

# 焙火程度对黄大茶挥发性香气成分的影响

郭向阳, 宛晓春

(茶树生物学与资源利用国家重点实验室, 安徽农业大学, 安徽合肥 230036)

**摘要:** 黄大茶因“锅巴香”而闻名, 拉老火(烘焙工艺)是能够形成其特征风味的关键工序。利用气相色谱-质谱联用(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)技术分析经水蒸汽蒸馏(Steam distillation, SD)提取的黄大茶挥发性香气成分, 结合感官评价研究不同烘焙程度对黄大茶[小火(120~130℃)、中火(130~140℃)及老火(145~155℃)]挥发性品质的影响。结果表明: 小火、中火及老火黄大茶均以杂环类化合物、芳香族类及酯类成分为主, 小火及中火黄大茶挥发性成分数量较少(分别为84和72个), 且含有反-4-己烯醇、N-乙基苯胺等具青草气或焦苦风味的异气, 老火黄大茶挥发性成分较多(检测到104个, 鉴定出99种), 多是具烘焙、焦糖香的含氮杂环化合物, 感官评价的结果揭示老火黄大茶具有饱满的烘焙香及焦糖香, 坚果风味突出, 且具有黄大茶特征的锅巴香(得分8.33)。老火烘焙能够成就挥发性品质优异的黄大茶。

**关键词:** 黄大茶; 挥发性成分; 茶叶品质; 烘焙程度; GC-MS; 感官评价

文章编号: 1673-9078(2019)010-235-245

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.10.032

## Effect of Roasting Degree on Volatile Aroma Components of Large-leaf Yellow Tea

GUO Xiang-yang, WAN Xiao-chun

(State Key Laboratory of Tea Plant Biology and Utilization, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

**Abstract:** Large-leaf yellow tea (LYT) is famous for its crispy-rice-like odor, and “Lalaohuo” (roasted processing) is the key important processing to form the characteristic flavor. Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) technology to investigate the volatile compositions of Large-leaf yellow tea by means of steam distillation (SD), and the effect of roasting degree under small fire (120 °C~130 °C), medium fire (130 °C~140 °C) and old fire (145 °C~155 °C) on its volatile quality coupled with sensory evaluation was studied. The results revealed that heterocyclics, aromatics and esters compounds were the main volatiles of LYT undergoing small fire, medium fire and old fire roasted processing, the former two owned less volatiles (had 84, 72 volatiles, respectively), and also had undesired odors that are (*E*)-4-hexen-1-ol and *N*-ethylbenzamine, which are of grassy or burnt flavor; the latter one contained much more volatiles (104 volatile compounds were detected, and of which 99 volatiles were identified), especially for containing-nitrogen heterocyclics which are of roasted, caramel-like odor in tea. And also the sensory evaluation results matched well with the data of volatile compositions, the LYT undergoing old fire processing enriched in roasted and caramel-like odor, protruded the nutty flavor, and had the characteristic flavor of ‘Crispy-rice-like odor’ (had the highest evaluation score, 8.33). Old fire roasted processing can make an excellent volatile quality of LYT.

**Key words:** large-leaf yellow tea (LYT); Volatile compositions; tea quality; roasting degree; gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS); sensory evaluation

茶 (*Camellia sinensis*), 风味性能优异, 健康功效显著, 逐渐成为最受欢迎并广泛消费的世界三大无酒精饮料之一<sup>[1]</sup>。因加工工艺的不同, 可以将茶分为绿茶、红茶、乌龙茶、黄茶、白茶及黑茶。不同种类

收稿日期: 2019-04-19

基金项目: 现代农业(茶叶)产业技术体系建设专项资金项目(GARS-19)

作者简介: 郭向阳(1987-), 男, 博士, 研究方向: 风味化学, 分子感官科学, 茶叶加工与品质化学

通讯作者: 宛晓春(1960-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 茶叶加工与品质化学

的茶均具有其独特的香气特征及韵味<sup>[2]</sup>。

黄茶发酵程度较浅, 属于部分发酵茶类, 但具有优雅灵动的花香及顺滑的口感, 风味特性优异。黄茶加工过程中的独特工序: “闷黄”, 造就了黄茶“黄叶黄汤”的特征。黄茶依鲜叶采摘标准的不同, 大致分为黄芽茶, 黄小茶及黄大茶, 前两者多为纯芽茶或一芽一二叶的鲜叶加工而成, 而后的加工原料为一芽四五叶的粗老茶叶, 以夏秋茶居多。黄芽茶及黄小芽的花香明显, 多富清香, 而黄大茶因采用粗老叶及后段高火烘焙工艺(俗称“拉老火”)的使用, 多呈现烘

焙香、焦糖香,“锅巴韵”显<sup>[3]</sup>。

黄大茶“锅巴香”的产生,得益于加工后期烘焙工序(“拉老火”)的进行。长时高温烘焙,使茶梗质地酥脆,一折即断,梗呈菊花状,茶梗金黄,叶色黄褐起霜,焦香透发。锅巴香的产生,源于“拉老火”后杂环化合物,芳香族类化合物的生成,多含有吡嗪及吡咯结构,烘焙香浓,焦糖香显<sup>[3]</sup>。传统加工工艺中,“拉老火”对黄大茶成熟及完整风味的形成必不可少,但对烘焙程度的把控多以茶叶加工师傅的个人经验判断为主,烘焙温度等重要因素的抉择也多具有主观色彩,缺乏准确的数据支撑。同时,随着黄大茶的日益兴盛,扩大生产量势在必行,大批量机械化加工替代小产量手工操作的趋势不可逆转,如何在提升产量的同时保证黄大茶的质量,使“锅巴香”浓郁而稳定,是一个值得探究的问题。

茶叶挥发性品质的研究多以挥发性物质组成成分分析,结合样品的感官评价来进行。茶叶挥发性成分的提取可采用水蒸汽蒸馏法(Steam distillation, SD)<sup>[4]</sup>,能够在微沸的条件下相对短时的萃取茶叶真实的挥发性组分,对茶叶体香成分的富集提取效率较高,且样品后期浓缩处理相对简单,省时,SD也是香精香料中挥发性物质及精油的常用提取方法<sup>[5]</sup>。感官评价可以直观的描述评判茶叶样品就香气层面的喜好度及香气优劣,操作简便<sup>[6]</sup>。

本文拟采用水蒸汽蒸馏法对黄大茶三个不同烘焙程度的样品,小火(120~130℃)、中火(130~140℃)及老火(145~155℃)进行挥发性成分提取并经GC-MS对其香气组成成分进行分析,同时结合感官评价,综合研究和评判焙火工艺对黄大茶挥发性品质的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

