

# 电磁滚筒变温/热风耦合干燥技术 对绿茶栗香形成的影响

陈佳瑜<sup>1,2</sup>, 张铭铭<sup>3</sup>, 江用文<sup>1</sup>, 杨艳芹<sup>1</sup>, 袁海波<sup>1</sup>, 刘政权<sup>2</sup>

(1. 中国农业科学院茶叶研究所, 农业部茶树生物学与资源利用重点实验室, 浙江杭州 310008)

(2. 安徽农业大学茶树生物学与资源利用国家重点实验室, 安徽合肥 230036)

(3. 中华全国供销合作总社杭州茶叶研究院, 浙江省茶资源跨界应用技术重点实验室, 浙江杭州 310016)

**摘要:** 为探明电磁滚筒变温/热风耦合干燥技术对绿茶栗香形成的影响, 本研究考察了不同的滚筒变温组合、干燥时长、是否耦合热风这些关键工艺参数对绿茶栗香形成的影响, 利用红外辅助顶空固相微萃取 (IRAE-HS-SPME) 结合气相色谱-质谱技术 (GC-MS) 对香气组分进行定性定量分析, 采用多元统计分析手段进一步筛选栗香关键差异性化合物。结果表明, 以单芽嫩度为制备原料, 当电磁滚筒变温组合为 180 °C/170 °C/160 °C, 耦合 110 °C 热风干燥 6 min 时制得的绿茶栗香品质最佳。此外, 通过偏最小二乘法-判别分析 (PLS-DA) 建立了栗香绿茶的有效判别模型 ( $R^2Y=0.997$ ,  $Q^2=0.774$ ); 基于  $VIP>1$  和  $p\leq 0.05$ , 筛选出 27 种关键差异性化合物; 进一步采用层次聚类分析 (HCA) 确定其在栗香和非栗香茶样中的分布规律, 发现 27 种香气物质在栗香绿茶中的含量普遍高于非栗香绿茶。另外, 原料嫩度也会影响绿茶栗香的效果, 单芽比一芽一叶制得的绿茶栗香品质更好。综合来看, 电磁滚筒变温/热风耦合干燥技术作为一种有前景的加工技术, 为栗香绿茶的加工提供一定的理论参考和技术支撑。

**关键词:** 电磁滚筒变温/热风耦合; 绿茶; 栗香; 多元统计分析; 关键差异性化合物

文章编号: 1673-9078(2021)02-191-204

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.2.0745

## Effect of Electromagnetic Cylinder Variable Temperature Coupling to Hot Air Drying Technology on the Formation of Chestnut-like Aroma Green Tea

CHEN Jia-yu<sup>1,2</sup>, ZHANG Ming-ming<sup>3</sup>, JIANG Yong-wen<sup>1</sup>, YANG Yan-qin<sup>1</sup>, YUAN Hai-bo<sup>1</sup>, LIU Zheng-quan<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Tea Biology and Resource Utilization, Ministry of Agriculture, Tea Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China) (2. State Key Laboratory of Tea Plant Biology and Utilization, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China) (3. Hangzhou Tea Research Institute, China Coop, Zhejiang Key Laboratory of Transboundary Applied Technology for Tea Resources, Hangzhou 310016, China)

**Abstract:** In order to investigate the effect of electromagnetic cylinder variable temperature coupling hot air drying technology on the formation of chestnut-like aroma in green tea, the effects of different combinations of drum variable temperature, drying time, and coupling to hot air were investigated. The qualitative and quantitative analyses of aroma components were implemented by using

引文格式:

陈佳瑜, 张铭铭, 江用文, 等. 电磁滚筒变温/热风耦合干燥技术对绿茶栗香形成的影响[J]. 现代食品科技, 2020, 37(2): 191-204

CHEN Jia-yu, ZHANG Ming-ming, JIANG Yong-wen, et al. Effect of electromagnetic cylinder variable temperature coupling to hot air drying technology on the formation of chestnut-like aroma green tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 37(2): 191-204

收稿日期: 2020-08-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31972465; 31902083); 中国农业科学院创新工程 (CAAS-ASTIP-TRICAAS); 浙江省自然科学基金项目 (LQ18C160006)

作者简介: 陈佳瑜 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 茶叶加工工程与品控; 共同第一作者: 张铭铭 (1994-), 女, 硕士, 实习研究员, 研究方向: 茶叶加工工程与品控

通讯作者: 杨艳芹 (1988-), 女, 博士, 工程师, 研究方向: 茶叶品质化学; 袁海波 (1978-), 男, 硕士, 副研究员, 研究方向: 茶叶加工工程

infrared-assisted extraction coupled to headspace solid-phase microextraction (IRAE-HS-SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and the key compounds for chestnut-like fragrance were further screened by multivariate statistical analysis. The results showed that the best quality of chestnut-like aroma was obtained when the drying temperature of the electromagnetic drum was 180 °C/170 °C/160 °C, coupling to hot air at 110 °C maintaining for 6 min. In addition, an effective discriminant model of green tea with chestnut-like aroma was established by partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA) ( $R^2Y=0.997$ ,  $Q^2=0.774$ ). Based on  $VIP>1$  and  $p\leq 0.05$ , 27 key differential compounds were screened out. Their distribution was further determined using hierarchical cluster analysis (HCA), and it was found that the contents of 27 volatiles were generally higher in chestnut-like aroma green teas than non-chestnut-like aroma green teas. In addition, the quality of chestnut-like aroma in green teas was influenced by the tenderness of the raw materials, too. Better quality of chestnut-like fragrance was obtained using green tea with a single bud than that with a bud and one leaf. In general, as a promising processing technology, the electromagnetic cylinder variable temperature coupling to hot air drying technology provides theoretical reference and technical support for the processing of chestnut-like green tea.

**Key words:** electromagnetic cylinder variable temperature coupling to hot air drying technology; green tea; chestnut-like aroma; multivariate statistical analysis; key differential compounds

茶叶香气不仅是吸引消费者的关键因素,也是评价其品质优劣的重要指标,国家标准中规定香气品质得分占总体品质得分 25%的权重。常见的绿茶香型主要有嫩香、清香、花香、毫香和栗香等。其中,栗香是国内名优绿茶的典型香型,根据其香型表现、香气强度等感官表征上的差异,栗香还可进一步细分为嫩栗香、板栗香和熟栗香<sup>[1]</sup>。

干燥作为茶叶加工中一道重要工序,不仅可以降低茶叶含水率,有利于贮藏保存,且适宜的干燥方式有助于茶叶香气、色泽等品质的提升<sup>[2]</sup>。国内具有栗香特征的绿茶,如河南信阳毛尖、浙江西湖龙井、山东日照绿茶、湖南保靖黄金茶等,干燥方式多为传统的烘干、炒干或烘炒结合。袁林颖等<sup>[3]</sup>对比了微波和传统热风两种干燥条件下加工的条形绿茶的品质,结果表明微波干燥的茶样呈现清香,而传统热风干燥的茶样表现为栗香型。张铭铭等<sup>[4]</sup>比较了六种干燥方式对绿茶栗香品质的影响,发现以对流和传导为热传途径的干燥方式,即箱式热风和滚筒辉干条件下更易产生栗香。电磁滚筒变温/热风耦合干燥技术作为一种较为新颖的干燥方式,利用磁场感应涡流原理从而使筒体自行高速发热,整个滚筒划分成 3 个温度区段,每一段配置不同功率的电磁加热器,可实现独立调控。相比于传统电加热滚筒干燥,电磁滚筒干燥具有升温快、热效率高、能耗低等优点<sup>[5,6]</sup>。国外已有不少变温干燥方式对甜菜<sup>[7]</sup>、番石榴<sup>[8]</sup>、稻谷<sup>[9]</sup>、土豆<sup>[10]</sup>等农产品的研究报道,但国内对其研究较少,尤其是变温干燥在茶叶加工领域几乎为空白。

基于此,本研究采用电磁滚筒变温/热风耦合干燥技术探讨了不同的滚筒变温组合方式、干燥时长、是否耦合热风等关键工艺参数对绿茶栗香的形成影

响,进一步地,探究该干燥工艺下原料嫩度对绿茶栗香形成的具体影响。本研究采用新颖的红外辅助顶空固相微萃取 (IRAE-HS-SPME) 结合气相色谱-质谱技术 (GC-MS) 技术对绿茶香气组分进行定性定量分析<sup>[11]</sup>,利用偏最小二乘法-判别分析 (PLS-DA) 对栗香香型进行判别区分,综合变量投影重要性分析 (VIP) 和显著性检验 ( $p\leq 0.05$ ) 筛选差异性香气化合物,继而利用层次聚类分析 (HCA) 探明栗香关键香气成分的分布规律。研究结果为栗香绿茶的定向加工提供一定的理论参考和技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

茶青采自浙江省余姚市 (2019 年 9 月下旬),茶树品种为福鼎大白,采摘嫩度为单芽和一芽一叶两种。

### 1.2 仪器与设备

杀青机: 80-B 型电磁杀青机,余姚市姚江源茶叶茶机有限公司;揉捻机: 6CR-55 型茶叶揉捻机,浙江上洋机械有限公司;干燥机: CS-90XZ 型烘焙机,泉州长盛茶叶机械有限公司; 80-B 型电磁滚烘机,余姚市姚江源茶叶茶机有限公司。

癸酸乙酯,梯希爱化成工业发展有限公司;正构烷烃,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;蒸馏水,杭州娃哈哈集团有限公司; 20 mL 顶空瓶,美国 Agilent 公司;密封帽,美国 Agilent 公司;手动 SPME 手柄,美国 Supelco 公司; DVB/CAR/PDMS 萃取头,美国 Supelco 公司; 7890B-7000C 气质联用仪,美国

