

摘要

茶叶水浸出物是茶叶品质的重要指标之一，而水浸出物中的茶多酚、氨基酸、咖啡碱这三种成分是决定茶叶色度和滋味的重要成分，与茶叶的品质密切相关。本文用分光光度法测定了 23 个茶样在室温和 60℃ 下不同时间茶多酚和氨基酸的含量，了解不同茶叶种类在不同温度下的溶出动态平衡。

茶多酚和氨基酸的含量整体上是与茶叶等级成正比的，高级绿茶中含量最高，低档黑茶中最少。结果表明，冲泡时间 30min 以前，茶多酚和氨基酸的含量增加比较快，而 30min 后变化基本上不明显。

白茶是中国特有的茶叶品种，文中对白茶的四个主要品种：白牡丹、白毫银针、贡眉和新白茶进行分析，其中脂类降解产物含量较高，有己醛、(E)-2-己烯醛、(Z)-3-己烯醇和 1-戊烯-3-醇等，尤其是己醛的含量较高。这些香气成分显然是白茶具有鲜嫩的香气品质的主要物质基础。芳香族中含量较高的有苯甲醛、苯乙醛、苯甲醇、苯乙醇，这些香气成分可能使白茶感官上呈现清醇的香气特征。这四种白茶的香气组成总体上具有相似性，但由于四者的香气组成也略有差异。白茶在存放过程中，精油含量呈降低趋势，但香气组成上仍具有明显的白茶特征。

碧螺珍珠茶是一种新创制的乌龙茶，它是利用名优绿茶碧螺春茶树上驻芽的三叶，借鉴乌龙茶的加工方法制作而成的。本文对碧螺珍珠和铁观音这两种茶叶进行了香气分析和比较，结果表明这两种茶叶香气组成上总体相似，高沸点化合物含量均较高，主要有橙花叔醇、吲哚、2-苯乙醇和 α -法呢烯等。但由于两者茶树品种和产地的不同，在精油总量和香气组成上有一些差别，这也反映在两者的感官品质差别上。

关键词：茶水浸出物；白茶；碧螺珍珠茶；香气

Abstract

Water extracts of tea is one of the key indexes of tea quality. And the content of tea polyphenols, amino acids, tea caffeine has close connection with tea quality, determines the color and flavor of tea. In this paper spectrophotometric method was used to study the contents of tea polyphenols and amino acids of 23 tea samples at room temperature and 60°C, in order to find out the leaching rate of them.

Water extracts contents of tea polyphenols and amino acids was in accordance with tea grade. That is high contents in top grade green tea and low contents in low level dark tea. The results showed that, the water temperature and infusing time affected the infused tea polyphenols and amino acids in tea soup significantly. During the first 30min of the infusing time, the contents increased rapidly, while after the first 30min, the contents became basically stable.

White tea is a unique type of famous tea in China, its four main varieties: Baimudan tea, BaihaoYinzhen tea, Gongmei tea and New White tea were studied. The aliphatic degradations hexanal, (*E*)-2-hexenal, (*Z*)-3-hexenol, 1-penten-3-ol, especially hexanal has higher concentrations, which may be the main contributors to the fresh and tender aroma characteristic. High content of aromatic compounds such as benzaldehyde, phenylacetaldehyde, benzyl alcohol, phenylethanol makes white tea senses refrigerant. The results showed the aroma components of the four varieties of white tea were similar as a whole with a little difference. The concentration of essential oil in white tea decreased during storage, but still has characteristics of white tea in aroma composition.

BiluoZhenzhu is a new formulated oolong tea, which was made from tea leaves of green tea Biluochun *Camellia sinensis*, using the processing technology of oolong tea for reference. This paper studied and compared the aroma components of BiluoZhenzhu and Tieguanyin tea. The results showed that the aroma compositions of the two varieties were similar. They both contained high content of high boiling points compounds, which were nerolidol, indole, α -farnesene and 2-phenylethanol,

etc. The results also showed some difference in the total essential oil and aroma compositions, because of the different varieties and areas. Such difference is also in accordance with their sensory quality .

Key words: Water extracts; White tea; BiluoZhenzhu tea; Aroma

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：李凤凤 签字日期：2008 年 6 月 10 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：李凤凤

导师签名：郭震飞

签字日期：2008 年 6 月 10 日

签字日期：2008 年 6 月 10 日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：山东齐鲁制药有限公司

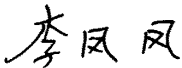
电话：

通讯地址：山东济南市

邮编：

知识产权保护声明

本人郑重声明：我所提交答辩的学位论文，是本人在导师指导下完成的成果，该成果属于浙江大学理学院化学系，受国家知识产权法保护。在学期间与毕业后以任何形式公开发表论文或申请专利，均需由导师作为通讯联系人，未经导师的书面许可，本人不得以任何方式，以任何其它单位作全部和局部署名公布学位论文成果。本人完全意识到本声明的法律 responsibility 由本人承担。

学位论文作者签名 

日期：2008 年 6 月 10 日

第一章 文献综述

1.1 茶叶简介

茶叶是一种受人们欢迎的绝佳饮料，不但色、香、味兼具，而且还能对人体起到一定的保健和治疗作用。“神农尝百草，日遇七十二毒，得茶而解之”，2000多年前《神农本草经》的一句记载，奠定了茶在药用方面的地位。现代生物化学和医学研究证明，在茶叶的化学成分中，有机化合物约有450种以上，无机矿物营养元素不少于15种，由此可见，茶叶对人体既有营养价值，又有药理作用，与人们的身体健康息息相关。

中国是茶的原产地，是世界上最早栽培、制作、饮用和药用茶叶的国家。国外茶叶的栽培、饮用等方面的技术和习惯，是直接或者间接从中国传出去的。茶叶与可可、咖啡并称为世界三大无酒精饮料，是世界上最为普遍的一种饮料。

茶叶的分类：按茶叶加工方法不同分为六大基本茶类(加工工艺见表 1.1)^[1]：
绿茶、红茶、乌龙茶(青茶)、黑茶、黄茶、白茶；

按再加工方法不同分为：花茶、紧压茶、萃取茶、果味茶、药用保健茶和含茶饮料等^[1]；

按茶叶制作季节可分为：春茶、夏茶、秋茶；

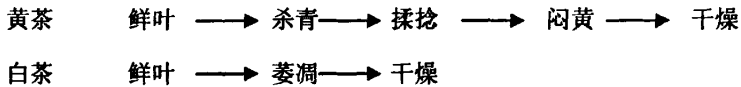
按产品加工程度分为三类：初加工茶、再加工茶、深加工茶^[2]；

按出口茶叶分为六类：红茶、绿茶、乌龙茶、花茶、白茶、紧压茶^[3]；

按照发酵程度不同分三类：发酵茶、半发酵茶、不发酵茶^[3]。

表 1.1 六大基本茶类的一般加工工艺

基本茶类	工艺流程
绿茶	鲜叶 → 杀青 → 揉捻 → 干燥
红茶	鲜叶 → 萎凋 → 揉捻 → 发酵 → 干燥
乌龙茶(青茶)	鲜叶 → 萎凋 → 做青 → 杀青 → 揉捻 → 干燥
黑茶	鲜叶 → 杀青 → 揉捻 → 渥堆 → 干燥



尽管六大茶类的工序组合不同，但每一类都有其适制特点。绿茶着重杀青工序；乌龙茶着重做青工序；黄茶着重闷黄工序；白茶着重萎凋工序；黑茶着重渥堆工序。由于制法的着重点不同，导致各类茶不同的品质特征。如红茶要求红汤红叶；绿茶要求清汤绿叶；乌龙茶要求绿叶红镶边，汤色金黄；黄茶要求黄色黄汤；白茶要求干茶茸毛多呈白色，汤色浅淡；黑茶则要求叶色油黑和呈褐绿色，汤色褐黄或褐红。虽然不同的工序组合可以作出不同的茶类，但对某一茶树品种而言，还存在着适制性问题。有的适宜制红茶，有的适宜制绿茶，还有的适宜制白茶。就是同一茶类由于工序所采取的技术措施不同，茶叶品质也会有差异，因此才会形成千姿百态、风格各异的茶叶花色品种来。

茶最初为药用，在《神农本草》、《本草纲目》等多种古书上都记载了茶叶的功用，主要有生津止渴、清热解毒、安神益思、消食解腻、和胃止泻、利尿通便、明目洁齿、杀菌解毒等。民间有“宁可三日无粮，不可一日无茶”和“一日无茶则滞，三日无茶则病”的说法。现代研究也证明了茶叶中含有多种与人体健康有密切关系的化学成分，主要有茶多酚、生物碱、氨基酸、蛋白质、维生素、碳水化合物、矿物质等，这些物质大多具有保健和治疗疾病的作用^[4]。因此，饮茶有益于人体健康。

茶叶还可作为食用，在中国自古有之。春秋战国时期有“茗粥”和“名菜”，元朝有“枸杞茶”，明朝有“擂茶”等，这些都是茶叶与其他食物相拌相熬制成的食品，例如杭州名菜“龙井虾仁”是由嫩绿清秀的西湖龙井茶，配以粉红明亮的鲜虾仁，食用是口感鲜嫩清爽，闻名中外。近年来，把茶叶的提取物或者细茶未添加到食品中，做成各式各样的茶叶食品，如：中国的茶糖、茶饼、茶蛋糕等；日本的茶粥、茶面、茶冰淇淋、茶豆腐等。

因为茶叶现在主要用作饮用，所以它的感官品质就显得尤其重要。茶叶的品质特征包括外形和内质两方面：外形指茶叶的外观特征，包括茶叶的形状、色泽、整碎、净度等直观能看到的特征^[5]。内质主要指茶叶的香气和滋味。香气是决定茶叶品质的重要因素之一，在饮茶时，香气成分经过人的味觉和嗅觉，

使人产生愉快清爽的感觉。茶叶之所以成为人们所喜好的饮料，香气成分起了重要作用。

1.1.1 茶叶中主要的化学成分

1. 茶多酚(tea polyphenols)

茶多酚又叫茶单宁、茶鞣质，是茶叶中多酚类物质的总称，含有30多种化合物，主要由儿茶素、类黄酮、花青素和酚酸等四类物质组成。其中，儿茶素类约占茶多酚总量的70%，是决定茶汤颜色、滋味的主要成分。茶多酚易溶于水，其氧化产物能与蛋白质结合而沉淀；易与含铁物质反应，生成黑绿色的物质。

2. 生物碱(alkaloid)

茶叶中的生物碱以嘌呤类为主。其中，含量最多的是咖啡碱(2%-5%)。咖啡碱易溶于热水，100℃以上高温易升华挥发。咖啡碱对茶叶品质影响较大，是茶叶的重要滋味物质，尤其是绿茶中的苦味往往与咖啡碱含量偏高有关。咖啡碱具有兴奋和利尿作用。此外，茶叶中尚含有少量的茶叶碱和可可碱。

3. 芳香物质(aromatic matter)

这是茶叶中含量低而种类多的挥发性物质的总称。按照来源，少部分是茶叶自身代谢过程中的产物，而大部分则是茶叶工艺加工过程中的产物；按照结构，这类物质可分为烃、醇、醛、酮、酸、酯、酚、氧化物、硫化物、氮化物等，已分离出来的约有300种。茶叶的香气主要决定于这类物质的组合与浓度。通常，红茶的芳香成分以醛、酮、酸、酯等为主，多由茶叶自身的酶促氧化过程产生，具有天然韵甜香气味；而绿茶则以含氮化各物(如吡嗪类)和硫物(如二甲硫)为主，多由加工过程的热转化而形成，具有典型的烘炒香。

4. 茶叶色素(pigments in tea)

茶叶中的色素可分为两大类：一是脂溶性色素。主要是叶绿素、叶黄素和胡萝卜素，不溶于水，而溶于有机溶剂，这类色素对于茶的色泽和叶底色泽具有很大影响。二是水溶性色素，主要是类黄酮，花青素，以及其它茶多酚的氧化产物(如茶红素、茶黄素等)，能溶于水，这类色素决定着茶汤的颜色。

5. 氨基酸和蛋白质(amino acids and protein)

由于茶叶是在其青嫩之时采摘，因此富含游离氨基酸，在20种以上。其中，

茶氨酸、谷氨酸、天冬氨酸、丙氨酸含量较高，尤以茶氨酸含量最高，占氨基酸总量的50%以上。茶叶中的氨基酸易溶于水，对茶汤的香味、鲜味产生积极作用。茶叶含有较多的蛋白质，达20%以上，但不溶于水。可溶性蛋白仅占1%-2%，对茶汤的滋味产生良好作用。

6. 碳水化合物(carbohydrate)

茶叶中的碳水化合物包括三类：一是单糖，含量在0.3%-1.0%，溶于水，主要有果糖、葡萄糖、甘露糖、半乳糖、核糖、木酮糖和阿拉伯糖等。二是双糖，含量在0.5%-3.0%。溶于水主要有蔗糖、乳糖、麦芽糖、棉子糖。单糖与双糖具甜味，是茶叶滋味物质之一。三是多糖，占茶叶干物质的20%以上，不溶于水，主要是淀粉、纤维素、半纤维素、木质素和果胶等。如果这类物质含量偏高则说明茶叶的嫩度较差，品质较低。

7. 有机酸(organic acids)

茶叶中含有将近30种有机酸，可分为两类：一是二羧酸和三羧酸(在分子中含有两个羧基或三个羧基)，如琥珀酸、苹果酸、柠檬酸；二是脂肪酸，如戊酸、癸酸、乙烯酸、棕榈酸、亚油酸。在这类有机酸中，有的是香气组分(如乙烯酸)；有的本身虽无香气，但可转化为香气(如亚油酸)；有的则是香气成分的良好吸附剂(如棕榈酸)。

8. 维生素(vitamin)

这是一类含量低微、作用巨大的生理活性物质。茶叶中的维生素可分为两类：一是水溶性维生素，如维生素B类(B1、B2、B3、B5、B6、B11)、维生素C、肌醇等，其中维生素C含量最高，高级绿茶含量可达0.5%。二是脂溶性维生素，如维生素A、维生素D、维生素E和维生素K。

9. 矿质元素(mineral elements)

茶叶中的矿质元素总量在4%-7%，是茶叶出口检验项目之一(通常，不宜超过6.5%)。含量最高的是P、K；其次是Ca、Mg、Al、Fe、Mn、S；微量的有Cu、Zn、Co、Ni、B等。这些元素对人体的代谢活动具有重要作用。

1.1.2 茶叶中主要的生化成分：茶多酚、氨基酸、咖啡碱

茶叶中化学成分有 500 多种，其中有机化合物达 450 种以上，茶多酚、氨

基酸、咖啡碱三类化合物是茶叶中重要的功能性成分，是决定茶叶色度和滋味的重要成分，与茶叶的品质密切相关，是茶叶理化检验的重要指标。近年来，随着茶叶制品的产量和贸易量不断增加，对茶叶质量分析和检测工作提出了更高的要求。

茶多酚是茶叶中最重要的功效成分，是 30 多种多酚类化合物的复合体，约占茶叶干物质总量的 18%-36%^[6]。表 1.2 中列举了四大主要茶类中茶多酚的含量。茶叶的多项药理保健作用都与茶多酚有关，对人体无毒无副作用，是一种天然、高效、安全的抗氧化剂，具有抗衰老、抗辐射、除口臭、减少口腔牙垢形成、抗菌灭菌以及降血糖，防治心血管疾病的作用。现在对茶多酚药理作用的研究报道很多，仅茶多酚抗癌方面的资料，从 1975 年到 2000 年的 26 年内，已发表的研究报告计有 316 篇^[7-8]。在茶水浸出物中除去蛋白质，茶多酚等物质后，留下的生物碱其测定波长 274nm 者称为茶叶咖啡碱。表 1.3 列举了各种食品中咖啡碱的含量。它最早(1820 年)在咖啡中被发现，并因此命名。咖啡碱学名甲基可可豆碱或 1,3,7-三甲基黄嘌呤(Caffeine)，可溶于水，有提神、醒脑之功效。咖啡碱不仅在茶叶的化学成分中是特征物质，也是茶叶区别于其他植物而成为饮料的主要原因。它具有强心、利尿、提神醒脑、刺激中枢神经系统等作用，对高血压、心绞痛有一定的缓解作用，所以咖啡碱的含量常作为确定茶叶质量的指标^[9-10]。茶叶中的氨基酸不仅是决定茶叶口味的主要成分，而且是人体所必需的营养物质，对人体疾病的预防和康复起着极重要的保健作用^[11]。

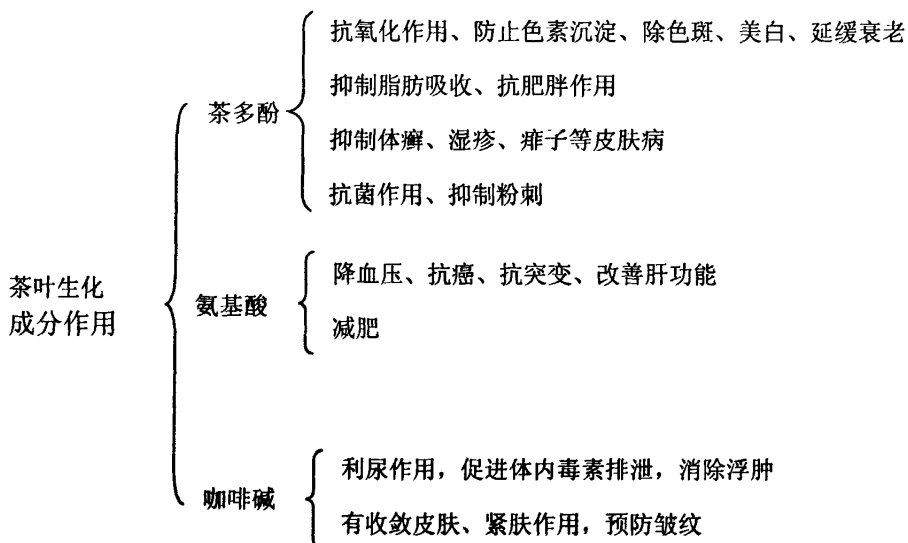


图 1.1 茶叶中茶多酚、氨基酸、咖啡碱的保健作用^[20]

表 1.2 四大主要茶类中茶多酚含量(%)^[12]

茶多酚组成	绿茶	红茶	乌龙茶	黑茶
EC	0.5-1.5	0.5-1.2	0.5-0.9	0.5-1.0
EGC	1.0-5.0	0-0.8	1.0-4.0	0.4-1.2
ECG	1.0-3.0	1.0-4.0	1.0-1.5	0.05-0.5
EGCG	5.0-10.0	3.0-5.0	3.0-9.0	0-0.3
儿茶素总量	10.0-20.0	4.0-10.0	5.5-12.0	1.0-3.0
茶黄素		0.6-2.0		
茶红素		10-20		
茶多酚总量	16.0-33.0	18.0-30.0	13.0-18.0	1.0-19.0

表 1.3 各种食品中咖啡碱含量(mg)

食品	咖啡碱含量
绿茶 (100ml)	30-70
乌龙茶 (100ml)	30-60
红茶 (100ml)	50-60
普洱茶 (100ml)	60
咖啡 (150ml)	75-100
可可 (150ml)	10-40
巧克力 (30g)	20
可乐 (180ml)	15-23

1.1.3 茶叶中茶多酚、氨基酸、咖啡碱含量的测定方法

1. 近红外光谱法测定绿茶中氨基酸、咖啡碱和茶多酚的含量^[13]

茶叶中大多数有机化合物如茶多酚、氨基酸、咖啡碱等都有各种含氢基团,在近红外谱区有吸收,所以采用近红外光谱技术可以实现茶叶品质成分的快速测定。徐立恒等采用偏最小二乘法,将茶叶样品近红外光谱的二阶微分图谱与

其各组分含量相关联，建立茶叶中茶多酚、氨基酸、咖啡碱的分析模型，通过分析模型计算得到的这三种成分含量与样品理化测定标准值之间的相关情况，如图 1.2-1.4 所示。

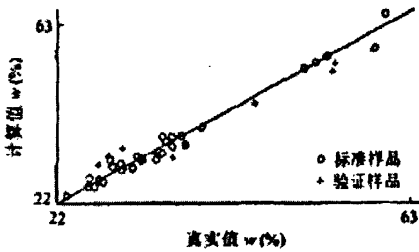


图 1.2 茶多酚含量计算值与理化测定值的相关关系

Fig.1.2 Relationship of the calc. values and determined values of polyphenols.

