

钟秋生, 陈常颂, 张应根, 等. SDE-GC/MS 分析丹桂品种乌龙茶香气成分 [J]. 福建农业学报, 2012, 27 (5): 498-506.

ZHONG Q-S, CHEN C-S, ZHANG Y-G, et al. Analyses of Aromatic Compounds in Dangui Oolong Tea with Simultaneous Distillation Extraction and GC-MS [J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 2012, 27 (5): 498-506.

SDE-GC/MS 分析丹桂品种乌龙茶香气成分

钟秋生, 陈常颂, 张应根, 游小妹, 林郑和, 陈志辉, 王贵芳, 陈荣冰

(福建省农业科学院茶叶研究所, 福建 福安 355015)

摘要: 采用同时蒸馏萃取-气质联用法 (SDE-GC/MS) 分析丹桂乌龙茶的香气成分, 并比较利用同一品种鲜叶原料制成的绿茶、红茶和白茶的香气成分的差异。结果表明, 丹桂乌龙茶以醇类 (44.27%)、碳氢化合物 (22.15%)、酯类组分 (12.29%) 为主, 其余组分含量较低, 醛类、酮类、含氮化合物含量分别为 8.19%、3.98%、3.28%。丹桂绿茶香气组分是以醇类 (54.62%)、酯类 (18.92%) 和碳氢化合物 (18.11%) 为主, 丹桂红茶香气组分是以醇类 (47.78%)、醛类 (26.08%) 和酯类 (11.07%) 为主, 丹桂白茶香气组分是以醇类 (49.64%)、醛类 (17.25%) 和酯类 (11.12%) 为主。丹桂乌龙茶的主要香气成分为橙花叔醇 (27.1%)、芳樟醇及其氧化物 (10.94%)、香叶醇 (4.04%)、苯甲醛 (0.81%)、苯乙醛 (6.01%)、 β -紫罗酮 (2.78%)、顺-茉莉酮 (0.57%)、顺-己酸-3-己烯酯 (1.25%)、3-甲基丁酸-2-苯乙酯 (2.47%)、顺-苯甲酸-3-己烯-1-酯 (1.56%)、法呢烯 (15.63%)、吲哚 (1.64%)、十四烷 (2.02%) 等。经对比发现, 加工工艺上的差异造成了丹桂制不同茶类在香型和香气成分上的差异。

关键词: 同时蒸馏萃取法; 丹桂; 乌龙茶; 香气

中图分类号: TS 272

文献标识码: A

Analyses of Aromatic Compounds in Dangui Oolong Tea with Simultaneous Distillation Extraction and GC-MS

ZHONG Qiu-sheng, CHEN Chang-song, ZHANG Ying-gen, YOU Xiao-mei, LIN Zheng-he,
CHEN Zhi-hui, WANG Gui-fang, CHEN Rong-bing

(Tea Research Institute, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fu'an, Fujian 355000, China)

Abstract: The aromatic components in Dangui Oolong Tea were extracted with Simultaneous Distillation Extraction (SDE) and analyzed with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Results showed that the aromatic components in Dangui Oolong Tea were different obviously from which in green tea, white tea and black tea, although they were made from the same variety of tea leaves. The aromatic components in Dangui Oolong Tea were mainly alcohols (44.27%), esters (22.15%) and hydrocarbon compounds (12.29%); others were aldehydes (8.19%), ketones (3.98%) and nitrogenous compounds (3.28%), respectively. The composition of aromatic components between green, black and white tea were different, which were alcohols (54.62%), esters (18.92%) and hydrocarbon compounds (18.11%) in green tea; alcohols (47.78%), aldehydes (26.08%) and esters (11.07%) in black tea; alcohols (49.64%), aldehydes (17.25%) and esters (11.12%) in white tea, respectively. The variety of aromatic compounds detected from Dangui Oolong tea were nerolidol (27.1%), Geraniol (4.04%), β -linalool, trans-linalooloxide (10.94%), 3-hexenyl ester (Z)-Hexanoic (1.25%), phenylacetaldehyde (6.01%), Benzaldehyde (0.81%), beta- β -Ionone (2.78%), cis-Jasmone (0.57%), Butanoic acid, 3-methyl-, Indole (1.64%), 2-phenylethyl ester (2.47%), (Z)-3-Hexen-1-ol; 3-hexenyl ester (1.56%),

收稿日期: 2012-04-10 初稿; 2012-04-26 修改稿

作者简介: 钟秋生 (1983-), 男, 硕士, 助理研究员, 主要从事茶树品种选育与茶叶加工研究 (E-mail: dingozqs2006@163.com)

通讯作者: 陈常颂 (1973-), 男, 硕士, 副研究员, 主要从事茶树种质资源筛选及新品种选育研究 (E-mail: ccs6536597@163.com)

陈荣冰 (1950-), 男, 研究员, 主要从事茶树种质资源筛选及新品种选育研究 (E-mail: rb_chen@163.com)

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项 (CARS-23); 福建省科技计划项目——省属公益类科研院所基本科研专项 (2010R1014-3); 福建省财政专项——福建省农业科学院科技创新团队建设项目 (CXTD2011-18)

Tetradecane (2.02%), Farnesene (15.63%) and so on. The data showed that the aromatic composition of Dangui Oolong tea was remarkably different from other Dangui teas.

