

SDE-GC-MS与P&T-TD-GC-MS提取分析不同香型凤凰单丛茶香气比较

周春娟^{1,2}, 郭守军¹, 庄东红^{1,2,*}, 马瑞君¹, 朱 慧¹, 吴清韩¹, 李妙清³, 陈协忠¹

(1. 韩山师范学院生物学系, 广东 潮州 521041; 2. 汕头大学理学院, 广东 汕头 515063;

3. 广东顺大食品调料有限公司, 广东 潮州 521041)

摘 要: 分别采用同时蒸馏萃取(simultaneous distillation extraction, SDE)法和吹扫捕集热脱附解吸(purge and trap thermal desorption, P&T-TD)法提取黄栀香和肉桂香两种香型凤凰单丛茶的香气成分并用气相色谱-质谱进行分析比较。结果表明, 2种方法提取的香气成分和相对含量比例有很大差异, 两者各有优劣, 相互补充, 结合分析更加完整, 更有利于准确地进行香型分类, 并发现P&T-TD法有更大的运用空间。SDE法提取的萜烯类化合物较多, 脂肪族和芳香族的化合物较少, 不同香型的区别主要是成分的相对含量比例; P&T-TD法提取得到的成分种类多, 不同香型的茶区别较大。通过萜酯指数可得P&T-TD法提取的香气更为清香, SDE法提取的香气较为浓烈, 但两者都体现了凤凰茶清高持久的幽香特性。SDE法的高温加热可能引起成分的改变, P&T-TD提取法的成分较能真实地反应茶汤冲泡的特点。结合2种方法分析得出, 黄栀香与肉桂香茶的区别明显, 黄栀香茶以萜烯醇、橙花叔醇等为主, 并特有丙酸芳樟酯、 δ -杜松烯、萜品油烯等成分; 肉桂香茶是吲哚、 δ -壬内酯、苯乙腈相对含量多, 且含有苯乙醇、苯甲醇、1,5,8-对-薄荷三烯、戊醛等特有成分。

关键词: 凤凰单丛; 不同香型; 同时蒸馏萃取; 吹扫捕集热脱附解吸; 气相色谱-质谱

Comparison of Simultaneous Distillation Extraction (SDE) with Purge and Trap Thermal Desorption (P&T-TD) for the Analysis of Aroma Compounds in Tea Made from Two Cultivars of Fenghuang Dancong by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

ZHOU Chunjuan^{1,2}, GUO Shoujun¹, ZHUANG Donghong^{1,2,*}, MA Ruijun¹, ZHU Hui¹, WU Qinghan¹, LI Miaoqing³, CHEN Xiezhong¹

(1. Department of Biology, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China;

2. College of Science, Shantou University, Shantou 515063, China;

3. Guangdong Shunda Food Condiment Co. Ltd., Chaozhou 521041, China)

Abstract: The volatile compositions of two Fenghuang Dancong tea fragrance types, Huang Zhi Xiang (gardenia Magnolia fragrance) and Rougui Xiang (cinnamon), were extracted using either simultaneous distillation extraction (SDE) or purge and trap thermal desorption (P&T-TD), and then analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results show that the composition of volatile compounds detected in Fenghuang Dancong tea was different using the two extraction methods, which had their own advantages and complemented with each other. Their combination could provide a more complete and accurate analytical approach to the classification of aroma compounds. More terpenes and less aliphatics and aromatics were obtained with SDE extraction, and differences between the two tea fragrance types existed with respect to the relative contents of aroma compounds extracted by SDE method. But P&T-TD method enabled us to extract a larger number of aroma compounds from Fenghuang Dancong tea, with significant differences being observed between the two fragrance types. Besides T/E index showed that the aroma extracted by P&T-TD method was more fragrant, while that extracted by SDE was more intense; both of them reflected the aroma features of Fenghuang Dancong tea with a long-lasting delicate fragrance. The aroma of the tea may be distorted due to the high temperature in SDE extraction, while P&T-TD method more truly reflected the characteristics of the tea brew. Combining the two extraction methods, the difference between Huang Zhi

收稿日期: 2015-02-05

基金项目: 广东省科技计划项目(2011B020304012); 广东省高等学校科技创新重点项目(cxzd1131);

韩山师范学院博士启动项目(QD20140325)

作者简介: 周春娟(1989—), 女, 硕士研究生, 研究方向为生物化学与分子生物学。E-mail: 769306610@qq.com

*通信作者: 庄东红(1955—), 女, 教授, 博士, 研究方向为生物化学与分子生物学。E-mail: zdh@hstc.edu.cn

Xiang and Rougui Xiang tea was more obvious. The predominant compounds of Huang Zhi Xiang were α -cadinol, linalool oxide, dehydrolinalool and nerolidol, and the characteristic components were linalyl propionate, δ -cadinene, terpinolene and so on. The predominant compounds of Rougui Xiang tea were indole, delta-nonolactone, benzeneacetonitrile, and the characteristic components were phenethyl alcohol, benzyl alcohol, 1,5,8-*p*-menthatriene and valeraldehyde.

