

做青对黄桫乌龙茶香气与醇系香气 前体分布的影响

苗爱清^{1,2}, 江和源², 李家贤¹, 胡海涛¹, 何玉媚¹, 庞 式¹

(1. 广东省农业科学院茶叶研究所, 广东 英德 513000

2. 农业部茶叶化学工程重点实验室, 浙江 杭州 310008)

摘 要: 采用SDE法分析了黄桫原料叶和杀青叶的香精油及其香气组分和在茎叶中的分布, 拟探明做青对乌龙茶游离态香气和结合态醇系香气前体分布与含量的影响及乌龙茶主要香气形成途径。结果表明, 黄桫原料叶中游离态香精油含量以茎中最高, 达20.95mg/kg, 叶最低; 键合态醇系香气的数量分布与游离态香气正好相反。杀青叶中游离态香精油含量差异不大, 以梢中最高, 达48.22mg/kg, 叶最少。通过做青, 茎叶游离态香精油大量增加, 使二者之间的差距缩小。做青使茎、叶键合态醇系香气总量减少了13.2%~27.4%。从橙花叔醇、香叶醇键合态含量变化结果推断: 萜烯类香气的产生可能主要是由异戊烯焦磷酸(IPP)通过多级酶促反应转化而来, 而糖苷酶水解释放途径仅为次要途径。

关键词: 黄桫; 原料叶; 杀青叶; 游离态香气; 结合态香气; 分布

Effects of Fixation Procedure on Aroma Compositions and Alcoholic Precursors Distribution of Huangdan Oolong Tea

MIAO Ai-qing^{1,2}, JIANG He-yuan², LI Jia-xian¹, HU Hai-tao¹, HE Yu-mei¹, PANG Shi¹

(1. Tea Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Yingde 513000, China;

2. Key Laboratory of Tea Chemical Engineering, Ministry of Agriculture, Hangzhou 310008, China)

Abstract: SDE was used to analyze the essential oils content of fresh and fixation materials of Huangdan cultivar, and aroma composition and its alcoholic precursors distribution compared between Huangdan raw material and fixation materials, in order to find out the effects of fixation procedure on free aroma compositions and its alcoholic precursors distribution and content, so as to find the major pathway to transform aroma compositions of oolong tea. The results showed that the contents of free essential oil of raw material in stems are the highest (20.95 mg/kg), and that in leaves was the lowest (8.15 mg/kg). But the content and distribution of bound alcoholic essential oil were reverse with those of free essential oil. The content of free essential oil of fixation material in shoots is the highest (48.22 mg/kg), and that in leaves the lowest (43.75 mg/kg). After fixation procedure, the content of free essential oil in stems and leaves increases significantly, while the difference between stems and leaves is reduced. Besides, total content of bound essential oils is reduced about 13.2%~27.4% in stems and leaves. The changes of bound nerolidol and geraniol involved are that terpene aroma is majorly transformed from isopentenyl pyrophosphate (IPP) via multilevel enzyme-catalyzed reactions, while the approach of hydrolysis release of glycosidase is only the subordinate pathway.

Key words Huangdan; raw material; fixation leaves; free state aroma; bound state aroma; distribution

中图分类号: TS272.59

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)04-0102-04

黄桫, 也叫黄旦, 原产安溪, 为茶树品种名, 制成乌龙茶, 其商品名通常称黄金桂, 是闽南乌龙茶中风格独特的极品名茶。黄桫具有“一早二奇”的特点, 一早即萌芽、采制、上市早, 二奇即外形“黄、细、

匀”, 内质“香、奇、鲜”, 其内质香气强烈, 略似水蜜桃香, 与铁观音清幽细长的特点迥异, 以其香气“露在其外”一闻而知的特点, 故有“透天香”之誉^[1]。本研究对黄桫品种乌龙茶原料(对英二、三叶)

