

萎凋时间对“英红九号”白茶香气的影响

陈 维¹, 马成英¹, 王雯雯², 胡海涛¹, 陈海强¹, 庞 式¹, 苗爱清^{1,*}

(1. 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;

2. 安捷伦科技(中国)有限公司, 北京 100102)

摘 要: 采用顶空固相微萃取和气相色谱-质谱联用法, 分析不同萎凋时间“英红九号”白茶香气化合物的组成及含量。结果表明, “英红九号”白茶的香气总量随萎凋时间的延长呈现先增后降趋势, 萎凋24 h含量最高, 达到858.40 ng/g。白茶香气主要由醇类、酯类、醛类、酮类和烃类组成, 其中醇类化合物所占比例最大。不同萎凋时间白茶的香气化合物组成比较相似。顺-3-己烯-1-醇、芳樟醇、乙酸-顺-3-己烯酯、丁酸-顺-3-己烯酯、水杨酸甲酯、己酸-顺-3-己烯酯、己醛、苯甲醛、反,反-2,4-庚二烯醛、壬醛、反,反-3,5-辛二烯-2-酮、3,5-辛二烯-2-酮、 β -紫罗兰酮、 β -香叶烯、柠檬烯、反- β -罗勒烯和 β -罗勒烯, 这17种香气化合物在多数样品中含量较高, 其含量总和占各样品香气总量的67.3%~76.0%, 对香气总量变化影响较大; 其中芳樟醇、水杨酸甲酯等多数化合物含量随着萎凋进行先增后降; 而苯甲醛和 β -香叶烯含量在30 h的萎凋过程中总体持续上升。

关键词: “英红九号”白茶; 萎凋; 香气成分; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱法

Effects of Withering Duration on the Aroma Profile of Yinghong No. 9 White Tea

CHEN Wei¹, MA Chengying¹, WANG Wenwen², HU Haitao¹, CHEN Haiqiang¹, PANG Shi¹, MIAO Aiqing^{1,*}

(1. Guangdong Key Laboratory of Tea Plant Resources Innovation and Utilization, Tea Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Agilent Technologies (China) Co. Ltd., Beijing 100102, China)

Abstract: The aroma compounds of white tea samples produced from the cultivar Yinghong No. 9 with different withering durations were extracted by headspace-solid phase micro-extraction (HS-SPME) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the total aroma content of white tea rose to a maximum level of 858.40 ng/g at 24 h and then declined with withering time. The aroma components identified included alcohols, esters, aldehydes, ketones and hydrocarbons with alcohols being the most abundant ones. All tea samples shared similar aroma components. A total of 17 aroma compounds, including (Z)-3-hexen-1-ol, linalool, (Z)-3-hexen-1-yl acetate, (Z)-3-hexen-1-yl butyrate, methyl salicylate, (Z)-3-hexen-1-yl hexanoate, hexanal, benzaldehyde, (E,E)-2,4-heptadienal, nonanal, (E,E)-3,5-octadien-2-one, 3,5-octadien-2-one, β -ionone, β -myrcene, D-limonene, (E)- β -ocimene and β -ocimene were found in relatively high levels in most of the samples, together accounting for 67.3%–76.0% of the total aroma components. The 17 compounds were the main contributors to the aroma of white tea, most of which such as linalool and methyl salicylate demonstrated an initial rise followed by a decline while a few of them such as benzaldehyde and β -myrcene increased continuously during the withering process.

Key words: Yinghong No. 9 white tea; withering process; aroma compounds; headspace-solid phase micro-extraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201718022

中图分类号: TS272

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 18-0138-06

引文格式:

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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201718022. <http://www.spkx.net.cn>

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. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201718022. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2016-08-31

基金项目: 广东省科技计划项目 (2014A020208065)

作者简介: 陈维 (1989—), 男, 研究实习员, 硕士, 研究方向为茶叶加工。E-mail: chenwei@tea.gdaas.cn

*通信作者: 苗爱清 (1967—), 男, 研究员, 学士, 研究方向为茶叶加工。E-mail: miaoaiqing@tea.gdaas.cn

白茶是中国的六大茶类之一,成品白茶具有外形满披白毫、汤色清亮、滋味醇和微甜、毫香清新的品质特点。与其他茶类相比,白茶的加工工艺最为简单,仅由萎凋和烘干两道工序组成,而其中萎凋对白茶品质的形成影响关键^[1]。长时间的萎凋使鲜叶中的内含物质随着水分散失而得到适度转化,这对白茶香气和滋味的形成都有着较大的影响。

香气是茶叶重要的感官品质,也是衡量茶叶市场价值的重要指标^[2-4]。茶叶香气的表现和香气化合物的组成与含量关系密切。白茶具有嫩香、清香、毫香显露的特征^[5]。随着萎凋的进行,白茶中的醇类与醛类香气化合物逐渐增加,进而逐步体现白茶香气鲜嫩的特点^[6]。研究萎凋过程中白茶香气变化对优化加工工艺、提高白茶品质有着积极的作用。

