

不同香型凤凰单丛加工过程香气特征变化规律研究

周春娟¹, 郭守军¹, 庄东红^{1,2}, 杨永利¹, 吴清韩¹, 朱慧¹, 马瑞君¹, 翁键航¹, 周庆华¹

(1. 韩山师范学院生命科学与食品科技学院, 广东潮州 521041) (2. 汕头大学理学院, 广东汕头 515063)

摘要: 采用同时蒸馏萃取(SDE)法提取鸭屎香单丛、乌叶单丛、八仙单丛三个香型茶香气成分,并用 gas chromatography and mass spectrometry(GC-MS)进行检测分析,追踪比较其在加工过程的变化。实验表明鲜叶的青叶醛、叶醇等青草木香成分在“三青”环节消减,罗勒烯、茉莉酮、橙花叔醇等花果香成分在“三青”环节增多,吡咯等烘烤熟香成分在烘焙环节出现。鸭屎香单丛的杏仁香特征成分在晒青到杀青环节产生,如摇青产生的苯甲醇等;八仙单丛的芝兰香特征与鲜叶的花香成分有关系,晒青、摇青、烘焙加工进一步补充加强;乌叶单丛加工产生正辛醇、香茅醛等24种新成分,极多而复杂,稍异于以往研究,但主旋律不变。各香型主导成分橙花叔醇与芳樟醇的含量比例特征规律在加工中不断形成。各香型茶鲜叶以醇类为主,加工产生萜烯类、酮类、酯类等,香型不同变化趋势不同。实验为研究凤凰单丛香型的产生机理打下基础。

关键词: 凤凰单丛; 不同香型; 加工过程; 香气特征

文章编号: 1673-9078(2016)6-246-255

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.6.039

Changes in the Aroma of Fenghuang Dancong Tea during Processing

ZHOU Chun-juan^{1,2}, GUO Shou-jun¹, ZHUANG Dong-hong^{1,2}, YANG Yong-li¹, WU Qing-han¹, ZHU hui¹,
MA Rui-jun¹, WENG Jian hang¹, ZHOU Qing-hua¹

(1.School of Life Sciences and Food Technology, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China)

(2.College of Science, Shantou University, Shantou 515063, China)

Abstract: The aroma components of three Fenghuang Dancong teas, Baxian Dancong, Yashixiang Dancong, and Wuye Dancong; were extracted using simultaneous distillation extraction (SDE), and then the extracts were analyzed by gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS) to track and compare the changes in these aroma components during tea processing. The results showed that fresh grassy and woody aroma components (like *trans*-2-hexenal and leaf alcohol) decreased in fresh tea leaves during withering, rocking, and fixation, while floral and fruity aroma components (ocimene, jasmine, and nerolidol) increased, and roast aroma components (like pyrrole) appeared. The almond aroma characteristic components of Yashixiang were produced from withering to fixation, and for example, benzyl alcohol, was produced in the rocking process. The iris and orchid fragrance of Baxian is related to the orchid fragrant components in fresh leaves, which was strengthened during withering, rocking, and baking processes. *N*-octanol, citronellal, and 22 other new components were produced in Wuye during processing. The compound types were numerous and complex, and the findings were slightly different from the results of previous studies, but the main theme was unchanged. The ratio of nerolidol and linalool, the dominant components for each type of aroma, were formed during processing. The main types of aroma in fresh leaves were alcohols, ketones, terpenes, esters, and other kinds of volatile components were produced during processing. Different types of aroma exhibited different patterns of change during processing. This study provides an important basis for studying the mechanism of aroma production in Fenghuang Dancong tea.

Key words: Fenghuang Dancong tea; aroma; processing

凤凰单丛品质优良,滋味浓醇,香高韵深,传统感官品评根据其香气特有的品质将其分为黄栀香、芝兰香、杏仁香、蜜兰香、玉兰香等十大香型,其中黄

收稿日期: 2015-07-15

基金项目: 广东省高等学校科技创新重点项目(cxzd1131); 韩山师范学院博士启动项目(QD20140325); 韩山师范学院自然科学类重点项目(414005)

作者简介: 周春娟(1989-),女,硕士,研究方向为生物化学与分子生物学
通讯作者: 郭守军(1965-),男,博士,教授,研究方向为食品化学和天然产物化学

栀香、芝兰香、杏仁香因其品种多样、种植较广、品质优异,广受消费者喜爱。但由于其香型的形成原因尚不清楚,不利于香型的保留及利用。

影响茶叶香气香型形成的因素繁多而复杂。茶树品种、自然环境、栽培条件、加工工艺等对茶叶香气都有明显的影响。不同的茶树品种遗传基础和背景可能差别较大,与香气物质的形成密切相关的脂肪酸、糖苷类物质的种类及含量受脂肪酸水解酶、糖苷酶、萜类合成酶的基因表达情况和酶活性影响,而基因表

达和酶活性因茶树品种不同而存在差异。海拔、季节、气候和栽培方式等也会影响香气物质的种类和含量,研究表明凤凰单丛春茶与夏秋茶的组分含量上存在差异^[1],但香型不变^[2];海拔影响了凤凰茶的非挥发性成分^[3],而非挥发性成分在茶叶加工过程中参与了香气的形成,所以对其香气香型有间接的影响。加工对茶叶香气香型影响较为复杂,不同的加工环节对香气的作用不尽相同,使得茶呈现出不同的香气特征。项雷文认为半发酵的乌龙茶香气一部分来自于鲜叶本身,另一大部分都是在加工中形成的^[4]。凤凰单丛属于乌龙茶,一般加工步骤包括:鲜叶采摘→晒青→凉青→摇青(做青)→杀青→揉捻→烘焙→毛茶→精选→复焙→包装^[5],各个加工环节对凤凰单丛香气的形成影响尚未知,且凤凰单丛多种多样的的香型及品质与哪个加工环节密切相关等问题至今尚未解答。

本实验以按传统分类及感官品评划分的凤凰单丛中的黄栀香、芝兰香、杏仁香三大香型做研究,分别采集其代表品种:乌叶单丛、八仙单丛、鸭屎香单丛各加工环节的茶样,进而采用目前茶叶提取分析最常用、技术最成熟的同时蒸馏萃取法(simultaneous distillation extraction,缩写SDE)提取其香气成分,并利用GC-MS联用技术进行成分检测分析。通过对每个香型代表茶样各个加工过程香气成分变化进行跟踪研究,探究不同加工环节对香型形成的影响情况和影响规律,明确凤凰单丛香型形成的影响因素,为优良的香型品种的香气品质的保留和改善,以及加工条件的优化等提供参考意见,并为进一步研究凤凰单丛香型形成的机理和本质奠定基础。

