

不同茶树品种白牡丹茶香气成分的 HS-SPME-GC-MS 分析

冯花¹, 王飞权^{1*}, 张渤¹, 张见明², 陈荣冰¹, 宫晓静¹, 陈虹¹, 黄毅彪¹, 叶江华¹

(1. 武夷学院茶与食品学院/茶叶科学研究所, 福建武夷山 354300)

(2. 武夷学院茶业国际研究中心, 福建武夷山 354300)

摘要: 该研究利用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术, 结合主成分分析、偏最小二乘法判别分析和层次聚类分析方法, 对政和大白茶(ZD)、福鼎大毫茶(FD)、福建水仙(SX)和梅占(MZ)白牡丹茶的香气成分进行对比分析, 旨在探明不同茶树品种白牡丹茶香气品质特征及其品质差异的物质基础。结果表明: 不同品种白牡丹茶香气品质表现优异、各具特点, 具体表现为 ZD 清香带花香, FD 嫩香、毫香显, SX 花香显, MZ 花香浓且持久, 香气得分大小排序为 MZ>SX>FD>ZD>90 分; 4 个品种白牡丹茶中检测出 101 个香气成分, 其中 ZD、FD、MZ 和 SX 中分别鉴定出 98、98、100 和 96 个香气成分, 均以醇类、碳氢类、酯类和酮类物质为主; 基于所有香气成分的相对含量建立的 PCA 和 PLS-DA 模型, 可将不同品种白牡丹茶进行有效区分, 不同品种白牡丹茶的标志差异性呈香成分有 13 个 (VIP>1、 $p<0.05$)。综上, 4 个茶树品种白牡丹茶的香气品质特征明显不同、香气轮廓区别明显, 筛选出的 13 个香气成分是其品质差异形成的重要组分。

关键词: 茶树品种; 白牡丹茶; 香气成分; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱联用

文章编号: 1673-9078(2021)12-252-264

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.12.1273

Analysis of Aroma Components of Baimudan Tea from Different Tea Plant Varieties Using HS-SPME-GC-MS

FENG Hua¹, WANG Feiquan^{1*}, ZHANG Bo¹, ZHANG Jianming², CHEN Rongbing¹, GONG Xiaojing¹,
CHEN Hong¹, HUANG Yibiao¹, YE Jianghua¹

(1.College of Tea and Food Science/Tea Science Research Institute, Wuyi University, Wuyishan 354300, China)

(2.International Research Center of Tea Industry, Wuyi University, Wuyishan 354300, China)

Abstract: We aimed to investigate the aroma quality characteristics of Bai Mu Dan tea from different tea plant varieties and the material basis for quality differences among the varieties. Aroma components of Bai Mu Dan tea samples from the varieties *Zhenghe Dabaicha* (ZD), *Fuding Dahaocha* (FD), *Fujian Shuixian* (SX), and *Meizhan* (MZ) were measured using headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) (HS-SPME-GC-MS) and comparatively analyzed using principal component analysis (PCA), partial least squares discriminant analysis (PLS-DA), and hierarchical cluster analysis (HCA). The results indicated that all Bai Mu Dan tea varieties had excellent aroma qualities and distinct characteristics. Specifically, ZD had a fresh aroma with a floral note, FD had a delicate aroma with an obvious pekoe scent, SX had an obvious floral aroma, and MZ had a strong and lasting floral aroma. The aroma scores of the different varieties were in the order MZ>SX>FD>ZD>90 points. A total of 101 aroma components were detected in the Bai Mu Dan tea

引文格式:

冯花,王飞权,张渤,等.不同茶树品种白牡丹茶香气成分的 HS-SPME-GC-MS 分析[J].现代食品科技,2021, 37(12):252-264,+251

FENG Hua, WANG Feiquan, ZHANG Bo, et al. Analysis of aroma components of Baimudan tea from different tea plant varieties by HS-SPME-GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(12): 252-264, +251

收稿日期: 2021-11-12

基金项目: 福建省科技厅引导性项目 (2019N0023); 中央引导地方科技发展专项 (2021L3058; 2020L3031); 武夷学院引进人才科研启动项目 (YJ202112); 南平市自然科学基金联合资助项目 (2019J01); 福建省科技厅对外合作项目 (201910020); 福建省一流本科专业 (茶学) 建设 (SJZY2019004)

作者简介: 冯花 (1985-), 女, 讲师, 研究方向: 茶叶加工与茶树种质资源, Email: 274509273@qq.com

通讯作者: 王飞权 (1982-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 茶树种质资源与茶叶生物化学, Email: hanxi2000827@163.com

varieties, with 98, 98, 100, and 96 aroma components identified in ZD, FD, MZ, and SX, respectively. The aroma components mainly consisted of alcohols, hydrocarbons, esters, and ketones. PCA and PLS-DA models, which enabled the effective distinguishing of different Bai Mu Dan tea varieties, were constructed based on the relative contents of all aroma components. Thirteen aroma components had significantly different contents ($VIP>1$, $p<0.05$) in different Bai Mu Dan tea varieties. In conclusion, the four investigated Bai Mu Dan tea varieties exhibited significant differences in aroma quality characteristics and distinct aroma profiles, and 13 aroma components were identified as key components that contributed to quality differences among varieties.

Key words: tea plant variety; Baimudan tea; aroma component; headspace solid-phase microextraction (HS-SPME); gas chromatography mass spectrometry (GC-MS)

白茶是我国特有的茶类,主产于福建^[1,2]。白茶独特的加工工艺形成了其香气清新、滋味鲜醇的品质特征,广受消费者的好评^[3]。近年来,随着茶叶消费市场掀起的“白茶热”现象的持续^[4],广东^[5,6]、湖南^[7]、浙江^[8,9]、湖北^[10]等地利用当地品种资源陆续开展白茶的适制性研究,在筛选适合当地白茶加工用种的同时,生产出品质多样并具地方特色的白茶产品,既满足消费市场对白茶产品多样性的需求,又丰富了地方茶叶产品的品类,为促进白茶及地方茶产业的发展做出了积极贡献。足见,茶树品种既是白茶品质形成的物质基础,也是茶叶新产品开发、茶产业可持续发展的前提^[10,11]。因此,对不同茶树品种制得的优质白茶样本进行感官品质分析,深入探讨各品种白茶优异品质形成的物质基础,筛选品种间白茶品质差异形成的关键组分,对揭示白茶品质形成机理,实现不同品种白茶品质的化学判别与客观评价具有重要意义。

香气是评价白茶品质优劣和等级划分的重要因子之一^[1,12]。白茶香气受茶树品种^[8,13-15]、采摘标准或等级^[7-8,15-19]、加工工艺^[20-22]、储藏时间^[18,23]、产地^[24]等因素的影响,促使其香气成分的含量与组成发生变化,从而形成不同香气类型的白茶产品。就茶树品种而言,不同品种茶树鲜叶中香气前体的数量、种类及相关酶活性的大小不同,因此在其他条件一致的情况下,所制白茶的香气品质及其物质基础不同。黄赞^[13,19]研究发现,金牡丹等6个茶树品种所制白牡丹茶间在香气总量、种类及组成上存在明显差异,从而形成白牡丹茶不同的香气类型;陈琳等^[14]研究表明,用适制乌龙茶品种和传统白茶加工用种鲜叶制作的白茶样品,二者在香气品质、香气种类及其组成上差异明显,其中前者花香较显,且富含醇类、醛类、酮类及酯类等多种花香成分,后者香气清新带毫香,且以碳氢化合物为其主要特征或较高含量香气成分,进一步研究发现^[25],二者在香气组成化学模式上的差异是其香气品质产生差异的主要原因;汤志飞等^[8]研究表明,春雨二号等6个茶树品种制作的白茶在香气品质、香气成分的含量与组成上差异明显,其中春雨二号白茶香气品

质最优,其醇类香气成分含量和芳樟醇香气成分含量均明显高于其他茶树品种;田宇倩^[15]研究发现,不同茶树品种所制白茶的香型及其香气总量与种类差异明显,如花香型梅占和春雨2号白茶中香气总量最高、香气种类最丰富,清爽型的福鼎大毫等的香气总量与种类相对较少,同时通过分析获得了白茶不同香型形成的关键物质;王飞权等^[26]研究发现,不同茶树品种新工艺秋季白茶香气品质及其香气成分的含量与组成存在明显差异,并筛选出具有花香品质的秋季白茶加工用种。近年来,基于顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)等分析技术,结合主成分分析(principal component analysis, PCA)、偏最小二乘法判别分析(partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA)和层次聚类分析(hierarchical cluster analysis, HCA)等统计分析方法,实现了对不同花色或等级^[16]、不同储藏时间^[23]、不同产地^[24]、不同香型^[27]白茶样本的有效区分,并筛选出不同品质形成的关键差异代谢物。然而,基于香气成分及多元统计分析方法,对不同品种白牡丹茶的有效区分及关键差异代谢物的筛选研究,目前鲜见报道。因此,本研究将基于感官审评及HS-SPME-GC-MS分析技术,对不同品种白牡丹茶的香气品质和香气成分进行分析,结合PCA、PLS-DA、HCA等多元统计分析方法,以明确各品种白牡丹茶的香气品质特征,探究不同品种白牡丹茶香气品质差异形成的物质基础,以期对不同品种白牡丹茶品质的化学判别、客观评价及白茶香气品质形成机理的研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

