

顶空-固相微萃取和同时蒸馏萃取法提取肉桂的挥发性成分

詹思佳, 苏蔚莹, 王道梁, 陈文嵩, 兰晓晔, 孙雅倩, 刘志彬, 倪莉*

(福州大学食品科学技术研究所 福建省食品生物技术创新技术研究中心 福州 350108)

摘要 挥发性成分的提取方法对分析武夷肉桂香气成分具有重要影响。本文比较顶空固相微萃取法(HS-SPME)和同时蒸馏萃取法(SDE)提取武夷肉桂的挥发性成分的差异,采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)表征其挥发性成分。首先优化 HS-SPME 的萃取条件,其最优萃取条件为:50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取纤维,萃取温度 50 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间 50 min,NaCl 添加量 30%。在此条件下共检出 84 种挥发性成分;再通过 SDE 法提取到 40 种挥发性成分,两种方法共同检出的成分有 26 种,对酯类的萃取效率相当。HS-SPME 在提取杂环类化合物、中、低沸点脂肪族醇类、烯烃类、酮类的效率高于 SDE;而 SDE 更有利于萃取沸点较高的醇类、酸类和酚类等成分。结论:分析武夷肉桂的香气成分应结合 HS-SPME 和 SDE 两种方法。

关键词 肉桂茶; 挥发性成分; 同时蒸馏萃取; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱联用技术

文章编号 1009-7848(2022)12-0181-10 **DOI**: 10.16429/j.1009-7848.2022.12.019

武夷岩茶属于半发酵茶,是乌龙茶的典型代表。它可细分为肉桂、水仙、大红袍、白鸡冠等。其中,肉桂是武夷岩茶的主要品种,其风味特征是香气馥郁清长,带乳香或桂皮香或花果香^[1-2]。

武夷肉桂的香气是评价其品质优、劣的重要指标。挥发性成分的萃取是分析茶叶香气成分核心环节。常用的挥发性成分萃取方法有同时蒸馏萃取法(Simultaneous Distillation Extraction, SDE)、减压蒸馏萃取(Vacuum Distillation Extraction, VDE)、搅拌棒吸附萃取(Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE)、溶剂辅助香气萃取(Solvent Assisted Flavor Evaporation, SAFE)、超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction, SFE)、顶空固相微萃取法(Head Space Solid Phase Microextraction, HS-SPME)等^[3-4]。其中,HS-SPME 和 SDE 是目前应用最广泛的挥发性成分萃取方法。张丽等^[5]采用 HS-SPME 萃取武夷岩茶的挥发性成分,结果表明该茶中醇类、含氮化合物和醛类所占比例较大。Liao 等^[6]采用 HS-SPME 萃取“烤玉米”香型绿茶的挥发性成分,其主要为醇类、醛类和酯类,同时发现 HS-SPME 法所捕集到的主要

是易挥发及中等挥发性的成分。周春娟等^[7]发现 SDE 法提取的凤凰单枞茶的挥发性成分以醇类、烷烃、萜烯等高沸点的挥发性成分居多。Song 等^[8]比较了 SDE 法和 VDE 对南非红叶茶挥发性成分的影响,结果表明:SDE 法可以有效萃取低挥发性和高分子量的成分。不同的挥发性成分提取方法各有优、缺点。HS-SPME 法是一种集样品采集、萃取、浓缩、进样、解析为一体的萃取方法,操作简便、快速,不需要添加溶剂,能够体现样品的真实香气,然而,HS-SPME 不利于萃取挥发性弱的成分,同时其提取效率与试验条件的选取密切相关^[3,9-10]。SDE 法将蒸馏与萃取合二为一,通过反复的萃取浓缩得到挥发性成分,然而,长时间的高温萃取易导致样品香气失真^[11]。目前的研究大多采用单一的挥发性成分提取方法,而单独使用 SDE 或 HS-SPME 可能无法充分反映肉桂茶的香气成分。

为了充分提取肉桂茶的挥发性成分,获得较为完整的香气组分轮廓,本文采用 HS-SPME 和 SDE 两种方法萃取肉桂茶的挥发性成分,并对 HS-SPME 的萃取条件,包括萃取纤维材料、萃取时间和温度、盐添加量进行优化,为肉桂茶特征香气成分的研究提高参考数据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

茶叶样品,福建省公泰茶叶有限公司武夷山

收稿日期: 2021-12-22

基金项目: 国家自然科学基金促进海峡两岸科技合作联合基金项目(U2005209);“十三五”国家重点研发计划项目(No. 2016YFD0400801)

第一作者: 詹思佳,女,硕士生

通信作者: 倪莉 E-mail: nili@fzu.edu.cn

制茶厂提供。氯化钠、无水硫酸钠、乙醚(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

7890-B/5977A 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS), 美国 Agilent 公司; 手动固相微萃取装置和固相微萃取头 (含有 50/30 μm CAR/DVB/PDMS、100 μm PDMS、65 μm PDMS/DVB 和 75 μm CAR/DVB/PDMS 萃取头), 美国 Supelco 公司; BL150 电子天平, 德国赛多利斯公司; DC-12 氮吹仪, 上海安谱科学仪器有限公司; DF-1 集热式磁力搅拌器, 金坛市鑫诺实验仪器厂; 同时蒸馏萃取装置, 福州科翰实验仪器贸易有限公司; QYSW-10B 超纯水机, 重庆前沿水处理设备有限公司; 电热套; HH-1 数字恒温水浴锅, 常州普天仪器制造有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 茶香气的萃取

