

# 不同海拔高度信阳毛尖茶香气成分的 GC-MS 分析

孙慕芳<sup>1</sup>, 郭桂义<sup>1</sup>, 张莉<sup>2</sup>, 齐红志<sup>2</sup>

(1. 信阳农林学院 茶学系/河南省高校信阳毛尖茶产业工程技术研究中心/信阳市茶叶加工与检测工程技术研究中心, 河南 信阳 464000; 2. 河南省农业科学院 农业经济与信息研究所, 河南 郑州 450002)

**摘要:** 为了解不同海拔高度信阳毛尖的香气成分, 以白龙潭(高山, 海拔 670 m)和震雷山(低山, 海拔 200 m)信阳群体种为原料, 按手工制法加工成信阳毛尖茶, 采用气相色谱-质谱法测定茶叶香气成分。结果表明, 2 种茶叶均以醇类物质为主, 但存在明显差别: ①高山茶香气物质种类、含量都明显高于低山茶。高山茶检测出 35 种芳香物质, 分属醇类、酯类、醛类、碳氢化合物、酮类及其他化合物 6 类, 含量 8.801%; 低山茶只有 18 种芳香物质, 分属醇类、酯类、醛类、碳氢化合物 4 类, 含量 3.506%; ②高山茶萜烯醇类含量更高、种类更丰富。高山茶含有橙花叔醇、香叶醇、芳樟醇、顺-氧化芳樟醇、反-氧化芳樟醇、顺-橙花醇、 $\alpha$ -萜品醇 7 种, 含量 2.705%, 低山茶只含有反-香叶醇、芳樟醇、 $\alpha$ -萜品醇 3 种, 含量 0.825%。③与高山茶相比, 低山茶含有更高比例的具有木香的芳香物质。高山茶检测出具有松木、蒿草等气味的古巴烯、 $\alpha$ -萜烯油烯、 $\alpha$ -法尼烯、3-萜烯, 总量为 0.697%, 占芳香物质总量的 7.92%; 低山茶中检测出有木香的丁香烯、 $\beta$ -丁香烯、 $\alpha$ -萜烯油烯, 总量为 0.763%, 占芳香物质总量的 21.76%。

**关键词:** 信阳毛尖茶; 海拔; 香气成分; 气相色谱-质谱法

中图分类号: S571.1 文献标志码: A 文章编号: 1004-3268(2014)05-0181-05

## Analysis of Xinyangmaojian Tea Aroma Components from Different Altitude by GC-MS

SUN Mu-fang<sup>1</sup>, GUO Gui-yi<sup>1</sup>, ZHANG Li<sup>2</sup>, QI Hong-zhi<sup>2</sup>

(1. Tea Department of Xinyang College of Agriculture and Forestry/Engineering Technology Research Center of Xinyangmaojian Tea Industry, University of Henan Province/Engineering Technology Research Center of Xinyangmaojian Tea Processing and Testing, Xinyang 464000, China; 2. Institute of Agricultural Economics and Information, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** In order to understand the Xinyangmaojian tea aroma components of different altitude tea area, tea leaves were used as raw materials from Bailongtan (mountain, with altitude of 670 m) and Zhenleishan (hill, with altitude of 200 m), and according to the manual processing into Xinyangmaojian tea, tea aroma composition was measured by gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that the two kinds of tea mainly contained alcohols, but there were obvious differences. The aroma kinds, content of high mountain tea were significantly higher than those of the low hill tea. High mountain tea had 35 aromatic substances, belonging to six kinds of alcohols, esters, aldehydes, ketones, hydrocarbons and others, with content of 8.801%. Low hill tea had only 18 aromatic substances, belonging to four types of alcohols, esters, aldehydes and hydrocarbons, with content of 3.506%. Compared with the low hill tea, tea terpenes alcohol type and content of high mountain tea were more rich. High mountain tea

收稿日期: 2013-12-25

基金项目: 河南省科技厅科技攻关项目(112102110142); 河南省教育厅自然科学研究项目(2010C210008); 河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A210022); 信阳农林学院校级青年科学基金项目(200806)

作者简介: 孙慕芳(1979-), 女, 安徽宣城人, 讲师, 本科, 主要从事茶学教学及科研。E-mail: xynzsmf@163.com

contained seven types of nerol, geraniol, linalool, trans geraniol etc, with the relative content of 2.705%, low hill tea contained only trans geraniol, linalool and alpha terpineol, with content of 0.825%. Compared with high mountain tea, low hill tea contained a higher proportion of aromatic substances with woody fragrance. High mountain tea had copaene,  $\alpha$ -cadibene, alpha farnesene, and 3-carene with pine and grass smelling, amounting to 0.697% and accounting for 7.92% of the total aromatic substances. Low hill tea contained caryophyllene,  $\beta$ -caryophyllene, and  $\alpha$ -cadibene, a total of 0.763%, accounting for 21.76% of the total aromatic substances.

