

MC-Transaction on Biotechnology, 2022, Vol. 13, No. 1, e1

©This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/2.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 茶葉中揮發性成分二甲基矽烷二醇之質譜分析及來源探討

蕭郁、陳良宇\*

銘傳大學 健康科技學院 生物科技學系 生物痕跡鑑識實驗室(中華民國 台灣 桃園市)

### 中文摘要

在茶葉香氣成分的分析研究中，二甲基矽烷二醇 (DMSD) 的揮發性有機矽成分被發現，並引起了我們的興趣。矽是現代半導體工業中重要的基礎材料，地殼中含量第二高的元素 26.3%，自然環境中多以不溶性矽酸鹽的形式存在。生物細胞中矽元素僅是一種微量的礦物質，或作為外骨骼的組成。本研究運用質譜分析及頂空氣體取樣的技術於茶葉中揮發性香氣成分的鑑別，更是首次報導茶葉香氣成分具有 DMSD 化合物的質譜證據，進一步運用文獻回顧與背景污染物殘留的分析手法，探索香氣組成出現 DMSD 訊號的可能來源。

關鍵字：有機矽、微量揮發性有機化合物、氣相層析質譜法、頂空氣體採樣、人造環境污染物的遷移

通訊作者：陳良宇[[lokmath@mail.mcu.edu.tw](mailto:lokmath@mail.mcu.edu.tw)]

收稿：2022-2-23 修改：2022-4-23 接受：2022-5-4 線上刊出：2022-5-10

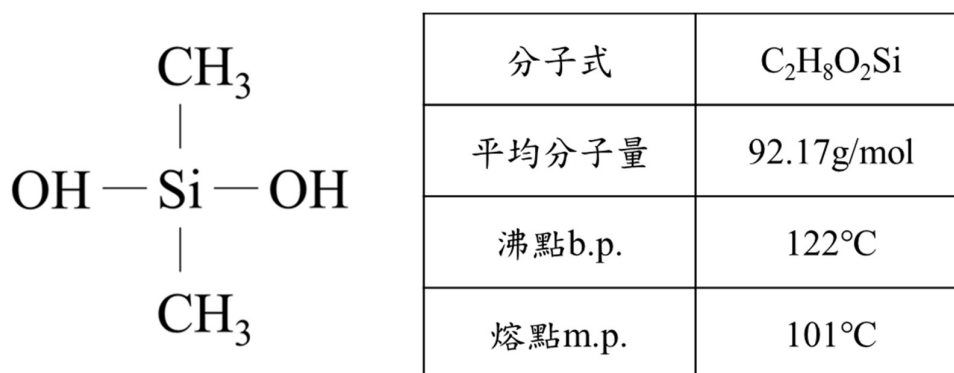
### 前言

感官認知(sensory perception)透過語言的描述構成了人類文明的精彩內容，更牽涉了和人相關的生化與心理學的理論，在消費者行為[1,2]、商品開發、神經醫學[3]和創新學習[4]等領域的研究上逐漸受到重視。除了滋味豐富的茶湯，還有許多難以描述的香氣影響著我們對一杯茶的感受，然而，如何量化風味對人心理層面的效應並提出可驗證的證據是茶產業的重要議題[5]。

茶葉中常見的香氣型態可分為花香、果香、青香、甜香與焙香，以及少數令人嫌惡的氣味，像是霉味與腥臭[6]。揮發性有機化合物(volatile organic compounds, VOCs)是指多種有機揮發性化合物的總稱，其在室溫或是在高溫時容易揮發而被感受到，在茶葉中人們透過煮沸的水來將之沖泡使其散發出令人愉悅的香味。人的嗅覺是一種複雜的演算系統[7]，依據茶葉的品種、加工製成、時間、儲放與沖