1.3.1.1 顶空-固相微萃取条件优化 称取 0.1 g 茶粉、5 mL 沸腾去离子水与磁力转子一同置于 15 mL 顶空瓶中, 浸提 5 min。使用 SPME 萃取样品中的挥发性成分, 比较 4 种纤维头 (100 μm PDMS、65 μm PDMS/DVB、75 μm CAR/PDMS 和 50/30 μm DVB/CAR/PDMS)、5 个萃取温度 (40, 50, 60, 70, 80 $^{\circ}\text{C}$)、5 个萃取时间 (30, 40, 45, 50, 60 min) 和 5 个盐添加量 (10%, 20%, 30%, 40%, 50%) 对挥发性成分的提取效果。SPME 在 GC-MS 上的解吸附条件为 250 $^{\circ}\text{C}$, 5 min。

1.3.1.2 同时蒸馏萃取 依照文献[11]报道的优化的同时蒸馏萃取条件提取武夷肉桂的挥发性成分。得到的萃取液经氮气浓缩除去大部分乙醚溶剂至 1 mL, 移入棕色小瓶中密封, 于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存, 待 GC-MS 分析。

1.3.2 GC-MS 分析条件 色谱条件: 色谱柱 HP-INNOWAX 毛细管柱 (30 m \times 0.25 μm \times 0.25 mm); 升温程序: 初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$, 保留 5 min; 后运行温度 240 $^{\circ}\text{C}$, 后运行时间 5 min; 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 进样方式: 不分流进样。载气为高纯 He, 纯度 99.999%。

质谱条件: 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$; 扫描模式: 全扫描; 质量扫描范围: m/z 35-

450。

1.4 数据分析

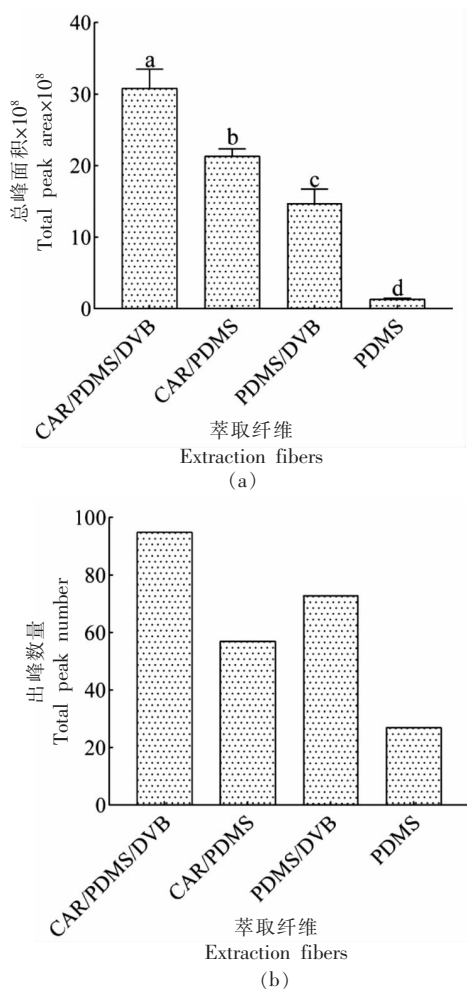
结合 NIST11 谱库检索和保留指数 RI, 根据参考文献[12],[13]共同定性。挥发性成分定量采用面积归一化法。

2 结果与讨论

2.1 优化的顶空-固相微萃取条件

2.1.1 萃取纤维 选择合适的萃取纤维对茶香气的萃取非常重要。萃取纤维是基于挥发性成分在涂有极性或非极性固定性薄层的熔融石英纤维上吸附和解吸, PDMS 为非极性萃取头, 主要吸附非极性挥发性成分; CAR/PDMS 和 PDMS/DVB 具有双极性特性; DVB/CAR/PDMS 包含 3 种涂层, 主要吸附 C3~C20 挥发性和半挥发性成分^[4]。本试验对 4 种常见的萃取纤维 (DVB/CAR/PDMS、CAR/PDMS、PMDS/DVB 和 PDMS) 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下萃取 45 min, 并添加 40% NaCl, 进行比较分析, 结果见图 1。不同萃取纤维所得挥发性成分的总量 (总峰面积) 有显著差异 ($P < 0.05$)。其中, DVB/CAR/PDMS 纤维所萃取的挥发性成分总峰面积和数量最多, 而 PDMS 最少, 可能是因为 DVB/CAR/PDMS 是一种具极性和非极性复合涂层的萃取纤维, 它对挥发性成分的萃取效果最好。同时, 这 4 种常见的萃取纤维对不同种类挥发性成分的萃取也存在较大的差异 (图 2)。CAR/PDMS/DVB 对醇类、酚类、呋喃类、含氮化合物、酮类和酯类的萃取效果好, CAR/PDMS 对含氮化合物和烃类萃取效果好, PMDS/DVB 适合萃取酯类成分。综上, CAR/PDMS/DVB 对武夷肉桂挥发性成分的萃取效果最好。

2.1.2 萃取温度 在确定最佳萃取纤维材料 (CAR/PDMS/DVB) 后, 探究萃取温度 (40, 50, 60, 70, 80 $^{\circ}\text{C}$) 对肉桂挥发性成分的影响, 结果如图 3 所示。当萃取温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 挥发性成分的总峰面积和数量达到峰值, 随后, 随着温度的上升, 挥发性成分的总峰面积显著下降。提高萃取温度有利于加速挥发性成分的扩散速率, 而 HS-SPME 过高的萃取温度会降低其的分配系数, 导致挥发性成分的萃取效率降低^[5]。综上, 选择 50 $^{\circ}\text{C}$ 作为最佳的萃取温度。



