

# 炒青绿茶香气成分的 GC-MS 分析

窦宏亮, 李春美\*, 乔宇, 顾海峰, 周丽明

(华中农业大学食品科技学院, 湖北 武汉 430070)

**摘 要:** 以无水乙醚作为萃取溶剂, 采用 SDE 法并结合气相色谱-质谱联用技术分析了炒青绿茶香气的化学组成, 结果在绿茶精油的 101 个色谱峰中分离鉴定了 90 种挥发性成分, 占该精油总量的 96.6%, 其主要成分为亚油酸、芳樟醇、十六酸、香叶醇、亚油酸甲酯、橙花叔醇、顺-7, 10-十六碳二烯醛、4-氨基苯甲醇、 $\alpha$ -萜烯烯烯、棕榈酸甲酯, 检出的组分中有些尚未见有文献报道。

**关键词:** 炒青绿茶; 挥发油; 香气成分; GC-MS 分析

## Study on Aromatic Components Analysis of Roasted Green Tea by GC-MS

DOU Hong-liang, LI Chun-mei\*, QIAO Yu, GU Hai-feng, ZHOU Li-ming

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Aromatic components of the roasted green tea were assayed by simultaneous distillation and extraction (SDE) with gas chromatogram-mass spectrum methods. Ninety-one volatile constituents were identified to account for 96.6% in total aromatic components. The major constituents are 9, 12-octadecadienoic acid, linalool, hexyldecanoic acid, geraniol, linoleic acid methyl ester, nerolidol, cis, cis-7, 10, -hexadecadiene, 4-amino-benzenemethanol,  $\alpha$ -cubebene and hexadecanoic acid methyl ester, respectively. Some constituents are identified for the first time.

**Key words** roasted green tea; volatile oil; aromatic components; GC-MS

中图分类号: Q657.63

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)05-0258-04

茶叶的香气是衡量茶叶品质的重要因素, 也是鉴别茶叶品种的主要指标。国内外对于茶叶香气的研究一直比较活跃, 已有 80 多年的历史<sup>[1]</sup>。炒青是我国主要绿茶品种之一, 对其香气成分的研究已有文献报道。1980 年小官充子等研究了我国碧螺春、黄山毛峰茶的香气特征, 1983 年 Kawakami 等研究了我国传统名茶龙井茶的香气成分<sup>[2]</sup>。曾晓雄等亦定性、定量分析了炒青绿茶的香气成分<sup>[3]</sup>。然而每位研究者对炒青绿茶香气成分的研究结果不尽相同。因为不同品种的绿茶即使同一品种由于茶树的生长环境, 气候土壤, 采摘季节, 加工条件等诸多因素的不同, 其香气成分的组成及含量亦会有所不同, 每种茶都具有自身的香气特点<sup>[4]</sup>。本实验以华中农业大学特产的炒青绿茶为原料对其香气成分的组成及相对含量进行了分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与材料

Trace 2000 气相色谱-质谱联用仪 Finnigan 公司。

无水乙醚为分析纯, 且经过重蒸。炒青绿茶 华中农业大学园艺园林学院。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 乙醚的纯化<sup>[5]</sup>

取 500ml 无水乙醚加入 15ml 20% FeSO<sub>4</sub> 的水溶液及 5ml 1:1 的硫酸, 再加入 80ml 蒸馏水, 振荡洗涤并除去水层, 重复洗至除尽过氧化物为止(用 2% KI 检查无色), 重蒸后备用。

#### 1.2.2 精油的制备

采用同时蒸馏萃取法(simultaneous distillation and extraction, SDE)。

将所取茶样放于 1000ml 圆底烧瓶中, 加入沸腾蒸馏水 800ml, 保持微沸。萃取瓶中加入重蒸无水乙醚 50.0ml, 水浴 40℃, 回流萃取 1h, 萃取液中加入无水硫酸钠脱水, 然后过滤, 进行 KD 浓缩至 0.2ml, 供 GC-MS 分析用。