1.1.1 试验材料

2020年春季,以政和大白茶(ZD)、福鼎大毫茶(FD)、福建水仙(SX)和梅占(MZ)茶树品种一

芽二、三叶鲜叶为原料,按照传统白茶加工工艺(鲜叶采摘→萎凋→干燥)制作成白牡丹茶样品,剔杂后密封保存备用。

1.1.2 主要仪器设备

DL-6CHZ-6 茶叶烘焙机,泉州得力农林机械厂; 8890 气相色谱-5977B 质谱联用仪(GC-MS),美国安捷伦科技公司; MM400 球磨机,德国 Retsch 公司; AllowCond 固相微萃取装置、Agitator 样品加热箱、Fiber Conditioning Station 专用老化装置,瑞士思特斯分析仪器有限公司; 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头,美国 Sigma-Aldrich 公司。

1.2 方法

1.2.1 香气成分分析

1.2.1.1 香气成分的萃取与 GC-MS 分析

香气成分的萃取:从-80 $^{\circ}\text{C}$ 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 1.5 g 于 20 mL 顶空瓶中,分别加入 2.5 mL 饱和 NaCl 溶液和 10 μL 内标溶液(苯酚-D1、50 $\mu\text{g}/\text{mL}$)。然后于 70 $^{\circ}\text{C}$ 恒温条件下,震荡平衡 20 min,将 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头插入样品顶空瓶,顶空萃取 40 min,于 250 $^{\circ}\text{C}$ 下解析 5 min,然后进行 GC-MS 分离鉴定。萃取前后萃取头分别在 Fiber Conditioning Station 中加热老化 5 min。

GC 条件:DB-5MS 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm),载气为高纯氮气(纯度 \geq 99.999%),恒流流速 1.0 mL/min,进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,不分流进样,溶剂延迟 3.5 min。程序升温:40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。

MS 条件:电子轰击离子源(EI),离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,质谱接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,电子能量 70 eV,扫描方式为全扫描模式,质量扫描范围: m/z 50~500 u。

每个茶树品种的白牡丹茶样品重复测定 3 次。

1.2.1.2 香气成分的定性与定量

原始数据处理:(1)GC-MS 获取的原始数据由 MassHunter 软件(Agilent)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;(2)参照尹洪旭等人^[28,29]的方法计算各成分的保留指数;(3)对单个峰进行过滤,只保留单组空值不多于 50%或所有组中空值不多于 50%的峰面积数据,对缺失值采用最小值十分之一法进行填补,以便数据的统计分析。

定性:搜索 NIST14.L 数据库,使用保留时间、匹配度(\geq 80%)、保留指数进行香气成分的定性,结合相关文献^[23,28-30]进行辅助定性。

定量:采用内标法^[31]按照下式对鉴定的香气成分进行相对定量。

$$A_i = \frac{0.5 \times M_i}{M_{is} \times m}$$

式中:

A_i ——鉴定后任一香气成分的相对含量, $\mu\text{g}/\text{g}$;

M_i ——任一香气成分的峰面积;

M_{is} ——内标的峰面积;

m ——测定茶叶样品的质量, g;

0.5——加入 10 μL 内标溶液(质量浓度: 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$)后内标的质量, μg 。

1.2.2 感官审评方法

由 3 位具有评茶师及以上资格的人员组成审评小组,按照 GB/T 23776-2018 中白茶感官审评的方法,对白牡丹茶样品的香气品质进行密码审评,采用评语与百分制打分相结合的方法进行香气品质评价。

1.3 数据分析方法

采用 Office Excel 2010 软件对香气数据进行整理、统计与制图,采用 IBM SPSS 20.0 软件进行单因素方差分析,采用 SIMCA-14.1 软件进行主成分分析(PCA)、层次聚类分析(HCA)、偏最小二乘判别分析(PLS-DA)及其置换检验,并基于变量投影重要性值(Variables important in the projection, VIP) $>$ 1.0、 $p <$ 0.05 筛选差异香气成分,采用 TTools 软件进行香气成分可视化聚类分析。

2 结果与讨论

2.1 不同品种白牡丹茶香气品质分析

表 1 白牡丹茶香气品质感官审评结果

Table 1 Results of sensory evaluation of aroma quality of

样品编号	Baimudan tea	
	香气	评语
ZD	清香,带花香	93
FD	嫩香,毫香显	92
SX	花香显	94
MZ	花香浓、持久	96

如表 1 所示,不同品种白牡丹茶的香气特征及其得分存在明显差异:ZD 具有清香带花香的品质特点,FD 具有嫩香、毫香显的品质特点,SX 具有明显的花香品质,MZ 具有花香浓且持久的品质特点;香气得分大小排序为 MZ $>$ SX $>$ FD $>$ ZD $>$ 90 分,说明 4 个品种白牡丹茶的香气品质均表现优异,具有良好的品种代

表性, 但不同品种的得分高低明显不同。该结果与陈林等^[14]、田宇倩^[15]、王力等^[17]、冯花等^[21]、杨丰^[32]等人的研究结果基本一致, 表明在采制工艺一致的条件下, 茶树品种是形成白牡丹茶香气品质的重要基础, 其中 ZD 和 FD 白牡丹茶为传统型白茶, SX 和 MZ 白牡丹茶为花香型白茶。因此, 生产上可根据茶树品种的品质特点开发不同类型的白茶产品, 也可根据目标

品质选择合适的生产用种, 来满足消费市场对白茶产品多样性的需求。

2.2 不同品种白牡丹茶香气成分的含量与组成分析

2.2.1 香气总量分析

表 2 白牡丹茶香气成分的相对含量

Table 2 Relative contents of aroma components in Baimudan tea

序号	香气成分	保留时间/min	保留指数	匹配度	化学式	平均相对含量(n=3)/(μg/g)			
						ZD	FD	MZ	SX
醇类						19.77±0.89 ^c	19.00±0.59 ^c	38.01±1.58 ^a	22.75±0.75 ^b
1	1-戊醇	4.79	758.97	89.36	C ₅ H ₁₂ O	0.17	0.15	0.20	0.22
2	(E)-3-己烯醇	6.82	851.45	97.30	C ₆ H ₁₂ O	0.31	0.66	0.88	0.27
3	己醇	7.18	865.64	81.24	C ₆ H ₁₄ O	0.21	0.23	0.33	0.27
4	1-庚醇	10.12	969.17	81.27	C ₇ H ₁₆ O	0.14	0.06	0.05	0.07
5	1-辛烯-3-醇	10.42	979.47	92.09	C ₈ H ₁₆ O	0.30	0.28	0.36	0.33
6	苯甲醇	12.07	1034.01	90.09	C ₇ H ₈ O	1.86	1.84	2.24	1.98
7	芳樟醇	14.15	1102.28	89.31	C ₁₀ H ₁₈ O	1.77	2.63	4.71	2.91
8	脱氢芳樟醇	14.22	1104.52	90.77	C ₁₀ H ₁₆ O	0.15	0.37	0.66	0.44
9	2,6-二甲基-环己醇	14.42	1111.22	80.44	C ₈ H ₁₆ O	0.18	0.23	0.21	0.24
10	苯乙醇	14.49	1113.57	96.49	C ₈ H ₁₀ O	2.90	5.04	7.04	1.72
11	顺式 1-甲基-4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇	15.30	1141.02	80.48	C ₁₀ H ₁₈ O	0.19	0.16	0.21	0.27
12	顺-3-壬烯-1-醇	15.69	1154.13	84.94	C ₉ H ₁₈ O	0.03	0.03	0.02	0.02
13	(3R,6S)-2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-吡喃-3-醇	16.37	1176.98	97.26	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.60	0.84	1.51	0.66
14	α-萜品醇	16.95	1196.58	96.17	C ₁₀ H ₁₈ O	0.06	0.11	0.29	0.11
15	橙花醇	17.76	1225.05	97.47	C ₁₀ H ₁₈ O	0.31	0.17	0.83	0.46
16	香叶醇	18.58	1254.18	96.64	C ₁₀ H ₁₈ O	10.34	6.00	18.16	12.46
17	1-十四醇	23.81	1450.03	85.92	C ₁₄ H ₃₀ O	0.01	0.02	0.01	0.02
18	反式-橙花叔醇	26.52	1560.77	94.25	C ₁₅ H ₂₆ O	0.08	0.03	0.06	0.02
19	雪松醇	27.77	1613.98	95.93	C ₁₅ H ₂₆ O	0.13	0.11	0.16	0.23
20	T-依兰油醇	28.51	1646.62	81.26	C ₁₅ H ₂₆ O	0.02	0.04	0.05	0.02
21	叶绿醇	33.11	1860.39	85.89	C ₂₀ H ₄₀ O	0.01	-	-	-
醛类						3.12±0.15 ^c	2.58±0.08 ^d	3.50±0.25 ^b	4.10±0.09 ^a
1	正己醛	5.47	797.82	96.00	C ₆ H ₁₂ O	0.16	0.15	0.13	0.16
2	苯甲醛	9.85	960.22	97.33	C ₇ H ₆ O	1.39	1.28	1.46	1.58
3	苯乙醛	12.35	1043.05	89.15	C ₈ H ₈ O	0.28	0.20	0.17	0.73
4	壬醛	14.23	1104.88	87.35	C ₉ H ₁₈ O	0.09	0.06	0.04	0.08
5	癸醛	17.21	1205.57	92.65	C ₁₀ H ₂₀ O	0.02	0.02	0.02	0.03
6	2,4-二甲基苯甲醛	17.49	1215.59	90.11	C ₉ H ₁₀ O	0.06	0.06	0.06	0.08
7	β-环柠檬醛	17.61	1219.87	80.73	C ₁₀ H ₁₆ O	0.05	0.07	0.05	0.06
8	橙花醛	18.13	1238.03	88.18	C ₁₀ H ₁₆ O	0.14	0.08	0.25	0.21
9	(E)-柠檬醛	18.96	1267.61	94.93	C ₁₀ H ₁₆ O	0.66	0.40	1.01	0.86

