

紫娟与丹妃挥发性成分差异分析

王志霞¹, 苏丹², 任洪涛³, 李亚莉¹, 周红杰^{1*}

(1. 云南农业大学茶学院, 昆明 650000; 2. 云南农业大学食品科学技术学院, 昆明 650000;
3. 云南农业大学香料研究所, 昆明 650000)

摘要: 目的 通过对3种紫芽茶进行挥发性物质成分的比较分析并结合感官审评, 总结紫娟茶及紫芽茶的香气特征, 比较引种紫娟茶之间的品质差异。**方法** 采用顶空固相微萃取与气相色谱-质谱联用技术(headspace solid phase micro extraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS), 分析比较不同品种的紫芽茶挥发性物质种类和含量差异, 并结合气味活度值(odour activity value, OAV)对3种紫芽茶主要贡献香气的物质进行比较分析其香气特征差异。**结果** (E)-*B*-罗勒烯、(+)-柠檬烯、 β -紫罗酮、芳樟醇为紫芽茶中的主要呈香物质; 挥发性物质分析结果表明紫娟引种海南之后香气更加浓郁纯正。**结论** 紫娟茶干茶条索粗松靛青、汤色靛青明亮, 香气浓郁、纯正持久、花果香特显; 紫芽茶干茶条索匀整靛青、汤色靛青带紫、香气浓郁花果香明显。

关键词: 紫芽茶; 紫娟; 丹妃; 挥发性成分; 香气组分

Analysis of the differences in the volatile components between Zijuan and Danfei

WANG Zhi-Xia¹, SU Dan², REN Hong-Tao³, LI Ya-Li¹, ZHOU Hong-Jie^{1*}

(1. Tea College, Yunnan Agricultural University, Kunming 650000, China; 2. College of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650000, China; 3. Institute of Spices, Yunnan Agricultural University, Kunming 650000, China)

ABSTRACT: Objective To summarize the aroma characteristics of Zijuan tea and purple bud tea and compare the quality differences among the introduced Zijuan teas through comparative analysis of volatile components of the 3 kinds of purple bud teas and manual sensory evaluation. **Methods** The headspace solid phase micro extraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) was adopted to analyze and compare the differences in the types and content of volatile substances in purple bud tea from different varieties. The odour activity value (OAV) was used to compare the aroma characteristics of the main aroma-contributing substances in purple bud tea. **Results** (E)-*B*-basilene, (+)-limonene, β -puranone and linalool were the main aromatic substances in the 3 kinds of purple bud tea. The analysis of volatile substances showed that the aroma of purple bud tea was more intense and pure after the introduction of Hainan. **Conclusion** The dry tea of Zijuan tea has thick and loose indigo ropes, indigo blue and bright soup colour, rich, pure and persistent aroma, with rich aroma, pure and lasting, and special flower and fruit fragrance, the dry tea of purple bud tea has uniform indigo ropes, indigo blue with purple soup colour, and rich floral and fruit aroma.

基金项目: 云岭产业技术领军人才(发改委[2014]1782)

Fund: Supported by the Yunling Industrial Technology Leading Talent (Development and Reform Commission [2014]1782)

*通信作者: 周红杰, 教授, 主要研究方向为普洱茶加工和文化。E-mail: 1051195348@qq.com

*Corresponding author: ZHOU Hong-Jie, Professor, Yunnan Agricultural University, No.452 Fengyuan Road, Longquan Street, Panlong District, Kunming City, Yunnan 650000, China. E-mail: 1051195348@qq.com

KEY WORDS: purple bud tea; Zijuan; Danfei; volatile components; aroma components

0 引言

紫娟茶树品种^[1]是云南省农业科学院茶叶研究所于选育而成, 属无性系, 山茶科, 山茶属, 茶组植物变种中的普洱茶变种, 小乔木型; 大叶, 叶长椭圆形, 叶色深绿, 嫩芽叶和茎均为紫红色; 中生, 芽叶茸毛多。适制红茶和普洱茶, 抗寒性较强, 适宜栽培在云南大叶种茶区。紫娟品种茶树中富含丰富的花青素、茶多酚、氨基酸、茶红素等营养成分, 其中花青素作为一种天然的可食用色素具有较强的抗氧化功能, 具有减缓细胞死亡、延迟衰老等功效。紫娟品种也是茶树品种中不可多得的优质品种资源, 于 2005 年获得国家林业局植物新品种保护权。

丹妃茶树品种是广东省农科所在 2007 年从广东“凤凰水仙”群体中选出新梢常年呈现紫红色的变异单株, 经扦插繁殖等试验历时多年培育出的优良新品种, 其幼嫩芽叶常年呈现紫红色, 花青素含量丰富。

陆羽在《茶经》中曾提到“紫者上, 绿者次”, 但在古时紫芽茶是茶树在生长过程中受生长环境或遗传因素影响而异变为芽、叶、茎均为紫红色或紫色的茶树^[2], 为当时的稀有茶树品种资源, 因此紫芽茶茶树少, 紫芽茶更甚。中国现有的紫芽茶代表性品种有云南省农业科学院茶叶研究所选育的紫娟、浙江省选育的“苔香紫”、福建“大红袍”、“红芽佛手”和广东省农业科学所选育的丹妃等^[3]。目前对于紫芽茶的研究主要集中在紫芽茶的生长环境、保健功效、花青素的合成调控和衍生产品^[4-5]等方面, 对不同紫芽茶鲜叶的挥发性物质含量^[6-7]和种类与紫芽茶的特征性香气成分的研究及紫芽茶引种风味变化的研究报道鲜少。香气是影响茶叶价格的重要因素之一, 因此对紫芽茶挥发性物质的深入研究十分必要^[8]。本研究采用顶空固相微萃取与气相色谱-质谱联用技术(headspace solid phase micro extraction and gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)^[9-10]对紫娟、丹妃挥发性物质定性定量分析, 结合气味活性值^[11], 利用化学计量学结合香气品质感官审评^[12-13]结果进行相关性分析^[14], 进而分析品种、地域对紫芽茶挥发性物质的影响^[15]。本研究有利于探明紫娟、丹妃的重要呈香物质和品种风味特征, 有助于促进紫芽茶优质特征风味保留及特异性产品多元化开发, 同时为紫娟的异地引种品种风味变化及紫芽茶种植推广提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

