

“无锡毫茶”香气的分析与鉴定

汤 坚 袁身淑 王林祥 刘杨岷 蔡加强 杨壮波

(无锡轻工业学院测试中心)

(无锡轻工业学院85级学生) (无锡市茶叶品种研究所)

摘 要

首次应用时蒸馏—萃取装置提取了“无锡毫茶”的香气成分。经色谱/质谱(GCMS)分离并鉴定了106种组分,包括25种醇和酚、14个酮,5个醛,10个酯和内酯,39个饱和、不饱和烃与萜烯,还有十余种含氮或含氧的环状化合物。我们认为芳樟醇、苯乙醇、香叶醇、橙花叔醇、金合欢醇、顺与反-青叶醇,紫罗兰酮二氢海葵内酯,己烯醇的乙酸酯,丁酸酯和己酸酯,萜烯等为主共同组成了颇具特色的“毫茶”香味。检出的组分中有近半数未见有文献报道。

主题词: 茶; 绿茶; 风味

茶(*Camellia, Sinensis*),自19世纪末期,有人开始对其进行研究,本世纪20年代,由于仪器设备的原因,样品分析结果需消耗数吨的原料,仍不理想。自从气相色谱问世之后,尤其毛细管色谱技术的应用,研究工作进展迅速,但组分的定性仍非易事。(GC/MS)技术成功后,用数百克甚至更少的样品便可得到数种或更多种的茶叶香气成分。

目前有文献报道的红茶香气成分达300余种,绿茶达130种^{[9]81}。当然这并不意味每种茶都有这么多的香气组分。每种茶都有自己的香气特点,组分及含量也各有不同,就是同一种茶由于茶树品种,生长环境,气候土壤,采摘季节,加工条件诸多因素,其香气亦会有所不同。到目前为止对于绿茶香气的研究远不如红茶那样透彻,尤其在香气生成的机理上仍有很多不明之处,值得进一步探讨。

毫茶的试制始于1973年。无锡茶叶品种研究所精选优良品种,以一芽一叶(初展)至一芽二叶(半展)为原料,经过适当摊放后高温杀青,揉捻,搓毛,干燥四道工序制成。毫茶属炒青。一级品外型:条紧卷曲,绿翠,白毫披覆,香味持久,茶汤绿而明亮,味鲜而醇厚。喉有回味,是绿茶中的一支新秀。品质可与洞庭碧螺春比美。毫茶在亩产,人工各方面的综合经济效益已胜过碧螺春。1986年获“全国名茶”称号。但毫茶的香气在国内外还未有人研究。

减压蒸馏接着乙醚萃取是制备茶叶香气的传统方法。但我们首次尝试用同时蒸馏—萃取器(Simultaneous Distillation-Extractor SDE)以戊烷为溶剂在常压下提取茶香。得到的提取物有典型的绿茶浓郁清香,同时还常带有明显的复合花香味,给人以美的享受。

1 仪器与试剂

SDE装置(见图1), Oldshow蒸馏柱。旋转带蒸馏装置PE-251型。温度控制器, 电热套(2000)毫升, 水浴锅, 色谱质谱联用仪Finnigan MAT 4610型。戊烷: 进口分装, 优级。氯化钠: A.R, 无水硫酸钠: A.R。500℃烘4小时。

2 实验步骤

毫茶香味制备: 称取100克茶样, 稍加磨碎后与1000毫升去离子水加入2000 ml圆底烧瓶中, 用电热套加热, 保持茶汤沸腾。另取100ml戊烷与沸石一粒加于250毫升圆底烧瓶中, 以水浴锅加热, 于40℃连续抽取90分钟。待冷至室温后, 在戊烷中加入适量无水硫酸钠脱水塞紧瓶塞置于-20℃冰箱中过夜。

第一级浓缩: 待冰箱中取出的戊烷提取液自然恢复到室温, 通过新的无水硫酸钠层过滤到干的250ml圆底烧瓶中, 加入沸石, 用水浴加热, 设定回流比为10:1, 在Oldshow蒸馏柱上浓缩至戊烷体积为30毫升左右。

第二级浓缩: 应用旋转带装置, 蒸馏釜温为40℃, 回流比为10:1。浓缩至最终体积为1毫升。供色谱质谱进样。

气相色谱条件: 用氦气为载气, 流速为1毫升/分, 汽化室温度为250℃, DB-5弹性石英毛细管柱30米、内径0.25毫米, 程序升温: 起始温度40℃保持3分钟, 4℃/分升温至220℃保持15分钟。进样1微升, 分流比为10:1。

