

李沅达, 吴婷, 黄刚骅, 等. SPME-GC-MS 技术结合 rOAV 分析不同加工工艺紫娟白茶的关键香气物质 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(9): 324-332. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022060240

LI Yuanda, WU Ting, HUANG Ganghua, et al. SPME-GC-MS Technique Combined with rOAV for the Analysis of Key Aroma Substances of Zijuan White Tea with Different Processing Processes[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(9): 324-332. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022060240

· 分析检测 ·

SPME-GC-MS 技术结合 rOAV 分析不同 加工工艺紫娟白茶的关键香气物质

李沅达, 吴婷, 黄刚骅, 任玲, 马晨阳, 周小慧, 李亚莉, 周红杰*
(云南农业大学茶学院, 云南昆明 650000)

摘要:为研究不同加工工艺紫娟白茶的关键香气化合物, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术 (Headspace solid-phase micro extraction and gas chromatography mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS), 结合感官审评、PCA 验证、OPLS-DA 分析以及相对香气活度值 (Relative odor activity value, rOAV), 分析筛选紫娟白茶的关键香气化合物。结果表明: 共检测出 82 种主要香气组分, 以醇类、酯类、杂环及芳香族化合物为主, 芳樟醇、水杨酸甲酯、苯甲醇、 β -紫罗兰酮等相对含量较高, rOAV 法分析结果显示: 1-辛烯-3-醇、 α -紫罗兰酮、苯乙醛、水杨酸甲酯等 9 种挥发性有机化合物对自然萎凋的紫娟白茶 (TZW) 花果香馥郁且带毫香、辛香、药香的香气形成具有较大贡献, 1-辛烯-3-醇、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、苯甲醛等 9 种挥发性有机化合物对复式萎凋紫娟白茶 (CZW) 果香浓郁且带花香、辛香的香气形成具有较大贡献。OPLS-DA 分析结合 rOAV 发现 1-辛烯-3-醇和水杨酸甲酯是 TZW 与 CZW 香气差异的关键化合物。综上所述, 自然萎凋方式加工的紫娟白茶花果香更加浓郁, 可以有效提高紫娟白茶的香气品质。

关键词:紫娟, 白茶, 关键香气物质, 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用 (HS-SPME-GC-MS)
中图分类号: TS272.4 文献标识码: A 文章编号: 1002-0306(2023)09-0324-09
DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022060240



本文网刊:

SPME-GC-MS Technique Combined with rOAV for the Analysis of Key Aroma Substances of Zijuan White Tea with Different Processing Processes

LI Yuanda, WU Ting, HUANG Ganghua, REN Ling, MA Chenyang, ZHOU Xiaohui,
LI Yali, ZHOU Hongjie*

(College of Tea, Yunnan Agricultural University, Kunming 650000, China)

Abstract: In order to study the key aroma compounds of Zijuan white tea with different processing technologies, headspace solid-phase micro extraction and gas chromatography mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), combined with sensory evaluation, PCA validation, OPLS-DA analysis and relative odor activity value (rOAV), was used to analyze and screen the key aroma compounds of Zijuan white tea. The results showed that 82 major aroma components were detected, mainly alcohols, esters, heterocyclic and aromatic compounds, with relatively high contents of linalool, methyl salicylate, benzyl alcohol and β -Ionone. The results of rOAV analysis showed that 9 volatile organic compounds including 1-octene-3-ol, α -Ionone, phenylacetaldehyde and methyl salicylate contributed to the aroma formation of natural withering Zijuan white tea (TZW) with floral and fruity aroma and spicy medicinal aroma, and 9 volatile organic compounds including 1-octene-3-ol, α -Ionone, β -Ionone and benzaldehyde contributed to the aroma formation of compound withering Zijuan white tea (CZW) with floral and fruity aroma and spicy aroma. OPLS-DA analysis combined with rOAV showed that 1-octene-3-ol and

收稿日期: 2022-06-27

基金项目: 云岭技术领军人才 (发改委 [2014] 1782); 国家自然科学基金项目 (31260197); 国家自然科学基金项目 (31460215)。

作者简介: 李沅达 (1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 茶叶加工与质量控制, E-mail: 1772955439@qq.com。

* 通信作者: 周红杰 (1962-), 男, 硕士, 教授, 研究方向: 茶叶加工与品质鉴定, E-mail: 1051195348@qq.com。

methyl salicylate were the key compounds for aroma difference between TZW and CZW. In summary, the flower and fruit aroma of Zijuan white tea processed by natural wilting was more abundant, which could effectively improve the aroma quality of Zijuan white tea.

Key words: Zijuan; white tea; key aroma substances; headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry(HS-SPME-GC-MS)

紫娟茶(*Camellia sinensis* var. *assamica*)是由云南大叶群体国家级茶树良种—勐海大叶种单株培育而成,是云南大叶种中一种芽色变异的稀有品种^[1]。2005 年紫娟茶被国家林业局植物品种保护办公室授权保护^[2],随新稍生长,其芽、叶、茎均为紫色,花萼、花梗为浅紫色,果皮微紫^[3],因其富含花青素且具有良好的抗氧化和清除自由基等作用而受到大家的广泛关注^[4]。紫娟茶作为云南地方特色茶树资源,主要适制绿茶、红茶,近年来随着云南白茶的大力发展,紫娟白茶也逐渐进入大众视野。白茶属于轻微发酵茶^[5],是加工工艺最为简单的一个茶类,主要有萎凋和干燥两个加工工序^[6]。目前,白茶萎凋以自然萎凋与复式萎凋为主^[7],自然萎凋保留了白茶最本质的口感和香气;复式萎凋在一定程度上能改变白茶风味,使白茶香气馥郁度增加,花果香等特征物质富集。

茶叶中香气物质一般仅占干物质重 0.01%~0.05%^[8],随着香气提取、分离、分析鉴定水平的不断提升,茶叶中鉴定的挥发性物质已超过 700 余种。挥发性化合物(Volatile compounds, VCs)直接决定了茶叶的香气^[9],特征风味的形成不是靠 VCs 简单的叠加,而是由 VCs 相互作用形成,不仅受浓度与味道特征的影响,而且与阈值(Threshold, OT)也密不可分^[10],可以通过计算相对气味活性值(rOAV)或气味活性值(OAV)很好的判断是否是关键香气活性物质^[11]。Deng 等^[12]利用感官审评结合 GC-MS 技术,利用 OAV 筛选出了红曲霉普洱茶中“米曲香”形成的关键物质。Guo 等^[13]利用 GC-MS 技术结合感官评价和 OAV 等方法对武夷岩茶的香气在加工过程中的变化进行了综合研究,通过香气重组与遗漏实验最终确定 2-乙基-3,5-二甲基吡嗪是武夷岩茶加工过程中的香气活性物质。

