

Identification of Aroma Active Compounds in Fenghuang Dancong Tea Stalk by Solvent Assisted Flavour Evaporation Combined Gas Chromatography-Mass Spectrometry/Gas Chromatography-Olfactometry

Xiaoping Zhao

Mianyang Agricultural School of Sichuan Province, Mianyang Sichuan
Email: 461357966@qq.com

Received: Dec. 1st, 2017; accepted: Dec. 12th, 2017; published: Dec. 20th, 2017

Abstract

In China, tea processing produces a large number of tea by-products each year, accounting for about 20% of the total tea production. In order to improve the utilization value of Fenghuang Dancong (Oolong tea) tea stalk, the aroma active compounds were isolated by solvent assisted flavour evaporation (SAFE), and identified by headspace solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry. The effect of baking treatment to volatiles was investigated too. The results showed that the content of alkanes, aldehydes, acids and ketones increased with the extension of baking time, while the contents of alkenes, alcohols, esters, heterocyclic compounds, lactones, aromatic compounds decreased, and the decrease of aromatic compounds was the most obvious. By time-intensity gas chromatography-olfactometry procedure, 29 aroma active compounds were identified from two samples. Linalool and linalool oxides exhibited the highest intensity of floral fragrance in low baked sample. The number of aroma active compounds of high baked sample increased significantly, but the intensity of each ingredient was low. These changes result in the velvety sweet aroma impression of high baked sample.

Keywords

Tea Stalk, Aroma Active Compounds, SAFE, GC-MS, GC-O

SAFE联合GC-MS/GC-O鉴定凤凰单枞茶梗中的香气活性物质

赵小平

四川绵阳农业学校, 四川 绵阳
Email: 461357966@qq.com

收稿日期: 2017年12月1日; 录用日期: 2017年12月12日; 发布日期: 2017年12月20日

摘要

中国是产茶大国, 茶叶加工每年产生大量茶副产品, 约占毛茶总重的20%。在国家越来越注重产业节能减排、资源合理利用的背景下, 为探明凤凰单枞茶梗的利用价值, 本文以乌岽山春季单枞茶梗为原料, 采用SAFE联合GC-MS/GC-O, 考察经不同焙火处理后, 茶梗中挥发性物质的变化。结果显示, 随着焙火时间延长, 茶梗中烷烃类、醛类、酸类、酮类物质的含量呈增加趋势, 而烯烃类、醇类、酯类、杂环化合物、内酯、芳香族化合物的含量则呈下降趋势, 以芳香族化合物的下降最为明显。两个样品共鉴定出29种呈香活性成分, 低焙火样品中芳樟醇、反式芳樟醇氧化物(呋喃型)和反式-芳樟醇氧化物(吡喃型)具有最高香气强度值。而高焙火样品的香气活性成分在数量上明显增加, 但强度有所降低, 整体香气以甜醇为主。

关键词

茶梗, 香气活性物质, SAFE, GC-MS, GC-O

Copyright © 2017 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

中国是产茶大国, 茶叶加工中每年都有大量的茶副产品生成, 约占毛茶总重的 20%。据统计, 生产每吨红茶的副产品约为 50 kg, 而生产每吨乌龙茶的副产品高达 400 kg [1] [2]。由于其独特的加工工艺, 乌龙茶的主要副产品为茶梗, 在精制时被挑拣出来作为垃圾直接丢弃或者填埋处理。在国家越来越注重产业节能减排、资源合理利用的背景下, 除了通过传统利用方式如将其制成茶枕、茶包以外, 企业和研究者也开始探索茶梗利用的新途径: 1) 应用到卷烟生产中。徐建荣等将铁观音茶梗颗粒添加到卷烟滤嘴中, 可以截留烟气中的气溶胶粒子并达到增补烟香、改善卷烟抽吸品质的效果[3]; 谢清桃、李建军等人采用同时蒸馏萃取法制备铁观音茶梗浸膏, 用于修饰配方烟丝的香气质量[1]。2) 制备环保材料, 如茶梗基活性炭[4]、环保型人造板材及相关家居用品[5]。3) 提取天然产物。许雨石采用水溶剂浸提、纤维素酶浸提和单宁酶浸提等方法, 从茶梗中浸提茶多酚, 其得率分别为 71.73 mg/g、71.59 mg/g、122.55 mg/g [6]。张婉婷采用乙醇沉淀、Sevag 法脱蛋白以及 Sephadex G-100 柱层析等方法从铁观音茶梗成功萃取出茶多糖[7]等。然而, 茶梗的这些加工处理投入产出比较低, 属于典型的粗放型生产, 经济效益低, 产品附加值不高, 多数仍停留在实验室阶段。且上述研究主要以铁观音茶梗为原料, 铁观音茶梗在泡饮时滋味偏苦涩, 香气以清香、木香为主。原因在于闽南乌龙茶加工技术和工艺的创新导致清香型铁观音逐渐成为闽南乌龙茶的代表[8]。而凤凰单枞延续着传统工艺, 发酵和焙火程度较铁观音重, 且由于品种、工艺等原因, 单枞茶梗中含有大量花香、果香成分, 感官品质与铁观音茶梗明显不同。因此, 十分有必要探明凤凰单枞茶梗香气成分, 为进一步的产业开发打下基础。

