

陶壺釉面之物性分析及對茶湯香氣的影響

陳麗寬¹ 李世傑¹ 姚品全^{2,*}

¹大葉大學藥用植物與食品保健學系

²大葉大學環境工程學系

515006 彰化縣大村鄉學府路 168 號

*pcyao@mail.dyu.edu.tw

摘要

茶器是茶文化最具表現力的載體之一，目前常見的陶製茶壺分成上釉與不上釉兩類。上釉與否直接影響茶湯的風味。本研究探討白釉壺（代號 H）、牡蠣殼灰釉壺（H-20）與不上釉的素坯壺（N，對照組）等三種不同陶壺，比較其表面形貌、顯微結構、晶相組成、表面親水性與壺身熱傳導性等的差異，並分析所沖泡之台灣高山茶湯之揮發性化學組成，藉此探討壺質影響茶湯香氣之原因，闡明不同壺質對茶湯香氣組成及含量的相關性與可能原因。

顯微影像顯示 N 壺表面最粗糙，富含直徑小於數微米的孔洞。H 表面最平整緻密，但因燒製時的熱應力，有些許裂紋。H-20 壺表面緻密但不平整。水滴接觸角（contact angle）測量值可推估各表面的親水性。N 壺為 19.7°，略低 H 壺，推估其具有三者中最佳的表面親水性。H-20 壺最高，為 26.1°，推估其表面較容易吸附茶湯中的非極性物質。

X-rays 繞射分析顯示：三壺均為含玻璃相的結晶陶瓷結構，其中 H-20 結晶相組成較多元，包含鋇、鉀等。茶壺的導熱性實驗結果顯示：白釉壺的保溫性最佳。清香型高山烏龍茶茶湯中的有機揮發物，經過氣相層析質譜儀（GC/MS）分析，結果顯示整體有機揮發物組成以烷類所佔比率最高，其次為矽氧烷類與有烯、醇與酯類。茶香揮發成分以羅勒烯（Ocimene）與吲哚（Indole）為代表。三壺中以 H-20 沖泡的茶湯，含最多種揮發物，主因在 H-20 壺表面較高的疏水性，有利於吸附眾多油溶性有機分子。

關鍵詞：牡蠣殼灰釉，陶壺，高山烏龍茶，香氣，物性分析。

Characterization of the Glazed Pottery Pot and Its Impact on Tea Aroma

LI-KUAN CHEN¹, SHIH-CHIEH LEE¹ and PIN-CHUAN YAO^{2,*}

¹Department of Medicinal Botanicals and Foods on Health Applications, Da-Yeh University

²Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

No. 168, University Rd. Dacun, Changhua 515006, Taiwan, R.O.C.

*pcyao@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT



Teaware is among the most expressive media for conveying tea culture. Common ceramic teapots are either glazed or unglazed, which directly affects the flavor of the tea infusion. In this study, we compared three different types of ceramic teapots, namely white glazed teapots (code H), oyster-shell gray glazed teapots (H-20), and unglazed biscuit teapots (N, control), in terms of their surface morphology, microstructures, crystalline composition, surface hydrophilicity, and thermal conductivity. We also explored the volatile chemical compositions of the infusions that were prepared from Taiwanese high-mountain teas within these teapots in order to elucidate the effects of the quality of the teapots on the composition and content of the tea infusion aroma.

Scanning electron micrographs showed that N had the roughest surface, with holes smaller than a few micrometers in diameter, whereas H had the smoothest and densest surface, with some cracking engendered by the thermal stress of firing. H-20 had a dense but uneven surface. Surface hydrophilicity was inferred from the droplet contact angle, which, at 19.7° , was slightly lower for N than for H, suggesting that it had the best surface hydrophilicity of the three. The droplet contact angle for H-20 was 26.1° , which was the highest among the three, suggesting that the surface of H-20 was more susceptible to adsorbing nonpolar substances in the tea infusion.

X-ray analysis revealed that all three teapots were crystalline ceramics with glassy phases; H-20 exhibited a more diverse composition that included barium and potassium. H had the best thermal conductivity. The organic volatiles in the infusion prepared in the clear-flavored high-mountain oolong tea were analyzed through gas chromatography–mass spectrometry. The results indicated that alkanes accounted for the highest proportion of the overall organic volatiles, followed by siloxanes, alkenes, alcohols, and esters. Ocimene and indole were the most important volatile components in the tea aroma. Among the tea infusions brewed in the three pots, the infusion brewed in H-20 contained the most volatiles; this can primarily be attributed to the high hydrophobicity of the surface of H-20 pots, which is conducive to the adsorption of numerous oil-soluble organic molecules.

Key Words: Oyster shell gray graze, Pottery pot, High Mountain Oolong tea, Odor, Physical properties characterization

一、前言

茶壺是泡茶的必備器具，茶壺的材質主要為陶瓷 (ceramics)、銅、鋅、錫、鎳、銀等傳統金屬與鋁合金、鑄鐵、不銹鋼與強化玻璃等現代材料。遠自宋明年間，古人憑藉感官經驗，便知道壺質對於茶湯的色、香、味有關鍵性的影響。在科技昌明的現代，吾人可經由精密的分析儀器，進行各種實驗以進行更深入的探索。首先令人關注的是壺身的化學安定性問題，主題之一研究茶壺的組成元素是否會進入茶湯。Boularbah 等人 [7]研究金屬壺的重金屬溶出現象，以分別購自市場的四只新壺與商借的五把陳壺，依照摩洛哥當地家庭 (Moroccan households) 的傳統方式泡茶，由此取樣進行 MetPAD™ 試驗，以判定茶湯中的重金屬毒性程度。試驗結果顯示五把陳壺中，有三把陳壺泡製的茶湯中呈現重金屬毒性。其中一把陳壺，由於壺身最外的錫層已磨損殆盡，使內層銅金屬浸取 (leaching) 作用顯著，毒性最大。

與此相似，其餘兩把銅合金新壺，同樣金屬溶出顯著 [7]。金屬壺所以容易導致重金屬溶出的原因，可能部分歸因於茶湯所含單寧類 (tannins) 的分子結構，可與金屬離子形成配位基複合物所致 [29]。釉 (glaze) 與搪瓷 (porcelain enamel) 本質相同，是指一種玻璃狀塗層 (vitreous coatings)，分別施加於陶瓷與金屬表面。其目的在增加視覺美觀，使觸感光滑、耐侵蝕、防滲漏、易清理與增加機械強度等 [5]。由於基材 (substrate) 與塗層界面 (interface) 的差異，兩者分屬不同研究領域，發展方向也彼此迥異。例如彩釉配方的研究者眾，而抗磨耗添加劑 (mill additives) 在搪瓷材料中被廣為研究；彩釉製作著重於塗層的完好程度，而搪瓷加工著重於塗層對基板有足夠的附著力。Ajmal 等人 [2]研究彩釉陶罐做為茶具 (tea mug) 的重金屬浸取作用。實驗對象包含從印度各地收集的 15 種彩釉陶罐，以 80°C 茶湯浸泡 24 小時後，取樣以原子吸收光譜儀 (atomic absorption



陳麗寬、李世傑、姚品全：陶壺釉面之物性分析及對茶湯香氣的影響

spectrophotometer) 分析重金屬種類與含量。結果指出：彩釉對茶湯的浸取作用明顯，雖然所有樣品陶罐均無鎳金屬檢出，然而彩釉組成的鋅、鐵、銅與浸提含量甚高，鎳與鉻的也有少量浸提。特別的是非屬釉藥組成的錳含量偏高，可能原因是該國一般生活用水的錳金屬含量偏高。