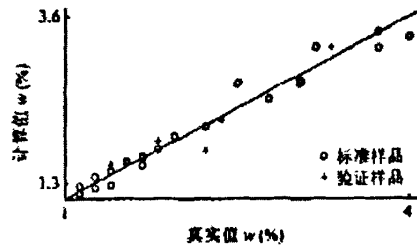


图 1.3 氨基酸含量计算值与理化测定值的相关关系

Fig1.3 Relationship of the calc. Values and determined values of amino acids.

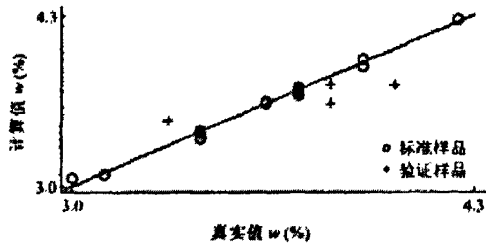


图 1.4 咖啡碱含量计算值与理化测定值的相关关系

Fig1.4 relationship of the calc.values and determined values of caffeine.

结果显示近红外光谱可以满足茶叶品质成分的分析要求。此法操作简单、省时省力，方便快捷，可以作为传统分析方法的补充。近红外技术对牛奶^[14]、无花果^[15]、烟草^[16]等农产品的分析也都取得了较好的结果。

2. 高效液相色谱

陈鹤立^[9]等的研究表明采用 HPLC 法测定茶叶中 4 种儿茶素及咖啡碱的含量，可在 20-25 分钟内完成样品的测定梯度洗脱控制适当，各组分可以获得理想的分离。方法简便，准确度高，能客观的评价茶叶的品质。缺点是茶多酚极易

氧化，儿茶素在水溶液中的含量会随时间延长下降，因此样品配制后应尽快测定不宜过夜。韩梅^[17]等则认为 HPLC 法可快速、经济、较准确地测定茶叶中的咖啡碱的含量，在茶叶真假鉴别方面也可起到一定的作用，也为从茶叶中提取、制备纯品咖啡碱作为一种天然的食品添加剂，用于食品工业中提供了依据。

大多数氨基酸无紫外吸收和荧光发射的特征，而且标准折射仪对氨基酸的检测灵敏度也不高，为了提高分析检测灵敏度和分离选择性，通常将氨基酸衍生。但由于衍生后产物的稳定性差，又有梯度洗脱的特点，分析结果的精确度不是很高^[18-19]。

3. 分光光度法

茶叶中多酚类物质能与亚铁离子形成紫蓝色络合物，用酒石酸亚铁显色后用分光光度法测其含量。氨基酸在 pH=8.0 的条件下与茚三酮共热，形成紫色络合物，用分光光度法在特定的波长(570nm)下测定其含量。茶叶的咖啡碱易溶于水，除去干扰物质后，在波长 274nm 下测定其含量。好的分析测定方法的采用能更为客观的评价茶叶的品质。

1.2 茶叶香气的研究进展

1.2.1 茶叶香气的化学组成

香气是决定茶叶品质的重要因子之一。上世纪 50 年代开始，国内外的科研工作者开展了大量关于茶叶香气的研究工作，已从茶叶中分离出 650 多种香气物质，包括：醇、醛、酮、酯、酸、含氮、含氧杂环化合物等在内的十余个大类的化合物^[20]，其中在各种茶叶中起重要作用的香气成分大约有几十种，而在香气中起主导作用的仅十几种。茶树品种、加工方法、生态环境、加工过程中各道工序、包装材料、贮藏条件和时间等均影响着茶叶的香气^[21]，随着研究工作的深入，必有更多的影响茶叶香气的因素被发现被解释，从而进一步促进茶叶香气研究的发展，以便采取更有效的措施提高茶叶香气的品质。

表 1.5 茶叶的香气类型及其对应的主要成分^[22]

香气类型	化学成分
------	------

清香, 青草气	己醇, 己醛, 芳樟醇氧化物, 己酸-3-己烯酯, 青叶醇等
花香: 玫瑰花香	苯乙醇, 香叶醇等
桂花香	二氢- β -紫罗兰酮等
茉莉花香	苯甲醇, 苯甲酸(Z)-3-己烯酯, 茉莉酮, 乙酸苄酯等
兰花香	芳樟醇等
紫罗兰香	α -紫罗兰酮, β -紫罗兰酮等
水仙花香	苯丙醇等
椰子香	茉莉内酯等
果味香	水杨酸甲酯, 苯甲醇, 乙酸苯乙酯, 乙酸芳樟酯等
木质香	呋喃等
树脂香	橙花叔醇, 杜松醇, 雪松醇等
烘炒香	吡嗪类化合物, 呋喃类化合物, 吡咯类化合物
蜜糖香	粗糖香
陈香	2-戊烯醇, 丙醛, 3,5-辛二烯酮, 2,4-庚二烯酮等

以上各种香气成分在人的嗅觉中都呈现着不同的味道, 中国有很多茶叶品种, 它们具有各种各样的香气类型, 而各种香型可以从它们的化学组成上得到解释, 各种香气成分相对比例的不同便形成了各种茶叶的香气特征。表 1.5 列出了茶叶的香气类型及其对应的主要成分。另外, 某些氨基酸如谷氨酸、丙氨酸和苯丙氨酸等也具有花香; 某些糖具有甜香; 糖和果胶等在一定程度上焦化后具有焦糖香等, 它们都有一定的助香作用。

表 1.4 三大类茶叶香气的分类

类型	红茶	乌龙茶	绿茶
萜烯类及衍生物	香叶醇、芳樟醇及其氧化物	香叶醇、芳樟醇、橙花醇、橙花叔醇、芳香醇等以及它们的乙酸酯类等	香叶醇、芳樟醇及其氧化物、丁香烯、法呢烯、橙花叔醇等
酯类及衍生物	顺-3-己烯酯、正己醛、	青叶醇、青叶醛、	顺-3-己烯醇、顺-3-己烯

	二氢猕猴桃醇酸内酯等	己烯醇、正己醛、正己酸、醛、己酸-顺-3-己烯酯	
		茉莉酮、紫罗酮、茶螺烯	等
		酮、二氢海葵内酯等	
		苯乙醛、苯甲醛、苯甲醇、	苯甲醇、水杨酸甲酯、茉
芳香族衍生物	苯甲醇、2-苯乙醇、水杨2-苯乙醇、苯甲酸甲酯、	乙酸苯甲酯、茉莉酮酸甲	荊酮酸甲酯、6-10-14-三
	酸甲酯等	酯等	甲基十五烷酮等
其它	吡嗪类、吡喃类、吡啶类吡嗪类、吡喃类、吡啶类吡嗪类、吡喃类、吡啶类		
	及其衍生物等	及其衍生物等	及其衍生物等
主要香气成分	香叶醇、芳樟醇及其氧化	物、2-苯乙醇等	苯甲醇、橙花叔醇、顺-3-己烯酯、邻苯二甲酸二丁酯等
			苯甲醇、香叶醇、吡嗪、顺-3-己烯醇等

随着气相色谱、气相色谱-质谱、核磁共振等现代精细仪器分析技术的迅速发展及应用，许多新的香气成分得到分离鉴定，现在，茶叶香气挥发油中质量分数占 99.9% 的成分的化学结构已经被确定，包括烃、醇、醛、酮、酸、酯和含氮、含氧、含硫的杂环化合物等十一个大类共 600 多种，其中茶鲜叶中芳香成分 100 多种、绿茶中有 200 多种、红茶中有 300 多种、乌龙茶有 300 多种^[23]。

绿茶、红茶和乌龙茶三大茶类香气成分可知形成香气的主要物质可以分为糖苷的降解产物、萜烯类合成物和脂类氧化产物。绿茶、红茶和乌龙茶三大茶类香气成分的研究较多，这三大茶类里含有的茶叶香气的主要成分如表 1.4^[24]。

半发酵的乌龙茶综合了绿茶和红茶的制法特点，形成了各自的独特香气特征，一般来说，发酵程度重的就形成接近红茶香气的组成，发酵程度轻的，其香气特征就形成包种茶的风格。如在发酵较轻的福建铁观音中检测出橙花叔醇、茉莉内酯和吲哚，而发酵较重的台湾乌龙茶中未检测到或检出量很少，芳樟醇及其氧化物、香叶醇、苯甲醇却很多^[25]。

1.2.2 茶叶香气的生成机理

茶叶香气成分除鲜叶中固有的为数不多的成分外，主要是在加工过程中的

酶促作用和热化学等反应转化而来，这是形成茶叶香气的主要部分。据研究，茶叶尚未采摘时，基本没有香气，仅有微量的青草气成分和花香成分以不挥发性化合物的形式存在^[26]。目前提出的茶叶香气生成机理主要有以下几种类型^[27]：

1. 由儿茶素氧化引起的 β -胡萝卜素等氧化、降解，生成 β -ionone 及相关结构的香气化合物

Sanderson 发现，首先儿茶素在多酚氧化酶催化下被氧化成氧化型儿茶素，这种氧化型儿茶素继续与其它儿茶素缩合便产生茶黄素以及进一步形成茶红素等。同时，氧化型儿茶素也作用于茶叶中的 β -胡萝卜素，使其降解为 β -ionone。作用于其他结构的胡萝卜素便产生相应的酮类香气化合物。

2. 脂肪酸的过氧化及降解等生成六个碳的醇、醛类香气化合物

在红茶萎凋和发酵中，细胞壁的脂质明显降低，其中不饱和脂肪酸如亚油酸、亚麻酸降低尤其显著。烟中等的研究揭示亚麻酸在酶作用下过氧化并降解为 (*Z*)-3-hexenal，后者异构化为 (*E*)-2-hexenal 或在醇脱氢酶作用下还原为 (*Z*)-3-hexenol。

3. 氨基酸脱羧和氧化产生相应的挥发性的醛类化合物

在茶叶加工中由于加热和氧化作用，一部分氨基酸会发生这种反应，如甘氨酸生成 formaldehyde，丙氨酸生成 acetaldehyde，缬氨酸生成 isobutyl aldehyde，亮氨酸生成 isopentyl aldehyde，异亮氨酸生成 2-methyl butaldehyde，蛋氨酸生成 3-methylthiopropionaldehyde，苯丙氨酸生成 phenylacetaldehyde 等等。

4. 氨基酸和糖类、儿茶素在热作用下产生香气成分

原利男等将茶叶的主要氨基酸——茶氨酸、谷氨酸、天冬氨酸、精氨酸、丝氨酸、和葡萄糖、木糖以及儿茶素按一定组合在绿茶的烘干条件下加热处理，产生了 furan、pyrrole、pyrazines、phenol 及这几种成分的甲基、乙基、羟基、醛基、乙酰基衍生物和乙酸等。

5. 糖苷水解机理

Takeo T. 在 1980 年首次将去除挥发物的蒸青茶鲜叶匀浆物在 40℃ 下培养 30min 后发现大量的香气物质芳樟醇和香叶醇产生，当加入 β -葡萄糖苷酶的抑制剂 Hg^{+} 及特异性抑制剂葡萄糖酸-1,4-内酯后，芳樟醇和香叶醇的生成受阻，因此推测茶叶中芳樟醇和香叶醇的形成与内源 β -葡萄糖苷酶有关；随后，Takeo T.

在 1985 年研究茶新梢中己烯醛形成的酶系时发现, 受机械损伤的茶新梢中所生成的单萜烯醇类化合物是由非挥发性的 β -葡萄糖苷水解形成的, 并认为这些葡萄糖苷是通过甲羟基途径合成后积累于鲜叶中的^[28]。Sakata K. 等在 1993 年将茶鲜叶粗酶提取物进行纯化, 得到了 β -D-葡萄糖苷酶和 β -D-半乳糖苷酶, 首次确证了参与香气释放的 β -葡萄糖苷酶在茶叶中的存在^[29]。

郭雯飞等于 1993 年在研究乌龙茶香气形成机理时, 从水仙茶鲜叶中分离并鉴定出香叶醇的前驱体为香叶基- β -樱草糖苷, 这是首次报道从茶叶中发现具有双糖苷形式的香气前体^[30]。在此研究基础上, 郭雯飞等在 1994 年又相继从水仙茶和毛蟹茶鲜叶中分离、鉴定出芳樟醇、2-苯乙醇、苯甲醇的前体均为 β -樱草糖苷^[31]。2000 年王冬梅等分别从红茶、绿茶、乌龙茶中分离纯化得到 β -D-吡喃葡萄糖苷、 β -樱草糖苷、阿拉伯糖苷等 26 种糖苷, 配基有: 香叶醇、芳樟醇、芳樟醇氧化物等单萜烯醇类; 苯甲醇、2-苯乙醇等芳香族醇类; 水杨酸甲酯等酯类; (Z)-3-己烯醇等脂肪族醇类, 并且发现在绿茶、乌龙茶和红茶的成品茶中樱草糖苷的量大于葡萄糖苷^[32]。这些香气前体的分离和鉴定, 解释了茶叶中为数众多的醇类香气特别是具有花果香的萜烯醇类和芳香族醇类香气的生成机理。

研究表明茶叶中香气化合物的生成有多种途经。如 C_6 醛和醇可以经过氧化及降解作用而生成, 也可以经糖苷水解而产生; linalool oxides 可能由 linalool 氧化而来, 也可以直接从糖苷水解而成; benzyl alcohol 既可以由葡萄糖苷水解产生, 也可以由樱草糖苷水解生成。

1.2.3 茶叶香气的提取方法

香气研究的发展除了受惠于现代精密仪器及检测手段的迅速发展以外, 还依赖于茶叶香气提取技术的发展。茶叶香气的提取富集是进行分离检测的基础, 而且茶叶成分有复杂、易挥发、不稳定的特点。对于生物样品来说, 好的提取方法应该满足以下三点要求: 1. 提取尽可能多的成分, 尤其是一些痕量组份; 2. 各组份的相对含量尽可能与样品内的真实值一致; 3. 提取过程中各组份不会发生化学变化而变质, 这就要求采用一些特殊的提取技术。目前, 植物精油的提取方法大致有以下几种: 传统方法: 机溶剂浸提、蒸馏、压榨法等; 新方法: 微波辅助萃取(MAE)、冷冻干燥技术^[33-34]、超临界 CO_2 萃取(SC- CO_2)、连续亚临

界水萃取(CSWE)等。

(一): 传统方法

1. 溶剂浸提

是用挥发性有机溶剂将植物原料中的某些成分提取出来。此过程主要是液固萃取过程，有纯有机溶剂提取，还有混合有机溶剂提取，缺点是有毒、溶剂残留、效率低，耗时长等。

2. 压榨法

是将原料粉碎压榨，挤出植物组织中的挥发油，静置分层或用离心机分出油层，然后精制。由于室温操作，可以保持挥发油原有香味，质量好。

3. 水蒸汽蒸馏

是目前应用最广泛的一种方法，适用于挥发性的、水中溶解度不大的成分的提取。设备、操作简单，成本低。但由于操作温度较高，会引起精油中热敏性化合物的热分解和易水解成分的水解，所提取的精油必须出去残留水分，延长产品的保质期。

4. 同时蒸馏萃取(SDE)

该法是目前应用最为广泛的方法，是将水蒸气蒸馏与有机溶剂萃取合二为一的方法^[35]。茶样溶液与萃取溶剂同时加热，进行连续多次萃取香气物质。采用 SDE 法提取的香气成分：醇类>碳氢类>酮类>酚类>酯类>酸类>醛类。这种方法的优点是：需样量少，操作简化；可获得较高的香气总量和较多的香气种类^[36]。缺点是：所获香精油感观上与茶样香气特征差别较大。SDE 方法提取绿茶香气后，茶汤香气低淡，水闷气较重，已没有原茶的风味；汤色绿黄，色泽较深，滋味较苦涩，水闷味较重。

5. 固相微萃取法

该法是一种新的采集技术，它通过吸附/脱附技术，富集样品中的挥发性成分，目前主要应用于食品和植物香气分析中^[37]。优点：在该方法中分析样被直

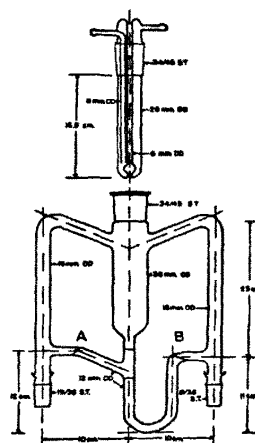


图 1.5: 同时蒸馏萃取装置

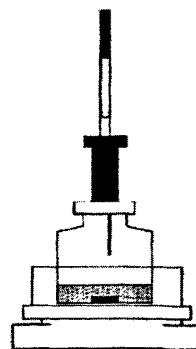


图 1.6 固相微萃取装置

接吸附到涂有固定相的石英纤维外表面，不需用溶剂，所需样品量少，样品前处理简单，操作方便，大大缩短了样品的处理周期。缺点：由于固定相对不同物质的吸附能力不同，不能完全反应样品中的实际香气组分。

(二): 新方法

1. 微波辅助萃取(MAE)

微波辅助萃取是近几年发展的从天然物中提取香精油的一种方法，耗时短，效率高。

2. 冷冻干燥技术^[34]

采用先进的真空冷冻干燥技术，在-30℃左右的低温条件下，利用冰晶升华原理，在高真空环境下，将已冻结物料的水分不经过冰的融化直接从固态升华为水蒸汽脱水，保护芳香物质。工艺流程：芳香物料→粉碎→真空冷冻干燥→萃取芳香油

3. 超临界 CO₂ 萃取(SFE)

超临界状态的 CO₂ 气流流过天然香味物质时带走大量的香气物质，减压后被溶解的香气从气相中分离出来。优点：可在较温和条件下低温萃取，避免热敏性物质的降解，提取的精油物质更接近天然。

4. 连续亚临界水萃取^[33]

由于亚临界水类似于有机溶剂，这为它的应用开辟了一个新领域。CSWE法的优点是无毒性溶剂残留，经济节省，无需原料的预干燥处理，但水的活性可能损坏萃取器，且不适用于热敏性物质。

1.3 白茶简介

白茶是我国传统的六大茶类之一。主产于福建的福鼎、政和、建阳、松溪等县。因制法独特，不炒不揉，成茶外表满披白毫，色泽银白灰绿，故称“白茶”。白茶现主销香港、德国、日本、荷兰、法国、澳门、印尼，新加坡、马来西亚、瑞士等国家和地区，其中政和、松溪等地生产的白茶销区以香港等东南亚为主，福鼎等地生产的白茶以欧洲为主销市场。

白茶素为茶中珍品，历史悠久，白茶生产已有 200 年左右的历史，最早是由福鼎县首创的。采用单芽为原料按白茶加工工艺加工而成的，称之为白毫银

针；采用福鼎大白茶、福鼎大毫茶，政和大白，福安大白茶等茶树品种的一芽一二叶，按白茶加工工艺加工而成的白牡丹或新白茶；采用菜茶的一芽一二叶，加工而成的为贡眉、寿眉。