泡條件等差異，揮發性有機化合物分子(VOCs)的特定組合被我們的感官所覺察而有不同的判讀[8]。科學研究人員透過精密的分析儀器與氣體採樣技術，像是固相微萃取(SPME)與氣相層析串聯質譜儀(GC-MS)等可以幫助我們判別及鑑定更細緻的氣味分子[9, 10]。在本研究中運用頂空採樣技術收集到特定溫度下茶粉揮發的VOCs，並立刻導入GC-MS中進行分析，目的是為了探討不同茶葉香氣組成的化學指紋資料，與感官嗅覺進行比對分析。目前的研究發現茶葉中揮發性成分大約有600餘種，大多都具有獨特的氣味，也有部分揮發性物質不具有特定味道，但與其他成分搭配後形成複合風味感受[11]。

在一次偶然的茶葉香氣研究中，我們發現了具有矽組成的揮發性成分—二甲基矽烷二醇(dimethylsilanediol, DMSD)，並引起了我們的興趣。如圖一所示，DMSD以矽為中心，連接兩個羥基(-OH)及兩個甲基(-CH<sub>3</sub>)所組成。



圖一、二甲基矽烷二醇的結構式與理化性質。

矽雖然是地殼中含量僅次於氧的第二高元素，約占地殼組成26.3%，多數以不溶性矽酸鹽的形式存在[12]，在現代半導體工業中是主要的應用材料。除了少數的海洋浮游植物(矽藻 *Bacillariophyceae*)以矽作為外骨骼的主要材料外，在多數生物組織中，矽元素僅是一種微量的礦物質[13, 14]。在高等植物中，含矽成分的組織可能和生物體的結構、支撐功能有關[15]，也具有防禦病蟲害及抑止食草動物啃食的作用[16]。而禾本科植物的葉片往往質地堅硬就是由於葉片含有矽酸鹽結晶，對於許多穀類作物更可以防止倒伏[17]。

透過文獻回顧，發現少數DMSD於環境中被檢測出的案例。美國太空總署曾探討國際太空站(international space station)上的水循環系統中二甲基矽烷二醇(DMSD)污染的來源，並且進行評估以及提出緩解措施，認為其主要來自於含有揮發性甲基矽氧烷(VMS)個人衛生用品的使用會發現其存在[18]。現代生活中，常見含有聚二甲基矽氧烷(poly-dimethyl-siloxane, PDMS)的洗髮精及洗滌劑被大量使用，這類物質經排水系統後於汙泥中被發現，這些汙泥會被當作肥料施用於土壤中[19]。PDMS會在低水分之土壤中水解並重新排列形成矽烷二醇低聚物，再降解

為 DMSD [20]，於土壤黏土表面上也可以觀察到 PDMS 水解為 DMSD 的反應 [21]，並可發生於各種土壤類型中 [22]，但是 PDMS 其水解速率主要是受土壤水分的控制，而非土壤類型所決定 [23]。

就作者們所知，現今的茶葉香氣成分研究中並未看到關於 DMSD 的報導，對於一個揮發性化合物存在的新發現是值得拿出來探討的。當我們在進行香氣組成分析時出現 DMSD 的訊號，一般會將此認為是背景訊號或環境干擾，非可觀測的香氣成分而忽略。然而，此成分的良好溫度增益效應引發了我們對 DMSD 來源的好奇，更透過針對個別成分的環境殘留測試與文獻探討後，懷疑 DMSD 是否可能為經由茶樹種植環境之外部污染，進入並殘留於茶葉中。本研究是首次報導茶葉香氣成分中具有 DMSD 化合物的質譜分析證據，並展示質譜技術應用於揮發性成分分析的進展 [24]。

## 材料與方法

### 1. 實驗材料及樣品製備

取台灣各地的市售茶樣，嘉義 27 號金萱、南投 27 號金萱、紅烏龍茶、紅玉茶、東方美人茶、阿薩姆紅茶，用潔淨的研鉢低溫研磨乾燥茶葉成細緻粉末，取約 3 克茶粉放入潔淨玻璃樣品瓶中。所有玻璃樣品瓶容器預先使用頂空採樣分析器加熱至 100°C 並維持 20 分鐘以去除可揮發之物質。

