

# 桂花红茶窈制技术及香气成分 HS-SPME/GC-O-MS 分析

陈慧敏<sup>1,2</sup>, 石知钢<sup>3</sup>, 邸太妹<sup>1</sup>, 胡建辉<sup>1</sup>, 张忠强<sup>1</sup>, 张新富<sup>1,2</sup>

(1. 青岛农业大学园艺学院, 山东青岛 266109) (2. 青岛市园艺植物遗传改良与育种重点实验室, 山东青岛 266109) (3. 青岛尊圃茶业有限公司, 山东青岛 266109)

**摘要:** 为了探究桂花红茶的最佳窈制工艺及特征香气成分, 设置正交试验并采用顶空固相微萃取结合 GC-O-MS 技术分析香气成分。由正交试验和感官审评可知: 最佳窈制工艺为花茶配比 3:10、窈制 3 次、每次窈制 4 h; GC-MS 分析表明桂花红茶吸附的香气成分主要有环己烯醇、壬醛、丙位癸内酯和植酮等 4 种, 窈制过程增加的其它香气成分有: 1-辛烯-3-醇、2-甲基-2-壬烯-1-醇、4-氯-双环[2.2.1]庚-2-酮、3-甲基-2-咪喃甲基丁酸酯、正戊酸己酯、正戊酸叶醇酯、丁酸苯乙酯等 7 种, 推测这 11 种成分是桂花红茶香气形成的主体成分; GC-O 结果表明: 其中壬醛有油脂和甜橙香, 丙位癸内酯有愉快桃子香, 1-辛烯-3-醇有干草香, 正戊酸叶醇酯有奶油香、果香, 丁酸苯乙酯有蜜甜香, 认为这 5 种成分是桂花红茶表现桂花香的特征性成分; 此外, 桂花红茶窈制过程中醇类物质相对含量显著降低, 而酮类和酯类成分明显增加。

**关键词:** 桂花红茶; 窈制技术; 香气; 气相色谱-嗅闻-质谱联用(GC-O-MS)

文章篇号: 1673-9078(2018)11-243-254

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.11.036

## The Scenting Technology and Aroma Analysis by HS-SPME/GC-O-MS for *Osmanthus* Black Tea

CHEN Hui-min<sup>1,2</sup>, SHI Zhi-gang<sup>3</sup>, DI Tai-mei<sup>1</sup>, HU Jian-hui<sup>1</sup>, ZHANG Zhong-qiang<sup>1</sup>, ZHANG Xin-fu<sup>1,2</sup>

(1.College of Horticulture, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

(2.Key Laboratory of Genetic Improvement and Breeding of Horticultural Plants in Qingdao, Qingdao 266109, China)

(3.Qingdao Zunpu Tea Industry Co., Ltd., Qingdao 266109, China)

**Abstract:** To investigate the optimal scenting technology and the characteristic aroma components of sweet-scented *osmanthus* black tea, orthogonal experiments were carried out and the aroma components were analyzed by using headspace solid phase microextraction (HS-SPME) combined with Gas Chromatography-olfactometry-mass Spectrometry (GC-O-MS) technique. The results of the orthogonal test and sensory evaluation showed that the optimal scenting conditions were: The *osmanthus*-black tea ratio, 3:10, tanning three times with each lasting 4 hours. The GC-MS analysis revealed that the aroma components adsorbed into the sweet-scented *osmanthus* black tea were mainly four compounds cyclohexenol, nonyl aldehyde,  $\gamma$ -decalactone and 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone. The newly generated aroma components during the scenting process were mainly 1-octene-3-ol, 2-methyl-2-nonen-1-ol, 4-chloro-bicyclo [2.2.1] heptan-2-one, 3-methyl-2-furanmethylbutyrate, hexylpentanoate, trans-2-hexenyl pentanoate, and phenethyl butyrate. These results suggest that these 11 compounds were the main aroma components of *osmanthus* black tea. The GC-O analysis revealed that nonyl aldehyde exhibited oily and sweet orange odor,  $\gamma$ -decalactone possessed pleasant peach fragrance, 1-octene-3-ol had hay fragrance, trans-2-hexenyl pentanoate had creamy and fruity aroma, and phenethyl butyrate had honey sweet aroma. These five substances may be the characteristic aroma components responsible for the *osmanthus* fragrance of *osmanthus* black tea. In addition, the relative contents of alcohols significantly decreased while the contents of ketones and esters increased significantly during the scenting process.

**Key words:** *osmanthus* black tea; scenting technology; aroma; gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (GC-O-MS)

收稿日期: 2018-06-27

基金项目: 青岛农业大学高层次人才启动基金 (663/1114343); 安徽农业大学茶树生物学与资源利用国家重点实验室 (SKLT0F20150110); 青岛市民生科技计划项目 (15-9-2-106-nsh); 青岛农业大学应用型人才培养特色名校建设工程教学研究项目 (XJG2013007); 校级优秀课程建设项目 (XYX2015011)

作者简介: 陈慧敏 (1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 茶叶加工与品质化学

通讯作者: 张新富 (1979-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 茶叶加工与品质化学

红茶最早生产和饮用于中国<sup>[1]</sup>, 是国际茶叶消费的主流。近年来, 窈制花茶因其怡人的花香和醇厚的滋味备受关注, 传统窈制花茶主要是茉莉花茶, 但茉莉花种植受地域限制较大。而桂花适应性较强, 不仅可供观赏、入药, 还具有健胃生津、散痰平肝和抗氧化等功效<sup>[2]</sup>, 是理想的窈制用花材料。桂花红茶是由鲜桂花和红茶茶坯窈制而成, 窈制过程是茶坯吸附鲜花香气的关键, 也是其品质形成的重要阶段。

香气是影响红茶综合品质的重要因子之一, 已分离鉴定出红茶香气成分 400 余种。国内名优红茶呈香化合物有芳樟醇、橙花醇、水杨酸甲酯等成分<sup>[3]</sup>; 四川主栽品种工夫红茶香气中芳樟醇和香叶醇含量突出<sup>[4]</sup>; 广东罗坑红茶中醇类和酯类比重较大<sup>[5]</sup>。此外, 香气指数和特征性挥发成分能够用于窈制花茶品质的鉴定<sup>[6]</sup>, 已检测到的桂花香气成分主要有: 芳樟醇、紫罗酮类和罗勒烯等 54 种化合物<sup>[7]</sup>。桂花清甜柔和的芳香主要是醇类和酮类的贡献, 其中紫罗兰酮类和芳樟醇氧化物占据主要地位。对窈制花茶的研究多偏向于工艺和机理, 对窈制花茶香气成分的报道停留年份较为久远, 本次试验对窈制花茶香气成分进行了深入的研究。

