



基于 GC-MS 的几种云南中小叶种红茶香气分析

易 超,吕才有

(云南农业大学 龙润普洱茶学院,云南 昆明 650201)

摘要:为提高拼配红茶品质并指导生产实践,利用气相色谱—质谱法对云南中小叶种红茶进行香气成分比较分析。结果表明:十里香红茶、龙陵小河红茶、虎牌红茶和象牌红茶的主要香气化合物类型为醛类、醇类、酯类、酮类为主,呈现花香甜香。云南中小叶种的红茶香气成分主要以花香甜香为主,用来拼配红茶或红碎茶,能够提高品质,或开发新产品有着极大的价值。

关键词:云南中小叶种红茶;香气;同时蒸馏萃取;气相色谱—质谱

红茶是我国出口量最大的茶类,其中以滇红茶为最。滇红茶因具有浓郁的花香与鲜爽的滋味,被消费者喜爱^[1]。香气是衡量茶叶品质的重要因子。据研究表明,云南大叶种红茶中主要的成香物质为芳樟醇及其氧化物、青叶醛、香叶醇、反-2-壬烯醛、十六酸甲酯、植物醇等^[2]。滇红主要用作拼配茶以提高茶叶的香气滋味^[3]。董鸿竹等^[4]对以云南红茶为主的 33 个红茶样品的内含化学成分进行了研究,结果表明,不同的加工工艺

影响红茶的内含化学物质含量。吕有才等^[5]对云南红茶进行对比分析,云南红茶中的茶多酚、茶红素、茶黄素含量较高。方维亚等^[6]采用固相微萃取(HS-SPME)结合气质连用(GC-MS)技术,对中国、印度、斯里兰卡等不同地区的 7 类红茶香气组分分析表明,中国红茶香气化合物中醇类、醛类含量较多,印度及斯里兰卡红茶中酯类、烯烴类相对含量较高。侯冬岩等^[7]用气相色谱—质谱法(GC-MS)从云南红茶中分离了 16 种化学成分,主要成分芳樟醇占 29.23%、芳樟醇氧化物占 15.16%、2-甲基丁醛占 13.31%、3-甲基丁醛占 8.05%。任洪涛等^[8]使用 GC-MS 对不同级别云南工夫红茶进行香气成分检测,结果表明不同级别云南工夫红茶香气成分大体相同,但含量差异较大,在嫩度高的工夫红茶中芳樟醇、芳樟醇氧化

收稿日期:2018-09-09

基金项目:国家现代农业茶叶产业体系专项资金(CARS-19)。

第一作者简介:易超(1993-),男,在读硕士,从事茶叶生化加工与质量控制研究。E-mail:1024665272@qq.com。

通讯作者:吕才有(1964-),男,博士,教授,从事茶叶生化加工和茶文化与经济研究。E-mail:2495846526@qq.com。

[4] 王彦荣,崔野韩,南志标,等.植物新品种 DUS 测试指南中的性状选择与标样品种确定[J].草业科学,2002,19(2):44-46.

[5] 张建华,王建军,杨晓洪,等. DUS 测试与植物新品种保

护[J].西南农业学报,2006,19(S1):291-297.

[6] 李兰芬.浅谈植物新品种保护及 DUS 测试[J].黑龙江农业科学,2005(3):48-49.

Research and Formulation of DUS Test Guidelines for Industrial Hemp in China

WANG Gui-jiang¹, ZHANG Shu-quan², ZHANG Li-guo², FANG Yu-yan², ZHENG Nan²

(1. Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086, China; 2. Institute of Industrial Crops, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086, China)

Abstract: In order to promote the popularization and application of DUS test guidelines for industrial hemp and promote the test and identification of new varieties of industrial hemp, the principles for formulating DUS test guidelines for new varieties of industrial hemp in China and the criteria for selecting their characteristics were discussed. Through the development of DUS test guide for industrial cannabis, the information descriptions of industrial cannabis resources characteristics are unified and standardized, and the classification and classification of characteristics are standardized, which is the scientific basis for granting new varieties rights of industrial cannabis.