黄大茶:鲜叶采摘于安徽霍山县(安徽六安市)会宾义茶叶有限公司自有茶园,并经由专业制茶师傅以传统黄大茶工艺(杀青、揉捻、初烘、初闷(闷黄)、复烘、复闷(闷黄)及拉老火)加工至成品茶,粉碎,过筛(60目),备用。拉老火工序时,保证成品茶具颜色及质地的一致性,采用三种不同程度进行烘焙,分属于小火(120~130℃)、中火(130~140℃)及老火(145~155℃)。

氯化钠、乙醚(经重蒸后使用)、无水硫酸钠均为国产分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

癸酸乙酯(内标,0.545 mg/mL,乙醚溶解),挥

发性物质标准品(吡咯、甲苯、己醛、糠醛、叶醇、苯乙烯、苯甲醛、苯乙醛、反、反-2,4-己二烯醛、柠檬烯、苯甲醇、 $\gamma$ -萜品烯、芳樟醇氧化物(I、II、III、IV)、芳樟醇、苯乙醇、水杨酸甲酯、 $\alpha$ -萜品烯、吲哚、 $\alpha/\beta$ -紫罗兰酮、法呢烯),均购自美国Sigma公司。正构烷烃,C5~C30,购自美国Supelco公司。

### 1.2 仪器与设备

分析天平,ME104E,瑞士梅特勒仪器有限公司;Clevenger apparatus挥发油提取器,北京欣维尔玻璃仪器有限公司;智能恒温电热套,DRT-SX型,郑州长城科工贸有限公司;氮吹仪,N-EVAP-12,美国Organomation Associates有限公司;气相色谱-质谱联用仪,Agilent 7890A-5975C,美国Agilent公司。感官评价用水为娃哈哈纯净水。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 水蒸汽蒸馏法(SD)提取黄大茶挥发性香气<sup>[3,5,7]</sup>

准确称取不同烘焙程度的黄大茶粉末15 g置于500 mL圆底烧瓶中,向烧瓶中加入300 mL纯水,添加0.5%的NaCl,迅速加入10  $\mu$ L癸酸乙酯作为定量分析内标物质,然后将装有样品的烧瓶置于电热套中,连接Clevenger apparatus装置与球形冷凝管,自上端加纯水使其充满Clevenger apparatus装置刻度部分,然后在刻度液面上方加入10.0 mL乙醚以富集黄大茶挥发性香气成分。开启电热套电源将样品缓慢加热至沸腾进行蒸馏,蒸馏萃取1.5 h。萃取完成、冷却后,将Clevenger apparatus装置中的乙醚部分用吸管取出,加入0.5 g的无水硫酸钠,4℃冷藏过夜,而后经氮吹仪浓缩至1 mL,-20℃冷藏,待GC-MS进样。小火、中火及老火黄大茶香气提取实验,重复三次。

#### 1.3.2 挥发性香气成分GC-MS测定条件<sup>[3]</sup>

进样方式:液体直接进样,进样量1  $\mu$ L。

色谱条件:DB-5 MS毛细管色谱柱(60 m $\times$ 250  $\mu$ m $\times$ 0.25  $\mu$ m),载气为氦气,恒流模式,柱流速为1.0 mL/min;采用程序升温模式,起始温度50℃,保持5 min,以速度3℃/min升到210℃,保持3 min,再以10℃/min升到230℃,保持2 min,最后以10℃/min升到终温280℃并保持10 min。进样口温度250℃,分流比5:1。

质谱条件:采用全扫描模式采集信号,电离源为EI,电离能量70 eV;接口温度250℃,离子源温度250℃,四极杆温度150℃,扫描质量范围30~500 u。

#### 1.3.3 感官评价<sup>[7,8]</sup>

黄大茶开汤审评(3 g 干茶, 茶水比 1:22, 以沸水冲泡 5 min, 滤出茶汤)由前期经过培训的专业感官审评人员(6 位女性, 4 位男性, 年龄: 24~45 岁)作为评价主体。感官审评人员对黄大茶茶汤的香气特性进行描述, 选取香气描述词, 并依描述词数量多少择选出数个重要的、具黄大茶样品特征性的香气描述词, 再次审评并打分, 取十人评分的平均值作为描述香气的最终得分, 制作雷达指纹图谱, 对其香气性能进行感官审评分析。

以相关标准品及实际物品(锅巴、炒米、烤玉米、黄油等)的香气特性定义香气属性, 并以此对评价人员进行感官培训, 具体如下: 2-甲基吡嗪, 烘烤香; 己醛, 青味、青草香; 苯乙醇, 花香; 2,5-二甲基吡嗪, 坚果香、炒花生香气; 甲基吡嗪, 烘焙香或咖啡香; 麦芽酚, 甜香; 乙酸异戊酯, 果香(香蕉香气); 戊酸乙酯, 果香(菠萝香气)。感官评价采用十分制,

分值越高, 香气嗅闻强度越大, 0 分(未嗅闻到), 3 分(香气较弱), 5 分(香气适中), 7 分(香气较强), 10 分(香气透显而强烈)。

### 1.3.4 数据分析

采用 Origin 2016 软件绘图, SPSS statistics 22 统计分析软件进行单因素方差分析(ANOVA analysis)。实验结果的显著性基于统计分析中  $p$  值小于 0.05 ( $p$ -value<0.05), 极显著性基于统计分析中  $p$  值小于 0.01 ( $p$ -value<0.01)。

## 2 结果与分析

### 2.1 感官评价

依据十位专业感官审评人员对不同烘焙程度的黄大茶的香气进行描述, 并审评打分, 见表 1。

表 1 不同烘焙程度黄大茶的香气感官评价

Table 1 Sensory evaluation on Large-leaf yellow tea in different roasted degrees

小火		中火		老火	
描述	得分	描述	得分	描述	得分
炒米香	7.87	烘焙香	7.37	锅巴香	8.33
奶油/玉米样香气	8.23	焦苦	7.27	炒米香	7.93
烘焙香	7.00	谷物香	7.07	坚果香	7.60
谷物香	6.87	焦糖香	7.23	谷物香	7.07
焦糖香	6.70	烤玉米样香气	7.53	黄油/玉米浓汤风味	7.37
				炒香	6.17
				烤玉米样香气	8.07
				焦糖香	5.47

从表 1 可知, 三种不同烘焙程度的黄大茶均具有焦糖香, 谷物香, 除此之外, 各自香气特征迥异, 香气图谱轮廓差异显著。小火及中火烘焙的黄大茶香气种类较少, 均偏焦糖、烘焙及火功香, 其中小火黄大茶具有较优的炒米香及奶油玉米的风味, 焦糖、烘焙及谷物香得分相对较低。中火黄大茶具有显透的烤玉米香气, 烘焙香较好, 谷物香较差, 焦糖香尚显, 同时伴有焦苦的风味, 可能是温度升高后加剧了茶叶中水分的散发及内含成分的反应, 导致焦苦气的产生<sup>[9-11]</sup>。相较于小火及中火黄大茶, 老火黄大茶的风味更加饱满、丰富且多样, 多了坚果香, 及黄油风味或如丝滑奶油土豆浓汤般香气, 同时在炒米香基础上有更为显透而典型的锅巴香的产生, 烤玉米的香气也更加的透发, 焦糖香相对较弱, 在三种黄大茶样品中得分最低。小火、中火及老火的黄大茶只在最后足火的烘焙程度上有所不同, 开汤感官评价的结果却产生了显著的差异, 小火及中火烘焙程度的黄大茶相较于老