Key words: simultaneous distillation extraction; Dangui; Oolong tea; aromatic components

由于茶叶香气含量低微、组成复杂、易挥发、不稳定，在提取过程中易发生氧化、聚合、缩合、基团转移等反应，因此，茶叶香气一直是该研究领域的重点，也是难点之一。至今为止，已从茶叶中分离出700多种香气物质^[1]，按有机化学分类方法，茶叶的香气成分主要可分为醇类、醛类、酮类、酸类、酯类、酚类、碳氢类、含氮化合物、杂氧化合物等^[2]。乌龙茶香气是乌龙茶品质重要的指标，也是茶树品种选育过程中适制性鉴定重要的目标和依据之一。

乌龙茶主产于福建、广东及台湾省，其中福建省是乌龙茶的主产区。不同产区乌龙茶其香型、韵味呈现丰富多变的特点，如安溪铁观音的音韵、武夷岩茶的岩韵、广东单枞的山韵和台湾金萱乌龙茶具奶香等。另外，同一茶树品种由于种植环境、采摘季节^[3]、加工方法^[4-6]与所制作的茶类^[7]、提取方法^[8]的不同其香型也各具不同。

“丹桂”是福建省农业科学院茶叶研究所从“武夷肉桂”的自然杂交后代中经系统选育而成的无性系乌龙茶新品种（国品鉴茶2010015），属灌木型、中叶类、早芽种，其分枝较密，生长势旺盛，产量高，内含成分丰富，制乌龙茶品质优异，有特殊的“品种香”且浓郁持久，滋味醇厚有甘韵，制优率高，先后获得国际名茶金奖、中茶杯一等奖与福建省名茶奖等，制红茶花香显，滋味醇厚；制绿茶亦有花香，滋味浓爽。该品种抗寒、抗旱、抗病虫能力强，适应性好，具有广阔的推广前景。

前人已对乌龙茶香气成分进行了大量研究^[9-16]，但关于丹桂品种制作的乌龙茶的香气成分鲜有报道。本试验采用同时蒸馏萃取法（SDE）和气质联用（GC-MS）法分析了丹桂乌龙茶的香气成分，并比较其与丹桂加工而成的绿茶、白茶和工夫红茶的香气成分差异，以初步探明丹桂乌龙茶特殊的品种香的赋香物质成分，为其多茶类兼制提供科学依据，为茶叶香气的改善提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

于2011年9月中旬晴天采摘“丹桂”优质鲜叶原料，丹桂乌龙茶以小至中开面鲜叶为原料，绿

茶、白茶、工夫红茶以1芽2叶为原料，试验中乌龙茶、绿茶、红茶和白茶均按各自传统工艺制作。

仪器：Millipore超纯水系统、同时蒸馏萃取仪、普通数字可控水浴锅、1 L圆底烧瓶、岛津GC/MS-QP2010S气质联用仪；试剂：重蒸乙醚、癸酸乙酯（内标）、无水硫酸钠（分析纯）。

1.2 样品处理与方法

香气提取方法（同时蒸馏萃取法）：取磨碎茶样30.0 g于1 L圆底烧瓶中，加入400 mL水，同时加入50 mL·L⁻¹（v/v）癸酸乙酯及玻璃珠少许，在萃取瓶中加入30 mL重蒸乙醚，并置于45℃水浴中。SDE装置连接后，缓慢加热，保持微沸状态，回流1 h。乙醚萃取液中加入少许无水硫酸钠脱水干燥，4℃冰箱静置一昼夜，过滤。滤液用N₂流浓缩，回收乙醚，浓缩至1 mL，得到芳香物质浓缩液，4℃保存，待气相色谱测定。

1.3 气相色谱-质谱条件

采用岛津GC-MS-QP2010S气质联用仪，色谱柱：DB-5石英毛细质谱柱；进样口温度：250℃；连接口温度：250℃；进样方式：不分流进样；升温顺序：50℃、1 min→1℃·min⁻¹→60℃、2 min→3℃·min⁻¹→150℃、5 min→5℃·min⁻¹→220℃、8 min。总时间：70 min；进样方式：不分流，自动进样；进样量：1 μL；质谱条件：Shimadzu GCMS-QP2010s；离子源：EI；离子源温度：200℃；数据获取方式：scan；扫描范围：40~600 amu。

1.4 GC-MS分析

由GC-MS分析得到的质谱数据经计算机在NIST147、NIST27、WILEY7准谱库进行检索，结合文献[17-19]核对，确定其化学成分，各组分的相对含量采用内标法进行定量（扣除溶剂峰），以癸酸乙酯为内标。

1.5 感官审评方法

审评专家感官审评，重点评其香气，给出评语以反映其香气感官品质特征

2 结果与分析

2.1 丹桂制乌龙茶、绿茶、白茶、和工夫红茶的感官审评结果

丹桂品种制乌龙茶、绿茶、白茶、红茶样品的

香气感官审评结果见表 1。各茶类因加工工艺的不同, 审评结果均存在较大的差异。乌龙茶经过晒青、做青等一系列复杂的工艺, 其香气表现为花香、品种香显; 绿茶经过高温杀青和烘焙, 表现为板栗香较显; 白茶为轻微发酵茶类, 经萎凋和干燥制作而成, 香气表现为鲜纯、带毫香; 工夫红茶经过萎凋、揉捻、发酵等工艺, 表现出花果香的品质特点。

2.2 丹桂制各茶类香气组分对比分析

丹桂品种制各茶类香气组分对比见图 1, 醇类组分相对含量从 44.27%~54.62%, 含量最高的是红茶, 最低的是乌龙茶; 红茶的醛类组分相对含量最高, 达 26.08%, 绿茶醛类组分最低, 为 1.72%; 酮类组分各茶类含量均较低 (1.12%~4.33%), 白茶的酮类组分比其他茶类高, 其次为乌龙茶 (3.98%); 碳氢化合物为乌龙茶和绿茶类

较高, 含量分别为 22.15%、18.11%; 含氮化合物含量乌龙茶、绿茶、白茶、红茶分别为 3.28%、3.38%、3.59%、2.41%; 碳氢化合物乌龙茶含量最高 (22.15%), 白茶最低 (3.68%)。