Keywords: hemp; protection of new varieties; DUS; test guideline

物、香叶醇等物质含量较高,在嫩度低的工夫红茶中青叶醛、苯甲醛、苯乙醛等则含量较高。云南红茶以香气馥郁、香高味浓著称,前人对云南红茶的研究多集中于化学成分来鉴定大叶种工夫红茶品质,对中小叶种红茶香气成分的差异研究鲜有报道。本文对云南中小叶种红茶样品香气成分进行研究分析,比较红茶香气成分的差异,为提高拼配红茶品质和指导生产实践提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试材料为云南石林县十里香茶厂、保山市龙陵县小河茶厂和云南泰美茶业有限公司提供的十里香红茶、龙陵小河红茶、虎牌和象牌红茶样品(表 1)。

仪器为美国 Agilent 气质联用仪(HP 7890A-5975C GC-MS);SDE 同时蒸馏萃取设备;瑞士 BUCHI R-3 旋转蒸发仪。

表 1 不同中小叶种红茶样品信息

Table 1 Sample information of black tea from different small and medium leaf species

样品名称 Sample name	级别 Grade	来源 Source
十里香红茶	一芽二三叶	云南省昆明市石林县
龙陵小河红茶	一芽二三叶	云南省保山市龙陵县
虎牌红茶 1 号	一芽二三叶	云南省临沧市凤庆县
虎牌红茶 2 号	一芽二三叶	云南省临沧市凤庆县
虎牌红茶 3 号	一芽二三叶	云南省临沧市凤庆县
虎牌私房茶	一芽二三叶	云南省临沧市凤庆县
象牌红茶	一芽二三叶	云南省临沧市凤庆县

1.2 方法

1.2.1 试验设计 准确称取茶样 50.0 g,将供试茶样置于同时蒸馏萃取设备内,用二氯甲烷 30 mL 提取 3 h。萃取液用无水硫酸钠干燥、过滤,萃取液用旋转蒸发仪挥干溶剂,浓缩至 1 mL,用气质联用仪进行分析检测。

气相色谱条件:柱子 HP-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm;载气(He);柱温 100 ℃(2 min)~250 ℃(20 min);升温速率

4 ℃·min⁻¹;分流比 25:1;进样量 2 mL;质谱条件:离子源(EI);气质接口温度 280 ℃;离子源温度 230 ℃;四级杆温度 150 ℃;电子倍增器电压 1 894 V;电子能量 70 eV。

1.2.2 测定项目及方法 由 GC-MS 分析得到的质谱数据经计算机在 NIST98. L 标准谱库的检索,核对有关质谱资料,对基峰、质核比和相对丰度等方面进行分析,确认各峰化合物名称。根据各化合物峰面积与内标峰面积之比计算,面积计算采用岛津 CR-2AX 色谱数据处理机^[9]。萜烯指数(TI)=(芳樟醇+芳樟醇氧化物)/(芳樟醇+芳樟醇氧化物+香叶醇)。

1.2.3 数据分析 使用 Excel 2010 进行数据处理及作图。

2 结果与分析

2.1 云南中小叶种红茶的品质特征

十里香红茶、龙陵小河红茶、虎牌和象牌红茶均外形条索紧细油润显毫,汤色红浓明亮,香气高锐持久,滋味浓厚鲜爽,叶底红嫩匀齐。

2.2 云南中小叶种红茶的主要香气成分及含量

香气化合物类型包括了有机化学分类中的醇类、碳氢化合物、醛类、酯类、酮类、酸类、酚类、杂氧化合物等^[10]。经检测十里香红茶、龙陵小河红茶、虎牌红茶和象牌红茶的主要香气化合物类型为醛类、醇类、酯类、酮类、酸类以及碳氢、杂氧化合物,虎牌红茶整体香型以花果甜香为主要表现形式。龙陵小河红茶整体香型以花香木香为主要表现形式,十里香红茶整体香型以花香为主要表现形式,象牌红茶主要香气整体香型以花香为主要表现形式,总体来说,云南中小叶种红茶香气成分以花香甜香为主(表 2)。

由表 2 可知,各云南中小叶种红茶的香气成分,其中醛类物质含量:虎牌红茶 2 号(22.36%)>虎牌红茶 1 号(21.60%)>虎牌红茶 3 号(18.78%)>龙陵小河红茶(17.78%)>象牌红茶(17.66%)>虎牌私房茶(12.28%)>十里香红茶(6.56%);醇类物质含量:虎牌红茶 2 号(19.61%)>龙陵小河红茶(19.46%)>虎牌红茶 1 号(18.21%)>十里

