

干燥温度对丹霞白茶挥发性成分的影响

乔小燕, 吴华玲, 陈栋

(广东省农业科学院茶叶研究所, 广东省茶树资源创新利用重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 为探明干燥温度对白茶香气的影响, 本研究以丹霞2号为实验材料, 通过顶空固相微萃取-气质联用仪(HS-SPME-GC/MS)分析不同干燥温度下白茶的挥发性成分。研究表明, 白茶中醇类、酯类相对含量随干燥温度增加, 呈降低趋势; 酮类、醛类、碳氢化合物和呋喃类则呈现增加趋势。主成分和聚类分析结果与感官审评结果一致, 白茶香气轮廓阶段性变化, 60℃、100℃和120℃是香气轮廓转变的临界点。芳香烃、单萜烯和酯类是不同温度下丹霞白茶的表征性成分。醛类、酮类则对白茶整体香气有加成作用, 酯类对香气的正向作用要大于酮类, 醇类则有负面影响。酯类是白茶香气从不愉悦到愉悦转变的主要原因, C10-C11芳香烃和C10单萜烯含量增加则引起茶叶味苦, 焦味加重。

关键词: 白茶; 干燥温度; 挥发性化合物; 主成分分析

文章编号: 1673-9078(2017)11-171-179

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.11.025

Effects of Drying Temperatures on the Volatile Flavor Compounds in White Tea

QIAO Xiao-yan, WU Hua-ling, CHEN Dong

(Institute of Drinkable Plant, Guangdong Province Key Laboratory of Tea Resources Innovation, Guangdong Academy of Agricultural Science, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The volatile flavor compounds (VFC) in a white tea Danxia 2 was analyzed at different drying temperatures by headspace-solid phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method. The results showed that the relative contents of alcohols and esters decreased with the increase of drying temperature, while ketones, aldehydes, hydrocarbons and furans increased. The results of principal component and cluster analysis of VFC were consistent with the results of sensory evaluation in white tea. The results showed that the aroma profiles revealed stages changes and the critical temperature points of the aroma profile change were 60℃, 100℃ and 120℃. Aromatic hydrocarbons, C10 mono-terpenes and esters were the representational VFC in white tea at different temperatures. Aldehydes and ketones had additive effect on the aroma of white tea; the positive effect of aldehydes on the aroma was greater than that of ketones. However, alcohols had a negative effect on the aroma of white tea. Esters were the key reasons of why the aroma of white tea changed from unpleasure to pleasure. The increasing contents of the C10-C11 aromatic hydrocarbons and C10 mono-terpene led to a further aggravation of scorch odour and the bitter smell.

Key words: white tea; drying temperatures; volatile flavor compounds; principal component analysis

白茶是中国6大茶类之一。《中国茶经》记述白茶属于微发酵茶, 萎凋、晒干或烘干是白茶加工的两道关键工艺^[1]。晒干或烘干作为白茶加工的最后一道工序, 通过高温促使茶叶中挥发性成分(醛类、醇类、酯类和酮类等)、非挥发性成分(茶多酚、糖类、生物碱类和氨基酸)发生一系列复杂而深刻的变化, 提高茶叶品质, 形成特有的香气^[2-4]。茶叶香气是由不同沸

收稿日期: 2017-03-16

基金项目: 现代农业产业技术体系专项资金资助项目(CARS-23)

作者简介: 乔小燕, 女, 博士生, 副研究员, 主要从事茶树育种与分子生物学研究

通讯作者: 陈栋, 男, 博士, 研究员, 主要从事茶树育种研究

点的挥发性成分组成的, 700多种茶叶挥发性成分已被鉴定出来, 且以茶叶加工过程中形成的挥发性成分为主。香气不仅是茶叶品质的重要组成因子, 也是感官审评的重要指标之一。与传统感官审评相比, 对茶叶挥发性成分进行主成分分析来评价香气或品质是一种较为客观的评价方法^[5-7]。

乐昌、仁化等粤北地区是广东白茶产区, 一直以来白茶工艺主要采用自然晾、晒干或萎凋后, 长时间低温干燥, 但这3种干燥方式存在干燥时间长、受环境影响较大、白茶品质不稳定等问题。优质的品质是广东白茶产业推广和发展的基石, 越来越多的茶叶生产企业和茶农开始采用控温干燥茶叶, 来缩短茶叶

加工时间,实现茶叶质量安全的提升。控温干燥通常采用茶叶烘干机或茶叶提香机,在保证茶叶干燥温度的同时提升茶叶品质,因此干燥温度对茶叶品质的形成至关重要,也对白茶的精制加工具有重要意义。丹霞2号是从仁化县野生白毛茶资源中选育的省级良种,制成白茶具有独特香气,目前已在广东、云南等省份大面积推广。本研究以丹霞2号为实验材料,通过研究不同干燥温度对白茶挥发性成分的影响,探索对白茶香气影响最为明显的干燥温度,以期指导生产,为白茶的精制工艺提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验于2013年7月30日在仁化县红山镇丹霞天雄茶叶有限公司进行,拥有省级良种丹霞2号茶园面积为100亩。采摘丹霞2号单芽,在室内萎凋架上自然萎凋30h,萎凋叶在45℃低温烘干2h后摊凉,得到毛茶。以丹霞2号毛茶为试验材料,设置45℃、60℃、70℃、80℃、90℃、95℃、100℃、105℃、110℃、115℃和120℃共11个温度梯度进行复烘干燥,干燥时间均为2h,以日光干燥(晒干)为对照,气温23.2~26℃,相对湿度68%~70%。每个温度梯度所用毛茶重量为1kg,3次重复。

