

孙慕芳,郭桂义. 著名信阳毛尖产地茶叶香气成分的 GC-MS 分析[J]. 江苏农业科学,2014,42(7):319-321.

# 著名信阳毛尖产地茶叶香气成分的 GC-MS 分析

孙慕芳, 郭桂义

(信阳农林学院茶学系/河南省高校信阳毛尖茶产业工程技术研究中心/信阳市茶叶加工与检测工程技术研究中心,河南信阳 464000)

**摘要:**为了解信阳著名产地车云山信阳毛尖香气成分,以当地群体种为原料,按手工制法加工成信阳毛尖茶,采用气相色谱-质谱法测定茶叶香气成分。结果表明,共检测出香气成分 37 种,其中醇类 13 种(占芳香油总量 46.23%)、酯类 5 种(16.57%)、醛类 5 种(10.51%)、酸类 5 种(9.30%)、碳氢化合物 4 种(5.16%)、含氮化合物 2 种(4.85%)、酮类 2 种(2.06%)、酚类 1 种(2.59%)。芳香物质中主要包括顺-3-己烯-1-醇、顺-己酸-3-己稀酯、庚醛、反-氧化芳樟醇、橙花叔醇、反-香叶醇、苯乙醇、芳樟醇、苯甲醇、苯酚、水杨酸甲酯、顺-氧化芳樟醇等。车云山信阳毛尖茶香气成分种类丰富,以醇类含量高,具有花香、果香芳香族醇、萜烯族醇类及萜烯类物质,是车云山茶叶香气高的主要原因。

**关键词:**信阳毛尖茶;车云山;香气成分;气相色谱-质谱法

**中图分类号:** O657.63;TS272.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)07-0319-03

信阳毛尖是我国传统十大名茶之一,素以“细、圆、光、直、多白毫、香高、味浓、汤色绿”的独特风格著称,1915 年在巴拿马万国博览会上与贵州茅台同获金质奖。2010—2013 年连续 4 年信阳毛尖公用品牌价值居全国茶叶区域公用品牌价值第 3 或第 4 位<sup>[1]</sup>。2008 年颁布制订了 GB/T 22737—2008《地理标志产品 信阳毛尖茶》,规定了信阳毛尖茶地理标志产品保护范围为信阳市 8 县 2 区。信阳毛尖著名产地为“五云、两潭、一寨”,其中又以车云山茶叶最为出名。茶叶品质的形成除与品种、制法相关外,还与气候和土壤条件密切相关,俗话说“高山出好茶”就是这个道理。为了解信阳毛尖著名产地茶叶香气品质,于 2013 年 4 月 12 日在董家河车云山采摘信阳群体种、一芽一二叶,按传统手工制法加工成信阳毛尖茶,对香气成分进行 GC-MS 分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

有性系信阳群体种,一芽一二叶制成信阳毛尖茶。

### 1.2 仪器

HP-5970-5890GC/MS。

### 1.3 方法

**1.3.1 茶叶挥发成分提取** 取茶叶磨碎样 10.0 g,用连续蒸馏萃取装置(SDE)行进萃取,加 0.2 mg/mL 癸酸乙酯内标溶液 2.0 mL,乙醚萃取液用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 脱水干燥,经低温浓缩后,供 GC-MS 分析。

**1.3.2 气相色谱-质谱条件** 50 m×0.25 mm PEG-20M 石英毛细管柱,程序升温范围:60~189℃,升温速率为 3℃/min,电子倍增管电压 1 400 V,轰击电压 70 eV,离子源温度 200℃,总离子流强度 100 A,电离方式 EI;进样量:2 μL。

### 1.4 数据处理

根据 GC/MS 数据、相对保留时间、Kovats 指数并参考有关文献数据定性;根据各组色谱峰面积占样品总峰面积(不含癸酸乙酯内标)的百分含量进行定量。

## 2 结果与分析

在车云山信阳毛尖茶样品中,共鉴定出香气成分 37 种,按官能团分属于醇类、酯类、醛类、碳氢化合物、酸类、酮类、含氮化合物、酚类 8 大类。各类香气的数量与比例分别是醇类(13 种,46.23%)、酯类(5 种,16.57%)、醛类(5 种,10.51%)、酸类(5 种,9.30%)、碳氢化合物(4 种,5.16%)、含氮化合物(2 种,4.85%)、酮类(2 种,2.06%)、酚类(1 种,2.59%)。按含量高低依次为:顺-3-己烯-1-醇、

收稿日期:2013-11-30

基金项目:河南省科技攻关项目(编号:112102110142);河南省教育厅自然科学研究项目(编号:2010C210008);信阳农林学院青年科学基金。

作者简介:孙慕芳(1979—),女,安徽宣城,硕士,讲师,从事茶叶生化与加工研究。E-mail: xynzsmf@163.com。

[2] 阎果兰,靳利娥. 食品中抗氧化剂的发展趋势[J]. 山西食品工业,2005(3):20-22.