1 材料及方法

1.1 实验材料

茶样样品为2014年春季茶(适制成茶茶叶)、采集于海拔高度为700 m的凤凰山叫水坑上,包括鲜叶(采摘)→晒青→摇青→杀青→揉捻→烘干→成茶各个环节的样品,成茶置于茶叶包装专用袋,于防潮恒温箱常温保存;鲜叶及加工各环节的茶样于4℃冰箱不过夜。品种根据茶研专家采用传统感官品评初步定义香型名称。

1.2 实验方法

1.2.1 SDE-GC/MS 法分析成茶汤挥发性成分

料液比为1:25(茶叶/g:超纯水/mL),装入圆底烧瓶连接到同时蒸馏萃取装置的一端,用电热套恒温

保持微沸,另一端连接盛有50mL二氯甲烷的小烧瓶,55℃水浴加热进行萃取。收集萃取液,分离掉上层水分,并加入少量无水硫酸钠继续除水,置于4℃冰箱过夜,第二天通入氮气吹扫浓缩至1 mL,密封保存在色谱小瓶子,放置冰箱中待测。实验重复三次。

表1 凤凰单丛茶样品信息

Table 1 Samples of Fenghuang Dancong tea and their information

编号	品(系)名	香型(传统划分)	加工过程	取样量/g
1			鲜叶	100
2			晒青	80
3	鸭屎香单丛	杏仁香	摇青	70
4			杀青	50
5			揉捻	40
6			烘干	20
7			鲜叶	100
8			晒青	80
9	乌叶单丛	黄栀香	摇青	70
10			杀青	50
11			揉捻	40
12			烘干	20
13			鲜叶	100
14			晒青	80
15	八仙单丛	芝兰香	摇青	70
16			杀青	50
17			揉捻	40
18			烘干	20

1.2.2 GC-MS 条件

GCMS-QP5050A 气相色谱-质谱联用仪,日本岛津公司。色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);柱流量 1.1 mL/min;柱前压 64.3 kPa;程序升温:0 min~10 min,柱温从 60℃~230℃。检测器温度 250℃;进样口温度 250℃;载气为氦气(He 99.999%);分流比为 10:1;进样量 1 μL。EI 离子源电子能量 70 eV;接口温度 250℃;倍增器电源:1.8 V;溶剂延迟时间:2.5 min;质量扫描范围:m/z 40~400。

1.2.3 数据处理分析

定性:通过对总离子流图峰积分等计算和保留时间等,检索出与在线质谱数据库 NIST08 和 Wiley 7 匹配度大于 80 的成分,并与茶叶文献比较进一步定性分析。定量:并利用峰面积归一法对各成分进行相对定量。

2 实验结果

2.1 鸭屎香单丛香气成分在加工过程中的变化

表2 鸭屎香单丛香气成分在加工中的相对含量比较 (%)

Table 2 Comparison of the relative content of aroma components from Yashixiang Fenghuang Dancong tea during processing

序号	保留时间	成分	相对含量/%					
			采摘	晒青	摇青	杀青	揉捻	烘焙
1	3.766	青叶醛	26.58±4.31	20.98±1.29	10.70±1.02	1.88±0.05	1.81±0.13	0.29±0.05
2	7.83	苯甲醇	-	-	0.40±0.11	1.12±0.51	0.43±0.05	0.42±0.12
3	8.038	氧化苯乙烯	-	-	1.39±0.19	-	0.56±0.03	0.81±0.10
4	8.079	罗勒烯	4.32±0.89	4.27±0.39	0.33±0.01	1.11±0.21	0.86±0.07	0.58±0.07
5	8.173	1-乙基吡咯-2-甲醛	-	-	-	-	-	0.37±0.07
6	8.611	芳樟醇氧化物 I (S-呋喃型)	6.84±0.58	5.04±1.05	7.62±0.58	6.52±0.36	10.84±1.5	3.76±0.90
7	8.927	芳樟醇氧化物 II (E-呋喃型)	6.45±0.62	4.71±0.14	6.83±0.13	5.69±0.23	10.20±1.62	3.00±0.02
8	9.152	芳樟醇	31.42±2.3	29.10±4.34	14.78±2.3	12.98±1.4	19.63±1.2	9.53±1.03
9	9.227	脱氢芳樟醇	1.48±0.37	1.61±0.12	2.17±0.11	3.77±0.25	3.68±0.37	9.32±1.15
10	9.45	(E)-3,3-二甲基-1,5-庚二烯	0.89±0.02	1.31±0.21	0.30±0.02	0.68±0.12	0.52±0.09	0.37±0.07
11	9.925	苯乙腈	-	0.27±0.05	0.17±0.08	1.82±0.09	1.52±0.16	0.53±0.43
12	10.108	4-甲基-2-戊酮	-	0.23±0.01	1.24±0.02	0.82±0.11	0.34±0.04	0.42±0.04
13	10.467	芳樟醇氧化物 III (顺呋喃型)	0.41±0.32	0.89±0.23	1.61±0.03	3.75±0.12	2.96±0.52	2.65±0.98
14	10.548	芳樟醇氧化物 IV (反呋喃型)	0.34±0.06	0.33±0.03	0.63±0.02	1.45±0.03	1.20±0.22	1.04±0.08
15	10.769	(E,E,Z)-十一碳-1,3,5,8-四烯	-	-	-	0.45±0.04	0.39±0.03	0.76±0.05
16	10.874	α-松油醇	0.35±0.09	0.53±0.02	0.87±0.09	0.53±0.08	0.58±0.24	0.91±0.06
17	10.947	水杨酸甲酯	5.85±0.82	9.61±0.63	8.16±0.02	3.49±0.87	5.19±0.75	0.82±0.03
18	11.421	4-甲基-3-戊烯-2-酮	-	-	0.29±0.07	0.66±0.07	0.45±0.02	2.49±0.08
19	11.498	β-蒎烯	-	0.24±0.07	0.16±0.04	0.07±0.02	0.33±0.04	0.50±0.23
20	11.567	橙花醇	-	-	-	-	-	0.26±0.02
21	11.905	香叶醇	3.11±0.36	4.80±0.86	6.42±0.12	3.66±0.44	5.62±1.21	2.73±0.55
22	12.608	吲哚	0.36±0.05	1.59±0.02	0.56±0.02	11.32±0.6	6.90±0.03	8.76±0.66
23	13.874	(Z)-己酸-3-己烯酯	0.51±0.23	0.25±0.06	0.73±0.02	0.75±0.27	0.74±0.04	0.63±0.09
24	13.991	己酸己酯	-	-	0.38±0.05	0.18±0.01	0.14±0.01	0.25±0.04
25	14.229	茉莉酮	0.21±0.11	0.59±0.23	1.06±0.32	2.53±0.10	2.5±0.08	2.37±0.34
26	15.483	D-大根香叶烯	-	-	-	0.33±0.07	0.26±0.05	0.54±0.03
27	15.592	丁位辛内酯	-	-	-	2.19±0.37	0.48±0.03	1.23±0.06
28	15.693	α-法呢烯	0.81±0.13	3.31±0.17	10.71±1.2	7.56±0.13	4.70±0.63	9.41±0.78
29	16.002	δ-杜松烯	-	0.10±0.04	0.34±0.06	0.28±0.06	0.21±0.06	0.54±0.22
30	16.456	橙花叔醇	0.21±0.10	0.75±0.12	3.52±0.55	14.13±1.7	10.92±1.3	23.05±1.9
31	16.615	顺式-3-己烯醇苯甲酸酯	-	-	-	0.80±0.05	0.56±0.06	0.92±0.09
32	17.599	桉烯醇	-	-	0.17±0.02	0.31±0.02	0.25±0.08	0.63±0.07
33	17.758	萜澄茄油烯醇	-	-	-	-	0.19±0.05	0.59±0.11
34	23.072	叶绿醇	-	-	3.91±0.03	2.39±0.41	0.90±0.04	9.52±0.97