Agilent 公司; 电子天平 (精确至 0.001 g), 北京赛多利斯科学仪器有限公司; 红外灯, 浙江海宁市奇异照明电器有限公司; 北京四环 LGJ-50C 型冷冻干燥机, 广州市深华生物技术有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品加工

经过预实验获得的绿茶样本, 加工步骤如下: 鲜叶摊放 (含水量约 70%) → 260 °C 电磁滚筒杀青 75 s (投叶量 150 kg/h, 含水量约 47%) → 摊晾 1 h (含水量约 43%) → 揉捻 30 min (30~35 kg/桶投叶量, 含水量约 45%) → 110 °C 毛火烘 20 min (烘焙机无投叶量, 只能以摊叶面积描述: 参考值 6.5 m<sup>2</sup>, 含水率

约 20%) → 电磁滚筒变温干燥处理 (投叶量为 100 kg/h, 保持滚筒转速 18 r/min、抽湿量 35 Hz、风机转速 1000 r/min, 其他干燥参数见表 1)。考虑到设备机械性能, 电磁滚筒变温加热若前、中、后段温差过大, 热胀冷缩下易导致滚筒变形, 为了提高温控均匀性和设备使用寿命, 本实验设置变温组合的温差为 10 °C, 在此工艺参数下重复两次得到较为一致的茶样; 实验所用电磁滚筒加热装置由三组功率不同的电磁加热器和软启动开关等装置构成, 通过温控仪表反馈调节电磁加热器的开关, 从而实现温度的恒定和精准控制。最终干燥后的干茶水分参考 GB/T 8304-2013 的检测方法, 7 组茶样的含水量均符合国家标准的要求 (GB/T 14456.1-2017)。

表 1 不同干燥工艺参数

Table 1 The parameters of different drying processing

组号	滚筒温度 (前/中/后段) / °C	原料嫩度	有/无热风 / °C	时间/min	干茶含水量/%
#1	160 / 150 / 140	单芽	有, 温度为 110	6	5.98
#2	180 / 170 / 160	单芽	有, 温度为 110	6	5.38
#3	200 / 190 / 180	单芽	有, 温度为 110	3	5.40
#4	180 / 170 / 160	单芽	无	6	6.80
#5	200 / 190 / 180	单芽	无	3	6.15
#6	180 / 170 / 160	一芽一叶	有, 温度为 110	6	5.60
#7	200 / 190 / 180	一芽一叶	有, 温度为 110	3	5.95

#### 1.3.2 感官审评

感官审评标准依照 GB/T 23776-2018, 由多位茶叶审评专家对不同干燥处理后的成品茶样进行审评。具体方法为: 取 3 g 茶叶倒入审评杯内, 沸水装满杯口 (150 mL), 加盖浸泡 4 min, 而后将茶汤沥至审评碗。分别对茶叶外形和内质 (汤色、香气、滋味、叶底) 进行打分 (总分=外形×25%+汤色×10%+香气×25%+滋味×30%+叶底×10%), 重点审评茶叶的香气品质, 通过热、温、冷嗅三个环节, 判断香气类型及强度, 反复确认后做出相应评语。

#### 1.3.3 IRAE-HS-SPME 技术

称取 0.5 g 茶叶 (精确至 0.001 g) 于 20 mL 的顶空瓶中, 加入内标 (20 mg/L 的癸酸乙酯 2 μL)、沸蒸馏水 (2 mL) 后立即拧紧顶空瓶盖, 将 DVB/CAR/PDMS 萃取头手动刺穿瓶盖隔膜, 置于 100 W 的红外装置下照射 30 min。取出后, 将萃取头插入 GC-MS 进样口, 于 250 °C 下解吸 4 min, 每个样品重复 3 次。

#### 1.3.4 GC-MS 检测

GC 条件: 色谱柱为 HP-5ms Ultra Inert 毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 载气 (He) 流速为 1 mL/min; 不分流进样; 进样口温度 250 °C; 程序升温: 初始柱温为 50 °C, 保持 5 min, 以 4 °C/min 升

至 150 °C, 保持 2 min, 再以 10 °C/min 升至 270 °C, 保持 6 min。

MS 条件: 电子电离源; 电子能量 70 eV; 离子源温度 230 °C; 传输线温度 270 °C; 质量扫描范围 35~400 amu。

### 1.4 数据处理

#### 1.4.1 香气成分的定性定量

GC-MS 收集的数据通过安捷伦未知物分析软件处理, 经 NIST11 标准谱库检索进行比对, 以相似度大于 80% 的原则筛选化合物。同时根据正构烷烃 C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 在 GC-MS 下的线性公式计算各香气化合物的保留指数, 并与文献中的数值比对, 以 RI 相差 30 以内为标准再次筛选化合物。

采用内标法计算各个化合物的质量浓度, 计算公式如下:

$$C_i = \frac{C_{is} \times A_i}{A_{is}}$$

式中 C<sub>i</sub> 为任一组分的质量浓度, μg/L; C<sub>is</sub> 为内标的质量浓度, μg/L; A<sub>i</sub> 为任一组分的色谱峰面积; A<sub>is</sub> 为内标的色谱峰面积。

#### 1.4.2 数据统计分析

PLS-DA 分析采用 SIMCA-P 11.0 软件完成; HCA 分析采用 MeV 4.9.0 软件完成; 显著性分析采用 SPSS 23.0 软件完成。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同干燥工艺参数和原料嫩度对绿茶栗香感官品质的影响

表 2 茶样的感官审评结果

Table 2 The results of sensory evaluation of tea samples

组号	香型评语	香气得分	品质总分
#1	尚高	82.00±2.00	85.2±0.57
#2	栗香显、持久	93.67±0.58	91.3±0.55
#3	栗香显、带火功	92.00±0.00	90.75±0.10
#4	稍清香	88.00±2.00	89.67±0.78
#5	清香带毫香、稍有栗香	90.67±1.16	90.32±0.69
#6	栗香带毫香	88.67±1.16	86.95±0.88
#7	栗香	88.34±1.53	87.84±0.29

本研究通过设置不同的滚筒变温组合方式、干燥时间、是否耦合热风等关键工艺参数对茶样进行不同的干燥处理, 并对同一干燥工艺参数下不同原料嫩度所制茶样进行比较, 其感官审评结果见表 2。从香型评语和香气得分来看: 滚筒变温组合(前/中/后段)为 180 °C/170 °C/160 °C, 联合 110 °C 热风干燥 6 min 下的绿茶栗香表现明显、持久度高, 并且综合品质最好(#2), 若去掉热风条件, 则制得的茶样香型更倾向于清香型(#4); 滚筒变温组合为 160 °C/150 °C/140 °C, 同样联合 110 °C 热风干燥 6 min 所制绿茶的香型并无栗香显现(#1); 滚筒变温组合为 200 °C/190 °C/180 °C 时, 即使缩短一半的干燥时间, 栗香中也会带有火功(#3), 而若干燥时不辅以热风, 则会导致栗香不纯, 带有清香和毫香(#5)。究其原因可能有: (1) 热风能改善筒壁和滚筒中央热量分布不均的缺点, 使茶叶在干燥过程中受热更均匀, 得到的同一批茶叶品质更稳定; (2) 热风同时加快了空气流通, 促进了香气的转化和形成。综上可知, 电磁滚筒变温耦合热风的干燥方式比单纯电磁滚筒变温干燥所制得茶样的栗香明显, 说明电磁滚筒变温—热风耦合的干燥工艺有利于绿茶栗香形成。

同一干燥工艺参数下, 以一芽一叶原料嫩度制得的茶样栗香效果不及单芽(#2 VS #6, #3 VS #7), 伴

随原料嫩度的下降, 适当提高滚筒温度更有利于形成绿茶栗香和提高茶叶综合感官品质(#6 VS #7)。原料嫩度会影响茶叶香型表现, 针对同一加工目的, 不同嫩度的原料对工艺参数的要求也不同。

高温足火对于加工绿茶具有显著提香的效果<sup>[12,13]</sup>, 但恒定高温的干燥条件非最优选择。根据茶叶干燥特性曲线, 干燥后期含水率在 20% 以下时, 茶叶失水速度呈下降趋势<sup>[14]</sup>, 茶叶干燥效率伴随时间的推移而降低。此时, 若足火温度过高或时间过久, 易产生高火气、焦气等不良气味<sup>[15]</sup>。除茶叶以外的其他农产品干燥也存在类似的问题, 恒温干燥导致产品品质低下且能耗大。变温干燥是解决这一问题的有效办法。王岩等<sup>[16]</sup>对比了恒温与分段变温两种滚筒干燥方式对烤烟叶丝干燥效率与香味品质的影响, 结果表明采用前段高温后端低温的变温滚筒干燥能有效缩短干燥时间, 提高香味物质总量和其他内含物质。侯伟华<sup>[17]</sup>在研究了茶叶烘干机优化的变温干燥工艺后, 认为变温干燥存在节能潜力, 且能防止干燥过度, 对茶叶品质改善有积极作用。

本研究对电磁滚筒变温干燥方式做了试探性研究, 对比了其耦合热风干燥后对绿茶栗香的影响。取茶树单芽为原料加工绿茶, 当滚筒变温组合为 180 °C/170 °C/160 °C, 辅以 110 °C 热风温度干燥 6 min 时栗香品质、综合品质均较好。研究结果为变温干燥对形成绿茶栗香的影响提供了一定的理论参考和技术支撑。