目前,对于紫娟成品茶香气的研究主要集中于红茶、普洱茶和晒青毛茶等^[14-16],尚未探明不同加工工艺对紫娟白茶香气的影响。本研究利用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(HS-SPME-GC-MS)结合感官审评、PCA 验证、rOAV 筛选等,对自然萎凋的紫娟白茶与复式萎凋的紫娟白茶的香气组成进行探究,为紫娟白茶风味定向化以及品质控制奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

供试茶样 选用国家种质大叶茶树资源圃(勐海)中同一茶树品种紫娟茶(*Camellia sinensis* var. *assamica*)的秋季鲜叶(一芽二叶)制成,于 2021 年

7 月在云南省茶叶科学研究所研究制成,按照不同的加工工艺制成;氯化钠 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;正己烷 色谱纯,德国 Merck 公司;芳樟醇标准品 同位素内标,色谱纯,云南西力生物技术股份有限公司。

6CH941 茶叶烘焙机 浙江上洋机械股份有限公司;8890-5977B GC-MS、DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)、120 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头 Agilent Technologies Inc;MM400 球磨仪 Retsch;MS105DU 电子天平 Mettler Toledo;SPME Allow Cond 固相微萃取装置、Fiber Conditioning Station 老化装置、Agitator 样品加热箱 CTC Analytics AG。

1.2 实验方法

1.2.1 茶样制备 紫娟白茶样品包括两个不同的处理,自然萎凋紫娟白茶(TZW)和复式萎凋紫娟白茶(CZW),每组茶叶样品三个平行重复。这两个样品都选自同一茶树品种紫娟茶(*Camellia sinensis* var. *assamica*)的鲜叶(一芽二叶)制成。

TZW 茶样制备:紫娟茶鲜叶摊叶厚度 5 cm 左右,在温度 25 °C 左右、湿度 80% 左右环境条件下萎凋 86 h,最后 60 °C 茶叶烘干机干燥至含水量<8.5%。

CZW 茶样制备:紫娟茶鲜叶摊叶厚度 5 cm 左右,温度 25 °C 左右、湿度 80% 左右环境条件下萎凋 60 h,室外非阳光直射区域日晒 4 h,室内堆积于高 40 cm 直径 40 cm 的箩筐中 18 h,室外日晒 4 h,最后 60 °C 茶叶烘干机干燥至含水量<8.5%。

1.2.2 茶叶感官审评 按照 GB/T 23776-2018《茶叶感官审评方法》结合 GB/T 22291-2017《白茶》,采用评语与评分相结合的方式评定茶叶香气品质(3 男 5 女,年龄范围 21~58 岁)^[17-18]。

1.2.3 样品提取流程 从-80 °C 冰箱中取出样品进行液氮研磨,涡旋混合均匀,每个样本称取约 1 g(液体 1 mL)于顶空瓶中。分别加入饱和 NaCl 溶液 6 mL 和 10 μL 浓度为 100 mg/mL 的内标溶液。全自动顶空固相微萃取 HS-SPME 进行样本萃取,以供 GC-MS 分析。

1.2.4 HS-SPME 萃取条件 在 100 °C 恒温条件下,震荡 5 min,120 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头插入样品顶空瓶,根据以往实验经验顶空萃取 15 min,香气成分可以有效达到平衡,萃取完成后萃取头于 250 °C 下解析 5 min,然后进行 GC-MS 分离鉴定。采样前萃取头在 Fiber Conditioning Station 中加热老化 5 min。注:新萃取头在萃取前在 Fiber Conditioning Station 中老化 2 h。

1.2.5 色谱条件 DB-5MS 毛细管柱, 载气为高纯氮气(纯度不小于 99.999%), 恒流流速 1.0 mL/min, 进样口温度 250 °C, 不分流进样, 溶剂延迟 3.5 min。程序升温: 40 °C 保持 3.5 min, 以 10 °C/min 升至 100 °C, 再以 7 °C/min 升至 180 °C, 最后以 25 °C/min 升至 280 °C, 保持 5 min。

1.2.6 质谱条件 电子轰击离子源(EI), 离子源温度 230 °C, 四级杆温度 150 °C, 质谱接口温度 280 °C, 电子能量 70 eV, 扫描方式为全扫描模式(SCAN), 质量扫描范围: m/z 50~500 amu。

1.2.7 数据分析与定性、定量方法 GC-MS 分析获取的原始数据文件首先由 Mass Hunter 软件(安捷伦)进行峰提取, 获得特征峰的质荷比、保留时间和峰面积等信息, 然后数据进行统计学分析。通过 Mass Hunter 程序对质谱峰提取, 根据检测到挥发性成分的保留时间(RT)与相同色谱条件下正构烷烃(C7~C20)的保留时间计算保留指数(RI), 通过比对 NIST、Wiley、MWCG 数据库和已有文献的 RI 数值进行化合物定性筛选。采用峰面积归一化法进行定量计算。

1.2.8 rOAV 计算方法

$$rOAV = 100 \times \frac{C_A}{C_{Max}} \times \frac{T_{Max}}{T_A}$$

式中: C_A 表示任意挥发性组分的相对含量(%); C_{Max} 表示最大香气贡献组分的相对含量(%); T_A 表示任一挥发性组分阈值; T_{Max} 表示最大香气贡献组分阈值^[19]。

1.3 统计学分析方法

使用 Origin 2021b 对数据进行标准化处理。基

于化学成分数据, 用 SIMCA 14.1 进行 PCA、OPLS-DA 分析, 使用 HCA 进行热图分析, 两种白茶样品进行区分和分类。

2 结果与分析

2.1 紫娟白茶感官审评

根据 1.2.2 的方法进行感官审评, 结果如表 1 所示, 不同萎凋方式的紫娟白茶香气具有一定的差异, TZW 具有花果香馥郁且带毫香、辛香、药香的特点, CZW 具有果香浓郁且带花香、辛香的特点。TZW 香气得分优于 CZW, 这两个样品都具有紫娟独特的“辛香”。