[3] 魏丕伟,王凌云,熊俐,等. 枳椇多糖提取工艺研究[J]. 江苏农业科学,2012,40(8):272-274.

[4] 凌家庭. 抗氧化食品与健康[M]. 北京:化学工业出版社,2005:340.

[5] 索有瑞,王洪伦,汪汉卿. 柴达木盆地唐古特白刺果实降血脂和抗氧化作用研究[J]. 天然产物研究与开发,2004,16(1):54-58.

[6] 施建敏,俞志雄,庞会忠,等. 华木莲叶黄酮类化合物抗氧化作用[J]. 江西农业大学学报,2006,28(5):693-697.

[7] 梁引库,吴三桥,李新生. 硫酸酯化黄精多糖抗氧化活性研究[J]. 江苏农业科学,2013,41(2):254-256.

[8] 朱利娜,强伟,史俊友,等. 唐古特白刺果粉的抗氧化作用研究[J]. 中国野生植物资源,2010,29(2):41-43,47.

[9] 索有瑞. 柴达木盆地白刺研究与开发[M]. 北京:科学出版社,2010:323-330.

顺-己酸-3-己稀酯、庚醛、反-氧化芳樟醇、橙花叔醇、1-戊醇、反-香叶醇、壬酸、苯乙醇、1-辛醇、芳樟醇、苯甲醇、苯酚、水杨酸甲酯、1-戊烯-3-醇、顺-氧化芳樟醇、1-己醇、己酸、E-乙酸-3-己烯酯、顺-甲酸-3-己烯酯等(表1)。

表 1 车云山信阳毛尖茶香气成分

序号	名称	信阳毛尖茶			
		保留时间 (min)	相对于内标 的量(%)	占芳香油 百分比(%)	含量排序
1	正己醛 hexanal	10.045	0.040	0.56	34
2	4-甲基-3-戊烯-2 酮 3-penten-2-one,4-methyl	11.407	0.060	0.84	31
3	1-戊烯-3-醇 1-penten-3-ol	12.065	0.176	2.47	15
4	庚醛 heptanal	12.842	0.495	6.94	3
5	D-柠檬烯 D-limonene	13.200	0.101	1.42	25
6	E-2-己醛 E-2-hexanal	13.905	0.043	0.60	34
7	α-蒎烯 α-pinene	14.168	0.056	0.78	32
8	3-蒎烯 3-carene	14.694	0.100	1.40	26
9	1-戊醇 1-pentanol	15.160	0.315	4.42	6
10	辛醛 octanal octanal	16.092	0.054	0.76	33
11	E-乙酸-3-己烯酯 3-hexen-1-ol,acetate,[E]	16.821	0.147	2.06	19
12	E-2-戊烯-1-醇 E-2-penten-1-ol	17.251	0.069	0.97	30
13	6-甲基-5-庚烯-2 酮 5-hepten-2-one,6-methyl	17.562	0.087	1.22	29
14	1-己醇 1-hexanol	18.470	0.163	2.28	17
15	顺-3-己烯-1-醇 Z-3-hexen-1-ol	19.450	0.866	12.14	1
16	反-2-己烯-1-醇 E-2-hexen-1-ol	20.000	0.018	0.25	37
17	顺-氧化芳樟醇 cis-linaloloxide	20.924	0.168	2.35	16
18	乙酸 acetic acid	21.169	0.089	1.25	28
19	反-丁酸-3-己烯酯 butanoic acid,3-hexenyl ester[E]	21.342	0.092	1.29	27
20	反-氧化芳樟醇 trans-linaloloxide	21.820	0.346	4.85	4
21	苯甲醛 benzaldehyde	23.684	0.118	1.65	21
22	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇 1,6-octadien-3-ol,3,7-dimethyl	23.923	0.219	3.07	11
23	1-辛醇 1-octanol	24.915	0.234	3.28	10
24	己酸己酯 hexanoic acid,hexyl ester	25.895	0.108	1.51	24
25	顺-己酸-3-己烯酯 Z-hexanoic acid,3-hexenyl ester	27.306	0.609	8.54	2
26	α-法尼烯 α-farnesene	29.827	0.111	1.56	23
27	水杨酸甲酯 methyl salicylate	31.058	0.178	2.50	14
28	顺-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇 2,6-octadien-1-ol,3,7-dimethyl,Z	31.859	0.117	1.64	22
29	己酸 hexanoic acid	32.516	0.152	2.13	18
30	反-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(反-香叶醇) 2,6-octadien-1-ol,3,7-eimethyl,[E]	33.054	0.341	4.40	7
31	苯甲醇 benzyl alcohol	33.950	0.212	2.97	12
32	苯乙醇 phenylethyl alcohol	35.074	0.257	3.60	9
33	苯酚 phenol	36.831	0.185	2.59	13
34	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二三烯-3-醇(橙花叔醇) 1,6,10-dodecatrien-3-ol,3,7,11-trimethyl	37.428	0.338	4.74	5
35	辛酸 octanoic acid	37.918	0.037	0.52	36
36	顺-甲酸-3-己烯酯 3-hexen-1-ol,formate,Z	39.986	0.140	1.96	20
37	壬酸 nonanoic acid	40.763	0.293	4.11	8
总计			7.134	100	