Key words: Fenghuang Dancong tea; different fragrance types; simultaneous distillation extraction (SDE); purge and trap thermal desorption (P&T-TD); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS272

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2015) 18-0137-06

doi:10.7506/spkx1002-6630-201518025

茶叶香气是评价品质的重要指标, 还极其影响价格的高低^[1]。凤凰单丛属乌龙茶类, 历来以滋味浓醇鲜爽, 香气似天然花果而著称^[2], 在国际上享有盛誉, 根据其香味品质区分为黄栀香、芝兰香、蜜兰香、玉兰香、桂花香、姜花香、杏仁香、茉莉香、肉桂香、夜来香等香型^[3], 不同香型品质、价格不一, 对茶叶的功效影响也较大^[4]。但由于目前凤凰茶的感官审评缺乏国家标准, 这种香型分类易受评判人员的主观意识影响, 评判标准不统一^[5], 导致香型之间的区别界限模糊混乱, 影响消费者的忠诚度, 阻滞了凤凰单丛茶的品牌推广^[6]。茶叶香气香味是挥发性或非挥发性成分, 相对含量小, 成分复杂, 采用气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 联用技术进行分析鉴定最为简便高效^[7], 而提取是分析最关键的一步。香气成分易挥发且不稳定, 提取过程中还容易受外界条件影响, 发生氧化缩合、聚合、基因转移等复杂的化学反应, 所以采用什么提取方法能避免提取到的精油与茶叶本身香气特征不偏离, 真实体现茶叶本身品质至关重要^[8]。目前茶样香气成分提取常用的方法主要有: 同时蒸馏萃取 (simultaneous distillation extraction, SDE) 法、减压蒸馏萃取法、顶空分析法、超临界流体萃取、固相微萃取法等^[9], 各种提取方法各有优劣性, 在挥发性的提取中往往有不足, 若能结合不同的提取方法, 做到优势互补, 减少不足就能推进香气研究的进展。SDE法是当前香气提取采用较多的一种较成熟的技术^[10]。吹扫捕集-热脱附解吸 (purge and trap thermal desorption, P&T-TD) 法是最新的香气提取方法, 但目前仅应用于环境等领域, 茶叶香气的研究国内目前仅有赵玥等^[11]研究的4种不同捕集方式对茶叶香气进行提取比较, 结果得出该法能吸附较易挥发以及中等挥发性物质, 但该方法真正用于茶叶香气香型分析, 仍有待进一步地条件摸索和实验验证。

本实验以优良品质黄栀香与肉桂香两香型的凤凰单丛茶为研究对象, 分别采用SDE-GC-MS法和P&T-TD-GC-MS法对茶叶挥发性成分进行分析。比较了这2种不同的提取方法的优劣性, 及其在分析不同香型凤凰茶中起到的作用, 旨在为茶叶的香型区分类探究出更为科学的提取分析方法和方案。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

茶样为汕头市惠丰茶叶研究院郑惠丰先生提供, 采制于2012年凤凰黄栀香、肉桂香单丛茶, 产地为广东省潮州市凤凰镇。

茶样加工为传统的加工方式: 鲜叶采摘→晒青→凉青→做青→杀青→揉捻→烘焙→毛茶→精选→复焙→包装成茶。

1.2 仪器与设备

7890A/5975C GC-MS联用仪 美国安捷伦公司;
TD-100 AutoTD自动热脱附解吸仪 英国Markes公司;
QP5050A GC-MS联用仪 日本岛津公司。

1.3 方法

1.3.1 SDE-GC-MS法分析成茶挥发性成分

精确称取20 g茶样装1 000 mL圆底烧瓶, 加入500 mL超纯水, 连接到SDE装置的一端, 用电热套恒温保持微沸, 另一端连接盛有50 mL二氯甲烷的小烧瓶, 55℃水浴加热, 萃取1.5 h。收集萃取液, 分离掉上层水分, 并加入少量无水硫酸钠继续除水, 置于4℃冰箱过夜, 第2天通入氮气吹扫浓缩至1 mL, 密封保存在色谱小瓶子中, 放置冰箱中待测。

GC条件: HP-5MS毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μ m); 柱流量1.1 mL/min; 柱前压64.3 kPa; 程序升温: 0~10 min, 柱温从60~230℃; 检测器温度250℃; 进样口温度250℃; 载气为氦气 (He 99.999%); 分流比为10:1; 进样量1 μ L。

MS条件: 电子电离源; 电子能量70 eV; 接口温度250℃; 倍增器电压1.8 V; 溶剂延迟时间2.5 min; 质量扫描范围 m/z 40~400。

1.3.2 P&T-TD-GC-MS法分析茶汤挥发性成分

P&T条件: 将吸附管在GC仪的进样口经300℃老化后备用。称取茶样10 g, 放入150 mL自制萃取瓶中, 往瓶中注入100 mL沸水, 封口, 置于预先设置60℃的恒温水浴锅内, 往萃取瓶中通入20 mL/min氮气吹扫 (伸入茶汤中), 并插上老化好的吸附管, 样品中挥发性化合物随氮气逸出进入Tenax-TA吸附管, 1 h后取出管, 两端套上防护套。随即进行GC进样。