白茶的制作工艺，一般分为萎凋和干燥两道工序，而其关键是在于萎凋。萎凋分为室内萎凋和室外日光萎凋两种。要根据气候灵活掌握，以春秋晴天或夏季不闷热的晴朗天气，采取室内萎凋或复式萎凋为佳。其精制工艺是在剔除梗、片、蜡叶、红张、暗张之后，以文火进行烘焙至足干，只宜以火香衬托茶香，待水分含量为4%-5%时，趁热装箱。白茶制法的特点是既不破坏酶的活性，又不促进氧化作用，且保持毫香显现，汤味鲜爽。

白茶最主要的特点是毫色银白，素有“绿妆素裹”之美感，且芽头肥壮，汤色黄亮，滋味鲜醇，叶底嫩匀。冲泡后品尝，滋味鲜醇可口，还能起药理作用。中医药理证明，白茶性清凉，具有退热降火之功效，海外侨胞往往将银针茶视为不可多得的珍品。尤其是白毫银针，全是披满白色茸毛的芽尖，形状挺直如针，在众多的茶叶中，它是外形最优美者之一，令人喜爱。汤色浅黄，鲜醇爽口，饮后令人回味无穷。

和绿茶、红茶相比，白茶中茶多酚的含量较高，它是天然的抗氧化剂，可以起到提高免疫力和保护心血管等作用。白茶中还有人体所必需的活性酶，可以促进脂肪分解代谢，促进血糖平衡。此外，白茶中含有多种氨基酸，具有退热、祛暑、解毒的功效，杀菌效果好于绿茶。常饮白茶，有利于口腔的清洁与健康^[38]。白茶是我国的特产，其药用价值很早就被人们认识。由于其奇异制法，吸热比其它任何茶类都差，是最阴冷性的饮料，具有健胃提神，祛湿退热之功效，是一种治热症的良药。在我国华北及福建产地被广泛视为治疗养护麻疹患者的良药。故清代名人周亮工在《闽小记》中载：“白毫银针，产太姥山鸿雪洞，其性寒，功同犀角，是治麻疹之圣药”。港澳地区及东南亚各国居民均酷爱饮用白茶，作为一种治热症的良药，其陈茶的治病功效比新茶更佳。

1.4 碧螺珍珠茶简介

碧螺春茶树是洞庭东山农民的“摇钱树”，以往，茶农一年一般只采摘两茬茶叶，三月中旬至四月中旬左右采摘名贵的洞庭碧螺春茶，四月底之前采摘

炒青，剩下的老枝老叶修剪晒干后只能当柴烧或者索性扔掉，茶叶上市季节性强、周期短暂。碧螺珍珠茶是洞庭碧螺春绿茶的产地苏州创制的一种新茶，它是用碧螺春茶树上驻芽的三叶，借鉴乌龙茶的加工工艺制出的外形酷似铁观音的茶。这种新茶制成后卷曲如珠，与铁观音的外形相似，因此取名碧螺珍珠。

碧螺珍珠最大的特点是浓、香，滋味和香气均有乌龙茶的特征，同时也有本身的特点，是乌龙茶原来产区以外的一种新型乌龙茶。浓香的特点主要由炒制的工艺决定的，铁观音、台湾高山茶一般采用高温发酵，但是由于碧螺春茶叶叶片薄、香气浓，更适合采用低温的方法发酵。经低温发酵后的青叶要放入竹制的摇青机均匀散湿，二次发酵后再进入杀青机烘炒，最后将炒好的茶叶压制、定型，烘干，就做成了外形类似乌龙茶的碧螺珍珠茶。但由于茶树品种、生长环境和加工季节的不同，碧螺珍珠又与传统的乌龙茶在香气组成上有一些区别。

参考文献

- [1]陈宗懋主编. 中国茶经[M]. 上海文化出版社: 上海, 2001: 116-122.
- [2]黄善香. 茶叶分类研究新进展[J]. 中国茶叶加工. 1993, (1): 39-39, 43.
- [3]吴有军. 茶叶成分及功效浅述[J]. 农牧产品开发. 1997, (10): 8-11.
- [4]骆少君主编. 饮茶与健康[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 24-26.
- [5]钟萝主编. 茶叶质量检验技术手册[M]. 国家茶叶质量监督检验中心, 1991: -4.
- [6]宿迷菊, 王岳飞, 骆耀平, 杨贤强. 茶多酚抗炎作用研究进展[J]. 茶叶. 2006, 32(1): 10-13.
- [7]阮宇成. 茶叶保健研究的回顾[J]. 茶叶. 1998, 24(2): 70-72.
- [8]阮宇成. 漫谈茶叶的保健作用与抗癌研究[J]. 茶叶. 2001, 27(4): 40-42.
- [9]陈鹤立. 高效液相色谱法测定茶叶中茶多酚及咖啡碱含量[J]. 福建医药杂志. 2006, 28(1): 80-81.
- [10]罗健, 蓝红梅. 薄层扫描法测定茶叶中咖啡碱含量[J]. 广东药学院学报. 1995, 11(3): 183-184.
- [11]陈悦娇, 马应丹, 何志烽. 茶叶中游离氨基酸含量的荧光光度法测定[J]. 食品研究与开发. 2003, 24(3): 80-82.

- [12] 骆少君主编. 饮茶与健康[M]. 北京: 中国农业出版社. 2003
- [13] 徐立恒, 吕进, 林敏, 孙耀国. 茶叶中 3 类主要组分的近红外光谱分析作为茶叶质量的快速评定方法[J]. 理化检验: 化学分册, 2006, 42(5): 334-336.
- [14] Albanell E, Cacers P, Caja G, et al. Determination of Fat, Protein and Total Solids in Ovine Milk by Near-Infrared Spectroscopy[J]. Journal of AOAC International, 1999, 82: 753-758.
- [15] Burks C S, Dowell F E, Xie F. Measuring Fig Quality Using Near-Infrared Spectroscopy[J]. Journal of Stored Products Research, 2000, 36: 289-296.
- [16] 王家俊. FT-NIR 光谱分析技术测定烟草中总氮、总糖和烟碱[J]. 光谱实验室, 2003, 20(2): 181-184.
- [17] 韩梅, 张义蓉. 茶水浸出物中咖啡碱的分析方法探讨[J]. 西南农业学报. 2004, 17(3): 371-373.
- [18] 郭升平. 高效液相色谱法测定茶叶中氨基酸的研究[J]. 色谱. 1996, 14(6): 464-466.
- [19] 赵升皓. 氨基酸的高效液相色谱分析[J]. 色谱. 1994(1): 20-24.
- [20] 吕连梅, 董尚胜. 茶叶香气的研究进展[J]. 茶叶. 2002, 28(4): 181-184.
- [21] 王欢, 张振民. 不同因素对茶叶香气的影响[J]. 现代商检科技. 1998, 8(1): 57-59.
- [22] 骆少君主编. 饮茶与健康[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: -57
- [23] Tei Yamanishi. Flavor of tea[J]. Food Reviews International. 1995, 11(3): 477-525.
- [24] 张超, 卢艳等. 茶叶香气成分以及香气形成的机理研究进展[J]. 福建茶叶. 2005, (3): 17-19.
- [25] 胡海涛、苗爱清. 乌龙茶香气组分及加工中变化研究进展[J]. 广东农业科学. 2002, (6): 38-41.
- [26] 梁晓岚等, 乌龙茶香气生成机理初探[J]. 广州农业科学. 1996(4): 22-24.
- [27] 郭雯飞. 茶叶生成机理的研究[J]. 中国茶叶加工. 1996 (4): 34-37.
- [28] 夏涛, 童启庆. 茶叶香气前驱体研究进展[J]. 茶叶. 1996, 22(1): 17-19.
- [29] 赵芹, 童启庆. 茶叶香气水解酶研究动态[J]. 茶叶. 1999, (1): 5-7.
- [30] Wenfei Guo, Kanzo Sakata, Naoharu Watanabe, et al. Geranyl 6-O-β-D-xylopyranosyl-β-D-glucopyranoside isolated as an aroma precursor from tea leaves for oolong tea[J]. Phytochemistry. 1993, 33(6): 1373-1375.
- [31] Wenfei Guo, Hosoi R., Kanzo Sakata, et al. (S)-linalyl, 2-phenylethyl, and benzyl disaccharide glycodides isolated as aroma precursors from oolong tea leaves[J]. Bioscience Biotechnology

- and Biochemistry, 1994, 58: 1532-1534.
- [32] Dongmei Wang, Takako Yoshimura, Kikue Kubota, et al. Analysis of glycosidically bound aroma precursors in tea leaves. 1. Qualitative and quantitative analyses of glycodides with aglycons as aroma compounds[J]. Journal of Agriculture Food Chemistry. 2000, 48(11): 5411-5418.
- [33] 赵华, 张金生, 李丽华. 植物精油提取技术的研究进展[J]. 辽宁石油化工大学学报. 2006, 26(4): 137-140.
- [34] 王岚. 天然植物香精油的开发利用[J]. 中国油脂. 2003, 28(12): 86-89.
- [35] 李拥军, 施兆朋. 柱吸附法和 SDE 法提取茶叶香气的研究[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版). 2001, 27 (4) : 295-299.
- [36] 朱旗, 施兆鹏, 任春梅. 绿茶香气不同提取方法的研究[J]. 茶叶科学. 2001, 21(1): 38-43.
- [37] Deng C., Song G., Hu Y. Application of HS-SPME and GC-MS to characterization of volatile compounds emitted from Osmanthus flowers[J]. Annali di Chimica. 2004; 94: 921-927.
- [38] 冯文武. 经常喝茶 防病治病[J]. 糖尿病天地. 2006, (1): 49-49.

第二章 各大茶类中茶多酚、氨基酸含量的测定

有实验研究表明茶叶的形状、大小、种类^[1]、溶剂的 pH 值和种类^[2]、冲泡次数和加酶^[3]、不同加工方法对叶片组织结构甚至细胞结构的挤压、切碎、磨擦等外力作用程度不同对茶叶的可溶性物质的浸出都有影响，根据我们对茶叶品质成分的研究，茶叶中的各种成分溶解到茶汤中是一种化学平衡，这种平衡也与温度有关。各种成分由于其溶出的平衡与温度的关系不同，在不同温度下其表现有所不同，即在不同温度下茶汤中各种成分的组成有所不同。

随着人们生活的水平的提高，饮食越来越丰富多样。现在对茶的要求不仅是在风味上，更重要的是在健康功能上。因此怎样冲泡茶叶，得到健康功能和风味俱佳的茶汤饮料，便成为需要解决的课题。到目前还缺乏这方面的报道，尤其是关于用冷水冲泡茶叶的文献还没有。

根据国内外的经验可以推测，在不同的温度下泡茶应该各有特点。为了了解冲泡条件对茶叶成分的影响，我们进行了室温和 60℃ 条件下茶多酚和氨基酸含量的测定。

2.1 样品

云韵一级西湖龙井 05，云韵一级西湖龙井 06，龙坞五级西湖龙井，特二黄山毛峰，三级毛峰，武夷高山绿茶，有机绿茶，有机翠芽，（北斗）大红袍，水仙，一级铁观音，精品铁观音（一级），祁红礼茶，祁红五级，茉莉银毫，茉莉花茶特级，白牡丹，普洱茶，陈年普洱茶，藏茶金尖，藏茶康砖，茯砖，陈年七子饼。样品均研磨碎，称取 1g 样品。

2.2 主要试剂^[1]和仪器设备

1/15mol/L 的磷酸氢二钠溶液：称取磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)11.876g，加水溶解并稀释至 1L。

1/15mol/L 的磷酸二氢钾溶液：称取 110℃ 烘干两小时的磷酸二氢钾(KH_2PO_4)9.078g，加水溶解并稀释至 1L。

pH 7.5 磷酸盐缓冲溶液：1/15 mol/L 的磷酸氢二钠溶液 85 ml 与 1/15 mol/L 磷酸二氢钾溶液约 15 ml 均匀混合，在酸度计测量下调节至 pH 值为 7.0。

pH 8.0 磷酸盐缓冲溶液：1/15 mol/L 的磷酸氢二钠溶液 95 ml 与 1/15 mol/L 磷酸二氢钾溶液约 5 ml 均匀混合，在酸度计测量下调节至 pH 值为 8.0。

酒石酸亚铁溶液：称取硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 1g，酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 5g，加水溶解定量到 1L。

2% 茚三酮溶液：称取茚三酮 2g，加 50ml 水和 80mg 氯化亚锡，搅拌均匀，放在暗处静置一夜，过滤后加水定量至 100ml。

DKS-12 电热恒温水浴锅 上海市沈荡中新电器厂

DZF-6021 型真空干燥箱 上海精宏实验设备有限公司

722 型可见分光光度计 上海华谱仪器厂

移液枪：1ml

分析天平：感量 0.001g

容量瓶：25ml

锥形瓶：500ml

2.3 茶多酚(TP)总量的测定

采用酒石酸亚铁比色法^[2]。在 pH7.5 的条件下，酒石酸亚铁与茶多酚类物质形成兰黑色络合物，在波长 540nm 处出现最大吸收。可用分光光度计定量。

样品测定：准确吸取试液 1ml、蒸馏水 4ml、酒石酸亚铁溶液 5ml，充分混合，再加 pH7.5 的磷酸盐缓冲液定容到 25ml。测定 540nm 的吸光度。计算公式：

$$\text{茶多酚}(\%) = A \times 1.957 \times 2 \times L_1 \times 100 / 1000 \times L_2 \times M \times m$$

L_1 : 试液总量, ml

L_2 : 测定时的用液量, ml

M: 试样的总量, g

m: 试样干物质含量百分率, %

A: 测定试液的吸光度

1.957-用 10mm 比色杯，当吸光度等于 0.5 时，每毫升茶汤中含茶多酚相当于 1.957mg。

2.4 氨基酸(AA)总量的测定

采用水合茚三酮比色法^[3]。氨基酸在 pH8.0 的条件下与茚三酮共热, 形成紫色络合物, 在波长 570nm 处出现最大吸收。可用分光光度计定量。

样品测定: 准确吸取试液 1ml、pH8.0 的磷酸盐缓冲液 0.5ml、0.5ml 2% 茚三酮溶液, 充分混合后在沸水浴中加热 15min。冷却后加水定量至 25ml。放置 10min 后, 测定 570nm 的吸光度。

比色(比色皿 5mm, 波长 570nm): 以试剂空白溶液作对照, 测定吸光度为 A。
计算公式:

$$\text{氨基酸}\% = A \times 0.57 \times \text{供试液总量} \times 100 / 1000 \times \text{吸取液量}$$