续表2

序号	香气成分	保留时间 /min	保留指数	匹配度	化学式	平均相对含量(n=3)/(μg/g)			
						ZD	FD	MZ	SX
10	α-甲基肉桂醛	20.52	1324.10	88.13	C ₁₀ H ₁₀ O	0.04	0.04	0.06	0.04
11	反-4-癸烯醛	20.86	1336.73	82.43	C ₁₀ H ₁₈ O	0.18	0.17	0.19	0.22
12	2-丁基-2-辛烯醛	21.76	1370.36	94.25	C ₁₂ H ₂₂ O	0.05	0.05	0.07	0.06
酮类						5.31±0.15 ^b	5.54±0.25 ^{ab}	5.60±0.27 ^{ab}	5.86±0.21 ^a
1	2-庚酮	7.73	886.93	91.00	C ₇ H ₁₄ O	0.08	0.08	0.11	0.11
2	3-辛烯-2-酮	12.17	1037.18	81.24	C ₈ H ₁₄ O	0.15	0.10	0.19	0.19
3	3-甲基-2-环己烯-1-酮	12.87	1060.13	83.16	C ₇ H ₁₀ O	1.77	1.66	1.62	1.68
4	3,5-辛二烯-2-酮	13.12	1068.54	91.76	C ₈ H ₁₂ O	0.71	0.90	0.77	0.72
5	7-甲基辛-3-烯-2-酮	15.20	1137.52	83.24	C ₉ H ₁₆ O	0.03	0.03	0.03	0.03
6	茉莉酮	22.33	1391.79	96.86	C ₁₁ H ₁₆ O	0.09	0.19	0.21	0.04
7	α-紫罗兰酮	23.10	1421.95	88.27	C ₁₃ H ₂₀ O	0.15	0.22	0.21	0.20
8	顺式香叶基丙酮	23.71	1446.14	94.11	C ₁₃ H ₂₂ O	0.07	0.09	0.06	0.07
9	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮	24.64	1482.70	89.64	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	1.65	1.71	1.90	2.31
10	5-甲基-4-己烯-3-酮	25.31	1510.20	82.43	C ₇ H ₁₂ O	0.48	0.43	0.36	0.36
11	1-癸烯-3-酮	31.56	1785.44	82.08	C ₁₀ H ₁₈ O	0.01	0.01	0.01	0.01
12	植酮	32.70	1840.13	84.87	C ₁₈ H ₃₆ O	0.11	0.12	0.13	0.14
碳氢类						7.82±0.48 ^c	5.79±0.74 ^d	14.83±0.34 ^a	9.99±0.68 ^b
1	左旋-β-蒎烯	10.75	990.35	96.64	C ₁₀ H ₁₆	3.88	2.36	7.05	4.87
2	α-侧柏烯	11.26	1007.46	86.11	C ₁₀ H ₁₆	0.29	0.18	0.62	0.37
3	4-萹烯	11.59	1018.21	94.32	C ₁₀ H ₁₆	0.23	0.15	0.49	0.29
4	3-萹烯	12.48	1047.34	97.78	C ₁₀ H ₁₆	1.75	1.08	3.25	2.18
5	γ-萹品烯	12.85	1059.53	90.88	C ₁₀ H ₁₆	0.13	0.08	0.29	0.17
6	4-乙烯基-1,2-二甲基苯	13.81	1091.12	87.58	C ₁₀ H ₁₂	0.06	0.04	0.11	0.08
7	3,4-二甲基-2,4,6-辛三烯	14.94	1128.76	94.66	C ₁₀ H ₁₆	0.48	0.28	0.93	0.60
8	十二烷	17.07	1200.67	96.66	C ₁₂ H ₂₆	0.11	0.16	0.12	0.12
9	4,6-二甲基-十一烷	17.44	1213.72	89.00	C ₁₃ H ₂₈	0.01	0.02	0.02	0.01
10	对羟基苯乙烯	17.68	1222.32	88.89	C ₈ H ₈ O	0.15	0.09	0.10	0.21
11	3,8-二甲基-十一烷	19.18	1275.43	86.86	C ₁₃ H ₂₈	0.03	0.04	0.04	0.04
12	5-(2-甲基丙基)-壬烷	19.88	1300.16	84.47	C ₁₃ H ₂₈	0.03	0.01	0.01	0.03
13	2-甲基-萘	20.21	1312.35	85.16	C ₁₁ H ₁₀	0.01	0.01	0.01	0.01
14	1,2,3,4,4a,5-六氢-(1S,4S,4aS)-1-异丙基-4,7-二甲基-萘	21.20	1349.32	80.63	C ₁₅ H ₂₄	-	0.03	0.08	-
15	4,4-二甲基-十一烷	21.30	1353.07	81.66	C ₁₃ H ₂₈	0.03	0.19	0.20	0.23
16	十四烷	22.55	1400.04	94.12	C ₁₄ H ₃₀	0.12	0.16	0.13	0.13
17	(-)-α-柏木烯	23.07	1420.50	82.00	C ₁₅ H ₂₄	0.12	0.13	0.16	0.22
18	γ-杜松烯	23.27	1428.42	90.55	C ₁₅ H ₂₄	0.07	0.06	0.08	0.12
19	β-可巴烯	23.87	1452.25	80.87	C ₁₅ H ₂₄	0.01	0.03	0.08	0.02
20	花侧柏烯	24.63	1482.35	88.22	C ₁₅ H ₂₂	0.07	0.06	0.08	0.07
21	衣兰油-4(15),5-二烯	24.95	1495.37	83.16	C ₁₅ H ₂₄	0.02	0.03	0.05	0.03
22	Δ-杜松烯	25.56	1520.36	89.37	C ₁₅ H ₂₄	0.01	0.09	0.21	0.01
23	去氢白菖烯	25.64	1523.84	88.57	C ₁₅ H ₂₂	0.03	0.18	0.35	0.02