TD条件: 脱附时间5 min; 脱附温度230 ℃; 冷阱温度-30 ℃; 解吸时间4 min; 线温150 ℃; 阀温150 ℃。

GC条件: INNOWAX-MS毛细管色谱柱(60 m×0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度为250 ℃; 载气为氦气; 氦气流量1.0 mL/min; 程序升温: 初温40 ℃(4 min), 3 ℃/min升至200 ℃(10 min), 6 ℃/min升至230 ℃(3 min)。

MS条件: 电子电离源; 电子能量70 eV; 离子源温度230 ℃; 接口温度250 ℃; 全扫描范围40~450 u。

1.4 数据处理

定性: 通过对总离子流图峰积分计算和保留时间等, 检索出与在线质谱数据库NIST 08和Wiley 7匹配度不小于80的成分, 进一步定性分析。定量: 并利用峰面积归一法对各成分进行定量。计算香型相似率^[12]与萜酯(terpenes and ester, T/E)指数^[13]。

2 结果与分析

2.1 香型相似率比较分析

SDE-GC-MS分析的黄栀香和肉桂香分别鉴定出33、35种化合物, 占挥发物总量的比例分别为97.79%、99.54%。P&T-TD-GC-MS分析的黄栀香和肉桂香分别鉴定出40种和36种化合物, 占挥发物总量的比例分别为100%和95%。通过计算香型相似率结果(表1)显示, SDE法提取分析得到的黄栀香与肉桂香茶香型相似率高; P&T-TD法提取分析得到的黄栀香与肉桂香茶香型相似率低, 区别大; 同一种香型的茶用此2种不同的提取分析方法香型的相似率也不高, 可见它们提取成分具有较大差异。

表1 4个样品的香型相似率比较
Table 1 Aroma similarity between two fragrance types using SDE and P&T-TD

提取法	SDE黄栀香	SDE肉桂香	P&T-TD黄栀香	P&T-TD肉桂香
SDE黄栀香	1	0.94	0.43	
SDE肉桂香	0.94	1		0.22
P&T-TD黄栀香	0.43		1	0.25
P&T-TD肉桂香		0.22	0.25	1

2.2 挥发性成分的差异比较

2.2.1 SDE和P&T-TD 2种方法提取的黄栀香茶成分差异比较

2种方法提取分析的黄栀香茶共有组分有正己醛、脱氢芳樟醇等8种化合物(表2), 占总挥发物的比例在2方法中都超过40%, 其中不同的是SDE法提取的橙花叔醇、葑烯茄醇较高; P&T-TD法提取的脱氢芳樟醇、杜松烯、2,6-二叔丁基对甲酚较高。2种方法提取得到的黄栀香特有化合物分别有26、33种, SDE法分析得到的都

是高沸点的化合物, 相对含量较大的有芳樟醇、芳樟醇氧化物、丙酸芳樟酯、2,2,4,6,6-五甲基庚烷、橙花醇、 δ -壬内酯、茉莉酮、 β -紫罗酮、 α -法呢烯等, P&T-TD法检出的多为一些热不稳定且相对含量小的烷烃、烯烃、有机酸、呋喃杂环类、脂肪醛等, 相对含量较大的是羟基丙酮、糠醇、苯乙腈、4-甲基-1,3-戊二烯、萜品油烯、 γ -丁内酯、乙酸、麦芽醇、2-乙基呋喃、水杨酸甲酯等。

2.2.2 SDE和P&T-TD 2种方法提取的肉桂香茶成分差异比较

表2 SDE、P&T-TD法提取的黄栀香、肉桂香的香气成分比较
Table 2 Comparison of the aroma components extracted from Huang Zhi Xiang and Rougui Xiang by SDE and P&T-TD