注：表中数值为相对含量±标准差，“-”表示相对含量为零。

从表2可知，鸭屎香单丛成茶中含有青叶醛（青香）、芳樟醇及其氧化物（木香、花香）、α-松油醇（木香）、香叶醇（花香）、橙花叔醇（花果香）、水杨酸甲酯（水香）、(Z)-己酸-3-己烯酯（花果香）、茉莉酮（花香）、罗勒烯（花香）、(E)-3,3-二甲基-1,5-庚二烯（花果香）、α-法呢烯（花果香）、吲哚（花果香）^[6,7]等物质在采摘中产生，随着加工的进行，各个成分的含量在不同的加工环节呈现波动的上升或降

各个成分的含量在不同的加工环节呈现波动的上升或降

低趋势,青叶醛、芳樟醇及其氧化物(I, II)、香叶醇、水杨酸甲酯、罗勒烯明显降低;芳樟醇氧化物(III, IV)、 α -松油醇、橙花叔醇、茉莉酮、 α -法呢烯、吲哚明显上升。其中,橙花叔醇的含量明显高于其他香型的,芳樟醇明显低,两者含量变化发生在各个加工过程,且变化趋势相反(图1)。晒青到杀青环节,苯甲醇等苯类化合物及丁位辛内酯等酯类和4-甲基-3-戊烯-2-酮等酮类产生或相对含量增加,1-乙基吡咯-2-甲醛在烘焙时产生。

2.2 乌叶单丛香气成分在加工过程中的变化

乌叶单丛成茶从采摘时就含有的香气成分包括叶醇(青香)^[6,7]、芳樟醇及其氧化物(I, II)、 α -松油醇、香叶醇、橙花叔醇、水杨酸甲酯、罗勒烯、1,1,2,3-四甲基环丙烷等,相对含量时增时减,而橙花叔醇在各个加工中不断增加。晒青产生的橙花醇、顺式-己酸-3-己烯酯、柠檬烯、反式石竹烯、 α -法尼烯;摇青产生的正辛醇、香叶酸甲酯、顺式茉莉酮、 β -紫罗兰酮、香茅醛、*d*-杜松烯;杀青产生的香榭醇、月桂烯、丁香酚;揉捻产生的4-萜烯醇;烘焙产生的棕榈酸甲酯、甲基庚烯酮、2-己烯醛、茶螺烷、突厥酮、茶螺烷、癸醛等酮、醛、烷、烯类物质,香气成分较其他两香型的复杂多样,并有反式石竹烯、正辛醇、香茅醛等

24种为其他两香型不具有的新成分,但相对含量微小。

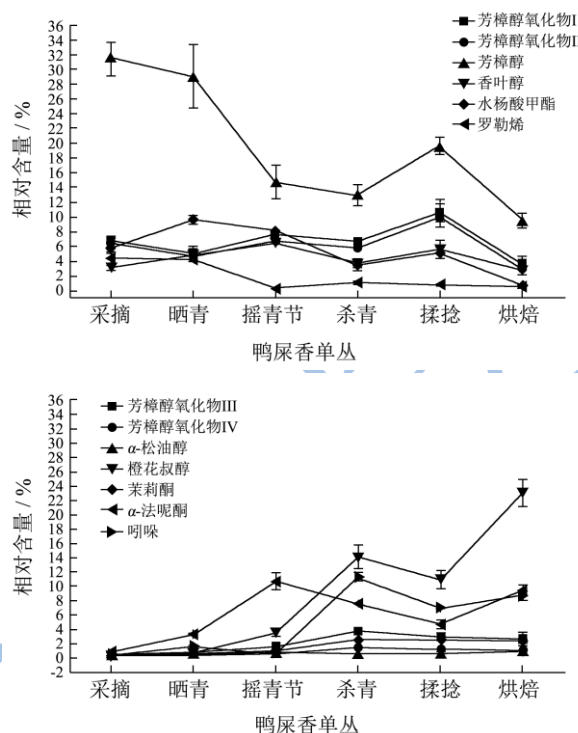


图1 鸭屎香单丛在加工中含量显著变化的香气成分

Fig.1 Aroma components from Yashixiang Fenghuang Dancong tea with significant content changes during processing

表3 乌叶单丛香气成分在加工中的相对含量比较(%)

Table 3 Comparison of the relative content of aroma components from Wuye Fenghuang Dancong tea during processing