**Key words:** Xinyangmaojian tea; altitude; aroma components; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

香气是影响名优绿茶的重要内质因子<sup>[1]</sup>。迄今为止,茶叶中已发现的芳香物质有 700 多种<sup>[2]</sup>。芳香物质组成极为复杂,归纳起来可分为 11 类:碳氢化合物、醇类、醛类、酮类、酯类、内酯类、羧酸类、酚类、含氧化合物、含硫化合物和含氮化合物,含量占茶叶干物质质量的 0.03%~0.05%<sup>[3]</sup>。茶叶香气品质的形成除与品种、制法相关外,与海拔高度也密切相关,“高山出好茶”说的就是这个道理。杨勇等<sup>[4]</sup>研究汤记高山茶与平地茶香气品质的差异,结果表明,芳香物质总量及各香气成分相对含量的差异是高山茶与平地茶香气品质差异的原因。汪春园等<sup>[5]</sup>对海拔 150~950 m 茶叶的香气品质进行了比较,认为海拔在 800 m 以下的茶叶,香气品质随海拔的增加而增加;800 m 左右的茶叶,香气品质最佳;海拔超过 900 m 后,品质反而下降。信阳毛尖是我国传统十大名茶之一,素以“细、圆、光、直、多白毫、香高、味浓、汤色绿”的独特风格著称。信阳毛尖著名产区分布在“五云二潭一寨一寺”,即车云山、连云山、集云山、云雾山、天云山、白龙潭、黑龙潭等高山茶区。信阳毛尖高山茶芳香物质含量高,清香明显;而低山茶则芳香物质含量低,清香不显。为了明确信阳毛尖高山茶与低山茶香气成分的差异,分别在高山茶区白龙潭(海拔 670 m)和低山茶区震雷山(海拔 200 m)采摘 1 芽 1、2 叶初展的信阳群体种,按传统手工制法加工成信阳毛尖茶,对其香气成分进行 GC-MS 分析,以期对高山、低山信阳毛尖茶的香气品质鉴定提供理论参考。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验地概况及供试材料

试验地点分别选在白龙潭村(高山,海拔 670 m,坡度 20°)和震雷山(低山,海拔 200 m,坡度 10°),两地土壤均为黄棕壤。于 2010 年 4 月 2 日在白龙潭、震雷山采摘有性系信阳群体种 1 芽 1、2 叶按生锅—熟锅—烘干工序制成信阳毛尖茶,备用。

### 1.2 方法

**1.2.1 茶叶挥发成分提取** 采用连续蒸馏萃取(SDE)装置,将 10.0 g 茶叶磨碎样放于 1 000 mL 圆底烧瓶中,加入蒸馏水 500 mL、0.2 mg/mL 癸酸乙酯 2.0 mL,于萃取瓶中加入重蒸无水乙醚 50.0 mL,水浴 45 °C,回流萃取 40 min,乙醚萃取液用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 脱水干燥,浓缩后供 GC-MS 分析。

**1.2.2 GC-MS 条件** 使用 HP-5970-5890 GC/MS 气质联用仪。GC 条件:PEG-20 M(50 m×0.25 mm×0.25  $\mu$ m)石英毛细管柱,以 He 为载气,流速为 0.8 mL/min,升温程序:初始温度为 40 °C(保持 8 min),以 5 °C/min 升温至 22 °C(保持 5 min);MS 条件:电子倍增管电压 1 400 V,轰击电压 70 eV,离子源温度 200 °C,总离子流强度 100 mA,电离方式 EI;进样量 2  $\mu$ L。