### 2. 特定溫度下揮發性氣體的取樣

先將內含茶樣粉末的玻璃樣品瓶置於冰浴中 20 分鐘，以及使用頂空採樣分析器 (Agilent/HP 7694 Headspace Sampler) 分別加熱至 50°C、80°C、100°C 並維持 20 分鐘。使用氣密針 (Hamilton® 1702RN) 吸取 25 µl 已達設定溫度的茶粉上部空間之氣體，反覆抽吸 3 次使氣密針內充滿茶粉加溫後之揮發性氣體，並立即移轉注射進 GC 進樣口中。先以升溫程序依序採樣，後續再以降溫順序再進行相同樣品的採樣分析。

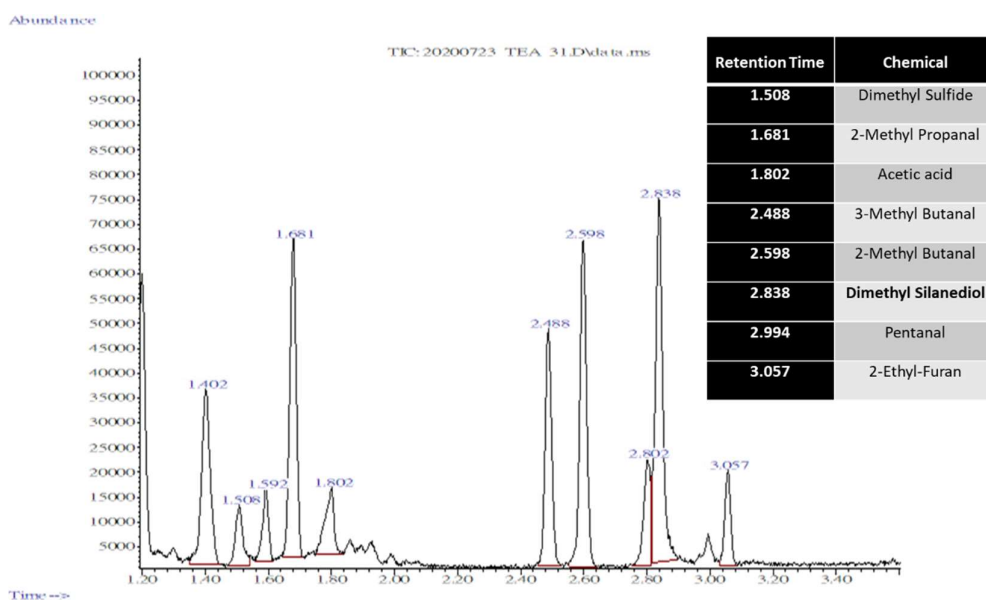
### 3. 氣相層析串聯質譜儀分析條件

本實驗使用氣相層析儀串聯質譜儀 (Agilent/HP 6890 GC PLUS/5973 MSD) 搭配之氣相層析管柱 HP-5MS (25 m×0.20 mm×0.33µm)，氮氣為載流氣體，固定流速為 1 ml/min；進樣口 (inlet) 溫度為 290°C，氣體樣品注射量為 25 µl，採用不分流模式。氣相層析烘箱的升溫程序：初始溫度 40°C 保持 2 分鐘，以 15°C/min 之速率升至 200°C 並保持 4 分鐘。所有資料均收集並記錄於電腦檔案系統中，訊號收集及定量積分軟體為 Agilent G1701 ChemStation。

## 結果與討論

### 1. 茶葉揮發性成分的分析

氣相層析(GC)技術是經常使用於香氣成分分析的儀器，具有可揮發及氣化分子與層析毛細管柱(capillary column)的交互作用而分離，搭配不同的偵測器，即可藉由其特定性質加以偵測與鑑定。質譜偵測器(MSD)更是廣泛性又強大的分析工具，依據分子的質量數與特定碎裂的模式更可以進行未知物的鑑別。圖二為精細研磨之阿薩姆紅茶於 100°C 下平衡 20 分鐘後，上部空間氣體組成分析的總離子層析圖(total ion chromatogram, TIC)，以及成分鑑別列表。



