

# 3种名优绿茶特征香气成分的比较及种类判别分析

龙立梅, 宋沙沙, 李 柰, 樊 琛, 李小波, 曹学丽\*  
(北京工商大学食品学院, 食品添加剂与配料北京高校工程研究中心, 北京 100048)

**摘要:** 采用顶空固相微萃取与气相色谱-质谱联用技术, 建立绿茶香气分析方法, 研究固相微萃取温度和萃取时间对绿茶香气物质种类和总量的影响, 并对西湖龙井、黄山毛峰和信阳毛尖3种名优绿茶特征香气成分进行分析研究和种类判别。结果表明: 采用50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS萃取头, 在80  $^{\circ}\text{C}$ 条件下吸附60 min, 能达到最佳吸附效果; 通过对3种绿茶特征香气组分分析, 分析鉴定出58种绿茶特征香气成分, 相对含量较高的主要成分依次为: 香叶醇、(Z)-己酸-3-己烯酯、芳樟醇、壬醛、反-橙花叔醇等。利用16个共有特征香气成分峰的相对峰面积, 建立多元化典型判别函数, 采用逐步判别分析技术对31个绿茶样品进行了很好的种类判别, 判别正确率近96.8%。  
**关键词:** 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱法; 绿茶; 香气成分; 种类判别

## Comparisons of Characteristic Aroma Components and Cultivar Discriminant Analysis of Three Varieties of Famous Green Tea

LONG Limei, SONG Shasha, LI Nai, FAN Chen, LI Xiaobo, CAO Xueli\*  
(Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Food Additives and Ingredients,  
School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

**Abstract:** This study aimed to determine the aroma components of green tea by headspace solid phase micro-extraction (HS-SPME) coupled to gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The effects of SPME temperature and adsorption time on the kinds and amounts of aroma compounds in green tea were evaluated. The characteristic aroma components in three kinds of green teas, Xihu Longjing, Huangshan Maofeng and Xinyang Maojian, were identified. The results showed that optimum adsorption was achieved using 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS fiber for adsorption at 80  $^{\circ}\text{C}$  for 60 min. A total of 58 characteristic aroma compounds were found in the three kinds of green tea, with geraniol, 3-hexenyl ester, (Z)-hexanoic acid, linalool, 1-nonanal and nerolidol being the major aroma compounds in decreasing order of abundance. Canonical discriminant functions were established using the relative peak areas of 16 aroma compounds common to these three kinds of tea, which could effectively discriminate among 31 green tea samples with an accuracy of nearly 96.8%.

**Key words:** headspace solid phase micro-extraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); green tea; aroma components; variety discriminant

中图分类号: TS272.5

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2015) 02-0114-06

doi:10.7506/spkx1002-6630-201502022

茶叶香气是茶叶的重要品质之一, 茶叶中的芳香物质亦称“挥发性香气组分”, 是由性质不同、含量差异悬殊的多种物质组成的混合物, 在茶叶中的绝对含量很少, 一般只占干物质质量的0.01%~0.05%, 却是决定茶叶品质的重要因子之一<sup>[1]</sup>。在感官评审中, 香气对茶叶感官品质的贡献率达25%~35%<sup>[2]</sup>, 因此对茶叶香气成分的研究意义重大。

研究表明, 在茶叶中已经分离鉴定300多种香气成分, 而且随着研究工作的深入, 新的成分不断被发现和鉴定<sup>[3]</sup>。由于受产地、环境、生长周期、生产工艺等因素的影响, 不同品种的茶叶香气组成也有较大差别<sup>[4-7]</sup>, 对茶叶的品质评定影响也较大, 因此能够快速准确地发现不同品种绿茶之间香气成分的差异对地理标志产品的保护, 名优绿茶的真伪鉴别具有重要意义。本研究利用具有高

收稿日期: 2014-06-28

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局公益性行业科研专项 (201310230); 北京工商大学研究生科研学术创新基金项目

作者简介: 龙立梅 (1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为生物分离工程。E-mail: longlimei112@sohu.com