釉藥組成的金屬溶出，而其中若干成分具有催化活性，可能影響茶湯的化性。新近發表的研究揭露茶湯的色澤與其所含兒茶素的降解 (degradation) 與茶器使用的釉彩組成有 [36]。該研究使用四種日本常用釉藥 (Oribe /Namako/Irabo /Toumei) 分別含不同比例組成的 Cu/Co/Fe/Ti，按照傳統工序製作茶具。將上述釉彩自燒製完成的茶器上刮除，粉碎過篩作為觸媒樣品。釉彩粉體對茶湯的降解實驗進行方式如下：取定量觸媒與新鮮茶湯，倒入反應容器中，恆溫 (80°C) 震盪 6 小時，隨後進行茶湯成分分析。結果顯示含鐵、鋁與銅氧化物的釉藥可加速表沒食子兒茶素 (epigallocatechin, EGC)、表兒茶素 (epicatechin, EC)、表沒食子兒茶素醣酯 (epigallocatechin gallate, EGCG) 與表兒茶素沒食子酸酯 (epicatechin gallate, ECG) 等兒茶素成分的降解；而含氧化鈦類釉藥，則僅與 EGCG 的降解有關。此外，作者在降解後的茶湯中發現 oxytheotannin 類的色素 (color pigment) 成分。該類色素，包括茶黃素 (theaflavin) 及其氧化物與茶紅素 (thearubigins) 等。上述降解反應所生成的色素成分，依降解反應使用的釉藥粉體而定 [19]。其反應機構可能依循環聚合反應。反應物有二，其一為兒茶素自由基 (中間體)；其二為釉藥 (催化劑) 作為路易斯酸 (Lewis's acids)，與茶湯作用產生的鄰醌 (ortho-quinone)。由於極端的浸提條件 (80°C/6 hr.) 與日常泡茶的習慣相距甚遠，對於釉藥對茶湯中化學組成的影響，仍有待更深入的研究。

回到茶壺的實際應用，最受關切的面向之一是壺質對於茶湯風味的影響。Liao 等人 [20] 探討不同壺質 (紫砂、朱泥、陶瓷與釉、不銹鋼、玻璃與塑膠等) 對茶湯化學成分的影響。為了使茶湯樣品一致，先以 1 升沸水沖泡 20 克茶，置於玻璃壺中浸泡 5 分鐘並以 0.22 μm PVDF 濾紙過濾，成為原始茶湯。取原始茶湯各 100ml，分別倒進各樣品，一定時間再過濾等待分析。結果指出：紫砂壺表面富含直徑 10~20 μm 的孔隙，因而使水分與揮發性香氣得以透出，構成其特殊的茶湯風味。也有學者指出，紫砂壺表面獨特的孔隙結構，使其具有不同的表面特性，有助於對脂肪酸類 (硬脂酸、棕櫚油酸)、直鏈烷基碳氫化合物與特定的香氣成分

的吸附，達到改變茶湯感官風味的效果 [21]。分析茶湯化學成分顯示：紫砂與朱泥壺有較高含量的 EGC、EGCG 與總兒茶素值，同時其咖啡因含量較瓷壺、玻璃與塑膠壺低。這兩壺所沖泡的茶湯，礦物質、鉀鹽與揮發性物質含量最低。然而，前述趨勢對於紫砂、朱泥與不銹鋼壺進行比較，就統計學分析結果而言，並不顯著。就茶湯整體化學組成而言，宜興壺 (紫砂與朱泥) 沖泡之茶湯香氣較濃，含有較多有益健康成份 [20]，間接證明宜興壺長久以來廣受歡迎的原因。

本文作者之一是知名的陶藝工作者 [1]。投入創作多年以來，戮力在創作風格上兼具美學與實用並進。作者在陶藝創作歷程中，利用台西故鄉在地特有的天然素材-牡蠣殼，融入陶瓷釉藥中，彰顯地方文化特色，並在陶藝有多元風格呈現。為了進一步了解此一牡蠣殼灰釉壺的表面特性，以及與茶湯風味特徵的關聯性，本研究經由各種實測與檢驗，得到更系統化與客觀的論證。研究過程採用金相顯微鏡 (Metallographic microscope)、冷場發射型掃描式電子顯微鏡 (Field Emission-Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)、接觸角量測、X 繞射儀 (X-ray Diffractometer, XRD)、以及茶湯導熱保溫測試等方法，鑑定三種陶瓷壺材質之表面顯微結構、親水性、晶相分析及導熱性，並透過氣相層析質譜儀 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS) 分析比較茶湯香氣成分的差異，以評估此一創作壺作為實際泡茶用具時的風味特性。本研究之流程如圖 1 所示。

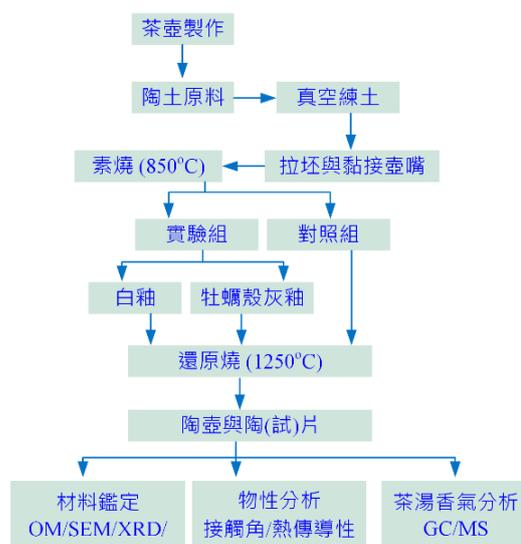


圖 1. 本研究之流程圖



表 1. 本研究使用的樣品的壺質代號

材質	外型	代號
不上釉素坯	壺 試片	N
白釉	壺 試片	H
牡蠣殼灰釉	壺 試片	H-20

二、實驗方法

為了便於進行各種分析測試，本研究使用相同材質與製程（上釉與窯燒），同時製作測試用陶壺與試片。為了方便區分，分別賦予專屬簡稱，如表 1 所示：

（一）陶壺與試片的製作（含上釉）流程

牡蠣殼灰的製備：清洗後的牡蠣殼原料，經搗碎與磨碎機研磨後，再於 600°C 煅燒成淡白色灰燼，經過 100 mesh 的篩網過篩之後，加水洗滌沉澱，並去除漂浮水面的雜質，曬乾後即可作為配製牡蠣殼灰釉的配方成分，取代部分傳統的釉藥組成 [9]。

1. 釉方測試

經過計算所調配的牡蠣殼灰釉塗料，塗刷於試片後入窯燒結。待試片燒結出窯後，篩選比對出釉面與釉色最佳者，做為本研究實驗組之樣本。

2. 陶壺與試片的製作

陶土原料購自台中一成陶土工廠。陶土原料經真空練土機練製均勻，再經拉坯與手工黏接壺嘴、壺身等作業，待其陰乾後進窯素燒（850°C）。上釉壺與試片需再經過調配釉藥、浸釉與上釉程序，註明樣品編號後，再以高溫煅燒，之後得到產物。本研究使用的壺器與試片，三者均經過瓦斯窯的高溫燒結（1250°C，使用丙烷/丁烷混合氣體（桶裝瓦斯）為燃料，控制腔體在貧氧氛圍下進行熱處理（lean air, O₂ < 20.9%），升溫速率，每分鐘不超過 1°C，直至 1250°C；還原過程由 900°C 至 1250°C，還原燒製時間 6 小時，全程約 13 小時。

（二）陶壺與試片的觀察與物性測試

1. 表面形貌觀察

本研究使用 Olympus BX53M 金相顯微鏡（metallurgical microscope）觀察試片。因上釉陶瓷表面光滑，無須鑲埋/拋光處理，可將樣品直接置於載台上，以明場（bright field）模式觀察，物鏡倍率為 50×、100× 與 200×。

2. 顯微結構觀察

本研究以場發射式掃描電子顯微鏡（Fe-SEM, JSM-7401F）觀察樣品的表面微結構與形貌。樣品需先擊碎，再挑選適當尺寸破片（直徑<3mm）作為觀察樣品，分析前，樣品先以真空蒸鍍（電子腔電流 20mA，持續 50 秒），披覆約 10 奈米厚的白金層，可以避免探測電子束於導電不佳的樣品表面，形成的電荷累積，導致 SEM 影像模糊、畫質降低等現象。Fe-SEM 分析條件：SEI mode（二次電子成像模式），電子槍加速電壓（accelerating voltage）=4.7 kV，掃描電子束電流（probe current）=7uA，掃描電子束工作距離（working distance, WD）=11mm。