火的黄大茶, 有典型香气类型的缺失或劣质香气或异气的产生, 而经过老火烘焙的黄大茶, 香气类型完整, 风味稳定, 性能较好。可能在老火烘焙程度下, 茶叶内含物间的化学反应或成分转化的更为彻底<sup>[12]</sup>。

### 2.2 不同烘焙程度黄大茶挥发性香气组成成分分析

小火、中火及老火烘焙程度下黄大茶的挥发性成分的总离子流图如图 1, 经计算机质谱数据系统检索, 内标法定量, 正构烷烃计算各分离组分保留指数, 采用 NIST 2017 数据库检索, 保留时间、保留指数定性<sup>[3]</sup>, 部分化合物依据标准物质及自建数据库定性<sup>[3,4,7]</sup>, 并参考有关文献对检出成分进行定性分析<sup>[13]</sup>, 同时采用解卷积技术对共流峰进行数据解析, 以更准确的匹配挥发性香气的化学成分。不同烘焙程度的黄大茶的挥发性香气组成成分如表 2。

表 2 不同烘焙程度黄大茶的挥发性香气组成成分

Table 2 The volatile compositions of large-leaf yellow tea in different roasted degrees

No	挥发性成分	RT/min	RI	烘焙程度/( $\mu\text{g/g}$ )			
				小火	中火	老火	
1	1-甲基-1H-吡咯	1-Methyl-1H-pyrrole	3.22	728	nd	92.16 $\pm$ 6.05	26.75 $\pm$ 1.14
2	3-甲基-2-丁烯醛	3-Methyl-2-butenal	3.28	732	nd	8.64 $\pm$ 2.09	1.78 $\pm$ 0.03
3	吡咯*	Pyrrole*	3.41	739	97.70 $\pm$ 8.24	143.85 $\pm$ 47.28	59.23 $\pm$ 2.20
4	3-甲基-1-丁醇	3-Methyl-1-butanol	3.73	757	25.58 $\pm$ 5.79	nd	6.55 $\pm$ 0.93
5	甲苯*	Toluene*	3.76	759	2970.78 $\pm$ 397.15	3436.87 $\pm$ 928.61	1525.15 $\pm$ 42.55
6	4-甲基-3-戊烯-2-酮	4-Methyl-3-penten-2-one	4.41	795	83.74 $\pm$ 6.06	nd	3.12 $\pm$ 0.77
7	2-甲基噻唑	2-Methylthiazole	4.68	805	nd	nd	1.07 $\pm$ 0.15
8	2-甲基二氢-3(2H)-呋喃酮	Dihydro-2-methyl-3(2H)-furanone	4.70	805	201.95 $\pm$ 16.94	nd	131.39 $\pm$ 32.65
9	1-乙基-1H-吡咯	1-Ethyl-1H-pyrrole	4.81	808	2073.51 $\pm$ 58.30	4137.45 $\pm$ 699.43	1151.26 $\pm$ 219.10
10	甲基吡嗪*	Methylpyrazine*	5.23	820	637.65 $\pm$ 74.12	660.47 $\pm$ 99.36	466.85 $\pm$ 103.71
11	糠醛*	Furfural*	5.44	825	1923.52 $\pm$ 98.73	588.67 $\pm$ 73.74	3380.96 $\pm$ 601.91
12	2-甲基-1H-吡咯	2-Methyl-1H-pyrrole	5.61	830	62.17 $\pm$ 8.23	233.46 $\pm$ 29.85	119.75 $\pm$ 2.44
13	三甲基恶唑	Trimethyloxazole	6.01	841	126.78 $\pm$ 17.94	182.22 $\pm$ 8.87	151.74 $\pm$ 29.33
14	2-呋喃甲醇*	2-Furanmethanol*	6.22	846	123.06 $\pm$ 5.81	134.00 $\pm$ 5.72	127.86 $\pm$ 17.76
15	反-4-己烯醇*	( <i>E</i> )-4-Hexen-1-ol*	6.32	849	nd	111.91 $\pm$ 8.53	nd
16	乙苯*	Ethylbenzene*	6.51	854	696.52 $\pm$ 32.93	683.01 $\pm$ 44.07	351.92 $\pm$ 85.68
17	对二甲苯	<i>p</i> -Xylene	6.87	864	549.81 $\pm$ 58.74	1979.41 $\pm$ 55.49	989.43 $\pm$ 25.69
18	4-环戊烯-1,3-二酮	4-Cyclopentene-1,3-dione	7.29	875	nd	nd	8.14 $\pm$ 1.15
19	2(1H)-吡嗪酮	2(1H)-Pyrazinone	7.29	875	nd	nd	0.94 $\pm$ 0.13
20	2,6-二甲基-1,5-庚二烯	2,6-Dimethyl-1,5-heptadiene	7.43	879	nd	nd	120.62 $\pm$ 23.74
21	1,3,5,7-环辛四烯*	1,3,5,7-Cyclooctatetraene*	7.76	888	566.05 $\pm$ 85.17	598.37 $\pm$ 61.20	287.25 $\pm$ 83.91
22	5-(1-甲基亚乙基)-1,3-环戊二烯	5-(1-Methylethylidene)-1,3-cyclopentadiene	7.79	889	nd	nd	5.18 $\pm$ 0.73
23	1-(2-呋喃基)乙酮	1-(2-Furanyl)ethanone	8.51	906	1214.44 $\pm$ 65.02	853.03 $\pm$ 65.83	811.46 $\pm$ 134.62
24	2,5-二甲基吡嗪	2,5-Dimethylpyrazine	8.67	909	1580.03 $\pm$ 139.3	1072.96 $\pm$ 86.24	1014.82 $\pm$ 204.80
25	乙基吡嗪*	Ethylpyrazine*	8.83	913	751.43 $\pm$ 37.90	414.95 $\pm$ 79.17	375.22 $\pm$ 66.67
26	2,3-二甲基吡嗪	2,3-Dimethylpyrazine	8.91	914	nd	nd	109.63 $\pm$ 15.50
27	2-乙基-1H-吡咯	2-Ethyl-1H-pyrrole	9.24	921	nd	148.29 $\pm$ 48.64	50.71 $\pm$ 4.91
28	1-丁基-1H-吡咯	1-Butyl-1H-pyrrole	10.27	942	nd	nd	40.34 $\pm$ 12.33