\*通信作者: 曹学丽 (1967—), 女, 教授, 博士, 研究方向为生物分离和分析。E-mail: caoxl@th.btbu.edu.cn

选择性、高富集能力、分析快速等特点的顶空固相微萃取 (headspace solid phase micro-extraction, HS-SPME) 技术分别提取西湖龙井、黄山毛峰和信阳毛尖3种名优绿茶香气成分, 通过气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 联用仪分析比较了3种绿茶的香气特征成分, 并利用逐步判别分析技术对不同绿茶种类进行了判别分析, 为名优绿茶的品质评定和种类判别提供依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

供试茶样为2013年4~5月的春茶, 分别为黄山毛峰2种工艺3~4个等级7个样品 安徽谢裕大茶叶股份有限公司; 西湖龙井御牌、贡牌和狮牌3个品牌4个等级12个样品 杭州西湖区茶叶有限公司; 信阳毛尖3批4个等级12个样品 信阳市文新茶叶有限责任公司。样品用复合铝箔袋密封, 保存于4℃冰箱冷藏待用。

### 1.2 仪 器 与 设 备

QP 2010 Plus气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司; 手动固相微萃取进样器、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 57328-U萃取头 美国Supelco公司; HH-2数显恒温水浴锅 国华电器有限公司。

### 1.3 方 法

#### 1.3.1 SPME条件的优化

影响SPME萃取效果的技术参数有萃取头的种类、样品用量、萃取温度、萃取时间、萃取瓶容积等, 其中重点优化设计温度和时间2项, 采用单因素对比试验; 萃取头选择50/30 μm DVB/CAR/PDMS 57328-U萃取头<sup>[8-10]</sup>, 样品用量和萃取瓶容积分别设定为3.0 g和200 mL。

在感官审评茶叶中, 通常用100℃的沸水冲泡茶叶5 min后开盖嗅香气, 此时的温度为75℃; 而审评茶叶香气最适合的叶底温度为55℃<sup>[11]</sup>。为保证萃取出的茶叶挥发性物质成分与感官审评时的一致性, 并确定出最佳萃取温度, 故将SPME萃取温度控制在40~90℃之间, 设计6个水平, 间隔10℃; 萃取时间对比试验: 设计20~70 min 6个水平, 间隔10 min, 分别进行单因素优化试验。

#### 1.3.2 SPME操作

准确称取茶叶样品3.0 g, 放入200 mL的三角瓶内, 加入沸水150 mL, 用锡箔纸封口, 室温条件下静置5 min, 待茶叶香气充分挥发和平衡。首先将其置于80℃恒温水浴锅中, 将已经老化5 min的固相微萃头穿透锡箔纸插入三角瓶内茶汤上方, 固定好SPME的手柄, 小心推出纤维头并开始计时, 吸附60 min后取出, 随即插入GC-MS仪器的进样口, 在250℃条件下热脱附5 min。

#### 1.3.3 GC-MS分析条件

GC条件: Rxi-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱, 升温程序: 初始40℃, 保持3 min, 以4℃/min升到80℃, 保持2 min, 再以2℃/min升到160℃, 不保持, 最后以12℃/min升到250℃, 保持3 min; 进样口温度250℃; 载气为高纯He气 (纯度99.999%); 柱流量1.0 mL/min; 不分流进样。

MS条件: 电子电离源; 离子化电压70 eV; 离子源温度200℃; 质谱扫描范围35~450 u; 检测器电压1.00 kV。

#### 1.3.4 香气成分的定性定量分析

通过对总离子色谱图峰积分, 积分参数为斜率5 000/min, 半峰宽2 s, 变参时间1 000 min; 经计算机与质谱库匹配, 质谱库版本为NIST 05s.LIB和NIST 05.LIB, 挑选出匹配度不小于80的峰号; 根据相对分子质量、分子式以及分子结构确定各个出峰物质的名称。各色谱峰的峰面积与总峰面积之比为各香气组分的相对含量<sup>[12-14]</sup>。

#### 1.3.5 不同种类绿茶的判别分析

将所得到的每个样品色谱图以最大之主峰为参照, 计算相对峰面积, 以31个样品的16个共有峰的相对峰面积作为原始数据, 采用SPSS 20.0软件, 使用步进式方法中的Wilks λ法进行逐步判别分析, 建立判别方程, 并对所建立的判别方程进行交叉验证分析, 验证判别方程对初识分组的分类结果<sup>[15]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 SPME条件的优化

