

高分辨质谱结合分子网络分析红茶加工前、后多酚类物质的转化

王金涛¹, 王绍梅², 娄华桥¹, 李燕¹, 熊倩¹, 商颖¹, 任达兵¹, 胡永丹¹, 易伦朝^{1*}

(¹昆明理工大学 食品科学与工程学院 昆明 650000)

(²滇西科技师范学院 生物技术与工程学院 云南临沧 677000)

摘要 为了探究红茶加工前、后多酚类物质的转化规律,采用超高效液相色谱-高分辨质谱联用技术结合质谱分子网络分析茶叶样本。从加工前、后的茶叶样本中共检出 250 个多酚类化合物,其中儿茶素类化合物 115 个,酚酸类化合物 62 个,黄酮类化合物 73 个。在加工前、后共有的 201 个化合物中,174 个化合物含量呈现极显著差异($P < 0.01$)。红茶加工后新生成化合物 49 个,其中茶黄素类化合物 21 个。

关键词 超高效液相色谱-高分辨质谱联用(UHPLC-HRMS); 红茶; 加工处理; 质谱分子网络(MSMN)

文章编号 1009-7848(2023)12-0281-08 **DOI**: 10.16429/j.1009-7848.2023.12.029

红茶是世界上最受欢迎的茶类,属于完全发酵茶,具有“红汤红色”的典型特征^[1-3]。红茶销量占全球茶叶销量的 80% 左右。中国是红茶的生产大国,2020 年红茶的产量高达 25.83 万 t^[2]。茶多酚是多羟基类化合物及其衍生物的总称,是茶叶中含量最多的成分^[3],含量约占茶叶干质量的 20%~35%,是茶叶品质特征的重要评价指标^[4]。红茶中的茶多酚主要包括儿茶素类、黄酮类和酚酸类成分^[5]。大量研究表明,红茶中的多酚类成分具有抗氧化、抗炎、抗癌和预防心血管疾病等生理功能^[6]。

超高效液相色谱-高分辨率质谱联用技术(Ultra-Performance Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry, UHPLC-HRMS)具有高分辨率、高灵敏度,适用于检测未知化合物等特点^[7],能够提供丰富的化合物信息,包括精确分子质量、碎片离子信息、同位素分布等,非常有利于未知化合物的结构鉴定^[8]。近年来,质谱技术虽广泛应用于天然产物的结构鉴定,但仍面临许多挑战。首先,质谱数据复杂且数据量庞大,导致数据处理过程较为困难;其次,标准品的缺失和数据库的不健全,使化合物特别是未知化合物的结构鉴定难以实现,尚有大量的化学成分未被揭示^[9]。开发新型的数据处理方法和定性策略始终是质谱

分析的重点和难点工作之一。质谱分子网络(mass spectrometry-based molecular networking, MSMN)是根据二级质谱相似度将结构相似的化合物聚类到同一网络中,完整地呈现化合物之间的相互关系,有利于快速识别和鉴定复杂质谱数据中的未知化合物^[10]。在 MSMN 中,设定已知结构的化合物作为种子化合物,将种子化合物输入一个完全未知的分子网络时,可以根据种子化合物的结构推测未知化合物的结构。

一般而言,红茶是由茶鲜叶经过萎凋、揉捻、发酵、干燥等处理制成^[11],在此过程中多酚类化合物会发生复杂的物质转化,然而,目前对红茶加工前、后多酚类物质所发生的物质转化研究主要集中在一些比较常见的物质,如主要的几种儿茶素、茶黄素等^[12-14]。除此之外,还有许多多酚类化合物在加工过程中发生较为显著的变化,如黄酮类化合物、酚酸类化合物等。本研究将同一来源的茶鲜叶分为两组,一组按照传统加工工艺制作成红茶,另一组制作成蒸青叶。采用 UHPLC-HRMS 技术结合 MSMN 的方法对两组茶叶样本中的多酚类化合物进行较全面的分析,并基于定性和定量结果,推测加工处理过程中多酚类化合物可能发生的物质转化。

收稿日期: 2022-12-19

基金项目: 云南省科技重大专项(202202AG050009)

第一作者: 王金涛,男,硕士生

通信作者: 易伦朝 E-mail: yilunzhao@kust.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

