

可可茶花香与可可乌龙茶挥发油成分比较研究*

仰晓莉¹, 李凯凯¹, 叶创兴¹, 李家贤², 黄华林², 何玉媚², 宋晓虹¹

(1. 中山大学生命科学学院, 广东 广州 510275;

2. 广东省农业科学院茶叶研究所, 广东 清远 513000)

摘要: 利用顶空固相微萃取法(Head Space-Solid phase microextraction, HS-SPME)提取了可可茶茶花和可可乌龙茶的挥发油成分,用气-质联用技术(GC-MS)对挥发油成分进行了分析,对比可可茶茶花和乌龙茶挥发油成分的异同。顶空固相微萃取法得到的可可茶茶花挥发油成分中大根香叶烯 D (53.97%)、 α -金合欢烯(16.07%)、沉香螺醇(3.96%)、十三-2-炔-环丙酯(3.30%)、 δ -杜松烯(3.22%)、 β -萜澄茄油烯(1.96%)、异香橙烯(1.73%)、1,5-二甲基-8-(1-甲基)乙烯基-1,5-环癸二烯(1.61%)、古巴烯(1.55%) 9种物质的含量较高,其中七种烃类化合物占总挥发油成分的80.11%。顶空固相微萃取法得到的可可乌龙茶挥发油成分中反-橙花叔醇(29.1%)、己酸叶醇酯(22.56%)、4-乙酰基-3-乙酸乙酯(10.21%)、芳樟醇(6.17%)、紫苏烯(5.97%)、 α -金合欢烯(3.54%)、反-叶绿醇(2.11%)、己酸己酯(1.87%)、(3Z)-3-辛酸丁酯(1.74%) 9种物质含量最高,其中3种醇类物质占总挥发油成分的37.38%,4种酯类物质占总挥发油成分的36.38%,2种烃类化合物占总挥发油成分的9.51%。可可茶茶花挥发油成分以烃类化合物和醇类居多,可可乌龙茶挥发油主要成分除此之外还有酯类,正是这三类化合物使得可可乌龙茶具有花香的气味。

关键词: 可可茶; 花香; 乌龙茶; 挥发油; 气-质联用

中图分类号: R284.1; Q946.85 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2010)04-0081-05

A Comparative Study of Volatile Oils between Flower and Oolong Tea of Cocoa Tea

YANG Xiaoli¹, LI Kaikai¹, YE Chuangxing¹, LI Jiaxian², HUANG Hualin²,
HE Yumei², SONG Xiaohong¹

(1. School of Life Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Tea Research Institute, Agricultural Science Academy of Guangdong Province, Yingde 513000, China)

Abstract: Volatile oils from flower and oolong tea of cocoa tea (*Camellia pitlophylla*) were respectively extracted by Head Space-Solid phase microextraction (HS-SPME), and analyzed by GC-MS. The result showed that the flowers were mainly consisted of germacrene D (53.97%), α -farnesene (16.07%), agarospirol (3.96%), cyclopropanecarboxylic acid, tridec-2-ynyl ester (3.30%), δ -cadinene (3.22%), β -cubebene (1.96%), alloaromadendren (1.73%), 8-isopropenyl-1, 5-dimethyl-1, 5-cyclodecadiene (1.61%); Copaene (1.55%) and the contents of seven hydrocarbons were 80.11%. Oolong tea were consisted of trans-nerolidol (29.1%), cis-3-hexenyl caproate (22.56%), ethyl 4-(ethyloxy)-2-oxobut-3-enoate (10.21%), linalool (6.17%), perillen (5.97%), α -farnesene (3.54%), trans-phytol (2.11%), Hexyl caproate (1.87%), (3Z)-3-Hexenyl octanoate (1.74%) and the contents of three alcohols four esters and two hydrocarbons were 37.38%, 36.38% and 9.51%

* 收稿日期: 2009-06-15

基金项目: 广东省科技计划资助项目(2005B20801001)

作者简介: 仰晓莉(1985年生),女,硕士研究生;通讯作者:宋晓虹;E-mail: songxy@mail.sysu.edu.cn

respectively in volatile oils. The majority of volatile oils from flowers of cocoa tea were hydrocarbons and alcohols while that of volatile oils from cocoa oolong tea have esters in addition. It is these three kinds of compounds making cocoa tea with the scent of flowers.