### 2.2 不同干燥工艺参数对绿茶栗香香气组分的影响

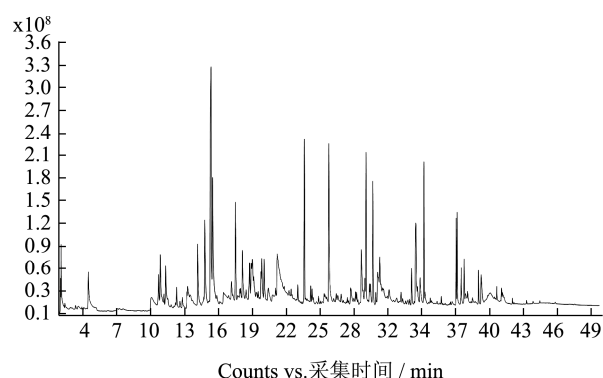


图 1 代表性茶样的总离子流图(#2)

Fig.1 The total ion chromatogram of representative tea sample (#2)

表3 茶样中各香气化合物

Table 3 The aroma compounds of tea samples

化合物类别	化合物名称	RT/min	RI 值		含量/( $\mu\text{g/L}$ )						
			计算值	参考值	1	2	3	4	5	6	7
酯类	(Z)-2-甲基丙酸-3-己烯酯	18.73	1206		0.09 $\pm$ 0.15	5.04 $\pm$ 2.87	3.98 $\pm$ 1.02	3.12 $\pm$ 0.65	3.75 $\pm$ 1.67	0.00 $\pm$ 0.00	0.05 $\pm$ 0.09
	水杨酸甲酯	18.99	1213	1195	19.15 $\pm$ 6.90	19.67 $\pm$ 6.61	15.80 $\pm$ 1.10	13.18 $\pm$ 4.48	13.42 $\pm$ 2.40	15.94 $\pm$ 4.62	13.00 $\pm$ 2.25
	正戊酸-(Z)-3-己烯酯	20.44	1254	1236	0.27 $\pm$ 0.23	2.23 $\pm$ 1.00	1.70 $\pm$ 0.07	1.60 $\pm$ 0.42	1.33 $\pm$ 0.17	0.18 $\pm$ 0.21	0.10 $\pm$ 0.01
	2-乙基丁酸苯乙基酯	21.37	1280		0.43 $\pm$ 0.21	1.30 $\pm$ 0.51	1.00 $\pm$ 0.02	0.79 $\pm$ 0.11	0.75 $\pm$ 0.02	0.40 $\pm$ 0.17	0.29 $\pm$ 0.08
	香叶酸甲酯	23.63	1344	1321	0.15 $\pm$ 0.04	0.42 $\pm$ 0.19	0.22 $\pm$ 0.04	0.41 $\pm$ 0.06	0.41 $\pm$ 0.07	0.13 $\pm$ 0.12	0.10 $\pm$ 0.05
	(Z)-己酸-3-己烯酯	25.46	1395	1389	0.92 $\pm$ 1.11	26.09 $\pm$ 8.05	22.31 $\pm$ 5.15	23.08 $\pm$ 6.04	22.50 $\pm$ 4.22	1.04 $\pm$ 0.28	0.99 $\pm$ 0.31
	乙酸己酯	25.90	1407	1385	0.89 $\pm$ 0.03	0.15 $\pm$ 0.07	0.11 $\pm$ 0.02	0.12 $\pm$ 0.04	0.11 $\pm$ 0.04	0.91 $\pm$ 0.02	0.93 $\pm$ 0.01
	苯甲酸异戊酯	27.17	1443	1430	0.05 $\pm$ 0.05	0.33 $\pm$ 0.10	0.36 $\pm$ 0.05	0.15 $\pm$ 0.26	0.19 $\pm$ 0.17	0.06 $\pm$ 0.05	0.06 $\pm$ 0.06
	丁酸苯乙酯	27.58	1455	1440	0.08 $\pm$ 0.07	2.00 $\pm$ 1.06	1.07 $\pm$ 0.35	1.61 $\pm$ 0.68	1.46 $\pm$ 0.19	0.04 $\pm$ 0.06	0.02 $\pm$ 0.03
	顺式-3-己烯醇苯甲酸酯	31.62	1569	1570	0.44 $\pm$ 0.70	4.28 $\pm$ 1.08	4.33 $\pm$ 1.22	4.09 $\pm$ 1.55	3.34 $\pm$ 0.63	0.10 $\pm$ 0.12	0.17 $\pm$ 0.11
	(Z)-辛酸-3-己烯酯	31.59	1568		0.10 $\pm$ 0.09	0.96 $\pm$ 0.50	0.46 $\pm$ 0.29	0.26 $\pm$ 0.05	0.67 $\pm$ 0.50	0.08 $\pm$ 0.12	0.09 $\pm$ 0.07
	苯甲酸乙酯	31.84	1575	1576	0.12 $\pm$ 0.13	1.01 $\pm$ 1.08	1.04 $\pm$ 0.14	1.21 $\pm$ 0.70	0.98 $\pm$ 0.69	0.14 $\pm$ 0.04	0.12 $\pm$ 0.07
	苯甲酸 2-乙基己酯	35.37	1622		0.07 $\pm$ 0.05	0.12 $\pm$ 0.02	0.12 $\pm$ 0.02	0.09 $\pm$ 0.02	0.05 $\pm$ 0.03	0.02 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.02
	邻苯二甲酸 4-庚基异丁酯	37.98	1881		11.82 $\pm$ 7.77	11.89 $\pm$ 4.21	7.90 $\pm$ 7.52	4.86 $\pm$ 0.98	2.65 $\pm$ 1.99	7.13 $\pm$ 1.53	9.24 $\pm$ 1.46
	棕榈酸甲酯	38.59	1941	1927	1.47 $\pm$ 1.10	2.71 $\pm$ 0.63	1.88 $\pm$ 0.52	2.19 $\pm$ 0.93	1.91 $\pm$ 0.44	0.75 $\pm$ 0.10	0.76 $\pm$ 0.21
	棕榈酸乙酯	39.37	2018	1994	3.89 $\pm$ 1.59	4.10 $\pm$ 1.08	4.65 $\pm$ 0.64	4.72 $\pm$ 0.77	3.71 $\pm$ 0.06	3.11 $\pm$ 0.70	3.06 $\pm$ 0.43
	9,15-十八碳二烯酸甲酯	40.54	2134		1.26 $\pm$ 2.11	0.28 $\pm$ 0.12	0.17 $\pm$ 0.06	0.21 $\pm$ 0.12	0.15 $\pm$ 0.04	0.04 $\pm$ 0.01	0.03 $\pm$ 0.02
	13-十八烯酸甲酯	40.57	2137		0.03 $\pm$ 0.03	0.05 $\pm$ 0.05	0.02 $\pm$ 0.02	0.03 $\pm$ 0.02	0.02 $\pm$ 0.02	0.00 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.02
	亚油酸乙酯	41.16	2195	2193	0.45 $\pm$ 0.45	0.43 $\pm$ 0.37	0.37 $\pm$ 0.32	0.38 $\pm$ 0.34	0.13 $\pm$ 0.22	0.22 $\pm$ 0.18	0.20 $\pm$ 0.05
	己二酸二(2-乙基己基)酯	43.29	2406	2398	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.01	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
邻苯二甲酸二(2-丙基戊基)酯	44.36	2512	2527	0.00 $\pm$ 0.00	0.01 $\pm$ 0.01	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.01	
醇类	芳樟醇	15.45	1113	1102	20.84 $\pm$ 5.44	28.62 $\pm$ 5.64	27.33 $\pm$ 1.04	25.72 $\pm$ 3.95	22.89 $\pm$ 3.04	19.65 $\pm$ 5.59	17.25 $\pm$ 3.14
	脱氢芳樟醇	15.61	1118	1103	13.89 $\pm$ 2.99	40.86 $\pm$ 20.22	40.77 $\pm$ 6.75	23.06 $\pm$ 7.43	26.31 $\pm$ 5.21	15.89 $\pm$ 3.65	16.92 $\pm$ 6.48
	香叶醇	21.29	1278	1257	23.04 $\pm$ 11.19	20.20 $\pm$ 4.19	17.55 $\pm$ 4.28	16.38 $\pm$ 5.01	15.49 $\pm$ 3.08	19.71 $\pm$ 3.85	13.99 $\pm$ 4.46
	反式-橙花叔醇	31.17	1556	1554	1.21 $\pm$ 0.79	4.36 $\pm$ 1.62	3.40 $\pm$ 0.39	3.59 $\pm$ 1.60	2.49 $\pm$ 0.28	0.70 $\pm$ 0.23	0.70 $\pm$ 0.27
	橙花醇	20.45	1254	1228	1.73 $\pm$ 0.79	2.11 $\pm$ 0.76	1.93 $\pm$ 0.18	1.76 $\pm$ 0.96	1.29 $\pm$ 0.17	2.41 $\pm$ 1.37	2.20 $\pm$ 1.14
	(Z)-3-己烯-1-醇	5.40	830	843	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00
	正己醇	6.28	855	866	0.02 $\pm$ 0.02	0.02 $\pm$ 0.02	0.02 $\pm$ 0.02	0.01 $\pm$ 0.01	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00	0.00 $\pm$ 0.00

