

苦丁茶香气的化学组成^{*}

戴素贤¹ 谢赤军² 袁学培³ 黄国干³

(1 华南农业大学农学系, 广州, 510642; 2 广州市食品工业技术中心; 3 英德市茶叶局)

摘要 采用改进的SDE装置萃取后用气相色谱和色-质联用技术, 分析了苦丁茶香气的化学组成. 结果在苦丁茶精油的146个色谱峰中鉴定出91种化学成分, 占该精油总量的85.93%. 含量较高的为十六碳酸、9,12-十八碳二烯酸、1,2-苯二甲酸二异辛酯、1,2-苯二甲酸双(1-甲基)庚酯、邻苯二甲酸二辛酯、1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己烯、丁基-羟基甲苯和2-香豆酮.

关键词 苦丁茶; 香气; 化学成分

中图分类号 S571.101

苦丁茶(*Ilex kodingcha* Tsang) 属冬青科、女贞属、常绿乔木, 栽培历史悠久. 由苦丁茶树摘下的幼嫩芽叶, 按绿茶加工方法制成的成品, 滋味醇浓微苦, 回甘力强, 先苦后甘甜, 香气纯正, 略有花香, 汤色清澈明亮, 深受消费者喜爱, 同时苦丁茶性凉, 具有保健作用, 能清热解毒, 治感冒, 腹痛、咽喉肿痛及其它炎症, 还可煮水外洗, 消炎去痛; 经济价值高, 有“绿色黄金”之美誉. 广东近年正在大量推广种植, 作为山区农民脱贫致富的一种作物, 英德市自80年代以来已种植了约6万多株(袁学培, 1993). 但苦丁茶有不同类型, 其性状及成品的风格风味特性有明显差异, 香气滋味也不同, 而有关苦丁茶香气的化学成分, 更少见有报道. 作者在苦丁茶的产品开发过程中, 利用气相色谱和色-质联用技术鉴定了苦丁茶的香气化学组成, 现报道如下.

1 材料与方法

1.1 材料来源及处理

苦丁茶样品由英德市茶叶局属下的茶树良种繁育示范场制作与提供.

香气挥发油的提取采用改进的连续蒸馏抽提装置(SDE)取样品50g和内标癸酸乙酸酯(每克苦丁茶样加4 μ g)置于SDE装置中, 加去离子水1000mL, 用经过纯化的二氯甲烷提取1h, 温度分别为100 $^{\circ}$ C与水浴恒温50 $^{\circ}$ C, 萃取液用无水硫酸钠干燥, KD浓缩器浓缩, 最后得苦丁茶的淡黄色香气挥发油, 提取率约为样品干物重的0.04%~0.06%.

1.2 仪器和实验条件

仪器用Hewlett Packrd公司产品.GC/MS为5890、5972色/质联用仪.

色谱条件: 色谱柱, 50m \times 0.25mm(内径)石英毛细管柱(HP-5), 柱温40~230 $^{\circ}$ C, 程序升温3 $^{\circ}$ C/min, 载气: 氮, 接口温度280 $^{\circ}$ C, 分流比1:30, 流速1.5mL/min, 进样量: 1 μ L.

MS条件: 电子倍增管(EMV)1588V, 进样口压力100kPa, 离子源温度180 $^{\circ}$ C, EI源:

70 eV.

定性: 精油各分离组分的质谱数据, 通过计算机进行标准谱库(美 NBS 7. 5K)检索, 并根据标样的保留时间和参考有关文献数据定性.

定量: 根据各化合物峰面积与内标峰面积之比计算.

2 分析结果

苦丁茶香气挥发性成分的气相色谱图见图 1, 定性定量结果见表 1.