接上页

29	(1S)-2,2-二甲基-3-亚甲基二环[2.2.1]庚烷	(1S)-2,2-Dimethyl-3-methylene-bicyclo[2.2.1]heptane	10.47	945	nd	83.17±9.03	nd
30	5-甲基糠醛	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	11.01	956	1568.67±95.68	76.41±8.84	2296.70±37.17
31	苯甲醛*	Benzaldehyde*	11.06	957	89.65±4.14	905.93±23.01	110.94±7.31
32	2-糠酸甲酯	Methyl 2-furoate	11.72	971	115.72±19.75	682.26±75.71	673.45±137.15
33	苯酚*	Phenol*	11.99	976	nd	nd	78.92±10.95
34	$\beta$ -月桂烯*	$\beta$ -Myrcene*	12.59	988	466.44±99.75	739.79±20.57	169.72±20.67
35	2-乙基-5-甲基吡嗪	2-Ethyl-5-methylpyrazine	12.92	995	548.42±13.90	nd	445.67±88.93
36	三甲基吡嗪	Trimethylpyrazine	13.09	998	266.52±39.20	96.03±7.99	119.05±22.81
37	2-乙基-6-甲基吡嗪	2-Ethyl-6-methylpyrazine	13.15	999	1520.89±46.93	nd	649.74±91.89
38	1-甲基-1H-吡咯-2-吡咯甲醛	1-Methyl-1H-pyrrole-2-carboxaldehyde	13.18	1000	nd	nd	39.18±5.54
39	3-乙基-2,4-二两基-1H-吡咯	3-Ethyl-2,4-dimethyl-1H-pyrrole	13.53	1006	nd	423.73±44.63	78.08±11.04
40	1H-吡咯-2-吡咯甲醛	1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde	13.61	1008	nd	nd	44.81±11.28
41	(反,反)-2,4-辛二烯醛*	(E,E)-2,4-heptadienal*	13.70	1010	nd	nd	39.33±5.56
42	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,3-环己二烯	1-Methyl-4-(1-methylethyl)-1,3-cyclohexadiene	13.95	1014	210.73±14.07	405.31±93.76	163.90±22.97
43	1,2,3-三甲基苯	1,2,3-Trimethylbenzene	14.06	1016	nd	127.08±9.71	82.90±20.03
44	邻异丙基苯	<i>o</i> -Cymene	14.36	1022	101.51±8.16	436.31±76.81	239.61±52.31
45	7-亚丙基-二环[4.1.0]正庚烯	7-Propylidene-bicyclo[4.1.0]heptane	14.59	1026	nd	nd	13.48±1.91
46	柠檬烯*	Limonene*	14.60	1027	672.13±81.08	1619.68±47.05	610.30±14.30
47	2-乙酰基-5-甲基呋喃	2-Acetyl-5-methylfuran	14.76	1030	nd	nd	16.27±2.30
48	苄醇*	Benzyl alcohol*	14.84	1031	183.11±16.41	275.24±87.27	172.73±18.84
49	2,2,6-三甲基环己酮	2,2,6-Trimethylcyclohexanone	14.90	1032	nd	nd	3.57±1.15
50	反式- $\beta$ -罗勒烯*	<i>trans</i> - $\beta$ -Ocimene*	15.05	1035	217.06±42.50	205.37±20.69	61.57±7.45
51	苯乙醛*	Benzeneacetaldehyde*	15.35	1041	683.31±36.46	1258.89±356.38	483.55±30.50
52	1-丙基-1H-吡咯	1-Pentyl-1H-pyrrole	15.78	1049	41.14±6.72	nd	92.88±7.67
53	$\gamma$ -萜品烯*	$\gamma$ -Terpinene*	16.16	1056	147.60±7.43	300.82±12.27	112.44±25.67
54	1-(1H-吡咯-2-基)乙酮	1-(1H-pyrrol-2-yl)ethanone	16.31	1059	317.93±76.44	nd	231.40±0.97
55	苯乙酮	Acetophenone	16.46	1061	201.80±37.42	77.58±7.39	176.76±34.87
56	芳樟醇氧化物 I *	Linalool oxide I *	16.84	1068	643.4±30.00	1713.09±60.55	744.89±191.43
57	1-(1-甲基-1H-吡咯-2-基)乙酮	1-(1-Methyl-1H-pyrrol-2-yl)ethanone	16.90	1070	162.84±9.10	nd	nd
58	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine	17.07	1073	1734.70±145.57	1103.57±44.97	1402.51±34.03
59	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	17.41	1079	370.06±43.46	246.32±44.66	306.85±70.27

转下页

接上页

60	异松油烯	1-Methyl-4-(1-methylethylidene)cyclohexene	17.58	1082	nd	811.24±157.42	nd
61	芳樟醇氧化物 II *	Linalool oxide II *	17.68	1084	892.72±28.58	1436.10±32.49	845.12±21.65
62	2,5-二乙基吡嗪	2,5-Diethylpyrazine	17.88	1088	165.14±9.37	nd	102.45±22.80
63	芳樟醇*	Linalool*	18.45	1099	2858.70±60.13	670.41±98.39	435.20±12.67
64	十一烷*	Undecane*	18.50	1100	nd	nd	19.06±1.52
65	脱氢芳樟醇*	Hotrienol*	18.60	1102	433.97±18.97	54.90±4.70	nd
66	NI	NI	18.93	1108	2111.19±35.58	2263.60±382.95	1584.90±373.25
67	异佛尔酮	Isophorone	19.41	1117	139.95±8.99	nd	nd
68	N-乙基苯胺	N-Ethylbenzenamine	19.80	1125	nd	50.10±7.42	nd
69	3,4-二甲基-2,4,6-辛三烯	3,4-Dimethyl-2,4,6-octatriene	19.89	1126	58.99±9.53	143.73±22.96	nd
70	2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯	2,6-Dimethyl-2,4,6-octatriene	19.90	1127	nd	nd	67.88±12.64
71	2-异丙基-3-甲基吡嗪	2-Isobutyl-3-methylpyrazine	20.19	1132	nd	nd	48.04±6.79
72	2-甲基苯乙腈	2-Methylbenzonitrile	20.29	1134	302.19±24.94	456.86±35.31	nd
73	5H-5-甲基-6,7-二氢环戊基吡嗪	5H-5-Methyl-6,7-dihydrocyclopentapyrazine	20.33	1135	nd	nd	219.10±40.41
74	(E,Z)-二甲基-2,4,6-辛三烯	(E,Z)-2,6-Dimethyl-2,4,6-octatriene	20.50	1138	nd	244.33±31.39	107.51±23.50
75	NI	NI	20.88	1145	nd	38.10±4.99	nd
76	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	2,3-Diethyl-5-methylpyrazine	21.03	1148	319.9±72.58	nd	nd
77	3,5-二乙基-2-甲基吡嗪	3,5-Diethyl-2-methylpyrazine	21.18	1151	405.56±33.30	267.96±6.04	nd
78	NI	NI	21.28	1153	210.95±9.36	nd	nd
79	甲基 2-oxo-1,2-二氢-3-吡啶基吡咯烷酮	Methyl 2-oxo-1,2-dihydro-3-pyridinecarboxylate	21.42	1156	nd	617.92±99.66	nd
80	乙酸苯甲酯	Phenylmethyl acetate	21.65	1160	nd	137.66±12.98	nd
81	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	2,3-Diethyl-5-methylpyrazine	21.70	1161	132.30±7.72	nd	nd
82	2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮	2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexene-1,4-dione	20.71	1142	nd	nd	29.44±3.69
83	1,2,3,4-四甲基苯	1,2,3,4-Tetramethyl-benzene	20.88	1145	nd	nd	42.39±8.64
84	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	2,3-Diethyl-5-methyl-pyrazine	21.03	1148	nd	nd	210.73±45.75
85	3,5-二乙基-2-甲基吡嗪	3,5-Diethyl-2-methyl-pyrazine	21.18	1151	nd	nd	275.47±70.37
86	NI	NI	21.70	1161	nd	nd	210.99±12.37
87	1-(2-咪喃甲基)-1H-吡咯	1-(2-Furanyl)methyl-1H-pyrrole	22.39	1174	199.94±8.69	151.52±35.43	72.78±10.29
88	1-(4-甲基苯)乙酮	1-(4-Methylphenyl)ethanone	22.74	1181	118.21±9.91	nd	147.02±20.79
89	水杨酸甲酯*	Methyl salicylate*	23.08	1188	1187.43±43.40	4202.14±770.77	2079.43±278.67
90	$\alpha$ -萜品醇*	$\alpha$ -Terpineol*	23.32	1192	627.70±72.12	nd	114.13±14.03