转下页

接上页

	4-甲基-1-己醇	10.74	981		0.46±0.09	0.36±0.34	0.47±0.04	0.18±0.31	0.34±0.32	0.46±0.24	0.59±0.06
	蘑菇醇	10.81	983	976	0.28±0.09	0.26±0.14	0.45±0.10	0.27±0.20	0.41±0.12	0.28±0.19	0.26±0.10
	苯甲醇	13.05	1046	1038	0.03±0.03	0.20±0.20	0.05±0.09	0.04±0.07	0.00±0.00	0.01±0.02	0.04±0.01
	正辛醇	14.60	1089	1069	0.28±0.04	0.32±0.11	0.31±0.08	0.28±0.06	0.29±0.07	0.18±0.18	0.26±0.05
	苯乙醇	16.54	1144	1136	1.81±2.82	0.61±0.66	0.78±0.19	0.00±0.00	0.12±0.21	8.48±7.41	0.10±0.17
	十四醇	32.13	1583		0.14±0.08	0.33±0.07	0.41±0.03	0.44±0.23	0.31±0.05	0.03±0.03	0.09±0.05
	(+)-雪松醇	32.42	1591	1598	0.35±0.15	0.01±0.01	0.18±0.14	0.28±0.02	0.01±0.01	0.21±0.03	0.27±0.04
	库贝醇	33.22	1614	1624	2.92±1.50	9.83±2.67	10.20±0.93	8.68±3.31	7.12±1.13	1.50±0.48	2.09±0.62
	异植醇	38.83	1965	1949	1.65±1.82	1.36±0.30	1.07±0.44	1.53±0.66	0.65±0.56	0.55±0.51	0.52±0.25
	植物醇	40.39	2119	2122	4.11±5.86	1.50±0.85	1.28±1.30	2.41±1.39	0.73±0.80	0.02±0.00	0.02±0.01
	2-乙基呋喃	2.20	740		0.09±0.04	0.02±0.03	0.01±0.01	0.24±0.10	0.13±0.20	0.15±0.05	0.08±0.11
	3-(1-甲基乙基)-氧杂环丁烷	3.11	766		0.14±0.02	0.07±0.05	0.06±0.02	0.02±0.03	0.03±0.03	0.09±0.03	0.08±0.07
	2-甲基戊酸酐	10.83	983		1.48±0.46	2.64±0.82	2.09±0.10	1.85±0.37	1.79±0.25	1.04±0.88	2.09±0.53
	2-戊基呋喃	10.99	988	989	3.41±1.15	7.39±1.55	4.91±0.34	4.94±0.74	4.72±0.80	2.71±0.81	3.20±0.87
	茶吡咯	13.83	1068		0.17±0.18	0.41±0.39	0.34±0.32	0.00±0.00	0.00±0.00	0.16±0.27	0.05±0.08
	1-(2-甲基-1-环戊烯-1-乙酰基)-嘧啶	15.61	1118		1.52±0.45	4.85±2.05	4.64±0.59	2.88±0.89	3.33±0.62	1.72±0.62	1.77±0.39
杂环类	2-乙酰基-5-甲基呋喃	15.61	1118		0.19±0.04	0.64±0.34	0.63±0.26	0.37±0.21	0.35±0.14	0.23±0.10	0.25±0.14
	3,6-二氢-4-甲基-2-(2-甲基-1-丙烯基)-二氢吡咯	17.53	1172	1151	0.14±0.12	0.65±0.47	0.37±0.09	0.35±0.22	0.24±0.04	0.06±0.08	0.06±0.09
	2,2,6-三甲基-6-乙基四氢-2H-呋喃-3-醇	18.06	1187	1178	0.74±0.22	2.23±1.89	1.45±0.49	1.73±1.33	1.17±0.31	0.72±0.23	0.66±0.10
	氨基四氢唑	20.51	1256		0.25±0.21	1.06±0.31	0.97±0.06	1.08±0.11	1.04±0.23	0.13±0.08	0.13±0.07
	3-甲基苯并噻吩	21.73	1290		0.18±0.25	1.01±0.51	0.30±0.43	0.76±0.36	0.61±0.04	0.21±0.20	0.07±0.09
	2,2',3',5-四氢化-2,3'-呋喃	25.55	1398		0.86±0.60	0.51±0.25	0.39±0.10	0.41±0.13	0.38±0.09	0.83±0.21	0.25±0.24
	3,7-二甲基-2,3,3a,4,5,6-六氢化-1-苯并呋喃	27.80	1461		0.11±0.05	0.22±0.05	0.19±0.04	0.18±0.06	0.19±0.01	0.08±0.02	0.07±0.06
	5,6,7,7a-四氢-4,4,7a-三甲基-2(4H)-苯并呋喃	30.29	1531	1539	0.04±0.05	0.00±0.00	0.05±0.05	0.12±0.21	0.02±0.04	0.03±0.01	0.01±0.01
酮类	2-庚酮	7.65	894	899	0.06±0.05	0.01±0.01	0.00±0.00	0.05±0.08	0.08±0.07	0.03±0.05	0.01±0.00
	2,2,6-三甲基环己酮	12.70	1036	1030	1.08±0.10	0.86±0.25	0.75±0.05	0.61±0.16	0.72±0.15	0.93±0.35	1.24±0.09
	苯乙酮	14.26	1080	1064	0.21±0.07	0.30±0.24	0.28±0.04	0.20±0.05	0.24±0.06	0.22±0.07	0.19±0.02
	3,5-辛二烯-2-酮	15.45	1113	1088	2.67±0.65	3.92±0.59	3.85±0.16	3.59±0.66	3.24±0.43	2.75±0.84	2.24±0.30
	(E)-6-甲基-5-乙基-3-庚烯-2-酮	17.27	1164	1144	0.22±0.08	0.48±0.22	0.31±0.01	0.34±0.09	0.27±0.24	0.21±0.06	0.06±0.11
	4-甲基苯戊酮	18.85	1209		0.04±0.02	0.07±0.01	0.07±0.01	0.04±0.03	0.05±0.01	0.03±0.00	0.02±0.01
	顺式-茉莉酮	25.99	1410	1397	0.21±0.19	4.87±1.30	4.83±0.42	4.16±1.35	3.76±0.52	0.05±0.07	0.09±0.07

转下页

接上页

	6,10-二甲基-2-十一酮	26.28	1418	1406	0.21±0.08	0.44±0.10	0.34±0.03	0.37±0.10	0.35±0.02	0.15±0.03	0.17±0.02
	α-紫罗兰酮	26.97	1438	1428	1.15±0.39	1.12±0.30	0.94±0.06	0.82±0.21	0.84±0.08	0.79±0.15	1.02±0.11
	香叶基丙酮	27.80	1461	1455	0.97±0.44	1.95±0.43	1.85±0.24	1.75±0.39	1.63±0.08	0.81±0.15	0.77±0.25
	β-紫罗兰酮	28.76	1488	1486	13.61±5.23	15.65±2.92	12.44±0.96	12.96±2.95	12.39±0.42	9.73±1.04	11.47±2.01
	植酮	37.53	1836	1846	0.55±0.49	0.97±0.22	0.84±0.11	0.93±0.27	0.69±0.13	0.37±0.10	0.29±0.23
	(E,E)-1,3,5-辛三烯	6.26	854		0.01±0.01	0.03±0.02	0.04±0.03	0.02±0.02	0.00±0.00	0.01±0.01	0.01±0.01
	月桂烯	10.96	987	989	4.67±1.18	4.90±0.87	5.06±0.46	3.93±0.43	3.69±0.87	4.39±1.05	3.63±0.44
	邻伞花烃	12.28	1024	1020	0.18±0.05	0.36±0.13	0.39±0.06	0.25±0.03	0.21±0.06	0.18±0.03	0.19±0.07
	(+)-柠檬烯	12.40	1027	1029	0.90±0.29	2.01±0.24	1.92±0.09	1.24±0.16	1.03±0.18	0.89±0.22	0.75±0.18
	3,6,6-三甲基-双环(3.1.1)庚-2-烯	12.91	1042		1.40±0.40	1.79±0.37	1.89±0.19	1.38±0.20	1.32±0.28	1.30±0.35	1.09±0.19
烯类	4-乙烯-1,2-二甲基苯	14.95	1099		0.48±0.16	1.09±0.21	1.27±0.06	0.73±0.10	0.65±0.08	0.43±0.05	0.47±0.10
	E,E-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	16.54	1144	1134	0.63±0.17	2.87±1.67	2.90±0.65	1.30±0.52	1.51±0.38	0.58±0.22	0.64±0.40
	黄樟素	22.39	1309	1293	0.01±0.01	0.04±0.02	0.03±0.01	0.03±0.01	0.03±0.01	0.02±0.01	0.02±0.01
	1,2,3-三甲氧基苯	23.36	1336	1316	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.01	0.00±0.01	0.00±0.00	0.00±0.01	0.01±0.01
	α-萜澄茄油烯	24.29	1362	1353	1.90±0.56	4.30±0.19	4.80±0.73	4.56±0.52	3.76±0.26	0.86±0.31	1.40±0.23
	衣兰油烯	33.96	1635	1648	2.14±1.25	6.58±2.19	6.28±1.66	7.38±4.69	5.13±0.54	1.08±0.41	1.30±0.41
	十三烷	22.64	1316	1300	0.28±0.10	0.46±0.09	0.37±0.19	0.18±0.07	0.16±0.09	0.29±0.05	0.25±0.06
	十四烷	26.06	1412	1400	0.65±0.57	0.46±0.80	0.10±0.09	0.54±0.86	0.53±0.82	0.84±0.61	0.51±0.65
	2,6,10-三甲基十三烷	27.91	1464	1465	0.20±0.04	0.34±0.07	0.32±0.03	0.31±0.08	0.33±0.03	0.20±0.02	0.20±0.04
	正十五烷	29.07	1497	1500	0.67±0.28	0.76±0.11	0.63±0.13	0.68±0.20	0.61±0.05	0.60±0.06	0.51±0.07
烷烃类	3-甲基十五烷	31.25	1558	1570	0.41±0.13	0.88±0.18	0.83±0.22	0.85±0.26	0.82±0.10	0.28±0.11	0.43±0.06
	十六烷	32.29	1588	1600	0.83±0.36	1.10±0.10	0.71±0.54	1.06±0.24	0.88±0.04	0.68±0.11	0.64±0.10
	十一烷基环戊烷	33.96	1635	1656	0.37±0.32	1.03±0.32	0.96±0.29	1.14±0.69	0.84±0.14	0.19±0.15	0.21±0.15
	3,3-二乙基十五烷	37.49	1832	1857	0.01±0.01	0.02±0.01	0.01±0.00	0.01±0.00	0.01±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	5,5-二乙基十五烷	39.36	2017	2006	0.24±0.23	0.27±0.07	0.33±0.05	0.33±0.06	0.16±0.15	0.21±0.03	0.14±0.13
	正己醛	4.00	791	806	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.26±0.45	0.00±0.00	0.01±0.02	0.00±0.00
	苯乙醛	13.46	1057	1044	0.00±0.00	0.00±0.00	0.38±0.66	0.00±0.00	0.00±0.00	8.96±8.24	0.00±0.00
醛类	间苯二甲醛	18.24	1192		0.08±0.07	0.00±0.00	0.05±0.09	0.02±0.04	0.00±0.00	0.03±0.02	0.03±0.05
	藏红花醛	19.13	1217	1196	0.88±0.82	0.71±1.23	0.33±0.57	0.45±0.39	0.30±0.51	1.52±0.33	1.40±0.20
	正癸醛	19.46	1226	1199	0.25±0.05	0.37±0.04	0.36±0.10	0.33±0.11	0.22±0.09	0.21±0.11	0.24±0.06
	β-环柠檬醛	19.89	1238	1218	1.44±0.09	1.38±0.33	1.17±0.05	1.08±0.19	1.18±0.15	1.20±0.31	1.62±0.18