本试验通过设计单因素试验和正交试验, 控制配比量、窈制次数及窈制时间三个因素, 并结合感官审评对桂花红茶最佳窈制工艺进行了探究。采用顶空固相微萃取法(Headspace Solid-Phase Microextraction, HS-SPME)、气相色谱-质谱联用(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)、气相色谱-嗅闻(Gas Chromatography Olfactometry, GC-O)技术, 分析桂花红茶、桂花和红茶茶坯(CK)的香气成分, 并通过对比探究窈制过程中香气的吸附情况以及桂花红茶的特征性成分。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

茶鲜叶: 一芽二、三叶, 秋季采自青岛农业大学茶学实验基地黄山群体种; 鲜桂花: 10 月采自青岛即墨耐桂园。

### 1.2 仪器设备

6CR-30 型揉捻机, 浙江上洋机械有限公司; 6CH94 型烘干机, 浙江上洋机械有限公司; DF-101S 型恒温磁力搅拌器, 郑州英峪予华仪器有限公司; AR1140 型分析天平, 奥豪斯国际贸易有限公司; 手动 SPME 进样器, 美国 Supelco 公司; 50/30  $\mu\text{m}$

DVB/CAR/PDMS 萃取头, 上海安谱科学仪器有限公司; 7890A-5975C 气质联用仪, 美国 Agilent 公司; 嗅味检测仪 Sniffer 9000, 瑞士 Brechbuhler 公司。

### 1.3 窈制工艺

红茶按传统工夫红茶工艺制作, 主要流程为:

室内自然萎凋→揉捻→发酵→干燥<sup>[8]</sup>

窈制工艺:

茶坯、鲜花处理→茶花拌和→静置窈花→通花散热→续窈→起花→烘干<sup>[9]</sup>

### 1.4 试验方法

单因素试验: 探究花茶配比(桂花: 红茶)(A) 1:10、2:20、3:10、4:10、5:10; 窈制次数(B) 1 次、2 次、3 次、4 次、5 次; 窈制时间(C) 4 h、5 h、6 h、7 h、8 h 对桂花红茶香气特征的影响。

正交试验: 在单因素试验的基础上, 设置正交试验, 以花茶配比(A)、窈制次数(B)和窈制时间(C)为因素, 以桂花红茶香气得分为指标, 探究桂花红茶最佳窈制工艺。根据桂花红茶的甜香度和桂花香的明显程度打分。

### 1.5 GC-O-MS 分析

#### 1.5.1 HS-SPME 法

采用本课题组已发表文献方法<sup>[10]</sup>, 每个样品重复 3 次。

#### 1.5.2 GC-O-MS 分析条件

GC 条件: 色谱柱为 DB-5MS 毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ); 进样口温度为 250  $^{\circ}\text{C}$ ; 载气为高纯氮气, 纯度>99.999%, 流速 1 mL/min, 不分流进样; 升温程序: 50  $^{\circ}\text{C}$  保持 5 min, 以 3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 180  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 min, 再以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 250  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 3 min, 再以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 280  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 3 min。

MS 条件: EI 离子源 70 eV, 离子源温度为 230  $^{\circ}\text{C}$ , 四级杆温度为 150  $^{\circ}\text{C}$ , 质谱传输线温度为 290  $^{\circ}\text{C}$ , 扫描范围为 30~400  $m/z$  全扫描。

进样方式: 直接进样, 将 SPME 手持器插入气相色谱仪进样口, 推出纤维头, 于 250  $^{\circ}\text{C}$  解吸附 5 min。

嗅味检测仪条件: 气相色谱柱末端分流比为 1:1, 气相色谱仪与嗅味检测仪之间的加热传输线为: 80 cm $\times$ 25 mm, 温度为 120  $^{\circ}\text{C}$ , 最大输出信号 1 V, 空气加湿器流速 8.0 mL/min。程序升温条件和进样口温度与 GC-MS 分析相同。载气为氮气, 流速为 1 mL/min。

感官嗅闻参照肖作兵等方法描述<sup>[11-14]</sup>。

## 1.6 感官审评方法

按照国标 GB/T 23776-2009 法<sup>[15]</sup>, 由五位国家职业认证评茶员对桂花红茶进行审评, 不同窈制条件下桂花红茶记为 1~9, 对照为红茶茶坯。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳窈制工艺分析

#### 2.1.1 单因素试验分析

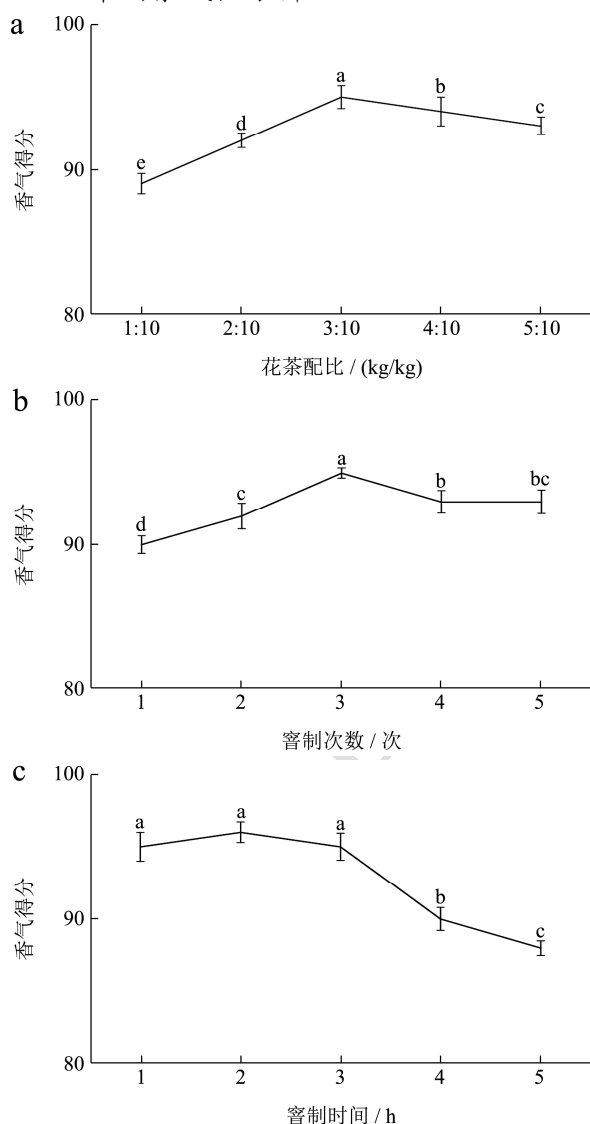


图 1 三个因素对桂花红茶香气的影响

Fig.1 Influence of three factors on the aroma of osmanthus black tea

注: 图 1 (a) 为花茶配比对桂花红茶香气的影响; 图 1 (b) 表示窈制次数对桂花红茶香气的影响; 图 1 (c) 是窈制时间对桂花红茶香气的影响; 图中数据字母不同表示差异显著 ( $p < 0.05$ )