圖二、阿薩姆紅茶粉末之總離子層析圖。

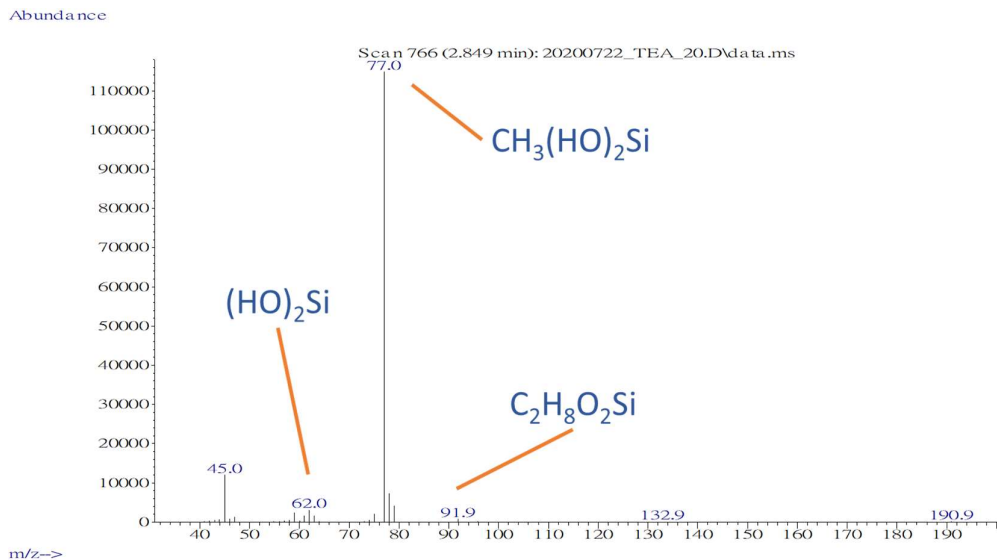
各種茶葉樣品粉末在不同的加熱溫度設定下，發現 DMSD 的層析滯留時間(retention time)大概是介於 2.828~3.009 分鐘之間，顯示本次氣相層析系統的穩定性。圖三之茶樣香氣分析 DMSD 質譜圖中，可以看到 DMSD 之母離子(precursor ion)為  $m/z$  91.9，而經過電子的撞擊掉了一個甲基( $\text{CH}_3$ )形成  $m/z$  77.0 的基峰(base peak)訊號。

## 2. 分析二甲基矽烷二醇的環境背景評估

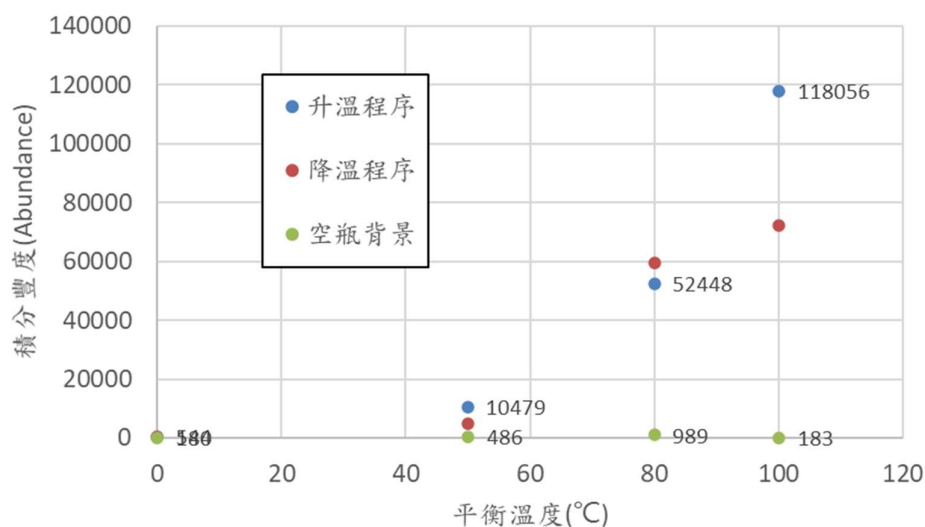
玻璃毛細管柱內常披覆具特定吸附能力的材料，以達到對揮發性氣態分子進行分離的作用，然而，這些披覆的吸附材料多數為矽烷類物質，在高溫及氣體沖提過程中有時會有劣化、破損的現象，因此矽烷物質通常都會被認為是管柱洩漏(column bleeding)所造成的環境污染殘留。此外，為了強化分子揮發性及降低分析流程中的表面吸附現象，許多矽烷類衍生試劑也經常使用，所以排除操作環境的污染是微量分析實驗的第一步。簡而言之，就是進行實驗環境的背景評估，我們取用了相同的頂空樣品瓶於實驗空間內進行封瓶，並於高溫 100°C 下平衡後，執行完整的分析流程，記錄所有的分析訊號並標記，結果顯示無相似可偵測的 DMSD 訊號出現。