表 1 丹桂品种制乌龙茶、白茶、绿茶和工夫红茶的香气感官审评结果

Table 1 Sensory evaluation of aromas for Oolong, White, Green and Black teas

茶样	评语
乌龙茶	花香显(品种香显)
绿茶	有板栗香
白茶	鲜纯、带毫香
红茶	甜香较显、带花香

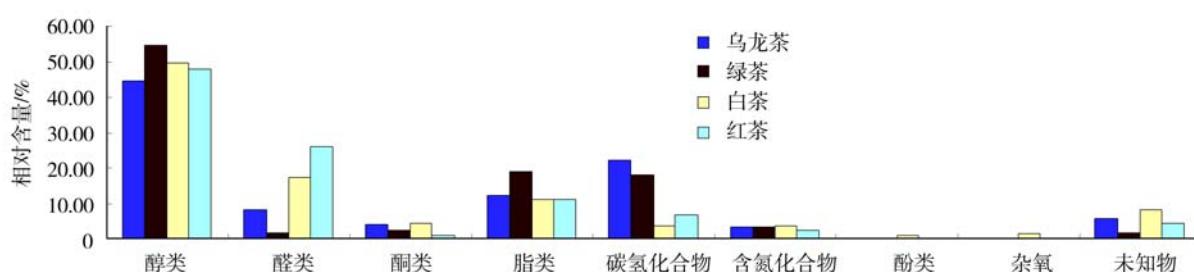


图 1 丹桂品种所制的四大茶类香气组分对比

Fig. 1 Comparing aroma constituents of Dangui teas in Oolong, White, Green and Black

2.3 丹桂制各茶类香气成分分析

丹桂制乌龙茶、红茶、白茶、绿茶的香气成分的总离子流色谱图见图 2~5 所示, 其香气成分的定性和定量结果见表 2。

在丹桂乌龙茶样品中, 共鉴定出 65 种挥发性化合物, 含量占提取物总量的 94.2%, 主要组分是醇类、碳氢化合物和酯类, 含量分别为 44.27%、22.15% 和 12.29%, 其余组分含量均较少 (<10%), 醛类、酮类、含氮化合物、未知物含量分别是 8.19%、3.98%、3.28%、5.8%。醇类组分中含量较多的成分是橙花叔醇 (27.1%), 芳樟醇及其氧化物 (10.94%) 以及香叶醇 (4.04%); 酮类组分最高的是 β -紫罗酮和顺-茉莉酮, 含量分别为 2.18%、0.57%; 醛类组分中主要是苯乙醛 (6.01%) 和苯甲醛 (0.81%); 酯类组分是以 3-甲基丁酸-2-苯乙酯 (2.47%)、顺-苯甲酸-3-己烯-1-酯 (1.56%)、顺-己酸-3-己烯酯 (1.25%) 和异戊酸-顺-3-己烯酯 (0.9%) 为主;

碳氢化合物是法呢烯 (15.63%) 含量最多, 含氮化合物主要是吲哚 (1.64%) 和苯基腈 (3.56%)。

在丹桂红茶中, 共鉴定出 59 种挥发性化合物, 含量占提取物总量的 95.51%, 主要组分是醇类 (47.78%)、醛类 (26.08%) 和酯类化合物 (11.07%), 其余组分含量较少, 分别是酮类 (1.12%)、碳氢化合物 (6.87%)、含氮化合物 (2.41%)、酚类组分 (0.13%) 以及未知物 (4.49%) 等。醇类组分中, 含量最多的是橙花叔醇 (17.79%)、芳樟醇及其氧化物 (14.05%)、苯乙醇 (6.59%)、顺-3, 7-二甲基-2, 6-辛二烯-1-醇 (4.2%) 等; 醛类最多的是苯乙醛 (14.39%), 其次为反-2-己烯醛 (7.51%) 和苯甲醛 (1.39%); 酯类组分含量较多的成分是甲酸-顺-3-己烯酯 (2.96%)、水杨酸甲酯 (2.31%)、丁酸-3-甲基-2-苯乙酯等 (1.25%); 碳氢化合物含量较多的是法呢烯 (4.29%) 和十四烷 (1.02%)。

在丹桂白茶中, 共鉴定出 79 种挥发性化合物,

含量占提取物总量的 92.11%，含量最高的组分是醇类 (49.64%)，其次是醛类 (17.25%) 和酯类 (11.12%)，其余组分为酮类 (4.33%)、碳氢化合物 (3.68%)，酚类 (1.01%) 等。醇类主要组分有芳樟醇及其氧化物、顺-3-己烯-1-醇、苯乙醇、橙花醇、香叶醇、橙花叔醇等；醛类组分含量较高的是苯乙醛 (6.68%)、反-2-己烯醛 (3.85%)、苯甲醛 (1.72%)、反-2-癸烯醛 (1.22%)；酮类组分中 β -紫罗酮 (1.73%) 含量最高，其余酮类组分有 2-辛基-环己烷酮、反-6, 10-二甲基-5, 9-十一烯-2-酮、6, 10, 14-三甲基十五烷酮、(Z)-3-甲基-2-(2-戊烯基)-2-环戊烯-1-酮、顺-茉莉酮等；酯类组分中含量最高的是水杨酸甲酯 (2.9%)，其余酯类成分有 (Z)-2-甲基丁酸-3-己烯酯、2-甲基丁酸己酯、(Z)-己酸-3-己烯酯、(Z)-

苯甲酸-3-己烯酯、戊酸-反-2-己烯酯、(E)-己酸-2-己烯酯等；碳氢化合物含量最高的组分是 α -法尼烯 (0.92%)、1,4-二甲基苯 (0.76%) 等；杂氧化合物中 2-戊烷基呋喃 (1.3%) 含量较高。

在丹桂绿茶中，共鉴定出 53 种挥发性化合物，含量占提取物总量的 95.44%，主要组分是醇类、酯类、碳氢化合物类，含量分别为 54.62%、18.92%、18.11%，其余组分是含氮化合物 (3.38%)、酮类 (2.21%)、醛类 (1.72%) 以及未知物 (1.56%)。丹桂绿茶主要组分是芳樟醇及其氧化物、橙花叔醇、香叶醇、橙花醇、反-2-己烯-1-醇、法呢烯、十八烷、顺-3, 7-二甲基-1, 3, 6-辛三烯、异戊酸-顺-3-己烯酯、顺-3-己酸己烯酯、水杨酸甲、苯乙醛、反, 反-2, 4-庚二烯醛、反-2-己烯醛、 β -紫罗酮等。