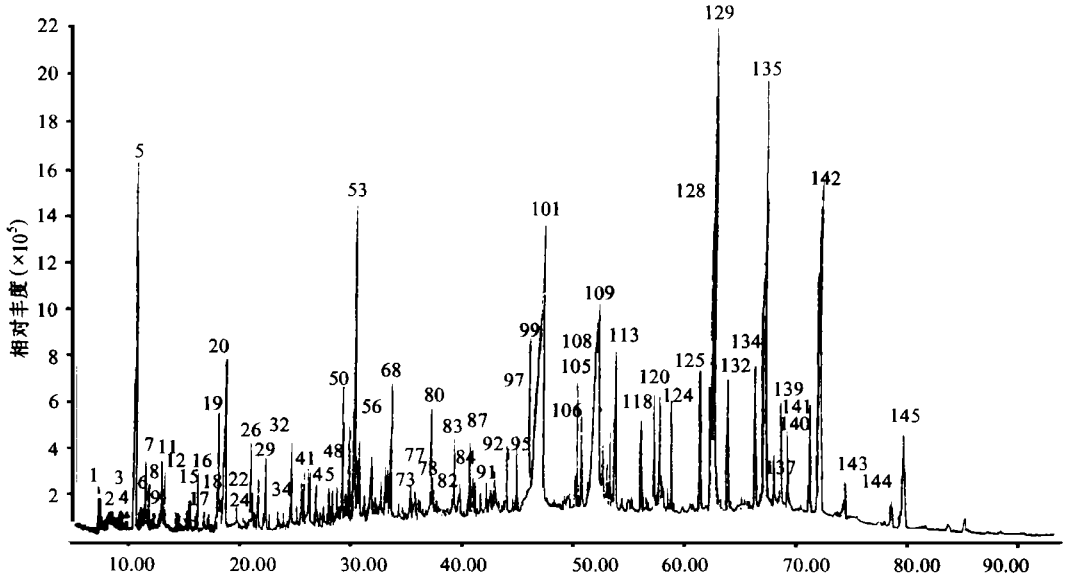


图 1 苦丁茶香气挥发性成分气相色谱图

表 1 苦丁茶香气挥发性成分含量表¹⁾

峰号	化合物名称	含量(%)
1	苯甲醛 Benzaldehyde	0.24
2	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	0.28
3	1,2,4-三甲苯 1,2,4-Trimethyl benzene	0.27
5	1-甲基-4(1)甲基乙烯基环己烯 Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methyl-ethenyl)-	4.35
7	2-辛烯醛 2-Octenal	0.53
8	苯乙酮 Acetophenone	0.43
9	3,5-辛二烯-2-酮 3,5-Octadien-2-one	0.76
10	芳樟醇 Linalool	0.53
13	2-壬烯醛 2-Nonenal	0.28
14	萘 Naphthalene	0.44
18	2,4-壬二烯醛 2,4-Nonadienal	0.99
19	苯并噻唑 Benzothiazole	0.35
20	2-香豆酮 2-Coumaranone	2.16
21	橙花醇 Nerol	0.22
24	2-甲基萘 Naphthalene, 2-methyl	0.54
26	2,4-癸二烯醛 2,4-Decadienal (E, E)	0.52