转下页

接上页

	柠檬醛	21.29	1278	1268	23.02±11.18	20.37±4.48	17.45±4.42	17.42±3.39	15.49±3.07	21.80±3.42	18.88±2.38
	甲缩醛	23.73	1346		0.19±0.04	0.21±0.03	0.21±0.02	0.20±0.01	0.19±0.01	0.20±0.03	0.19±0.02
	1,2-二甲氧基苯	17.67	1176	1149	0.09±0.12	0.06±0.06	0.01±0.00	0.02±0.03	0.02±0.03	0.03±0.02	0.13±0.16
	2-甲基萘	23.03	1327	1310	0.30±0.11	0.25±0.01	0.30±0.03	0.24±0.06	0.25±0.02	0.18±0.07	0.24±0.04
	1,1,5-三甲基-1,2-二氢萘	24.41	1365	1350	2.83±2.10	7.58±1.52	6.35±1.33	3.89±1.30	3.56±0.59	2.27±0.45	2.49±1.33
芳香烃类	二丁基羟基甲苯	29.49	1509	1517	0.38±0.12	0.40±0.05	0.38±0.12	0.24±0.06	0.35±0.02	0.26±0.08	0.40±0.13
	1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘	34.41	1647	1652	1.16±0.53	3.11±0.78	3.10±0.40	2.63±1.01	2.33±0.11	0.75±0.13	0.84±0.23
	壬酸	22.34	1307	1297	0.01±0.01	0.01±0.01	0.01±0.00	0.01±0.00	0.00±0.01	0.01±0.01	0.00±0.00
酸类	己酸反-2-己烯酯	25.64	1400	1391	0.64±0.96	2.32±1.28	1.58±0.37	1.68±0.66	2.49±1.08	0.28±0.28	0.35±0.10
	月桂酸	31.15	1555	1576	0.00±0.00	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.02	0.01±0.01	0.00±0.00	0.03±0.03
	2,4-二叔丁基酚	29.56	1510	1513	12.84±5.06	15.38±3.32	17.73±4.20	20.35±4.77	15.41±0.69	7.21±3.40	11.85±5.70
酚类	2,6-二(1,1-二甲基乙基)-4-(1-氧代丙基)苯酚	33.46	1620	1635	0.02±0.01	0.03±0.01	0.04±0.01	0.02±0.01	0.02±0.00	0.02±0.01	0.02±0.00

注: RI 参考值为 HP-5 的数值或文献中的参考值, 空格表示未找到参考值。



本研究采用 IRAE-HS-SPME 前处理技术结合 GC-MS 分析方法对上述 7 组茶样进行检测, 其代表性总离子流图见图 1 (以#2 茶样为例)。通过对香气组分进行定性定量分析, 共得到 102 种化合物 (见表 3), 包括 21 种酯类、17 种醇类、14 种杂环类、12 种酮类、11 种烯类、9 种烷烃类、8 种醛类、5 种芳香烃类、3 种酸类及 2 种酚类。其中, 普遍具有清新草本气的醇类 (尤其是萜烯醇类)、水果甜香的酯类、幽雅花香的酮类和烘烤香的杂环类化合物的含量较为丰富, 占全部香气化合物含量 72.1%, 这些化合物的协同作用为绿茶栗香的形成提供了物质基础。

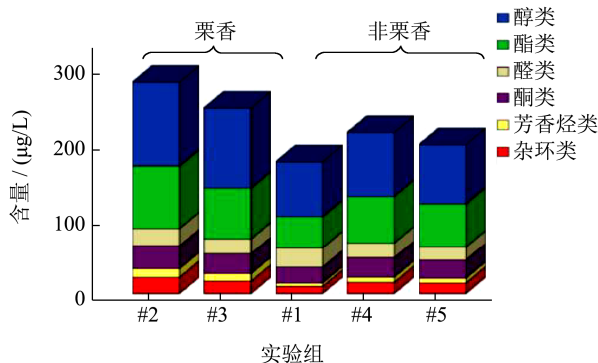


图 2 不同香型茶样香气化合物类别的含量比较

Fig.2 The comparison of aroma compounds in two kinds of tea samples with different flavor types

依据感官审评结果, 可将由同样原料嫩度制得的茶样按照香型分为栗香 (茶样#2、#3) 和非栗香 (茶样#1、#4、#5) 两类。从香气组分来看, 不同香型的绿茶所具有的香气化合物种类基本一致, 但其含量水平与配比差异较大, 具体结果如图 2 所示。从检测到的香气总含量来看, 栗香组显著高于非栗香组, 各类化合物中多具有愉悦气味的香气组分 (如醇类、酯类、醛类、酮类、芳香烃和杂环类) 在栗香组中的含量均高于非栗香组。其中, 醇类、酯类、芳香烃和杂环类化合物的含量在两类不同香型茶样中的分布具有显著差别。栗香组中酮类物质的相对含量显著高于非栗香组, 而芳香烃类的相对含量更是极显著高于非栗香组。另外, 类似花果香的萜烯醇类 (芳樟醇、香叶醇、橙花醇、反式-橙花叔醇、脱氢芳樟醇) 物质的含量较高, 这五种香气组分的含量占全部香气化合物 29.3%, 占醇类化合物 85.7%, 且在栗香组显著高于非栗香组。以上说明, 绿茶栗香的形成可能依赖于丰富的香气物质基础, 并且需要各类化合物以一定的含量和比例协同参与。

为了找到影响绿茶栗香显现的关键差异性化合物, 接下来采用多元统计分析来进一步表征。

2.2.1 PLS-DA 分析

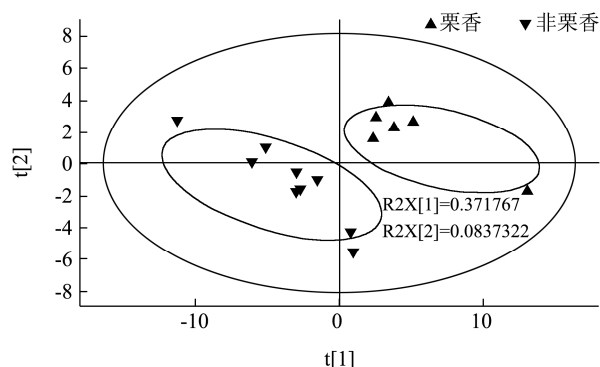


图 3 不同干燥参数茶样的 PLS-DA 得分

Fig.3 The PLS-DA scores under different drying parameters

PLS-DA 是一种有监督的判别分析方法<sup>[18]</sup>, 通过预先对样本指定分类, 发现组间的异同点来对研究对象进行判别, 获得最能反映研究对象的关键变量。PLS-DA 得分图可以直观地反映各个样本之间的相似性和差异性, 两个样本差异越大, 表现在得分图上的相对位置越远, 反之亦然。本研究根据栗香 (茶样#2、#3) 和非栗香 (茶样#1、#4、#5) 两类香型中 102 种香气化合物的含量, 对其进行 PLS-DA 分析, 结果如图 3 所示。两类香型茶样在 95% 的置信区间空间分布区域性明显, 模型参数为  $R^2Y=0.997$ ,  $Q^2=0.774$ , 具有较高的拟合度和较强的预测能力。

VIP 值可以量化 PLS-DA 模型下每一个变量因子对分类的贡献度<sup>[19]</sup>, VIP 值越大, 表明该香气化合物在栗香和非栗香组之间的差异越大, 对绿茶栗香香型的判别分类越关键。依据  $VIP>1$  的原则, 共筛选出 49 种化合物。