“英红九号”是从云南大叶群体种中经单株选育出的优良品种,多用于红茶加工。其嫩梢茸毛多、芽叶粗壮的特点^[7]使得“英红九号”亦具有制作白茶的优势。开发“英红九号”白茶产品,丰富该品种的产品样式,充分利用不同季节茶青特点,选择适制的茶类,有助于使全年的“英红九号”茶叶产品提质增量。黄国资等^[8]曾对不同季节“英红九号”白茶自然萎凋的加工工艺参数进行研究。目前对“英红九号”香气的研究主要集中在红茶方面^[9-10],尚鲜见“英红九号”白茶香气的相关报道。本研究通过顶空固相微萃取和气相色谱-质谱联用法,测定了不同萎凋时间“英红九号”白茶的香气组成,分析了香气化合物在萎凋过程中的变化情况,初步讨论香气变化的原因及影响,为“英红九号”白茶萎凋工艺的参数选择提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

“英红九号”12月份茶青,按“一芽二叶”的标准采收于广东农业科学院茶叶研究所英德基地。

C₇~C₄₀饱和正构烷烃混合标准品 美国Supleco公司;
癸酸乙酯(色谱纯) 美国Sigma-Aldrich公司。

1.2 仪器与设备

7890A-7000C气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用仪、DB-5MS毛细管色谱柱(60 m×0.32 mm, 0.25 μm) 美国Agilent公司;
50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头 美国Supleco公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

“英红九号”茶青原料均匀铺于萎凋槽(7.6 m×1.3 m)上,初始叶层厚约15 cm,于室温7~15 °C条件下鼓风萎凋。设置不同的鼓风萎凋时间,在

萎凋前以及萎凋至第6、12、18、24小时和第30小时,采用五点取样法于槽上取样,所取样品通过四分法缩分至每份约100~200 g,其后微波固样3 min,再在80 °C的烘箱中烘2 h至足够干燥,制得鲜叶样品和萎凋过程样;所制样品经粉碎后保存于干燥器中待测。

1.3.2 香气成分萃取

采用顶空固相为萃取法提取样品香气成分^[11-12]。准确称取3.0 g茶粉于150 mL萃取瓶中,加入10 mL沸水并盖上瓶盖。用微量进样针向萃取瓶中加入0.6 μL癸酸乙酯溶液(0.2 μg/μL)作为内标(internal standard, IS)^[13-14]。将萃取瓶置于60 °C的水浴锅中平衡5 min,随后插入50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头^[13],在60 °C萃取40 min。萃取结束后采用GC-MS进行香气成分分析,进样时萃取头解吸附4.5 min。

1.3.3 香气成分分析

气相色谱条件^[11-12]: DB-5MS毛细管色谱柱(60 m×0.32 mm, 0.25 μm);进样口选用不分流模式,温度270 °C;升温程序:初始柱温50 °C,保持3 min,以5 °C/min升温至250 °C,保持5 min。载气(He)流速1 mL/min。

质谱条件^[11-12]: 选用电子电离源,电子能量为70 eV,转接口温度为280 °C,离子源温度为280 °C,三重四极杆温度均设为150 °C;运行全扫描模式,扫描质量范围设定为 m/z 35~450;不设溶剂延迟。

1.3.4 保留指数的计算

取C₇~C₄₀饱和正构烷烃混合标准品,按照1.3.3节的条件进行GC-MS分析,测得各饱和正构烷烃的保留时间,根据van Den Dool与Kratz提出的公式^[15]计算白茶样品香气化合物的保留指数。

1.3.5 香气成分的定性和定量分析

由GC-MS采集的数据,通过安捷伦未知物分析软件处理;质谱数据与NIST14库比对得质谱匹配度;化合物的保留指数报道值则通过NIST MS Search 2.2软件人工检索NIST14库,并进一步参考相关文献^[16]获得。选取质谱匹配度大于80^[17],保留指数与报道值接近的化合物,初步鉴定出白茶样品中香气化合物的组成。香气化合物的相对含量,即通过各物质峰面积与内标物峰面积比值计算的半定量估值,则按公式(1)求得。

$$\text{相对含量}(\text{ng/g}) = \frac{\text{香气物质峰面积}}{\text{内标物质峰面积}} \times \frac{\text{内标加入量}(\mu\text{L}) \times \text{内标质量浓度}(\mu\text{g}/\mu\text{L}) \times 1000}{\text{茶样质量/g}} \quad (1)$$

2 结果与分析

2.1 不同萎凋时间“英红九号”白茶香气组成与含量
从6份白茶萎凋样品中共初步鉴别出84种香气化

合物。按照化合物的类型对香气化合物进行分类，其中醇类17种，酯类11种，醛类21种，酮类13种，炔类18种，杂氧化合物2种，酸类以及含氮化合物各1种。各样品中香气成分的定性结果、保留指数和半定量相对含量如表1所示。鲜叶与萎凋至第12、24、30小时样品的总离子流色谱图如图1所示。