3. 樣品表面水滴接觸角的量測

為了探討壺體的親水性（hydrophilicity）。當水滴停駐於固體平面上，形成所謂水滴座（sessile drop system）。固體材料表面之水滴接觸角（contact angle, CA）大小，代表該表面之親水性（Hydrophilicity）特徵，分別代表液-固、氣-液與氣-固界面間的表面能的平衡狀態。陶瓷材料及釉面對親水性能改變的程度，可以利用水滴接觸角的量測，加以量化分析 [13]。本研究依據光學影像原理，自行架設量測系統，採用自動變焦網路攝影機（AverMedia PW310P），透過一個 45° 三角面鏡，擷取來自測試樣品表面滴下的水滴（10μL，以 micropipette 操作）的實際輪廓的影像。經過影像分析軟體 ImageJ（1.51-java 8）透過外掛程式（drop_analysis plugin）的計算，得到水滴接觸角量測值。該外掛軟體採用低鍵軸對稱液滴形狀分析（Low-bond axisymmetric drop shape analysis, LB-ADSA mode），以楊氏-拉普拉斯方程式（Young-Laplace equation）為基礎，用於估計樣品密度和表面張力，以並提出密度和表面張力隨溫度變化的相關性，加以修正 [30]。

4. 壺體結晶性分析

以 X-Ray 繞射儀（Shimadzu XRD-6000）分析樣品的結晶結構。樣品須為粉末狀，因此分析前，必須將試片擊碎，研磨過篩（100 目）。通過篩網的粉體，置於樣品載台上的凹槽內夯實。繞射儀操作條件如下：X-Ray 光源：銅靶（ $\lambda = 1.5405\text{\AA}$ ）產生；電子束操作電壓/電流：30kV/30 mA；狹縫寬度 1°；掃描角度範圍：2 θ = 20~80°；掃描速度：2°/min。所得之繞射圖譜（diffractogram）使用 Qualx2 分析軟體，配合資料庫 PDF-2（release 2004）以及 POW_COD_2008 執行晶相鑑定 [3]。



5. 壺質導熱性測試

本研究使用四通道溫度記錄儀 (Lutron, TM-947SD) 搭配四支 k-type 熱電偶 (裸線式, 外徑 1.8mm, 線蕊直徑 0.254mm), 分別以 Kapton polyimide 耐熱膠帶黏貼於測試陶壺的壺蓋、壺身、壺底; 另一支熱電偶則從壺蓋之透氣孔插入壺內水溫。啟動溫度計錄器後, 再注入 100°C 開水, 記錄 10 分鐘以內, 壺內水溫變化以評估不同壺質樣品的導熱性。

(三) 茶湯揮發性成分分析

茶湯中所含的揮發性物質 (volatile compounds) 是茶香 (tea aroma) 主要成分 [11, 39], 其化學組成與含量影響茶湯的風味與品質。自從 1960 年代氣相層析 (Gas chromatography, GC) 分析技術大幅躍進以後, 學術界對於茶的研究進展一日千里 [32]。結合質譜儀 (mass spectrometry, MS) 的層析技術, 又稱為氣相層析質譜法 (GC/MS)。經由分析訊號的資料庫比對, GC/MS 可以有效率的鑑別各種茶香中的組成物質。目前已自各種全發酵紅茶中鑑別出超過 600 種以上的揮發性物質 (volatiles), 其中 41 種被認為與紅茶香氣有關; 而香氣較淡的輕發酵綠茶, 則被鑑別出 200 種揮發物與 30 種綠茶香氣有關物質 [37, 39]。眾多茶葉揮發物質中, 有五種成分是區分不同發酵程度茶香的關鍵: trans-2-hexenal, benzaldehyde, methyl-5-hepten-2-one, methyl salicylate 以及 indole。其中 trans-2-hexenal 以及 methyl salicylate 有助於鑑別半發酵茶與全發酵茶 [33]。由此可知茶香與茶化學息息相關, 任何足以影響組成物質進行化學反應的因素, 都有可能影響茶香。本研究以氣相層析質譜法 (GC-MS), 使用台灣清香型高山烏龍茶 (提供者: 郭坤榮, 樸園自然生態農場), 探討不同釉彩茶壺對所沖泡的茶湯的香氣組成, 並與不上釉素胚壺比較, 以釐清釉彩層對所沖泡茶湯香氣的影響。分析使用儀器設備為 Agilent 6890A/Agilent HP 5973。GC/MS 分析條件概述如下 [10, 23, 27, 33, 35]。

1. 管柱規格

管柱規格: HP-5MS, 長度 30 米, 管柱內徑 0.25mm, 膜厚 0.25 μ m。

2. 茶揮發性物質取樣

使用頂空-固相微萃取法 (HS-SPME)。萃取注射導架組 (SPME inlet guide Kit, Supelco)。規格: PMDS/DVB fibre, with 65 μ m film thickness (7356U)。整體操作: 首先取茶

葉 3 克, 以 100°C 沸水, 150 毫升浸泡於壺中 6 分鐘, 用定量吸管 (pipette) 吸取樣品量 5ml, 裝進 20ml 玻璃製頂空萃取出樣瓶。萃取溫度 60°C, 平衡時間 5min, 萃取時間 40 min, 取出後直接注入層析儀分析。

3. 層析儀分析條件

載流氣體: 高純氦氣 (5N, 99.999%); 流速: 1.0 mL/min。烘箱設定 (程溫): 起始溫度 40°C, 持溫 4 分鐘; 加熱, 升溫速率: 2°C/min 至 90°C, 持溫 2 分鐘。再加熱, 升溫速率 3°C/min, 由 90°C 升溫至 210°C; 持溫 1 分鐘。加熱, 升溫速率: 10°C/min, 由 210 至 220°C 停止, 總計 74 分鐘。

4. 質譜儀操作條件

游離模式: 電子游離 (electron ionization), 電子能量: 70 eV, 介面溫度: 280°C, 離子源溫度: 250°C, quadrupole 溫度: 150°C, 質譜掃描範圍: 25~400 AMU, 比對資料庫: NIST11.L

三、結果與討論

(一) 牡蠣殼灰釉壺的表面形貌觀察

燒製完成的試片, 首先經由目視與金相顯微鏡的觀察不同類型的陶瓷表面。包括不上釉的素坯陶瓷體、常見的白釉陶瓷與本研究特製的牡蠣殼灰釉陶瓷試片。顯微鏡的觀察影像整理如圖 2 所示。

仔細觀察各試片的外觀與形貌特性, 將其異同與特徵紀錄整理如表 2。其中提到的孔隙與裂紋的真實樣貌, 受限於晶相顯微鏡的放大倍率, 無法清楚呈現。

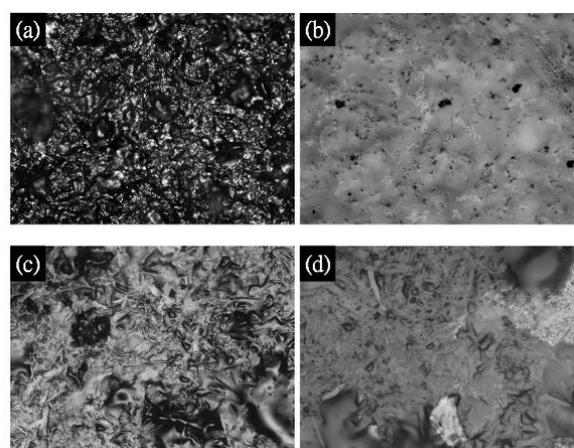


圖 2. 金相顯微鏡觀察樣品陶片之表面形貌
放大倍率 100X: (a) 試片 N; (b) 試片 H; (c) 試片 H-20;
(d) 試片 H-20 (放大倍率 500X)



表 2. 三種不同陶瓷試片外觀特徵與表面形貌比較

試片代號	N	H	H-20
外觀	咖啡色	白色	白色(偏藍)
透明度	不透明	不透明	乳濁
光澤度	無	光亮平滑	平滑
熔融性	無流動	無流動、良好	無流動、良好
釉面變化		細微開片裂紋、無氣泡、無縮釉	細微開片裂紋、無氣泡、無縮釉、有淺色小白點
微結構形貌	粗糙(富含小孔洞)、表面崎嶇不平整,具有較多的大孔隙,透氣良好。	光滑緻密。表面含有許許多小針孔與深色斑點,若干區域具有明顯片裂紋。	表面緻密但不平整,有淺色斑點