注:a, b, c, d 4 个字母代表在 0.05 水平上具有显著性差异,下同。

图 1 萃取纤维对总峰面积(a)和峰数(b)的影响

Fig.1 Effect of fibers on total peak area and total peak number

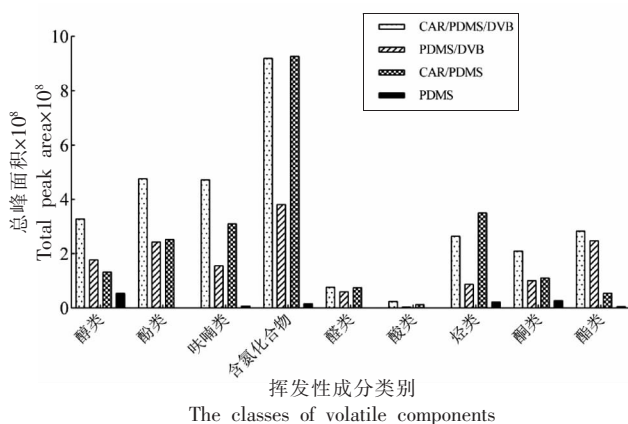


图 2 萃取纤维对不同挥发性成分类别的影响

Fig.2 Effect of fibers on the classes of volatile components

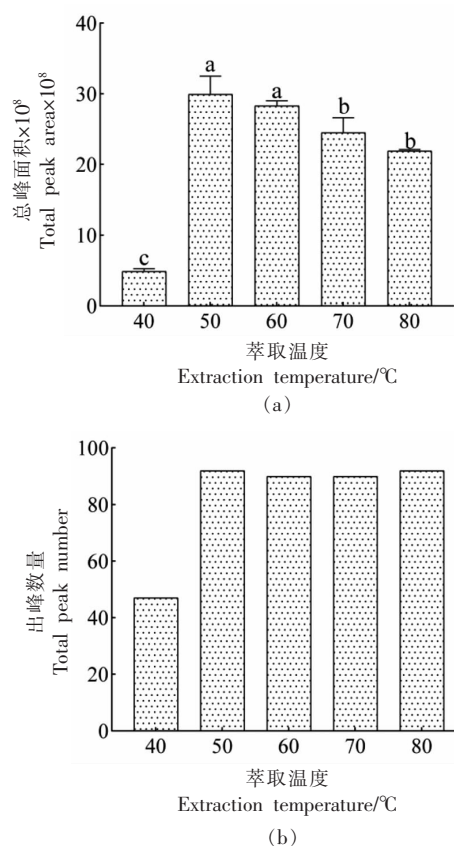


图 3 萃取温度对总峰面积(a)和峰数(b)的影响

Fig.3 Effect of extraction temperature on total peak area and total peak number

2.1.3 萃取时间 萃取纤维需暴露在顶空一段时间,以萃取茶叶中的挥发性成分。探究 5 个萃取时间 (30, 40, 45, 50, 60 min) 对挥发性成分的影响。结果表明,挥发性成分的总峰面积和数量随着萃取时间的延长而显著增加,在 60 min 时显著降低(图 4)。这一变化趋势与 Du 等^[14]的研究结果一致,HS-SPME 的萃取时间在低于 60 min 时,挥发性成分总峰面积显著上升,而高于 60 min 时显著降低。样品萃取时间过短,顶空、萃取纤维和茶汤之间无法达到平衡;萃取时间过长,会引起挥发性成分在萃取纤维吸附相上发生位点竞争,导致香气成分总量降低^[16]。选择最佳萃取时间 50 min。

2.1.4 盐添加量 选择加盐量 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 研究盐添加量对挥发性成分的影响。茶叶萃取过程中加盐有利于降低挥发性成分的水溶性,促进扩散速率,结果见图 5。挥发性成分