2.2 挥发性化合物分析

基于 HS-SPME-GC-MS 技术检测紫娟白茶的 VCs, 根据匹配度(≥ 80)的标准, 筛选出了 82 种 VCs 用于分析(表 2)。按照主官能团分类可分为 7 类, 分别是: 醇类 22 种(38.97%~40.61%)、醛类 6 种(5.89%~5.896.21%)、酯类 12 种(14.03%~19.42%)、杂环及芳香族化合物 11 种(14.76%~19.53%)、烃类 16 种(3.74%~4.71%)、酮类 11 种(9.04%~9.71%)、酸类 4 种(6.54%~6.84%)。紫娟由云南大叶种培育而成, 所制的白茶 VCs 与云南大叶种白茶相似, VCs 以醇类与酯类化合物为主。Qin 等^[20]对白毫银针、白牡丹的香气进行了检测, 鉴定出苯乙醇、 γ -内酯、 β -内酯、氧化芳樟醇(呋喃类)和顺式-3-己烯丁酸酯是这两种白茶不同香气特征的关键香气化合物。吴婷等^[21]利用 GC-MS 技术测定了云南大叶种“云茶香 1 号”所制白茶香气, 发现橙花醇、香叶酸、 α -松油醇、 β -蒎烯等构成了白茶带毫香花香的香气特点, 与本研究醇类物质含量占主导位置结果相似。

表 1 不同加工方式紫娟白茶感官审评结果

Table 1 Sensory evaluation results of Zijuan white tea with different processing methods

样品名称	外型(25%)		香气(25%)		汤色(10%)		滋味(30%)		叶底(10%)		总分
	评语	得分	评语	得分	评语	得分	评语	得分	评语	得分	
TZW	靛青带毫, 匀整	91	花果香馥郁、带毫香、辛香、药香	94	靛黄、较明亮	91	甜醇	90	黄绿、较软	90	91.35
CZW	芽叶连枝, 靛青	90.5	果香浓郁、带花香、辛香	91	靛黄、较明亮	91	甜、较醇	90.5	靛青、明亮	91	90.73

表 2 不同加工方式紫娟白茶的挥发性成分与相对含量

Table 2 Volatile components and relative contents of Zijuan white tea in different processing methods

挥发性化合物	保留时间(min)	保留指数	相对含量(%)		VIP值	FC值
			TZW	CZW		
酯类						
水杨酸甲酯	13.46	1195	11.34±0.20	16.95±0.71	1.21	0.02
二氢猕猴桃内酯	19.57	1532	0.88±0.06	0.90±0.06	1.09	0.02
磷酸三乙酯	12.03	1118	0.53±0.02	0.80±0.02	1.21	0.02
3-己烯-1-醇苯甲酸酯	20.23	1571	0.37±0.01	0.03±0.00	1.09	0.02
苯甲酸己酯	20.36	1579	0.30±0.02	0.05±0.01	1.13	0.01
邻苯二甲酸丁酯-4-丁基酯	23.97	1957	0.15±0.02	0.21±0.01	1.13	0.01
棕榈酸甲酯	23.77	1923	0.14±0.01	0.17±0.02	1.16	0.01
(E,Z)-2-己烯酸-3-己烯酯	17.79	1430	0.13±0.01	0.13±0.01	1.15	0.01
乙酸叶醇酯	13.24	1184	0.09±0.00	0.09±0.00	1.18	0.01

续表 2

挥发性化合物	保留时间 (min)	保留指数	相对含量(%)		VIP值	FC值
			TZW	CZW		
己酸叶醇酯	16.84	1377	0.06±0.01	0.04±0.00	1.19	0.01
棕榈酸异丙酯	24.31	2020	0.02±0.00	0.02±0.00	1.20	0.01
亚油酸甲酯	24.67	2092	0.01±0.00	0.01±0.00	1.22	0.01
杂环及芳香族化合物						
2-(5-甲基-5-乙炔基四氢呋喃-2-基)丙-2-基乙酯-碳酸	11.45	1088	6.93±0.03	4.68±0.04	1.20	0.03
环氧-β-紫罗兰酮	18.72	1483	3.93±0.17	2.93±0.17	1.20	0.03
(3R, 6S)-2,2,6-三甲基-6-乙炔基四氢-2H-吡喃-3-醇	13.1	1176	3.81±0.08	1.38±0.03	1.18	0.03
顺-α,α-5-三甲基-5-乙炔基四氢呋喃-2-甲醇	11.14	1072	1.74±0.03	1.66±0.04	1.18	0.03
3,5-二羟基戊苯	19.31	1517	1.65±0.07	2.10±0.12	1.19	0.03
2,4-二叔丁基苯酚	19.09	1504	0.74±0.05	1.37±0.06	1.16	0.03
3-(1-甲基乙基)-氧杂环丁烷	5	762	0.39±0.03	0.30±0.01	1.20	0.02
间伞花烃	10.28	1026	0.11±0.01	0.10±0.01	1.06	0.03
间氨基苯乙炔	15.3	1293	0.09±0.01	0.10±0.00	1.20	0.03
1,3,4-噁二唑	4.36	728	0.08±0.00	0.05±0.00	1.20	0.02
3-苯基呋喃	14.01	1224	0.07±0.01	0.10±0.01	1.19	0.02
酮类						
β-紫罗兰酮	18.67	1480	5.06±0.18	5.06±0.12	1.17	0.06
3,5-辛-3,5-二烯-2-酮	11.07	1068	1.04±0.01	1.10±0.01	1.17	0.06
橙化基丙酮	18.06	1446	0.67±0.03	0.85±0.06	1.13	0.04
1-乙基-2,5-吡咯烷二酮	12.24	1130	0.47±0.05	1.07±0.10	1.19	0.04
Z-四氢-6-(2-戊烯基)-2H-吡喃-2-酮	18.82	1489	0.44±0.04	0.30±0.03	1.19	0.04
α-紫罗兰酮	17.66	1423	0.38±0.01	0.51±0.01	1.18	0.04
5-乙基-6-甲基庚-3-烯-2-酮	12.43	1140	0.35±0.03	0.28±0.01	1.18	0.04
植酮	23.25	1844	0.25±0.02	0.20±0.02	1.12	0.04
2-羟基-5-甲基苯乙酮	15.61	1310	0.16±0.02	0.17±0.02	1.18	0.04
法尼基丙酮	23.7	1910	0.13±0.01	0.14±0.01	1.19	0.03
茉莉酮	17.13	1393	0.09±0.01	0.03±0.00	1.20	0.03
烃类						
β-蒎烯	9.6	990	2.09±0.14	2.16±0.14	0.89	0.10
十四烷	17.23	1399	0.33±0.02	0.54±0.03	0.94	0.10
十六烷	20.68	1599	0.24±0.02	0.44±0.04	1.05	0.09
3-甲基十五烷	20.19	1569	0.16±0.02	0.28±0.02	1.08	0.09
3,4-二甲基-2,4,6-辛三烯	12.19	1128	0.15±0.01	0.16±0.01	1.14	0.06
十二烷	13.54	1199	0.13±0.02	0.21±0.01	0.98	0.08
5-丙基十三烷	16.7	1369	0.13±0.02	0.22±0.01	1.13	0.08
4,4-二甲基-十一烷	16.37	1351	0.09±0.02	0.14±0.01	1.11	0.08
3-甲基十七烷	22.7	1772	0.09±0.01	0.14±0.01	1.06	0.08
6-甲基十二烷	12.18	1127	0.09±0.01	0.08±0.02	1.11	0.08
植烷	22.94	1799	0.08±0.01	0.13±0.01	1.14	0.07
1,1'-氧双-辛烷	21.6	1667	0.05±0.00	0.08±0.01	1.12	0.07
4-乙基十四烷	22.52	1752	0.03±0.00	0.05±0.00	1.13	0.07
4-甲基十八烷	22.64	1766	0.03±0.00	0.04±0.00	1.15	0.07
2,6,10-三甲基十三烷	18.3	1459	0.03±0.01	0.03±0.01	1.15	0.06
α-二去氢蒎烯	19.79	1546	0.01±0.00	0.01±0.00	1.05	0.10
酸类						
己酸	9.77	998	4.73±0.48	5.24±0.45	0.97	0.12
香叶酸	16.27	1346	1.28±0.15	0.47±0.08	1.03	0.11
壬酸	14.79	1266	0.62±0.12	0.67±0.08	1.05	0.11
庚酸	11.26	1078	0.20±0.02	0.16±0.00	1.05	0.10
醛类						
苯乙醛	10.61	1043	3.15±0.08	2.76±0.14	0.95	0.15
苯甲醛	9.06	962	1.97±0.03	1.68±0.01	0.86	0.15
己醛	5.67	796	0.57±0.04	0.71±0.02	0.96	0.15