Key words: *Camellia pitlophylla*; fragrant flower; oolong tea; volatile oils; GC-MS

在可可茶 *Camellia pitlophylla* Chang 引种驯化研究中,我们发现有些植株开花时具有香气,而从可可茶制作而成的乌龙茶也具有较好的花香气,关于栽培茶花香与成品茶香气及它们之间的联系迄今未见报道,今对可可茶茶花和可可茶茶叶的挥发油成分初步研究报告于此。

可可茶是张宏达教授 1981 年发现的新种^[1],其后的研究表明可可茶芽叶含可可碱 (theobromine) 为主^[2],迁地移植^[3-4]、分子生物学^[5]、嘌呤碱体内代谢等研究表明^[6-7],可可茶含可可碱是由其遗传性决定的,因而是可以加以利用的,药理学等研究表明它可以作为常规的饮料,具有传统茶空腹帮助消化的同样效果,但不影响睡眠,此外它还具有增强心肌搏动能力,减肥,抑制某些肿瘤细胞等作用^[8-12]。可可茶的引种驯化已经初步获得成功。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

气相色谱质谱联用仪 (GC-MS) (Voyager, Finnigan 公司); 手动 SPME 进样器 (美国 supelco 公司, 萃取纤维头为 100 μm 聚二甲基硅氧烷 (PDMS)); 无水乙醚 (分析纯, 广州化学试剂厂)。

1.2 实验材料

可可茶茶花: 2008 年 11 月从南昆山可可茶种植基地收集盛开具有香气的鲜花, 在室内平铺阴干, 密封保存。可可茶鲜花白色稍带浅黄, 香味浓郁, 附着力强, 干花金黄色, 留香持久。

可可乌龙茶: 系 2008 年 11 月于广东省茶叶研究所可可茶基地上, 由可可茶 1# (品种权号: 20080020) 制作而成。感官评审表明制作的乌龙茶外形条索紧结, 乌润, 汤色金黄明亮, 有花香, 香气高, 长, 尚浓郁, 滋味浓厚爽口, 叶底显红边。

1.3 实验方法

取阴干的可可茶茶花和可可乌龙茶各 5 g, 分别用粉碎机粉碎, 倒入 100 mL 小烧杯中, 加入适量的无水乙醚搅拌, 让乙醚充分浸润, 逐次倒入 8 mL 小试剂瓶, 用液氮吹干。加盖封口。

1.3.1 顶空固相微萃取法提取可可茶茶花和可可

乌龙茶挥发油成分 先将 100 μm PDMS 固相微萃取头在气相色谱的进样口于 220 $^{\circ}\text{C}$ 老化 30 min。然后将装有处理好的萃取头的手动进样器插入处理好的样品, 室温吸附 30 min 后将手动进样器抽出, 插入气质联用仪, 于常温下解吸 30 min 后进行 GC-MS 分析。

1.3.2 GC-MS 分析 以 GC-MS 分析以上处理可可茶茶花及可可乌龙茶的挥发油成分。分析条件为 SGE-BPX5 25 m \times 0.22 mm \times 0.25 μL 毛细管柱; 载气为高纯 He ($\varphi = 99.999\%$), 流速为 4.5 mL/min; 柱温为 40 $^{\circ}\text{C}$, 保留 3 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 220 $^{\circ}\text{C}$ 、再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 270 $^{\circ}\text{C}$, 保留 5 min, 进样口温度为 180 $^{\circ}\text{C}$, 离子源温度为 200 $^{\circ}\text{C}$, 电离方式为 EI, 扫描范围为 0 ~ 400, 进样方式为不分流进样; 采样延迟为 1 min。

1.3.3 挥发油组成定性和定量方法 挥发油经过 GC-MS 分析, 各组分质谱数据进行 NIST 库检索进行定性, 峰面积归一化法定量。

2 结果和讨论

2.1 顶空固相微萃取法得到的可可茶茶花和可可乌龙茶挥发油成分及含量

顶空固相微萃取得到的茶花挥发油成分共 50 种, 鉴定出 37 种, 占总香气成分的 94.16%。顶空固相微萃取法得到的可可乌龙茶的挥发油成分共 39 种, 鉴定出 35 种, 占总挥发油成分的 97.83%。可可茶茶花和可可乌龙茶的挥发油成分的具体化合物名称、分子式、相对分子质量及相对含量见表 1。从表 1 可以看出, 通过顶空固相微萃取得到的可可茶茶花挥发油成分中, 含量高于 1.5% 的有大根香叶烯 D (53.97%)、 α -金合欢烯 (16.07%)、沉香螺醇 (3.96%)、十三-2-炔-环丙酯 (3.30%)、 δ -杜松烯 (3.22%)、 β -萜澄茄油烯 (1.96%)、异香橙烯 (1.73%)、1,5-二甲基-8-(1-甲基)乙烯基-1,5-环癸二烯 (1.61%)、古巴烯 (1.55%) 9 种物质, 其中七种烃类化合物占总挥发油成分的 80.11%; 可可乌龙茶挥发油成分中, 含量最多的是反-橙花叔醇 (29.1%)、己酸叶醇酯 (22.56%)、4-乙酰基-3-丙烯酸乙酯 (10.21%)、芳樟醇