### 1.3 数据处理

根据各组分色谱峰面积占样品总峰面积(不含癸酸乙酯内标)的比例进行定量。

## 2 结果与分析

从表 1 看出,白龙潭信阳毛尖茶香气成分 35 种,含量 8.801%,分别为醇类、酯类、碳氢化合物、醛类、酮类及其他化合物 6 类,各类香气成分的数量、含量及占芳香物质总量的百分比分别是:15 种、4.784%、54.36%;8 种、2.231%、25.35%;4 种、0.697%、7.92%;4 种、0.641%、7.28%;2 种、0.184%、2.09%;2 种、0.264%、3.00%。芳香物质按含量高低依次是 Z-己酸-3-己烯酯、橙花叔醇、香叶醇、Z-3-己烯-1-醇、1-戊烯-3-醇、芳樟醇、庚醛、古巴烯、苯甲醇、正己醛、 $\alpha$ -荜澄茄油烯、Z-乙酸-3-己烯酯、Z-甲酸-3-己烯酯、己酸己酯、Z-丁酸-3-己烯酯、2-戊基呋喃、己酸-2-苯乙酯、 $\beta$ -紫罗酮、1-己醇、反-氧化芳樟醇。震雷山信阳毛尖茶香气成分共有 18 种,含量 3.506%,分别为醇类、碳氢化合物、醛类、酯类,其所含香气成分的数量、含量及占芳香物质总量

的百分比依次为:7 种、1.403%、40.02%;3 种、0.763%、21.76%;5 种、0.687%、19.59%;3 种、0.653%、18.63%。含量高的芳香物质依次有:丁香烯、壬醛、反-香叶醇、Z-己酸-3-己烯酯、苯甲醇、Z-3-己酸丁酯、 $\alpha$ -萜品醇、芳樟醇、 $\beta$ -丁香烯、 $\alpha$ -荜澄茄油烯等。

表 1 不同海拔高度信阳毛尖茶香气成分比较

类别	组成	名称	白龙潭(高山)		震雷山(低山)	
			保留时间/ min	含量/%	保留时间/ min	含量/%
醇类	脂肪族醇类	1-丁烯-3-醇			11.970	0.052
		1-戊烯-3-醇	11.993	0.623		
		1-戊醇	15.136	0.119	15.149	0.072
		1-己醇	18.471	0.140	18.466	0.134
		Z-3-己烯-1-醇	19.463	0.645		
		环己醇	19.977	0.089		
		1-辛醇	24.936	0.075		
		小计	6 种	1.691	3 种	0.258
	萜稀醇类	顺-氧化芳樟醇	20.909	0.068		
		反-氧化芳樟醇	21.805	0.139		
		3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇(芳樟醇)	23.932	0.506	23.940	0.231
		$\alpha$ -萜品醇	28.581	0.079	28.601	0.244
		Z-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(顺-橙花醇)	31.856	0.057		
		3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(香叶醇)	33.039	0.910		
		E-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(反-香叶醇)			33.058	0.350
		3,7,11-三甲基-1,6,10-十二三烯-3-醇(橙花叔醇)	37.473	0.946		
		小计	7 种	2.705	3 种	0.825
	芳香族醇类	苯甲醇	33.935	0.274	33.943	0.32
		苯乙醇	35.083	0.114		
		小计	2 种	0.388	1 种	0.32
		总计	15 种	4.784	7 种	1.403
酯类		乙酸乙酯	6.364	0.086	6.376	0.052
		Z-乙酸-3-己烯酯	16.786	0.205		
		Z-丁酸-3-己烯酯	21.339	0.195		
		己酸己酯	25.880	0.202		
		Z-己酸-3-己烯酯	27.291	1.049	27.274	0.328
		水杨酸甲酯	31.043	0.112		
		Z-甲酸-3-己烯酯	32.824	0.202		
		Z-3-己酸丁酯			34.504	0.273
		己酸-2-苯乙酯	41.190	0.180		
		总计	8 种	2.231	3 种	0.653
醛类		丁醛			8.504	0.057
		正己醛	9.950	0.232	9.938	0.054
		庚醛	12.770	0.300	12.770	0.141
		E-2-己醛	13.881	0.066		
		壬醛			19.374	0.361
		苯甲醛	23.693	0.043	23.701	0.074
		总计	4 种	0.641	5 种	0.687

续表 1 不同海拔高度信阳毛尖茶香气成分比较

类别	组成	名称	白龙潭(高山)		震雷山(低山)	
			保留时间/ min	含量/%	保留时间/ min	含量/%
碳氢化合物		3-萜烯	14.682	0.075		
		丁香烯			25.852	0.379
		$\beta$ -丁香烯			27.991	0.201
		$\alpha$ -法尼烯	29.836	0.114		
		$\alpha$ -荜澄茄油烯	30.302	0.228	30.310	0.183
		古巴烯	38.441	0.280		
		总计	4 种	0.697	3 种	0.763
酮类		3-甲基-2-戊酮	8.503	0.034		
		4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯)-3-丁烯-2-酮( $\beta$ -紫罗酮)	35.274	0.150		
		总计	2 种	0.184		
其他		2-戊基呋喃	14.049	0.188		
		苯甲腈	26.227	0.076		
		总计	2 种	0.264		
		合计	35 种	8.801	18 种	3.506

