

我国4种红茶的挥发性成分分析

廉明¹, 吕世懂^{1,2}, 吴远双¹, 周降生¹, 王晨¹, 孟庆雄^{1*}

(1. 昆明理工大学生命科学与技术学院, 昆明 650500; 2. 昆明市粮油饲料产品质量检验中心, 昆明 650118)

摘要: 为了解我国4种名优红茶挥发性成分的异同, 采用全自动顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱分析, 对滇红、祁红、正山小种和金骏眉的挥发性成分进行了研究。结果表明, 4种红茶中共鉴定出挥发性成分90种, 滇红茶中主要是芳樟醇、香叶醇、芳樟醇氧化物、水杨酸甲酯、2-戊基呋喃和橙花叔醇, 祁红中主要是十六碳酸、植酮、香叶醇、芳樟醇氧化物、 β -紫罗酮、植醇和萜等, 正山小种中主要是植酮、香叶醇、 β -紫罗酮、二氢猕猴桃内酯、咖啡因和芳樟醇氧化物, 而金骏眉中主要是香叶醇、咖啡因、芳樟醇氧化物、 β -紫罗酮、苯乙醇、橙花叔醇和植醇; 他们共同成分有苯甲醛、苯乙醛、芳樟醇氧化物、芳樟醇、香叶醇、 α -紫罗酮、 β -紫罗酮、植醇等。4种红茶在挥发性组成及含量上差异较大, 共有成分仅32种; 醇类化合物含量均较高, 其中滇红茶中醇类化合物含量高达69.08%; 而祁红、正山小种和金骏眉中酮类化合物含量较高。不同化合物之间比例和阈值的不同, 形成了4种红茶各自独特的香气特征。

关键词: 红茶; 挥发性成分; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱

doi: 10.11926/j.issn.1005-3395.2015.03.011

Analysis of Volatile Compounds of Four Kinds of Black Tea from China

LIAN Ming¹, LÜ Shi-dong^{1,2}, WU Yuan-shuang¹, ZHOU Jiang-sheng¹, WANG Chen¹, MENG Qing-xiong^{1*}

(1. Faculty of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Kunming Cereal & Oil and Feed Product Quality Inspection Center, Kunming 650118, China)

Abstract: In order to explore the volatile components in four kinds of black tea from China, including Dianhong, Qihong, Zhengshanxiaozhong and Jinjunmei, their volatile components were extracted by fully automated headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that total 90 volatile constituents were identified from four kinds of black tea. The major volatile components in Dianhong tea were linalool, geraniol, linalool oxides, methyl salicylate, 2-pentylfuran, and nerolidol; which in Qihong tea were hexadecanoic acid, phytone, geraniol, linalool oxides, β -ionone, phytol, and anthracene; phytone, geraniol, β -ionone, dihydroactinidiolide, caffeine, and linalool oxides in Zhengshanxiaozhong black tea; and geraniol, caffeine, linalool oxides, β -ionone, phenethyl alcohol, nerolidol, and phytol in Jinjunmei black tea. The common volatiles included benzaldehyde, phenylacetaldehyde, linalool oxides, linalool, geraniol, α -ionone, β -ionone, phytol, etc. The volatile compositions and contents had great differences among four kinds of black tea, only 32 compounds were common. The relative content of alcohol compounds in four black teas was high, counting for 69.08% in Dianhong tea, while that of ketone compounds was high in Qihong, Zhengshanxiaozhong, and Jinjunmei. The differences in volatile compound proportion and threshold

收稿日期: 2014-07-14

接受日期: 2014-08-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(31460228); 云南省教育厅科学研究基金项目(2014Y089)资助

作者简介: 廉明, 女, 硕士研究生, 研究方向为茶叶生物化学。E-mail: 18314405761@163.com

* 通信作者 Corresponding author. E-mail: qxmeng@sina.com

value formed the unique aroma characteristics of these black teas.

Key words: Black tea; Volatile component; Headspace solid-phase microextraction (HS-SPME); Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

红茶属于全发酵茶,主产于福建、安徽和云南等地,主要分为小种红茶、工夫红茶和碎茶等。红茶以茶树新鲜芽叶为原料,经萎凋、揉捻、发酵、干燥等典型工艺精制而成。优质红茶的色泽乌黑油润,汤色红艳,香气馥郁,滋味鲜醇回甘,叶底红明^[1]。红茶在加工过程中发生了以茶多酚酶促氧化为中心的化学反应,鲜叶中的化学成分变化较大,使红茶中的化学组分种类变得更加复杂多样,从而形成了红茶特有的色、香、味^[2]。红茶是目前世界上消费区域最广、生产量最多、国际总贸易量最大的茶类。

顶空固相微萃取(HS-SPME)是一种绿色环保型样品分析前处理技术,具有敏感、快速、操作简单、样品用量少、不用溶剂的优点,可实现选择性萃取,富集到的目标物能在气相色谱-质谱仪(GC-MS)上直接进行分析,目前已广泛应用在各种食品和药品挥发性成分的研究中^[3-4]。特别是配置全自动顶空进样装置的 GC-MS,可实现复杂样品检测的高通量、自动化,大大降低了人工操作的误差,提高了工作效率,是一种非常理想的样品挥发性成分处理装置^[5]。

