

# 3 种香型凤凰单丛茶挥发性成分分析

肖 凌, 毛世红, 童华荣\*

(西南大学食品科学学院, 重庆 400715)

**摘 要:** 采用溶剂辅助风味蒸发法提取玉兰香、蜜兰香和桂花香3种香型凤凰单丛茶的挥发性成分, 运用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术结合气相色谱-嗅辨(gas chromatography-olfactometry, GC-O)技术分析其香气组分。通过GC-MS在3种单丛茶中共检测出91种挥发性成分, 共有成分38种, 各茶样均以醇类、酮类和碳氢化合物为主, 但各香型间仍有明显差异。通过GC-O分析共嗅闻出31种活性香气成分, 鉴定出30种, 其主要香气类型表现为花香、甜香、清香、果香。芳樟醇氧化物I、橙花醇、芳樟醇氧化物II和橙花叔醇4种成分在3种单丛茶中相对含量丰富, 嗅闻强度值高, 且呈现出愉快的花香、花香甜香、花香蜜香、清香果香的香气特征, 对凤凰单丛茶香气品质形成有重要作用。

**关键词:** 凤凰单丛茶; 挥发性成分; 溶剂辅助风味蒸发; 气相色谱-质谱法; 气相色谱-嗅辨仪

## Analysis of Volatile Components of Three Types of Fenghuang Dancong Tea

XIAO Ling, MAO Shihong, TONG Huarong\*

(College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

**Abstract:** The volatile components of three types of Fenghuang Dancong tea were extracted using solvent assisted flavor evaporation (SAFE) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-olfactometry (GC-O). A total of 91 volatile components were identified by GC-MS, and 38 of them were common to all samples. Alcohols, ketones and hydrocarbon compounds were the major chemical classes, but there were significant differences in volatile components between the three samples. A total of 31 aroma-active compounds were perceived by GC-O, 30 of which were identified and found to mainly contribute to the floral, sweet, fragrant and fruity aroma. Linalool oxide I, nerol, linalool oxide II and nerolidol, which were abundant in all three tea samples and gave a pleasant aroma with relatively high odor intensity in GC-O, played an important role in the formation of aroma quality of Fenghuang Dancong tea.

**Keywords:** Fenghuang Dancong tea; volatile components; solvent assisted flavor evaporation (SAFE); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); gas chromatography-olfactometry (GC-O)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201820034

中图分类号: TS272

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2018)20-0233-07

引文格式:

肖凌, 毛世红, 童华荣. 3种香型凤凰单丛茶挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2018, 39(20): 233-239. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201820034. <http://www.spkx.net.cn>

XIAO Ling, MAO Shihong, TONG Huarong. Analysis of volatile components of three types of Fenghuang Dancong tea[J]. Food Science, 2018, 39(20): 233-239. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201820034. <http://www.spkx.net.cn>

凤凰单丛茶属乌龙茶类, 是凤凰水仙品种筛选出的优异单株经单独采摘、单独制作得到的茶叶<sup>[1]</sup>。凤凰单丛茶以多香型著称, 传统感官品评将其分为玉兰香、蜜兰香、肉桂香、杏仁香、姜花香、芝兰香、桂花香、茉莉香、黄栀香和夜来香等香型<sup>[2]</sup>。香气是影响茶叶风味和价格的重要因素, 目前对凤凰单丛茶挥发性香气

组分的研究多采用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术, 该方法简便高效, 能对挥发性化合物进行定性定量分析<sup>[3-4]</sup>。然而, 挥发性成分对香气的贡献不仅与含量有关, 还受阈值等因素影响, GC-MS并不能确定对茶叶香气起关键作用的活性香气成分<sup>[5-6]</sup>。气相色谱-嗅辨(gas chromatography-

收稿日期: 2017-07-18

第一作者简介: 肖凌(1992—), 女, 硕士研究生, 研究方向为茶叶生物化学。E-mail: xiao17ling@126.com

\*通信作者简介: 童华荣(1964—), 男, 教授, 博士, 研究方向为茶学与感官科学。E-mail: huart@swu.edu.cn

olfactometry, GC-O) 技术则可将GC的分离能力与人类鼻子的灵敏性结合, 通过专业评价员嗅闻, 确定各化合物对香气的贡献, 找出活性香气成分<sup>[7-8]</sup>。目前, GC-O技术已应用于绿茶、普洱茶、乌龙茶等各类茶叶香气成分的研究<sup>[9-12]</sup>, 但鲜见在凤凰单丛茶中应用的报道。

在对茶叶挥发性成分进行分析时, 挥发性化合物的提取是其分析中的关键步骤, 已有研究报道提取凤凰单丛茶香气的方法, 多采用同时蒸馏萃取(simultaneous distillation extraction, SDE)和顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)<sup>[4,13-15]</sup>。SDE能同时分离浓缩挥发性化合物, 但样品较长时间处于高温高湿环境, 易造成香气成分变化<sup>[16]</sup>; HS-SPME操作相对简便, 但存在萃取纤维头吸附容量有限等问题<sup>[17]</sup>。溶剂辅助风味蒸发(solvent assisted flavor evaporation, SAFE)则是一种较低温条件下提取挥发性物质, 并使提取物表现出样品原有的自然气味的香气提取方法。SAFE的基本原理是利用溶剂在高真空条件下的迅速汽化, 使得目标香气物质蒸发, 与难挥发物质<sup>[18]</sup>分离, 随后通过液氮将挥发性成分冷冻下来。已有研究对比了三者提取效果, 发现SAFE对风味成分的破坏更小, 热敏性物质损失更少<sup>[19-20]</sup>。目前, 已见SAFE运用于红茶和绿茶挥发性成分提取分析中<sup>[21-23]</sup>, 但鲜见在凤凰单丛茶中的应用报道。

本研究采用SAFE提取3种不同香型凤凰单丛茶挥发性成分, 并结合GC-MS和GC-O对其组分进行定性定量分析, 找出活性香气成分, 比较不同香型间的成分差异, 为进一步探究凤凰单丛茶香型划分提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