紫娟(A1)由云南省农业科学院茶叶研究所提供, 紫娟(A2)和丹妃(A3)由海南省五指山市妙自然茶业有限公司提供, 分别于 2019 年 7 月 31 日按照一芽二叶规格采摘。

癸酸乙酯(色谱纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限

公司)。

1.2 仪器与设备

LFP-2500A 型高速多功能粉碎机(南京东迈科技仪器有限公司); EL204 型电子分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); Agilent 7890A-5975C 型气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司); Milli-Q Integral 5 型纯水仪(德国 Merck Millipore 公司); 20 mL 顶空瓶、65 μm 聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)型极性萃取头(美国 Supelco 公司); HP-5MS 色谱柱(30 mm \times 0.25 mm, 0.25 μm)(美国 Restek 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

每个样品重复 3 次自动进样条件: 依次取 A1、A2、A3 各 1.00 g 磨碎茶样分别放入 20 mL 顶空瓶中, 同时加入 1.00 μg 癸酸乙酯作为内标, 之后加入 5 mL 沸水, 密封瓶口; 60 $^{\circ}\text{C}$ 稳定 10 min, 利用 65 μm PDMS 萃取头于 60 $^{\circ}\text{C}$ 萃取 50 min, 转速为 250 r/min。

1.3.2 仪器条件

气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)检测条件^[16-17]: 进样口温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 脱吸附时间为 5 min; 升温程序为开始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min, 以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温 30 min 至 230 $^{\circ}\text{C}$ 保持 15 min, 进样温度为 230 $^{\circ}\text{C}$, 以 He 为载气, 分次定量, 不分流; 质谱条件离子源: 电子轰击式离子源(electron impact, EI), 气质接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$, 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$, 四极杆温度: 150 $^{\circ}\text{C}$ ^[18-19]。

1.3.3 感官审评

参考国家标准 GB/T 23776—2018《茶叶感官审评方法》中关于绿茶感官品质特征, 对样品进行感官审评并打分。

1.3.4 数据处理

根据气相色谱-质谱仪分析得到色谱峰, 色谱峰总离子流图通过谱库检索(Wiley 和 NIST 库), 根据保留时间及相对保留指数, 取相似指数(similar index, SI) >80 为有效数据, 并结合相关文献数据进行人工定性解析, 对所有的相对峰面积数据进行标准化处理。挥发性成分的定量分析结合峰值面积和内标物质的峰值面积采用内标法。

数据分析: 运用 IBM SPSS Statistics 26.0 软件、TBtool 软件。

2 结果与分析

2.1 紫娟、丹妃挥发性成分的定性定量分析

如表 1 所示, A1 中含有的挥发性成分共 44 种, A2 中含有的挥发性成分共 58 种, A3 中含有的挥发性成分共 55 种。A1、A2、A3 3 种茶样中共检测到 105 种挥发性成分, 其中烷烃类物质个数最多, 32 种; 芳香族物质 10 种、烯类物质 21 种、醇类 12 种、醛类 9 种、酮类 9 种、酯类 9 种、酸类 1 种、酚类 1 种、杂氧类化合物 1 种。

表1 紫娟(A1)、紫娟(A2)和丹妃(A3)挥发性成分
Table 1 Aromatic substances of Zijuan (A1), Zijuan (A2) and Danfei (A3)