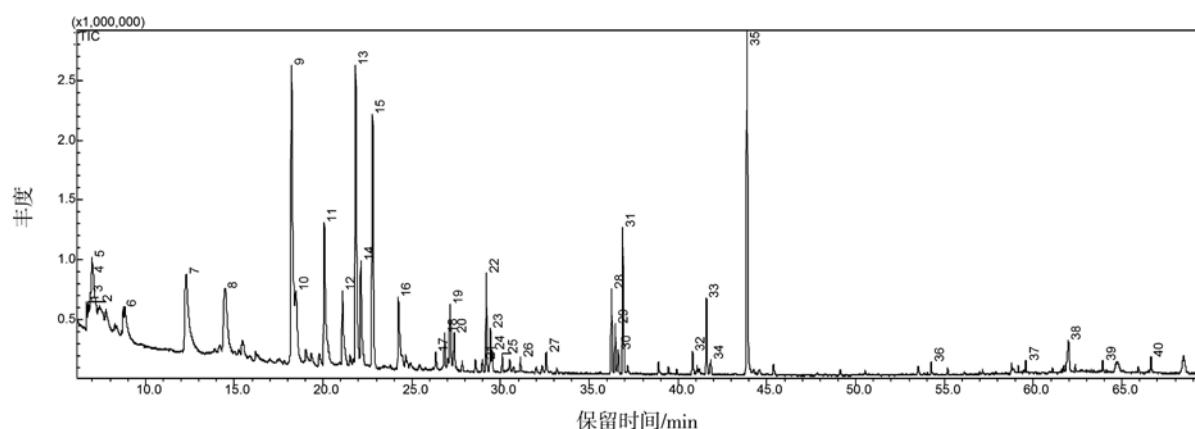


图 2 丹桂乌龙茶的精油总离子流色谱图

Fig. 2 Total ion chromatogram of Dangui Oolong Tea

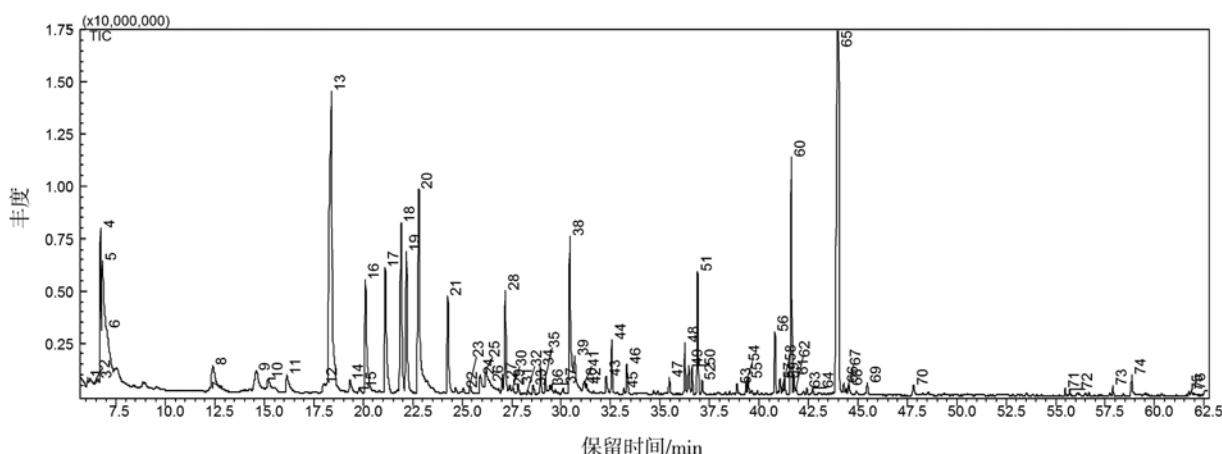


图 3 丹桂红茶的精油总离子流色谱图

Fig. 3 Total ion chromatogram of Dangui Black Tea

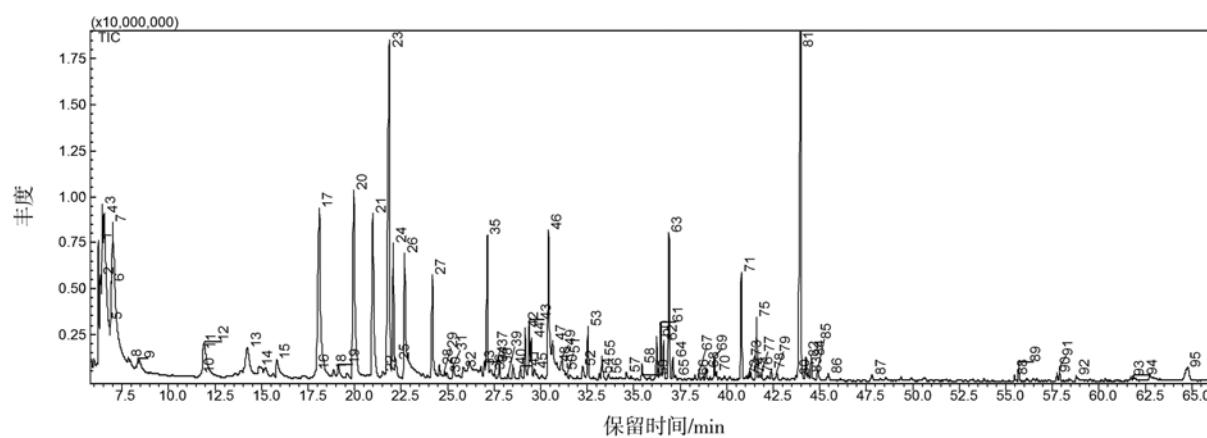


图 4 丹桂白茶的精油总离子流色谱图

Fig. 4 Total ion chromatogram of Dangui White Tea

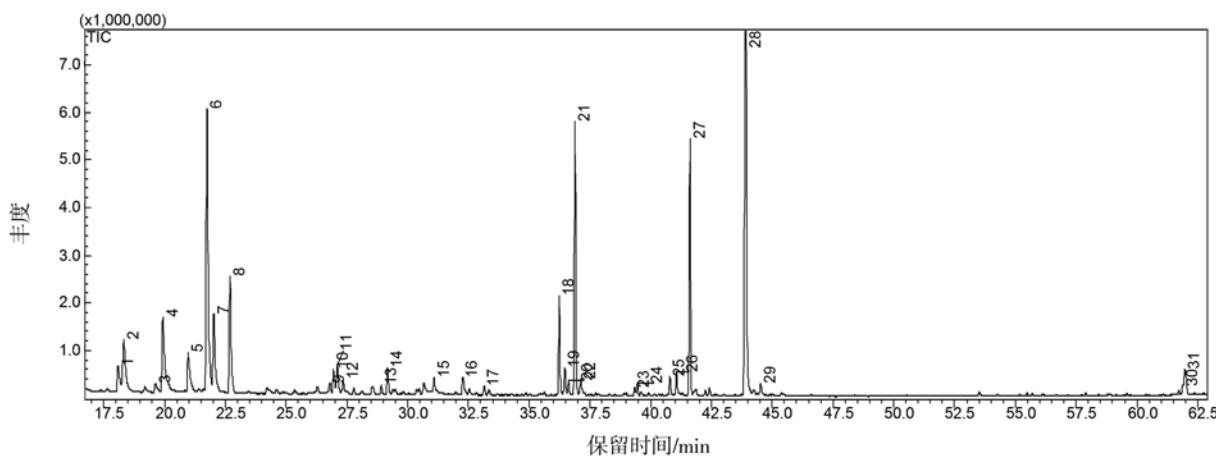


图 5 丹桂绿茶的精油总离子流色谱图

Fig. 5 Total ion chromatogram of Dangui Green Tea

表 2 丹桂 4 种茶类主要香气成分

Table 2 Aromatic components of Dangui teas in Oolong, Greene, Black and White

化合物	相对含量/%			
	乌龙茶	绿茶	红茶	白茶
醇类;Alcohols	44.27	54.62	47.78	49.64
香叶醇;Geraniol	4.04	1.72	3.64	3.41
3,5-辛二烯-2-醇;3,5-Octadien-2-ol	0.84			0.07
(E)-2-己烯-1-醇;2-Hexen-1-ol, (E)-	0.16	2.09		1.26
(Z)-3-己烯-1-醇;3-Hexen-1-ol, (Z)-			0.17	9.18
3,9-二甲基三环[4.2.1.1(2,5)]癸-9-醇;3,9-Dimethyltricyclo[4.2.1.1(2,5)]decan-9-ol			0.10	
顺-2,3,4,4a,5,6,7,8-八氢-1,1,4a7-四甲基-1H-苯环庚烯-1-醇;				
1H-Benzocyclohepten-7-ol, 2,3,4,4a,5,6,7,8-octahydro-1,1,4a,7-tetramethyl-, cis-	0.59		0.11	
(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇;2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, (Z)-			4.20	
环氧芳樟醇;Epoxylinanol	3.1	2.12	1.38	0.24
苯乙醇;Phenylethyl Alcohol	0.14	0.62	6.59	3.06
6,11-二甲基-2,6,10-十二三烯-1-醇;6,11-Dimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol	0.51			
橙花醇;Nerol	1	0.43		2.78
α, α -4-三甲基-3-环己烯-1-醇;3-Cyclohexene-1-methanol, α , α , 4-tri-	0.2			

化合物	相对含量/%			
	乌龙茶	绿茶	红茶	白茶
芳樟醇氧化物 II; Linalool oxide II	3.25	6.71	7.69	10.85
β-芳樟醇; β-Linalool	4.59	14.76	4.98	10.33
顺-3-甲基环己醇; cis-3-Methylcyclohexanol	0.67	1.09		
反-香柠檬醇; Bergamotol, Z- alpha. -trans-	0.11		0.22	0.08
橙花叔醇; 1,6,10-Dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-, (E)-	27.1.	24.00	17.79	8.28
(E,E)-3,7,11,15-四甲基-1,6,10,14-十六四烯-3-醇;				
1,6,10,14-Hexadecatetraen-3-ol, 3,7,11,15-tetramethyl-, (E,E)-	0.06			
醛类; Aldehydes	8.19	1.72	26.08	17.25
2,10-二甲基-9-十一烯醛; 9-Undecenal, 2,10-dimethyl-				0.07
2-苯基-2-丁烯醛; 2-Phenyl-2-butenal				0.11
顺-柠檬醛; Z-Citral		0.21		0.14