3种香型凤凰单丛茶样品为2016年春季茶, 产于广东省潮安县凤凰镇凤凰山。样品由专家按照传统感官品评分别定义为玉兰香、蜜兰香和桂花香3种香型。

正构烷烃混合标品( $C_7 \sim C_{30}$ ) 美国Supelco公司; 癸酸乙酯(纯度>99%)、 $\alpha$ -蒎烯(98%) 美国Sigma公司; 己醛(98%)、乙酸丁酯(>99%)、乙基苯(99%)、环己酮(>99%)、己酸(99%)、异佛尔酮(>98%)、正辛醇(99%)、芳樟醇(>98%)、顺-3-己烯基丁酯(>98%)、癸醛(97%)、橙花醇(>98%)、己酸戊酯(>98%)、(Z)-己酸-3-己烯酯(>99%)、顺式茉莉酮(>95%)、十二醇(98%)、 $\beta$ -紫罗酮(>96%)、月桂酸甲酯(>98%)、二氢猕猴桃内酯(>98%)、橙花叔醇(>95%)、肉豆蔻酸甲酯(>98%) 中国Adamas公司;  $\gamma$ -丁内酯(>99%)、 $\alpha$ -松油烯(>90%)、环氧芳樟醇(98%)、二乙二醇丁醚(>98%)、香叶醇(96%)、 $\beta$ -石竹烯(>90%)、

$\alpha$ -紫罗酮(>90%) 日本TIC株式会社; 二氯甲烷(色谱纯) 成都科龙化工试剂厂。

### 1.2 仪器与设备

QP2010Plus GC-MS联用仪、2010ATF GC仪 日本Shimadzu公司; Sniffer 9000嗅辨仪 瑞士Brechtbühler公司; Q-Gard 1超纯水发生器 美国Millipore公司; FA2004A电子天平 上海精天电子仪器有限公司; HH-6数显恒温水浴锅 常州普天仪器制造公司; SAFA装置(定制) 日本Kiriyama制作所; EXT75DX涡轮分子真空泵 英国Edwards公司; HB10旋转蒸发仪 德国IKA公司; HSC-24A氮吹仪 天津恒奥科技发展有限公司。

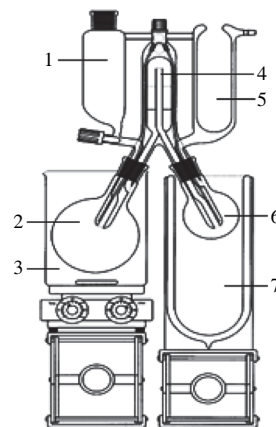
### 1.3 方法

#### 1.3.1 感官审评

按照GB/T 23776—2009《茶叶感官审评方法》中的乌龙茶(盖碗审评法), 由6名具丰富审评经验的评茶师对样品的外形、汤色、香气、滋味、叶底进行审评, 单独打分, 取平均值为最终结果, 加权计算总分, 香气评语由6人讨论得出。

#### 1.3.2 SAFE提取茶叶挥发性成分

精确称取10.000 g粉碎后的茶样(过40目筛), 置于100 mL具塞锥形瓶, 加入40 mL二氯甲烷萃取3 h, 倒出提取液后加入30 mL二氯甲烷萃取13 h, 再次倒出提取液后加入30 mL二氯甲烷萃取1 h, 萃取在室温条件下进行, 3次萃取完成后, 合并提取液, 过滤。将滤液转移至SAFE装置(图1<sup>[18]</sup>)滴液漏斗中, 准确加入100  $\mu$ L质量浓度为86.50 mg/L的癸酸乙酯内标物, 恒温水浴温度为40  $^{\circ}$ C, 在冷阱和保温瓶中加入液氮, 真空泵使系统压力降至 $5 \times 10^{-3}$  Pa, 打开滴液漏斗, 使溶液缓慢滴入蒸馏烧瓶中, 约30 min完成SAFE萃取。接收瓶中的萃取液被旋蒸浓缩至2 mL左右, 再氮吹至0.2 mL, 封口置于-40  $^{\circ}$ C冰箱备用。



1.滴液漏斗; 2.蒸馏烧瓶; 3.恒温水浴;  
4.蒸馏头; 5.冷阱; 6.接受瓶; 7.保温瓶。

图1 SAFE装置示意图

Fig. 1 Schematic of the SAFE equipment

## 1.3.3 GC-MS分析

GC条件：色谱柱为DB-5MS石英毛细管柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）；进样口温度250℃；柱箱升温程序：初始温度40℃，以5℃/min升至130℃，然后以10℃/min升至150℃，再以3℃/min升至180℃，保持1 min，最后以10℃/min升至260℃，保持3 min；载气为氦气（纯度>99.999%）；流速1.0 mL/min；进样量1.0 μL；进样模式不分流。

MS条件：电子电离源；碰撞能量70 eV；离子源温度250℃；接口温度250℃；溶剂延迟时间4 min；质量扫描范围 $m/z$  40~400。

定性定量分析：运用NIST 08s谱库检索GC-MS分析得到的数据，保留匹配度大于70的成分。通过各色谱峰的保留指数与文献中的保留指数对比定性。各组分的保留指数由其保留时间和相邻正构烷烃的保留时间计算得到<sup>[24]</sup>。对凤凰单丛茶香气品质形成有重要作用的挥发性物质通过标准品进一步定性。根据各组分色谱峰面积与癸酸乙酯内标物的峰面积之比进行定量<sup>[25-26]</sup>。运用Excel计算香型相似率<sup>[27]</sup>。

## 1.3.4 GC-O分析

GC条件：色谱柱为RTX-5石英毛细管柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）；进样口温度250℃；氢火焰离子检测器温度260℃；载气为氮气（纯度>99.999%）；流速1.0 mL/min；氢气流量30 mL/min；空气流量300 mL/min；尾吹流量30 mL/min；进样量1.0 μL；进样模式不分流；柱箱升温程序与GC-MS条件一致。