0.57: 用不同浓度配置的氨基酸, 按上述操作测得的光密度等于 1.0 时, 每毫升供试液相当于含茶氨酸 0.57mg。

2.5 结果与讨论

室温下各时间茶多酚和氨基酸的百分含量见表 2.1 和图 2.1-2.23。

60℃下各时间茶多酚和氨基酸的百分含量见表 2.2 和图 2.24-2.46。

图中接近原点的点是为了画出曲线加上的, 理论上时间为零分时百分含量均应该为零。

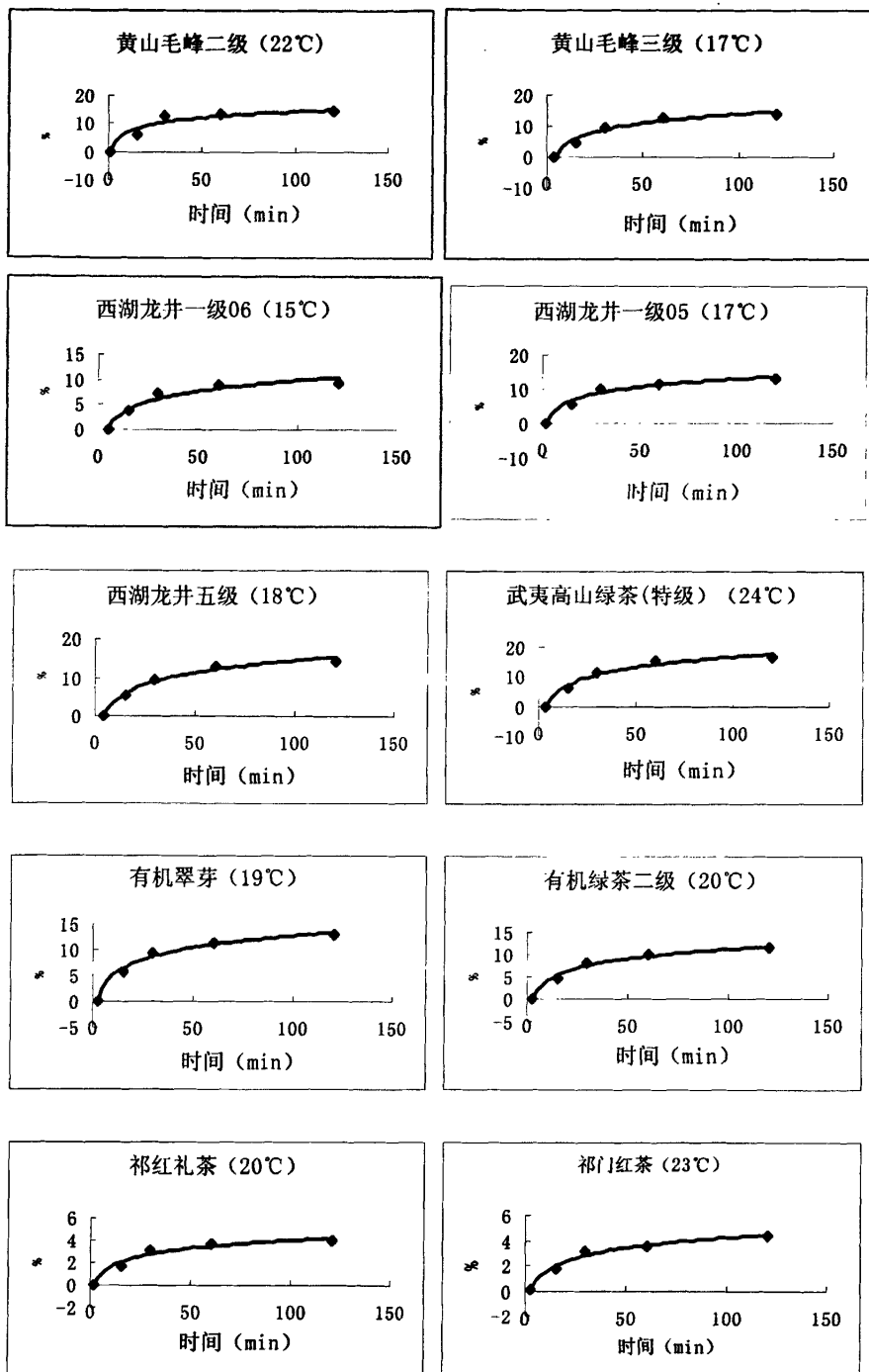
表 2.1 在室温下不同时间各大茶类的茶多酚和氨基酸的含量

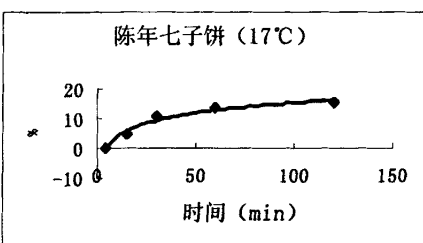
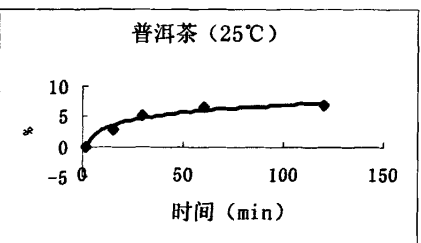
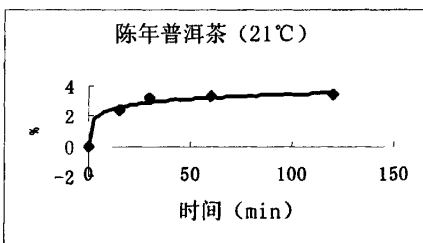
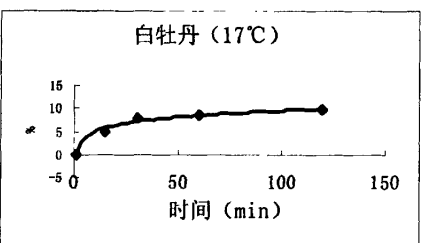
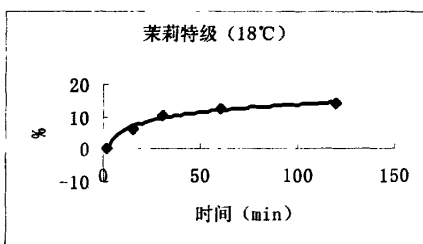
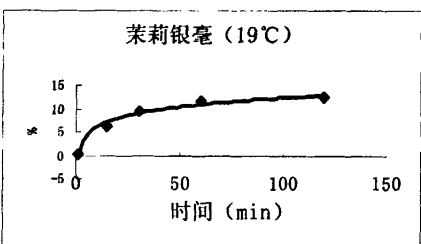
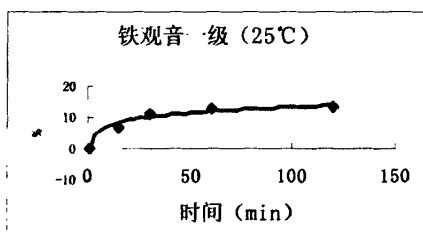
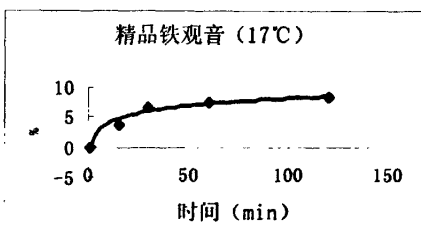
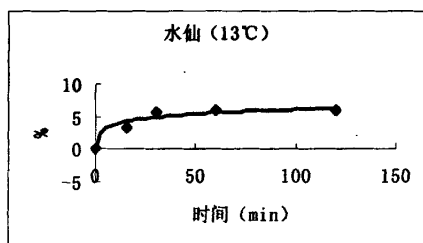
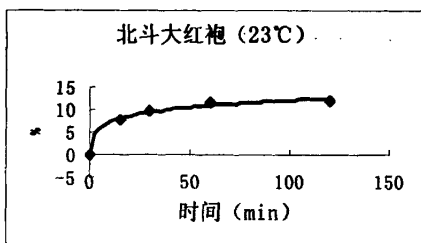
茶名	温度 (°C)	T(%)				A(%)			
		15min	30min	60min	120min	15min	30min	60min	120min
黄山毛峰二级	22	6.06	12.6	13.22	14.3	2.85	4.93	5	5.25
黄山毛峰三级	17	4.52	9.35	13.02	13.8	1.37	3.1	3.38	3.33
西湖龙井一级 06	15	3.66	7.19	8.85	9.27	1.24	2.72	2.89	2.96
西湖龙井一级 05	17	5.74	9.89	11.52	13.3	2.6	3.98	4.17	4.22
西湖龙井五级	18	5.48	9.5	12.92	14.4	1.36	2.55	2.77	2.64
武夷高山绿茶	24	6.34	11.4	15.19	16.7	1.96	3.25	3.29	3.22
有机翠芽	19	5.78	9.24	11.27	13.2	2.53	4.7	4.91	4.4
有机绿茶二级	20	4.74	8.01	9.82	11.5	1.38	3.07	3.15	3.18
祁红礼茶	20	1.65	3.14	3.64	4	0.88	2.12	2.27	2.39
祁门红茶	23	1.79	3.05	3.53	4.4	0.56	1.26	1.43	1.55
北斗大红袍	23	7.53	9.72	11.51	12	0.65	0.79	0.83	0.84
水仙	13	3.32	5.84	5.91	5.98	0.28	0.46	0.47	0.49
精品铁观音	17	3.72	6.58	7.53	8.36	0.55	0.84	0.91	0.96
铁观音一级	25	6.65	11.1	12.64	13.6	0.84	1.19	1.25	1.18
茉莉银毫	19	6.07	9.52	11.68	12.4	1.1	2.59	2.83	2.78
茉莉特级	18	6.21	10.2	12.55	14	1.67	2.63	2.81	2.88
白牡丹	17	4.93	7.88	8.61	9.67	1.8	2.5	2.55	2.48
陈年普洱茶	21	2.4	3.14	3.26	3.42	0.16	0.28	0.33	0.32
普洱茶	25	2.66	5.04	6.53	6.9	0.2	0.4	0.52	0.48
陈年七子饼	17	4.57	10.5	13.35	15.5	0.39	1.14	1.37	1.36
茯砖	20	1.38	1.99	2.1	2.39	0.1	0.14	0.16	0.17
康砖	21	1.77	2.74	3.03	3.46	0.2	0.29	0.31	0.34
金尖藏茶	23	1.93	3.05	3.52	3.96	0.17	0.32	0.36	0.41

表 2.2 在 60℃时不同时间各大茶类茶多酚和氨基酸的含量

茶名	T(%)				A(%)			
	15min	30min	60min	120min	15min	30min	60min	120min
黄山毛峰二级	13.48	20.25	20.8	20.2	4.25	4.89	4.63	4.34
黄山毛峰三级	10.3	18.36	19.1	19.94	2.67	3.18	2.93	2.99
西湖龙井一级 06	13.96	22	24	24.62	3.49	3.97	4.12	4.28
西湖龙井一级 05	13.23	19.85	22.9	24.03	2.83	3.54	3.88	4.09
西湖龙井五级	14.42	21.22	21.7	20.52	2.57	2.94	2.67	2.51
武夷高山绿茶	9.09	18.56	21.4	23.34	2.92	3.65	3.7	4.14
有机翠芽	9.61	17.17	19.4	19.73	3.72	4.72	4.72	4.76
有机绿茶二级	10.3	16.49	18.5	19.12	3.24	3.68	3.43	3.46
祁红五级	3.49	6.04	6.49	7.18	1.21	1.46	1.42	1.46
祁红礼茶	3.83	6.77	7.95	8.7	1.66	2.23	2.37	2.46
北斗大红袍	10.27	13.99	14.9	15.18	0.66	0.77	0.73	0.73
水仙	9.44	13.33	14.1	14.68	0.59	0.68	0.66	0.66
精品铁观音	8.22	12.34	12.9	13.06	0.84	0.98	0.94	0.93
一级铁观音	9.89	15	15.8	15.41	1.01	1.2	1.23	1.08
白牡丹	11.24	13.51	13.2	12.9	2.6	2.77	2.58	2.49
茉莉特级	8.96	18.84	22.5	22.37	2.04	2.77	2.74	2.61
茉莉银毫	9.17	19.89	21.5	21.69	2.18	3.07	2.95	2.88
陈年普洱茶	3.35	5.05	5.13	5.01	0.32	0.46	0.44	0.44
普洱茶	5.37	7.74	7.9	7.74	0.45	0.58	0.56	0.53
陈年七子饼	13.42	22.28	22.9	21.9	1.26	1.46	1.38	1.27
茯砖	2.66	3.66	3.74	3.75	0.18	0.22	0.21	0.19
康砖	3.55	4.92	4.92	4.91	0.36	0.39	0.39	0.34
金尖藏茶	3.42	4.82	4.95	4.89	0.36	0.45	0.42	0.38

图 1 室温下不同时间各大茶类茶多酚含量曲线





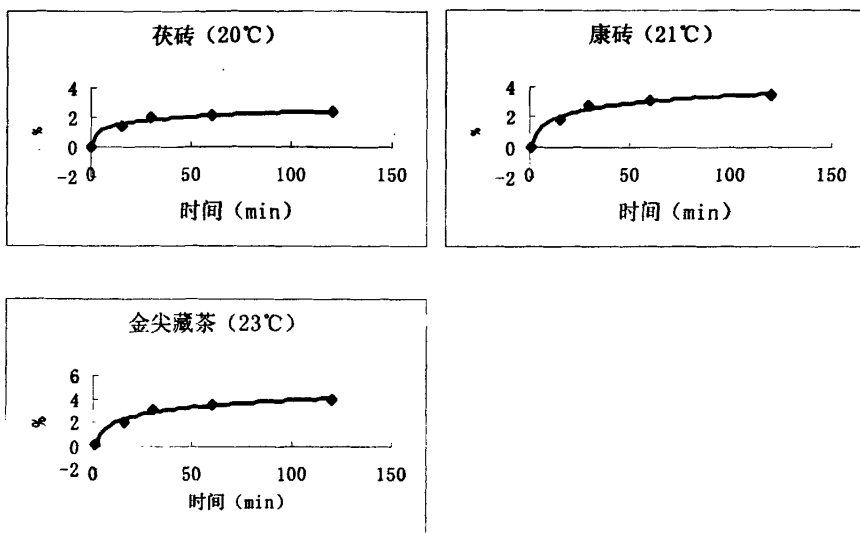
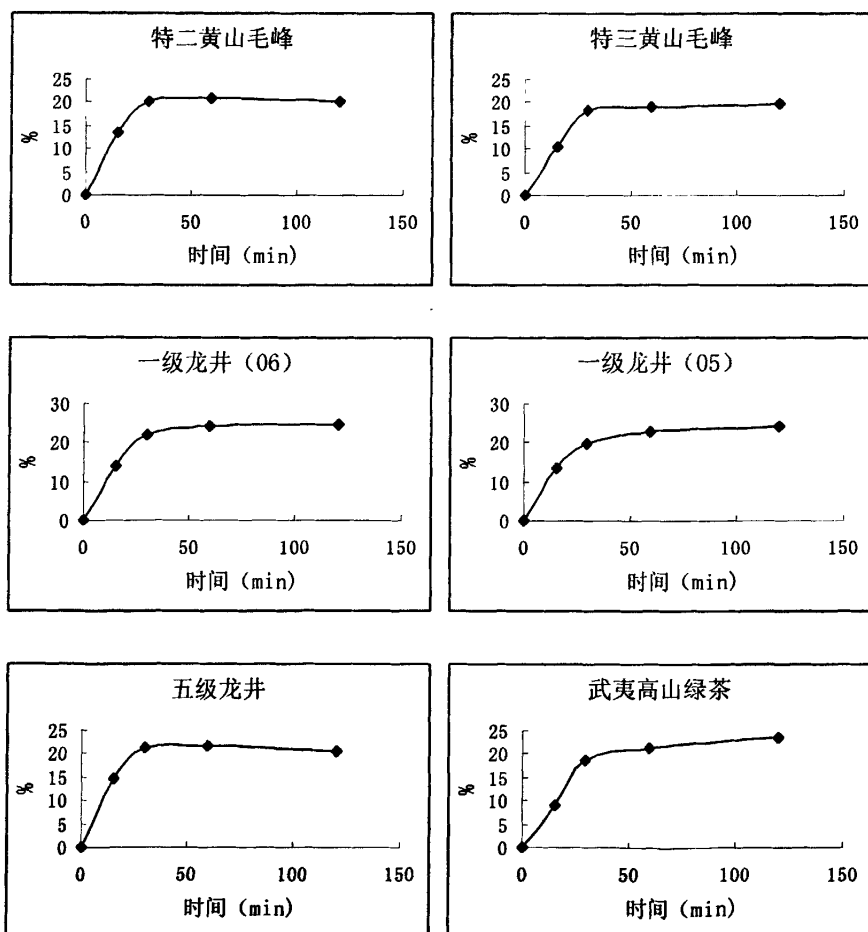
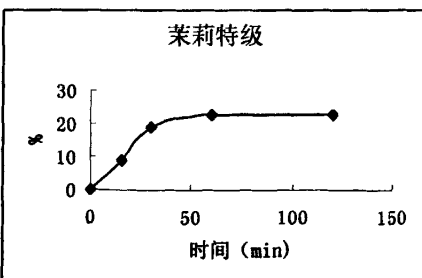
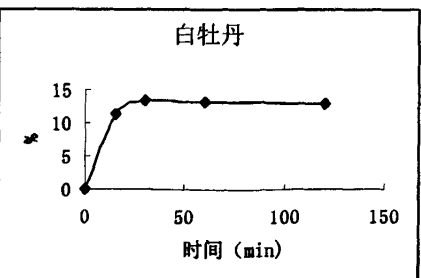
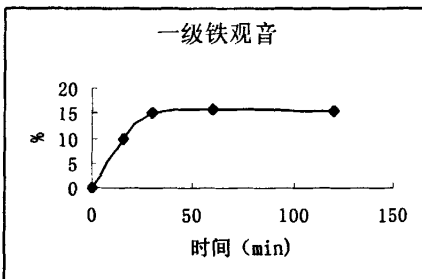
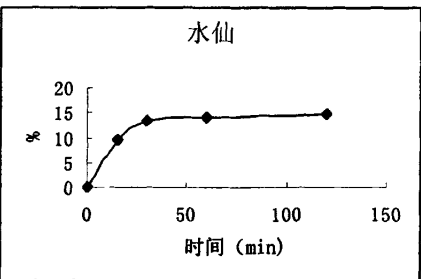
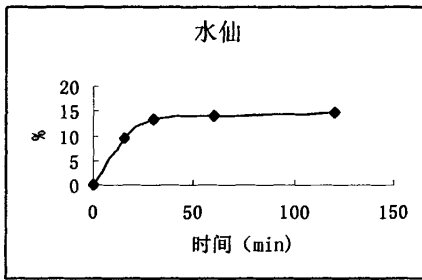
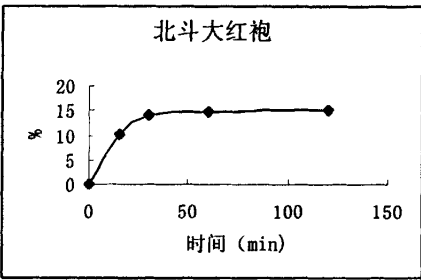
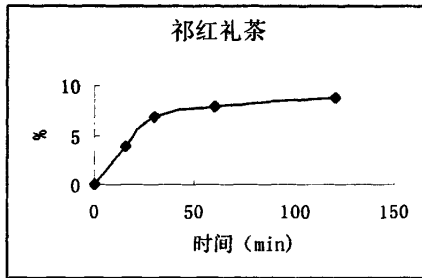
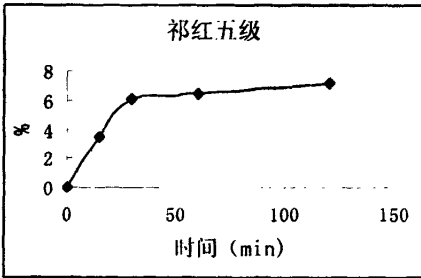
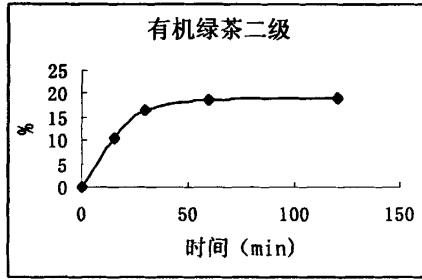
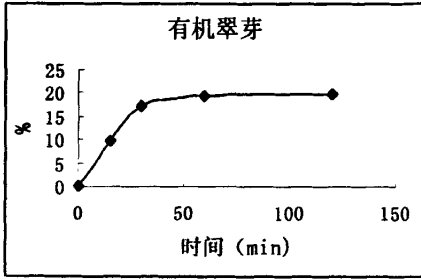