茶叶中的香气成分十分复杂,其总量占茶叶干物质的比例不足 0.1%,但却被认为是影响茶叶品质的最重要的因素之一。迄今为止,绝大部分茶叶香气化合物已被分离鉴定,约有 700 种,其中绿茶约含有 260 多种,红茶约含有 400 多种[9]。常用的香气物质萃取方法主要有同时蒸馏萃取(Simultaneous distillation and extraction, SDE)、减压蒸馏萃取(Steam distillation under reduced pressure, SDRP, VDE)、固相微萃取(Solid phase microextraction, SPME)和溶剂辅助蒸馏(Solvent-assisted flavor evaporation, SAFE)。同时蒸馏萃取是茶叶香气萃取中比较普遍采用的方法,其分离和浓缩可以一步完成,进而提高香气化合物的得率。其缺点在于处理过程中,香气组分会发生一定的变化,推测其原因在于污染、氧化和热反应等[10]。减压蒸馏法按照减压原理可分为减压水蒸汽蒸馏(SDRP)和真空减压蒸馏(VDE)。减压水蒸汽蒸馏过程中的相对低温可以较少地改变原有的香气组分,体现样品的香气特征,其缺点在于蒸馏过程往往需要较长的时间[11]。固相微萃取技术是 Janusz Pawliszyn 在 1989 年发明的一种非常简单有效的一种快速收集挥发性成分的样品处理方法,其优点在于萃取过程无溶剂参与,可以获得“真实”的样品香气。其操作简单易行,极易实现自动化进样,但受萃取时间、温度、样品量以及纤维涂层的状态影响较大,且不能实现完全萃取,没有任何富集。因此,SPME 更适合定性分析而不是定量分析[12]。Engel *et al.*首次采用溶剂辅助蒸馏法来获取复杂食品成分中香气化合物[13],M. Majcher 等人比较了 SPME、SAFE 和 SDE 三种方法用于萃取马铃薯点心风味物质的效果,结果表明,GC-嗅觉测定(GC-O)最适合的提取方法为 SAFE,其高真空、低提取温度的萃取特点有助于保留马铃薯点心的整体风味[14]。因此,其本文以乌崇山春季单枞茶梗为原料,采用 SAFE 联合 GC-MS/GC-O,考察经不同焙火处理后,茶梗中挥发性物质的变化,并鉴定其呈香活性成分。

2. 材料与方法

2.1. 材料

凤凰单枞茶梗由广东省凤凰县乌崇山游峰茶厂提供,茶梗初始含水量 11%,采用 6CHZ-60 型电焙笼进行焙火,每笼处理茶梗 1 kg,厚度为 3 cm,烘焙温度 80℃,焙火时间 3 小时为低焙火处理(DB),焙火时间 6 小时为高焙火处理(GB),重复处理三次。焙火结束时取样,当茶叶冷却后保存于-40℃冰箱中。

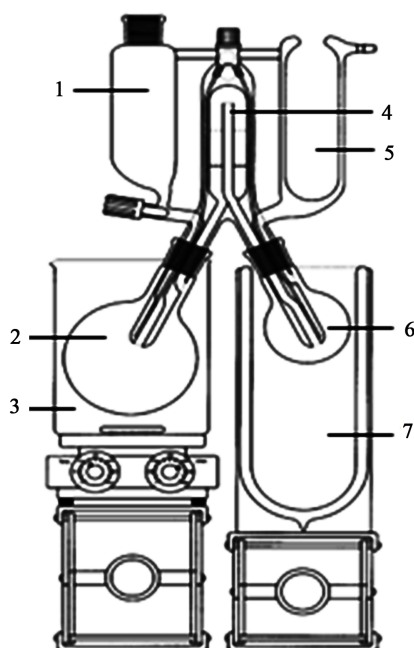
2.2. 标准品

C₈-C₂₅ 正构烷烃标样,来自 Sigma-Aldrich Co. (Shanghai, China); 癸酸乙酯(纯度 99.99%)用作内标,来自 Sigma-Aldrich. (Shanghai, China)。

香气对照品:(E)-2-辛烯醛、丁酸苯乙酯、β-紫罗兰酮、二氢猕猴桃内酯、茉莉酮酸甲酯、1-辛烯-3-醇、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮、(E,E)-2,4-庚二烯醛、(Z)-茉莉酮、芳樟醇、γ-丁内酯、萜品醇、橙花叔醇、柠檬醛、水杨酸甲酯、香叶基丙酮、β-月桂烯、苯甲醛、十二醛、香叶醇、芳樟醇氧化物、己醛、反-2-己烯醛、2,5-二甲基吡嗪、香芹酮、脱氢芳樟醇和苯乙醇,来自 Adamas Reagent, Ltd. (Shanghai, China)。