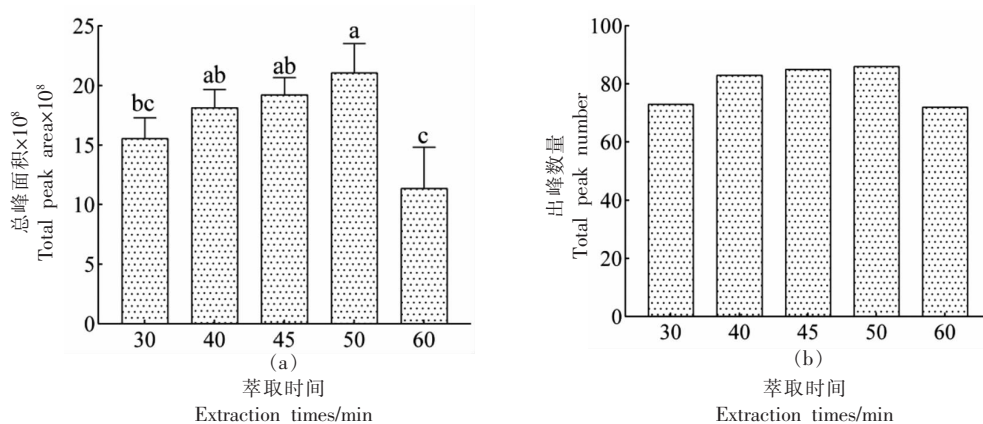


图4 萃取时间对总峰面积(a)和峰数(b)的影响

Fig.4 Effect of extraction times on total peak area and total peak number

的总峰面积在统计学上无显著差异。当盐添加量为20%时,收集的挥发性成分种类最多。这可能是

因为盐含量过高,存在溶液黏度增大的风险,导致萃取效率降低^[17]。选取最佳盐添加量20%。

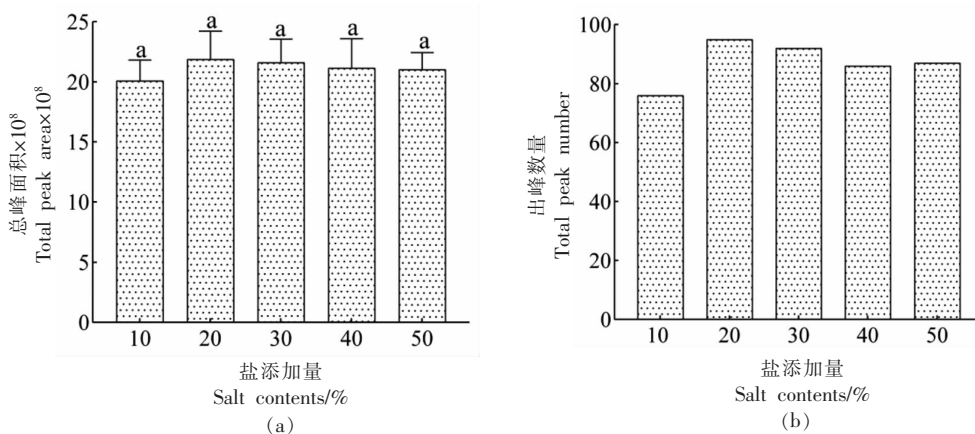


图5 盐添加量对总峰面积(a)和峰数(b)的影响

Fig.5 Effect of salt contents on total peak area and total peak number

2.2 HS-SPME 和 SDE 两种提取方法所得挥发性成分

采用优化后的 HS-SPME 条件和文献报道的 SDE 条件^[11]提取武夷肉桂挥发性成分,采用 GC-MS 进行定性、定量分析,所得总离子流图见图 6。采用两种萃取方法共鉴定出 93 种挥发性成分,各成分的定性与定量结果见表 1。其中,采用 HS-SPME 法共鉴定出 84 种挥发性成分,SDE 法为 40 种。两种方法共同检出的成分有 26 种。综合两种提取方法可知,武夷肉桂中的主要的挥发性成分有杂环类化合物、醇类、烯炔类和酯类等。两种方法对这些物质的萃取效率有一定差异。

杂环类化合物,如吡嗪、吡咯、吡啶、呋喃

等^[18],主要是茶叶在加工过程中发生美拉德反应而形成的香气成分。从表 1 可知,2-甲基吡嗪、2-乙基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪和吡啶在两种提取方法中均有检出。吡嗪、吡咯和呋喃是美拉德反应形成的关键产物,其中吡嗪是具有强烈的焙烤香、坚果香的挥发性成分,并且有较低的感官阈值^[19]。吡啶也是乌龙茶的重要香气成分,在低浓度下呈现浓郁的花香。对比两种提取方法发现,HS-SPME 对吡嗪、吡咯和呋喃的提取效率更高,例如用 HS-SPME 法所得 2,5-二甲基吡嗪含量为 1.39%,而 SDE 法为 0.60%;HS-SPME 法检出茶吡咯为 15.13%,而 SDE 法中未被检出;在 HS-SPME 法得到的糠醛

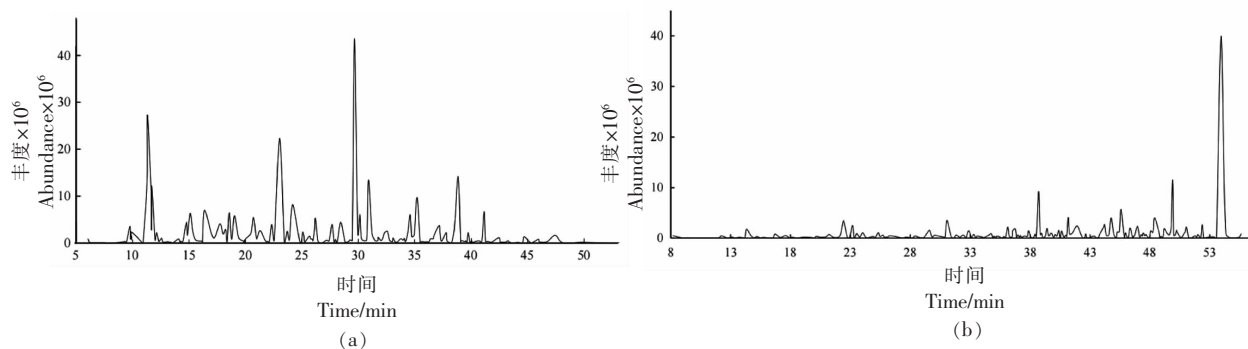


图 6 HS-SPME(a)与 SDE(b)提取武夷肉桂茶挥发性成分总离子流图

Fig.6 Total ion current chromatograms of volatile compounds from Wuyi rougui extracted by HS-SPME and SDE

