

张红梅,张义俊,王显锋,等.不同等级信阳毛尖茶香气成分分析[J].江苏农业科学,2014,42(12):329-332.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.12.112

不同等级信阳毛尖茶香气成分分析

张红梅,张义俊,王显锋,何玉静,陈新昌

(河南农业大学机电工程学院,河南郑州 450002)

摘要:为分析不同等级信阳毛尖茶香气成分的差异,采用SDE法提取4个等级的信阳毛尖的香气物质,应用气谱-质谱联用分析信阳毛尖香气成分。试验结果表明,在鉴定出的香气化合物中含量比较多的依次为:十六酸、十四酸、十二酸、芳樟醇、香叶醇、亚油酸、亚麻酸甲酯、橙花叔醇、叶绿醇、邻苯二甲酸二异丁酯。信阳毛尖茶叶等级越高,香气物质中香叶醇、橙花叔醇、顺-茉莉酮和 β -紫罗酮的含量也越高。

关键词:信阳毛尖;茶;气相色谱-质谱法;香气成分;常压水蒸气蒸馏萃取法

中图分类号: TS207.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)12-0329-03

茶叶香气是决定茶叶品质的重要因素之一,对香气组分的分离分析一直是茶叶科研领域的重要研究内容。受惠于现代色谱技术的飞速发展,已经从茶叶中分离鉴定700余种香气成分。任何一种茶叶的香气都是其所含芳香物质以不同浓度组合的综合反映,所以茶叶香气物质是研究茶叶品质的主要内容之一。对香气研究的第一步就是香精油的提取制备,它是香气组分定性定量分析的基础。但茶叶中香气组分含量低,不稳定,易挥发,而且在分离制备过程中易发生氧化、基因转移、缩合、聚合乃至光化学反应,使提取的香精油不能很好地反映茶叶本身的香气特征,不能正确反映茶叶的品质^[1]。常压水蒸气蒸馏并萃取法(simultaneous distillation extraction 简称SDE)是目前茶叶香气全组分分析中最广泛的制样方法。SDE法的优点是蒸馏和萃取同时进行,萃取效率高,操作简单,需分析样品数量少,仅数十克样品就可以得到足以供气相色谱检测的精油量^[1-2]。

目前对茶叶香气成分的分离分析大都采用了气相色谱分析方法GC/MS。汪厚银等采用GC/MS技术对西湖龙井茶特征香气成分进行了分析^[3]。王力等采用顶空固相微萃取-气质联用法分析比较了白毫银针和白牡丹2种典型白茶及同一品种鲜叶制成的绿茶、红茶的香气成分,结果表明,白茶与绿茶、红茶在香气组成上存在明显差异^[4]。唐一春等采用SDE法提取佛香茶香精油,用GC/MS法分析了佛香茶的香气组成,共鉴定出30种香气成分^[5]。朱旗等以绿茶为原料,对SDE、HAS和VDE3种方法提取的香精油进行了GC/MS分析,结果表明,3种方法提取的香精油检测结果差异较大^[6]。霍权恭等采用SDE提取信阳毛尖茶叶的挥发性成分,用气质联用仪及SE254和强极性BPX70毛细色谱柱进行分离分析比较,发现中等极性SE254毛细色谱柱分离效果较好。同时对信阳毛尖夏茶与春茶在香气成分上的差异^[7]。杨京

对不同级别、不同季节信阳毛尖的主要生化成分进行系统研究,对储藏过程中香气成分的变化进行了系统研究^[8-9]。孔维婷等研究了固相微萃取技术萃取信阳毛尖香气成分的最佳技术参数,并与GC/MS联用分析了信阳毛尖香气组成及其特征成分^[10]。

对不同等级信阳毛尖茶香气成分的研究还鲜见报道,为了揭示不同等级信阳毛尖茶的香气特征,本试验采用SDE法提取4个等级的信阳毛尖茶香精油,并对香精油进行GC/MS分析,以便了解茶叶品质和香气物质含量,为茶叶品质构成及标准化等级分级奠定基础。