续表 2

挥发性化合物	保留时间 (min)	保留指数	相对含量(%)		VIP值	FC值
			TZW	CZW		
β -环柠檬醛	13.96	1221	0.24±0.01	0.27±0.01	1.02	0.13
2,4-二羟基-6-甲基苯甲醛	17.18	1396	0.21±0.02	0.44±0.08	0.98	0.14
癸醛	13.64	1205	0.06±0.00	0.03±0.00	0.98	0.14
醇类						
芳樟醇	11.73	1103	14.62±0.44	18.62±0.27	0.10	0.98
苯甲醇	10.44	1034	5.33±0.17	1.22±0.04	0.05	0.97
苯乙醇	11.94	1115	4.82±0.09	4.00±0.21	0.03	0.94
2-庚醇	7.86	900	3.64±0.38	3.58±0.29	0.01	0.92
叶绿醇	23.38	1861	3.30±0.52	4.69±0.55	0.14	0.92
香叶醇	14.47	1249	3.02±0.14	1.37±0.10	0.30	0.63
Z-3-己烯-1-醇	6.89	854	2.53±0.12	1.31±0.08	0.37	0.62
1-辛烯-3-醇	9.4	980	0.85±0.06	1.53±0.06	0.30	0.60
4-甲基-5-己烯-2-醇	7.58	886	0.81±0.09	0.75±0.05	0.42	0.50
橙花醇	14.02	1225	0.48±0.01	0.33±0.02	0.51	0.42
α -松油醇	13.5	1197	0.34±0.01	0.54±0.03	0.53	0.41
Z-橙花叔醇	20.03	1560	0.16±0.01	0.27±0.03	0.59	0.38
4-甲基己醇	4.38	729	0.14±0.01	0.09±0.01	0.59	0.35
植物醇	24.75	2112	0.13±0.01	0.11±0.03	0.71	0.29
鲸蜡醇	20.55	1591	0.09±0.01	0.17±0.01	0.75	0.27
异植醇	23.91	1947	0.09±0.00	0.08±0.01	0.73	0.26
2-己基-1-癸醇	21.71	1675	0.06±0.01	0.05±0.01	0.76	0.25
正十五醇	22.88	1793	0.05±0.00	0.09±0.01	0.75	0.25
(E)-6-壬烯-1-醇	12.68	1154	0.04±0.00	0.05±0.00	0.87	0.18
3,7,11,15-四甲基-1-十六烷基-3-醇	24.89	2142	0.04±0.00	0.02±0.00	0.87	0.17
癸醇	17.09	1391	0.03±0.00	0.06±0.00	0.95	0.16
月桂醇	17.09	1391	0.03±0.00	0.06±0.00	0.94	0.16

进一步分析发现,不同萎凋方式处理的紫娟白茶 VCs 存在显著差异(图 1)。通过 PCA 模式判别, TZW 与 CZW 具有明显的分离,如图 2 所示, PC1 贡献率为 76.8%, PC2 贡献率为 17.4%, 前两个累计贡献率达到 94.2%, 累计贡献率超过了 90%, 表明前两个主成分高度可信。其中相对含量前十的物质分别是: 芳樟醇(14.62%~18.62%)、水杨酸甲酯(11.34%~16.95%)、2-(5-甲基-5-乙炔基四氢呋喃-2-基)丙-2-基乙酯-碳酸(4.68%~6.93%)、苯甲醇(1.22%~%)、 β -紫罗兰酮(5.06%~5.06%)、苯乙醇(4.00%~4.82%)、己酸(4.73%~5.24%)、环氧- β -紫罗兰酮(2.93%~3.93%)、(3R, 6S)-2,2,6-三甲基-6-乙炔基四氢-2H-吡喃-3-醇(1.38%~3.81%)、2-庚醇(3.58%~3.64%), 占总体的 63% 以上。

相较 CZW, TZW 中醇类、醛类、酸类、杂环及芳香族化合物相对含量较高, 酯类、酮类、烃类的相对含量较低。挥发性物质中环氧- β -紫罗兰酮、2-(5-甲基-5-乙炔基四氢呋喃-2-基)丙-2-基乙酯-碳酸、间伞花烃、苯乙醛、苯甲醛、苯甲醇、苯乙醇、2-庚醇、香叶醇反式-3-己烯-1-醇等相对含量较高。