鲜叶样品中，共检出65种香气化合物，总相对含量261.93 ng/g；萎凋至第6小时的样品中，共检出54种香气化合物，总相对含量638.75 ng/g；萎凋至第12小时的样品中，共检出69种香气化合物，总相对含量588.38 ng/g；萎凋至第18小时的样品中，共检出72种香气化合物，总相对含量780.10 ng/g；萎凋至第24小时的样品中，共检出73种香气化合物，总相对含量858.40 ng/g；萎凋至第30小时的样品中，共检出68种香气化合物，总相对含量629.61 ng/g。

表1 不同萎凋时间“英红九号”白茶样品香气组成和相对含量
Table 1 Aroma compounds and their relative contents in white tea samples with different withering durations

序号	化合物名称	保留 指数	质谱 匹配度	相对含量/(ng/g)					
				鲜叶	6 h	12 h	18 h	24 h	30 h
醇类化合物									
1	顺-3-己烯-1-醇* (Z)-3-hexen-1-ol	856	94.5	1.53	39.64	16.80	24.03	27.59	19.65
2	环己醇 cyclohexanol	864	96.5	—	—	3.86	7.27	6.55	4.15
3	己醇* 1-hexanol	868	91.4	0.34	2.39	1.22	5.06	6.02	5.54
4	2-庚醇 2-heptanol	902	87.8	—	—	2.23	5.03	6.67	—
5	1-辛醇 3-醇* 1-octen-3-ol	981	89.8	4.32	6.00	5.70	4.59	2.88	2.04
6	芳樟醇氧化物I* linalool oxide I	1 076	91.9	0.36	6.53	4.26	4.89	4.03	2.53
7	芳樟醇氧化物II* linalool oxide II	1 092	94.4	0.69	9.13	6.45	9.19	8.99	5.34
8	芳樟醇* linalool	1 104	94.0	44.62	147.88	171.83	266.91	316.54	174.02
9	脱氢芳樟醇 hotrienol	1 110	87.7	—	—	—	—	5.80	—
10	苯乙醇* phenylethyl alcohol	1 121	91.0	1.21	5.47	3.75	4.79	7.76	6.84
11	正壬醇 1-nonanol	1 176	83.8	—	—	—	—	1.83	1.40
12	芳樟醇氧化物IV linalool oxide IV	1 181	84.8	—	—	—	—	2.33	1.24
13	4-萜品醇 terpinen-4-ol	1 188	86.5	0.79	—	—	—	0.97	—
14	α -萜品醇* α -terpineol	1 203	90.9	2.87	9.18	7.05	10.34	8.41	7.52
15	香叶醇* geraniol	1 255	88.8	0.74	—	1.97	3.50	5.52	3.69
16	橙花叔醇* 3,7,11-trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol	1 565	87.5	1.98	3.50	1.89	3.51	2.80	2.74
17	(-)-表雪松醇* (-)-epicedrol	1 629	84.6	0.42	—	0.34	0.18	0.26	0.20
醇类化合物总量				59.87	229.72	227.35	349.29	414.95	236.90
酯类化合物									
18	乙酸-顺-3-己烯酯* (Z)-3-hexen-1-yl acetate	1 005	90.4	3.09	26.88	25.54	20.44	10.67	5.55
19	乙酸己酯 hexyl acetate	1 013	90.4	—	—	1.21	1.28	1.25	—
20	乙酸-反-2-己烯-1-酯 (E)-2-hexen-1-yl acetate	1 015	86.2	—	—	3.81	4.14	3.76	—
21	丁酸-顺-3-己烯酯* (Z)-3-hexen-1-yl butyrate	1 187	96.0	1.76	24.61	25.49	21.86	10.77	5.08
22	水杨酸甲酯* methyl salicylate	1 199	96.8	7.56	22.30	17.05	41.87	75.38	66.78
23	顺-3-己烯醇-2-甲基丁酸酯* (Z)-3-hexenyl 2-methylbutyrate	1 233	93.9	0.59	3.04	3.55	5.91	7.37	6.31
24	正戊酸-顺-3-己烯酯 n-valeric acid (Z)-3-hexenyl ester	1 237	88.2	—	—	—	3.04	5.27	4.06
25	己酸戊酯* pentyl hexanoate	1 289	89.1	0.39	0.60	1.01	1.26	1.07	0.79
26	己酸-顺-3-己烯酯* (Z)-3-hexen-1-yl hexanoate	1 381	93.4	3.05	35.24	29.24	21.28	12.10	7.13
27	顺-3-己烯酸-顺-3-己烯酯* (Z)-3-hexenyl (Z)-3-hexenoate	1 385	89.5	0.57	4.61	3.82	3.08	2.40	1.58
28	二氢猕猴桃内酯* dihydroactinidiolide	1 545	92.3	1.39	1.89	1.73	1.47	2.55	2.00