质谱条件: 电子轰击法(EI)。电子能量70电子伏特, 灯丝发射电流为0.25毫安培, 电子倍增器电压1000伏。接口温度250℃, 扫描速度(33—500AMU/秒)。图2为重构总离子流图。所得各组分的质谱图与Eight Index^[5]及EPA/NIH Mass Spectral Data Base^[6]对照复核。所得组分列于表1。Peak

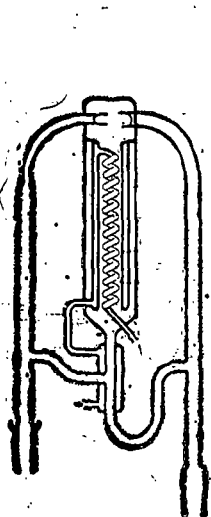


图1 SDE

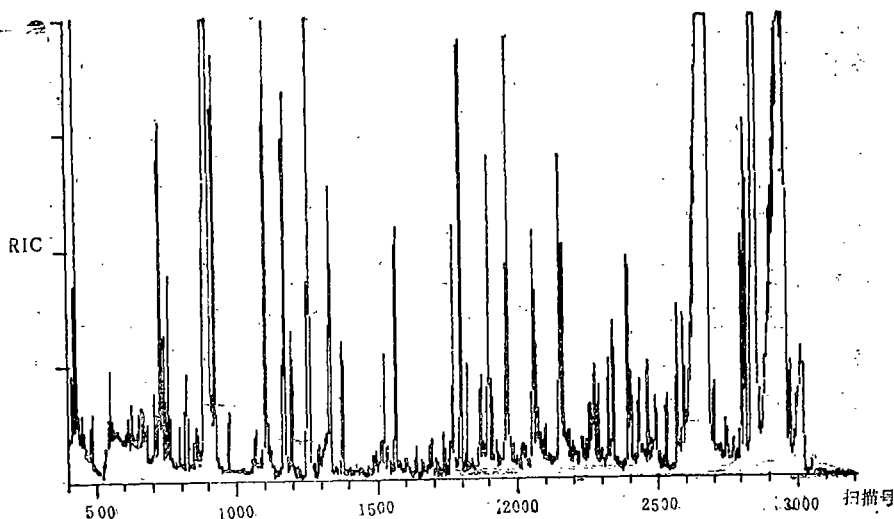


图2 无锡毫茶香气重构总离子流图

表 1 无锡毫茶香气成分

序号	醇 类	感 官 特 征
1	3-甲基丁醇	愉快水果香气 强烈青香气味 新鲜柑桔、玫瑰香 百合花香 玫瑰花香
2	环戊醇*	
3	2-呋喃甲醇	
4	苯甲醇	
5	顺、反-3-己烯-1-醇	
6	1-辛醇	
7	芳樟醇	
8	苯乙醇	
9	壬醇	
10	2H-吡喃-3-醇, 6-乙烯基-四氢-2,2,5-三甲基* (芳樟醇氧化物)	
11	2H-吡喃-3-醇, -6-乙烯基-四氢-2,2,6三甲基* (芳樟醇氧化物)	
12	3-环己烯-1-甲醇, - $\alpha,\alpha,4$ -三甲基*	
13	1-十二醇-2-甲基*	
14	1-辛炔-3-醇-4-乙基*	
15	香叶醇	
16	1H-茛-5-醇, 2,3-二氢*	
17	橙花叔醇	玫瑰似香味
18	金合欢醇	
19	叶绿醇	
20	1,6-辛二烯-3-醇-3-,7-二甲基*	
21	十六醇*	
	酚 类	类似于玫瑰和苹果香的轻微香气 特有的花香味
1	3-乙基苯酚	
2	邻-二特丁基苯酚*	
3	邻-二甲氧基对丙烯基-2-苯酚。	轻微甜香味
	酮 类	
1	丙酮, 1-环丙基	
2	3-甲基-4-戊烯-2-酮**	强烈脂-甜香香气
3	2-呋喃基甲基酮**	
4	2,3-辛二酮*	
5	5H-茛-5酮, 八氢, 反-*	
6	苯乙酮	
7	2-乙基-5-丙基环己酮*	
8	2-羟基-5-甲基苯基甲基酮*	