#### 1.2.3 色谱分析条件

色谱柱: Rtx-5 (30m × 320μm × 0.25μm nominal) 弹

收稿日期: 2006-04-30

\*通讯作者

基金项目: IFS 基金项目 (E/3657)

作者简介: 窦宏亮 (1979-), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。

性石英毛细管柱;柱温 40℃保持 2min,以 2℃/min 升至 110℃保持 2min,然后以 3℃/min 升至 170℃保持 2min,再以 4℃/min 升至 220℃保持 2min,最后以 10℃/min 升至 260℃保持 5min;进样口温度 250℃;载气 He;不分流进样;进样量 1 μl。

MS 条件:电离方式 EI;电子能量 70eV;灯丝发热电流 0.25mA;电子倍增器电压 1000V;离子源温度 200℃;接口温度 250℃;扫描速度全程 (40~400) amu/s。

#### 1.2.4 萜烯指数的计算<sup>[6-7]</sup>

根据下式计算萜烯指数

$$\text{萜烯指数} = \frac{\text{芳樟醇及其氧化物}}{\text{芳樟醇及其氧化物} + \text{香叶醇}}$$

式中,各物质均为相对含量。

#### 1.2.5 谱图分析

定性:由 GC-MS 分析得到的质谱数据经计算机在 NIST 标准谱库的检索及参照已发表的质谱资料<sup>[6-15]</sup>,鉴

定大部分峰。

定量:用峰面积归一化法算出各成分的相对含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 绿茶香气成分的分析

绿茶香气浓缩物总离子流色谱图(TIC)如图 1 所示,定性定量见表 1。

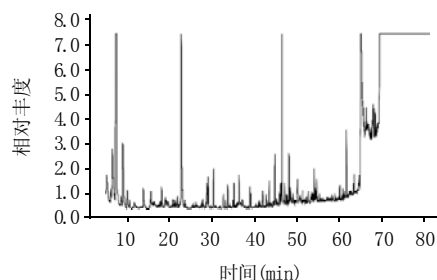


图 1 炒青绿茶香气成分总离子流色谱图(TIC)

Fig.1 Total ion chromatogram of aroma compounds of roasted green tea

表 1 炒青绿茶香气成分及其相对含量

Table 1 Aroma compounds and relative concentrations for each compound of roasted green tea

峰号	化合物中文名称	化合物英文名称	化合物分子式	含量(%)
1	2-乙氧基丙醇	2-ethoxy-1-propanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0.06
2	乳酸	lactic acid	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	0.63
3	2-异丙氧基醇	2-isopropoxy ethanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0.57
4	5-异亚丙基-1,3-环戊二烯	5-isopropylidene-1,3-cyclopentadiene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0.44
5	乙苯	ethylbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	0.20
6	3-庚烯醇	3-hepten-1-ol	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	0.04
7	苯甲酰甲醛	phenylglyoxal	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1.07
8	茨烯醇	camphenol	C <sub>2</sub> H <sub>16</sub> O	1.11
9	2,6-二氧杂三环[3.3.2.0(3,7)]癸烯	2,6-dioxatricyclo[3.3.2.0(3,7)]dec-9-ene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	0.10
10	环庚三烯	tropilidene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0.36
11	7-环外乙烯基-二环辛烯	7-exo-ethenyl-bicyclo[4.2.0]oct-1-ene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0.09
12	4-氨基苯甲醇	4-amino-benzenemethanol	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N O	2.25
13	芳樟醇氧化物 I	linalool oxide I	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	0.79
14	顺,顺-5,8,10-十一碳三烯-3-醇	(5E,8E)-5,8,10-undecatrien-3-ol	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	0.06
15	3,7-二甲基-辛醇	3,7-dimethyl-1-octanol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	1.04
16	芳樟醇氧化物 II	linalool oxide II	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	1.25
17	反-3-环丙基-7-羟甲基-二环[4.1.0]庚烷	trans-3-cyclopropyl-7-hydroxymethyl-bicyclo[4.1.0]heptane	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	0.10
18	α-松油醇	α-terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1.02
19	1R-α-蒎烯	1R-α-Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.29
20	芳樟醇	linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	11.67
21	2,6,6-三甲基-2-环己烯-甲醛	2,6,6-trimethyl-2-cyclohexene-1-carboxaldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.28
22	萘	naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0.39
23	n-戊基苯	n-amylnbenzene	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	0.12
24	萸	azulene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0.36
25	间-4,8-孟烯	m-mentha-4,8-diene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0.27
26	2-萜烯醛	2-carene-10-al	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	1.23
27	α-环柠檬醛	α-cyclocitral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.49
28	香叶醇	geraniol	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	3.68
29	顺-Z-α-防风根烯环氧化物	cis-Z-α-bxisabolene epoxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0.35
30	4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯基)-2-戊酮	4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-2-butanone	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	0.17
31	1-甲基萘	1-methylnaphthalene	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	0.15
32	4,4,6-三甲基-2-环己烯酮	4,4,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-one	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	0.18

