

SPME-GCMS 对一种红茶沏前沏后香气成分变化分析

薛蕾¹, 王道平^{2*}, 宋培浪^{3*}, 杨小生² (1. 贵阳中医学院, 贵州贵阳 550002; 2. 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州贵阳 550002; 3. 贵阳市药用资源博物馆, 贵州贵阳 550002)

摘要 [目的]采用固相微萃取-气质联用法,对黔产一种红茶在沏茶前后香气成分进行分析,以考察其香气成分变化规律。[方法]采用 2 cm-50/30 μ m DVB/CAR/PDMS StableFlex 的萃取纤维头,2 g 新开封红茶样品在 95 $^{\circ}$ C 下,顶空萃取 30 min 后进行 GC-MS 分析。另取 2 g 新开封红茶样品加沸水 100 ml,密闭,同法顶空萃取 30 min 后进行 GC-MS 分析。[结果]原红茶分离出 79 种成分,鉴定出其中的 69 种,沏茶后红茶分离出 48 种成分,鉴定出其中的 42 种,总成分减少了 31 种。所鉴定成分峰面积分别占挥发性化学成分成分的 95.16% 和 97.50%。[结论]醛类、酯类、醇类物质是该红茶香气的主要成分,沸水泡 30 min 所散发的茶叶香气成分约减少 40%,其中醇类物质减少最多,该试验对丰富和完善红茶香气的质量评价体系具有重要的意义。

关键词 红茶;香气成分;固相微萃取;气质联用

中图分类号 S571 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)34-13380-03

茶叶品质的主要因子是香气质量,常用感官审评法评价,此法缺点是易受到人们主观因素和外界环境因素的影响,一定程度上限制了评价的客观性。红茶属于全发酵茶,其香气主要来自发酵过程中多酚类的酶促氧化及偶联反应,形成以醛、酮、酸等化合物为主要特征成分的甜花香^[1-5]。采用固相微萃取 (SPME) 与气相色谱质谱 (GC/MS) 联用技术能将样品萃取、富集和进样检测合为一体,提高了分析速度和分析方法的灵敏度,具有方法简单、变异系数小、无需试剂、提取效果好等优点^[6-8]。本文采用 SPME-GCMS 对贵州产一种红茶在沏茶前后香气成分进行检测分析,并对 2 个分析结果进行了进一步的研究。该研究对于丰富和完善茶叶的质量评价体系具有重要的意义^[9]。

1 材料与方 法

1.1 试验材料 试验红茶样品产于贵州赫章。美国安捷伦公司 6890/5975C 型气相色谱-质谱联用仪;美国 Supelco 公司固相微萃取装置,萃取纤维头为:2 cm - 50/30 μ m DVB/CAR/PDMS tableFlex。

1.2 试验方法

1.2.1 测定条件。色谱柱为 Zebtron ZB-5MSI 5% Phenyl-95% DiMethylpolysiloxane(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)弹性石英毛细管柱,载气为高纯氦(99.999%);载气流量 1.0 ml/min;柱温 42 $^{\circ}$ C(保留 2 min),以 4 $^{\circ}$ C/min 升温至 240 $^{\circ}$ C,气化室温度 250 $^{\circ}$ C;柱前压 7.58 psi,延迟时间:1.5 min,不分流进样。

离子源为 EI 源;电子能量 70 eV;离子源温度 230 $^{\circ}$ C;四极杆温度 150 $^{\circ}$ C;倍增器电压 1 316 V;发射电流 34.6 μ A;接口温度 280 $^{\circ}$ C;质量范围 20 - 450 amu。