序号	酮 类	感 官 特 征
9	2-环戊烯-1-酮, 3-甲基-2 (2-戊烯基)*	特有紫罗兰香气
10	α 及 β -紫罗兰酮	
11	6,10-二甲基, 5,9-+一二烯-2-酮*	
12	6-甲基-3-异丙基-2-环己烯-1-酮*	
13	9H-蒎-9-酮*	
14	2-十五烷酮, 6,10,14-三甲基*	
	醛 类	
1	己 醛	水果样特有香气和味道
2	庚 醛	油脂样气味
3	苯 甲 基	苦杏仁的芳香味
4	辛 醛	明显的脂肪和水果气味
5	苯 乙 醛	甜的水果样风味(低浓度)
	酯 类	
1	乙酸-顺及反-3-己烯酯	强烈香蕉似青香, 花香型香气
2	乙酸-2-己烯酯	水果样香气
3	乙酸丁子香酯*	具有特殊丁子油似的香气
4	14-甲基十五酸甲酯*	
5	邻-苯二甲酸, 丁基-2-甲基丙基酯*	
6	丁酸-3-己烯酯	青香的水果香微带奶油似芳香
7	己酸-3-己烯酯	水果似的芳香香气
	内 酯 类	
1	3(2H)-呋喃酮, 二氢-5-甲基*	
2	2H-1-苯并吡喃-2-酮*	
3	2(4H)-苯并呋喃酮, 5,6,7,7A-四氢-4,4,7A-三甲基*	即 ..二氢海葵内酯
	酸 类	
1	十四酸 *	
2	十六酸 *	
	烃 类	
1	3-甲基己烷 *	
2	庚 烷 *	
3	2,3,3-三甲基己烷*	
4	4,4-二甲基庚烷*	
5	1,5-己二烯-3-炔*	
6	1,3,5环庚三烯*	

序号	烃 类	感 官 特 征
7	-4甲基辛烷 •	令人愉快的柠檬样香气
8	7-甲基辛烯-1 •	
9	癸 烷 •	
10	萜烯-3 •	
11	苧 烯	
12	5-甲基甲基癸烯-2 •	
13	十二烯-4 •	
14	1-4甲基-4-异丙基环己烯 •	
15	4-乙烯基-1,4-二甲基环己烯 •	
16	1-甲基-5-(1-甲基乙烯基)环己烯	
17	罗勒烯**	天然香料成份
18	萹 •	
19	1,2-二甲基苯	
20	1,3-二甲基苯	
21	1,4-二甲基苯	
22	1,4-二甲氧基-2-甲基苯*	
23	玳玳烯 •	
24	1,2-二氢-1.1.6-三甲基萘*	
25	1,2,3,4-四氢-1,6,8-三甲基萘*	
26	石 竹 烯	萜烯气味，介于丁子香与松脂间
27	十四烷 •	
28	法呢烯**	
29	十五烷 •	
30	4,8-甲基十三烷 •	
31	十六烷 •	
32	2,6,10-三甲基十二烷*	
33	十八烷 •	
34	十九烷 •	
35	二十烷 •	
36	二十一烷 •	
37	二十二烷 •	
38	二十三烷 •	
39	芘 •	

序号	其 它	感 官 特 征
1	2-乙基-1H-吡咯*	低浓度似花香香气
2	3-乙基-1H-吡咯*	
3	1-乙基-2-甲醛-1H吡咯	
4	1,5-二甲基-1H-吡唑*	
5	1,3-二甲基-1H-吡唑*	
6	2-甲基苯基腈*	
7	苯乙腈 *	
8	苯丙腈 *	
9	1H-吡啶	
10	6-甲基-1H-吡啶*	
11	2,3-二氢并咪唑 *	
12	啡 咖 因	

注 右上角的“*”组分,国内外文献未见报道。

右上角的“**”组分,在绿茶中未见报道,在红茶中已有报道。

表中部分组分的感官特征的描述取自 Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients^[2] Vol II 和《合成食品香料手册》^[1]。

3 讨 论

从表1中可见用 SDE 装置得到的毫茶香气成分与文献报道的用其它方法所得绿茶香气基本相符^[10,11]。

在检出的近40种烃中,半数是不饱和的,首次在茶叶香气中检出的组分约占半数。饱和烃对茶香毫无意义。萜类则起着重要作用。萜烯能给人愉快的柠檬样香气感觉。萜烯和石竹烯也有香味,,后者有丁子香与松脂似的香气。罗勒烯已在红茶香气中发现,在绿茶中还是首次检出,它具有香料的香味。此外吡喃烯,法呢烯也首次在绿茶香气中找到,更多的资料中介绍它们广泛也分布在很多植物的精油中^[1,2]。萜烯比化合物在茶叶鲜味中未曾检出。可以认为这些不饱和与萜类与 β -胡萝卜素等成分的受热分解有关。