β-环柠檬醛; beta. -Cyclocitral	0.2	0.1	0.5	0.31
反-2-顺-6-壬二烯醛; Trans-2-cis-6-nonadienal				0.07
反,反-2,4-癸二烯醛; 2,4-Decadienal, (E,E)-			0.18	0.45
2-甲基丁酸-Z-3 己烯醛; Z-3-hexenyl 2-methylbutanoate	0.18	0.24		
2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-甲醛; 1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl-			0.20	
反,反-2,4-壬二烯醛; Trans,Trans-nona-2,4-dienal			0.08	0.09
香叶醛; Geranal	0.3	0.1	0.17	0.63
2-辛烯醛; 2 - Octenal		0.21	0.35	0.31
(E)-2-壬烯醛; 2-Nonenal, (E)			0.19	0.25
反,反-2,4-庚二烯醛; 2,4-Heptadienal, (E,E)-			0.35	0.79
反-2-己烯醛; 2-Hexenal, (E)-	0.20	0.71	7.51	3.85
庚醛; Heptanal	0.07		0.10	0.09
苯甲醛; Benzaldehyde	0.81		1.39	1.72
苯乙醛; Phenylacetaldehyd	6.01	0.21	14.39	6.68
反-2-癸烯醛; E -2- Decenal,	0.35			1.22
2-十一烯醛; 2-Undecenal	0.10		0.27	0.24
癸醛; Decanal	0.15		0.16	0.23
酮类; Ketones	3.98	2.21	1.12	4.33
3-(1-甲基-1-庚烯基)-5-甲基-2,5-二氧呋喃-2-酮;				
3-(1-Methylhept-1-enyl)-5-methyl-2,5-dihydrofuran-2-one				0.09
香叶基丙酮; Geranyl acetone	0.07	0.20	0.05	0.11
6,10,14-三甲基十五烷酮; 2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-				0.24
6-(2'-戊烯基)-四氢毗喃-2-酮; 6-(Pent-2'-enyl)-tetrahydropyran-2-one				0.06
6,10-二甲基-2-十一烯酮; 2-Undecanone, 6,10-dimethyl-		0.15	0.3	0.08
顺-3-甲基-2-(2-戊烯基)-2-环戊烯-1-酮;				
2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-2-(2-Pentenyl)-, (Z)-				0.37
2-辛基-环己烷酮; Cyclohexanone, 2-octyl-				0.50
(R,S)-5-乙基-6-甲基-3E-庚烯-2-酮; (R,S)-5-Ethyl-6-methyl-3E-hepten-2-one				0.18
β-紫罗酮; beta. -Ionone	2.18	0.73	0.05	1.73
苯乙酮; Ethanone, 1-Phenyl-		0.52	0.2	
胆甾-22(26)-环氧-3,6-二酮; Bravery steroids-22 (26)-epoxy-3, 6-in the urine	0.12	0.30		
顺-茉莉酮; cis-Jasmon	0.57	0.1	0.14	0.17
反-6,10-二甲基-5,9-十一二烯-2-酮; 5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-	0.28	0.19	0.17	0.32
9-甲基-顺-癸氨基-1,8-二酮; 9-Methyl-cis-decalin-1,8-dione	0.20		0.12	0.17
1-氧杂-2-氮杂-螺[2.5]-2-辛基-苯甲酮; 1-Oxa-2-aza-spiro[2.5]oct-2-yl-Phenylmethanone	0.47			0.31
6,10,14-三甲基-2-十五酮; 2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	0.09	0.12	0.09	
酯类; Esters	12.29	18.92	11.07	11.12