转下页

接上页

91	2,5-二甲基-3-(2-甲基丙基)吡嗪	2,5-Dimethyl-3-(2-methylpropyl)-pyrazine	23.48	1195	nd	nd	110.02±15.56
92	十二烷*	Dodecane*	23.70	1200	417.93±25.37	311.82±41.18	237.35±68.31
93	6,7-二氢-2,5-二甲基-5H-环戊基吡嗪	6,7-Dihydro-2,5-dimethyl-5H-cyclopentapyrazine	24.72	1220	nd	nd	40.61±5.74
94	6,7-二甲基-3,5,8,8a-四氢-1H-2-苯并呋喃	6,7-Dimethyl-3,5,8,8a-tetrahydro-1H-2-benzopyran	24.88	1223	nd	nd	162.05±22.92
95	NI	NI	24.99	1226	161.81±7.05	nd	nd
96	香叶醇*	Geraniol*	26.13	1249	117.57±7.95	nd	nd
97	反-4-(2-丁烯基)-1,2-二甲基苯	(E)-4-(2-Butenyl)-1,2-dimethylbenzene	26.67	1260	nd	nd	153.85±29.29
98	吲哚*	Indole*	27.98	1286	267.73±32.72	933.15±96.61	345.14±33.20
99	十三烷*	Tridecane*	28.65	1300	321.55±17.69	292.17±17.69	199.84±60.43
100	NI	NI	28.95	1306	220.42±9.46	nd	nd
101	2,5-二甲基-3-(3-甲基丁基)吡嗪	2,5-Dimethyl-3-(3-methylbutyl)pyrazine	29.09	1309	371.82±31.66	293.37±40.98	416.21±22.42
102	NI	NI	30.78	1345	91.53±5.33	nd	nd
103	1,2-二氢-1,1,6-三甲基萘	1,2-Dihydro-1,1,6-trimethylnaphthalene	30.96	1349	641.46±17.36	1655.27±374.98	816.3±155.37
104	NI	NI	31.06	1352	nd	nd	160.06±19.13
105	1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘	1,2,3,4-Tetrahydro-1,1,6-trimethylnaphthalene	31.07	1352	195.01±14.61	nd	nd
106	顺-3-己酸 己烯酯*	(Z)-3-Hexenyl hexanoate*	32.35	1379	8.38±1.99	nd	nd
107	茉莉酮	(Z)-3-Methyl-2-(2-pentenyl)-2-cyclopenten-1-one	32.80	1389	nd	155.01±29.56	nd
108	癸酸乙酯 ※	Ethyl decanoate ※	33.05	1394	545±0.00	545±0.00	363.33±0.00
109	1,7-二甲基萘	1,7-Dimethylnaphthalene	33.28	1399	nd	nd	262.25±40.40
110	十四烷*	Tetradecane*	33.30	1399	184.14±12.42	282.82±27.30	nd
111	1,2,3,4-四氢-4-(1-甲基乙基)萘	1,2,3,4-Tetramethyl-4-(1-methylethenyl)-benzene	33.89	1413	nd	nd	42.83±6.06
112	$\alpha$ -紫罗兰酮*	$\alpha$ -Ionone*	34.13	1418	96.32±7.61	82.93±8.27	125.68±10.55
113	香叶基丙酮	6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-one	35.32	1445	nd	nd	58.46±8.27
114	$\beta$ -突厥酮	4-(2,6,6-Trimethylcyclohexa-1,3-dienyl)but-3-en-2-one	36.52	1473	145.84±14.47	nd	nd
115	$\beta$ -紫罗兰酮*	$\beta$ -Ionone*	36.62	1475	423.42±14.78	435.53±36.56	468.62±74.05
116	$\alpha$ -布黎烯*	$\alpha$ -Bulnesene*	37.41	1493	nd	nd	62.63±19.29
117	巴伦西亚橘烯	[1S-(1 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )]-1,2,3,5,6,7,8,8a-Octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)naphthalene	37.41	1493	nd	147.25±34.79	nd
118	$\alpha$ -衣兰油烯*	$\alpha$ -Muurolene*	37.52	1495	nd	57.05±7.46	nd
119	$\alpha$ -法呢烯*	$\alpha$ -Farnesene*	37.82	1502	517.38±37.83	nd	nd