2.3. 仪器与设备

SAFA 装置(日本 Kiriya 制作所,见图 1); HB10 旋转蒸发器(德国 IKA 公司); 涡轮分子真空泵(英国 Edwards 公司); FA2004A 电子天平(上海精天电子仪器有限公司); HH-6 数显恒温水浴锅(常州普天仪器制造公司); 氮吹仪(天津恒奥科技发展有限公司); 岛津 GC-MS-QP2010 Plus 气质联用仪和 DB-5MS 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 岛津 GC-2010ATF 气相色谱仪,配备 FID 检测器、嗅闻系统(Sniffer 9000, Brechbühler, 瑞士制造)和空气加湿器(Humid Air, Brechbühler, 瑞士制造),色谱柱 Rtx-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。



1-滴液漏斗；2-蒸馏烧瓶；3-恒温水浴；4-蒸馏头；5-冷阱；6-接受瓶；7-保温瓶

Figure 1. Device diagram of SAFE

图 1. SAFE 装置示意图

2.4. 方法

2.4.1. SAFE 法制备茶梗挥发性物质

参照文献所述[15], 准确称取 9 g 粉碎后的茶样, 置于 100 mL 具塞锥形瓶, 加入 40 mL 二氯甲烷萃取 3 h, 倒出提取液后加入 30 mL 二氯甲烷萃取 3 h, 再次倒出提取液后加入 30 mL 二氯甲烷萃取 1 h, 合并三次萃取的提取液, 过滤。将滤液转移至 SAFE 装置(图 1)滴液漏斗(1)中, 设定恒温水浴(3)温度 40℃, 在冷阱(5)和保温瓶(7)中加入液氮, 真空泵使系统压力降至 5×10^{-3} Pa, 打开滴液漏斗, 使溶液缓慢、均匀地滴入蒸馏烧瓶(2), 约 30 min 后完成萃取。接收瓶(6)中的萃取液被旋转蒸发浓缩至 2 mL, 再氮吹至 0.4 mL, 封口置于 -40℃ 冰箱备用。两种提取物分别标记为 DB、GB。

2.4.2. GC-MS 检测条件

GC 条件: 采用岛津 GC-MS-QP2010 Plus 气质联用仪和 DB-5MS 石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 进样口温度 230℃, 进样模式: 无分流。初始温度 40℃, 以 5℃/min 升到 130℃, 然后以 10℃/min 升到 150℃, 再以 3℃/min 升到 180℃, 保持 1 min, 最后以 10℃/min 升到 260℃, 保持 3 min。MS 条件: EI 源, 70 eV; 离子源温度 230℃, 接口温度 230℃, 质量扫描范围 35~400 amu/s, 溶剂延迟时间 2 min。

2.4.3. GC-O 时间强度法鉴定香气活性成分

GC 条件: 采用岛津 GC-2010ATF 气相色谱仪, 配备 FID 检测器、嗅闻系统(Sniffer 9000, Brechbühler, 瑞士制造)和空气加湿器(Humid Air, Brechbühler, 瑞士制造)。系统自带 Nose to Text 软件用于数据分析。选择 3 名对香气评价有经验的评价员, 采用香气对照品对其进行至少于 45h 的嗅闻训练, 然后进行 GC-O 嗅闻分析。香气强度采用 7 点评价尺度: “0” 没有任何气味, “3” 中等, “7” 极强。每名评价员对每个样品做三次重复。

色谱柱为 Rtx-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。进样口温度为 250℃, FID 检测器温度为 280℃, 载气为高纯氮气(99.999%); 柱流量 1.14 mL/min; 氢气流量 30 mL/min; 空气流量 300 mL/min; 样品流入 FID 检测器和 Sniffer 9000 的比例是 1:1。初始温度 40℃, 以 5℃/min 升到 130℃, 然后以 10℃/min 升到 150℃, 再以 3℃/min 升到 180℃, 保持 1 min, 最后以 10℃/min 升到 260℃, 保持 3 min。Humid Air 加湿速率 19.5 mL/min。

2.4.4. 挥发性香气组分定性和定量方法

在相同的检测条件下, 计算 C₈~C₂₅ 正构烷烃标样在 DB-5MS 和 Rtx-5 色谱柱上的保留指数和线性关系, 保留指数(RI)根据文献计算[16], 香气成分根据保留指数、香气对照品、MS 数据库检索以及文献等方式定性(见图 2)。