SDE法				P&T-TD法			
类别	化合物名称	黄栀香	肉桂香	类别	化合物名称	黄栀香	肉桂香
醇类	橙花叔醇 ³	26.02±2.78	23.5±2.34	萜烯	长叶烯 ¹	0.20±0.01	0.15±0.07
醇类	芳樟醇 ¹	15.76±1.25	16.6±2.31	酸类	丙酸 ¹	0.37±0.05	0.36±0.02
醇类	脱氢芳樟醇 ¹	9.45±1.86	5.16±1.02	萜烯	双戊烯 ¹	0.41±0.06	0.33±0.03
醇类	葑烯茄醇 ¹	4.18±2.31	1.81±0.09	萜烯	甲基庚烯醇 ¹	0.51±0.10	0.37±0.03
醇类	橙花醇 ¹	1.73±0.10	1.53±0.11	萜烯	戊烯 ¹	0.62±0.04	4.30±0.29
呋喃	呋喃 ¹	3.54±0.23	5.58±0.56	萜烯	5-甲基-2-己醇 ¹	0.66±0.01	0.20±0.05
吡喃类	芳樟醇氧化物IV(反吡喃型) ³	3.20±0.10	1.16±0.07	呋喃类	2-正戊基呋喃 ¹	0.73±0.02	0.47±0.02
烷烃	2,2,4,6,6-五甲基庚烷 ¹	3.11±0.20	2.79±0.23	萜烯	甲酯 ¹	1.06±0.02	1.95±0.04
醛类	正己醛 ¹	2.67±0.05	2.06±0.03	萜烯	水杨酸甲酯 ¹	1.21±0.50	1.45±0.08
吡喃类	E-氧化芳樟醇(吡喃型) ³	2.56±0.02	1.49±0.65	萜烯	乙酯 ¹	1.41±0.08	4.95±0.09
吡喃类	芳樟醇氧化物III(顺吡喃型) ³	2.44±0.12	1.91±0.07	萜烯	苯乙酯 ¹	2.52±0.12	27.85±2.37
吡喃类	S-芳樟醇氧化物(吡喃型) ³	1.96±0.89	1.89±0.56	萜烯	正己醛 ¹	2.60±0.20	0.82±0.03
内酯	δ -壬内酯 ¹	1.67±0.45	3.63±0.08	呋喃	呋喃 ¹	3.10±0.50	7.26±1.10
烷烃	正十七烷 ¹	1.56±0.21	0.42±0.03	吡喃类	糠醇 ¹	12.48±1.29	0.48±0.30
萜类	茉莉酮 ¹	1.37±0.61	2.03±0.05	萜类	羟基丙酮 ¹	13.76±0.50	0.61±0.08
烷烃	正十五烷 ¹	1.29±0.10	0.64±0.08	萜类	异丁酯 ¹	0.29±0.01	—
萜类	长叶烯 ¹	1.24±0.12	1.21±0.09	萜类	2,3-丁二酯 ¹	0.32±0.08	—
萜类	α -法呢烯 ³	0.98±0.09	0.32±0.06	萜类	青叶酯 ¹	0.37±0.09	—
萜类	苯乙酯 ¹	0.65±0.09	2.26±0.11	吡喃类	2-甲基呋喃 ¹	0.39±0.05	—
萜类	1-戊醇 ¹	—	1.75±0.25	萜类	2-十五烷醇 ¹	0.50±0.01	—
萜类	苯甲酯 ¹	—	0.90±0.14	烷烃	正庚烷 ¹	0.61±0.09	—
萜类	苯乙酯 ¹	—	2.53±0.45	萜类	葑烯茄醇 ¹	0.90±0.01	—
萜类	α -松油醇 ³	—	3.08±0.09	吡喃类	2-乙基呋喃 ¹	1.28±0.30	—
萜类	苯乙酯 ¹	—	5.63±0.13	吡喃类	麦芽醇 ¹	1.34±0.02	—
萜类	(-)-柠檬烯(萜烯) ³	—	0.68±0.04	萜类	2,2,6-三甲基环己醇 ¹	1.34±0.80	—
萜类	β -紫罗兰酮 ¹	—	1.09±0.05	萜类	2-甲基丁酯 ¹	1.53±0.09	—
烷烃	癸烷 ¹	—	0.87±0.07	萜类	2,6-对二叔丁基对甲酚 ¹	2.03±0.20	—
烷烃	3,8-二甲基十一烷 ¹	—	0.58±0.15	内酯类	γ -丁内酯 ¹	2.12±0.21	—
烷烃	3,8-二甲基十一烷 ¹	—	1.03±0.08	萜类	萜品油烯 ¹	2.30±0.30	—
烷烃	十三烷 ¹	—	0.65±0.31	烯烃	4-甲基-1,3-戊二烯 ¹	2.41±0.15	—
烷烃	2,6,10-三甲基十五烷 ¹	—	0.33±0.20	萜类	(+)- δ -杜松烯 ¹	3.50±0.12	—
萜类	顺-3-己烯醇苯甲酸酯 ¹	—	0.35±0.01	萜类	橙花叔醇 ¹	14.55±0.09	—
萜类	茉莉酮 ¹	—	2.01±0.21	萜类	脱氢芳樟醇 ³	14.93±0.35	—
萜类	丙酸芳樟醇 ¹	3.15±0.22	—	萜类	1-戊醇 ¹	—	0.99±0.10
萜类	β -紫罗兰酮 ¹	1.32±0.10	—	吡喃的同系物	N-乙基吡喃 ²	—	0.21±0.02
萜类	(+)- δ -杜松烯 ³	1.05±0.09	—	萜类	丁酯 ¹	—	0.89±0.03
烷烃	4-乙基辛烷 ¹	0.96±0.06	—	萜类	异戊酯 ¹	—	0.32±0.21
萜类	邻苯二甲酸二丁酯 ¹	0.71±0.06	—	萜类	1,5,8-对-薄荷三烯 ³	—	7.53±0.02
烷烃	正十六烷 ¹	0.66±0.21	—	萜类	α -法呢烯 ¹	—	13.05±0.01
烷烃	4,6-二甲基十二烷 ¹	0.60±0.06	—	萜类	D ₂ -香烯 ¹	—	1.03±0.08
萜类	3-己烯-2-醇 ¹	0.59±0.09	—	萜类	罗勒烯 ¹	—	1.14±0.08
烷烃	3-乙基-3-甲基庚烷 ¹	0.56±0.02	—	萜类	异丙基苯基丙酮 ¹	—	0.84±0.02
烷烃	3,7-二甲基癸烷 ¹	0.51±0.01	—	烷烃	正十七烷 ¹	—	3.05±0.12
萜类	松油醇 ¹	0.43±0.05	—	烷烃	正十八烷 ¹	—	0.70±0.03
萜类	β -石竹烯 ³	0.34±0.03	—	萜类	邻苯二甲酸二丁酯 ¹	—	3.30±0.21
萜类	2,6-对二叔丁基对甲酚 ¹	0.29±0.05	—	萜类	1,2-二甲氧丙烷	—	0.58±0.30
				萜类	1,3-丁二烯二胺	—	0.58±0.07