图 2.2 在 60°C 时不同时间各大茶类茶多酚含量曲线





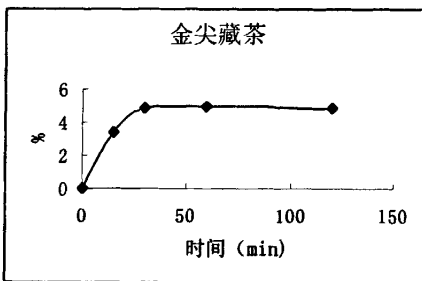
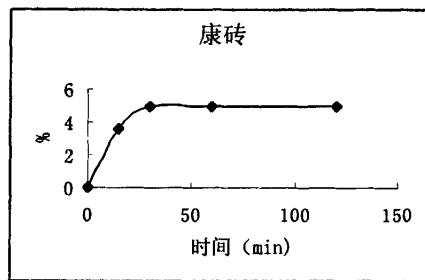
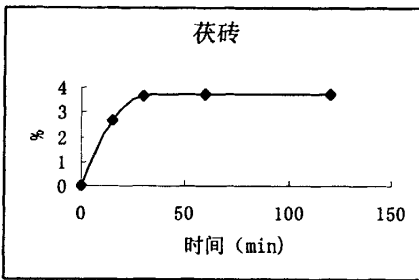
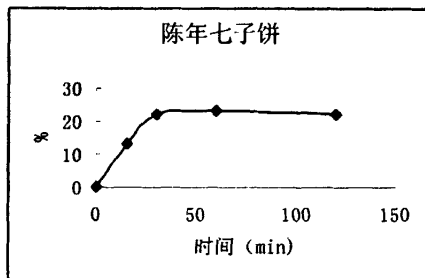
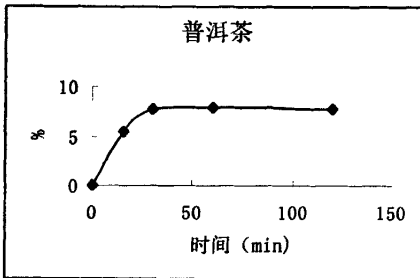
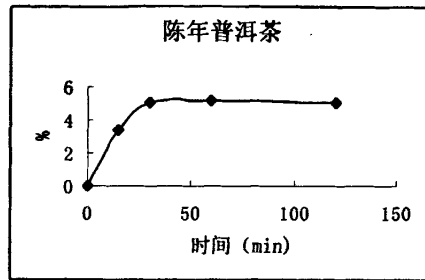
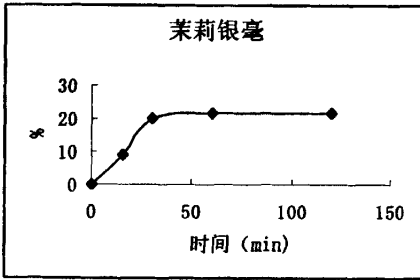
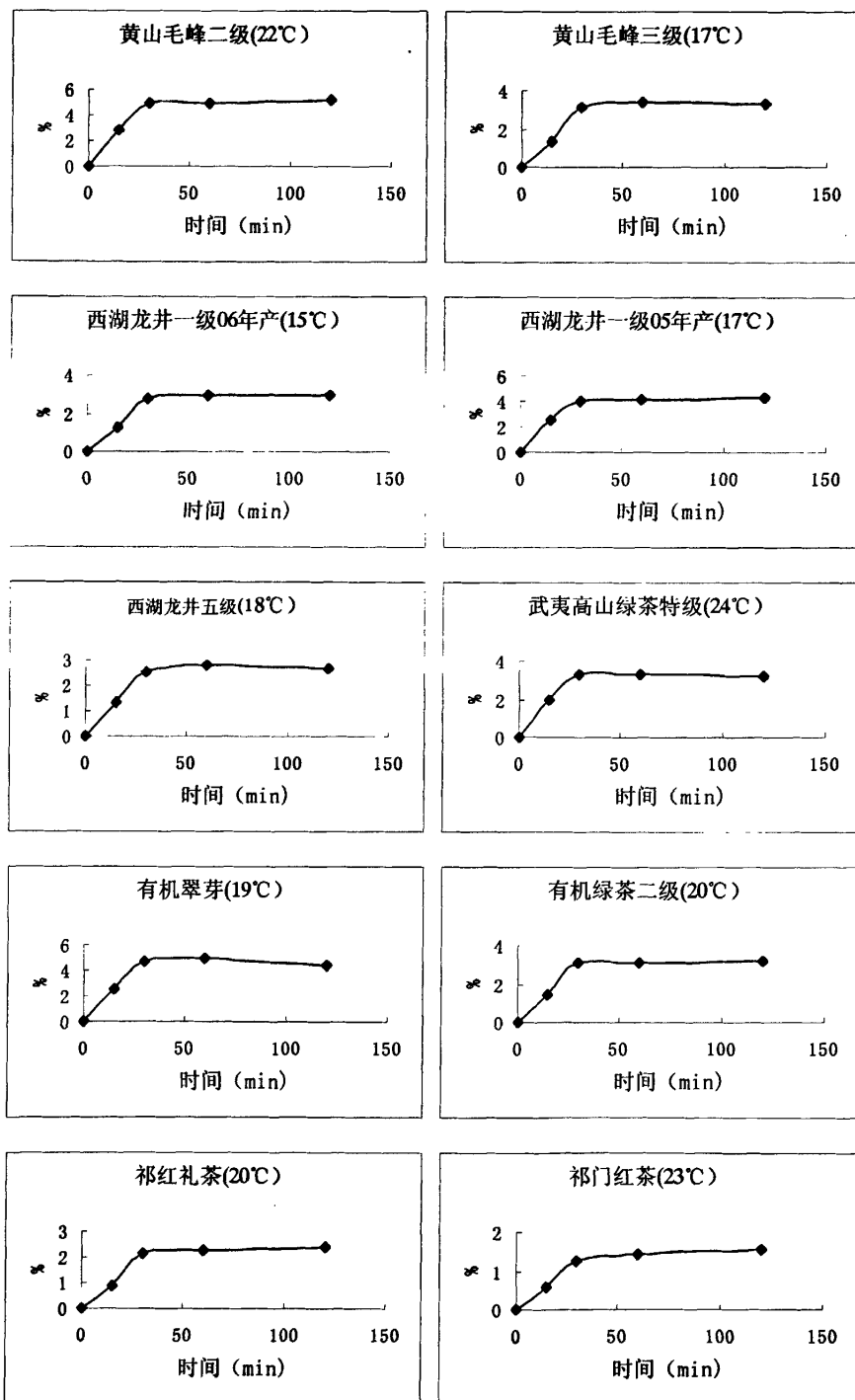
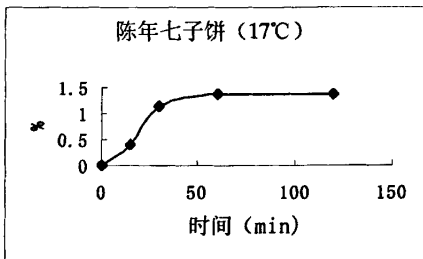
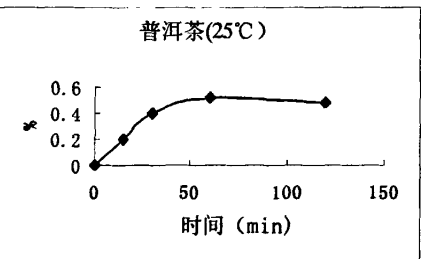
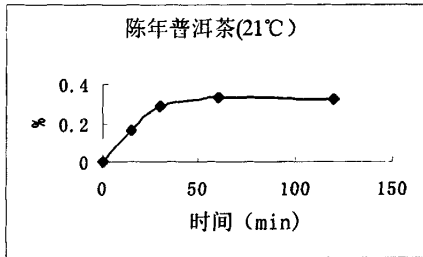
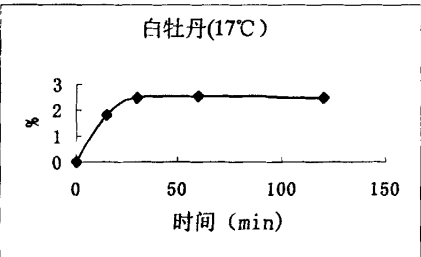
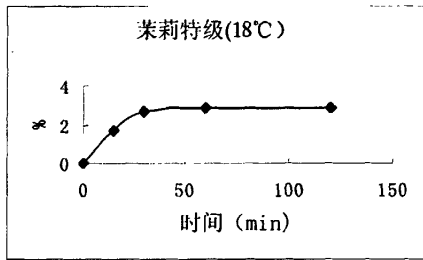
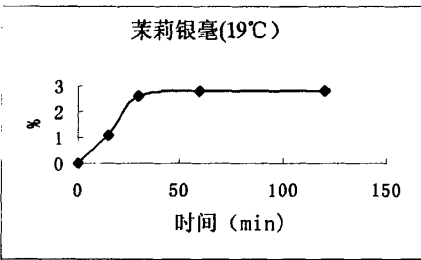
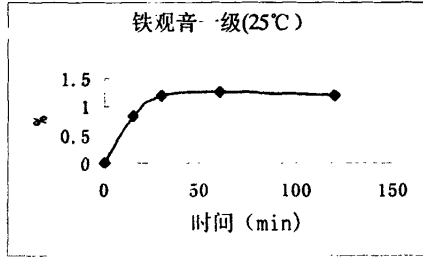
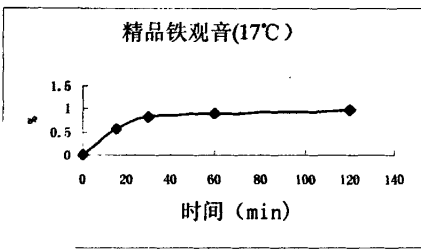
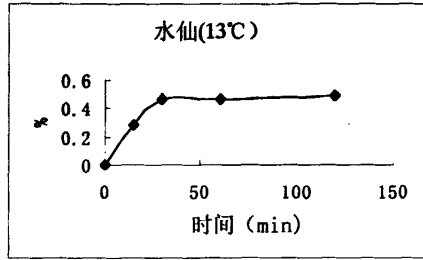
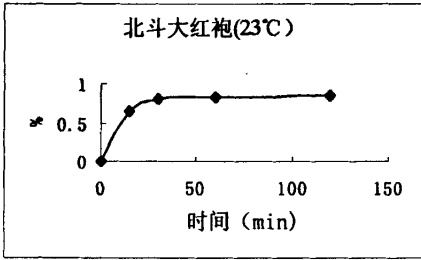


图 2.3 室温下不同时间各大茶类氨基酸含量曲线





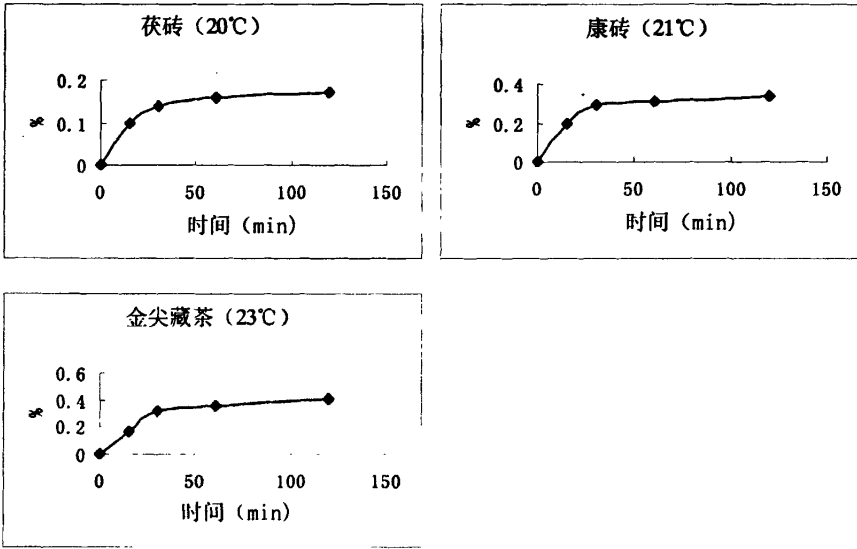
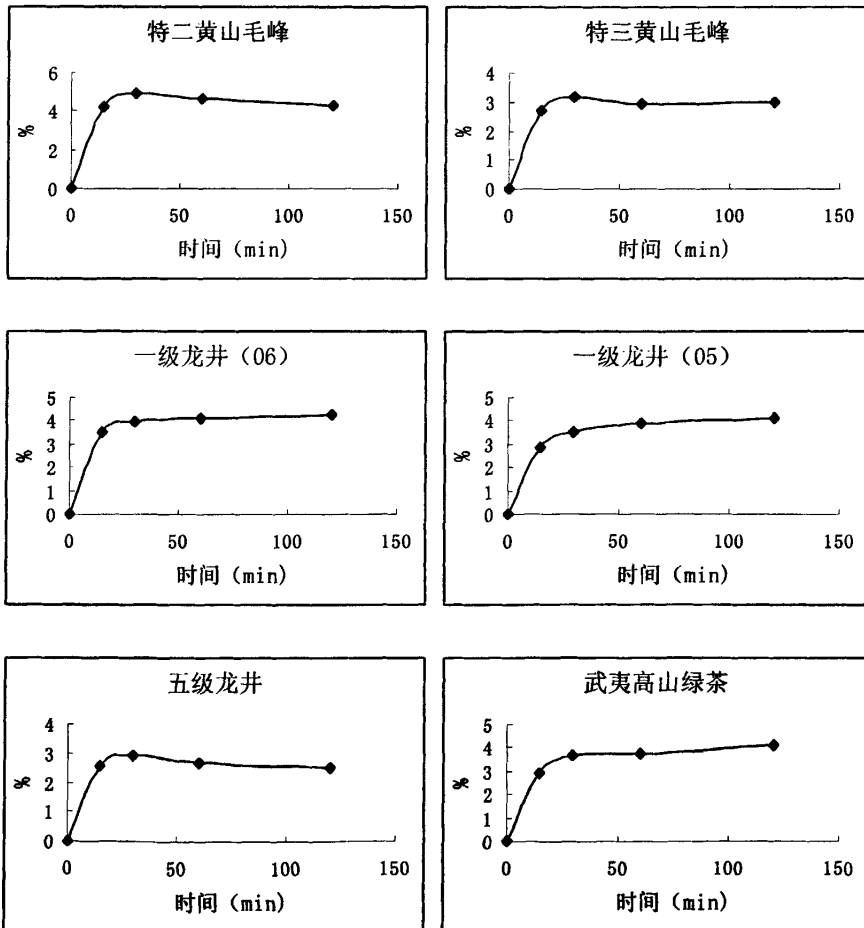
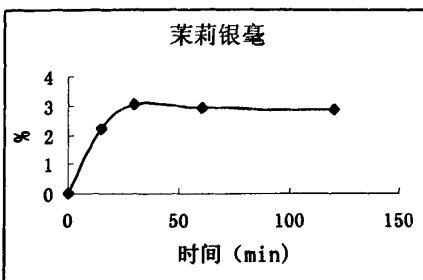
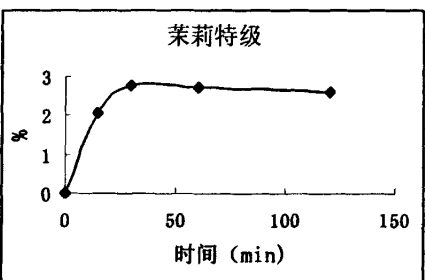
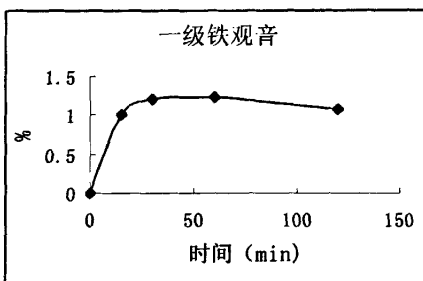
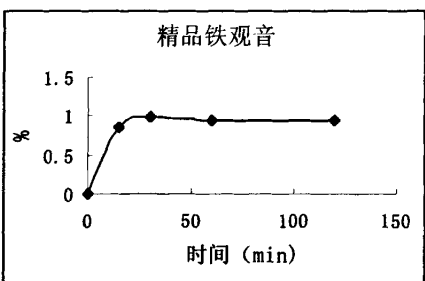
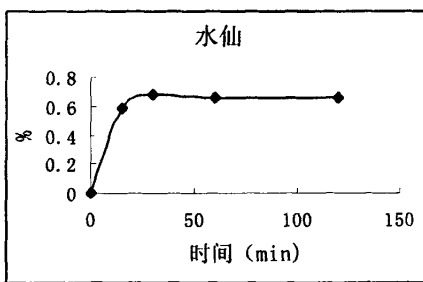
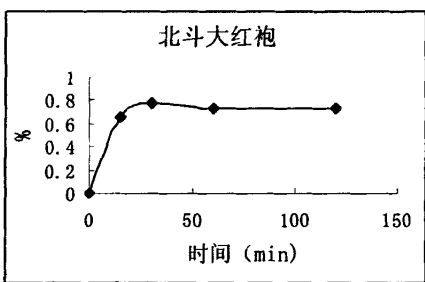
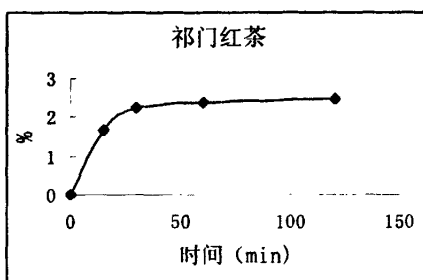
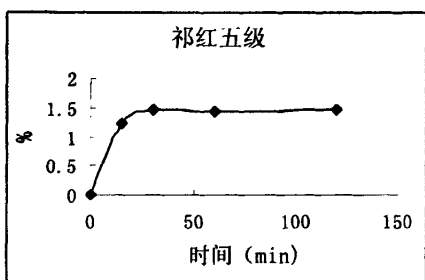
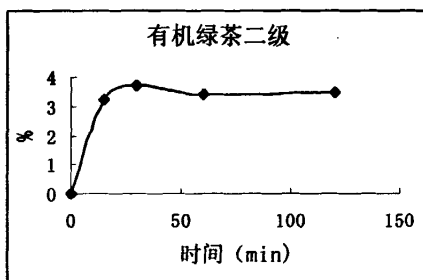
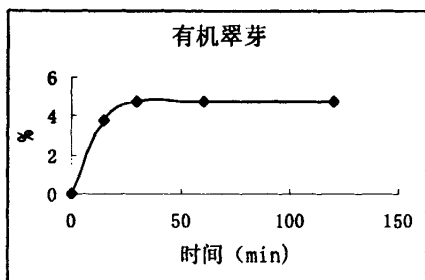
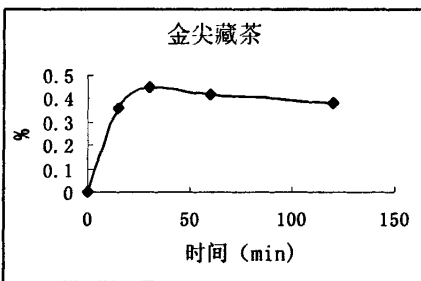
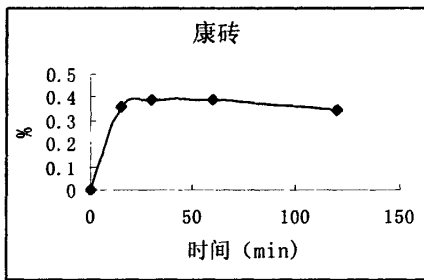
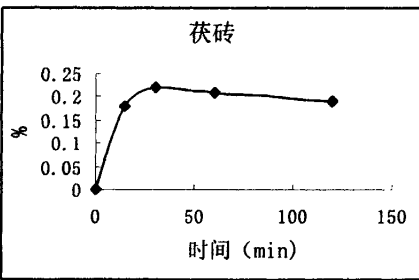
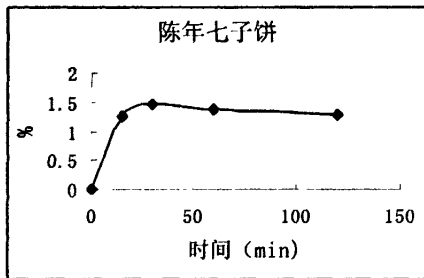
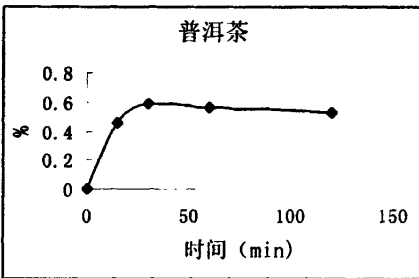
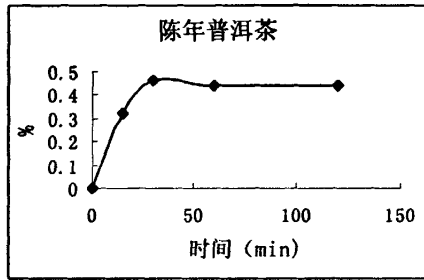
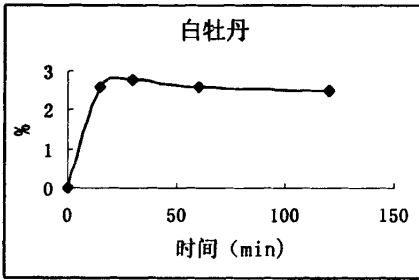


图 2.4 在 60°C 时不同时间各大茶类氨基酸含量曲线







2.5.1 茶多酚(TP)含量

茶多酚又名茶单宁、茶鞣质，是茶叶中所含的一类多羟基酚类化合物的总称，简称TP(Tea polyphenols)，约占茶叶干物质的15%-30%。其主要成分为儿茶素类，约占茶多酚总量的65%-80%。儿茶素类化合物具有2-并吡喃的苯基碳架，含有两个以上互为邻位的羟基多元酚，故有酚类化合物的通性。其结构通式见

图1的多个羟基的存在使茶多酚具有亲水性，茶多酚易溶于水、甲醇、乙醇、乙酸乙酯、丙酮等溶剂，不溶于氯仿、苯、石油醚。这些多酚类物质具有较强的供氢能力，在氧化过程中生成邻醌类及联苯酚醌。因此是一种理想的抗氧化剂，经常饮茶具有防病治病的功效。

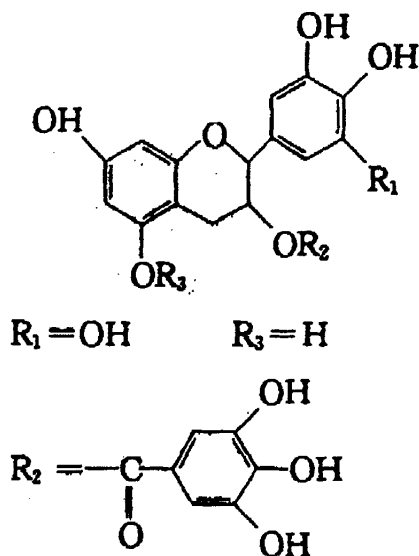


图1 儿茶素类化合物结构通式

Fig. 1 Structure of catechin

TP是茶叶化学组成中含量最多的可溶性成分，约占可溶性物质的60%，与茶树新梢嫩度、茶树品种、季节及茶树栽培环境条件与技术措施以及茶叶色泽密切相关。其中新梢的生长旺盛部位最多，大叶种比小叶种高。夏季最高，秋季次之，春季最低，适当增加磷肥或有机肥，旱季灌溉、夏季适当遮阴会提高TP含量。海拔500m以上，多酚类含量随海拔增加而降低。紫色芽叶中TP含量最高，黄绿色芽叶次之，深绿色芽叶最低^[5]。茶多酚呈苦涩味和收敛性，是茶叶滋味品质的主要成分之一，也是形成干茶和茶汤的色泽的主要成分，在茶叶品质的形成中起着重要作用。茶多酚的非酶性（自动）氧化，在高温下更为激烈，而茶多酚损失越多，茶汤滋味影响越大。TP与茶叶滋味及香气关系密切，如TP与红碎茶品质相关系数为 $r=0.920$ 。TP在杀青工序中经多酚氧化酶作用，高温下部分氧化、热解、聚合和转化，为绿茶香气形成奠定良好的基础，如TP氧化成醌促使AA形成相应的醛，产生带刺激的愉快气味^[5-6]。本实验中显示绿茶和优质

