MS,RI	2-戊基呋喃	2-Pentalofuran	3777-69-3	0.20	11.90
F2	44.89	1600.24	MS,RI	茶吡咯	Tea Pyogrel	2167-14-8	1.03	61.31

F3	54.92	1710.18	MS,RI	2-氨基-N-羟基苯甲酰胺	2-ammonia-N-hydroxyphenylami de	5623-04-1	2.39	142.26
F4	72.59	2100.07	MS,RI	柏木脑	Cypress brain	77-53-2	0.11	6.55
F5	88.66	2299.00	MS,RI	吡啶	indl	120-72-9	1.10	65.48
其他类合计							4.83	287.50

a:化合物在 HP-FFAP 色谱柱上的保留指数。

b:化合物定性的方式, MS 为 NIST 标准谱库自动检索相识别度匹配与人工解析相结合定性, RI 为保留指数定性。

使用色谱柱: HP-FFAP(50 m×200 μm, 0.3 μm)分析。

表 2 贵州典型红茶风味挥发物质色谱峰对应化合物列表

序号	时间	保留指数 RI ^a (FFAP 柱)	识别 ^b	化合物名称	英文名称	cas 号	平均含量	
							相对含量 (%)	含量 (μg/kg)
A1	20.16	1200.54	MS,RI	4-仲丁基-环己醇	4-(butan-2-yl)cyclohexanol	6292-20-2	0.21	12.96
A2	26.00	1300.34	MS,RI	反-2-辛烯醇	trans-2-Octen-1-ol	18409-17-1	0.27	16.49
A3	28.00	1301.25	MS,RI	己醇	n-Hexanol	111-27-3	0.2	12.2
A4	30.10	1306.87	MS,RI	反-3-己烯醇	trans-hex-3-en-1-ol	928-97-2	0.49	30.69
A5	31.60	1400.11	MS,RI	反-2-己烯醇	trans-2-hexen-1-ol	928-95-0	0.19	11.97
A6	33.69	1400.73	MS,RI	顺式-氧化芳樟醇	(Z)-Linalool oxide	5989-33-3	3.03	188.15
A7	35.60	1402.51	MS,RI	反式-氧化芳樟醇	(E)-Linalool oxide	34995-77-2	7.12	442.22
A8	38.26	1500.15	MS,RI	植物醇	Phytol	150-86-7	0.2	12.51
A9	40.65	1501.03	MS,RI	芳樟醇	Linalool	78-70-6	9.78	607.11
A10	43.96	1600.04	MS,RI	2,6-二甲基环己醇	2,6-dimethyl cyclohexanol	5337-72-4	0.69	42.96
A11	44.64	1600.18	MS,RI	二氢芳樟醇	dihydrolinalool	29957-43-5	0.95	59
A12	44.91	1600.24	MS,RI	4-氨基-3-甲基苯酚	4-Amino-m-cresol	2835-99-6	0.47	28.96
A13	48.10	1602.67	MS,RI	3-呋喃甲醇	3-furan methanol	4412-91-3	0.46	28.47
A14	49.83	1700.02	MS,RI	α-松油醇	Alpha-Terpeneol	10482-56-1	0.33	20.34
A15	52.23	1700.78	MS,RI	顺-2,2,6-三甲基-6-乙基四氢-2H-吡喃-3-醇	tetrahydro-2,2,6-trimethyl-6-vinyl-2 H-pyran-3-ol	14049-11-7	2.41	149.86
A16	53.67	1702.24	MS,RI	反-2,2,6-三甲基-6-乙基四氢-2H-吡喃-3-醇	tetrahydro-2,2,6-trimethyl-6-vinyl-2 H-pyran-3-ol	14049-11-7	5.53	343.08
A17	55.45	1800.00	MS,RI	1-(2-丁氧基乙氧基)-乙醇	1-(2-butoxyethoxy)ethanol	54446-78-5	0.34	21.15
A18	55.85	1800.08	MS,RI	橙花醇	Nerol	106-25-2	0.31	19
A19	58.59	1801.38	MS,RI	香叶醇	Geraniol	106-24-1	12.71	788.84
A20	60.45	1811.67	MS,RI	苯甲醇	Benzyl alcohol	100-51-6	3.74	231.92
A21	62.28	1900.36	MS,RI	苯乙醇	Phenethyl alcohol	22258	4.76	295.21
A22	68.61	2000.69	MS,RI	S-(Z)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇	(+)-nerolidol	142-50-7	0.84	51.91
A23	74.74	2100.67	MS,RI	橄榄醇	Olivetol	500-66-3	0.25	15.82
醇类合计							55.28	3430.82
B1	11.81	1008.57	MS,RI	己醛	Hexaldehyde	66-25-1	0.58	35.81
B2	17.44	1111.53	MS,RI	5-甲基己醛	5-Methylhexanal	1860-39-5	0.13	8.31
B3	35.28	1401.99	MS,RI	顺-11-十六碳醛	cis-11-hexadecenal	53939-28-9	0.21	13.3
B4	36.08	1403.72	MS,RI	糠醛	2-Furaldehyde	35796	0.59	36.32
B5	37.60	1500.02	MS,RI	十三醛	tridecanal	10486-19-8	0.17	10.28
B6	37.70	1500.04	MS,RI	反-2,4-庚二烯醛	trans,trans-2,4-Heptadienal	881395	0.66	41.04
B7	39.66	1500.54	MS,RI	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	2.56	159.03
B8	45.20	1600.32	MS,RI	β-环柠檬醛	beta-Cyclocitral	432-25-7	0.66	40.77
B9	46.79	1601.04	MS,RI	藏红花醛	safranal	116-26-7	0.25	15.32
B10	52.12	1700.72	MS,RI	柠檬醛	Citral	5392-40-5	0.32	19.86
醛类合计							6.13	380.04
C1	17.85	1240.00	MS,RI	1,4-二甲基-4-乙烯基环己烯	1,4-dimethyl-4-vinylcyclohexene	1743-61-9	0.77	47.84
C2	19.61	1200.36	MS,RI	反-2-己烯醛	trans-2-hexenal	6728-26-3	0.35	21.6
C3	20.33	1200.61	MS,RI	罗勒烯	(Z)-beta-Ocimene	3338-55-4	0.23	14
C4	21.4	1201.20	MS,RI	3-葑烯	3-carene	13466-78-9	0.55	33.93
C5	29.46	1303.47	MS,RI	2-甲基-1-(2,2,3-三甲基环丙基亚基)-1-丙烯	1,1,2-trimethyl-3-(2-methylprop-1-en-1-ylidene)cyclopropane	14803-30-6	0.17	10.86
C6	34.4	1401.13	MS,RI	反-α-葑烯	alpha-cubebene	17699-14-8	0.53	33.17
C7	43.24	1511.56	MS,RI	L-石竹烯	Caryophyllene	87-44-5	0.9	56
C8	52.53	1700.97	MS,RI	1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘	1,2-Dihydro-1,1,6-trimethylnaphthalene	30364-38-6	0.31	19.37