红茶,由采摘自临沧章驮乡生态茶园的茶鲜

叶按传统加工工艺制成。蒸青叶,由采摘自临沧章驮乡生态茶园的茶鲜叶处理得到。

甲醇、乙腈(均为质谱级),德国 Merck 公司;甲酸(质谱级),美国 Honeywell 公司;52 种标准品(见表 S1)。

1.2 仪器与设备

UltiMate 3000 超高效液相色谱、Q Exactive 台式四极杆-轨道阱高分辨质谱,美国 Thermo Scientific 公司;SK5200,GT 超声波清洗器,上海科导超声仪器有限公司;Milli-Q A10 超纯水机,德国 Merck 公司;MS105DU 电子分析天平、PE28pH 计,上海梅特勒-托利多仪器有限公司;TGC-16 台式高速冷冻离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;SHZ-A 水浴恒温振荡器,上海博讯实业有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备 采集的茶样经过粉碎后过 60 目筛。准确称量 0.1 g 茶粉于 5 mL 离心管中,加入 50 μ L 内标溶液(200 μ g/mL 葛根素)以及 1 mL 体积分数 70%甲醇溶液,然后进行涡旋混匀和超声提取(40 $^{\circ}$ C 水浴,15 min)^[13]。此后将样品在 4 $^{\circ}$ C 离心 10 min,转速为 10 000 r/min,收集上清液于离心管中。随后再加入 0.5 mL 70%甲醇于茶粉中,经涡旋混匀,离心后取上清液(重复 2 次)。最后将收集的上清液定容至 2 mL,并倒入棕色瓶,保存在 -20 $^{\circ}$ C 冰箱内。在仪器检测分析之前,将茶叶提取液通过 0.22 μ m 有机膜过滤并注入进样瓶中。从茶粉称量开始,每个样品做 3 个平行样。

1.3.2 色谱条件 色谱柱:C₁₈ 柱(2.1 mm \times 100 mm,1.8 μ m),柱温 35 $^{\circ}$ C。流动相 A:乙腈,流动相 B:0.1%甲酸水溶液;流速 0.2 mL/min,进样量 1 μ L。洗脱梯度:0~3 min,95%~93% B;3~4 min,93%~90% B;4~8 min,90%~90% B;8~15 min,90%~60% B;15~18 min,60%~50% B;18~20 min,50%~95% B;20~25 min,95%~95% B。

1.3.3 质谱条件 电喷雾离子源,负离子扫描模式,喷雾电压:3 500 V(+),4 000 V(-);雾化温度:300 $^{\circ}$ C;雾化气(鞘气)流速:30 L/min;辅助气流速:10 L/min;传输毛细管温度:320 $^{\circ}$ C;扫描模式:全扫描(Full scan),分辨率 35 000;源内诱导裂解电压(in-source CID):0 eV;数据依赖二级扫描

(ddms2),分辨率 17 500;高能碰撞诱导电压(HCD stepped):25,35,45 eV。

1.3.4 茶叶中多酚类物质的定性定量方法 定性分析:使用 Xcalibur3.0 软件,通过与现有标准品的保留时间、一级与二级质谱信息,且参照 the Tea Metabolome Database (TMDB)、PubChem 等数据库及参考文献中的质谱信息,采用分级定性策略对茶叶中的多酚类物质进行定性^[14]。将定性结果分为两级,分别为标准品定性、文献及数据库定性。

MSMN 筛选化合物及定性分析流程:1)采用 MZ mine-2.38 软件对原始数据进行谱峰的重建、平滑、解卷积、峰对齐等处理;2)通过数据转换软件 MS convert 将 MZ mine-2.38 处理后的数据转换为 .mzXML 格式;3)使用 RStudio1.0.44 运行自编 R 语言脚本文件对提取到的有二级质谱信息的数据进行质谱相似度计算;4)使用 Cytoscape 软件构建 MSMN 图;5)匹配数据库(PubChem、Massbank)、查阅参考文献,实现对多酚类物质定性。