序号	保留时间	成分	采摘	晒青	摇青	杀青	揉捻	烘焙
1	2.774	1,1,2,3-四甲基环丙烷	0.50±0.04	0.60±0.04	1.50±0.26	0.60±0.07	0.27±0.07	1.44±0.32
2	3.700	叶醇	21.00±2.45	17.71±2.14	7.06±2.09	1.73±0.50	0.85±0.12	0.31±0.06
3	3.765	青叶醛	-	-	-	-	-	0.26±0.03
4	5.557	丙酮酸丁酯	-	-	0.33±0.01	-	-	0.12±0.11
5	6.789	甲基庚烯酮	-	-	-	-	-	0.08±0.04
6	6.848	月桂烯	-	-	-	0.09±0.08	-	0.31±0.47
7	7.692	左旋柠檬烯	-	0.17±0.03	0.10±0.07	0.13±0.12	0.07±0.02	0.19±0.02
8	7.867	反式罗勒烯	-	-	-	0.11±0.01	0.07±0.02	0.17±0.02
9	8.028	氧化苯乙烯	-	-	0.47±0.06	0.76±0.08	0.38±0.12	0.36±0.08
10	8.061	罗勒烯	0.71±0.03	1.04±0.78	1.97±0.19	1.36±0.50	1.03±0.05	1.89±0.35
11	8.209	丙位己内酯	-	0.13±0.12	0.11±0.05	0.19±0.02	-	0.12±0.01
12	8.575	正辛醇	-	-	0.09±0.03	-	-	0.05±0.03
13	8.590	芳樟醇氧化物 I (S-呋喃型)	10.01±1.74	11.22±3.23	12.50±1.11	10.68±1.72	12.23±2.24	5.61±0.08
14	8.908	芳樟醇氧化物 II (E-呋喃型)	6.67±1.08	8.39±1.06	7.84±2.03	6.37±1.04	7.77±1.01	2.79±0.04
15	9.123	芳樟醇	42.03±3.72	31.49±3.08	24.13±3.44	26.28±2.09	27.82±3.04	32.2±5.03
16	9.207	脱氢芳樟醇	1.52±0.75	1.30±0.27	3.25±0.45	5.29±0.77	4.45±1.01	11.21±1.02

转下页

接上页

17	9.475	3,6-二甲基-1,5-庚二烯	-	-	0.61±0.09	0.90±0.04	0.88±0.26	1.12±0.02
18	9.747	(3E,5E)-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	-	-	-	-	-	0.06±0.01
19	9.923	芳樟醇氧化物III (顺吡喃型)	-	0.68±0.02	2.83±0.67	6.86±0.13	4.89±0.76	2.09±0.21
20	9.923	苯乙腈	-	0.28±0.21	2.01±0.32	2.40±0.22	1.93±0.37	0.42±0.02
21	10.193	橙花醚	-	-	-	0.07±0.01	0.05±0.03	0.19±0.02
22	10.291	双环[3.2.0]2-亚基-6,6-二甲基庚烷-3-醇	-	-	-	0.06±0.07	0.06±0.02	0.11±0.07
23	10.650	4-萜烯醇	-	-	-	-	0.04±0.01	0.07±0.02
24	10.775	1,3,5,8-十一烷四烯	-	-	-	-	-	0.55±0.02
25	10.850	α -松油醇	0.56±0.02	1.24±0.79	1.10±0.21	1.19±0.05	1.03±0.24	2.77±0.19
26	10.926	水杨酸甲酯	2.78±0.81	3.24±0.35	2.56±0.34	1.28±0.03	1.99±0.33	0.39±0.02
27	11.050	2-异亚甲基-3-甲基六-3,5-正烷	-	-	-	-	-	0.10±0.03
28	11.092	癸醛	-	-	-	-	-	0.04±0.01
29	11.150	螺旋[2.9]十二烷-4,8-二烯	-	-	-	-	-	0.06±0.02
30	11.494	橙花醇	-	0.16±0.05	0.52±0.12	0.44±0.02	0.51±0.21	1.11±0.34
31	11.553	双环[4.1.0]7-(甲基亚乙基)-庚烷	-	-	-	-	-	0.08±0.03
32	11.600	异戊酸己酯	-	-	-	-	0.08±0.01	0.08±0.03
33	11.887	香叶醇	3.62±0.21	3.55±0.38	6.58±0.70	5.46±0.56	6.83±1.52	5.05±0.11
34	12.050	香茅醛	-	-	0.09±0.06	0.30±0.07	0.17±0.53	0.07±0.03
35	12.269	1 β -乙烯-2 β -[顺-1-丁烯]-3-环戊烯	-	-	-	-	-	0.06±0.02
36	12.612	唛唛	-	0.14±0.01	0.30±0.15	6.08±1.07	3.50±0.28	1.73±0.44
37	12.750	茶螺烷	-	-	-	-	-	0.12±0.01
38	13.031	香叶酸甲酯	-	-	0.15±0.02	0.12±0.01	0.17±0.06	0.16±0.05
39	13.872	顺式-己酸-3-己烯酯	-	0.14±0.04	0.27±0.03	0.64±0.02	0.50±0.01	0.75±0.02
40	13.946	己酸己酯	-	-	0.22±0.04	0.25±0.03	0.20±0.08	0.34±0.02
41	13.992	苯甲醛	-	-	0.24±0.03	0.25±0.12	0.08±0.02	0.12±0.04
42	14.025	突厥酮	-	-	-	-	-	0.06±0.03
43	14.131	正十一烷	-	-	-	-	-	0.08±0.03
44	14.239	顺式茉莉酮	-	-	0.52±0.23	1.02±0.06	1.00±0.03	0.71±0.07
45	14.603	反式石竹烯	-	0.29±0.04	0.48±0.02	0.24±0.01	0.41±0.15	0.31±0.04
46	14.943	丁香酚	-	-	-	0.31±0.02	0.22±0.07	0.24±0.05
47	15.486	β -紫罗兰酮	-	-	0.22±0.02	0.18±0.03	0.16±0.02	0.26±0.01
48	15.691	α -法尼烯	-	0.26±0.05	6.08±1.67	5.03±0.36	3.75±0.34	6.07±1.02
49	16.018	<i>d</i> -杜松烯	-	-	0.15±0.03	0.13±0.01	0.12±0.09	0.26±0.01
50	16.436	橙花叔醇	1.03±0.06	1.08±0.55	1.30±0.07	5.81±0.03	8.78±1.03	11.07±1.02
51	16.607	苯甲酸叶醇酯	-	-	-	0.47±0.02	0.54±0.04	0.65±0.12
52	16.683	苯甲酸己酯	-	-	-	0.06±0.01	0.08±0.02	0.12±0.08
53	16.900	右旋香橙烯	-	-	-	0.14±0.07	0.19±0.03	0.26±0.06

转下页

接上页

54	17.591	甲基茉莉酮酸酯	-	-	-	0.27±0.06	0.40±0.03	0.33±0.04
55	17.760	香榭醇	-	-	-	0.09±0.02	0.19±0.05	0.25±0.06
56	19.851	植酮	-	-	-	-	-	0.09±0.01
57	20.728	棕榈酸甲酯	-	-	-	-	-	0.07±0.02
58	22.803	11,14-二十碳二烯酸甲酯	-	-	-	-	-	0.09±0.02
59	23.046	植醇	-	1.70±0.03	0.28±0.01	1.57±0.46	3.09±0.71	3.17±0.12