以癸酸乙酯作为内标[17]。采用峰面积归一法计算各香气组分的相对含量, 各含量为三次测定的平均值, 采用 Office 2008 Excel 进行数据整理。

3. 结果与分析

3.1. 凤凰单枞茶梗中含有的挥发性物质

采用 SAFE 法联合 GC-MS 从两种单枞茶梗中共检出 126 种挥发性物质, 两者共有成分 43 种, 其中烷烃类 3 种, 烯烃类 11 种, 醇类 28 种, 醛类 9 种, 酮类 15 种, 酯类 23 种, 酸类 5 种, 芳香族化合物 19 种, 内酯 4 种, 杂环类化合物 9 种, 见表 1。以醇类物质和芳香族物质的相对含量较高, 两者相对含量之和高达 66.67%、44.34%。对比两种处理, 随着焙火时间延长, 烷烃类、醛类、酸类、酮类物质的含量呈增加趋势。其中, 增长幅度最大的为酮类, 相对含量由 0.99% 增加至 9.46%, 多数酮类呈现出令人愉快的甜香、饴糖香, 对改进粗老原料的香气品质具有重要作用[18]。反之, 烯烃类、醇类、酯类、杂环化合物、内酯、芳香族化合物含量呈下降趋势, 以芳香族化合物的下降最为明显, 由 33.705% 下降至 16.88%。

醇类香气中, 以苯甲醇、苯乙醇、芳樟醇、香叶醇、脱氢芳樟醇和芳樟醇氧化物等呈清香、花香和微带木香的物质为主, 除苯乙醇之外, 上述物质都随着焙火时间延长而含量逐渐下降。此外, 随着焙火程度加重显著下降的物质还有吲哚、α-法呢烯。α-法呢烯呈清甜香气, 吲哚在高浓度时有强烈不愉快臭气, 高度稀释呈橙子和茉莉似花香[19], 对于乌龙茶的整体香气起着重要作用。

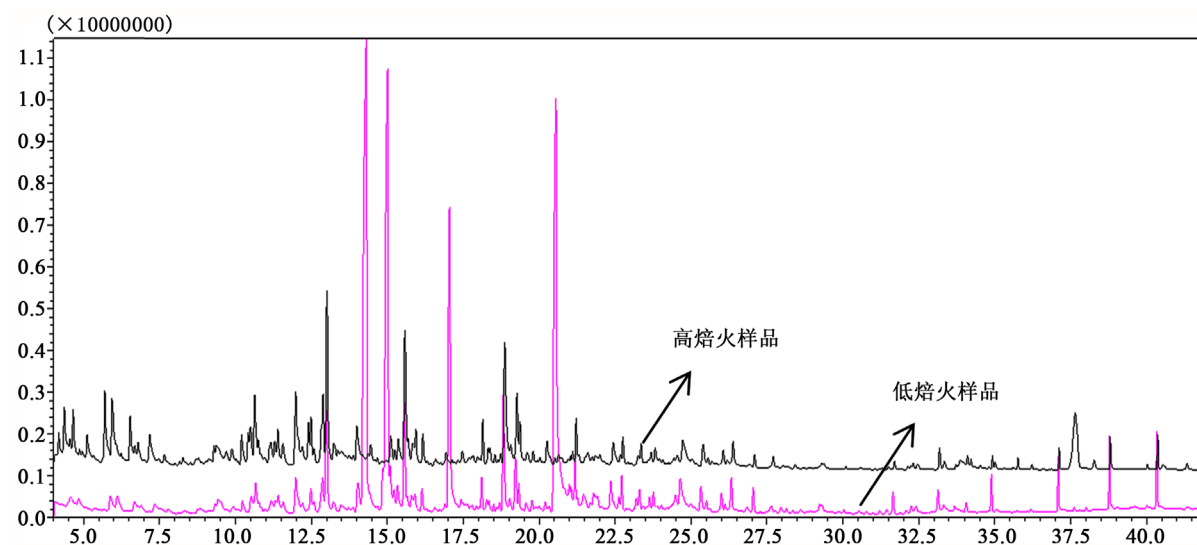


Figure 2. Total ions chromatogram of two types GC-MS

图 2. 两种样品的 GC-MS 总离子流色谱图

Table 1. The identification result of volatile aroma substances in Fenghuang Dancong (Oolong tea) tea stalk
表 1. 凤凰单枞茶梗中挥发性香气物质的鉴定结果