1.2 实验方法

1.2.1 茶叶挥发性成分的测定

丹霞2号白茶挥发性成分测定采用HS-SPME-GC/MS进行分析,萃取方法和气质测定条件参照王秋霜等^[8]。香气物质根据质谱数据和GC/MS气质联用仪标准图谱数据库的检索结果定性;根据离子流峰面积归一化法计算各组分在总挥发物中的相对含量。每个温度梯度3个重复测定。

1.2.2 数据分析

用SAS 20.0软件对挥发性成分进行主成分和聚类分析。为了消除不同指标变量间的量纲关系,通过Z-Score标准化方法将白茶挥发性成分浓度矩阵进行标准化,计算各变量的载荷值、特征向量和方差贡献率。聚类方法为离差平方和,度量标准为平方欧氏距离,进行个案系统聚类分析。

1.2.3 香型特征确定

丹霞2号白茶香型特征以感官审评结果为准,见卓敏等^[9]。

2 结果与分析

2.1 不同干燥温度对丹霞白茶挥发性成分影响

由表1可以看出,对照(全日晒)和11个干燥温度的白茶挥发性成分种类和数量并没有差异,仅相对含量存在明显差异。根据挥发性成分的化学组成,将检测到的50种成分划分为6类,分别为醇类(14种)、酯类(5种)、酮类(12种)、醛类(9种)、碳氢化合物(8种)和杂环化合物(2种)。将对照和11个干燥温度分为低温组(CK、45℃和60℃)、中温组(70℃、80℃、90℃和95℃)、高温组(100℃、105℃、110℃和115℃、120℃)3组。酯类含量在中温组总体上较高于低温和高温组,但酯类在低温组CK中含量最高(36.07%)。醛类和碳氢化合物随温度增加含量逐渐增加,在120℃时分别达到9.16%和11.23%。醇类则与碳氢化合物变化趋势相反,醇类在低温组含量最高,以60℃时醇类物质相对含量最大(55.51%),120℃时降到38.56%。酮类在低温组含量最低,在中温组和高温组含量保持在8.47%~9.11%之间,变幅较小。杂环化合物则在高温组中含量较大。

醇类(38.56%~55.51%)是丹霞白茶中最主要的挥发性成分,根据化学结构醇类可分为单萜醇、倍半萜醇、脂肪醇和芳香醇,其中以单萜醇为主,占香气总量的34.57%~51.25%。 β -芳樟醇(20.98%~40.71%)是C10单萜醇中相对含量最高的成分。C15倍半萜醇(顺-橙花叔醇、橄榄醇和 α -雪松醇)含量仅次于单萜醇,但其相对含量远低于单萜醇,随干燥温度升高,呈下降趋势。脂肪醇可分为不饱和脂肪醇和饱和脂肪醇,饱和醇含量高于不饱和醇。

酯类挥发性成分只有5种,但酯类(26.29%~36.07%)含量仅次于醇类。酯类主要分为羧酸酯和内酯两类,水杨酸甲酯(24.18%~33.67%)是羧酸酯中相对含量最高的挥发性成分,占总酯类的95%以上。水杨酸甲酯在全日晒(CK)中相对含量最大,为33.67%,干燥温度升高相对含量降低。内酯在白茶中只检测到壬内酯,其相对含量在CK和控温干燥两种干燥方式中基本保持稳定。

酮类挥发性成分有12种,仅次于醇类的14种,但其含量却很低,只有7.27%~9.11%。萜酮和不饱和脂肪酮是酮类中主要的两类挥发性成分,其主要成分

分别为 β -紫罗酮 (1.09%-1.77%) 和 3,5-辛二烯-2-酮 (0.93%~1.73%)。在 3 个干燥组中, 不饱和脂肪酮含量始终高于萜酮。2-庚酮是饱和脂肪酮, 其相对含量在 CK 和控温干燥两种干燥方式中基本保持稳定。

醛类挥发性成分中以芳香醛的相对含量最高, 苯甲醛 (2.48%~5.52%) 在芳香醛所占百分含量最大。不饱和脂肪醛含量虽低于芳香醛, 但是两者表现出相同的变化趋势, 在温度在 100 °C 以上时, 其含量有较大幅度增加。

碳氢化合物是 6 类挥发性成分中变化幅度最大的种类, 芳香烃和单萜烯是导致碳氢化合物在高温干燥下大幅增加的主要原因。芳香烃 (C10-C11) 和 C10 单萜烯相对含量在 3 个干燥组中表现出阶段性的变化趋势, 在 105 °C 时相对含量大幅增加, 105~115 °C 间其相对含量基本保持平衡, 120 °C 时, C10 单萜烯达到 5.95%, 而芳香烃 (C10-C11) 达到 4.66%。脂肪族烯烃和烷烃在对照和 11 个干燥温度下含量基本保持稳定, 脂肪族烯烃在低温组中含量低于烷烃, 随温度升高, 两种含量基本接近。2-正戊基呋喃和吡嗪是杂环化合物, 吡嗪在全日晒中相对含量最大, 在控温干燥中其并没有明显变化; 2-正戊基呋喃随干燥温度升高, 相对含量增加。

2.2 丹霞白茶挥发性成分主成分分析

为了更好地明确干燥温度与挥发性成分的关系, 以醇类、酯类、酮类、醛类、芳香烃、单萜烯和杂环类等 7 类挥发性成分为变量进行主成分分析, 见表 2。特征值均大于 1 的前 2 个变量其方差总贡献率为 84.89%, 基本可以代表 7 个变量的绝大部分变异信息。第一主成分 PC1 解释了总变异信息的 65.01%, 酮类、醛类、杂环类、芳香烃和单萜烯在 PC1 上呈正向分布, 醇类和酯类呈反向分布, 芳香烃和单萜烯在 PC1 上载荷值接近且较高, 对 PC1 贡献最大; 第二主成分 PC2 解释了总变异信息的 19.88%, 酮类、酯类和醛类在 PC2 上均呈正向分布, 醇类、杂环类、芳香烃和单萜烯则是反向分布, 其中以酯类物质在 PC2 上载荷值最高, 对 PC2 贡献最大。因此, 芳香烃、单萜烯和酯类是不