在我国众多的红茶种类中,滇红(*Camellia sinensis* var. *assamica*)、祁红(*C. sinensis* var. *sinensis*)、正山小种(*C. sinensis* var. *sinensis*)和金骏眉(*C. sinensis* var. *sinensis*)是4种销量较好,也是最受欢迎的特色红茶。挥发性香气成分作为反映茶叶品质最重要的因素之一,对其进行研究具有一定的实用价值。目前,对滇红茶挥发性成分已有一些研究报道^[6-7],但是对其余3种红茶挥发性成分的研究非常少,同时也未见对我国4种红茶挥发性成分的综合比较研究。因此,本文以4种红茶为研究对象,采用全自动 HS-SPME/GC-MS 分析它们的挥发性成分,并进行综合比较,以期对红茶的生产加工及市场消费提供一些理论依据。

1 材料和方法

1.1 材料和试剂

滇红、祁红、正山小种和金骏眉4种红茶均由国家普洱茶质量检验中心提供,等级均为一级,生

产于2013年。正构烷烃混合标准品 C₆~C₃₀ 购于美国 AccuStandard 公司。

1.2 仪器和设备

美国安捷伦公司气相色谱-质谱联用仪(7890A-5975C),美国 CTC 公司转盘式自动进样器(G6500),美国 Supelco 公司的固相微萃取装置,萃取纤维头为 65 μm PDMS/DVB。

1.3 样品前处理

参照 Lü 等^[8]的方法进行样品前处理。使用前,先将 65 μm PDMS/DVB 萃取纤维在气相色谱进样口 250℃老化 60 min。将茶叶样品用小型粉碎机粉碎过 80 目筛,迅速称取每种茶样各 2.00 g 装入 20 mL 样品瓶中,加入 5 mL 烧沸的蒸馏水冲泡,立即密闭瓶口。自动进样器条件:80℃平衡 10 min,80℃萃取 60 min,解吸附 3.5 min。每个样品重复测定 2 次。

1.4 GC-MS条件

色谱条件:HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度 250℃;载气为高纯氦气,纯度 ≥ 99.999%,柱流量 1.0 mL min⁻¹;升温程序:初始温度 50℃,保持 5 min,以 3℃ min⁻¹ 升至 210℃,保持 3 min,再以 15℃ min⁻¹ 升至 230℃;不分流进样。

质谱条件:离子源 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 230℃,发射电流 34.6 mA,转接口温度 280℃,电子倍增器电压 350 V,质量扫描范围 *m/z*: 35~400 amu,溶剂延迟时间为 2.8 min。

1.5 保留指数测定

参照廖祯妮等^[9]的方法测定保留指数。取正构烷烃混合标准品,按照相同条件进行 GC-MS 分析(进样量 1 μL),记录每个正构烷烃标准品出峰的保留时间,采用 Kovats 保留指数(Retention index, RI)公式计算各组分的 RI 值:

$$RI=100n+\frac{100[\log(t_x)-\log(t_n)]}{\log(t_{n+1})-\log(t_n)}$$

式中, t_x 、 t_n 和 t_{n+1} 分别为被分析组分和碳原子数处于 n 和 $n+1$ 之间的正构烷烃混合标准品($t_n < t_x < t_{n+1}$)流出峰保留时间(min)。

1.6 定性与定量方法

通过安捷伦 MSD G1701EA E.02.00.493 化学工作站数据处理系统,将 GC-MS 分析得到的质谱数据在 NIST 08.L 标准谱库进行检索,然后将计算出来的 RI 值与文献中用 HP-5MS 柱测得的 RI 值进行比较^[10-12],以质谱相似度和 RI 值接近度最高