注：表中数值为相对含量±标准差，“-”表示相对含量为零。

2.3 八仙单丛香气成分在加工过程中的变化

八仙单丛成茶中在鲜叶采摘中含有叶醇(青香)、芳樟醇及其氧化物(1, 2, 3)和脱氢芳樟醇(木香、青香、花香)、 α -松油醇、水杨酸甲酯、顺式茉莉酮(花香)、左旋柠檬烯(柠檬香)、反式罗勒烯(花香)、氧化苯乙烯(花果香)、罗勒烯(花香)、 α -法呢烯(花果香)^[6,7]、1,6-环己二酮[4.5]反式-7-甲基癸烷, 其中前8种为三种香型茶鲜叶中所共有, 呈现

木香、青香特点; 后7种多数为烯类, 花香特性较突出。八仙单丛的橙花叔醇产生于晒青环节, 与前两种茶有区别, 并在三青环节不断增加, 直至烘焙含量下降且低, 与前研究结果: 芝兰香及玉兰香等兰香型成茶中橙花叔醇含量低, 芳樟醇含量高一致^[8]。苯乙腈、吲哚等凤凰单丛茶特征成分在晒青中产生, 月桂烯等花香成分在摇青中产生, 揉捻不产生新的成分。烘焙后的成茶具有1-乙基-1-氢-吡咯-2-甲醛、N-乙吡啶等烘烤熟香类物质和水芹烯、波斯菊萜等。

表4 八仙单丛香气成分在加工中的相对含量比较 (%)

Table 4 Comparison of the relative content of aroma components from Baxian Fenghuang Dancong tea during processing

序号	保留时间	成分	采摘	晒青	摇青	杀青	揉捻	烘焙
1	2.854	1,1,2,3-四甲基环丙烷	-	0.88±0.13	1.61±0.13	0.45±0.23	0.42±0.03	2.40±0.10
2	3.038	N-乙吡啶	-	-	-	-	-	1.45±0.13
3	3.519	4-羟基-4-甲基-2-戊酮	-	-	-	-	-	0.45±0.23
4	3.722	青叶醛	-	-	0.88±0.06	0.22±0.21	0.15±0.06	0.37±0.04
5	3.749	叶醇	21.54±4.31	6.86±1.25	3.33±0.07	0.37±0.01	0.49±0.03	0.11±0.02
6	6.208	苯甲醛	-	0.19±0.23	0.41±0.06	0.33±0.08	0.25±0.06	0.55±0.02
7	6.856	月桂烯	-	-	0.12±0.07	0.15±0.02	0.11±0.02	2.00±0.15
8	7.167	水芹烯	-	-	-	-	-	0.19±0.09
9	7.428	α -松油烯	-	-	-	-	-	0.37±0.06
10	7.687	左旋柠檬烯	0.12±0.14	0.27±0.23	0.19±0.07	0.24±0.05	0.12±0.04	1.33±0.03
11	7.875	反式罗勒烯	0.14±0.04	-	0.28±0.09	0.39±0.04	-	0.74±0.02
12	8.021	氧化苯乙烯	0.29±0.05	0.80±0.05	1.75±0.33	0.81±0.10	0.77±0.01	1.09±0.22
13	8.095	罗勒烯	0.22±0.10	0.25±0.31	0.38±0.04	1.60±0.12	0.99±0.03	1.49±0.37
14	8.149	1-乙基-1-氢-吡咯-2-甲醛	-	-	-	-	-	1.51±0.03
15	8.275	1,6-环己二酮[4.5]反式-7-甲基癸烷	0.19±0.07	0.73±0.09	3.25±0.32	0.28±0.05	0.19±0.03	0.56±0.07
16	8.625	芳樟醇氧化物 I (S-吡喃型)	7.32±1.02	4.58±0.13	5.44±0.32	4.55±1.08	5.52±2.01	3.13±0.54
17	8.943	芳樟醇氧化物 II (E-吡喃型)	5.63±1.01	4.56±1.04	5.00±1.03	3.51±1.06	4.18±2.11	2.49±0.38
18	9.181	芳樟醇	38.31±3.20	42.65±2.7	31.92±2.75	40.89±3.07	38.67±2.77	32.62±2.68
19	9.247	脱氢芳樟醇	1.78±0.01	4.86±0.55	8.25±1.07	5.65±1.01	5.03±0.18	32.85±3.29
20	9.743	波斯菊萜	-	-	-	-	-	0.58±0.06
21	9.934	苯乙腈	-	0.10±0.02	0.15±0.04	2.79±0.05	2.62±0.21	0.82±0.02
22	10.568	芳樟醇氧化物 III (顺吡喃型)	0.24±0.05	1.58±0.32	3.83±0.12	2.86±0.29	3.87±0.43	0.90±0.11
23	10.789	1,3,5,8-十一碳四烯	-	-	0.33±0.01	0.30±0.05	0.17±0.23	0.65±0.03

转下页

接上页

24	10.888	α -松油醇	1.29±0.13	3.71±0.12	2.66±0.54	2.37±0.31	1.87±0.03	2.94±0.51
25	10.965	水杨酸甲酯	6.50±0.34	3.77±1.01	2.59±0.34	1.96±0.04	2.46±0.04	0.45±0.03
26	11.416	异亚丙基丙酮	-	0.23±0.02	0.34±0.03	0.27±0.07	0.41±0.03	0.12±0.03
27	11.559	6-亚甲基螺旋[4.5]癸烷	-	-	-	-	-	0.16±0.03
28	12.618	吲哚	-	0.50±0.12	0.87±0.51	3.59±0.07	4.83±0.18	1.21±0.12
29	14.24	顺式茉莉酮	0.10±0.02	0.88±0.32	2.27±0.53	2.65±0.21	2.87±1.95	1.14±0.09
30	16.018	α -法呢烯	0.09±0.03	0.29±0.12	5.29±0.89	4.82±0.04	2.76±0.56	1.38±0.21
31	16.464	橙花叔醇	-	0.37±0.09	2.45±0.93	8.51±0.29	8.86±0.42	3.27±0.07
32	16.614	苯甲酸叶醇酯	-	-	0.30±0.01	0.83±0.03	0.88±0.05	0.29±0.01