同温度下丹霞白茶的表征性成分, 醛类、酮类对白茶整体香气有加成作用, 醇类则会影响白茶香型。

由图 1a 显示了白茶香气与 PC1 和 PC2 的关系, 低温组 (CK、45 °C) 茶叶香气并不愉悦, 且有差异, 在图中分布较为分散, 低温组在 PC1 坐标轴呈负向分布, 在 PC2 则是正向分布, 且 PC2 是引起其分散度大的主要影响因子, 酯类作为对 PC2 贡献最大的挥发性成分, 是引起香气发生变化的主要原因。70 °C、80 °C、90 °C 和 95 °C 作为中温组, 茶叶总香气轮廓较为接近, 且香气愉悦, 随温度增加茶叶香型从花香带甜、甜香带花香到高火甜香带花香转变。主成分图中可知, PC2 对中温组 4 个干燥温度下茶叶挥发性成分的贡献率为正向的, 而 PC1 则是负向。因此, 酯类仍是引起茶叶香型发生变化的主要原因, 也是茶叶香气愉悦的主要挥发性成分。高温组 (105 °C、110 °C 和 115 °C) 中 PC1 的贡献率为正, PC2 的贡献率为负, 此时茶叶香气以焦火香为主, 因此芳香烃和单萜烯含量增加是导致茶叶焦火味的主要原因。图 1a 中, 60 °C、100 °C 和 120 °C 干燥后茶叶香气轮廓并不与其他温度接近, 感官审评结果也显示, 3 个温度是白茶香气轮廓发生根本性变化的临界点。主成分分析表明, 在 60 °C 和 100 °C, PC1 和 PC2 对茶叶香气贡献率接近, 到 120 °C 时 PC1 的贡献率大于 PC2, 芳香烃和单萜烯含量持续增加引起茶叶味苦, 焦味加重。聚类结果显示 (图 1b), 白茶香型共分 3 类, 低温组 (CK、45 °C、60 °C)、中温组 (70 °C、80 °C、90 °C、95 °C、100 °C) 和高温组 (105 °C、110 °C 和 115 °C、120 °C) 分别聚类一类, 其中 60 °C、100 °C 和 120 °C 在每一类香型中单独为一类, 这与主成分分析的结果一致。

因此, 干燥温度改变, 芳香烃、单萜烯和酯类含量发生变化, 引起白茶香气轮廓阶段性变化。高含量的酯类可引起茶叶香气愉悦, 芳香烃和单萜烯含量高则可以导致茶叶出现焦味和苦味。60 °C、100 °C 和 120 °C 是白茶香气轮廓发生根本性变化的临界点。聚类分析与主成分分析结果存在一致性, 可相互印证, 互为补充。

表1 不同干燥温度丹霞白茶挥发性成分和分类表(%)

Table 1 The relative contents and categories of volatile flavor compounds in the white tea at different drying temperatures (%)