分类	化合物名称	CAS 号	RI	相对峰面积比(%)	
				DB	GB
烷烃类	2,4-二甲基己烷	589-43-5	688	-	1.14
	1,4-桉叶素	470-67-7	1012	0.32	0.57
	2,2,6-三甲基环庚烷	2408-37-9	1086	-	0.31
				0.32	2.02
烯烃类	2,4-二甲基-1-庚烯	19549-87-2	819	-	0.07
	苈烯	79-92-5	943	-	0.04
	月桂烯	123-35-3	958	-	1.05
	罗勒烯 异构体混合物	13877-91-3	976	-	0.22
	双戊烯	5989-27-5	1018	0.8	1.54
	(-)-柠檬烯	5989-54-8	1018	0.86	-
	萜品油烯	586-62-9	1052	0.37	1.15
	ALPHA-蒎烯	3856-25-5	1221	0.24	0.29
	反式石竹烯	87-44-5	1494	0.33	0.52
	α -法呢烯	502-61-4	1505	4.62	1.75
	1-二十二烯	1599-67-3	2198	-	0.07
				7.22	6.70
醇类	仲丁醇	78-92-2	581	-	0.14
	反式-3-己烯-1-醇	544-12-7	868	-	0.3
	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	969	-	0.11
	桉叶油醇	470-82-6	1059	0.14	0.64
	苯甲醇	100-51-6	1036	6.56	4.59
	芳樟醇	78-70-6	1082	2.78	1.90
	脱氢芳樟醇	20053-88-7	1127	6.21	2.59
	苯乙醇	60-12-8	1136	5.41	5.64
	1-甲基-4-(1-甲基乙氧基)环己醇	138-87-4	1158	-	0.66
	顺-A,A-5-三甲基-5-乙氧基四氢化呋喃-2-甲醇	5989-33-3	1164	1.32	0.93
	反式-芳樟醇氧化物(呋喃型)	37267-80-4	1164	2.15	1.18
	薄荷脑	1490-04-6	1164	0.74	0.37
	[4-甲基-3-戊烯基]环氧乙烷甲醇		1182	1.16	2.94
	香叶醇	106-24-1	1228	2.13	1.79
	橙花醇	106-25-2	1228	0.18	-
	2-癸烯-1-醇	18409-18-2	1266	-	0.19
	2,2,6-三甲基-6-乙氧基四氢-2H-呋喃-3-醇 I	14049-11-7	1255	2.23	1.5
	2,2,6-三甲基-6-乙氧基四氢-2H-呋喃-3-醇 II	14049-11-7	1255	0.89	0.72

Continued

	2-丁基辛醇	3913-02-8	1393	-	0.05
	柏木脑	77-53-2	1543	-	0.24
	S-(Z)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇	142-50-7	1564	0.57	-
	橙花叔醇	7212-44-4	1564	-	0.07
	A-毕橙茄醇	481-34-5	1580	-	0.11
	2-己基辛醇	19780-79-1	1591	0.06	-
	2-己基-1-癸醇	2425-77-6	1790	0.07	0.06
	异植物醇	505-32-8	1899	0.18	0.38
	3,7,11,15-四甲基己烯-1-醇(叶绿醇)	102608-53-7	2045	0.20	0.27
	植物醇	150-86-7	2046	-	0.09
				32.98	27.46
醛类	2-乙基丁醛	97-96-1	742	0.28	-
	己醛	66-25-1	806	-	1.98
	苯甲醛	100-52-7	982	0.09	0.27
	苯乙醛	122-78-1	1081	1.97	-
	癸醛	112-31-2	1204	0.49	0.94
	BETA-环柠檬醛	432-25-7	1204	0.04	-
	椰子醛	104-61-0	1284	-	0.24
	反-2-十二烯醛	20407-84-5	1410	0.36	-
	十四醛三聚物	124-25-4	1601	-	0.13
				3.23	3.56
酮类	3-羟基-3-甲基-2-丁酮	624-97-5	699	-	0.36
	4-甲基-3-戊烯-2-酮	141-79-7	739	-	0.87
	环己酮	108-94-1	891	-	0.28
	甲基庚烯酮	110-93-0	938	0.13	0.34
	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮	3658-77-3	1022	-	0.39
	顺-5-甲基-2-(1-甲基乙基)环己酮	491-07-6	1148	-	0.35
	8-羟基-2-辛酮	25368-54-1	1195	-	0.37
	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮	28564-83-2	1269	-	0.46
	茉莉酮	488-10-8	1338	-	1.05
	Z-四氢-6-(2-戊烯基)-2H-吡喃-2-酮	25524-95-2	1412	-	3.19
	香叶基丙酮	689-67-8	1420	0.57	0.91
	橙化基丙酮	3879-26-3	1420	-	0.5
	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮	23267-57-4	1454	-	0.2
	beta-紫罗兰酮	14901-07-6	1457	0.1	-
	2-十九烷酮	629-66-3	2046	0.19	0.19
			0.99	9.46	

Continued

	乙酸丁酯	123-86-4	785	0.43	0.69
	丁酸烯丙酯	2051-78-7	874	-	0.49
	丁酸异戊酯	106-27-4	1019	-	0.02
	顺-3-己烯基丁酯	16491-36-4	1197	6.55	4.77
	丙烯酸 2-乙基己酯	103-11-7	1208	0.05	-
	异戊酸己酯	10032-15-2	1218	-	0.06
	二乙酸甘油酯	25395-31-7	1230	0.14	-
	顺式-3-己烯醇乳酸酯	61931-81-5	1253	-	0.12
	乙酸香叶酯	105-87-3	1352	0.36	-
	丁酸苯乙酯	103-52-6	1458	-	0.12
	苯甲酸己酯	6789-88-4	1557	-	0.23
	顺式-3-己烯醇苯甲酸酯	25152-85-6	1565	-	0.58
酯类	2,2,4-三甲基戊二醇异丁酯	6846-50-0	1605	0.33	-
	十三酸乙酯	28267-29-0	1680	0.09	0.15
	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇乙酸酯	2306-78-7	1754	-	0.05
	苯甲酸-2-苯乙酯	94-47-3	1833	-	0.59
	反式,反式-金合欢醇乙酸酯	4128-17-0	1834	5.24	1.66
	棕榈酸甲酯	112-39-0	1878	-	0.07
	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	2037	-	0.05
	亚油酸甲酯	2462-85-3	2093	-	0.04
	亚油酸乙酯	544-35-4	2193	-	0.09
	亚麻酸乙酯	1191-41-9	2201	-	0.05
	山嵛酸乙酯	5908-87-2	2574	-	0.03
				13.19	9.86
	2-甲氧基丙酸	4324-37-2	787	0.38	0.35
	异戊酸	503-74-2	811	0.35	0.39
	DL-2-甲基丁酸	116-53-0	811	0.42	0.46
酸类	戊酸	109-52-4	875	-	0.09
	己酸	142-62-1	974	-	0.48
				1.15	1.77
	氯苯	108-90-7	860	-	0.13
	乙基苯	100-41-4	893	0.7	1.67
芳香族化合物	2,3-二甲基苯酚	108-95-2	901	-	0.18
	间二甲苯	108-38-3	907	0.43	1.28
	邻二甲苯	95-47-6	907	-	0.76
	均三甲苯	108-67-8	1020	-	0.13