的化学结构为最佳鉴定结果,无法得到保留指数的仍以质谱匹配度为准。同时采用峰面积归一化法进行定量,得到各挥发性组分的相对含量。

2 结果和分析

2.1 挥发性成分分析

按照 GC-MS 分析条件,分别对 4 种茶进行挥发性成分分析,他们的总离子流色谱图如图 1,挥发性成分及其相对含量见表 1。

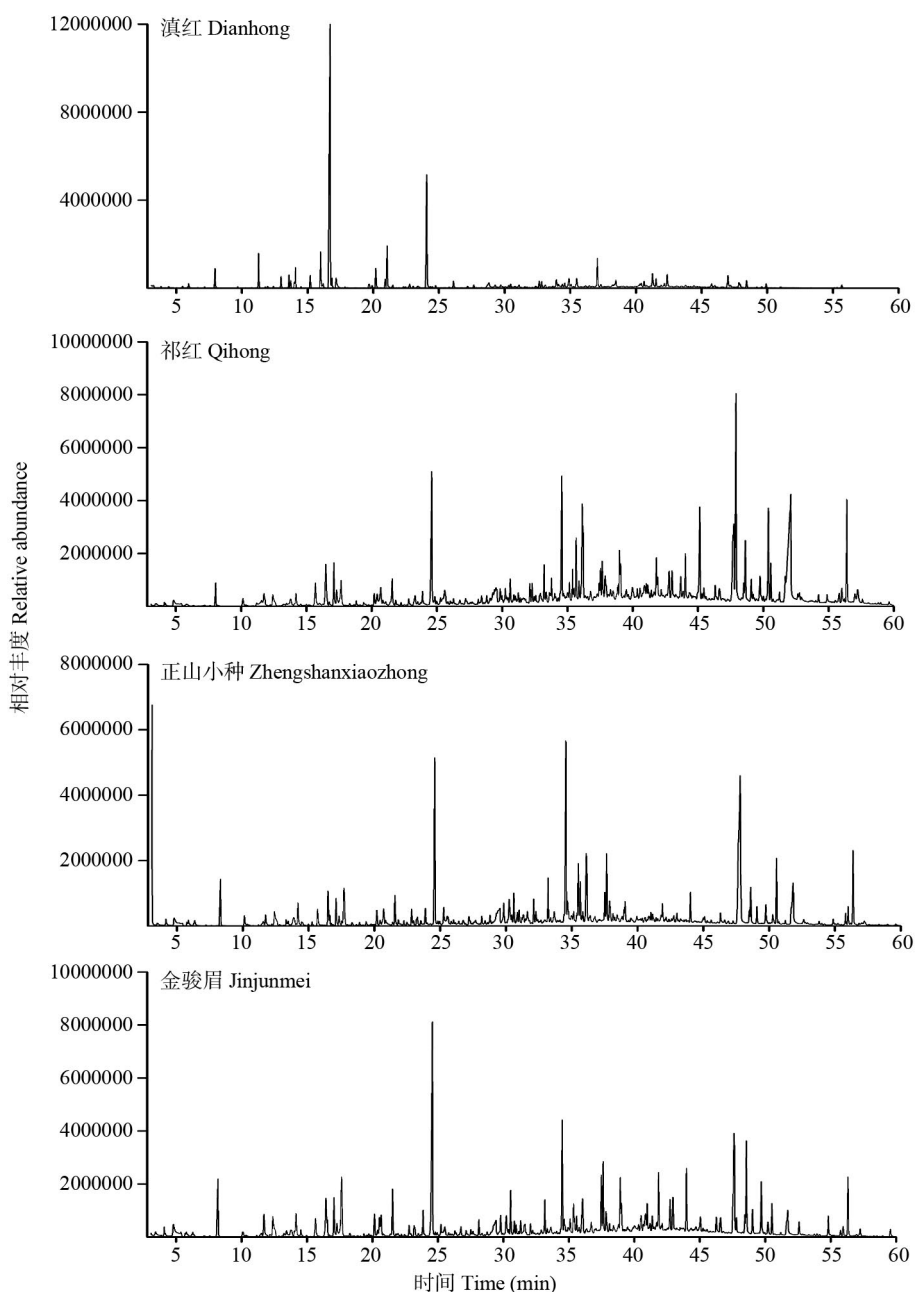


图 1 4 种红茶挥发性成分的 GC-MS 总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile components in four kinds of black tea by GC-MS