进一步采用 OPLS-DA 统计分析(图 3), 筛选 TZW 与 CZW 的差异化合物(VIP>1, FC<0.5 或 FC>2), 结果发现水杨酸甲酯、磷酸三乙酯、棕榈酸甲酯、乙酸叶醇酯、己酸叶醇酯、棕榈酸异丙酯、亚油酸甲

酯、环氧- β -紫罗兰酮、2-(5-甲基-5-乙炔基四氢呋喃-2-基)丙-2-基乙酯-碳酸、(3R, 6S)-2,2,6-三甲基-6-乙炔基四氢-2H-吡喃-3-醇、3-苯基呋喃、2,4-二叔丁基苯酚、(3E,5E)-辛-3,5-二烯-2-酮、 β -紫罗兰酮、 α -紫罗兰酮、茉莉酮、5-丙基十三烷、4-甲基十八烷、2,6,10-三甲基十三烷、4-乙基十四烷等 31 种 VCs 是 TZW 与 CZW 香气差异的显著标记差异物。

2.3 紫娟白茶关键香气活性物质 rOAV 分析

白茶中的 VCs 组成非常复杂。然而, 它们中的大多数化合物没有气味或存在微弱的气味, 这些化合物对于白茶香气形成起着微弱的作用^[22]。因此筛选关键 VCs 对于系统揭示白茶香气的形成起着至关重要的作用。人们通常使用香气活度值(OAV)^[23]和相对气味活性值(rOAV)^[24]来验证气味活性物质的贡献, 通常用于评估挥 VCs 的贡献。人们普遍认为 rOAV > 1, 该 VCs 对香气的贡献越重要; 0.1 ≤ rOAV < 1, 说明 VCs 对香气具有一定的修饰作用。本研究根据气味类型和 rOAV 值共筛选出了 16 种 VCs(表 3), TZW 中有 9 种物质 rOAV > 1, 7 种物质 0.1 ≤ rOAV < 1; CZW 中有 9 种物质 rOAV > 1, 4 种物质 0.1 ≤ rOAV < 1。根据 OPLS-DA 分析结果结合 rOAV 值, 发现水杨酸甲酯、1-辛烯-3-醇是 TZW 和 CZW 香气差异的关键化合物。

水杨酸甲酯(rOAV > 1)相对含量较高, 具有杏仁

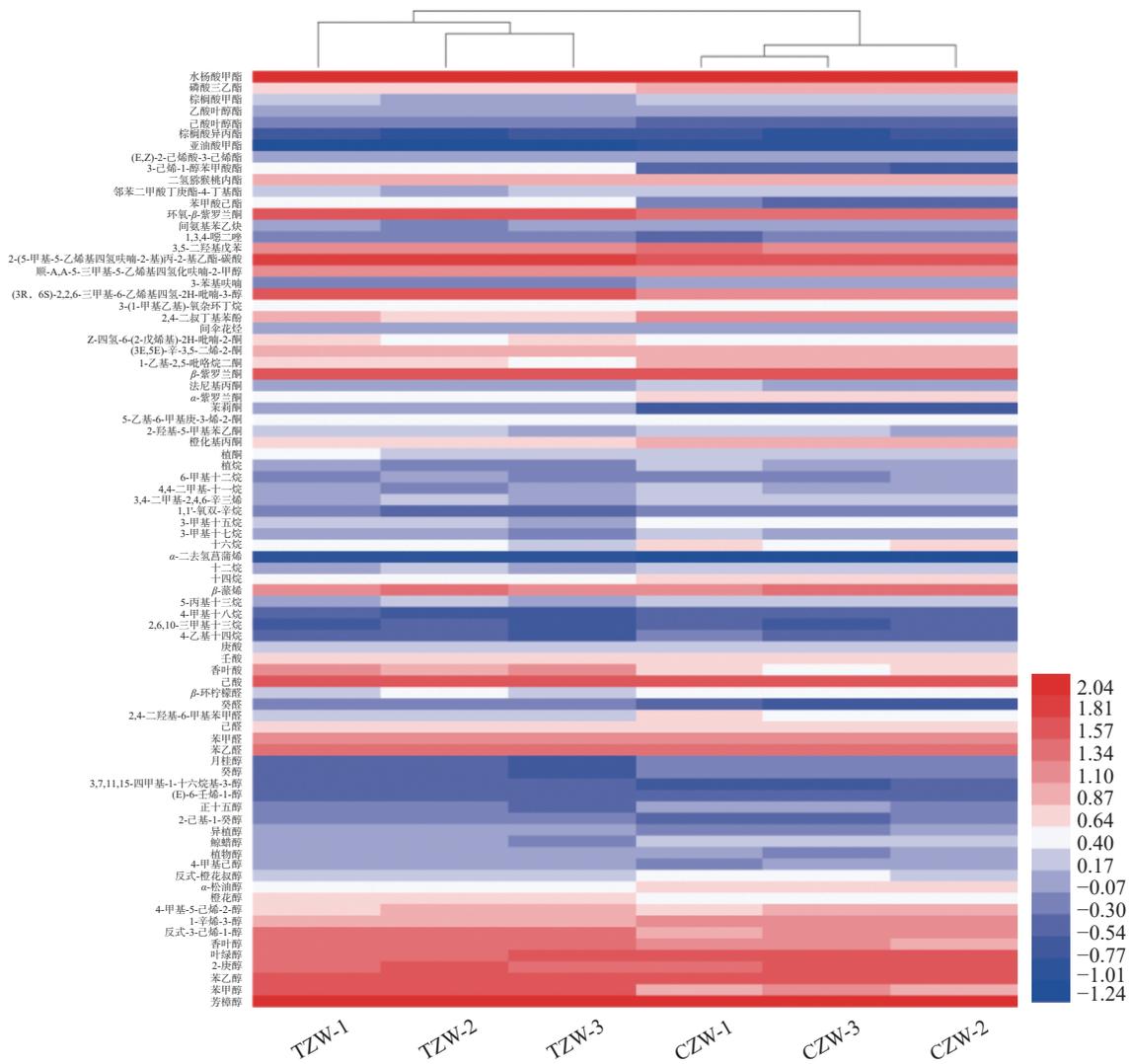


图 1 不同加工工艺紫娟白茶挥发性化合物热图

Fig.1 Heat map of volatile chemical compounds of Zijuan white tea with different processing processes