Continued

	1,2,4-三甲基苯	95-63-6	1020	-	0.19
	4-异丙基甲苯	99-87-6	1042	0.42	1.13
	1,2-二甲氧基苯	91-16-7	1059	17.08	0.22
	1,4-二甲氧基苯	150-78-7	1059	0.82	-
	1,3-二甲氧基苯	151-10-0	1059	12.92	0.3
	对溴甲苯	106-38-7	1113	0.33	1.03
	1,2,4,5-四甲苯	95-93-2	1133	0.55	0.93
	间氨基苯甲醚	536-90-3	1181	0.46	0.54
	萘	91-20-3	1231	-	4.19
	五甲基苯	700-12-9	1246	-	0.24
	1-甲基萘	90-12-0	1345	-	3.39
	丁香酚	97-53-0	1392	-	0.55
	2-乙烯基萘	827-54-3	1413	-	0.16
				33.71	16.88
内酯	gamma-戊内酯	108-29-2	886	-	0.01
	gamma-己内酯	695-06-7	986	4.44	2.99
	丁位辛内酯	698-76-0	1205	-	0.12
	二氢猕猴桃内酯	15356-74-8	1428	1.17	-
				5.61	3.11
杂环类化合物	2-甲基吡嗪	109-08-0	781	-	0.38
	2,5-二甲基吡嗪	123-32-0	894	-	0.13
	糠醛	35796-0-0	831	-	1.02
	3,6-二氢-4-甲基-2-(2-甲基-1-丙烯基)-2H-吡喃	1786-08-9	1125	0.62	-
	N,N-二甲基甲酰胺	68-12-2	557	-	0.24
	吡啶	120-72-9	1174	6.59	2
	N,N-二甲基苯胺	127-19-5	620	-	0.6
				8.19	5.72

此外, 本次试验首次在乌龙茶茶梗样品检出大量苯及甲氧基苯类化合物, 其中, 低焙火样品中 1,2-二甲氧基苯和 1,3-二甲氧基苯, 含量分别达到 17.08%、12.92%。但随着焙火时间的增加, 两者含量显著降低至 1% 以下, 而萘和 1-甲基萘的含量则从未检出增加至 4.19%、3.39%, 随之增加的还有邻二甲苯、均三甲苯和 1,2,4-三甲基苯。在以往的研究中, 苯及甲氧基苯类化合物主要在普洱熟茶中检出, 呈药香、木香和尘土味, 被认为是普洱熟茶的典型香气成分, 其形成普洱茶渥堆发酵中微生物的次生代谢及湿热作用关系极大, 且含量随着年份的增加而增加, 推测其形成途径可能是由微生物酶氧化降解单宁酸(Tannic acid, TA)和表没食子儿茶素没食子酸酯(Epigallocatechin gallate, EGCG)形成[20] [21] [22]。然而, 甘秀梅等采用 HS-SPME/GC-MS 法在茶树花中检出微量的 1,2-二甲氧基苯[23]。魏新林等在岭头单枞茶的香气成分中也检出了(1,1-二甲基乙基)-4-甲氧基苯酚和 2,6-双(1,1-二甲基乙基)-4-甲基苯酚[24]。周昱等在铁观音的香气成分中检出甲基甲氧基苯[25]。唐一春等在以对夹叶为原料制作而成的佛香茶(绿茶)中检出 1,4-二甲苯[26]。结合本文的研究结果推测, 苯及甲氧基苯类化合物并不仅仅存在于普洱熟茶中, 也可能存在于以粗老原料加工而成的茶叶中, 其含量受原料的老嫩程度、焙火程度以及微生物作用的影响。