(二) 牡蠣殼灰釉壺的顯微結構觀察

多孔性材料，例如非均勻系觸媒 (heterogeneous catalysts) 或是活性碳吸附劑 (activated adsorbents) 的孔洞表面積 (surface area) 與尺寸分布 (pore size distribution)，可依照其尺寸範圍，以氮氣吸脫附法 (nitrogen adsorption-desorption technique) 或是汞滲入法 (mercury penetration method)，進行精確的量測 [28]。為了較為客觀的探討不同材質壺面的孔洞分布，本研究將拍攝好的 SEM 照片，以 ImageJ 進行影像分析。根據常用的影像分析技術，利用影像中各種孔洞影像的明暗色階的差異，定義各式孔洞的範圍，從而估算孔洞的總表面積，以評估不同材質壺面的表面孔隙特性；由此定義表面孔隙率 (surface porosity) 公式如下：

$$\text{表面孔隙率}(\text{porosity},\%) = \frac{\text{孔洞表面積}}{\text{整體陶瓷表面積}} \times 100\% \quad (1)$$

依此定義，得到各樣品表面的顯微照片 (micrograph) 與表面孔隙率值。

檢視對照組 N 試片的低倍率的 SEM 照片，如圖 3 (a) (c) 所示，因為試片表面鍍有 10nm 的白金層，因此若觀察點位於較為緻密平整的燒結處，可能遮蔽較微細的孔洞，使其看似平滑，因而迥異於 OM 的觀察結果；反之，若偏離此區 (剖面中央處)，則呈現眾多微孔洞 (micropores) 圖 3 (b) 所示，概估其孔徑約在 1~10 微米左右。其外觀崎嶇不平，觀察其破裂面，呈現甚為平整的裂面，此為典型結晶性陶瓷的脆性破裂。利用式 (1)，以 ImageJ 估算圖 3 (b) 的孔隙率 (surface porosity)，其值為 31.7%，圖 3 (d)。

接著，我們觀察 H 試片 (白釉陶磁) 的 SEM 影像 (此處未列出)，一如預期，無論高低倍率，其釉面均平整緻密，

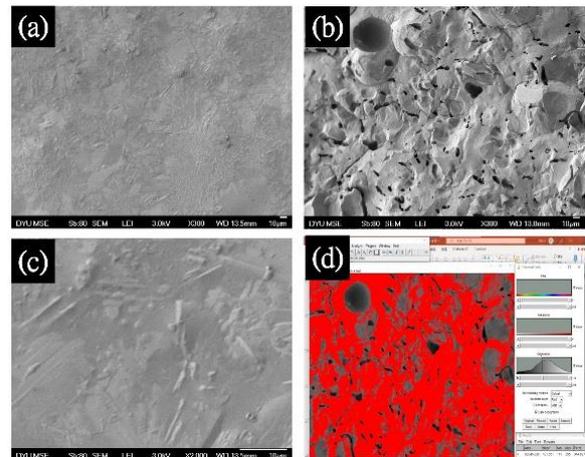


圖 3. N 試片的 SEM 照片

(a) 低倍率 (燒結面) $\times 300$; (b) 剖面 ($\times 300$); (c) 較高倍率 SEM 照片 (燒結面) $\times 2000$; (d) 以 ImageJ 估算剖面孔洞的總表面積 (灰黑色代表孔隙結構)

證明白釉陶磁的表面幾無孔洞存在。如果觀察其剖面形貌，呈現如同圖 3 (b) 的多孔表面特徵。以 ImageJ 估算其表面孔隙率 (surface porosity) 為 33.0%。

牡蠣殼灰釉試片 (H-20) 的 SEM 形貌與前兩者迥然不同。H-20 釉面的平整度不如 H 試片，在低倍率時看似緻密如圖 4 (a)，但其高倍率影像，仍然可以找到明顯的表面缺陷，結果如圖 4 (c) 所示。H-20 的剖面形貌與其他試片近似，如圖 4 (b)。但無論孔洞的尺寸與數量，均遠超過前兩種試片，此點於釉層交接面處形成明顯對比，圖 4 (d)，這可歸因於添加牡蠣殼灰的緣故 [9]。其中的主成分之一碳酸鈣 (calcium carbonate, CaCO_3) 的分解溫度約在 850°C [12]，同時釋放大量還原性 CO_2 氣體，因而改變釉藥中金屬氧化物的還原程度及特性，也因在座分解 (in-situ decomposition) 所釋放的 CO_2 氣體，於釉藥層內部形成大量的孔隙結構 (porosity structures)。

ImageJ 估算 H-20 陶瓷剖面結構，如圖 4 (b)，其表面孔隙率 (surface porosity) 為三種試片最高者，達到 42.1%。

(三) 壺質表面親水性分析 (水滴接觸角)

固體材料表面之水滴接觸角 (contact angle, CA) 大小，代表該表面之親水特徵，例如一般蘇打玻璃的觸角約 40 度，經過若干表面處理，可以將降至 5 度以下，此時小水滴不再於其表面凝結 (不會起霧)；出污泥而不染的蓮葉，其接觸角大於 140 度，使蓮葉表面的髒汙隨著滾動的水珠帶走，因而保持清潔。水滴接觸角的微觀涵義代表該表面的親



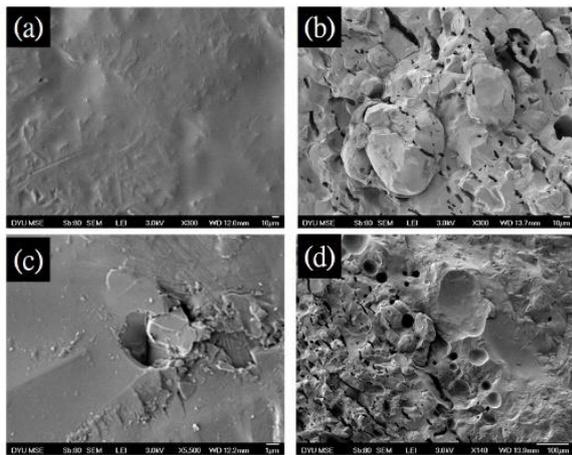


圖 4. H-20 試片的 SEM 照片

(a) 釉面低倍率 $\times 300$ ；(b) 剖面低倍率 $\times 300$ ；(c) 釉面高倍率 $\times 5500$ ；(d) 試片交接面（釉面/剖面）的 SEM 照片

水性官能基團（例如表面-OH 基的作用），以及該表面可能具有的特殊立體層狀結構（hierarchical structures）。因此，接觸角與材料表面的化學結構特性有關 [6, 34]。

本研究測量三種試片的水滴接觸角，結果如表 3 所示。試片 N 的親水性最佳，其水滴接觸角為 19.7° 。試片 H 的親水性次之（ 20.6° ）；試片 H-20 之親水性最低（ 26.1° ）。接觸角與吸水率有密切的關係 [24]，接觸角越低，親水性增加，越容易吸附親水性官能基團；反之，接觸角越高，疏水性增加。對於油溶性的有機分子的溶解度隨之增加。因此，接觸角低，吸水率高的不上釉陶（N）與白釉陶（H），較容易吸附茶湯的水溶性組成，造成風味有所不同。反之，牡蠣殼釉壺（H-20）略呈疏水性，較容易吸附茶湯中的非極性物質，其中含有眾多茶香物質，因此使得茶湯的香氣物質含量更為豐富。

(四) 三種不同壺質材料的 X-ray 繞射分析

本研究欲以 X-ray 繞射儀（XRD）分析三種不同壺質樣品的晶體結構，三樣品的 X-ray 繞射譜如圖 5 所示。

觀察此繞射譜圖，最明顯的特徵就是三者均在 $2\theta=18^\circ$ 附近擁有延展甚寬的背景峰（background broaden peaks）。如圖 5 所示。三個繞射譜加以比較，輕易可以發現其中 N 樣品的 X-ray 繞射譜結晶性遠比試片 H 與 H-20 更強，除少數雜訊以外，大部分的繞射峰大多尖銳且對稱性佳。因此誘發吾人嘗試鑑定這三個 X-ray 繞射譜的動機，希望藉此能夠進一步找到各組成晶相彼此的關聯。