含量为 2.22%, 而 SDE 法为 1.39%。然而, SDE 有利于吡啶的萃取, 其含量为 1.24%, 而 HS-SPME 法仅为 0.47%。

醇类在肉桂中所占比例较大, 仅次于杂环类化合物。其中芳樟醇、苯甲醇、苯乙醇和橙花叔醇在两种提取方式下均有检出。芳樟醇是茶叶中呈现花香的萜烯醇类。在磷酸甲基赤藓糖醇途径中生成的香叶焦磷酸是生成芳樟醇的重要前体物质^[20]。苯甲醇和苯乙醇是茶叶中呈现“果香”的重要成分, 可以通过苯丙氨酸转化形成^[21]。橙花叔醇具有玫瑰、水果香气, 是衡量肉桂品质的重要香气成分。两种提取方法对醇类的提取效率存在很大的差异, HS-SPME 法适合提取中、低沸点的脂肪族醇类, 如己醇、反-3-己烯醇、庚醇和 1-辛烯-3-醇等, 它们在 SDE 法均未检出, 可能因为 SDE 法的长时间高温萃取导致中、低沸点脂肪族醇类的损失。SDE 法有利于提取挥发性较低的醇类, 如叶醇和异植醇, 它们仅在 SDE 法中被检出, 主要呈现清香和花香, 然而, 它们的气味阈值高不易被感知, 虽然含量较高, 但是这两种化合物的挥发性较低^[14, 22], 对武夷肉桂的香气贡献不大。

烯烃类也是构成武夷肉桂挥发性成分的重要组成部分。王鹏杰等^[23]发现武夷岩茶香气成分以醇、烯、酯类化合物居多, 橙花叔醇、 α -法尼烯、吡啶、(Z)-己酸-3-己烯酯是岩茶的特征香气成分。两种提取方法均检出 α -法尼烯、对二甲苯。 α -法尼烯主要呈花香, 可通过类胡萝卜素非酶促氧化而形成^[24], 其在 HS-SPME 和 SDE 法的含量分别为 0.48% 和 1.07%, 是武夷肉桂较为重要的香气成分。HS-SPME 法检出对二甲苯为 4.52%, SDE 法仅为 0.16%。

酯类通常被认为是茶叶中一类具有花果香特征的香气成分, 是肉桂重要的一类挥发性成分。2-糠酸甲酯、己酸己酯、水杨酸甲酯和棕榈酸甲酯在两种提取方法中均有检出, 仅含量存在差异。如 2-糠酸甲酯在茶叶中主要呈现焦糖香, 它在 SDE 法的含量为 1.60%, HS-SPME 法为 0.66%。棕榈酸甲酯是一类高沸点、高分子量的成分, 主要呈现蜡香, 气味强度极低, 在 SDE 法检出为 2.44%, 而在 HS-SPME 法仅为 0.04%。水杨酸甲酯是茶叶中重要的甜香、薄荷香风味的贡献者, HS-SPME 的萃取效率较高, 为 2.82%, 而 SDE 法仅为 0.28%。茉莉内酯、己酸叶醇酯、乙酸苜酯、苯乙酸甲酯等仅在 HS-SPME 中被检出, 亚麻酸甲酯、邻苯二甲酸二丁酯等仅在 SDE 法被检出。

HS-SPME 较 SDE 法更适合提取酮类成分, 仅 β -紫罗兰酮在两种提取方法均有检出, 它是茶叶中一类具有木质味、紫罗兰香的成分, 可通过 β -类胡萝卜素氧化形成^[25], 然而, 它在肉桂中的含量较低。与 SDE 相比, HS-SPME 法检出的酚类和酸类含量较少, 可能是因为酚类和酸类成分一般沸点较高, 而 HS-SPME 相对于 SDE 法而言是一种比较温和的萃取方式, 萃取温度较低不利于这些成分的萃取。

通过两种提取方法的对比, 发现 HS-SPME 法和 SDE 法所得挥发性成分含量和种类存在明显差异。相比于 SDE, HS-SPME 法对杂环类化合物、中低沸点脂肪族醇类、烯烃类、酮类的萃取效率高; 而 SDE 法适合萃取分子量大和挥发性弱的成分, 如沸点较高的醇类(叶醇和异植醇)、酚类和酸类。两者对于酯类的萃取效果相当。HS-SPME

法相对于SDE法萃取条件较为温和,有利于萃取挥发性强和热敏性的成分,然而,限制了挥发性较弱成分的提取。SDE法需在长时间高温条件下反复萃取浓缩,易造成低沸点和热不稳定性挥发性