2.1 醇类

醇类化合物通常带有特殊的花香和果香,其种类和相对含量在各种茶中均较高<sup>[1]</sup>。醇类按结构分为脂肪族、芳香族和萜烯族醇 3 类。信阳毛尖香气成分以醇类为主,共检测出 13 种醇类,主体为脂肪族醇(7 种,25.81%),其中顺-3-己烯-1-醇含量最高,占芳香油总量的 12.14%。绿茶高温杀青会使顺式青叶醇部分挥发,发生异构体化作用,形成反式青叶醇,样品中反-2-己烯-1-醇含量为 0.25%。芳香族醇

类检测出苯甲醇、苯乙醇 2 种,占 6.57%。苯甲醇、苯乙醇是沸点相对较高的芳香族醇类,苯甲醇具有微弱的苹果香,苯乙醇具有柔和、较持久的玫瑰香气。萜烯族醇类具有花香或果实香,沸点较高,对茶香的形成有重要作用。信阳毛尖萜烯族醇类有芳樟醇、香叶醇、橙花叔醇,占 13.85%。含量最高的是具有花木香和水果百合香韵的橙花叔醇,含量占 4.74%。橙花叔醇在乌龙茶及花香型高级名优绿茶中含量较高,其含量的多少与茶香气品质直接相关<sup>[2]</sup>。从试验结果看,车云山

信阳毛尖茶香气品质较优。

## 2.2 酯类化合物

酯类在信阳毛尖芳香油中是含量第二的物质,均为己稀酯类及水杨酸甲酯。呈强烈弥散性水果香味的己酸-3-己烯酯在信阳毛尖中含量较高,占芳香油总量的 8.54%。具有冬青油草香气的水杨酸甲酯及呈生水果和豆香味的己酸己酯在信阳毛尖中检测出。

## 2.3 醛类化合物

醛类是信阳毛尖中含量第三的物质,主要是脂肪族醛类和芳香族醛类,未检测出萜烯族醛。包括庚醛、苯甲醛、正己醛、反-2-己醛、辛醛。含量最高的是具有果子香气的庚醛,占醛类的 66.04%,占芳香油总量的 6.94%。具有苦杏仁气味的苯甲醛占醛类的 15.70%。正己醛在信阳毛尖中的含量占芳香油总量的 0.56%,正己醛是在加工过程中由亚油酸、亚麻酸加氧断裂产生的<sup>[2]</sup>。

## 2.4 酸类化合物

酸类芳香物质在红茶芳香油含量中比例较高,与红茶氧化发酵工序有关。而在绿茶中普遍含量较低,车云山信阳毛尖中共检测出壬酸、己酸、乙酸、辛酸,占芳香油总量的 9.30%。其中高沸点具有椰子香的壬酸比例最高,其他 3 种含量较低。

## 2.5 碳氢化合物

信阳毛尖中的碳氢化合物均为萜烯物质。饱和烃对茶叶香气无多大贡献,不饱和烃则起着重要作用,分别是 *D*-柠檬烯、 $\alpha$ -蒎烯、3-蒎烯、 $\alpha$ -法尼烯。信阳毛尖中含有具松节油及树脂香气的  $\beta$ -蒎烯、具青草香及萜香的  $\alpha$ -法尼烯、具有柠檬香味的 *D*-柠檬烯等 4 种不饱和烃,含量为 5.16%。这些具有树脂香气的萜烯类物质与顺-3-己稀-1-醇一起,使茶叶具有新鲜的植物清香。

