

# 六堡茶香气成分的全二维气相色谱-飞行时间质谱分析

穆兵<sup>1,2</sup>, 朱荫<sup>1</sup>, 马士成<sup>3,4</sup>, 张悦<sup>1</sup>, 曹中环<sup>3,4</sup>, 于翠平<sup>3,4</sup>, 林智<sup>1,\*</sup>, 吕海鹏<sup>1,\*</sup>

(1.农业部茶树生物学与资源利用重点实验室, 中国农业科学院茶叶研究所, 浙江 杭州 310008;

2.中国农业科学院研究生院, 北京 100081; 3.梧州市六堡茶研究院, 广西 梧州 543000;

4.梧州市农业科学研究所, 广西 梧州 543000)

**摘要:** 采用全二维气相色谱-飞行时间质谱联用技术, 分析一批代表性六堡茶样品中香气成分的组成及其相对含量。结果表明, 此批六堡茶样品中共鉴定出307种共有香气成分, 根据化学结构的差异可分为烯醇类(7种)、烯类(23种)、胺类(5种)、烷烃类(20种)、醛类(14种)、烯醛类(14种)、醚类(22种)、醇类(7种)、酯类(10种)、内酯类(7种)、烯酯类(5种)、烯酮类(30种)、酮类(49种)、酚类(5种)、有机酸类(11种)、含硫化合物(5种)、氮杂环化合物(20种)、氧杂环化合物(7种)、芳香烃化合物(40种)、炔类(3种)以及酸酐类(3种), 共21类化合物; 研究发现, 六堡茶的香气成分以有机酸类、芳香烃化合物、醚类以及醛类为主, 相对含量可分别达到16.55%、13.50%、10.92%以及10.04%。有54种香气成分的相对含量不小于0.5%, 其中, 棕榈酸(14.95%)、苯甲醛(3.03%)、芳樟醇(2.19%)以及(*E,E*)-2,4-庚二烯醛(2.04%)等是六堡茶中相对含量较丰富的香气成分。特征性香气成分分析表明, 有机酸类(棕榈酸等)、芳香烃类(乙苯等)、醚类(1,2,3-三甲氧基苯、2-萘甲醚等)、醛类(苯甲醛、3-甲基丁醛等)以及烯酮类( $\alpha$ -紫罗兰酮等)等香气成分可能对六堡茶的香气品质产生重要影响。

**关键词:** 六堡茶; 全二维气相色谱-飞行时间质谱; 香气成分; 香气特征

## Analysis of Aroma Components in Liubao Tea by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry

MU Bing<sup>1,2</sup>, ZHU Yin<sup>1</sup>, MA Shicheng<sup>3,4</sup>, ZHANG Yue<sup>1</sup>, CAO Zhonghuan<sup>3,4</sup>, YU Cuiping<sup>3,4</sup>, LIN Zhi<sup>1,\*</sup>, LÜ Haipeng<sup>1,\*</sup>

(1. Key Laboratory of Tea Biology and Resource Utilization, Ministry of Agriculture, Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;

3. Liupao Tea Research Institute of Wuzhou, Wuzhou 543000, China;

4. Agricultural Science Research Institute of Wuzhou, Wuzhou 543000, China)

**Abstract:** Liubao tea is one of China's most well-known teas with a long history of consumption, which has a unique aroma quality. The composition and relative contents of aroma components in a representative batch of Liubao tea were analyzed by comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GC × GC-TOFMS). A total of 307 aroma components were identified from the tea samples, including 7 enols, 23 alkenes, 5 amines, 20 alkanes, 14 aldehydes, 14 olefin aldehydes, 22 ethers, 7 alcohols, 10 esters, 7 lactones, 5 allyl esters, 30 ketenes, 49 ketones, 5 phenols, 11 organic acids, 5 sulphur compounds, 20 nitrogen heterocyclic compounds, 7 oxygen heterocyclic compounds, 40 aromatic hydrocarbon compounds, 3 alkynes and 3 acid anhydrides, and 21 other compounds. The results showed that the aroma of Liubao tea was mainly composed of organic acids, aromatic hydrocarbon compounds, ethers, and aldehydes, and their relative contents were 16.55%, 13.50%, 10.92% and 10.04%, respectively. There were 54 aroma compounds accounting

收稿日期: 2017-01-30

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(Y2017JC45; 1610212016003);

梧州市科学研究与技术开发课题(201501024); 广西农业科学院市合作课题(桂农科2016HZ24);

国家现代农业产业技术体系建设专项(CARS-23)

作者简介: 穆兵(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事茶叶加工品质化学研究。E-mail: wsmb@tricaas.com

\*通信作者: 林智(1965—), 男, 研究员, 博士, 主要从事茶叶加工品质化学研究。E-mail: linzhi@caas.cn

吕海鹏(1980—), 男, 研究员, 博士, 主要从事茶叶加工品质化学研究。E-mail: lvhaipeng@tricaas.com

for less than 0.5% of the total amount of volatiles, the predominant ones being hexadecanoic acid (14.95%), benzaldehyde (3.03%), 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol, (2.19%) and (*E,E*)-2,4-heptadienal (2.04%). The analysis of characteristic aroma components showed that organic acids (such as hexadecanoic acid), aromatic hydrocarbon compounds (such as ethylbenzene), ethers (such as 1,2,3-trimethoxybenzene and 2-methoxy-naphthalene), aldehydes (such as benzaldehyde and 3-methyl-butanal) and ketones (such as  $\alpha$ -ionone) may have a direct impact on the aroma quality of Liubao tea.

**Key words:** Liubao tea; GC  $\times$  GC-TOFMS; aroma components; aroma characteristics

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201722026

中图分类号: S571.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 22-0169-09

引文格式:

穆兵, 朱荫, 马士成, 等. 六堡茶香气成分的全二维气相色谱-飞行时间质谱分析[J]. 食品科学, 2017, 38(22): 169-177.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201722026. <http://www.spkx.net.cn>

MU Bing, ZHU Yin, MA Shicheng, et al. Analysis of aroma components in Liubao tea by comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Science, 2017, 38(22): 169-177. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201722026. <http://www.spkx.net.cn>

六堡茶属于黑茶, 原产于广西省梧州市苍梧县六堡乡, 是以采摘当地群体品种一芽二、三叶或一芽三、四叶茶鲜叶为原料, 历经杀青、揉捻、沤堆、复揉、干燥五道工序而制成<sup>[1]</sup>, 于2011年获准地理标志产品保护<sup>[2]</sup>。六堡茶历史悠久, 是我国传统历史名茶之一, 在香气品质上以其独特的陈香、金花香、槟榔香等<sup>[3]</sup>而为广大消费者所青睐。

香气是决定茶叶风味品质的关键因素之一, 其实质是不同芳香物质以不同浓度组合, 对人类嗅觉神经综合作用而形成茶叶不同香型的结果<sup>[4]</sup>。随着分析检测技术的不断发展, 气相色谱 (gas chromatography, GC) 技术、气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 联用技术以及全二维气相色谱-飞行时间质谱 (comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry, GC  $\times$  GC-TOFMS) 技术等茶叶香气研究中先后得以应用, 极大促进了茶叶香气品质化学的研究进展。迄今为止, 至少已经从各种茶类中分离鉴定出700多种香气物质<sup>[5]</sup>, 主要包括醇类、醛类、酮类、酯类、酸类、酚类、杂环化合物等十余大类化合物<sup>[6]</sup>。然而, 关于六堡茶香气成分的研究目前仅有少量的报道, 大部分主要是采用GC或GC-MS对六堡茶的香气成分进行了研究。陈文品等<sup>[7]</sup>对传统农家六堡茶和精制六堡茶的挥发性香气组分等理化性质进行了分析对比研究, 发现组分的差异构成了两者不同的香型; 刘泽森等<sup>[8]</sup>在槟榔香六堡茶的特征性香气成分研究中鉴定出66种成分, 认为雪松醇是最重要的香气物质; 此外, 吴颖瑞等<sup>[9]</sup>也对六堡茶树花的香气成分进行分析。

随着茶叶香气品质化学研究的不断深入, GC和GC-MS在茶叶香气成分研究上的局限性也逐渐地暴露出来, 如灵敏度较低、峰容量有限、检测成分较少等。

GC  $\times$  GC-TOFMS在茶叶香气成分研究上的应用弥补了这一缺点, 它是在传统GC技术上发展而来的一种具有高灵敏度、高峰容量、高分辨率等优点的新型检测技术, 近些年来已经在食品<sup>[10-11]</sup>、植物香气化学<sup>[12-15]</sup>等领域取得了良好的分析效果。例如, 在茶叶香气研究方面, Zhu Yin等<sup>[16]</sup>采用该技术研究了西湖龙井茶的香气成分, 鉴定出522种共性香气成分, 并通过特征性香气成分分析表明, 烯醇、醛、醇、酯以及芳香烃化合物是西湖龙井茶优异香气品质的主要化学物质; 此外, 程权等<sup>[17]</sup>采用该技术, 分析得到闽南乌龙茶中的51种共有挥发性成分, 并通过主成分分析法和建立判别模型, 证实了以挥发性成分识别闽南乌龙茶的可行性。