收稿日期: 2007-05-23

基金项目: 广东省农业科学院院长基金项目(2001-基金-12); 农业部茶叶化学工程重点开放实验室开放课题(20020605001)

作者简介: 苗爱清(1967-), 男, 研究员, 学士, 主要从事茶叶深加工研究。E-mail: aiqing-miao@163.com

和杀青叶香气组分及其在茎叶中的分布进行比较,以期探明做青对其游离态香气和结合态糖苷类香气前体分布与含量的影响及乌龙茶主要香气形成途径。

1 材料与方法

1.1 供试黄桫乌龙茶原料的制备

取黄桫品种乌龙茶原料(中、小开面驻芽二、三叶新梢)1500g 蒸青2min,取500g 80℃烘干,剩下的将叶与茎分开,分别置80℃烘箱烘干。粉碎,过40目筛,铝箔袋封装,供香气分析。

取黄桫杀青叶1500g,取500g 80℃烘干,剩下的将叶与茎分开,分别置80℃烘箱烘干。粉碎,过40目筛,铝箔袋封装,供香气分析。

1.2 醇系芳香物质及前体含量的测定程序

茶样→SDE→醚提取物→脱水、浓缩→精油→
↓
游离态香气←GC-MS←
↓
水相→除多酚→释放处理→SDE→精油→GC-MS→键合态香气

1.3 丙酮粉的制备

取鲜叶100g,用不锈钢剪剪碎,加冰丙酮500ml,在植物组织匀浆机上切碎,抽滤,用丙酮洗至滤液无色,将滤渣摊开,用吹风机赶去残留丙酮,存放在冰箱中4℃备用。

1.4 香气精油的制备

准确称取茶样30.0g,将茶样放于2000ml圆底烧瓶中,加入50mg/kg内标(癸酸乙酯)1.0ml,沸腾蒸馏水600ml,取重蒸馏乙醚50ml于250ml圆底烧瓶中,置于SDE装置上,用电热套加热至微沸,保持20min,收集乙醚液,置于4℃冰箱中冷冻去除水分。用99.999%纯N₂吹扫浓缩至0.3ml,低温保存在硅胶瓶内供色谱分析检测。

1.5 结合态香气的释放处理

经SDE法处理后的残液,过滤,在滤液中加入30g水不溶性聚乙烯吡咯烷酮,搅匀,静置45min,抽滤,滤液加入丙酮粉3.0g,置于37℃水浴锅中保温4h后,倒入2000ml圆底烧瓶中,加入1.0ml内标,置于SDE装置中,按SDE法提取香精油。

1.6 香气成分定性定量分析

使用GC HP-5890A联HP-5972MSD气-质联用仪。色谱柱为PEG-20M石英熔融毛细管柱(50m×0.2mm),程序升温由50℃升至190℃后(4℃/min)保持10min,载气为高纯氦气(99.999%),电离能为70eV,进样量为2.0μl。参照NBS75K谱库和相关文献定性^[2],按各香气组分峰面积与内标峰面积之比值而相对定量。

2 结果与分析

2.1 香气物质在原料叶、茎上的分布

2.1.1 游离态香气的分布

通过对黄桫原料香气测定,据内标的量计算,发现黄桫原料香精油含量以茎中最高,达20.95mg/kg,梢中含量为11.72mg/kg,叶最低,仅含8.15mg/kg。醇类香气化合物也是以茎中的含量最高,为14.60mg/kg,占总量的69.69%,是梢中醇类香气化合物的3.40倍,是叶中醇类香气化合物的5.54倍。叶中醇类香气化合物总量最低,占香精油总量的比例也最少,仅32.31%。就化学组成而言,以梢中测出组分最多(33个),茎中测出24个,而叶中仅19个(表1)。