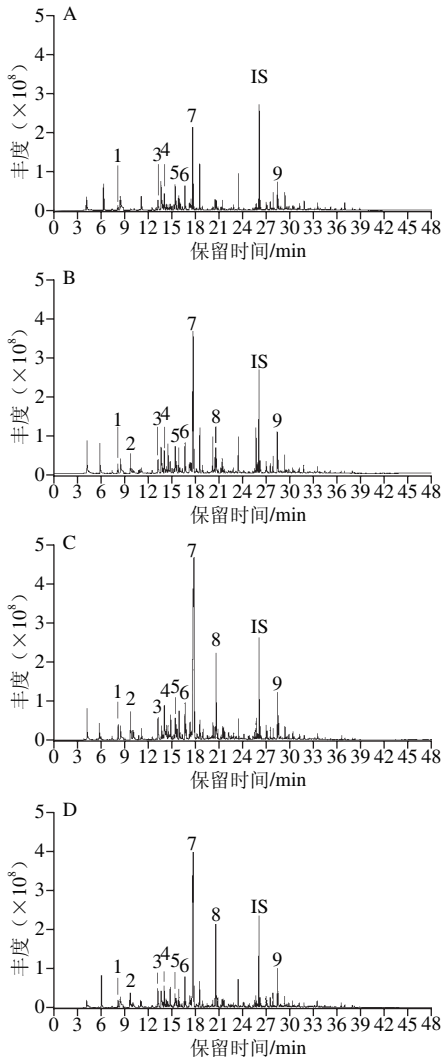
续表1

序号	化合物名称	保留 指数	质谱 匹配度	相对含量/(ng/g)					
				鲜叶	6 h	12 h	18 h	24 h	30 h
酯类化合物总量				18.40	119.17	112.45	12.63	132.59	99.28
醛类化合物									
29	2-甲基-2-丁烯醛 2-methyl-2-butenal	738	87.5	—	—	0.23	0.41	0.49	—
30	己醛* hexanal	801	95.0	4.77	10.89	5.68	14.46	14.22	11.02
31	2-甲基-2-戊烯醛* 2-methyl-2-pentenal	830	89.6	0.25	0.72	0.62	1.29	1.61	0.89
32	反-2-己烯醛 (E)-2-hexenal	853	90.5	—	—	—	3.92	7.71	8.01
33	顺-4-庚醛 (Z)-4-heptenal	900	82.7	—	—	0.58	—	—	—
34	庚醛 heptanal	903	87.4	2.07	4.83	—	—	—	3.30
35	苯甲醛* benzaldehyde	966	96.3	14.55	19.17	19.99	25.34	30.73	33.33
36	辛醛 octanal	1 005	84.2	2.16	—	—	—	—	—
37	反,反-2,4-庚二烯醛* (E,E)-2,4-heptadienal	1 014	91.4	3.55	11.11	—	9.37	17.55	17.44
38	反-2-辛烯醛* (E)-2-octenal	1 061	84.3	1.48	2.50	1.88	2.63	3.59	3.28
39	壬醛* nonanal	1 107	89.5	18.94	17.34	13.47	12.88	—	15.44
40	反-2-壬烯醛 (E)-2-nonenal	1 164	84.5	—	—	—	—	1.88	2.02
41	4-乙基苯乙醛 4-ethyl-benzaldehyde	1 170	85.2	0.40	—	—	1.42	—	1.46
42	2,4-二甲苯基-苯甲醛* 2,4-dimethyl-benzaldehyde	1 182	89.3	0.68	1.14	1.15	1.38	1.44	1.20
43	藏花醛* safranal	1 207	93.5	1.01	1.84	1.54	2.06	1.63	1.16
44	癸醛* decanal	1 208	96.9	2.36	3.45	3.41	5.07	8.35	7.99
45	反,反-2,4-壬二烯醛 (E,E)-2,4-nonadienal	1 221	84.1	—	—	—	—	—	1.49
46	β -环柠檬醛* β -cyclocitral	1 227	94.2	3.78	8.01	5.98	6.78	5.38	3.49
47	2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙醛* 2,6,6-trimethyl-1-cyclohexene-1-acetaldehyde	1 264	89.1	0.54	0.82	0.80	0.97	1.33	0.64
48	十一烷醛 undecanal	1 310	82.9	—	—	—	0.62	1.28	0.78
49	十二烷醛* dodecanal	1 412	88.3	0.30	—	0.33	0.52	0.79	0.95
醛类化合物总量				56.84	81.82	55.66	89.12	97.98	113.89
酮类化合物									
50	3-戊烯-2-酮 3-penten-2-one	734	84.6	—	—	0.35	0.51	0.49	—
51	4-甲基-3-戊烯-2-酮* 4-methyl-3-penten-2-one	798	89.9	1.69	3.31	2.74	2.42	1.72	—
52	2-庚酮* 2-heptanone	890	89.4	0.64	2.70	2.32	2.44	3.57	1.23
53	3-辛烯-2-酮 3-octen-2-one	1 040	83.6	—	—	4.91	5.69	4.27	—
54	反,反-3,5-辛二烯-2-酮* (E,E)-3,5-octadien-2-one	1 072	88.5	15.74	26.85	22.40	31.62	30.71	28.89
55	3,5-辛二烯-2-酮* 3,5-octadien-2-one	1 097	84.9	7.25	11.04	9.85	13.46	11.68	13.85
56	3-壬烯-2-酮* 3-nonen-2-one	1 142	92.1	0.80	1.64	1.68	1.88	1.31	1.56
57	顺-茉莉酮* (Z)-jasmone	1 399	92.7	2.43	10.43	6.74	4.15	6.91	5.70
58	α -紫罗兰酮* α -ionone	1 430	95.5	3.24	7.71	5.66	7.88	6.65	7.09
59	7,8-二氢- β -紫罗兰酮 7,8-dihydro- β -ionone	1 441	84.4	0.41	—	0.43	0.87	—	0.70
60	香叶基丙酮* geranylacetone	1 451	94.7	3.50	6.89	5.17	4.95	6.01	6.08
61	β -紫罗兰酮* β -ionone	1 487	95.9	9.02	17.54	13.89	17.36	16.73	15.29
62	5,6-环氧化- β -紫罗兰酮* 5,6-epoxide- β -ionone	1 491	84.5	1.80	—	3.40	4.66	5.63	4.92
酮类化合物总量				46.52	88.11	79.54	97.89	95.68	85.31
烃类化合物									
63	苯乙烯 styrene	894	86.2	0.42	—	—	—	—	0.27
64	β -香叶烯* β -myrcene	991	91.7	10.37	17.35	15.44	18.36	21.13	22.89
65	α -水芹烯* α -phellandrene	1 010	84.1	2.08	2.82	2.69	2.66	—	1.99
66	α -蒎品烯* α -terpinene	1 021	94.1	2.93	3.86	3.42	3.21	2.41	2.23
67	对甲基异丙基苯* p-cymene	1 029	91.6	4.34	6.06	3.59	2.56	2.72	2.31
68	柠檬烯* D-limonene	1 034	96.8	13.95	16.35	14.55	19.24	16.28	6.56
69	反- β -罗勒烯* (E)- β -ocimene	1 037	89.8	7.18	—	10.44	11.37	11.08	10.23
70	β -罗勒烯* β -ocimene	1 048	94.7	9.36	11.09	19.86	23.18	21.36	18.54
71	γ -蒎品烯* γ -terpinene	1 062	91.8	2.21	2.89	3.03	2.70	2.18	1.94
72	蒎品油烯* terpinolene	1 090	92.5	3.55	6.78	6.13	4.39	2.24	4.15
73	正十三烷* tridecane	1 300	84.7	0.50	0.74	0.39	0.50	0.44	—
74	正十四烷* tetradecane	1 400	91.6	4.27	6.97	3.70	3.38	3.63	3.03
75	长叶烯 longifolene	1 426	91.2	0.70	—	0.68	1.20	—	—
76	反- β -石竹烯* (E)- β -caryophyllene	1 434	91.0	2.82	4.65	4.75	4.60	3.71	1.53
77	正十五烷* pentadecane	1 500	90.7	1.96	3.04	1.26	1.49	1.52	1.50