在毫茶香气中检出。醇与酚多达24种。它们对茶叶香味起非常重要的贡献。它们的一步分来自鲜叶。鲜叶的芳香油中就有大量的顺己-3-烯-1-醇(青叶醇),所以鲜叶有强烈的生青气味。经高温杀青之后,鲜叶中的精油与水分大量蒸发,有一部分青叶醇因受热在一定的条件下异构为反-己-3-烯-1-醇,它具有良好的清香气。毫茶中顺、反己-3-烯-1-醇比例适当最终产生柔和匀称的青香。

醇类中芳樟醇又名沉香醇,有百合花的清鲜香气与典型的花香,较早是在巴西玫瑰木、香柠檬、樟树叶等植物中发现的,是很好的香料。2H-吡喃-3-醇,6-乙烯基-四氢-2,2,5-三甲基与2H-吡喃-3-醇,6-乙烯基-四氢-2,2,6-三甲基是芳樟醇的二个氧化产物。它们能对芳樟醇的香气产生有效的烘托作用。据报导芳樟醇及其氧化物在红茶香气总量中占有很高

比率,按下列产地次序递增:日本、秘鲁、印度、锡兰。在锡兰红茶香气中它们含量高达40%以上。它们与其它高沸点醇的比例决定茶香的特性。

香叶醇有玫瑰香气,天然存在很广。橙花叔存有相似于玫瑰和苹果的甜美香气。由于沸点较高,因此它的香气颇能持久。

醇类中还有金合欢醇是首次在茶香气中发现的。它究竟是如何生成或金叶中就有尚不清楚,但它具有特殊的花香,犹如金合欢花那种淡淡、幽香。

单萜醇或倍半萜醇能使毫茶带有特殊的诱人花香。它们在鲜叶油中的含量随叶龄的延长而衰减:一芽一叶>一芽二叶>一芽三叶。

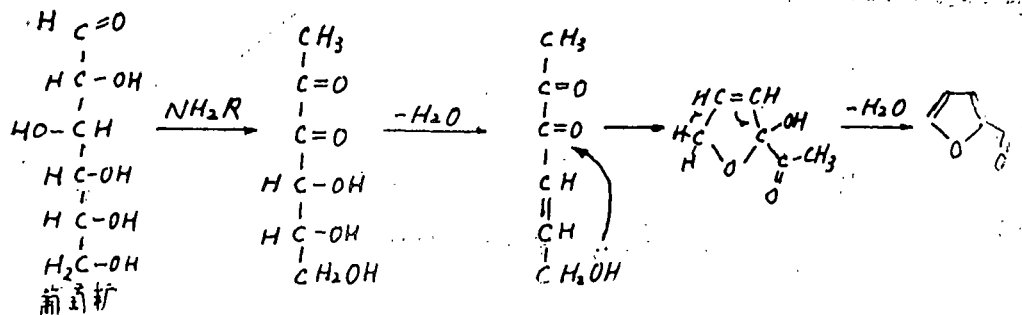
1-辛醇有新鲜柑桔和玫瑰香味。苯乙醇是米酒的重要香气成分,也存在于毫茶香气中,它能产生玫瑰样花香且带有甜味。

我们亦注意到其它一些原来仅付在于红茶香气中的成分,如罗勒烯, α -法呢烯, 2-呋喃基甲基酮、3-甲基-4-戊烯-2-酮等也都是首次在毫茶香气中检出。这些香气成分与毫茶独特的加工工有关。鲜叶采摘后有一适当的摊放过程,要严格控制温度、时间、叶层厚度。这个阶段会发生一定程度的生化反应,蛋白质能水解成氨基酸,另外,淀粉、蔗糖、果胶及油脂类物质都有不同程度的水解,这样便提供了各种香气成份的前体物质,如单糖、脂肪酸等在加工时便产生复杂的香气。这一过程尚有待深入研究。

据报导占红茶香气60%的是羰基化合物,其中醛有33种,这是因为鲜叶经萎凋后叶中的氨基酸受到酶的作用转化为羰基化合物, β -胡萝卜素经酶解也生成醛。含量高、沸点低的醛对红茶特性有很大影响。在绿茶中仅有十余种醛,毫茶中检出五种。苯甲醛,苯乙醛分别有杏仁香及水果香气,其余己醛,庚醛和苯醛都有某种程度的油脂气味。它们是茶叶中少量油脂的脂肪酸受热分解的产物。其次鲜叶中的氨基酸在加工时经Strecker降解也会产生一些醛类化合物。