C9	53.03	1701.38	MS,RI	δ-杜松烯	delta-cadinene	483-76-1	1.03	63.82
C10	57.46	1800.59	MS,RI	顺-菖蒲烯	(E)-calamenene	73209-42-4	0.38	23.82
C11	62.15	1900.32	MS,RI	α-二去氢菖蒲烯	Naphthalene	21391-99-1	0.15	9.18
烃类合计							5.37	333.59
D1	16.01	1102.00	MS,RI	月桂烯	Myrcene	127-91-3	0.97	60.34
D2	27.17	1300.75	MS,RI	甲基庚烯酮	6-Methyl-5-hepten-2-one	110-93-0	0.44	27.42
D3	39.24	1500.40	MS,RI	3,5-辛二烯-2-酮	3,5-octadienone,3,5-octadien-2-one	38284-27-4	1.17	72.32
D4	42.46	1500.40	MS,RI	3,5-辛二烯-2-酮	3,5-octadienone,3,5-octadien-2-one	38284-27-4	0.3	18.39
D5	49.12	1608.82	MS,RI	六氢假紫罗兰酮	6,10-dimethylundecan-2-one	1604-34-8	0.19	11.85
D6	58.64	1801.43	MS,RI	α-紫罗兰酮	alpha-Ionone	127-41-3	0.32	19.89
D7	58.89	1801.74	MS,RI	香叶基丙酮	(E)-6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-one	3796-70-1	0.47	29.22
D8	63.47	1900.97	MS,RI	β-紫罗兰酮	beta-ionone	79-77-6	1.49	92.25
D9	63.88	1901.32	MS,RI	茉莉酮	Jasmone	488-10-8	0.37	22.88
D10	66.35	2000.03	MS,RI	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂 二环[4.1.0]庚-1-基]-3- 丁烯-2-酮	beta-ionone epoxide	23267-57-4	0.35	21.92
酮类合计							6.07	376.48
E1	34.75	1401.41	MS,RI	乙酸	Acetic acid	64-19-7	1.12	69.44
E2	40.30	1500.83	MS,RI	丙酸	Propionic acid	29102	0.19	11.67
E3	48.20	1602.92	MS,RI	4-甲基戊酸	4-methylvaleric acid	646-07-1	0.26	16.35
E4	58.34	1801.15	MS,RI	己酸	Hexanoic acid	142-62-1	1.58	97.81
E5	64.13	1901.61	MS,RI	庚酸	Heptanoic acid	111-14-8	0.24	14.82
E6	64.45	1902.10	MS,RI	反-2-己烯酸	hex-2-enoic acid	13419-69-7	0.87	54.13
E7	65.05	1903.79	MS,RI	反-3-己烯酸	trans-3-Hexenoic Acid	1577-18-0	0.39	24.04
E8	69.67	2001.39	MS,RI	辛酸	Octanoic acid	124-07-2	0.16	10.11
E9	74.93	2100.76	MS,RI	壬酸	Nonanoic acid	112-05-0	0.2	12.2
酸类合计							5.01	310.57
F1	83.16	2204.86	MS,RI	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛 二烯酸	(E)-Geranic acid	1022164	0.3	18.62
F2	44.38	1600.12	MS,RI	己酸己酯	hexyl hexanoate	6378-65-0	0.24	14.59
F3	53.31	1701.69	MS,RI	乙酸香叶酯	Geranyl acetate	105-87-3	0.17	10.42
F4	54.87	1709.18	MS,RI	水杨酸甲酯	Methyl salicylate	119-36-8	3.05	189.31
F5	56.97	1800.39	MS,RI	乙酸苯乙酯(内标)	Phenethyl acetate	103-45-7	4.03	250
F6	83.96	2236.13	MS,RI	二氢猕猴桃内酯	Dihydroactinidiolide	17092-92-1	0.42	26.11
酯类合计							7.91	490.43
G1	44.91	1600.24	MS,RI	4-氨基-3-甲基苯酚	4-Amino-m-cresol	2835-99-6	0.47	28.96
G2	50.38	1700.13	MS,RI	香叶基乙烯基醚	Geranylvinylether	17957-93-6	0.53	32.94
G3	60.82	1889.83	MS,RI	N-乙酰琥珀酰亚胺	Ethylsuccinimide	2314-78-5	0.28	17.57
G4	65.72	1911.26	MS,RI	2-乙酰吡咯	2-acetylpyrrole	1072-83-9	0.21	13.25
其他合计							1.49	92.72