注：表中数值为相对含量±标准差。“-”表示相对含量为零。

2.4 三种香型凤凰单丛加工环节香气物质类

别的变化规律

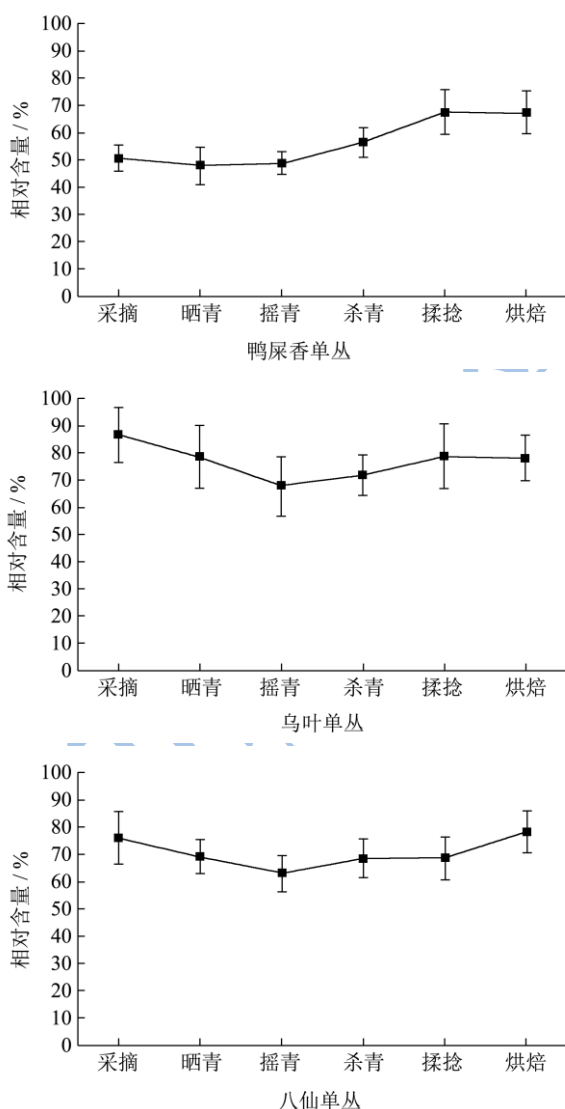


图2 三种不同香型凤凰单丛茶醇类相对含量比较

Fig.2 Comparison of alcohol content from three different aroma types of Fenghuang Dancong tea during processing

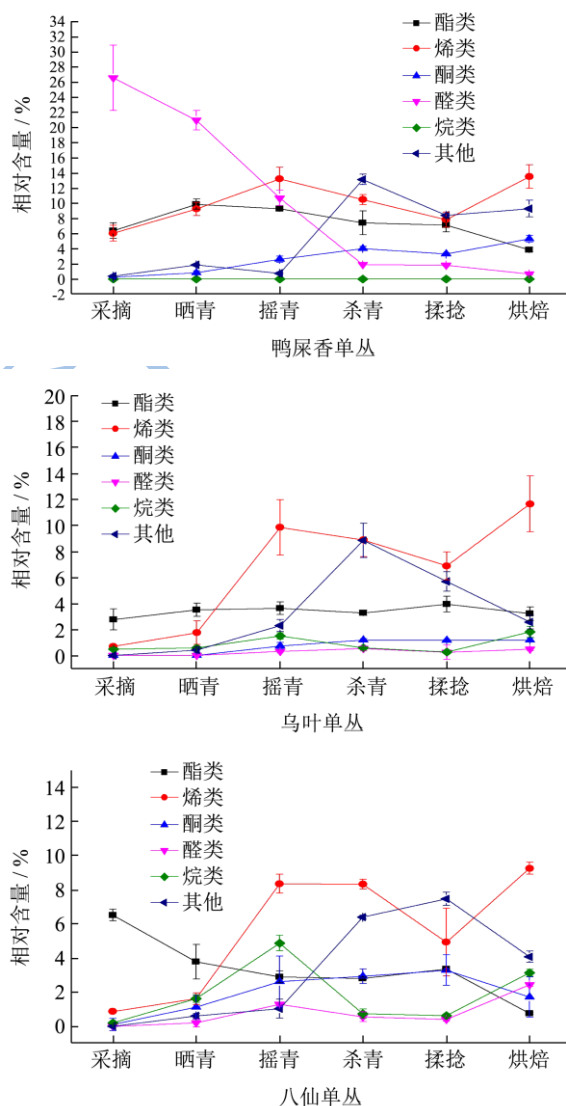


图3 三种不同香型凤凰单丛茶香气物质类别

Fig.3 Identification of aroma substances from three different aroma types of Fenghuang Dancong tea during processing

鸭屎香单丛、乌叶单丛、八仙单丛的共同点有从采摘到摇青，香气组分主要是以醇类、酯类、烯类为主；醇类从采摘到摇青一致处于下降趋势，从杀青到烘焙，醇类上升幅度小；烯类从采摘到摇青上升幅度

大, 杀青和揉捻下降, 烘焙又大幅度上升; 苯环、吡咯等物质不断增加, 在杀青环节陡升(图1, 2)。不同的是: 鸭屎香单丛鲜叶的醇类在三者中最低, 醛类高且直至杀青一致处于下降趋势; 乌叶单丛的酮类和醛类在摇青中才开始产生, 杀青使酮类、醛类等成分增多或相对含量增加, 烷类减少, 烘焙又使得烯类和烷类增加(图2); 八仙单丛的香气成分种类中从采摘就较为多样, 吡啶、吡咯等类别成分在鲜叶和晒青不存在, 酯类和酮类在烘焙后降低, 醛类增加了(图2)。

3 讨论

不同加工环节对不同香型凤凰单丛茶的香气成分影响虽复杂, 但有几点相同之处, 这些相同之处使得凤凰单丛茶的成茶具有花果香味这一共同特性。一是, 从采摘到摇青, 鸭屎香单丛、八仙单丛、乌叶单丛三种香型的凤凰单丛香气组分主要是以醇类、酯类、烯类为主, 且醇类所占比重远远超过50%, 众多研究也表明采摘茶叶鲜叶进行研究中醇类物质是主导香气组分之一(普洱茶除外), 而酯类含量高也是高香型茶的特征之一^[9,10]。以往研究者认为在采摘的时候糖苷类化合物水解, 产生较多的芳樟醇等成分, 所以醇类占的比重大, 但近来研究又表明增加的萜烯类香气(包括萜烯醇)并非一直认为的糖苷酶水解释放途径, 而认为主要是由异戊烯焦磷酸(IPP)通过多级酶促反应转化, 糖苷酶水解仅为辅助或者次要途径^[11]。鲜叶这些成分大多体现出青香、水香、花香, 部分有果香味, 总体香气较清幽。二是, 实验中晒青到杀青环节, 产生了大量的具有花果香味的成分, 有 β -紫罗兰酮、苯甲醛、月桂烯、罗勒烯、香橙烯、橙花醇、柠檬烯、苯甲醇、桉烯醇、叶绿醇、丁位辛内酯、苯乙腈、 β -蒎烯、丁香酚等。成分逐渐转变得多种多样, 醇类物质不断减少, 转变成其他物质, 香气特征也发生改变。可见, 晒青可使凤凰茶香高幽远, 味醇回甘, 未经晒青的香低、味苦、汤色浑暗, 而研究也表明岭头单丛经晒青后香气组分增加, 特别是高沸点物质^[12]。做青是乌龙茶特有的关键工序, 研究也认为做青实质是逆胁迫的过程, 酶的活性被促成或被抑制, 引起一系列的生化反应, 茶香由水香向青花香、花果香转变, 醇类、醛类、烯类、酯类、酮类、倍半萜类、苯甲基氧化物等物质增加。这些生化反应也较为多样, 有的是发生了偶联氧化反应, 如伴随着儿茶素酶促氧化的胡萝卜素降解产生的茉莉酮、 β -紫罗兰酮等, 所以酮类不断增加; 有的是发生了脂肪酸降解反应, 烷类不断减少, 特别在摇青环节明显下降, 有的甚至在杀青环