QualX 的運作原理 [4]，主要在背景訊號的處理，以及

繞射峰的篩選。再根據以上運算的結果，進行資料庫檢索（因此也需要一個建置完善的資料庫）。對於訊號強度足夠的繞射譜，運算速度十分快速。實際運作過程如下：首先打開 QualX2 晶相分析軟體，將樣品 N 的 X-ray 繞射值輸入，依照軟體操作步驟，進行分析計算。結果如圖 6 所示。顯示該素坯陶瓷主成分晶相為 SiO_2 (quartz) [31]，粉晶繞射數據檔：ICDD 00-046-1095。

表 3. 三種試片樣品之水滴接觸角

序號	試片 N	H	H-20
1	17.795	22.625	33.998
2	17.559	19.685	23.609
3	22.403	20.864	23.758
4	21.217	22.818	26.674
5		17.089	22.288
Average	19.744	20.616	26.065
SD	2.437	2.359	4.715

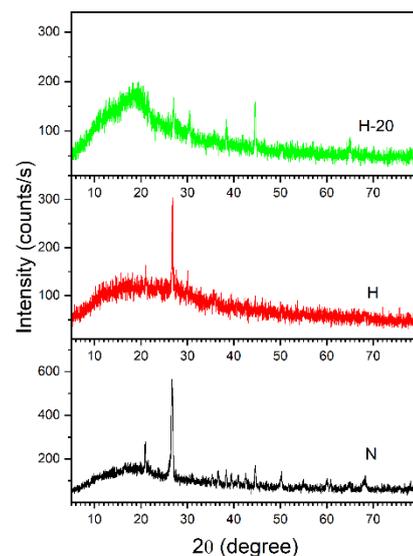


圖 5. 三個樣品的 X-ray 繞射譜

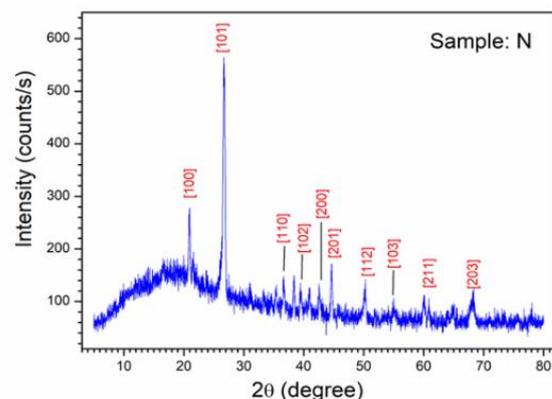


圖 6. 試片 N 的 XRD 繞射譜鑑定結果



Peak search 結果的 FoM (figure of merit) = 0.693。共有 13 支 peak 的位置吻合。說明此樣本主要含有石英。仔細查看結果數據表，仍有數支 peak 不相符，代表含有其他物質（雜相）需進一步分析。由於訊號量不足，僅能由多次搜尋的結果推論：樣品 N 同時存在少量的磷酸鋁 (AlPO_4)、Berliinite AlPO_4 ，以及一系列的由 Al-Mg-Fe-O 組成的 Spinel 晶相結構。

同理，以相同軟體與操作方式分析試片 H (白釉陶磁)，依據 search-match 模式，不考慮組成限制，由人工揀選，找到最近似晶相，為第 27 順位 00-027-0647 Sodium Barium Silicate, $\text{Na}_2 \text{Ba}_{44}\text{Si}_{10} \text{O}_{25}$, FoM=0.75; position=0.65, intensity =0.63 均為十分近似的數值。由於配組組成十分多元，且無法充分掌握組成與比例，因此僅能證明該組成可對應數據檔呈現的 XRD 結構。

接著再分析試片 H-20 (牡蠣殼灰釉陶瓷)，依據 search-match 模式，考慮組成限制 (Si and O)，由電腦揀選，找到最近似晶相，為第 1 順位 00-027-0647 Sodium Barium Silicate, $\text{Na}_2 \text{Ba}_4 \text{Si}_{10} \text{O}_{25}$, FoM=0.76; position=0.68, intensity=0.67 均為十分近似的數值與人工揀選搜尋結果相同。此結果的適用性疑慮同 H 試片分析結果。

若組成限制改成 Ca, C and O，由人工揀選，找到最近似晶相為第 7 順位 00-005-0586 Calcium Carbonate (Vaterite), CaCO_3 , FoM=0.50; position=0.66, intensity=0.17 00-037-1497 Calcium Oxide (Lime, syn)。此一結果十分符合添加材料應有的晶相，顯示牡蠣殼灰釉所含碳酸鈣結晶含量甚高，間接揭露牡蠣殼的鍛燒處理特性 [12]。

由 XRD 分析結果可知素坯具有極佳的結晶性，是典型的陶瓷結構體。牡蠣殼灰釉與白釉均為多相結構。兩者由各自不同組成的晶相構成，均為具有一定結晶性的玻璃態結構。本實驗三組陶瓷試片經過 X-ray 繞射鑑定所得結果比較，由圖譜可看出繞射峰強度，以牡蠣殼灰釉 (H-20) 的玻璃相含量較高。

(五) 三種不同壺質的熱傳導性測試

本研究使用四通道溫度記錄儀搭配四支 k-type 熱電偶，分別記錄陶壺的壺蓋、壺身、壺底與壺內水溫。以上裝置的目的，在於評估不同壺質樣品的導熱性。測試結果如圖 7 所示。

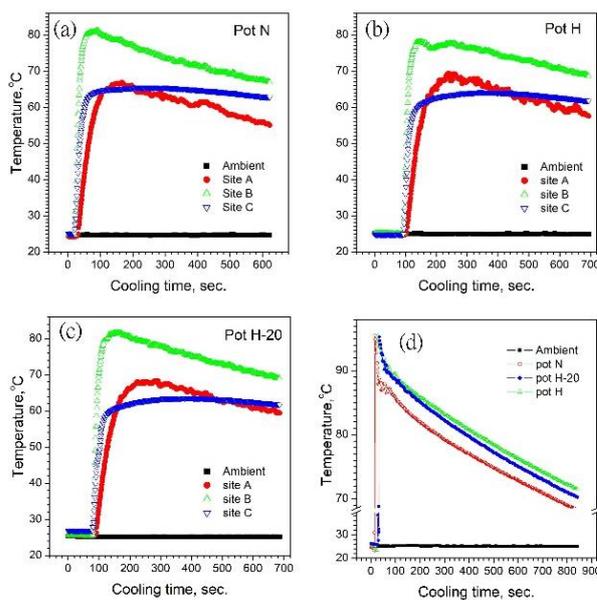


圖 7. 不同壺質的熱傳導性測試

Site A：測試壺蓋；Site B：測試壺身；Site C：測試壺底。
表面溫度測試；(a) N 壺；(b) H 壺；(c) H-20 壺；(d) 壺內水溫度導熱測試

參考以上數據，針對導熱測試可以得到下幾點結論：

1. 三種壺質的導熱，以有上釉的白釉壺 (H) 及牡蠣殼灰釉壺 (H-20) 最佳，不上釉壺 (N) 最差。三種壺質在測試壺蓋 (Site A)、壺身 (Site B)、壺底 (Site C) 表面處的測量溫度，以壺身表面溫度最高。
2. 壺內水溫度導熱測試 (d) 結果，不上釉壺 (N) 導熱最差。導熱效果以有上釉的白釉壺 (H) 及牡蠣殼灰釉壺 (H-20) 最佳，有上釉的壺厚度較厚，相對保溫效果較理想。
3. 台灣高山清香型球型烏龍茶著重在沖泡時散發之花香、稠密與層次以飲後的齒頰留香 (山頭氣)。研究發現，有上釉的白釉壺 (H) 及牡蠣殼灰釉壺 (H-20) 導熱及保溫效果佳，適合沖泡台灣高山球型烏龍茶。沖泡時用沸水 95-100°C，有助的茶葉舒展，泡出滋味甘甜、湯色明亮，香氣鮮爽、保留清香型茶葉的香氣與韻味。