化合物	相对含量/%			
	乌龙茶	绿茶	红茶	白茶
苯甲酸己酯;Benzoic acid, hexyl ester	0.40			0.41
2,6-辛二烯酸-3,7-二甲基甲酯;2,6-Octadienoic acid, 3,7-dimethyl-, methyl ester		0.14		0.08
戊酸-反-2-己烯酯;trans-2-Hexenyl valerate				0.60
2-甲基丁酸己酯;hexyl 2-methylbutanoate		0.32		0.99
顺-2-甲基丁酸-3-己烯酯;Z-3-hexenyl 2-methylbutanoate				0.82
顺-己酸-2-己烯酯;Hexanoic acid, 2-hexenyl ester, (E)-		0.28		0.57
乳酸-顺-3-己烯酯;CIS-3-Hexenyl lactate		0.86		0.07
丁酸-顺-3-己烯酯;cis-3-hexenyl butyrate	0.06	0.35		0.09
水杨酸甲酯;Methyl salicylate	0.51	1.24	2.31	2.90
己酸异戊酯;Isopentyl hexanoate	0.08			0.05
异戊酸-顺-3-己烯酯;Cis-3-Hexenyl isovalerate	0.90	1.12		
乙酸-2-苯乙酯;Phenyl ethyl acetate	0.08			
己酸-顺-3-己烯酯;Hexanoic acid, 3-hexenyl ester, (E)-	1.25	3.71	0.89	0.60
3-甲基苯甲酸-1-丁酯;1-Butanol, 3-methyl-, benzoate	0.07			
β-丁酸苯乙酯;beta.-Phenylethyl butyrate	0.68		0.18	0.09
3-甲基丁酸-2-苯乙酯;Butanoic acid, 3-methyl-, 2-Phenylethyl ester	2.47		1.25	
4-甲基戊酸苯甲酯;Pentanoic acid, 4-methyl-, phenylmethyl ester	0.09			
(Z)-苯甲酸-3-己烯-1-酯;3-Hexen-1-ol, benzoate, (Z)-	1.56	0.15	0.23	0.38
己酸-2-苯乙酯;Hexanoic acid, 2-Phenylethyl ester	0.07		0.23	0.07
N-(2-羟基乙基)-软脂酸内酯;Hexadecanamide, N-(2-hydroxyethyl)-	0.22			
软脂酸甲酯;Methyl palmitate	0.07		0.15	0.16
亚油酸甲酯;Methyl linoleate	0.31	0.26		0.05
己酸己酯;Hexanoic acid, hexyl ester			0.69	0.94
壬内酯;delta.-Nonalactone			0.09	
甲酸-顺-3-己烯酯;3-Hexen-1-ol, fomeate, (Z)-			2.96	
乙酸-9-甲基-Z-10-十四烯-1-酯;9-Methyl-Z-10-tetradecen-1-ol acetate				0.05
碳氢化合物;Hydrocarbons	22.15	18.11	6.87	3.68
(E)-7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十一烯;				
1,6,10-Dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-methylene-, (E)-	0.25			0.11
8-甲基-1-十一烯;1-Undecene, 8-methyl-				0.10
1,4-二甲基苯;Benzene, 1,4-dimethyl-	0.87			0.76
4,4-二甲基-1-戊烯;1-Pentene, 4,4-dimethyl-	0.2		0.15	
1,1-二甲基-2-(1-甲基-2-丙烯基)-环丙烷;				
Cyclopropane, 1,1-dimethyl-2-(1-methyl-2-propenyl)-			0.09	
冰片烯;Bornylene		1.88	0.58	0.22
十二烷;Dodecane		0.23	0.22	
乙苯;Benzene, ethyl-	1.22			
邻二甲苯;Xylene	0.34		0.06	
(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯;1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-, (Z)-	0.70	3.16		
1,7,7-三甲基-双环[2.2.1]庚-2-烯;Bicyclo[2.2.2]hept-2-ene,1,7,7-trimethyl-	0.15			
(Z)-羟乙基-4-甲基-2-戊烯;2 -Pentene,1-ethoxy-4-methyl-, (Z)-	0.27	0.11		
十四烷;Tetradecane	2.02	0.7	1.02	0.85
1,8-二甲基萘;1,8-dimethyl-Naphthalene	0.10	0.21		
茶螺旋;Theaspirane	0.26		0.10	0.09
(E)-7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二三烯;				
1,6,10-Dodecatriene,7,11-dimethyl-3-methylene-, (E)-	0.47	0.23	0.25	
2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-双环[3.1.1]庚-2-烯;Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene,	0.71	0.29		
法尼烯;Farnesene	15.63	8.39	4.29	0.92