在窈制 3 次、窈制 4 h 的前提下, 探究花茶配比(桂

花:红茶)分别为 1:10、2:20、3:10、4:10、5:10 时对桂花红茶香气的影响。由图 1 (a) 可知桂花红茶的香气得分随花茶配比的增加呈现先增加后趋于稳定的状态, 当花茶配比为 3:10 时, 香气得分达到最大值, 因茶坯的吸香、保香能力有限, 继续增加配花量香气趋于平稳, 此时再增加配花量来提高花茶香气意义不大, 因此花茶最佳配比为 3:10。

在花茶配比为 3:10、每次窈制 4 h 的条件下, 研究窈制次数分别是 1 次、2 次、3 次、4 次、5 次下桂花红茶香气的变化情况。由图 1 (b) 可知桂花红茶香气随窈制次数增多而增加, 当窈制次数为 3 时达到最大值。增加窈制次数能够提高吸附效率, 当窈制 3 次时, 茶坯吸附达到饱和状态, 窈制次数不再是制约香气得分的因素, 因此最佳窈制次数为 3 次。

在花茶配比为 3:10、窈制 3 次的情况下, 分析窈制时间各为 4 h、5 h、6 h、7 h、8 h 时对桂花红茶香气的影响。由图 1 (c) 可知随着窈制时间的增加, 桂花红茶香气得分差异不明显, 在每次窈制 6 h 后出现逐渐下降的趋势, 因此最佳窈制时间范围为 4~6 h, 在窈制 4~6 h 内, 香气得分变化平缓, 说明吸附达到相对平衡状态, 继续增加窈制时间, 鲜桂花的呼吸作用会使堆温升高, 导致鲜花品质劣变, 影响吐香, 使香气得分呈现下降趋势。

#### 2.1.2 正交试验和感官审评结果分析

表 1 桂花红茶正交试验结果

Table 1 The results of orthogonal test of osmanthus black tea

茶样	因素			得分
	A	B	C	
1	1:10	1	4	86.85
2	1:10	2	5	88.15
3	1:10	3	6	89.35
4	2:10	2	4	90.80
5	2:10	3	5	91.25
6	2:10	1	6	88.85
7	3:10	3	4	93.25
8	3:10	1	5	90.88
9	3:10	2	6	90.80
K1	88.12	88.86	90.30	
K2	90.30	89.92	90.09	
K3	91.64	91.28	89.67	
R	3.52	2.43	0.63	

不同因素水平的桂花红茶正交试验结果详见表 1。由表 1 极差 R 可知, 不同因素水平对桂花红茶香气影响的主次为: 花茶配比>窈制次数>窈制时间, 这一点与庞晓莉等人研究结果类似, 他们研究认为配花

量对蜡梅花茶品质的影响大于窈制时间<sup>[16]</sup>。花茶配比(桂花:红茶)正交结果为 K3>K2>K1, 表明配比为 3:10 时, 桂花红茶香气较高; 在窈制次数方面: K3>K2>K1, 即最佳窈制次数为 3 次; 在窈制时间水平上:

K1>K2>K3, 表示窈制 4 h 所制花茶香气较好。因此桂花红茶最佳窈制工艺为花茶配比(桂花: 红茶)等于 3:10、窈制 3 次、每次窈制 4 h。

不同水平桂花红茶感官审评结果详见表 2。

表 2 不同水平桂花红茶感官审评结果

Table 2 The results of sensory evaluation of different levels of *osmanthus* black tea

茶样	外形 (20%)		汤色 (5%)		香气 (35%)		滋味 (30%)		叶底 (10%)		总分
	评语	评分	评语	评分	评语	评分	评语	评分	评语	评分	
CK		90	黄红 较亮	90	甜香	84	甜 尚醇	85	较红、亮	90	86.40
1		90	黄红 较明亮	93	甜香	84	甜 较醇	86	较红、亮	90	86.85
2		90	黄红、亮	92	有桂花香	87	甜、醇	87	较红、亮	90	88.15
3	条 索 紧 结 , 乌 尚 润	90	黄红 较亮	90	甜香 有桂花香	89	醇 有桂花香	89	较红、亮	90	89.35
4		90	黄红 亮	92	清香 有桂花香	92	醇 桂花香明显	90	较红、亮	90	90.80
5		90	黄红 较亮	90	较清香 有桂花香	91	鲜醇 有桂花香	93	较红、亮	90	91.25
6		90	黄红 明亮	94	有桂花香	87	醇 有桂花香	89	较红、亮	90	88.85
7		90	黄红 较亮	90	清香 桂花香明显	95	甜醇 桂花香明显	95	较红、亮	90	93.25
8		90	黄红 明亮(+)	95	较清香 有桂花香	91	甜醇 有桂花香	91	较红、亮	90	90.88
9		90	黄红尚亮	87	较清香 有桂花香	91	甜醇 桂花香较显	92	较红、亮	90	90.80

由感官审评结果可知: 7 号茶样香气和滋味得分均最高, 其中香气表现为清甜、桂花香明显, 滋味甜醇桂花香明显, 并且综合得分也是最高, 即茶样品质最佳, 说明窈制条件是花茶配比(桂花:红茶)为 3:10、窈制 3 次、窈制 4 h 时, 窈制达到最佳效果, 感官审评与正交试验结果一致。

张明泰对浦城丹桂红茶新工艺的研究表明: 茶坯和丹桂花的较佳配比范围是 2.5:1~5.0:1, 窈制所得丹桂红茶花香浓郁、花香味留存时间长, 本研究与之相一致<sup>[17]</sup>。

## 2.2 特征性香气成分分析

试验通过 GC-O-MS 对三组茶样的香气成分进行分析鉴定, 结合质谱标准谱库, 筛选成分并进行差异分析。三组茶样总离子流图如图 2 所示。如图 2 所示, 图(a)为对照样总离子流图, 图(b)为桂花香气成分总离子流图, 2、3、9 和 11 号成分为桂花红茶从桂花中