茶梢的33个组分中,含量较高的组分为己酸己酯、吲哚、芳樟醇及其氧化物Ⅲ、雪松醇、橙花叔醇、苯乙醇等,这7个组分占其香精油总量的74.8%。在茎中,含量较高的组分有:芳樟醇及其氧化物(Ⅰ、Ⅱ、Ⅳ)、3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇、3-己烯醇苯酯、α-法呢烯、橙花叔醇、苯乙炔、香叶醇等,这10个组分占其香精油总量的82.8%。在叶中含量较高的组分是己酸己酯、丁子香酚、芳樟醇及其氧化物Ⅲ、苯乙醇、β-紫罗酮等,这6个化合物占其香精油总量的75.9%。

2.1.2 键合态香气的分布

黄桫原料结合态香精油含量以叶最高,达61.20mg/kg,表明叶片中糖苷类结合态香气前体含量高,释放出这些物质的潜能更大。梢中含量最少,为39.62mg/kg。糖苷类结合态香气前体的数量分布与游离态香气数量的分布正好相反(表2)。叶中释放潜能大的组分为:芳樟醇及其氧化物、苯乙醇、苯甲醇、水杨酸甲酯等。茎为:芳樟醇及其氧化物(Ⅲ、Ⅳ)、水杨酸甲酯、苯乙醇、苯甲醇等。梢为:芳樟醇、苯甲醇、水杨酸甲酯等。

2.2 香气物质在杀青叶、茎上的分布

2.2.1 游离态香气的分布

黄桫杀青叶中游离态香精油含量差异不大,以梢中最高,达48.22mg/kg,叶最少,为43.83mg/kg。醇类香气化合物香精油总量差异不大,以茎中的含量最高,达32.28mg/kg,占总量的67.85%;梢中最低,为30.30mg/kg,占总量的62.84%。梢中主要香气成分是:橙花叔醇、芳樟醇及其氧化物(Ⅰ、Ⅱ)、顺-己酸-3-己烯酯、吲哚、3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇、未知物3、茉莉酮等,这9个组分占其香精油总量的81.7%。叶中主要香气成分是:橙花叔醇、顺-己酸-3-己烯酯、芳樟醇、香叶醇、3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-

3-醇、茉莉酮、丁子香酚、未知物3等化合物,这8个组分占其香精油总量的87.9%。茎中主要香气成分

表1 黄桫品种原料和杀青叶的茎、叶、梢中游离态香气成分含量(%)
Table 1 Contents of free aroma components of raw and fixation materials of Huangdan cultivar(%)

香气组分	原料			杀青叶		
	梢	叶	茎	梢	叶	茎
3-戊烯-2-酮	0.02					
(反)-2-己烯醛				0.66		
(顺)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	0.03		0.06	0.41		
未知物			0.11			
(反)-3-己烯醇				0.03		
芳樟醇氧化物(I)			1.49	2.02	0.46	
1-辛烯-3-醇						6.41
芳樟醇氧化物(II)	0.19		0.51	1.18	0.37	4.07
(反,顺)-2,4-庚二醛				0.17	0.18	
吡咯	0.04					
苯甲醛				0.12		
芳樟醇	0.63	0.38	2.41	1.26	0.60	2.72
十六烷			0.28	0.12		
石竹烯	0.09					0.32
己酸己酯	1.77	1.60				
3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇	0.04	0.11	2.94	1.22	1.10	2.00
4-氨基-2-甲基-苯酚			0.10			
(反)-2-壬醛						0.91
(顺)-己酸-3-己烯酯	0.04			2.47	2.89	
α -蒎品醇	0.07	0.06		0.06		
3-甲基-戊酸乙酯	0.03		0.17	0.08		
芳樟醇氧化物(III)	0.26	0.20				
α -法呢烯	0.11	0.07	0.50	0.26	0.16	2.02
芳樟醇氧化物(IV)	0.18	0.11	0.42	0.62	0.46	1.13
2,4-癸二醛	0.04		0.20			
水杨酸甲酯			0.16	0.19		0.69
苯甲酸-2-羟基-1-甲醚	0.09		0.35	0.13		0.19
香叶醇	0.12	0.07	0.36		1.64	0.92
α -紫罗酮	0.06					
苯甲醇	0.04			0.16	0.18	
丁基化-2-羟基-3-甲基苯	0.08	0.09		0.07		
苯乙醇	0.23	0.35	0.20	0.31	0.16	0.04
2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚				0.24		
苯乙氧	0.02		0.39	0.27	0.30	
β -紫罗酮	0.03	0.24		0.10		
茉莉酮				0.78	1.10	0.76
2-甲基丙酸-苯乙酯	0.12	0.22	0.06	0.25	0.15	0.13
橙花叔醇	0.24	0.19	0.41	11.04	13.71	2.06
吲哚	1.56	0.01		2.38		2.66
植醇	0.01	0.04		0.02		
雪松醇	0.57	0.07	0.02	0.26	0.04	0.02
3-己烯醇苯酯	0.05	0.01	0.98	0.35	0.56	0.94
丁子香酚	0.01	0.94	0.18	0.19	0.71	
壬酸	0.08				0.17	
棕榈酸甲酯			0.04	0.12		
未知物2	0.07		0.23	0.11		0.27
未知物3	0.11	0.13		1.28	1.36	0.29
总量	7.03	4.89	12.57	28.93	26.30	28.55