## 2.6 其他化合物

酮类化合物通常带有花果香味,茶样中检测出了 4-甲基-3-戊烯-2-酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮,而具有紫罗兰香的  $\beta$ -紫罗酮未检测出。茶叶中的胡萝卜素降解可以产生  $\alpha$ -紫罗酮、 $\beta$ -紫罗酮、环化柠檬醛、二氢猕猴桃内酯等,为绿茶中重要的芳香物质。在绿茶加工过程中,胡萝卜素主要发生了化学氧化降解和热氧化降解,直接化学氧化降解与邻醌物质的氧化相偶联,热氧化裂解主要发生在杀青及干燥工序中。沈生荣等研究认为高温、高湿有利于胡萝卜素的降解<sup>[3-4]</sup>。本试验信阳毛尖茶样中未检测出  $\beta$ -紫罗酮,可能与信阳毛尖茶样杀青与干燥工艺有关,在检测其他信阳毛尖香气成分时,发现审评茶样火工较高的茶叶含有  $\beta$ -紫罗酮。信阳毛尖中检测出具有花香、木香的吡喃型顺-氧化芳樟醇、吡喃型反氧化芳樟醇,占芳香油总量的 4.85%。这 2 种物质对良好香气的形成具有重要的作用。

## 3 结论与讨论

从试验结果来看,车云山信阳毛尖茶香气成分种类丰富,醇类是含量最高的物质,又以芳香族醇、萜烯族醇类及萜烯类物质为主,这可能是车云山茶叶香气高的主要原因。据研究,若低沸点香气成分高,则茶叶青草气明显<sup>[5-6]</sup>。本试验检测信阳毛尖茶中低沸点芳香物质占芳香油总量的 38.86%。其

中顺-3-己烯-1-醇含量很高,占低沸点芳香物质的 31.24%,与其他报道中的有差别<sup>[7-12]</sup>。顺-3-己烯-1-醇是鲜叶中含量最高的芳香物质,沸点较低,绿茶高温杀青会使顺式青叶醇挥发,信阳毛尖样品残留较高青叶醇,原因可能与杀青不足有关。另外,没有发现内酯类化合物。内酯物质在青茶中含量较高,多具有果香、花香、奶香等香气。内酯物质未在鲜叶中发现,乌龙茶、绿茶、红茶等茶类中均检测出内酯物质。二氢海葵内酯(二氢猕猴桃内酯)是绿茶中常见的内酯物质,为胡萝卜素氧化降解后进一步脱羧形成的成分<sup>[2]</sup>,本试验茶样未检测出,可能与胡萝卜素热转化的程度有关。叶国注等研究了绿茶复火过程中香气的形成和变化,发现复火中绿茶主要香气成分略有减少,形成吡咯、吡嗪、吡喃等物质<sup>[13-14]</sup>。在本试验茶样中未检测出热物理化学反应生成的吡嗪、吡咯等焦糖香物质,可能也与干燥程度有关。

本试验仅采用车云山 4 月 12 日一芽二叶有性系信阳群体种所制信阳毛尖茶为对象研究香气组成,今后可以扩大调查范围,对其他著名产地如黑龙潭、白龙潭等地制信阳毛尖茶进行进一步检测,以了解不同产地信阳毛尖茶香气品质差异。

致谢:试验过程中得到了中国农业科学院茶叶研究所生化研究室的帮助,谨致谢忱。

## 参考文献:

- [1] 浙江大学 CARD 中国农业品牌研究中心,中国茶叶品牌价值评估课题组. 企业产品品牌价值评估报告:2009—2013[J]. 中国茶叶,2013(5):4-19.
- [2] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 3 版. 北京:中国农业出版社,2007:47.
- [3] 沈生荣,杨贤强. 不同等级龙井茶香气成分的研究[J]. 福建茶叶,1989(4):25-30.
- [4] 杨伟祖,谢刚,王保兴,等. 烟草中  $\beta$ -胡萝卜素的热裂解产物的研究[J]. 色谱,2006,24(6):611-614.
- [5] Kobayashi A. Various teas: their aroma characters and analysis[J]. Foods&Food Ingredients,1995,163:70-78.
- [6] 田中伸三. 釜炒茶香气成分在制造过程中的变化[J]. 茶叶研究报告,1982,55:141.
- [7] 陈昌辉,齐桂年,黄烈平. 高香绿茶香气成分的 GC-MS 分析[J]. 西南农业学报,2010,23(6):2151-2154.
- [8] 龚自明,王雪萍,高士伟. 湖北地方名优绿茶香气组分的 GC-MS 分析[J]. 湖北农业科学,2009,48(7):1738-1742.
- [9] 窦宏亮,李春美,乔宇,等. 炒青绿茶香气成分的 GC-MS 分析[J]. 食品科学,2007,28(5):258-261.
- [10] 叶乃兴,杨广,郑乃辉,等. 烘青茶坯香气成分的 SPME/GC-MS 分析[J]. 福建农林大学学报:自然科学版,2006,35(2):165-168.
- [11] 戴淑君,龚淑英. 名优绿茶香气成分组成分析[D]. 杭州:浙江大学,2008:52.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 李拥军,施兆鹏. 炒青绿茶加工中香气的动态变化[J]. 茶叶科学,2001,21(2):124-129.