1 材料与与方法

1.1 试验材料

茶叶样品选自河南信阳同一茶园和采用同一加工工艺加工的信阳毛尖炒青茶,共有4个品质等级,4个等级茶叶为2011年春季采摘,根据鲜叶进行分级,1级1芽2叶初展占90%以上;2级1芽1、2、3叶占85%以上;3级1芽1、2、3叶占75%以上;4级1芽1、3叶占70%以上。4个等级分别命名为11T1、11T2、11T3和11T4,其中11T1为1级茶叶、11T2为2级茶叶、11T3为3级茶叶、11T4为4级茶叶。

1.2 香精油的提取

取各个茶样50g,粉碎,采用SDE装置,将所取茶样放于2000mL圆底烧瓶中,加入蒸馏水900mL,50mg/kg癸酸乙酯2.0mL,萃取瓶中加入重蒸无水乙醚50mL,水浴45℃,回流萃取40min,回收乙醚经低温冷冻去除水分,浓缩至30 μ L,低温保存在玻璃毛细管内供色谱分析检测。

1.3 香精油的GC/MS分析

采用HP5890II-5972气质联用仪对茶叶样品进行定性分析。色谱柱为HP5(60m \times 0.25mm,0.25 μ m),载气及流速:He,0.8mL/min。进样口温度250℃,传输线温度280℃,离子源温度177℃,升温程序为在50℃停留5min;以5℃/min的速度升至120℃,停留5min;再以5℃/min的升温速度升至180℃,停留5min;以6℃/min的升温速度升至250℃,停留15min。分流比和进样量1:15,2 μ L,电离能为70eV,电离方式为EI,质量数范围为50~500amu。采用

收稿日期:2014-03-12

基金项目:国家自然科学基金(编号:U1304305)。

作者简介:张红梅(1977—),女,河南平舆人,博士,副教授,主要从事茶叶品质检测方法研究。Tel:(0371)63558289;E-mail:hmzh86022625@sina.com。