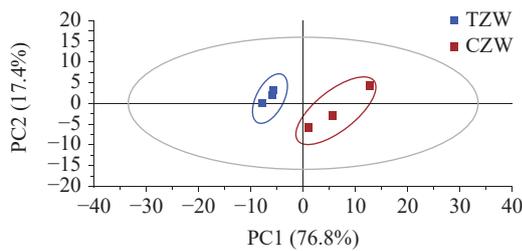


图 2 不同加工工艺紫娟白茶挥发性化合物 PCA 模型得分散点图

Fig.2 Scatter plot of PCA model scores of volatile compounds of Zijuan white tea with different processing processes

香和果香, 在众多名优绿茶中被多次检测到^[25], 1-辛烯-3-醇的 rOAV 值为 100, 其相对含量不是很高, 但其阈值较低(0.0001 μg/g), 呈现清香、蘑菇香、脂香, 是亚油酸经脂肪氧化酶催化的产物, 已经被证明是绿茶、乌龙茶、白茶的主要香气组分^[26-27], 水杨酸甲酯和 1-辛烯-3-醇都具有较低的阈值, 对紫娟白茶香气的形成具有较大贡献, 且都具有除花果香外一些特殊的气味(清香、杏仁香、蘑菇香、脂香), 这些气味共同作用, 可能直接导致 TZW 相较于 CZW 毫香、药香

以及辛香的凸显, 进一步扩大了二者香气品质的差异。

α -紫罗兰酮(果香)、苯乙醛(花香、清香)、 β -紫罗兰酮(花香、果香)、苯甲醛(苦杏仁香、果香)、环氧- β -紫罗兰酮(花香)、水杨酸甲酯(杏仁香、果香)、Z-橙花叔醇(花香)、己醛(果香、清香)rOAV>1, 说明这些香气化合物对紫娟白茶的香气形成具有较大的贡献, β -环柠檬醛(果香)、芳樟醇(花香)、香叶醇(花香)、Z-3-己烯-1-醇(清香、药香)(0.1 ≤ rOAV<1), 对 TZW 和 CZW 香气都具有一定的修饰作用; 而橙花醇(花香、果香)、乙酸叶醇酯(果香、药香)、2-庚醇(果香、药香), 仅对 TZW 香气具有一定的修饰作用。其中环氧- β -紫罗兰酮、苯乙醛、苯甲醛、水杨酸甲酯、香叶醇、Z-3-己烯-1-醇在 TZW 中的相对含量高于 CZW, 说明自然萎凋加工工艺有利于 TZW 花果香馥郁且带毫香、辛香、药香的香气形成。TZW 中花香与果香的 α -紫罗兰酮、苯乙醛、 β -紫罗兰酮、环氧- β -紫罗兰酮、Z-橙花叔醇、己醛占据了主导地位, 同时与具有药香的 Z-3-己烯-1-醇、乙酸叶醇酯和 2-庚醇共同作用, 形成了其花香果香馥郁、带毫香、药香的品质特点; CZW 中花香与果香的 α -紫罗兰酮、

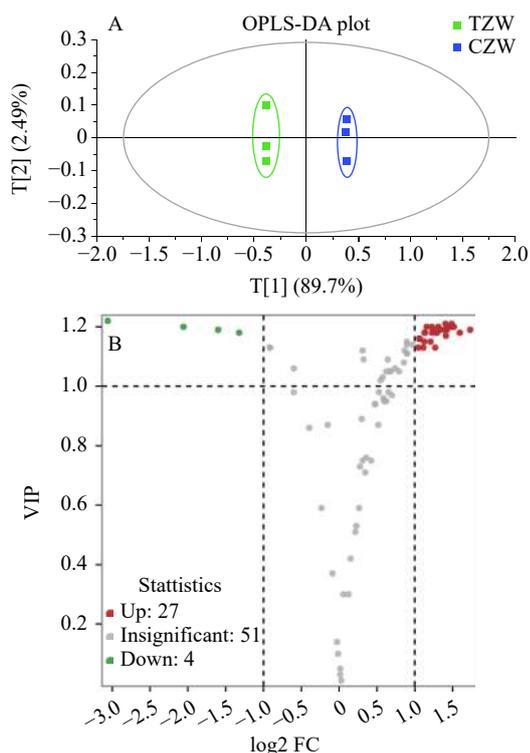


图3 不同加工工艺紫娟白茶挥发性化合物 OPLS-DA 模型得分图(A)和散点图(B)

Fig.3 OPLS-DA model score (A) and scatter plot (B) of volatile compounds of Zijuan white tea with different processing processes

表3 不同加工方式紫娟白茶的挥发性成分香气贡献度

Table 3 Aroma contribution of volatile components of Zijuan white tea by different processing methods

挥发性化合物	rOAV		香气类型 ^[33]
	TZW	CZW	
1-辛烯-3-醇	100	100	清香、蘑菇香、脂香
α -紫罗兰酮	11.12	8.34	果香
苯乙醛	9.25	4.52	花香、清香
β -紫罗兰酮	8.49	4.73	花香、果香
苯甲醛	7.71	3.66	苦杏仁香、果香
环氧- β -紫罗兰酮	6.59	2.74	花香
水杨酸甲酯	3.33	2.77	杏仁香、果香
Z-橙花叔醇	1.93	1.78	花香
己醛	1.48	1.03	果香、清香
β -环柠檬醛	0.57	0.35	果香
芳樟醇	0.54	0.38	花香
香叶醇	0.47	0.12	花香
Z-3-己烯-1-醇	0.42	0.12	清香、药香
橙花醇	0.14	0.05	花香、果香
乙酸叶醇酯	0.14	0.07	果香、药香
2-庚醇	0.10	0.06	果香、药香

苯乙醛、 β -紫罗兰酮、环氧- β -紫罗兰酮、Z-橙花叔醇、己醛占据了主导地位,形成了果香浓郁、带花香的特点。

目前,已有相关研究证明 α -紫罗兰酮、苯乙醛、 β -紫罗兰酮、Z-橙花叔醇是白茶中花香、果香的主要成分^[28-31]。苯甲醛是紫娟品种所特有的香气活性物

质,在紫娟所制的普洱茶、红茶的香气研究中都有发现^[14,32]。在 TZW 与 CZW 审评中发现具有明显的品种“辛香”,可能与具有杏仁香的苯甲醛和水杨酸甲酯与具有脂香的 1-辛烯-3-醇的共同作用有关。