上述的結果顯示，實驗測試的儀器及設備並沒有顯著的背景污染，也就是 DMSD

的訊號是來自於茶葉樣品，而且具有足夠的揮發性及含量。為了進一步驗證 DMSD 來自於茶葉的揮發性有機物質的推論，並非管柱殘留的環境汙染，我們分別測量了 0°C、50°C、80°C、100°C 平衡溫度之茶葉粉末之上部空間氣體的成分含量變化。由圖四的平衡溫度實驗結果得知，在低溫 0°C 時 DMSD 之訊號非常微弱，而隨著溫度的上升可以發現 DMSD 之訊號也會隨著提高，DMSD 的揮發性具有明顯的溫度相依性，汽化溫度(閃點)約在 30°C 左右，因此可以確認茶葉香氣中的 DMSD 是來自於茶葉樣品本身並非實驗環境汙染。



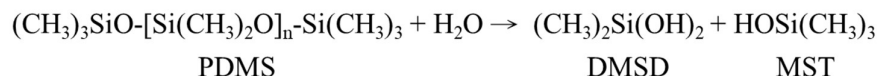
圖三、二甲基矽烷二醇(Dimethylsilanediol, DMSD)之質譜圖。



圖四、於不同平衡溫度下阿薩姆紅茶粉與之空瓶頂空氣體中 DMSD 含量變化。

### 3. 追蹤自然環境中二甲基矽烷二醇的進入途徑

高分子合成科技的進步，具有矽元素成分的日常生活用品常見現今社會中，聚合有機矽化合物的廢棄流向以及對環境的衝擊也是值得注意的。透過  $^{14}\text{C}$  追蹤的研究指出消費用品中的 PDMS 流入下水道後水解產生 DMSD，反應式如下，而其反應可在熱帶以及亞熱帶地區的極育土(ultisols)和氧化土(oxisols)中較容易發生[23]。



早期的研究也指出揮發性的 DMSD 一旦進入大氣中，將因陽光引起的反應而降解，就像其他揮發性有機矽[25]。若是因降雨淋洗 DMSD 進入水體中也可以產生類似的陽光誘導氧化反應[26]，或者它可以在土壤中被微生物氧化生物降解為  $\text{CO}_2$  而移除[27]。當然，這些過程也描述了生物礦化(biomineralization)的可能途徑，是生態系統元素循環中非常重要的環節，牽涉到有機殘體重新釋放無機元素返回自然環境，使得其他生物能夠重複利用有限的元素資源[28]。當植物吸收可溶性矽元素後，經過植物的輸導組織輸送到特定組織細胞內沉澱下來，即會形成非晶質的植矽體(phytolith)。

## 總結與展望

感官科學透過實驗設計和分析技術應用於探討人類感官與環境交互作用的學科，需要測試產品並記錄感官的反饋資料，藉以獲得潛藏於結果之下的推論和信息。本研究運用氣相層析質譜技術探索茶葉香氣的來源，並分析不同溫度狀況下及不同茶葉樣品的揮發性化合物指紋圖譜，卻發現疑似人造物質殘留的分子證據—DMSD，在太空站的特殊案例中被視為一種新興的環境污染物。