NIST02 谱库检索定性。

2 结果与分析

对不同等级信阳毛尖明前茶的挥发成分进行分析,得总离子流图,其中茶叶 11T1 挥发性成分总离子流图如图 1 所示。

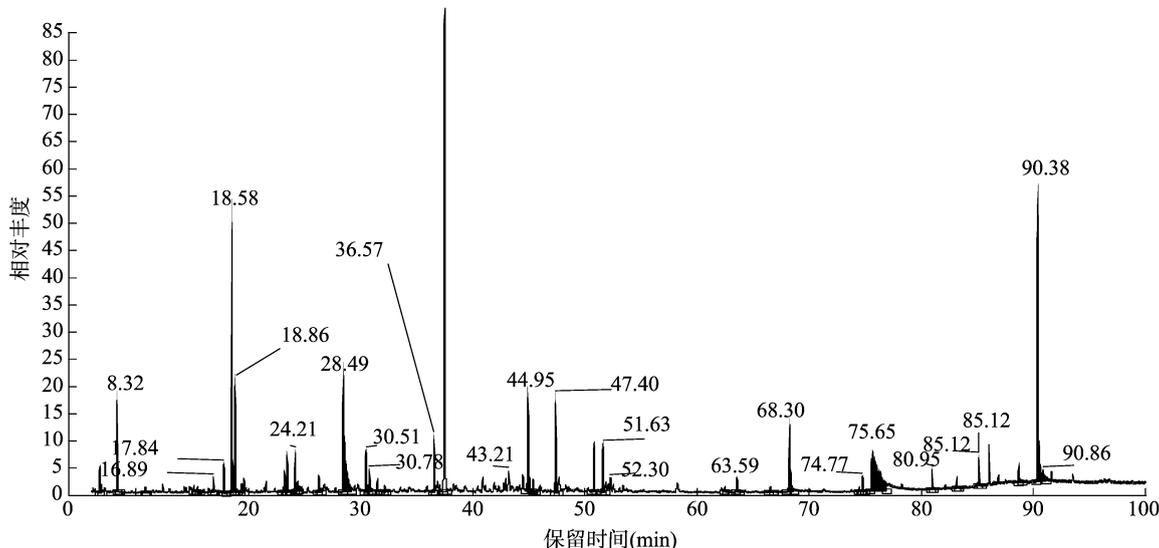


图1 茶叶 11T1 挥发性成分总离子流图

2.1 信阳毛尖中主要挥发物质

从表 1 可以看出,从信阳毛尖明前茶 11T4 中共鉴定出 44 种主要挥发性物质,占挥发油总量的 99.88%;从 11T3 中共鉴定出 41 种主要挥发性物质,占挥发油总量的 86.92%;从 11T2 中共鉴定出 41 种主要挥发性物质,占挥发油总量的 96.6%;从 11T1 中共鉴定出 41 种主要挥发性物质,占挥发油总量的 86.79%。这些挥发性物质包括 10 种醇、4 种醛、7 种酯、4 种酮、8 种酸、2 种未知化合物。在鉴定出的香气化合物中含量比较高的依次为:十六酸、十四酸、十二酸、芳樟醇、香叶醇、亚油酸、亚麻酸甲酯、橙花叔醇、叶绿醇、邻苯二甲酸二异丁酯,4 个品质茶叶的香气物质中,10 种化合物占总检出量分别为 73.45%、68.96%、73.57%、66.56%,是香气的主导成分。这些物质对茶叶香气的形成有着不同的影响,对于形成信阳毛尖茶叶独特的香气起着重要作用。如芳樟醇具有清淡爽快的铃兰香气,香叶醇具有温和、甜的玫瑰花气息,橙花叔醇类似于玫瑰和苹果的微弱花香,具有非常甜美、清新、持久的香气。

2.2 香气成分中主要酸

信阳毛尖茶香气成分中酸的含量较高,11T1 茶中十四酸的含量最高,为 12.00%,其次是十六酸(11.00%)和十二酸(10.66%);11T2 中十六酸含量最高,为 13.00%,其次是十四酸(11.16%)和十二酸(10.92%);11T3 茶中十六酸的含量最高,为 13.26%,其次是十四酸(11.82%);11T4 茶中十六酸的含量最高,为 14.68%,其次是十四酸(12.86%)。这一研究结果与以往学者的研究有所不同。窦宏亮等研究表明,炒青绿茶挥发油中亚油酸含量最多,为 18.9%^[11]。戴素贤等研究表明,苦丁茶香气中含量最高的为十六酸(10.95%)^[12]。周春明等对 4 个品种花香绿茶香气成分分析发现,4 个品种花香绿茶香气成分中,植醇的相对含量都很

高,棕榈酸、亚油酸、亚麻酸的含量较高^[13]。唐一春等用 GC/MS 法分析了佛香茶的香气组成,共鉴定出 30 种香气成分,其主要成分芳樟醇含量最高,其次是 α -松油醇和香叶醇^[5]。郭建华等采用顶空固相微萃取和气质联用法分析了 3 个品种早春绿茶的香气成分,分析结果表明 3 个茶样的香气成分主要以醇类化合物为主,含量最高的是芳樟醇^[4]。杨京等采用连续蒸馏萃取和气质联用法对信阳毛尖茶储藏期间茶香气的变化进行研究,结果表明新春茶中含量最高的是邻苯二甲酸二异丁酯,为 26.01%^[8]。陈昌辉等采用 SDE 结合气相色谱法,分析了高香绿茶的香气组成成分,结果表明植醇含量最高,为 49.88%^[15]。

高,棕榈酸、亚油酸、亚麻酸的含量较高^[13]。唐一春等用 GC/MS 法分析了佛香茶的香气组成,共鉴定出 30 种香气成分,其主要成分芳樟醇含量最高,其次是 α -松油醇和香叶醇^[5]。郭建华等采用顶空固相微萃取和气质联用法分析了 3 个品种早春绿茶的香气成分,分析结果表明 3 个茶样的香气成分主要以醇类化合物为主,含量最高的是芳樟醇^[4]。杨京等采用连续蒸馏萃取和气质联用法对信阳毛尖茶储藏期间茶香气的变化进行研究,结果表明新春茶中含量最高的是邻苯二甲酸二异丁酯,为 26.01%^[8]。陈昌辉等采用 SDE 结合气相色谱法,分析了高香绿茶的香气组成成分,结果表明植醇含量最高,为 49.88%^[15]。