表 1 4 种红茶的挥发性成分

Table 1 Volatile components in four kinds of black tea

编号 No.	保留指数 Retention index	化合物 Compound	匹配度 Match degree	鉴定 方法 Method	相对含量 Relative content (%)			
					滇红 Dianhong	祁红 Qihong	正山小种 Zhengshanxiaozhong	金骏眉 Jinjunmei
1	818	己醛 Hexanal	96	RI,MS	0.09	0.10	0.32	0.27
2	840	(E)-2-己烯醛 (E)-2-Hexenal	90	RI,MS			0.22	0.13
3	843	顺-3-己烯-1-醇 cis-3-Hexenol	88	RI,MS	0.18		0.36	0.28
4	859	(E)-2-己烯-1-醇 (E)-2-Hexenol	87	RI,MS	0.09		0.11	
5	861	1-己醇 1-Hexanol	92	RI,MS	0.39		0.28	0.13
6	894	2-庚醇 2-Heptanol	90	MS	0.13			
7	957	苯甲醛 Benzaldehyde	98	MS	0.17	0.53	0.60	0.51
8	979	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	87	RI,MS		0.15		
9	989	2-戊基呋喃 2-Pentyl-furan	88	RI,MS	3.01	0.79	0.61	1.47
10	998	顺-2-(2-戊烯基)呋喃 cis-2-(2-Pentenyl) furan	90	RI,MS	0.15		0.10	0.14
11	1010	α -松油烯 α -Terpinene	95	RI,MS	0.19			
12	1026	D-柠檬烯 D-Limonene	98	RI,MS	1.15		0.19	0.25
13	1034	苯甲醇 Benzyl alcohol	95	RI,MS	0.10	0.59	0.81	0.74
14	1037	反式-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯 (E)-3,7-Dimethyl-1,3,6-octatriene	92	RI,MS	1.19			0.25
15	1042	苯乙醛 Phenylacetaldehyde	97	MS	0.77	0.69	1.30	1.67
16	1046	罗勒烯 Ocimene	95	RI,MS	1.90			0.33
17	1048	1-乙基-1H-吡咯-2-甲醛 1-Ethyl-1H-pyrrole-2-formaldehyde	93	RI,MS	0.50		0.16	
18	1056	γ -萜品烯 γ -Terpinene	91	MS	0.15			
19	1066	2-乙酰基吡咯 2-Acetyl pyrrole	86	RI,MS			0.22	
20	1072	芳樟醇氧化物 I Linalool oxide I	90	RI,MS	1.31	1.61	1.11	1.44
21	1087	芳樟醇氧化物 II Linalool oxide II	90	MS	4.07	2.73	1.99	2.88
22	1092	(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮 (E,E)-3,5-Octadien-2-one	87	RI,MS		0.13	0.08	
23	1098	芳樟醇 Linalool	98	RI,MS	39.79	1.94	1.39	2.13
24	1100	3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇 3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol	88	RI,MS	0.91	0.70	0.63	0.66
25	1110	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	98	RI,MS	1.60	1.42	2.90	4.50
26	1137	N-乙基琥珀酰亚胺 Ethylsuccinimide	87	RI,MS		0.23	0.18	
27	1169	芳樟醇氧化物 III Linalool oxide III	90	RI,MS	0.25	0.48	0.27	0.25
28	1175	芳樟醇氧化物 IV Linalool oxide IV	90	RI,MS	2.30	1.11	1.09	0.83
29	1178	萘 Naphthalene	95	MS		0.15	0.17	
30	1188	α -松油醇 α -Terpineol	95	RI,MS	0.89		0.16	0.15
31	1190	水杨酸甲酯 Methyl salicylate	95	RI,MS	3.98	1.29	1.56	2.58
32	1196	藏红花醛 Safranal	98	RI,MS		0.20	0.25	0.10
33	1200	十二烷 Dodecane	96	RI,MS	0.29			0.16
34	1205	癸醛 Decanal	90	RI,MS		0.14	0.28	0.14
35	1218	β -环柠檬醛 β -Cyclocitral	98	MS		0.28	0.83	0.62
36	1228	橙花醇 Nerol	95	RI,MS	0.47	0.73	0.47	0.44

续表(Continued)

编号 No.	保留指数 Retention index	化合物 Compound	匹配度 Match degree	鉴定 方法 Method	相对含量 Relative content (%)			
					滇红 Dianhong	祁红 Qihong	正山小种 Zhengshanxiaozhong	金骏眉 Jinjunmei
37	1256	香叶醇 Geraniol	97	RI,MS	13.30	7.03	9.44	14.81
38	1263	2-环己烯醇 2-Cyclohexen-1-ol	89	RI,MS		0.29		
39	1273	2-苯基-2-丁烯醛 2-Phenyl-2-butenal	93	RI,MS	0.25	0.21	0.84	0.54
40	1287	2-甲基萘 2-Methyl naphthalene	94	RI,MS		0.11	0.19	
41	1300	十三烷 Tridecane	95	RI,MS	0.76			
42	1302	1-甲基萘 1-Methyl naphthalene	93	RI,MS			0.31	
43	1310	水杨酸异丙酯 Isopropyl salicylate	90	RI,MS				0.55
44	1351	2,6-二甲氧基苯酚 2,6-Dimethoxy phenol	85	MS		0.39	0.52	0.20
45	1377	4-甲基-2-苯基-2-戊烯醛 4-Methyl-2-phenyl-2-pentenal	87	RI,MS			1.12	
46	1381	β -大马士酮 β -Damascenone	98	RI,MS	0.16			1.27
47	1383	顺式-己酸-3-己烯酯 <i>cis</i> -3-Hexenyl hexanoate	91	RI,MS		0.38	1.60	
48	1387	己酸己酯 Hexyl hexanoate	92	MS		0.24	0.29	0.19
49	1397	茉莉酮 Jasmone	98	RI,MS	0.18	0.34	0.73	0.63
50	1400	十四烷 Tetradecane	95	RI,MS	0.30	0.39	0.57	0.40
51	1406	6,10-二甲基-2-十一酮 6,10-Dimethyl-2-undecanone	90	RI,MS		0.36	0.18	
52	1409	α -雪松烯 α -Cedrene	97	RI,MS		0.17	0.59	0.66
53	1417	β -石竹烯 β -Caryophyllene	95	RI,MS	0.34			
54	1428	α -紫罗酮 α -Ionone	98	RI,MS	0.12	0.84	1.24	0.60
55	1433	香豆素 Coumarin	86	RI,MS		0.78	0.55	0.16
56	1438	β -二氢紫罗酮 Dihydro- β -ionone	88	MS		0.30		
57	1455	香叶基丙酮 Geranylacetone	97	RI,MS	0.65	1.41	2.11	1.63
58	1459	(<i>E</i>)- β -法呢烯 (<i>E</i>)- β -Farnesene	89	MS	0.58	0.45	0.31	0.20
59	1471	γ -癸内酯 γ -Decalactone	90	RI,MS		0.96		
60	1483	4-(2,6,6-三甲基-环己-1,3-二烯基)-3-烯-2-酮 4-(2,6,6-Trimethyl cyclohexa-1,3-dienyl)- but-3-en-2-one	98	RI,MS		0.26	0.26	0.15
61	1486	β -紫罗酮 β -Ionone	97	RI,MS	0.84	5.31	9.09	5.25
62	1490	5-甲基-2-苯基-2-己烯醛 5-Methyl-2-phenyl-2-hexenal	90	RI,MS	0.17		0.45	0.46
63	1500	十五烷 Pentadecane	95	RI,MS	0.40	0.65	0.37	0.62
64	1506	二苯并呋喃 Dibenzofuran	87	RI,MS		1.31	0.33	1.43
65	1508	α -法呢烯 α -Farnesene	90	RI,MS	1.00	0.33	2.65	0.68
66	1520	δ -杜松烯 δ -Cadinene	90	RI,MS	0.38			
67	1528	二氢猕猴桃内酯 Dihydroactinidiolide	95	MS	0.74	3.09	5.23	2.79
68	1554	橙花叔醇 Nerolidol	96	RI,MS	2.91	1.58	3.22	3.43
69	1566	顺式-3-己烯醇苯甲酸酯 <i>cis</i> -3-Hexenyl benzoate	82	RI,MS		0.98	1.59	1.50