学名	分类	低温组			中温组					高温组				
		CK	45 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	95 °C	100 °C	105 °C	110 °C	115 °C	120 °C	
水杨酸甲酯	羧酸酯	C7-C11	33.67±3.15	29.23±0.85	24.18±1.41	28.71±0.91	28.57±1.47	29.40±1.21	26.46±2.01	28.41±1.13	25.21±0.53	26.82±2.41	25.76±1.04	25.12±1.76
香叶酸甲酯			1.60±0.17	1.89±0.11	1.32±0.06	2.44±0.24	3.28±0.31	3.05±0.13	2.55±0.05	2.91±0.13	3.13±0.27	3.01±0.24	2.80±0.16	3.12±0.24
己酸甲酯			0.27±0.01	0.32±0.00	0.18±0.01	0.20±0.01	0.22±0.02	0.18±0.01	0.10±0.01	0.18±0.01	0.16±0.01	0.10±0.06	0.14±0.00	0.12±0.01
顺-3-己烯异戊酸酯			0.22±0.00	0.18±0.01	0.24±0.01	0.19±0.01	0.22±0.01	0.24±0.03	0.21±0.01	0.23±0.01	0.26±0.02	0.23±0.04	0.23±0.01	0.25±0.03
小计			35.75±3.30	31.62±0.85	25.92±1.49	31.55±1.18	32.3±1.82	32.87±1.38	32.32±2.08	31.73±1.28	28.76±0.83	30.16±2.75	28.93±0.92	28.60±1.59
4-壬内酯	内酯	C9	0.32±0.01	0.32±0.03	0.37±0.02	0.40±0.02	0.37±0.04	0.36±0.03	0.37±0.01	0.35±0.01	0.34±0.03	0.34±0.03	0.33±0.02	0.44±0.06
酯类总量			36.07	31.94	26.29	31.95	32.66	33.23	32.68	32.09	29.10	30.50	29.27	29.05
1-甲基-2-异丙基苯	芳香烃	C10-C11	0.31±0.02	0.30±0.01	0.33±0.01	0.48±0.06	0.76±0.10	0.83±0.06	1.00±0.03	0.93±0.07	1.87±0.04	1.83±0.32	1.90±0.18	3.35±0.36
1-甲基萘			0.23±0.01	0.23±0.01	0.33±0.00	0.26±0.03	0.28±0.04	0.21±0.01	0.20±0.01	0.19±0.01	0.21±0.01	0.19±0.02	0.20±0.03	0.27±0.02
1,2-二甲基-4-苯乙炔			0.16±0.02	0.16±0.00	0.19±0.02	0.21±0.00	0.32±0.03	0.35±0.01	0.36±0.02	0.36±0.03	0.66±0.04	0.59±0.05	0.66±0.03	1.04±0.07
小计			0.70±0.01	0.69±0.02	0.86±0.03	0.94±0.09	1.36±0.14	1.40±0.07	1.57±0.03	1.48±0.08	2.74±0.04	2.61±0.39	2.76±0.17	4.66±0.46
1-十六烯	脂肪族烯烃	C16	0.16±0.02	0.14±0.01	0.17±0.01	0.34±0.08	0.20±0.01	0.19±0.02	0.17±0.01	0.22±0.01	0.19±0.01	0.20±0.03	0.26±0.02	0.35±0.05
2-蒎烯	单萜烯	C10	1.24±0.04	1.41±0.05	0.94±0.05	1.02±0.04	1.12±0.07	1.19±0.05	1.54±0.07	1.46±0.05	1.96±0.04	1.71±0.06	1.73±0.11	2.13±0.03
柠檬烯			0.53±0.02	0.44±0.05	0.59±0.02	0.62±0.13	0.68±0.08	0.75±0.06	0.83±0.07	0.94±0.03	1.38±0.06	1.34±0.25	1.37±0.06	2.06±0.05
顺-β-罗勒烯			0.33±0.05	0.32±0.02	0.30±0.03	0.34±0.02	0.36±0.04	0.44±0.01	0.42±0.23	0.57±0.19	0.99±0.02	0.96±0.11	1.06±0.06	1.76±0.09
小计			2.10±0.01	2.17±0.02	1.84±0.02	1.98±0.06	2.15±0.02	2.38±0.02	2.79±0.09	2.97±0.09	4.32±0.02	4.01±0.1	4.15±0.03	5.95±0.03
十六烷	脂肪族烷烃	C16	0.24±0.02	0.25±0.02	0.25±0.03	0.35±0.04	0.37±0.04	0.29±0.02	0.27±0.06	0.25±0.03	0.23±0.03	0.24±0.01	0.23±0.02	0.27±0.06
碳氢化合物总量			3.19	3.25	3.12	3.61	4.08	4.26	4.79	4.92	7.49	7.06	7.41	11.23
苯甲醛	芳香醛	C7-C8	3.52±0.18	3.92±0.29	2.48±0.10	4.17±0.48	4.16±0.23	4.26±0.21	3.29±0.36	4.64±0.22	5.29±0.50	3.30±2.50	4.97±0.29	5.52±0.32
苯乙醛			0.95±0.09	1.36±0.04	0.82±0.06	1.20±0.16	1.16±0.11	1.11±0.16	1.33±0.22	1.15±0.09	1.07±0.06	1.05±0.07	1.10±0.05	0.87±0.03
小计			4.47±0.26	5.28±0.28	3.29±0.09	5.37±0.64	5.32±0.33	5.37±0.37	5.62±0.58	5.79±0.30	6.36±0.55	4.35±2.48	6.07±0.3	6.39±0.34
β-环柠檬醛	不饱和脂肪醛	C9-C13	0.36±0.03	0.37±0.05	0.30±0.01	0.34±0.01	0.38±0.03	0.36±0.07	0.27±0.03	0.39±0.02	0.36±0.05	0.38±0.02	0.40±0.04	0.40±0.02
2-丁基-2-辛烯醛			0.35±0.04	0.22±0.03	0.24±0.01	0.54±0.08	0.41±0.05	0.56±0.04	0.23±0.01	0.73±0.02	0.55±0.03	0.56±0.05	0.46±0.02	0.52±0.08
5-甲基-2-苯基己烯-2-醛			0.30±0.01	0.23±0.05	0.25±0.02	0.36±0.04	0.25±0.02	0.25±0.03	0.26±0.03	0.38±0.03	0.53±0.07	0.54±0.07	0.55±0.06	0.56±0.05
4-甲基-2-苯基戊烯-2-醛			0.21±0.03	0.30±0.04	0.22±0.06	0.28±0.07	0.38±0.15	0.37±0.10	0.32±0.07	0.31±0.05	0.28±0.06	0.39±0.11	0.42±0.01	0.48±0.22
顺-2-壬烯醛			0.18±0.01	0.19±0.01	0.19±0.04	0.20±0.02	0.20±0.01	0.22±0.02	0.22±0.01	0.20±0.01	0.26±0.01	0.22±0.02	0.24±0.02	0.26±0.04
小计	1.40±0.08	1.32±0.07	1.2±0.04	1.73±0.13	1.61±0.09	1.77±0.13	1.39±0.06	2.02±0.2	1.99±0.14	2.08±0.14	2.07±0.11	2.22±0.12		