3.2. 凤凰单枞茶梗中的香气活性成分

GC-O (GC-Olfactometry)是利用人类鼻子的灵敏性,将其与色谱分析技术联合起来,受训后的评价员对经色谱柱分离后流出物的香气进行描述和定量评价,从而鉴定各组分的呈香特点,进而判断其对整体风味中的贡献。本实验从两个样品中共鉴定出 29 种呈香活性成分(见表 2),其中低焙火样品中检出 18 种,高焙火样品中 26 种,两者共有的香气成分 15 种。2-乙基丁醛、 α -法呢烯和二氢猕猴桃内酯在高焙火样品中未嗅闻到香气,推测其原因在于三者具有较高的挥发性,极易在焙火过程中散失。DL-2-甲基丁酸、2,3-二甲基苯酚、1,4-桉叶素、4-羟基-2,5-二甲基-3 (2H)呋喃酮等 14 种物质则只在高焙火样品中嗅闻到,上述物质多数在焙火过程中形成,并使单枞茶梗的香气出现明显转变。

Table 2. The identification result of aroma active compound in Fenghuang Dancong (Oolong tea) tea stalk
表 2. 凤凰单枞茶梗中香气活性物质的鉴定结果

中文名	鉴定方式	气味描述词	强度	
			DB	GB
乙基苯		塑料味、臭味	3	3
邻二甲苯		药味	-	4
间二甲苯		药味	3	2
2-乙基丁醛		药味	3	-
环己酮		清香	2	4
丁酸异戊酯		豆豉味	4	6
苯甲醛		青臭味	4	4
[4-甲基-3-戊烯基]环氧乙烷甲醇		清香	4.5	4
(E)-linalooloxide(Furan)		甜花香	6	4
芳樟醇		青臭	6	5
反式-芳樟醇氧化物(吡喃型)		花香	5	2.5
萘		臭味	2	3
癸醛		焙烤香、甜花香	2	2
香叶基丙酮		清香	2	3.5
α -法呢烯		微弱甜香	2	-
反式,反式-金合欢醇乙酸酯		甜香、花香	-	4
异戊酸		酸、蒜味	-	3
DL-2-甲基丁酸		果酸	-	4.5
gamma-戊内酯		豆豉味	3	6
2,3-二甲基苯酚		药味	-	3
1,4-桉叶素		青臭、药剂	-	4
4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮		甜味、坚果味	-	2
苯乙醇		青花香	4	3
顺-3-己烯基丁酯		甜花香、木香	-	5
反式石竹烯		青臭	-	2
丁酸苯乙酯		奶油、巧克力	-	3.5
二氢猕猴桃内酯		花香	2	-
橙花叔醇		甜果香	2	3
3,7,11,15-四甲基己烯-1-醇(叶绿醇)		清香	-	2

低焙火样品的整体香气表现为馥郁的花果香, 而 GC-O 也鉴定出多数成分呈现青香、花香的特点, 如芳樟醇、反式芳樟醇氧化物(呋喃型)和反式-芳樟醇氧化物(吡喃型), 三者具有最高的香气强度值。其次为苯乙醇、苯甲醛和丁酸异戊酯。在高焙火样品中, 芳樟醇及其氧化物的香气强度值明显下降, 但香气活性成分在数量上有所增加, 因而导致香气更加复杂、典型特征弱化。如顺-3-己烯基丁酯(甜花香、木香), DL-2-甲基丁酸(果酸味)、反式, 反式-金合欢醇乙酸酯(甜香、花香)等成分的呈香使高焙火样品的整体香气变得更为甜醇。

4. 结论

焙火, 是乌龙茶加工过程中的重要工序, 它不仅使茶叶含水量降低到合适的水平有利于贮藏, 另一方面由于茶叶受热, 其内含物质发生变化, 逐渐形成茶叶特有风味[27]。本文以乌崇山春季单枞茶梗为原料, 采用 SAFE 联合 GC-MS/GC-O, 考察经不同焙火处理后, 茶梗中挥发性物质的变化。结果显示, 随着焙火时间延长, 茶梗中烷烃类、醛类、酸类、酮类物质的含量呈增加趋势, 而烯烃类、醇类、酯类、杂环化合物、内酯、芳香族化合物的含量则呈下降趋势, 以芳香族化合物的下降最为明显。香气活性成分鉴定的鉴定结果显示, 低焙火样品中芳樟醇、反式芳樟醇氧化物(呋喃型)和反式-芳樟醇氧化物(吡喃型)具有最高的香气强度值。而高焙火样品的香气活性成分在数量上明显增加, 但典型特征弱化, 整体香气以甜醇为主。

此外, 本次试验首次在乌龙茶茶梗样品检出大量苯及甲氧基苯类化合物, 结合文献证实, 苯及甲氧基苯类化合物并不仅仅存在于普洱熟茶中, 也存在于以粗老原料加工而成的茶叶或茶副产品中, 其形成并不仅仅受微生物代谢的影响, 具体形成途径有待进一步研究。

参考文献 (References)