续表1

序号	化合物名称	保留 指数	质谱 匹配度	相对含量/(ng/g)					
				鲜叶	6 h	12 h	18 h	24 h	30 h
78	δ -杜松烯 δ -cadinene	1 529	81.4	—	—	0.64	0.94	0.75	—
79	正十六烷* hexadecane	1 600	89.8	3.05	6.01	2.82	2.48	2.61	2.50
80	正十七烷* heptadecane	1 700	89.1	3.82	2.36	3.86	3.76	4.03	4.14
	烃类化合物总量			73.51	90.97	97.25	106.02	96.09	83.81
	酸类化合物								
81	己酸 henanoic acid	999	88.6	—	—	—	—	10.49	3.92
	杂氧化合物								
82	2-正丁基呋喃 2-(n-butyl)-furan	892	81.7	—	—	0.21	—	—	—
83	2-戊基呋喃* 2-pentyl-furan	991	84.1	4.85	8.30	6.14	8.40	9.03	6.50
	含氮化合物								
84	吲哚* indole	1 299	89.7	1.94	20.66	9.78	3.75	1.59	—
	其他化合物总量			6.79	28.96	16.13	12.15	21.11	10.42
总量				261.93	638.75	588.38	780.10	858.40	629.61

注：*标出的化合物至少在5份白茶样品中能被检出；—该香气化合物在相应样品中未被检出；其他化合物总量为酸类、杂氧和含氮化合物含量的总和。



A. 鲜叶；B. 萎凋12 h；C. 萎凋24 h；D. 萎凋30 h。1. 己醛；2. 顺-3-己烯-1-醇；3. 苯甲醇；4. β -香叶烯；5. 柠檬烯；6. 反,反-3,5-辛二烯-2-酮；7. 芳樟醇；8. 水杨酸甲酯；9. β -紫罗兰酮；IS. 癸酸乙酯（内标）。

图1 不同萎凋时间“英红九号”白茶样品的总离子色谱图

Fig. 1 Total ion chromatograms of white tea samples with different withering durations

2.2 萎凋过程中“英红九号”白茶香气组成与含量的变化情况

从6份样品中的香气总量可以看出，白茶香气总量随萎凋时间的延长，呈现出先增加后减少的趋势。各类香气化合物在不同样品中的分布如图2所示，其中相对含量较低的酸类、杂氧化合物和含氮化合物被归纳在“其他”中。