花茶类以及黑茶中陈年七子饼的多酚类含量最高。随着茶叶加工过程中发酵程度的加重，成品茶叶中TP含量相应的有所降低。绿茶是茶树芽叶经加工制成的不发酵茶类，其特征是在初制时采用高温杀青，制止酶对茶多酚的氧化，所以，成品绿茶外形灰绿、乌绿或清脆碧绿，汤色及叶底均呈绿色。品质优良的绿茶，香气浓厚强烈、清新爽快，具有嫩香或清香，汤色鲜亮清澈，滋味醇和甘冽，富有收敛性，叶底细嫩、厚实而均整，具有鲜明的橄榄色。茉莉花茶中TP含量的多少取决于原料绿茶中TP的含量，由于陈年七子饼的原料和用来熏制特级花茶的原料茶等级高，所以相应的TP含量也高。其次是乌龙茶和白茶，再者是红茶，最后是制作原料粗老的黑茶。从西湖龙井06年与西湖龙井05年的比较看出，放置时间长，TP的含量有所下降，但不是特别明显。从表2.1与表2.2的比较可以明显看出，水温升高时TP浸出的百分含量明显增加。从曲线图上可以看出，冲泡时间30min前，所得TP的含量增大很快，而在30min后变化基本不明显。这表明，冲泡30min后，TP的溶解量几乎达到饱和恒定。这时饮茶能收到保健的最佳效果。

2.5.2 氨基酸(AA)含量

氨基酸是既含有氨基(-NH₂)又含羧基(-COOH)的有机化合物，简称AA(amino acids)。AA是构成茶叶品质尤其是茶汤滋味的重要化学成分，它与多酚类混合在一起，能增进茶叶的鲜爽味。氨基酸在一定的温湿度条件下会发生氧化、降解和转化。并且在高温下与茶多酚自动氧化后的产物结合形成暗色聚合物，这种聚合物继续氧化降解转化，使绿茶失去应有的新茶香和鲜爽度^[7]。氨基酸在茶叶中有26种以上，其中茶氨酸的含量最高，占氨基酸总量的一半以上，其次为精氨酸、天冬氨酸、谷氨酸。茶氨酸是茶树中特有的化学成分之一，化学名为谷氨酰乙胺。茶氨酸约占游离氨基酸总量的50%以上，占茶叶干重的1%-2%，其含量随发酵过程减少。茶氨酸在化学构造上与脑内活性物质谷酰胺、谷氨酸相似，是茶叶中生津润甜的主要成份。茶树的嫩叶中氨基酸的含量高于老叶中的含量，因此高级绿茶中AA含量较高。AA占茶叶干重的1%-4%，对茶叶香气有极其重要的影响。表2.1和表2.2中实验结果显示游离氨基酸含量随等级升高而升高，而且趋势明显。可见氨基酸含量与茶叶等级密切相关，是影响

茶叶品质的重要化合物。氨基酸含量越高，茶叶的滋味越鲜爽，相应的茶叶品质也就越好，等级也就越高。从实验结果可以看出绿茶中有机翠芽氨基酸含量最高，而且优质绿茶中氨基酸含量均较高，与上述氨基酸含量与茶叶品质和等级成正比的论述是一致的。比较西湖龙井 06 和西湖龙井 05 可以看出，后者 AA 含量明显降低。总体来说氨基酸含量排序大致为：绿茶类>茉莉花茶>白茶>红茶>乌龙茶>黑茶；其中陈年七子饼中氨基酸的含量介于红茶和铁观音之间，这是由于其制作原料等级较高，与其他制作原料较粗老的黑茶有所差异。比较不同温度下 AA 浸出的含量，随温度变化不是很明显。从曲线图上可以看出，冲泡时间 30min 以前增加比较快，而 30min 后变化基本不明显。

参考文献

- [1] 钟萝主编. 茶叶质量检验手册[M]. 国家茶叶质量监督检验中心, 1991: 128-134.
- [2] 中华人民共和国国家标准, GB/T8313-2002.
- [3] 中华人民共和国国家标准, GB/T8314-2002.
- [4] 杨柳, 全晓菲, 董川. 茶多酚溶出动态的研究[J]. 兰州交通大学学报(自然科学版) 2006,(6): 7-60.
- [5] 陈宗道主编. 茶叶化学工程学[M]. 西南师范大学出版社. 1999.
- [6] 郭雯飞. 茶叶香气生成机理的研究[J]. 中国茶叶加工. 1996, (4): 34-37
- [7] 明平生. 茶叶在存放过程中质变的物质原因及防止措施[J]. 茶叶通讯. 1993(1): 30-33.

第三章 白茶的香气成分和加工工艺

白茶是中国特有的茶类,属轻发酵茶,系中国福建省福鼎县创制,距今已有约200年的历史。在传统的消费区域人们重视白茶(包括陈年的白茶)的药用价值,而近年来它的保健功能引起了广泛的研究兴趣^[1-2]。白茶同其他茶类一样具有调节血脂、预防心脑血管疾病、调节免疫功能、延缓衰老(抗氧化)、抗辐射、美容祛斑、抗肿瘤、抑菌抗病毒等方面的保健药用价值,而且由于其独特的加工工艺和化学成分变化等不同,其三降三抗(降血压、降血脂、降血糖、抗辐射、抗氧化、抗肿瘤)的效果优于其他茶类。白茶制法独特,与绿茶、红茶、乌龙茶、黑茶相比,加工工艺最为简单但历时最长。它不经揉炒,只需要通过萎凋和干燥两个工序。白茶主要有白牡丹、白毫银针、寿眉和新白茶四个品种,以白牡丹产量最大。白茶总的品质特征为:外形叶态自然,色泽灰绿或翠绿,显芽毫香,叶背多茸毛,香气清醇,滋味醇和,不苦不涩,汤色杏黄或橙黄清亮,叶底浅灰、叶脉微红。

香气是影响茶叶品质的重要因素之一。白茶的香气有明显的特征,但是,目前尚未见到对白茶香气成分的系统研究。本文对四种主要白茶:白牡丹、白毫银针、贡眉和新白茶进行了分析,探讨了其香气的化学特征,并研究了白牡丹和白毫银针在存放过程中香气成分发生的变化。

白茶的主要香气成分有:己醛、(E)-2-己烯醛、苯甲醛、1-戊烯-3-醇、(Z)-3-己烯醇、香叶醇、苯乙醇、芳樟醇及其氧化物等。结果表明,白毫银针和白牡丹的香气成分在总体上相似,但是由于原料和加工工艺的不同,两者在精油总量和香气组成上有所差别。贡眉中鉴定出了41种化合物,新白茶中鉴定出了30种化合物。与绿茶、黑茶和乌龙茶相比较,白茶中低沸点的脂肪族衍生物含量较高,尤其是己醛。这些香气成分显然是白茶具有鲜嫩的香气品质的主要物质基础。此外,白茶中萜类化合物的含量也较高,这些香气成分使得白茶在感官上毫香显露。在储存过程中白茶的精油总量下降,新茶比陈茶闻起来鲜嫩。

3.1 材料与amp;方法

3.1.1 实验材料

白牡丹样品有 3 个，分别产于 1997、2003、2007 年；白毫银针样品有 3 个，分别产于 1998、2003、2007 年；贡眉和新白茶样品各 1 个，产于 2006 年，实验时间为 2007 年 4 月。即进行样品分析时，产于 2006 年以后的为新茶，产于 2006 年以前的为陈茶。所有茶叶样品都是由福建省福鼎茶叶公司提供。

3.1.2 白茶的加工工艺

与其它茶叶相比，白茶的加工工艺最为简单但历时最长，它不经揉炒，只需要通过萎凋和干燥两个程序。白茶制作工艺的总体要求是既不破坏酶的活性又不促进氧化作用，保持品种特性。

根据原料种类和加工环境的不同，白茶一共包括四大类：白毫银针、白牡丹、贡眉和新白茶。

白毫银针采摘自福鼎大白茶茶树，一般是早春长出的嫩芽或者一芽一叶。加工过程是：阳光下萎凋，即平均每 0.25 千克的嫩芽原料薄摊在直径为一米的竹帘上，置于阳光下晒一至两天，待到茶芽含水量为 20%左右时，转入烘干程序。将萎凋处理后的茶芽薄摊于培笼上，用 30 至 40℃文火培至茶芽含水量大约 6%。干燥后筛选出叶片及其它非茶类杂物，保证白毫银针应有的匀净度。产品在包装前进行复培，除去超过茶叶标准的水分，要求含水量在 5%-6%以保证稳定质量。大约 7 千克原料能制得 1 千克白毫银针。

白牡丹采摘自政和大白茶茶树，一般是早春长出一芽两叶。加工过程是：室内萎凋，即平均每 0.3 千克的原料薄摊在直径为一米的竹帘上，在室内放置 40 小时以上，待到原料含水量为 13%左右时，转入烘干程序。将萎凋处理后的茶芽薄摊在 90 至 100℃的培笼上，直到含水量大约降至 6%。干燥后筛选出叶片及其他非茶类杂物，，然后进行复培。复培的温度为 120℃，直到含水量降至 5%，最后进行包装。

贡眉采摘自福鼎县地方性品种茶树，多是一芽两叶，但是从形态大小上要

比白牡丹的一芽两叶稍小。加工过程与白牡丹的一样。

新白茶也叫新工艺白茶。它的原料与贡眉的相似，但较粗老。加工过程是：室内萎凋24小时，直到含水量降至25-30%，然后堆放3个小时，碾压大约10分钟，转入烘干程序。在100至120℃的温度下烘培直到含水量降至5%左右，然后进行筛选。堆放和碾压的方法在上个世纪六十年代被采用，这样加工出的成品茶叫做新白茶。新工艺白茶与传统白茶制法的主要区别在于萎凋适度后增加堆积微发酵、轻揉捻再行烘干。

3.1.3 白茶香气挥发油的提取

将白茶样品 10g 置于同时蒸馏萃取装置的 1000 mL 圆底烧瓶中，加入 500 mL 去离子水，用电热套加热。另一侧 100 mL 圆底烧瓶中加入蒸馏纯化的乙醚 40 mL，用 50℃ 水浴加热。样品侧沸腾开始后，保持沸腾 1.5 小时。停止加热后在乙醚溶液中加入内标(癸酸乙酯的乙酸乙酯溶液，5 mg/mL)5 μ L，用无水硫酸钠脱水，蒸馏浓缩除去大部分乙醚溶剂，得到香气挥发油，进行 GC 和 GC-MS 分析。

3.1.4 仪器分析条件

气相色谱条件：上海科创 9800 型气相色谱仪及浙大 N2000 工作站；色谱柱：DM-Wax，30m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m；载气：N₂，流速 1 ml/min；检测器：FID，220℃；气化室温度 200℃；程序升温：60℃(10 min) $\xrightarrow{3^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180℃(30 min)。

气相色谱-质谱条件：Agilent 6890 气相色谱-质谱仪；载气：He，流速 1 ml/min；质谱条件：电离源 EI，电离能量 70 eV，扫描范围 35-400 Amu；色谱条件 1：HP-Innowax MS 柱，30m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m；程序升温：60℃(2min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 240℃(2min)；色谱条件 2：HP-5 MS 柱，30m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m；程序升温：60℃(2min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 240℃(2min)。

3.1.5 定性和定量分析

定性：利用 GC-MS 仪器，采用 Innowax 和 HP-5 两种不同极性的色谱柱分别进行 GC 分离，根据 NIST 谱库对每个色谱峰的质谱图的检索结果和色谱峰的保留指数^[3-4]进行定性分析，部分香气成分与标准品对照鉴定。

定量：依据 GC-FID 的峰面积，利用面积归一化法计算各香气成分的相对百分含量，用内标法计算在每克样品中的含量($\mu\text{g/g}$)。

3.2 结果与讨论

3.2.1 茶叶样品的香气成分

在 2007 年产的白牡丹的精油中分离出 54 个峰（见图 3.1），鉴定出 31 个化合物（见表 3.1），占精油总量的 89.10%，包括 13 种醇、7 种醛、4 种酮、4 种环氧化合物、2 种酸、1 种酯。主要成分有：己醛(占香气总量的 12.41%，下同)、芳樟醇(10.61%)、苯乙醇(8.96%)、(*E*)-2-己烯醛(8.55%)、香叶醇(7.84%)、苯甲醛(6.16%)、芳樟醇氧化物 II(5.04%)、苯乙醛(4.24%)、(*Z*)-3-己烯醇(3.77%)、苯甲醛(3.00%)、芳樟醇氧化物 IV(2.54%)、1-戊烯-3-醇(2.27%)，这些成分共占精油总量的 75.39%。

在 2007 年产的白毫银针的精油中分离出 55 个峰（见图 3.1），鉴定出了 30 个化合物（见表 3.1），占精油总量的 90.47%，包括 13 种醇、7 种醛、3 种酮、4 种环氧化合物、2 种酸、1 种酯。主要成分有：己醛(20.35%)、芳樟醇(14.52%)、香叶醇(12.65%)、(*E*)-2-己烯醛(7.57%)、苯乙醇(5.21%)、(*Z*)-3-己烯醇(4.83%)、芳樟醇氧化物 II(3.03%)、苯甲醛(2.96%)、1-戊烯-3-醇(2.75%)，共占精油总量的 73.87%。

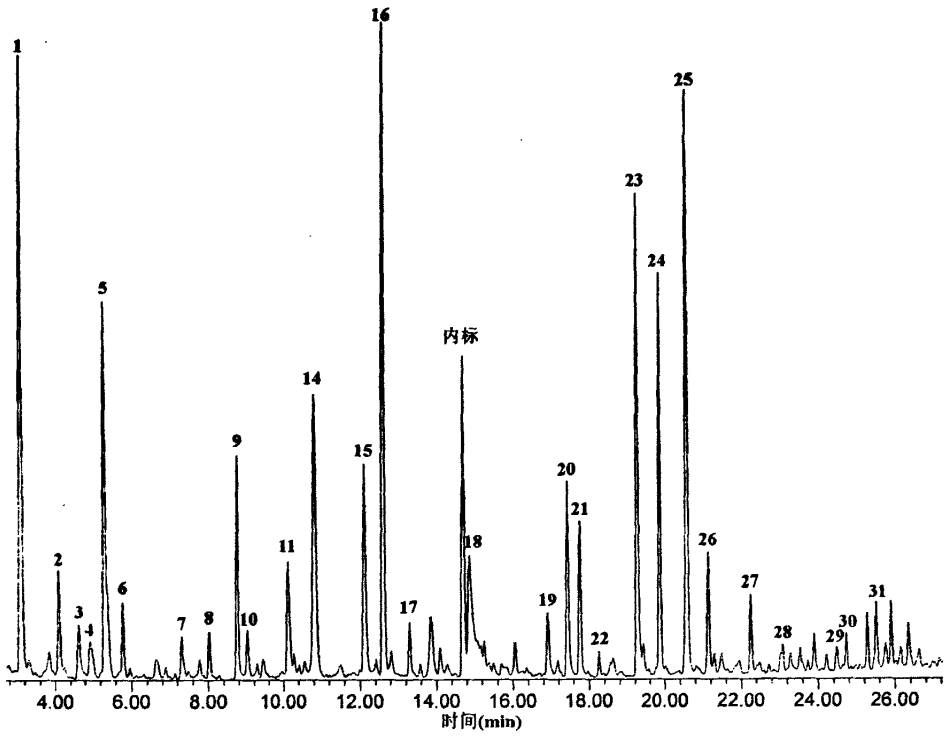
从表 3.1 可以看出白牡丹和白毫银针的香气成份在总体上相似，作为白茶最主要的特征就是己醛的含量最高，达香气总量的 1/8 到 1/5。己醛在其他茶类中都存在但含量低得多。如在龙井茶中仅为芳樟醇的约 2%^[5]，在铁观音中含量为 1%（芳樟醇的 1/7）^[6]，在印度红茶中为芳樟醇的 1/5^[7]。

白牡丹和白毫银针在香气上的差别是，白毫银针含有较高比例的己醛、芳

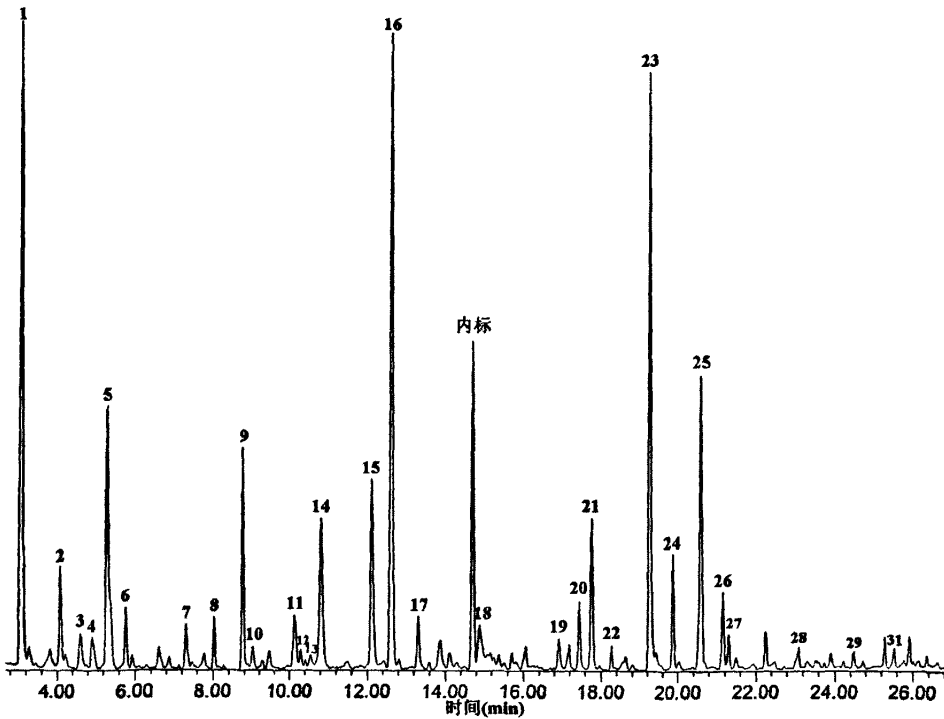
樟醇、香叶醇等成分，而白牡丹含有较高比例的苯乙醇、(E)-2-己烯醛、苯甲醇、芳樟醇氧化物 II 和 IV 等成分。另外，白牡丹的精油总含量比白毫银针的精油总含量多。这可能是因为白牡丹通常用一芽二叶加工，而白毫银针是只用嫩芽制作的，比白牡丹更嫩且芽叶的大小也不同，两者的加工工艺也有所不同。由于原料和加工工艺共同影响精油总量和香气成分，所以在精油含量上和香气组成上两者有所差别。

在 2006 年产的贡眉的精油中鉴定出 41 个化合物（见表 3.2），占精油总量的 66.92%，包括 4 种烯、12 种醇、6 种醛、7 种酮、2 种环氧化合物、3 种酸、5 种酯、1 种烷烃和 1 种杂环化合物。主要成分有：水杨酸甲酯（8.24%）、苯乙醇（6.07%）、己醛（6.00%）、(E)-2-己烯醛（4.97%）、芳樟醇（3.8%）、芳樟醇氧化物 II（3.17%）、苯甲醛（3.16%）、 β -环柠檬醛（2.16%）、吲哚（1.99%）、苯甲醇（1.88%）、香叶醇（1.77%）、橙花醇（1.61%）、六氢合欢丙酮（1.49%）、环氧芳樟醇（1.46%）、1-戊烯-3-醇（1.45%）、 α -蒎烯（1.37%）等。这些成分共占精油总量的 50.59%。