定量分析:本研究采用相对校正因子内标法进行定量分析,以葛根素作为内标。茶样提取液与混标在相同的仪器参数下进行检测分析,并提取峰面积,再根据以下公式计算茶样中待分析化合物的含量,47 种具有标准品的化合物相对校正因子见表 S2。

$$F = \frac{A_s C_s}{A_r C_r} \quad (1)$$

式中: F ——相对校正因子; A_s ——标准品混合溶液中内标物的峰面积; A_r ——标准品混合溶液中对照品的峰面积; C_s ——标准品混合溶液中内标物的质量浓度,mg/mL; C_r ——标准品混合溶液中对照品的质量浓度,mg/mL。

$$m_i = \frac{A_i \times m_s}{A_s \times m} \times F \quad (2)$$

式中: m_i ——化合物在供试液中的含量, μ g/mL; A_i ——化合物在供试液中的峰面积; A_s ——内标物在供试液中的峰面积; m_s ——实际测量时内标物的质量, μ g; m ——供试液的体积,mL; F ——相对校正因子。除 48 种有标准品的化合物,其余 202 种化合物的含量通过式(3)计算,所有的字母定义和式(2)一致:

$$m_i = \frac{A_i \times m_s}{A_s \times m} \quad (3)$$

1.3.5 数据处理方法 每组试验做 3 次平行,采用 Excel 2010 进行数据处理、Origin 2019 进行绘图、IMB SPSS Statistics 21.0 进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 UHPLC-HRMS 结合质谱分子网络高通量分析红茶中的多酚类化合物

通过 UHPLC-HRMS 结合质谱分子网络的方法一共定性了 250 个多酚类物质,基于标准品定性 47 个,文献及数据库定性 203 个,其中 38 个化合物辅以 MSMN 定性得到。250 种多酚类物质中,儿茶素类化合物 115 个,酚酸类化合物 62 个,黄酮类化合物 73 个。

丰富的二级质谱信息是化合物鉴定的基础,为了获取更多数量的含有二级质谱信息的一级质谱数据,本研究采取了质荷比分段扫描的模式(100~300,300~500,500~1 000 m/z ,1 000~1 500 m/z),对茶叶样本进行检测分析。本文以质荷比在 300~500 之间多酚类化合物的定性为例说明 UHPLC-HRMS 结合质谱分子网络定性的过程。多酚类化合物一般不含氮原子,其精确分子质量为偶数,在负离子模式下产生的前体离子($[M-H]^-$)的 m/z 为奇数。利用氮规则(NRF)滤除 m/z 为偶数的化合物之后进行 MS/MS 相似度的计算,保留 MS/MS 相似度得分大于 0.6 的质谱信息。从 1 200 条质谱信息中筛选了 72 条质谱信息,即 72 个节点

(圆圈),如图 1 所示。分子网络图中每一个节点表示一条质谱信息,节点之间的连线表示成分之间具有相似性,连线的粗细体现相似度高低。

在 Zhong 等^[15]总结的糖苷类化合物质谱裂解规律的基础上,结合质谱分子网络,对糖苷类化合物进行定性分析。这里以图 1 中 ID_954 周围的一簇化合物为例说明定性过程;ID_954 的 m/z 为 463.0877,通过比对标准品的方式被确定为槲皮素-3-*O*-葡萄糖苷,其特征碎片离子为 m/z 300.01,是槲皮素的准分子离子峰。ID_688 的 MS/MS 与 ID_954 的 MS/MS 相似度为 0.80,且含有 ID_954 的特征碎片离子 300.01。因此推测两者苷元相同,均为槲皮素。但是考虑到两者 m/z 差值为 30.0103,所以 ID_688 所具有的糖基可能是木糖或阿拉伯糖,推测 ID_688 为槲皮素-3-*O*-木糖苷或槲皮素-3-*O*-阿拉伯糖苷。类似的,ID_688 的 MS/MS 与 ID_955 MS/MS 相似度为 1, m/z 差值为 30.0103,且含有 300.01 的特征碎片离子,因此推测其苷元相同,均为槲皮素,仅糖基不同,考虑到 ID_954 所具有的糖基为葡萄糖,因此 ID_955 的糖基为半乳糖或吡喃糖,推测 ID_955 是槲皮素-3-*O*-半乳糖苷或槲皮素-3-*O*-吡喃糖苷。ID_809 与 ID_954 的 MS/MS 相似度为 0.82, m/z 差值为 15.9952,且 ID_809 基峰为 284.03,相对于 ID_954 300.01 的基峰,其差值近似等于 ID_809 与 ID_954 的 m/z 差值,因此推测 ID_809 的苷元为山奈酚,所以 ID_809 可能为山奈酚-3-*O*-(葡萄糖苷/吡喃糖苷/半乳糖苷)。ID_809 的 MS/MS 与