由此可见, GC  $\times$  GC-TOFMS在茶叶香气研究上具有十分强大的优势; 然而, 目前关于六堡茶香气成分的系统研究十分欠缺, 在很大程度上限制了人们对六堡茶香气品质的科学评价。因此, 本研究拟根据GB/T 234776—2009《茶叶感官审评方法》<sup>[18]</sup>, 委托农业部茶叶质量监督检验测试中心进行感官审评, 选用有代表性的六堡茶作为研究对象, 采用GC  $\times$  GC-TOFMS对其香气成分进行研究, 旨在进一步揭示六堡茶中香气成分的组成及其含量水平, 为阐明六堡茶香气品质的化学物质基础以及促进六堡茶产业的健康可持续发展提供一定的科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

六堡茶样品 (散茶) 6个, 样品信息及香气感官审评结果如表1所示, 由梧州市农业科学研究所、梧州市六堡茶研究院提供。

表 1 六堡茶样品信息  
Table 1 Information about Liubao tea samples

| 提供茶样企业名称         | 茶样编号   | 质量/g | 生产年份 | 香气审评结果 | 包装状况  | 样品编号  |
|------------------|--------|------|------|--------|-------|-------|
| 广西壮族<br>自治区梧州茶厂  | 7123   | 200  | 2007 | 陈香浓郁   | 牛皮纸密封 | LBC-1 |
|                  | 三年陈特级  | 200  | 2011 | 有陈香    | 牛皮纸密封 | LBC-2 |
|                  | 五年陈    | 200  | 2014 | 纯正     | 牛皮纸密封 | LBC-3 |
| 广西梧州茂圣<br>茶业有限公司 | 5612   | 200  | 2004 | 较纯正    | 牛皮纸密封 | LBC-4 |
|                  | 900818 | 200  | 2007 | 有陈香    | 牛皮纸密封 | LBC-5 |
| 梧州中茶茶业有限公司       | 5312   | 200  | 2005 | 有陈香    | 牛皮纸密封 | LBC-6 |

无水乙醚(分析纯) 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水硫酸钠(分析纯) 上海试四赫维化工有限公司。

## 1.2 仪器与设备

HH-1数显恒温水浴锅 常州澳华仪器有限公司; TC-15恒温电热套 海宁市华星仪器厂; AB104-S电子分析天平 瑞士梅特勒-托利多集团; Pegasus 4D GC×GC-TOFMS仪 美国LECO公司。

## 1.3 方法

### 1.3.1 样品的制备

本研究采用同时蒸馏萃取法<sup>[19]</sup>提取六堡茶样品的香气成分。具体步骤: 称取待测六堡茶样品10.00 g, 置于500 mL圆底烧瓶中并加入300 mL沸蒸馏水, 用电热套加热至微沸。将30 mL重蒸无水乙醚加入萃取瓶中, 在50 ℃水浴条件下蒸馏萃取1 h, 并将获得的物质用无水硫酸钠去除水分, 氮气浓缩后放入进样瓶内-20 ℃密封保存、待测。

### 1.3.2 GC×GC-TOFMS分析条件

一维柱色谱柱: DB-5MS (30 m×250 μm, 0.25 μm); 二维柱色谱柱: DB-17HT (1.9 m×100 μm, 0.10 μm); 进样口及传输线温度280 ℃和270 ℃; 载气为氦气; 不分流进样; 调制解调时间间隔4.0 s; 样品进样量1.0 μL。一维柱升温程序: 60 ℃保持3.0 min, 以4.0 ℃/min速率升至280 ℃, 保持2.5 min; 二维柱升温程序: 65 ℃保持3.0 min, 以4.0 ℃/min速率升至285 ℃, 保持2.5 min; 总分析时间60.5 min。

质谱条件: 电子电离源; 电离能量-70 eV; 质量扫描范围33~600 u; 离子源温度220 ℃。

香气成分的定量方法: 采用相对含量, 即各个化合物的相对含量由分离出的各个化合物的峰面积与总峰面积间的比值计算得出。

## 1.4 数据处理

数据处理软件: ChromaTOF软件系统; 数据处理流程: 根据参考文献[16]进行数据处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 六堡茶样品香气成分的GC×GC-TOFMS分析

参考文献[20-24]报道的分析条件及依据GC×GC-

TOFMS的基本原则, 对六堡茶中香气成分的GC×GC-TOFMS分析方法进行了优化, 图1为六堡茶样品的3D色谱图。

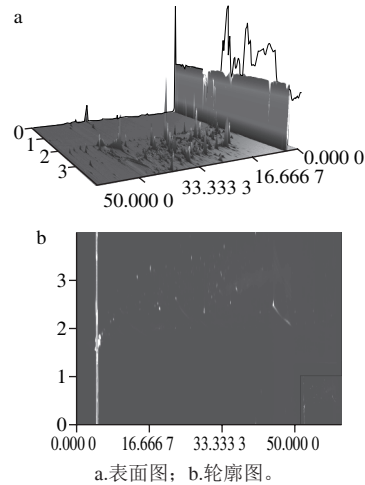


图 1 六堡茶香气成分的3D色谱图

Fig. 1 3D chromatograms of aroma components in Liubao tea sample

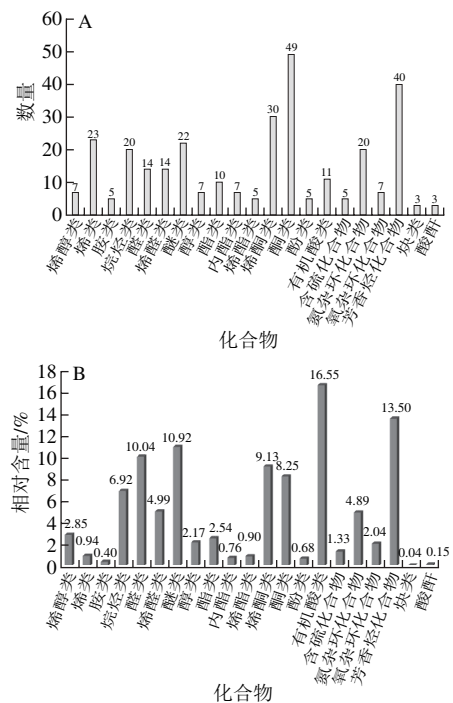


图 2 六堡茶香气成分中化合物种类的分布(A)和相对含量(B)

Fig. 2 Contents of the various classes of aroma components in Liubao tea samples

通过Pegasus 4D工作站质谱库的自动检索, 在六堡茶的香气成分中共分离出上千个样品峰。通过相似度、保留时间及手动对比分析, 分别从6个代表性六堡茶样品中鉴定出了520余种香气成分。经综合筛选后确定出了六堡茶中的307个共有香气组分。根据它们化学结构的差异, 可将其分为21类, 如图2A所示, 分别是烯醇类、烯类、

胺类、烷烃类、醛类、烯醛类、醚类、醇类、酯类、内酯类、烯酯类、烯酮类、酮类、酚类、酸类、含硫化合物、氮杂环化合物、氧杂环化合物、芳香烃化合物、炔类及酸酐类。由图2A可见,六堡茶香气成分的化合物种类中,酮类化合物的数量最多,为49种,芳香烃化合物、烯酮类化合物分别以40种和30种次之,炔类化合物和酸酐类化合物最少,只有3种。

如图2B所示,有机酸类化合物是六堡茶香气成分中相对含量最丰富的化合物种类(以16.55%的相对含量在总的香气成分中占到了最大的比例),芳香烃化合物(13.50%)次之;此外,醚类化合物(10.92%)、醛类化合物(10.04%)、烯酮类化合物(9.13%)以及酮类化合物(8.25%)的相对含量也较为丰富。炔类化合物和酸酐类化合物的相对含量水平最低(分别只有0.04%和0.15%)。

2.2 六堡茶的香气成分分析

6个代表性六堡茶样品中共有的香气成分及其相对含量水平如表2所示。

表2 六堡茶GC×GC-TOFMS分析鉴定出的香气化合物  
Table 2 List of aroma compounds in Liubao tea samples identified by GC×GC-TOFMS analysis

| 序号  | 化合物名称                  | 相对含量/%    | 均值/%      |
|-----|------------------------|-----------|-----------|
| 烯醇类 |                        |           |           |
| 1   | 脱氢芳樟醇                  | 0.00~0.19 | 0.07±0.10 |
| 2   | 芳樟醇                    | 1.39~3.53 | 2.19±1.17 |
| 3   | 2,6-二甲基-3,5-庚二烯-2-醇    | 0.02~0.03 | 0.02±0.01 |
| 4   | 4,4-二甲基-2-烯-1-环己醇      | 0.09~0.22 | 0.17±0.07 |
| 5   | 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙醇   | 0.00~0.41 | 0.14±0.24 |
| 6   | 植醇                     | 0.01~0.02 | 0.01±0.00 |
| 7   | 异植物醇                   | 0.01~0.41 | 0.24±0.21 |
| 烯类  |                        |           |           |
| 8   | 5-异丙基-1,3-环戊二烯         | 0.18~0.32 | 0.24±0.07 |
| 9   | 苯并环丁烯                  | 0.04~0.06 | 0.05±0.01 |
| 10  | 3-乙基-1,4-己二烯           | 0.01~0.02 | 0.02±0.01 |
| 11  | 月桂烯                    | 0.02~0.04 | 0.03±0.01 |
| 12  | 2,2-二甲基亚丙基环丙烷          | 0.02~0.04 | 0.03±0.01 |
| 13  | (Z)-3,4,4-三甲基-2-戊烯     | 0.03~0.06 | 0.04±0.02 |
| 14  | β-罗勒烯                  | 0.02~0.04 | 0.03±0.01 |
| 15  | γ-松油烯                  | 0.01~0.02 | 0.01±0.00 |
| 16  | (Z)-3-辛烯               | 0.01~0.02 | 0.01±0.01 |
| 17  | 对甲氧基苯乙烯                | 0.02~0.04 | 0.03±0.01 |
| 18  | 十二烯                    | 0.02~0.03 | 0.02±0.01 |
| 19  | 2-蒎烯                   | 0.03~0.08 | 0.05±0.02 |
| 20  | 1-丁烯基环己烷               | 0.10~0.24 | 0.15±0.08 |
| 21  | 茶香螺烷                   | 0.01~0.03 | 0.02±0.01 |
| 22  | 2,3-二甲基-2-丁烯           | 0.02~0.06 | 0.04±0.02 |
| 23  | 3,4-二甲氧基苯乙烯            | 0.03~0.07 | 0.04±0.02 |
| 24  | 甲基丁香酚                  | 0.01~0.03 | 0.01±0.01 |
| 25  | 2,3-二甲基-二环[2.2.1]庚-2-烯 | 0.01~0.02 | 0.02±0.00 |
| 26  | β-红没药烯                 | 0.01~0.02 | 0.01±0.00 |
| 27  | α-白菖考烯                 | 0.01~0.02 | 0.02±0.00 |
| 28  | 二苯乙烯                   | 0.01~0.03 | 0.01±0.01 |
| 29  | 角鲨烯                    | 0.01~0.11 | 0.05±0.05 |