转下页

接上页

120	(1S-cis)-1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)萘	(1S-cis)-1,2,3,5,6,8a-Hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)naphthalene	38.34	1515	nd	179.59±50.17	nd
121	反-菖薄烯	<i>trans</i> -calamenene	38.47	1518	nd	131.98±4.51	nd
122	$\alpha$ -白菖考烯	$\alpha$ -Calacorene	39.28	1537	nd	nd	30.19±4.27
123	2,5-二甲基-8-丙-2-基-1,2,8,8a-四氢萘	Cadala-1(10),3,8-triene	39.29	1538	nd	nd	17.92±2.53
124	橙花叔醇*	Nerolidol 2*	40.18	1559	24.78±4.79	nd	20.84±2.95
125	NI	NI	41.20	1583	nd	nd	79.52±15.23
126	十六碳烷*	Hexadecane*	41.87	1600	109.14±8.31	nd	29.95±8.36
127	1-(1H-茛-3-基)吡咯啉	1-(1H-inden-3-yl)pyrrolidine	42.47	1615	14.79±3.51	nd	nd
128	NI	NI	43.93	1652	114.33±17.15	nd	nd
129	$\alpha$ -二乙基萘胺	$\alpha$ -Diethyl-naphthylamine	44.52	1667	nd	66.93±5.23	20.50±6.13
130	NI	NI	50.84	1835	397.54±79.25	nd	1648.10±259.17
131	棕榈酸甲酯	Methyl hexadecanoate	53.98	1924	311.42±82.65	1706.99±92.56	687.79±118.58
132	NI	NI	54.67	1944	nd	108.13±5.34	nd
133	丁基 2-甲基丙基 1,2-邻苯二甲酸酯	Butyl 2-methylpropyl 1,2-benzenedicarboxylate	54.85	1950	63.73±8.16	nd	nd
134	棕榈酸	<i>n</i> -Hexadecanoic acid	55.08	1956	55.27±6.80	220.28±37.03	67.33±4.58
135	亚油酸甲酯	Methyl (Z,Z)-9,12-octadecadienoate	59.54	2088	52.80±7.39	923.08±79.26	323.67±100.75
136	亚麻酸甲酯	Methyl (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoate	59.73	2094	126.71±9.19	1641.35±66.41	638.40±24.32
137	植醇	Phytol	60.13	2106	165.14±9.74	nd	221.93±31.39
138	反-3-二十碳烯	( <i>E</i> )-3-Eicosene	60.13	2106	910.52±71.97	943.10±86.56	nd
139	硬脂酸	Octadecanoic acid	62.05	2162	31.22±5.34	nd	42.32±5.99
140	二十五碳烷*	Pentacosane*	69.82	2500	32.31±6.42	nd	nd
141	角鲨烯	Squalene	74.46	2811	nd	nd	88.21±12.48
总含量			Total		40705	48371	35534

注: 'NI', 未鉴定出; 'nd', 未检测到; '\*', 标准品比对; '※', 内标成分。



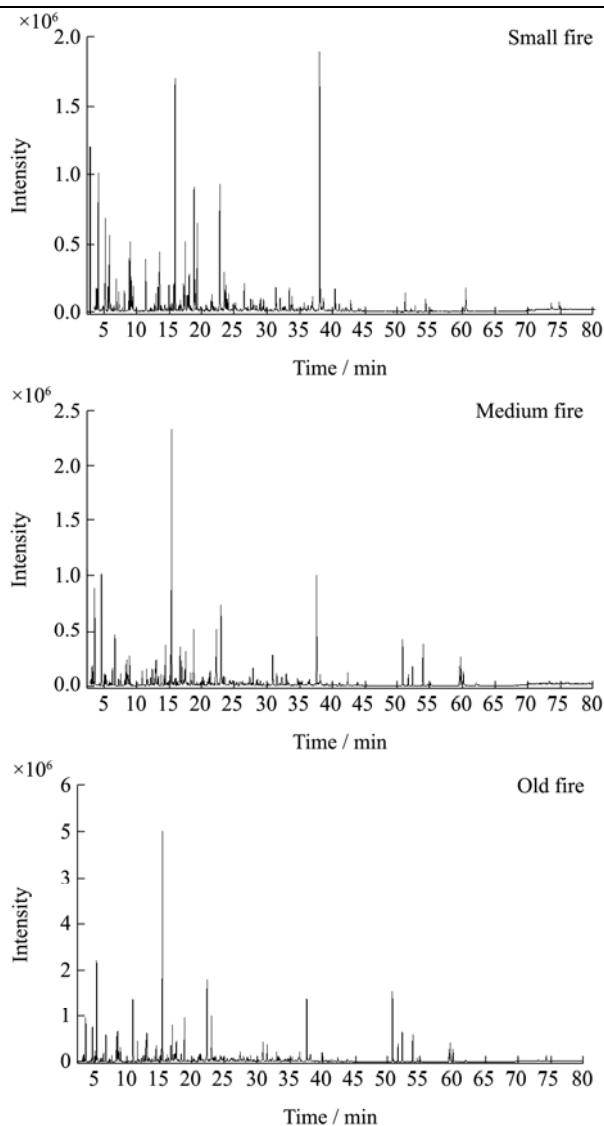


图1 不同烘焙程度黄大茶挥发性香气成分的总离子流图  
Fig.1 Total ion chromatography (obtained by GC-MS analysis) of volatile compounds of large-leaf yellow tea in different roasted degrees

由表2可知,小火、中火及老火黄大茶样品中共检出挥发性成分140种,鉴定出其中的128种,挥发性成分主要从属于杂环类、烯类、酯类、醇类、芳香族类、醛类、酮类及直链烷烃类成分(图2),其中小火及中火黄大茶中不同种类挥发性成分含量分别为,42.26%、9.25%、4.58%、14.67%、13.41%、1.90%、2.97%、2.62%及25.33%、13.08%、20.49%、8.83%、18.80%、4.48%、1.55%、1.83%,而老火黄大茶中杂环类含量最高,达44.30%,同时芳香族类及酯类化合物分别占比12.96%及12.38%,除此之外,其余种类含量均小于8%。小火及中火黄大茶分别检出挥发性成分84及72种,鉴定出其中的79、69种,而老火黄大茶共鉴定出挥发性成分104种,其中99种得到鉴定。三类黄大茶样品中含有共同成分46种,杂环类、芳香

族类化合物及醇、烯类成分居多,多具有烘焙、焦香风味<sup>[1]</sup>,或是感官评价中具相似气息描述的物质基础。

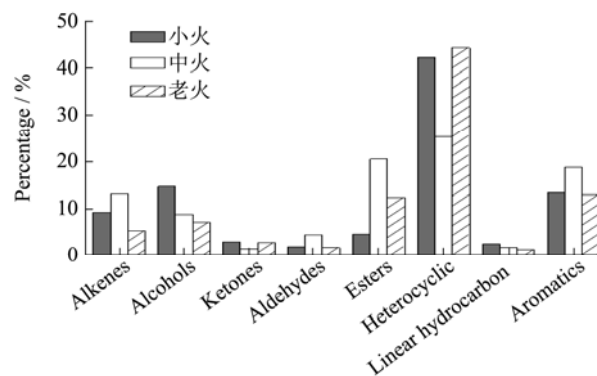


图2 三种不同烘焙程度黄大茶挥发性香气成分类别  
Fig.2 The volatile category of large-leaf yellow tea in different roasted degrees