(6.17%)、紫苏烯(5.97%)、 α -金合欢烯(3.54%)、反-叶绿醇(2.11%)、己酸己酯(1.87%)、(3Z)-3-辛酸丁酯(1.74%)九种物质,其中3种醇类物质占总挥发油成分的37.38%,4种酯类物质占总挥发油成分的36.38%,2种烃类化合物占总挥发油成分的9.51%。二者都含有的挥发油成分有:顺-氧化芳樟醇、芳樟醇、环氧芳樟醇、 α -金合欢烯、反-橙花叔醇。

2.2 可可茶花和可可乌龙茶挥发油成分比较

芳香物质是多种复杂成分的混合物,其基本组

成从主要碳键和母核来看,可分为萜类化合物、脂肪族化合物和芳香族化合物;从具有官能团来看,可分为烃类化合物,醇,醛,酮,酸,酯,内酯,酚,杂氧化物,含氮化合物等^[13]。表1数据可以得知,可可茶花挥发油已鉴定的37种成分有28种是萜类化合物,占总挥发油的88.67%,可可乌龙茶挥发油已鉴定的35种成分中有18种属于萜类化合物,14种属于脂肪族化合物,分别占总挥发油的54.07%,42.41%。

表1 顶空固相微萃取法得到可可茶花和可可乌龙茶挥发油成分

Table 1 Compositions of volatile oil from flower and oolong tea of cocoa tea extracted by HS-SPME

可可茶花							可可乌龙茶					
序号	保留时间 /min	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对含量/%	相似度/%	保留时间 /min	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对含量/%	相似度/%
1	9.34	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.02	76.6	8.53	1-异丙基-3-亚甲基环己胺	C ₁₀ H ₁₈	138	0.52	57.7
2	9.81	苯甲醇	C ₇ H ₈ O	108	0.21	72.3	8.85	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	128	0.44	55.2
3	10.17	1-苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	122	0.02	74.5	9.08	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	0.18	69.9
4	10.23	苯乙酮	C ₈ H ₈ O	120	0.42	71.1	9.24	柠烯	C ₁₀ H ₁₆	136	1.38	72.0
5							9.34	桉油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.20	69.7
6							9.5	顺-罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.40	65.6
7							9.88	E-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	126	0.25	69.3
8	10.39	顺-氧化芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.12	85.2	10.39	顺-氧化芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.67	58.9
9	10.49	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.15	80.6	10.49	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	6.17	76.9
10	11.07	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	122	0.21	86.7	10.61	紫苏烯	C ₁₀ H ₁₄ O	150	5.97	64.8
11	11.9	环氧芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.34	83.8	10.79	环氧芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.17	76.7
12	12.15	3,7-二甲基-1,5-辛二烯-3,7-二醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.03	55.5	12.07	脱氢芳樟醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.36	71.7
13	12.27	水杨酸甲酯;冬青油	C ₈ H ₈ O ₃	152	0.15	73.2	12.17	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.36	58.4
14	14.09	榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.39	84.0	12.21	2-丁基四氢噻吩	C ₈ H ₁₆ S	144	0.14	50.0
15	14.29	α -葑烯油烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.12	86.0	12.38	2-甲基戊酸甲酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.77	70.0
16	14.49	α -愈创木烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.04	62.4	12.52	胡薄荷酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.16	50.2
17	14.75	古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.55	86.8	13.03	(E)-2-癸烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.20	71.3
18	14.91	1,5-二甲基-8-(1-甲基)乙烯基-1,5-环癸二烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.61	82.5	13.92	吡啶	C ₈ H ₇ N	117	0.72	81.1
19	15.36	β -葑烯油烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.96	86.8	13.94	(E,E)-2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	1.11	55.3
20	15.39	β -石竹烯;反式丁香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.07	81.6	14.59	己酸叶醇酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198	22.56	77.4
21	15.64	β -金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.16	62.7	14.66	己酸己酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	1.87	67.6
22	15.76	α -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.02	67.8	15.22	瓦伦烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.06	65.0
23	15.82	γ -杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.60	83.4	15.29	雪松烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.50	65.6