注: 化合物名称上标的1、2、3分别表示脂肪族、芳香族和萜烯类化合物。表中数值为 $\bar{x}\pm s$; —, 相对含量为0。

2种方法提取分析的肉桂香茶共有组分有1-戊醇、正己醛、苯乙腈等7种,其占挥发物总量的比例是SDE法为16.97%;P&T-TD法为53.17%,相对含量差异极大。其中,SDE法的1-戊醇、正己醛、长叶烯的相对含量较高;P&T-TD法的苯乙腈、 α -法尼烯、正十七烷(表2)相对含量较高。2种方法提取得到的肉桂香特有化合物分别为28、29种(表2),SDE法检出的香气成分中相对含量较大的依次有橙花叔醇、芳樟醇、脱氢芳樟醇、 δ -壬内酯、 α -松油醇、2,2,4,6,6-五甲基庚烷、苯乙醇、苯乙醛、茉莉酮、茉莉酸甲酯、萜澄茄醇、橙花醇、 β -紫罗兰酮、苯甲醇、(一)-柠檬烯等;P&T-TD法检出的化合物相对含量较大的依次有1,5,8-对-薄荷三烯、乙酸、戊醛、邻苯二甲酸二丁酯、甲酸、水杨酸甲酯、罗勒烯、 D_2 -萜烯、丁醛等。

2.2.3 不同香型凤凰茶香气成分差异比较

SDE法提取的黄栀香和肉桂香茶两者差异较小。共有香气成分18种,相对含量高的有橙花叔醇、芳樟醇、芳樟醇氧化物等萜醇和吡喃、烷烃、正己醛6种。黄栀香茶中的萜澄茄醇、*E*-氧化芳樟醇(呋喃型)、脱氢芳樟醇、芳樟醇氧化物IV(反吡喃型)相对含量相对较大;而肉桂香茶是吡喃、 δ -壬内酯相对含量相对较大。在差异性成分比较中,黄栀香区别于肉桂香有15种,占挥发物总量的13.97%,相对含量普遍较低,只有萜烯类的丙酸芳樟酯(3.15%)相对含量较大。肉桂香茶的差异性成分有17种,占挥发物总量的23.97%,其中相对含量较大的是芳香族的苯乙醇(2.53%)和苯乙腈(5.63%)。

P&T-TD法提取的黄栀香和肉桂香茶成分差异较大,黄栀香的特征香气成分为脱氢芳樟醇、橙花叔醇、羟基、丙酮糠醇、 δ -杜松烯、萜品油烯;肉桂香的特征香气成分为苯乙腈、 α -法尼烯、1,5,8-对-薄荷三烯、吡喃、乙酸、戊醛。

2.3 挥发性成分的种类差异比较

由图1可见,不同方法检出的茶香气种类及相对含量差异明显。SDE法提取的黄栀香茶以醇类、烷烃、吡喃类等为主;P&T-TD法提取的黄栀香茶以醇类、酮类、呋喃类等为主。SDE法提取的肉桂香茶以醇类、烷烃、苯乙腈、吡喃等为主;P&T-TD法提取的肉桂香茶以腈类、萜烯及其异构体、烯炔、酸类、吡喃等为主。结合2种方法,黄栀香茶是醇类、烷烃、吡喃类、萜烯、呋喃类、酯类、吡喃等为主;肉桂香茶是醇类、烷烃、苯乙腈、吡喃、醛类、内酯、呋喃类、萜烯、吡喃类等为主。

从成分的香气特征看,包括萜烯类化合物、脂肪族化合物和芳香族化合物,不同的方法和不同香型的茶所占的比重不同(图2)。用SDE法提取分析的黄栀香和肉桂香茶萜烯类化合物的相对含量分别占总挥发物的77.08%和61.71%,比重大;脂肪族化合物的种类虽多