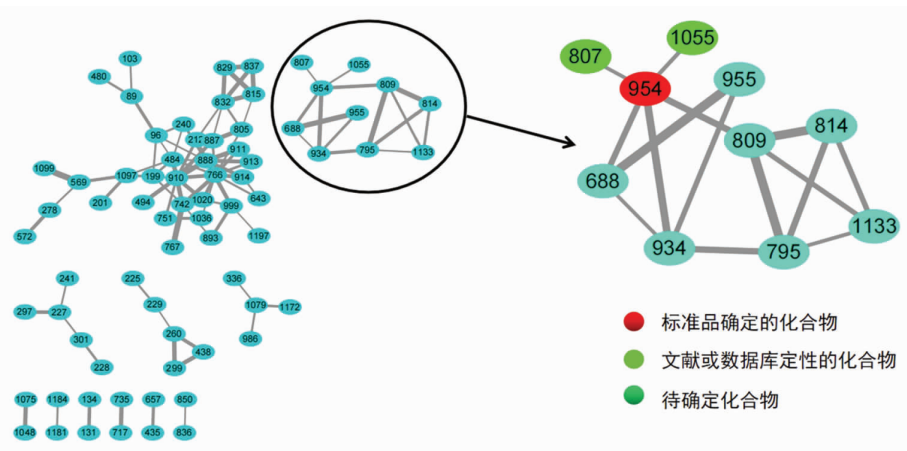


图 1 负离子模式下质荷比在 300~500 的质谱分子网络图

Fig.1 Mass spectrometry-based molecular networking of 300< m/z <500 in negative ion mode

ID_814 的 MS/MS 相似度为 0.98, m/z 差值为 0.0032, 推测两者为同分异构体, 仅具有的糖基不同。ID_814 与 ID_1133 二级质谱相似度为 0.74, m/z 差值为 41.9535, 推测 ID_814 中的 3 个羟基甲氧基化得到 ID_1133, 考虑到 ID_1133 的基峰是