(续表1)

峰号	化合物中文名称	化合物英文名称	化合物分子式	含量(%)
33	吡啶	indole	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	1.12
34	1-戊基-2-丙基-环戊烷	1-pentyl-2-propylcyclopentane	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	0.02
35	2-甲基萘	2-methylnaphthalene	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	0.13
36	α-异佛尔酮	α-isophorone	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	0.56
37	α-紫罗兰酮	α-lonone	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	0.70
38	β-紫罗兰酮	β-lonone	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	1.21
39	罗汉柏烯	thujopsene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.06
40	α-亚环柠檬基丙酮	α-cyclocitrylideneacetone	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	0.17
41	1,2-二丁烯苯	1,2-bis(1-buten-3-yl)-benzene	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub>	0.11
42	顺式香叶基丙酮	cis-geranylacetone	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	0.58
43	反-α-紫罗兰酮	trans-α-lonone	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	1.24
44	α-金合欢烯	α-farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.29
45	丁基化羟基甲苯	butylatedhydroxytoluene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0.06
46	δ-杜松烯	cadinadiene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.32
47	雪松烯	cedrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.02
48	大根香叶烯	germacrene D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.33
49	新异异长叶烯-8-醇	neoisolongifolene-8-ol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	1.56
50	ζ-榄香烯	ζ-elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.21
51	芴	fluorene	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	0.31
52	喇叭烯氧化物-(II)	ledeneoxide-(II)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0.33
53	二十烷	eicosane	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0.69
54	洋常春藤醇	falcarinol	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O	0.73
55	咕吧烯	copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.6
56	α-华澄茄烯	α-cubebene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.96
57	α-杜松醇	α-cadinol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	1.42
58	顺-13-十八烯醛	cis-13-octadecenal	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	0.15
59	兰桉醇	globulol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.65
60	1-戊基-环己烯	1-pentyl-1-cyclohexene	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	0.18
61	反-2-十八烯醇	E-2-octadecadecen-1-ol	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	0.06
62	橙花叔醇	nerolidol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	3.27
63	7-甲基-十五烷	7-methyl-pentadecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0.04
64	菲	phenanthren	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	0.51
65	蒽	anthracene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	0.43
66	肉豆蔻酸异丙酯	isopropylmyristate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.10
67	2-甲基-7-戊基-二环[4.1.0]庚烷	2-methyl-7-penty-bicyclo[4.1.0]heptane	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub>	0.01
68	2,10-二甲基-9-十一碳烯醇	2,10-dimethyl-9-undecenol	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	0.56
69	2-氧代肉豆蔻酸乙酯	2-oxo-tetradecanoicacid, ethylester	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	0.42
70	Z-10-十五烯醇	Z-10-pentadecen-1-ol	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	0.13
71	邻苯二甲酸二丁酯	dibutylphthalate	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0.69
72	顺,顺-7,10-十六碳二烯醛	cis,cis-7,10-hexadecadiena	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O	3.12
73	反-15-十七烯酸	E-15-heptadecenoicacid	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.41
74	异香树烯环氧化物	isoaromadendrene epoxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0.17
75	棕榈酸甲酯	hexadecanoic acid,methyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1.84
76	十六酸	hexyldecanoicacid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	8.16
77	二环[3.1.0]己烯-2-十一烷酸甲酯	bicyclo[3.1.0]hexane-2-undecanoicacid, methylester	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.13
78	雌三烯醇	estra-1,3,5(10)-trien-17α-ol	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O	0.64
79	棕榈酸异丙酯	isopropylpalmitate	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.35
80	棕榈亭	palmitin	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	0.33
81	甘油三亚油酸酯	1-mono-linolein	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	0.15
82	亚油酸甲酯	linoleicacid, methylester	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	4.01
83	黄葵内酯	ambrettolid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.28
84	亚油酸	9,12-octadecadienoicacid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	18.9
85	7,11-十六碳二烯醛	7,11-hexadecadiena	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O	0.15
86	甘油三亚麻酸酯	1-mono-linolenin	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	0.13
87	亚油酸乙酯	ethylloleate	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0.21
88	十八碳烯酰胺	9-octadecenamide	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO	0.54
89	3,17-雄烯二酮	androstan-3,17-dione	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0.51
90	6,9-十八碳二烯酸甲酯	6,9-octadecadienoic acid,methyl ester	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.12