#### 2.1.1 萃取温度的确定

萃取温度是影响分析速度的一个重要因素。温度升高, 分析物扩散速度增大, 同时加强了对流过程, 因此升温有利于提高分析速度。同时, 温度升高, 使分析物的分配系数减小, 从而使固相吸附量减少。所以在使用SPME技术时应寻找最佳的萃取温度。

采用50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头, 兼有极性和非极性涂层, 吸附范围较广, 因此吸附的茶叶香气物质种类多, 这与文献[11,16-17]的结果一致。分别在40、50、60、70、80、90℃温度条件下进行茶样香气物质的萃取, 经GC-MS分析获得不同处理样品的香气总峰面积和峰容量, 结果见图1。随着萃取温度的升高, 总峰面积及总峰数均随之升高, 说明萃取头吸附量明显变大, 不同吸附温度对香气总峰面积的影响呈现单峰曲线, 当温度小于80℃时, 总峰面积随温度的升高而增大, 在80℃时达到最大值, 随后随温度的升高而略有减小。综合以上结果, 适宜的吸附温度为80℃。

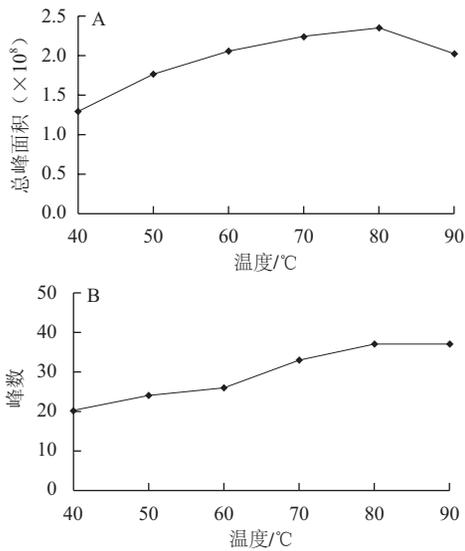


图1 萃取温度对总峰面积(A)和峰数(B)的影响

Fig.1 Effect of extraction temperature on the total peak area and total peak number

### 2.1.2 萃取时间的确定

萃取时间即萃取达到平衡所需要的时间,由待分析物的分配系数、物质的扩散速率、样品基质、样品体积、不同萃取头膜厚和吸附能力以及涂层的物理化学性质等因素决定,是影响固相吸附量的一个重要因素。在未达到吸附平衡前,固相吸附量随时间变化而增加。萃取时间应达到吸附平衡时间后方可进行分析<sup>[18]</sup>。

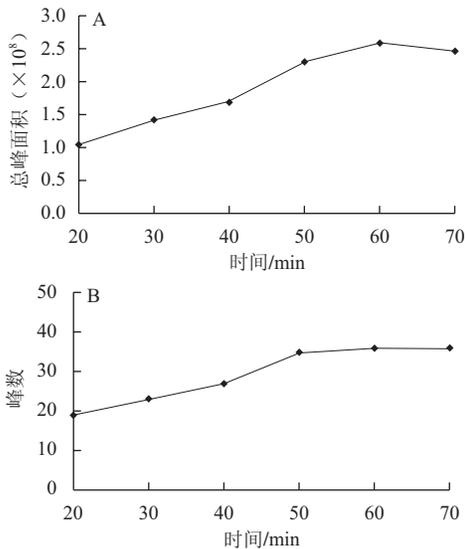


图2 萃取时间对总峰面积(A)和峰数(B)的影响

Fig.2 Effect of extraction time on the total peak area and total peak number

在80 °C条件下用50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS萃取头,分别在20、30、40、50、60、70 min条件下进行茶样香气物质的萃取,经GC-MS分析获得不同处理样品的香气总峰面积和峰容量,结果见图2。在60 min前,随着吸附时间的延长,香气的吸附量逐渐增加,60 min后吸