嗅闻条件：GC柱末端分别接氢火焰离子检测器和Sniffer 9000嗅辨仪，分流比为1:1。GC与嗅辨仪间的传输线为内部石英外加不锈钢加热保温管线（80 cm×0.25 mm），加热温度250℃，GC流出物经过空气加湿器流至嗅闻口，Humid Air加湿速率为19.5 mL/min。

选择2名有经验的感官评价员进行凤凰单丛茶嗅闻分析，每人经过至少10 h的正规嗅闻分析训练。嗅闻过程中，评价员需要描述气味物质的香气特征，记录保留时间，并对其强度打分。香气强度采用4点刻度法：0表示未闻到、1表示微弱、2表示中等、3表示较强、4表示极强<sup>[28-29]</sup>。对同一样品，每人做2次平行测定，共4份数据用于统计分析。同一时段至少有2次及以上的相似气味描述记录，则将该组分判定为活性香气成分，其香气强度值为4次记录的平均值。

## 2 结果与分析

## 2.1 凤凰单丛茶感官审评

乌龙茶香气品质以品种特征明显，花香、果香浓

郁，香气优雅纯正为优。3种实验样品的评价结果如表1所示，桂花香茶品质最为突出，香气得分为94分，高于玉兰香茶和蜜兰香茶，且香气呈现明显桂花香特征。从评语看出不同香型茶的香气各有特点，这可能与茶树品种差异、加工工艺不同有关<sup>[13]</sup>。

表1 凤凰单丛茶感官审评结果

Table 1 Results of sensory evaluation of Fenghuang Dancong tea

香型	外形 (20%)	汤色 (5%)	香气 (30%)	滋味 (35%)	叶底 (10%)	总分	香气评语
玉兰香	80	86	88	88	84	86	蜜香、焙烤香、木香
蜜兰香	85	84	92	86	83	87	花香、蜜香、辛香
桂花香	89	87	94	93	88	91	桂花香、蜜香、甜香

## 2.2 凤凰单丛茶挥发性成分鉴定及香型相似率比较

3种香型凤凰单丛茶经SAFE法提取，GC-MS分析，共分离鉴定出91种挥发性化合物，其中玉兰香茶65种、蜜兰香茶53种、桂花香茶71种，共有成分38种，如表2所示。38种共有挥发性成分包括13种碳氢化合物、10种醇类、6种酮类、5种酯类、3种醛类和1种内酯类化合物，平均相对含量较高的10种组分分别为二氢猕猴桃内酯、橙花叔醇、环氧芳樟醇、芳樟醇氧化物I、芳樟醇氧化物II、β-紫罗酮、棕榈酸甲酯、己醛、橙花醇和十六烷。如表3所示，玉兰香茶与蜜兰香茶间差异较小，相似率为83.56%，桂花香茶与玉兰香茶、蜜兰香茶间差异较大，相似率分别为61.29%、71.64%。

表2 凤凰单丛茶挥发性成分鉴定结果

Table 2 Identification of volatile compounds of Fenghuang Dancong tea

序号	保留 指数	化合物	鉴定方法	相对含量/%		
				玉兰香	蜜兰香	桂花香
1	807	己醛 hexanal	MS, RI, STD	1.28	1.25	1.74
2	818	乙酸丁酯 butyl acetate	MS, RI, STD	—	0.74	0.73
3	836	2,4-二甲基-1-庚烯 2,4-dimethyl-1-heptene	MS, RI	—	0.47	0.27
4	862	乙基苯 ethylbenzene	MS, RI, STD	1.17	1.03	1.06
5	897	对二甲苯 <i>p</i> -xylene	MS, RI	0.53	0.85	0.80
6	901	环己酮 cyclohexanone	MS, RI, STD	—	—	1.57
7	903	壬烯 1-nonene	MS, RI	0.77	—	—
8	931	α-蒎烯 α-pinene	MS, RI, STD	—	0.66	0.42
9	940	乙二醇单丁醚 2-butoxyethanol	MS, RI	1.84	0.85	—
10	948	γ-丁内酯 γ-butyrolactone	MS, RI, STD	0.35	—	—
11	957	己酸 hexanoic acid	MS, RI, STD	1.14	—	0.50
12	994	α-松油烯 α-terpinene	MS, RI, STD	—	—	0.23
13	996	甲基庚烯酮 6-methyl-5-hepten-2-one	MS, RI	1.76	2.18	—
14	1015	2-乙基-5-甲基吡嗪 2-ethyl-5-methylpyrazine	MS, RI	0.71	1.32	—
15	1030	(-)-柠檬烯 (-)-limonene	MS, RI	1.25	1.16	0.87
16	1037	2,2,6-三甲环己酮 2,2,6-trimethylcyclohexanone	MS, RI	1.05	1.22	1.15
17	1045	2-癸烯-1-醇 <i>trans</i> -2-decen-1-ol	MS	0.74	—	—
18	1049	罗勒烯 ocimene	MS, RI	0.50	—	0.37
19	1062	异佛尔酮 isophorone	MS, RI, STD	1.06	0.56	0.58
20	1073	芳樟醇氧化物I linalool oxide I	MS, RI	2.03	2.59	1.76
21	1084	正辛醇 1-octanol	MS, RI, STD	0.63	—	—
22	1090	芳樟醇氧化物II linalool oxide II	MS, RI	1.44	1.52	1.65
23	1106	芳樟醇 linalool	MS, RI, STD	1.20	0.63	0.65