从绿茶中共鉴定出90种主要挥发性化合物(见表1),占挥发油总量的96.6%,其中包括19种醇、19种烯、12种酯、7种醛、9种酮、5种氧化物、5种碳氢化合物、4种酸、7种杂环类化合物、2种含氮化合物、1种其它化合物。在鉴定出的香气化合物中含量较多的前10种化合物依次为:亚油酸18.9%、芳樟醇11.67%、十六酸8.16%、亚油酸甲酯4.01%、香叶醇3.68%、橙花叔醇3.27%、顺-顺-7,10-十六碳二烯醛3.12%、4-氨基苯甲醇2.25%、 $\alpha$ -萜荜烯1.96%、棕榈酸甲酯1.84%,这10种化合物占了检出总量的60.9%,是香气的主导成分。挥发油中有24个化合物的含量超过了检出总量的1%,占挥发油总量的75.5%。这些物质对于茶叶香味的感官感觉有着不同的影响,对于形成绿茶独特的品质起着不同的作用。如芳樟醇具有清淡爽快的铃兰香味, $\alpha$ -松油醇具有丁香香味,香叶醇具有温和调谐的蔷薇香,橙花叔醇具有玫瑰花香等<sup>[8]</sup>。这些物质协合作用,构成了绿茶清新独特,清爽怡人的香型特点。根据竹尾忠一、王华夫<sup>[7]</sup>等香气成分中萜烯指数的计算公式,本绿茶的萜烯指数为0.7737。

### 3 讨论

本实验研究结果表明,选用的绿茶品种的香气成分及组成比例与其它绿茶有所不同。本绿茶中除了含有绿茶特征香气成分,如芳樟醇、橙花叔醇、 $\alpha$ -松油醇等外,还有一些从未在绿茶香气浓缩物中分离鉴定到的成分如新异异长叶烯-8-醇、洋常春藤醇、雌三烯醇、大根香叶烯、兰桉醇、 $\alpha$ -异佛尔酮、喇叭茶烯氧化物—(II)、异香树烯环氧化物、棕榈亭、黄葵内酯等,并且含量较高,但是由于条件限制,未能进一步进行分析与确证。这些物质的存在,可能对本绿茶的赋香有着独特的作用。

本研究结果显示,此绿茶的香气成分中亚油酸含量最高,这在以往的研究中未见报道。邱明华等(2002)研究表明长寿茶精油的主要成分为棕榈酸,且亚油酸含量很多;戴素贤等(1998)研究发现苦丁茶香气成分中亚油酸含量仅次于十六酸;周春明(2004)对四个品种花香绿茶的香气成分进行分析发现亚油酸、棕榈酸的含量都很高,但都不是含量最高的成分。而本绿茶挥发油中以亚油酸含量最多,高达18.9%。亚油酸是人类必需的脂肪酸,具有预防动脉硬化的作用,而且它是C<sub>6</sub>醇的前体,降解后生成的酯和醛是茶叶中重要的香气物质。