转下页

接上页

学名	分类	低温组			中温组					高温组				
		CK	45 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	95 °C	100 °C	105 °C	110 °C	115 °C	120 °C	
2-甲基丁醛	饱和脂肪醛	C5-C6	0.18±0.06	0.16±0.03	0.21±0.01	0.19±0.03	0.17±0.12	0.18±0.08	0.17±0.05	0.22±0.04	0.22±0.11	0.33±0.08	0.30±0.07	0.33±0.07
正己醛			0.16±0.02	0.17±0.01	0.13±0.01	0.18±0.04	0.20±0.02	0.22±0.03	0.15±0.03	0.22±0.02	0.24±0.01	0.18±0.07	0.23±0.01	0.22±0.05
小计			0.34±0.01	0.33±0.01	0.34±0.05	0.38±0.01	0.37±0.02	0.40±0.03	0.32±0.02	0.44±0.00	0.46±0.01	0.50±0.10	0.53±0.05	0.54±0.08
醛类总量			6.21	6.93	4.84	7.48	7.31	7.54	7.33	8.25	8.81	7.94	8.67	9.16
<i>β</i> -紫罗酮	萜酮	C13	1.09±0.06	1.30±0.08	1.70±0.04	1.61±0.09	1.77±0.14	1.73±0.08	1.63±0.03	1.62±0.06	1.51±0.08	1.63±0.05	1.68±0.14	1.62±0.08
<i>α</i> -紫罗酮			0.66±0.03	0.71±0.03	0.80±0.04	0.81±0.04	0.87±0.04	0.85±0.03	0.80±0.04	0.88±0.05	0.77±0.05	0.82±0.04	0.80±0.04	0.73±0.01
反-香叶基丙酮			0.91±0.04	0.91±0.10	1.18±0.03	1.15±0.08	1.28±0.12	1.20±0.06	1.02±0.03	1.11±0.05	0.99±0.04	1.01±0.02	1.01±0.05	1.00±0.08
小计			2.66±0.01	2.93±0.04	3.68±0.01	3.57±0.03	3.91±0.05	3.77±0.02	3.55±0.01	3.6±0.01	3.26±0.02	3.46±0.01	3.49±0.06	3.35±0.04
3,5-辛二烯-2-酮	不饱和脂肪酮	C7-C10	1.46±0.08	1.72±0.08	1.43±0.06	1.73±0.08	1.60±0.03	1.32±0.08	0.93±0.03	1.34±0.02	1.15±0.04	1.07±0.04	1.04±0.04	1.06±0.04
3,5-壬二烯-2-酮			0.91±0.01	0.97±0.06	0.74±0.00	1.30±0.10	1.24±0.04	1.31±0.06	0.60±0.06	1.48±0.03	1.39±0.04	1.40±0.09	1.27±0.0	1.13±0.12
<i>β</i> -吡喃酮烯			0.24±0.01	0.18±0.00	0.17±0.00	0.16±0.00	0.14±0.01	0.15±0.01	0.13±0.01	0.20±0.00	0.26±0.01	0.24±0.02	0.24±0.01	0.43±0.04
6-甲基-5-乙基-3-庚烯-2-酮			0.56±0.04	0.46±0.03	0.39±0.02	0.43±0.02	0.37±0.00	0.43±0.03	0.35±0.02	0.57±0.01	0.74±0.02	0.65±0.07	0.69±0.02	1.14±0.07
6-甲基-5-庚烯-2-酮			0.49±0.04	0.49±0.03	0.53±0.04	0.54±0.03	0.54±0.03	0.49±0.04	0.50±0.05	0.48±0.05	0.56±0.01	0.51±0.02	0.49±0.01	0.76±0.11
<i>β</i> -达马烯酮			0.29±0.02	0.33±0.01	0.27±0.07	0.36±0.03	0.38±0.03	0.41±0.03	0.41±0.01	0.37±0.01	0.36±0.02	0.36±0.03	0.36±0.01	0.41±0.05
3-壬烯-2-酮			0.21±0.01	0.23±0.01	0.20±0.01	0.25±0.03	0.26±0.00	0.27±0.02	0.19±0.02	0.26±0.01	0.28±0.01	0.25±0.02	0.26±0.02	0.29±0.02
5,6-环氧- <i>β</i> -紫罗酮			0.17±0.01	0.19±0.03	0.17±0.02	0.26±0.03	0.31±0.06	0.43±0.06	0.33±0.03	0.41±0.03	0.34±0.01	0.33±0.05	0.35±0.01	0.34±0.03
小计			4.32±0.03	4.58±0.02	3.89±0.02	5.02±0.04	4.84±0.02	4.81±0.02	4.65±0.02	5.11±0.01	5.07±0.02	4.8±0.08	4.71±0.02	5.55±0.04
2-庚酮	饱和脂肪酮	C7	0.29±0.06	0.29±0.02	0.34±0.03	0.29±0.04	0.26±0.03	0.25±0.02	0.28±0.04	0.24±0.01	0.21±0.02	0.19±0.00	0.21±0.01	0.20±0.01
酮类总量			7.27	7.80	7.91	8.88	9.01	8.83	8.49	8.95	8.55	8.45	8.41	9.11
<i>β</i> -芳樟醇	单萜醇	C10	29.5±2.32	34.80±0.54	40.71±1.71	30.66±0.16	29.22±0.81	27.88±0.91	34.89±1.00	26.21±0.59	25.13±1.67	27.28±2.76	25.67±1.27	20.98±1.02
顺-氧化芳樟醇 I			4.10±0.00	3.06±0.14	3.53±0.10	3.09±0.16	3.01±0.07	3.39±0.30	3.97±0.05	3.93±0.12	4.30±0.17	3.88±0.14	3.88±0.34	4.45±0.12
橙花醇			2.68±0.12	3.12±0.08	3.37±0.15	3.82±0.17	3.93±0.15	3.71±0.14	3.47±0.11	3.21±0.05	2.86±0.26	3.07±0.17	3.23±0.21	2.44±0.11
脱氢芳樟醇			2.26±0.12	1.75±0.07	1.51±0.03	1.82±0.23	1.93±0.21	2.83±0.32	2.14±0.06	3.63±0.13	4.42±0.16	3.92±0.24	4.32±0.54	3.35±0.20
顺-氧化芳樟醇 II			1.90±0.10	1.59±0.08	1.58±0.07	1.67±0.04	1.60±0.06	1.63±0.07	2.07±0.08	1.98±0.05	2.17±0.04	2.01±0.06	1.90±0.14	2.19±0.08
香叶醇			0.30±0.03	0.34±0.02	0.38±0.03	0.38±0.01	0.40±0.02	0.43±0.02	0.45±0.04	0.44±0.05	0.47±0.04	0.50±0.03	0.53±0.06	0.56±0.02
L-香芹醇			0.17±0.01	0.13±0.02	0.17±0.03	0.21±0.02	0.20±0.02	0.32±0.01	0.17±0.01	0.43±0.02	0.55±0.07	0.50±0.03	0.49±0.06	0.61±0.02
小计					40.92±2.55	44.78±0.7	51.25±1.48	41.65±0.67	40.29±0.35	40.20±0.84	40.26±1.01	39.83±0.57	40.02±1.62	41.15±2.68