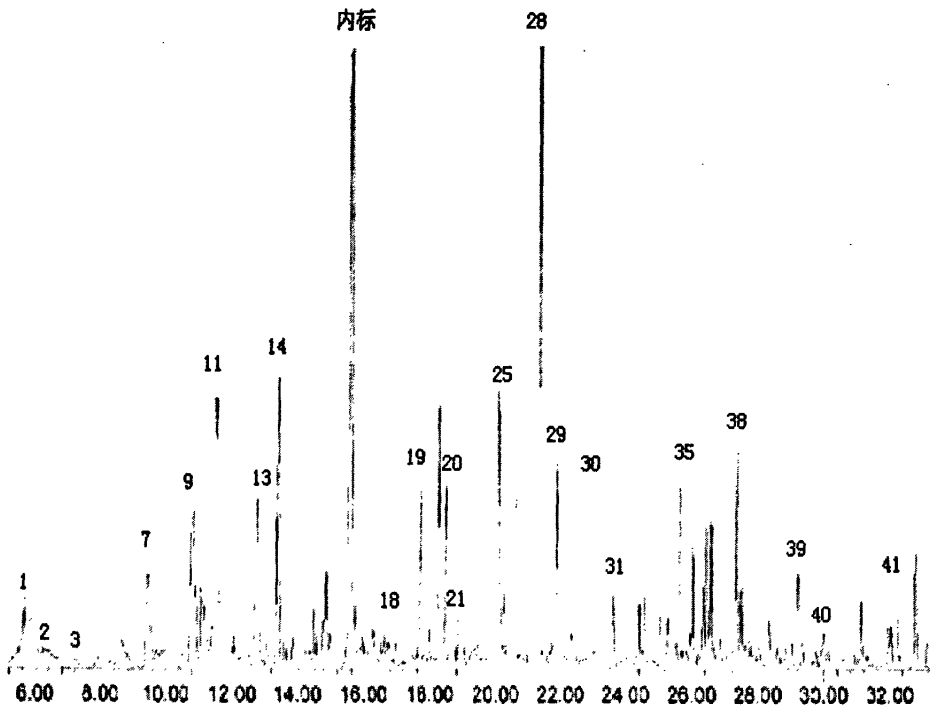
在 2006 年产的新白茶的精油中鉴定出了 30 个化合物，占精油总量的 78.17%，包括 3 种烯、12 种醇、4 种醛、3 种酮、2 种环氧化合物、4 种酯和一种杂环化合物。主要成分有：水杨酸甲酯（7.22%）、苯乙醇（6.86%）、橙花叔醇（6.72%）、香叶醇（5.85%）、己醇（5.60%）、苯甲醛（5.17%）、吲哚（4.76%）、己醛（4.6%）、环氧芳樟醇（4.49%）、壬醛（3.41%）等。这些成分共占精油总量的 54.68%。



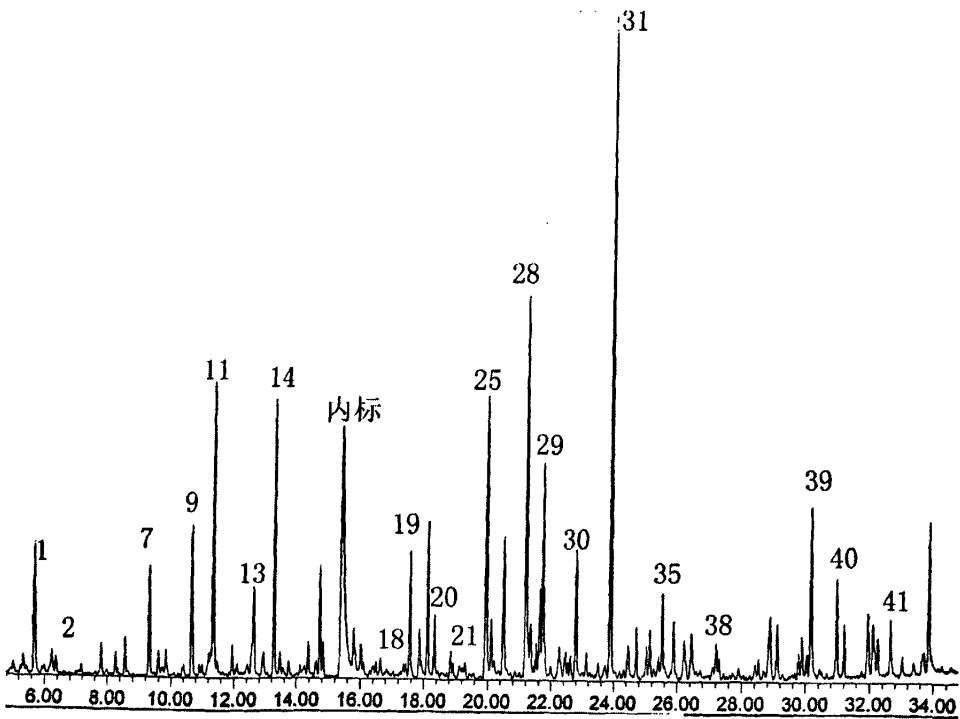
(1)



(2)



(3)



(4)

图 3.1 白茶香气的气相色谱图

(1) 白牡丹, (2) 白毫银针, 均为 2007 新茶, 峰号参见表 1

(3) 贡眉, 产于 2006, 峰号见表 2, (4) 新白茶

Fig. 3.1 Gas chromatogram of white tea

(1) Baimudan (2) BaihaoYinzhen, Both made in 2005. Peak numbers refer to table 3.1

(3) Gongmei, made in 2002. Peak numbers refer to table 3.2,(4)New White tea

色谱柱: 均为 HP-Innowax MS 柱

表 3.1 不同年份的白牡丹与白毫银针的香气成分百分含量

Table 3.1 Aroma compositions in Baimudan and BaihaoYinzhen white tea of different years.

序号 No.	保留 指数 RI ^a	香气成分 Aroma constituent	白牡丹			白毫银针		
			2007	2003	1997	2005	2003	1998
1	1124	己醛 Hexanal	12.41	11.42	8.57	20.36	17.46	14.96
2	1181	1-戊烯-3-醇 1-Penten-3-ol	2.27	2.47	0.09	2.75	0.12	0.37
3	1205	庚醛 Heptanal	0.58	0.53	0.42	0.45	0.42	0.70
4	1225	2-乙基环丁酮 2-ethyl-cyclobutanone	0.66	0.49	0.20	0.76	0.33	1.23
5	1228	(E)-2-己烯醛 (E)-2-Hexenal	8.55	14.28	7.25	7.57	8.45	7.96
6	1265	戊醇 Pentanol	1.25	0.82	0.10	1.36	t	0.16
7	1328	(Z)-2-戊烯醇 (Z)-2-Pentenol	0.74	0.26	t	1.19	t	0.59
8	1355	己醇 Hexanol	0.75	0.24	0.16	1.08	0.14	0.10
9	1386	(Z)-3-己烯醇 (Z)-3-Hexenol	3.77	2.37	0.96	4.83	1.31	0.71
10	1397	壬醛 Nonanal	0.72	0.34	0.39	0.31	0.50	0.63
11	1443	芳樟醇氧化物 I Linalool oxide I	1.99	1.30	1.69	0.95	0.76	1.90

12	1466	乙酸 Acetic acid	0.30	0.24	0.05	0.24	0.09	0.08
13	1467	糠醛 Fufural	0.39	0.12	0.17	0.32	0.10	0.14
14	1470	芳樟醇氧化物II Linalool oxide II	5.04	3.94	5.33	3.03	2.76	4.57
15	1529	苯甲醛 Benzaldehyde	3.00	3.33	4.55	2.96	4.67	9.59
16	1551	芳樟醇 Linalool	10.61	7.65	6.26	14.52	8.28	7.52
17	1577	(3E,5E)-辛二烯-3-醇 (3E,5E)-Octadien-3-ol	0.88	0.60	0.13	1.06	0.40	0.18
18	1651	苯乙醛 Phenylacetaldehyde	4.24	6.83	16.92	1.68	0.23	4.56
19	1751	芳樟醇氧化物III Linalool oxideIII	0.71	0.67	1.62	0.26	0.81	1.12
20	1776	芳樟醇氧化物IV Linalool oxideIV	2.54	2.17	6.05	0.98	2.23	2.38
21	1788	水杨酸甲酯 Methyl salicylate	1.48	2.17	0.72	1.75	0.74	0.48
22	1815	橙花醇 Nerol	0.29	0.17	0.26	0.34	0.40	0.26
23	1863	香叶醇 Geraniol	7.83	10.18	8.69	12.65	10.15	4.40
24	1893	苯甲醇 Benzyl alcohol	6.16	4.42	3.19	1.86	4.72	2.90
25	1926	2-苯乙醇 2-Phenylethanol	8.96	8.05	8.94	5.20	15.41	4.73
26	1949	β -紫罗酮 β -Ionone	1.10	0.74	0.42	0.90	0.44	0.32
27	1954	顺茉莉酮 cis-Jasmone	0.14	0.39	0.25	0.50	0.56	0.58
28	2047	橙花叔醇 Nerolidol	0.25	0.90	1.02	0.23	0.85	0.27
29	2128	雪松醇 Cedrol	0.22	0.86	1.01	0.14	0.96	1.14
30	2137	6,10,14-三甲基-2-十五酮 6,10,14-trimethyl-2-Pentadecanone	0.31	0.67	1.47	t	t	T
31	2195	壬酸 Nonanoic acid	0.94	1.15	1.89	0.21	1.81	0.81
		精油总量 Total of oil ($\mu\text{g/g}$)	253	144	100	143	78	73

注(Note): * DM-Wax 色谱柱上的保留指数

Retention index on DM-Wax column.

t<0.01%

表 3.2 贡眉和新白茶的香气成分含量

Table3.2 Aroma compositions in Gongmei and New White tea

峰号	峰名	贡眉	新白茶
		含量(%)	含量(%)
1	a-蒎烯 a-Pinene	1.37	0.83
2	己醛 Hexanal	6.00	4.6
3	1-戊烯-3-醇 1-penten-3-ol	1.45	2.01
4	柠檬烯 limonene	0.85	0.37
5	(E)-2-己烯醛 (E)-2-Hexanal	4.97	5.6
6	1-己醇 1-Hexanol	0.58	1.08
7	(Z)-3-己烯-1-醇 (Z)-3-Hexen-1-ol	0.39	1.41
8	壬醛 nonanal	1.24	3.41
9	芳樟醇氧化物 I linalool oxide I	0.96	2.34
10	乙酸 acetic acid	1.24	T
11	芳樟醇氧化物 II Linalool oxide II	3.17	0.97
12	3,5-辛二烯-2-酮 3,5-octadien-2-one	0.39	T
13	苯甲醛 benzaldehyde	3.16	5.17
14	芳樟醇 Linalool	3.8	1.53
15	石竹烯 Caryophyllene	0.53	T
16	β-环柠檬醛 β-cyclocitral	2.16	T
17	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	0.47	T
18	松油醇 terpineol	0.52	0.44
19	环氧芳樟醇 epoxylinool	1.46	4.49
20	a-法呢烯 a-farnesene	t	0.71
21	水杨酸甲酯 methyl salicylate	8.24	7.22
22	异丙基水杨酸酯 isopropyl salicylate	0.41	1.22

23	十八碳烷 octadecane	0.41	T
24	大根香叶烯 D Germacrene D	0.31	T
25	橙花醇 Nerol	1.61	1.67
26	香叶醇 geraniol	1.77	5.85
27	香叶酮 geranyl actone	0.47	0.64
28	苯甲醇 benzyl alcohol	1.88	3.01
29	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	6.07	6.86
30	β -紫罗兰酮 β -ionone	1.06	1.72
31	α -紫罗兰酮 α -ionone	0.97	0.94
32	γ -壬内酯 γ -nonalactone	0.37	T
33	橙花叔醇 nerolidol	0.37	6.72
34	辛酸 octanoic acid	0.47	T
35	雪松醇 cedrol	0.25	1.63
36	六氢合金欢丙酮 Hexahydrofarnesyl Acetone	1.49	T
37	壬酸 nonanoic acid	1.03	T
38	3-氨基-2-环己烯酮 3-amino-2-cyclohexenone	0.93	T
39	棕榈酸甲酯 methyl palmitate	0.78	0.55
40	二氢猕猴桃内酯 dihydroactinidiolide	1.01	0.42
41	法里基丙酮 farnesyl acetone	0.32	T
42	吲哚 indole	1.99	4.76
	总量 total	66.92	78.17

注(Note): $t < 0.01\%$

3.2.2 白牡丹的香气成分在储存过程中的变化

对比 2007、2003、1997 年的白牡丹的香气组分 (表 3.1), 最明显的差别就是精油总含量与大部分香气成分的含量都有降低趋势。但是己醛和(E)-2-己烯醛等低沸点的成分含量下降得并不快; 橙花叔醇、雪松醇、芳樟醇氧化物III和IV等成分的含量不见得都呈下降趋势。

把各香气成分的含量换算成相对百分含量, 1997、2003、2007 年的白牡丹

香气成分的组成差别较小。含量较高的成分仍为主要成分。具有青草气的(*Z*)-3-己烯醇下降较明显, 1-戊烯-3-醇略呈下降趋势。而芳樟醇氧化物 II 和 IV、苯甲醛和苯乙醛的百分比有所增加。这反映了陈年白茶尽管香气浓度降低, 其组成仍基本保持原来的特征。

3.2.3 白毫银针的香气成分在储存过程中的变化

对比 2007、2003、1998 年的白毫银针的香气组分(表 3.1), 2007 年的白毫银针精油总含量几乎是 2003 年的 2 倍, 而 2003 年的与 1998 年的相比差别不大, 可见白茶在贮存过程中, 一开始香气减少较快, 时间增长, 减少速度变慢。各香气成分的含量变化与白牡丹大体类似。

3.2.4 白牡丹与白毫银针在储存过程中的变化比较

2007 年的新茶中香气含量较大的有(*E*)-2-己烯醛, (*Z*)-3-己烯醇, 芳樟醇氧化物 I-IV, 苯乙醛, 苯甲醇, 苯乙醇等在白牡丹中的含量远高于白毫银针, 而芳樟醇和香叶醇及其他香气成分的含量则相差不是很大。

2003 年的茶样中 1-戊烯-3-醇, (*E*)-2-己烯醛, 苯乙醛, 水杨酸甲酯, 香叶醇等在白牡丹中含量高于白毫银针。

1997 年的白牡丹和 1998 年的白毫银针中苯乙醛, 芳樟醇氧化物 IV, 香叶醇, 苯乙醇等的含量前者高于后者, 且己醛、苯甲醛的含量在白毫银针中远高于白牡丹。

3.2.5 白茶的香气特征

第一、脂类降解产物中含量较高, 有己醛、(*E*)-2-己烯醛、(*Z*)-3-己烯醇和 1-戊烯-3-醇等, 尤其是己醛的含量较高。己醛和(*E*)-2-己烯醛是大豆气味的主要成分^[8]。己醛有强烈的青香、果香和木香气息。(*E*)-2-己烯醛又称青叶醛, 有非常浓的绿叶气味, 在稀释状态下有令人愉快的绿叶青香和水果香气。(*Z*)-3-己烯醇又称青叶醇, 有强烈的新鲜青叶香气, 存在于多种植物的叶子和水果中, 它和青叶醛在绿茶中的含量都较高; 1-戊烯-3-醇有果香和蔬菜样的香气^[9]。这些香

气成分显然是白茶具有鲜嫩的香气品质的主要物质基础。

这些小分子的醛、醇类可能是在白茶萎凋过程中形成的。白茶萎凋时间较长,需要 36-72 小时,一般以 54 小时左右为宜^[10]。而茶叶中含有 4%~9%的脂质,在茶叶萎凋过程中,这些饱和脂肪酸在脂肪氧化酶的作用下降解为小分子的醇、醛、酮和酸类香气化合物。6 个碳的醛和醇可能是亚油酸、亚麻酸等饱和脂肪酸的降解产物^[11]。己醛在鲜叶中含量也较高,白茶的干燥温度比较低,可能也是它在成茶中含量高的一个原因。

第二、芳香族中含量较高的有苯甲醛、苯乙醛、苯甲醇、苯乙醇。苯甲醛有强烈的杏仁气息;苯乙醛有强烈风信子香气和绿叶似的倾向香气;苯甲醇有微弱的芳香气息;苯乙醇具有柔和的玫瑰花香香气^[9]。这些香气成分可能使白茶感官上呈现清醇的香气特征。

第三、具有花香气味的萜类化合物中含量较高有香叶醇、芳樟醇、芳樟醇氧化物 II 和 IV。香叶醇有似玫瑰的花香香气;芳樟醇有强烈的铃兰香气;芳樟醇氧化物有强烈的木香花香,并带有樟脑的气息^[9]。这些香气成分可能对白茶感官上毫香显露的特征有较大贡献。

第四、具有烘炒香特征的吡嗪类、吡喃、吡啶类未检测到。这和白茶的低温烘焙工艺有关,感官上也没有烘炒香。

参考文献

- [1] G. Santana-Rios, G. A. Orner, A. Amantana, Potent antimutagenic activity of white tea in comparison with green tea in the *Salmonella* assay[J]. *Mutation Research*, 2001, 495(1-2): 61-74.
- [2] G. Santana-Rios, G. A. Orner, M. Xu, Inhibition by white tea of 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo [4,5-b] pyridine-induced colonic aberrant crypts in the F344 rat [J]. *Nutrition and Cancer*.2001, 41(1-2): 98-103.
- [3] S. Yao, W. Guo, Y. Lu, Flavor characteristics of lapsang souchong and smoked lapsang souchong, a special Chinese black tea with pine smoking process[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, 53(22): 8688-8693.
- [4] M. Shimoda, H. Shigematsu, H. Shiratsuchi, Comparison of the odor concentrates by SDE and adsorptive column method from green tea infusion [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 1995, 43(6):

1616-1620.

- [5] 沈生荣, 杨贤强. 不同等级龙井茶的香气成分的研究[J]. 福建茶叶. 1989, (4): 25-30.
- [6] 周昱, 魏宏, 吴天送, 林雅萍. 乌龙茶“铁观音”香气成分的气相色谱/质谱分析[J]. 色谱. 1994, (5): 355-357.
- [7] R. Ravichandran, The impact of pruning and time from pruning on quality and aroma constituents of black tea[J]. *Food Chemistry*. 2004, 84 (1): 7-11.
- [8] 吴玉营, 钟芳, 王璋. 无腥味豆乳加工条件的确定[J]. 无锡轻工大学学报. 2003, 22 (5): 5-10.
- [9] 刘树文编著. 合成香料技术手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社. 2000.
- [10] 张丽宏. 再探白茶品质的控制[M]. 中国茶叶加工. 1994, (4): 27-33.
- [11] 郭雯飞. 茶叶生成机理的研究[M]. 中国茶叶加工. 1996, (4): 34-37.