3 结论

本文采用 GC-MS 联用技术,以云南省茶叶科学研究所栽培的“紫娟”一芽二叶为原料,采用自然萎凋与复式萎凋的加工方法进行加工,对提取到的 VCs 进行定性分析与定量分析,在此基础上利用 rOAV 技术确定了紫娟白茶的关键 VCs。共鉴定出以醇类、酯类、杂环化合物为主的 82 种 VCs, CZW 与 TZW 的总香气化合物种类类似,其中芳樟醇、水杨酸甲酯、2-(5-甲基-5-乙炔基四氢呋喃-2-基)丙-2-基乙酯-碳酸、苯甲醇、 β -紫罗兰酮、苯乙醇、己酸、环氧- β -紫罗兰酮、(3R, 6S)-2,2,6-三甲基-6-乙炔基四氢-2H-吡喃-3-醇、2-庚醇是相对含量较高的 10 种 VCs,占比超过总化合物的 63%。OPLS-DA 结果发现环氧- β -紫罗兰酮、2-(5-甲基-5-乙炔基四氢呋喃-2-基)丙-2-基乙酯-碳酸、间伞花烃、苯乙醛、苯甲醛、苯甲醇、苯乙醇等 31 种 VCs 是香气差异的显著标记差异物。

通过 rOAV 技术实现了对紫娟白茶中复杂香气的简单处理,筛选出关键的香气活性物质,结果表明:1-辛烯-3-醇、 α -紫罗兰酮、苯乙醛、 β -紫罗兰酮、苯甲醛、环氧- β -紫罗兰酮、水杨酸甲酯、Z-橙花叔醇、己醛(rOAV>1),是紫娟白茶香气形成的关键香气化合物; β -环柠檬醛、芳樟醇、香叶醇、Z-3-己烯-1-醇、橙花醇、乙酸叶醇酯、2-庚醇(0.1 ≤ rOAV < 1),对紫娟白茶香气的形成具有一定的修饰作用。结合 OPLS-DA 结果发现水杨酸甲酯、1-辛烯-3-醇是 TZW 和 CZW 香气差异的关键化合物;TZW 中 rOAV>1 的香气化合物的值均大于 CZW,与感官审评中 TZW 花果香馥郁程度更高的结果一致;TZW 中橙花醇、乙酸叶醇酯、2-庚醇(0.1 ≤ rOAV < 1),这三种物质可能协助 TZW 形成带药香的独特品质。紫娟白茶中 α -紫罗兰酮、苯乙醛、 β -紫罗兰酮、环氧- β -紫罗兰酮、Z-橙花叔醇、己醛占据了主导地位,呈现出花果香浓郁的特点,同时苯甲醛、水杨酸甲酯和 1-辛烯-3-醇共同形成了紫娟特有的“辛香”。采用自然萎凋方式加工的紫娟白茶花果香更加浓郁,可以有效的提高紫娟白茶的品质,后续可以对自然萎凋白茶萎凋过程中香气的变化进行研究,以进一步确定不同地区紫娟白茶最佳的加工工艺,为紫娟白茶标准化加工生产提供参考依据。

参考文献

[1] 赵瑜,周家春,张靖伟,等.紫娟茶提取物对血管紧张素转换酶、 α -淀粉酶和胰脂肪酶的体外抑制作用[J].食品工业科技,2017,38(19):11-20. [ZHAO Y, ZHOU J C, ZHANG J W, et al. In vitro inhibition of angiotensin-converting enzyme, α -amylase and pancreatic lipase by Zijuan tea extract[J]. Food Industry Technolo-