吸附的 4 种香气成分。图(c)是窈制后的桂花红茶总离子流图, 与对照相比, 桂花红茶中主要增加了 11 种挥发性物质, 如图(c)中箭头所示。

对于新增成分推测有以下原因: (1) 窈制过程是鲜桂花与红茶茶坯作用的结果, 而检测的桂花为真空冻干后的样品。为了保证香气富集方式的一致性, 本试验采用冻干后的桂花进行检测, 通过感官嗅闻, 冻干后的桂花基本保留鲜桂花的香气特征, 但冻干过程可能使鲜花香气成分发生一定的改变, 使冻干桂花和鲜桂花香气成分表现出差异, 从而导致鲜桂花中部分香气未被检出, 苏红霞等对真空冻干的玫瑰研究发现香茅醇、香叶醇、β-苯乙醇和玫瑰醚的含量显著降低<sup>[18]</sup>。

(2) 窈制及烘焙工艺使桂花红茶香气组分发生了一定程度的化学变化。窈制过程中鲜桂花呼吸增加的水分提供了化学反应的环境, 此外, 在烘焙条件下, 挥发性化合物分子能量较高, 处于极不稳定状态, 容

易挥发或与桂花中的香气成分发生氧化、酯化等反应，从而引起茶坯发生化学反应<sup>[19]</sup>。这些反应在一定程度上导致香气成分含量的变化或成分的改变，推测本试验中新增的香气成分与上述情况相关。

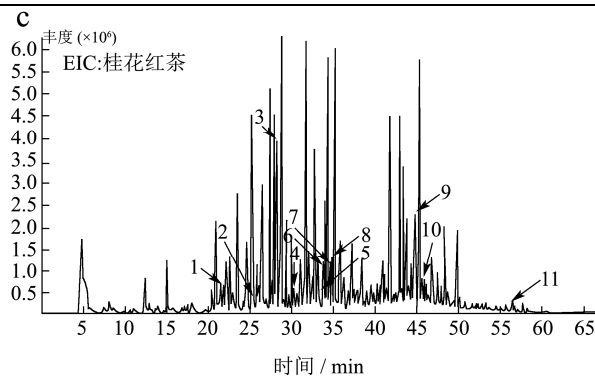
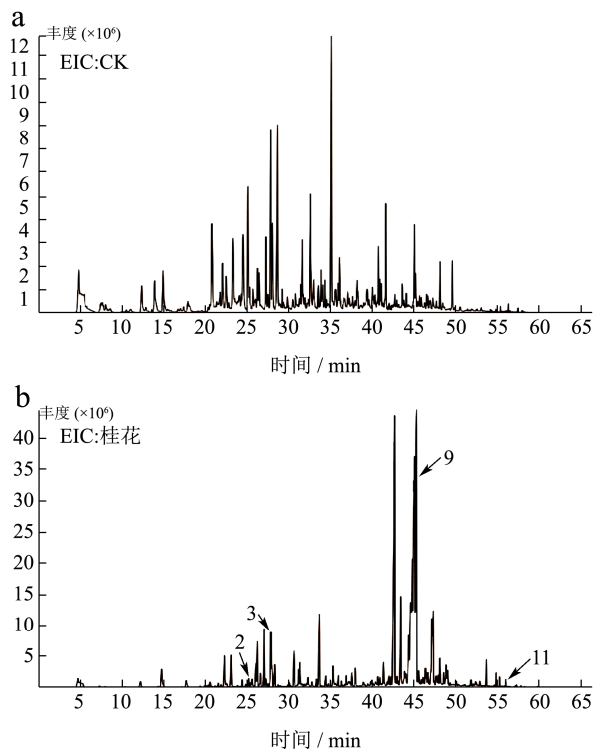


图2 CK(a)、桂花(b)与桂花红茶(c)香气成分GC-MS分析

Fig.2 Comparison of the components of CK (a), *osmanthus* (b) and *osmanthus* black tea (c) GC-MS

注：1: 1-辛烯-3-醇；2: 环己烯醇；3: 壬醛；4: 2-甲基-2-壬烯-1-醇；5: 4-氯-双环[2.2.1]庚-2-酮；6: 3-甲基-2-咪喃甲基丁酸酯；7: 正戊酸己酯；8: 正戊酸叶醇酯；9: 丙位癸内酯；10: 丁酸苯乙酯；11: 植酮。

### 2.3 窈制过程中香气变化分析

三组茶样 GC-O-MS 结果如表 3, 对各组香气成分进行归类分析。从 3 个茶样中鉴定出醇类、酯类、醛类以及其它类香气成分。各茶样香气成分的相对定量结果如表 3 所示。

表 3 桂花红茶香气 GC-O-MS 分析

Table 3 Analysis of aroma of *osmanthus* black tea by GC-O-MS

保留时间 Rt/min	物质 Component	气味 Odour	相对含量/%		强度			
			桂花	CK	桂花红	桂花	CK	桂花红
5.008	环氧乙烷	刺激臭	0.01	-	-	2	0	0
7.427	3-甲基丁醛	苹果香	-	0.11	-	0	1	0
7.432	2-丁烯醛	窒息性刺激臭味	0.08	-	-	1	0	0
7.553	2-甲基丁醛		0.00	0.21	-			
10.384	反式-2-戊烯醛		0.07	0.14	0.16			
12.231	正己醛	有醛的气味	0.45	1.28	1.24	1	1	1
13.562	2-甲基吡嗪	坚果香、烤香	-	0.07	0.08	0	1	1
13.731	咪喃甲醛	杏仁气味	-	1.25	0.15	0	1	1
14.459	5-(1,1-二甲基乙基)-1,3-环戊二烯		0.08	-	-			
14.789	青叶醛	青草气味	1.31	1.86	1.85	2	2	2
16.826	苯乙烯	有芳香气味	-	0.15	0.21	0	1	1
17.212	正庚醛	有果子香味	-	0.20	0.18	0	1	1
17.737	(E,E)-2,4-己二烯醛		0.51	0.43	0.28			
18.075	4-甲基-1,4-己二烯		-	0.02	0.01			
20.026	6-甲基-2-庚酮		0.05	-	-			
20.251	(E)-2-庚烯醛		0.07	0.15	0.57			
20.282	(Z)-2-庚烯醛		0.08	0.12	0.59			