1.2.2 香气富集方法。该试验考察了固相微萃取的条件

(包括萃取温度、萃取涂层类型、解析时间和样品量)对红茶中主要香气成分的影响,确定了最佳萃取富集条件,并建立了最佳分离条件。取新开封的该红茶叶约 2 g,研细,置于 5.0 ml 固相微萃取仪采样瓶中,插入装有 2 cm-50/30 μ m DVB/CAR/PDMS tableFlex 纤维头的手动进样器,在 95 $^{\circ}$ C 左右顶空萃取保持 30 min 取出,快速移出萃取头并立即插入气相色谱仪进样口(温度 250 $^{\circ}$ C)中,热解析 3 min 进样。取 2 g 新开封红茶样品,加沸水 100 ml,密闭(不再加热),同上述法顶空萃取 30 min 后进行 GC-MS 分析。

2 结果与分析

按上述试验条件进行检测,得到红茶香气成分总离子流色谱图(图 1、图 2)。结合 Nist2005 和 Wiley275 标准质谱图对图中的各峰经质谱计算机数据系统检索核对,原红茶分离

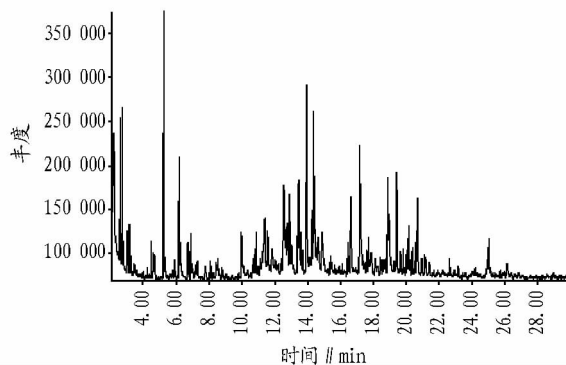


图 1 香气成分总离子流色谱(沏茶前)

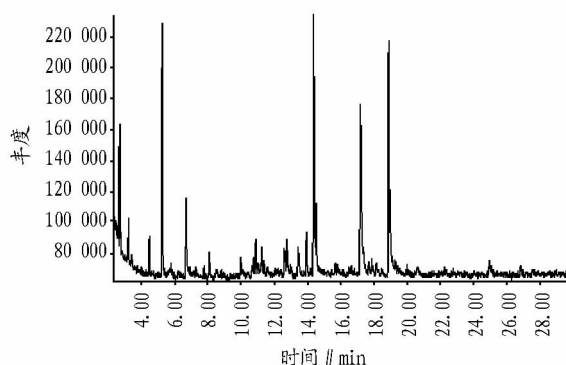


图 2 香气成分总离子流色谱(沏茶后)

基金项目 贵州省优秀科技教育人才省长专项资金项目黔省专合字(2011)12号。

作者简介 薛蕾(1977-),女,贵州贵阳人,硕士研究生,研究方向:天然药物成分及生理活性。*通讯作者,副研究员,从事天然产物化学分析工作。*共同通讯作者,副研究员,从事植物资源的开发利用和研究工作。

收稿日期 2013-11-01

出 79 种成分,鉴定出其中的 69 种,沏茶后红茶分离出 48 种成分,鉴定出其中的 42 种,总成分减少了 31 种。由表 1 可知,醇类物质减少最多。用峰面积归一化法测定了各化学成