化合物	相对含量/%			
	乌龙茶	绿茶	红茶	白茶
反-3,6-二乙基-3,6-二甲基-三环[3.1.0.0(2,4)]己烷;				
Tricyclo[3.1.0.0(2,4)]hexane, 3,6-diethyl-3,6-dimethyl-, trans-	0.10			
新植二烯; Neophytadiene	0.11	0.11	0.06	
十六烷; Hexadecane	0.07	1.39		
(E)-7-甲基-1,6-双氧杂螺[4.5]癸烷; (E)-7-methyl-1,6-dioxaspiro[4.5]decane				0.15
2,6,10-三甲基十二烷; 2,6,10-trimethyl-Dodecane				0.11
十八烷; Octadecane		0.20		0.31
酚类化合物; Phenols			0.13	1.01
2,4-二(1,1-二甲基乙基)苯酚; 2,4-Di-tert-butylphenol		0.13		1.01
杂氧化合物; Heterocyclic oxygen compounds	0	0.15	0.05	1.39
3,6-二甲基-2,3,3a,4,5,7a-六氢苯并呋喃;				
3,6-Dimethyl-2,3,3a,4,5,7a-hexahydrobenzofuran				0.09
2-戊烷基呋喃; Furan, 2-Pentyl-		0.15	0.05	1.30
含氮化合物; Nitrogenous compounds	3.28	3.38	2.41	3.59
苄基腈; Benzyl Nitrile	3.56		2.41	2.19
橙花腈; Neryl Nitrile		2.41		
吲哚; Indole	1.64	0.97		
未知物; Unidentified compounds	5.8	1.56	4.49	7.99

3 讨 论

本试验采用同时蒸馏萃取法(SDE)法提取并采用GC/MS分析,得到丹桂乌龙茶的主要香气成分为芳樟醇及其氧化物、橙花叔醇、香叶醇、苯甲醛、苯乙醛、 β -紫罗酮、顺-己酸-3-己烯酯、3-甲基丁酸-2-苯乙酯、顺-苯甲酸-3-己烯-1-酯、法呢烯、十四烷、吲哚等成分。通过感官审评发现,丹桂乌龙茶为花香显,具有独特的品种香,其香型与其他茶类存在明显的不同。可见,加工工艺上的差异造成了不同茶类在香型和香气成分上的差异。

乌龙茶的香气主要是在加工过程中形成的,做青是乌龙茶形成独特风味的关键工序。在做青过程中,低沸点的青草气成分得以挥发和转化,高沸点的花果香成分显露出来。萜类物质橙花叔醇带有像玫瑰、铃兰和苹果花的气味,被认为是福建乌龙茶的主要香气成分^[20],在丹桂乌龙茶中相对含量达到27.1%,均比丹桂绿茶、红茶、白茶高;其他成分如具有花果香的芳樟醇(4.59%),具有温和且甜玫瑰花气息的香叶醇(4.04%)、环氧芳樟醇(3.1%)、苯乙醛(6.21%)、苯甲醛(1.11%)等的含量在丹桂乌龙茶样品中均较丹桂其他茶类高,这些芳香醇类和萜烯醇类化合物基本上是做青过程中受鲜叶内源酶水解糖苷配糖体而形成的,对茶叶香气起重要的作用。此外,一些如脂肪、蛋白质和多糖等在做青过程中趋于水解,为低级有机酸与醇

类的酯化形成果香酯类化合物提供了条件。在丹桂乌龙茶中,所检测出的酯类成分相对含量(9.03%)均比其他茶类高,种类也比其他茶类丰富,多达16种,这些酯类成分,如水杨酸甲酯、顺-己酸-3-己烯酯等均有令人愉悦的花香、果香等特征,它们对丹桂乌龙茶香型也有重要贡献。

绿茶由于经过高温杀青和干燥,一些低沸点成分得以挥发,同时糖类、氨基酸、果胶水解产物等物质,经过单独反应或相互作用发生Maillard反应和Streeker降解,形成具有烘炒气味的吲哚、呋喃类衍生物等成分,结合 β -芳樟醇及其氧化物(23.59%)、 β -紫罗酮(0.73%)、顺-茉莉酮(0.1%)、己酸-顺-3-己烯酯(3.71%)、水杨酸甲酯(1.24%)等其他香气成分,使其感官上具有板栗香的特征^[21];丹桂红茶在萎凋后进行揉捻和发酵,酶促氧化更为剧烈,生成了一系列醛类、酮类等组分,如苯乙醛(14.39%)、反-2-己烯醛(7.51%)、苯甲醛(1.39%)、反,反-2,4-庚二烯醛(0.35%)、 β -紫罗酮(0.05%)、苯乙酮(0.2%)、水杨酸甲酯(2.31%)、甲酸-顺-3-己烯酯(2.96%)等,这些物质具有花香或果香,与其他物质一起构成了红茶的特征香型(花果香);丹桂白茶香气感官审评上的突出特点是毫香,与之对应的是成分组成上醇类化合物含量较高(49.64%),此研究结果与前人研究一致^[7]。白茶的干燥温度较低,多数香气成分得以保留^[22-24]。

芳香族中含量较高的有 β -芳樟醇及其氧化物 (21.42%)、香叶醇 (3.41%)、橙花醇 (2.78%)、苯乙醇 (3.06%)、水杨酸甲酯 (2.9%)，其中香叶醇、橙花醇、苯乙醇等具有柔和的玫瑰花香香气，水杨酸甲酯具有冬青油的特殊香气^[25]，这些香气成分可能使白茶感官上呈现清鲜的香气特征。