接上页

20.568	5-甲基呋喃醛	甜焦糖香味	-	0.24	-	0	2	0
20.594	苯甲醛	具有苦杏仁味	0.31	2.85	1.58	1	1	1
21.157	苯甲酰甲酸甲酯		0.09	0.42	0.52			
21.231	正己酸	有汗臭味	-	0.14	0.20	0	2	2
21.495	1-辛烯-3-醇	干草香	-	-	0.24	0	0	3
21.651	甲基庚烯酮	柠檬草和酯香	0.21	0.13	0.53	2	2	2
21.851	月桂烯	清淡的香脂香气	-	1.83	1.27	0	1	1
21.998	2-正戊基呋喃	豆香、果香似蔬菜香	0.13	-	-	1	0	0
22.271	反式-2,4-庚二烯醛		1.60	2.00	2.23			
22.662	正辛醛	显著油腻气味	0.22	0.16	0.45	2	2	2
23.411	2-己烯酸		-	0.38	0.19			
23.719	反式-2-己烯酸		-	0.69	-			
24.07	右旋萜二烯	似鲜花的清淡香气	-	0.41	0.25	0	1	1
24.24	苯甲醇	稍有芳香气味	0.08	3.31	2.02	1	1	1
24.509	2,2,6-三甲基环己酮		0.29					
24.855	苯乙醛	浓郁的玉簪花香气	0.16	4.51	2.57	2	3	3
25.185	1,2,3,3-四甲基-环戊烯-4-酮		0.05	-	-			
25.276	1-乙基-1H-吡咯-2-甲醛		-	0.86	-			
25.311	环己烯醇		0.31	-	0.29			
25.462	反-2-辛烯醛	油脂香气	0.21	0.59	1.00	1	1	1
25.735	3,5,5-三甲基环己-2-烯酮		0.40	-	-			
26.013	2-乙酰基吡咯	烤香	-	0.26	0.87	0	1	1
26.013	3,5-辛二烯酮		0.84	0.96	1.32			
26.099	(E,E)-3,5-辛二烯酮		0.44	0.56	0.64			
26.715	3,4,4-三甲基-2-环己烯酮		0.74	-	-			
27.612	芳樟醇	铃兰香气	0.16	5.74	3.97	1	2	2
27.825	壬醛	油脂气味和甜橙香	2.43	-	4.18	2	0	2
27.829	脱氢芳樟醇		-	3.25	-			
28.076	2-乙基-4,5-二甲基苯酚		1.02	-	-			
28.406	苯乙醇	玫瑰香气	-	5.10	5.39	0	3	3
28.471	3,4-二甲基环己醇		0.43	-	-			
28.688	2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯		-	0.27	-			
28.822	$\alpha$ -环柠檬醛		0.15	-	-			
28.909	顺-蒎烯-3-醇		-	0.29	0.27			
29.837	(R,S)-5-乙基-6-甲基-3E-庚烯-2-酮		-	0.43	-			
30.101	2-甲基-2-壬烯-1-醇		-	-	0.47			
30.162	3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-醇		0.19	-	-			
30.322	反式-2,6-壬二醛		0.07	0.45	0.51			
30.578	反式-2-壬烯醛		-	0.69	-			
30.743	4-甲基-3-戊烯醛		1.55	-	-			
31.141	2,2,6-三甲基-6-乙基四氢-2H-呋喃-3-醇		0.82	1.29	4.29			
31.263	壬醇		-	0.31	0.27			

转下页

接上页

31.571	2,4-二甲基苯甲醛	柔和甜香	0.10	0.46	-	1	1	0
31.683	(Z)-丁酸-3-己烯酯		-	0.47	1.14			
31.709	2,2-二甲基-1,3-环己二酮		0.15	-	-			
31.805	(Z)-2-甲基丙酸-3-己烯酯		-	0.41	1.58			
31.935	反-2,3-环氧癸烷		0.12	-	-			
31.965	丁酸己酯	甜果香味	-	0.22	0.42	0	2	2
32.086	茶	樟脑丸气味	0.19	0.38	0.66	3	3	3
32.126	3-乙基苯甲醛		0.06	0.20	-			
32.325	水杨酸甲酯	冬青叶香味	0.39	4.48	4.16	3	3	3
32.628	2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛		0.04	0.35	-			
32.737	癸醛	新鲜油脂香	0.26	1.25	1.06	1	2	2
33.084	4-氯-双环[2.2.1]庚-2-酮		-	-	0.39			
33.405	反,反-2,4-壬二烯醛		0.32	-	-			
33.573	3-甲基-2-呋喃甲基琥珀酸酯		-	-	1.25			
33.578	$\beta$ -环柠檬醛		3.29	1.36	2.19			
33.929	异戊酸叶醇酯		-	0.95	3.75			
34.302	正戊酸己酯		-	-	0.80			
34.393	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛		-	0.32	-			
34.427	正戊酸叶醇酯	奶油、果香	-	-	1.07	0	0	1
34.536	3,5-二甲基己醇		0.76	-	-			
34.852	香叶醇	玫瑰香	-	9.42	5.12	0	3	3
35.104	丁酸苯乙酯	蜜甜香	-	-	0.62	0	0	1
35.256	2,6,6-三甲基-1-环己烯基乙醛		1.01	0.65	-			
35.325	3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇		-	0.35	-			
35.602	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛		0.30	0.77	0.50			
35.633	反式-2-癸烯醛	似橙子香味	-	0.64	1.81	0	1	1
35.733	壬酸	微有特殊气味	0.29	-	-	1	0	0
35.763	2-苯基巴豆醛		-	1.99	0.73			
36.426	反-(-)-5-甲基-3-(1-异丙烯基)-环己烯		0.26	-	-			
36.444	丁位辛内酯	甜奶油、柔和香草	-	0.45	0.59	0	1	1
36.73	$\beta$ -松油醇		-	0.39	-			
36.977	2-氯-4-(4-甲氧基苯基)-6-(4-硝基苯基)嘧啶		-	1.28	-			
36.986	2,4-癸二烯醛		0.45	-	-			
37.172	正十三烷		-	0.27	0.52			
37.371	2-甲基茶		0.30	-	-			
37.618	茶香螺烷		-	0.54	0.56			
37.675	藜芦醛	果香, 有甜味	0.54	-	-	1	0	0
37.957	反-3,5,6,8a-四氢-2,5,5,8a-四甲基-2H-1-苯并吡喃		-	0.45	0.29			
38.061	反式-2,4-癸二烯醛	鸡油味	0.68	0.94	-	1	1	0
38.225	1-丁基-1H-吡咯		-	0.81	-			
38.624	2,5,6-三甲基-1,3,6-庚三烯		0.05	-	-			
38.698	2,3-二氢-4-甲基-呋喃		-	0.17	-			
38.707	正二十八烷		-	0.11	-			