序号	化合物	CAS	保留指数	含量/($\mu\text{g/g}$)		
				A1	A2	A3
芳香族						
1	萘 naphthalene	91-20-3	1186.69	1.24	1.74	0.50
2	2-甲基萘 naphthalene, 2-methyl-	91-57-6	1297.68			0.16
3	甲苯 toluene	108-88-3	784.66		0.22	0.11
4	1,7-二甲基萘 naphthalene, 1,7-dimethyl-	575-37-1	1425.90		0.68	
5	1,1,5-三甲基-1,2-二氢萘 1,1,5-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene	1000357-25-8	1357.69		0.30	0.28
6	均三甲苯 mesitylene	108-67-8	1021.94			5.72
7	2,2',5,5'-四甲基联苯 1,1'-biphenyl,2,2',5,5'-tetramethyl-	3075-84-1	1687.01		0.59	0.19
8	吲哚 indole	120-72-9	1321.56	1.32		
9	对二甲苯 cyclopentene,1,2,3-trimethyl-	106-42-3	868.75		0.39	
10	邻-异丙基苯 o-cymene	527-84-4	1025.05		0.58	
烯类						
1	(E)-B-罗勒烯 trans- β -ocimene	3779-61-1	1041.48	1.43	0.63	5.99
2	罗勒烯 β -ocimene	13877-91-3	1050.24	3.42	1.32	6.14
3	β -石竹烯 caryophyllene	87-44-5	1425.55	1.02		
4	萜品油烯 cyclohexene,1-methyl-4-(1-methyle thylidene)-	586-62-9	1090.48	3.96		
5	氧化石竹烯 caryophyllene oxide	1139-30-6	1593.05	0.58		
6	水芹烯/ α -黄连素 alpha-phellandrene	99-83-2	1003.54		1.18	
7	(+)-柠檬烯 d-Limonene	5989-27-5	1031.02	5.48	4.85	5.82
8	δ -杜松烯 δ -cadinene	483-76-1	1529.74	0.99		0.24
9	α -法呢烯 alpha-farnesene	502-61-4	1511.30	1.37		
10	(4E)-4-十四烯 4-tetradecene, (E)-	41446-78-0	1392.72		0.88	
11	松油烯 1,3-cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	99-86-5	1018.79	0.90	0.56	5.64
12	γ -松油烯 gamma-terpinene	99-85-4	1061.43	1.13	1.11	6.29
13	顺式-2,6-二甲基-2,6-辛二烯 cis-2,6-dimethyl-2,6-octadiene	2492-22-0	987.80			0.07
14	1-(2,3,6-三甲基苯基)丁-1,3-二烯 (E)-1-(2,3,6-trimethylphenyl)buta-1,3-diene (TPB, 1)	1000357-25-7	1413.94			0.41
15	1-十四烯 1-tetradecene	1120-36-1	1259.50	0.48		
16	(3Z)-3-十四烯 3-tetradecene, (Z)-	41446-67-7	1291.72	0.26		
17	(3Z)-3-十四烯 3-tetradecene, (Z)-	41446-67-7	1366.77	1.02		
18	反式-2-十四烯 2-tetradecene, (E)-	35953-54-9	1593.43	0.15	0.87	
19	海马烯 gamma-himachalene	1000140-08-0	1437.84			0.22
20	5-(1,1-二甲基乙基)-1,3-环戊二烯 1,3-cyclopentadiene, 5-(1,1-dimethylethyl)-	35059-40-6	843.05			0.07
21	(+)- β -柏木烯 β -cedrene	546-28-1	1649.84	0.29		
烷烃类						
1	十二烷 dodecane	112-40-3	1200.70	2.48	2.36	0.78
2	十四烷 tetradecane	629-59-4	1404.89	3.65	7.60	0.58
3	正十八烷 octadecane	593-45-3	1801.10	0.16	0.47	0.03
4	正十六烷 hexadecane	544-76-3	1604.01	0.60		
5	正十六烷 hexadecane	544-76-3	1604.01	0.60	0.89	
6	十三烷 tridecane	629-50-5	1300.77	0.38	0.68	
7	环十四烷 cyclotetradecane	295-17-0	1392.41	1.44		
8	环十四烷 cyclotetradecane	295-17-0	1395.70	0.46		
9	正十七烷 heptadecane	629-78-7	1700.73	0.33	0.84	0.09
10	8-己基十五烷 pentadecane, 8-hexyl-	13475-75-7	1538.11	0.60	0.89	
11	(Z)-7-十六烷烃 7-hexadecene, (Z)-	35507-09-6	1566.63	0.16	1.21	
12	3-甲基十五烷 pentadecane, 3-methyl-	2882-96-4	1572.10	2.19	3.41	
13	乙基环十二烷 cyclododecane, ethyl-	28981-49-9	1694.01		1.12	
14	正二十烷 eicosane	112-95-8	2000.33	5.50	0.92	0.09
15	5-丙基十三烷 tridecane, 5-propyl-	55045-11-9	1729.80		0.42	

表 1(续)

序号	化合物	CAS	保留指数(retention index, RI)	含量/($\mu\text{g/g}$)		
				A1	A2	A3
16	2-溴十二烷 2-bromo dodecane	13187-99-0	1371.65		2.22	
17	2,6,11-三甲基十二烷 dodecane,2,6,11-trimethyl-	31295-56-4	1462.77	0.60		
18	2,6,11,15-四甲基十六烷 hexadecane,2,6,11,15-tetramethyl-	504-44-9	1706.09	0.33		
19	正二十一烷 heneicosane	629-94-7	2100.19	0.24		
20	1-氯七糖烷 heptacosane, 1-chloro-	62016-79-9	1653.57		0.37	
21	十一烷基环戊烷 cyclopentane, undecyl-	6785-23-5	1657.83	0.60	1.13	
22	四十四烷 tetratetracontane	7098-22-8	4400.48		0.90	
23	正三十一烷 hentriacontane	630-04-6	3100.59		0.44	
24	正三十一烷 hentriacontane	630-04-6	3100.72		1.15	
25	壬基环戊烷 cyclopentane, nonyl-	2882-98-6	1450.35	2.38	1.52	0.15
26	十一烷 undecane	1120-21-4	1100.40		1.30	
27	1-异丙基-1-甲基-2-壬基环丙烷 cyclopropane, 1-methyl-1-(1-methylethyl)-2-nonyl-	41977-40-6	1486.70	0.55		
28	2,2,6-三甲基环庚烷 cyclohexanone, 2,2,6-trimethyl-	2408-37-9	1034.93		0.92	5.91
29	2,3-二甲基壬癸烷 nonadecane, 2,3-dimethyl-	75163-99-4	1810.16		0.38	
30	P-伞花炔 benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	535-77-3	1024.85			5.76
31	4-(乙酰苯基)苯甲烷(4-acetylphenyl)phenylmethane	782-92-3	1717.65			0.10
32	9-甲基壬癸烷 nonadecane, 9-methyl-	13287-24-6	1371.39		0.49	0.09
33	2,3-二甲基十一烷 undecane, 2,3-dimethyl-	17312-77-5	1172.03	1.21		
34	3-甲基十七烷 heptadecane, 3-methyl-	6418-44-6	1772.29	0.26	0.61	0.06
35	7-(甲基亚乙基)-双环[4.1.0]庚烷 bicyclo[4.1.0]heptane, 7-(1-methylethylidene)-	53282-47-6	1231.58			0.46
醇类						
1	植物醇 phytol	150-86-7	2125.64		1.28	0.60
2	顺-4,4-5-三甲基-5-乙炔基四氢化呋喃-2-甲醇	5989-33-3	1074.26		0.38	6.51
3	反-4,4-5-三甲基-5-乙炔基四氢化呋喃-2-甲醇	5989-33-3	1089.18		2.91	
4	芳樟醇 1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	78-70-6	1102.78	40.37	11.79	6.93
5	芳樟醇 1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	78-70-6	1131.44			7.33
6	2,2,6-三甲基-6-乙炔基四氢-2H-呋喃-3-醇	14049-11-7	1173.38		0.74	0.10
7	2,2,6-三甲基-6-乙炔基四氢-2H-呋喃-3-醇	14049-11-7	1177.48		0.39	0.38
8	3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇 1,5,7-octatrien-3-ol, 3,7-dimethyl-	29957-43-5	1105.41			6.97
9	S-(Z)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇 1,6,10-dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-, [S-(Z)]-	142-50-7	1569.50			0.36
10	(2E)-3-甲基-2,4-戊二烯-1-醇 3-methylpenta-1,3-diene-5-ol, (E)-	1572-08-3	854.94			0.06
11	桉叶油醇 eucalyptol	470-82-6	1031.25		0.55	
12	3,7-二甲基辛-1,5,7-三烯-3-醇 1,5,7-octatrien-3-ol, 3,7-dimethyl-	29957-43-5	1105.20		8.50	
13	柏木脑 cedrol	77-53-2	1613.66	1.11	2.50	0.64
醛类						
1	2-甲基戊醛 pentanal, 2-methyl-	123-15-9	781.16			0.03
2	苯甲醛 benzaldehyde	100-52-7	964.21		0.47	0.64
3	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	122-78-1	1045.38			6.07
4	β -环柠檬醛	432-25-7	1223.29	0.66	1.49	0.32
5	α -亚乙基-苯乙醛 benzeneacetaldehyde, .alpha.-ethylidene-	4411-89-6	1294.84			0.05
6	α -(2-甲基亚丙基)苯乙醛 benzeneacetaldehyde, .alpha.-(2-methylpropylidene)-	26643-91-4	1378.50			0.58
7	可卡醛 5-methyl-2-phenyl-2-hexenal	21834-92-4	1496.53			0.50
8	2,4,6-辛三烯醛 2,4,6-octatrienal	17609-31-3	982.38			0.07
9	2,6,6-三甲基-1-环己烯基乙醛 1-cyclohexene-1-acetaldehyde, 2,6,6-trimethyl-	472-66-2	1260.48		0.63	0.20
酮类						
1	橙化基丙酮 5,9-undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (Z)-	3879-26-3	1458.97	0.38		
2	4-叔丁基苯丙酮 1-(4-tert-butylphenyl)propan-2-one	81561-77-5	1214.75			0.64
3	β -紫罗兰酮 3-buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-	14901-07-6	1505.79	0.66	3.45	0.77