同时蒸馏萃取法 (SDE 法) 是茶叶香气提取分离应用较广泛的方法，该法将水蒸气蒸馏与溶剂萃取合二为一，减少了试验步骤，缩短时间，节省了萃取试剂^[26-27]。但 SDE 装置的萃取过程是在密闭系统内、保持萃取物沸腾的条件下反复进行的，容易造成香气物质的结构变化^[28]，造成香精油与茶叶实际香气有一定差距^[29]。如不饱和脂肪酸氧化降解生成一些脂肪族醇、醛物质，糖苷类化合物水解释放出芳樟醇等物质， β -胡萝卜素热降解生成 β -紫罗兰酮等物质等^[30-31]，另外 SDE 法具有萃取率低等缺点，因此，采用 SDE 法提取分离茶叶香气，有利有弊，在试验需要时可结合其他方法如顶空-固相微萃取或柱吸附法等方法进行香气成分的提取。

参考文献：

- [1] 吴勇. 蒽烯类化合物与茶叶香气 [J]. 化学工程与装备, 2009, (11): 123-125.
- [2] 宛晓春. 茶叶生物化学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2003.
- [3] 郑挺盛, 张凌云. 不同采摘季节对重发酵单枞茶香气品质影响研究 [J]. 现代食品科技, 2007, 23 (2): 11-15.
- [4] 郭玉琼, 詹梓金, 金心怡, 等. 梅占茶不同环境做青过程香气形成及其变化 [J]. 中国农学通报, 2007, 23(5): 115-119.
- [5] 王尔茂, 阮志燕, 孙颖, 等. 轻重做青对凤凰单枞乌龙茶呈香物质的影响 [J]. 食品与机械, 2009, 25 (3): 23-26.
- [6] 黄福平, 陈荣冰, 陈伟, 等. 做青强度对乌龙茶品质及其香气组成的影响 [J]. 福建农业学报, 2001, 16 (3): 28-34.
- [7] 顶空固相微萃取-气质联用法分析白茶的香气成分 [J]. 茶叶科学, 2010, 30 (2): 115-123.
- [8] 陈悦娇, 王冬梅, 邓炜强, 等. SDRP 和 SDE 法提取乌龙茶香气成分的比较研究 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2005, 44: 275-278.
- [9] 原利男. 关于茶的香气成分 (2) —— 乌龙茶的香气成分 [J]. 黄华涛, 译. 福建茶叶, 1986, (1): 14-15.
- [10] 侯冬岩, 回瑞华, 李铁纯, 等. 茶叶香气成分的研究—乌龙茶与鲜茶香气成分的比较 [J]. 鞍山师范学院学报, 2003, 5 (6): 53-55.
- [11] 苗爱清, 凌彩金, 庞式, 等. 金萱乌龙茶香气成分的分析研
究 [J]. 广东农业科学, 2007, (9): 82-83.
- [12] 陈荣冰, 张方舟, 黄福平, 等. 丹桂与名优乌龙茶品种香气特征比较 [J]. 茶叶科学, 1998, 18 (2): 113-118.
- [13] 张方舟, 陈荣冰, 李元钦, 等. 不同湿度做青环境对乌龙茶香气的影响 [J]. 福建农业学报, 1999, 14: 113-118.
- [14] 陈荣冰, 游小妹, 黄福平, 等. 瑞香及其母本黄旦乌龙茶香气组分分析报告 [J]. 福建农业学报, 2004, 19(2): 82-84.
- [15] 苏新国, 蒋跃明. 固相微萃取法分析凤凰单枞乌龙茶香气组分 [J]. 食品科学, 2005, 26 (11): 213-214.
- [16] 钟秋生, 吕海鹏, 林智, 等. 东方美人茶与铁观音香气成分的比较研究 [J]. 食品科学, 2009, 30 (8): 182-185.
- [17] 陈荣冰, 张方周, 黄福平, 等. 丹桂与名优乌龙茶品种香气特征比较 [J]. 茶叶科学, 1998, 18 (2): 113-118.
- [18] 钟秋生, 陈常颂, 游小妹, 等. 不同做青环境对丹桂秋季乌龙茶香气成分的影响 [J]. 福建农业学报, 2010, 25 (4): 468-474.
- [19] 陈常颂, 张应根, 钟秋生, 等. 同时蒸馏萃取法分析四种台式乌龙茶香气成分 [J]. 食品与发酵工业, 2011, 37 (2): 165-171.
- [20] 郭玉琼, 詹梓金, 金心怡, 等. 梅占茶不同环境做青过程香气形成及其变化 [J]. 中国农学通报, 2007, 23 (5): 115-119.
- [21] 叶国注, 江用文, 尹军峰, 等. 板栗香型绿茶香气成分特征研究 [J]. 茶叶科学, 2009, 29 (5): 385-394.
- [22] 袁弟顺. 中国白茶 [M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2006.
- [23] 吕连梅, 董尚胜. 茶叶香气的研究进展 [J]. 茶叶, 2002, 28 (4): 181-184.
- [24] 川上美智子. 茶の香り研究ノート [M]. 东京: 光生館, 2000.
- [25] 孙宝国. 食用调香术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [26] 李炎强, 洗可法. 同时蒸馏萃取法与水蒸气蒸馏法分离分析烟草挥发性、半挥发性中性成分的比较 [J]. 烟草科技, 2000, (2): 18-21.
- [27] 王华夫. 茶叶香气的提取方法 [J]. 中国茶叶, 1987 (3): 22-24.
- [28] 张正竹. 茶叶香精油的同时蒸馏萃取 (SDE) 法提取效率分析 [J]. 中国茶叶加工, 2003, (1): 31-33.
- [29] 李拥军, 施兆鹏. 柱吸附法和 SDE 法提取茶叶香气的研究 [J]. 湖南农业大学学报, 2001, 27 (4): 295-300.
- [30] SHIMODA M, SHIGEMALU H, SHIRALSUCHI H, et al. Comparison of the odor concentrates by SDE and adsorptive column method from green tea infusion [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995, 43 (6): 1616-1625.
- [31] MITSUYA S, HIROKO S, HIDEKI S. Compounds among different grade of green tea and their relation to odour attributes [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995, 43: 1621-1625.

(责任编辑: 柯文辉)