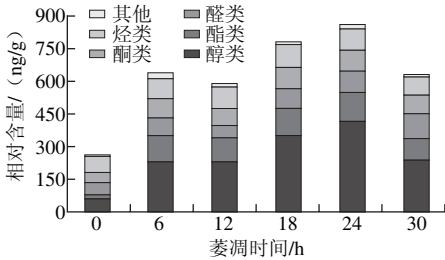


图2 不同萎凋时间“英红九号”白茶样品中香气化合物的种类与相对含量

Fig. 2 Aroma varieties and their relative contents in white tea samples with different withering durations

由图2可知，白茶样品的香气均主要由醇类、酯类、醛类、酮类和烃类化合物组成。醇类化合物在萎凋过程中所占比例最高，同时其变化幅度也最大。该类化合物的相对含量随萎凋时间先升后降，由鲜叶样品中的59.87 ng/g大幅提高至萎凋第24小时的414.95 ng/g，而当萎凋至第30小时则降至236.90 ng/g。酯类化合物在萎凋初期增加迅速，由鲜叶中的18.40 ng/g提高至萎凋第6小时的119.17 ng/g，随后总体上升至24 h的132.59 ng/g，直至第30小时略有下降。醛类化合物在萎凋0~12 h内先升后降，在12~30 h内逐步上升，萎凋第30小时相对含量提高至113.89 ng/g。酮类与烃类化合物在萎凋0~30 h内均表现出先升后降的趋势；萎凋第18小时时两类化合物相对含量都达到最高，分别为97.89 ng/g和106.02 ng/g。

通过表1可以发现，至少在5份白茶样品中能被检出的香气化合物共58种，其中的47种在所有6份样品中都有出现。可以看出，虽然不同萎凋时间白茶样品之间的香气总量差异明显，但是它们在香气化合物的组成上却比较相似。在萎凋至第0（鲜叶）、6、12、18、24、30小时的样品中58种化合物的相对含量总和分别为254.98、633.92、569.24、743.76、796.61、596.81 ng/g，占各样品中已鉴别出香气物质总量的92.8%~99.2%；可见这些化合物对白茶香气总量的贡献很大。由此可知，萎凋过程中白茶香气总量的变化主要来源于多数样品间共有香气组分含量上的变化。

通过观察以上58种香气化合物发现，顺-3-己烯-1-醇、芳樟醇、乙酸-顺-3-己烯酯、丁酸-顺-3-己烯酯、水杨酸甲酯、己酸-顺-3-己烯酯、己醛、苯甲醛、反,反-2,4-庚二烯醛、壬醛、反,反-3,5-辛二烯-2-酮、3,5-辛二烯-2-

酮、 β -紫罗兰酮、 β -香叶烯、柠檬烯、反- β -罗勒烯和 β -罗勒烯,在多数样品中含量较高;它们的相对含量总和占各样品已鉴别香气总量的67.3%~76.0%。在这17种化合物中,芳樟醇、水杨酸甲酯、乙酸-顺-3-己烯酯、丁酸-顺-3-己烯酯、己酸-顺-3-己烯酯、己醛、反,反-3,5-辛二烯-2-酮、 β -紫罗兰酮、柠檬烯、反- β -罗勒烯和 β -罗勒烯,均随着萎凋时间延长,总体表现出先升后降的趋势。除乙酸-顺-3-己烯酯、丁酸-顺-3-己烯酯、己酸-顺-3-己烯酯和 β -紫罗兰酮在萎凋至第6、12小时含量达到最大外,其他化合物最大值均出现在萎凋至第18、24小时处。芳樟醇在各萎凋样品中相对含量均最高,占其中香气总量的17.0%~36.9%;该化合物在萎凋第24小时时相对含量最大,达到316.54 ng/g,第30小时时则下降至174.02 ng/g。水杨酸甲酯在萎凋18~30 h内相对含量较高,仅次于芳樟醇;萎凋至第24小时含量最大,达到75.38 ng/g,第30小时时则小幅下降至66.78 ng/g。苯甲醛和 β -香叶烯为少数在萎凋过程中总体持续升高的化合物;苯甲醛从鲜叶中的14.55 ng/g上升至第30小时的33.33 ng/g;而 β -香叶烯则从10.37 ng/g上升至22.89 ng/g。顺-3-己烯-1-醇、反,反-2,4-庚二烯醛、壬醛和3,5-辛二烯-2-酮不随萎凋时间延长表现出规律的变化趋势。其中顺-3-己烯-1-醇的含量在0~6 h间大幅上升,到达最高的39.64 ng/g,而在其后的6~12、12~24 h以及24~30 h间则依次呈现“减—增—减”的变化,在第30小时时降至19.65 ng/g。

除了以上17种含量较高的化合物外,己醇、1-辛烯-3-醇、苯乙醇、 α -萜品醇和香叶醇等醇类化合物,以及顺-3-己烯醇-2-甲基丁酸酯、癸醛、 β -环柠檬醛和吲哚等其他类型的化合物,都同样随萎凋进行总体表现出先增后降的趋势。