香红茶(15.12%)>虎牌红茶 3 号(13.92%)>虎牌私房茶(9.98%)>象牌红茶(9.62%);酯类物质含量:虎牌私房茶(7.33%)>虎牌红茶 2 号(5.74%)>虎牌红茶 3 号(5.45%)>虎牌红茶 1 号(4.94%)>十里香红茶(4.28%)>龙陵小河红茶(3.84%)>象牌红茶(3.41%);酮类物质含量:虎牌红茶 1 号(3.27%)>虎牌私房茶(3.07%)>虎牌红茶 2 号(2.33%)>龙陵小河红茶(1.7%)>十里香红茶(1.6%)>虎牌红茶

3 号(1.57%)>象牌红茶(0.72%);萜类物质含量:十里香红茶(44.24%)>虎牌私房茶(34.84%)>虎牌红茶 3 号(27.40%)>象牌红茶(27.29%)>龙陵小河红茶(27.12%)>虎牌红茶 2 号(20.81%)>虎牌红茶 1 号(15.81%);酸类物质含量:虎牌红茶 1 号(1.26%)>虎牌红茶 3 号(0.28%)>象牌红茶(0.27%)>虎牌私房茶(0.15%)>龙陵小河红茶(0.14%)>虎牌红茶 2 号与十里香红茶。

表 2 云南中小叶种红茶中各类香气组成

Table 2 The composition of various aromas of black tea made from middle and small kind of leaves in Yunnan

种类	含量/% Content						
Type	虎牌红茶 1 号	虎牌红茶 2 号	虎牌红茶 3 号	虎牌私房茶	龙陵小河	象牌红茶	十里香红茶
醛类	21.60	22.36	18.78	12.28	17.78	17.66	6.56
醇类	18.21	19.61	13.92	9.98	19.46	9.62	15.12
酯类	4.94	5.74	5.45	7.33	3.84	3.41	4.28
酮类	3.27	2.33	1.57	3.07	1.70	0.72	1.60
萜类	15.81	20.81	27.40	34.84	27.12	27.29	44.24
酸类	1.26	-	0.28	0.15	0.14	0.27	-

这几种云南中小叶种红茶香气表现形式不同,主要从花香、甜香、木香、芳香、杏仁香、果香、冬青香 7 个香气类型进行分析,由图 1 可知,主要

以花香型物质(芳樟醇、苯乙醇)、木香型物质(芳樟醇氧化物(反式吡喃型)、反式芳樟醇氧化物(呋喃)、顺式芳樟醇氧化物(呋喃)、芳樟醇氧化物(顺

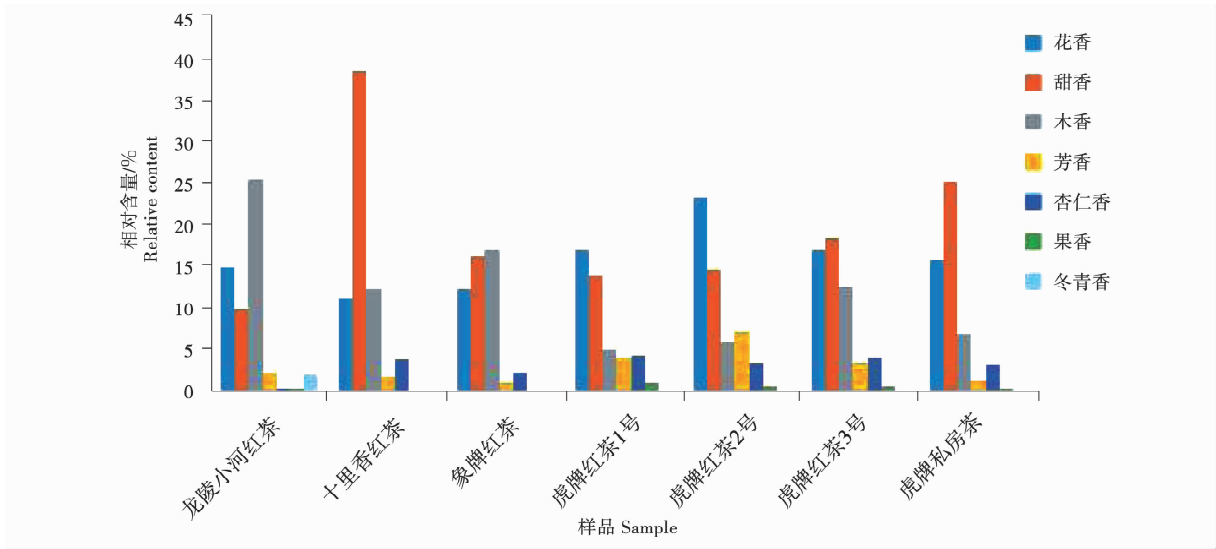


图 1 云南中小叶种红茶中各种香气类型

Fig. 1 The aroma category and its content of black tea made from middle and small kind of leaves in Yunnan