(表2),但比重不及20%;芳香族化合物在黄栀香中只占挥发物总量的5.31%,而在肉桂香茶中却占了18.95%,两者差异明显。P&T-TD法提取分析得到的茶成分此3类化合物比重差异较小,且不同香型比重大小分布不一样,但与SDE法的分析结果一致的是芳香族化合物肉桂香茶比黄栀香茶要多出2~3倍,而萜烯类化合物是黄栀香茶比重高于肉桂香茶。

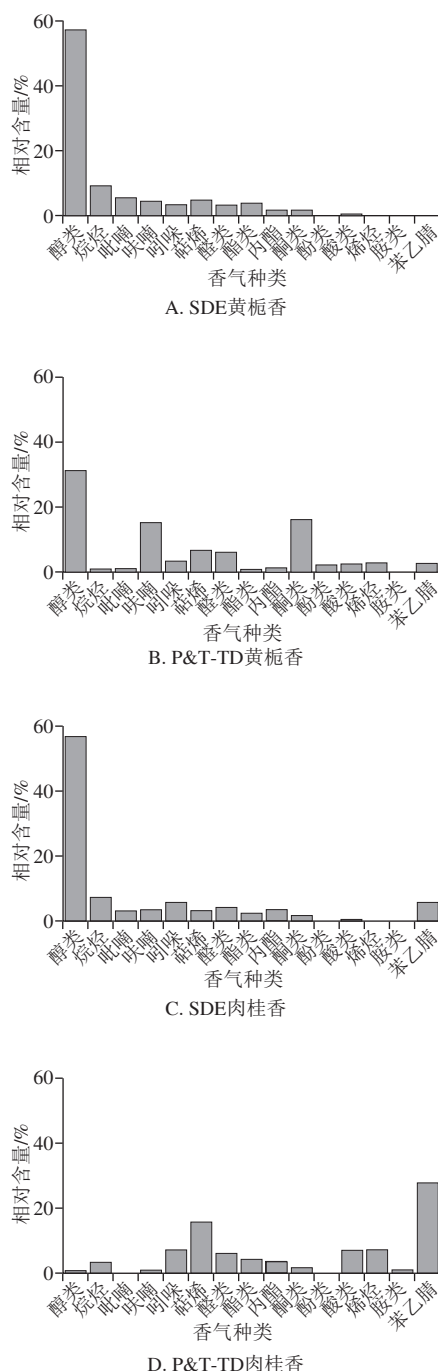


图1 SDE和P&T-TD 2种方法提取的黄栀香、肉桂香的香气种类比较

Fig.1 Aroma components and their contents in Huang Zhi Xiang and Rougui Xiang by SDE and P&T-TD

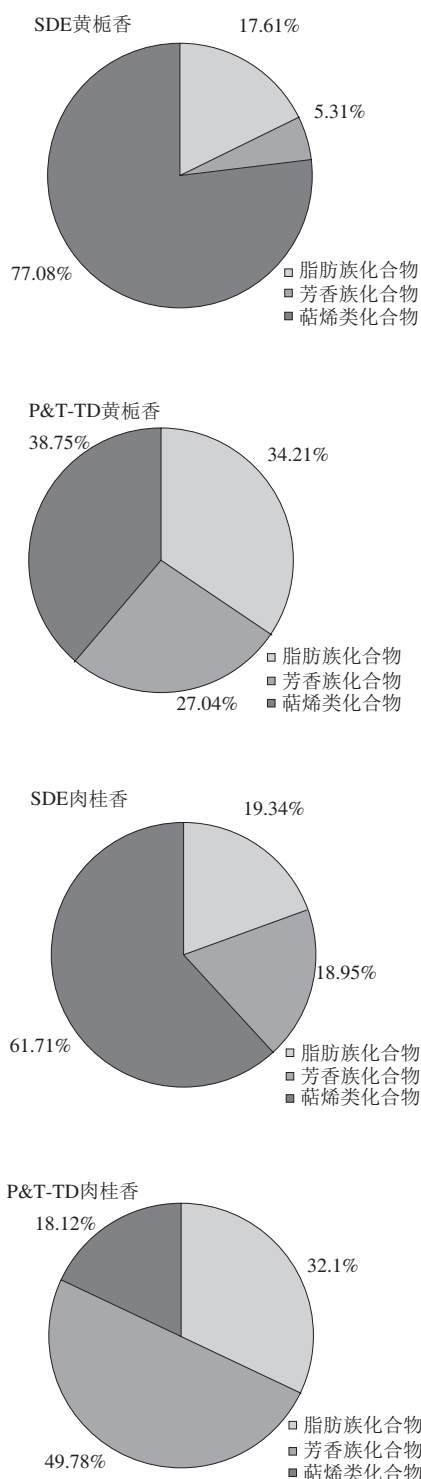


图2 SDE和P&T-TD 2种方法提取的成分香气特征归类

Fig.2 Classification of aroma components extracted from two tea fragrance types by SDE and P&T-TD