续表2

| 序号  | 化合物名称                   | 相对含量/%    | 均值/%      |
|-----|-------------------------|-----------|-----------|
| 30  | 9-乙烷基蒽                  | 0.00~0.01 | 0.01±0.00 |
| 胺类  |                         |           |           |
| 31  | 氨基吡嗪                    | 0.00~0.01 | 0.01±0.00 |
| 32  | 2-甲氧基-4-甲基苯胺            | 0.04~0.08 | 0.06±0.02 |
| 33  | 丁二酰亚胺                   | 0.01~0.02 | 0.02±0.00 |
| 34  | N-苯基甲酰胺                 | 0.12~0.17 | 0.15±0.02 |
| 35  | 月桂酰胺                    | 0.14~0.21 | 0.17±0.04 |
| 烷烃类 |                         |           |           |
| 36  | 丁烷                      | 0.00~0.18 | 0.11±0.09 |
| 37  | 正己烷                     | 0.19~1.45 | 0.71±0.66 |
| 38  | 庚烷                      | 0.00~0.02 | 0.01±0.01 |
| 39  | 反-1,2-二甲基环己烷            | 0.02~0.03 | 0.02±0.01 |
| 40  | 辛烷                      | 0.01~0.02 | 0.02±0.00 |
| 41  | 4-甲基辛烷                  | 0.02~0.09 | 0.05±0.03 |
| 42  | 壬烷                      | 0.03~0.08 | 0.06±0.02 |
| 43  | 癸烷                      | 0.17~0.24 | 0.20±0.03 |
| 44  | 十一烷                     | 1.11~1.77 | 1.38±0.34 |
| 45  | 3-甲基十一烷                 | 0.08~0.10 | 0.09±0.01 |
| 46  | 十二烷                     | 0.77~1.05 | 0.93±0.14 |
| 47  | 十三烷                     | 0.53~0.93 | 0.67±0.23 |
| 48  | 十六烷                     | 0.03~0.04 | 0.03±0.01 |
| 49  | 十四烷                     | 0.05~0.17 | 0.12±0.06 |
| 50  | 十五烷                     | 0.07~0.18 | 0.13±0.05 |
| 51  | 1,1,3-三甲基-2-(3-甲基戊基)环己烷 | 0.88~1.26 | 1.06±0.19 |
| 52  | 二十烷                     | 0.03~0.07 | 0.04±0.02 |
| 53  | 二十七烷                    | 0.35~0.86 | 0.58±0.26 |
| 54  | 二十四烷                    | 0.18~0.58 | 0.37±0.20 |
| 55  | 2-甲基二十烷                 | 0.20~0.60 | 0.35±0.22 |
| 醛类  |                         |           |           |
| 56  | 3-甲基丁醇                  | 0.55~1.71 | 1.18±0.59 |
| 57  | 正戊醛                     | 0.36~0.56 | 0.45±0.10 |
| 58  | 己醛                      | 1.02~1.26 | 1.17±0.13 |
| 59  | 糠醛                      | 0.61~0.90 | 0.80±0.17 |
| 60  | 苯甲醛                     | 1.65~4.24 | 3.03±1.30 |
| 61  | 辛醛                      | 0.07~0.09 | 0.08±0.01 |
| 62  | 苯乙醛                     | 1.44~2.53 | 2.04±0.55 |
| 63  | 2-羟基苯甲醛                 | 0.11~0.16 | 0.14±0.03 |
| 64  | 2-甲基苯甲醛                 | 0.13~0.18 | 0.16±0.03 |
| 65  | 壬醛                      | 0.34~0.47 | 0.42±0.07 |
| 66  | 癸醛                      | 0.07~0.19 | 0.13±0.06 |
| 67  | 顺-4-癸烯醛                 | 0.18~0.42 | 0.30±0.12 |
| 68  | 萘甲醛                     | 0.00~0.02 | 0.01±0.01 |
| 69  | 对苯基苯甲醛                  | 0.04~0.26 | 0.13±0.12 |
| 烯醛类 |                         |           |           |
| 70  | (E)-2-戊烯醛               | 0.06~0.09 | 0.07±0.02 |
| 71  | 3-甲基-2-丁烯醛              | 0.03~0.11 | 0.06±0.04 |
| 72  | 2-己烯醛                   | 0.27~0.43 | 0.33±0.09 |
| 73  | (Z)-4-庚烯醛               | 0.02~0.11 | 0.07±0.04 |
| 74  | (E,E)-2,4-庚二烯醛          | 1.16~3.32 | 2.04±1.13 |
| 75  | (E)-2-辛烯醛               | 0.12~0.26 | 0.17±0.07 |
| 76  | α-环柠檬醛                  | 0.02~0.04 | 0.03±0.01 |
| 77  | (E,Z)-2,6-壬二烯醛          | 0.14~0.34 | 0.27±0.11 |
| 78  | (E)-2-壬烯醛               | 0.10~0.24 | 0.18±0.07 |
| 79  | 2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-甲醛 | 0.30~0.35 | 0.32±0.02 |
| 80  | β-环柠檬醛                  | 0.08~0.11 | 0.09±0.02 |
| 81  | (E,E)-2,4-癸二烯醛          | 0.18~0.50 | 0.30±0.18 |
| 82  | (E,E)-2,4-己二烯醛          | 0.45~1.99 | 1.03±0.83 |