(六) 茶湯揮發性物質分析

陶壺對茶湯香氣影響的比較，採用氣相層析質譜儀 (GC-MS) 分析茶湯的揮發性物質後進行比較。茶樣品用台灣清香型高山烏龍茶，為避免雜訊干擾統計結果，本研究設定質譜儀資料庫搜尋的篩選條件：以訊號符合 Quality >



陳麗寬、李世傑、姚品全：陶壺釉面之物性分析及對茶湯香氣的影響

80 視為判定符合之化合物，而 Quality < 50 的成分原則上加以刪除。以 quality no. 為依據的判斷準則為一般通用方式。三重覆分析，結果比對時，氣相層析譜的峰值極為接近，且無重疊之虞時，此時若質譜分析之 quality no. 數值低於 50，但分析結果雷同時（顯示相同 ID 與 CAS），此時得依照文獻與經驗值判斷該項分析可被接受與否（以下稱為：人工比對）。此外此三組樣品的 GC/MS 分析，經常測到的矽氧烷類物質的訊號，根據廣泛的茶香氣文獻搜尋結果，大部分矽氧烷類化合物（siloxane）來自固相微萃取（SPME）操作時的吸附相 [27] 或層析管柱受熱部分分解所釋出 [40]。不過仍有例外，Mudasir 等人 [25] 以購入的 SGTP (superfine green tea powder)，以真空泵減壓萃取浸泡茶湯的揮發性組成，經 GC/MS 分析，證實揮發物含有 Cyclooctasiloxane 以及 Bis (heptamethylcyclotetrasiloxo) hexamethyltrisiloxane 等矽氧烷成分。另外，Peng 等人 [26] 比較 SGTP 與一般綠茶的營養價值與香氣組成。其揮發性組成中亦含有 decamethyl-Cyclopentasiloxane 矽氧烷成分。由於超微細粉體需額外研磨加工，可能因此導入上述矽氧烷成分。

初步分析結果指出：N 壺的組別，共鑑定出揮發性代謝物 87 種，其中芳香環化合物 3 種，炔類化合物 1 種，烯類化合物 9 種，烷類化合物 15 種，吡啶類化合物種，矽氧烷類化合物 13 種，苯甲酸類化合物 1 種醇類化合物 11 種，醛類化合物 2 種，氰類化合物 1 種，酯類化合物 11 種，醯胺類化合物 2 種、胺類化合物 0 種、嘌呤類化合物 3 種、酮類化合物 3 種、酸類化合物 1 種及其他種類的化合物 7 種。如圖 8 與表 4 所示，分別繪出素胚壺沖泡台灣高山烏龍茶湯的 GC-MS 層析圖譜，以及質譜分析比對的主要揮發物成分。

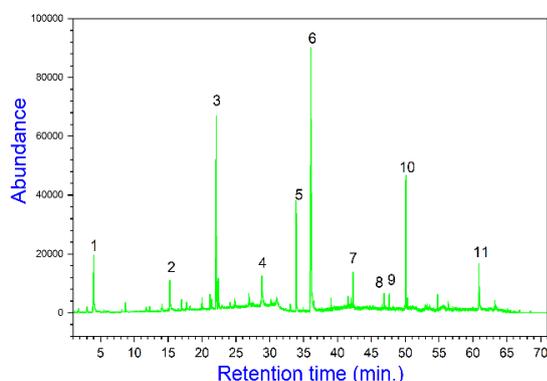


圖 8. N 壺所沖泡之茶湯的 GC-MS 層析圖

表 4. N 壺茶湯主要揮發性成分 (*人工比對)

PK	RT	Library/ID	CAS	Quality
1	4.03	Spiro[2,4]hepta-4,6-diene	000765-46-8	7*
2	15.62	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	000556-67-2	74
3	23.91	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	000078-70-6	90
4	28.73	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	000541-02-6	90
5	35.03	2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, formate, (E)-	000105-86-2	64
6	37.09	Indole	000120-72-9	97
7	42.57	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	000541-02-6	53
8	46.81	Heptacosane, 1-chloro-	062016-79-9	90
9	47.88	Heneicosane, 11-(1-ethylpropyl)-	055282-11-6	90
10	50.32	Nerolidyl acetate	002306-78-7	90
11	61.34	Caffeine	000058-08-2	95

茶樣品揮發性化合物種類包括醇類、酮類、醛類、酯類、碳氫化合物、酚類、含氮化合物等，而烏龍茶香氣組成的主要成分又可細分為 indole (吡啶)、caffeine (咖啡因)、Nerolidol (橙花叔醇)、Hotrienol (去氫芳樟醇)、Benzene-acetaldehyde (苯甲醛)、Tetracosane、Docosane、Heneicosane 等，但不同產區烏龍茶香氣組成存在明顯差異，反-橙花叔醇 (40.96%) 與 α -法尼烯 (20.00%) 是台灣高山烏龍茶的主要香氣成分。

白釉壺 (H) 的組別共鑑定出揮發性代謝物 95 種，其中芳香環化合物 7 種，炔類化合物 0 種，烯類化合物 9 種，烷類化合物 14 種，吡啶類化合物 4 種，矽氧烷類化合物 14 種，苯甲酸類化合物 1 種，醇類化合物 8 種，醛類化合物 4 種，氰類化合物 4 種，酯類化合物 7 種，醯胺類化合物 2 種、胺類化合物 3 種、嘌呤類化合物 3 種、酮類化合物 5 種、酸類化合物 5 種及其他種類的化合物 5 種。如圖 9 與表 5 所示，分別繪出白釉壺沖泡台灣高山烏龍茶湯 GC-MS 層析圖譜，以及質譜分析比對的主要揮發物成分。

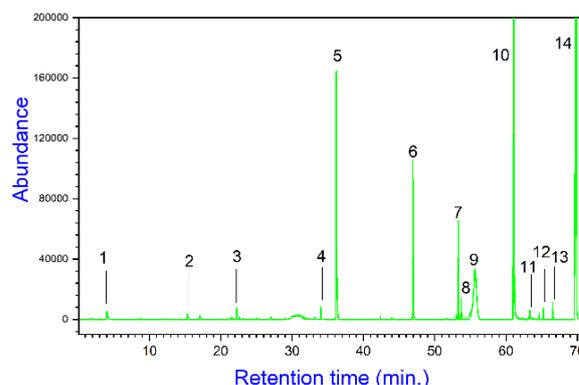


圖 9. 白釉壺 (H) 所沖泡之茶湯的 GC-MS 圖譜



表 5. H 壺茶湯主要揮發性成分 (*人工比對)

PK	RT	Library/ID	CAS	Quality
1	4.03	Spiro[2,4]hepta-4,6-diene	000765-46-8	7*
2	15.62	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	000556-67-2	74
3	22.21	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	000078-70-6	90
4	34.08	(4-Methyl-cyclohex-3-enyl)-methanol	089690-46-0	43*
5	36.21	Indole	000120-72-9	97
6	47.29	2H-Pyran-2-one,tetrahydro-6-(2-pentenyl)	025524-95-2	76
7	53.53	2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-(hydroxyphenyl)-1-propanone	014035-34-8	91
8	53.76	Methyl jasmonate	001211-29-6	76
9	56.03	Hexacosane	000630-01-3	94
10	60.23	Caffeine	000058-08-2	95
11	63.44	3a-(3,4-Methylenedioxy)-hexahydrate	109535-43-5	9*
12	64.68	1-(3,5-Bis-trifluoromethylphenyl) thiourea	1000306-81-1	9*
13	66.65	Nonadecane	000629-92-5	90
14	70.05	10-Methylnonadecane	056862-62-5	72

表 6. H-20 壺茶湯的主要揮發性成分 (*人工比對)