节完全消失, 因为烷类物质大多数是低沸点物质, 杀青温度较高, 易被降解转变成醇类或棕榈酸等物质。三是, 从杀青到烘焙, 苯环、吡咯等其他成分不断增加, 香气更加浓郁, 更具有烤香味和熟香。杀青产生更多的高沸点香气成分, 揉捻对凤凰茶的香气特点影响可能不大, 它主要起定型外观的作用, 三种香型在揉捻阶段产生的成分与成茶相关的只有一两种, 其中八仙单丛不产生。可见, 杀青破坏酶活性, 起到固定茶叶品质的作用, 并能改变高低沸点的成分比例。揉捻是叶细胞破坏, 叶绿素受损和脱镁叶绿素形成的主要阶段^[13], 揉捻方式不同, 香气也有所不同, 包揉保留了较多的果香味和清甜花香物质, 压揉具有烘烤香和较多的羰基化合物^[14]。烘焙产生1-乙基吡咯-2-甲醛等, 给茶增添了烘烤熟香, 烘焙味, 使得青草味消失。可见晒青、摇青、杀青对香型的影响较大, 烘焙也不容小觑。烘焙是乌龙茶制茶工艺的最后一道重要工序, 它使成茶的含水量得到控制, 同时也增强了茶香^[15]。有认为焙火后, 花香组分含量减少, 果香组分含量增加, 滋味回甘醇厚, 香型由花香向蜜香转变的^[16]; 也有认为随烘焙温度的升高, 醇类、酮类、酯类物质和含氮化合物等花果清香味物质的相对含量降低, 碳氢化合物、吡咯、吡嗪、呋喃类、含氮化合物等具焙烤香味物质含量增加。而本实验中凤凰单丛茶在烘焙增加了吡咯等烤香味, 同时也保留了烯类、酮类等花果香成分。

但是, 凤凰单丛不同香型之间在加工各环节存在明显的特征差异。八仙单丛的香气成分种类中从采摘就较为多样, 成茶芝兰香特征与鲜叶含有较多的左旋柠檬烯(柠檬香)、反式罗勒烯(花香)、氧化苯乙烯(花果香)等其他香型鲜叶不具备的花香成分有关系。鸭屎香单丛的苯类化合物及酯类、酮类在摇青环节产生, 且含量增加, 特别是苯甲醇等对鸭屎香单丛呈现出果药杏仁香的特点有极大的贡献, 因为杏仁的香味与苯类物质有关^[17]。乌叶的特殊性是加工后香气成分大量增加, 它做为黄栀香型有稍异于其他黄栀香品种的原因是这些成分共同作用的综合体现, 尤其是其烘焙中产生的烯类、烷类等物质较多, 而为何会产生这些成分还有待研究。凤凰单丛芳樟醇与橙花叔醇在不同香型的含量比例关系存在着规律^[8]: 杏仁香型(芳樟醇: 橙花叔醇)比例最低, 芝兰香型该比例最高, 而黄栀香型则在两者之间, 比例低的更显果味浓, 比例高花香更明显。本实验结果显示该规律是在成茶中出现的, 鲜叶中不存在, 并在加工过程中形成。鸭屎香单丛的回甘及果香味较其他的香型突出, 与橙花叔醇有关, 所以在它的橙花叔醇的相对含量很

高。鸭屎香单丛中橙花叔醇和芳樟醇在加工过程中的变化趋势相反,有研究者认为两者存在着密切的互相转化关系。但从乌叶的结果可见,在晒青、摇青等环节中,这两种成分的含量总和并不是不变的,也就是两者并非相互转化那么简单。八仙的结果更是显示此两种成分在加工过程中变化趋势并不完全相反。乌叶虽成分与以往的研究结果有点不同,烘焙对其影响较大,但乌龙茶具有明显的品种香,同品种的茶在不同的环境下香型的相似率高于 95%^[18],无论它多么复杂,仍然保留了黄栀香型橙花叔醇和芳樟醇的含量比例规律这一主旋律。

比较不同香型凤凰单丛茶的异同点,得出凤凰单丛茶的花果香形成于加工中,香型特征成分分别在晒青、摇青、杀青和烘焙产生,不同香型环节有异。加工是香型形成的必经途径,而香型品种不同,鲜叶本身存在着影响成分转化、形成、消失的关键酶基因不同,酶基因表达及酶活性也有差异,这可能导致原本鲜叶不存在差异的不同香型的茶在同一个制茶者通过同样的加工工艺却能使这橙花叔醇和芳樟醇含量比例关系存在规律,也能产生不同的特征成分。要转变或改造香型不能仅仅依靠改变加工,还必须清楚香型形成的前提条件与本质区别。实验发现了凤凰单丛香气特征变化的环节和规律,只要进一步地研究这些变化规律在加工中是发生什么反应,如何转变,那么香型的转变、改造和保留就能实现。

4 结论

追踪比较研究鸭屎香单丛、乌叶单丛、八仙单丛三个品种加工过程香气成分的变化,结果发现鲜叶的叶醇、芳樟醇等青草木香成分在“三青”环节消失或含量减少,而茉莉酮、罗勒烯、橙花叔醇等花果香成分在“三青”环节不断产生或含量增加,吡咯、茶螺烷等烘烤熟香成分在烘焙环节不断出现。鸭屎香单丛的杏仁香味特征体现成分是在晒青到杀青环节产生的,特别是摇青产生的苯甲醇等;八仙的芝兰香特征与鲜叶的顺式茉莉酮、左旋柠檬烯、反式罗勒烯、氧化苯乙烯等花香成分有关系,晒青、摇青、烘焙加工是进一步补充加强;乌叶在加工中不断产生反式石竹烯、正辛醇、香茅醛等24种其他两香型不具有的新成分,较其他两个品种的多且复杂。各香型橙花叔醇与芳樟醇的含量比例特征在加工中形成,但受香型品种影响。鲜叶以醇类物质为主,做青后酮类、萜烯类、酯类含量增加,茶螺烷、吡咯等其他类别物质在烘焙环节产生,不同香型不同物质种类变化趋势有同异。实验比较不同香型凤凰单丛茶的异同点,首次得出凤凰单丛