续表(Continued)

编号 No.	保留指数 Retention index	化合物 Compound	匹配度 Match degree	鉴定 方法 Method	相对含量 Relative content (%)			
					滇红 Dianhong	祁红 Qihong	正山小种 Zhengshanxiaozhong	金骏眉 Jinjunmei
70	1578	苯甲酸己酯 Hexyl benzoate	90	RI,MS			0.47	
71	1598	雪松醇 Cedrol	99	RI,MS		1.76		2.59
72	1600	十六烷 Hexadecane	97	MS	0.71	1.28	0.92	1.23
73	1653	α -杜松醇 α -Cadinol	90	RI,MS		0.45	0.36	1.23
74	1659	2,2',5,5'-四甲基-1,1'-联苯基 2,2',5,5'-Tetramethyl-1,1'-biphenyl	90	MS	0.53	0.42	0.20	
75	1664	2-甲基十六烷 2-Methyl hexadecane	94	RI,MS		0.46		0.58
76	1700	十七烷 Heptadecane	96	RI,MS	0.32	1.36	0.47	1.49
77	1706	2,6,10,14-四甲基-十五烷 2,6,10,14-Tetramethyl pentadecane	95	RI,MS	1.45	1.31	0.58	2.08
78	1732	芴酮 Fluorenone	90	RI,MS		0.91		
79	1765	蒽 Anthracene	95	RI,MS		4.28	0.35	0.92
80	1800	十八烷 Octadecane	97	MS		0.56	0.55	0.69
81	1809	2,6,10,14-四甲基-十六烷 2,6,10,14-Tetramethyl hexadecane	96	MS		0.83		1.14
82	1840	咖啡因 Caffeine	95	RI,MS	1.57	2.93	4.72	8.82
83	1846	植酮 Phytone	97	RI,MS		10.18	13.35	0.71
84	1918	法尼基丙酮 Farnesyl acetone	99	RI,MS	0.13		0.37	0.75
85	1927	十六碳酸甲酯 Hexadecanoic acid methyl ester	99	RI,MS	0.44	1.61	3.12	1.49
86	1929	异植醇 Isophytol	91	RI,MS		0.39	0.17	0.12
87	1975	十六碳酸 Hexadecanoic acid	99	RI,MS		12.78	3.19	1.55
88	2093	亚油酸甲酯 Methyl linoleate	99	RI,MS		0.65	0.57	0.30
89	2099	亚麻酸甲酯 Methyl linolenate	99	RI,MS		0.72	0.90	0.47
90	2122	植醇 Phytol	94	RI,MS	0.39	4.33	3.70	2.89

由表 1 可知,从 4 种红茶中共鉴定出 90 种化学成分,主要有醇类、碳氢化合物、酮类、酯类、醛类和含氮化合物等。在滇红茶中共鉴定出 52 种挥发性成分,占总挥发性成分的 94.64%,主要是醇类(69.08%)、碳氢化合物(11.64%)和酯类(4.42%)。醇类化合物中主要有芳樟醇(39.79%)、香叶醇(13.30%)、芳樟醇氧化物(7.93%)和橙花叔醇(2.91%)等;碳氢化合物主要有罗勒烯(1.90%)、2,6,10,14-四甲基十五烷(1.45%)、反式-3,7-二甲基-1,3,6 辛三烯(1.19%)和 D-柠檬烯(1.15%)等;酯类化合物仅检出水杨酸甲酯和十六碳酸甲酯,其中水杨酸甲酯含量高达 3.98%;酮类化合物主要有 β -紫罗酮(0.84%)和香叶基丙酮(0.65%)等;其余化合