(续表 1)

可可茶花							可可乌龙茶					
序号	保留时间 /min	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对含量/%	相似度/%	保留时间 /min	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对含量/%	相似度/%
24	15.88	α -石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.20	79.1	15.56	香叶基丙酮	$C_{13}H_{22}O$	194	1.39	80.1
25	15.95	8-异丙基-5-甲基-2-亚甲基-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘	$C_{15}H_{24}$	204	0.28	86.1	15.72	3,6,10-三甲基八氢吡喃	$C_{15}H_{24}O_2$	236	0.23	46.5
26	16.3	大根香叶烯 D	$C_{15}H_{24}$	204	53.97	82.0	15.82	2,6-二叔丁基-苯醌	$C_{14}H_{20}O_2$	220	0.50	69.1
27	16.37	α -金合欢烯	$C_{15}H_{24}$	204	16.07	82.3	16.21	α -金合欢烯	$C_{15}H_{24}$	204	3.54	81.7
28	16.4	异香橙烯	$C_{15}H_{24}$	204	1.73	80.5	16.4	4-乙酰基-3-乙烯酸乙酯	$C_8H_{12}O_4$	172	10.21	70.2
29	16.64	δ -杜松烯	$C_{15}H_{24}$	204	3.22	82.2	16.98	反-橙花叔醇	$C_{15}H_{26}O$	222	29.1	84.1
30	17.07	反式-橙花叔醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.48	81.6	17.11	(3Z)-3-辛酸丁酯	$C_{14}H_{26}O_2$	226	1.74	72.4
31	17.16	十三-2-炔-环丙酯	$C_{17}H_{28}O_2$	264	3.30	68.2	18.12	甲基茉莉酮酸酯	$C_{13}H_{20}O_3$	224	1.11	83.5
32	17.45	α -绿叶烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.22	71.6	19.92	3,7,11,15-四甲基-2-十六碳烯-1-醇	$C_{20}H_{40}O$	296	0.75	74.7
33	17.83	α -桉叶醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.26	83.9	20.06	6,10,14-三甲基-2-十五酮	$C_{18}H_{36}O$	268	0.56	86.0
34	17.87	β -桉叶醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.21	74.7	20.92	棕榈酸甲酯	$C_{17}H_{34}O_2$	270	0.44	77.1
35	18.05	γ -桉叶醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.17	80.6	22.5	反-叶绿醇	$C_{20}H_{40}O$	296	2.11	77.8
36	18.2	沉香螺醇	$C_{15}H_{26}O$	222	3.96	81.7						
37	18.41	α -杜松醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.64	85.2						
38	18.78	2-亚甲基-6,8,8-三甲基-三环[5.2.2.0(1,6)]十一烷-3-醇	$C_{15}H_{24}O$	220	0.10	76.0						
39	20.16	六氢金合欢基内酮	$C_{18}H_{36}O$	268	1.16	84.5						
40	21.64	棕榈酸乙酯	$C_{18}H_{36}O_2$	284	0.05	71.8						

表 2 是将可可茶花和可可乌龙茶挥发油成分根据官能团不同来分类。可可茶花挥发油成分主要属于烃类化合物和醇类化合物,其中烃类化合物有 19 种,占总挥发油的 83.72%,其次是醇类化合物,有 14 种,占总挥发油的 6.87%;可可乌龙茶挥发油成分亦为烃类化合物、醇类化合物和酯类化合物,其中醇类化合物有 7 种,占总挥发油成分的 39.31%,酯类化合物有 7 种,占总挥发油成分的 38.7%,烃类化合物成分有 7 种,占总挥发油成分的 13.38%。

其中,烃类化合物、醇、酮、酯类的物质具有花香,由此可见,由可可茶制作的乌龙茶具有花香气,与花的花香气成分具有同源性。

表 2 可可茶花和可可乌龙茶挥发油成分的比较

Table 2 Comparison between volatile oils from flower and oolong tea

组分类别	可可茶花		可可乌龙茶	
	组分数	相对含量/%	组分数	相对含量/%
烃类化合物	19	83.72	7	13.38
醇类化合物	14	6.87	7	39.31
醛类化合物	0	0	5	2.37
酮类化合物	2	1.58	3	2.12
酯类化合物	3	3.5	7	38.7
其他类化合物	0	0	6	1.96