分在香气成分中的相对质量分数,所鉴定成分峰面积分别占挥发性化学成分的 95.16% 和 97.50%。

表 1 固相微萃取法提取香气化学成分

序号	保留时间 min	化合物	分子式	分子量	相对含量//%	
					沏前	沏后
1	2.22	Acetic acid 乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	60	2.619	-
2	2.62	Isovaleral 异戊醛	C ₅ H ₁₀ O	86	2.586	2.146
3	2.73	2-methyl-Butanal 2-甲基丁醛	C ₅ H ₁₀ O	86	2.361	2.975
4	3.03	1-Penten-3-ol 1-戊烯-3-醇	C ₅ H ₁₀ O	86	0.755	-
5	3.18	Pentanal 戊醛	C ₅ H ₁₀ O	86	0.888	0.302
6	3.24	2-ethyl-Furan 2-乙基呋喃	C ₆ H ₈ O	96	0.569	0.993
7	3.47	Dimethyl-Silanediol 二甲基硅烷二醇	C ₂ H ₈ Os ₁	92	0.678	0.434
8	3.59	2,3-dimethyl-2-Pentene 2,3-二甲基-2-戊烯	C ₇ H ₁₄	98	0.189	-
9	4.01	2-Ethylacrolein 2-乙基丙烯醛	C ₅ H ₈ O	84	0.345	-
10	4.26	(E)-2-Pentenal(E)-2-戊烯醛	C ₅ H ₈ O	84	0.537	-
11	4.50	Toluene 甲苯	C ₇ H ₈	92	0.858	1.333
12	4.61	Amylol 戊醇	C ₅ H ₁₂ O	88	0.906	-
13	4.70	(Z)-2-Penten-1-ol(Z)-2-戊烯-1-醇	C ₅ H ₁₀ O	86	0.767	-
14	5.25	Hexanal 己醛	C ₆ H ₁₂ O	100	5.466	8.922
15	5.90	2-Methylpyrazine 2-甲基吡嗪	C ₅ H ₆ N ₂	94	0.544	0.517
16	6.19	Furfural 糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	96	3.778	0.294
17	6.71	(E)-2-Hexenal(E)-2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	98	0.772	3.546
18	6.90	(Z)-3-Hexen-1-ol(Z)-3-己烯-1-醇	C ₆ H ₁₂ O	100	1.399	-
19	7.23	(E)-2-Hexen-1-ol(E)-2-己烯-1-醇	C ₆ H ₁₂ O	100	0.262	-
20	7.29	4-methyl-1-Pentanol 4-甲基-1-戊醇	C ₆ H ₁₄ O	102	0.682	0.371
21	7.79	2-Heptanone 2-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	114	0.579	0.563
22	8.10	Heptanal 庚醛	C ₇ H ₁₄ O	114	0.592	0.946
23	8.46	2,5-dimethyl-pyrazine 2,5-二甲基吡嗪	C ₆ H ₈ N ₂	108	0.704	-
24	8.55	ethyl-pyrazine 乙基吡嗪	C ₆ H ₈ N ₂	108	0.876	0.641
25	8.82	Methyl caproate 己酸甲酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.417	0.331
26	9.06	2-vinylpyrazine 2-乙烯吡嗪	C ₆ H ₆ N ₂	106	0.203	-
27	9.99	Benzaldehyde 甲醛	C ₇ H ₆ O	106	1.564	1.090
28	10.09	5-methyl-Furfural 5-甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₂	110	0.475	-
29	10.38	1-Octene 1-辛烯	C ₈ H ₁₆	112	0.169	-
30	10.67	1-Octene-3-ol 1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	128	0.586	0.618
31	10.77	6-methyl-5-Hepten-2-one 6-甲基-5-庚烯-2-酮	C ₈ H ₁₄ O	126	0.459	0.964
32	10.89	2-Pentyl-Furan 2-苯基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	138	1.032	1.977
33	11.13	2-methyl-5-methyl- Pyrazine 2-甲基-5-甲基吡嗪	C ₇ H ₁₀ N ₂	122	0.639	-
34	11.41	Hexanoic acid 己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	3.521	0.592
35	11.57	(E,E)-(2,4)-Heptadienal(E,E)-(2,4)-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	110	1.251	0.544
36	11.85	5-methyl-1,2,5,6-Tetrahydropyridin-2-one 5-甲基-1,2,5,6-四氢吡啶-2-酮	C ₆ H ₉ NO	111	0.967	-
37	12.05	Limonene 柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.446	0.298
38	12.23	2,2,6-trimethyl-Cyclohexanone 2,2,6-三甲基环己酮	C ₉ H ₁₆ O	140	0.448	0.414
39	12.42	(E)-3-Octen-2-one(E)-3-辛烯-2-酮	C ₈ H ₁₄ O	126	0.483	0.219
40	12.56	Benzenemethanol 苯甲醇	C ₇ H ₈ O	108	5.218	1.520
41	12.76	1-Ethyl-2-formyl-pyrrole 1-乙基-2-甲酰基-吡咯	C ₇ H ₉ NO	123	1.953	1.992
42	12.92	4-ethyl-Decane 4-乙基癸烷	C ₁₂ H ₂₆	170	1.901	0.576
43	13.42	3,5-Octadiene-2-one 3,5-辛二烯-2-酮	C ₈ H ₁₂ O	124	2.163	-
44	13.47	(Z)-Linalool oxide(Z)-芳樟醇氧化物	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	2.635	2.226
45	13.73	2,4-dimethyl-1-Decene 2,4-二甲基-1-癸烯	C ₁₂ H ₂₄	168	0.476	-
46	13.95	(E)-Linalool oxide(E)-芳樟醇氧化物	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	4.654	2.074
47	14.29	3,6-dimethyl-Decane 3,6-二甲基癸烷	C ₁₂ H ₂₆	170	1.272	0.386
48	14.38	Linalool 芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	4.398	13.875
49	14.46	(E)-2-Hexenyl butanoate(E)-2-己烯丁酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.701	4.193
50	14.90	Benzeneethanol 苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	122	1.856	-