转下页

接上页

39.314	香叶酸		-	1.06	0.92			
39.574	$\alpha$ -毕澄茄烯		-	0.51	0.38			
39.899	反-2-十二烯醛		0.26	0.43	-			
39.999	2-十一烯醛	花草香	0.27	0.38	0.34	1	1	1
40.007	1,2-二氢-1,1,6-三甲基-萘		-	0.76	0.54			
40.241	3-甲基-十三烷		0.19	0.73	0.55			
40.337	4-甲基-2-萘基-2-戊烯醛	可可香味	-	0.66	-	0	1	0
40.436	(Z)-己酸-3-己烯酯	似梨青香	0.11	1.79	0.89	1	2	2
40.549	4-甲基-十四烷		-	0.20	-			
40.753	己酸己酯	青香、药草香, 果香	-	0.93	-	0	1	0
40.779	反式-2-己烯基己酸		-	0.76	-			
41.117	十四碳烯		0.14	-	-			
41.321	十四烷		1.24	2.74	2.23			
42.257	长叶烯		-	0.18	0.20			
42.404	$\alpha$ -紫罗兰酮	紫罗兰香气	18.06	0.50	3.31	3	1	2
42.868	二氢- $\beta$ -紫罗兰酮	花木香、果香	0.62	0.25	2.40	1	1	2
42.951	4-叔丁基苯丙酮		-	0.45	-			
43.293	香叶基丙酮	木兰香气	5.40	0.88	1.77	2	1	2
43.484	异丁基环戊烷		-	0.44	0.55			
43.97	叔丁基氢醌	特殊气味	1.16	-	-	2	0	0
44.451	7,8-环氧- $\alpha$ -紫罗兰酮		3.17	-	-			
44.902	丙位癸内酯	愉快的桃子香	7.66	-	2.17	3	0	2
45.171	$\beta$ -紫罗兰酮	紫罗兰香味	10.48	1.91	4.43	3	2	2
45.192	Z-四氢-6-(2-戊烯基)-2H-吡喃-2-酮		-	0.40	-			
45.387	正十五烷		0.26	0.45	0.45			
45.47	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮		15.45	1.27	2.07			
45.886	$\alpha$ -法尼烯		-	0.61	0.46			
46.285	3-乙基-2-甲基-2-戊烯		-	0.35	-			
46.527	5,5,8a-三甲基-1,3,5,6,7,8,8a-六氢-2H-苯并吡喃		-	0.51	0.84			
46.744	4-异丙基-1,6-二甲基-1,2,3,4-四氢化萘		-	0.28	0.14			
46.931	二氢猕猴桃内酯	似香豆素有麝香	3.73	0.48	0.61	2	1	1
46.965	二十七烷		-	0.34	-			
47.052	二十五烷		-	0.19	-			
47.364	$\alpha$ -甜旗烯		-	0.31	0.26			
47.728	顺-香芹酮氧化物		0.89	-	-			
47.928	反式-橙花叔醇		-	1.57	1.15			
48.079	6-甲基菲啉		0.50	-	-			
48.123	3-甲基-十五烷		-	0.33	0.34			
48.123	橙花叔醇	甜清, 带木香	-	1.27	1.30	0	1	1
48.188	3,3,6,6-四乙基-1,4-环己二烯		1.30	-	-			
48.695	苯甲酸叶醇酯	青香、药草香	-	0.12	0.13	0	1	1

转下页



接上页

49.12	1-(1,4-二甲基-3-环己烯-1-基)乙酮	0.86	-	-
49.267	正十六烷	0.16	1.22	1.20
50.468	2-甲基-4-(2,2,6-三甲基-1-环己烯基)-2-丁烯醛	0.18	-	-
50.555	8-甲-2-呋喃-碘苯腈辛酸酯	-	0.08	-
51.405	反-3-氧代-2-(顺-2-戊烯基)-环戊乙酸甲酯	-	0.09	-
51.734	癸基-环戊烷	0.10	-	-
51.921	2,4,4-三甲基-3-(3-氧-1-丁烯基)-2-环己烯酮	0.31	-	-
52.463	5-甲基-2-烯丙基酚	0.27	-	-
52.623	神圣亚麻 环氧化物	0.17	-	-
52.926	正十七烷	0.34	0.15	0.12
53.837	1,4-二异丙苯	0.82	-	-
55.029	(+)- $\alpha$ -柏木萜烯	0.37	-	-
55.181	正十八烷	-	0.10	0.05
56.065	植酮	0.15	-	0.08
56.421	邻苯二甲酸异丁酯十一烷基酯	0.01	-	-
57.227	金合欢基丙酮	0.05	-	-
57.4	棕榈酸甲酯	0.05	0.09	0.07
57.882	棕榈酸	0.05	-	-
60.002	6-丁基-7-己基-1,2,3,4-四氢-茶	0.03	-	-

注：“-”表示未检出。

从桂花中检测到 6 种醇类、5 种酯类、31 种醛类和 19 种酮类，其中  $\alpha$ -紫罗兰酮、 $\beta$ -紫罗兰酮、4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮和丙位癸内酯总相对含量为 51.65%，而辛海平等人认为  $\beta$ -紫罗兰酮、芳樟醇及其氧化物是桂花的主要香气成分<sup>[20]</sup>。在红茶对照中检测出 11 种醇类、12 种酯类、33 种醛类和 11 种酮类，桂花红茶中有 11 种醇类、13 种酯类、21 种醛类和 10 种酮类被检出。

表 3 可知：窈制过程中醇类化合物相对含量显著降低，醛类物质有所降低，而酮类和酯类的相对含量则表现出明显的增加趋势。其中酮类成分相对含量增

加的主要是： $\alpha$ -紫罗兰酮、3,5-辛二烯酮、二氢- $\beta$ -紫罗兰酮、香叶基丙酮、 $\beta$ -紫罗兰酮；酯类物质相对含量增加的有：*(Z)*-丁酸-3-己烯酯、*(Z)*-2-甲基丙酸-3-己烯酯等。这与茉莉红茶窈制过程香气变化不同，刘晓港等人指出茉莉红茶窈制过程醇类、酯类和萜烯类成分增加较为明显<sup>[21]</sup>，这可能与鲜花的香气特征不同有密切关系。

对表 3 中对照和桂花红茶进行单因素方差分析，对各类成分进行 *F* 检验，得到表示香气成分变化显著性的 *F* 值。*F* 值越大，对应的香气成分在窈制过程中变化越明显。显著变化的香气成分如表 4 所示。

表 4 各类挥发性物质的 *F* 值Table 4 *F*-test value of various volatile component

类别	保留时间/min	CAS 编号	物质	<i>F</i> 值
醇类	34.852	000106-24-1	香叶醇	593.09
	31.141	014049-11-7	2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-呋喃-3-醇	391.50
	48.123	1000285-43-6	橙花叔醇	56.28
	24.24	000100-51-6	苯甲醇	31.69
	27.612	000078-70-6	芳樟醇	25.30
	28.909	1000292-85-2	顺-萜烯-3-醇	10.60
	28.406	000060-12-8	苯乙醇	4.75