式吡喃型))、甜香型物质(苯乙醛、香叶醇、茉莉酸甲酯)为表现形式。虎牌红茶 2 号花香型物质含量为 23.37%、虎牌红茶 1 号 17.12%、虎牌红茶 3 号 17.07%、虎牌私房茶 15.93%、龙陵小河红茶 15.03%、象牌红茶 12.5%、十里香红茶 11.35%;龙陵小河红茶木香型物质含量为 25.44%、象牌红茶 17.14%、虎牌红茶 3 号 12.60%、十里香红茶 12.37%、虎牌私房茶 7.02%、虎牌红茶 2 号 5.98%、虎牌红茶 1 号

5.21%;十里香红茶甜香型物质含量为 38.63%、虎牌私房茶 25.19%、虎牌红茶 3 号 18.38%、象牌红茶 16.31%、虎牌红茶 2 号 14.67%、虎牌红茶 1 号 14.04%、龙陵小河红茶 9.96%。

由表 3 可知,十里香红茶萜烯指数最小,为 0.21,香气是这几种中小叶种红茶中最高锐的;其次是虎牌私房茶,为 0.49;象牌红茶萜烯指数最大,为 0.92,香气最为馥郁。

表 3 中小叶种红茶的萜烯指数

Table 3 The TI of black tea made from middle and small kind of leaves

项目 Items	萜烯指数/% TI						
	虎牌红茶 1 号	虎牌红茶 2 号	虎牌红茶 3 号	虎牌私房茶	龙陵小河	象牌红茶	十里香红茶
芳樟醇+芳樟醇氧化物	10.17	17.7	21.71	16.98	23.62	24.88	9.28
芳樟醇+芳樟醇氧化物+香叶醇	12.72	20.81	27.36	34.80	26.40	27.16	44.20
萜烯指数	0.80	0.85	0.79	0.49	0.90	0.92	0.21

3 讨论

3.1 不同地域红茶香气

云南红茶具有香气馥郁,高扬持久的特点,本文对昆明石林、临沧凤庆、保山龙陵 3 个产地的红茶香气进行对比分析,结果表明,主要的香气特征物质为香叶醇、苯甲醇、芳樟醇、苯乙醇、反式芳樟醇氧化物(呋喃)、水杨酸甲酯、苯乙醛等。十里香红茶香气类型以花香、甜香为主;龙陵小河红茶以木香、花香为主;虎牌红茶也是花香较明显。醇类化合物主要为红茶提供花果香味,是决定茶叶香气的主要成分之一。十里香红茶的醇类物质中香叶醇的含量,均为三地最高,据研究表明^[11],芳樟醇、香叶醇、苯乙醇的香气活性值很高,这几种红茶香气成分中醇类、酮类、酯类、萜类等化合物含量差异较明显。任洪涛等^[12]对云南省内 38 个红茶样品进行研究,研究结果表明,在云南工夫红茶中,(E,E)-2,4-庚二烯醛、芳樟醇、芳樟醇氧化物、苯乙醛、香叶醇、苯乙醇的含量较高。廉明等^[13]研究我国 4 种名优红茶滇红、祁红、正山小种、金骏眉的挥发性成分的异同,结果表明滇红茶中主要的芳香物质为芳樟醇、香叶醇、芳樟醇氧化

物、水杨酸甲酯、2-戊基呋喃和橙花叔醇。其研究结果与本研究的茶香气成分基本相同,只在香气成分的含量上有所差异,说明同一产地不同产区的大叶种红茶与中小叶种红茶在香气成分的含量上有所差别。

3.2 萜烯指数(TI)

参试的 7 种云南中小叶种红茶 TI 值变化范围在 0.21~0.92,平均值为 0.71。通过对不同工艺及地区的云南中小叶种红茶 TI 值进行分析,发现不同工艺及地区的红茶样品 TI 值存在差异,竹尾忠一提出的 TI 值可作为各种商品茶的香气特征^[14],龙陵和凤庆的中小叶种红茶 TI 平均值差异较小,故可推论两地的中小叶种红茶香气特征较为接近。杨盛美等^[15]对云南不同茶区种质资源的红碎茶香气成分进行研究后发现,不同茶区的红碎茶香气 TI 值有差别,认为红碎茶香气存在地方风格,结论与本研究结果基本相符,本文认为中小叶种红茶香气存在地方风格的差异很可能与品种、环境及栽培条件有关。