附量变化不大,并且在60 min有最大吸附量,因此,选择最佳吸附时间为60 min。

## 2.2 3种名优绿茶特征香气成分的分析与比较

### 2.2.1 3种绿茶特征香气成分的分析

应用优化的SPME条件捕集茶样香气物质,热脱附后进行GC-MS分析,分别获得西湖龙井、黄山毛峰和信阳毛尖的总离子流图(图3)。

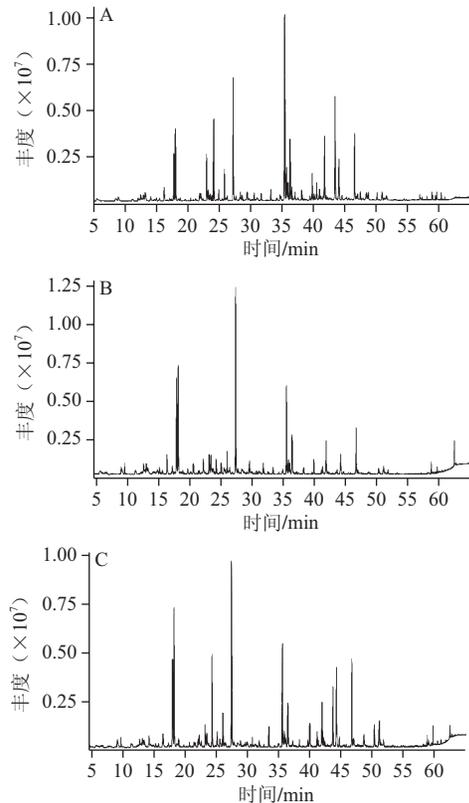


图3 西湖龙井茶(A)、黄山毛峰茶(B)、信阳毛尖茶(C)香气成分总离子流色谱图

Fig.3 Total ion chromatograms of aroma compounds of Xihu Longjing tea, Huangshan Maofeng tea and Xinyang Maojian tea

对茶样香气总离子流图进行分析,在西湖龙井茶样中最多检出92种挥发性成分,其中共有峰46个,占总峰面积的86.91%;在黄山毛峰茶样中最多检出54种挥发性成分,其中共有峰34个,占总峰面积的84.81%;在信阳毛尖茶样中最多检出45种挥发性成分,其中共有峰25个,占总峰面积的77.99%。通过面积归一化法求得每种化合物的相对含量,如表1所示。3种绿茶筛选并鉴定出特征峰总数为58个,其中3种绿茶的共有特征峰16个,分别占总峰面积的57.18%、67.78%、71.51%。主要包括的化合物有芳樟醇、壬醛、癸醛、 $\beta$ -环柠檬醛、3-己烯基酯、香叶醇、 $\alpha$ -萜荜油烯、(Z)-己酸-3-己烯酯、茉莉酮、香叶基丙酮、 $\beta$ -紫罗兰酮、 $\delta$ -萜荜油烯、反-橙花叔醇、(+)- $\alpha$ -长叶蒎烯、香榧醇、邻苯二甲酸二异丁酯,这些成分对构成绿茶的特征风味成分具有重要作用<sup>[19]</sup>。

各成分在不同茶样中的含量不同,说明不同品种、不同产地、不同加工方法的绿茶有一定的差异。西湖龙井中含量较高的化合物依次为:(Z)-己酸-3-己烯酯(12.45%)、β-紫罗兰酮(6.97%)、香叶醇(6.82%)、柏木脑(5.16%)、壬醛(4.77%)、癸醛(4.53%) 6种物质占总峰面积的40.70%;黄山毛峰含量较高的化合物依次为:香叶醇(15.89%)、反-橙花叔醇(9.28%)、芳樟醇(8.25%)、壬醛(8.11%)、(Z)-己酸-3-己烯酯(6.31%)、茉莉酮(5.91%) 6种物质占总峰面积的53.34%;信阳毛尖含量较高的化合物依次为:香叶醇(17.69%)、壬醛(11.91%)、芳樟醇(6.20%)、δ-萜橙茄烯(5.63%)、癸醛(5.28%)、反-橙花叔醇(4.99%) 6种物质占总峰面积的51.70%。

