

CTC 顶空固相微萃取-气质联用法 分析霍山黄芽茶叶的香气成分

王家明^{1*}, 王彩娇¹, 王超¹, 宋亚琼¹, 刘洪亮¹, 李敬华², 李君玲³

(1. 工业发酵微生物教育部重点实验室, 天津科技大学生物工程学院, 天津 300457;

2. 中国中医科学院中医药信息研究所, 北京 100700; 3. 宜春学院, 江西 宜春 336000)

[摘要] 目的: 分析霍山黄芽茶叶的香气成分。方法: 采用 CTC 顶空固相微萃取技术(HS-SPME-GC/MS)对霍山黄芽茶叶的香气成分进行提取, GC-MS 进行鉴定, 并采用色谱峰面积归一化法计算各成分的相对百分含量。结果: 在霍山黄芽茶叶香气成分共检测出了 103 个化合物, 并鉴定了其中的 30 个, 占总香气成分的 44.85%。含量较高的香气成分为 2,6-双(1,1-二甲基乙基)-4-(1-丙酰基)苯酚(9.56%)和 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇(5.07%)。结论: 主要香气成分为脂肪烃和芳香类化合物。

[关键词] 霍山黄芽; CTC 顶空固相微萃取和气质联用分析法; 香气成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)18-0085-03

[网络出版地址] 2012-7-11 12:09

[网络出版时间] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20120711.1209.029.html>

Analysis of Aroma Compounds in Huoshanhuangya Tea Using CTC Headspace Solid-phase Micro-extraction and GC-MS

WANG Jia-ming^{1*}, WANG Cai-jiao¹, WANG Chao¹, SONG Ya-qiong¹,
LIU Hong-liang¹, LI Jing-hua², LI Jun-ling³

(1. Key Laboratory of Industrial Fermentation Microbiology, Ministry of Education, College of Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2. Institute of Information on Traditional Chinese Medicine, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China; 3. Yichun University, Yichun 336000, China)

[Abstract] **Objective:** The aroma compounds in Huoshanhuangya Tea were studied. **Method:** The aroma compounds were analyzed by CTC head-space solid micro-extraction, coupled with GC-MS for the first time. A quantitative analysis in percent was performed by peak area normalization measurements. **Result:** One hundred and three compounds were separated and 30 compounds were identified, representative of 44.85% of total aroma compounds. The main compounds were 2, 6-bis (1, 1-dimethylethyl) -4- (1-oxopropyl) phenol (9.56%) and 3, 7-dimethyl-1, 6-octadien-3-ol (5.07%). **Conclusion:** The main aroma compounds in Huoshanhuangya Tea were aliphatic hydrocarbon and aromatic compounds.

[Key words] Huoshanhuangya Tea; CTC-HS-SPME-GC/MS; aroma components

霍山黄芽属我国 6 大茶类中的黄茶, 早在唐代

陆羽《茶经》中就有记载, 盛行于明代, 清代为贡茶, 岁贡 300 斤, 为久负盛名的历史名茶之一^[1]。霍山黄芽产自安徽省霍山县, 海拔 600 m 以上山区, 尤以大化坪的金鸡坞, 金头山; 上和街的金主坪; 姚家畈的乌米尖, “三金一乌”所产的黄芽品质最佳。含有茶多酚、氨基酸、咖啡等化学成分^[2], 具有降脂减

[收稿日期] 20120508(332)

[基金项目] 天津科技大学科学研究基金项目(20110111)

[通讯作者] *王家明, 博士, 从事天然产物化学, Tel: 022-60601334, E-mail: wangjiaming@tust.edu.cn

肥、护齿明目、改善肠胃、增强免疫力等功效。目前,国内外未见霍山黄芽香气成分气相质谱鉴定的报道研究。顶空固相微萃取 (headspace solid phase micro-extraction, HS-SPME) 法是一种集采样、萃取、浓缩、进样于一体的无溶剂样品预处理技术,具有处理时间短、不使用有机溶剂、真实反映样品中挥发性成分及组成等优点,广泛用于大气、水、土壤、食品、药品、生物材料中挥发性、半挥发性有机物的分析^[3-5],在植物挥发性成分提取分析中已得到一定的应用^[6-9]。