续表2

序号	保留 指数	化合物	鉴定方法	相对含量/%		
				玉兰香	蜜兰香	桂花香
24	1 109	脱氢芳樟醇 hotrienol	MS、RI	—	—	1.71
25	1 111	2,6-二甲基环己醇 2,6-dimethylcyclohexanol	MS	—	—	2.02
26	1 137	2-乙酰基丁内酯 2-acetylbutyrolactone	MS、RI	0.45	—	—
27	1 144	4-癸酮 4-decanone	MS、RI	—	0.67	0.88
28	1 165	1-壬醇 1-nonanol	MS、RI	—	—	0.17
29	1 176	环氧芳樟醇 epoxylinalool	MS、RI、STD	2.72	2.29	2.71
30	1 199	二乙二醇丁醚 butyldiglycol	MS、RI、STD	1.28	—	—
31	1 203	顺-3-己烯基丁酯 cis-3-hexenyl butyrate	MS、RI、STD	1.52	1.44	—
32	1 212	癸醛 decanal	MS、RI、STD	1.34	1.22	0.57
33	1 218	乙二醇二丁醚 1,2-dibutoxyethane	MS	0.52	—	—
34	1 222	$\beta$ -环柠檬醛 $\beta$ -cyclocitral	MS、RI	1.24	1.16	0.77
35	1 232	乙酸-2-异丙基-5-甲基己酯 acetic acid 2-isopropyl-5-methylhexyl ester	MS、RI	—	—	0.77
36	1 237	异戊酸己酯 hexyl pivalate	MS、RI	—	—	0.19
37	1 262	橙花醇 nerol	MS、RI、STD	1.63	1.58	0.69
38	1 268	橙花醇氧化物 nerol oxide	MS	—	—	0.48
39	1 279	香叶醇 geraniol	MS、RI、STD	0.28	0.39	0.26
40	1 287	己酸戊酯 pentyl hexanoate	MS、RI、STD	0.21	—	—
41	1 343	2-丁基辛醇 2-butyl-1-octanol	MS	0.37	0.34	0.27
42	1 346	(一)- $\alpha$ -萜烯茄烯 $\alpha$ -cubebene	MS、RI	0.44	—	0.27
43	1 355	1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene	MS、RI	0.92	1.03	1.11
44	1 376	(Z)-己酸-3-己烯酯 (Z)-3-hexenyl hexanoate	MS、RI、STD	0.80	—	0.47
45	1 395	顺式茉莉酮 cis-jasmone	MS、RI、STD	—	—	1.86
46	1 404	十二醇 1-dodecanol	MS、STD	—	—	0.51
47	1 405	2-甲基十一醛 2-methylundecanal	MS、RI	0.86	0.64	—
48	1 409	(一)- $\alpha$ -柏木烯 (-)- $\alpha$ -cedrene	MS、RI	0.47	0.50	0.42
49	1 412	$\beta$ -石竹烯 $\beta$ -caryophyllene	MS、RI、STD	0.37	0.31	0.29
50	1 415	$\alpha$ -紫罗酮 $\alpha$ -ionone	MS、RI、STD	0.81	0.96	0.98
51	1 422	脱氢紫罗酮 dehydro- $\beta$ -ionone	MS、RI	1.10	1.20	0.42
52	1 425	$\beta$ -二氢紫罗兰酮 dihydro- $\beta$ -ionone	MS、RI	—	—	1.77
53	1 442	(E)- $\beta$ -法呢烯 (E)- $\beta$ -farnesene	MS、RI	1.08	—	—
54	1 443	香叶基丙酮 geranylacetone	MS、RI	—	0.87	0.82
55	1 465	$\gamma$ -杜松烯 $\gamma$ -cadinene	MS、RI	0.41	—	0.28
56	1 466	$\beta$ -紫罗兰醇 $\beta$ -ionol	MS、RI	—	0.41	—
57	1 471	$\beta$ -紫罗酮 $\beta$ -ionone	MS、RI、STD	1.20	1.26	1.94
58	1 474	环氧- $\beta$ -紫罗酮 epoxy- $\beta$ -ionone	MS、RI	0.94	1.29	1.50
59	1 480	(Z,E)- $\alpha$ -法呢烯 (Z,E)- $\alpha$ -farnesene	MS、RI	0.96	—	—
60	1 489	十五烷 pentadecane	MS、RI	0.62	0.55	0.48
61	1 499	$\beta$ -红没药烯 $\beta$ -bisabolene	MS、RI	0.47	—	—
62	1 501	茉莉内酯 jasmine lactone	MS、RI	—	—	0.97
63	1 504	3,5-二叔丁基苯酚 3,5-di-tert-butylphenol	MS	1.07	—	0.62
64	1 509	$\delta$ -杜松烯 $\delta$ -cadinene	MS、RI	0.95	1.48	0.69
65	1 514	去氢白菖烯 calamenene	MS、RI	0.61	—	—
66	1 516	月桂酸甲酯 methyl laurate	MS、RI、STD	—	—	1.18
67	1 527	二氢猕猴桃内酯 dihydroactinidiolide	MS、RI、STD	4.31	4.77	5.43
68	1 552	橙花叔醇 nerolidol	MS、RI、STD	5.99	3.41	2.90
69	1 560	顺-3-己烯醇苯甲酸酯 cis-3-hexenyl benzoate	MS、RI	0.69	—	—
70	1 575	2,2,4-三甲基戊二醇异丁酯 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	MS、RI	0.89	1.10	1.14
71	1 580	1-十六烯 1-hexadecene	MS、RI	0.77	1.43	0.82
72	1 588	十六烷 hexadecane	MS、RI	1.17	1.33	1.25
73	1 604	柏木脑 cedrol	MS、RI	0.66	0.95	0.79
74	1 687	十七烷 heptadecane	MS、RI	—	1.31	1.09
75	1 713	2-己基-1-癸醇 2-hexyl-1-decanol	MS	—	0.22	0.22
76	1 715	肉豆蔻酸甲酯 methyl myristate	MS、RI、STD	—	—	1.70
77	1 778	十八烯 1-octadecene	MS、RI	0.14	0.22	0.26