续表2

序号	香气成分	保留时间 /min	保留指数	匹配度	化学式	平均相对含量(n=3)/(μg/g)			
						ZD	FD	MZ	SX
24	葑澄茄油宁烯	25.91	1535.09	82.77	C ₁₅ H ₂₄	-	0.03	0.09	-
25	α-二氢菖蒲烯	26.11	1543.79	81.75	C ₁₅ H ₂₀	0.02	0.10	0.12	0.02
26	4-甲基-十六烷	26.76	1570.96	80.55	C ₁₇ H ₃₆	0.05	0.08	0.06	0.06
27	十六烷	27.45	1599.98	95.98	C ₁₆ H ₃₄	0.08	0.11	0.08	0.08
28	3-甲基-十七烷	30.44	1733.37	81.97	C ₁₈ H ₃₈	0.01	0.01	0.01	0.01
酸类						3.31±0.08 ^b	1.99±0.58 ^c	4.33±0.24 ^a	3.07±0.23 ^b
1	异戊酸	6.42	835.72	90.11	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.06	0.05	0.05	0.07
2	戊酸	7.60	881.82	92.18	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.20	0.19	0.26	0.23
3	己酸	10.93	996.71	83.27	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.50	0.61	0.63	0.44
4	庚酸	13.53	1081.80	87.46	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.24	0.17	0.09	0.18
5	壬酸	19.08	1271.68	83.51	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.27	0.24	0.23	0.29
6	(E)-香叶酸	21.38	1356.23	90.05	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	2.03	0.74	3.07	1.87
酯类						5.34±0.17 ^b	5.18±0.16 ^b	6.84±0.43 ^a	6.46±0.26 ^a
1	己酸甲酯	8.72	922.26	85.23	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.01	0.01	0.02	0.02
2	乙基-氧化芳樟碳酸酯	13.24	1072.31	98.91	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	0.55	0.57	1.00	0.82
3	(E)-2-甲基丁-2-烯酸-3-己酯	13.88	1093.27	81.08	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	0.47	0.49	0.64	0.46
4	2-糠酸己酯	15.85	1159.65	82.42	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	0.92	1.08	0.71	0.66
5	乙酸苜酯	15.91	1161.55	92.37	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.17	0.12	0.22	0.19
6	水杨酸甲酯	16.86	1193.61	95.61	C ₈ H ₈ O ₃	2.64	2.48	3.24	3.66
7	甲酸香叶酯	19.78	1296.52	83.32	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	0.04	0.03	0.11	0.08
8	香叶酸甲酯	20.41	1319.72	88.37	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	0.15	0.13	0.38	0.20
9	甲基-2-丁烯酸-2-甲基丙酯	20.63	1328.18	81.76	C ₉ H ₁₆ O ₂	-	-	0.01	-
10	乙酸香叶酯	21.91	1375.91	94.20	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.09	0.07	0.21	0.14
11	苯甲酸己酯	26.94	1578.63	89.04	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	0.03	0.01	0.02	0.03
12	棕榈酸甲酯	34.38	1923.17	96.36	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.19	0.13	0.22	0.13
13	邻苯二甲酸丁基-3-己酯	34.91	1950.32	88.66	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	0.04	0.05	0.03	0.05
14	棕榈酸乙酯	35.71	1990.93	86.55	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.02	0.01	0.02	0.01
15	亚油酸甲酯	37.56	2089.29	85.49	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	0.01	-	0.01	-
内酯类						0.54±0.04 ^c	0.74±0.03 ^b	1.03±0.06 ^a	0.69±0.01 ^b
1	2(5H)-呋喃酮	4.29	729.90	82.20	C ₄ H ₄ O ₂	0.04	0.04	0.05	0.04
2	丁位十二内酯	16.03	1165.49	82.15	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	0.04	0.03	0.24	0.04
3	香豆素	23.42	1434.37	94.17	C ₉ H ₆ O ₂	0.02	0.06	0.23	0.04
4	茉莉内酯	24.76	1487.58	82.42	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	0.06	0.12	0.11	0.07
5	二氢海葵内酯	25.76	1529.05	90.38	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0.38	0.48	0.40	0.49
杂氧类						0.05±0.00 ^c	0.05±0.01 ^c	0.07±0.01 ^a	0.06±0.01 ^b
1	2,5-二氢-3,4-二甲基-呋喃	6.18	826.25	83.67	C ₆ H ₁₀ O	0.05	0.05	0.07	0.06
酚类						0.35±0.04 ^c	1.53±0.13 ^b	1.73±0.10 ^a	0.38±0.02 ^c
1	2,4-二叔丁基苯酚	25.20	1505.41	93.66	C ₁₄ H ₂₂ O	0.35	1.53	1.73	0.38
总量/(μg/g)						45.59±1.97 ^c	42.39±1.26 ^c	75.94±2.95 ^a	53.34±1.97 ^b

注：“-”表示未检测到或痕量；同行不同小写字母表示样本间的差异显著性达 $p<0.05$ 水平，下同。

不同品种白牡丹茶香气成分的种类和相对含量见表 2。由表可知, 供试品种所制白牡丹茶中共鉴定出 101 个香气成分, 其中从 ZD、FD、MZ 和 SX 中分别鉴定出 98、98、100 和 96 个香气成分。香气总量由高到低依次为 MZ (75.94 $\mu\text{g/g}$)、SX (53.34 $\mu\text{g/g}$)、ZD (45.59 $\mu\text{g/g}$)、FD (42.39 $\mu\text{g/g}$), 其中除了 FD 与 ZD 外, 其他品种间均存在显著差异 ($p < 0.05$)。4 个品种白牡丹茶的香气种类明显多于黄赞^[13]和邵淑贤等^[33]从政和大白 (39 和 40 个) 和福鼎大毫 (36 和 40 个)、王力等^[17]从福鼎大毫 (54 个)、田宇倩^[15]从福鼎大毫 (73 个)、政和大白 (36 个) 和水仙 (89 个) 中鉴定的结果, 与冯花等^[21]从水仙 (104 个) 中鉴定的结果接近, 少于田宇倩^[15]从梅占中鉴定的 111 个香气成分, 这可能与香气成分的萃取条件或分析方法不同有关。同时, 田宇倩^[15]对不同品种白牡丹茶香气总量的测定结果发现, 梅占 (MZ) > 水仙 (SX) > 福鼎大毫 (FD) > 政和大白 (ZD), 黄赞^[13]和邵淑贤等^[33]的测定结果为政和大白 (ZD) > 福鼎大毫 (FD), 本研究与这些测定结果总体一致, 表明供试的 4 个品种所制白牡丹茶, 其香气种类和含量均较丰富, 但不同品种间在香气总量上存在明显差异。

2.2.2 香气组成分析

如表 2 所示, 供试品种白牡丹茶所鉴定的香气成分由醇类 (21 个)、醛类 (12 个)、酮类 (12 个)、碳氢类 (28 个)、酸类 (6 个)、酯类 (15 个)、内酯 (5 个)、杂氧类 (1 个) 和酚类 (1 个) 9 大类组成, 这与黄赞^[13]、田宇倩^[15]、王力等^[17]、冯花等^[21]在相关品种中的鉴定结果 (7~11 类) 相近, 但明显多于邵淑贤等^[33]从政和大白和福鼎大毫白牡丹茶中鉴定的结果 (4 类), 这可能与香气鉴定及筛选的方法不同有关, 本研究以匹配度 $\geq 80\%$ 为香气鉴定的依据, 而后者为匹配度 $\geq 90\%$, 从而造成部分香气成分未被鉴定出。

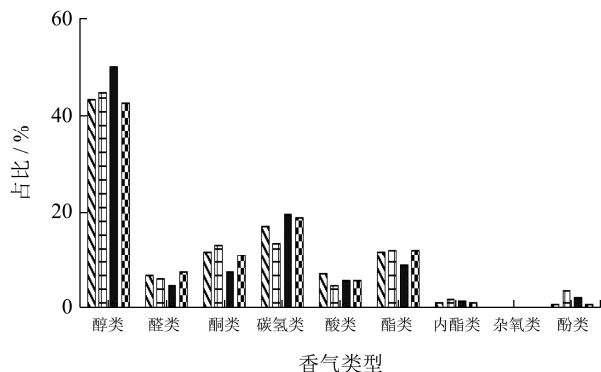


图 1 白牡丹茶香气成分的组成

Fig.1 Composition of aroma components of Baimudan tea
在不同品种白牡丹茶间, 各类型香气物质的含量

不尽相同 (表 2)。由表 2 可知, 醇类、碳氢类和酯类由高到低依次均为 MZ、SX、ZD、FD, 除了醇类在 ZD 与 FD 间、酯类在 MZ 与 SX 和 ZD 与 FD 间差异不显著外 ($p > 0.05$), 其他品种间三类物质均存在显著差异; 醛类由高到低依次为 SX、MZ、ZD、FD, 各品种间均存在显著差异; 酮类由高到低依次为 SX、MZ、FD、ZD, 其中仅有 SX 与 ZD 间的差异显著; 酸类由高到低依次为 MZ、ZD、SX、FD, 除了 SX 与 ZD 外, 其他品种间均存在显著差异; 内酯类或酚类由高到低依次为 MZ、FD、SX、ZD, 除了内酯类在 FD 与 SX 间、酚类在 ZD 与 SX 间差异不显著外, 其他品种间二类香气物质均存在显著差异; 杂氧类由高到低依次为 MZ、SX、FD、ZD, 除了 ZD 与 FD 外, 其他品种间均存在显著差异。在主要香气类型上, 本研究与王力等^[17]、邵淑贤等^[33]、乔小燕等^[34]、郭丽等^[35]的结果一致, 即醇类构成了白茶的主要香气类型, 其含量可占到 4 个品种白牡丹茶香气总量的 42.64%~50.05% (图 1)。此外, 碳氢类、酯类和酮类在 4 个品种白牡丹茶中具有较高的含量, 三者之和占到香气总量的 35.92%~41.82% (图 1), 这与粟本文等^[7]、田宇倩^[15]的研究结果相近, 说明碳氢类、酯类和酮类物质同样构成了白牡丹茶的主要香气类型。