本文采用 CTC 顶空固相微萃取 (HS-SPME) 和气质联用 (GC-MS) 法分析了霍山黄芽茶叶的香气成分,确定霍山黄芽的主要香气成分,为进一步研究霍山黄芽的品质化学提供理论依据。

1 材料

美国安捷伦公司 7890N GC/5975 MS 气相色谱-质谱联用仪。美国安捷伦 CTC 自动固相微萃取 (SPME) 装置,萃取头为 50/30 μm DVB-CAR-PDMS (美国 Supelco 公司)。霍山黄芽购自安徽霍山康乐有机茶厂,经宜春学院生药教研室李君玲讲师鉴定为山茶科山茶属植物霍山金鸡种 *Camellia sinensis* ‘Huoshan-jinjizhong’ 的叶^[10]。

2 方法

2.1 固相微萃取 使用前先将固相微萃取纤维头在气相色谱进样口老化 10 min, 50/30 μm DVB-CAR-PDMS, 老化温度 250 °C, 载气体积流量 1.0 mL·min⁻¹。

将霍山黄芽茶磨碎,称取 1.5 g,置于 20 mL 样品瓶中,加入 5 mL 蒸馏水,PTFA 垫密闭。自动进样器条件:65 °C 保持 10 min,65 °C 吸附 60 min,解吸附 5 min,转速 500 r·min⁻¹。

2.2 GC-MS 分析条件 色谱条件 HP-5 MS 石英弹

性毛细管柱 (0.25 μm × 250 μm × 30.0 m),载气为高纯氦气 (99.999%),流速 1.0 mL·min⁻¹,进样口温度 250 °C,色谱柱初始温度 50 °C (保持 5.0 min),以 2 °C·min⁻¹ 升温至 160 °C (保持 5 min),最后以 12 °C·min⁻¹ 升温至 250 °C (保持 5 min)。不分流进样。

质谱条件:电离方式 EI 源,电离能量 70 eV,离子源温度为 250 °C,四极杆温度 150 °C,传输线温度为 280 °C。质量扫描 *m/z* 30 ~ 500。谱图检索采用 RTLPEST3. L 和 NIST08. L 进行检索。

3 结果

按上述实验方法和条件进行试验,由化学工作站给出总离子流图 (图 1),计算机质谱数据系统检索 (RTLPEST3. L 和 NIST08. L),并查对有关质谱资料和相关文献,共鉴定了 30 个成分。其中主要物质是 2,6-双 (1,1-二甲基乙基)-4-(1-丙酰基) 苯酚 (9.56%)。含量较高的物质种类为 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇 (5.07%)、(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇 (4.39%)、苜醇 (4.09%)、D-杜松烯 (3.33%)、苯乙醇 (3.29%) 等。按峰面积归一化法确定了各组分在挥发性物质中的相对含量,各组分按照从气相色谱 HP-5MS 柱中流出的顺序排序,结果见表 1。

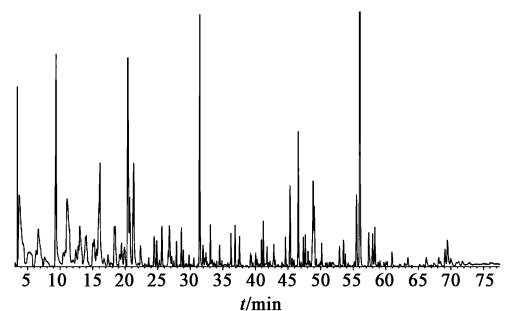


图 1 霍山黄芽香气成分总离子流色谱

表 1 霍山黄芽香气成分

保留时间/min	化学成分	相对分子质量	分子式	相对含量/%
6.662	1,3-二甲基苯	106.16	C ₈ H ₁₀	2.45
16.110	苜醇	108.13	C ₇ H ₈ O	4.11
20.412	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	5.09
21.304	苯乙醇	122.16	C ₈ H ₁₀ O	3.31
24.449	2-硝基甲苯	137.14	C ₇ H ₇ NO ₂	0.84
26.809	水杨酸甲酯	152.15	C ₈ H ₈ O ₃	1.72
27.141	2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛	150.22	C ₁₀ H ₁₄ O	0.31
27.484	正十二烷	170.34	C ₁₂ H ₂₆	0.19