续表2

序号	保留 指数	化合物	鉴定方法	相对含量/%		
				玉兰香	蜜兰香	桂花香
78	1 785	十八烷 octadecane	MS、RI	0.29	0.36	0.34
79	1 790	植烷 phytane	MS、RI	0.31	0.31	0.32
80	1 816	肉豆蔻酸异丙酯 isopropyl myristate	MS、RI	0.01	0.02	0.04
81	1 899	法尼基丙酮 farnesyl acetone	MS、RI	—	0.07	0.26
82	1 915	棕榈酸甲酯 methyl hexadecanoate	MS、RI	1.39	1.32	1.65
83	1 935	异植物醇 isophytol	MS、RI	0.50	—	0.32
84	1 971	棕榈酸 palmitic acid	MS、RI	—	—	0.45
85	2 005	香叶基芳樟醇 geranyl linalool	MS、RI	—	—	0.30
86	2 073	亚油酸甲酯 methyl linoleate	MS、RI	—	—	0.34
87	2 078	油酸甲酯 methyl oleate	MS、RI	0.17	—	0.77
88	2 093	植物醇 phytol	MS、RI	0.34	0.49	0.93
89	2 108	硬脂酸甲酯 methyl octadecanoate	MS、RI	0.18	0.24	0.51
90	2 124	亚油酸 linoleic acid	MS、RI	0.09	0.10	—
91	2 188	硬脂醇乙酸酯 octadecyl acetate	MS、RI	0.23	0.23	0.29

注: MS.通过MS检测器结合NIST 08s质谱库检索鉴定; RI.实际测得保留指数与文献保留指数对比鉴定; STD.标准品鉴定; —.未检出。表5同。

表 3 3 种凤凰单丛茶香型相似率比较  
Table 3 Comparison in aroma similarity among 3 Fenghuang Dancong teas %

香型	玉兰香	蜜兰香	桂花香
玉兰香	100	83.56	61.29
蜜兰香	83.56	100	71.64
桂花香	61.29	71.64	100

2.3 不同香型凤凰单丛茶挥发性成分比较

表 4 3 种香型凤凰单丛茶挥发性成分比较  
Table 4 Comparison of the number of volatile compounds from each chemical class in three types of Fenghuang Dancong tea

香型	总成分	碳氢化合物	醇类	酮类	酯类	醛类	醚类	酚类	内酯类	吡啶类
玉兰香	65	21	13	7	10	4	2	3	1	3
蜜兰香	53	16	12	10	7	4	1	1	0	1
桂花香	71	20	18	12	13	3	2	0	1	2

如表2、4所示,桂花香茶鉴定出的组分最多,达到71种,相对含量较高的组分为二氢猕猴桃内酯(5.43%)、橙花叔醇(2.90%)、环氧芳樟醇(2.71%)、2,6-二甲基环己醇(2.02%)、 $\beta$ -紫罗酮(1.94%);玉兰香茶鉴定出65种组分,相对含量较高的有橙花叔醇(5.99%)、二氢猕猴桃内酯(4.31%)、环氧芳樟醇(2.72%)、芳樟醇氧化物I(2.03%)、乙二醇单丁醚(1.84%);蜜兰香茶鉴定出53种组分,相对含量较高的为二氢猕猴桃内酯(4.77%)、橙花叔醇(3.41%)、芳樟醇氧化物I(2.59%)、环氧芳樟醇(2.29%)、甲基庚烯酮(2.18%)。3种茶样所含组分均以碳氢化合物的种类最多,醇类次之。如图2所示,醇类为3种茶样中相对含量最高的物质,碳氢化合物、酮类以及酯类物质的含量也较高,但各香型间存在明显差异。

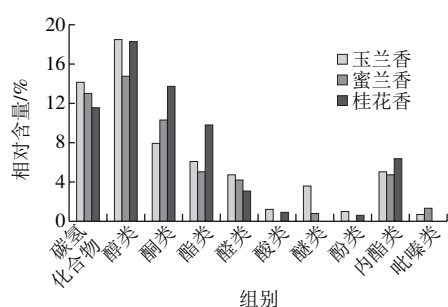


图2 3种香型凤凰单丛茶挥发性组分相对含量对比图

Fig. 2 Comparison of the relative contents of different chemical classes of volatile compounds in three types of Fenghuang Dancong tea

玉兰香茶、蜜兰香茶和桂花香茶所含醇类化合物的相对含量分别为18.53%、14.82%和18.33%。橙花叔醇、橙花醇、芳樟醇及其氧化物是主要的共有成分，它们都呈现愉快的花果香气，这些物质也是单丛茶中最为常见、含量丰富的香气组分<sup>[13-15]</sup>。玉兰香茶检测出13种醇类，蜜兰香茶测出12种，二者醇类物质组成较为相似；桂花香茶检测出18种醇类，2,6-二甲基环己醇（2.02%）、具有极好花果香的脱氢芳樟醇（1.71%）、具有花香的十二醇（0.51%）、橙花醇氧化物（0.48%）和香叶基芳樟醇（0.30%）都只在桂花香茶中检出。

玉兰香茶的碳氢化合物相对含量为14.20%，高于蜜兰香茶和桂花香茶的13.01%、11.61%。饱和烷烃几乎不呈现香气，不饱和烃对单丛茶叶香气起重要作用<sup>[30]</sup>。呈花香的（-）-柠檬烯和具有芳香气味的乙基苯是共有成分中相对含量较高的物质，在玉兰香、蜜兰香、桂花香单丛茶中相对含量分别为1.25%和1.17%、1.16%和1.03%、0.87%和1.06%。具有松木及树脂样气味的 $\alpha$ -蒎烯在蜜兰香茶和桂花香茶中检出；具有草香、花香的罗勒烯在玉兰香茶和桂花香茶中检出；有柑橘和柠檬似香气的 $\alpha$ -松油烯仅在桂花香茶中检出。

玉兰香茶、蜜兰香茶和桂花香茶的酮类化合物相对含量分别为7.92%、10.28%和13.70%。2,2,6-三甲基环己酮、呈木香和紫罗兰香味的 $\beta$ -紫罗酮和 $\alpha$ -紫罗酮是主要的共有成分。具有果香、清香的甲基庚烯酮在玉兰香茶和蜜兰香茶中检出，相对含量分别为1.76%和2.18%，是2种茶样中相对含量最高的酮类物质；似茉莉花香的顺式茉莉酮是桂花香茶独有的酮类化合物，相对含量仅次于 $\beta$ -紫罗酮，达1.86%。