进一步, 通过非参数曼-惠特尼 U 检验对这 49 种香气化合物在栗香和非栗香组之间含量的差异进行显著性分析 ( $p\leq 0.05$ ), 最终鉴定出 27 种区分绿茶栗香和非栗香的关键差异性化合物, 如表 4 所示。其中, 2-乙基呋喃、邻伞花烃、(+)-柠檬烯、3,6,6-三甲基-双环(3.1.1)庚-2-烯、4-乙烯-1,2-二甲基苯、脱氢芳樟醇、1-(2-甲基-1-环戊烯-1-乙酰基)-咪啉、2-乙酰基-5 甲基呋喃、E,E-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯、2-乙基丁酸苯乙基酯、1,1,5-三甲基-1,2-二氢萘和 2,6-二(1,1-二甲基乙基)-4-(1-氧代丙基)苯酚, 这 12 种香气化合物的含量在栗香和非栗香之间具有极显著的差异 ( $p\leq 0.01$ )。

表4 基于VIP&gt;1&amp;p≤0.05 筛选出的关键差异性化合物及其香气特征

Table 4 The key differential compounds and their aroma characteristics based on VIP&gt;1 &amp; p≤0.05

序号	中文名称	VIP 值	p 值	香气特征描述
1	2-乙基呋喃	1.56	0.008**	焦甜香、泥土气、麦芽香
2	2-甲基戊酸酐	1.12	0.036*	uk
3	2-戊基呋喃	1.05	0.018*	豆香, 果香, 类似蔬菜香
4	邻伞花烃	1.41	0.003**	uk
5	(+)-柠檬烯	1.93	0.000**	柠檬香、柑橘橙新鲜甜
6	3,6,6-三甲基-双环(3.1.1)庚-2-烯	1.23	0.008**	uk
7	茶吡咯	1.19	0.012*	烘烤香
8	4-乙烯-1,2-二甲基苯	1.72	0.000**	uk
9	3,5-辛二烯-2-酮	1.09	0.050*	甜香、花香
10	脱氢芳樟醇	1.28	0.003**	清香、花香、果香
11	1-(2-甲基-1-环戊烯-1-乙酰基)-嘧啶	1.26	0.002**	uk
12	2-乙酰基-5-甲基呋喃	1.15	0.008**	强烈的甜香、坚果、霉香和焦糖样香气
13	E,E-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	1.34	0.001**	uk
14	3,6-二氢-4-甲基-2-(2-甲基-1-丙烯基)-二氢吡咯	1.07	0.026*	草本青气、花香、带薄荷味
15	4-甲基苯戊酮	1.18	0.018*	uk
16	正癸醛	1.13	0.036*	橙皮香、甜香
17	正戊酸-(Z)-3-己烯酯	1.09	0.026*	uk
18	2-乙基丁酸苯乙基酯	1.22	0.002**	uk
19	十三烷	1.58	0.012*	uk
20	1,1,5-三甲基-1,2-二氢萘	1.48	0.002**	uk
21	顺式-茉莉酮	1.02	0.036*	茉莉花香
22	苯甲酸异戊酯	1.16	0.026*	甜香、果香、清香
23	反式-橙花叔醇	1.06	0.050*	玫瑰香、苹果味、青菜味、柑橘味
24	2,6-二(1,1-二甲基乙基)-4-(1-氧代丙基)苯酚	1.61	0.002**	uk
25	库贝醇	1.08	0.026*	新鲜的泥土气
26	1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘	1.11	0.018*	uk
27	苯甲酸 2-乙基己酯	1.22	0.012*	幽雅的

注: 采用曼-惠特尼U 检验计算p 值, 其中\*表示栗香和非栗香差异达到显著水平 ( $p \leq 0.05$ ), \*\*表示栗香和非栗香差异达到极显著水平 ( $p \leq 0.01$ ); 香气特征描述来自“The Good Scents Company Search Page”, uk 表示未查阅到相应化合物的香气特征。

### 2.2.2 HCA 分析

为了更直观地体现 27 种关键差异性香气成分的含量分布, 采用层次聚类分析法 (HCA) 对其进行分析, 其结果如图 4 所示。图中每一正方形小格代表某一茶样中的某一香气化合物的含量, 颜色越红表示其含量越高, 颜色越绿则表示其含量越低。27 种化合物中绝大部分的含量在栗香组显著高于非栗香组, 且主要为含氮杂环类 (呋喃类、吡咯类、嘧啶类)、烯炔类、酯类、芳香烃类和萜烯醇类物质。其中, 顺式-茉莉酮、正戊酸-(Z)-3-己烯酯、橙花叔醇、癸醛、3,5-辛二烯-2-酮、氮杂环化合物 (呋喃类、吡嗪类、吡咯类) 多次被鉴定为绿茶栗香的特征性香气成分<sup>[20-24]</sup>。脱氢芳樟醇和 D-柠檬烯是两种栗香型日照绿茶的共同主要香

气成分<sup>[25]</sup>。

当食品含水量介于 10%~15% 之间时, 容易发生美拉德反应; 而温度每提高 10 °C, 反应速度可增加 3~5 倍<sup>[26]</sup>。该反应大多以氨基酸和还原糖为底物, 经过三个阶段的连锁反应, 最终生成具有烘烤香、焦糖香的呋喃类、吡嗪类、吡咯类、糠醛类等氮氧杂环化合物。美拉德反应前期阶段羰氨缩合的初级产物并不会引起食品香味的变化, 而后期阶段各类中间产物经过复杂的氧化过程, 才能得到终产物为香气呈现提供贡献<sup>[27]</sup>。本研究 7 组绿茶在经过毛火烘干工序后的水分含量约在 20%, 而当最后一步干燥结束, 干茶水分含量下降到 7% 以下, 在这一过程中高温条件和热风携氧促进了茶叶中美拉德反应。因此, 不同干燥工艺参数

下获得的栗香组绿茶相比于非栗香组中的氮氧杂环化合物,如2-戊基呋喃、茶吡咯、1-(2-甲基-1-环戊烯-1-乙酰基)-嘧啶、3,6-二氢-4-甲基-2-(2-甲基-1-丙烯基)-二氢吡咯的含量显著更高,可能与干燥过程中的美拉德反应存在密切关系。

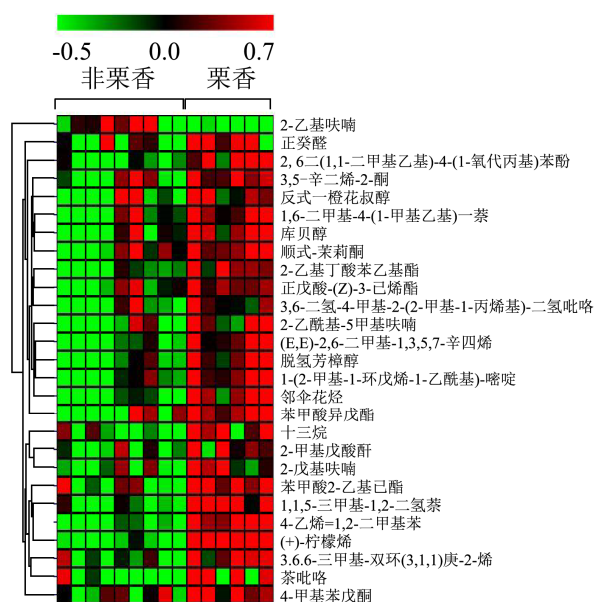


图4 27种关键差异性香气成分含量分布热图

Fig.4 Heat map of 27 key differential compounds

此外,干燥过程中,萜烯类在热的作用下环化、脱水 and 异构化,因此炒干叶萜烯醇类的数量明显增加,其中以芳樟醇、橙花醇、香叶醇提高最多<sup>[28]</sup>。同时,还有酯化反应加强,酯类产物增加。这些产物在香型上多表现为良好的花果香,也多被报道为是栗香型绿茶的主要香气成分<sup>[29-33]</sup>。比较不同干燥工艺参数下获得的栗香组和非栗香组绿茶的香气组分,这些萜烯醇和酯类物质(脱氢芳樟醇、反式-橙花叔醇、正戊酸-(Z)-3-己烯酯、2-乙基丁酸苯乙基酯、苯甲酸异戊酯、苯甲酸2-乙基己酯)同样被作为判别栗香香型的重要变量和关键差异性化合物,且在栗香组中表现为含量更高。

本次研究鉴定的栗香绿茶27种关键差异性化合物中已有部分物质如顺式-茉莉酮、橙花叔醇、葵醛、3,5-辛二烯-2-酮、2-戊基呋喃等被鉴定为绿茶栗香的关键化合物,但也有不少物质的代谢机理未被深入挖掘。龚自明等<sup>[34]</sup>研究了湖北地区名优绿茶香气组分,发现清香型绿茶之间香型相似率比较接近,而栗香型绿茶之间香型相似率差异较大。说明栗香的形成较为复杂,需要以丰富的香气物质为基础,多种不同比例的香气组分协同参与进而呈现为栗香。

### 2.3 不同原料嫩度对绿茶栗香形成的影响

具有花果香的芳樟醇、香叶醇、橙花叔醇等萜烯醇类物质,多以糖苷态存在于茶鲜叶中,而β-葡萄糖苷酶和β-樱草糖苷酶多被认为是水解糖苷释放游离态香气的关键酶<sup>[35-37]</sup>。骆耀平<sup>[38]</sup>等检测了7个茶树品种新梢β-葡萄糖苷酶,发现酶活性为幼嫩部位高,即:芽>第1叶>第2叶>第3叶>茎梗。Ogawa等<sup>[39]</sup>研究表明,嫩叶中的β-樱草糖苷酶及其香气前体含量很高,并随着叶龄增加而降低。嫩度同时会影响鲜叶内含物质的含量,一般而言,嫩度高的鲜叶,主要化学物质(氨基酸、茶多酚、咖啡碱等)含量也较高。