2.2.3 主要香气成分分析

4 个品种白牡丹茶主要香气成分 (相对含量 $\geq 1 \mu\text{g/g}$) 见表 3。由表可知, ZD 中主要香气成分含量由高到低依次为香叶醇、左旋- β -蒎烯、苯乙醇、水杨酸甲酯、(E)-香叶酸、苯甲醇、3-甲基-2-环己烯-1-酮、芳樟醇、3-萜烯、4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮、苯甲醛, 占香气总量的 70.12%; FD 依次为香叶醇、苯乙醇、芳樟醇、水杨酸甲酯、左旋- β -蒎烯、苯甲醇、4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮、3-甲基-2-环己烯-1-酮、2,4-二叔丁基苯酚、苯甲醛、2-糠酸己酯、3-萜烯, 占香气总量的 67.65%; MZ 依次为香叶醇、左旋- β -蒎烯、苯乙醇、芳樟醇、3-萜烯、水杨酸甲酯、(E)-香叶酸、苯甲醇、4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮、2,4-二叔丁基苯酚、3-甲基-2-环己烯-1-酮、(3R,6S)-2,2,6-三甲基-6-乙基四氢-2H-吡喃-3-醇、苯甲醛、(E)-柠檬醛、碳酸氧化芳樟酯, 占香气总量的 77.68%; SX 依次为香叶醇、左旋- β -蒎烯、水杨酸甲酯、芳樟醇、4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮、3-萜烯、苯甲醇、(E)-香叶酸、3-甲基-2-环己烯-1-酮、苯甲醛, 占香气总量的 69.74%。其中, 除了 3-甲基-2-环己烯-1-酮外, 其他香气成分的含量及其总量在不同品种白牡丹茶间差异显著

($p<0.05$) 甚至极显著 ($p<0.01$), 多数香气成分的含量及其总量以 MZ 最高、SX 次之、ZD 较低、FD 最低。研究认为, 茶叶中主要香气成分的含量与组成对茶叶香气品质的形成具有重要“基质”作用, 是香气特征的主体物质^[28,36,37]。本研究结果显示, 4 个品种白牡丹茶的主要香气成分在 11~15 个之间, 其含量之和

均占到香气总量的 67% 以上, 构成了白牡丹茶香气物质的主体, 且多个香气成分是茶叶重要的呈香物质^[7,12,30,36,38-41]。因此, 不同品种间在主要香气成分的数量、相对含量高低排序、总量及其占比上的差异, 可能是形成白牡丹茶不同香气品质的主体物质。

表 3 白牡丹茶主要香气成分分析

Table 3 Analysis of main aroma components of Baimudan tea

序号	主要香气成分	平均相对含量(n=3)/(μg/g)				VIP 值	p 值
		ZD	FD	MZ	SX		
1	苯甲醛	1.39±0.05 ^{bc}	1.28±0.04 ^c	1.46±0.13 ^{ab}	1.58±0.04 ^a	0.93	0.01
2	左旋-β-蒎烯	3.88±0.26 ^c	2.36±0.29 ^d	7.05±0.14 ^a	4.87±0.32 ^b	2.30	0.00
3	苯甲醇	1.86±0.10 ^b	1.84±0.15 ^b	2.24±0.12 ^a	1.98±0.04 ^b	0.66	0.01
4	3-萜烯	1.75±0.10 ^c	1.08±0.12 ^d	3.25±0.06 ^a	2.18±0.13 ^b	1.56	0.00
5	3-甲基-2-环己烯-1-酮	1.77±0.03 ^a	1.66±0.08 ^a	1.62±0.11 ^a	1.68±0.08 ^a	0.82	0.20
6	乙基-氧化芳樟碳酸酯	0.55±0.01 ^c	0.57±0.01 ^c	1.00±0.07 ^a	0.82±0.03 ^b	1.03	0.00
7	芳樟醇	1.77±0.11 ^c	2.63±0.24 ^b	4.71±0.16 ^a	2.91±0.17 ^b	2.61	0.00
8	苯乙醇	2.90±0.19 ^c	5.04±0.26 ^b	7.04±0.36 ^a	1.72±0.07 ^d	3.76	0.00
9	2-糠酸己酯	0.92±0.04 ^b	1.08±0.03 ^a	0.71±0.03 ^c	0.66±0.03 ^c	1.04	0.00
10	(3R,6S)-2,2,6-三甲基-6-乙基四氢-2H-吡喃-3-醇	0.60±0.04 ^c	0.84±0.11 ^b	1.51±0.08 ^a	0.66±0.05 ^c	1.28	0.00
11	水杨酸甲酯	2.64±0.17 ^c	2.48±0.08 ^c	3.24±0.17 ^b	3.66±0.22 ^a	2.36	0.00
12	香叶醇	10.34±0.40 ^c	6.00±0.52 ^d	18.16±0.62 ^a	12.46±0.45 ^b	3.81	0.00
13	(E)-柠檬醛	0.66±0.04 ^c	0.40±0.05 ^d	1.01±0.08 ^a	0.86±0.01 ^b	0.94	0.00
14	(E)-香叶酸	2.03±0.13 ^b	0.74±0.09 ^c	3.07±0.26 ^a	1.87±0.06 ^b	2.36	0.00
15	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮	1.65±0.05 ^c	1.71±0.09 ^c	1.90±0.08 ^b	2.31±0.08 ^a	2.21	0.00
16	2,4-二叔丁基苯酚	0.35±0.04 ^c	1.53±0.13 ^b	1.73±0.10 ^a	0.38±0.02 ^c	2.39	0.00
	主要香气成分的总量/(μg/g)	31.98±1.36 ^c	28.69±1.22 ^d	58.99±2.37 ^a	37.21±1.40 ^b		0.00
	主要香气成分占总量的比例/%	70.12	67.65	77.68	69.74		

综上, 4 个品种白牡丹茶的香气种类与类型丰富多样, 并以醇类、碳氢类、酯类和酮类为主要香气类型。在香气总量、各组分与各类型香气物质的含量与占比及主要香气成分的含量、高低排序等方面, 不同品种白牡丹茶之间存在明显差异, 以 MZ 中香气总量及多数香气成分的含量最高, SX、ZD 次之, FD 偏低, 说明茶树品种对白牡丹茶香气物质的含量与组成影响显著。

2.3 不同品种白牡丹茶香气成分的差异分析

2.3.1 基于 PCA 和 HCA 对不同品种白牡丹茶的区分

PCA 是一种无监督模式识别的多维数据统计分析方法^[28], 广泛用于六大茶类^[39]、白茶加工过程^[42]、白茶等级^[43]等的判别分析。如图 2a 所示, 本研究基

于不同品种白牡丹茶香气成分的相对含量构建了 PCA 模型 (拟合参数为 $R^2_X=0.82$ 、 $Q^2=0.65$), 提取得到 3 个主成分, 累计贡献率达 82.40%, 代表了所有香气成分的绝大部分信息。由图可知, 12 个样品按照茶树品种集中分布在不同区域, 其中 MZ、FD、SX 和 ZD 分别分布在图的右上部、左上部、中下部和左下部, 说明不同品种白牡丹茶香气成分的相对含量差异明显, 可通过 PCA 区分 4 个品种的白牡丹茶样本, 这与邵淑贤等^[33]的结果基本一致, 表明该方法在判别不同茶树品种白牡丹茶上具有良好的可行性。基于 PCA 提取得到的 3 个主成分进行 HCA 分析 (图 2b), 结果显示 12 个白牡丹茶样品聚为 3 个类群, 其中 ZD 和 SX 聚到第 I 类群, FD 和 MZ 分别聚到第 II、第 III 类群, 说明在采制工艺一致条件下, 分属三个类群的白牡丹茶样品, 其香气特征差距较大。

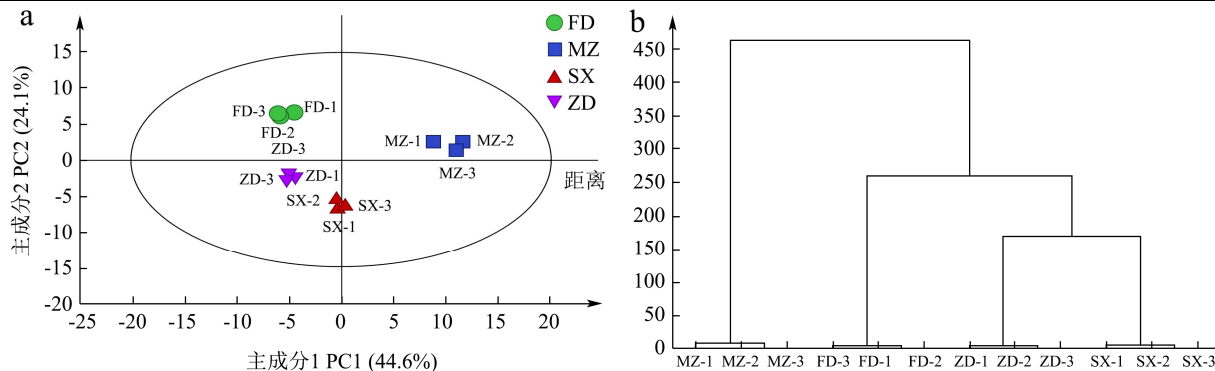


图2 不同品种白牡丹茶香气成分的PCA (a) 和HCA (b)