成分的损失,然而,有利于萃取分子量较高、挥发性弱的成分。这两种萃取方法各具特点,可相互补充。使用两种萃取方法可更全面反映肉桂的挥发性成分。

表1 经HS-SPME和SDE萃取后武夷肉桂的挥发性成分

Table 1 The volatile compounds of Wuyi rougui by HS-SPME and SDE

编号	保留时间/min	物质名称	含量/%	
			HS-SPME	SDE
1	6.26	甲苯	2.35 ± 0.35	-
2	9.40	对二甲苯	4.52 ± 0.28	0.16 ± 0.02
3	11.68	1-Ethyl-1H-pyrrole <i>N</i> -乙基吡咯	11.33 ± 0.67	-
4	11.96	右旋萜二烯	-	0.19 ± 0.02
5	14.31	甲基糠基醚	0.46 ± 0.14	-
6	14.92	1-甲基吡咯-2-甲醛	2.28 ± 0.08	-
7	15.09	2-甲基吡嗪	0.28 ± 0.39	0.25 ± 0.05
8	15.25	3-己烯酸甲酯	2.58 ± 0.35	-
9	16.29	仲辛酮	0.16 ± 0.02	-
10	16.56	草酸-6-乙基-3-正己酯	-	0.24 ± 0.07
11	17.31	2,2,6-三甲基环己酮	0.40 ± 0.03	-
12	17.60	2,5-二甲基吡嗪	1.39 ± 0.05	0.60 ± 0.10
13	17.90	2,6-二甲基吡嗪	0.60 ± 0.04	0.10 ± 0.01
14	18.15	2-乙基吡嗪	1.10 ± 0.17	0.21 ± 0.04
15	18.64	-甲基庚烯酮	2.23 ± 0.13	-
16	18.78	2,3-二甲基吡嗪	0.10 ± 0.11	-
17	19.4	正己醇	0.44 ± 0.06	-
18	19.85	反-3-己烯醇	0.13 ± 0.02	-
19	20.48	2-乙基-6-甲基吡嗪	0.71 ± 0.01	-
20	20.65	2-乙基-5-甲基吡嗪	1.85 ± 0.07	0.18 ± 0.02
21	21.29	3,4-二氨基甲苯	0.89 ± 0.02	-
22	21.88	反式-2-己烯-1-醇	0.09 ± 0.00	-
23	22.09	2-丙基吡嗪	0.12 ± 0.01	-
24	22.45	1,3-二叔丁基苯	-	5.28 ± 1.69
25	22.58	2,6-二乙基吡嗪	0.28 ± 0.02	-
26	23.05	芳樟醇氧化物(呋喃型)	10.02 ± 0.06	0.26 ± 0.18
27	23.66	1-辛烯-3-醇	0.53 ± 0.06	-
28	23.68	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	0.61 ± 0.15	-
29	23.79	庚醇	0.20 ± 0.14	-
30	24.03	糠醛	2.22 ± 0.16	1.39 ± 0.23
31	25.11	3,5-二乙基-2-甲基吡嗪	0.68 ± 0.08	-
32	25.68	2-乙酰基呋喃	0.49 ± 0.02	-
33	26.23	苯甲醛	1.56 ± 0.12	-
34	27.22	乙酸糠酯	0.17 ± 0.03	-
35	27.69	芳樟醇	1.26 ± 0.10	0.29 ± 0.06
36	28.4	5-甲基糠醛	1.41 ± 0.03	0.52 ± 0.05
37	28.7	2-糠酸甲酯	0.66 ± 0.02	1.6 ± 0.36
38	29.64	茶吡咯	15.19 ± 0.61	-
39	30.03	己酸己酯	0.61 ± 0.05	0.63 ± 0.21

(续表 1)

编号	保留时间/min	物质名称	含量/%	
			HS-SPME	SDE
40	30.15	脱氢芳樟醇	1.92 ± 0.12	-
41	30.31	N-丁基吡咯烷酮	0.26 ± 0.01	-
42	30.92	2-甲氧基-4-甲基苯胺	4.39 ± 0.13	-
43	31.23	苯乙酮	0.71 ± 0.01	-
44	31.48	N-甲基-2-乙酰基吡咯	0.14 ± 0.04	-
45	31.79	乙酸叶醇酯	0.55 ± 0.09	-
46	31.99	3-咪喃甲醇	0.15 ± 0.03	-
47	32.62	2-氧代-1,2-二氢-3-吡啶甲酸甲酯	0.76 ± 0.06	-
48	32.79	茶香酮	0.15 ± 0.03	-
49	33.02	γ-己内酯	0.09 ± 0.01	-
50	33.78	苯丙酮	0.26 ± 0.06	-
51	34.1	乙酸苜酯	0.29 ± 0.03	-
52	34.28	1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘	0.20 ± 0.03	0.3 ± 0.04
53	34.39	3-羟基-2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢吡喃	0.65 ± 0.20	0.42 ± 0.03
54	34.61	4-羟基-2,3-二甲基苯胺	1.88 ± 0.11	-
55	34.75	α-法尼烯	0.48 ± 0.13	1.07 ± 0.13
56	34.97	苯乙酸甲酯	0.56 ± 0.05	-
57	35.22	水杨酸甲酯	2.82 ± 0.45	0.37 ± 0.05
58	36.41	苯乙醇乙酸酯	0.27 ± 0.03	-
59	36.75	1-糠基吡咯	0.58 ± 0.05	-
60	37.18	正己酸	0.88 ± 0.25	0.61 ± 0.05
61	37.24	香叶醇	0.59 ± 0.05	-
62	37.78	苯甲醇	0.62 ± 0.08	0.43 ± 0.05
63	37.85	1-乙基丁二酰亚胺	0.20 ± 0.01	-
64	38.52	苯乙醇	0.92 ± 0.12	0.54 ± 0.16
65	38.72	2,6-二叔丁基对甲基苯酚	-	11.22 ± 1.27
66	38.85	氯化苜	4.35 ± 0.33	0.72 ± 0.02
67	38.95	植物醇	-	1.14 ± 0.09
68	39.07	β-紫罗兰酮	0.08 ± 0.01	0.17 ± 0.07
69	39.45	庚酸	0.07 ± 0.03	-
70	39.55	乙酸异植醇酯	-	0.46 ± 0.01
71	39.55	反-3-己烯酸	0.20 ± 0.05	-
72	39.63	2-乙基丁酸苯乙酯	0.06 ± 0.01	-
73	39.74	2-乙酰基吡咯	0.57 ± 0.11	-
74	40.43	苯酚	0.10 ± 0.02	-
75	40.74	1H-吡咯-2-甲醛	0.12 ± 0.02	-
76	41.18	橙花叔醇	2.13 ± 0.29	5.14 ± 0.73
77	41.29	2-吡咯甲酸甲酯	0.08 ± 0.02	-
78	41.45	辛酸	0.07 ± 0.03	-
79	41.82	对甲酚	0.05 ± 0.01	-
80	42.65	2-苯乙基草酸丙酯	0.33 ± 0.04	0.54 ± 0.39
81	44.15	棕榈酸甲酯	0.04 ± 0.00	2.44 ± 0.18
82	44.71	茉莉内酯	0.35 ± 0.07	-
83	45.28	异植醇	-	1.19 ± 0.06
84	45.59	2,4-二特丁基苯酚	0.10 ± 0.01	8.32 ± 2.01