PK	RT	Library/ID	CAS	Quality
1	4.03	Spiro[2,4]hepta-4,6-diene	000765-46-8	7*
2	15.62	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	000556-67-2	74
3	22.21	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	000078-70-6	90
4	34.08	(4-Methyl-cyclohex-3-enyl)-methanol	089690-46-0	43*
5	36.21	Indole	000120-72-9	97
6	42.54	Coumarin	000091-64-5	90
7	47.29	2H-Pyran-2-one,tetrahydro-6-(2-pentenyl)	025524-95-2	76
8	53.53	2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-(hydroxyphenyl)-1-propanone	014035-34-8	91
9	53.76	Methyl jasmonate	001211-29-6	76
10	56.03	Hexacosane	000630-01-3	94
11	60.23	Caffeine	000058-08-2	95
12	61.32	2-Heptanone, 6-methyl-	000928-68-7	9*
13	70.05	10-Methylnonadecane	056862-62-5	72

牡蠣殼灰釉壺 (H-20) 的組別共鑒定出揮發性代謝物 105 種, 其中芳香環化合物 3 種, 炔類化合物 2 種, 烯類化合物 9 種, 烷類化合物 32 種, 吡啶類化合物 3 種, 矽氧烷類化合物 14 種, 苯甲酸類化合物 1 種, 醇類化合物 6 種, 醛類化合物 7 種, 羧類化合物 0 種, 酯類化合物 6 種, 醯胺類化合物 4 種, 胺類化合物 4 種, 嘌呤類化合物 3 種, 酮類化合物 2 種, 酸類化合物 2 種及其他種類的化合物 7 種。如圖 10、表 6 所示, 牡蠣殼灰釉壺沖泡台灣高山烏龍茶湯 GC-MS 分析及主要香氣成分。

若統計各組分析結果, 比較各種揮發性組成的層析譜訊號強度, 由此得知烷類在樣品中所占比例最高, 而矽氧烷類及烯類佔相對多數的比例, 然而這些成分屬於沒有氣味的化合物。其他例如吡啶、酯類、酮類等具有特殊香氣的成分含量較少 [35], 如圖 11 所示。

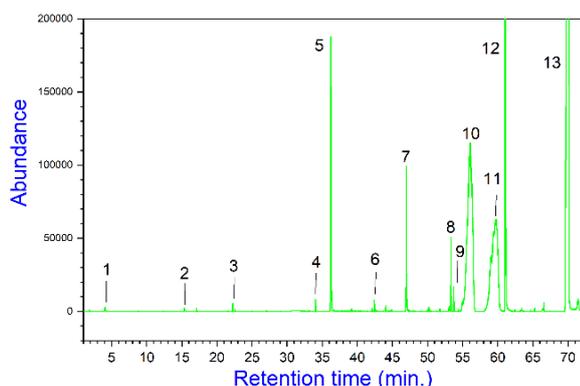


圖 10. H-20 壺所沖泡之茶湯的 GC-MS 分析

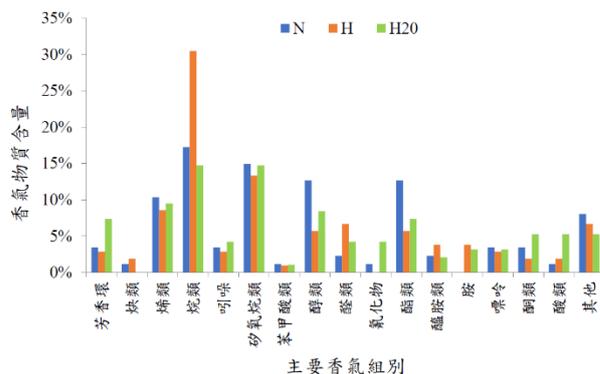


圖 11. 不同壺質沖泡台灣高山烏龍茶各香氣含量

本研究分析結果中包含常見於文獻的台灣高山烏龍茶的主要揮發性成分, 例如芳樟醇 1,6-Octadien-3-ol,3,7-dimethyl- (Linalool) [17]、月桂烯 beta-Myrcene [8, 10]、脫氫芳樟醇 Hotrienol [37]、Phenylethyl Alcohol [16]、羅勒烯 trans-, beta-, Ocimene [8]、吡啶 Indole、香豆素 Coumarin [17]、葉綠醇 Phytol [14]、橙花叔醇 Nerolidol [38]、茉莉酸甲酯 Methyl Jasmonate [38]、咖啡因 (Caffeine 等 [15, 18, 22])。其中屬於烏龍茶的香味成分, 包括 trans-, beta-, Ocimene、Indole [39]、Nerolidol、Methyl Jasmonate 這幾類氣味於圖譜中同時出現。trans-, beta-Ocimene 已知呈現蜜香味, 而除了 Caffeine 無味外, 其他的香氣成分皆屬於花香。如果以主要香氣成分的數量進行比



較，各組間數量差異以上牡蠣殼灰釉（H-20）之茶壺所沖泡之香氣成分的數量最多。

四、結論

本研究探討牡蠣殼灰釉壺對茶湯香氣的影響，因為屬於創作材料，因此一併探討其材料特性。分別對白釉（H）、牡蠣殼灰釉（H-20）與對照組不上釉的素胚陶壺進行表面形貌、微結構、親水性、晶相組成的物性分析比較。並以上述不同材質陶壺沖泡台灣高山烏龍茶，以頂空-固相微萃取法收集各茶湯樣品的揮發性物質，注入氣相層析質譜儀（GC-MS），以分析茶湯的揮發性化學組成。

SEM 顯微影相顯示釉彩面的表面較為緻密，以 ImageJ 估算其表面孔隙率，結果指出 H-20 陶壺的表面孔隙率最高達到 42.1°。陶壺表面的水滴接觸角，以 H-20 陶壺最高，顯示其親水性最差，因而略呈疏水性，增加油溶性有機分子的溶解度。素胚陶壺的 XRD 晶相分析，指出其主成分晶相為石英（quartz）；其餘 H 與 H-20 陶片樣品為多相結構，兩者由不同組成的晶相構成，均為具有一定結晶性的玻璃態結構。三種不同壺質的熱傳導性測試結果指出：陶壺的溫度以壺身處最高，導熱測試結果，以不上釉壺的導熱性最差。研究發現：上釉壺（H-20 與 H）十分適合沖泡台灣高山球型烏龍茶。GC/MS 分析 結果顯示：壺壁可能吸附（to adsorb）茶湯中的某些成分，造成茶湯風味的明顯變化；各壺依照揮發性組成物中含有不同成分的數量，（由多到少）依序為：牡蠣殼灰釉壺、白釉壺、無釉素胚壺。牡蠣殼灰釉壺（H-20）之揮發性組成中吡咯（indole）含量最多；咖啡因（Caffeine）、芳樟醇（linalool）、 β -月桂烯（Beta myrcene）、trans- β 羅勒烯（trans beta ocimene）、橙花叔醇（nerolidol）及茉莉酸甲酯（methyl jasmonate）等成分皆明顯高於白釉壺及不上釉素胚壺。實驗結果證實：茶壺的材質對香氣成分與含量有所影響。三者中以牡蠣殼灰釉壺對茶湯香氣的影響最大，除了使茶湯的揮發性物質含量提升之外，其中也含有多種具有花香的分子。