转下页

学名	分类	低温组			中温组					高温组				
		CK	45 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	95 °C	100 °C	105 °C	110 °C	115 °C	120 °C	
橄榄醇	倍半萜醇	C15	1.17±0.04	0.78±0.05	0.95±0.05	0.95±0.04	0.96±0.10	0.77±0.07	0.60±0.00	0.64±0.05	0.66±0.03	0.64±0.01	0.60±0.01	0.60±0.02
α -雪松醇			0.19±0.02	0.19±0.01	0.20±0.02	0.20±0.02	0.22±0.02	0.23±0.04	0.39±0.01	0.20±0.01	0.21±0.03	0.20±0.03	0.23±0.03	0.25±0.07
顺-橙花叔醇			0.70±0.19	0.66±0.05	0.61±0.02	0.71±0.04	0.87±0.09	0.87±0.02	0.73±0.03	0.62±0.04	0.56±0.04	0.56±0.03	0.60±0.04	0.51±0.06
小计			2.06±0.22	1.63±0.10	1.76±0.04	1.86±0.06	2.06±0.20	1.87±0.07	1.60±0.04	1.47±0.07	1.44±0.11	1.40±0.06	1.42±0.03	1.37±0.13
2-庚醇	饱和脂肪醇	C7-C8	0.51±0.07	0.44±0.01	0.65±0.07	0.52±0.02	0.43±0.03	0.42±0.04	0.51±0.08	0.46±0.14	0.45±0.12	0.49±0.08	0.52±0.13	0.52±0.10
2-乙基-1-己醇			0.48±0.03	0.61±0.06	0.82±0.03	0.81±0.08	0.73±0.04	0.26±0.04	0.07±0.01	0.29±0.02	0.22±0.01	0.26±0.02	0.45±0.05	0.47±0.03
小计			0.99±0.03	1.05±0.08	1.47±0.03	1.33±0.00	1.16±0.05	0.68±0.08	0.58±0.00	0.75±0.02	0.67±0.03	0.75±0.04	0.97±0.06	0.99±0.10
1-辛烯-3-醇	不饱和脂肪醇	C8	0.39±0.03	0.41±0.03	0.36±0.01	0.44±0.06	0.48±0.05	0.42±0.02	0.42±0.02	0.39±0.00	0.43±0.02	0.43±0.06	0.40±0.02	0.45±0.05
苯乙醇	芳香醇	C8	0.90±0.11	0.75±0.13	1.08±0.04	1.06±0.07	0.96±0.06	0.91±0.09	1.14±0.07	0.93±0.09	1.07±0.18	0.95±0.05	0.98±0.10	1.18±0.08
醇类总量			45.1	48.41	55.51	46.35	44.94	44.22	44.35	43.65	43.61	44.75	43.75	38.56
2-正戊基咪唑	杂环化合物	C8	1.53±0.07	1.20±0.10	1.63±0.01	1.51±0.17	1.73±0.23	1.81±0.16	0.86±0.02	2.18±0.02	2.26±0.11	2.13±0.42	2.18±0.02	2.55±0.2
咪唑		C9	0.47±0.20	0.25±0.02	0.30±0.08	0.25±0.03	0.25±0.04	0.25±0.01	0.22±0.02	0.23±0.02	0.28±0.04	0.24±0.02	0.26±0.01	0.34±0.07
杂环化合物总量			2.00	1.45	1.93	1.76	1.98	2.06	2.03	2.42	2.54	2.37	2.44	2.90

表 2 主成分载荷矩阵与特征向量

Table 2 Loading matrix and eigenvectors of principal components

标准化变量	第一主成分PC1 (65.01%)		第二主成分PC2 (19.88%)	
	载荷	特征向量	载荷	特征向量
Zscore (醇类)	-0.8220	-0.3853	-0.5493	-0.4657
Zscore (醛类)	0.8751	0.4102	0.3050	0.2586
Zscore (酮类)	0.6482	0.3039	0.1674	0.1419
Zscore (酯类)	-0.2998	-0.1406	0.9227	0.7822
Zscore (芳香烃)	0.9491	0.4449	-0.2022	-0.1855
Zscore (单萜烯)	0.9390	0.4401	-0.2188	-0.1714
Zscore (杂环类)	0.9038	0.4237	-0.1691	-0.1433