续表 1

保留时间/min	化学成分	相对分子质量	分子式	相对含量/%
27.873	癸醛	156.26	C ₁₀ H ₂₀ O	0.51
28.631	2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-羧醛	152.23	C ₁₀ H ₁₆ O	0.85
29.290	壬酸甲酯	172.27	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.11
29.471	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	0.13
31.443	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	4.44
32.398	3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	152.23	C ₁₀ H ₁₆ O	0.62
34.499	正十三烷	184.36	C ₁₃ H ₂₈	0.62
37.560	α-萜澄茄烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.87
37.908	1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘	174.28	C ₁₃ H ₁₈	0.08
40.948	茉莉酮	164.25	C ₁₁ H ₁₆ O	0.56
41.218	正十四烷	198.39	C ₁₄ H ₃₀	0.69
44.093	(1S顺)-1,2,3,5,6,8-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.31
46.578	(E)-4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮	192.30	C ₁₃ H ₂₀ O	2.42
47.356	正十五烷	212.41	C ₁₅ H ₃₂	0.65
48.327	2,6-二叔丁基对甲酚	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	0.27
48.856	D-杜松烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	3.33
53.811	正十六烷	226.44	C ₁₆ H ₃₄	0.35
56.032	2,6-双(1,1-二甲基乙基)-4-(1-丙酰基)苯酚	262.43	C ₁₈ H ₃₀ O	9.56
59.731	正十七烷	240.47	C ₁₇ H ₃₆	0.22
60.219	正二十一烷	296.57	C ₂₁ H ₄₄	0.22
62.933	正三十一烷	436.84	C ₃₁ H ₆₄	0.31
66.793	2,6,10-三甲基十二烷	212.41	C ₁₅ H ₃₂	0.32

4 讨论

霍山黄芽的香气成分中主要含有芳香族类、脂肪烃类、酯酮类化合物,各种香气成分相对百分含量分别为 21.11%,15.01%,11.78%,5.40%。其香气成分与茶叶品质的相关性有待进一步研究。

[参考文献]

- [1] 李传轼,邵小姣.霍山黄芽[J].农业考古,1993,(2):163.
- [2] 张云仙.霍山黄芽与君山银针及蒙顶黄芽主要化学成分的比较分析[J].茶业通报,1981,13(6):32.
- [3] Pizarro C, Perez-del-Notario N, Gonzalez-Saiz J. Optimisation of a simple and reliable method based on headspace solid-phase Microextraction for the determination of volatile phenols in beer [J]. J Chromatography A,2010,1217(39):6013.
- [4] Lachenmeier D, Kroener L, Musshoff F, et al. Determination of cannabinoids in hemp food products by use of headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Anal Bioanal

Chem,2004,378(1):183.

- [5] 孙静,黄健,侯云丹,等.顶空固相微萃取-气质联用分析大眼金枪鱼肉的挥发性成分[J].食品科学,2011,32(22):230.
- [6] 刘为广,张东,杨岚.HS-SPME-GC/MS法分析紫萁挥发性化学成分[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(8):63.
- [7] 赵辉,王巍,赵双双,等.固相微萃取-气质联用法分析贵州产杏兔耳风挥发性成分[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(8):135.
- [8] 邢煜君,常星,张倩,等.固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析贵州产杏叶茴芹挥发性成分[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(4):93.
- [9] 王力,蔡良绥,林智,等.顶空固相微萃取-气质联用法分析白茶的香气成分[J].茶叶科学,2010,30(2):115.
- [10] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会.中国植物志.第49卷[M].北京:科学出版社,1998:130.

[责任编辑 顾雪竹]