续表 1

峰号	化合物名称	含量(%)
34	2-(2-丁氧基乙氧基)醋酸乙醇酯 Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)acetate	0.60
36	2,6-二甲基萘 Naphthalene, 2,6-dimethyl	0.38
41	α -紫罗酮 α -Ionone	0.33
45	香叶基酮 Geranylacetone	0.22
48	3-特丁基 4-羟基茴香醚 3-Tert-butyl-4-hydroxyanisole	0.24
50	β -紫罗酮 β -Ionone	1.02
53	丁基-羟基甲苯 Butylated Hydroxytoluene	3.23
54	1,6,7-三甲基萘 Naphthalene, 1,6,7-trimethyl	0.52
68	正十六烷 Hexadecane	0.93
71	6-甲基十三烷 Tridecane, 6-methyl	0.48
73	磷酸三丁酯 Phosphoric acid tributyl ester	0.33
77	十七烷 Heptadecane	0.82
80	蒽 Anthracene	0.48
83	7-十六碳烯 7-Hexadecene	0.35
84	十八烷 Octadecane	0.40
95	十九烷 Nonadecane	0.35
97	十六酸甲酯 Hexadecanoic acid, methyl ester	0.46
99	1,2-苯二甲酸, 丁基-2-甲基丙基酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl-2-methylpropyl ester	1.33
101	十六酸 Hexadecanoic acid	10.95
104	9,12-十八碳烯酸甲酯 9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester(Z, Z)	0.28
106	植醇 Phytol	0.69
108	9,12-十八碳二烯酸 9,12-Octadecadienoic acid (Z, Z)	5.76
109	7,10,13-十六碳三烯酸甲酯 7,10,13-Hexadecatrienoic acid, methyl ester	2.67
110	十八碳酸 Octadecanoic acid	0.56
112	廿二烷 Docosane	0.50
113	N-苯基-2-萘胺 2-Naphthalenamine, N-phenyl	1.46
118	1,2-苯二甲酸双(2-乙基丁基)酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylbutyl) ester	0.76
120	十八碳烯酰胺 9-Octadecenamide	1.01
124	廿四烷 Tetracosane	0.75
125	8-己基十五烷 Pentadecane, 8-hexyl	1.04
127	1,2-苯二甲酸二庚酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid diheptyl ester	2.34
129	邻苯二甲酸二辛酯 Di-N-octyl Phthalate	4.74
134	廿七烷 Heptacosane	1.22
135	1,2-苯二甲酸二异辛酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid diisooctyl ester	5.59
136	2-(2-环丙丁基)甲基环丙烷壬酸甲酯 Cyclopropanenonaic acid, 2-(2-butyl-1-cyclopropyl) methyl, methyl ester	1.68
140	十氢胡萝卜素 .psi., psi.-Carotene, 7,7,8,8,11,11,12,12,15,15, decahydro	0.45
142	1,2-苯二甲酸双(1-甲基庚基)酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(1-methylheptyl) ester	5.59
143	蜂花烷 Triacontane	0.43
145	1,2-苯二甲酸癸基辛酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid, decyl octyl ester	1.56

1)表中数据为各化合物峰面积与内标(癸酸乙酯)峰面积之比,因篇幅关系有36种已鉴定的化合物因含量较少,未列入本表

已鉴定出 91 种化合物, 约占苦丁茶香气挥发油总量的 85.93%, 含量较高的化合物有: 十六碳酸、9, 12-十八碳二烯酸、1, 2-苯二甲酸二异辛酯、1, 2-苯二甲酸双(1-甲基)庚酯、邻苯二甲酸二辛酯、1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己烯、丁基-羟基甲苯、7, 10, 13-十六碳三烯酸甲酯、1, 2-苯二甲酸二庚酯和 2-香豆酮。

按照化学结构分类, 在苦丁茶香气构成中, 酯类化合物有 13 种, 其含量占精油总量的 27.93%, 酸类 4 种, 占总量 17.36%, 酮类 13 种, 占总量的 6.18%, 醛类 10 种, 占总量的 3.26%。

3 讨论

参照表 2 有关茶的香气的分类及其关联成分的划分(藤卷正生, 1987), 苦丁茶香气成分中, 既有对香气有贡献的成分, 也有不利于香气发挥的成分, 而主要赋香物质究竟是哪几种? 因所做工作不多, 尚有待进一步研究。但苦丁茶香气组分中, 酯类物质多, 含量丰富, 同时又含有芳樟醇、橙花醇、苯甲醇、 α -紫罗兰酮等带花香的化合物, 一般而言, 酯类化合物都具有一定的花香、果香, 但香气挥发度则比较低, 在品质上表现为较耐冲泡。而十六酸含量太多, 对香气的发挥有抑制作用。这样, 在感官审评上, 苦丁茶便表现出香气

纯正而微有花香, 耐冲泡, 但香气欠高长。

根据 1992 年中山医科大学药理研究室对苦丁茶进行的药理研究, 证实苦丁茶无毒, 对降血压、降血脂有明显效果(袁学培, 1993)。这大概跟苦丁茶中含有多量的不饱和酸有关, 苦丁茶香气成分中有较多的十八碳二烯酸(亚油酸)和 7, 10, 13-十六碳三烯酸存在, 而亚油酸等是人体必需的脂肪酸, 这些物质具有良好的降血脂、降胆固醇、降低血液粘滞性, 改善组织血液循环, 保持血管弹性和防治动脉硬化与心血管疾病的功效。

Yamaguchi 等(1981)首次在绿茶香气中鉴定了萘和 1-(或 2-)甲基萘。Thutoma (1985)又在罗波斯(Rooibos)茶中检出了萘类, 他推断这些化合物可能来源于茶样表面对环