284.03, 可以得到其苷元是山奈酚, 因此推测其发生甲氧基化的羟基的位置在糖基上。ID_954 以及由其推测的化合物的结构如图 2 所示。

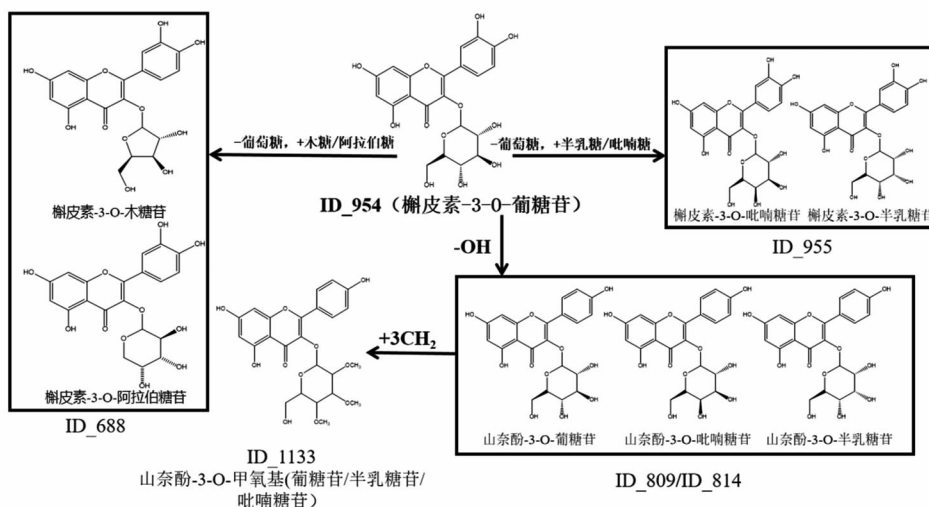


图 2 300< m/z <500 之间节点化合物的结构

Fig.2 Structure of nodal compounds between 300< m/z <500

2.2 茶叶加工处理前、后共有的多酚类化合物含量的比较及转化分析

本研究对加工前后的茶叶样本中检出的多酚类化合物采用内标法进行定量分析, 并通过 T 检验分析茶叶加工处理前后共有成分的差异。在共有的 201 个化合物中, 174 个化合物在含量上表现出极显著差异 ($P < 0.01$)。174 个有显著差异的物质中儿茶素类化合物 73 个, 酚酸类化合物 48 个, 黄酮类化合物 54 个。加工处理后含量升高的有 68 个, 其中儿茶素类化合物 27 个, 黄酮类化合物 21 个, 酚酸类化合物 20 个。加工处理后含量下降的有 104 个, 其中儿茶素类化合物 45 个, 黄酮类化合物 32 个, 酚酸类化合物 27 个。多酚类化合物的含量在加工处理后均存在较为显著的降低, 尤其是儿茶素类化合物, 加工处理后含量降低了约 62%, 如图 3 所示。

红茶的生产加工历经萎凋、揉捻、发酵、干燥等过程。在此过程中, 多酚类化合物发生了复杂的化学转化, 与蒸青叶相比, 红茶中表儿茶素 (EC)、儿茶素 (C)、表没食子儿茶素 (EGC)、没食子儿茶

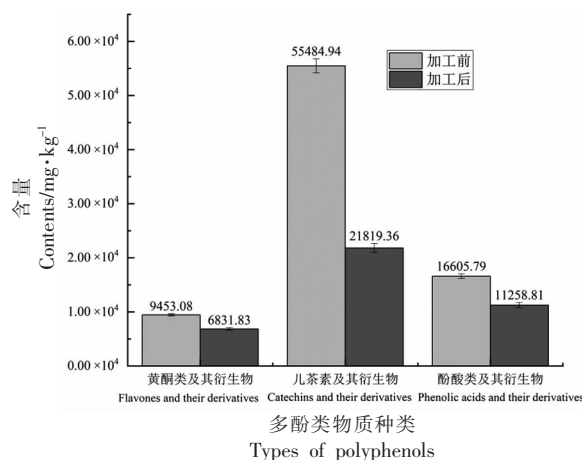


图 3 茶叶加工前、后不同种类的多酚类物质总量比较
Fig.3 Comparison of total polyphenols in tea before and after processing

素 (GC)、表没食子儿茶素没食子酸酯 (EGCG)、没食子儿茶素没食子酸酯 (GCG)、表儿茶素没食子酸酯 (ECG)、儿茶素没食子酸酯 (CG) 的总含量降低了约 77%, 茶黄素、茶黄素-3'-没食子酸酯、茶黄素-3-没食子酸酯、茶黄素-3,3'-没食子酸酯的含量大幅度升高, 约为加工前含量的 110 倍。除此

之外, 还有一些多酚类化合物的含量也发生了极为显著的变化, 这些化合物的含量如图 4 所示, 其含量发生变化的原因复杂多样, 即:

1) 具有邻苯二酚结构的化合物和具有连苯三酚结构的化合物在相关酶的作用下, 通过苯骈环化作用形成具有苯骈卓酚酮结构的茶黄素类物质^[16]。除了比较常见的简单儿茶素(B 环上 3,4 位存在两个邻位酚羟基)和没食子儿茶素(B 环上 3,4,5 位存在 3 个连位酚羟基)通过酶促反应形成茶黄素、茶黄素-3'-没食子酸酯、茶黄素-3-没食子酸酯、茶黄素-3,3'-没食子酸酯之外, 其它的具有两个邻位酚羟基的邻苯二酚和具有 3 个连位酚羟基的连苯三酚、没食子酸也可以反应生成具有苯骈卓酚酮结构的红桔酚羧酸、茶烷典酸酯等茶黄素类化合物。这里以红桔酚羧酸的生成为例进行说明。红桔酚羧酸具有抗癌活性, 是没食子酸在发酵茶中的氧化产物^[17-18]。在加工前含量为 0.95

mg/kg, 加工后含量为 247.12 mg/kg。加工后含量是加工前的 260 倍。在这里总结了两种红桔酚羧酸的生成途径, 途径一是(表)儿茶素或(表)儿茶素没食子酸酯和没食子酸反应^[19], 生成红桔酚羧酸、(表)茶黄酸或(表)茶黄酸没食子酸酯。其中(表)茶黄酸、(表)茶黄酸没食子酸酯的含量约为加工之前含量的 91 倍和 681 倍, 其变化的趋势和红桔酚羧酸一致, 在一定程度上说明了该途径发生的可能性; 途径二是连苯三酚和没食子酸反应^[20], 生成红桔酚羧酸。值得注意的是, 这两种途径没食子酸均作为反应底物, 但没食子酸含量却是加工前 4.93 倍, 说明没食子酸的产生要高于其消耗。