使用色谱柱：HP-FFAP(50 m×200 μm, 0.3 μm)分析。

表 3 贵州抹茶典型风味挥发物质谱峰对应化合物列表

序号	时间	保留指数 RI ^a (MAX 柱)	识别 ^b	化合物名称	英文名字	cas 号	平均含量	
							相对含量 (%)	含量 (μg/kg)
A1	6.96	1146	MS,RI	1-戊烯-3-醇	1-Penten-3-ol	616-25-1	2.26	116.3
A2	11.62	1322	MS,RI	2-戊烯-1-醇	2-Penten-1-ol	1576-95-0	3.34	172.3
A3	12.64	1357	MS,RI	己醇	Hexanol	111-27-3	0.49	25.1
A4	13.56	1388	MS,RI	叶醇	3-Hexen-1-ol	928-96-1	1.98	102.0
A5	15.31	1446	MS,RI	(cis)-氧化芳樟醇	cis-Linalool oxide	5989-33-3	3.24	167.1
A6	15.61	1456	MS,RI	1-辛烯-3-醇	1-Octen-3-ol	3391-86-4	1.04	53.5
A7	16.18	1475	MS,RI	(trans)-氧化芳樟醇	trans-Linalool oxide	34995-77-2	5.55	286.0
A8	18.54	1554	MS,RI	芳樟醇	Linalool	78-70-6	4.76	245.6
A9	19.95	1602	MS,RI	2,6-二甲基环己醇	Cyclohexanol, 2,6-dimethyl-	5337-72-4	13.17	679.1
A10	26.90	1855	MS,RI	香叶醇	Geraniol	5337-72-5	0.68	34.8
A11	27.53	1879	MS,RI	苯甲醇	Benzyl alcohol	432-25-8	1.00	51.4
A12	28.42	1913	MS,RI	苯甲醇	Phenylethyl Alcohol	109-52-5	0.82	42.3
A13	31.68	2046	MS,RI	橙花叔醇	Nerolidol	5337-72-6	0.27	14.1
醇类合计							38.58	1989.5