**表 1 3种绿茶的特征香气成分及其相对含量**  
**Table 1 Characteristic aroma components and their relative contents in three kinds of green tea**

序号	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%		
			西湖龙井	黄山毛峰	信阳毛尖
1	12.62	2-正戊基呋喃 2-pentylfuran	0.67±0.10	0.80±0.02	—
2	13.03	正辛醛 octanal	0.55±0.04	—	—
3	13.31	反-2,4-庚二烯醛 trans,trans-2,4-heptadienal	1.53±0.20	—	—
4	16.34	正辛醇 1-octanol	1.63±0.18	1.83±0.39	—
5	17.25	顺-α,α-5-三甲基-5-乙基-5-乙基四氢吡喃-2-甲醇 5-ethenyltetrahydro-α,α,α,α-5-trimethyl-,cis-2-furanmethanol	—	0.59±0.01	—
6	17.91	芳樟醇 linalool	2.89±1.06	8.25±1.69	6.20±0.81
7	18.15	壬醛 1-nonanal	4.77±1.11	8.11±1.99	11.91±3.03
8	20.58	6-甲基-5-乙基-3-庚烯-2-酮 (R,S)-5-ethyl-6-methyl-3E-hepten-2-one	0.36±0.12	0.54±0.09	—
9	21.39	反-2-壬烯醛 2-nonenal	—	0.23±0.02	0.71±0.27
10	21.58	十甲基环五硅氧烷 decamethylcyclopentasiloxane	—	0.19±0.06	0.37±0.07
11	21.97	十二醛 dodecyl aldehyde	0.42±0.06	—	—
12	22.16	1-壬醇 1-nonanol	0.69±0.11	1.26±0.05	—
13	23.11	(Z)-丁酸-3-己烯酯 cis-3-hexenyl butyrate	3.35±0.41	—	1.46±0.58
14	23.38	水杨酸甲酯 methyl salicylate	0.87±0.12	2.14±0.38	—
15	23.93	十二烷 dodecane	0.34±0.07	—	—
16	24.24	癸醛 decanal	4.53±0.62	1.76±0.24	5.28±1.12
17	25.04	β-环柠檬醛 2,6,6-trimethyl-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde	1.00±0.14	0.93±0.24	0.85±0.39
18	25.98	3-己烯基酯 pentanoic acid,(3Z)-3-hexen-1-yl ester	1.74±0.35	1.34±0.57	1.25±0.21
19	27.37	香叶醇 geraniol	6.82±2.51	15.89±1.28	17.69±1.35
20	27.70	2-十三(碳)烯醛 2-tridecenal	0.51±0.06	—	—
21	28.28	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 (E)-3,7-dimethyl-2,6-octadienal	0.24±0.03	—	—
22	28.46	正癸醇 decyl alcohol	0.66±0.10	—	—
23	29.55	吲哚 indole	0.57±0.16	2.10±1.13	—
24	30.69	十四醛 tetradecanal	0.43±0.02	—	0.59±0.23
25	31.80	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸甲酯 6-octadenoic acid,3,7-dimethyl-,methyl ester,(Z)-2	—	1.08±0.41	—
26	33.34	α-萜橙茄烯 α-cubebene	0.93±0.13	0.70±0.28	1.12±0.10
27	35.51	(Z)-己酸-3-己烯酯 3-hexenyl ester,(Z)-hexanoic acid	12.45±2.73	6.31±1.84	4.85±1.45
28	35.78	(4E)-4-己烯己酸酯 hexanoic acid,4-hexen-1-yl ester	2.61±0.28	—	—
29	35.84	己酸环己酯 cyclohexyl hexanoate	—	1.37±0.39	—
30	36.03	反式2-己烯基己酸 hexanoic acid,(2E)-2-hexen-1-yl ester	1.18±0.31	0.84±0.32	—
31	36.38	茉莉酮 jasmine	3.34±0.82	5.91±0.27	4.38±0.66