3 结 论

通过顶空固相微萃取法提取了可可茶花和可

可茶乌龙茶挥发油成分中易挥发的成分, 采用气相色谱-质谱联用技术, 分析出可可茶茶花主要挥发油成分是大根香叶烯 D、 α -金合欢烯、沉香螺醇、十三-2-炔-环丙酯、 δ -杜松烯、 β -葑澄茄油烯、异香橙烯、1,5-二甲基-8-(1-甲基)乙烯基-1,5-环癸二烯、古巴烯等物质; 可可乌龙茶主要挥发油成分是反-橙花叔醇、己酸叶醇酯、4-乙酰基-3-乙酸乙酯、芳樟醇、紫苏烯、 α -金合欢烯、反-叶绿醇、己酸己酯、(3Z)-3-辛酸丁酯等, 两者的挥发油成分有相同的成分, 如顺-氧化芳樟醇、芳樟醇、环氧芳樟醇、 α -金合欢烯、反-橙花叔醇。可可茶茶花的挥发油成分以烃类化合物和醇类居多, 除含烃类化合物和醇类外, 可可乌龙茶的挥发油优势成分还有酯类, 正是这三类化合物使得可可乌龙茶具有花香的气味。

顶空固相微萃取法得到的挥发油成分主要为分子量较小、挥发油较强的物质, 所检测到的挥发油成分不能代表可可茶茶花和可可乌龙茶的全部的挥发油成分, 但是可以分析出其香味的主要贡献物质。

由初步的研究表明, 花香成份对预测可可茶成品茶的制作方向是有帮助的。在栽培茶中无论是茶 *C. sinensis* 或普洱茶 *C. assamica* 品种中, 花具有香气的并不多见, 同样在完全新的栽培种可可茶各品种中也只有少数具有花香气的。对可可茶茶花及可可茶茶叶香气成分的联系还应更深入研究。由花香便可预测成品茶的制作方向也需要更多的研究。

参考文献:

- [1] 张宏达. 山茶属植物的系统研究[J]. 中山大学学报论丛, 1981, 1: 122-123.
- [2] 张宏达, 叶创兴, 张润梅, 等. 中国发现新的茶叶资源——可可茶[J]. 中山大学学报, 1988(3): 131-133.
- [3] 黄仲立, 李晓燕, 周海云, 等. 可可茶种质稳定性的研究[J]. 中国学术期刊文摘, 1999, 5(2): 209-212.
- [4] 叶创兴, 郑新强, 袁长春, 等. 无咖啡因茶树新资源可可茶研究综述[J]. 广东农业科学, 2001, 2: 12-15.
- [5] 袁长春, 施苏华, 叶创兴. 可可茶种群分化及其与近缘种的亲缘关系[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 1999, 38(4): 72-76.
- [6] HIROSHI ASHIHARA, MISAKO KATO, YE Chuang-xing, Biosynthesis and Metabolism of Purine Alkaloids in Leaves of Cocoa Tea (*Camellia ptilophylla*) [J]. Journal of Plant Research, 1998, 111: 599-604.
- [7] NAHO YONEYAMA, HANAYO MORIMOTO, YE Chuang Xing, et al. Substrate specificity of *N*-methyltransferase involved in purine alkaloids synthesis is dependent upon one amino acid residue of the enzyme[J]. Mol Gen Genomics, 2006, 275: 125-135.
- [8] 许实波, 何北兴, 冯建林, 等. 毛叶茶水提物的急性毒性, 降血压和心脏生理效应的研究[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 1990, 29(S1): 178-184.
- [9] 许实波, 王向谊, 郭文成, 等. 毛叶茶水提物的药理作用[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 1990, 29(S1): 185-190.
- [10] 许实波, 陈丽宾, 张润梅, 等. 毛叶茶水提物的急性毒性, 降血脂降, 胆固醇和减肥作用的研究[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 1990, 29(S1): 190-194.
- [11] 谢冰芬, 刘宗潮, 王理开, 等. 可可茶和龙井茶提取物的抗癌作用以及对 DNA 拓扑异构酶 II 的抑制作用[J]. 癌症, 1992, 6: 424-428.
- [12] 刘宗潮, 谢冰芬, 王理开, 等. 毛叶茶提取物对不同细胞生长的影响及体内协同抗癌作用[J]. 癌症, 1996, 15(3): 164-167.
- [13] 王泽农. 茶叶生物化学 [M]. 2 版. 北京: 农业出版社, 1988: 155-156.