Fig.2 PCA (a) and HCA (b) of aroma components of Baimudan tea of different varieties

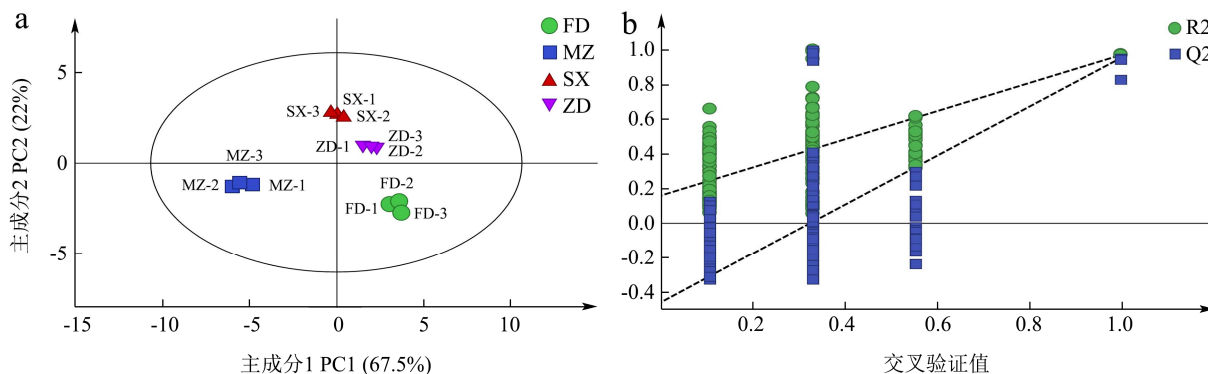


图3 不同品种白牡丹茶香气成分 PLS-DA 得分图 (a) 及其验证模型 (b)

Fig.3 Score plot (a) and cross-validation (b) of PLS-DA model for aroma components of Baimudan tea of different varieties

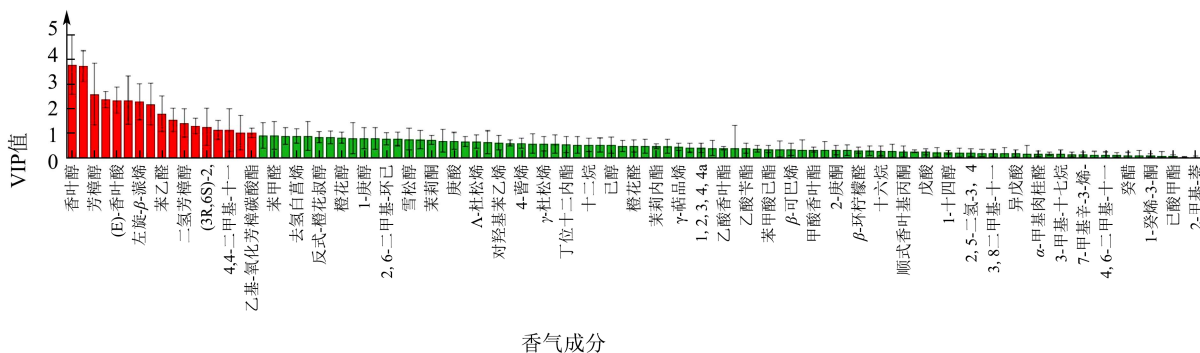


图4 白牡丹茶香气成分 PLS-DA 模型的VIP得分图

Fig.4 VIP score diagram of PLS-DA model for aroma components of Baimudan tea

2.3.2 差异香气成分的筛选

PLS-DA 与 PCA 相似,也是基于降维的多维向量分析方法^[28],但不同的是 PLS-DA 是一种有监督的判别分析方法,并广泛用于茶叶品质的客观评价^[44]。如图 3a 所示,基于不同品种白牡丹茶香气成分的相对含量建立的 PLS-DA 模型,将不同品种白牡丹茶样品进行了有效分离,其拟合参数为 $R^2_X=0.95$ 、 $R^2_Y=0.98$ 、 $Q^2=0.97$,说明该模型具有较强的累积解释度和预测能力,且稳定性良好。为考察该模型的建模效果,利用置换检验的方法进行 200 次交叉验证(图 3b),其 $R^2=0.16$ 、 $Q^2=-0.45$, Q^2 负值说明所建 PLS-DA 模型可靠^[28],没有过拟合的现象,可用于各自品种的判别分析。

VIP 值可以量化 PLS-DA 的各个变量对分类的贡献大小。在判别过程中,一般认为 $VIP>1$ 表示该变量具有重要作用, VIP 值越大,说明该变量在不同品种白牡丹茶香气品质间的差异越显著^[28]。如图 4、表 4 所示,16 个香气成分的 $VIP>1$ 、 $p<0.05$,说明这些香气成分在不同品种间的差异具有统计学意义,可作为区分 4 个品种白牡丹茶样本的标志差异性成分,并且大多是白牡丹茶的主要香气成分(表 3),如香叶醇、苯乙醇、芳樟醇、(E)-香叶酸、水杨酸甲酯、左旋- β -蒎烯、4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮、3-萜烯、(3R,6S)-2,2,6-三甲基-6-乙基四氢-2H-吡喃-3-醇、2-糠酸己酯、乙基-氧化芳樟碳酸酯、

2,4-二叔丁基苯酚。此外,有13个标志差异性香气成分的香气特征不尽相同(表4),主要表现为玫瑰花香、花香、冬青油香、清香、松木香、玉簪花香等^[28,36,37],

据此推测这些差异性呈香成分在不同品种白牡丹茶中的含量分布对相应白牡丹茶香气品质的形成具有重要影响。

表4 PLS-DA模型中VIP>1的香气成分及其p值与气味描述

Table 4 Aroma components with VIP>1 from PLS-DA model and their p values, odor description

序号	香气成分	VIP 值	p 值	气味描述
1	香叶醇	3.81	0.00	玫瑰花香、柑橘香
2	苯乙醇	3.76	0.00	特殊玫瑰花香
3	芳樟醇	2.61	0.00	花香
4	2,4-二叔丁基苯酚	2.39	0.00	类似苯酚的气味
5	(E)-香叶酸	2.36	0.00	蔬果香
6	水杨酸甲酯	2.36	0.00	冬青油香
7	左旋-β-蒎烯	2.30	0.00	-
8	4-[2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮	2.21	0.00	-
9	苯乙醛	1.81	0.00	浓郁的玉簪花香气
10	3-萜烯	1.56	0.00	松木香
11	脱氢芳樟醇	1.44	0.00	花香
12	(E)-3-己烯醇	1.32	0.00	清香
13	(3R,6S)-2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-吡喃-3-醇	1.28	0.00	清香 ^[45]
14	二氢海葵内酯	1.16	0.00	甜桃香
15	4,4-二甲基十一烷	1.15	0.31	-
16	2-糠酸己酯	1.04	0.00	甜梨似香气
17	乙基-氧化芳樟碳酸酯	1.03	0.00	-

注:“-”表示未查到。

2.3.3 不同品种白牡丹茶标志差异性呈香成分的HCA

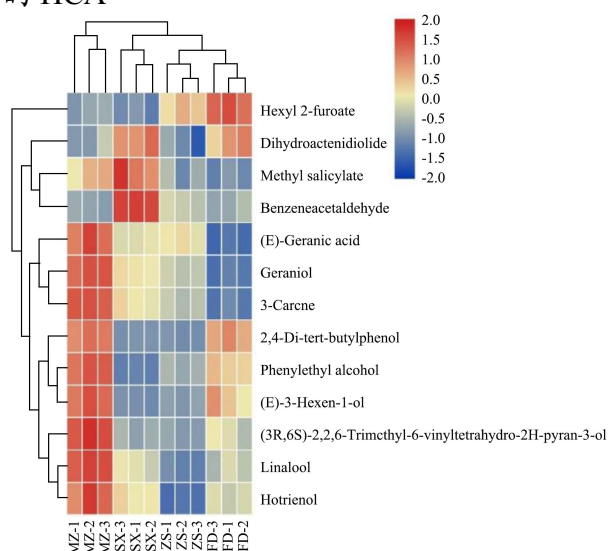


图5 白牡丹茶13个差异呈香成分的聚类热图

Fig.5 Cluster heat map of 13 different aromatic components in Baimudan tea

为直观展示13个标志差异性呈香成分在不同品种白牡丹茶中的分布情况,对其进行了HCA分析(图5)。由图可知,13个呈香成分被划分为3个类群:

第I类群中的9个香气成分在MZ中的含量总体高于其他品种,而在其他品种中的总体表现不尽相同,其中(E)-香叶酸(蔬果香)、香叶醇(玫瑰花香、柑橘香)和3-萜烯(松木香)为SX>ZD>FD,(E)-3-己烯醇(清香)、(3R,6S)-2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-吡喃-3-醇(清香)、苯乙醇(特殊玫瑰花香)、2,4-二叔丁基苯酚(类似苯酚气味)为FD>ZD>SX,芳樟醇和脱氢芳樟醇(均花香)为SX>FD>ZD;第II类群中的3个香气成分在SX中的含量总体高于其他品种,而在其他品种中的总体表现不尽相同,其中苯乙醛(浓郁的玉簪花香气)为ZD>FD>MZ,水杨酸甲酯(冬青油香)为MZ>ZD>FD,二氢海葵内酯(甜桃香)为FD>MZ>ZD;第III类群中的2-糠酸己酯(甜梨似香气)总体表现为FD>ZD>MZ>SX。基于差异呈香成分的相对含量进行层次聚类(图5),结果显示,FD和ZD同属第I类群,SX和MZ分属第II和第III类群。

茶叶中已分离鉴定的香气成分达700种,但对茶叶香气品质起主导作用的仅数十个甚至十几个^[38]。本研究结果显示,13个标志差异性呈香成分在4个品种白牡丹茶中的含量分布呈现3种类型,并基于差异性呈香成分的相对含量将4个品种白牡丹茶划分为3个

类群,该结果与基于 PCA 进行的 HCA 分析结果有所不同,但与感官审评的结果基本一致,如 MZ 中因香叶醇等多数花香成分的含量明显高于其他品种,表现出花香浓且持久的品质特点,单独聚为一类, SX 中因苯乙醛等的含量高、香叶醇等花香成分的含量较高,表现出花香显的品质特点,单独聚为一类, FD 和 ZD 则因香气的整体分布近似,分别表现出清香、毫香显和清香带花香的品质特点,被聚为一类。由此可见, 13 个标志差异性呈香成分在含量组成与分布上的差异,是形成 4 个品种白牡丹茶香气品质产生差异的关键因素,对判定 4 个品种白牡丹茶的香气组成具有一定作用。

3 结论

3.1 不同品种白牡丹茶的香气品质均表现优异,但在香气特征及其得分上差异明显,表明在采制工艺一致的条件下,茶树品种是形成白牡丹茶香气品质的重要基础,其中政和大白(ZD)和福鼎大毫(FD)白牡丹茶为传统型白茶,福建水仙(SX)和梅占(MZ)白牡丹茶为花香型白茶。

3.2 不同品种白牡丹茶鉴定出 101 个香气成分、涵盖 9 大类型,其中 ZD、FD、MZ 和 SX 中分别鉴定出 98、98、100 和 96 个香气成分,均以醇类、碳氢类、酯类和酮类物质为主;在香气总量、各类型香气物质的含量与占比、主要香气成分的含量及其高低排序等方面,不同品种间存在明显差异,其中香气总量与多数香气成分含量的高低排序为 MZ>SX>ZD>FD,表明茶树品种对白牡丹茶香气物质的含量与组成、主要香气成分的含量影响显著。

3.3 基于所有香气成分的相对含量建立的 PCA 和 PLS-DA 模型,可将不同品种白牡丹茶进行有效区分;基于 VIP>1、 $p<0.05$ 筛选出 13 个标志差异性呈香成分,这些成分的含量组成与分布在不同品种白牡丹茶间存在明显差异,是形成 4 个品种白牡丹茶香气品质差异的关键因素,对判定 4 个品种白牡丹茶的香气组成具有一定作用。

参考文献

- [1] 郭丽,郭雅玲,廖泽明,等.中国白茶的香气成分研究进展[J].食品安全质量检测学报,2015,6(9):3580-3586
GUO Li, GUO Yaling, LIAO Zeming, et al. Research advance in aroma components of white tea [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2015, 6(9): 3580-3586
- [2] 危赛明.白茶的产区和品质特征[J].中国茶叶加工,2019,3:77-78
WEI Saiming. Producing areas and quality characteristics of white tea [J]. China Tea Proc, 2019, 3: 77-78
- [3] 刘东娜,罗凡,李春华,等.白茶品质化学研究进展[J].中国农业科技导报,2018,20(4):79-91
LIU Dongna, LUO Fan, LI Chunhua, et al. Research progress on quality chemistry of Chinese white tea [J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2018, 20(4): 79-91
- [4] 周子维,李磊磊,孙云.白茶加工工艺及其新品种适制性研究进展[J].中国茶叶加工,2016,2:64-68
ZHOU Ziwei, LI Leilei, SUN Yun. Research advance on processing craft and productive character of new tea varieties of white tea [J]. China Tea Proc, 2016, 2: 64-68
- [5] 陈栋,李家贤,卓敏,等.高香型红(白)茶兼用新品种丹霞 2 号的选育[J].广东农业科学,2010,37(11):46-52,56
CHEN Dong, LI Jiaxian, ZHUO Min, et al. Breeding of Danxia 2, a new cultivar of high-flavor black (white) tea [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2010, 37(11): 46-52, 56
- [6] 卓敏,乔小燕,操君喜,等.丹霞系列白毛茶新品种(系)加工白茶的感官品质比较[J].广东农业科学,2013,40(16):98-100
ZHUO Min, QIAO Xiaoyan, CAO Junxi, et al. Comparative study of sensory qualities of new Danxia series white-hair tea species (families) processed white tea [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2013, 40(16): 98-100
- [7] 粟本文,黄怀生,钟兴刚,等.汝城白毛茶白茶品质特征分析[J].茶叶通讯,2018,45(3):21-26
SU Benwen, HUANG Huaiheng, ZHONG Xinggang, et al. Analysis on the quality characteristics of Rucheng Baimaocha white tea [J]. Journal of Tea Communication, 2018, 45(3): 21-26
- [8] 汤志飞,周小芬,郇秋艳,等.基于感官审评和 GC-MS 检测的春雨二号白茶香气成分分析[J].中国茶叶,2021,43(7):40-47
TANG Zhifei, ZHOU Xiaofen, GAO Qiuyan, et al. Aroma component analysis of 'Chunyu 2' white tea based on sensory test and GC-MS [J]. China Tea, 2021, 43(7): 40-47
- [9] 范方媛,陈萍,罗文文,等.浙江“春雨 2 号”品种白茶加工工艺初探[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2017,43(2):229-238
FAN Fangyuan, CHEN Ping, LUO Wenwen, et al. Preliminary study on processing technology of white tea "Chunyu 2" from Zhejiang province [J]. Journal of Zhejiang University (Agric & Life Sci), 2017, 43(2): 229-238
- [10] 许文璨,王芹,赵云青,等.不同茶树品种在宜昌兴山的白茶适制性比较[J].茶叶通讯,2021,48(3):478-483
XU Wencan, WANG Qin, ZHAO Yunqing, et al. Comparison on adaptability of white tea of different tea varieties in