转下页

接上页				
	35.633	003913-81-3	反式-2-癸烯醛	5248.68
	35.763	004411-89-6	2-苯基巴豆醛	432.72
	35.602	000141-27-5	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	245.39
	22.662	000124-13-0	正辛醛	109.03
	33.578	000432-25-7	$\beta$ -环柠檬醛	37.79
醛类	32.737	000112-31-2	癸醛	29.33
	13.731	000098-01-1	呋喃甲醛	27.62
	39.999	002463-77-6	2-十一烯醛	26.83
	25.462	002548-87-0	反-2-辛烯醛	12.87
	20.594	000100-52-7	苯甲醛	7.06
	14.789	006728-26-3	青叶醛	4.00
	42.404	000127-41-3	$\alpha$ -紫罗兰酮	3195.74
	42.868	017283-81-7	二氢- $\beta$ -紫罗兰酮	1374.10
	45.47	023267-57-4	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮	64.91
酮类	43.293	003796-70-1	香叶基丙酮	51.69
	21.651	000110-93-0	甲基庚烯酮	29.16
	45.171	014901-07-6	$\beta$ -紫罗兰酮	7.81
	26.013	038284-27-4	3,5-辛二烯酮	5.58
	40.436	031501-11-8	(Z)-己酸-3-己烯酯	316.52
	31.683	016491-36-4	(Z)-丁酸-3-己烯酯	171.01
酯类	32.325	000119-36-8	水杨酸甲酯	128.49
	31.965	002639-63-6	丁酸己酯	19.27
	57.4	000112-39-0	棕榈酸甲酯	5.69
	33.929	035154-45-1	异戊酸叶醇酯	4.78
	32.086	000091-20-3	萘	157.83
	46.744	1000378-99-6	4-异丙基-1,6-二甲基-1,2,3,4-四氢化萘	126.04
	40.007	030364-38-6	1,2-二氢-1,1,6-三甲基-萘	74.63
	21.851	000123-35-3	月桂烯	47.99
	40.241	006418-41-3	3-甲基-十三烷	37.98
	41.321	000629-59-4	十四烷	35.27
	46.527	054344-82-0	5,5,8a-三甲基-1,3,5,6,7,8,8a-六氢-2H-苯并吡喃	28.42
	55.181	000593-45-3	正十八烷	26.37
其它	37.172	000629-50-5	正十三烷	21.78
	24.07	005989-27-5	右旋萜二烯	15.89
	26.013	001072-83-9	2-乙酰基吡咯	13.09
	23.411	001191-04-4	2-己烯酸	12.60
	39.574	017699-14-8	$\alpha$ -毕澄茄烯	12.43
	45.886	000502-61-4	$\alpha$ -法尼烯	12.16
	47.364	021391-99-1	$\alpha$ -甜旗烯	11.16
	49.267	000544-76-3	正十六烷	7.39
	39.314	000459-80-3	香叶酸	7.21
	37.618	036431-72-8	茶香螺烷	4.98

醇类物质在窈制过程中变化显著的成分主要是呈玫瑰香的香叶醇、甜清带木香的橙花叔醇、有芳香气味的苯甲醇、具有铃兰香气的芳樟醇；醛类物质主要有似橙子香味的反式-2-癸烯醛、新鲜油脂香的癸醛、有杏仁气味的呋喃甲醛、呈花草香的 2-十一烯醛和油脂香的反-2-辛烯醛；酮类物质有：具有紫罗兰香的  $\alpha$ -紫罗兰酮、呈现花木香和果香的二氢- $\beta$ -紫罗兰酮、有木兰香气的香叶基丙酮、呈现柠檬草和酯香的甲基庚烯酮；酯类物质有：似梨青香的(Z)-己酸-3-己烯酯，具有冬青叶香的水杨酸甲酯和甜果香的丁酸己酯；其它物质有呈现清淡香脂香的月桂烯、似鲜花清淡香的右旋萜二烯以及具有烤香的 2-乙酰基吡咯。这些香气成分的变化主要是窈制和烘干过程引起的。窈制过程中含水量、堆温、时间等因素对香气成分的综合作用使其含量和组成改变，各因素相互协调和制约<sup>[22]</sup>。烘干过程使低沸点的香气成分挥发并伴随美拉德、焦糖化等热化学反应，共同作用于红茶香气成分<sup>[23]</sup>。

### 3 结论

#### 3.1 桂花红茶最佳窈制技术

通过单因素试验和正交试验探讨三个因素对桂花红茶香气的影响，由正交试验结果可得：三因素对桂花红香气影响的主次为：花茶配比>窈制次数>窈制时间，感官审评结果可知处理 7 综合品质较好，综合可知最佳窈制组合为：花茶配比(桂花:红茶)等于 3:10、窈制 3 次、每次窈制 4 h。

#### 3.2 桂花红茶特征性香气成分

通过对比桂花、红茶对照、桂花红茶的香气成分可知：桂花红茶从桂花中吸附的香气物质主要有环己烯醇、壬醛、丙位癸内酯和植酮；桂花红茶新增的香气成分有：1-辛烯-3-醇、2-甲基-2-壬烯-1-醇、4-氯-双环[2.2.1]庚-2-酮、3-甲基-2-呋喃甲基丁酸酯、正戊酸己酯、正戊酸叶醇酯、丁酸苯乙酯。经过嗅闻辨别和文献资料查询可知：壬醛具有油脂气味和甜橙香；丙位癸内酯具有愉快的桃子香；1-辛烯-3-醇具有干草香；丁酸苯乙酯具有蜜甜香；正戊酸叶醇酯具有奶油香、果香，初步认为是桂花红茶表现出桂花香的特征性成分。

#### 3.3 窈制工艺对桂花红茶香气的影响

窈制工艺对桂花红茶香气成分产生了显著影响，除 11 种特征香气成分之外，对醇类、酮类和酯类化合物影响较大。其中，醇类物质相对百分含量显著降低，

酮类和酯类则表现出明显的上升趋势。酮类含量增加的主要有  $\alpha$ -紫罗兰酮、3,5-辛二烯酮、二氢- $\beta$ -紫罗兰酮、香叶基丙酮、 $\beta$ -紫罗兰酮；而酯类有(Z)-丁酸-3-己烯酯、(Z)-2-甲基丙酸-3-己烯酯等。