第四章 碧螺珍珠茶与铁观音的香气成分分析与比较

碧螺珍珠茶是洞庭碧螺春绿茶的产地苏州创制的一种新茶，它是用碧螺春茶树上驻芽的三叶，借鉴乌龙茶的加工方法制出外形酷似铁观音的茶。这种新茶制成后卷曲如珠，与铁观音的外形相似，因此取名碧螺珍珠。这种茶最大的特点是浓、香，滋味和香气均有乌龙茶的特征，同时也有本身的特点，是乌龙茶原来产区以外的一种新型乌龙茶。

安溪铁观音是闽南乌龙茶中典型代表^[1]。乌龙茶的品质，尤其是香气与茶树品种、地理条件、加工季节和环境等密切相关。因此在碧螺春产地用碧螺春鲜叶加工乌龙茶特别有意义。本文对碧螺珍珠和铁观音这两种茶叶进行了香气分析和比较，结果表明这两种茶叶香气组成上总体相似，高沸点化合物含量均较高，主要有橙花叔醇、吲哚、2-苯乙醇和 α -法呢烯等。但由于两者茶树品种和产地不同，在精油总量和香气组成上有一些差别，这也反映在两者的感官品质差别上。

4.1 材料与amp;方法

4.1.1 实验材料

实验茶样为 2007 年 8 月，江苏苏州东山茶厂所制的碧螺珍珠。凤山牌铁观音为 2007 年 5 月福建安溪茶厂生产的，品质等级为精品。样品在实验室保存在 4℃ 的冰箱中，香气分析时的时间为 2007 年 9 月。实验中所用的无水乙醚为重蒸馏纯化的，香气提取方法为连续蒸馏提取(Simultaneous Distillation and Extraction, SDE)。

4.1.2 香气成分的提取

将茶叶样品 10g 置于同时蒸馏萃取装置的 1000 ml 圆底烧瓶中，加入 500 ml 去离子水，用电热套加热。另一侧 100 ml 圆底烧瓶中加入蒸馏纯化的乙醚 40 ml，用 50℃ 水浴加热。样品侧沸腾开始后，保持沸腾 1.5 小时。停止加热后在乙醚

溶液中加入内标（癸酸乙酯的乙酸乙酯溶液，5 mg/ml）10 μ l，用无水硫酸钠脱水，蒸馏浓缩除去大部分乙醚溶剂，得到香气挥发油，进行 GC 和 GC-MS 分析。

4.1.3 仪器分析条件

气相色谱条件：上海科创 9800 型气相色谱仪及浙大 N2000 工作站；色谱柱：DM-Wax，30m \times 0.25 mm \times 0.25 m；载气：N₂，流速 1 ml/min；检测器：FID，230 $^{\circ}$ C；气化室温度 200 $^{\circ}$ C；程序升温：60 $^{\circ}$ C (10min) $\xrightarrow{3^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 180 $^{\circ}$ C (30 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 230 $^{\circ}$ C (5 min)，整个过程需要 90min。

气相色谱-质谱条件：Agilent 6890 气相色谱-质谱仪；载气：He，流速 1 ml/min；质谱条件：电离源 EI，电离能量 70 eV，扫描范围 35-400 Amu；色谱条件 1：HP-Innowax MS 柱，30m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m；程序升温：60 $^{\circ}$ C (2min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 240 $^{\circ}$ C (2min)。色谱条件 2：HP-5 MS 柱，30m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m；程序升温：60 $^{\circ}$ C (2min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 240 $^{\circ}$ C (2min)。

4.1.4 定性和定量分析

定性：利用 GC-MS 仪器，采用 Innowax 和 HP-5 两种不同极性的色谱柱分别进行 GC 分离，根据 NIST 谱库对每个色谱峰的质谱图的检索结果和色谱峰的保留指数^[2-3]进行定性分析，部分香气成分与标准品对照鉴定。

定量：依据 GC-FID 的峰面积，利用面积归一化法计算各香气成分的相对百分含量，用内标法计算在每克样品中的含量(μ g/g)。

4.2 结果与讨论

4.2.1 碧螺珍珠香气成分的特征

碧螺珍珠的气相色谱图如图 4.1 所示，香气成分的含量和精油总量如表 1 所示。从表中可以看出，碧螺珍珠的精油中一共鉴定出了 31 种化合物，包括 2 种烯，6 种醇，3 种醛，11 种酯，2 种氧化物，1 种含氮化合物，1 种杂环化合物，1 种酮以

及4种未知的成分。含量比较高的几种化合物分别是橙花叔醇、吲哚、2-苯乙醇、 α -法呢烯和(Z)-3-己烯醇己酸酯，分别占香气总量的28.1%、17.7%、9.4%、5.5%和3.9%。此五种成分占总的挥发性物质的含量的64.6%。其中橙花叔醇和吲哚含量显著高，尤其是橙花叔醇成为含量最高的香气成分，占总的挥发性物质的28.1%，具有典型的乌龙茶香气特征。竹尾忠一在分析了福建铁观音和台湾包种茶后认为，橙花叔醇、茉莉内酯、茉莉酮酸甲酯、吲哚等高沸点成分是乌龙茶的特征性香气成分。林正奎与骆少君进一步指出，除上述成分外，还有香叶醇、法呢烯、乙酸苜酯等^[4]。

芳樟醇和香叶醇含量高是绿茶的共同特征，这两个成分也是所有茶叶香气中最重要的单萜烯醇，使茶叶具有优雅的花香。一般小叶种茶叶香叶醇的含量比芳樟醇高，碧螺珍珠的芳樟醇含量略高于香叶醇，但二者含量都不太高，由此可见碧螺珍珠已经完全不同于一绿的绿茶。这是碧螺珍珠香气的特点之一。

具有青叶清香的低级醇类、醛类如己醛、壬醛和庚醛等成分在碧螺珍珠中均极少。这与原料的品种特征和采摘标准有关。碧螺珍珠的原料比较是按乌龙茶的标准，所以与绿茶明显不同。

碧螺珍珠中高沸点的香气成分含量较高，这与它的加工工艺有关。它的加工过程为：首先将鲜叶放在18℃以下的地方萎凋，然后放入竹制的摇青机均匀摇青。做青完成后再用杀青机杀青，接着是揉捻和包揉、烘干。整个工艺参照铁观音的工艺，制成的碧螺珍珠外形也类似于铁观音。摇青较重的做青工艺有利于高沸点的香气成分的形成，从而形成耐冲泡，高香的品质特征^[5]。

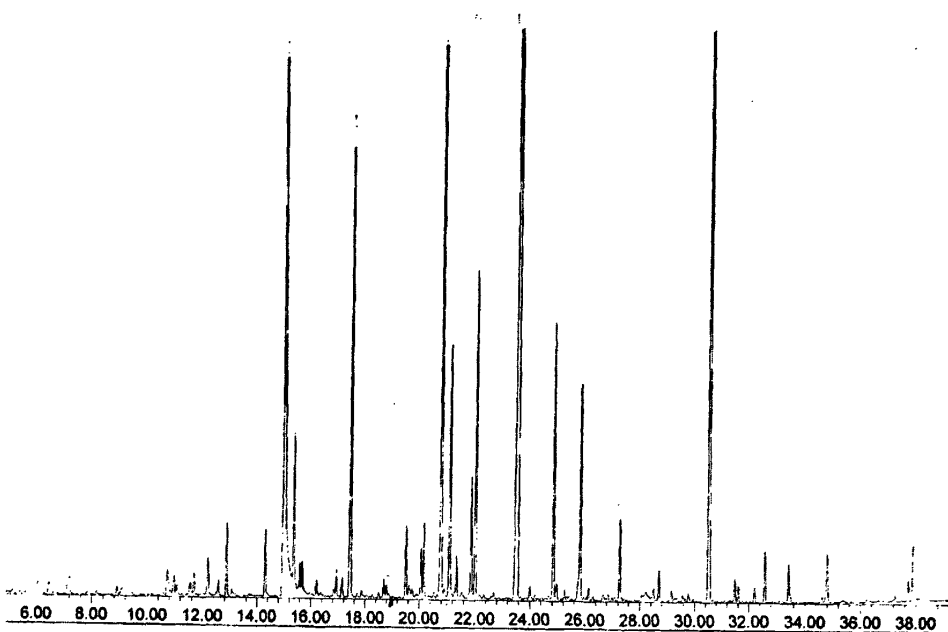


图4.1 碧螺珍珠的色谱图

Fig. 4.1 GC-MS chromatogram of BiluoZhenzhu tea

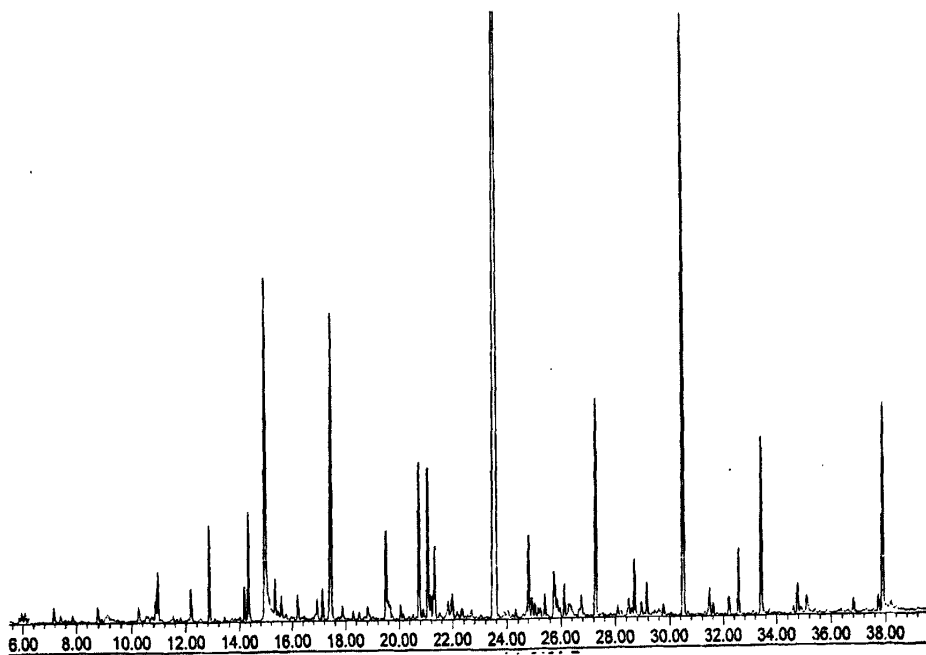


图4.1 铁观音的气相色谱图

Fig. 4.1 GC-MS chromatogram of Tieguanyin tea

表1 碧螺珍珠和铁观音的香气成分分析结果

Table 1 The aroma compositions in BiluoZhenzhu tea and Tieguanyin tea

峰号	峰名	碧螺珍珠 含量 (%)	铁观音 含量 (%)
1	(E)-2-己烯醛 (E)-2-hexenal	0.61	0.17
2	苯乙烯 styrene	1.13	0.59
3	芳樟醇氧化物 I linalool oxide I	0.10	0.27
4	糠醛 furfural	t	0.15
5	己酸异戊酯 isopentyl hexanoate	0.29	T
6	芳樟醇氧化物 II linalool oxide II	0.26	1.53
7	(Z)-3-己烯基-a-甲基丁酸酯 (Z)-3-hexenyl-a-methylbutyrate	0.08	T
8	未知 unknown	0.21	T
9	苯甲醛 benzaldehyde	0.51	0.56
10	芳樟醇 linalool	1.00	1.77
11	辛醇 octanol	0.06	0.05
12	己酸己酯 hexyl hexanoate	0.72	T
13	未知 unknown	t	2.90
14	苯乙醛 benzenacetaldehyde	1.65	1.94
15	(Z)-3-hexenyl hexanoate (Z)-3-己烯醇己酸酯	3.87	1.31
16	(E)-2-hexenyl hexanoate (E)-2-己烯醇己酸酯	0.32	0.40
17	a-松油醇 a-terpineol	0.15	0.27
18	未知 unknown	0.22	0.43
19	a-法呢烯 a-farnesene	5.54	5.07
20	水杨酸甲酯 methyl salicylate	t	0.20
21	乙酸苯乙酯 2-phenylethyl acetate	0.17	T
22	香叶醇 geraniol	1.49	2.50

23	2-苯乙醇异丁酸酯 2-phenylethyl isobutyrate	1.39	T
24	苯甲醇 benzyl alcohol	t	0.28
25	2-苯乙醇 2-phenylethanol	9.39	2.75
26	苯乙腈 benzyl nitrile	2.63	2.31
27	β -紫罗酮 β -ionone	t	0.29
28	茉莉酮 cis-jasmone	0.49	0.94
29	未知 unknown	1.04	0.18
30	2-苯乙醇-2-甲基丁酸酯 2-phenylethyl-2-methylbutyrate	3.00	T
31	橙花叔醇 nerolidol	28.09	35.47
32	未知 unknown	3.29	T
33	(Z)-3-己烯醇苯甲酯 (Z)-3-hexenyl benzoate	0.12	T
34	2-苯乙基己酸酯 2-phenylethyl hexanoate	2.15	T
35	茉莉甲酯 methyl jasmonate	1.09	0.17
36	法呢醇 farnesol	t	0.33
37	吲哚 indole	17.73	12.43
	精油总量($\mu\text{g/g}$)	27.9	51.2

注(Note): $t < 0.01\%$

4.2.2 铁观音的香气成分分析

铁观音的气相色谱图如图4.2所示, 香气成分的含量和精油总量如表1所示。从表中可以看出, 铁观音的精油中一共鉴定出了27种化合物, 比碧螺珍珠少一些, 包括2种烯, 8种醇, 4种醛, 4种酯, 2种氧化物, 1种含氮化合物, 1种杂环化合物, 1种酮以及3种未知的成分。

含量比较高的几种化合物分别是橙花叔醇、吲哚、 α -法呢烯、2-苯乙醇、香叶醇和苯乙腈, 分别占香气总量的35.5%、12.4%、5.1%、2.7%、2.5%和2.3%。此六种成分占总的挥发性物质含量的60.5%。高沸点的香气成分含量比较高。其中橙花叔醇和吲哚含量显著的高, 尤其是橙花叔醇成为含量最高的香气成分, 占总的挥发性物质的35.5%。苯乙腈的检出说明凤山牌铁观音是高香型茶。以上

主要成分构成了铁观音浓郁醇鲜的香型特征。

4.2.3 碧螺珍珠与铁观音的香气成分比较

铁观音中鉴定出的香气成分比碧螺珍珠少一些，表1列出了两者成分含量的比较。两者的成分有相似之处，但又有若干不同，归结起来有如下几点：

1. 两者中橙花叔醇、吲哚和 α -法呢烯的含量都较高，都是主要成分，这是两种茶叶最大的共同点。橙花叔醇具有相似于玫瑰和苹果的花香，淡而愉快的木香，并略有青草气，香气持久、清新。吲哚有增强绿茶全体香味的效果。 α -法呢烯香气醇正柔美。三者共同构成了乌龙茶香气浓郁清长，滋味醇正爽口的品质基础。

2. 铁观音中具有铃兰花香的芳樟醇和玫瑰花香的香叶醇的含量比碧螺珍珠中的含量高，这两个化合物都是重要的单萜烯醇，是茶叶中花香型香气的主要成分。但是这两种茶叶中这两个成分的比例非常接近，这可能也是两者香气感官特征相似的原因之一。

3. 两者均未检测到具有焦糖香的吡嗪类和吡咯类化合物，这与它们的加工工艺有关。碧螺珍珠和铁观音的加工温度较低，不利于这类物质的生成。苯乙腈是铁观音的特异成分^[6]。碧螺珍珠中也检出了苯乙腈，且百分含量与铁观音中接近。日光对于苯乙腈的形成是必要的。小林彰夫等^[7]探讨了日光萎凋和摇青处理对于茶叶香气形成的影响，结果表明，即使没有进行日光萎凋，己烯酯类、芳樟醇氧化物、芳樟醇类、苯乙腈、顺茉莉酮以及吲哚均因摇青处理而显著增加。碧螺珍珠虽然没有采用日光萎凋，但是低温发酵和竹箴制的摇青机进行摇青均有利于苯乙腈的生成。

4. 由检测结果可知，铁观音的精油总量为 $51.2\mu\text{g/g}$ ，碧螺珍珠的精油总量为 $27.9\mu\text{g/g}$ ，明显少于铁观音的精油含量。铁观音中橙花叔醇的百分含量(35.5%)高于碧螺珍珠中的百分含量(28.0%)，而吲哚的百分含量却是碧螺珍珠(17.7%)高于铁观音(12.4%)。愈是名贵高香品种，精油总量越大，构成高香品质的主要成分的比例也愈高^[8]。因此，精油总量和高沸点香气成分含量的多寡，可以作为乌龙茶级别化学鉴定内容之一^[5]。由此看出，铁观音的品质要比碧螺珍珠高。这与

茶树品种关系密切,因为茶树品种是形成乌龙茶品种香的基础,是影响乌龙茶香气的重要因素之一。铁观音的茶树是在得天独厚的环境中长出来的,采摘成熟新梢的2-3叶,最适宜做乌龙茶。碧螺珍珠采自碧螺春茶树,且两者的栽培环境很不相同,这在香气组成上得到了反映。

5. 碧螺珍珠中酯类化合物的种类较多且含量较高。主要有(Z)-3-己烯醇己酸酯(3.9%), 2-苯乙醇-2-甲基丁酸酯(3.0%), 2-苯乙醇己酸酯(2.1%)和2-苯乙醇异丁酸酯(1.4%)。洞庭碧螺春中鉴定出了11种醇,但未检测出芳樟醇氧化物^[9]。在铁观音中明显含有两种具有木兰花香气的芳樟醇氧化物I和II,而碧螺珍珠中这两种成分的含量均较低。由此可见,不同茶树品种也是影响香气种类的一个重要原因。总的香气特征是,碧螺珍珠是典型的乌龙茶,虽然其茶树是典型的名优绿茶碧螺春品种。这也说明碧螺春品种有较广的适制性,以及在苏州洞庭山这种地理环境下也可以制作乌龙茶。

参考文献

- [1] 施兆鹏主编:《茶叶加工学》[M], 中国农业出版社, 1997, 北京.
- [2] S. Yao, W. Guo, Y. Lu, Flavor characteristics of lapsang souchong and smoked lapsang souchong, a special Chinese black tea with pine smoking process[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, 53(22): 8688-8693.
- [3] M. Shimoda, H. Shigematsu, H. Shiratsuchi, Comparison of the odor concentrates by SDE and adsorptive column method from green tea infusion [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 1995, 43(6): 1616-1620.
- [4] 梁晓岚, 舒爱民, 催堂兵. 乌龙茶的香气分析[J]. 广东茶叶, 2000(1):11-15.
- [5] 何孝延, 乌龙茶香气成分形成及其影响因素[J]. 茶叶科技简报: 1994(4):5-8.
- [6] 竹尾忠一(骆少君译). 不同产地乌龙茶香气的特征[J]. 福建茶叶, 1985(2):44-47.
- [7] 小林彰夫等(周巨根译). 日光和摇青对乌龙茶香气形成的影响[J]. 福建茶叶, 1986(2):44-48.
- [8] 吴秋儿, 福建乌龙茶香气特征的比较[J]. 福建农学院报, 1989, 18(1):62-66.

- [9] 韩孝坤, 郭雯飞, 吕毅. 原产地域保护绿茶洞庭碧螺春的香气成分[J]. 茶叶: 2006,32(3):150-154.

致谢

本论文从选题、实验到撰写，从最初的论文设计到每一个标点符号，始终是在是在导师郭雯飞副教授的精心指导和悉心关怀下完成的。恩师的言传身教使我不仅掌握了许多专业知识和研究方法，更领悟到了许多做人的道理和准则，是我今后生活、工作和学习的准绳。在此向尊敬的导师致以最诚挚的谢意和感激！

感谢永远支持和鼓励我的家人，使我顺利完成多年的学业！

本实验的 GC-MS 分析是由邹建凯老师测试的，在此特别感谢邹老师两年来测试工作和数据分析上的帮助！

感谢孟小环师姐在实验上给予我的指导与帮助。

感谢柴斐师妹在实验上的帮助和协作。

感谢一直帮助和关心我的诸位老师、同学和朋友！

最后，向参加本论文评阅和答辩的各位专家、教授表示衷心的感谢！

李凤凤

2008年5月