续表1

序号	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%		
			西湖龙井	黄山毛峰	信阳毛尖
32	36.66	正十四烷 tetradecane	0.81±0.07	—	—
33	37.12	alpha-柏木烯 alpha-cedrene	0.83±0.44	—	—
34	38.22	4-(2,6,6-三甲基-2-en-1-基)丁-3-烯-2-酮 4-(2,6,6-trimethylcyclohex-2-en-1-yl)but-3-en-2-one	1.10±0.10	0.74±0.03	—
35	39.89	香叶基丙酮 geranylacetone	2.65±0.28	1.49±0.24	1.26±0.43
36	41.10	(-)-异喇叭烯 (-)-isolekene	—	—	0.49±0.11
37	41.85	β-紫罗兰酮 β-irisonone	6.97±0.39	3.84±0.03	3.06±1.34
38	42.15	cubebene	—	—	0.47±0.07
39	43.53	2,6-二叔丁基对甲酚 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol	3.20±3.33	—	—
40	44.15	δ-萜橙茄烯 δ-cubebene	3.36±0.14	2.70±0.84	5.63±0.33
41	44.66	1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-(1,2,3,4,4a,7)六氢萘 1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-(1,2,3,4,4a,7)hexahydronaphthalene	—	—	0.52±0.06
42	46.63	反-橙花叔醇 nerolidol	4.33±0.62	9.28±2.95	4.99±0.84
43	47.03	二十烷 eicosane	0.30±0.05	—	—
44	47.52	甲酸环己酯 formic acid, cyclohexylester	0.47±0.11	—	—
45	48.51	柏木脑 cedrol	5.16±4.69	—	—
46	48.80	十六烷 hexadecane	0.58±0.13	—	—
47	50.23	(+)-α-长叶烯醇 (+)-α-longipinene	0.52±0.04	0.62±0.22	1.22±0.17
48	51.04	香榧醇 torreyol	0.71±0.01	1.03±0.24	1.69±0.17
49	51.74	α-萜橙茄醇 α-cadinol	—	0.40±0.01	—
50	57.05	蒽 anthracene	0.06±0.04	—	—
51	58.69	肉豆蔻酸异丙酯 isopropyl myristate	—	0.86±0.45	1.06±0.17
52	58.89	咖啡因 caffeine	0.06±0.01	—	—
53	59.01	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	0.14±0.02	—	—
54	59.45	邻苯二甲酸二异丁酯 diisobutyl phthalate	0.18±0.04	0.06±0.01	0.14±0.03
55	59.68	1-十六烷醇 hexadecanol	—	0.47±0.03	0.82±0.32
56	60.40	棕榈酸甲酯 methyl hexadecanoate	0.23±0.04	0.10±0.01	—
57	60.91	邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalate	0.07±0.02	—	—
58	62.39	十八醇 octadecanol	—	1.48±0.55	—

注:—,未检出。

### 2.2.2 3种绿茶特征香气成分种类的比较

表1中列出的化合物可以分为醇类、醛类、酮类、酯类、萜烯类、烷烃类和其他化合物共7类主要化合物,每类化合物的比较结果如图4所示。西湖龙井中含有的醇类和酯类化合物最多,而黄山毛峰和信阳毛尖含有的醇类化合物最多。其中,醇类化合物相对含量均在23%~40%之间,香叶醇、芳樟醇、反-橙花叔醇和香榧醇是3种绿茶中共有的醇类化合物。香叶醇具有温和、甜的玫瑰花气息,是主要的呈香物质之一,在黄山毛峰和信阳毛尖2种绿茶中的相对含量最高,分别为15.890%和17.685%,在西湖龙井中的含量仅有6.82%;壬醛、癸醛和β-环柠檬醛在3种绿茶中都被检出,西湖龙井含醛类化合物10种、黄山毛峰4种、信阳毛尖5种;含量较高的酮类化合物是带有紫罗兰香气的β-紫罗兰酮、茉莉花香的茉莉酮以及果香、清香的香叶基丙酮;酯类化合物中的共有成分包括(Z)-己酸-3-己烯酯、3-己烯基酯和邻苯二甲酸二丁酯。(Z)-己酸-3-己烯酯是常见绿茶高沸点组分,具有强烈弥散性梨香<sup>[20]</sup>,在西湖龙井中的相对含