## 2.1 醇类

醇类是白龙潭、震雷山信阳毛尖茶中数量和含量最高的一类芳香物质。根据与醇基结合的主键或母核不同,茶叶芳香物质中的醇类分为脂肪族醇、芳香族醇和萜烯醇 3 类<sup>[3]</sup>。白龙潭高山茶 3 类醇的数量、含量及占醇类总量百分比依次是:脂肪族醇类,6 种、1.691%、35.35%;芳香族醇类,2 种、0.388%、8.11%;萜烯醇类,7 种、2.705%、56.54%。震雷山低山茶:脂肪族醇,3 种、0.258%、18.39%;芳香族醇,1 种、0.32%、22.81%;萜烯醇类,3 种、0.825%、58.80%。脂肪族醇类在鲜叶中含量较高,由于沸点较低,在茶叶加工过程中易挥发,其中 Z-3-己烯醇是鲜叶中含量最高的脂肪族醇类,约占鲜叶芳香物质总量的 60%<sup>[3]</sup>。芳香族醇香气特征是类似花香或果香,沸点较高。高山茶中检测出具有微弱苹果香的苯甲醇和具有柔和、较持久玫瑰香气的苯乙醇;低山茶中只检测出了苯甲醇。萜烯醇类具有花香、果香,沸点较高,对茶香的形成具有重要作用。2 种茶叶萜烯醇类有一定差异,一是高山茶萜烯醇类种类及含量都高于低山茶;二是花香型名优绿茶主要香气成分的橙花叔醇只在高山茶中检测出;三是具有花香、木香的顺-氧化芳樟醇、反-氧化芳樟醇只在高山茶中检测出,其主要是在干燥过程中形成,对良好香气的形成具有重要作用。

## 2.2 酯类

高山茶与低山茶中酯类物质差异明显。各类香

气成分含量中,酯类在高山茶位列第二,而在低山茶中含量最低。高山茶酯类有 8 种,含量为 2.231%,低山茶酯类有 3 种,含量为 0.653%。高山茶酯类芳香物质主要是酸类与脂肪族醇类及芳香族醇类形成的酯,主要包括己酸-2-苯乙酯、己稀酯类、水杨酸甲酯等,特别是呈强烈弥散性水果香味的 Z-己酸-3-己烯酯含量较高(1.049%),占酯类的 47.02%。该物质也是高山茶芳香物质中含量最高的一种,占芳香物质总量的 11.92%。据报道,己稀酯类为高香成分,在做青工艺中增加较多<sup>[6]</sup>。而己稀酯类在低山茶中只有 Z-己酸-3-己烯酯 1 种,含量仅为 0.328%。从试验结果上看,高山茶酯类物质种类及含量均高于低山茶,特别是己稀酯类物质存在较大差异。

## 2.3 醛类

高山茶与低山茶中检测出脂肪族醛类和芳香族醛类,均未检测出萜烯族醛。低山茶醛类芳香物质的种类和含量均高于高山茶。高山茶中含 3 种脂肪族醛类和 1 种芳香族醛类,总量 0.641%。低山茶中含 4 种脂肪族醛类和 1 种芳香族醛类,总量 0.687%;具有玫瑰香气的壬醛是低山醛类的主要芳香物质,占低山醛类的 52.55%,但在高山茶中未检测出。具有果子香气的庚醛是高山茶醛类芳香物质的主体,占高山茶醛类的 46.80%。具有苦杏仁气味的苯甲醛在 2 种茶叶中含量均较低。正己醛是茶叶中低级脂肪醛含量较高的一类,是构成茶叶清香的成分之一。高山茶正己醛含量为 0.232%,占醛类物质总量的 36.19%,明显高于低

山茶(含量 0.054%,占醛类的 7.86%)。据报道,在绿茶加工过程中,正己醛是在脂肪裂解酶及氧化酶作用下,由亚油酸、亚麻酸加氧断裂产生的<sup>[7]</sup>。说明高山茶在加工过程中,由高级脂肪酸转化形成的正己醛类较下山茶更多,而正己醛经脱氢后还可以进一步形成醇类。