桂花香茶的酯类化合物相对含量为9.79%，高于玉兰香茶和蜜兰香茶的6.09%、5.08%。有些酯类成分，如油酸甲酯、亚油酸甲酯等，它们由高级脂肪酸和低级醇脱水缩合而成，没有气味，对茶叶香气形成几乎没有作用<sup>[30]</sup>。呈果香的顺-3-己烯基丁酯在玉兰香茶和蜜兰香茶中相对含量分别为1.52%、1.44%，是2种茶样中相对含量最高的酯类化合物，但在桂花香茶中没有检出；具有

蜂蜜香气的肉豆蔻酸甲酯和具有花香、酒香的月桂酸甲酯是桂花香茶特有的香气物质，相对含量分别为1.70%、1.18%；呈果香的（Z）-己酸-3-己烯酯在玉兰香茶和桂花香茶中检出，相对含量分别为0.80%和0.47%。

在3种单丛茶中共检出4种内酯类化合物，带香豆素样气息的二氢猕猴桃内酯是3种茶的共有成分，在玉兰香茶、蜜兰香茶和桂花香茶中的相对含量分别为4.31%、4.77%、5.43%。有类似酯气味的2-乙酰基丁内酯和有独特芳香气味的 $\gamma$ -丁内酯在玉兰香茶中检出；具有奶油、果香的茉莉内酯在桂花香茶中检出。

3种单丛茶共检出4种醛类化合物，呈青草气的己醛、具有薄荷香气的 $\beta$ -环柠檬醛和有脂蜡香的癸醛是3种茶的共有醛类成分，玉兰香茶和蜜兰香茶还检出呈特殊脂蜡香的2-甲基十一醛。此外，在3种茶样中还检测出少量的醚类、酸类、苯酚类和吡嗪类化合物。

## 2.4 凤凰单丛茶活性香气成分分析

表5 凤凰单丛茶活性香气成分鉴定结果  
Table 5 Identification of aroma-active compounds of Fenghuang Dancong tea

序号	保留指数	化合物	鉴定方法	气味描述	强度		
					玉兰香	蜜兰香	桂花香
1	805	己醛 hexanal	MS, RI, Aroma, STD	青草气	2.00	2.00	2.50
2	817	乙酸丁酯 butyl acetate	MS, RI, Aroma, STD	甜香、刺激	—	0.75	1.00
3	862	乙基苯 ethylbenzene	MS, RI, Aroma, STD	甜香	1.25	1.50	1.50
4	917	庚醛 heptaldehyde	MS, RI, Aroma, STD	青臭、油脂	2.50	2.00	2.00
5	934	$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -pinene	MS, RI, Aroma, STD	松香、油脂	—	1.00	0.50
6	1007	辛醛 octanal	MS, RI, Aroma, STD	甜香、果香	0.50	1.00	—
7	1007	己酸 hexanoic acid	MS, RI, Aroma, STD	汗臭味	1.75	—	1.50
8	1020	$\alpha$ -松油烯 $\alpha$ -terpinene	MS, RI, Aroma, STD	果香、橘子	2.00	1.25	2.50
9	1075	正辛醇 1-octanol	MS, RI, Aroma, STD	玫瑰	1.00	0.50	—
10	1081	芳樟醇氧化物 I linalool oxide I	MS, RI, Aroma	花香	1.00	1.50	1.00
11	1090	芳樟醇氧化物 II linalool oxide II	MS, RI, Aroma	花香、蜜香	1.25	1.50	1.00
12	1103	芳樟醇 linalool	MS, RI, Aroma, STD	花香、清香	2.00	1.00	2.00
13	1114	异佛尔酮 isophorone	MS, RI, Aroma, STD	土腥、花香	1.00	0.75	—
14	1120	脱氢芳樟醇 hotrienol	MS, RI, Aroma	花香、果香	—	—	1.50
15	1171	环氧芳樟醇 epoxylinalool	MS, Aroma, STD	清香	—	—	0.75
16	1187	顺-3-己烯基丁酯 cis-3-hexenyl butyrate	MS, RI, Aroma, STD	果香	0.75	—	—
17	1208	癸醛 decanal	MS, RI, Aroma, STD	花香、甜香	1.00	1.00	—
18	1234	橙花醇 nerol	MS, RI, Aroma, STD	花香、甜香	2.00	2.50	2.25
19	1314	吲哚 indole	MS, RI, Aroma, STD	花香	0.75	—	1.00
20	1384	己酸己酯 hexyl hexanoate	MS, RI, Aroma, STD	豆香、果香	—	1.00	1.00
21	1410	顺式茉莉酮 cis-jasmone	MS, RI, Aroma, STD	花香	1.00	1.50	1.00
22	1421	$\beta$ -石竹烯 $\beta$ -caryophyllene	MS, RI, Aroma, STD	清香	1.00	1.00	2.00
23	1436	$\alpha$ -紫罗酮 $\alpha$ -ionone	MS, RI, Aroma, STD	木香	1.00	1.50	1.00
24	1452	香叶基丙酮 geranylacetone	MS, RI, Aroma, STD	清香、化学	1.50	2.00	1.00
25	1463	十二醇 1-dodecanol	MS, RI, Aroma, STD	花香	—	—	1.00
26	1482	$\beta$ -紫罗酮 $\beta$ -ionol	MS, RI, Aroma, STD	木香	0.75	1.00	1.00
27	1535	月桂酸甲酯 methyl laurate	MS, RI, Aroma, STD	花香、清香	—	2.00	1.00
28	1547	二氢猕猴桃内酯 dihydroactinidiolide	MS, RI, Aroma, STD	甜香、奶香	—	0.50	1.50
29	1553	未知 1 unknown 1		焦糖	1.50	1.00	1.75
30	1568	橙花叔醇 nerolidol	MS, RI, Aroma, STD	清香、果香	1.75	1.50	1.25
31	1712	肉豆蔻酸甲酯 methyl myristate	MS, RI, Aroma, STD	蜜香、花香	1.00	—	1.00