续表2

| 序号         | 化合物名称                             | 相对含量/%    | 均值/%      |
|------------|-----------------------------------|-----------|-----------|
| 83         | 2-十一烯醛                            | 0.02~0.03 | 0.02±0.01 |
| <b>醚类</b>  |                                   |           |           |
| 84         | 原甲酸三甲酯                            | 0.24~0.52 | 0.39±0.14 |
| 85         | 丙二醇单甲醚                            | 0.07~0.21 | 0.12±0.08 |
| 86         | 2-乙氧基丁烷                           | 1.50~2.88 | 2.26±0.70 |
| 87         | 1,1-二乙氧基乙烷                        | 0.45~0.62 | 0.50±0.10 |
| 88         | 戊基乙醚                              | 0.95~1.20 | 1.06±0.13 |
| 89         | 3-甲氧基吡啶                           | 0.02~0.07 | 0.05±0.03 |
| 90         | 邻苯二甲醚                             | 0.75~0.85 | 0.80±0.05 |
| 91         | 3,4-二甲氧基甲苯                        | 0.14~0.47 | 0.28±0.17 |
| 92         | 7-甲氧基苯并呋喃                         | 0.02~0.12 | 0.07±0.05 |
| 93         | 1,2,3-三甲氧基苯                       | 0.34~1.56 | 1.10±0.67 |
| 94         | 4-乙基-1,2-二甲氧基苯                    | 0.31~0.78 | 0.60±0.26 |
| 95         | 5-甲基-1,2,3-三甲氧基苯                  | 0.40~1.35 | 0.75±0.52 |
| 96         | 1,2,3,4-四甲氧基苯                     | 0.09~0.23 | 0.16±0.07 |
| 97         | 2-萘甲醚                             | 0.34~2.58 | 1.31±1.15 |
| 98         | 6,7-二甲基-5-甲氧基-苯并呋喃                | 0.25~1.10 | 0.58±0.46 |
| 99         | 茴香素                               | 0.02~0.12 | 0.06±0.05 |
| 100        | 4-甲氧基联苯                           | 0.07~0.62 | 0.30±0.28 |
| 101        | 2-甲氧基二苯并呋喃                        | 0.08~0.41 | 0.24±0.16 |
| 102        | 9-甲氧基苄                            | 0.00~0.04 | 0.02±0.02 |
| 103        | 1-甲氧基萘                            | 0.01~0.04 | 0.02±0.01 |
| 104        | 9-甲氧基菲                            | 0.01~0.04 | 0.03±0.02 |
| 105        | 油酸酰胺                              | 0.15~0.32 | 0.21±0.09 |
| <b>醇类</b>  |                                   |           |           |
| 106        | 环己醇                               | 0.00~0.09 | 0.03±0.05 |
| 107        | $\alpha$ -萘品醇                     | 0.96~2.20 | 1.57±0.62 |
| 108        | 2-乙基-1-己醇                         | 0.03~0.37 | 0.21±0.17 |
| 109        | 苯甲醇                               | 0.00~0.02 | 0.01±0.01 |
| 110        | 1-壬醇                              | 0.00~0.01 | 0.01±0.01 |
| 111        | 2-萘乙醇                             | 0.04~0.27 | 0.14±0.12 |
| 112        | 2,5,8-三甲基-1-萘酚                    | 0.04~0.43 | 0.20±0.20 |
| <b>酯类</b>  |                                   |           |           |
| 113        | 环丁基草酸乙酯                           | 0.20~0.23 | 0.21±0.02 |
| 114        | 丙酮酸乙酯                             | 0.01~0.05 | 0.03±0.02 |
| 115        | 乙酸丁酯                              | 0.09~0.12 | 0.10±0.01 |
| 116        | 乙酸异丙酯                             | 0.42~0.77 | 0.64±0.19 |
| 117        | 2,2-二甲基丙酸-2,4-二硝基苯酯               | 0.21~0.27 | 0.24±0.03 |
| 118        | 水杨酸甲酯                             | 0.10~0.16 | 0.12±0.04 |
| 119        | 邻氨基苯甲酸甲酯                          | 0.01~0.03 | 0.02±0.01 |
| 120        | 苯甲酸苄酯                             | 0.00~0.01 | 0.01±0.00 |
| 121        | 十六烷酸甲酯                            | 0.17~0.52 | 0.31±0.19 |
| 122        | 十六烷酸丁基酯                           | 0.29~1.17 | 0.86±0.50 |
| <b>内酯类</b> |                                   |           |           |
| 123        | 当归内酯                              | 0.01~0.02 | 0.02±0.01 |
| 124        | 3-甲基-2(5H)-呋喃酮                    | 0.01~0.03 | 0.02±0.01 |
| 125        | 苯酐                                | 0.01~0.02 | 0.01±0.00 |
| 126        | 椰子醛                               | 0.07~0.63 | 0.38±0.29 |
| 127        | 香豆内酯                              | 0.00~0.02 | 0.01±0.01 |
| 128        | 4,8,12-三甲基十三烷-4-交酯                | 0.01~0.02 | 0.02±0.00 |
| 129        | 10-甲基十一碳-4-交酯                     | 0.18~0.45 | 0.30±0.14 |
| <b>烯酯类</b> |                                   |           |           |
| 130        | 2-乙基-(5-甲基-5-乙烯基四氢呋喃-2-乙基)-2-异丙基酯 | 0.50~1.12 | 0.81±0.31 |
| 131        | 1-环己烯-1-羧酸-2,6,6-三甲基甲酯            | 0.01~0.05 | 0.03±0.02 |
| 132        | 正己酸乙酯                             | 0.02~0.03 | 0.02±0.01 |
| 133        | 油酸甲酯                              | 0.01~0.03 | 0.02±0.01 |

续表2

| 序号         | 化合物名称                                     | 相对含量/%    | 均值/%      |
|------------|-------------------------------------------|-----------|-----------|
| 134        | 维生素A乙酸酯                                   | 0.02~0.03 | 0.03±0.00 |
| <b>烯酮类</b> |                                           |           |           |
| 135        | 3-甲基-2-戊酮                                 | 0.03~0.04 | 0.04±0.00 |
| 136        | 2-甲基-2-环戊烯-1-酮                            | 0.02~0.03 | 0.02±0.01 |
| 137        | 3-庚烯-2-酮                                  | 0.13~0.14 | 0.13±0.01 |
| 138        | 7-氧杂二环[2.2.1]庚-5-烯-2-酮                    | 0.12~0.20 | 0.16±0.04 |
| 139        | 2,4-二甲基-1-戊烯-3-酮                          | 0.05~0.16 | 0.10±0.06 |
| 140        | 3,4-甲烯基环戊酮                                | 0.10~0.11 | 0.10±0.01 |
| 141        | 3-辛烯-2-酮                                  | 0.10~0.17 | 0.14±0.04 |
| 142        | 3,5,5-三甲基-3-环己烯-1-酮                       | 0.02~0.03 | 0.02±0.01 |
| 143        | (E,E)-3,5-辛二烯-2-酮                         | 0.10~0.36 | 0.24±0.13 |
| 144        | 6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮                          | 0.05~0.48 | 0.21±0.24 |
| 145        | 3,5-二甲基-2-环己烯-1-酮                         | 0.02~0.03 | 0.03±0.01 |
| 146        | 异佛尔酮                                      | 0.57~1.37 | 0.98±0.40 |
| 147        | 2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮                    | 0.43~0.52 | 0.48±0.04 |
| 148        | 2-癸酮                                      | 0.05~0.07 | 0.06±0.01 |
| 149        | 2,6,6-三甲基-2,4-环戊二烯-1-酮                    | 0.09~0.25 | 0.16±0.08 |
| 150        | 紫罗兰酮                                      | 0.03~0.05 | 0.04±0.01 |
| 151        | 3-丁基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮                       | 0.07~0.09 | 0.09±0.01 |
| 152        | 对羟基苄基丙酮                                   | 0.01~0.16 | 0.07±0.08 |
| 153        | 大马士酮                                      | 0.02~0.04 | 0.03±0.01 |
| 154        | $\alpha$ -紫罗兰酮                            | 0.48~0.54 | 0.51±0.03 |
| 155        | 4-丁基-(2,6,6-三甲基-1,3-二烯基)-3-烯-2-酮          | 0.32~0.64 | 0.44±0.18 |
| 156        | 2,5-二叔戊基苯醌                                | 0.14~0.19 | 0.16±0.03 |
| 157        | 2,6-二叔丁基苯醌                                | 0.10~0.20 | 0.14±0.05 |
| 158        | 反- $\beta$ -紫罗兰酮                          | 0.69~0.87 | 0.80±0.09 |
| 159        | 4-(2,6,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]-1-庚基)-3-丁烯-2-酮 | 0.71~0.94 | 0.82±0.12 |
| 160        | 2-甲基-2-庚烯-4-酮                             | 2.25~2.83 | 2.51±0.30 |
| 161        | 假紫罗兰酮                                     | 0.03~0.10 | 0.06±0.04 |
| 162        | 香芹烯酮                                      | 0.03~0.10 | 0.08±0.04 |
| 163        | 二苯甲酮                                      | 0.21~0.86 | 0.44±0.36 |
| 164        | 乙位紫罗兰酮                                    | 0.02~0.13 | 0.08±0.06 |
| <b>酮类</b>  |                                           |           |           |
| 165        | 环戊酮                                       | 0.01~0.03 | 0.02±0.01 |
| 166        | 4-环戊烯-1,3-二酮                              | 0.02~0.07 | 0.04±0.02 |
| 167        | 2-庚酮                                      | 0.23~0.31 | 0.28±0.04 |
| 168        | 环己酮                                       | 0.08~0.13 | 0.10±0.02 |
| 169        | 1-(2-呋喃基)-乙酮                              | 0.08~0.18 | 0.12±0.05 |
| 170        | 2-丁酮                                      | 0.03~0.07 | 0.05±0.02 |
| 171        | 6-甲基-2-庚酮                                 | 0.02~0.04 | 0.03±0.01 |
| 172        | 马来酰亚胺                                     | 0.08~0.13 | 0.10±0.02 |
| 173        | 2-辛酮                                      | 0.07~0.13 | 0.10±0.03 |
| 174        | 2,4,4-三甲基环戊酮                              | 0.02~0.03 | 0.03±0.01 |
| 175        | 2-丙酰呋喃                                    | 0.02~0.13 | 0.08±0.06 |
| 176        | 2,2,6-三甲基环己酮                              | 0.15~0.18 | 0.16±0.02 |
| 177        | 苯乙酮                                       | 0.45~1.17 | 0.91±0.40 |
| 178        | 2,5-二氢-3,5-二甲基-2-呋喃酮                      | 0.03~0.05 | 0.04±0.01 |
| 179        | 苯甲酰甲醛                                     | 0.16~0.28 | 0.24±0.07 |
| 180        | 苄基甲基酮                                     | 0.04~0.06 | 0.05±0.01 |
| 181        | 邻羟基苯乙酮                                    | 0.02~0.04 | 0.03±0.01 |
| 182        | 苯丙酮                                       | 0.28~0.48 | 0.38±0.10 |
| 183        | 对甲基苯乙酮                                    | 0.18~0.20 | 0.19±0.01 |
| 184        | 1-苯基-2-丁酮                                 | 0.02~0.03 | 0.02±0.01 |
| 185        | 3-甲基-2-吡咯烷酮                               | 0.05~0.08 | 0.06±0.02 |
| 186        | 2-丁基环己酮                                   | 0.03~0.08 | 0.06±0.03 |