此外,本品种绿茶的香气组成中,既有对香气有贡献的成分,也有不利于香气挥发的成分,例如酯类化合物——棕榈酸甲酯、亚油酸甲酯等含量较高,使得

香气挥发度比较低,而在品质上表现为耐冲泡。十六酸的含量太多,对香气的挥发亦有抑制作用。这样,在感官审评上,绿茶便表现出香气纯正而微有花香,耐冲泡,但香气欠高长<sup>[8]</sup>。

萜烯指数由竹尾忠一<sup>[13]</sup>首先提出,用来反映单萜烯醇中的芳樟醇和香叶醇的数量与茶树品系特异性的关系,并以此为标准将红茶香气分类。本绿茶的萜烯指数与其他绿茶不同,例如铁观音和福选9号花香绿茶的萜烯指数分别为0.8279和0.8163<sup>[14]</sup>,佛香茶的为0.8648<sup>[15]</sup>等。这是茶叶品种不同造成的差异,此外与其它绿茶主要香气成分含量的差异,从而构成了其与众不同的香型特征。

实验中茶也被从绿茶挥发性组分中检出,Yamaguchi等首次在绿茶香气中鉴定了萜和1-(或2-)甲基萜。Thutoma(1985)又在罗波斯(Rooibos)茶中检出了萜类,他推断这些化合物可能来源于茶样表面对环境污染物的吸附。王华夫(1989)认为,烟味茶中的萜的来源主要是外来的燃料烟气,并将萜作为绿茶中烟味指标之一。

### 参考文献:

- [1] 山西贞. 茶的香气[J]. 茶叶季刊, 1977: 1.
- [2] 曾晓雄, 汪琢成. 炒青绿茶香气的研究(III)[J]. 茶叶, 1989: 16(4): 60-70.
- [3] 程晓雄, 庞新文, 曾晓雄. 炒青绿茶香气的研究(I)[J]. 茶叶, 1988(2): 21-24.
- [4] 汤坚, 袁淑淑, 王林祥. “无锡毫茶”香气的分析与鉴定[J]. 无锡轻工业学院学报, 1989, 8(2): 21-30.
- [5] 段长强, 等. 化学试剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987: 8-27.
- [6] AISAKA H, KOSUKE M, YAMANISHI T. Comparison of the flavors of Chinese “Kee-mun” black tea and ceylon black tea[J]. Agric Biol Chem, 1978, 42(11): 2157-2159.
- [7] 王华夫, 竹尾忠一, 伊奈和夫. 祁门红茶的香气特征[J]. 茶叶科学, 1993, 13(1): 61-68.
- [8] 安秋荣, 郭志峰. 绿茶挥发性成分的GC-MS分析[J]. 河北大学学报, 1997, 17(3): 34-38.
- [9] 戴素贤, 谢赤军, 袁学培. 苦丁茶香气的化学组成[J]. 华南农业大学学报, 1998(1): 68-72.
- [10] TAGLIOLI V, BAPTISTA J A B, TAVARES J R DA P, CARVALHO R C B. Comparison of catechins and aromas among different green teas using HPLC/SPME-GC[J]. Food Research International, 1998, 31(10): 729-736.
- [11] BILIA A R, FLAMINI G. GC-MS analysis of essential oil of some commercial Fennel teas[J]. Food Chemistry, 2002, 76: 307-310.
- [12] 林正奎, 等. 红碎茶香气化学成分的研究[J]. 茶叶, 1981(2): 17-22.
- [13] 竹尾忠一. 茶树种间香气特征和茶树系统变异同单萜烯醇的关系[J]. 国外农学-茶叶, 1985(1): 13-15.
- [14] 周春明, 袁海波, 秦志荣. 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.
- [15] 唐一春, 包云秀, 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): 39-40.