注：Aroma.通过化合物气味描述鉴定。

如表5所示,通过GC-O共嗅闻出31种香气化合物,其中30种被鉴定,另外1种未知物有待进一步研究。嗅闻到凤凰单丛茶的香气特点,包括青气、土腥味、油脂味、木香、花香、果香、甜香、奶香、清香、焙烤香、焦糖香、豆香、松香、蜜香、臭味等,其中以花香、甜香、清香、果香为主。玉兰香茶嗅闻出23种活性香气成分,鉴定出22种,强度大于2分的成分为庚醛、己醛、 $\alpha$ -松油烯、芳樟醇、橙花醇;蜜兰香茶嗅闻出24种活性香气成分,鉴定出23种,强度在2分以上的成分为橙花醇、己醛、庚醛、香叶基丙酮、月桂酸甲酯;桂花香茶嗅闻出26种活性香气成分,鉴定出25种,强度大于2分的成分为己醛、 $\alpha$ -松油烯、橙花醇、庚醛、芳樟醇、 $\beta$ -石竹烯。

庚醛在3种茶样中都被GC-O检出,且强度都在2分以上,但并未被GC-MS检出,这很可能是因为其阈值较低( $3\mu\text{g/L}$ )<sup>[31]</sup>。己醛同样在3种茶样中都被嗅闻出,强度均在2分以上,呈现强烈的青草气味。具有果香、橘子味的 $\alpha$ -松油烯在玉兰香茶和桂花香茶中强度大于2分,在蜜兰香茶中强度为1.25分。通过GC-MS检测出的相对含量较高的橙花叔醇、芳樟醇氧化物I、芳樟醇氧化物II和橙花醇都在GC-O分析中被嗅闻出来,且在3种茶样中强度得分均高于1分,这4种化合物都呈现愉快的香气,以花香、甜香、果香为主,对凤凰单丛茶典型花果蜜香的香气特征的形成贡献较大,且橙花叔醇香气持久,是单丛茶耐冲泡的原因之一<sup>[4]</sup>。芳樟醇是茶叶中常见的挥发性成分,由糖苷前体水解生成,GC-O嗅闻呈现花香、清香,强度均大于1分。 $\alpha$ -紫罗酮和 $\beta$ -紫罗酮是类胡萝卜素降解形成的酮类物质,在3种茶样中都被GC-O嗅闻出木香的特征。通过GC-O嗅闻出清香、甜香特征的香叶基丙酮和花香特征的顺式茉莉酮在3种茶样中强度均大于1分,二者也是乌龙茶中常见的香气成分。

通过感官审评和相似率比较发现,桂花香茶的香气特征最为突出。GC-MS结果显示脱氢芳樟醇是桂花香茶独有成分,且相对含量较高(1.71%),其在GC-O分析中的嗅闻强度为1.50分,报道称脱氢芳樟醇在烘焙时随时间延长而明显增加,因而花果香显著<sup>[13]</sup>,对形成桂花香独有香气品质有积极作用。呈清香的 $\beta$ -石竹烯和呈甜香、奶香的二氢猕猴桃内酯在桂花香茶中的嗅闻强度也明显高于玉兰香茶和蜜兰香茶,很可能是桂花香茶的关键赋香物质。

GC-MS是用于凤凰单丛茶香气分析的重要技术,但其检测出的挥发性成分有的不呈现气味,有的成分阈值太高,无法被人嗅闻到,并不是所有组分都对凤凰单丛茶香气形成有贡献,只有一部分成分有助于茶叶整体香气形成<sup>[32]</sup>。将GC-O与GC-MS结合运用能够有效分离鉴定出挥发性组分中的活性香气成分<sup>[33]</sup>。茶叶的香气品质形

成十分复杂,它并不是单一成分在起作用,而是各香气成分按一定比例组合的综合体现<sup>[4]</sup>,并不是GC-O嗅闻强度值高的物质就一定对香气贡献最大。后续研究将运用外标法对单丛茶中的活性香气成分准确定量,进行香气重组实验和遗漏实验,进一步探究活性香气成分对整体香型的贡献。

### 3 结 论

本研究采用SAFE法对3种香型凤凰单丛茶进行挥发性成分提取,通过GC-MS共分离鉴定出91种成分,以醇类、酮类、碳氢化合物为主,共有成分38种。玉兰香茶鉴定出65种挥发性成分,相对含量较高的为橙花叔醇、二氢猕猴桃内酯、环氧芳樟醇、芳樟醇氧化物I、乙二醇单丁醚;蜜兰香茶鉴定出53种,相对含量较高的为二氢猕猴桃内酯、橙花叔醇、芳樟醇氧化物I、环氧芳樟醇、甲基庚烯酮;桂花香茶鉴定出71种,相对含量较高的为二氢猕猴桃内酯、橙花叔醇、环氧芳樟醇、2,6-二甲基环己醇、 $\beta$ -紫罗酮。进一步结合GC-O分析,共从3种凤凰单丛茶中嗅闻出31种活性香气成分,鉴定出30种,香气特点以花香、甜香、清香、果香为主。橙花醇、芳樟醇氧化物I、芳樟醇氧化物II和橙花叔醇在3种茶样中相对含量丰富,嗅闻强度值较高,且嗅闻呈愉快的花果香气,对凤凰单丛茶香气品质形成有重要作用。

### 参考文献:

- [1] 戴素贤,谢赤军,李启念,等.凤凰单丛5个名枞乌龙茶香气组分分析[J].茶叶科学,1998,18(1):39-46. DOI:10.13305/j.cnki.jts.1998.01.007.
- [2] 叶汉钟,黄柏梓.凤凰单丛[M].上海:上海文化出版社,2009:5.
- [3] 周春娟,郭守军,庄东红,等.SDE-GC-MS与P&T-TD-GC-MS提取分析不同香型凤凰单丛茶香气比较[J].食品科学,2015,36(18):137-142. DOI:10.7506/spkx.1002-6630-201518025.
- [4] 周春娟,庄东红,郭守军,等.不同品种(系)凤凰单丛成品茶的香型分类与鉴定[J].茶叶科学,2014,34(6):609-616. DOI:10.3969/j.issn.1000-369X.2014.06.015.
- [5] 肖作兵,陈合兴,牛云蔚,等.顶空蒸馏萃取法结合GC-MS/GC-O技术分析龙井茶的特征香气成分[J].浙江大学学报(理学版),2015,42(6):714-720. DOI:10.3785/j.issn.1008-9497.2015.06.014.
- [6] 苗爱清,吕海鹏,孙世利,等.乌龙茶香气的HS-SPME-GC-MS/GC-O研究[J].茶叶科学,2010,30(1):583-587. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2010.s1.013.
- [7] MAGDA B, EZIA C, ROSARIO D P, et al. Gas chromatography analysis with olfactometric detection (GC-O) as a useful methodology for chemical characterization of odorous compounds[J]. Sensors, 2013, 13(12):16759-16800. DOI:10.3390/s131216759.
- [8] DELAHUNTY C M, EYRES G, DUFOR J P. Gas chromatography-olfactometry[J]. Journal of Separation Science, 2006, 29(14):2107-2125.
- [9] 孙琳,李瑞利,周雪芳,等.气相色谱-嗅觉测量技术及其在茶叶活性香气化合物检测中应用的研究进展[J].食品工业科技,2012,33(16):396-399;404. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2012.16.032.