2.3 信阳毛尖中醇与品质的关系

试验结果表明,信阳毛尖茶香气物质中香叶醇、橙花叔醇、顺-茉莉酮和 β -紫罗酮与茶叶品质等级正相关,如图 2 所示,茶叶等级越高这些物质的含量也越高,这一结果和其他学者研究类似。高丽萍等认为绿茶香气中的物质香叶醇、顺-茉莉酮 + β -紫罗酮、橙花叔醇含量与品质呈正相关^[16]。霍权恭等对比了信阳毛尖夏茶和春茶在香气成分上的差异,信阳毛尖春茶挥发性成分中橙花叔醇的含量为夏茶的 3 倍,春茶中的顺-茉莉酮和 β -紫罗酮的含量均高于夏茶^[17]。杨京等对信阳毛尖茶储藏期间茶香气的变化进行研究,结果表明新春茶中顺-茉莉酮及橙花叔醇的含量均高于冷藏春茶,顺-茉莉酮及橙花叔醇这 2 种物质的含量与茶叶等级呈正相关,它们的含量大幅下降或消失说明储藏 1 年的信阳毛尖春茶香气已经劣变^[15]。

3 结论

对 4 个等级的信阳毛尖茶的香气分析鉴定结果表明,在鉴定出的香气化合物中,含量比较高的依次为:十六酸、十四

表 1 不同等级信阳毛尖茶挥发成分含量

编号	化合物	11T4	11T3	11T2	11T1
1	3-己烯醇	0.17	0.06	0.27	0.15
2	庚醛	0.35	0.23	0.51	0.34
3	苯甲醛	0.07	0.02	0.07	0.04
4	苯甲醇	0.25	0.13	0.20	0.37
5	苯乙醛	0.12	0.06	0.08	0.04
6	未知	0.07	0.03	0.06	0.04
7	未知	0.24	0.13	0.27	0.12
8	顺- α , α -5-三甲基-5-乙烯基四氢吡喃-2-甲醇	0.29	0.16	0.36	0.21
9	芳香醇	2.40	1.41	2.50	1.55
10	壬醛	0.90	0.67	1.03	0.64
11	苯乙醇	0.33	0.18	0.21	0.13
12	2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-吡喃-3-醇	0.43	0.40	0.39	0.22
13	亚甲基-1H-茛	0.33	0.17	0.49	0.29
14	辛酸	0.14	—	—	—
15	CAS98-55-5	0.42	0.27	0.50	0.28
16	水杨酸甲酯	0.10	0.07	0.09	0.07
17	芳樟醇	10.35	10.29	10.46	10.20
18	香叶醇	2.48	3.29	3.58	3.73
19	2-甲基萘	0.30	0.18	0.53	0.28
20	吡啶	0.22	0.09	0.16	0.21
21	2471-83-2	0.12	0.07	0.19	1.00
22	4-2-烯基-2-甲氧基苯酚	0.17	0.05	0.09	0.06
23	癸酸	1.35	—	—	—
24	CAS31501-11-8	0.27	0.32	1.20	0.35
25	483-76-1	0.58	0.82	1.10	0.82
26	十二酸甲酯	0.32	0.10	0.30	0.09
27	橙花叔醇	6.50	6.52	7.06	7.67
28	十二酸	10.05	9.10	10.92	11.00
29	顺-茉莉酮	1.27	1.40	1.71	2.34
30	β -紫罗酮	1.35	1.42	1.59	1.89
31	十四酸甲酯	2.84	2.15	2.10	2.20
32	十四酸	12.86	11.82	11.16	12.00
33	三甲基-2-十五烷酮	1.61	0.14	0.19	0.04
34	十五酸	0.45	0.13	0.28	0.12
35	十六酸甲酯	3.28	0.24	0.21	0.04
36	十六酸	14.68	13.26	13.00	10.66
37	亚油酸甲酯	2.80	2.91	3.32	4.04
38	邻苯二甲酸二异丁酯	2.61	3.45	3.69	3.61
39	叶绿醇	3.24	5.38	7.90	1.99
40	亚油酸	5.70	1.33	1.37	1.50
41	亚麻酸甲酯	4.98	4.32	4.43	4.20
42	十八酸	0.29	0.04	—	—
43	二十四碳烷	0.15	0.42	0.44	0.11
44	丁基噁唑-2,4-二酮(芥酸酰胺)	2.45	3.69	2.59	2.15