傳統上我們認為無毒、對環境沒有衝擊的矽氧聚合物被廣泛的使用，然而，經過複雜的生化循環(biogeochemical cycle)，人造的物質正以另一種形式出現在人類的生活中。換而言之，當我們在品茶的當下，是否也在品嚐現代科技帶來的副作用呢？本研究是首次報導茶葉香氣成分中具有 DMSD 化合物的質譜分析證據，雖然，目前仍然無法確認 DMSD 是人為添加於茶樣中或來自於茶葉組織內部，也缺乏相關毒理學的評估資訊，但當在茶葉香氣分析中看到具有矽元素成分的存在，仍是值得深究與省思的科學議題。

## 致 謝

本研究非常感謝慈濟大學生物醫學技術系胡安仁教授之生物質譜實驗室及洪逸安小姐的協助，包括慷慨地提供相關儀器設備的使用及微量分析技術的指導。

## 參考文獻

[1] Ares G: Special issue on virtual reality and food: Applications in sensory and

consumer science. *Food Res Int* 2019, 117:1-68.

- [2] Grunert KG: The common ground between sensory and consumer science. *Curr Opin Food Sci* 2015, 3:19-22.
- [3] Schiffman SS: Critical illness and changes in sensory perception. *Proceedings of the Nutrition Society* 2007, 66:331-345.
- [4] Wolff M, Morceau S, Folkard R, Martin-Cortecero J, Groh A: A thalamic bridge from sensory perception to cognition. *Neurosci Biobehav Rev* 2021, 120:222-235.
- [5] Yang JE, Lee J: Consumer perception and liking, and sensory characteristics of blended teas. *Food Sci Biotechnol* 2020, 29:63-74.
- [6] Su TC, Yang MJ, Huang HH, Kuo CC, Chen LY: Using sensory wheels to characterize consumers' perception for authentication of Taiwan specialty teas. *Foods* 2021, 10:836.
- [7] Vivek K, Subbarao KV, Routray W, Kamini NR, Dash KK: Application of Fuzzy Logic in Sensory Evaluation of Food Products: a Comprehensive Study. *Food Bioprocess Technol* 2020, 13:1-29.
- [8] Zeng L, Zhou X, X. Su X, Yang Z: Chinese oolong tea: An aromatic beverage produced under multiple stresses. *Trends Food Sci Technol* 2020, 106:242-253.
- [9] Zhang J, Jha SK, Liu C, Hayashi K: Tracing of chemical components of odor in peels and flesh from ripe banana on a daily basis using GC-MS characterization and statistical analysis for quality monitoring during storage. *Food Anal Methods* 2019, 12:947-955.
- [10] Riu-Aumatell M, S. Vichi S, Mora-Pons M, Lopez-Tamames E, Buxaderas S: Sensory characterization of dry gins with different volatile profiles. *J Food Sci* 2008, 73:S286-93.
- [11] Zhou L, Yu C, Cheng B, Wan H, Luo L, Pan H, Zhang Q: Volatile compound analysis and aroma evaluation of tea-scented roses in China. *Industrial Crops and Product* 2020s, 155:112735.
- [12] Bist V, Niranjana A, Ranjan M, Lehri A, Seem K, Srivastava S: Silicon-solubilizing media and its implication for characterization of bacteria to mitigate biotic stress. *Front Plant Sci* 2020, 11:28.
- [13] Radkowski A, Sosin-Bzducha E, Radkowska I: Effects of silicon foliar fertilization of meadow plants on nutritional value of silage fed to dairy cows. *J Elem* 2017, 22:1311-1322.
- [14] Martin KR: Silicon: the health benefits of a metalloid. *Met Lons Life Sci* 2013, 13:451-473.
- [15] Sathe AP, Kumar A, Mandlik R, Raturi G, Yadav H, Kumar N, Shivaraj SM, Jaswal R, Kapoor R, Gupta SK, Sharma TR, Sonah H: Role of silicon in elevating resistance against sheath blight and blast diseases in rice (*Oryza sativa* L.). *Plant Physiol*

Biochem 2021, 166:128-139.