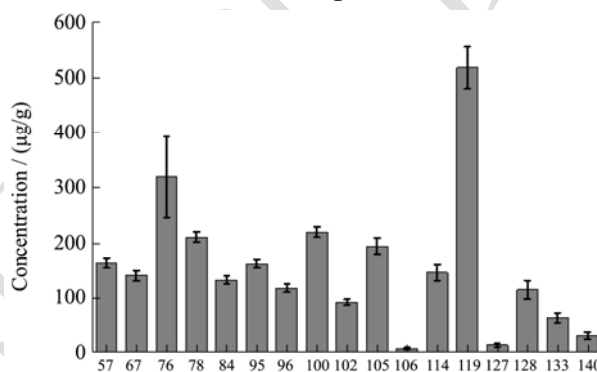


图3 小火黄大茶的特异挥发性成分  
Fig.3 The special detection volatiles of large-leaf yellow tea in small fire roasted processing

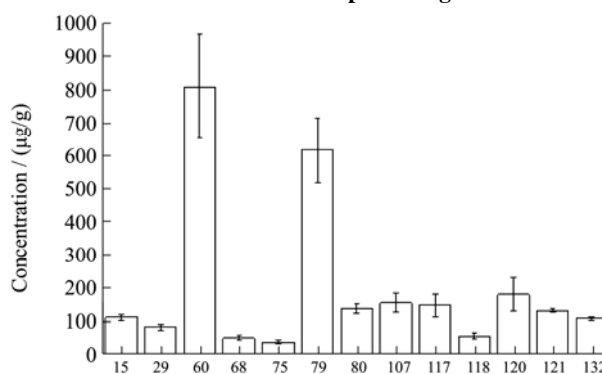


图4 中火黄大茶的特异挥发性成分  
Fig.4 The special detection volatiles of large-leaf yellow tea in medium fire roasted processing

小火黄大茶中,芳樟醇氧化物(I和II)<sup>[14]</sup>、脱氢芳樟醇、柠檬烯<sup>[1]</sup>、水杨酸甲酯含量较高,多具有花香、柠檬或柑橘风味、薄薄香调<sup>[15]</sup>,对茶叶风味的呈现不可或缺。芳樟醇含量最高,有2.85 mg/g,是茶中花香的主要来源<sup>[16]</sup>。挥发性成分中,杂环类化合物数量最多,有28种,浓度占整个挥发性成分总量的42.26%,其中含氮的杂环化合物有23种。1-乙基-1H-

吡咯, 糠醛, 2,5-二甲基吡嗪, 2-乙基-6-甲基吡嗪, 3-乙基-2,5-二甲基吡嗪, 它们多具有烘焙、坚果或焦糖香气<sup>[17-19]</sup>, 是茶叶香气的重要组成部分, 对茶叶风味的呈现至关重要, 这五种杂环化合物的产生多源于茶叶加热过程中糖与氨基酸为底物的美拉德反应的发生, 贡献茶叶的焦香及烘焙风味<sup>[4,20,21]</sup>。除此之外, 香叶醇、吲哚、紫罗兰酮、苜蓿醇等对茶叶香气具重要贡献的挥发性成分均有检出, 但含量相对较少, 具玫瑰自然花香的香叶醇及 $\alpha$ -法呢烯<sup>[16]</sup>, 只在小火处理的黄大茶中检出(图3)。

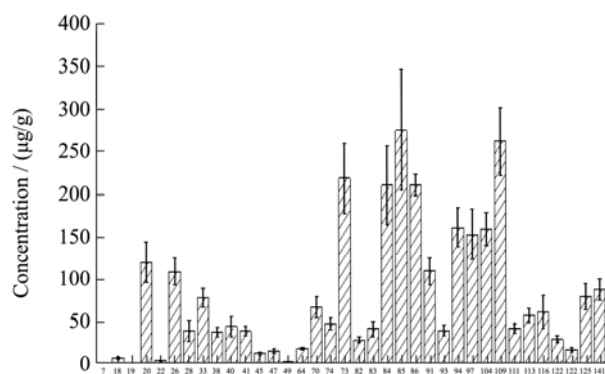


图5 老火黄大茶的特异挥发性成分

Fig.5 The special detection volatiles of large-leaf yellow tea in old fire roasted processing

中火黄大茶挥发性成分检出最少, 只有72种, 且杂环类化合物是三类黄大茶样品中最少的, 21个, 含量也只占到挥发性成分总量的25.33%, 但是酯类及芳香族类成分占比最高, 分别为20.49%及18.80%。水杨酸甲酯是香气成分中含量最高的, 超过4.20 mg/g, 其次为1-乙基-1H-吡咯, 含量也达到了4.14 mg/g, 可能对茶叶烘焙及焦香风味有贡献。芳樟醇、芳樟醇氧化物(I和II)、苯甲醛、苯乙醛、吲哚、紫罗兰酮等挥发性成分均有检出, 含量相对均一。中火黄大茶中有13种新物质生成(图4), 多为烯类及芳香族类化合物, 其中中火黄大茶中检出了具青草气的反-4-己烯醇<sup>[1]</sup>, 一定程度上表明中火烘焙不适于优质黄大茶的加工, N-乙基苯胺的生成可能与感官评价中中火黄大茶的焦苦气产生有关。

老火黄大茶中检出香气成分最多, 超过100种, 杂环化合物是其挥发性成分的主要组成部分, 占比达到44.30%, 来自于40个挥发性成分的含量贡献, 其中含氮的杂环化合物有33种。芳香族类化合物及酯类成分也含有较高浓度, 占比分别为12.96%及12.38%。糠醛含量最高, 有3.38 mg/g, 是咖啡的主要成分, 主要在高温条件下通过羰胺反应生成<sup>[22]</sup>。与小火及中火黄大茶一样, 吡嗪或吡咯类成分含量均较高, 1-乙基-1H-吡咯, 2,5-二甲基吡嗪, 3-乙基-2,5-二甲基吡嗪的

含量均超过1.00 mg/g, 具有烘焙、坚果的风味<sup>[18,19]</sup>, 前两者的产生与糖与茶氨酸的斯特勒克降解反应有关<sup>[23]</sup>, 后者是红茶或炒青绿茶中通过美拉德反应生成的具烘焙风味的重要成分<sup>[20,21]</sup>。老火黄大茶中新产生挥发性成分36种, 多为吡嗪、呋喃、酮或烯类成分, 及一些芳香族类化合物(图5), 感官评价中坚果和锅巴香的产生或源于此, 或是更多挥发性成分间的协同增香的结果。