B1	7.53	1171	MS,RI	庚醛	Heptanal	111-71-7	1.54	79.3
B2	8.44	1208	MS,RI	2-己烯醛	2-Hexenal	505-57-7	1.18	61.0
B3	9.12	1233	MS,RI	4-庚烯醛	4-Heptenal	6728-31-0	0.96	49.4
B4	10.51	1284	MS,RI	辛醛	octanal	124-13-0	0.69	35.5
B5	13.71	1393	MS,RI	壬醛	Nonanal	124-19-6	1.83	94.2
B6	14.77	1428	MS,RI	2-辛烯醛	2-Octenal	2548-87-0	0.67	34.5
B7	15.86	1464	MS,RI	反-2,4-庚二烯醛	2,4-Heptadienal	4313--3-5	1.48	76.3
B8	16.71	1492	MS,RI	顺-2,4-庚二烯醛	2,4-Heptadienal	4313--3-5	4.13	213.2
B9	17.55	1520	MS,RI	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	3.23	166.8
B10	20.42	1618	MS,RI	β -环柠檬醛	β -Cyclocitral	432-25-7	2.70	139.4
醛类合计							18.41	949.5
C1	15.51	1452	MS,RI	乙酸	Acetic acid	64-19-7	1.37	70.4
C2	23.93	1743	MS,RI	戊酸	Pentanoic acid	109-52-4	0.78	40.0
C3	29.57	1959	MS,RI	庚酸	Heptanoic acid	30086-02-5	0.37	19.3
C4	29.74	1966	MS,RI	3-己烯酸	3-Hexenoic acid	78-70-8	0.35	18.3
C5	34.70	2175	MS,RI	壬酸	Nonanoic acid	1125-21-11	1.18	61.1
酸类合计							4.06	209.1
D1	12.00	1335	MS,RI	6-甲基-5-庚烯-2-酮	6-Methyl-hepten-2-one	110-93-0	1.09	56.5
D2	17.56	1521	MS,RI	3,5-辛二烯-2-酮	3,5-Octadien-2-one	38284-27-4	7.28	375.5
D3	17.98	1535	MS,RI	3-壬烯-2-酮	3-Nonen-2-one	30086-02-3	1.17	60.2
D4	19.04	1571	MS,RI	(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	3,5-Octadien-2-one, (E,E)-	30086-02-3	1.67	86.3
D5	22.47	1690	MS,RI	茶香酮	4-Oxoisophorone	1125-21-9	0.81	41.9
D6	24.26	1755	MS,RI	5-乙基-2(5H)-呋喃酮	2(5H)-Furanone, 5-ethyl-	2407-43-4	0.37	19.3
D7	26.80	1851	MS,RI	α -紫罗兰酮	α -Ionone	30086-02-4	5.77	297.5
D8	29.05	1939	MS,RI	β -紫罗兰酮	β -Ionone	2407-43-5	4.71	243.1
D9	30.37	1992	MS,RI	β -氧化紫罗兰酮	β -Ionone epoxide	30086-02-5	1.53	78.8
D10	33.63	2128	MS,RI	植酮	Perhydrofarnesyl acetone	432-25-9	0.25	12.7
D11	36.84	2270	MS,RI	3-乙基-4-甲基吡咯-2,5-二酮	Methylethylmaleimide	109-52-6	0.92	47.4
酮类合计							25.58	1319.1
E1	24.65	1770	MS,RI	水杨酸甲酯	Methyl salicylate	30086-02-4	2.68	138.2
E2	38.26	2336	MS,RI	二氢猕猴桃内酯	Dihydroactinidiolide	2407-43-6	3.65	188.4
E3	25.87	1815	MS,RI	乙酸苯乙酯(ISTD)	Acetic acid, 2-phenylethyl ester	78-70-7	0.97	50.0
酯类合计							7.30	376.6
F1	8.80	1222	MS,RI	2-正戊基呋喃	2-Pentylfuran	3777-69-3	0.54	27.8
F2	27.59	1881	MS,RI	N-乙基琥珀酰亚胺	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	1125-21-10	0.53	27.5
F3	53.67	3086	MS,RI	咖啡碱	Caffeine	30086-02-6	4.99	257.6
其他合计							6.07	312.9

5 对《贵州茶叶中风味挥发性物质的测定 气相色谱质谱法》标准的基本评价

本方法是利用在一定温度条件下，顶空瓶内茶叶样品的挥发性组分向上空间挥发，产生蒸气压，在气-固二相达到热力学动态平衡时，其物质组成和浓度在两相基本保持一致，再采用固相微萃取纤维头对气相部分物质进行吸附萃取，通过进样口解析后进行色谱分离，然后再通过质谱仪进行物质定性分析，并采用内标相对含量法对风味挥发物质进行相对含量测定。另外气相色谱质谱仪目前在我省各大科研机构高校已经非常普及，有利于标准的推广和普及。