(续表 1)

编号	保留时间/min	物质名称	含量/%	
			HS-SPME	SDE
85	45.95	香叶酸	-	1.26 ± 0.14
86	46.08	异丁香酚	0.16 ± 0.05	0.25 ± 0.01
87	46.73	2,3-二氢苯并呋喃	0.08 ± 0.02	-
88	47.45	吲哚	0.47 ± 0.06	1.24 ± 0.12
89	49.19	亚麻酸甲酯	-	1.83 ± 0.07
90	49.89	叶醇	-	11.07 ± 0.80
91	50.89	肉豆蔻酸	-	0.92 ± 0.26
92	50.94	邻苯二甲酸二丁酯	-	1.79 ± 0.38
93	53.94	棕榈酸	-	34.64 ± 6.34

3 结论

本文优化了 HS-SPME 提取武夷肉桂挥发性成分的方法,结果表明最优的提取条件为:采用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取纤维,萃取温度 50 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间 50 min,NaCl 添加量 30%,在该条件下共获得 84 种挥发性成分。对比了优化的 HS-SPME 与文献报道的 SDE 两种萃取方法对武夷肉桂挥发性成分的提取效果,结果发现二者对肉桂挥发性成分的提取效果存在明显差异,对于酯类的萃取效率相当。HS-SPME 在提取杂环类化合物、中、低沸点脂肪族醇类、烯炔类、酮类的效率高于 SDE;而 SDE 因提取时间长,提取温度高,更有利于萃取高分子量、高沸点的挥发性成分提取,同时会造成低沸点挥发性成分的损失。综上,结合两种提取方法可全面反映肉桂的香气成分。

参 考 文 献

- [1] 陈躬瑞,林惠玉,刘志彬,等. 武夷岩茶的感官定量描述分析[J]. 中国食品学报, 2013, 13(7): 222-228.
CHEN G R, LIN H Y, LIU Z B, et al. Quantitative sensory description analysis of Wuyi Rock tea [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(7): 222-228.
- [2] 项金茂,林慧,刘宝顺,等. 漫话武夷肉桂茶[J]. 福建茶叶, 2015, 37(3): 7-9.
XIANG J M, LIN H, LIU B S, et al. Talking about Wuyi Rougui tea[J]. Tea In Fujian, 2015, 37(3): 7-9.
- [3] YANG Z, BALDERMANN S, WATANABE N. Recent studies of the volatile compounds in tea [J]. Food Research International, 2013, 53(2): 585-599.
- [4] KAZAZI H, REZAEI K, GHOTBSHARIF S, et al. Supercritical fluid extraction of flavors and fragrances from *Hyssopus officinalis* L. cultivated in Iran[J]. Food Chemistry, 2007, 105(2): 805-811.
- [5] 张丽,张蕾,罗理勇,等. 焙火工艺对武夷岩茶挥发性组分和品质的影响[J]. 食品发酵与工业, 2017, 43(7): 186-193.
ZHANG L, ZHANG L, LUO L Y, The effect of roasting process on the volatile components and quality of Wuyi Rock tea[J]. Food Fermentation and Industries, 2017, 43(7): 186-193.
- [6] LIAO X, YAN J, WANG B, et al. Identification of key odorants responsible for cooked corn-like aroma of green teas made by tea cultivar 'Zhonghuang 1' [J]. Food Research International, 2020(136): 109355.
- [7] 周春娟,郭守军,庄东红,等. SDE-GC-MS 与 P & T-TD-GC-MS 提取分析不同香型凤凰单丛茶香气比较[J]. 食品科学, 2015, 36(18): 137-142.
ZHOU C J, GUO S J, ZHUANG D H, et al. SDE-GC-MS and P & T-TD-GC-MS extraction and analysis of the aroma comparison of different flavor of Phoenix Dancong tea[J]. Food Science, 2015, 36(18): 137-142.
- [8] SONG N E, KIM M K, LEE K G, et al. Analysis of volatile compounds in rooibos tea (*Aspalathus linearis*) using different extraction methods and their relationship with human sensory perception[J]. Food Research International, 2021(141): 109942.
- [9] 龙立梅,宋沙沙,李奈,等. 3 种名优绿茶特征香气成分的比较及种类判别分析[J]. 食品科学, 2015, 36(2): 114-119.