物检出含量均较低,检出数量也相对较少。

在祁红茶中共鉴定出 66 种挥发性成分,占总挥发性成分的 91.36%,主要是醇类(27.29%)、酮类(20.82%)、酸类(12.78%)和碳氢化合物(12.75%)等。醇类化合物主要有香叶醇(7.03%)、芳樟醇氧化物(5.93%)、植醇(4.33%)和芳樟醇(1.94%)等;酮类化合物有植酮(10.18%)、 β -紫罗酮(5.31%)和香叶基丙酮(1.41%)等;酸类化合物仅检出十六碳酸,含量高达 12.78%;碳氢化合物主要有蒽(4.28%)、十七烷(1.36%)、2,6,10,14-四甲基十五烷(1.31%)等;酚类、内酯和呋喃类化合物含量均较低。

在正山小种中共鉴定出 71 种挥发性成分,占总挥发性成分的 96.41%,主要是醇类(28.46%)、酮

类(27.96%)、酯类(10.10%)和碳氢化合物(8.42%)。醇类化合物主要有香叶醇(9.44%)、芳樟醇氧化物(4.46%)、植醇(3.70%)、橙花叔醇(3.22%)和苯乙醇(2.90%)等;酮类化合物有植酮(13.35%)、 β -紫罗酮(9.09%)、香叶基丙酮(2.11%)和 α -紫罗酮(1.24%)等;酯类化合物主要有十六碳酸甲酯(3.12%)、己酸-3-己烯酯(1.60%)、顺式-3-己烯醇苯甲酸酯(1.59%)和水杨酸甲酯(1.56%)等;碳氢化合物主要有 α -法呢烯(2.65%)、十六烷(0.92%)、 α -雪松烯(0.59%)、2,6,10,14-四甲基十五烷(0.58%)和十四烷(0.57%)等;醛类化合物和内酯化合物也占有一定的比例,但酸类和酚类化合物含量较低。

在金骏眉中共鉴定出66种挥发性成分,占总挥发性成分的90.25%,主要是醇类(39.50%)、碳氢化合物(11.68%)和酮类(11.15%)。醇类化合物主要有香叶醇(14.81%)、芳樟醇氧化物(5.40%)、苯乙醇(4.50%)、橙花叔醇(3.43%)和植醇(2.89%)等;碳氢化合物主要有2,6,10,14-四甲基十五烷(2.08%)、十七烷(1.49%)、十六烷(1.23%)和2,6,10,14-四甲基十六烷(1.14%)等;酮类化合物中相对含量较高的有 β -紫罗酮(5.25%)、香叶基丙酮(1.63%)和 β -大马士酮(1.27%)等;酸类、酚类和内酯化合物含量均较低。

2.2 挥发性成分组成分析

从表1可见,4种红茶在挥发性成分组成上具有较大的差异,但也有相同之处及不同程度的交叉,他们共有的挥发性成分为32种。但是各种红茶都有自己所特有的挥发性成分,滇红茶主要以芳

樟醇、香叶醇、芳樟醇氧化物、水杨酸甲酯、2-戊基呋喃和橙花叔醇等为其主要挥发性成分;祁红主要以十六碳酸、植酮、香叶醇、芳樟醇氧化物、 β -紫罗酮、植醇和蒽等为其主要挥发性成分;正山小种中检出的挥发性化合物高达71种,主要以植酮、香叶醇、 β -紫罗酮、二氢猕猴桃内酯、咖啡因和芳樟醇氧化物等为其主要挥发性成分;金骏眉中主要以香叶醇、咖啡因、芳樟醇氧化物、 β -紫罗酮、苯乙醇、橙花叔醇和植醇等为主要挥发性成分。

从图2可见,不同的红茶在挥发性组成及含量上差异较大。4种红茶中醇类化合物含量均较高,滇红茶中醇类化合物含量高达69.08%,尤其是芳樟醇含量高达39.79%;其他3种红茶中醇类化合物含量均未超过40%,说明醇类化合物是滇红茶中的主导挥发性成分,对其贡献较大。祁红、正山小种和金骏眉中酮类化合物含量较高,分别检出20.82%、27.96%和11.15%,而滇红茶中仅检出2.08%;碳氢化合物在4种红茶中检出的含量差异不大,含量最高的为祁红(12.75%),最低的正山小种(8.42%);酸类化合物在滇红茶中未检出,但在祁红中含量高达12.78%;各茶样中内酯类、含氮化合物、醛类、酯类和酚类化合物含量都较低。总之,各种红茶挥发性成分间的比例、阈值的不同,形成了它们各具独特、丰富多变的香气特征。