接下表

续表 1

序号	保留时间 min	化合物	分子式	分子量	相对含量//%		
					沏前	沏后	
51	15.43	1-ethyl-2,5-Pyrrolidinedione	2,5-乙基-3-吡咯烷二酮	$C_6H_9NO_2$	127	0.849	0.136
52	16.13	2-methyl-Undecane	2-甲基十一烷	$C_{12}H_{26}$	170	0.554	-
53	16.65	Epoxylinolol	环氧芳樟醇	$C_{10}H_{18}O_2$	170	2.802	0.517
54	17.20	Methyl Salicylate	水杨酸甲酯	$C_8H_8O_3$	152	4.082	14.819
55	17.60	2,6-dimethyl-Undecane	2,6-二甲基十一烷	$C_{13}H_{28}$	184	0.516	0.990
56	17.89	β -Cyclocitral	β -环柠檬醛	$C_{10}H_{16}O$	152	0.828	0.879
57	18.14	(Z)-3-hexenyl 2-methyl butanoate	(Z)-3-己烯基-2-甲基丁酸	$C_{11}H_{20}O_2$	184	0.758	0.949
58	18.76	4,6-dimethyl-Dodecane	4,6-二甲基十二烷	$C_{14}H_{30}$	198	0.699	-
59	18.90	Geraniol	香叶醇	$C_{10}H_{18}O$	154	3.268	18.241
60	19.01	5-methyl-Tridecane	5-甲基-十三烷	$C_{14}H_{30}$	198	1.538	-
61	19.45	Pentadecane	十五烷	$C_{15}H_{34}$	212	2.362	-
62	19.84	2,6,11-trimethyl-Dodecane	2,6,11-三甲基十二烷	$C_{15}H_{34}$	212	0.579	-
63	20.05	7-Propyl-Tridecane	7-丙基十三烷	$C_{16}H_{34}$	226	0.873	0.513
64	20.17	2-phenyl-2-butenal	2-苯基-2-丁烯醛	$C_{10}H_{10}O$	146	1.101	-
65	20.41	2-methyl-6-Propyl-dodecane	2-甲基-6-丙基十二烷	$C_{16}H_{34}$	226	0.753	-
66	20.64	5-Propyl-Tridecane	5-丙基十三烷	$C_{16}H_{34}$	226	0.707	1.245
67	20.71	4-ethyl-Tetradecane	4-乙基-十四烷	$C_{16}H_{34}$	226	1.964	-
68	20.96	Hexadecane	十六烷	$C_{16}H_{34}$	226	0.736	-
69	24.97	β -Ionone	β -紫罗兰酮	$C_{13}H_{20}O$	192	0.589	-