续表2

| 序号     | 化合物名称                                                                  | 相对含量/%      | 均值/%       |
|--------|------------------------------------------------------------------------|-------------|------------|
| 187    | 对羟基苯丙酮                                                                 | 0.02~0.08   | 0.05±0.03  |
| 188    | 1-茛酮                                                                   | 0.01~0.06   | 0.04±0.02  |
| 189    | 正戊基-2-呋喃酮                                                              | 0.02~0.06   | 0.04±0.02  |
| 190    | 1-甲基茛-2-酮                                                              | 0.04~0.22   | 0.12±0.09  |
| 191    | 对甲氧基苯乙酮                                                                | 0.00~0.01   | 0.01±0.00  |
| 192    | 2'-羟基-4',5'-二甲苯乙酮                                                      | 0.01~0.08   | 0.04±0.04  |
| 193    | 六氢假紫罗酮                                                                 | 0.11~0.24   | 0.17±0.07  |
| 194    | 3,4-亚甲二氧苯乙酮                                                            | 0.01~0.12   | 0.05±0.06  |
| 195    | 7-甲基-1-茛酮                                                              | 0.04~0.30   | 0.16±0.14  |
| 196    | 1 <i>H</i> -3,3-二甲基-2,3-二氢-1-茛酮                                        | 0.02~0.20   | 0.10±0.09  |
| 197    | 2,3-二氢-4,7-二甲基-1 <i>H</i> -茛-1-酮                                       | 0.02~2.62   | 1.03±1.39  |
| 198    | 4,4,7 <i>a</i> -三甲基六氢化-2 (3 <i>H</i> )-苯并呋喃酮                           | 0.05~0.73   | 0.33±0.35  |
| 199    | 3-甲基香豆素                                                                | 0.00~0.04   | 0.02±0.01  |
| 200    | 1 <i>b</i> ,5,5,6 <i>a</i> -三甲基八氢-6 <i>H</i> -茛并[1,2- <i>b</i> ]环氧-6-酮 | 0.07~0.66   | 0.28±0.33  |
| 201    | 顺-六氢-8 <i>a</i> -甲基-1,8 (2 <i>H</i> ,5 <i>H</i> )-萘二酮                  | 0.68~0.78   | 0.72±0.05  |
| 202    | 3,3,4,7-四甲基苯并呋喃酮                                                       | 0.01~0.25   | 0.11±0.13  |
| 203    | 1-茛酮                                                                   | 0.45~0.81   | 0.62±0.18  |
| 204    | 2-十三烷酮                                                                 | 0.01~0.03   | 0.02±0.01  |
| 205    | 1-萘乙酮                                                                  | 0.01~0.04   | 0.02±0.02  |
| 206    | 2-十五烷酮                                                                 | 0.03~0.07   | 0.04±0.02  |
| 207    | 9-茛酮                                                                   | 0.20~0.62   | 0.40±0.21  |
| 208    | 2,3,6-三甲基-1,4-萘二酮                                                      | 0.01~0.03   | 0.02±0.01  |
| 209    | 植酮                                                                     | 0.38~0.76   | 0.61±0.10  |
| 210    | 蒽酮                                                                     | 0.02~0.09   | 0.06±0.04  |
| 211    | 4-联苯乙酮                                                                 | 0.02~0.07   | 0.04±0.03  |
| 212    | 蒽醌                                                                     | 0.00~0.03   | 0.02±0.01  |
| 213    | 4-(乙酰苯基)苯甲烷                                                            | 0.00~0.03   | 0.02±0.02  |
| 酚类     |                                                                        |             |            |
| 214    | 苯酚                                                                     | 0.12~0.42   | 0.32±0.18  |
| 215    | 地衣酚                                                                    | 0.12~0.22   | 0.18±0.05  |
| 216    | 愈创木酚                                                                   | 0.05~0.09   | 0.07±0.02  |
| 217    | 对仲丁基苯酚                                                                 | 0.04~0.19   | 0.09±0.09  |
| 218    | 异丁香酚                                                                   | 0.00~0.05   | 0.02±0.02  |
| 有机酸类   |                                                                        |             |            |
| 219    | 2,2-二甲基丙酸                                                              | 0.01~0.02   | 0.02±0.00  |
| 220    | 己酸                                                                     | 0.13~0.22   | 0.16±0.05  |
| 221    | 庚酸                                                                     | 0.01~0.03   | 0.02±0.01  |
| 222    | 辛酸                                                                     | 0.02~0.05   | 0.04±0.02  |
| 223    | 戊酸                                                                     | 0.01~0.02   | 0.02±0.00  |
| 224    | 壬酸                                                                     | 0.01~0.18   | 0.09±0.08  |
| 225    | 正癸酸                                                                    | 0.02~0.08   | 0.05±0.03  |
| 226    | 十四烷酸                                                                   | 0.11~0.32   | 0.23±0.11  |
| 227    | 棕榈酸                                                                    | 11.63~17.95 | 14.95±3.18 |
| 228    | 十一酸                                                                    | 0.01~0.09   | 0.04±0.04  |
| 229    | 亚麻酸                                                                    | 0.01~1.45   | 0.94±0.80  |
| 含硫化合物  |                                                                        |             |            |
| 230    | 二乙基二硫醚                                                                 | 0.06~0.14   | 0.11±0.04  |
| 231    | 苯并噻唑                                                                   | 0.14~2.84   | 1.12±1.49  |
| 232    | 氯化天竺葵素                                                                 | 0.01~0.02   | 0.02±0.00  |
| 233    | 对甲基二苯并噻吩                                                               | 0.02~0.05   | 0.03±0.02  |
| 234    | 2,8-二甲基二苯并噻吩                                                           | 0.03~0.07   | 0.05±0.02  |
| 氮杂环化合物 |                                                                        |             |            |
| 235    | 吡啶                                                                     | 0.99~2.88   | 1.91±0.94  |
| 236    | 吡咯                                                                     | 0.00~0.12   | 0.06±0.06  |
| 237    | 2-甲基吡嗪                                                                 | 0.02~0.09   | 0.05±0.04  |

续表2

| 序号     | 化合物名称                         | 相对含量/%    | 均值/%      |
|--------|-------------------------------|-----------|-----------|
| 238    | 3-甲基吡啶                        | 0.02~0.05 | 0.04±0.02 |
| 239    | 2,6-二甲基吡啶                     | 0.11~0.16 | 0.13±0.02 |
| 240    | 2-乙基吡啶                        | 0.07~0.32 | 0.19±0.13 |
| 241    | 2,6-二甲基吡嗪                     | 0.15~0.23 | 0.18±0.04 |
| 242    | 2,4,6-三甲基吡啶                   | 0.03~0.07 | 0.05±0.02 |
| 243    | 三甲基吡嗪                         | 0.05~0.10 | 0.08±0.03 |
| 244    | 6-甲基-2-乙基吡啶                   | 0.03~0.05 | 0.04±0.01 |
| 245    | 2-甲基苯并噻唑                      | 0.00~0.01 | 0.00±0.01 |
| 246    | 2-异丁基-4-甲基吡啶                  | 0.02~0.05 | 0.03±0.02 |
| 247    | 喹啉                            | 0.21~0.40 | 0.32±0.10 |
| 248    | 异喹啉                           | 0.01~0.06 | 0.04±0.03 |
| 249    | 吲哚                            | 0.68~1.05 | 0.86±0.19 |
| 250    | 2-甲基喹啉                        | 0.18~0.30 | 0.22±0.07 |
| 251    | 3-甲基异喹啉                       | 0.00~0.01 | 0.01±0.01 |
| 252    | 3-甲基吲哚                        | 0.01~0.03 | 0.02±0.01 |
| 253    | 2-苯基吡啶                        | 0.00~0.02 | 0.01±0.01 |
| 254    | 咖啡因                           | 0.52~0.86 | 0.64±0.19 |
| 氧杂环化合物 |                               |           |           |
| 255    | 2-戊基呋喃                        | 0.00~1.12 | 0.51±0.56 |
| 256    | 苯并呋喃                          | 0.00~0.01 | 0.01±0.00 |
| 257    | 2,2'-双-1,3-二氧戊环               | 0.01~0.09 | 0.05±0.04 |
| 258    | 2-(2-呋喃基甲基)-5-甲基呋喃            | 0.03~0.38 | 0.18±0.18 |
| 259    | 二苯并呋喃                         | 0.24~1.71 | 0.81±0.79 |
| 260    | 氧杂蒽                           | 0.10~0.77 | 0.38±0.35 |
| 261    | 3-苯基-苯并呋喃                     | 0.02~0.22 | 0.11±0.10 |
| 芳香烃化合物 |                               |           |           |
| 262    | 乙苯                            | 1.04~1.42 | 1.26±0.20 |
| 263    | 1,3-二甲基苯                      | 0.65~0.89 | 0.80±0.13 |
| 264    | 对二甲苯                          | 0.01~0.31 | 0.19±0.16 |
| 265    | 丙基苯                           | 0.05~0.11 | 0.08±0.03 |
| 266    | 茚                             | 0.02~0.05 | 0.03±0.01 |
| 267    | 间异丙基甲苯                        | 0.07~0.13 | 0.09±0.03 |
| 268    | 苯乙腈                           | 0.01~0.05 | 0.02±0.02 |
| 269    | 萘                             | 0.91~1.30 | 1.15±0.21 |
| 270    | 5-异丙基间二甲苯                     | 0.05~0.06 | 0.05±0.01 |
| 271    | 2-甲氧基苯甲腈                      | 0.03~0.04 | 0.03±0.00 |
| 272    | 五甲基苯                          | 0.07~0.12 | 0.09±0.03 |
| 273    | $\alpha$ -甲基萘                 | 0.44~0.78 | 0.64±0.18 |
| 274    | $\beta$ -甲基萘                  | 0.27~0.45 | 0.35±0.09 |
| 275    | 联苯                            | 0.09~0.10 | 0.09±0.01 |
| 276    | 乙基萘                           | 0.05~0.08 | 0.06±0.01 |
| 277    | 2,6-二甲基萘                      | 0.29~0.47 | 0.39±0.09 |
| 278    | 蒽                             | 0.04~0.09 | 0.07±0.03 |
| 279    | 4-甲基联苯                        | 0.03~0.04 | 0.04±0.00 |
| 280    | 2-异丙基萘                        | 0.07~0.14 | 0.10±0.03 |
| 281    | 1,4,5-三甲基萘                    | 0.15~0.30 | 0.21±0.08 |
| 282    | 芴                             | 0.17~1.07 | 0.57±0.45 |
| 283    | 2-甲基-1-丙基萘                    | 0.02~0.11 | 0.07±0.04 |
| 284    | 1,4,5,8-四甲基萘                  | 0.03~0.09 | 0.05±0.03 |
| 285    | ( <i>E</i> )-1,2,3-三甲基-4-丙烯基萘 | 0.19~0.90 | 0.52±0.36 |
| 286    | 1,2,3,4-四甲基萘                  | 0.09~0.26 | 0.14±0.10 |
| 287    | 1-甲基芴                         | 0.08~0.41 | 0.23±0.16 |
| 288    | 2,2-二甲基联苯                     | 0.07~0.22 | 0.13±0.08 |
| 289    | 2-乙基-1,1'-联苯                  | 0.02~0.11 | 0.06±0.04 |
| 290    | 菲                             | 2.83~5.46 | 3.95±1.36 |
| 291    | 9,9-二甲基芴                      | 0.02~0.08 | 0.05±0.03 |
| 292    | 3,3',5,5'-四甲基联苯               | 0.01~0.08 | 0.05±0.04 |
| 293    | 1-苯基萘                         | 0.02~0.15 | 0.08±0.06 |
| 294    | 1-甲基菲                         | 0.20~0.81 | 0.52±0.31 |
| 295    | 4 <i>H</i> -环五菲               | 0.10~0.54 | 0.31±0.22 |
| 296    | 2-苯基萘                         | 0.08~0.43 | 0.23±0.18 |
| 297    | 2,3-二甲基菲                      | 0.05~0.10 | 0.08±0.03 |
| 298    | 3,6-二甲基菲                      | 0.01~0.04 | 0.03±0.01 |