4 结论

在本研究中,分别采用了 GC-MS 对红茶样

品的香气物质进行分析,结果表明,在 7 个茶样中共鉴定出香气化合物 78 种。十里香红茶的整体香型以甜香、花香为主,具体化合物为芳樟醇、苯乙醇、芳樟醇氧化物、香叶醇等,其中以香叶醇含量最高。虎牌红茶整体香型以花果甜香为主要表现形式。象牌红茶主要香气整体香型以花香为主要表现形式,其中呈香物质为苯甲醇、苯乙醛、芳樟醇、苯乙醇、香叶醇、顺-茉莉酮、二氢猕猴桃内酯、橙花叔醇、植物醇以及芳樟醇氧化物(呋喃型与吡喃型),苯乙醛的含量高。龙陵小河红茶整体香型以木香、花香为主要表现形式。中小叶种红茶的香气成分较滇红茶有很大区别,在红茶拼配以及产品开发上,具有应用价值。

参考文献:

[1] 邹锡兰,谈佳隆.云南滇红:世界红茶第一车间[J]. 中国经济周刊,2007(7):46-47.

[2] 姚逸.工夫红茶的香气及色泽的特征值研究[D]. 重庆:西南大学,2013.

[3] 伍岗,浦绍柳,杨艳梅,等.加速提升名优红茶研发促进云南茶叶健康发展[J]. 茶叶,2010,36(1):38-40.

[4] 董鸿竹,曾恕芬,高大方,等.云南红茶化学成分的初步分析[J]. 茶叶科学技术,2009(2):14-17.

[5] 吕才有,李明玺.云南红茶品质特点的比较分析研究[J]. 广西农业科学,2009,40(6):749-751.

[6] 方维亚,陈萍.不同地区红茶特异性香气成分比较研究[J].

茶叶,2014(3):138-145.

[7] 候冬岩,回瑞华,李铁纯,等.云南红茶挥发性成分的固相微萃取—气相色谱—质谱分析[J]. 鞍山师范学院学报,2010,12(2):10-12.

[8] 任洪涛,周斌,夏凯国,等.不同级别云南工夫红茶香气成分比较分析[J]. 南方农业学报,2012(4):489-492.

[9] 潘一斌.花果香型工夫红茶香气特征及关键工艺研究[D]. 福州:福建农林大学,2014.

[10] 吕海鹏,钟秋生,王力,等.普洱茶加工过程中香气成分的变化规律研究[J]. 茶叶科学,2009,29(2):95-101

[11] Pang X, Qin Z, Zhao L, et al. Development of regression model to differentiate quality of black tea (Dianhong): correlate aroma properties with instrumental data using multiple linear regression analysis[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2012, 47 (11): 2372-2379.

[12] 任洪涛,周斌,方林江,等.云南红茶的香气特征研究[J]. 茶叶科学技术,2012(3):1-8.

[13] 廉明,吕世懂,吴远双,等.我国 4 种红茶的挥发性成分分析[J]. 热带亚热带植物学报,2015(3):301-309.

[14] 竹尾忠一,周静舒,李生富.中国红茶香气构成的特征[J]. 蚕桑茶叶通讯,1984(2):32-34.

[15] 杨盛美,许玫,唐一春,等.云南不同茶区茶树种质资源的红碎茶香气成分研究[J]. 中国农学通报,2015(11):156-161.

Aroma Analysis of Several Small and Medium Leaf Black Teas in Yunnan Based on GC-MS

YI Chao, LYU Cai-you

(College of Longrun Pu'er Tea, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

Abstract: In order to improve the quality of blended black tea and guide production practice. The aroma components of Yunnan middle and small leaf black tea were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that the main aroma compounds of Shilixiang black tea, Longling Xiaohé black tea, Hupai black tea and Xiangpai black tea were aldehydes, alcohols, esters and ketones, presenting the sweet fragrance of flowers. The main aroma components of Yunnan small and medium-leaved black tea were sweet flowers. It can be used to blend black tea or broken black tea, which can improve the quality or develop new products with great value.

Keywords: Yunnan medium and small leaf black tea; aroma; simultaneous distillation and extraction; Gas Chromatography-Mass Spectrometry