- Xingshan county [J]. Journal of Tea Communication, 2021, 48(3): 478-483
- [11] 郭吉春,叶乃兴,何孝延,等.乌龙茶品种资源研究进展[A].中国茶叶学会、台湾大学食品科技研究所、福建茶叶进出口有限责任公司.海峡两岸茶叶科技学术研讨会论文集[C].中国茶叶学会、台湾大学食品科技研究所、福建茶叶进出口有限责任公司:中国茶叶学会,2000:4
- GUO Jichun, YE Naixing, HE Xiaoyan, et al. Advance on the research of Oolong tea germplasm resource [A]. China Tea Society, Institute of Food Science and Technology, Taiwan University, Fujian Tea Import and Export Co. Ltd., Symposium on tea science and technology across the Taiwan Strait [C]. China Tea Society, Institute of Food Science and Technology, Taiwan University, Fujian Tea Import and Export Co., LTD: China Tea Society,2000: 4
- [12] Yang Z, Baldermann S, Watanabe N. Recent studies of the volatile compounds in tea [J]. Food Research International, 2013, 53(2): 585-599
- [13] 黄贇.不同茶树品种白牡丹香气成分比较[J].福建茶叶, 2013,35(3):16-21
- HUANG Yun. Comparison of aroma components of different tea varieties of Baimudan [J]. Tea in Fujian, 2013, 35(3): 16-21
- [14] 陈林,张应根,项丽慧,等.‘茗科1号’等5个福建乌龙茶品种的白茶适制性鉴定[J].茶叶学报,2019,60(2):64-68
- CHEN Lin, ZHANG Yinggen, XIANG Huihui, et al. Quality appraisal on white teas processed from Fujian Oolong cultivars (*Camellia sinensis*) [J]. Acta Tea Sinica, 2019, 60(2): 64-68
- [15] 田宇倩.基于感官评价和化学计量学的白茶风味品质研究[D].杭州:浙江大学,2020
- TIAN Yuqian. Study on flavor quality of white tea based on sensory evaluation and chemometrics [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020
- [16] 严寒,朱荫,穆兵,等.不同花色福鼎白茶中挥发性萜类化合物的对映异构体分布[J].食品科学,2019,40(24):193-200
- YAN Han, ZHU Yin, MU Bing, et al. Enantiomeric distribution of volatile terpenoids in different types of Fuding white teas [J]. Food Science, 2019, 40(24): 193-200
- [17] 王力,蔡良绥,林智,等.顶空固相微萃取-气质联用法分析白茶的香气成分[J].茶叶科学,2010,30(2):115-123
- WANG Li, CAI Liangsui, LIN Zhi, et al. Analysis of aroma compounds in white tea using headspace solid-phase micro-extraction and GC-MS [J]. Journal of Tea Science, 2010, 30(2): 115-123
- [18] 丁玎,宁井铭,张正竹,等.不同等级和储藏时间白茶香气组分差异性研究[J].安徽农业大学学报,2016,43(3):337-344
- DING Ding, NING Jingming, ZHANG Zhengzhu, et al. Volatile compounds of white tea of different grades and different storage times [J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2016, 43(3): 337-344
- [19] 黄贇.福建白茶化学成分与感官品质研究初报[D].福州:福建农林大学,2013
- HUANG Yun. Studies on chemical components and sensory qualities of Fujian white teas [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture & Forestry University, 2013
- [20] 王飞权,冯花,朱晓燕,等.摇青和揉捻工艺对白茶生化成分和感官品质的影响[J].热带作物学报,2019,40(11):2236-2245
- WANG Feiquan, FENG Hua, ZHU Xiaoyan, et al. Effects of rolling and rocking green on the sensory quality and biochemical components of white tea [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2019, 40(11): 2236-2245
- [21] 冯花,王飞权,张渤,等.不同工艺制作水仙白茶的生化成分及感官品质比较[J].现代食品科技,2020,36(12):92-102,21
- FENG Hua, WANG Feiquan, ZHANG Bo, et al. Comparison of biochemical composition and sensory quality of Shuixian white tea made by different processes [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(12): 92-102, 21
- [22] 冯花,王飞权,纪子翔,等.不同工艺对丹桂秋季白茶品质的影响[J].食品研究与开发,2020,41(13):80-88
- FENG Hua, WANG Feiquan, JI Zixiang, et al. The influence of different process on the quality of autumn white tea of Danguai [J]. Food Research and Development, 2020, 41(13): 80-88
- [23] Qi D, Miao A, Cao J, et al. Study on the effects of rapid aging technology on the aroma quality of white tea using GC-MS combined with chemometrics: in comparison with natural aged and fresh white tea [J]. Food Chemistry, 2018, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.080>
- [24] 罗玉琴,韦燕菊,林琳,等.基于 GC-IMS 技术的福建白茶产地判别[J].农业工程学报,2021,37(6):264-273
- LUO Yuqin, WEI Yanju, LIN Lin, et al. Origin discrimination of Fujian white tea using gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2021, 37(6): 264-273
- [25] 陈林,张应根,陈键,等.乌龙茶品种鲜叶加工白茶过程中香气成分动态变化规律[J].茶叶科学,2020,40(6):771-781
- CHEN Lin, ZHANG Yinggen, CHEN Jian, et al. Aroma profiling of fresh leaves of Oolong tea cultivars during white tea processing [J]. Journal of Tea Science, 2020, 40(6): 771-781
- [26] 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 Feiquan, FENG Hua, GE Jielin, et al. Comparative analysis on the quality of autumn white tea with different tea varieties processed by new technique [J]. Journal of Tea Communication, 2019, 46(4): 441-447
- [27] 傅海峰,林琼珍,朱晨,等.6种不同香型白茶香气成分的GC-MS分析[J].食品与生物技术学报,2020,39(10):91-97
FU Haifeng, LIN Qiongzhen, ZHU Chen, et al. GC-MS analysis of aroma Components of white tea with six different aroma types [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2020, 39(10): 91-97
- [28] 尹洪旭,杨艳芹,姚月凤,等.基于气相色谱-质谱技术与多元统计分析对不同栗香特征绿茶判别分析[J].食品科学,2019,40(4):192-198
YIN Hongxu, YANG Yanqin, YAO Yuefeng, et al. Discrimination of different characteristics of chestnut-like green tea based on gas chromatography-mass spectrometry and multivariate statistical data analysis [J]. Food Science, 2019, 40(4): 192-198
- [29] 刘盼盼,许勇泉,尹军峰,等.主要水质因子对清香型黄山毛峰茶挥发性成分的影响[J].中国食品学报,2016,16(1):245-257
LIU Panpan, XU Yongquan, YIN Junfeng, et al. Effect of main water quality factors on volatile components of Huangshan Maofeng tea with faint scent [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2016, 16(1): 245-257
- [30] 黄浩,余鹏辉,赵熙,等.不同季节保靖黄金茶1号工夫红茶挥发性成分的HS-SPME-GC-MS分析[J].食品科学,2020,41(12):188-196
HUANG Hao, YU Penghui, ZHAO Xi, et al. HS-SPME-GC-MS analysis of volatile components of Congou black tea processed from Baojing Huangjinchai 1 from different harvesting seasons [J]. Food Science, 2020, 41(12): 188-196
- [31] 陈维,马成英,王雯雯,等.萎凋时间对“英红九号”白茶香气的影响[J].食品科学,2017,38(18):138-143
CHEN Wei, MA Chengying, WANG Wenwen, et al. Effects of withering duration on the aroma profile of Yinghong No.9 white tea [J]. Food Science, 2017, 38(18): 138-143
- [32] 杨丰.闽北主要茶树品种的白茶传统工艺适制性研究[J].福建茶叶,2014,36(4):39-42
YANG Feng. Study on the traditional process suitability of white tea of the main tea varieties in northern Fujian [J]. Tea in Fujian, 2014, 36(4): 39-42
- [33] 邵淑贤,王淑燕,王丽,等.基于ATD-GC-MS技术的不同品种白牡丹茶香气成分分析[J/OL].食品工业科技:1-14[2021-12-06].https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021030180
SHAO Shuxian, WANG Shuyan, WANG Li, et al. Analysis of aroma components of different cultivars of white peony tea based on ATD-GC-MS [J/OL]. Science and Technology of Food Industry: 1-14[2021-12-06]. https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021030180
- [34] 乔小燕,吴华玲,陈栋.干燥温度对丹霞白茶挥发性成分的影响[J].现代食品科技,2017,33(11):171-179
QIAO Xiaoyan, WU Hualing, CHEN Dong. Effects of drying temperatures on the volatile flavor compounds in white tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(11): 171-179
- [35] 郭丽,蔡良绥,林智,等.基于主成分分析法的白茶香气质量评价模型构建[J].热带作物学报,2010,31(9):1606-1610
GUO Li, CAI Liangsui, LIN Zhi, et al. Modeling of aroma quality evaluation in white tea based on principal component analysis [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2010, 31(9): 1606-1610
- [36] 朱荫,杨婷,施江,等.西湖龙井茶香气成分的全二维气相色谱-飞行时间质谱分析[J].中国农业科学,2015,48(20):4120-4146
ZHU Yin, YANG Ting, SHI Jiang, et al. Analysis of aroma components in Xihu Longjing tea by comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2015, 48(20): 4120-4146
- [37] 龙立梅,宋沙沙,李柰,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 Limei, SONG Shasha, LI Nai, et al. Comparisons of characteristic aroma components and cultivar discriminant analysis of three varieties of famous green tea [J]. Food Science, 2015, 36(2): 114-119
- [38] 宛晓春.茶叶生物化学[M].第3版,北京:中国农业出版社,2003
WAN Xiaochun. Tea Biochemistry [M]. 3rd Edition, Beijing: China Agriculture Press, 2003
- [39] Feng Z, Li Y, Li M, et al. Tea aroma formation from six model manufacturing processes [J]. Food Chemistry, 2019, 285: 347-354
- [40] Sheibani E, Duncan S, Kuhn D, et al. Changes in flavor volatile composition of Oolong tea after panning during tea processing [J]. Food science & Nutrition, 2016, 4(3): 456-468

(下转第 251 页)