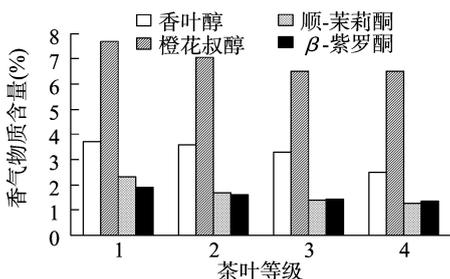


图 2 几种香气物质含量与茶叶品质等级的关系

叶绿醇、邻苯二甲酸二异丁酯。在香气物质中,4 个品质的茶叶中 10 种化合物占总检出量的比例分别为 73.45%、68.96%、73.57%、66.56%,是香气的主导成分。与信阳毛尖茶品质呈正相关的香气物质为香叶醇、橙花叔醇、顺-茉莉酮和 β -紫罗酮,随茶叶等级的增加这些物质的含量也增加。此外,本研究还显示信阳毛尖茶香气成分中酸的含量较高。

参考文献:

- [1] 郑鹏程, Fang S H. 茶叶香精油的提取制备方法[J]. 中国茶叶加工, 2008(2): 39-41.

蒋宝南,刘腾飞,单建明,等. QuEChERS - GC/ μ ECD 法测定土壤中的毒死蜍残留量[J]. 江苏农业科学,2014,42(12):332 - 335.
doi:10. 15889/j. issn. 1002 - 1302. 2014. 12. 113

QuEChERS - GC/ μ ECD 法测定土壤中的毒死蜍残留量

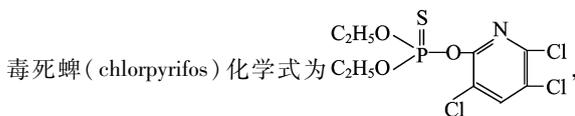
蒋宝南¹, 刘腾飞², 单建明¹, 谢修庆³

(1. 苏州农业职业技术学院,江苏苏州 215008; 2. 江苏太湖地区农业科学研究所,江苏苏州 215155;
3. 江苏省连云港市农产品质量监督检验测试中心,江苏连云港 222003)

摘要:建立了一种通过改进的 QuEChERS 样品预处理方法和气相色谱-微池电子捕获检测器(GC/ μ ECD)法快速测定土壤中毒死蜍残留量的分析方法,样品用含 0.1% 乙酸的乙腈超声提取,用适量 *N*-丙基乙二胺(PSA)和 C_{18} 填料净化,GC/ μ ECD 检测,外标法定量。结果表明,毒死蜍的响应在 0.005 ~ 5.000 mg/L 质量浓度范围内线性良好,相关系数 *r* 大于 0.99,在 0.01 ~ 0.50 mg/kg 添加水平范围内,平均回收率为 79.52% ~ 95.59%,*RSD* 为 2.03% ~ 6.92%,检出限(LOD)为 0.000 4 mg/kg,定量限(LOQ)为 0.005 mg/kg,基质效应对定量结果的影响可忽略不计。该方法操作简单,灵敏度高,干扰少,分析成本低,节省溶剂,能够满足土壤中毒死蜍残留检测的要求。

关键词: QuEChERS; GC/ μ ECD; 土壤; 毒死蜍; 残留量; 测定方法

中图分类号: O657.7⁺1; TQ450.3⁺63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002 - 1302(2014)12 - 0332 - 04



化学名称 *O,O*-二乙基-*O*-(3,5,6-三氯-2-吡啶基)硫代磷酸酯,是一种高效、广谱、中等毒性的有机磷杀虫剂、杀螨剂,具有触杀、胃毒和熏蒸的作用,广泛用于农业、家庭卫生以