#### 2.4 碳氢化合物

高山茶与下山茶中的碳氢化合物芳香物质为萜类物质。除 3-萜烯为单萜外,其余均为倍半萜芳香物质。高山茶中碳氢化合物芳香物质分别是古巴烯、 $\alpha$ -萜荳蔻油烯、 $\alpha$ -法尼烯、3-萜烯,总含量为 0.697%,占芳香物质总量的 7.92%;下山茶中分别是丁香烯、 $\beta$ -丁香烯、 $\alpha$ -萜荳蔻油烯,总含量为 0.763%,占芳香物质总量的 21.76%。其中, $\alpha$ -萜荳蔻油烯具有轻淡的樟木香气,古巴烯具有蒿草味, $\alpha$ -法尼烯有青草香及萜香,3-萜烯具有强烈的松木香气,丁香烯具有木香。

#### 2.5 酮类及其他化合物

高山茶除含有以上 4 类香气物质外,还含有 2-戊基呋喃、苯甲腈、 $\beta$ -紫罗酮和 3-甲基 2-戊酮。酮类化合物通常带有花果香味,具有紫罗兰香的  $\beta$ -紫罗酮主要由胡萝卜素氧化降解和热氧化降解产生,是绿茶中重要的芳香物质,但从试验结果上看,2 种海拔高度的信阳毛尖茶中  $\beta$ -紫罗酮的含量均不太高(下山茶未检测出)。沈生荣等<sup>[8]</sup>研究认为,茶叶加工过程中,高温、高湿有利于胡萝卜素的降解。推测高山茶和下山茶茶样可能由于干燥不足,使得胡萝卜素热氧化降解较少。

### 3 结论与讨论

本试验结果表明,海拔高度对信阳毛尖茶香气品质有一定影响。高山茶与下山茶香气品质的差别主要有:

(1)高山茶芳香物质种类、数量及含量更丰富。高山茶有 35 种芳香物质,分属 6 个种类,含量 8.801%;而下山茶只有 18 种芳香物质,分属 4 个种类,含量 3.506%。

(2)与下山茶相比,高山茶萜稀醇种类更多、含量更高。高山茶除含有下山茶所含有的 3 种外,还检测出橙花叔醇、顺-橙花醇及芳樟醇的氧化产物等。

(3)与高山茶相比,下山茶含有更高比例的碳氢化合物。高山茶碳氢化合物含量为 0.697%,占芳香物质总量的 7.92%;而下山茶为 0.763%,占芳香物质总量的 21.76%。这些具有树脂香气的萜稀类物质使下山茶的清香(花香)不明显。

叶国注等<sup>[9]</sup>研究了绿茶复火过程中香气的形成和变化,发现复火中绿茶主要香气成分略有减少,形成吡咯、吡嗪、吡喃等物质。而在本试验茶样中未检测出热化学反应生成的吡嗪、吡咯等焦糖香物质,可能也与干燥程度有关。

致谢:试验过程中得到了中国农科院茶叶研究所生化研究室的帮助,谨致谢意。

#### 参考文献:

- [1] 陆松侯,施兆鹏. 茶叶审评与检验[M]. 3 版. 北京:中国农业出版社,2001:36.
- [2] 陈美霞,陈美森,周杰. 蒸馏萃取法与溶剂萃取法提取杏果香气的比较[J]. 分析实验室,2005,24(3):65-70.
- [3] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 3 版. 北京:中国农业出版社,2003:40,47.
- [4] 杨勇,杨贤强,洪高洁. 汤记高山茶和平地茶品质的对比研究[J]. 茶叶,2004,30(2):91-92,97.
- [5] 汪春园,荣光明. 茶叶品质与海拔高度及其生态因子的关系[J]. 生态学杂志,1996,15(1):57-60.
- [6] 叶乃兴. 乌龙茶香气成分研究进展[J]. 福建茶叶,1988(2):16-18.
- [7] Hatanaka A, Kajiwaru T, Sekiya J, et al. Thirteen hydrogen peroxide in a chloroplast of tea from linoleic acid formation of hexanal[J]. Agric Bio L Chem, 1979, 43(1):175-176.
- [8] 沈生荣,杨贤强. 不同等级龙井茶香气成分研究[J]. 茶叶,1989(4):25-30.
- [9] 叶国注,江用文,尹军峰. 板栗香型绿茶香气成分特征研究[J]. 茶叶科学,2009,29(5):385-390.