3 结论和讨论

通过HS-SPME结合GC-MS方法,从4种红茶中分别鉴定出52、66、71和66种挥发性成分,

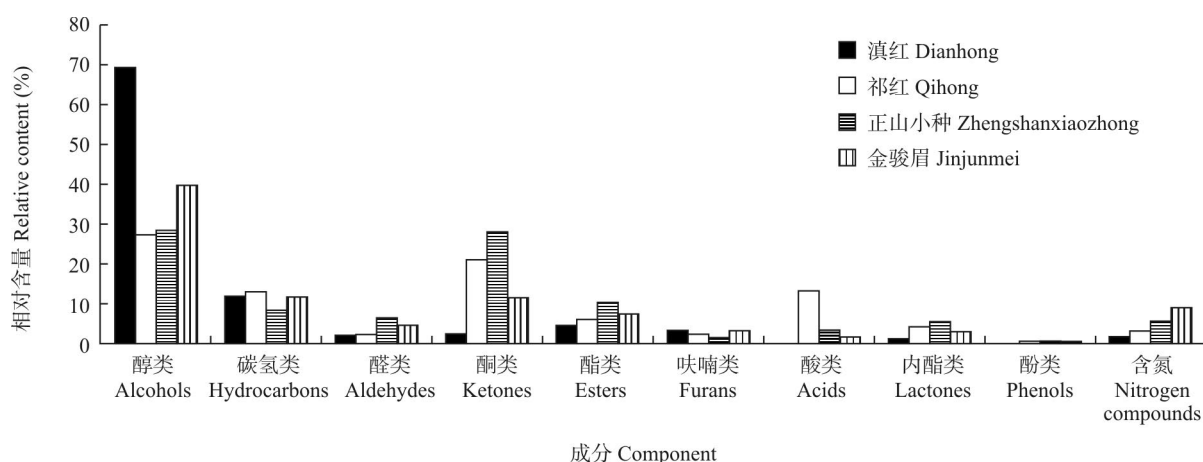


图2 4种红茶的挥发性组分

Fig. 2 Comparison of volatile components in four kinds of black tea

均以醇类化合物为主,其中滇红茶中的含量最高,主要为芳樟醇、香叶醇和芳樟醇氧化物;而祁红、正山小种和金骏眉中的酮类化合物含量则高于滇红茶,主要为 α -紫罗酮、 β -紫罗酮、香叶基丙酮、植酮;各茶样中内酯类、含氮化合物、醛类、酯类和酚类化合物含量均较低。

4种红茶均为全发酵茶,它们在制作工序上基本一致,所以在挥发性成分组成及含量上也呈现出了一些相似性,比如醇类化合物含量均较高,可能主导着红茶的香气类型。但每一种红茶由于茶树产地、品种和生产过程中一些环节上的不同,也导致了它们在挥发性成分含量及香型上有一些差异。滇红产于云南凤庆县,属于工夫红茶类,其内质香气高鲜,金毫显露,滇红茶中芳樟醇和香叶醇含量均较高,占了总挥发性物质的一半以上,它们都具有甜的清香和花香,且香气活性值都非常高,可能是滇红中的特征性香气成分,对其香气贡献较大^[13]。祁红产于安徽祁门县,其内质香气特征最为明显,带有类似蜜糖或苹果的香气,除了较高含量的醇类物质以外,酮类物质含量也较高,比如植酮和 β -紫罗酮,其中具有紫罗兰花香的 β -紫罗酮的香气阈值非常低(0.007 mg L^{-1}),可能是祁红中的特征性香气成分,对其香气贡献较大^[14]。另外,祁红中十六碳酸含量高达12.78%,这种物质对茶叶及滋味的贡献还需进一步判定。正山小种是福建特有的小种红茶,由于采用松柴明火加温萎凋和干燥,干茶带有浓烈的松烟香,其香气组成和祁红较类似,都以醇类和酮类物质为主,但酯类化合物含量较祁红中的高。其中2-乙酰基吡咯、1-甲基萘、4-甲基-2-苯基-2-戊烯醛和苯甲酸己酯仅在正山小种中检出,这些物质的形成是否与其特殊的加工工序有关还需在后期加大茶叶样本量来进一步判定。金骏眉是福建武夷山红茶的一种,以纯芽尖制成,毫香和花果香比较突出,对应的醇类化合物也较高,其香叶醇、苯乙醇、 β -大马士酮和茉莉酮的含量均比其他红茶高,这些物质都具有典型的花果香味,同时香气活性也较高^[15],可能是金骏眉中的特征性香气成分。总之,各种红茶在挥发性组成及含量上的相似或差异性,与它们的产地、茶树品种和加工工艺密切相关,这些因素导致了各种红茶具有各自独特的香气类型和特征。