參考文獻

1. 駱玉霞 (2021), 台灣茶器陶藝作家-陳麗寬-南投縣, 國家文化記憶庫。
2. Ajmal, M., A. Khan, A. Nomani and S. Ahmed (1997) Heavy metals: Leaching from glazed surfaces of tea mugs. *The Science of the total environment*, 207, 49-54.
3. Altomare, A., N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni and R. Rizzi (2015) QUALX2. 0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD. *Journal of Applied Crystallography*, 48(2), 598-603.
4. Altomare, A., C. Cuocci, C. Giovazzo, A. Moliterni and R. Rizzi (2008) QUALX: a computer program for qualitative analysis using powder diffraction data. *Journal of Applied Crystallography*, 41(4), 815-817.
5. Askeland, D. R. (1996). *Ceramic Materials. The Science and Engineering of Materials*. Boston, MA, Springer US: 437-487.
6. Banerjee, S., D. D. Dionysiou and S. C. Pillai (2015) Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, 396-428.
7. Boularbah, A., G. Bitton and J. L. Morel (1999) Assessment of metal content and toxicity of leachates from teapots. *Science of the Total Environment*, 227(1), 69-72.
8. Chen, Q., Y. Zhu, W. Dai, H. Lv, B. Mu, P. Li, J. Tan, D. Ni and Z. Lin (2019) Aroma formation and dynamic changes during white tea processing. *Food Chemistry*, 274, 915-924.
9. Etim, R. K., I. C. Attah and P. Yohanna (2020) Experimental study on potential of oyster shell ash in structural strength improvement of lateritic soil for road construction. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 13(4), 341-351.
10. Fu, Y. Q., J. Q. Wang, J. X. Chen, F. Wang, J. F. Yin, L. Zeng, J. Shi and Y. Q. Xu (2020) Effect of baking on the flavor stability of green tea beverages. *Food Chemistry*, 331, 127258.
11. Grosch, W. (1994) Determination of potent odourants in foods by Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA) and calculation of Odour Activity Values (OAVs). *Flavour and Fragrance Journal*, 9(4), 147-158.
12. H. Silva, T., J. Mesquita-Guimarães, B. Henriques, F. S. Silva and M. C. Fredel (2019) The potential use of oyster shell waste in new value-added by-product. *Resources*, 8(1), 13.
13. Jensen, W. and D. Li (1996) Thermodynamic stability of sessile drops. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical*



- and Engineering Aspects*, 108(1), 127-132.
14. Joshi, R. and A. Gulati (2015) Fractionation and identification of minor and aroma-active constituents in Kangra orthodox black tea. *Food Chemistry*, 167, 290-298.
 15. Juan, I. M. (2001) Effects of different toasting temperature on flavor and quality of Oolong Tea (Tong-Tin Type). *International Journal of Tea Science*, 1(2 & 3), 1-11.
 16. Jumtee, K., H. Komura, T. Bamba and E. Fukusaki (2011) Predication of Japanese green tea (Sen-cha) ranking by volatile profiling using gas chromatography mass spectrometry and multivariate analysis. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 112(3), 252-255.
 17. Katsuno, T., H. Kasuga, Y. Kusano, Y. Yaguchi, M. Tomomura, J. Cui, Z. Yang, S. Baldermann, Y. Nakamura, T. Ohnishi, N. Mase and N. Watanabe (2014) Characterisation of odorant compounds and their biochemical formation in green tea with a low temperature storage process. *Food Chemistry*, 148, 388-395.
 18. Kawakami, M., S. N. Ganguly, J. Banerjee and A. Kobayashi (1995) Aroma composition of oolong tea and black tea by brewed extraction method and characterizing compounds of darjeeling tea aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43(1), 200-207.
 19. Kuhnert, N. (2010) Unraveling the structure of the black tea thearubigins. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 501(1), 37-51.
 20. Liao, Z. H., Y. J. Chen, J. T. C. Tzen, P. C. Kuo, M. R. Lee, F. D. Mai, T. Rairat and C. C. Chou (2018) Effect of teapot materials on the chemical composition of oolong tea infusions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(2), 751-757.
 21. Liao, Z. H., T. Y. Chung, Y. U. Shih, S. K. Hsieh, P. L. Jiang and T. C. Tzen (2014) Pot Nurturing (Yang Hu)-a waterproof film coating on the surface of Zisha teapots. *Journal of Agriculture and Forestry*, 63(2), 115-121.
 22. Liu, P. P., J. F. Yin, G. S. Chen, F. Wang and Y. Q. Xu (2018) Flavor characteristics and chemical compositions of oolong tea processed using different semi-fermentation times. *Journal of Food Science and Technology*, 55(3), 1185-1195.
 23. Lv, H. P., Q. S. Zhong, Z. Lin, L. Wang, J. F. Tan and L. Guo (2012) Aroma characterisation of Pu-erh tea using headspace-solid phase microextraction combined with GC/MS and GC-olfactometry. *Food Chemistry*, 130(4), 1074-1081.
 24. Miyauchi, M., A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto (2002) Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films. *Chemistry of Materials*, 14(6), 2812-2816.
 25. Mudasir Ahmad, Adil Gan, Waqas N Baba, Asir Gani, Wani SM, Masoodi FA, Asima Shah and S. A. Rather (2013) Effect of extraction time on physiologically important constituents of green tea (*Camellia sinensis*) using GC/MS. *Journal of Food Processing and Technology*, 4(11), 1000276.
 26. Peng, P., L. Wang, G. Shu, J. Li and L. Chen (2020) Nutrition and aroma challenges of green tea product as affected by emerging superfine grinding and traditional extraction. *Food Science & Nutrition*, 8(8), 4565-4572.
 27. Qiu, X., J. Wang, X. Yu, S. Lv, Y. Wu, C. Wang, X. Gao, J. Li, W. Zhang, P. Zhao and Q. Meng (2017) Aroma formation in Dianhong black tea: Effects of baking. *International Journal of Food Properties*, 20(11), 2724-2735.
 28. Satterfield, C. N. (1991) Heterogeneous catalysis in industrial practice.
 29. Serrano, J., R. Puupponen-Pimia, A. Dauer, A. M. Aura and F. Saura-Calixto (2009) Tannins: current knowledge of food sources, intake, bioavailability and biological effects. *Molecular Nutrition & Food Research*, 53 Suppl 2, S310-329.
 30. Stalder, A. F., T. Melchior, M. Müller, D. Sage, T. Blu and M. Unser (2010) Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 364(1), 72-81.
 31. Suratwala, T. I., P. E. Miller, J. D. Bude, W. A. Steele, N. Shen, M. V. Monticelli, M. D. Feit, T. A. Laurence, M. A. Norton, C. W. Carr and L. L. Wong (2011) HF-based etching processes for improving laser damage resistance of fused silica optical surfaces. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(2), 416-428.
 32. Venkata Sai, Prakash Chaturvedula and I. Prakash (2011) The aroma, taste, color and bioactive constituents of tea. *Journal of Medicinal Plants Research*, 5(11), 2110-2124.
 33. Wang, L. F., J. Y. Lee, J. O. Chung, J. H. Baik, S. So and S. K. Park (2008) Discrimination of teas with different degrees of fermentation by SPME-GC analysis of the



- characteristic volatile flavour compounds. *Food Chemistry*, 109(1), 196-206.
34. Wenzel, R. N. (1949) Surface Roughness and Contact Angle. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 53(9), 1466-1467.
35. Wu, Y., S. Lv, M. Lian, C. Wang, X. Gao and Q. Meng (2016) Study of characteristic aroma components of baked Wujiatai green tea by HS-SPME/GC-MS combined with principal component analysis. *CyTA - Journal of Food*, 14(3), 423-432.
36. Xin, Y., S. Shido, K. Kato and T. Shirai (2023) Glazes induced degradation of tea catechins. *Scientific Reports*, 13(1), 10507.
37. Yang, Z., S. Baldermann and N. Watanabe (2013) Recent studies of the volatile compounds in tea. *Food Research International*, 53(2), 585-599.
38. Yang, Z., E. Kobayashi, T. Katsuno, T. Asanuma, T. Fujimori, T. Ishikawa, M. Tomomura, K. Mochizuki, T. Watase, Y. Nakamura and N. Watanabe (2012) Characterisation of volatile and non-volatile metabolites in etiolated leaves of tea (*Camellia sinensis*) plants in the dark. *Food Chemistry*, 135(4), 2268-2276.
39. Zeng, L., Y. Zhou, J. Gui, X. Fu, X. Mei, Y. Zhen, T. Ye, B. Du, F. Dong, N. Watanabe and Z. Yang (2016) Formation of volatile tea constituent indole during the oolong tea manufacturing process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(24), 5011-5019.
40. Zhang, L., Z. Zeng, C. Zhao, H. Kong, X. Lu and G. Xu (2013) A comparative study of volatile components in green, oolong and black teas by using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry and multivariate data analysis. *Journal of Chromatogr A*, 1313, 245-252.
41. Zheng, X. Q., Q. S. Li, L. P. Xiang and Y. R. Liang (2016) Recent advances in volatiles of teas. *Molecules*, 21(3), 338.

收件：112.12.04 修正：113.01.02 接受：113.03.08