3 讨论

由香气成分的分析可知,在萎凋过程中,“英红九号”白茶香气总量总体先升后降。醇类、酯类、醛类、酮类和烃类化合物是白茶香气的主要成分,其中醇类化合物含量最高。不同萎凋时间白茶间的香气化合物组成比较相似。芳樟醇、水杨酸甲酯、苯甲醛、 β -香叶烯等17种香气化合物在多数样品中含量较高。其中芳樟醇、水杨酸甲酯等多数化合物随着萎凋进行先升后降;而苯甲醛和 β -香叶烯在30 h的萎凋过程中总体持续上升。

萎凋前中期“英红九号”白茶香气总量上升是多数香气化合物总体增加的综合表现。萎凋第18小时与24小时时共有53种和46种香气化合物的含量高于鲜叶中的水平。其中,样品间含量较高的17种香气化合物对香气总量的上升影响较大。芳樟醇与水杨酸甲酯含量在萎凋第24小时时分别比鲜叶样品提高271.92 ng/g与67.82 ng/g,

这两种化合物的增量总和(339.74 ng/g)占萎凋0~24 h总香气增长量(596.47 ng/g)的一半以上;苯甲醇与 β -香叶烯也在0~24 h内上升16.18 ng/g和10.76 ng/g。反,反-3,5-辛二烯-2-酮、 β -罗勒烯和己醛在前18 h的萎凋中分别增加15.88、13.82、9.69 ng/g。变化趋势不明显的顺-3-己烯-1-醇与反,反-2,4-庚二烯醛也在萎凋第18、24小时较鲜叶有22.50、26.06、5.82、14.00 ng/g的提高。鼓风萎凋过程中,茶叶水分的逐渐散失使得细胞膜透性增大;这有利于香气化合物的糖苷前体与酶接触,促使芳樟醇、水杨酸甲酯、苯甲醇和顺-3-己烯-1-醇等香气成分从糖苷中水解析出^[18-20];而部分类胡萝卜素也会在酶促氧化的过程中生成芳樟醇^[20]。脂类随着萎凋的进行趋于分解;期间产生的亚麻酸、油酸、棕榈油酸等脂肪酸为顺-3-己烯-1-醇、反,反-3,5-辛二烯-2-酮、反,反-2,4-庚二烯醛等含6~10个碳原子香气物质提供了前体^[21-22],有利于这类化合物的增加。

萎凋后期“英红九号”白茶香气总量出现下降,这种现象并非特例。李凤娟^[6]在测定室温萎凋的白茶样品时发现,香气精油总量在萎凋前中期(0~36 h)增加,但是在后期(36~48 h)则大幅度下降。王贵芳^[23]在测定丹桂白茶香气时也发现,白茶加工过程中香气精油总量呈“增—减—增”波浪式变化;其中“增—减”部分出现在0~32 h的萎凋过程中,而24~32 h间香气精油总量有明显下降。因此,综合香气总量的整体变化趋势可知,适度的萎凋有助于白茶香气物质的产生,但过长的萎凋反而会导致香气总量减少。

香气化合物在萎凋过程中含量的变化会对“英红九号”白茶的感官品质造成影响。多数含量较高的香气化合物随萎凋表现出先升后降的趋势。芳樟醇、水杨酸甲酯、己醛、柠檬烯和 β -罗勒烯在萎凋至第18、24小时处含量最为丰富;芳樟醇具有2种手性异构体,在白茶中以S-(+)-芳樟醇为主,表现出甜香、橙香^[24-25]。水杨酸甲酯具有冬青油草药香味^[22,26];己醛具有青香、果香与木香^[27];柠檬烯具有柠檬香^[28]; β -罗勒烯具有甜香^[28]。而乙酸-顺-3-己烯酯、丁酸-顺-3-己烯酯、己酸-顺-3-己烯酯和 β -紫罗兰酮则在萎凋至第6、12小时处有较高的含量;乙酸-顺-3-己烯酯具有花果香^[9];丁酸-顺-3-己烯酯具有淡果香^[28];己酸-顺-3-己烯酯具有花香^[28]; β -紫罗兰酮具有木香、果香、花香^[28-29]。在萎凋过程中总体上升的苯甲醛与 β -香叶烯分别具有杏仁香、花香^[27,29-30]和甜香、油菜花香^[27-28]。合理把握萎凋时间,使这些具有良好感官香气的化合物在萎凋过程中总体增加,有利于“英红九号”白茶香气品质的形成。

研究不同萎凋时间“英红九号”白茶香气的组成,有助于了解各香气化合物尤其是主要香气化合物在萎凋过程中的变化,从而在一定程度上揭示随之可能导致的

香气品质改变,为选择适当的萎凋时间,提高“英红九号”白茶产品的香气品质提供参考依据,进而到达适应市场及消费者需求的目的。

参考文献:

- [1] 郭丽,蔡良绥,林智. 中国白茶的标准化萎凋工艺研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(2): 382-385.
- [2] YANG Z, BALDERMANN S, WATANABE N. Recent studies of the volatile compounds in tea[J]. Food Research International, 2013, 53(2): 585-599. DOI:10.1016/j.foodres.2013.02.011.
- [3] HO C T, ZHENG X, LI S. Tea aroma formation[J]. Food Science and Human Wellness, 2015, 4(1): 9-27. DOI:10.1016/j.fshw.2015.04.001.
- [4] 王秋霜, 乔小燕, 操君喜. 广东单丛茶树品种红茶香气成分的GC-MS分析[J]. 食品科学, 2015, 36(4): 114-118. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201504022.
- [5] 俞少娟, 李鑫磊, 王婷婷, 等. 白茶香气及萎凋工艺对其形成影响的研究进展[J]. 茶叶通讯, 2015, 42(4): 14-18.
- [6] 李凤娟. 白茶的滋味、香气和加工工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012: I: 13-19.
- [7] 李家贤, 曾佛桂, 邱陶瑞, 等. 大叶茶新品种英红9号的选育及利用[J]. 广东农业科学, 1999(1): 26-28. DOI:10.16768/j.issn.1004-874x.1999.01.011.
- [8] 黄国资. 英红九号加工白茶的技术指标研究[J]. 广东茶叶, 1996(2): 27-31.
- [9] 王秋霜, 吴华玲, 陈栋, 等. 广东英德红茶代表产品的香气成分鉴定研究[J]. 茶叶科学, 2012, 32(5): 448-456. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2012.05.002.
- [10] 王秋霜, 陈栋, 许勇泉, 等. 广东红茶香气成分的比较研究[J]. 茶叶科学, 2012, 32(1): 9-16. DOI:10.16429/j.1009-7848.2013.01.030.
- [11] SHI J, WANG L, MA C Y, et al. Aroma changes of black tea prepared from methyl jasmonate treated tea plants[J]. Journal of Zhejiang University Science B, 2014, 15(4): 313-321. DOI:10.1631/jzus. B1300238.
- [12] LV H P, ZHONG Q S, LIN Z, et al. Aroma characterisation of Pu-erh tea using headspace-solid phase microextraction combined with GC/MS and GC-olfactometry[J]. Food Chemistry, 2012, 130(4): 1074-1081. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.07.135.
- [13] 叶国注. 板栗香型绿茶的化学识别与香型转化研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2009: 8-9; 21-22.
- [14] OGAWA K, IJIMA Y, GUO W, et al. Purification of a β -primeverosidase concerned with alcoholic aroma formation in tea leaves (cv. Shuixian) to be processed to oolong tea[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(3): 877-882. DOI:10.1021/jf960543l.
- [15] VAN DEN DOOL H, KRATZ P D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1963 (11): 463-471. DOI:10.1016/S0021-9673(01)80947-X.
- [16] BABUSHOK V I, LINSTROM P J, ZENKEVICH I G. Retention indices for frequently reported compounds of plant essential oils[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2011, 40(4): 1-47. DOI:10.1063/1.3653552.
- [17] 林杰, 陈莹, 施元旭, 等. 保留指数在茶叶挥发物鉴定中的应用及保留指数库的建立[J]. 茶叶科学, 2014, 34(3): 261-270. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2014.03.008.
- [18] 滑金杰, 袁海波, 江用文, 等. 萎凋过程鲜叶理化特性变化及其调控技术研究进展[J]. 茶叶科学, 2013, 33(5): 465-472. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2013.05.005.
- [19] SANDERSON G W, GRAHAMM H N. Formation of black tea aroma[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1973, 21(4): 576-585. DOI:10.1021/jf60188a007.
- [20] 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.
- [21] SCHWAB W, DAVIDOVICH-RIKANATI R, LEWINSOHN E. Biosynthesis of plant-derived flavor compounds[J]. The Plant Journal, 2008, 54(4): 712-732. DOI:10.1111/j.1365-313X.2008.03446.x.
- [22] 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. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2010.02.004.
- [23] 王贵芳. 丹桂在四茶类加工中主要生化成分的变化研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2008: 65-70.
- [24] 杨停. 茶叶香气成分中芳樟醇手性异构体的分析[D]. 北京: 中国农业科学院, 2015: 15-18.
- [25] WANG D, ANDO K, MORITA K, et al. Optical isomers of linalool and linalool oxides in tea aroma[J]. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 1994, 58(11): 2050-2053. DOI:10.1271/bbb.58.2050.
- [26] 张晓珊, 吕世懂, 刘伦, 等. 顶空固相微萃取与气相色谱-质谱法分析月光白茶香气成分[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2014, 36(5): 740-749.
- [27] 郭雯飞, 孟小环, 罗永此, 等. 白牡丹与白毫银针香气成分的研究[J]. 茶叶, 2007 (2): 78-81.
- [28] 苗爱清, 吕海鹏, 孙世利, 等. 乌龙茶香气的HS-SPME-GC-MS/GC-O研究[J]. 茶叶科学, 2010, 30(增刊1): 583-587. DOI:10.13305/j.cnki.jts.2010.s1.013.
- [29] WANG L F, LEE J Y, CHUNG J O, et al. Discrimination of teas with different degrees of fermentation by SPME-GC analysis of the characteristic volatile flavour compounds[J]. Food Chemistry, 2008, 109(1): 196-206. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.12.054.
- [30] 李凤凤. 茶叶的香气化学和加工工艺[D]. 杭州: 浙江大学, 2008: 49.