### 参考文献

- [1] 陈栋,卓敏.半个世纪以来中国红茶生产和贸易的演变与发展策略思考[J].中国茶叶,2009,31(1):4-6  
CHEN Dong, ZHUO Min. Thinking on the evolution and development strategy of Chinese black tea production and trade in the past half century [J]. China Tea, 2009, 31(1): 4-6
- [2] Li HL, Chai Z, Shen GX, et al. Polyphenol profiles and antioxidant properties of ethanol extracts from osmanthus fragrans (Thunb.) Lour. Flowers [J]. Polish Journal of Food & Nutrition Sciences, 2017, 67(4): 317-326
- [3] 王秋霜,陈栋,许勇泉,等.中国名优红茶香气成分的比较研究[J].中国食品学报,2013,13(1):195-200  
WANG Qiu-shuang, Chen Dong, Xu Yong-quan, et al. Comparative study on aroma components of famous black tea in China [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(1): 195-200
- [4] 罗学平,李丽霞,马超龙,等.四川主栽茶树品种红茶香气成分的 SPME-GC-MS 分析[J].食品科学,2016,37(16):173-178  
LUO Xue-ping, LI Li-xia, MA Chao-long, et al. SPME-GC-MS analysis of aromatic components of black tea in main tea plants in Sichuan [J]. Food Science, 2016, 37(16): 173-178
- [5] 王秋霜,吴华玲,姜晓辉,等.基于多元统计分析方法的广东罗坑红茶香气品质研究[J].现代食品科技,2016,32(2):309-316  
WANG Qiu-shuang, WU Hua-ling, JIANG Xiao-hui, et al. Study on the aroma quality of Guangdong Luokeng black tea based on multivariate statistical analysis [J]. Modern Food Science & Technology, 2016, 32(2): 309-316
- [6] 唐夏妮,夏益民,雷永宏,等.利用茉莉花茶香气指数鉴定其窈制品质及构建决策树模型[J].茶叶科学,2016,36(6):646-654  
TANG Xia-ni, XIA Yi-min, LEI Yong-hong, et al. Identification of tannin quality and establishment of decision tree model using jasmine tea aroma index [J]. Tea Science, 2016, 36(6): 646-654
- [7] Xuan Cai, Rong-zhang Mai, Jing-jing Zou, et al. Analysis of aroma-active compounds in three sweet osmanthus (*Osmanthus fragrans*) cultivars by GC-olfactometry and GC-MS [J]. Journal of Zhejiang University.science.b, 2014,

- 15(7): 638-648
- [8] 张新富,王玉,胡建辉,等.夏暑茶鲜叶红茶适制性研究[J].食品研究与开发,2011,32(7):79-81  
ZHANG Xin-fu, WANG Yu, HU Jian-hui, et al. Study on the systematization of fresh tea leaves in summer [J]. Food Research and Development, 2011, 32(7): 79-81
- [9] 夏涛.制茶学[M].北京:中国农业出版社,2016  
XIA Tao. Tea Science [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2016
- [10] 石渝凤,邸太妹,杨绍兰,等.花香型红茶加工过程中香气成分变化分析[J].食品科学,2018,39(8):167-175  
SHI Yu-feng, DI Tai-mei, YANG Shao-lan, et al. Changes in aroma components in the processing of flowery black tea [J]. Food Science, 2018, 39(8): 167-175
- [11] 肖作兵,范彬彬,牛云蔚,等.基于GC-MS/GC-O结合PCA分析鉴定菊花精油特征香气成分[J].中国食品学报,2017,17(12):287-292  
XIAO Zuo-bing, FAN Bin-bin, NIU Yun-wei, et al. Identification of aroma components of Chrysanthemum essential oil based on GC-MS/GC-O combined with PCA [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(12): 287-292
- [12] Ershad Sheibani1, Susan E. Duncan1, David D. Kuhn, et al. Changes in flavor volatile composition of oolong tea after panning during tea processing [J]. Food Science & Nutrition, 2016, 4(3): 456-468
- [13] Lyu H P, Zhong Q S, Zhi L, et al. Aroma characterisation of Pu-erh tea using headspace-solid phase microextraction combined with GC/MS and GC-olfactometry [J]. Food Chemistry, 2012, 130(4): 1074-1081
- [14] 田怀香,吴譞,秦蓝,等.基于GC-MS和GC-O的调味品鸡精特征风味物质研究[J].现代食品科技,2016,32(9):287-294  
TIAN Huai-xiang, WU Hao, QIN Lan, et al. Study on flavoring substances of seasoning chicken essence based on GC-MS and GC-O [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(9): 287-294
- [15] 施兆鹏.茶叶审评与检验[M].北京:中国农业出版社,2010  
SHI Zhao-peng. Tea Evaluation and Inspection [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2010
- [16] 庞晓莉,司辉清,李永菊.窈制技术因子对腊梅花茶品质的影响[J].茶叶科学,2007,4:316-322  
PANG Xiao-li, SI Hui-qing, Li Yong-jyu. Effects of tanning technology factors on the quality of wax flower tea [J]. Journal of Tea Science, 2007, 4: 316-322
- [17] 张明泰.浦城丹桂红茶制作新工艺[J].福建茶叶,2015,37(3):40-41  
ZHANG Ming-tai. New process for making Dangui black tea in Pucheng [J]. Fujian Tea, 2015, 37(3): 40-41
- [18] 苏红霞,王燕,张敬,等.食用玫瑰鲜花处理工艺技术的研究[J].中国酿造,2012,31(2):161-165  
SU Hong-xia, Wang Yan, Zhang Jing, et al. Study on the processing technology of edible rose flowers [J]. China Brewing, 2012, 31(2): 161-165
- [19] 陈梅春,张海峰,朱育菁,等.茉莉花茶窈制过程香气形成机制的研究[J].食品安全质检测学报,2016,7(4):1546-1553  
CHEN Mei-chun, ZHANG Hai-feng, ZHU Yu-jing, et al. Study on the mechanism of aroma formation in the process of jasmine tea [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(4): 1546-1553
- [20] Xin H P, Wu B H, Zhang H H, et al. Characterization of volatile compounds in flowers from four groups of sweet osmanthus (*Osmanthus fragrans*) cultivars [J]. Canadian Journal of Plant Science, 2013, 93(5): 923-931
- [21] 刘晓港,陈梅春,朱育菁,等.茉莉花茶特征风味成分研究[J].福建农业学报,2017,32(3):294-298  
LIU Xiao-gang, CHEN Mei-chun, ZHU Yu-jing, et al. Study on the flavor components of Jasmine black tea [J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2017, 32(3): 294-298
- [22] 方世辉,徐国谦,夏涛,等.花茶窈制中几个主要因子对花茶香气的影响[J].安徽农业大学学报,2004,31(4):440-445  
FANG Shi-hui, XU Guo-qian, XIA Tao, et al. Effects of several main factors on the aroma of flower tea in the tea planting system [J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2004, 31(4): 440-445
- [23] 刘飞,王云,张厅,等.红茶加工过程香气变化研究进展[J].茶叶科学,2018,1:9-19  
LIU Fei, WANG Yun, ZHANG Ting, et al. Advances in research on aroma changes in black tea processing [J]. Tea Science, 2018, 38(1): 9-19