- [10] SHEIBANI E, DUNCAN S E, KUHN D D, et al. SDE and SPME analysis of flavor compounds in Jin Xuan oolong tea[J]. *Journal of Food Science*, 2016, 81(2): 348-358. DOI:10.1111/1750-3841.13203.
- [11] ZHU J C, CHEN F, WANG L Y, et al. Comparison of aroma-active volatiles in oolong tea infusions using GC-olfactometry, GC-FPD, and GC-MS[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2015, 63(34): 7499-7510. DOI:10.1021/acs.jafc.5b02358.
- [12] XU Y Q, WANG C, LI C W, et al. Characterization of aroma-active compounds of pu-erh tea by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and simultaneous distillation-extraction (SDE) coupled with GC-olfactometry and GC-MS[J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(5): 1-11. DOI:10.1007/s12161-015-0303-7.
- [13] 史敬芳, 陈栋, 黄文洁, 等. 基于HS-SPME-GC-MS技术对凤凰单丛乌龙茶香气成分比较分析[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(24): 111-117. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201624017.
- [14] 李晓玲, 李斌, 张媛媛, 等. 广东凤凰单丛三种香型乌龙茶的理化与香气特性[J]. *食品科学*, 2014, 35(23): 302-307. DOI:10.13386/j.issn.1002-0306.2014.23.055.
- [15] 苏新国, 蒋跃明, 汪晓红, 等. 固相微萃取法分析凤凰单丛乌龙茶香气组分[J]. *食品科学*, 2005, 26(11): 213-216. DOI:10.3321/j.issn.1002-6630.2005.11.049.
- [16] YANG Z, BALDERMANN S, WATANABE N. Recent studies of the volatile compounds in tea[J]. *Food Research International*, 2013, 53(2): 585-599. DOI:10.1016/j.foodres.2013.02.011.
- [17] 徐刚, 史茗歌, 吴明红, 等. 固相微萃取的原理及应用[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2013, 19(4): 368-373. DOI:10.3969/j.issn.1007-2861.2013.04.008.
- [18] ENGEL W. Solvent assisted flavor evaporation-a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices[J]. *European Food Research and Technology*, 1999, 209(3): 237-241. DOI:10.1007/s002170050486.
- [19] LI N, SUN B G, ZHENG F P, et al. Identification of volatile components in yak butter using SAFE, SDE and HS-SPME-GC/MS[J]. *Natural Product Research*, 2012, 26(8): 778-784. DOI:10.1080/14786419.2011.561492.
- [20] MAJCHER M, JELEN H H. Comparison of suitability of SPME, SAFE and SDE methods for isolation of flavor compounds from extruded potato snacks[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2009, 22(6): 606-612. DOI:10.1016/j.jfca.2008.11.006.
- [21] MIZUKAMI Y, YAMAGUCHI Y. Method for the analysis of tea aroma by using solvent-assisted flavor evaporation apparatus[J]. *Tea Research Journal*, 2010, 110: 105-112.
- [22] KUMAZAWA K, WADA Y, MASUDA H. Characterization of epoxydecenal isomers as potent odorants in black tea (Dimbula) infusion[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2006, 54(13): 4795-4801. DOI:10.1021/jf0603127.
- [23] 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]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2006, 54(3): 916-924. DOI:10.1021/jf052495n.
- [24] SONG S, ZHANG X, HAYAT K, et al. Coordinating fingerprint determination of solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry and chemometric methods for quality control of oxidized tallow[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1278: 145-152. DOI:10.1016/j.chroma.2012.12.062.
- [25] 龚正礼, 童华荣. 珠兰花茶香气化合物的组分研究[J]. *茶叶科学*, 2006, 26(3): 215-218. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2006.03.012.
- [26] 李小源. 工夫红茶风味感官品质与化学品质研究[D]. 重庆: 西南大学, 2015: 21.
- [27] 欧阳石光. 茶叶香气指纹图谱及特征识别的初步研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2011: 20.
- [28] LV H P, ZHONG Q S, LIN Z, et al. Aroma characterisation of pu-erh tea using headspace-solid phase microextraction combined with GC/MS and GC-olfactometry[J]. *Food Chemistry*, 2012, 130(4): 1074-1081. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.07.135.
- [29] 吉思茹, 钱婷, 王锡昌, 等. 熟制中华绒螯蟹性腺中关键性嗅感物质的鉴定[J]. *现代食品科技*, 2016, 32(2): 323-329. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.2.047.
- [30] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-2014020027.
- [31] 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 1.
- [32] LV S D, WU Y S, WEI J F, et al. Application of gas chromatography-mass spectrometry and chemometrics methods for assessing volatile profiles of Pu-erh tea with different processing methods and ageing years[J]. *Rsc Advances*, 2015, 107: 87806-87817. DOI:10.1039/C5RA15381F.
- [33] HE C J, GUO X M, YANG Y M, et al. Characterization of the aromatic profile in Zijuan and Pu-erh green teas by headspace solid-phase microextraction coupled with GC-O and GC-MS[J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(23): 4727-4735. DOI:10.1039/C6AY00700G.