注: 括号内数值代表各主成分的方差贡献率。

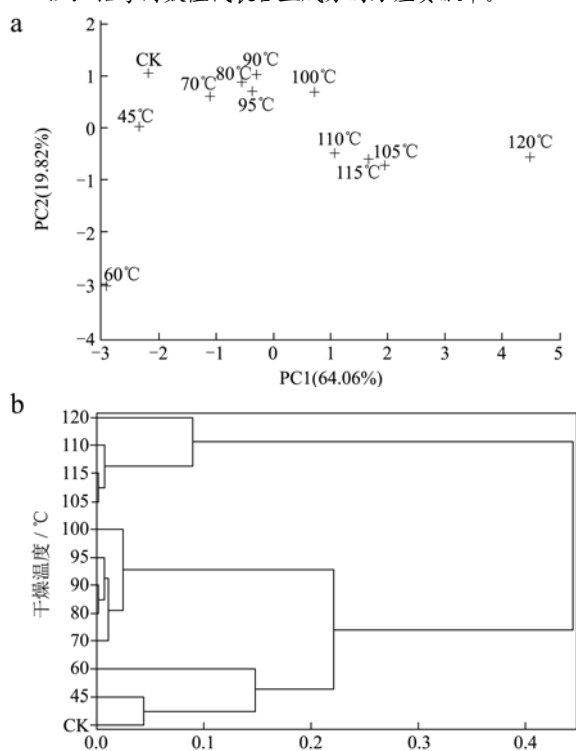


图 1 丹霞白茶挥发性成分的主成分分析图(a)和聚类图(b)

Fig.1 Principal component (a) and cluster (b) analysis of volatile flavor compounds in white tea

3 讨论

3.1 丹霞白茶中醇类、酯类相对含量随干燥温度增加, 呈降低趋势; 酮类、醛类、碳氢化合物、呋喃类相对含量呈现增加趋势, 这与钟秋生等烘焙温度对乌龙茶香气影响的研究结果部分相同, 酮类和含氮化合物的变化趋势与其研究结果不同^[3], 这可能与茶树品种和加工工艺有关。

3.2 对照和 11 个干燥温度加工的白茶挥发性成分主成分和聚类分析显示, 芳香烃、单萜烯和酯类是不同温度下丹霞白茶的表征性成分, 醛类、酮类则对白茶整体香气有加成作用, 醇类则对白茶香型有负面作用。

主成分和聚类分析结果与感官审评结果一致, 低温组香气不明显、中温组香气愉悦, 而有焦火味的高温组各自聚类一类, 60 °C、100 °C 和 120 °C 是白茶香气轮廓发生变化的临界点。酯类可能是白茶香气从不愉悦到愉悦转变的主要原因, 芳香烃和单萜烯则可能是引起茶叶焦火味或苦味的主要原因。

3.2 挥发性成分中酮基、醛基、羟基等含氧基团和含氮基团是其发香基团, 且香气的强弱与挥发性成分碳链长短有关, 不饱和键能增强香气^[10-12], 从而影响茶叶感官和饮用品质。

3.3 醇类是丹霞 2 号白茶主要挥发性成分种类, 这与前人的研究结果一致, 但不同茶树品种加工的白茶主要挥发性成分不同^[13-15]。 β -芳樟醇是仁化白茶中主要挥发性成分^[16], 本研究中 β -芳樟醇或水杨酸甲酯在不同干燥温度下发生阶段变化, 成为该温度下的丹霞 2 号主导成分。因此白茶中主导挥发性成分组成和含量不仅具有明显的品种特异性^[17], 也受到干燥方式或干燥温度的影响。C10 萜醇有花香味, 水杨酸甲酯有果香^[18]。水杨酸甲酯占酯类 95% 以上, β -芳樟醇 (C10 萜醇) 占醇类的 60% 以上, 水杨酸甲酯含量的变化可能是引起白茶香气向愉悦转变的主要原因, β -芳樟醇可能对白茶香气的转变起到负面的影响。

3.4 芳香烃和单萜烯则引起茶叶焦火味的主要挥发性成分, 芳香烃 (C10-C11) 和 C10 单萜烯是碳氢化合物中变幅最大的种类。顺- β -罗勒烯、柠檬烯 (C10 单萜烯) 和芳香烃含量随干燥温度升高表现出阶段性变化趋势, 这一结果同钟秋生等研究结果一致^[3]。单萜烯大多具有苦味, 推测 C10-C11 芳香烃和 C10 单萜烯含量增加是茶叶味苦, 焦味加重的主要原因。

3.5 醛类、酮类则对白茶整体香气有很大影响, 醛类是由油酸^[19]、亚油酸和亚麻酸^[20]等多不饱和脂肪酸降解产生的, 酮类通常由多不饱和脂肪酸受热氧化或降解, 氨基酸分解产生。多不饱和脂肪酸在干燥工序中

的降解量远超于其他加工工序^[21]。与酮类相比,醛类对白茶香气的影响要大于酮类。C7-C8 芳香醛(苯甲醛和苯乙醛)有较低阈值,具有花香、果香。随温度升高,苯甲醛和苯乙醛有小幅增加,同乌龙茶烘焙温度升高苯甲醛和苯乙醛含量升高结果一致^[3]。

4 结论

4.1 β -芳樟醇和水杨酸甲酯作为丹霞 2 号茶树香气的主要挥发性成分,不仅具有明显的品种特异性,也受到干燥温度的影响。醇类、酯类相对含量随干燥温度升高,呈降低趋势;酮类、醛类、碳氢化合物、呋喃类相对含量则呈现增加趋势。

4.2 对照和 11 个干燥温度加工的白茶挥发性成分主成分和聚类分析结果与感官审评结果一致,低温组酯类、芳香烃和单萜烯含量较低;中温组酯类含量高、芳香烃和单萜烯含量较低;而高温组则相反,高含量芳香烃和单萜烯、低含量酯类。60 °C、100 °C 和 120 °C 是白茶香气轮廓发生变化的临界点。芳香烃、单萜烯和酯类是不同温度下丹霞白茶的表征性成分。醛类、酮类则对白茶整体香气有加成作用,醛类(苯甲醛和苯乙醛)对白茶香气的正向作用要大于酮类。酯类(水杨酸甲酯)可能是白茶香气从不愉悦到愉悦转变的主要原因,C10-C11 芳香烃和 C10 单萜烯(顺- β -罗勒烯、柠檬烯)含量增加则可能引起茶叶味苦,焦味加重。醇类(β -芳樟醇)对白茶香气有负面的影响。