茶的花果香形成于加工中,香型特征成分分别在晒青、摇青、杀青和烘焙产生,不同香型环节有异。加工是香型形成的必经途径,为研究香型在加工中这些变化规律发生什么反应,如何转变打下基础,为香型的转变、改造和保留做铺垫。

参考文献

- [1] 李晓玲,李斌,张媛媛,等.广东凤凰单丛三种香型乌龙茶的理化与香气特性[J].食品工业科技,2014,23:302-307
LI Xiao-ling, LI Bin, ZHANG Yuan-yuan, et al. Analysis of chemical and aroma components of three types of guangdong fenghuangdancong oolong tea [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 23: 302-307
- [2] 邱陶瑞.潮州茶叶[M].广州:广东科技出版社,2009
QIU Tao-rui. Chaozhou tea [M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 2009
- [3] 陈梨梨.凤凰茶春梢生化成分分析和 HPLC 指纹图谱的初步研究[D].汕头大学,2013
CHEN Li-li. Analysis of biochemical components in the spring shoots of fenghuang tea and preliminary study on the HPLC fingerprinting [D]. Shantou University, 2013
- [4] 项雷文,陈文韬.美拉德反应对乌龙茶品质形成的影响[J].化学工程与装备,2012,7:13-16
XIANG Lei-wen, CHEN Wen-tao. Effects of maillard reaction on the quality of oolong tea [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2012, 7: 13-16
- [5] 杨永利,郭守军,马瑞君,等.潮州地区茶资源的特性及开发研究进展[J].食品科学,2007,8:569-673
YANG Yong-li, GUO Shou-jun, MA Rui-jun, et al. Investigation of tea resources and exploiting counterplans in Chaozhou [J]. Food Science, 2007, 8: 569-673
- [6] 刘通讯,梦珠.不同干燥温度对普洱茶多酚类物质和香气成分的影响研究[J].现代食品科技 2015(04):<http://www.cnki.net/kcms/detail/44.1620.TS.20150122.1629.015.html>
LIU Tong-xun, TAN Meng-zhu. Effects of different drying temperature on the transformation of polyphenols and the volatile aroma components of Pu-erh tea [J]. Modern Food Science and Technology. 2015(04): <http://www.cnki.net/kcms/detail/44.1620.TS.20150122.1629.015.html>
- [7] 林翔云.调香术[M].化学工业出版社 2008:附录 2.
LIN Xiang-yun. The flavouring technique [M]. Chemical Industry Press. 2008: Appendix 2.
- [8] 周春娟,庄东红,郭守军,等.不同品种(系)凤凰单丛成品

- 茶的香型分类与鉴定[J].茶叶科学,2014,34(6):295-300
ZHOU Chun-juan, ZHUANG Dong-hong, GUO Shou-jun, et al. Classification and identification of different aromatics in tea made from different cultivar of Fenghuang Dancong [J]. Tea Science, 2014, 34(6): 295-300
- [9] 赖幸菲,庞式,李裕南,等.不同季节翠玉品种茶叶香气组分的GC-MS分析[J].现代食品科技,2014,30(12):287-293,301
LAI Xing-fei, PANG Shi, LI Yu-nan, Aroma-producing components of cuiyu tea leaves during different seasons by GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology. 2014, 30(12): 287-293, 301
- [10] 吴春兰,陈江明,黄亚辉.高香绿茶的香气成分分析[J].现代食品科技,2012,28(5):579-582
WU Chun-lan, CHEN Jiang-ming, HUANG Ya-hui. Analysis of aroma constituents of high-fragrant green tea [J]. Modern Food Science and Technology. 2012, 28(5): 579-582
- [11] 苗爱清,江和源,李家贤,等.做青对黄枞乌龙茶香气与醇系香气前体分布的影响[J].食品科学, 2008, 29(4): 102-105
MIAO Ai-qing, JIANG He-yuan, LI Jia-xian, et al. Effects of different green fixation procedure for oolong tea aroma and alcoholic aroma precursors distribution [J]. Food Science, 2008, 29(4): 102-105
- [12] 苗爱清,伍锡岳,庞式,等.岭头单丛茶晒青香气变化研究[J].广东茶业,2001:35-38
MIAO Ai-qing, WU xi-yue, PANG Shi, et al. Changes of the volatile compositions of Lingtoudancong Oolong tea during sunning Processing [J]. Tea Industry in Guangdong, 2001: 35-38
- [13] 钱天寿,康孟利,凌建刚.茶叶加工中揉捻技术的研究进展[J].农产品加工,2008,145(8):48-50
QIAN Tian-shou, KANG Meng-li, LENG Jian-gang. Progress of the research on rubs twists in the tea processing research development [J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2008, 145(8): 48-50
- [14] 刘伟.包揉与压揉工艺对闽南乌龙茶造型与品质的影响研究[D].福建农林大学,2013
LIU Wei. Study on the Effect of Modeling and Quality of South Fujian Oolong Tea with Wrapping-rolling and Extruding-rolling Processing [D] Fujian Agriculture & Forestry University, 2013
- [15] 张燕忠,张凌云,王登良.烘焙技术在乌龙茶精制中的应用研究现状与探讨[J].茶叶,2008,34(2):75-77
ZHANG Yan-zhong, ZHANG Leng-yun, WANG Deng-liang. A review on baking technology in refining oolong tea processing [J]. Tea, 2008, 34 (2): 75-77
- [16] 王登良,郭勤,张大春.传统焙火工序对岭头单枞乌龙茶品质影响的研究[J].茶叶科学,2004,24(3):197-200
WANG Deng-liang, GUO Qin, ZHANG Da-chun. Studies on the effect of traditional baking process on quality of lingtou dancong oolong tea [J]. Tea Science, 2004, 24 (3): 197-200
- [17] 李素玲,王强,田金强,等.杏仁油挥发性风味物质的分离鉴定[J].食品工业科技,2011,4:160-161,165
LI Su-ling, WANG Qiang, TIAN Jin-qiang, et al. Separation and indentification of volatile flavors of almond oil[J] Science and Technology of Food Industry, 2011, 4: 160-161, 165
- [18] 郭玉琼,詹梓金,金心怡,等.梅占茶不同环境做青过程香气形成及其变化[J].中国农学通报,2007,23(5):115-119
GUO Yu-qiong, ZHAN Zi-Jin, JIN Xin-yi, et al. Formation and changes of aromas during the leaf processing under different conditions in meizhan tea [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2007, 23(5): 115-119