表 1(续)

序号	化合物	CAS	保留指数(retention index, RI)	含量/($\mu\text{g/g}$)		
				A1	A2	A3
4	β -紫罗兰酮 3-buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-	14901-07-6	1496.81	1.72		
5	4-(2, 6, 6-三甲基-2-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮 3-buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-	6901-97-9	1433.23	1.19	0.23	
6	β -紫罗酮 trans- β -ionone	79-77-6	1497.01	1.26		
7	大马士酮 2-buten-1-one, 1-(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-, (E)-	23726-93-4	1387.89	1.05		
9	7,9-二叔丁基-1-氧杂螺[4.5]癸-6,9-二烯-2,8-二酮 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	82304-66-3	1925.10	0.59		
10	(A+B)(SG)虎杖酮 bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	2867-05-2	1003.53	5.44		
酯类						
1	水杨酸甲酯 methyl salicylate	119-36-8	1197.86	0.42		
2	棕榈酸甲酯 hexadecanoic acid, methyl ester	112-39-0	1932.84	0.17		
3	十二烷基亚硫酸丁酯 sulfurous acid, butyl dodecyl ester	1000309-17-9	1366.32	0.67		
4	2-十四烷基甲氧基乙酸酯 methoxyacetic acid, 2-tetradecyl ester	1000282-04-8	1532.35	0.96		
5	1-异丁基-4-异丙基-3-异丙基-2,2-二甲基琥珀酸酯 pentanoic acid, 2,2,4-trimethyl-3-carboxyisopropyl, isobutyl ester	1000140-77-5	1600.36	4.47		
6	二氢猕猴桃内酯 2(4H)-benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-, (R)-	17092-92-1	1542.09	0.27		
7	十四烷基邻苯二甲酸丁酯 phthalic acid, butyl tetradecyl ester	1000308-91-3	1972.29	0.78		
8	邻苯二甲酸异丁酯 phthalic acid, decyl isobutyl ester	1000308-94-2	1873.92	1.31		
9	十六烷基溴乙酸酯 bromoacetic acid, hexadecyl ester	5454-48-8	1542.09	0.17		
酸类						
1	十六烷酸 nonahexacontanoic acid	40710-32-5	1972.29	0.29		
酚类						
1	2,4-二叔丁基苯酚 phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	96-76-4	1516.78	1.32	3.35	0.57
杂氧类化合物						
1	2,6-二叔丁基苯醌 2,5-cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	719-22-2	1471.55	1.52 0.71		

2.1.1 芳香族物质

紫娟、丹妃中共检测到芳香族物质 10 种。A2 的芳香族物质种类最多(7 种)、其次是 A3、A1。萘是芳香族物质的主要成分, 萘具有木香和樟香, 海南地区生长的 A2 的含量比 A1 增加了 60.14%。芳香族物质中的甲苯、1,7-二甲基萘、1,1,5-三甲基-1,2-二氢萘、2,2',5,5'-四甲基联苯、对二甲苯、邻-异丙基苯是在 A2 中检测到的, 可能是紫娟品种引种到海南地区的新增物质, 对此有待进一步研究。A2 和 A3 在芳香族中的共有物质有 4 种, 其中萘、2,2',5,5'-四甲基联苯、甲苯、1,1,5-三甲基-1,2-二氢萘含量是 A2 高于 A3。

2.1.2 烯类物质

紫娟、丹妃中共检测到烯类物质 20 种。在烯类物质中, A1 的物质种类最为丰富, 其次是 A3、A2。A3 的烯类物质含量最多, 是 A1 的 4.7 倍、A2 的 6.9 倍。(+) - 柠檬烯是烯类物质中的主要成分之一, 具有柠檬香气和果香。A2 的 (+) - 柠檬烯含量比 A1 中有所增加但是在香气所占比重下降, A3 中的 (+) - 柠檬烯物质多于 A1 和 A2。罗勒烯是烯类物质的主要成分之一, 具有甜香, A1 中的罗勒烯高于 A2, A3 中的罗勒烯含量是 3 种茶样中最高的, 这可能是丹妃的