咪、橙花叔醇、 α -法呢烯、3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇等化合物,这8个组分占其香精油总量的80.8%(表1)。

2.2.2 键合态香气的分布

杀青叶键合态醇系香精油梢中最多,叶居中,茎较少。叶中主要醇系香气是:芳樟醇及其氧化物(I、II、IV)、反-3-己烯醇、苯乙醇、苯甲醇、水杨酸甲酯。茎中主要醇系香气是:芳樟醇及其氧化物IV、水杨酸甲酯、苯乙醇。梢中主要醇系香气是:芳樟醇及其氧化物(I、II、IV)、反-3-己烯醇、苯乙醇、水杨酸甲酯、苯甲醇(表2)。

表2 黄桫品种原料和杀青叶的茎、叶、梢中结合态醇系香气成分含量(%)

Table 2 Contents of bound alcoholic aroma components of raw and fixation materials of Huangdan cultivar(%)

结合态香气组分	原料			杀青叶		
	梢	叶	茎	梢	叶	茎
(顺)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	0.04	0.35				
1-己醇	0.06	1.07	0.95	0.76	0.59	0.56
(反)-3-己烯醇	0.04	2.83	0.37	4.09	5.07	0.40
芳樟醇氧化物(I)		3.97		5.32	2.69	
芳樟醇氧化物(II)		7.85		7.66	5.14	
芳樟醇	12.11	8.68	10.93	5.21	4.77	7.11
1-辛醇	0.13					
3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇	0.74		0.61	0.29	0.19	0.63
α -蒎品醇	0.23					
芳樟醇氧化物(III)		1.19	1.83		0.17	
芳樟醇氧化物(IV)	0.81	1.90	2.06	2.07	1.52	2.19
水杨酸甲酯	3.51	1.42	4.29	1.56	1.03	3.90
苯甲醇	5.62	2.12	0.97	1.25	1.35	0.86
苯乙醇	0.23	4.77	1.47	3.28	3.47	1.55
橙花叔醇	0.25	0.49	0.53	0.39	0.44	0.41
雪松醇		0.08	0.25			
总量	23.77	36.72	24.26	31.88	26.43	17.61