- gy, 2017, 38(19): 11–20.]
- [2] 南占东, 季鹏章, 农国富, 等. 云南特有茶树资源紫娟生物活性物质研究[J]. 食品科技, 2013, 38(11): 229–231. [NAN Z D, JI P Z, NONG G F, et al. Study on bioactive substances of Zijuan, an endemic tea tree resource in Yunnan[J]. Food Technology, 2013, 38(11): 229–231.]
- [3] 张维成. 云南紫娟特种茶特征及栽培要点[J]. 中国茶叶, 2013, 35(1): 25. [ZHANG W C. Characteristics and cultivation points of Zijuan special tea in Yunnan[J]. China Tea, 2013, 35(1): 25.]
- [4] 陈荣达. 紫娟茶花青素抑制酪氨酸酶活性及其作用机制研究[D]. 吉林: 长春师范大学, 2021. [CHEN R D. Inhibition of tyrosinase activity by anthocyanins from Zijuan tea and its mechanism of action[D]. Jilin: Changchun Normal University, 2021.]
- [5] WANG D, XIE D, LU M, et al. Characterization of white tea metabolome: Comparison against green and black tea by a nontargeted metabolomics approach[J]. Food Res Int, 2017: 9640–45.
- [6] 翁开振, 翁丽娟, 吴加旺. 福鼎白茶加工关键技术研究[J]. 现代食品, 2019(17): 50–52. [WENG K Z, WENG L J, WU J W. Research on key technology of Fuding white tea processing[J]. Modern Food, 2019(17): 50–52.]
- [7] 陈可坚. 不同萎凋方式对白茶品质的影响[J]. 福建茶叶, 2020, 42(6): 35–36. [CHEN K J. Effect of different withering methods on the quality of white tea[J]. Fujian Tea, 2020, 42(6): 35–36.]
- [8] 谢文钢, 范仕胜, 刘燕, 等. HS-SPME/GC-MS 分析“乌牛早”绿茶香气[J]. 茶叶通讯, 2019, 46(4): 448–454. [XIE W G, FAN S S, LIU Y, et al. HS-SPME/GC-MS analysis of the aroma of "Wu Niu Zao" green tea[J]. Tea Newsletter, 2019, 46(4): 448–454.]
- [9] XUE J, GUO G, LIU P, et al. Identification of aroma-active compounds responsible for the floral and sweet odors of Congou black teas using gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry, odor activity value, and chemometrics[J]. J Sci Food Agric, 2022, 102(12).
- [10] GUO X, SCH W, HO C T, et al. Characterization of the aroma profiles of oolong tea made from three tea cultivars by both GC-MS and GC-IMS[J]. Food Chem, 2021: 376131933.
- [11] CHEN S, TANG J, FAN S, et al. Comparison of potent odorants in traditional and modern types of Chinese xiaoqu liquor (Baijiu) based on odor activity values and multivariate analyses[J]. Foods, 2021, 10(10): 2392.
- [12] DENG X J, HUANG G, TU Q, et al. Evolution analysis of flavor-active compounds during artificial fermentation of Pu-erh tea[J]. Food Chem, 2021: 357129783.
- [13] GUO X, HO C T, WAN X, et al. Changes of volatile compounds and odor profiles in Wuyi rock tea during processing[J]. Food Chem, 2021, 341(1): 128230.
- [14] 苏丹, 黄刚骅, 李亚莉, 等. 紫娟(熟茶)人工发酵过程中挥发性香气组分特征分析[J]. 食品科学, 2021, 42(12): 166–172. [SU D, HUANG G H, LI Y L, et al. Characterization of volatile aroma components during the artificial fermentation of Zijuan (ripe tea)[J]. Food Science, 2021, 42(12): 166–172.]
- [15] 杨雪梅, 任洪涛, 罗琼仙, 等. ‘紫娟’红茶和‘紫娟’普洱熟茶香气成分的分析[J]. 热带农业科学, 2017, 37(5): 72–82. [YANG X M, REN H T, LUO Q X, et al. Analysis of aroma components of 'Zijuan' black tea and 'Zijuan' ripe pu-erh tea[J]. Tropical Agricultural Science, 2017, 37(5): 72–82.]
- [16] 陈保, 姜东华, 罗发美, 等. 四种不同加工工艺紫娟茶香气成分的比较[J]. 现代食品科技, 2013, 29(10): 2480–2486. [CHEN B, JIANG D H, LUO F M, et al. Comparison of aroma composition of four different processing processes of Zijuan tea[J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(10): 2480–2486.]
- [17] 国家质量监督检验检疫总局. 国家标准化管理委员会. GB/T 23776-2018 茶叶感官审评方法[S]. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China Standardization Administration. GB/T 23776-2018 Sensory evaluation method of tea[S].]
- [18] 国家质量监督检验检疫总局. 国家标准化管理委员会. GB/T 22291-2017 白茶[S]. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China Standardization Administration. GB/T 22291-2017 White tea[S].]
- [19] FENG M, DAI Z, YIN Z, et al. The volatile flavor compounds of Shanghai smoked fish as a special delicacy[J]. J Food Biochem, 2021, 45(1): e13553.
- [20] QIN C C, ZHU Y, YAN H, et al. Identification of aroma composition and key odorants contributing to aroma characteristics of white teas[J]. Molecules (Basel, Switzerland), 2020, 21(24).
- [21] 吴婷, 邓秀娟, 李沅达, 等. 云茶香 1 号不同萎凋工艺白茶的化学品质研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(24): 9530–9538. [WU T, DENG X J, LI Y D, et al. Research on chemical quality of white tea with different withering processes of Yuncha Xi-ang No.1[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2021, 12(24): 9530–9538.]
- [22] 高夏洁, 高海燕, 赵镭, 等. SPME-GC-MS 结合 OAV 分析不同产区花椒炸花椒油的关键香气物质[J]. 食品科学, 2022, 43(4): 208–214. [GAO X J, GAO H Y, ZHAO L, et al. Analysis of key aroma substances in fried pepper oil from different production areas by SPME-GC-MS combined with OAV[J]. Food Science, 2022, 43(4): 208–214.]
- [23] XIE B, WU Q, WEI S, et al. Optimization of headspace solid-phase micro-extraction conditions (HS-SPME) and identification of major volatile aroma-active compounds in Chinese chive (*Allium tuberosum Rottler*)[J]. Molecules, 2022, 27(8): 8.
- [24] BI J, LI Y, YANG Z, et al. Effect of different cooking times on the fat flavor compounds of pork belly[J]. J Food Biochem, 2022: e14184.
- [25] 石亚丽, 朱荫, 马婉君, 等. 名优炒青绿茶挥发性成分研究进展[J]. 茶叶科学, 2021, 41(3): 285–301. [SHI Y L, ZHU M, MA W J, et al. Research progress on volatile components of famous green tea[J]. Tea Science, 2021, 41(3): 285–301.]
- [26] 降升平, 张小红, 张玲玲, 等. 4 个品种茶叶的香气成分比较[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(15): 66–70. [JIANG S P, ZHANG X H, ZHANG L L, et al. Comparison of aroma composition of four varieties of tea[J]. Food Research and Development, 2013, 34(15): 66–70.]
- [27] 黄刚骅, 李沅达, 邓秀娟, 等. 四种干燥方式云南白茶的香气

- 组分分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(18): 283-29. [HUANG G H, LI Y D, DENG X J, et al. Analysis of aroma components of Yunnan white tea by four drying methods[J]. Food Industry Science and Technology, 2022, 43(18): 283-29.]
- [28] 陈志达, 温欣黎, 陈兴华, 等. 不同等级福鼎白茶香气成分研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2019, 45(6): 715-722. [CHEN Z D, WEN X L, CHEN X H, et al. Study on the aroma composition of different grades of Fuding white tea[J]. Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Science Edition), 2019, 45(6): 715-722.]
- [29] 沈强, 张小琴, 刘晓霞, 等. 不同阶段性返白过程正安白茶香气成分分析[J]. 食品科技, 2021, 46(3): 276-282. [SHEN Q, ZHANG X Q, LIU X X, et al. Analysis of aroma components of Zheng'an white tea during different stages of rewhitening[J]. Food Science and Technology, 2021, 46(3): 276-282.]
- [30] 林燕萍, 黄毅彪, 张渤, 等. 梅占红茶、白茶品质差异分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(3): 260-267. [LIN Y P, HUANG, Y B, ZHANG B, et al. Analysis of quality differences between Meizhan black tea and white tea[J]. Food Industry Science and Technology, 2022, 43(3): 260-267.]
- [31] 王飞权, 冯花, 葛捷琳, 等. 不同茶树品种新工艺秋季白茶品质比较分析[J]. 茶叶通讯, 2019, 46(4): 441-447. [WANG F Q, FENG H, GE J L, et al. Comparative analysis of the quality of autumn white tea with new process of different tea tree varieties[J]. Tea Communications, 2019, 46(4): 441-447.]
- [32] 王志霞, 苏丹, 任洪涛, 等. 紫娟与丹妃挥发性成分差异分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(18): 7388-7396. [WANG Z X, SU D, REN H T, et al. Analysis of the differences in volatile components between Zijuan and Danfei[J]. Journal of Food Safety and Quality Testing, 2021, 12(18): 7388-7396.]
- [33] 里奥·范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编[M]. 上海: 科学出版社, 2018: 1-229. [LEO VAN HEMER. Compilations of flavour threshold values in water and other media[M]. Shanghai: Science Press, 2018: 1-229.]