及地下害虫的防治^[1]。毒死蜍在我国作为无公害农药推广使用,是取代甲胺磷、甲基对硫磷等高毒禁用农药的重要品种,生产规模和使用量正在迅速增加^[2]。作为一种高效杀虫剂,它的作用是被广泛认可的。但是,毒死蜍的毒性对环境生物、土壤和水环境质量造成的隐患也是不容忽视的。据报道,毒死蜍是可疑的环境内分泌干扰物质,低剂量(μ g/L 至 ng/L 级)时具有内分泌干扰作用,可对生物体内分泌系统、呼吸系统、神经系统或免疫系统造成危害^[3-4]。毒死蜍还与癌症的发生有关,长期接触可能会增加患肺癌的概率^[5-6]。毒死蜍在自然条件下降解较慢,半衰期从几天到几百天不等^[7],进入土壤中会产生一定累积,一方面对土壤生态系统造成直接污染,另一方面易被农作物吸收,通过食物链的富集对人畜健康产生威胁。残留在土壤中的毒死蜍还具有淋溶性^[8],易通过渗漏、径流对地下水和地表水造成污染,在自然水体中含量达到 5 μ g/L 时就会严重威胁鱼类的生存^[9]。随着毒死蜍用

收稿日期:2014 - 03 - 06

基金项目:江苏省农业科技自主创新资金[编号: CX(13)5076];江苏太湖地区农业科学研究所基金(编号:1309);江苏省苏州市科技基础设施建设项目(编号:SZP201205)。

作者简介:蒋宝南(1973—),女,江苏海门人,农艺师,从事环境监测与土壤肥料研究。Tel: (0512) 66098501; E-mail: 292702920@qq.com。

[2] Rawat R, Gulati A, Babu G K, et al. Characterization of volatile components of Kangra orthodox blacktea by gas chromatography - mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2007, 105(1): 229 - 235.

[3] 汪厚银,李 志,张 剑,等. 基于气质联用/气相色谱-嗅觉测定技术的西湖龙井茶特征香气成分分析[J]. 食品科学, 2012, 33(8): 248 - 251.

[4] 王 力,蔡良绥,林 智,等. 顶空固相微萃取-气质联用法分析白茶的香气成分[J]. 茶叶科学, 2010, 30(2): 115 - 123.

[5] 唐一春,包秀秀,刘德和. 佛香茶香气成分的研究[J]. 云南农业大学学报, 2001, 16(1): 39 - 41.

[6] 朱 旗,施兆鹏,任春梅. 绿茶香气不同提取方法的研究[J]. 茶叶科学, 2001, 21(1): 38 - 43.

[7] 霍权恭,杨 京,刘钟栋,等. 信阳毛尖茶叶挥发性成分 GC/MS 分析[J]. 中国农学通报, 2005, 31(7): 108 - 110.

[8] 杨 京. 信阳毛尖风味成分的研究[D]. 郑州: 郑州工程学院, 2002.

[9] 杨 京,刘钟栋,陈肇铤,等. 信阳毛尖储藏期间茶香气的变化

[J]. 郑州工程学院学报, 2002, 23(2): 1 - 4.

[10] 孔维婷,刘建军,刘辉清. 固相微萃取与气相色谱-质谱联用分析信阳毛尖香气成分[J]. 食品科学, 2012, 33(12): 185 - 189.

[11] 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.

[12] 戴素贤,谢赤军,袁学培,等. 苦丁茶香气的化学组成[J]. 华南农业大学学报, 1998, 19(1): 71 - 75.

[13] 周春明,袁海波,秦志荣,等. 花香绿茶的香气成分分析[J]. 广州食品工业科技, 2004, 20(2): 101 - 104.

[14] 郭建华,张兰兰,边金霖,等. 3 个品种早春绿茶主要香气成分的比较[J]. 福建农林大学学报:自然科学版, 2011, 40(6): 590 - 594.

[15] 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.

[16] 高丽萍,夏 涛. 茉莉花香气形成机理及其影响因素初探[J]. 茶业通报, 2000, 22(3): 13 - 16.

[17] 霍权恭,杨 京,刘钟栋,等. 信阳毛尖茶叶挥发性成分 GC/MS 分析[J]. 中国农学通报, 2005, 21(7): 108 - 110.