2) 化合物发生降解反应生成简单酚酸、单糖、儿茶素类化合物、黄酮类化合物等。这里以没食子酸的生成为例进行说明。本研究总结了以下几种没食子酸可能的生成途径, 途径一是没食子酸甲酯的水解, 没食子酸甲酯的含量从加工前的

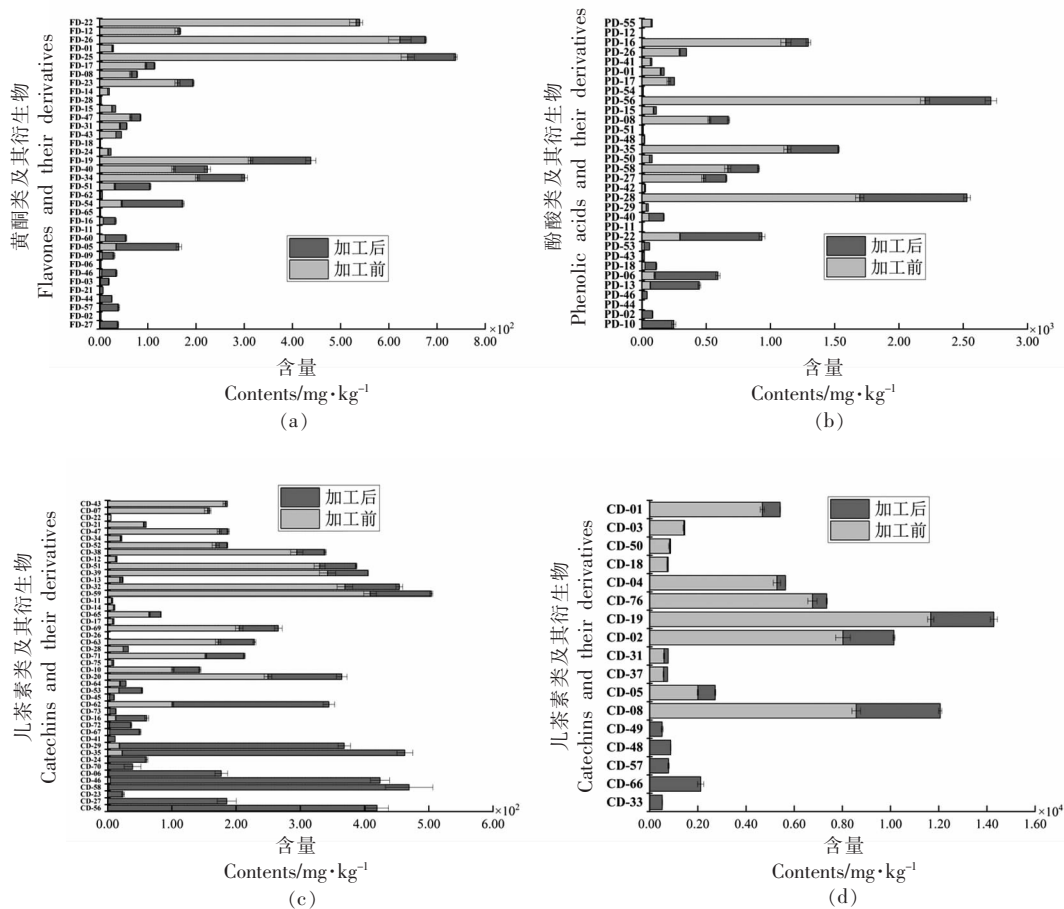


图 4 茶叶加工前、后含量差异在两倍以上化合物的含量比较

Fig.4 The content of compounds with a difference of more than two times before and after tea processing