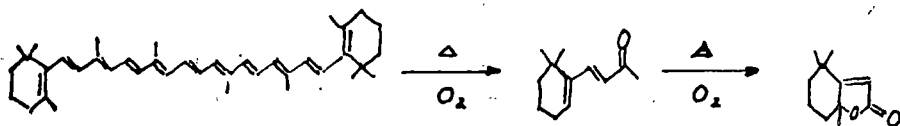
毫茶中检出的酮类化合物达14种。不少是首次在茶叶香气中发现的。遗憾的是缺乏标准品而无法作感官评定,也无参考资料说明它们的感官特征。

2-呋喃基甲基酮是首次在绿茶中检出的。它能产生强烈的香脂—甜香香气。葡萄糖与氨基酸或氨类化合物在加热时经 Maillard 反应生成的甲基二羰基中间体再进一步成环、脱水而成。



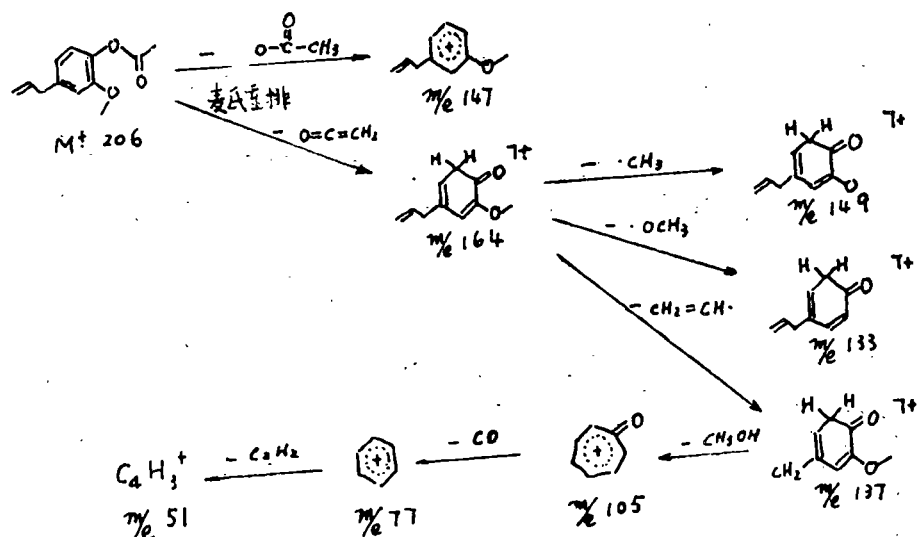
呋喃基甲基酮生成历程

紫罗兰酮产生紫罗兰花香。是茶香主要呈香成分。也是对光、热、氧敏感的 β -胡萝卜素遇热分解后的产物之一。它又生成2(H)-苯并呋喃酮-5,6,7,7A-四氢-4,4,7A-三甲基(二氢海葵内脂)它只需极少量便可产生显著的香气。



紫罗兰酮与二氢海葵内脂生历程

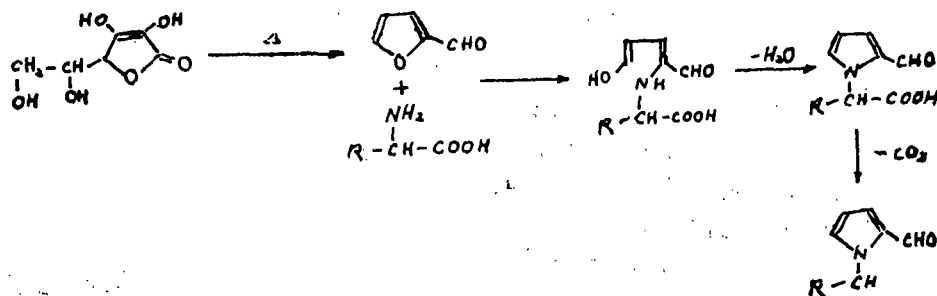
绿茶中的脂类化合物较少。毫茶香气中检出10个酯与内酯化合物,比红茶少得多。这是因为绿茶加工中生成的酸远不如红茶发酵时产生的多。其中青叶醇的乙酸、丁酸和己酸酯非常重要,它们产生强而浓的香蕉青香、花香和水果似的香气。日本著名学者山西贞认为顺式青叶醇己酸酯是日本高档绿茶香气的代表成分,能产生强的逸发性的新鲜水果香。此外乙酸丁子香酯也是首次在茶香中检出。它天然存在于月桂和丁子香花的精油及叶中。它能产生特殊的丁子香油似的香气。这对于构成毫茶特色香气应该是不可忽略的。所得的质谱主要碎片有 $M^+ 206(5)$; $m/e 164(100)$; $m/e 149(32)$; $m/e 147(50)$; $m/e 137(8)$; $m/e 133(17)^+$; $m/e 131(21)$; $m/e 121(13)$; $m/e 105(7)$; $m/e 103(20)$; $m/e 91(30)$; $m/e 77(20)$; $m/e 51(11)$; $m/e 43(35)$ 。裂分机理:



乙酸丁子香酯质谱解析

制作绿茶时由于多次加热之故会产生一些对茶有贡献的含氧、含氮的杂环化合物,如吡咯、吡唑、呋喃、咪唑等。低浓度的呋喃产生花香香气。它天然存在于茉莉花、橙花等精油中。吡咯化合物是很多热加工食品的风味成分。在毫茶中检出1-乙基-2-甲醛-1H-吡咯嫩叶

中有丰富的维生素C受热分解的糠醛, 糠醛与氨基酸进一步反应经脱水、脱羧而成:



维生素C降解生成1-乙基-2-甲醛-1H-吡咯历程

毫茶香气中未检出吡嗪化合物。据文献报道此家族成员众多, 普遍存在于炒青、烘青中, 也是焙烤、油炸、挤压食品风味的呈香组分, 产生典型的炒花生、炒芝麻、炒坚果仁的诱人香味^[6]。所以在毫茶香气中“失踪”很可能是一芽一叶(初展)的春叶富含氨基酸, 但淀粉极少, 所以还原糖也极少。加上嫩叶加工时温度要比老叶低, Maillard 反应更困难, 生成的吡嗪可能性就很小, 即使有也极有限。

4 结论

毫茶具有典型绿茶清香, 香高而柔和, 还带有轻微的复合型花香。香气丰厚。来自于鲜叶的氨基酸、胡萝卜素、茶多酚、维生素等香气前体物质在加热条件下发生的复杂反应。

SDE装置经实验证明是一种研究茶叶香味有效的设备但仍有改进的可能以求获得更多低沸点香气成分。

因条件所限, 在气相色谱分离时只有弱极性的DB-5毛细管柱。如用Carbowex或极性略强的柱可以分离得更好些。

参 考 文 献

- [1] 济南市轻工业研究所编译. 合成食用香料手册. 轻工业出版社 1985
- [2] Furia T E et al. Fenarolis Handbook of Flavor Ingredients. 2nd Ed, C R C Press, 1975: 2
- [3] Morton I D et al. The Flavour of Beverages Food Flavour Part B. Elsevier Scientific Publishing Co, 1986
- [4] Morton I D et al. Introduction Elsevier Scientific, Food Flavour Part A. Publishing Co, 1982
- [5] Eight Peak Index of Mass Spectra. The Royal Society of Chem, 3rd

Ed, 1983

- [6] Heller et al. The Mass Spectrometry Data Centre. EPA/NIH Mass Spectral Data Base U S Government Print Office, 1978
- [7] N B Mass Spectra Library in Finnigan MAT 4610
- [8] 李名君. 茶叶香气研究进展, 国外农学杂志. 茶叶1984; 4, 1985; 1
- [9] 山西贞. 茶的香气, 茶叶季刊. 1977; 1
- [10] 安徽农学院编. 茶叶生物化学. 农业出版社, 1982
- [11] Mauron. J Maillard Reaction in Food, 1981

Isolation and Identification of Wuxi "Hao Tea" Flavor

Tang Jian

Abstract

Simultaneous distillation-extractor apparatus was used for isolating the aroma in Wuxi hao tea. More than one hundred volatile components were identified with GC/MS. There are 25 alcohols and phenols, 14 ketones, 5 aldehydes, 10 esters and lactones, 38 hydrocarbons, terpenes, and more than 10 heterocyclic compounds containing oxygen or nitrogen in hao tea aroma. Among them linalool, benzaethanol, geraniol, nerolidol, farnesol, cis- and trans-3-hexen-1-ol, ionone, terpenes, 3-hexen-1-ol acetate, 3-hexen-1-ol butyrate and hexanoate, and eugenyl acetate are more important to hao tea flavor. Almost half of the constituents in hao tea have not been found in greentea before.

Subjectwords: Tea, Green tea, Flavor