直链烷烃类成分对茶叶香气贡献较少, 含量也相对较少, 但对茶叶香气的呈现不可或缺, 在三类黄大茶样品中均有检出, 且比例较接近。

### 3 结论

3.1 黄大茶经三种不同烘焙程度的处理, 多呈现烘焙、焦香的韵致。水蒸汽蒸馏法(SD)能够较好的对黄大茶挥发性成分进行提取, 在保留焦香, 烘焙香或坚果香的基础上, 较优的保持和萃取出黄大茶中具花、果香等风味的挥发性成分。三种不同烘焙程度下的黄大茶香气呈现较显著的差异, 小火及中火黄大茶的挥发性成分相对较少, 个别化合物的浓度较高而集中, 杂环化合物的数量较少, 对黄大茶整体烘焙香或特征锅巴韵的呈现不利, 同时异气或劣质挥发性成分的检出和鉴定, 降低了茶叶的品质。老火黄大茶中挥发性成分数量较多, 且大多含量及比例协调, 杂环化合物及具有烘焙或焦糖香的含氮杂环化合物数量较多, 对整体烘焙风味的呈现有益。结合黄大茶开汤感官评价的结果可知, 老火黄大茶具有更多的香气韵味及描述评价, 多了另外两种烘焙程度下缺失的坚果香和锅巴香, 特征香气显透, 整体风味协调。

3.2 老火处理下的黄大茶挥发性品质较优, 可能缘于此温度下内含物的充分转化和生理生化反应的有利进行, 糖、儿茶素及氨基酸或茶氨酸间热反应的发生及挥发性物质的新生成<sup>[12]</sup>, 有利于黄大茶稳定、和谐焦香风味的呈现及特征锅巴香的形成, 同时规避了小火或中火烘焙处理下异气的产生, 对黄大茶优良品质的形成有益。不同烘焙程度对黄大茶挥发性品质的影响研究, 更加全面的解析传统工艺中“拉老火”的重要性及其对黄大茶品质形成的作用, 为黄大茶加工, 机械化生产及智能控制提供理论支撑和数据支持, 对于茶叶优良品质及风味特性的形成提供数据的借鉴和参考, 同时对于夏秋茶的综合利用, 茶农的增收有十分重要的作用和意义。

### 参考文献

- [1] Ho C T, Zheng X, Li S. Tea aroma formation [J]. Food

- Science and Human Wellness, 2015, 4(1): 9-27
- [2] Yi T, Zhu L, Peng W L, et al. Comparison of ten major constituents in seven types of processed tea using HPLC-DAD-MS followed by principal component and hierarchical cluster analysis [J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 62(1): 194-201
- [3] Guo X Y, Ho C T, Schwab W, et al. Aroma compositions of large-leaf yellow tea and potential effect of theanine on volatile formation in tea [J]. Food Chemistry, 2019, 280: 73-82
- [4] Guo X Y, Song C K, Ho C T, et al. Contribution of L-theanine to the formation of 2,5-dimethylpyrazine, a key roasted peanutty flavor in Oolong tea during manufacturing processes [J]. Food Chemistry, 2018, 263: 18-28
- [5] Cai M, Guo X Y, Liang H, et al. Microwave-assisted extraction and antioxidant activity of star anise oil from *Illicium verum* hook.f [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2013, 48: 2324-2330
- [6] Morales M T, Rios J J, Aparicio R. Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: Flavors and off-flavors [J]. J Agric Food Chem, 1997, 45: 2666-2673
- [7] 郭向阳, 宛晓春. 黄玫瑰乌龙茶挥发性香气成分的 GC-MS 分析[J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(180): 152-161  
GUO Xiang-yang, WAN Xiao-chun. The analysis on volatile fragrance component of Huang Meigui Oolong tea by GC-MS [J]. China Food Additives, 2019, 30(180): 152-161
- [8] Li H H, Luo L Y, Ma M J, et al. Characterization of volatile compounds and sensory analysis of jasmine scented black tea produced by different scenting processes [J]. Journal of Food Science, 2018, 83(11): 2718-2732
- [9] Kuo P C, Lai Y Y, Chen Y J, et al. Changes in volatile compounds upon aging and drying in oolong tea production [J]. J Sci Food Agric, 2011, 91(2): 293-30
- [10] Fan F Y, Shi M, Nie Y, et al. Differential behaviors of tea catechins under thermal processing: Formation of non-enzymatic oligomers [J]. Food Chemistry, 2016, 196: 347-354
- [11] Bi K H, Zhang L, Qiao X G, et al. Tea Polyphenols as inhibitors of furan formed in the maillard model system and canned coffee model [J]. J Food Sci, 2017, 82(5): 1271-1277
- [12] Zhang L, Xia Y, Peterson D G. Identification of bitter modulating Maillard-catechin reaction products [J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(33): 8470-8477
- [13] Han Z X, Rana M M, Liu G F, et al. Green tea flavour determinants and their changes over manufacturing processes [J]. Food Chemistry, 2016, 212: 739-748
- [14] Yin C, Fan X, Fan Z, et al. Comparison of non-volatile and volatile flavor compounds in six *Pleurotus* mushrooms [J]. J Sci Food Agric, 2019, 99(4): 1691-1699
- [15] Wang K B, Ruan J Y. Analysis of chemical components in green tea in relation with perceived quality, a case study with Longjing teas [J]. Int J Food Sci Tech, 2009, 44(12): 2476-2484
- [16] Motoko Y, Katsuhide O, Kikue K, et al. Studies on the precursors of monoterpenen alcohols in tea leaves [J]. Agric. Biol. Chem., 1990, 54(4): 1023-1028
- [17] Korhonova M, Hron K, Klimcikova D, et al. Coffee aroma-statistical analysis of compositional data [J]. Talanta, 2009, 80(2): 710-715
- [18] Toci A T, Farah A. Volatile compounds as potential defective coffee beans' markers [J]. Food Chemistry, 2008, 108(3): 1133-1141
- [19] Magi E, Bono L, Carro D M. Characterization of cocoa liquors by GC-MS and LC-MS/MS: focus on alkylpyrazines and flavanols [J]. J Mass Spectrom, 2012, 47(9): 1191-1197
- [20] Kumazawa K, Masuda H. Identification of potent odorants in different green tea varieties using flavor dilution technique [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50(20): 5660-5663
- [21] Mizukami Y, Sawai Y, Yamaguchi Y. Changes in the concentrations of acrylamide, selected odorants, and catechins caused by roasting of green tea [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(6): 2154-2159
- [22] Chen Y J, Kuo P C, Yang M L, et al. Effects of baking and aging on the changes of phenolic and volatile compounds in the preparation of old Tieguanyin oolong teas [J]. Food Research International, 2013, 53(2): 732-743
- [23] Young K S, Kim Y S. AGFD 205-Formation of Volatile Components from the Thermal Interactions of Theanine with Reducing Sugars [M]. Paper presented at the ACS Meeting, August 2007