- [1] 谢清桃, 李建军, 王坤波, 等. 铁观音茶梗浸膏挥发性成分 GC/MS 分析及在卷烟中的应用[J]. 烟草科技, 2013, 49(7): 48-50.
- [2] 叶聿程, 高志鹏, 郭小雷. 茶叶副产品价值的再利用与开发[J]. 福建茶叶, 2015, 37(6): 136-137.
- [3] 徐建荣, 李桂珍, 龚安达, 等. 铁观音茶梗颗粒在卷烟滤嘴中的应用初探[J]. 应用化工, 2011, 40(7): 1232-1234, 1253.
- [4] 龚新怀, 吴以校. 废弃茶梗基活性炭对孔雀石绿的吸附研究[J]. 宜春学院学报, 2014, 36(9): 94-97.
- [5] 高品. 以茶梗为材料的环保型家居用品设计[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2016.
- [6] 许雨石. 从茶梗中浸提茶多酚的工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 厦门: 集美大学, 2015.
- [7] 张婉婷, 张凌云, 丁兆堂. 茶梗多糖的提取与纯化研究[C]//第三届海峡两岸茶业博览会暨茶业国际高峰论坛. 宁德: 福建省人民政府, 宁德市人民政府: 335-341.
- [8] 嵇伟彬, 刘盼盼, 许勇泉, 等. 几种乌龙茶香气成分比较研究[J]. 茶叶科学, 2016, 36(5): 523-530.
- [9] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003.
- [10] Chaintreau, A. (2001) Simultaneous Distillation-Extraction: from Birth to Maturity—Review. *Flavour and Fragrance Journal*, **16**, 136-148. <https://doi.org/10.1002/ffj.967>
- [11] Kawakami, M. (1997) Comparison of Extraction Techniques for Characterizing Tea Aroma and Analysis of Tea by GC-FTIR-MS. Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-03331-9_11
- [12] Yang, Z., Baldermann, S. and Watanabe, N. (2013) Recent Studies of the Volatile Compounds in Tea. *Food Research International*, **53**, 585-599. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.02.011>
- [13] Engel, W., Bahr, W. and Schieberle, P. (1999) Solvent Assisted Flavour Evaporation—A New and Versatile Technique for the Careful and Direct Isolation of Aroma Compounds from Complex Food Matrice. *European Food Research & Technology*, **209**, 237-241. <https://doi.org/10.1007/s002170050486>
- [14] Majcher, M. and Jelen, H.H. (2009) Comparison of Suitability of SPME, SAFE and SDE Methods for Isolation of Flavor Compounds from Extruded Potato Snacks. *Journal of Food Composition and Analysis*, **22**, 606-612.

<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2008.11.006>

- [15] 廖勇诚. 龙井绿茶饮料中香气化合物及其与基质的相互作用[D]: [博士学位论文]. 武汉: 华中农业大学, 2008.
- [16] 孙洁雯, 杨克玉, 李燕敏, 等. SDE 结合 GC-MS 分析王致和臭豆腐中的特征香气成分[J]. 食品科学, 2015, 36(16): 127-131.
- [17] Wang, L., Lee, J., Chung, J., *et al.* (2008) Discrimination of Teas with Different Degrees of Fermentation by SPME-GC Analysis of the Characteristic Volatile Flavour Compounds. *Food Chemistry*, **109**, 196-206. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.12.054>
- [18] 谢文生, 王光明, 琚春华. 线性规划在茶叶拼配中的应用[J]. 计算技术与自动化, 1995, 14(3): 61-64.
- [19] Zhu, J., Chen, F., Wang, L., *et al.* (2015) Comparison of Aroma-Active Volatiles in Oolong Tea Infusions Using GC-Olfactometry, GC-FPD, and GC-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **63**, 7499-7510. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b02358>
- [20] Xu, X., Yan, M. and Zhu, Y. (2005) Influence of Fungal Fermentation on the Development of Volatile Compounds in the Puer Tea Manufacturing Process. *Engineering in Life Sciences*, **5**, 382-386. <https://doi.org/10.1002/elsc.200520083>
- [21] 药淑娟, 童华荣. 普洱茶中曲霉属真菌的纯培养代谢产物[J]. 福建茶叶, 2011, 33(2): 23-25.
- [22] 吕世懂, 孟庆雄, 徐咏全, 刘顺航. 普洱茶香气分析方法及香气活性物质研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(11): 292-298.
- [23] 甘秀海, 梁志远, 王道平, 王瑞. 3 种山茶属花香气成分的 HS-SPME/GC-MS 分析[J]. 食品科学, 2013, 34(6): 204-207.
- [24] 魏新林, 王登良, 等. 做青温湿度对岭头单枞乌龙茶香气成分的影响[J]. 无锡轻工大学学报(食品与生物技术), 2002, 21(3): 224-229.
- [25] 周昱, 魏宏, 吴天送, 林雅萍. 乌龙茶“铁观音”香气成分的气相色谱/质谱分析[J]. 色谱, 1994, 12(5): 355-357.
- [26] 唐一春, 包云秀, 刘德和. 佛香茶香气成分的研究[J]. 云南农业大学学报, 2001, 16(1): 39-41.
- [27] 黄瑜萍, 王赞, 郭雅玲. 乌龙茶烘焙技术原理分析[J]. 福建茶叶, 2017(2): 24-26.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5507, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjas@hanspub.org