续表2

| 序号  | 化合物名称              | 相对含量/%    | 均值/%      |
|-----|--------------------|-----------|-----------|
| 299 | 苣                  | 0.33~1.00 | 0.63±0.34 |
| 300 | 1-甲基苣              | 0.01~0.03 | 0.02±0.01 |
| 301 | 2-甲基苣              | 0.01~0.05 | 0.03±0.02 |
| 炔类  |                    |           |           |
| 302 | 2,5,5-三甲基-1-己烯-3-炔 | 0.00~0.01 | 0.01±0.00 |
| 303 | 2-壬炔               | 0.01~0.02 | 0.01±0.01 |
| 304 | 二叔丁基乙炔             | 0.00~0.01 | 0.01±0.00 |
| 酸酐  |                    |           |           |
| 305 | 醋酸酐                | 0.01~0.14 | 0.09±0.07 |
| 306 | 马来酸酐               | 0.03~0.05 | 0.04±0.01 |
| 307 | 甲基丙烯酸酐             | 0.01~0.02 | 0.01±0.00 |

注：数据以 $\bar{x} \pm s$ 表示；表中部分数据为0.00表示该物质的相对含量极低（保留两位小数后为0.00）。

有机酸化合物类是六堡茶香气成分中相对含量最高的一类化合物。从表2可以看出，虽然有机酸类相对含量很高，但最主要是棕榈酸，达14.95%，相对含量要明显高于其他有机酸，也被认为是黑茶中最丰富的香气成分之一<sup>[25]</sup>。芳香烃类由40种化合物构成，无论是物质种类还是相对含量均在六堡茶香气成分中较高，其中菲、乙苯、萘、1,3-二甲基苯、 $\alpha$ -甲基萘等相对含量较高。醚类在六堡茶香气成分中相对含量仅次于有机酸类和芳香烃类，其中2-乙氧基丁烷、具有花香的2-萘甲醚、具有陈味的1,2,3-三甲氧基苯等相对含量都比较高。醛类化合物的相对含量和醚类比较接近，具有较好香气的苯甲醛、苯乙醛等芳香醛的相对含量也比较高。烯酮类化合物种类较多，其中2-甲基-2-庚烯-4-酮、异佛尔酮、4-(2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]-1-庚基)-3-丁烯-2-酮、反- $\beta$ -紫罗兰酮以及 $\alpha$ -紫罗兰酮相对含量较高。而酮类化合物是六堡茶香气成分中种类最多的一类化合物，但是除2,3-二氢-4,7-二甲基-1H-茚-1-酮、苯乙酮、顺-六氢-8 $\alpha$ -甲基-1,8-(2H,5H)-萘-2-酮、1-萘酮和植酮外，其他酮类化合物的相对含量不高，均低于0.5%。

在20种烷烃类化合物中，十一烷、1,1,3-三甲基-2-(3-甲基戊基)环己烷、十二烷、正己烷、十三烷和二十七烷的相对含量较高。烯醛类化合物有14种，只有(E,E)-2,4-庚二烯醛、(E,E)-2,4-己二烯醛的相对含量相对较高。氮杂环化合物也有20种，其中吡啶、吡咯、咖啡因的相对含量较高。芳樟醇作为7个烯醇类化合物中相对含量最丰富的化合物，同时也是茶叶中相对含量较高的香气物质之一<sup>[4]</sup>。酯类化合物有10种，十六烷酸丁基酯和乙酸异丙酯是其中相对含量较高的化合物。而醇类化合物中相对含量较高的化合物只有 $\alpha$ -萘品醇。二苯并呋喃、2-戊基呋喃在氧杂环化合物中的相对含量较高。在以上相对含量较高化合物中，(E,E)-2,4-庚二烯醛、2-戊基呋喃等成分也在茯砖茶香气中被颜鸿飞等<sup>[26]</sup>发现并证明具有较高的含量。

在5种含硫化合物中，苯并噻唑相对含量较高，且

被认为可能是代表普洱茶所共有的特殊陈香物质<sup>[27]</sup>。酚类化合物数量较少，相对含量最高的是苯酚(0.32%)。烯类化合物共有23种，然而相对含量在六堡茶香气成分中普遍较低，最高的5-异丙基-1,3-环戊二烯的相对含量也仅有0.24%。烯酯类化合物中只有2-乙基-(5-甲基-5-乙炔基四氢呋喃-2-乙基)-2-异丙基酯的相对含量高于0.5%。内酯类化合物整体在六堡茶香气成分中相对含量较低，只有椰子醛、10-甲基十一碳-4-交酯的相对含量在0.1%以上。胺类化合物中N-苯基甲酰胺、月桂酰胺的相对含量较高。醋酸酐是酸酐类化合物中相对含量最高的化合物，但相对含量也仅有0.09%。3种炔类化合物的相对含量均比较低，只有0.01%。

虽然表2中所列307种香气成分在6个代表性的六堡茶茶样中均得到了检测，但是部分化合物的标准偏差较大，尤其是相对含量较高的成分更为明显。不同茶样中含量差异的分布原因可能与多种因素有关，如原料的标准、制作的工艺、贮存的时间<sup>[28-30]</sup>、贮藏的条件<sup>[31]</sup>等，仍然还有待进一步研究。

### 2.3 六堡茶的特征性香气成分分析

表3 六堡茶样品中高相对含量香气成分(≥0.5%)的气味特征  
Table 3 Odor characteristics of relatively high contents (≥0.5%) in Liubao tea samples