为探究该种干燥方式下,嫩度对绿茶栗香形成的具体影响,采用单芽和一芽一叶两种嫩度进行同样的干燥参数实验。感官结果表明,相比于单芽制备的茶样,一芽一叶制备的茶样形成栗香所需的温度更高(滚筒变温组合为200℃/190℃/180℃),且栗香品质不及单芽(如表2所示)。这可能是因为高温干燥促进了茶叶中美拉德反应的进行,有利于具有烘烤香的吡嗪、吡咯、呋喃等氮氧杂环类化合物的生成。而这些高温条件下生成的具有烘烤香、焦香特征的化合物,往往与栗香的形成紧密相连<sup>[20,40]</sup>。美拉德反应同时在一定程度上解释了以嫩度更高的单芽为原料制备的绿茶栗香品质比一芽一叶更好的原因,因为单芽所含有的内质成分,尤其是氨基酸,比一芽一叶更为丰富<sup>[41]</sup>,获得的香气化合物丰度更高(表3)。

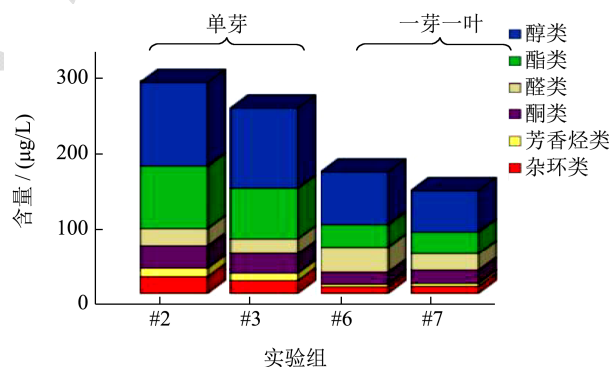


图5 不同嫩度的茶样香气化合物类别的含量比较

Fig.5 The comparison of aroma compounds in two kinds of tea samples processed from different tenderness

整体上,从香气组分的绝对含量分布来看(图5),单芽组的总含量比一芽一叶组高80.8%,其中醇类、酯类、杂环类、酮类、芳香烃类等化合物含量普遍较高,醛类物质无显著差别;从相对含量来看,酯类、杂环类、芳香烃类等化合物的相对占比在单芽组仍然显著高于一芽一叶组,但醇类物质并无显著差别,而醛类物质占比在一芽一叶组中显著更高。结合感官审评结果,单芽组的栗香特征更为明显且香气品质得分更高,证明了前面的推测:丰富的香气物质基础有利



于绿茶栗香品质的形成, 不同浓度比例的香气物质进行协同作用从而形成栗香特有的感官特征。

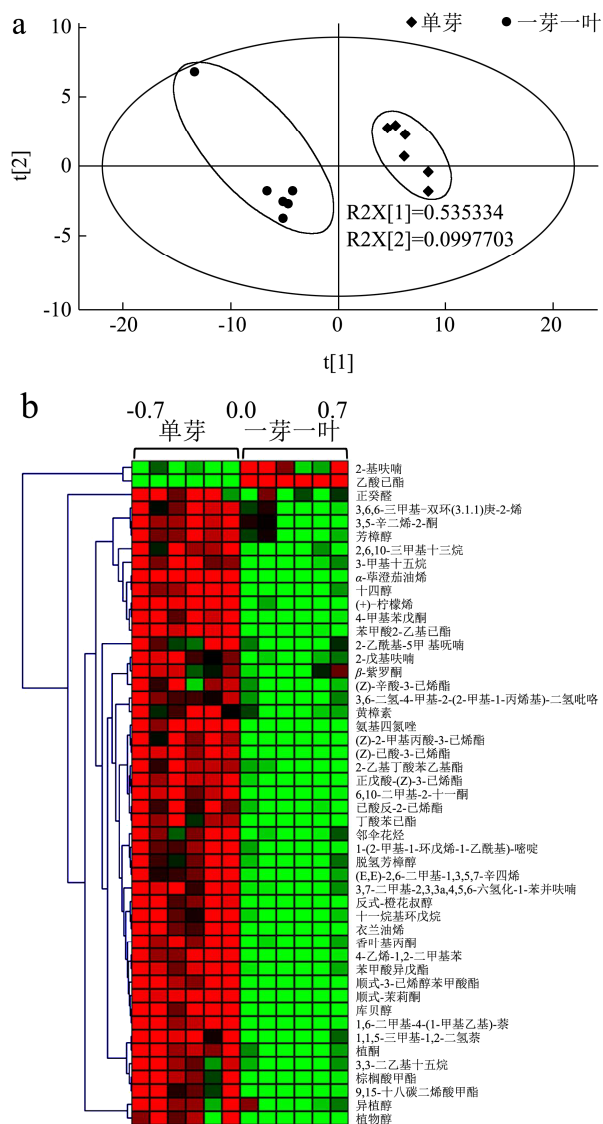


图6 (a) 不同嫩度茶样的PLS-DA得分图;

(b) 不同嫩度茶样VIP>1&p≤0.05的香气成分含量分布热图

Fig.6 (a) The PLS-DA scores of tea samples processed from different tenderness; (b) Heat map of aroma components of green teas processed from different tenderness with VIP>1&p≤0.05

对两种不同嫩度制得的4组茶样(#2、#3、#6、#7)的香气组分含量进行PLS-DA分析, 由得分图6a可知, 茶样按照嫩度明显区分为两类(R<sup>2</sup>Y=0.99, Q<sup>2</sup>=0.945)。此外, 基于VIP>1筛选出52种对分类具有重要贡献的化合物, 对这些化合物含量进行上述非参数检验, 结果表明: 除了2,2,6-三甲基环己酮、藏红花醛、苯甲酸乙酯这3种物质以外, 其余49种物质含量在不同嫩度间差异显著(p≤0.05)。在此基础上进行热图聚类分析, 其结果如图6b所示: 绝大多数栗香关键化合物的含量在单芽组更高。其中, 23种化合物

与不同干燥工艺参数下制得的栗香绿茶和非栗香绿茶的关键差异性香气组分相同, 占比高达85.2%。进一步证明了这些香气组分对绿茶栗香品质贡献, 然而目前对其代谢途径的认识尚不明晰, 深入了解其在栗香绿茶加工过程中形成机制将作为下一步研究方向。

### 3 结论

3.1 电磁滚筒变温/热风耦合干燥技术作为新兴的茶叶加工技术, 具有精准控温、分段变温的操作特性, 相比于传统干燥方式具有升温快、能耗低、热效率高的优势。本研究首次尝试将电磁滚筒变温/热风耦合干燥技术应用于栗香绿茶生产, 对其重要的工艺参数进行优选以期对栗香绿茶的加工提供理论指导。相比于单一电磁滚筒变温干燥, 联合热风与变温电磁滚筒的干燥方式更有利于绿茶栗香的形成, 且整体品质得分更高。当滚筒变温组合为180℃/170℃/160℃, 辅以110℃热风干燥6min时, 以单芽为原料制备的茶样栗香品质、综合品质均较好。伴随原料嫩度的下降, 适当提高干燥温度有助于加工栗香绿茶。

3.2 干燥作为绿茶加工的关键工序, 对栗香绿茶香气品质形成具有重要的贡献。基于优选电磁滚筒变温/热风耦合干燥参数, 下一步我们将深入研究栗香绿茶在干燥过程中动态变化轨迹, 挖掘其形成关键前体物质, 进而探究其代谢调控机制, 从而更深层次揭示电磁滚筒变温/热风耦合干燥技术对栗香绿茶的影响。研究结果不仅为栗香绿茶定向加工提供理论指导, 完善香气组分与香型理论, 而且为茶叶产品优质香型的精准调控和增香、调香技术的提升提供重要的技术支撑。

### 参考文献

[1] 尹鹏,肖智中,于飞,等.栗香型绿茶研究进展[J].食品研究与开发,2020,41(3):219-224  
YIN Peng, XIAO Zhi-zhong, YU Fei, et al. Research progress of chestnut-like aroma quality of green tea [J]. Food Research and Development, 2020, 41(3): 219-224

[2] Wang C, Lv S D, Wu Y S, et al. Study of aroma formation and transformation during the manufacturing process of Biluochun green tea in Yunnan province by HS-SPME and GC-MS [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016, 96(13): 4492-4498

[3] 袁林颖,钟应富,李中林,等.微波干燥对条形绿茶品质的影响[J].福建茶叶,2009,31(4):18-19  
YUAN Lin-ying, ZHONG Ying-fu, LI Zhong-lin, et al. Effect of microwave drying on the quality of green tea strips [J]. Tea in Fujian, 2009, 31(4): 18-19