量最高,可达12.449%,而黄山毛峰5.907%,信阳毛尖中4.85%;在3种绿茶中都存在萜烯类化合物还有 $\delta$ -萜橙茄烯、(+)- $\alpha$ -长叶萜烯和 $\alpha$ -萜橙茄油烯,这些化合物对绿茶的香气形成均有贡献。此外,柏木脑、2,6-二叔丁基对甲酚、反-2,4-庚二烯醛、(4E)-4-己烯己酸酯等仅在西湖龙井中被检出,己酸环己酯、(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸甲酯、十八醇等仅在黄山毛峰中被检出,1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-(1,2,3,4,4a,7)六氢萘仅在信阳毛尖中被检出,相对含量较少的物质未必对香气的贡献较少,任何一种绿茶的香气都是其所含的不同芳香物质以不同浓度组合的综合表现<sup>[21-24]</sup>。

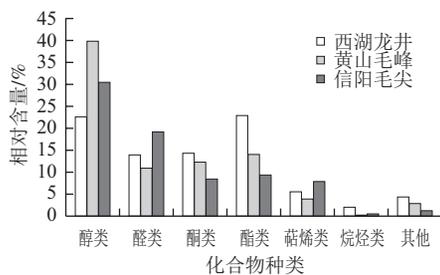


图4 3种绿茶特征香气成分种类的比较

Fig.4 Comparisons of the chemical classes of characteristic aroma components in three kinds of green tea

### 2.3 基于香气特征成分的绿茶种类判别分析

判别分析是根据多种因素(指标)对事物的影响,从而对事物进行判别分类的统计方法,在许多经济作物的品质与类别鉴定研究中取得了较好的效果<sup>[25]</sup>。因此,用该方法根据不同绿茶香气特征成分进行种类判别分析具有重要意义。

以16个共有峰的相对峰面积作为原始数据,分别设为变量 $X_1, X_2, \dots, X_{16}$ ,根据SPSS 20.0计算的非标准化判别函数系数,得到的判别方程组为:

$$F_1 = -4.777 + 1.829X_1 + 3.184X_3 + 10.905X_8 - 57.738X_{14}$$

$$F_2 = 0.279 - 7.610X_1 + 7.075X_3 - 1.687X_8 + 25.996X_{14}$$

式中: $X_1, X_3, X_8, X_{14}$ 分别代表不同保留时间色谱峰的相对峰面积。

判别函数 $F_1, F_2$ 的特征值分别为19.400和2.315,第1个函数解释了所有变异的89.3%,第2个函数解释了余下的10.7%,典型相关系数分别为0.975和0.836, Wilks' Lambda数据对判别函数的统计学意义进行检验,结果显示2个判别函数( $P < 0.05$ )均有统计学意义。从分类结果图5可知,在31个茶样中,除一种黄山毛峰茶与信阳毛尖区分度不大以外,该方法对初始分组样品中的96.8%个进行了正确分类,对交叉验证分组样品中的96.8%个进行了正确分类。各样品判别函数得分值作图(图5),判别分类效果较好。同一品种不同等级的茶叶能实现很好的归类,黄山毛峰2种不同加工工艺较等级的

差异对茶叶的香气的影响稍大,但是与其他2种茶叶的区分仍然很显著,表明采用香气特征成分可以对绿茶的种类进行很好的分类判别。

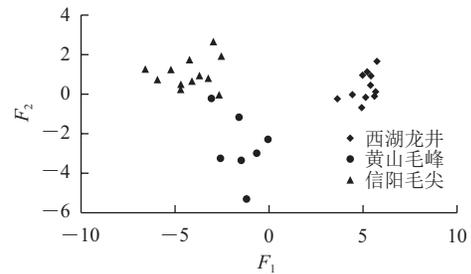


图5 3种绿茶香气特征成分的判别分析

Fig.5 Discriminant classification of characteristic aroma components of three kinds of green tea

## 3 结论

3种名优绿茶由于其品种、产地、加工工艺的不同,表现出不同的香气特征。HS-SPME-GC-MS技术可以对其特征香气成分进行很好的鉴别和分析。总体而言,西湖龙井、黄山毛峰和信阳毛尖3种绿茶的香气成分主要为醇类、酯类、醛类和酮类,但是各类成分的种类及其相对含量有一定区别。根据其共有特征香气成分含量差异通过统计分析计算可以很好实现不同茶叶种类的判别,这对于地理标志产品的保护、名优绿茶的真伪鉴别等有重要的意义。