[16] Hawerroth C, Araujo L, Bermúdez-Cardona MB, Silveira PR, Wordell Filho JA, Rodrigues FA: Silicon-mediated maize resistance to macrospora leaf spot. Trop Plant Pathol 2019, 44:192-196.

[17] Meena V, Dotaniya M, Coumar V, Rajendiran S, Kundu S, Rao AS: A case for silicon fertilization to improve crop yields in tropical soils. Proc Natl Acad Sci India - B Biol Sci 2014, 84:505-518.

[18] Muirhead DC, Carter D: Dimethylsilanediol (DMSD) source assessment and mitigation on ISS: Estimated contributions from personal hygiene products containing volatile methyl siloxanes (VMS). 48th International Conference on Environmental Systems 2018.

[19] Sabourin CL, Carpenter JC, Leib TK, Spivack JL: Mineralization of dimethylsilanediol by microorganisms isolated from soil. Environ Toxicol Chem 1999, 18:1913-1919.

[20] Spivack J, Dorn SB: Hydrolysis of oligodimethylsiloxane-. alpha.,. omega.-diols and the position of hydrolytic equilibrium. Environ Sci Technol 1994, 28:2345-2352.

[21] Lehmann R, Miller J, Collins H: Microbial degradation of dimethylsilanediol in soil. Wat Air Soil Poll 1998, 106:111-122.

[22] Lehmann RG, Varaprath S, Annelin RB, Arndt JL: Degradation of silicone polymer in a variety of soils. Environ Toxicol Chem 1995, 14:1299-1305.

[23] Lehmann R, Miller J, Xu S, Singh U, Reece C: Degradation of silicone polymer at different soil moistures. Environ Sci Technol 1998, 32:1260-1264.

[24] Stilo F, Tredici G, Bicchi C, Robbat A, JMorimoto JJ, Cordero C: Climate and processing effects on tea (*Camellia sinensis* L. Kuntze) metabolome: Accurate profiling and fingerprinting by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry. Molecules 2020, 25:2447.

[25] S. J. Markgraf SJ, Wells JR: The hydroxyl radical reaction rate constants and atmospheric reaction products of three siloxanes. Int J Chem Kinet 1997, 29:445-451.

[26] Buch RR, Lane TH, Annelin RB, Frye CL: Photolytic oxidative demethylation of aqueous dimethylsiloxanols. Environ Toxicol Chem 1984, 3:215-222.

[27] Lehmann RG, Varaprath S, Frye CL: Fate of silicone degradation products (silanols) in soil. Environ Toxicol Chem 1994, 13:1753-1759.

[28] Brandstadt KF: Inspired by nature: an exploration of biocatalyzed siloxane bond formation and cleavage. Curr Opin Biotechnol 2005, 16:393-397.



# Investigation the Source of Dimethylsilanediol in Volatile Components in Tea Leaves by Mass Spectrometry

Yu Hsiao, Liang-Yu Chen\*

Biological Trace Investigation LAB, Department Biotechnology, School of Health Technology, Ming-Chuan University, (Taoyuan, Taiwan, R.O.C.)

## Abstract

A volatile organic silicon component, dimethylsilanediol (DMSD) was identified and reported firstly in the tea aroma. Due to silicon is the second abundant element as insoluble silicates form in the earth's crust after oxygen, and is the main material applied in the modern semiconductor industry. Except for a few marine phytoplankton that use silicon for their exoskeleton, silicon is only a trace mineral in most biological tissues. This study demonstrates the mass spectrometry with gaseous sampling in headspace for the analysis of volatile aroma components. By reviewing the literature and analyzing the background residues of pollutants, the possible sources of DMSD signals in aroma components were further explored.

Keyword: organic silicon, trace volatile organic compounds, gas chromatography mass spectrometry, gaseous sampling in headspace, migration of man-made environmental pollutants

Corresponding author: Liang-Yu Chen [lokmath@mail.mcu.edu.tw]

Received 23 Feb 2022/Revised 23 Apr 2022/Accepted 4 May 2022/Online published 10 May 2022

---

MC-Transaction on Biotechnology, 2022, Vol. 13, No. 1, e1

©This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/2.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.