- [4] 张铭铭,江用文,滑金杰,等.干燥方式对绿茶栗香的影响[J].食品科学,2020,15:115-123  
ZHANG Ming-ming, JIANG Yong-wen, HUA Jin-jie, et al. The effect of drying methods on chestnut-like aroma green tea [J]. Food Science, 2020, 15: 115-123
- [5] 滑金杰,袁海波,尹军峰,等.绿茶电磁滚筒-热风耦合杀青工艺参数优化[J].农业工程学报,2015,31(12):260-267  
HUA Jin-jie, YUAN Hai-bo, YIN Jun-feng, et al. Optimization of fixation process by electromagnetic roller-hot air coupling machine for green tea [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(12): 260-267
- [6] 袁海波,许勇泉,邓余良,等.绿茶电磁内热滚筒杀青工艺优化[J].农业工程学报,2013,29(1):250-258  
YUAN Hai-bo, XU Yong-quan, DENG Yu-liang, et al. Optimization of fixation process by electromagnetic heat roller for green tea [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(1): 250-258
- [7] Kowalski S J, Szadzinska J. Kinetics and quality aspects of beetroots dried in non-stationary conditions [J]. Dry Technol, 2014, 32(11): 1310-1318
- [8] Chua K J, Chou S K, Ho J C, et al. Cyclic air temperature drying of guava pieces: effects on moisture and ascorbic acid contents [J]. Food Bioprod Process, 2000, 78(C2): 72-78
- [9] Aquerreta J, Iguaz A, Arroqui C, et al. Effect of high temperature intermittent drying and tempering on rough rice quality [J]. J Food Eng, 2007, 80(2): 611-618
- [10] Ho J C, Chou S K, Chua K J, et al. Analytical study of cyclic temperature drying: effect on drying kinetics and product quality [J]. J Food Eng, 2002, 51(1): 65-75
- [11] Yang Y Q, Yin H X, Yuan H B, et al. Characterization of the volatile components in green tea by IRAE-HS-SPME/GC-MS combined with multivariate analysis [J]. Plos One, 2018, 13(3): 19
- [12] 牟杰.绿茶加工工艺与香气物质变化的关系[J].现代农业科技,2011,14:369-372  
MOU Jie. Relationship between processing technology of green tea and changes of aroma compounds [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2011, 14: 369-372
- [13] 倪德江,胡建程,方辉遂.炒青绿茶干燥后期“升温增香”理论研究初报[J].浙江农业大学学报,1992,S1:31-34  
NI De-jing, HU Jian-cheng, FANG Hui-sui. A study on improving aroma by raising temperature at the end of roasting of during roasted green tea process [J]. Journal of Zhejiang University, 1992, S1: 31-34
- [14] 石贤权.炒青绿茶干燥机理的分析[J].茶叶,1984,2:14-18  
SHI Xian-quan. Analysis of drying mechanism of roasted green tea [J]. Journal of Tea, 1984, 2: 14-18
- [15] 游小妹.绿茶品质常见的缺陷及成因[J].茶叶科学技术,2000,3:30-31  
YOU Xiao-mei. Common defects and causes of green tea quality [J]. Acta Tea Sinica, 2000, 3: 30-31
- [16] 王岩,陈良元,刘楷丽,等.恒温与分段变温滚筒干燥对烤烟叶丝干燥效率及香味品质的影响[J].南方农业学报,2015,46(1):117-122  
WANG Yan, CHEN Liang-yuan, LIU Kai-li, et al. Effects of single- and multi-stage drum drying on drying efficiency and aroma quality of flue-cured cut tobacco [J]. Journal of Southern Agriculture, 2015, 46(1): 117-122
- [17] 侯伟华.茶叶烘干机理与烘干机的节能改进[D].武汉:华中农业大学,2009  
HOU Wei-hua. Drying mechanism of tea and improvement about dryer energy-saving [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2009
- [18] Wang S Y, Zhao F, Wu W X, et al. Comparison of volatiles in different jasmine tea grade samples using electronic nose and automatic thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry followed by multivariate statistical analysis [J]. Molecules, 2020, 25(2): 16
- [19] Yang Y Q, Zhang M M, Yin H X, et al. Rapid profiling of volatile compounds in green teas using micro-chamber/thermal extractor combined with thermal desorption coupled to gas chromatography-mass spectrometry followed by multivariate statistical analysis [J]. LWT-Food Sci Technol, 2018, 96: 42-50
- [20] 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 Hong-xu, YANG Yan-qin, YAO Yue-feng, 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
- [21] 张铭铭,尹洪旭,邓余良,等.基于 HS-SPME/GC×GC-TOFMS/OAV 不同栗香特征绿茶关键香气组分分析[J].食品科学,2020,41(2):244-252  
ZHANG Ming-ming, YIN Hong-xu, DENG Yu-liang, et al. Analysis of key odorants responsible for different chestnut-like aromas of green teas based on headspace solid-phase microextraction coupled with comprehensive

- two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry and odor activity value [J]. Food Science, 2020, 41(2): 244-252
- [22] Zhu Y, Lü H P, Shao C Y, et al. Identification of key odorants responsible for chestnut-like aroma quality of green teas [J]. Food Res Int, 2018, 108: 74-82
- [23] 叶国注,袁海波,江用文,等. Bayes 逐步判别法在绿茶板栗香化学识别上的应用[J]. 茶叶科学, 2009, 29(1): 27-33  
YE Guo-zhu, YUAN Hai-bo, JIANG Yong-wen, et al. Application of Bayes stepwise discrimination analysis on chemical recognition of green tea with chestnut-like aroma [J]. Journal of Tea Science, 2009, 29(1): 27-33
- [24] 刘淑娟,何郁菲. 嫩栗香型绿茶香气组分主成分分析[J]. 湖南农业科学, 2020, 1: 70-73  
LIU Shu-juan, HE Yu-fei. Analysis of aroma components of green tea with tender chestnut aroma [J]. Hunan Agricultural Sciences, 2020, 1: 70-73
- [25] 刘冉霞,丁立孝,梁青,等. 日照球形绿茶与日照卷曲形绿茶香气成分的比较研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(21): 323-326  
LIU Ran-xia, DING Li-xiao, LIANG Qing, et al. Comparison of aroma components between Rizhao pelleted green tea and Rizhao curly green tea [J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(21): 323-326
- [26] 祁岩龙,冯怀章,于洋,等. 美拉德反应研究进展及在食品工业中的应用[J]. 食品工业, 2018, 39(3): 248-252  
QI Yan-long, FENG Huai-zhang, YU Yang, et al. Research progress of Maillard reaction and its application in food industry [J]. The Food Industry, 2018, 39(3): 248-252
- [27] 张娅楠,欧伊伶,覃丽,等. 红茶中香气物质的形成及工艺对其影响的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2019, 40(11): 351-357  
ZHANG Ya-nan, OU Yi-ling, QIN Li, et al. Research progress on the formation of aroma substances and its influence of processes in black tea [J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(11): 351-357
- [28] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 233  
WAN Xiao-chun. Tea Biochemistry [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2003: 233
- [29] 倪娟贞. 绿茶挥发性物质及其香型的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016  
NI Juan-zhen. Study on volatiles and scent of green tea [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016
- [30] 苏莹. 汉中绿茶香气成分及香气特征分析[D]. 汉中: 陕西理工大学, 2019  
SU Ying. Analysis of the aroma components and characteristics on Hanzhong green tea [D]. Hanzhong: Shaanxi University of Technology, 2019
- [31] 孙灵湘,董明辉,顾俊荣,等. 典型名优绿茶香气化学研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2019, 37(1): 62-71  
SUN Ling-xiang, DONG Ming-hui, GU Jun-rong, et al. Research progress on aroma chemistry of typical famous green tea [J]. Journal of Food Science and Technology, 2019, 37(1): 62-71
- [32] 王晓,尹鹏,郭桂义,等. 信阳毛尖茶芳香成分研究进展[J]. 茶叶, 2018, 44(2): 77-80  
WANG Xiao, YIN Peng, GUO Gui-yi, et al. Research progress on aromatic ingredients of Xinyang maojiao tea [J]. Journal of Tea, 2018, 44(2): 77-80
- [33] 钟秋生,陈常颂,张应根,等. SDE-GC/MS 分析丹桂品种乌龙茶香气成分[J]. 福建农业学报, 2012, 27(5): 498-506  
ZHONG Qiu-shen, CHEN Chang-song, ZHANG Ying-gen, et al. Analyses of aromatic compounds in Dangui oolong tea with simultaneous distillation extraction and GC-MS [J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2012, 27(5): 498-506
- [34] 龚自明,王雪萍,高士伟. 湖北地方名优绿茶香气组分的 GC-MS 分析[J]. 湖北农业科学, 2009, 48(7): 1738-1742  
GONG Zi-ming, WANG Xue-ping, GAO Shi-wei. Analysis of aromatic components of famous green tea in Hubei by GC-MS [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2009, 48(7): 1738-1742
- [35] Su E Z, Xia T, Gao L P, et al. Immobilization of beta-glucosidase and its aroma-increasing effect on tea beverage [J]. Food Bioprod Process, 2010, 88(C2-3): 83-89
- [36] Mizutani M, Nakanishi H, Ema J, et al. Cloning of beta-primeverosidase from tea leaves, a key enzyme in tea aroma formation [J]. Plant Physiology, 2002, 130(4): 2164-2176
- [37] Wang D M, Kurasawa E, Yamaguchi Y, et al. Analysis of glycosidically bound aroma precursors in tea leaves. 2. Changes in glycoside contents and glycosidase activities in tea leaves during the black tea manufacturing process [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(4): 1900-1903
- [38] 骆耀平,董尚胜,童启庆,等. 7个茶树品种新梢生育过程中 $\beta$ -葡萄糖苷酶活性变化[J]. 茶叶科学, 1997, S1: 25-28  
LUO Yao-ping, DONG Shang-sheng, TONG Qi-qing, et al. Variation of  $\beta$ -Glucosidase activity during the development of the shoots of seven tea cultivars [J]. Journal of Tea Science, 1997, S1: 25-28