甜香特征优于紫娟的原因。萘品油烯是在 A1 中独有的成分, 有柠檬气味。烯类物质香气好, 普遍沸点高, 是对香气成分有主要贡献的物质类别, 因此 A1 的香气在感官上可能会更加丰富, A3 的香气可能更加高长。

2.1.3 烷烃类物质

紫娟、丹妃中共检测到烷烃类物质 32 种, A1 中 19 种, A2 中 23 种, A3 中 12 种。A3 的物质种类虽少却是烷烃类物质含量最多的茶样, 其次是 A2、A1。烷烃类物质在各茶样香气物质中的占比高低分别是 A2 (32.24%)、A1 (28.61%)、A3 (13.04%), 海南地区的生长可能更有利于紫娟品种中烷烃类物质的积累。

2.1.4 醇类物质

紫娟、丹妃中共检测到醇类物质 12 种, A1 1 种、A2 6 种、A3 7 种。A3 中的醇类物质种类最多, 其次是 A2、A1。芳樟醇及芳樟醇氧化物是醇类中的主要物质, 芳樟醇具有木香、花香、铃兰香, 且香气纯正持久, 芳樟醇氧化物具有花香、果香和独特的蜂蜜香, A1 中的芳樟醇物质含量最多。在 A2 中检测到桉叶油醇和 3,7-二甲基辛-1,5,7-三烯-3-醇物质分别具有樟脑香和花香。

2.1.5 醛类物质

样品中共检测到醛类物质 9 种, A1 1 种、A2 3 种、A3 9 种。A3 茶样的醛类物质不仅种类丰富且含量最多, 主要是以苯甲醛、苯乙醛、 α -(2-甲基亚丙基)苯乙醛为主。苯甲醛具有甜香、果香、苦杏仁味, 苯乙醛和 α -(2-甲基亚丙基)苯乙醛具有花香。

2.1.6 酮类物质

紫娟、丹妃中共检测到酮类物质 9 种, A1 3 种、A2 2 种、A3 6 种。酮类物质中的主要香气物质是 β -紫罗兰酮, 该物质具有紫罗兰香、木香, A2 茶样中的 β -紫罗兰酮高于其他 2 个茶样。

2.1.7 酯类物质

3 个茶样中共检测到酯类物质 9 种, A1 2 种、A2 5 种、A3 2 种。A1 中含有的 2 种酯类物质分别是水杨酸甲酯和二氢猕猴桃内酯, 这 2 种物质的含量虽少但是丰富了香气的层次。水杨酸甲酯具有冬青的香气, 二氢猕猴桃内酯具有叶草香、香豆素香、麝香气、甜香等香气。A3 中含有的 2 种物质是棕榈酸甲酯和十六烷基溴乙酸酯, 为 A3 茶样中特有, 具有花香、果香和蜜香。

2.1.8 其他物质

3 个茶样中另有酸类、酚类、杂氧类化合物, A2 茶样中检测到 1 种酸类物质为十六烷酸; 酚类物质 1 种, 为 2,4-二叔丁基苯酚。3 种茶样均检测到 2,4-二叔丁基苯酚, 该物质在 A2 中含量最多。酚类物质虽然含量少却是香气的主要贡献物质。杂氧类化合物 1 种, 为 2,6-二叔丁基苯醌, 出现在 A2 和 A3 茶样中, A2 的含量和占比均高于 A3。

对 3 种茶样中含有的挥发性物质成分进行比较分析(图 1), 引种至海南的紫娟品种香气物质种类明显增加, 海南地区的生长环境可能更加有利于紫娟品种的生长。同一地区生长的紫娟与丹妃相比, 紫娟的挥发性物质种类高于丹妃, 可能是紫娟品种优于丹妃品种。

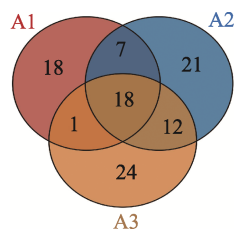


图 1 紫娟(A1)、紫娟(A2)和丹妃(A3)香气物质种类比较分析
Fig.1 Comparative analysis of the types of aromatic substances in the Zijuan (A1), Zijuan (A2) and Danfei (A3)

2.2 特征香气聚类分析

茶叶呈现出来的香气是由茶叶自身所含的芳香类物质综合作用的结果, 单一的含量比较并不能客观反映香气优劣。聚类分析是数据挖掘的重要工具, 聚类分析目的是根据某种相似度量对数据集进行划分, 对数据进行标准

化、降维和去除离群点等。运用聚类分析更好地挖掘茶叶香气的特征性成分和主要呈香物质, 可以对茶叶挥发性物质更加深入地分析。

聚类分析结果(图 2)表明, A2 含有的物质种类最多且含量丰富。A1 和 A2 相比, 紫娟品种受生长环境变化影响, 挥发性物质的种类和相对含量增加, 两者共同含有的香气成分为 23 种。A1 中(+)-柠檬烯、正十六烷、正二十烷、芳樟醇等几种物质含量较多。A2 中物质种类丰富, 含量不高但是丰富了香气的种类和层次, A2 中(+)-柠檬烯、十四烷、芳樟醇、3,7-二甲辛基-1,5,7-三烯-3-醇等物质含量相对较多。A3 中均三甲苯、(E)-B-罗勒烯、罗勒烯、(+)-柠檬烯、 γ -松油烯、2,2,6-三甲基环庚烷、P-伞花炔、芳樟醇、顺-4,4,5-三甲基-5-乙烯基四氢化呋喃-2-甲醇、3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇、苯乙醛等几种物质的含量较多。