- LONG L M, SONG S S, LI N, et al. Comparison and analysis of the characteristic aroma components of three famous green tea[J]. *Food Science*, 2015, 36(2): 114-119.
- [10] 郭向阳, 宛晓春. 茶叶香气提取方法[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(15): 4869-4876.
- GONG X Y, WAN X C. Tea aroma extraction method[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2019, 10(15): 4869-4876.
- [11] 朱晓凤, 刘政权, 宛晓春, 等. SDE和HS-SPME结合GC-MS分析霍山黄大茶香气成分的比较[J]. *食品科学*, 2020, 41(4): 214-221.
- ZHU X F, LIU F Q, WAN X C, et al. Comparison of simultaneous distillation and extraction and headspace-solid phase microextraction for analysis of aroma components of Huoshan large-leaf yellow tea by gas chromatography mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2020, 41(4): 214-221.
- [12] GUO X, SONG C, 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.
- [13] LIU Z, CHEN F, SUN J, et al. Dynamic changes of volatile and phenolic components during the whole manufacturing process of Wuyi Rock tea (Rougui)[J]. *Food Chemistry*, 2021(367): 130624.
- [14] DU L, LI J, LI W, et al. Characterization of volatile compounds of pu-erh tea using solid-phase microextraction and simultaneous distillation-extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Research International*, 2014(57): 61-70.
- [15] VERZERA A, ZHINO M, CONDURSO C, et al. Solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for rapid characterisation of semi-hard cheeses [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2004, 380(7/8): 930-936.
- [16] 王蓓, 唐柯, 聂尧, 等. 搅拌棒吸附萃取-气质联用分析威代尔冰葡萄酒挥发性成分[J]. *食品与发酵工业*, 2012, 38(11): 131-137.
- WANG B, TANG K, NIE Y, et al. Analysis of volatile components in vidal ice wine by stir bar adsorption extraction with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food and Fermentation industries*, 2012, 38(11): 131-137.
- [17] MARSOL-VALL A, BALCELLS M, ERAS J, et al. Development of a SBSE-TD method coupled to GC-MS and chemometrics for the differentiation of variety and processing conditions in peach juices[J]. *Food Chemistry*, 2018(239): 119-125.
- [18] HENGEL M, SHIBAMOTO T. Carcinogenic 4 (5)-methylimidazole found in beverages, sauces, and caramel colors: chemical properties, analysis, and biological activities[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(4): 780-789.
- [19] MIZUKAMI Y, SAWAI Y, YAMAGUCHI Y. Changes in the concentrations of acrylamide, selected odorants, and catechins caused by roasting of green tea[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(6): 2154-2159.
- [20] GOHAIN B, BORCHETIA S, BHORALI P, et al. Understanding Darjeeling tea flavour on a molecular basis[J]. *Plant Molecular Biology*, 2012, 78(6): 577-597.
- [21] YANG Z, SAKAI M, SAYAMA H, et al. Elucidation of the biochemical pathway of 2-phenylethanol from shikimic acid using isolated protoplasts of rose flowers[J]. *Journal of Plant Physiology*, 2009, 166(8): 887-891.
- [22] TONTUL I, TORUN M, DINCER C, et al. Comparative study on volatile compounds in Turkish green tea powder: Impact of tea clone, shading level and shooting period[J]. *Food Research International*, 2013, 53(2): 744-750.
- [23] 王鹏杰, 张丹丹, 邱晓红, 等. 基于GC-MS和电子鼻技术的武夷岩茶香气分析[J]. *福建茶叶*, 2017, 39(1): 16-18.
- WANG P J, ZHANG D D, QIU X H, et al. Aroma analysis of Wuyi rock tea based on GC-MS and electronic nose technology[J]. *Tea In Fujian*, 2017, 39(1): 16-18.
- [24] KAWAKAMI M, KOBAYASHI A. Carotenoid-derived aroma compounds in tea[J]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2000, 219: U32.
- [25] SCHUH C, SCHIEBERLE P. Characterization of the key aroma compounds in the beverage prepared from Darjeeling black tea: Quantitative differences between tea leaves and infusion[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(3): 916-924.

Extraction of Volatile Components of Rougui Tea Using the Headspace–Solid–Phase Microextraction and Simultaneous Distillation Extraction

Zhan Sijia, Su Weiyang, Wang Daoliang, Chen Wensong, Lan Xiaoye, Sun Yaqian, Liu Zhibin, Ni Li*
(*Institute of Food Science and Technology, Fuzhou University, Fujian Innovation Engineering Technology Research Center for Food Biotechnology, Fuzhou 350108*)

Abstract The volatile components extraction method is critical for the analysis of aroma components of Wuyi Rougui tea. In this study, the volatiles of Wuyi Rougui tea infusion were first extracted by two commonly used extraction methods, namely, headspace–solid–phase microextraction (HS–SPME) and simultaneous distillation extraction (SDE), and then qualitatively and quantitatively analyzed by GC–MS. The extraction conditions of HS–SPME were optimized and the optimal conditions were as follows: 50/30 μm DVB/CAR/PDMS fibers, 50 $^{\circ}\text{C}$ extraction temperature, 50 min extraction time, 30% NaCl addition. With this optimal condition, a total of 84 volatile compounds were extracted by HS–SPME, and 40 volatile compounds were extracted by SDE. Of these volatiles, 26 components were detected by both methods. Both extraction methods demonstrated comparable extraction efficiency for esters. HS–SPME showed better extraction efficiency for heterocyclic volatile compounds, aliphatic alcohols with medium to low boiling point, alkanes and ketones, whereas SDE showed better extraction efficiency for alcohols, acids, and phenols of high volatility. The conclusion is that the combination of HS–SPME and SDE methods should be used to analyze the aroma components of Rougui tea.

Keywords Rougui; volatile components; simultaneous distillation and extraction; headspace–solid phase microextraction; gas chromatography–mass spectrometry