2.4 SDE法与P&T-TD法提取的茶样的T/E指数差异比较

由图3可知, P&T-TD法提取的较SDE法提取的T/E指数大, 且P&T-TD法提取的黄栀香和肉桂香两者T/E比值差距较大, SDE法提取的两者差异较小。

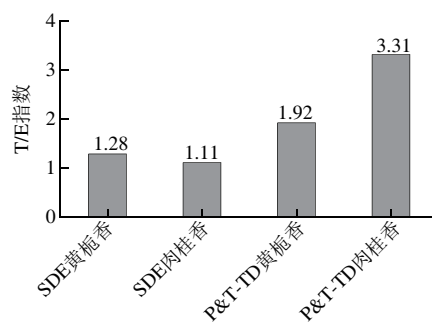


图3 SDE and P&T-TD提取的4个茶样的T/E指数

Fig.3 T/E values of two Fenghuang Dancong tea types extracted by SDE and P&T-TD

3 讨论

不同的提取方法得到的挥发成分差异较大, 虽然SDE法提取的成分较为相似, 但仍然在不同香型的茶之间有区别。SDE法提取时加热温度相对较高, 环境较密闭, 得到的部分成分可能并非原本的挥发香气, 而是发生过化学反应, 转变而来的物质^[14]。它的橙花叔醇、芳樟醇、橙花醇等萜醇类相对含量很高, 这些可能是蒸馏过程中茶叶中糖苷类前体如芳樟醇基-樱草糖甙、香叶基- β -樱草糖甙等水解产生^[15], 且大量的芳樟醇氧化物在P&T-TD法中并无体现, 它们则有可能是芳樟醇在加热中被氧化形成的。SDE法特有的2,2,4,6,6-五甲基庚烷相对含量也较大, 可能是简单烷烃异构化而来; 肉桂香茶中的苯乙醛部分可能由氨基酸转换而来^[16]; δ -壬内酯和茉莉酮等多是由不饱和脂肪酸在高温时降解而来^[17]; β -紫罗酮可能是由于加热过程中 β -胡萝卜素降解生成^[18]。由此可见, SDE法引起的成分变化是有可知原因的, 并有规律可循。

P&T-TD法由于在较低温度条件下进行样品的香气吸附, 一方面避免了成分在高温条件下发生化学反应, 另一方面, 对低沸点及热不稳定的化合物的提取量高于SDE法, 如吲哚、内酯类、脂肪族和芳香族等香气成分。甲酸和乙酸等有机酸在水中的P&T-TD法能提取到, 可能是该方法可以降低它们在水中的溶解度, 也可能是SDE法提取中此类脂肪酸转变成棕榈酸^[19]或与醇反应生成酸、酯类。另外, P&T-TD法检出的醇类相对含量较少(肉桂香的只有1-戊醇一种), 这很可能是一些醇易溶于水, 或在冲泡过程较高温度条件下氧化成相应的酮、醛, 或与酸类反应生成相应的酯; 或是茶汤在冲泡过程发生一系列反应, 导致氨基酸脱羧和氧化脱胺转化生成相应的醛类、胺类次生产物, 且这些物质还能与糖类、儿茶素产生美拉德反应生成一些N、O、S杂环化合物如呋喃等^[20]。P&T-TD法提取得到大量的 α -法呢烯^[21], 而橙花叔醇却没有, 这极有可能是橙花叔

醇脱水产生。同时,肉桂香相对含量高的苯乙腈也可能是冲泡过程中由氰基葡萄糖苷^[22]转变而来。在P&T-TD法的检测结果中上述物质转变恰好体现一致,正好真实地反应了茶汤冲泡的这些反应特征。

T/E指数是萜类化合物与酯类化合物的相对含量比值,该值大小差异体现了不同的香气特征,该值越大,则萜烯类占的比例越大,其香气越清雅幽香,反之,酯类占的比例越大,则香气更为浓郁和刺激^[13]。从T/E指数可见P&T-TD法提取的茶香气更为清香,而SDE法提取的香气较为浓烈,但都体现了黄栀香、肉桂香凤凰茶清高持久的幽香特性。同时,通过对茶样和提取的挥发油及吸附管进行感官的品评,也证实了黄栀香和肉桂香的花朵清香,而肉桂香的香气确实较浓郁。

4 结 论

通过香型相似率计算结果表明,用SDE法提取的黄栀香和肉桂香茶的香型相似率为94%,两者具有高相似度;而用P&T-TD法提取的这2种茶香型相似率是25%,较能体现2种不同香型茶的差异。

不同提取方法得到的香气成分及相对含量有很大差异,SDE法提取到的共同成分种类和相对含量较多,P&T-TD法更能提取到两者的差异性成分。综合2种方法可得,黄栀香茶的特征是萜澄茄醇、脱氢芳樟醇、芳樟醇氧化物、橙花叔醇相对含量较多,并特有丙酸芳樟酯、 δ -杜松烯、萜品油烯等;而肉桂香茶是呋喃、 δ -壬内酯、苯乙腈相对含量大,且含有苯乙醇、苯甲醇、1,5,8-对-薄荷三烯、戊醛等特有成分,苯甲醇、苯乙醇是肉桂香茶的主要特征成分。