2.3 紫娟、丹妃主要挥发性成分及香气特征分析

由表 2 和图 3 可知, A1 中以芳樟醇、壬基环戊烷、正二十烷等物质为主。萘、吡啶、萘品油烯、芳樟醇、 β -紫罗兰酮是 A1 香气成分的主要贡献物质, 其中萘具有木香和樟香; 吡啶的主要香气性质是清苦; 罗勒烯具有草香、花香和橙花油香气; (+)-柠檬烯具有柠檬香和花果香^[20]。分析结果与茶叶感官审评近乎一致, A1 花蜜香浓郁持久、香气纯正, 是云南紫娟茶的特征香气。

A2 感官审评花果香浓郁、花蜜香特显、香气纯正持久, 与 A2 的挥发性物质成分的呈现一致。A2 中以柏木脑、十四烷、正十八烷、正十七烷、3-甲基十五烷、 β -紫罗兰酮、1-异丁基-4-异丙基-3-异丙基-2,2-二甲基琥珀酸酯、2,4-二叔丁基苯酚为主。由表 2 可知, A2 以萘、芳樟醇、 β -环柠檬烯、 β -紫罗兰酮、2,4-二叔丁基苯酚为主要的呈香物质, 芳樟醇具有铃兰香气, β -环柠檬烯具有类似藏红花的香气, β -紫罗兰酮具有紫罗兰香, 且香气特征明显。

A3 中以(E)-B-罗勒烯、松油烯、罗勒烯、(+)-柠檬烯、 γ -松油烯为主。A3 的挥发性物质中萘、(E)-B-罗勒烯、罗勒烯、(+)-柠檬烯、芳樟醇、苯乙醛、 β -环柠檬烯、 β -紫罗兰酮、大马士酮等成分为主要呈香物质, 其中罗勒烯具有甜香, 苯乙醛具有甜香、果香, 大马士酮具有蜜香、甜香。综合香气特征为花果香浓郁带甜香和蜜香, 其中蜜香特显与 A3 的感官审评结果一致。

2.4 感官审评实验结果

干茶、汤色、滋味、香气、叶底为茶叶感官的重要影响因素。感官审评(表 3)结果表明, A1 香气浓郁呈花蜜香、花香, 且香气持久; A2 香气浓郁, 蜜香、花果香纯正持久, 花蜜香气特显; A3 香气浓郁, 带花香、甜花香、甜香, 微有花果香。A2 在 5 种感官审评中的指标优于 A1。A2 和 A3 的挥发性物质成分较为接近, 2 种茶样中共同含有的物质有 30 种。但是感官审评时发现两者的风味却相差甚远^[21], 由此可见 A2 和 A3 存在着较大的品种差异, 这种差异的原因有待进一步探究。



图2 紫娟(A1)、紫娟(A2)和丹妃(A3)香气物质聚类分析

Fig.2 Cluster analysis of aromatic substances in Zijuan (A1), Zijuan (A2) and Danfei (A3)

表2 紫娟(A1)、紫娟(A2)和丹妃(A3)主要呈香物质

Table 2 Mainly aromatic substances of Zijuan (A1), Zijuan (A2) and Danfei (A3)

序号	名称	CAS	气味活度值		
			A1	A2	A3
1	萘 naphthalene	91-20-3	3411.32	6285.29	9331.32
2	均三甲苯 mesitylene	108-67-8			281.03
3	吲哚 indole	120-72-9	1822.45		
4	(E)-B-罗勒烯 trans-.β.-ocimene	3779-61-1	577.324	454.412	2370.82
5	罗勒烯 β.-ocimene	13877-91-3	297.582	588.636	3669.02
6	萘品油烯 cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methyle thylidene)-	586-62-9	1042.17		
7	水芹烯/α-黄连素.alpha.-phellandrene	99-83-2		180.04	
8	(+)-柠檬烯 d-Limonene	5989-27-5	137.432	280.116	503.25
9	α-法呢烯.alpha.-farnesene	502-61-4	275.318		
10	松油烯 1,3-cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	99-86-5	122.81	172.06	548.84
11	γ-松油烯 gamma.terpinene	99-85-4	15.66	27.30	41.918
12	2,2,6-三甲基环庚烷 cyclohexanone, 2,2,6-trimethyl-	2408-37-9		226.02	118.81
13	顺-A,A-5-三甲基-5-乙炔基四氢化呋喃-2-甲醇顺式芳樟醇氧化物(呋喃)	5989-33-3		29.45	207.206
14	反-A,A-5-三甲基-5-乙炔基四氢化呋喃-2-甲醇反式芳樟醇氧化物(呋喃)	5989-33-3		223.078	
15	柏木脑 cedrol	77-53-2	125.41	557.436	741.155
16	芳樟醇 1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	78-70-6	3577.02	2624.46	8614.08

表 2(续)

序号	名称	CAS	气味活度值		
			A1	A2	A3
17	芳樟醇 1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	78-70-6			111.86
18	苯甲醛 benzaldehyde	100-52-7		2.45-11.39	17.64-81.13
19	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	122-78-1			157770.75
20	β -环柠檬醛 1-cyclohexene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl-	432-25-7		7305	8069.2
21	β -紫罗兰酮 3-buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-	14901-07-6	4446.57	24149.71	27837.4
22	β -紫罗兰酮 3-buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-	14901-07-6		12060	
23	β -紫罗酮 trans- β -ionone	79-77-6	3376714.29		
24	大马士酮 2-buten-1-one, 1-(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-, (E)-	23726-93-4			66370000
25	1-异丁基-4-异丙基-3-异丙基-2,2-二甲基琥珀酸酯 pentanoic acid, 2,2,4-trimethyl-3-carboxyisopropyl, isobutyl ester	1000140-77-5		994.61	
26	二氢猕猴桃内酯 2(4H)-benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-, (R)-	17092-92-1	75.59		