注：“-”表示未检测到。

3 讨论

通过对沏茶前后茶叶香气成分分析发现,茶叶泡以后所散发出来的香气成分比原茶少了很多,已知成分就少了 27 种,其中大多数属于醇类物质,这部分成分可能因为与水相溶,味道体现在品茶时口感上。而有些相同成分的含量亦有明显的变化,有些相对含量变少了,比如糠醛,己酸,苯甲醇,芳樟醇氧化物,4-乙基癸烷等,而有些成分相对含量变多了,比如香叶醇,水杨酸甲酯,(E)-2-己烯基丁酯,芳樟醇,(反)-2-己烯醛就增加了不少。因此,茶叶香气的变化导致原茶香、茶泡以后的茶水及其香味出现了三种不同的感观。当然,由于缺乏香味成分标样,对其中挥发性成分的定量结果尚比较粗糙,因此,还须深入细致的研究。

茶叶香气是醛类、酯类、醇类等各种成分共同协调作用的结果,正是这种作用使红茶具有了独特的香气。该试验采用 SPME 技术处理样品,与其他常用挥发性化学成分提取技术相比,对茶叶香气成分分析具有更简便、快捷、经济安全、分析样品使用量少、对被测样品选择性高、重现性好等。因

此,采用 SPME-GC/MS 法能够对茶叶呈香物质进行判断和香型定性,是香气成分检测的一种快速有效研究手段,对于丰富和完善茶叶的质量评价体系具有重要的意义,具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 袁海波,尹军峰,叶国柱. 茶叶香型及特征物质研究进展[J]. 中国茶叶,2009(9):9-12.
- [2] 赵常锐. 祁红特征香气成分研究[D]. 合肥:安徽农业大学,2010:44.
- [3] 周雪芳,唐洪,雷茜. 四川工夫红茶香气成分分析[J]. 西南师范大学学报:自然科学版,2011,36(3):178-182.
- [4] 郭雯飞,吕毅,江元勋. 正山小种和烟正山小种红茶的香气组成[J]. 中国茶叶加工,2005(4):18-23.
- [5] 张正竹. 茶叶精油的同时蒸馏萃取法提取效率分析[J]. 中国茶叶加工,2005(1):31-33.
- [6] 刘晓慧,张丽霞,王日为,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析黄茶香气成分[J]. 食品科学,2010,31(16):239-243.
- [7] 李永菊. 茶叶香气的提取方法[J]. 茶叶科学技术,2006(4):15-16.
- [8] 苏新国,蒋跃明,汪晓,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.
- [9] 杨辉,赵曼丽,范亚苇,等. 基于主成分分析法的白茶香气质量评价模型构建[J]. 食品工业科技,2012,33(11):267-269,274.

(上接第 13296 页)

2 结论

综上所述,该市光照条件能满足小麦全生育期的需要,清丰由于光照比其他地区更充足,小麦品质相对好一些。而台前全生育期光照时数虽能满足小麦生长需要,但是小麦生长后期降水偏多,日光照时数偏少,影响小麦品质。

该市雨量条件比较适中,能满足小麦全生育期的需要,但降水季节分配不均,年际变化大,常有旱涝发生。小麦播种期大多数年份降水量可满足小麦适期播种并形成壮苗需要;冬季雨雪可满足小麦生长需要;春季多干旱,频率为 20%

~25%。其中,濮阳、南乐等县前期降雨量比较充足,底墒足,对小麦生长影响不大,而台前、范县如果不及时灌溉易造成小麦品质降低。小麦生育后期,该市普遍降水充足,但是台前阴雨天气偏多,造成小麦湿害和病虫害盛行,影响小麦产量。

参考文献

- [1] 张茹生,梁俊德,张秀阁. 南阳小麦长相好、产量低原因初步分析[J]. 小麦研究,1997,18(4):24-26.
- [2] 河南省小麦气候生态研究协作组. 充分利用气象资源 促进我省小麦生产[J]. 河南农业科学,1990(1):10-12.