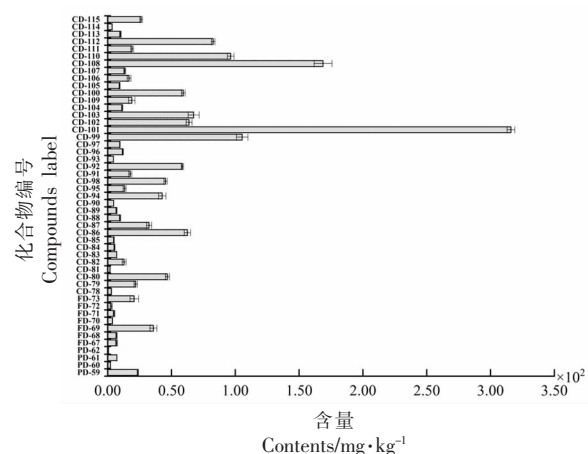
525.09 mg/kg 降低为加工后的 149.42 mg/kg,因此推测没食子酸甲酯在加工过程中发生水解反应,生成 CH_3OH 和没食子酸。途径二是茶没食子素的水解,茶没食子素的含量从加工之前的 2 591.09 mg/kg 变为加工之后的 1 531.60 mg/kg,降低了 1 059.49 mg/kg,推测茶没食子素水解生成奎宁酸和没食子酸有可能是其含量升高的原因之一;途径三是酯型儿茶素的水解,ECG、CG、EGCG、GCG 在加工过程中会发生水解反应,生成没食子酸、EC、C、EGC、GC。除此之外,具有没食子酰基结构的绿原酸类化合物和黄酮类化合物在加工过程中也有可能发生水解反应,生成没食子酸,从而导致了没食子酸的产生高于其消耗。

3) 两种或多种化合物之间脱水聚合或脱氢聚合生成其它化合物。作为降解反应的逆反应,新生成的多酚类化合物许多是通过此途径生成。

2.3 茶叶加工处理后新生成的多酚类化合物及其可能的形成途径

茶叶加工处理后新生成的多酚类化合物有 49 个,这些化合物的含量如图 5 所示。其中儿茶素类化合物 38 个,黄酮类化合物 7 个,酚酸类化合物 4 个。

新生成的 38 个儿茶素类化合物含量占到了 50 个新生成化合物总含量的 93%。38 个儿茶素类化合物中有 21 个属于茶黄素类化合物,其含量占到了新生成的儿茶素类化合物总量的 52%,可见在加工处理的过程中,除主要的 4 种茶黄素外,还