参考文献

- [1] 陈宗懋,杨亚军.中国茶经[M].上海:上海文化出版社,2011
CHEN Zong-mao, YANG Ya-jun. The Chinese classic of tea [M]. Shanghai: Shanghai Culture Press, 2011
- [2] 袁弟顺,杨江帆,孙云,等.不同烘干温度对茉莉花茶品质的影响[J].江西农业大学学报,2004,26(5):763-766
YUAN Di-shun, YANG Jiang-fan, SUN Yun, et al. The effects of different drying temperature on the quality of jasmine tea [J]. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 2004, 26(5): 763-766
- [3] 钟秋生,林郑和,陈常颂,等.烘焙温度对九龙袍品种乌龙茶生化品质的影响[J].茶叶科学,2014,1:9-20
ZHONG Qiu-sheng, LIN Zheng-he, CHEN Chang-song, et al. Effects of baking temperature on quality and chemical components of Jiulongpao oolong tea [J]. Journal of Tea Science, 2014, 34(1): 9-20
- [4] 刘素强,杨娟,袁林颖,等.烘焙提香条件对红茶感官品质及主要生化成分的影响[J].食品安全质量检测学报,2015,4:1301-1306
LIU Su-qiang, YANG Juan, YUAN Lin-ying, et al. Effect of baking and aroma-improving conditions on the black tea sensory quality and major biochemical components [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2015, 4: 1301-1306
- [5] 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 Liang-sui, 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
- [6] 张雪波,肖世青,杜先锋,等.基于主成分分析法的安溪铁观音香气质量评价模型的构建[J].食品科学,2012,33(22):225-230
ZHANG Xue-bo, XIAO Shi-qing, DU Xian-feng, et al. Modeling for aroma quality evaluation of Anxi tieguanyin tea based on principal component analysis [J]. Food Science, 2012, 33(22): 225-230
- [7] 周天山,米晓玲,余有本,等.兰香型茶叶香气组分主成分分析[J].西北林学院学报,2016,31(1):254-259
ZHOU Tian-shan, MI Xiao-ling, YU You-ben, et al. Principal component analysis of aroma components in tea with orchid-like aroma [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2016, 31(1): 254-259
- [8] 王秋霜,陈栋,许勇泉,等.广东仁化白毛红茶香气组成的比较研究[J].食品工业科技,2012,33(14):116-119
WANG Qiu-shuang, CHEN Dong, XU Yong-quan, et al. Research and comparison of the aroma components in Guangdong Renhua baimao black tea [J]. Science & Technology of Food Industry, 2012, 33(14): 116-119
- [9] 卓敏,乔小燕,吴华玲,等.丹霞白茶加工关键技术参数研究[J].广东农业科学,2013,40(1):7-10
ZHUO Min, QIAO Xiao-yan, WU Hua-ling, et al. Research on the key technology parameters during processing of Danxia white tea [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2013, 40(1): 7-10
- [10] 孙宝国.食用香料手册[M].北京:中国石化出版社,2004
SUN Bao-guo. Food Flavors Handbook [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2004
- [11] 王飞生,叶荣飞.分子结构对香味影响的研究[J].中国调味品,2009,34(4):39-42
WANG Fei-sheng, YE Rong-fei. Effect of molecular structure on the fragrance [J]. China Condiment, 2009, 34(4): 39-42
- [12] Feng T, Zhuang H, Ye R, et al. Analysis of volatile compounds of mesona blumes, gum/rice extrudates via

- GC-MS and electronic nose [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2011, 160(1): 964-973
- [13] 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 Liang-sui, 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
- [14] 陈熠敏,何洪,王远兴.靖安白茶与安吉白茶特征香气成分的比较[J].*南昌大学学报(理科版)*,2015,39(6):573-578
CHEN Yi-min, HE Hong, WANG Yuan-xing. Comparisons of characteristic aroma components of Jing'an white tea and Anji white tea [J]. *Journal of Nanchang University*, 2015, 39(6): 573-578
- [15] 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 Jing-ming, ZHANG Zheng-zhu, 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
- [16] 戴素贤.仁化白毛茶与从化白毛茶香气特征研究[J].*广东茶业*,1999,1:36-39
DAI Su-xian. Research on fragrance characteristics between Renhua baimao tea and Conghua baimao tea [J]. *Guangdong Tea*, 1999, 1: 36-39
- [17] 康受婷.不同茶树品种、生产季节和加工方法对茶叶挥发性化合物的影响[D].杭州:浙江大学,2016
KANG Shou-ling. Effects of tea cultivar, growing season and processing method on volatiles of tea leaves [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016
- [18] 尹显洪.醇类香料的合成及其结构与香气特征的关系[J].*广西民族大学学报(自然科学版)*,1996,1:74-78
YIN Xian-hong. Synthesis of alcohol perfumery and the relation between fragrance characteristics and their structure [J]. *Journal of Guangxi University for Nationalities (Natural Science Edition)*, 1996, 1: 74-78
- [19] Horita H, Owuor Po. Comparison and characterization of volatile components of kenyan clonal teas and various black teas from other producing areas of the world [J]. *Bulletin of the National Research Institute of Vegetables, Ornamental Plants and Tea IB*, 1987
- [20] Ganeshan V, Ramasamy V. Pacha taint in tea [J]. *Planters Chronicle*, 1996, 91-95
- [21] Ravichandran R, Parthiban R. Lipid occurrence, distribution and degradation to flavour volatiles during tea processing [J]. *Food Chemistry*, 2000, 68(1): 7-13