红茶的制作发源于我国,随着东西方文化的交融和人们生活节奏的改变,红茶的消费地区和饮

用人群大大增加,红茶市场也在逐步扩大。红茶作为快消品,品质一致性的维持是相当重要的,包括滋味与香气感受等,但是目前我国对红茶的研究体系还不完整,质量控制与标准化的数据比较缺乏,这在一定程度上会对红茶市场带来一些不良影响。因此,后期应该对我国不同产地(福建、云南、四川和安徽等)、不同加工工艺(工夫红茶、小种红茶和碎茶)和茶树品种(大叶种和小叶种)的红茶挥发性成分进行综合比较研究,在加大样本量的基础上,结合化学计量学工具(主成份分析、聚类分析、判别分析等)实现不同红茶分类模型的建立,同时找出引起各种不同红茶香气特征差异的关键因素。另外,气相色谱-嗅辩仪(GC-O)和电子鼻等香味分析技术也应该用来进一步探究对红茶香型有关贡献的成分,以期为我国红茶质量的标准化和进一步走向国际市场奠定一定的理论基础。

参考文献

- [1] Liang Y R. The Book of Modern Tea Industry [M]. Beijing: China Agricultural Press, 2011: 260–280.
梁月荣. 现代茶业全书 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2011: 260–280.
- [2] Yanagimoto K, Ochi H, Lee K, et al. Antioxidative activities of volatile extracts from green tea, oolong tea, and black tea [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51(25): 7396–7401.
- [3] Lü S D, Wu Y S, Jiang Y F, et al. Comparative analysis of aroma characteristics of oolong tea from different geographical regions [J]. Food Sci, 2014, 35(2): 146–153.
吕世懂, 吴远双, 姜玉芳, 等. 不同产区乌龙茶香气特征及差异分析 [J]. 食品科学, 2014, 35(2): 146–153.
- [4] Sanchez E, Diaz M C, Pérez-Coello M S. Rapid determination of volatile compounds in grapes by HS-SPME coupled with GC-MS [J]. Talanta, 2005, 66(5): 1152–1157.
- [5] Musshoff F, Junker H P, Lachenmeier D W, et al. Fully automated determination of amphetamines and synthetic designer drugs in hair samples using headspace solid-phase microextraction a gas chromatography-Mass spectrometry [J]. J Chromatogr Sci, 2002, 40(6): 359–364.
- [6] Zhou B, Ren H T, Qin T F, et al. A study of the aromatic constituents of Yunnan black tea by different extraction methods [J]. Mod Food Sci Techn, 2011, 27(7): 850–855.
周斌, 任洪涛, 秦太峰, 等. 不同提取方法在滇红香气成分分析中的对比研究 [J]. 现代食品科技, 2011, 27(7): 850–855.
- [7] Lü S D, Jiang D H, Liu C, et al. Comparison of aroma components between special “Zijuan” black tea and Dianhong tea [J]. J Food Sci Biotechn, 2013, 32(7): 734–742.

- 吕世懂, 姜东华, 刘川, 等. 特种“紫娟”红茶与滇红茶香气成分的比较 [J]. 食品与生物技术学报, 2013, 32(7): 734–742.
- [8] Lü S D, Wu Y S, Li C W, et al. Comparative analysis of Pu-erh and Fuzhuan teas by fully automatic headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry and chemometric methods [J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(8): 1810–1818.
- [9] Liao Z N, Huang Q, Cheng Q M, et al. Characterization of essential oil composition of lavender grown in different regions of southern China [J]. J Trop Subtrop Bot, 2014, 22(4): 425–430.
廖祯妮, 黄青, 程启明, 等. 中国南方不同地区薰衣草花精油化学成分分析 [J]. 热带亚热带植物学报, 2014, 22(4): 425–430.
- [10] Lin J, Dai Y, Guo Y N, et al. Volatile profile analysis and quality prediction of Longjing tea (*Camellia sinensis*) by HS-SPME/GC-MS [J]. J Zhejiang Univ Sci B. 2012, 13(12): 972–980.
- [11] Lü S D, Wu Y S, Zhou J S, et al. Analysis of aroma components of dark teas from five different production regions by fully automatic headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chem Pharm Res, 2014, 6(1): 246–253.
- [12] Lü H P, Zhong Q S, Lin Z, et al. Aroma characterisation of Pu-erh tea using headspace-solid phase microextraction combined with GC/MS a GC-olfactometry [J]. Food Chem, 2012, 130(4): 1074–1081.
- [13] Pang X L, Qin Z, Zhao L, et al. Development of regression model to differentiate quality of black tea (Dianhong): Correlate aroma properties with instrumental data using multiple linear regression analysis [J]. Int J Food Sci Techn, 2012, 47(11): 2372–2379.
- [14] Kanani D M, Nikhade B P, Balakrishnan P, et al. Recovery of valuable tea aroma components by pervaporation [J]. Ius Eng Chem Res, 2003, 42(26): 6924–6932.
- [15] Schuh C, Schieberle P. Characterization of the key aroma compounds in the beverage prepared from Darjeeling black tea: Quantitative differences between tea leaves and infusion [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(3): 916–924.