| 序号 | 化合物名称                       | 呈味特征          | 序号 | 化合物名称                                             | 呈味特征                |
|----|-----------------------------|---------------|----|---------------------------------------------------|---------------------|
| 1  | 棕榈酸                         | 轻微脂肪香、蜡香      | 28 | 吡嗪                                                | 稀释后具有花香             |
| 2  | 菲                           | —             | 29 | 4-(2,2,6-三甲基-7-氧杂二<br>环[4.1.0]庚-1-基)-3-<br>丁烯-2-酮 | —                   |
| 3  | 苯甲醛                         | 苦杏仁香气和焦味      | 30 | 2-乙基-(5-甲基-5-乙炔基<br>四氢呋喃-2-乙基)-2-异丙<br>基酯         | —                   |
| 4  | 2-甲基-2-庚烯-4-酮               | —             | 31 | 二苯并呋喃                                             | —                   |
| 5  | 2-乙氧基丁烷                     | —             | 32 | 糠醛                                                | 面包香、焦糖香，带<br>焙烤食品香气 |
| 6  | 芳樟醇                         | 玫瑰香、铃兰香、玉兰花香  | 33 | 邻苯二甲醚                                             | —                   |
| 7  | (E,E)-2,4-庚二烯醛              | 鱼子酱、脂肪香，清香蔬菜香 | 34 | 1,3-二甲苯                                           | 有芳香气味               |
| 8  | 苯乙醛                         | 清香、玫瑰、花香、巧克力香 | 35 | 反- $\beta$ -紫罗兰酮                                  | 带有紫罗兰的气味            |
| 9  | 吡啶                          | 辛辣、恶臭味        | 36 | 5-甲基-1,2,3-三甲氧基苯                                  | —                   |
| 10 | $\alpha$ -萘品醇               | 紫丁香、铃兰香       | 37 | 顺-六氢-8 $\alpha$ -甲基-1,8<br>(2H,5H)-萘-2-酮          | —                   |
| 11 | 十一烷                         | 无特殊香气         | 38 | 正己烷                                               | 有微弱类似石油的特<br>殊气味    |
| 12 | 2-萘甲醚                       | 橙花香气          | 39 | 十三烷                                               | 无特殊香气               |
| 13 | 乙苯                          | 芳香气味          | 40 | 咖啡因                                               | 无特殊香气               |
| 14 | 3-甲基丁醛                      | 有似苹果香气或桃子香味   | 41 | $\alpha$ -甲基萘                                     | 类似萘(特殊气味)<br>的气味    |
| 15 | 己醛                          | 强烈的青草、蔬菜、水果香  | 42 | 乙酸异丙酯                                             | —                   |
| 16 | 萘                           | 特殊强烈的焦油味      | 43 | 苣                                                 | 芳香气味                |
| 17 | 苯并噻唑                        | 呈噻唑(恶臭)似气味    | 44 | 1-萘酮                                              | —                   |
| 18 | 1,2,3-三甲氧基苯                 | 有陈味           | 45 | 植酮                                                | —                   |
| 19 | 戊基乙基醚                       | —             | 46 | 4-乙基-1,2-二甲氧基苯                                    | —                   |
| 20 | 1,1,3-三甲基-2-(3-甲基<br>戊基)环己烷 | —             | 47 | 二十七烷                                              | 无特殊香气               |
| 21 | 2,3-二氢-4,7-二甲基-1H-<br>茚-1-酮 | —             | 48 | 6,7-二甲基-5-甲氧基-苯并<br>呋喃                            | —                   |



续表3

| 序号 | 化合物名称                   | 呈味特征          | 序号 | 化合物名称                         | 呈味特征                   |
|----|-------------------------|---------------|----|-------------------------------|------------------------|
| 22 | ( <i>E,E</i> )-2,4-己二烯醛 | —             | 49 | 蒎                             | 类似于茶的特征性芳香气味           |
| 23 | 异佛尔酮                    | 有樟脑样气味        | 50 | ( <i>E</i> )-1,2,3-三甲基-4-丙烯基苯 | —                      |
| 24 | 亚麻酸                     | 无特殊香气         | 51 | 1-甲基萘                         | —                      |
| 25 | 十二烷                     | 无特殊香气         | 52 | 2-戊基呋喃                        | 具有豆香、果香、泥土、青香及类似蔬菜的香的  |
| 26 | 苯乙酮                     | 稀释具有甜的坚果、水果味道 | 53 | $\alpha$ -紫罗兰酮                | 有似紫罗兰花香,还有木香气息,并伴有果香香的 |
| 27 | 十六烷酸丁基酯                 | —             | 54 | 1,1-二乙氧基乙烷                    | 芳香气味                   |

注:—未查到该化合物的香气特征。

表3列出了六堡茶香气成分中相对含量较高的( $\geq 0.5\%$ )54种化合物。其中,芳香烃化合物、醛类化合物、酯类化合物以及烯醛、烯酮类化合物等具有良好的呈香特性,可能对六堡茶的香气品质有重要影响。醛类化合物和食品特异香气风格有着密切的联系<sup>[4]</sup>,它们在六堡茶的香气成分中相对含量较高,其中己醛等脂肪醛具有较为强烈的果香等香气,3-甲基丁醛有似苹果香气或桃子香味,苯甲醛等芳香醛呈现杏仁香、花香等香气。芳香烃类化合物多数呈现芳香族特有的香气,如乙苯、1,3-二甲苯等呈现类似苯的芳香气味。而作为醚类的1,2,3-三甲氧基苯具有一定陈味,也被认为可能是构成六堡茶香气品质的重要因子<sup>[32]</sup>。另外,醇类、烯醇类化合物多数也呈现花香、果香等,同时也是构成陈香普洱茶的重要香气成分之一<sup>[33]</sup>,如3-甲基丁醇具有苹果白兰地香气, $\alpha$ -萜品醇具有丁香、铃兰香气,而具有花香的芳樟醇则被认为是茶叶中一种十分关键的香气成分<sup>[34]</sup>。此外,棕榈酸具有轻微脂肪和蜡香,也是黑茶中一种比较重要的高含量物质<sup>[25]</sup>。

在其他高相对含量的化合物种类中,如部分烷烃类化合物、部分醚类化合物、有机酸类化合物等具有刺激性气味或者无明显气味的化合物,推测它们对六堡茶香气的贡献率比较低,可能是通过茶叶加工、贮藏过程中的化学变化或者与其他物质之间相互反应从而间接促进香气品质的变化<sup>[35]</sup>。另外,值得注意的是,六堡茶香气成分中除了相对含量水平较高的物质外,一些相对含量较低但是香气阈值更低的物质,也能在质量浓度较低的情况下呈现出香气特征,如(*E,E*)-2,4-庚二烯醛的香气阈值仅为 $0.16\text{ }\mu\text{g/L}$ <sup>[36]</sup>,而呈现出强烈的油脂香。具有甜橙、蜂蜜样香气的辛醛,香气阈值也仅有 $0.7\text{ }\mu\text{g/L}$ <sup>[37]</sup>,这些低香气阈值的化合物可能对六堡茶的香气品质也具有一定贡献。

六堡茶的特征性香气成分,前期有学者进行了一些研究,陈文品等<sup>[7]</sup>从农家六堡毛茶样和精制六堡茶样中共鉴定出了100种香气成分,包括具有典型木香的苯甲醛、苯乙醛,具有薄荷、樟脑香的2,6-二甲基萘,具有紫罗兰香的反- $\beta$ -紫罗兰酮等,这些物质也在本研究中也得到了分离鉴定;刘泽森等<sup>[8]</sup>在通过槟榔香六堡茶的特征性香气成分研究中,共鉴定出66种成分,认为醇类物质是槟榔香六堡茶的最重要香气物质,其香气种类及含量均为第一,其中雪松醇是最重要的香气物质;而本研究中醇类

物质种类及相对含量均不显著,只有 $\alpha$ -萜品醇(1.57%)相对含量稍高,且并未鉴定出雪松醇,与前人研究结果存在较大的差异。李建勋等<sup>[38]</sup>利用顶空固相微萃取结合GC-MS联用技术对六堡茶的香气成分进行分析,初步确定了67种化合物,在其确定的相对含量排名前十的化合物中,咖啡因、1,2,3-三甲氧基苯、5-甲基-1,2,3-三甲氧基苯、 $\beta$ -紫罗兰酮、1,2,3,4-四甲氧基苯、3,4-二甲氧基甲苯6种化合物在本研究中得到了鉴定。不过以往的研究采用的多为GC-MS,由于香气成分繁多复杂,普通一维气相色谱获得的图谱存在较大的干扰,朱荫等<sup>[39]</sup>研究表明利用GC-MS对西湖龙井香气成分进行分离时存在“包峰”现象:在GC-MS中分离效果较好的芳樟醇峰段,利用GC $\times$ GC-TOFMS则可分离出包括芳樟醇在内的6个色谱峰。由于六堡茶的香气独特,似淡雅果香味,又与槟榔的成熟干燥种子或切片香气类似,且随着贮藏年份的增加,这种香气特征越明显<sup>[40-41]</sup>。因此GC $\times$ GC-TOFMS优秀的分离性能可以改善和弥补GC-MS峰容量的不足,对六堡茶的香气成分进行更好的分离鉴定。

### 3 结 论

本研究采用GC $\times$ GC-TOFMS技术分析了六堡茶的香气成分,在6个代表性样品中鉴定出包括烯醇类、烯类、胺类、烷烃类、醛类、烯醛类、醚类、醇类、酯类、内酯类、烯酯类、烯酮类、酮类、酚类、酸类、含硫化合物、氮杂环化合物、氧杂环化合物、芳香烃化合物、炔类及酸酐类在内的21类物质和307种共有香气化合物。研究表明,有机酸类化合物在六堡茶香气成分中的相对含量最高,而酮类化合物在六堡茶香气成分中的数量最多。此外,芳香烃化合物、醚类化合物、醛类化合物、酮类化合物等也具有较高的相对含量和化合物数量,它们对六堡茶香气品质可能具有重要的影响。

与以往研究相比,本研究采用GC $\times$ GC-TOFMS技术对六堡茶的香气成分进行分析,分离鉴定出的数量比以往研究更为丰富。根据不同种类化合物的不同特征性香型和六堡茶的GC $\times$ GC-TOFMS的分析结果,推测具有愉悦香气、特征性香气的芳香烃化合物、醛类化合物、醚类化合物以及烯醛、烯酮、烯醇类化合物等可能对六堡茶的香气品质具有重要影响。相对含量较低且香气阈值较低的化合物也可能是其香气的重要组成部分(如以(*E,E*)-2,4-庚二烯醛<sup>[42]</sup>、柠檬烯<sup>[43]</sup>为代表的部分烯醛类、萜烯类等化合物)。另外,其他的具有刺激性气味或者无明显气味的高相对含量种类化合物,虽然香气的贡献率比较低,但是也可能是通过间接反应促进香气品质的变化。目前六堡茶香气的特征成分研究还不够完全,一些化学成分还有待进一步确认,这也是未来六堡茶香气研究的一个重要方向。