6 与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系

在标准的制订过程中严格贯彻国家有关方针、政策、法律和规章，严格执行强制性国家标准和行业标准。与相关的各种基础标准相衔接，遵循了政策性和协调同一性的原则。

7 作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议将《贵州茶叶中风味挥发性物质的测定 气相色谱质谱法》作为推荐性贵州省地方标准颁布实施。

8 专利及涉及知识产权情况

本标准的制定内容未涉及专利的知识产权。

9 重大分歧意见的处理经过

本标准在标准的起草过程充分征求政府监管部门及相关单位和专家意见和建议，通过共同讨论、协商，达成致。没有重大分歧意见。

10 贯彻标准的要求和措施建议

10.1 在目前各级政府非常重视食品质量与安全的前提下，在各级政府部门的农资产品的抽查、检查中应积极利用和创造各种渠道宣贯本标准。

10.2 举办质量监督检验、科研、生产等相关人员参加的标准宣贯培训班。

11 废止现行有关标准的建议

本标准为首次制定，无废止现行有关标准的建议。

12 推广应用的预期效果

通过贵州省地方标准《贵州茶叶中风味挥发性物质的测定 气相色谱质谱法》的制定、发布实施、推广应用，可以满足我省各级政府部门茶叶产品的抽查、检查的检测需要，保障广大人民群众食品安全。

13 参考文献

- [1] 朱妹, 高荣林, 隋殿军. 绿茶研究新进展[J]. 国外医学中医中药分册, 2003, 25(2): 73-74.
- [2] Xianyang LUO, Guolan ZHOU, Yuerong LIANG, et al. Effects of "Plateau Bright Pearl" Green Tea on Blood Pressure, Myocardial Ultrastructure and Plasma Angiotensin II (Ang II) Content in Spontaneous Hypertensive Rats[J]. Agricultural Science & Technology, 2012, 13(6): 1207-1210.
- [3] 倪德江, 陈玉琼, 谢笔钧等. 绿茶、乌龙茶、红茶的茶多糖组成、抗氧化剂降血糖作用研究[J]. 营养学报, 2004, 26(1): 57-60.
- [4] 汪东风. 绿茶对糖尿病的防治作用[J]. 茶叶科学, 2010, 30(4): 243-250.
- [5] 刘爱民. 大丰市居民饮绿茶对胃癌发病影响的病例对照研究[J]. 中国肿瘤, 2010, 19(9): 585-588.
- [6] 华德兴, 彭青, 曾香莲等. 绿茶及其提取物抗耐甲氧西林金黄色葡萄球菌作用研究[J]. 中国抗生素杂志, 2010, 35(3): 228-233.
- [7] Ye N, Zhang L, Gu X. Discrimination of green teas from different geographical origins by using HS-SPME/GC-MS and pattern recognition methods[J]. Food Analytical Methods, 2012, 5(4): 856-860.
- [8] Lin J, Zhang P, Pan Z, et al. Discrimination of oolong tea (*Camellia sinensis*) varieties based on feature extraction and selection from aromatic profiles analysed by HS-SPME/GC-MS[J]. Food chemistry, 2013, 141(1): 259-265.
- [9] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 23776-2009 茶叶感官审评方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [10] 郭桂义, 刘黎, 胡强, 等. 春季不同时期信阳毛尖茶的化学成分和品质的比较研究[J]. 食品科学, 2007, 32(9): 153-155.
- [11] 代毅, 须海荣. 采用 SPME-GC/MS 联用技术对龙井茶香气成分的测定分析[J]. 茶叶, 2008, 34(2): 23-26.
- [12] GB/T 1250-1989 极限数值的标示方法和判定方法
- [13] GB/T 4946-2008 气相色谱法术语
- [14] GB/T 8170-2008 数值修约规则
- [15] 中华人民共和国国家标准 GB/T 1.1-2009 《标准化工作导则第一部份: 标准的结构和编写规则》
- [16] 中华人民共和国国家标准 GB/T 1.4 《标准编写第四部份: 化学分析方法》
- [17] 《统计学在化学分析测量中的应用》韩永志《全国分析测试体系的建立与完善》项目办公室 2004年10月
- [18] 中华人民共和国国家标准 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性[S] GB/T 6379-2004, 北京: 中国标准出版社 1986.
- [19] 《化学分析中不确定度的评估指南》北京: 中国计量出版社 2002.