- na. China Statistical Yearbook [M]. Beijing: China Statistics Press, 2019.
- [3] JAMES W D, MICHAEL N C, JACEK O, et al. ChemInform Abstract: The chemistry of low molecular weight black tea polyphenols [J]. ChemInform, 2010, 41(24): 417-462.
- [4] HAYAT K, IQBAL H, MALIK U, et al. Tea and its consumption: benefits and risks[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2015, 55(7): 939-954.
- [5] 杨贤强. 茶多酚化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003: 1-2.
YANG X Q. Chemistry of Tea Polyphenols [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2003: 1-2.
- [6] ZHANG H, QI R L, YOSHINORI M. The impact of oolong and black tea polyphenols on human health[J]. Food Bioscience, 2019, 29: 55-61.
- [7] XIN Z Q, MA S S, REN D B, et al. UPLC-Orbitrap-MS/MS combined with chemometrics establishes variations in chemical components in green tea from Yunnan and Hunan origins[J]. Food Chemistry, 2018, 266: 534-544.
- [8] REN D B, RAN L, YANG C, et al. Integrated strategy for identifying minor components in complex samples combining mass defect, diagnostic ions and neutral loss information based on ultra-performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry platform: Folium Artemisiae Argyi as a case study[J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1550: 35-44.
- [9] 蔡芳, 任繁栋, 任达兵, 等. 整合定性策略用于大黄素代谢物的高通量靶向鉴定[J]. 分析化学, 2019, 47(8): 1212-1222.
CAI F, REN F D, REN D B, et al. Integrated qualitative strategy for high-throughput targeted identification of emodin metabolites [J]. Analytical Chemistry, 2019, 47(8): 1212-1222.
- [10] SANG Y J, SEO H, KIM G B. MS-based molecular networking of designer drugs as an approach for the detection of unknown derivatives for forensic and doping applications: A case of NBOMe derivatives [J]. Analytical Chemistry, 2019, 91(9): 5483-5488.
- [11] 王领昌. 影响红茶茶红素含量的因素及其成因研究 [D]. 长沙: 湖南农业大学, 2017.
WANG L C. Factors affecting the content of theocyanin in black tea and their causes[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2017.
- [12] 薛金金. 儿茶素转化形成聚酯型儿茶素和茶黄素变化规律的初步研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2014.
XUE J J. A preliminary study on the transformation of catechin to polyester catechin and theafrathin[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2014.
- [13] ZHONG J Y, CHEN N, HUANG S C, et al. Chemical profiling and discrimination of green tea and Pu-erh raw tea based on UPLC-Q-Orbitrap-MS/MS and chemometrics[J]. Food Chemistry, 2020, 326: 328-339.
- [14] 李燕, 王文富, 王金涛, 等. 不同冲泡次数普洱茶浸出物含量及滋味品质变化分析[J]. 食品科学, 2022, 43(12): 210-218.
LI Y, WANG W F, WANG J T, et al., Analysis of changes in extract content and taste quality of Pu-er tea with different brewing times[J]. Food Science, 2022, 43(12): 210-218.
- [15] ZHONG J Y, REN D B, SHANG Y, et al. Targeted identification of glycosylated flavones and isomers in green tea through integrated ion-filtering strategy and mass-fragmentation characteristics based on the UPLC-Q-Orbitrap-MS/MS platform[J]. Food Chemistry, 2022, 377: 225-237.
- [16] 李大祥, 宛晓春, 杨昌军, 等. 茶儿茶素氧化机理 [J]. 天然产物研究与开发, 2006(1): 171-181.
LI D X, WAN X C, YANG C J, et al. Research and development of natural products [J]. Natural Product Research and Development, 2006(1): 171-181.
- [17] JHOO J W. Anti-inflammatory effects of purpurogallin carboxylic acid, an oxidation product of gallic acid in fermented tea [J]. Korean Journal of Food Science and Technology, 2008, 40(6): 707-711.
- [18] RAMBABU M L. Virtual screening of national cancer institute database for claudin-4 inhibitors: Synthesis, biological evaluation, and molecular dynamics studies[J]. J Cell Biochem, 2018, 120(5): 8588-8600.
- [19] 何志腾, 吉萨·哥亥, 桑生民, 等. 苯并环庚三烯酚酮衍生物以及炎症反应的调节: CN1852881B[P]. 2010-09-29.
HE Z T, GIZA·GE H, SANG S M, et al. Benzo-

cycloheptenolone derivatives and regulation of inflammatory response; CN1852881B[P]. 2010-09-29.
[20] 福井祐子, 浅见纯生, 前田满. 含有含苯并环庚三烯酚酮环化合物的抗肥胖剂: CN102427807B[P].

2013-12-04.

YUKO F, JUNSHENG A, MAEDA M. Anti-obesity agent containing benzocycloheptaenol ketone ring compound; CN102427807B[P]. 2013-12-04.

The Transformation of Polyphenols before and after Black Tea Processing Using High Resolution Mass Spectrometry Combined with Molecular Network Reveals

Wang Jintao¹, Wang Shaomei², Lou Huaqiao¹, Li Yan¹, Xiong Qian¹, Shang Ying¹,
Ren Dabing¹, Hu Yongdan¹, Yi Lunzhao^{1*}

(¹College of Food Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000)

²College of Biotechnology and Engineering, West Yunnan Normal University of Science and Technology,
Lincang 677000, Yunnan)

Abstract In order to investigate the substance transformation of polyphenols in black tea before and after processing, ultra-performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry combined with mass spectrometry molecular network were used to analyze the tea samples before and after processing. In this study, a total of 250 polyphenolic compounds were detected from tea samples before and after processing, including 115 catechins, 62 phenolic acids and 73 flavonoids. Among the 201 compounds, 174 compounds showed significant differences in content ($P < 0.01$). 49 compounds were newly generated after black tea processing, among which 21 were theaflavins.

Keywords ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry (UHPLC-HRMS); black tea; processing; mass spectrometry-based molecular networking (MSMN)