表 2 茶香组成(按香气分组)

组别	香气性质	主要的有关成分
A	嫩叶的清爽的清香气味	顺式-3-己烯醇, 其它 C ₆ 醇类及其 C ₆ 酸的酯类, 反式-2-C ₆ 酸及其酯类
B	铃兰系清淡爽快的花香	芳樟醇
C	蔷薇系温和的花香	2-苯乙醇、香叶醇
D	茉莉、栀子系甜而浓厚的花香	β -紫罗兰酮和其它紫罗兰酮系化合物, 顺式-茉莉酮、茉莉酮酸甲酯
E	果实、干果类香气	茉莉内酯及其它内酯类, 茶香螺酮及其它紫罗兰酮系化合物
F	木香	倍半萜烯类、4-乙烯基苯酚
G	青苦沉重的香气	未知物质、吲哚
H	加热香气类的芳香	吡嗪类、呋喃类
I	贮存中增加的陈茶臭	反式-2, 顺式-4-庚二烯醛、5, 6-环氧- β -紫罗兰酮
J	其它	使全体香气增添复杂, 浓郁感的各种化合物

境污染物的吸附。王华夫(1989)认为,烟味茶中的萘的来源主要是外来的燃料烟气,并将萘作为绿茶中烟味指标之一。作者对英德产的苦丁茶的香气分析中发现有不少的萘类,包括萘、 α -甲基萘、二甲基萘和三甲基萘存在;而对华南农业大学产苦丁茶鲜叶原料的检测中,却未检出这些物质。由此推断,目前苦丁茶的加工尚存在一定问题,有待改进。特别是在一些地方,在苦丁茶的炒干阶段,为了色泽更黑而加入一些附加物,一起辉锅。作者认为是不可取的,这对苦丁茶的品质提高将带来不利的影响。

苦丁茶加工制造的第一工序是将摘下的幼嫩芽叶经过高温杀青,使新鲜叶中的酶类失去活性。因此,由于酶的作用所引起的成分变化几乎不存在,香气成分中的大部分是苦丁茶本身存在的物质。但香气是诸多成分通过复杂的相互作用而综合表现的,它会因品种不同而异,也会由于气候、土壤、栽培条件和加工方法的差异而有所不同。有关这方面的研究、有必要进一步深入。

致谢 本研究得到广州化学研究所朱育芬教授、中国科学院广州地球化学研究所李可昌同志和广东省农业科学院畜牧研究所杨晓键同志的大力支持、协助,特致谢意!

参 考 文 献

- 王华夫,李名君. 1989. 炒青绿茶烟焦劣变因子及其检测方法. 茶叶科学, 9(1): 49~63
 袁学培. 1993. 英德县苦丁茶资源现状及其开发利用策略. 广东茶叶, (4): 16~20
 藤卷正生,服部达彦编. 1987. 夏云译. 香料科学. 北京:轻工业出版社, 180~184
 Yamaguchi K, Shibamoto T. 1981. Volatile constituents of Green Tea. J Agric Food Chem, 29(2): 366~370
 Tsutomu H. 1985. Volatile components of Rooibos Tea (*Aspalathus linearis*). J Agric Food Chem, 33(2): 249~254

THE AROMATIC CHEMICAL COMPONENT OF KODINGCHA (*Ilex kodingcha*)

Dai Suxian Xie Chijun Yuan Xuepei Huang Guogan

(1 Dept. of Agronomy, South China Agric. Univ., Guangzhou, 510642;

2 Guangzhou Food Industry Technology and Development Center; 3 Tea bureau of Yingde City)

Abstract

Aromatic components of Kodingcha (*Ilex kodingcha* Tsang) were analysed by applying steam distillation extraction GC, GC/MS and other methods. In one hundred and forty-six separated peaks, Ninety-one constituents were identified. The major constituents were Hexadecanoic acid, 9, 12-Octadecadienoic acid (Z, Z)-, 1, 2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester, 1, 2-Benzenedicarboxylic acid bis(1-methyl-heptyl) ester, Di-N-octyl Phthalate, Cyclohexene 1-methyl-ethenyl-, Butylated hydroxytoluene and 2-Coumaranone, respectively.

Key words *Ilex kodingcha*; aromatic; chemical component