从成分类别看,SDE法提取的2种茶成分种类都是醇类、烷烃、萜烯居多,大部分只是在相对含量上有差异;P&T-TD法提取的成分种类较多样,2种茶区别较大。SDE法提取到的萜烯类化合物比重大,脂肪族和芳香族的化合物比重少;P&T-TD法提取的此3类化合物比重较均匀。综合2种方法,黄栀香以萜烯类化合物为主,肉桂香茶则以芳香族化合物为主。

从T/E指数和感官品评,P&T-TD法提取的茶香气清香,而SDE法提取的香气较浓烈,但都表现出了黄栀香、肉桂香凤凰茶清高持久的幽香特性。

SDE和P&T-TD法各有特点,提取的成分互补性远大于重叠性,这2种方法结合分析避免了单一方法的局限性,更加能科学、客观、完整地进行全面分析,对凤凰茶的香型分类与鉴定非常有利。P&T-TD法做为一种新的天然产物挥发性物质分析时提取的方法将会有更加广阔的前景。

参考文献:

- [1] 张来,余正文,杨占南,等. SPME-GC-MS分析瀑布毛峰茶叶的赋香成分[J]. 光谱实验室, 2012, 29(2): 672-676.
- [2] 戴素贤,谢赤军,李启念. 凤凰单枞5个名枞乌龙茶香气组分分析[J]. 茶叶科学, 1998, 18(1): 39-46.
- [3] 叶汉钟,黄柏梓. 凤凰单枞[M]. 上海: 上海文化出版社, 2009: 5.
- [4] 陈升平,张小红,张玲玲,等. 4个品种茶叶的香气成分比较[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(15): 66-70.
- [5] 桂埔芳. 广东单丛茶品质特征及审评技术要点[J]. 中国茶叶加工, 2003(1): 37-38.
- [6] 晏嫦好,赵超艺,罗军武. 凤凰单丛代表样茶感官审评比较分析[J]. 广东茶业, 2006(5): 18-21.
- [7] YANG Z, BALDERMANN S, WATANABE N. Recent studies of the volatile compounds in tea[J]. Food Research International, 2013, 53(2): 585-599.
- [8] 丁芳林,董益生,彭书练. SDE-GC-MS法测定茶叶中的挥发成分[J]. 中国酿造, 2009, 27(4): 147-150.
- [9] 李永菊. 茶叶香气的提取方法[J]. 茶叶科学技术, 2006(4): 15-16.
- [10] 李桂花,何巧红,杨君. 一种提取复杂物质中易挥发组分的有效方法: 同时蒸馏萃取及其应用[J]. 理化检验: 化学分册, 2009, 40(4): 491-496.
- [11] 赵玥,肖成杰,蔡宝国,等. 气相色谱-质谱法中4种不同捕集方式对茶叶香气成分测定的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(16): 283-289.
- [12] 欧阳石光. 茶叶香气指纹图谱及特征识别的初步研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2011: 20.
- [13] 周继荣,倪德江. 蜡梅不同品种和花期香气变化及其花茶适制性[J]. 园艺学报, 2010, 37(10): 1621-1628.
- [14] 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(增刊1): 275-278.
- [15] LI Yeyun, JIANG Changjun, WAN Xiaochun, et al. Purification and partial characterization of β -glucosidase from fresh leaves of tea plants (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze)[J]. Acta Biochimica et Biophysica Sinica, 2005, 37(6): 363-370.
- [16] KAMINAGA Y, SCHNEPP J, PEEL G. Plant phenyl acetaldehyde synthase is a bifunctional homo tetrameric enzyme that catalyzes phenylalanine decarboxylation and oxidation[J]. Journal of Biological Chemistry, 2006, 281(33): 23357-23366.
- [17] LIU Shouan, HAN Baoyu. Differential expression pattern of an acidic 9/13-lipoxygenase in flower opening and senescence and in leaf response to phloem feeders in the tea plant[J]. BMC Plant Biology, 2010, 10: 228.
- [18] SCHUH C, SCHIEBERLE P. Characterization of the key aroma compounds in beverage prepared from Darjeeling black tea: quantitative differences between tea leaves and infusion[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(3): 916-924.
- [19] 彭忠瑾. 茶叶籽油的提取及制备生物柴油研究[D]. 吉首: 吉首大学, 2012: 5.
- [20] 周继荣,倪德江. 黄茶品质形成机理及加工工艺研究进展[J]. 蚕桑茶叶通讯, 2003(3): 5-6.
- [21] 陈宗懋. 中国茶叶大辞典[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008: 5.
- [22] 张正竹,宛晓春,坂田完三,等. 茶叶 β -葡萄糖苷酶亲和层析纯化与性质研究[J]. 茶叶科学, 2005(1): 16-22.