## 参考文献:

- [1] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2003: 39-49.
- [2] 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—2009 茶叶感官审评方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [3] KAWAKAMI M, KOBAYASHI A. Volatile constituents of green mate and roasted mate[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1991, 39: 1275-1279.
- [4] 罗永此. 柚子皮茶和白茶香气成分的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006: 5-7.
- [5] 黄亚辉, 王娟, 曾贞, 等. 不同年代茯砖茶香气物质测定与分析[J]. 食品科学, 2011, 32(24): 261-266.
- [6] 赵常锐. 祁红特征香气成分研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2010: 3-4.
- [7] DUMAREY M, SMETS I, HEYDEN Y V. Prediction and interpretation of the antioxidant capacity of green tea from dissimilar chromatographic fingerprints[J]. Journal of Chromatography B, 2010, 878(28): 2733-2740.
- [8] 刘晓慧, 张丽霞, 王日为, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析黄茶香气成分[J]. 食品科学, 2010, 31(16): 239-243.
- [9] 叶国注, 江用文, 尹军峰, 等. 绿茶香气HS-SPME提取方法研究[J]. 中国茶叶, 2009(10): 16-19.
- [10] 刘拉平, 史亚歌, 张瑞明, 等. 午子绿茶香气物质固相微萃取GC-MS分析[J]. 西北植物学报, 2007, 27(2): 371-376.

- [11] 孔维婷. 信阳毛尖香气特征及其成分GC-MS指纹图谱的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012: 17-26.
- [12] HABU T, FLATH R A, MON T R, et al. Volatile components of Rooibos tea (*Aspalathus linearis*)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1985, 33(2): 249-254.
- [13] YAMAGUCHI K, SHIBAMOTO T. Volatile constituents of green tea, Gyokuro (*Camellia sinensis* L. var. Yabukita)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1991, 20: 366-370.
- [14] 宛晓春, 黄继轸, 沈生荣, 等. 茶叶生物化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 427-451.
- [15] FERNÁNDEZ P L, PABLOS F, MARTIN M J, et al. Study of catechin and xanthine tea profiles as geographical tracers[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50: 1833-1839.
- [16] 王家明, 王彩娇, 王超, 等. CTC顶空固相微萃取-气质联用法分析霍山黄芽茶叶的香气成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(18): 85-87.
- [17] 窦宏亮, 李春美, 顾海峰, 等. 采用HS-SPME/GC-MS/GC-Olfactometry/RI对绿茶和绿茶鲜汁饮料香气的比较分析[J]. 茶叶科学, 2007, 27(1): 51-60.
- [18] LORD H J. Evolution of solid-phase microextraction technology[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 885(1/2): 153-193.
- [19] 孙彦, 陈倩, 郭雯飞. 龙井茶的香气成分分析与比较[J]. 浙江大学学报: 理学版, 2013, 40(2): 186-190.
- [20] 兰欣, 汪东风, 张莉, 等. HS-SPME法结合GC-MS分析崂山绿茶的香气成分[J]. 食品与机械, 2012, 28(5): 96-101.
- [21] 孙其富, 梁月荣. 茶饮料香气研究进展和增香技术探讨[J]. 茶叶, 2003, 29(4): 198-201.
- [22] 代毅. 龙井茶特征香气成分的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008: 16-19.
- [23] 袁海波, 尹军峰, 叶国柱, 等. 茶叶香型及特征物质研究进展[J]. 中国茶叶, 2009(8): 14-15.
- [24] 霍权恭, 杨京, 刘钟栋, 等. 信阳毛尖茶叶挥发性成分GC/MS分析[J]. 中国农学通报, 2005, 21(7): 108-110.
- [25] 成浩, 王丽鸾, 周健, 等. 基于化学指纹图谱的绿茶原料品种判别分析[J]. 中国农业科学, 2008, 41(8): 2413-2418.