## 参考文献:

- [1] 陈宗懋, 杨亚军. 中国茶经[M]. 2011年版. 上海: 上海文化出版社, 2011: 319-320.
- [2] 苏悦娟, 孔祥军. 六堡茶的地理标志产品保护分析[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(34): 21388-21390. DOI:10.3969/j.issn.0517-6611.2011.34.173.
- [3] 广西壮族自治区质量技术监督局. 广西壮族自治区地方标准六堡茶[J]. 中国食品, 2009(18): 56-59.
- [4] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2003: 39.
- [5] 王秋霜, 陈栋, 吴华玲. 红茶香气研究进展[J]. 广东农业科学, 2011, 38(18): 86-88. DOI:10.3969/j.issn.1004-874X.2011.18.035.
- [6] 王秋霜, 陈栋, 许勇泉, 等. 广东红茶香气成分的比较研究[J]. 茶叶科学, 2012, 32(1): 9-16.
- [7] 陈文品, 陈平韬, 杨洪元, 等. 六堡茶感官理化品质及挥发性香气分析研究[C]//中国茶叶科技创新与产业发展学术研讨会论文集. 中国茶叶学会, 2009: 312-318.
- [8] 刘泽森, 邓庆森, 何志强, 等. 槟榔香六堡茶的特征香气成分研究[J]. 农业研究与应用, 2016(3): 36-42. DOI:10.3969/j.issn.2095-0764.2016.03.009.
- [9] 吴颖瑞, 龙启发, 蒋小华, 等. SPME-GC/MS联用分析六堡茶茶花香气成分[J]. 广西植物, 2016, 36(11): 1389-1395. DOI:10.11931/guihaia.gxzw201509027.
- [10] 谢诚, 欧昌荣, 曹锦轩, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析糟带鱼挥发性风味成分[J]. 现代食品科技, 2014, 30(2): 234-243.
- [11] 季克良, 郭坤亮, 朱书奎, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于白酒微量成分的分析[J]. 酿酒科技, 2007(3): 100-102. DOI:10.3969/j.issn.1001-9286.2007.03.030.
- [12] 李智宇, 冒德寿, 徐世娟, 等. 鹰爪豆净油挥发性成分的GC×GC/TOFMS分析[J]. 烟草科技, 2012(9): 51-57. DOI:10.3969/j.issn.1002-0861.2012.09.012.
- [13] 伊奥尔, 孟昭宇. 全二维气相色谱技术及其在烟草行业中的应用[J]. 云南化工, 2011, 38(1): 64-69. DOI:10.3969/j.issn.1004-275X.2011.01.019.
- [14] 徐世娟, 冒德寿, 李智宇, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱分析赖百当油的挥发性成分[J]. 光谱实验室, 2012, 29(4): 2194-2199. DOI:10.3969/j.issn.1004-8138.2012.04.057.
- [15] 韩婷, 毛健, 姬中伟, 等. 滁菊挥发性成分的全二维气相色谱/飞行时间质谱研究[J]. 食品科学, 2013, 34(2): 159-164.
- [16] ZHU Y, LÜ H P, DAI W D, et al. Separation of aroma components in Xihu Longjing tea using simultaneous distillation extraction with comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 164: 146-154. DOI:10.1016/j.seppur.2016.03.028.
- [17] 程权, 杨方, 李捷, 等. 顶空固相微萃取-全二维气相色谱/飞行时间质谱法分析闽南乌龙茶中的挥发性成分及其在分类中的应用[J]. 色谱, 2015, 33(2): 174-181. DOI:10.3724/SPJ.1123.2014.09042.
- [18] 中国国家标准化管理委员会, 国家质量监督检验检疫总局. 茶叶感官审评方法: GB/T 23776—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009: 3-10.
- [19] LIANG Y R, ZHANG L L, LU J L. A study on chemical estimation of pu-erh tea quality[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2005, 85(3): 381-390. DOI:10.1002/jsfa.1857.
- [20] ZHANG L, ZENG Z, ZHAO C, et al. A comparative study of volatile components in green, oolong and black teas by using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry and multivariate data analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1313(20): 245-252. DOI:10.1016/j.chroma.2013.06.022.
- [21] CAO G, CAI H, JIANG J, et al. Chemical differentiation of volatile compounds in crude and processed Atractylodes Macrocephalae Rhizoma by using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry combined with multivariate data analysis[J]. Journal of Separation Science, 2014, 37(9/10): 1194-1198. DOI:10.1002/jssc.201301376.
- [22] 郑晓云, 熊晓敏, 万敏, 等. 薄荷卷烟中香味成分的全二维气相色谱/飞行时间质谱分析[J]. 化学研究, 2010, 21(5): 76-81. DOI:10.3969/j.issn.1008-1011.2010.05.020.
- [23] 赵方方, 李培武, 王秀斌, 等. 改进的无溶剂微波提取-全二维气相色谱/飞行时间质谱分析油菜籽和花生中挥发油[J]. 食品科学, 2012, 33(22): 162-166.
- [24] 鹿洪亮, 于静, 杨斌, 等. 应用GC×GC/TOFMS分析杭白菊挥发油化学成分[J]. 江西农业学报, 2010, 22(1): 106-108.
- [25] LÜ H P, ZHANG Y, SHI J, et al. Phytochemical profiles and antioxidant activities of Chinese dark teas obtained by different processing technologies[J]. Food Research International, 2016. DOI:10.1016/j.foodres.2016.10.024.
- [26] 颜鸿飞, 王美玲, 白秀芝, 等. 湖南茯砖茶香气成分的SPME-GC-TOF-MS分析[J]. 食品科学, 2014, 35(22): 176-180. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201422033.
- [27] 洪涛, 黄遵锡, 李俊俊, 等. 普洱熟茶和生茶香气成分的提取和测定分析[J]. 茶叶科学, 2010, 30(5): 336-342.
- [28] 刘泽森, 温立香, 何梅珍, 等. 不同外形、年份六堡茶品质变化分析[J]. 热带农业科学, 2016, 36(11): 81-86. DOI:10.12008/j.issn.1009-2196.2016.11.017.
- [29] 梁燕妮, 田春林, 卓梅芳. 不同年份六堡茶品质变化研究[J]. 陕西农业科学, 2016, 62(4): 60-63. DOI:10.3969/j.issn.0488-5368.2016.04.019.
- [30] 韦柳花, 苏敏, 陈三弟, 等. 不同贮存时间六堡茶品质变化研究[J]. 西南农业学报, 2015, 28(1): 376-380. DOI:10.16213/j.cnki.scjas.2015.01.070.
- [31] 蒋桂文. 不同贮存环境对六堡茶感官品质和化学成分的影响[J]. 现代农业科技, 2015(14): 282-283; 290. DOI:10.3969/j.issn.1007-5739.2015.14.170.
- [32] 王秋霜, 陈栋. 广东陈香茶特征香气物质研究[J]. 广东农业科学, 2012, 39(21): 47-51. DOI:10.3969/j.issn.1004-874X.2012.21.015.
- [33] 吕海鹏, 钟秋生, 林智. 陈香普洱茶的香气成分研究[J]. 茶叶科学, 2009, 29(3): 219-224.
- [34] 杨婷, 朱荫, 吕海鹏, 等. 茶叶香气成分中芳樟醇旋光异构体的分析[J]. 茶叶科学, 2015, 35(2): 137-144. DOI:10.3969/j.issn.1000-369X.2015.02.007.
- [35] 代毅, 须海荣. 采用SPME-GC/MS联用技术对龙井茶香气成分的测定分析[J]. 茶叶, 2008, 34(2): 85-88. DOI:10.3969/j.issn.0577-8921.2008.02.006.
- [36] HO C, ZHENG X, LI S. Tea aroma formation[J]. Food Science and Human Wellness, 2015, 4(1): 9-27. DOI:10.1016/j.fshw.2015.04.001.
- [37] ZHU J, CHEN F, WANG L, et al. Comparison of aroma-active volatiles in oolong tea infusions using GC-Olfactometry, GC-FPD, and GC-MS[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(34): 7499-7510. DOI:10.1021/acs.jafc.5b02358.
- [38] 李建勋, 杜丽平, 王超, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析黑茶香气成分[J]. 食品科学, 2014, 35(2): 191-195. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201402036.
- [39] 朱荫, 杨婷, 施江, 等. 西湖龙井茶香气成分的全二维气相色谱-飞行时间质谱分析[J]. 中国农业科学, 2015, 48(20): 4120-4146. DOI:10.3864/j.issn.0578-1752.2015.20.013.
- [40] 吴平, 温志杰, 郭维深, 等. 六堡茶之槟榔香味溯源和辨析[J]. 茶叶, 2010, 36(2): 71-76. DOI:10.3969/j.issn.0577-8921.2010.02.002.
- [41] 何华锋, 朱宏凯, 董春旺, 等. 黑茶香气化学研究进展[J]. 茶叶科学, 2015, 35(2): 121-129. DOI:10.3969/j.issn.1000-369X.2015.02.005.
- [42] 张华. 反式-2-烯醛类化合物和反,反-2,4-二烯醛类化合物在香精中的应用[J]. 香料香精化妆品, 2006(2): 30-34.
- [43] BUTTERY R G, TURNBAUGH J G, LING L C. Contribution of volatiles to rice aroma[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1988, 36(5): 1006-1009. DOI:10.1021/jf00083a025.