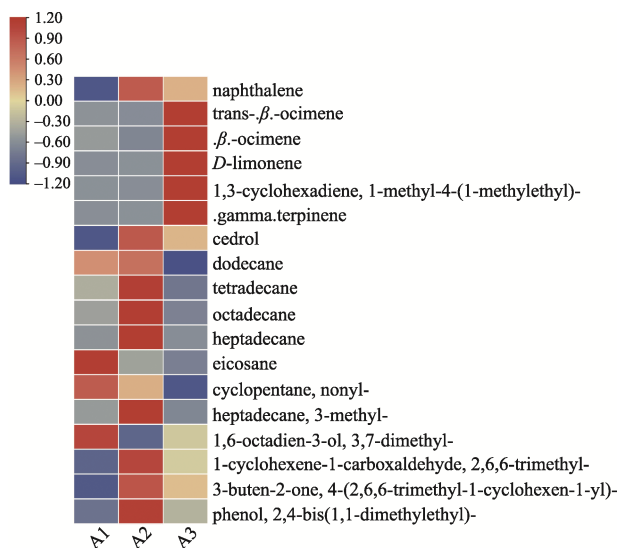


图 3 紫娟(A1)、紫娟(A2)和丹妃(A3)共有香气物质
Fig.3 Aromatic substances shared by Zijuan (A1), Zijuan (A2) and Danfei (A3)

3 种茶样中, A2 中的香气物质最为丰富, 为 58 种, A3

为 55 种, A1 为 44 种。A1 和 A2 同是云南紫娟品种, 两者相比, A2 挥发性物质的种类和含量稍高, 可能是海南地区的环境对紫娟品种的生长更为有利。A2 和 A3 生长环境相同, 挥发性物质成分类似但是感官风味却相差甚远, 这表明了品种之间的差异对茶叶品质有一定的影响。A3 中挥发性物质的相对含量远低于 A2, 结合感官审评 A2 茶样香气浓郁、花蜜香特显、纯正持久, 整体感官风味更佳。综合 3 种茶样的香气特征可推断紫芽茶普遍香气为花果香明显带甜香^[22]。由此可见, 挥发性物质的种类和含量对茶叶品质的影响值得我们在今后的研究中重视。此次研究样品量小, 之后可进一步研究分析不同生长条件对紫娟品种品质的影响。

3 结 论

本研究对 3 种紫芽茶的挥发性物质成分进行了比较分析。结果发现, 3 种紫芽茶茶样中共同含有的物质为 7 类 18 种分别为萜(芳香族物质), (E)-B-罗勒烯、罗勒烯、(+)-柠檬烯、松油烯、 γ -松油烯(烯类), 十二烷、十四烷、正十

表 3 紫芽茶感官品质审评结果
Table 3 Results of the sensory quality review of purple bud tea

样品编号	外形	得分 /分	汤色	得分 /分	香气	得分 /分	滋味	得分 /分	叶底	得分 /分	综合得分/分
A1	条索粗松、一芽一叶连枝、色泽靛青	89	靛青明亮	91	浓郁显花蜜香尚持久	92	浓尚醇	91	靛青软亮	93	91.1
A2	条索粗松、色泽靛青	90	靛紫色明亮	93	花果香浓郁、花蜜香特显、持久香气浓郁带花	93	浓醇回甘	92	靛青软亮	94	92.5
A3	条索紧结、色泽靛青、油润带毫	90	紫红	94	香、甜花香、微花果香, 尚持久	94	浓尚苦涩	90	靛青软亮	91	91.7

注: 综合得分=外形得分*0.2+汤色得分*0.1+香气得分*0.3+滋味得分*0.3+叶底得分*0.1。

八烷、正十七烷、正二十烷、壬基环戊烷、3-甲基十七烷(烷烃类), 芳樟醇、柏木脑(醇类), β -柠烯(醛类), β -紫罗兰酮(酮类), 2,4-二叔丁基苯酚(酚类)。萘、(E)-*B*-罗勒烯、 β -紫罗兰酮、芳樟醇在 A1 和 A2 中是主要的香气贡献成分, 呈现的香气为甜香和花果香特显, 且香气持久, 可作为紫娟的特征香气。 β -紫罗兰酮、芳樟醇是紫芽茶的主要呈香物质成分, 3 种物质的香型表现均为花果香带甜香, 因此花果香带甜香可作为紫芽茶共有的香气特征。本次通过对 3 种紫芽茶的挥发性物质成分比较研究, 探明了紫芽茶中的主要呈香物质为萘、(E)-*B*-罗勒烯、 β -紫罗兰酮、芳樟醇, 紫芽茶香气浓郁, 花香特显带有甜香且香气持久。

根据主要香气贡献和感官审评结果表明紫娟干茶条索粗松靛青, 汤色靛青明亮, 香气浓郁、纯正持久、花果香特显; 紫芽茶干茶条索匀整靛青、汤色靛青带紫、香气浓郁花果香明显。研究结果可为紫娟的异地引种品种风味变化及紫芽茶种植推广提供理论依据。