2.3 做青对香气组分分布及含量的影响

做青是乌龙茶色香味形成的关键工序,它的作用就是通过振荡刺激,促进水分流通蒸发,使水分减少;加速茶叶内含物的变化;低沸点芳香物质逐渐挥发和转化,新的芳香物质逐步产生,使茶青由水香逐步变成青花香,最后成为花果香。从本试验梢游离态的香气组成可以看出:做青新形成的化合物有10个,消失的化合物有9个,香精油总量增加了3.1倍。纯叶中香精油总量增加了4.4倍,而茎中香精油总量增加了1.3倍。通过做青,使茎叶香精油含量增加,使二者之间的差距缩小。香气组分大量增加的有:橙花叔醇在梢和纯叶中增加了45~71倍,在茎中也增加了4倍;芳樟醇在茎、叶中也增加近1倍,芳樟醇氧化物(II、IV)也大量增加;3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇在叶和梢中大量

增加,增幅达9~29倍,而在茎中却减少;特别需要指出的是,茉莉酮由原料的0增加到1.27~1.8mg/kg。这些化合物是影响黄桢乌龙茶显现出高花香的特征组分。

从键合态醇系香气看,做青使茎、叶香精油总量减少了13.2%~27.4%,验证了前人研究结果,其中做青使黄桢键合态醇系香气中的芳樟醇及氧化物III、水杨酸甲酯、苯甲醇在茎、叶、梢中含量减少。

3 讨 论

做青是乌龙茶品质形成的最关键工序,做青能使乌龙茶香气由水香转化成花果香已被生产实践所证明,本实验结果进一步证明了随着做青水分的变化,内含物质随水分从茎梗中逐渐转移到叶片,使叶片的香精油大量增加,使茎、叶中香精油含量差距缩小,同时茎梗中的香精油也逐渐增加,尤其是乌龙茶香气主体成分的增加,从而使梢的香精油大量增加而表现出浓郁的花果香。

大量的乌龙茶香气组成研究表明,橙花叔醇是不同品种乌龙茶的主要香气组分^[3~11],而本实验测得结合态橙花叔醇最高含量仅0.53%,与杀青叶中游离态的含量相差甚远;未测到香叶醇前体的存在,有可能表明他们的生成途径不是由糖苷酶水解产生的。从橙花叔醇、香叶醇键合态含量变化结果可以推断:萜烯类香气的产生可能主要是由异戊烯焦磷酸(IPP)通过多级酶促反应转化而

来^[12~13],而糖苷酶水解释放途径仅为辅助或者次要途径。

参考消息:

- [1] 张天福,戈佩贞,郑迺辉,等.福建乌龙茶[M].福州:福建科学技术出版社,1989:214-216.
- [2] HAN B Y, CHEN Z M. Composition of the volatiles from intact and mechanically pierced and tea aphid-tea shoot complexes and their attraction to natural enemies of the tea aphid [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50 (9): 2571-2575.
- [3] 钟萝.茶叶品质理化分析[M].上海:上海科学技术出版社,1989,160-180.
- [4] 骆少君,濮荷娟,郭雯飞.不同品种乌龙茶香气的特征及其与品质等级的相关性[J].福建茶叶,1987(2):11-20.
- [5] 竹尾忠一.乌龙茶的香气特征[J].国外农学:茶叶,1984(4):16-22.
- [6] 胡海涛,苗爱清.乌龙茶香气研究进展[J].广东茶业,2002,77(5):10-14.
- [7] 张秀云.乌龙茶香气形成机理研究进展[J].福建茶叶,1999(3):15-17.
- [8] 汪东风.茶叶中糖苷化学及其研究进展[J].中国茶叶加工,1997(4):32-36.
- [9] 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.
- [10] 戴素贤,谢赤军,陈栋,等.七种高香型乌龙茶香气成分的主成分分析[J].华南农业大学学报,1999,20(1):113-117.
- [11] 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(4):34-37.
- [12] 张正竹,施兆鹏,宛晓春.萜类物质与茶叶香气[J].安徽农业大学学报,2000,27(1):51-54.
- [13] 郝宏蕾,朱旭芬,曾云中.类异戊二烯的生物合成及调控[J].浙江大学学报:农业与生命科学版,2002,28(2):224-230.