参考文献

- [1] 杨兴荣, 矣兵, 李友勇, 等. 紫芽茶树种质资源主要生化成分差异性分析[J]. 山东农业科学, 2015, 47(12): 14-19.
YANG XR, YI B, LI YY, *et al.* Differential analysis of the main biochemical components of purple bud tea tree germplasm resources [J]. Shandong Agric Sci, 2015, 47(12): 14-19.
- [2] 汪恒武. 茶树红紫芽叶形成及其控制的探讨[J]. 茶叶通讯, 1979, (3): 6-15.
WANG HW. A discussion on the formation of red and purple buds of tea trees and their control [J]. J Tea Commun, 1979, (3): 6-15.
- [3] 王丽鹭, 赵容波, 成浩, 等. 叶色特异茶树品种选育现状[J]. 中国茶叶, 2020, 42(1): 15-19.
WANG LY, ZHAO RB, CHENG H, *et al.* Current status of leaf colour specific tea tree varieties selection and breeding [J]. China Tea, 2020, 42(1): 15-19.
- [4] 曹冰冰, 王秋霜, 秦丹丹, 等. 红紫芽茶花青素合成关键酶活性与重要酚类物质相关性研究[J]. 茶叶科学, 2020, 40(6): 724-738.
CAO BB, WANG QS, QIN DD, *et al.* Correlation between key enzyme activities and important phenolics of anthocyanin synthesis in red purple bud tea [J]. J Tea Sci, 2020, 40(6): 724-738.
- [5] 徐吉祥, 陆望星, 代凤玲. 紫芽茶内含成分研究进展与展望[J]. 南方农业, 2018, 12(28): 35-37, 53.
XU JX, LU WX, DAI FL. Progress and prospects of research on the internal components of purple bud tea [J]. South China Agric, 2018, 12(28): 35-37, 53.
- [6] 乔如颖, 郑新强, 李清声, 等. 茶叶挥发性香气化合物研究进展[J]. 茶叶, 2016, 42(3): 135-142.
QIAO RY, ZHENG XQ, LI QS, *et al.* Advances in the study of volatile aroma compounds in tea [J]. J Tea, 2016, 42(3): 135-142.
- [7] 徐吉祥, 代凤玲. 紫芽茶研究进展[J]. 中国茶叶, 2018, 40(7): 18-20.
XU JX, DAI FL. Progress of research on purple bud tea [J]. China Tea, 2018, 40(7): 18-20.
- [8] 查旻旻, 吴悠, 张梁. 茶叶中挥发性香气物质研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(13): 4298-4303.
CHA MY, WU Y, ZHANG L. Advances in the study of volatile aroma substances in tea leaves [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(13): 4298-4303.
- [9] ZHU JC, NIU YW, XIAO ZB. Characterization of the key aroma compounds in Laoshan green teas by application of odour activity value (OAV), gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC-MS-O) and comprehensive two-dimensional gas chromatography mass spectrometry (GC \times GC-qMS) [J]. Food Chem, 2021, 339: 128-136.
- [10] 施莉婷, 江和源, 张建勇, 等. 茶叶香气成分及其检测技术研究进展[J]. 食品工业科技, 2018, 39(12): 347-351.
SHI LT, JIANG HY, ZHANG JY, *et al.* Research progress on aroma components of tea and its detection technology [J]. Sci Technol Food Ind, 2018, 39(12): 347-351.
- [11] QI HT, DING SH, PAN ZP, *et al.* Characteristic volatile fingerprints and odor activity values in different citrus-tea by HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. Molecules, 2020, 25(24): 6027.
- [12] 陈美丽. 基于感官审评与化学计量学的茶叶色香味品质研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
CHEN ML. Research on the colour and aroma quality of tea based on sensory review and chemometrics [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [13] XU SS, ZENG XS, WU HT, *et al.* Characterization of volatile metabolites in raw Pu-erh tea stored in hot and humid or dry and cold environments by performing metabolomic analysis using molecular sensory science [J]. Food Chem, 2021, 350: 129-186.
- [14] 曹冰冰. 红紫芽茶树花青素形成的生化基础及其对成茶品质的影响[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2018.
CAO BB. Biochemical basis of anthocyanin formation in red purple bud tea tree and its effect on the quality of finished tea [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2018.
- [15] 张健, 章苏宁, 田怀香, 等. 不同品种茶叶有效成分及香气特征的分析[J]. 食品工业, 2011, 32(4): 90-93.
ZHANG J, ZHANG SN, TIAN HX, *et al.* Comparative analysis of active ingredients and aroma characteristics of different tea varieties [J]. Food Ind, 2011, 32(4): 90-93.
- [16] CHEN W, QI D, WANG WW, *et al.* GC-MS analysis combined with sensory analysis revealed the various aroma characteristics of black tea resulted from different grafting rootstocks [J]. Food Sci, 2021, 86: 813-823.
- [17] 邸太妹, 傅财贤, 赵磊, 等. 基于 HS-SPME/GC-MS 方法研究绿茶香气特征及形成[J]. 食品工业科技, 2017, 38(18): 269-274, 284.
DI TM, FU CX, ZHAO L, *et al.* Study on aroma characteristics and formation of green tea based on HS-SPME/GC-MS method [J]. Sci Technol Food Ind, 2017, 38(18): 269-274, 284.
- [18] YANG YQ, HUA JJ, DENG YL, *et al.* Aroma dynamic characteristics during the process of variable-temperature final firing of Congou black tea by electronic nose and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry [J]. Food Res Int, 2020, 137: 109656.
- [19] CHEN QC, ZHU Y, YAN H, *et al.* Identification of aroma composition and key odorants contributing to aroma characteristics of white teas [J]. Molecules, 2020, 25(24): 6050.
- [20] WANG JT, ZHU Y, SHI J, *et al.* Discrimination and identification of aroma profiles and characterized odorants in citrus blend black tea with different citrus species [J]. Molecules, 2020, 25(18): 4208.
- [21] 陈美伴, DYLAN O'NEILL ROTHENBERG, 张凌云. 粉红色和白色紫芽茶树花 SPME/GC-MS 香气成分分析[J]. 广东农业科学, 2018, 45(12): 88-94, 173.
CHEN MB, ROTHENBERG DO, ZHANG LY. Analysis of aroma composition of pink and white purple buds of tea tree flowers by SPME/GC-MS [J]. Guangdong Agric Sci, 2018, 45(12): 88-94, 173.
- [22] 赵先明, 王孝仕, 杜晓. 茶树紫色芽叶的呈味特征及降低苦涩味的研究[J]. 茶叶科学, 2009, 29(5): 372-378.
ZHAO XM, WANG XS, DU X. Study on the taste characteristics of purple tea buds and reduction of bitterness [J]. J Tea Sci, 2009, 29(5): 372-378.

(责任编辑: 张晓寒 郑丽)

作者简介



王志霞, 硕士研究生, 主要研究方向为茶叶加工与质量控制。

E-mail: 1149273352@qq.com



周红杰, 教授, 主要研究方向为普洱茶加工和文化。

E-mail: 1051195348@qq.com